



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106784396 A

(43)申请公布日 2017. 05. 31

(21)申请号 201611090306.6

(22)申请日 2016.12.01

(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

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事
务所(普通合伙) 44268

代理人 王永文 刘文求

(51)Int.Cl.

H01L 51/56(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

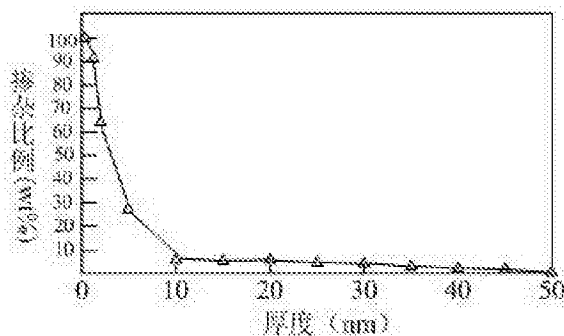
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

有机电致发光器件、传输层材料、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、传输层材料、掺杂方法及制备方法,掺杂方法包括步骤:将传输层的主体材料以及掺杂材料置于腔体中,并将带电极的基板置于所述腔体中;将传输层的主体材料以及掺杂材料制作于基板之上,并且设置掺杂材料的掺杂浓度从靠近基板处至远离基板处以非线性变化的方式逐渐减小,完成非线性掺杂。本发明的非线性掺杂技术,大大提高了材料利用率,提高了器件电流特性、功率效率和器件工作稳定性,具有较高的可行性和应用前景,从而使其在光电器件中的应用更广泛。



1. 一种有机电致发光器件传输层材料的掺杂方法,其特征在于,包括步骤:
将传输层的主体材料以及掺杂材料置于腔体中,并将带电极的基板置于所述腔体中;
将传输层的主体材料以及掺杂材料制作于基板之上,并且设置掺杂材料的掺杂浓度从靠近基板处至远离基板处以非线性变化的方式逐渐减小,完成非线性掺杂。
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件传输层材料的掺杂方法,其特征在于,采用移动蒸镀方式来实现非线性掺杂。
3. 根据权利要求2所述的有机电致发光器件传输层材料的掺杂方法,其特征在于,在移动蒸镀过程中,控制所述基板在不同材料的蒸发源之间移动,完成非线性掺杂。
4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件传输层材料的掺杂方法,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,完成非线性掺杂。
5. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件传输层材料的掺杂方法,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传输层材料,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;
将器件各层材料和基板放置在腔体中;其中,器件的传输层包括主体材料以及掺杂材料;
将传输层的主体材料以及掺杂材料制作于基板之上,并且设置掺杂材料的掺杂浓度从靠近基板处至远离基板处以非线性变化的方式逐渐减小,完成非线性掺杂;
将器件其余各层材料制作于基板之上。
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,采用移动蒸镀方式来实现非线性掺杂。
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,完成非线性掺杂。
10. 一种有机电致发光器件,其特征在于,采用如权利要求7~9任一项所述的制备方法制成。

有机电致发光器件、传输层材料、掺杂方法及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料领域,尤其涉及有机电致发光器件、传输层材料、掺杂方法及制备方法。

背景技术

[0002] 近些年有机电致发光器件(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,呈现出良好的发展和应用前景。

[0003] 目前,大部分高效率OLED器件以及商业化量产的OLED器件都是采用了掺杂的技术。掺杂是将一定量的客体材料(也称掺杂材料)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。掺杂是在OLED中被广泛应用的一种技术,其将客体材料掺杂在适当的发光层主体材料中,可使电致发光的效率得到大幅提升。而掺杂技术不仅广泛应用于发光层中,传输层中的p-i-n掺杂在近十年来也得到了深入的研究。例如将p型或n型掺杂剂分别掺杂在对应的空穴或电子传输层的主体材料中,可以显著提高载流子的注入与传输特性,改善器件的功率效率。

