



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101707236 B

(45) 授权公告日 2011.08.31

(21) 申请号 200910216311.0

审查员 张念国

(22) 申请日 2009.11.24

(73) 专利权人 四川师范大学

地址 610068 四川省成都市静安路 5 号

(72) 发明人 骆开均 谢运 徐玲玲 王建维
蒋世平

(74) 专利代理机构 成都科海专利事务有限责任
公司 51202

代理人 刘双兰

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

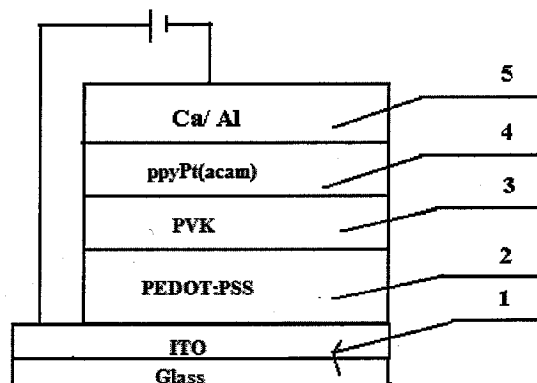
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

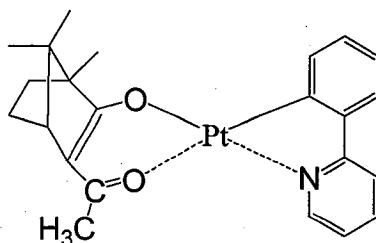
环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及一种环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件。其具有层状结构,在该结构中一阳极,一空穴注入层,一空穴传输层,一发光层,一阴极顺次形成于玻璃基片上。其中,所述发光层为具有特殊分子结构的单一成分的环金属铂配合物 (ppyPt(acam)) 形成,在所述环金属铂配合物中引入具有大的空间位阻的 3-乙酰基樟脑基团作为辅助配体,有效降低了分子间的相互作用力,从而降低了浓度引起的三线态-三线态湮灭。因此采用该环金属铂配合物作为单一成分发光层制备的非掺杂绿色有机电致发光器件具有结构简单,高发光亮度,高发光效率及性能稳定等特点。



1. 一种环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件,其特征包括阳极 (1),空穴注入层 (2),空穴传输层 (3),发光层 (4),阴极 (5);所述发光器件具有层状结构,在该结构中所述阳极,空穴注入层,空穴传输层,发光层,阴极顺次形成于玻璃基片上;该发光层为具有单一成分的环金属铂配合物 (ppyPt(acam)) 形成,该环金属铂配合物由下面化学结构式表示:



其中,所述环金属铂配合物发光层中的 pPy 为 2- 苯基吡啶基团,是主配体;所述环金属铂配合物发光层中的 acam 为 3- 乙酰基樟脑基团,是辅助配体。

2. 根据权利要求 1 所述非掺杂绿光有机电致发光器件,其特征包括所述发光层厚度为 20-50nm。

3. 根据权利要求 2 所述非掺杂绿光有机电致发光器件,其特征包括所述发光层厚度为 40nm。

4. 根据权利要求 1 所述非掺杂绿光有机电致发光器件,其特征包括所述空穴注入层厚度为 40-60nm。

5. 根据权利要求 4 所述非掺杂绿光有机电致发光器件,其特征包括所述空穴注入层厚度为 50nm。

6. 根据权利要求 1 所述非掺杂绿光有机电致发光器件,其特征包括所述空穴传输层厚度为 30-50nm。

7. 根据权利要求 6 所述非掺杂绿光有机电致发光器件,其特征包括所述空穴传输层厚度为 40nm。

8. 根据权利要求 1 所述非掺杂绿光有机电致发光器件,其特征包括所述阴极中金属 Ca 厚度为 10-15nm,所述阴极中金属 Al 厚度为 120-150nm。

