



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111244314 A

(43)申请公布日 2020.06.05

(21)申请号 202010067635.9

(22)申请日 2020.01.20

(71)申请人 重庆师范大学

地址 401331 重庆市沙坪坝区大学城中路
37号

(72)发明人 牛连斌 关云霞 钱雅翠

(74)专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理
有限公司 11250

代理人 谢楠

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

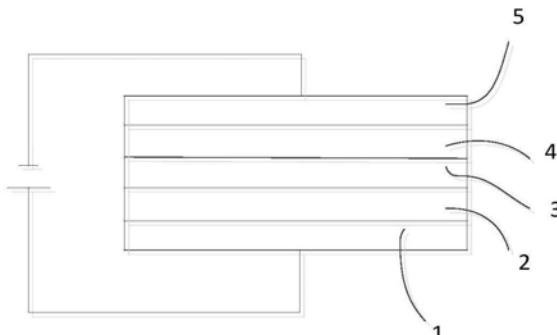
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

一种有机电致发光器件及其显示装置

(57)摘要

本发明涉及显示技术领域，具体涉及一种有机电致发光器件及其显示装置。本发明提供的有机电致发光器件，包括基板，以及依次形成在所述基板上的第一电极层、发光层和第二电极层，所述发光层包括PF0主体材料以及掺杂在所述PF0主体材料中的至少一种具有自旋交叉性质的分子磁性材料。本发明提供的有机电致发光器件可有效抑制PF0的发光峰向长波偏移，实现了器件的强烈蓝光纯正发射。



1. 一种有机电致发光器件，包括基板，以及依次形成在所述基板上的第一电极层、发光层和第二电极层，其特征在于，所述发光层包括PFO主体材料以及掺杂在所述PFO主体材料中的至少一种具有自旋交叉性质的分子基磁性材料。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述分子基磁性材料的掺杂浓度不大于20wt%。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述PFO主体材料和所述分子基磁性材料的质量比为10:0.1-1.5；

优选的，所述PFO主体材料和所述分子基磁性材料的质量比为10:1。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述分子基磁性材料为 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述发光层的厚度不大于100nm。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述发光层的厚度为40-80nm；

优选的，所述发光层的厚度为65nm。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述第一电极层和发光层之间设置有第一有机功能层，所述发光层和第二电极层之间设置有第二有机功能层。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述第一有机功能层包括空穴注入层，所述第二有机功能层包括电子注入层；

所述空穴注入层包括PEDOT材料和PSS材料，所述电子注入层包括CsCl材料。

9. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述PEDOT材料和PSS材料的质量比为1:10-30。

10. 一种显示装置，其特征在于，包括权利要求1-9任一项所述的有机电致发光器件。

一种有机电致发光器件及其显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及显示技术领域,具体涉及一种有机电致发光器件及其显示装置。

背景技术

[0002] 有机电致发光显示器件(OLED,Organic Light-Emitting Diodes)具有全固化、自发光效率高,功耗低、发光色彩丰富、工艺简单、可以实现柔性等突出优点,在高端显示等领域有广阔的发展前景。

[0003] 近五年来,在工业界和学术人士的共同努力下,有机电致发光显示器件(OLED,Organic Light-Emitting Diodes)技术已经得到了飞速的进步。同现在主流LCD显示技术相比,OLED具有以下突出特点:(1)全固化薄膜器件;(2)自发光,效率高,功耗低;(3)发光色彩丰富,比较容易实现彩色显示;(4)工艺简单,可以实现柔性屏幕。由于这些突出优点,OLED技术已经成为现在显示市场的高端核心部件。对于RGB彩色OLED显示技术,蓝光有机材料非常重要。在现有各种OLED蓝光材料中,聚芴(PFO)是一种刚性平面联苯结构的化合物,具有高稳定性,非常容易成膜。其能隙大于2.95eV,薄膜的荧光量子效率可达80%以上,是一种备受产业界期待的蓝色发光材料。但是,经过数十年的系统研究发现,PFO有一个非常严重的缺点,即PFO的电致发光器件,发光峰出现长波偏移,会产生绿色发光带,这严重影响了PFO有机电致发光器件的饱和色纯度,也严重制约了其产业化进程。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有PFO有机电致发光器件发光峰出现长波偏移,会产生绿色发光带,进而影响器件饱和色纯度的问题,从而提供一种有机电致发光器件及其显示装置。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次形成在所述基板上的第一电极层、发光层和第二电极层,所述发光层包括PFO主体材料以及掺杂在所述PFO主体材料中的至少一种具有自旋交叉性质的分子基磁性材料。

[0007] 优选的,所述分子基磁性材料的掺杂浓度不大于20wt%。

[0008] 优选的,所述PFO主体材料和所述分子基磁性材料的质量比为10:0.1-1.5;

[0009] 优选的,所述PFO主体材料和所述分子基磁性材料的质量比为10:1。

[0010] 优选的,所述分子基磁性材料为 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 。

[0011] 优选的,所述发光层的厚度不大于100nm。

[0012] 优选的,所述发光层的厚度为40-80nm;

[0013] 优选的,所述发光层的厚度为65nm。

[0014] 优选的,所述第一电极层和发光层之间设置有第一有机功能层,所述发光层和第二电极层之间设置有第二有机功能层。

[0015] 优选的,所述第一有机功能层包括空穴注入层,所述第二有机功能层包括电子注

入层；

[0016] 所述空穴注入层包括PEDOT材料和PSS材料，所述电子注入层包括CsCl材料。

[0017] 优选的，所述PEDOT材料和PSS材料的质量比为1:10-30。

[0018] 本发明提供一种显示装置，包括上述所述的有机电致发光器件。

[0019] 本发明的有益效果：

[0020] 1) 本发明提供的有机电致发光器件，在发光层中，通过在PFO主体材料中掺杂至少一种具有自旋交叉性质的分子基磁性材料，该分子基磁性材料在不同的自旋态下会表现出不同的光电性质，其特殊的电子自旋态很容易调制周围有机分子的光电属性，同时这些不同的自旋态易与其周围的PFO分子的电子自旋态和光子态密度进行耦合，这种耦合作用能够“剪断”PFO在电致发光过程中被氧化为芴酮的通道，从而成功抑制了PFO的发光峰向长波偏移，实现了器件的强烈蓝光纯正发射，解决了困扰业界多年的聚芴异常绿光难题。

