(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105762288 A
(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201410766700.1

(22)申请日 2014.12.15

(71)申请人 西安宝莱特光电科技有限公司
地址 710075 陕西省西安市高新区科技三路60号

(72)发明人 张志勇 赵青山 刘星 赵炜

(74)专利代理机构 西安新思维专利商标事务所有限公司 61114
代理人 李罡

(51)Int.Cl.
H01L 51/50(2006.01)
H01L 51/54(2006.01)
H01L 51/56(2006.01)

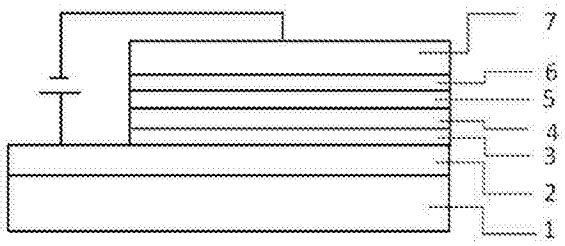
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

混合主体材料的白光有机电致发光器件及其制备方法

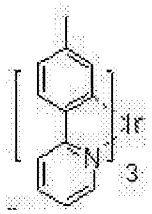
(57)摘要

本发明公开了一种混合主体材料的白光有机电致发光器件，包括从下到上依次设置的衬底、阳极、空穴注入层、发光层、电子传输层、缓冲层和阴极；通过本发明采用铱配合物作为发光材料，具有良好溶解性，能在主体材料中呈现高分散性，减少了由于高浓度掺杂引起的浓度淬灭效应和分散不均现象，以及高量子效率；同时本发明实施例还提供一种混合主体材料的白光有机电致发光器件的制备方法，方法简单，避免了复杂的蒸镀工艺及其昂贵的设备成本，大大提高了器件光电转换效率，且发光效率稳定。



CN 105762288 A

1. 一种混合主体材料的白光有机电致发光器件，其特征在于，该白光有机电致发光器件包括：从下到上依次设置的衬底(1)、阳极(2)、空穴注入层(3)、发光层(4)、电子传输层(5)、缓冲层(6)、阴极(7)；所述发光层(4)为铱配合物和有机混合主体材料混合而成，其质量百分比为(8.5~11.5)%:1；所述铱配合物分子式分别为



；所述有机混合主体材料为1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)和4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)混合而成。

2. 根据权利要求1所述的混合主体材料的白光有机电致发光器件，其特征在于：所述空穴注入层(3)为PEDOT:PSS。

3. 根据权利要求1所述的混合主体材料的白光有机电致发光器件，其特征在于：所述电子传输层(5)为1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)。

4. 根据权利要求1所述的混合主体材料的白光有机电致发光器件，其特征在于：所述发光层(4)的厚度为30~50nm。

5. 一种混合主体材料的白光有机电致发光器件的制备方法，其特征在于，该制备方法通过以下步骤实现：

步骤101：对表面覆盖有阳极材料的衬底(1)进行等离子处理；

步骤102：在所述阳极(2)表面依次旋涂空穴注入层(3)、发光层(4)；

步骤103：在所述发光层(4)表面依次蒸镀电子注入层(5)、缓冲层(6)和阴极(7)，制得白光有机电致发光器件。

6. 根据权利要求5所述的混合主体材料的白光有机电致发光器件的制备方法，其特征在于：所述步骤101中等离子处理的真空度为15~45Pa，功率为150~350w。

7. 根据权利要求5所述的混合主体材料的白光有机电致发光器件的制备方法，其特征在于：所述步骤102具体为：在洁净空气环境下，在所述的透明阳极表面旋涂空穴注入层(3)；在高纯氮气环境下，在所述的空穴注入层表面旋涂发光层(4)。

8. 根据权利要求5所述的混合主体材料的白光有机电致发光器件的制备方法，其特征在于：所述步骤103具体为：在(1~8)x10 $^{-7}$Torr的条件下，在所述的发光层的表面进行蒸镀电子注入层(5)；在(1~5)x10 $^{-6}$Torr的条件下，在所述的电子注入层(5)表面进行蒸镀缓冲层(6)和阴极(7)。

