



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108933202 A

(43)申请公布日 2018.12.04

(21)申请号 201810953521.7

(22)申请日 2018.08.21

(71)申请人 南京邮电大学

地址 210023 江苏省南京市鼓楼区新模范
马路66号

(72)发明人 王瑾 叶飞宏 丰泽妍 张云超
黄振江

(74)专利代理机构 南京正联知识产权代理有限
公司 32243

代理人 王素琴

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

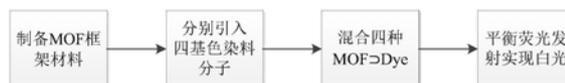
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种四基色OLED材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种四基色OLED材料及其制备方法。该OLED材料是由四种MOF-Dye组分材料按一定比例混合研磨后,根据发光情况平衡这四种MOF-Dye组分材料的含量实现的,所述MOF-Dye组分材料是在MOF框架材料中分别引入红光、黄光、蓝光、绿光四基色染料分子获得的。本发明制备过程简单,原料来源广泛,重复性较好,获得的白光OLED材料品质高且光谱覆盖率广,为开发MOF-Dye有机白光材料提供了新的方法。



1. 一种四基色OLED材料,其特征在于,该四基色OLED材料是由四种MOF \supset Dye组分材料按一定比例混合研磨后,根据发光情况平衡四种MOF \supset Dye组分材料的含量后实现的,所述MOF \supset Dye组分材料是通过在MOF框架材料中分别引入红光、黄光、蓝光、绿光四基色染料分子获得。

2. 如权利要求1所述的一种四基色OLED材料的制备方法,其特征在于,具体包括以下操作步骤:

(1) 溶剂热反应法制备MOF材料:将六水合硝酸锌、对苯二甲酸和三乙基二胺加入DMF溶剂中,进行超声处理,加入硝酸溶液,得到MOF的前驱体溶液;

(2) 将步骤(1)所得溶液转移到烘箱中,加热后自然冷却至室温,得到MOF晶体材料;

(3) 活化吸附法或原位生长法分别制备不同的MOF \supset Dye组分材料,

其中,活化吸附法的具体操作步骤为:

取步骤(2)制得的MOF晶体,用DMF溶液清洗,滤出MOF晶体,将晶体放入真空干燥箱,活化;活化同时,称取红、黄、绿、蓝四基色Dye,分别加入DMF溶剂,活化结束时,将晶体浸没到含有不同Dye的DMF溶液中,随后密封避光静置;

原位生长法的具体操作步骤为:

向步骤(1)制得的MOF的前驱体溶液中加入Dye,将溶液转移到烘箱中,加热后自然冷却至室温;

(4) 充分混合研磨步骤(3)中制得的四种MOF \supset Dye组分材料,并逐步调整各组分材料的混合比例,平衡红、黄、绿、蓝各自的荧光发射含量,其中红色组分的质量百分比为30~40%,黄色组分的质量百分比为20~25%,绿色组分的质量百分比为12~17%,蓝色组分的质量百分比为26~30%。

3. 如权利要求2所述的一种四基色OLED材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中六水合硝酸锌、对苯二甲酸和三乙基二胺的摩尔比为56:58:39。

4. 如权利要求2所述的一种四基色OLED材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中的加热温度为80~120℃,加热时间为45~55h。

5. 如权利要求2所述的一种四基色OLED材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中选用活化吸附法时,在对MOF晶体进行活化时真空干燥箱的气压为0.2kPa、加热温度为60~100℃,活化时间为8~12h。

6. 如权利要求2所述的一种四基色OLED材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中选用活化吸附法时进行密封避光静置的时间为2~4天。

7. 如权利要求2所述的一种四基色OLED材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中选用原位生长法时,烘箱加热温度为80~120℃,时间为45~55h。

