

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101935523 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 05

(21) 申请号 201010225627. 9

C07F 15/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 07. 13

H01L 51/54 (2006. 01)

(71) 申请人 西安瑞联近代电子材料有限责任公司

地址 710077 陕西省西安市高新区锦业二路
副 71 号

(72) 发明人 张玉祥 胡灵峰 范晨 张春林
李红燕 孙军 张宏科 高仁孝
刘骞峰

(74) 专利代理机构 西安文盛专利代理有限公司
61100

代理人 彭冬英

(51) Int. Cl.

G09K 11/06 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

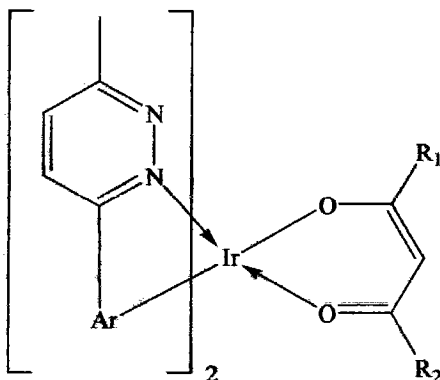
新型高效金属铱配合物红色有机电致磷光材料及其有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明公开了一种新型高效金属铱配合物红色有机电致磷光材料及其有机电致发光器件。本发明的有机电致发光器件为层状掺杂型结构,其中发光层采用 $Zn(BTZ)_2$ 作为磷光主体材料,系列 Ir(III) 配合物做掺杂剂。本发明提供一种以噁嗪联芳烃为基本骨架结构的金属铱配合物红色有机电致磷光材料,结合以其为掺杂剂的有机电致发光器件结构的优化,可实现 610-620nm,色纯度为 (0.65, 0.35) 的饱和红色磷光发射。其最大电流效率 12cd/A, 寿命 20000h, 相对于传统红光材料具有更高效率、更饱和色纯和优良器件寿命的红色磷光发射明显的优势。该制作工艺灵活,为全彩显示和照明应用提供了优良的材料。

1. 一种新型高效金属铱配合物红色有机电致磷光材料,其特征在于:所述的配合物结构如式 1 所示:

式 1:

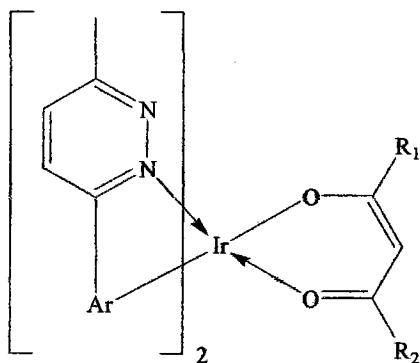


其中, Ar 为 1- 萘基、2- 萘基、2- 噻吩基、2- 苯并噻吩基、9- 菲基之一, R_1 、 R_2 分别独立选取氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基之一。

2. 根据权利要求 1 所述的新型高效金属铱配合物红色有机电致磷光材料,其特征在于:所述的 Ar- 为 1- 萘基、2- 萘基、2- 噻吩基、2- 苯并噻吩基、9- 菲基之一, R_1 为氢, R_2 为氢。

3. 一种有机电致发光器件,其为层状掺杂型结构,由衬底到阴极依次为衬底 (1)、透明导电膜 (2)、空穴注入层 (3)、空穴传输层 (4)、发光层 (5)、空穴阻挡层 (6)、电子传输层 (7)、电子注入层 (8)、阴极 (9),其特征在于:发光层 (5) 采取基质材料:二 (2- 羟基苯基) 苯并噻唑合锌 [简称 $Zn(BTZ)_2$] 和掺杂剂 Ir(III) 配合物共沉积组成,掺杂剂 Ir(III) 配合物选择含取代芳基联喹啉类金属铱配合物有机电致磷光材料,其化学式如式 1 所示,

式 1:



其中, Ar- 为: 1- 萘基、2- 萘基、2- 噻吩基、2- 苯并噻吩基、9- 菲基之一, R_1 、 R_2 分别独立选取氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基之一。

