



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104103766 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201410302840. 3

(22) 申请日 2014. 06. 27

(71) 申请人 京东方科技集团股份有限公司  
地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路 10 号

(72) 发明人 代青 侯文军 刘则

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理  
有限公司 11112

代理人 彭瑞欣 陈源

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

H01L 51/52 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 51/56 (2006. 01)

H01L 27/32 (2006. 01)

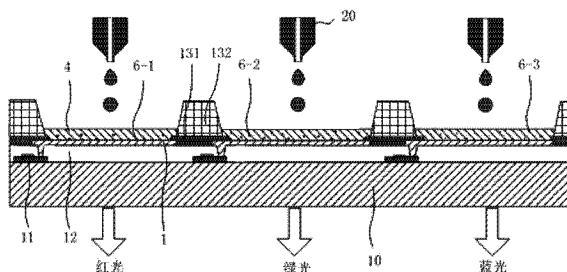
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

有机电致发光器件、阵列基板及其制备方法、  
显示装置

(57) 摘要

本发明属于显示技术领域, 涉及一种有机电致发光器件、阵列基板及其制备方法和显示装置。该有机电致发光器件包括阳极、阴极、设置在阳极和阴极之间的发光层、以及设置在阳极与发光层之间的空穴注入层, 其中, 空穴注入层内设置有金属纳米颗粒, 金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振频率与发光层的发光波长相匹配。该有机电致发光器件在空穴注入层中掺杂金属纳米颗粒, 金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振频率与发光层的发光波长相匹配, 使得金属纳米颗粒与光子产生局域等离子体共振, 增强有机电致发光器件的出光效率, 进而提高阵列基板的出光效率; 同时, 采用喷墨打印的方式形成空穴注入层, 简单实用, 简化了制备工艺, 提高了制备效率。



1. 一种有机电致发光器件,包括阳极、阴极、设置在所述阳极和所述阴极之间的发光层、以及设置在所述阳极与所述发光层之间的空穴注入层,其特征在于,所述空穴注入层内设置有金属纳米颗粒,所述金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振频率与所述发光层的发光波长相匹配。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述金属纳米颗粒的粒径范围为1nm-100nm。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述金属纳米颗粒在所述空穴注入层中的掺杂浓度范围为1%-20%。

4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述金属纳米颗粒的形成材料为金、银、铝中的任意一种,或金、银、铝中任意一种的合金,或金、银、铝中的任意组合。

5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述金属纳米颗粒的形态为球状、棱柱状、立方体状、笼状、核-壳结构中任意一种或组合。

6. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述金属纳米颗粒的制备方法包括:溅射法、蒸镀法、光刻法、水热法、化学合成法或电化学法。

7. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,用于形成所述空穴注入层的墨水与所述金属纳米颗粒的混合体系,采用喷墨打印的方式形成所述空穴注入层。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述空穴注入层包括第一子空穴注入层和第二子空穴注入层,所述金属纳米颗粒设置于所述第一子空穴注入层内,所述第二子空穴注入层相对所述第一空穴注入层更靠近所述发光层。

9. 一种阵列基板,划分为多个子像素区,所述子像素区内设置有有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件采用权利要求1-8任一项所述的有机电致发光器件。

10. 根据权利要求9所述的阵列基板,其特征在于,所述阵列基板包括红色有机电致发光器件、绿色有机电致发光器件和蓝色有机电致发光器件,红色有机电致发光器件、绿色有机电致发光器件和蓝色有机电致发光器件分别依次设置于相邻的三个所述子像素区内,红色有机电致发光器件的所述空穴注入层内的所述金属纳米颗粒为长短轴比为9.5-10.5的银椭球体,绿色有机电致发光器件的所述空穴注入层内的所述金属纳米颗粒为长短轴比为1.5-2.5的银椭球体,蓝色有机电致发光器件的所述空穴注入层内的所述金属纳米颗粒为长短轴比为2.8-3.8的银椭球体。

11. 根据权利要求9所述的阵列基板,其特征在于,所述子像素区内还设置有薄膜晶体管,所述薄膜晶体管的漏极与有机电致发光器件的阳极相连接。

12. 一种显示装置,其特征在于,包括权利要求9-11中任意一项所述的阵列基板。

13. 一种阵列基板的制备方法,所述阵列基板划分为多个子像素区,所述子像素区内设置有有机电致发光器件,所述制备方法包括形成所述有机电致发光器件的阳极、阴极、形成在所述阳极和所述阴极之间的发光层、以及形成在所述阳极与所述发光层之间的空穴注入层的步骤,其特征在于,所述空穴注入层内形成有金属纳米颗粒,所述金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振频率与所述发光层的发光波长相匹配。

14. 根据权利要求13所述的阵列基板的制备方法,其特征在于,形成所述空穴注入层的步骤包括:

制备不同粒径或形貌或组成的金属纳米颗粒;

将所述金属纳米颗粒与用于形成空穴注入层的墨水混合均匀形成混合体系；

将所述混合体系采用喷墨打印的方式，喷涂形成在所述子像素区，干燥后形成包含有金属纳米颗粒的所述空穴注入层。

15. 根据权利要求 13 所述的阵列基板的制备方法，其特征在于，所述子像素区包括红色子像素区、绿色子像素区和蓝色子像素区，包含局域表面等离子共振峰在红色波长处的所述金属纳米颗粒的所述混合体系喷涂至所述红色子像素区内形成红色有机电致发光器件，包含局域表面等离子共振峰在绿色波长处的所述金属纳米颗粒的所述混合体系喷涂到所述绿色子像素区内形成绿色有机电致发光器件，包含局域表面等离子共振峰在蓝色波长处的所述金属纳米颗粒的所述混合体系喷涂到所述蓝色子像素区内形成蓝色有机电致发光器件。

16. 根据权利要求 13 所述的阵列基板的制备方法，其特征在于，所述金属纳米颗粒的制备方法包括：溅射法、蒸镀法、光刻法、水热法、化学合成法或电化学法。

17. 根据权利要求 13 所述的阵列基板的制备方法，其特征在于，所述金属纳米颗粒与用于形成空穴注入层的墨水通过超声法或化学修饰法混合均匀形成混合体系。

## 有机电致发光器件、阵列基板及其制备方法、显示装置

### 技术领域

[0001] 本发明属于显示技术领域,具体涉及一种有机电致发光器件、

[0002] 阵列基板及其制备方法和显示装置。

### 背景技术

[0003] 有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Diode,简称OLED)被誉为新一代平面显示器件,与目前主流的液晶显示器(Liquid Crystal Display,简称LCD)相比,具有自发光、视角宽、对比度高、反应时间快、面板厚度薄(平板化)、柔性显示等优势。有机电致发光器件的基本结构包括:阳极、阴极、以及在阳极层和阴极层之间的发光层。在外加电压作用下,电子和空穴分别从阴极方向和阳极方向注入,然后迁移并在发光层中相遇复合产生激子,激子的能量以光的形式衰减,即辐射出光。

