



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106910843 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710229697.3

(22)申请日 2017.04.10

(71)申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)
西源大道2006号

(72)发明人 钟建 朱云柯 陈辉 邵双双
雷疏影 林宇

(74)专利代理机构 成都弘毅天承知识产权代理
有限公司 51230

代理人 晏辉 赵宇

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

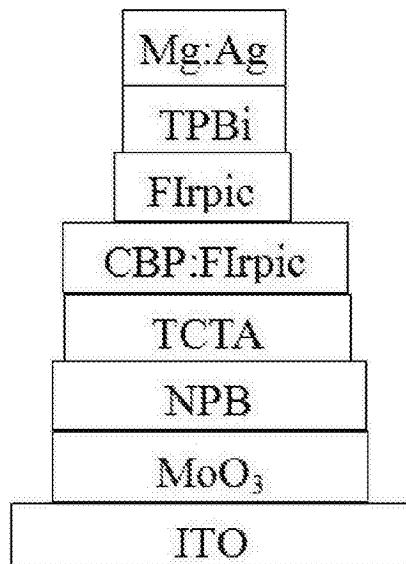
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

蓝色发光OLED器件及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种基于FIrpic作为修饰层的蓝光有机发光器件及制备方法，依次包括衬底、阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、修饰层、电子注入层和阴极，修饰层为非掺杂FIrpic超薄层。本发明首次将磷光材料FIrpic用于功能层来修饰CBP:FIrpic蓝色掺杂发光层，大大提升了蓝光OLED器件的亮度、电流密度、功率效率、EQE，且制备过程简单，成本低，将发光材料作为功能修饰层来应用极具创新性，所得的器件性能好，具有广泛的应用前景。



1. 一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件，依次包括衬底、阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、修饰层、电子注入层和阴极，其特征在于，修饰层材料为Firpic，发光层为材料为CBP:FIRpic。

2. 根据权利要求1所述的一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件，其特征在于，Firpic材料层的厚度为0.5nm。

3. 根据权利要求1所述的一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件，其特征在于，发光层中，Firpic的掺杂量为12%。

4. 根据权利要求1所述的一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件，其特征在于，空穴注入层材料为MoO₃。

5. 根据权利要求1所述的一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件，其特征在于，空穴传输层由NPB材料层和TCTA材料层构成。

6. 根据权利要求1所述的一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件，其特征在于，电子注入层材料为TPBi。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件，其特征在于，器件结构为：玻璃衬底/ITO/MoO₃/NPB/TCTA/CBP:FIRpic/FIRpic/TPBi/Mg:Ag；其中，MoO₃层厚度为5nm，NPB层厚度为40nm，TCTA层厚度为15nm，CBP:Firpic层的厚度为20nm，Firpic层厚度为0.5nm，TPBi层厚度为35nm。

8. 根据权利要求1-6任一项所述的一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件的制备方法，其特征在于，步骤如下：

(1) 清洗ITO玻璃衬底；

(2) 在ITO玻璃衬底上通过真空蒸镀的方法制备空穴注入层；

(3) 在空穴注入层上通过真空蒸镀的方法制备空穴传输层；

(4) 将步骤(3)处理后的器件放入有机真空腔体里，待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa，以1Å/s的蒸镀速率，以CBP为主体材料，FIRpic作为客体发光材料，进行混合蒸镀，制备发光层，待发光层厚度达到预定后，再以1Å/s的蒸镀速率进行FIRpic材料的蒸镀，制备修饰层，待修饰层厚度达到预定后结束蒸镀；

(5) 在修饰层上通过真空蒸镀的方法制备电子注入层；

(6) 在电子注入层上通过真空蒸镀的方法制备阴极。

9. 根据权利要求8所述的一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件的制备方法，其特征在于，步骤如下：

(1) 清洗ITO玻璃衬底：(a) 设置好超声仪参数：温度30℃，时间15min，功率70w；(b) 用无尘布沾上丙酮擦拭ITO玻璃衬底表面，直到肉眼观察到无颗粒杂质为止；(c) 将擦洗干净的ITO玻璃衬底放置在聚四氟乙烯基片架上，再放入装洗涤剂的去离子水的烧杯中进行第一步超声清洗；(d) 取出基片架，用丙酮冲洗后再放入装有丙酮的烧杯中进行第二步清洗；(e) 用去离子水对ITO玻璃衬底进行第三步超声清洗，(f) 取出基片架，用异丙醇冲洗后放入装有异丙醇的烧杯进行第四步清洗，(g) 放入烘烤箱里20分钟，(h) 将烘干的ITO玻璃衬底取出，放入玻璃皿中，再放入UV装置中进行UV照射15分钟；

