



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104600203 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201410828765. 4

(22) 申请日 2014. 12. 26

(71) 申请人 合肥京东方光电科技有限公司

地址 230012 安徽省合肥市新站区铜陵北路
2177 号

申请人 京东方科技集团股份有限公司

(72) 发明人 郭远辉 王春 王辉 张一三

(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 柴亮 张天舒

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

H01L 51/56(2006. 01)

H01L 27/32(2006. 01)

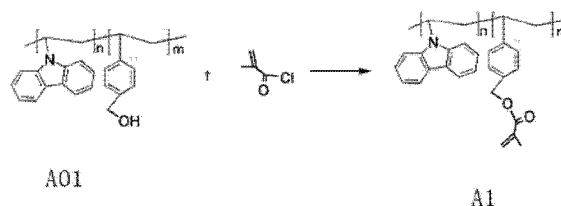
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

发光层及其制备方法、有机电致发光器件、显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种发光层及其制备方法、有机电致发光器件、显示装置。本发明的发光层、有机电致发光器件、显示装置能解决现有技术存在的主客体材料在旋涂前聚合、导致溶解性能降低,不方便制作的问题;本发明的发光层由于采用先旋涂,后聚合的方式制备了网状结构的发光层,具有网状结构的发光层更有助于提升主客体能量传递,提高了有机电致发光器件、有机电致发光显示装置的使用寿命;同时后聚合的方式也提升了材料的加工性能。

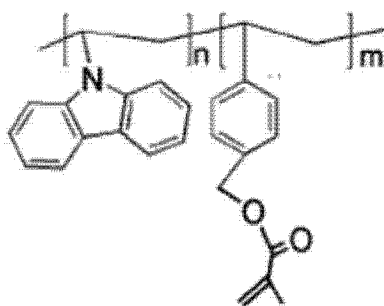


1. 一种发光层,其特征在于,所述的发光层是含有多个第一光交联基团的高分子主体材料和含有第二光交联基团的客体材料聚合制备的网状结构。

2. 如权利要求 1 所述的发光层,其特征在于,所述的高分子主体材料包括至少一个重复单元;所述重复单元包括至少一个第一光交联基团。

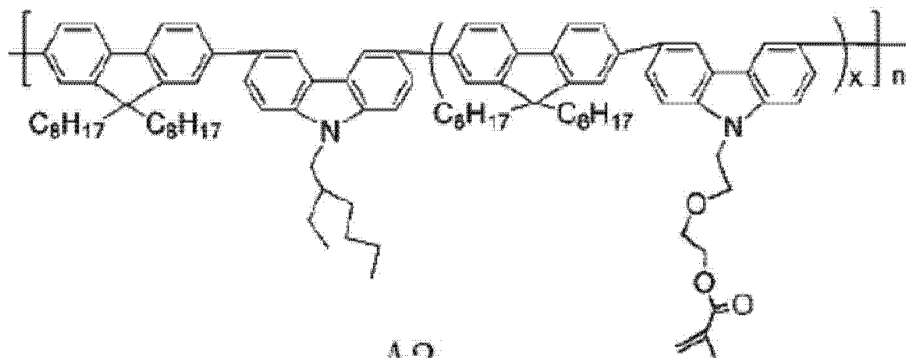
3. 如权利要求 1 所述的发光层,其特征在于,所述第一光交联基团和所述第二光交联基团各自独立选自甲基丙烯酰胺,甲基丙烯酰氯,马来酰亚胺-乙烯,N-烷基马来酰亚胺或 β -二羰基化合物。

4. 如权利要求 1 所述的发光层,其特征在于,
所述的高分子主体材料选自:



A1

或,



A2

其中,x、n、m为大于1的整数;

所述高分子的分子量为3000-100000。

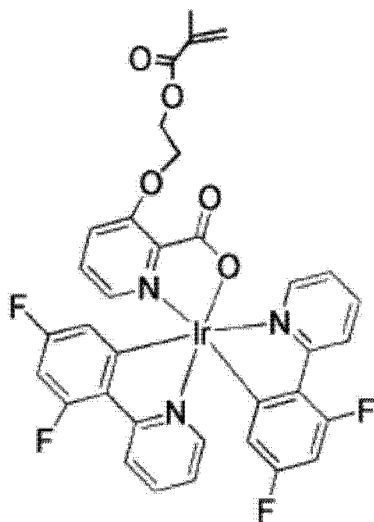
5. 如权利要求 1 所述的发光层,其特征在于,所述客体材料是采用作为羟基供体的稀土金属配合物与第二光交联基团缩合制备的。

