



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111697145 B

(45) 授权公告日 2021.11.19

(21) 申请号 202010473176.4

H01L 51/56 (2006.01)

(22) 申请日 2020.05.29

审查员 孙金岭

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111697145 A

(43) 申请公布日 2020.09.22

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72) 发明人 苏仕健 何燕梅 李伟 蔡欣佚

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 陈智英

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

权利要求书3页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

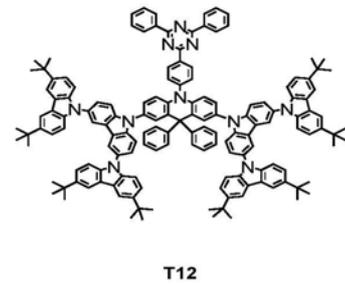
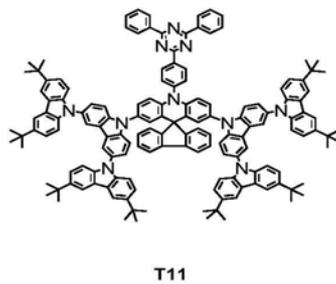
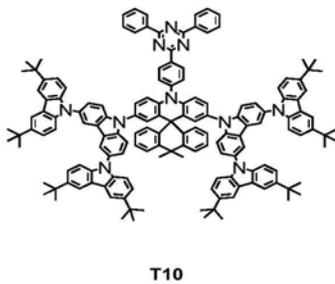
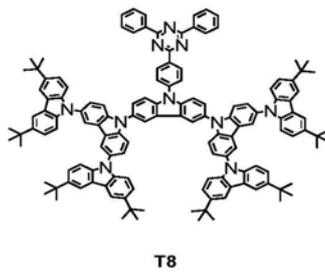
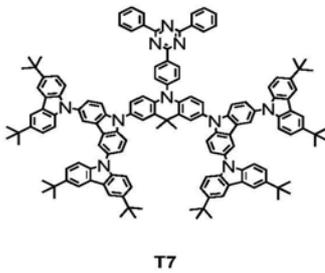
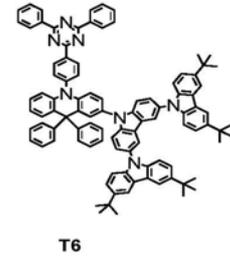
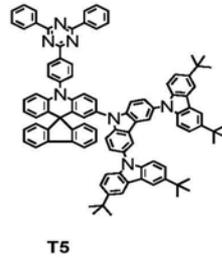
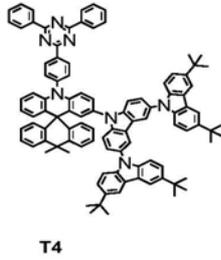
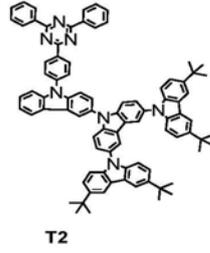
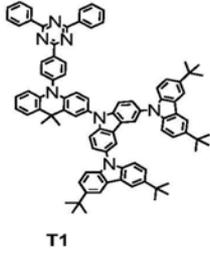
非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光
电致发光二极管

(57) 摘要

本发明属于热激活延迟荧光电致发光二极管的技术领域,公开了非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管。所述非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管,包括依次层叠的衬底、阳极、空穴传输层、短激发态寿命树枝状热活化延迟荧光发光层、电子传输层以及阴极;所述发光层的短激发态寿命树枝状热活化延迟荧光发光材料的激发态寿命 ≤ 5 微秒。本发明的非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管具有低启亮电压、低效率滚降,器件寿命长的特点,同时无需任何复杂的金属掺杂传输层或共混传输层,具有良好的应用前景。

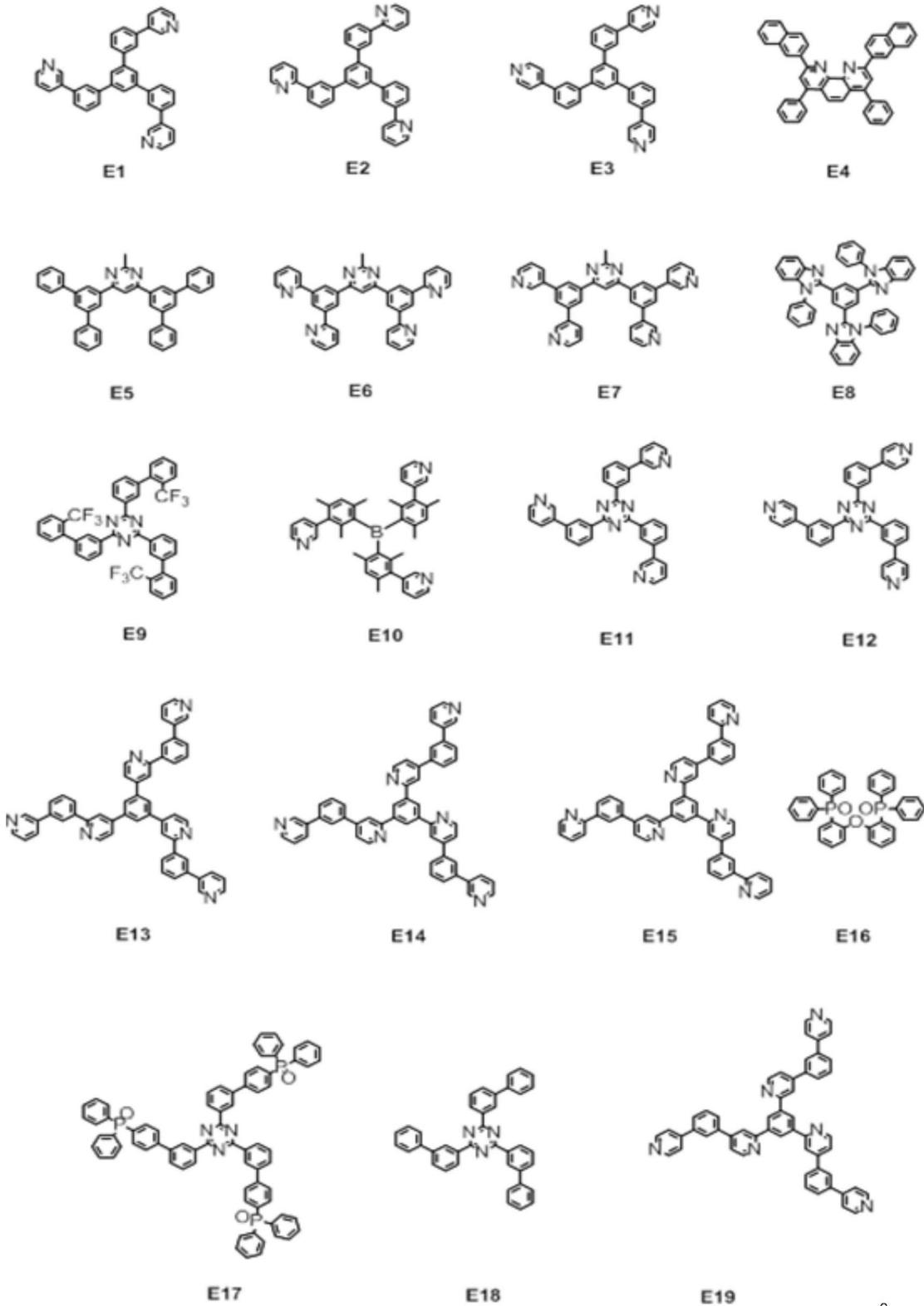
1. 一种非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管, 其特征在于: 包括依次层叠的衬底、阳极、空穴传输层、短激发态寿命树枝状热活化延迟荧光发光层、电子传输层以及阴极; 所述发光层的短激发态寿命树枝状热活化延迟荧光发光材料的激发态寿命 ≤ 5 微秒;

所述短激发态寿命树枝状热活化延迟荧光发光层为T1-T2、T4-T8、T10-T12分子结构材料中的一种以上:

