

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011180. X

H01L 51/20

H01L 51/30

H01L 51/40

H01L 33/00

[43] 公开日 2005 年 3 月 30 日

[11] 公开号 CN 1601780A

[22] 申请日 2004.10.26

[21] 申请号 200410011180. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 马东阁 陈江山 周全国 方俊锋

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 5 页

[54] 发明名称 一种瀑布载流子俘获结构有机发光二极管的制造方法

[57] 摘要

本发明属于一种瀑布载流子俘获结构有机发光二极管及其制造方法。掺杂层选择两种不同的有机荧光染料，同时掺杂到主体材料 8-羟基喹啉铝中，三者的重量百分比为：0.2% - 5% : 0.2 - 5% : 1，制备成结构为 ITO/NPB/掺杂层/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 的有机发光器件。两种有机荧光染料及主体材料两两之间存在较好的载流子俘获过程。利用瀑布载流子俘获原理，改善了有机发光二极管的电致发光性能，用这种方法制备的有机发光二极管具有效率高、亮度大和光谱色纯度好的特点。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种有机发光二极管，其特征在于器件组成为：

- 1) 玻璃衬底；
- 2) 铟锡氧化物阳极电极；
- 3) 空穴传输层 N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺；
- 4) 双染料掺杂的发光层：有机荧光染料 10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-(1)-苯并吡喃酮基-(6,7,8-ij)喹啉-11-酮、5-12-二甲基-4a,5,6a,12,12a,14a-六氢-醌[2,3-b]吡啶-7,14-二酮、2-{2-异丙基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-吡啶并[3,2,1-ij]喹啉-9-基)-乙烯基]-吡喃-4-内鎓盐烯}-丙二腈或 2-{2-叔丁基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-吡啶并[3,2,1-ij]喹啉-9-基)-乙烯基]-吡喃-4-内鎓盐烯}-丙二腈中的两种一起掺杂到 8-羟基喹啉铝中；
- 5) 电子传输层 8-羟基喹啉铝；
- 6) 缓冲层氟化锂；
- 7) 金属铝电极。

2、如权利要求 1 所述的有机发光二极管，其特征在于空穴传输层的厚度为 30-60nm，发光层的厚度为 20-40 nm，电子传输层的厚度为 20-40 nm，缓冲层的厚度为 0.5-2 nm，金属阴极的厚度为 100-200 nm。

3、一种制备权利要求 1 所述的有机发光二极管的方法，在真空度为  $1-5 \times 10^{-4}$  帕的镀膜设备中，将空穴传输层、双染料掺杂的发光层、电

子传输层、缓冲层和金属铝电极依次蒸镀到玻璃衬底的铟锡氧化物电极上；掺杂层选择两种不同的有机荧光染料，同时掺杂到主体材料 8-羟基喹啉铝中，三者的重量百分比为：0.2%-5%：0.2—5%：1。

## 一种瀑布载流子俘获结构有机发光二极管的制造方法

### 技术领域

本发明涉及一种瀑布载流子俘获结构有机发光二极管的制造方法。

### 背景技术

掺杂是目前提高有机发光二极管发光效率和稳定性最有效的方法之一。1997年, C. W. Tang 等人在 Applied Physics Letters 上发表了将 N,N-二甲基喹吖啶 (DMQA) 掺杂在 8-羟基喹啉铝 (Alq<sub>3</sub>) 中作为发光层, 制备的器件在 1400 cd/m<sup>2</sup> 的亮度下, 寿命达到了 7500 小时; 2002年, Aziz 等人在 Applied Physics Letters 上发表了将 5, 6, 11, 12-四苯基-萘并萘 (Rubrene) 掺杂在空穴传输层 N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺 (NPB) 中, 器件的寿命提高了近一个数量级。但这种单染料掺杂, 特别是发光层的单染料掺杂, 容易使发射光谱的色纯度发生改变, 而双染料掺杂能够解决上述问题。1999年, Hamada 等人在 Applied Physics Letters 上发表了将 4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-[对-(二甲基氨基)苯乙烯基]-4H-吡喃 (DCM) 和 5, 6, 11, 12-四苯基-萘并萘 (Rubrene) 同时掺杂在 8-羟基喹啉铝 (Alq<sub>3</sub>) 中, 制备的红光器件具有较好的色纯度。这种双染料掺杂的有机发光二极管的工作机制以瀑布能量传递为主, 其发光效率较差。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种瀑布载流子俘获型结构的有机发光二极管；

