



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103904230 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201210570666. 1

(22) 申请日 2012. 12. 25

(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 王平 钟铁涛 陈吉星

(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 51/52 (2006. 01)

H01L 51/56 (2006. 01)

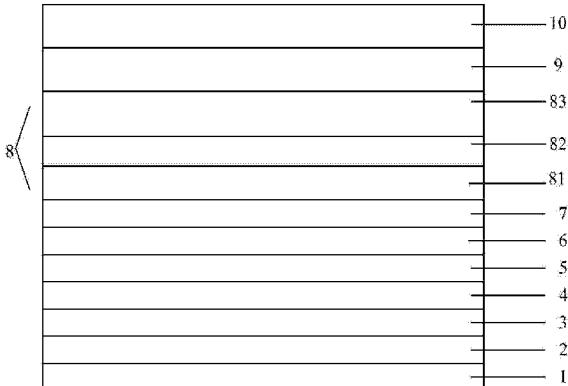
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(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，包括依次层叠的阳极导电基板、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极，还包括设置在阴极表面的保护层，保护层依次包括有机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层，无机阻挡层的材质为金属碲化物，金属碲化物为 Sb₂Te₃、Bi₂Te、CdTe、In₂Te₃、SnTe 和 PbTe 中的一种或多种；吸湿层的材质为氧化钙、氧化钡、氧化锶或氧化镁。本发明还提供了该有机电致发光器件的制备方法，该方法可有效减少水汽和氧对电致发光器件的侵蚀，提高有机电致发光器件的寿命。



1. 一种有机电致发光器件，包括依次层叠的阳极导电基板、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极，其特征在于，还包括设置在所述阴极表面的保护层，所述保护层依次包括有机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层，所述有机阻挡层的材质为酞菁铜、N,N'-（1-萘基）-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺、八羟基喹啉铝、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺或4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉；所述无机阻挡层的材质为金属碲化物，所述金属碲化物为Sb₂Te₃、Bi₂Te、CdTe、In₂Te₃、SnTe和PbTe中的一种或多种；所述吸湿层的材质为氧化钙、氧化钡、氧化锶或氧化镁。

2. 如权利要求1所述的有机电致发光器件，其特征在于，还包括设置在所述保护层上的散热层和封装盖，所述封装盖与所述阳极导电基板形成封闭空间，所述空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极、保护层和散热层容置在所述封闭空间内。

3. 如权利要求1所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述有机阻挡层的厚度为200~300nm；所述无机阻挡层的厚度为100~200nm；所述吸湿层的厚度为100~200nm。

4. 如权利要求2所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述散热层的材质为金属铝、银和铜中的一种或多种组合，所述散热层的厚度为200~500nm。

5. 如权利要求1或2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MoO₃掺杂30%质量分数的N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺形成的混合材料；所述空穴传输层的材质为4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺；所述发光层的材质为1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯掺杂5%质量分数的三(2-苯基吡啶)合铱形成的混合材料；所述电子传输层的材质为4,7-二苯基-1,10-菲罗啉；所述电子注入层的材质为4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)掺杂30%质量分数的CsN₃形成的混合材料。

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：

(1) 提供洁净阳极导电基板，在阳极基板上依次真空蒸镀制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极；

(2) 在所述阴极上制备保护层，得到有机电致发光器件；其中，所述保护层包括有机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层，具体制备方法如下：通过真空蒸镀的方式在所述阴极表面蒸镀制备有机阻挡层，再在所述有机阻挡层表面采用磁控溅射法依次制备无机阻挡层和吸湿层；

所述有机阻挡层的材质为酞菁铜、N,N'-（1-萘基）-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺、八羟基喹啉铝、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺或4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉；所述无机阻挡层的材质为金属碲化物，所述金属碲化物为Sb₂Te₃、Bi₂Te、CdTe、In₂Te₃、SnTe和PbTe中的一种或多种；所述吸湿层的材质为氧化钙、氧化钡、氧化锶或氧化镁。

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，所述制备方法进一步包括：在所述吸湿层表面真空蒸镀制备散热层；在所述散热层表面覆盖封装盖，在所述封装盖边缘涂布紫外线胶，由紫外线固化的方式干燥硬化所述紫外线胶，密封形成封闭空间，将所述空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极、保护层和散热层容置在所述封闭空间内，得到密封的有机电致发光器件。

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，所述有机阻

挡层的厚度为 200~300nm；所述无机阻挡层的厚度为 100~200nm；所述吸湿层的厚度为 100~200nm。

9. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件的制备方法，其特征在于，所述散热层的材质为金属铝、银和铜中的一种或多种组合，所述散热层的厚度为 200~500nm。

10. 如权利要求 6 或 7 所述的有机电致发光器件的制备方法，其特征在于，所述空穴注入层的材质为 MoO_3 掺杂 30% 质量分数的 N,N' -二苯基- N,N' -二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺形成的混合材料；所述空穴传输层的材质为 4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺；所述发光层的材质为 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯掺杂 5% 质量分数的三(2-苯基吡啶)合铱形成的混合材料；所述电子传输层的材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉；所述电子注入层的材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)掺杂 30% 质量分数的 CsN_3 形成的混合材料。

