



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104409660 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201410626263. 3

(22) 申请日 2014. 11. 07

(71) 申请人 南京邮电大学

地址 210046 江苏省南京市栖霞区亚东新城  
区文苑路 9 号

(72) 发明人 叶尚辉 胡天庆 周舟 黄维

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 汪旭东

(51) Int. Cl.

H01L 51/54(2006. 01)

H01L 51/56(2006. 01)

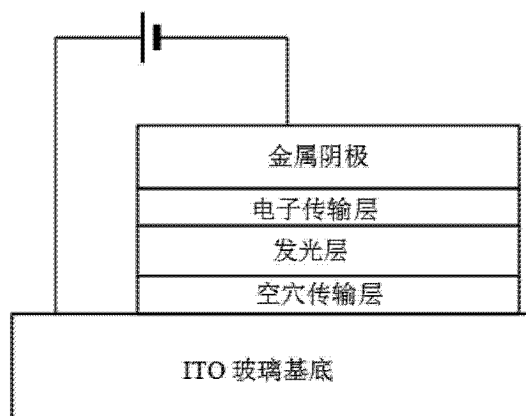
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

### (54) 发明名称

一种聚合物基白光 OLED 及其制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种聚合物基白光 OLED 器件及其制备方法,由下到上分别为 ITO 玻璃基底层、空穴传输层、发光层、电子传输层,金属阴极层;ITO 玻璃基底层是以 ITO 导电玻璃作为器件的衬底和阳极, PEDOT:PSS 作为空穴注入层和电极修饰层进一步形成空穴传输层, TPBI 为器件的电子传输层, 钙和银构成金属阴极层, 其特征在于发光层由主体材料 PVK 和 OXD-7, 客体材料 FIrpic、Ir(bt)<sub>2</sub>(acac) 构成。本发明所提供的器件在亮度为 100-20000cd m<sup>-2</sup> 的范围内均能够保持很稳定的光谱发射, 成功解决了聚合物互补色白光 OLED 器件光谱不稳定的问题, 有利于该类器件实现在实际中的应用。



1. 一种聚合物基白光 OLED 器件, 由下到上分别为 ITO 玻璃基底层、空穴传输层、发光层、电子传输层, 金属阴极层; ITO 玻璃基底层是以 ITO 导电玻璃作为器件的衬底和阳极,

PEDOT:PSS 作为空穴注入层和电极修饰层进一步形成空穴传输层, TPBI 为器件的电子传输层, 钙和银构成金属阴极层, 其特征在于发光层由主体材料 PVK 和 OXD-7, 客体材料 FIrpic、Ir(bt)<sub>2</sub>(acac) 构成。

2. 根据权利要求 1 所述的一种聚合物基白光 OLED 器件, 其特征在于电子传输层、发光层、TPBI、钙、银的厚度分别为 35 纳米、55 纳米、35 纳米、10 纳米、100 纳米。

3. 根据权利要求 1 所述的一种聚合物基白光 OLED 器件, 其特征在于主体材料和客体材料的比例为 PVK:OXD-7:FIrpic:Ir(bt)<sub>2</sub>(acac) = 7:3:1:(0.03-0.04)。

4. 一种聚合物基白光 OLED 器件的制备方法, 包括如下步骤:

步骤一: ITO 导电玻璃作为器件的衬底和阳极, 在经过裁切和刻蚀后, 依次经过洗涤剂清洗, 超纯水、丙酮、乙醇三步超声清洗处理并烘干;

步骤二: 将步骤一中烘干的 ITO 玻璃经过紫外臭氧处理 15 分钟;

步骤三: 在步骤二中处理好的 ITO 玻璃上旋涂 PEDOT:PSS 原液作为空穴注入层, 并起到润滑 ITO 玻璃基底的作用;

步骤四: 将步骤三中旋涂好的基片放入鼓风干燥箱中在 120℃ 下退火 20 分钟后转移到氮气手套箱;

步骤五: 将预先配制好的溶解充分的发光层混合溶液旋涂于步骤四退完火的基片上, 之后置于热台在 120℃ 下退火 20 分钟;

步骤六: 将步骤五中的基片接着转移至多源有机小分子真空蒸镀系统中, 抽真空至腔室压力低于  $9 \times 10^{-5}$  Pa 之后, 保持在该压力下接着蒸镀一层 35nm 厚的 TPBI 作为电子传输层, 停止加热后在该真空状态下待蒸发源温度冷却至 60℃ 以下, 向蒸镀腔室充入手套箱中的氮气至常压后将基片从中取出;

