

(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
2014 年 2 月 6 日 (06.02.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/019295 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/083736
- (22) 国际申请日: 2012 年 10 月 30 日 (30.10.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210270619.5 2012 年 7 月 31 日 (31.07.2012) CN
- (71) 申请人: 京东方科技集团股份有限公司 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区酒仙桥路 10 号, Beijing 100015 (CN)。
- (72) 发明人: 朱儒晖 (ZHU, Ruhui); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。 于军胜 (YU, Junsheng); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。
- (74) 代理人: 北京市柳沈律师事务所 (LIU, SHEN & ASSOCIATES); 中国北京市朝阳区北辰东路 8 号汇宾大厦 A0601, Beijing 100101 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, NA, RW, SD, SL, 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, 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))。

(54) Title: WHITE ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 白色有机电致发光器件及其制造方法

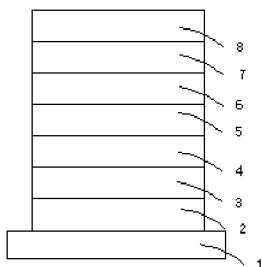


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: A white organic electroluminescent device and a manufacturing method thereof. The device comprises a cathode layer (8), an anode conducting layer (2) and an organic layer which is clamped between the cathode layer (8) and the anode conducting layer (2). The organic layer comprises a phosphorescent luminous layer (4) and a fluorescent luminous layer (6); the luminous color of the phosphorescent luminous layer (4) is different from that of the fluorescent luminous layer (6); and a composite inner connecting layer (5) is arranged between the phosphorescent luminous layer (4) and the fluorescent luminous layer (6). By means of the device and the manufacturing method thereof, the luminous efficiency can be improved and the color stability can be ensured.

(57) 摘要: 一种白色有机电致发光器件及其制造方法, 该器件包括阴极层 (8)、阳极导电层 (2), 以及夹在该阴极层 (8) 与该阳极导电层 (2) 之间的有机层; 该有机层包括磷光发光层 (4) 和荧光发光层 (6); 该磷光发光层 (4) 的发光颜色和该荧光发光层 (6) 的发光颜色不同; 在该磷光发光层 (4) 和荧光发光层 (6) 之间设置有复合内连接层 (5)。该器件及其制造方法可以提高发光效率以及保证色稳定性。

WO 2014/019295 A1

白色有机电致发光器件及其制造方法

技术领域

5 本发明的实施例涉及一种白色有机电致发光器件及其制造方法。

背景技术

白色有机电致发光器件 (WOLEDs) 因其在照明与显示领域广阔的应用潜力, 已成为有机发光领域的热点研究方向之一。

10 经过近 20 年的发展, 白色有机电致发光器件的性能及理论研究均取得了长足的进展。然而, 在以往的器件中大多采用荧光发光材料, 而荧光发光材料中最多只有 25% 的激子 (单线态) 参与发光, 从而限制了整个器件效率的提高。为了突破这一限制, 通常引入单线态和三线态均参与发光的磷光材料。由于具有重原子耦合效应, 磷光材料的内部量子效率理论值可以达到 100%。
15 由于蓝光磷光材料能隙大, 选择合适的宽能隙主体材料比较难, 更增加了获得高效蓝色磷光发射的难度。到目前为止, 蓝色磷光材料由于色纯度相对比较弱以及寿命稳定性不佳, 从而尚未实用化。相比之下, 蓝色荧光材料的应用却比较普遍, 部分地选用蓝色荧光材料制作白光器件成为一种可能的方案。

现有的蓝色荧光与绿色、红色磷光共存的白色有机电致发光器件, 通过
20 设计单一内连接层, 巧妙利用三重态激发子, 可使外部量子效率达到 18.7%, 其不足在于其色坐标明显偏黄, 且器件结构相对复杂。通常来说, 荧光发光相对于磷光发光还是偏弱, 磷光与荧光的结构如何匹配才能实现光色 CIE 接近等能点 (0.33, 0.33) 以及高效率之间的平衡依旧是一个难点。

25 发明内容

本发明的实施例提供一种白色有机电致发光器件及其制造方法, 以提高发光效率以及保证色稳定性。

本发明的一个方面提供了一种白色有机电致发光器件, 包括阴极层、阳极导电层, 以及夹在所述阴极层与所述阳极导电层之间的有机层; 该有机层
30 包括磷光发光层和荧光发光层; 该磷光发光层的发光颜色和该荧光发光层的

