

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)



[12] 实用新型专利说明书

专利号 ZL 200620028607.1

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 2935479Y

[22] 申请日 2006.4.14

[21] 申请号 200620028607.1

[73] 专利权人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 设计人 李文连 苏文明 初蓓 毕德锋

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 王立伟

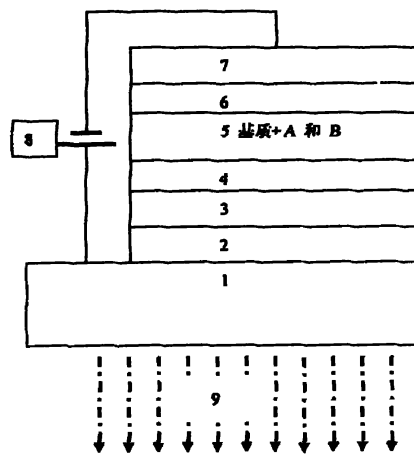
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 实用新型名称

同一发光层含有双掺杂染料共发射的有机发光二极管

[57] 摘要

本实用新型是一种同一发光层含有双掺杂染料共发射的有机发光二极管，属于有机发光二极管 (OLED) 器件领域，该有机发光二极管的特征是：在空穴传输层(4)和电子传输层(6)之间有双掺杂染料发光层(5)；或在空穴注入层(3)与电子传输层(6)之间有双掺杂染料发光层(5)；双掺杂染料的发光层(5)的基质材料与掺杂剂材料(A)和(B)采用共蒸发技术制成均匀的薄膜；在发光层(5)掺杂 EL 机制不同的两种发光染料分子，大大减弱两种掺杂分子间相互作用引起的浓度猝灭，可以完全避免形成激发二聚体能态，还可以克服两种掺杂剂分别掺杂到两个不同发射层基质的工艺不容易控制的缺点，不但可以提高 OLED 器件的电致发光性能，还可以获得需要的发光颜色。



1 同一发光层含有双掺杂染料共发射的有机发光二极管,包括衬底(1)、透明导电膜(2)、空穴注入层(3)、空穴传输层(4)、双掺杂染料的发光层(5)、电子传输层(6)、电子注入层/阴极(7);其特征在于:

a、在空穴传输层(4)和电子传输层(6)之间夹着一层双掺杂染料发光层(5);

b、在空穴注入层(3)与电子传输层(6)之间夹着一层双掺杂染料发光层(5)。

2、根据权利要求1所述的同一发光层含有双掺杂染料共发射的有机发光二极管,其特征在于:双掺杂染料的发光层(5)基质材料是具有电子传输特性的材料①Alq₃或PBD,或是具有空穴传输特性的材料②NPB,TPD或双极性的CBP;基质材料的厚度选取10 nm — 30 nm。

3、根据权利要求1所述的同一发光层含有双掺杂染料共发射的有机发光二极管,其特征在于:衬底(1)用玻璃或透明塑料;透明导电膜(2)选用ITO透明导电膜;空穴注入层材料(3)选用CuPc, m-MTDATA或2-TNATA,当选择CuPc时,厚度选取1 nm~5 nm,当选择m-MTDATA或2-TNATA时厚度选取10 nm~30 nm;空穴传输层材料(4)选用NPB或TPD,厚度选取10 nm~30 nm;电子传输层材料(6)选择Alq₃或PBD,它们的厚度可选取20 nm~30 nm,电子注入层(7)可以选择LiF, CsF, BaF₂或NaCl。

同一发光层含有双掺杂染料共发射的有机发光二极管

技术领域

本实用新型属于有机发光二极管（OLED）器件领域，属于一种有机发光二极管器件结构设计。

背景技术

有机发光二极管发展到今天，已经达到工业化程度，要提高有机发光二极管性能特别是发光效率，一般都采用掺杂式器件结构，即选择一种LUMO-HOMO带隙比较宽且具有某种载流子传输性能的材料作为基质（Host），选择高发光效率的荧光或磷光染料作为它的掺杂剂（Dopant）材料，目的都是为了提高器件发光效率和工作稳定性，以往为了提高EL效率多采用提高掺杂剂分子浓度，但同种分子浓度的提高往往会产生降低发光效率的分子聚集态或者形成激发二聚体能态（excimer state），如对比文献：

