



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106654057 A

(43)申请公布日 2017. 05. 10

(21)申请号 201611008997.0

(22)申请日 2016.11.16

(71)申请人 福建师范大学

地址 350000 福建省福州市仓山区上三路8号

(72)发明人 甄红宇 凌启淡 张春雷 陈韵翔

(74)专利代理机构 福州市博深专利事务所(普通合伙) 35214

代理人 林志峥

(51)Int.Cl.

H01L 51/56(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

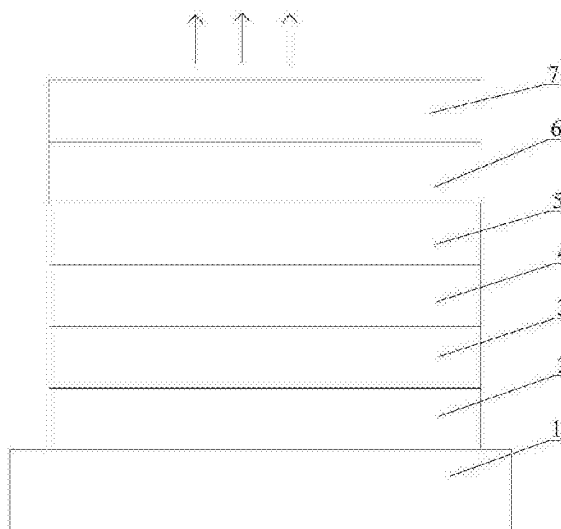
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种聚合物电致发光器件及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种聚合物电致发光器件及其制备方法,聚合物电致发光器件的制备方法包括以下步骤:步骤1:将衬底进行亲水处理;步骤2:采用无电沉积的方法在亲水处理后的衬底上形成金属电极;步骤3:通过溶液成膜法在所述金属电极上制备聚合物发光层,通过溶液成膜法在聚合物发光层上制备透明电极;一种聚合物电致发光器件至少包括从底层到顶层依次层叠的衬底、金属电极、聚合物发光层及透明电极。本发明的制备成本更低,这种全溶液的制备工艺可以更好得与卷对卷大面积工艺集成。



1. 一种聚合物电致发光器件的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1:将衬底进行亲水处理;

步骤2:采用无电沉积的方法在亲水处理后的衬底上形成金属电极;

步骤3:通过溶液成膜法在所述金属电极上制备聚合物发光层,通过溶液成膜法在聚合物发光层上制备透明电极。

2. 根据权利要求1所述的聚合物电致发光器件的制备方法,其特征在于,所述步骤2的具体操作为:将亲水处理后的衬底浸泡于银离子与还原剂的混合液中。

3. 根据权利要求1所述的聚合物电致发光器件的制备方法,其特征在于,所述衬底为玻璃衬底、硅片衬底或柔性塑料衬底;所述金属电极为银电极。

4. 根据权利要求1所述的聚合物电致发光器件的制备方法,其特征在于,所述透明电极采用导电性聚合物溶液或导电性聚合物与银纳米线混合溶液制备而成。

5. 根据权利要求1所述的聚合物电致发光器件的制备方法,其特征在于,还包括通过溶液成膜法在所述金属电极与聚合物发光层之间制备电子传输层;通过溶液成膜法在所述电子传输层与聚合物发光层之间制备空穴阻挡层;通过溶液成膜法在所述聚合物发光层与透明电极之间制备空穴传输层。

6. 根据权利要求1或5所述的聚合物电致发光器件的制备方法,其特征在于,所述溶液成膜法包括旋涂、刷涂、喷涂、辊涂、涂布、流涎、软压印、喷墨打印、丝网印刷和印刷。

7. 一种根据权利要求1-5任意一项所述的聚合物电致发光器件的制备方法所制得的聚合物电致发光器件,其特征在于,至少包括从底层到顶层依次层叠的衬底、金属电极、聚合物发光层及透明电极。

一种聚合物电致发光器件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及发光、照明及显示领域，具体涉及一种聚合物电致发光器件及其制备方法。

