

(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6月6日 (06.06.2013)

W I P O | P C T

(10) 国际公布号  
W O 2013/078590 A 1

- (51) 国际分类号 : H01L 51/54 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)
- (21) 国际申请号 : PCT/CN201 1/083044
- (22) 国际申请日 : 2011年11月28日 (28.11.2011)
- (25) 申报语言 : 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楼黄辉, Guangdong 518054 (CN)。深圳市海洋王照明工程有限公司 (SHEN ZHEN OCEAN'S KING LIGHTING ENGINEERING CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区东滨路84号华业公司主厂房二层北侧黄辉, Guangdong (CN)。
- (72) 发明人 : 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楼黄辉, Guangdong 518054
- (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室吴平, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, (CN)。

[见续页]

- (54) Title: POLYMERIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND METHOD FOR PREPARING SAME
- (54) 发明名称 : 一种聚合物电致发光器件及其制备方法

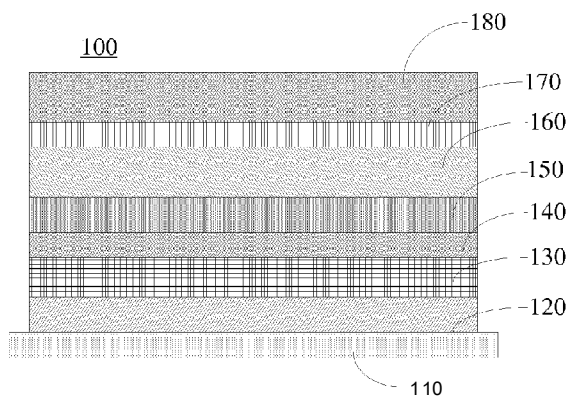


图 1, FIG. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a polymeric electroluminescent device and a method for preparing the same. The device comprises a conductive anode substrate, a hole injecting layer, a hole transportation layer, an electron barrier layer, a light-emitting layer, an electron transportation layer, an electron injecting layer and a cathode laminated in succession, and the material for the electron barrier layer is one selected from lithium fluoride, lithium carbonate, lithium oxide and lithium chloride. By preparing lithium compound as an inorganic electron barrier layer, the polymeric electroluminescent device is made of cheap materials which are easily obtainable, and most importantly has a low work function of approximately 2.0eV, which can form a transition potential barrier of approximately 1.0eV with the light-emitting layer and can limit the recombination of electrons and holes as far as possible, thereby increasing the recombination possibility of excitons and in turn improving the light-emitting efficiency of the polymeric electroluminescent device.

(57) 摘要 :

[见续页]



WO 2013/078590 A1



TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, ZA, ZM, ZW。

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)。

- (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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 叙亚 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 3/4 洲 (AL, AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明涉及一种聚合物电致发光器件及其制备方法, 该器件包括依次层叠设置的阳极导电基板、空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层及阴极, 电子阻挡层的材料选自氟化锂、碳酸锂、氧化锂及氯化锂中的一种。该聚合物电致发光器件通过制备锂化合物作为无机电子阻挡层, 材料价格低廉、来源简单, 最重要的是, 其功函数较低, 达到了 2.0eV 左右, 与发光层之间可以形成约 1.0eV 的跃迁势垒, 可以使电子尽可能的限制在发光层中与空穴进行复合, 提高了激子的复合几率, 进而提高聚合物电致发光器件的发光效率。

## 说明书

发明名称：一种聚合物电致发光器件及其制备方法

[1]       **技术领域】**

[2]       本发明涉及一种聚合物电致发光器件及其制备方法。

[3]       **背景技术】**

[4]       1987年，美国 Eastman Kodak 公司的 C.W.Tang 和 VanSlyke 报道利用超薄薄膜技术制备出了高亮度，高效率的聚合物电致发光器件（OLED）。在该 OLED 中，10V 下亮度达到  $1000 \text{ cd/m}^2$ ，其发光效率为  $1.51 \text{ lm/W}$ ，使用寿命大于 100 小时。

[5]       OLED 的发光原理是基于在外加电场的作用下，电子从阴极注入到有机物的最低未占有分子轨道（LUMO），而空穴从阳极注入到有机物的最高占有轨道（HOMO）。电子和空穴在发光层相遇、复合、形成激子，激子在电场作用下迁移，将能量传递给发光材料，并激发电子从基态跃迁到激发态，激发态能量通过辐射失活，产生光子，释放光能。