4. 如权利要求 3 所述的有机电致发光器件,其特征在于:基质与掺杂剂的质量比为 100 : 4 ~ 10。

新型高效金属铱配合物红色有机电致磷光材料及其有机电致发光器件

技术领域

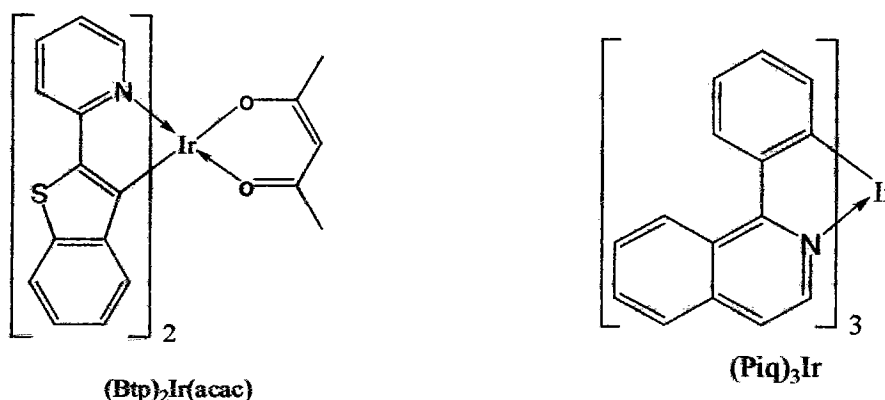
[0001] 本发明属于有机电致磷光材料及器件技术领域,具体涉及一种吡嗪联芳烃类金属铱配合物红色有机电致磷光材料及其制备方法和基于该配合物的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 由于有机电致发光器件拥有超越 LCD 的显示特性,极可能成为下一代的主流显示器,国内外各大企业、研究机构纷纷投入大量的研发资源专注于其材料和显示科技的开发;研究的目的是发展全色显示,最终实现产业化,红绿蓝三基色是实现全色显示的重要方案之一,因此设计合成性能优良的三基色材料是关键。1999 年,美国南加州大学的 Thompson 教授和普林斯顿大学的 Forrest 教授率先将三(2-苯基吡啶)合铱[简称 Ir(ppy)₃]掺杂到 N,N'-二咔唑联苯中[简称 CBP],成功制备了绿色电致磷光器件,最大外量子效率达到 8% (Appl. Phys. Lett, 1999, 11, 3709),开始引起业内人士的关注。虽然荧光材料已被广泛应用于发光材料,但从理论上讲,磷光材料由于能有效利用三重态激子,内部量子效率可以从荧光的 25% 提高到 100%,这种磷光现象是近年来具有突破性的关键发展之一。

[0003] 目前,红色、绿色和蓝色材料都基本达到了实用化要求,但是红光材料受限于其较小的能隙和主体材料匹配等因素,红色材料的发光效率和色纯度还有些差强人意,因此红色材料一直是研究的重点和难点。已知的性能较优的红色磷光材料包括:二(2-苯并噻吩吡啶)乙酰丙酮合铱[简称 (Btp)₂Ir(acac)],其发光峰值波长 616nm,色坐标 (0.68, 0.32),最大外量子效率为 7.0 ± 0.5% (Appl. Phys. Lett, 2001, 11, 1622)。另外有三(1-苯基异喹啉)合铱[简称 (Piq)₃Ir]显示深红色发光特性,并具有较高的效率 (J. Am. Chem. Soc, 2003, 42, 12971)。

[0004]



[0005] 虽然近年红色有机电致磷光材料的研究日益增多,但兼具较高效率、饱和色纯和优良寿命性能的材料鲜有报道。

发明内容

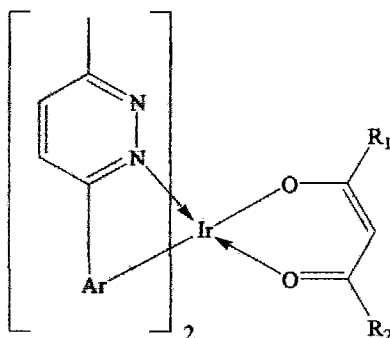
[0006] 由于色纯度和效率的制约,且寿命往往不能满足商业化要求,传统的红光材料在

