



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102856513 B

(45) 授权公告日 2015.07.08

(21) 申请号 201210283839.1

(22) 申请日 2012.08.10

(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 汪青 彭俊彪 王坚 陈亚文  
艾娜 韩绍虎 董婷 胡典钢

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有  
限公司 44205

代理人 蒋康铭

(51) Int. Cl.

H01L 51/56(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101453001 A, 2009.06.10, 权利要求 1.

CN 101373817 A, 2009.02.25, 全文.

US 2007/0298283 A1, 2007.12.27, 全文.

审查员 丁钰丰

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰  
方法

(57) 摘要

一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰方法,用溶剂对空穴注入层进行接触处理。本发明利用溶剂对聚合物电致发光器件的空穴注入层进行简单的接触处理,可以提高空穴注入势垒,从而在阳极一侧有效阻挡空穴,实现有机发光层内电子和空穴的平衡,最终在不牺牲工作电压的基础上显著提高器件的亮度、效率和稳定性。

1. 一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰方法,其特征在于:用溶剂对有机电致发光器件的空穴注入层进行接触处理;所述的溶剂为甲醇或乙醇;所述的甲醇或乙醇的纯度 $\geq 99.8\%$ ;所述的空穴注入层的材料为 PEDOT:PSS。

2. 根据权利要求 1 所述的一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰方法,其特征在于:所述的接触处理的环境为氧含量少于 5ppm,相对湿度低于 1ppm 的环境。

3. 根据权利要求 1 所述的一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰方法,其特征在于:所述的接触处理的时间为 50s-2min。

## 一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰方法。

### 背景技术

[0002] 进入 21 世纪,人们对于平板显示技术的要求越来越高,虽然目前广泛使用的液晶显示已经对传统技术作了相当大的改进,但它自身不可克服的一些缺点,如视角小、亮度低、被动发光、温度特性差等,极大制约了液晶技术的进一步发展,无法满足日益发展的信息时代的需求。有机电致发光二极管(OLED)就是在这种条件下应运而生的,它具有的广视角、自发光、工作电压低、可用于柔性显示及可实现大面积低成本制备等特性,让 OLED 技术迅速成为热门的新兴平板显示产业,受到研究者的关注,并且开始走上了商业化的道路。因此,有机电致发光显示器具有广阔的发展前景。

[0003] 经过二十多年的努力,有机电致发光显示器件已经从最初的简单单层结构发展到高性能的含有多个功能层的三明治式夹层复合结构。当向 OLED 器件施加驱动电压时,电子和空穴分别从阴极和阳极注入到有机发光材料的 LUMO 和 HOMO 能极中,而注入的电子和空穴结合形成电子空穴对,即激子,并通过激子的失活实现发光。近些年,OLED 技术虽然已经取得很大进步,但要实现其大规模产业化,急需解决两个关键问题—性能和寿命。OLED 作为双极型注入器件,其性能和稳定性主要取决于由高效双载流子注入实现的器件内的平衡载流子浓度。然而,电荷注入是由有机/金属界面上的注入势垒决定的,因此寻找功函数与有机发光材料的电子亲和势和电离能相匹配的电极材料是降低注入势垒的一种非常有效的方法。在阳极一侧,铟锡氧化物(ITO)是现在广泛应用的一种透明导电阳极材料,但是 ITO 的功函数(4.4-4.7eV)太低,不能与常用有机发光材料的 HOMO 能级(5.3-6.0eV)匹配。为了提高空穴注入,空穴注入层(HIL)被引入到了 ITO 表面,以减小空穴注入势垒。目前,在聚合物电致发光器件(PLED)中使用最广泛且最成功的空穴注入材料是聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)。PEDOT:PSS 在 PLED 器件中作为阳极缓冲层能够显著的提高聚合物有机电致发光器件的发光亮度、效率和寿命等性能。