[0021] 2) 本发明提供的有机电致发光器件，进一步的，所述分子基磁性材料的掺杂浓度不大于20wt%。上述特定的掺杂量可有效保证器件的强烈蓝光纯正发射，有效抑制PFO的发光峰向长波偏移，保证了器件的饱和色纯度。

[0022] 3) 本发明提供的有机电致发光器件，进一步的，所述分子基磁性材料为 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 。本发明首次将 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 掺杂到PFO中，在 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 中，Fe离子处于正八面体强配位场，在这些配位场强作用下，电子存在低自旋或高自旋这两种不同的排布方式，Fe离子的5个简并d轨道能级将分别分裂为能级较高的轨道能级和能级较低的轨道能级，而d电子的排布方式遵循能量最低原理还是洪特规则，这由配位场分裂能和电子成对能的相对大小所决定，如果配位场分裂能大于电子成对能，d电子排布就遵循能量最低原理，其先填满能量较低的轨道，形成低自旋态(LS)的电子排布方式，如果配位场分裂能大于电子成对能，其排布方式遵循洪特规则，此时尽可能保持最多的未成对电子数，形成高自旋态(HS)的电子排布方式，这些不同的自旋态易与其周围的PFO分子的电子自旋态和光子态密度进行耦合，这种耦合能够“剪断”PFO在电致发光过程中被氧化为芴酮的通道，从而成功抑制了PFO的发光峰向长波偏移，实现了器件的强烈蓝光纯正发射。

附图说明

[0023] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0024] 图1为本发明实施例2制备的有机电致发光器件结构示意图。

[0025] 图2为本发明对比例1制备的有机电致发光器件的电致发光EL谱图。

[0026] 图3为本发明对比例2制备的PFO薄膜的光致发光PL谱和电致发光EL谱的对比图。

[0027] 图4为本发明实施例2制备的有机电致发光器件的电致发光EL谱图。

[0028] 图5为本发明对比例1制备的有机电致发光器件的磁电导测试图。

[0029] 其中，1、阳极；2、空穴注入层；3、发光层；4、电子注入层；5、阴极。

具体实施方式

[0030] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明，并不局限于所述最佳实施方式，不对本发明的内容和保护范围构成限制，任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产品，均落在本发明的保护范围之内。

[0031] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者，按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

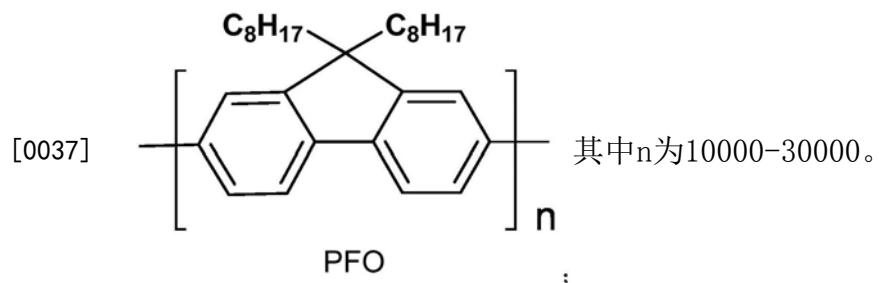
[0032] 实施例1

[0033] 本实施例提供一种有机电致发光器件，包括基板，以及依次形成在所述基板上的第一电极层、发光层和第二电极层，所述发光层包括PFO主体材料以及掺杂在所述PFO主体材料中的至少一种具有自旋交叉性质的分子基磁性材料。

[0034] 本发明不对基板的材料做具体限定，在一可选实施例中，所述基板包括玻璃基板，也可为柔性基板。所述第一电极层为阳极，可选的，所述第一电极层为ITO层；所述第二电极层为阴极，可选的，所述第二电极层为金属Al层。

[0035] 本发明不对第一电极层、发光层和第二电极层的厚度做具体限定。可选的，所述发光层的厚度不大于100nm；优选的，所述发光层的厚度为40–80nm；优选的，所述发光层的厚度为65nm。可选的，所述第二电极层的厚度为80–150nm，优选的，所述第二电极层的厚度为120nm。

[0036] 在本发明中，PFO为聚芴简称，聚芴是芴单元刚性共平面的联苯结构，分子结构式如下：

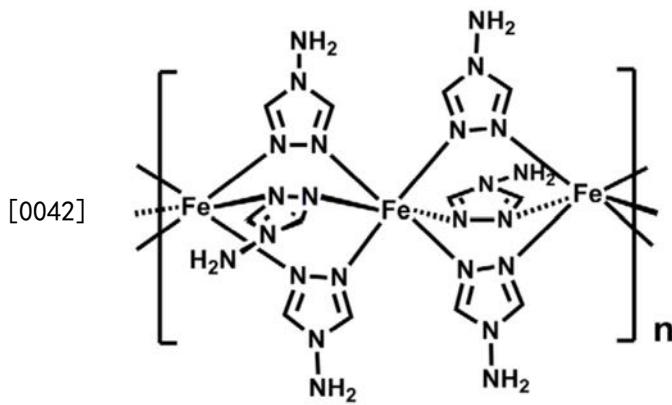


[0038] 需要说明的是本发明所述PFO为现有材料，可通过市购或自行合成获得。本发明所述PFO主体材料购自西安宝莱特光电科技有限公司，型号为PLT101011B。