本发明的另一目的是提供一种瀑布载流子俘获型结构的有机发光二极管的制备方法。

本发明通过发光层双染料掺杂，利用瀑布载流子俘获发光机制获得高性能的有机电致发光。

瀑布载流子俘获型结构的有机发光二极管结构结合附图 1 描述如下：

图 1 是有机发光二极管的结构剖面示意图

- 1) 玻璃衬底；
- 2) 铟锡氧化物(ITO)电极；
- 3) 空穴传输层 N,N'-双(1-萘基)-N, N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(NPB)；
- 4) 双染料掺杂的发光层：有机荧光染料 10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-(1)-苯并吡喃酮基-(6,7,8-ij)喹啉-11-酮(C545T)、5-12-二甲基-4a,5,6a,12,12a,14a-六氢-醌[2,3-b]吡啶-7,14-二酮(DMQA)、2-{2-异丙基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-吡啶并[3,2,1-ij]喹啉-9-基)-乙烯基]-吡喃-4-内鎗盐烯}-丙二腈(DCJTI)或 2-{2-叔丁基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-吡啶并[3,2,1-ij]喹啉-9-基)-乙烯基]-吡喃-4-内鎗盐烯}-丙二腈(DCJTB)

中的两种一起掺杂到 8-羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ ) 中;

5) 电子传输层 8-羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ );

6) 缓冲层氟化锂 ( $\text{LiF}$ );

7) 金属铝 ( $\text{Al}$ ) 电极;

制备过程:

在真空度为  $1-5 \times 10^{-4}$  帕的镀膜设备中, 将空穴传输层 3、双染料掺杂的发光层 4、电子传输层 5、缓冲层 6 和金属电极 7 依次蒸镀到玻璃衬底 1 的铟锡氧化物 (ITO) 电极 2 上, 制备成结构如附图 1 所示的有机电致发光二极管, 其中空穴传输层的厚度为 30-60 nm, 双染料掺杂发光层的厚度为 20-40 nm, 电子传输层的厚度为 20-40 nm, 缓冲层的厚度为 0.5-2 nm, 金属电极的厚度为 100-200 nm; 染料掺杂剂的蒸发速率控制在 0.01-0.05  $\text{\AA}/\text{s}$ , NPB 和  $\text{Alq}_3$  的蒸发速率控制在 1-5  $\text{\AA}/\text{s}$ , 缓冲层  $\text{LiF}$  的蒸发速率控制在 0.1-0.5  $\text{\AA}/\text{s}$ , 金属  $\text{Al}$  的蒸发速率控制在 5-10  $\text{\AA}/\text{s}$ ; 掺杂层选择两种不同的有机荧光染料, 同时掺杂到主体材料 8-羟基喹啉铝中, 三者的重量百分比为: 0.2%-5%: 0.2-5%: 1。

本发明的优点是在发光层中同时掺杂两种有机荧光染料, 两种有机荧光染料及主体材料两两之间存在较好的载流子俘获过程。利用瀑布载流子俘获原理, 改善了有机发光二极管的电致发光性能, 用这种方法制备的有机发光二极管具有效率高、亮度大和光谱色纯度好的特点。这些可以从附图 2-5 得到认证。

附图说明

图 1 是有机发光二极管的结构剖面示意图: 图中 1)、衬底 2)、ITO

电极 3)、空穴传输层 4)、掺杂的发光层 5)、电子传输层 6)、缓冲层 7)、金属电极。

图 2 是双掺杂和单掺杂器件电流-电压特性的比较曲线。图中 1% DMQA 与 2% C545T 双掺杂器件的电流 (●) 比单掺杂 1% DMQA (■) 或 2% C545T (▲) 的都要大。

图 3 是双掺杂和单掺杂器件亮度-电压特性的比较曲线。图中 1% DMQA 与 2% C545T 双掺杂器件的亮度 (●) 比单掺杂 1% DMQA (■) 或 2% C545T (▲) 的都要大。

