



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101916831 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 201010215049.0

审查员 孙孟相

(22) 申请日 2010.06.30

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381 号

(72) 发明人 郑华 曹镛 彭俊彪 王坚 汪青  
郑奕娜 陈海波 张赤

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限  
公司 44102

代理人 何淑珍

(51) Int. Cl.

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种全印刷方法制备有机电致发光显示屏的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种全印刷方法制备有机电致发光显示屏的方法,由衬底、衬底电极、有机功能层和背电极依次层叠构成有机电致发光显示屏中,衬底由硬质衬底或者柔性衬底制成;衬底电极是透明或半透明的阳极;有机功能层至少包括发光层;背电极由印刷方法制备成阴极;有机功能层是在衬底电极上将非极性的有机发光高分子、小分子或树枝状化合物通过旋转涂覆、喷墨打印、丝网印刷、提拉和喷涂方法制备;本发明不需使用昂贵且费时的真空蒸镀系统,可完全简化全彩色 OLED 显示屏制作工艺,进一步降低对设备的要求和制作成本,对解决目前 OLED 高成本问题有较大促进作用,特别对制作大面积 OLED 显示屏提供全新技术方案。

1. 一种全印刷方法制备有机电致发光显示屏的方法,由衬底、衬底电极、有机功能层和背电极依次层叠构成有机电致发光显示屏中,衬底由硬质衬底或者柔性衬底制成;衬底电极是透明或半透明的阳极;有机功能层至少包括空穴注入层、发光层和电子注入层,电子注入层同时作为阴极缓冲层;背电极由印刷方法制备成阴极;其特征在于,有机功能层和背电极通过如下方法制备:

(1) 有机功能层制备:在衬底电极上依次制备空穴注入层和发光层,其中发光层是将非极性的有机发光高分子、小分子或树枝状化合物通过旋转涂覆、喷墨打印、丝网印刷、提拉或喷涂方法制备发光层;所述有机发光高分子化合物为分子量 2 万~50 万的聚苯撑乙烯、聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯]、聚(2,5,2',5'-四己氧基-7,8'-二氧基-对苯撑乙烯)、聚(苯基苯撑乙烯)、聚[2-甲氧基,5-(2'-丁氧基磺酸盐)-对苯撑乙烯]、聚芴、聚(9,9-二辛基芴)、聚(9,9-二辛基芴-交替-2,1,3-苯并噻二唑)、聚(9,9-二辛基芴-交替-4,7-二噻吩-2,1,3-苯并噻二唑)、聚[9,9-二辛基芴-交替-4,7-二(4-己基噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑]、聚[9,9-二辛基芴-9,9-双(N,N-二甲基胺丙基)芴]、聚噻吩或聚(3-烷基噻吩);所述的小分子化合物为分子量小于 2 千的含铱的磷光配合物双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱、三(2-苯基吡啶)合铱、三(1-苯基异喹啉-C2,N)铱(III);所述的树枝状化合物分子量 1 千~1 万,由重复单元和连接基团组成,所述重复单元为三聚茛、均三苯乙烯或铱配合物,所述连接基团为对苯撑乙烯或二取代芴;然后将电子注入材料 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 纳米颗粒与阴极缓冲材料 ELC2500 紫外固化胶按 1:10 质量比共混,并加入甲醇溶液稀释,稀释后浓度为 20mg/ml;将稀释液倒在发光层上,采用旋转涂覆的方法制备电子注入层;

(2) 背电极制备:把纳米银胶装入喷墨打印机的墨盒;将打印机定位后,按平行细直线阵列的形状在基片上打印出阴极银胶,打印完毕后,将基片 50~100℃低温烘干,使银胶中的溶剂完全挥发;将基片在热台上加热至 140℃,保持 30min,烧结银胶使其导电;

(3) 用不透气封装盒盖住有机电致发光显示屏,放入干燥片,并用不透气胶封严,使封装盒内与外界之间没有气体交换。

2. 根据权利要求 1 所述的全印刷方法制备有机电致发光显示屏的方法,其特征在于:所述的硬质衬底为玻璃、石英、塑料、树脂或金属。

3. 根据权利要求 1 所述的全印刷方法制备有机电致发光显示屏的方法,其特征在于:所述的柔性衬底为塑料、纸、布、天然皮革或人造皮革。

## 一种全印刷方法制备有机电致发光显示屏的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电致发光显示屏,特别是涉及一种实现全印刷方法制备有机电致发光显示屏的工艺。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光技术(OLED)作为新一代显示技术,与当前占主流的液晶显示技术相比,具有超轻薄、主动发光、高亮度、高对比度、视角宽、响应快、发光效率高、温度适应性好、生产工艺简单、驱动电压低、能耗低、可弯折折叠等优点,受到产业界的广泛关注,被认为是最具竞争力的新一代平板显示技术之一,已成为当今平板显示技术研究的热门。OLED显示屏可以广泛应用于手机、数码相机、笔记本电脑、电视等电子设备的显示,以及坦克、飞机等特殊用途的显示终端。目前已有多种OLED产品推向了市场。专家预测,在不久的将来,OLED将全面进入市场,给显示领域带来一场划时代的革命。

[0003] 根据发光材料的不同,有机电致发光显示屏可以分为两类,一类为基于有机小分子(Small Molecule)发光材料的显示屏,简称SmOLED,该类显示屏主要采用真空蒸镀的方式加工制备;另一类为基于高分子(Polymer)发光材料的显示屏,简称PLED,该类显示屏主要采用溶液加工方式制备。不论采用何种技术,OLED显示屏的基本结构都是典型的夹层式“三明治”结构,即阳极(Anode)、阴极(Cathode),以及夹在阳极和阴极之间的有机功能层(Functional layers)组成。常用的阳极材料包括透明的铟锡氧化物(Indium tin oxide, ITO),铟锌氧化物(Indium zinc oxide, IZO)等;常用阴极材料包括活泼金属Mg、Ag、Ba、Ca、Al、Cs等,合金MgAg、LiAl等;有机功能层至少包括发光层,还可根据需要包括阳极缓冲层、空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、阴极缓冲层中的一种或几种。根据有机功能层的构成又可分为单层器件结构、双层器件结构、多层器件结构。各功能层的材料可以是有机小分子材料、有机金属配合物材料、高分子材料、金属氧化物、无机或有机纳米材料等。

