



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103972401 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201310038848. 9

H01L 51/56(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 01. 31

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518100 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 黄辉 陈吉星

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理  
有限公司 44224

代理人 生启 何平

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

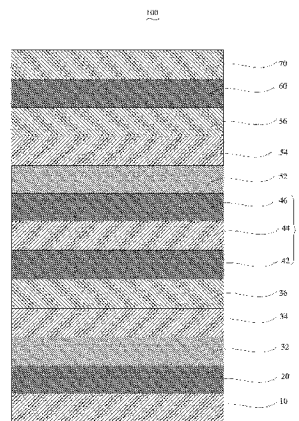
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

有机电致发光器件及其制备方法

(57) 摘要

一种有机电致发光器件,包括依次层叠的阳极、空穴注入层、第一空穴传输层、第一发光层、第一电子传输层、电荷产生层、第二空穴传输层、第二发光层、第二电子传输层、电子注入层和阴极,电荷产生层包括层叠于第一电子传输层表面的低功函数金属层、形成于低功函数金属层表面的金属掺杂层及形成于金属掺杂层表面的酞菁金属层,低功函数金属层的材料选自钙、镱、镁及钡中的至少一种,金属掺杂层的材料包括低功函数金属及掺杂在低功函数金属中的金属氧化物,酞菁金属层的材料选自酞菁铜、酞菁镁、酞菁锌及酞菁钒中的至少一种。上述有机电致发光器件的发光效率较高。本发明还提供一种有机电致发光器件的制备方法。



1. 一种有机电致发光器件,其特征在于,包括依次层叠的阳极、空穴注入层、第一空穴传输层、第一发光层、第一电子传输层、电荷产生层、第二空穴传输层、第二发光层、第二电子传输层、电子注入层和阴极,所述电荷产生层包括层叠于所述第一电子传输层表面的低功函数金属层、形成于所述低功函数金属层表面的金属掺杂层及形成于所述金属掺杂层表面的酞菁金属层,所述低功函数金属层的材料选自钙、镱、镁及钡中的至少一种,所述金属掺杂层的材料包括低功函数金属及掺杂在所述低功函数金属中的金属氧化物,所述低功函数金属选自钙、镱、镁及钡中的至少一种,所述金属氧化物选自三氧化钼、三氧化钨及五氧化二钒中的至少一种,所述金属掺杂层中所述金属氧化物与所述低功函数金属的质量比为 $1:5\sim 3:5$ ,所述酞菁金属层的材料选自酞菁铜、酞菁镁、酞菁锌及酞菁钒中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述低功函数金属层的厚度为 $1\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ,所述金属掺杂层的厚度为 $5\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ,所述酞菁金属层的厚度为 $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第一发光层及所述第二发光层的材料选自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- $\beta$ -亚萘基蒽、4,4'-双(9-乙基-3-咪唑乙烯基)-1,1'-联苯及8-羟基喹啉铝中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第一空穴传输层及所述第二空穴传输层的材料选自1,1'-二[4-[N,N'-二(p-甲苯基)氨基]苯基]环己烷、4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺及N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第一电子传输层及所述第二电子传输层的材料选自4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、1,2,4-三唑衍生物及N-芳基苯并咪唑中的至少一种。

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:

在阳极表面依次蒸镀制备空穴注入层、第一空穴传输层、第一发光层及第一电子传输层;

在所述第一电子传输层表面蒸镀制备低功函数金属层,所述低功函数金属层的材料选自钙、镱、镁及钡中的至少一种,蒸镀在真空压力为 $5\times 10^{-3}\sim 2\times 10^{-4}\text{Pa}$ 下进行,蒸镀速率为 $1\text{nm/s}\sim 10\text{nm/s}$ ;

在所述低功函数金属层表面蒸镀制备金属掺杂层,所述金属掺杂层的材料包括低功函数金属及掺杂在所述低功函数金属中的金属氧化物,所述低功函数金属选自钙、镱、镁及钡中的至少一种,所述金属氧化物选自三氧化钼、三氧化钨及五氧化二钒中的至少一种,所述金属掺杂层中所述金属氧化物与所述低功函数金属的质量比为 $1:5\sim 3:5$ ,所述低功函数金属及金属氧化物分别在两个蒸发舟中进行蒸发,蒸镀在真空压力为 $5\times 10^{-3}\sim 2\times 10^{-4}\text{Pa}$ 下进行,所述低功函数金属的蒸镀速率为 $1\text{nm/s}\sim 10\text{nm/s}$ ,所述金属氧化物的蒸镀速率为 $1\text{nm/s}\sim 10\text{nm/s}$ ;

在所述金属掺杂层表面蒸镀制备酞菁金属层,所述酞菁金属层的材料选自酞菁铜、酞菁镁、酞菁锌及酞菁钒中的至少一种,蒸镀在真空压力为 $5\times 10^{-3}\sim 2\times 10^{-4}\text{Pa}$ 下进行,蒸镀速率为 $0.1\text{nm/s}\sim 1\text{nm/s}$ ;及

在酞菁金属层表面依次蒸镀形成第二空穴传输层、第二发光层、第二电子传输层、电子

注入层及阴极。

7. 根据权利要求 6 所述的有机电致发光器件的制备方法,其特征在于:所述第一发光层及所述第二发光层的材料选自 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'-联苯及 8-羟基喹啉铝中的至少一种。

8. 根据权利要求 6 所述的有机电致发光器件的制备方法,其特征在于:所述第一空穴传输层及所述第二空穴传输层的材料选自 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)三苯胺及 N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺中的至少一种。

