



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103682152 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310439839. 0

H01L 51/56(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 09. 24

(30) 优先权数据

13/626, 411 2012. 09. 25 US

13/660, 612 2012. 10. 25 US

(71) 申请人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 陈自强 J·B·汗农 李宁 种田智

D·K·萨达那 G·S·图勒夫斯基

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 贺月娇 于静

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

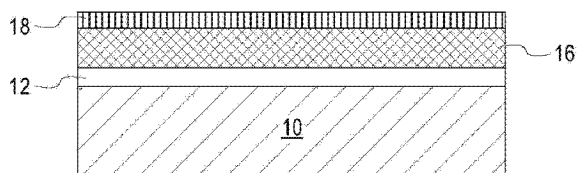
权利要求书3页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

透明导电电极及其形成方法、有机发光二极管(OLED)器件及其形成方法

(57) 摘要

本发明涉及透明导电电极及其形成方法、有机发光二极管(OLED)器件及其形成方法。使用石墨烯代替铟锡氧化物作为能够在有机发光二极管(OLED)器件中使用的透明导电电极。使用石墨烯降低了制造 OLED 器件的成本并且也使得 OLED 器件极柔韧。所述石墨烯是化学掺杂的,使得石墨烯的功函数被偏移到更高值,以与包含未掺杂的石墨烯层的 OLED 器件相比,空穴更好地注入到 OLED 器件中。包含导电聚合物和 / 或金属氧化物的界面层也可用于进一步降低剩余注入势垒。



1. 一种透明导电电极,包括:  
掺杂有单电子氧化剂的石墨烯层。
2. 根据权利要求1所述的透明导电电极,其中所述石墨烯层是p掺杂的。
3. 根据权利要求1所述的透明导电电极,其中所述单电子氧化剂选自三烷基氧鎓六氯铋酸盐、五氯化铋、亚硝鎓离子盐、三乙基氧鎓四氟硼酸盐、三(五氟苯基)硼和亚硝鎓阳离子。
4. 根据权利要求1所述的透明导电电极,其中所述单电子氧化剂是三烷基氧鎓六氯铋酸盐。
5. 根据权利要求1所述的透明导电电极,其中掺杂有所述单电子氧化剂的所述石墨烯层具有小于250欧姆/平方的薄层电阻。
6. 根据权利要求1所述的透明导电电极,其中掺杂有所述单电子氧化剂的所述石墨烯具有大于非掺杂的石墨烯的功函数值。
7. 根据权利要求6所述的透明导电电极,其中掺杂有所述单电子氧化剂的所述石墨烯的所述功函数值在大于4.5eV到5.2eV的范围内。
8. 根据权利要求1所述的透明导电电极,其中所述单电子氧化剂以 $1E11$ 原子/cm<sup>2</sup>到 $5E13$ 原子/cm<sup>2</sup>的量存在于所述石墨烯层中。
9. 根据权利要求1所述的透明导电电极,其中掺杂有所述单电子氧化剂的所述石墨烯层是单层石墨烯。
10. 一种有机发光二极管(OLED)器件,包括:  
衬底;  
位于所述衬底的暴露表面上的掺杂的石墨烯层;  
位于所述掺杂的石墨烯层上方的电致发光材料层;  
位于所述电致发光材料层的暴露表面上的阴极材料层。
11. 根据权利要求10所述的OLED器件,其中所述衬底是透明的并且由玻璃或塑料构成。
12. 根据权利要求10所述的OLED器件,其中用单电子氧化剂对所述掺杂的石墨烯层进行p掺杂。
13. 根据权利要求12所述的OLED器件,其中所述单电子氧化剂选自三烷基氧鎓六氯铋酸盐、五氯化铋、亚硝鎓离子盐、三乙基氧鎓四氟硼酸盐、三(五氟苯基)硼和亚硝鎓阳离子。
14. 根据权利要求12所述的OLED器件,其中所述单电子氧化剂是三烷基氧鎓六氯铋酸盐。
15. 根据权利要求10所述的OLED器件,其中所述掺杂的石墨烯层具有小于250欧姆/平方的薄层电阻。
16. 根据权利要求10所述的OLED器件,其中所述掺杂的石墨烯层具有大于4.5eV到5.2eV的功函数值。
17. 根据权利要求12所述的OLED器件,其中所述掺杂的石墨烯层包含 $1E11$ 原子/cm<sup>2</sup>到 $5E13$ 原子/cm<sup>2</sup>的所述单电子氧化剂。
18. 根据权利要求10所述的OLED器件,还包括:位于所述掺杂的石墨烯层与所述电致

发光材料层之间的界面层。

19. 根据权利要求 18 所述的 OLED 器件,其中所述界面层是导电聚合物。

20. 根据权利要求 18 所述的 OLED 器件,其中所述界面层是金属氧化物。

21. 根据权利要求 10 所述的 OLED 器件,其中所述电致发光材料层选自聚对苯乙炔(PPV)、聚萘乙炔(PNV)、三(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)<sub>3</sub>)以及三(8-羟基喹啉)铝(Alq<sub>3</sub>)。

22. 根据权利要求 10 所述的 OLED 器件,其中所述阴极材料层包括铝(Al)、钙(Ca)、镁(Mg)或其组合。

23. 根据权利要求 10 所述的 OLED 器件,其中所述阴极材料层包括 LiF 和 Al 的叠层。

24. 一种有机发光二极管(OLED)器件,包括:

衬底;

位于所述衬底的暴露表面上的掺杂的碳纳米管;

位于所述掺杂的碳纳米管上方的电致发光材料层;

位于所述电致发光材料层的暴露表面上的阴极材料层。

25. 根据权利要求 24 所述的 OLED 器件,还包括:位于所述掺杂的碳纳米管与所述电致发光材料层之间的界面层。

26. 一种形成透明导电电极的方法,包括:

提供毯式石墨烯层;以及

用单电子氧化剂掺杂所述毯式石墨烯层。

27. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述提供毯式石墨烯层包括在处理衬底上沉积石墨烯。

28. 根据权利要求 27 所述的方法,其中所述沉积石墨烯包括化学气相沉积(CVD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)或紫外(UV)辅助的 CVD。

29. 根据权利要求 27 所述的方法,其中所述沉积包括在最高为但是不超过 500°C 的温度下的等离子体增强化学气相沉积(PECVD)。

30. 根据权利要求 27 所述的方法,其中在 800°C 到 1080°C 的温度下进行所述沉积。

31. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述用所述单电子氧化剂掺杂毯式石墨烯层包括溶液掺杂工艺。

32. 根据权利要求 31 所述的方法,其中所述单电子氧化剂选自三烷基氧鎢六氯铈酸盐、五氯化铈、亚硝鎢离子盐、三乙基氧鎢四氟硼酸盐、三(五氟苯基)硼和亚硝鎢阳离子。

33. 根据权利要求 31 所述的方法,其中所述单电子氧化剂是三烷基氧鎢六氯铈酸盐。

34. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述掺杂提供具有小于 250 欧姆/平方的薄层电阻的 p 掺杂的石墨烯层。

35. 根据权利要求 34 所述的方法,其中所述 p 掺杂的石墨烯层具有大于 4.5eV 到 5.2eV 的功函数值。

36. 一种形成有机发光二极管(OLED)器件的方法,包括:

提供衬底;

在所述衬底的暴露表面上形成掺杂的石墨烯层;

在所述掺杂的石墨烯层上方形成电致发光材料层;以及

在所述电致发光材料层的暴露表面上形成阴极材料层。

37. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述提供所述衬底包括选择透明材料,其中所述透明材料是玻璃或塑料。

38. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述形成掺杂的石墨烯层包括在处理衬底上沉积石墨烯以及使用单电子氧化剂的溶液对所述石墨烯进行溶液掺杂处理。

39. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述沉积石墨烯包括化学气相沉积(CVD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)或紫外(UV)辅助的 CVD。

40. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述沉积包括在最高为但是不超过 500°C 的温度下的等离子体增强化学气相沉积(PECVD)。

41. 根据权利要求 38 所述的方法,其中在 800°C 到 1080°C 的温度下进行所述沉积。

42. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述单电子氧化剂选自三烷基氧鎢六氯铈酸盐、五氯化铈、亚硝鎢离子盐、三乙基氧鎢四氟硼酸盐、三(五氟苯基)硼和亚硝鎢阳离子。

43. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述单电子氧化剂是三烷基氧鎢六氯铈酸盐。

44. 根据权利要求 36 所述的方法,还包括:在形成所述电致发光材料层之前在所述掺杂的石墨烯层的暴露表面上形成界面层。

45. 根据权利要求 44 所述的方法,其中所述界面层是导电聚合物。

46. 根据权利要求 44 所述的方法,其中所述界面层是金属氧化物。

47. 根据权利要求 36 所述的方法,其中形成所述电致发光材料层包括沉积聚对苯乙炔(PPV)、聚萘乙炔(PNV)、三(2-苯基吡啶)铱( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )以及三(8-羟基喹啉)铝( $\text{Alq}_3$ )中的一者。

48. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述形成所述阴极材料层包括沉积铝(Al)、钙(Ca)和镁(Mg)中的一者作为电极材料。

49. 一种形成有机发光二极管(OLED)器件的方法,包括:

提供衬底;

在所述衬底的暴露表面上形成掺杂的碳纳米管;

在所述掺杂的碳纳米管上方形成电致发光材料层;以及

在所述电致发光材料层的暴露表面上形成阴极材料层。

50. 根据权利要求 49 所述的方法,还包括:在形成所述电致发光材料层之前在所述掺杂的碳纳米管的暴露表面上形成界面层。

## 透明导电电极及其形成方法、有机发光二极管 (OLED) 器件 及其形成方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及透明导电电极及其形成方法。更具体地,本公开涉及掺杂的石墨烯透明导电电极、包含该掺杂的石墨烯透明导电电极的有机发光二极管(OLED)器件、以及形成该掺杂的石墨烯透明导电电极和所述包含该掺杂的石墨烯透明导电电极的 OLED 器件的方法。

### 背景技术

[0002] 有机发光二极管器件技术正在作为用于显示器和照明的领导技术出现。OLED 显示器所拥有的关键优点包括鲜明的色彩、高对比度、宽视角,并且 OLED 显示器与传统液晶显示器(LCD)相比更柔韧(flexible)。此外,OLED 照明比白炽灯泡更高效并且具有与基于氮化物的发光二极管(LED)类似的效率。