混合主体材料的白光有机电致发光器件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件技术领域，具体涉及一种混合主体材料的白光有机电致发光器件及其制备方法。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(organic light emitting diode,OLED)是一种利用载流子在电场作用下由正负电极进入有机固体层复合而发光的现象制成的器件。

[0003] 与LCD相比，OLED具有全固态、自发光、宽视角、高清晰、高亮度、高对比度、高响应速度、超薄、低功耗、耐低温、抗震、可实现柔性显示和双面显示等特点。鉴于此优点，OLED具有广阔的应用前景。

[0004] 有机电致发光器件结构包括：阴极、阳极、空穴注入层、发光层、电子传输层。

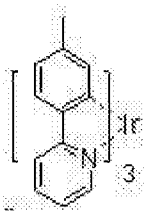
[0005] 白光有机发光器件基本以铱的配合物作为发光材料。常见的白光通常将聚合物材料作为主体材料与磷光客体掺杂，器件的转换效率较低；或将荧光小分子作为主体与磷光材料作为客体通过双源共蒸的方法制备有机电致发光器件，器件结构一般为双层、多层，制备工艺复杂，增加了器件的工艺成本，不利于产业化生产。

发明内容

[0006] 为解决现有存在的技术问题，本发明实施例提供一种混合主体材料的白光有机电致发光器件及其制备方法。

[0007] 为达到上述目的，本发明实施例的技术方案是这样实现的：

本发明实施例提供一种混合主体材料的白光有机电致发光器件，该白光有机电致发光器件包括：从下到上依次设置的衬底、阳极、空穴注入层、发光层、电子传输层、缓冲层、阴极；所述发光层为铱配合物和有机混合主体材料混合而成，其质量百分比为(8.5~11.5)%:1；所述铱配合物分子式分别为



；所述有机混合主体材料为1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)和4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)混合而成。

[0008] 上述方案中，所述空穴注入层为PEDOT:PSS。

[0009] 上述方案中，所述电子传输层为1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)。

[0010] 上述方案中，所述发光层的厚度为30~50nm。

[0011] 本发明实施例还提供一种混合主体材料的白光有机电致发光器件的制备方法，该制备方法通过以下步骤实现：

步骤 101 :对表面覆盖有阳极材料的衬底进行等离子处理 ;

步骤 102 :在所述阳极表面依次旋涂空穴注入层、发光层 ;

步骤 103 :在所述发光层表面依次蒸镀电子注入层、缓冲层和阴极,制得白光有机电致发光器件。

[0012] 上述方案中,所述步骤 101 中等离子处理的真空度为 15~45Pa,功率为 150~350w。

[0013] 上述方案中,所述步骤 102 具体为 :在洁净空气环境下,在所述的透明阳极表面旋涂空穴注入层 ;在高纯氮气环境下,在所述的空穴注入层表面旋涂发光层。

[0014] 上述方案中,所述步骤 103 具体为 :在(1~8)x10 $^{-7}$Torr 的条件下,在所述的发光层的表面进行蒸镀电子注入层 ;在(1~5)x10 $^{-6}$Torr 的条件下,在所述的电子注入层表面进行蒸镀缓冲层和阴极。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果 :

本发明实施例提供一种混合主体材料的白光有机电致发光器件,包括从下到上依次设置的衬底、阳极、空穴注入层、发光层、电子传输层、缓冲层和阴极 ;通过本发明采用铱配合物作为发光材料,具有良好溶解性,能在主体材料中呈现高分散性,减少了由于高浓度掺杂引起的浓度淬灭效应和分散不均现象,以及高量子效率 ;同时本发明实施例还提供一种混合主体材料的白光有机电致发光器件的制备方法,方法简单,避免了复杂的蒸镀工艺及其昂贵的设备成本,大大提高了器件光电转换效率,且发光效率稳定。

