



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103730605 B

(45) 授权公告日 2016.05.04

(21) 申请号 201410037092.0

(22) 申请日 2014.01.26

(73) 专利权人 南通向阳光学元件有限公司

地址 226600 江苏省南通市海安县曲塘镇双  
楼路 190 号

(72) 发明人 刘小燕 刘仁玉

(74) 专利代理机构 北京同辉知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11357

代理人 刘洪勋

(51) Int. Cl.

H01L 51/56(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102304226 A, 2012.01.04,

US 2007/0090359 A1, 2007.04.26,

刘春明等.《基于一种高效空穴传输材料的有  
机电致发光器件研究》.《功能材料》.2004, 第 35

卷第 464 页第 2.1 小节-设计思路、第 3 节-器件  
的制备和测试.

牛海军.《聚甲亚胺(Schiff base)的研究  
进展》.《功能材料》.2004, 第 35 卷全文.

审查员 王新建

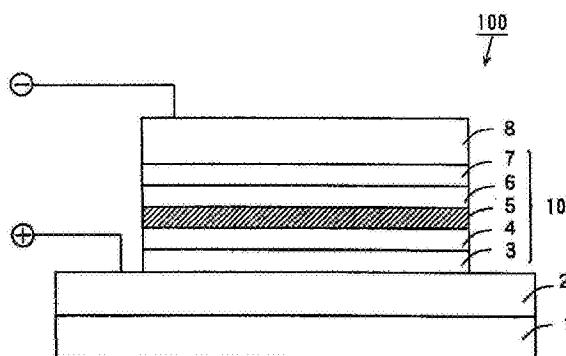
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种有机电致发光显示器件的制备方法

(57) 摘要

一种有机电致发光显示器件的制备方法,其  
特征在于,包括如下步骤:1) 在基板上印刷 ITO 阳  
极图形,将印刷好的 ITO 阳极图形的基板分别用  
甲苯、乙醇和丙酮进行超声清洗;2) 用真空蒸镀  
的方法在印刷好氧化铟锡 ITO 阳极图形的基板上  
蒸镀 1,3,5-三(二苯胺基)苯和 SiCl<sub>4</sub> 以及聚甲  
亚胺聚合物的混合物,沉积速率为 0.6-1.0nm/s,  
质量百分比为 1.0-3.5:2.0-5.5:97.0-94.0;  
3) 在 SiCl<sub>4</sub> 上真空蒸镀机发光材料;采用真空蒸  
镀的方法蒸镀阴极材料 LiF 和 Al 混合阴极,系统  
真空度维持在  $1 \times 10^{-6}$  Pa,阴极材料的沉积速率  
为 1.5nm/s, LiF 和 Al 的厚度分别为约 0.3nm 和约  
40nm。



1. 一种有机电致发光显示器件的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤: 1) 在基板上印刷氧化铟锡ITO阳极图形, 将印刷好的氧化铟锡ITO阳极图形的基板分别用甲苯、乙醇和丙酮进行超声清洗; 2) 用真空蒸镀的方法在印刷好氧化铟锡ITO阳极图形的基板上蒸镀1, 3, 5-三(二苯胺基)苯和SiCl<sub>4</sub>以及聚甲亚胺聚合物的混合物, 沉积速率为0.6-1.0nm/s, 质量百分比为1.0-3.5:2.0-5.5:97.0-94.0; 3) 在SiCl<sub>4</sub>上真空蒸镀有机发光材料; 采用真空蒸镀的方法蒸镀阴极材料Li和Al混合阴极, 系统真空度维持在 $1 \times 10^{-6}$ Pa, 阴极材料的沉积速率为1.5nm/s, Li和Al的厚度分别0.3nm和40nm; 4) 对有机电致发光显示器件进行整体封装, 其中, 聚甲亚胺的制造方法为: 以二胺单体和二醛单体为反应单体, 二胺单体与二醛单体的摩尔比为1~1.01, 以无水氯化钙或无水氯化锂为催化剂, 催化剂与反应单体质量比为0~0.023:1, 以无水N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂, 固含量为10wt%~15wt%; 在装有搅拌子、氮气保护的三颈瓶中, 加入反应单体、催化剂和溶剂, 在温度为20℃~溶剂的沸点条件下反应24~36小时; 然后出料于无水乙醇中, 得到的固体用无水乙醇抽提12小时, 真空70℃干燥7~9小时, 得到固体粉末状聚甲亚胺材料;

