



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102694131 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201210181500. 0

TW 201208474 A1, 2012. 02. 16,

(22) 申请日 2012. 06. 04

CN 101414665 A, 2009. 04. 22,

(73) 专利权人 京东方科技集团股份有限公司
地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路 10 号

US 20090226757 A1, 2009. 09. 10,

CN 101952990 A, 2011. 01. 19,

(72) 发明人 杨栋芳 肖田

审查员 刘宏磊

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 罗建民 陈源

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

H01L 51/56(2006. 01)

G09K 11/06(2006. 01)

H01L 27/32(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102484923 A, 2012. 05. 30,

CN 102484923 A, 2012. 05. 30,

CN 102076815 A, 2011. 05. 25,

CN 102076815 A, 2011. 05. 25,

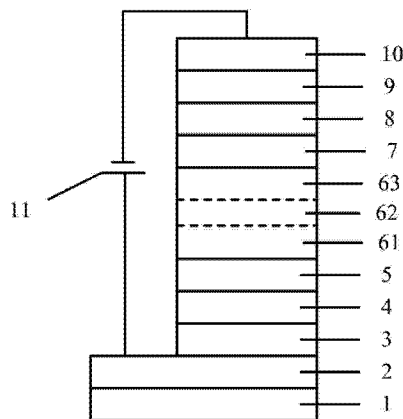
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

一种有机电致发光器件及其制备方法以及显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种有机电致发光器件, 包括衬底、阳极层、阴极层以及有机功能层, 所述有机功能层包括发光层, 所述发光层包括三个依次相邻的子发光层, 即靠近阳极层的第一子发光层、第二子发光层和靠近阴极层的第三子发光层。本发明中有机电致发光器件能够有效提高载流子的利用效率, 从而提高有机电致发光器件的发光效率。



1. 一种有机电致发光器件,包括衬底、阳极层、阴极层以及设置在阳极层和阴极层之间的有机功能层,所述有机功能层包括发光层,其特征在于,所述发光层包括三个依次相邻的子发光层,即靠近阳极层的第一子发光层、第二子发光层和靠近阴极层的第三子发光层,所述有机功能层中还包括有空穴传输层和电子传输层,所述空穴传输层位于与所述第一子发光层相邻且靠近阳极的一侧,所述电子传输层位于与所述第三子发光层相邻且靠近阴极的一侧,并且,所述三个子发光层均采用基质材料掺杂发光材料制成;

其中,所述第二子发光层的基质材料采用混合基质材料,该混合基质材料由具有空穴传输能力的基质材料和具有电子传输能力的基质材料混合而成;所述第一子发光层中的基质材料采用具有空穴传输能力的基质材料,且所述空穴传输层的能级与所述第一子发光层的基质材料的能级相匹配;所述第三子发光层中的基质材料采用具有电子传输能力的基质材料,且所述电子传输层的能级与所述第三子发光层的基质材料的能级相匹配;并且,

所述第一子发光层的基质材料的 HOMO 的位置比所述第三子发光层的基质材料的 HOMO 的位置高 0.2eV 或以上,所述第一子发光层的基质材料的 LUMO 的位置比所述第三子发光层的基质材料的 LUMO 的位置高 0.2eV 或以上。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第二子发光层的混合基质材料中,具有空穴传输能力的基质材料采用与所述第一子发光层中的基质材料相同的基质材料,具有电子传输能力的基质材料采用与所述第三子发光层中的基质材料相同的基质材料。

3. 根据权利要求 2 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第二子发光层的混合基质材料中,具有空穴传输能力的基质材料与具有电子传输能力的基质材料的混合比例范围为 1 : 9-9 : 1。

4. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第一子发光层中的基质材料以及所述第二子发光层中具有空穴传输能力的基质材料采用芳香族二胺类化合物、三苯胺化合物、芳香族三胺类化合物、联苯二胺衍生物或三芳胺聚合物;所述第三子发光层中的基质材料以及所述第二子发光层中具有电子传输能力的基质材料采用金属配合物、咪唑类衍生物、咪唑类衍生物、邻菲罗林衍生物或葱的衍生物;所述第一子发光层、所述第二子发光层和所述第三子发光层中的发光材料采用基于 Ir、Pt、Ru、Cu 的磷光材料。

5. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第一子发光层中的基质材料以及所述第二子发光层中具有空穴传输能力的基质材料采用:9,10-二-(2-萘基)葱、TAZ、CBP、MCP、TCTA 或 NPB;所述第三子发光层中的基质材料以及所述第二子发光层中具有电子传输能力的基质材料采用:8-羟基喹啉铝、8-羟基喹啉锂、1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯、BCP 或 Bphen。

6. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述发光层的厚度范围为 3-300nm,所述第一子发光层、所述第二子发光层以及所述第三子发光层的厚度范围为 1-100nm。

7. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述空穴传输层的 HOMO 的位置比所述第一子发光层的基质材料的 HOMO 的位置高 0.5eV 及以下,所述电子传输层的 LUMO 的位置比所述第三子发光层的基质材料的 LUMO 的位置低 0.5eV 及以下。

8. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述空穴传输层包括两个

或两个以上的子空穴传输层,所述子空穴传输层至少包括第一空穴传输层和第二空穴传输层,所述第二空穴传输层与所述第一子发光层相邻,所述第二空穴传输层的 HOMO 的位置比所述第一子发光层的基质材料的 HOMO 的位置高 0.2eV 及以下。

9. 一种显示装置,其特征在于,包括权利要求 1-8 任一所述的电致发光器件。

10. 一种有机电致发光器件的制备方法,包括制作发光层的步骤,其特征在于,所述发光层的制作步骤包括:

1) 制作第一子发光层,所述第一子发光层由具有空穴传输能力的基质材料掺杂发光材料制成;

2) 在第一子发光层上制作第二子发光层,所述第二子发光层由具有空穴传输能力的基质材料和具有电子传输能力的基质材料混合并掺杂发光材料制成;

3) 在第二子发光层上制作第三子发光层,所述第三子发光层由具有电子传输能力的基质材料掺杂发光材料制成;并且,

所述第一子发光层的基质材料的 HOMO 的位置比所述第三子发光层的基质材料的 HOMO 的位置高 0.2eV 或以上,所述第一子发光层的基质材料的 LUMO 的位置比所述第三子发光层的基质材料的 LUMO 的位置高 0.2eV 或以上。

一种有机电致发光器件及其制备方法以及显示装置

技术领域

[0001] 本发明属于有机光电技术领域,具体涉及一种有机电致发光器件及其制备方法以及显示装置。

背景技术

[0002] OLED(有机电致发光器件:Organic Light-Emitting Device,简称 OLED)是一种利用有机固态半导体作为发光材料的发光器件,由于其具有制备工艺简单、成本低、功耗低、发光亮度高、工作温度适应范围广等优点,使其具有广阔的应用前景。

[0003] 如图 1 所示,现有的 OLED 的结构通常包括衬底 1、阳极层 2、阴极层 10 以及设置在阳极层 2 和阴极层 10 之间的有机功能层,所述有机功能层依次包括空穴注入层 3、空穴传输层 4、电子阻挡层 5、发光层 6、空穴与激子阻挡层 7、电子传输层 8、以及电子注入层 9。其中,空穴注入层 3 与阳极层 2 相邻,电子注入层 9 与阴极层 10 相邻。

