

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 03145677.4

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1268715C

[22] 申请日 2003.7.11 [21] 申请号 03145677.4

[71] 专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街 79 号

[72] 发明人 许并社 郝玉英 王 华 郝海涛
周禾丰 刘旭光 李 洁

审查员 夏凤娟

[74] 专利代理机构 山西五维专利事务所有限公司
代理人 杨耀田

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种蓝色有机电致发光材料及其制备方法和应用

[57] 摘要

本发明公开了一种蓝色有机电致发光材料及其制备方法和应用，其特点是首先配制 8-羟基喹啉的乙醇或丙酮溶液搅拌；其次加入三乙胺使 8-羟基喹啉去质子化；最后加入硫酸锂的水溶液，加热搅拌反应完全，得到乳白色针状晶体，过滤洗涤烘干，即得到 8-羟基喹啉锂。该方法工艺简单，制备的材料产率和纯度高，不溶于水、乙醇等极性溶剂，其荧光效率和色纯度高，半峰宽度窄，可用真空热蒸镀的方法制作致密均匀的无定性薄膜。该材料既满足化合价饱和，又满足配位数饱和，形成了稳定的五元环，故具有非常好的热稳定性。本发明适用于有机电致发光器件的发光层和电子传输层。

1. 一种 8-羟基喹啉锂的制备方法，其特征是配制 8-羟基喹啉的乙醇或丙酮溶液，搅拌后加入三乙胺使 8-羟基喹啉去质子化，加入硫酸锂的水溶液，20℃～80℃下搅拌反应，得到 8-羟基喹啉锂乳白色针状晶体。

2. 根据权利要求 1 所述的 8-羟基喹啉锂的制备方法，其特征是包括下列步骤：

(1) 配制 0.5M 的 8-羟基喹啉的乙醇或丙酮溶液 40ml，加入三口瓶中，电动搅拌；

(2) 加入 4～7 ml 三乙胺使 8-羟基喹啉去质子化；

(3) 缓慢滴入 0.5M 的硫酸锂水溶液 30ml 搅拌，反应温度 20℃～80℃，反应 2 小时，静置 24 小时，得到乳白色针状晶体，用去离子水、乙醇或丙酮洗涤过滤，80℃下烘干，得到 8-羟基喹啉锂。

一种蓝色有机电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光材料，特别是一种蓝色有机电致发光材料及其制备方法和应用。本发明属于电子材料技术领域。

技术背景

在 1987 年，美国 Kodak 公司的 C.W. Tang 等人以 Alq_3 为发光层、芳香二胺为空穴传输层成功制备了夹心型双层有机电致发光器件 (OLED) (Tang. C. W, et al. Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913)。1988 年，日本九州大学 S. Sato 研究小组采用有机小分子作为发光层制备了夹心型低压 EL 器件。(Adachi C, Tokito S, Tsutsui T, et al. Jpn J Appl. Phys, 1988, 27, L713)。1990 年英国剑桥大学 J. H. Burroughes 等人又研制了聚合物二极管。(Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347, 5395)。这些重大突破极大地推动了有机电致发光技术领域的发展。有机电致发光器件与其它常见显示技术相比，具有主动发光、平板显示、体积小、低电压直流驱动、全固化、视角宽等一系列优点，因此成为目前研究热点之一。为实现有机电致发光器件的全色显示，开发和研制性能优良的三基色蓝、红、绿荧光发射材料是非常必要的。与红、绿荧光发射材料相比，有机蓝色电致发光材料的开发和研制是一个薄弱环节，也比较稀缺，在发光效率、稳定性、成膜性也存在一些问题。目前，可采用荧光染料掺杂实现蓝光发射，但荧光染料一般稳定性不够高，成膜性差，与基质能级不易匹配、容易发生相分离。人们在 8-羟基喹啉铝的基础上作进一步的化学修饰，也可以获得蓝色电致发光材料，例如，Yu 等人用 2, 3-二甲基-8-羟基喹啉铝作发光层，获得了发射峰位于 470nm 蓝色发光 (Yu G, Liu Y Q, Song Y R, et al. A new blue light-emitting material [J]. Synth. Met., 2001, 117:211);

又如邱勇等人研究了 $Al(2-Mq)_2OC_6H_4R$ (2-Mq: 2-甲基-8-羟基喹啉, $R=H, Cl, OCH_3$) 三种金属配合物, 都具有发光峰位于 495nm 的蓝光发射。(Qiu Y, Shao Y, Zhang D Q, et al. Preparation and characterization of high efficient blue-light emitting material with a secondary ligand for organic electroluminescence [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2000, 39:1151), 但这些蓝色电致发光材料因空间位阻或配位数不饱和造成稳定性较差。

