



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110660923 A

(43)申请公布日 2020.01.07

(21)申请号 201910870403.4

(22)申请日 2019.09.16

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381号

(72)发明人 马东阁 徐增 代岩峰 孙倩  
乔现锋 秦安军 赵祖金 唐本忠

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245

代理人 罗啸秋

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

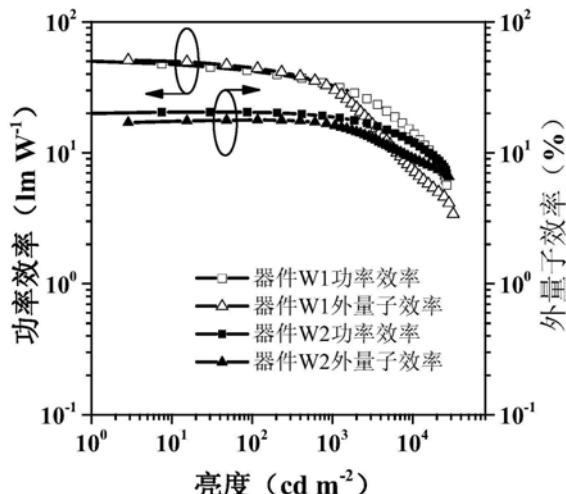
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光  
OLEDs及其制备方法

(57)摘要

本发明属于有机发光二极管领域,公开了一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs及其制备方法。所述OLEDs的发光层由磷光客体掺杂主体红光发光层、非掺杂AIE绿光发光层、间隔层、非掺杂AIE蓝光发光层从阳极到阴极依次组成。该结构OLEDs的最大特征在于蓝光和绿光发光层采用了非掺杂的聚集诱导发光(AIE)材料,通过结合红光磷光分子掺杂空穴传输主体作为红光发光层,成功制备出了高效率、低效率滚降、高显色指数和良好光谱稳定性的荧光/磷光混合型白光OLEDs,大大简化了器件结构,具有重要应用价值。

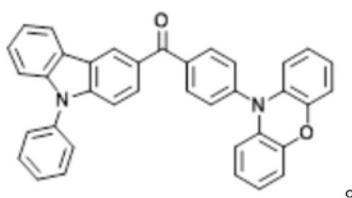


1. 一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs,其特征在于:所述OLEDs的发光层由磷光客体掺杂主体红光发光层、非掺杂AIE绿光发光层、间隔层、非掺杂AIE蓝光发光层从阳极到阴极依次组成。

2. 根据权利要求1所述的一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs,其特征在于:所述基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs依次包括ITO阳极、空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层以及金属阴极。

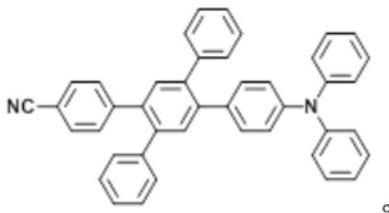
3. 根据权利要求2所述的一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs,其特征在于:所述红光发光层厚度为5~8nm,红光发光层中的磷光客体材料为Ir(dmdppr-mp)<sub>2</sub>(divm),主体材料为TCTA,磷光客体材料掺杂于主体材料中的质量浓度为2~5%。

4. 根据权利要求2所述的一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs,其特征在于:所述非掺杂AIE绿光发光层的厚度为6~10nm,所采用的AIE绿光材料为CP-BP-PXZ,其分子结构如下式所示:



5. 根据权利要求2所述的一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs,其特征在于:所述间隔层的厚度为2~3nm,间隔层的材料为TCTA。

6. 根据权利要求2所述的一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs,其特征在于:所述非掺杂AIE蓝光发光层的厚度为5~20nm,所采用的AIE蓝光材料为TPB-AC,其分子结构如下式所示:



7. 根据权利要求2所述的一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs,其特征在于:所述空穴注入层采用HAT-CN、CuPc、MoO<sub>3</sub>或者ReO<sub>3</sub>,空穴注入层的厚度为5~10nm。

8. 根据权利要求2所述的一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs,其特征在于:所述空穴传输层采用TAPC,厚度为40~50nm;所述电子阻挡层采用TCTA,厚度为5~10nm。