[1] T Wakimoto, Y Yonemoto, J Funaki, M Tsuchida, R Murayama, H Nakada, H Matsumoto, S Yamamura, M Nomura, *Synthetic Metals* 91, 132 (1997);

[2] J. R.Gong, L.Wan, S.B.Lei, C.L.Bai, X.H.Zhang, S.T.Lee, *J. Phys. Chem. B* 109, 1675 (2005)。通过分析掺杂型EL器件的发光机制发现有两种占优势的EL机制，一种是基质到掺杂剂的能量传递机制，即载流子在基质分子上复合形成激子，然后把能量传递给掺杂剂分子，最后掺杂剂分子激子辐射衰减而发光即能量传递型电致发光（EL）；还有另外一种发光机制是载流子经由基质分子直接被掺杂剂分子陷获，然后载流子在掺杂剂分子上复合成

激子最后辐射衰减而发光即陷获型EL，如对比文献：

[3] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989) ;

[4] C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, Optoelectronics 6 25 , (1991) ;

[5] K. Utsuki and S. Takano, J. Electrochem. Soc. 139, 3610 (1992) ;

如可以完全避免对比文献[6] A. A. Shoustikov, Y. You, M. E. Thompson, IEEE J. Sel Top Quantum Electron. 4, 3 (1998)描述的高浓度单一掺杂分子间的相互作用以及激发二聚体能态的形成。

另外也有人采用两种掺杂剂分别掺杂到OLED的两个不同发射层中的办法，如对比文献：

[8] C.-H. Kim, and J. Shina, Appl Phys Lett., 80, 2201 (2002) ,

[9] K. O. Cheon and J. Shinar, Appl. Phys. Lett., 81, 1738, (2002) ,

[11] Yen-Shih Huang, Jwo-Huei Jou, Wen-Kuo Weng and Jia-Ming Liu Appl. Phys. Lett., 80, 2782 (2002) , 但是这种方法会出现器件结构复杂，制备工艺不容易控制的不足。

发明内容

为了解决上述背景技术中高浓度单一分子间的相互作用以及激发二聚体能态的形成问题，及克服双掺杂剂掺在不同发光层的器件结构复杂、制备工艺不容易控制的不足，本发明的目的在于利用双掺杂剂掺在同一发光层内，明显降低单一掺杂剂的染料分子浓度，这样不但防止其浓度猝灭，还可以提高发光效率。

为实现上述目的本发明将要提供即可以使 **OLED** 器件性能得到明显提高, 同时还会使器件结构易于设计，制作工艺简洁、并在同一发光层含有双

掺杂染料共发射的有机发光二极管。

1 本发明 **OLED** 器件结构包括：衬底、透明导电膜、空穴注入层，空穴传输层、双掺杂染料发光层、电子传输层、电子注入层阴极。本实用新型的特点是：在空穴传输层和电子传输层之间有双掺杂染料发光层。

2 或衬底、透明导电膜、空穴注入层、双掺杂染料发光层、电子传输层、电子注入层阴极；在空穴注入层与电子传输层之间有双掺杂染料发光层。

3 双掺杂染料发光层是由具有电子传输特性基质①或空穴传输特性基质②（也称为主体或母体）材料和两种掺杂染料分子材料 *A* 和 *B* 构成。

根据 3 中①双掺杂染料发光基质是选择具有电子传输特性的材料 Alq_3 或 PBD；

3 中②或者是选择具有空穴传输特性的材料 NPB 或者 TPD；

发光层的基质选择 Alq_3 ，它的两种掺杂染料 A 和 B 分别选择 DMQA (N,N'-Dimethyl-quinacridone) 和 C6 (Coumarin6) 的组合以便获得高效绿光器件；或者发光层基质选择 NPB，它的两种掺杂染料 A 和 B 分别选择 **Rubrene (5,6,11,12-tetra-phenylnaphthacene)**和 DMQA 分别用作白光的黄色和绿光光谱成分，再利用从 NPB 向 DMQA 的不完全能量传递产生 NPB 发的部分蓝光可以获得白光 OLED 器件，因为：

