(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2013 年 1 月 3 日 (03.01.2013)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2013/000162 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/076704

(22) 国际申请日: 2011 年 6 月 30 日 (30.06.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **海洋王照明科技股份有限公司 (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼冯小明, Guangdong 518054 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **周明杰 (ZHOU, Mingjie)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼冯小明, Guangdong 518054 (CN)。 **王平 (WANG, Ping)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼冯小明, Guangdong 518054 (CN)。 **冯小明 (FENG, Xiaoming)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼, Guangdong 518054 (CN)。 **黄辉 (HUANG, Hui)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼冯小明, Guangdong 518054 (CN)。

(74) 代理人: **广州华进联合专利商标代理有限公司 (ADVANCE CHINA I.P. LAW OFFICE)**; 中国广东省广州市先烈中路 69 号东山广场 918-920 室, Guangdong 510095 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) **Title**: TOP-EMITTING ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(54) **发明名称** : 顶发射有机电致发光器件及其制备方法

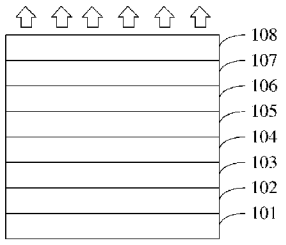


图 1 / FIG. 1

(57) **Abstract**: A top-emitting organic light-emitting device (OLED) and a method for preparing the same are provided. The top-emitting organic light-emitting device comprises, stacked in sequence, a substrate (101), an anode layer (102), a self-assembled modification monolayer (103), a hole-transport layer (104), a light-emitting layer (105), an electron-transport layer (106), an electron-injection layer (107) and a cathode layer (108). The self-assembled modification monolayer (103) is formed of alkanethiol having a general formula $CH_3(CH_2)_n$-SH. Utilizing the self-assembled modification monolayer (103), the work-function of the anode layer (102) is increased, the hole-injection barrier between the anode layer (102) and the hole-transport layer (104) is reduced, the start-voltage of the OLED is decreased, and the luminous efficiency of the OLED is improved.

(57) **摘要**: 一种顶发射有机电致发光器件（OLED）及其制备方法，该顶发射有机电致发光器件包括依次层叠的衬底（101）、阳极层（102）、自组装分子修饰层（103）、空穴传输层(104）、发光层（105）、电子传输层（106）、电子注入层（107）和阴极层（108）。自组装分子修饰层（103）由化学通式为 $CH_3(CH_2)_n$-SH 的烷烃硫醇形成。自组装分子修饰层（103）提高了阳极层（102）的功函数，降低了阳极层（102）和空穴传输层（104）之间的空穴注入势垒，使 OLED 器件的启动电压降低，并提高了 OLED 器件的发光效率。

WO 2013/000162 A1

说明书

发明名称: 顶发射有机电致发光器件及其制备方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及光电子器件领域，尤其涉及一种顶发射有机电致发光器件。本发明还涉及该顶发射有机电致发光器件的制备方法。

[3] 背景技术

[4] 有机电致发光 (Organic Light Emission Diode)，简称 OLED，具有亮度高、材料选择范围宽、驱动电压低、全固化主动发光等特性，同时拥有高清晰、广视角，以及响应速度快等优势，符合信息时代移动通信和信息显示的发展趋势，以及绿色照明技术的要求，是目前国内外众多研究者的关注重点。

[5] 在现有技术的 OLED 器件中，采用柔性材料作为衬底的 OLED 器件，比玻璃衬底的 OLED 具有更轻薄、更耐冲击的优点。并且柔性 OLED 器件的制备可以采用卷对卷方式生产，从而大幅地降低制造成本。 通常采用聚合物薄膜作为衬底时，在其表面制作的阳极，是通过溅射工艺覆盖一层透明导电薄膜如 ITO，IZO 等材料，然而这在制备 ITO 薄膜的过程中，各种元素如铟 (In)， (Sn) 的掺杂比例组成不易控制，导致 ITO 薄膜的形貌和载流子传输性能难以控制；其次，在柔性衬底上制备 ITO 等导电薄膜时，通常采用低温溅射技术，所制备的导电薄膜表面电阻高，薄膜与衬底的结合力不强，使得柔性 OLED 在反复弯曲的过程中容易发生导电薄膜从衬底脱落的情况，影响 OLED 发光装置的发光稳定性。

[6] 一些金属材料如铝(Al)，银(Ag)等可以通过蒸镀工艺在聚合物薄膜上成膜，同时其具有良好的导电性和较高的反射率，在聚合物薄膜上成膜后，与衬底的结合力优于ITO导电薄膜，适合制作顶发射OLED器件的阳极。但是Al，Ag等金属材料与常用的空穴传输材料(如，NPB，TPD)的HOMO轨道之间存在较大的势垒，导致阳极的空穴注入能力较差，因此，影响有机电致发光器件的发光效率。