9. 根据权利要求 6 所述的有机电致发光器件的制备方法,其特征在于:所述低功函数金属层的厚度为 1nm~20nm,所述金属掺杂层的厚度为 5nm~20nm,所述酞菁金属层的厚度为 1nm~10nm。

10. 根据权利要求 6 所述的有机电致发光器件的制备方法,其特征在于:在所述阳极表面形成空穴注入层之前先对阳极进行前处理,前处理包括:将阳极进行光刻处理,裁成所需要的大小,采用洗洁精、去离子水、丙酮、乙醇、异丙酮各超声波清洗 15min,以去除阳极表面的有机污染物。

## 有机电致发光器件及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光器件及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光器件的发光原理是基于在外加电场的作用下,电子从阴极注入到有机物的最低未占有分子轨道(LUMO),而空穴从阳极注入到有机物的最高占有轨道(HOMO)。电子和空穴在发光层相遇、复合、形成激子,激子在电场作用下迁移,将能量传递给发光材料,并激发电子从基态跃迁到激发态,激发态能量通过辐射失活,产生光子,释放光能。然而,目前有机电致发光器件的发光效率较低。

### 发明内容

[0003] 基于此,有必要提供一种发光效率较高的有机电致发光器件及其制备方法。

[0004] 一种有机电致发光器件,包括依次层叠的阳极、空穴注入层、第一空穴传输层、第一发光层、第一电子传输层、电荷产生层、第二空穴传输层、第二发光层、第二电子传输层、电子注入层和阴极,所述电荷产生层包括层叠于所述第一电子传输层表面的低功函数金属层、形成于所述低功函数金属层表面的金属掺杂层及形成于所述金属掺杂层表面的酞菁金属层,所述低功函数金属层的材料选自钙、镱、镁及钡中的至少一种,所述金属掺杂层的材料包括低功函数金属及掺杂在所述低功函数金属中的金属氧化物,所述低功函数金属选自钙、镱、镁及钡中的至少一种,所述金属氧化物选自三氧化钼、三氧化钨及五氧化二钒中的至少一种,所述金属掺杂层中所述金属氧化物与所述低功函数金属的质量比为 1:5~3:5,所述酞菁金属层的材料选自酞菁铜、酞菁镁、酞菁锌及酞菁钒中的至少一种。

[0005] 在其中一个实施例中,所述低功函数金属层的厚度为 1nm~20nm,所述金属掺杂层的厚度为 5nm~20nm,所述酞菁金属层的厚度为 1nm~10nm。

[0006] 在其中一个实施例中,所述第一发光层及所述第二发光层的材料选自 4-(二膦甲基)-2-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛呢啶-9-乙基)-4H-吡喃、9,10-二-β-亚萘基蒽、4,4'-双(9-乙基-3-吡啶乙基)-1,1'-联苯及 8-羟基喹啉铝中的至少一种。

[0007] 在其中一个实施例中,所述第一空穴传输层及所述第二空穴传输层的材料选自 1,1-二[4-[N,N'-二(p-甲苯基)氨基]苯基]环己烷、4,4',4''-三(吡啶-9-基)三苯胺及 N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺中的至少一种。

[0008] 在其中一个实施例中,所述第一电子传输层及所述第二电子传输层的材料选自 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、1,2,4-三唑衍生物及 N-芳基苯并咪唑中的至少一种。

[0009] 一种有机电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 在阳极表面依次蒸镀制备空穴注入层、第一空穴传输层、第一发光层及第一电子传输层;

[0011] 在所述第一电子传输层表面蒸镀制备低功函数金属层,所述低功函数金属层的材料选自钙、镱、镁及钡中的至少一种,蒸镀在真空压力为  $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$  Pa 下进行,蒸镀速

率为  $1\text{nm/s}\sim 10\text{nm/s}$ ；

[0012] 在所述低功函数金属层表面蒸镀制备金属掺杂层,所述金属掺杂层的材料包括低功函数金属及掺杂在所述低功函数金属中的金属氧化物,所述低功函数金属选自钙、镱、镁及钡中的至少一种,所述金属氧化物选自三氧化钼、三氧化钨及五氧化二钒中的至少一种,所述金属掺杂层中所述金属氧化物与所述低功函数金属的质量比为  $1:5\sim 3:5$ ,所述低功函数金属及金属氧化物分别在两个蒸发舟中进行蒸发,蒸镀在真空压力为  $5\times 10^{-3}\sim 2\times 10^{-4}\text{Pa}$  下进行,所述低功函数金属的蒸镀速率为  $1\text{nm/s}\sim 10\text{nm/s}$ ,所述金属氧化物的蒸镀速率为  $1\text{nm/s}\sim 10\text{nm/s}$ ；

[0013] 在所述金属掺杂层表面蒸镀制备酞菁金属层,所述酞菁金属层的材料选自酞菁铜、酞菁镁、酞菁锌及酞菁钒中的至少一种,蒸镀在真空压力为  $5\times 10^{-3}\sim 2\times 10^{-4}\text{Pa}$  下进行,蒸镀速率为  $0.1\text{nm/s}\sim 1\text{nm/s}$ ；及

[0014] 在酞菁金属层表面依次蒸镀形成第二空穴传输层、第二发光层、第二电子传输层、电子注入层及阴极。

[0015] 在其中一个实施例中,所述第一发光层及所述第二发光层的材料选自 4-(二腈甲基)-2-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛呢啶-9-乙基)-4H-吡喃、9,10-二- $\beta$ -亚萘基蒽、4,4'-双(9-乙基-3-唑啉乙基)-1,1'-联苯及 8-羟基喹啉铝中的至少一种。

[0016] 在其中一个实施例中,所述第一空穴传输层及所述第二空穴传输层的材料选自 1,1-二[4-[N,N'-二(p-甲苯基)氨基]苯基]环己烷、4,4',4''-三(唑啉-9-基)三苯胺及 N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺中的至少一种。

