



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104124339 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201310143872. 9

(22) 申请日 2013. 04. 24

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 黄辉 张振华 王平

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

H01L 51/56 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种有机电致发光器件及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种有机电致发光器件,包括依次层叠的导电阳极基板、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和复合阴极层,复合阴极层包括依次叠层设置的第一掺杂层和第二掺杂层,第一掺杂层的材料为金属氧化物与钠盐混合形成的混合材料,金属氧化物为二氧化钛、氧化锌、氧化镁或氧化锆;所述钠盐为碳酸钠、氯化钠或溴化钠;第二掺杂层的材料为功函数为-2.0eV~-3.5eV的金属材料与功函数为-4.0~-5.5eV的金属材料,以及金属酞菁化合物混合形成的混合材料。该有机电致发光器件的复合阴极层能使光进行散射后回到器件底部,从而提高器件发光效率。本发明还提供了该有机电致发光器件的制备方法。



1. 一种有机电致发光器件,包括依次层叠的导电阳极基板、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和复合阴极层,其特征在于,所述复合阴极层包括依次叠层设置的第一掺杂层和第二掺杂层,

所述第一掺杂层的材料为金属氧化物与钠盐混合形成的混合材料,所述金属氧化物为二氧化钛、氧化锌、氧化镁或氧化锆;所述钠盐为碳酸钠、氯化钠或溴化钠;所述第二掺杂层的材料为功函数为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料与功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料,以及金属酞菁化合物混合形成的混合材料,所述金属酞菁化合物为酞菁铜、酞菁锌、酞菁钒或酞菁镁。

2. 如权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述功函数为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料为镁、钙、镱或镱;所述功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料为银、铝、铂或金。

3. 如权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第一掺杂层中,所述钠盐与金属氧化物的质量比为 $1:2 \sim 4$;所述第二掺杂层中,所述功函数为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料与功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料,以及金属酞菁化合物的质量比为 $1:2 \sim 4:3 \sim 10$ 。

4. 如权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第一掺杂层的厚度为 $30 \sim 100\text{nm}$,所述第二掺杂层的厚度为 $100 \sim 300\text{nm}$ 。

5. 如权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述空穴注入层的材质为三氧化钼、三氧化钨或五氧化二钒;所述空穴传输层的材质为1,1-二[4-[N,N'-二(p-甲基)氨基]苯基]环己烷、4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺或N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺;所述发光层的发光材料为4-(二腈甲基)-2-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛呢啶-9-乙烯基)-4H-吡喃、9,10-二- β -亚萘基蒽、4,4'-双(9-乙基-3-咪唑乙烯基)-1,1'-联苯或8-羟基喹啉铝;所述电子传输层的材料为4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、1,2,4-三唑衍生物或N-芳基苯并咪唑;所述电子注入层的材料为碳酸铯、氟化铯、叠氮铯或氟化锂。

6. 一种有机电致发光器件的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

在导电阳极基板上依次制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层;

在所述电子注入层上制备复合阴极层:先通过电子束蒸镀的方式在所述电子注入层上制备第一掺杂层,再通过真空蒸镀的方式在所述第一掺杂层上依次制备第二掺杂层,得到有机电致发光器件;

所述第一掺杂层的材料为金属氧化物与钠盐混合形成的混合材料,所述金属氧化物为二氧化钛、氧化锌、氧化镁或氧化锆;所述钠盐为碳酸钠、氯化钠或溴化钠;所述第二掺杂层的材料为功函数为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料与功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料,以及金属酞菁化合物混合形成的混合材料,所述金属酞菁化合物为酞菁铜、酞菁锌、酞菁钒或酞菁镁;

所述电子束蒸镀的能量密度为 $10 \sim 100\text{W}/\text{cm}^2$,所述真空蒸镀过程中,真空度为 $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}\text{Pa}$,所述第一掺杂层和第二掺杂层的材料蒸镀速率为 $1 \sim 10\text{nm}/\text{s}$ 。

7. 如权利要求6所述的有机电致发光器件的制备方法,其特征在于,所述功函数

为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料为镁、钙、镱或铯；所述功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料为银、铝、铂或金。