实际应用于有机电致发光器件 (OLED) 时具有较大的局限性。因此制备比传统红色磷光材料具有更优异发光性能的物质及其用于掺杂型器件具有重要的现实意义。为弥补该不足,本发明目的在于提供一种新型高效金属铱配合物红色有机电致磷光材料及其有机电致发光器件,使用该配合物作为掺杂剂的有机电致发光器件相对传统红光材料具有较高效率、饱和色纯和优良寿命性能。

[0007] 本发明的技术解决方案是:一种新型高效金属铱配合物红色有机电致磷光材料,所述的配合物包括式 1 表示的结构:

[0008] 式 1:

[0009]



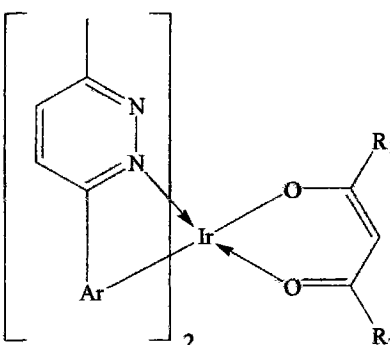
[0010] 其中, Ar- 分别为: 1- 萘基、2- 萘基、2- 噻吩基、2- 苯并噻吩基、9- 菲基之一。R₁、R₂ 分别独立选取氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基之一。

[0011] 所述的 Ar- 为 1- 萘基、2- 萘基、2- 噻吩基、2- 苯并噻吩基、9- 菲基之一, R₁ 为氢, R₂ 为氢。

[0012] 一种层状掺杂型结构的有机电致发光器件,由衬底到阴极依次为衬底 (1)、透明导电膜 (2)、空穴注入层 (3)、空穴传输层 (4)、发光层 (5)、空穴阻挡层 (6)、电子传输层 (7)、电子注入层 (8)、阴极 (9),发光层 (5) 采取基质材料:二 (2- 羟基苯基) 苯并噻唑合锌 [简称 Zn (BTZ)₂] 和掺杂剂 Ir(III) 配合物共沉积组成,掺杂剂 Ir(III) 配合物选择吡啶联芳烃类金属铱配合物,其化学式如式 1 所示,

[0013] 式 1:

[0014]



[0015] 其中, Ar- 分别为: 1- 萘基、2- 萘基、2- 噻吩基、2- 苯并噻吩基、9- 菲基之一。R₁、R₂ 分别独立选取氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基之一。

[0016] 基质与掺杂剂的质量比为 100 : 4 ~ 10。

[0017] 本发明的有益的结果是:本发明提供一种以吡啶联芳烃为基本骨架结构的金属铱配合物红色有机电致磷光材料,结合以其为掺杂剂的有机电致发光器件结构的优化,可实

现 610–620nm, 色纯度为 (0.65, 0.35) 的饱和红色磷光发射。其最大电流效率 12cd/A, 寿命 20000h, 相对于传统红光材料具有更高效率、更饱和色纯和优良器件寿命的红色磷光发射明显的优势。该制作工艺灵活, 为全彩显示和照明应用提供了优良的材料。该制作工艺灵活, 为全彩显示和照明应用 提供了优良的材料。

附图说明

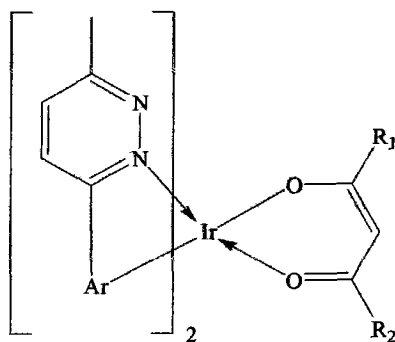
[0018] 图 1 为本发明有机电致发光器件结构示意图。

具体实施方式

[0019] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明, 本发明的内容包括但不限于以下各实施例。