[0039] 本发明通过大量的研究发现，通过将具有自旋交叉性质的分子基磁性材料掺杂到PFO主体材料中可有效抑制PFO的发光峰向长波偏移，实现有机电致发光器件的强烈蓝光发射。

[0040] 在一可选实施例中，所述分子基磁性材料为 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 。

[0041] $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 的结构式如下所示：



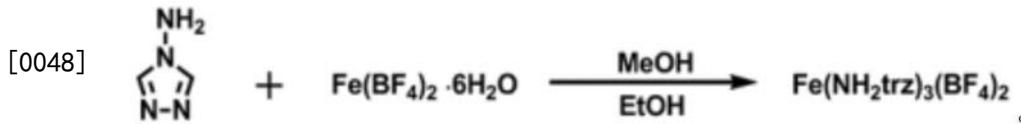
[0043] 需要说明的是本发明所述 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 材料为现有已知材料,可通过市购或自行合成获得。本发明所有实施例中使用的 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 材料通过以下方法制备得到,其 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 材料的制备方法包括如下步骤:

[0044] 1) 将 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用甲醇溶解,得到含有 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液;

[0045] 2) 将4-氨基三氮唑用甲醇溶解,在超声条件下加入含有 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液,超声处理1-3小时,得到反应液,反应液离心分离,得到固体产物,固体产物用乙醇洗涤,干燥,得到所述 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 材料。

[0046] 可选的,所述4-氨基三氮唑和 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为3-3.5:1。

[0047] 所述 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 材料的合成路线如下所示:



[0049] 在一可选实施例中,所述分子基磁性材料的掺杂浓度不大于20wt%。优选的,所述PF0主体材料和所述分子基磁性材料的质量比为10:0.1-1.5;优选的,所述PF0主体材料和所述分子基磁性材料的质量比为10:1。本发明通过将特定量的分子基磁性材料掺杂到PF0主体材料,大大抑制了PF0的发光峰向长波偏移,实现了有机电致发光器件的强烈蓝光发射。

[0050] 在一可选实施例中,所述第一电极层和发光层之间设置有第一有机功能层,所述发光层和第二电极层之间设置有第二有机功能层。可选的,所述第一有机功能层包括空穴注入层,所述第二有机功能层包括电子注入层。需要说明的是所述第一有机功能层还可包括空穴传输层;所述第二有机功能层还可包括电子传输层。可选的,所述空穴注入层的厚度为10-40nm,优选的,所述空穴注入层的厚度为30nm。可选的,所述电子注入层的厚度为0.1-1nm,优选的,所述电子注入层的厚度为0.6nm。

[0051] 本发明不对空穴注入层和电子注入层的材料做具体限定。可选的,所述空穴注入层包括PEDOT材料和PSS材料,所述电子注入层包括CsCl材料。

[0052] 需要说明的是本发明所述PEDOT材料和PSS材料均为现有材料,可通过市购获得。PEDOT是EDOT(3,4-乙烯二氧噻吩单体)的聚合物。PSS是聚苯乙烯磺酸。在一可选实施例中,所述PEDOT材料和PSS材料的质量比为1:10-30。本发明实施例中所述PEDOT材料和PSS材料购自西安宝莱特光电科技有限公司,型号为PLT302191T。

[0053] 本发明所述有机电致发光器件制备方法为本领域常规制备方法,可选的,所述有

机电致发光器件制备方法,包括如下步骤:

[0054] 1) 将涂布了ITO电极的玻璃基板(ITO玻璃基板)依次用丙酮、酒精、去离子水超声处理10-20分钟,然后将ITO玻璃基板在100-120℃下烘干30-50分钟,用臭氧处理;

[0055] 2) 在臭氧处理后的ITO玻璃基板上将含有PEDOT和PSS的水溶液旋涂成膜,以在ITO表面形成空穴注入层;然后在空穴注入层表面将含有PF0和Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂的氯仿溶液旋涂成膜,以在空穴注入层表面形成发光层;然后将涂覆有空穴注入层和发光层的ITO玻璃基板进行干燥;

[0056] 3) 将干燥后的ITO玻璃基板置于真空蒸镀室,待抽真空至 6×10^{-5} - 9×10^{-5} Pa时,开始在发光层表面依次蒸镀电子注入层和第二电极层,得到所述有机电致发光器件;其中,在各膜层蒸镀过程中,真空蒸镀室内的真空度维持在 1×10^{-4} - 4×10^{-4} Pa,用石英振荡仪监测各膜层的厚度和成膜速率,控制电子注入层的厚度和成膜速率分别为0.1-1nm和0.01-0.03nm/s,控制第二电极层的厚度和成膜速率分别为80-150nm和0.1-0.3nm/s。

[0057] 优选的,所述PEDOT和PSS的水溶液中,PEDOT和PSS的总质量为所述PEDOT和PSS的水溶液质量的1-5%,所述PEDOT和PSS的水溶液的pH为1.4-1.6。所述PF0和Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂的氯仿溶液中,PF0和Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂的总质量为所述PF0和Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂的氯仿溶液质量的10-15%。所述含有PF0和Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂的氯仿溶液是将PF0和Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂用氯仿在无水无氧的条件下溶解得到的。

[0058] 优选的,所述有机电致发光器件制备方法,包括如下步骤:

[0059] 1) 将涂布了ITO电极的玻璃基板(ITO玻璃基板)依次用丙酮、酒精、去离子水超声处理15分钟,然后将ITO玻璃基板在115℃下烘干45分钟,用臭氧处理10分钟;