8. 如权利要求 6 所述的有机电致发光器件的制备方法,其特征在于,所述第一掺杂层中,所述钠盐与金属氧化物的质量比为 $1:2 \sim 4$;所述第二掺杂层中,所述功函数为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料与功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料,以及金属酞菁化合物的质量比为 $1:2 \sim 4:3 \sim 10$ 。

9. 如权利要求 6 所述的有机电致发光器件的制备方法,其特征在于,所述第一掺杂层的厚度为 $30 \sim 100\text{nm}$,所述第二掺杂层的厚度为 $100 \sim 300\text{nm}$ 。

10. 如权利要求 6 所述的有机电致发光器件的制备方法,其特征在于,所述空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层采用真空蒸镀的方式制备,所述空穴注入层的材质为三氧化钼、三氧化钨或五氧化二钒;所述空穴传输层的材质为 1,1-二[4-[N,N'-二(p-甲基)氨基]苯基]环己烷、4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺或 N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺;所述发光层的发光材料为 4-(二腈甲基)-2-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛呢啶-9-乙烯基)-4H-吡喃、9,10-二- β -亚萘基蒽、4,4'-双(9-乙基-3-咪唑乙烯基)-1,1'-联苯或 8-羟基喹啉铝;所述电子传输层的材料为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、1,2,4-三唑衍生物或 N-芳基苯并咪唑;所述电子注入层的材料为碳酸铯、氟化铯、叠氮铯或氟化锂。

一种有机电致发光器件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件,具体涉及一种有机电致发光器件及其制备方法。

背景技术

[0002] 1987年,美国 Eastman Kodak 公司的 C.W. Tang 和 VanSlyke 报道了有机电致发光研究中的突破性进展。利用超薄薄膜技术制备出了高亮度,高效率的双层有机电致发光器件(OLED)。在该双层结构的器件中,10V下亮度达到 $1000\text{cd}/\text{m}^2$,其发光效率为 $1.51\text{lm}/\text{W}$ 、寿命大于 100 小时。

[0003] 在传统的发光器件中,器件内部的光只有 18% 左右是可以发射到器件外部,而其他部分会以其他形式消耗在器件外部,这是由于界面之间存在折射率的差(如玻璃与 ITO 之间的折射率之差,玻璃折射率为 1.5,ITO 为 1.8,光从 ITO 到达玻璃,就会发生全反射),引起了全反射的损失,从而导致发光器件的整体出光性能较低。

发明内容

[0004] 为克服上述现有技术的缺陷,本发明提供了一种有机电致发光器件及其制备方法。通过在电子注入层上制备复合阴极层,提高了有机电致发光器件的发光效率。

[0005] 一方面,本发明提供了一种有机电致发光器件,包括依次层叠的导电阳极基板、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和复合阴极层,所述复合阴极层包括依次叠层设置的第一掺杂层和第二掺杂层,

[0006] 所述第一掺杂层的材料为金属氧化物与钠盐混合形成的混合材料,所述金属氧化物为二氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、氧化镁(MgO)或氧化锆(ZrO_2);所述钠盐为碳酸钠(Na_2CO_3)、氯化钠(NaCl)或溴化钠(NaBr);所述第二掺杂层的材料为功函数为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料与功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料,以及金属酞菁化合物混合形成的混合材料,所述金属酞菁化合物为酞菁铜(CuPc)、酞菁锌(ZnPc)、酞菁钒(VPc)或酞菁镁(MgPc)。

[0007] 优选地,所述功函数为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料为镁(Mg)、钙(Ca)、镱(Yb)或锶(Sr)。

[0008] 优选地,所述功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料为银(Ag)、铝(Al)、铂(Pt)或金(Au)

[0009] 优选地,所述第一掺杂层中,所述钠盐与金属氧化物的质量比为 $1:2 \sim 4$ 。

[0010] 优选地,所述第二掺杂层中,所述功函数为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料与功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料,以及金属酞菁化合物的质量比为 $1:2 \sim 4:3 \sim 10$ 。