步骤七: 将步骤六的基片接着放入多源金属真空蒸镀系统中, 抽真空至腔室压力低于  $9 \times 10^{-5}$  Pa 之后, 依次蒸镀一层 10nm 厚的钙和一层 100nm 的银作为金属阴极;

步骤八: 镀膜结束, 保持该真空状态下待电极冷却至室温, 然后向腔室充入手套箱中的氮气至常压, 取出基片, 即得到溶液法制备的单发光层聚合物基白光 OLED 器件。

5. 根据权利要求 4 所述的一种聚合物基白光 OLED 器件的制备方法, 其特征在于所述步骤一超纯水、丙酮、乙醇三步超声清洗的步骤, 其超声时间依次为 10 分钟, 20 分钟, 20 分钟。

6. 根据权利要求 4 所述的一种聚合物基白光 OLED 器件的制备方法, 其特征在于所述步骤三中, 旋涂 PEDOT:PSS 原液前需先经过水性滤头的过滤, 滤头规格为 0.25 μm。

7. 根据权利要求 4 所述的一种聚合物基白光 OLED 器件的制备方法, 其特征在于所述步骤三中, PEDOT:PSS 原液的旋涂条件参数为转速 1500 rps (转/分), 时间设定 50 秒。

8. 根据权利要求 4 所述的一种聚合物基白光 OLED 器件的制备方法, 其特征在于所述步骤五中, 所配制的溶液浓度为 16mg/mL; 旋涂条件参数为转速 3000 rps, 时间设定 30 秒。

9. 根据权利要求 4 所述的一种聚合物基白光 OLED 器件的制备方法, 其特征在于所述步骤六中, TPBI 的蒸镀速度为 2-3 Å/S, 在步骤七中, 金属钙的蒸镀速度为 3-4 Å/S, 金属银的蒸镀速度为 10 Å/S, 薄膜的生长速度和膜厚由膜厚仪进行监测。

10. 根据权利要求 4 所述的一种聚合物基白光 OLED 器件的制备方法,其特征在于所述步骤一至四的操作都在空气中进行;所述步骤五至八的操作都在真空手套箱中进行,手套箱气氛控制在含水量 <1ppm,含氧量 <1ppm。

## 一种聚合物基白光 OLED 及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光二极管领域,尤其涉及到一种聚合物基白光 OLED 及其制备方法。

### 背景技术

[0002] OLED(Organic Light Emitting Diodes,有机发光二极管)由于其自身轻薄,自发光等优点,在显示和固态照明领域有着广阔的应用前景。白光 OLED 器件一般可分为互补色白光器件,三基色白光器件和四基色白光器件四类,其中互补色器件尤其是聚合物主体互补色磷光白光 OLED 器件由于成分简单,能量转换效率高,且具有溶液加工法低能耗,操作简便,利于大规模生产等优势,在白光 OLED 照明领域得到了广泛的研究。

[0003] Cao 课题组于 2008 年制备了一类 PVK(Poly(N-vinylcarbazole),聚(N-乙烯基咔唑))主体的高效率单层磷光白光 OLED 器件,最大外量子效率达到 12.9%,但器件的光谱却很不稳定,随电流密度的增加,蓝光部分的相对强度呈现先增大再减小的趋势(Cao. Y, Wu. H. B, Adv. Mater. 2008, 20, 696)。2011 年,该课题组报道出另一类高效 PVK 主体单层互补色磷光白光 OLED 器件,并探索了该类聚合物磷光白光器件光谱随电压发生变化的原因,报道指出器件光谱的不稳定性是由于电场作用下发光层中发生在带隙较窄的客体上的空穴俘获与不受干扰的空穴传输之间的竞争所致(Wu. H. B, Wong. W. Y, Cao. Y, Adv. Mater. 2011, 23, 2976)。但是,直至目前为止,已报道出的聚合物主体互补色磷光白光 OLED 器件光谱依然会随着电压变化而发生一定的偏移,光谱不稳定问题仍然没有得到解决(Ying. L, Wu. H. B, Wong. W. Y, Adv. Mater. 2014, 26, 2459)。

