



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111048692 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201911233578.0

(22)申请日 2019.12.05

(71)申请人 南方科技大学

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽学  
苑大道1088号

(72)发明人 许宗祥

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11201

代理人 肖阳

(51)Int.Cl.

H01L 51/52(2006.01)

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9页 附图3页

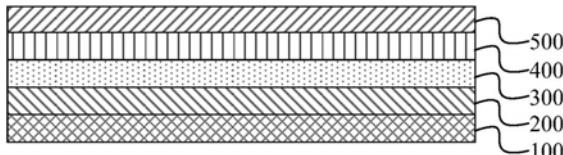
(54)发明名称

聚合物发光二极管及其制备方法

分别独立地为H或甲基,且各R不均为H;M为Al、In  
或Ga。

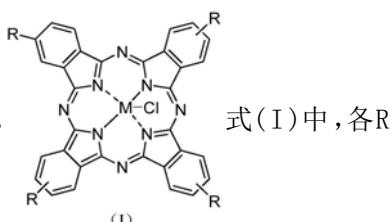
(57)摘要

本发明公开了聚合物发光二极管及其制备方法。该衬底、金属氧化物透明阳极、金属酞菁修饰层、聚合物发光层和阴极。其中,金属氧化物透明阳极形成在衬底的至少部分表面;金属酞菁修饰层形成在金属氧化物透明阳极远离衬底的至少部分表面,所述金属酞菁修饰层包含式(I)所示化合物的纳米晶;聚合物发光层形成在金属酞菁修饰层远离金属氧化物透明阳极的至少部分表面;阴极形成在聚合物发光层远离金属酞菁修饰层的至少部分表面;该聚合物发光二极管采用非溶性金属酞菁作为阳极修饰材料,可在避免有毒有害有机溶剂使用的同时,显著提高器件的发



A  
CN 111048692

光效率和寿命。



1. 一种聚合物发光二极管，其特征在于，包括：

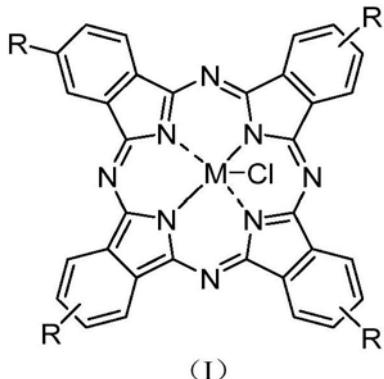
衬底；

金属氧化物透明阳极，所述金属氧化物透明阳极形成在所述衬底的至少部分表面；

金属酞菁修饰层，所述金属酞菁修饰层形成在所述金属氧化物透明阳极远离所述衬底的至少部分表面，所述金属酞菁修饰层包含式(I)所示化合物的纳米晶；

聚合物发光层，所述聚合物发光层形成在所述金属酞菁修饰层远离所述金属氧化物透明阳极的至少部分表面；

阴极，所述阴极形成在所述聚合物发光层远离所述金属酞菁修饰层的至少部分表面；



式(I)中，各R分别独立地为H或甲基，且各R不均为H；M为Al、In或Ga。

2. 根据权利要求1所述的聚合物发光二极管，其特征在于，式(I)中，R为甲基。

3. 根据权利要求1所述的聚合物发光二极管，其特征在于，所述金属氧化物透明阳极包括氧化铟锡和/或氟掺杂氧化铟锡。

4. 根据权利要求1所述的聚合物发光二极管，其特征在于，所述聚合物发光层包括PDY-132、MEH-PPV、Ir(ppy)<sub>3</sub>中的至少之一。

5. 根据权利要求1所述的聚合物发光二极管，其特征在于，所述阴极包括Au、Ag、Al、Cu、C中的至少之一。

6. 根据权利要求1所述的聚合物发光二极管，其特征在于，所述金属酞菁修饰层的厚度为10~40nm。

7. 一种制备权利要求1~6任一项所述的发光二极管的方法，其特征在于，包括：

(1) 将式(I)所示化合物的纳米晶分散于醇溶剂，得到阳极修饰液；

(2) 在衬底上形成金属氧化物透明阳极，并将所述阳极修饰液施加到所述金属氧化物透明阳极的至少部分表面，形成金属酞菁修饰层；

(3) 在所述金属酞菁修饰层的至少部分表面形成聚合物发光层；

(4) 在所述聚合物发光层的至少部分表面形成阴极，得到所述聚合物发光二极管。

8. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于，所述醇溶剂包括选自乙醇、丁醇、异丙醇中的至少之一。

9. 根据权利要求8所述的方法，其特征在于，所述醇溶剂为乙醇和丁醇按照体积比为2:1混合而成的混合溶剂。

10. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于，所述阳极修饰液通过旋涂、刮涂、喷涂中的至少之一方式施加到所述金属氧化物透明阳极的至少部分表面。

## 聚合物发光二极管及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光电器件领域,具体而言,本发明涉及聚合物发光二极管及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着电子科技的日益发展和人们消费需求的普遍提高,市场对显示器不断提出新要求:高色彩饱和度、快速响应、低能耗、轻质、柔性等。有机发光二极管(Organic light-emitting diode,OLED)因符合上述特点而引起越来越多的研究兴趣,目前该领域发展迅猛,部分产品已开始进入市场。然而,问题依然存在,如难以实现大面积湿法制备,器件寿命及稳定性相对较差等,大大限制了其推广应用。从工业化角度分析,溶液处理方法是大面积加工、降低生产成本的更好选择,因而应用前景广阔。其中采用全溶液方法制备聚合物发光二极管(Polymer light-emitting diode,PLED)是OLED产业发展未来的大趋势。

[0003] 功率效率,器件寿命以及工艺条件,器件成本等还是限制着OLED的进一步工业化发展。优化载流子注入/传输性能使器件中的正负载流子维持相互平衡是获得高效率OLED的有效途径。由于电极与有机层之间的接触电阻和肖特基势垒的存在,界面层性质对载流子注入有显著影响,因而,通过电极界面修饰优化载流子注入、传输以及器件内部电荷平衡是提高器件效率及寿命的有效方法。在有机发光二极管中,阳极/有机界面在阳极电极的空穴注入中起着至关重要的作用,因此对器件的效率和其他性能有很大的影响。氧化铟锡(ITO)因其具有良好的蚀刻能力、良好的粘附性、高透明性、低电阻率和高的工作性能等优点而成为目前使用最广泛的阳极材料。ITO电极与上覆的有机层之间的界面是获得二极管器件高性能的重要过程。