发光颜色不同；在该磷光发光层和该荧光发光层之间设置有复合内连接层。

在该白色有机电致发光器件中，例如，所述磷光发光层为黄色磷光发光层，设置于所述复合内连接层之下；所述荧光发光层为蓝色荧光发光层，设置于所述复合内连接层之上。

- 5 在该白色有机电致发光器件中，例如，所述黄色磷光发光层可以由红色磷光层与绿色磷光层组合构成。

在该白色有机电致发光器件中，例如，该有机层还可以包括空穴传输层和电子传输层；所述空穴传输层设置于所述阳极导电层和所述黄光磷光发光层之间；所述电子传输层设置于所述蓝光荧光发光层和所述阴极层之间。

- 10 在该白色有机电致发光器件中，例如，所述复合内连接层包含至少由双极性有机传输材料掺杂单一极性传输型材料构成的辅助过渡层。

在该白色有机电致发光器件中，例如，所述复合内连接层还包含由双极性有机传输材料或单一极性传输材料构成的辅助过渡层。

- 15 在该白色有机电致发光器件中，例如，所述复合内连接层的结构为双极性传输型材料掺杂单一极性传输型材料的单层结构。

在该白色有机电致发光器件中，例如，所述复合内连接层的结构为包含由下而上排列的双极性型连接层和双极性型掺杂连接层的双层结构；所述双极性型连接层由双极性传输型材料构成；所述双极性型掺杂连接层由双极性传输型材料掺杂单一极性传输型材料构成。

- 20 在该白色有机电致发光器件中，例如，所述复合内连接层的结构为包含由下而上排列的双极性型掺杂连接层和双极性型连接层的双层结构；所述双极性型连接层由双极性传输型材料构成；所述双极性型掺杂连接层由双极性传输型材料掺杂单一极性传输型材料构成。

- 25 在该白色有机电致发光器件中，例如，所述复合内连接层的结构为包含由下而上排列的双极性型连接层、双极性型掺杂连接层和双极性型连接层的三层结构；所述双极性型连接层由双极性传输型材料构成；所述双极性型掺杂连接层由双极性传输型材料掺杂单一极性传输型材料构成。

- 30 在该白色有机电致发光器件中，例如，所述复合内连接层的结构为包含由下而上排列的双极性型连接层、双极性型掺杂连接层和单一极性传输层的三层结构；所述双极性型连接层由双极性传输型材料构成；所述双极性型掺

杂连接层由双极性传输型材料掺杂单一极性传输型材料构成。

本发明的另一个方面还提供了一种白色有机电致发光器件的制造方法，包括：在基板上由下至上依次形成阳极导电层、有机层和阴极层；所述有机层包括磷光发光层和荧光发光层；该磷光发光层的发光颜色和该荧光发光层的发光颜色不同；在该磷光发光层和该荧光发光层之间设置复合内连接层。

在该方法中，例如，所述磷光发光层为黄色磷光发光层，所述荧光发光层是蓝色荧光发光层；在该磷光发光层和该荧光发光层之间设置复合内连接层步骤包括：在阴极层和阳极导电层之间由下至上依次形成黄色磷光发光层、复合内连接层和蓝色荧光发光层。

10 在该方法中，例如，该有机层还包括空穴传输层和电子传输层；

例如，该制造方法还可以包括：在黄色磷光发光层和阳极导电层之间设置空穴传输层；在蓝色荧光发光层和阴极层之间设置电子传输层。

本发明实施例所述的白色有机电致发光器件及其制造方法，通过在由上至下排列的阴极层和阳极导电层之间设置有机层，该有机层包括发光颜色不同的磷光发光层和荧光发光层，并在该磷光发光层和该荧光发光层之间设置有复合内连接层，该复合内连接层可有效地调制载流子及单重态与三重态激子的传输，平衡了载流子及单重态与三重态激子在不同发光层间的分布，从而调整白色有机电致发光器件的效率，保证了白色有机电致发光器件的色稳定性。

20

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，下面将对实施例的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅涉及本发明的一些实施例，而非对本发明的限制。

25 图 1 是本发明所述的白色有机电致发光器件的结构图；

图 2 是本发明所述的白色有机电致发光器件的实施例 1 的结构图；

图 3 是本发明所述的白色有机电致发光器件的实施例 2 的结构图；

图 4 是本发明所述的白色有机电致发光器件的实施例 3 的结构图；

图 5 是本发明所述的白色有机电致发光器件的实施例 4 的结构图；

30 图 6 是本发明所述的白色有机电致发光器件的实施例 5 的结构图。

具体实施方式

为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例的附图，对本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于所描述的本发明的实施例，本领域普通技术人员在无需创造性劳动的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。

