

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018年7月19日 (19.07.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/129922 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/50 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/098010

(22) 国际申请日: 2017年8月18日 (18.08.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710032344.4 2017年1月16日 (16.01.2017) CN

(71) 申请人: 中国科学院长春应用化学研究所 (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国吉林省长春市人民大街5625号, Jilin 130022 (CN)。

(72) 发明人: 周亮 (ZHOU, Liang); 中国吉林省长春市人民大街5625号, Jilin 130022 (CN)。 张洪

杰 (ZHANG, Hongjie); 中国吉林省长春市人民大街5625号, Jilin 130022 (CN)。

(74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区西三环北路87号4-1105室, Beijing 100089 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,

(54) Title: WHITE ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 白色有机电致发光器件及其制备方法

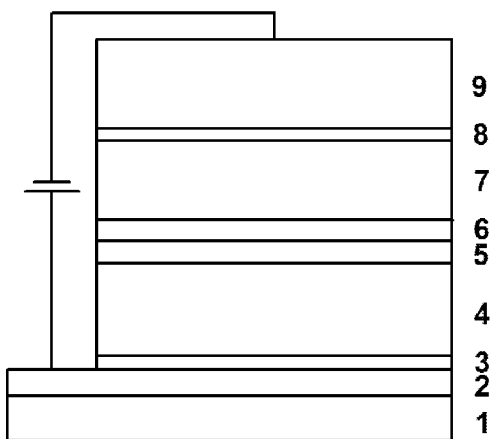


图 1

(57) Abstract: A white organic electroluminescent device, comprising: a substrate; an anode layer; a first luminescent layer made of a red organic fluorescent material, a first organic energy sensitized material and a first hole-type organic host material; a second luminescent layer made of a green organic fluorescent material, a second organic energy sensitized material and a second hole-type organic host material; and a cathode layer. Compared with the prior art, a blue organic fluorescent material is used as the luminescent material and the energy sensitized material, so that the photon energy can be transferred to the red organic fluorescent material or the green organic fluorescent material, effectively. Meanwhile, the blue organic fluorescent material also has excellent electron transmission capability, has higher doping concentration in the luminescent layers, facilitates balancing the distribution of the holes and the electrons between the luminescent sections, and also can limit the recombination of the holes and the electrons in the narrow areas of the luminescent layers.

NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种白色有机电致发光器件, 包括: 衬底; 阳极层; 第一发光层; 所述第一发光层由红色有机荧光材料、第一有机能量敏化材料与第一空穴型有机主体材料形成; 第二发光层; 所述第二发光层由绿色有机荧光材料、第二有机能量敏化材料与第二空穴型有机主体材料形成; 阴极层。与现有技术相比, 采用蓝色有机荧光材料作为发光材料与能量敏化材料, 能够有效地将光子能量传递给红色有机荧光材料或绿色有机荧光材料, 同时其也具有优越电子传输能力, 在发光层中掺杂浓度较高, 有利于平衡空穴和电子在发光区间的分布, 也能够将空穴和电子的复合限制在发光层的狭窄区域。

白色有机电致发光器件及其制备方法

本申请要求2017年1月16日提交中国专利局、申请号为201710032344.4、发明名称为“一种白色有机电致发光器件及其制备方法”的中国专利申请的优先权，该专利申请的全部内容通过引用结合在此。

技术领域

本发明属于有机电致发光技术领域，尤其涉及一种白色有机电致发光器件及其制备方法。

背景技术

有机发光器件是一种自发光器件，当电荷被注入到电子注入电极（阳极）和空穴注入电极（阴极）之间的有机膜时，电子和空穴结合并随后湮灭，因而产生光。与其他平面显示技术如液晶显示器、等离子体显示器件、场发射显示器相比，有机电致发光显示具有发光颜色可调、主动发光、高亮度、高效率、宽视角、低能耗、制备工艺简单、可制备弯曲柔性显示屏等一系列优异特性，而且在大平面平板全色显示器领域中具有广阔的应用前景，被普遍认为是最具竞争力的新一代显示技术。因此，有机电致发光技术的研究吸引了科学界和工业界的广泛关注和积极参与，使得有机电致发光器件的性能在过去的十多年中得到了迅速的发展。其中，白色有机电致发光器件由于在全彩显示、高端照明等方面的应用前景，已经成为目前的研究热点。

一直以来，高性能、高品质白色有机电致发光器件的研发设计始终是该领域的重点及热点。因为过渡金属配合物因为具有发光效率高和发光颜色可调等优点而被学术界和产业界视为理想的有机电致发光材料。国内外的许多研究团队从材料合成和器件优化方面着手，努力提高白色有机电致发光器件的综合性能，以期满足产业化的需要。然而，基于过渡金属配合物所得的白色有机电致发光器件通常伴随着较低的工作寿命、较低的色稳定性或者较高的制作成本。因此，越来越多的研究团队倾向于采用荧光发光材料取代过渡金属配合物，获得全荧光白色有机电致发光器件。然而，荧光材料普遍具有较低的发光效率；另外，荧光材料的导电性能和热稳定性普遍较差，最终导致载流子注入、传输及分布的不均衡，因而使得所制得白色荧光器件具有较低的发光效率、较高的

工作电压和较低的工作稳定性。

为了解决这些问题，国内外的研发团队纷纷致力于新型荧光材料的设计和白色器件结构的优化。例如，2009年中国科学院长春应用化学研究所马东阁等人在Organic Electronics杂志发表研究论文，通过将红、绿、蓝三种颜色的有机
5 荧光材料掺杂到不同的发光层中，获得了优越的全荧光白光器件。所得器件具有较高的效率、亮度和色恢复系数，然而复杂的器件结构不仅导致复杂的制备工艺流程，还导致器件的光谱稳定性较差；另外，器件的工作电压较高，不利于器件工作稳定性的提高。2014年，香港城市大学Chun-Sing Lee等人在Organic Electronics杂志发表研究论文，通过将橙光材料掺杂到天蓝色发光材料中形成发
10 光层，极大地简化了器件的结构，获得了白光器件。虽然所得白光器件具有较低的工作电压，有利于提高工作稳定性；然而，器件过于简单的发光层设计导致其色恢复系数较低并且光谱稳定性较差。由此可见，白色有机电致发光器件的发光效率、亮度、色恢复系数、光谱稳定性和工作稳定性等综合性能仍然没有得到实质性改善。

15 发明内容

有鉴于此，本发明要解决的技术问题在于提供一种白色有机电致发光器件及其制备方法，该白色有机电致发光器件结构简单且具有较高的效率、亮度与
工作稳定性。

本发明提供了一种白色有机电致发光器件，包括：

20 衬底；

设置在所述衬底上的阳极层；

设置在所述阳极层上的第一发光层；所述第一发光层由红色有机荧光材料、
第一有机能量敏化材料与第一空穴型有机主体材料形成；所述红色有机荧光材
25 料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 0.1%~1.0%；所述第一有机能量敏
化材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第一有机能
量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；

设置在所述第一发光层上的第二发光层；所述第二发光层由绿色有机荧光
材料、第二有机能量敏化材料与第二空穴型有机主体材料形成；所述绿色有机
30 荧光材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 0.1%~2.0%；所述第二有机
能量敏化材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第二

有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；

与设置在所述第二发光层上的阴极层。

优选的，所述红色有机荧光材料为红荧烯和/或 4-二氰甲烯基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-4-乙烯基)-4H-吡喃；

5 所述绿色有机荧光材料为 N,N'-二甲基-喹吡啶酮和/或 2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-10-(2-苯并噻唑基)-喹啉并[9,9A,1GH]香豆素。

优选的，所述第一有机能量敏化材料与第二有机能量敏化材料为 2,2'-(9,10-蒽二基二-4,1-亚苯基)二[6-甲基-苯并噻唑]。

10 优选的，所述第一空穴型有机主体材料与第二空穴型有机主体材料各自独立地为 4, 4'-二(9-咔唑基)联苯、1,3-二咔唑-9-基苯、9,9'-(5-(三苯基硅烷基)-1,3-苯基)二-9H-咔唑、1,3,5-三(9-咔唑基)苯、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺与 4,4'-双(三苯基硅烷基)联苯中的一种或多种。

优选的，所述第一发光层的厚度为 5~10 nm；所述第二发光层的厚度为 2~5 nm。

15 优选的，所述阳极层与第一发光层之间还设置有阳极界面层；所述阳极界面层的厚度为 2~10 nm。

优选的，所述阳极层与第一发光层之间还设置有空穴传输层或电子阻挡层；所述空穴传输层或电子阻挡层的厚度为 40~60 nm。在存在阳极界面层的情况下，空穴传输层或电子阻挡层设置在阳极界面层与发光层之间。

20 优选的，所述第二发光层与阴极层之间还设置有空穴阻挡层或电子传输层；所述空穴阻挡层或电子传输层的厚度为 40~60 nm。

优选的，所述空穴阻挡层或电子传输层与阴极层之间还设置有缓冲层；所述缓冲层的厚度为 0.8~1.2 nm。

本发明还提供了一种白色有机电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

25 在衬底上形成阳极层；

在所述阳极层上形成第一发光层；所述第一发光层由红色有机荧光材料、第一有机能量敏化材料与第一空穴型有机主体材料形成；所述红色有机荧光材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 0.1%~1.0%；所述第一有机能量敏化材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第一有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；

30 在所述第一发光层上形成第二发光层；所述第二发光层由绿色有机荧光材

料、第二有机能量敏化材料与第二空穴型有机主体材料形成；所述绿色有机荧光材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 0.2%~2.0%；所述第二有机能量敏化材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第二有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；