一种四基色OLED材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于发光器件技术领域,具体涉及一种四基色OLED材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 白光LED(light-emitting diode)是一种具有节能、高效、长寿命等特点的新型环保光源,广泛应用于照明、通信和显示等领域。目前,实现白光LED的主流方法之一是用铟氮化镓(-InGaN-)紫外芯片激发三基色或四基色荧光粉,由于视觉对紫外光不敏感,因此这类白光LED的发光颜色只由荧光粉决定。目前,用于制备白光LED的主要材料包括无机荧光粉和有机荧光粉,无机荧光粉的发光寿命较长,这导致其本征调制速率较低;而基于有机发光材料的白光LED,又称OLED,其发光寿命只有无机材料的四十分之一,可以大大提高白光LED的本征调制速率。OLED作为新一代的固态自发光显示技术,具有超薄、响应度高、对比度高和功耗低等优势,通常,白光OLED是由两种或三种有机发光材料混合而成,从而形成蓝白两基色或红绿蓝三基色的白光OLED。

[0003] 在实现白光OLED的混合有机发光材料中,有机染料分子(Dye)因具有高量子产率,简便的化学可调性和快速的辐射发射速率,逐渐成为取代镧系元素基磷光体以实现快速OLED的新材料。然而,有机染料在其固体状态下经常遭受聚集诱导的猝灭,从而妨碍了其作为固体荧光团的使用。此外,染料分子的斯托克斯位移也会导致从同一染料分子发射的光的二次吸收,从而进一步加剧“自猝灭”效应。

[0004] 吸附并包封有机染料分子的金属有机骨架(Metal organic framework,MOF)发光材料是实现新型OLED的有效途径。MOF材料是由金属连接点和有机桥联配体构成的一类新型分子材料。MOF通常是高度多孔的,从而能够有效地包封有机染料分子。此外,通过掺入荧光桥联配体,MOF材料本身也可发射荧光。而且,骨架中的荧光连接子和MOF孔道中的染料分子彼此分离,这有效地防止了聚集诱导的猝灭,并限制了内部分子运动以抑制非辐射松弛。结果,荧光连接基和包封的染料分子显示出增高的发射量子产率和光化学稳定性。结合来自骨架和被包封的染料分子的发射可以产生白光。2017年,在Wang的工作中[Wang Z,Wang Z,Lin B,et al.Warm-White Light-Emitting Diode Based on a Dye-Loaded Metal-Organic Framework for Fast White-Light Communication.[J].Acs Applied Materials & Interfaces,2017.],通过将有机黄光材料罗丹明B(RhB)引入有机蓝光MOF材料中,利用蓝白二色互补形成有机白光材料;同年,Wen等人[Wen Y,Sheng T,Zhu X,et al.Introduction of red-green-blue fluorescent dyes into a metal-organic framework for tunable white light emission[J].Advanced Materials,2017,29(37):1700778.]将三种分别具有R/G/B发光特征的小分子同时引入到MOF孔道中,形成了白光发射。

[0005] 但是,目前已实现的白光OLED在光谱利用率和发光色度上都不能很好的达到要求,在白光OLED领域还有待进一步探索完善。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于解决现有技术中的不足,提供一种四基色OLED材料及其制备方法,该OLED材料中对应的四基色有机发光材料是在金属有机框架MOF材料中混合的,制备出的白光OLED材料发射光谱覆盖率高,材料品质显著提升。

[0007] 本发明的具体技术方案如下所述:

[0008] 本发明公开一种四基色OLED材料,该OLED材料是由四种MOF \supset Dye组分材料按一定比例混合研磨后,根据发光情况平衡四种MOF \supset Dye组分材料的含量实现的,所述MOF \supset Dye组分材料是在MOF框架材料中分别引入红光、黄光、蓝光、绿光四基色染料分子获得。

[0009] 该种四基色OLED材料的制备方法具体包括以下操作步骤:

[0010] (1) 溶剂热反应法制备MOF材料:将六水合硝酸锌、对苯二甲酸和三乙基二胺加入DMF溶剂中,其中六水合硝酸锌、对苯二甲酸和三乙基二胺的摩尔比为56:58:39;进行超声处理,加入硝酸溶液,得到MOF的前驱体溶液;

[0011] (2) 将步骤(1)所得溶液转移到烘箱中,加热后自然冷却至室温,得到MOF晶体材料;

[0012] (3) 活化吸附法或原位生长法分别制备不同的MOF \supset Dye组分材料,

[0013] 其中,活化吸附法的具体操作步骤为:

