

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09K 11/06



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03145052.0

[43] 公开日 2004 年 1 月 28 日

[11] 公开号 CN 1470593A

[22] 申请日 2003.6.17 [21] 申请号 03145052.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 马东阁 方俊锋

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 3 页

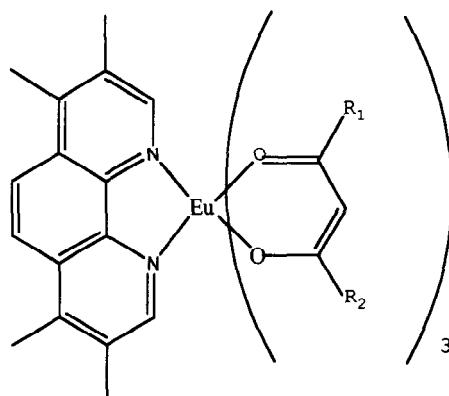
[54] 发明名称 红光稀土有机配合物电致发光材料与器件的制备方法

### [57] 摘要

本发明属于红光稀土有机配合物电致发光材料与器件的制备方法，采用与三价铕离子能量匹配的二苯甲酰甲烷(DBM)或三氟乙酰噻吩丙酮(TTA)作第一配体，采用具有高度平面结构的 3, 4, 7, 8-四甲基-1, 10-邻菲洛林作为第二配体，第一配体与第二配体按 3:1 的摩尔比与三价的铕离子组成三元的铕配合物，制得的红光稀土有机配合物电致发光材料制成的电致发光器件，效率可高达 4.7cd/A，最大亮度为 800cd/m<sup>2</sup>。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种红光稀土有机配合物电致发光材料，具有如下结构：



其中 R1=苯基；R2=苯基；或 R1=三氟甲基，R2=2-噻吩基。

2. 一种红光稀土有机配合物电致发光材料的制备方法，其特征在于制备过程是：

将作为第一配体的二苯甲酰甲烷或三氟乙酰噻吩丙酮与作为第二配体的 3, 4, 7, 8-四甲基-1, 10-邻菲洛林按 3:1 的摩尔比溶于乙醇或氯仿中，在搅拌的条件下加入与第一配体等摩尔数的氢氧化钠或三乙氨，然后，加入与第二配体等摩尔数的三价铕离子的溶液，反应温度在 30°C-80°C 之间，反应时间 0.5 小时-4 小时，产物水洗、醇洗、干燥。

3. 如权利要求 1 和 2 所述的红光稀土有机配合物电致发光材料，其特征在于用于制备电致发光器件，发光效率达 4.7cd/A, 最大亮度为 800cd/m<sup>2</sup>。

## 红光稀土有机配合物电致发光材料与器件的制备方法

### 技术领域

本发明属于一种红光稀土有机配合物电致发光材料与器件的制备方法。

### 背景技术

有机电致发光材料与器件是当今国际前沿研究领域。用有机电致发光材料制成的显示器件由于具有驱动电压低，制备工艺简单，可以制备成大面积显示装置，并且具有柔韧弯曲的优点，因此在平板显示领域中显示了巨大的应用前景。目前，许多有机电致发光材料已经开始商品化，部分有机显示器件也已经在手机、汽车音响等方面得到了应用。然而，大多数有机小分子和聚合物发光材料制成的显示器件，其发射光谱一般都比较宽，半宽一般在 100-200nm 之间，色纯度不好。因此，满足不了高信息容量彩色显示的要求，特别是，同绿光和蓝光材料相比，用红光材料制成的发光器件在效率和稳定性方面仍存在较大差距。因此，开发高效率、高亮度、高色纯度、稳定的红光有机电致发光材料与器件具有十分重要意义。

同通常用的荧光有机分子和聚合物电致发光材料相比，稀土有机配合物由于本身特有的 4f 电子结构，决定了该物质具有较窄的发射

光谱，可实现高色纯度发光。同时，稀土有机配合物的发光包括了单重态和三重态激子的衰减过程，从理论上讲，稀土有机配合物可以实现 100%的量子效率。正是由于这些固有的特点，近几年来，稀土有机配合物在有机电致发光领域中得到了广泛的研究。