DCM2 掺杂在 NPB 中后会产生陷获机制的 EL 过程，并在 NPB 中产生橙红色 EL 发射，再向 NPB 中掺杂 EL 过程中能量传递机制占优势的掺杂染料，例如，DMQA，再利用从 NPB 向 DMQA 的不完全能量传递产生 NPB 发的部分蓝光可以获得白光 OLED 器件。例如发红光磷光掺杂剂 Ir；荧光掺杂剂 DCJTb；还可以选择发绿光的磷光材料 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ，及 DMQA 组合。

本实用发明的优点在于：

1 利用两种掺杂染料共掺杂的器件基质薄膜层的材料选择范围宽

这是因为许多电子传输材料和空穴传输材料都可以用作双掺杂染料的

OLED 基质薄膜层；

2 薄膜层中的双掺杂染料可以克服单个掺杂型器件的浓度猝灭问题；

3 通过双掺杂剂的染料在薄膜层中的不同组合,有机发光二极管(OLED)的发射层含有双发射掺杂染料时不但可以提高 OLED 器件的 EL 性能,还可以获得需要的发光颜色,原则上可以获得高效绿色,红色以及白光 OLED 器件

4 双掺杂剂的染料的 OLED 器件制作工艺简单

用本实新型在同一基质中掺杂 EL 机制不同的两种发光染料分子,在保持各自最佳掺杂浓度的同时仍然可以获得高的 EL 效率,其理由是电荷陷获过程要比 Förster 能量传递过程快得多,可以大大减弱两种掺杂分子间相互作用引起的浓度猝灭,因为浓度猝灭主要产生于同种分子间的相互作用。

利用两种的不同发光机制即一种 EL 过程为载流子陷获机制,而另外一种 EL 过程为能量传递机制,最后即使两种浓度总和与原来任意一种单独掺杂时的浓度一样高,器件的发光也不会产生浓度猝灭。

附图说明

图 1 是本发明有机发光二极管结构示意图,也是摘要附图;

图 2 是第二种结构示意图;其中包括衬底 1、透明导电膜 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、含双掺杂染料的发光层 5、电子传输层 6、电子注入层阴极 7。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明做进一步说明,但本实用新型不限于这些实施例。

本发明的器件中包括衬底 1、透明导电膜 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、含双掺杂染料的发光层 5、电子传输层 6、电子注入层阴极 7、外电路 8、发射光线 9。

衬底1用玻璃或透明塑料；透明导电膜（空穴收集电极）2选用ITO透明导电膜；空穴注入层材料3可以选用CuPc、m-MTDATA或2-TNATA，当选择CuPc时，厚度选取1 nm~5 nm，当选择m-MTDATA或2-TNATA时厚度选取10 nm~30 nm；

空穴传输层4的材料采用二胺衍生物（*diamine derivative*）可以选用NPB或TPD：如TPD、NPB，厚度选取10 nm~30 nm；

含双掺杂染料的发光层5的基质材料可以是具有电子传输特性的材料Alq₃或PBD，Alq₃为 [tris（8-hydroxyquinoline）aluminum]，PBD为[2-（4-biphenyl）-5-（4-tert-butylphenyl）1,3,4-oxadiazole]等；含双掺杂染料的发光层5的基质材料或者是选择具有空穴传输特性的材料NPB或者TPD等，也可以是双极性的CBP（4‘4-N’ ,N” -8-dicarbazolebiphenyl）；发光层5的基质两种掺杂剂材料A和B选择NPB，它的掺杂剂材料A和B分别选择**Rubrene（5,6,11,12-tetra-phenylnaphthacene）**和DMQA分别用作白光的黄色和绿光光谱成分，DCM₂和 DMQA、Ir（DPF）₃和DCJT_B或Ir（ppy）₃和DMQA等，掺杂剂材料A和B要与发光层5的基质材料采用共蒸发技术成均匀的薄膜，掺杂剂材料A和B的质量百分比含量分别为0.01-3% 和0.01-5%。电子传输层材料6选择Alq₃或PBD，它们的厚度可选取20 nm~30 nm，电子注入层7可以选择LiF，CsF，BaF₂或NaCl等，阴极薄膜材料一般选择金属铝。

