



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104300084 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201310302820. 1

(22) 申请日 2013. 07. 18

(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 冯小明 王平

(74) 专利代理机构 深圳市隆天联鼎知识产权代  
理有限公司 44232

代理人 刘抗美 刘耿

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

H01L 51/52 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 51/56 (2006. 01)

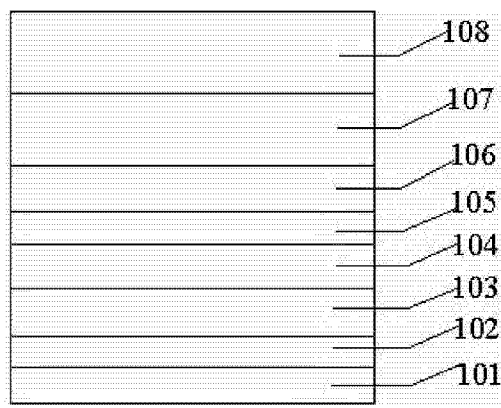
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

有机电致发光器件及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及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为层状结构,该层状结构依次层叠为:阳极导电基板、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层以及阴极复合层,所述阴极复合层由依次层叠的三元掺杂层和金属掺杂层组成。本发明的有机电致发光器件,三元掺杂层 ke 提高光子利用率,有效降低有机材料与阴极之间的电子势垒,使向两侧发射的光散射回到中间;金属掺杂层可提高电子的注入,从而提高阴极复合层导电性和光的反射,有效提高了发光效率。



1. 一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件为层状结构,该层状结构依次层叠为:阳极导电基板、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层以及阴极复合层,其特征在于,所述阴极复合层由依次层叠的三元掺杂层和金属掺杂层组成;其中,

所述三元掺杂层由质量比为 10:4:1~20:5:1 的有机硅小分子、钠盐以及锌化合物组成;所述有机硅小分子为二苯基二(o-甲苯基)硅、p-二(三苯基硅)苯、1,3-双(三苯基硅)苯或 p-双(三苯基硅)苯;所述钠盐为碳酸钠、氟化钠、氯化钠或溴化钠;所述锌化合物为氧化锌、硫化锌、硒化锌或氯化锌;

所述金属掺杂层由质量比为 5:1:1~20:8:1 的低功函数金属、高功函数金属与金属硫化物组成;所述低功函数金属的功函数为  $-2.0\text{eV}\sim-3.5\text{eV}$ ,所述低功函数金属为镁、锶、钙或镱;所述高功函数金属的功函数为  $-4.0\text{eV}\sim-5.5\text{eV}$ ,所述高功函数金属为银、铝、铂或金;所述金属硫化物为硫化锌、硫化镉、硫化镁或硫化铜。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述三元掺杂层的厚度为  $50\sim 200\text{nm}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述金属掺杂层的厚度为  $200\sim 400\text{nm}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述导电阳极基底的材质为铟锡氧化物玻璃、铝锌氧化物玻璃或铟锌氧化物玻璃;

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-甲苯基)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;

所述发光层的材质为 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质为 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质为碳酸铯、氟化铯、叠氮铯或者氟化锂。

5. 一种有机电致发光器件的制备方法,包括如下步骤:

(a) 在清洗干净的阳极导电基底的阳极导电层上,采用蒸镀的方法依次层叠制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层;

(b) 采用蒸镀的方法在所述电子注入层上制备三元掺杂层;随后,在所述三元掺杂层上采用蒸镀的方法制备低功函数金属掺杂层;其中,

所述三元掺杂层由质量比为 10:4:1~20:5:1 的有机硅小分子、钠盐以及锌化合物组成;所述有机硅小分子为二苯基二(o-甲苯基)硅、p-二(三苯基硅)苯、1,3-双(三苯基硅)苯或 p-双(三苯基硅)苯;所述钠盐为碳酸钠、氟化钠、氯化钠或溴化钠;所述锌化合物为氧化锌、硫化锌、硒化锌或氯化锌;

所述金属掺杂层由质量比为 5:1:1~20:8:1 的低功函数金属、高功函数金属与金属硫化物组成;所述低功函数金属的功函数为  $-2.0\text{eV}\sim-3.5\text{eV}$ ,所述低功函数金属为镁、锶、钙或镱;所述高功函数金属的功函数为  $-4.0\text{eV}\sim-5.5\text{eV}$ ,所述高功函数金属为银、铝、铂或金;