三价铕离子配合物发红色光，被认为是实现高色纯度红光有机电致发光器件最有希望的材料体系。1994 年，Kido 等人在 Applied Physics Letter 上发表利用二苯甲酰甲烷和 1, 10-邻菲洛林与三价铕离子反应得到的稀土铕三元配合物与羟基喹啉铝组成三层器件，在 16V 直流驱动电压下得到高达  $460\text{cd/m}^2$  的发光亮度，最高效率为  $1.7\text{cd/A}$ 。2003 年王利祥等人在 Chemistry of Materials 上发表了用噁二唑功能化的铕配合物做有源介质，采用双层结构器件，亮度达  $320\text{cd/m}^2$ ，最大效率为  $1.9\text{cd/A}$ 。2003 年黄春晖等人在 Chemical Communications 上发表了用二苯甲酰甲烷和 (2-4'-三苯胺) 咪唑 [4, 5-f]1, 10-邻菲洛林和三价铕离子组成的配合物制备了亮度高达  $1305\text{cd/m}^2$  的电致发光器件，其最大量子效率为 0.85%。

从上述不难看出，虽然用稀土铕配合物做发光介质的电致发光器件性能近几年来得到了明显地提高，但同通常的有机分子和聚合物电致发光器件相比，稀土有机配合物电致发光器件的效率和亮度还有待进一步地提高和改善。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种红光稀土铕配合物有机电致发光材料。

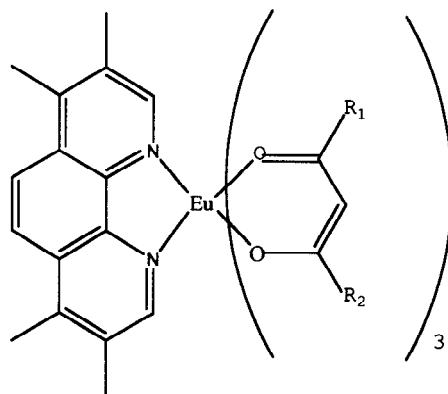
本发明的另一个目的是提供一种红光稀土铈配合物有机电致发光材料的制备方法。

本发明的第三个目的是提供一种红光稀土铈配合物材料的用途。

稀土配合物发光是由配体激发态的电子能级与稀土离子的 4f 能级间的分子内能量传递产生的，而不是由于稀土离子的直接激发造成的。当配体的激发三重态能级与稀土离子的共振能级达到一定能量差时，可以产生最佳发光量子效率，如果这个能量差太小或者太大都会导致稀土配合物发光量子效率低或者不发光。

本发明采用与三价铈离子能量匹配的二苯甲酰甲烷（DBM）或三氟乙酰噻吩丙酮（TTA）作第一配体，采用具有高度平面结构的 3, 4, 7, 8-四甲基-1, 10-邻菲洛林作为第二配体，第一配体与第二配体按 3: 1 的摩尔比与三价的铈离子组成三元的铈配合物；器件结构上，选择 N, N'-双（3-甲基苯基）-N, N'-二苯基-1, 1'-二苯基-4, 4'-二胺（TPD）和 8-羟基喹啉铝（AlQ）分别作为空穴和电子传输层，以 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-邻菲洛林（BCP）为电子传输/空穴阻挡层。由于 4, 4'-N, N'-二咔唑联苯（CBP）的发射在 390-420nm 之间，与上述两种铈配合物的配体的吸收 250nm-420nm 有较好的重叠，可以形成有效的能量传递。因此，采用 CBP 作为母体，将稀土配合物掺杂到 CBP 当中。器件结构为 ITO/TPD/Eu complex:CBP/BCP/AlQ/金属电极。

本发明所提供的红光稀土铈配合物材料的结构式如下：



其中 R1=苯基；R2=苯基或 R1=三氟甲基，R2=2-噻吩基；

制备过程：

将作为第一配体的二苯甲酰甲烷（DBM）或三氟乙酰噻吩丙酮（TTA）与作为第二配体的 3, 4, 7, 8-四甲基-1, 10-邻菲洛林（Tmphen）按 3:1 的摩尔比溶于乙醇或氯仿中，在搅拌的条件下加入与第一配体等摩尔数的氢氧化钠或三乙氨，然后，加入与第二配体等摩尔数的三价铕离子的溶液，反应温度在 30°C-80°C 之间，反应时间 0.5 小时-4 小时，产物水洗，醇洗，得到化合物  $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Tmphen})$  或  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Tmphen})$ ，并用它们做有源介质制备有机电致发光器件，制得的器件电致发光光谱和光致发光光谱基本一致，表明电致发光和光致发光全部来源于稀土三价铕离子的特征发射，主峰在 612 nm，半宽小于 5 nm，具有很好的单色性，制成的电致发光器件，效率可高达 4.7cd/A，最大亮度为 800cd/m<sup>2</sup>。其发光效率和发光亮度从附图 1、2、3 可得到认证。