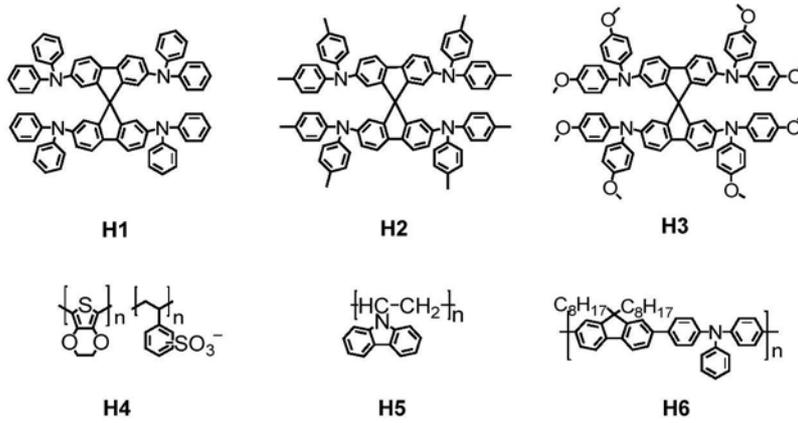


所述电子传输层与阴极之间设有阴极缓冲层。

2. 根据权利要求1所述非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管, 其特征在于: 所述电子传输层的材料为E1-E19分子结构材料中的其中一种以上:



3. 根据权利要求1所述非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管,其特征在于:所述空穴传输层的材料为H1-H6分子结构材料中的其中一种以上:



4. 根据权利要求1所述非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管,其特征在于:所述空穴传输层与发光层之间不加或加入激子阻挡层;所述电子传输层与发光层之间不加或加入激子阻挡层,传输层无需任何金属掺杂。

5. 根据权利要求1所述非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管,其特征在于:所述衬底为玻璃、石英、蓝宝石、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、金属、合金或不锈钢薄膜。

6. 根据权利要求1所述非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管,其特征在于:所述阳极和阴极各自为金属或者金属氧化物;所述金属氧化物是指氧化铟锡、掺氟二氧化锡、氧化锌和铟镓锌氧化物中的至少一种。

7. 根据权利要求1~6任一项所述非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:取带有阳极层的衬底,然后在阳极层上依次制备空穴传输层、树枝状热活化延迟荧光发光层、电子传输层以及阴极,得到非掺杂溶液加工树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管;

所述电子传输层与阴极之间制备阴极缓冲层。

8. 根据权利要求7所述非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管的制备方法,其特征在于:所述空穴传输层与发光层之间制备或不制备激子阻挡层;所述电子传输层与发光层之间制备或不制备激子阻挡层;

所述制备的工艺包括旋涂、刷涂、喷涂、浸涂、辊涂、蒸镀、印刷或喷墨打印中的一种或多种的混合。

非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电器件领域,特别涉及非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,有机电致发光二极管(OLED)已经在智能手机、平板电脑、液晶电视等显示领域中获得应用及推广。传统荧光材料只有25%的单线态激子被利用,而磷光材料含有贵重金属,制造成本非常高,都在一定程度上阻碍了有机发光二极管的产业化应用。而具有热激活延迟荧光(TADF)特性的纯有机化合物成功规避了这两个问题,成为了第三代最具潜力的有机发光材料。目前,真空蒸镀型TADF-OLEDs的加工工艺繁琐复杂,制造成本高,不利于实现OLED的柔性、大面积显示。而溶液加工工艺制备的TADF-OLED不仅成本低廉,而且工艺非常简单,尤其是面对多元掺杂体系时,只需将溶液按比例共混即可,是未来显示与照明领域中炙手可热的技术。

[0003] 目前基于溶液加工型TADF小分子的电致发光二极管被用于制备多层器件结构时,一般会因抗溶剂性差而发生层与层之间互溶的现象而导致发光淬灭中心的产生,引发高亮度下非常严重的器件效率滚降。此外,这些高效的小分子体系一般是采用主体-客体共混的方式,非常受限于主体材料的性能,比如主体材料需要同时具有高T1,双极传输特性,良好的溶解性等特性。但是,实际上可供选择的溶液加工型主体材料却是屈指可数,这无形中便增加了溶液加工器件制作成本,限制多方面的器件表现包括效率、滚降、启亮电压等性能的提升。

[0004] 2017年,C.Z.Lu等人设计并合成了由邻位供体(D)-受体(A)组成的高效蓝色TADF材料B-oTC(Combining Charge-Transfer Pathways to Achieve Unique Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for High-Performance Solution-Processed,Non-doped Blue OLEDs.Angew.Chem.Int.Ed.2017,56,15006-15009)。由溶液法制备的基于B-oTC的蓝色非掺杂有机蓝色发光二极管实现了高达19.1%的外部量子效率。然而,基于此材料的器件在 1000cd m^{-2} 下的效率只有9.7%,而且启亮电压高达3.9V。该分子有长达15微秒的激发态寿命,这样的发光层设计及选择无疑是促使高电流密度下激子-激子淬灭作用加剧的主要因素。众所周知,效率滚降严重及启亮电压高的这两大缺点对于溶液加工TADF-OLED的柔性、大面积显示的应用进展来说是非常致命的。

[0005] 2015年Yamamoto等人报道一种非掺杂溶液加工TADF-OLED的寿命为40分钟之后(Thermally activated delayed fluorescence OLEDs with fully solution processed organic layers exhibiting nearly 10% external quantum efficiency.Chem.Comm.,2017,53,2439--2442),非掺杂溶液加工型热活化延迟荧光器件的寿命问题一直没有取得实质性进展。

[0006] 因此,鉴于目前非掺杂溶液加工电致发光二极管的效率滚降、启亮电压以及寿命均不够理想的现状,探索并开发一种低启亮电压、低效率滚降、长寿命的非掺杂溶液加工型

树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管及其制备方法对推动OLED的柔性、大面积应用显得尤为重要。

发明内容

[0007] 为了解决以上现有技术的缺点和不足之处,本发明的目的在于,提供一种非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管。

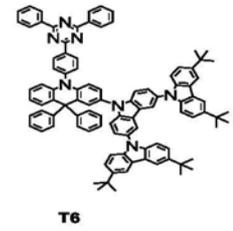
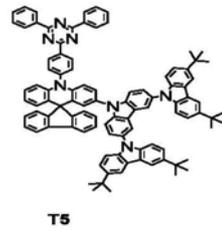
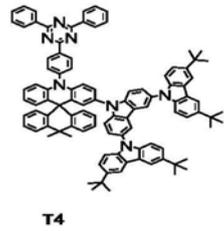
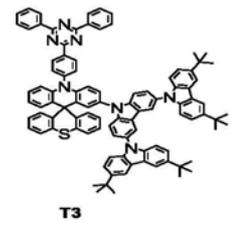
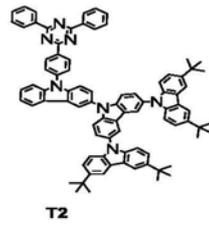
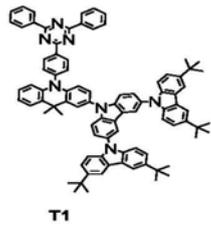
[0008] 本发明的热活化延迟荧光电致发光二极管中发光层为树枝状热活化延迟荧光发光材料,特别是激发态寿命短于5微秒的树枝状热活化延迟荧光材料。本发明利用激发态寿命短于5微秒的树枝状自主体热活化延迟荧光材料取代传统发光小分子或主客体掺杂体系,规避了抗溶剂性差、成膜性差及主客体掺杂的相分离、三线态激子限制等问题。因为在掺杂体系中,容易涉及主体与主体之间的三线态激子淬灭、主体与客体之间的三线态激子淬灭以及客体与客体之间的三线态激子淬灭,这些淬灭作用会导致高能态激子的产生。而这些具有很高的激发态能量的高能态激子会通过非辐射跃迁的途径被耗散掉,导致三线态激子的严重浪费。而利用短激发态寿命的树枝状自主体热活化延迟荧光分子可以有效避免这种影响,而且可保证快速有效的反向系间窜越过程,将高浓度的三线态激子迅速的通过系间窜越过程转换成单线态激子,而参与辐射跃迁,并释放光子,进而改善器件在高电流密度下的效率滚降严重的问题。此外,无需任何金属掺杂传输层或多种传输材料共混参与的简单器件结构便实现显著延长的器件寿命。

