

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00117788.5

[43] 公开日 2002 年 1 月 2 日

[11] 公开号 CN 1329127A

[22] 申请日 2000.6.20 [21] 申请号 00117788.5
 [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 130022 吉林省长春市人民大街 140 号
 [72] 发明人 李文连 洪振义 梁春军
 赵 丹 李锐刚

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
 代理人 宋天平

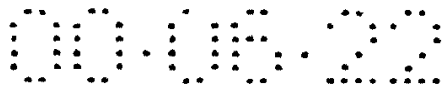
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 稀土有机电致发光窄带蓝光发射材料

[57] 摘要

稀土有机电致发光窄带蓝光发射材料,属于稀土配合物有机电致发光技术领域。本发明是以 Tm 为中心离子的一楼窄带蓝光配合物材料,其通式为(1) TmM_3N , (2) TmT_3A , (3) TmM_3 , 以及 TmM_3N_2 , 其中 M、T、N、A 有说明书中指出的基团。制成的多层电致发光器件,在直流正偏压下可观测到源于 Tm^{3+} 的 4f-4f 电子跃迁产生的波长为 480nm 的蓝色发光,对应于 Tm^{3+} 的 $4f(^1G_4) - 4f(^3H_5)$ 的电子跃迁。

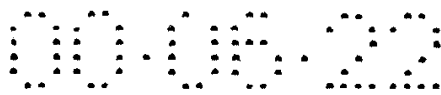
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1、稀土有机电致发光窄带蓝光发射材料，其特征在于它是以 Tm 为中心离子的一类窄带蓝光配合物材料，其通式为：(1) TmM_3N ，(2) TmT_3An ，(3) TmM_3, TmM_3N_2 ， M 可以是有机脂肪二羧酸，如：琥珀酸 (AA)、芳香羧酸，如：邻苯二甲酸 (OBBA)、水杨酸 (Sal) 或不同取代基的 β -二酮 (乙酰丙酮) (ACA)、二苯甲酰基甲烷 (DBM)、 α 噻吩甲酰基三氟丙酮 (TTA) 等螯合配体； N 为中性有机配体，包括双齿配体：含某些取代基的邻菲罗啉，如包括 1, 10-邻菲罗啉 (phen), 2-9 二甲基-1, 10-邻菲罗啉 (2, 9-phen), 4, 7 二苯基 1, 10 邻菲罗啉 (bath), 2, 2-联吡啶 (bpy) 等，单齿配体三苯基氧化膦 (TPPO)，三正辛基氧化膦 (TOPO) 等等； T 为三齿配体，如 2, 6-吡啶二甲酸 (DPA) 及类似衍生物； A 是和 $[TmT_3]$ 相应的碱金属或烷基胺根阳离子 (一般采用 K^+ 、 Na^+ 、四丁基胺阳离子 (tu_4N^+))，所有配体配位原子均为氧和氮，空穴传输层采用聚乙烯基咔唑 (PVK)、二胺衍生物 TPD 或 NPB 等。

2、根据权利要求 1 的发光材料，其特征是采用上述配合物材料制作的电致发光器件为双层结构；对于可以蒸镀成膜的配合物和空穴传输材料采用真空热沉积的方式使之成膜；对于不能蒸镀成膜的配合物材料，将其掺入到高分子介质中，用旋涂方法制成薄膜；用宽禁带杂环化合物 OXD-7 作电子传输层材料。

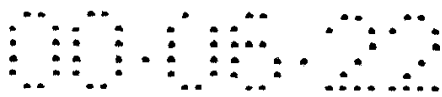


说 明 书

稀土有机电致发光窄带蓝光发射材料

本发明属于稀土配合物有机电致发光材料研究领域。

在有机电致发光研究领域,高效的有机小分子及聚合物发光均有报道。近年来,中国专利公开了德国赫彻斯特,拜尔等公司的系列专利申请。中国专利 95107786.4, CN1119644A 公开了赫彻斯特公司的“含有嘧啶基团的共轭化合物作为电致荧光材料的应用”,指出需要使用二个或多个嘧啶环作共轭体系部分的共轭化合物。95116966.1, CN1126729A 则报道了“聚(4、5、9、10-四氢芘-2.7-二基)一衍生物和它作为电致发光材料的应用”。9510378.7, CN1112951A 报道的是“螺环化合物及其作为电致荧光材料的应用”。化合物的特点是在常用有机溶剂中溶解度高,形成薄膜的性能得到改进,且结晶趋势明显减小。95195962.X, CN1162323A “用作电致发光的含氮聚合物”, 95196430.5, CN1166854A “含杂螺原子的共轭聚合物和其作为电致发光材料的用途”, 96197502.4, CN1199414A “作为电致发光材料的含有三芳基胺单元聚合物”,该聚合物虽然为非共轭体,但其具有低的发光阈值电压和高效率。拜尔公司的专利申请 96103456.4, CN1142510A, 公开的是“基于乙烯基单元的(共)聚合物及其在场致发光装置中的用途”。华东理工大学公开了“一类含茶型双发色团电致发光材料及其应用”中国专利申请,即 96116623.1, CN1154995A。上述聚合物发光材料,其中存在发光谱带宽(半宽度约 100nm)、色纯度不好的缺点,不利于实现全色显示。为了解决这一问题,稀土配合物被引入该领域。稀土配合物发光的优点在于,发射谱带较窄(对于三价稀土离子而言,半宽度约 10-20nm)、色纯度较好,发射区间随外界环境影响较小(即发光波长相对稳定)。目前稀土铈