[0017] 在其中一个实施例中,所述低功函数金属层的厚度为  $1\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ,所述金属掺杂层的厚度为  $5\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ,所述酞菁金属层的厚度为  $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 。

[0018] 在其中一个实施例中,在所述阳极表面形成空穴注入层之前先对阳极进行前处理,前处理包括:将阳极进行光刻处理,裁成所需要的大小,采用洗洁精、去离子水、丙酮、乙醇、异丙酮各超声波清洗 15min,以去除阳极表面的有机污染物。

[0019] 上述有机电致发光器件及其制备方法,电荷产生层由低功函数金属层、金属掺杂层和酞菁金属层组成,低功函数金属层可以作为电荷产生层的电子产生层,降低电子的注入势垒,有利于电子的注入,而金属掺杂层由金属氧化物作为掺杂客体,低功函数金属可以提供电子,提高电荷产生层的导电性以及光透过性,而且可消除金属掺杂层与低功函数金属层之间的能级差,使电子的注入效率得到提升,降低能量损耗,金属氧化物可以提供电子和空穴,使两者的产生效率得到明显提高,而酞菁金属层可降低空穴注入势垒,提高空穴的注入效率,而多晶的酞菁金属可以形成结晶,结晶后晶体对光有明显的散射作用,提高光散射能力,从而提高出光效率,电荷产生层可有效提高有机电致发光器件的发光效率。

## 附图说明

[0020] 图 1 为一实施方式的有机电致发光器件的结构示意图；

[0021] 图 2 为一实施方式的有机电致发光器件的制备方法的流程图；

[0022] 图 3 为实施例 1 制备的有机电致发光器件的亮度与流明效率关系图。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合附图和具体实施例对有机电致发光器件及其制备方法进一步阐明。

[0024] 请参阅图 1, 一实施方式的有机电致发光器件 100 包括依次层叠的阳极 10、空穴注入层 20、第一空穴传输层 32、第一发光层 34、第一电子传输层 36、电荷产生层 40、第二空穴传输层 52、第二发光层 54、第二电子传输层 56、电子注入层 60 和阴极 70。

[0025] 阳极 10 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), 优选为 ITO。

[0026] 空穴注入层 20 形成于阳极 10 表面。空穴注入层 20 的材料选自三氧化钼( $\text{MoO}_3$ )、三氧化钨( $\text{WO}_3$ ) 及五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 中的至少一种, 优选为  $\text{MoO}_3$ 。空穴注入层 20 的厚度为  $20\text{nm}\sim 80\text{nm}$ , 优选为  $30\text{nm}$ 。

[0027] 第一空穴传输层 32 形成于空穴注入层 20 的表面。第一空穴传输层 32 的材料选自 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) 及 N, N' - (1- 萘基) -N, N' - 二苯基-4, 4'-联苯二胺(NPB) 中的至少一种, 优选为 TAPC。第一空穴传输层 32 的厚度为  $20\text{nm}\sim 60\text{nm}$ , 优选为  $40\text{nm}$ 。

[0028] 第一发光层 34 形成于第一空穴传输层 32 的表面。第一发光层 34 的材料选自 4- (二膦甲基) -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- $\beta$ - 亚萘基蒽(ADN)、4, 4'- 双 (9- 乙基-3- 咪唑乙基) -1, 1'- 联苯(BCzVBi) 及八羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ ) 中的至少一种, 优选为 BCzVBi。发光层 40 的厚度为  $5\text{nm}\sim 40\text{nm}$ , 优选为  $30\text{nm}$ 。

[0029] 第一电子传输层 36 形成于第一发光层 34 的表面。第一电子传输层 36 的材料选自 4, 7- 二苯基-1, 10- 菲罗啉(Bphen)、1, 2, 4- 三唑衍生物(如 TAZ) 及 N- 芳基苯并咪唑(TPBI) 中的至少一种, 优选为 Bphen。第一电子传输层 36 的厚度为  $40\text{nm}\sim 200\text{nm}$ , 优选为  $50\text{nm}$ 。

[0030] 电荷产生层 40 形成于第一电子传输层 36 的表面。所述电荷产生层 40 包括层叠于第一电子传输层 36 表面的低功函数金属层 42、形成于低功函数金属层 42 表面的金属掺杂层 44 及形成于金属掺杂层 44 表面的酞菁金属层。

[0031] 低功函数金属层 42 的材料的功函数为  $-2.0\sim -4.0\text{eV}$ , 优选的, 低功函数金属层 42 的材料选自钙(Ca)、镱(Yb)、镁(Mg) 及钡(Ba) 中的至少一种。低功函数金属层 42 的厚度为  $1\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 。

[0032] 金属掺杂层 44 形成于低功函数金属层 42 表面。金属掺杂层 44 的材料包括低功函数金属及掺杂在低功函数金属中的金属氧化物。低功函数金属选自钙(Ca)、镱(Yb)、镁(Mg) 及钡(Ba) 中的至少一种。金属氧化物选自三氧化钼( $\text{MoO}_3$ )、三氧化钨( $\text{WO}_3$ ) 及五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 中的至少一种。金属掺杂层 44 中金属氧化物与低功函数金属的质量比为  $1:5\sim 3:5$ 。金属掺杂层 44 的厚度为  $5\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 。

[0033] 酞菁金属层 46 形成于金属掺杂层 44 的表面。酞菁金属层 46 的材料选自酞菁铜(CuPc)、酞菁镁(MgPc)、酞菁锌(ZnPc) 及酞菁钒(VPc) 中的至少一种。酞菁金属层 46 的厚度为  $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 。