### 发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0005] 一种聚合物基白光 OLED 器件,由下到上分别为 ITO 玻璃基层、空穴传输层、发光层、电子传输层,金属阴极层;ITO 玻璃基层是以 ITO 导电玻璃作为器件的衬底和阳极, PEDOT:PSS 作为空穴注入层和电极修饰层进一步形成空穴传输层, TPBI 为器件的电子传输层,钙和银构成金属阴极层,其特征在于发光层由主体材料 PVK 和 OXD-7,客体材料 FIrpic、 $\text{Ir}(\text{bt})_2(\text{acac})$  构成。

[0006] 上述聚合物基白光 OLED 器件的电子传输层、发光层、TPBI、钙、银的厚度分别为 35 纳米、55 纳米、35 纳米、10 纳米、100 纳米。

[0007] 上述聚合物基白光 OLED 器件的主体材料和客体材料的比例为  $\text{PVK}:\text{OXD-7}:\text{FIrpic}:\text{Ir}(\text{bt})_2(\text{acac}) = 7:3:1:(0.03-0.04)$ 。

[0008] 一种聚合物基白光 OLED 器件的制备方法,包括如下步骤:

[0009] 步骤一:ITO 导电玻璃作为器件的衬底和阳极,在经过裁切和刻蚀后,依次经过洗涤剂清洗,超纯水、丙酮、乙醇三步超声清洗处理并烘干。

[0010] 步骤二:将步骤一中烘干的 ITO 玻璃经过紫外臭氧处理 15 分钟。

[0011] 步骤三:在步骤二中处理好的 ITO 玻璃上旋涂 PEDOT:PSS 原液作为空穴注入层,并起到润滑 ITO 玻璃基底的作用。

[0012] 步骤四:将步骤三中旋涂好的基片放入鼓风干燥箱中在 120℃ 下退火 20 分钟后转移到氮气手套箱。

[0013] 步骤五:将预先配制好的溶解充分的发光层混合溶液旋涂于步骤四退完火的基片上,之后置于热台在 120℃ 下退火 20 分钟。

[0014] 步骤六:将步骤五中的基片接着转移至多源有机小分子真空蒸镀系统中,抽真空至腔室压力低于  $9 \times 10^{-5}$  Pa 之后,保持在该压力下接着蒸镀一层 35nm 厚的 TPBI 作为电子传输层,停止加热后在该真空状态下待蒸发源温度冷却至 60℃ 以下,向蒸镀腔室充入手套箱中的氮气至常压后将基片从中取出。

[0015] 步骤七:将步骤六的基片接着放入多源金属真空蒸镀系统中,抽真空至腔室压力低于  $9 \times 10^{-5}$  Pa 之后,依次蒸镀一层 10nm 厚的钙和一层 100nm 的银作为金属阴极。

[0016] 步骤八:镀膜结束,保持该真空状态下待电极冷却至室温,然后向腔室充入手套箱中的氮气至常压,取出基片,即得到溶液法制备的单发光层聚合物基白光 OLED 器件。

[0017] 在所述步骤一中,对 ITO 基底用洗涤剂清洗处理,要求处理后的表面在光照下没有肉眼可见的污迹,杂质。

[0018] 在所述步骤一中,超纯水、丙酮、乙醇三步超声清洗的步骤,其超声时间依次为 10 分钟,20 分钟,20 分钟。

[0019] 在所述步骤二中,所采用的紫外臭氧清洗机的工作功率为 100W。

[0020] 在所述步骤三中,旋涂 PEDOT:PSS 原液前需先经过水性滤头的过滤,滤头规格为 0.25  $\mu$ m。

[0021] 在所述步骤三中,PEDOT:PSS 原液的旋涂条件参数为转速 1500rps(转/分),时间设定 50 秒。

[0022] 在所述步骤五中,所配制的溶液浓度为 16mg/mL。旋涂条件参数为转速 3000rps,时间设定 30 秒。

[0023] 在所述步骤六中,TPBI 的蒸镀速度为 2-3  $\text{\AA}/\text{s}$ ,在步骤七中,金属钙的蒸镀速度为 3-4  $\text{\AA}/\text{s}$ ,金属银的蒸镀速度为 10  $\text{\AA}/\text{s}$ ,薄膜的生长速度和膜厚由膜厚仪进行监测。