[7] 发明内容

[8] 本发明的目的在于提供一种发光效率高的顶发射有机电致发光器件。

[9] 一种顶发射有机电致发光器件，包括依次层叠的衬底、阳极层、自组装分子修饰层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极层。

[10] 在该顶发射有机电致发光器件中，自组装分子修饰层采用的是长分子链的烷烃硫醇，其化学通式为 $CH_3(CH_2)_n$-SH，其中，$5 \leqq n \leqq 21$，自组装分子修饰层通过硫醇上的巯基与金属薄膜键合连接。

[11] 本发明的顶发射有机电致发光器件，其采用的衬底材料为聚合物薄膜，如，聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚砜(PES)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)或聚碳酸酯(PC)。

[12] 该顶发射有机电致发光器件的阴极层为 一层阴极单体层或两层 层叠的 阴极单体层； 所述阴极单体层的材质为铝、银、钐或镱 。

[13] 该顶发射有机电致发光器件中，各有机功能层的材质选自如下：

[14] 空穴传输层的材料选用 N,N'- 二苯基 -N,N'- 二 (1- 萘基)-1,1'- 联苯 -4,4'- 二胺 (NPB)、 N,N'- 二苯基 -N,N'- 二 (3- 甲基苯基)-1,1'- 联苯 -4,4'- 二胺 (TPD) 或 1,1- 双 (4'- 双 (4'- 甲苯基) 氨基苯基) 环己烷 (TAPC)；

[15] 发光层的材料选用 N,N'- 二苯基 -N,N'- 二 (1- 萘基)-1,1'- 联苯 -4,4'- 二胺 (NPB) 掺杂 (二 (2- 甲基 - 二苯基 [f,h] 喹喔啉)(乙酰丙酮) （ $Ir(MDQ)_2(acac)$ ）、 4,4',4''- 三 (咔唑 -9- 基)- 三苯胺) （ TCTA ） 掺杂三 (2- 苯基吡啶) 合铱 ($Ir(ppy)_3$)、 8- 羟基喹啉铝 (Alq_3) 掺杂 4-4- 二 氰基亚甲基 -2- 叔丁基 -6-(1, 1, 7, 7- 四甲基 - 久洛尼定 -9- 乙烯基)-4H- 吡喃 （ DCJTB ） 或者 DPVBi ； 即发光层的材料选用 $NPB:Ir(MDQ)_2(acac)$ （其中， NPB 为主体材料， $Ir(MDQ)_2(acac)$ 为客体材料，客体材料掺杂质量百分含量为 5%)、 $TCTA:Ir(ppy)_3$(其中， TCTA 为主体材料， $Ir(ppy)_3$ 为客体材料，客体材料掺杂质量百分含量 3%)、 Alq_3: DCJTB (其中， Alq_3 为主体材料， DCJTB 为客体材料，客体材料掺杂质量百分含量为 2%) 或者 DPVBi 。

[16] 电子传输层的材料选用 (8- 羟基喹啉)- 铝 (Alq_3)、 4,7- 二苯基 - 邻菲咯啉 (Bphen) 或者 1,3,5- 三 (1- 苯基 -1H- 苯并咪唑 -2- 基) 苯 (TPBi)；

[17] 电子注入层的材料选用 LiF、 CsF 或者 Li_2O；

[18] 所述阳极的材质为 Ag、 Al 或者 Au 等金属。

[19] 本发明还提供一种上述顶发射有机电致发光器件的制作方法，其包括以下步骤：

[20] S1、清洗、干燥衬底，备用；

[21] S2、利用真空镀膜的方法，在所述衬底表面蒸镀一层阳极层；

[22] S3、在所述阳极层的表面制备一层自组装分子修饰层；

[23] S4、利用真空镀膜的方法，在所述自组装分子修饰层的表面依次层叠蒸镀空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层；

[24] S5、在所述电子注入层的表面蒸镀阴极层；

[25] 上述制备工艺完成后，得到顶发射有机电致发光器件。

[26] 上述 顶发射有机电致发光器件的制作方法 中， 为了提高自组装分子在 阳极层表面的吸附能力， 步骤 S2 中还包括如下步骤：

[27] 将制备好的阳极 层 置于等离子处理器中，真空抽至 10-60Pa 的状态 ，在空气气氛下进行高频放电，射频功率 60W 条件下， 辉光 放电 处理 5-15 分钟 的 等离子清洗阳极 层 表面 。

