



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111029485 A

(43)申请公布日 2020.04.17

(21)申请号 201911367177.4

(22)申请日 2019.12.26

(71)申请人 南京邮电大学

地址 210046 江苏省南京市栖霞区文苑路9号

(72)发明人 刘利会 叶丹青 董锐敏 陈淑芬 黄维

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所  
(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51)Int.Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

C01B 32/184(2017.01)

C01B 32/194(2017.01)

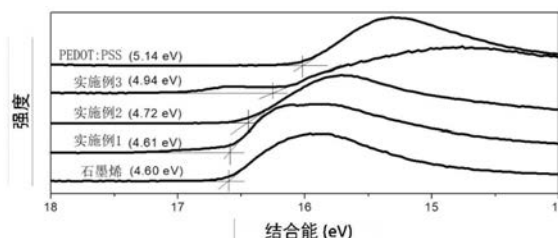
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

## (54)发明名称

一种聚合物修饰的石墨烯薄膜及其制备方法与应用

## (57)摘要

本发明公开了一种聚合物修饰的石墨烯薄膜及其制备方法与应用,该石墨烯薄膜由基底、位于基底上的石墨烯薄膜和修饰在石墨烯薄膜表面的高介电常数聚合物修饰层组成;该薄膜的制备方法包括以下步骤:(1)制备石墨烯薄膜,并将其转移到基底上;(2)配制高介电常数聚合物溶液;(3)采用溶液法将高介电常数聚合物溶液修饰到石墨烯薄膜表面形成高介电常数聚合物修饰层,得到聚合物修饰的石墨烯薄膜;该石墨烯薄膜作为透明导电电极应用在有机发光器件中。该薄膜能够降低空穴载流子的注入势垒、改善载流子注入;高介电常数聚合物修饰材料化学稳定性好,不易挥发、聚集;应用在发光器件中能够提高其电流密度、发光亮度、电流效率和功率效率。



1. 一种聚合物修饰的石墨烯薄膜,其特征在于,由基底、位于基底上的石墨烯薄膜和修饰在石墨烯薄膜表面的高介电常数聚合物修饰层组成。

2. 根据权利要求1所述的聚合物修饰的石墨烯薄膜,其特征在于,所述基底为玻璃、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二酯。

3. 根据权利要求1所述的聚合物修饰的石墨烯薄膜,其特征在于,所述高介电常数聚合物修饰层由聚合物为聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)、聚偏氟乙烯或聚偏二氯乙烯及其复合物在石墨烯薄膜表面沉积形成。

4. 一种权利要求1所述的聚合物修饰的石墨烯薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备石墨烯薄膜,并将其转移到基底上;

(2) 配制高介电常数聚合物溶液;

(3) 采用溶液法将高介电常数聚合物溶液修饰到石墨烯薄膜表面形成高介电常数聚合物修饰层,得到聚合物修饰的石墨烯薄膜。

5. 根据权利要求4所述的聚合物修饰的石墨烯薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤1中制备好的石墨烯薄膜厚度为0.3-30nm。

6. 根据权利要求4所述的聚合物修饰的石墨烯薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤2中配置高介电常数聚合物溶液是溶剂为四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺,配制出的高介电常数聚合物溶液浓度为0.1~0.2mg ml<sup>-1</sup>。

7. 一种权利要求1所述的聚合物修饰的石墨烯薄膜在有机发光器件中作为透明导电电极的应用。

## 一种聚合物修饰的石墨烯薄膜及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨烯薄膜及其制备方法与应用,更具体地,涉及一种聚合物修饰的石墨烯薄膜及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 石墨烯(Graphene)是一种碳原子呈蜂窝状排布的单原子层二维结构材料,单层石墨烯的厚度仅为0.34nm,光透过率为97.7%,在新型透明导电材料领域,尤其光电器件电极领域具有广阔的应用前景。但由于本征石墨烯在合成和转移过程中易引入缺陷,导致单层石墨烯的面电阻高;同时由于本征石墨烯的功函数为4.4eV,而光电器件中常用的空穴注入/传输材料的最高占据分子轨道(HOMO)能级大于5.0eV。石墨烯与空穴注入/传输层之间较大的注入势垒导致有机发光二极管驱动电压高,器件性能差。石墨烯的表面修饰是能够有效降低面电阻、调控功函数,目前常见的修饰材料有酸、金属氯化物、有机小分子材料等,但小分子的酸挥发性较强导致其修饰的石墨烯稳定性较差;利用金属氯化物修饰石墨烯表面会使得金属氯化物发生聚集,引起石墨烯表面粗糙度的增高,导致器件产生漏电流,器件失效;有机小分子材料修饰的石墨烯也存在化学稳定性较差。