[0004] 自1987年邓青云博士发表用真空蒸镀法制作多层薄膜式OLED的方法以来,OLED引起了学界及业界的广泛关注与研究。然而目前还有许多问题有待改善,其中,如何提高OLED的出光效率仍然是关键点之一。目前,为了提高出光效率通常采用两种方法:一种方法是提高内量子效率,另一种方法是提高外量子效率。其中,当光子入射到光敏器材的表面时,部分光子被吸收而激发光敏材料产生电子空穴对,形成电流,此时产生的电子与被吸收的光子数之比即内量子效率(internal quantum efficiency);而此时产生的电子与所有入射的光子数之比即外量子效率(external quantum efficiency)。

[0005] 内量子效率主要衡量注入载流子在发光层中复合产生的激子转变为光子耦合发光的部分占总激子数的比例。提高内量子效率可以通过材料性能的改善或使用磷光材料等方式,达到理论上接近100%的内量子效率发光。

[0006] 提高外量子效率即提高OLED的耦合出光效率,对于平面显示器件来说,通常激子发光只有20%左右的光子能够被提取出来,绝大部分(80%)的能量以多种模式被损耗掉,例如:发生在OLED的阳极与基板、基板与空气等折射或反射界面处的基板模式、发生在OLED的阳极与发光层界面之间的波导模式、发生在金属电极附近的表面等离子体(Surface Plasmon,简称SP)模式。其中,超过40%的光因为SP模式局限在OLED中,波导模式及基板模式局限的光各占15%与23%,由于金属吸收造成的损耗为4%,导致从发光层发出的光仅有大约20%左右能透出OLED进入到空气中被人眼看到。

[0007] 目前,出现了采用在基板表面增加微透镜、微腔结构来减少波导模式的损耗,或在基板上增加光栅或光子晶体减少全反射来改善基板模式的损耗,或是利用布拉格衍射技术等方法来提高出光效率。然而,微透镜通常只能解决照明领域的出光效率提高,而对于具有较精细尺寸的像素级别的显示领域仍难以实现;采用微腔结构通常会造OLED出光颜色的偏离和可视角度变窄,而光子晶体需要复杂的光刻工艺,制备工艺难度较大、实现困难,同时还可能存在光栅等带来的色偏等视角问题;采用布拉格衍射技术,通常需要通过多层具有高精度厚度的高、低折射率的材料交替层叠的方式来调节出光,并且对不同的发光颜色(如红R、绿G、蓝B)其最佳的布拉格衍射层厚度不同,因此必须通过多步沉积、掩膜曝

光、刻蚀的工艺才能实现 RGB 精确的厚度调节,这对全彩化的 OLED 显示器件制备技术而言难度很大,良率低,成本高。

[0008] 由上可知,如何把占损耗比例占最大的 SP 模式损耗的光耦合出来是有效提升 OLED 器件的外量子效率的方法;而且,对于全彩化的 OLED 器件而言,如何以一种简单实用的方法同时提升红、绿、蓝子像素的出光效率也是目前 OLED 领域亟待解决的技术问题。

## 发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题包括,针对现有的有机电致发光器件存在的上述不足,提供一种有机电致发光器件、阵列基板及其制备方法、显示装置,该有机电致发光器件具有较高的外量子效率,从而具有较高的出光效率。

[0010] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是有机电致发光器件包括阳极、阴极、设置在所述阳极和所述阴极之间的发光层、以及设置在所述阳极与所述发光层之间的空穴注入层,其中,所述空穴注入层内设置有金属纳米颗粒,所述金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振频率与所述发光层的发光波长相匹配。

[0011] 优选的是,所述金属纳米颗粒的粒径范围为 1nm-100nm。

[0012] 优选的是,所述金属纳米颗粒在所述空穴注入层中的掺杂浓度范围为 1% -20%。

[0013] 优选的是,所述金属纳米颗粒的形成材料为金、银、铝中的任意一种,或金、银、铝中任意一种的合金,或金、银、铝中的任意组合。

[0014] 优选的是,所述金属纳米颗粒的形态为球状、棱柱状、立方体状、笼状、核-壳结构中任意一种或组合。

[0015] 优选的是,所述金属纳米颗粒的制备方法包括:溅射法、蒸镀法、光刻法、水热法、化学合成法或电化学法。

[0016] 优选的是,用于形成所述空穴注入层的墨水与所述金属纳米颗粒的混合体系,采用喷墨打印的方式形成所述空穴注入层。

[0017] 优选的是,所述空穴注入层包括第一子空穴注入层和第二子空穴注入层,所述金属纳米颗粒设置于所述第一子空穴注入层内,所述第二子空穴注入层相对所述第一空穴注入层更靠近所述发光层。

[0018] 一种阵列基板,划分为多个子像素区,所述子像素区内设置有机电致发光器件,其中,所述有机电致发光器件采用上述的有机电致发光器件。

[0019] 优选的是,所述阵列基板包括红色有机电致发光器件、绿色有机电致发光器件和蓝色有机电致发光器件,红色有机电致发光器件、绿色有机电致发光器件和蓝色有机电致发光器件分别依次设置于相邻的三个所述子像素区内,红色有机电致发光器件的所述空穴注入层内的所述金属纳米颗粒为长短轴比为 9.5-10.5 的银椭球体,绿色有机电致发光器件的所述空穴注入层内的所述金属纳米颗粒为长短轴比为 1.5-2.5 的银椭球体,蓝色有机电致发光器件的所述空穴注入层内的所述金属纳米颗粒为长短轴比为 2.8-3.8 的银椭球体。

[0020] 优选的是,所述子像素区内还设置有薄膜晶体管,所述薄膜晶体管的漏极与有机电致发光器件的阳极相连接。

[0021] 一种显示装置,包括上述的阵列基板。

[0022] 一种阵列基板的制备方法,所述阵列基板划分为多个子像素区,所述子像素区内设置有机电致发光器件,所述制备方法包括形成所述有机电致发光器件的阳极、阴极、形成在所述阳极和所述阴极之间的发光层、以及形成在所述阳极与所述发光层之间的空穴注入层的步骤,其中,所述空穴注入层内形成有金属纳米颗粒,所述金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振频率与所述发光层的发光波长相匹配。