[0034] 第二空穴传输层 52 形成于酞菁金属层 46 的表面。第二空穴传输层 52 的材料选自 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) 及 N, N' - (1- 萘基) -N, N' - 二苯基-4, 4'-联苯二胺(NPB) 中的至少一种, 优选为 TCTA。第二空穴传输层 52 的厚度为  $20\text{nm}\sim 60\text{nm}$ , 优选为  $30\text{nm}$ 。

[0035] 第二发光层 54 形成于第二空穴传输层 52 的表面。第二发光层 54 的材料选自 4-(二蒞甲基)-2-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛呢啶-9-乙基)-4H-吡喃(DCJTb)、9,10-二-β-亚蒞基蒽(ADN)、4,4'-双(9-乙基-3-唑啉乙基)-1,1'-联苯(BCzVBi)及八羟基喹啉铝( $Alq_3$ )中的至少一种,优选为 BCzVBi。发光层 40 的厚度为 5nm~40nm,优选为 30nm。

[0036] 第二电子传输层 56 形成于第二发光层 52 的表面。第二电子传输层 56 的材料选自 4,7-二蒞基-1,10-菲罗啉(Bphen)、1,2,4-三唑衍生物(如 TAZ)及 N-芳基苯并咪唑(TPBI)中的至少一种,优选为 TPBI。第二电子传输层 56 的厚度为 40nm~200nm,优选为 150nm。

[0037] 电子注入层 60 形成于第二电子传输层 56 表面。电子注入层 60 的材料选自碳酸铯( $Cs_2CO_3$ )、氟化铯(CsF)、叠氮铯( $CsN_3$ )及氟化锂(LiF)中的至少一种,优选为  $CsN_3$ 。电子注入层 60 的厚度为 0.5nm~10nm,优选为 2.5nm。

[0038] 阴极 70 形成于电子注入层 60 表面。阴极 70 的材料选自银(Ag)、铝(Al)、铂(Pt)及金(Au)中的至少一种,优选为 Ag。阴极 70 的厚度为 60nm~300nm,优选为 150nm。

[0039] 上述有机电致发光器件 100,电荷产生层 40 由低功函数金属层 42、金属掺杂层 44 和酞菁金属层 46 组成,低功函数金属层 42 可以作为电荷产生层 40 的电子产生层,降低电子的注入势垒,有利于电子的注入,而金属掺杂层 44 由金属氧化物作为掺杂客体,低功函数金属可以提供电子,提高电荷产生层 40 的导电性以及光透过性,而且可消除金属掺杂层 44 与低功函数金属层 42 之间的能级差,使电子的注入效率得到提升,降低能量损耗,金属氧化物可以提供电子和空穴,使两者的产生效率得到明显提高,而酞菁金属层 46 可降低空穴注入势垒,提高空穴的注入效率,而多晶的酞菁金属可以形成结晶,结晶后晶体对光有明显的散射作用,提高光散射能力,从而提高出光效率,电荷产生层 40 可有效提高有机电致发光器件的发光效率。

[0040] 可以理解,该有机电致发光器件 100 中也可以根据需要设置其他功能层。

[0041] 请同时参阅图 2,一实施例的有机电致发光器件 100 的制备方法,其包括以下步骤:

[0042] 步骤 S110、在阳极表面依次蒸镀制备空穴注入层 20、第一空穴传输层 32、第一发光层 34 及第一电子传输层 36。

[0043] 阳极 10 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),优选为 ITO。

[0044] 本实施方式中,在阳极 10 表面形成空穴注入层 20 之前先对阳极 10 进行前处理,前处理包括:将阳极 10 进行光刻处理,裁成所需要的大小,采用洗洁精、去离子水、丙酮、乙醇、异丙酮各超声波清洗 15min,以去除阳极 10 表面的有机污染物。

[0045] 空穴注入层 20 形成于阳极 10 的表面。空穴注入层 20 由蒸镀制备。空穴注入层 20 的材料选自三氧化钼( $MoO_3$ )、三氧化钨( $WO_3$ )及五氧化二钒( $V_2O_5$ )中的至少一种,优选为  $MoO_3$ 。空穴注入层 20 的厚度为 20nm~80nm,优选为 30nm。蒸镀在真空压力为  $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa 下进行,蒸镀速率为 0.1nm/s~1nm/s。

[0046] 第一空穴传输层 32 形成于空穴注入层 20 的表面。第一空穴传输层 32 由蒸镀制备。第一空穴传输层 32 的材料选自 1,1'-二[4-[N,N'-二(p-蒞基)氨基]蒞基]环己烷(TAPC)、4,4',4''-三(唑啉-9-基)三蒞胺(TCTA)及 N,N'-(1-蒞基)-N,N'-二

苯基-4,4'-联苯二胺(NPB)中的至少一种,优选为TAPC。第一空穴传输层32的厚度为20nm~60nm,优选为40nm。蒸镀在真空压力为 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa下进行,蒸镀速率为0.1nm/s~1nm/s。

[0047] 第一发光层34形成于第一空穴传输层32的表面。第一发光层34由蒸镀制备。第一发光层34的材料选自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)及八羟基喹啉铝( $Alq_3$ )中的至少一种,优选为BCzVBi。发光层40的厚度为5nm~40nm,优选为30nm。蒸镀在真空压力为 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa下进行,蒸镀速率为0.1nm/s~1nm/s。

[0048] 第一电子传输层36形成于第一发光层34的表面。第一电子传输层36由蒸镀制备。第一电子传输层36的材料选自4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)、1,2,4-三唑衍生物(如TAZ)及N-芳基苯并咪唑(TPBI)中的至少一种,优选为Bphen。第一电子传输层36的厚度为40nm~200nm,优选为50nm。蒸镀在真空压力为 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa下进行,蒸镀速率为0.1nm/s~1nm/s。