[6]       在传统的电致发光器件中，一般用高 LUMO 能级的有机材料作为电子阻挡层，空穴的传输路径为阳极 - 空穴传输层 - 发光层，而电子的传输路径为阴极 - 电子传输层 - 发光层，当空穴和电子到达发光层之后，进行复合，形成激子发光。而如果发光层与空穴传输层之间的 LUMO 能级势垒较低，会使电子从发光层中穿越到空穴传输层，造成电子与空穴不能有效复合，发光效率低下。传统的用来阻挡电子的方法是在发光层与空穴传输层之间蒸镀一层高 LUMO 能级（约  $3.2\text{eV}$ ）的有机材料，用来阻挡电子，将电子限制在发光层。一般电子阻挡层与发光层之间的 LUMO 势垒约在  $0.5\text{eV}$  左右才能有效阻挡，但是传统使用的材料的 LUMO 能级大多是与发光层（发光层的 LUMO 能级为  $3.5\text{eV}$  左右）相差甚小，阻挡效果不明显。

[7]       **发明内容】**

[8]       基于此，有必要提供一种能有效阻挡电子进入空穴传输层的聚合物电致发光器件及其制备方法。

- [9] 一种聚合物电致发光器件，包括依次层叠设置的阳极导电基板、空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层及阴极，所述电子阻挡层的材料选自氟化锂、碳酸锂、氧化锂及氯化锂中的一种。
- [10] 在优选的实施方式中，所述阳极导电基板选自铟锡氧化物玻璃、掺氟氧化锡玻璃、掺铝氧化锌玻璃及掺铟氧化锌玻璃中的一种。
- [11] 在优选的实施方式中，所述空穴注入层的材料选自氧化钼、三氧化钨及五氧化二钒中的一种。
- [12] 在优选的实施方式中，所述空穴传输层的材料选自1，1-二[4-[N，N'-二(p-甲苯基)氨基]苯基]环己烷、N，N'-二(3-甲基苯基)-N，N'-二苯基-4,4'-联苯二胺、4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺及N，N'-(1-萘基)-N，N'-二苯基-4,4'-联苯二胺中的一种。
- [13] 在优选的实施方式中，所述电子传输层的材料选自2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基)苯基-1,3,4-恶二唑、8-羟基喹啉铝、4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、1,2,4-三唑衍生物及N-芳基苯并咪唑中的一种。
- [14] 在优选的实施方式中，所述发光层的材料为有机发光材料；或者所述有机发光材料作为客体材料掺杂在主体材料之中，组成的混合材料，且客体材料的掺杂质量比为1%-20%；所述主体材料为空穴传输材料与电子传输材料中的一种或两种；
- [15] 其中，有机发光材料选自4-(二腈甲基)-2-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛呢啶-9-乙烯基)-4H-吡喃、8-羟基喹啉铝，双(4,6-二氟苯基吡啶-N<sub>C</sub><sup>2</sup>)吡啶甲酰合铱、二(2-甲基-二苯基[f h]喹喔啉)(乙酰丙酮)合铱及三(2-苯基吡啶)合铱中的至少一种；
- [16] 所述空穴传输材料选自1，1-二[4-[N，N'-二(p-甲苯基)氨基]苯基]环己烷、N，N'-二(3-甲基苯基)-N，N'-二苯基-4,4'-联苯二胺、4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺及N，N'-(1-萘基)-N，N'-二苯基-4,4'-联苯二胺中的一种；
- [17] 所述电子传输材料选自2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基)苯基-1,3,4-恶二唑、8-羟基喹啉铝、4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、1,2,4-三唑衍生物及N-芳基苯并

咪唑中的一种。

[18] 在优选的实施方式中，所述电子注入层的材料选自碳酸铯、叠氮铯及氟化锂中的一种。

[19] 在优选的实施方式中，所述阴极的材料选自银、铝、铂及金中的一种。

[20] 一种聚合物电致发光器件的制备方法，包括如下步骤：

[21] 提供阳极导电基板，并对其进行表面处理；

[22] 在所述阳极导电基板上依次真空蒸镀空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层及阴极，得到所述聚合物电致发光器件；其中，所述电子阻挡层的材料选自氟化锂、碳酸锂、氧化锂及氯化锂中的一种。

[23] 在优选的实施方式中，对阳极导电基板进行表面处理包括使用氧等离子体处理的步骤，处理时间为 2~15 分钟，功率为 10~50W。

[24] 该聚合物电致发光器件通过制备锂化合物作为无机电子阻挡层，材料价格低廉、来源简单，最重要的是，其功函数较低，达到了 2.0eV 左右，与发光层之间可以形成约 1.0eV 的跃迁势垒，可以使电子尽可能的限制在发光层中与空穴进行复合，从而有效阻挡电子进入空穴传输层，提高了激子的复合几率，进而提高聚合物电致发光器件的发光效率。