[0009] 本发明的非掺杂溶液加工树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管的启亮电压小于等于2.7V,在 1000cd m^{-2} 亮度下的效率仍能保持最大外量子效率的90%及以上,在初始亮度为 500cd m^{-2} 下,器件寿命大于6小时。

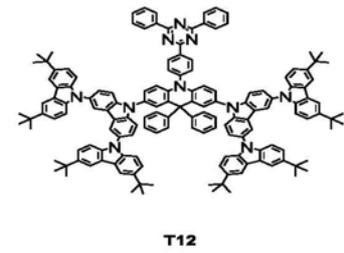
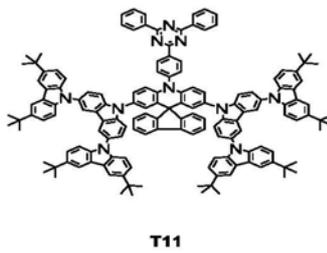
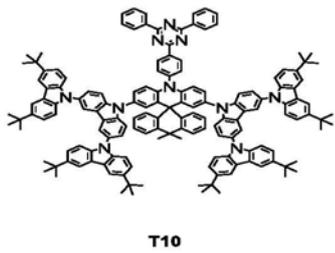
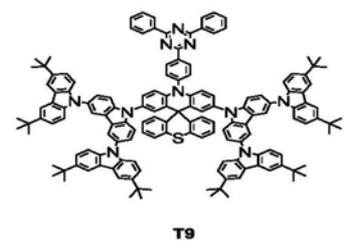
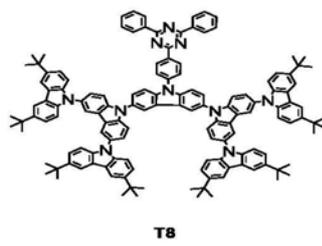
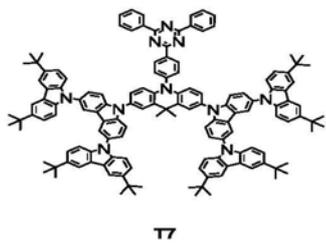
[0010] 本发明目的通过以下技术方案实现:

[0011] 一种非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管,包括依次层叠的衬底、阳极、空穴传输层、短激发态寿命树枝状热活化延迟荧光发光层、电子传输层以及阴极;所述发光层的短激发态寿命树枝状热活化延迟荧光发光材料的激发态寿命 ≤ 5 微秒。

[0012] 所述短激发态寿命树枝状热活化延迟荧光材料为T1-T12分子结构材料中的一种以上:

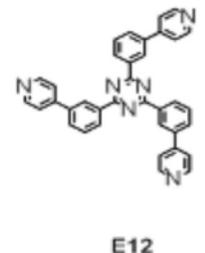
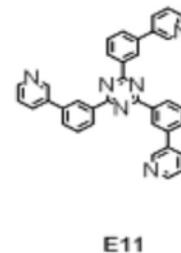
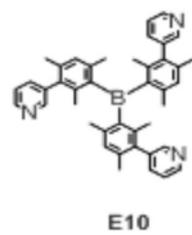
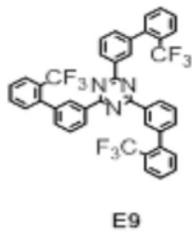
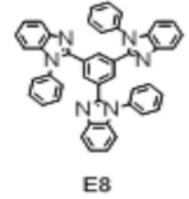
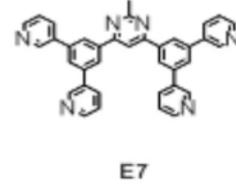
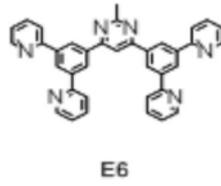
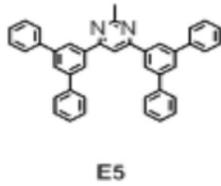
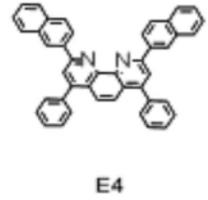
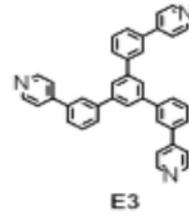
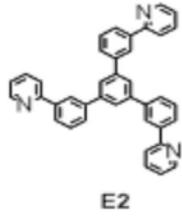
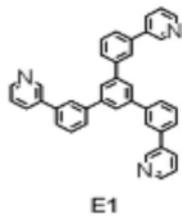


[0013]

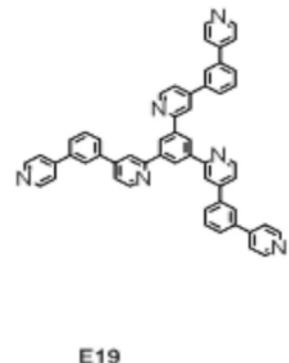
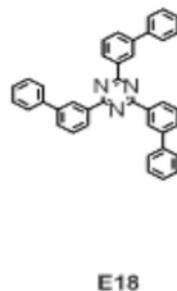
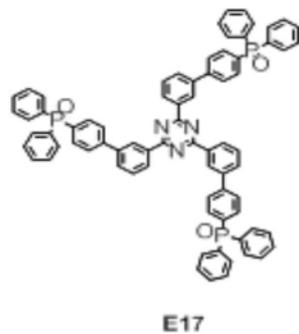
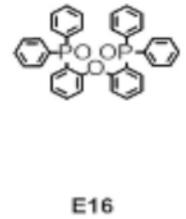
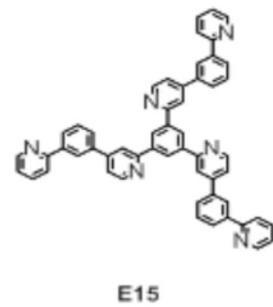
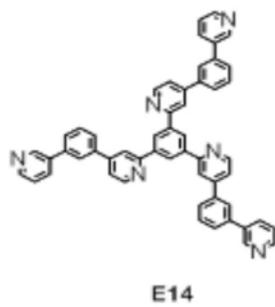
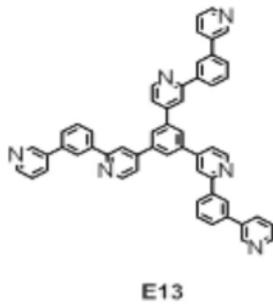


[0014] 所述发光层的层数 ≥ 1 且为整数。所述发光层为多层时，每一层的材料相同或不同。

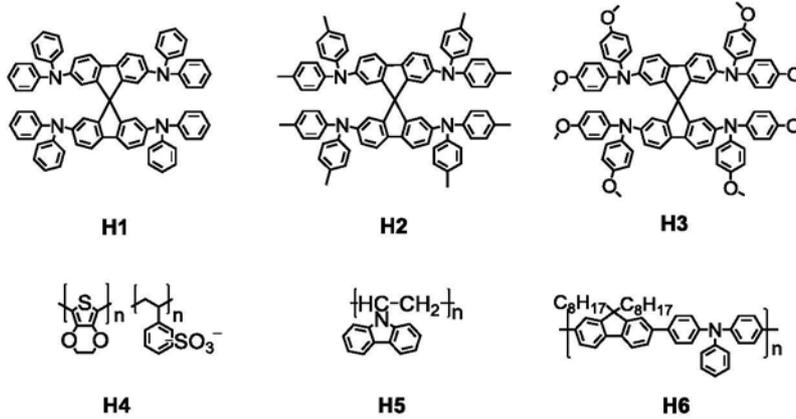
[0015] 所述电子传输层的材料为E1-E19分子结构材料中的一种以上：



[0016]