附图说明

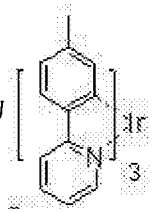
[0016] 图 1 为本发明实施例提供的一种混合主体材料的白光有机电致发光器件的结构示意图 ;

图 2 为本发明实施例制备的白光有机电致发光器件的电压 - 电流密度 - 亮度特性曲线 ;

图 3 实施例制备的白光有机电致发光器件在亮度为 1000cd/m^2 时的光谱图。

具体实施方式

[0017] 下面结合附图和具体实施方式对本发明进行详细说明。

[0018] 本发明实施例提供一种混合主体材料的白光有机电致发光器件,如图 1 所示,该白光有机电致发光器件包括 :从下到上依次设置的衬底 1、阳极 2、空穴注入层 3、发光层 4、电子传输层 5、缓冲层 6、阴极 7 ;所述发光层 4 为铱配合物和有机混合主体材料混合而成,其质量百分比为(8.5~11.5)% :1 ;所述铱配合物分子式分别为  ;所述有机混合主体材料为 1,3,5- 三 (1- 苯基 -1H- 苯并咪唑 -2- 基) 苯(TPBi)和 4,4',4''- 三 (咔唑 -9- 基) 三苯胺(TCTA)混合而成。

[0019] 所述空穴注入层 3 为 PEDOT:PSS,该层兼有空穴注入、空穴传输和电子阻挡的功能,空穴传输层 3 的厚度优选为 25~60nm。

[0020] 所述电子传输层 5 为 1,3,5- 三 (1- 苯基 -1H- 苯并咪唑 -2- 基) 苯 (TPBi), 该层兼具空穴阻挡、电子传输和注入的功能，降低器件的工作电压，同时简化器件的结构。空穴阻挡层厚度优选为 15~40nm。

[0021] 所述发光层 4 的厚度为 30~50nm。

[0022] 本发明采用三铱配合物作为发光材料，采用上述分子式的铱配合物作为发光材料，其为三 [2-(对甲苯基) 吡啶 -C2,N) 合铱 (111), 以下简称 1r (mppy)$_3$ ；该铱配合物具有良好溶解性，能在主体材料中呈现高分散性，以及高量子效率。

[0023] 上述发光层 4 的铱配合物和主体材料质量比对器件的发光光谱有较大的影响，本发明铱配合物和主体材料的重量控制为 8.7% :1，比例过大或过低都会导致器件发光发光光谱发生大幅偏移。所述发光层 4 的厚度优选为 40~50nm。

[0024] 本发明提供混合主体材料的白光有机电致发光器件中的衬底 1、阳极 2、空穴注入层 3、电子传输层 5、缓冲层 6 和阴极 7 可以采用现有白光有机电致发光器件的相应材料。

[0025] 所述衬底 1 优选玻璃作为衬底，阳极 2 优选常用的氧化铟锡 (1TO)，其电阻优选为 8~20Ω/ ■ ；所述阴极 7 优选金属铝 (Al) 其厚度优选为 60~150nm ；所述缓冲层 6 优选氟化锂 (LiF)，其厚度优选为 0.5~1nm，所述缓冲层 6 的作用在于降低界面势垒，提高电子注入能力。

[0026] 本发明提供的混合主体材料的白光有机电致发光器件的工作原理如下 ：

在器件两端加载正向偏置电压，空穴和电子分别从阳极和阴极注入，形成载流子，经过传输，到达发光层复合形成激子，激子退激活状态辐射发光。

[0027] 由上述方案可知，本发明首先采用铱配合物作为发光材料，该材料具有良好溶解性，能在主体材料中呈现高分散性，以及高量子效率。同时，本发明采用溶液法制备发光层，方法简单，避免了复杂的蒸镀工艺及其昂贵的设备成本。

