



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105932177 A

(43)申请公布日 2016.09.07

(21)申请号 201610320771.8

(22)申请日 2016.05.16

(71)申请人 TCL集团股份有限公司

地址 516006 广东省惠州市仲恺高新技术
开发区十九号小区

(72)发明人 杨帆 付东

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事
务所 44268

代理人 王永文 刘文求

(51)Int.Cl.

H01L 51/56(2006.01)

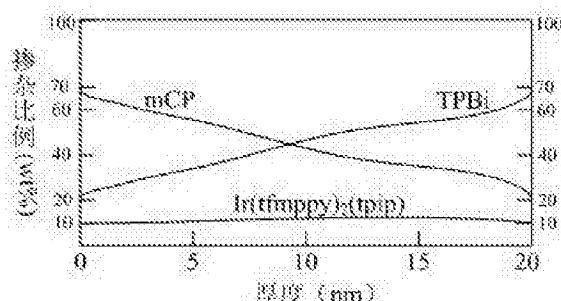
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

有机电致发光器件、发光层材料、掺杂方法
及制备方法

(57)摘要

本发明公开有机电致发光器件、发光层材
料、掺杂方法及制备方法。掺杂方法包括：在保证
客体材料掺杂浓度不变的情况下，将至少两种主
体材料的掺杂浓度分别由高到低和由低到高线
性变化，实现线性掺杂。本发明采用线性掺杂的
方式来制作发光层材料，本发明的方法具有均匀
性好和重复性高的特点，利用该发光层材料可提
高制备的OLED器件的发光效率，降低了效率滚降
和亮度衰减，延长了器件寿命，器件性能得到大
大提高，同时也可实现大尺寸器件的量产。



1. 一种有机电致发光器件发光层材料的掺杂方法,其特征在于,包括步骤:

将发光层的两种主体材料以及一种客体材料置于用于蒸镀的腔体中,并将用于沉积各层材料的基板置于所述腔体中;

然后对腔体进行抽真空处理;

抽至预设真空度后再开始蒸镀,在蒸镀过程中,设置所述两种主体材料的掺杂浓度分别连续增大和连续减小,同时设置所述客体材料相对于发光层总量的掺杂浓度保持不变,以完成线性掺杂。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件发光层材料的掺杂方法,其特征在于,采用线性蒸镀方式来实现线性掺杂。

3. 根据权利要求2所述的有机电致发光器件发光层材料的掺杂方法,其特征在于,在线性蒸镀过程中,控制所述基板在不同材料的蒸发源之间移动,完成线性掺杂。

4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件发光层材料的掺杂方法,其特征在于,采用有机气相沉积的方式将不同材料沉积于基板上,完成线性掺杂。

5. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件发光层材料的掺杂方法,其特征在于,向腔体中通入惰性气体,并且流经盛装有不同材料的坩埚,通过所述惰性气体附带起相应坩埚中的材料,进而使各材料传送至基板处沉积,在沉积过程中,通过调节惰性气体流速控制各材料的掺杂浓度。

6. 一种有机电致发光器件发光层材料,其特征在于,采用如权利要求1~5任一项所述的掺杂方法制得。

7. 一种有机电致发光器件的制备方法,其特征在于,包括步骤:

先对基板进行清洗,清洗完毕后进行吹干处理,然后加热烘干;

将器件各层材料和基板放置在腔体中,对腔体抽真空;器件的发光层材料包括两种主体材料以及一种客体材料;

抽至预设真空度后再开始蒸镀,在蒸镀过程中,设置所述两种主体材料的掺杂浓度分别连续增大和连续减小,同时设置所述客体材料相对于发光层总量的掺杂浓度保持不变,完成线性掺杂。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件的制备方法,其特征在于,采用线性蒸镀方式来实现线性掺杂。

9. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件的制备方法,其特征在于,采用有机气相沉积的方式将不同材料沉积于基板上,完成线性掺杂。

10. 一种有机电致发光器件,其特征在于,包括如权利要求7~9任一项所述的制备方法制成。

有机电致发光器件、发光层材料、掺杂方法及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及显示材料领域，尤其涉及有机电致发光器件、发光层材料、掺杂方法及制备方法。

