



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105161626 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510348259. X

H01L 51/56(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 06. 23

(71) 申请人 广东茵坦斯能源科技有限公司

地址 528200 广东省佛山市南海狮山镇罗村
朗沙广东新光源产业基地核心区D区7
栋3层

(72) 发明人 赵灵智 汪双凤 梁兵 蒋翔
陈建国

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务
所(普通合伙) 11350

代理人 何展提

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

H01L 51/52(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

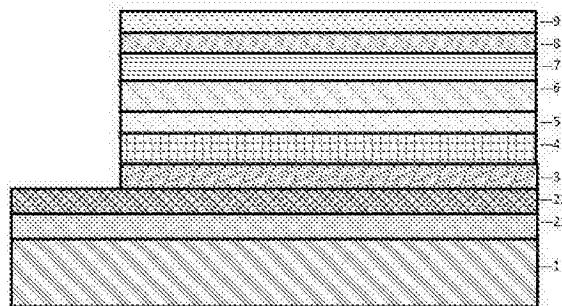
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种掺杂的纳米锡化物有机发光器件

(57) 摘要

本发明公开了一种掺杂的纳米锡化物有机发光器件,包括纳米锡化物薄膜掺杂的有机层,所述纳米锡化物薄膜掺杂的有机层为电子传输层、特定掺杂浓度的n型纳米锡化物层、有机发光层、特定掺杂浓度的p型纳米锡化物层组成。通过利用纳米锡化物薄膜掺杂的新型有机发光结构来获得高光电效率、高驱动电压稳定性和低器件初始驱动电压的有机发光器件;此外新型高折射率的光学耦合输出层的加入既避免了阳极与有机层的直接接触,降低了界面的注入势垒,同时又提高了材料的载流子迁移率以及阳极材料的功函数,从而获得了发光效率更高、稳定性更好的有机发光器件。



1. 一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,包括高纯度单晶衬底(1)、单晶衬底(1)上蒸镀的第一层反射电极(21)、第一层反射电极(21)上蒸镀的第二层反射电极(22)、在反射电极(2)上所形成的电子传输层(3)、在电子传输层(3)上蒸镀的n型纳米锡化物薄膜(4)、n型纳米锡化物薄膜(4)上形成的有机发光层(5)、有机发光层(5)上蒸镀的控制电子区域的p型纳米锡化物薄膜(6)、在p型纳米锡化物薄膜(6)上形成的空穴传输层(7)、在空穴传输层(7)上形成的光学耦合输出层(8)、在光学耦合输出层(8)上形成的透明的阳极层(9),其特征在于,所述有纳米锡化物薄膜掺杂的有机层由特定掺杂浓度的n型纳米锡化物层、有机发光层和特定掺杂浓度的p型纳米锡化物层组成。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,其特征在于,所述n型纳米锡化物层(4)和p型纳米锡化物层(6)分别为 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 和 $\text{SnO}_2:(\text{In}, \text{Ga})$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,其特征在于,所述 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 中F的掺杂量为1.9~3.2%at。

4. 根据权利要求1所述的一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,其特征在于,所述 $\text{SnO}_2:(\text{In}, \text{Ga})$ 中In、Ga的掺杂量为10~20%at。

5. 根据权利要求1所述的一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,其特征在于,n型纳米锡化物层(4)和p型纳米锡化物层(6)厚度分别为80~100nm和20~40nm。

6. 根据权利要求1所述的一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,其特征在于,所述单晶衬底(1)为纯度99.999%的单晶硅衬底。

7. 根据权利要求1所述的一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,其特征在于,所述第一层反射电极Al(21)厚度为80~100nm,所述第二层反射电极Ag(22)厚度为40~50nm。

8. 根据权利要求1所述的一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,其特征在于,所述电子传输层(3)为导电掺杂的具有高的电导率的材料,所述掺杂剂为2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)作为基质材料,使用 Cs_3Co_4 、 Cs_3Po_4 或金属有机化合物(如金属-疏水嘧啶络合物,此层优选厚度厚度为135~155nm。

9. 根据权利要求1所述的一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,其特征在于,所述纳米锡化物薄膜对电子具有漫反射作用、对光具有乳状的透光性质,将空穴注入发光层的同时将电子限制在发光层中以达到电荷平衡来提高发光层中电荷载流子的再结合概率的功能。

