



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03142611.5

[43] 公开日 2004 年 2 月 25 日

[11] 公开号 CN 1477175A

[22] 申请日 2003.6.3 [21] 申请号 03142611.5

[71] 申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园 5 号

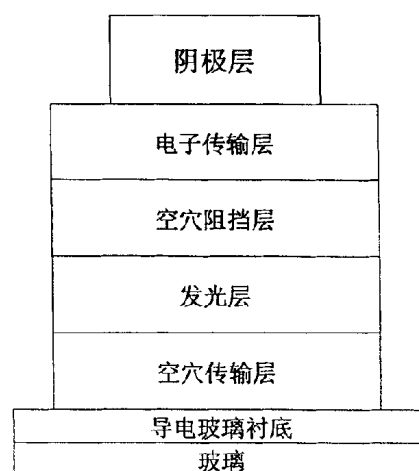
[72] 发明人 黄春辉 卞祖强 关 敏 李富友
辛 颢[74] 专利代理机构 北京君尚知识产权代理事务所
代理人 余长江

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

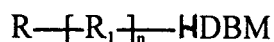
[54] 发明名称 β -二酮配体及其铕配合物及铕配合物电致发光器件

[57] 摘要

本发明涉及一种 β -二酮配体及其铕配合物及铕配合物电致发光器件。本发明的配体为带载流子传输基团，如咔唑基或恶唑基的 β -二酮配体，铕配合物化学式为 $\text{Eu}(\text{DBM})_n(\text{R-DBM})_{3-n}\text{Bath}$ ， $n=1, 2$ ， $\text{Bath}=4, 7$ -二苯基-1, 10-邻菲洛琳。本发明的电致发光器件，包括导电玻璃衬底层，空穴传输层，发光层，阴极层，发光层的发光材料采用上述铕配合物。本发明的 β -二酮配体与已公开配体相比，通过引入咔唑或恶唑基团等载流子传输基团，使其与铕形成的配合物同时具有空穴和电子传输能力，提高了器件的亮度和效率。最高亮度可达 2797 坎特拉每平方米，最大功率效率可达 32 流明每瓦，比已公开的最高数值 1600 坎特拉每平方米和 2.1 流明每瓦分别提高 1.8 和 15 倍。可广泛应用于有机电致发光技术领域。



1、一种 β -二酮配体，带有载流子传输基团，结构通式为



式中 R 是载流子传输基团； R_1 是连接体，选自烷基或烷氧基， $n=0,1$ ；DBM = 二苯甲酰甲烷阴离子，-HDBM = 二苯甲酰甲烷基。

2、如权利要求 1 所述的 β -二酮配体，其特征在于所述载流子传输基团为咔唑基团，该配体结构式为 c-HDBM。

3、如权利要求 1 所述的 β -二酮配体，其特征在于所述载流子传输基团为恶唑基团，该配体结构式为 o-HDBM。

4、一种 β -二酮配体的铕配合物，化学式为 $Eu(DBM)_n(R-DBM)_{3-n} Bath$ ， $n=1,2$ ，R 是载流子传输基团，Bath = 4,7-二苯基-1,10-邻菲洛琳。

5、如权利要求 4 的 β -二酮配体的铕配合物，其特征在于所述 R-DBM 选自 c-DBM，o-DBM。

6、一种铕配合物电致发光器件，包括导电玻璃衬底层，空穴传输层，发光层，阴极层，其特征在于发光层的发光材料化学式为 $Eu(DBM)_n(R-DBM)_{3-n} Bath$ ， $n=1,2$ 。

7、如权利要求 6 所述的铕配合物电致发光器件，其特征在于该器件还包括空穴阻挡层和电子传输层。

8、如权利要求 6 或 7 所述的铕配合物电致发光器件，其特征在于所述发光材料化学式为 $Eu(DBM)_2(c-DBM)Bath$ 。

9、如权利要求 6 或 7 所述的铕配合物电致发光器件，其特征在于所述发光材料化学式为 $Eu(DBM)(c-DBM)(o-DBM)Bath$ 。

β -二酮配体及其铈配合物及铈配合物电致发光器件

技术领域:

本发明涉及有机电致发光材料领域, 尤其涉及一种稀土元素铈配合物发光材料。

技术背景:

目前, 人们所用的彩色显示器多为阴极射线管或液晶显示, 前者体积大、响应速度慢、效率低, 后者与前者相比体积缩小, 能够实现平板显示, 但因其是被动式光源、视角小、响应慢、工艺复杂, 仍不能满足人们的需要。

1987年, 美国 Eastman Kodak 公司的 C.W.Tang 和 VanSlyke (*Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913) 对有机电致发光作出了开创性的研究。他们将双层有机膜夹在两个电极之间制成了有机电致发光器件 (OLED)。自此, 有机电致发光成为发光领域的研究热点。有机电致发光存在巨大的吸引力在于它具有下列特点:

- 1) 采用有机物, 材料选择范围宽, 可实现从蓝光到红光的任何颜色的显示;
- 2) 驱动电压低, 只需 3-10 伏的直流电压;
- 3) 发光亮度和发光效率高;
- 4) 全固化的主动发光;
- 5) 视角宽, 响应速度快;
- 6) 制备过程简单, 费用低;
- 7) 超薄膜, 重量轻;
- 8) 可制作在柔软的衬底上, 器件可望弯折折叠。

常见的有机电致发光材料可分为聚合物和小分子材料。这些材料发光光谱范围一般较宽, 难以满足实际显示对色纯度的要求。由于稀土配合物 (尤其是铈和铽的配合物) 的发光属于受配体微扰的中心离子发光, 发光波长取决于金属离子, 发光峰为尖锐的窄谱带, 其发光机制是配体吸收能量后被激发到单重态, 然后经过系间跃迁将能量传递给激发三重态, 再由激发三重态将能量传递给中心离子, 使其激发, 最后发生稀土中心离子激发态到基态的辐射跃迁过程。与其他有机小分子相比, 稀土配合物具有发射谱带窄, 色纯度高, 修饰配体不影响中心离子的发射光谱。此外, 稀土配合物用于电致发光不受自旋选律的限

制，其内量子效率理论上可达 100%。这些独特的优点使其成为电致发光领域的研究热点之一。

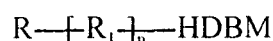
铕的配合物是红色发光材料，1991 年，日本 Kido 等人首次利用稀土铕配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为发光材料制作有机电致发光器件，实现了窄谱带的红色发光。此后，人们对多种铕配合物材料进行了研究。迄今为止，文献报道的铕配合物电致发光器件最大亮度为 1670cd/m^2 ，流明效率为 2.1 lm/W (P. P. Sun, J. P. Duan, H. T. Shih, C. H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 792.)，而且是利用了掺杂方法所制得的，即将铕配合物掺杂在具有载流子传输性能的材料中作为发光层。

一般认为，好的电致发光材料应具备优异的光致发光性能、载流子传输性能、热稳定性能以及成膜性能等。因此，合成具有上述特点的铕配合物，就成为提高其电致发光性能的关键。我们在多年的工作基础上，发明了具有上述特点的铕配合物电致发光材料，并制作成器件，某些铕配合物电致发光材料所制成器件的最大亮度达 2797cd/m^2 ，流明效率 32 lm/W 。

发明内容：

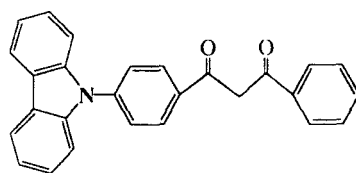
本发明的目的在于提供一种亮度高、效率好的稀土铕配合物发光材料，以及这种铕配合物的配体和采用这种铕配合物作为发光材料的电致发光器件。

本发明的铕配合物配体为 β -二酮配体，带有载流子传输基团，结构通式为



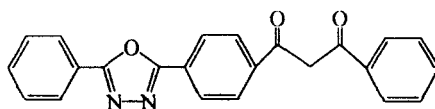
式中 R 是载流子传输基团，选自咔唑基或恶唑基； R_1 是连接体，选自烷基或烷氧基， $n = 0, 1$ ；DBM = 二苯甲酰甲烷阴离子，-HDBM = 二苯甲酰甲烷基。

