



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105244450 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201510648423. 9

(22) 申请日 2015. 10. 09

(71) 申请人 北京大学深圳研究生院  
地址 518055 广东省深圳市南山区西丽深圳  
大学城北大园区H栋208室

(72) 发明人 孟鸿 徐汀 胡钊 徐秀茹  
闫丽佳 余洪涛

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事  
务所 44268  
代理人 王永文 刘文求

(51) Int. Cl.  
H01L 51/50(2006. 01)  
H01L 51/52(2006. 01)  
H01L 51/56(2006. 01)

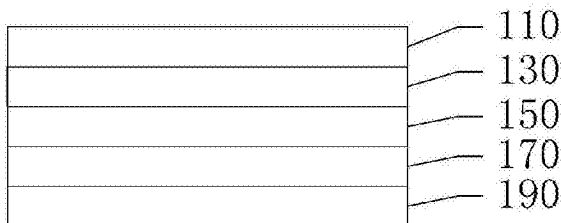
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种用于交流电场驱动的有机发光器件及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种用于交流电场驱动的有机发光器件及其制备方法,其中,有机发光器件包括:ITO玻璃,在所述ITO玻璃上从里至外依次附着有第一绝缘介电层、发光层、第二绝缘介电层及银电极,其中,ITO玻璃作为底电极,银电极作为反射顶电极。本发明通过在两电极中采用双介电层中间夹复合发光层结构,使用全溶液低温退火的方式制备器件,低温退火不会损伤有机发光材料,不需要磁控溅射物理气相沉积等大型设备,工艺简单、低能耗、不需要真空条件,不需要高温,低能耗,操作简单,可重复性好,成本低,耗时短,器件亮度高,开启电压低,寿命长等优点。



1. 一种用于交流电场驱动的有机发光器件,其特征在于,包括 ITO 玻璃,在所述 ITO 玻璃上从里至外依次附着有第一绝缘介电层、发光层、第二绝缘介电层及银电极,其中,ITO 玻璃作为底电极,银电极作为反射顶电极。

2. 根据权利要求 1 所述的用于交流电场驱动的有机发光器件,其特征在于,所述第一绝缘介电层与第二绝缘介电层的材料为二氧化硅,厚度均为 30-100nm。

3. 根据权利要求 1 所述的用于交流电场驱动的有机发光器件,其特征在于,所述发光层为 10-40nm。

4. 根据权利要求 1 所述的用于交流电场驱动的有机发光器件,其特征在于,所述银电极为 80-200nm。

5. 根据权利要求 1 所述的用于交流电场驱动的有机发光器件,其特征在于,所述发光层的材料为量子点材料。

6. 一种如权利要求 1 所述的用于交流电场驱动的有机发光器件的制备方法,其特征在于,包括步骤:

A、对 ITO 玻璃进行刻蚀和清洗,作为底电极;

B、在 ITO 玻璃上旋涂第一绝缘介电层;

C、在第一绝缘介电层上旋涂发光层;

D、在发光层上旋涂第二绝缘介电层;

E、采用刷涂或旋涂方式在第二绝缘介电层上制备作为反射顶电极的银电极,然后烘干。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 B 中,在进行旋涂后,进行加热退火,加热退火的温度为 100 ~ 150°C,时间为 10 ~ 30min。

8. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 C 中,在进行旋涂后,进行加热退火,加热退火的温度为 130 ~ 180°C,时间为 10 ~ 30min。

9. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 E 之后还包括:

F、在一玻璃盖板上涂抹环氧树脂胶后,覆盖在银电极上,避免水氧侵蚀器件。

10. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 A 具体包括:

A1、使用清洗剂对 ITO 玻璃超声清洗;

A2、使用超纯水对 ITO 玻璃超声清洗;

A3、使用丙酮对 ITO 玻璃超声清洗;

A4、使用异丙醇对 ITO 玻璃超声清洗,然后用氮气吹干;