9. 根据权利要求 8 所述非掺杂绿光有机电致发光器件,其特征包括所述阴极中金属 Ca 厚度为 15nm,所述阴极中金属 Al 厚度为 150nm。

环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光器件,特别涉及一种基于环金属铂新型配合物(ppyPt(acam)) 高效非掺杂绿光有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 1998 年,美国 Princeton 大学的 Thompson 和 Förrest 小组将红色磷光染料八乙基卟啉铂 (PtODP) 掺杂在 Alq₃ 中作为电致发光材料而制成磷光电致发光器件,该器件的外量子效率和内量子效率达到 4% 和 23%,并被证实发出 $\lambda = 650\text{nm}$ 的红光为三线态发光,此后,磷光发光材料引起了人们的广泛关注。目前研究的重点主要是一些含有过渡金属的有机配合物,如含有 Pt(II)、Os(II)、Ir(III)、Nd(III)、Er(III) 等 d⁶ 和 d⁸ 族金属离子的金属配合物,当这些重金属原子与配体配位后,产生强烈的自旋轨道耦合作用,使得系间窜跃的几率大大增加,能量由金属的最低激发三重态转移到配体 (³MLCT),使磷光寿命大大缩短,单重态和三重态激子都可以导致磷光发射,得到很高的电致发光效率。

[0003] 为了提高发光器件的效率,一般都是将磷光材料掺杂在某种主体材料中形成所谓的掺杂发光器件。但是掺杂发光器件具有两个明显的缺点,首先在掺杂器件中,发光层是由主体材料和客体磷光材料所组成,磷光材料在主体材料中的浓度大小和均匀性直接影响到发光器件的效率,所以必须严格控制其制备工艺过程,而制备工艺参数上的微小变动往往就会极大地影响最终发光器件的发光效率和稳定性,所以很难实现发光器件的工业化生产。例如,发光层浓度变化百分之几,有时会引起器件效率变化百分之几十。最近已有许多研究表明,有些掺杂发光器件在高温环境下使用容易出现发光层的相分离现象,结果导致这些掺杂发光器件的效率迅速降低。而采用单一磷光材料作发光层的所谓非掺杂发光器件可以避免上述掺杂发光器件的缺点,易于实现工业化生产。但是许多研究又表明,在非掺杂发光器件中,有机磷光材料分子间往往会产生分子间相互作用,产生因为浓度引起的三线态-三线态湮灭,同样也导致发光器件的亮度和效率大大降低。所以,研究一种适用于用磷光材料作为发光层获得更高亮度和更高效率的非掺杂有机电致发光器件是近年来本领域的研究重点。

发明内容

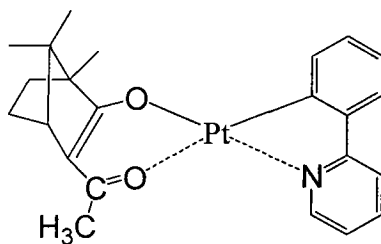
[0004] 本发明的目的正是基于上述理由,提出一种具有特殊分子结构的环金属铂新型配合物(ppyPt(acam)) 作为单一成分的发光层,获得高效非掺杂绿光有机电致发光器件,该有机电致发光器件具有结构简单,高发光亮度,高发光效率以及性能稳定等特点。

[0005] 为实现本发明的目的,本发明是采用以下措施构成的技术方案来实现的。

[0006] 本发明的环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件,包括阳极,空穴注入层(PEDOT : PSS),空穴传输层(PVK),发光层,阴极;所述发光器件具有层状结构,在该结构中所述阳极,空穴注入层,空穴传输层,发光层,阴极顺次形成于玻璃基片上;其中,该发光层为具有特殊分子结构的单一成分的环金属铂配合物(ppyPt(acam)) 形成,该环金属铂配合

物由下面化学结构式表示：

[0007]



[0008] 其中,所述环金属铂配合物 (ppyPt(acam)) 发光层中的 ppy 为 2- 苯基吡啶基团,是主配体;所述环金属铂配合物 (ppyPt(acam)) 发光层中的 acam 为 3- 乙酰基樟脑基团,是辅助配体。

