



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102683616 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 19

(21) 申请号 201210158686. 8

(22) 申请日 2012. 05. 22

(71) 申请人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街 79 号

(72) 发明人 许并社 高志翔 苗艳勤 刘慧慧
王华 杜晓刚 景姝 张帆

(74) 专利代理机构 太原华弈知识产权代理事务
所 14108

代理人 李毅

(51) Int. Cl.

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

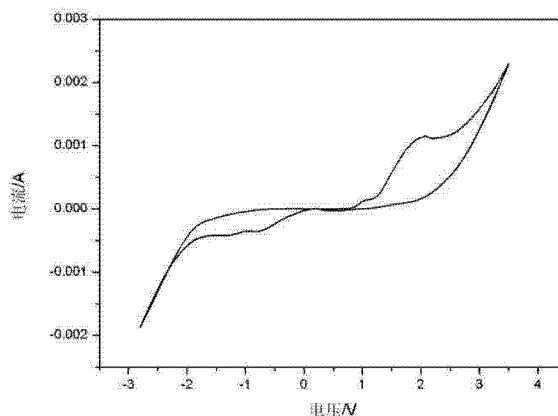
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

(54) 发明名称

环丙沙星作为发光材料在有机电致发光器件中的应用

(57) 摘要

本发明提供了 4- 喹诺酮羧酸类衍生物环丙沙星在制备有机电致发光器件中的应用。环丙沙星作为有机发光器件的蓝光发光材料, 具有较宽的带隙, 既可以单独作为有机电致发光器件的有机发光层发光, 也可以将其作为有机发光层的主体材料, 或者作为掺杂材料掺杂在有机发光层其他主体材料中来发光, 制成包含有环丙沙星的有机电致发光器件。本发明提供了一种典型的含有环丙沙星的有机电致发光器件, 其器件结构为: ITO/NPB(50nm)/CBP:LOFX0. 8wt%(30nm)/Bphen(40nm)/LiF(1nm)/Al(120nm)。



1. 环丙沙星作为发光材料在制备有机电致发光器件中的应用。
2. 环丙沙星单独作为有机发光层材料在制备有机电致发光器件中的应用。
3. 环丙沙星作为有机发光层主体材料在制备有机电致发光器件中的应用。
4. 环丙沙星作为有机发光层掺杂材料在制备有机电致发光器件中的应用。
5. 一种有机电致发光器件, 具有下述器件结构:ITO/NPB(50nm)/CBP:CPFX
0.8wt%(30nm)/ Bphen(40nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)。

环丙沙星作为发光材料在有机电致发光器件中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光器件技术领域,涉及一种用于制作有机电致发光器件的发光材料,特别是涉及 4- 喹诺酮羧酸类衍生物环丙沙星。

背景技术

[0002] 电致发光也称场致发光(EL),是指在电场作用下某种发光材料将电能直接转换为光能。依驱动方式,可分为直流和交流电致发光;依发光的激发机理,可分为低场和高场下的发光;依发光材料种类,可分为无机和有机电致发光。

[0003] 据统计,全球每年发电量的 20% 被用于照明。目前最常用的两种传统白光光源——白炽灯和荧光灯对能量的利用效率都不高,白炽灯的发光效率一般为 $7 \sim 20 \text{lm/W}$,而荧光灯为 $40 \sim 90 \text{lm/W}$ 。越是现代化的国家对于灯具照明的使用量也越大,如果能用较少的电力产生一样的照明效果,就能达到很好的节约能源效果。为了节约能源,提高能量利用效率,开发新型白光光源是很有意义和前景的,而有机电致发光器件(OLED)就具备了这种潜能。

[0004] OLED 具有低电压驱动、高效率、低功耗和制备工艺相对简单、原料来源广泛等特点。白色 OLED 是实现全彩显示的有效方法之一,将白光器件与彩色滤色膜相结合,通过滤色膜将白光转换为其他颜色,就可以得到全彩色 OLED 器件。现在 OLED 已进入照明产业,用以作为一些特殊用途的光源。