[0011] 优选地,所述第一掺杂层的厚度为 $30 \sim 100\text{nm}$,所述第二掺杂层的厚度为 $100 \sim 300\text{nm}$ 。

[0012] 复合阴极层包括依次叠层设置的第一掺杂层和第二掺杂层。在电子注入层之上制备第一掺杂层,由钠盐与金属氧化物组成,钠盐功函数较低,蒸发温度低,有利于提高电子

的注入,降低电子的注入势垒,避免能量损失,金属氧化物比表面积较大,孔径较大,可起到散射的作用,使向两边发射的光散射回到中路,提高出光效率,然后制备三元掺杂的第二掺杂层,由低功函数(-2.0eV ~ -3.5eV)金属,高功函数金属(-4.0 ~ -5.5eV)以及金属酞菁化合物组成,低功函数金属与钠盐的功函比较接近,两者之间的势垒较小,可有利于电子的注入,高功函数金属可提高器件的稳定性,对光进行反射,提高阴极的反射效率,避免光线从顶端出射,而金属酞菁化合物易结晶,结晶后使链段排列整齐,使膜层表面形成波纹状结构,使垂直发射的光散射,不再垂直,从而不会与金属的自由电子发生耦合(平行的自由电子会与垂直的光子耦合而损耗掉),可提高光子利用率,从而这种复合阴极层最终可有效提高器件的发光效率。

[0013] 导电阳极基板可以为导电玻璃基板或导电有机聚对苯二甲酸乙二醇酯基板。优选地,导电阳极基板为铟锡氧化物玻璃(ITO)、铝锌氧化物玻璃(AZO)或铟锌氧化物玻璃(IZO)。更优选地,导电阳极基板为铟锡氧化物玻璃。

[0014] 空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层和发光层的材质不作具体限定,本领域现有材料均适用于本发明。

[0015] 优选地,空穴注入层的材质为三氧化钼(MoO_3)、三氧化钨(WO_3)或五氧化二钒(V_2O_5),空穴注入层的厚度为 20 ~ 80nm。

[0016] 更优选地,空穴注入层的材质为三氧化钨,厚度为 40nm。

[0017] 优选地,空穴传输层的材质为 1,1-二[4-[N,N'-二(p-甲苯基)氨基]苯基]环己烷(TAPC)、4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺(TCTA)或 N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺(NPB),厚度为 20 ~ 60nm。

[0018] 更优选地,空穴传输层的材质为 N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺(NPB),厚度为 50nm。

[0019] 优选地,发光层的发光材料为 4-(二腈甲基)-2-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛呢啶-9-乙烯基)-4H-吡喃(DCJTb)、9,10-二-β-亚萘基蒽(ADN)、4,4'-双(9-乙基-3-咪唑乙烯基)-1,1'-联苯(BCzVBi)或 8-羟基喹啉铝(Alq_3),厚度为 5 ~ 40nm。

[0020] 更优选地,发光层的发光材料为 4,4'-双(9-乙基-3-咪唑乙烯基)-1,1'-联苯(BCzVBi),厚度为 20nm。

[0021] 优选地,电子传输层的材料为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)、1,2,4-三唑衍生物(如 TAZ)或 N-芳基苯并咪唑(TPBI),厚度为 40 ~ 300nm。

[0022] 更优选地,电子传输层的材料为 1,2,4-三唑衍生物,厚度为 120nm。

[0023] 优选地,电子注入层的材料为碳酸铯(Cs_2CO_3)、氟化铯(CsF)、叠氮铯(CsN_3)或氟化锂(LiF);厚度为 0.5 ~ 10nm。

[0024] 更优选地,电子注入层的材料为氟化锂(LiF),厚度为 1nm。

[0025] 另一方面,本发明提供了一种有机电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0026] 在导电阳极基板上依次制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层;

[0027] 在所述电子注入层上制备复合阴极层:先通过电子束蒸镀的方式在所述电子注入层上制备第一掺杂层,再通过真空蒸镀的方式在所述第一掺杂层上依次制备第二掺杂层,得到有机电致发光器件;