(2) 制备空穴注入层：将步骤(1)处理后的ITO玻璃衬底放入真空腔里，以MoO₃作为空穴注入层材料；待蒸镀室气压低于 1.8×10^{-3} Pa，开始对其加电流升至20A，以1Å/s的蒸镀速率

得到厚度为5nm的薄膜；

(3) 制备空穴传输层：将步骤(2)处理后的ITO玻璃衬底放入真空腔里，以NPB和TCTA作为空穴传输层材料，待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa，以1Å/s的蒸镀速率，待厚度分别达到达到40nm和15nm之后，结束蒸镀；

(4) 制备发光层和修饰层：将步骤(3)处理后的ITO玻璃衬底放入有机真空腔体里，以CBP和FIrpic作为发光层材料进行混合蒸镀，待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa，以1Å/s的蒸镀速率，待厚度达到达到20nm后再以1Å/s的蒸镀速率进行FIrpic材料的蒸镀，待厚度达到0.5nm后结束蒸镀；

(5) 制备电子注入层：将步骤(4)处理后的ITO玻璃衬底放入有机真空腔体里，以TPBi材料作为电子注入层，待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa，以1Å/s的蒸镀速率，待厚度达到35nm结束蒸镀；

(6) 制备金属阴极：将步骤(5)处理后的ITO玻璃衬底放入金属真空沉积腔，以Mg和Ag做为金属阴极，待蒸镀室气压低于 1.8×10^{-3} Pa，以10Å/s的蒸镀速率得到厚度为200nm的金属薄膜。

蓝色发光OLED器件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体显示技术领域，涉及一种基于FIRpic的超薄修饰层的蓝光有机发光二极管及其制备方法。

背景技术

[0002] 一直以来，人类用来获取信息的感知能力中最重要的就是视觉。进入信息时代后，随着数字信息爆炸式地增长，人们对显示器件的要求也逐步提高。对于当前最受关注的平板显示器件来说，从一开始只能显示有限数字的黑白液晶电子表，到现在能表现绚丽复杂画面的大型曲面高清显示屏，人类科学技术的不断进步，必将伴随显示科技的不断发展，并会处处反映在人们生活中。

[0003] 有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Device, OLED)的特点非常鲜明。与当下常用的液晶显示方式不同，OLED是自发性发光，器件在加上适当电压后，载流子会直接在器件的发光层中复合发光，这样的自发光特性不仅解决了液晶显示器易坏、可视角度小的老大难问题，更使得采用OLED技术制作的显示屏不再需要复杂的光开关和背光板，让更轻更薄显示器的出现成为了可能。由于这些优点和特性，所以显示业界一致认定，OLED技术当之无愧是开启下一代显示技术的领头羊。

[0004] 用于OLED中的发光材料可分为两类。一类是荧光材料，一类是磷光材料。根据自旋量子统计理论，电子和空穴复合后单重态激子和三重态激子的形成概率比例是1:3，即单重态激子仅占“电子-空穴对”的25%，75%的“电子-空穴对”由于形成了自旋禁阻的三重态激子对“电致发光”没有贡献。因此，单纯依靠单重态激子辐射衰减发光的荧光发光材料，其电致发光的最大内量子效率为25%。磷光材料能够通过系间窜越，实现混合了单重态和三重态发光的磷光发射。理论上，利用磷光材料制作的OLED内量子效率可达100%，它的发光效率比荧光材料提高三倍。20世纪90年代末，美国普林斯顿大学的Forrest教授和南加州大学的Thompson教授两个研究小组合作，成功地利用铂-卟啉配合物，环金属化的铱-苯基吡啶配合物作为磷光染料与电荷传输主体材料通过共蒸镀的方法制作有机电致发光器件中的发光层，器件的外量子效率分别达到4%和8%，相对于电致荧光器件得到了极大的提高。近几年，基于重金属配合物，特别是铱配合物电致磷光材料和器件的研究已成为目前有机电致发光领域研究的热点。其中，利用铱配合物作为磷光材料而制作的多层OLED器件，其最大外量子效率已达到了19.2%，能量转换效率为721m/W(65cd/m²)。