发明内容

针对目前蓝色有机发光材料的研究状况, 本发明所解决的问题是蓝色电致发光材料在荧光染料掺杂实现蓝光发射时, 稳定性不够高, 成膜性差, 与基质能级不易匹配、容易发生相分离以及因空间位阻或配位数不饱和造成稳定性较差的问题。并提供一种高纯度、高产率、合成方法简单而稳定性高的一种蓝色有机电致发光材料及其制备方法和应用。

本发明为了达到上述目的, 采用了如下的技术方案: 其中蓝色有机电致发光材料的制备方法是依次按下列步骤进行的:

(1) 配制 0.5M 的 8-羟基喹啉的乙醇或丙酮溶液 40ml, 加入三口瓶中, 电动搅拌;

(2) 再加入 4~7 ml 的三乙胺使 8-羟基喹啉去质子化;

(3) 缓慢滴入 0.5M 的硫酸锂水溶液 30ml 搅拌, 反应温度 $20^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$, 反应 2 小时, 静置 24 小时, 得到乳白色针状晶体, 用去离子水、乙醇或丙酮洗涤数次, 过滤, $80^{\circ}C$ 下烘干, 即得到 8-羟基喹啉锂;

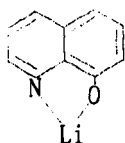
(4) 将上述合成的 8-羟基喹啉锂用重结晶的方法进一步纯化;

(5) 将纯化的 8-羟基喹啉锂粉末材料置于坩埚内, 在真空度为 2×10^{-6} Torr 的条件下, 利用真空热蒸镀的方法在经过净化处理的玻璃基片上制备致密均匀的无定性纳米级薄膜。

其主要的合成路线是: 首先, 在 8-羟基喹啉的乙醇或丙酮的有机溶液中加入

入有机碱三乙胺，使配体去质子化，增强配体的络合能力；其次，加入三乙胺和硫酸锂水溶液，使反应在 pH=7~11 碱性条件下进行，并使反应进行完全；最后，将纯化的 8-羟基喹啉锂的粉末材料在真空下，用真空热蒸镀方法，在净化的基片上制备致密均匀的无定性纳米级薄膜。

上述方法制备的蓝色有机电致发光材料的分子结构式如下（I）式：



（I）

其中：固体膜的荧光发射峰：452nm，熔点：410℃，分解温度：470℃。

该材料是首先配制 8-羟基喹啉的乙醇或丙酮溶液搅拌；其次加入三乙胺使 8-羟基喹啉去质子化；最后加入硫酸锂的水溶液，加热搅拌，使反应完全，得到乳白色针状晶体过滤，洗涤烘干，即得到 8-羟基喹啉锂。该材料不溶于水、乙醇等极性溶剂，荧光效率高，在紫外光的激发下，粉体、固体膜都具有极强的蓝色荧光发射。该材料的热稳定性高，用真空热蒸镀的方法很容易地制备成致密均匀的无定性纳米级薄膜，而且不易晶化，也可旋涂成膜。

上述蓝色有机电致发光材料的用途是作为有机电致发光器件的电子传输层和发光层，在有机电致发光器件中，该材料主要以纳米级无定性薄膜实现电子的传输和发光。

其中：该蓝色有机电致发光材料的用途是作为有机电致发光器件的发光层是单独作为有机电致发光器件的发光层，而且是利用真空热蒸镀方法或旋涂方法制备成纳米级无定性薄膜来实现这一功能的；该蓝色有机电致发光材料的用途是作为有机电致发光器件的发光层是作为掺杂染料制备有机电致发光器件的发光层，掺杂染料是掺杂在基质中，利用真空热蒸镀方法或旋涂方法制备成纳

