

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610011992.3

[43] 公开日 2007 年 11 月 28 日

[11] 公开号 CN 101077971A

[22] 申请日 2006.5.25

[21] 申请号 200610011992.3

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市清华大学何添楼 111 室

共同申请人 北京维信诺科技有限公司

[72] 发明人 邱 勇 唐凌天 李银奎 谢恒云

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种有机电致磷光发光材料及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种电致磷光发光材料和包含该材料的有机电致发光器件。该材料的结构通式为 $L_nMX_{(3-n)}$ ，其中 M 选自 Os、Pd、Pt、Rh 或 Ir；X 选自苯基吡啶、乙酰丙酮或吡啶甲酸； $n = 1, 2$ 或 3；L 选自下述结构式 (i)、(ii) 或 (iii)，其中 $R_1 - R_{26}$ 分别独立地选自氢原子、烷基、烷氧基、氰基、烷基氨基、烷硫基、氟原子、三氟甲基、芳香基和杂环芳香基。本发明克服了目前常用的红光材料在色纯度、发光效率等方面存在的问题，利用本发明的红光材料制备的电致发光器件表现出高纯度、高亮度、高效率的优越性能。

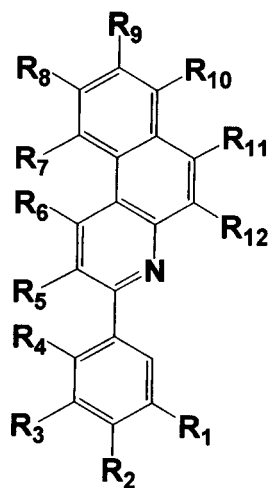
1、一种有机电致磷光发光材料，其特征在于该材料的结构通式为 $L_nMX_{(3-n)}$ ，

其中 M 选自 Os、Pd、Pt、Rh 或 Ir；

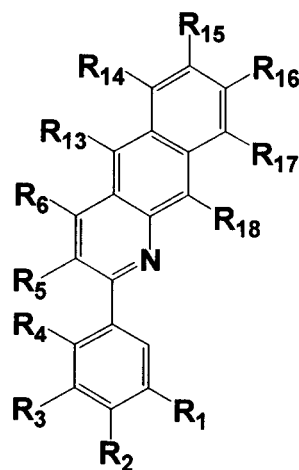
其中 X 选自苯基吡啶、乙酰丙酮或吡啶甲酸；

其中 $n = 1、2$ 或 3 ；

其中 L 选自下述结构：

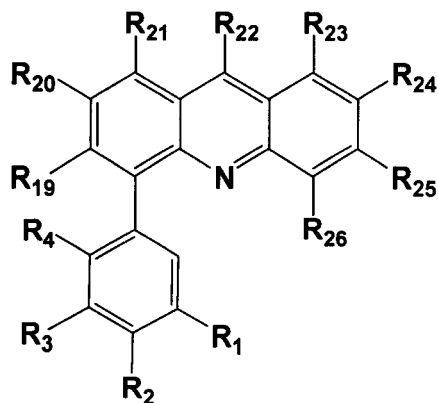


(i)



(ii)

或



(iii)

其中 R_1-R_{26} 分别独立地选自氢原子、烷基、烷氧基、烷基氨基、烷硫基、氟原子、三氟甲基和芳香基。根据权利要求 1 的有机电致磷光发光材料，其中 M 为 Ir。

2、根据权利要求 1 的有机电致磷光发光材料，其中 X 为乙酰丙酮。

3、根据权利要求 1 的有机电致磷光发光材料，其中 X 为吡啶甲酸。

4、根据权利要求 1 的有机电致磷光发光材料，其中 X 为苯基吡啶。

-
- 5、根据权利要求1的有机电致磷光发光材料，其中 $n=2$ 。
 - 6、权利要求1所述的发光材料在有机电致发光器件中的应用。
 - 7、一种有机电致发光器件，其中包含一对电极和设置在该对电极之间的有机发光介质，该有机发光介质中包含至少一种选自权利要求1所述的有机电致磷光发光材料。

一种有机电致磷光发光材料及其应用

技术领域

本发明涉及一种新型的有机电致发光材料，及其在电致发光器件中的应用，具体涉及一种红光磷光材料和包含该材料的有机电致发光器件，属于有机电致发光显示技术领域。

背景技术

电致发光显示器件根据发光层构成材料分为无机电致发光显示器件和有机电致发光显示器件。有机电致发光显示器件与无机电致发光显示器件相比，具有不可比拟的优势，例如可见光谱范围内的全色发光、极高的亮度、极低的驱动电压、快速响应时间和简单的制造工艺等。

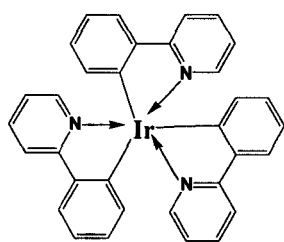
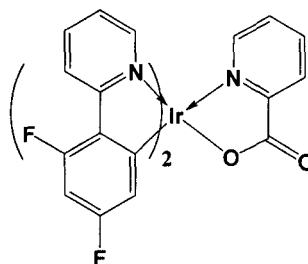
有机电致发光的研究起步于 19 世纪 60 年代，Pope 首次在蒽单晶上实现了电致发光，但是当时驱动电压高达 100 V，量子效率很低。1987 年，Tang 和 VanSlyke 采用 8-羟基喹啉铝络合物(Alq_3)作为发光层，用 ITO 电极和 Mg:Ag 电极分别作为阳极和阴极，制成了高亮度($>1000 \text{ cd/m}^2$)、高效率(1.5 lm/W)的绿光有机电致发光薄膜器件，其驱动电压降到了 10 V 以下。1990 年，Burroughes 等人用聚对苯乙烯(PPV)制备的聚合物薄膜电致发光器件得到了量子效率为 0.05%的蓝绿光输出，其驱动电压小于 14 V。1991 年，Braun 等用 PPV 的衍生物制成了量子效率为 1%的绿色和橙色光输出，其驱动电压约为 3 V。这些研究进展立即引起了各国科学家的广泛重视，有机电致发光的研究在世界范围内广泛地开展。并开始走向市场。

一般来说，有机电致发光显示器件的结构包括在基板上形成的阳极，和在阳极上依次形成的空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极。空穴传输层、发光层和电子传输层是有机化合物组成的有机薄膜。具有上述结构的有机电致发光显示器件的驱动原理如下：只要在阳极和阴极之间施加电压，空穴就从阳极通过空穴传输层注入到发光层中。同时，电子从阴极通过电子传输层注入到发光层中。在发光层区域，载流子重排形成激子。激发态激子转变为基态，引起发光层分子发光，形成图象。

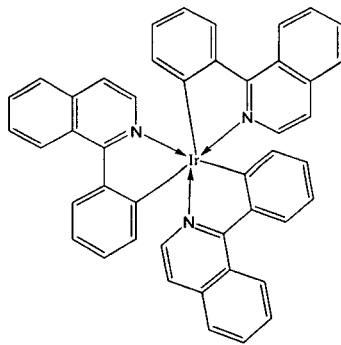
就材料而言，有电子注入材料、电子传输材料、发光材料、空穴传输材料、空穴注入材料和电极修饰材料等，各种材料的使用性能和寿命直接影响到有机电致发光器件的使用寿命和应用前景。发光材料根据发光机制分为两组：一组是利用单线态激子的荧光材料，另一组是利用三线态激子的磷光材料。

磷光材料具有比荧光材料更高的发光效率，因为磷光材料可利用 75%的三重态激子和 25%的单重态激子，而荧光材料仅利用 25%的单重态激子。磷光材料通常是含有重金属的有机金属化合物，其形成的发光层由主体材料和掺杂材料组成，掺杂材料通过从主体材料传递能量发光。具有磷光发射的有机金属配合物（Lamansky, et al., *Inorganic Chemistry*, 2001, 40, 1704）及其有机电致发光器件（Lamansky, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4304）均有报道。专利中也公开多种有机金属配合物磷光材料（美国专利申请 US20020024293A1, US20020182441A1, US20030072964A1, US20030116788A1, US20040102632A1, US20060078758A1, 美国专利号 US 6465115）。

掺杂材料包括各种铱金属化合物。例如：普林斯顿大学和南加利福尼亚大学开发的基于 ppy 或氟代 ppy 配体结构的 Ir 化合物（式 1 和式 2）。美国专利申请 US20030162299 中公开了多核 Ir 配合物，优选含 CF₃ 取代基的配体。美国专利申请 US2003186080 中公开了一种聚合物 Ir 配合物。

式 1 Ir(ppy)₃ (绿光)式 2 (4,6-F₂ppy)₂Irpic (蓝光)

在红光材料方面，美国专利 US6582838 中，普林斯顿大学和南加利福尼亚大学公开了一种酞菁金属配合物类红光染料，发光波长 650nm。UDC 公司在美国专利 US6902830 公开了一系列金属配合物磷光材料，其中重点保护了 Ir(piq)₃ 系列红光磷光材料（式 3）。2005 年，Jia Gao 等（Jia Gao, et. al., *Synthetic Metals*, 2005, 155, 168-171）报道了发光波长为 677nm，量子效率 5.5%的磷光材料 Ir(dpq)₂acac。Canon 公司在日本专利 JP2005170851 中报道了 Ir(piq)₃ 衍生物系列红光磷光材料。红光材料在色纯度、电致发光效率、稳定性和寿命等方面还不能尽如人意。