6. 如权利要求 5 所述的发光层,其特征在于,

所述稀土金属选自镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铈、钪、钇、铉、铊、铋、铷、铯、钫或铷中任意的一种。

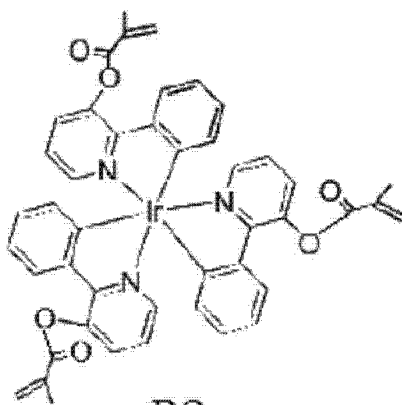
7. 如权利要求 1 所述的发光层,其特征在于,

所述客体材料选自



B1

或,



B2

8. 一种有机电致发光器件, 其特征在于, 包括采用如权利要求 1-7 任一项所述的发光层。

9. 一种有机电致发光显示装置, 其特征在于, 包括如权利要求 8 所述的有机电致发光器件。

10. 一种旋涂制备发光层的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

含有多个第一光交联基团的高分子主体材料和含有第二光交联基团的客体材料混匀于溶剂中, 涂覆于基板上形成发光层;

采用紫外线照射所述发光层, 使所述高分子主体材料与所述客体材料聚合, 生成网状结构的发光层。

11. 如权利要求 10 所述的发光层, 其特征在于, 所述高分子主体材料和所述客体材料的质量比为 100:2;

所述紫外线照射时间为 30min。

发光层及其制备方法、有机电致发光器件、显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及显示技术领域,具体地,涉及一种发光层及其制备方法、有机电致发光器件、显示装置。

背景技术

[0002] 到目前为止,实际应用的显示器主要有阴极射线管,液晶显示器(Liquid Crystal Display, LCD)、真空荧光器件、等离子显示器、有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Diode, OLED)、场发射显示器和电致发光显示器等。

[0003] OLED 作为新型的平板显示器与 LCD 相比,具有薄、轻、宽视角、主动发光、发光颜色连续可调、成本低、响应速度快、能耗小、驱动电压低、工作温度范围宽、生产工艺简单、发光效率高及可柔性显示等优点。OLED 正是由于具有其他显示器不可比拟的优势以及美好的应用前景得到了产业界和科学界的极大关注。

[0004] 在 OLED 的各项功能层,发光层的作用最为重要,不仅决定了发射光的波长,而且影响器件的发光效率和寿命,磷光 OLED 由于可以同时利用单线态和三线态激子,提升了 OLED 器件的外量子效率,目前已经被广泛适用于 OLED 器件中。

[0005] 磷光 OLED 器件的发光层主要包括主体材料和客体材料,其中客体材料大多为稀土金属的配合物,而主体材料大多为普通的有机化合物,导致主客体材料之间容易出现相分离,使得 OLED 器件的寿命降低,高分子 OLED 器件的出现解决了上述问题,采用传统的高分子合成方法制备高分子主体材料,其中,主体材料的高分子主链或者侧链含有客体材料的发光材料,这样不仅消除了主客体材料产生的相分离,而且增加了主客体材料之间的能量传递,更有助于制备高效率的 OLED 器件。

[0006] 为了制备高效率的高分子 OLED 器件,研究者从分子结构,制备流程出发,想过多种方法,但是一般来说,想要提升主客体的能量传递,就要牺牲材料的溶解性能(因为高分子材料的交联度高,溶解度降低),使得材料的旋涂性能降低。

发明内容

[0007] 本发明的目的是解决现有技术存在的主客体材料在旋涂前聚合、导致溶解性能降低的问题;提供一种能够在旋涂后聚合生成的发光层。

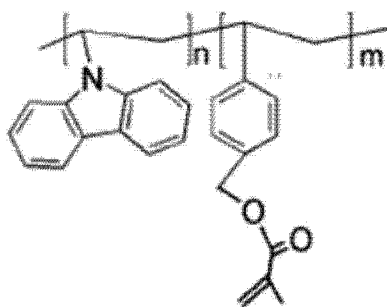
[0008] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是一种发光层,所述的发光层是含有多个第一光交联基团的高分子主体材料和含有第二光交联基团的客体材料聚合制备的。