[0009] 上述技术方案中,所述发光层厚度为 20-50nm。

[0010] 上述技术方案中,所述发光层优选厚度为 40nm。

[0011] 上述技术方案中,所述空穴注入层厚度为 40-60nm。

[0012] 上述技术方案中,所述空穴注入层优选厚度为 50。

[0013] 上述技术方案中,所述空穴传输层厚度为 30-50nm。

[0014] 上述技术方案中,所述空穴传输层优选厚度为 40。

[0015] 上述技术方案中,所述阴极中金属 Ca 厚度为 10-15nm,所述阴极中金属 Al 厚度为 120-150nm。

[0016] 上述技术方案中,所述阴极中金属 Ca 优选厚度为 15,所述阴极中金属 Al 优选厚度为 150。

[0017] 本发明采用一种具有特殊分子结构的环金属铂配合物 (ppyPt(acam)) 作为单一成分的发光层获得了非掺杂绿色有机电致发光器件,由于在环金属铂配合物中引入了具有大的空间位阻的 3- 乙酰基樟脑基团作为辅助配体,有效降低了分子间的相互作用力,从而降低了浓度引起的三线态-三线态湮灭;因此获得的非掺杂绿色有机电致发光器件具有结构简单,高发光亮度,高发光效率,及性能稳定等特点。

[0018] 本发明与现有技术相比具有的特点及有益技术效果如下：

[0019] 1、本发明的非掺杂绿光有机电致发光器件的发光层由于在所述的环金属铂配合物 (ppyPt(acam)) 中引入了具有大的空间位阻的 3- 乙酰基樟脑基团作为辅助配体,能够显著降低分子间的相互作用;因而采用该环金属铂配合物作为单一成分的发光层来制备的非掺杂绿光电致发光器件具有器件结构简单、亮度高、性能稳定、色度饱和、效率高等优点。

[0020] 2、本发明的非掺杂绿光有机电致发光器件的电致发光 (EL) 光谱,随着驱动电压的增加,光谱强度变得越强;当驱动电压从 6V 增加到 20V 时,器件的发光光谱基本保持不变,色坐标为 (0.61, 0.33);驱动电压的变化基本上不影响器件的颜色变化,器件色度饱和明亮,属于稳定的高亮度绿色电致发光器件。

[0021] 3、本发明的非掺杂绿光有机电致发光器件随着驱动电压的升高,器件亮度和电流密度都升高,在低电压下 (0-10V) 亮度和电流密度变化缓慢,当驱动电压超过 10V 后,亮度和电流密度急剧升高,在驱动电压 18V 时,最大亮度为 12000cd/m²。

[0022] 4、本发明的非掺杂绿光有机电致发光器件的功率效率随着电流密度变化,在低电流密度范围内,功率随着电流密度变化而急剧升高,在电流密度为 265A/m² 时达到最大值

111lm/W;在电流密度为 $450\text{A}/\text{m}^2$ 时器件的亮度效率为 $27.5\text{cd}/\text{A}$;以后,随着电流密度的进一步升高,功率效率逐渐降低。

附图说明

[0023] 图 1 本发明环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件最佳实施例结构示意图;

[0024] 图 2 本发明环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件所用材料其化学结构;

[0025] 图 3 本发明环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件的电致发光光谱图,插图为器件的 CIE 色坐标图;

[0026] 图 4 本发明环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件的电流密度-电压-亮度特征图;

[0027] 图 5 本发明环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件的电流密度-功率曲线图。

[0028] 图中,1 阳极,2 空穴注入层,3 空穴传输层,4 发光层,5 阴极。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图并用最佳具体实施例对本发明作进一步详细说明,但并不意味着对本发明内容的任何限制。

[0030] 本发明环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件所用材料其化学结构如图 2 所示;其中,空穴注入层和空穴传输层采用旋转涂膜沉积,其沉积厚度用原子力显微镜测试;发光层和阴极采用真空热蒸度沉积,其沉积厚度和蒸度速度用 Sycon 公司的 STM-100 厚度/速度仪)检测,所用真空热蒸度室的真空度为 10^{-7}Torr ,蒸度速度为 $0.3\text{--}1\text{Å}/\text{s}$ 。