所述金属硫化物为硫化锌、硫化镉、硫化镁或硫化铜。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所三元掺杂层的厚度为 50~200nm。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述金属掺杂层的厚度为 200~400nm。

8. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述蒸镀的压强为  $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ Pa,在所述步骤 (a) 中,所述蒸镀的速率为 0.1 ~ 1nm/s,在所述步骤 (b) 中,所述蒸镀速率为 1 ~ 10nm/s,所述电子束蒸镀的能量密度为 10 ~ 100W/cm<sup>2</sup>。

## 有机电致发光器件及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光电子器件领域,尤其涉及一种有机电致发光器件。本发明还涉及该有机电致发光器件的制备方法。

### 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ITO玻璃上以有机发光材料制作一层几十纳米厚的发光层,发光层上方设有一层低功函数的金属电极。当电极上加有电压时,发光层就产生光辐射。

[0003] OLED器件具有主动发光、发光效率高、功耗低、且轻、薄、无视角限制等优点,被业内人士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。作为一项崭新的照明和显示技术,OLED技术在过去的十多年里发展迅猛,取得了巨大的成就。由于全球越来越多的照明和显示厂家纷纷投入研发,大大的推动了OLED的产业化进程,使得OLED产业的成长速度惊人,目前已经到达了大规模量产的前夜。

[0004] 在传统的发光器件中,器件内部的光只有18%左右是可以发射到外部去的,而其他的部分会以其他形式消耗在器件外部,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,从而导致整体出光性能较低。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决上述现有技术存在的问题和不足,提供一种有机电致发光器件及其制备方法,通过改进阴极复合层,来提高有机电致发光器件的出光效率。

[0006] 本发明针对上述技术问题而提出的技术方案为:一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件为层状结构,该层状结构依次层叠为:阳极导电基板、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层以及阴极复合层,其特征在于,所述阴极复合层由依次层叠的三元掺杂层和金属掺杂层组成;其中,

所述三元掺杂层由质量比为10:4:1~20:5:1的有机硅小分子、钠盐以及锌化合物组成;所述有机硅小分子为二苯基二(o-甲苯基)硅、p-二(三苯基硅)苯、1,3-双(三苯基硅)苯或p-双(三苯基硅)苯;所述钠盐为碳酸钠、氟化钠、氯化钠或溴化钠;所述锌化合物为氧化锌、硫化锌、硒化锌或氯化锌;

所述金属掺杂层由质量比为5:1:1~20:8:1的低功函数金属、高功函数金属与金属硫化物组成;所述低功函数金属的功函数为-2.0eV~-3.5eV,所述低功函数金属为镁、铯、钙或镱;所述高功函数金属的功函数为-4.0eV~-5.5eV,所述高功函数金属为银、铝、铂或金;所述金属硫化物为硫化锌、硫化镉、硫化镁或硫化铜。

[0007] 进一步地,所述三元掺杂层的厚度为50~200nm。

[0008] 进一步地,所述金属掺杂层的厚度为200~400nm。

[0009] 进一步地,所述导电阳极基底的材质为铟锡氧化物玻璃、铝锌氧化物玻璃或铟锌

氧化物玻璃；

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；

所述发光层的材质为 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、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质为 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质为碳酸铯、氟化铯、叠氮铯或者氟化锂。

[0010] 本发明还涉及上述有机电致发光器件的制备方法，包括如下步骤：

(a) 在清洗干净的阳极导电基底的阳极导电层上，采用蒸镀的方法依次层叠制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层；

(b) 采用蒸镀的方法在所述电子注入层上制备三元掺杂层；随后，在所述三元掺杂层上采用蒸镀的方法制备低功函数金属掺杂层；其中，

所述三元掺杂层由质量比为 10:4:1~20:5:1 的有机硅小分子、钠盐以及锌化合物组成；所述有机硅小分子为二苯基二(o-甲基)硅、p-二(三苯基硅)苯、1,3-双(三苯基硅)苯或 p-双(三苯基硅)苯；所述钠盐为碳酸钠、氟化钠、氯化钠或溴化钠；所述锌化合物为氧化锌、硫化锌、硒化锌或氯化锌；

所述金属掺杂层由质量比为 5:1:1~20:8:1 的低功函数金属、高功函数金属与金属硫化物组成；所述低功函数金属的功函数为 -2.0eV~-3.5eV，所述低功函数金属为镁、铯、钙或镱；所述高功函数金属的功函数为 -4.0eV~-5.5eV，所述高功函数金属为银、铝、铂或金；所述金属硫化物为硫化锌、硫化镉、硫化镁或硫化铜。