所述载流子传输基团可为咔唑基团，该配体结构式如下，简记为 c-HDBM：



c-HDBM ;

也可为恶唑基团，该配体结构式如下，简记为 o-HDBM：

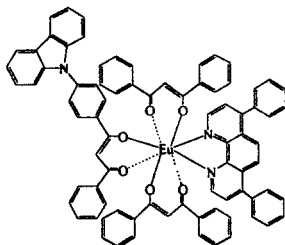


o-HDBM 。

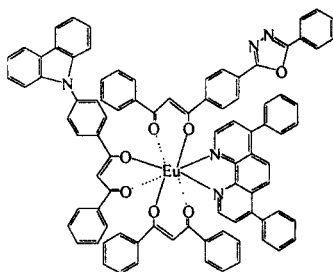
本发明的铕配合物, 化学式为 $\text{Eu}(\text{DBM})_n (\text{R-DBM})_{3-n} \text{Bath}$, $n=1,2$, $\text{Bath} = 4,7$ -二苯基-1,10-邻菲洛琳。

所述 R-DBM 选自 c-DBM, o-DBM。

本发明的铕配合物可为 $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{c-DBM})\text{Bath}$:



也可为 $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{c-DBM})(\text{o-DBM})\text{Bath}$:



本发明的电致发光器件, 包括导电玻璃衬底层, 空穴传输层, 发光层, 阴极层, 发光层的发光材料化学式为 $\text{Eu}(\text{DBM})_n (\text{R-DBM})_{3-n} \text{Bath}$, $n=1,2$ 。

上述器件还可包括空穴阻挡层和电子传输层。

上述发光材料化学式可为 $\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{c-DBM})\text{Bath}$ 和/或 $\text{Eu}(\text{DBM})(\text{c-DBM})(\text{o-DBM})\text{Bath}$ 。

本发明的β-二酮配体与已公开配体相比, 通过引入唑或恶唑基团等载流子传输基团, 使其与铕形成的配合物同时具有空穴和电子传输能力, 提高了器件的亮度和效率。

本发明的铕配合物具有优异的电致发光性能, 可作为电致发光材料, 在电致发光器件中作发光层。

本发明人发现了具有较高光致发光效率且能产生高效电致发光的红色铕配合物。这些配合物的电致发光性能优于已公开的铕配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DPPZ}$ (P. P. Sun, J. P. Duan, H. T. Shih, C. H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 792)。最高亮度可达 2797 坎特拉每平方米, 最大功率效率可达 32 流明每瓦, 比已公开的最高数值 1600 坎特拉每平方米和 2.1 流明每瓦分别提高 1.8 和 15 倍。

附图说明:

图 1 本发明的电致发光器件结构示意图

图 2 本发明的电致发光器件的发射光谱

实施方案：

下面通过具体实施例对本发明的产品和方法作进一步的说明，但这些具体实施方案不以任何方式限制本发明的保护范围。

本实施方案所用原料为已知化合物，可在市场上购得，或可用本领域已知的方法合成。

1：配体 4-(咔唑基-9)二苯甲酰甲烷(c-HDBM)的合成

a. 对咔唑基苯腈的合成：等摩尔的咔唑(16.7 g, 0.100 mol)与对氟苯腈(12.1g, 0.100 mol)溶于 100 mL 二甲亚砜，在无水 K_2CO_3 (41.4 g, 0.300 mol)催化下 140 °C 反应 12h，然后将混合物倒入 1L 水中，得到灰色固体。粗品以二氯甲烷：石油醚（1：3）为洗脱剂，用硅胶柱分离提纯，得白色固体，收率 60%。¹H NMR (in CD_3Cl), 8.15~8.13(d, 2H), 7.91~7.88(d, 2H), 7.75~7.72(q, 2H), 7.47~7.41(m, 4H), 7.35~7.31(m, 2H).