[0004] 在现有的可溶性阳极缓冲材料中,拥有合适能级的聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)能够在ITO表面生成光滑且平整的薄膜,是目前最受欢迎的阳极修饰材料。PEDOT:PSS的应用通常可以显著增强OLED发光效率、功率效率、亮度和设备的可靠性和稳定性。然而,PEDOT:PSS存在的一系列问题,如激子猝灭,弱界面黏附性,附近有机层的降解,以及ITO电极的腐蚀等仍然限制了设备长期的稳定性。特别是众所周知的强酸性的PSS,其典型的pH值达到1.216,在PEDOT:PSS的旋涂过程中PSS会侵蚀ITO。毫无疑问,水是最清洁的溶剂,若仅仅出于环保考虑,PEDOT:PSS的水溶液非常适合这类电子器件。然而,水相PEDOT:PSS引起的水残留必须考虑,因为它会对设备造成损害,通常会导致器件的长期不耐用性。沉积PEDOT:PSS的过程中ITO也暴露在水溶液里,这个旋涂过程也会腐蚀ITO,并导致铟扩散到设备的活性层中。

[0005] 其它适合于溶液处理的新型可溶性导电聚合物和小分子有机分子的设计与合成也被广泛研究。但是,目前有的方法虽然非常适合在实验室规模上制造高性能和可靠的OLED,但由于复杂的合成过程和需要大量的净化工作,所以不适合大规模工业化。能够利用简单、易获得的原料通过一步法合成产物是最理想的过程。

[0006] 从环境角度考虑,采用绿色溶剂替代有毒有害溶剂也是OLED领域的当务之急。从

理 论上讲,非水有机溶剂的处理可以避免这种水引发的问题,与含有水处理薄膜的设备相比,它可以减缓器件老化。然而,目前溶液法处理有机阳极修饰材料主要采用苯、甲苯、二甲 苯、氯仿、二氯甲烷、氯苯、二氯苯和1,2,4-三氯苯等含苯、含卤素的溶剂,易危害人类健康和造成环境污染。同时多数有机发光高分子材料也主要采用这类溶剂,由于相似有机溶解性的原因,在连续液相工艺制备薄膜时,发光层的制备容易对阳极修饰层产生破坏,从而导致难以开展全溶液工艺制备发光器件。与有毒有害溶剂不同的,非卤素或绿色溶剂是较理想的处理溶剂,其环境积累小,适合大规模生产,且符合可持续性发展理念。然而, 到目前为止,在电子领域,对绿色溶剂的研究主要集中在OPV的制造上,而OLEDs鲜有 涉及。因此,通过材料设计和溶剂选择,寻找绿色有机溶剂制备OLED阳极缓冲层的方法 是未来OLED的发展方向之一。开发绿色环保的器件制备方法是立足长远,实现OLED行 业可持续发展,造福人类未来的必由之路。

## 发明内容

[0007] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个 目的在于提出聚合物发光二极管及其制备方法。该聚合物发光二极管采用非溶性金属酞菁 作为阳极修饰材料,可在避免有毒有害有机溶剂使用的同时,显著提高器件的发光效率和 寿命。

[0008] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种聚合物发光二极管。根据本发明的实施例, 该聚合物方法二极管包括:

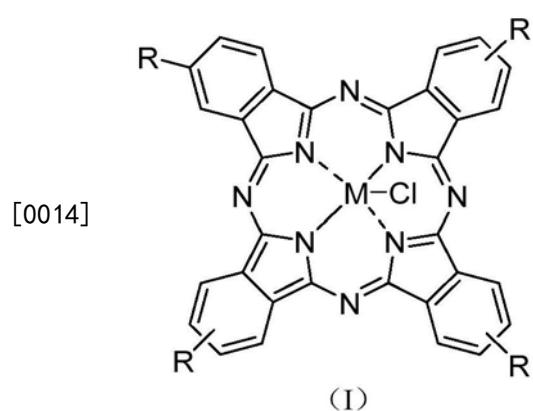
[0009] 衬底;

[0010] 金属氧化物透明阳极,所述金属氧化物透明阳极形成在所述衬底的至少部分表面;

[0011] 金属酞菁修饰层,所述金属酞菁修饰层形成在所述金属氧化物透明阳极远离所述衬底 的至少部分表面,所述金属酞菁修饰层包含式 (I) 所示化合物的纳米晶;

[0012] 聚合物发光层,所述聚合物发光层形成在所述金属酞菁修饰层远离所述金属氧化物透 明阳极的至少部分表面;

[0013] 阴极,所述阴极形成在所述聚合物发光层远离所述金属酞菁修饰层的至少部分表 面;



[0015] 式 (I) 中,各R分别独立地为H或甲基,且各R不均为H;M为Al、In或Ga。

[0016] 根据本发明实施例的聚合物发光二极管,其金属酞菁修饰层包含非溶性金属酞菁

纳米晶。一方面，该金属酞菁纳米晶可以对透明电极起到平整作用，通过减小阳极对于器件出光的反射率来提高器件发光效率，同时该金属酞菁纳米晶可以调节阳极与发光聚合物之间的能级差，通过提高空穴注入效率来提高器件发光效率。另一方面，该金属酞菁纳米晶具有抗溶剂性，不溶于氯苯、氯仿等传统聚合物制备薄膜使用的有机溶剂，在金属酞菁修饰层形成后，可在其上继续液相制备聚合物发光层。而该金属酞菁纳米晶可均匀分散于醇性环保非卤代溶剂中，开展连续液相工艺制膜，无需使用有毒有害有机溶剂，且规避了传统阳极修饰材料PEDOT:PSS水相溶液的使用，提高了器件的寿命。此外，该金属酞菁纳米晶的合成方法简易、价格低廉，易于规模化制备，有利于实现材料及器件的商业化。