[0009] 优选的,所述的高分子主体材料包括至少一个重复单元;所述重复单元包括至少一个第一光交联基团。

[0010] 优选的,所述第一光交联基团和所述第二光交联基团各自独立选自甲基丙烯酰胺,甲基丙烯酰氯,马来酰亚胺-乙烯, N-烷基马来酰亚胺或 β -二羰基化合物。

[0011] 优选的,所述的高分子主体材料选自:

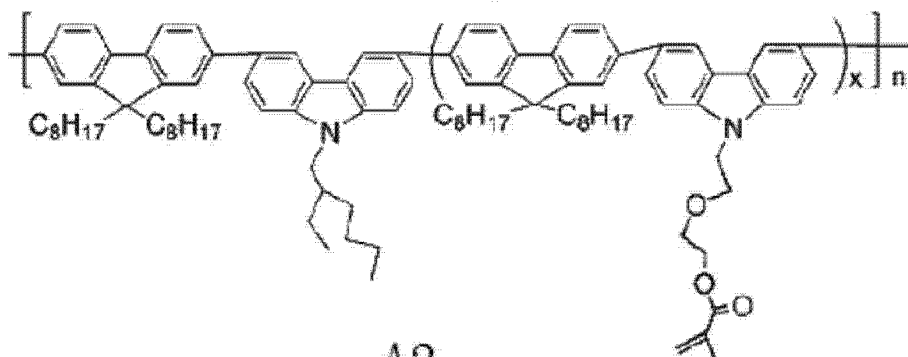
[0012]



A1

或,

[0013]



A2

[0014] 其中, x 、 n 、 m 为大于 1 的整数;

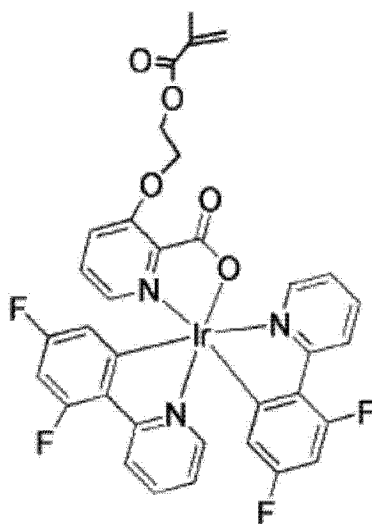
[0015] 所述高分子的分子量为 3000-100000。

[0016] 优选的,所述客体材料是采用作为羟基供体的稀土金属配合物与第二光交联基团缩合制备的。

[0017] 优选的,所述稀土金属选自镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铈、钇、钪、钕、钐、铕、钆、铈、钇、钪中任意的一种。

[0018] 优选的,所述客体材料选自

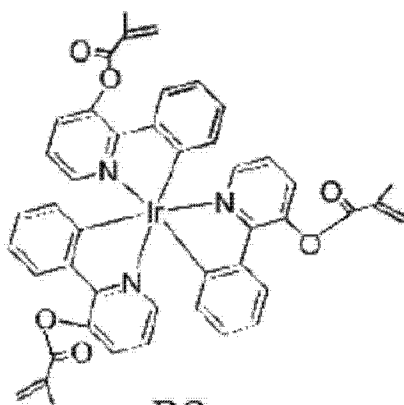
[0019]



B1

或,

[0020]



B2

[0021] 本发明还提供一种有机电致发光器件,包括上述的发光层。

[0022] 本发明还提供一种有机电致发光显示装置,包括上述的有机电致发光器件。

[0023] 本发明还提供一种旋涂制备发光层的方法,包括以下步骤:

[0024] 含有多个第一光交联基团的高分子主体材料和含有第二光交联基团的客体材料混匀于溶剂中,涂覆于基板上形成发光层;

[0025] 采用紫外线照射所述发光层,使所述高分子主体材料与所述客体材料聚合,生成网状结构的发光层。

[0026] 优选的是,所述高分子主体材料和所述客体材料的质量比为 100:2;