b. 对咔唑基苯甲酸乙酯的合成：在 50mL 乙醇中加入 3g 对咔唑基苯腈，搅拌下慢慢滴加 15mL 浓硫酸，回馏 72h 后，将混合物倒入 500mL 冰水中，过滤得粗品，以二氯甲烷：石油醚（1：2）为洗脱剂，用硅胶柱分离提纯，得白色固体，收率 72%。¹H NMR (in CD_3Cl), 8.30~8.28(d, 2H), 8.15~8.13(d, 2H), 7.68~7.66(q, 2H), 7.48~7.40(m, 4H), 7.33~7.29(m, 2H), 4.78~4.42(q, 2H), 1.56~1.43(t, 2H).

c. 4-(咔唑基-9)二苯甲酰甲烷的合成：在 NaH 催化下等摩尔的对咔唑基苯甲酸乙酯和苯乙酮在无水二甲苯中回馏 48h，然后用稀盐酸酸化，有机相旋干得一黄色固体。以二氯甲烷：石油醚（1：1）为洗脱剂，用硅胶柱分离提纯，得黄色固体，收率 42%。¹H NMR (in CD_3Cl), ¹H NMR (in CD_3Cl), 16.93(s, 1H), 8.23~8.21(d, 2H), 8.15~8.14(d, 2H), 8.03~8.02(d, 2H), 7.73~7.71(d, 2H), 7.58~7.57(q, 1H), 7.56

2：配体 4-[(5-苯基-1,3,4-恶二唑基)-2]二苯甲酰甲烷(o-HDBM)的合成

a. 对四唑基苯甲酸乙酯的合成：对氰基苯甲酸乙酯 (5.2 g, 30 mmol), 叠氮化钠 (2.93g, 45 mmol) and 氯化铵 (2.4g, 45 mmol) 溶于 30 mL 二甲基甲酰胺的

混和液在 100°C 反应 24h. 冷却后倒入 400 mL 水中, 稀盐酸酸化, 过滤得白色固体。产率 72%. ¹H NMR (in CD₃Cl), 8.26~8.24(d, 2H), 8.22~8.20(d, 2H), 4.47~4.41(q, 2H), 1.45~1.42(t, 3H).

b. 2-苯基-5-对甲酸乙酯基苯基四唑的合成: 氮气氛围下, 将苯甲酰氯(3.0 g, 22 mmol)慢慢滴加到四唑基苯甲酸乙酯 (4.36g, 20 mmol) 的 25 mL 吡啶溶液中, 回馏 2h. 冷却后, 加入 200mL 水, 析出沉淀, 过滤得白色固体, 产率 90%. ¹H NMR (in CD₃Cl), 8.22~8.16(m, 4H), 8.16~8.15(d, 2H), 7.59~7.55(m, 3H), 4.46~4.41(q, 2H), 1.46~1.42(t, 3H).

c. 4-[(5-苯基-1,3,4-恶二唑基) -2]二苯甲酰甲烷的合成: 合成方法类似 c-HDBM, 产率 56%. ¹H NMR (in CD₃Cl), 17.12(s, 1H), 8.43~8.41(d, 2H), 8.33~8.31(d, 2H), 8.24~8.18(m, 4H), 7.71~7.59(m, 6H), 7.50(s, 1H).

3: 二 (二苯甲酰甲烷阴离子) [4-(呋唑基-9)二苯甲酰甲烷阴离子](4, 7-二苯基邻菲洛琳)合铕[Eu(DBM)₂(c-DBM)Bath]的合成

HDBM (0.444 g, 2.00 mmol), c-HDBM (0.389 g, 1.00 mmol), 4, 7-二苯基邻菲洛琳(0.332 g, 1.00 mol) 和 NaOH (0.12 g, 3.00 mol) 的 50 mL 乙醇溶液搅拌下慢慢加入 10mL 的 EuCl₃·6H₂O(0.366 g, 1.00 mol)乙醇溶液。回馏 2 h 后, 过滤, 得黄色固体。粗品用乙醇和四氢呋喃混合液重结晶。产率 86%。元素分析测定值: C, 73.40; H, 4.25; N, 3.16. C₈₁H₅₆N₃O₆Eu 计算值: C, 73.75; H, 4.30; N, 3.19.