[0017] 另外，根据本发明上述实施例的聚合物发光二极管还可以具有如下附加的技术特征：

[0018] 在本发明的一些实施例中，式(I)中，R为甲基。

[0019] 在本发明的一些实施例中，所述金属氧化物透明阳极包括氧化铟锡和/或氟掺杂氧化铟锡。

[0020] 在本发明的一些实施例中，所述聚合物发光层包括PDY-132、MEH-PPV、Ir(ppy)<sub>3</sub>中的至少之一。

[0021] 在本发明的一些实施例中，所述阴极包括Au、Ag、Al、Cu、C中的至少之一。

[0022] 在本发明的一些实施例中，所述金属酞菁修饰层的厚度为10~40nm，优选为20nm。

[0023] 在本发明的另一方面。本发明提出了一种制备上述实施例的聚合物发光二极管的方法。根据本发明的实施例，该方法包括：(1)将前述的式(I)所示化合物的纳米晶分散于醇溶剂，得到阳极修饰液；(2)在衬底上形成金属氧化物透明阳极，并将所述阳极修饰液施加到所述金属氧化物透明阳极的至少部分表面，形成金属酞菁修饰层；(3)在所述金属酞菁修饰层的至少部分表面形成聚合物发光层；(4)在所述聚合物发光层的至少部分表面形成阴极，得到所述聚合物发光二极管。该方法操作简单、方便，可实现连续液相工艺制膜，易于规模化实施。

[0024] 另外，根据本发明上述实施例的制备聚合物发光二极管的方法还可以具有如下附加的技术特征：

[0025] 在本发明的一些实施例中，所述醇溶剂包括选自乙醇、丁醇、异丙醇中的至少之一。

[0026] 在本发明的一些实施例中，所述醇溶剂为乙醇和丁醇按照体积比为2:1混合而成的混合溶剂。

[0027] 在本发明的一些实施例中，所述阳极修饰液通过旋涂、刮涂、喷涂中的至少之一方式施加到所述金属氧化物透明阳极的至少部分表面。

[0028] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得明显，或通过本发明的实践了解到。

## 附图说明

[0029] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解，其中：

[0030] 图1是根据本发明一个实施例的聚合物发光二极管的结构示意图；

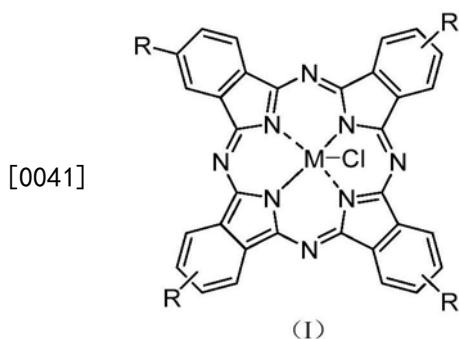
- [0031] 图2是实施例1制备得到的AlMePc纳米晶的透射电镜图；
- [0032] 图3是AlMePc纳米晶修饰ITO表面的SEM表征结果图，其中(a)为ITO表面SEM图，(b)为AlMePc纳米晶修饰后的ITO表面SEM图；
- [0033] 图4是AlMePc纳米晶修饰ITO表面的AFM表征结果图，其中(a)为ITO表面AFM图，(b)为AlMePc纳米晶修饰后的ITO表面AFM图；
- [0034] 图5是AlMePc薄膜的抗溶剂性能测试结果图；
- [0035] 图6是实施例2和对比例1制备得到的聚合物发光二极管的电致发光强度测试结果图，其中，(a)为实施例2制备得到的聚合物发光二极管的电致发光强度测试结果图，(b)为对比例1制备得到的聚合物发光二极管的电致发光强度测试结果图，(c)为同等工作电压下，实施例2、对比例1制备得到的聚合物发光二极管的电致发光强度对比图；
- [0036] 图7是实施例2、对比例1制备得到的聚合物发光二极管亮度与电流效率关系的测试结果图，其中(a)为电流密度-亮度图；(b)电流密度-电流效率图；
- [0037] 图8是实施例2、对比例1制备得到的聚合物发光二极管的寿命测试结果图。

### 具体实施方式

[0038] 下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

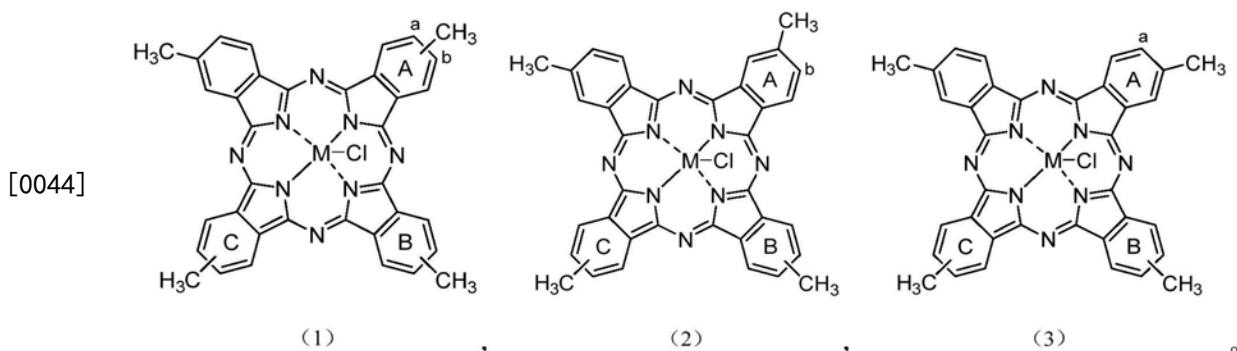
[0039] 在本发明中，除非另有明确的规定和限定，第一特征在第二特征“上”或“下”可以是第一和第二特征直接接触，或第一和第二特征通过中间媒介间接接触。而且，第一特征在第二特征“之上”、“上方”和“上面”可是第一特征在第二特征正上方或斜上方，或仅仅表示第一特征水平高度高于第二特征。第一特征在第二特征“之下”、“下方”和“下面”可以是第一特征在第二特征正下方或斜下方，或仅仅表示第一特征水平高度小于第二特征。

[0040] 在本发明的一个方面，本发明提出了一种聚合物发光二极管。根据本发明的实施例，参考图1，该聚合物方法二极管包括：衬底100、金属氧化物透明阳极200、金属酞菁修饰层300、聚合物发光层400和阴极500。其中，金属氧化物透明阳极200形成在衬底100的至少部分表面；金属酞菁修饰层300形成在金属氧化物透明阳极200远离衬底100的至少部分表面，所述金属酞菁修饰层包含式(I)所示化合物的纳米晶；聚合物发光层400形成在金属酞菁修饰层300远离金属氧化物透明阳极200的至少部分表面；阴极500形成在聚合物发光层400远离金属酞菁修饰层300的至少部分表面；