9. 根据权利要求2所述的一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs,其特征在于:所述电子传输层采用TmPyPB,厚度为40~50nm;所述电子注入层采用LiF,厚度为1nm;所述金属阴极采用铝阴极,厚度为100~150nm。

10. 权利要求1~9任一项所述的一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs的制备方法,其特征在于包括如下制备步骤:

将ITO阳极经预处理后依次蒸镀空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层以及金属阴极,得到所述基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs。

# 一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs及其制备方法

## 技术领域

[0001] 本发明属于有机发光二极管领域,具体涉及一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs及其制备方法。

## 背景技术

[0002] 电致发光是物质如半导体在电场作用下发光的一种现象,用电致发光现象开发的发光二极管已广泛应用于日常照明系统中,是人类进行生产生活不可或缺的一部分。相比之下,用有机半导体制成的有机发光二极管 (Organic Light-Emitting Diodes, OLEDs) 由于具有轻薄、柔性、面发光、无眩光、无蓝光危害、以及接近太阳光等诸多优点,被认为是新一代照明光源,在家居照明、医疗照明、汽车照明、博物馆照明等领域有广阔的应用前景。

[0003] 显色指数代表光源对物体的显色能力,是衡量照明器件照明质量的一项重要指标。为了实现高显色指数,通常采取三基色发光层设计,通过蓝光发光单元、绿光发光单元和红光发光单元的设计制备出高效率、低效率滚降、高显色指数白光OLEDs。

[0004] 目前用于制备白光OLEDs的材料主要有荧光、磷光以及热活化延迟荧光三代材料体系。然而,这些材料都面临着严重的聚集导致荧光猝灭问题,导致它们在非掺杂状态下荧光量子效率偏低,制备的器件激子猝灭现象严重,往往表现出较高的效率滚降,尤其是在短波长的蓝光材料方面,劣势更加明显。除此之外,传统白光OLEDs制备过程通常需要采用复杂的掺杂工艺,增加了工艺难度,也大大提高了制造成本。

## 发明内容

[0005] 针对以上现有技术存在的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs。该结构OLEDs的最大特征在于蓝光和绿光发光层采用了非掺杂的聚集诱导发光 (AIE) 材料,通过结合红光磷光分子掺杂空穴传输主体作为红光发光层,成功制备出了高效率、低效率滚降、高显色指数和良好光谱稳定性的荧光/磷光混合型白光OLEDs,大大简化了器件结构,具有重要应用价值。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs的制备方法。

[0007] 本发明目的通过以下技术方案实现:

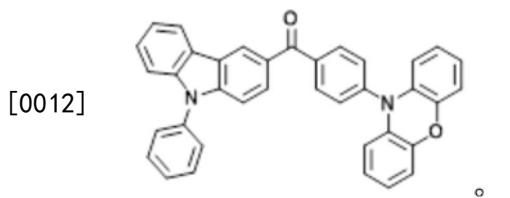
[0008] 一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs,所述OLEDs的发光层由磷光客体掺杂主体红光发光层、非掺杂AIE绿光发光层、间隔层、非掺杂AIE蓝光发光层从阳极到阴极依次组成。

[0009] 进一步地,所述基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs依次包括ITO阳极、空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层以及金属阴极。

[0010] 进一步地,所述红光发光层厚度为5~8nm,红光发光层中的磷光客体材料为Ir (dmdppr-mp)<sub>2</sub> (divm) (ACS Photonics 2019, 6, 767-778),主体材料为TCTA (4,4',4"-三(咔

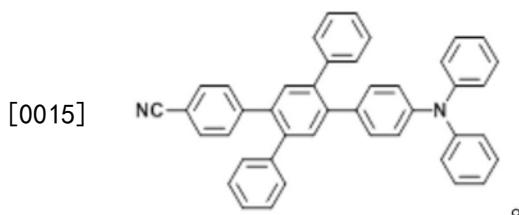
唑-9-基)三苯胺),磷光客体材料掺杂于主体材料中的质量浓度为2~5%。

[0011] 进一步地,所述非掺杂AIE绿光发光层的厚度为6~10nm,所采用的AIE绿光材料为CP-BP-PXZ (Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 12971-12976),其分子结构如下式所示:



[0013] 进一步地,所述间隔层的厚度为2~3nm,间隔层的材料为TCTA。

[0014] 进一步地,所述非掺杂AIE蓝光发光层的厚度为5~20nm,所采用的AIE蓝光材料为TPB-AC (Faraday Discuss., 2017, 196, 245-253),其分子结构如下式所示:



[0016] 进一步地,所述空穴注入层采用有机材料或者无机材料,有机材料可选用HAT-CN (2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,2-氮杂苯并菲)或者CuPc (铜酞菁),无机材料可选用MoO<sub>3</sub> (氧化钼)或者ReO<sub>3</sub> (氧化铼),空穴注入层的厚度优选为5~10nm。

[0017] 进一步地,所述空穴传输层可采用TAPC (4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]),厚度优选为40~50nm;所述电子阻挡层可采用TCTA (4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺),厚度优选为5~10nm。

[0018] 进一步地,所述电子传输层可采用TmPyPB (3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基][1,1':3',1"-三联苯]-3,3"-二基]二吡啶),厚度优选为40~50nm。

[0019] 进一步地,所述电子注入层可采用LiF (氟化锂),厚度优选为1nm。

[0020] 进一步地,所述金属阴极可采用铝阴极,厚度优选为100~150nm。

[0021] 上述基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs的制备方法,包括如下制备步骤:

[0022] 将ITO阳极经预处理后依次蒸镀空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层以及金属阴极,得到所述基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs。

[0023] 本发明的于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs具有如下优点及有益效果:

[0024] (1) 本发明采用了非掺杂AIE蓝光材料作为蓝光发光层,非掺杂AIE绿光材料作为绿光发光层,大大简化了器件结构和工艺。同时,通过在蓝光发光层和绿光发光层之间引入间隔层,消除了激子猝灭,提高效率的同时也显著改善了器件的光谱稳定性,使制备的白光OLEDs同时显示了高效率、低效率滚降、高显色指数和良好光谱稳定的优点;

[0025] (2) 本发明通过简单调节各个发光层以及间隔层的厚度可以实现不同质量的白光发射,具有广阔的应用价值。

## 附图说明

[0026] 图1为本发明实施例中基于聚集发光材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs的结构

示意图。

[0027] 图2为本发明实施例1中基于聚集诱发光材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs器件W1在不同亮度下的电致发光光谱图。

[0028] 图3为本发明实施例2中基于聚集诱发光材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs器件W2在不同亮度下的电致发光光谱图。

[0029] 图4为本发明实施例1和2中基于聚集诱发光材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs的电流密度-亮度-电压特性曲线图。

[0030] 图5为本发明实施例1和2中基于聚集诱发光材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs的功率效率-外量子效率-亮度特性曲线图。

## 具体实施方式

[0031] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0032] 以下实施例中OLEDs器件的结构示意图如图1所示。其中,1代表ITO阳极,2代表空穴注入层,3代表空穴传输层,4代表电子阻挡层,5代表发光层,6代表电子传输层,7代表电子注入层,8代表金属阴极,9代表红光发光层,10代表绿光发光层,11代表间隔层,12代表蓝光发光层。

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例的一种基于聚集诱发光材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs(器件W1),以ITO为阳极,HAT-CN为空穴注入层,TAPC为空穴传输层,TCTA为电子阻挡层,采用Ir(dmdppr-mp)<sub>2</sub>(divm)客体掺杂TCTA主体为红光发光层(客体掺杂浓度为3%质量百分比),CP-BP-PXZ为绿光发光层,TCTA为间隔层,TPB-AC为蓝光发光层,TmPyPB为电子传输层,LiF为电子注入层,金属Al为阴极。器件结构如下:

[0035] 器件W1:ITO/HAT-CN(5nm)/TAPC(50nm)/TCTA(5nm)/TCTA:3wt%Ir(dmdppr-mp)<sub>2</sub>(divm)(8nm)/CP-BP-PXZ(6nm)/TCTA(2nm)/TPB-AC(10nm)/TmPyPB(40nm)/LiF(1nm)/Al(120nm)。

[0036] 器件W1制备步骤为:

[0037] (1)用清洗剂对ITO玻璃超声清洗60分钟,然后用去离子水对ITO玻璃超声清洗20分钟,用氮气吹干,再将ITO玻璃放在120℃的烘箱中烘干30分钟,最后对ITO表面进行等离子处理4分钟。