4: (二苯甲酰甲烷阴离子) [4-(呋唑基-9)二苯甲酰甲烷阴离子]{4-[(5-苯基-1,3,4-恶二唑基) -2]二苯甲酰甲烷阴离子}(4, 7-二苯基邻菲洛琳)合铕[Eu(DBM)(c-DBM)(o-DBM)Bath]的合成

HDBM (0.222 g, 1.00 mmol), c-HDBM (0.389 g, 1.00 mmol), o-HDBM (0.366 g, 1.00 mmol), 4,7-二苯基-1,10-邻菲洛琳 (0.332 g, 1.00 mol)和 NaOH (0.12 g, 3.00 mol)的 50 mL 乙醇溶液搅拌下慢慢加入 10mL 的 EuCl₃·6H₂O(0.366 g, 1.00 mol)乙醇溶液。回馏 2 h 后, 过滤, 得黄色固体。粗品用乙醇和四氢呋喃混合液重结晶, 产率 86%。元素分析测定值: C, 73.17; H, 4.19; N, 4.96. C₈₉H₅₈N₅O₇Eu 计算值: C, 73.14; H, 4.00; N, 4.79.

5: 器件的制作

本发明新的铕配合物作为发光层的器件可包括导电玻璃 (ITO) 衬底层、空穴传输层 *N,N'*-二苯基-*N,N'*-二 (3-甲基苯基) -1, 1'-二苯基-4, 4'-二胺 (TPD)、

发光层铕配合物、空穴阻挡层 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1, 10-菲洛琳(BCP)、电子传输层 8-羟基喹啉铝 (ALQ) 或 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-恶二唑 (PBD)、阴极层。

电致发光器件可按本领域已知的方法制作, 如按参考文献 (*Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913) 公开的方法制作。具体方法为: 于高真空 (小于 8×10^{-4} Pa) 条件下, 在经过清洗的导电玻璃 (ITO) 衬底上依次沉积空穴传输材料、发光材料、空穴阻挡材料、电子传输材料及阴极材料。

ITO 玻璃片 ($21 \times 21 \text{ mm}^2$), 用浓盐酸腐蚀去三分之一的 ITO, 将其用洗涤剂及有机溶剂超声清洗干净后, 烘干, 置于真空镀膜机里, 在 $< 8 \times 10^{-4}$ Pa 的高真空条件下, 以石英晶体振荡器监控各层的厚度, 将空穴传输材料、铕的配合物、空穴阻挡材料、电子传输材料以及金属阴极[镁银合金 ($\text{Mg}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$)]依次沉积到导电玻璃上。各有机层的厚度可以改变, 以使器件发出配合物的特征红光。

用该方法制得如图 1 的四层器件, 制得的各种器件的结构如下:

器件一: ITO/TPD/Eu(DBM)₂(c-DBM)Bath/BCP/ALQ/ $\text{Mg}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$ /Ag

器件二: ITO/TPD/Eu(DBM)₂(c-DBM)Bath:PBD/PBD/ $\text{Mg}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$ /Ag

器件三: ITO/TPD/Eu(DBM)₂(c-DBM)Bath:PBD/PBD/ALQ/ $\text{Mg}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$ /Ag

测量器件性能及电致发光光谱时, ITO 电极总是与正极相连。电致发光光谱的测定是在 PR650 光谱仪或 Hitachi F4500 荧光光谱仪上, 给器件施加一恒压 (通常在 3-30 伏之间) 的同时, 记录其发射光谱 (见图 2)。

电压-电流(I-V)曲线和电压-亮度(L-V)曲线是由计算机控制的 Keithley 2400 Sourcemeter Unit 上测定的, 亮度由硅光电二极管矫正。(见图 2)

器件一~三的性能数据见下表:

器件	最高亮度 坎特拉 / 每平方米	最高功率效率 流明/瓦	发光颜色	发光光谱
器件一	1948	0.54	红色	见图 2
器件二	2019	32	红色	见图 2
器件三	2797	9.4	红色	见图 2
文献最高值	1670	2.1	红色	

所有制得器件都发出窄谱带的铕的特征红色。器件一与文献 *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 792.相比, 未采用掺杂技术, 使器件最大亮度达到 1948 坎特拉每平方米