图 4 是双掺杂和单掺杂器件电流效率-电压特性的比较曲线。图中 1% DMQA 与 2% C545T 双掺杂 (●) 器件的电流效率比单掺杂 1% DMQA (■) 或 2% C545T (▲) 的都要高。

图 5 是器件的电致发光光谱。双掺杂器件的电致发光光谱主峰在 535nm, 半峰宽为 30nm, 和单掺杂 1% DMQA 的发光基本一致。

具体实施方式

实施例 1:

在真空度为  $1-5 \times 10^{-4}$  帕的镀膜设备中, 依次将空穴传输层 NPB、染料 C545T 和 DMQA 双掺杂的发光层、电子传输层  $Alq_3$ 、缓冲层 LiF 和金属 Al 蒸镀到玻璃衬底的 ITO 上, 制备成结构为 ITO/NPB/ $Alq_3$ : C545T: DMQA/ $Alq_3$ /LiF/Al 的有机电致发光二极管。发光层  $Alq_3$ : C545T: DMQA 的重量比控制在 1:2%:1%, NPB 厚度为 50 nm, 掺杂的发光层为 30 nm, 电子传输层  $Alq_3$  为 20 nm, LiF 为 1 nm, Al 为 200 nm。所得器件用直流电压驱动, 得到主峰在 535 nm, 半峰宽为 30 nm 的 DMQA 发光, 最大

电流效率为 16.0 cd/A, 最大功率效率为 11.0 lm/W, 最大亮度为 60000 cd/m<sup>2</sup>。双掺杂器件的效率和亮度比单掺杂 1% DMQA 的高 (见附图 3, 4)。

#### 实施例 2:

在真空度为  $1-5 \times 10^{-4}$  帕的镀膜设备中, 依次将空穴传输层 NPB、染料 DCJTI 和 DCJTB 双掺杂的发光层、电子传输层 Alq<sub>3</sub>、缓冲层 LiF 和金属 Al 蒸镀到玻璃衬底的 ITO 上, 制备成结构为 ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>:DCJTI:DCJTB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 的有机电致发光二极管。发光层 Alq<sub>3</sub>:DCJTI:DCJTB 的重量比控制在 1:1%:1%, NPB 厚度为 50 nm, 掺杂的发光层为 30 nm, Alq<sub>3</sub> 为 20 nm, LiF 为 1 nm, Al 为 200 nm。所得器件用直流电压驱动, 得到主峰在 625 nm, 半峰宽为 74 nm 的红色发光, 最大电流效率为 5.0 cd/A, 最大亮度为 10000 cd/m<sup>2</sup>。双掺杂器件的效率和亮度比单掺杂 1% DCJTB 的高, 红光的色纯度比单掺的好。

#### 实施例 3:

在真空度为  $1-5 \times 10^{-4}$  帕的镀膜设备中, 依次将空穴传输层 NPB、染料 C545T 和 DCJTI 双掺杂的发光层、电子传输层 Alq<sub>3</sub>、缓冲层 LiF 和金属 Al 蒸镀到玻璃衬底的 ITO 上, 制备成结构为 ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>:C545T:DCJTI/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 的有机电致发光二极管。发光层 Alq<sub>3</sub>:C545T:DCJTI 的重量比控制在 1:0.5%:2%, NPB 厚度为 50 nm, 掺杂的发光层为 30 nm, Alq<sub>3</sub> 为 20 nm, LiF 为 1 nm, Al 为 200 nm。所得器件用直流电压驱动, 可得到 DCJTI 的红色发光, 最大功率效率为 9.4 lm/W, 最大电流效率为 11.2 cd/A, 最大亮度为 29500 cd/m<sup>2</sup>, 发