[0005] OLED 与 LED 一样,同属于固态照明,都具有发热量低、耗电量小、反应速度快、体积小、耐震耐冲击、可平面封装、易开发成轻薄短小产品等优点,没有白炽灯泡高耗电、易碎及日光灯废弃物含汞污染、启动电压高等问题,因此被称为“绿色光源”。除具有固态照明共有的优点外, OLED 照明还具有一些独特的优点:1) OLED 属于扩散型面光源,不需要像 LED 一样通过额外的导光系统来获得大面积的白光光源;2) 由于有机发光材料的多样性, OLED 照明可以根据需求设计所需颜色的光,目前无论是小分子 OLED,还是聚合物 PLED,都已获得了包含白光光谱在内的所有颜色的光;3) OLED 可在多种衬底材料如玻璃、陶瓷、金属,尤其是塑料类可挠性材料上制作,这使得设计照明光源时更加自由;4) 采用制作 OLED 显示的方式制作 OLED 照明面板,可在照明的同时显示信息;5) OLED 在照明系统中还可被用作可控色,允许使用者根据个人需要调节灯光氛围;6) OLED 器件的工作电压很低,利于控制,使用非常安全。

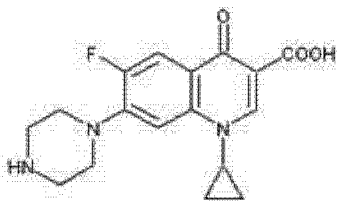
[0006] 虽然 OLED 具有上述优点,但由于其发光材料及制备工艺等的限制,至今一直没有产业化。

[0007] 到目前为止,用于制备 OLED 器件的红光材料和绿光材料,无论从种类上还是性能上都比较成熟,但制备白光 OLED 只有红光和绿光材料还远远不够,必须有蓝光材料作为互补才可以获得较为满意的白光 OLED。然而由于用于 OLED 器件的蓝光材料在设计、制备及光电性能中存在的种种困难,蓝光 OLED 材料一直较红光、绿光 OLED 材料发展慢,且很不成熟,这就制约了白光 OLED 的发展。

[0008] 从已经报道的文献来看,三环芳香烃化合物以其高的热稳定性和高的色纯度,已

经成为本领域的研究热点,而含氮化合物的特殊电子结构,又有效地提高了材料的荧光量子效率,使其在器件效率方面独领风骚。喹诺酮类药物及其衍生物正好具备这种结构。

[0009] 环丙沙星(CPFX),化学名称 1-环丙基-6-氟-1,4-二氢-4-氧代-7-(1-哌嗪基)-3-喹啉羧酸,其结构式如下,为合成的第三代喹诺酮类抗菌药物,具广谱抗菌活性,杀菌效果好,几乎对所有细菌的抗菌活性均较诺氟沙星及依诺沙星强 2~4 倍,对肠杆菌、绿脓杆菌、流感嗜血杆菌、淋球菌、链球菌、军团菌、金黄色葡萄球菌具有抗菌作用。。



发明内容

[0010] 本发明的目的是提供 4-喹诺酮羧酸类衍生物环丙沙星除治疗药物外的新用途。

[0011] 本发明发现,环丙沙星具有较好的光电性能,可以作为发光材料或主体材料应用于有机电致发光器件的制备中。

[0012] 环丙沙星的分子结构具有刚性平面结构,同时破坏了原来分子的平面性,提高了化合物的热稳定性,使其成膜性很好,这是该化合物优于目前存在的有机电致发光材料的主要原因。