米级无定性薄膜来实现这一功能的。

本发明在实现上述目的同时，也达到了如下的优点与积极效果：该方法所提供的制备方法工艺简单，合成的材料产率高，纯度高，不溶于水、乙醇等极性溶剂。2001年，朱文清等人曾报道了8-羟基喹啉锂有机电致发光器件（半导体光电，2001, 22(4) 279-281），本方法与该文献提供的合成方法相比，差别在于改变了合成线路，采取了在配体的有机溶液中首先加入了有机碱三乙胺，使配体去质子化，增强配体的络合能力，然后再缓慢滴入硫酸锂水溶液，使反应更充分，使合成的材料产率和纯度更高。本方法与上述文献提供的方法合成的材料差别还在于：利用本方法制备的8-羟基喹啉锂为白色的针状晶体（利用红外光谱、元素分析、紫外光谱等测试手段确认了其结构），在紫外光的激发下发射极强的蓝光，其薄膜的光致发光峰452nm，而上述文献得到的8-羟基喹啉锂为浅绿色，其薄膜的光致发光峰475nm。本发明合成的高纯度、高产率的蓝色有机发光材料，荧光效率高，半峰宽度窄，色纯度高，可以用真空热蒸镀的方法制备致密均匀的无定性薄膜，该材料能溶于有机溶剂二甲基甲酰胺（DMF），故也可旋涂成膜。该材料既满足化合价饱和，又满足配位数饱和，形成了稳定的五元环，故具有非常好的热稳定性。8-羟基喹啉锂的这些优良的性能对制备蓝色有机电致发光器件特别有利，可用作有机电致发光器件的发光层和/或电子传输层。其发光层可单独作为有机电致发光器件的发光层或者掺杂染料作发有机电致发光器件的发光层。

附图说明

图1: Liq 与 8-羟基喹啉的红外光谱

图2: Liq 薄膜的 x-射线衍射谱

图3: Liq 粉体的 x-射线衍射谱

图4: Liq 薄膜的紫外光谱

图 5: Liq 薄膜的光致发光谱

具体实施方式

实施例 1: 将 40ml、0.5M 的 8-羟基喹啉的丙酮溶液加入三口瓶中, 再慢慢滴入 4.2 ml 三乙胺, 接着慢慢滴入 0.5M、30ml 的硫酸锂水溶液, 温度保持的 70℃左右, 搅拌 2 小时, 静置 24 小时, 得到乳白色针状晶体, 用去离子水、乙醇或丙酮洗涤数次, 过滤, 80℃下烘干即得到 Liq。产率 67.1%。

实施例 2: 将 40ml、0.5M 的 8-羟基喹啉的丙酮溶液加入三口瓶中, 再慢慢滴入 7ml 三乙胺, 接着慢慢滴入 0.5M、30ml 的硫酸锂水溶液, 温度保持的 70℃左右, 搅拌 2 小时, 静置 24 小时, 得到乳白色针状晶体, 用去离子水、乙醇或丙酮洗涤数次, 过滤, 80℃下烘干即得到 Liq。产率 71.2%。

实施例 3: 将 40ml、0.5M 的 8-羟基喹啉的乙醇溶液加入三口瓶中, 再慢慢滴入 7 ml 三乙胺, 接着慢慢滴入 0.5M、30ml 的硫酸锂水溶液, 温度保持的 70℃左右, 搅拌 2 小时, 静置 24 小时, 得到乳白色针状晶体, 用去离子水、乙醇或丙酮洗涤数次, 过滤, 80℃下烘干即得到 Liq。产率 44.5%。

实施例 4: 将上述方法制备的蓝色有机电致发光材料用真空热蒸镀方法或旋涂方法制备成纳米级无定性薄膜, 作为有机电致发光器件的电子传输层和/或发光层, 用作发光层时, 可单独作为有机电致发光器件的发光层, 也可掺杂染料作为有机电致发光器件的发光层。