背景技术

[0002] 1987年Tang及其合作者报道了第一个非晶体有机电致发光器件(OLEDs)，1990年Friend及其合作者报道了第一个聚合物电致发光器件。从此以后，有机电致发光(O/PLEDs)的研究进入了一个全新的阶段。有机电致发光在显示及照明技术方面已经显示出了广阔的应用前景。它具有驱动电压低(可与集成电路电压相匹配)、响应时间短、发光亮度和发光效率高以及易于调制颜色实现全色显示等优点；加上有机材料还具有轻便、柔性强、易加工等特点，这都是传统的无机电致发光材料和液晶显示器所无法比拟的。由于有机电致发光材料具有应用于超薄大面积平面显示、制作可折叠的“电子报纸”以及高效率的野外和室内照明器件等相当广阔的开发和应用前景，有机电致发光已成为电致发光领域内的研究热点。

[0003] 其中，聚合物电致发光器件PLEDs因为聚合物电致发光材料优良的溶液成型加工特性更倍受关注。旋涂、涂布、喷涂、打印等溶液成膜工艺可以避免高真空高温设备对电能的消耗，在节能环保方面有突出的意义。

[0004] 申请号为200810220664.3的中国专利公开了一种聚合物电致发光器件及其制备方法，所述器件由玻璃衬底，阳极，阳极缓冲层，发光层和阴极依次层叠构成，所述阳极缓冲层的制备过程包括：在金属电导率的阳极表面涂覆聚(3,4-二氧乙基噻吩)-聚(对苯乙烯磺酸)水悬浮液，形成厚度介于10-500纳米且具有高法向电阻率的阳极缓冲层；在聚(3,4-二氧乙基噻吩)-聚(对苯乙烯磺酸)水悬浮液中掺入多元醇或极性溶剂，再将该水悬浮液涂覆在所述具有高法向电阻率的阳极缓冲层上，获得法向电阻率介于 1×10^5 欧姆·厘米和 2×10^6 欧姆·厘米之间、厚度介于1-100纳米的阳极缓冲层。该方法只实现了部分功能层采用溶液加工，一定程度降低了制造成本，但上下电极仍采用真空镀膜技术，仍需消耗较高的电能，成本仍然较高。

[0005] 因此，有必要发明一种成本低的聚合物电致发光器件及其制备方法。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是：提供一种成本低的聚合物电致发光器件及其制备方法。

[0007] 为了解决上述技术问题，本发明采用的技术方案为：

[0008] 一种聚合物电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

[0009] 步骤1：将衬底进行亲水处理；

[0010] 步骤2：采用无电沉积的方法在亲水处理后的衬底上形成金属电极；

[0011] 步骤3：通过溶液成膜法在所述金属电极上制备聚合物发光层，通过溶液成膜法在聚合物发光层上制备透明电极。

[0012] 一种根据上述制备方法制得的聚合物电致发光器件,至少包括从底层到顶层依次层叠的衬底、金属电极、聚合物发光层及透明电极。

[0013] 本发明的有益效果在于:通过对衬底进行表面能处理提高其亲水性以方便金属在衬底的生长,加快无电沉积;采用无电沉积的方法在衬底上制备金属电极的聚合物电致发光器件,可以避免高真空高温设备对电能的消耗,降低了聚合物电致发光器件的制备成本;采用溶液成膜法制备聚合物发光层及透明电极可以进一步降低制备成本;由于镀膜机蒸镀仓的大尺寸对真空设备和动力要求非常高,真空镀膜技术在一定程度上限制了所制备金属的面积和质量,而本发明制备方法所制得的聚合物电致发光器件能更加充分发挥聚合物电致发光器件的大面积低成本制备优势。

附图说明

[0014] 图1为本发明实施例1的聚合物电致发光器件的制备方法制得的金属银电极。

[0015] 图2为本发明实施例1的聚合物电致发光器件的结构示意图。

[0016] 图3为本发明实施例1的聚合物电致发光器件的电流效率-亮度-电流密度特性的曲线图。

[0017] 图4为本发明实施例2的聚合物电致发光器件的结构示意图。

[0018] 图5为本发明实施例2的聚合物电致发光器件的电流密度-亮度-电流效率的曲线图。

[0019] 图6为本发明实施例3的聚合物电致发光器件的结构示意图。

[0020] 图7为本发明实施例3的聚合物电致发光器件的电流密度-亮度-电流效率的曲线图。

[0021] 标号说明:

[0022] 1-衬底;2-金属电极;3-电子传输层;4-空穴阻挡层;5-聚合物发光层;6-空穴传输层;7-透明电极。

具体实施方式

[0023] 为详细说明本发明的技术内容、所实现目的及效果,以下结合实施方式并配合附图予以说明。

[0024] 请参照图1至图7,一种聚合物电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0025] 步骤1:将衬底1进行亲水处理;

[0026] 步骤2:采用无电沉积的方法在亲水处理后的衬底1上形成金属电极2;

[0027] 步骤3:通过溶液成膜法在所述金属电极2上制备聚合物发光层5,通过溶液成膜法在聚合物发光层5上制备透明电极7。

[0028] 从上述描述可知,本发明的有益效果在于:通过对衬底进行表面能处理提高其亲水性以方便金属在衬底的生长,加快无电沉积;采用无电沉积的方法在衬底上制备金属电极的聚合物电致发光器件,可以避免高真空高温设备对电能的消耗,降低了聚合物电致发光器件的制备成本;采用溶液成膜法制备聚合物发光层及透明电极可以进一步降低制备成本;由于镀膜机蒸镀仓的大尺寸对真空设备和动力要求非常高,真空镀膜技术在一定程度上限制了所制备金属的面积和质量,而本发明制备方法所制得的聚合物电致发光器件能更

加充分发挥聚合物电致发光器件的大面积低成本制备优势。

[0029] 进一步的,所述步骤2的具体操作为:将亲水处理后的衬底1浸泡于银离子与还原剂的混合液中。

[0030] 进一步的,在步骤1与步骤2之间还包括将催化剂、聚合物载体及去离子水的混合液通过丝网印刷在亲水处理后的衬底1上,采用还原剂溶液将衬底1上的钯离子还原成金属钯。

[0031] 进一步的,在步骤1与步骤2之间还包括将催化剂、聚合物载体及去离子水的混合液通过软压印在亲水处理后的衬底1上,采用还原剂溶液将衬底1上的钯离子还原成金属钯。

[0032] 进一步的,在步骤1与步骤2之间还包括将亲水处理后的衬底1浸泡在钯催化剂的稀溶液中,采用还原剂溶液将衬底1上的钯离子还原成金属钯。

[0033] 进一步的,所述衬底1为玻璃衬底、硅片衬底或柔性塑料衬底;所述金属电极2为银电极,所述金属电极优选银电极,但不局限于银电极。

[0034] 进一步的,所述透明电极7采用导电性聚合物溶液或导电性聚合物与银纳米线混合溶液制备而成。

[0035] 进一步的,所述透明电极7采用高导电性聚4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)水溶液制备而成,型号为PH1000,厚度优选于50-300纳米以保证较好的透过率和导电率。

[0036] 进一步的,还包括通过溶液成膜法在所述金属电极2与聚合物发光层5之间制备电子传输层3;通过溶液成膜法在所述电子传输层3与聚合物发光层5之间制备空穴阻挡层4;通过溶液成膜法在所述聚合物发光层5与透明电极7之间制备空穴传输层6。

[0037] 进一步的,所述电子传输层3的材质为氧化锌或氧化钛,通过将氧化锌或氧化钛分散或溶解于溶剂中,再通过旋涂、打印等溶液成膜法制备成电子传输层3。

[0038] 由上述描述可知,氧化锌或氧化钛相对其他材质具有良好的电子传输性能。

[0039] 进一步的,所述空穴阻挡层4为具有较宽带隙的介质薄膜,如线型或枝化聚醚酰亚胺(PEIE或PEI)或具有磺酸基取代基的聚芴。

[0040] 由上述描述可知,空穴阻挡层为具有较宽带隙的介质薄膜,有利于电子注入,不利于空穴传输。

[0041] 进一步的,所述空穴传输层6为氧化钨、氧化镍、氧化钼薄膜,PH500等导电聚合物也可以作为空穴传输层材料。

[0042] 进一步的,所述溶液成膜法包括旋涂、刷涂、喷涂、辊涂、涂布、流涎、软压印、喷墨打印、丝网印刷和印刷。

[0043] 一种根据上述制备方法制得的聚合物电致发光器件,至少包括从底层到顶层依次层叠的衬底1、金属电极2、聚合物发光层5及透明电极7。

[0044] 从上述描述可知,本发明的有益效果在于:由于镀膜机蒸镀仓的大尺寸对真空设备和动力要求非常高,真空镀膜技术在一定程度上限制了所制备金属的面积和质量,而本发明制备方法所制得的聚合物电致发光器件能更加充分发挥聚合物电致发光器件的大面积低成本制备优势。

