

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00117790.7

[43] 公开日 2002 年 1 月 2 日

[11] 公开号 CN 1329128A

[22] 申请日 2000.6.20 [21] 申请号 00117790.7  
 [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 赵丹  
 李锐刚 梁春军 范 镛

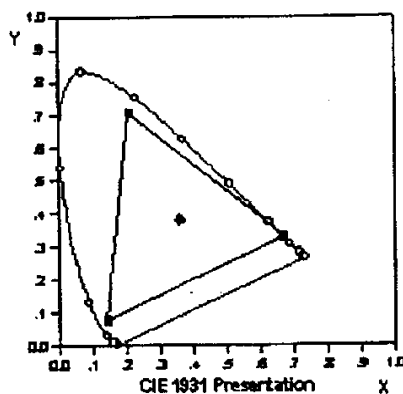
[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
 代理人 宋天平

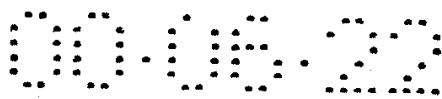
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 稀土有机电致发光的新型白光发射材料

[57] 摘要

一类稀土有机电致发光的白光发射材料属于稀土配合物电致发光技术领域。利用这类三价金属镝的有机配合物制成结构简单的双层器件,有机层两侧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三价镝离子  $4f-4f$  的电子跃迁产生波长的为 480 纳米( ${}^4F_{9/2}-H_{15/2}$ )和 580 纳米( ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{13/2}$ )的两个强的带发射。蓝峰和黄峰的发射合成时的 OEL 器件发出白光。



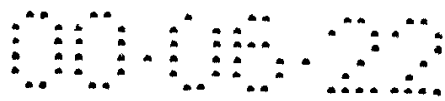


## 权 利 要 求 书

---

1、一类稀土有机电致发光的白光发射材料，其特征在于：它的通式是  $DyM_3N$ ， $DyM_3$  或  $DyM_3N_2$ ，M 可以是 1 有机脂肪二羧酸（丁二酸（AA）、戊二酸（SA））等、芳香羧酸（邻苯二甲酸 OBBA、水杨酸 Sal）或不同取代基的  $\beta$ -二酮（乙酰丙酮（AcA）、二苯甲酰基甲烷（DBM）、 $\alpha$ -噻吩甲酰基二氟丙酮（TTA）、苯甲酰基丙酮（BMA）、六氟代乙酰丙酮（HTF）等；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：包括 1,10-邻菲罗（phen），2,9 二甲基-1,10 邻菲罗啉（2,9phen），4,7-二苯基-1,10 邻菲罗啉（bath），2,2'-联吡啶（bpy）；单齿配体：三苯基氧化膦（TPPO），三正辛基氧化膦（TOPO）等等；所有配体的配位原子均为氧和氮。

2、根据权利要求 1 的发光材料，其特征在于制作电致发光器件的空穴传输层采用聚乙烯基咔唑（PVK）、二胺衍生物 TPD 或 NPB 等，不能蒸镀的配合物材料以聚甲基丙烯酸甲脂（PMMA）作为分散基质，有机层及金属层由真空热蒸镀或旋涂方法制备。



# 说 明 书

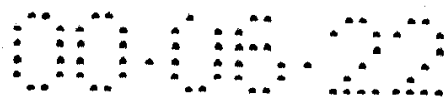
---

## 稀土有机电致发光的新型白光发射材料

本发明属于稀土配合物有机电致发光材料技术领域。

在有机电致发光研究领域，白光由于在显示，主动照明和背光照明等方面的需求，一直是研究人员极为关注的题目。为了这一目的，一般采用多种发光材料以适当比例混合或制成多层（三层以上）结构器件，得到来自不同发光材料在可见光范围内不同波长的发射，各个材料叠加得到白光。这样无疑会导致器件制备工艺复杂、效率下降、成本和工作电压提高。迄今为止尚未出现仅以一种离子两个发光谱的组合实现白色有机电致发光的报道。

目前在稀土配合物有机电致发光领域，色纯度较好、亮度较高的红光（源于三价铈配合物）和绿光（源于三价铽配合物）发射已经实现。中国专利 95106975.6, CN1140744A, 报道了“高效稀土有机配合物荧光材料的制备”，选择对稀土离子铈能量传递效率高的有机胺氯化甲基三脂肪和  $\beta$  二酮二苯甲酰甲烷为配体，使稀土有机配合物中  $\beta$  二酮含量低于 40%，得到亮度高、效率高，稳定性好红光稀土发射材料。问题在于进一步提高发光效率和器件稳定性。而其它稀土配合物丰富的发光特性没有被充分利用。在无机荧光材料方面，曾有人以三价镱离子为发光中心制成了两基色白色荧光粉。中国专利 98116430.7, CN1243146A 报道了“含稀土有机/无机纳米杂化发光材料的合成方法”，采用 Sol-gel 方法将前体化合物 N-(丙基-r-三乙氧(基硅酯)-4 羧基-邻苯二甲酰亚胺 I, 在盐酸催化下形成溶胶，再将稀