5 在所述第二发光层上形成阴极，得到白色有机电致发光器件。

本发明提供了一种白色有机电致发光器件，包括：衬底；设置在所述衬底上的阳极层；设置在所述阳极层上的第一发光层；所述第一发光层由红色有机荧光材料、第一有机能量敏化材料与第一空穴型有机主体材料形成；所述红色有机荧光材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 0.1%~1.0%；所述第一
10 有机能量敏化材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第一有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；设置在所述第一发光层上的第二发光层；所述第二发光层由绿色有机荧光材料、第二有机能量敏化材料与第二空穴型有机主体材料形成；所述绿色有机荧光材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 0.2%~2.0%；所述第二有机能量敏化材料的质量
15 为第二空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第二有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；与设置在所述第二发光层上的阴极层。与现有技术相比，本发明采用蓝色有机荧光材料作为发光材料与能量敏化材料，能够有效地将光子能量传递给红色有机荧光材料或绿色有机荧光材料，同时蓝色有机荧光材料也具有优越电子传输能力，在发光层中掺杂浓度较高，可以起
20 到电子型主体材料的功能，有利于平衡空穴和电子在发光区间的分布，也能够将空穴和电子的复合限制在发光层的狭窄区域，能够有效平衡载流子在发光层的分布；另外，本发明提供的器件结构简单，成本较低，且材料均具有良好的热稳定性，有利于提高器件的寿命。

附图说明

25 图 1 是本发明提供的白色有机电致发光器件的结构示意图；

图 2 是本发明实施例 1 中得到的白色有机电致发光器件的电压-电流密度-亮度特性曲线图；器件的亮度随着电流密度和驱动电压的升高而升高，器件的起亮电压为 3.3 伏，在电压为 10.9 伏、电流密度为 557.86 毫安每平方厘米(mA/cm^2)时器件获得最大亮度 11315 坎德拉每平方米(cd/m^2)；

30 图 3 是本发明实施例 1 中得到的白色有机电致发光器件的电流密度-功率效

率-电流效率特性曲线图；器件的最大电流效率为 13.17 坎德拉每安培(cd/A)，最大功率效率为 11.82 流明每瓦特(lm/W)；

图 4 是本发明实施例 1 中得到的白色有机电致发光器件在亮度为 1000 cd/m² 时的光谱图，器件色坐标为(0.366, 0.413)；

5 图 5 是本发明实施例 2 中得到的白色有机电致发光器件的电压-电流密度-亮度特性曲线图；器件的亮度随着电流密度和驱动电压的升高而升高，器件的起亮电压为 3.2 伏，在电压为 10.2 伏、电流密度为 559.44 mA/cm² 时器件获得最大亮度 8738 cd/m²；

图 6 是本发明实施例 2 中得到的白色有机电致发光器件的电流密度-功率效率-电流效率特性曲线图；器件的最大电流效率为 12.80 cd/A，最大功率效率为 11.80 lm/W。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本发明提供了一种白色有机电致发光器件，包括：

衬底；

设置在所述衬底上的阳极层；

20 设置在所述阳极层上的第一发光层；所述第一发光层由红色有机荧光材料、第一有机能量敏化材料与第一空穴型有机主体材料形成；所述红色有机荧光材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 0.1%~1.0%；所述第一有机能量敏化材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第一有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；

25 设置在所述第一发光层上的第二发光层；所述第二发光层由绿色有机荧光材料、第二有机能量敏化材料与第二空穴型有机主体材料形成；所述绿色有机荧光材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 0.2%~2.0%；所述第二有机能量敏化材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第二有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；

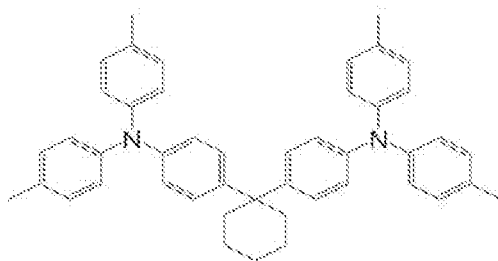
30 与设置在所述第二发光层上的阴极层。

本发明对所述衬底没有特殊的要求，为本领域技术人员熟知的衬底即可，优选为塑料衬底、聚合物衬底、硅基衬底或玻璃衬底，更优选玻璃衬底。

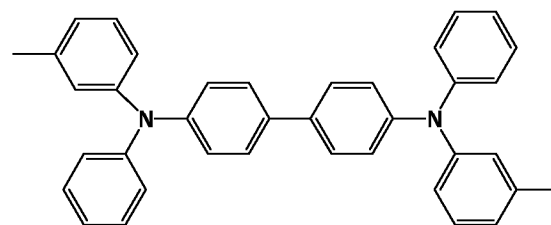
所述衬底上设置有阳极层；所述阳极层由易于空穴注入的材料形成，优选为导电金属、导电金属氧化物或石墨烯，更优选为铟锡氧化物、金电极、铂电极或石墨烯电极，再优选为铟锡氧化物；所述铟锡氧化物的面阻优选为 8~25 欧姆。

按照本发明，所述阳极层上优选还设置有阳极界面层；所述阳极界面层的厚度优选为 2~10 nm，更优选为 2~8 nm，再优选为 2~5 nm，最优选为 3 nm；所述阳极界面层为本领域技术人员熟知的阳极界面层即可，并无特殊的限制，本发明中优选为三氧化钼、氟化锂或氯化钠。

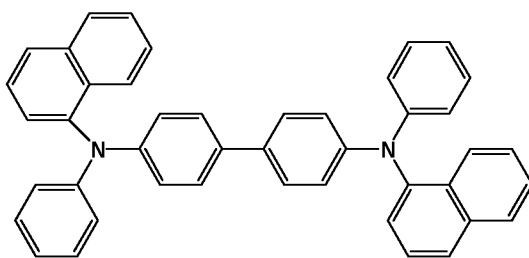
为提高空穴的传输能力，同时阻隔电子的传输，进而减小器件的损耗，提高器件的效率，所述阳极界面层上优选设置有空穴传输层或电子阻挡层；所述空穴传输层或电子阻挡层的厚度优选为 40~60 nm，更优选为 50~60 nm，再优选为 50 nm；所述空穴传输层或电子阻挡层为本领域技术人员熟知的空穴传输层或电子阻挡层即可，并无特殊的限制，本发明优选由 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]（简称 TAPC）、4,4'-二[N-(对-甲苯基)-N-苯基-氨基]二苯基（简称 TPD）与 N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺（简称 NPB）中的一种或多种形成，其分子结构式如下所示：



TAPC



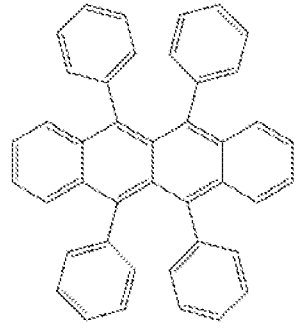
TPD



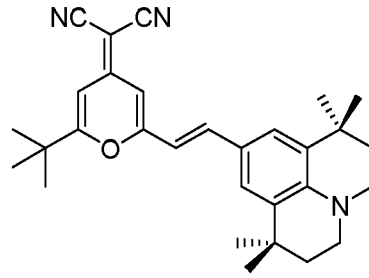
NPB

所述空穴传输层或电子阻挡层上设置有第一发光层；所述第一发光层由红色有机荧光材料、第一有机能量敏化材料与第一空穴型有机主体材料形成；所

述第一发光层的厚度优选为 5~10 nm, 更优选为 7~10 nm; 所述红色有机荧光材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 0.1%~1.0%, 优选为 0.1%~0.8%, 更优选为 0.1%~0.5%, 再优选为 0.1%~0.2%; 所述红色有机荧光材料为本领域技术人员熟知的红色有机荧光材料即可, 并无特殊的限制, 本发明中优选为红荧烯 (Rubrene, 分子式如式 I 所示) 和/或 4-二氰甲烯基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-4-乙烯基)-4H-吡喃 (简称 DCJTB, 分子式如式 II 所示); 所述第一有机能量敏化材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%, 优选为 10.0%~25.0%, 更优选为 15.0%~20.0%, 再优选为 16.0%~18.0%; 所述第一有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料, 其为本领域技术人员熟知的蓝色有机荧光材料即可, 并无特殊的限制, 只要能量及能级匹配即可。能量与能级匹配的有机能量敏化材料, 能够有效将光子能量传递给绿色及红色有机荧光材料, 并且具有优越的电子传输能力。其中, 能量匹配的一个基本原则是: 从主体材料到敏化材料, 再从敏化材料到发光材料, 能量能够有效传递, 这就要求主体材料的激发态能量>敏化材料的激发态能量>发光材料的激发态能量; 能级匹配的一个基本原则是: 主体材料的能隙较宽, 能够有效地将发光材料的能隙包含在内, 以便促进载流子的俘获。而本发明中敏化材料的能级应该有利于电子注入发光区间, 同时起到电子型辅助主体材料的作用, 因此, 在本发明中所述第一有机能量敏化材料优选 2,2'-(9,10-蒽二基二-4,1-亚苯基)二[6-甲基-苯并噻唑] (简称 DBzA, 分子式如式 III 所示)。DBzA 具有高的发光效率和色纯度, 热稳定性能好, 并且兼具能量敏化材料的功能, 能够有效地将光子能量传递给红色有机发光材料 Rubrene、DCJTB 或者绿色有机发光材料 C545T、DMQA。所述第一空穴有机主体材料为本领域技术人员熟知的空穴有机主体材料即可, 并无特殊的限制, 本发明中优选为 4, 4'-二(9-咔唑基)联苯 (简称 CBP, 分子式如式 IV 所示)、1,3-二咔唑-9-基苯 (简称 mCP, 分子式如式 V 所示)、9,9'-(5-(三苯基硅烷基)-1,3-苯基)二-9H-咔唑 (简称 SimCP, 分子式如式 VI 所示)、1,3,5-三(9-咔唑基)苯 (简称 TCP, 分子式如式 VII 所示)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺 (简称 TcTa, 分子式如式 VIII 所示) 与 4,4'-双(三苯基硅烷基)联苯 (简称 BSB, 分子式如式 IX 所示)。