附图说明

图 1 是电致发光器件的电流-亮度-电压特性曲线。

图 2 是电致发光器件的发光效率-电流特性曲线。

图 3 是器件的电致发光光谱。

### 具体实施方式

#### 实施例 1:

取二苯甲酰甲烷 (DBM) 3 毫摩尔和 3, 4, 7, 8-四甲基-1, 10-邻菲洛林 1 毫摩尔溶于乙醇中, 然后加入 3 毫摩尔氢氧化钠的水溶液, 在搅拌加热的条件下, 缓慢滴加 0.1 毫摩尔每毫升的三氯化铈水溶液 10 毫升。于 60°C 加热反应 30 分钟, 产物水洗, 乙醇洗, 重结晶得到  $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Tmphen})$ 。用  $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Tmphen})$  制备成结构为 ITO/TPD/ $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Tmphen})$ :CBP/BCP/AlQ/LiF/Al 的电致发光器件, 在真空度  $10^{-3}$  帕的压力下蒸镀有机和金属电极层, 有机层的蒸镀速率控制在 4 Å/s, LiF 的蒸发速率控制 0.5 Å/s, 金属的蒸镀速率控制在 5 Å/s, 掺杂浓度控制在 1%。其中, TPD 层厚度为 40 nm,  $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Tmphen})$ :CBP 层 30 nm, BCP 层为 20 nm, AlQ 层为 30 nm, LiF 层 1 nm, Al 层 100 nm。所得器件用直流电压驱动, 可得到纯的稀土铈离子的特征发射, 最大效率为 4.4cd/A, 最大亮度可达 790cd/m<sup>2</sup>。

#### 实施例 2:

取二苯甲酰甲烷 (DBM) 6 毫摩尔和 3, 4, 7, 8-四甲基-1, 10-邻菲洛林 2 毫摩尔溶于氯仿中, 然后加入 6 毫摩尔三乙氨, 在搅拌加热的条件下, 缓慢滴加 0.1 毫摩尔每毫升的三氯化铈乙醇溶液 20 毫升。在 40°C 加热反应 1 小时, 除去反应溶剂, 得到

Eu(DBM)<sub>3</sub>(Tmphen), 水洗, 乙醇洗, 重结晶。用 Eu(DBM)<sub>3</sub>(Tmphen) 制备成结构为 ITO/TPD/ Eu(DBM)<sub>3</sub>(Tmphen):CBP/BCP/AlQ/LiF/Al 的电致发光器件, 在真空度  $10^{-4}$  帕的压力下蒸镀有机和金属电极层, 有机层的蒸镀速率控制在  $2\text{\AA}/\text{s}$ , LiF 的蒸发速率控制  $1\text{\AA}/\text{s}$ , 金属的蒸镀速率控制在  $8\text{\AA}/\text{s}$ , 掺杂浓度控制在 3%。其中, TPD 层厚度为 30 nm, Eu complex:CBP 层 20 nm, BCP 层为 10 nm, AlQ 层为 30nm, LiF 层 0.8 nm, Al 层 200 nm。所得器件用直流电压驱动, 可得到纯的稀土铕离子的特征发射, 最大效率为  $4.3\text{cd}/\text{A}$ , 最大亮度可达  $800\text{cd}/\text{m}^2$ 。

#### 实施例 3:

取三氟乙酰噻吩丙酮 (TTA) 3 毫摩尔和 3, 4, 7, 8-四甲基-1, 10-邻菲洛林 1 毫摩尔溶于乙醇中, 然后加入 3 毫摩尔氢氧化钠的水溶液, 在搅拌加热的条件下, 缓慢滴加 0.1 毫摩尔每毫升的三氯化铕水溶液 10 毫升。在  $70^\circ\text{C}$  加热反应 4 小时, 水洗, 乙醇洗, 重结晶, 得到 Eu(TTA)<sub>3</sub>(Tmphen), 用 Eu(TTA)<sub>3</sub>(Tmphen) 制备成结构为 ITO/TPD/ Eu(TTA)<sub>3</sub>(Tmphen):CBP/BCP/AlQ/LiF/Al 的电致发光器件, 在真空度  $3\times 10^{-6}$  帕的压力下蒸镀有机和金属电极层, 有机层的蒸镀速率控制在  $1\text{\AA}/\text{s}$ , LiF 的蒸发速率控制  $0.2\text{\AA}/\text{s}$ , 金属的蒸镀速率控制在  $10\text{\AA}/\text{s}$ , 掺杂浓度控制在 5%。其中, TPD 层厚度为 35 nm, Eu(TTA)<sub>3</sub>(Tmphen):CBP 层 250 nm, BCP 层为 20 nm, AlQ 层为 30 nm, LiF 层 1 nm, Al 层 80 nm。所得器件用直流电压驱动, 可得到纯的稀土铕离子的特征发射, 最大效率为  $4.0\text{cd}/\text{A}$ , 最大亮度可达  $750\text{cd}/\text{m}^2$ 。