[0014] 取步骤(2)制得的MOF晶体,使用DMF溶液清洗,滤出MOF晶体,将晶体放入真空干燥箱,活化;活化同时,称取红、黄、绿、蓝四基色客体染料分子(Dye),分别加入DMF溶剂,活化结束时,将晶体浸没到含有不同Dye的DMF溶液中,随后密封避光静置;

[0015] 原位生长法的具体操作步骤为:

[0016] 向步骤(1)制得的MOF的前驱体溶液中加入Dye,将溶液转移到烘箱中,加热后自然冷却至室温;

[0017] (4) 充分混合研磨步骤(3)中制得的四种MOF \supset Dye组分材料,并逐步调整各组分材料的混合比例,平衡红、黄、绿、蓝各自的荧光发射含量,其中红色组分的质量百分比为30%~40%,黄色组分的质量百分比为20%~25%,绿色组分的质量百分比为12%~17%,蓝色组分的质量百分比为26%~30%,得到白光材料。

[0018] 进一步地,步骤(2)中的加热温度为80~120℃,加热时间为45~55h。

[0019] 进一步地,步骤(3)中选用活化吸附法时在对MOF晶体进行活化时真空干燥箱的气压为0.2kPa、加热温度为60~100℃,活化时间为8~12h。

[0020] 进一步地,步骤(3)中选用活化吸附法时进行密封避光静置的时间为2~4天。

[0021] 进一步地,步骤(3)中需用原位生长法时,烘箱加热温度为80~120℃,时间为45~55h。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0023] 本发明以红光、黄光、蓝光、绿光染料作为客体染料分子,制备工艺简单,重复性较好,制备出的有机白光OLED材料品质高,色度标准,光谱覆盖率高,为开发MOF \supset Dye有机白光材料开拓了新的思路。

附图说明

- [0024] 图1为四基色MOF \supset Dye组分材料的混合、调控及白色发光原理示意图；
- [0025] 图2为本发明实施例中制备的四基色MOF \supset Dye组分材料及得到的白光OLED的色度坐标图；
- [0026] 图3为本发明实施例中制备的四种基色MOF \supset Dye组分材料各自的光致发光谱图；
- [0027] 图4为基于四基色MOF \supset Dye组分材料的OLED材料的光致发光谱图。

具体实施方式

[0028] 以下实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。在不背离本发明实质的情况下,对本发明方法、步骤或条件所作的修改和替换,均属于本发明的范围。

[0029] 一种四基色OLED材料的制备步骤为:

[0030] 1. 称取六水合硝酸锌(5.6mmol)、对苯二甲酸(5.8mmol)和三乙基二胺(3.9mmol)加入DMF(60ml)溶剂中,进行超声处理;加入300 μ L硝酸溶液(3M);得到MOF的前驱体溶液;

[0031] 2. 转移至烘箱,在100 $^{\circ}$ C条件下加热48h,冷却至室温,得到MOF晶体(也称为MOF-BDC晶体);

[0032] 3. MOF \supset Dye组分材料的制备:

[0033] 3.1采用活化吸附法制备发射红光、绿光和蓝光的MOF \supset Dye组分材料,

[0034] 称量7.2mg的DCM,3.1mg的香豆素6(C6)和5.1mg的香豆素120(C120);分别加入DMF溶剂,得到三种含有不同Dye的DMF溶液;

[0035] 对MOF晶体进行活化,取50mg刚制备的晶体,用DMF溶液洗涤三次并滤出晶体,将晶体放入0.2kPa真空干燥箱,在80 $^{\circ}$ C条件下加热,加热时间为10h;

[0036] MOF晶体活化结束后,将等量晶体分别浸没到三种含有不同Dye的DMF溶液中,随后密封避光静置2天;

[0037] 3.2采用原位生长法制备发射黄光的MOF \supset Dye组分材料,

[0038] 向步骤1制备的MOF的前驱体溶液中加入4.5mg罗丹明B(RhB)并将溶液转移到烘箱中,在100 $^{\circ}$ C下加热48h,然后自然冷却至室温;

[0039] 4. 混合四种MOF \supset Dye组分材料以制得四基色OLED材料B1,其中红色组分的质量百分比为35.3%,黄色组分的质量百分比为21.2%,绿色组分的质量百分比为14.7%,蓝色组分的质量百分比为28.8%。