[0020] 本发明包括一种含吡嗪联芳烃类金属铱配合物红色有机电致磷光材料。结构通式如下:

[0021]



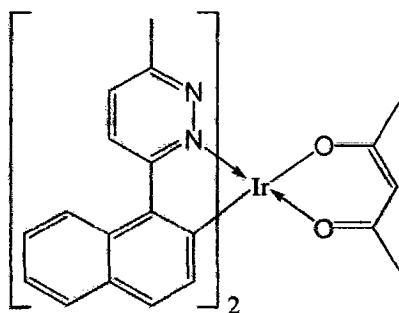
[0022] 其中, Ar- 分别为: 1- 萘基、2- 萘基、2- 噻吩基、2- 苯并噻吩基、9- 菲基之一。R₁、R₂ 分别独立选取氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基之一。

[0023] 该结构通式所描述的吡嗪联芳烃类金属铱配合物包含但不限于以下几种:

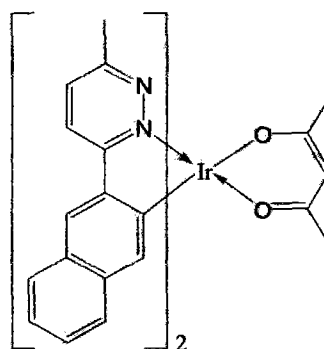
[0024] 化合物 1

化合物 2

[0025]

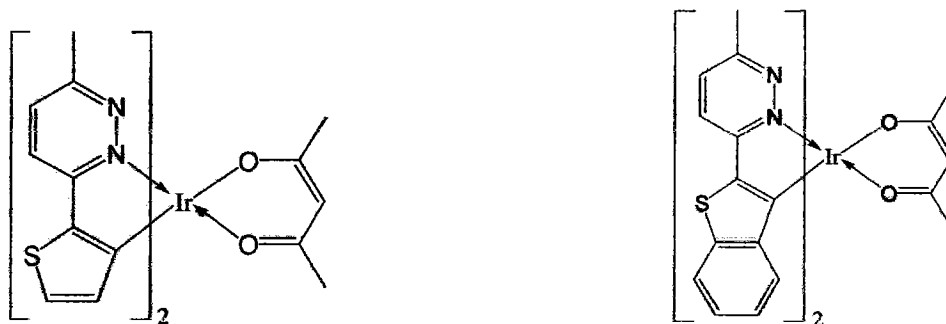


[0026] 化合物 3



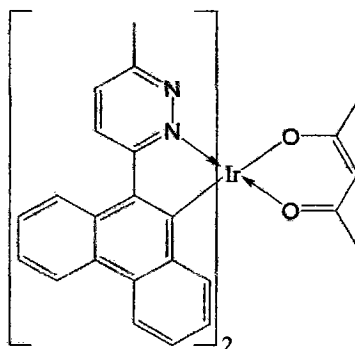
化合物 4

[0027]



[0028] 化合物 5

[0029]



[0030] 本发明有机电致发光器件为层状掺杂型器件结构,由衬底到阴极依次为衬底 1、透明导电膜 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、发光层 5、空穴阻挡层 6、电子传输层 7、电子注入层 8、阴极 9。空穴注入材料为:4,4',4''-三(N-苯基-N-(2-萘基))三苯胺[简称 2T-NATA],厚度为 10~60nm;空穴传输材料为:二(N-苯基-N-(1-萘基))-4,4'-联苯二胺[简称 NPB],厚度为 25~50nm;发光层为共沉积的基质:Zn(BTZ)₂和掺杂剂系列 Ir(III)配合物,基质与掺杂剂的重量比为 100:4~10,厚度为 30~40nm;空穴阻挡层为:2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲洛啉[简称 BCP],厚度为 5~25nm;电子传输层选用三(8-羟基喹啉)铝[简称 Alq₃],厚度为 20~40nm;电子注入层采用 LiF,厚度为 0.5~2nm;阴极采用金属 Al,厚度为 100~200nm。外电路 10 为直流驱动电源,可选择 3~20v,外电路的正极与透明导电膜邻接衬底的一侧连接,负极与阴极连接。11 为有机电致发光器件发射的红色磷光光线。