[0003] 典型的 OLED 包括通常由玻璃或类似的透明材料制成的衬底。阳极层位于衬底上。阳极层可以由具有相对高功函数的材料制成并且对于可见光是基本透明的。用于阳极层的典型材料是铟锡氧化物(ITO)。电致发光材料层位于阳极层上,用作有机 OLED 的发射层。用于形成发射层的常见材料是诸如例如聚对苯乙炔(PPV)以及像三(8-羟基喹啉)铝(Alq3)那样的分子。在分子的情况下,发射层典型地包括若干层分子。具有较低功函数的材料(如铝(Al)、钙(Ca)或镁(Mg))的阴极层位于发射层上。在 OLED 的操作期间,阴极层和阳极层被连接到电源。

[0004] 电致发光的基本原理以及因此 OLED 的基本原理如下:阳极层和阴极层向发射层中注入电荷载流子,即电子和空穴。在发射层中,电荷载流子被输运并且电荷相反的电荷载流子形成所谓的激子,即受激状态。激子通过产生光而辐射衰变至基态。然后所产生的光被 OLED 通过由例如 ITO 的透明材料制成的阳极层发射。所产生的光的颜色取决于用于有机发射层的材料。

### 发明内容

[0005] 在本公开中,使用石墨烯代替铟锡氧化物作为能够在 OLED 器件中使用的透明导电电极。使用石墨烯降低了制造 OLED 器件的成本并且也使得 OLED 器件极柔韧。在本公开中使用的石墨烯是化学掺杂的,使得石墨烯的功函数被偏移到更高值,与包含未掺杂的石墨烯层的 OLED 器件相比,空穴更好地注入到 OLED 器件中。包含导电聚合物和/或金属氧化物的界面层也可用于进一步降低剩余注入势垒。

[0006] 在本公开的一个方面中,提供能够用作 OLED 的电极的透明导电电极。本公开的所述透明导电电极包括掺杂有单电子氧化剂的石墨烯层。

[0007] 在本公开的另一方面中,提供了一种 OLED 器件,该 OLED 器件包括:衬底;位于所述衬底的暴露表面上的掺杂的石墨烯层;位于所述掺杂的石墨烯层的暴露表面上的可选的界面层;位于所述掺杂的石墨烯层上方的电致发光材料层;以及位于所述电致发光材料层

的暴露表面上的阴极材料层。

[0008] 在本公开的再一个方面中,提供了一种形成透明导电电极的方法。该形成透明导电电极的方法包括:提供毯式(blanket)石墨烯层;以及用单电子氧化剂掺杂所述毯式石墨烯层。

[0009] 在本公开的又一个方面中,提供了一种形成包含掺杂的石墨烯透明导电电极的 OLED 器件的方法。该方法包括:提供衬底;在所述衬底的暴露表面上形成掺杂的石墨烯层;在所述掺杂的石墨烯层的暴露表面上形成可选的界面层;在所述掺杂的石墨烯层上方形成电致发光材料层;以及在所述电致发光材料层的暴露表面上形成阴极材料层。

#### 附图说明

[0010] 图 1 是(通过横截面视图)示例出能够在根据本公开的一个实施例中使用的衬底的图示。

[0011] 图 2 是(通过横截面视图)示例出在衬底的暴露表面上形成掺杂的石墨烯层之后的图 1 的结构图示。

[0012] 图 3 是(通过横截面视图)示例出在掺杂的石墨烯层的暴露表面上形成界面材料层之后的图 2 的结构图示。

[0013] 图 4A 是(通过横截面视图)示例出在掺杂的石墨烯层的暴露表面上形成电致发光材料层之后的图 2 的结构图示。

[0014] 图 4B 是(通过横截面视图)示例出在界面材料层的暴露表面上形成电致发光材料层之后的图 3 的结构图示。

[0015] 图 5A 是(通过横截面视图)示例出在电致发光材料层的暴露表面上形成阴极材料层之后的图 4A 的结构图示。

[0016] 图 5B 是(通过横截面视图)示例出在电致发光材料层的暴露表面上形成阴极材料层之后的图 4B 的结构图示。

#### 具体实施方式

[0017] 现在将参考以下的讨论和本申请的附图更详细地描述本公开,本公开提供了掺杂的石墨烯透明导电电极和包含该掺杂的石墨烯透明导电电极的 OLED 器件、以及用于形成所述掺杂的石墨烯透明导电电极及包含所述掺杂的石墨烯透明导电电极的 OLED 器件的方法。

[0018] 注意,本申请的附图所仅为了示例的目的而提供的,因此它们未按比例绘制。在附图和后面的描述中,相似的材料用相似附图标记指代。为了下文的描述,词语“上”、“下”、“右”、“左”、“垂直”、“水平”、“顶部”、“底部”及其派生词应当涉及在本申请的附图中取向的部件、层和/或材料。

[0019] 在下面的描述中,阐述了大量的特定细节,例如具体的结构、部件、材料、尺寸、处理步骤和技术,以便提供对本公开的彻底的理解。然而,本领域普通技术人员将理解,本公开可以在没有这些特定细节的情况下以可行的备选工艺选项来实施。在其它情况下,未详细描述公知的结构或处理步骤,以免使本公开的各种实施例模糊不清。