[0028] 所述第一掺杂层的材料为金属氧化物与钠盐混合形成的混合材料,所述金属氧化物为二氧化钛、氧化锌、氧化镁或氧化锆;所述钠盐为碳酸钠、氯化钠或溴化钠;所述第二掺杂层的材料为功函数为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料与功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料,以及金属酞菁化合物混合形成的混合材料,所述金属酞菁化合物为酞菁铜、酞菁锌、酞菁钒或酞菁镁;

[0029] 所述电子束蒸镀的能量密度为 $10 \sim 100\text{W}/\text{cm}^2$,所述真空蒸镀过程中,真空度为 $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}\text{Pa}$,所述第一掺杂层和第二掺杂层的材料蒸镀速率为 $1 \sim 10\text{nm}/\text{s}$ 。

[0030] 优选地,所述功函数为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料为镁(Mg)、钙(Ca)、镱(Yb)或锶(Sr)。

[0031] 优选地,所述功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料为银(Ag)、铝(Al)、铂(Pt)或金(Au)。

[0032] 优选地,所述第一掺杂层中,所述钠盐与金属氧化物的质量比为 $1:2 \sim 4$ 。

[0033] 优选地,所述第二掺杂层中,所述功函数为 $-2.0\text{eV} \sim -3.5\text{eV}$ 的金属材料与功函数为 $-4.0 \sim -5.5\text{eV}$ 的金属材料,以及金属酞菁化合物的质量比为 $1:2 \sim 4:3 \sim 10$ 。

[0034] 优选地,所述第一掺杂层的厚度为 $30 \sim 100\text{nm}$,所述第二掺杂层的厚度为 $100 \sim 300\text{nm}$ 。

[0035] 导电阳极基板可以为导电玻璃基板或导电有机聚对苯二甲酸乙二醇酯基板。优选地,导电阳极基板为铟锡氧化物玻璃(ITO)、铝锌氧化物玻璃(AZO)或铟锌氧化物玻璃(IZO)。更优选地,导电阳极基板为铟锡氧化物玻璃。

[0036] 优选地,将阳极基板进行如下清洁处理:依次采用洗洁精、去离子水各超声清洗15分钟,然后再用烘箱烘干待用。

[0037] 空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层和发光层的材质不作具体限定,本领域现有材料均适用于本发明。空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层和发光层均可采用真空蒸镀的方式制备,其具体操作条件不作特殊限定。

[0038] 优选地,真空蒸镀的温度为 $100 \sim 500^\circ\text{C}$,真空度为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。

[0039] 优选地,空穴注入层的材质为三氧化钼(MoO_3)、三氧化钨(WO_3)或五氧化二钒(V_2O_5),空穴注入层的厚度为 $20 \sim 80\text{nm}$ 。

[0040] 更优选地,空穴注入层的材质为三氧化钼,厚度为 30nm 。

[0041] 优选地,空穴传输层的材质为1,1-二[4-[N,N'-二(p-甲基)氨基]苯基]环己烷(TAPC)、4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺(TCTA)或N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺(NPB),厚度为 $20 \sim 60\text{nm}$ 。

[0042] 更优选地,空穴传输层的材质为N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺(NPB),厚度为 50nm 。

[0043] 优选地,发光层的发光材料为4-(二腈甲基)-2-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛呢啉-9-乙烯基)-4H-吡喃(DCJTb)、9,10-二- β -亚萘基蒽(ADN)、4,4'-双(9-乙基-3-咪唑乙烯基)-1,1'-联苯(BCzVBi)或8-羟基喹啉铝(Alq_3),厚度为 $5 \sim 40\text{nm}$ 。

[0044] 更优选地,发光层的发光材料为8-羟基喹啉铝(Alq_3),厚度为 10nm 。

[0045] 优选地,电子传输层的材料为4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)、1,2,4-三唑衍生物(如TAZ)或N-芳基苯并咪唑(TPBI),厚度为 $40 \sim 300\text{nm}$ 。