[0038] (2)预处理好的ITO玻璃传递至真空蒸镀仪器的真空腔中,采用油泵和分子泵对仪器进行抽真空处理,当真空中度到达 $5 \times 10^{-4}$ pa以下时,开启样品台旋转,旋转速度为10转每分钟,然后按照器件W1的结构依次在ITO玻璃上镀膜,制备各个功能层。

[0039] (3)首先,通过真空蒸镀的方式,在ITO基板上沉积空穴注入层HAT-CN,沉积速度控制在0.3~0.5 Å/s,厚度为5nm。

[0040] (4)然后,在空穴注入层上沉积空穴传输层TAPC,沉积速度控制在1~1.5 Å/s,厚度为50nm。

[0041] (5)然后,在空穴传输层上沉积电子阻挡层TCTA,沉积速度控制在0.3~0.5 Å/s,厚

度为5nm。

[0042] (6) 然后,在电子阻挡层上沉积磷光客体Ir (dmppr-mp)<sub>2</sub> (divm)掺杂TCTA主体的红光发光层,沉积速度控制在1~1.5 Å/s,厚度为8nm,掺杂客体质量浓度为3%。

[0043] (7) 然后,在红光发光层上沉积AIE绿光发光层CP-BP-PXZ,沉积速度控制在1~1.5 Å/s,厚度为6nm。

[0044] (8) 然后,在AIE绿光发光层上沉积间隔层TCTA,沉积速度控制在0.3~0.5 Å/s,厚度为2nm。

[0045] (9) 然后,在间隔层上沉积AIE蓝光发光层TPB-AC,沉积速度控制在1~1.5 Å/s,厚度为10nm。

[0046] (10) 然后,在发光层上沉积电子传输层TmPyPB,沉积速度控制在1~1.5 Å/s,厚度为40nm。

[0047] (11) 然后,在电子传输层上沉积电子注入层LiF,沉积速度控制在0.1 Å/s,厚度为1nm。

[0048] (12) 最后,在电子注入层上沉积Al阴极,沉积速度控制在3~5 Å/s,厚度为120nm,完成器件制备,之后取出并进行测试。

[0049] 本实施例制备的白光器件W1在不同亮度下的电致发光光谱如图2所示。

[0050] 本实施例制备的白光器件W1的电流密度-亮度-电压特性曲线如图4所示。

[0051] 本实施例制备的白光器件W1的功率效率-量子效率-亮度特性曲线如图5所示。

[0052] 实施例2

[0053] 本实施例的一种基于聚集诱发光材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs(器件W2),与实施例1相比区别仅在于红光发光层、间隔层和绿光发光层的厚度,器件结构如下:

[0054] 器件W2: ITO/HAT-CN(5nm)/TAPC(50nm)/TCTA(5nm)/TCTA:3wt%Ir (dmppr-mp)<sub>2</sub> (divm)(5nm)/CP-BP-PXZ(10nm)/TCTA(3nm)/TPB-AC(10nm)/TmPyPB(40nm)/LiF(1nm)/Al(120nm)。

[0055] 本实施例制备的白光器件W2在不同亮度下的电致发光光谱如图3所示,其电流密度-亮度-电压特性曲线如图4所示,其功率效率-量子效率-亮度特性曲线如图5所示。

[0056] 上述实施例1和2制备的白光器件W1和W2的电致发光性能数据如表1所示:

[0057] 表1

编号	起亮电压 (V)	最大亮度 (cd m <sup>-2</sup> )	电流效率 <sup>a</sup> (cd A <sup>-1</sup> )	功率效率 <sup>a</sup> (lm W <sup>-1</sup> )	外量子效率 <sup>a</sup> (EQE)	显色指数 <sup>b</sup>	CIE(x, y) <sup>b</sup>
[0058] 器件 W1	2.4	26486	40.6/38.7	50.5/32.9	20.5/18.9	90	(0.52, 0.45)
器件 W2	2.6	33983	42.1/38.8	51.0/31.0	17.8/16.4	77	(0.49, 0.46)

[0059] <sup>a</sup>顺序依次为最大值和1000cd m<sup>-2</sup>亮度下的数值, <sup>b</sup>在1000cd m<sup>-2</sup>亮度下的数值。

