

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610109316.X

[43] 公开日 2008 年 2 月 13 日

[11] 公开号 CN 101123303A

[22] 申请日 2006.8.8

[21] 申请号 200610109316.X

[71] 申请人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2 号

[72] 发明人 于 贵 徐新军 陈仕艳 刘云圻
狄重安 朱道本

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 周长兴

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

[54] 发明名称

基于电子受体材料的蓝光有机发光二极管的制备方法

[57] 摘要

一种基于电子受体材料的蓝光有机发光二极管的制备方法，其步骤如下：A) 在锡铟氧化物玻璃基片上真空蒸镀空穴传输材料；B) 在空穴传输材料层上真空蒸镀激基复合物消除材料；C) 在激基复合物消除材料层上真空蒸镀具有强吸电子能力的蓝色发光材料；D) 在蓝色发光材料上真空蒸镀阴极材料。本发明的发蓝光材料为电子受体材料，具有强的吸电子能力；本发明通过向空穴传输层和电子受体材料发光层之间插入一层激基复合物消除材料来隔离电子给体与电子受体的相互作用从而抑制激基复合物的生成，避免了发光器件在长波长方向出现新的发射峰；同时这种材料分子具有合适的能级，便于载流子的传输和复合，进而改善了器件的发光亮度和效率。



1、一种基于电子受体材料的蓝光有机发光二极管的制备方法，其步骤如下：

A) 在锡铟氧化物玻璃基片上采用真空蒸镀、旋转涂敷、滴膜或印刷技术制备空穴传输材料层；

B) 在空穴传输材料层上真空蒸镀激基复合物消除材料；

C) 在激基复合物消除材料层上真空蒸镀具有强吸电子能力的蓝色发光材料；

D) 在蓝色发光材料上真空蒸镀阴极材料；

所述的空穴传输材料为有三苯胺基团或咔唑基团的空穴传输材料；

所述激基复合物消除材料为具有以下特点的材料：

(1)具有弱的给电子能力及弱的吸电子能力，不易与电子给体材料形成激基复合物，也不易与电子受体材料形成激基复合物；

(2)具有合适的最高占据分子轨道(HOMO)能级及合适的最低空分子轨道(LUMO)能级，其 HOMO 能级应介于空穴传输材料的 HOMO 能级与发光材料的 HOMO 能级之间，同时其 LUMO 能级应高于发光材料的 LUMO 能级。

2、如权利要求 1 所述的制备方法，其中空穴传输材料层为单层或双层。

3、如权利要求 1 所述的制备方法，其中空穴传输材料为聚乙烯咔唑、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、4,4'-二-(N-萘基-N-

