

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/00

H01L 33/00

[12] 实用新型专利说明书

[21] ZL 专利号 99247985.1

[45] 授权公告日 2001 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 2421793Y

[22] 申请日 1999.12.1 [24] 颁证日 2000.9.9

[73] 专利权人 中国科学院长春光学精密机械研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号

[72] 设计人 李文连 梁春军 李锐钢
洪自若 赵丹

[21] 申请号 99247985.1

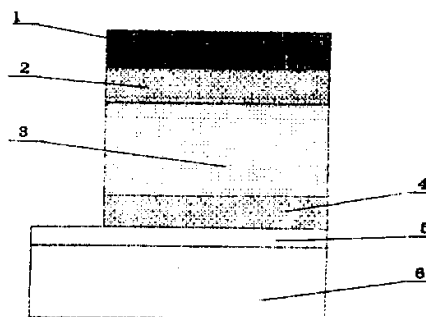
[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 1 页

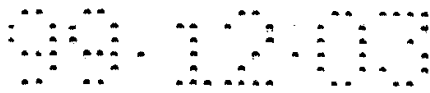
[54] 实用新型名称 高效高色纯度镧系金属配合物有机电致发光器件

[57] 摘要

本实用新型属于电致发光技术领域,是一种高效高色纯度长寿命镧系金属配合物有机电致发光器件。主要由电子传输层,混合层,空穴传输层和 ITO 导电膜等构成,其中在电子传输层和空穴传输层之间的混合层是两者的过渡层。混合层是由三价镧系金属离子配合物(InC 表示,其中 L 为镧系金属,C 配体)和空穴传输层材料混合而成,电子传输层材料可以是 LC 也可以是不发光镧系金属与相同配体 C 的配合物。采用这种器件结构既可以防止与空穴传输层生成基激复合物,保证镧系金属离子的高色纯度带发射,又可以提高器件的量子效率。



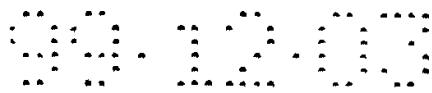
ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1、一种高效高色纯度镧系金属配合物有机电致发光器件，其结构包括金属电极（1），电子传输层（2），空穴传输层（4），ITO导电膜（5），透明玻璃基板（6），其特征是发射层为混合层（3），混合层（3）在空穴传输层与电子传输层之间，混合层材料由三价镧系金属离子配合物和空穴传输层材料混合而成，从空穴传输层到电子传输层，混合比例逐渐递减，电子传输层材料可以是三价镧系金属离子配合物InC，也可以是不发光L镧系金属与C的配合物。

2、根据权利要求1所述的高效高色纯度长寿命镧系金属配合物有机电致发光器件，其特征是混合层（3）中三价镧系金属离子配合物与空穴传输层材料的混合比例从空穴传输层由HTL:InC=6:1~3:1逐渐变化到HTL:LnC=1:6~1:3。



说明书

高效高色纯度镧系金属配合物有机电致发光器件

本实用新型属于电致发光技术领域，是一种镧系配合物有机电致发光器件。

有机电致发光器件由有机小分子材料以薄膜叠加而成，其中发光材料必须是镧系配合物发光体。具体器件结构是：正极/ITO/有机多层薄膜/阴极。正极为玻璃基板，阴极为金属电极，ITO为透明导电膜，是 In_2O_3 和 Sn_2O_3 混合的氧化物薄膜。在直流电压(5-15V)驱动下，可从透明阳极(正极)侧发出可见或红外荧光。

传统的有机电致发光(简称EL)器件结构均是前述的“三明治”式多层结构器件，这种结构的器件一般由三个有机功能层构成即：ITO/HTL(空穴传输层)/EML(发射层)/ETL(电子传输层)/M(金属)，如果EML兼有ETL或HTL功能时，则器件为两层结构即为ITO/HTL/ETL-EML/M，或者ITO/EML-HTL/ETL/M结构。这两类器件结构都存在明显的界面效应，特别是选用镧系金属配合物作为EML时，层间界面使驱动电压升高，在直流驱动下，发射光谱不是单纯由三价镧系离子的窄带构成，发射出来自EML与二胺衍生物HTI材料(如TPD或NPB)形成基激复合物，使得电致发光(EL)发射波长明显移向长波，并且谱带变宽，严重干扰三价镧系金属离子的窄带发射。同时，还会使发光效率和驱动寿命明显降低。

为了防止由镧系配合物做发射层的有机电致发光器件出现基激复合物Exciplex宽带发射，获得纯的稀土窄带发射，和高色纯度的有机电致发光器件，提高用镧系配合物做发射层的有机电致发光器件的量子效率，进而提高器件的发光亮度，和提高用稀土配合物做发射层的有机电致发光器件的工作稳定性和工作寿命，本实用新型提供一种消除界面效应的高效、高色纯度长寿命的镧系金属配合物有机电致发光器件。

