

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055786.7

[43] 公开日 2008 年 1 月 2 日

[11] 公开号 CN 101097996A

[22] 申请日 2007.6.20

[21] 申请号 200710055786.7

[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 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 李文连 车广波 初蓓 毕德锋

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所
代理人 赵炳仁

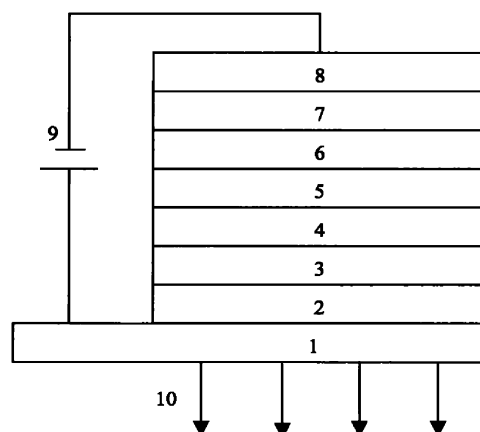
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件

[57] 摘要

本发明属于有机磷光电致发光 (POEL) 器件技术领域, 涉及一种基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件, 其为层状结构, 由衬底到阴极依次为衬底、透明导电膜、空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡 - 电子传输层、电子注入层、阴极; 其中发光层选择 CBP 或 BPhen 做基质, Cu(I) - 配合物做掺杂剂。本发明用热蒸发工艺制备, 通过改变 Cu(I) - 配合物在基质中的浓度制作从绿到深红发光色变化的 POEL 器件, 提高了器件的效率和使用寿命, 制作工艺更加灵活。



1、一种基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件，其特征在于为层状结构，由衬底到阴极依次为衬底、透明导电膜、空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡-电子传输层、电子注入层、阴极；空穴注入层为 CuPc 材料或 *m*-MTDATA 材料，CuPc 材料厚度为 1 nm~5 nm，*m*-MTDATA 材料厚度为 10 nm-40 nm；空穴传输层材料采用 NPB，厚度为 30 nm-50 nm；发光层是共沉积的基质 CBP 或 BPhen 和掺杂剂，厚度为 15~25 nm，掺杂剂为 Cu(I)-配合物，基质与 Cu(I)-配合物的重量比为 100: (2~20)；空穴阻挡-电子传输层为 TPBI 材料，厚度为 30 nm~40 nm；电子注入层的材料选用 LiF 或 CsF，厚度采用 0.8~3 nm；阴极的材料采用 Al，厚度为 100~150 nm。

2、根据权利要求 1 所述的基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件，其特征在于 Cu(I)-配合物选择配体化合物 6,7- Dicyanodipyrido [2,2-d:2',3'-f] quinoxaline (Dicnq) Cu(I)-配合物。

3、根据权利要求 1 所述的基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件，其特征在于空穴注入层采用 CuPc 材料时，厚度为 1 nm 或 3 nm 或 5nm。

4、根据权利要求 1 所述的基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件，其特征在于空穴注入层为 *m*-MTDATA 材料时，厚度为 10 nm 或 25 nm 或 40nm。

5、根据权利要求 1 所述的基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件，其特征在于空穴传输层厚度为 30 nm 或 40 nm 或 50 nm。

6、根据权利要求 1 所述的基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件，其特征在于发光层中 CBP 或者 Bphen 与 Cu(I)-配合物的重量比为 100: X，其中 X 为 2, 6, 10, 15 或者 20，发光层厚度为 20 nm。

7、根据权利要求 1 所述的基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件，其特征在于空穴阻挡-电子传输层厚度是 30 nm 或 35 nm 或 40 nm。

8、根据权利要求 1 所述的基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件，其特征在于电子注入层厚度是 1 nm 或 2 nm 或 3nm。

9、根据权利要求 1 所述的基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件，其特征在于阴极 8 厚度采用 100 nm 或 130 nm 或 150 nm。

基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件

技术领域:

本发明属于有机磷光电致发光 (POEL) 器件技术领域, 涉及一种采用一铜配合物材料作为掺杂剂成分的发光色可调的 POEL 器件。

背景技术:

与仅仅利用单重态激子的荧光 OEL 不同, POEL 可以同时利用单重态激子和三重态激子, 因而内量子效率最高可达 100%。但是磷光 POEL 多用铱等贵金属配合物, 例如, Ir (ppy)₃: fac (tris(2-phenyl Pyridine) Iridium 和 Btp₂Ir (acac) : bis(2-(2'-8-benzo[4,5-a] thienyl) (pyridinato-N, C^{3'}) iridium (acetylacetonate) 等。由于这些铱等贵金属价格昂贵且有毒, 难于工业上大面积推广。