[25] **【附图说明】**

[26] 图 1 为一实施方式的聚合物电致发光器件的结构示意图；

[27] 图 2 为一实施方式的聚合物电致发光器件的制备流程示意图；

[28] 图 3 为实施例 1 的无机电子阻挡层的器件能级图；

[29] 图 4 为实施例 1 的聚合物电致发光器件与对比例的聚合物电致发光器件的亮度与流明效率的关系曲线图。

[30] **【具体实施方式】**

[31] 下面主要结合附图及具体实施例对聚合物电致发光器件及其制备方法作进一步的说明。

[32] 如图 1 所示，一实施方式的聚合物电致发光器件 100 包括依次层叠设置的阳极导电基板 110、空穴注入层 120、空穴传输层 130、电子阻挡层 140、发光层 150、电子传输层 160、电子注入层 170 及阴极 180。

- [33] 阳极导电基板 110 优选铟锡氧化物玻璃 (ITO)、惨氟氧化锡玻璃 (FTO)、惨铝氧化锌玻璃 (AZO) 及惨铟氧化锌玻璃 (IZO) 的一种。
- [34] 空穴注入层 120 的材料优选氧化钼 ( $\text{MoO}_3$ )、三氧化钨 ( $\text{W}_2\text{O}_3$ ) 及五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 中的一种, 厚度优选 20~80nm。进一步优选的, 空穴注入层 120 的材料选用  $\text{MoO}_3$ , 厚度为 40nm。
- [35] 空穴传输层 130 的材料优选 1, 1-二[4-[N, N'-二(p-甲基苯基)氨基]苯基]环己烷 (TAPC)、N, N'-二(3-甲基苯基)-N, N'-二苯基-4,4'-联苯二胺 (TPD)、4,4',4"-三(咪唑-9-基)三苯胺 (TCTA) 及 N, N'-(1-萘基)-N, N'-二苯基-4,4'-联苯二胺 (NPB) 中的一种, 厚度优选 20-60nm。进一步优选的, 空穴传输层 130 的材料选用 NPB, 厚度为 40nm。
- [36] 电子阻挡层 140 的材料优选氟化锂 ( $\text{LiF}$ )、碳酸锂 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、氧化锂 ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) 及氯化锂 ( $\text{LiF}$ ) 中的一种, 厚度优选 0.7-5nm。
- [37] 发光层 150 的材料为有机发光材料; 或者有机发光材料作为客体材料掺杂在主体材料之中组成的混合材料, 且客体材料的掺杂质量比为 1%-20%。主体材料为空穴传输材料与电子传输材料中的一种或两种。发光层 150 的厚度优选为 2-50nm。
- [38] 其中, 有机发光材料选自 4-(二腈甲基)-2-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛呢啶-9-乙烯基)-4H-吡喃 (DCJTB)、8-羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ )、双(4,6-二氟苯基吡啶-N $\text{C}_2$ )吡啶甲酰合铱 (Irpic)、二(2-甲基-二苯基[f,h]喹喔啉)(乙酰丙酮)合铱 ( $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ ) 及三(2-苯基吡啶)合铱 ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) 中的至少一种; 空穴传输材料选自 1, 1-二[4-[N, N'-二(p-甲基苯基)氨基]苯基]环己烷 (TAPC)、N, N'-二(3-甲基苯基)-N, N'-二苯基-4,4'-联苯二胺 (TPD)、4,4',4"-三(咪唑-9-基)三苯胺 (TCTA) 及 N, N'-(1-萘基)-N, N'-二苯基-4,4'-联苯二胺 (NPB) 中的一种; 电子传输材料选自 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基)苯基-1,3,4-恶二唑 (PBD)、8-羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ )、4,7-二苯基-1,10-菲罗啉 (Bphen)、1,2,4-三唑衍生物 (如 TAZ) 或 N-芳基苯并咪唑 (TPBI) 中的一种。
- [39] 进一步优选的, 发光层 150 的材料选用  $\text{Alq}_3$ , 厚度为 30nm。

