



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106920900 B

(45)授权公告日 2018.10.19

(21)申请号 201710219062.5

(22)申请日 2017.04.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106920900 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(73)专利权人 武汉华星光电技术有限公司

地址 430070 湖北省武汉市武汉东湖开发
区高新大道666号生物城C5栋

(72)发明人 许杰

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限
公司 44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51)Int.Cl.

H01L 51/56(2006.01)

G23C 14/24(2006.01)

(56)对比文件

CN 1853000 A, 2006.10.25, 说明书第4页第
16行-第9页倒数第1行, 附图1.

CN 101295772 A, 2008.10.29, 全文.

JP 特开2011-243337 A, 2011.12.01, 全文.

审查员 丁萍

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种OLED中发光层原料的处理方法及应用

(57)摘要

本发明提供了一种OLED中发光层原料的处理方法,包括以下步骤:(1)提供发光层原料,所述发光层原料包括主发光体和客发光体,在通有保护气体的真空手套箱中,将所述主发光体、客发光体及无水乙醇加入到聚四氟乙烯内衬中,混合均匀,并将内衬放入到高压反应釜中,在40~60℃的温度下处理18~36小时,得到处理液;(2)将所述处理液进行离心,收集沉淀,并对所得沉淀进行干燥,得到处理后的发光层原料。得到的处理后的发光层原料实现了主发光体和客发光体的充分混合和分散,且不影响后续采用真空蒸镀法来形成发光层,更重要的是,可以保证两者在真空蒸镀中同比例地耗散,保持发光层要较高的发光效率。本发明还提供了一种有机电致发光器件的制备方法。

1. 一种OLED中发光层原料的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 提供发光层原料,所述发光层原料包括主发光体和客发光体,在通有保护气体的真空手套箱中,将所述主发光体、客发光体及无水乙醇加入到聚四氟乙烯内衬中,混合均匀,得到一混合液,并将内衬放入到高压反应釜中,在40~60℃的温度下处理18~36小时,得到处理液;

(2) 将所述处理液进行离心,收集沉淀,并对所得沉淀进行干燥,得到处理后的发光层原料。

2. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述处理的温度为40~55℃。

3. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述处理的时间为20-30小时。

4. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述无水乙醇在所述聚四氟乙烯内衬中的填充度为70-80%。

5. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述主发光体在所述混合液中的浓度为0.2~0.6mol/L。

6. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述客发光体的质量不超过所述主发光体的质量的3%。

7. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述通有保护气体的真空手套箱是先对手套箱抽真空,之后通入保护气体。

8. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述保护气体包括氮气和氩气中的一种或多种。

9. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述离心的转速为8000~10000r/min。

10. 一种有机电致发光器件的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

提供一阳极导电基板,并在所述阳极导电基板上的导电阳极层上依次制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极,得到有机电致发光器件;其中,所述发光层是采用如权利要求1-9任一项所述的处理方法得到的处理后的发光层原料进行真空蒸镀得到。

一种OLED中发光层原料的处理方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及OLED技术领域,具体涉及一种OLED中发光层原料的处理方法及应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管 (OLED) 由于具有自发光、反应快、视角广、亮度高、轻薄等优点,其潜在的市场前景被业界看好。基本的OLED的结构主要包括依次层叠的阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极,而OLED的发光层具有浓度淬灭效应,若以单一发光材料作为发光层的话,会极大降低其发光效率。目前OLED发光层一般采用主发光体 (host, 主体) 与客发光体 (dopant, 掺杂剂) 搭配共蒸镀而形成。

[0003] 真空蒸镀是将待成膜的物质置于真空环境中进行蒸发或升华,使之在基底表面析出的过程,其大致包括即热蒸发过程、气化原子或分子在环境气氛中的飞行过程和沉积过程。而在进行蒸镀之前,dopant与host的掺杂比例,一般是事先设计成能最大程度增大发光效率的比例,然而在蒸镀过程的气化原子或分子的飞行过程中时,由于Host材料和Dopant材料的耗散比例不同,会导致最终发光材料的掺杂比例变化,进而引起发光效率降低。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提供了一种OLED中发光层原料的处理方法,该方法通过对要形成发光层的原料Host和Dopant进行醇热处理,得到处理后的发光层原料,这样可以使这两种材料后期在真空蒸镀形成发光层时,可以同比例耗散,几乎不改变真空蒸镀前设计好的最优掺杂比例,减轻对发光效率的影响。