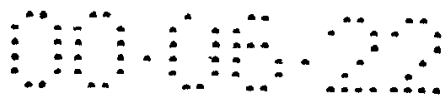
土离子或稀土离子及有机染料 N-(丙基-r-三乙氧基硅酯)-4,4'-联苯四甲酸双酰亚胺 II，加入该溶胶中，旋转涂成膜，凝胶化，获得能发出红、绿、黄及白色荧光的有机/无机纳米杂化光学透明固体薄膜。

但以上两种材料中，第一种仅能在光激发下发出红色荧光，第二种固体薄膜不能制有机电致发光器件，因是无机薄膜介质，在 50V 以下直流电压不能被驱动。

本发明的目的在于提供一种以单一稀土离子配合物为发光层材料，利用简单的双层结构器件实现有机电致发光的白光发射。此外，选择不同配体，改变三价镧离子所处微环境，还能够实现不同的黄峰/蓝峰比例，调节发光颜色，得到更理想的白光发射。

本发明提供的是一类可以作为有机电致发光器件发光层的白光发光材料。它们的通式是： $DyM_3N$ ， $DyM_3$  或  $DyM_3N_2$ ，M 可以是有机脂肪二羧酸（丁二酸（AA）、戊二酸（SA））等、芳香羧酸（邻苯二甲酸 OBBA）、水杨酸 Sal) 或不同取代基的  $\beta$ -二酮(乙酰丙酮(HTF) 等；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：包括 1,10-邻菲罗啉 (phen), 2,9-二甲基 1,10 邻菲罗啉 (2, 9phen), 4, 7-二苯基 1, 10 邻菲罗啉 (bath), 2, 2-联吡啶 (bpy); 单齿配体：三苯基氧化膦 (TPPO), 三正辛基氧化膦 (TOPO) 等等。所有配体的配位原子均为氧和氮。制作电致发光器件的空穴传输层采用聚乙烯基咔唑 (PVK)、二胺衍生物 TPD 或 NPB 等，不能蒸镀的配合物材料以聚甲基丙烯酸甲脂 (PMMA) 作为分散基质，有机层及金属层由真空热蒸镀或旋涂方法制备。

利用这类三价金属镧的有机配合物制成结构简单的双层器件，有



机层两侧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, 可在在玻璃一侧观测到源于三价镧离子的 4f-4f 电子跃迁产生波长为 480 纳米 ( ${}^4F_{9/2}$ — ${}^6H_{15/2}$ ) 和 580 纳米 ( ${}^4F_{9/2}$ — ${}^6H_{13/2}$ ) 的两个强的窄带发射, 蓝发射峰和黄发射峰的合成就实现了白光发射。这种方法摆脱了依赖于多种发光材料和复杂结构器件的传统模式, 为实现视觉上的标准白光提供一个全新途径。

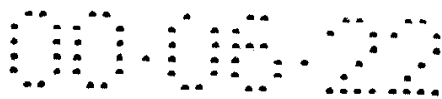
利用这类三价金属镧的有机配合物为发光层制成结构简单的双层器件, 可以得到白光发射, 发光材料仅为镧配合物一种。

此类材料的通性在于由三个 M 配体和一个 N 配体构成三价镧离子的八配位环境, 配体从外界吸收能量到达激发态 (激发单重态及三重态), 随后通过分子内能量传递将能量传递给镧离子。镧离子由基态跃迁到  ${}^4F_{9/2}$  能级, 再由  ${}^4F_{9/2}$  能级有选择地辐射跃迁至  ${}^6H_{15/2}$ 、 ${}^6H_{13/2}$ 、 ${}^6H_{11/2}$  能级, 从而构成了镧离子在可见光区域内的三个发射峰, 其中前两者大大强于第三者 (某一镧配合物光致及电致发光光谱见图 1)。制成的器件在直流低电压 (电流密度  $2\text{mA}/\text{cm}^2$ , 驱动电压 7V 左右) 下工作, 获得接近 CIE 标准白光点的电致发光 (见图 2)。通过选择不同的配体, 改变  ${}^4F_{9/2}$ - ${}^6H_{15/2}$  和  ${}^4F_{9/2}$ - ${}^6H_{13/2}$  跃迁的振动强度, 可以调节黄蓝比例。

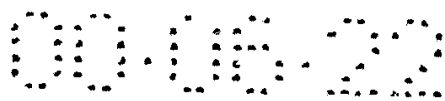
图 1 为 Dy-配合物光致电致发光光谱图(a)及器件结构 (b)

图 2 为器件的白色电致发光色座标

本发明的 20 个实施例如下表:



序号	器件结构	第一配体 M	第二配体 N	色坐标值
1	ITO/TPD/Dy(III)M <sub>3</sub> /Mg:Ag	AcA	无	X=0.3250 Y=0.3321
2	ITO/PVK/Dy(III)M <sub>3</sub> N/Mg:Ag	DBM	Phen	X=0.3096 Y=0.3434
3	ITO/NPB/Dy(III)M <sub>3</sub> N <sub>2</sub> /Mg:Ag	DBM	TPPO	X=0.3196 Y=0.3534
4	ITO/PVK/PMMA:DyM <sub>3</sub> /Mg:Ag	AA	无	X=0.3156 Y=0.3514
5	ITO/PVK/PMMA:DyM <sub>3</sub> /Mg:Ag	Sal	无	X=0.3296 Y=0.3334
6	ITO/TPD/Dy(III)M <sub>3</sub> N <sub>2</sub> /Mg:Ag	TTA,	TPPO	X=0.3396 Y=0.3354
7	ITO/PVK/Dy(III)M <sub>3</sub> N/Mg:Ag	HFA	Phen	X=0.3106 Y=0.3234
8	ITO/NPB/Dy(III)M <sub>3</sub> N/Mg:Ag	HFA	2,9-phen	X=0.3106 Y=0.3234
9	ITO/NPB/Dy(III)M <sub>3</sub> N <sub>2</sub> /Mg:Ag	TTA	TOPO	X=0.3396 Y=0.3354
10	ITO/TPD/Dy(III)M <sub>3</sub> N <sub>2</sub> /Mg:Ag	HFA	TOPO	X=0.3396 Y=0.3354
11	ITO/PVK/Dy(III)M <sub>3</sub> N/Mg:Ag	AcA	Bath	X=0.3096 Y=0.3434
12	ITO/PMMA:DyM <sub>3</sub> /Mg:Ag	SA	无	X=0.3156 Y=0.3514
13	ITO/TPD/Dy(III)M <sub>3</sub> N/Mg:Ag	DBM	Phen	X=0.3096 Y=0.3434
14	ITO/PVK/Dy(III)M <sub>3</sub> /Mg:Ag	DBM	无	X=0.3250 Y=0.3321
15	ITO/PVK/Dy(III)M <sub>3</sub> /Mg:Ag	TTA	无	X=0.3250 Y=0.3321
16	ITO/NPB/Dy(III)M <sub>3</sub> /Mg:Ag	HFA	无	X=0.3250 Y=0.3321
17	ITO/TPD/Dy(III)M <sub>3</sub> N/Mg:Ag	AcA	Bath	X=0.3096 Y=0.3434
18	ITO/PVK/Dy(III)M <sub>3</sub> N/Mg:Ag	DBM	TPPO	X=0.3196 Y=0.3534
19	ITO/TPD/Dy(III)M <sub>3</sub> N <sub>2</sub> /Mg:Ag	DBM	TPPO	X=0.3196 Y=0.3534
20	ITO/NPB/Dy(III)M <sub>3</sub> N <sub>2</sub> /Mg:Ag	DBM	TPPO	X=0.3196 Y=0.3534



# 说明书附图

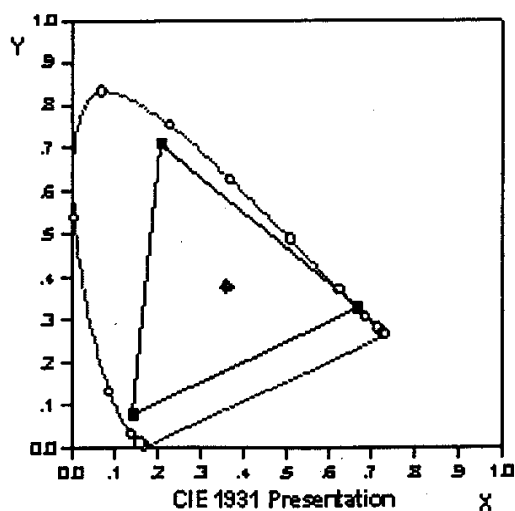
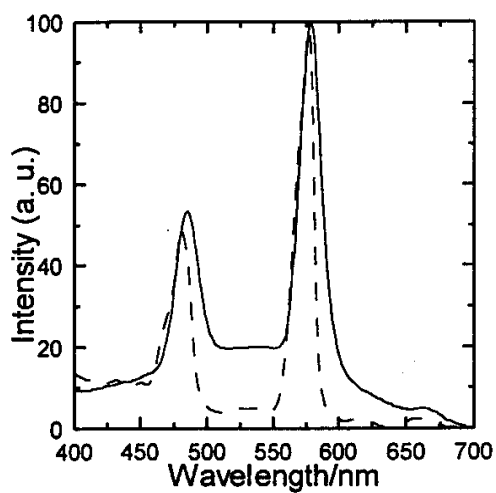
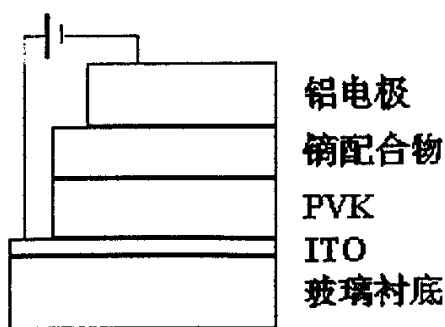


图 2



(a)



(b)

图 1