[0045] 实施例1

[0046] 请参照图1至图3,一种聚合物电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0047] 选用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为衬底1;

[0048] 步骤1:通过浓硫酸与双氧水1:3的混合溶液等强极性溶液对PET衬底进行亲水处理,使得衬底1暴露更多的羟基,提高PET衬底的亲水性;

[0049] 步骤1与步骤2之间:通过丝网印刷将催化剂体系刷在特定区域,成分为:氯化钯铵 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ (23mg),聚乙二醇(PEG) (5g, $M_w=4000\text{g/mol}$) 以及去离子水(2.3g);印刷后静置30分钟左右,用等离子体清洗机轰击2分钟;最后使用去离子水充分洗去表面墨水,准备生长金属电极;首先需要配置A、B两种溶液:A为NaOH(12g/L)和酒石酸钾钠(29g/L)的水溶液;B为45mL/L的甲醛水溶液。将A、B溶液按1:1充分混合后,将基板浸没在A、B的混合溶液中,将Pd离子还原成Pd。

[0050] 步骤2:将上述衬底用去离子水清洗干净,放入5g/L $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 和50g/L酒石酸钾钠的混合水溶液2分钟左右生长80纳米左右的银薄膜(金属电极),可以通过控制时间的长短来控制金属电极的厚度;

[0051] 电子传输层3为氧化锌纳米粒子的乙二醇单甲醚溶液,旋涂在银电极上,并在80℃加热1个小时形成30-70纳米厚度的薄膜;

[0052] 空穴阻挡层4为PEI乙二醇单甲醚稀溶液(0.5%)在氧化锌上在旋涂成膜,然后在100℃退火10分钟;

[0053] 步骤3:聚合物发光层5为发光聚合物聚(对苯撑-乙烯)(P-PPV)的氯苯溶液旋涂成膜,在60℃退火30分钟;

[0054] 空穴传输层6为氧化钨异丙醇溶液,旋涂在聚合物发光层上,在60℃退火10分钟;

[0055] 透明电极7为高导电性聚4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)水溶液制备而成,型号为PH1000,通过旋涂成膜(1000rpm,60s),厚度约为120纳米,80℃加热0.5个小时后,整个器件制备完毕。

[0056] 有效区域通过硅胶条遮挡;聚合物电致发光器件结构如图2,经过测试性能图如图3。

[0057] 实施例2

[0058] 请参照图4至图5,一种聚合物电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0059] 选用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PEN)为衬底1;

[0060] 步骤1:通过氧等离子体轰击,提高PEN衬底的亲水性;

[0061] 步骤1与步骤2之间:通过软的硅橡胶印章将催化剂体系印在特定区域,成分为:氯化钯铵 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ (23mg),聚乙二醇(PEG) (5g, $M_w=4000\text{g/mol}$) 以及去离子水(3.3g);印刷后静置30分钟左右,用等离子体清洗机轰击2分钟;最后使用去离子水充分洗去表面墨水,准备生长金属电极2;首先需要配置A、B两种溶液:A为NaOH(12g/L)和酒石酸钾钠(29g/L)的水溶液;B为45mL/L的甲醛水溶液。将A、B溶液按1:1充分混合后,将基板浸没在A、B的混合溶液中,将Pd离子还原成Pd。

[0062] 步骤2:将上述衬底1用去离子水清洗干净,放入5g/L $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 和50g/L酒石酸钾钠的混合水溶液2分钟左右生长80纳米左右的银薄膜(金属电极),可以通过控制时间的长短来控制金属电极2的厚度;

[0063] 电子传输层3为氧化锌纳米粒子的乙二醇单甲醚溶液,旋涂在银电极上,并在80℃

加热1个小时形成30-70纳米厚度的薄膜；

[0064] 空穴阻挡层4为磺酸基取代基的聚芴(PFN)的甲醇溶液在氧化锌上在旋涂成膜,然后在110℃退火10分钟；

[0065] 步骤3:聚合物发光层5为发光聚合物聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)对苯撑乙烯](MEH-PPV)的氯苯溶液旋涂成膜,在60℃退火30分钟；