[0060] 2) 在臭氧处理后的ITO玻璃基板上将含有PEDOT和PSS的水溶液旋涂成膜,以在ITO表面形成空穴注入层;然后在空穴注入层表面将含有PF0和Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂的氯仿溶液旋涂成膜,以在空穴注入层表面形成发光层;然后将涂覆有空穴注入层和发光层的ITO玻璃基板进行干燥;

[0061] 3) 将干燥后的ITO玻璃基板置于真空蒸镀室,待抽真空至 9×10^{-5} Pa时,开始在发光层表面依次蒸镀电子注入层和第二电极层,得到所述有机电致发光器件;其中,在各膜层蒸镀过程中,真空蒸镀室内的真空度维持在 2×10^{-4} Pa,用石英振荡仪监测各膜层的厚度和成膜速率,控制电子注入层的厚度和成膜速率分别为0.6nm和0.01nm/s,控制第二电极层的厚度和成膜速率分别为120nm和0.15nm/s。本发明所用器件蒸镀系统为重庆师范大学和沈阳真空研究所联合研制的Future-2019型有机电致发光器件制造专用镀膜系统。

[0062] 本实施例还提供一种显示装置,包括上述所述的有机电致发光器件。

[0063] 实施例2

[0064] 本实施例提供一种有机电致发光器件,包括玻璃基板,以及依次形成在所述基板上的阳极1、空穴注入层2、发光层3、电子注入层4和阴极5,使所述器件形成如图1所示之具体结构:ITO/空穴注入层(30nm)/发光层(65nm)/电子注入层(0.6nm)/阴极(A1)(120nm);其中,

[0065] 有机电致发光器件中阳极1选用ITO材料;

[0066] 空穴注入层2材料选用PEDOT材料和PSS材料,PEDOT材料和PSS材料的质量比为1:18;

[0067] 发光层3以主体材料和客体材料共掺杂形成,其中主体材料选用PF0,客体材料选用 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$,主体材料和客体材料掺杂的质量比为10:1;

[0068] 其中, $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 材料的制备方法包括如下步骤:

[0069] 1) 将 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.6691g, 1.982mmol) 用80mL甲醇溶解, 得到含有 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液;

[0070] 2) 将4-氨基三氮唑(0.5g, 5.947mmol)用20mL甲醇溶解, 得到无色透明溶液, 在超声条件下向该透明溶液滴加含有 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液, 此时会产生大量白色沉淀, 超声处理1小时, 得到反应液, 反应液离心, 接着倾倒上清液, 得到白色粉末状固体产物, 固体产物用无水乙醇洗涤, 离心三次, 真空干燥, 得到所述 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 材料。

[0071] 电子注入层4材料选用CsCl材料;

[0072] 阴极5选用金属Al。

[0073] 上述有机电致发光器件的制备包括如下步骤:

[0074] 1) 将涂布了ITO电极的玻璃基板(ITO玻璃基板)依次用丙酮、酒精、去离子水超声处理15分钟, 然后将ITO玻璃基板放入干燥柜中在115℃下烘干45分钟, 再将经过烘干处理的ITO玻璃基板放入臭氧发生器中用臭氧处理10分钟;

[0075] 2) 将经过臭氧处理后的ITO玻璃基板放入水氧隔绝的手套箱中, 并将其吸附在旋转的圆盘上(每分钟1200转), 然后向ITO玻璃基板表面滴上数滴含有PEDOT和PSS的水溶液(所述PEDOT和PSS的水溶液中, PEDOT和PSS的总质量为所述PEDOT和PSS的水溶液质量的3%, 所述PEDOT和PSS的水溶液的pH为1.5)以进行旋涂成膜, 含有PEDOT和PSS的水溶液会因为旋转形成的离心力而呈薄膜状分布, 在这种状态下, 液体凝固后便可形成膜体, 以在ITO表面形成空穴注入层;

[0076] 然后向空穴注入层表面滴上数滴含有PF0和 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 的氯仿溶液(所述PF0和 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 的氯仿溶液中, PF0和 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 的总质量为所述PF0和 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 的氯仿溶液质量的11%)以进行旋涂成膜, 含有PF0和 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 的氯仿溶液会因为旋转形成的离心力而呈薄膜状分布, 在这种状态下, 液体凝固后便可形成膜体, 以在空穴注入层表面形成发光层; 然后将涂覆有空穴注入层和发光层的ITO玻璃基板在105℃下烘烤30分钟;

[0077] 3) 将烘烤后的ITO玻璃基板置于真空蒸镀室, 待抽真空至 $9 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 时, 开始在发光层表面依次蒸镀CsCl和金属Al膜层, 得到所述有机电致发光器件; 其中, 在蒸镀CsCl和金属Al膜层过程中, 真空蒸镀室内的真空间度维持在 $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 用石英振荡仪监测各膜层的厚度和成膜速率, 控制CsCl层的厚度和成膜速率分别为0.6nm和0.01nm/s, 控制金属Al层的厚度和成膜速率分别为120nm和0.15nm/s。

[0078] 实施例3

[0079] 本实施例提供一种有机电致发光器件, 其与实施例2的区别仅在于, 所述主体材料和客体材料掺杂的质量比为10:0.1; 所述PEDOT材料和PSS材料的质量比为1:10; 所述发光层的厚度为80nm。

[0080] 实施例4

[0081] 本实施例提供一种有机电致发光器件, 其与实施例2的区别仅在于, 所述主体材料和客体材料掺杂的质量比为10:1.5; 所述PEDOT材料和PSS材料的质量比为1:30; 所述发光

层的厚度为40nm。

[0082] 实施例5

[0083] 本实施例提供一种有机电致发光器件，其与实施例2的区别仅在于，所述客体材料的掺杂浓度为20wt%；所述发光层的厚度为100nm。

[0084] 对比例1

[0085] 本对比例提供一种有机电致发光器件，其与实施例2的区别仅在于，所述发光层不加入客体材料 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 。