[28] 这种 通过等离子处理 方式 ，提高了阳极 层 的表面能，从而提高了自组装分子在阳极 层 表面的成膜均匀性和致密性。

[29] 上述步骤 S3 中还包括步骤：

[30] S31、 将化学通式为 $CH_3(CH_2)_n$-SH 的烷烃硫醇溶解在乙醇或者乙醚中，配置成溶液，溶液 的摩尔 浓度可在 0.1 ~ 10 mM 之间 ；

[31] S32、将蒸镀有阳极层的衬底浸入到上述溶液中，浸泡 5~30mim 后取出，用氮气流进行干燥，随后在阳极层表面制得自组装分子修饰层。

[32] 本发明提供的顶发射有机电致发光器件，在阳极层的表面制备一层自组装分子修饰层，该自组装分子修饰层提高了阳极层的功函数，降低了阳极层与空穴传输层之间的空穴注入势垒，使OLED器件的启动电压降低，从而提高了OLED 器件的发光效率。

[33] 附图说明

[34] 图1为一实施方式的顶发射有机电致发光器件的结构示意图；其中，

[35] 101 衬底、 102 阳极层、 103 自组装分子修饰层 、 104 空穴传输层、 105 发光

层、 106 电子传输层、 107 电子注入层、 108 阴极；

[36] 图2为一实施方式的顶发射有机电致发光器件的制备工艺流程图；

[37] 图3为实施例2制作的顶发射有机电致发光器件和对比例1的电压-亮度曲线对比图。

[38] 具体实施方式

[39] 一实施方式的顶发射有机电致发光器件，如图 1 所示，包括依次层叠的衬底 101 、阳极层 102 、 自组装分子修饰层 103 、空穴传输层 104 、发光层 105 、电子传输层 106 、电子注入层 107 及阴极层 108 ；即：衬底 101/ 阳极层 102/ 自组装分子修饰层 103/ 空穴传输 104/ 发光层 105/ 电子传输层 106/ 电子注入层 107/ 阴极层 108 。

[40] 该顶发射有机电致发光器件中，自组装分子修饰层 103 采用的是长分子链的烷烃硫醇，其具体通式为 $CH_3(CH_2)_n$-SH ，其中 $5 \leqq n \leqq 21$, 自组装分子修饰层通过硫醇上的巯基与金属薄膜键合连接；

[41] 该顶发射有机电致发光器件，其采用的衬底 101 的材料为聚合物薄膜，如，聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 、聚醚砜 (PES) 、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 或聚碳酸酯 (PC) ；鉴于该顶发射有机电致发光器件为顶发射 OLED 器件，故其衬底材料的聚合物薄膜表面必须经过平整加硬处理，表面硬度高达 2H-3H(铅笔硬度) 。

[42] 该顶发射有机电致发光器件的空穴传输层 104 、发光层 105 、电子传输层 106 、电子注入层 107 所用材料为本领域所常用的材质，比如：

[43] 空穴传输层的材料选用 N,N'- 二苯基 -N,N'- 二 (1- 萘基)-1,1'- 联苯 -4,4'- 二胺 (NPB) 、 N,N'- 二苯基 -N,N'- 二 (3- 甲基苯基)-1,1'- 联苯 -4,4'- 二胺 (TPD) 或 1,1- 双 (4'- 双 (4'- 甲苯基) 氨基苯基) 环己烷 (TAPC) ；

[44] 发光层的材料选用 N,N'- 二苯基 -N,N'- 二 (1- 萘基)-1,1'- 联苯 -4,4'- 二胺 (NPB) 掺杂 (二 (2- 甲基 - 二苯基 [f,h] 喹喔啉)(乙酰丙酮) （ $Ir(MDQ)_2(acac)$ ） 、 4,4',4''- 三 (咔唑 -9- 基)- 三苯胺) （ TCTA ） 掺杂三 (2- 苯基吡啶) 合铱 ($Ir(ppy)_3$) 、 8- 羟基喹啉铝 (Alq_3) 掺杂 4-4- 二 氰基亚甲基 -2- 叔丁基 -6-(1, 1, 7, 7- 四甲基 - 久洛尼定 -9- 乙烯基)-4H- 吡喃 （ DCJTB ） 或者 DPVBi ； 即发光层的材料

选用 NPB:$Ir(MDQ)_2(acac)$ （其中， NPB 为主体材料， $Ir(MDQ)_2(acac)$ 为客体材料，客体材料掺杂质量百分含量为 5%）、 TCTA:$Ir(ppy)_3$（其中， TCTA 为主体材料， $Ir(ppy)_3$ 为客体材料，客体材料掺杂质量百分含量 3%）、 Alq_3: DCJTB（其中， Alq_3 为主体材料， DCJTB 为客体材料，客体材料掺杂质量百分含量为 2%）或者 DPVBi