10. 根据权利要求1所述的一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,其特征在于,所述光学耦合输出层8具有相对较高的折射率,所述光学耦合输出层是由聚氨酯(PU)、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯为基质材料并在其中加入 SnO_2 纳米颗粒作为散射中心形成。

一种掺杂的纳米锡化物有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电器件制造技术领域,尤其涉及一种纳米锡化物薄膜掺杂的高效率高稳定性有机发光器件。

背景技术

[0002] 自 1987 年柯达开发出第一个高效率的有机电致发光器件后,有机发光器件(organic light emitting device, OLED)便引起了业界的注意。由于有机电致发光器件具有高亮度、轻薄、自发光、低的功率消耗、无需背光源、无视角限制、制造过程简易以及高的响应速率等优良特性,其已被视为平面显示器的明日之星。

[0003] 目前,典型有机发光二极管存在的缺点如下:

1) 有机发光器件所产生的光仅有约 25% 能够发射出来。

[0004] 约 50% 的光作为内部模式保留在位于反射电极和半透明电极之间的有机层布置中;还有 20% 由于在基底中的全反射而损失。

[0005] 这是因为 OLED 内的光是在折射率为约 1.6 至 1.8 的光学介质中形成的。如果所述光照射到折射率较低的光学介质例如 OLED 堆叠内的另一个层、OLED 形成于其上的基底或者电极中的一个上,那么如果入射角超过一定数值的话,就会发生全反射。

[0006] 2) 连续驱动的有机发光器件由于与电子或空穴结合,有机发光器件的构成材料经时劣化,造成有机发光器件的发光强度经时降低。

[0007] 3) 有机发光器件在储存和烘烤期间初始驱动电压较高且驱动电压不稳定。

[0008] 因此,针对 OLED 在照明技术中的应用所存在的问题,我们使用了新型材料并设计出了新的有机发光器件结构,从而在提高有机发光器件的光电效率、驱动电压稳定性的同时较低了器件的初始驱动电压并改善了有机发光器件的寿命(特别是在高温工作条件下)。

发明内容

[0009] (一)要解决的技术问题

为了克服 OLED 在照明技术中的应用所存在的问题,本发明公开了一种以特定浓度掺杂的 $\text{SnO}_2:(\text{In}, \text{Ga})$ 和 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 为核心的纳米材料薄膜的有机发光器件结构,目的在于采用此新型有机发光结构来制造高光电效率、高驱动电压稳定性和低器件初始驱动电压的有机发光器件;此外新型高折射率的光学耦合输出层的加入既避免了阳极与有机层的直接接触,降低了界面的注入势垒,同时又提高了材料的载流子迁移率以及阳极材料的功函数,从而获得了发光效率更高、稳定性更好的有机发光器件。

[0010] (二)技术方案:

本发明的目的通过以下技术方案予以实现:

一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,包括单晶衬底,形成于单晶衬底上的双层反射电极,形成于双层反射电极上的含有纳米锡化物薄膜掺杂的有机层,

形成于有机层上的高折射率的光学耦合输出层,形成于光学输出层上的锡化物阳极层,所述的含有纳米锡化物薄膜掺杂的有机层包括电子传输层、特定掺杂浓度的 n 型纳米锡化物层、有机发光层、特定掺杂浓度的 p 型纳米锡化物层;所述纳米锡化物薄膜掺杂的有机层的主要作用是:在一定程度上增大载流子注入浓度,从而提高了发光层的出光率,同时具有将空穴和电子限定在发光层中,以形成高浓度的电荷平衡,提高发光层中电荷载流子的再结合机率。

[0011] 进一步地,n 型和 p 型纳米锡化物层之所以能够增加载流子注入浓度,是因为本发明所制备的 n 型纳米锡化物薄膜载流子浓度为 $5.02 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,迁移率 $> 35 \text{ cm}^2/\text{VS}$, p 型纳米锡化物薄膜载流子浓度为 $6.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,迁移率为 $15.52 \text{ cm}^2/\text{VS}$ 。使得器件在较低的驱动电压下就能产生较高的电子和空穴迁移速率,从而在一定程度上提高了有机发光器件的光电效率;同时与有机发光层接触的乳状的、漫反射性质的纳米锡化物薄膜对电子具有漫反射作用但对光却具有乳状的透光性质,具有将空穴注入发光层的同时将电子限制在发光层中以达到电荷平衡来提高发光层中电荷载流子的再结合概率的功能。