A5、最后采用紫外臭氧处理 ITO 玻璃表面。

## 一种用于交流电场驱动的有机发光器件及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料领域,尤其涉及一种用于交流电场驱动的有机发光器件及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 自从有机发光二极管 (OLED) 被发现以来,有机发光器件主要是采用有机发光小分子以及高分子聚合物作为发光材料,并采用蒸镀或者旋涂的方式制备而成,目前 OLED 照明产品和 OLED 显示面板已经量产。现有技术中,通常使用直流电驱动传统 OLED 器件,电子和空穴分别从阴极和阳极注入,经过电子传输层和空穴传输层在发光材料中复合发光。一方面电子传输材料和空穴传输材料与电极的能级无法完全匹配,产生或多或少的势垒,电子传输材料和空穴传输材料在一处的聚集对材料的有机晶体材料寿命是不利的,加速了晶体结构的损坏和材料的老化,逐渐使 OLED 器件逐渐产生暗点,进而破坏整个器件。另一方面 OLED 器件所使用的透明导电电极 ITO 含有铟离子,在稳定直流电中,铟离子会在稳恒电场中逐渐漂移扩散到有机材料中,形成电荷的猝灭中心,这对 OLED 器件性能和器件寿命是十分不利的。并且,目前常用的家用功能系统通常是 220V/50HZ 的交流电,直流驱动需要加交流直流转换和变频装置,无形中提高了成本和产品的复杂性。

[0003] 无机交流 EL 技术已经广泛应用,但是由于无机膜厚很厚,开启电压较高,通常在 100V 以上。因此采用足够薄的介电层和有机薄膜层制备发光器件制备底电压驱动的交流 OLED 器件非常有意义,在照明和显示领域有广泛的应用前景。

[0004] 近期有文献报道使用氧化物材料通过磁控溅射方法制备三明治结构对称交流电驱动 OLED 器件,磁控溅射氧化物材料包括二氧化硅,二氧化铪等高介电常数的透明材料,通常有很宽的能级的绝缘体,这种交流电驱动器件的特点在于不需要电子空穴注入到器件中,并且很厚的绝缘介电层对器件起到封装的作用,有很好的保护作用。在外电场作用下,在介电层与发光层界面处表面态产生电子空穴注入到发光层中发光。但是磁控溅射制备薄膜工艺复杂,需要大型设备,并且中间有机发光功能材料通常需要物理气相沉积,这就需要多种大型设备联用,在高真空环境下制备器件,能耗高,成本高,工艺复杂,制备价格昂贵。

[0005] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

### 发明内容

[0006] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种用于交流电场驱动的有机发光器件及其制备方法,旨在解决现有技术制备交流电驱动 OLED 发光器件时需要多种大型设备联用,能耗高,工艺复杂,寿命短,制备价格昂贵的问题。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种用于交流电场驱动的有机发光器件,其中,包括 ITO 玻璃,在所述 ITO 玻璃上从里至外依次附着有第一绝缘介电层、发光层、第二绝缘介电层及银电极,其中,ITO 玻璃作为底电极,银电极作为反射顶电极。

[0009] 所述的用于交流电场驱动的有机发光器件,其中,所述第一绝缘介电层与第二绝缘介电层的材料为二氧化硅,厚度均为 30-100nm。

[0010] 所述的用于交流电场驱动的有机发光器件,其中,所述发光层为 10-40nm。

[0011] 所述的用于交流电场驱动的有机发光器件,其中,所述银电极为 80-200nm。

[0012] 所述的用于交流电场驱动的有机发光器件,其中,所述发光层的材料为量子点材料。

[0013] 一种如上所述的用于交流电场驱动的有机发光器件的制备方法,其中,包括步骤:

[0014] A、对 ITO 玻璃进行刻蚀和清洗,作为底电极;

[0015] B、在 ITO 玻璃上旋涂第一绝缘介电层;

[0016] C、在第一绝缘介电层上旋涂发光层;

[0017] D、在发光层上旋涂第二绝缘介电层;

[0018] E、采用刷涂或旋涂方式在第二绝缘介电层上制备作为反射顶电极的银电极,然后烘干。

[0019] 所述的制备方法,其中,所述步骤 B 中,在进行旋涂后,进行加热退火,加热退火的温度为 100 ~ 150°C,时间为 10 ~ 30min。

[0020] 所述的制备方法,其中,所述步骤 C 中,在进行旋涂后,进行加热退火,加热退火的温度为 130 ~ 180°C,时间为 10 ~ 30min。

[0021] 所述的制备方法,其中,所述步骤 E 之后还包括:

[0022] F、在一玻璃盖板上涂抹环氧树脂胶后,覆盖在银电极上,避免水氧侵蚀器件。

[0023] 所述的制备方法,其中,所述步骤 A 具体包括:

[0024] A1、使用清洗剂超声清洗;

[0025] A2、使用超纯水超声清洗;

[0026] A3、使用丙酮超声清洗;

[0027] A4、使用异丙醇超声清洗,然后用氮气吹干;

[0028] A5、最后采用紫外臭氧处理 ITO 玻璃表面。

[0029] 有益效果:本发明提供一种用于交流电场驱动的有机发光器件及其制备方法,器件结构为:在两电极中采用双介电层中间夹复合发光层结构,采用本发明的制备方法不会损伤有机发光材料,不需要磁控溅射物理气相沉积等大型设备,具有工艺简单、低能耗、寿命长等优点。

## 附图说明

[0030] 图 1 为本发明较佳实施例 1 的用于交流电场驱动的有机发光器件结构示意图。

[0031] 图 2 为本发明较佳实施例 2 的用于交流电场驱动的有机发光器件结构示意图。

[0032] 图 3 为本发明用于交流电场驱动的有机发光器件制备方法较佳实施例的流程图。

[0033] 图 4 为本发明制备有机发光层所使用的发光材料 Super Yellow 的分子结构式。

[0034] 图 5 为本发明制备有机发光层所使用的发光材料 F8BT 的分子结构式。

[0035] 图 6 为本发明制备有机发光层所使用的发光材料 ALQ3 的分子结构式。

[0036] 图 7 为本发明制备有机发光层所使用的发光材料 Tetracene 的分子结构式。

[0037] 图 8 为本发明制备有机发光层所使用的发光材料 Rubrenen 的分子结构式。

[0038] 图 9 为本发明制备有机发光层所使用的发光材料 TPTPT 的分子结构式。

[0039] 图 10 为本发明制备有机发光层所使用的发光材料 TPPy 的分子结构式。

### 具体实施方式

[0040] 本发明提供一种用于交流电场驱动的有机发光器件及其制备方法,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0041] 本发明提供的一种用于交流电场驱动的有机发光器件较佳实施例,如图 1 所示,其包括 ITO 玻璃 110,在所述 ITO 玻璃 110 上从里至外依次附着有第一绝缘介电层 130、发光层 150、第二绝缘介电层 170 及银电极 190,其中,ITO 玻璃 110 作为底电极,银电极 190 作为反射顶电极。

[0042] 所述的第一绝缘介电层 150 与第二绝缘介电层 170 的材料为硅酸,其介电常数高,且属于透明材料,可作为较佳的无机绝缘介电层材料。所述第一绝缘介电层 150 与所述第二绝缘介电层 170 的厚度为 30-100nm,在该厚度范围下,其绝缘效果好,且可以加快有机发光器件的呼应速度,同时对有机发光器件能起到封装的作用,即对有机发光器件有很好的保护作用。若低于该范围,则所述绝缘介电层对有机发光器件不能起到封装、保护作用,若高于该范围,虽然能够对有机发光器件起到保护作用,但却降低了有机发光器件的呼应速度,降低了产品的实际效果。例如,本发明一个较佳实例选择所述绝缘介电层厚度为 60nm,在该条件下,其绝缘效果好,有机发光器件的呼应速度快,同时也能对有机发光器件起到封装、保护作用。