[0049] 步骤S120、在第一电子传输层36表面蒸镀制备低功函数金属层42。

[0050] 低功函数金属层42的材料功函数为-2.0~-4.0eV,优选的,低功函数金属层42的材料选自钙(Ca)、镱(Yb)、镁(Mg)及钡(Ba)中的至少一种。低功函数金属层42的厚度为1nm~20nm。蒸镀在真空压力为 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa下进行,蒸镀速率为1nm/s~10nm/s。

[0051] 步骤S130、在低功函数金属层42表面蒸镀制备金属掺杂层44。

[0052] 金属掺杂层44形成于低功函数金属层42表面。金属掺杂层44的材料包括低功函数金属及掺杂在低功函数金属中的金属氧化物。低功函数金属选自钙(Ca)、镱(Yb)、镁(Mg)及钡(Ba)中的至少一种。金属氧化物选自三氧化钼( $MoO_3$ )、三氧化钨( $WO_3$ )及五氧化二钒( $V_2O_5$ )中的至少一种。金属掺杂层44中金属氧化物与低功函数金属的质量比为1:5~3:5。金属掺杂层44的厚度为5nm~20nm。低功函数金属及金属氧化物分别在两个蒸发舟中进行蒸发,蒸镀在真空压力为 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa下进行,低功函数金属的蒸镀速率为1nm/s~10nm/s,金属氧化物的蒸镀速率为1nm/s~10nm/s。

[0053] 步骤S140、在金属掺杂层44表面蒸镀制备酞菁金属层46。

[0054] 酞菁金属层46形成于金属掺杂层44的表面。酞菁金属层46的材料选自酞菁铜(CuPc)、酞菁镁(MgPc)、酞菁锌(ZnPc)及酞菁钒(VPc)中的至少一种。酞菁金属层46的厚度为1nm~10nm。蒸镀在真空压力为 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa下进行,蒸镀速率为0.1nm/s~1nm/s。

[0055] 步骤S150、在酞菁金属层46表面依次蒸镀制备第二空穴传输层52、第二发光层54、第二电子传输层56、电子注入层60和阴极70。

[0056] 第二空穴传输层52形成于酞菁金属层46的表面。第二空穴传输层52的材料选自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)及N,N'-(1-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-联苯二胺(NPB)中的至少一种,优选为TCTA。第二空穴传输层52的厚度为20nm~60nm,优选为30nm。蒸镀在真空压力为 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa下进行,蒸镀速率为0.1nm/s~1nm/s。

[0057] 第二发光层54形成于第二空穴传输层52的表面。第二发光层54的材料选自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)及八羟基喹啉铝( $Alq_3$ )中的至少一种, 优选为 BCzVBi。发光层 40 的厚度为 5nm~40nm, 优选为 30nm。蒸镀在真空压力为  $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa 下进行, 蒸镀速率为 0.1nm/s~1nm/s。

[0058] 第二电子传输层 56 形成于第二发光层 52 的表面。第二电子传输层 56 的材料选自 4, 7-二苯基-1, 10-菲罗啉(Bphen)、1, 2, 4-三唑衍生物(如 TAZ)及 N-芳基苯并咪唑(TPBI)中的至少一种, 优选为 TPBI。第二电子传输层 56 的厚度为 40nm~200nm, 优选为 150nm。蒸镀在真空压力为  $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa 下进行, 蒸镀速率为 0.1nm/s~1nm/s。

[0059] 电子注入层 60 形成于第二电子传输层 56 表面。电子注入层 60 的材料选自碳酸铯( $Cs_2CO_3$ )、氟化铯(CsF)、叠氮铯( $CsN_3$ )及氟化锂(LiF)中的至少一种, 优选为  $CsN_3$ 。电子注入层 60 的厚度为 0.5nm~10nm, 优选为 2.5nm。蒸镀在真空压力为  $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa 下进行, 蒸镀速率为 0.1nm/s~1nm/s。

[0060] 阴极 70 形成于电子注入层 60 表面。阴极 70 的材料选自银(Ag)、铝(Al)、铂(Pt)及金(Au)中的至少一种, 优选为 Ag。阴极 70 的厚度为 60nm~300nm, 优选为 150nm。蒸镀在真空压力为  $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa 下进行, 蒸镀速率为 1nm/s~10nm/s。

[0061] 上述有机电致发光器件制备方法, 工艺简单, 制备的有机电致发光器件的发光效率较高。

[0062] 以下结合具体实施例对本发明提供的有机电致发光器件的制备方法进行详细说明。

[0063] 本发明实施例及对比例所用到的制备与测试仪器为: 高真空镀膜系统(沈阳科学仪器研制中心有限公司), 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 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。

[0064] 实施例 1

[0065] 本实施例制备的结构为 ITO/ $MoO_3$ /TAPC/BCzVBi/Bphen/Ca/Mg: $WO_3$ /CuPc/TCTA/BCzVBi/TPBi/ $CsN_3$ /Ag 的有机电致发光器件。