[45] 电子传输层的材料选用（8- 羟基喹啉)- 铝（Alq_3）、 4,7- 二苯基 - 邻菲咯啉 (Bphen) 或者 1,3,5- 三 (1- 苯基 -1H- 苯并咪唑 -2- 基) 苯 (TPBi)；

[46] 电子注入层的材料选用 LiF、 CsF 或 Li_2O；

[47] 所述阳极的材质为金属 Ag、 Al 或者 Au，所述阳极层厚度为 18-100nm。

[48] 该顶发射有机电致发光器件的阴极层为一层或两层阴极单体层；所述阴极单体层的材质为铝 (Al)、银 (Ag)、钐 (Sm) 或镱 (Yb); 该阴极层为半透明阴极，其总厚度为 18-30 nm； 阴极层在可见光下的透过率达到 55%-75% 之间。

[49] 本发明还提供一种上述顶发射有机电致发光器件的制作方法，如图 2 所示，其包括以下步骤:

[50] S1、将衬底（如，聚合物薄膜）放在含有洗涤剂的去离子水中进行超声清洗，用去离子水清洗干净后依次用异丙醇，丙酮在超声波中处理，然后在用氮气吹干，备用；其中，聚合物薄膜包括聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚醚砜 (PES)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、或聚碳酸酯 (PC)；

[51] S2、利用真空镀膜的方法，在洗净的衬底表面蒸镀一层阳极层，该阳极层的厚度为 18-100nm；

[52] S3、所述阳极层的表面制备一层自组装分子修饰层；其中，所述自组装分子修饰层的材质是化学通式为 $CH_3(CH_2)_n$-SH 的烷烃硫醇，且 $5 \leqq n \leqq 21$；

[53] S4、用真空镀膜的方法，在阳极层表面依次蒸镀空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层；所述空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层的厚度分别为 50~60nm、 15~20nm、 30~40nm 和 1nm；

[54] S5、在所述电子注入层的表面蒸镀厚度为 18~30nm 的阴极层；

[55] 上述制备工艺完成后，得到顶发射有机电致发光器件。

[56] 上述 顶发射有机电致发光器件的制作方法 中， 为了提高自组装分子在 阳极层

表面的吸附能力， 步骤 S2 中还包括如下步骤：

[57] 将制备好的阳极 层 置于等离子处理器中，真空抽至 10-60Pa ，在空气气氛下进行高频放电，射频功率 60W 条件下， 辉光 放电 处理 5-15 分钟 的 等离子清洗阳极 层 表面 。

[58] 这种 通过等离子处理 方式 ，提高了阳极 层 的表面能，从而提高了自组装分子在阳极 层 表面的成膜均匀性和致密性。

[59] 上述步骤 S3 中还包括步骤：

[60] S31 、 将化学通式为 $CH_3(CH_2)_n$-SH 的烷烃硫醇溶解在乙醇或者乙醚中，配置成溶液，溶液 的摩尔 浓度可在 0.1 ~ 10 mM （即 mmol/L ） 之间 ；

[61] S32 、 将蒸镀有阳极 层的衬底 浸入到上述溶液中，浸泡 5 ~ 30mim 后取出，用氮气流进行干燥 ，随后在阳极层表面制得 自组装分子修饰层 。

[62] 本发明提供的顶发射有机电致发光器件，在阳极层的表面制备一层化学通式为 $CH_3(CH_2)_n$-SH 的烷烃硫醇的自组装分子修饰层，该自组装分子修饰层提高了阳极层的功函数，降低了阳极层与空穴传输层之间的空穴注入势垒，使 OLED 器件的启动电压降低，从而提高了 OLED 器件的发光效率。

[63] 下面结合附图，对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[64] 实施例 1

[65] 本实施例 1 的顶发射有机电致发光器件结构为： PET/Al/ $CH_3(CH_2)_5$-SH /α-NPD/NPB:Ir(MDQ)$_2$(acac)/ Alq_3/LiF/ Ag 。

[66] 该顶发射有机电致发光器件的制备工艺如下：

[67] 将厚度为 0.175mm 的 PET 薄膜放在含有洗涤剂的去离子水中进行超声清洗，然后依次用异丙醇，丙酮在超声波中处理，完毕后用氮气吹干。在 PET 薄膜表面，通过真空热蒸镀的方法形成厚度为 60 nm 的 Al 膜，制备成柔性阳极。