其中, 在步骤1)和步骤2)之间还包括蒸镀空穴注入层; 在蒸镀发光材料和蒸镀阴极材料之间还包括蒸镀空穴阻止层、电子注入层;

所述发光材料包括由CBP构成的主材料、由Ir(ppy)<sub>3</sub>构成的辅助掺杂剂、以及有邻位金属化配位化合物的三重态有机材料构成的发光掺杂剂组成。

2. 一种采用如权利要求1所述方法制备的有机电致发光显示器件。

## 一种有机电致发光显示器件的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机功能分子材料和有机电致发光材料技术领域,具体涉及一类高效空穴材料以及制备方法,以及在有机电致发光器件中的应用。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光材料是OLED器件的材料基础。OLED器件基本结构通常包括透明阳极,空穴传输层,发光层,电子传输层和金属负电极等。空穴传输层的作用是提高空穴在器件中的传输效率,将电子有效地阻挡在发光层内,实现载流子的最大复合,并降低空穴注入时的能量势垒,提高空穴注入效率,提高器件的亮度、效率和寿命。同时,空穴传输层在热作用下失效是器件失效的一个重要原因,而提高空穴传输材料的热稳定性可以有效的防止这种失效发生。

### 发明内容

[0003] 本发明制备出作为空穴传输材料的含有1,3,5-三(二苯胺基)苯和 $\text{SiCl}_4$ 以及聚甲亚胺。含有该物质的有机电致发光显示器的制备方法包括:1)在基板上印刷氧化铟锡ITO阳极图形,将印刷好的氧化铟锡ITO阳极图形的基板分别用甲苯、乙醇和丙酮进行超声清洗;2)用真空蒸镀的方法在印刷好氧化铟锡ITO阳极图形的基板上蒸镀1,3,5-三(二苯胺基)苯和 $\text{SiCl}_4$ 以及聚甲亚胺聚合物的混合物,沉积速率为0.6-1.0nm/s,质量百分比为1.0-3.5:2.0-5.5:97.0-94.0;3)在 $\text{SiCl}_4$ 上真空蒸镀机发光材料;采用真空蒸镀的方法蒸镀阴极材料Li和Al混合阴极,系统真空度维持在 $1 \times 10^{-6}$ Pa,阴极材料的沉积速率为1.5nm/s,Li和Al的厚度分别为约0.3nm和约40nm。

[0004] 其中,聚甲亚胺的制备方法为:

[0005] 以二胺单体和二醛单体为反应单体,二胺单体与二醛单体的摩尔比为1~1.01,以无水氯化钙或无水氯化锂为催化剂,催化剂与反应单体质量比为0~0.023:1,以无水N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,固含量为10wt%~15wt%;在装有搅拌子、氮气保护的三颈瓶中,加入反应单体、催化剂和溶剂,在温度为20℃~溶剂的沸点条件下反应24~36小时;然后出料于无水乙醇中,得到的固体用无水乙醇抽提12小时,真空70℃干燥7~9小时,得到固体粉末状聚甲亚胺材料。

[0006] 由飞行时间法测得的本申请的空穴传输层的空穴迁移率为 $0.96 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,其在有着较高的玻璃化温度 $T_g$ 和良好的热稳定性的同时具有较好的溶解性,满足空穴传输材料的要求,工艺简单,实用性强。

### 附图说明

[0007] 图1是表示第1实施方式的有机EL元件一例的模式截面图。

[0008] 基板,2-空穴注入电极,3-空穴注入层

[0009] 4-空穴输送层,5-发光层,6-空穴阻止层

- [0010] 7-电子注入层
- [0011] 8-电子注入电极
- [0012] 100有机电致发光元件
- [0013] 206:金属盖

### 具体实施方式

[0014] 实施例1、

[0015] 在基板上印刷氧化铟锡ITO阳极图形,将印刷好的氧化铟锡ITO阳极图形的基板分别用甲苯、乙醇和丙酮进行超声清洗;2、用真空蒸镀的方法在印刷好氧化铟锡ITO阳极图形的基板上蒸镀1,3,5-三(二苯胺基)苯和 $\text{SiCl}_4$ 以及聚甲亚胺聚合物的混合物,沉积速率为0.6-1.0nm/s,质量百分比为1.0-3.5:2.0-5.5:97.0-94.0;3、在 $\text{SiCl}_4$ 上真空蒸镀机发光材料;采用真空蒸镀的方法蒸镀阴极材料Li和Al混合阴极,系统真空度维持在 $1 \times 10^{-6}\text{Pa}$ ,阴极材料的沉积速率为1.5nm/s,Li和Al的厚度分别0.3nm和40nm;4)对有机电致发光显示器件进行整体封装。