[0013] 图 1 给出了环丙沙星的循环伏安曲线。

[0014] 从图 1 可以看出:环丙沙星的起始氧化电位 (E_0^{ox}) 为 2.0V,起始还原电位 (E_0^{red}) 为 -0.5V。根据电化学方法计算环丙沙星的最高占有分子轨道 (HOMO) 和最低未占有分子轨道 (LUMO) 能级(相对真空能级)的关系式为:

$$E_{HOMO}(or E_{LUMO}) = -4.74 - eE_0^{ox}(or E_0^{red})^{16}$$

通过计算得到:环丙沙星的 HOMO 能级为 -6.74eV, LUMO 能级为 -4.24eV, 光学带隙 (E_g) 为 -2.50eV, 为蓝光发射材料。

[0015] 图 2 为环丙沙星在去离子水中的 UV-Vis 吸收光谱。

[0016] 由图 2 可见,环丙沙星在 280-350nm 间有一定的吸收,紫外吸收峰值为 342nm。

[0017] 图 3 为环丙沙星固体粉末的荧光激发光谱 (a) 和荧光发射光谱 (b)。

[0018] 从荧光激发光谱来看,在 383 和 396nm 处各存在一个激发峰,以 383nm 为激发波长得到环丙沙星的荧光发射光谱,其最大发射峰位于 468nm。

[0019] 一般地, OLED 器件是由阴极、阳极及有机薄膜层构成的,有机薄膜层置于阴极和阳极之间。有机薄膜层中至少包含有机发光层,也可以包括电子注入层、电子传输层、空穴注入层、空穴传输层,电子阻挡层及空穴阻挡层等中的一种或几种功能层。

[0020] 环丙沙星作为有机电致发光器件中的发光材料,发射光波峰位于蓝光到绿光波段之间,且稳定性较好,此外,环丙沙星具有较宽的带隙,用于 OLED 器件中,既可以单独作为有机发光层发光,也可以将其作为有机发光层的主体材料,或者作为掺杂材料掺杂在有机发光层其他主体材料中来发光。

[0021] 由于环丙沙星的 HOMO、LUMO 能级与目前应用于 OLED 器件中较成熟的 N, N'-二苯基-N, N'-二(1-萘基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺(NPB)、4, 4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)等化合物的 HOMO、LUMO 能级相差较小, 可以将环丙沙星与 NPB、CBP 等化合物掺杂后一起应用于 OLED 器件中, 通过各材料之间的能量传递, 使 NPB 和 CBP 发出其固有的光。例如在 OLED 器件中以 CBP 为主体材料, 环丙沙星为掺杂材料, 由于 CBP 的 HOMO、LUMO 能级分别为 -2.5 和 -6.2 eV, 在器件中可以实现 CBP 到环丙沙星的有效能量传递。这样将环丙沙星应用于白光 OLED 器件中, 可以获得宽光谱、高显色指数、高稳定性的白光 OLED 器件, 有广阔的应用前景。

[0022] 本发明提供了一种典型的含有环丙沙星(CPFX)的有机电致发光器件, 环丙沙星在该器件中以 0.8wt% 的掺杂浓度掺杂在 CPB 中, 其器件结构为:

ITO/NPB(50nm)/CBP:CPFX 0.8wt%(30nm)/Bphen(40nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)

其中 NPB 为空穴传输层, Bphen 同时作为电子传输层和空穴阻挡层, LiF 为电子注入层。

[0023] 本发明包含有环丙沙星的有机电致发光器件可以应用在手机、照相机、MP3 的显示屏; 汽车用灯、手电筒室内装饰及室内照明灯具等, 具有广阔的应用前景。

附图说明

[0024] 图 1 是环丙沙星的循环伏安曲线图。

[0025] 图 2 是环丙沙星在去离子水中的 UV-Vis 吸收光谱图。

[0026] 图 3 是环丙沙星固体粉末的荧光激发光谱和荧光发射光谱, 其中 a 为荧光激发光谱, b 为荧光发射光谱。

[0027] 图 4 是实施例 1 提供的 OLED 器件 A 在不同电压下的电致发光光谱图。

[0028] 图 5 是实施例 1 提供的 OLED 器件 A 的电压-亮度曲线。

[0029] 图 6 是实施例 1 提供的 OLED 器件 A 的电流密度-电流效率曲线。

[0030] 图 7 是实施例 2 提供的 OLED 器件 B 的电致发光光谱图。

[0031] 图 8 是实施例 3 提供的 OLED 器件 C 的电致发光光谱图。

具体实施方式

[0032] 实施例 1

本实施例提供了 OLED 器件 A, 其器件结构为基板/阳极/空穴传输层/有机发光层/电子传输层/电子注入层/阴极, 其中环丙沙星作为有机发光层的掺杂材料, 掺杂浓度为 0.8wt%。