- [40] 电子传输层 160 的材料优选 2- (4- 联苯基) -5- (4- 叔丁基) 苯基 -1,3,4- 恶二唑、 8- 羟基喹啉铝、 4,7- 二苯基 -1,10- 菲罗啉、 1,2,4- 三唑衍生物及 N- 芳基苯并咪唑中的一种，厚度优选 40-80nm。进一步优选的，电子传输层 160 的材料选用 Bphen，厚度为 60nm。
- [41] 电子注入层 170 的材料优选碳酸铯 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )、叠氮铯 ( $\text{CsN}_3$ ) 及氟化锂 (LiF) 中的一种，厚度为 0.5-10nm。进一步优选的，电子注入层 170 的材料选用  $\text{CsN}_3$ ，厚度为 5nm。
- [42] 阴极 180 的材料优选银 (Ag)、铝 (Al)、铂 (Pt) 及金 (Au) 中的一种，厚度优选 80-250nm。进一步优选的，阴极 180 的材料选用 Ag，厚度为 100nm。
- [43] 该聚合物电致发光器件通过制备锂化合物作为无机电子阻挡层，材料价格低廉、来源简单，最重要的是，其功函数较低，达到了 2.0eV 左右，与发光层之间可以形成约 1.0eV 的跃迁势垒，可以使电子尽可能的限制在发光层中与空穴进行复合，提高了激子的复合几率，进而提高发光效率，可大大提高器件制备效率。
- [44] 本实施方式还提供了一种聚合物电致发光器件的制备方法，如图 2 所示，包括如下步骤：
- [45] 步骤 S1：提供阳极导电基板，并对其进行表面处理。
- [46] 优选的，首先可以对提供的阳极导电基板依次用洗洁精、去离子水、丙酮、乙醇及异丙醇各超声一段时间，以去除基板表面的杂物，然后再对清洗后的阳极导电基板进行表面处理，如可以使用氧等离子体处理等，氧等离子体处理的时间可以为 2~15 分钟，功率为 10~50W，优选采用 35W 功率的氧等离子体对阳极导电基板进行处理 5 分钟。
- [47] 步骤 S2：在阳极导电基板上依次真空蒸镀空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层及阴极，得到所述聚合物电致发光器件；其中，电子阻挡层的材料选自氟化锂、碳酸锂、氧化锂及氯化锂中的一种。
- [48] 该制备过程原理简单，原料易得，制备效率高，可以广泛推广应用。
- [49] 以下为具体实施例部分：

- [50] 以下各实施例使用的仪器如下：高真空镀膜设备（沈阳科学仪器研制中心有限公司，压强  $<1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ）、电流 - 电压测试仪（美国 Keithly 公司，型号：2602）、电致发光光谱测试仪（美国 photo research 公司，型号：PR650）以及屏幕亮度计（北京师范大学，型号：ST-86LA）。
- [51] 实施例 1：ITO/MoO<sub>3</sub>/NPB/LiF/Alq<sub>3</sub>/Bphen/CsN<sub>3</sub>/Ag
- [52] 提供 ITO 玻璃基板，裁剪成合适的形状后，依次用洗洁精、去离子水、丙酮、乙醇、异丙醇各超声 15min，去除基板表面的杂物，清洗干净后对其进行氧等离子体处理 5min，功率为 35W；
- [53] 真空蒸镀制备空穴注入层，材料选用 MoO<sub>3</sub>，厚度为 40nm；
- [54] 真空蒸镀制备空穴传输层，材料选用 NPB，厚度为 40nm；
- [55] 真空蒸镀制备电子阻挡层，材料为 LiF，厚度为 1.5nm；
- [56] 真空蒸镀制备发光层，材料选用 Alq<sub>3</sub>，厚度为 30nm；
- [57] 真空蒸镀制备电子传输层，材料选用 Bphen，厚度为 60nm；
- [58] 真空蒸镀制备电子注入层，材料选用 CsN<sub>3</sub>，厚度为 5nm；
- [59] 真空蒸镀制备阴极，材料选用 Ag，厚度为 100nm，得到所述聚合物电致发光器件。
- [60] 图 3 为本实施例的电子阻挡层的器件能级图。实线为使用传统有机材料制作电子阻挡层的能级结构，虚线为加入了本实施例的 LiF 电子阻挡层后 LUMO 能级提升的结果（能级从下往上，数值变小），当能级提升后，电子穿越到阻挡层的势垒大大增大，这就可以将电子限制在发光层中与空穴复合发光，提高发光效率。
- [61] 实施例 2：IZOAVO<sub>3</sub>/TPD/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/DCJTBPBD/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/A1
- [62] 提供 IZO 玻璃基板，裁剪成合适的形状后，依次用洗洁精、去离子水、丙酮、乙醇、异丙醇各超声 15min，去除基板表面的杂物，清洗干净后对其进行氧等离子体处理 2min，功率为 50W；
- [63] 真空蒸镀制备空穴注入层，材料选用 WO<sub>3</sub>，厚度为 20nm；
- [64] 真空蒸镀制备空穴传输层，材料选用 TPD，厚度为 50nm；
- [65] 真空蒸镀制备电子阻挡层，材料为 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，厚度为 5nm；