[0024] 所述步骤一至四的操作都在空气中进行。

[0025] 所述步骤五至八的操作都在真空手套箱中进行,手套箱气氛控制在含水量 <1ppm,含氧量 <1ppm。

[0026] 本发明优点:

[0027] 1、本发明所提供的器件在亮度为 100-20000  $\text{cd m}^{-2}$  的范围内均能够保持很稳定的光谱发射,成功解决了聚合物互补色白光 OLED 器件光谱不稳定的问题,有利于该类器件实现在实际中的应用。

[0028] 2、本发明提供的的器件具有优良的光谱性能的同时,在亮度为 1000  $\text{cd m}^{-2}$  时的流明效率也高达 25.5  $\text{cd A}^{-1}$ ,达到与常用白炽灯相当的水平,在 OLED 固态白光照明领域有广阔的应用前景。

[0029] 3、本发明所提供的器件采用溶液加工法制备,操作简便,成本低廉,节约能源,有利于大规模批量化生产。

[0030] 4、本发明提供的方法发光层的旋涂退火及之后的制备过程均在手套箱内完成，避免了空气中的水氧对器件造成的侵蚀，同时所采用的有机溶剂为常见的低毒溶剂，减小了对环境的污染和危害，制备过程绿色环保。

## 附图说明

[0031] 图 1 本发明的有机电致发光器件结构图。

[0032] 图 2 采用本发明制备的互补色白光器件的电致发光光谱。

[0033] 图 3 采用本发明制备的器件随亮度变化的光谱图。

[0034] 图 4 采用本发明制备的器件电流密度 - 电压 - 亮度特性曲线。

[0035] 图 5 采用本发明制备的器件流明效率 - 亮度 - 功率效率特性曲线。

## 具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施例阐述本发明的实现方法。

[0037] 本发明涉及的暖白光器件结构如图 1 所示，其中 ITO(Indium Tin Oxides, 氧化铟锡) 导电玻璃作为器件的衬底和阳极，一层 35nm 厚的 PEDOT:PSS(Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene)Polystyrene sulfonate, 聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)) 作为空穴注入层和电极修饰层。发光层由主体材料由 PVK 和 OXD-7(2,2'-(1,3-Phenylene)bis[5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole], 2,2'-(1,3-苯基)二[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-恶二唑])，客体材料 FIrpic(Bis(4,6-difluorophenyl-pyridinato-N,C2)picolinatoiridium, 双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱)、Ir(bt)<sub>2</sub>(acac)(Bis(2-phenyl-benzothiazole-C2,N)(acetylacetonate)iridium(III), 乙酰丙酮二(2-苯基苯并噻唑-C2,N)合铱(III)) 以一定的比例共混掺杂得到，发光层总厚度为 55nm。发光层上面蒸镀一层 35nm 厚的 TPBI(1,3,5-Tri(1-phenyl-1H-benzo-[d]imidazol-2-yl)phenyl, 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯) 为器件的电子传输层，接着在上面依次蒸镀一层 10nm 的钙和 100nm 的银作为金属电极。最终所得器件的发光面积为 6mm<sup>2</sup>。

[0038] 为了制备上述暖白光器件，在具体实施中，本发明所用到的 ITO 玻璃购买于深圳南玻显示器件科技有限公司，PEDOT:-PSS 购于德国拜耳公司，PVK、OXD-7、FIrpic、Ir(bt)<sub>2</sub>(acac) 均购买于 Aldrich 化学试剂公司。

[0039] 在实际制备时实验室内室温始终保持在 21℃，湿度始终为 35% 以下。

[0040] 具体制备方法如下：

[0041] 步骤一：将裁切和刻蚀后的 ITO 玻璃基片首先用洗涤剂清洗，除去表面的杂质和油污，然后依次经过超纯水超声清洗 10 分钟，丙酮超声清洗 20 分钟，乙醇超声清洗 20 分钟三步超声清洗处理后置于烘箱烘干。

[0042] 步骤二：将上述步骤一烘干的 ITO 玻璃基片置于功率为 100W 的紫外臭氧处理仪中进行紫外臭氧处理 15 分钟。

[0043] 步骤三：在步骤二中处理好的基片上紧接着旋涂一层 PEDOT:PSS 作为空穴注入层。旋涂时加 0.25 μm 的水性过滤头对 PEDOT:PSS 原液进行过滤，采用 1500rps 的转速旋涂 50 秒，得到一层 35nm 的均匀透明薄膜。