[0023] 优选的是,形成所述空穴注入层的步骤包括:

[0024] 制备不同粒径或形貌或组成的金属纳米颗粒;

[0025] 将所述金属纳米颗粒与用于形成空穴注入层的墨水混合均匀形成混合体系;

[0026] 将所述混合体系采用喷墨打印的方式,喷涂形成在所述子像素区,干燥后形成包含有金属纳米颗粒的所述空穴注入层。

[0027] 优选的是,所述子像素区包括红色子像素区、绿色子像素区和蓝色子像素区,包含局域表面等离子共振峰在红色波长处的所述金属纳米颗粒的所述混合体系喷涂至所述红色子像素区内形成红色有机电致发光器件,包含局域表面等离子共振峰在绿色波长处的所述金属纳米颗粒的所述混合体系喷涂到所述绿色子像素区内形成绿色有机电致发光器件,包含局域表面等离子共振峰在蓝色波长处的所述金属纳米颗粒的所述混合体系喷涂到所述蓝色子像素区内形成蓝色有机电致发光器件。

[0028] 优选的是,所述金属纳米颗粒的制备方法包括:溅射法、蒸镀法、光刻法、水热法、化学合成法或电化学法。

[0029] 优选的是,所述金属纳米颗粒与用于形成空穴注入层的墨水通过超声法或化学修饰法混合均匀形成混合体系。

[0030] 本发明的有机电致发光器件中,通过在空穴注入层中掺杂金属纳米颗粒,并使得金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振频率与发光层的发光波长相匹配,从而使得金属纳米颗粒与发光层中的发出的光子产生局域等离子体共振,增加有机电致发光器件的外量子效率,从而增强有机电致发光器件的出光效率,进而提高阵列基板的出光效率,进一步保证显示装置的显示效果;同时,采用喷墨打印的方式形成空穴注入层,简单实用,简化了制备工艺,提高了制备效率。

## 附图说明

[0031] 图1为本发明实施例1的有机电致发光器件的结构示意图;

[0032] 图2为本发明实施例1的金属纳米颗粒表面等离子体共振示意图;

[0033] 图3为图1中的有机电致发光器件应用为阵列基板中的一个子像素的示意图;

[0034] 图4为本发明实施例1的银纳米颗粒溶液的消光光谱示意图;

[0035] 图5为本发明实施例3的阵列基板的结构示意图;

[0036] 附图标记中:

[0037] 1- 阳极;2- 发光层;3- 阴极;4- 空穴注入层;5- 电子注入层;6- 金属纳米颗粒;7- 空穴传输层;

[0038] 10- 基底;11- 薄膜晶体管;12- 树脂层;131- 第一像素界定墙;132- 第二像素界定墙;

[0039] 20- 喷枪。

## 具体实施方式

[0040] 为使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合附图和具体实施方式对本发明有机电致发光器件、阵列基板及其制备方法、显示装置作进一步详细描述。

[0041] 实施例 1:

[0042] 如图 1 所示,本实施例提供一种有机电致发光器件,有机电致发光器件包括阳极 1、阴极 3、设置在阳极 1 和阴极 3 之间的发光层 2、以及设置在阳极 1 与发光层 2 之间的空穴注入层 4(Hole Injection Layer,简称 HIL),空穴注入层 4 内设置有金属纳米颗粒 6,其中,金属纳米颗粒 6 的局域表面等离子体共振频率与发光层 2 的发光波长相匹配。

[0043] 其中,金属纳米颗粒 6 的形成材料通常是惰性贵金属,比如可以为金、银、铝中的任意一种,或金、银、铝的合金,或金、银、铝中的任意组合;金属纳米颗粒 6 的形态为球状、棱柱状、立方体状、笼状、核-壳结构中任意一种或组合。

[0044] 优选的是,空穴注入层 4 内的金属纳米颗粒 6 的粒径范围为 1nm-100nm,其选择的原则是:金属纳米颗粒 6 的局域表面等离子体(Localized Surface Plasmon,简称 LSP)共振频率应与 OLED 中发光层的发光波长基本一致,以获得最大化的 LSP 共振增强效果。

[0045] 表面等离子体(Surface Plasmon,简称 SP)是指在金属表面存在的自由振动的电子受电子或光波激发,而与电子或光子相互作用产生的沿着金属表面传播的一种电子疏密波。其是一种电磁表面波,可以将光波横向限制在亚波长的尺度范围内,并且在近谐振频率附近其色散曲线平坦、光子态密度大,与周围介质相互作用时可以增强其自发辐射。该电子疏密波在表面处场强最大,在垂直于界面方向呈指数衰减场。如果金属表面非常粗糙或在金属的曲面结构(如球体、柱体等)附近,表面等离子体不能以波的形式沿界面传播,而是被局域在这些结构的表面附近,即是表面等离子体的局域化,此时表面等离子体 SP 即被称作局域表面等离子体 LSP。当尺寸接近或小于光波长的金属颗粒被光照后,其振荡电场使金属颗粒的电子云相对于原子核发生位移,由于电子云和原子核之间库仑引力的作用产生恢复力,引起电子云在原子核周围的振荡,这种电子云的集体振荡被称为局域表面等离子体共振,如图 2 所示为金属纳米颗粒表面等离子体共振示意图。

[0046] 发生局域表面等离子体共振时,金属颗粒周围的电磁场被大大增强。此时可以将金属颗粒视为一个纳米透镜,而振荡等离子是一个光子,其被强烈限制于一个纳米尺寸的颗粒之内。局域表面等离子体共振带来的一个重大效果就是:表面等离子体在激发光子(例如发光层的发光光子)的荧光诱导下,产生与荧光分子辐射波长一致的辐射,同时增大了体系的辐射衰减速率,减小了光子的荧光寿命,使荧光量子效率增大,荧光发射增强。

[0047] 本实施例提供的有机电致发光器件中,空穴注入层 4 中掺杂有金属纳米颗粒 6,根据上述的局域表面等离子体共振原理,金属纳米颗粒 6 对有机电致发光器件外量子效率  $\eta_{ext}$  的增强包括两部分,一是增加辐射失活速率,进而增强其内量子效率,二是增强其光提取效率,由于外量子效率  $\eta_{ext} = \text{光提取效率} \times \text{内量子效率}$ ,由于有机电致发光器件的外量子效率可以大大提高,经测试发现,也相应提高了出光效率。