#### 实施例 4:

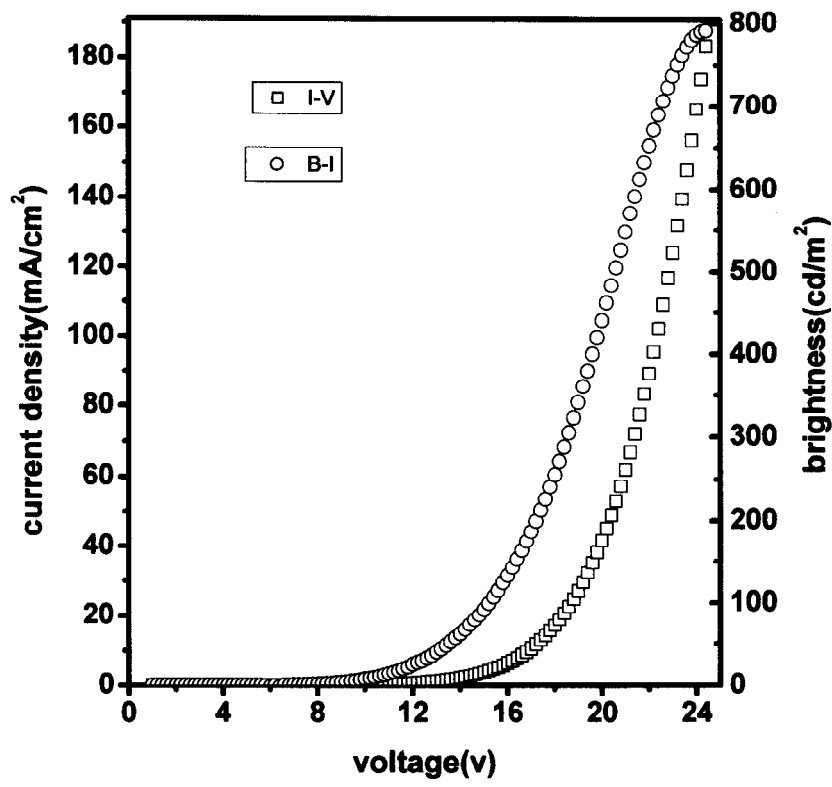


取三氟乙酰噻吩丙酮 (TTA) 6 毫摩尔和 3, 4, 7, 8-四甲基-1, 10-邻菲洛林 2 毫摩尔溶于氯仿中, 然后加入 6 毫摩尔三乙氨, 在搅拌加热的条件下, 缓慢滴加 0.1 毫摩尔每毫升的三氯化铈乙醇溶液 20 毫升。在 40°C 加热反应 1 小时, 去除反应溶剂, 所得产物  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Tmphen})$  水洗, 乙醇洗, 重结晶。用  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Tmphen})$  制备成结构为 ITO/TPD/  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Tmphen})$ :CBP/BCP/AlQ/LiF/Al 的电致发光器件, 在真空度  $10^{-4}$  帕的压力下蒸镀有机和金属电极层, 有机层的蒸镀速率控制在 3 Å/s, LiF 的蒸发速率控制 1 Å/s, 金属的蒸镀速率控制在 5 Å/s, 掺杂浓度控制在 2%。其中, TPD 层厚度为 40 nm,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Tmphen})$ :CBP 层 30 nm, BCP 层为 20 nm, AlQ 层为 30 nm, LiF 层 1 nm, Al 层 100 nm。所得器件用直流电压驱动, 可得到纯的稀土铈离子的特征发射, 最大效率为 4.1cd/A, 最大亮度可达 700cd/m<sup>2</sup>。