[0004] 对于大部分带有有效空穴注入层的 PLED 器件来说,空穴相对于电子拥有更小的注入势垒,从而引起多余的空穴注入发光层。此外,现在广泛使用的共轭发光聚合物的空穴迁移率远大于其电子迁移率,这会进一步加剧有机发光层内的空穴密度大于电子密度的情况,引起激子的复合区域靠近阴极,损害器件的发光性能。Ben Khalifa 等人在论文(M. Ben Khalifa, D. Vaufrey, J. Tardy, Org. Electron. 5 (2004) 187.)中报道为了增加对载流子和激子的限定,减小空穴向阴极的泄漏,并将电子空穴的复合区域从阴极附近移到发光层的内部,从而提高激子复合几率和器件性能,一个很薄的 BCP 空穴阻挡层(HBL)被插入到 DCM 掺杂  $Alq_3$  发光层和  $Alq_3$  电子传输层之间以提高小分子 OLED 器件性能。然而,文中也指出由于电子在空穴阻挡层中的迁移率很低,因此在阴极一侧插入空穴阻挡层会在提高性能的同时显著的提高器件的工作电压,这对 PLED 器件的稳定性和产业化是非常不利的。Divayana 等人在论文(Y. Divayana, B. J. Chen, X. W. Sun, K. S. Sarma, Appl. Phys.

Lett. 88 (2006) 083508.)中报道在Alq<sub>3</sub>基底的蒸镀型小分子 OLED 器件中,BCP 的空穴阻挡层被插入空穴注入层和空穴注入层之间,这样的结构帮助减小了流向阴极的空穴泄漏,并提高了器件的电流效率。

[0005] 综上,为解决 OLED 显示的两个瓶颈问题—性能和寿命,获得高性能的发光器件,实现高效平衡的电子空穴注入和传输是关键。现有技术普遍是在阴极一侧插入空穴阻挡层以增加载流子和激子的限制,提高激子复合几率和器件性能,但是由于电子在空穴阻挡层中的迁移率低,空穴阻挡层会在提高性能的同时也显著提高器件的工作电压。另外,也有少量的研究机构将空穴阻挡层插入在阳极侧,此种情况下工作电压的增加并不明显,但是这一技术现在主要用于蒸镀型小分子 OLED 器件,可应用这一技术的空穴阻挡层材料非常有限,且制备工艺采用热蒸镀工艺,复杂的制备过程和应用范围的限制都大大抑制了这一技术的广泛使用,并且器件性能的提高并不明显。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰方法。

[0007] 本发明所采取的技术方案是：

[0008] 一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰方法,用溶剂对有机电致发光器件的空穴注入层进行接触处理。

[0009] 所述的接触处理的环境为氧含量少于 5ppm,相对湿度低于 1ppm 的环境。

[0010] 所述的溶剂为极性或非极性溶剂。

[0011] 所述的溶剂为甲醇或乙醇。

[0012] 所述的甲醇或乙醇的纯度 $\geq 99.8\%$ 。

[0013] 所述的接触处理的时间为 50s-2min。

[0014] 本发明的有益效果是：本发明利用溶剂对聚合物电致发光器件的空穴注入层进行简单的接触处理,可以提高空穴注入势垒,从而在阳极一侧有效阻挡空穴,实现有机发光层内电子和空穴的平衡,最终在不牺牲工作电压的基础上显著提高器件的亮度、效率和稳定性。

### 附图说明

[0015] 图 1 是实施例 1 器件的电流密度 - 电压 - 发光亮度曲线。

[0016] 图 2 是实施例 1 器件的电流密度 - 电流效率曲线。

[0017] 图 3 是实施例 2 器件的电流密度 - 电压 - 发光亮度曲线。

[0018] 图 4 是实施例 2 器件的电流密度 - 电流效率曲线。

[0019] 图 5 是实施例 3 器件的电流密度 - 电压曲线。

### 具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明：

[0021] 实施例 1：

[0022] 一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰方法为：用甲醇或乙醇对空穴注入层进行接触处理,本实施例中,具体来说,所述的有机电致发光器件为 PLED,该 PLED 的制备方

法如下(包括了阳极修饰方法的步骤,并对该步骤进一步细化说明):

[0023] (1) ITO 玻璃基片的清洗和烘干

[0024] ITO 玻璃方块电阻 $\sim 20 \Omega / \square$ , 尺寸 15mm $\times$ 15mm 方片。

[0025] 对 ITO 玻璃的清洁采用以下步骤:丙酮 $\rightarrow$ 异丙醇 $\rightarrow$ 微米级半导体专用洗涤剂(ZT-3 电子洗液与去离子水体积比为 1:100 的混合溶液) $\rightarrow$ 两遍去离子水 $\rightarrow$ 新异丙醇各超声清洗 10 分钟,恒温烘箱中干燥两个小时备用。使用前,ITO 净片需要在  $O_2$  plasma 系统中进行处理(处理的条件参数:190V;120mA;100Pa;20min),目的是蚀除残余有机污迹、改善界面接触角、提高功函数。