[0086] 对比例2

[0087] 本对比例提供一种PFO薄膜，所述PFO薄膜的制备方法包括如下步骤：将PFO用氯仿在无水无氧条件下溶解48小时，得到PFO氯仿溶液，将PFO氯仿溶液旋涂成膜，得到所述PFO薄膜；其中所述PFO氯仿溶液中PFO的质量浓度为10%，所述PFO薄膜的厚度为65nm。

[0088] 效果验证

[0089] 1、对由实施例2-5和对比例1得到的有机电致发光器件和对比例2得到的PFO薄膜，采用全自动控制的Keithley-2400数字源表和PR-655扫描光谱仪组成的测量系统对上述器件的电压、亮度、电流、电致发光光谱等参数进行测试；其中由Lakeshore-475电磁铁提供测试所需磁场；所有的测试都在室温大气环境下进行；其结果如表1和图2-5所示。

	色坐标 CIE(x, y)
[0090]	实施例 2 (0.23, 0.22)
	实施例 3 (0.22, 0.22)
[0091]	实施例 4 (0.22, 0.23)
	实施例 5 (0.23, 0.23)
	对比例 1 (0.33, 0.45)

[0092] 图2为对比例1得到的器件在电压4V至10V的偏置条件下测得的电致发光EL谱图，横坐标为波长，纵坐标为归一化相对强度。由图2可知，器件发出非常强烈的绿光，中心峰值波长为553nm，色坐标(0.33, 0.45)。并且随着电压的不断改变，其绿色发光带始终远远大于其蓝色发光带。

[0093] 图3为对比例2得到的PFO薄膜的光致发光PL谱，以及在8V偏置电压下测得的电致发光EL谱的对比图，横坐标为波长，纵坐标为强度。图3中的插图是PFO薄膜的紫外吸收谱，横坐标为波长，纵坐标为吸光度，在378nm处呈现出最大吸收，在380nm氩灯光源的激发下，PFO薄膜的光致发光PL谱表现出高灵敏度的振动发射特性，0-0电子跃迁中心在438nm处，与氯仿稀溶液PFO的光致发光PL谱相似，但有一定的红移，这种红移是由构象变化、聚集体、离子形成等共同作用引起。

[0094] 由图3可知，与PFO薄膜的PL谱相比，其EL谱的绿光带发射非常强。关于PFO绿光的产生原因还争论较大。部分研究认为，PFO单体中含少量未烷基化芴，在光、热、电等外界条件作用下，这种残留物被氧化后生成芴酮，这种新产生的芴酮导致了PFO器件电致发光绿光带的异常发射；还有人认为在空气氛围下器件运行时，聚合物链上产生了芴酮。因此，在电

致发光过程中,很容易发生由寡聚芴到芴酮的能量传递,与这种能量传递对应的辐射跃迁导致异常绿光发射。然而,也有部分观点与上述主张完全不同,他们利用原子力显微镜(AFM)技术,详细研究了9位三苯胺取代的聚芴类衍生物薄膜聚集态结构的差异。他们发现9位不同烷基取代的聚芴薄膜中会产生纤维聚集体,但芳香胺取代的聚芴则形成高质量的平滑薄膜,借助计算模拟,他们还发现烷基取代的聚芴易形成长程有序的聚集,这种聚集会产生激基缔合物从而引起这些聚合物材料的绿光发射。

[0095] 图4为实施例2得到的器件在电压5V至8V的偏置条件下测得的电致发光EL谱图,横坐标为波长,纵坐标为归一化相对强度。由图4可知,Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂掺杂PFO后,实施例2得到的器件发出强烈的蓝光,峰值波长为438nm,与PFO薄膜的PL谱峰值波长完全一致。这表明器件的蓝光发射由PFO产生,掺杂没有引起PFO发光性质的改变。并且,与对比例1得到的器件相比,绿色发光带被成功压制。这种掺杂器件,完全实现了PFO电致发光器件的蓝色发射,色坐标(0.23,0.22)。并且,随着器件偏置电压的增大,器件光谱的蓝光部分在整个EL谱所占比例几乎没有改变。

[0096] 对于Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂而言,Fe离子处于正八面体配位场,在这些配位场强作用下,电子存在低自旋((low spin,LS)或高自旋((high spin,HS)这两种不同的排布方式。此时,Fe离子的5个简并d轨道能级将分别分裂为能级较高的轨道能级和能级较低的轨道能级,最重要的是,d电子的排布方式遵循能量最低原理还是洪特规则,这由配位场分裂能和电子成对能的相对大小所决定。如果配位场分裂能大于电子成对能,d电子排布就遵循能量最低原理,其先填满能量较低的轨道,形成低自旋态(LS)的电子排布方式,如果配位场分裂能大于电子成对能,其排布方式遵循洪特规则,此时尽可能保持最多的未成对电子数,形成高自旋态(HS)的电子排布方式。这些不同的自旋态很容易与其周围的PFO分子的电子自旋态和光子态密度进行耦合。结合图4的EL谱,我们推断这种耦合作用或者减弱了PFO薄膜中芴酮的产生,或者降低了PFO薄膜中激基缔合物的形成。对于耦合作用是否降低了PFO薄膜中激基缔合物的形成,发明人利用光电磁一体化分析系统,研究了对比例1所得器件的磁电导(Magneto-conductivity,MC)效应。

$$[0097] MC = \frac{\frac{1}{R_B} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_0}} \times 100\%$$