[0028] 本发明实施例还提供一种混合主体材料的白光有机电致发光器件的制备方法，该制备方法通过以下步骤实现 ：

步骤 101 ：对表面覆盖有阳极材料的衬底 1 进行等离子处理 ；

步骤 102 ：在所述阳极 2 表面依次旋涂空穴注入层 3、发光层 4 ；

步骤 103 ：在所述发光层 4 表面依次蒸镀电子注入层 5、缓冲层 6 和阴极 7，制得白光有机电致发光器件。

[0029] 所述步骤 101 中等离子处理的真空度为 15~45Pa，功率为 150~350w。

[0030] 在洁净空气环境下，在所述的透明阳极表面旋涂空穴注入层 3 ；在高纯氮气环境下，在所述的空穴注入层表面旋涂发光层 4。

[0031] 所述步骤 103 具体为 ：在 (1~8) x10 ^{7}Torr 的条件下，在所述的发光层的表面进行蒸镀电子注入层 5 ；在 (1~5)x10 ^{6}Torr 的条件下，在所述的电子注入层 5 表面进行蒸镀缓冲层 6 和阴极 7。

[0032] 本发明首先对阳极 2 表面进行溶液清洗，优选采用超声清洗，清洗后进行干燥，然后进行氧等离子处理，目的在于清洗阳极表面，降低表面粗糙度，补充氧含量，提高空穴注入能力，处理过程中，真空度优选为 15~45Pa，功率为 150~350w，处理时间优选为 10~15min。

[0033] 本发明中旋涂工序优选按照如下方式进行 ：

在所述的阳极 2 表面利用旋涂法制备空穴注入层 3 的步骤，旋涂法制备发光层 4 ；

所述旋涂法制备空穴注入层 3 和发光层 4 具体为：

旋涂过程中转速选择为 2000rpm~4000rpm；

本发明中，所述发光层 4 的主体材料为 TCTA、TPBi；空穴注入材料优选采用 PEDOT:PSS；电子注入材料 TPBi、BPyMPM、TmPyPB 等。蒸发速率优选控制为 0.03~0.8nm/s。所述缓冲层 6 优选采用 LiF，蒸发速率优选为 0.01~0.02nm/s。所述阴极 7 优选采用金属铝，蒸发速率优选为 0.1~0.2nm/s。

[0034] 按照本发明制备的白光有机电致发光器件具有较高的发光效率和亮度，工作电压低。

实施例

[0035] 将 ITO 玻璃上的 ITO 阳极层激光刻蚀成 50mm 的方形电极，然后依次用清洗液、去离子水超声清洗 15 分钟，过程完成后高纯氮气吹干。

[0036] 将吹干后的衬底放入等离子处理腔室，进行抽真空，当真空值达到 30Pa 的范围时，用 150w 功率对 ITO 阳极进行 5min 的氧等离子处理。

[0037] 在洁净的大气环境中进行空穴注入层 PEDOT:PSS 的制备，旋涂参数选择为转速 4000rpm，旋涂时间 60s，制备完成后放入氮气手套箱内进行 150℃退火处理。

[0038] 在空穴传输层上旋涂发光层，发光层 4 有机混合主体材料为 TCTA、TPBi，磷光掺杂材料为 Ir(mppy)3，溶液浓度为 15mg/mL。旋涂参数为转速 3000rpm，旋涂时间为 60s，然后进行 100℃退火处理。

[0039] 将器件转移到有机蒸镀室，在(1~8)x10 $^{-7}$Torr 的真空条件下，在发光层的表面进行蒸镀 30nm 厚的 TPBi 电子注入层；

将器件转移到金属蒸镀室，在(1~5)x10 $^{-6}$Torr 的真空条件下，蒸镀 0.7nm 厚的 LiF 缓冲层，通过掩膜板在 LiF 层上蒸镀 120nm 厚的金属铝电极，制备成结构为 ITO/PEDOT:PSS/Ir(mppy)3 (8.7%):(TCTA(50%):TPBi(50%)/TPBi/LiF/Al 的有机电致发光器件。该器件的发光面积为 2500 平方毫米。