[0066] 透明电极7为高导电性聚4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)水溶液制备而成,型号为PH1000,通过旋涂成膜(1200rpm,60s),厚度约为110纳米,80℃加热0.5个小时后,整个器件制备完毕。

[0067] 有效区域通过硅胶条遮挡;聚合物电致发光器件结构如图4,经过测试性能图如图5。

[0068] 实施例3

[0069] 请参照图6至图7,一种聚合物电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0070] 选用聚酰亚胺(PI)为衬底1;

[0071] 步骤1:先将设计好的掩膜遮挡PI衬底,通过氧等离子体轰击,提高特定区域PI衬底的亲水性;

[0072] 步骤1与步骤2之间:配置一定浓度的钯催化剂溶液,将表面处理后的PI衬底浸泡在钯催化剂溶液一个小时。最后使用去离子水充分洗去表面溶液,准备生长金属电极2;首先需要配置A、B两种溶液:A为NaOH(12g/L)和酒石酸钾钠(29g/L)的水溶液;B为45mL/L的甲醛水溶液。将A、B溶液按1:1充分混合后,将基板浸没在A、B的混合溶液中,将Pd离子还原成Pd。

[0073] 步骤2:将上述衬底用去离子水清洗干净,放入5g/L $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 和50g/L酒石酸钾钠的混合水溶液2分钟左右生长80纳米左右的银薄膜(金属电极),可以通过控制时间的长短来控制金属电极2的厚度;

[0074] 电子传输层3为氧化锌纳米粒子的氯仿溶液,旋涂在银电极上,并在80℃加热半个小时形成30-70纳米厚度的薄膜;

[0075] 步骤3:聚合物发光层5为发光聚合物聚(烷氧基苯取代对苯撑-乙烯)(P-PPV)的氯苯溶液旋涂成膜,在60℃退火30分钟;

[0076] 透明电极7为高导电性聚4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)水溶液制备而成,型号为PH1000,通过旋涂成膜(1200rpm,60s),厚度约为110纳米,80℃加热0.5个小时后,整个器件制备完毕。

[0077] 有效区域通过硅胶条遮挡;聚合物电致发光器件结构如图6,经过测试性能图如图7。

[0078] 综上所述,本发明提供一种聚合物电致发光器件的制备方法,通过对衬底进行表面能处理提高其亲水性以方便金属在衬底的生长,加快无电沉积;采用无电沉积的方法在衬底上制备金属电极的聚合物电致发光器件,可以避免高真空高温设备对电能的消耗,降低了聚合物电致发光器件的制备成本;采用溶液成膜法制备聚合物发光层及透明电极可以进一步降低制备成本;由于镀膜机蒸镀仓的大尺寸对真空设备和动力要求非常高,真空镀膜技术在一定程度上限制了所制备金属的面积和质量,而本发明制备方法所制得的聚合物电致发光器件能更加充分发挥聚合物电致发光器件的大面积低成本制备优势

[0079] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等同变换,或直接或间接运用在相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