[0098] 其中,其中MC表示磁电导,R_B为加磁场时器件的电阻;R₀为无磁场时器件的电阻。

[0099] 激基缔合物是指同种分子之间形成的一种激发态缔合物,这种相互作用是激发态的分子与基态分子之间的相互缔合作用。由于分子间的这种相互缔合作用会降低激发态的能量,改变原来分子的性质,因此激基缔合物的PL光谱与原来形成它的分子的PL光谱不同。对于大多数激基缔合物,其磁电导值正负发生改变是其具有的本质特征。图5为对比例1所得器件的磁电导测试图,其横坐标为磁感应强度,纵坐标为相对强度。如图5所示,在不同的偏置电压下,对比例2所得器件的磁电导值均为正值,未出现其磁电导值正负发生改变的激基缔合物特征。由此可以判定,对比例2所得的纯PFO薄膜的EL谱异常绿光发射不是来源于薄膜中的激基缔合物。

[0100] 根据发光动力学理论,聚合物的电致发光过程就是一个伴随电子得失的辐射跃迁过程。电子的不断得失过程,也是一个连续的氧化还原过程。对于没有掺杂Fe

(NH₂trz)₃ • (BF₄)₂的PFO薄膜,一定比例的PFO在电致发光过程中很容易被氧化为芴酮。PFO到芴酮的能量传递对应的辐射跃迁导致553nm处异常绿光发射。对于掺杂Fe (NH₂trz)₃ • (BF₄)₂的PFO薄膜,高自旋态(HS)的电子排布方式很容易与其周围的PFO分子的电子自旋态和光子态密度进行耦合。这种耦合能够“剪断”PFO在电致发光过程中被氧化为芴酮的通道。因而,Fe (NH₂trz)₃ • (BF₄)₂掺杂PFO器件中,异常绿光带被成功压制,观察到了纯正的蓝光发射。