[0043] 所述发光层 150 的材料为量子点材料,所述量子点材料是指把导带电子、价带空穴及激子在三个空间方向上束缚住的半导体纳米结构材料,量子点一般为球形或类球形,是由半导体材料制成的、稳定直径在 2-20nm 的纳米粒子。所述发光层 150 厚度优选为 10-40nm,在该厚度范围内,有机发光器件发光性能好,若低于该厚度范围,即发光层太薄,降低了载流子的复合几率,且增加了激子淬灭的几率,从而使激子在发生辐射跃迁时发射光子的几率减小,降低了发光器件的发光效率;若高于该厚度范围,发光层太厚,不仅会使发光器件中的载流子传输和复合变困难,而且发光层厚度的增加并不会使复合发光区域相应增加,增加的厚度属于无效的发光层,因此,发光层厚度过厚,不仅降低了发光器件的发光亮度,同时也增加了制作成本。本发明一个较佳实施例选择发光层 150 厚度为 25nm,使发光器件中的载流子传输和复合变得简单容易,同时也降低了激子淬灭的几率,按本实施例制得的有机发光器件发光性能好,发光效率高。

[0044] 所述银电极 190 的厚度为 80-200nm,在该厚度范围内,所述银电极 190 在交流电场驱动下电流连续稳定,且透光性较好,有机发光器件发光效率高。

[0045] 为了进一步提高有机发光器件的性能,通常可以在介电层和有机发光层之间加入电荷产生层,所述电荷产生层由 P 型有机半导体和 N 型有机半导体参杂而成,也可以是纳微结构,可以在其中一侧使用,也可以两边都使用。器件结构如图 2 所示,其主要是在实施例图 1 中的第一绝缘介电层 130 和发光层 150 之间以及发光层 150 与第二绝缘层 170 之间分别加入第一电荷产生层 140 和第二电荷产生层 160。叠层结构能够非常显著的提高有机发

光器件的性能,此类叠层有机发光器件是由多个发光单元进行叠加得到的,器件的总厚度也相应的增加,所以驱动电压比常规器件要高,同时器件的电流密度非常小,这有助于解决由于热效应而导致的器件寿命降低的问题,从而大大延长器件的工作寿命。上述叠层有机发光器件最大的优势在于它的亮度和电流效率可以大幅度的提高,也就是说,在一定范围内,器件的亮度和电流效率与叠加层数成正比关系。本发明优选所述第一电荷产生层 140 和第二电荷产生层 160 厚度均为 20-50nm,在该厚度范围内,有机发光器件的电流效率高,发光效率高,器件寿命长。若所述电荷产生层厚度低于该范围,则其电流效率,亮度等性能和常规器件相当,不能取得有益的效果;若所述电荷产生层厚度高于该范围,则有机发光器件需要通入较高的驱动电压,但是其电流效率变化较小,器件的性能得不到提高。综合考虑上述各因素,本发明一个较佳实施例选择所述第一电荷产生层 140 和第二电荷产生层 160 厚度为 35nm,当电荷产生层处于该厚度时,所述有机发光器件电流效率、发光效率达到最佳,同时能极大的延长器件寿命。

[0046] 本发明还提供一种如上所述的用于交流电场驱动的有机发光器件的制备方法,如图 3 所示,其包括步骤:

[0047] S100、对 ITO 玻璃进行刻蚀和清洗,作为底电极;

[0048] 为防止产生漏电流的现象,可根据需要对 ITO 玻璃进行刻蚀和清洗,其具体清洗步骤如下:

[0049] A1、使用清洗剂对 ITO 玻璃超声清洗;

[0050] A2、使用超纯水对 ITO 玻璃超声清洗;

[0051] A3、使用丙酮对 ITO 玻璃超声清洗;

[0052] A4、使用异丙醇对 ITO 玻璃超声清洗,然后用氮气吹干;

[0053] A5、最后采用紫外臭氧处理 ITO 玻璃表面。

[0054] S101、在 ITO 玻璃上旋涂第一绝缘介电层;

[0055] 上述第一绝缘介电层采用的材料是硅酸,其主要通过一种低温退火方法生成,加入的酸类可以有多种,如稀硝酸、稀硫酸、稀醋酸等,本发明实施例以盐酸为例进行说明,其具体步骤如下:

[0056] B1、使用工业级水玻璃 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), 在一试管中使用高纯水配制为  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液;

