

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051213.1

[43] 公开日 2009 年 2 月 18 日

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

[11] 公开号 CN 101368094A

[22] 申请日 2008.9.25

[21] 申请号 200810051213.1

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 李 炜 张丽英 陈 平 刘式墉
李文连

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所

代理人 赵炳仁

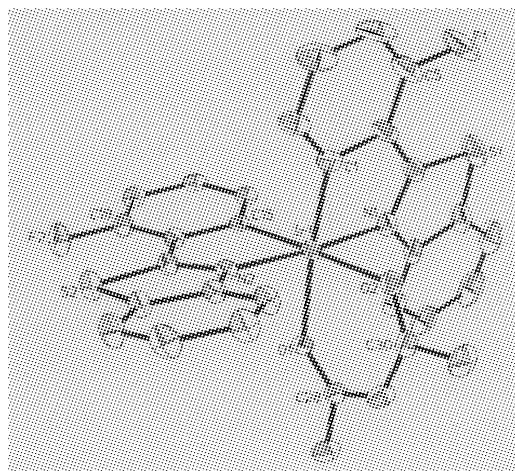
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

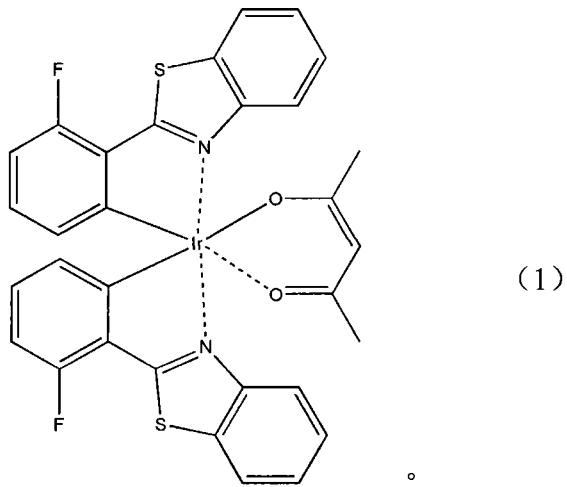
黄色电致磷光铱配合物及其制备方法及应用

[57] 摘要

本发明属于有机电致发光材料，特别涉及一种黄色电致磷光铱配合物及其制备方法及应用。本黄色电致磷光铱配合物，是一种二(2-(2-氟苯基)苯并噻唑)铱(乙酰丙酮)有机化合物，其制备方法是先由2-(2-氟苯基)苯并噻唑配体和化合物IrCl₃·3H₂O反应获得氯桥联二聚体，再与乙酰丙酮配体反应得到；用该黄色电致磷光铱配合物作为发光材料制备的有机电致发光器件，在高电流密度下仍能保持较高的发光效率和亮度。



1. 一种黄色电致磷光铱配合物，其特征是具有以下化学式（1）的有机化合物二(2-(2-氟苯基)苯并噻唑)铱(乙酰丙酮)：

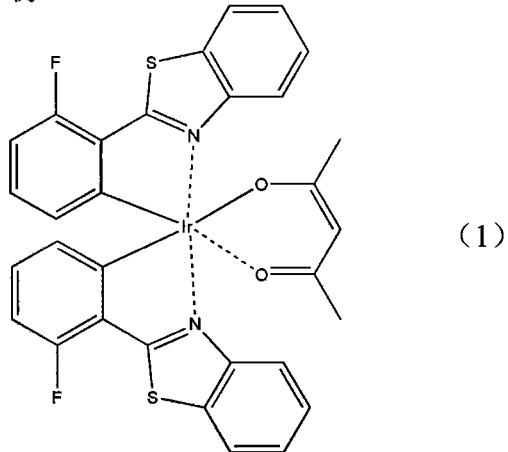


2. 一种制备权利要求 1 所述的黄色电致磷光铱配合物的方法，其特征在于包括以下步骤：

a. 由2-(2-氟苯基)苯并噻唑配体和化合物 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在下述条件下反应获得氯桥联二聚体：

2-(2-氟苯基)苯并噻唑配体与化合物 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为3:1，反应温度为100 °C ~ 130 °C，在氮气保护下反应时间为24 ~ 48 小时；反应溶剂使用乙二醇单乙醚和水的混合溶剂，乙二醇单乙醚和水的体积比为3:1；

b. 由上述步骤得到的氯桥联二聚体与乙酰丙酮配体在下述条件下反应得到下述化学式（1）的黄色电致磷光铱配合物：



乙酰丙酮配体与所述氯桥联二聚体的摩尔比为3:1，催化剂使用碱性化合物K₂CO₃或Na₂CO₃，反应温度为130 °C ~160 °C，在氮气保护下反应时间为 12 ~24 小时；反应溶剂使用乙二醇单乙醚；