式3 Ir(piq)₃

有机电致发光器件经过几十年的研究,已经取得了巨大的成就。但是在大批量实用化的道路上仍然存在着一些问题,例如红光材料在色纯度、电致发光效率、稳定性和寿命等方面还需要进一步提高。设计合成新的红光材料,结合对器件结构的优化,提高发光效率、光色纯度、器件的寿命和稳定性,是有机电致发光器件的重要研究内容,是新材料开发中的一个重要课题。

发明内容

本发明的目的是提出一种新型的红光材料,克服目前常用的红光材料所存在的上述问题,提高材料的色纯度、荧光量子效率和电致发光效率,改善材料成膜性能,并保证材料容易提纯。

苯基吡啶类配体目前在磷光材料中得到广泛应用。美国专利申请 US20050112401 中提到,为了保证高温下稳定,配体应该具有较高的玻璃化温度,刚性结构;美国专利 US6902830 中提出,在配体中引入荧光发光结构,可以调节发光波长,俘获载流子。含蒽的化合物由于发光效率高在发光材料中备受关注 (Kan Y, et al., Appl. Phys. Lett., 2004, 84, 1513; Tao S, et al, Chem. Phys. Lett., 2004, 397, 1-4), 蒽是很好的荧光发光母体。本发明基于以上考虑,在金属配合物中引入氮杂菲稠环结构和类蒽结构,增加配体的共轭度,预测使发光波长红移,并有较高的发光效率。

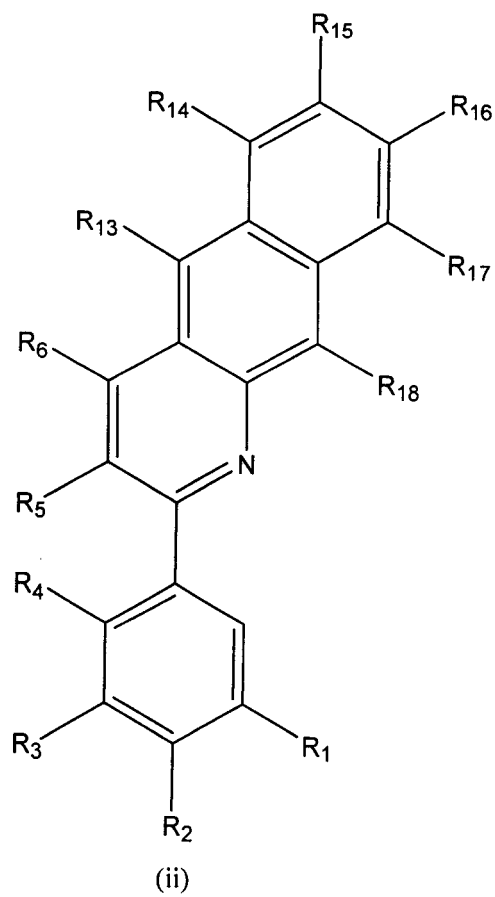
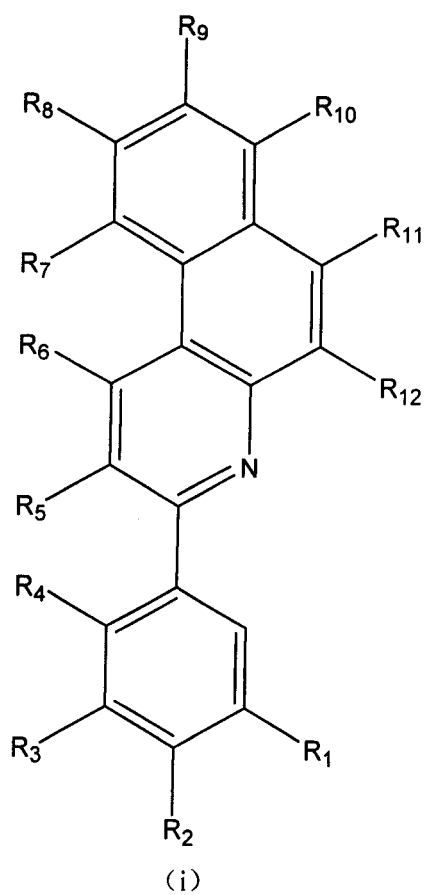
本发明提出一种新型有机电致发光材料,其结构通式为 $L_nMX_{(3-n)}$,

其中 M 选自 Os、Pd、Pt、Rh 或 Ir;

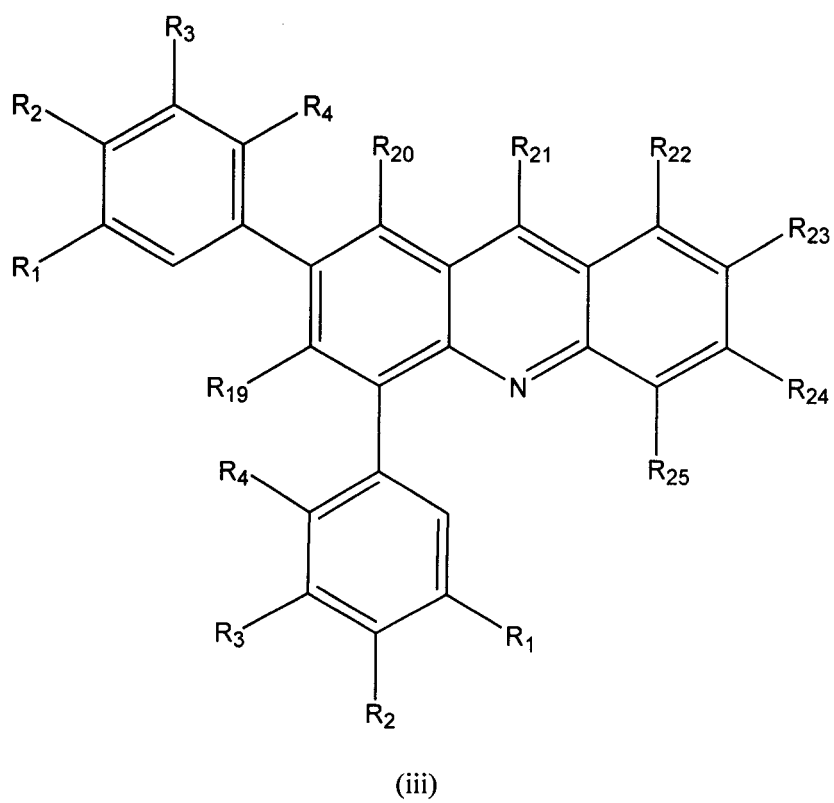
其中 X 选自苯基吡啶、乙酰丙酮或吡啶甲酸;

其中 n = 1、2 或 3;

其中 L 选自下述结构式:



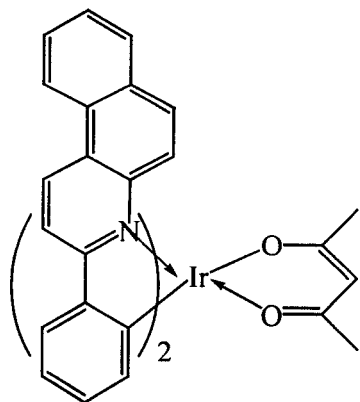
或



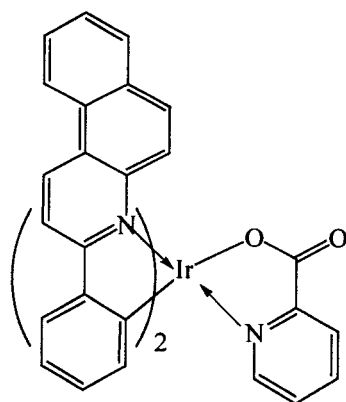
其中 R₁—R₂₅ 分别独立地选自氢原子、烷基、烷氧基、烷基氨基、烷硫基、氟原子、三