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] 有机电致发光器件(OLED)是基于有机材料的一种电流型半导体发光器件。其典型结构是在透明阳极和金属阴极之间夹有多层有机材料薄膜(空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子输送层和电子注入层)，当电极间施加一定的电压后，发光层就会发光。近年来，有机电致发光器件由于本身制作成本低、响应时间短、发光亮度高、宽视角、低驱动电压以及节能环保等特点已经在全色显示、背光源和照明等领域受到了广泛关注，并被认为是最有可能在未来的照明和显示器件市场上占据霸主地位的新一代器件。

[0003] 目前，有机电致发光器件存在寿命较短的问题，这主要是因为有机材料薄膜很疏松，易被空气中的水汽和氧气等成分渗入后迅速发生老化。因此，有机电致发光器件进入实际使用之前必须进行封装，封装的好坏直接关系到有机电致发光器件的寿命。

[0004] 传统技术中采用玻璃盖或金属盖进行封装，其边沿用紫外聚合树脂密封，但这种方法中使用的玻璃盖或金属盖体积往往较大，增加了器件的重量，并且该方法不能应用于柔性有机电致发光器件的封装。

发明内容

[0005] 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。该有机电致发光器件在阴极表面设置有保护层，可有效地减少水、氧等活性物质对器件的侵蚀，从而显著地提高有机电致发光器件的寿命。其制备方法工艺简单，材料廉价易得，适于工业化生产。

[0006] 一方面，本发明提供了一种有机电致发光器件，包括依次层叠的阳极导电基板、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极，还包括设置在所述阴极表面的保护层，所述保护层依次包括有机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层，所述有机阻挡层的材质为酞菁铜、N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺、八羟基喹啉铝、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺或4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉；所述无机阻挡层的材质为金属碲化物，所述金属碲化物为Sb₂Te₃、Bi₂Te、CdTe、In₂Te₃、SnTe和PbTe中的一种或多种；所述吸湿层的材质为氧化钙、氧化钡、氧化锶或氧化镁。

[0007] 各功能层的作用分别为阳极导电基板(衬底和阳极导电作用)、空穴注入层(注入空穴，有利于空穴从阳极注入到传输材料中)、空穴传输层(传输空穴，有利于空穴传输到发光材料中)、发光层(电子和空穴在此层中复合，然后将能量转移给发光分子发光)、电子传输层(传输电子，有利于电子传输到发光材料中)、电子注入层(注入电子，有利于电子从阳极注入到传输材料中)、阴极(电源为器件提供电子)，阴极表面的保护层(保护阴极和有机层)。

[0008] 优选地，所述有机阻挡层的厚度为200~300nm。

[0009] 有机阻挡层材质酞菁铜(CuPc)、N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺(NPB)、八羟基喹啉铝(Alq₃)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(m-MTDA)或4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉(BCP)可通过真空蒸镀的方式沉积在金属阴极表面。有机阻挡层的存在可以保护各功能层和阴极在后续操作过程中免遭破坏。

[0010] 所述无机阻挡层的材质为金属碲化物，所述金属碲化物为Sb₂Te₃、Bi₂Te、CdTe、In₂Te₃、SnTe和PbTe中的一种或多种。以碲化物制备成的无机阻挡层致密性高，防水防氧的能力强，能有效阻挡外部水汽、氧气对器件内部的侵蚀，延长器件的使用寿命。

[0011] 优选地，无机阻挡层的厚度为100~200nm。

[0012] 优选地，所述吸湿层的材质为氧化钙、氧化钡、氧化锶或氧化镁。优选地，所述吸湿层的厚度为100~200nm。氧化钙(CaO)、氧化钡(BaO)、氧化锶(SrO)和氧化镁(MgO)均为高吸水性物质，因而可有效吸收入侵器件的水汽，降低水汽对器件产生的破坏。

[0013] 优选地，阳极导电基板包括阳极导电层和基板，其基板可以为玻璃基板或有机薄膜基板，阳极导电层的材质可以为导电氧化物，如，氧化铟锡(ITO)、掺铝氧化锌(AZO)、掺铟氧化锌(IZO)或掺氟氧化锌(FTO)，这些导电氧化物被制备在玻璃基板上，简称ITO玻璃、AZO玻璃、IZO玻璃、FTO玻璃。阳极导电基板可以自制，也可以市购获得。在实际应用中，可以根据需要选择其他合适的材料作为阳极导电基板。在实际应用中，可以在阳极导电基板上制备所需的有机电致发光器件的阳极图形。阳极导电基板为现有技术，在此不再赘述。

[0014] 优选地，所述空穴注入层的材质为MoO₃掺杂30%质量分数的N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)形成的混合材料；所述空穴传输层的材质为4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)；所述发光层的材质为1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)掺杂5%质量分数的三(2-苯基吡啶)合铱(Ir(ppy)₃)形成的混合材料；所述电子传输层的材质为4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)；所述电子注入层的材质为4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)掺杂30%质量分数的CsN₃形成的混合材料。