[0042] 式(I)中，各R分别独立地为H或甲基，且各R不均为H；M为Al、In或Ga。

[0043] 下面进一步对根据本发明实施例的聚合物发光二极管进行详细描述。



[0045] 根据本发明的一些实施例，式(I)中，R为甲基。也即是说，式(I)所示的金属酞菁分子为四甲基取代。由此，该金属酞菁分子具有更强的抗溶剂性，且更易于在醇溶剂中均匀分散为细小的纳米晶。进而，利用该金属酞菁纳米晶作为阳极修饰材料，可以进一步有利于其平整阳极、调节阳极与发光聚合物之间能级差性能的发挥；且由于其具有更强的抗溶剂性，在阳极修饰层形成后，继续在该层上进行液相制备聚合物发光层，也不会对阳极修饰层造成影响。

[0046] 需要说明的是，当式(I)中R均为甲基时，以下化合物(1)中A环上的取代基-CH<sub>3</sub>表示该-CH<sub>3</sub>可以在a、b两个位点的任一处进行取代，形成式(2)或式(3)所示化合物，B、C环中的取代基-CH<sub>3</sub>具有与A环相同的含义，且各-CH<sub>3</sub>在A、B、C环中取代位点的选择互不干扰。

[0047] 上述衬底的具体种类并不受特别限制，可以采用本领域常见的玻璃衬底。

[0048] 根据本发明的一些实施例，上述金属氧化物透明阳极可以包括氧化铟锡(ITO)和/或氟掺杂氧化铟锡(FTO)。由此，可以进一步提高器件的发光效率。

[0049] 根据本发明的一些实施例，所述金属酞菁修饰层的厚度为10~40nm(例如10nm、20nm、25nm、30nm、40nm等)，优选为20nm。通过控制金属酞菁修饰层的厚度在上述范围，可以进一步有利于其平整阳极、调节阳极与发光聚合物之间能级差性能的发挥。

[0050] 根据本发明的一些实施例，上述聚合物发光层可以包括PDY-132、MEH-PPV、Ir(ppy)<sub>3</sub>等发光聚合物。由此，可以进一步提高器件的发光效率。

[0051] 根据本发明的一些实施例，聚合物发光层的厚度可以为30~60nm。

[0052] 根据本发明的一些实施例，上述阴极可以包括Au、Ag、Al、Cu、C中的至少之一。由此，可以进一步提高器件性能。

[0053] 根据本发明的一些实施例，阴极的厚度可以为80~150nm。

[0054] 如上所述，本发明的聚合物发光二极管通过采用式(I)所示化合物的纳米晶作为阳极修饰材料，可以具有以下优点的至少之一：

[0055] (1) 本发明所采用的金属酞菁纳米材料合成简易，价格低廉，易于规模制备，有利于实现材料及器件的商业化；

[0056] (2) 本发明所采用的金属酞菁纳米材料可均匀分散于醇性环保非卤代有机溶剂，开展液相工艺制膜，无需使用有毒有害的有机溶剂；

[0057] (3) 本发明所采用的金属酞菁基阳极修饰材料不溶于氯苯、氯仿等传统聚合物液相制备薄膜使用的有机溶剂，形成薄膜后，可在其上面继续液相制备高分子发光层而不受影响；

[0058] (4) 本发明所采用的金属酞菁基阳极修饰材料,可以对透明电极起到平整作用,减小阳极对于器件出光的反射率,从而提高器件发光效率;

[0059] (5) 本发明所采用的金属酞菁基阳极修饰材料,可以调节阳极与发光聚合物之间的能级差,提高空穴注入效率,从而提高发光效率;

[0060] (6) 本发明所采用的金属酞菁基阳极修饰材料,规避了传统阳极修饰材料PEDOT:PSS水相溶液的使用,提高了器件的寿命。

[0061] 在本发明的另一方面。本发明提出了一种制备上述实施例的聚合物发光二极管的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:(1)将前述的式(I)所示化合物的纳米晶分散于醇溶剂,得到阳极修饰液;(2)在衬底上形成金属氧化物透明阳极,并将阳极修饰液施加到金属氧化物透明阳极的至少部分表面,形成金属酞菁修饰层;(3)在金属酞菁修饰层的至少部分表面形成聚合物发光层;(4)在聚合物发光层的至少部分表面形成阴极,得到聚合物发光二极管。该方法操作简单、方便,可实现连续液相工艺制膜,易于规模化实施。

[0062] 根据本发明的一些实施例,可以通过使用商品化的ITO玻璃,直接获得衬底和金属氧化物透明阳极,再进行后续步骤。

[0063] 根据本发明的一些实施例,式(I)所示化合物的纳米晶可通过将式(I)所示化合物分散于醇溶剂中制备得到。式(I)所示化合物可利用4-甲基邻苯二甲腈和M的盐酸盐在NH<sub>4</sub>Cl的催化下制备得到,具体制备方法可参考后文实施例1。

[0064] 根据本发明的一些实施例,上述醇溶剂可以包括选自乙醇、丁醇、异丙醇中的至少之一。这类醇溶剂可以将金属酞菁均匀分散为细小的纳米晶,且对环境友好。

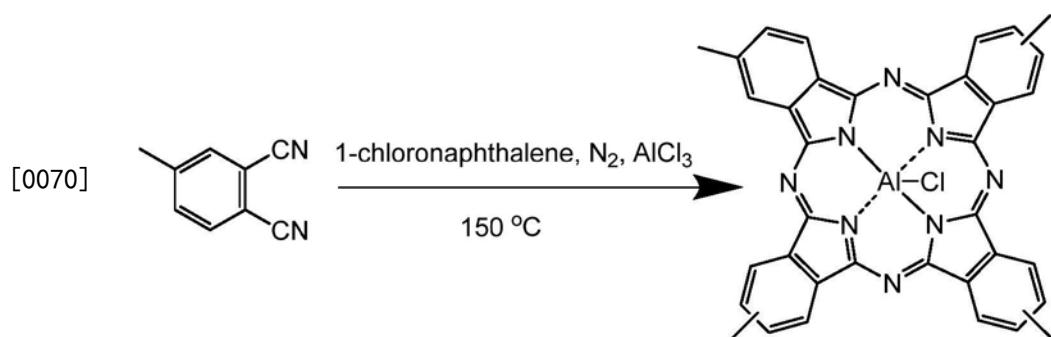
[0065] 根据本发明的一些实施例,上述醇溶剂为乙醇和丁醇按照体积比为2:1混合而成的混合溶剂。由此,金属酞菁分子的分散效果更佳,更易于在金属氧化物透明阳极表面形成修饰层。