[0004] 小分子的真空蒸镀技术比较成熟,目前已经实现产业化,并有中、小尺寸的全彩色显示屏批量推出。但是,该技术设备投资和维护费用高昂,材料浪费严重,成本居高不下。相比于真空蒸镀技术,溶液加工技术具备设备投资相对低廉、节省材料、易于实现大尺寸、可实现柔性显示等优势。过去使用溶液加工技术的主要是高分子材料,目前可溶性小分子材料的溶液加工技术研究正日益成熟。但无论是小分子的真空蒸镀技术,还是高分子的溶液加工技术,在显示屏的制造上,都有一个共同的难题,那就是都需要真空蒸镀的工艺制备金属电极材料。真空蒸镀工艺不仅成本居高不下,而且受真空镀舱的体积限制,难以实现大尺寸屏的制造。

[0005] 近年来,印刷电子行业发展迅速。印刷技术被认为是解决OLED高成本和实现大面积的有效途径,但目前国际上印刷技术的主要工作和成果集中在有机功能层上,尚未有采用印刷金属电极制备OLED显示屏的相关技术,因此还不能称之为OLED全印刷技术。采用全印刷工艺开发显示屏是一项崭新的技术领域,更是一个世界级的技术难题。

[0006] 如果要想实现全印刷,首先必须要求除衬底和衬底电极(通常为阳极)外的各有机功能层和背电极是可溶液加工的,只有溶液(分散液)状态的材料才能进行全印刷制备。对于 OLED 中各有机功能层的溶液加工和印刷,已有大量的研究。但 OLED 背电极(通常为阴极)的溶液加工和印刷,却尚未能实现。这是由于 OLED 要求良好的电子注入来实现高效率的空穴-电子复合发光,为保证电子能从阴极的费米能级顺利地进入发光层的 LUMO(最低未占轨道)能级,必须实现阴极与发光层的能级匹配。国际上通行的解决办法是采用低功函数的金属作为阴极,如 Ca、Ba 等。低功函数金属无法实现溶液加工,只能采用蒸镀或者溅射等真空工艺。通行工艺是在有机功能层上真空蒸镀数个纳米的 Ca 或 Ba,再蒸镀一百纳米以上的高功函数金属 Al、Au、Ag 等。

## 发明内容

[0007] 本发明目的在于克服现有技术存在的不足,提供一种全印刷方法制备有机电致发光显示屏的方法。

[0008] 本发明首先采用了可溶液加工的高效电子注入材料(如 PFN 聚合物、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  纳米颗粒等)来替代低功函数金属 Ca、Ba 等。再将高功函数金属(如 Ag、Au、Al、Cu 等)的纳米或微米颗粒用溶剂分散,采用各种印刷方法加工成导电阴极。由于是湿法制备的多层器件,工艺上必须考虑各功能层彼此之间、导电阴极与功能层之间的相互影响。要特别注意后一层加工的有机功能层或导电阴极应能浸润前一层有机功能层,但不溶解且不渗入前一层有机功能层。为实现此目的,可选择正交的溶剂体系,即上下相邻的有机功能层极性相反;也可选择特定环境下才溶解的材料。例如,空穴注入层选用极性材料,并用极性溶剂溶解加工;发光层选用非极性材料,并用非极性溶剂溶解加工;电子注入层选用只溶于酸性极性溶剂的极性材料,用酸性极性溶剂溶解加工;阴极选用中性极性分散剂分散的导电颗粒。又例如,喷墨打印用的导电阴极胶浆通常是极性的且粘度较低,对于非极性较强的表面不浸润,此时有机功能层的最上一层(通常为电子注入层或阴极缓冲层)要选择极性强的材料,以保证阴极与有机功能层的良好接触。

[0009] 本发明目的通过如下技术方案实现:

[0010] 一种全印刷方法制备有机电致发光显示屏的方法,由衬底、衬底电极、有机功能层和背电极依次层叠构成有机电致发光显示屏中,衬底由硬质衬底或者柔性衬底制成;衬底电极是透明或半透明的阳极;有机功能层由印刷方法制备,至少包括发光层;背电极由印刷方法制备成阴极;有机功能层和背电极通过如下方法制备:

[0011] (1) 有机功能层制备:在衬底电极上将非极性的有机发光高分子、小分子或树枝状化合物通过旋转涂覆、喷墨打印、丝网印刷、提拉和喷涂方法制备发光层;所述有机发光高分子化合物为分子量 2 万~50 万的聚苯撑乙烯(PPV)、聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯](MEH-PPV)、聚(2,5,2',5'-四己氧基-7,8'-二氰基-对苯撑乙烯)(CN-PPV)、聚(苯基苯撑乙烯)(P-PPV)、聚[2-甲氧基,5-(2'-丁氧基磺酸盐)-对苯撑乙烯](MBL-PPV)、聚芴(PF)、聚(9,9-二辛基芴)(PFO)、聚(9,9-二辛基芴-交替-2,1,3-苯并噻二唑)(PFO-BT)、聚(9,9-二辛基芴-交替-4,7-二噻吩-2,1,3-苯并噻二唑)(PFO-DBT)、聚[9,9-二辛基芴-交替-4,7-二(4-己基噻吩)-2,1,3-苯并噻二唑](PFO-DHTBT)、聚[9,9-二辛基芴-9,9-双(N,N-二甲基胺丙基)芴](PFN)、聚噻吩(PT)或