[0020] 在当前 OLED 显示器和照明技术中,将铟锡氧化物透明导电电极用作阳极。这种

OLED 构造具有如下缺点。包含铟锡氧化物的透明导电电极包括稀土金属铟，铟是昂贵的材料，因此增加了制造包含铟锡氧化物的 OLED 器件的成本。包含铟锡氧化物的 OLED 器件在弯曲之后容易出故障并且因此不适于柔性应用。此外，铟锡氧化物是有毒的，因此需要用于透明导电电极的备选材料。

[0021] 在本公开中，通过提供包含石墨烯的电极，避免了上面提及的与常规铟锡氧化物透明导电电极相关的缺点，所述包含石墨烯的电极被化学掺杂，使得该包含石墨烯的电极的功函数偏移至更高的值，以与包含未掺杂的石墨烯层的等同 OLED 器件相比，空穴更好地注入到 OLED 器件中。包含导电聚合物和 / 或金属氧化物的界面层也可用于进一步降低剩余注入势垒。

[0022] 尽管下文的描述示例了本公开的透明导电电极作为 OLED 器件的部件，但是本公开的透明导电电极不限于仅仅用于这种器件中。替代地，本公开的透明导电电极可以用于其他类型的器件中，诸如例如用于光伏器件、太阳能电池单体 (solar cell)、平板显示器或触摸屏。

[0023] 此外，尽管在本公开的透明导电电极作为 OLED 器件的底部电极的情况下描述了 OLED 器件，但是本公开不限于仅仅这种 OLED 器件。替代地，可以制造这样的 OLED 器件：其中本公开的透明导电电极是该 OLED 器件的顶部电极。在这种情况下，底部电极将包括在本文中下面提及的阴极材料之一。

[0024] 此外，本公开的 OLED 器件可以包括 p 掺杂的碳纳米管替代掺杂的石墨烯层作为透明导电电极。在这种实施例中，通过如下步骤制造 p 掺杂的碳纳米管：首先利用本领域技术人员已知的任何常规技术生长碳纳米管；之后用本文中下面提及的单电子氧化剂之一、利用也在本文中下面描述的溶液沉积工艺，掺杂所述碳纳米管。在这种实施例中，与未掺杂碳纳米管相比，p 掺杂的碳纳米管的功函数提高，并且 p 掺杂的碳纳米管的功函数在与电致发光材料的费米能级基本上相同的范围内。

[0025] 参考图 1，示例了能够在本公开的一个实施例中使用的衬底 10。能够在本公开中使用的衬底 10 可以是刚性的或柔性的，并且可以包括例如半导体材料、玻璃、陶瓷、带或塑料。典型地，在本公开中采用的衬底 10 是透明衬底。在本公开的一个实施例中，衬底 10 是透明的并且由玻璃构成。在本公开的另一个实施例中，衬底 10 是透明的并且由塑料构成。在本公开中采用的衬底 10 可以具有从数百微米到数毫米的厚度。在另一个实施例中，所采用的衬底 10 可以具有从数十微米到数毫米的厚度。衬底 10 可以具有上述范围以上和 / 或以下的其它厚度。

[0026] 参考图 2，示例了在衬底 10 的暴露表面上形成掺杂的石墨烯层 12 之后的衬底 10。在一些实施例中，并且如本公开的图中所示，掺杂的石墨烯层 12 用作 OLED 器件的底部透明导电电极。在其它实施例中，掺杂的石墨烯层 12 可以用作 OLED 器件的顶部透明导电电极。在本公开的又一个实施例中，掺杂的石墨烯层 12 可以用作其它类型的器件的透明导电电极，所述其它类型的器件诸如例如是光伏器件、太阳能电池单体、平板显示器或触摸屏装置。

[0027] 本公开中采用的掺杂的石墨烯层 12 包括这样的石墨烯：该石墨烯的功函数提高，以与包含未掺杂的石墨烯的 OLED 器件相比，空穴更好地注入到 OLED 器件中。具体地，未掺杂的石墨烯具有约 4.5eV 的功函数。如本文中所述的对石墨烯的掺杂将石墨烯的功函数提

高到从大于 4.5eV 到 5.2eV 的范围。掺杂的石墨烯层的提高的功函数与随后将在该掺杂的石墨烯层顶上形成的电致发光材料层的费米能级“基本上”匹配。“基本上匹配”的意思是掺杂的石墨烯层的功函数与电致发光材料层的费米能级之差在小于 0.7eV 的范围内。因此,与未掺杂的石墨烯层相比,通过采用掺杂的石墨烯层,提供了空穴向电致发光材料层的更好注入。

[0028] 在本公开中可以通过首先将毯式非掺杂的石墨烯层沉积在处理衬底(handle substrate)上来提供掺杂的石墨烯层 12。所述处理衬底典型地由能够催化石墨烯在其表面上的形成的材料构成。例如,在本公开的一些实施例中,所述处理衬底可以包括铜或铜箔。

[0029] 可以利用本领域技术人员公知的任何沉积工艺形成所述处理衬底。例如,可以通过化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、物理气相沉积、溅射、镀敷(plating)、化学溶液沉积或无电镀敷,形成由铜构成的处理衬底。典型地,通过从含铜钼溅射铜箔来形成铜箔。