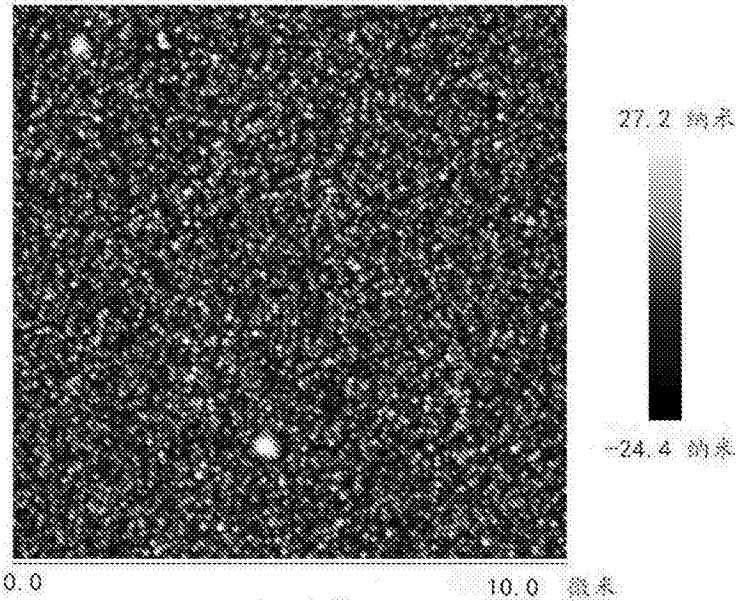


图1

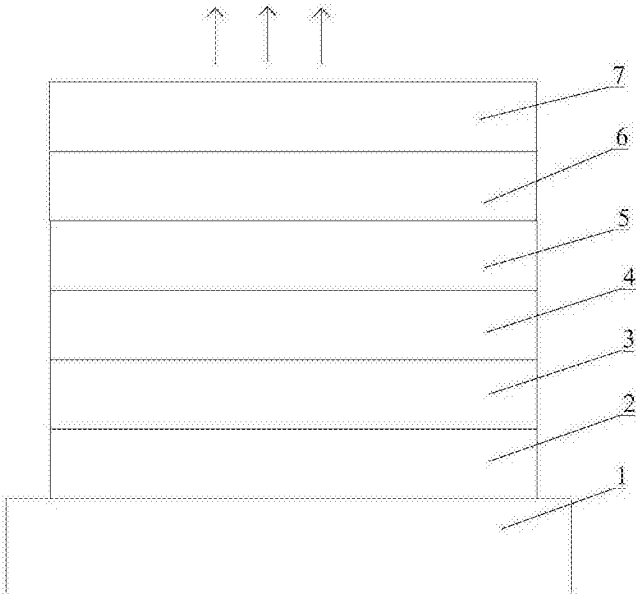


图2

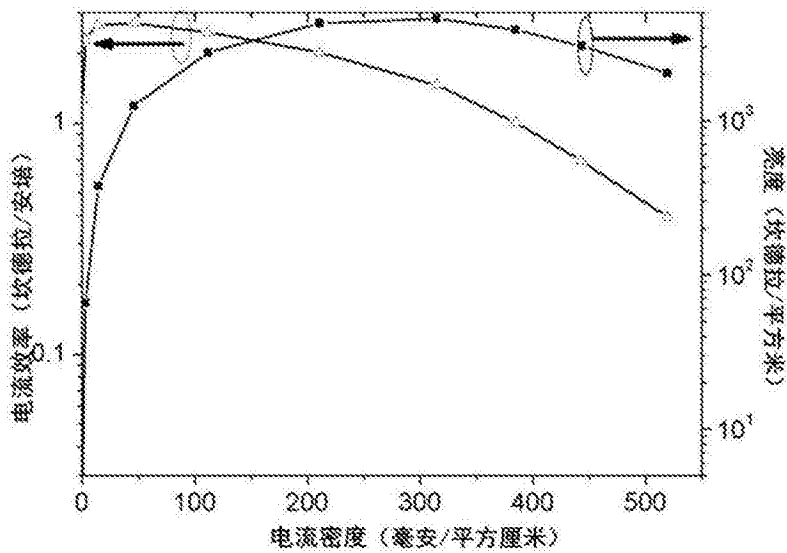


图3

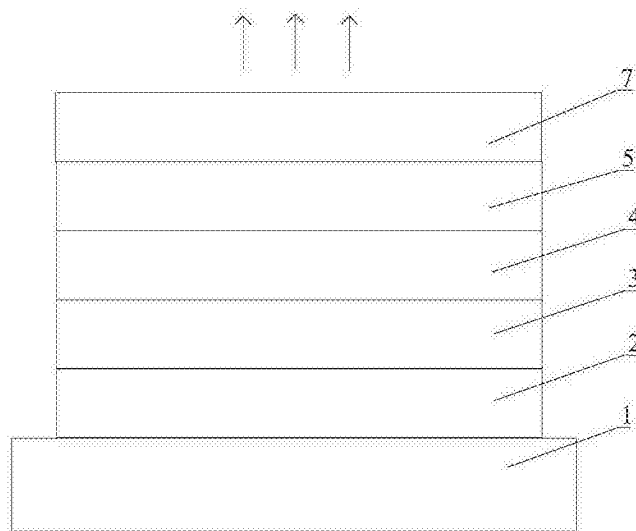


图4

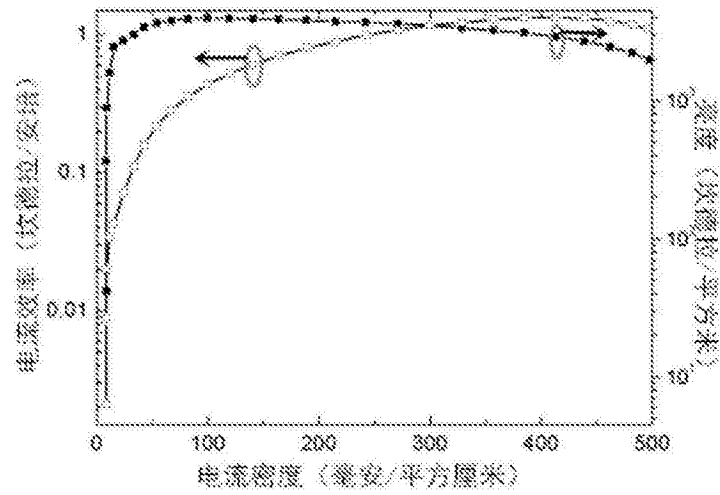


图5

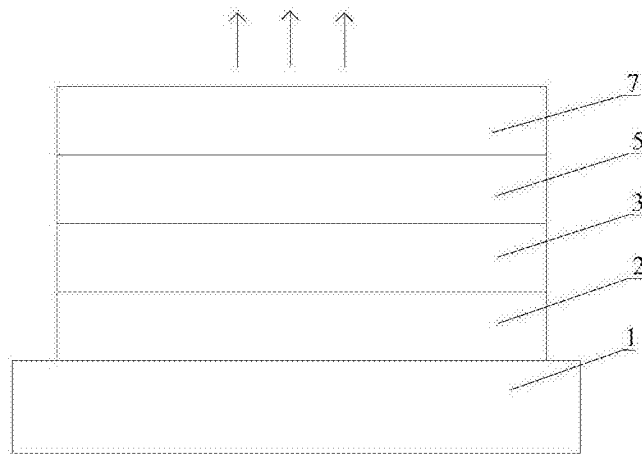


图6

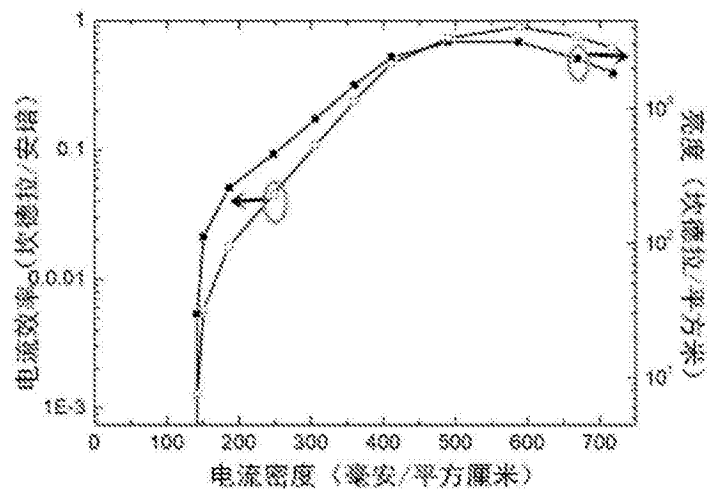


图7

专利名称(译)	一种聚合物电致发光器件及其制备方法		
公开(公告)号	CN106654057A	公开(公告)日	2017-05-10
申请号	CN201611008997.0	申请日	2016-11-16
[标]申请(专利权)人(译)	福建师范大学		
申请(专利权)人(译)	福建师范大学		
当前申请(专利权)人(译)	福建师范大学		
[标]发明人	甄红宇 凌启淡 张春雷 陈韵翔		
发明人	甄红宇 凌启淡 张春雷 陈韵翔		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0003		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种聚合物电致发光器件及其制备方法，聚合物电致发光器件的制备方法包括以下步骤：步骤1：将衬底进行亲水处理；步骤2：采用无电沉积的方法在亲水处理后的衬底上形成金属电极；步骤3：通过溶液成膜法在所述金属电极上制备聚合物发光层，通过溶液成膜法在聚合物发光层上制备透明电极；一种聚合物电致发光器件至少包括从底层到顶层依次层叠的衬底、金属电极、聚合物发光层及透明电极。本发明的制备成本更低，这种全溶液的制备工艺可以更好得与卷对卷大面积工艺集成。