除非另作定义，此处使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域内具有一般技能的人士所理解的通常意义。本发明专利申请说明书以及权利要求书中使用的“第一”、“第二”以及类似的词语并不表示任何顺序、数量或者重要性，而只是用来区分不同的组成部分。同样，“一个”或者“一”等类似词语也不表示数量限制，而是表示存在至少一个。“连接”或者“相连”等类似的词语并非限定于物理的或者机械的连接，而是可以包括电性的连接，不管是直接的还是间接的。“上”、“下”、“左”、“右”等仅用于表示相对位置关系，当被描述对象的绝对位置改变后，则该相对位置关系也相应地改变。

如图1所示，本发明所述的白色有机电致发光器件的一实施例包括由下至上依次排列的透明基片1、阳极导电层2、空穴传输层3、黄色磷光发光层4、复合内连接层5、蓝色荧光发光层6、电子传输层7和阴极层8。

所述透明基片1，例如可以是玻璃或柔性基片，柔性基片可以采用聚酯类、聚酰亚胺类化合物中的一种材料；

所述阳极导电层2可以采用无机材料或有机导电聚合物，无机材料一般为氧化铟锡(ITO)、掺铝氧化锌(ZAO)等金属氧化物，优选ITO，有机导电聚合物优选聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸(PEDOT/PSS)、聚苯胺(PANI)中的一种材料。

所述空穴传输层3可以采用空穴传输能力较强的P-型有机半导体，一般为三苯胺类化合物，如N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(MTDATA)等材料中的一种，优选NPB。

所述黄色磷光发光层4可以采用的磷光掺杂剂如二[2-(4-三元胺-丁基苯基)苯并thiazolato-N, C2']铱(乙酰丙酮化合物)(t-bt)2Ir(acac)，二(2-(2-

氟苯基)-1,3- 苯并噻唑-N, C2']铱 (乙酰丙酮化合物) (f-bt) 2Ir (acac) 等材料中的一种, 优选(t-bt)2Ir (acac), 掺杂浓度 2%~10%, 优选为 7%, 主体可选用电子传输型主体如 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉 (Bphen), 也可选用空穴传输型主体如 NPB, 还可选用电子空穴混合型主体如空穴型的 4,4',4"-三(咔唑-9-基)三苯胺 (TCTA) 掺杂电子型的 1,3-双(三苯基硅)苯 (UGH3) 混合主体等, 本发明的实施例中优选为 NPB, 膜层厚度为 10~30nm, 本发明的实施例优选为 15nm。

所述复合内连接层 5 可以由双极性传输型材料 (如 CBP (4,4'-二(9-咔唑)联苯)) 掺杂电子传输型材料 (如 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯 (TPBI), Bphen) 构成。

所述复合内连接层 5 还可以由双极性传输型材料掺杂单一极性传输型材料与辅助过渡层构成; 所述辅助过渡层可以是由双极性传输型材料或单一极性传输型材料构成。

所述蓝色荧光发光层 6 主体可以为电子传输型材料如 9-(2-萘基)-10-[4-(1-萘基)苯基]蒽 (BH), 膜层厚度例如为 20~40nm, 优选为 30nm, 所述蓝色荧光发光层 6 的掺杂染料可以选择 4,4'-双(9-乙基-3-咔唑乙烯基)-1,1'-联苯 (BczVBi), 4,4'-双[4-(二对甲苯基氨基)苯乙烯基]联苯 (DPAVBi), 4,4'-双[4-(二苯胺基)苯乙烯基]联苯 (BDAVBi) 或 N,N'-二苯基-N,N'-二(2-萘基)-2,2'-二萘基乙烯基-6,6'-二胺 (BD), 优选为 BD, 掺杂浓度例如为 2%~7%, 优选 4%; 所述蓝色荧光发光层 6 也可以选择为不掺杂的单层, 如 4,4'-二(2,2-二苯乙烯基)-1,1'-联苯 DPVBi。

所述电子传输层 7 例如为金属有机配合物, 如 Alq3 (8-羟基喹啉铝), BAlq (双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,O8)-(1,1'-联苯-4-羟基)铝), Gaq3 (8-羟基喹啉镓) 或 Beq2 (双(10-羟基苯并[h]喹啉)铍), 邻菲咯啉类或恶二唑类化合物的一种材料, 本发明选择 Beq2 作为电子传输层, 厚度例如为 15nm。