[0030] 在一个实施例中,所述处理衬底具有 7 μm 到 25 μm 的厚度。在另一个实施例中,所述处理衬底具有 20 μm 到 30 μm 的厚度。在本公开中也可以采用在上述厚度范围以上和 / 或以下的处理衬底的其它厚度。

[0031] 在选择处理衬底之后,沉积毯式非掺杂的石墨烯层(未示出)。贯穿本公开中使用的词语“石墨烯”表示致密堆积在蜂巢晶格中的 sp<sup>2</sup> 键合的碳原子的一个原子厚的平面薄片(sheet)。在本公开采用的石墨烯具有二维(2D)六角晶体学键合结构。

[0032] 能够在本公开中使用的毯式石墨烯层是这样的连续的石墨烯层:其可以由单层石墨烯(标称 0.34nm 厚);少数层(few-layer)石墨烯(2-10 个石墨烯层);多层(multi-layer)石墨烯(>10 个石墨烯层);单层、少数层和多层石墨烯的混合物;或者通过在较低温度(200°C 到 900°C)下石墨烯形成而得到的混合有非晶的和 / 或无序的碳相的石墨烯层的任何组合构成。典型地,在本公开中使用单层石墨烯。

[0033] 所述毯式石墨烯层可以利用诸如例如化学气相沉积(CVD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)和紫外(UV)辅助的 CVD 的沉积工艺形成。在一个实施例中,通过 CVD 形成所述毯式石墨烯层。在一些实施例中,能够在本公开中用于形成毯式石墨烯层的沉积工艺在处理衬底的暴露表面上开始。

[0034] 在一个实施例中,对于 PECVD,可以在最高为但是不超过 500°C 的温度下,执行在处理衬底的暴露表面上的毯式石墨烯层的沉积。在另一个实施例中,石墨烯的沉积(即,生长)在 800°C 到 1080°C 的温度下发生。能够在本公开中用于形成毯式石墨烯层的沉积工艺包括利用任何已知的碳源,所述已知的碳源包括例如苯、丙烷、乙烷和其它碳氢化合物以及其它含碳气体。

[0035] 在本公开的一个实施例中,毯式石墨烯层可以具有 0.34nm-0.8nm 的厚度。在本公开的另一个实施例中,毯式石墨烯层可以具有 0.7nm-3.4nm 的厚度。毯式石墨烯层可以具有以上提及的范围以上的其它厚度。

[0036] 在处理衬底上沉积毯式石墨烯层之后,然后可以利用溶液掺杂工艺用单电子氧化剂对所述毯式石墨烯层进行化学掺杂,使得一个电子从毯式石墨烯层转移到单电子氧化剂的每个分子。在本公开的一个实施例中,能够采用的单电子氧化剂是有机单电子氧化剂,该有机单电子氧化剂诸如例如是,铈化合物,例如三烷基氧铈六氯铈酸盐、五氯化铈、亚硝酸铈



离子盐(例如三乙基氧鎢四氟硼酸盐)、三(五氟苯基)硼烷和亚硝鎢阳离子。在一个实施例中,三乙基氧鎢六氯锑酸盐  $(C_2H_5)_3O+SbCl_6$  可以用作用于掺杂毯式石墨烯层的单电子氧化剂。

[0037] 除了有机单电子氧化剂,本公开还可以利用其它单电子氧化剂,所述其它单电子氧化剂包括例如金属有机络合物、 $\pi$  电子受体和银盐。金属有机络合物的例子包括但不限于三(2,2'-联吡啶)钴(III)和三(2,2'-联吡啶)钌(II)。 $\pi$  电子受体的例子包括但不限于四氰基醌二甲烷、苯醌、四氯苯醌、四氟苯醌、四氰乙烯、四氟-四氰基醌二甲烷、氯醌、四溴代对苯醌(tromanil)和二氯二氰苯醌。银盐的例子包括但不限于氟化银和三氟乙酸银。

[0038] 能够在本公开中采用的溶液掺杂工艺在单电子氧化剂溶解于溶剂中的情况下进行。适当的溶剂包括例如二氯甲烷、二氯乙烷、乙腈、氯仿及其混合物。对于有机金属掺杂剂,诸如乙腈、四氢呋喃和芳族烃的常见有机溶剂以及诸如二氯甲烷和氯仿的氯化溶剂是合适的。对于诸如氟化银的无机盐,可以采用酒精或酒精与水的混合物。

[0039] 在本公开的一个实施例中,在 10°C 到 100°C 的温度下进行溶液掺杂工艺,并且掺杂溶液中单电子氧化剂的浓度可以为 1mM 到 20mM。在其它实施例中,所述温度可以为 30°C 到 100°C,并且在另外的其它实施例中,所述温度可以为 70°C 到 100°C。

[0040] 掺杂的石墨烯层 12 在环境条件下是稳定的。可以通过在与溶液掺杂工艺中使用的相同或不同的溶剂中漂洗掺杂的石墨烯层 12,来去除掺杂的石墨烯层 12 上的任何过量单电子氧化剂。在漂洗之后,可以在真空下对掺杂的石墨烯层 12 进行干燥。

[0041] 如上所述,掺杂的石墨烯层 12 具有相对于掺杂之前的相同石墨烯层提高的功函数。在本公开的一个实施例中,掺杂的石墨烯层 12 具有大于 4.5eV 到 5.2eV 的功函数。在另一个实施例中,掺杂的石墨烯层 12 具有大于 4.7eV 到 5.0eV 的功函数。