[0048] 具体的,有机电致发光器件的外量子效率  $\eta_{ext}$  可以根据公式 (1) 得到:

$$[0049] \quad \eta_{ext} = C_{ext}^i h_{int} = C_{ext}^i \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{non}} \dots \dots \dots (1)$$

[0050] 公式 (1) 中  $C'_{\text{ext}}$  为光提取效率,  $h_{\text{int}}$  为内量子效率。而内量子效率  $h_{\text{int}}$  由辐射失活速率  $k_{\text{rad}}$  与辐射失活速率  $k_{\text{rad}}$  和非辐射失活速率  $k_{\text{non}}$  之和的比值决定。在通常的室温情况下, 有机电致发光器件的辐射失活速率  $k_{\text{rad}}$  要比非辐射失活速率  $k_{\text{non}}$  大, 导致一个中等水平的内量子效率  $h_{\text{int}}$ 。根据 Purcell 在 1946 年提出的激子辐射失活速率  $k_{\text{rad}}$  和光子态密度有关的原理, 当发光中心处在波长量级的微腔中时, 光子态密度发生增大, 引起激子自发辐射速率的增大, 从而提高了辐射失活的比例, 也即利用局域表面等离子体 LSP 提高 OLED 的内量子效率。进一步的, OLED 的发光层中大于全内反射角的、不能辐射出去的光可激发局域表面等离子体 LSP, 使其再次以光的方式辐射出去, 从而利用局域表面等离子体 LSP 提高 OLED 的光提取效率。可见, 利用局域表面等离子体 LSP 可以分别提高 OLED 的内量子效率和光提取效率, 根据公式 (1), 由于光提取效率和内量子效率分别得到了提高, 进而提高了 OLED 的外量子效率。

[0051] 对于如图 1 所示的有机电致发光器件, 激子在发光层 2 中复合并发出光子, 光经过空穴注入层 4 (或者还有其他的有机层, 例如电子注入层 5)、阳极 1 从底部透出 (图 1 所示的 OLED 为底发射型 OLED)。当入射光场作用于金属纳米颗粒 6 时, 金属纳米颗粒 6 内的电子将会随着入射光场做集体振荡, 如图 2 所示。当电子云偏离原子核时, 电子云和原子核之间的库仑引力相互作用, 使这些偏离的电子云向原子核重新靠近, 由此电子云在原子核附近振荡, 即为局域表面等离子体振荡; 当入射光的频率与自由电子的固有振荡频率一致时, 即形成局域表面等离子体共振。

[0052] 发生局域表面等离子体共振时, 即使一个很小的入射场也可引起很大的共振。当光作用于金属纳米颗粒 6 并产生局域表面等离子体共振时, 与等离子体振荡频率相当的光会被吸收或者散射, 此时所产生的吸收即等离子体共振吸收, 产生的散射即等离子体共振散射。这种电子的集体振荡称为偶极等离子体共振, 也有更高级次的振荡, 如四极子、多极子振荡, 这种等离子体共振将导致金属纳米颗粒 6 周围的局域场显著提高。

[0053] 本实施例的有机电致发光器件中, 金属纳米颗粒 6 对光学性质的调节主要取决于其局域表面等离子体的影响, 当一定频率的光场作用于金属纳米颗粒 6 产生表面等离子体共振时, 金属纳米颗粒 6 对光学性质的调节作用最大。共振频率主要与金属纳米颗粒的电子密度 (金属种类)、有效电子质量、颗粒尺寸、颗粒形状、颗粒周围介质 (或者说周围介电环境) 等因素有关, 通过调节金属纳米颗粒 6 的尺寸、形状、周围介质以及有序程度等, 可以比较方便的调节金属纳米颗粒的表面等离子体共振特性。

[0054] 以下将具体说明颗粒尺寸、颗粒成分、颗粒形状以及颗粒周围介质对金属纳米颗粒 6 的表面等离子体共振特性的影响。

[0055] (1) 颗粒尺寸的影响

[0056] 对于颗粒尺寸远小于入射波长的金属纳米颗粒 (例如 12-13nm 的金颗粒) 近似满足静电场, 偶极子共振占主导作用, 可以根据 Mie 理论计算模拟。对于较大的金属纳米颗粒 6 (例如 >25nm 的金颗粒), 高阶多极子效应占主导, 吸收峰向长波方向移动。由于相互作用的光波长与颗粒尺寸可比, 随着颗粒尺寸增大, 电场引起粒子的非均匀极化, 等离子体峰展宽。

[0057] (2) 颗粒成分的影响

[0058] 不同成分的金颗粒, 其发生局域等离子体共振的频率和强度也不一样。例如对

于金-银 (Au-Ag) 合金纳米颗粒而言,随着金的摩尔百分比增大,颗粒的表面等离子体共振吸收峰红移(即波长变长、频率降低),且吸收峰与金的摩尔百分比成线性关系。吸收波长与合金成分的这种依赖关系使得体系的吸收峰可以调节到某一特定的波长以满足光学应用需要。

### [0059] (3) 颗粒形状的影响

[0060] 金属纳米颗粒的形状对表面等离子体吸收特性产生更大的影响。例如,对于纳米棒形金颗粒,表面等离子体吸收峰将分裂为两个峰:沿纳米棒轴向振荡的纵向模式和垂直于轴向振荡的横向模式。横向模式的吸收峰在 520nm 附近,与球形颗粒的表面等离子体吸收峰一致,而纵向模式随着纳米棒长径比的增大红移。又例如,对于一体积与半径为 30nm 的球体一致的椭球体银纳米颗粒而言,其表面等离子共振峰随椭球体的长短轴比(即最大轴与最小轴比值)变化非常明显,当椭球体的长短轴比为 10 左右时,其共振峰在 650nm 左右,当椭球体的长短轴比接近 2 时,其共振峰在 520nm 左右,当椭球体的长短轴比接近 3.33 时,其共振峰在 460-475nm 左右。

### [0061] (4) 颗粒周围介质的影响

[0062] 周围介质包括溶剂种类、极性大小、基底或衬底材质等。在本实施例中周围介质主要指金属纳米颗粒所在的空穴注入层 HIL 的材料。总之,对于一个常见波长的发光光子而言,总是可以找到与其相匹配的金属纳米颗粒,使其与光子之间产生局域表面等离子体共振。

[0063] 在本实施例的有机电致发光器件中,在空穴注入层 4 掺杂的金属纳米颗粒 6 的浓度,应对 OLED 的电学性能不应造成负面影响,因此金属纳米颗粒 6 在空穴注入层 4 中的掺杂浓度一般要求控制在 20% wt 以下,例如:金属纳米颗粒 6 在空穴注入层 4 中的掺杂浓度范围为 1%-20%,以保证对空穴注入层 4 中的电学性能不会受到太大影响。空穴注入层 4 中掺杂的金属纳米颗粒 6 可以是均匀的掺杂也可以使非均匀的掺杂,比如说按照一定规则图形嵌入。

