



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108963085 A

(43)申请公布日 2018.12.07

(21)申请号 201711015884.8

(22)申请日 2017.10.26

(71)申请人 广东聚华印刷显示技术有限公司  
地址 510000 广东省广州市广州中新广州  
知识城凤凰三路17号自编五栋388

(72)发明人 余磊

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理  
有限公司 44224

代理人 万志香

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

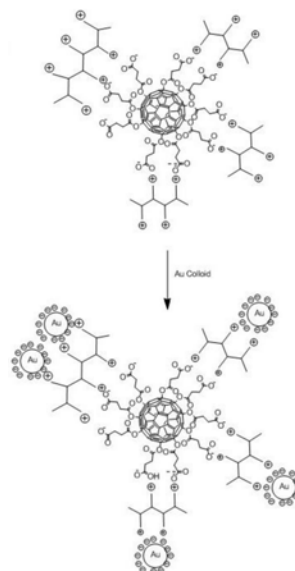
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

可溶液加工的电子传输材料及其制备和应用

(57)摘要

本发明提供一种可溶液加工的电子传输材料的制备方法,包括:将碳六十含羧基衍生物、阳离子聚电解质共混于水中,使所得水溶液中碳六十含羧基衍生物上的羧基与阳离子聚电解质通过静电作用进行吸附;向所述水溶液中加入水溶性金属纳米粒子,使水溶性金属纳米粒子通过静电作用吸附于所述阳离子聚电解质上。本发明利用碳六十具备较高的电子迁移率的性质,保证载流子有效传输;基于碳六十含羧基衍生物分子结构,能够使其在成膜过程中形成微纳结构,提升用其作为电子传输层的电致发光器件的光取出率;利用表面吸附金属纳米粒子的局域表面等离子共振效应加快激发态激子的辐射跃迁衰减,能够提高用其作为电子传输层的电致发光器件的荧光量子产率。



1. 一种可溶液加工的电子传输材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将碳六十含羧基衍生物、阳离子聚电解质共混于水中,使所得水溶液中碳六十含羧基衍生物上的羧基与阳离子聚电解质通过静电作用进行吸附;

向所述水溶液中加入水溶性金属纳米粒子,使水溶性金属纳米粒子通过静电作用吸附于所述阳离子聚电解质上,即得。

2. 根据权利要求1所述的可溶液加工的电子传输材料的制备方法,其特征在于,所述共混所得水溶液中阳离子聚电解质的浓度为0.5~1wt%。

3. 根据权利要求1所述的可溶液加工的电子传输材料的制备方法,其特征在于,所述碳六十含羧基衍生物中衍生链的碳原子数不多于8个;所述阳离子聚电解质选自聚乙烯胺、聚乙烯吡啶、聚二烯丙二甲基氯化铵或聚乙烯亚胺中的一种或多种。

4. 根据权利要求3所述的可溶液加工的电子传输材料的制备方法,其特征在于,所述碳六十含羧基衍生物选自碳六十丁酸酯或碳六十乙酸酯中的一种或两种。

5. 根据权利要求1所述的可溶液加工的电子传输材料的制备方法,其特征在于,所述水溶性金属纳米粒子选自水溶性金纳米粒子、水溶性银纳米粒子、水溶性铂纳米粒子中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的可溶液加工的电子传输材料的制备方法,其特征在于,所述水溶性金属纳米粒子的直径为5~10nm。

7. 根据权利要求1所述的可溶液加工的电子传输材料的制备方法,其特征在于,所述的水溶性金属纳米粒子是以胶体形式加入。

8. 权利要求1至7任一项所述的制备方法获得的可溶液加工的电子传输材料。

9. 权利要求8所述的可溶液加工的电子传输材料在制备电致发光器件的电子传输层中的应用。

10. 一种电致发光器件,其特征在于,其含有权利要求8所述可溶液加工的电子传输材料。

## 可溶液加工的电子传输材料及其制备和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电子传输材料,特别是涉及一种可溶液加工的电子传输材料及其制备和应用。

### 背景技术

[0002] 有机发光二极管在全色显示、背光源及固态照明等方面有着广阔的应用前景而受到人们的广泛关注。基于喷墨打印技术的溶液加工型有机发光二极管由于具有成本低、容易实现大面积制作等优势而更加受到人们的青睐,但是器件性能(如:工作电压高,电流效率低,寿命差等问题)与蒸镀型有机发光二极管还有一定的距离,因此,溶液型有机发光二极管需要在平衡载流子注入与传输方面大幅改善以提高器件整体性能。