[0015] 阴极可以为非透明金属阴极(铝、银、金等)，也可以为透明阴极(介质层夹杂金属层形成的介质层/金属层/介质层结构等)。

[0016] 优选地，所述有机电致发光器件还包括设置在所述保护层上的散热层和封装盖，所述封装盖与所述阳极导电基板形成封闭空间，所述空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极、保护层和散热层容置在所述封闭空间内。

[0017] 优选地，所述散热层的材质为金属铝、银和铜中的一种或多种组合。优选地，所述散热层的厚度为200~500nm。由于器件在工作过程中伴随着大量热量的产生，散热层金属具有良好的导热性能，能快速地将器件在发光过程中产生的热量从器件内部及时传导出来，从而有效防止器件内部过热而导致寿命降低的情况，提高器件的使用寿命。

[0018] 设置封装盖，与阳极导电基板形成封闭空间，可以更好地对有机电致发光器件形成保护。其中，所述封装盖为金属箔片或含铝耐高温聚酯薄膜(简写为含铝PET膜)。优选地，所述封装盖为金属箔片。以金属箔片作为封装盖，可以提高有机电致发光器件的散热能力，将封装对光效的影响降到最低。

[0019] 阳极导电基板和封装盖可以在紫外线胶的黏合作用下形成封闭空间。优选地，紫外线胶为环氧树脂。

[0020] 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:

[0021] (1) 提供洁净阳极导电基板,在阳极基板上依次真空蒸镀制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极;

[0022] (2) 在所述阴极上制备保护层,得到有机电致发光器件;其中,所述保护层包括有机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层,具体制备方法如下:通过真空蒸镀的方式在所述阴极表面蒸镀制备有机阻挡层,再在所述有机阻挡层表面采用磁控溅射法依次制备无机阻挡层和吸湿层;

[0023] 所述有机阻挡层的材质为酞菁铜、N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺、八羟基喹啉铝、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺或4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉;所述无机阻挡层的材质为金属碲化物,所述金属碲化物为Sb₂Te₃、Bi₂Te、CdTe、In₂Te₃、SnTe和PbTe中的一种或多种;所述吸湿层的材质为氧化钙、氧化钡、氧化锶或氧化镁。

[0024] 所述有机阻挡层采用真空蒸镀的方式制备在阴极表面。优选地,所述真空蒸镀过程中的真空中度为 1×10^{-5} Pa~ 1×10^{-3} Pa,蒸发速度为 0.5 \AA/s ~ 5 \AA/s 。

[0025] 优选地,所述有机阻挡层的厚度为200~300nm。有机阻挡层的存在可以保护各功能层和阴极在后续操作过程中免遭破坏。

[0026] 所述无机阻挡层采用磁控溅射法制备在有机阻挡层表面。优选地,所述磁控溅射过程中的本底真空中度为 1×10^{-4} Pa~ 1×10^{-3} Pa。优选地,无机阻挡层的厚度为100~200nm。以碲化物制备成的无机阻挡层致密性高,防水防氧的能力强,能有效阻挡外部水汽、氧气对器件内部的侵蚀,延长器件的使用寿命。

[0027] 所述吸湿层采用磁控溅射法制备在无机阻挡层表面。优选地,所述磁控溅射过程中的本底真空中度为 1×10^{-4} Pa~ 1×10^{-3} Pa。优选地,所述吸湿层的厚度为100~200nm。氧化钙、氧化钡、氧化锶和氧化镁均为高吸水性物质,因而可有效吸收入侵器件的水汽,降低水汽对器件产生的破坏。

[0028] 优选地,阳极导电基板包括阳极导电层和基板,其基板可以为玻璃基板或有机薄膜基板,阳极导电层的材质可以为导电氧化物,如,氧化铟锡(ITO)、掺铝氧化锌(AZO)、掺铟氧化锌(IZO)或掺氟氧化锌(FTO),这些导电氧化物被制备在玻璃基板上,简称ITO玻璃、AZO玻璃、IZO玻璃、FTO玻璃。阳极导电基板可以自制,也可以市购获得。在实际应用中,可以根据需要选择其他合适的材料作为阳极导电基板。在实际应用中,可以在阳极导电基板上制备所需的有机电致发光器件的阳极图形。阳极导电基板为现有技术,在此不再赘述。

[0029] 所述阳极基板通常进行如下清洁操作:依次进行丙酮清洗→乙醇清洗→去离子水清洗→乙醇清洗,均用超声波清洗机进行清洗,单项洗涤清洗5分钟,然后用氮气吹干,烘箱烤干待用;再对洗净后的基板进行表面活化处理,以增加导电表面层的含氧量,提高导电层表面的功函数。

[0030] 优选地,所述空穴注入层的材质为MoO₃掺杂30%质量分数的N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)形成的混合材料;所述空穴传输层的材质为4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA);所述发光层的材质为1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)掺杂5%质量分数的三(2-苯基吡啶)合铱(Ir(ppy)₃)形成的混合材料;所述电子传输层的材质为4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen);所述电子