[0005] 修饰层材料的选用以及厚度和浓度是影响有机发光二极管性能的主要因素之一，材料的选择、制备方式对有机发光二极管有着至关重要的影响。FIRpic有着高三线态能级，低LUMO能级等优点，并且在主客体掺杂中容易引起三重态湮灭，因仍然存在着制备工艺复杂，步骤繁复，PE(功率效率)和CE(电流效率)以及亮度无法同时兼顾的问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于利用FIRpic作为修饰层，提升了器件的CE(电流效率)和PE(功

率效率),实现了高性能的蓝光有机发光二级管。为此提供了一种基于FIRpic的超薄修饰层的蓝光有机发光二极管的制备方法。

[0007] 本发明的技术方案为:一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件,依次包括衬底、阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、修饰层、电子注入层和阴极,其特征在于,修饰层材料为Firpic,发光层为材料为CBP:FIRpic。

[0008] 进一步地,Firpic材料层的厚度为0.5nm。

[0009] 进一步地,发光层中,Firpic的掺杂量为12%。

[0010] 进一步地,空穴注入层材料为MoO₃。

[0011] 进一步地,空穴传输层由NPB材料层和TCTA材料层构成。

[0012] 进一步地,电子注入层材料为TPBi。

[0013] 进一步地,器件结构为:

[0014] 玻璃衬底/ITO/MoO₃/NPB/TCTA/CBP:FIRpic/FIRpic/TPBi/Mg:Ag;其中,MoO₃层厚度为5nm,NPB层厚度为40nm,TCTA层厚度为15nm,CBP:Firpic层的厚度为20nm,Firpic层厚度为0.5nm,TPBi层厚度为35nm。

[0015] 一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件的制备方法,步骤如下:

[0016] (1)清洗ITO玻璃衬底;

[0017] (2)在ITO玻璃衬底上通过真空蒸镀的方法制备空穴注入层;

[0018] (3)在空穴注入层上通过真空蒸镀的方法制备空穴传输层;

[0019] (4)将步骤(3)处理后的器件放入有机真空腔体里,待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa,以1Å/s的蒸镀速率,以CBP为主体材料,FIRpic作为客体发光材料,进行混合蒸镀,制备发光层,待发光层厚度达到预定后,再以1Å/s的蒸镀速率进行FIRpic材料的蒸镀,制备修饰层,待修饰层厚度达到预定后结束蒸镀;

[0020] (5)在修饰层上通过真空蒸镀的方法制备电子注入层;

[0021] (6)在电子注入层上通过真空蒸镀的方法制备阴极。

[0022] 进一步地,步骤如下:

[0023] (1)清洗ITO玻璃衬底:(a)设置好超声仪参数:温度30℃,时间15min,功率70w;(b)用无尘布沾上丙酮擦拭ITO玻璃衬底表面,直到肉眼观察到无颗粒杂质为止;(c)将擦洗干净的ITO玻璃衬底放置在聚四氟乙烯基片架上,再放入装洗涤剂的去离子水的烧杯中进行第一步超声清洗;(d)取出基片架,用丙酮冲洗后再放入装有丙酮的烧杯中进行第二步清洗;(e)用去离子水对ITO玻璃衬底进行第三步超声清洗,(f)取出基片架,用异丙醇冲洗后放入装有异丙醇的烧杯进行第四步清洗,(g)放入烘烤箱里20分钟,(h)将烘干的ITO玻璃衬底取出,放入玻璃皿中,再放入UV装置中进行UV照射15分钟;

[0024] (2)制备空穴注入层:将步骤(1)处理后的ITO玻璃衬底放入真空腔里,以MoO₃作为空穴注入层材料;待蒸镀室气压低于 1.8×10^{-3} Pa,开始对其加电流升至20A,以1Å/s的蒸镀速率得到厚度为5nm的薄膜;

[0025] (3)制备空穴传输层:将步骤(2)处理后的ITO玻璃衬底放入真空腔里,以NPB和TCTA作为空穴传输层材料,待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa,以1Å/s的蒸镀速率,待厚度分别到达40nm和15nm之后,结束蒸镀;

[0026] (4)制备发光层和修饰层:将步骤(3)处理后的ITO玻璃衬底放入有机真空腔体里,

以CBP和FIRpic作为发光层材料进行混合蒸镀，待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa，以1Å/s的蒸镀速率，待厚度达到20nm后再以1Å/s的蒸镀速率进行FIRpic材料的蒸镀，待厚度达到0.5nm后结束蒸镀；

[0027] (5) 制备电子注入层：将步骤(4)处理后的ITO玻璃衬底放入有机真空腔体里，以TPBi材料作为电子注入层，待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa，以1Å/s的蒸镀速率，待厚度达到35nm结束蒸镀；