[0012] 进一步地,所述有机层中的 n 型和 p 型纳米锡化物薄膜分别为 $\text{SnO}_2:(\text{In}, \text{Ga})$ 和 $\text{SnO}_2:\text{F}$,其中 In、Ga 的掺杂量为 10~20%at, F 的掺杂量为 1.9~3.2%at。

具体实施方式

[0013] 下面结合具体实施例对本发明作出进一步地详细阐述,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。

[0014] 如图 1 所示,一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,其结构包括,

高纯度单晶衬底 1

单晶衬底 1 上蒸镀的第一层反射电极 21

第一层反射电极 21 上蒸镀的第二层反射电极 22

在反射电极 2 上所形成的电子传输层 3

在电子传输层 3 上蒸镀的 n 型纳米锡化物薄膜 4

n 型纳米锡化物薄膜 4 上形成的有机发光层 5

有机发光层 5 上蒸镀的控制电子区域的 p 型纳米锡化物薄膜 6

在 p 型纳米锡化物薄膜 6 上形成的空穴传输层 7

在空穴传输层 7 上形成的光学耦合输出层 8

在光学耦合输出层 8 上形成的透明的阳极层 9

其中,所述高纯度单晶衬底 1 所使用的是纯度为 99.999% 单晶硅衬底;

所述第一层反射电极 Al 21 厚度为 80~100nm;所述第二层反射电极 Ag 22 厚度为 40~50nm;为了保证所述电子传输层 3 具有足够高的电导率,上述电子传输层是导电掺杂的,其中使用 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (BCP) 作为基质材料,使用 Cs_3Co_4 、 Cs_3Po_4 或金属有机化合物(如金属-疏水嘧啶络合物)作为掺杂剂,此层优选厚度厚度为 135~155nm;

所述的有机发光层 5 具有电致发光材料并且优选设计为电致发光层,用于发光层 5 合适的电致发光材料包括:聚合物包括聚(亚芳基亚乙烯基)类例如聚(对亚苯基亚乙烯基)

类,和聚亚芳基类例如:聚芴,特别是 2,7-连接 9,9-二烷基聚芴或者 2,7-连接 9,9-二芳基聚芴;聚芴、聚噻吩或聚亚苯基或其衍生物、化合物、混合物或共聚物,例如 2-或 2,5-取代的聚对亚苯基亚乙烯基等。

[0015] 所述透明 n 和 p 型纳米锡化物层 4 和 6 采用电子束蒸发所制备,其中衬底温度和蒸发速率均为特定值,其优选厚度分别为 90nm 和 30nm;

所述的光学的耦合输出层 8 的目的是提高有机发光器件的内部耦合输出,也就是说用于降低在发光层中产生的光的辐射功率在有机层中和在半透明的电极中被引导的部分,此光学耦合输出层 8 是以聚氨酯 (PU)、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯为基质材料并在其中加入 SnO_2 纳米颗粒作为散射中心通过溶胶凝胶法所形成。

[0016] 所述一种纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件的制备方法,包括以下步骤:

步骤 1:使用丙酮溶液对衬底进行超声清洗 3~5 分钟,清洗后使用异丙醇超声 3~5 分钟,再用去离子水漂洗,最后用氮气吹干后烘干;

步骤 2:在纯度为 99.999% 的单晶 Si 衬底 1 上采用离子体增强化学沉积方法分别先后各蒸镀一层厚度为 80~100nm 的 Al 层和 40~50nm 的 Ag 层;

步骤 3:将步骤 2 所形成的材料使用热蒸发的蒸镀一层 135~155nm 的电子传输层;

步骤 4:将步骤 3 所得到的材料使用电子束蒸发设备,对质量百分比为 2.5422 的 F- SnO_2 在特定的速率下进行电子束蒸镀,获得一层 n 型纳米 F- SnO_2 薄膜,厚度为 90nm。