[0042] 根据本公开,掺杂的石墨烯层 12 是 p 掺杂的石墨烯层。在本公开的一些实施例中,掺杂的石墨烯层 12 具有小于 250 欧姆/平方的薄层电阻。在本公开的其它实施例中,掺杂的石墨烯层 12 具有 60 欧姆/平方到 150 欧姆/平方的薄层电阻。

[0043] 在本公开的一些实施例中,掺杂的石墨烯层 12 可以包含  $1E11$  原子/cm<sup>2</sup> 到  $5E13$  原子/cm<sup>2</sup> 的单电子氧化剂。在本公开的其它实施例中,掺杂的石墨烯层 12 可以包含  $1E11$  原子/cm<sup>2</sup> 到  $5E13$  原子/cm<sup>2</sup> 的单电子氧化剂。

[0044] 在使毯式石墨烯层经受前述溶液掺杂处理之后,利用接合工艺将掺杂的石墨烯层 12 转移到衬底 10。可以在室温下,最高约 300°C 下,实现接合。在接合之后,可以通过蚀刻、平面化或研磨来去除处理衬底。

[0045] 尽管所示例的实施例公开了在转移到衬底 10 之前对毯式石墨烯层进行掺杂,但是在首先将未掺杂的毯式石墨烯层转移到衬底 10 上并且然后对所转移的石墨烯层进行前述溶液掺杂工艺时,本公开也起作用。在本公开中,还可以在转移过程之前和之后用单电子氧化剂掺杂毯式石墨烯层。

[0046] 现在参考图 3,示例了在掺杂的石墨烯层 12 的暴露表面上形成界面材料层 14 之后的图 2 的结构。在本公开的一些实施例中,省略界面材料层 14。当采用界面材料层 14 时,界面材料层可以进一步降低随后要形成的电致发光材料与掺杂的石墨烯层 12 之间的能量势垒。本文中界面材料层 14 可以被称为功函数修改材料层。

[0047] 在本公开的一个实施例中,界面材料层 14 是导电聚合物。在本公开的另一个实施例中,界面材料层 14 是金属氧化物。在本公开的再一个实施例中,导电聚合物和 / 或金属氧化物的叠层可以用于提供多层界面结构。

[0048] 当将导电聚合物用作界面材料层 14 时,导电聚合物(其可以称为本征导电聚合物)包括导电的有机聚合物。

[0049] 本公开中可以用作界面材料层 14 的导电聚合物的例子包括例如:不包含杂环原子的芳族化合物、包含氮杂环原子的芳族化合物、包含硫杂环原子的芳族化合物、包含双键的聚合化合物和 / 或也包含双键的芳族化合物。在本公开的一些实施例中,能够在本公开中用作界面材料层 14 的导电聚合物选自聚苯胺和聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)聚(苯乙烯磺酸)或者缩写为 PEDOT:PSS。

[0050] 可以利用任何公知的沉积工艺将导电聚合物形成在掺杂的石墨烯层 12 上,所述沉积工艺包括例如蒸镀、化学溶液沉积、旋涂或浸渍涂布。

[0051] 当采用金属氧化物作为界面材料层 14 时,金属氧化物包括选自元素周期表的 IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 或 IIIA 族的元素金属。能够在本公开中用作界面材料层 14 的金属氧化物的示例性例子包括但不限于  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0052] 可以利用任何公知的沉积工艺将金属氧化物形成在掺杂的石墨烯层 12 上,所述沉积工艺包括例如蒸镀、化学溶液沉积、化学气相沉积和溅射。

[0053] 在本公开的一个实施例中,界面材料层 14 可以具有 1nm-70nm 的厚度。在另一个实施例中,界面材料层 14 可以具有 15nm-55nm 的厚度。界面材料层 14 可以具有上述范围以上和 / 或以下的其它厚度。

[0054] 在一些实施例中,界面材料层 14 可以包括单层结构。在另一实施例中,界面材料层 14 可以包括多层结构。当界面材料层 14 是多层结构时,该多层结构可以包括导电聚合物和 / 或金属氧化物的任何组合。

[0055] 参考图 4A-4B,分别示例了在形成电致发光材料层 16 之后的图 2 和图 3 的结构。具体地,图 4A 示例了直接在掺杂的石墨烯层 12 的暴露表面上形成电致发光材料层 16 之后的图 2 的结构。图 4B 示例了直接在界面材料层 14 的暴露表面上形成电致发光材料层 16 之后的图 3 的结构。

[0056] 在本公开中采用的电致发光材料层 16 包括响应于电流而发射光的任何有机材料或有机材料的多层叠层,所述有机材料包括例如有机金属螯合物、导电聚合物、荧光染料、磷光染料以及共轭树枝状大分子(conjugated dendrimer)。可以用作有机电致发光材料 16 的有机材料的例子包括但不限于聚对苯乙炔(PPV)、聚萘乙炔(PNV)、三(2-苯基吡啶)铱( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )以及三(8-羟基喹啉)铝( $\text{Alq}_3$ )。