[0027] 所述紫外线照射时间为 30min。

[0028] 本发明的发光层及其制备方法、有机电致发光器件、有机电致发光显示装置,由于采用先旋涂,后聚合的方式制备了网状结构的发光层,具有网状结构的发光层更有助于提升主客体能量传递,提高了有机电致发光器件、有机电致发光显示装置的使用寿命;同时后聚合的方式也提升了材料的加工性能。

附图说明

- [0029] 图 1 为本发明实施例 1 中主体材料 A1 的合成路线图；
[0030] 图 2 为本发明实施例 1 中客体材料 B1 的合成路线图；
[0031] 图 3 为本发明实施例 2 中主体材料 A2 的合成路线图；
[0032] 图 4 为本发明实施例 2 中客体材料 B2 的合成路线图；
[0033] 图 5 为本发明实施例 3 中有机电致发光器件的结构图。

具体实施方式

[0034] 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作进一步详细描述。

[0035] 实施例 1：

[0036] 本实施例提供一种发光层，该发光层是将含有多个第一光交联基团的高分子主体材料和含有第二光交联基团的客体材料聚合制备的。

[0037] 本实施例以主体材料 A1 和客体材料 B1 为例进行介绍。

[0038] 其中，主体材料 A1 是采用以下方法制备的，其合成路线如图 1 所示：

[0039] 在四口锥形瓶上设置氮气入口，搅拌器，加热器，冷凝管及温度计，并导入氮气，加入作为溶剂的甲苯中，然后加入带有羟基重复单元的主体材料前体 A0，然后加入 2 倍摩尔用量的作为光交联剂基团的甲基丙烯酰氯，在避光的环境下，在氮气保护下，在 60℃ 下与主体材料前体 A0 的羟基缩聚反应 3 小时，将光交联剂基团连接于主体材料前体 A0 上，反应完成后加入甲苯加以搅拌洗涤，聚合物析出，再经离心过滤可得具有至少含有一个光交联剂基团重复单元的主体材料 A1。

[0040] 主体材料 A1 的结构式中，n, m 为大于 1 的整数；主体材料 A1 的分子量为 3000。

[0041] 对获得主体材料 A1 进行红外图谱分析获得波数在 1722cm^{-1} 处是酯羰基的吸收峰，说明主体材料 A1 中形成了酯羰基。

[0042] 采用同样方法制备客体材料 B1，具体合成路线如图 2 所示，客体材料 B1 是采用以下方法制备的：

[0043] 在四口锥形瓶上设置氮气入口，搅拌器，加热器，冷凝管及温度计，并导入氮气，加入作为溶剂的甲苯中，然后加入带有羟基的客体材料前体 B0，然后加入 2 倍摩尔用量的作为光交联剂基团的甲基丙烯酰氯，在避光的环境下，在氮气保护下，在 60℃ 下与客体材料前体 B0 的羟基缩聚反应 3 小时，将光交联剂基团连接于客体材料前体 B0 上，反应完成后加入甲苯加以搅拌洗涤，聚合物析出，再经离心过滤可得具有光交联剂基团的客体材料 B1。

[0044] 发光层的制备方法：

[0045] 将主体材料 A1 和客体材料 B1 混合溶于甲苯的溶剂中，其中主体材料 A1 和客体材料 B1 的质量比为 100:2，旋涂完发光层之后 100℃ 热处理 20min，然后用紫外灯照射 30min，使主体材料 A1 和客体材料 B1 完全聚合形成 AB1，其中，AB1 结构如图 3 所示。

[0046] 实施例 2：

[0047] 本实施例提供一种发光层，该发光层是将含有多个第一光交联基团的高分子主体材料和含有第二光交联基团的客体材料聚合制备的。

[0048] 本实施例以主体材料 A2 和客体材料 B2 为例进行介绍。

[0049] 其中,主体材料 A2 是采用以下方法制备的:

[0050] 如图 3 所示,在四口锥形瓶上设置氮气入口,搅拌器,加热器,冷凝管及温度计,并导入氮气,加入作为溶剂的甲苯中,然后加入带有羟基重复单元的主体材料前体 A02,然后加入 2 倍摩尔用量的作为光交联剂基团的甲基丙烯酰氯,在避光的环境下,在氮气保护下,在 60℃ 下与主体材料前体 A02 的羟基缩聚反应 3 小时,将光交联剂基团连接于主体材料前体 A02 上,反应完成后加入甲苯加以搅拌洗涤,聚合物析出,再经离心过滤可得具有至少含有一个光交联剂基团重复单元的主体材料 A2。