[0017] 步骤 5:将步骤 4 所形成的材料再次使用热蒸发的方法蒸镀一层 80~100nm 的有机发光层;

步骤 6:将步骤 5 所形成的含有有机发光层的材料使用电子束蒸发设备,对原子百分比为 In:Ga:Sn=1:1:8 的 In-Ga: SnO_2 在特定的速率下进行电子束蒸镀,从而获得对电子具有乳状的、漫反射的性质、对光却以漫射地或乳状地透光的性质,进而控制将空穴注入发光层的同时将电子限制在发光层中以达到电荷平衡来提高发光层中电荷载流子的再结合概率的功能。

[0018] 步骤 7:将步骤 6 所形成的材料通过溶胶凝胶法以聚氨酯 (PU)、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯为基质材料并在其中加入 SnO_2 纳米颗粒作为散射中心形成折射率为 2.0 的光学耦合输出层。

[0019] 步骤 8:将步骤 7 所形成的含有光学耦合输出层的材料使用电子束蒸发设备,蒸镀一层厚度为 90nm 的透明阳极电极。

[0020] (三)有益效果:

本发明提供新型纳米锡化物掺杂的高发光效率高稳定性有机发光器件,利用在发光层两侧分别蒸镀 n 型和 p 型纳米锡化物掺杂薄膜,来提高有机发光器件的光电效率、驱动电压的稳定性同时降低了器件的初始驱动电压并改善了有机发光器件的寿命。所形成的纳米薄膜具有光的高透过率、高载流子浓度和迁移率。同时该掺杂锡化物薄膜的掺杂组分不容易扩散,不容易导致有机材料老化,在高温环境也具有较好稳定性,而且其载流子浓度可根据不同应用需求进行调节。

[0021] 附图说明:

图 1 为本发明的结构示意图;其中,1、单晶衬底;21、第一层反射电极;22、第二层反

射电极 ;3、电子传输层 ;4、n 型纳米锡化物薄膜 ;5、有机发光层 ; ;6、p 型纳米锡化物薄膜 ;7、空穴传输层 ;8、光学耦合输出层 ;9、透明阳极层 ;

图 2 是 p 型的纳米锡化物薄膜的光学透过率图 ;

图 3 是 n 型的纳米锡化物薄膜的光学透过率图 ;

图 4 是 p 型的纳米锡化物薄膜的扫描电子显微镜图 ;

图 5 是 n 型的纳米锡化物薄膜的扫描电子显微镜图。

[0022] 具体实施方式 :

下面结合具体实施例对本发明作出进一步地详细阐述,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。

[0023] 实施例 1

步骤 1 :使用丙酮溶液对衬底进行超声清洗 3~5 分钟,清洗后使用异丙醇超声 3~5 分钟,再用去离子水漂洗,最后用氮气吹干后烘干 ;

步骤 2 :在纯度为 99.999% 的单晶 Si 衬底 1 上采用离子体增强化学沉积方法分别先后各蒸镀一层厚度为 80~100nm 的 Al 层和 40~50nm 的 Ag 层 ;

步骤 3 :将步骤 2 所形成的的材料使用热蒸发的方法,使用 10- 菲咯啉 (BCP) 作为基质材料,使用 Cs_3Co_4 作为掺杂剂蒸镀一层 140~160nm 的电子传输层 ;

步骤 4 :将步骤 3 所得到的材料使用电子束蒸发设备,对质量百分比为 2.5422 的 F- SnO_2 在特定的速率下进行电子束蒸镀,获得一层 n 型纳米 F- SnO_2 薄膜,厚度为 90nm。

[0024] 步骤 5 :将步骤 4 所形成的的材料再次使用热蒸发的方法,使用材料 2, 7- 连接 9, 9 二烷基聚芴或者 2, 7- 连接 9, 9- 二芳基聚芴蒸镀一层 80~100nm 的有机发光层 ;

步骤 6 :将步骤 5 所形成的含有有机发光层的材料使用电子束蒸发设备,调整电子束蒸发工艺参数为 :基靶间距为 40 ~ 100mm,工作压强 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$,衬底温度为 $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$,对原子百分比为 In :Ga :Sn=1:1:8 的 In-Ga : SnO_2 在特定的速率下进行电子束蒸镀,得到所述铟镓共掺氧化锡薄膜。