[0005] 第一方面,本发明提供了一种OLED中发光层原料的处理方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 提供发光层原料,所述发光层原料包括主发光体和客发光体,在通有保护气体的真空手套箱中,将所述主发光体、客发光体及无水乙醇加入到聚四氟乙烯内衬中,混合均匀,得到一混合液,并将内衬放入到高压反应釜中,在40~60℃的温度下处理18~36小时,得到处理液;

[0007] (2) 将所述处理液进行离心,收集沉淀,并对所得沉淀进行干燥,得到处理后的发光层原料。

[0008] 本申请中,所述处理后的发光层原料可以用于真空蒸镀制得有机电致发光器件。

[0009] 在本发明第一方面提供的处理方法的条件下,所述发光层原料—主发光体 (Host) 和客发光体 (Dopant) 并没有充足的能量来完成结晶化,但却可以实现两者更充分的混合和分散,且不会影响后续采用真空蒸镀法来形成发光层,更重要的是,可以保证所述处理后的Host和Dopant即使在蒸镀过程中有材料耗散,也是同比例地耗散而不会影响到最终发光层的发光效率,利于激子形成的区域均匀分布整个发光层,有助于提高OLED器件的性能和使用寿命。

[0010] 本申请中,所述处理时的温度不能太高,以免所述Host和Dopant不能有效气化,从而导致不能蒸镀成发光层。进一步地,所述处理的温度为40~55℃。

[0011] 优选地,所述处理的时间为20-30小时。所述醇热法处理的时间也不能太长,以免影响Host和Dopant不能有效蒸镀成发光层。

[0012] 其中,所述无水乙醇在所述聚四氟乙烯内衬中的填充度为70-80%。即,所述无水乙醇的体积为所述聚四氟乙烯内衬体积的75-80%。

[0013] 其中,步骤(1)中,所述主发光体在所述混合液中的浓度为0.2~0.6mol/L。

[0014] 优选地,所述客发光体的质量不超过所述主发光体的质量的3%。

[0015] 具体地,所述通有保护气体的真空手套箱是先对手套箱抽真空,之后通入保护气体。

[0016] 具体地,在实验之前,将所述发光层原料、无水乙醇,高压反应釜及内衬均事先放入到手套箱中,对手套箱抽真空,之后通入保护气体。

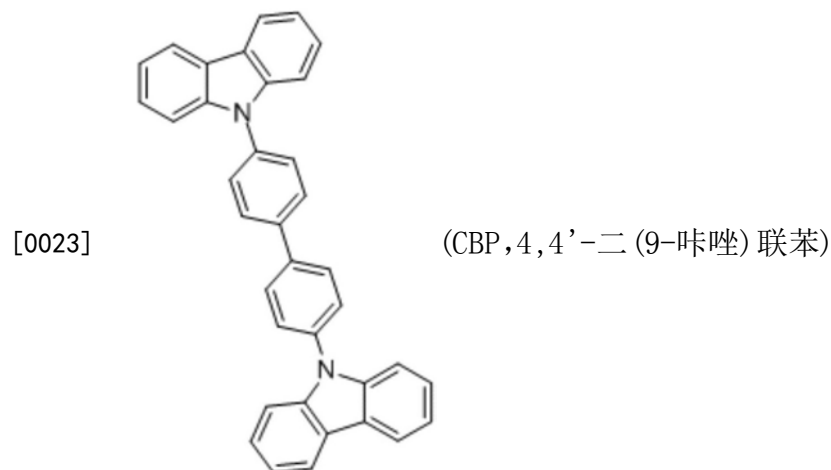
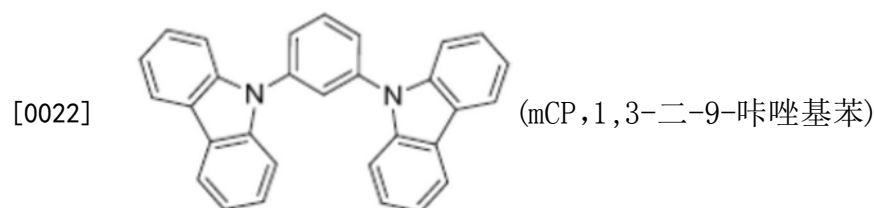
[0017] 其中,所述保护气体包括氮气和氩气中的一种或多种。