背景技术

[0002] 有机发光器件(Organic Light Emitting Devices,OLED)作为新一代显示器件，受到研究人员的广泛关注。有机电致发光器件与液晶显示器件(LCD)相比，具有亮度高，主动发光，视角宽，响应速度快等特点，是平板显示领域的后起之秀，呈现出发展和应用前景。

[0003] 目前，大部分高效率OLED器件以及在商业化量产的产品中都是采用在发光层中掺杂的方式。掺杂是指将一定量的客体材料混入主体材料中，通过能量传递或者电荷转移来获得更高器件性能的技术。主客体掺杂发光方式的出现是近年来OLED快速发展的关键因素之一，这是由于其采用了拥有优越载流子传输特性和发光特性的主体材料搭配各种高荧光或磷光效率的发光材料，从而获得高效的电致发光效率和不同的光色。从分子设计角度来说，一种材料的传输性能和发光效率往往不能兼得，因此使用主客体掺杂的方式，可以对不同类型材料各取所长。在主客体掺杂的器件中，客体材料之所以能够高效的发光，是因为高能量的发光主体材料将能量传递给低能量的发光客体材料中。另外，因为主体材料上产生的激子将能量传递给发光效率更高的客体在材料上来发光，器件工作的稳定度也更高。

[0004] 如图1所示，传统的掺杂工艺都是将客体材料均匀地掺杂在客体材料中。结合图2和图3所示，这种技术在目前常见的双发光层和混合主体结构的发光层结构(图中主体1代表一种主体材料，主体2代表另一种主体材料，客体代表客体材料，EML代表发光层)设计中可以提高器件效率。虽然这一方法已经被证明可以得到很好的器件性能，但仍然存在诸多问题，比如工作电压高、外量子效率低，电流效率会逐渐衰减，发光效率较低等等。

[0005] 因此，现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

[0006] 鉴于上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供有机电致发光器件、发光层材料、掺杂方法及制备方法，旨在解决现有掺杂方法还是存在工作电压高、外量子效率低，电流效率会逐渐衰减，发光效率较低等问题。

[0007] 本发明的技术方案如下：

一种有机电致发光器件发光层材料的掺杂方法，其中，包括步骤：

将发光层的两种主体材料以及一种客体材料置于用于蒸镀的腔体中，并将用于沉积各层材料的基板置于所述腔体中；

然后对腔体进行抽真空处理；

抽至预设真空中后再开始蒸镀，在蒸镀过程中，设置所述两种主体材料的掺杂浓度分别连续增大和连续减小，同时设置所述客体材料相对于发光层总量的掺杂浓度保持不变，以完成线性掺杂。

[0008] 所述的有机电致发光器件发光层材料的掺杂方法,其中,采用线性蒸镀方式来实现线性掺杂。

[0009] 所述的有机电致发光器件发光层材料的掺杂方法,其中,在线性蒸镀过程中,控制所述基板在不同材料的蒸发源之间移动,完成线性掺杂。

[0010] 所述的有机电致发光器件发光层材料的掺杂方法,其中,采用有机气相沉积的方式将不同材料沉积于基板上,完成线性掺杂。

[0011] 所述的有机电致发光器件发光层材料的掺杂方法,其中,向腔体中通入惰性气体,并且流经盛装有不同材料的坩埚,通过所述惰性气体附带起相应坩埚中的材料,进而使各材料传送至基板处沉积,在沉积过程中,通过调节惰性气体流速控制各材料的掺杂浓度。

[0012] 一种有机电致发光器件发光层材料,其中,采用如上所述的掺杂方法制得。

[0013] 一种有机电致发光器件的制备方法,其中,包括步骤:

先对基板进行清洗,清洗完毕后进行吹干处理,然后加热烘干;

将器件各层材料和基板放置在腔体中,对腔体抽真空;器件的发光层材料包括两种主体材料以及一种客体材料;

抽至预设真空中度后再开始蒸镀,在蒸镀过程中,设置所述两种主体材料的掺杂浓度分别连续增大和连续减小,同时设置所述客体材料相对于发光层总量的掺杂浓度保持不变,完成线性掺杂。