[0060] 从表1和图2~5结果可以看出,本发明所述的一种基于聚集诱发光材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs表现了高效率、低效率滚降、高显色指数的特性,最高功率效率可达

50.51m W<sup>-1</sup>,外量子效率可达20.5%,在1000cd m<sup>-2</sup>亮度下的功率效率仍维持32.91m W<sup>-1</sup>,外量子效率高达18.9%,其高显色指数在1237~15907cd m<sup>-2</sup>亮度下大于90。除此之外,通过简单的调节发光层以及间隔层的厚度,也可以制备出光色可调的白光器件,色坐标从暖白光(0.46,0.49)调至纯白光(0.35,0.33),显色指数最高达到97,显示了重要的应用价值。

[0061] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

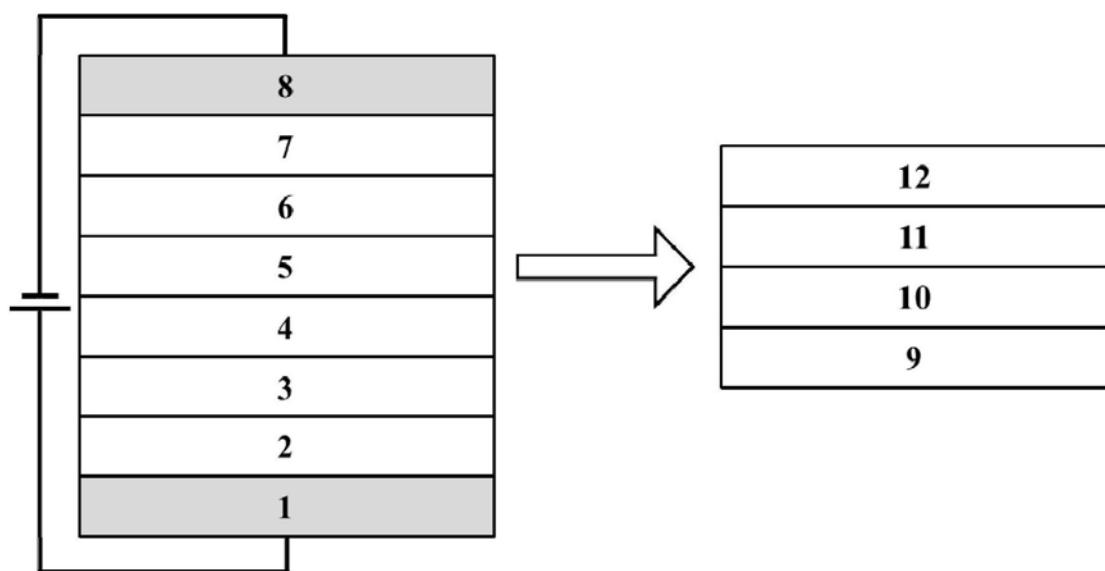