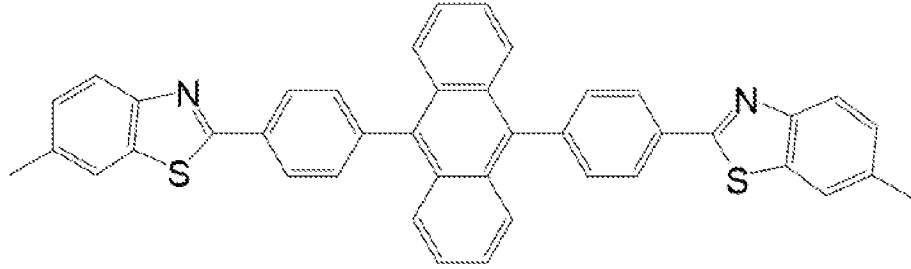


I;

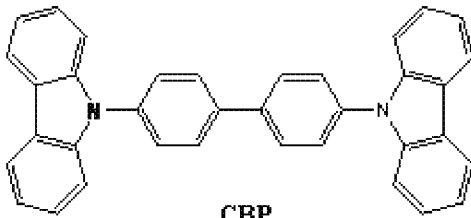


DCJTB

II ;

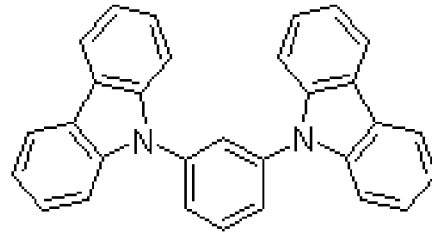


III;

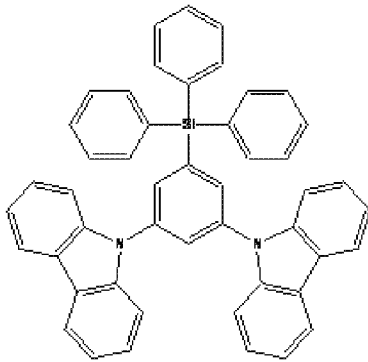


CBP

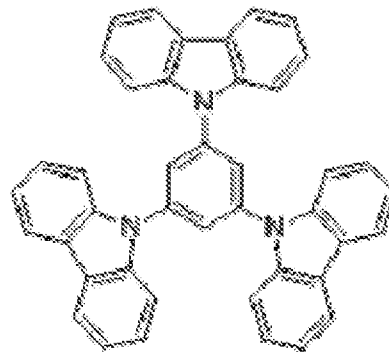
IV;



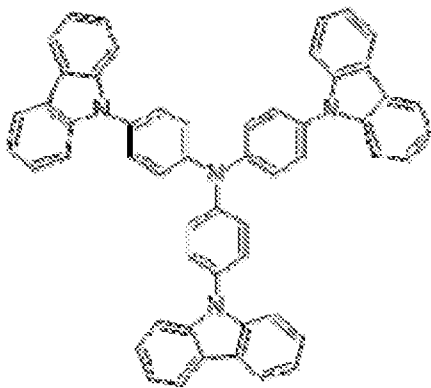
V;



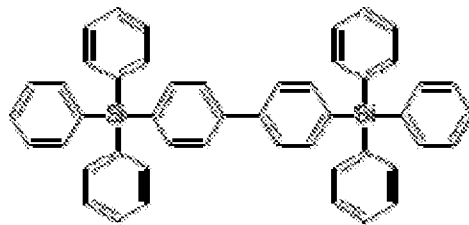
VI;



VII;



VIII;

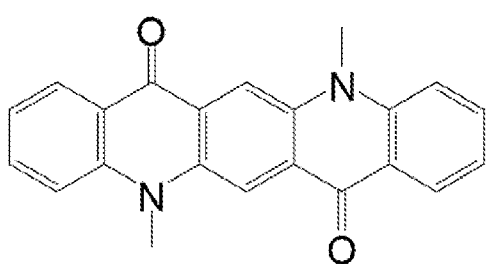


IX 。

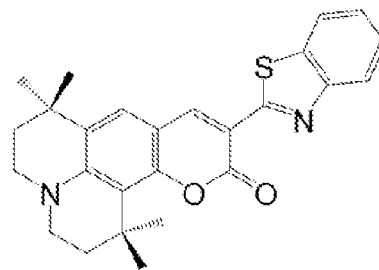
5

所述第一发光层上设置有第二发光层；所述第二发光层的厚度优选为 2~5 nm，更优选为 2~4 nm，再优选为 2~3 nm；所述第二发光层由绿色有机荧光材

料、第二有机能量敏化材料与第二空穴型有机主体材料形成；所述绿色有机荧光材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 0.1%~2.0%，优选为 0.1%~1.5%，再优选为 0.1%~1.0%，再优选为 0.1%~0.5%，最优选为 0.1%~0.2%；所述绿色有机荧光材料为本领域技术人员熟知的绿色有机荧光材料即可，并无特殊限制，本发明中优选为 N,N'-二甲基-喹吖啶酮（简称 DMQA，分子式如式 X 所示）和/或 2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-10-(2-苯并噻唑基)-喹啉并 [9,9A,1GH]香豆素（简称 C545T，分子式如式 XI 所示）；所述第二有机能量敏化材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%，优选为 10.0%~25.0%，更优选为 15.0%~20.0%，再优选为 18.0%~20.0%；所述第二有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料，其为本领域技术人员熟知的蓝色有机荧光材料即可，并无特殊的限制，只要能量及能级匹配即可。本发明中优选为 2,2'-(9,10-蒽二基二-4,1-亚苯基)二[6-甲基-苯并噻唑]（简称 DBzA，分子式如式 III 所示）；蓝色有机荧光材料 DBzA 具有高的发光效率和色纯度，热稳定性能好，并且兼具能量敏化材料的功能，能够有效地将光子能量传递给红色有机荧光材料或绿色有机荧光材料；蓝色有机荧光材料 DBzA 兼具优越的电子传输能力，其掺杂浓度较大兼具电子型主体材料的作用，能够有效平衡载流子在发光层的分布。所述第二空穴有机主体材料为本领域技术人员熟知的空穴有机主体材料即可，并无特殊的限制，本发明中优选为 4,4'-二(9-咔唑基)联苯（简称 CBP，分子式如式 IV 所示）、1,3-二咔唑-9-基苯（简称 mCP，分子式如式 V 所示）、9,9'-(5-(三苯基硅烷基)-1,3-苯基)二-9H-咔唑（简称 SimCP，分子式如式 VI 所示）、1,3,5-三(9-咔唑基)苯（简称 TCP，分子式如式 VII 所示）、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺（简称 TcTa，分子式如式 VIII 所示）与 4,4'-双(三苯基硅烷基)联苯（简称 BSB，分子式如式 IX 所示）。



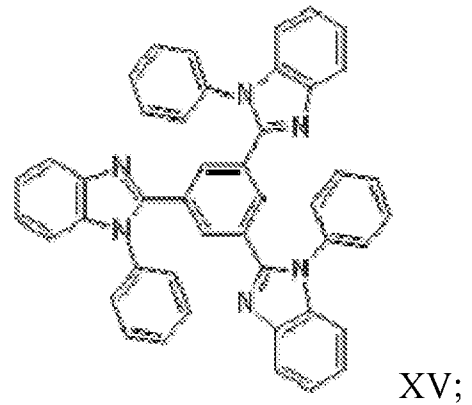
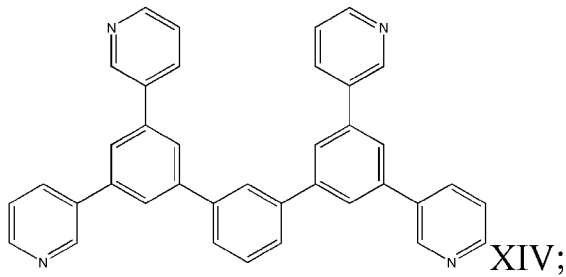
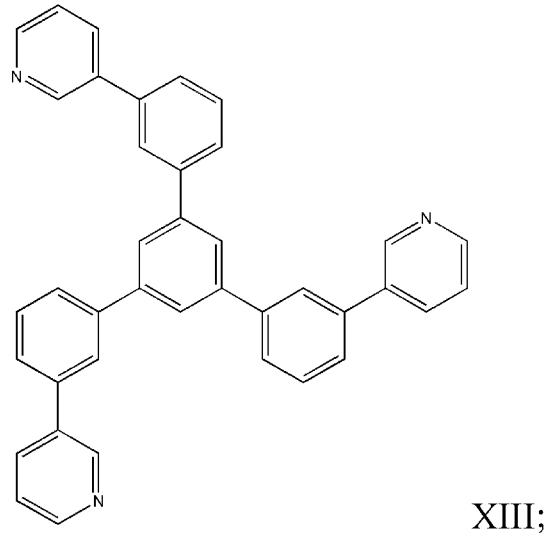
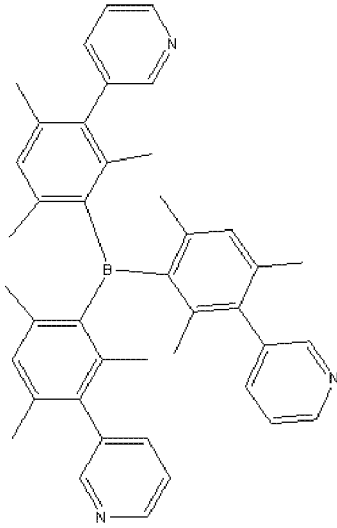
X;

