



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104538554 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201510016328. 7

(22) 申请日 2015. 01. 13

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 李立东 徐新军 田原 王金山

贾曼平 彭景宏

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

H01L 51/56(2006. 01)

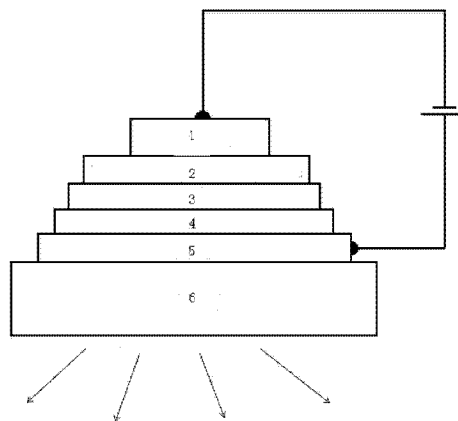
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

具有双组分混合电子传输 / 空穴阻挡层有机发光二极管

(57) 摘要

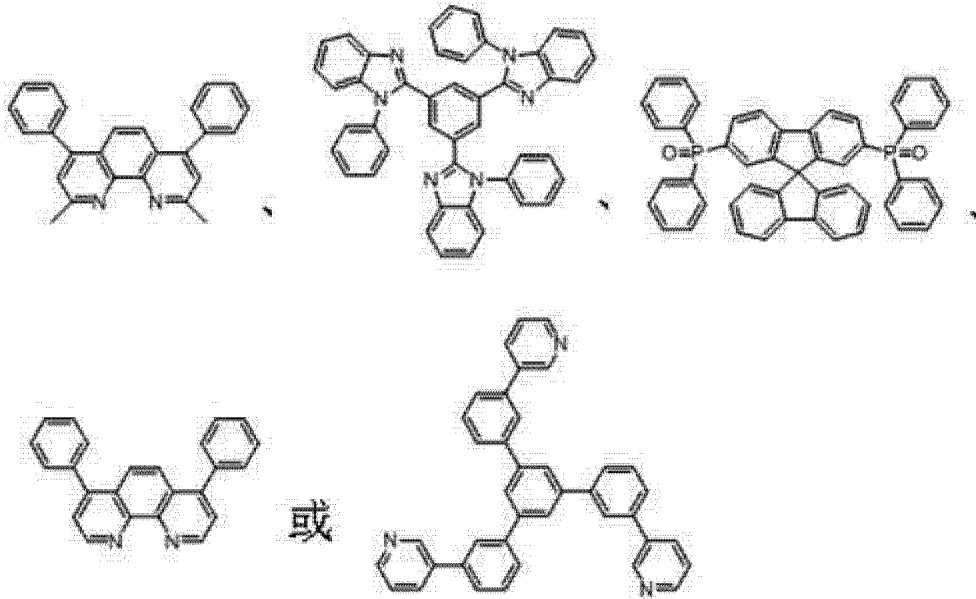
本发明具有双组分混合电子传输 / 空穴阻挡层有机发光二极管,依次包括:透明阳极、空穴传输层、发光层、双组份混合电子传输 / 空穴阻挡层、金属阴极和玻璃基板。其特征是采用一种可溶液加工的小分子电子传输 / 空穴阻挡材料与一种非共轭聚合物进行共混,并采用溶液法在器件的发光层上制备电子传输 / 空穴阻挡层,由此实现器件有机层的全溶液法制备。用此方法制备的有机发光二极管的电子传输 / 空穴阻挡层,不仅制备工艺简单,而且在保证良好的电子传输、空穴阻挡特性的同时,还可以改善由铝阴极到有机层的电子注入能力,使器件的发光效率有很大提高,且驱动电压更低。本发明将在以溶液法制备的有机电致发光器件领域得到广泛的应用。



1. 一种具有双组分混合电子传输 / 空穴阻挡层有机发光二极管, 其特征在于: 所述有机发光二极管的器件结构依次包括: 透明阳极(1)、空穴传输层(2)、发光层(3)、双组份混合电子传输 / 空穴阻挡层(4)、金属阴极(5) 和玻璃基板(6)。

2. 如权利要求 1 所述的有机发光二极管, 其特征在于, 所述双组份混合电子传输 / 空穴阻挡层(4) 的厚度为 5-250nm。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的有机发光二极管, 其特征在于, 所述双组份混合电子传输 / 空穴阻挡层(4) 为采用小分子电子传输 / 空穴阻挡材料与非共轭聚合物进行共混; 所述小分子电子传输 / 空穴阻挡材料为:



所述非共轭聚合物为聚乙烯亚胺、聚乙二醇、聚丙烯酸、聚二烯基丙二甲基氯化铵或聚苯乙烯磺酸钠中的一种, 其中, 所述非共轭聚合物的质量百分比为 X,  $1\% < X < 70\%$ ; 所述双组份混合电子传输 / 空穴阻挡层(4) 的制备工艺, 首先按照所占质量百分比分别小分子电子传输 / 空穴阻挡材料和非共轭聚合物, 分别制得小分子电子传输 / 空穴阻挡材料溶液和非共轭聚合物溶液, 混合均匀, 旋涂得到厚度为 5-250nm 的双组份混合电子传输 / 空穴阻挡层, 进行退火处理, 退火温度为室温至  $200^{\circ}\text{C}$ , 退火时间为 2-60 min。

4. 如权利要求 1 所述的有机发光二极管, 其特征在于, 所述透明阳极为在可见光区透明或半透明的导电材料, 透光率大于 50%; 所述在可见光区透明或半透明的导电材料为锡铟氧化物、石墨烯、碳纳米管或金属纳米线薄膜。

5. 如权利要求 1 所述的有机发光二极管, 其特征在于, 所述金属阴极是金属膜层, 材料选取铝、银、金、铂、铜、镁、钙、钡、钛中的一种或几种。

## 具有双组分混合电子传输 / 空穴阻挡层有机发光二极管

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机半导体器件领域,涉及的是有机发光二极管中的一种具有双组分混合电子传输 / 空穴阻挡层的有机发光二极管。

### 背景技术:

[0002] 有机发光二极管 (OLED) 由于其在下一代平板显示和固态照明技术上的潜在应用,近年来得到了广泛关注。OLED 可以通过真空蒸镀法和溶液加工法制作。以溶液加工法制备的 OLED,由于其器件结构简单、制作上低耗易加工、可采用柔性基底、以及可运用旋涂、喷墨打印和卷对卷印刷制备大面积器件等与众不同的特点,在科学界和工业界都得到了越来越多的关注。但是,由于合适的载流子注入与传输材料选择的限制,溶液法加工的 OLED 的效率仍然较低。为了得到高效的 OLED,电子和空穴在半导体层中的注入与传输需要做到平衡且高效。由于电子和空穴传输不平衡和注入效率低等问题的存在,影响了 OLED 的发光性能与稳定性。人们运用许多方法以期望提高器件性能,这其中,许多科研工作者向 OLED 中加入空穴阻挡层 (HBL) 以提高器件的性能 (Adv. Mater. 2010, 22, 4479-4483; Adv. Mater. 2008, 20, 1982-1988; Adv. Mater. 2012, 24, 1873-1877; Org. Electron. 2003, 4, 105-111)。这样做一方面可以平衡空穴和电子的传输,另一方面可以抑制阴极对于材料发光的淬灭作用。

[0003] 但是,在 OLED 的发光层与金属阴极之间加入 HBL 后,器件的电子注入会存在问题:由阴极到 HBL 的电子注入势垒较大,这往往导致器件的启亮电压过高且效率低下。为了提高电子的注入,低功函数金属材料,如钡和钙经常被使用以提高器件效率。但是,这些低功函数的金属材料容易与氧气和水发生反应,产生变质。若使用铝或银等相对稳定的材料,由于阴极和发光层之间存在巨大的电子注入势垒,器件常会表现出较差的性能。此外,以真空蒸镀的方法在金属阴极与有机层之间加入一层超薄的 LiF,或其他具有同样性质的碱金属盐层以增强电子注入能力的方法已被广泛用于 OLED 的制备 (Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 152-154)。但是这种方法需要采用耗时耗能的真空蒸镀工艺且膜厚不易控制。目前,许多水 / 醇溶性共轭聚合物由于其在全溶液法平板显示和照明领域的潜在应用价值,被开发以用作 OLED 的电子注入 / 传输材料 (Adv. Mater. 2004, 16, 1826-1830)。但是,在包含 HBL 的 OLED 的制备过程中,在 HBL 上制备水 / 醇溶性共轭聚合物电子注入层时,溶剂往往会溶解已经制备的 HBL。因此,为了改善以溶液法制备包含有 HBL 的 OLED 的电子注入能力,制备多组分混合的空穴阻挡 / 电子传输层成为一种选择。