[0003] 目前,在量产工艺中最为有效的方法就是在电子传输材料(作为主体)中掺杂N-型掺杂剂。其中,LiQ作为N-型掺杂剂应用最为广泛。由于使用的是共掺杂的蒸镀工艺,在实际生产过程中,蒸镀速率的波动会直接影响两者的掺杂比例,从而影响电子的注入与传输,降低器件性能,产品性能的稳定性的得不到保证。

### 发明内容

[0004] 基于此,针对现有溶液加工型电致发光器件性能差的问题,目的是提供一种溶液加工的电子传输材料,用其制备电致发光器件的电子传输层,能够提升电致发光器件的电流效率、光取出率、荧光量子产率。

[0005] 本发明提供一种可溶液加工的电子传输材料的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 将碳六十含羧基衍生物、阳离子聚电解质共混于水中,使所得水溶液中碳六十含羧基衍生物上的羧基与阳离子聚电解质通过静电作用进行吸附;

[0007] 向所述水溶液中加入水溶性金属纳米粒子,使水溶性金属纳米粒子通过静电作用吸附于所述阳离子聚电解质上,即得。

[0008] 在其中一些实施例中,所述共混所得水溶液中阳离子聚电解质的浓度为0.5~1wt%。

[0009] 在其中一些实施例中,所述碳六十含羧基衍生物中衍生链的碳原子数不多于8个;所述阳离子聚电解质选自聚乙烯胺、聚乙烯吡啶、聚二烯丙二甲基氯化铵或聚乙烯亚胺中的一种或多种。

[0010] 在其中一些实施例中,所述碳六十含羧基衍生物选自碳六十丁酸酯、碳六十乙酸酯中的一种或两种。

[0011] 在其中一些实施例中,所述水溶性金属纳米粒子选自水溶性金纳米粒子、水溶性银纳米粒子或水溶性铂纳米粒子中的一种或多种。

[0012] 在其中一些实施例中,所述水溶性金属纳米粒子的直径为5~10nm。

[0013] 在其中一些实施例中,所述的水溶性金属纳米粒子是以胶体形式加入。

[0014] 本发明还提供一种根据上述的制备方法获得的可溶液加工的电子传输材料。

[0015] 本发明还提供一种上述的可溶液加工的电子传输材料在制备电致发光器件的电子传输层中的应用。

[0016] 本发明还提供一种电致发光器件,其含上述可溶液加工的电子传输材料。

[0017] 与现有技术相比,本发明实施例的有益效果在于:

[0018] 将碳六十含羧基衍生物、阳离子聚电解质、金属纳米粒子基于静电吸附作用组装在一起,利用碳六十具备较高的电子迁移率的性质,保证载流子的有效传输;同时,基于碳六十含羧基衍生物的分子结构,能够使得可溶液加工的电子传输材料在成膜过程中可以形成微纳结构,提升用其作为电子传输层的电致发光器件的光取出率;还能够利用表面吸附的金属纳米粒子的局域表面等离子共振效应加快激发态激子的辐射跃迁衰减,能够提高用其作为电子传输层的电致发光器件的荧光量子产率。

### 附图说明

[0019] 图1、2分别为本发明实施例将C60丁酸酯与PDDA通过静电吸附组装在一起后再与金属纳米粒子进行组装的示意图。

### 具体实施方式

[0020] 以下结合具体实施例对本发明的溶液加工的电子传输材料的制备方法作进一步的说明。本发明实施例提供一种可溶液加工的电子传输材料的制备方法,包括如下步骤:

[0021] 步骤一,将碳六十含羧基衍生物、阳离子聚电解质共混于水中,使所得水溶液中碳六十含羧基衍生物上的羧基与阳离子聚电解质通过静电作用进行吸附。

[0022] 可以理解的,所述共混所得水溶液中阳离子聚电解质的浓度保持在0.5-1wt%均可实现本申请的效果。

[0023] 可以理解的,所述碳六十含羧基衍生物中衍生链的碳原子数不多于8个,碳原子过多可能会影响到电子迁移率和局域表面等离子共振效应;所述阳离子聚电解质可为聚乙烯胺、聚乙烯吡啶、聚二烯丙二甲基氯化铵或聚乙烯亚胺。优选地,所述的阳离子聚电解质为聚二烯丙二甲基氯化铵或聚乙烯亚胺。

[0024] 可以理解的,所述碳六十含羧基衍生物可以为碳六十丁酸酯、碳六十乙酸酯。

[0025] 步骤二,向所述水溶液中加入水溶性金属纳米粒子,使水溶性金属纳米粒子通过静电作用吸附于所述阳离子聚电解质上,即得。

[0026] 可以理解的,所述水溶性金属纳米粒子可以为水溶性金纳米粒子、水溶性银纳米粒子、或水溶性铂纳米粒子。

[0027] 可以理解的,所述水溶性金属纳米粒子的直径为5~10nm。本申请水溶性金属纳米粒子的直径过小会影响表面等离子共振效果,过大则会增大后期薄膜的表面粗糙度。

[0028] 可以理解的,所述的水溶性金属纳米粒子是以胶体形式加入。

[0029] 本发明实施例所述的胶体溶液的制备方法如:

[0030] 水溶性金纳米粒子的胶体溶液合成步骤包括:

[0031] (1) 配成0.25mM/L的氯金酸水溶液,取100mL加热至沸;

[0032] (2) 剧烈搅拌下向煮沸的所述氯金酸水溶液加入1mL的质量分数为5%的柠檬酸三

钠水溶液；

[0033] (3) 剧烈搅拌情况下继续加热煮沸15min,冷却至室温,即得。

[0034] 可以看到溶液为淡黄色的氯金酸溶液在柠檬酸钠的加入后变成了灰色,然后变成黑色,随后逐渐稳定为酒红色的溶液,整个颜色变化过程约3min。

[0035] 上述水溶性金纳米粒子的胶体溶液的合成在如下范围均可以实现:还原剂不限于柠檬酸三钠,还可采用白磷、抗坏血酸、鞣酸等;氯金酸水溶液的浓度为0.2~0.3mM/L;所述还原剂的质量分数为4.5~5.5%;氯金酸水溶液与还原剂溶液的体积比为100:(0.5~1.5)。

[0036] 水溶性Ag纳米粒子的胶体溶液合成步骤包括:

[0037] (1) 将10mg硝酸银加入100mL去离子水中,剧烈搅拌60min;

[0038] (2) 向步骤(1)所得硝酸银溶液中加入30mg柠檬酸三钠,剧烈搅拌30min;

[0039] (3) 将步骤(2)所得混合溶液放置在紫外灯下照射3小时,剧烈搅拌,溶液颜色有最初的无色变为淡黄色,最后转为红色,即得。

[0040] 上述水溶性Ag纳米粒子的胶体溶液合成步骤在如下范围内均可实现:每100mL去离子水中加入硝酸银的重量为5~15mg;还原剂不限于柠檬酸三钠,还可采用白磷、抗坏血酸、鞣酸等;每10mg硝酸银对应加入还原剂的质量为25~35mg。

[0041] 本发明实施例的制备是基于物理吸附进行,即仅通过静电吸附作用将碳六十的衍生物、阳离子聚电解质和金属纳米离子组装在一起获得的复合型材料。

[0042] 本发明实施例还提供一种根据上述的制备方法获得的可溶液加工的电子传输材料。

[0043] 本发明实施例提供的可溶液加工的电子传输材料光用作电子传输层时,能够使得具备该电子传输层的电致发光器件具备高荧光量子产率。分析如下:

[0044] 利用了碳六十高效的传递电子的能力( $0.01\sim 0.1\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ ),还利用了碳六十的特殊分子结构,由于碳六十呈球型,相比于平面分子,能够在后期应用成膜过程中形成一种微纳结构,类似于微透镜或者是具有诸多微球的散射层,成膜的表面粗糙度也会增大,这样就可以实现出射光的全反射,提高用其作为电子传输层的电致发光器件的光取出率。

[0045] 因静电吸附了金属纳米粒子能够产生局域表面等离子共振效应,可以加快激发态激子的辐射跃迁衰减,提高荧光量子产率。具体共振效应发生的机制为:金属纳米粒子的表面等离子激元是局域在金属表面的电荷密度的集体振荡,具体来说,当很小的金属纳米粒子受到光辐射时,振荡的电磁场引起金属的价电子发生共振振荡,价电子的电子云相对原子核发生偏移,原子核和价电子之间的库仑力(相当于回复力)迫使电子相对原子核作振荡运动。这样,表面层(约为几个埃)的电子密度产生起伏振荡,而内层的电子密度保持不变。金属表面等离子激元的电磁场和发光层的发光材料辐射跃迁的振荡电偶极的耦合,可以加速电致发光器件(如二极管)中的激发态激子辐射跃迁速率,从而增强用其作为电子传输层的电致发光器件的荧光量子产率。

[0046] 本发明实施例还提供一种上述的可溶液加工的电子传输材料在制备电致发光器件的电子传输层中的应用。

[0047] 本发明实施例还提供一种电致发光器件,其含上述可溶液加工的电子传输材料。基于以上对可溶液加工的电子传输材料特点的分析,将其制备成电致发光器件的电子传输

层时,基于所含碳六十高效的传递电子能力、球型碳六十对成膜结构的影响从而提高了电致发光器件的光取出率,还基于电子传输层材料与发光材料产生的共振效应,使电致发光器件(如电致发光二极管)的荧光量子产率提升。

[0048] 在其中一些实施例中,电致发光器件的电子传输层所含上述可溶液加工的电子传输材料的浓度为15~25mg/mL;调节所述浓度采用的溶剂可以为水、甲醇、DMF中的一种或者是三者的混合物稀释。

[0049] 在其中一些实施例中,电子传输层的厚度为30~40nm。

[0050] 为了使得上述实施例内容更加清楚、具体,举例如下:

[0051] 实施例1

[0052] 本实施例提供一种将碳六十丁酸酯、阳离子聚电解质(PDDA)与水溶性金纳米粒子通过静电吸附制备可溶液加工的电子传输材料的技术方案。

[0053] 一、可溶液加工的电子传输材料及其制备

[0054] (1) 水溶性金纳米粒子的胶体溶液合成步骤包括:

[0055] 配制0.25mM/L的氯金酸水溶液,取100mL加热至沸;

[0056] 剧烈搅拌下向煮沸的所述氯金酸水溶液加入1mL的质量分数为5%的柠檬酸三钠水溶液;

[0057] 剧烈搅拌情况下继续加热煮沸15min,冷却至室温,即得。

[0058] (2) 常温常压下,将C60丁酸酯与阳离子聚电解质(PDDA)共混在水溶液(PDDA浓度为0.5wt%)中30min,使C60丁酸酯的上面的羧基与阳离子聚电解质通过静电作用进行吸附,见图1;

[0059] (3) 常温常压下,将步骤(1)所得溶性金纳米粒子的胶体溶液加入步骤(2)中,共混,即得,见图2。

[0060] 二、制备倒置型电致发光器件

[0061] (1) 基板清洗:将具有150nm ITO的玻璃基板经过去离子水、丙酮、洗液、去离子水和异丙醇五步超声清洗,每步各10~15min,清洗干净之后放在真空烘箱中烘干备用;

[0062] (2) 电子传输层制备:

[0063] 将可溶液加工的电子传输材料用H<sub>2</sub>O稀释,使所得稀释液中可溶液加工的电子传输材料的浓度为20mg/mL;

[0064] 将上述稀释液滴在清洗干净的ITO上,旋涂形成一层约35nm厚的薄膜,于氮气中加热100°C 20min,形成电子传输层;