[0066] 先将 ITO 进行光刻处理, 剪裁成所需要的大小, 依次用洗洁精, 去离子水, 丙酮, 乙醇, 异丙醇各超声 15min, 去除玻璃表面的有机污染物; 蒸镀空穴注入层, 材料为  $MoO_3$ , 厚度为 30nm; 蒸镀第一空穴传输层, 材料为 TAPC, 厚度为 40nm; 蒸镀第一发光层, 材料为 BCzVBi, 厚度为 30nm; 蒸镀第一电子传输层, 材料为 Bphen, 厚度为 50nm; 蒸镀低功函数金属层, 材料为 Ca, 厚度为 2nm; 蒸镀金属掺杂层, 材料包括 Mg 及掺杂在 Mg 中的  $WO_3$ ,  $WO_3$  与 Mg 的质量比 35:100, 厚度为 10nm; 蒸镀酞菁金属层, 材料为 CuPc, 厚度为 2nm; 蒸镀第二空穴传输层, 材料为 TCTA, 厚度为 30nm; 蒸镀第二发光层, 材料为 BCzVBi, 厚度为 30nm; 蒸镀第二电子传输层, 材料为 TPBI, 厚度为 150nm; 蒸镀电子注入层, 材料为  $CsN_3$ , 厚度为 2.5nm; 蒸镀阴极, 材料为 Ag, 厚度为 150nm。最后得到所需要的电致发光器件。蒸镀在真空压力为  $5 \times 10^{-4}$ Pa 下进行, 有机材料蒸镀速率为 0.2nm/s, 金属化合物的蒸镀速率为 5nm/s, 金属的蒸镀速率为 3nm/s。

[0067] 请参阅图 3, 所示为实施例 1 中制备的结构为 ITO/ $MoO_3$ /TAPC/BCzVBi/Bphen/Ca/Mg: $WO_3$ /CuPc/TCTA/BCzVBi/TPBi/ $CsN_3$ /Ag 的有机电致发光器件(曲线 1)与对比例制备的结构为 ITO 玻璃/ $MoO_3$ /TAPC/BCzVBi/Bphen/ $CsN_3$ /Ag 的有机电致发光器件(曲线 2)的亮度与

流明效率的关系。对比例制备的有机电致发光器件中各层厚度与实施例 1 制备的有机电致发光器件中各层厚度相同。

[0068] 从图 3 可以看到,在不同的亮度下,实施例 1 的流明效率都比对比例的要大,实施例 1 制备的有机电致发光器件的最大流明效率为 7.9lm/W,而对比例制备的有机电致发光器件的流明效率仅为 4.8lm/W,而且对比例的流明效率随着亮度的增大而快速下降,这说明,可消除掺杂层与金属层之间的能级差,使电子的注入效率得到提升,形成结晶,结晶后晶体对光有明显的散射作用,提高光散射能力,从而提高出光效率,这种电荷产生层可有效提高有机电致发光器件的发光效率。

[0069] 以下各个实施例制备的有机电致发光器件的流明效率都与实施例 1 相类似,各有机电致发光器件也具有类似的流明效率,在下面不再赘述。

[0070] 实施例 2

[0071] 本实施例制备的结构为 AZO/ $V_2O_5$ /NPB/ADN/TPBi/Ba/Ca:WO<sub>3</sub>/MgPc/NPB/ADN/TAZ/CsN<sub>3</sub>/Pt 的有机电致发光器件。

[0072] 先将 AZO 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;蒸镀制备空穴注入层,材料为  $V_2O_5$ ,厚度为 80nm;蒸镀制备第一空穴传输层,材料为 NPB,厚度为 60nm;蒸镀制备第一发光层,材料为 ADN,厚度为 5nm;蒸镀制备第一电子传输层,材料为 TPBi,厚度为 200nm;制备电荷产生层:由低功函数金属层、金属掺杂层和酞菁金属层组成,低功函数金属层材料为 Ba,厚度为 6nm;金属掺杂层的材料包括 Ca 及掺杂在 Ca 中的 WO<sub>3</sub>,WO<sub>3</sub> 与 Ca 的质量比为 2:5,厚度为 10nm;酞菁金属层的材料为 MgPc,厚度为 2nm;蒸镀制备第二空穴传输层,材料为 NPB,厚度为 20nm;蒸镀制备第二发光层,材料为 ADN,厚度为 7nm;蒸镀制备第二电子传输层,材料为 TAZ,厚度为 40nm;蒸镀制备电子注入层,材料为 CsN<sub>3</sub>,厚度为 0.5nm;蒸镀制备阴极,材料为 Pt,厚度为 60nm,最后得到所需要的电致发光器件。蒸镀在真空压力为  $2 \times 10^{-4}$ Pa 下进行,有机材料蒸镀速率为 0.1nm/s,金属化合物的蒸镀速率为 10nm/s,金属的蒸镀速率为 1nm/s。

[0073] 实施例 3

[0074] 本实施例制备的结构为 IZO/MoO<sub>3</sub>/TAPC/Alq<sub>3</sub>/TAZ/Yb/Ba:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZnPc/TCTA/Alq<sub>3</sub>/Bphen/CsF/Al 的有机电致发光器件。

[0075] 先将 IZO 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;蒸镀制备空穴注入层,材料为 MoO<sub>3</sub>,厚度为 20nm;蒸镀制备第一空穴传输层,材料为 TAPC,厚度为 30nm;蒸镀制备第一发光层,材料为 Alq<sub>3</sub>,厚度为 40nm;蒸镀制备第一电子传输层,材料为 TAZ,厚度为 200nm;蒸镀制备电荷产生层:由低功函数金属层、金属掺杂层和酞菁金属层组成,低功函数金属层的金属为 Yb,厚度为 1nm;金属掺杂层的材料包括 Ba 及掺杂在 Ba 中的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 Ba 的质量比为 1:5,厚度为 20nm;酞菁金属层的材料为 ZnPc,厚度为 1nm;蒸镀制备第二空穴传输层,材料为 TCTA,厚度为 60nm;蒸镀制备第二发光层,材料为 Alq<sub>3</sub>,厚度为 30nm;蒸镀制备第二电子传输层,材料为 Bphen,厚度为 40nm;蒸镀制备电子注入层,材料为 CsF,厚度为 10nm;蒸镀制备阴极,材料为 Al,厚度为 300nm,最后得到所需要的电致发光器件。蒸镀在真空压力为  $5 \times 10^{-3}$ Pa 下进行,有机材料蒸镀速率为 1nm/s,金属化合物的蒸镀速率为 1nm/s,金属的蒸镀速率为 10nm/s。