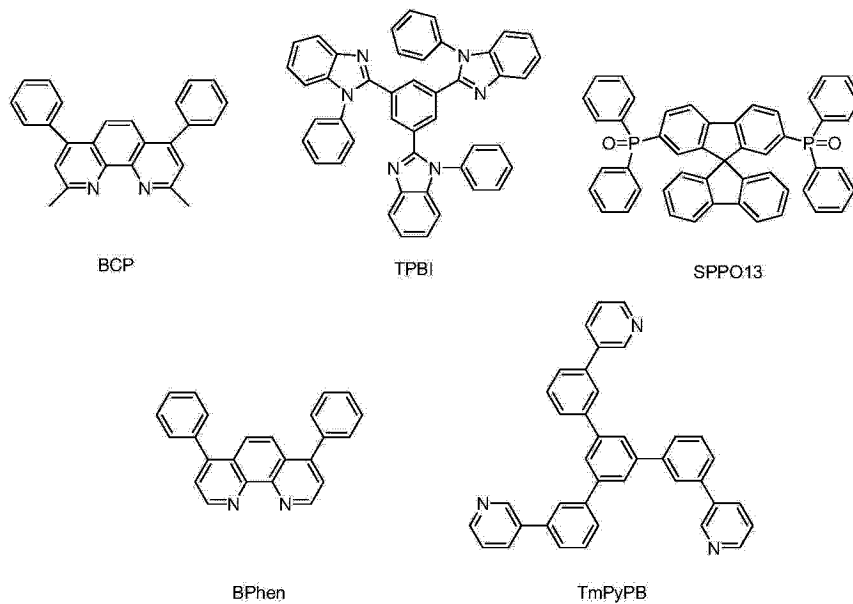
### 发明内容:

[0004] 为了解决上述问题,本发明的目的是提供一种具有双组分混合电子传输 / 空穴阻挡层的有机发光二极管,此电子传输 / 空穴阻挡层可在发光层上通过溶液法加工成膜。同时,本发明还提供上述有机发光二极管的制备方法。

[0005] 本发明的技术方案是:在有机发光二极管的制备过程中,采用一种可溶液加工的

水 / 醇溶性小分子电子传输 / 空穴阻挡材料与非共轭聚合物进行共混, 并采用溶液法在器件的发光层上制备电子传输 / 空穴阻挡层。所述小分子电子传输 / 空穴阻挡材料可为以下材料中的一种, 但并不局限于这些材料。

[0006]



[0007] 所述非共轭聚合物为聚乙烯亚胺、聚乙二醇、聚丙烯酸、聚二烯基丙二甲基氯化铵或聚苯乙烯磺酸钠。

[0008] 所述小分子电子传输 / 空穴阻挡材料与非共轭聚合物共混的薄膜层的厚度范围为 5 ~ 250nm。制备过程中, 旋涂所用溶液由所述小分子电子传输 / 空穴阻挡材料与非共轭聚合物构成, 溶剂为水 (可含少量酸作为助溶剂) 或醇类溶剂 (碳原子数为 1 ~ 8) (可含少量酸作为助溶剂); 为改善成膜质量, 此薄膜层可进行热退火处理, 退火温度为室温至 200 °C, 退火时间为 2-60min; 该薄膜层中所述非共轭聚合物的质量百分比为 X, 1% < X < 70%。

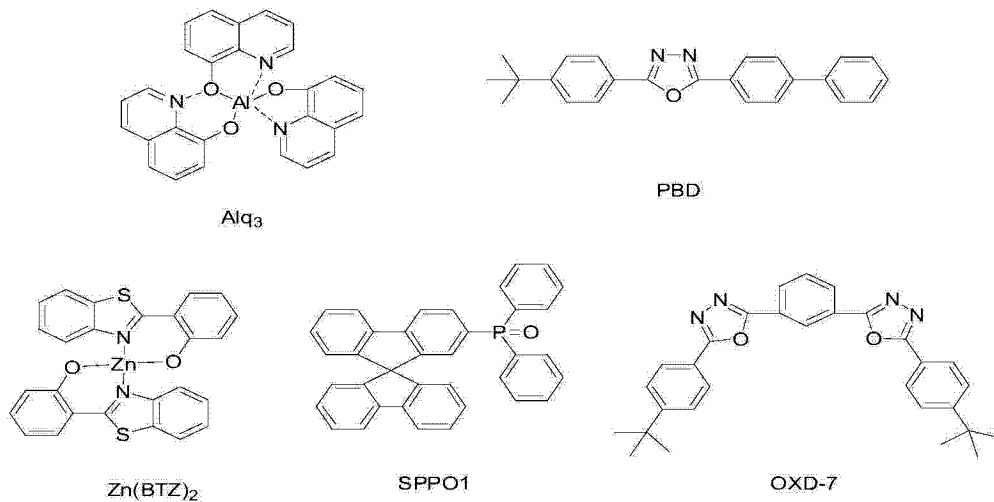
[0009] 所述透明阳极为在可见光区透明或半透明的导电材料, 透光率大于 50%; 所述在可见光区透明或半透明的导电材料为锡铟氧化物 (ITO)、石墨烯、碳纳米管、金属纳米线薄膜、金属薄膜中的一种;