氟甲基和芳香基。

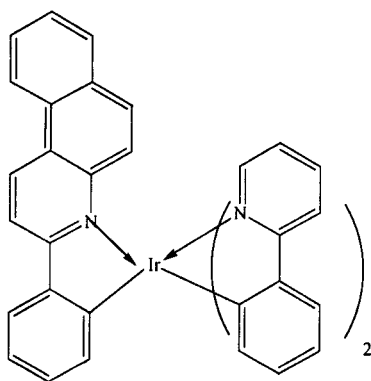
为了更清楚叙述本发明内容，下面具体叙述本发明涉及到的化合物类型中的优选结构：



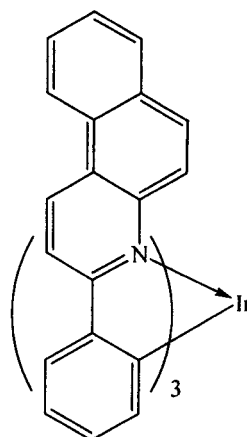
i-1



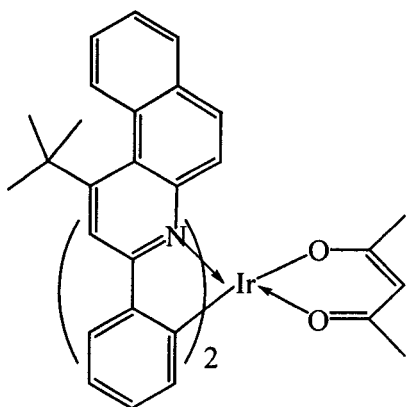
i-2



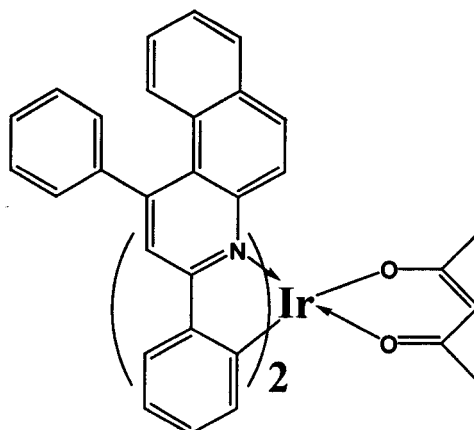
i-3



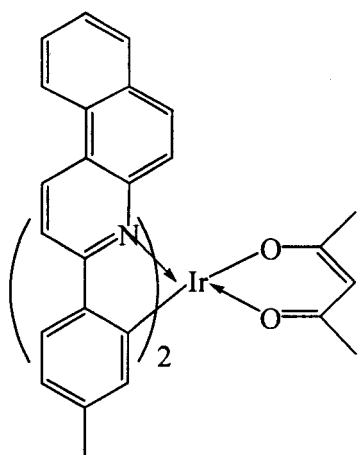
i-4



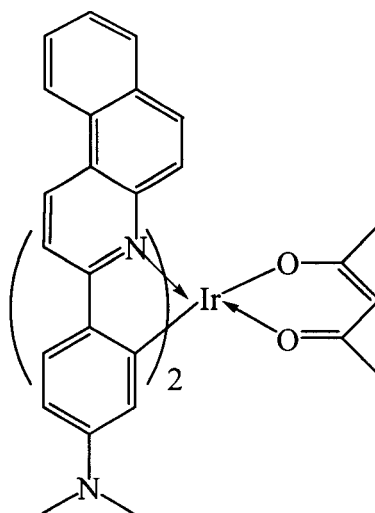
i-5



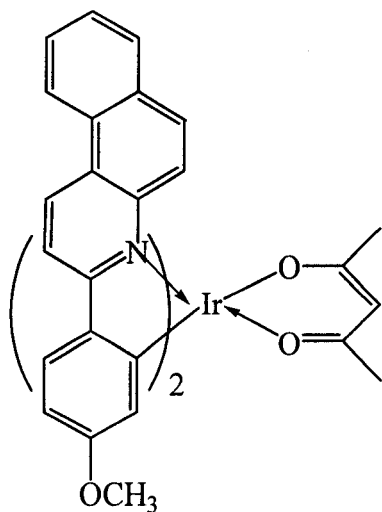
i-6



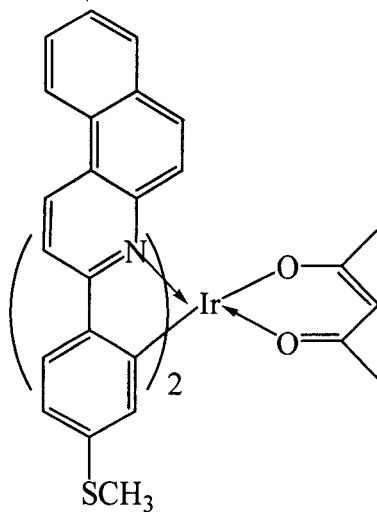
i-7



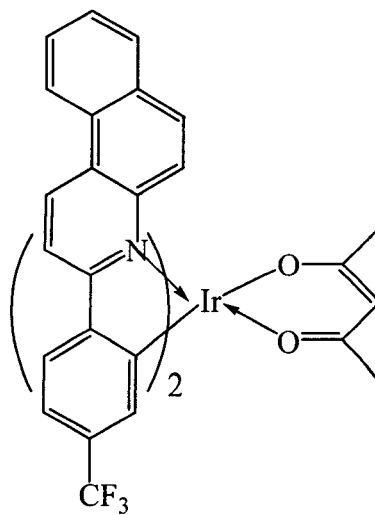
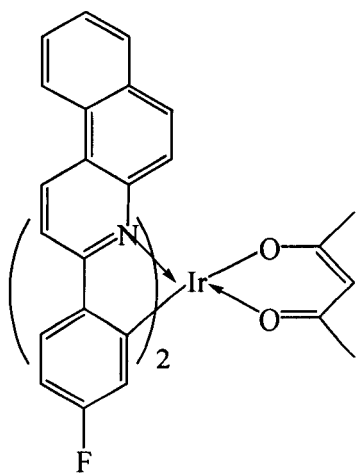
i-8