[0065] (3) 发光层制备:将旋涂有电子传输层的ITO转移至充满氮气的手套箱中,在其(电子传输层)上面旋涂一层80nm厚的发光层P-PPV(溶剂为对二甲苯,浓度为15mg/mL;溶剂也可为甲苯、氯苯);在氮气中加热100°C 20min;

[0066] (4) 空穴传输层制备:在发光层上蒸镀一层30nm厚的空穴传输材料CBP,蒸镀速率为1Å/s,真空度为 $2 \times 10^{-4}$ Pa,形成空穴传输层;

[0067] (5) 空穴注入层制备:在空穴传输层上蒸镀一层10nm厚的空穴注入材料MoO<sub>3</sub>,蒸镀速率为1Å/s,真空度为 $2 \times 10^{-4}$ Pa,形成空穴注入层;

[0068] (6) 电极制备:最后蒸镀一层120nm厚的Al(也可用Ag,Au)作为电极,其中蒸镀速率

控制为 $1\text{\AA}/\text{s}$ 。真空度为 $2\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

[0069] 实施例2

[0070] 本实施例提供一种将碳六十乙酸酯、聚乙烯亚胺与水溶性银纳米粒子通过静电吸附制备可溶液加工的电子传输材料的技术方案。

[0071] 一、可溶液加工的电子传输材料及其制备

[0072] (1) 水溶性银纳米粒子的胶体溶液合成步骤包括：

[0073] 将10mg硝酸银加入100mL去离子水中，剧烈搅拌60min；

[0074] 向上步所得硝酸银溶液中加入30mg柠檬酸三钠，剧烈搅拌30min；

[0075] 将上步所得混合溶液放置在紫外灯下照射3小时，剧烈搅拌，溶液颜色有最初的无色变为淡黄色，最后转为红色，即得。

[0076] (2) 常温常压下，将碳六十乙酸酯、聚乙烯亚胺共混在水溶液（聚乙烯亚胺浓度为1wt%）中30min，使碳六十乙酸酯的上面的羧基与阳离子聚电解质聚乙烯亚胺通过静电作用进行吸附；

[0077] (3) 常温常压下，将步骤(1)所得溶性银纳米粒子的胶体溶液加入步骤(2)中，共混，即得。

[0078] 二、制备倒置型电致发光器件

[0079] (1) 基板清洗：将具有150nm ITO的玻璃基板经过去离子水、丙酮、洗液、去离子水和异丙醇五步超声清洗，每步各10~15min，清洗干净之后放在真空烘箱中烘干备用；

[0080] (2) 电子传输层制备：

[0081] 将可溶液加工的电子传输材料用甲醇稀释，使所得稀释液中可溶液加工的电子传输材料的浓度为25mg/mL；

[0082] 将上述稀释液滴在清洗干净的ITO上，旋涂形成一层约35nm厚的薄膜，于氮气中加热 $100^{\circ}\text{C}$  20min，形成电子传输层；

[0083] (3) 发光层制备：将旋涂有电子传输层的ITO转移至充满氮气的手套箱中，在其（电子传输层）上面旋涂一层80nm厚的发光层P-PPV（溶剂为对二甲苯，浓度为15mg/mL；溶剂也可为甲苯、氯苯）；在氮气中加热 $100^{\circ}\text{C}$  20min；

[0084] (4) 空穴传输层制备：在发光层上蒸镀一层30nm厚的空穴传输材料CBP，蒸镀速率为 $1\text{\AA}/\text{s}$ ，真空度为 $2\times 10^{-4}\text{Pa}$ ，形成空穴传输层；

[0085] (5) 空穴注入层制备：在空穴传输层上蒸镀一层10nm厚的空穴注入材料 $\text{MoO}_3$ ，蒸镀速率为 $1\text{\AA}/\text{s}$ ，真空度为 $2\times 10^{-4}\text{Pa}$ ，形成空穴注入层；

[0086] (6) 电极制备：最后蒸镀一层120nm厚的Ag（也可用Al, Au）作为电极，其中蒸镀速率控制为 $1\text{\AA}/\text{s}$ 。真空度为 $2\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