[0040] (一)四基色OLED发光效果表征测试

[0041] 采用光谱仪对实施例获得的四种不同基色的MOF \supset Dye组分材料及得到的白光OLED的发光效果进行表征。

[0042] 图2给出了实施例中获得的四基色MOF \supset Dye组分材料及得到的白光OLED的色度坐标(CIE);从图中可以看出白光CIE坐标为(0.319,0.341),测量出其色温约为5500K,为标准白光材料;各组分材料MOF \supset DCM、MOF \supset RhB、MOF \supset C60和MOF \supset C120的CIE坐标

分别为(0.57,0.41), (0.40,0.59), (0.27,0.42), (0.16,0.09);分别为红、黄、绿、蓝基色组分发光材料。

[0043] 图3给出了实施例中获得的四种基色MOF \supset Dye组分材料各自的光致发光谱图,从图中可以看出,在紫外光(波长为365nm)的激发下,MOF \supset DCM、MOF-BDC \supset RhB、MOF \supset C6和MOF \supset C120组分材料分别发射红、黄、绿和蓝光,最大发射峰分别位于625nm、560nm、525nm和440nm处。

[0044] 图4给出了基于四基色MOF \supset Dye而得到的白光OLED材料的光致发光谱图,从图中可以看出这个OLED材料的发射光谱几乎覆盖整个可见光光谱区域,光谱利用率高,是更加理想的有机白光材料。

[0045] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征及优点。但是以上所述仅为本发明的具体实施例,本发明的技术特征并不局限于此,任何本领域的技术人员在不脱离本发明的技术方案下得出的其他实施方式均应涵盖在本发明的专利范围之内。