[0066] 根据本发明的一些实施例,阳极修饰液可以通过旋涂、刮涂、喷涂中的至少一种方式施加到所述金属氧化物透明阳极的至少部分表面。

[0067] 下面参考具体实施例,对本发明进行描述,需要说明的是,这些实施例仅仅是描述性的,而不以任何方式限制本发明。

[0068] 实施例1

[0069] 四甲基取代金属铝酞菁(AlMePc)的制备



[0071] 制备铝酞菁的反应以4-甲基邻苯二甲腈和无水氯化铝为原料,以NH<sub>4</sub>Cl为催化剂,1-氯萘为溶剂,除水氯后,在N<sub>2</sub>的保护下150℃加热20h。将产物用过滤的方法从母液中分离出来,然后倒入30%的盐酸煮洗2h,接着用去离子水冲洗至中性,最后用氯仿冲洗至滤液无色,由此而得到粗产物。将得到的粗产物置于装有氯仿溶液的离心管中,先用大功率

超声30min以粉碎其中的颗粒,使其中的杂质裸露出来,接着用离心的方法沉淀出不溶的产物,倒去上层溶液,离心的参数包括:转速6000rpm,时间10min。如此不断重复此超声-离心的过程,直到产物的核磁谱图中不再出现杂质峰。

[0072] 四甲基取代铝酞菁(AlMePc)纳米晶的制备及表征

[0073] 将AlMePc分散于乙醇/丁醇(v/v=2/1)混合溶剂中,经超声作用,可形成纳米结构。实验所用超声仪器为Elmasonic P120H;工艺参数为1017W,80kHz,30min。对得到的AlMePc纳米晶进行透射电镜表征,结果如图2所示。

[0074] 实施例2

[0075] 聚合物发光二极管ITO/AlMePc(10~40nm)/PDY-132(30~60nm)/Al(80~150nm)的制备

[0076] 第一步,制备清洗透明导电电极

[0077] 将商业购买的刻蚀好的ITO玻璃依次在洗涤剂、去离子水、无水乙醇、丙酮、异丙醇中分别超声15min,清洗干净,放入烘箱,120℃烘干,紫外/臭氧处理30min。

[0078] 第二步,制备酞菁纳米材料阳极修饰层

[0079] 配制酞菁-混合醇(乙醇/丁醇,v/v=2/1)溶液,超声振荡30min后通过孔径为0.22μm的油基滤头,得到待旋涂溶液。每次取200μL的溶液,均匀铺在ITO表面。薄膜的旋涂参数为:转速4000rpm,旋涂时间60s,旋涂完成后在100℃下退火30min,得到薄膜试样。

[0080] 第三步,制备聚合物发光层

[0081] 聚合物材料旋涂法来制备薄膜。具体的实验参数为:甲苯为溶剂,溶液浓度为5mg/mL,从Merck公司购买的Super yellow(PDY-132)直接溶解于无水甲苯中制备的,溶液在使用前要在室温下的氩气环境中搅拌24h,以确保材料充分溶解。旋转时间为30s,获得薄膜保持80℃下退火30min。

[0082] 第四步,制备阴极(Al)

[0083] 阴极也是决定器件性能的关键因素,其好坏与金属纯度、蒸镀速率等有关,合理控制蒸镀速率才能达到理想的器件性能。因为有机层与金属层之间的界面势垒比较大,所以在一开始蒸镀金属的时候要尽量慢一些,并控制膜的均匀性。控制蒸镀速率达到2.0A/s时,旋转样品盘,打开挡板,当膜厚度大于20nm之后,可以增大蒸镀速率到2.6A/s。当金属电极厚度达到100nm时,关上挡板,停止旋转与加热。待冷却10min后,开仓取出器件。

[0084] 第五步,器件性能测试

[0085] 器件的电流电压亮度特性是使用一个包含源测量单元(Keithley 2400)和校准光谱仪(PR680,Photo Research)的自动系统记录的。

[0086] 对比例1

[0087] 聚合物发光二极管ITO/PEDOPT:PSS(10~40nm)/PDY-132(30~60nm)/Al(80~150nm)的制备

[0088] 第一步,制备清洗透明导电电极

[0089] 将商业购买的刻蚀好的ITO玻璃依次在洗涤剂、去离子水、无水乙醇、丙酮、异丙醇中分别超声15min,清洗干净,放入烘箱,120℃烘干,紫外/臭氧处理30min。

[0090] 第二步,制备PEDOT:PSS阳极修饰层

[0091] 采用直接购买的商业化的PEDOT:PSS分散液(Clevios P VP AI 4083,Heraeus,

Germany)，每次取200 $\mu$ L的溶液，均匀铺在ITO表面。薄膜的旋涂参数为：转速4000rpm，旋涂时间 60s，旋涂完成后在100℃下退火30min，得到薄膜试样。

[0092] 第三步，制备聚合物发光层

[0093] 聚合物材料采用旋涂法来制备薄膜。具体的实验参数为：甲苯为溶剂，溶液浓度为5 mg/mL，从Merck公司购买的Super yellow (PDY-132) 直接溶解于无水甲苯中制备的，溶液在使用前要在室温下的氩气环境中搅拌24h，以确保材料充分溶解。实验控制的变量为PDY-132膜旋涂的转速，分别为1000rpm, 1500rpm, 2000rpm和2500rpm，其他变量均 保持一致，旋转时间为30s，获得薄膜保持80℃下退火30min。

[0094] 第四步，制备阴极 (Al)

[0095] 采用蒸镀法形成Al阴极，控制蒸镀速率达到2.0A/s时，旋转样品盘，打开挡板，当膜厚度大于20nm之后，可以增大蒸镀速率到2.6A/s。当金属电极厚度达到100nm时，即 关上挡板，停止旋转与加热。待冷却10min后，开仓取出器件。

[0096] 第五步，器件性能测试

[0097] 器件的电流电压亮度特性是使用一个包含源测量单元 (Keithley 2400) 和校准光谱仪 (PR680, Photo Research) 的自动系统记录的。

[0098] 测试例

[0099] (一)