[0011] 进一步地，所述三元掺杂层的厚度为 50~200nm。

[0012] 进一步地，所述金属掺杂层的厚度为 200~400nm。

[0013] 进一步地，所述蒸镀的压强为  $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$  Pa，在所述步骤 (a) 中，所述蒸镀的速率为 0.1 ~ 1nm/s，在所述步骤 (b) 中，所述蒸镀速率为 1 ~ 10nm/s，所述电子束蒸镀的能量密度为 10 ~ 100W/cm<sup>2</sup>。

[0014] 与现有技术相比，本发明的有机电致发光器件及其制备方法，存在以下的优点：本发明的有机电致发光器件，在电子注入层之上先制备一层由有机硅小分子，钠盐以及锌化合物组成的三元掺杂层，有机硅小分子室温下可结晶，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，从而不会与金属层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），提高光子利用率。同时，有机硅小分子 HOMO 能级较低，达到 -7.5eV，可阻挡空穴穿越到阴极，钠盐功函数较低，与有机材料的 LUMO 能级相差较小，可有效降低有机材料与阴极之间的电子势垒，提高电子的注入效率，锌化合物材料粒径较大（约为 20 ~ 50nm 左右），可有效提高光的散射，使向两侧发射的光散射回到中间；接着制备由低功函数金属、高功函数金属和金属硫化物组成的金属掺杂层，低功函数金属金属有利于提高电子的注入，从而提高出光效率，同时提高阴极复合层导电性，高功

数金属可提高光的反射,同时,由于功函数比较高,因此其稳定性较好,可提高阴极复合层稳定性,金属硫化物可提高阴极复合层反射,可有效提高阴极复合层的发光效率。

### 附图说明

[0015] 图 1 是本发明有机电致发光器件的结构示意图。

[0016] 图 2 是本发明有机电致发光器件与对比例的电流密度与电流效率的关系图。

### 具体实施方式

[0017] 以下结合实施例,对本发明予以进一步地详尽阐述。

[0018] 本发明的有机电致发光器件为层状结构,如图 1 所示,该层状结构依次层叠的阳极导电基板 101、空穴注入层 102、空穴传输层 103、发光层 104、电子传输层 105、电子注入层 106、阴极复合层(三元掺杂层 107 和金属掺杂层 108 组成)。

[0019] 在有机电致发光器件中,阳极导电基板 101 的材质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 101。在实际应用中,可以在阳极导电基板 101 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 101 为现有技术,在此不再赘述。

[0020] 其他功能层的材质和厚度如下:

所述空穴注入层采用三氧化钼( $\text{MoO}_3$ ),还可采用三氧化钨( $\text{WO}_3$ )或五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ ),厚度为 20 ~ 80nm,优选为  $\text{WO}_3$ ,厚度为 45nm。

[0021] 所述空穴传输层采用 1,1-二[4-[N,N'-二(p-甲基)氨基]苯基]环己烷(TAPC)、4,4',4''-三(咔唑-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,优选为 NPB,厚度为 30nm。

[0022] 所述发光层为 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-咔唑乙烯基)-1,1'-联苯(BCzVBi)或 8-羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ ),厚度为 5 ~ 40nm,发光层优选为  $\text{Alq}_3$ ,优选厚度为 22nm。

[0023] 所述电子传输层材料为 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,优选 TAZ,优选厚度为 70nm。

[0024] 所述电子注入层为碳酸铯( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )、氟化铯( $\text{CsF}$ )、叠氮铯( $\text{CsN}_3$ )或氟化锂(LiF),厚度为 0.5 ~ 10nm,优选为 LiF,优选厚度为 0.7nm。

[0025] 所述复合阴极由三元掺杂层和金属掺杂层组成,其中,

所述三元掺杂层为由质量比为 10:4:1 ~ 20:5:1 的有机硅小分子、钠盐以及锌化合物组成。所述有机硅小分子为二苯基二(o-甲基)硅(UGH1)、p-二(三苯基硅)苯(UGH2)或 1,3-双(三苯基硅)苯(UGH3)或 p-双(三苯基硅)苯(UGH4);所述的钠盐为碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、氟化钠( $\text{NaF}$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )或溴化钠( $\text{NaBr}$ );所述的锌化合物为氧化锌( $\text{ZnO}$ )、硫化锌( $\text{ZnS}$ )、硒化锌( $\text{ZnSe}$ )或氯化锌( $\text{ZnCl}_2$ ),厚度为 50 ~ 200nm。