[0031] 实施例

[0032] 本发明环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件具有层状结构,在该结构中阳极 1 是由氧化铟锡 (ITO) 涂覆于玻璃基片上形成的氧化铟锡玻璃电极,所述空穴注入层 2 由聚 3,4- 乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸 (PEDOT : PSS) 构成,空穴传输层 3 由聚乙烯基咔唑 (PVK) 构成,发光层 4 由环金属铂配合物 (ppyPt(acam)) 构成,阴极 5 由金属 Ca 和 Al 构成,所述阳极 1,空穴注入层 2,空穴传输层 3,发光层 4 和阴极 5 顺次形成于玻璃基片上。发光层 4 采用具有特殊分子结构的环金属铂配合物 (ppyPt(acam)) 作为单一成分的发光层。所述发光器件的空穴注入层 2 和空穴传输层 3 均采用常规旋涂方法在氧化铟锡玻璃上成膜,旋涂速度为 3000-3500 转/分,旋涂前空穴传输层浓度为 $10\text{g}/\text{L}$,沉积厚度用原子力显微镜测试,其空穴注入层和空穴传输层的沉积厚度分别为 50 和 40nm;所述发光层 4 采用常规真空热蒸度方式沉积到空穴传输层 (PVK) 3 上,沉积厚度为 40nm,所述金属 Ca 采用真空热蒸度方式沉积到发光层 4 上面,其沉积厚度为 10nm,然后再将金属 Al 同样采用真空热蒸度方式沉积到金属 Ca 上面,其沉积厚度为 150nm,形成阴极 5,即制备成环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件。所制作好的器件未作封装处理,在大气环境下进行测试,该发光器件可以发出高亮度的单一的绿光。

[0033] 本发明发光器件的发光层采用已合成的环金属铂配合物,环金属铂配合物的合成方法参照申请号为 200810147636.3 的发明专利申请。

[0034] 本发明发光器件的性能测试：

[0035] 本发明发光器件的发光光谱由光纤探头 CCD 光栅摄谱仪 (Oriel 公司 In2raspecC4 型) 采集, 发光二极管的伏安特性由半导体电流电压源 (Keithley236) 测试, 发光器件亮度 (cd/m^2) 和亮度效率 (cd/A)、功率效率 (lm/W) 用硅光电二极管测得, 并用 PR705 光度计较准, 发光器件测试中的递进扫描偏压与信号采集由计算机控制。空穴注入层 (PEDOT : PSS) 和空穴传输层 (PVK) 的沉积厚度用原子力显微镜测试。发光层和阴极的沉积速度和厚度用 Sycon 公司的 STM-100 厚度 / 速度仪检测。

[0036] 1、非掺杂发光器件的电致发光 (EL) 光谱

[0037] 本发明测得了在不同电压 (6-18V) 驱动下的 EL 光谱以及其色坐标的变化如图 3 所示, 随着驱动电压的增加, 光谱强度变得越强。但是色坐标 (CIE) 在不同电压下均保持在 (0.61, 0.33), 电压变化基本上不影响器件的颜色变化。发光器件色度饱和明亮, 属于稳定的高亮度绿色电致发光器件。

[0038] 2、非掺杂发光器件的电流密度 - 电压 - 亮度 (J-V-L) 特征

[0039] 图 4 是器件的 J-V-L 曲线图, 从图中可以看出随着驱动电压的升高, 器件亮度和电流密度都升高, 在低电压下 (0-10V) 亮度和电流密度变化缓慢, 当驱动电压超过 10V 后, 亮度和电流密度急剧升高, 两者的变化曲线符合典型的二极管 J-V-L 特征; 器件的启动电压约为 6V, 在驱动电压 18V 时, 最大亮度为 $12000\text{cd}/\text{m}^2$ 。