[0033] 把大块的 ITO 玻璃切割成 2cm×2cm 的小块, 然后在盐酸中刻蚀 ITO 玻璃。将刻蚀好的 ITO 玻璃先用丙酮清洗除去表面油污, 再用玻璃清洗液清洗, 最后用去离子水冲洗, 直到 ITO 玻璃表面能形成完整的水膜且短时间内不破裂为止。再把洗好的 ITO 玻璃放入盛有去离子水的小瓶内超声波处理, 十五分钟后换成丙酮超声波处理, 连续处理三次。取出并烘干 ITO 玻璃, 放在紫外线下照射 10 分钟。

[0034] 把上述处理好的 ITO 玻璃装入真空镀膜机的托盘上, 在真空镀膜机的各舟中装入要蒸镀的有机材料和金属。抽真空到 5×10^{-4} Pa 以下, 加热装有 NPB 的舟, 在阳极层 ITO 表面以 0.1-0.2nm/s 的速率蒸镀 50nm 厚度的 NPB。然后同时加热装有有机发光层材料 CBP

和 CPFX 的舟,控制电流大小,使 CBP 和 CPFX 的蒸镀速率比为 125:1, CPFX 的掺杂浓度为 0.8wt%,总蒸镀速率 0.1-0.2nm/s,蒸镀厚度 30nm。继续蒸镀 Bphen,蒸镀速率 0.1-0.2nm/s,蒸镀厚度 40nm,同时作为电子传输层和空穴阻挡层。继续在 Bphen 上蒸镀 LiF,由于 LiF 为无机材料,升华温度较高,蒸镀速率较慢,蒸镀厚度 1nm。最后在电子注入层 LiF 上蒸镀阴极 Al,蒸镀速率 1-3nm/s,蒸镀厚度 120nm。得到的器件 A 结构如下:

ITO/NPB(50nm)/CBP:CPFX 0.8wt%(30nm)/Bphen(40nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)。

[0035] 针对上述 OLED 器件,采用 PR655 光谱仪测定其光谱及色坐标,亮度计测定其亮度,Keithley2400 电源电压测试系统测定其电流密度-电压曲线。上述仪器都与电脑连接通过程序控制测定,所有测试均在室温下进行。后述实施例中的器件数据也均采用上述方法测定。

[0036] 器件 A 的电致发光光谱如图 4 所示,最大发光峰值 460nm,为蓝光发射,与环丙沙星的发射光谱基本吻合。

[0037] 器件 A 的电压-亮度曲线如图 5 所示,从图 5 可以看出器件 A 的最大亮度为 2467cd/m²,图 6 为器件 A 的电流密度-电流效率曲线,最大电流效率为 0.84cd/A。从图 6 还可以看出,器件 A 的电流效率“滚降(roll-off)”现象不明显。

[0038] 实施例 2

本实施例提供了 OLED 器件 B,结构:ITO/NPB(50nm)/CPFX(40nm)/Alq₃(40nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)。

[0039] 图 7 为器件 B 的电致发光光谱,从图中可以看出器件 B 的最大发光峰值为 468nm,与环丙沙星的发射峰值完全一样,来自环丙沙星发射。器件 B 的最大亮度为 30.114cd/m²,说明环丙沙星可以单独作为发光层应用于 OLED 器件中。

[0040] 实施例 3

本实施例提供了 OLED 器件 C,结构:ITO/NPB(50nm)/CPFX:DCJTB 0.5wt%(30nm)/TPBi(10nm)/Bphen(30nm)Al(200nm)。

