



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108649145 A

(43)申请公布日 2018.10.12

(21)申请号 201810441342.5

(22)申请日 2018.05.10

(71)申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街2699号

(72)发明人 孙洪波 冯晶 董奉喜 丁然

(74)专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

代理人 刘世纯

(51) Int. Cl.

H01L 51/56(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

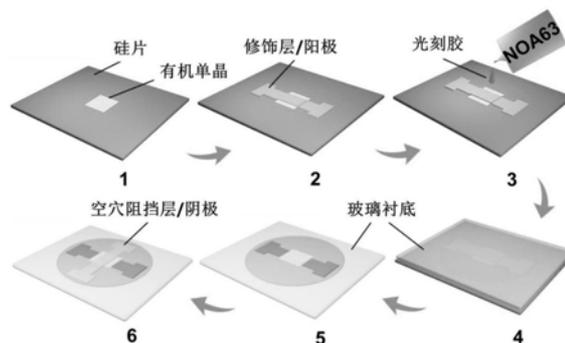
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件及其制备方法,属于有机发光二极管(OLED)器件的制备技术领域,本发明以有机单晶材料为白光OLED器件的发光层主体材料,通过在主体材料(发A色光)中同时掺杂分别发B色光和C色光的两种客体分子,可制备出由A、B和C三基色组合而发高质量白光的OLED器件。本发明在发光层中采用两种不同色光的客体分子对主体有机单晶进行双掺杂,有效拓宽了器件发光的谱宽,显著提升了白光质量;并以单一发光层多掺杂的方式代替以往白光器件中的利用多发光层获得多基色光组合,简化了器件结构和加工工艺。



1. 利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1)、衬底准备;

首先,将衬底依次置于丙酮、乙醇和去离子水中进行超声清洗,所用时间为10-30min,并用氮气吹干并置于培养皿中;然后,用移液枪将疏水修饰剂滴涂在盛放衬底的培养皿底部空白处并加盖封闭,进而将整个培养皿置于真空烘箱中,使得疏水修饰剂挥发并对衬底表面进行超疏水修饰;最后,将完成修饰的衬底再依次置于丙酮、乙醇和去离子水中进行超声清洗,所用时间为10-30min,并用氮气吹干;

(2)、双掺杂生长三基色发光层材料;

首先,将发光层主体材料与两种客体掺杂材料的粉末混合后置于研钵,并加入有机溶剂,充分研磨待混合物呈油漆状后,置于烘箱内烘干以去除溶剂,得到均匀混合的三基色发光层材料的前驱体粉末;然后,将前驱体粉末收集至石英管内,置于双温区管式炉中,并确保前驱体粉末位于双温区管式炉的高温区;最后,通入载流气体,待其流速稳定后设置双温区各自的温度并开始加温,利用物理气相传输法生长出片状的、悬挂于石英管壁的双掺杂生长三基色发光层材料;

(3)、制备基于三基色发光层的OLED器件;

器件结构中各层的制备顺序为:修饰层/阳极生长→模板剥离转写→空穴阻挡层/阴极生长;

首先,用镊子将步骤(2)的双掺杂生长三基色发光层材料转移至步骤(1)中准备好的衬底上,并在其上方覆盖阳极金属掩模板,后置于有机蒸发炉中依次生长修饰层和阳极,取出并摘掉金属掩模板后待用;随后,在器件上表面滴一滴光刻胶,取一片与器件衬底同等大小的玻璃片覆盖在光刻胶上方,使光刻胶在玻璃片重力作用下均匀摊开至覆盖整个器件表面乃至稳定,置于紫外灯下曝光使光刻胶固化并黏附于玻璃片上成为新衬底,用刀片将步骤(1)中的衬底从器件剥离,此时器件结构由下至上依次为玻璃/光刻胶/阳极/修饰层/发光层;最后,将器件再次置于有机蒸发炉中,并再次覆盖金属掩模板,依次生长空穴阻挡层和阴极,完成整个器件制备。