[0026] 2) 空穴注入层制备

[0027] ITO 玻璃基片处理完成以后,用匀胶机在阳极 ITO 玻璃上旋涂 PEDOT:PSS 作为空穴注入层,转速为 2200 转每分钟,然后于手套箱中 200 $^{\circ}$ C 热处理 10 分钟,冷却后厚度为 40-50nm。

[0028] 3) 溶剂处理

[0029] 待基片完全冷却至室温后,在手套箱气氛中,用小型匀胶机在 PEDOT:PSS 表面上旋涂 60  $\mu$ l 的甲醇或乙醇,转速为 2000 转每分钟,旋转 60 秒左右即可。

[0030] 其中,需要说明的是:手套箱内为氮气以获得低氧低湿度状态,手套箱内氧含量少于 5ppm,相对湿度低于 1ppm。

[0031] 4) 有机发光层制备

[0032] 首先在手套箱内将 P-PPV 发光材料配制成浓度为 10mg/ml 的均匀溶液,溶剂为二甲苯,并用 0.45 微米过滤头过滤。手套箱内为氮气以获得低氧低湿度状态,手套箱内氧含量少于 5ppm,相对湿度低于 1ppm。

[0033] 调节匀胶机的转速为 2500 转每分钟,制备均匀致密的发光层,将发光层的厚度控制在 80nm。

[0034] (5) 蒸镀金属阴极

[0035] 电极蒸镀在爱德华蒸镀系统中完成。蒸镀过程中,整个蒸镀腔体内真空度控制在  $3 \times 10^{-4}$  Pa 以下。

[0036] 首先蒸镀 Ba 金属为阴极,厚度为 4nm,然后在其上蒸镀较高厚度的 Al 层为保护层,保护层的厚度为 100nm。

[0037] 经过以上步骤所得有机发光器件的发光面积控制在 0.15cm $^2$ 。

[0038] 用本实施例的方法制备了两个 PLED 器件,即制备过程中分别用了甲醇处理空穴注入层以及乙醇处理空穴注入层。

[0039] 再制备另外一个 PLED 器件,不同的是不采用溶剂处理,其他的步骤完全相同。

[0040] 图 1 和图 2 分别给出了制备的三个 PLED 器件的电流密度-电压-发光亮度曲线和电流密度-电流效率曲线。

[0041] 由图 1 和图 2 可以看出,溶剂在阳极一侧处理 PEDOT:PSS 空穴注入层制备的 PLED 器件的发光亮度、效率都比未经阳极处理而制备的器件有明显的提高,且不会产生现有技术中在阴极一侧阻挡空穴而引起器件工作电压显著提高的现象,溶剂处理后器件工作电压不仅没有提高,反而略有下降。其中乙醇处理后制备的器件性能最优。

[0042] 实施例 2:

[0043] 一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰方法为：用甲醇或乙醇对空穴注入层进行接触处理，本实施例中，具体来说，所述的有机电致发光器件为 PLED，该 PLED 的制备方法如下（包括了阳极修饰方法的步骤，并对该步骤进一步细化说明）：

[0044] (1) ITO 玻璃基片的清洗和烘干

[0045] ITO 玻璃方块电阻  $\sim 20 \Omega / \square$ ，尺寸  $15\text{mm} \times 15\text{mm}$  方片。

[0046] 对 ITO 玻璃的清洁我们采用以下步骤：丙酮  $\rightarrow$  异丙醇  $\rightarrow$  微米级半导体专用洗涤剂（ZT-3 电子洗液与去离子水体积比为 1:100 的混合溶液） $\rightarrow$  两遍去离子水  $\rightarrow$  新异丙醇各超声清洗 10 分钟，恒温烘箱中干燥两个小时备用。使用前，ITO 净片需要在  $\text{O}_2$  plasma 系统中进行处理（处理的条件参数：190V；120mA；100Pa；20min），目的是蚀除残余有机污迹、改善界面接触角、提高功函数。