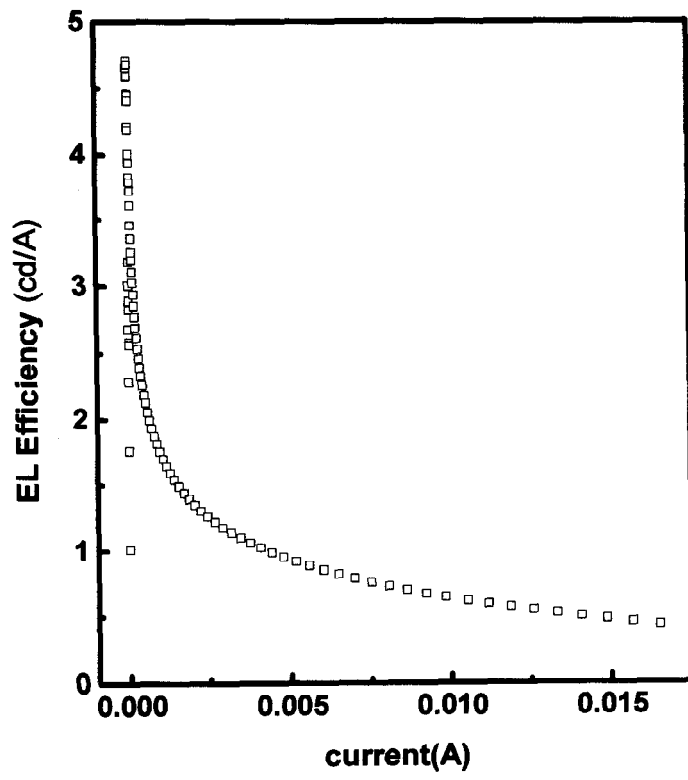
#### 实施例 5:

取三氟乙酰噻吩丙酮 (TTA) 6 毫摩尔和 3, 4, 7, 8-四甲基-1, 10-邻菲洛林 2 毫摩尔溶于氯仿中, 然后加入 6 毫摩尔三乙氨, 在搅拌加热的条件下, 缓慢滴加 0.1 毫摩尔每毫升的三氯化铈乙醇溶液 20 毫升。在 50°C 加热反应 1 小时, 去除反应溶剂, 所得产物  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Tmphen})$  水洗, 乙醇洗, 重结晶。用  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Tmphen})$  制备成结构为 ITO/TPD/  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Tmphen})$ :CBP/BCP/AlQ/LiF/Al 的电致发光器件, 在真空度  $10^{-4}$  帕的压力下蒸镀有机和金属电极层, 有机层的蒸镀速率控制在 4 Å/s, LiF 的蒸发速率控制 1 Å/s, 金属的蒸镀速率

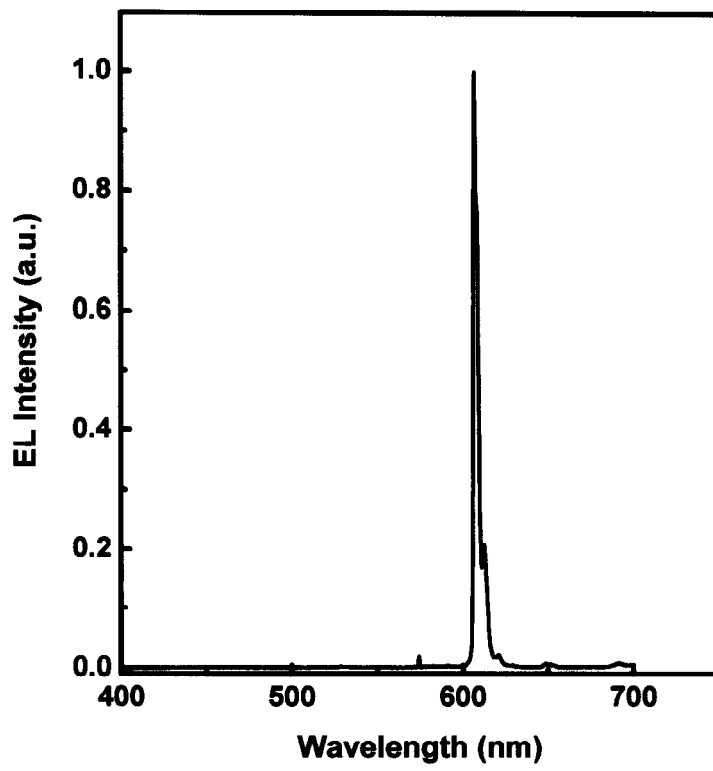
控制在  $5 \text{ \AA/s}$ ，掺杂浓度控制在 1%。其中，TPD 层厚度为 40 nm， $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Tmphen})$ :CBP 层 30 nm，BCP 层为 20 nm，AlQ 层为 30 nm，LiF 层 1 nm，Ca 层 10nm，Al 层大于 100 nm。所得器件用直流电压驱动，可得到纯的稀土铕离子的特征发射，最大效率为 4.7cd/A，最大亮度可达  $800\text{cd/m}^2$ 。



附图 1



附图 2



附图 3