[0017] 所述空穴传输层的材料为H1-H6分子结构材料中的其中一种以上：



[0018] 所述空穴传输层与发光层之间不加或加入激子阻挡层；所述电子传输层与发光层之间不加或加入激子阻挡层，传输层无需任何金属掺杂。激子阻挡层优选为一层。

[0020] 所述非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管还包括阴极缓冲层，所述阴极缓冲层设置在电子传输层与阴极之间。

[0021] 所述衬底为玻璃、石英、蓝宝石、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、金属、合金或不锈钢薄膜。

[0022] 所述阳极和阴极各自为金属或者金属氧化物；所述的金属氧化物是指氧化铟锡、掺氟二氧化锡、氧化锌和铟镓锌氧化物中的至少一种。

[0023] 上述非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管的制备方法包括以下步骤：

[0024] 取带有阳极层的衬底，然后在阳极层上依次制备空穴传输层、树枝状热活化延迟荧光发光层、电子传输层以及阴极，得到的非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管。

[0025] 所述空穴传输层与发光层之间制备或不制备激子阻挡层；所述电子传输层与发光层之间制备或不制备激子阻挡层。

[0026] 所述电子传输层与阴极之间制备阴极缓冲层。

[0027] 所述制备的工艺包括旋涂、刷涂、喷涂、浸涂、辊涂、蒸镀、印刷或喷墨打印中的一种或多种的混合。

[0028] 非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管的启亮电压小于等于 2.7V，在 $1000\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 亮度下的效率仍能保持最大外量子效率的 90% 及以上，在初始亮度为 $500\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 下，器件寿命大于 6 小时。

[0029] 本发明引入具有激发态寿命短于 5 微秒的树枝状自主体热活化延迟荧光材料作为发光层，减少高电流密度下的激子-激子淬灭作用、激子-极化子作用，同时实现低启亮电压、低效率滚降，并具有显著延长的器件寿命的非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管，无需任何复杂的金属掺杂传输层或共混传输层，具有良好的应用前景。

[0030] 与现有技术相比，本发明具有如下优点及有益效果：

[0031] (1) 本发明通过选择具有激发态寿命短于 5 微秒的树枝状自主体热活化延迟荧光材料替代传统的主客体掺杂体系以及小分子体系，成功规避了主客体相分离、主体材料选择困难、成膜性差、抗溶剂性等宏观的器件工艺问题。因为在掺杂体系中，容易涉及主体与主体之间的三线态激子淬灭、主体与客体之间的三线态激子淬灭以及客体与客体之间的三

线态激子淬灭,这些淬灭作用会导致高能态激子的产生。而这些具有很高的激发态能量的高能态激子会通过非辐射跃迁的途径被耗散掉,导致三线态激子的严重浪费。而利用短激发态寿命的树枝状自主体热活化延迟荧光分子可以有效避免这种影响,而且可保证快速有效的反向系间窜越过程,将高浓度的三线态激子迅速的通过系间窜越过程转换成单线态激子,而参与辐射跃迁,并释放光子,进而改善器件在高电流密度下的效率滚降严重的问题。

[0032] (2) 本发明所涉及的非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光器件非掺杂溶液加工树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管的启亮电压小于等于2.7V,几乎可以与蒸镀器件的启亮电压相媲美,在 1000cd m^{-2} 亮度下的效率仍能保持最大外量子效率的90%及以上。

[0033] (3) 本发明中这样的发光层设计,可以减少选择能级匹配的传输层的困难,简化制作成本及器件结构,规避传统稳定器件所用到的金属掺杂或多种传输材料共混的多层复杂结构。非掺杂溶液加工型热活化延迟荧光器件在初始亮度为 500cd m^{-2} 下,器件寿命大于6小时,优于文献中报道的溶液加工型非掺杂热活化延迟荧光器件的使用寿命。

附图说明

[0034] 图1为本发明的非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管的结构示意图;1-带有阳极的衬底、2-空穴传输层、3-发光层、4-电子传输层、5-阴极缓冲层及阴极;

[0035] 图2为实施例1中得到的非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管的2- (a) 电流密度-电压-亮度曲线图;2- (b) 外量子效率-亮度曲线图;2- (c) 在10毫安/平方厘米电流密度下的电致发光光谱图;2- (d) 瞬态荧光寿命光谱图;2- (e) 亮度-时间衰减曲线图;

[0036] 图3为实施例2中得到的非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管的3- (a) 电流密度-电压-亮度曲线图;3- (b) 外量子效率-亮度曲线图;3- (c) 在10毫安/平方厘米电流密度下的电致发光光谱图;3- (d) 瞬态荧光寿命光谱图;3- (e) 亮度-时间衰减曲线图;

[0037] 图4为实施例3中得到的非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管的4- (a) 电流密度-电压-亮度曲线图;4- (b) 外量子效率-亮度曲线图;4- (c) 在10毫安/平方厘米电流密度下的电致发光光谱图;4- (d) 瞬态荧光寿命光谱图;4- (e) 亮度-时间衰减曲线图。

具体实施方式

[0038] 下面结合实施例,对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0039] 本发明的非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管的结构示意图如图1所示,包括依次层叠的带有阳极的衬底1、空穴传输层2、发光层3、电子传输层4和阴极缓冲层及阴极5。所述空穴传输层与发光层之间不加或加入激子阻挡层;所述电子传输层与发光层之间不加或加入激子阻挡层。

[0040] 本申请的二极管制备的工艺包括旋涂、刷涂、喷涂、浸涂、辊涂、蒸镀、印刷或喷墨打印中的一种或多种的混合。

[0041] 所述空穴传输层、发光层涂覆之后进行退火处理。空穴传输层与发光层之间制备

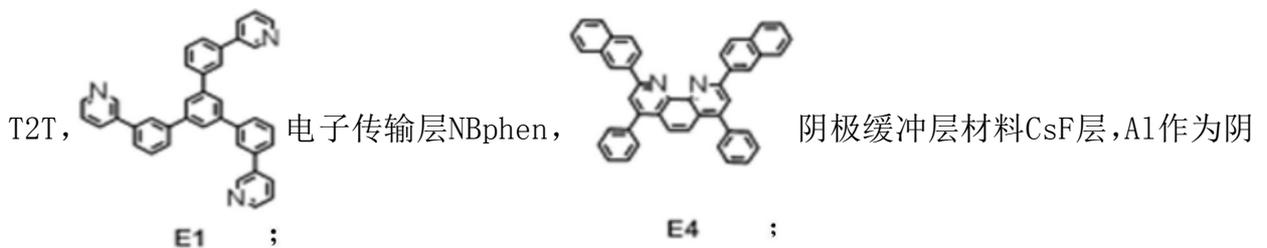
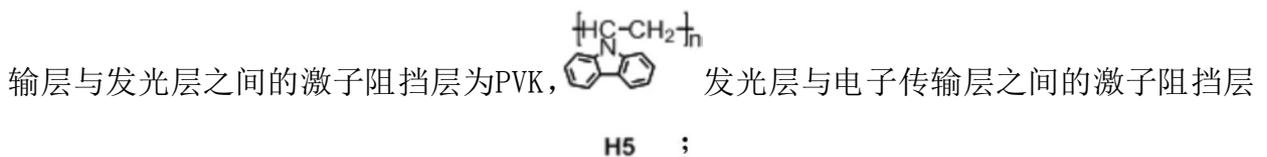
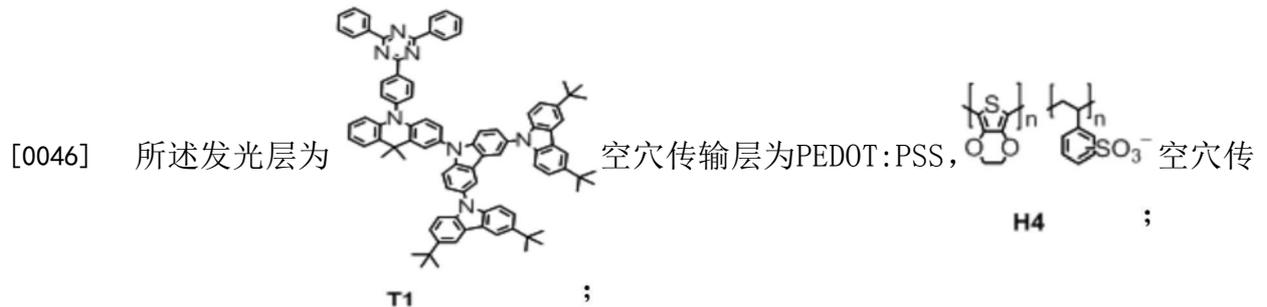
激子阻挡层时,涂覆之后进行退火处理。电子传输层,电子传输层与发光层之间制备的激子阻挡层,阴极缓冲层,可通过蒸镀的方式制备。