### 发明内容

[0003] 发明目的:本发明的目的是提供一种能够在石墨烯表面形成界面偶极、在应用时能够降低空穴载流子的注入势垒、改善载流子注入的聚合物修饰的石墨烯薄膜,本发明的另一目的是提供该石墨烯薄膜的制备方法,本发明的另一目的是提供该石墨烯薄膜在有机发光器件中作为透明导电电极的应用。

[0004] 技术方案:本发明所述一种聚合物修饰的石墨烯薄膜,由基底、位于基底上的石墨烯薄膜和修饰在石墨烯薄膜表面的高介电常数聚合物修饰层组成。

[0005] 其中,基底为玻璃、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二酯,高介电常数聚合物修饰层由聚合物为聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)、聚偏氟乙烯或聚偏二氯乙烯及其复合物在石墨烯薄膜表面沉积形成。

[0006] 本发明所述的聚合物修饰的石墨烯薄膜制备方法包括以下步骤:

[0007] (1) 制备石墨烯薄膜,并将其转移到基底上;

[0008] (2) 配制高介电常数聚合物溶液;

[0009] (3) 采用溶液法将高介电常数聚合物溶液修饰到石墨烯薄膜表面形成高介电常数聚合物修饰层,得到聚合物修饰的石墨烯薄膜。

[0010] 其中,步骤1中制备好的石墨烯薄膜厚度为0.3-30nm,步骤2中配置高介电常数聚合物溶液是溶剂为四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺,配制出的高介电常数聚合物溶液浓度为0.1~0.2mg ml<sup>-1</sup>。

[0011] 本发明所述的聚合物修饰的石墨烯薄膜在有机发光器件中作为透明导电电极的应用。

[0012] 有益效果：本发明与现有技术相比，其显著优点是：1、高介电常数聚合物材料在石墨烯表面形成界面偶极，降低空穴载流子的注入势垒、改善载流子注入；2、高介电常数聚合物材料化学稳定性好，不易挥发、聚集；3、制备方法简单，成本低；4、应用在发光器件中能够提高其电流密度、发光亮度、电流效率和功率效率。

## 附图说明

[0013] 图1是实施例1~3和对比例的紫外光电子能谱测试的功函数图；

[0014] 图2是实施例1~3和对比例的拉曼光谱图；

[0015] 图3是有机发光二极管的结构示意图；

[0016] 图4是实施例1~3和对比例制备的有机发光二极管电流密度-电压曲线；

[0017] 图5是实施例1~3和对比例制备的有机发光二极管发光亮度-电压曲线；

[0018] 图6是实施例1~3和对比例制备的有机发光二极管电流效率-亮度曲线；

[0019] 图7是实施例1~3和对比例制备的有机发光二极管功率效率-亮度曲线。

## 具体实施方式

[0020] 实施例1

[0021] 选择玻璃为基底，将基底依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声处理15min，氮气吹干后放置到120℃烘箱烘干；在化学气相沉积法生长的石墨烯表面旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯作保护层，160℃固膜5min后放置到浓度为0.2mol L<sup>-1</sup>过硫酸铵溶液中，刻蚀石墨烯生长的催化金属箔5小时；将刻蚀完催化金属箔的由聚甲基丙烯酸甲酯保护的石墨烯转移到目标基底上，160℃固膜15min；将转移到目标基底上的由聚甲基丙烯酸甲酯保护的石墨烯浸入丙酮溶剂中，重复3次，去除聚甲基丙烯酸甲酯；用去离子水清洗石墨烯表面，氮气吹干备用，制备出的石墨烯膜层厚度为1.4nm；

[0022] 利用四氢呋喃将聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)溶解，制得的溶液的浓度为0.1mg ml<sup>-1</sup>，将溶液旋涂在石墨烯表面上，干燥后在140℃下固膜15min得到聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)修饰的石墨烯薄膜材料。