所述阴极层 8 例如可以采用锂、镁、钙、铝、铟等功函数较低金属或它们与铜、金、银的合金, 还包括提升电子注入能力的有机或无机材料, 本发明实施例采用依次层叠的氟化锂(LiF)层、Al 层作为金属阴极层。例如, LiF 层的厚度为 0.5nm, Al 层的厚度为 200nm。

实施例 1

如图 2 所示, 实施例 1 的有机电致白光器件的叠层结构如下: 玻璃衬底/ITO/NPB/NPB:(t-bt)2Ir(acac)/CBP/CBP:TPBi/BH:BD/Bebq2/LiF/Al。

在实施例 1 中, 所述复合内连接层包括由下而上排列的双极性型连接层 51 和双极性型掺杂连接层 52。

5 根据一种示例, 本实施例的白色有机电致发光器件的制备方法如下所述。

对作为透明导电基片的镀覆有 ITO 膜的玻璃衬底进行超声清洗, 例如, 依次分别利用乙醇溶液、丙酮溶液和去离子水对作为透明导电基片的镀覆有 ITO 膜的玻璃衬底进行超声清洗, 清洗后用高纯干燥氮气吹干。玻璃衬底上面的 ITO 膜作为器件的阳极导电层。例如, ITO 膜的方块电阻为 10Ω - 50Ω ,
10 膜厚为 100nm-200nm。

将干燥后的玻璃衬底移入预处理腔室, 例如, 在氧分压为 25Pa 的环境下对背板进行氧等离子处理 5 分钟, 功率为 100W。

将上述清洗并经过预处理的玻璃衬底置于真空腔内, 抽真空至 5×10^{-4} Pa, 然后在上述 ITO 膜上蒸镀一层空穴传输材料 NPB。例如, 材料的蒸发速度可选为 0.1-0.2nm/s, 膜厚优选为 40nm。
15

在上述空穴传输层上继续蒸镀黄色磷光发光层, 利用双源共蒸的方法进行掺杂, 例如, NPB 的蒸镀速率优选为 0.1nm/s, 通过控制掺杂速率使(t-bt)2Ir(acac)掺杂比例优选保持在 6%, 膜层厚度例如为 15nm。

在黄色磷光发光层之上蒸镀 CBP, 蒸镀速率例如为 0.01-0.05nm/s, CBP 的膜层厚度例如为 1nm; 随后以 1:1 的速率之比双源共蒸 CBP 与 TPBi, CBP 和 TPBi 的总膜厚例如为 3.2nm。
20

在复合内连接层之上蒸镀蓝色荧光发光层, 采用双源共蒸的方法进行, 例如, BH 的蒸镀速率优选为 0.1nm/s, BH 膜层厚度优选为 25nm, BD 的掺杂比例优选控制在 4%。

25 保持上述真空腔内压力不变, 在上述有机发光层之上继续蒸镀 Bebq2 作为电子传输层, 例如, 蒸发速度优选为 0.1-0.2nm/s, 膜厚优选为 15nm。

在上述电子传输层之上依次蒸镀金属氟化物 LiF 层和金属 Al 层作为器件的阴极层, 例如, LiF 层的厚度为 0.5nm, Al 层的厚度为 200nm。

对比例 1

30 器件的叠层结构如下:

玻璃衬底/ITO/NPB/NPB:(t-bt)2Ir(acac)/CBP/BH:BD/Bebq2/LiF/Al

对比例 1 器件的制备方法与实施例 1 相似,区别之处在于内连接层为膜层厚度为 4.2nm 的由双极性传输材料(如 CBP)构成的单一连接层。

对比例 2

5 器件的叠层结构如下:

玻璃衬底/ITO/NPB/NPB:(t-bt)2Ir(acac)/BH:BD/Bebq2/LiF/Al

对比例 1 器件的制备方法与实施例 1 相似,区别之处在于没有设计内连接层。

10 在 100mA/cm² 电流密度下,实施例 1 的效率为 9.9cd/A,而对比例 1 的效率为 3.4 cd/A,而对比例 2 效率为 2.3 cd/A。可以看出,具有复合内连接层的器件效率比单一连接层有显著提高。对比例 1 发光为白光偏蓝,对比例 2 发光为蓝色,实施例 1 发光为白色,比较接近白色发光等能点。这可理解为以下几方面的原因。