[0042] 空穴传输层的厚度为30~50nm;发光层的厚度为30~50nm;电子传输层的厚度为30~60nm;空穴传输层与发光层之间的激子阻挡层的厚度为20~50nm;电子传输层与发光层之间制备的激子阻挡层的厚度为5~20nm;阴极缓冲层的厚度为1~2nm。

[0043] 空穴传输层与发光层之间的激子阻挡层的材料选自前面所述H1-H6分子结构材料。电子传输层与发光层之间的激子阻挡层的材料选自前面所述E1-E19分子结构材料。

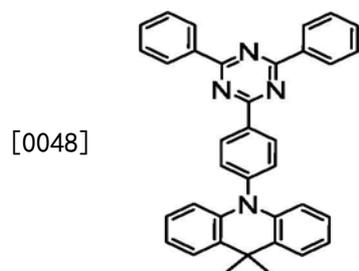
[0044] 实施例1

[0045] 本实施例的低启亮电压、低效率滚降、器件寿命可观的非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管,由依次层叠的带有阳极的衬底、空穴传输层、激子阻挡层、发光层、激子阻挡层、电子传输层、阴极缓冲层和阴极构成。



极。

[0047] 为了体现树枝状热活化延迟荧光发光层性能的优越性,以发光层P1为对比,P1的结构式如下:



[0049] 非掺杂溶液加工型热活化延迟荧光电致发光二极管的制备方法:

[0050] 取若干同批号ITO导电玻璃衬底,规格为15毫米×15毫米,ITO厚度约为100纳米,其方块电阻约为10欧姆/方块。依次用四氢呋喃,异丙醇,去污剂,去离子水,丙酮和异丙醇

的超声仪中彻底清洗,其中每个清洗步骤均持续10分钟,以彻底除去衬底表面的灰尘、光刻胶等,随后放入干净无尘的烘箱中于75摄氏度烘干过夜。正式开始制备器件时,先用 O_2 等离子体进行表面等离子体处理1分钟,降低ITO的表面功函数,提高表面浸润性和成膜均匀性。然后,在干燥无尘无氧的手套箱中,以3000转/分钟的速率旋涂空穴传输层-PEDOT:PSS到预先清洁的ITO玻璃基板上,厚度为40nm,在150℃下退火10分钟,将水分完全除掉。接着迅速转移至另一个无水无氧、充满高纯氮气的手套箱内。先以3000转/分钟的速率旋涂PVK空穴传输层(氯苯中溶解,浓度为8毫克/毫升),薄膜厚度为35nm,退火温度为125℃,持续10分钟。接着将事先配制并过滤好的发光层材料T1或P1氯苯溶液以一定3000转/分钟旋涂到PVK层上,形成厚度为40nm的发光层(此处PVK既可做传输也可做激子阻挡),然后在100℃下退火10分钟,将溶剂完全除掉。最后,快速将薄膜转移至真空度为 $5.5-6.0 \times 10^{-5}$ Pa的真空蒸镀仓内,开始进行热蒸镀操作。首先依次以 0.9 \AA s^{-1} 和 $1.0-1.2 \text{ \AA s}^{-1}$ 的蒸镀速率将激子阻挡层T2T(10nm)和电子传输层NBphen(40nm)连续蒸镀到旋涂的发光层上,最后以 $0.07-0.08 \text{ \AA s}^{-1}$ 的速率蒸镀阴极缓冲层材料CsF层(1.2nm)和 $1.5-2.5 \text{ \AA s}^{-1}$ 的速率蒸镀Al作为阴极(120nm)连续地蒸镀到电子传输层上,得到完整的器件。

[0051] 本实施例对上述器件进行光电性能测试。蒸镀完成后,待蒸镀仓降温至室温之后,开仓将器件取下,利用玻璃盖板,在环氧树脂类包封胶的黏合及固化下进行简单封装。最后将器件从手套箱中取出,依次器件性能测试。电致发光(EL)光谱由光学分析仪PR745记录。电流密度和亮度与驱动电压的关系以及器件寿命是通过Keithley-2400和柯尼卡美能达色谱仪CS-200进行测量得到。根据朗伯分布,由亮度、电流密度和EL光谱计算出器件的外量子效率(EQE)。

[0052] 本实施例对上述发光层薄膜进行瞬态荧光寿命测试。按照器件制备过程中完全一致的旋涂速率、退火温度等工艺在干净无尘的石英片上制备相同厚度的T1和P1薄膜。瞬态荧光寿命由C4334荧光寿命测量仪测量记录。

[0053] 本实施例得到的非掺杂溶液加工器件(非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管)的电流密度-电压-亮度曲线图、外量子效率-亮度曲线图、在10毫安/平方厘米电流密度下的电致发光光谱图、瞬态荧光寿命光谱图以及亮度-时间衰减曲线图如图2-(a)~(e)所示。

[0054] 表1为本实施例的器件性能数据汇总。

[0055] 表1实施例1的器件性能数据

器件结构	启亮电压 (V)	外量子效率		反向系间窜越速率常数 (10^5 s^{-1})	CIE (x, y)	T50 (小时)
		最大值	1000 cd m^{-2}			
T1	2.70	10.70	10.66	7.9	(0.21,0.47)	6.74
P1	3.42	14.00	6.30	1.8	(0.26,0.55)	2.39

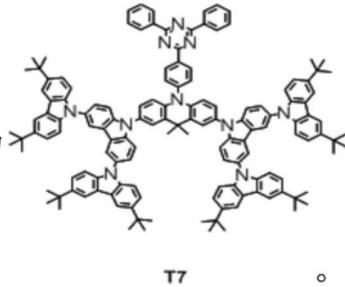
[0057] 从图2-(a)~(e)及表1数据中可以看出:本实施例得到的蓝绿光非掺杂树枝状热活化延迟荧光器件通过简单的器件结构同时实现了2.7V的极低启亮电压,10.70%的最大外量子效率, 1000 cd m^{-2} 下极其抑制的效率衰减。初始亮度为 500 cd m^{-2} 时测得寿命半衰期超过6.5小时。相比于参比器件,这些优异的器件性能表现说明以激发态寿命短于5微秒的树枝状自主体热活化延迟荧光材料作为发光层,实现非常快速的反向系间窜越过程,提高

了三线态激子的利用率,有效地抑制了高电流密度下的激子-激子湮灭作用,亦可实现较好的载流子传输平衡,最终实现启亮电压、效率滚降和器件寿命的同时改善。值得注意的是,本实施例的器件寿命可以达到6.74小时,是非掺杂溶液加工TADF-OLED寿命问题上的一个实质性进步。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例中短激发态寿命的非掺杂发光层材料换为T7,其他条件同实施例1。