[0016] 其中,聚甲亚胺聚合物的制备方法为:以二胺单体和二醛单体为反应单体,二胺单体与二醛单体的摩尔比为1,以无水氯化钙或无水氯化锂为催化剂,催化剂与反应单体质量比为0~0.02:1,以无水N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,固含量为10wt%;在装有搅拌子、氮气保护的三颈瓶中,加入反应单体、催化剂和溶剂,在温度为 $20^\circ\text{C}$ ~溶剂的沸点条件下反应36小时;然后出料于无水乙醇中,得到的固体用无水乙醇抽提12小时,真空 $70^\circ\text{C}$ 干燥7小时,得到聚甲亚胺材料。

[0017] 图1是表示第1实施方式的有机EL元件的一例的模式截面图。有机EL元件100,具有在基板1上依次层压空穴注入电极2(阳极)、有机化合物层10及电子注入电极8(阴极)所形成的层压结构。有机化合物层10是由空穴注入层3、空穴传输层4(本申请所述混合物)、发光层5、空穴阻止层6及电子注入层7构成。

[0018] 基板1是由玻璃或塑料等构成的透明基板。空穴注入电极2是由铟-锡氧化物(以下简称ITO)等金属化合物、银等金属或合金构成的透明电极或半透明电极。阴极8是由镁-铟合金或ITO等金属化合物、或者Li和Al混合阴极,可以为透明电极、半透明电极或不透明电极。其中,蒸镀阴极材料时,系统真空度维持在 $1 \times 10^{-6}\text{Pa}$ ,阴极材料的沉积速率为1.5nm/s,Li和Al的厚度分别为约0.3nm和约40nm。

[0019] 空穴传输层的蒸镀是在真空度为 $1 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 、且对基板1不进行温度控制的条件下进行的。

[0020] 空穴注入层3可以由铜酞菁构成。

[0021] 发光层5由后述的主材料、发光掺杂剂及辅助掺杂剂构成。发光层5是通过在由CBP构成的主材料上,添加由 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 构成的辅助掺杂剂生成的。向发光层5添加的发光掺杂剂的比例为发光层的2重量%。所形成的发光层5的厚度为250nm。发光层5的蒸镀条件和空穴注入层3的蒸镀条件相同。

[0022] 在所形成的发光层5的表面上,通过真空蒸镀法形成由BCP构成的电子输送层。所形成的电子输送层的厚度为200。电子输送层的蒸镀条件和空穴注入层3的蒸镀条件相同。

[0023] 且发光层可以含有使三重态激发能量转换成发光的发光掺杂剂、由使三重态激发

能量转换成发光的材料组成且对三重态激发能量向所述发光掺杂剂的移动起辅助作用的辅助掺杂剂。例如：发光层中进一步含有主材料，所述主材料的最高被占分子轨道的能级H0和所述发光掺杂剂的最高被占分子轨道的能级H1及所述辅助掺杂剂的最高被占分子轨道的能级H2之间，具有 $H0 > H2 > H1$ 的关系，所述主材料的最低空分子轨道的能级L0和所述发光掺杂剂的最低空分子轨道的能级L1及所述辅助掺杂剂的最低空分子轨道的能级L2之间，具有 $L0 > L2 > L1$ 的关系。

[0024] 由发光掺杂剂使三重态激发能量转换成发光，由此可以得到高发光效率。另外，通过辅助掺杂剂使三重态激发能量向发光掺杂剂移动，因此，无论是发光掺杂剂的发光色为何种颜色，都能够获得更高的发光效率。

[0025] 例如，发光层主材料为：4,4'-双(咔唑-9-基)-联苯(4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl)(简称CPB)等有机材料构成。作为发光掺杂剂D1，可以使用双(2-苯基苯并thiozolato-N,C2)铱(乙酰丙酮化物)，或者类似邻位金属化配位化合物的三重态有机材料。

[0026] 电子注入层由如三(8-羟基quinolinato)铝Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum)(简称Alq)等有机材料构成。