[0014] 所述的有机电致发光器件的制备方法,其中,采用线性蒸镀方式来实现线性掺杂。

[0015] 所述的有机电致发光器件的制备方法,其中,采用有机气相沉积的方式将不同材料沉积于基板上,完成线性掺杂。

[0016] 一种有机电致发光器件,其中,包括如上所述的制备方法制成。

[0017] 有益效果:本发明采用线性掺杂的方式来制作发光层材料,本发明的方法具有均匀性好和重复性高的特点,利用该发光层材料可提高制备的OLED器件的发光效率,降低了效率滚降和亮度衰减,延长了器件寿命,器件性能得到大大提高,同时也可实现大尺寸器件的量产。

附图说明

[0018] 图1为现有技术中均匀掺杂在有机层中的掺杂浓度示意图。

[0019] 图2为现有技术中双发光层结构中主客体材料的掺杂方式示意图。

[0020] 图3为现有技术中混合主体结构中主客体材料的掺杂方式示意图。

[0021] 图4为本发明中线性掺杂在有机层中的掺杂浓度示意图。

[0022] 图5为本发明中线性掺杂主体结构中主客体材料的掺杂方式示意图。

[0023] 图6为传统真空热蒸镀法的原理图。

[0024] 图7为本发明中移动蒸镀法的原理图。

[0025] 图8为本发明中有机气相沉积的原理图。

[0026] 图9为本发明中一个具体实施例的器件结构示意图。

[0027] 图10为图9实施例的有机材料能级图。

[0028] 图11为图9实施例中线性掺杂主体结构中的掺杂浓度变化示意图。

具体实施方式

[0029] 本发明提供有机电致发光器件、发光层材料、掺杂方法及制备方法,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0030] 本发明所提供的一种有机电致发光器件发光层材料的掺杂方法,其包括步骤:

将发光层的两种主体材料以及一种客体材料置于用于蒸镀的腔体中,并将用于沉积各层材料的基板置于所述腔体中;

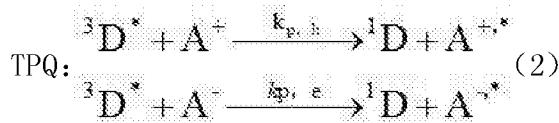
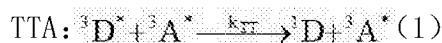
然后对腔体进行抽真空处理;

抽至预设真空度后再开始蒸镀,在蒸镀过程中,设置所述两种主体材料的掺杂浓度分别连续增大和连续减小,同时设置所述客体材料相对于发光层总量的掺杂浓度保持不变,以完成线性掺杂。

[0031] 例如将两种主体材料的掺杂浓度分别由高到低(连续减小)和由低到高(连续增大)线性变化,同时要保证客体材料相比发光层总量的掺杂浓度保持不变。

[0032] 本发明的掺杂方法可以有效拓宽载流子复合区域,并且随着电流的增加,该区域还将进一步拓宽,因此激子复合几率大大增加,不仅提高了器件效率,还可以降低磷光OLED器件中因TTA(三重态-三重态湮灭)和TPQ(三重态-极化子淬灭)而造成的效率滚降。同时线性掺杂也可以实现大尺寸器件的量产,具有广阔的应用前景。

[0033] 与传统均匀掺杂技术不同的是,本发明中所采用线性掺杂技术,其掺杂浓度在整个需要掺杂的发光层材料中并不是均匀不变的,如图4所示,随着厚度的增加,在线性掺杂主体结构中,两种主体材料的掺杂浓度也在变化,而客体材料的掺杂浓度不变,如图5所示。如将本发明的掺杂方法应用在磷光材料中,磷光材料比荧光材料具有更高的内量子效率,器件发光效率也会更高。而磷光OLED发光的主要问题之一就是效率滚降:随着电流密度的增加,器件电流效率会逐渐衰减。这不仅影响着OLED在高亮度下的应用,还会因为白光OLED中不同发光材料效率滚降不一致而造成在不同电流密度下的色偏。造成这种效率滚降的主要因素就是TTA和TPQ过程。这两种过程可以用以下反应式表示:



式中,D表示施主,A表示受主。受主的三重激发态或者阳离子和阴离子都能使得施主的三重激发态以不发光的方式回到基态,从而降低器件发光效率。

[0034] 因为单发光层结构中激子一般会在发光层和传输层的界面处复合,复合区域很窄而导致器件性能不佳。所以目前很多器件采用双发光层和混合主体结构提高器件的发光效率和寿命,这两种结构都可以平衡发光层中空穴和电子浓度,拓宽复合区域,有效改善器件效率滚降问题,可以有效提高器件性能,但在双发光层结构中,发光层分为两层,分别使用两种不同的主体材料,由于这两种材料间存在能垒,因此激子趋向于在发光层两种主体材料的界面处复合,复合区域仍然较窄。另外,载流子会在两种不同的发光主体材料间积累,增加了TTA和TPQ发生的几率。而混合主体结构是在单一发光层中将发光材料与两种或多种

主体材料共混的结构,由于两种主体材料掺杂比例的不同,因此发光层中空穴或者电子的注入性能并不能都达到最优。

[0035] 本发明所采用的线性掺杂方法,则结合了上述两种主体结构的优点,并且弥补了各自不足,空穴和电子可以分别在两种主体材料上向发光层内部传输,这样可以有效地调节激子复合区域,因此,在本发明所形成的线性主体结构中,激子复合区域更宽,TTA和TPQ也可以被有效抑制。

[0036] 本发明中,掺杂方法尤为重要,若采用传统的真空热蒸镀法,如图6所示,其是通过调节不同材料在石英坩埚中的温度,从而控制蒸发速率以实现一定比例的掺杂,但其材料利用率非常低,大部分材料都浪费在基板以外的腔体内。另外,由于温度控制等其他因素,蒸镀速率很难精确控制,所以并不是最适合做线性掺杂器件。本发明可采用线性蒸镀方式来实现线性掺杂。由于热蒸镀的材料是以锥形发散的形式向上蒸发的,所以在线性蒸镀过程中,如图7所示,控制基板以某一速度在不同材料的蒸发源之间移动,并设置主体材料和客体材料的蒸发速率和比例,从而完成线性掺杂,其均匀性高,重复性高。

[0037] 另外,本发明还可采用有机气相沉积方式(OVPD)将不同材料沉积于基板上,来实现线性掺杂。有机气相沉积也可以很好的克服传统热蒸镀方法的缺陷,并且同样适用于大尺寸基板的量产。具体通过调节惰性气体流速控制掺杂比例。其工作原理如图8所示,向腔体中通入惰性气体,惰性气体如N₂流经加热的盛装有不同材料的坩埚并附带起相应坩埚中的有机材料,进而使有机材料被传送至基板处沉积,在沉积过程中,沉积速率可以很容易地通过流量控制器来调节,因此只要调节惰性气体流速就可以控制掺杂比例,易于制备线性掺杂器件。

[0038] 本发明还提供一种有机电致发光器件发光层材料,其采用如上所述的掺杂方法制得。

[0039] 本发明还提供一种有机电致发光器件的制备方法,其包括步骤:

先对基板进行清洗,清洗完毕后进行吹干处理,然后加热烘干;

将器件各层材料和基板放置在腔体中,对腔体抽真空;器件的发光层材料包括两种主体材料以及一种客体材料;

抽至预设真空调度后再开始蒸镀,在蒸镀过程中,设置所述两种主体材料的掺杂浓度分别连续增大和连续减小,同时设置所述客体材料相对于发光层总量的掺杂浓度保持不变,完成线性掺杂。

[0040] 进一步,采用线性蒸镀方式来实现线性掺杂。

[0041] 或者,采用有机气相沉积的方式将不同材料沉积于基板上,完成线性掺杂。

[0042] 本发明还提供一种有机电致发光器件,其包括如上所述的制备方法制成。

[0043] 下面提供一个具体实施例来对本发明的有机电致发光器件制备过程进行具体描述。

[0044] 首先对ITO基板按顺序分别用玻璃清洗剂、丙酮和异丙醇进行超声清洗处理,每一步的超声清洗处理时间均为15分钟,超声清洗结束后用去离子水冲洗ITO基板以除去残留溶液,然后迅速用高纯氮气吹干并继续加热烘干。

[0045] 然后将各层材料,如EIL(电子注入层),ETL(电子传输层),EML(发光层),HTL(空穴传输层),HIL(空穴注入层)以及阴极,和ITO基板都放置在腔体中,对腔体抽真空,直到真空