聚(3-烷基噻吩)(P3AT);所述的小分子化合物为分子量小于2千的含铱的磷光配合物双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(Irpic)、三(2-苯基吡啶)合铱(Ir(ppy)<sub>3</sub>)、三(1-苯基异喹啉-C2,N)铱(III)(Ir(piq)<sub>3</sub>);所述的树枝状化合物分子量1千~1万,由重复单元和连接基团组成,所述重复单元为三聚茛、均三苯乙烯或铱配合物,所述连接基团为对苯撑乙烯或二取代茛;

[0012] (2) 背电极制备:用旋转涂覆、喷墨打印、丝网印刷、提拉和喷涂方法制备背电极;所述背电极材料是由导电材料制成微米或纳米颗粒后再通过分散剂分散,制成混合胶体或浆体;发光层采用非极性材料,背电极材料使用极性大于3.5的极性分散剂,背电极材料的分散剂不溶解且不渗入发光层,使发光层不受背电极材料的分散剂影响;所述的导电材料为锂、钠、钙、镁、铍、钡、钾、铝、金、银、铜、铁和锌中的一种或者其氧化物,或者是所述的导电材料为锂、钠、钙、镁、铍、钡、钾、铝、金、银、铜、铁和锌中的多种形成的合金;所述分散剂为水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇、丙三醇、乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚;

[0013] (3) 用不透气封装盒盖住有机电致发光显示屏,放入干燥片,并用不透气胶封严,使封装盒内与外界之间没有气体交换。

[0014] 为进一步实现本发明目的,所述有机功能层还包括阳极缓冲层、空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、阴极缓冲层中的一种或多种;当有机功能层为多层结构时,有机功能层中上、下相邻层级的极性相反。

[0015] 所述有机功能层由空穴注入层、发光层和电子注入层构成多层结构,其中,空穴注入层选用极性材料,并用极性溶剂加工;发光层选用非极性材料,并用非极性溶剂加工;电子注入层选用极性材料,并用极性溶剂加工。

[0016] 所述的硬质衬底为玻璃、石英、塑料、树脂或金属。

[0017] 所述的柔性衬底为塑料及高分子材料、纸及纤维材料、布及纺织材料、天然或人造皮革。

[0018] 相对于现有技术,本发明具有如下优点和有益效果:

[0019] OLED器件通常通过真空热蒸镀法制备。对于高分子材料和可溶性小分子材料,各有机功能层可通过旋转涂覆、喷墨打印、丝网印刷、提拉和喷涂等方式制备,但背电极仍需要采用真空热蒸镀或磁控溅射等方法制备,增加了成本和生产时间。因此,全印刷工艺充分利用高分子和可溶性小分子功能材料以及导电胶浆容易加工、容易实现大面积薄膜的特点,通过器件结构设计,用简单工艺实现彩色电致发光器件,是低成本高效率制备OLED的重要途径。全印刷工艺的关键在于有机功能层材料的选择,背电极材料的选择,以及两者之间的搭配。例如,有机功能层应采用正交的溶剂体系,最上层(通常为电子注入层或阴极缓冲层)材料适宜为不容易在阴极的溶剂(分散剂)中溶解的极性材料。同时要根据材料溶液的粘度、表面张力、与界面的亲和能力,以及显示分辨率的要求,选择适合的印刷方法。例如,丝网印刷方法适合高粘度、高表面张力的溶液,对界面亲和能力的要求不高,能实现低分辨率的印刷;喷墨打印方法适合低粘度、低表面张力的溶液,要求溶液与界面的亲和能力好,能实现高分辨率的印刷。

## 附图说明

[0020] 图1为实施例1全印刷工艺OLED显示屏器件结构示意图。

[0021] 图 2 为图 1 的俯视图。

### 具体实施方式

[0022] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的说明,但是实施例并不构成对本发明要求保护范围的限制。

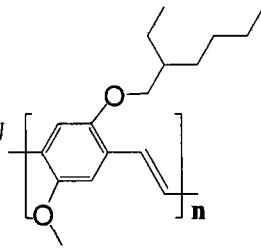
[0023] 实施例 1

[0024] 如图 1 所示,一种有机电致发光显示屏器件由衬底 1、衬底电极 2、有机功能层 3 和背电极 4 依次层叠构成。衬底 1 为硬质衬底或者柔性衬底;衬底电极是透明或半透明不透光的阳极,有机功能层 3 至少包括发光层。衬底(含电极)制备:采用市售已具有像素结构的 ITO 透明导电玻璃作为衬底 1 和衬底电极 2。

[0025] 有机功能层 3 制备:将 PEDOT:PSS 水溶液(聚苯胺衍生物,型号 4083,购自德国 Bayer 公司)倒在清洗过的 ITO 玻璃上,用旋转涂覆方法制备空穴注入层(同时也作为阳极缓冲层)(2600rpm 转速下膜厚 40nm),然后移入氮气手套箱(型号 NEXUS,美国 VAC 公司生产)。在热台上 200℃,加热 10min。

[0026] 选择高效红光材料聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯]

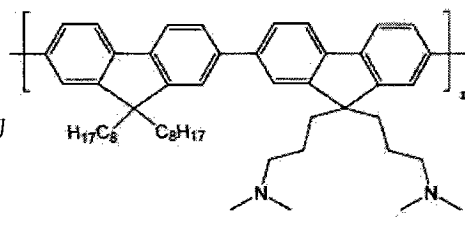
[0027] (MEH-PPV);分子结构式为



n 为 800 ~ 1500,分子量

[0028] 为 30 万 ~ 50 万:将 MEH-PPV 溶解在二甲苯溶剂中(浓度为 6 ~ 8mg/ml)。待充分溶解后,将溶液倒在空穴注入层上,用旋转涂覆方法(1500rpm)制备发光层(膜厚 70 ~ 90nm)。然后,将电子注入材料 PFNR<sub>2</sub>(聚[9,9-二辛基芴-9,9-双(N,N-二甲基胺丙基)