[0087] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

[0088] 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，但不能因此而理解为对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,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

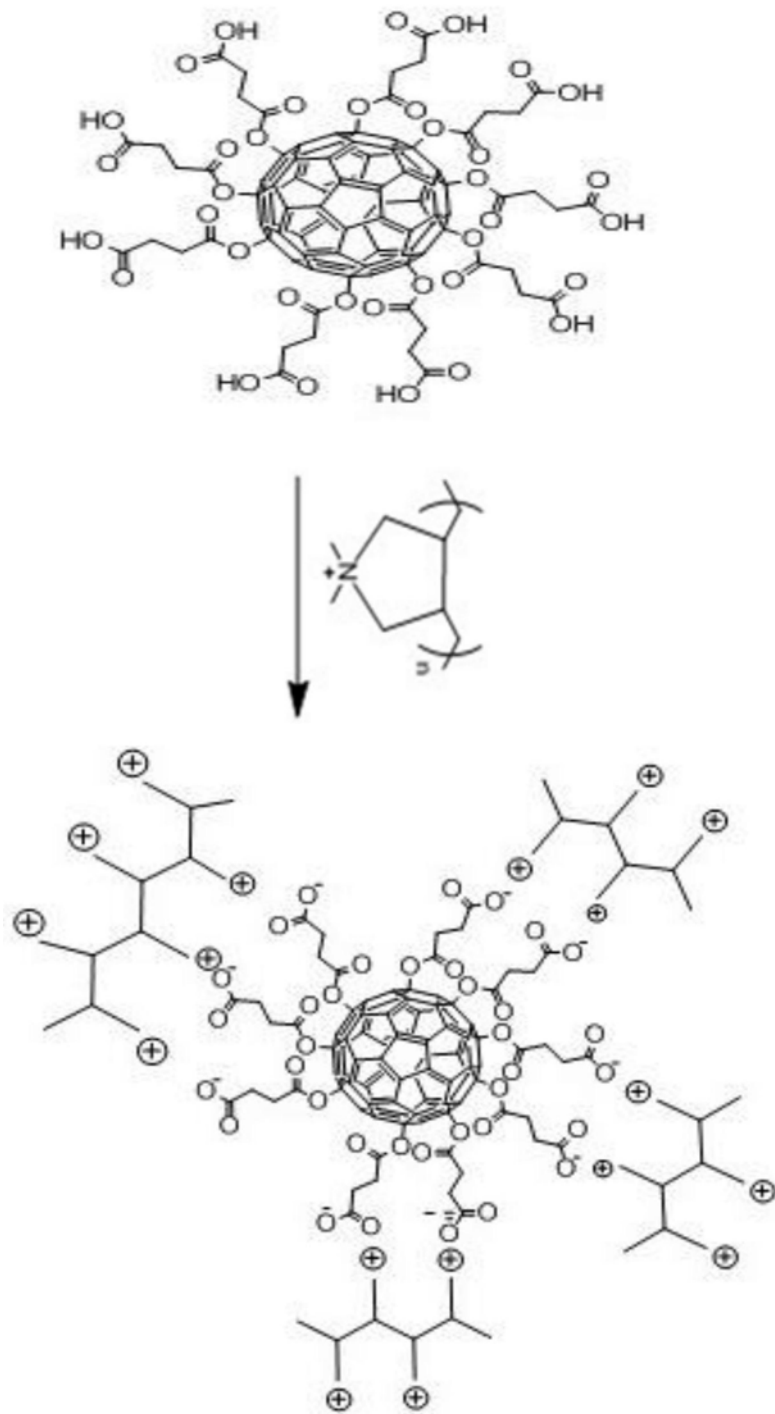


图1

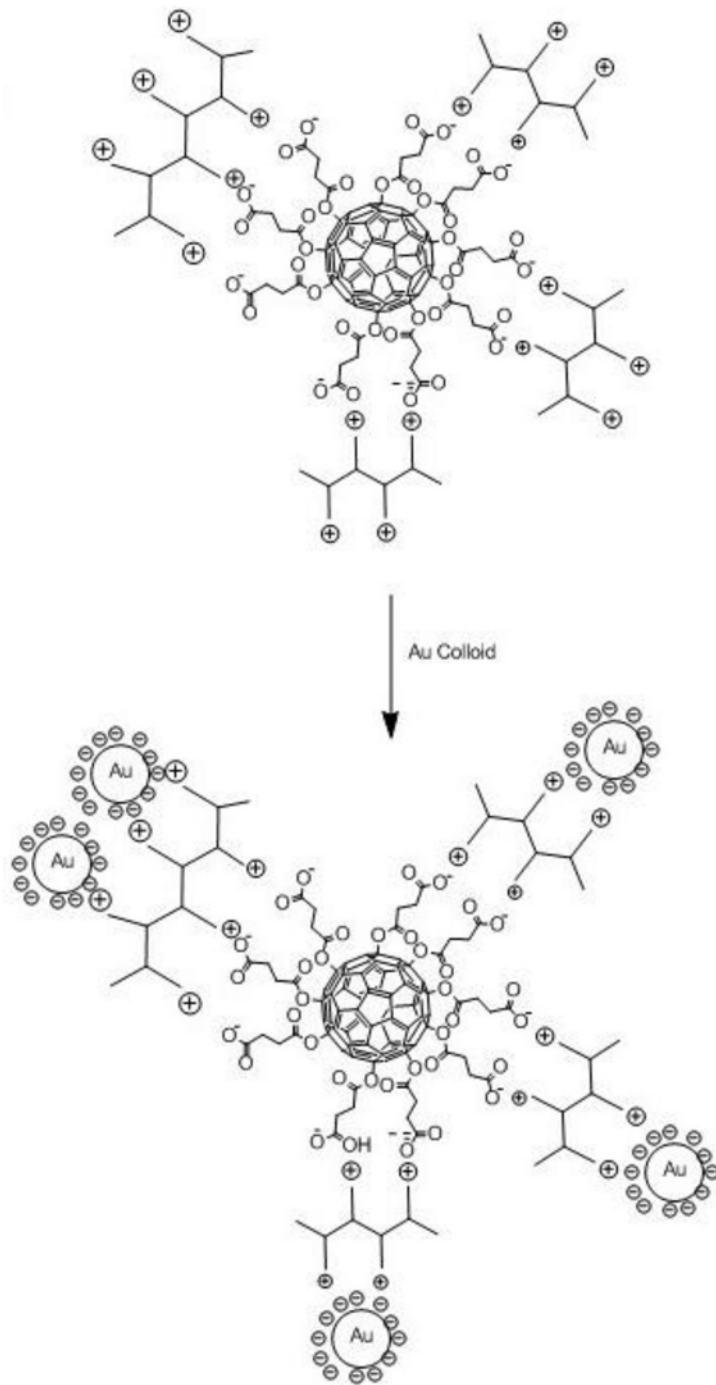


图2

专利名称(译)	可溶液加工的电子传输材料及其制备和应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN108963085A</a>	公开(公告)日	2018-12-07
申请号	CN201711015884.8	申请日	2017-10-26
[标]申请(专利权)人(译)	广东聚华印刷显示技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	广东聚华印刷显示技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	广东聚华印刷显示技术有限公司		
[标]发明人	余磊		
发明人	余磊		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/5072		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供一种可溶液加工的电子传输材料的制备方法，包括：将碳六十含羧基衍生物、阳离子聚电解质共混于水中，使所得水溶液中碳六十含羧基衍生物上的羧基与阳离子聚电解质通过静电作用进行吸附；向所述水溶液中加入水溶性金属纳米粒子，使水溶性金属纳米粒子通过静电作用吸附于所述阳离子聚电解质上。本发明利用碳六十具备较高的电子迁移率的性质，保证载流子有效传输；基于碳六十含羧基衍生物分子结构，能够使其在成膜过程中形成微纳结构，提升用其作为电子传输层的电致发光器件的光取出率；利用表面吸附金属纳米粒子的局域表面等离子共振效应加快激发态激子的辐射跃迁衰减，能够提高用其作为电子传输层的电致发光器件的荧光量子产率。