[0047] 2) 空穴注入层制备

[0048] ITO 玻璃基片处理完成以后，用匀胶机在阳极 ITO 玻璃上旋涂 PEDOT:PSS 作为空穴注入层，转速为 2200 转每分钟，然后于手套箱中  $200^\circ\text{C}$  热处理 10 分钟，冷却后厚度为 40-50nm。

[0049] 3) 溶剂处理

[0050] 待基片完全冷却至室温后，在手套箱气氛中，用匀胶机在 PEDOT:PSS 表面上旋涂  $60 \mu\text{l}$  的甲醇或乙醇，转速为 2000 转每分钟，旋转 60 秒左右即可。

[0051] 其中，需要说明的是：手套箱内为氮气以获得低氧低湿度状态，手套箱内氧含量少于 5ppm，相对湿度低于 1ppm。

[0052] 4) 有机发光层制备

[0053] 首先在手套箱内将 MEH-PPV 发光材料配制成浓度为 8mg/ml 的均匀溶液，溶剂为二甲苯。

[0054] 手套箱内为氮气以获得低氧低湿度状态，手套箱内氧含量少于 5ppm，相对湿度低于 1ppm。

[0055] 调节匀胶机的转速为 3000 转每分钟，制备均匀致密的发光层，将发光层的厚度控制在 80nm。

[0056] (5) 蒸镀金属阴极

[0057] 电极蒸镀在爱德华蒸镀系统中完成。蒸镀过程中，整个蒸镀腔体内真空度控制在  $3 \times 10^{-4}$  Pa 以下。

[0058] 首先蒸镀 Ba 金属为阴极，厚度为 4nm，然后在其上蒸镀较高厚度的 Al 层为保护层，保护层的厚度为 100nm。

[0059] 经过以上步骤所得有机发光器件的发光面积控制在  $0.15\text{cm}^2$ 。

[0060] 用本实施例的方法制备了两个 PLED 器件，即制备过程中分别用了甲醇处理空穴注入层以及乙醇处理空穴注入层。

[0061] 再制备另外一个 PLED 器件，不同的是不采用溶剂处理，其他的步骤完全相同。

[0062] 图 3 和图 4 分别给出了制备的三个以 MEH-PPV 为发光材料的 PLED 器件的电流密度 - 电压 - 发光亮度曲线和电流密度 - 电流效率曲线。

[0063] 我们发现：对于发光材料为 MEH-PPV 的器件，甲醇或乙醇溶剂处理在阳极一侧的使用也可以使发光亮度、效率都比不采用溶剂处理而制备的器件有明显的提高，表明溶剂

处理技术的扩展性很强,可以使用于不同的发光材料基底的 PLED 器件,从而获得高性能的发光器件。其中,乙醇处理后所得到的器件性能最优。

[0064] 实施例 3:

[0065] 一种提高有机电致发光器件性能的阳极修饰方法为:用甲醇或乙醇对空穴注入层进行接触处理,本实施例中,具体来说,所述的有机电致发光器件为 PLED,该 PLED 的制备方法如下(包括了阳极修饰方法的步骤,并对该步骤进一步细化说明):

[0066] (1) ITO 玻璃基片的清洗和烘干

[0067] ITO 玻璃方块电阻 $\sim 20 \Omega / \square$ ,尺寸 15mm $\times$ 15mm 方片。

[0068] 对 ITO 玻璃的清洁我们采用以下步骤:丙酮 $\rightarrow$ 异丙醇 $\rightarrow$ 微米级半导体专用洗涤剂(ZT-3 电子洗液与去离子水体积比为 1:100 的混合溶液) $\rightarrow$ 两遍去离子水 $\rightarrow$ 新异丙醇各超声清洗 10 分钟,恒温烘箱中干燥两个小时备用。使用前,ITO 净片需要在  $O_2$  plasma 系统中进行处理(处理的条件参数:190V;120mA;100Pa;20min),目的是蚀除残余有机污迹、改善界面接触角、提高功函数。

[0069] 2) 空穴注入层制备

[0070] ITO 玻璃基片处理完成以后,用匀胶机在阳极 ITO 玻璃上旋涂 PEDOT:PSS 作为空穴注入层,转速为 2200 转每分钟,然后于手套箱中 200 $^{\circ}$ C 热处理 10 分钟,冷却后厚度在 40-50nm。