芴],结构式为



n 为 50 ~ 200;分子量为 5 万 ~ 20 万,

制备方法见中国发明专利 200310117518.5) 溶解在含微量乙酸的甲醇溶剂中(浓度控制为 2mg/ml)。待充分溶解后,将溶液倒在发光层上,用旋转涂覆方法(2000rpm)制备电子注入层(膜厚为 20nm)。最终,得到的有机功能层 3 含三层,从下到上依次为空穴注入层(阳极缓冲层)、发光层和电子注入层,依次呈三明治状层叠在衬底 ITO 玻璃上。

[0029] 背电极 4 的制备:把 Silverjet DGP45-LT 纳米银胶(韩国 ANP 公司生产)装入 Dimatix 喷墨打印机(日本 Fujifilm 公司)的墨盒。将打印机按平行细直线阵列的形状在基片上打印出阴极银胶。每条细直线规格为 34mm×0.2mm,横向间隔为 0.33mm。打印完毕后,将基片低温烘干(50 ~ 100℃),使银胶中的溶剂完全挥发。将基片在热台上加热至 140℃,保持 30min,烧结银胶使其导电。打印完背电极后的 OLED 显示屏从上到下看如图 2 所示,图中横线为背电极 4。由于银胶反光性较强,背电极 4 呈浅色;图中深色的椭圆形阵

列,是具有像素结构的ITO透明导电玻璃(衬底1和衬底电极2)。

[0030] 在完成器件制备后,用玻璃板腐蚀制成的封装盒5封严薄膜。目的是隔离空气,使发光材料在封装盒内不接触水和氧,以延长器件的使用寿命。

[0031] 把上述包封后的以MEH-PPV为发光材料的三明治式OLED器件(玻璃基板尺寸70mm×56mm,发光区尺寸33mm×21mm)移出氮气手套箱,在银胶阴极与ITO阳极之间同时施加电压,可以从ITO电极观察到对应的红色发光。OLED器件的亮度和电流效率利用Keithley2400电源(美国Keithley公司)和CS200色彩亮度计(日本柯尼卡公司)组成的半导体测量系统测出。

[0032] 本例使用的制备方法首先保证了极性的纳米银胶溶剂(分散剂)不会对非极性的有机功能层造成破坏,能实现无缺陷的发光显示。第二,喷墨打印方法能形成精细的图案,本例制得的OLED屏具有3线/mm的高分辨率。通过本例制备的高分辨率OLED显示屏,全程不需要昂贵费时的真空蒸镀系统,设备成本低廉,工艺流程简单,能实现低成本高分辨OLED显示屏的规模成产。

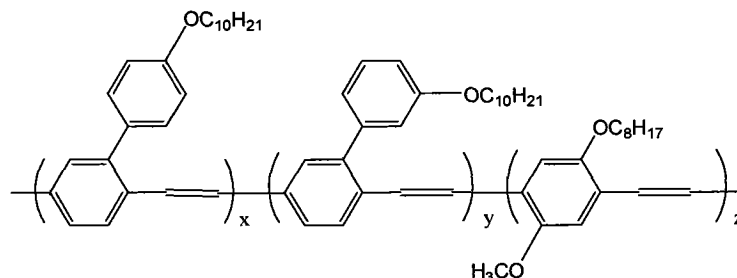
[0033] 以一个传统的小分子真空蒸镀流程为对比。首先需把显示屏衬底放入镀舱,由于镀舱的体积限制和蒸发源的均匀性限制,显示屏就很难做到大尺寸。例如,全球至今唯一的一款市售OLED电视是日本Sony公司推出的XEL-1,只有11英寸。然后,将镀舱抽至 $1 \times 10^{-5}$ Pa真空度,并依次在衬底上蒸镀层积空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极金属,最后再包封。总时间取决于所用设备,但通常至少需时一小时以上。第三,通过选择高效发光材料和高效电子注入材料,使OLED器件的亮度和电流效率达到了实用的要求。第四,电子注入材料与纳米银胶具有良好的亲和性,使银胶液滴可以良好的打印成型。

[0034] 实施例2

[0035] 衬底(含电极)制备:采用市售已具有像素结构的ITO透明聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜作为衬底,这是一种柔性衬底。

[0036] 有机功能层制备:将PEO(聚环氧乙烷,分子量~100万,购自美国Sigma-Aldrich公司)溶于水(浓度16mg/ml),与PEDOT:PSS(聚苯胺衍生物,型号4083,购自德国Bayer公司)按体积比3:2共混,用丝网印刷方法(丝网规格300目,成膜40~50nm)制备空穴注入层(同时也作为阳极缓冲层)。然后移入氮气手套箱(型号NEXUS,美国VAC公司生产)。在热台上200℃,加热10min。选择高发光效率绿光材料一种聚(苯基苯撑乙烯)衍生物P-PPV,分子量为15万~30万。分子结构式如下:

[0037]



P-PPV

[0038] 将发光材料P-PPV溶解在二甲苯溶剂中(浓度~4mg/ml)。待充分溶解后,在空穴注入层上,用丝网印刷方法制备发光层(丝网规格200目,成膜100nm)。然后,将电子注入