[0057] B2、在另一试管中加入 3-4ml  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液(例如 3ml  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液),滴入 1-2 滴酚酞溶液,再逐滴加入稀盐酸溶液(质量分数低于 20% 的盐酸溶液),边加边振荡,至溶液红色变浅并接近消失时停止,其反应式为: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3(\text{胶体}) + 2\text{NaCl}$ ;

[0058] B3、取出胶体使用超纯水多次清洗后,用滤纸过滤得到硅酸  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ;

[0059] B4、使用体积比为 15:1 的异丙醇对硅酸胶体(异丙醇:硅酸胶体=15:1)进行稀释,用磁力搅拌器搅拌均匀,在清洗好的 ITO 玻璃电极上制备第一绝缘介电层,所用匀胶机转速为 6000 转每分钟,旋涂成膜,之后进行加热退火,加热退火温度为  $120^\circ\text{C}$ ,时间为 20 分钟,膜厚仪测试第一绝缘介电层厚度为 30-100nm,优选为 50-70nm。本发明采用全溶液低温退火的方法来制备第一绝缘介电层,并采用匀胶机以每分钟 6000 转的转速旋涂成膜,这样制得的第一绝缘介电层平整、均匀,不会有坑洼。

[0060] S102、在第一绝缘介电层上旋涂发光层；

[0061] 所述发光层可以采用可旋涂成膜制备的有机发光材料例如 Super Yellow(超级黄), F8BT(9,9-二正辛基芴-苯并噻二唑共聚物), ALQ3(8-羟基喹啉铝), Tetracene(1-(5-四唑基)-4-咪基四氮烯), Rubrenen(红荧烯), TPTPT, TPPy 等,或量子点材料,例如硒化镉,或核壳结构硒化镉/硫化锌(CdSe/ZnS),上述材料的分子结构式分别如图4-10所示,本发明以 Super Yellow 为例进行说明,所述发光层一般在手套箱内制备,设置水氧气含量均小于0.5ppm,以环己酮为溶剂配置20mg/ml溶液后以2000转每分钟的转速旋涂成膜,之后150℃退火烘干。本发明采用旋涂成膜的方法以2000转每分钟的转速制备发光层,所制备的发光层均匀、平整,且不会损伤有机发光材料的分子结构。

[0062] S103、在发光层上旋涂第二绝缘介电层；

[0063] 取出手套箱,使用配好的硅酸溶液(可按前述制备第一绝缘介电层的相同方式来配制硅酸溶液),在发光层上,以6000转每分钟的转速旋涂成膜,之后进行加热退火,加热退火温度为120℃,时间20分钟,可生成第二绝缘介电层,膜厚仪测试第二绝缘介电层厚度为30-100nm,优选为50-70nm。本发明采用的全溶液低温退火生成第二绝缘介电层,可在有机薄膜上制备,不损伤有机发光层,且制得的第二绝缘介电层均匀性较好,平整,不含有坑洼。

[0064] S104、采用刷涂或旋涂方式在第二绝缘介电层上制备作为反射顶电极的银电极,然后烘干。

[0065] 所述银电极可采用购买的商用银浆来制备,电极同样也可以用常见的铝电极金属蒸镀法制备。

[0066] 进一步,为了延长器件寿命,可以采用玻璃盖板涂抹环氧树脂胶后,将涂抹有环氧树脂胶的一面覆盖在器件上,以避免器件被水氧侵蚀。

[0067] 综上所述,本发明通过在两电极中采用双介电层中间夹复合发光层结构,使用全溶液法制备器件,低温退火不会损伤有机发光材料,不需要磁控溅射物理气相沉积等大型设备,工艺简单、成本低、寿命长等优点。