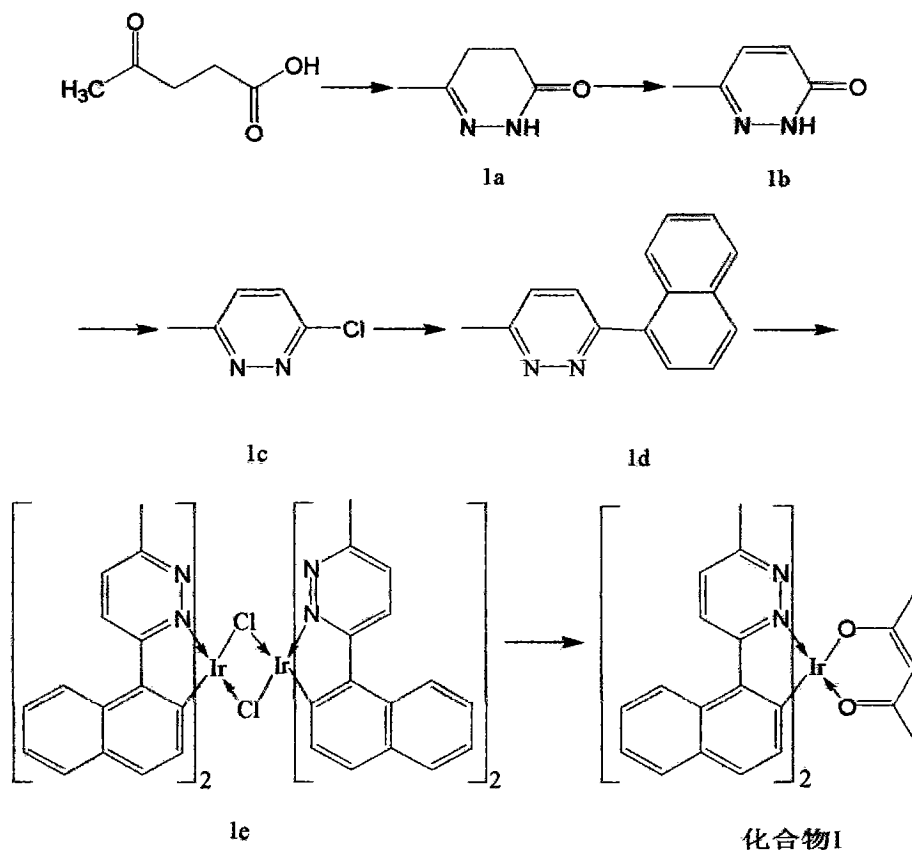
[0031] 吡嗪联芳烃类金属铱配合物的制备方法,主要有两个步骤:第一个步骤是吡嗪联芳烃类配体的制备;第二个步骤是配体与三价金属铱盐及乙酰丙酮或其衍生物所形成的金属铱配合物有机电致磷光材料的制备。具体工艺及操作结合实施例说明。

[0032] 实施例

[0033] 合成实例 1:合成化合物 1

[0034] 根据下述反应式合成化合物 1。

[0035]



[0036] 合成中间体 1a

[0037] 乙酰丙酸 (2.32g, 19.97mmol)、乙醇 80ml 的体系中搅拌下滴加水合肼 (1.60g, 31.96mmol), 滴加完毕后加热升温到回流, 继续反应 2h。冷却至室温, 常压蒸馏回收乙醇。残留物冷却至室温, 析出白色针状晶体。过滤抽干得中间体 1a (1.91g)。

[0038] 合成中间体 1b

[0039] 搅拌下向中间体 1a (6.60g, 58.81mmol)、冰醋酸 29ml 的体系中缓慢滴加溴素 (11.0g, 68.82mmol), 滴加完毕后控温在 60°C ~ 70°C 反应 3h。冷却至室温置于冰水浴中使固体析出。过滤, 滤饼用乙酸乙酯淋洗, 用浓氨水调 pH = 9, 加入少量二氯甲烷后过滤抽干, 得类白色中间体 1b (6.30g)。