材料 PFNR<sub>2</sub> (聚 [9,9-二辛基芴-9,9-双(N,N-二甲基胺丙基)芴], n = 50 ~ 200, 分子量为 5 万 ~ 20 万, 制备方法见中国发明专利 200310117518.5) 溶解在含微量乙酸的甲醇溶剂中 (浓度控制为 1mg/ml)。待充分溶解后, 将已制备完发光层的基板垂直浸入 PFNR<sub>2</sub> 溶液中, 用提拉法 (TSA400-B 位移台, 中国 Zolix 公司, 提速 1mm/s) 使基板匀速上升。基板被提拉出液面部分附着的 PFNR<sub>2</sub> 溶液, 在提拉的同时不断挥发干燥。待溶剂完全挥发后, 即可在发光层上形成均匀的电子注入层 (膜厚约 20nm)。最终, 得到的有机功能层含三层: 空穴注入层、发光层、电子注入层, 依次呈三明治状层叠在柔性衬底上。

[0039] 背电极的制备: 把微米级导电银胶 (中国发明专利申请 200710026213.1) 用丝网印刷方法 (300 目), 按平行细直线阵列的形状在基片上印刷出阴极, 每条细直线规格为 34mm × 0.3mm, 横向周期为 0.5mm。

[0040] 印刷完毕后, 将基片在手套箱中放置两小时, 使银胶溶剂完全挥发。在完成器件制备后, 用玻璃板腐蚀制成的封装盒封严薄膜, 目的是隔离空气, 使发光材料在封装盒中不接触水氧, 延微带线长度长器件的使用寿命。

[0041] 把包封后的以 P-PPV 为发光材料的三明治式 OLED 器件 (玻璃基板尺寸 70mm × 56mm, 发光区尺寸 33mm × 21mm) 移出氮气手套箱, 在银胶阴极与 ITO 阳极之间同时施加电压, 可以从 ITO 电极观察到对应的绿色发光。OLED 器件的亮度和电流效率利用 Keithley2400 电源 (美国 Keithley 公司) 和 CS200 色彩亮度计 (日本柯尼卡公司) 组成的半导体测量系统测出。

[0042] 本例使用的制备方法首先保证了微米级银胶中溶剂 (分散剂) 因量少而不会对有机功能层造成破坏, 能实现无缺陷的发光显示。第二, 通过选择高效发光材料和高效电子注入材料, 使 OLED 器件的亮度和电流效率达到了实用的要求。第三, 高粘度的微米级导电银胶能有效地与各种基底亲和, 使阴极可以良好地印刷成型。第四, 相比前例, 本例制备工艺更加简单高效。但是, 丝网印刷方法所能形成图案的精细度有限, 本例制得的 OLED 屏只能具有 2 线/mm 的分辨率, 而且成品率较难控制。通过本例制备的 OLED 显示屏, 全程不需要昂贵费时的真空蒸镀系统, 设备成本低廉, 工艺流程简单, 能实现低成本 OLED 显示屏的规模成产。以一个传统的小分子真空蒸镀流程为例, 首先需把显示屏衬底放入镀舱, 由于镀舱的体积限制和蒸发源的均匀性限制, 显示屏就很难做到大尺寸。全球至今唯一的一款市售 OLED 电视是日本 Sony 公司推出的 XEL-1 型, 只有 11 英寸。然后, 将镀舱抽至  $1 \times 10^{-5}$  Pa 真空度, 并依次在衬底上蒸镀层积空穴传输层、发光层、电子传输层、电阻注入层、阴极金属, 最后再包封。总时间取决于所用设备, 但通常至少需时一小时以上。第五, 由于全印刷工艺对衬底材料的要求低, 本例使用 PET 柔性衬底, 制得了柔性的显示屏。

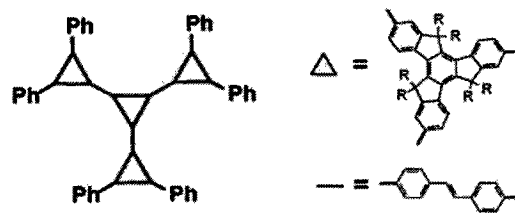
[0043] 实施例 3

[0044] 衬底 (含电极) 制备: 采用市售已具有像素结构的 IZO 透明导电石英作为衬底。

[0045] 有机功能层制备: 将 PEDOT:PSS (聚苯胺衍生物, 型号 4083, 购自德国 Bayer 公司) 倒在清洗过的 IZO 石英上, 用旋转涂覆方法 (2600rpm 转速下膜厚 40nm) 制备空穴注入层 (同时也作为阳极缓冲层), 然后移入氮气手套箱 (型号 NEXUS, 美国 VAC 公司生产)。在热台上 200℃, 加热 10min。将空穴传输材料 PVK (聚乙烯吡唑, 美国 Sigma-Aldrich 公司) 溶解在氯苯溶剂中 (浓度 ~ 10mg/ml)。待充分溶解后, 将溶液倒在空穴注入层上, 用旋转涂覆方法 (2000rpm 转速下膜厚 40nm) 制备空穴传输层。选择高效率蓝光材料: 树枝状化合物

G0。分子结构式如下：

[0046]



G0

[0047] 将发光材料溶解在二甲苯溶剂中（浓度 $\sim 16\text{mg/ml}$ ）。待充分溶解后，将溶液倒在空穴传输层上，用旋转涂覆方法（2000rpm）制备发光层（膜厚 $\sim 50\text{nm}$ ）。然后，将电子注入材料  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  纳米颗粒（球状，粒径 $\sim 10\text{nm}$ ）与阴极缓冲材料 ELC2500 紫外固化胶（美国 Electro-lite 公司）按 1 : 10 质量比共混，并加入甲醇溶液稀释，稀释后浓度为  $20\text{mg/ml}$ 。将稀释液倒在发光层上，采用旋转涂覆的方法（2000rpm 转速下膜厚  $40\text{nm}$ ）制备电子注入层（同时也作为阴极缓冲层）。最后，得到的有机功能层含四层：空穴注入层（阳极缓冲层）、空穴传输层、发光层、电子注入层（阴极缓冲层），依次呈三明治状层叠在衬底 IZO 石英上。