[0068] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

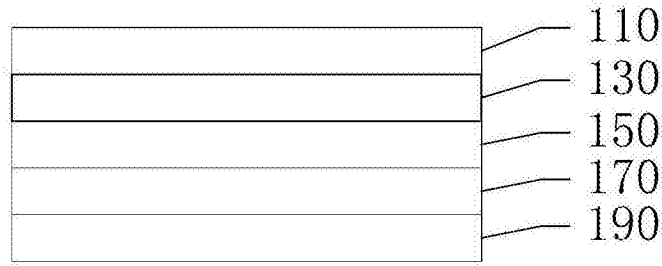


图 1

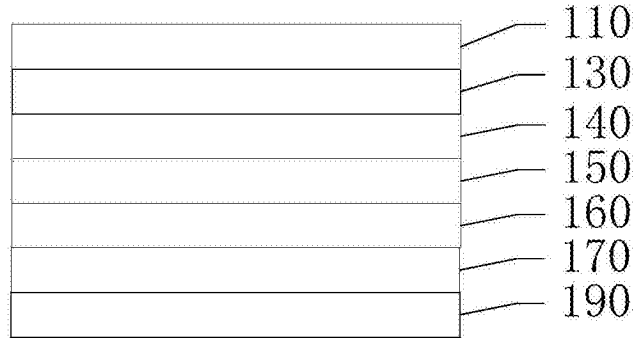


图 2

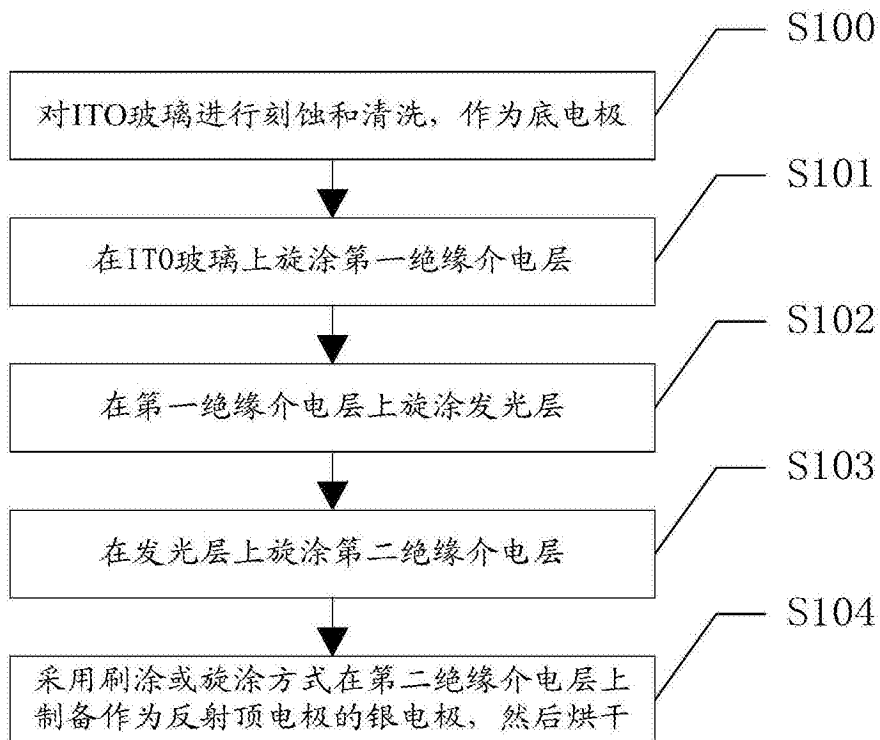


图 3



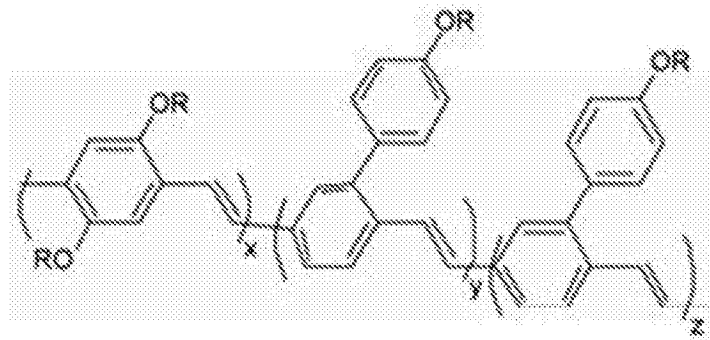


图 4