[68] 将阳极置于等离子处理器中，抽真空至 10 Pa ，然后进行高频放电，射频功率 60W 条件下产生辉光放电处理 30 分钟；将 1- 己烷硫醇 ($CH_3(CH_2)_5$-SH) 溶解在乙醇中，浓度为 10mM ，然后将经过等离子处理的 Al 阳极浸泡在该溶液中，浸泡 30 分钟，使 1- 己烷硫醇吸附在 Al 膜表面，形成自组装薄膜，然后取出用氮气干燥。

[69] 干燥完毕后，在上述自组装单分子膜修饰的 Al 膜上通过真空热蒸镀的方法依次形成厚度为 50 nm 的空穴传输层 NPB ，厚度为 20 nm 的发光层 NPB:$Ir(MDQ)_2(acac)$(其中， NPB 为主体材料， $Ir(MDQ)_2(acac)$ 为客体材料，客体材料掺杂质量百分含量为 5%) ，厚度为 40 nm 的电子传输层 Alq_3 ，厚度为 1 nm 的电子注入层 LiF ，下一层是厚度为 18 nm 的 Ag 层。

[70] 实施例 2

[71] 本实施例 2 的顶发射有机电致发光器件结构为： PES/Ag/ $CH_3(CH_2)_{11}$-SH /NPB/ TCTA:$Ir(ppy)_3$/ Bphen/LiF/ (Al/Sm) 。

[72] 该顶发射有机电致发光器件的制备工艺如下：

[73] 将厚度为 0.15mm 的 PES 薄膜放在含有洗涤剂的去离子水中进行超声清洗，然后依次用异丙醇，丙酮在超声波中处理，完毕后再用氮气吹干。在柔性衬底表面，通过真空热蒸镀的方法形成厚度为 80nm 的 Ag 膜，制备成柔性阳极。

[74] 将阳极置于等离子处理器中，抽真空至 40 Pa ，然后进行高频放电，射频功率 60W 条件下产生辉光放电处理 10 分钟；将正十二烷硫醇 ($CH_3(CH_2)_{11}$-SH) 溶解在乙醇中，浓度为 1 mM ，然后将经过等离子处理的 Ag 阳极浸泡在该溶液中 15 分钟，形成自组装薄膜，完毕后取出用氮气干燥。

[75] 干燥完毕后，在上述自组装单分子膜修饰的金属 Ag 膜上通过真空热蒸镀依次形成厚度 60 nm 的空穴传输层 NPB ，厚度为 15 nm 的发光层 TCTA:$Ir(ppy)_3$(其中， TCTA 为主体材料， $Ir(ppy)_3$ 为客体材料，客体材料掺杂质量百分含量为 3%) ，厚度为 30 nm 的电子传输层 Bphen ，厚度为 1 nm 的电子注入层 LiF ，下一层是结构为 Al(厚度 1nm)/Sm(厚度 30 nm) 的两层单体层的阴极层，该阴极层为两层单体层。

[76] 实施例 3

[77] 本实施例 3 的顶发射有机电致发光器件结构为： PC/Au/ $CH_3(CH_2)_{17}$-SH /TAPC/DPVBi/ TPBi/CsF/ Ag 。

[78] 该顶发射有机电致发光器件的制备工艺如下：

[79] 将厚度为 0.20mm 的 PC 薄膜放在含有洗涤剂的去离子水中进行超声清洗，然后依次用异丙醇，丙酮在超声波中处理，完毕后用氮气吹干。在柔性衬底表面

，通过真空热蒸镀的方法形成 Au 膜，制备成柔性阳极， Au 膜的厚度为 60 nm 。

[80] 将阳极置于等离子处理器中，抽真空至 60 Pa ，然后进行高频放电，射频功率 60W 条件下产生辉光放电处理 10 分钟；将正十八烷基硫醇 ($CH_3(CH_2)_{17}$-SH) 溶解在乙醇中，浓度为 0.5 mM . 然后将经过等离子处理的 Au 阳极浸泡在该溶液中 30 分钟，形成自组装薄膜，然后取出用氮气干燥。

[81] 干燥完毕后，在上述自组装单分子膜修饰的 Au 膜上通过蒸镀依次形成厚度为 50 nm 的空穴传输层 TAPC ，厚度为 20 nm 的发光层 DPVBi ，厚度为 40 nm 的电子传输层 TPBi ，厚度为 1 nm 的电子注入层 CsF 。下一层是厚度为 20 nm 的 Ag 层。

[82] 实施例 4

[83] 本实施例 4 的顶发射有机电致发光器件结构为： PEN/Al/ $CH_3(CH_2)_{21}$-SH /TPD/ Alq_3: DCJTB / Alq_3/Li_2O/(Yb/Ag) 。