[0040] 本发明发光器件的效率：

[0041] 本发明发光器件的功率效率曲线和电流效率曲线如图 5 所示。功率效率随着电流密度变化, 在低电流密度范围内, 功率随着电流密度变化而急剧升高, 在电流密度为 $265\text{A}/\text{m}^2$ 时达到最大值 $111\text{lm}/\text{W}$, 在电流密度为 $450\text{A}/\text{m}^2$ 时器件的亮度效率为 $27.5\text{cd}/\text{A}$ 。以后, 随着电流密度的进一步升高, 功率效率逐渐降低。

[0042] 从上面所述发光器件的性能可以看出, 具有大的空间位阻的 3-乙酰基樟脑基团作为辅助配体, 2-苯基吡啶为主配体的环金属铂配合物 (ppyPt(acam)) 能够显著降低分子间的相互作用; 采用该配合物作为单一成分的发光层来制备的非掺杂绿光电致发光器件具有亮度高、性能稳定、色度饱和、效率高等优点; 器件的启动电压约为 6V, 在电压 18V 时最大亮度为 $12000\text{cd}/\text{m}^2$; 在电流密度为 $265\text{A}/\text{m}^2$ 时达到最大值 $111\text{lm}/\text{W}$, 在电流密度为 $450\text{A}/\text{m}^2$ 时器件的亮度效率为 $27.5\text{cd}/\text{A}$; 器件的驱动电压从 6V 增加到 20V 时, 器件的发光光谱基本保持不变。色坐标为 (0.61, 0.33), 可见为一稳定的单一的绿光器件。