本实用新型由金属电极，电子传输层，混合层，空穴传输层，ITO导电膜，透明基板如玻璃等构成。金属电极为阴极，所用的金属为Mg:Ag。透明基板为阳极。混合层为发射层，是三价镧系金属离子配合物光发射材料和空穴传输层的混合体。混合层中的空穴传输层材料从空穴传输层到电子传输层的含量逐渐减少。在器件的结构中，既看不出空穴传输层与混合层之间有明显界面，也看不出电子传输层与混合层间的明显界面，即从空穴传输层向电子传输层过渡是个渐变过程，也就是说混合层实际上是一个过渡层。

附图是本实用新型的结构图。图中1为金属电极, 2电子传输层, 3混合层, 4空穴传输层, 5 ITO导电膜, 6透明基板。

本实用新型所用的是三价镧系金属离子配合物(以下用LnC代替), 它的通式是: $Ln^{3+}L_1L_2$, $Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb$, 中的任何一种或几种金属的组合, $L_1=$ 有机脂肪或芳香羧酸根, β -二酮等, $L_2=$ 中性有机配体化合物, 如: 含任何取代基的喹啉啉(R-phen), 2, 2'-联吡啶(bpy), 氧化三苯基喹啉(TOPO), 三正辛基氧化膦(TPPO)等。HTL是通常使用的二胺衍生物, 如TPD或NPB。具体工艺过程是先事先洗净的ITO电极上镀上一层厚度为200-500nm的空穴传输材料层, 然后同时蒸发LnC材料使它与HTL的混合比例由HTL:LnC=6:1~3:1, 逐渐变化到HTL:LnC=1:6~1:3这就是混合层。再在混合层之上蒸镀一层厚度为200-500nm的ETL材料, 如果该LnC具有电子传输性能, ETL可以是该LnC, 如果LnC不具有电子传输性能, 那么, ETL可以选择LC材料, 其配体与LnC配体相同, L(镧系)金属离子为不发光三价离子 Y^{3+}, La^{3+}, Gd^{3+} 或 Lu^{3+} 。在最后形成的器件结构中, 既看不出HTL与混合层之间的明显界面, 也看不出混合层与ETL间的明显界面, 即从HTL层向ETL层过渡是个渐变过程。

本实用新型这种模糊的功能层间“界面”可防止混合层与HTL形成基激复合物发射, 可以获得纯的三价镧系离子的窄带发射。由于层间界面几乎不存在, 可以降低载流子注入势垒, 由于与HTL间的模糊界面, 避免基激复合物发射, 因此可以提高发光量子效率。因为在电激发下, 基激复合物发光波长明显向长波移动, 因而难于获得纯稀土窄带发射, 导致色纯度降低。需要说明的是这里所说的“混合式”与“掺杂式”结构不同, 前者混合比例大, 后者比例很小, 发光材料只占被掺杂材料的百分之几。选用空穴传输层为二胺, 如TPD或NPB, 器件结构为ITO/HTL/HTL:LnC/InC或LC/Mg:Ag, LnC为下表中配合物时的主要结果:

序号	镧系配合物 (LnC)	配体化合物		发光效率 (%)	EL发射	
		第一配体	第二配体		主峰(nm)	发光
01	Eu(DBM) ₃ phen	DBM:二本甲酰甲烷	phen:邻二氮菲	2-3	611	红
02	Tb(ACAC) ₃ phen	ACAC:乙酰丙酮	phen:邻二氮菲	1-3	544	绿
03	Nd(DBM) ₃ phen	DBM:二本甲酰甲烷	Bpy:2,2',联吡啶		900,1000	红
04	Tm(ACAC) ₃ phen	ACAC:乙酰丙酮	phen:邻二氮菲	0.9-1.0	480	蓝
05	Dy(ACAC) ₃ phen	ACAC:乙酰丙酮	Bpy:2,2'-联吡啶	0.9-2.0	480,580	白

本实用新型的制作过程如下：
在真空度 10^{-4} 帕，所有有机材料热蒸发到ITO玻璃基板上，HTL厚度为30nm，混合层厚度50nm，ETL厚度为20nm，所有器件均在干燥空气中用紫外粘合剂把玻璃板压在器件上面封装成为有机EL（电致发光）器件。

实施例1

混合层材料是Tb(ACAC)₃phen:TPD由1:3变到3:1，ETL材料是Tb(ACAC)₃phen。这种器件在3V直流驱动下可发出Tb³⁺的纯线状光谱（主峰：545nm）。在低于200 μA/cm²电流密度下量子效率可达3%以上。