[0010] 所述金属阴极是金属膜层, 材料选取铝、银、金、铂、铜、镁、钙、钡、钛中的一种或几种。

[0011] 所述的空穴传输层材料为具有给电子能力的有机化合物或金属氧化物, 此膜层厚度范围为: 3 ~ 200nm; 该空穴传输层材料中的具有给电子能力的有机化合物为 PEDOT:PSS、聚苯胺及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、三苯胺类化合物、吡啶类化合物、噻吩类化合物、咪唑类化合物、聚苯撑乙烯类化合物、酞菁类化合物中的一种。

[0012] 所述发光层为单层结构: 可为单一发光材料层; 也可为发光材料、主体材料和电子传输材料的混合层, 其中主体材料: 电子传输材料: 蓝光材料 = 100:X:Y, X = 10-80, Y = 1-10。所述主体材料选自聚芴类及其衍生物、聚乙烯吡啶及其衍生物, 蓝光材料为 FIrpic (二 (3,5-二氟-2-(2-吡啶基) 苯基)-(2-羟基吡啶基) 铱 (III)), 电子传输材料选自以下任一种材料, 但并不局限于下述材料。

[0013]



[0014] 上述有机发光二极管的制备,包括以下步骤:

[0015] 首先,清洗阳极电极,分别依次用溶剂水、丙酮、乙醇洗涤;

[0016] 之后,在阳极上旋涂空穴注入层,转速为 1500-5000rpm,旋涂完毕后在充满氮气的手套箱中退火,退火温度在 80-250℃;

[0017] 接下来,在空穴注入层上旋涂含有蓝光材料、主体材料和电子传输材料的发光层,旋涂转速为 800-3000rpm;

[0018] 最后,在发光层上旋涂以一种小分子电子传输/空穴阻挡材料与一种非共轭聚合物共混的电子传输/空穴阻挡层,并蒸镀金属阴极,即得到所述有机发光二极管。

[0019] 本发明具有以下特征和优点:

[0020] 1. 本发明采用性小分子电子传输/空穴阻挡材料与非共轭聚合物共混的电子传输/空穴阻挡层,在保证良好的电子传输、空穴阻挡特性的同时,还可以改善由铝阴极到有机层的电子注入能力,使器件的发光效率有很大提高,且驱动电压更低。

[0021] 2. 本发明的混合电子传输/空穴阻挡层是由溶液法制备的,相比真空蒸镀法,溶液法能够提高材料的利用率、降低成本、提高产能。

[0022] 3. 本发明制备的采用双组分混合电子传输/空穴阻挡层的有机发光二极管的电流效率比参比器件提高近 30%,最大亮度提高近 3 倍,启亮电压降低约 2V。

附图说明:

[0023] 图 1 实施例 1 所制备的有机发光二极管结构示意图。

[0024] 图 2 实施例 5 中有机发光二极管的光伏特性曲线。

[0025] 图中:

[0026] 1. 透明阳极、2. 空穴传输层、3. 发光层、4. 双组份混合电子传输/空穴阻挡层、5. 金属阴极、6. 玻璃基板。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步说明。

[0028] 实施例 1:有机发光二极管的制备

[0029] 对于给出的有机发光二极管实例,器件的结构为:ITO/PEDOT:PSS(40nm)/PVK:OXD-7:Flrpic(80nm)/SPP013:PEG 6000(70nm)/Al(100nm),如图1。器件的制备工艺如下:

[0030] 1. ITO玻璃基底首先以清洁剂清洗:用蘸有洗涤剂的棉球反复擦拭ITO表面,并依次用自来水、去离子水、乙醇冲洗,以去掉表面油脂和灰尘。之后以去离子水、丙酮、乙醇各超声5分钟,并放入真空干燥箱中80℃真空加热40min以烘干基片。接下来,将已烘干的ITO基底用紫外臭氧清洗机(UVO)处理6min。

[0031] 2. 一层约40nm厚的PEDOT:PSS以3000rpm的转速、40s的时间旋涂于ITO基底之上,之后在充满氮气的手套箱中120℃退火30min。

[0032] 3. 配制氯苯溶解的包含PVK:OXD-7:Flrpic的混合溶液,总浓度为15mg/ml。用此混合溶液以1250rpm、40s的方式旋涂在PEDOT:PSS层之上作为发光层(EML),并以120℃加热10min,以去除残留溶剂,其厚度约为80nm。

[0033] 4. 预先配置5mg/ml以异丙醇溶解的SPP013溶液和PEG 6000溶液,加热使其溶解,并将两种溶液按质量比SPP013:PEG 6000 = 7:3的比例混合。之后,以2000rpm、40s的方式旋涂在EML之上,以80℃加热10分钟。

[0034] 5. Al(80nm)在真空度为 $3 \times 10^{-6}$ Torr的条件下,以热蒸镀的方式沉积在电子传输层之上,作为阴极。

[0035] 器件性能的测试:在手套箱中用Keithley 2612B数字多用表配合以PR-655光度计校正过的硅光电池及Maya 2000Pro光纤光谱仪对器件的电致发光光谱、电流-电压-亮度曲线进行测试,并以此计算得到器件的启亮电压、电流效率等参数。

[0036] 所得的有机发光二极管性能如下:启亮电压为5.6V,最大亮度为13138cd/m<sup>2</sup>,最大电流效率为23.86cd/A。

[0037] 实施例2

[0038] 按实施例1的方法制备参比器件,所不同的是器件的空穴阻挡/电子传输层仅有SPP013单一成分。

[0039] 所得的有机发光二极管性能如下:启亮电压为7.6V,最大亮度为4938cd/m<sup>2</sup>,最大发光效率为18.40cd/A。相比有实施例1中的SPP013与PEG 6000共混做空穴阻挡/电子传输层的器件,实施例2器件的性能明显较差。

[0040] 实施例3

[0041] 按实施例1的方法制备器件,所不同的是器件的双组分混合空穴阻挡/电子传输层中,小分子空穴阻挡/电子传输材料SPP013与非共轭聚合物PEG 6000的质量比分别为9:1、8:2或6:4。

[0042] 实施例4

[0043] 按实施例1的方法制备器件,所不同的是器件的双组分混合空穴阻挡/电子传输层中非共轭聚合物为聚乙二醇,小分子空穴阻挡/电子传输材料为TmPyPB、BPhen或TPBI。

[0044] 实施例5

[0045] 为验证PEG 6000与SPP013共混对于空穴阻挡/电子传输层的电子注入能力的提升,我们对实施例1器件和实施例2器件进行了光伏特性测试。

[0046] 测试在大气环境中,光强度为95mW/cm<sup>2</sup>的模拟太阳光照射下进行。从图2中我们

可以发现,实施例 1 器件和实施例 2 器件的  $V_{oc}$  分别为 1.3eV 和 1.0eV。由于器件的其他结构均相同,仅空穴阻挡 / 电子传输层不同,我们可以认为  $V_{oc}$  的提高是来源于 PEG 6000 的加入对于铝阴极与空穴阻挡 / 电子传输层间的电子注入势垒的降低。因此,我们也可以认为采用 PEG 6000 与 SPP013 共混的方式制备空穴阻挡 / 电子传输层,有助于提高器件的电子注入能力,进而提高器件性能。

[0047] 以上对本发明提供的具有双组分混合电子传输 / 空穴阻挡层的有机发光二极管的制备方式做了详细的介绍,并证实了采用该方式可提高器件的电子注入能力。本文中引用了具体个例对本发明的原理和实施方式进行了阐述,但这些实例并不用于限制本发明。任何在不脱离本发明原理的前提下,对本发明进行简单的修改也属于本发明的权利要求保护范围内。