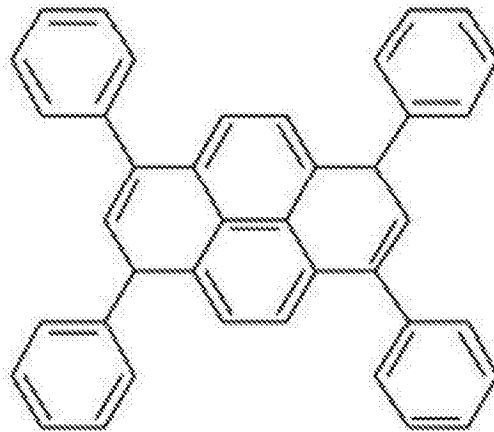


图 5

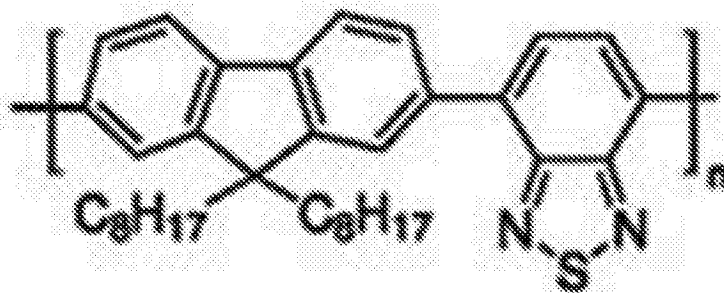


图 6

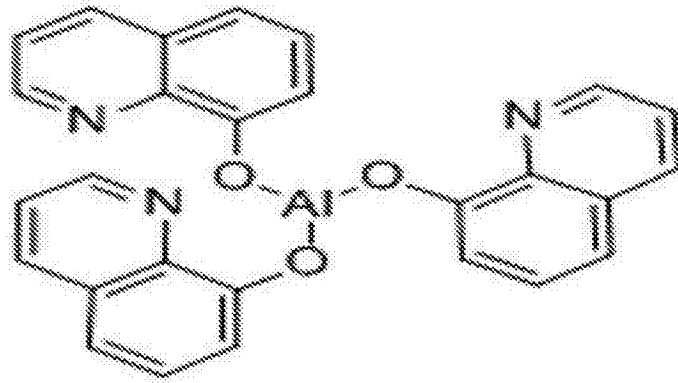


图 7

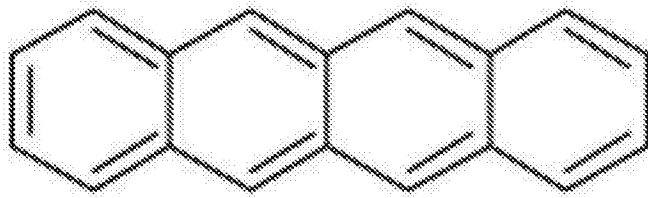


图 8

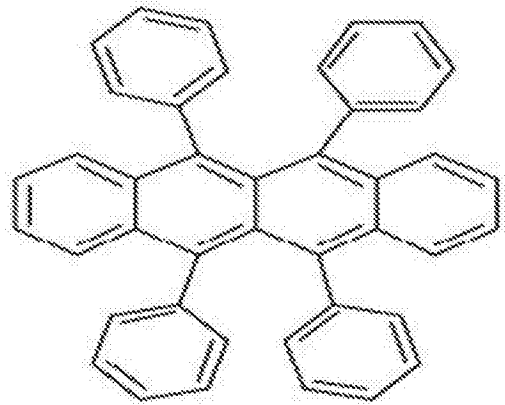


图 9

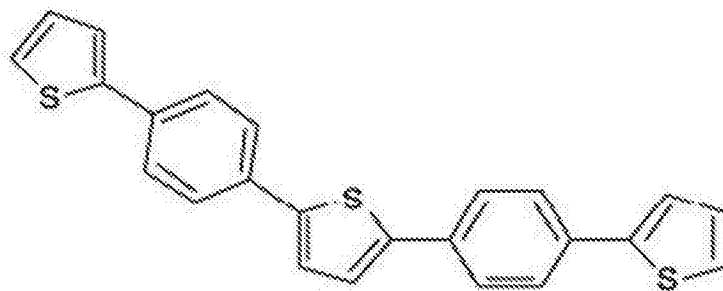


图 10