- [66] 真空蒸镀制备发光层，材料选用 DCJTb，厚度为 50nm；
- [67] 真空蒸镀制备电子传输层，材料选用 PBD，厚度为 80nm；
- [68] 真空蒸镀制备电子注入层，材料选用 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，厚度为 10nm；
- [69] 真空蒸镀制备阴极，材料选用 A1，厚度为 250nm，得到所述聚合物电致发光器件。
- [70] 实施例 3：AZO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TAPC/Li<sub>2</sub>O/TPBI:Ir(ppy)<sub>3</sub>/TAZ/CsN<sub>3</sub>/Au
- [71] 提供 AZO 玻璃基板，裁剪成合适的形状后，依次用洗洁精、去离子水、丙酮、乙醇、异丙醇各超声 15min，去除基板表面的杂物，清洗干净后对其进行氧等离子体处理 15min，功率为 10W；
- [72] 真空蒸镀制备空穴注入层，材料选用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，厚度为 60nm；
- [73] 真空蒸镀制备空穴传输层，材料选用 TAPC，厚度为 60nm；
- [74] 真空蒸镀制备电子阻挡层，材料为 Li<sub>2</sub>O，厚度为 2nm；
- [75] 真空蒸镀制备发光层，材料选用 TPBI:Ir(ppy)<sub>3</sub>，厚度为 10nm，其中，Ir(ppy)<sub>3</sub> 在发光层的掺杂质量百分比为 15%；
- [76] 真空蒸镀制备电子传输层，材料选用 TAZ，厚度为 40nm；
- [77] 真空蒸镀制备电子注入层，材料选用 CsN<sub>3</sub>，厚度为 5nm；
- [78] 真空蒸镀制备阴极，材料选用 Au，厚度为 80nm，得到所述聚合物电致发光器件。
- [79] 实施例 4：FTO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TAPC/LiF/TPBI:Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac)/TPBI/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Au
- [80] 提供 FTO 玻璃基板，裁剪成合适的形状后，依次用洗洁精、去离子水、丙酮、乙醇、异丙醇各超声 15min，去除基板表面的杂物，清洗干净后对其进行氧等离子体处理 10min，功率为 30W；
- [81] 真空蒸镀制备空穴注入层，材料选用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，厚度为 40nm；
- [82] 真空蒸镀制备空穴传输层，材料选用 TAPC，厚度为 60nm；
- [83] 真空蒸镀制备电子阻挡层，材料为 LiF，厚度为 0.5nm；
- [84] 真空蒸镀制备发光层，材料选用 TPBI:Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac)，厚度为 2nm，其中，Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac) 在发光层的掺杂质量百分比为 1%；
- [85] 真空蒸镀制备电子传输层，材料选用 TPBI，厚度为 50nm；

- [86] 真空蒸镀制备电子注入层，材料选用  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ，厚度为 0.5nm；
- [87] 真空蒸镀制备阴极，材料选用 Au，厚度为 80nm，得到所述聚合物电致发光器件。
- [88] 实施例 5：ITO/  $\text{MoO}_3$ /TCTA/LiCl/TPBI :Firpic/  $\text{Alq}_3$ /  $\text{CsN}_3$ /Pt
- [89] 提供 ITO 玻璃基板，裁剪成合适的形状后，依次用洗洁精、去离子水、丙酮、乙醇、异丙醇各超声 15min，去除基板表面的杂物，清洗干净后对其进行氧等离子体处理 8min，功率为 40W；
- [90] 真空蒸镀制备空穴注入层，材料选用  $\text{MoO}_3$ ，厚度为 80nm；
- [91] 真空蒸镀制备空穴传输层，材料选用 TCTA，厚度为 30nm；
- [92] 真空蒸镀制备电子阻挡层，材料为 LiCl，厚度为 4nm；
- [93] 真空蒸镀制备发光层，材料选用 TPBI :Firpic，厚度为 25nm，其中，Firpic 在发光层的掺杂质量百分比为 20%；
- [94] 真空蒸镀制备电子传输层，材料选用  $\text{Alq}_3$ ，厚度为 35nm；
- [95] 真空蒸镀制备电子注入层，材料选用  $\text{CsN}_3$ ，厚度为 7nm；
- [96] 真空蒸镀制备阴极，材料选用 Pt，厚度为 80nm，得到所述聚合物电致发光器件。
- [97] 对比例 ITO/ $\text{MoO}_3$ /NPB/ $\text{Alq}_3$ /Bphen/ $\text{CsN}_3$ /Ag
- [98] 提供 ITO 玻璃基板，裁剪成合适的形状后，依次用洗洁精、去离子水、丙酮、乙醇、异丙醇各超声 15min，去除基板表面的杂物，清洗干净后对其进行氧等离子体处理 5min，功率为 35W；
- [99] 真空蒸镀制备空穴注入层，材料选用  $\text{MoO}_3$ ，厚度为 40nm；
- [100] 真空蒸镀制备空穴传输层，材料选用 NPB，厚度为 40nm；
- [101] 真空蒸镀制备发光层，材料选用  $\text{Alq}_3$ ，厚度为 30nm；
- [102] 真空蒸镀制备电子传输层，材料选用 Bphen，厚度为 60nm；
- [103] 真空蒸镀制备电子注入层，材料选用  $\text{CsN}_3$ ，厚度为 5nm；
- [104] 真空蒸镀制备阴极，材料选用 Ag，厚度为 100nm，得到所述聚合物电致发光器件。
- [105] 附图 4 为亮度与流明效率的关系图，其中，曲线 1 为实施例 1 制得的器件的亮