图1

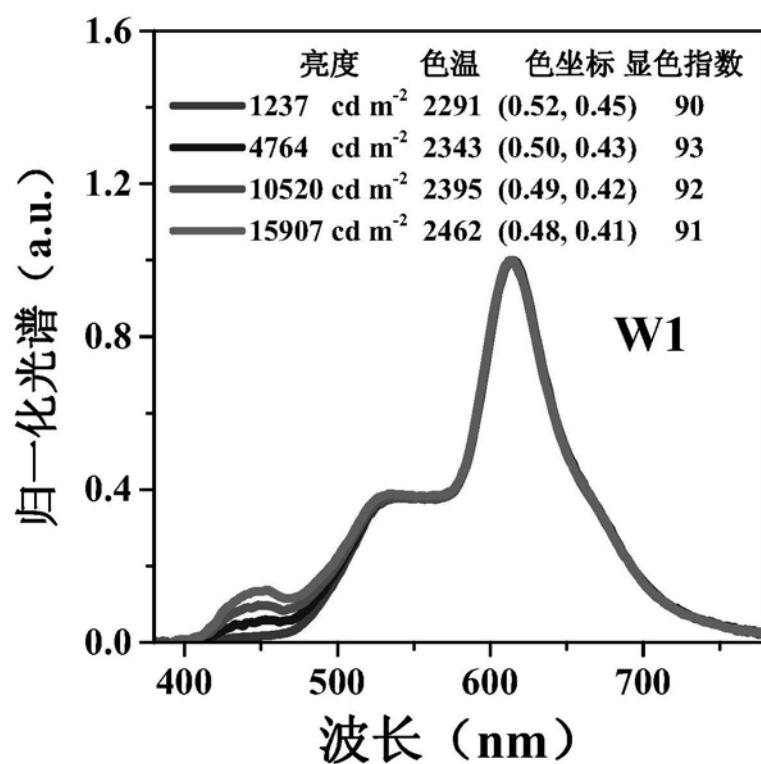


图2

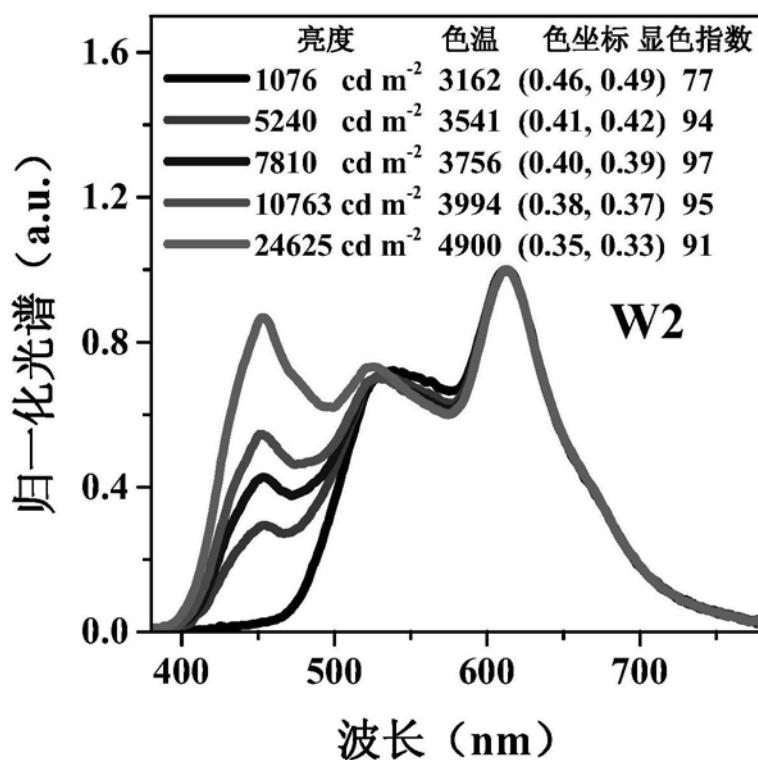


图3

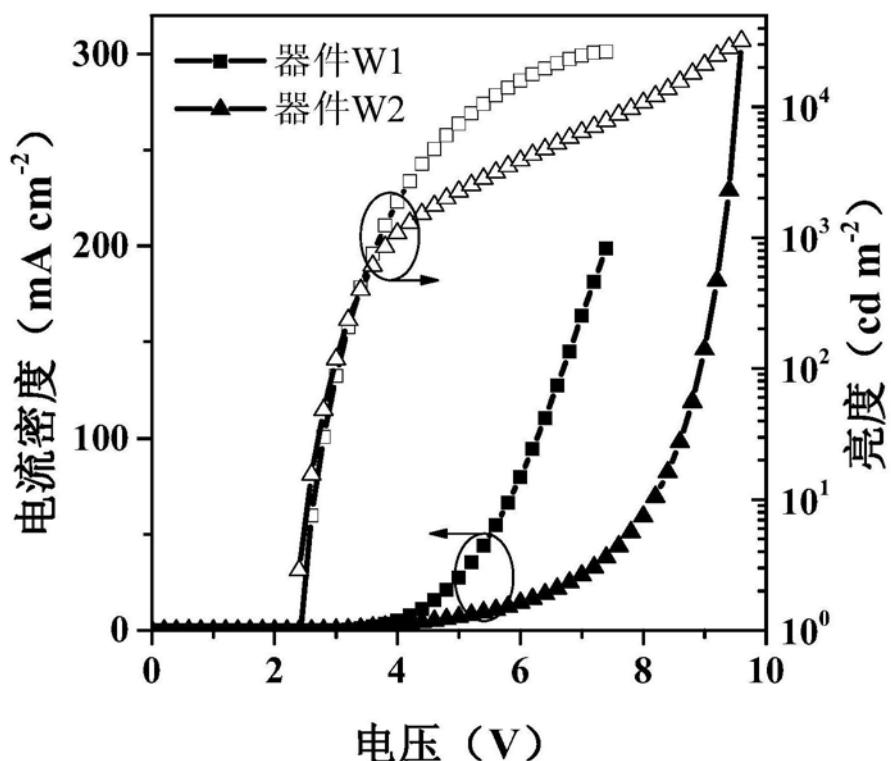


图4

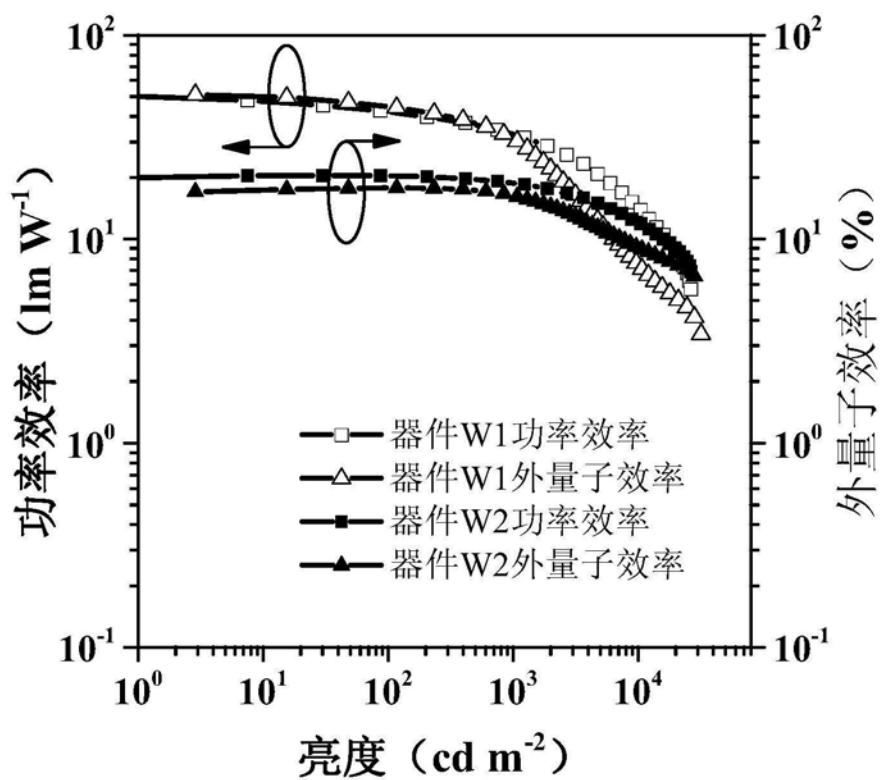


图5

专利名称(译)	一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs及其制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN110660923A</a>	公开(公告)日	2020-01-07
申请号	CN201910870403.4	申请日	2019-09-16
[标]申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
[标]发明人	马东阁 徐增 代岩峰 孙倩 乔现锋 秦安军 赵祖金 唐本忠		
发明人	马东阁 徐增 代岩峰 孙倩 乔现锋 秦安军 赵祖金 唐本忠		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5024 H01L51/504 H01L51/5044 H01L51/56		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

## 摘要(译)

本发明属于有机发光二极管领域，公开了一种基于AIE材料的荧光/磷光混合型白光OLEDs及其制备方法。所述OLEDs的发光层由磷光客体掺杂主体红光发光层、非掺杂AIE绿光发光层、间隔层、非掺杂AIE蓝光发光层从阳极到阴极依次组成。该结构OLEDs的最大特征在于蓝光和绿光发光层采用了非掺杂的聚集诱导发光(AIE)材料，通过结合红光磷光分子掺杂空穴传输主体作为红光发光层，成功制备出了高效率、低效率滚降、高显色指数和良好光谱稳定性的荧光/磷光混合型白光OLEDs，大大简化了器件结构，具有重要应用价值。