[84] 该顶发射有机电致发光器件的制备工艺如下：

[85] 将厚度为 0.18mm 的 PEN 薄膜放在含有洗涤剂的去离子水中进行超声清洗，然后依次用异丙醇，丙酮在超声波中处理，完毕后再用氮气吹干。在柔性衬底表面，通过真空热蒸镀的方法形成厚度为 100 nm 的 Al 膜，制作成阳极。

[86] 将阳极置于等离子处理器中，抽真空至 50 Pa ，然后进行高频放电，射频功率 60W 条件下产生辉光放电处理 15 分钟；将正二十二烷基硫醇 ($CH_3(CH_2)_{21}$-SH) 溶解在乙醚中，浓度为 0.1mM ，然后将经过等离子处理的 Al 阳极浸泡在该溶液中 5 分钟，然后取出用氮气干燥。

[87] 干燥完毕后，在上述自组装单分子膜修饰的金属 Al 膜上通过蒸镀依次形成厚度厚度为 50 nm 的空穴传输层 TPD ，厚度为 20 nm 的发光层 Alq_3: DCJTB (其中， DCJTB 为客体材料， Alq_3 为主体材料，客体材料掺杂质量百分含量为 2%) ，厚度为 35 nm 的电子传输层 Alq_3 ，厚度为 1 nm 的电子注入层 Li_2O 。下一层是结构为 Yb(厚度 10nm)/Ag(厚度 12 nm) 结构的两层层叠单体层的阴极层。

[88] 对比例 1

[89] 本对比例 1 的有机电致发光器件结构为： PES/Ag/NPB/ TCTA:$Ir(ppy)_3$/

Bphen/LiF/ (Al/Sm)。

[90] 该有机电致发光器件的制备工艺如下：

[91] 将厚度为 0.15mm 的 PES 薄膜放在含有洗涤剂的去离子水中进行超声清洗，然后依次用异丙醇，丙酮在超声波中处理，完毕后再用氮气吹干。在柔性衬底表面，通过真空热蒸镀的方法形成厚度为 80 nm 的 Ag 膜，制备成柔性阳极。

[92] 在上述金属 Ag 膜上通过真空热蒸镀依次形成厚度 60 nm 的空穴传输层 NPB，厚度为 15 nm 的发光层 TCTA:$Ir(ppy)_3$(其中， TCTA 为主体材料， $Ir(ppy)_3$ 为客体材料，客体材料掺杂质量百分含量 3%)，厚度为 30 nm 的电子传输层 Bphen，厚度为 1 nm 的电子注入层 LiF，下一层是结构为 Al(厚度 1nm)/Sm(厚度 30 nm) 的两层单体层的阴极层。

[93] 将实施例 1， 2， 3， 4 和对比例 1 制作的器件进行发光性能测试，测试结果如表 1 所示。

[94] 表 1

[Table 1]

	启动电压 (V)	9V 时亮度 (cd/cm^2)	电流效率 (cd/A)
实施例 1	3.8	2551	12.5
实施例 2	3.3	3258	18.7
实施例 3	3.1	2214	13.9
实施例 4	3. 5	3112	14.5
对比例 1	4.4	1947	10.4

[95] 结果表明，采用了自组装分子修饰层的阳极制作的有机电致发光器件，其启动电压明显低于未进行自组装分子修饰层的阳极制作的有机电致发光器件；这是由于阳极金属薄膜经过自组装分子修饰层的修饰后，可以降低阳极与空穴传输材料之间的空穴注入势垒，因此降低了启动电压。

[96] 图 3 为 实施例 2 制作的 顶发射有机电致发光器件 和对比例 1 的 电压 - 亮度曲线对比图；由图 3 可以看出，采用了自组装分子修饰层修饰过阳极层的有机电致发光器件，其发光亮度要高于未经自组装分子修饰层修饰过阳极层的有机电

致发光器件；且采用了自组装分子修饰层修饰过阳极层的有机电致发光器件，其电流效率也要高于未经自组装分子修饰层修饰过阳极层的有机电致发光器件。

[97] 应当理解的是，上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细，并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制，本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求书

[权利要求 1] 一种顶发射有机电致发光器件，其特征在于，该顶发射有机电致发光器件包括依次层叠的衬底、阳极层、自组装分子修饰层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层及阴极层。

[权利要求 2] 根据权利要求1所述的顶发射有机电致发光器件，其特征在于，所述自组装分子修饰层的材质是化学通式为$CH_3(CH_2)_n$-SH的烷烃硫醇；其中，5≦n≦21。