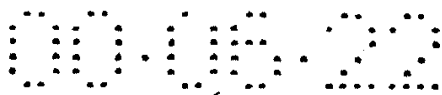


(Eu³⁺) 的 (615 纳米红光发射)和铽 (550 纳米绿光发射) 配合物已经被制成具有窄带发射特性的电致发光器件, 器件的效率、稳定性及亮度正在不断提高。与此很不相称的是, 稀土配合物的窄带蓝光发射一直没有报道。三价稀土铥离子在许多无机发光材料中是有效的蓝色发光中心, 在可见光区域内有一个波长位于 480 纳米的强发射峰 (对应铥离子 4f(¹G₄)-4f(³H₆)跃迁)和一个波长位于 650 纳米的弱发射峰(对应于 Tm³⁺4f(¹G₄)-4f(³H₄)跃迁), 后者与前者强度相差很大, 对发光颜色影响很小。

本发明的目的在于, 利用 Tm³⁺有机配合物的窄带蓝光发射特性, 实现色纯度较好的有机电致发光窄带蓝光发射, 以便实现高色纯度彩色显示。

本发明是以 Tm 为中心离子的一类窄带蓝光配合物材料, 其通式为:

(1) TmM₃N, (2)TmT₃An, (3) TmM₃,TmM₃N₂, M 可以是有机脂肪二羧酸, 如: 琥珀酸 (AA)、芳香羧酸, 如: 邻苯二甲酸 (OBBA)、水杨酸 (Sal) 或不同取代基的 β-二酮 (乙酰丙酮) (AcA)、二苯甲酰基甲烷 (DBM)、a 噻吩甲酰基三氟丙酮 (TTA) 等螯合配体; N 为中性有机配体, 包括双齿配体: 含某些取代基的邻菲罗啉, 如包括 1, 10-邻菲罗啉 (phen), 2-9 二甲基-1, 10-邻菲罗啉 (2, 9-phen), 4, 7 二苯基 1, 10 邻菲罗啉 (bath), 2, 2-联吡啶 (bpy) 等, 单齿配体三苯基氧化膦 (TPPO), 三正辛基氧化膦 (TOPO) 等等; T 为三齿配体, 如 2, 6-吡啶二甲酸 (DPA) 及类似衍生物; A 是和 [TmT₃]ⁿ⁺ 相应的碱金属或烷基胺根阳离子 (一般采用 K⁺、Na⁺、四丁基胺阳离子 (tu)₄N⁺), 用以保持化合物的电中性。所有配体配位原子均为氧和氮。空穴传输层采用聚乙烯基咔唑 (PVK)、二胺衍生物 TPD 或 NPB 等, 有机层及金属层由真空热蒸镀及用聚合物层旋涂方法制备。采用该作为这类配合物材料制作的电致发光器件为双层结构。对于可以蒸镀成膜的配合物和空穴传输材料采用真空热沉积的方式使之成膜: 对于不能蒸镀成膜的配合物材料, 将其掺入到高分子介质中, 用旋涂方法制成薄膜。



用宽禁带杂环化合物 OXD-7 电子传输材料。

利用这类三价金属铥离子 (Tm^{3+}) 的有机配合物制成多层电致发光器件。器件的阴极和阳极分别是镀在玻璃表面的透明铟锡氧化物薄膜 (ITO 阳极) 和低功函高稳定性镁银合金薄膜 (Mg:Ag 阴极), 在直流正向偏压下在玻璃一侧观测到源于 Tm^{3+} 的 4f-4f 电子跃迁产生波长为 480 纳米的蓝色发光, 对应于 Tm^{3+} 的 $4f(^1G_4)-4f(^3H_6)$ 电子跃迁。

本发明的发光材料在光或电激发下表现出的发光特性。在可见光区域内有一个波长位于 480 纳米的强发射峰 (对应于) Tm^{3+} 的 $4f(^1G_4)-4f(^3H_6)$ 跃迁, 发射光谱半高全宽约 20 纳米)。配合物中铥离子处于 6、8 或 9 配位环境, 由于周围配体的作用, 使得通常自由离子情况下严格禁阻的 Tm^{3+} 的 $4f(^1G_4)-4f(^3H_6)$ 跃迁解禁。中心离子的 4f 电子激发能量来自注入载流子复合。对于 Tm^{3+} 的发光影响并不明显, 比较相对发光效率值发现, 配体第一激发二重态和铥离子 1G_4 能级的距离是影响发光强度的关键。器件的制作采用了多种方法。

本发明的 14 个实施例列表如下:

序号	器件结构	第一配体	第二配体
1	ITO/TPD/ TmM_3 /Mg:Ag	AcA	无
2	ITO/NPB/ TmM_3N /Mg:Ag	AcAA	Phen
3	ITO/PVK. TmT_3A_5 /OXD-7/Mg:Ag	DPA	
4	ITO/PVK/PMMA: TmM_3 /Mg:Ag	AA	
5	ITO/TPD/ TmM_3 /Mg:Ag	DBM	无
6	ITO/PVK/ TmM_3N /Mg:Ag	TTA	2,9-phen
7	ITO/PVK. TmT_3A_3 /OXD-7/Mg:Ag	DPA	
8	ITO/PVK/PMMA.. TmM_3 /Mg:Ag	Sal	
9	ITO/PVK: TmT_3A_3 /OXD-7/Mg:Ag	DPA	
10	ITO/PVK/PMMA: TmM_3 /Mg:Ag	OBBA	
11	ITO/TPD/ TmM_3 /Mg:Ag	DBM	
12	ITO/NPB/ TmM_2N /Mg:Ag	ACA,DBM,TTA	Phen
13	ITO/NPBK/ TmM_3N /Mg:Ag	ACA	Bath
14	ITO/PVK: TmT_3A_2 /OXD-7/Mg:Ag	DPA	