2. 如权利要求1所述的利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的方法,其特征在于,步骤(1)所述衬底为硅片,尺寸为 $2\text{cm} \times 1.8\text{cm}$;所述疏水修饰剂为十八烷基三氯硅烷,用量为 $10-50\mu\text{L}$,所用修饰温度为 $40-60^\circ\text{C}$,所用修饰时间为 $4-12\text{h}$;所用真空干燥箱的真空度为 0.1MPa 。

3. 如权利要求1所述的利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的方法,其特征在于,步骤(2)所述发光层主体材料为1,4-双(4-甲基苯乙烯基)苯有机单晶材料,两种客体掺杂材料分别为并四苯和并五苯,主体材料与两种客体掺杂材料的质量比为 $20:(0.8-1.2):(0.1-0.9)$;所用研磨的有机溶剂为丙酮或乙醇,用量为 $1-5\text{mL}$,研磨时间为 $1-2\text{h}$,烘干温度为 $100-120^\circ\text{C}$,烘干时间为 $1-2\text{h}$;所用发光层材料生长的前驱体粉末为 $2-4\text{mg}$,载流气体为氩气,流速为 $30-50\text{mL}/\text{min}$,双温区管式炉的高温区温度为 $255-270^\circ\text{C}$,低温区温度为 $215-240^\circ\text{C}$,生长时间为 $120-300\text{min}$ 。

4. 如权利要求1所述的利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的方法,其特征在于,步骤(3)所述修饰层/阳极为 MoO_3/Ag ,厚度分别为 $5-13\text{nm}$ 和 $100-200\text{nm}$,生长速度

分别为0.1-0.6Å/s和0.8-1.2Å/s;所用的光刻胶为NOA63,用量为200-500μL,光刻胶稳定时间为5-10min,在紫外灯下曝光固化的时间为15-17min;所述空穴阻挡层/阴极为TPBi/Ca/Ag,其中TPBi为空穴阻挡层,Ca/Ag为复合阴极,厚度分别为40-70nm、8-15nm和15-25nm,生长速度分别为0.7-1.1 Å/s、0.08-0.5 Å/s和0.8-1.2 Å/s。

5. 一种三基色组合的白光OLED器件,其特征在于,由权利要求1-4任何一项所述的方法制备得到。

利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光二极管 (OLED) 器件的制备技术领域,具体涉及利用有机单晶材料进行三基色组合获得白光,通过在作为发光层的有机单晶主体材料中进行两种客体分子的掺杂,以实现三基色光组合使器件发白光和提高白光质量的目的。

背景技术

[0002] 白光OLED器件是有机发光二极管器件中极为重要的一类,在固态照明和平板显示等领域均具有基本而广泛的应用。目前,用于制备白光OLED器件的主体材料——即发光层材料,主要是有机非晶或多晶发光材料。由于这两类材料中的分子有序程度较低,导致材料中具有较高的缺陷浓度使得载流子迁移率降低,进而导致器件发光效率的提升存在着难以克服的困难。据此,可考虑引入低缺陷浓度和高载流子迁移率的有机单晶材料作为发光层材料,预计对器件发光效率会有显著提升。

[0003] 同时,为了获得白光,需使器件的发光覆盖整个可见光波段(400-760nm)。通常的做法是采用不同基色组合来实现,比如三基色组合(蓝色、绿色和红色)或两基色组合(蓝色和黄色/橙色)。目前的利用有机单晶材料制备的白光OLED器件中,普遍采用两基色组合,因此存在发光光谱谱宽受限和白光质量不高等现有技术困难。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明要解决的技术问题是:提供一种利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的方法。本发明以有机单晶材料为白光OLED器件的发光层主体材料,通过在主体材料(发A色光)中同时掺杂分别发B色光和C色光的两种客体分子,可制备出由A、B和C三基色组合而发高质量白光的OLED器件。

[0005] 本发明通过如下技术方案实现:

[0006] 利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的方法,具体步骤如下:

[0007] (1)、衬底准备;