注入层的材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)掺杂 30% 质量分数的 CsN₃ 形成的混合材料。

[0031] 阴极可以为非透明金属阴极(铝、银、金等),也可以为透明阴极(介质层夹杂金属层形成的介质层 / 金属层 / 介质层结构等)。

[0032] 所述空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极通过真空蒸镀制备。优选地,所述真空蒸镀过程中的真空中度为 1×10^{-5} Pa ~ 1×10^{-3} Pa, 蒸发速度为 $0.5\text{\AA} \sim 5\text{\AA/s}$ 。

[0033] 优选地,所述制备方法进一步包括:在所述吸湿层表面真空蒸镀制备散热层;在所述散热层表面覆盖封装盖,在所述封装盖边缘涂布紫外线胶,由紫外线固化的方式干燥硬化所述紫外线胶,密封形成封闭空间,将所述空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极、保护层和散热层容置在所述封闭空间内,得到密封的有机电致发光器件。

[0034] 所述散热层采用真空蒸镀的方式制备在吸湿层表面。优选地,所述真空蒸镀过程中的真空中度为 1×10^{-5} Pa ~ 1×10^{-3} Pa, 蒸发速度为 $0.5\text{\AA} \sim 5\text{\AA/s}$ 。优选地,所述散热层的材质为金属铝、银和铜中的一种或多种组合。优选地,所述散热层的厚度为 200~500nm。由于器件在工作过程中伴随着大量热量的产生,散热层金属具有良好的导热性能,能快速地将器件在发光过程中产生的热量从器件内部及时传导出来,从而有效防止器件内部过热而导致寿命降低的情况,提高器件的使用寿命。

[0035] 其中,所述封装盖为金属箔片或含铝耐高温聚酯薄膜(简写为含铝 PET 膜)。优选地,所述封装盖为金属箔片。以金属箔片作为封装盖,可以提高有机电致发光器件的散热能力,将封装对光效的影响降到最低。

[0036] 阳极导电基板和封装盖可以在紫外线胶的黏合作用下形成封闭空间。优选地,紫外线胶为环氧树脂。

[0037] 优选地,UV 光的光强为 $15 \sim 25\text{mW/cm}^2$, 曝光时间为 300 ~ 400s。

[0038] 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:

[0039] (1) 本发明有机电致发光器件通过在阴极表面设置保护层,大大减少了水汽、氧对有机电致发光器件的侵蚀,提高有机电致发光器件的寿命;

[0040] (2) 本发明制备方法适用于制备以导电玻璃为阳极基板的有机电致发光器件,也适用于制备以塑料或金属为阳极基底的柔性有机电致发光器件;且制备方法工艺简单,易大面积制备,适于工业化大规模使用。

附图说明

[0041] 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。

具体实施方式

[0042] 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。

[0043] 实施例 1

[0044] 一种有机电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0045] (1) 取 ITO 玻璃基板,依次进行丙酮清洗→乙醇清洗→去离子水清洗→乙醇清洗,均用超声波清洗机进行清洗,单项洗涤清洗 5 分钟,然后用氮气吹干,烘箱烤干待用,再对洗净后的 ITO 玻璃基板进行表面活化处理,以增加 ITO 玻璃基板表面层的含氧量,提高 ITO 玻璃基板表面的功函数;ITO 厚度 100nm;

[0046] (2) 采用真空蒸镀的方式在清洁干燥并经过表面活化处理后的 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、电子注入层与阴极,其中:

[0047] 空穴注入层的材质为 MoO₃ 摊杂 30% 质量分数的 NPB 形成的混合材料(表示为 MoO₃-NPB),蒸镀时的真空度为 3×10^{-5} Pa,蒸发速度为 0.1Å/s,蒸镀厚度为 10nm;

[0048] 空穴传输层的材质为 4,4',4'' - 三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA),蒸镀时的真空度 3×10^{-5} Pa,蒸发速度为 0.1Å/s,蒸镀厚度为 30nm;

[0049] 发光层的材质包括主体材料和客体材料。主体材料为 1,3,5- 三 (1- 苯基 -1H- 苯并咪唑 -2- 基) 苯(表示为 TPBI),客体材料为三(2- 苯基吡啶)合铱(表示为 Ir(ppy)₃),并且客体材料的掺杂质量分数为 5%;真空蒸镀时的真空度为 3×10^{-5} Pa,蒸发速度为 0.2Å/s,蒸镀厚度为 20nm;

[0050] 电子传输层的材质为 4,7- 二苯基 -1,10- 菲罗啉(Bphen),真空蒸镀时的真空度 3×10^{-5} Pa,蒸发速度为 0.1Å/s,蒸镀厚度为 10nm;

[0051] 电子注入层的材质为 4,7- 二苯基 -1,10- 菲罗啉(Bphen) 摊杂 30% 质量分数的 CsN₃ 形成的混合材料,真空蒸镀时的真空度为 3×10^{-5} Pa,蒸发速度为 0.2Å/s,蒸镀厚度为 20nm;