[0004] OLED 的发光机理为:当阳极层 2 和阴极层 10 之间施加有电压时,在外界电压的驱动下,由阳极层 2 注入的空穴通过空穴注入层 3 和空穴传输层 4 进入发光层 6 中,由阴极层 10 注入的电子通过电子注入层 9 和电子传输层 8 进入发光层 6 中,进入到发光层 6 中的空穴和电子在复合区复合形成激子,激子辐射跃迁发光而产生发光现象,即形成电致发光。

[0005] 由于空穴和电子具有不同的迁移率,复合区一般位于发光层中,与电子传输层的交界面附近。激子形成后,向该交界面的两侧扩散,一部分激子会扩散到未掺杂发光材料的区域,然后衰减,从而发生无辐射跃迁。

[0006] 为了充分利用电子载流子和空穴载流子复合释放的能量,提高 OLED 中载流子利用效率,从而提高有机电致发光器件的发光效率,是目前有机光电技术领域亟待解决的问题。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术中存在的上述不足,提供一种有机电致发光器件以及制备方法以及显示装置,该有机电致发光器件能够有效提高载流子的利用效率,从而提高有机电致发光器件的发光效率。

[0008] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是该有机电致发光器件包括衬底、阳极层、阴极层以及设置在阳极层和阴极层之间的有机功能层,所述有机功能层包括发光层,其中,所述发光层包括三个依次相邻的子发光层,即靠近阳极层的第一子发光层、第二子发光层和靠近阴极层的第三子发光层。

[0009] 优选的是,所述三个子发光层均采用基质材料掺杂发光材料制成;其中所述第二子发光层的基质材料采用混合基质材料,该混合基质材料由具有空穴传输能力的基质材料和具有电子传输能力的基质材料混合而成,所述第一子发光层中的基质材料采用具有空穴传输能力的基质材料,所述第三子发光层中的基质材料采用具有电子传输能力的基质材料。

[0010] 优选的是,所述第一子发光层的基质材料的 HOMO 的位置比所述第三子发光层的基质材料的 HOMO 的位置高 0.2eV 或以上,所述第一子发光层的基质材料的 LUMO 的位置比所述第三子发光层的基质材料的 LUMO 的位置高 0.2eV 或以上。

[0011] 进一步优选的是,所述第二子发光层的混合基质材料中,具有空穴传输能力的基质材料采用与所述第一子发光层中的基质材料相同的基质材料,具有电子传输能力的基质材料采用与所述第三子发光层中的基质材料相同的基质材料。

[0012] 更进一步优选的是,所述第二子发光层的混合基质材料中,具有空穴传输能力的基质材料与具有电子传输能力的基质材料的混合比例范围为 1:9-9:1。

[0013] 优选的是,所述第一子发光层中的基质材料以及所述第二子发光层中具有空穴传输能力的基质材料采用芳香族二胺类化合物、三苯胺化合物、芳香族三胺类化合物、联苯二胺衍生物或三芳胺聚合物;所述第三子发光层中的基质材料以及所述第二子发光层中具有电子传输能力的基质材料采用金属配合物、咪唑类衍生物、咪唑类衍生物、邻菲罗林衍生物或葱的衍生物;所述第一子发光层、所述第二子发光层和所述第三子发光层中的发光材料采用基于 Ir、Pt、Ru、Cu 的磷光材料。

[0014] 更优选的是,所述第一子发光层中的基质材料以及所述第二子发光层中具有空穴传输能力的基质材料采用:9,10-二-(2-萘基)葱(ADN)、TAZ、CBP、MCP、4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺(TCTA)或N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-1(NPB);所述第三子发光层中的基质材料以及所述第二子发光层中具有电子传输能力的基质材料采用:8-羟基喹啉铝(Alq3)、8-羟基喹啉锂(Liq)、1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯(TPBI)、BCP 或 Bphen。

[0015] 优选的是,所述发光层的厚度范围为 3-300nm,所述第一子发光层、所述第二子发光层以及所述第三子发光层的厚度范围为 1-100nm。

[0016] 优选的是,所述有机功能层中还包括有空穴传输层和电子传输层,所述空穴传输层位于与所述第一子发光层相邻且靠近阳极的一侧,所述电子传输层位于与所述第三子发光层相邻且靠近阴极的一侧,其中,空穴传输层的能级与所述第一子发光层的基质材料的能级相匹配,以便于空穴进入所述第一子发光层;所述电子传输层的能级与所述第三子发光层的基质材料的能级相匹配,以便于电子进入所述第三子发光层。

[0017] 进一步优选的是,所述空穴传输层的 HOMO 的位置与所述第一子发光层的基质材料的 HOMO 的位置相差不超过 0.5eV,所述电子传输层的 LUMO 的位置与所述第三子发光层的基质材料的 LUMO 的位置相差不超过 0.5eV。

[0018] 更优选的是,所述空穴传输层包括两个或两个以上的子空穴传输层,所述子空穴传输层至少包括第一空穴传输层和第二空穴传输层,所述第二空穴传输层与所述第一子发光层相邻,所述第二空穴传输层的 HOMO 的位置与所述第一子发光层的基质材料的 HOMO 的位置相差不超过 0.2eV;所述电子传输层的 LUMO 的位置与所述第三子发光层的基质材料的 LUMO 的位置相差不超过 0.2eV。

[0019] 一种显示装置,其包括上述的电致发光器件。

[0020] 一种有机电致发光器件的制备方法,包括制作发光层的步骤,所述发光层的制作步骤包括:

[0021] 1) 制作第一子发光层,所述第一子发光层由具有空穴传输能力的基质材料掺杂发

光材料制成；

[0022] 2) 在第一子发光层上制作第二子发光层,所述第二子发光层由具有空穴传输能力的基质材料和具有电子传输能力的基质材料混合并掺杂发光材料制成；

[0023] 3) 在第二子发光层上制作第三子发光层,所述第三子发光层由具有电子传输能力的基质材料掺杂发光材料制成。

[0024] 本发明的有益效果是:本发明中有机电致发光器件中的发光层采用复合发光层,增加了载流子复合区的宽度,使得空穴载流子和电子载流子分布在一个较宽的范围内,降低了某一个区域的载流子、激子的浓度,使得激子分布范围较广,减少了激子聚集的浓度,从而减少了激子的淬灭;同时,由于在发光层中与相应的载流子传输层相接触的子发光层中的基质材料采用与载流子传输层相匹配的材料制成,从而降低了载流子的注入势垒,增加了电子载流子和空穴载流子注入发光层的效率,增加了电子载流子和空穴载流子的复合几率,最终提高了有机电致发光器件的发光效率。

附图说明

[0025] 图 1 为现有技术中有机电致发光器件的结构示意图；

[0026] 图 2 为本发明实施例 1 中有机电致发光器件的结构示意图；

[0027] 图 3 为本发明实施例 2、3 中有机电致发光器件的结构示意图；

[0028] 图 4 为本发明实施例 2 所示有机电致发光器件的电流密度 - 电流效率曲线；

[0029] 图 5 为本发明实施例 3 所示有机电致发光器件的亮度 - 电流效率曲线。

[0030] 图 6 为实施例 2 的能级结构示意图；

[0031] 图 7 为实施例 3 的能级结构示意图；

[0032] 图 8 为本发明有机电致发光器件的制备方法的流程图。

[0033] 图中:1 - 衬底,2 - 阳极层,3 - 空穴注入层,4 - 空穴传输层,5 - 电子阻挡层,6 - 发光层,7 - 空穴与激子阻挡层,8 - 电子传输层,9 - 电子注入层,10 - 阴极层,11 - 外加电源;41 - 第一空穴传输层,42 - 第二空穴传输层,61 - 第一子发光层,62 - 第二子发光层,63 - 第三子发光层。