[0026] 所述金属掺杂层由质量比为 5:1:1~20:8:1 的低功函数金属、高功函数金属与金属硫化物组成。所述低功函数金属功函数为  $-2.0\text{eV}\sim-3.5\text{eV}$ ，材料为镁(Mg)、锶(Sr)、钙(Ca)或镱(Yb)；所述的高功函数金属功函数为  $-4.0\text{eV}\sim-5.5\text{eV}$ ，材料为银(Ag)、铝(Al)、铂(Pt)或金(Au)；所述金属硫化物材料为硫化锌(ZnS)、硫化镉(CdS)、硫化镁(MgS)或硫化铜(CuS)，厚度为 200~400nm。

[0027] 本发明还涉及上述有机电致发光器件的制备方法，包括如下步骤：

(a) 在清洗干净的阳极导电基底的阳极导电层上，采用蒸镀的方法依次层叠制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层；

(b) 采用蒸镀的方法在电子注入层上制备三元掺杂层；随后，在所述三元掺杂层上采用蒸镀的方法制备低功函数金属掺杂层；其中，

所述蒸镀的压强为  $5\times 10^{-5}\sim 2\times 10^{-3}\text{Pa}$ ，在所述步骤(a)中，所述蒸镀的速率为  $0.1\sim 1\text{nm/s}$ ，在所述步骤(b)中，所述蒸镀速率为  $1\sim 10\text{nm/s}$ ，所述电子束蒸镀的能量密度为  $10\sim 100\text{W/cm}^2$ 。

[0028] 以下以实施例对本发明的有机电致发光器件及其制备步骤进行具体说明：

#### 实施例 1

本实施例中的有机电致发光器件为层状结构，每层依次为：

阳极导电基底、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极复合层(即依次层叠的三元掺杂层和金属掺杂层)。

[0029] 具体依次为：ITO 玻璃基板、 $\text{V}_2\text{O}_5$  层、TCTA 层、ADN 层、Bphen 层、CsF 层、UGH1:NaF:ZnSe 层、Mg:Ag:ZnS 层。(冒号“:”表示相互掺杂。)

上述有机电致发光器件依次按如下步骤制备：

1、先将 ITO 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；

2、然后在 ITO 玻璃基底上，以  $0.2\text{nm/s}$  的蒸镀速率为依次蒸镀制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层，具体为：

空穴注入层，材料为  $\text{V}_2\text{O}_5$ ，厚度为 50nm；

空穴传输层，材料为 TCTA，厚度为 60nm；

发光层，材料为 ADN，厚度为 5nm；

电子传输层，材料为 Bphen，厚度为 200nm；

电子注入层，材料为 CsF，厚度为 10nm；

3、最后在电子注入层上， $8\times 10^{-5}\text{Pa}$  的工作压强下，以  $3\text{nm/s}$  的蒸镀速率依次蒸镀阴极复合层中的三元掺杂层和金属掺杂层，具体为：

a) 采用电子束制备三元掺杂层，所选材料为质量比为 12:4.5:1 的 UGH1、NaF 以及 ZnSe，厚度为 150nm，电子束蒸镀的能量密度为  $50\text{W/cm}^2$ ；

b) 采用热阻蒸镀方法制备金属掺杂层，所选材料为按质量比 10:3:1 掺杂的 Mg、Ag 与 ZnS，厚度为 250nm。

#### [0030] 实施例 2

本实施例中的有机电致发光器件为层状结构，每层依次为：

阳极导电基底、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极复合

层(即依次层叠的三元掺杂层和金属掺杂层)。

[0031] 具体依次为:ITO 玻璃基板、 $V_2O_5$  层、TCTA 层、ADN 层、Bphen 层、CsF 层、UGH2:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:Zn 层、Ca:Al:CdS 层。(冒号“:”表示相互掺杂。)

上述有机电致发光器件依次按如下步骤制备:

1、先将 ITO 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;

2、然后在 ITO 玻璃基底上,以 0.1nm/s 的蒸镀速率为依次蒸镀制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层,具体为:

空穴注入层,材料为  $V_2O_5$ ,厚度为 50nm;

空穴传输层,材料为 TCTA,厚度为 60nm;

发光层,材料为 ADN,厚度为 5nm;

电子传输层,材料为 Bphen,厚度为 200nm;

电子注入层,材料为 CsF,厚度为 10nm;