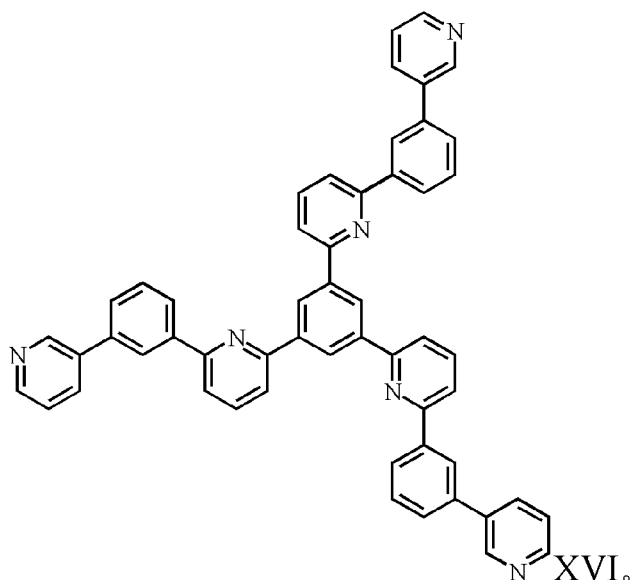


XI.

为了提高电子的传输能力，同时阻隔空穴的传输，进而减少器件的损耗，提高器件的效率，所述第二发光层上优选还设置有空穴阻挡层或电子传输层；所述空穴阻挡层或电子传输层的厚度优选为 40~60 nm，更优选为 45~55 nm，

再优选为 50 nm；所述空穴阻挡层或电子传输层为本领域技术人员熟知的空穴阻挡层或电子传输层即可，并无特殊的限制，本发明中优选由三[2,4,6-三甲基-3-(3-吡啶基)苯基]硼烷（简称 3TPYMB）、1,3,5-三[(3-吡啶)-3-苯基]苯（简称 TmPyPB）、1,3-双[3,5-二(3-吡啶基)苯基]苯（简称 BmPyPhB）、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯（简称 TPBi）与 1,3,5-三{6-[3-(吡啶-3-基)苯基]吡啶-2-基}苯（简称 Tm3PyP26PyB）中的一种或多种，其分子式如式 XII、XIII、XIV、XV 与 XVI 所示。





为了增进电子的注入效率，进而提高器件的效率，所述空穴阻挡层或电子传输层上优选还设置有缓冲层；所述缓冲层的厚度优选为 0.8~1.2 nm，更优选为 0.9~1.1 nm，再优选为 1 nm；所述缓冲层为本领域技术人员熟知的缓冲层即可，并无特殊的限制，本发明中优选由氟化锂、氯化钠或碳酸钠形成。

所述缓冲层上设置有阴极层；所述阴极层的厚度优选为 90~150 nm，更优选为 100~140 nm，再优选为 110~130 nm，最优选为 120 nm；所述阴极层为本领域技术人员熟知的阴极层即可，并无特殊的限制，本发明中优选由金属铝、镁银合金或银形成。

本发明提供的白色有机电致发光器件的结构示意图如图 1 所示，其中 1 为衬底，2 为阳极层，3 为阳极界面层，4 为空穴传输层/电子阻挡层，5 为第一发光层，6 为第二发光层，7 为空穴阻挡层/电子传输层，8 为缓冲层，9 为阴极层。白色有机电致发光器件阳极与阴极相互交叉形成其发光区，当在两个电极之间施加正向电压时，该器件就会发出覆盖 410~650 nm 的白色光。

本发明采用蓝色有机荧光材料作为发光材料与能量敏化材料，能够有效地将光子能量传递给红色有机荧光材料或绿色有机荧光材料，同时蓝色有机荧光材料也具有优越电子传输能力，在发光层中掺杂浓度较高，可以起到电子型主体材料的功能，有利于平衡空穴和电子在发光区间的分布，也能够将空穴和电子的复合限制在发光层的狭窄区域，能够有效平衡载流子在发光层的分布；另外，本发明提供的器件结构简单，成本较低，且材料均具有良好的热稳定性，有利于提高器件的寿命。

本发明还提供了一种上述白色有机电致发光器件的制备方法，包括以下步

骤:

在衬底上形成阳极层;

在所述阳极层上形成第一发光层; 所述第一发光层由红色有机荧光材料、第一有机能量敏化材料与第一空穴型有机主体材料形成; 所述红色有机荧光材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 0.1%~1.0%; 所述第一有机能量敏化材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%; 所述第一有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料;

在所述第一发光层上形成第二发光层; 所述第二发光层由绿色有机荧光材料、第二有机能量敏化材料与第二空穴型有机主体材料形成; 所述绿色有机荧光材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 0.2%~2.0%; 所述第二有机能量敏化材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%; 所述第二有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料;

在所述第二发光层上形成阴极, 得到白色有机电致发光器件。

按照本发明, 首先在衬底上形成阳极层; 所述衬底与阳极层均同上所述, 在此不再赘述。在本发明中, 优选将衬底上的导电金属、导电金属氧化物或石墨烯腐蚀得到电极, 本发明对腐蚀的电极的形状和大小没有特殊的限制, 如可以腐蚀成 10 mm 宽、30 mm 长的条状电极。

然后优选在阳极层上形成阳极界面层; 所述阳极界面层同上所述, 在此不再赘述。本发明优选将形成阳极层的衬底清洗烘干后, 再在阳极层上形成阳极界面层; 所述形成阳极界面层的方法为本领域技术人员熟知的方法即可, 并无特殊的限制, 本发明中优选为将烘干后的形成阳极层的衬底先在真空条件下进行低压氧等离子处理后, 再蒸镀上阳极界面层; 所述真空条件的真空度优选为 8~15 帕; 所述低压氧等离子处理的电压为 350~500 伏; 所述低压氧等离子处理的时间优选为 5~15 min; 所述蒸镀的真空度优选为 $5\sim 8\times 10^{-5}$ 帕。

然后优选在阳极界面层上形成空穴传输层或电子阻挡层; 所述空穴传输层或电子阻挡层同上所述, 在此不再赘述。所述形成的方法为本领域技术人员熟知的方法即可, 并没有特殊的限制, 本发明优选为真空蒸镀; 所述蒸镀的真空度优选为 $1\sim 3\times 10^{-5}$ 帕; 所述真空蒸镀中有机物的蒸发速率优选为 0.05~0.1 nm/s。

然后在空穴传输层或电子阻挡层上形成第一发光层; 所述第一发光层同上所述, 在此不再赘述。所述形成的方法为本领域技术人员熟知的方法即可, 并无特殊的限制, 本发明优选为真空蒸镀; 所述蒸镀的真空度优选为 $1\sim 3\times 10^{-5}$ 帕;

所述真空蒸镀中红色有机荧光材料的蒸发速率优选为 0.00005~0.001 nm/s; 第一有机敏化能量材料的蒸发速率优选为 0.004~0.025 nm/s; 所述第一空穴型有机主体材料的蒸发速率优选为 0.05~0.1 nm/s。有机混合材料中的红色有机荧光材料、第一有机敏化能量材料与第一空穴型有机主体材料在不同的蒸发源中同时蒸发, 通过调控三种材料的蒸发速率使得红色有机荧光材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 0.1%~1.0%, 第一有机敏化能量材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%。

在第一发光层上形成第二发光层; 所述第二发光层同上所述, 在此不再赘述。所述形成的方法为本领域技术人员熟知的方法即可, 并无特殊的限制, 本发明优选为真空蒸镀; 所述蒸镀的真空度优选为 $1\sim3\times 10^{-5}$ 帕。所述真空蒸镀中绿色有机荧光材料的蒸发速率优选为 0.0001~0.002 nm/s; 第二有机敏化能量材料的蒸发速率优选为 0.004~0.025 nm/s; 所述第二空穴型有机主体材料的蒸发速率优选为 0.05~0.1 nm/s。有机混合材料中的绿色有机荧光材料、第二有机敏化能量材料与第二空穴型有机主体材料在不同的蒸发源中同时蒸发, 通过调控三种材料的蒸发速率使得绿色有机荧光材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 0.1%~2.0%, 第二有机敏化能量材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%。

按照本发明, 优选在第二发光层上形成空穴阻挡层或电子传输层; 所述空穴阻挡层或电子传输层同上所述, 在此不再赘述; 所述形成的方法为本领域技术人员熟知的方法即可, 并无特殊的限制, 本发明优选为真空蒸镀; 所述蒸镀的真空度优选为 $1\sim3\times 10^{-5}$ 帕。所述真空蒸镀中有机物的蒸发速率优选为 0.05~0.1 nm/s。

再优选在空穴阻挡层或电子传输层上形成缓冲层; 所述缓冲层同上所述, 在此不再赘述; 所述形成的方法为本领域技术人员熟知的方法即可, 并无特殊的限制, 本发明中优选为真空蒸镀; 所述真空蒸镀的真空度优选为 $5\sim8\times 10^{-5}$ 帕; 蒸发速率优选为 0.5~1.5 nm/s。