[0052] 金属阴极的材质为金属铝(Al),蒸镀厚度为 100nm,真空蒸镀时的真空度为 3×10^{-5} Pa,蒸发速度为 5Å/s。

[0053] (3) 在所述阴极上制备保护层,得到有机电致发光器件,其中,所述保护层包括有机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层,具体制备方法如下:

[0054] 通过真空蒸镀的方式在阴极表面制备一层厚度为 300nm 的 CuPc 膜作为有机阻挡层,真空度控制为 1×10^{-5} Pa,蒸镀速度为 5Å/s;

[0055] 在 CuPc 膜表面上采用磁控溅射法制备一层厚度为 100nm 的 Sb₂Te₃ 层作为无机阻挡层,本底真空度为 1×10^{-4} Pa;

[0056] 再采用磁控溅射法在 Sb₂Te₃ 层表面制备一层厚度为 100nm 的 CaO 层作为吸湿层,本底真空度为 1×10^{-4} Pa。

[0057] 为了更好的保护器件结构,提高防水防氧化性能,进行如下进一步操作:

[0058] (4) 在 CaO 层表面蒸镀制备一层厚度为 200nm 的金属铝层作为散热层,真空度控制为 1×10^{-5} Pa,蒸镀速度为 1Å/s;

[0059] (5) 在金属铝层上覆盖一金属箔片作为封装盖,在金属箔片边缘涂布紫外线胶,紫外线胶为环氧树脂,涂布厚度为 10 μm,用 UV 光($\lambda = 365\text{nm}$)进行固化,光强 20mW/cm²,曝光时间 350s,密封形成封闭空间,将空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、铝阴极、保护层和散热层容置在该封闭空间内,形成密封有机电致发光器件。

[0060] 采用水蒸汽透过率测试仪测量该有机电致发光器件的水蒸汽透过率,测得该有机

电致发光器件的水蒸汽透过率(WVTR, g/m²·day)为 3.6×10^{-4} ,在T70@1000cd/m²的发光条件下测试该有机电致发光器件的寿命为9001小时。

[0061] 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、金属阴极7、保护层8、散热层9和封装盖10。ITO玻璃基板1和封装盖10通过环氧树脂密封形成一封闭空间,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、金属阴极7、保护层8和散热层9容置在该封闭空间内。所述保护层8依次包括一层厚度为300nm的有机阻挡层CuPc膜81,一层厚度为100nm的Sb₂Te₃有机阻挡层82和一层厚度为100nm的CaO吸湿层83。

[0062] 本实施例制备的有机电致发光器件的结构为:

[0063] ITO玻璃基板/(MoO₃-NPB)/TCTA/(TPBI-Ir(ppy)₃)/Bphen/(Bphen-CsN₃)/Al/CuPc/Sb₂Te₃/CaO/Al/金属箔片。

[0064] 实施例2

[0065] 一种有机电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0066] (1)取ITO玻璃基板,依次进行丙酮清洗→乙醇清洗→去离子水清洗→乙醇清洗,均用超声波清洗机进行清洗,单项洗涤清洗5分钟,然后用氮气吹干,烘箱烤干待用,再对洗净后的ITO玻璃基板进行表面活化处理,以增加ITO玻璃基板表面层的含氧量,提高ITO玻璃基板表面的功函数;ITO厚度100nm;

[0067] (2)采用真空蒸镀的方式在清洁干燥并经过表面活化处理后的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、电子注入层与阴极,其中,具体制备同实施例1;

[0068] (3)在所述阴极上制备保护层,得到有机电致发光器件,其中,所述保护层包括有机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层,具体制备方法如下:

[0069] 通过真空蒸镀的方式在阴极表面制备一层厚度为250nm的NPB膜作为有机阻挡层,真空度控制为 5×10^{-5} Pa,蒸镀速度为2Å/s;

[0070] 在NPB膜表面上采用磁控溅射法制备一层厚度为120nm的Bi₂Te层作为无机阻挡层,本底真空度为 5×10^{-4} Pa;

[0071] 再采用磁控溅射法在Bi₂Te层表面上制备一层厚度为200nm的BaO层作为吸湿层,本底真空度为 5×10^{-4} Pa;

[0072] (4)在BaO层表面蒸镀制备一层厚度为500nm的金属银层作为散热层,真空度控制为 5×10^{-5} Pa,蒸镀速度为5Å/s;

[0073] (5)在金属银层上覆盖一金属箔片作为封装盖,在金属箔片边缘涂布紫外线胶,紫外线胶为环氧树脂,涂布厚度为10μm,用UV光($\lambda = 365$ nm)进行固化,光强25mW/cm²,曝光时间400s,密封形成封闭空间,将空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、铝阴极、保护层和散热层容置在该封闭空间内,形成密封有机电致发光器件。

[0074] 本实施例制备的有机电致发光器件的结构为:

[0075] ITO玻璃基板/(MoO₃-NPB)/TCTA/(TPBI-Ir(ppy)₃)/Bphen/(Bphen-CsN₃)/Al/NPB/Bi₂Te/BaO/Ag/金属箔片。