目前采用一价铜 [Cu(I)] 配合物作为 POEL 材料制作器件是采用液体浇铸的方法 (Y. Ma, H. Y. Zhang, J. C. Shen, C. Che, *Synth. Met.* 1998, 94, 245)、(Q.-S. Zhang, Q.-G. Zhou, Y.-X. Cheng, L.-X. Wang, D.-G. Ma, X.-B. Jing, F.-S. Wang, *Adv. Mater.* 2004, 16, 432), 采用这种制备方法难于活化器件结构, 而且 EL 特性一般要掺杂在聚合物介质中, 因而受聚合物介质特性的制约, 通常其效率和工作寿命都低于蒸发型 OEL 器件

发明内容:

为了解决现有技术液体浇铸方法制作 OEL 器件存在的效率和工作寿命都低以及以往采用的贵金属 Ir-配合物成本高的问题, 本发明提供一种基于一价铜配合物材料的有机磷光电致发光器件, 选择 CBP 或 BPhen 做发光层基质, Cu(I)-配合物做掺杂剂, 用热蒸发工艺制备, 通过改变 Cu(I)-配合物在基质中的浓度制作从绿到深红发光色变化的 POEL 器件, 提高了器件的效率和工作寿命, 制作工艺更加灵活。

本发明为层状结构, 由衬底到阴极依次为衬底、透明导电膜、空穴注入层、

空穴传输层、发光层、空穴阻挡-电子传输层、电子注入层、阴极；空穴注入层为CuPc材料或*m*-MTDATA材料，CuPc材料厚度为1 nm~5 nm，*m*-MTDATA材料(1,3,5-tris-(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine)厚度为10 nm-40 nm；空穴传输层材料采用NPB(4,4'-bis[N-(1-naphthyl-1-)-N-phenyl-amino]-biphenyl)，厚度为30 nm-50 nm；发光层是共沉积的基质 CBP(4,4'-*N,N*-dicarbazole-biphenyl) 或 BPhen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)和掺杂剂，厚度为 15~25 nm，掺杂剂为Cu(I)-配合物，基质与Cu(I)-配合物的重量比为100: (2~20)；空穴阻挡-电子传输层为TPBI材料(2,2',2''-(1,3,5-benzenetriyl)-tris[1-phenyl-1-*H*-benzimidazole])或具有宽带隙的电子传输材料，厚度为30 nm~40 nm；电子注入层的材料选用LiF或CsF，厚度采用0.8~3 nm；阴极的材料采用Al或其它低功函数金属，厚度为100~150 nm。外电路为驱动电源，可选择3 V~20 V，外电路的正极与透明导电膜邻接衬底的一侧连接，负极与阴极连接。

本发明制备方法：

在高真空 ($3-2 \times 10^{-4}$ 帕) 下，在透明导电膜上面沉积空穴注入层；

在空穴注入层上面沉积空穴传输层；

在空穴传输层上面沉积一层发光层：发光层采用共沉积方法同时蒸发CBP和Cu(I)-配合物，它们的重量比为100: (2~20)；

在发光层之上沉积空穴阻挡-电子传输层；

在空穴阻挡-电子传输层上沉积电子注入层；

在电子注入层上沉积阴极。

有益效果：本发明选择CBP[4,4'-*N,N*-dicarbazole-biphenyl]或BPhen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)做发光层基质，Cu(I)-配合物做掺杂

剂，采用热蒸发工艺制备，发光色可随着Cu(I)配合物浓度变化，提高了器件的效率和使用寿命，制作工艺灵活；其中发光效率最高的明亮黄色发光不但可以成为潜在的对人眼不容易疲劳的琥珀色（橙黄色）显示，还可以与蓝色发光成分组合成在全色显示和照明应用的白色发光器件。

附图说明

图1为本发明有机磷光电致发光器件结构示意图，也是摘要附图。图中1、衬底，2、透明导电膜，3、空穴注入层，4、空穴传输层，5、发光层，6、空穴阻挡-电子传输层，7、电子注入层，8、阴极，9、外电路，10、发光线。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明做进一步说明，但本发明不限于这些实施例
实施例1：

衬底1用玻璃或透明塑料，透明导电膜2选择ITO膜作为阳极，洗净衬底1和透明导电膜2后，首先在高真空（ $3-2 \times 10^{-4}$ 帕）下，在透明导电膜2上面沉积厚度为1 nm或3 nm或5nm的空穴注入层3，空穴注入层3用CuPc；然后在空穴注入层3上面沉积空穴传输层4，空穴传输层4是传统应用的NPB材料，厚度为30 nm或40 nm或50 nm；之后在空穴传输层4上面沉积一层发光层5，发光层5采用共沉积方法同时蒸发CBP和Cu(I)-配合物，CBP和Cu(I)-配合物的重量比为100：X，其中X为2，6，10，15或者20，具有不同掺杂浓度Cu(I)-配合物的发光层5厚度都为20 nm；发光层5之上沉积空穴阻挡-电子传输层6，空穴阻挡-电子传输层6的材料为TPBI，厚度是30 nm或35 nm或40 nm；之后在空穴阻挡-电子传输层6之上沉积电子注入层7，材料采用LiF，其厚度是1 nm或2 nm；最后在电子注入层7之上沉积阴极8，阴极8采用金属Al材料，厚度采用100 nm或130 nm或150 nm。所有薄膜都采用热蒸发工艺沉积。