具体实施方式

[0034] 为使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合附图和具体实施方式对本发明有机电致发光器件以及制备方法以及显示装置作进一步详细描述。

[0035] 一般的,定义真空或无限远处为能量零点,所有的载流子所处的能级都为负数。在本发明实施例中,能级值指的是取其绝对值后的值,即用绝对值的大小来描述能级的值,例如真空或无限远处的能级值为 0,低功函数值的能级指的能级的绝对值(能级值)较小的能级,高功函数值的能级指的是能级的绝对值(能级值)较大的能级;在能级图中比较时,比较的是能级位置的高低,例如:低功函数值的能级的位置高于高功函数值的能级的位置,或者说,5ev 能级值的能级的位置比 3ev 能级值的能级的位置更低。

[0036] 一种有机电致发光器件,包括衬底、阳极层、阴极层以及设置在阳极层和阴极层之间的有机功能层,所述有机功能层包括发光层,其中,所述发光层包括三个依次相邻的子发光层,即靠近阳极层的第一子发光层、第二子发光层和靠近阴极层的第三子发光层,所述三

个子发光层均采用基质材料掺杂发光材料制成,其中所述第二子发光层的基质材料采用混合基质材料,该混合基质材料由具有空穴传输能力的基质材料和具有电子传输能力的基质材料混合而成,所述第一子发光层中的基质材料采用具有空穴传输能力的基质材料,所述第三子发光层中的基质材料采用具有电子传输能力的基质材料。

[0037] 一种显示装置,其包括上述的电致发光器件。

[0038] 一种有机电致发光器件的制备方法,包括制作发光层的步骤,所述发光层的制作步骤包括:

[0039] 1) 制作第一子发光层,所述第一子发光层由具有空穴传输能力的基质材料掺杂发光材料制成;

[0040] 2) 在第一子发光层上制作第二子发光层,所述第二子发光层由具有空穴传输能力的基质材料和具有电子传输能力的基质材料混合并掺杂发光材料制成;

[0041] 3) 在第二子发光层上制作第三子发光层,所述第三子发光层由具有电子传输能力的基质材料掺杂发光材料制成。

[0042] 实施例 1:

[0043] 如图 2 所示,本实施例中,该有机电致发光器件包括衬底 1、阳极层 2、阴极层 10、以及设置在阳极层 2 和阴极层 10 之间的有机功能层。本实施例中,所述有机功能层包括空穴注入层 3、空穴传输层 4、电子阻挡层 5、发光层 6、空穴与激子阻挡层 7、电子传输层 8 和电子注入层 9。在阳极层 2 和阴极层 10 之间连接有外加电源 11,有机电致发光器件在外加电源 11 的驱动下发光。

[0044] 当然,上述有机功能层中也可以不包括电子阻挡层 5 和 / 或空穴与激子阻挡层 7。即,可替代地,本实施例的有机电致发光器件包括衬底 1、阳极层 2、阴极层 10、以及设置在阳极层 2 和阴极层 10 之间的有机功能层,所述有机功能层中可以只包括空穴传输层 4、发光层 6 和电子传输层 8。或者,可替代地,本实施例的有机电致发光器件包括衬底 1、阳极层 2、阴极层 10、以及设置在阳极层 2 和阴极层 10 之间的有机功能层,所述有机功能层中也可以只包括发光层 6。

[0045] 在本实施例中,所述发光层 6 包括三个依次相邻的子发光层,即靠近阳极层 2 的第一子发光层 61、靠近阴极层 10 的第三子发光层 63、以及位于第一子发光层 61 和第三子发光层 63 之间的第二子发光层 62,所述三个子发光层均采用基质材料掺杂发光材料制成,其中第二子发光层 62 的基质材料采用混合基质材料,该混合基质材料由具有空穴传输能力的基质材料和具有电子传输能力的基质材料混合制成,第一子发光层 61 中的基质材料采用具有空穴传输能力的单基质材料,第三子发光层 63 中的基质材料采用具有电子传输能力的单基质材料。这里,具有空穴传输能力的基质材料是指空穴传输能力强于电子传输能力的基质材料,具有电子传输能力的基质材料是指电子传输能力强于空穴传输能力的基质材料。换言之,具有空穴传输能力可被定义为空穴的迁移率大于电子的迁移率时的电荷传输能力,并且可按照常规方法如飞行时间法进行测定;具有电子传输能力的基质材料或具有空穴传输能力可同理推之。

[0046] 其中,第一子发光层 61 的基质材料的 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, 最高已占轨道) 的位置比第三子发光层 63 的基质材料的 HOMO 的位置高 0.2eV 或以上,第一子发光层 61 的基质材料的 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低

未占轨道)的位置比第三子发光层 63 的基质材料的 LUMO 的位置高 0.2eV 或以上。

[0047] 第一子发光层 61 中的基质材料可采用芳香族二胺类化合物、三苯胺化合物、芳香族三胺类化合物、联苯二胺衍生物或三芳胺聚合物。本实施例中,第一子发光层 61 中的基质材料采用:9,10-二-(2-萘基)蒽(ADN)、TAZ、CBP、MCP、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)或N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-1(NPB)。

[0048] 第三子发光层 63 中的基质材料可采用金属配合物、咪唑类衍生物、咪唑类衍生物、邻菲罗林衍生物或蒽的衍生物。本实施例中,第三子发光层 63 中的基质材料采用:8-羟基喹啉铝(Alq_3)、8-羟基喹啉锂(Liq)、1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯(TPBI)、BCP 或 Bphen。

[0049] 本实施例中,在第二子发光层 62 的混合基质材料中,具有空穴传输能力的基质材料采用与第一子发光层 61 中的基质材料相同的基质材料,具有电子传输能力的基质材料采用与第三子发光层 63 中的基质材料相同的基质材料。其中,具有空穴传输能力的基质材料与具有电子传输能力的基质材料的混合比例范围可以为 1:9-9:1,本实施例中,该比例为 1:1。

[0050] 第一子发光层 61、第二子发光层 62 和第三子发光层 63 中的发光材料可采用基于 Ir、Pt、Ru、Cu 的磷光材料。本实施例中,该磷光材料可采用 FIrpic、Fir6、FirN4、FIrtaz、Ir(ppy)₃、IrPi、Ir(ppy)₂(acac)、PtOEP、(btp)₂Iracac、Ir(piq)₂(acac)、(MDQ)₂Iracac 等。

[0051] 其中,所述发光层的厚度范围为 3-300nm,第一子发光层 61、第二子发光层 62 以及第三子发光层 63 的厚度范围均为 1-100nm。本实施例中,所述第一子发光层 61、第二子发光层 62 以及第三子发光层 63 的厚度均为 10nm。

[0052] 所述空穴传输层 4 的能级与第一子发光层 61 的基质材料的能级相匹配,即空穴传输层 4 的 HOMO 的位置与第一子发光层 61 的基质材料的 HOMO 的位置比较接近,空穴传输层 4 的 HOMO 的位置比第一子发光层 61 的基质材料的 HOMO 的位置高 0.5eV 及以下,以便于空穴能够顺利进入第一子发光层 61;所述电子传输层 8 的能级与第三子发光层 63 的基质材料的能级相匹配,即电子传输层 8 的 LUMO 的位置与第三子发光层 63 的基质材料的 LUMO 的位置比较接近,电子传输层 8 的 LUMO 的位置比第三子发光层 63 的基质材料的 LUMO 的位置低 0.5eV 及以下,以便于电子能够顺利进入第三子发光层 63。同时,由于上述能级匹配关系,降低了空穴载流子和电子载流子的注入势垒,有利于增加电子载流子和空穴载流子注入发光层的效率,从而提高了有机电致发光器件的发光效率。