[0057] 电致发光材料层 16 可以通过常规技术形成,所述常规技术包括例如旋涂、浸渍涂布、浸没以及化学气相沉积。典型地,并且在一个实施例中,有机电致发光材料 16 的厚度在从数 nm 到数百 nm 的范围内。也可以采用包括前述范围以上和 / 或以下厚度的其它厚度。

[0058] 现在参考图 5A-5B,分别示例了在形成阴极材料层 18 之后的图 4A 和图 4B 的结构。阴极材料层 18 可以用作本公开的 OLED 的上电极。具体地,图 5A 和图 5B 分别示例了在电致发光层 16 的暴露表面上形成阴极材料层 18 之后的图 4A 和图 4B 的结构。

[0059] 能够在本公开中采用的阴极材料层 18 包括具有与掺杂的石墨烯透明导电电极 12

相比较低的功函数的材料或材料的多层叠层。在本公开的一个实施例中,阴极材料层 18 可以由铝(Al)、钙(Ca)和 / 或镁(Mg)构成。在一些实施例中,阴极材料层可以包括 LiF 和 Al 的叠层。

[0060] 阴极材料层 18 可以利用任何沉积工艺形成,所述沉积工艺包括例如热蒸镀和溅射。在一些实施例中,通过遮蔽掩模进行所述沉积工艺。典型地,在一个实施例中,阴极材料层 18 的厚度在从 20nm 到 100nm 的范围内。也可以采用包括前述范围以上和 / 或以下厚度的其它厚度。

[0061] 包括 p 掺杂的石墨烯层的本公开的透明导电电极与常规 ITO 透明导电电极相比毒性更低。此外,由 p 掺杂的石墨烯层构成的透明导电电极制造起来比它们的 ITO 对应物更便宜。此外,由 p 掺杂的石墨烯层构成的透明导电电极是极其柔韧的,因此能够用于各种显示器和照明应用。此外,由 p 掺杂的石墨烯层构成的透明导电电极与它们的 ITO 对应电极相比具有更高的机械强度。此外,由 p 掺杂的石墨烯层构成的透明导电电极是化学稳定的。“化学稳定”的意思是化学掺杂的石墨烯能够耐受包括强酸、碱和 / 或溶剂的处理步骤,并且保持其结构完整性。

[0062] 当用作 OLED 器件的部件时,由 p 掺杂的石墨烯层构成的透明导电电极可以提供这样的 OLED 器件:该 OLED 器件与包含常规 ITO 电极的 OLED 器件相比具有相同或略高的导通电压。在一些情况下,由 p 掺杂的石墨烯层构成的透明导电电极可以提供这样的 OLED 器件:该 OLED 器件与包含常规 ITO 电极的 OLED 器件相比导通电压零增加。

[0063] 此外,由 p 掺杂的石墨烯层构成的透明导电电极可以提供这样的 OLED 器件:该 OLED 器件与包含常规 ITO 电极的 OLED 器件相比具有更高的量子效率。在一些情况下,由 p 掺杂的石墨烯层构成的透明导电电极可以提供这样的 OLED 器件:该 OLED 器件与包含常规 ITO 电极的 OLED 器件相比具有百分之几的量子效率增加。在没有任何脱耦方案(out-coupling scheme)的情况下的外部量子效率大于 20%。

[0064] 使用掺杂的碳纳米管层作为 OLED 器件的透明导电电极,可以获得与上面针对 p 掺杂的石墨烯层提及的类似的结果。

[0065] 尽管关于本公开的优选实施例特别示出和描述了本公开,但是本领域技术人员将理解,在不脱离本公开的精神和范围的情况下,可以做出前述和其它形式和细节上的变化。因此,本公开旨在不限于所描述和示例的确切形式和细节,而是落入所附权利要求的范围内。