米。而将铕配合物掺杂在 PBD 中以后，所得到的器件二效率显著提高，是文献最高值的 15 倍。器件三引入 8-羟基喹啉铝（AlQ）层，提高了电子的注入能力，使器件的最大亮度高达 2797 坎特拉每平方米，效率也是文献值的 4 倍多。因此，与其它铕配合物电致发光材料及器件相比，本发明具有更高的亮度和更好的电致发光效率，本发明所得的电致发光器件的最大亮度及效率是目前铕配合物电致发光器件中最高的。

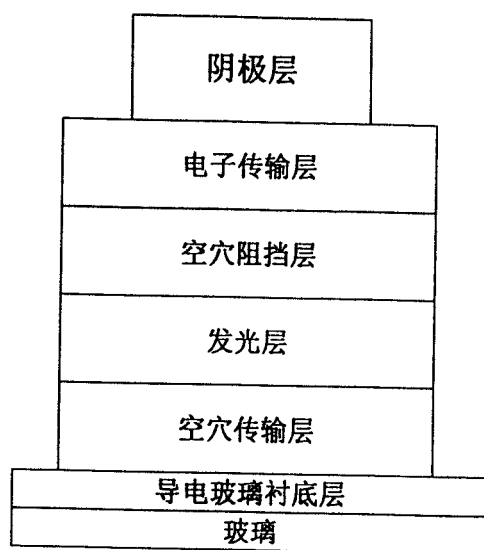


图 1

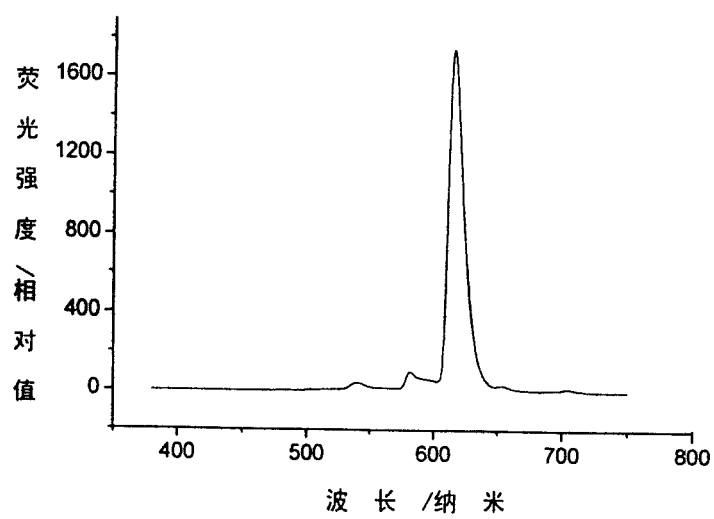


图 2

专利名称(译)	β - 二酮配体及其铈配合物及铈配合物电致发光器件		
公开(公告)号	CN1477175A	公开(公告)日	2004-02-25
申请号	CN03142611.5	申请日	2003-06-03
[标]申请(专利权)人(译)	北京大学		
申请(专利权)人(译)	北京大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京大学		
[标]发明人	黄春辉 卞祖强 关敏 李富友 辛颢		
发明人	黄春辉 卞祖强 关敏 李富友 辛颢		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	余长江		
其他公开文献	CN1228414C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种β - 二酮配体及其铈配合物及铈配合物电致发光器件。本发明的配体为带载流子传输基团，如咔唑基或恶唑基的β - 二酮配体，铈配合物化学式为Eu(DBM)n(R - DBM)3 - nBath，n = 1，2，Bath = 4，7 - 二苯基 - 1，10 - 邻菲洛琳。本发明的电致发光器件，包括导电玻璃衬底层，空穴传输层，发光层，阴极层，发光层的发光材料采用上述铈配合物。本发明的β - 二酮配体与已公开配体相比，通过引入咔唑或恶唑基团等载流子传输基团，使其与铈形成的配合物同时具有空穴和电子传输能力，提高了器件的亮度和效率。最高亮度可达2797坎特拉每平方米，最大功率效率可达32流明每瓦，比已公开的最高数值1600坎特拉每平方米和2.1流明每瓦分别提高1.8和15倍。可广泛应用于有机电致发光技术领域。