最后在所述缓冲层上形成阴极层, 得到白色有机电致发光器件。所述阴极层同上所述, 在此不再赘述; 所述形成的方法为本领域技术人员熟知的方法即可, 并无特殊的限制, 本发明中优选为真空蒸镀; 所述真空蒸镀的真空度优选为 $5\sim8\times 10^{-5}$ 帕。

本发明所提供的白色有机电致发光器件结构简单, 有利于简化器件的制备

过程，同时所选用的各种功能材料普遍具有相对低廉的价格，有利于降低器件的制作成本；另外所选用的材料都具有良好的热稳定性，有利于提高器件的寿命。

5 本发明通过优化器件结构的设计，简化器件结构及制备流程，在保证器件光谱稳定性不降低的前提下，提高器件的效率、亮度和工作稳定性，降低器件的制作成本。

为了进一步说明本发明，以下结合实施例对本发明提供的一种白色有机电致发光器件及其制备方法进行详细描述。

以下实施例中所用的试剂均为市售。

10 实施例 1

先将 ITO 玻璃上的 ITO 阳极层激光刻蚀成图案化的电极，然后依次用清洗液、去离子水超声清洗 15 分钟并放入烘箱烘干。接着将烘干后的衬底放入预处理真空室，在真空度为 10 帕的氛围下用 400 伏的电压对 ITO 阳极进行 10 分钟的低压氧等离子处理后将转移到金属蒸镀室，在 $3\sim 5\times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸
15 镀 3 纳米 MoO_3 阳极界面层 3。然后，未完成的器件被转移到有机蒸镀室，在真空度为 $1\sim 3\times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下，在阳极界面层 3 上依次蒸镀 50 纳米厚的 TAPC 空穴传输层/电子阻挡层 4、8 纳米厚的 DCJTb、DBzA 掺杂 TcTa 第一发光层 5、2 纳米厚的 C545T、DBzA 掺杂 TcTa 第二发光层 6、50 纳米厚的 Tm3PyP26PyB 空穴阻挡层/电子传输层 7。接下来，未完成的器件被转移到金属蒸镀室，在
20 $3\sim 5\times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸镀 1.0 纳米厚的 LiF 缓冲层，最后通过特制的掩模版在 LiF 层上蒸镀 120 纳米厚的金属 Al 电极，制备成结构为 ITO/ MoO_3 /TAPC/DCJTb (0.1%): DBzA (16 wt%): TcTa/C545T (0.2%): DBzA (20 wt%): TcTa/Tm3PyP26PyB/LiF/Al 的白色有机电致发光器件。第一发光层 5 中 DCJTb、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.00005 纳米/秒、0.008 纳米/秒和 0.05
25 纳米/秒，第二发光层 6 中 C545T、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.0001 纳米/秒、0.01 纳米/秒和 0.05 纳米/秒，TAPC 和 Tm3PyP26PyB 的蒸发速率控制在 0.05 纳米/秒， MoO_3 的蒸发速率控制在 0.01 纳米/秒，LiF 的蒸发速率控制在 0.005 纳米/秒，Al 的蒸发速率控制在 0.5 纳米/秒。

实施例 1 中得到的白色有机电致发光器件在直流电压驱动下，显示覆盖从
30 410 纳米到 650 纳米的白光发射；随着工作电压的变化，器件色坐标稳定在从 (0.307, 0.316) 到 (0.425, 0.454) 的范围内。当亮度为 1000 cd/m^2 时，器件色

坐标为(0.366, 0.413)。

图 2 为实施例 1 中得到的白色有机电致发光器件的电压-电流密度-亮度特性曲线图, 由图 2 可知器件的起亮电压为 3.3 V, 在电压为 10.9 伏、电流密度为 557.86 mA/m² 时, 器件的最大亮度为 11315 cd/m²。

5 图 3 为实施例 1 中得到的白色有机电致发光器件的电流密度-功率效率-电流效率特性曲线图。由图 3 可知, 器件的最大电流效率为 13.17 cd/A, 最大功率效率为 11.82 lm/W。

图 4 为实施例 1 中得到的白色有机电致发光器件在亮度为 1000 cd/m² 时的光谱图。由图 4 可知, 器件色坐标为(0.366, 0.413)。

10 实施例 2

先将 ITO 玻璃上的 ITO 阳极层激光刻蚀成图案化的电极, 然后依次用清洗液、去离子水超声清洗 15 分钟并放入烘箱烘干。接着将烘干后的衬底放入预处理真空室, 在真空度为 10 帕的氛围下用 400 伏的电压对 ITO 阳极进行 10 分钟的低压氧等离子处理后将转移至金属蒸镀室, 在 $3-5 \times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸镀 3 纳米 MoO₃ 阳极界面层 3。然后, 未完成的器件被转移到有机蒸镀室, 在真空度为 $1 \sim 3 \times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下, 在阳极界面层 3 上依次蒸镀 50 纳米厚的 TAPC 空穴传输层/电子阻挡层 4、7 纳米厚的 DCJTb、DBzA 掺杂 TcTa 第一发光层 5、3 纳米厚的 C545T、DBzA 掺杂 TcTa 第二发光层 6、50 纳米厚的 Tm3PyP26PyB 空穴阻挡层/电子传输层 7。接下来, 未完成的器件被转移到金属蒸镀室, 在 20 $3 \sim 5 \times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸镀 1.0 纳米厚的 LiF 缓冲层, 最后通过特制的掩模版在 LiF 层上蒸镀 120 纳米厚的金属 Al 电极, 制备成结构为 ITO/MoO₃/TAPC/DCJTb (0.2%): DBzA (16 wt%): TcTa/C545T (0.1%): DBzA (20 wt%): TcTa/Tm3PyP26PyB/LiF/Al 的白色有机电致发光器件。第一发光层 5 中 DCJTb、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.00005 纳米/秒、0.008 纳米/秒和 0.05 25 纳米/秒, 第二发光层 6 中 C545T、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.00005 纳米/秒、0.01 纳米/秒和 0.05 纳米/秒, TAPC 和 Tm3PyP26PyB 的蒸发速率控制在 0.05 纳米/秒, MoO₃ 的蒸发速率控制在 0.01 纳米/秒, LiF 的蒸发速率控制在 0.005 纳米/秒, Al 的蒸发速率控制在 0.5 纳米/秒。

实施例 2 中得到的白色有机电致发光器件在直流电压驱动下, 显示覆盖从 30 410 纳米到 650 纳米的白光发射; 随着工作电压的变化, 器件色坐标稳定在从 (0.285, 0.301) 到 (0.409, 0.413) 的范围内。当亮度为 1000 cd/m² 时, 器件色

坐标为(0.323, 0.365)。

图 5 为实施例 2 中得到的白色有机电致发光器件的电压-电流密度-亮度特性曲线图，由图 5 可知器件的亮度随着电流密度和驱动电压的升高而升高，器件的起亮电压为 3.2 V，在电压为 10.2 V、电流密度为 559.44 mA/m² 时器件的最大亮度为 8738 cd/m²。

图 6 为实施例 2 中得到的白色有机电致发光器件的电流密度-功率效率-电流效率特性曲线图。由图 6 可知，器件的最大电流效率为 12.80 cd/A，最大功率效率为 11.80 lm/W。

实施例 3

10 先将 ITO 玻璃上的 ITO 阳极层激光刻蚀成图案化的电极，然后依次用清洗液、去离子水超声清洗 15 分钟并放入烘箱烘干。接着将烘干后的衬底放入预处理真空室，在真空度为 10 帕的氛围下用 400 伏的电压对 ITO 阳极进行 10 分钟的低压氧等离子处理后将转移到金属蒸镀室，在 $3\sim 5\times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸镀 3 纳米 MoO₃ 阳极界面层 3。然后，未完成的器件被转移到有机蒸镀室，在真空度为 $1\sim 3\times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下，在阳极界面层 3 上依次蒸镀 50 纳米厚的 TAPC 空穴传输层/电子阻挡层 4、8 纳米厚的 DCJTb、DBzA 掺杂 TcTa 第一发光层 5、2 纳米厚的 C545T、DBzA 掺杂 TcTa 第二发光层 6、50 纳米厚的 Tm3PyP26PyB 空穴阻挡层/电子传输层 7。接下来，未完成的器件被转移到金属蒸镀室，在 $3\sim 5\times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸镀 1.0 纳米厚的 LiF 缓冲层，最后通过特制的掩模版在 LiF 层上蒸镀 120 纳米厚的金属 Al 电极，制备成结构为 ITO/MoO₃/TAPC/DCJTb (0.1%): DBzA (18 wt%): TcTa/C545T (0.2%): DBzA (18 wt%): TcTa/Tm3PyP26PyB/LiF/Al 的白色有机电致发光器件。第一发光层 5 中 DCJTb、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.00005 纳米/秒、0.009 纳米/秒和 0.05 纳米/秒，第二发光层 6 中 C545T、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.0001 纳米/秒、0.009 纳米/秒和 0.05 纳米/秒，TAPC 和 Tm3PyP26PyB 的蒸发速率控制在 0.05 纳米/秒，MoO₃ 的蒸发速率控制在 0.01 纳米/秒，LiF 的蒸发速率控制在 0.005 纳米/秒，Al 的蒸发速率控制在 0.5 纳米/秒。

25 实施例 3 中得到的白色有机电致发光器件在直流电压驱动下，显示覆盖从 410 纳米到 650 纳米的白光发射；随着工作电压的变化，器件色坐标稳定在从 (0.303, 0.319) 到 (0.432, 0.461) 的范围内。当亮度为 1000 cd/m² 时，器件色坐标为(0.358, 0.411)。器件的起亮电压为 3.3 V，器件的最大亮度为 11002 cd/m²。