3. 权利要求 1 所述的黄色电致磷光铱配合物在制作有机电致发光器件上的应用，其特征在于，有机电致发光器件两电极间的发射层是以权利要求 1 所述的黄色电致磷光铱配合物作为发光材料。

黄色电致磷光铱配合物及其制备方法及应用

技术领域

本发明属于有机电致发光材料领域，特别涉及一种黄色电致磷光铱配合物及其制备法和用该配合物制备的有机电致发光器件。

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。目前，许多有机电致发光材料已经商品化，部分有机显示器件已经在手机、MP3等方面得到了应用。

根据发光原理的不同，有机电致发光材料可以分为荧光材料和磷光材料两大类。与荧光材料相比，磷光材料可以充分利用包括单线态和三线态在内的所有能量形式，理论上可以使器件的内量子效率达到100%。因此，利用过渡金属配合物作为发光材料成为提高器件效率的一种很好的手段。

然而，由于用作电致发光器件的磷光材料通常具有较长的激发态寿命，磷光材料有较强的发射点饱和和严重的三重态-三重态淬灭；因此相应器件的最大效率通常出现在低电流密度下($J < 0.1 \text{ mA/cm}^2$)，并且随着电流密度的增加，效率和亮度会快速衰减，限制了磷光材料在无源驱动有机电致发光显示器件方面的应用。

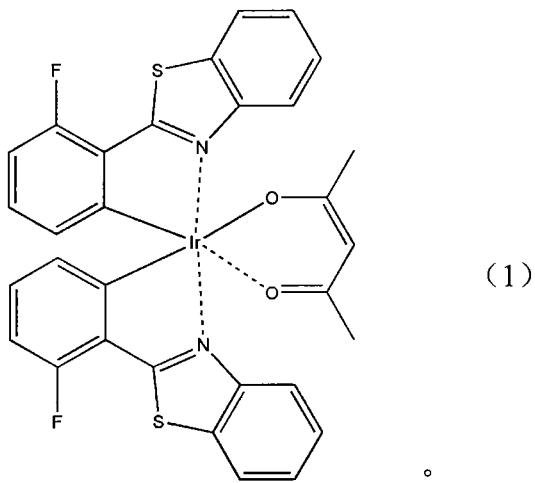
为此开发激发态短寿命的、高电流密度下高效率的磷光材料，并用于构造黄色、白色有机电致发光器件，成了学术界和产业界的一大挑战。

发明内容

本发明的目的之一是提供一种具有较短的激发态寿命、在高电流密度下能保持较高的发光效率和亮度的黄色电致磷光铱配合物；本发明的另一个目的是提供该黄色电致磷光铱配合物的制备方法；本发明的第三个目的是将该黄色电致磷光铱配合物应用于有机电致发光器件的制作，以提高器件效率和亮度。

本发明黄色电致磷光铱配合物，是具有以下化学式(1)的有机化合物二(2-(2-氟苯基)

苯并噻唑)铱(乙酰丙酮):



本发明黄色电致磷光铱配合物的制备方法，包括以下步骤：

a. 由2-(2-氟苯基)苯并噻唑配体和化合物 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在下述条件下反应获得氯桥联二聚体：

2-(2-氟苯基)苯并噻唑配体与化合物 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为3:1，反应温度为100 °C ~ 130 °C，在氮气保护下反应时间为24 ~ 48 小时；反应溶剂使用乙二醇单乙醚和水的混合溶剂，乙二醇单乙醚和水的体积比为3:1；

b. 由上述步骤得到的氯桥联二聚体与乙酰丙酮配体在下述条件下反应得到下述化学式（1）的黄色电致磷光铱配合物：

乙酰丙酮配体与所述氯桥联二聚体的摩尔比为3:1，催化剂使用碱性化合物 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 ，反应温度为130 °C ~ 160 °C，在氮气保护下反应时间为 12 ~ 24 小时；反应溶剂使用乙二醇单乙醚。

本发明黄色电致磷光铱配合物在制作有机电致发光器件上的应用，是在有机电致发光器件两电极间的发射层以上述的黄色电致磷光铱配合物作为发光材料。

本发明黄色电致磷光铱配合物，其激发态寿命短，约为 $0.85\mu\text{s}$ ，在高电流密度下能保持较高的发光效率和亮度；用本发明黄色电致磷光铱配合物制作的有机电致发光器件，具有较高的发光效率和亮度，最大电流效率是 28.5 cd/A、功率效率是 11.2 lm/W，最大亮度