[0053] 优选地,当空穴传输层包括两个或两个以上的子空穴传输层时,紧邻发光层的一个空穴传输层的 HOMO 的位置与第一子发光层 61 的基质材料的 HOMO 的位置相差(前者比后者高)不超过 0.2eV;或者,电子传输层包括两个或两个以上的子电子传输层时,紧邻发光层的一个电子传输层 8 的 LUMO 的位置与第三子发光层 63 的基质材料的 LUMO 的位置相差(前者比后者低)不超过 0.2eV。即,紧邻发光层的空穴传输层的 HOMO 的位置比第一子发光层 61 的基质材料的 HOMO 的位置高 0.2eV 及以下,紧邻发光层的电子传输层 8 的 LUMO 的位置比第三子发光层 63 的基质材料的 LUMO 的位置低 0.2eV 及以下。

[0054] 进一步优选的是,空穴传输层 4 或紧邻发光层的一个空穴传输层采用与第一子发光层 61 的基质材料相同的材料制成,所述电子传输层 8 或紧邻发光层的一个电子传输层采用与第三子发光层 63 的基质材料相同的材料制成。

[0055] 本实施例中,空穴与激子阻挡层 7 与电子传输层 8 可以采用同种材料制成,且该材料的 HOMO 的位置要低于发光层中具有空穴传输能力的基质材料的 HOMO 的位置。所述空穴与激子阻挡层 7、电子传输层 8 中可采用邻菲罗林衍生物,噻唑衍生物,噻唑衍生物,咪唑衍生物,金属配合物,葱的衍生物。具体可采用:8-羟基喹啉铝(Alq_3)、8-羟基喹啉锂(Liq)、8-羟基喹啉镓、双[2-(2-羟基苯基-1)-吡啶]铍、2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁苯基)-1,3,4-噻二唑(PBD)、1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯(TPBI)、BCP、Bphen 等。

[0056] 在某些情况下,空穴与激子阻挡层 7 和电子传输层 8 可以设置为同一层,该层同时兼具空穴阻挡、激子阻挡以及电子传输的作用。

[0057] 本实施例中,空穴传输层 4 可采用芳香族二胺类化合物、三苯胺化合物、芳香族三胺类化合物、联苯二胺衍生物、三芳胺聚合物、以及咪唑类聚合物制成。如 NPB、TPD、TCTA、以及聚乙烯咪唑或者其单体。

[0058] 电子阻挡层 5 的材料的选择范围可以与空穴传输层 4 的材料的选择范围一致。

[0059] 空穴注入层 3 可采用三苯胺化合物或者是有 P 型掺杂的有机层或者是聚合物制成,如三-[4-(5-苯基-2-噻吩基)苯]胺、4,4',4''-三[2-萘基(苯基)氨基]三苯胺(2-TNATA)或者 4,4',4''-三-(3-甲基苯基苯胺基)三苯胺(m-MTDATA)、酞菁铜(CuPc)、Pedot:Pss、TPD 或 F4TCNQ。

[0060] 此外,衬底 1 作为电极层和有机功能层的依托,在可见光区域有着良好的透光性能,并具有一定的防水汽和氧气渗透的能力,有较好的表面平整性,它可以是玻璃或柔性基片或 TFT 背板,其中柔性基片可采用聚酯类、聚酰亚胺化合物中的一种材料或者较薄的金属制成。

[0061] 阳极层 2 作为该有机电致发光器件正向电压的连接层,具有较好的导电性能、可见光透明性以及较高的功函数值。阳极层 2 通常采用无机金属氧化物(比如:氧化铟锡 ITO、氧化锌 ZnO 等)或有机导电聚合物(如 PEDOT:PSS, PANI 等)或高功函数值的金属材料(比如:金、铜、银、铂等)制成。

[0062] 阴极层 10 作为该有机电致发光器件负向电压的连接层,具有较好的导电性能和较低的功函数值。阴极层 10 通常采用低功函数值的金属材料,比如:锂、镁、钙、锶、铝、铟等,或上述低功函数值的金属材料与铜、金、银的合金制成。

[0063] 在本实施例中,在发光层内部,由于第二子发光层 62 中的混合基质材料中包括有 50% 的具有电子传输能力的基质材料,因而该混合基质材料的 HOMO 的位置较第一子发光层 61 的基质材料的 HOMO 的位置低,因而能在第一子发光层 61 与第二子发光层 62 的界面处聚集部分空穴载流子;同时,第一子发光层 61 的基质材料的 LUMO 的位置比第二子发光层 62 的混合基质材料的 LUMO 的位置高,因而在上述界面处还能聚集部分电子载流子,所以第一子发光层 61 与第二子发光层 62 的界面能形成一个载流子复合区。同理,在第二子发光层 62 与第三子发光层 63 的界面处也能形成一个载流子复合区。同时,在第二子发光层 62 中,由于其基质材料采用具有混合了两种不同载流子传输能力的基质材料,例如:具有 50% 的空穴传输能力的基质材料与 50% 的电子传输能力的基质材料,所以第二子发光层 62 能同时传输两种载流子,而且载流子的复合区很宽,这样一来,发光层 6 形成了一个很宽的载流子复合区,一方面减少了载流子、激子聚集的浓度,另一方面增加了载流子复合的范围,从而提高了有机电致发光器件的效率,减少了高电流密度下的效率降低。

[0064] 在本实施例中,如图 8 所示,该有机电致发光器件的制备方法,包括以下几个步骤:

[0065] S1) 清洗衬底

[0066] 在本实施例中,将衬底 1 依次在清洗剂、乙醇溶液、丙酮溶液和去离子水中进行清洗,然后用干燥氮气进行干燥。

[0067] S2) 制作阳极层或阴极层

[0068] 将衬底 1 置于真空蒸发室中,进行阳极层 2 或阴极层 10 的制备或其他处理。

[0069] 在本实施例中,即将衬底 1 传送到真空蒸发室中,在衬底 1 上形成氧化铟锡(ITO)薄膜,从而在衬底 1 上形成有机电致发光器件的阳极层 2。其中,ITO 薄膜的方块电阻为 $25 \Omega / \square$ 。

[0070] 当然,在实际生产过程中,为了提高生产效率,可以将步骤 S1) 和步骤 S2) 提前完成,形成相应的带有阳极层或阴极层的衬底,以方便后续加工过程中直接利用。

[0071] S3) 对所制作的阳极层或阴极层进行预处理

[0072] 在本实施例中,将制备好阳极层 2 的衬底 1 移入真空室中,采用氧气等离子对阳极层 2 进行预处理或者氩气等离子进行预处理,以提高 ITO 薄膜的洁净度和表面平整度,改善 ITO 薄膜表面特性和提高其功函数值。

[0073] S4) 制作有机功能层

[0074] 具体地,是在处理后的阳极层 2 或阴极层 10 上制备有机功能层,其中所述发光层 6 包括三个子发光层。

[0075] 在本实施例中,将处理后的衬底 1 移入真空室中,然后进行有机功能层的制备。按照本实施例中有机电致发光器件的结构,蒸镀顺序依次如下:空穴注入层 3、空穴传输层 4、电子阻挡层 5、发光层 6、空穴与激子阻挡层 7、电子传输层 8 和电子注入层 9。其中,发光层 6 从下到上依次为第一子发光层 61、第二子发光层 62 和第三子发光层 63。所述发光层 6 的制作过程包括:

[0076] 1)制作第一子发光层 61,所述第一子发光层由具有空穴传输能力的基质材料掺杂发光材料制成;

[0077] 2)在所述第一子发光层上制作第二子发光层 62,所述第二子发光层由具有空穴传输能力的基质材料和具有电子传输能力的基质材料混合并掺杂发光材料制成;

[0078] 3)在所述第二子发光层上制作第三子发光层 63,所述第三子发光层由具有电子传输能力的基质材料掺杂发光材料制成。

[0079] S5) 制作阴极层或阳极层

[0080] 在本实施例中,有机功能层制作完成后,将衬底 1 置于高真空度条件下进行阴极层 10 的制备。

[0081] 上述步骤 S2) - 步骤 S5) 中涉及的构成有机电致发光器件中有机功能层中的各层的蒸镀速率及厚度由设置在衬底附近的膜厚仪进行监测。

[0082] S6) 封装

[0083] 将制备完的有机电致发光器件传送到手操箱进行封装,手操箱为惰性气体氛围,在本实施例中为氮气氛围。

[0084] S7) 测试

[0085] 对制备完成后的有机电致发光器件的光电性能进行测试。

[0086] 一种显示装置,其包括上述的电致发光器件。

[0087] 实施例 2:

[0088] 如图 3 所示,本实施例的有机电致发光器件包括衬底 1、阳极层 2、阴极层 10、以及设置在阳极层 2 和阴极层 10 之间的有机功能层。其中,有机功能层包括发光层 6,发光层 6 的结构与实施例 1 中发光层 6 结构相同,即该发光层中包含三个子发光层(复合区),即第一子发光层 61、第二子发光层 62 和第三子发光层 63。

[0089] 进一步地,第二子发光层 62 的基质材料采用混合基质材料,该混合基质材料由具有空穴传输能力的基质材料和具有电子传输能力的基质材料混合而成;第一子发光层 61 中的基质材料采用具有空穴传输能力的基质材料;第三子发光层 63 中的基质材料采用具有电子传输能力的基质材料。

[0090] 本实施例的有机电致发光器件中,所述有机功能层中的空穴传输层 4 包括两个子空穴传输层,即所述空穴传输层包括第一空穴传输层 41 和第二空穴传输层 42,第二空穴传输层 42 紧邻发光层 6。具体的,所述第一空穴传输层 41 与空穴注入层 3 相邻,所述第二空穴传输层 42 与第一子发光层 61 相邻。

[0091] 可替代地,在图 3 所示的基础上,本实施例的有机电致发光器件的有机功能层中也可以不包括空穴注入层 3。

[0092] 可替代地,在图 3 所示的基础上,本实施例中的有机电致发光器件的有机功能层中可以不具有电子阻挡层 5。当然,在实际应用中也可以设置电子阻挡层 5,而且,电子阻挡层 5 的材料选用与实施例 1 中空穴传输层 4 的材料选用范围可以一致。

[0093] 可替代地,上述有机功能层中可以只包括空穴传输层 4、发光层 6 和电子传输层 8。所述空穴传输层包括第一空穴传输层 41 和第二空穴传输层 42。

[0094] 其中,第一空穴传输层 41 的制作材料与实施例 1 中空穴传输层 4 的制作材料相同;同时,第二空穴传输层 42 的 HOMO (最高已占轨道)的位置与第一子发光层 61 的 HOMO 的位置要较好匹配,优选地,二者的能级的位置相差不超过 0.2eV,也即第二空穴传输层 42 的 HOMO 的位置与所述第一子发光层 61 的基质材料的 HOMO 的位置相差不超过 0.2eV;且第二空穴传输层 42 与第一子发光层 61 中具有空穴传输能力的基质材料的 LUMO(最低未占轨道)的位置要高于第二发光层 62 中具有电子传输能力的基质材料的 LUMO 的位置。即,第二空穴传输层 42 的 HOMO 的位置比第一子发光层 61 的基质材料的 HOMO 的位置高 0.2eV 及以下。

[0095] 优选地,第二空穴传输层 42 的制作材料与第一子发光层 61 的基质材料的制作材料相同,即采用具有空穴传输能力的材料。

[0096] 另外,在本实施例中,紧邻发光层的电子传输层 8 的 LUMO 的位置比第三子发光层 63 的基质材料的 LUMO 的位置低 0.2eV 及以下。优选地,与第三子发光层 63 相邻的空穴与激子阻挡层 7 以及电子传输层 8 采用与第三子发光层 63 的基质材料相同的材料,即采用具有电子传输能力的材料。

[0097] 进一步地,本发明的实施例中的空穴传输层 4 可以包括两个及两个以上的子空穴传输层,所述子空穴传输层至少包括第一空穴传输层 41' 和第二空穴传输层 42' (未图示),所述第一空穴传输层 41' 与所述空穴注入层相邻,所述第二空穴传输层 42' 紧邻所述第一

子发光层。第二空穴传输层 42' 的 HOMO 的位置比第一子发光层 61 的基质材料的 HOMO 的位置高 0.2eV 及以下,优选地,第二空穴传输层 42' 采用与所述第一子发光层的基质材料相同的材料制成;另外,所述电子传输层的 LUMO 的位置比所述第三子发光层的基质材料的 LUMO 的位置低 0.2eV 及以下,优选地,所述电子传输层采用与所述第三子发光层的基质材料相同的材料制成。

[0098] 在本实施例中,该有机电致发光器件的其他各层的结构均与实施例 1 相同,这里不再赘述。

[0099] 本实施例中,该有机电致发光器件中各层的具体构成如下,其具体各层的制备材料/及厚度如下:Glass/ITO/2-TNATA (10nm)/NPB (20nm)/TCTA(10nm)/TCTA:Ir(ppy)₃(10nm)/TCTA:TPBI:Ir(ppy)₃(10nm)/TPBI:Ir(ppy)₃(10nm)/TPBI (40nm)/LiF (0.5nm)/Al (200nm)。即,衬底 1 采用 Glass 制成;阳极层 2 采用 ITO 制成;空穴注入层 3 采用 2-TNATA 制成,其厚度为 10nm;第一空穴传输层 41 采用 NPB 制成,其厚度为 20nm;第二空穴传输层 42 采用 TCTA 制成,其厚度为 10nm;第一子发光层 61 采用 TCTA:Ir(ppy)₃ 制成,其厚度为 10nm;第二子发光层 62 采用 TCTA:TPBI:Ir(ppy)₃ 制成,其厚度为 10nm;第三子发光层 63 采用 TPBI:Ir(ppy)₃ 制成,其厚度为 10nm;空穴与激子阻挡层 7 兼做电子传输层 8 采用 TPBI 制成,其厚度为 40nm;电子注入层 9 采用 LiF 制成,其厚度为 0.5nm;阴极层 10 采用 Al 制成,其厚度为 200nm。其中,复合发光层中的三个子发光层中的发光材料(即掺杂剂)均采用绿色磷光掺杂剂 Ir(ppy)₃。

[0100] 本实施例中有机电致发光器件的制备方法包括如下步骤:

[0101] S1) 清洗衬底

[0102] 利用清洗剂、丙酮溶液和去离子水中依次对衬底 1 进行超声清洗,清洗后用干燥氮气吹干。

[0103] S2) 制作阳极层或阴极层

[0104] 将衬底 1 传送到真空蒸发室中,真空蒸发室中的真空度设置为 2×10^{-4} Pa,在衬底 1 上形成氧化铟锡(ITO)薄膜,即形成有机电致发光器件的阳极层 2,其中 ITO 薄膜的方块电阻为 $25 \Omega / \square$ 。

[0105] S3) 对所制作的阳极层或阴极层进行预处理

[0106] 本实施例中,将已形成阳极层 2 的衬底 1 进行紫外光处理 25 分钟,以提高 ITO 薄膜表面的洁净度和表面平整度,改善 ITO 薄膜表面特性和提高其功函数值。

[0107] S4) 制作有机功能层

[0108] 将处理后的衬底 1 放进真空室中,将真空室抽真空至 2×10^{-4} Pa 后,进行蒸镀以形成有机功能层。

[0109] 具体地,本实施例中,蒸镀顺序如下:空穴注入层 3:采用 2-TNATA 材料制作,其厚度为 10nm,蒸镀速率为 0.08nm/s;第一空穴传输层 41:采用 NPB 材料制作,其厚度为 20nm,蒸镀速率为 0.08nm/s;第二空穴传输层 42:采用 TCTA 材料制作,其厚度为 10nm,蒸镀速率为 0.08nm/s;发光层 6 中:第一子发光层 61:基质材料采用 TCTA 材料,其中掺杂发光材料 Ir(ppy)₃,其厚度为 10nm,蒸镀速率为 0.08nm/s;第二子发光层 62:混合基质材料采用 TCTA 与 TPBI 的混合材料,其中掺杂发光材料 Ir(ppy)₃,其厚度为 10nm,蒸镀速率为 0.08nm/s;第三子发光层 63:基质材料采用 TPBI 材料,掺杂发光材料 Ir(ppy)₃,其厚度为 10nm,蒸镀

速率为 0.08nm/s ;空穴与激子阻挡层 7 兼做电子传输层 8 :采用 TPBI 材料制作,其厚度为 40nm,蒸镀速率为 0.08nm/s ;电子注入层 9 :采用 LiF 材料制作,其厚度为 0.5nm,蒸镀速率为 0.02nm/s。

[0110] S5) 制作阴极层或阳极层

[0111] 在真空度为 5×10^{-4} 的高真空度条件下进行蒸镀以制作阴极层 10。

[0112] 其中,阴极层 10 :采用金属 Al 制作,其厚度为 200nm,蒸镀速率为 1.5nm/s。

[0113] 上述步骤 S2) - 步骤 S5) 中涉及的构成有机电致发光器件中有机功能层中的各层的蒸镀速率及厚度由设置在衬底附近的膜厚仪进行监测。

[0114] S6) 封装

[0115] 将制备完的有机电致发光器件传送到手操箱进行封装,手操箱为惰性气体氛围,本实施例中为采用氮气氛围。

[0116] S7) 测试

[0117] 对制备完成的有机电致发光器件的光电性能进行测试。

[0118] 图 4 所示为本实施例中的有机电致发光器件的电流密度 - 电流效率曲线。与现有技术中的有机电致发光器件(比如 :具体结构为 :Glass/ITO/2-TNATA (10nm)/NPB (20nm)/TCTA(10nm)/TCTA:Ir(ppy)₃(15nm)/TPBI:Ir(ppy)₃(15nm)/TPBI (40nm)/LiF (0.5nm)/Al (200nm)) 相比,本实施例中的有机电致发光器件中采用了三个子发光层,使得发光层中具有较宽的复合区,能有效地减少激子淬灭,提高了有机电致发光器件的发光效率,从图 4 中可看出,本实施例中的有机电致发光器件的电流效率明显高于现有技术中的有机电致发光器件的电流效率。

[0119] 图 6 为本实施例中有机电致发光器件的能级结构示意图。如图 6 所示,在本实施例中,第一子发光层 61 与第二子发光层 62 的交界面以及第二子发光层 62 与第三子发光层 63 的交界面有很明显的载流子势垒,一部分载流子被阻挡在这两个交界面处,形成载流子复合区。由于激子扩散长度一般小于 10nm,所以激子一般不会扩散到未掺杂掺杂剂(发光材料)的区域,即激子的主要复合区基本位于发光层内部,因此减少了无辐射跃迁的激子数量,避免了无辐射衰减对有机电致发光器件的寿命影响,同时也使有机电致发光器件发光效率得到提高。另外,第二子发光层 62 中由于能进行两种载流子的传输,因此第二子发光层 62 中的载流子复合区较第一子发光层 61 与第二子发光层 62 的交界面,以及第二子发光层 62 与第三子发光层 63 的交界面所形成的复合区更宽。

[0120] 本实施例的有机电致发光器件,通过在发光层采用具有不同的载流子传输能力的基质材料划分为三个子发光层,使发光层具有更宽的复合区的同时,还设置空穴传输层 4 的能级与第一子发光层 61 的能级匹配、电子传输层 8 的能级与第三子发光层 63 的能级匹配,尤其是还增设了第二空穴传输层 42,所述第二空穴传输层 42 采用与第一子发光层 61 中具有空穴传输能力的基质材料相同的制作材料,这种结构减少了空穴传输层 4 与发光层 6 之间的空穴的注入势垒,保证空穴能有效地注入到发光层中 ;同时空穴与激子阻挡层 / 电子传输层分别采用与第三子发光层 63 中的基质材料相同的制作材料,保证了电子能有效地注入到发光层 6 中,极大地提高了有机电致发光器件的发光效率。

[0121] 实施例 3 :

[0122] 本实施例中有机电致发光器件与实施例 2 中有机电致发光器件的结构相同,其与

实施例 2 的区别在于,发光层中所采用的发光材料不相同。本实施例中,发光层中发光材料采用的是磷光掺杂剂 IrPi,此材料具有较短的三重态寿命(小于 500 纳秒),且三个子发光层中掺杂剂的含量均为 6%。

[0123] 具体的,本实施例中有机电致发光器件的构成材料如下:Glass/ITO/2-TNATA(10nm)/NPB(20nm)/TCTA(10nm)/TCTA:IrPi(10nm)/TCTA:TPBI:IrPi(10nm)/TPBI:IrPi(10nm)/TPBI(40nm)/LiF(0.5nm)/Al(200nm)。即,本实施例发光层中三个子发光层为:第一子发光层 61 采用 TCTA:IrPi 制成,其厚度为 10nm;第二子发光层 62 采用 TCTA:TPBI:IrPi 制成,其厚度为 10nm;第三子发光层 63 采用 TPBI:IrPi 制成,其厚度为 10nm。其中的发光材料(掺杂剂)均采用 IrPi(绿色磷光掺杂剂)。

[0124] 图 5 所示为本实施例中有机电致发光器件的亮度-电流效率曲线,从图中可知,本实施例中的有机电致发光器件的电流效率远高于现有技术中的有机电致发光器件的电流效率。

[0125] 图 7 为实施例 3 中有机电致发光器件结构的能级示意图。从图中可以看出,这种有机电致发光器件具有较宽的复合区,该复合区减少了载流子、激子聚集的浓度,减少了激子的淬灭,增加了空穴载流子和电子载流子的复合几率。

[0126] 本实施例中有机电致发光器件的其他层的结构、以及制作方法均与实施例 2 相同,这里不再赘述。

[0127] 这里应该理解的是,实施例 1-3 中有机电致发光器件通过在发光层中设置具有不同的载流子传输能力的基质材料从而形成多个子发光层的结构,不仅适用于实施例 1-3 中所述的底发射型有机电致发光器件,也同时适用于顶发射型有机电致发光器件。