[0076] 本实施例制备的有机电致发光器件的水蒸汽透过率(WVTR, g/m²·day)为

1.9×10^{-4} , 在 T70@1000cd/m² 的发光条件下测试的寿命为 9112 小时。

[0077] 实施例 3

[0078] 一种有机电致发光器件的制备方法, 包括以下步骤:

[0079] (1) 取 ITO 玻璃基板, 依次进行丙酮清洗→乙醇清洗→去离子水清洗→乙醇清洗, 均用超声波清洗机进行清洗, 单项洗涤清洗 5 分钟, 然后用氮气吹干, 烘箱烤干待用, 再对洗净后的 ITO 玻璃基板进行表面活化处理, 以增加 ITO 玻璃基板表面层的含氧量, 提高 ITO 玻璃基板表面的功函数; ITO 厚度 100nm;

[0080] (2) 采用真空蒸镀的方式在清洁干燥并经过表面活化处理后的 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、电子注入层与阴极, 其中, 具体制备同实施例 1;

[0081] (3) 在所述阴极上制备保护层, 得到有机电致发光器件, 其中, 所述保护层包括有机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层, 具体制备方法如下:

[0082] 通过真空蒸镀的方式在阴极表面制备一层厚度为 200nm 的 Alq₃ 膜作为有机阻挡层, 真空度控制为 5×10^{-5} Pa, 蒸镀速度为 0.5 Å/s;

[0083] 在 Alq₃ 膜表面上采用磁控溅射法制备一层厚度为 200nm 的 CdTe 层作为无机阻挡层, 本底真空度为 5×10^{-4} Pa;

[0084] 再采用磁控溅射法在 CdTe 层表面制备一层厚度为 150nm 的 SrO 层作为吸湿层, 本底真空度为 5×10^{-4} Pa;

[0085] (3) 在 SrO 层表面蒸镀制备一层厚度为 300nm 的金属铜层作为散热层, 真空度控制为 5×10^{-5} Pa, 蒸镀速度为 2 Å/s;

[0086] (5) 在金属铜层上覆盖一金属箔片作为封装盖, 在金属箔片边缘涂布紫外线胶, 紫外线胶为环氧树脂, 涂布厚度为 10 μm, 用 UV 光 ($\lambda = 365\text{nm}$) 进行固化, 光强 15mW/cm², 曝光时间 300s, 密封形成封闭空间, 将空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、铝阴极、保护层和散热层容置在该封闭空间内, 形成密封有机电致发光器件。

[0087] 本实施例制备的有机电致发光器件的结构为:

[0088] ITO 玻璃基板 / (MoO₃-NPB) / TCTA / (TPBI-Ir(ppy)₃) / Bphen / (Bphen-CsN₃) / Al / Alq₃ / CdTe / SrO / Cu 金属箔片。

[0089] 本实施例制备的有机电致发光器件的水蒸汽透过率 (WVTR, g/m² • day) 为 1.2×10^{-4} , 在 T70@1000cd/m² 的发光条件下测试的寿命为 9338 小时。

[0090] 实施例 4

[0091] 一种有机电致发光器件的制备方法, 包括以下步骤:

[0092] (1) 取 ITO 玻璃基板, 依次进行丙酮清洗→乙醇清洗→去离子水清洗→乙醇清洗, 均用超声波清洗机进行清洗, 单项洗涤清洗 5 分钟, 然后用氮气吹干, 烘箱烤干待用, 再对洗净后的 ITO 玻璃基板进行表面活化处理, 以增加 ITO 玻璃基板表面层的含氧量, 提高 ITO 玻璃基板表面的功函数; ITO 厚度 100nm;

[0093] (2) 采用真空蒸镀的方式在清洁干燥并经过表面活化处理后的 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、电子注入层与阴极, 其中, 具体制备同实施例 1;

[0094] (3) 在所述阴极上制备保护层, 得到有机电致发光器件, 其中, 所述保护层包括有

机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层，具体制备方法如下：

[0095] 通过真空蒸镀的方式在阴极表面制备一层厚度为 250nm 的 m-MTADATA 膜作为有机阻挡层，真空中度控制为 5×10^{-5} Pa，蒸镀速度为 2Å/s；

[0096] 在 m-MTADATA 膜表面上采用磁控溅射法制备一层厚度为 100nm 的 In₂Te₃ 层作为无机阻挡层，本底真空中度为 2×10^{-4} Pa；

[0097] 再采用磁控溅射法在 In₂Te₃ 层表面制备一层厚度为 100nm 的 MgO 层作为吸湿层，本底真空中度为 5×10^{-4} Pa；

[0098] (4) 在 MgO 层表面蒸镀制备一层厚度为 500nm 的金属铜、铝合金层作为散热层，铜与铝的质量比为 3:1，真空中度控制为 5×10^{-5} Pa，蒸镀速度为 2Å/s；