[0051] 主体材料 A2 结构式中, n, x 为大于 1 的整数;主体材料 A2 的分子量为 100000。

[0052] 对获得主体材料 A2 进行红外图谱分析获得波数在 1722cm^{-1} 处是酯羰基的吸收峰,说明主体材料 A2 中形成了酯羰基。

[0053] 同样,客体材料 B2 是采用以下方法制备的,合成路线如图 4 所示:

[0054] 在四口锥形瓶上设置氮气入口,搅拌器,加热器,冷凝管及温度计,并导入氮气,加入作为溶剂的甲苯中,然后加入带有羟基的客体材料前体 B02,然后加入 2 倍摩尔用量的作为光交联剂基团的甲基丙烯酰氯,在避光的环境下,在氮气保护下,在 30-60℃ 下与客体材料前体 B02 的羟基缩聚反应 3 小时,将光交联剂基团连接于客体材料前体 B02 上,反应完成后加入甲苯加以搅拌洗涤,聚合物析出,再经离心过滤可得具有光交联剂基团的客体材料 B2。

[0055] 发光层的制备方法:

[0056] 将主体材料 A2 和客体材料 B2 混合溶于甲苯的溶剂中,其中主体材料 A2 和客体材料 B2 的质量比为 100:2,旋涂完发光层之后 100℃ 热处理 20min,然后用紫外灯照射 30min,使主体材料 A2 和客体材料 B2 完全聚合,形成发光层。

[0057] 应当理解的是,本发明中的光交联基团可以选甲基丙烯酰胺,马来酰亚胺-乙烯, N-烷基马来酰亚胺或 β -二羰基化合物;上述光交联基团能与主体材料前体和客体材料前体中的羟基反应,进而连接至主体材料和客体材料上;光交联基团在紫外线照射下发生缩合反应生成网状结构,客体材料能在主体材料中均匀分布。

[0058] 本领域的技术人员能根据上述光交联基团和主客体材料的结构特点,选择相应的连接方法将光交联基团连接至主客体材料,在此不再一一赘述。

[0059] 应当理解的是,在本发明中的主体材料和客体材料的紫外交联过程中,本领域的技术人员可以根据光交联基团具体特点选择相应的交联具体参数,在此不再一一赘述。

[0060] 实施例 3:

[0061] 本实施例提供一种有机电致发光器件,如图 5 所示,包括衬底,阳极,空穴传输层,发光层,电子传输层,阴极。具体的 OLED 器件结构如下:ITO/PEDOT:PSS(40nm)/EML(70nm)/TPBI(30nm)/CsF(1.5nm)/Al(120nm);

[0062] 其中 EML 为发光层,该发光层为网状结构,是采用实施例 1 所述的主体材料 A1 和客体材料 B1 制备的。

[0063] OLED 器件结构的具体制备流程如下:

[0064] OLED 器件结构所用阳极为氧化铟锡(ITO)导电玻璃基片,基片在经过丙酮、洗涤剂、去离子水和异丙醇液体中超声清洗后,放入烘箱烘干,将清洁后的基片进行氧等离子处

理,以便提高 ITO 的功函数,进一步清除 ITO 基片表面残留的有机污物并改善基片表面接触角。随后旋涂一层 PEDOT:PSS 膜,将 ITO 的 Fermi 能级提高到 -5.2 至 -5.3eV ,大大降低了空穴从阳极注入的势垒。旋涂过 PEDOT:PSS 的基片在真空烘箱里 80°C 干燥 8h 后,转移至充满氮气的手套箱 (Vacuum Atmosphere Co.) 里制作发光层,将主体材料 A1 和客体材料 B1 混合溶于甲苯的溶剂中,其中主体材料 A1 和客体材料 B1 的质量比为 100:2,旋涂完发光层之后 100°C 热处理 20min,然后用紫外灯照射 30min,保证主体材料 A1 和客体材料 B1 完全聚合,最后,在小于 $3\times 10^{-4}\text{Pa}$ 的高真空下,以热蒸发沉积的方式,蒸镀约厚的 CsF (1.5nm)/Al (120nm) 作为阴极。