[0008] 首先,将衬底依次置于丙酮、乙醇和去离子水中进行超声清洗,所用时间为10-30min,并用氮气吹干并置于培养皿中;然后,用移液枪将疏水修饰剂滴涂在盛放衬底的培养皿底部空白处并加盖封闭,进而将整个培养皿置于真空烘箱中,使得疏水修饰剂挥发并对衬底表面进行超疏水修饰;最后,将完成修饰的衬底再依次置于丙酮、乙醇和去离子水中进行超声清洗,所用时间为10-30min,并用氮气吹干;

[0009] (2)、双掺杂生长三基色发光层材料;

[0010] 首先,将发光层主体材料与两种客体掺杂材料的粉末混合后置于研钵,并加入有机溶剂,充分研磨待混合物呈油漆状后,置于烘箱内烘干以去除溶剂,得到均匀混合的三基色发光层材料的前驱体粉末;然后,将前驱体粉末收集至石英管内,置于双温区管式炉中,并确保前驱体粉末位于双温区管式炉的高温区;最后,通入载流气体,待其流速稳定后设置

双温区各自的温度并开始加温,利用物理气相传输法(PVT)生长出片状的、悬挂于石英管壁的双掺杂生长三基色发光层材料;

[0011] (3)、制备基于三基色发光层的OLED器件;

[0012] 器件结构中各层的制备顺序为:修饰层/阳极生长→模板剥离转写→空穴阻挡层/阴极生长;

[0013] 首先,用镊子将步骤(2)的双掺杂生长三基色发光层材料转移至步骤(1)中准备好的衬底上,并在其上方覆盖阳极金属掩模板,后置于有机蒸发炉中依次生长修饰层和阳极,取出并摘掉金属掩模板后待用;随后,在器件上表面(即阳极)滴一滴光刻胶,取一片与器件衬底同等大小的玻璃片覆盖在光刻胶上方,使光刻胶在玻璃片重力作用下均匀摊开至覆盖整个衬底(器件)表面乃至稳定,置于紫外灯下曝光使光刻胶固化并黏附于玻璃片上成为新衬底,用刀片将步骤(1)中的衬底从器件剥离,(此时器件结构由下至上依次为玻璃/光刻胶/阳极/修饰层/发光层);最后,将器件再次置于有机蒸发炉中,并再次覆盖金属掩模板,依次生长空穴阻挡层和阴极,完成整个器件制备。

[0014] 进一步地,步骤(1)所述衬底为硅片,尺寸为 $2\text{cm}\times 1.8\text{cm}$;所述疏水修饰剂为十八烷基三氯硅烷(OTS),用量为 $10\text{--}50\mu\text{L}$,所用修饰温度为 $40\text{--}60^\circ\text{C}$,所用修饰时间为 $4\text{--}12\text{h}$;所用真空干燥箱的真空度为 0.1MPa 。

[0015] 进一步地,步骤(2)所述发光层主体材料为1,4-双(4-甲基苯乙烯基)苯(BSB-Me)有机单晶材料,两种客体掺杂材料分别为并四苯和并五苯,主体材料与两种客体掺杂材料的质量比为 $20:(0.8\text{--}1.2):(0.1\text{--}0.9)$;所用研磨的有机溶剂为丙酮或乙醇,用量为 $1\text{--}5\text{mL}$,研磨时间为 $1\text{--}2\text{h}$,烘干温度为 $100\text{--}120^\circ\text{C}$,烘干时间为 $1\text{--}2\text{h}$;所用发光层材料生长的前驱体粉末为 $2\text{--}4\text{mg}$,载流气体为氩气,流速为 $30\text{--}50\text{mL}/\text{min}$,双温区管式炉的高温区温度为 $255\text{--}270^\circ\text{C}$,低温区温度为 $215\text{--}240^\circ\text{C}$,生长时间为 $120\text{--}300\text{min}$ 。