[0064] 本实施例的有机电致发光器件中,经过空穴注入层 4 中的金属纳米颗粒 6 对于光子的调节效果,即金属纳米颗粒 4 嵌入到了 OLED 的光路中,一方面可以利用局域表面等离子体共振效应增强有机电致发光器件的出光效率;另一方面还通过光散射效应,进一步提高出光效率。

[0065] 本实施例的有机电致发光器件的制备过程中,对于掺杂有金属纳米颗粒 6 的空穴注入层 4,可以通过制备合适粒径和形貌特征的金纳米颗粒 6,将其与用于形成空穴注入层 4 的墨水充分混合到一起,并用喷墨打印的方式按照合适的比例的均匀沉积成膜,从而形成空穴注入层 4。金属纳米颗粒 6 的特征及其在空穴注入层 4 中的分布状况决定了其表面等离子体共振的特性。本实施例采用喷墨打印技术,将包含金属纳米颗粒 6 的混合墨水打印到待成膜的子像素内,利用局域表面等离子体共振效应来增强 OLED 的外量子效率,大大简化了制备过程、提高了制备效率。

[0066] 在本实施例的有机电致发光器件的制备过程中:首先制备金属纳米颗粒 6,然后按常规的 OLED 的制备方法,在形成空穴注入层 4 的材料中掺杂金属纳米颗粒 6 完成空穴注入层的制备,进而完成 OLED 的制备。

[0067] 具体的,含有金属纳米颗粒 6 的空穴注入层 4 的制备方法如下:

[0068] 首先配置含有金属纳米颗粒 6 的墨水：将制得的金属纳米颗粒 6 与用于形成空穴注入层 4 的墨水预混合，得到空穴注入层混合体系，金属纳米颗粒 6 在空穴注入层 4 中的掺杂浓度范围为 1% -20%。其中，金属纳米颗粒 6 的消光光谱应与对应颜色的 OLED 的发光层的发光波长基本重叠，这样发生 LSP 共振，发光增强的效果比较明显。

[0069] 接着形成空穴注入层 4：将含有金属纳米颗粒 6 的空穴注入层混合体系，通过喷墨打印方式喷印到空穴注入层 4 的形成区域内，干燥后形成薄膜，得到含有金属纳米颗粒 6 的空穴注入层 4。金属纳米颗粒 6 的掺杂比例以不造成有机电致发光器件的电学性能下降为最低标准，同时光学性能达到最大化增益为佳。

[0070] 然后按一般的 OLED 制备流程制备器件，得到最终的 OLED。

[0071] 应用到显示技术领域，可以将 OLED 作为阵列基板中的一个子像素。如图 3 所示，阵列基板包括基底 10 以及形成在基底 10 上方的薄膜晶体管 11、树脂层 12，在树脂层 12 的上方还形成有像素界定墙（图 3 中所示为第一像素界定墙 131 和第二像素界定墙 132），OLED 限定在由相邻的像素界定墙形成的空间内。

[0072] 本实施例中，使用的金属纳米颗粒 6 一般需要提前制备，金属纳米颗粒 6 的制备方法包括：溅射法、蒸镀法、光刻法、水热法、化学合成法或电化学法，其中比较高效的制备方法是电化学法。下面以电化学合成法、化学还原法制备银 (Ag) 纳米颗粒和金 (Au) 纳米颗粒作进一步详细说明：

[0073] (1) Ag 纳米颗粒的制备：

[0074] A. 电化学合成法：

[0075] 将按照一定比例（根据需形成的 Ag 纳米颗粒的粒径大小可选择适当的比例）混合好的硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ )、柠檬酸钠、硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ ) 的混合溶液放入到电化学沉积池内；

[0076] 然后以 ITO 导电体（电化学中常用的阳极电极）为工作电极、铂为对电极、饱和甘汞为参比电极，采用双电位阶跃的办法进行沉积，得到沉积在 ITO 导电体表面的 Ag 纳米颗粒；

[0077] 利用外力将 Ag 纳米颗粒从 ITO 导电体表面刮下，得到分散的 Ag 纳米颗粒粉末。

[0078] 该方法可以通过控制电解液的浓度、跃阶电位和沉积时间，很好地控制形成的 Ag 纳米颗粒的形貌和大小，得到的 Ag 纳米颗粒的粒径大小范围为 10nm-100nm。

[0079] B. 化学还原法：

[0080] 用移液管量取 0.5ml 浓度为 0.1mol/l 的硝酸银溶液加入盛有 47.5ml 高纯水的烧瓶中，搅拌加热至沸腾；

[0081] 量取 2ml 质量分数为 1% 的柠檬酸三钠加入锥形瓶，沸腾状态下反应 1 小时。溶液状态从无色逐渐加深，变为浅褐色，最后变为墨绿色。这时停止加热，冷却至室温，得到需要的球形 Ag 纳米粒子溶液；

[0082] 上述利用化学还原法制备的 Ag 纳米颗粒，经显微镜测量其颗粒的大小分布在 76nm 左右。

[0083] 通过调节硝酸银和柠檬酸三钠的比例和反应时间可以得到粒径不同的 Ag 纳米颗粒溶液。

[0084] 图 4 所示为按照如上方法制备的球形 Ag 纳米颗粒的溶液的消光光谱。可以看到其在 428nm 左右有一个最大的等离子体共振峰，但是波形较宽，并在长波处有一定的拖尾

现象,这可能是因为制备的球形 Ag 纳米颗粒中还伴随有少量的其他不规则形状纳米颗粒,影响表面等离子体共振峰。

[0085] (2)Au 纳米颗粒的制备:

[0086] 化学还原法:

[0087] 通常采用湿法制备 Au 纳米颗粒,优选采用氯金酸的柠檬酸三钠还原法。标准的制备流程如下:

[0088] 在用王水洗净、淋洗、干燥后的玻璃器皿中,先加入一定量的纯水,再加入一定量的柠檬酸三钠溶液;

[0089] 加热至沸腾后,快速向急剧搅拌的柠檬酸三钠溶液中加入氯金酸溶液,继续加热搅拌;