[0071] 3) 溶剂处理

[0072] 待基片完全冷却至室温后,在手套箱气氛中,用小型匀胶机在 PEDOT:PSS 表面上旋涂 60  $\mu$ l 的甲醇或乙醇,转速为 2000 转每分钟,旋转 60 秒左右即可。

[0073] 其中,需要说明的是:手套箱内为氮气以获得低氧低湿度状态,手套箱内氧含量少于 5ppm,相对湿度低于 1ppm。

[0074] 4) 有机发光层制备

[0075] 首先在手套箱内将 P-PPV 发光材料配制成浓度为 10mg/ml 的均匀溶液,溶剂为二甲苯,并用 0.45 微米过滤头过滤。手套箱内为氮气以获得低氧低湿度状态,手套箱内氧含量少于 5ppm,相对湿度低于 1ppm。

[0076] 调节匀胶机的转速为 2500 转每分钟,制备均匀致密的发光层,将发光层的厚度控制在 80nm。

[0077] (5) 蒸镀金属阴极 Au

[0078] 电极蒸镀在小分子 OLED-7 型串列式多功能联合制备真空系统蒸镀系统中完成。蒸镀过程中,整个蒸镀腔体内真空度控制在  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下,金属阴极 Au 的厚度为 100nm。

[0079] 经过以上步骤所得有机发光器件的发光面积控制在 0.15cm $^2$ 。

[0080] 用本实施例的方法制备了两个 PLED 器件,即制备过程中分别用了甲醇处理空穴注入层以及乙醇处理空穴注入层。

[0081] 再制备另外一个 PLED 器件,不同的是不采用溶剂处理,其他的步骤完全相同。

[0082] 图 5 给出了通过上述方法制备的三个 PLED 器件的电流密度-电压曲线,从图中可以看出使用溶剂处理空穴注入层 PEDOT:PSS 后,器件的空穴电流密度比未使用溶剂处理器件有明显的降低,说明阳极一侧的溶剂处理可以产生空穴阻挡的功能,从而平衡了有机发光层中电子和空穴的密度,明显提高器件性能。

[0083] 其中,乙醇处理后器件中的空穴电流比甲醇处理的器件更小,表明乙醇处理引起的空穴阻挡能力要强于甲醇处理,对应于更加平衡的电子和空穴电流和更优的器件性能。以上的结果与在上述实施例 1 和 2 中的结果吻合。

[0084] 需要说明的是,本发明所使用的 P-PPV 材料、MEH-PPV 材料均购买自广州砺剑光电材料科技有限公司;所用甲醇或乙醇的纯度 $\geq 99.8\%$ 。