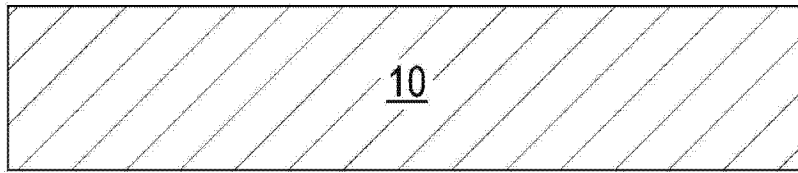


图 1

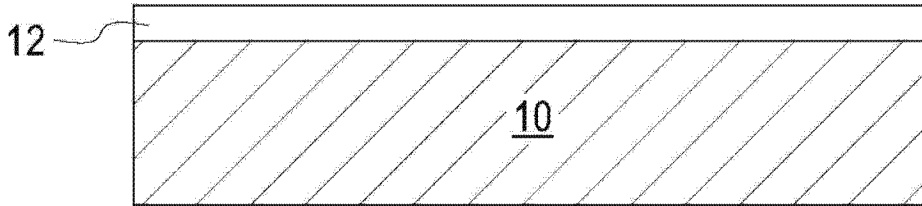


图 2

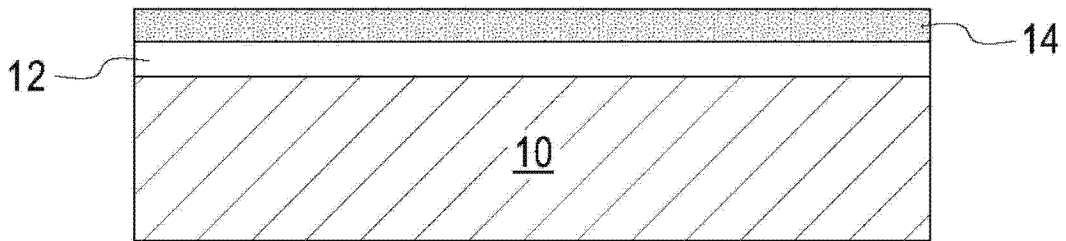


图 3

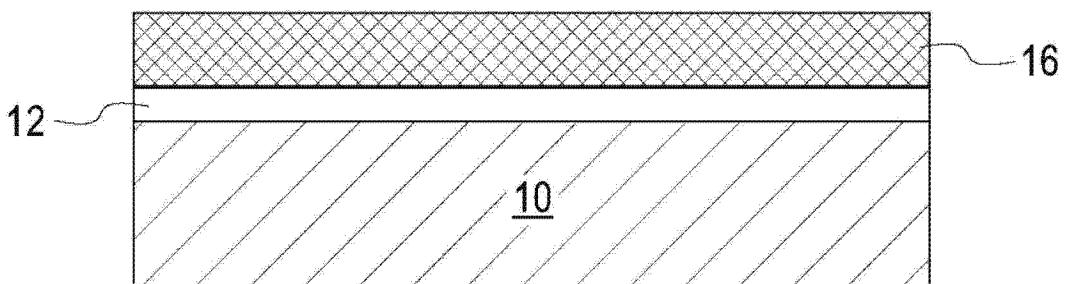


图 4A

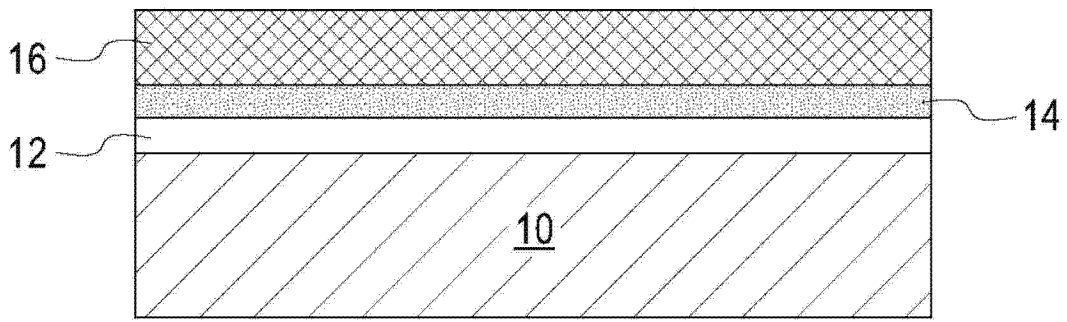


图 4B

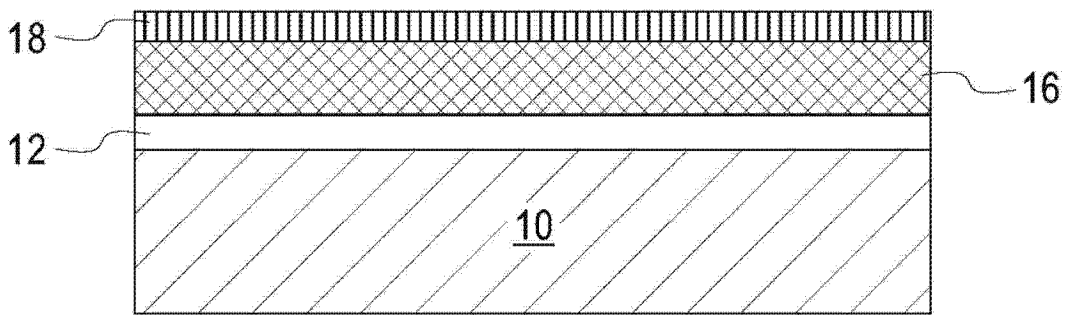


图 5A

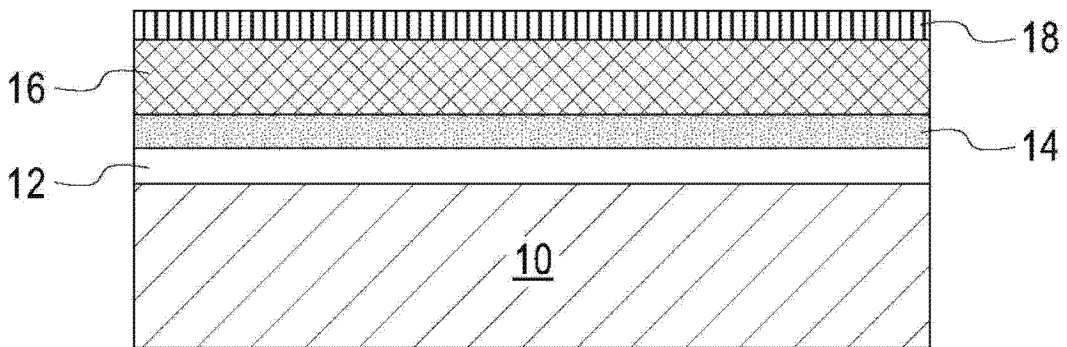


图 5B