

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102856510 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 02

(21) 申请号 201110354653. 6

(22) 申请日 2011. 11. 10

(71) 申请人 无锡信怡微电子有限公司

地址 214125 江苏省无锡市滨湖区太湖镇糜巷桥工业区 A1

(72) 发明人 向海峰

(74) 专利代理机构 无锡华源专利事务所 32228

代理人 冯智文

(51) Int. Cl.

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 51/52 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 4 页

(54) 发明名称

以二(8-羟基喹啉)合铂作为掺杂材料制备的 OLED 器件

(57) 摘要

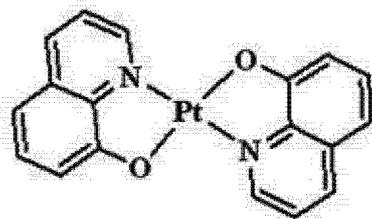
以二(8-羟基喹啉)合铂作为掺杂材料制备的 OLED 器件,以氧化铟锡(ITO)作为透明导电膜玻璃(阳极);N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)作为空穴传输材料;4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)掺杂二(8-羟基喹啉)合铂(Ptq_2)作为主体材料;2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BCP)作为空穴阻挡材料;8-羟基喹啉铝(Alq_3)作为电子传输材料;铝/氟化锂作为阴极。本发明的 Ptq_2 作为磷光材料掺杂在主体材料中制作的 OLED,最大电致发光波长在近红外区域(700~850nm),具有优良的导电性和稳定性。

Al(150nm)/LiF(0.5nm)
Alq₃ (30nm)
BCP (10nm)
CBP:Ptq₂ (x wt%, 30 nm)
NPB (40 nm)
ITO

1. 以二(8-羟基喹啉)合铂作为掺杂材料制备的 OLED 器件,其特征在于:以氧化铟锡(ITO)作为透明导电膜玻璃(阳极);N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)作为空穴传输材料;4,4'-二(9-咪唑)联苯(CBP)掺杂二(8-羟基喹啉)合铂(Ptq_2)作为主体材料;2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BCP)作为空穴阻挡材料;8-羟基喹啉铝(Alq_3)作为电子传输材料;铝/氟化锂作为阴极。

2. 根据权利要求1所述的以二(8-羟基喹啉)合铂作为掺杂材料制备的 OLED 器件,其特征在于其结构依次为:Al/LiF、 Alq_3 、BCP、CBP: Ptq_2 、NPB、ITO。

3. 根据权利要求1所述的以二(8-羟基喹啉)合铂作为掺杂材料制备的 OLED 器件,其特征在于所述二(8-羟基喹啉)合铂(Ptq_2)的分子结构式为:



其制备方法为:

称取 K_2PtCl_4 溶于水中,称取 8-羟基-5-[2-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三唑)]喹啉,依次加入容器中,取冰醋酸作为溶剂,加入 NaOH 水溶液,使整个体系的 PH 为 4,开启磁力搅拌反应,冷却以后析出橘红色沉淀,过滤,分别用稀释的冰醋酸,乙醇,二氯甲烷洗涤,然后在 N,N-二甲基甲酰胺中重结晶,得到红色晶状 Ptq_2 。

以二(8-羟基喹啉)合铂作为掺杂材料制备的 OLED 器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光技术领域,尤其是涉及一种掺杂二(8-羟基喹啉)合铂的 OLED 器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光技术(OLEDs)作为国际上公认的新一代平板显示技术之一,与目前市场上主要的平板显示器产品如液晶显示器相比具有主动发光;制作工艺简单、成本低;低耗电;视角大;重量轻、体积小;响应速度快等优点。与荧光发光材料相比,磷光材料能有效利用单重态和三重态的激子,能获得较大的外量子产率。而有机磷光材料由于电致发光效率高,正在被应用于电致发光器件中。

[0003] 目前,世界上对近红外磷光材料及器件进行系统研究还很少,已经报道过的效率较好的近红外磷光体系有卟啉-铂(II)配合物和 C^NN-铂(II)激基缔合物配合物,但前者合成步骤较为繁杂,不易引入其它高功能基团进行分子修饰,而后者发光来自激基缔合物,引入任何高功能基团都会带来一定的位阻效应,可能使其激基缔合物效应降低,从而导致其发光以单体的发光(黄光)为主。所以,开发新型的具有优异功能的近红外电致磷光材料对有机电致发光技术的成熟和进一步市场化有很大的实用意义。