本发明的器件在外电路8的3 V~20 V 直流电压驱动下，可以从透明导电膜2（ITO）的底部透明基板给出EL发射光线9。这种EL发射可以是共发射的绿光或红光，或者共发射黄光，红光和基质发射的蓝光组成的白光。

实施例1：

本实用新型选用图1所示的结构。在本实施例中，首先透明导电膜2选

择 ITO 膜作为作为阳极($20\Omega/\square$),洗净并经过 O_2 等离子等处理之后,在高真空 ($3-2 \times 10^{-4}$ 帕)下依次在 ITO 膜上热蒸发有机物和金属电极,晶体振荡器监控所有被蒸发物质的薄膜厚度;所有物质在蒸发过程中不破坏真空。具体是:空穴注入层 3 采用 CuPc (厚度为 1.5 nm),空穴传输层 4 采用 NPB 材料, (厚度 50 nm), 双掺杂发光层 5: 采用三源同时蒸发 Alq3: 0.8% DMQA +0.8% Coumarin6 (厚度为 30nm), Alq3(厚度为 30nm), LiF(0.8 nm),Al(150 nm)。

在 13 V 驱动下最大亮度可达 $50,000 \text{ cd/m}^2$; 在 20 mA/cm^2 电流驱动下, EL 效率可达 9.33 cd/A , 比单掺杂同样浓度 (1.6%) 的 DMQA ($\sim 5.0 \text{ cd/A}$) 和 6% C6 ($\sim 6.0 \text{ cd/A}$) 时的效率都有明显增加。

本实用新型选用图 1 所示的器件结构。在本实施例中,首先透明导电膜 2 选择 ITO 膜作为作为阳极($20\Omega/\square$),洗净并经过 O_2 等离子等处理之后,在高真空 ($3-2 \times 10^{-4}$ 帕)下依次在 ITO 膜上热蒸发有机物和金属电极,适应晶体振荡器监控所有被蒸发物质的薄膜厚度;所有物质在蒸发过程中不破坏真空。具体是:空穴注入层 CuPc(1.5 nm),空穴传输层 NPB(50-nm),双掺杂发射层:采用三源同时蒸发 Alq3: 0.8% DMQA0.8% +Coumarin6 (30-nm), Alq3(30-nm),LiF(0.8 nm),Al(150 nm)。

在 13 V 驱动下最大亮度可达 $50,000 \text{ cd/m}^2$; 在 20 mA/cm^2 电流驱动下, EL 效率可达 9.4 cd/A ,在不降低色纯度的情况下,比单掺杂同样浓度(1.6%) 的 DMQA ($\sim 5.0 \text{ cd/A}$) 和 6% C6 ($\sim 6.0 \text{ cd/A}$) 时的效率都有明显增加。

实施例 2:

在实施例 1 基础上,空穴注入层 3 选用 m-MTDATA(厚度为 20 nm),空穴传输层 4 选用 NPB 材料,厚度采用(50nm), 双掺杂发光层 5: 采用三源同时蒸发 Alq3:(2% DCJTb +1% Ir(DPF)3) (厚度为 30nm), Alq3(厚度为 30nm), LiF(厚度为 0.8 nm), Al(厚度为 150 nm)。在 13 V 驱动下最大亮度可达 $6,000$

cd/m²; 在 17 V 下, EL 效率 13.2 cd/A。

实施例 3:

在实施例 1 基础上, 空穴注入层选用 2--TNATA (25 nm), 空穴传输层 4 选用 NPB 材料, 厚度采用(50-nm), 双掺杂发光层 5: 采用三源同时蒸发 NPB:(2% Rubrene:1%+Ir (DPF)3 1%) (10nm), Alq3(30-nm), LiF(0.8 nm),Al(150 nm)。该器件利用了 Rubrene 的部分黄光发射, Ir (DPF)3 的部分红光发射和基质的部分蓝光发射, 获得结果是 8 V 时的色度坐标为 (x = 0.319, y = 0.337), 对应的显色指数 (Ra) 为 83, 该器件在直流电流密度为 0.1 mA/cm² 时最大白光发光效率可达 5.6 cd/A (3.9 lm/W), 在 15 V 时达到的最大亮度 为 5, 100 cd/m²。其性能参数达到了白光照明光源的要求。