3、最后在电子注入层上, $2 \times 10^{-3}$ Pa 的工作压强下,以 10nm/s 的蒸镀速率依次蒸镀阴极复合层中的三元掺杂层和金属掺杂层,具体为:

a) 采用电子束制备三元掺杂层,所选材料为质量比为 20:5:1 的 UGH2、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 以及 Zn,厚度为 200nm,电子束蒸镀的能量密度为  $10W/cm^2$ ;

b) 采用热阻蒸镀方法制备金属掺杂层,所选材料为按质量比 5:1:1 掺杂的 Ca、Al 与 CdS,厚度为 400nm。

### [0032] 实施例 3

本实施例中的有机电致发光器件为层状结构,每层依次为:

阳极导电基底、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极复合层(即依次层叠的三元掺杂层和金属掺杂层)。

[0033] 具体依次为:ITO 玻璃基板、MoO<sub>3</sub> 层、TAPC 层、BCzVBi 层、TPBi 层、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 层、UGH3:NaCl:ZnO 层、Sr:Pt:MgS 层。(冒号“:”表示相互掺杂。)

上述有机电致发光器件是采用如下步骤制备的:

1、先将 ITO 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;

2、然后在 ITO 玻璃基底上,以 1nm/s 的蒸镀速率,依次蒸镀制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层,具体为:

空穴注入层,材料为 MoO<sub>3</sub>,厚度为 20nm;

空穴传输层,材料为 TAPC,厚度为 30nm;

发光层,材料为 BCzVBi,厚度为 40nm;

电子传输层,材料为 TPBi,厚度为 60nm;

电子注入层,材料为 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,厚度为 0.5nm;

3、最后在电子注入层上, $5 \times 10^{-5}$ Pa 的工作压强下,以 1nm/s 的蒸镀速率依次蒸镀阴极复合层中的三元掺杂层和金属掺杂层,具体为:

a) 采用电子束制备三元掺杂层,所选材料为质量比为 10:4:1 的 UGH3、NaCl 以及 ZnO,厚度为 50nm,电子束蒸镀的能量密度为  $100W/cm^2$ ;



b) 采用热阻蒸镀方法制备金属掺杂层,所选材料为按质量比 20:8:1 掺杂的 Sr、Pt 与 MgS,厚度为 50nm。

#### [0034] 实施例 4

本实施例中的有机电致发光器件为层状结构,每层依次为:

阳极导电基底、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极复合层(即依次层叠的三元掺杂层和金属掺杂层)。

[0035] 具体依次为:ITO 玻璃基板、 $WO_3$  层、TAPC 层、DCJTb 层、 $CsN_3$  层、CsF 层、UGH4 :NaBr :ZnCl 层、Yb :Au :CuS 层。(冒号“:”表示相互掺杂。)

上述有机电致发光器件是采用如下步骤制备的:

1、先将 ITO 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;

2、然后在 ITO 玻璃基底上,以 0.2nm/s 的蒸镀速率,依次蒸镀制备空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层,具体为:

空穴注入层,材料为  $WO_3$ ,厚度为 30nm;

空穴传输层,材料为 TAPC,厚度为 50nm;

发光层,材料为 DCJTb,厚度为 5nm;

电子传输层,材料为 Bphen,厚度为 40nm;

电子注入层,材料为  $CsN_3$ ,厚度为 1nm;

3、最后在电子注入层上, $5 \times 10^{-4}$ Pa 的工作压强下,以 5nm/s 的蒸镀速率依次蒸镀阴极复合层中的三元掺杂层和金属掺杂层,具体为:

a) 采用电子束制备三元掺杂层,所选材料为质量比为 15:4:1 的 UGH4、NaBr 以及 ZnCl,厚度为 100nm,电子束蒸镀的能量密度为  $30W/cm^2$ ;

b) 采用热阻蒸镀方法制备金属掺杂层,所选材料为按质量比 15:5:1 掺杂的 Yb、Au 与 CuS,厚度为 350nm。

[0036] 以上所涉及的测试与制备设备分别为高真空镀膜系统(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 测试电学性能以及日本柯尼卡美能达公司的 CS-100A 色度计测试亮度和色度。

[0037] 图 1 是实施例 1 的有机电致发光器件的结构图,具体为:ITO 玻璃/ $WO_3$ /NPB/ $Alq_3$ /TAZ/LiF/UGH1:NaF:ZnSe/Mg:Ag:ZnS。而对比例为常用的有机电致发光器件结构:ITO 玻璃/ $WO_3$ /NPB/ $Alq_3$ /TAZ/LiF/Ag;其中,斜杆“/”表示层状结构,冒号“:”表示相互掺杂。图 2 中是两者电流密度与电流效率的关系曲线。