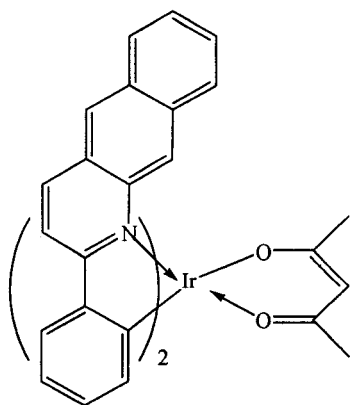
i-9



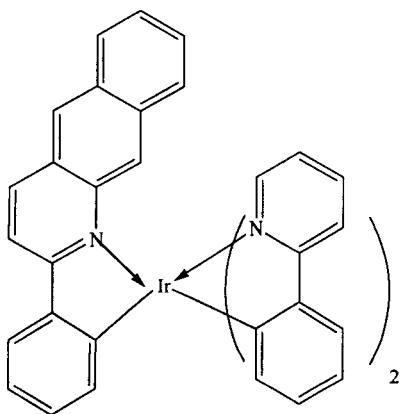
i-10



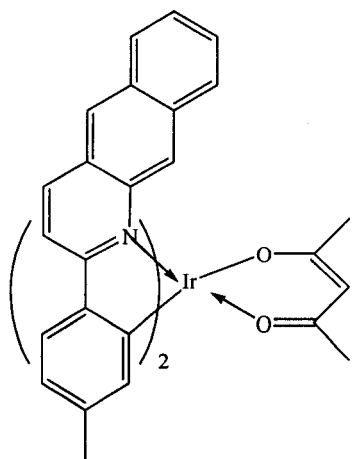
i-11



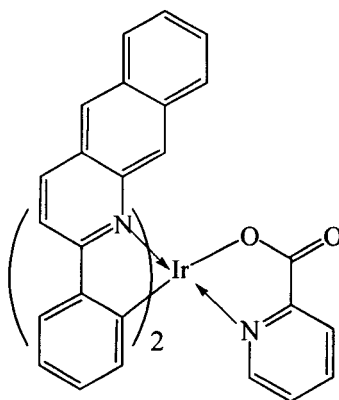
ii-1



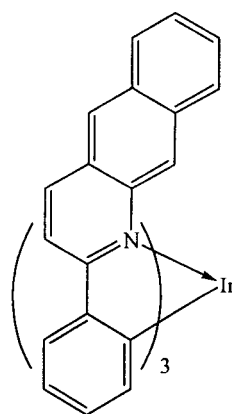
ii-3



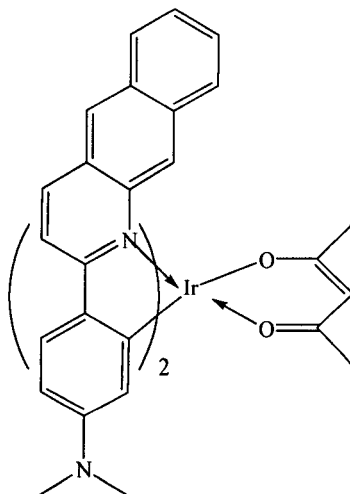
i-12



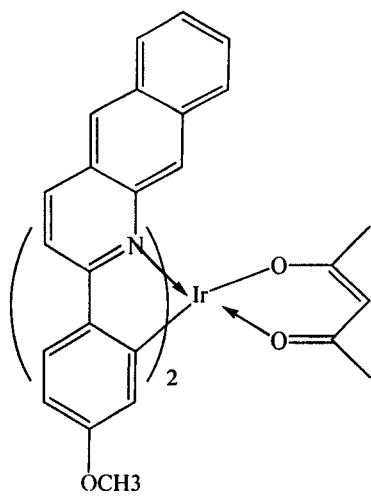
ii-2



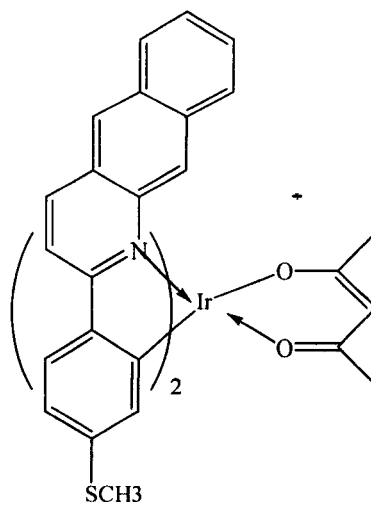
ii-4



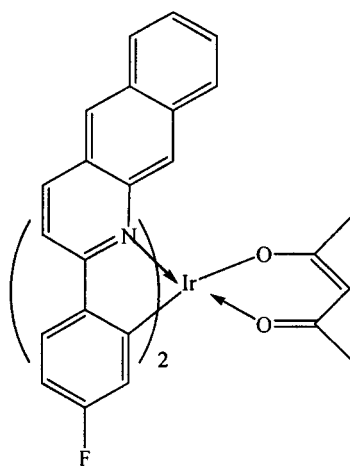
ii-5



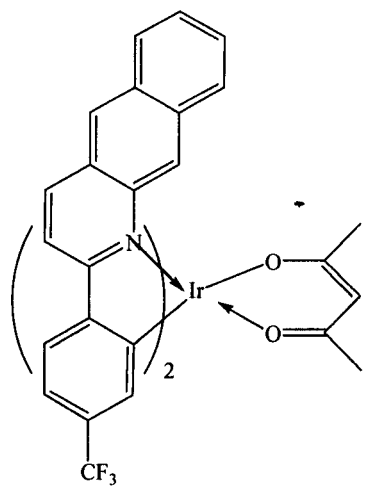
ii-6



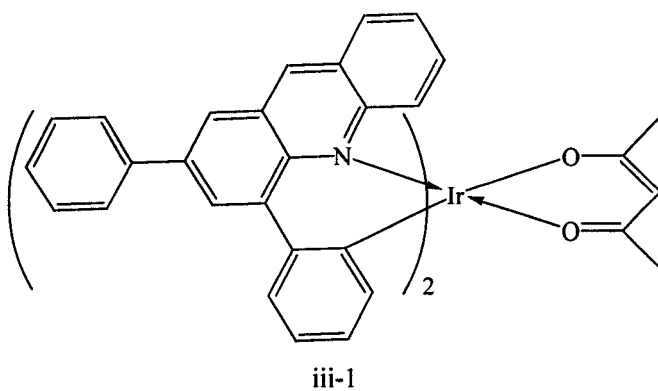
ii-7

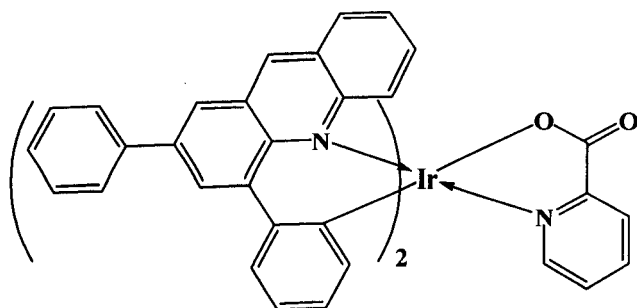


ii-8

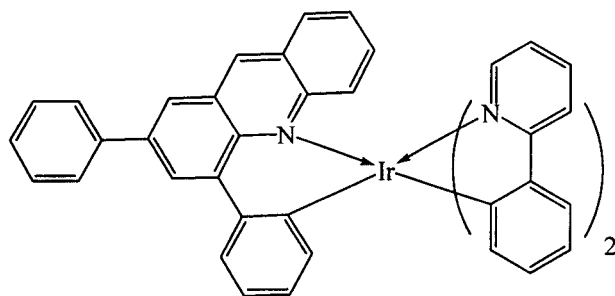


ii-9

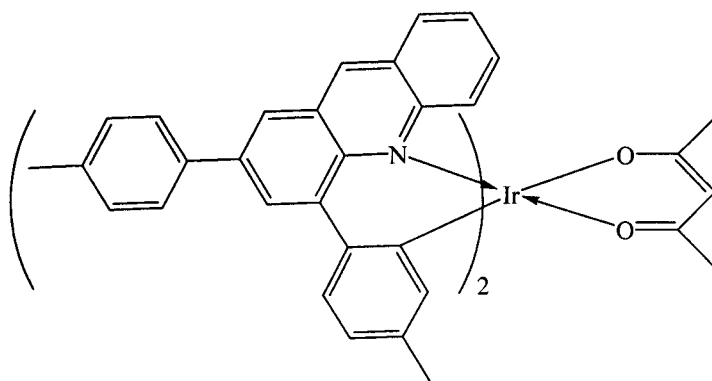




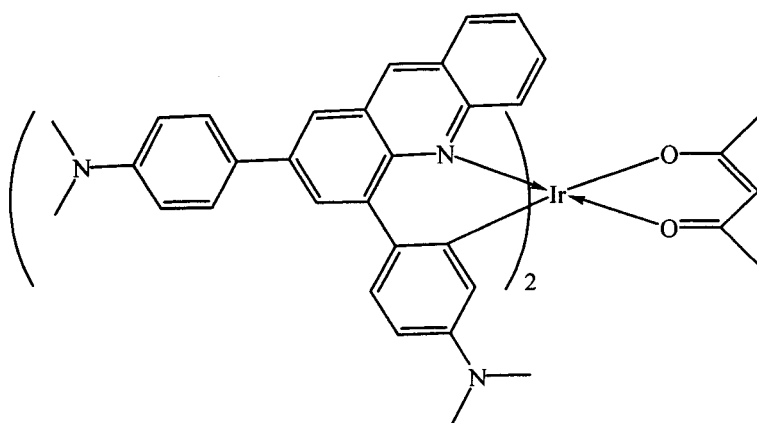
iii-2



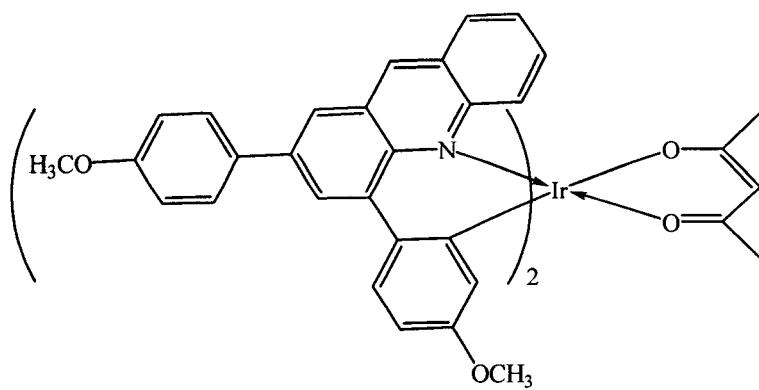
iii-3



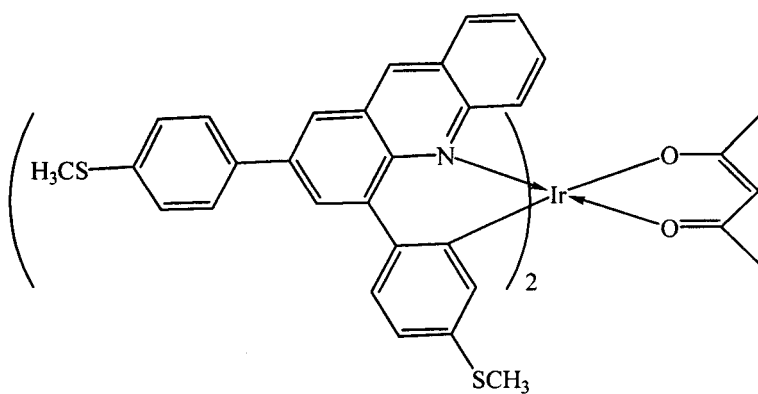
iii-4



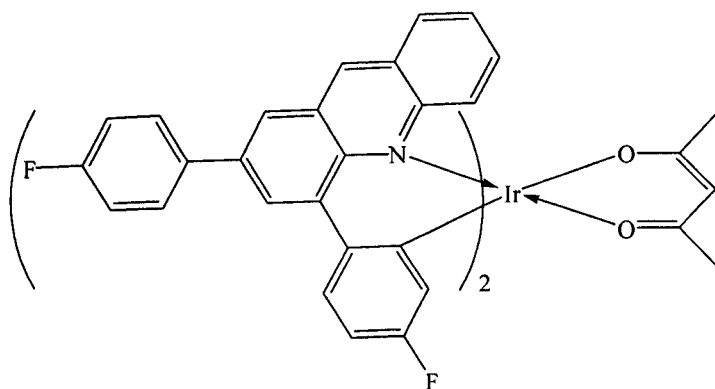
iii-5



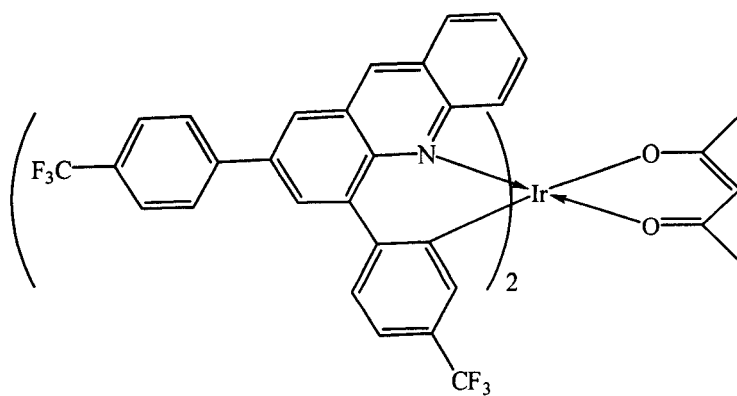
iii-6



iii-7



iii-8



iii-9

本发明的材料可用作有机电致发光器件中掺杂的染料而发光,利用本发明的红光材料制备的电致发光器件表现出高纯度、高亮度、高效率的优越性能。

附图说明

图1是本发明的实施例器件 OLED-2 的电致发光图。

图2是本发明的实施例器件 OLED-2、OLED-4 和 OLED-5 的亮度-电压图。

图3是本发明的实施例器件 OLED-2、OLED-4 和 OLED-5 的效率-电流密度图。

具体实施方式

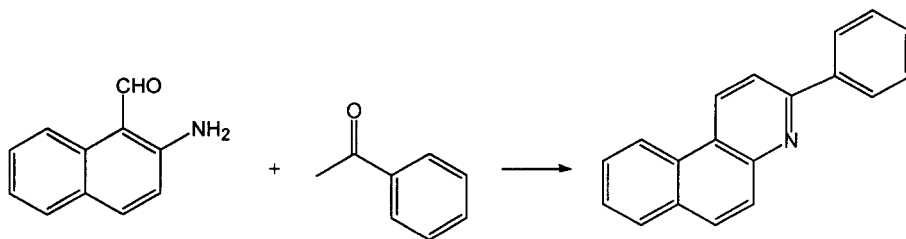
优选实施方式: 本发明的化合物中的配体都是采用邻氨基萘酮(或醛)与 α -甲基(或亚甲基)酮缩合制备的。