[0100] 将AlMePc纳米晶旋涂在ITO阳极上进行SEM表征 (结果如图3) 和AFM表征 (结 果如图4)。结果表明，AlMePc对于ITO阳极具有良好的平整修饰作用，ITO阳极在酞菁 修饰后，其表面粗糙度从3.37nm降低到3.01nm。这样更加有利于聚合物发光器件的光从 阳极玻璃透出。

[0101] (二)

[0102] 在可溶性的共轭聚合物中，Super yellow (PDY-132) 是有机发光器件中最广泛使用的 发光层之一。PDY-132的常用溶剂为甲苯，为了确保AlMePc膜不受甲苯溶剂的影响，进行了以下实验。

[0103] 将得到的AlMePc薄膜完全浸没在甲苯溶液中，来回晃动，10s左右取出 (图5a)。可以看到在石英玻璃片背面用油性笔写的数字已经完全溶解在甲苯中，但是正面的AlMePc 薄膜完好无损，浸泡过的甲苯溶液也丝毫没有变蓝色。为了证实膜没有被破坏，还对比了 AlMePc薄膜在浸泡前后的UV-Vis吸收，结果见图5b。可以看到，两条紫外-可见吸收曲线 重合，说明甲苯确实不能破坏AlMePc薄膜。这将避免后续进一步液相旋涂聚合物有机发 光层对阳极修饰层的破坏影响。

[0104] (三)

[0105] 所制备聚合物发光二级光经测试发现，在不同工作电压下，以AlMePc为阳极修饰层 的PLED电致发光波长为544nm (图6a)，以PEDOT:PSS为阳极修饰层的器件电致发光 波长为552nm (图6b)，均为典型的PDY-132黄色发光。同时，在同等工作电压下，以 AlMePc为阳极修饰层的PLED发光亮度更高 (图6c)。同时测试发现，不同阳极修饰的PLED 器件，在同等工作电流密度下，AlMePc修饰的器件比PEDOT:PSS修饰的器件具有更高的 亮度和电流效率 (图7)。AlMePc修饰的器件最高亮度达到17620坎德拉/平方米，最高 功率效率达到7.93流明/瓦，远高于PEDOT:PSS的12850坎德拉/平方米和6.1流明/瓦 (参 见表1)。

[0106] 表1

	阳极修饰层	发光波长 (纳米)	CIE	启亮电压 (伏)	亮度效率 (坎德拉/安)	功率效率 (流明/瓦)	亮度 (坎德拉/平方米)
[0107]	PEDOPT:PSS	552	0.456,0.550	2.3	8.48	6.10	12850
	AlMePc	544	0.414,0.569	2.2	7.94	7.93	17620

[0108] (四)

[0109] 把不同阳极修饰的PLED器件在电流密度为100毫安/平方厘米条件下进行连续发光测试(结果见图8), PEDOT:PSS阳极修饰的器件在173min后, 发光亮度就衰减一半。而AlMePc阳极修饰的器件运行1406min后, 发光亮度才衰减一半, 显示了更好的器件稳定性和寿命。

[0110] 在本说明书的描述中, 参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中, 对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且, 描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外, 在不相互矛盾的情况下, 本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0111] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例, 可以理解的是, 上述实施例是示例性的, 不能理解为对本发明的限制, 本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