[0048] 背电极的制备：把 Silverjet DGP45-LT 纳米银胶（韩国 ANP 公司生产）装入 Dimatix 喷墨打印机（日本 Fujifilm 公司）的墨盒。将打印机定位后，按平行细直线阵列的形状在基片上打印出阴极银胶，每条细直线规格为  $34\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ ，横向周期为  $0.33\text{mm}$ 。打印完毕后，将基片低温（ $50 \sim 100^\circ\text{C}$ ）烘干，使银胶中的溶剂完全挥发。将基片在热台上加热至  $140^\circ\text{C}$ ，保持 30min，烧结银胶使其导电。

[0049] 在完成器件制备后，用玻璃板腐蚀制成的封装盒封严薄膜，目的是隔离空气，使发光材料在封装盒内不接触水氧，延长器件的使用寿命。

[0050] 把包封后的以 G0 为发光材料的三明治式 OLED 器件（玻璃基板尺寸  $70\text{mm} \times 56\text{mm}$ ，发光区尺寸  $33\text{mm} \times 21\text{mm}$ ）移出氮气手套箱，在银胶阴极与 IZO 阳极之间同时施加电压，可以从 ITO 电极观察到对应的蓝色发光。OLED 器件的亮度和电流效率利用 Keithley2400 电源（美国 Keithley 公司）和 CS200 色彩亮度计（日本柯尼卡公司）组成的半导体测量系统测出。

[0051] 本例使用的制备方法首先保证了极性的纳米银胶溶剂（分散剂）不会对非极性的有机功能层造成破坏，能实现无缺陷的发光显示。第二，喷墨打印方法能形成精细的图案，本例制得的 OLED 屏具有 3 线/mm 的高分辨率。通过本例制备的高分辨率 OLED 显示屏，全程不需要昂贵费时的真空蒸镀系统，设备成本低廉，工艺流程简单，能实现低成本高分辨 OLED 显示屏的规模生产。以一个传统的小分子真空蒸镀流程为对比，首先需把显示屏衬底放入镀舱，由于镀舱的体积限制和蒸发源的均匀性限制，显示屏就很难做到大尺寸。全球至今唯一的一款市售 OLED 电视是日本 Sony 公司推出的 XEL-1 型，只有 11 英寸。然后，将镀舱抽至  $1 \times 10^{-5}\text{Pa}$  真空度，并依次在衬底上蒸镀层积空穴传输层、发光层、电子传输层、电阻注入层、阴极金属，最后再包封。总时间取决于所用设备，但通常至少需时一小时以上。第三，本例采用  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  纳米颗粒作为电子注入材料，这是一种可溶液加工的无机材料，其成膜性相比 PFNR<sub>2</sub> 这类高分子材料而言较差，但有助于提高器件稳定性。第四，环氧树脂作为阴极缓冲层，一方面可以有效隔绝银胶阴极的溶剂（分散剂）对电子注入材料和发光材料的侵蚀，

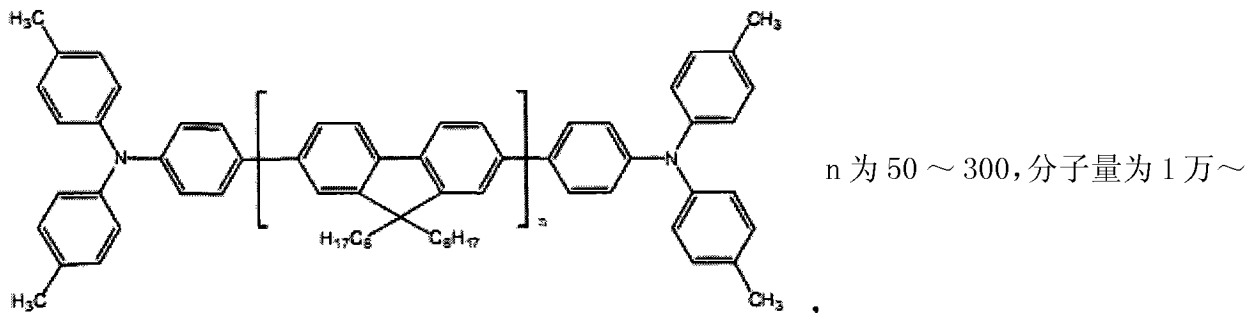
另一方面可以与银胶良好亲和,使银胶液滴可以良好的打印成型。

[0052] 实施例 4

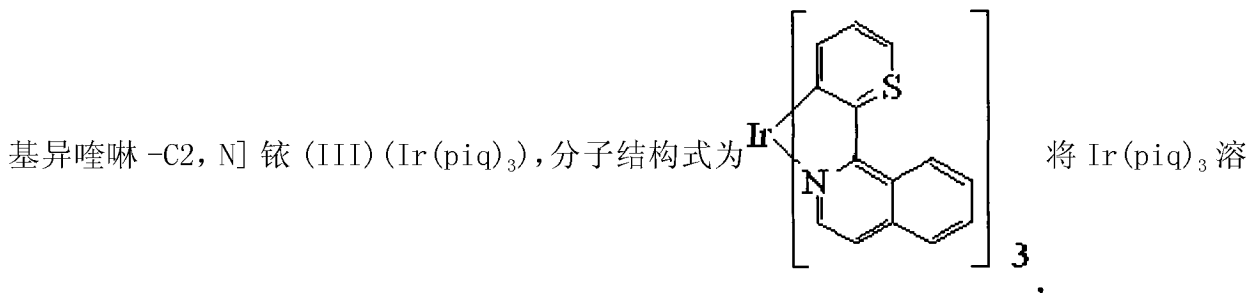
[0053] 衬底(含电极)制备:采用市售已具有像素结构的 ITO 透明导电玻璃作为衬底和衬底电极。