[0044] 步骤四：将上述步骤三中的基片放入鼓风干燥箱中在 120℃ 下退火 20 分钟后转移

到水氧含量均小于 1ppm 的氮气手套箱。

[0045] 步骤五:将溶解充分的发光层混合溶液以 3000rps 的转速旋涂于上述退完火的基片之上,时间设置 30 秒。成膜后置于热台在 120℃ 下退火 20 分钟。发光溶液采用氯苯作为溶剂,浓度为 16mg/mL,具体成分为 (PVK:OXD-7:FIrpic(7:3:1)):0.3% -0.4% Ir(bt)<sub>2</sub>(acac),其所用的比例均为质量比。。

[0046] 步骤六:将上述步骤五退完火的基片紧接着转移至多源有机小分子真空蒸镀系统中,抽真空至腔室压力低于  $9 \times 10^{-5}$  Pa 后,保持在该压力下接着以 2-3 Å/S 的速度蒸镀一层 35nm 厚的 TPBI 作为电子传输层,停止加热后在该真空状态下待蒸发源温度冷却至 60℃ 以下,向蒸镀腔室充入手套箱中的氮气至常压后,将基片取出。

[0047] 步骤七:然后将上述步骤六的基片放入多源金属真空蒸镀系统中,抽真空至腔室压力低于  $9 \times 10^{-5}$  Pa 之后,先后分别以 3-4 Å/S 和 10 Å/S 的速度蒸镀一层 10nm 厚的钙和一层 100nm 的银作为金属阴极。

[0048] 步骤八:镀膜结束后,保持该真空状态下待电极冷却至室温,然后向腔室充入手套箱中的氮气至常压,取出基片,得到溶液加工法制备的单发光层聚合物基白光 OLED 器件。

[0049] 其中水溶性的 PEDOT:PSS 为一种常用的 ITO 界面修饰层,通常旋涂于清洗干净且经紫外照射处理的 ITO 层之上形成一层平整透明的薄膜,作为空穴注入层。TPBI 为一种常用的电子传输层材料,本发明中,出于能级匹配和载流子传输平衡方面的考虑,电子传输材料选用 TPBI。OXD-7 为一种常见的电子传输材料,将其与主体材料进行掺杂形成混合主体,可以增加主体材料的导电性能,提高器件发光效率。FIrpic、Ir(bt)<sub>2</sub>(acac) 为常见的两种磷光染料,分别用作蓝光客体和橙红光客体。

[0050] 氯苯对于大多数有机物都有很好的溶解性,且氯苯溶液具有优良的成膜性能,本发明中发光层溶液的配制采用氯苯作为溶剂。

[0051] 图 2 给出了器件的电致发光光谱。所得器件的 CIE(Commission International de L'Eclairage, 国际照明委员会)色坐标在 (0.365, 0.426),落在了白光区域内, CCT(Correlated Colour Temperature, 相关色温)为 4650K,属于低色温光源范畴, CRI(Color Rendering Index, 显色指数)高达 72。优良的色品质性能证明本发明所提供的聚合物基互补色白光 OLED 器件是一种极具潜力的固态照明器件。

[0052] 图 3 给出了采用本发明制备的聚合物互补色白光器件随亮度变化的光谱图。在亮度 100-20000cd m<sup>-2</sup> 的范围内器件的电致发光光谱曲线几乎呈现了高度的一致性,显示出器件良好的光谱稳定性。

[0053] 图 4 给出了本发明所提供聚合物互补色白光器件的电流密度-电压-亮度特性曲线。可以看出,器件的启亮电压为 4.8V,最大电流密度接近 500mA cm<sup>-2</sup>,最大亮度能够达到 50000cd m<sup>-2</sup>。

[0054] 器件的流明效率-亮度-功率效率特性曲线如图 5 所示,器件在亮度为 4630cd m<sup>-2</sup> 时达到了 25.5cd A<sup>-1</sup> 的最大流明效率,在电流密度为 1000cd m<sup>-2</sup> 时,流明依然高达 19.5cd A<sup>-1</sup>,与常用的白炽灯效率相当。良好的器件电致发光性能,归功于高性能材料的使用以及对器件本身结构的优化设计。