[0065] 由于本实施例的主体材料 A1 和客体材料 B1 是通过先旋涂后聚合的方式,克服了现有技术中制备主体高分子主链或者侧链含有客体材料的发光材料,其溶解性能较差,不方便制备的缺点。

[0066] 可选的根据现有技术制备其它必要功能层,最终获得 OLED 发光器件;

[0067] 将本实施例制备的 OLED 器件结构与现有技术制备的 OLED 器件结构在同一光源下测试的结果见表 1:

[0068] 可见,本实施例制备的 OLED 器件结构的使用寿命得到了提高。

[0069] 表 1 各实施例 OLED 器件结构的寿命测试结果

[0070]

	发光层寿命 (h)
现有技术	1000
实施例 3	1300
实施例 4	1500

[0071] 实施例 4:

[0072] 本实施例提供一种有机电致发光器件,有机电致发光器件的结构和制备方法与实施例 3 中的相同;不同的是主体材料和客体材料分别选主体材料 A2 和客体材料 B2。

[0073] 将本实施例中制备的 OLED 器件结构与现有技术制备的 OLED 器件结构在同一光源下测试的结果见表 1:

[0074] 可见,本实施例中发光层是通过先旋涂后聚合的方式,克服了现有技术中制备主体高分子主链或者侧链含有客体材料的发光材料,其溶解性能较差,不方便制备的缺点。同时,提高了 OLED 器件结构使用寿命。