[0004] 通常,在应用掺杂技术的传输层中,为了提高载流子注入与传输,所使用的材料都是均匀掺杂的,如图1所示,在随厚度变化过程中,掺杂率一直保持不变,例如在传输层中采用均匀p或n型掺杂,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。例如当均匀掺杂的传输层厚度超过2nm时电子注入效率反而会下降。这是因为均匀掺杂技术中,注入能垒较大,阻碍了载流子注入和传输,如图2所示,其中 E_F 表示费米能级。

[0005] 总的来说,目前的掺杂方式其稳定性不高,器件性能如电流特性和效率等方面还有待提高。

[0006] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

[0007] 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、传输层材料、掺杂方法及制备方法,旨在解决现有的掺杂方式稳定性不高、器件性能有待提高的问题。

[0008] 本发明的技术方案如下:

一种有机电致发光器件传输层材料的掺杂方法,其中,包括步骤:

将传输层的主体材料以及掺杂材料置于腔体中,并将带电极的基板置于所述腔体中;

将传输层的主体材料以及掺杂材料制作于基板之上,并且设置掺杂材料的掺杂浓度从靠近基板处至远离基板处以非线性变化的方式逐渐减小,完成非线性掺杂。

[0009] 所述的有机电致发光器件传输层材料的掺杂方法,其中,采用移动蒸镀方式来实现非线性掺杂。

[0010] 所述的有机电致发光器件传输层材料的掺杂方法,其中,在移动蒸镀过程中,控制所述基板在不同材料的蒸发源之间移动,完成非线性掺杂。

[0011] 所述的有机电致发光器件传输层材料的掺杂方法,其中,采用有机气相沉积的方式将不同材料沉积于基板上,完成非线性掺杂。

[0012] 所述的有机电致发光器件传输层材料的掺杂方法,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。

[0013] 一种有机电致发光器件传输层材料,其中,采用如上任一项所述的掺杂方法制得。

[0014] 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;

将器件各层材料和基板放置在腔体中;其中,器件的传输层包括主体材料以及掺杂材料;

将传输层的主体材料以及掺杂材料制作于基板之上,并且设置掺杂材料的掺杂浓度从靠近基板处至远离基板处以非线性变化的方式逐渐减小,完成非线性掺杂;

将器件其余各层材料制作于基板之上。

[0015] 所述的有机电致发光器件的制备方法,其中,采用移动蒸镀方式来实现非线性掺杂。

[0016] 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,完成非线性掺杂。

[0017] 一种有机电致发光器件,其中,采用如上任一项所述的制备方法制成。

[0018] 有益效果:本发明的非线性掺杂技术,大大提高了材料利用率,提高了器件电流特性、功率效率和器件工作稳定性,具有较高的可行性和应用前景,从而使其在光电器件中的应用更广泛。

附图说明

[0019] 图1为现有技术中均匀掺杂的掺杂浓度示意图。

[0020] 图2为现有技术中均匀掺杂的传输层的注入能垒示意图。

[0021] 图3为本发明中非线性掺杂的掺杂浓度示意图。

[0022] 图4为本发明中非线性掺杂的传输层的注入能垒示意图。

[0023] 图5为传统真空热蒸镀法的原理图。

[0024] 图6为本发明中移动蒸镀法的原理图。

[0025] 图7为本发明中有机气相沉积的原理图。

[0026] 图8为本发明中一个具体实施例的器件结构示意图。

[0027] 图9为图8实施例中掺杂材料的掺杂比例变化示意图。

具体实施方式

[0028] 本发明提供有机电致发光器件、传输层材料、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。

[0029] 本发明所提供的一种有机电致发光器件传输层材料的掺杂方法较佳实施例,其包括步骤:

将传输层的主体材料以及掺杂材料置于腔体中,并将带电极的基板置于所述腔体中;

将传输层的主体材料以及掺杂材料制作于基板之上,并且设置掺杂材料的掺杂浓度从靠近基板处至远离基板处以非线性变化的方式逐渐减小,完成非线性掺杂。

[0030] 本发明根据传输层(可以是空穴传输层或电子传输层)掺杂的具体特点,采用非线性变化的掺杂方法,掺杂浓度从靠近基板处(即靠近电极处)至远离基板处(即靠近发光层)以非线性变化的方式逐渐减小,如图3所示,例如掺杂浓度从靠近基板处的100wt%以非线性的趋势降至靠近发光层处的0wt%,从而提高器件功率效率。