是 52800 cd/m；特别是在高电流密度下，仍然保持较高的效率和亮度，如当电流增加到 100 mA/cm² 时，器件的效率和亮度仍然保持最大值的 80 %。

附图说明

图1是用本发明黄色电致磷光铱配合物作为发光材料制作的有机电致发光器件的结构示意图；

图2是具有不同黄色电致磷光铱配合物浓度下的发射层的有机电致发光器件的效率曲线图，及黄色电致磷光铱配合物含量浓度为12%的亮度-电压-电流曲线图；

图3是具有不同含量黄色电致磷光铱配合物的发射层的有机电致发光器件的电致发光谱图。

图4 是黄色电致磷光铱配合物的晶体结构图。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明作进一步详细阐述。

实施例1

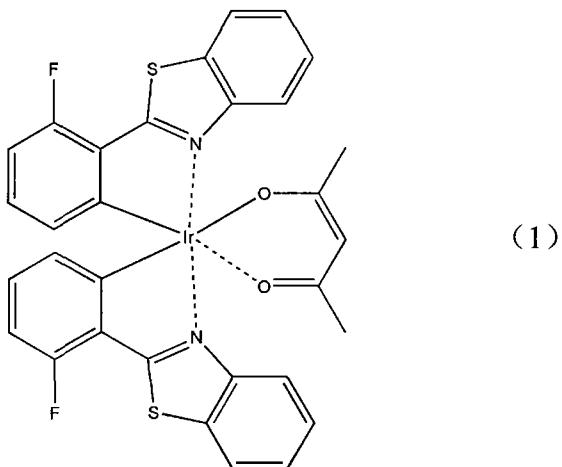
按一下步骤制备本发明有机化合物二(2-(2-氟苯基)苯并噻唑)铱(乙酰丙酮) 黄色电致磷光铱配合物：

a. 氯桥联二聚体的合成：

将配体2-(2-氟苯基)苯并噻唑（375 mg, 2.04 mmol）和化合物IrCl₃·3H₂O (243 mg, 0.68mmol) 溶于15mL乙二醇单乙醚、5mL蒸馏水，在氮气保护下搅拌加热，回流反应48 h 后，过滤，得到的沉淀用乙醚洗涤，干燥，得到氯桥联二聚体。

b. 二(2-(2-氟苯基)苯并噻唑)铱(乙酰丙酮) 黄色电致磷光铱配合物的合成：

将步骤b得到的氯桥联二聚体和乙酰丙酮（202mg, 2.04mmol）溶于25 mL的乙二醇单乙醚，氮气保护条件下回流24 小时。冷却室温，加入蒸馏水，得到固体，过滤、干燥、柱分离提纯，即得到下述具有化学式（1）的有机化合物二(2-(2-氟苯基)苯并噻唑)铱(乙酰丙酮)黄色磷光铱配合物345 mg（产率 65%）。



对上述获得的化学式（1）的化合物的结构分析：

通过NMR、X-ray crystallographic分析和元素分析得知该黄色磷光铱配合物的结构为：

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ [ppm]: 1.76 (s, 6 H), 5.13 (s, 1H), 6.13 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 6.55 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 6.66 (d, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 7.47 (m, 4 H), 7.94 (m, 2 H), 8.11 (m, 2 H).
Anal. Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{IrN}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C 49.78, H 2.83, N 3.74. found: C 49.54, H 3.10, N 3.90, 其晶体结构如图 4 所示。

实施例2

采用实施例1所获得的黄色电致磷光铱配合物制作电致发光器件。

参照图1，首先在衬底(101)的表面形成图形的第一电极(102)。选用材料为ITO，厚度为0.5~1 mm。

清洗具有透明导电基片ITO玻璃，依次进行丙酮、乙醇、去离子水清洗，然后，对衬底(101)进行紫外线/臭氧处理。

将上述经预处理的ITO玻璃置于蒸镀设备的真空腔中，抽真空至 5×10^{-4} Pa以内，在ITO膜上蒸镀40 nm 空穴传输材料作为空穴传输层(103)，蒸镀速率为0.1~0.2 nm/s。

保持上述真空腔内压力不变，在空穴传输层(103)上蒸镀30 nm掺有黄色电致磷光铱配合物的4, 4-N, N'-二咔唑基-联苯作为发光层(104)。掺杂浓度范围为6%~20%，4, 4-N, N'-二咔唑基-联苯和所述化学式（1）的黄色电致磷光铱配合物分两个源蒸镀，且根据掺杂浓度不同分别调整黄色电致磷光铱配合物和4, 4-N, N'-二咔唑基-联苯的蒸镀速率。