[0101] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之中。

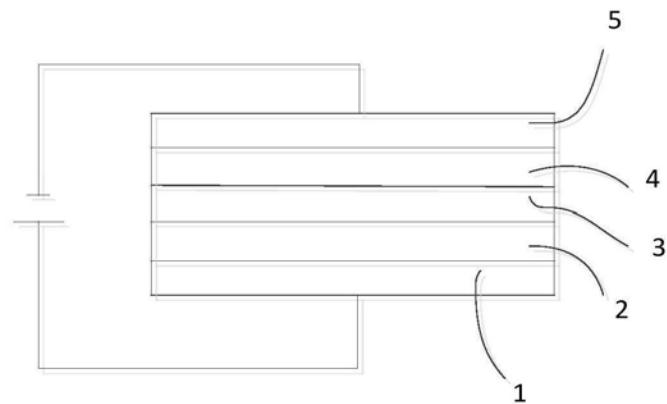


图1

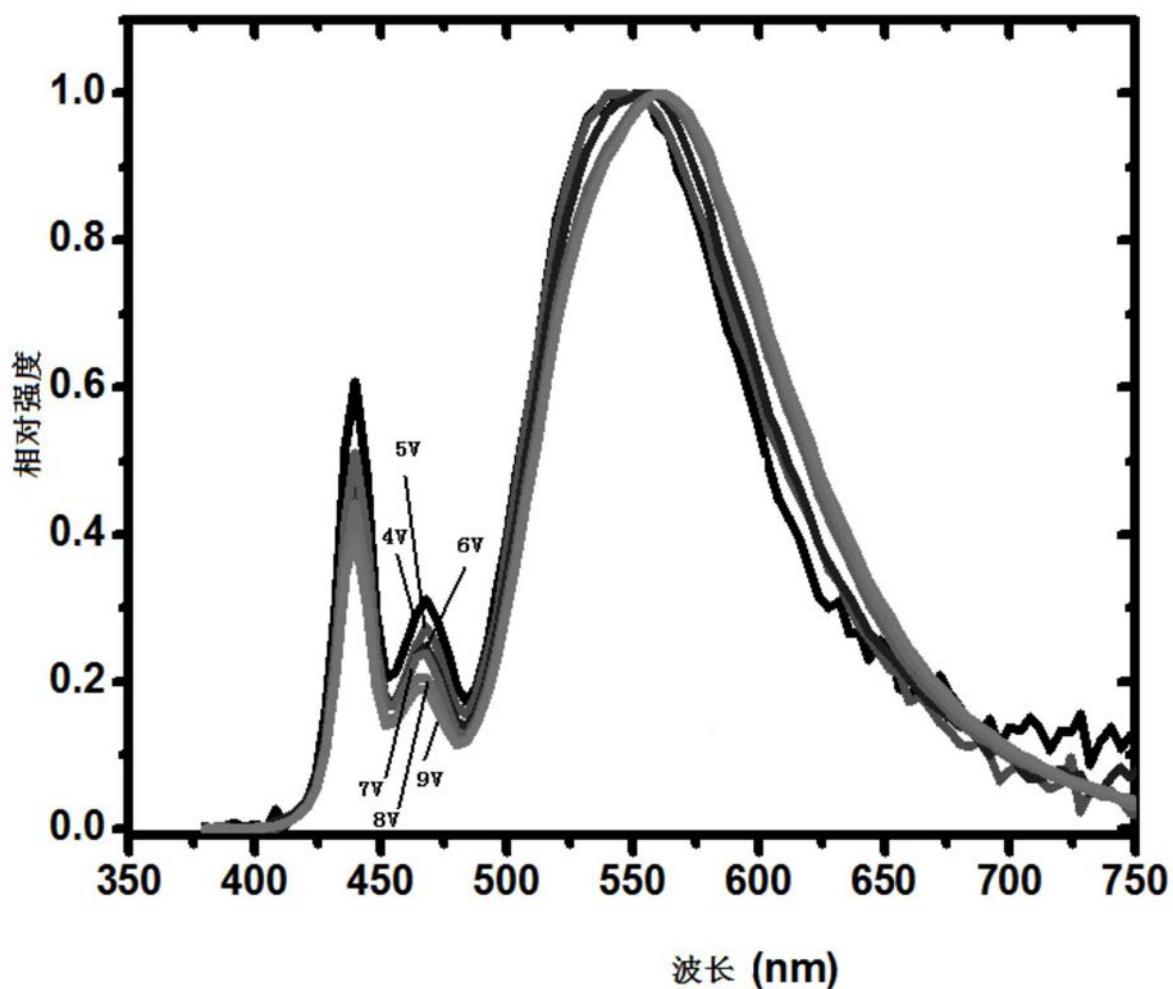


图2

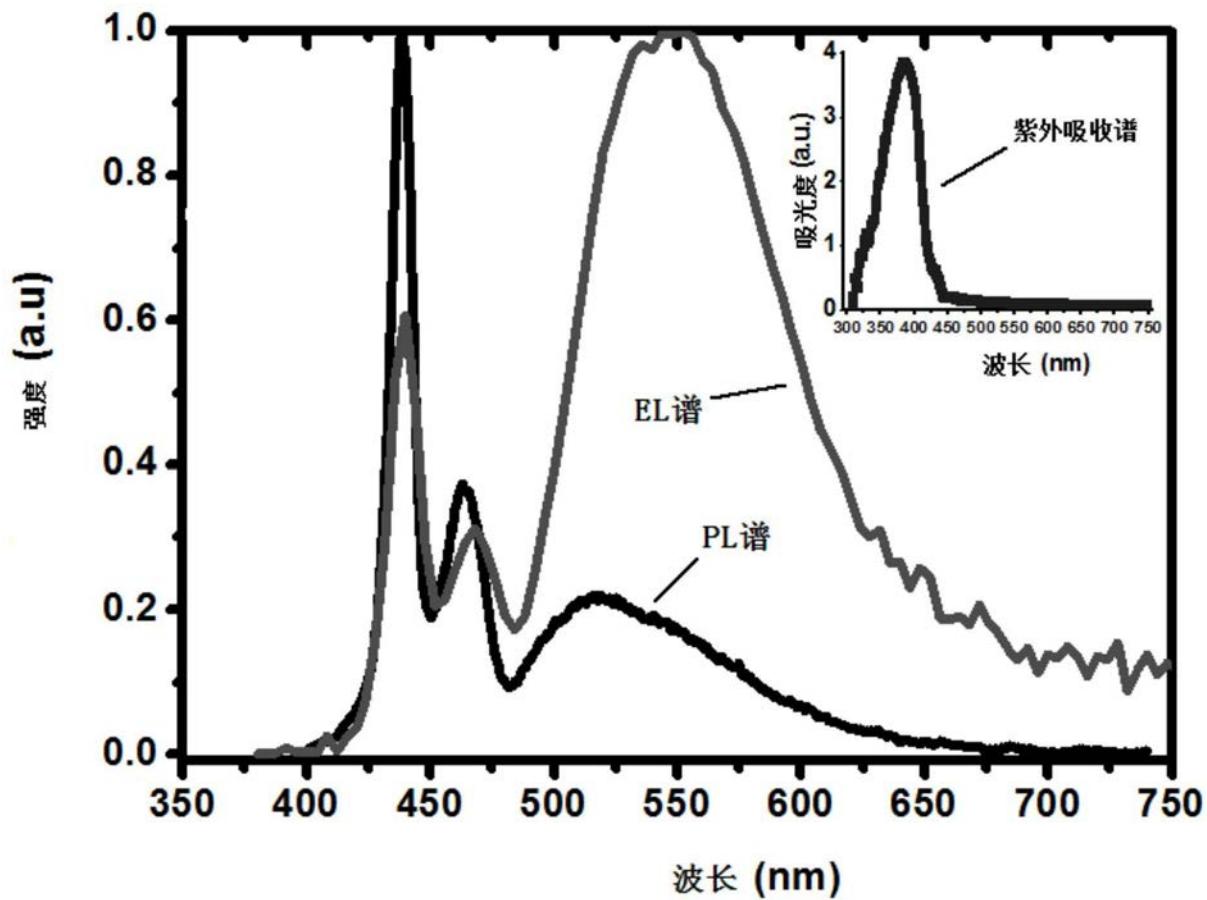


图3

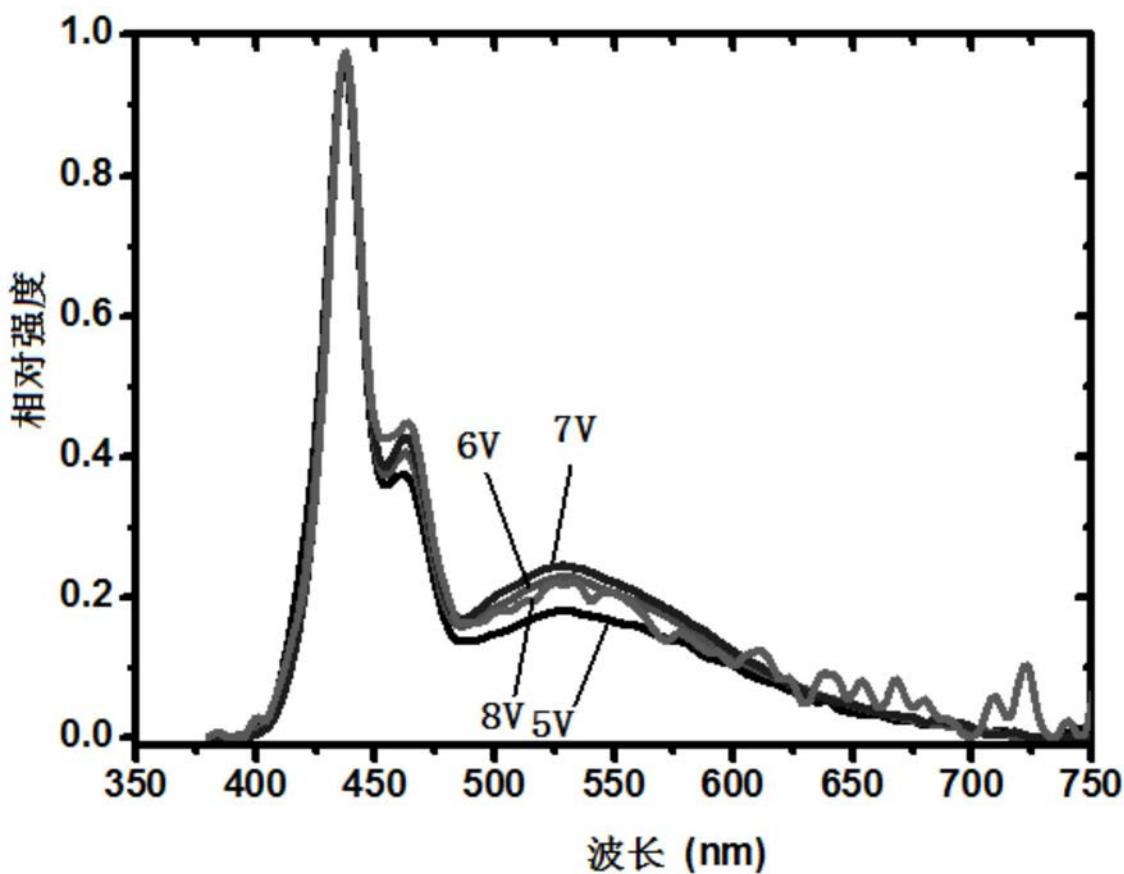


图4

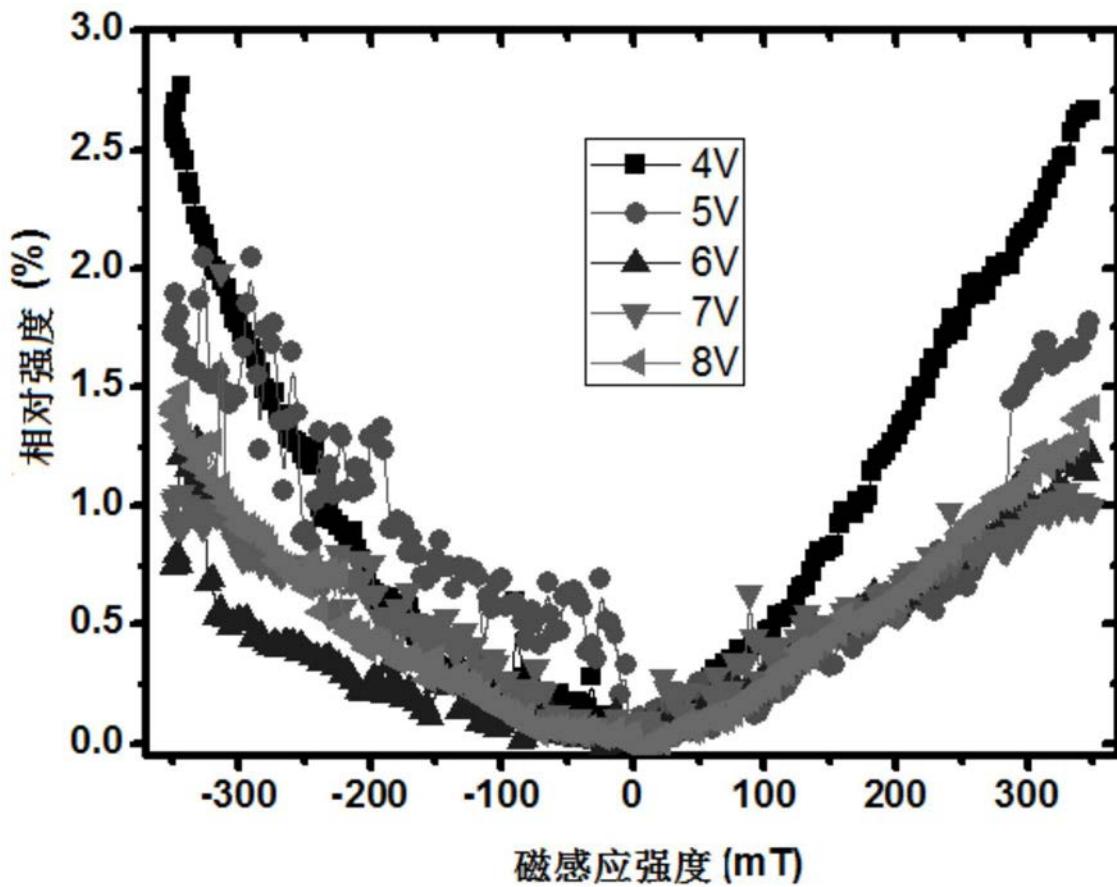


图5

专利名称(译)	一种有机电致发光器件及其显示装置		
公开(公告)号	CN111244314A	公开(公告)日	2020-06-05
申请号	CN202010067635.9	申请日	2020-01-20
[标]申请(专利权)人(译)	重庆师范大学		
申请(专利权)人(译)	重庆师范大学		
当前申请(专利权)人(译)	重庆师范大学		
[标]发明人	牛连斌 关云霞		
发明人	牛连斌 关云霞 钱雅翠		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/56 H01L51/54		
代理人(译)	谢楠		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明涉及显示技术领域，具体涉及一种有机电致发光器件及其显示装置。本发明提供的有机电致发光器件，包括基板，以及依次形成在所述基板上的第一电极层、发光层和第二电极层，所述发光层包括PFO主体材料以及掺杂在所述PFO主体材料中的至少一种具有自旋交叉性质的分子基磁性材料。本发明提供的有机电致发光器件可有效抑制PFO的发光峰向长波偏移，实现了器件的强烈蓝光纯正发射。