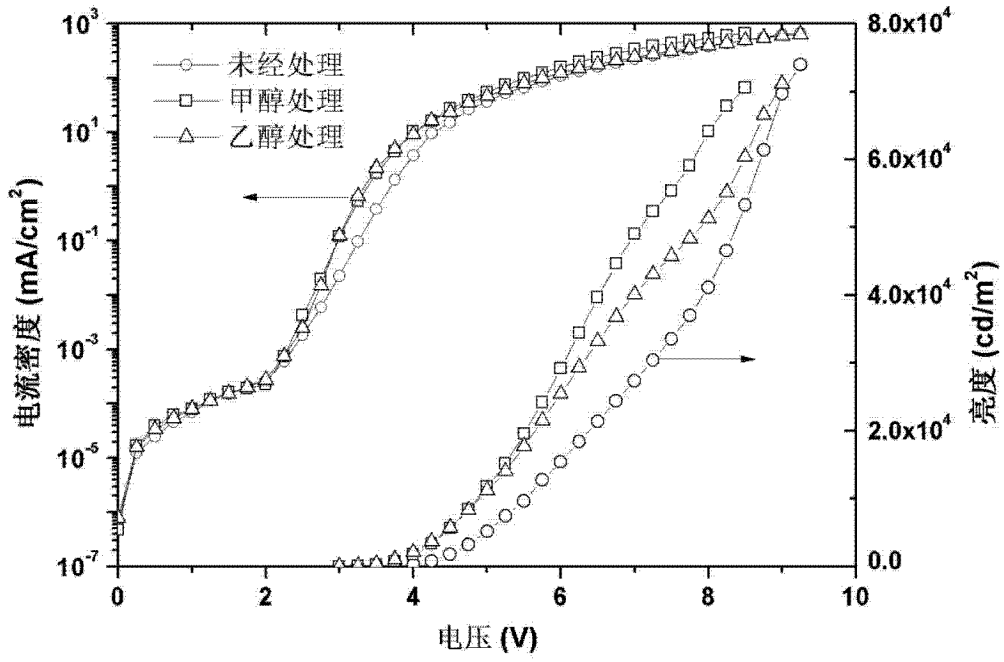


图 1

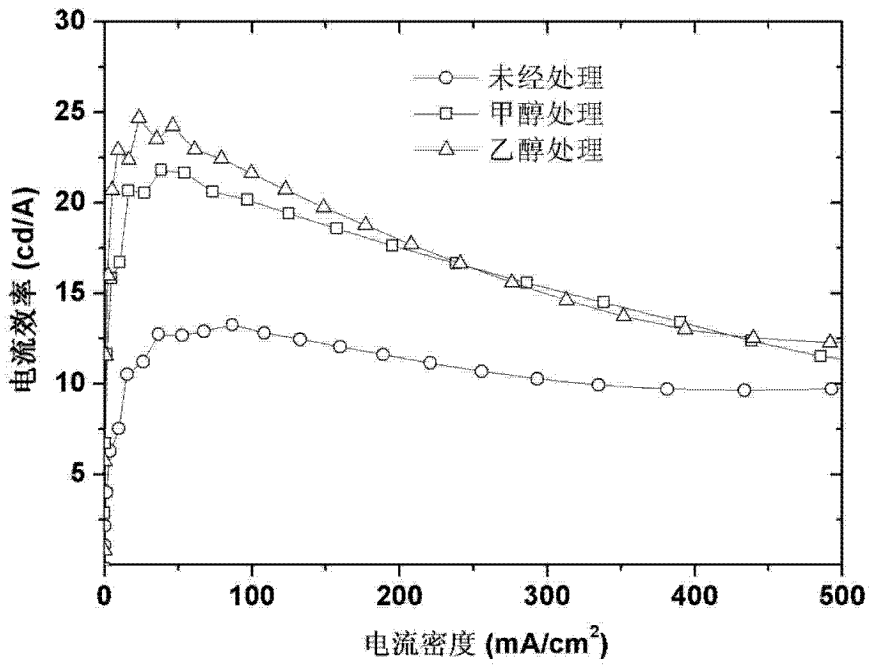


图 2

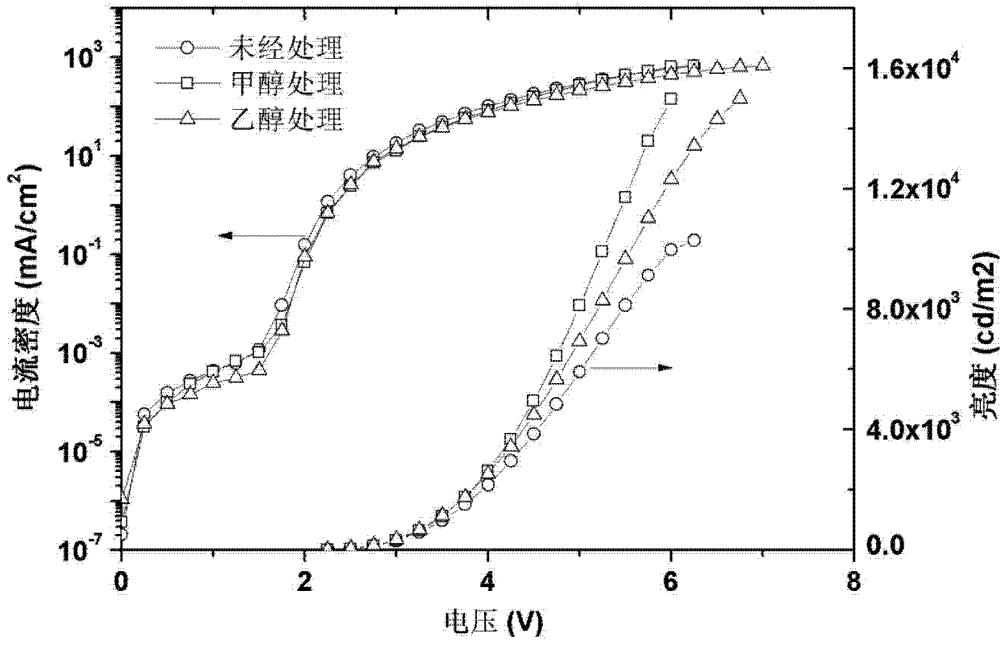