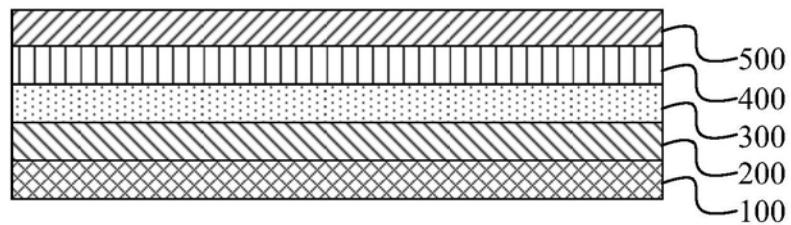


图1

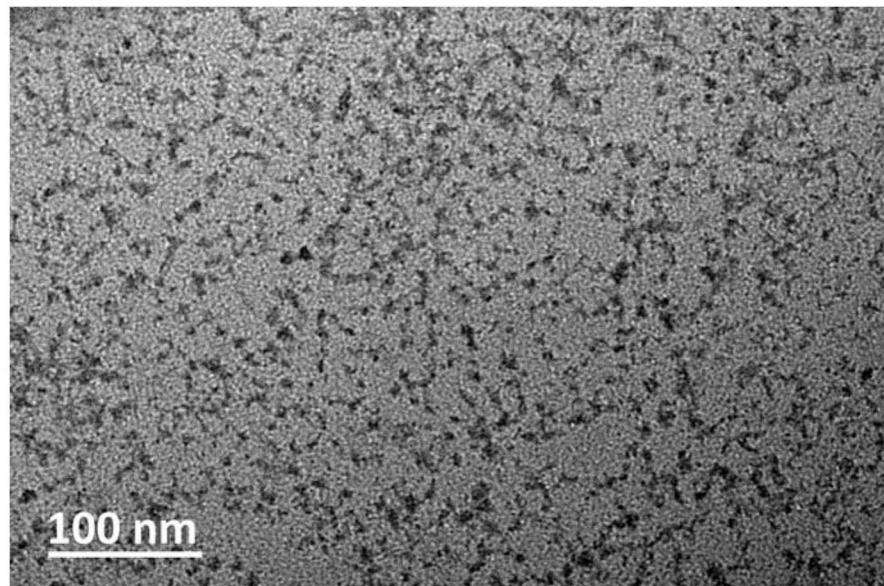


图2

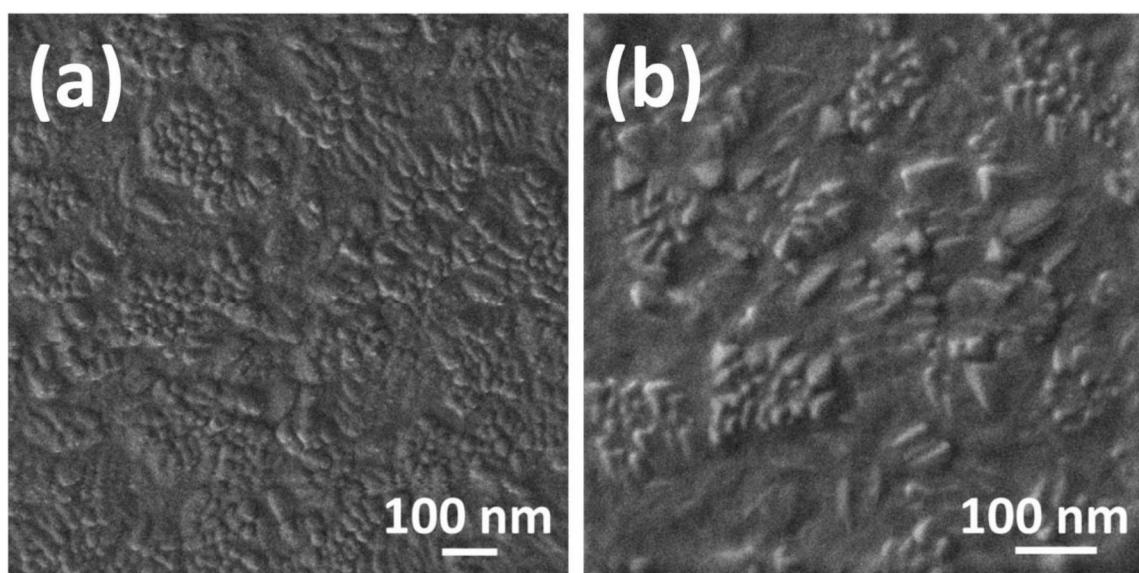


图3

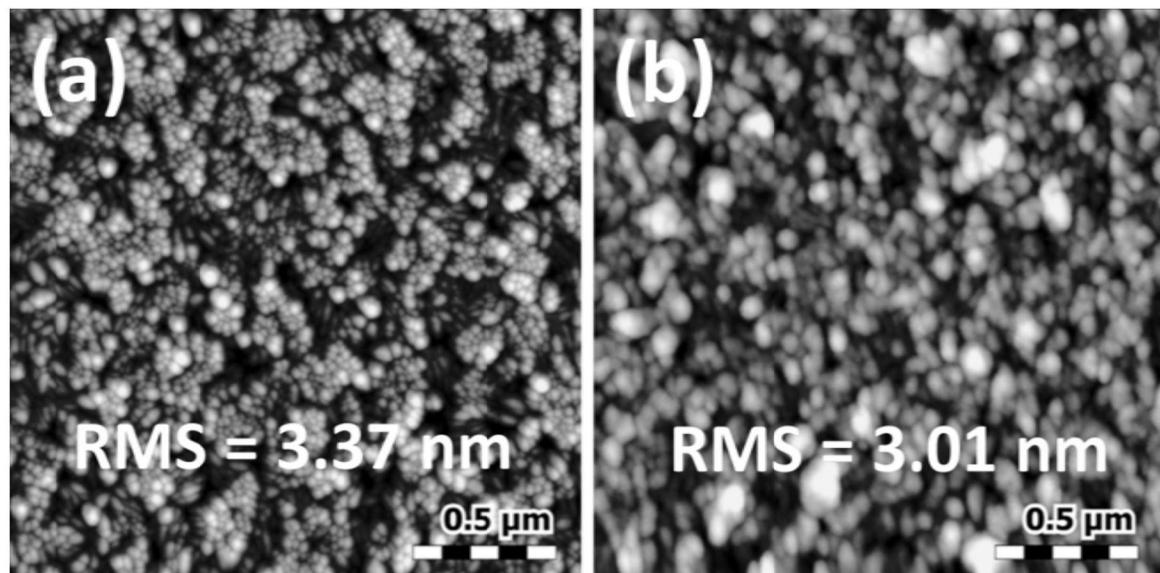


图4

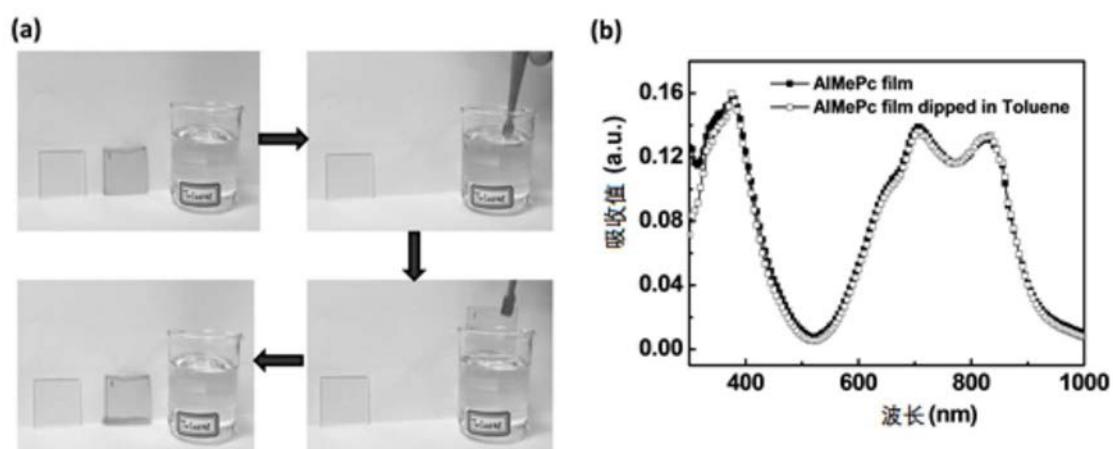


图5

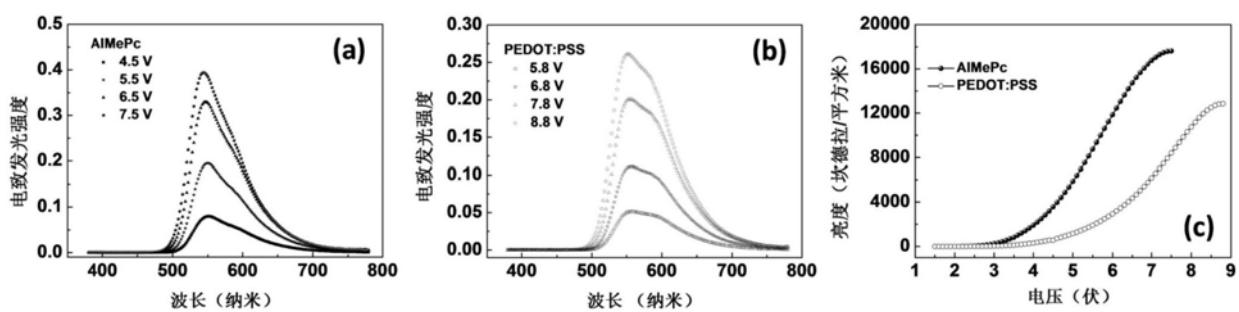


图6

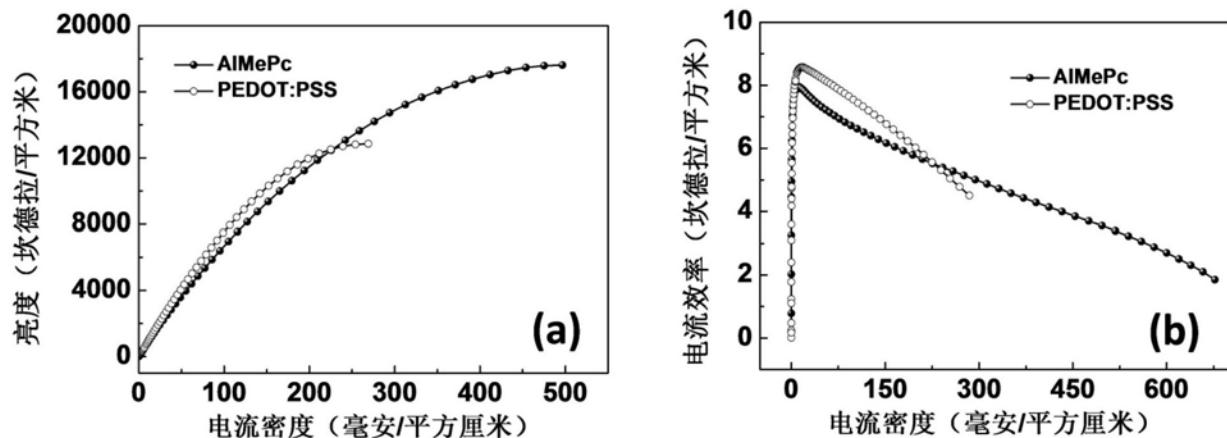


图7

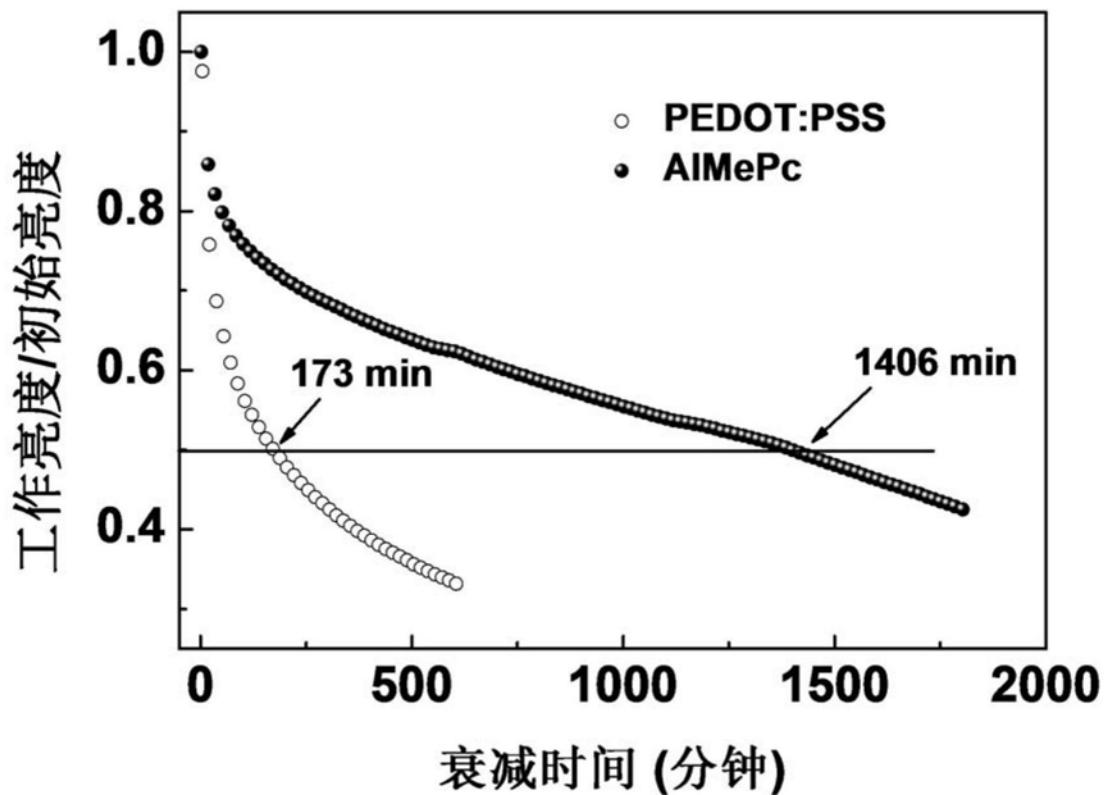


图8

专利名称(译) 聚合物发光二极管及其制备方法

公开(公告)号	<a href="#">CN111048692A</a>	公开(公告)日	2020-04-21
申请号	CN201911233578.0	申请日	2019-12-05
[标]申请(专利权)人(译)	南方科技大学		
申请(专利权)人(译)	南方科技大学		
当前申请(专利权)人(译)	南方科技大学		
[标]发明人	许宗祥		
发明人	许宗祥		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/0078 H01L51/5088 H01L51/5206 H01L51/5275 H01L51/56		
代理人(译)	肖阳		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

#### 摘要(译)

本发明公开了聚合物发光二极管及其制备方法。该衬底、金属氧化物透明阳极、金属酞菁修饰层、聚合物发光层和阴极。其中，金属氧化物透明阳极形成在衬底的至少部分表面；金属酞菁修饰层形成在金属氧化物透明阳极远离衬底的至少部分表面，所述金属酞菁修饰层包含式(I)所示化合物的纳米晶；聚合物发光层形成在金属酞菁修饰层远离金属氧化物透明阳极的至少部分表面；阴极形成在聚合物发光层远离金属酞菁修饰层的至少部分表面；该聚合物发光二极管采用非溶性金属酞菁作为阳极修饰材料，可在避免有毒有害有机溶剂使用的同时，显著提高器件的发光效率和寿命。式(I)中，各R分别独立地为H或甲基，且各R不均为H；M为Al、In或Ga。