[0099] (5) 在金属铜、铝合金层上覆盖一金属箔片作为封装盖，在金属箔片边缘涂布紫外线胶，紫外线胶为环氧树脂，涂布厚度为 10 μm，用 UV 光 ($\lambda = 365\text{nm}$) 进行固化，光强 20mW/cm²，曝光时间 350s，密封形成封闭空间，将空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、铝阴极、保护层和散热层容置在该封闭空间内，形成密封有机电致发光器件。

[0100] 本实施例制备的有机电致发光器件的结构为：

[0101] ITO 玻璃基板 / (MoO₃-NPB) / TCTA / (TPBI-Ir(ppy)₃) / Bphen / (Bphen-CsN₃) / Al / m-MTADATA / In₂Te₃ / MgO / Cu-Al / 金属箔片。

[0102] 本实施例制备的有机电致发光器件的水蒸汽透过率 (WVTR, g/m² · day) 为 2.2×10^{-4} ，在 T70@1000cd/m² 的发光条件下测试的寿命为 9093 小时。

[0103] 实施例 5

[0104] 一种有机电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

[0105] (1) 取 ITO 玻璃基板，依次进行丙酮清洗 → 乙醇清洗 → 去离子水清洗 → 乙醇清洗，均用超声波清洗机进行清洗，单项洗涤清洗 5 分钟，然后用氮气吹干，烘箱烤干待用，再对洗净后的 ITO 玻璃基板进行表面活化处理，以增加 ITO 玻璃基板表面层的含氧量，提高 ITO 玻璃基板表面的功函数；ITO 厚度 100nm；

[0106] (2) 采用真空蒸镀的方式在清洁干燥并经过表面活化处理后的 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、电子注入层与阴极，其中，具体制备同实施例 1；

[0107] (3) 在所述阴极上制备保护层，得到有机电致发光器件，其中，所述保护层包括有机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层，具体制备方法如下：

[0108] 通过真空蒸镀的方式在阴极表面制备一层厚度为 250nm 的 BCP 膜作为有机阻挡层，真空中度控制为 5×10^{-5} Pa，蒸镀速度为 1Å/s；

[0109] 在 BCP 膜表面上采用磁控溅射法制备一层厚度为 150nm 的 SnTe 层作为无机阻挡层，本底真空中度为 2×10^{-4} Pa；

[0110] 再采用磁控溅射法在 SnTe 层表面制备一层厚度为 200nm 的 CaO 层作为吸湿层，本底真空中度为 5×10^{-4} Pa；

[0111] (4) 在 CaO 层表面蒸镀制备一层厚度为 300nm 的金属铝层作为散热层，真空中度控制为 5×10^{-5} Pa，蒸镀速度为 2Å/s；

[0112] (5) 在金属铝层上覆盖一金属箔片作为封装盖，在金属箔片边缘涂布紫外线胶，紫外线胶为环氧树脂，涂布厚度为 10 μm，用 UV 光 ($\lambda = 365\text{nm}$) 进行固化，光强 20mW/cm²，曝光

时间 340s，密封形成封闭空间，将空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、铝阴极、保护层和散热层容置在该封闭空间内，形成密封有机电致发光器件。

[0113] 本实施例制备的有机电致发光器件的结构为：

[0114] ITO 玻璃基板 / (MoO₃-NPB) / TCTA / (TPBI-Ir(ppy)₃) / Bphen / (Bphen-CsN₃) / Al / BCP / SnTe / CaO / Al / 金属箔片。

[0115] 本实施例制备的有机电致发光器件的水蒸汽透过率(WVTR, g/m² · day) 为 3.1×10^{-4} ，在 T70@1000cd/m² 的发光条件下测试的寿命为 9022 小时。

[0116] 实施例 6

[0117] 一种有机电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

[0118] (1) 取 ITO 玻璃基板，依次进行丙酮清洗→乙醇清洗→去离子水清洗→乙醇清洗，均用超声波清洗机进行清洗，单项洗涤清洗 5 分钟，然后用氮气吹干，烘箱烤干待用，再对洗净后的 ITO 玻璃基板进行表面活化处理，以增加 ITO 玻璃基板表面层的含氧量，提高 ITO 玻璃基板表面的功函数；ITO 厚度 100nm；

[0119] (2) 采用真空蒸镀的方式在清洁干燥并经过表面活化处理后的 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、电子注入层与阴极，其中，具体制备同实施例 1；

[0120] (3) 在所述阴极上制备保护层，得到有机电致发光器件，其中，所述保护层包括有机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层，具体制备方法如下：

[0121] 通过真空蒸镀的方式在阴极表面制备一层厚度为 250nm 的 CuPc 膜作为有机阻挡层，真空度控制为 1×10^{-3} Pa，蒸镀速度为 2Å/s；