[0041] 器件 C 的电致发光光谱如图 8 所示,从图中可以看出,器件 C 的最大发光峰值为 632nm,来自 DCJTB 发光,说明环丙沙星可以作为有机发光材料的主体材料应用于 OLED 器件中。

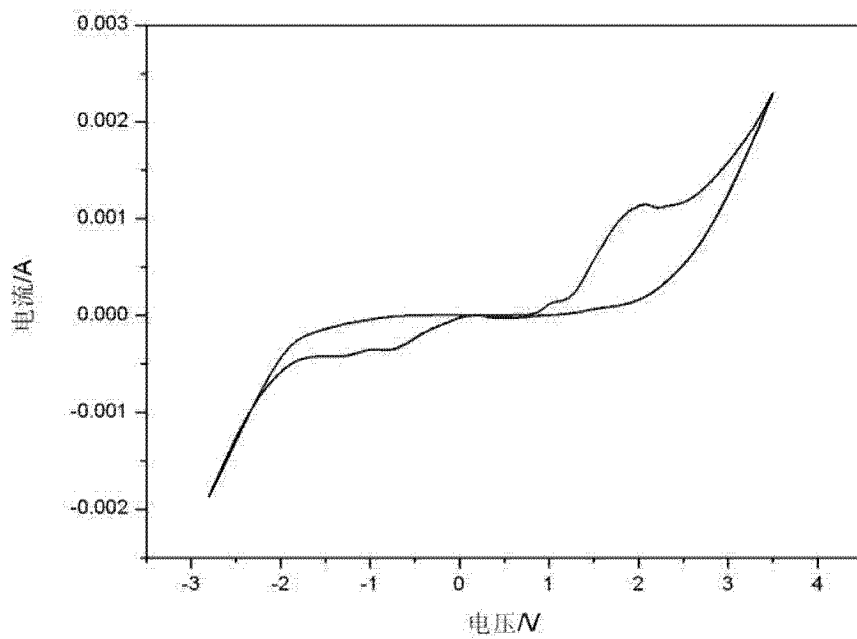


图 1

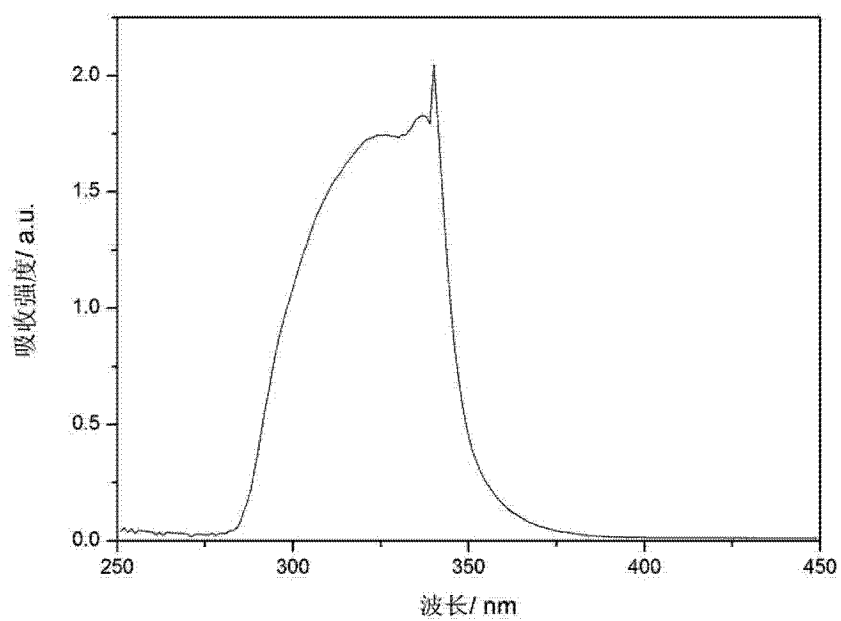


图 2

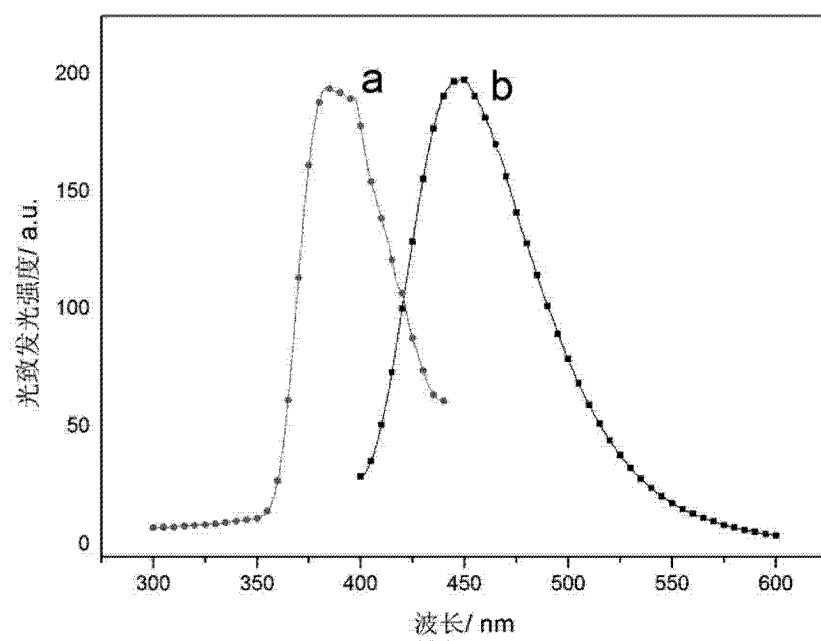


图 3

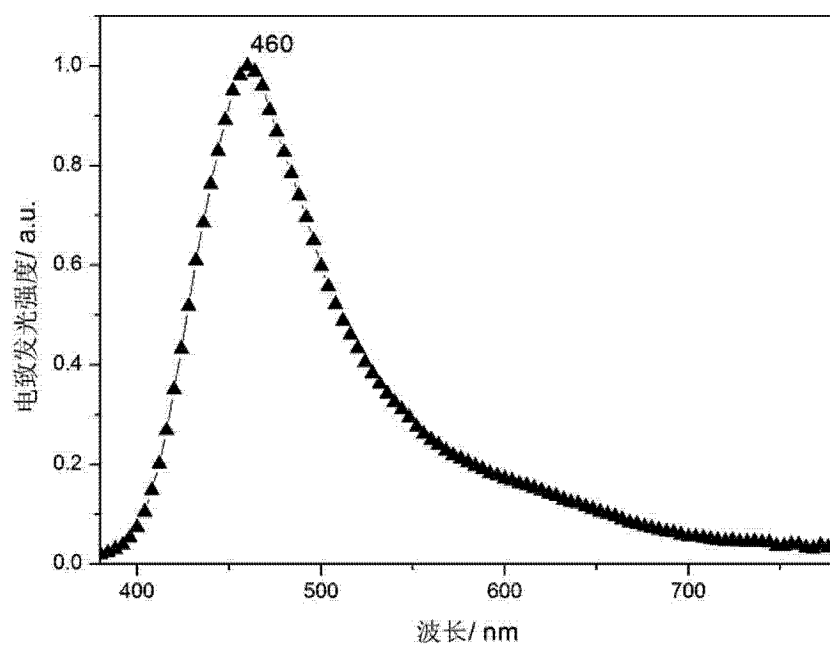