[0090] 加热搅拌数分钟后,移去热源,并停止搅拌,冷却至室温,然后通过多次离心、清洗,收集得到干净的 Au 纳米颗粒。

[0091] 通过控制柠檬酸三钠和氯金酸的浓度以及两者的比例,来调节合成的 Au 纳米颗粒的粒径大小。例如,当柠檬酸三钠浓度为  $0.776\text{mol/l}$  (摩尔/升),氯金酸为  $2.13 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ,两者按照 1ml 和 20ml 的比例混合(纯水用量 200ml),得到的 Au 纳米颗粒的直径为 20nm 左右,吸收光谱峰值在 518nm 左右。

[0092] 本实施例提供了一种具有较高外量子效率的 OLED,其中空穴注入层中设置有金属纳米颗粒,该金属纳米颗粒与发光层中的发光光子配合,在满足共振的条件下产生局域表面等离子体共振增强效应,利用金属纳米颗粒表面形成的局域表面等离子体与发光分子的相互作用,进而调节其发光特性,减小 SP 模式造成的损耗,增强器件的外量子效率,从而有效提升 OLED 的出光效率;同时,其中的空穴注入层通过喷墨打印的方式形成,相比现有技术中为提高出光效率而采用的光栅或光子晶体方法,通过在空穴注入层中设置金属纳米颗粒的方式简单快捷,不需要复杂的光刻工艺,同时也不存在光栅等带来的色偏等视角问题;相比现有技术中为提高出光效率而采用的布拉格衍射技术,制备简单,不需设置复杂的高、低折射率材料层,也相应的不存在厚度及厚度精度的要求问题,制备难度小,简化了制备工艺,提高了制备效率。

[0093] 实施例 2:

[0094] 本实施例提供一种 OLED,本实施例与实施例 1 的区别在于,本实施例中 OLED 的空穴注入层为一个以上的子层,例如:空穴注入层包括第一子空穴注入层和第二子空穴注入层。

[0095] 在本实施例中,空穴注入层包括第一子空穴注入层和第二子空穴注入层,金属纳米颗粒设置于第一子空穴注入层内,第二子空穴注入层相对第一空穴注入层更靠近发光层。

[0096] 在本实施例中,将 OLED 中空穴注入层的结构进行了局部微调,主要涉及调节金属纳米颗粒与激子复合发光所在区域的距离,即可以先喷墨打印一薄层内部嵌有金属纳米颗粒的第一子空穴注入层,然后再在第一子空穴注入层上方打印一层无金属纳米颗粒的第二子空穴注入层。然后在第二子空穴注入层的上方形成发光层。

[0097] 与实施例 1 相比,本实施例能较好地实现波长的匹配以及发光增强效益的最大化,其出光效率大大增加。

[0098] 本实施例中 OLED 的空穴注入层的制备仍采用喷印方式,利用该法制备 OLED,制备工艺简单快捷,也不会造成 OLED 的色偏和视角问题,具有较强的使用价值。

[0099] 实施例 3:

[0100] 在本实施例提供一种阵列基板,该阵列基板包括实施例 1 或实施例 2 中的 OLED。

[0101] 如图 5 所示,该阵列基板划分为多个子像素区,子像素区内设置有机电致发光器件,阵列基板包括红色有机电致发光器件、绿色有机电致发光器件和蓝色有机电致发光器件,红色有机电致发光器件、绿色有机电致发光器件和蓝色有机电致发光器件分别依次设置于相邻的三个子像素区内,

[0102] 在本实施例中,子像素区内还设置有薄膜晶体管 (Thin Film Transistor, 简称 TFT),薄膜晶体管的漏极与有机电致发光器件的阳极相连接。如图 5 所示为常见的包含薄膜晶体管 11 主动型驱动 OLED 的阵列基板的结构,其包含:基底 10 以及位于基底 10 上方的薄膜晶体管 11,与薄膜晶体管 11 的漏极相连的阳极 1,阳极 1 与薄膜晶体管 11 之间有起到绝缘和平坦化作用的树脂层 12,起到限制子像素发光区域的像素界定墙(图 5 中由双层结构,即第一像素界定墙 131 和第二像素界定墙 132 组成),位于阳极 1 之上和像素界定墙之间的 OLED 各有机层,该有机层包括空穴注入层 6,空穴传输层 7,发光层 2,电子注入层 5 及阴极 3。

[0103] 阵列基板上的薄膜晶体管 11 可以为顶栅型也可以为底栅型。对于底发射型有机电致发光器件来说,即通过薄膜晶体管 11 驱动有机电致发光器件,激子在发光层 2 复合并激发出光子发光,光经过各有机层、阳极 1、子像素的开口部位等从基底 10 发射出来。

[0104] 在本实施例中,一个像素包括红、绿、蓝三个子像素,能够实现全彩显示。其中,填充在不同的发光子像素中的 OLED 的空穴注入层 4 中的金属纳米颗粒 6 在材料组成、颗粒尺寸(粒径)、形貌等方面不同,空穴注入层 4 内的金属纳米颗粒的粒径范围为 1nm-100nm,其选择的原则是:金属纳米颗粒 6 的 LSP 共振频率应与 OLED 在红、绿、蓝发光子像素区的发光波长基本一致,即具有最大化的 LSP 共振增强效果。

[0105] 一种优选的方案是,红色有机电致发光器件的空穴注入层内的金属纳米颗粒为长短轴比为 9.5-10.5 的银椭球体,绿色有机电致发光器件的空穴注入层内的金属纳米颗粒为长短轴比为 1.5-2.5 的银椭球体,蓝色有机电致发光器件的空穴注入层内的金属纳米颗粒为长短轴比为 2.8-3.8 的银椭球体。例如:红色有机电致发光器件的空穴注入层内的金属纳米颗粒为长短轴比为 10 的银椭球体(体积与半径近 30nm 的球体相等),绿色有机电致发光器件的空穴注入层内的金属纳米颗粒为长短轴比为 2 左右的银椭球体(体积与半径近 30nm 的球体相等)或者半径为近 10nm 的金球体,蓝色有机电致发光器件的空穴注入层内的金属纳米颗粒为长短轴比为 3.3 的银椭球体(体积与半径近 30nm 的球体相等)。在金属纳米颗粒 6 选择合适的情况下,能使得金属纳米颗粒 6 的表面等离子体的能量和发光层 2 所发出的光的不同波长对应,使各子像素内的金属纳米颗粒 6 分别可以与其所在的子像素内的发光层 2 所发出的光分子产生局域表面等离子体共振现象,从而有效增强 OLED 的外量子效率,提高 OLED 的出光效率。

[0106] 基于上述 OLED 结构的阵列基板,有机电致发光器件中不同颜色(红、绿、蓝)子像素区的空穴注入层 4 中掺杂不同粒径的金属纳米颗粒 6,通过金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应增强有机电致发光器件的外量子效率,有效地提高有机电致发光器件的出