[0016] 进一步地,步骤(3)所述修饰层/阳极为 MoO_3/Ag ,厚度分别为 $5\text{--}13\text{nm}$ 和 $100\text{--}200\text{nm}$,生长速度分别为 $0.1\text{--}0.6\text{\AA}/\text{s}$ 和 $0.8\text{--}1.2\text{\AA}/\text{s}$;所用的光刻胶为NOA63,用量为 $200\text{--}500\mu\text{L}$,光刻胶稳定时间为 $5\text{--}10\text{min}$,在紫外灯下曝光固化的时间为 $15\text{--}17\text{min}$;所述空穴阻挡层/阴极为 $\text{TPBi}/\text{Ca}/\text{Ag}$,其中TPBi为空穴阻挡层,Ca/Ag为复合阴极,厚度分别为 $40\text{--}70\text{nm}$ 、 $8\text{--}15\text{nm}$ 和 $15\text{--}25\text{nm}$,生长速度分别为 $0.7\text{--}1.1\text{\AA}/\text{s}$ 、 $0.08\text{--}0.5\text{\AA}/\text{s}$ 和 $0.8\text{--}1.2\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0017] 与现有技术相比,本发明的优点如下:

[0018] (1)、在发光层中采用两种不同色光的客体分子对主体有机单晶进行双掺杂,有效拓宽了器件发光的谱宽,显著提升了白光质量。

[0019] (2)以单一发光层多掺杂的方式代替以往白光器件中的利用多发光层获得多基色光组合,简化了器件结构和加工工艺。

附图说明

[0020] 图1为本发明的利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的方法的流程图;

[0021] 图2为本发明的利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的方法制备的白光OLED器件的结构示意图;

[0022] 图3为本发明的利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的电致发光光

谱图;其中,各色谱的激发电流依次为6.7、16.2、49.3、91.3、196.7mA/cm²;

[0023] 图4为本发明的利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的方法制备的白光OLED器件的CIE色度图。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图对本发明做进一步地说明。

[0025] 实施例1

[0026] 通过对有机单晶发光层进行双掺杂制备三基色组合的白光OLED器件。

[0027] 选取具有低缺陷浓度、高载流子迁移率的有机单晶材料BSB-Me(发蓝-绿光),作为白光OLED器件的发光层材料,能够大大提升器件的发光效率。同时,可选用发绿光的并四苯和发红光的并五苯对BSB-Me进行双掺杂,以实现器件电致发光光谱中红色、绿色和蓝色三基色光的组合,最终有效拓宽了器件的谱宽并获得了高质量的白光。

[0028] 利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的方法,具体步骤如下:

[0029] (1)、衬底准备:所用衬底为尺寸2cm×1.8cm的Si片,所用疏水修饰剂为OTS;首先,将衬底依次置于丙酮、乙醇和去离子水中进行超声清洗,所用时间为30min,并用氮气吹干并置于培养皿中;然后,用移液枪将10μL OTS滴涂在盛放衬底的培养皿底部空白处并加盖封闭,进而将整个培养皿置于真空烘箱中,在40℃下处理12h,使得OTS分子挥发并对衬底表面进行超疏水修饰。最后,将完成修饰的衬底再依次置于丙酮、乙醇和去离子水中进行超声清洗,所用时间为30min,并用氮气吹干。

[0030] (2)、双掺杂生长三基色发光层材料:所用发光层主体材料为BSB-Me,客体掺杂材料为并四苯和并五苯,三者混合的质量比为20:0.8:0.1,所用载流气为氩气;首先,将发光层主体材料BSB-Me与两种客体掺杂材料并四苯和并五苯的粉末混合后置于研钵,并加入1mL丙酮,充分1h研磨待混合物呈油漆状后,置于烘箱内在100℃下烘1h以去除溶剂,得到均匀混合的三基色发光层材料的前驱体粉末;然后,取2mg前驱体粉末于石英管内,置于双温区管式炉中,并确保前驱体粉末位于双温区管式炉的高温区;最后,调控载流气体流量和双温区各自的温度,设置高温区温度为270℃,低温区温度为215℃,载流气氩气的流速为30mL/min,生长时间为120min,利用PVT法生长出片状的、悬挂于石英管壁的双掺杂BSB-Me有机单晶材料。