[0128] 在本发明中,有机电致发光器件中发光层设置为包括多个子发光层的复合发光层,使得空穴载流子和电子载流子分布在一个较宽的范围内,增加了载流子复合区的宽度,降低了某一个区域的载流子、激子聚集的浓度,使得激子分布范围较广、密度较为均衡,减少了激子的聚集,减少了激子的淬灭;同时,由于在发光层中与相应的载流子传输层相接触的子发光层中的基质材料采用与载流子传输层相匹配的材料制成,从而降低了载流子的注入势垒,增加了电子载流子和空穴载流子注入发光层的效率,增加了电子载流子和空穴载流子的复合几率,提高了载流子的利用效率,最终提高了有机电致发光器件的发光效率,保证了有机电致发光器件在高亮度下仍然具有高电流效率,提高了有机电致发光器件的性能。

[0129] 可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本发明的精神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

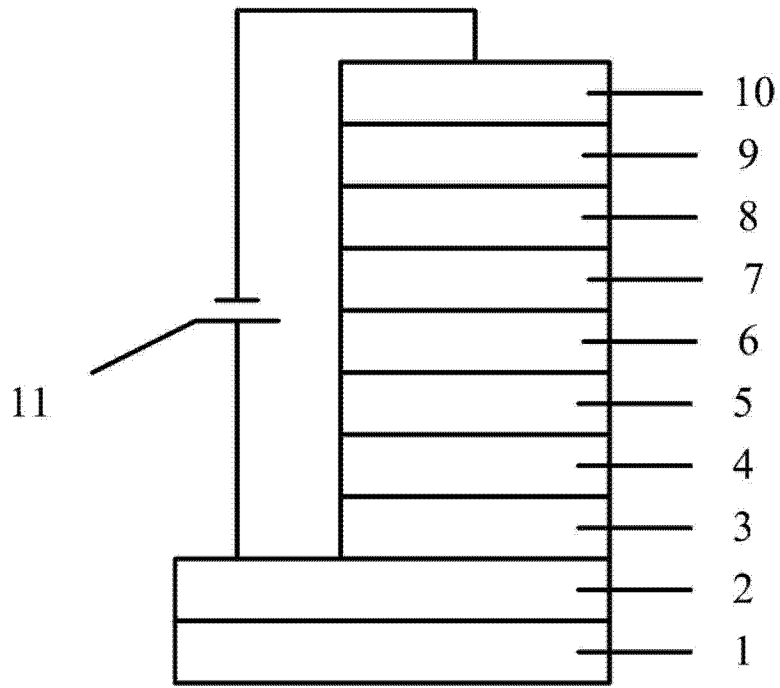


图 1

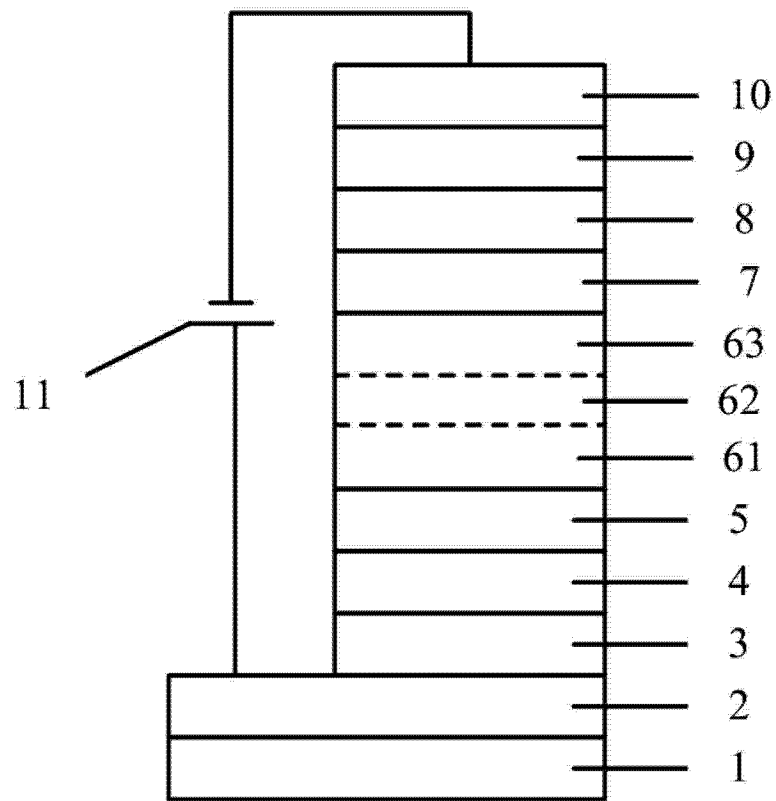


图 2

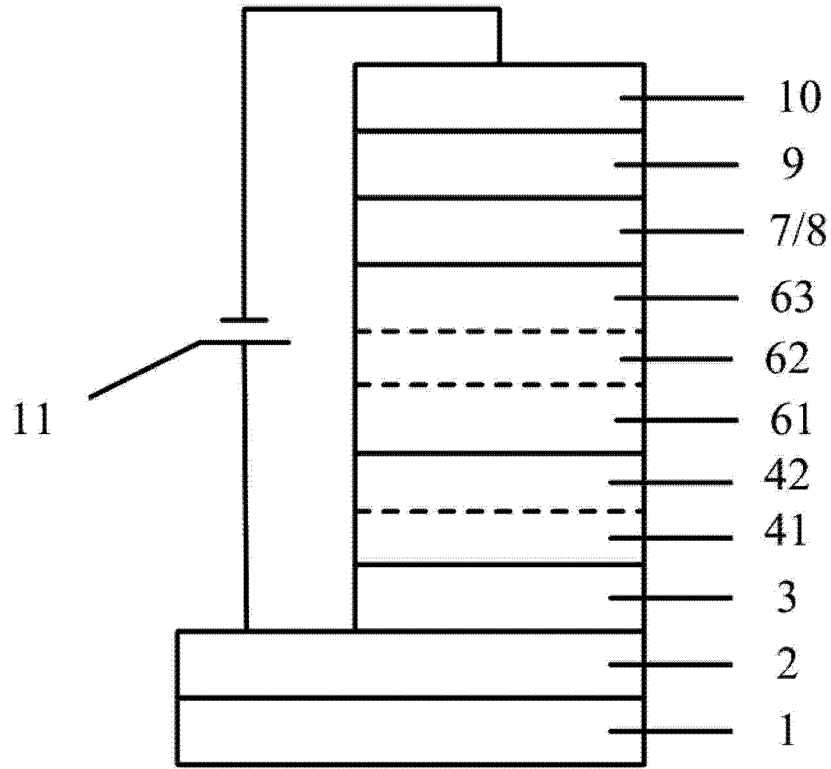


图 3

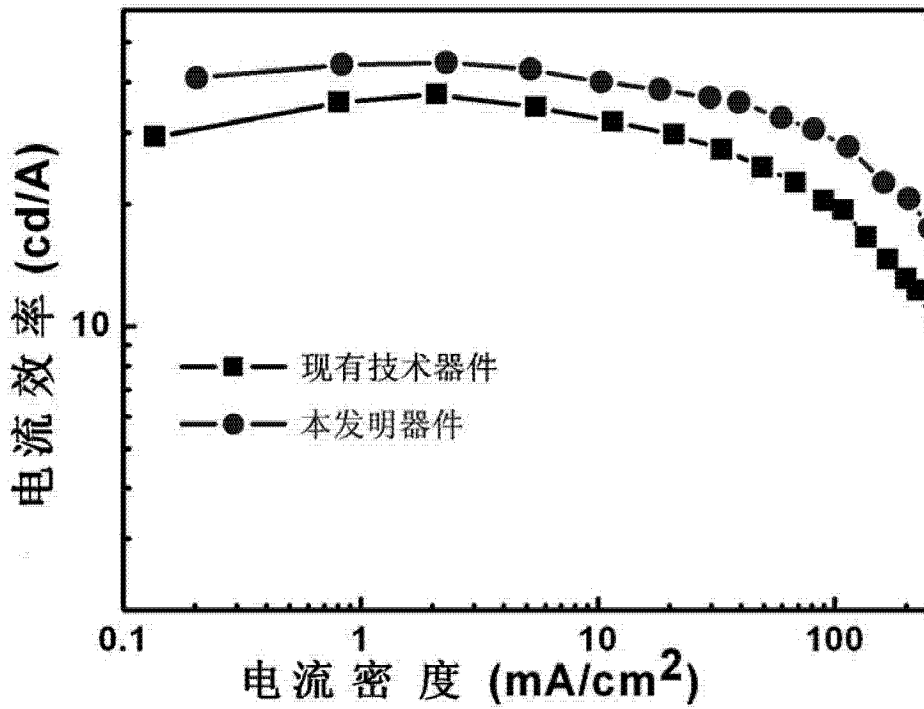


图 4

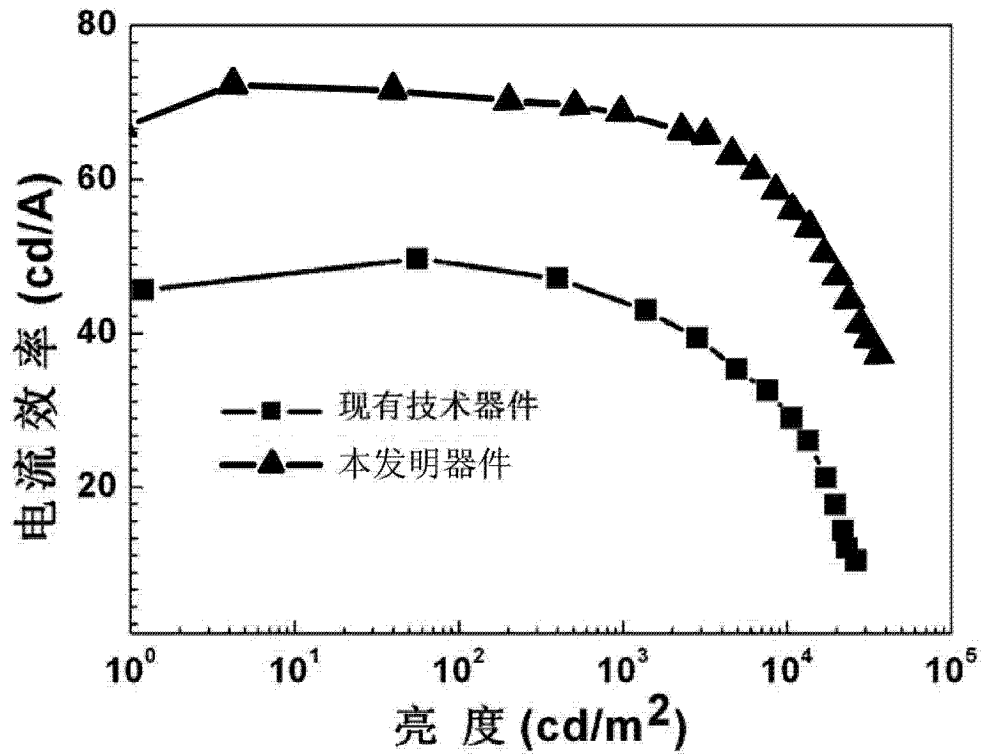


图 5

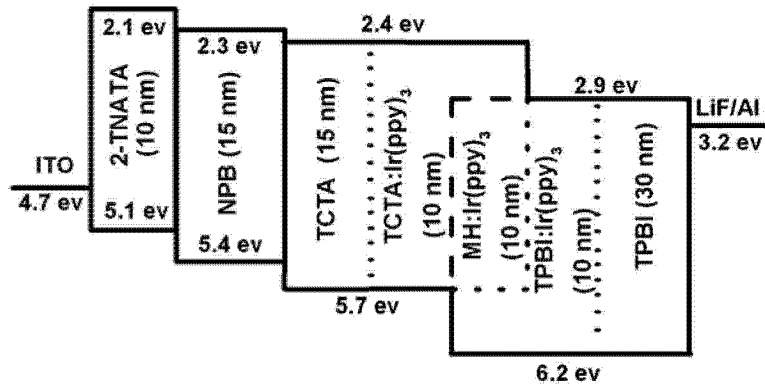


图 6

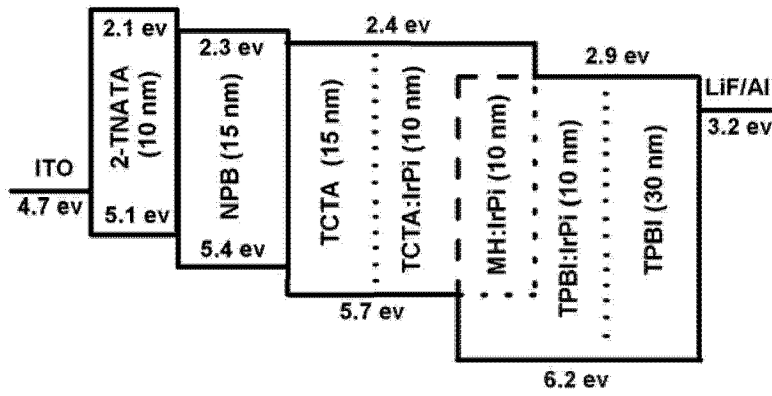


图 7