[0040] 合成中间体 1c

[0041] 中间体 1b (2.20g, 19.98mmol)、三氯氧磷 (15.01g, 97.90mmol) 的混合体系搅拌下回流反应 2h。冷却至室温后将反应液搅拌下缓慢倾入冰水中, 缓慢加入无水碳酸钾调 pH = 8 ~ 9, 二氯甲烷萃取水相, 合并水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压回收溶剂, 得到黄色合成中间体 1c (1.25g)。

[0042] 合成中间体 1d

[0043] 中间体 1c (6.45g, 50.17mmol)、1-萘硼酸 (8.70g, 50.58mmol)、DMF 195ml、水 40ml、四丁基溴化铵 8.10g、无水碳酸钾 13.80g、四(三苯基磷)合铱 0.60g, 氮气气氛下搅拌回流 3h。反应液冷却至室温, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压回收溶剂得黄色中间体 1d (9.72g)。

[0044] 合成中间体 1e

[0045] 中间体 1d (14.50g, 65.82mmol)、水合三氯化铱 (10.55g, 29.92mmol)、水 52ml、乙

二醇甲醚 158ml, 氮气氛下搅拌回流 30h。冷却至室温, 过滤, 依次用水、乙醇、丙酮淋洗, 得红色中间体 1e (16.20g)。

[0046] 合成化合物 1

[0047] 中间体 1e (5g, 3.75mmol)、乙酰丙酮 (7.5g, 74.91mmol)、乙二醇甲醚 85ml, 无水碳酸钾 5.17g, 氮气氛下搅拌回流反应 12h。反应液冷却至室温, 过滤, 依次用水、丙酮淋洗。以二氯甲烷为洗脱剂进行柱层析。减压回收溶剂, 得红色粉末状化合物 1 (1.2g)。

[0048] NMR (400M, CDCl_3)

[0049] 8.62-8.64 (2H), 8.34-8.36 (2H), 7.26-7.62 (8H), 7.02-7.04 (2H), 6.36-6.38 (2H), 5.30 (1H), 2.73 (6H), 1.83 (6H).

[0050] 实施例 1

[0051] 本发明实施例选择 7% 的掺杂浓度掺杂, 合成实施实例 1 中化合物 1 做掺杂剂, 分别选用 CBP 和 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 作为发光层基质材料, 采用热蒸发工艺制备高性能电致发光器件。衬底 1 选用玻璃或透明塑料, 透明导电膜 2 为 $20 \Omega/\text{sq}$ ITO (氧化铟锡) 膜作为阳极, 将基板洗净后在高纯 O_2 氛围下 plasma (等离子轰击) 处理 10 分钟, 然后在高真空 ($3 \sim 2 \times 10^{-4} \text{pa}$) 下, 在透明导电膜 2 上沉积厚度为 45nm 的空穴注入层 3, 选用 2T-NATA; 然后在空穴注入层 3 上面沉积空穴传输层 4, 选用 NPB, 厚度为 25nm; 然后在空穴传输层上面沉积发光层 5, 发光层 5 采用共沉积方法同时蒸发 A, 其中 A 为 CBP 或 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$, 和合成实施实例 1 中的化合物 1, 其质量比为 100 : 7, 发光层厚度为 25nm; 发光层上面沉积空穴阻挡层 6, 空穴阻挡层 6 的材料是 BCP, 厚度为 10nm; 之后在空穴阻挡层上面沉积电子传输层 7, 电子传输层 7 选择 Alq_3 , 厚度为 25nm; 之后在电子传输层 7 上沉积 LiF 作为电子注入层 8, 其厚度为 1nm; 最后在电子注入层 8 上面沉积阴极 9, 选用金属 Al, 其厚度为 200nm。所有薄膜采用热蒸发工艺沉积完成。