[0046] 更优选地,电子传输层的材料为 1, 2, 4- 三唑衍生物,厚度为 120nm。

[0047] 优选地,电子注入层的材料为碳酸铯(Cs_2CO_3)、氟化铯(CsF)、叠氮铯(CsN_3) 或氟化锂(LiF);厚度为 0.5 ~ 10nm。

[0048] 更优选地,电子注入层的材料为氟化锂(LiF),厚度为 1nm。

[0049] 本发明提供了一种有机电致发光器件及其制备方法具有以下有益效果:

[0050] (1) 本发明提供的有机电致发光器件,具有复合阴极层结构,复合阴极层包括依次叠层设置的第一掺杂层和第二掺杂层,第一掺杂层由钠盐与金属氧化物组成,钠盐功函数较低,蒸发温度低,有利于提高电子的注入,金属氧化物比表面积较大,可起到散射的作用,使向两边发射的光散射回到中路,提高出光效率;第二掺杂层由低功函数(-2.0eV ~ -3.5eV)金属,高功函数金属(-4.0 ~ -5.5eV)以及金属酞菁化合物组成,低功函数金属与钠盐的功函比较接近,两者之间的势垒较小,可有利于电子的注入,高功函数金属可提高器件的稳定性,对光进行反射,提高阴极的反射效率,避免光线从顶端出射,而金属酞菁化合物易结晶,结晶后使链段排列整齐,使膜层表面形成波纹状结构,使垂直发射的光散射,避免与金属的自由电子发生耦合,可提高光子利用率,这种复合阴极层最终可有效提高器件的发光效率;

[0051] (2) 本发明有机电致发光器件的制备工艺简单,易大面积制备,适于工业化大规模使用。

附图说明

[0052] 图 1 是本发明实施例 1 制得的有机电致发光器件的结构示意图;

[0053] 图 2 是实施例 1 与对比实施例制备的有机电致发光器件的电流密度与流明效率的关系图。

具体实施方式

[0054] 下面将结合本发明实施例中的附图,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作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。

[0055] 实施例 1

[0056] 一种有机电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0057] (1) 将玻璃基底依次用洗洁精,去离子水,超声 15min,去除玻璃表面的有机污染物;

[0058] (2) 采用真空蒸镀的方法在 ITO 玻璃基板上依次制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层;

[0059] 空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层的蒸镀为真空蒸镀,蒸镀温度为 400℃,真空度为 1×10^{-5} Pa。其中,空穴注入层的材质为 MoO_3 ,厚度为 30nm;空穴传输层的材质为 NPB,厚度为 50nm;发光层的材质为 Alq_3 ,发光层厚度为 10nm;电子传输层的材料为 TAZ,厚度为 120nm;电子注入层的材料为 LiF ,厚度为 1nm。

[0060] (3) 在电子注入层上制备复合阴极层,得到有机电致发光器件;复合阴极层包括依

次层叠的第一掺杂层和第二掺杂层；

[0061] 复合阴极层的制备：先采用电子束蒸镀的方式在电子注入层上制备一层厚度为 80nm 的第一掺杂层，材料为 Na_2CO_3 与 ZnO 混合形成的混合材料，表示为 $(\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{ZnO})$ ， Na_2CO_3 与 ZnO 的质量比为 1:3，电子束蒸镀的能量密度为 $50\text{W}/\text{cm}^2$ ，蒸镀速率为 $3\text{nm}/\text{s}$ ；再采用真空蒸镀的方式在第一掺杂层上制备一层厚度为 150nm 的第二掺杂层，材料为 Ca 与 Al ，以及 CuPc 混合形成的混合材料，表示为 $(\text{Ca}:\text{Al}:\text{CuPc})$ ， Ca 与 Al ，以及 CuPc 的质量比为 1:3:4，蒸镀速率为 $3\text{nm}/\text{s}$ ，真空蒸镀过程的真空度为 $8 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。

[0062] 图 1 是本发明实施例 1 制得的有机电致发光器件的结构示意图。如图 1 所示，本实施例有机电致发光器件，依次包括 ITO 玻璃基板 1、空穴注入层 2、空穴传输层 3、发光层 4、电子传输层 5、电子注入层 6 和复合阴极层 7。所述复合阴极层 7 依次包括一层厚度为 80nm 的第一掺杂层 71 和一层厚度为 150nm 的金属层 72。该有机电致发光器件的结构为：ITO 玻璃 / MoO_3 / NPB / Alq_3 / TAZ / $\text{LiF}/\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{ZnO}$ (1:3) / $\text{Ca}:\text{Al}:\text{CuPc}$ (1:3:4)。其中，斜杠“/”表示层状结构， $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{ZnO}$ 中的冒号“:”表示混合，1:3 表示前者和后者的质量比，后面实施例中各个符合表示的意义相同。