光的主峰为 615 nm。双掺杂器件的效率和亮度比单掺杂 2% DCJTI 的高, 红光色纯度比单掺的好。

#### 实施例 4:

在真空度为  $1-5 \times 10^{-4}$  帕的镀膜设备中, 依次将空穴传输层 NPB、染料 C545T 和 DCJTB 双掺杂的发光层、电子传输层  $\text{Alq}_3$ 、缓冲层 LiF 和金属 Al 蒸镀到玻璃衬底的 ITO 上, 制备成结构为 ITO/NPB/ $\text{Alq}_3$ :C545T:DCJTB/ $\text{Alq}_3$ /LiF/Al 的有机电致发光二极管。发光层  $\text{Alq}_3$ :C545T:DCJTB 的重量比控制在 1:0.5%:0.5%, NPB 厚度为 50 nm, 掺杂的发光层为 30 nm,  $\text{Alq}_3$  为 20 nm, LiF 为 1 nm, Al 为 200 nm。所得器件用直流电压驱动, 可得到 DCJTB 的红色发光, 最大功率效率为 10.0 lm/W, 最大电流效率为 12.0 cd/A, 最大亮度为 23500 cd/m<sup>2</sup>, 发光的主峰在 617 nm。双掺杂器件的效率和亮度比单掺杂 0.5% DCJTB 的高, 红光色纯度比单掺的好。