光效率,进而提高阵列基板的出光效率。

[0107] 本实施例的阵列基板中,仍采用喷墨打印的方式将含有不同粒径的金属纳米颗粒的空穴注入层混合体系喷印到红、绿、蓝的子像素区内,经过干燥后得到含有金属纳米颗粒的空穴注入层。

[0108] 作为本发明的另一方面,本实施例还提供一种阵列基板的制备方法,阵列基板划分为多个子像素区,子像素区内设置有机电致发光器件,制备方法包括形成有机电致发光器件的阳极、阴极、形成在阳极和阴极之间的发光层、以及形成在阳极与发光层之间的空穴注入层的步骤,其中,空穴注入层内形成有金属纳米颗粒,金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振频率与发光层的发光波长相匹配。

[0109] 优选的是,形成空穴注入层的步骤包括:

[0110] 制备不同粒径或形貌或组成的金属纳米颗粒;

[0111] 将金属纳米颗粒与用于形成空穴注入层的墨水混合均匀形成混合体系;

[0112] 将混合体系采用喷墨打印的方式,喷涂形成在子像素区,干燥后形成包含有金属纳米颗粒的空穴注入层。

[0113] 优选的,子像素区包括红色子像素区、绿色子像素区和蓝色子像素区,包含局域表面等离子共振峰在红色波长处的金属纳米颗粒的混合体系喷涂至红色子像素区内形成红色有机电致发光器件,包含局域表面等离子共振峰在绿色波长处的金属纳米颗粒的混合体系喷涂到绿色子像素区内形成绿色有机电致发光器件,包含局域表面等离子共振峰在蓝色波长处的金属纳米颗粒的混合体系喷涂到蓝色子像素区内形成蓝色有机电致发光器件。

[0114] 优选的,金属纳米颗粒的制备方法包括:溅射法、蒸镀法、光刻法、水热法、化学合成法或电化学法。

[0115] 优选的,金属纳米颗粒与用于形成空穴注入层的墨水通过超声法或化学修饰法混合均匀形成混合体系。

[0116] 具体的阵列基板制备过程为:首先在薄膜晶体管 11 的上方依次形成树脂层 12、有机电致发光器件的阳极 1、像素界定墙(包括第一子像素界定墙 131 和第二子像素界定墙 132);

[0117] 然后配置含有金属纳米颗粒 6 的空穴注入层混合体系:将制得的不同粒径的金属纳米颗粒 6(图 5 中 6-1、6-2、6-3 代表不同粒径)分别与形成空穴注入层 4 的墨水混合,得到可以空穴注入层混合体系。其中,金属纳米颗粒 6 的消光光谱应与对应颜色的 OLED 的发光层的发光波长基本重叠,使得容易产生局域表面等离子体共振现象,出光增强的效果比较明显。

[0118] 接着形成空穴注入层 4:将含有不同粒径的金属纳米颗粒 6 的空穴注入层墨水,通过喷墨打印设备(例如图 5 中的喷枪 20)分别涂覆到红、绿、蓝子像素区内,干燥后成膜,得到含有金属纳米颗粒 6 的空穴注入层 4。金属纳米颗粒 6 的掺杂比例以不造成有机电致发光器件的电学性能下降为最低标准,同时光学性能达到最大化增益为佳。

[0119] 最后形成发光层 2、电子注入层 5、阴极 3,形成阵列基板。

[0120] 本实施例的阵列基板中,针对全彩的红、绿、蓝子像素区中的 OLED 的出光效率同时增强的需求,在不同子像素区内的空穴注入层中掺入不同粒径的金属纳米颗粒(例如图 5 中所示的 6-1,6-2 和 6-3),并且采用喷墨打印的方式将含有金属纳米颗粒的空穴注入层

墨水喷印在相应子像素区内成膜,达到同时增强红、绿、蓝子像素的外量子效率的目的,从而提高阵列基板的出光效率;同时,采用喷墨打印的方式形成空穴注入层,简单实用,简化了制备工艺,提高了制备效率。

[0121] 具体的,本实施例的阵列基板中,利用增强 OLED 外量子效率的方法,使得阵列基板的出光效率得到有效提高,具有如下优势:

[0122] (1) 利用金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振 (Local Surface Plasmon, 简称 LSP) 效应来增强 OLED 的外量子效率,相对于利用微腔效应提高光提取效率,进而增加外量子效率的方法,不存在色偏(颜色的偏离)和视角(可视角度变窄)的问题,同时也不存在微腔制备过程中对膜层厚度控制要求非常严格的问题,使得阵列基板能提供较好的显示效果;

[0123] (2) 利用喷墨打印的方式将不同粒径的金属纳米颗粒随用于形成空穴注入层的墨水一起喷印成膜,制程简单,相对于利用不同厚度的布拉格衍射层改变 OLED 的出光效率的方式而言,可以大大节省由于不同颜色的子像素区对应的布拉格衍射层不一样而带来的制造工艺的复杂性(通常需要针对不同颜色子像素区多次重复沉积、曝光、显影、刻蚀等步骤)。

[0124] 实施例 4:

[0125] 本实施例提供一种显示装置,其包括实施例 3 的阵列基板。

[0126] 该显示装置可以为:手机、平板电脑、电视机、显示器、笔记本电脑、数码相框、导航仪等任何具有显示功能的产品或部件。

[0127] 本实施例的显示装置中具有实施例 3 中的阵列基板,由于其采用的阵列基板具有更好的显示效果,使得相应的显示装置具有更好的显示效果,视觉效果更好。

[0128] 当然,本实施例的显示装置中还可以包括其他常规结构,如电源单元、显示驱动单元等,这里不再赘述。

[0129] 可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本发明的精神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