苯基氨基)联苯或 4,4'-二-(N-咔唑基)-2,2'-联苯, 采用真空蒸镀、旋转涂敷、滴膜、印刷技术制备它们的薄膜。

4、如权利要求 1 所述的制备方法, 其中激基复合物消除材料为 6,7-二甲基-2,3-二-[4-(2,3,4,5-四苯基)苯基]-苯基喹喔啉。

5、如权利要求 1 所述的制备方法, 其中发蓝光的电子受体材料为 2,3-二氰基-5,6-二-[4-(2,3,4,5-四苯基)苯基]-苯基吡嗪。

6、如权利要求 1 所述的制备方法, 其中阴极材料为铝、锂、钙、钡、镁或银。

基于电子受体材料的蓝光有机发光二极管的制备方法

技术领域

本发明涉及一种发光二极管的制备方法，具体地说涉及一种基于具有强吸电子能力的电子受体材料的高效蓝光有机发光二极管的制备方法。

背景技术

有机发光二极管(OLED)自 1987 年被报道后(C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913), 由于其在显示和照明方面的潜在应用, 至今已取得了长足的发展。对于全彩色显示应用, 需要有红、绿、蓝三色材料, 而高效的蓝光材料显得尤为重要, 因为其它颜色可以通过蓝光的能量下转换得到。虽然目前已有众多的蓝光材料被报道, 但这些蓝光材料的电子传输和注入能力都较弱, 因而必须掺杂到具有较好电子传输能力的主体材料中, 或者增加额外的电子传输层, 亦或使用具有低功函数的活泼金属作为阴极来改善电子的注入和传输(C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, *et al. Appl. Phys. Lett.* 1995, 67, 3853; Y. Li, M. K. Fung, Z. Xie, *et al., Adv. Mater.* 2002, 14, 1317; W. L. Jia, T. McCormick, Q. D. Liu, *et al., J. Mater. Chem.* 2004, 14, 3344; K. T. Wong, Y. Y. Chien, R. T. Chen, *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 11576; N. X. Hu, M. Esteghamatian, S. Xie, *et al., Adv. Mater.* 1999, 11, 1460; L. H. Chan, H. C. Yeh, and C. T. Chen, *Adv. Mater.* 2001, 13, 1637; R. C. Chiechi, R. J. Tseng, F. Marchioni, *et al., Adv.*

Mater. 2006, 18, 325.)。这些方式都使得器件的制备过程复杂化。如果使用具有强吸电子能力的电子受体材料作为蓝色发光材料,则可以有利于电子的注入和传输,进而克服上述缺点。但强吸电子基团的引入会使得材料分子易与空穴传输材料(一般为电子给体)形成电荷转移型的激基复合物,导致器件的发射峰位会出现在长波长方向,同时降低器件的发光效率。因此,如何既利用具有强吸电子能力的蓝光材料改善电子的注入和传输,又能避免激基复合物的生成,对于研究人员而言是一项极有意义的挑战。

发明内容

本发明的目的在于提供一种利用具有强吸电子能力的电子受体材料制备高效蓝光 OLED 的方法。

为实现上述目的,本发明制备器件的步骤如下:

A) 在锡铟氧化物玻璃基片上采用真空蒸镀、旋转涂敷、滴膜或印刷技术制备一层或二层空穴传输材料层;

B) 在空穴传输材料层上真空蒸镀激基复合物消除材料;

C) 在激基复合物消除材料层上真空蒸镀具有强吸电子能力的蓝色发光材料;

D) 在蓝色发光材料上真空蒸镀阴极材料;

所述的空穴传输材料为有三苯胺基团或咔唑基团的空穴传输材料;

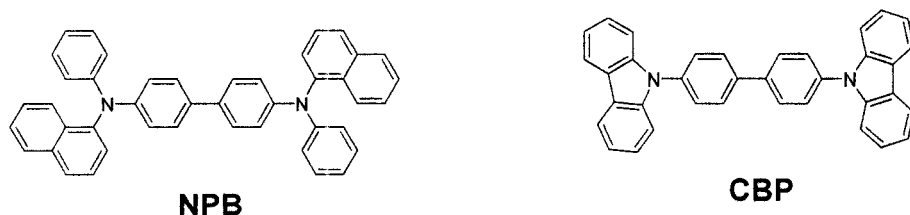
所述激基复合物消除材料为具有以下特点的材料:

(1)具有弱的给电子能力及弱的吸电子能力,不易与电子给体材料形成激基复合物,也不易与电子受体材料形成激基复合物;

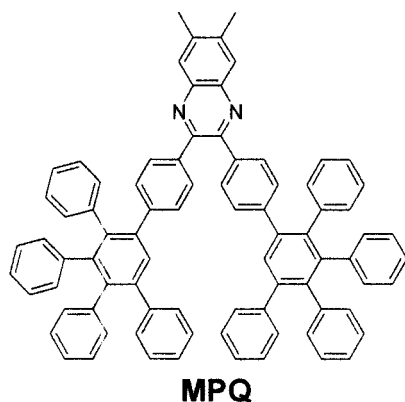
(2)具有合适的最高占据分子轨道(HOMO)能级及合适的最低空分子轨道(LUMO)能级,其 HOMO 能级应介于空穴传输材料的 HOMO 能级与发光材料的 HOMO 能级之间,同时其 LUMO 能级应高于发光材料的 LUMO 能级。

所述的制备方法,其中空穴传输材料为聚乙烯吡唑、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、4,4'-二-(N-萘基-N-苯基氨基)联苯或4,4'-二-(N-吡唑基)-2,2'-联苯;