[0076] 实施例 4

[0077] 本实施例制备的结构为 IZO/MoO<sub>3</sub>/TCTA/DCJTb/Bphen/Mg/Mg:WO<sub>3</sub>/VpC/NPB/DCJTb/TAZ/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Au 的有机电致发光器件。

[0078] 先将 IZO 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;蒸镀制备空穴注入层,材料为 MoO<sub>3</sub>,厚度为 30nm;蒸镀制备第一空穴传输层,材料为 TCTA,厚度为 50nm;蒸镀制备第一发光层,材料为 DCJTb,厚度为 5nm;蒸镀制备第一电子传输层,材料为 Bphen,厚度为 40nm;蒸镀制备电荷产生层:由低功函数金属层、金属掺杂层和酞菁金属层组成,低功函数金属层为 Mg,厚度为 20nm;金属掺杂层的材料包括 Mg 及掺杂在 Mg 中的 WO<sub>3</sub>,WO<sub>3</sub> 与 Mg 的质量比为 3:5,厚度为 5nm;酞菁金属层的材料为 VpC,厚度为 10nm;蒸镀制备第二空穴传输层,材料为 NPb,厚度为 50nm;蒸镀制备第二发光层,材料为 DCJTb,厚度为 5nm;蒸镀制备第二电子传输层,材料为 TAZ,厚度为 100nm;蒸镀制备电子注入层,材料为 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,厚度为 2nm;蒸镀制备阴极,材料为 Au,厚度为 180nm,最后得到所需要的电致发光器件。蒸镀在真空压力为  $8 \times 10^{-4}$ Pa 下进行,有机材料蒸镀速率为 0.3nm/s,金属化合物层的蒸镀速率为 2nm/s,金属的蒸镀速率为 5nm/s。