配体的制备:

1. i-1 到 i-12 的配体参照下述方法制备。

(a) 制备 i-1 到 1-4 的配体:

反应式:

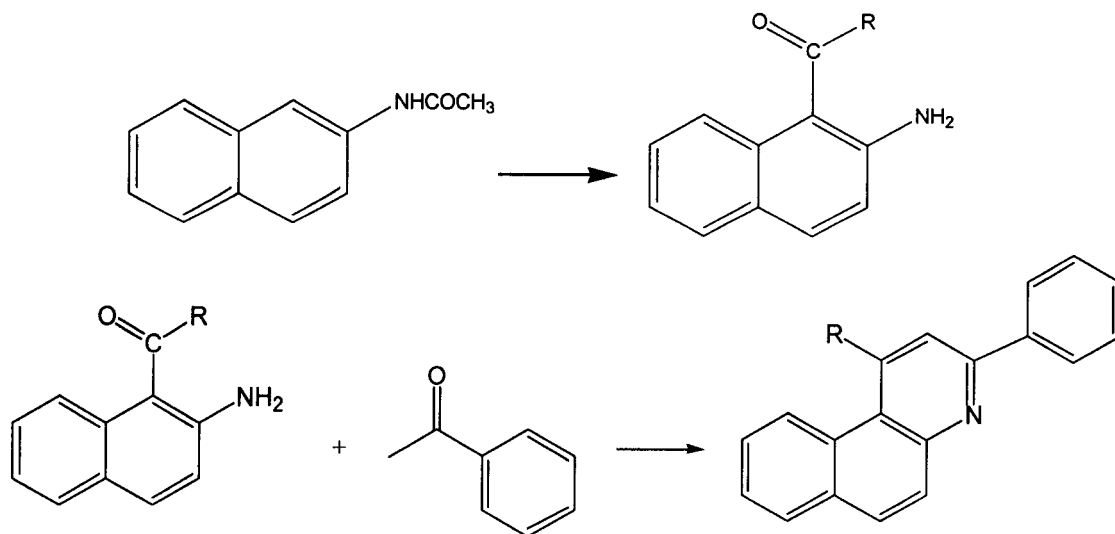


过程: 原料 2-氨基-1-萘甲醛参照文献 (Emmanuelle Taffarel, et al; Journal of Organic Chemistry, 1994, 59, 823-828) 制备。

在配有磁力搅拌和回流冷凝装置 100 mL 三口烧瓶中, 加入 1.5 mmol 2-氨基-1-萘甲醛, 1.4 mmol 苯乙酮, 0.7 mL 饱和的 KOH 乙醇溶液和 30 mL 乙醇, 氩气保护下回流 15 小时。自然冷却后, 加入 30 mL 水, 用二氯甲烷萃取两次, 有机相用 Na_2SO_4 干燥, 旋蒸去溶剂, 柱分离, 得到产物。

(b) 制备 i-5 和 i-6 的配体:

反应式:



其中 R 选自烷基和芳香基。

过程：

原料邻氨基萘酮由下述方法制备：在配有磁力搅拌、回流冷凝装置、干燥管、尾气吸收装置和恒压滴液漏斗的 100 mL 三口烧瓶中，冰浴下加入 0.5 克 (2.7 mmol) 原料 2-乙酰氨基萘，1.8 克 (13.5 mmol) 无水 AlCl₃ 和 15 mL 二硫化碳溶剂，搅拌使溶解后，滴加 0.24 mL (3.4 mmol) 乙酰氯，搅拌 3 小时。自然升温到室温，静置过夜。第二天回流 1 小时，冷却后弃去二硫化碳溶剂，向烧瓶中加入 10 g 冰，激烈搅拌至水解完成。加入浓盐酸，加热蒸去残留的二硫化碳，回流 30 分钟，冷却，抽滤，热水溶解固体，稍冷后，用冷 NaOH 溶液中和至 pH=8-9，冷却，抽滤得到固体产物。

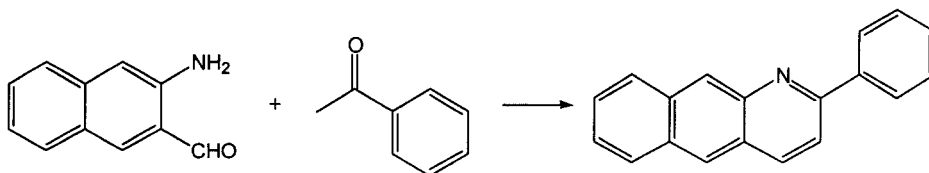
然后参照 (a) 中所述方法制备配体。

(c) 制备 i-7 到 i-12 的配体：

过程：与 (a) 中方法相同，只是将苯乙酮换为带有取代基的苯乙酮。

2. ii-1 到 ii-10 的配体参照下述方法制备。

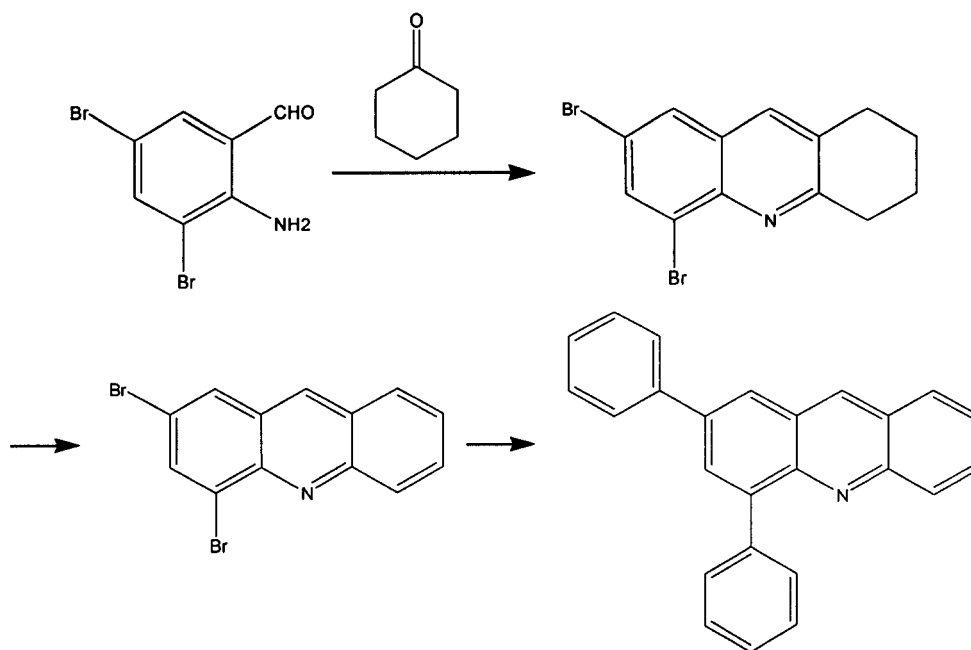
反应式：



过程：原料 3-氨基-2-萘甲醛参照文献 (Emmanuelle Taffarel, et al; Journal of Organic Chemistry, 1994, 59, 823-828) 制备。配体制备方法与 i-1 的配体相同。用苯乙酮和带有取代基的苯乙酮得到不同的配体。