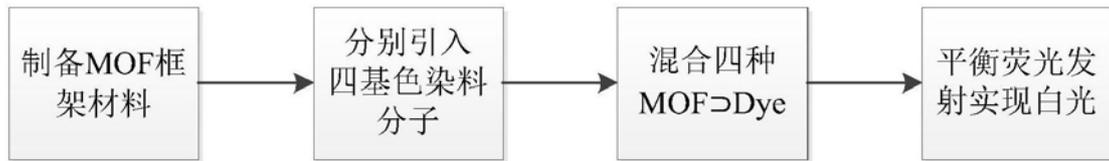


图1

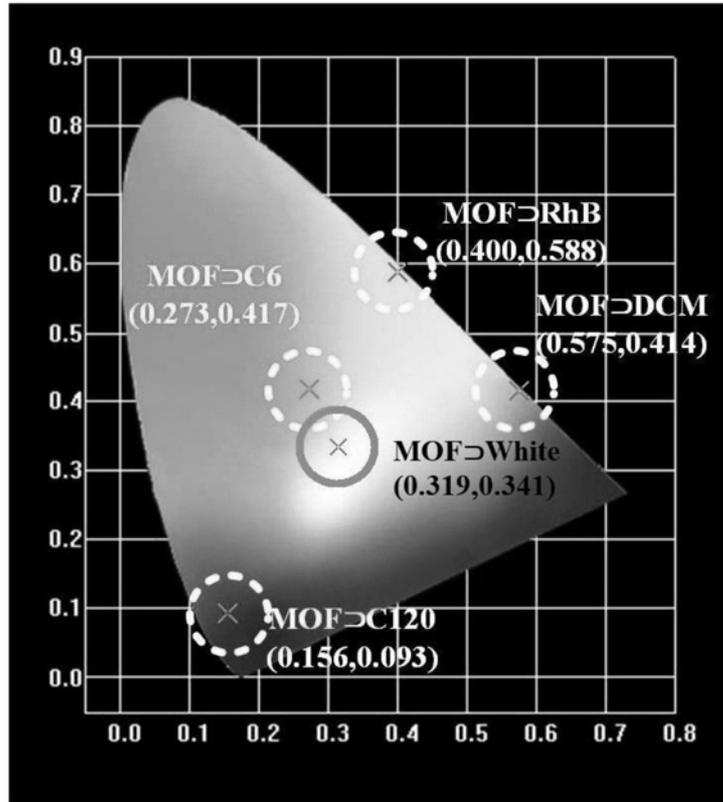


图2

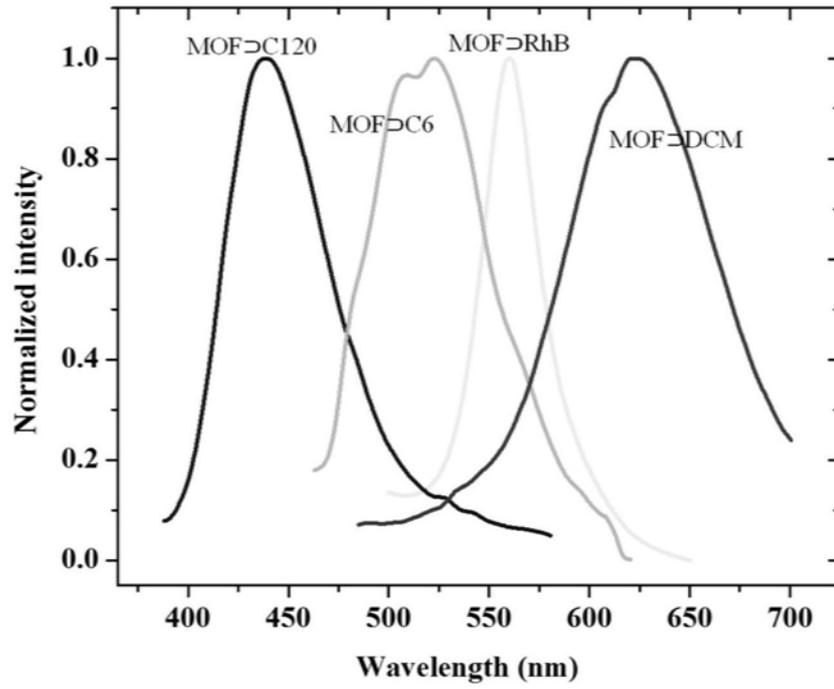


图3

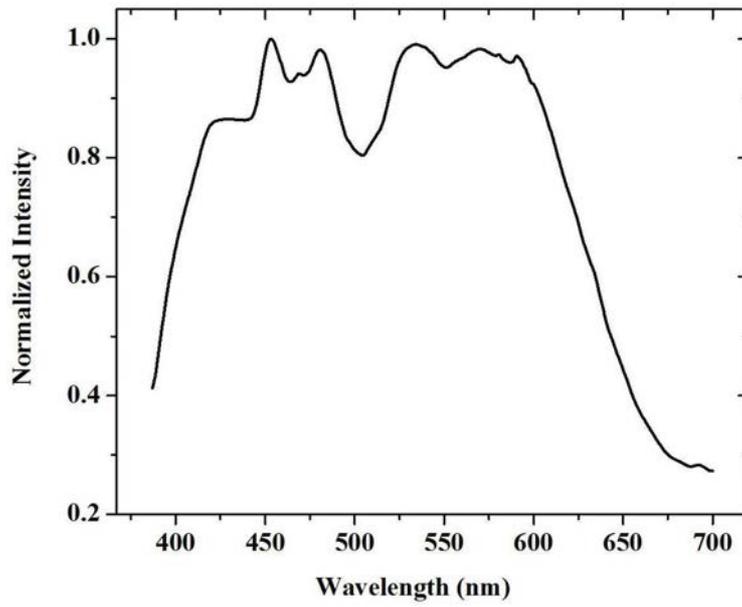


图4

专利名称(译)	一种四基色OLED材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN108933202A	公开(公告)日	2018-12-04
申请号	CN201810953521.7	申请日	2018-08-21
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	王瑾 叶飞宏 丰泽妍 张云超 黄振江		
发明人	王瑾 叶飞宏 丰泽妍 张云超 黄振江		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 H01L51/56		
代理人(译)	王素琴		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种四基色OLED材料及其制备方法。该OLED材料是由四种组分材料按一定比例混合研磨后，根据发光情况平衡这四种组分材料的含量实现的，所述组分材料是在MOF框架材料中分别引入红光、黄光、蓝光、绿光四基色染料分子获得的。本发明制备过程简单，原料来源广泛，重复性较好，获得的白光OLED材料品质高且光谱覆盖率广，为开发有机白光材料提供了新的方法。