器件的最大电流效率为 12.27 cd/A，最大功率效率为 11.16 lm/W。

实施例 4

先将 ITO 玻璃上的 ITO 阳极层激光刻蚀成图案化的电极，然后依次用清洗液、去离子水超声清洗 15 分钟并放入烘箱烘干。接着将烘干后的衬底放入预处理真空室，在真空度为 10 帕的氛围下用 400 伏的电压对 ITO 阳极进行 10 分钟的低压氧等离子处理后将其转移到金属蒸镀室，在 $3-5 \times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸镀 3 纳米 MoO_3 阳极界面层 3。然后，未完成的器件被转移到有机蒸镀室，在真空度为 $1 \sim 3 \times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下，在阳极界面层 3 上依次蒸镀 50 纳米厚的 TAPC 空穴传输层/电子阻挡层 4、10 纳米厚的 DCJTb、DBzA 掺杂 TcTa 第一发光层 5、2 纳米厚的 C545T、DBzA 掺杂 TcTa 第二发光层 6、50 纳米厚的 $\text{Tm}_3\text{PyP26PyB}$ 空穴阻挡层/电子传输层 7。接下来，未完成的器件被转移到金属蒸镀室，在 $3 \sim 5 \times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸镀 1.0 纳米厚的 LiF 缓冲层，最后通过特制的掩模版在 LiF 层上蒸镀 120 纳米厚的金属 Al 电极，制备成结构为 ITO/ MoO_3 /TAPC/DCJTb (0.1%): DBzA (16 wt%): TcTa/C545T (0.2%): DBzA (20 wt%): TcTa/ $\text{Tm}_3\text{PyP26PyB}$ /LiF/Al 的白色有机电致发光器件。第一发光层 5 中 DCJTb、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.00005 纳米/秒、0.008 纳米/秒和 0.05 纳米/秒，第二发光层 6 中 C545T、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.0001 纳米/秒、0.01 纳米/秒和 0.05 纳米/秒，TAPC 和 $\text{Tm}_3\text{PyP26PyB}$ 的蒸发速率控制在 0.05 纳米/秒， MoO_3 的蒸发速率控制在 0.01 纳米/秒，LiF 的蒸发速率控制在 0.005 纳米/秒，Al 的蒸发速率控制在 0.5 纳米/秒。

实施例 4 中得到的白色有机电致发光器件在直流电压驱动下，显示覆盖从 410 纳米到 650 纳米的白光发射；随着工作电压的变化，器件色坐标稳定在从 (0.315, 0.322) 到 (0.440, 0.462) 的范围内。当亮度为 1000 cd/m^2 时，器件色坐标为 (0.369, 0.421)。器件的起亮电压为 3.3 V，器件的最大亮度为 11996 cd/m^2 。器件的最大电流效率为 13.35 cd/A，最大功率效率为 12.17 lm/W。

实施例 5

先将 ITO 玻璃上的 ITO 阳极层激光刻蚀成图案化的电极，然后依次用清洗液、去离子水超声清洗 15 分钟并放入烘箱烘干。接着将烘干后的衬底放入预处理真空室，在真空度为 10 帕的氛围下用 400 伏的电压对 ITO 阳极进行 10 分钟的低压氧等离子处理后将其转移到金属蒸镀室，在 $3-5 \times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸镀 3 纳米 MoO_3 阳极界面层 3。然后，未完成的器件被转移到有机蒸镀室，在真

空度为 $1\sim 3\times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下,在阳极界面层 3 上依次蒸镀 50 纳米厚的 TAPC 空穴传输层/电子阻挡层 4、8 纳米厚的 DCJTb、DBzA 掺杂 TcTa 第一发光层 5、3 纳米厚的 C545T、DBzA 掺杂 TcTa 第二发光层 6、50 纳米厚的 Tm3PyP26PyB 空穴阻挡层/电子传输层 7。接下来,未完成的器件被转移到金属蒸镀室,在
5 $3\sim 5\times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸镀 1.0 纳米厚的 LiF 缓冲层,最后通过特制的掩模版在 LiF 层上蒸镀 120 纳米厚的金属 Al 电极,制备成结构为 ITO/MoO₃/TAPC/DCJTb (0.1%): DBzA (18 wt%): TcTa/C545T (0.2%): DBzA (18 wt%): TcTa/Tm3PyP26PyB/LiF/Al 的白色有机电致发光器件。第一发光层 5 中 DCJTb、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.00005 纳米/秒、0.009 纳米/秒和 0.05
10 纳米/秒,第二发光层 6 中 C545T、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.0001 纳米/秒、0.009 纳米/秒和 0.05 纳米/秒,TAPC 和 Tm3PyP26PyB 的蒸发速率控制在 0.05 纳米/秒,MoO₃ 的蒸发速率控制在 0.01 纳米/秒,LiF 的蒸发速率控制在 0.005 纳米/秒,Al 的蒸发速率控制在 0.5 纳米/秒。

实施例 5 中得到的白色有机电致发光器件在直流电压驱动下,显示覆盖从
15 410 纳米到 650 纳米的白光发射;随着工作电压的变化,器件色坐标稳定在从 (0.311, 0.318) 到 (0.433, 0.465) 的范围内。当亮度为 1000 cd/m² 时,器件色坐标为(0.349, 0.421)。器件的起亮电压为 3.2 V,器件的最大亮度为 12618 cd/m²。器件的最大电流效率为 12.78 cd/A,最大功率效率为 11.45 lm/W。

实施例 6

20 先将 ITO 玻璃上的 ITO 阳极层激光刻蚀成图案化的电极,然后依次用清洗液、去离子水超声清洗 15 分钟并放入烘箱烘干。接着将烘干后的衬底放入预处理真空室,在真空度为 10 帕的氛围下用 400 伏的电压对 ITO 阳极进行 10 分钟的低电压等离子处理后将其转移到金属蒸镀室,在 $3\sim 5\times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸镀 3 纳米 MoO₃ 阳极界面层 3。然后,未完成的器件被转移到有机蒸镀室,在真
25 空度为 $1\sim 3\times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下,在阳极界面层 3 上依次蒸镀 50 纳米厚的 TAPC 空穴传输层/电子阻挡层 4、10 纳米厚的 DCJTb、DBzA 掺杂 TcTa 第一发光层 5、2 纳米厚的 C545T、DBzA 掺杂 TcTa 第二发光层 6、50 纳米厚的 Tm3PyP26PyB 空穴阻挡层/电子传输层 7。接下来,未完成的器件被转移到金属蒸镀室,在
30 $3\sim 5\times 10^{-5}$ 帕的真空氛围下蒸镀 1.0 纳米厚的 LiF 缓冲层,最后通过特制的掩模版在 LiF 层上蒸镀 120 纳米厚的金属 Al 电极,制备成结构为 ITO/MoO₃/TAPC/DCJTb (0.1%): DBzA (18 wt%): TcTa/C545T (0.2%): DBzA (20

wt%): TcTa/Tm3PyP26PyB/LiF/Al 的白色有机电致发光器件。第一发光层 5 中 DCJTb、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.00005 纳米/秒、0.008 纳米/秒和 0.05 纳米/秒, 第二发光层 6 中 C545T、DBzA 和 TcTa 的蒸发速率控制在 0.0001 纳米/秒、0.01 纳米/秒和 0.05 纳米/秒, TAPC 和 Tm3PyP26PyB 的蒸发速率控制在 0.05 5 纳米/秒, MoO₃ 的蒸发速率控制在 0.01 纳米/秒, LiF 的蒸发速率控制在 0.005 纳米/秒, Al 的蒸发速率控制在 0.5 纳米/秒。

实施例 6 中得到的白色有机电致发光器件在直流电压驱动下, 显示覆盖从 410 纳米到 650 纳米的白光发射; 随着工作电压的变化, 器件色坐标稳定在从 (0.316, 0.334) 到 (0.455, 0.465) 的范围内。当亮度为 1000 cd/m² 时, 器件色 10 坐标为(0.377, 0.432)。器件的起亮电压为 3.3 V, 器件的最大亮度为 12963 cd/m²。器件的最大电流效率为 13.02 cd/A, 最大功率效率为 11.70 lm/W。

权利要求

1、一种白色有机电致发光器件，其特征在于，包括：

衬底；

5 设置在所述衬底上的阳极层；

设置在所述阳极层上的第一发光层；所述第一发光层由红色有机荧光材料、
第一有机能量敏化材料与第一空穴型有机主体材料形成；所述红色有机荧光材
料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 0.1%~1.0%；所述第一有机能量敏
10 化材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第一有机能
量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；

设置在所述第一发光层上的第二发光层；所述第二发光层由绿色有机荧光
材料、第二有机能量敏化材料与第二空穴型有机主体材料形成；所述绿色有机
15 荧光材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 0.1%~2.0%；所述第二有机
能量敏化材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第二
有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；

与设置在所述第二发光层上的阴极层。

2、根据权利要求 1 所述的白色有机电致发光器件，其特征在于，所述红色
有机荧光材料为红荧烯和/或 4-二氰甲烯基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定
-4-乙烯基)-4H-吡喃。

20 3、根据权利要求 1 所述的白色有机电致发光器件，其特征在于，所述绿色
有机荧光材料为 N,N'-二甲基-喹吡啶酮和/或 2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基
-1H,5H,11H-10-(2-苯并噻唑基)-喹啉并[9,9A,1GH]香豆素。