其中较优地是 4,4'-二-(N-萘基-N-苯基氨基)联苯(简称为 NPB)或 4,4'-二-(N-吡唑基)-2,2'-联苯(简称为 CBP),结构分别如下式:

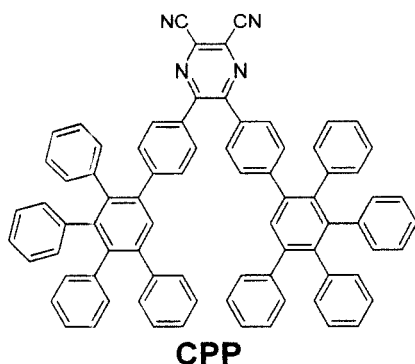


所述的制备方法,其中激基复合物消除材料为 6,7-二甲基-2,3-二-[4-(2,3,4,5-四苯基)苯基]-苯基喹喔啉(简称为 MPQ),结构如下式:



所述的制备方法,其中发蓝光的电子受体材料为 2,3-二氰基-5,6-二-

[4-(2,3,4,5-四苯基)苯基]-苯基吡嗪(简称为 CPP), 结构如下式:



所述的制备方法, 其中阴极材料为铝、锂、钙、钡、镁或银。

本发明采用的材料均为商品化的材料。

本发明具有以下优点:

1、本发明利用了具有强吸电子能力的电子受体材料作为蓝色发光层, 克服了以往蓝色发光材料的电子注入和传输能力弱的缺点, 使得制备高效的蓝光 OLED 不再需要把蓝光材料掺杂到主体材料中, 或使用额外的电子传输层, 或使用低功函数值的活泼金属作阴极等方法来补偿电子的注入和传输。

2、本发明利用合适的化合物材料作为激基复合物消除层, 这种材料具有弱的给电子及弱的吸电子能力, 进而有效的抑制了器件中激基复合物的生成, 避免了发光器件在长波长方向出现新的发射峰; 同时这种材料分子具有合适的能级, 便于载流子的传输和复合, 进而改善了器件的发光亮度和效率。

3、本发明制备的蓝光 OLED 的发光颜色稳定, 不随驱动电压的改变而改变。

4、本发明制备的蓝光 OLED 具有高的发光亮度和发光效率。

附图说明

图 1 为本发明的蓝光器件结构示意图。

图 2 结构为 ITO/空穴传输材料(HTM)/MPQ/CPP/Al 的器件的电致发光光谱, 器件 A: HTM = NPB; 器件 B: HTM = NPB/CBP。

图 3 结构为 ITO/空穴传输材料(HTM)/CPP/Al 的器件的电致发光光谱, 器件 C: HTM = NPB; 器件 D: HTM = NPB/CBP。

图 4 为构建发光器件的各材料的能级图, 图中单箭头代表载流子的传输方向, 空心圈代表空穴, 实心圈代表电子。(a)器件 A; (b)器件 B; (c)器件 C; (d)器件 D。

图 5 为蓝光器件的(a)电流密度~电压曲线、(b)亮度~电压曲线及(c)发光效率~电流密度曲线。

具体实施方式

本发明的制备过程为:

A)向洗干净的 ITO(锡铟氧化物, 作为阳极)玻璃基片上真空蒸镀一层或两层空穴传输材料。

B)在空穴传输材料层上真空蒸镀激基复合物消除材料。

C)在激基复合物消除材料上真空蒸镀具有强吸电子能力的蓝色发光材料。

D)在蓝色发光材料上真空蒸镀阴极层。

本发明具有以下特征:

1、器件结构包括: ITO 阳极, 空穴传输层(HTL), 激基复合物消除层,

发蓝光的电子受体材料层(EML), 金属阴极。

2、发蓝光的材料为电子受体材料, 具有强的吸电子能力, 容易与常用的空穴传输材料如 4,4'-二-(N-萘基-N-苯基氨基)联苯(NPB)、4,4'-二-(N-咔唑基)-2,2'-联苯(CBP)等形成激基复合物。