[0028] (6) 制备金属阴极：将步骤(5)处理后的ITO玻璃衬底放入金属真空沉积腔，以Mg和Ag做为金属阴极，待蒸镀室气压低于 1.8×10^{-3} Pa，以10Å/s的蒸镀速率得到厚度为200nm的金属薄膜。

[0029] 本发明中：

[0030] FIRpic是指：双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱；

[0031] CBP是指：4,4-二(9-咔唑)联苯4,4'；

[0032] TPBi是指：1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯；

[0033] NPB是指：N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺N,N'；

[0034] TCTA是指：4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺4,4',4''；

[0035] 本发明与现有技术相比具有如下优点：

[0036] 本发明首次把磷光材料FIRpic单独的作为一层非掺杂修饰层是极其有实用意义的，将磷光发光材料作为修饰层大大的提升了器件的电流密度、电流效率以及功率效率和亮度，大幅度的降低了实验步骤和制作成本。

附图说明

[0037] 图1为本发明的蓝光有机发光器件的结构示意图。

[0038] 图2为器件结构：玻璃衬底/ITO/MoO₃(5nm)/NPB(40nm)/TCTA(15nm)/CBP:FIRpic(25nm)/FIRpic(0.5nm)/TPBi(35nm)/Mg:Ag的归一化光谱图。

[0039] 图3为器件结构：玻璃衬底/ITO/MoO₃(5nm)/NPB(40nm)/TCTA(15nm)/CBP:FIRpic(20nm)/FIRpic(0.5nm)/TPBi(35nm)/Mg:Ag的电压-电流密度曲线图。

[0040] 图4为器件结构：玻璃衬底/ITO/MoO₃(5nm)/NPB(40nm)/TCTA(15nm)/CBP:FIRpic(20nm)/FIRpic(0.5nm)/TPBi(35nm)/Mg:Ag的电流密度-电流效率图。

具体实施方式

[0041] 一种基于FIRpic作为修饰层的蓝光有机发光器件，依次包括衬底、阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、修饰层、电子注入层和阴极，修饰层为Firpic材料层，发光层为材料为CBP:FIRpic。本发明的器件通过在掺杂发光层后添加一层超薄的蓝色磷光修饰功能层大大提升了器件效率。作为优选，Firpic材料层的厚度为0.5nm。发光层中，Firpic的掺杂量为12% (质量百分比)。优选地，空穴注入层材料为MoO₃。空穴传输层由NPB材料层和TCTA材料层构成。电子注入层材料为TPBi。

[0042] 最优选地，器件结构为：

[0043] 玻璃衬底/ITO/MoO₃/NPB/TCTA/CBP:FIRpic/FIRpic/TPBi/Mg:Ag；其中，MoO₃层厚度为5nm，NPB层厚度为40nm，TCTA层厚度为15nm，CBP:Firpic层的厚度为20nm，Firpic层厚

度为0.5nm,TPBi层厚度为35nm。

[0044] 一种基于FIrpic作为修饰层的蓝光有机发光器件的制备方法,步骤如下:

[0045] (1)清洗ITO玻璃衬底;

[0046] (2)在ITO玻璃衬底上通过真空蒸镀的方法制备空穴注入层;

[0047] (3)在空穴注入层上通过真空蒸镀的方法制备空穴传输层;

[0048] (4)将步骤(3)处理后的器件放入有机真空腔体里,待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa,以1Å/s的蒸镀速率,以CBP为主体材料,FIrpic作为客体发光材料,进行混合蒸镀,制备发光层,待发光层厚度达到预定后,再以1Å/s的蒸镀速率进行FIrpic材料的蒸镀,制备修饰层,待修饰层厚度达到预定后结束蒸镀;

[0049] (5)在修饰层上通过真空蒸镀的方法制备电子注入层;

[0050] (6)在电子注入层上通过真空蒸镀的方法制备阴极。

[0051] 实施例1

[0052] 如图1所示,一种基于FIrpic作为修饰层的蓝光有机发光器件,依次包括衬底、阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、修饰层、电子注入层和阴极,所述发光层由主体材料和客体材料掺杂而成,修饰层为FIrpic。

[0053] 具体结构为:玻璃衬底/ITO/MoO₃ (5nm) /NPB (40nm) /TCTA (15nm) /CBP:FIrpic (20nm) /FIrpic (0.5nm) /TPBi (35nm) /Mg:Ag。

[0054] 制备方法为:

[0055] (1)清洗ITO玻璃衬底:(a)设置好超声仪参数:温度30℃,时间15min,功率70w;(b)用无尘布沾上丙酮擦拭ITO玻璃衬底表面,直到肉眼观察到无颗粒杂质为止;(c)将擦洗干净的ITO玻璃衬底放置在聚四氟乙烯基片架上,再放入装洗涤剂的去离子水的烧杯中进行第一步超声清洗;(d)取出基片架,用丙酮冲洗后再放入装有丙酮的烧杯中进行第二步清洗;(e)用去离子水对ITO玻璃衬底进行第三步超声清洗,(f)取出基片架,用异丙醇冲洗后放入装有异丙醇的烧杯进行第四步清洗,(g)放入烘烤箱里20分钟,(h)将烘干的ITO玻璃衬底取出,放入玻璃皿中,再放入UV装置中进行UV照射15分钟;

[0056] (2)制备空穴注入层:将步骤(1)处理后的ITO玻璃衬底放入真空腔里,以MoO₃作为空穴注入层材料;待蒸镀室气压低于 1.8×10^{-3} Pa,开始对其加电流升至20A,以1Å/s的蒸镀速率得到厚度为5nm的薄膜;

[0057] (3)制备空穴传输层:将步骤(2)处理后的ITO玻璃衬底放入真空腔里,以NPB和TCTA作为空穴传输层材料,待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa,以1Å/s的蒸镀速率,待厚度分别到达40nm和15nm之后,结束蒸镀;

[0058] (4)制备发光层和修饰层:将步骤(3)处理后的ITO玻璃衬底放入有机真空腔体里,以CBP和FIrpic作为发光层材料进行混合蒸镀,待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa,以1Å/s的蒸镀速率,待厚度达到20nm后再以1Å/s的蒸镀速率进行FIrpic材料的蒸镀,待厚度达到0.5nm后结束蒸镀;

[0059] (5)制备电子注入层:将步骤(4)处理后的ITO玻璃衬底放入有机真空腔体里,以TPBi材料作为电子注入层,待蒸镀室气压低于 3×10^{-4} Pa,以1Å/s的蒸镀速率,待厚度达到35nm结束蒸镀。

[0060] (6)制备金属阴极:将步骤(5)处理后的ITO玻璃衬底放入金属真空沉积腔,以Mg和

Ag做为金属阴极,待蒸镀室气压低于 1.8×10^{-3} Pa,以10Å/s的蒸镀速率得到厚度为200nm的金属薄膜。

[0061] 以上所述实施例仅表达了本申请的具体实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本申请保护范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请技术方案构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本申请的保护范围。