4、根据权利要求 1 所述的白色有机电致发光器件，其特征在于，所述第一
有机能量敏化材料与第二有机能量敏化材料为 2,2'-(9,10-蒽二基二-4,1-亚苯基)
25 二[6-甲基-苯并噻唑]。

5、根据权利要求 1 所述的白色有机电致发光器件，其特征在于，所述第一
空穴型有机主体材料与第二空穴型有机主体材料各自独立地为 4, 4'-二(9-咔唑
基)联苯、1,3-二咔唑-9-基苯、9,9'-(5-(三苯基硅烷基)-1,3-苯基)二-9H-咔唑、
1,3,5-三(9-咔唑基)苯、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺与 4,4'-双(三苯基硅烷基)联苯
30 中的一种或多种。

6、根据权利要求 1 所述的白色有机电致发光器件，其特征在于，所述第一

发光层的厚度为 5~10 nm；所述第二发光层的厚度为 2~5 nm。

7、根据权利要求 1 所述的白色有机电致发光器件，其特征在于，所述阳极层与第一发光层之间还设置有阳极界面层；所述阳极界面层的厚度为 2~10 nm。

8、根据权利要求 1 所述的白色有机电致发光器件，其特征在于，所述阳极层与第一发光层之间还设置有空穴传输层或电子阻挡层；所述空穴传输层或电子阻挡层的厚度为 40~60 nm。

9、根据权利要求 1 所述的白色有机电致发光器件，其特征在于，所述第二发光层与阴极层之间还设置有空穴阻挡层或电子传输层；所述空穴阻挡层或电子传输层的厚度为 40~60 nm。

10、根据权利要求 9 所述的白色有机电致发光器件，其特征在于，所述空穴阻挡层或电子传输层与阴极层之间还设置有缓冲层；所述缓冲层的厚度为 0.8~1.2 nm。

11、一种白色有机电致发光器件的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
在衬底上形成阳极层；

15 在所述阳极层上形成第一发光层；所述第一发光层由红色有机荧光材料、第一有机能量敏化材料与第一空穴型有机主体材料形成；所述红色有机荧光材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 0.1%~1.0%；所述第一有机能量敏化材料的质量为第一空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第一有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；

20 在所述第一发光层上形成第二发光层；所述第二发光层由绿色有机荧光材料、第二有机能量敏化材料与第二空穴型有机主体材料形成；所述绿色有机荧光材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 0.2%~2.0%；所述第二有机能量敏化材料的质量为第二空穴型有机主体材料质量的 8.0%~25.0%；所述第二有机能量敏化材料为能级能量匹配的蓝色有机荧光材料；

25 在所述第二发光层上形成阴极，得到白色有机电致发光器件。

12、根据权利要求 11 所述的制备方法，其特征在于，所述红色有机荧光材料为红荧烯和/或 4-二氰甲烯基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-4-乙基)-4H-吡喃。

13、根据权利要求 11 所述的制备方法，其特征在于，所述绿色有机荧光材料为 N,N'-二甲基-喹吡啶酮和/或 2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-10-(2-苯并噻唑基)-喹啉并[9,9A,1GH]香豆素。

14、根据权利要求 11 所述的制备方法，其特征在于，所述第一有机能量敏化材料与第二有机能量敏化材料为 2,2'-(9,10-蒽二基二-4,1-亚苯基)二[6-甲基-苯并噻唑]。

15、根据权利要求 11 所述的制备方法，其特征在于，所述第一空穴型有机主体材料与第二空穴型有机主体材料各自独立地为 4, 4'-二(9-咔唑基)联苯、1,3-二咔唑-9-基苯、9,9'-(5-(三苯基硅烷基)-1,3-苯基)二-9H-咔唑、1,3,5-三(9-咔唑基)苯、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺与 4,4'-双(三苯基硅烷基)联苯中的一种或多种。