15 (1)激子在蓝光主体中形成单线态激子和三线态激子;单线态激子通过 Forster 能量转移传给蓝色荧光染料客体,非辐射三线态激子能量既不能通过 Forster 能量转移,又由于是低浓度掺杂也不能通过 Dexter 能量转移有效地传给荧光染料,而三线态激子的传播距离较大接近 100nm,所以当在器件两发光层之间插入一层 CBP: TPBi 及包含辅助过渡层的 CBP: TPBi 时,只要它的厚度大于 Forster 能量转移的半径而小于三线态的传播距离时,就可以将单线态能量全部限制在蓝色发光层中,使荧光染料得到充分利用,还可以将部分三线态能量传播到达黄色发光层从而激发磷光染料发光。

20 (2)由于增加了辅助过渡层,可以有效隔离荧光或磷光发光染料污染 CBP: TPBi 而防止三重态激子的淬灭。

25 (3)另一方面的原因在于 TPBi 是一种有效的载流子阻挡层材料及优良的电子传输材料,它在两发光层之间可以阻挡部分空穴,从而使电子和空穴的注入更好地平衡并将它们有效地限制在两发光层中产生复合发光,进而改善了器件性能并使器件色坐标随电压的变化基本保持稳定且位于白场范围内。

(4)CBP 在蒸镀的薄膜状态下很容易起分子堆叠而结晶,影响器件的寿命及稳定性,掺杂 TPBi 可以改善 CBP 的成膜性,减少电荷陷阱。

30 实施例 2

如图 3 所示, 实施例 2 的有机电致白光器件具有以下结构式的叠层结构:
玻璃衬底/ITO/NPB/NPB:(t-bt)2Ir(acac)/CBP:TPBi/CBP/BH:BD/Bebq2/LiF/Al

在实施例 2 中, 所述复合内连接层包括由下而上排列的双极性型掺杂连接层 52 和双极性型连接层 51。

- 5 实施例 2 的复合连接层的结构为双层结构, 所述双极性型掺杂连接层 52 由双极性传输型材料 CBP 掺杂单一极性传输型材料 TPBi 而构成, 靠近黄光层一侧; 所述双极性型连接层 51 是由 CBP 构成的辅助过渡层, 靠近蓝光一侧。

- 10 实施例 2 器件的制备方法与实施例 1 相似, 区别之处在于: 双极性型连接层 51 和双极性型掺杂连接层 52 是由上至下排列。例如, 复合内连接层中双极性型掺杂连接层 52 的 CBP 与 TPBi 的比例可以为 3:2, 总膜厚可以为 3nm, 所述双极性型连接层 51 的膜厚可以为 1nm, 该结构也可平衡载流子及单重态与三重态激子在不同发光层间的分布, 达到效率与色坐标的平衡。

实施例 3

- 15 如图 4 所示, 实施例 3 的有机电致白光器件的叠层结构如下: 玻璃衬底/ITO/NPB/NPB:(t-bt)2Ir(acac)/CBP/CBP:TPBi/CBP/BH:BD/Bebq2/LiF/Al

在实施例 3 中, 所述复合内连接层包括由下至上排列的双极性型连接层 51、双极性型掺杂连接层 52 和双极性型连接层 51。

- 20 实施例 3 的复合连接层为三层结构, 所述双极性连接层 51 是由 CBP 构成的辅助过渡层, 靠近黄光磷光发光层一侧; 另一双极性连接层 51 也是由 CBP 构成的辅助过渡层, 靠近蓝光荧光发光一侧; 所述双极性型掺杂连接层 52 由双极性传输材料 CBP 掺杂电子传输型材料 TPBi 构成, 介于该两双极性型连接层 51 之间。

- 25 实施例 3 器件的制备方法与实施例 1 相似, 区别之处在于内连接层中双极性型掺杂连接层的 CBP 与 TPBi 的比例例如可以为 2:3, 总膜厚例如可以为 4nm, 两双极性连接层 51 的膜层厚度分别例如可以为 1nm。由于在内连接层两侧都增加了辅助过渡层, 可以更有效隔离荧光或磷光发光染料污染 CBP: TPBi 而防止三重态激子的淬灭。

实施例 4

- 30 如图 5 所示, 实施例 4 的有机电致白光器件的叠层结构如下: 玻璃衬底

/ITO/NPB/NPB:(t-bt)2Ir (acac) /CBP/CBP:TPBi/TPBi/BH:BD/Bebq2/LiF/Al

在实施例 4 中, 所述复合内连接层包括由下而上排列的双极性型连接层 51、双极性型掺杂连接层 52 和单一极性传输层 53。

实施例 4 的复合连接层为三层结构, 所述双极性连接层 51 是由 CBP 构成的辅助过渡层, 靠近黄光磷光发光层一侧; 所述单一极性传输层 53 是由电子传输型材料 TPBi 构成的另一辅助过渡层, 靠近蓝光荧光发光层一侧; 所述双极性型掺杂连接层 52 由双极性传输材料 CBP 掺杂电子传输型材料 TPBi 层构成, 介于该双极性型连接层 51 和该单一极性传输层 53 之间。