[0055] 所有的测试结果表明,本发明所涉及的聚合物基互补色白光器件性能优良,色品质高,光谱稳定性好,而且制备过程操作简便,成本低廉,节约能源,并且利于大规模生产。

本发明对高色品质高性能互补色白光 OLED 的研究和开发具有重要的推动作用,并且在今后的固态白光照明领域有着巨大的产业化应用潜力。



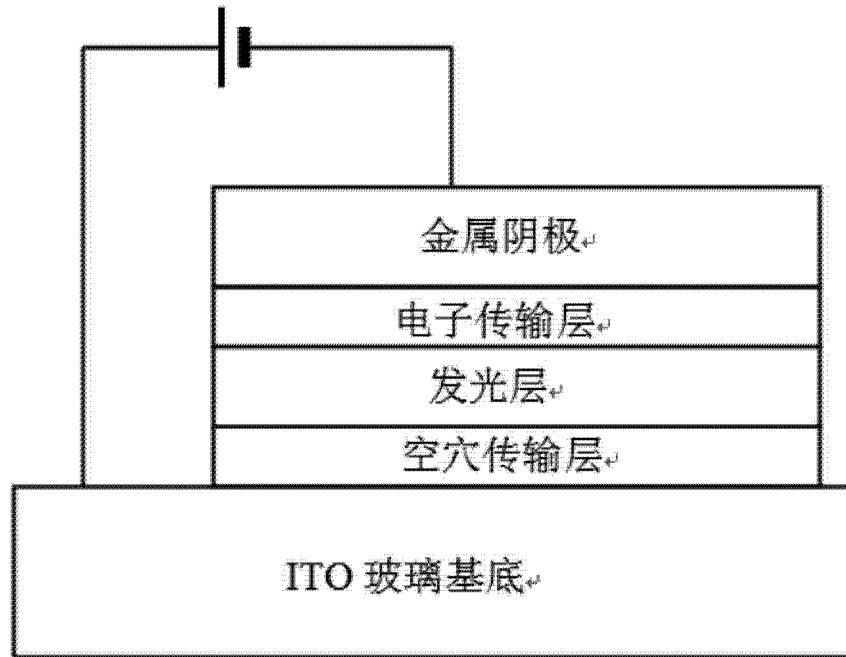


图 1

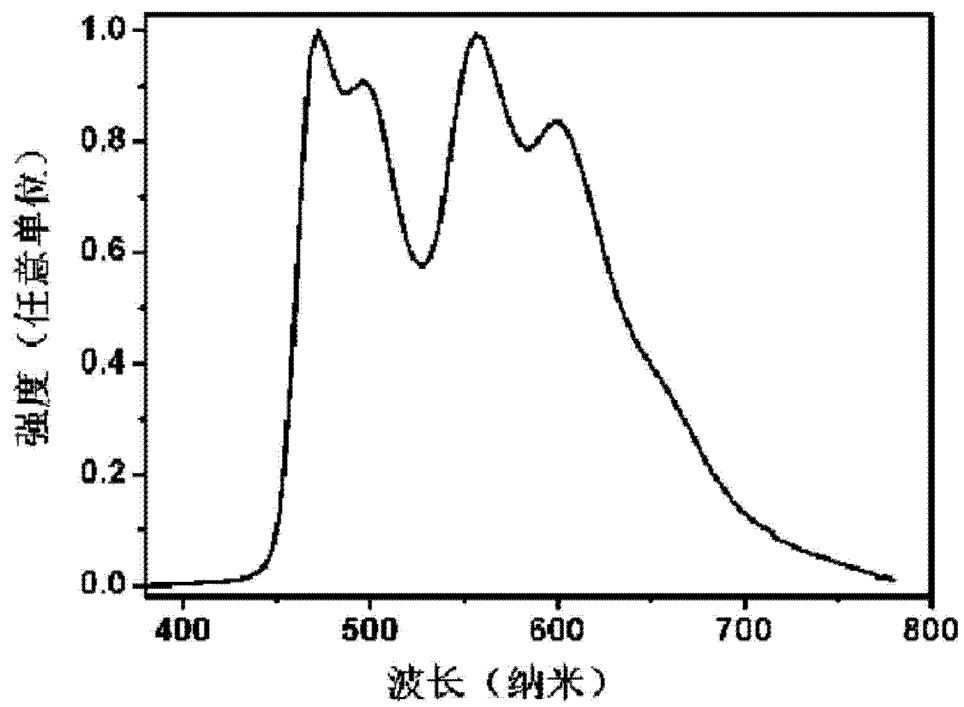


图 2

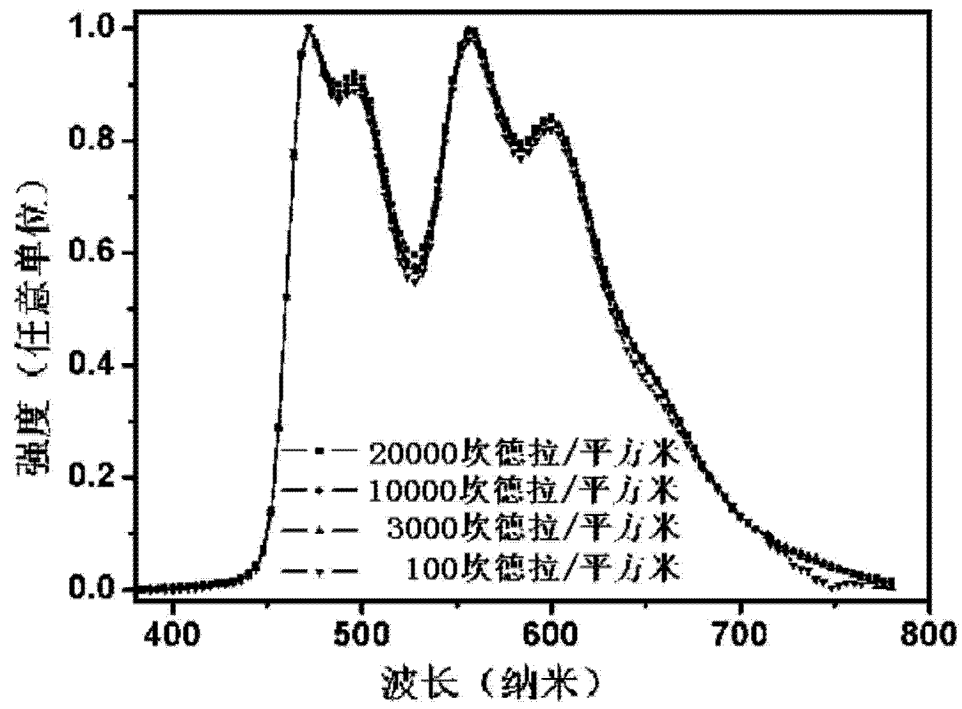


图 3

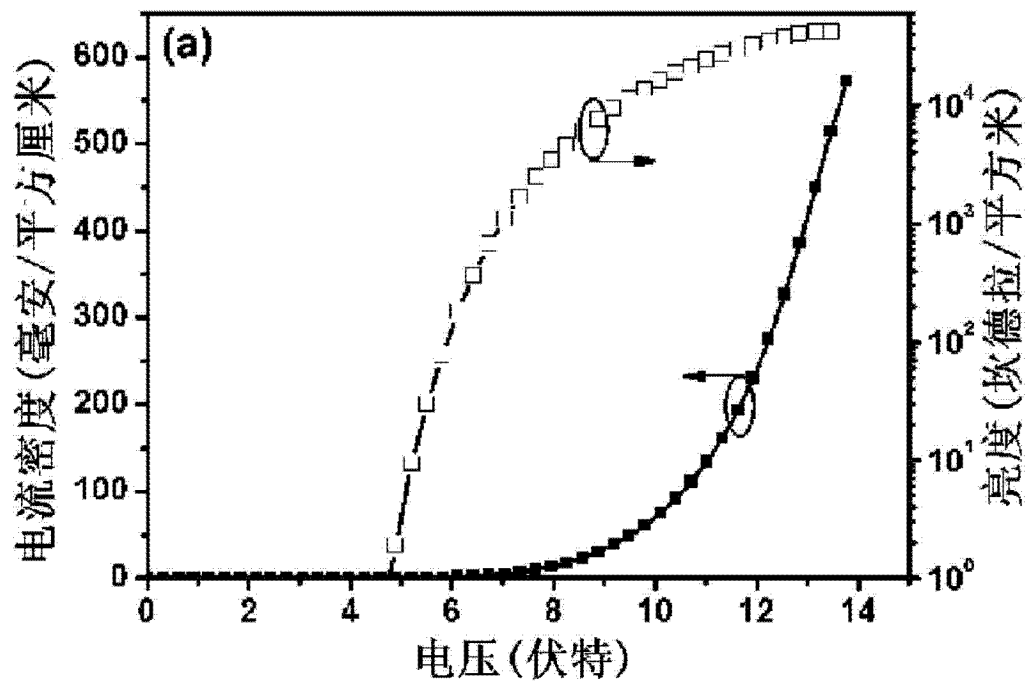


图 4

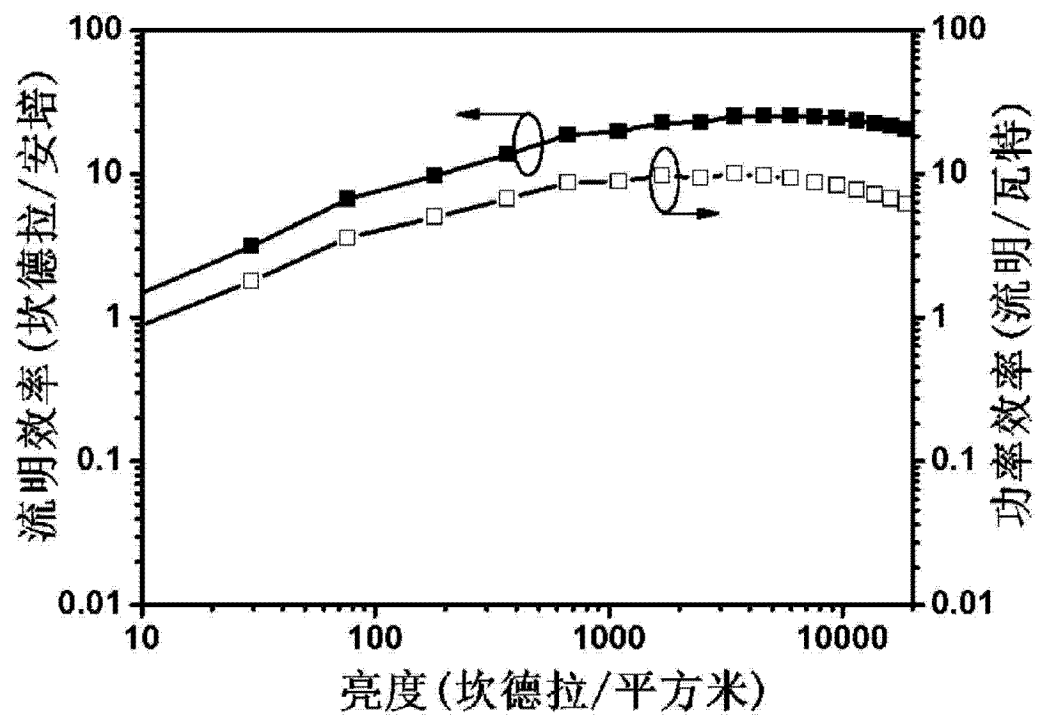


图 5

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 一种聚合物基白光OLED及其制备方法                             |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN104409660A</a>                   | 公开(公告)日 | 2015-03-11 |
| 申请号            | CN201410626263.3                               | 申请日     | 2014-11-07 |
| [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         | 叶尚辉<br>胡天庆<br>周舟<br>黄维                         |         |            |
| 发明人            | 叶尚辉<br>胡天庆<br>周舟<br>黄维                         |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/54 H01L51/56                            |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/56 H01L51/0077 H01L51/0084 H01L2251/56  |         |            |
| 代理人(译)         | 汪旭东                                            |         |            |
| 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基白光OLED器件及其制备方法，由下到上分别为ITO玻璃基底层、空穴传输层、发光层、电子传输层，金属阴极层；ITO玻璃基底层是以ITO导电玻璃作为器件的衬底和阳极，PEDOT:PSS作为空穴注入层和电极修饰层进一步形成空穴传输层，TPBI为器件的电子传输层，钙和银构成金属阴极层，其特征在于发光层由主体材料PVK和OXD-7，客体材料Flrpic、Ir(bt)2(acac)构成。本发明所提供的器件在亮度为100-20000cd m<sup>-2</sup>的范围内均能够保持很稳定的光谱发射，成功解决了聚合物互补色白光OLED器件光谱不稳定的问题，有利于该类器件实现实际中的应用。