[0063] 实施例 2

[0064] 一种有机电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

[0065] (1) 将玻璃基底依次用洗洁精，去离子水，超声 15min，去除玻璃表面的有机污染物；

[0066] (2) 采用真空蒸镀的方法在 AZO 玻璃基板上依次制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层；

[0067] 空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层的蒸镀为真空蒸镀，蒸镀温度为 400°C ，真空度为 $1 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。其中，空穴注入层的材质为 MoO_3 ，厚度为 80nm；空穴传输层的材质为 TCTA，厚度为 60nm；发光层的材质为 ADN，厚度为 5nm；电子传输层的材料为 TAZ，厚度为 200nm；电子注入层的材料为 CsN_3 ，厚度为 10nm。

[0068] (3) 在电子注入层上制备复合阴极层，得到有机电致发光器件；复合阴极层包括依次层叠的第一掺杂层和第二掺杂层；

[0069] 复合阴极层的制备：先采用电子束蒸镀的方式在电子注入层上制备一层厚度为 30nm 的第一掺杂层，材料为 NaCl 与 TiO_2 混合形成的混合材料，表示为 $(\text{NaCl}:\text{TiO}_2)$ ， NaCl 与 TiO_2 的质量比为 1:2，电子束蒸镀的能量密度为 $10\text{W}/\text{cm}^2$ ，蒸镀速率为 $10\text{nm}/\text{s}$ ；再采用真空蒸镀的方式在第一掺杂层上制备一层厚度为 100nm 的第二掺杂层，材料为 Mg 与 Ag ，以及 ZnPc 混合形成的混合材料，表示为 $(\text{Mg}:\text{Ag}:\text{ZnPc})$ ， Mg 与 Ag ，以及 ZnPc 的质量比为 1:4:10，蒸镀速率为 $10\text{nm}/\text{s}$ ，真空蒸镀过程的真空度为 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。

[0070] 本实施例提供的有机电致发光器件的结构为：AZO 玻璃 / MoO_3 / TCTA / ADN / TAZ / CsN_3 / $\text{NaCl}:\text{TiO}_2$ (1:2) / $\text{Mg}:\text{Ag}:\text{ZnPc}$ (1:4:10)。

[0071] 实施例 3

[0072] 一种有机电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

[0073] (1) 将玻璃基底依次用洗洁精，去离子水，超声 15min，去除玻璃表面的有机污染物；

[0074] (2) 采用真空蒸镀的方法在 IZO 玻璃基板上依次制备空穴注入层、空穴传输层、发

光层、电子传输层和电子注入层；

[0075] 空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层的蒸镀为真空蒸镀，蒸镀温度为 400℃，真空度为 1×10^{-5} Pa。其中，空穴注入层的材质为 V_2O_5 ，厚度为 20nm；空穴传输层的材质为 TCTA，厚度为 30nm；发光层的材质为 Alq_3 ，厚度为 40nm；电子传输层的材料为 TPBi，厚度为 60nm；电子注入层的材料为 CsF，厚度为 0.5nm。

[0076] (3) 在电子注入层上制备复合阴极层，得到有机电致发光器件；复合阴极层包括依次层叠的第一掺杂层和第二掺杂层；

[0077] 复合阴极层的制备：先采用电子束蒸镀的方式在电子注入层上制备一层厚度为 100nm 的第一掺杂层，材料为 NaBr 与 MgO 混合形成的混合材料，表示为 (NaBr:MgO)，NaBr 与 MgO 的质量比为 1:4，电子束蒸镀的能量密度为 $100W/cm^2$ ，蒸镀速率为 1nm/s；再采用真空蒸镀的方式在第一掺杂层上制备一层厚度为 300nm 的第二掺杂层，材料为 Sr 与 Pt，以及 VPc 混合形成的混合材料，表示为 (Sr:Pt:VPc)，Sr 与 Pt，以及 VPc 的质量比为 1:2:3，蒸镀速率为 1nm/s，真空蒸镀过程的真空度为 5×10^{-5} Pa。