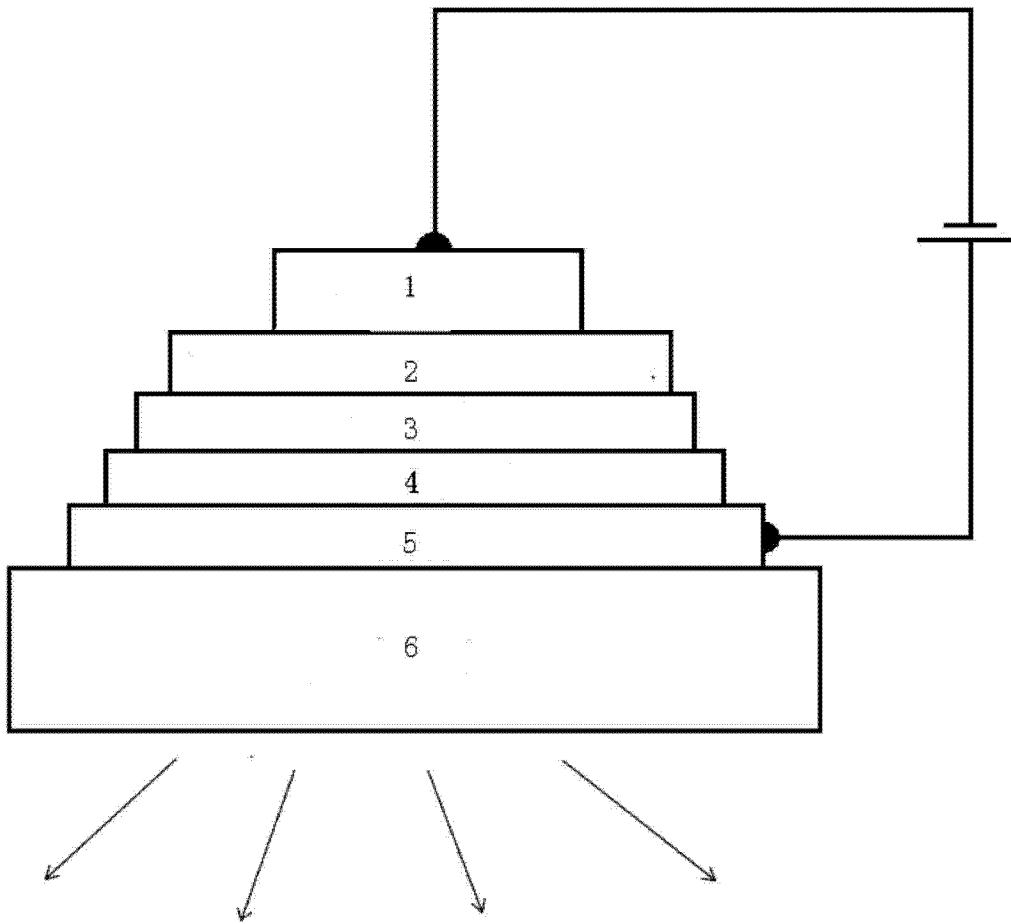


图 1

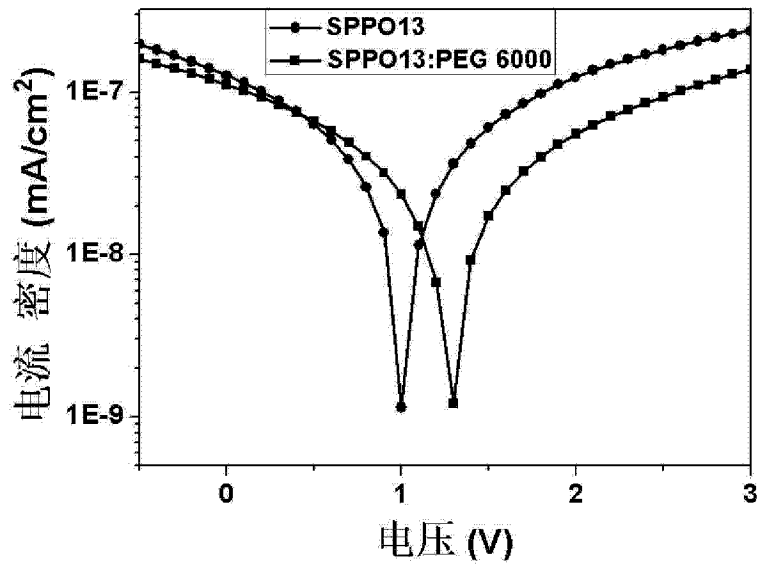


图 2