薄膜的厚度使用膜厚监控仪器监视，用亮度计测量发光亮度。具有不同CBP和Cu(I)-配合物比例的器件当施加外电路9时，就会从衬底1一侧射出发射峰分别为558，572，585，592和615 nm的发光线10。

效果：在4.5 V时，亮度为分别为2200，2100，2300，1686和620 cd/m^2 ，在1.0 mA/cm^2 电流效率分别为7.4, 9.2, 5.8, 2.2, 0.9 cd/A 。

实施例2：

在实施例 1 基础上，改变发光层 5 的的基质为 BPhen (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)，厚度为 20nm，控制 BPhen 和 Cu(I)-配合物比例与实施例 1 相同，其它制作条件都不变。

效果：在 4.7 V 时，亮度为分别为 2100，2000，2000，1600 和 610 cd/m^2 ，在 1.0 mA/cm^2 电流效率 分别为 7.2, 9.2, 3.6, 2.1, 0.7 cd/A 。

实施例 3:

在实施例 1 基础上，改变空穴注入层 3 为 *m*-MTDATA 材料，厚度为 10 nm 或 25 nm 或 40nm 的，其它功能层及其制备工艺均与实施例 1 相同，电子注入层 7 采用 CsF 材料，厚度为 1 nm，其它制作条件都不变。具有不同 CBP 和 Cu(I)-配合物比例的器件当施加外电路 9 时，就会从衬底 1 一侧出射出发射峰分别为 558, 572, 585, 592 和 615 nm 的发光线 10。

效果：在 4.4 V 时，亮度为分别为 2180，2090，2290，1696 和 618 cd/m^2 ，在 1.0 mA/cm^2 电流效率 分别为 7.1, 9.1, 5.9, 2.1, 0.8 cd/A 。

实施例 4:

在实施例 1 基础上，改变空穴注入层 3 为 *m*-MTDATA 材料，厚度为 10 或 25 nm，其它功能层及其制备工艺均与实施例 1 相同，电子注入层 7 采用 LiF 材料，厚度为 3nm，其它制作条件都不变。具有不同 CBP 和 Cu(I)-配合物比例的器件当施加外电路 9 时，就会从衬底 1 一侧出射出明亮黄发射峰 为 572 nm 的发光线 10。

效果：在 4.4 V 时，1.0 mA/cm^2 电流密度下电流效率为 12 cd/A ，最大亮度为 2200 cd/m^2 。

Cu(I)-配合物选择传统的配体化合物 6,7- Dicyanodipyrido [2,2-*d*:2',3'-*f*] quinoxaline (Dicnq) Cu(I)-配合物 ($[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{Dicnq})]\text{BF}_4$)，其中 DPEphos 表示 bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether， BF_4 是抗衡离子，热蒸发成膜（其制备方法公开在 G B Che, W L Li, Z G Kong and Z S Su, B Chu, B Li, Z Z Hu and Z Q Zhang, Synth Commun, 2006 36: 2519），由于这种配合物具有大的共轭配位环，具有很好的升华特性因而易于真空蒸发成均匀的薄膜。

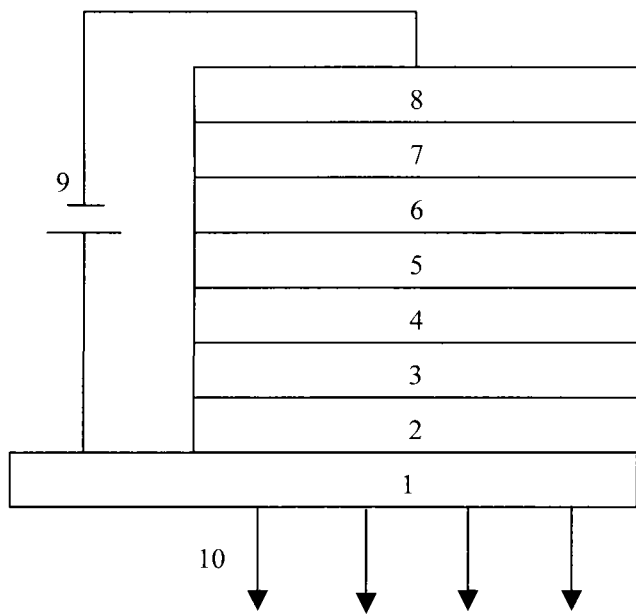


图 1