度降为 5×10^{-6} Torr 以下方可开始蒸镀,制备过程中不打开腔体进行破真空动作。

[0046] 本实施例所采用的器件结构,如图9所示,具体为:ITO/MoO₃(1 nm)/mCP(50 nm)/EML (20 nm)/TPBi (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。该器件有机材料能级图,如图10所示,其中TPBi/LiF是电子注入与传输结构,TPBi作为电子传输层,同时作为发光主体材料,空穴传输层也使用了发光主体材料mCP来减少界面处的空穴累积,Ir(tfpmpy)₂(tpip)作为发光客体材料(即掺杂材料),该发光客体材料在所有EML中的掺杂比例均为10 wt%。本发明中线性掺杂主体结构中的掺杂浓度变化示意图如图11所示,在制备过程中,发光层中发光主体材料mCP:TPBi 的掺杂比例为 3:1 (8 nm)/1:1 (4 nm)/1:3 (8 nm),将发光主体材料 mCP 和 TPBi 的蒸镀速率设置在 0.1~2 Å/s 范围内,如 mCP 和 TPBi 的蒸镀速率可分别设置为 (1.8 Å/s:0.6 Å/s)/(0.4 Å/s:0.4 Å/s)/(0.6 Å/s:1.8 Å/s),掺杂材料 Ir(tfpmpy)₂(tpip)根据掺杂比例 10wt% 设置蒸镀速率为 0.011~0.22 Å/s(如 0.1 Å/s)。金属电极材料的蒸镀速率为 5~10 Å/s(如 7 Å/s)。这些蒸镀速率可以根据石英晶振片实时监测。在采用线性蒸镀时,ITO 基板移动速度可设置在 2~10 cm/s(如 5 cm/s)在不同蒸发源之间进行移动;在采用有机气相沉积进行蒸镀时,所用惰性气体 N₂ 压强可为 100 Pa,惰性气体流速可设置为 0.1~1 m/s(如 0.5 m/s),从而带动有机材料在 ITO 基板上沉积。

[0047] 综上所述,本发明采用线性掺杂的方式来制作发光层材料,本发明的方法具有均匀性好和重复性高的特点,利用该发光层材料可提高制备的OLED器件的发光效率,降低了效率滚降和亮度衰减,延长了器件寿命,器件性能得到大大提高,同时也可实现大尺寸器件的量产。