[0054] 有机功能层制备:将 PEDOT:PSS 水溶液(聚苯胺衍生物,型号 4083,购自德国 Bayer 公司)倒在清洗过的 ITO 玻璃上,用旋转涂覆方法制备空穴注入层(同时也作为阳极缓冲层)(2600rpm 转速下膜厚 40nm),然后移入氮气手套箱(型号 NEXUS,美国 VAC 公司生产)。在热台上 200℃,加热 10min。将空穴传输材料 PVK(聚乙烯吡唑,美国 Sigma-Aldrich 公司)溶解在氯苯溶剂中(浓度~10mg/ml)。待充分溶解后,将溶液倒在空穴注入层上,用旋转涂覆方法(2000rpm 转速下膜厚 40nm)制备空穴传输层。

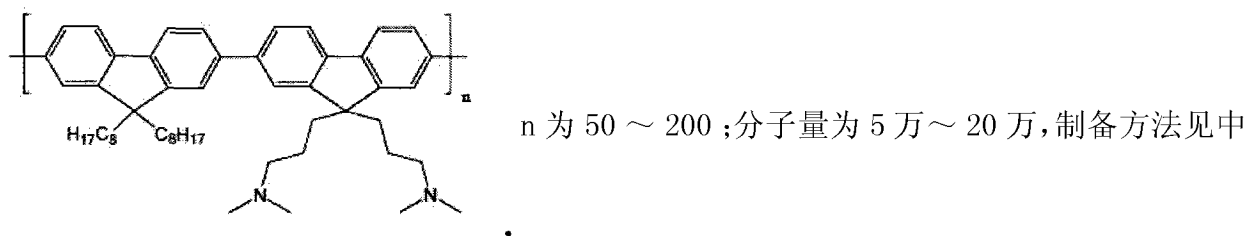
[0055] 选择发光层主体材料聚(9,9-二辛基芴)(PFO),分子结构式为



6 万,将 PFO 溶解在二甲苯溶剂中(浓度为~10mg/ml)。选择发光层客体材料三[1-苯



解在二甲苯溶剂中(浓度为~10mg/ml)。待高分子的主体材料和小分子的客体材料都充分溶解后,将两者共混配成质量比 100 : 5(主体:客体)的混合溶液。将混合溶液倒在空穴注入层上,用旋转涂覆方法(2000rpm)制备发光层(膜厚~40nm)。然后,将电子注入材料 PFNR<sub>2</sub>(聚[9,9-二辛基芴-9,9-双(N,N-二甲基胺丙基)芴]),结构式为



国发明专利 200310117518.5) 溶解在含微量乙酸的甲醇溶剂中(浓度控制为 2mg/ml)。待充分溶解后,将溶液倒在发光层上,用旋转涂覆方法(2000rpm)制备电子注入层(膜厚为 20nm)。最终,得到的有机功能层含四层,从下到上依次为空穴注入层(阳极缓冲层)、空穴传输层、发光层和电子注入层,依次呈三明治状层叠在衬底 ITO 玻璃上。

[0056] 背电极的制备:把 Silverjet DGP45-LT 纳米银胶(韩国 ANP 公司生产)装入 Dimatix 喷墨打印机(日本 Fujifilm 公司)的墨盒。将打印机按平行细直线阵列的形状在基片上打印出阴极银胶。每条细直线规格为  $34\text{mm}\times 0.2\text{mm}$ , 横向间隔为  $0.33\text{mm}$ 。打印完毕后,将基片低温烘干( $50\sim 100^\circ\text{C}$ ),使银胶中的溶剂完全挥发。将基片在热台上加热至  $140^\circ\text{C}$ ,保持 30min,烧结银胶使其导电。

[0057] 在完成器件制备后,用玻璃板腐蚀制成的封装盒封严薄膜。目的是隔离空气,使发光材料在封装盒内不接触水和氧,以延长器件的使用寿命。

[0058] 把上述包封后的以  $\text{PF0}+\text{Ir}(\text{piq})_3$  为发光材料的三明治式 OLED 器件(玻璃基板尺寸  $70\text{mm}\times 56\text{mm}$ ,发光区尺寸  $33\text{mm}\times 21\text{mm}$ )移出氮气手套箱,在银胶阴极与 ITO 阳极之间同时施加电压,可以从 ITO 电极观察到客体小分子材料  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  对应的红色发光,主体高分子材料 PF0 的能量已转移完全。OLED 器件的亮度和电流效率利用 Keithley2400 电源(美国 Keithley 公司)和 CS200 色彩亮度计(日本柯尼卡公司)组成的半导体测量系统测出。

[0059] 本例使用的制备方法首先保证了极性的纳米银胶溶剂(分散剂)不会对非极性的有机功能层造成破坏,能实现无缺陷的发光显示。第二,喷墨打印方法能形成精细的图案,本例制得的 OLED 屏具有 3 线/mm 的高分辨率。通过本例制备的高分辨率 OLED 显示屏,全程不需要昂贵费时的真空蒸镀系统,设备成本低廉,工艺流程简单,能实现低成本高分辨 OLED 显示屏的规模成产。

[0060] 以一个传统的小分子真空蒸镀流程为对比。首先需把显示屏衬底放入镀舱,由于镀舱的体积限制和蒸发源的均匀性限制,显示屏就很难做到大尺寸。例如,全球至今唯一的一款市售 OLED 电视是日本 Sony 公司推出的 XEL-1,只有 11 英寸。然后,将镀舱抽至  $1\times 10^{-5}\text{Pa}$  真空度,并依次在衬底上蒸镀层积空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极金属,最后再包封。总时间取决于所用设备,但通常至少需时一小时以上。第三,通过选择高效发光材料和高效电子注入材料,使 OLED 器件的亮度和电流效率达到了实用的要求。第四,电子注入材料与纳米银胶具有良好的亲和性,使银胶液滴可以良好的打印成型。