[0027] 最后，在形成的电子输送层表面上，通过真空蒸镀法形成由Li、Al构成的复合电子注入电极8。Li和Al的厚度分别为约0.3nm和约40nm。

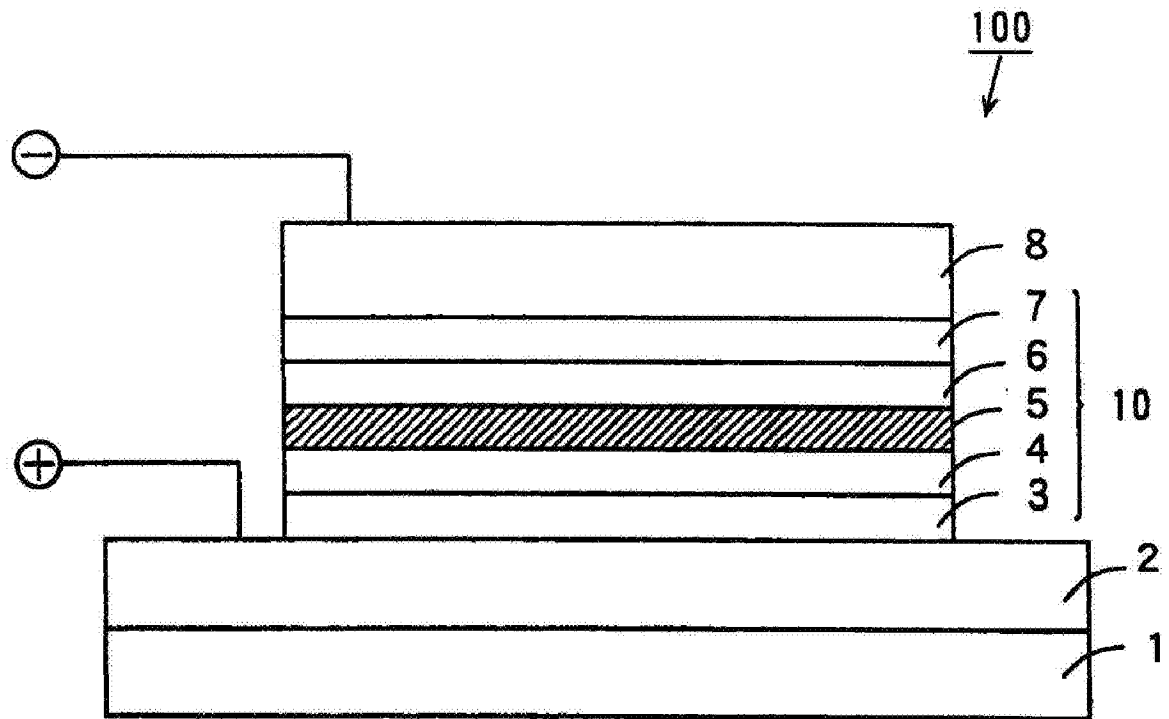


图1

专利名称(译)	一种有机电致发光显示器件的制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN103730605B</a>	公开(公告)日	2016-05-04
申请号	CN201410037092.0	申请日	2014-01-26
[标]申请(专利权)人(译)	南通向阳光学元件有限公司		
申请(专利权)人(译)	南通向阳光学元件有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	南通向阳光学元件有限公司		
[标]发明人	刘小燕 刘仁玉		
发明人	刘小燕 刘仁玉		
IPC分类号	H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/001		
代理人(译)	刘洪勋		
审查员(译)	王新建		
其他公开文献	CN103730605A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

一种有机电致发光显示器件的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

1)在基板上印刷ITO阳极图形，将印刷好的ITO阳极图形的基板分别用甲苯、乙醇和丙酮进行超声清洗；2)用真空蒸镀的方法在印刷好氧化铟锡ITO阳极图形的基板上蒸镀1, 3, 5-三(二苯胺基)苯和SiCl<sub>4</sub>以及聚甲亚胺聚合物的混合物，沉积速率为0.6-1.0nm/s，质量百分比为1.0-3.5:2.0-5.5:97.0-94.0；3)在SiCl<sub>4</sub>上真空蒸镀机发光材料；采用真空蒸镀的方法蒸镀阴极材料LiF和Al混合阴极，系统真空度维持在1×10<sup>-6</sup>Pa，阴极材料的沉积速率为1.5nm/s，LiF和Al的厚度分别为约0.3nm和约40nm。