[0078] 本实施例提供的有机电致发光器件的结构为：IZO 玻璃 / V_2O_5 / TCTA / Alq_3 / TPBi / CsF / NaBr:MgO (1:4) / Sr:Pt:VPc (1:2:3)。

[0079] 实施例 4

[0080] 一种有机电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

[0081] (1) 将玻璃基底依次用洗洁精，去离子水，超声 15min，去除玻璃表面的有机污染物；

[0082] (2) 采用真空蒸镀的方法在 IZO 玻璃基板上依次制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层；

[0083] 空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层的蒸镀为真空蒸镀，蒸镀温度为 400℃，真空度为 1×10^{-5} Pa。其中，空穴注入层的材质为 MoO_3 ，厚度为 30nm；空穴传输层的材质为 TAPC，厚度为 50nm；发光层的材质为 DCJTb，厚度为 5nm；电子传输层的材料为 Bphen，厚度为 40nm；电子注入层的材料为 Cs_2CO_3 ，厚度为 1nm。

[0084] (3) 在电子注入层上制备复合阴极层，得到有机电致发光器件；复合阴极层包括依次层叠的第一掺杂层和第二掺杂层；

[0085] 复合阴极层的制备：先采用电子束蒸镀的方式在电子注入层上制备一层厚度为 50nm 的第一掺杂层，材料为 Na_2CO_3 与 ZrO_2 混合形成的混合材料，表示为 ($Na_2CO_3:ZrO_2$)， Na_2CO_3 与 ZrO_2 的质量比为 1:2.5，电子束蒸镀的能量密度为 $30W/cm^2$ ，蒸镀速率为 5nm/s；再采用真空蒸镀的方式在第一掺杂层上制备一层厚度为 250nm 的第二掺杂层，材料为 Sr 与 Pt，以及 VPc 混合形成的混合材料，表示为 (Yb:Pt:VPc)，Sr 与 Pt，以及 VPc 的质量比为 1:2.5:3.5，蒸镀速率为 5nm/s，真空蒸镀过程的真空度为 5×10^{-4} Pa。

[0086] 本实施例提供的有机电致发光器件的结构为：IZO 玻璃 / MoO_3 / TAPC / DCJTb / Bphen / Cs_2CO_3 / $Na_2CO_3:ZrO_2$ (1:2.5) / Yb:Pt:VPc (1:2.5:3.5)。

[0087] 对比实施例

[0088] 为体现本发明的创造性，本发明还设置了对比实施例，对比实施例与实施例 1 的区别在于对比实施例中的阴极为金属单质银 (Ag)，厚度为 150nm，对比实施例有机电致发光器件的具体结构为 ITO 玻璃 / MoO_3 / NPB / Alq_3 / TAZ / LiF / Ag，分别对应导电阳极玻璃基底、

空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极。

[0089] 采用美国海洋光学 Ocean Optics 的 USB4000 光纤光谱仪测试电致发光光谱,美国吉时利公司的电流-电压测试仪 Keithley2400 测试电学性能,日本柯尼卡美能达公司的 CS-100A 色度计测试亮度和色度,得到有机电致发光器件的流明效率随电流密度变化曲线,以考察器件的发光效率,测试对象为实施例 1 与对比实施例制备的有机电致发光器件。测试结果如图 2 所示。