度与流明效率的关系图；曲线 2 为对比例制得的器件的亮度与流明效率的关系图。从附图 4 上可以看到，在不同亮度下，实施例 1 的流明效率都比对比例的要大，最大的流明效率为 13.7 lm/W，而对比例的仅为 10.3 lm/W，表明当使用无机电子阻挡层时，可使电子尽可能的限制在发光层中与空穴进行复合，提高了激子的复合几率，进而提高发光效率，有利于提高出光效率。

[106] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

## 权利要求书

- [权利要求 1] 一种聚合物电致发光器件，包括依次层叠设置的阳极导电基板、空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层及阴极，其特征在于，所述电子阻挡层的材料选自氟化锂、碳酸锂、氧化锂及氟化锂中的一种。
- [权利要求 2] 如权利要求 1 所述的聚合物电致发光器件，其特征在于，所述阳极导电基板选自铟锡氧化物玻璃、掺氟氧化锡玻璃、掺铝氧化锌玻璃及掺铟氧化锌玻璃中的一种。
- [权利要求 3] 如权利要求 1 所述的聚合物电致发光器件，其特征在于，所述空穴注入层的材料选自氧化钼、三氧化钨及五氧化二钒中的一种。
- [权利要求 4] 如权利要求 1 所述的聚合物电致发光器件，其特征在于，所述空穴传输层的材料选自 1, 1-二[4-[N, N'-二(P-甲基)氨基]苯基]环己烷、N, N'-二(3-甲基苯基)-N, N'-二苯基-4,4'-联苯二胺、4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺及 N, N'-(1-萘基)-N, N'-二苯基-4,4'-联苯二胺中的一种。
- [权利要求 5] 如权利要求 1 所述的聚合物电致发光器件，其特征在于，所述电子传输层的材料选自 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基)苯基-1,3,4-恶二唑、8-羟基喹啉铝、4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、1,2,4-三唑衍生物及 N-芳基苯并咪唑中的一种。
- [权利要求 6] 如权利要求 1 所述的聚合物电致发光器件，其特征在于，所述发光层的材料为有机发光材料；或者所述有机发光材料作为客体材料掺杂在主体材料之中，组成的混合材料，且客体材料的掺杂质量比为 1%-20%；所述主体材料为空穴传输材料与电子传输材料中的一种或两种；
- 其中，有机发光材料选自 4-(二膦甲基)-2-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛呢啉-9-乙烯基)-4H-吡喃、8-羟基喹啉铝，双(4,6-二氟苯基吡啶-N<sub>c</sub><sup>2</sup>)吡啶甲酰合铟、二(2-甲基-二苯基[f h] 喹啉)(乙酰丙酮)合铟及三(2-苯基吡啶)合铟中的至

少一种；

所述空穴传输材料选自1，1-二[4-[N，N'-二(P-甲基苯基)氨基]苯基]环己烷、N，N'-二(3-甲基苯基)-N，N'-二苯基-4，4'-联苯二胺、4，4'，4''-三(咪唑-9-基)三苯胺及N，N'-(1-萘基)-N，N'-二苯基-4，4'-联苯二胺中的一种；

所述电子传输材料选自2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基)苯基-1,3,4-恶二唑、8-羟基喹啉铝、4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、1,2,4-三唑衍生物及N-芳基苯并咪唑中的一种。

[权利要求 7] 如权利要求 1 所述的聚合物电致发光器件，其特征在于，所述电子注入层的材料选自碳酸铯、叠氮铯及氟化锂中的一种。

[权利要求 8] 如权利要求 1 所述的聚合物电致发光器件，其特征在于，所述阴极的材料选自银、铝、铂及金中的一种。

[权利要求 9] 一种聚合物电致发光器件的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

提供阳极导电基板，并对其进行表面处理；

在所述阳极导电基板上依次真空蒸镀空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层及阴极，得到所述聚合物电致发光器件；其中，所述电子阻挡层的材料选自氟化锂、碳酸锂、氧化锂及氯化锂中的一种。

[权利要求 10] 如权利要求 9 所述的聚合物电致发光器件的制备方法，其特征在于，对阳极导电基板进行表面处理包括使用氧等离子体处理的步骤，处理时间为 2~15 分钟，功率为 10-50W。