3. iii-1 到 iii-9 的配体参照下述方法制备。

反应式：



过程：

第一步参照 i-1 配体的制备方法完成。

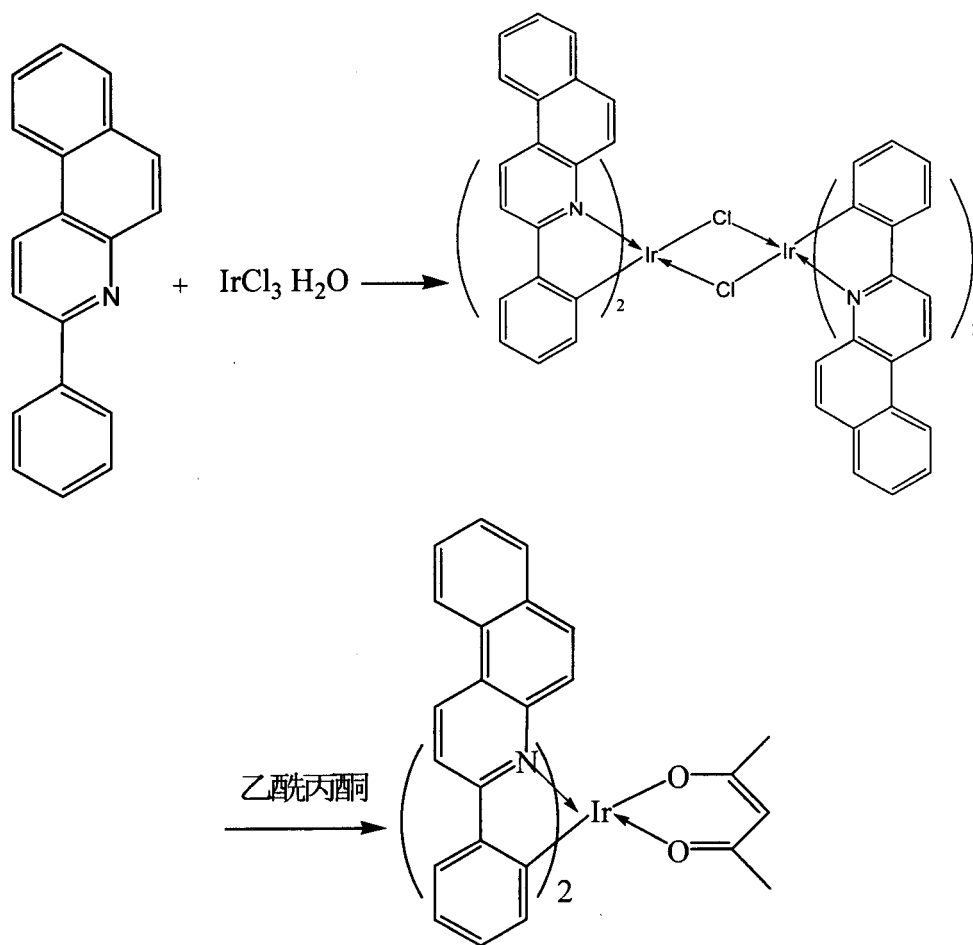
第二步参考文献(C. F. H. Allen, etc, Organic Syntheses, Collective Volume 3, 310)在氧气, KOH, 乙醇条件下芳构化。

第三步：在配有机机械搅拌，冷凝回流装置及氮气保护装置的 250 mL 三口烧瓶中，加入溴代物 1.5 mmol，苯硼酸 7.5 mmol，二氯化钯 0.3 mmol，三苯基膦 0.6 mmol，磷酸钠(十二水合)15 mmol，用水泵减压进行抽真空—通氮气—抽真空的置换，反复进行 5 次，然后加入水 30 mL，乙醇 45 mL，甲苯 45 mL，再次用水泵进行抽真空—通氮气—抽真空的置换，反复进行 5 次。加热回流，反应 24 小时。停止加热，冷却到室温。反应液倾入水中，分相后水相用甲苯（30 mL×2）萃取，甲苯相合并，水洗（20 mL×3），无水 Na₂SO₄ 干燥，旋干，固体用甲苯重结晶得产物。

下面是本发明的金属配合物的合成实施例：

实施例一：化合物 i-1

反应式：



过程:

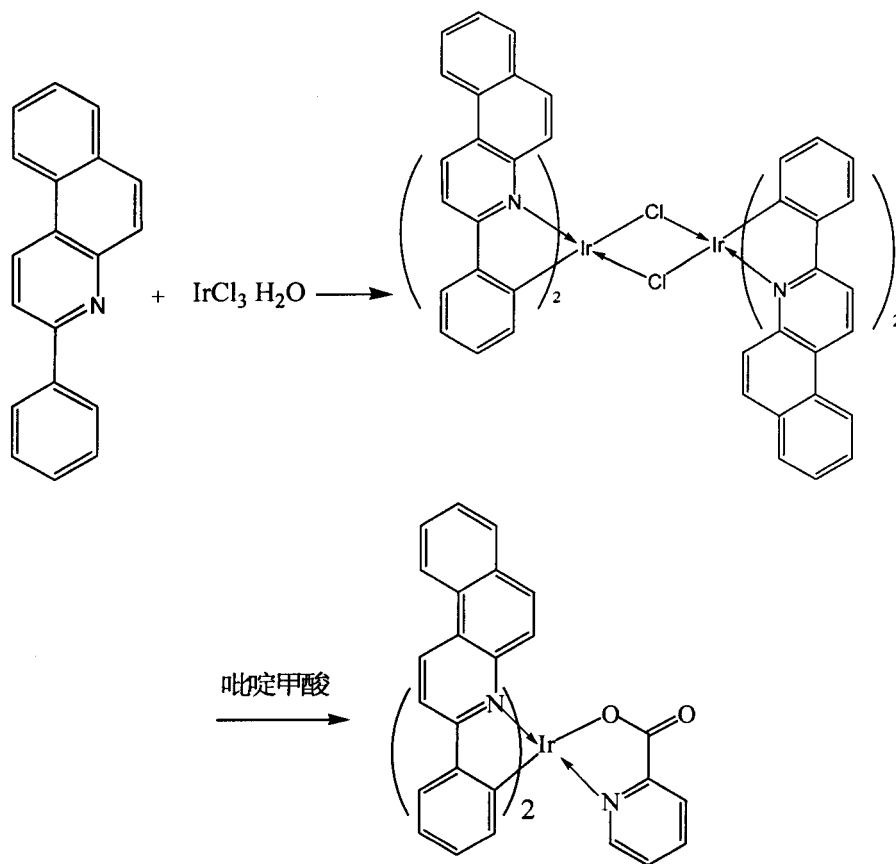
在配有机机械搅拌、回流冷凝装置及氮气保护装置的 100 mL 三口烧瓶中, 依次加入: i-1 的配体(15 mmol, 3.8 g), 水合三氯化铱(6 mmol, 2.01 g), 乙二醇单乙醚 45 mL, 蒸馏水 15 mL。抽真空, 充 N_2 , 反复 5 次, 去除体系中的氧气。加热 110 度回流 24 小时。自然冷却后, 加 10 mL 蒸馏水, 振荡, 抽滤, 水洗, 乙醇洗。真空干燥, 得到 3.5 g 二氯桥联中间体粗品, 暗红色固体, 产率 79.5 %。柱分离提纯。

在配有磁力搅拌和回流冷凝管的 50 ml 三口烧瓶中, 依次加入上述中间体 (1mmol, 1.47 克), 乙酰丙酮 (2.5 mmol, 0.25 克, 0.26 mL), 无水 Na_2CO_3 (2.2 mmol, 0.233 克) 和乙二醇单乙醚(重蒸)10 mL。抽真空, 充 N_2 , 反复 5 次, 去除体系中的氧气。 N_2 保护下 120℃ 油浴加热回流 24 小时。自然冷却至室温, 过滤, 用水, 正己烷, 乙醚依次洗涤, 干燥, 得红褐色粗产物。用 CH_2Cl_2 溶解后柱分离, 淋洗剂 CH_2Cl_2 , 得 1.13 克红褐色粉末, 产率 70.6 %。真空升华提纯。

产物 MS (m/e): 800; 元素分析 ($\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{O}_2$): 理论值 C: 64.56%, H: 3.91%, N: 3.50%; 实测值 C: 65.01%, H: 3.72%, N: 3.40%。

实施例二：化合物 i-2

反应式：

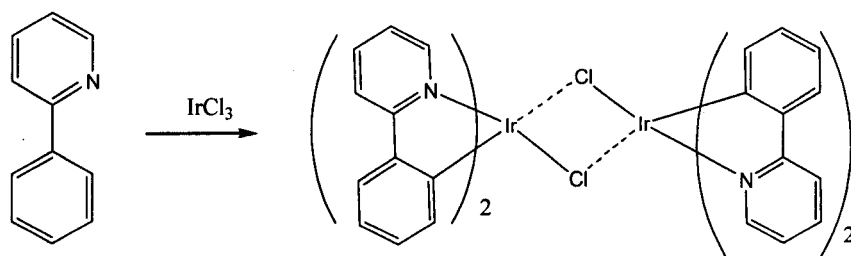


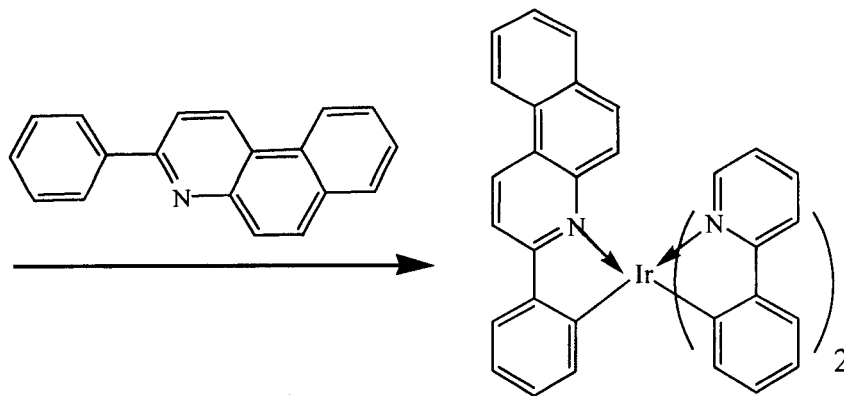
过程同于实施例一，只是将第二步骤的乙酰丙酮换为吡啶甲酸。

产物 MS (m/e): 823; 元素分析 ($\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{IrN}_3\text{O}_2$): 理论值 C: 64.22%, H: 3.43%, N: 5.11%; 实测值 C: 64.85%, H: 3.20%, N: 5.04%。

实施例三：化合物 i-3

反应式：





过程:

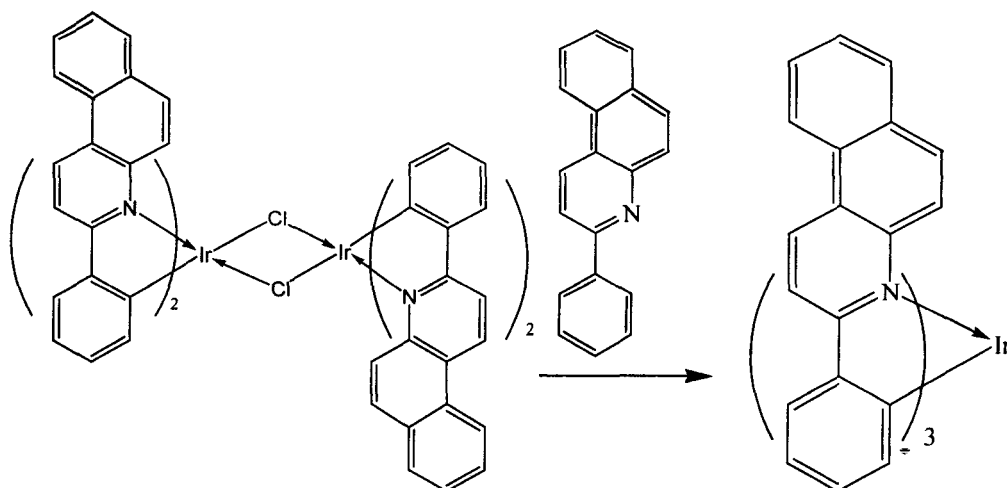
在配有机械搅拌、回流冷凝装置及氮气保护装置的 100 mL 三口烧瓶中, 依次加入苯基吡啶(15 mmol, 2.5 mL), 水合三氯化铱(6 mmol, 2.01 g), 乙二醇单乙醚 45 mL, 蒸馏水 15 mL。抽真空, 充 N_2 , 反复五次, 去除体系中的氧气。加热 110 度回流 24 小时。自然冷却后, 加 10 mL 蒸馏水, 振荡, 抽滤, 水洗, 乙醇洗。真空干燥, 得到 2.6 g 二氯桥联中间体粗品, 黄色固体, 产率 81.0 %。柱分离提纯。

在配有机械搅拌、回流冷凝装置及氮气保护装置的 100 mL 三口烧瓶中, 依次加入二氯桥联中间体 1.00 g (0.72 mmol), i-1 的配体 0.46 g (1.8 mmol), K_2CO_3 0.55 g (4 mmol), 脱气甘油 20 ml, 抽真空, 去除体系中的氧气, 通入 N_2 保护。缓慢加热到 250~270℃, 维持恒温反应 12 小时, 冷却至室温后, 加入 50ml 水, 搅拌 30min, 过滤, 水洗至中性, 得到固体, 干燥后, 硅胶柱分离, 淋洗剂为体积比 2: 1 的石油醚: 二氯甲烷, 分离得到 0.3g 红色固体, 产率为 27.6 %。

产物 MS (m/e): 755; 元素分析 ($C_{41}H_{28}IrN_3$): 理论值 C: 65.23%, H: 3.74%, N: 5.57%; 实测值 C: 65.85%, H: 3.76%, N: 5.60%。

实施例四: 化合物 i-4

反应式:



过程:

参照实施例一得到二氯桥联中间体。

在配有机机械搅拌、回流冷凝装置及氮气保护装置的 100 mL 三口烧瓶中, 依次加入 i-1 的二氯桥联中间体 1.00 g (0.68 mmol), i-1 的配体 0.43 g (1.7 mmol), K_2CO_3 0.52 g (3.8 mmol), 脱气甘油 20 ml, 抽真空, 去除体系中的氧气, 通入 N_2 保护。缓慢加热到 250~270℃, 维持恒温反应 12 小时, 冷却至室温后, 加入 50ml 水, 搅拌 30min, 过滤, 水洗至中性, 得到固体, 干燥后, 硅胶柱分离, 淋洗剂为体积比 2: 1 的石油醚: 二氯甲烷, 分离得到 0.4g 红色固体, 产率为 30.8 %。

产物 MS (m/e): 955; 元素分析 ($C_{57}H_{36}IrN_3$): 理论值 C: 71.68%, H: 3.68%, N: 4.40%; 实测值 C: 70.84%, H: 3.87%, N: 4.61%。

实施例五: 化合物 ii-1

反应式: 略

过程同于实施例一, 只是将 i-1 的配体换为 ii-1 的配体。

产物 MS (m/e): 800; 元素分析 ($C_{43}H_{31}IrN_2O_2$): 理论值 C: 64.56%, H: 3.91%, N: 3.50%; 实测值 C: 64.03%, H: 3.85%, N: 3.64%。

实施例六: 化合物 ii-3

反应式: 略

过程同于实施例三, 只是将 i-3 的配体换为 ii-3 的配体。

产物 MS (m/e): 755; 元素分析 ($C_{41}H_{28}IrN_3$): 理论值 C: 65.23%, H: 3.74%, N: 5.57%; 实测值 C: 65.58%, H: 3.64%, N: 5.76%。

实施例七: 化合物 ii-4

反应式: 略

过程同于实施例四，只是将 i-4 的配体换为 ii-4 的配体。

产物 MS (m/e): 955; 元素分析 ($C_{57}H_{36}IrN_3$): 理论值 C: 71.68%, H: 3.68%, N: 4.40%; 实测值 C: 72.18%, H: 3.94%, N: 4.22%。

实施例八：化合物 ii-9

反应式：略

过程同于实施例一，只是将 i-1 的配体换为 ii-9 的配体。

产物 MS (m/e): 836; 元素分析 ($C_{43}H_{29}F_2IrN_2O_2$): 理论值 C: 61.78%, H: 3.50%, N: 3.35%; 实测值 C: 62.35%, H: 3.63%, N: 3.04%。

实施例九：化合物 iii-1

反应式：略

过程同于实施例一，只是将 i-1 的配体换为 iii-1 的配体。

产物 MS (m/e): 876; 元素分析 ($C_{49}H_{35}IrN_2O_2$): 理论值 C: 67.18%, H: 4.03%, N: 3.20%; 实测值 C: 67.39%, H: 3.67%, N: 3.54%。

实施例十：化合物 iii-6

反应式：略

过程同于实施例一，只是将 i-1 的配体换为 iii-6 的配体。

产物 MS (m/e): 1072; 元素分析 ($C_{59}H_{47}IrN_2O_6$): 理论值 C: 66.09%, H: 4.42%, N: 2.61%; 实测值 C: 66.45%, H: 4.72%, N: 2.50%。

实施例十一：化合物 iii-8

反应式：略

过程同于实施例一，只是将 i-1 的配体换为 iii-8 的配体。

产物 MS (m/e): 1024; 元素分析 ($C_{55}H_{35}F_4IrN_2O_2$): 理论值 C: 64.50%, H: 3.44%, N: 2.74%; 实测值 C: 65.88%, H: 3.59%, N: 2.46%。

下面是本发明化合物的应用实施例：

制备器件的优选实施方式：

OLED 器件的典型结构为：基片/阳极/空穴传输层 (HTL)/有机发光层 (EL)/电子传输层 (ETL)/阴极。

基片可以使用传统有机发光器件中的基板，例如：玻璃或塑料。基片是透明的，防水的，具有光滑表面，容易处理。阳极构成材料可以采用透明的高导电金属，例如铟锡氧 (ITO)，

铟锌氧(IZO), 二氧化锡(SnO_2), 氧化锌(ZnO)等, 优选 ITO。空穴传输层可以采用 N,N'-二(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺 (TPD)和 N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺 (NPB)等三芳胺类材料, 本发明优选 NPB。电子传输层, 一般为金属有机配合物, 优选如三(8-羟基喹啉)铝、三(8-羟基喹啉)镓等。阴极构成材料可以采用锂、镁、铝、钙、铝锂合金、镁银合金、镁铟合金等低功函数的金属或合金, 或金属与金属氟化物交替形成的电极层, 本发明优选 Mg:Ag/Ag 电极和 LiF/Al 电极。

本发明的有机发光层, 采用在主体材料中掺杂磷光染料的方法。4,4'-(N,N'-二咔唑基)-联苯 (CBP) 的三重态具有红色和绿色材料能量转移的足够能隙, 被广泛用作磷光染料的主体材料。本发明提出的磷光染料, 在 CBP 中的掺杂用量为发光层总质量的约 1%至约 30%范围内。当磷光染料的量多于总量的约 30%时, 三重态淬灭, 降低器件的效率。当磷光主体的量少于总量的约 1%时, 发光材料的量不足, 器件的效率和寿命降低。

有机发光器件除了包括阳极, 空穴传输层, 有机发光层, 电子传输层和阴极, 还可以进一步包括一个或两个中间层和空穴注入层、电子注入层, 空穴阻挡层, 电子阻挡层等。

本发明的一系列有机电致发光器件按照以下方法制备: 使用清洗剂、去离子水和紫外光照射等步骤清洗带有阳极的玻璃基片; 真空蒸镀空穴传输层; 真空蒸镀包含主体材料和本发明的磷光染料的发光层; 真空蒸镀电子传输层; 真空蒸镀阴极。

实施例十 制备器件 OLED-1 ~ OLED-3

制备 OLED-1: 将涂布了 ITO 透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理, 在去离子水中冲洗, 在丙酮: 乙醇混合溶剂中超声除油, 在洁净环境下烘烤至完全除去水份, 用紫外光和臭氧清洗, 并用低能阳离子束轰击表面。

把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内, 抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 在上述阳极层膜上真空蒸镀 NPB 作为空穴传输层, 蒸镀速率为 0.1nm/s, 蒸镀膜厚为 50nm;