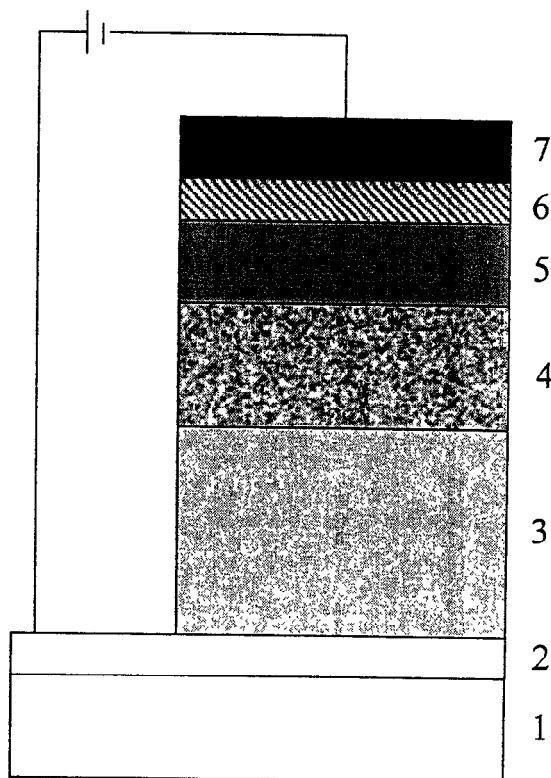


图 1

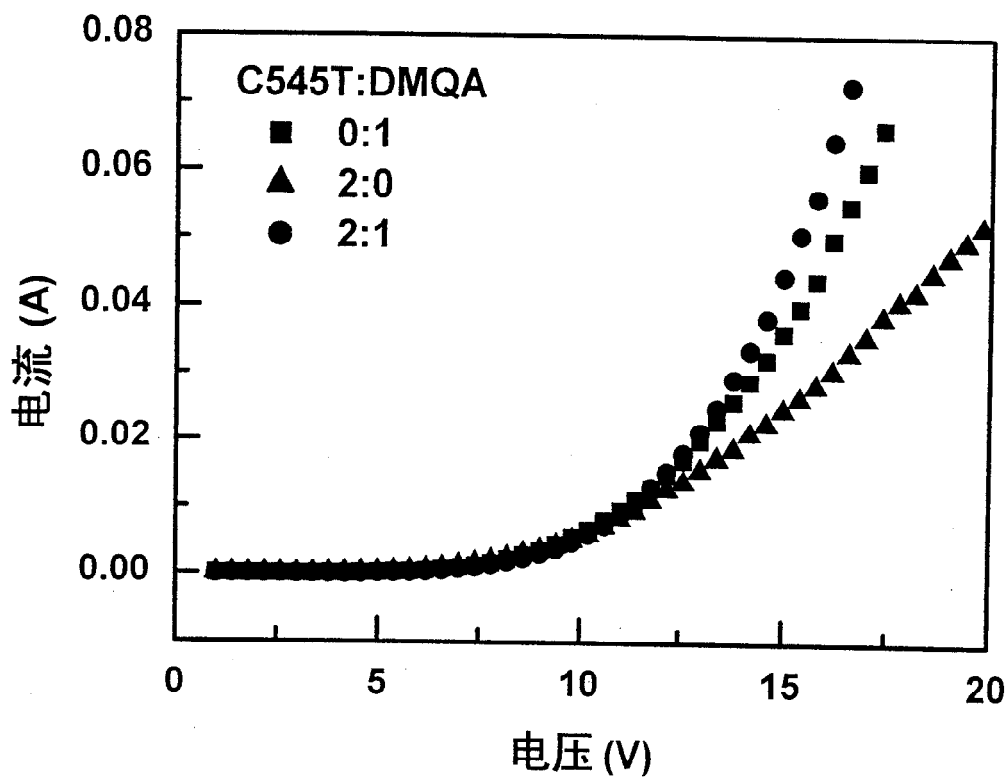


图 2

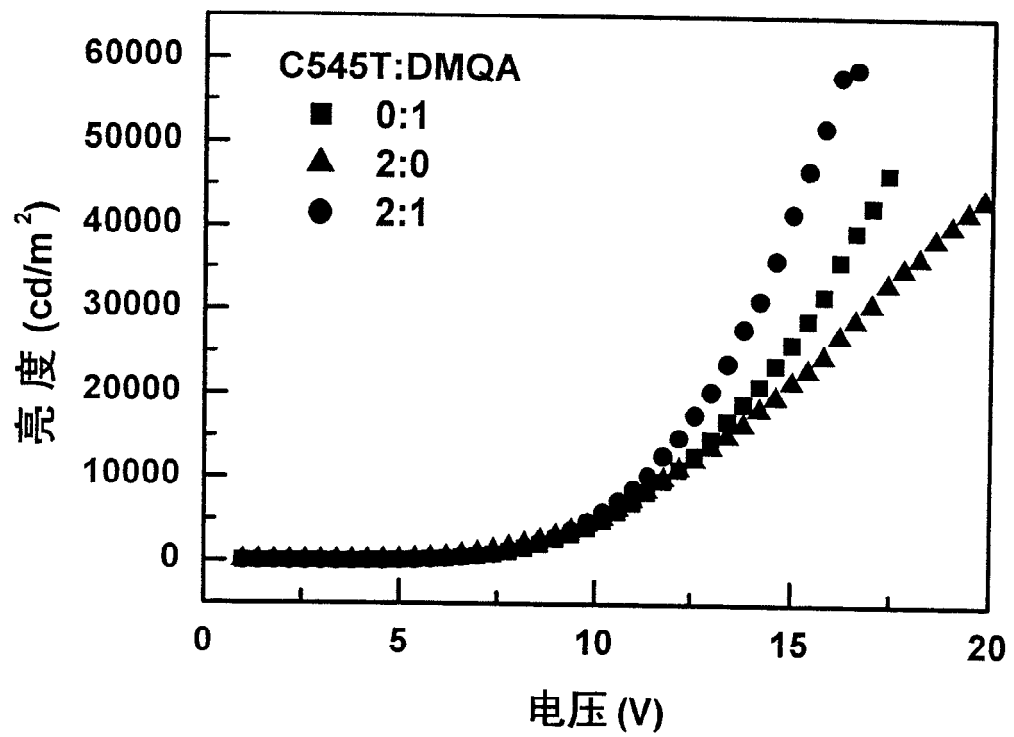