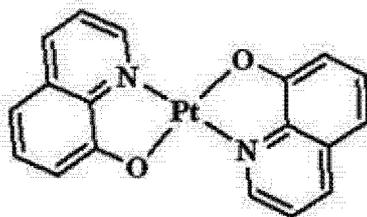
发明内容

[0004] 针对现有技术存在的上述问题,针对现有技术存在的上述问题,本申请人提供了一种以二(8-羟基喹啉)合铂作为掺杂材料制备的 OLED 器件。本发明的 Ptq₂ 作为磷光材料掺杂在主体材料中制作的 OLED,最大电致发光波长在近红外区域(700~850nm),具有优良的导电性和稳定性。

[0005] 本发明的技术方案如下:

以二(8-羟基喹啉)合铂作为掺杂材料制备的 OLED 器件,以氧化铟锡(ITO)作为透明导电膜玻璃(阳极);N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)作为空穴传输材料;4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)掺杂二(8-羟基喹啉)合铂(Ptq₂)作为主体材料;2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BCP)作为空穴阻挡材料;8-羟基喹啉铝(Alq₃)作为电子传输材料;铝/氟化锂作为阴极。其结构依次为:Al/LiF、Alq₃、BCP、CBP:Ptq₂、NPB、ITO。

[0006] 所述二(8-羟基喹啉)合铂(Ptq₂)的分子结构式为:



其制备方法为:

称取 K_2PtCl_4 溶于水中,称取 8-羟基-5-[2-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三唑)]喹啉,依次加入容器中,取冰醋酸作为溶剂,加入 NaOH 水溶液,使整个体系的 PH 为 4,开启磁力搅拌反应,冷却以后析出橘红色沉淀,过滤,分别用稀释的冰醋酸,乙醇,二氯甲烷洗涤,然后在 N,N-二甲基甲酰胺中重结晶,得到红色晶状 Ptq_2 。

[0007] 本发明有益的技术效果在于:

Ptq_2 作为磷光客体材料时,其发出深红色的光(CIE-1931 坐标为 :0.70, 0.29),有较高的磷光量子效率、较短的磷光衰减寿命、较长的最大发光波长。以其作为掺杂材料制备的 OLED 器件具有较高的器件外量子效率。

附图说明

[0008] 图 1 为 Ptq_2 作为磷光材料掺杂在主体材料中制作的 OLED 的结构示意图。

[0009] 图 2 为 Ptq_2 的晶体结构图。

[0010] 图 3 为 Ptq_2 在 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中的吸收光谱图。

[0011] 图 4 为 Ptq_2 在 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中在 298K 时的磷光发射光谱。

[0012] 图 5 为 Ptq_2 作为客体材料制作的 OLED 在 8V 电压下,不同掺杂浓度的 Ptq_2 的电致发光光谱图。

[0013] 图 6 为 Ptq_2 在掺杂浓度为 3.0 wt% 时制作的 OLED 的电流密度和亮度与输入电压的关系图。

[0014] 图 7 为 Ptq_2 在掺杂浓度为 3.0 wt% 时制作的 OLED 的外量子产率和发光效率与电流密度的关系图。

具体实施方式

[0015] 实施例:

(一) 制备二(8-羟基喹啉)合铂(Ptq_2):

称取 3mmol 的 K_2PtCl_4 溶于 5ml 水中,称取 6mmol 的 8-羟基喹啉,分别加入 100ml 的三颈瓶中,取 20ml 冰醋酸作为溶剂,加入少量 1mol/L 的 NaOH 水溶液,使整个体系的 PH 为 4,开启磁力搅拌,整个反应体系在 70°C 条件下反应 1 小时,冷却以后析出橘红色沉淀,过滤,分别用稀释的冰醋酸,乙醇,二氯甲烷洗涤,然后在 N,N-二甲基甲酰胺中重结晶,得到红色晶状产品。

[0016] (二) 以二(8-羟基喹啉)合铂(Ptq_2)作为掺杂材料制备 OLED:

OLED 器件采用氧化铟锡(ITO)作为透明导电膜玻璃(阳极);其表面电阻小于 20 W/??。ITO 玻璃依次用乙醇、甲苯、丙酮在 60°C 下超声清洗 10 分钟,再用去离子水清洗,然后用氮气吹干,在 120°C 下加热 2 小时,最后用紫外臭氧清洁 10 分钟待用。采用布劳恩高真空热蒸发仪依次蒸镀各层,真空度为 1×10^{-6} Torr。其中作为空穴传输材料的 N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)的蒸发速率为 0.1nm/s,厚度为 40nm;作为主体材料的 4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)的蒸发速率为 0.05nm/s,厚度为 30nm;掺杂磷光发光材料二(8-羟基喹啉)合铂(Ptq_2 (3%))的蒸发速率为 0.05nm/s,厚度为 30nm;作为空穴阻挡材料的 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BCP)的蒸发速率为 0.05nm/s,厚度为 10nm;作为电子传输材料的 8-羟基喹啉铝(Alq_3)的蒸发速率为 0.1nm/s,厚度

为 30nm ;最后蒸镀(150nm)/ 氟化锂(0.5nm)作为阴极。各层薄膜的厚度和沉积速率(0.05~0.1nm/s)由石英晶振膜厚仪(BOC Edwards FTM5)监控。

[0017] 二(8-羟基喹啉)合铂(Ptq_2)及其 OLED 的基本特征如下:

(1)图 1 中用 Ptq_2 作为掺杂材料制作的 OLED,用 Al/LiF 作为阴极,使阴极对空气不敏感,提高了器件的性能和工作寿命。

[0018] (2)图 2 中 Ptq_2 的晶体结构图显示, Ptq_2 是平面结构,两个 8-羟基喹啉配体以反式配位;Pt(II)原子位于晶体的反演中心。

[0019] (3)通过热重分析, Ptq_2 的热分解温度为 382 ° C,显示其热稳定性很高。

[0020] (4)图 3 中 Ptq_2 在 N,N'-二甲基甲酰胺溶剂中的吸收光谱图,高能量的吸收($\lambda=345nm$)和低能量的吸收($\lambda=478nm$)都是典型的 8-羟基喹啉金属配合物的吸收,和 8-羟基喹啉铝类似。

[0021] (5)图 4 中 Ptq_2 在溶液中的磷光发射光谱,其磷光的最大发射光谱波长为 650nm,并延伸到红外光区。

[0022] (6)图 5 中不同掺杂浓度的 Ptq_2 作为客体材料制作的 OLED 在 8V 电压下的电致发光光谱图,在较高掺杂浓度(> 3.0 %)时, Ptq_2 发出深红色的光(CIE-1931 坐标为: 0.70, 0.29),而没有主体材料 NPB 的蓝光。

[0023] (7)图 6 为 Ptq_2 在掺杂浓度为 3.0 wt% 时制作的 OLED 的电流密度和亮度与输入电压的关系图,图 7 为本发明的 Ptq_2 在掺杂浓度为 3.0 wt% 时制作的 OLED 的外量子产率和发光效率与电流密度的关系图。最大的外量子效率(η_{ext})、发光效率(η_L)、功率效率(η_p)、亮度分别为:1.7 %, 0.32 cd/A, 0.17 lm/W, 368 cd/m²。

[0024] (8)二(8-羟基喹啉)合铂(Ptq_2)作为掺杂材料制备的 OLED, Ptq_2 的掺杂浓度不同时,特点表现为(根据图 5 中所示内容):当掺杂浓度较低(1.5%)时,有一个空穴传输层 NPB 的发射峰($\lambda=420nm$),当掺杂浓度较大(3.0 %)时,就只有 Ptq_2 的发射峰。

[0025] 以上实验中,电致发光光谱图和亮度由仪器 PR-650 测试得到,电压-电流关系图由仪器 The Keithley 2400 测试得到。

Al(150nm)/LiF(0.5nm)
Alq₃ (30nm)
BCP (10nm)
CBP:Ptq₂ (x wt%, 30 nm)
NPB (40 nm)
ITO