[0023] 实施例2

[0024] 选择玻璃为基底，将基底依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声处理15min，氮气吹干后放置到120℃烘箱烘干；在化学气相沉积法生长的石墨烯表面旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯作保护层，160℃固膜5min后放置到浓度为0.2mol L<sup>-1</sup>过硫酸铵溶液中，刻蚀石墨烯生长的催化金属箔5小时；将刻蚀完催化金属箔的由聚甲基丙烯酸甲酯保护的石墨烯转移到目标基底上，160℃固膜15min；将转移到目标基底上的由聚甲基丙烯酸甲酯保护的石墨烯浸入丙酮溶剂中，重复3次，去除聚甲基丙烯酸甲酯；用去离子水清洗石墨烯表面，氮气吹干备用，制备出的石墨烯膜层厚度为1.4nm；

[0025] 利用四氢呋喃将聚偏氟乙烯溶解，制得的溶液的浓度为0.15mg ml<sup>-1</sup>，将溶液旋涂在石墨烯表面上，干燥后在140℃下固膜15min得到聚偏氟乙烯修饰的石墨烯薄膜材料。

[0026] 实施例3

[0027] 选择玻璃为基底，将基底依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声处理15min，氮气吹干后放置到120℃烘箱烘干；在化学气相沉积法生长的石墨烯表面旋涂一层聚甲基丙烯酸甲

酯作保护层,160℃固膜5min后放置到浓度为 $0.2\text{mol L}^{-1}$ 过硫酸铵溶液中,刻蚀石墨烯生长的催化金属箔5小时;将刻蚀完催化金属箔的由聚甲基丙烯酸甲酯保护的石墨烯转移到目标基底上,160℃固膜15min;将转移到目标基底上的由聚甲基丙烯酸甲酯保护的石墨烯浸入丙酮溶剂中,重复3次,去除聚甲基丙烯酸甲酯;用去离子水清洗石墨烯表面,氮气吹干备用,制备出的石墨烯膜层厚度为1.4nm;

[0028] 利用四氢呋喃将聚偏二氯乙烯溶解,制得的溶液的浓度为 $0.2\text{mg ml}^{-1}$ ,将溶液旋涂在石墨烯表面上,干燥后在140℃下固膜15min得到聚偏二氯乙烯修饰的石墨烯薄膜材料。

[0029] 对比例

[0030] 选择玻璃为基底,将基底依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声处理15min,氮气吹干后放置到120℃烘箱烘干;在化学气相沉积法生长的石墨烯表面旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯作保护层,160℃固膜5min后放置到浓度为 $0.2\text{mol L}^{-1}$ 过硫酸铵溶液中,刻蚀石墨烯生长的催化金属箔5小时;将刻蚀完催化金属箔的由聚甲基丙烯酸甲酯保护的石墨烯转移到目标基底上,160℃固膜15min;将转移到目标基底上的由聚甲基丙烯酸甲酯保护的石墨烯浸入丙酮溶剂中,重复3次,去除聚甲基丙烯酸甲酯;用去离子水清洗石墨烯表面,氮气吹干备用,制备出的石墨烯膜层厚度为1.4nm。

[0031] 对实施例1~3、对比例和空穴注入层材料PEDOT:PSS进行紫外光电子能谱测试,从图1中可以看出,石墨烯的功函数为4.60eV,经聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)、聚偏氟乙烯、聚偏二氯乙烯表面进行修饰后,功函数分别为4.61eV、4.72eV、4.94eV,空穴注入层材料PEDOT:PSS的能级为5.14eV。说明高介电常数聚合物的使用可以显著改善石墨烯与空穴注入层PEDOT:PSS的注入势垒。

[0032] 对实施例1~3、对比例进行拉曼光谱测试,从图2中可以看出,石墨烯、经过聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)、聚偏氟乙烯、聚偏二氯乙烯修饰的石墨烯的拉曼光谱展示出相同的G峰( $1590\text{cm}^{-1}$ )和2D峰( $2688\text{cm}^{-1}$ ),说明高介电常数聚合物的使用并未对石墨烯带来掺杂的效果。

[0033] 将实施例1~3和对比例应用在有机发光二极管中作为阳极,如图3所示,有机发光二极管结构包括基底1、石墨烯薄膜层2、表面修饰层3、空穴注入层4、空穴传输层5、发光层杂6、电子传输层7、电子注入层8、金属电极层9。

[0034] 制备步骤包括:

[0035] (1) 空穴注入层材料为聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(4-苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS),使用旋涂的方法将其制备于实施例1~3中制备的高介电常数聚合物修饰的石墨烯薄膜和对比例中制备的石墨烯薄膜上,旋涂转速为2500rpm,旋涂时间为1分钟,旋涂完毕之后在120℃热台上退火处理30分钟;

[0036] (2) 空穴传输层材料为(4-双(4-甲基-苯基)-氨基-苯基)-环己烷(TAPC),使用真空蒸镀的方法制备,厚度为25nm;

[0037] (3) 发光层中主体材料为杂N,N'-二咔唑-3,5-苯(mCP),发光染料为铱(III)双[4,6-(二氟苯基)-吡啶-N,C2']吡啶甲酸甲酯(FIrpic),主体材料与发光染料的重量比为9:1,使用真空蒸镀的方法共蒸制备发光层,厚度为30nm;

[0038] (4) 电子传输材料为1,3,5-三(间-吡啶-3-基-苯基)(TmPyPB),使用真空蒸镀的方法共蒸制备发光层,厚度为45nm;

[0039] (5) 电子注入层和阴极的制备:电子注入层材料为氟化锂 (LiF), 金属电极材料为铝Al, 使用真空蒸镀的方法共蒸制备, 厚度分别为0.5nm和100nm。

[0040] 对实施例1~3和对比例制备的有机发光二极管进行电学性能测试, 如图4所示, 高介电常数聚合物修饰的石墨烯薄膜作为阳极的有机发光二极管电流密度高于石墨烯薄膜作为阳极的有机发光二极管, 这是因为空穴注入势垒的降低可以改善空穴载流子的注入能力, 如图5所示, 高介电常数聚合物修饰的石墨烯薄膜作为阳极的有机发光二极管在相同电压下的亮度更高, 如图6所示, 高介电常数聚合物修饰的石墨烯薄膜作为阳极的有机发光器件电流效率得到显著提高, 其中对电流效率的提升能力聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯) < 聚偏氟乙烯 < 聚偏二氯乙烯, 如图7所示, 高介电常数聚合物修饰的石墨烯薄膜作为阳极的有机发光器件功率效率均也得到明显, 其中对功率效率的提升能力聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯) < 聚偏氟乙烯 < 聚偏二氯乙烯。利用实施例1~3和对比例制备的有机发光二极管的起亮电压、相同电压下的亮度、电流效率和功率效率数值如表1所示。

[0041] 表1利用实施例1~3和对比例制备的有机发光二极管电学性能测试结果

	起亮电压(V)	亮度(cd/m <sup>2</sup> )	电流效率	功率效率	
		@7.5 V	(cd/A)	(lm/W)	
[0042]	石墨烯	4.8	3231	64.0	33.5
	实施例 1	4.5	4972	66.3	37.2
	实施例 2	4.4	6117	76.2	41.2
	实施例 3	4.1	6122	80.0	41.6