[0031] (3)、制备基于三基色发光层的OLED器件:器件结构中各层的制备顺序为:修饰层/阳极生长→模板剥离转写→空穴阻挡层/阴极生长;所用修饰层/阳极材料为MoO₃/Ag,所用空穴阻挡层/阴极材料为TPBi/复合阴极Ca/Ag;首先,用镊子将生长完毕三基色发光层晶体材料整片转移至步骤(1)中准备好的硅片上,并在其上方覆盖阳极金属掩模板,整体置于有机蒸发炉中依次生长修饰层MoO₃和阳极Ag,控制生长速度分别为0.1Å/s和0.8Å/s,生长厚度分别为13nm和100nm,取出并摘掉金属掩模板后待用;随后,在器件上表面(即阳极Ag层)滴一滴500μL的NOA63光刻胶,取一片与器件衬底同等大小的玻璃片覆盖在光刻胶上方,使光刻胶在玻璃片重力作用下均匀摊开至覆盖整个衬底(器件)表面并稳定5min,置于紫外灯下曝光17min使光刻胶固化并黏附于玻璃片上成为新衬底,用刀片将原衬底从器件剥离,并翻转器件(此时器件结构由下至上依次为玻璃/光刻胶/阳极/修饰层/发光层);最后,将器件再次置于有机蒸发炉中,并再次覆盖金属掩模板,依次生长空穴阻挡层和阴极,完成整个

器件制备。

[0032] 图1为利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件的制备流程示意图。先将双掺杂生长得到的有机晶体BSB-Me片层转移至硅片,蒸镀修饰层/阳极(MoO_3/Ag);然后利用光刻胶NOA63将其平整、无缝地粘合至玻璃衬底上,剥离下方的硅片并翻转器件,使得整个结构倒置(此时有机晶体发光层在上);随后,继续蒸镀空穴阻挡层/阴极(TPBi/复合阴极Ca/Ag),最终获得完整的发光器件结构。

[0033] 从图2中可以看出,与图1的器件制备流程相对应,最终获得器件结构由下至上依次为:NOA/玻璃衬底→Ag阳极→ MoO_3 修饰层→有机单晶发光层→Tpbi空穴阻挡层→Ca/Ag复合阴极。

[0034] 从图3中可以看出,三基色白光器件的电致发光光谱具有较大的谱宽,包含分别位于460、498、558、608和663nm的5个峰。依据该谱可计算出器件白光的显色指数高达80,说明通过三基色组合能够有效的拓宽白光发光的谱宽,进而高质量的还原白光颜色。

[0035] 从图4中可以看出,三基色白光器件电致发光的色标为(0.35,0.36),与CIE的标准白光色标(0.33,0.33)相当接近,说明三基色组合制备的白光器件具有很高的白光质量。