3、通过向空穴传输层和电子受体材料发光层之间插入一层激基复合物消除层来隔离电子给体与电子受体的相互作用从而抑制激基复合物的生成。作为激基复合物消除层的材料具有以下特点:

(1)该材料具有弱的给电子能力及弱的吸电子能力, 不易与电子给体材料也不易与电子受体材料形成激基复合物;

(2)该材料具有合适的最高占据分子轨道(HOMO)能级及合适的最低空分子轨道(LUMO)能级, 其 HOMO 能级应介于空穴传输材料的 HOMO 能级与发光材料的 HOMO 能级之间, 同时其 LUMO 能级应高于发光材料的 LUMO 能级。

下面结合附图和实施例对本发明进行详细说明, 但本发明并不限于此例。

实施例 1

器件所用的阳极为 ITO, 阴极为铝(Al), 但阴极并不限于此, 也可以是锂、钙、钡、镁、银等金属。构建的器件结构见图 1。

实施步骤:

第一步: ITO 玻璃的清洗

ITO 玻璃依次用洗涤剂、自来水、去离子水、丙酮、无水乙醇清洗, 然后置于烘箱中烘干。

第二步：蒸镀有机层

将 ITO 玻璃片置于真空腔内，在 4×10^{-4} Pa 的真空条件下，以 $1 \text{ \AA/s}$ 的速度沉积各有机层，蒸镀次序依次为空穴传输层、激基复合物消除层、蓝光材料层。对于参比器件则无需蒸镀激基复合物消除层。

第三步：阴极制备

向蒸镀完有机层的 ITO 基片上蒸镀 Al 阴极，Al 层厚度 100 nm。

制备的器件结构如下：

蓝光器件：

器件 A：ITO/NPB(40nm)/MPQ(10nm)/CPP(50nm)/Al(100nm)；

器件 B：ITO/NPB(20nm)/CBP(20nm)/MPQ(10nm)/CPP(50nm)/Al(100nm)。

参比器件：

器件 C：ITO/NPB(40nm)/CPP(40nm)/Al(100nm)；

器件 D：ITO/NPB(20nm)/CBP(20nm)/CPP(40nm)/Al(100nm)。

第四步：器件性能的测试

将上述器件于室温、大气环境下测试：电流~电压曲线由 HP4140B 半导体测试仪测得；光功率由 Newport2835C 光功率计测得，经转换可得到发光亮度值；色坐标由 PR-650 色度计测得，电致发光光谱由 Hitachi-F4500 光谱仪测得。

图 2 是所制备的蓝光器件(器件 A, B)的电致发光光谱，及发光材料 CPP 薄膜的荧光光谱。可以看出它们非常吻合，表明器件所发射的蓝光是由 CPP 发出的。如果没有激基复合物消除层，相应的器件(器件 C, D)则

会在长波长方向出现新的发射峰(见图 3)。

表 1 为 CPP 及 MPQ 在四氢呋喃溶液中的半波峰位及起峰电位(相对于饱和甘汞电极)。

表 1 中给出了 CPP 及 MPQ 在四氢呋喃溶液中的循环伏安特性数据,可看出 MPQ 在还原方向的起峰电位比 CPP 低 0.69V,表明 MPQ 的吸电子能力较 CPP 要弱许多。另外因为 MPQ 分子中没有强的给电子基团,因而其给电子能力也很弱。所以 MPQ 较合适作为激基复合物消除层材料。

表 1:

化合物	半波峰位(V)	起峰电位(V)
CPP	-1.21	-1.08
MPQ	-1.90	-1.82

图 4 给出了各材料的能级结构图,及在有、无激基复合物消除层的器件结构下的载流子传输和复合的途径。在没有激基复合物消除层存在的情况下(器件 C, D),空穴传输材料(HTM)的 HOMO 能级上的空穴易与发光材料 CPP 的 LUMO 能级上的电子直接复合而发光,即导致 HTM/ CPP 界面处形成激基复合物的发光。而在有激基复合物消除层存在的情况下,因为激基复合物消除材料(如 MPQ)的弱给电子及弱吸电子性,使得其即不容易与 HTM 也不容易与 CPP 形成激基复合物,所以有效的隔离了 HTM 与 CPP 的界面接触,避免了激基复合物的形成。此外,MPQ 的 HOMO 能级位于 HTM 与 CPP 的 HOMO 能级之间,有效地把 HTM 与 CPP 之间的大空穴注入能垒分割成了两个较小的能垒,故便于空穴在 HTM/MPQ/ CPP 各层界面间的注入;同时 MPQ 的 LUMO 能级高于 CPP 的 LUMO 能级,