[0031] 以p型掺杂为例,靠近阳极处的高掺杂浓度可以有效提高器件的注入性能,而靠近发光层处的低掺杂浓度不仅可以保证载流子有较高的迁移率,同时还可以防止掺杂剂的扩散。同时,中间的渐变掺杂可以为载流子提供平滑的传输通道,其工作原理如图4所示。在空穴传输层或电子传输层采用非线性变化掺杂均可以显著提高器件的电流特性和功率效率。该方法不仅可以提高OLED器件的功率效率,同时由于非线性变化掺杂消除了传统载流子注入方式中存在的明显异质结结构,可以显著提高器件工作的稳定性。同时也可以实现大尺寸的量产。同时非线性变化掺杂也容易实现量产,具有推广价值。

[0032] 与无机半导体掺杂类似,有机半导体掺杂的浓度变化也会引起费米能级的移动。传输态 E_{μ} 与费米能级 E_F 间的距离可以通过Seebeck效应测得。

$$[0033] \quad S(T) = \frac{\kappa_B}{e} \left[\left(\frac{E_F(T) - E_{\mu}}{\kappa_B T} \right) + A \right]$$

式中, κ_B 为波尔兹曼常数, e 是单元电荷, T 是绝对温度, A 是数字因子。Seebeck测量表明了费米能级和传输态间距随着掺杂浓度的增加而减小。在不同掺杂浓度下,费米能级、电导率以及空间电荷层厚度都会产生变化。一般来说,高浓度掺杂不仅可以减小注入能垒,还可以有效减小空间电荷层厚度。但是当掺杂浓度提高到一定程度后,虽然载流子注入能力得到改善,但载流子的传输可能受到限制。同时高浓度掺杂更容易出现掺杂剂的扩散现象,因此,在整个传输层中都均匀掺杂高浓度掺杂剂并不是一个理想的掺杂方式。

[0034] 目前常用的p型和n型掺杂浓度都很低,例如p型掺杂剂F4-TCNQ在空穴传输层主体材料Meo-TPD中的掺杂比一般为2-4mol%(按摩尔百分比计),但此时的注入能垒不是最小值,传输层厚度也高达8nm,并不利于载流子的注入。为了综合考虑载流子的注入和传输问题,本发明将非线性变化掺杂的概念引入到传输层中。与传统均匀掺杂技术不同的是,其掺杂浓度在整个需要掺杂的传输层中并不是均匀不变的,由于掺杂浓度连续变化,因此不存在明显的异质结界面。而且这种连续变化的掺杂浓度可以调节费米能级,空穴可以在HOMO上平滑的传输,如图4所示。

[0035] 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5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(由晶振片实时监控)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非线性掺杂器件。本发明可采用移动的移动蒸镀方式来实现非线性掺杂。由于热蒸镀的材料是以锥形发散的形式向

上蒸发的,所以在移动蒸镀过程中,如图6所示,控制基板以某一速度在不同材料的蒸发源之间移动,并设置主体材料和掺杂材料的蒸发速率和比例,从而完成非线性掺杂,其均匀性高,重复性高。

[0036] 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,来实现非线性掺杂。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7所示,向腔体中通入惰性气体,惰性气体如 N_2 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,易于制备非线性掺杂器件。

[0037] 本发明还提供一种有机电致发光器件传输层材料较佳实施例,其采用如上任一项所述的掺杂方法制得。

[0038] 本发明还提供一种有机电致发光器件的制备方法较佳实施例,其包括步骤:

先对基板进行清洗;

将器件各层材料和基板放置在腔体中;其中,器件的传输层包括主体材料以及掺杂材料;

将传输层的主体材料以及掺杂材料制作于基板之上,并且设置掺杂材料的掺杂浓度从靠近基板处至远离基板处以非线性变化的方式逐渐减小,完成非线性掺杂;