图 3

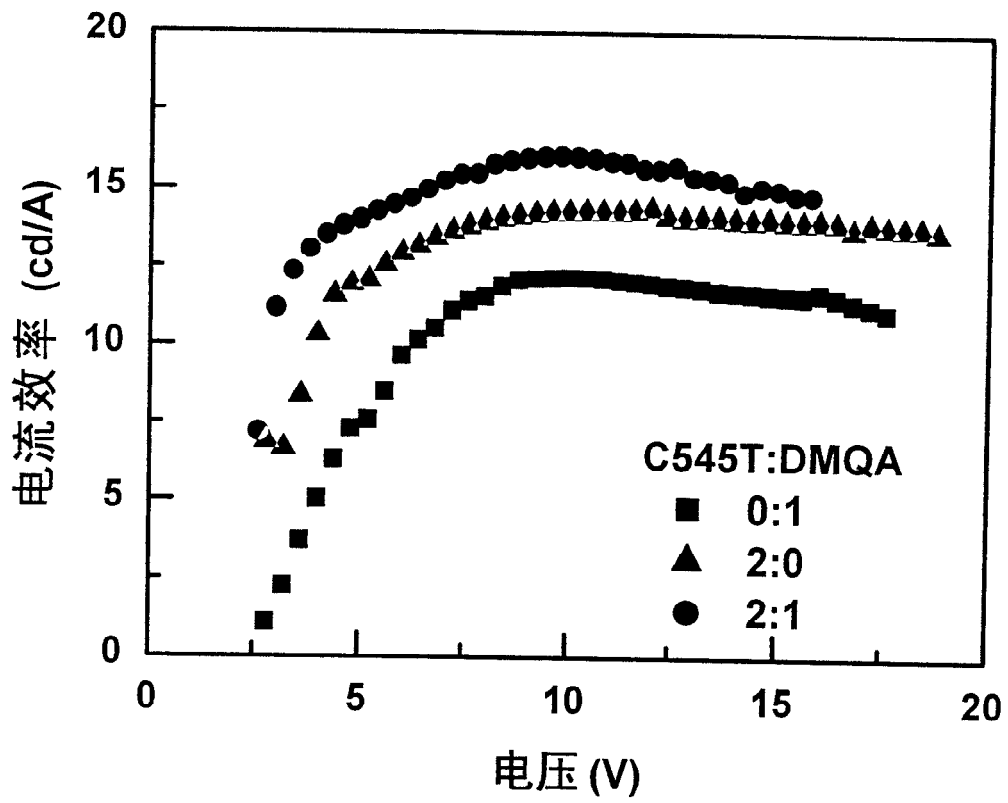


图 4

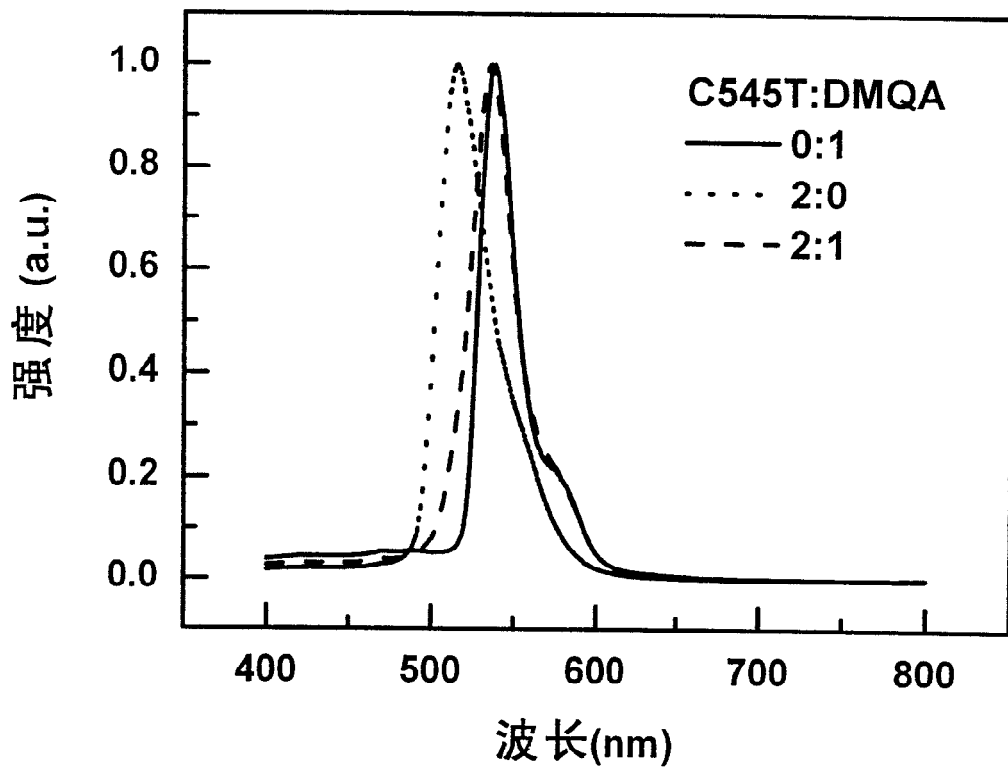


图 5