- 1) 制作第一子发光层，所述第一子发光层由具有空穴传输能力的基质材料掺杂发光材料制成
- 2) 在第一子发光层上制作第二子发光层，所述第二子发光层由具有空穴传输能力的基质材料和具有电子传输能力的基质材料混合并掺杂发光材料制成
- 3) 在第二子发光层上制作第三子发光层，所述第三子发光层由具有电子传输能力的基质材料掺杂发光材料制成

图 8

专利名称(译)	一种有机电致发光器件及其制备方法以及显示装置		
公开(公告)号	CN102694131B	公开(公告)日	2015-06-03
申请号	CN201210181500.0	申请日	2012-06-04
[标]申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
[标]发明人	杨栋芳 肖田		
发明人	杨栋芳 肖田		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/54 H01L51/56 C09K11/06 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/5004 H01L51/56 H01L2251/5384 H01L2251/552		
代理人(译)	罗建民 陈源		
审查员(译)	刘宏磊		
其他公开文献	CN102694131A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光器件，包括衬底、阳极层、阴极层以及有机功能层，所述有机功能层包括发光层，所述发光层包括三个依次相邻的子发光层，即靠近阳极层的第一子发光层、第二子发光层和靠近阴极层的第三子发光层。本发明中有机电致发光器件能够有效提高载流子的利用效率，从而提高有机电致发光器件的发光效率。