[0090] 图 2 是实施例 1 与对比实施例制备的有机电致发光器件的电流密度与流明效率的关系图。其中,曲线 1 为本实施例有机电致发光器件的电流密度与流明效率的关系图;曲线 2 为对比例有机电致发光器件的电流密度与流明效率的关系图。从图 2 中可以看到,在不同电流密度下,本实施例有机电致发光器件的流明效率都比对比例有机电致发光器件的要大,本实施例的最大的流明效率为 7.72lm/W,而对比例的仅为 5.25lm/W,同时,随着电流密度的增大,对比例的流明效率衰减得更快。这说明,本实施例的复合阴极层结构,通过先制备由钠盐与金属氧化物组成的第一掺杂层,钠盐功函数较低,提高了电子的注入,金属氧化物起到散射的作用,使向两边发射的光散射回到中路,提高了器件出光效率;再制备由低功函数金属,高功函数金属以及金属酞菁化合物组成的第二掺杂层,低功函数金属有利于电子的注入,高功函数金属可提高器件的稳定性,对光进行反射,提高了阴极的反射效率,而金属酞菁化合物结晶后使膜层表面形成波纹状结构,使垂直发射的光散射,提高了光子利用率,这种复合阴极层最终有效提高了器件的发光效率。

[0091] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

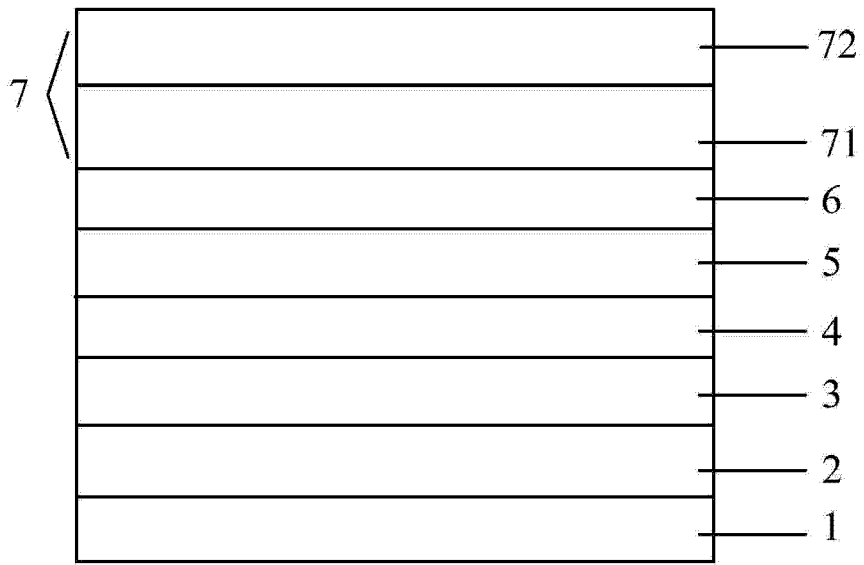


图 1

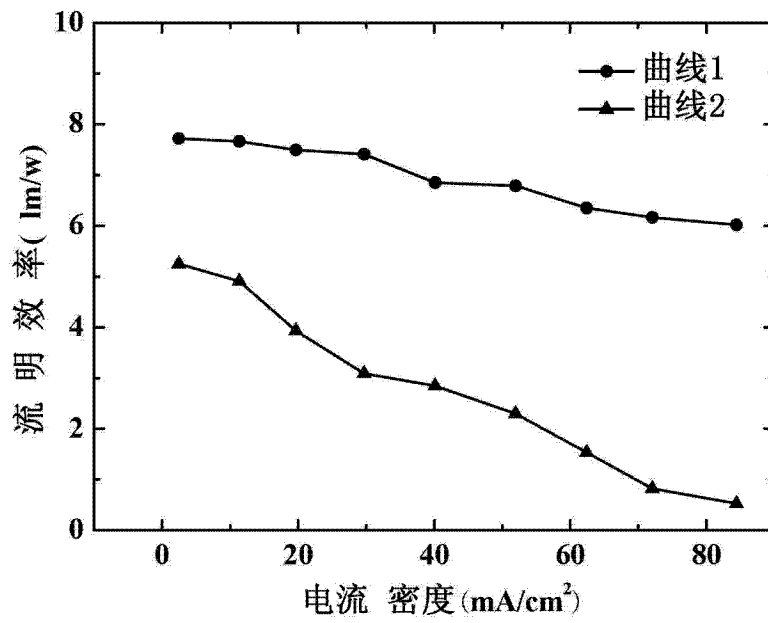


图 2