[0079] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

100

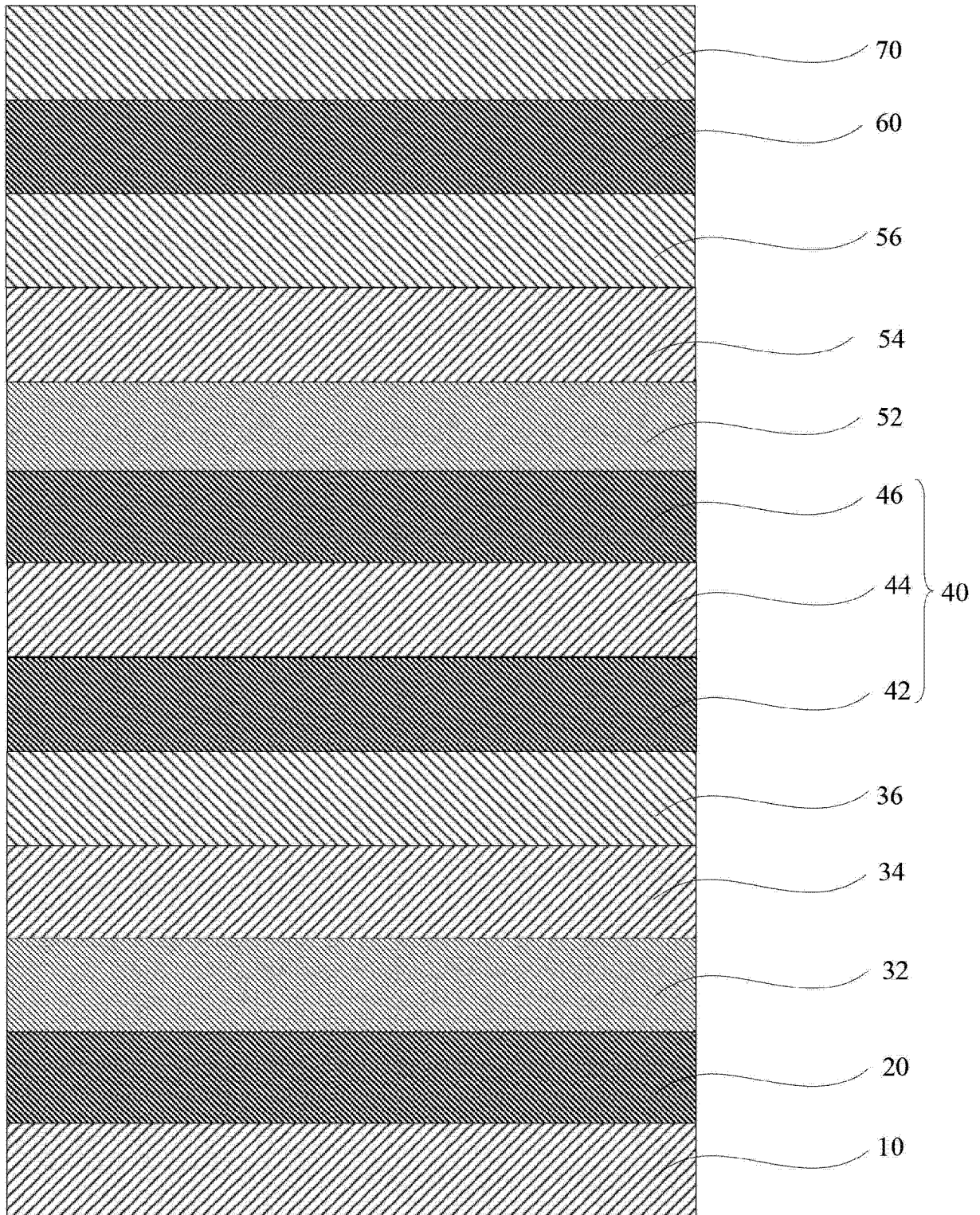


图 1

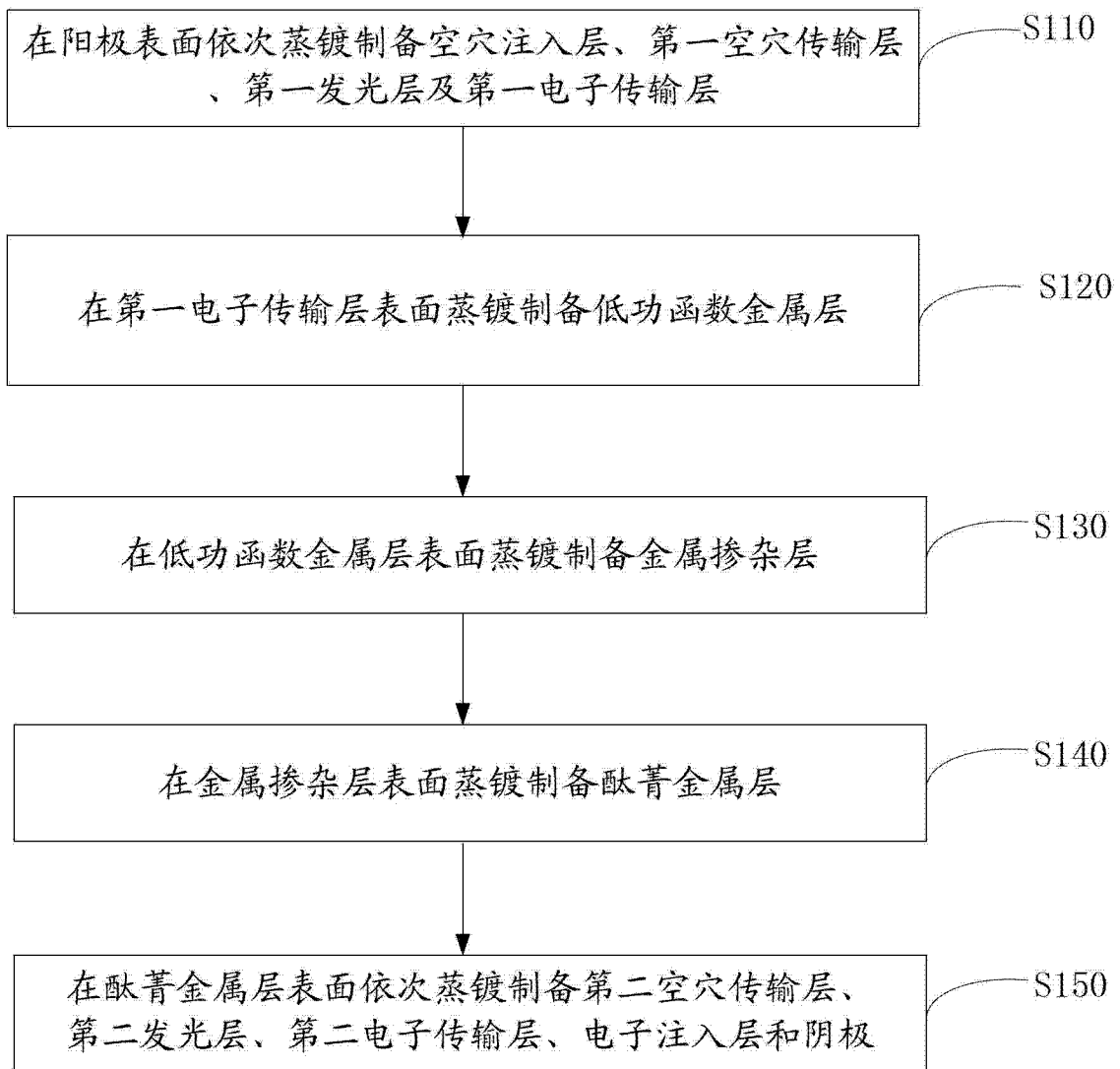


图 2

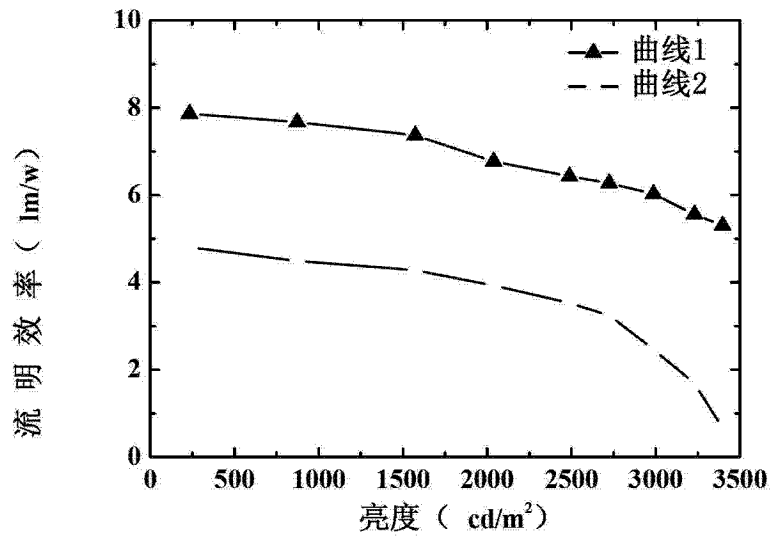


图 3