[0025] 步骤 7 :将步骤 6 所形成的材料通过溶胶凝胶法以聚丙烯酸酯为基质材料并在其中加入 SnO_2 纳米颗粒作为散射中心形成折射率为 2.0 的光学耦合输出层。

[0026] 步骤 8 :将步骤 7 所形成的含有光学耦合输出层的材料使用电子束蒸发设备,蒸镀一层厚度为 90nm 的透明阳极电极。

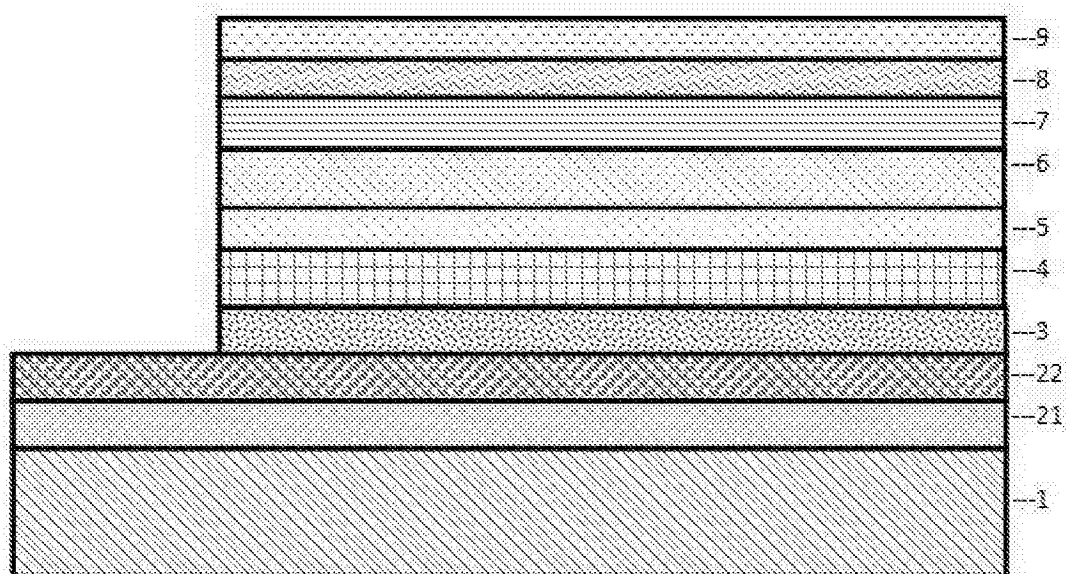


图 1

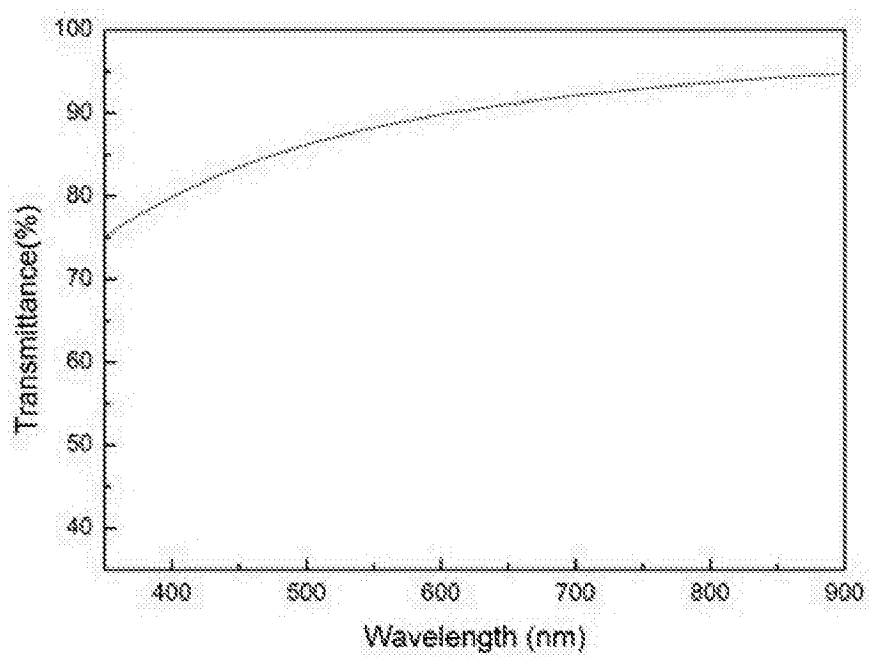


图 2

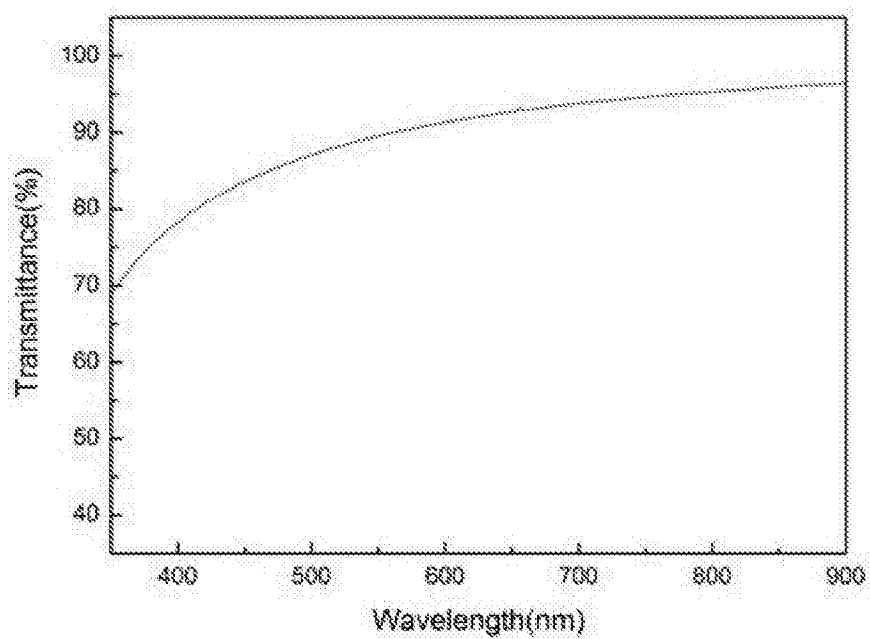


图 3

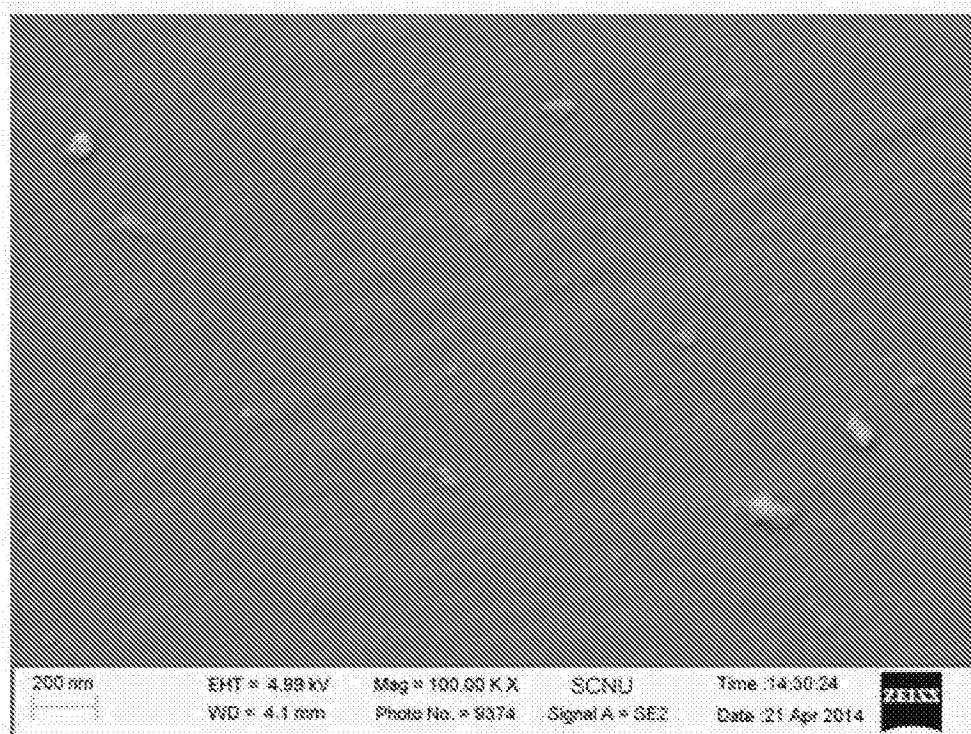


图 4

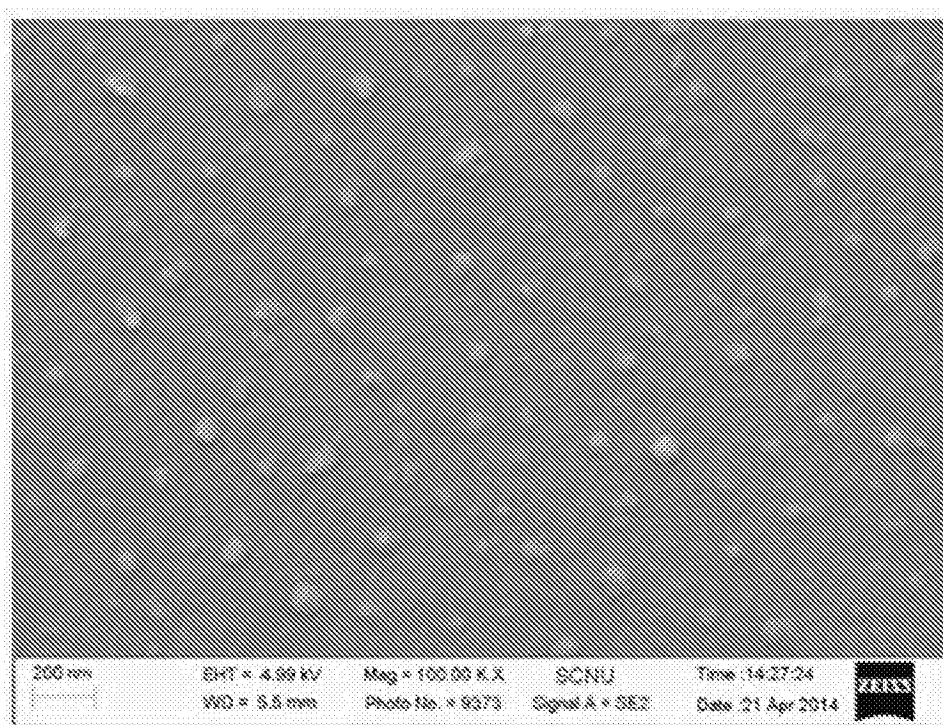


图 5