将器件其余各层材料制作于基板之上。

[0039] 进一步,采用移动蒸镀方式来实现非线性掺杂。或者采用有机气相沉积的方式将不同材料沉积于基板上,完成非线性掺杂。

[0040] 本发明还提供一种有机电致发光器件较佳实施例,其采用如上任一项所述的制备方法制成。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 本实施例所采用的器件结构,如图8所示,具体为:ITO/HTL/CBP:1r(ppy)₃(20nm, 8wt%)/BPhen(50 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm)。

[0045] 其中HTL的掺杂材料(非线性方式掺杂)为F4-TCNQ,主体材料NPB,HTL的结构为F4-TCNQ(2nm)/NPB:F4-TCNQ(y nm, 40wt%)/NPB:F4-TCNQ(5 nm, 10wt%)/NPB(45-y nm),y可以是5、15、25或35。Liq/BPhen是电子注入与传输结构,发光层采用了主体材料CBP(掺杂绿色磷光材料1r(ppy)₃)。本发明中非线性变化掺杂传输层的掺杂比例变化如图9所示,在制备过程中的不同时间内,将空穴传输层主体材料NPB和其它有机材料设置蒸镀速率在0.1~2 Å/s范围内,空穴传输层中掺杂材料F4-TCNQ根据掺杂比例40wt%和10wt%设置蒸镀速率分别

为0.04-0.8 Å/s 和0.01-0.2 Å/s,金属电极材料(Al)的蒸镀速率为5~10 Å/s。这些蒸镀速率可以根据石英晶振片实时监测。

[0046] 在采用移动蒸镀时,基板可设置以1-10cm/s的移动速度在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100Pa,气体流速可设置为0.1-1m/s,从而带动有机材料在基板上沉积,最终制得所需的器件结构。

[0047] 综上所述,在传输层的非线性变化掺杂中,靠近电极处的高浓度掺杂可以有效提高载流子的注入性能,而靠近发光层处的低浓度掺杂不仅可以保证载流子具有较高的迁移率,同时还可以防止掺杂剂的扩散。同时,中间区域的渐变掺杂可以为载流子提供平滑的传输通道。本发明不仅可以提高OLED器件的功率效率,同时由于非线性变化掺杂消除了传统载流子注入方式中存在的明显异质结结构,可以显著提高器件工作的稳定性。同时也可以实现大尺寸产品的量产。