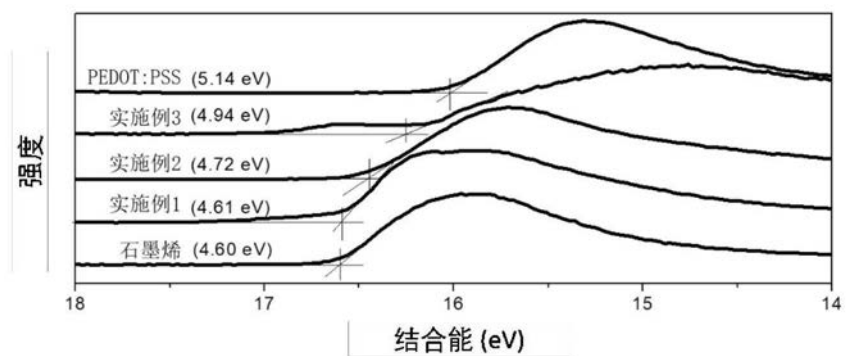


图1

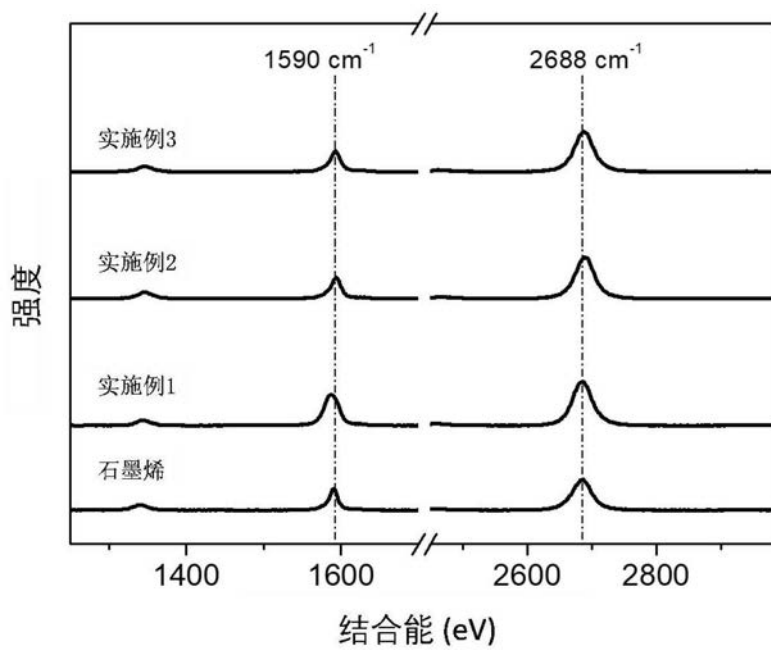


图2

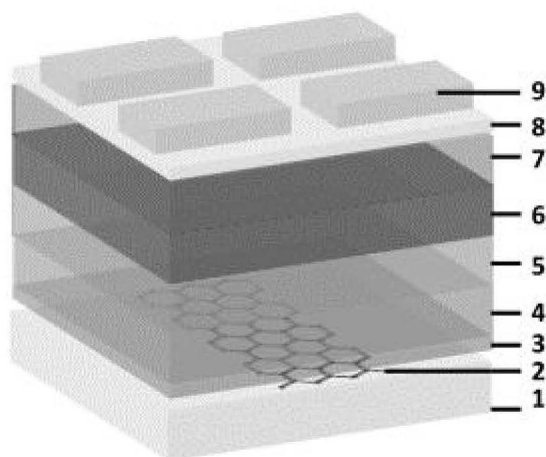


图3

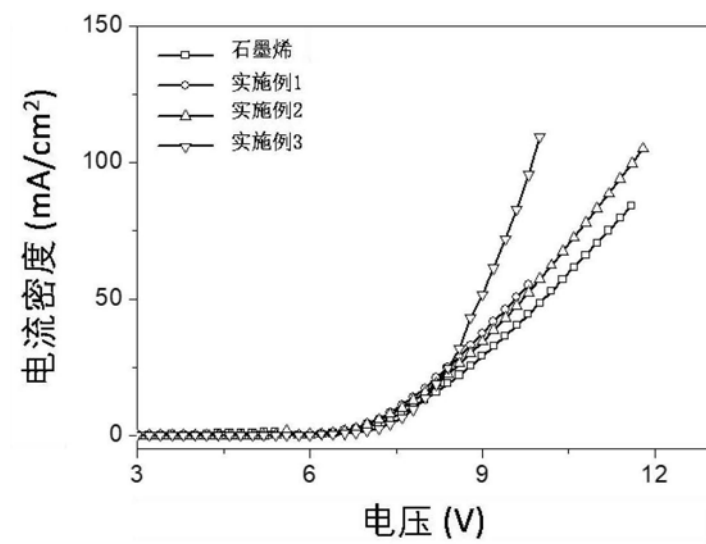


图4



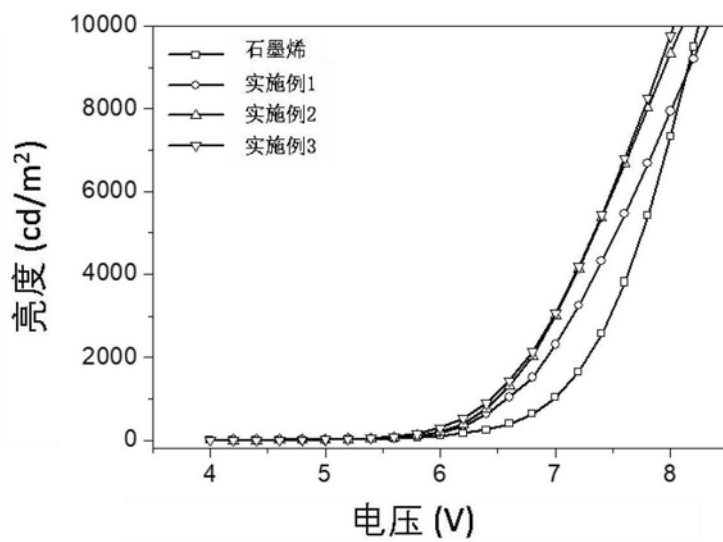


图5

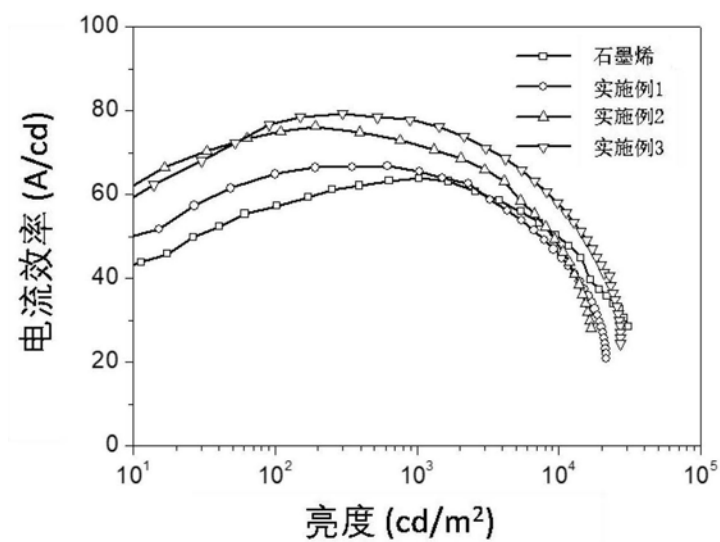


图6

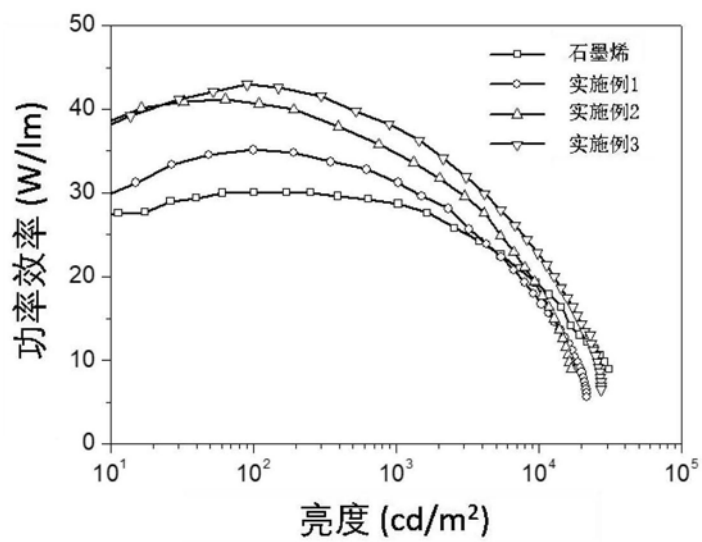


图7

专利名称(译)	一种聚合物修饰的石墨烯薄膜及其制备方法与应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN111029485A</a>	公开(公告)日	2020-04-17
申请号	CN201911367177.4	申请日	2019-12-26
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	刘利会 叶丹青 陈淑芬 黄维		
发明人	刘利会 叶丹青 董锐敏 陈淑芬 黄维		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/56 C01B32/184 C01B32/194		
CPC分类号	C01B32/184 C01B32/194 H01L51/5203 H01L51/5215 H01L51/56		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明公开了一种聚合物修饰的石墨烯薄膜及其制备方法与应用，该石墨烯薄膜由基底、位于基底上的石墨烯薄膜和修饰在石墨烯薄膜表面的高介电常数聚合物修饰层组成；该薄膜的制备方法包括以下步骤：(1)制备石墨烯薄膜，并将其转移到基底上；(2)配制高介电常数聚合物溶液；(3)采用溶液法将高介电常数聚合物溶液修饰到石墨烯薄膜表面形成高介电常数聚合物修饰层，得到聚合物修饰的石墨烯薄膜；该石墨烯薄膜作为透明导电电极应用在有机发光器件中。该薄膜能够降低空穴载流子的注入势垒、改善载流子注入；高介电常数聚合物修饰材料化学稳定性好，不易挥发、聚集；应用在发光器件中能够提高其电流密度、发光亮度、电流效率和功率效率。