[0075] 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。

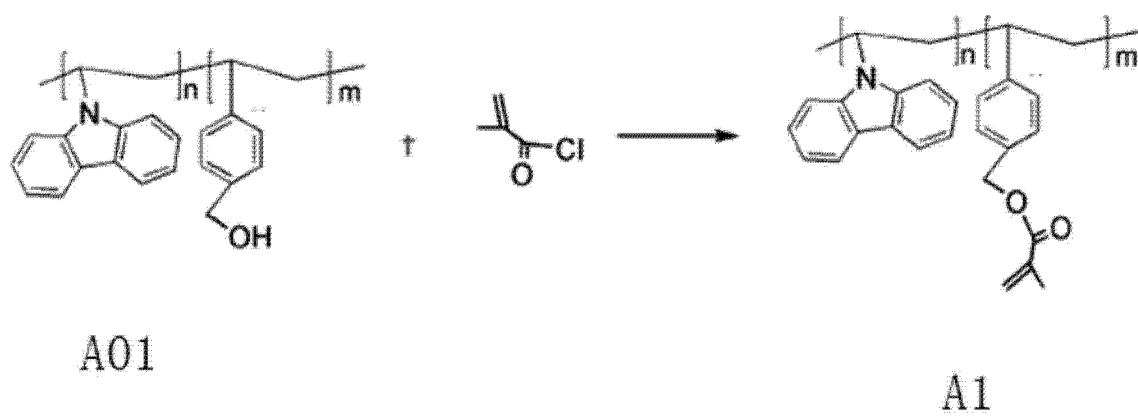


图 1

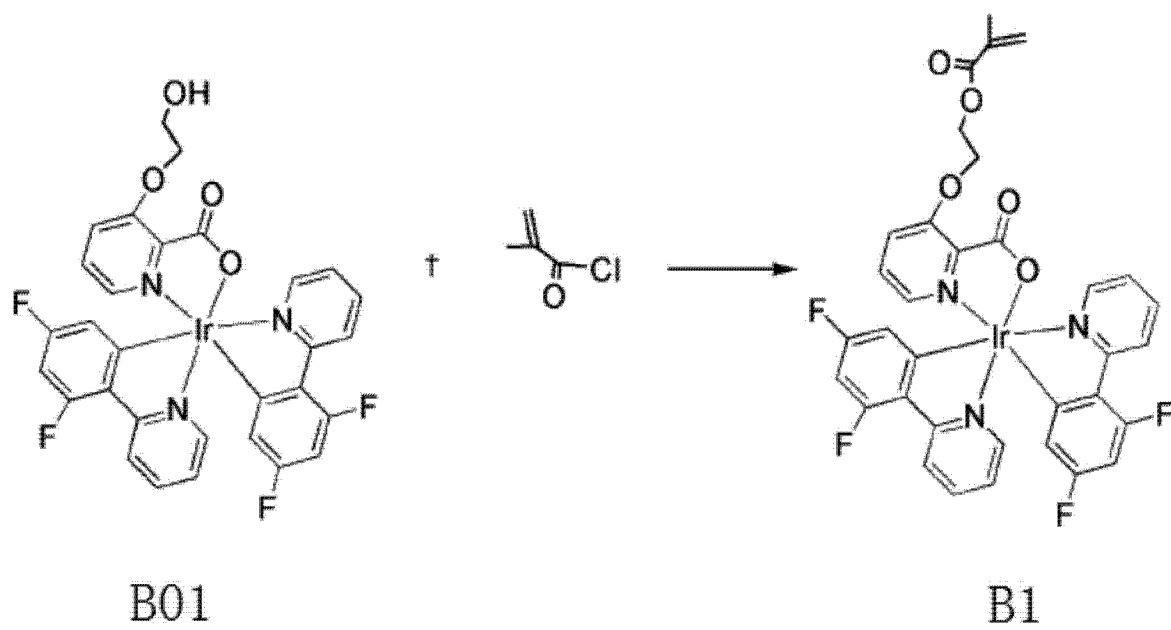


图 2

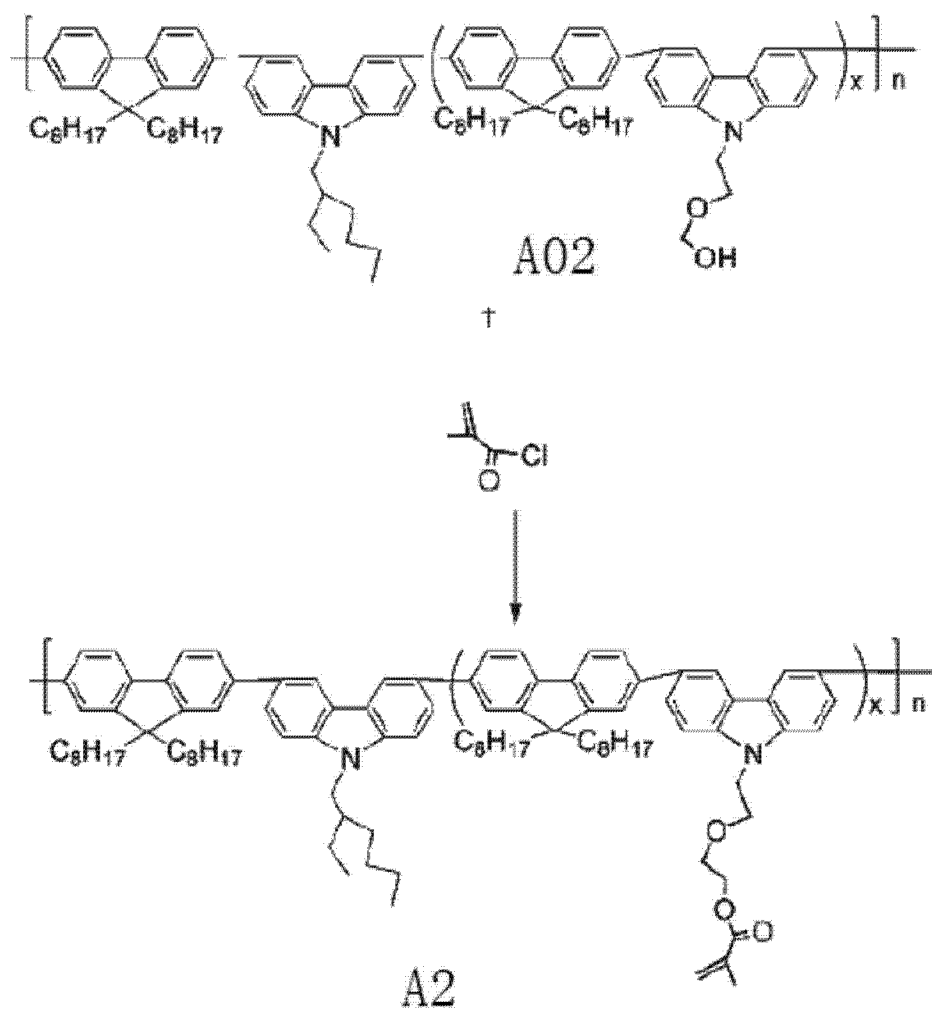


图 3

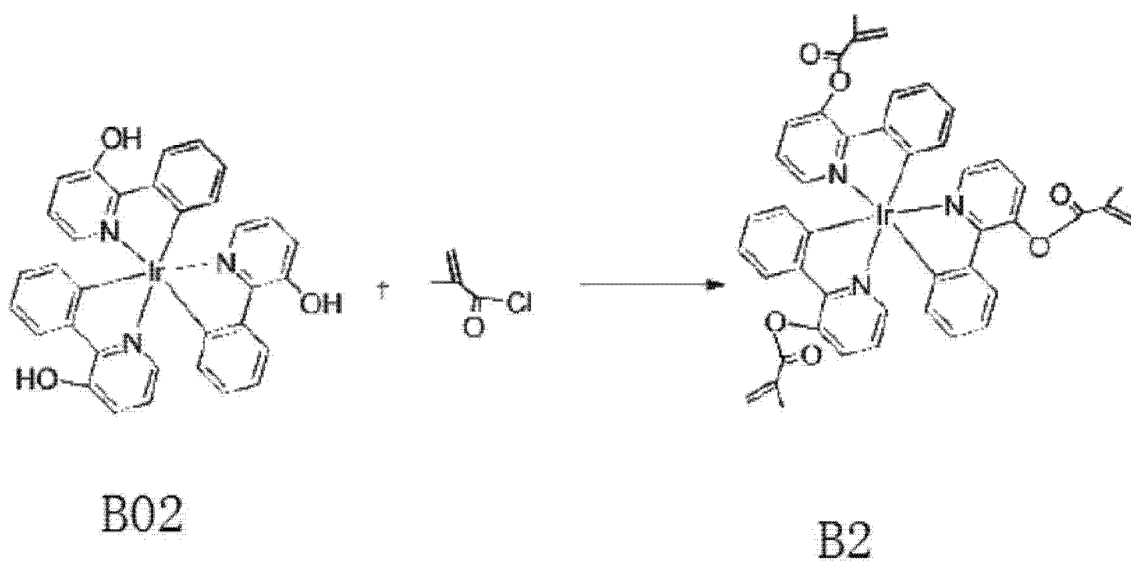


图 4

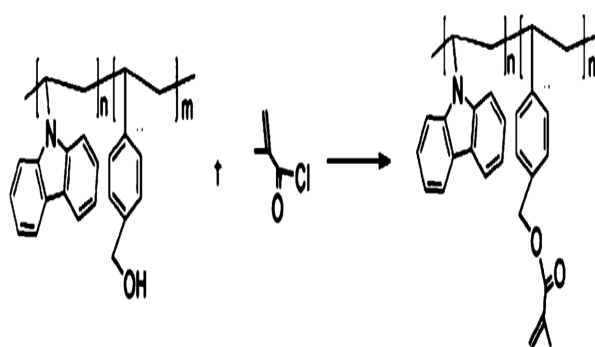


图 5

专利名称(译)	发光层及其制备方法、有机电致发光器件、显示装置		
公开(公告)号	CN104600203A	公开(公告)日	2015-05-06
申请号	CN201410828765.4	申请日	2014-12-26
[标]申请(专利权)人(译)	合肥京东方光电科技有限公司 京东方科技集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	合肥京东方光电科技有限公司 京东方科技集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	合肥京东方光电科技有限公司 京东方科技集团股份有限公司		
[标]发明人	郭远辉 王春 王辉 张一三		
发明人	郭远辉 王春 王辉 张一三		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/54 H01L51/56 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/0085 C09K11/06 H01L51/0039 H01L51/004 H01L51/0042 H01L51/0043 H01L51/5016 H01L51/5012 H01L51/0003		
代理人(译)	柴亮 张天舒		
其他公开文献	CN104600203B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种发光层及其制备方法、有机电致发光器件、显示装置。本发明的发光层、有机电致发光器件、显示装置能解决现有技术存在的主客体材料在旋涂前聚合、导致溶解性能降低，不方便制作的问题；本发明的发光层由于采用先旋涂，后聚合的方式制备了网状结构的发光层，具有网状结构的发光层更有助于提升主客体能量传递，提高了有机电致发光器件、有机电致发光显示装置的使用寿命；同时后聚合的方式也提升了材料的加工性能。



A01

A1