实施例 4 器件的制备方法与实施例 1 相似, 区别之处在于复合内连接层中所述双极性型掺杂连接层 52 的 CBP 与 TPBi 的比例例如可以为 4:1, 总膜厚例如可以为 4nm; 所述双极性连接层 51 的膜层厚度例如可以为 1nm, 所述电子传输层 53 的膜层厚度例如可以为 0.5nm。

作为制作工艺上的简化, 本发明还可采用如下优选的实施例 5:

实施例 5

如图 6, 实施例 5 的有机电致白光器件的叠层结构具有以下结构式: 玻璃衬底/ITO/NPB/NPB:(t-bt)2Ir (acac) /CBP:TPBi/BH:BD/Bebq2/LiF/Al;

在实施例 5 中, 所述复合内连接层包括双极性型掺杂连接层 52;

实施例 5 器件的制备方法与实施例 1 相似, 复合内连接层为单层掺杂结构, CBP:TPBi 比例例如可以为 1:1, 膜厚例如可以为 4nm。其中 NPB:(t-bt)2Ir (acac) 也可优选 mCP:(f-bt) 2Ir (acac), BH:BD 也可优选 4,4'-二(2,2-二苯乙烯基)-1,1'-联苯 DPVBi, 或者作为另一种选择方案, 黄色磷光层与蓝色荧光层互换, NPB:(t-bt)2Ir (acac) 由 DPVBi 替换, BH:BD 由 Bphen :(t-bt)2Ir (acac) 替换。

上面实施例 1、2、3、4、5 和对比例 1、2 的器件结构及性能如表 1 所示

器件	复合内连接层结构	发光效率 (cd/A)	色坐标 (x,y)
对比例 1	CBP(4.2nm)	3.4	(0.26,0.29)
对比例 2	无	2.3	(0.17,0.20)
实施例 1	CBP(1nm)/CBP:50%TPBi(3.2nm)	9.9	(0.32,0.34)
实施例 2	CBP:40%TPBi(3nm)/CBP(1nm)	10.5	(0.33,0.35)
实施例 3	CBP(1nm)/CBP:60%TPBi(4nm)/CBP(1nm)	14.8	(0.32,0.35)

实施例 4	CBP(1nm)/CBP:20%TPBi(4nm)/TPBi(0.5nm)	17.1	(0.36,0.37)
实施例 5	CBP:50%TPBi(4nm)	11	(0.35,0.35)