[0040] 蒸镀过程中：

电子传输层中 TPBi 的蒸发速率控制在 0.05nm/s；

缓冲层 LiF 的蒸发速率控制在 0.001nm/s；

阴极铝的蒸镀速率控制在 0.1nm/s。

[0041] 图 2 为本实例制备的白光有机电致发光器件的电压 - 电流密度 - 亮度特性曲线，从图中可以看出器件的启亮电压为 5.1v。

[0042] 图 3 为本实例制备的白光有机电致发光器件亮度在 1000cd/m2 时的光谱图，其 CIE 为(0.32,0.35)。

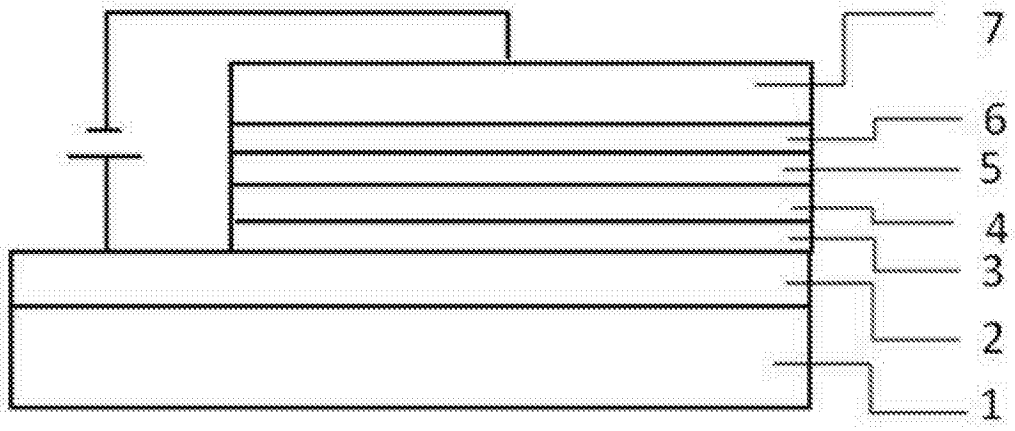

7
6
5
4
3
2
1

图 1

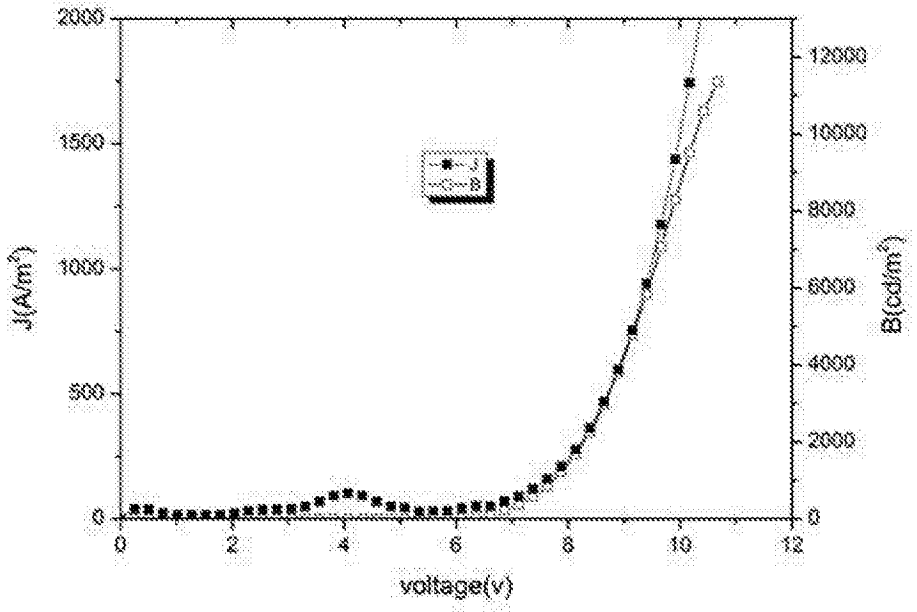

2000
1500
1000
500
0
J(A/m²)
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
B(od/m²)
0
2
4
6
8
10
12
voltage(v)