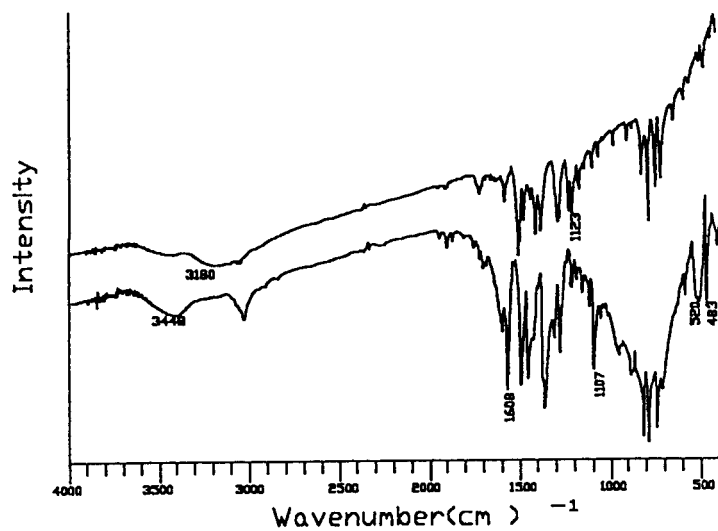


图1

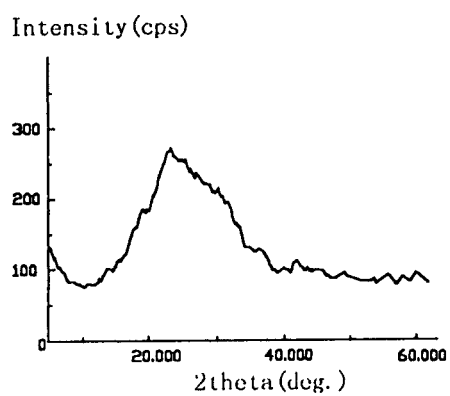


图2

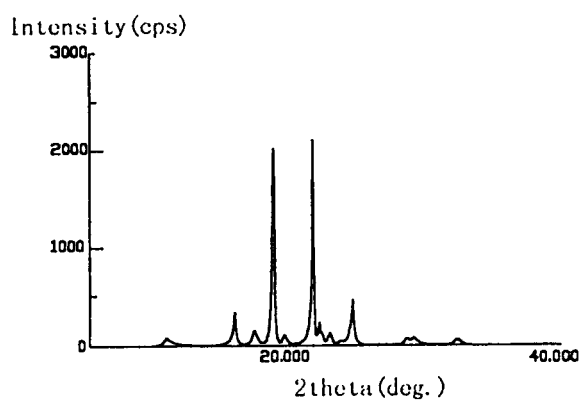


图3

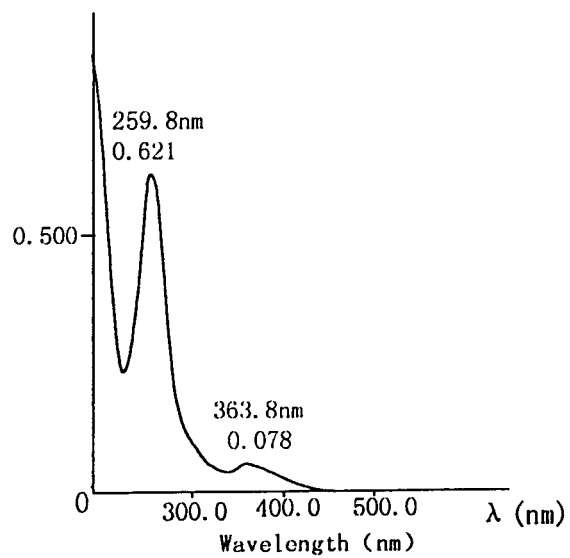


图4

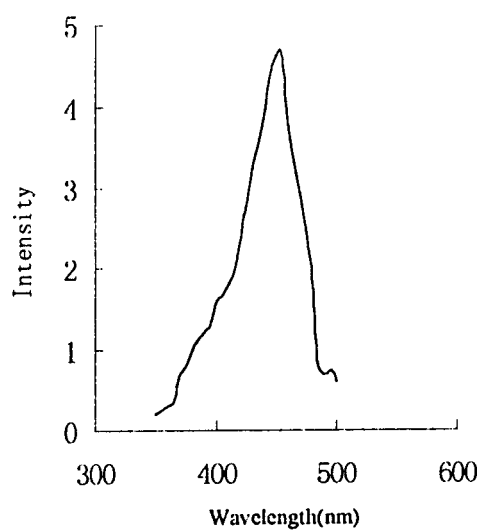
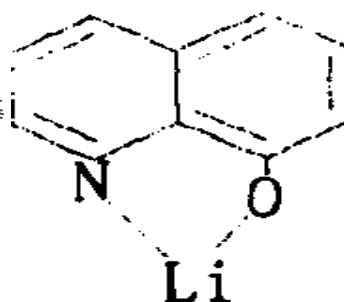


图5

专利名称(译)	一种蓝色有机电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN1268715C	公开(公告)日	2006-08-09
申请号	CN03145677.4	申请日	2003-07-11
[标]申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
[标]发明人	许并社 郝玉英 王华 郝海涛 周禾丰 刘旭光 李洁		
发明人	许并社 郝玉英 王华 郝海涛 周禾丰 刘旭光 李洁		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	CN1513940A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种蓝色有机电致发光材料及其制备方法和应用，其特点是首先配制8-羟基喹啉的乙醇或丙酮溶液搅拌；其次加入三乙胺使8-羟基喹啉去质子化；最后加入硫酸锂的水溶液，加热搅拌反应完全，得到乳白色针状晶体，过滤洗涤烘干，即得到8-羟基喹啉锂。该方法工艺简单，制备的材料产率和纯度高，不溶于水、乙醇等极性溶剂，其荧光效率和色纯度高，半峰宽度窄，可用真空热蒸镀的方法制作致密均匀的无定性薄膜。该材料既满足化合价饱和，又满足配位数饱和，形成了稳定的五元环，故具有非常好的热稳定性。本发明适用于有机电致发光器件的发光层和电子传输层。



(I)