[0052] 薄膜的厚度采用膜厚监控仪器监视, 用亮度计测量发光亮度, 所有有机材料的蒸发速率为 $3 \text{ \AA}/\text{秒}$, LiF 的蒸发速率为 $1 \text{ \AA}/\text{秒}$, 金属 Al 的蒸发速率为 $10 \text{ \AA}/\text{秒}$ 。

[0053] 当使用器件结构: ITO/2T-NATA (45nm)/NPB (25nm)/A : 配合物 1 (10%, 25nm)/BCP (10nm)/ Alq_3 (25nm)/LiF (1nm)/Al (200nm) 时的器件性能如表 2 所示:

[0054] 表 1: 不同基质材料器件的性能图表

[0055]

基质	启亮电压 (v)	峰值光谱 (nm)	最大亮度 (cd/m^2)	最大亮度效率 (cd/A)	色坐标 (x,y)	寿命 (h)
$\text{Zn}(\text{BTZ})_2$	3.2	616	29560	13.91	0.654,0.34	12350
CBP	3.8	612	25734	11.05	0.647,0.351	1552

[0056] 实施例 2

[0057] 本发明实施例中, 制作过程同实施例 1, 发光层 5 选择 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 做发光层基质, 和合成实施实例 1 中的化合物 1, 其质量比为 100 : X, 其中 $x = 4, 6, 8, 10$, 具有不同掺杂浓度的发光层厚度为 25nm;

[0058] 当使用器件结构:ITO/2T-NATA(45nm)/NPB(25nm)/Zn(BTZ)₂;配合物4 = 100 : X, (X = 4、6、8、10、25nm)/BCP(10nm)/Alq₃(25nm)/LiF(1nm)/Al(200nm) 时的器件性能如表 1 所示:

[0059] 表 1:不同浓度器件的性能图表

[0060]

掺杂浓度 (%)	启亮电压 (v)	峰值光谱 (nm)	最大亮度 (cd/m ²)	最大亮度效率 (cd/A)	色坐标 (x,y)	寿命(h)
9.5	3.2	615	24624	11.56	0.650,0.340	/
8.0	3.2	616	29560	13.91	0.654,0.340	12350
6.5	3.4	614	31672	13.81	0.653,0.348	24097
4	3.2	613	28694	12.29	0.650,0.348	23245

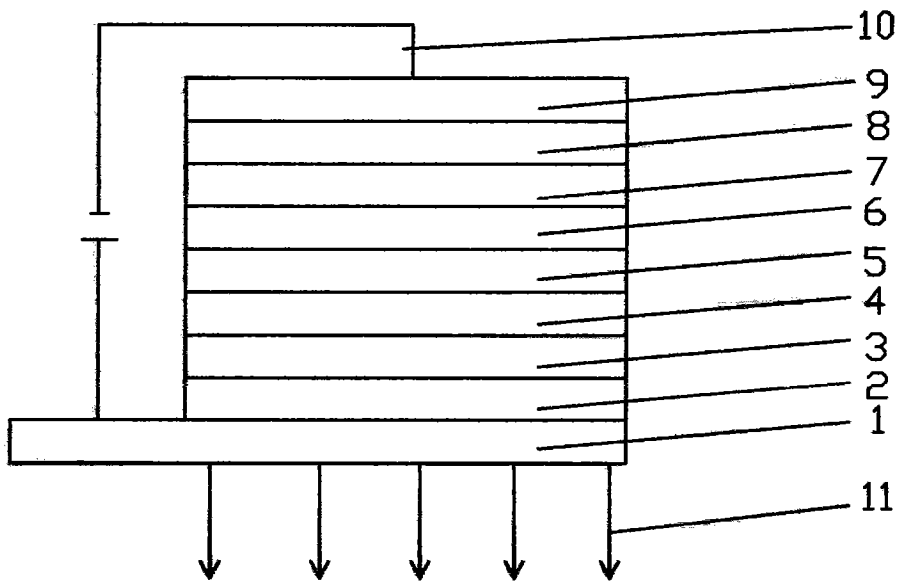


图 1