[0060] T7的结构为



[0061] 本实施例对上述器件进行光电性能测试,测试过程如同实施例1。

[0062] 本实施例对上述发光层薄膜进行瞬态荧光寿命测试,测试过程如同实施例1。

[0063] 本实施例得到的非掺杂溶液加工器件(非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管)的电流密度-电压-亮度曲线图、外量子效率-亮度曲线图、在10毫安/平方厘米电流密度下的电致发光光谱图、瞬态荧光寿命光谱图以及亮度-时间衰减曲线图如图3-(a)~(e)所示。

[0064] 表2为本实施例的器件性能数据汇总。

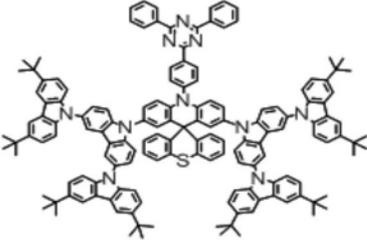
[0065] 表2实施例2的器件性能数据

器件结构	启亮电压 (V)	外量子效率		反向系间窜 越速率常数 (10^5 s^{-1})	CIE (x, y)	T50 (小时)
		最大值	1000 cd m^{-2}			
T7	2.68	7.66	6.90	7.9	(0.20,0.41)	6.17
P1	3.42	14.00	6.30	1.8	(0.26,0.55)	2.39

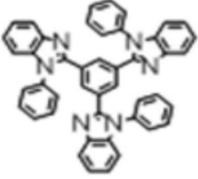
[0067] 从图3-(a)~(e)及表2中数据可以看出:本实施例得到的蓝绿光非掺杂树枝状热活化延迟荧光器件通过简单的器件结构同时实现了2.7V的极低启亮电压,7.70%的最大外量子效率, 1000 cd m^{-2} 下仍能保持效率最大值的91%。初始亮度为 500 cd m^{-2} 时测得寿命半衰期超过6小时。这些优异的器件性能表现说明以激发态寿命短于5微秒的树枝状自主体热活化延迟荧光材料作为发光层,可以有效的抑制高电流密度下的激子-激子湮灭作用,亦可实现较好的载流子传输平衡,最终实现启亮电压、效率滚降和器件寿命的同时改善。值得注意的是,本实施例的器件寿命可以达到6.17小时,是非掺杂溶液加工TADF-OLED寿命问题上的一个实质性进步。

[0068] 实施例3

[0069] 本实施例的非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管,由依次层叠的带有阳极的衬底、空穴传输层、发光层、电子传输层、阴极缓冲层和阴极构成。

[0070] 所述发光层为  空穴传输层为 PEDOT:PSS,

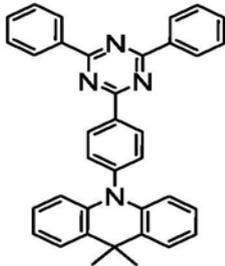
T9 ;

 ;  电子传输层 TPBi, 阴极缓冲层材料 CsF 层, Al 作为阴极。

H4 ;

E8 ;

[0071] 为了体现树枝状热活化延迟荧光发光层性能的优越性,以发光层 P1 为对比,P1 的结构式如下:



[0072]

[0073] 非掺杂溶液加工型热活化延迟荧光电致发光二极管的制备方法:

[0074] 取若干同批号 ITO 导电玻璃衬底,规格为 15 毫米×15 毫米,ITO 厚度约为 100 纳米,其方块电阻约为 10 欧姆/方块。依次用四氢呋喃,异丙醇,去污剂,去离子水,丙酮和异丙醇的超声仪中彻底清洗,其中每个清洗步骤均持续 10 分钟,以彻底除去衬底表面的灰尘、光刻胶等,随后放入干净无尘的烘箱中于 75 摄氏度过夜烘干。正式开始制备器件时,先用 O₂ 等离子体进行表面等离子体处理 1 分钟,降低 ITO 的表面功函数,提高表面浸润性和成膜均匀性。然后,在干燥无尘无氧的手套箱中,以 3000 转/分钟的速率旋涂空穴传输层-PEDOT:PSS 到预先清洁的 ITO 玻璃基板上,厚度为 40nm,然后在 150℃ 下退火 10 分钟,将水分完全除掉。然后迅速转移至另一个无水无氧、充满高纯氮气的手套箱内。接着将事先配制并过滤好的 T9 或 P1 氯苯溶液以一定 3000 转/分钟旋涂,形成厚度为 40nm 的发光层,然后在 150℃ 下退火 10 分钟,将溶剂完全除掉。最后,快速将薄膜转移至真空度为 $5.5-6.0 \times 10^{-5}$ Pa 的真空蒸镀仓内,开始进行热蒸镀操作。首先分别以 $1.0-1.2 \text{ \AA s}^{-1}$ 的蒸镀速率将电子传输层 TPBi (50nm) 连续蒸镀到旋涂的发光层上,最后分别以 $0.07-0.08 \text{ \AA s}^{-1}$ 和 $1.5-2.5 \text{ \AA s}^{-1}$ 的速率将缓冲层材料 CsF 层 (1.2nm) 和 Al (120nm) 连续地蒸镀到电子传输层上作为阴极,得到完整的器件。

[0075] 本实施例对上述器件进行光电性能测试。蒸镀完成后,待蒸镀仓降温至室温之后,开仓将器件取下,利用玻璃盖板,在环氧树脂类包封胶的黏合及固化下进行简单封装。最后将器件从手套箱中取出,依次器件性能测试。电致发光 (EL) 光谱由光学分析仪 PR745 记录。电流密度和亮度与驱动电压的关系以及器件寿命是通过 Keithley-2400 和柯尼卡美能达色

谱仪CS-200进行测量得到。根据朗伯分布,由亮度、电流密度和EL光谱计算出器件的外量子效率(EQE)。

[0076] 本实施例对上述发光层薄膜进行瞬态荧光寿命测试。按照器件制备过程中完全一致的旋涂速率、退火温度等工艺在干净无尘的石英片上制备相同厚度的T1薄膜。瞬态荧光寿命由C4334荧光寿命测量仪测量记录。

[0077] 本实施例得到的非掺杂溶液加工器件(非掺杂溶液加工型树枝状热活化延迟荧光电致发光二极管)的电流密度-电压-亮度曲线图、外量子效率-亮度曲线图、在10毫安/平方厘米电流密度下的电致发光光谱图、瞬态荧光寿命光谱图以及亮度-时间衰减曲线图如图4-(a)~(e)所示。

[0078] 表3为本实施例的器件性能数据汇总。

[0079] 表3实施例3的器件性能数据

器件结构	启亮电压 (V)	外量子效率 (%)		反向系间窜 越速率常数 (10^5 s^{-1})	CIE (x, y)	T50 (小时)
		最大值	1000 cd m^{-2}			
T9	2.70	8.23	7.50	10.0	(0.19,0.40)	16.00
P1	4.30	11.60	3.00	1.8	(0.24,0.55)	2.47

[0081] 从图4-(a)~(e)以及表3数据可以看出:本实施例得到的蓝绿光非掺杂树枝状热活化延迟荧光器件只采用了两端电极以外的三层结构同时实现了2.7V的极低启亮电压,8.23%的最大外量子效率,且 1000 cd m^{-2} 下仍能保持效率最大值的91%。最突出的是在初始亮度为 500 cd m^{-2} 下测得寿命半衰期达到16小时,这些优异的器件性能表现说明以激发态寿命短于5微秒的树枝状自主体热活化延迟荧光材料作为发光层,可以有效的抑制高电流密度下的激子-激子湮灭作用,亦可实现较好的载流子传输平衡,最终实现启亮电压、效率滚降和器件寿命的同时改善。值得注意的是,相比于参比器件,本实施例的长达16小时的半衰期是在非掺杂溶液加工TADF-OLED寿命问题上的一个跳跃性的进步。