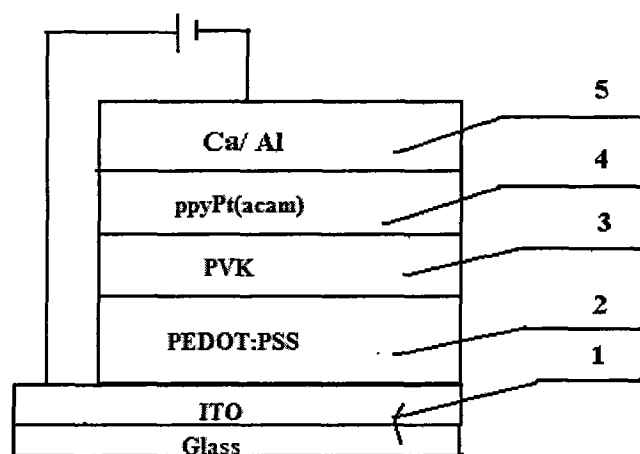


图 1

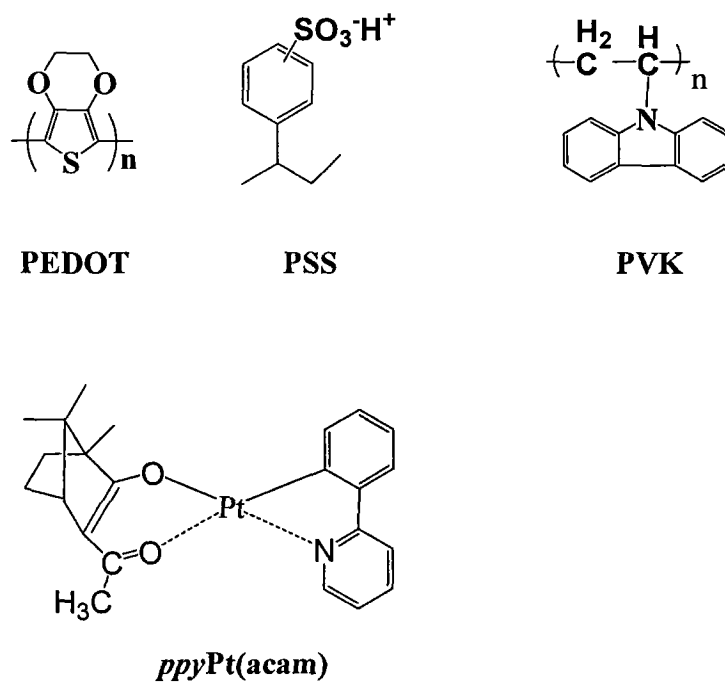


图 2

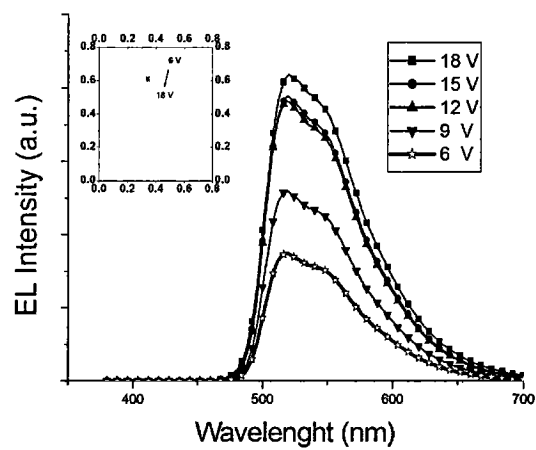


图 3

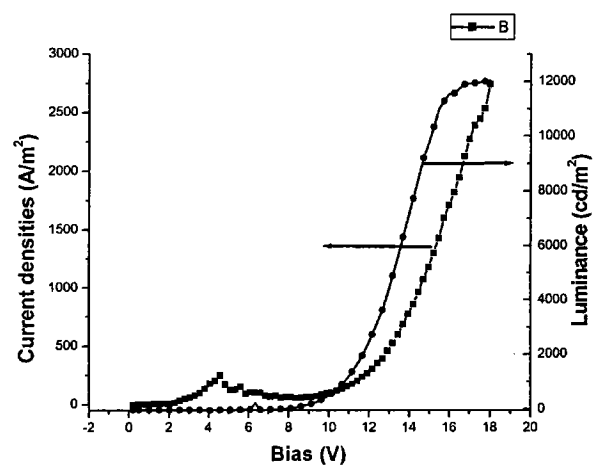


图 4

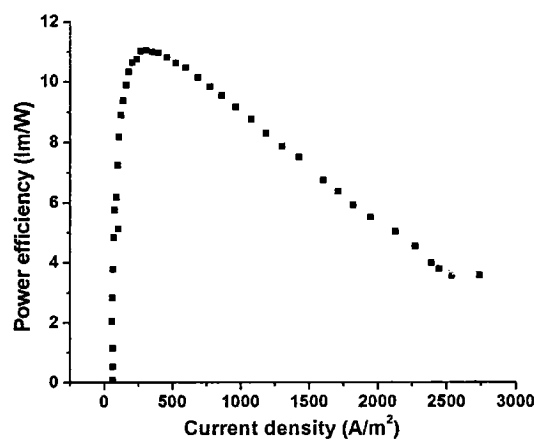


图 5

专利名称(译)	环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN101707236B	公开(公告)日	2011-08-31
申请号	CN200910216311.0	申请日	2009-11-24
[标]申请(专利权)人(译)	四川师范大学		
申请(专利权)人(译)	四川师范大学		
当前申请(专利权)人(译)	四川师范大学		
[标]发明人	骆开均 谢运 徐玲玲 王建维 蒋世平		
发明人	骆开均 谢运 徐玲玲 王建维 蒋世平		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 C07F15/00 C09K11/06		
审查员(译)	张念国		
其他公开文献	CN101707236A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种环金属铂配合物非掺杂绿光有机电致发光器件。其具有层状结构，在该结构中一阳极，一空穴注入层，一空穴传输层，一发光层，一阴极顺次形成于玻璃基片上。其中，所述发光层为具有特殊分子结构的单一成分的环金属铂配合物(ppyPt(acam))形成，在所述环金属铂配合物中引入具有大的空间位阻的3-乙酰基樟脑基团作为辅助配体，有效降低了分子间的相互作用力，从而降低了浓度引起的三线态-三线态湮灭。因此采用该环金属铂配合物作为单一成分发光层制备的非掺杂绿色有机电致发光器件具有结构简单，高发光亮度，高发光效率及性能稳定等特点。