本发明的实施例还提供了一种白色有机电致发光器件的制造方法，可以包括如下步骤：

在基板上由下至上依次形成阳极导电层、有机层和阴极层；

所述有机层包括磷光发光层和荧光发光层；

5 该磷光发光层的发光颜色和该荧光发光层的发光颜色不同；

在该磷光发光层和该荧光发光层之间设置复合内连接层。

根据一种具体实施方式，所述磷光发光层为黄色磷光发光层，所述荧光发光层是蓝色荧光发光层。

例如，在该磷光发光层和该荧光发光层之间设置复合内连接层步骤包括：

10 在阴极层和阳极导电层之间由下至上依次形成黄色磷光发光层、复合内连接层和蓝色荧光发光层。

根据一种具体实施方式，该有机层还包括空穴传输层和电子传输层。

15 根据一种具体实施方式，该制造方法还包括：在黄色磷光发光层和阳极导电层之间设置空穴传输层；在蓝色荧光发光层和阴极层之间设置电子传输层。

根据本发明实施例的白色有机电致发光器件例如可以用于有机发光显示装置、照明装置等。

以上所述仅是本发明的示范性实施方式，而非用于限制本发明的保护范围，本发明的保护范围由所附的权利要求确定。

权利要求书

1、一种白色有机电致发光器件，包括阴极层、阳极导电层，以及夹在所述阴极层与所述阳极导电层之间的有机层；

5 该有机层包括磷光发光层和荧光发光层；

该磷光发光层的发光颜色和该荧光发光层的发光颜色不同；

在该磷光发光层和该荧光发光层之间设置有复合内连接层。

2、如权利要求1所述的白色有机电致发光器件，其中，

所述磷光发光层为黄色磷光发光层，设置于所述复合内连接层之下；

10 所述荧光发光层为蓝色荧光发光层，设置于所述复合内连接层之上。

3、如权利要求2所述的白色有机电致发光器件，其中，所述黄色磷光发光层由红色磷光层与绿色磷光层组合构成。

4、如权利要求2所述白色有机电致发光器件，其中，该有机层还包括空穴传输层和电子传输层；

15 所述空穴传输层设置于所述阳极导电层和所述黄光磷光发光层之间；

所述电子传输层设置于所述蓝光荧光发光层和所述阴极层之间。

5、如权利要求1至4中任一权利要求所述的白色有机电致发光器件，其中，所述复合内连接层包含至少由双极性有机传输材料掺杂单一极性传输型材料构成的辅助过渡层。

20 6、如权利要求1至4中任一权利要求所述的白色有机电致发光器件，其中，所述复合内连接层还包含由双极性有机传输材料或单一极性传输材料构成的辅助过渡层。

7、如权利要求1至4中任一权利要求所述的白色有机电致发光器件，其中，所述复合内连接层的结构为双极性传输型材料掺杂单一极性传输型材料的单层结构。

8、如权利要求1至4中任一权利要求所述的白色有机电致发光器件，其中，所述复合内连接层的结构为包含由下而上排列的双极性型连接层和双极性型掺杂连接层的双层结构；

所述双极性型连接层由双极性传输型材料构成；

30 所述双极性型掺杂连接层由双极性传输型材料掺杂单一极性传输型材料

构成。

9、如权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的白色有机电致发光器件，其中，所述复合内连接层的结构为包含由下而上排列的双极性型掺杂连接层和双极性型连接层的双层结构；

5 所述双极性型连接层由双极性传输型材料构成；

所述双极性型掺杂连接层由双极性传输型材料掺杂单一极性传输型材料构成。

10、如权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的白色有机电致发光器件，其中，所述复合内连接层的结构为包含由下而上排列的双极性型连接层、双极性型掺杂连接层和双极性型连接层的三层结构；

所述双极性型连接层由双极性传输型材料构成；

所述双极性型掺杂连接层由双极性传输型材料掺杂单一极性传输型材料构成。

11、如权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的白色有机电致发光器件，其中，所述复合内连接层的结构为包含由下而上排列的双极性型连接层、双极性型掺杂连接层和单一极性传输层的三层结构；

所述双极性型连接层由双极性传输型材料构成；

所述双极性型掺杂连接层由双极性传输型材料掺杂单一极性传输型材料构成。

20 12、一种白色有机电致发光器件的制造方法，包括：

在基板上由下至上依次形成阳极导电层、有机层和阴极层；

所述有机层包括磷光发光层和荧光发光层；

该磷光发光层的发光颜色和该荧光发光层的发光颜色不同；

在该磷光发光层和该荧光发光层之间设置复合内连接层。

25 13、如权利要求 12 所述的白色有机电致发光器件的制造方法，其中，所述磷光发光层为黄色磷光发光层，所述荧光发光层是蓝色荧光发光层；在该磷光发光层和该荧光发光层之间设置复合内连接层步骤包括：