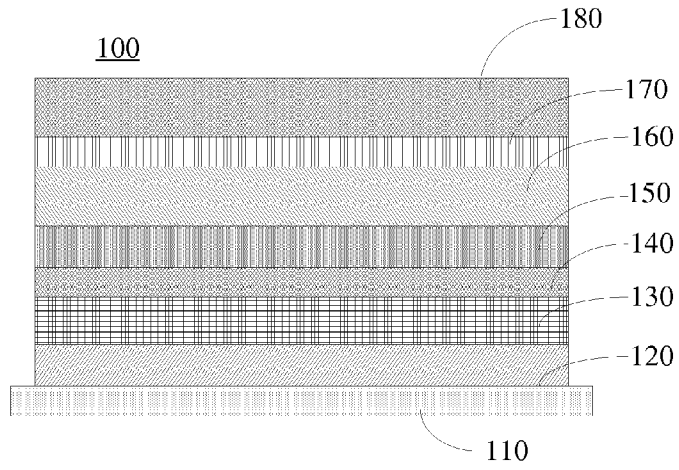


图 1

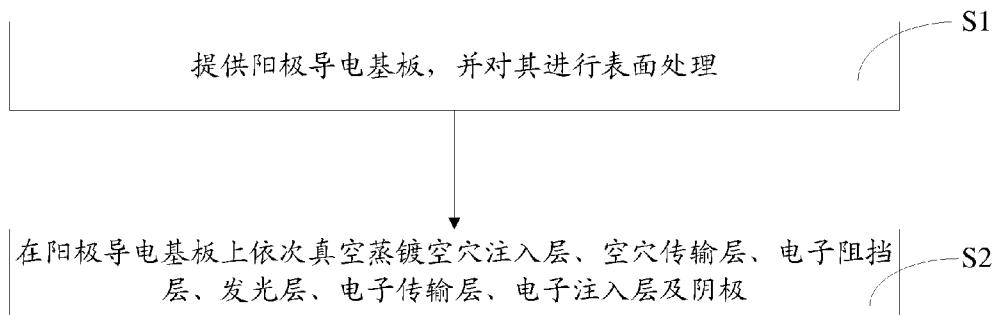


图 2

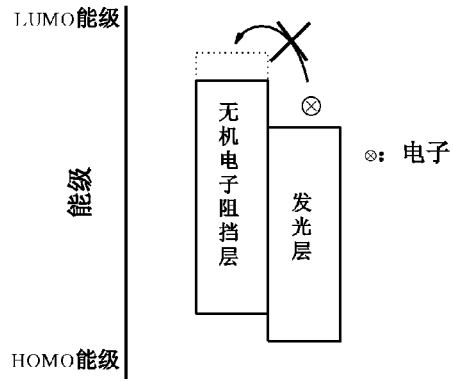


图 3

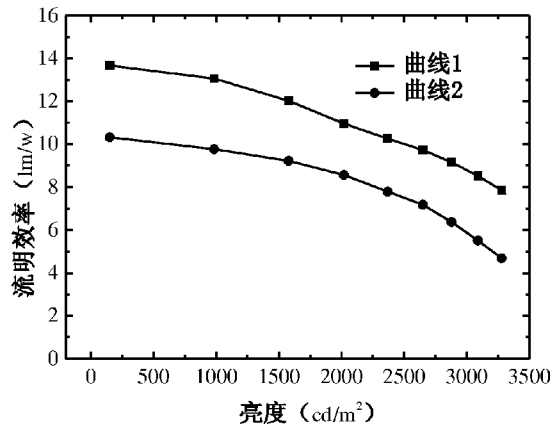


图 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2011/083044

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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: H01L 51/-

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)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN: light l w emitting, electron d block+, LiF, lithium w fluoride, Li2CO3, lithium w carbonate, Li2O , lithium w oxide, LiCl, lithium w chloride

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101990718 A (NIPPON STEEL CHEM. CO., LTD. et al.) 23 March 2011 (23.03.2011) description, paragraphs [0039]-[0098] and figure 1	1-10
Y	CN 101055923 A (LG ELECTRONICS INC.) 17 October 2007 (17.10.2007) description, page 8, the last second paragraph to page 9, the first paragraph	1-10
Y	CN 101765930 A (SUMITOMO CHEM. CO., LTD.) 30 June 2010 (30.06.2010) description, paragraphs [0040]-[0143]	1-10
Y	CN 1754882 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 April 2006 (05.04.2006) description, page 11, paragraph [0004]	1-10
Y	US 2009/0062570 A I (CHENG, Chienhong) 05 March 2009 (05.03.2009) description, paragraphs [0026] -[0034] and figure 2	1-10

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search

17 July 2012 (17.07.2012)

Date of mailing of the international search report

23 August 2012 (23.08.2012)

Name and mailing address of the ISA  
State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
Haidian District, Beijing 100088, China  
[Facsimile No. (86-10)62019451]