[0082] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

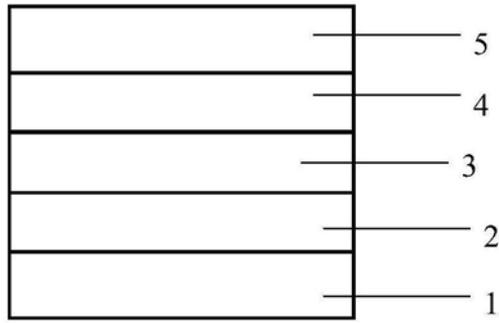


图1

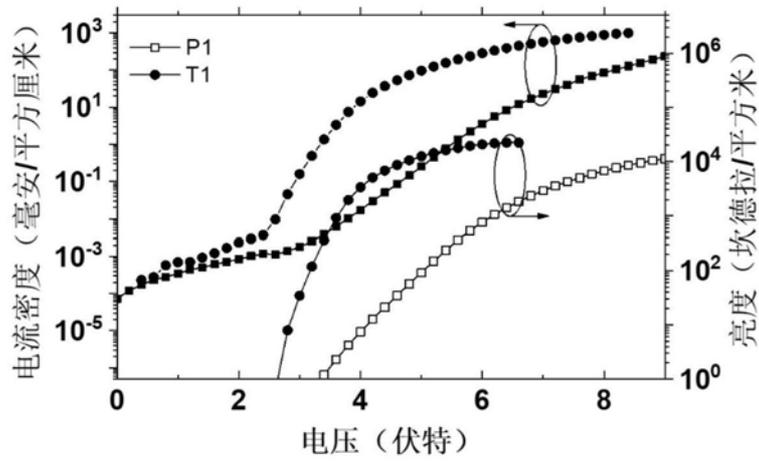


图2-(a)

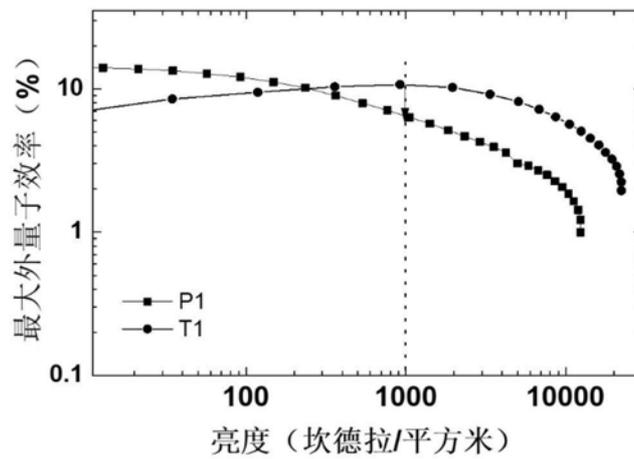


图2-(b)

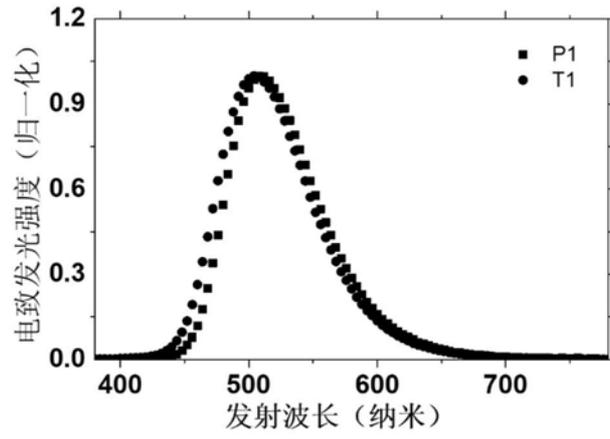


图2-(c)

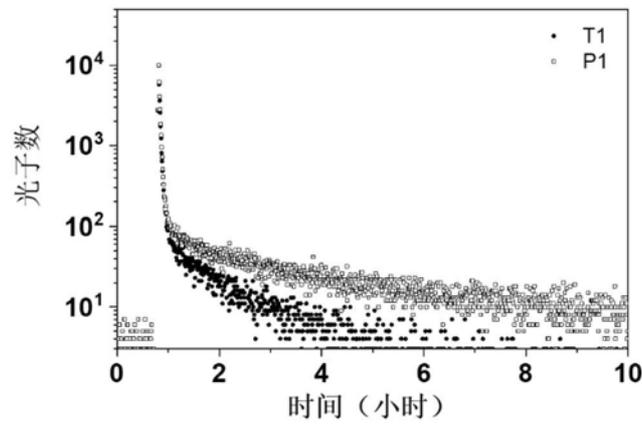


图2-(d)

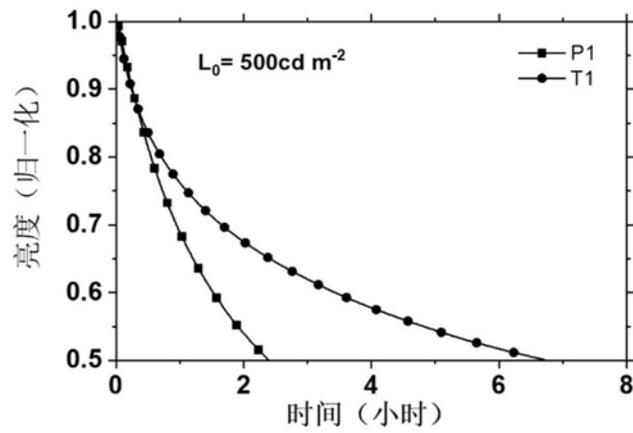


图2-(e)

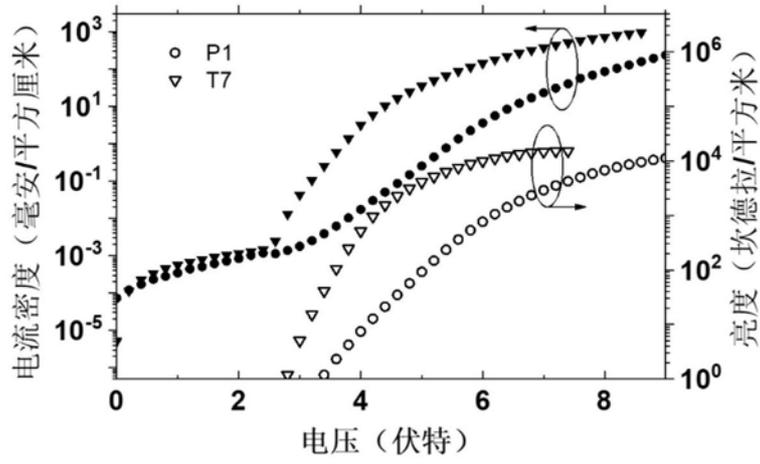


图3-(a)

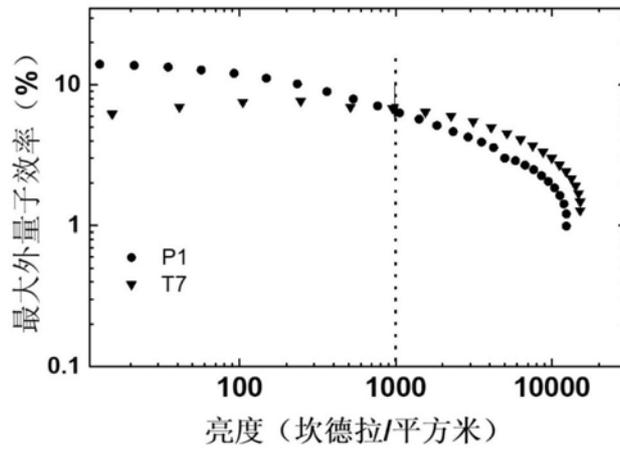


图3-(b)

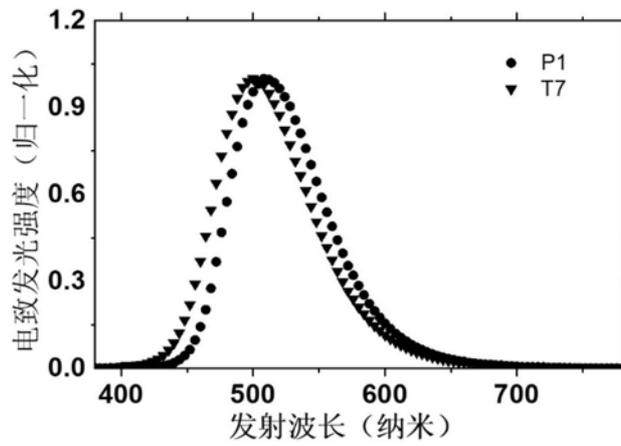


图3-(c)