[权利要求 3] 根据权利要求1所述的顶发射有机电致发光器件，其特征在于，所述阴极层为单一材质的一层阴极单体层或者材质相异的两层层叠的阴极单体层；所述阴极单体层的材质为铝、银、钐或镱。

[权利要求 4] 根据权利要求1所述的顶发射有机电致发光器件，其特征在于，所述衬底的材质为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚砜、聚萘二甲酸乙二醇酯或者聚碳酸酯；所述阳极层的材质为银、铝或者金。

[权利要求 5] 一种顶发射有机电致发光器件的制备方法，包括如下步骤：

S1，清洗、干燥衬底；

S2，在所述衬底的表面蒸镀阳极层；

S3，在所述阳极层的表面制备自组装分子修饰层；

S4，在所述自组装分子修饰层的表面依次蒸镀层叠的空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层；

S5，在所述电子注入层的表面蒸镀阴极层，制得所述顶发射有机电致发光器件。

[权利要求 6] 根据权利要求 5 所述的顶发射有机电致发光器件的制备方法，其特征在于，所述步骤 S2 中还包括如下步骤：

将制备好的阳极层置于等离子处理器中，真空状态、空气气氛下进行高频放电等离子清洗阳极层表面。

[权利要求 7] 根据权利要求5所述的顶发射有机电致发光器件的制备方法，其特征在于，所述自组装分子修饰层的材质是化学通式为$CH_3(CH_2)_n$-SH的烷烃硫醇；其中，5≦n≦21。

[权利要求 8] 根据权利要求 7 所述的顶发射有机电致发光器件的制备方法，其特征在于，所述步骤 S3 还包括如下步骤：

S31 、 将化学通式为 $CH_3(CH_2)_n$-SH 的烷烃硫醇溶解在乙醇或者乙醚中，配置成 摩尔 浓度 为 0.1 ~ 10 mM 的溶液；

S32、将蒸镀有阳极层的衬底浸入到上述溶液中，浸泡5~30mim后取出，用氮气流进行干燥，随后在阳极层表面制得自组装分子修饰层。

[权利要求 9] 根据权利要求5所述的顶发射有机电致发光器件的制备方法，其特征在于，所述阴极层为单一材质的一层阴极单体层或材质相异的两层层叠的阴极单体层；所述阴极单体层的材质为铝、银、钐或镱。

[权利要求 10] 根据权利要求5所述的顶发射有机电致发光器件的制备方法，其特征在于，所述衬底的材质为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚砜、聚萘二甲酸乙二醇酯或者聚碳酸酯；所述阳极层的材质为银、铝或者金。

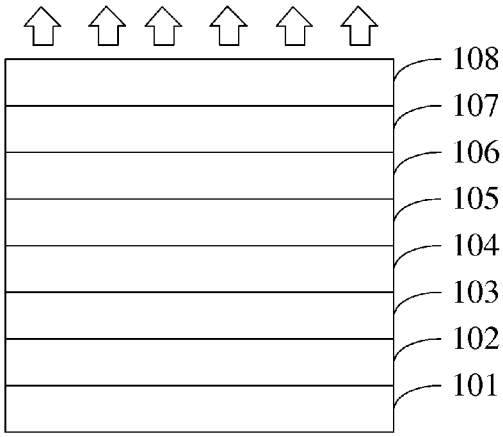

108
107
106
105
104
103
102
101

图 1

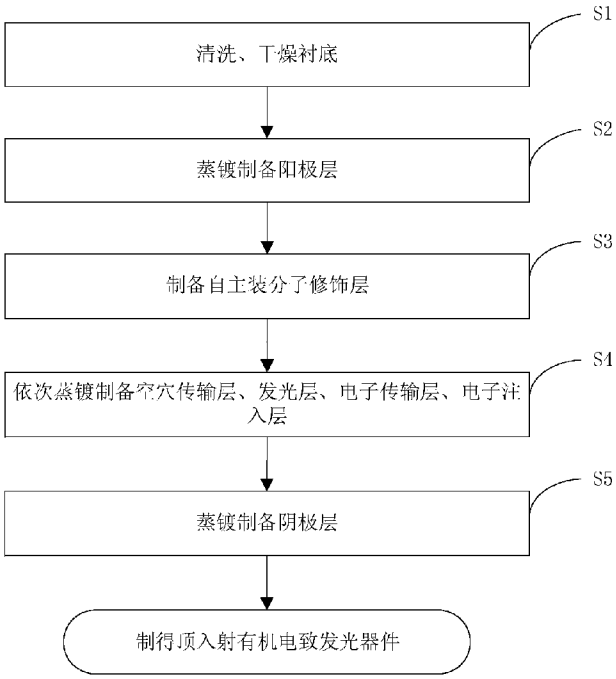

S1
清洗、干燥衬底
S2
蒸镀制备阳极层
S3
制备自主装分子修饰层
S4
依次蒸镀制备空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层
S5
蒸镀制备阴极层
制得顶入射有机电致发光器件