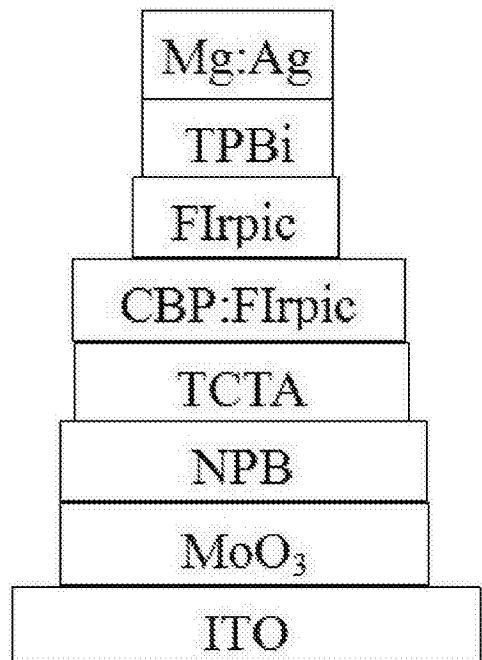


图1

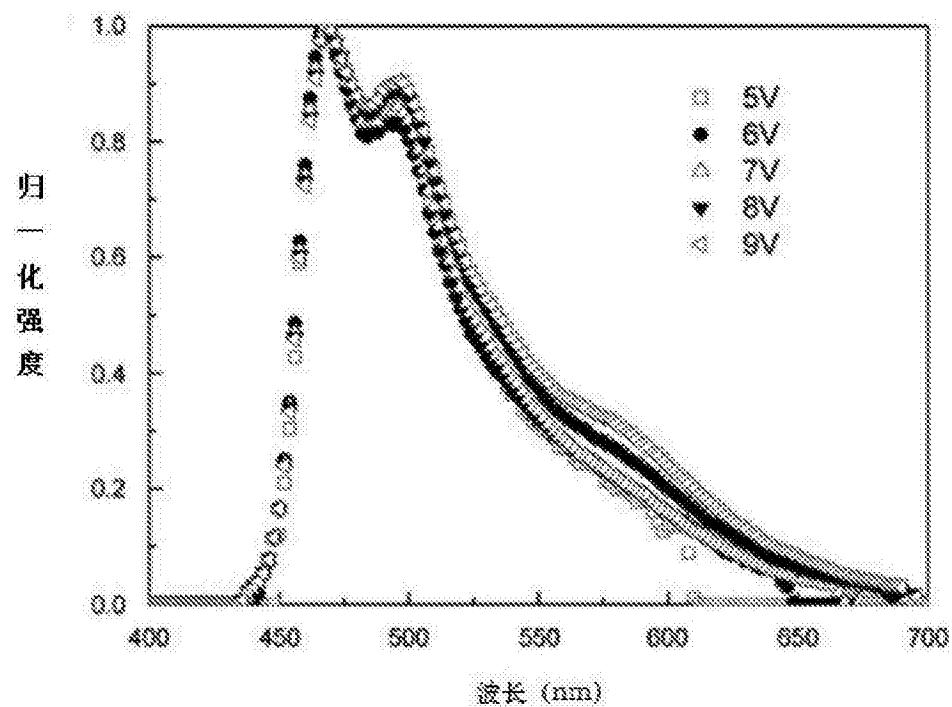


图2

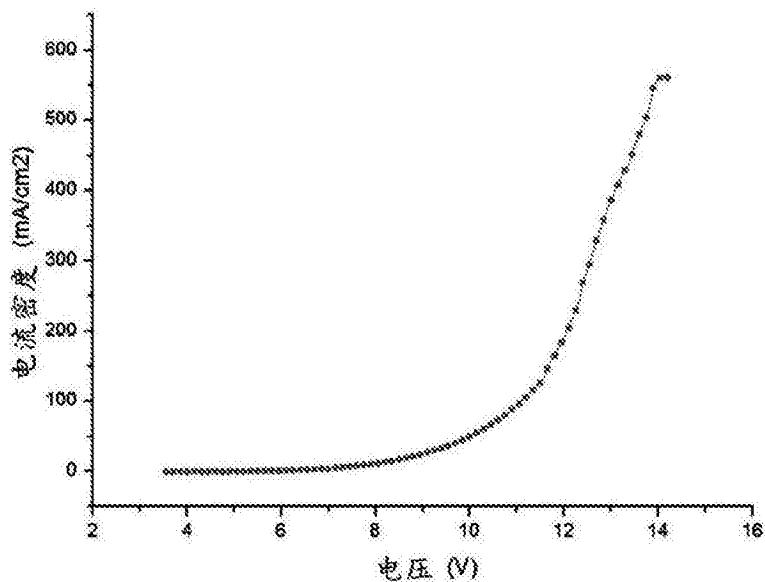


图3

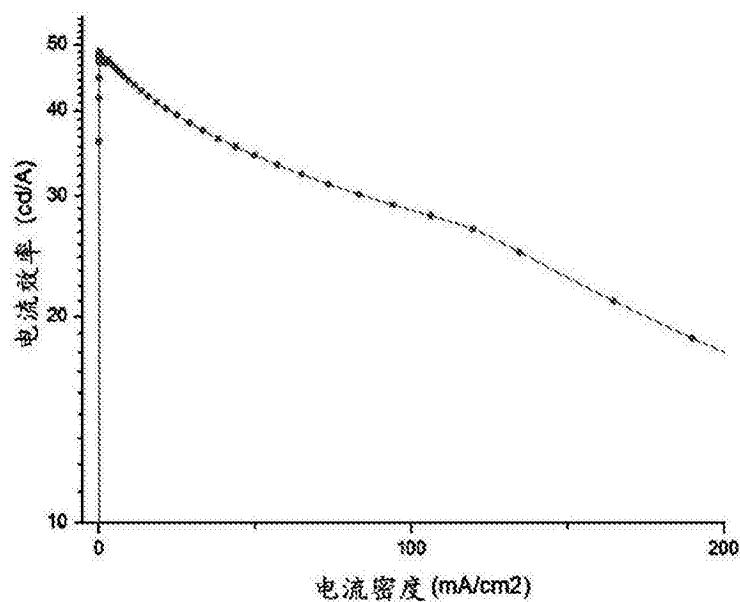


图4