图 4

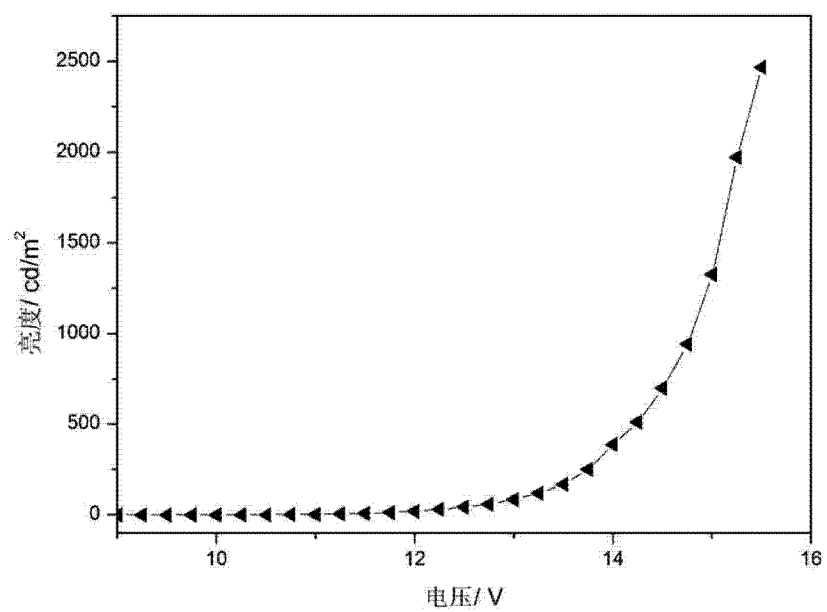


图 5

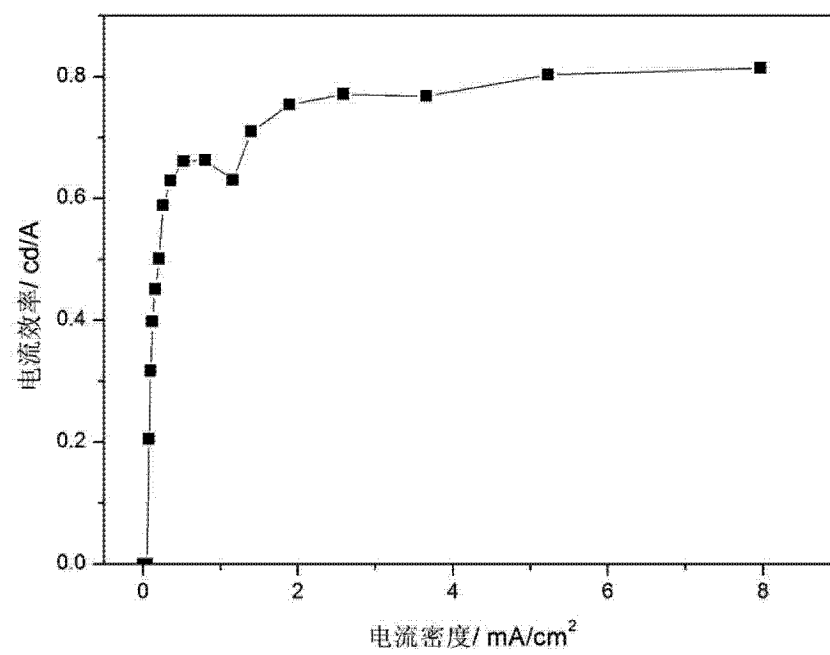


图 6

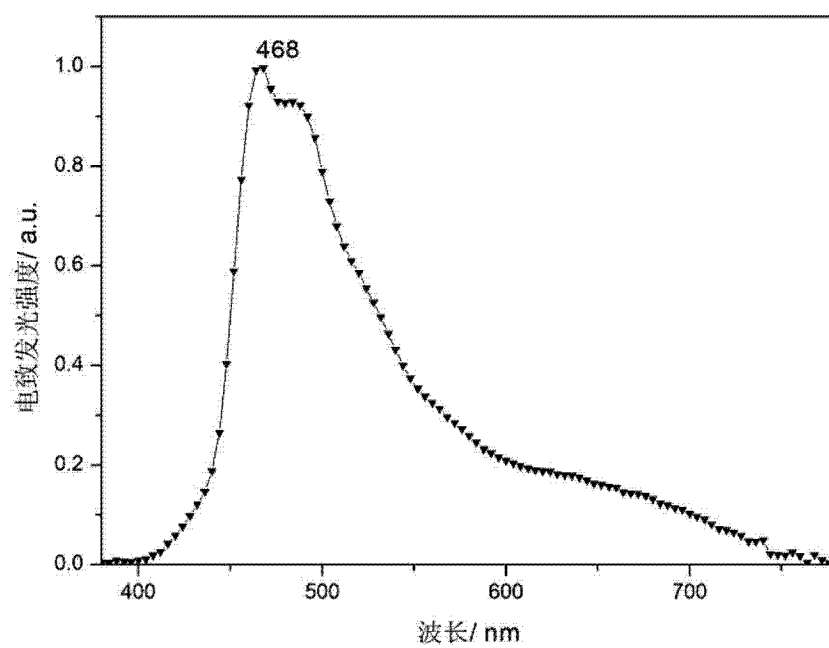


图 7

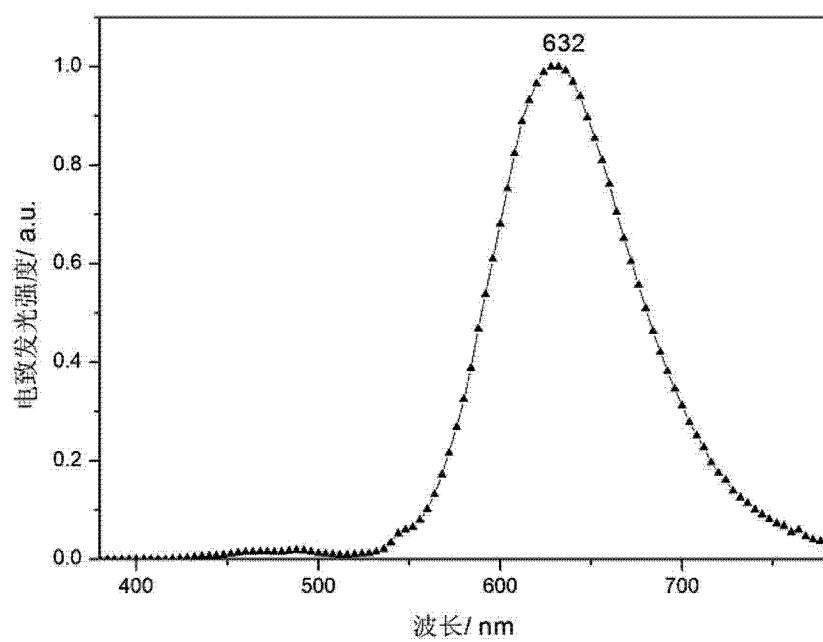


图 8

专利名称(译)	环丙沙星作为发光材料在有机电致发光器件中的应用		
公开(公告)号	CN102683616A	公开(公告)日	2012-09-19
申请号	CN201210158686.8	申请日	2012-05-22
[标]申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
[标]发明人	许并社 高志翔 苗艳勤 刘慧慧 王华 杜晓刚 景姝 张帆		
发明人	许并社 高志翔 苗艳勤 刘慧慧 王华 杜晓刚 景姝 张帆		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50		
代理人(译)	李毅		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了4-喹诺酮羧酸类衍生物环丙沙星在制备有机电致发光器件中的应用。环丙沙星作为有机发光器件的蓝光发光材料，具有较宽的带隙，既可以单独作为有机电致发光器件的有机发光层发光，也可以将其作为有机发光层的主体材料，或者作为掺杂材料掺杂在有机发光层其他主体材料中来发光，制成包含有环丙沙星的有机电致发光器件。本发明提供了一种典型的含有环丙沙星的有机电致发光器件，其器件结构为：ITO/NPB(50nm)/CBP:LOFX0.8wt%(30nm)/Bphen(40nm)/LiF(1nm)/Al(120nm)。