[0018] 优选地,所述离心的转速为8000~10000r/min。例如,离心的转速可以为8500、9000、9500r/min;离心的时间可以是5-20min。

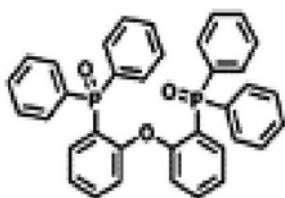
[0019] 本发明中,所述主发光体(Host)和客发光体(Dopant)均为OLED领域常见的发光材料,所述这两者的能级相匹配,可以使得形成的发光层内能达到良好载流子运输平衡、dopant和host之间的能量转移。所述Host具有电子输送能量,可以有效使电子与空穴的复合激发向dopant的发光转换。所述Dopant优选为在室温产生来自三重线激发状态的发光的物质。

[0020] 优选地,所述主发光体的三重线能隙值($E_g^T(\text{Host})$)大于所述客发光体的三重线能隙值($E_g^T(\text{Dopant})$)。这样发光层中Host的能量有效地向Dopant移动,进一步提高发光效率。

[0021] 具体地,所述Host材料可以列举示胺衍生物、咪唑衍生物、噁二唑衍生物、三唑衍生物、苯并噁唑系、苯并噻唑系衍生物等,但不限于此。优选地,所述Host材料为咪唑衍生物(如mCP,CBP),DPEPO等,它们的结构式如下所示:



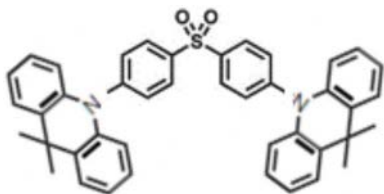
[0024]



(DPEPO, 二[2-((氧代)二苯基磷基)苯基]醚)。

[0025] 所述Dopant材料可以列举如下式所示的DPS-DMAC、BP-carbazole、BP-DMOC等, 它们的结构式如下所示:

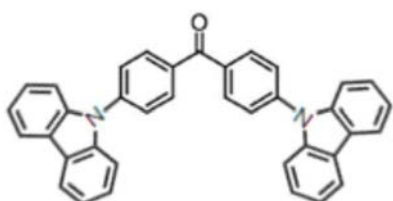
[0026]



(DPS-DMAC, 双[4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)苯

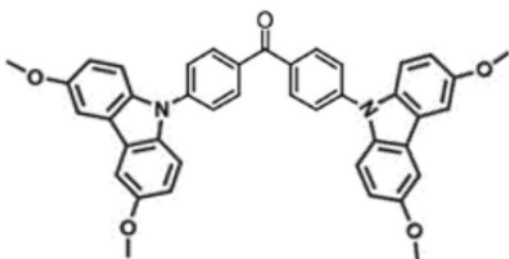
基]磺酰)

[0027]



(BP-carbazole, 4,4'-二(9-咔唑)-二苯甲酮)

[0028]



(BP-DMOC, 4,4'-二(9-二甲氧基咔唑)-二苯

甲酮)

[0029] 第二方面, 本发明提供了一种有机电致发光器件的制备方法, 包括以下步骤:

[0030] 提供一阳极导电基板, 并在所述阳极导电基板上的导电阳极层上依次制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极, 得到有机电致发光器件; 其中, 所述发光层是采用本发明第一方面提供的处理后的发光层原料进行真空蒸镀得到。

[0031] 本发明中, 所述空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层可以采用真空蒸镀或溶液法制备; 在所述电子注入层上制备阴极可以采用本领域常规工艺如真空蒸镀工艺、溅射法来实现。

[0032] 其中, 所述有机电致发光器件的各层均本领域的常规选择, 例如基板可以采用玻璃、塑料、石英或其他柔性材料。所述阳极层的材料可以采用导电金属氧化物(ITO、FTO、CTO)、导电金属(Ag、Al)、合金中的一种或多种。所述空穴注入层的材料可采用CuPc、MeO-TPD、HATCN、PEDOT:PSS、MoxOx、VxOx、WxOy等; 所述空穴传输层的材料可采用NPB、TPD、TAPC、TFB、OTPD、QTPD、Poly-TPD、PVK等; 所述电子传输层的材料可采用TPBI、PBD、BCP、Bphen、TAZ、TmPyPB等; 所述电子注入层的材料可采用LiF、LiQ、CsF、CsCO3、ZnO/PEI、ZnO/PEIE、PFN、PFN-Br等。所述阴极可以采用Ag、Mg等金属材料。