实施例2

混合层材料是Eu(DBM)₃phen（三价铕与二苯甲酰基甲烷和喹啉的配合物）HTL材料是TPD，混合层比例Eu(DBM)₃phen:TPD由1:3变到3:1，这种器件在2.5V直流驱动下可发出Eu³⁺的纯线状光谱（主峰：611nm）。在低于200 μA/cm²电流密度下量子效率可达4%以上。

实施例3

混合层材料是Dy(ACAC)₃phen，空穴传输层材料是TPD，混合层比例由1:3变到3:1电子传输层材料是Dy(ACAC)₃phen（三价镝与乙酰丙酮和喹啉的配合物）。这种器件在3V直流驱动下可发出Dy³⁺的纯线状光谱（主峰：480nm和580nm）。在低于200 μA/cm²电流密度下量子效率可达1%以上。

实施例4

混合层材料是Er(DBM)₃phen（三价铒与二苯甲酰基甲烷和喹啉的配合物），空穴传输层材料是TPD，混合层比例Er(DBM)₃phen:TPD由1:3变到3:1。这种器件在2.5V直流驱动下可发出Er³⁺的纯线状光谱（主峰：525nm）。在低于200 μA/cm²电流密度下量子效率可达1%以上。

实施例5

混合层材料是Tb(ACAC)₃phen，空穴传输层材料是TPD，混合层比例Tb(ACAC)₃phen:TPD由1:3变到3:1，材料是Gd(ACAC)₃phen（三价钆与乙酰丙酮和喹啉的配合物）。这种器件在3V直流驱动下可发出Tb³⁺的纯线状光谱（主峰：545nm），在低于200 μA/cm²电流密度下量子效率可达3%以上。

实施例6

混合层材料是Tm(ACAC)₃phen，空穴传输层材料是TPD，混合层比例Tm(ACAC)₃phen:TPD由1:3变到3:1，电子传输层材料是Gd(ACAC)₃phen（三价钆与乙酰丙酮和喹啉的配合物）。这种器件在3V直流驱动下可发出Tm³⁺的纯线状光谱（主峰：480nm）。在低于200 μA/cm²电流密度下量子效率可达3%以上。

实施例7

混合层材料是Nd(DBM)₃phen，空穴传输层材料是TPD，混合层比例Nd(DBM)₃phen:TPD由1:3变到3:1，电子传输层材料是Nd(DBM)₃phen。这种器件在6V直流驱动下可发出Nd³⁺的纯线状光谱（主峰：900nm和980nm），发红外光。

说明书附图

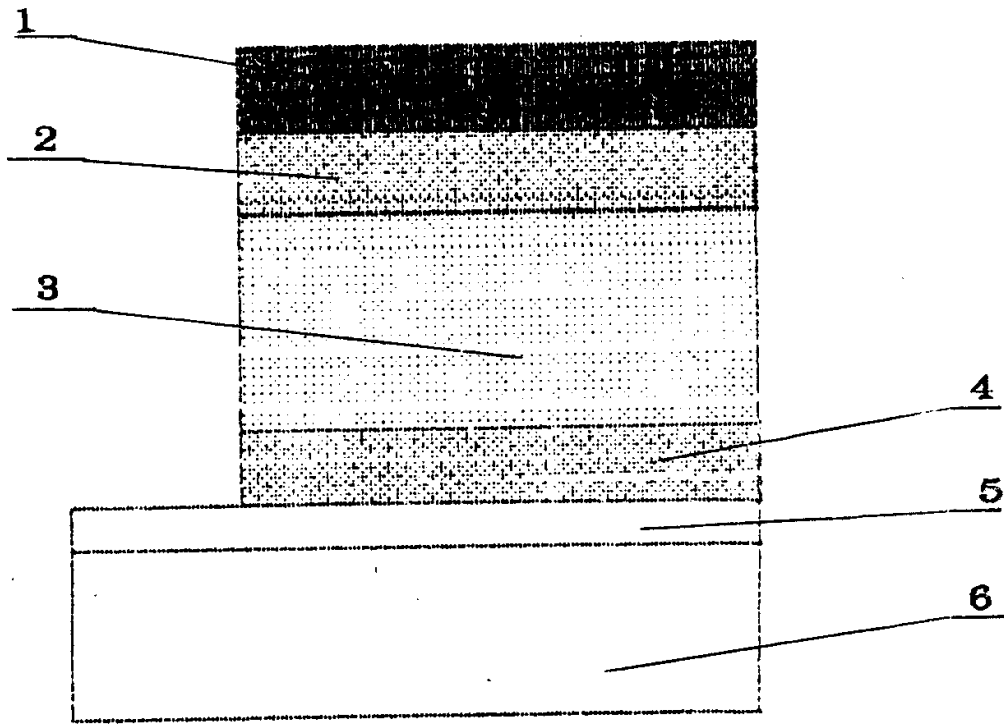


图 1