[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。

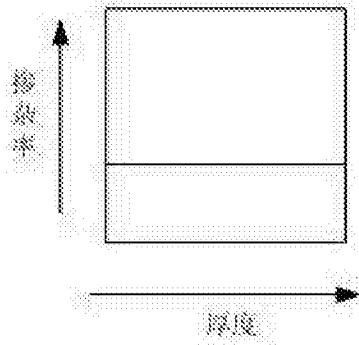


图1

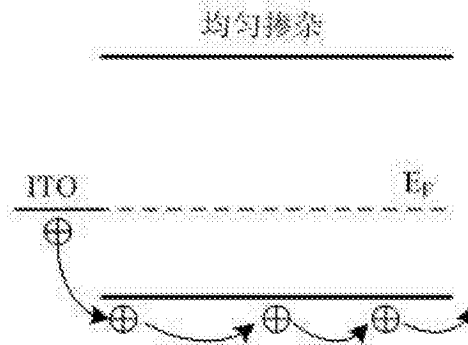


图2

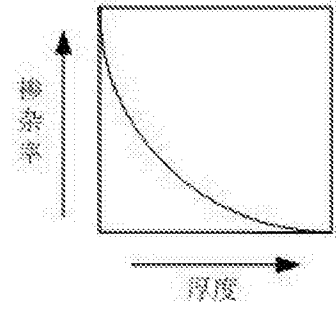


图3

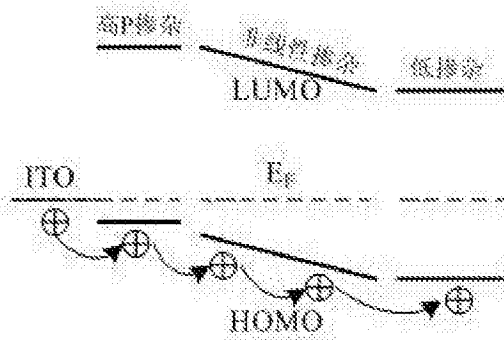


图4

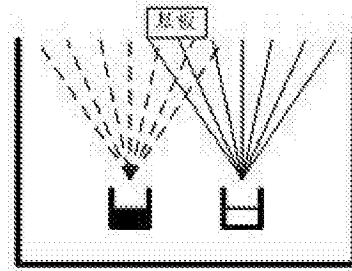


图5

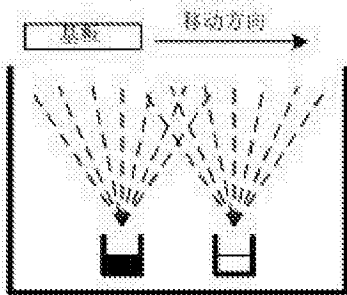


图6

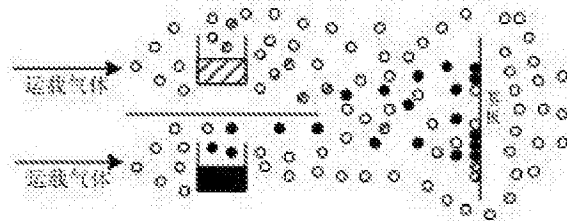


图7

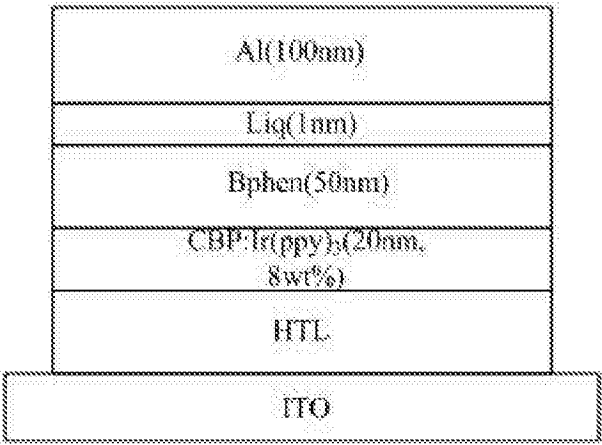


图8

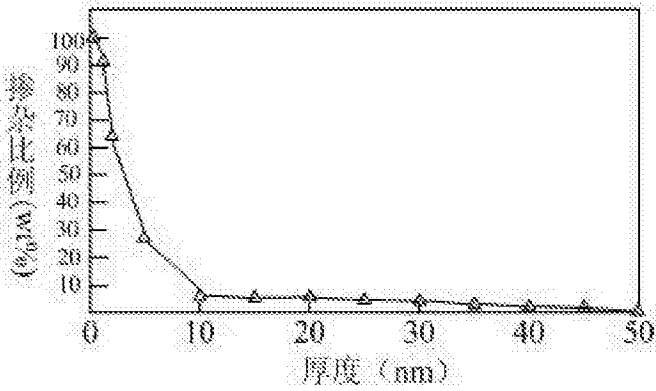


图9

专利名称(译)	有机电致发光器件、传输层材料、掺杂方法及制备方法		
公开(公告)号	CN106784396A	公开(公告)日	2017-05-31
申请号	CN201611090306.6	申请日	2016-12-01
[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		
发明人	杨帆		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5052 H01L51/001 H01L51/506 H01L51/5076 H01L51/56		
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、传输层材料、掺杂方法及制备方法，掺杂方法包括步骤：将传输层的主体材料以及掺杂材料置于腔体中，并将带电极的基板置于所述腔体中；将传输层的主体材料以及掺杂材料制作于基板之上，并且设置掺杂材料的掺杂浓度从靠近基板处至远离基板处以非线性变化的方式逐渐减小，完成非线性掺杂。本发明的非线性掺杂技术，大大提高了材料利用率，提高了器件电流特性、功率效率和器件工作稳定性，具有较高的可行性和应用前景，从而使其在光电器件中的应用更广泛。