接着在上述发光层(104)上蒸镀50 nm的4, 7-二苯基-1, 10-邻菲啰啉形层电子传输层(105), 蒸镀速率为0.1~0.2 nm/s。

保持上述真空腔内压力不变, 在上述电子传输层(105)上生长0.8 nm的LiF作为电子注入层(106), 蒸镀速率为0.1 nm/s。

将上述步骤蒸镀好的样品移入金属蒸发台的真空腔内, 抽真空至 5×10^{-3} Pa以内, 蒸镀150 nm的Al层作为第二电极(107), 蒸镀速率为0.5~1 nm/s, 制得器件。

由具有不同含量黄色电致磷光铱配合物浓度下的发射层的有机电致发光器件的亮度-电压-电流曲线图如图2所示;

由具有不同含量黄色电致磷光铱配合物浓度下的发射层的有机电致发光器件的电致发光谱特性如图3所示。

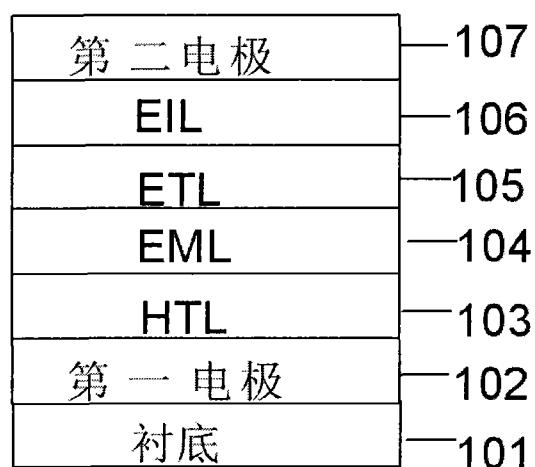


图 1

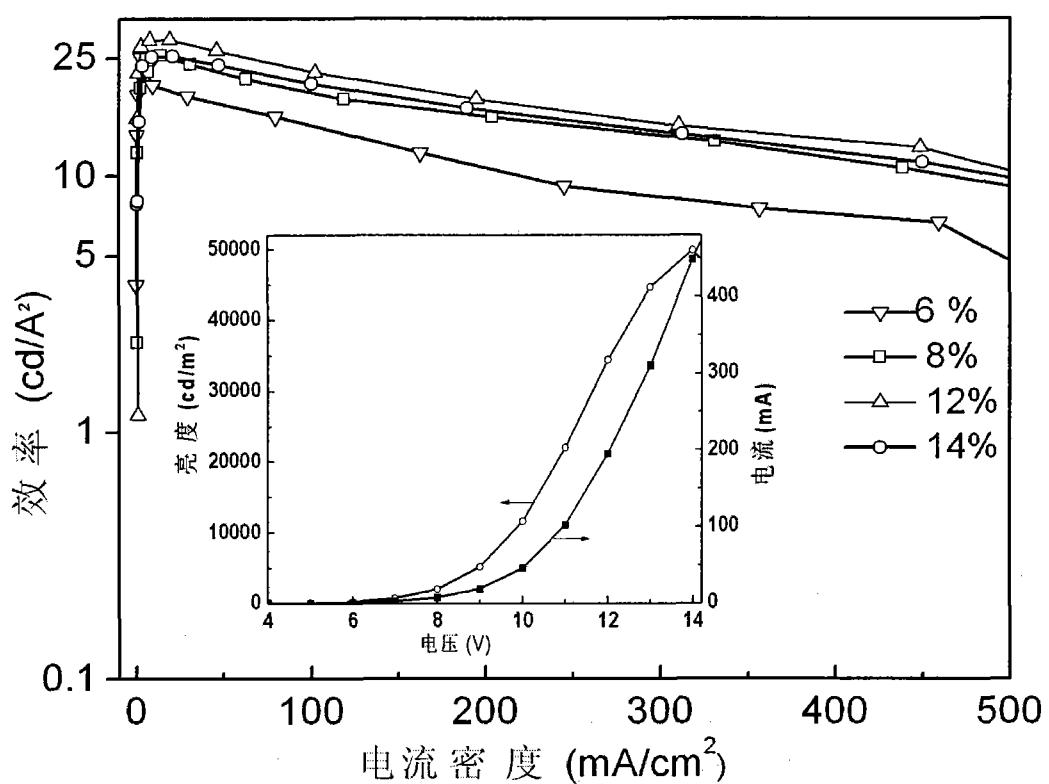


图 2

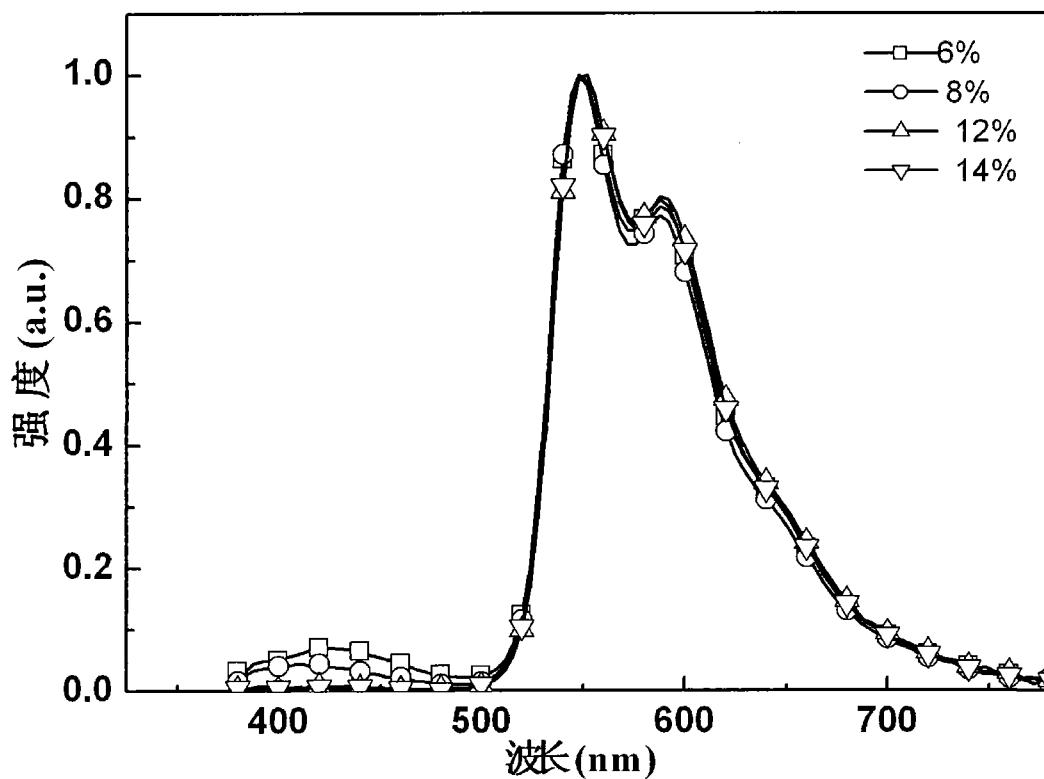


图 3

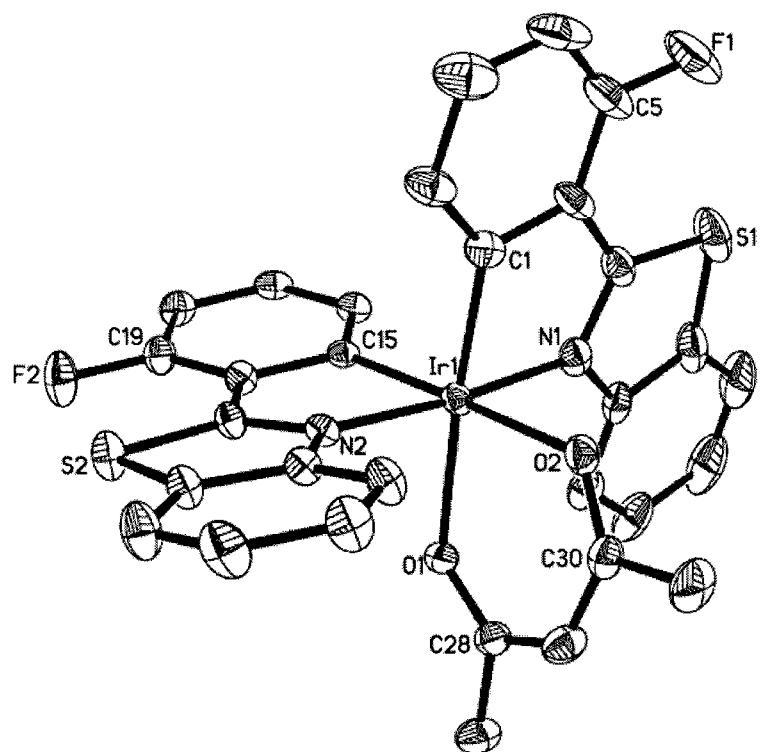


图 4