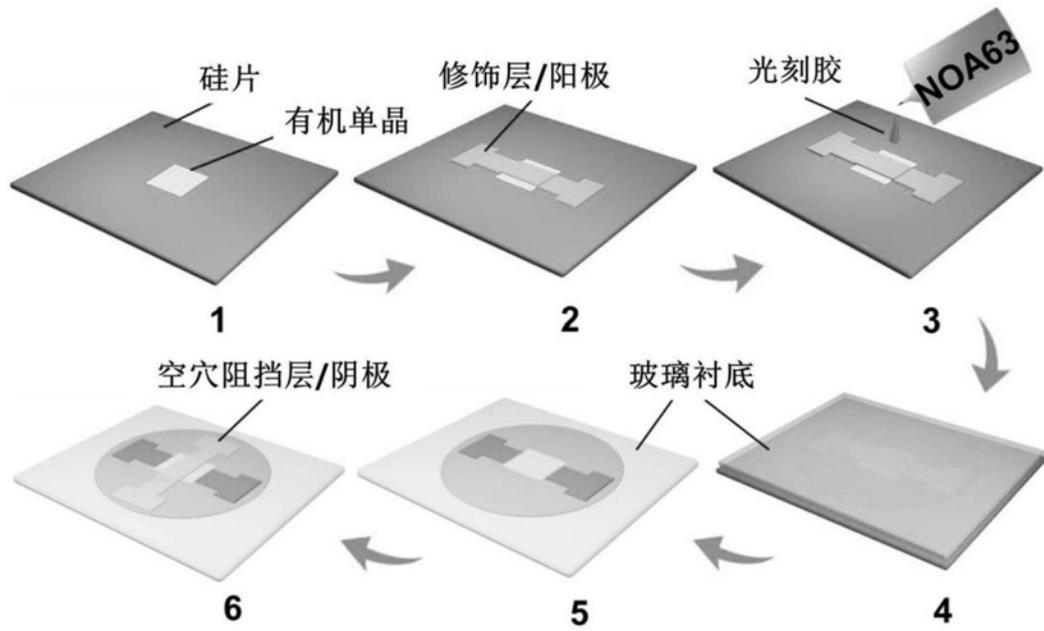


图1

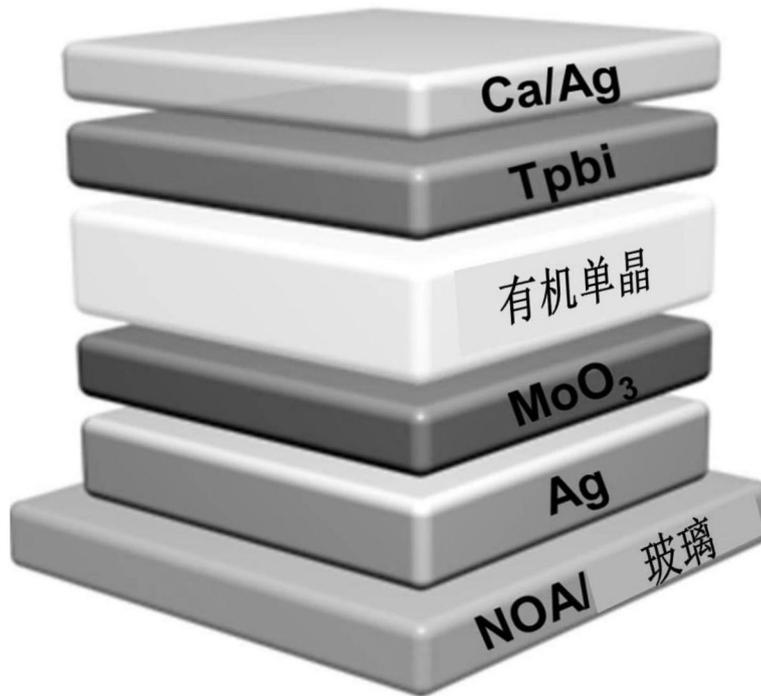


图2

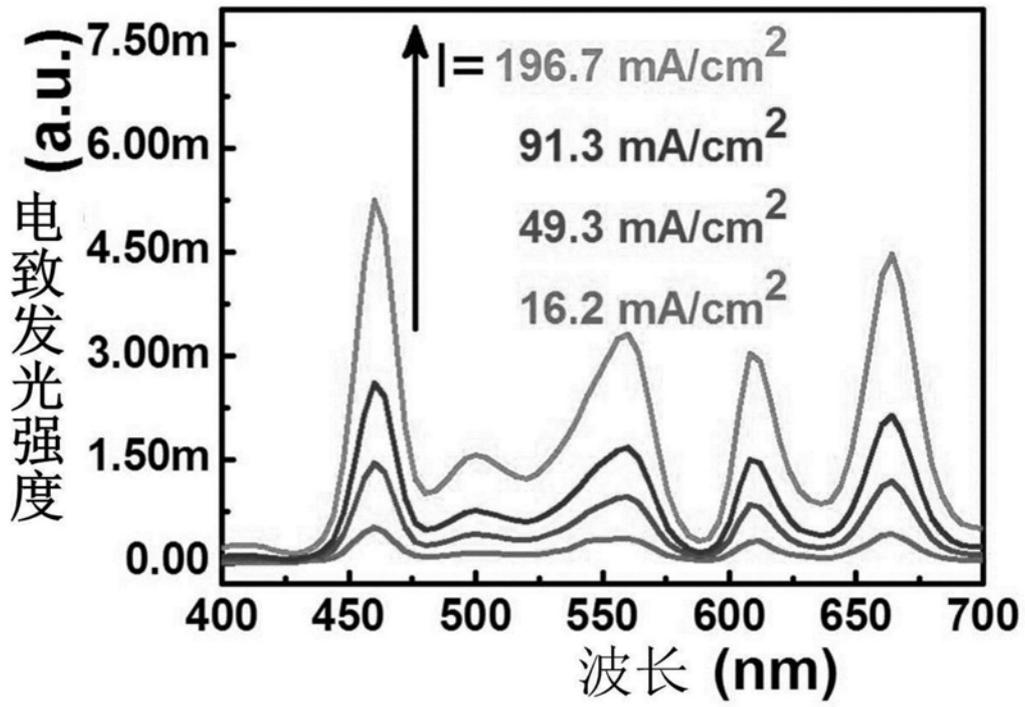


图3

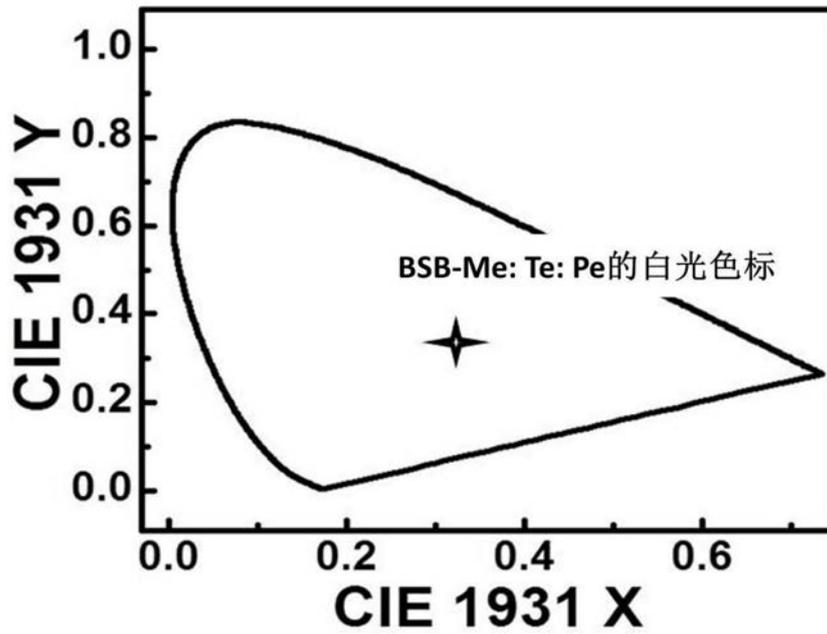


图4

专利名称(译)	利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件及其制备方法		
公开(公告)号	CN108649145A	公开(公告)日	2018-10-12
申请号	CN201810441342.5	申请日	2018-05-10
[标]申请(专利权)人(译)	吉林大学		
申请(专利权)人(译)	吉林大学		
当前申请(专利权)人(译)	吉林大学		
[标]发明人	孙洪波 冯晶 董奉喜 丁然		
发明人	孙洪波 冯晶 董奉喜 丁然		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/5024		
代理人(译)	刘世纯		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了利用有机单晶材料制备三基色组合的白光OLED器件及其制备方法，属于有机发光二极管(OLED)器件的制备技术领域，本发明以有机单晶材料为白光OLED器件的发光层主体材料，通过在主体材料(发A色光)中同时掺杂分别发B色光和C色光的两种客体分子，可制备出由A、B和C三基色组合而发高质量白光的OLED器件。本发明在发光层中采用两种不同色光的客体分子对主体有机单晶进行双掺杂，有效拓宽了器件发光的谱宽，显著提升了白光质量；并以单一发光层多掺杂的方式代替以往白光器件中的利用多发光层获得多基色光组合，简化了器件结构和加工工艺。