[0033] 本发明第二方面提供的有机电致发光器件的制备方法中, 采用本发明第一方面提供的处理后的发光层原料进行真空蒸镀制得发光层, 相较于现有技术中直接在Host之上沉

积Dopant而言,本发明所得有机电致发光器件的外部量子效应较高(可达到20%左右),基本与真空蒸镀前设计好的Host与Dopant最优掺杂比例所能达到的效率相等,而同期采用现有的方法直接蒸镀的,其发光效率仅为10%左右。因此,本发明第二方面提供的方法,可以在保留真空蒸镀工艺的低成本优势的同时,克服了传统真空蒸镀制备发光层的良品率低、发光效率在蒸镀中降低较多的缺陷。

附图说明

[0034] 图1为本发明实施例二中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0035] 以下所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

[0036] 实施例一

[0037] 一种OLED中发光层原料的处理方法,包括以下步骤:

[0038] (1) 原料准备:准备5g的主发光体(Host)材料mCP,0.15g的客发光体(Dopant)材料DPS-DMAC,再准备40mL的无水乙醇;

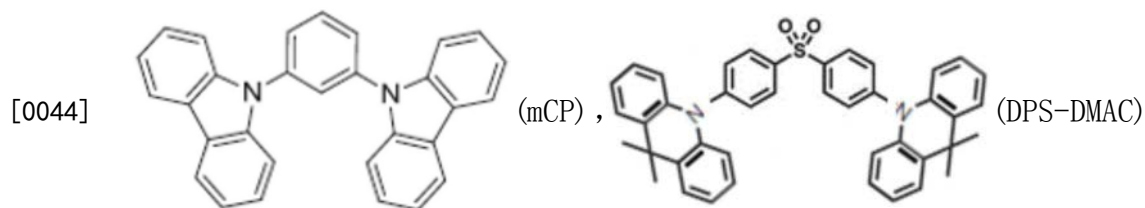
[0039] (2) 设备准备:将上述各原料,待使用到的高压反应釜及内衬均事先放入到手套箱中,对手套箱抽真空,之后通入氮气,形成一通有氮气的真空手套箱环境;

[0040] (3) 将5g的mCP,0.15g的DPS-DMAC,加入到50mL的聚四氟乙烯内衬中,再加入40mL的无水乙醇,混合均匀,得到一混合液,其中,mCP在所述混合液中的浓度 $c(\text{mCP}) = 0.3064\text{mol/L}$;

[0041] 再将装有所述混合液的内衬放入到高压反应釜中,在50℃的温度下处理24小时,得到处理液;

[0042] (4) 将所得处理液在9000r/min进行离心10min,收集沉淀,并对所得沉淀进行干燥,得到处理后的发光层原料。

[0043] 本实施例中所用Host材料mCP、Dopant材料DPS-DMAC的结构式分别如下:



[0045] 实施例二

[0046] 一种有机电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0047] 提供一具有图案化导电阳极层的玻璃基板,在所述阳极导电基板上的导电阳极层上依次真空蒸镀空穴注入层、空穴传输层,

[0048] 在所述空穴传输层之上,采用实施例一制得的处理后的发光层原料进行真空蒸镀得到一发光层(即,掺杂发光层);

[0049] 在所述发光层之上采用真空蒸镀工艺依次制备电子传输层、电子注入层和阴极,

得到有机电致发光器件。

[0050] 图1为本发明实施例二中有机电致发光器件的结构示意图。其中,1为阳极导电基板,其可以为氧化铟锡(俗称ITO)导电玻璃,2为空穴注入层,3为空穴传输层,4为发光层,5为电子传输层,6为电子注入层,7为阴极,阴极7为镁/银混合物。其中,发光层4中主发光体(Host)mCP材料和客发光体(Dopant)材料均匀分散,利于激子形成的区域均匀分布整个发光层。

[0051] 对比实施例1:

[0052] 一种有机电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0053] 提供一具有图案化导电阳极层的玻璃基板,在所述阳极导电基板上的导电阳极层上依次真空蒸镀空穴注入层、空穴传输层,