[0038] 从图 2 可以看到,在不同电流密度下,实施例 1 的电流效率均大于对比例,实施例 1 的最大的流明效率为 10.20lm/W,而对比例仅为 7.05 lm/W。这说明复合阴极提高了光子利用率和电子的注入效率,阻挡空穴穿越到阴极与电子复合淬灭,隔绝氧气和水汽进入到器件中,从而提高了阴极复合层反射和导电性,同时提高了有机电致发光器件的发光效率。

[0039] 本发明的有机电致发光器件及该有机电致发光器件的制备方法,存在以下的优点:

与现有技术相比,本发明的机电致发光器件及其制备方法,存在以下的优点:本发明的

有机电致发光器件,在电子注入层之上先制备一层由有机硅小分子,钠盐以及锌化合物组成的三元掺杂层,有机硅小分子室温下可结晶,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,从而不会与金属层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),提高光子利用率。同时,有机硅小分子 HOMO 能级较低,达到  $-7.5\text{eV}$ ,可阻挡空穴穿越到阴极,钠盐功函数较低,与有机材料的 LUMO 能级相差较小,可有效降低有机材料与阴极之间的电子势垒,提高电子的注入效率,锌化合物材料粒径较大(约为  $20 \sim 50\text{nm}$  左右),可有效提高光的散射,使向两侧发射的光散射回到中间;接着制备由低功函数金属、高功函数金属和金属硫化物组成的金属掺杂层,低功函数金属金属有利于提高电子的注入,从而提高出光效率,同时提高阴极复合层导电性,高功函数金属可提高光的反射,同时,由于功函数比较高,因此其稳定性较好,可提高阴极复合层稳定性,金属硫化物可提高阴极复合层反射,可有效提高阴极复合层的发光效率。

[0040] 上述内容,仅为本发明的较佳实施例,并非用于限制本发明的实施方案,本领域普通技术人员根据本发明的主要构思和精神,可以十分方便地进行相应的变通或修改,故本发明的保护范围应以权利要求书所要求的保护范围为准。

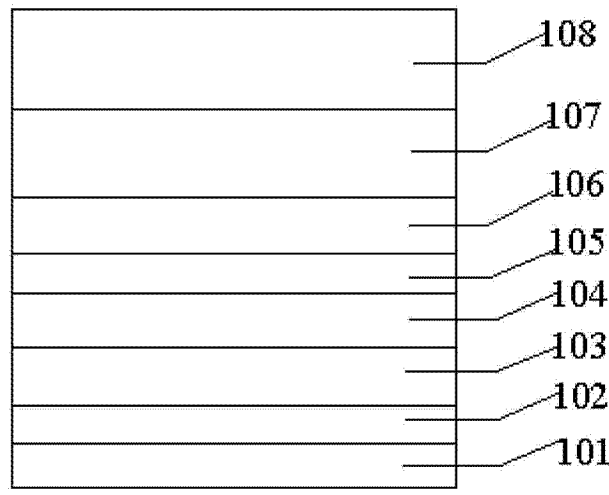


图 1

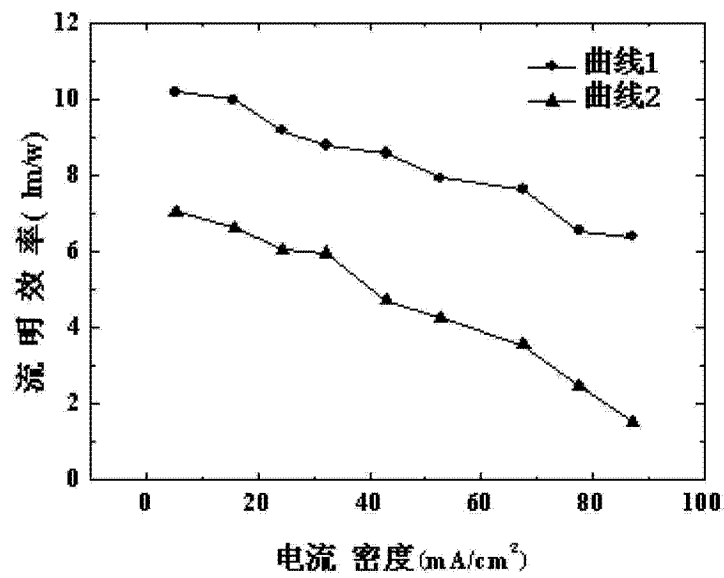


图 2