因而可有效地把电子阻挡在 CPP 层内, 这样空穴和电子可以限制于在 CPP 层中复合, 使得发光效率得到提高。

图 5 给出了器件 A、B、C、及 D 的亮度~电流密度~电压曲线及发光效率~电流密度曲线。可以看出器件 C 和 D 的亮度和效率低, 这是因为其没有激基复合物消除层而导致器件中生成激基复合物, 减弱了发光效率。器件 A 和 B 因其有激基复合物消除层, 从而有效抑制了激基复合物的生成, 同时便于载流子的传输和复合, 因而其亮度和效率得到很大提高。蓝光器件 B 的 CIE 坐标为(0.16, 0.26), 且不随驱动电压的改变而改变, 其最大亮度达到 6230 cd/m^2 , 最大发光效率达到 5.2 cd/A 。

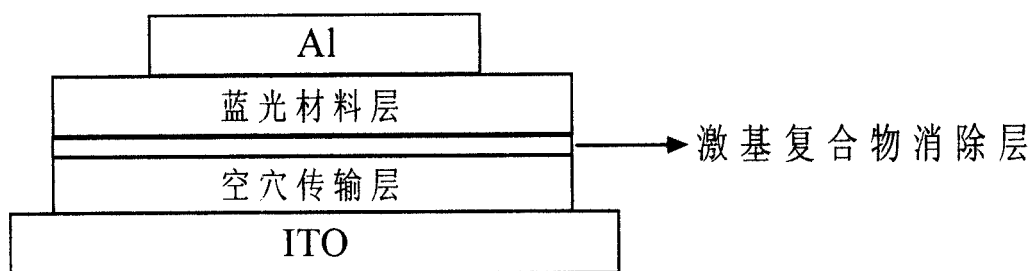


图 1

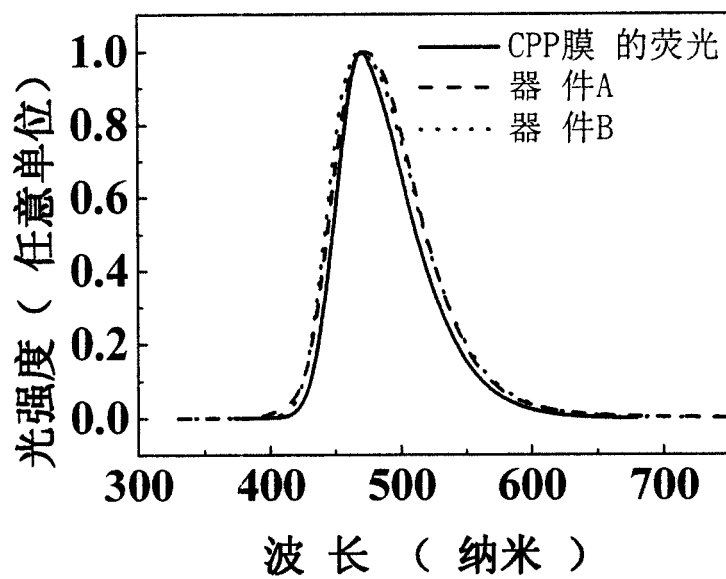


图 2