图 3

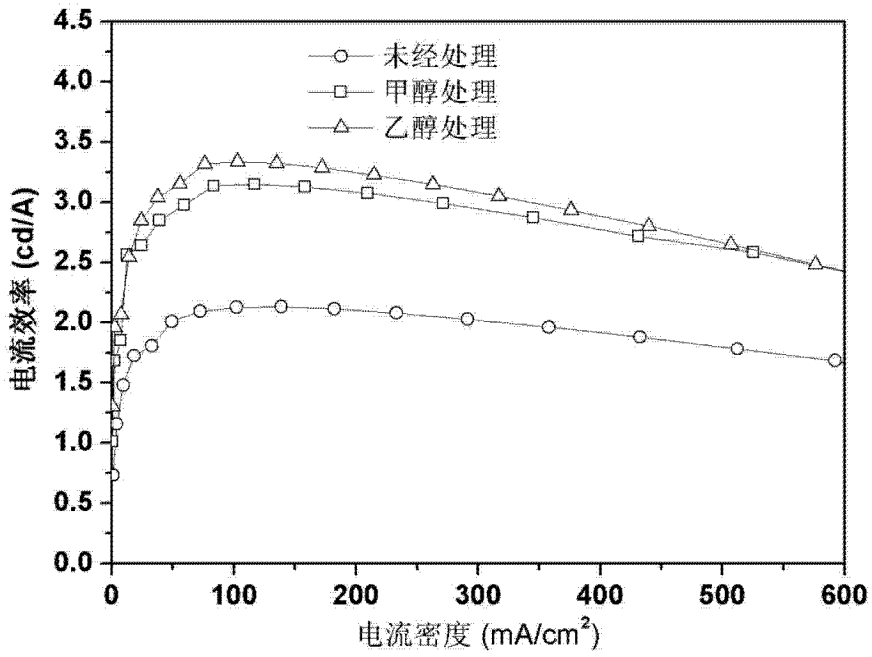


图 4

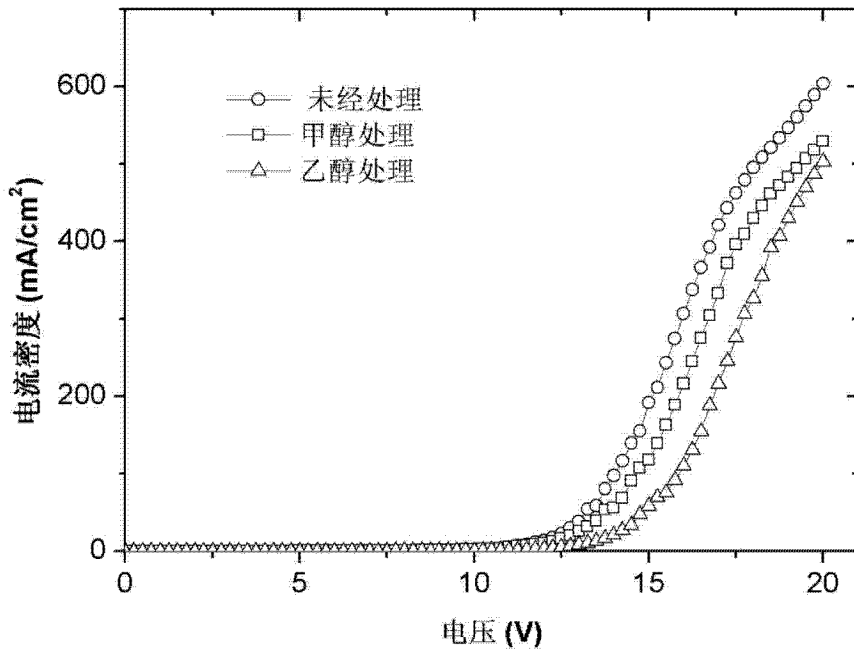


图 5