[0122] 在 CuPc 膜表面上采用磁控溅射法制备一层厚度为 120nm 的 PbTe 层作为无机阻挡层，本底真空度为 1×10^{-3} Pa；

[0123] 再采用磁控溅射法在 PbTe 层表面制备一层厚度为 150nm 的 BaO 层作为吸湿层，本底真空度为 1×10^{-3} Pa；

[0124] (4) 在 BaO 层表面蒸镀制备一层厚度为 300nm 的金属银层作为散热层，真空度控制为 5×10^{-5} Pa，蒸镀速度为 3Å/s；

[0125] (5) 在金属银层上覆盖一金属箔片作为封装盖，在金属箔片边缘涂布紫外线胶，紫外线胶为环氧树脂，涂布厚度为 10 μm，用 UV 光 ($\lambda = 365$ nm) 进行固化，光强 18mW/cm²，曝光时间 360s，密封形成封闭空间，将空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、铝阴极、保护层和散热层容置在该封闭空间内，形成密封有机电致发光器件。

[0126] 本实施例制备的有机电致发光器件的结构为：

[0127] ITO 玻璃基板 / (MoO₃-NPB) / TCTA / (TPBI-Ir(ppy)₃) / Bphen / (Bphen-CsN₃) / Al / CuPc / PbTe / BaO / Ag / 金属箔片。

[0128] 本实施例制备的有机电致发光器件的水蒸汽透过率(WVTR, g/m² · day) 为 1.5×10^{-4} ，在 T70@1000cd/m² 的发光条件下测试的寿命为 9203 小时。

[0129] 实施例 7

[0130] 一种有机电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

[0131] (1) 取 ITO 玻璃基板，依次进行丙酮清洗→乙醇清洗→去离子水清洗→乙醇清洗，均用超声波清洗机进行清洗，单项洗涤清洗 5 分钟，然后用氮气吹干，烘箱烤干待用，再对

洗净后的 ITO 玻璃基板进行表面活化处理,以增加 ITO 玻璃基板表面层的含氧量,提高 ITO 玻璃基板表面的功函数;ITO 厚度 100nm;

[0132] (2) 采用真空蒸镀的方式在清洁干燥并经过表面活化处理后的 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、电子注入层与阴极,其中,具体制备同实施例 1;

[0133] (3) 在所述阴极上制备保护层,得到有机电致发光器件,其中,所述保护层包括有机阻挡层、无机阻挡层和吸湿层,具体制备方法如下:

[0134] 通过真空蒸镀的方式在阴极表面制备一层厚度为 250nm 的 CuPc 膜作为有机阻挡层,真空度控制为 1×10^{-3} Pa,蒸镀速度为 2Å/s;

[0135] 在 CuPc 膜表面上采用磁控溅射法制备一层厚度为 120nm 的 PbTe 层作为无机阻挡层,本底真空度为 1×10^{-3} Pa;

[0136] 再采用磁控溅射法在 PbTe 层表面制备一层厚度为 150nm 的 BaO 层作为吸湿层,本底真空度为 1×10^{-3} Pa;

[0137] 本实施例制备的有机电致发光器件的结构为:

[0138] ITO 玻璃基板 / (MoO₃-NPB) / TCTA / (TPBI-Ir(ppy)₃) / Bphen / (Bphen-CsN₃) / Al / CuPc/PbTe/BaO。

[0139] 本实施例制备的有机电致发光器件的水蒸汽透过率(WVTR, g/m² · day)为 2.1×10^{-1} ,在 T70@1000cd/m² 的发光条件下测试的寿命为 1546 小时。

[0140] 综上,本发明实施例提供的有机电致发光器件的制备方法,可有效地减少水汽和氧对有机电致发光器件的侵蚀,能及时热传导疏散热量,显著地提高有机电致发光器件的寿命,并且能够保护阴极免遭破坏。

[0141] 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。

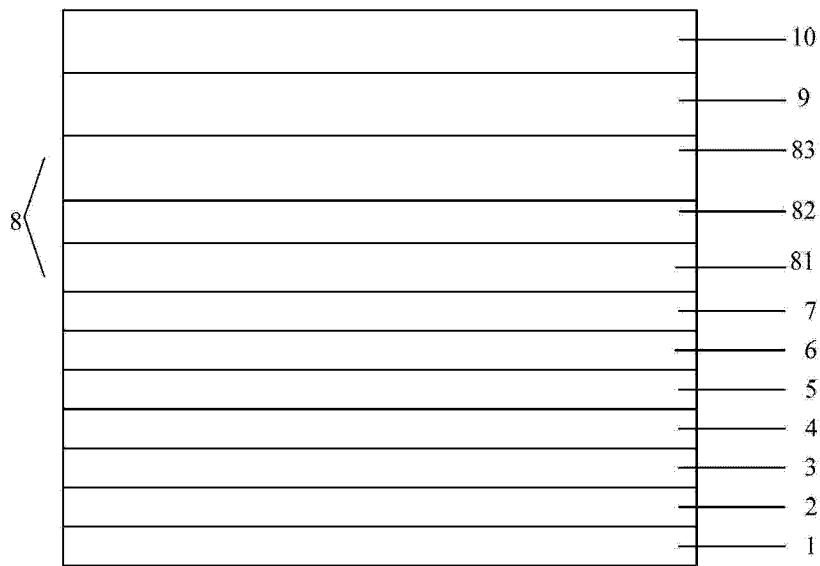


图 1