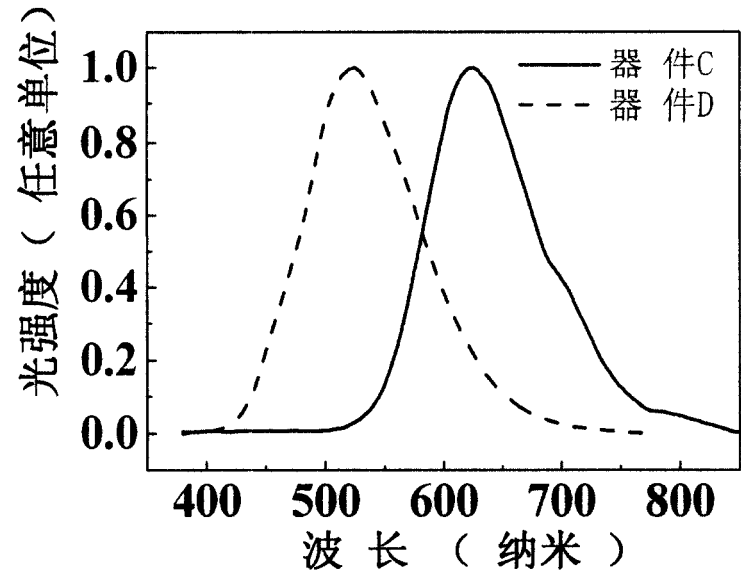


图 3

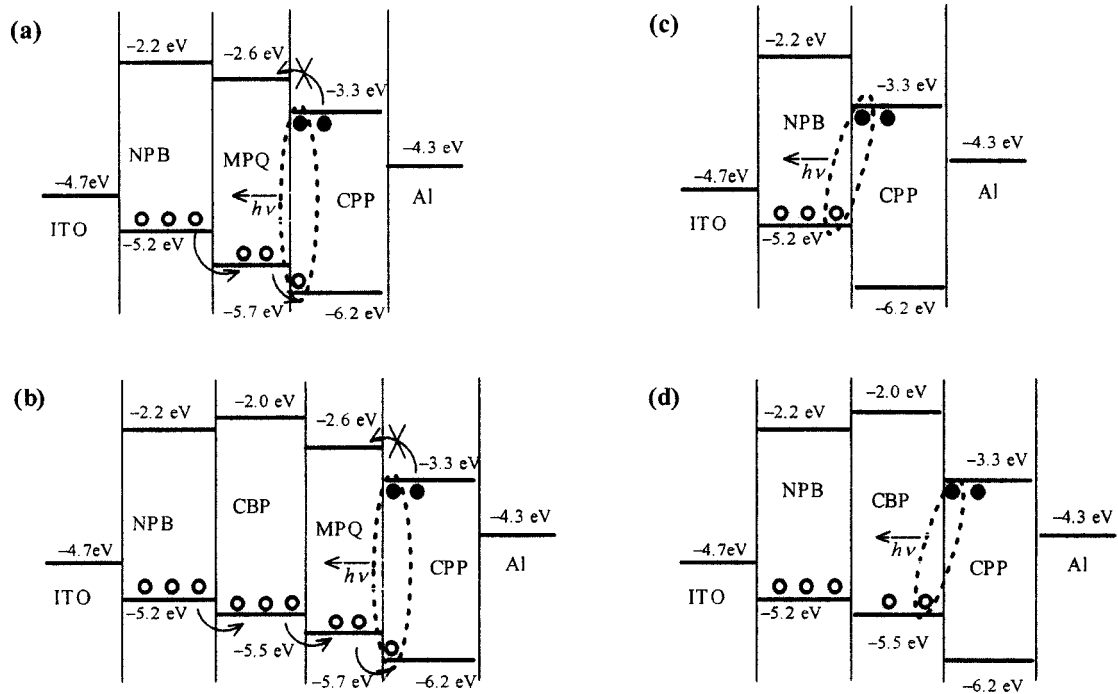


图 4

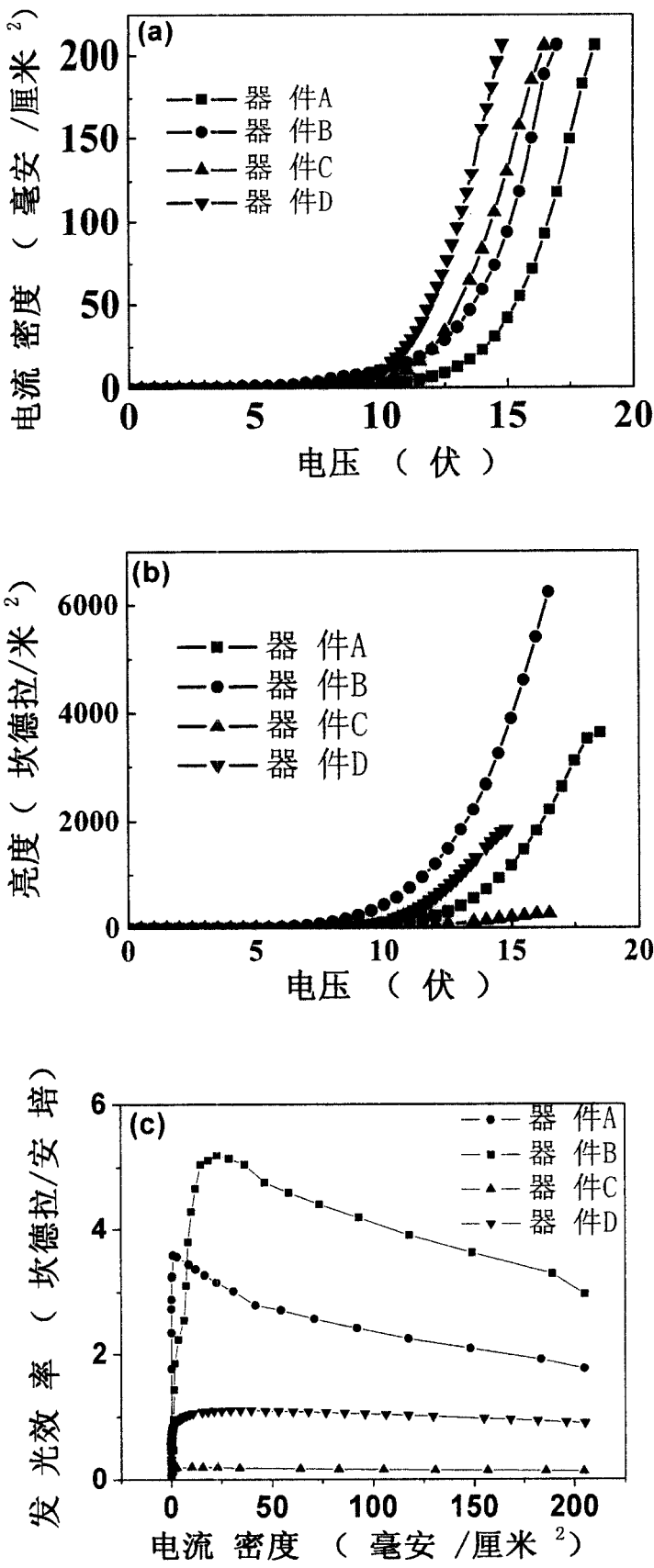


图 5

专利名称(译)	基于电子受体材料的蓝光有机发光二极管的制备方法		
公开(公告)号	CN101123303A	公开(公告)日	2008-02-13
申请号	CN200610109316.X	申请日	2006-08-08
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院化学研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院化学研究所		
[标]发明人	于贵 徐新军 陈仕艳 刘云圻 狄重安 朱道本		
发明人	于贵 徐新军 陈仕艳 刘云圻 狄重安 朱道本		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/54 H01L51/50		
代理人(译)	周长兴		
其他公开文献	CN100479228C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种基于电子受体材料的蓝光有机发光二极管的制备方法，其步骤如下：A)在锡铟氧化物玻璃基片上真空蒸镀空穴传输材料；B)在空穴传输材料层上真空蒸镀激基复合物消除材料；C)在激基复合物消除材料层上真空蒸镀具有强吸电子能力的蓝色发光材料；D)在蓝色发光材料上真空蒸镀阴极材料。本发明的发蓝光材料为电子受体材料，具有强的吸电子能力；本发明通过向空穴传输层和电子受体材料发光层之间插入一层激基复合物消除材料来隔离电子给体与电子受体的相互作用从而抑制激基复合物的生成，避免了发光器件在长波长方向出现新的发射峰；同时这种材料分子具有合适的能级，便于载流子的传输和复合，进而改善了器件的发光亮度和效率。