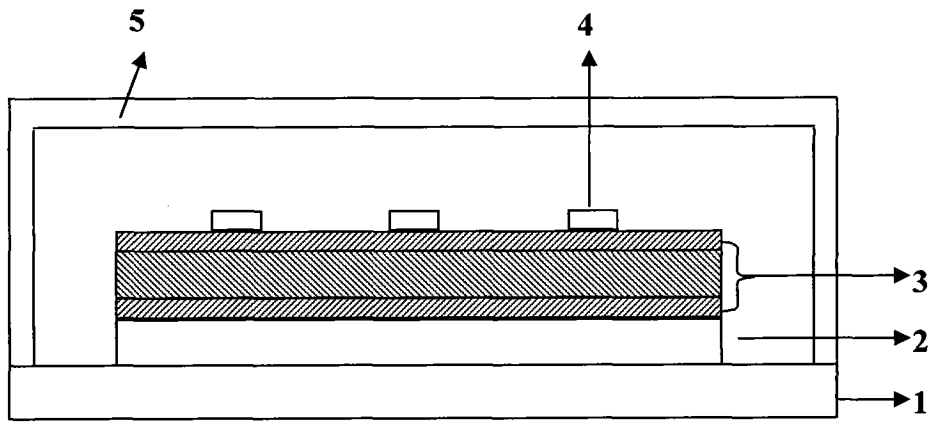


图 1

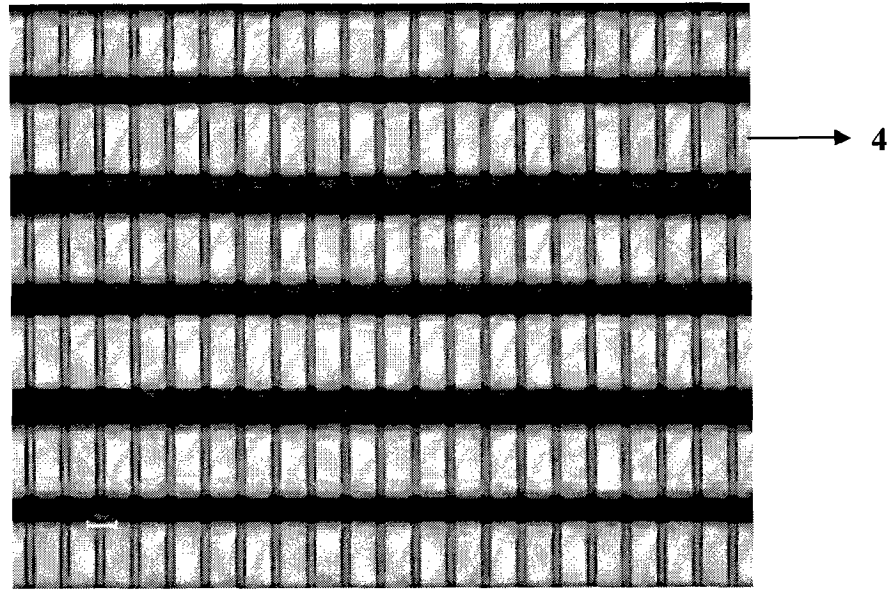
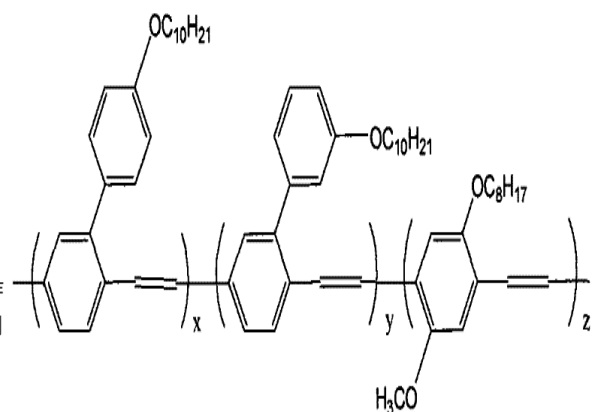


图 2

专利名称(译)	一种全印刷方法制备有机电致发光显示屏的方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN101916831B</a>	公开(公告)日	2012-06-27
申请号	CN201010215049.0	申请日	2010-06-30
[标]申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
[标]发明人	郑华 曹镛 彭俊彪 王坚 汪青 郑奕娜 陈海波 张赤		
发明人	郑华 曹镛 彭俊彪 王坚 汪青 郑奕娜 陈海波 张赤		
IPC分类号	H01L27/32 H01L51/56		
代理人(译)	何淑珍		
审查员(译)	孙孟相		
其他公开文献	CN101916831A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及一种全印刷方法制备有机电致发光显示屏的方法，由衬底、衬底电极、有机功能层和背电极依次层叠构成有机电致发光显示屏中，衬底由硬质衬底或者柔性衬底制成；衬底电极是透明或半透明的阳极；有机功能层至少包括发光层；背电极由印刷方法制备成阴极；有机功能层是在衬底电极上将非极性的有机发光高分子、小分子或树枝状化合物通过旋转涂覆、喷墨打印、丝网印刷、提拉和喷涂方法制备；本发明不需使用昂贵且费时的真空蒸镀系统，可完全简化全彩色OLED显示屏制作工艺，进一步降低对设备的要求和制作成本，对解决目前OLED高成本问题有较大促进作用，特别对制作大面积OLED显示屏提供全新技术方案。



P-PPV