图 2

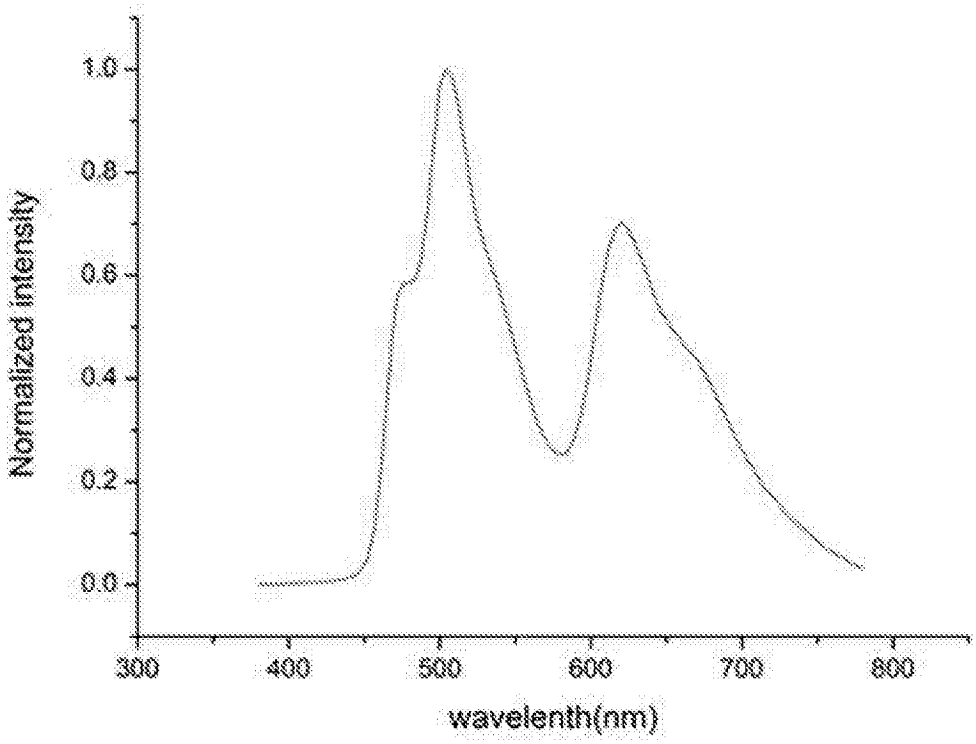

Normalized intensity
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
300
400
500
600
700
800
wavelenth(nm)

图 3

专利名称(译)	混合主体材料的白光有机电致发光器件及其制备方法		
公开(公告)号	CN105762288A	公开(公告)日	2016-07-13
申请号	CN201410766700.1	申请日	2014-12-15
[标]申请(专利权)人(译)	西安宝莱特光电科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	西安宝莱特光电科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	西安宝莱特光电科技有限公司		
[标]发明人	张志勇 赵青山 刘星 赵炜		
发明人	张志勇 赵青山 刘星 赵炜		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56		
代理人(译)	李罡		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种混合主体材料的白光有机电致发光器件，包括从下到上依次设置的衬底、阳极、空穴注入层、发光层、电子传输层、缓冲层和阴极；通过本发明采用铱配合物作为发光材料，具有良好溶解性，能在主体材料中呈现高分散性，减少了由于高浓度掺杂引起的浓度淬灭效应和分散不均现象，以及高量子效率；同时本发明实施例还提供一种混合主体材料的白光有机电致发光器件的制备方法，方法简单，避免了复杂的蒸镀工艺及其昂贵的设备成本，大大提高了器件光电转换效率，且发光效率稳定。