在空穴传输层之上真空蒸镀一层掺杂磷光材料 (ii-1) 的 CBP 作为器件的发光层, (ii-1) 与 CBP 的蒸镀速率比为 4: 100, (ii-1) 在 CBP 中的掺杂浓度为 4%重量比(4wt%), 其蒸镀总速率为 0.1nm/s, 蒸镀总膜厚为 30nm;

在有机发光层上真空蒸镀一层 Alq_3 材料作为器件的电子传输层, 其蒸镀速率为 0.1nm/s, 蒸镀总膜厚为 20nm;

在电子传输层上依次真空蒸镀 Mg: Ag 合金层和 Ag 层作为器件的阴极, 其中 Mg: Ag 合金层的蒸镀速率为 2.0~3.0nm/s, 厚度为 100nm, Ag 层的蒸镀速率为 0.3nm/s, 厚度为 100nm。

按照上述方法制备 OLED-2 和 OLED-3, 改变 (ii-1) 在 CBP 中的掺杂浓度, 器件的性

能详见表 1:

器件编号	器件结构组成	发光波长 nm	CIE(X,Y)	电流密度 A/m ²	亮度 cd/m ²	效率 cd/A
OLED-1	ITO/NPB(50nm)/CBP:4wt% (ii-1) (30nm)/ Alq ₃ (20nm)/ MgAg:Ag	632	0.67, 0.33	100	825	8.2
OLED-2	ITO/NPB(50nm)/CBP:7wt% (ii-1) (30nm)/ Alq ₃ (20nm)/ MgAg:Ag	632	0.67, 0.33	100	1247	12.5
OLED-3	ITO/NPB(50nm)/CBP:10wt% (ii-1) (30nm)/ Alq ₃ (20nm)/ MgAg:Ag	632	0.67, 0.33	100	938	9.4

实施例十一 制备器件 OLED-4 ~ OLED-8

按照实施例十的方法制备器件 OLED-4 ~ OLED-8, 改变器件的发光层中的磷光染料,

器件的性能详见表 2:

器件编号	器件结构组成	发光波长 nm	CIE (X,Y)	电流密度 A/m ²	亮度 cd/m ²	效率 cd/A
OLED-2	ITO/NPB(50nm)/CBP:7wt% (ii-1) (30nm)/ Alq ₃ (20nm)/ MgAg:Ag	632	0.67, 0.33	100	1247	12.5
OLED-4	ITO/NPB(50nm)/CBP:7wt% (ii-3) (30nm)/ Alq ₃ (20nm)/ MgAg:Ag	612	0.60, 0.36	100	1319	13.2
OLED-5	ITO/NPB(50nm)/CBP:7wt% (ii-4) (30nm)/ Alq ₃ (20nm)/ MgAg:Ag	632	0.67, 0.33	100	1294	12.9
OLED-6	ITO/NPB(50nm)/CBP:7wt% (ii-9) (30nm)/ Alq ₃ (20nm)/ MgAg:Ag	620	0.66, 0.34	100	1237	12.4
OLED-7	ITO/NPB(50nm)/CBP:7wt% (i-1) (30nm)/ Alq ₃ (20nm)/ MgAg:Ag	620	0.65, 0.34	100	1033	10.3
OLED-8	ITO/NPB(50nm)/CBP:7wt% (iii-1) (30nm)/ Alq ₃ (20nm)/ MgAg:Ag	616	0.63, 0.35	100	971	9.7

尽管结合优选实施例对本发明进行了说明, 但本发明并不局限于上述实施例和附图, 应当理解, 在本发明构思的引导下, 本领域技术人员可进行各种修改和改进, 所附权利要求概括了本发明的范围。

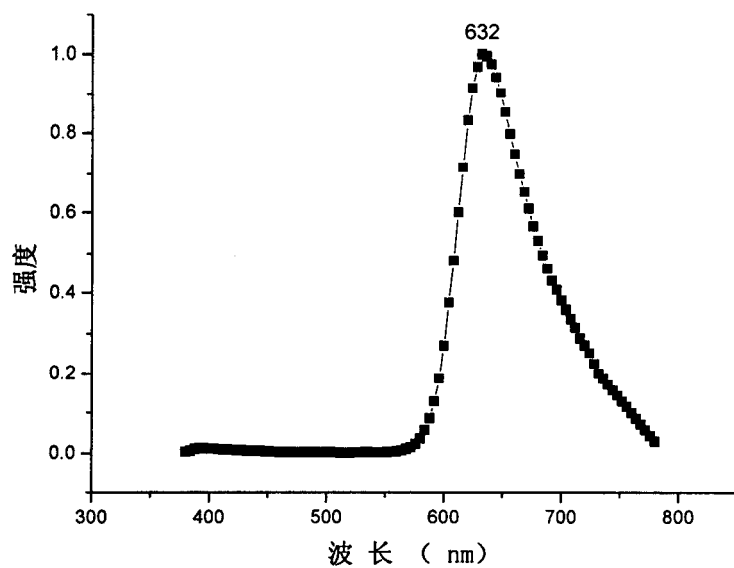


图 1

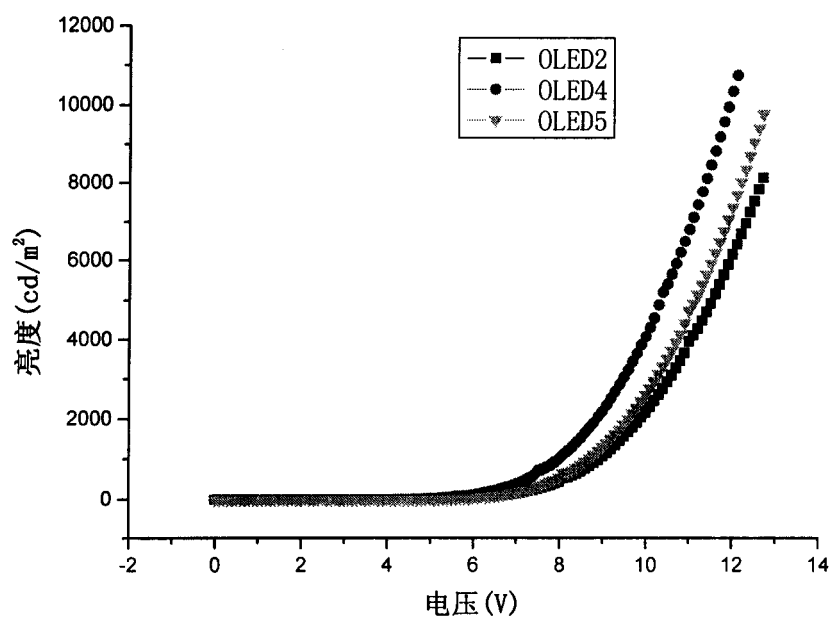


图 2

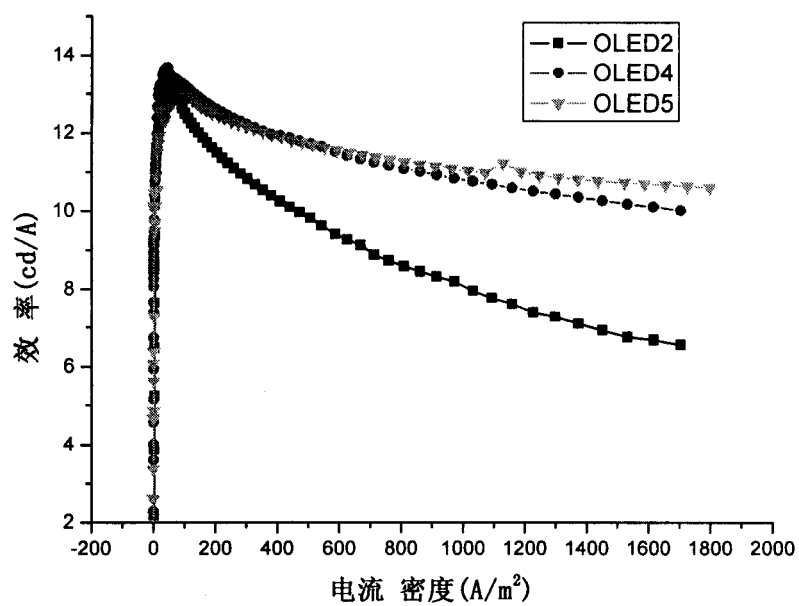


图 3

专利名称(译)	一种有机电致磷光发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN101077971A	公开(公告)日	2007-11-28
申请号	CN200610011992.3	申请日	2006-05-25
[标]申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司		
[标]发明人	邱勇 唐凌天 李银奎 谢恒云		
发明人	邱勇 唐凌天 李银奎 谢恒云		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
其他公开文献	CN101077971B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种电致磷光发光材料和包含该材料的有机电致发光器件。该材料的结构通式为 $\text{LnMX}(3-n)$ ，其中M选自Os、Pd、Pt、Rh或Ir；X选自苯基吡啶、乙酰丙酮或吡啶甲酸； $n=1、2$ 或3；L选自下述结构式(i)、(ii)或(iii)，其中 R_1-R_{26} 分别独立地选自氢原子、烷基、烷氧基、氰基、烷基氨基、烷硫基、氟原子、三氟甲基、芳香基和杂环芳香基。本发明克服了目前常用的红光材料在色纯度、发光效率等方面存在的问题，利用本发明的红光材料制备的电致发光器件表现出高纯度、高亮度、高效率的优越性能。