在阴极层和阳极导电层之间由下至上依次形成黄色磷光发光层、复合内连接层和蓝色荧光发光层。

30 14、如权利要求 13 所述的白色有机电致发光器件的制造方法，其中，该

有机层还包括空穴传输层和电子传输层，该制造方法还包括：

在黄色磷光发光层和阳极导电层之间设置空穴传输层；在蓝色荧光发光层和阴极层之间设置电子传输层。

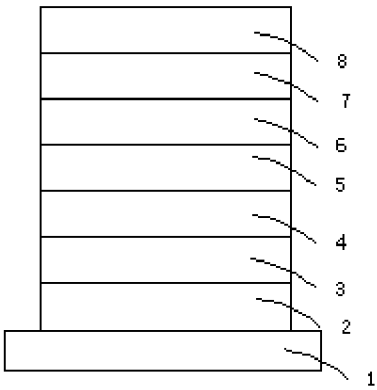


图 1

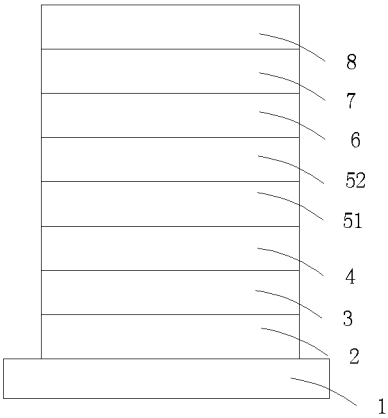


图 2

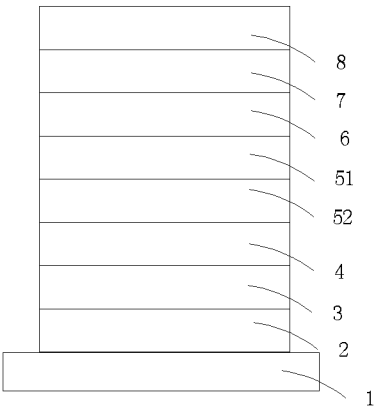


图 3

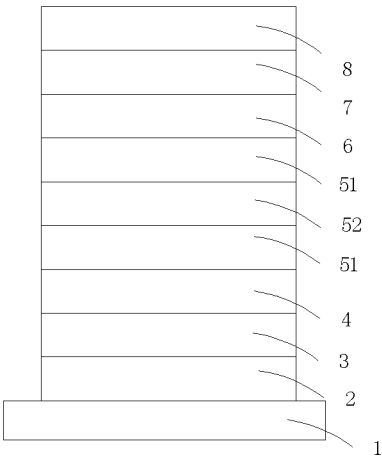


图 4

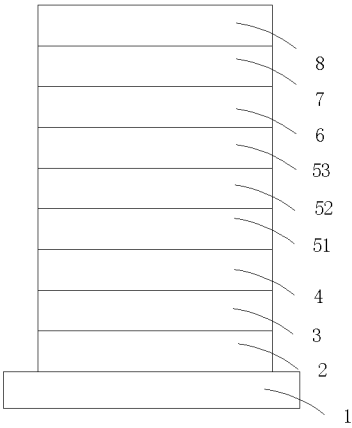


图 5

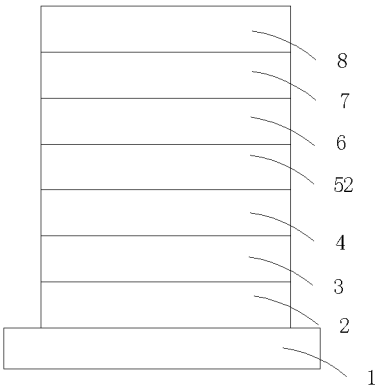


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/083736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50 (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)

IPC: H01L; H05B

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)

CPRS, WPI, EPODOC: EL, electroluminescen+, luminescen+, fluorescen+, phosphor, hole?, electron?, transport+, organic+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102034934 A (LG DISPLAY CO LTD) 27 April 2011 (27.04.2011) description, paragraphs [0044]-[0067], and figure 2	1-14
PX	CN 102683605 A (SEIKO EPSON CORP.) 19 September 2012 (19.09.2012) description, paragraphs [0039]-[0181], and figure 1	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 April 2013 (25.04.2013)	Date of mailing of the international search report 09 May 2013 (09.05.2013)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHAO, Ying Telephone No. (86-10) 62412108

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/083736

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102034934 A	27.04.2011	KR 20110035048 A	06.04.2011
		US 2011073844 A1	31.03.2011
		US 8350257 B2	08.01.2013
CN 102683605 A	19.09.2012	JP 2012190618 A	04.10.2012
		US 2012228648 A1	13.09.2012
		KR 20120103462 A	19.09.2012
		TW 201238111 A	16.09.2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/083736

A. 主题的分类

H01L51/50(2006.01) i

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01L,H05B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

CPRS,WPI,EPODOC:有机, 电致发光, 电激发光, 荧光, 磷光, 空穴, 电子, 传输, 输送,

EL,electroluminescen+,luminescen+,fluorescen+,phosphor,hole?,electron?,transport+,organic+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN102034934A(乐金显示有限公司)27.4 月 2011(27.04.2011) 说明书第 0044-0067 段, 附图 2	1-14
PX	CN102683605A(精工爱普生株式会社)19.9 月 2012(19.09.2012) 说明书第 0039-0181 段, 附图 1	1-14

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“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)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“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

“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

“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

“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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
25.4 月 2013(25.04.2013)国际检索报告邮寄日期
09.5 月 2013 (09.05.2013)ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451授权官员
赵颖
电话号码: (86-10) 62412108

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/083736

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102034934A	27.04.2011	KR20110035048A	06.04.2011
		US2011073844A1	31.03.2011
		US8350257B2	08.01.2013
CN102683605A	19.09.2012	JP2012190618A	04.10.2012
		US2012228648A1	13.09.2012
		KR20120103462 A	19.09.2012
		TW201238111A	16.09.2012