本实用新型关键是器件的结构设计, 只要结构设计合理, 采用优质的发光基质和发光掺杂剂材料, 就可以根据需要制作出希望发光色的 OLED 器件。

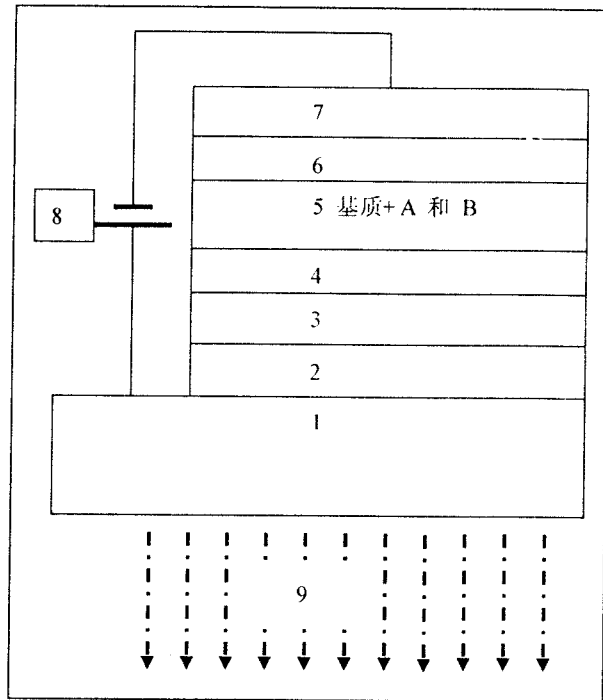


图 1

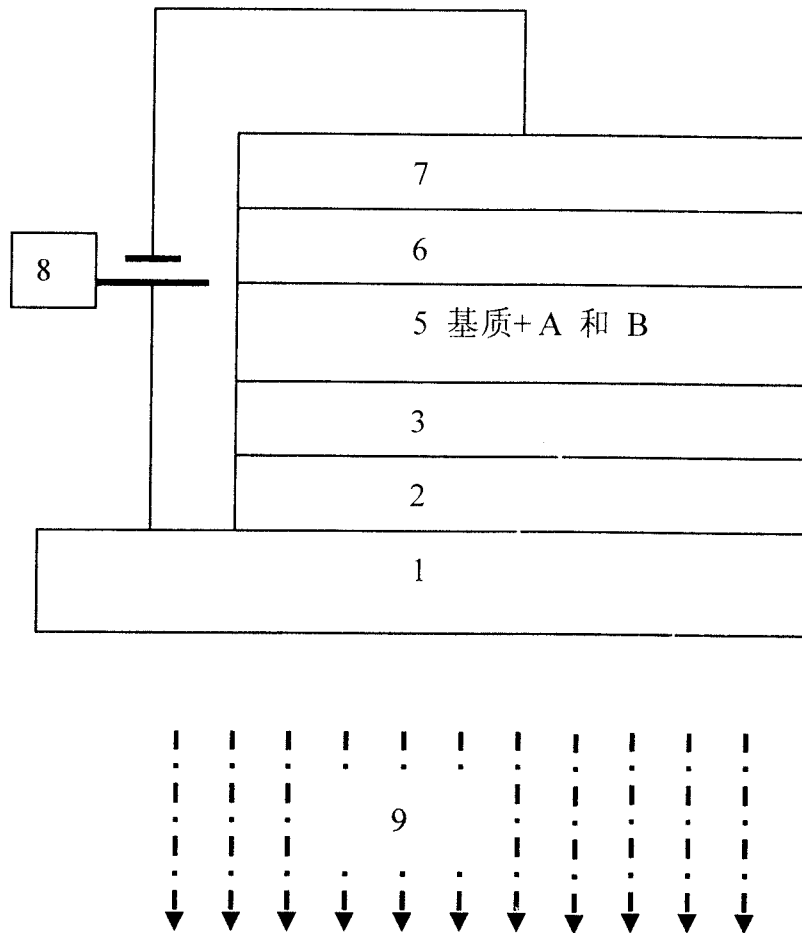


图 2