专利名称(译)	一种掺杂的纳米锡化物有机发光器件		
公开(公告)号	CN105161626A	公开(公告)日	2015-12-16
申请号	CN201510348259.X	申请日	2015-06-23
[标]申请(专利权)人(译)	广东茵坦斯能源科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	广东茵坦斯能源科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	广东茵坦斯能源科技有限公司		
[标]发明人	赵灵智 汪双凤 梁兵 蒋翔 陈建国		
发明人	赵灵智 汪双凤 梁兵 蒋翔 陈建国		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/52 H01L51/54 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/50 H01L51/52 H01L51/56 H01L2251/303 H01L2251/53		
其他公开文献	CN105161626B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种掺杂的纳米锡化物有机发光器件，包括纳米锡化物薄膜掺杂的有机层，所述纳米锡化物薄膜掺杂的有机层为电子传输层、特定掺杂浓度的n型纳米锡化物层、有机发光层、特定掺杂浓度的p型纳米锡化物层组成。通过利用纳米锡化物薄膜掺杂的新型有机发光结构来获得高光电效率、高驱动电压稳定性和低器件初始驱动电压的有机发光器件；此外新型高折射率的光学耦合输出层的加入既避免了阳极与有机层的直接接触，降低了界面的注入势垒，同时又提高了材料的载流子迁移率以及阳极材料的功函数，从而获得了发光效率更高、稳定性更好的有机发光器件。