图 2

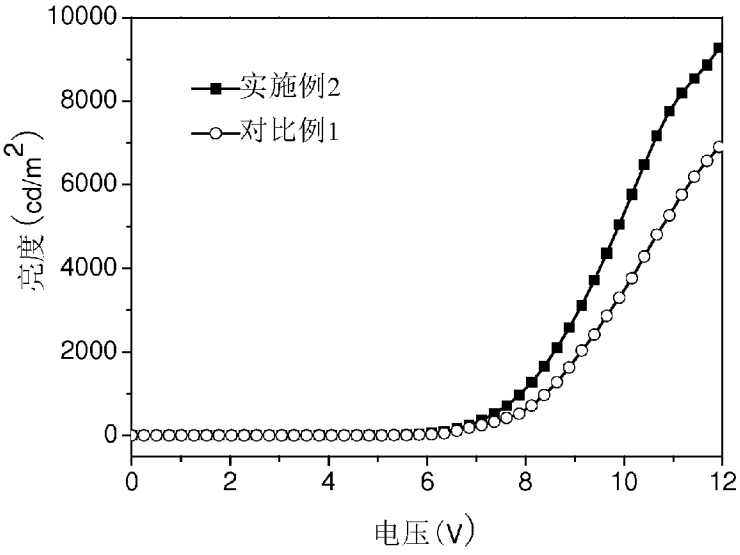


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/076704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01L51; H05B33

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, Web of Science: organic, electroluminescent, OLED, self-assembl+, alkane, thiol, anode, electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0787465 B1 (SAMSUNG SDI CO LTD) 26 Dec. 2007 (26.12.2007)	1, 3-4
Y	paragraphs 0016-0054 of the description; figures 1-2	2
X	CN 101179114 A (TIANJIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 14 May 2008 (14.05.2008)	1, 3-6, 9-10
Y	pages 2-4 of the description; figure 1	2, 7-8
Y	Kun-Yang Wu et al, Tuning hole injection and charge recombination with self-assembled monolayer on silver anode in top-emitting organic light-emitting diodes, APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 90, No. 24, pages 241104-1~3, 11 Jun. 2007 (11.06.2007), ISSN 1077-3118	2, 7-8
A	JP 2005-85731 A (SEIKO EPSON CORP) 31 Mar. 2005 (31.03.2005) The whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 Feb. 2012 (23.02.2012)	**05 Apr. 2012 (05.04.2012)**
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer SHEN, Jun Telephone No. (86-10)62412114

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/076704

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
KR 10-0787465 B1	26.12.2007	None	
CN 101179114 A	14.05.2008	None	
JP 2005-85731 A	31.03.2005	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/076704

A. 主题的分类

H01L 51/50 (2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01L51, H05B33

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNPAT, WPI, EPODOC, Web of Science: 有机，电致，发光，自组装，修饰，硫醇，阳极，电极，organic, electroluminescent, OLED, self-assembl+, alkane, thiol, anode, electrode

C. 相关文件

类　型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	KR 10-0787465 B1（三星 SDI 株式会社）26.12 月 2007（26.12.2007）	1，3-4
Y	说明书第 0016-0054 段；图 1-2	2
X	CN 101179114 A（天津理工大学）14.5 月 2008（14.05.2008）	1，3-6，9-10
Y	说明书第 2-4 页；图 1	2，7-8
Y	Kun-Yang Wu 等，Tuning hole injection and charge recombination with self-assembled monolayer on silver anode in top-emitting organic light-emitting diodes, APPLIED PHYSICS LETTERS，第 90 卷，第 24 期, pages 241104-1~3，11.6 月 2007（11.06.2007），ISSN 1077-3118	2，7-8
A	JP 2005-85731 A（精工爱普生株式会社）31.3 月 2005（31.03.2005）全文	1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。　　☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
23.2 月 2012（23.02.2012）	**05.4 月 2012 (05.04.2012)**
ISA/CN 的名称和邮寄地址： 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号：　(86-10)62019451	受权官员 沈君 电话号码：(86-10) **62412114**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/076704

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
KR 10-0787465 B1	26.12.2007	无	
CN 101179114 A	14.05.2008	无	
JP 2005-85731 A	31.03.2005	无	