[0048] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

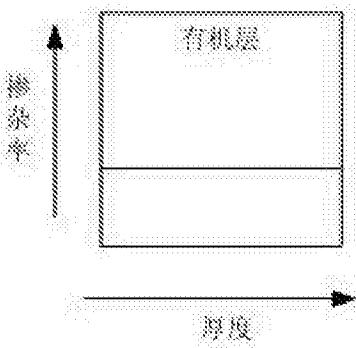


图1

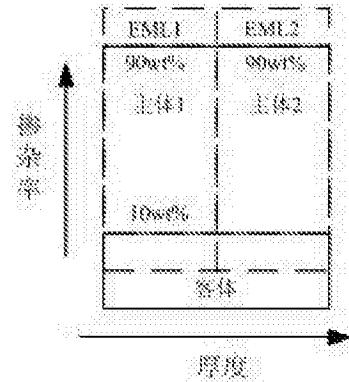


图2

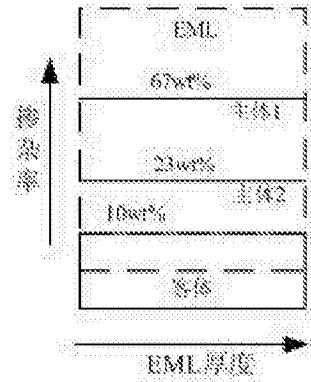


图3

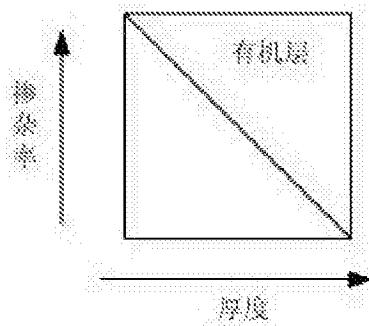


图4

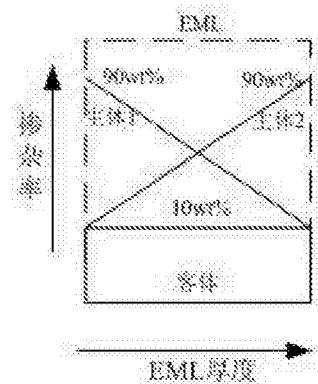


图5

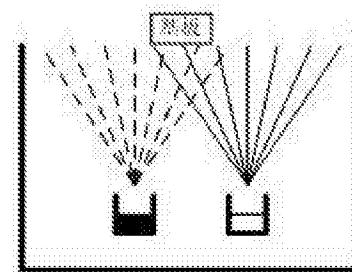


图6

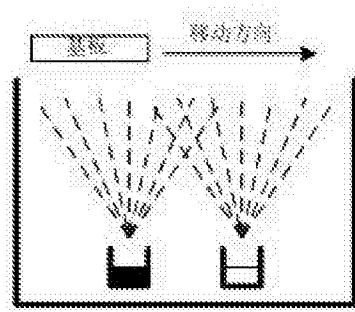


图7

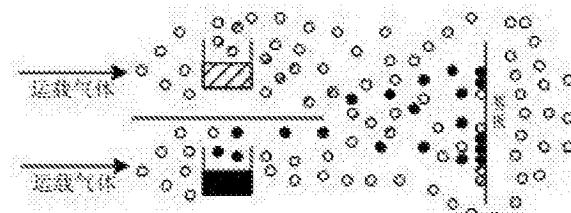


图8

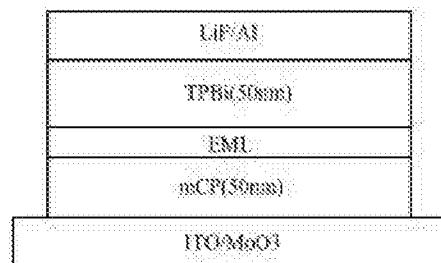


图9

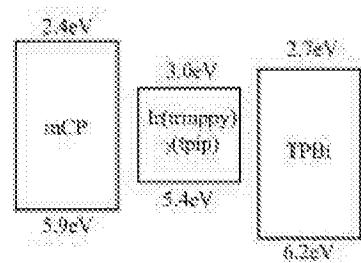


图10

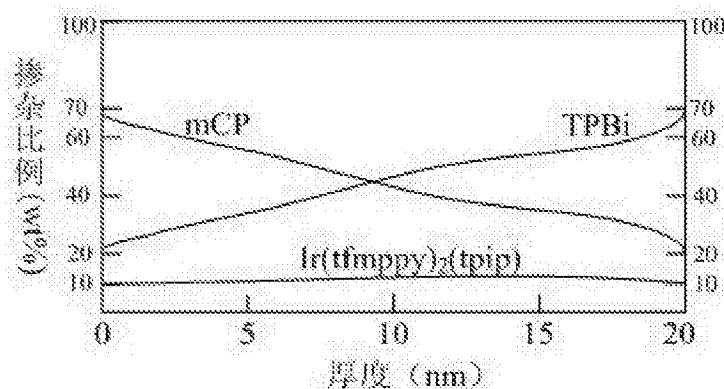


图11

专利名称(译)	有机电致发光器件、发光层材料、掺杂方法及制备方法		
公开(公告)号	CN105932177A	公开(公告)日	2016-09-07
申请号	CN201610320771.8	申请日	2016-05-16
[标]申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
[标]发明人	杨帆 付东		
发明人	杨帆 付东		
IPC分类号	H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/0008		
代理人(译)	王永文		
外部链接	Espacenet	Sipo	

摘要(译)

本发明公开有机电致发光器件、发光层材料、掺杂方法及制备方法。掺杂方法包括：在保证客体材料掺杂浓度不变的情况下，将至少两种主体材料的掺杂浓度分别由高到低和由低到高线性变化，实现线性掺杂。本发明采用线性掺杂的方式来制作发光层材料，本发明的方法具有均匀性好和重复性高的特点，利用该发光层材料可提高制备的OLED器件的发光效率，降低了效率滚降和亮度衰减，延长了器件寿命，器件性能得到大大提高，同时也可实现大尺寸器件的量产。