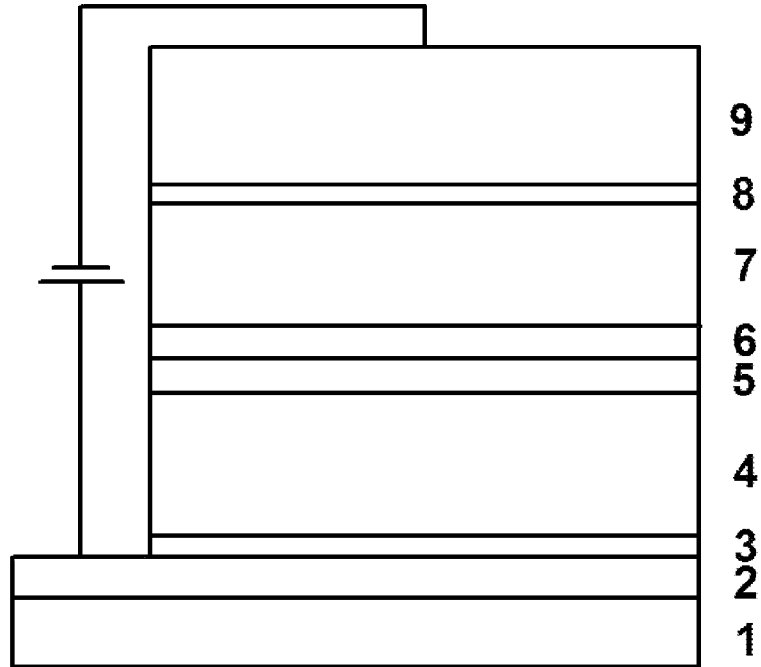


图 1

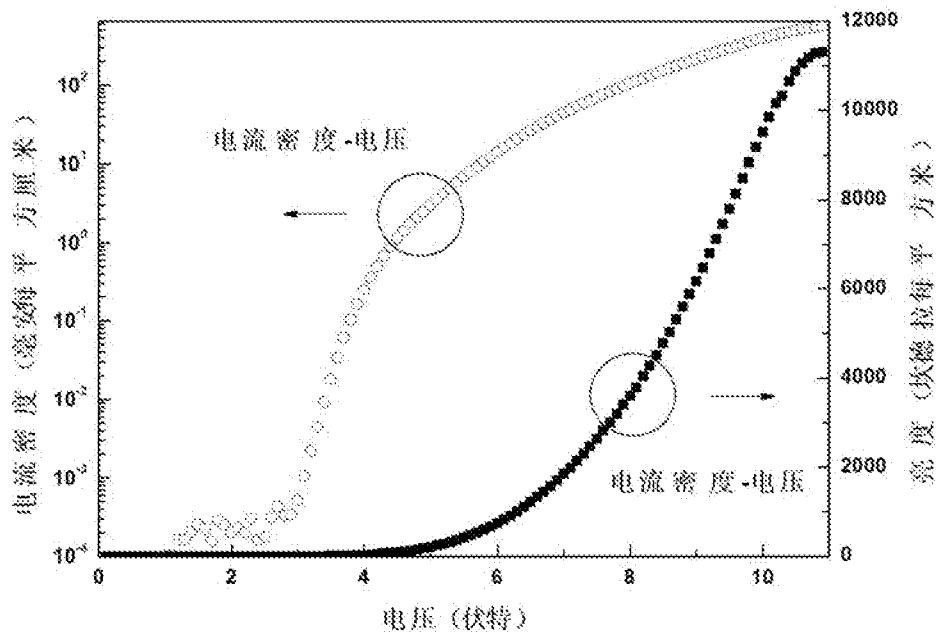


图 2

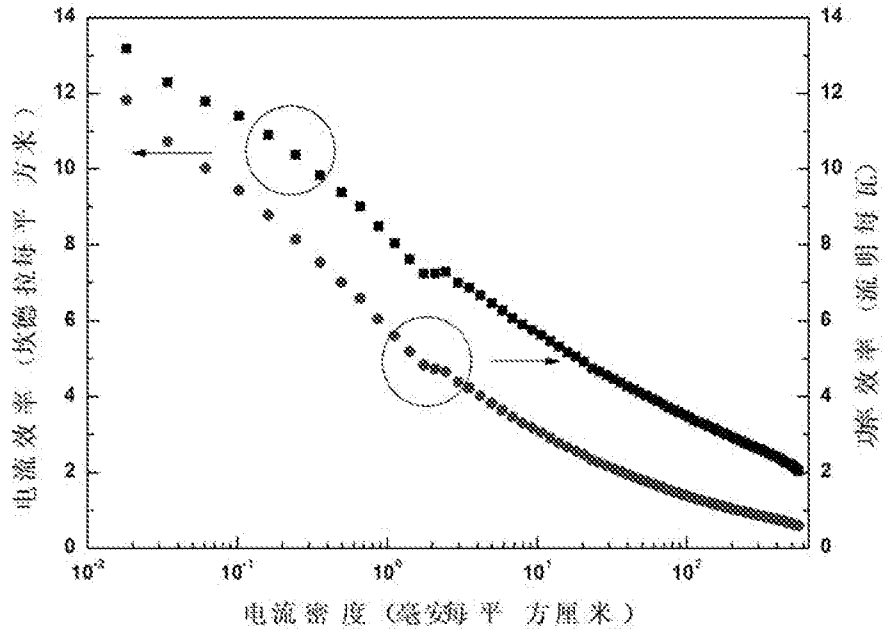


图 3

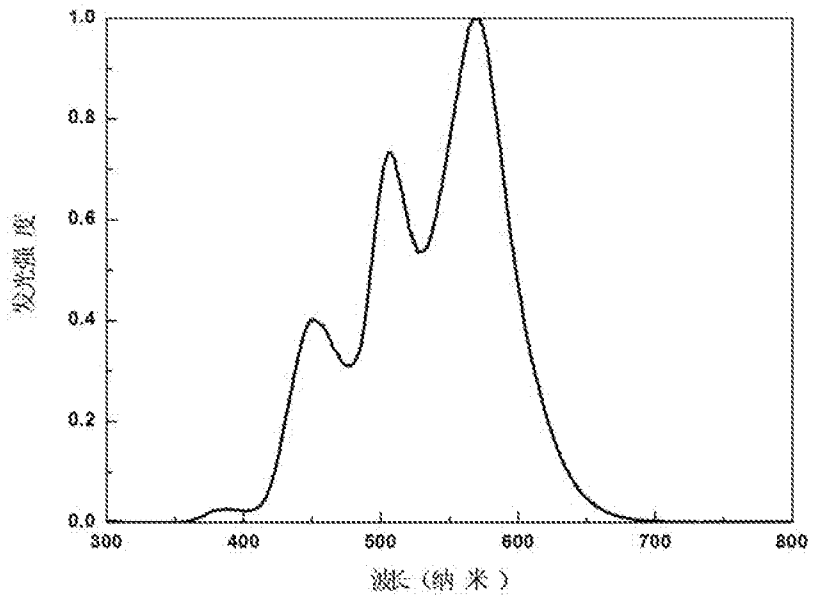


图 4

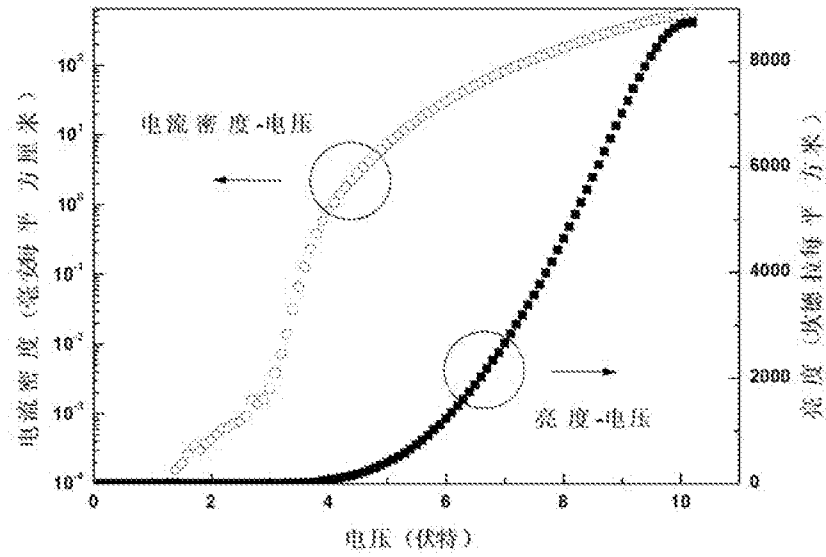


图 5

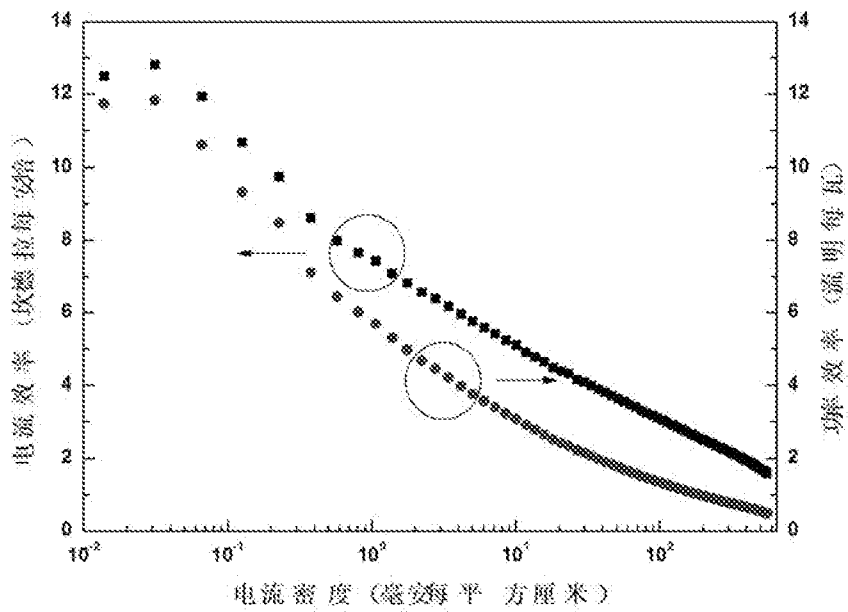


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/098010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50 (2006.01) i; H01L 51/52 (2006.01) i; H01L 51/56 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI: 白, 有机发光, 有机电致发光, 红, 蓝, 绿, 双层, 两层, 敏化 s 蓝, 张洪杰, 周亮, white, two, layer?, first, layer, CN201710032344, WOLED, bilayer?, 白色, 双层, 发光, OLED, 蓝, 两层, 绿

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	周亮等. “一种具有稳定发射光谱的高效率白色有机电致发光器件”, 化学学报, 70(18), 06 August 2012 (06.08.2012), ISSN: 0567-7351, 1904-1908, (ZHOU, Liang et al., “Efficient White Electroluminescent Device with Stable Emission Spectrum”, Acta Chimica Sinica)	1-15
PX	CN 106816542 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 09 June 2017 (09.06.2017), claims 1-10	1-15
A	CN 101728491 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 09 June 2010 (09.06.2010), description, paragraphs [0008]-[0021]	1-15
A	CN 101916830 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 15 December 2010 (15.12.2010), description, paragraphs [0006]-[0020]	1-15
A	CN 101222023 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.), 16 July 2008 (16.07.2008), entire description	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">12 October 2017</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">01 November 2017</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China</p> <p>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao</p> <p>Haidian District, Beijing 100088, China</p> <p>Facsimile No. (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">FENG, Zhiqiang</p> <p>Telephone No. (86-10) 61648246</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/098010

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106816542 A	09 June 2017	None	
CN 101728491 A	09 June 2010	CN 101728491 B	05 September 2012
CN 101916830 A	15 December 2010	CN 101916830 B	02 May 2012
CN 101222023 A	16 July 2008	EP 1944809 A3	18 August 2010
		US 2008171226 A1	17 July 2008
		KR 20080066470 A	16 July 2008
		US 7968214 B2	28 June 2011
		CN 104835915 A	12 August 2015
		KR 101407574 B1	17 June 2014
		EP 1944809 A2	16 July 2008

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/52(2006.01)i; H01L 51/56(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01L</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI: 白, 有机发光, 有机电致发光, 红, 蓝, 绿, 双层, 两层, 敏化 s 蓝, 张洪杰, 周亮, white, two, layer?, first, layer, CN201710032344, WOLED, bilayer?, 白色, 双层, 发光, OLED, 蓝, 两层, 绿</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>周亮等. “一种具有稳定发射光谱的高效率白色有机电致发光器件” 《化学学报》, 第70卷, 第18期, 2012年 8月 6日 (2012 - 08 - 06), ISSN: 0567-7351, 1904-1908</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106816542 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2017年 6月 9日 (2017 - 06 - 09) 权利要求1-10</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101728491 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2010年 6月 9日 (2010 - 06 - 09) 说明书第[0008]-[0021]段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101916830 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2010年 12月 15日 (2010 - 12 - 15) 说明书第[0006]-[0020]段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101222023 A (三星电子株式会社) 2008年 7月 16日 (2008 - 07 - 16) 说明书全文</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	周亮等. “一种具有稳定发射光谱的高效率白色有机电致发光器件” 《化学学报》, 第70卷, 第18期, 2012年 8月 6日 (2012 - 08 - 06), ISSN: 0567-7351, 1904-1908	1-15	PX	CN 106816542 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2017年 6月 9日 (2017 - 06 - 09) 权利要求1-10	1-15	A	CN 101728491 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2010年 6月 9日 (2010 - 06 - 09) 说明书第[0008]-[0021]段	1-15	A	CN 101916830 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2010年 12月 15日 (2010 - 12 - 15) 说明书第[0006]-[0020]段	1-15	A	CN 101222023 A (三星电子株式会社) 2008年 7月 16日 (2008 - 07 - 16) 说明书全文	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	周亮等. “一种具有稳定发射光谱的高效率白色有机电致发光器件” 《化学学报》, 第70卷, 第18期, 2012年 8月 6日 (2012 - 08 - 06), ISSN: 0567-7351, 1904-1908	1-15																		
PX	CN 106816542 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2017年 6月 9日 (2017 - 06 - 09) 权利要求1-10	1-15																		
A	CN 101728491 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2010年 6月 9日 (2010 - 06 - 09) 说明书第[0008]-[0021]段	1-15																		
A	CN 101916830 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2010年 12月 15日 (2010 - 12 - 15) 说明书第[0006]-[0020]段	1-15																		
A	CN 101222023 A (三星电子株式会社) 2008年 7月 16日 (2008 - 07 - 16) 说明书全文	1-15																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 10月 12日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 11月 1日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>封志强</p> <p>电话号码 (86-10)61648246</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/098010

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106816542	A	2017年 6月 9日	无			
CN	101728491	A	2010年 6月 9日	CN	101728491	B	2012年 9月 5日
CN	101916830	A	2010年 12月 15日	CN	101916830	B	2012年 5月 2日
CN	101222023	A	2008年 7月 16日	EP	1944809	A3	2010年 8月 18日
				US	2008171226	A1	2008年 7月 17日
				KR	20080066470	A	2008年 7月 16日
				US	7968214	B2	2011年 6月 28日
				CN	104835915	A	2015年 8月 12日
				KR	101407574	B1	2014年 6月 17日
				EP	1944809	A2	2008年 7月 16日