[0054] 在所述空穴传输层之上,先真空蒸镀5g的主发光体(Host)材料mCP,之后蒸镀0.15g的客发光体(Dopant)材料DPS-DMA,形成一发光层;

[0055] 在所述发光层之上采用真空蒸镀工艺依次制备电子传输层、电子注入层和阴极,得到有机电致发光器件。

[0056] 本发明实施例二制得的有机电致发光器件在蓝光波长(450-470nm)的外部量子效应较高(可达到23%),基本与真空蒸镀前设计好的该Host与Dopant最优掺杂比例(3%)所能达到的发光效率相等。而对比实施例1所得有机电致发光器件的发光效率仅为10%,只达到了真空蒸镀前设计好的最优掺杂比例所能达到的发光效率的50%。这主要是由于真空蒸镀中Host与Dopant不是同比例耗散,而导致最终形成的发光层中两者掺杂比例偏离最优的比例,导致发光效率降低。

[0057] 以上对比说明,采用本发明提供的发光层原料的处理方法,可以使这两种材料在真空蒸镀形成发光层时,可以同比例耗散,几乎不改变真空蒸镀前设计好的最优掺杂比例,可以在保留真空蒸镀工艺的低成本优势的同时,克服了传统真空蒸镀制备发光层的良品率低、发光效率在蒸镀中降低较多的缺陷。

[0058] 实施例三

[0059] 一种OLED中发光层原料的处理方法,其步骤基本与实施例一相同,其区别在于,取3g的主发光体(Host)材料CBP,0.06g的客发光体(Dopant)材料BP-carbazole,加入35mL的无水乙醇,在60℃的温度下处理18小时,得到处理液;

[0060] 之后将所得处理液在8000r/min进行离心8min,收集沉淀,并对所得沉淀进行干燥,得到处理后的发光层原料。

[0061] 采用该实施例制得的处理后的发光层原料用于有机电致发光器件中发光层的真空蒸镀时,该有机电致发光器件的发光效率可达到20%。

[0062] 实施例四

[0063] 一种OLED中发光层原料的处理方法,其步骤基本与实施例一相同,其区别在于,取4g的主发光体(Host)材料DPEPO,0.1g的客发光体(Dopant)材料BP-DMOC,加入37.5mL的无水乙醇,在40℃的温度下处理36小时,得到处理液;

[0064] 之后将所得处理液在10000r/min进行离心5min,收集沉淀,并对所得沉淀进行干燥,得到处理后的发光层原料。

[0065] 采用该实施例制得的处理后的发光层原料用于有机电致发光器件中发光层的真

空蒸镀时,该有机电致发光器件的发光效率可达到22%。

[0066] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。



图1

专利名称(译)	一种OLED中发光层原料的处理方法及应用		
公开(公告)号	CN106920900B	公开(公告)日	2018-10-19
申请号	CN201710219062.5	申请日	2017-04-05
[标]申请(专利权)人(译)	武汉华星光电技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	武汉华星光电技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	武汉华星光电技术有限公司		
[标]发明人	许杰		
发明人	许杰		
IPC分类号	H01L51/56 C23C14/24		
CPC分类号	H01L51/56 C23C14/12 C23C14/24 H01L51/0008 H01L51/0025 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/5206		
代理人(译)	熊永强		
审查员(译)	丁萍		
其他公开文献	CN106920900A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种OLED中发光层原料的处理方法，包括以下步骤：(1)提供发光层原料，所述发光层原料包括主发光体和客发光体，在通有保护气体的真空手套箱中，将所述主发光体、客发光体及无水乙醇加入到聚四氟乙烯内衬中，混合均匀，并将内衬放入到高压反应釜中，在40～60℃的温度下处理18～36小时，得到处理液；(2)将所述处理液进行离心，收集沉淀，并对所得沉淀进行干燥，得到处理后的发光层原料。得到的处理后的发光层原料实现了主发光体和客发光体的充分混合和分散，且不影响后续采用真空蒸镀法来形成发光层，更重要的是，可以保证两者在真空蒸镀中同比例地耗散，保持发光层要较高的发光效率。本发明还提供了一种有机电致发光器件的制备方法。

		7
		6
		5
		4
		3
		2
		1