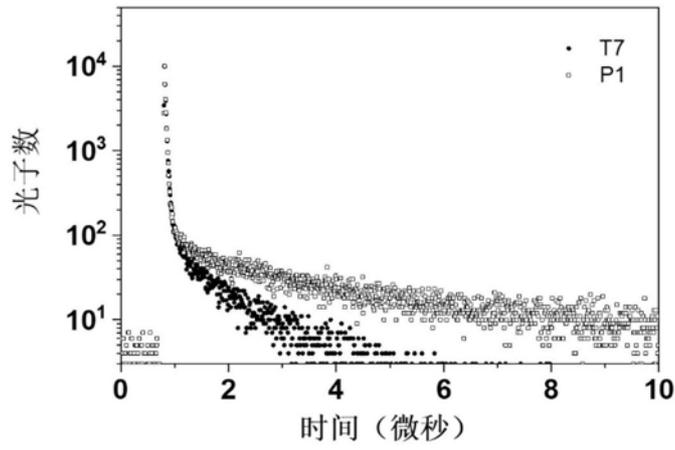


图3-(d)

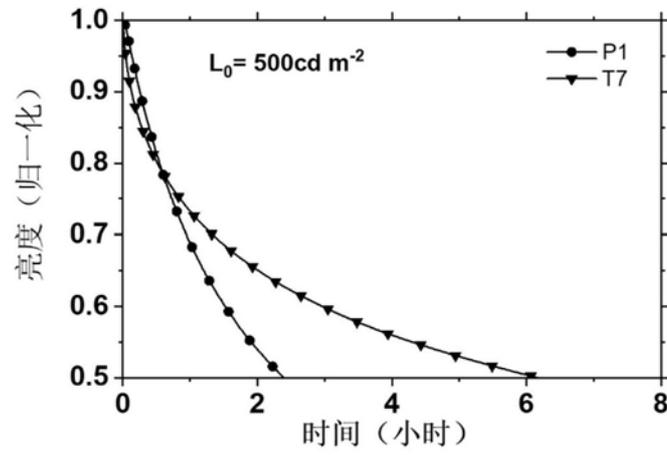


图3-(e)

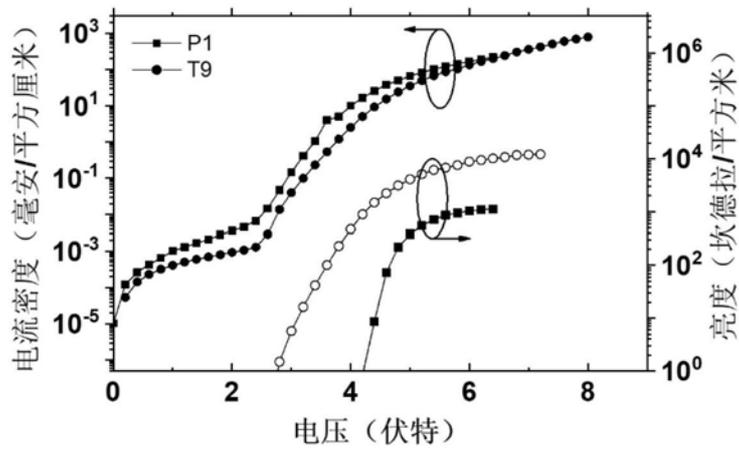


图4-(a)

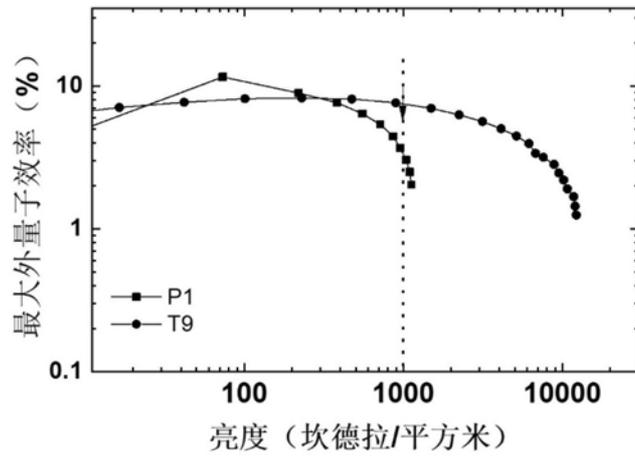


图4-(b)

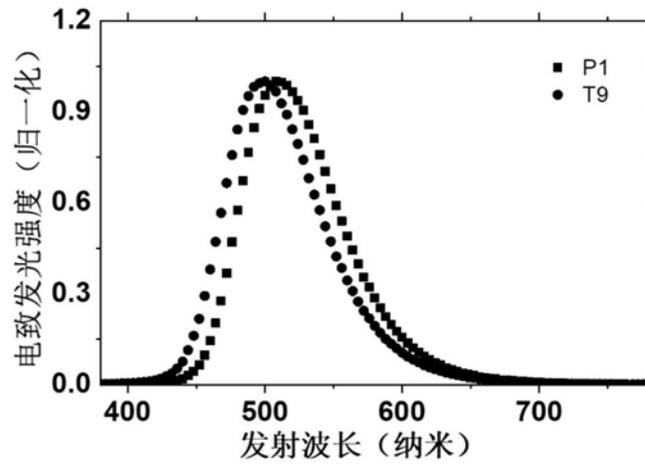


图4-(c)

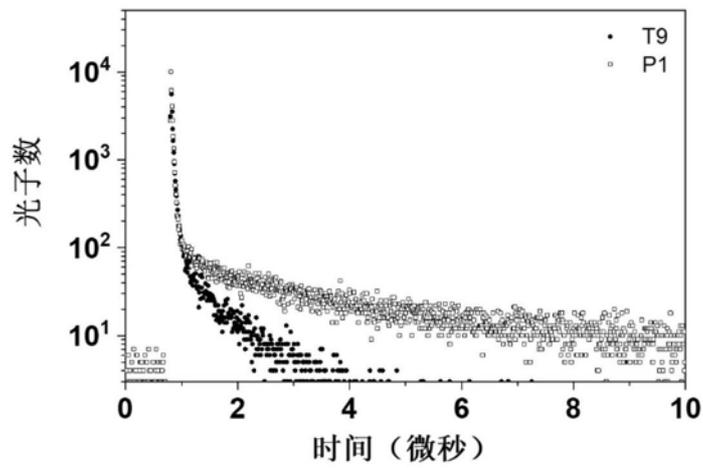


图4-(d)

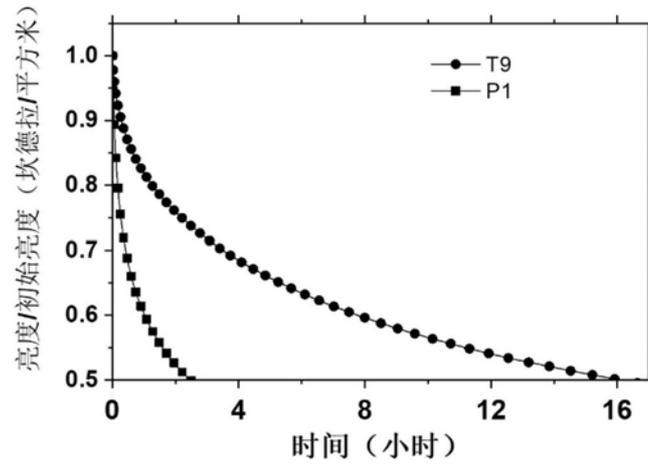


图4- (e)