图 1

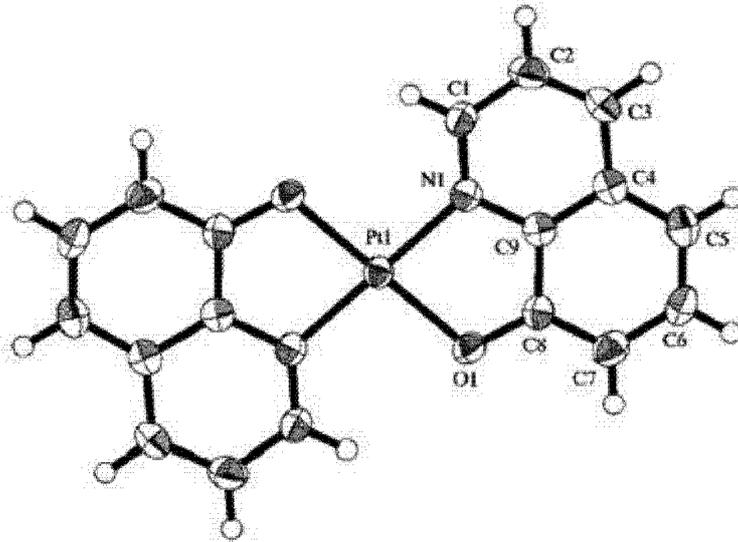


图 2

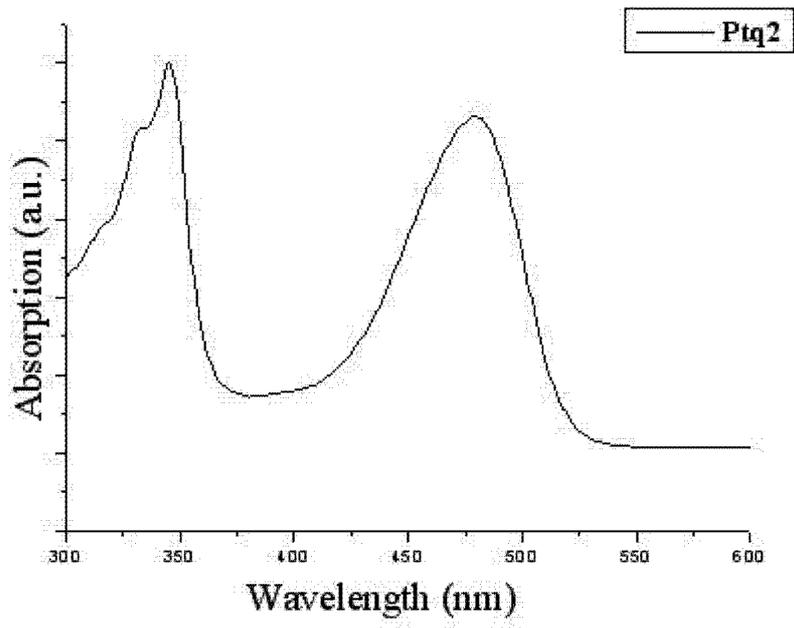


图 3

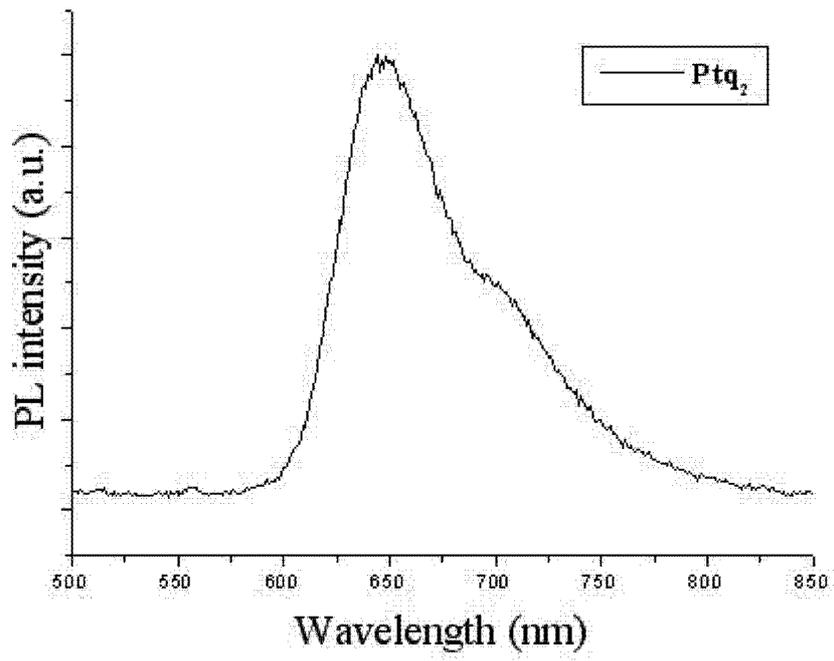


图 4

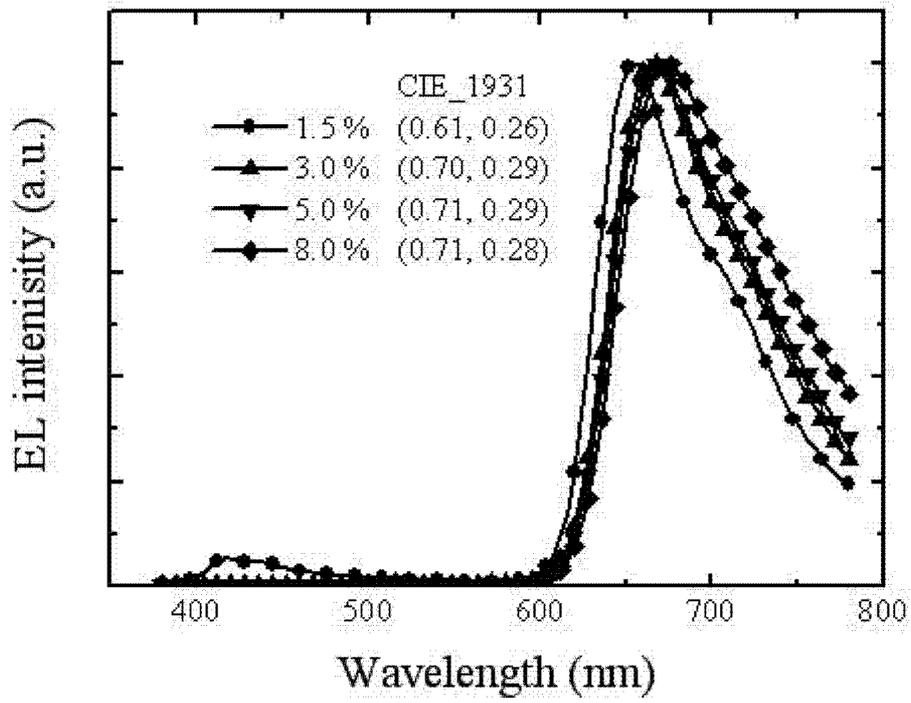


图 5

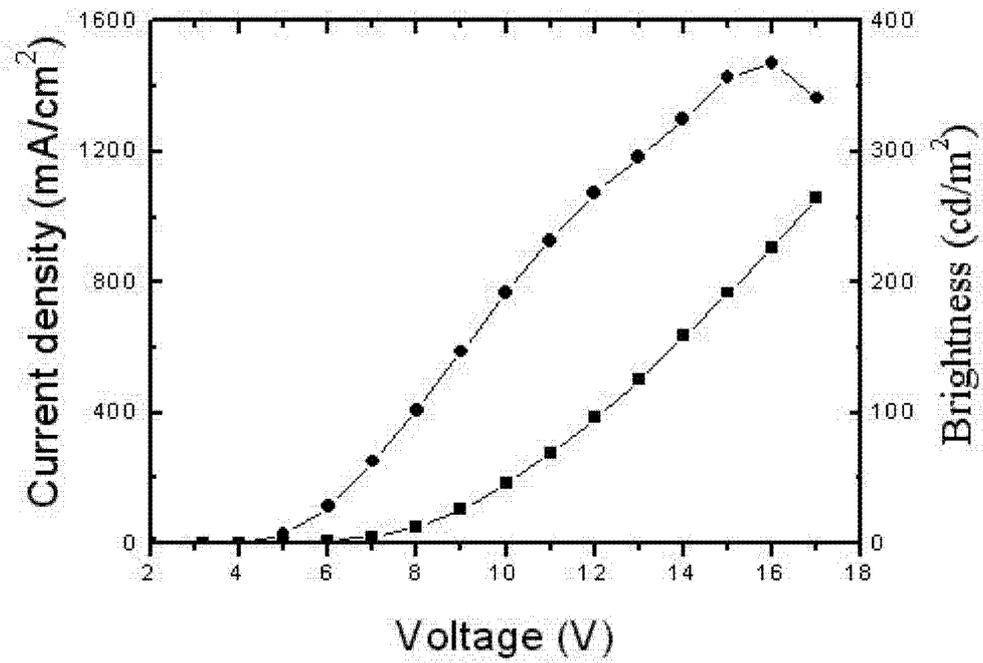


图 6

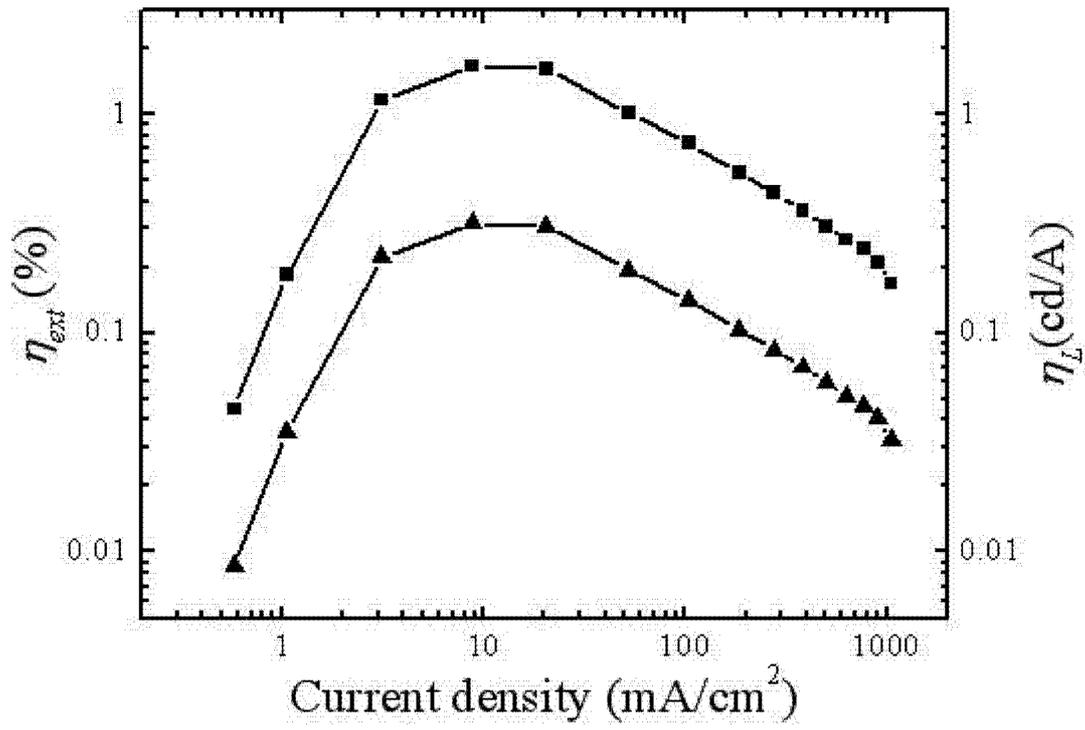


图 7

专利名称(译)	以二(8-羟基喹啉)合铂作为掺杂材料制备的OLED器件		
公开(公告)号	CN102856510A	公开(公告)日	2013-01-02
申请号	CN201110354653.6	申请日	2011-11-10
[标]申请(专利权)人(译)	无锡信怡微电子有限公司		
申请(专利权)人(译)	无锡信怡微电子有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	无锡信怡微电子有限公司		
[标]发明人	向海峰		
发明人	向海峰		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/52 C09K11/06		
代理人(译)	冯智文		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

以二(8-羟基喹啉)合铂作为掺杂材料制备的OLED器件，以氧化铟锡 (ITO) 作为透明导电膜玻璃 (阳极)；N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺 (NPB) 作为空穴传输材料；4,4'-二(9-咔唑)联苯 (CBP) 掺杂二(8-羟基喹啉)合铂 (Ptq2) 作为主体材料；2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲啰啉 (BCP) 作为空穴阻挡材料；8-羟基喹啉铝 (Alq3) 作为电子传输材料；铝/氟化锂作为阴极。本发明的Ptq2作为磷光材料掺杂在主体材料中制作的OLED，最大电致发光波长在近红外区域 (700~850nm)，具有优良的导电性和稳定性。

Al(150nm)/LiF(0.5nm)
Alq₃ (30nm)
BCP (10nm)
CBP:Ptq₂ (x wt%, 30 nm)
NPB (40 nm)
ITO