Authorized officer

ZHU, Ke

Telephone No. (86-10)62412608

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2011/083044

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101990718 A	23.03.2011	W O 2009119249 A I	0 1.10.2009
		TW 200942072 A	0 1.10.2009
		EP 2276085 A I	19.01 .2011
		K R 20110007154 A	2 1.01.2011
		U S 2011 101319 A I	05.05.2011
		J P 2010505474 T 2	2 1.07.2011
		CN 101990718 B	18.04.2012
CN 101055923 A	17.10.2007	EP 1845568 A 2	17.10.2007
		J P 2007287691 A	0 1.11 .2007
		K R 20070101958 A	18.10.2007
		K R 100774200 B I	08.11 .2007
		U S 2007241676 A I	18.10.2007
		CN 101055923 B	26.01.2011
		EP 1845568 A 3	21.03.2012
CN 101765930 A	30.06.2010	W O 2009022555 A I	19.02.2009
		J P 2009044105 A	26.02.2009
		TW 200917895 A	16.04.2009
		EP 2178132 A I	2 1.04.2010
		K R 20100052475 A	19.05.2010
		U S 2011220877 A I	15.09.2011
		U S 2006073358 A I	06.04.2006
CN 1754882 A	05.04.2006	J P 2006104201 A	20.04.2006
		K R 20060029356 A	06.04.2006
		K R 100668305 B	12.01.2007
		U S 7575817 B 2	18.08.2009
		J P 4920230 B 2	18.04.2012
		TW 200909385 A	01.03.2009
		U S 7671241 B 2	02.03.2010
U S 2009/0062570 A I	05.03.2009	TW 322141 B I	2 1.03.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2011/083044

Continuation of: A .CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER on the second sheet:

H01L 51/54 (2006.01) i

H01L 51/56 (2006.01) i

A. 主题的分类

见附加页

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: H01L 51/-

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))

CNABS,CNTXT,CNKI,VEN: 电致发光, 电子阻挡层, 氟化锂, 碳酸锂, 氧化锂, 氯化锂, electron d block+, LiF, lithium w fluoride, Li2CO3, lithium w carbonate, Li2O, lithium w oxide, LiCl, lithium w chloride

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
Y	CN101990718A (新日铁化学株式会社等)23.3月2011(23.03.2011)说明书第39-98段、附图1	1-10
Y	CN101055923A (LG电子株式会社)17.10月2007(17.10.2007)说明书第8页倒数第2段至第9页第1段	1-10
Y	CN101765930A (住友化学株式会社)30.6月2010(30.06.2010)说明书第40-143段	1-10
Y	CN1754882A (三星SDI株式会社)05.4月2006(05.04.2006)说明书第11页第4段	1-10
Y	US2009/0062570A1 (CHENG Chien-Hong) 05.3月2009(05.03.2009)说明书第26-34段、附图2	1-10

其余文件在C栏的续页中列出。  因见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:	"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
"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	"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
"E" 在国际申请日的3% 之后公布的在先申请或专利	"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
"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)	"&" 同族专利的文件
"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	

国际检索实际完成的日期 17.7月2012(17.07.2012)	国际检索报告邮寄日期 23.8月2012(23.08.2012)
--------------------------------------	-------------------------------------

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	授权官员  朱科 电话号码: (86-10) 62412608
---	--

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN201 1/083044

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101990718A	23.03.201 1	WO20091 19249A1	01. 10.2009
		TW200942072A	01. 10.2009
		EP2276085A1	19.01.201 1
		KR201 10007154A	21.01.201 1
		US201 11013 19A1	05.05.201 1
		JP2010505474T2	21.07.201 1
		CN101990718B	18.04.2012
CN101055923A	17. 10.2007	EP1845568A2	17. 10.2007
		JP2007287691A	01. 11.2007
		KR20070101958A	18. 10.2007
		KR100774200B1	08. 11.2007
		US2007241676A1	18. 10.2007
		CN101055923B	26.01.201 1
		EP1845568A3	21.03.2012
CN101765930A	30.06.2010	WO2009022555A1	19.02.2009
		JP2009044105A	26.02.2009
		TW200917895A	16.04.2009
		EP2178132A1	21.04.2010
		KR20 100052475 A	19.05.2010
		US201 1220877A1	15.09.201 1
		US2006073358A1	06.04.2006
CN1754882A	05.04.2006	JP2006 104201 A	20.04.2006
		KR20060029356A	06.04.2006
		KR100668305B	12.01.2007
		US7575817B2	18.08.2009
		JP4920230B2	18.04.2012
		TW200909385A	01.03.2009
		US7671241B2	02.03.2010
US2009 觸 62570A1	05.03.2009	TW322141B1	21.03.2010

续第 2 页 A. 主题的分类:

H01L 51/54 (2006.01) ;

H01L 51/56 (2006.01) ;