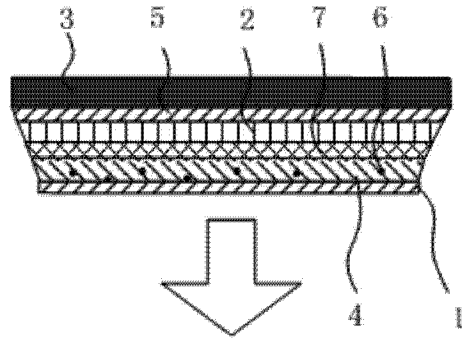


图 1

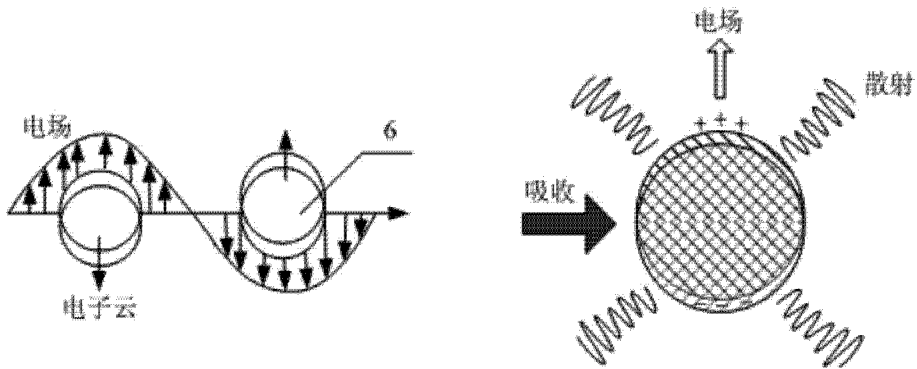


图 2

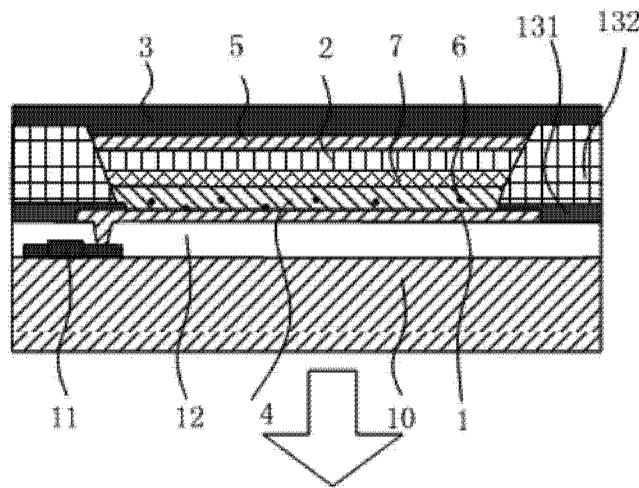


图 3

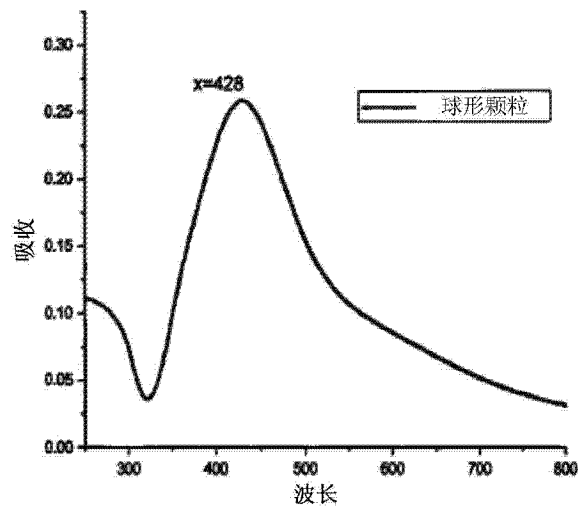


图 4

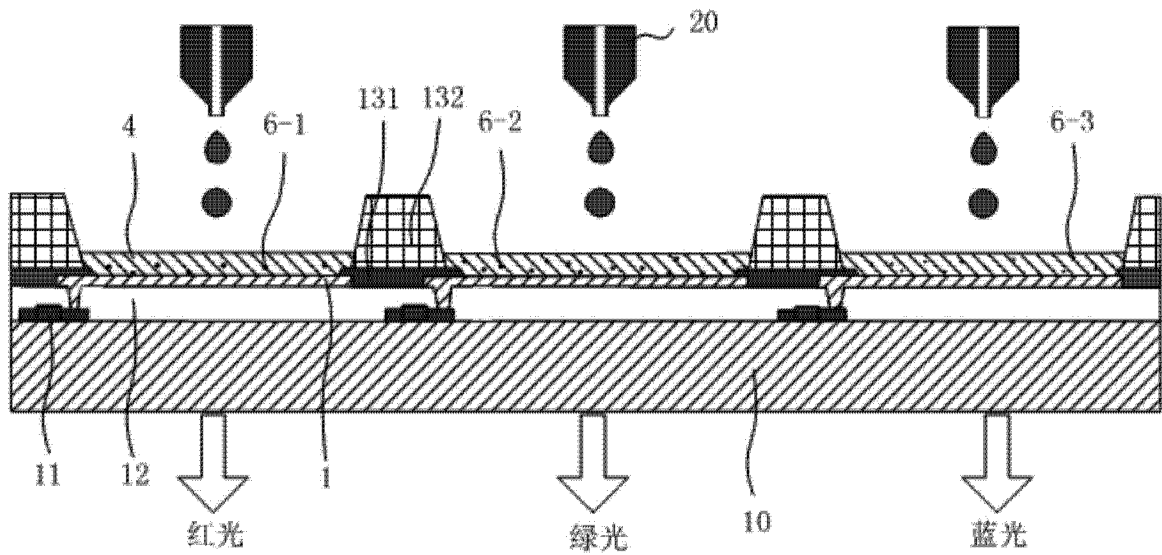


图 5

专利名称(译)	有机电致发光器件、阵列基板及其制备方法、显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">CN104103766A</a>	公开(公告)日	2014-10-15
申请号	CN201410302840.3	申请日	2014-06-27
[标]申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
[标]发明人	代青 侯文军 刘则		
发明人	代青 侯文军 刘则		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/52 H01L51/54 H01L51/56 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/5262 H01L27/3211 H01L27/3244 H01L27/3248 H01L51/0004 H01L51/0005 H01L51/5056 H01L51/5088 H01L51/56 H01L2227/323 H01L2251/301 H01L2251/5369 H01L27/3246 H01L27/3274		
代理人(译)	陈源		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明属于显示技术领域，涉及一种有机电致发光器件、阵列基板及其制备方法和显示装置。该有机电致发光器件包括阳极、阴极、设置在阳极和阴极之间的发光层、以及设置在阳极与发光层之间的空穴注入层，其中，空穴注入层内设置有金属纳米颗粒，金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振频率与发光层的发光波长相匹配。该有机电致发光器件在空穴注入层中掺杂金属纳米颗粒，金属纳米颗粒的局域表面等离子体共振频率与发光层的发光波长相匹配，使得金属纳米颗粒与光子产生局域等离共振，增强有机电致发光器件的出光效率，进而提高阵列基板的出光效率；同时，采用喷墨打印的方式形成空穴注入层，简单实用，简化了制备工艺，提高了制备效率。

