



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103956374 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201410160843.8

H01L 51/56(2006.01)

(22)申请日 2014.04.22

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 1409667 A, 2003.04.09,

申请公布号 CN 103956374 A

CN 1434670 A, 2003.08.06,

(43)申请公布日 2014.07.30

US 2005/0264182 A1, 2005.12.01,

(73)专利权人 华南理工大学

审查员 张海洋

地址 511400 广东省广州市南沙区环市大道南路25号华工大广州产研院

(72)发明人 许伟 胡展豪 王坚 彭俊彪
曹镛

(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 27/32(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种无掩膜的有机彩色电致发光显示器及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种无掩膜的有机彩色电致发光显示器及其制备方法。本发明提出了通过真空蒸镀制备OLED显示屏的蓝色发光层，喷墨打印制备红色和绿色发光层，其特征在于结合有机小分子的真空蒸镀工艺特点及聚合物的喷墨打印优点，实现无掩膜的有机彩色OLED显示器及其制备，降低成本要求。相对小分子全彩色OLED显示屏的制备工艺，制备过程不需要掩膜工艺；相对聚合物全彩色OLED显示屏，可以充分发挥有机小分子高效率长寿命的特点，解决聚合物蓝光材料效率低、寿命短以及打印薄膜的厚度均匀性问题，能降低漏电流及提高显示屏的亮度和均匀性。

1. 无掩膜的有机彩色电致发光显示器，其特征在于，所述显示器包括依次层叠的透明衬底、图案化的透明阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层及金属阴极层；所述发光层由蓝色发光层薄膜、红色及绿色发光层薄膜组成，所述发光层具体包含蒸镀有机小分子蓝色发光层薄膜和喷墨打印的可溶性的红色及绿色发光层薄膜；

所述蓝色发光层薄膜由蓝色荧光材料、磷光材料、或者是多元小分子材料掺杂的蓝色发光材料通过真空蒸镀制备得到；

所述红色及绿色发光层薄膜为荧光材料或磷光材料通过喷墨打印制备得到；所述红色及绿色发光层薄膜由小分子材料溶液、高分子材料溶液或小分子材料与高分子材料共混而成的溶液通过喷墨打印技术分别喷涂得到；

所述小分子材料溶液、高分子材料溶液或小分子材料与高分子材料共混而成的溶液的溶剂为甲苯、二甲苯、氯苯芳香烃类单一溶剂或其与高沸点醚类共混的复合溶剂；所述醚类包括间苯二甲醚或二甲基茴香醚。

2. 权利要求1所述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1)采用已图案化了的透明导电玻璃作为衬底，清洗后对其进行表面修饰；所述已图案化了的透明导电玻璃由透明衬底与图案化的透明阳极层组成；

(2)依次蒸镀空穴注入层，空穴传输层，蓝色发光层薄膜，得到基板，在空气中喷墨打印红色发光材料和绿色发光材料，再依次蒸镀电子注入层及电子传输层与金属阴极，最后用环氧树脂粘贴玻璃封装片并进行紫外固化封装，得到无掩膜的有机彩色电致发光显示器。

3. 权利要求1所述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1)采用已图案化了的透明导电玻璃作为衬底，清洗后对其进行表面修饰；所述已图案化了的透明导电玻璃由透明衬底与图案化的透明阳极层组成；

(2)依次蒸镀空穴注入层，空穴传输层，得到基板，在空气中喷墨打印红色发光材料和绿色发光材料，再依次蒸镀蓝色发光层薄膜、电子注入层及电子传输层与金属阴极，最后用环氧树脂粘贴玻璃封装片并进行紫外固化封装，得到无掩膜的有机彩色电致发光显示器。

4. 根据权利要求3所述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器的制备方法，其特征在于，步骤(1)中所述透明衬底包括硬质材料或柔性材料；所述硬质材料包括玻璃或石英；所述柔性材料包括塑料薄膜或纸质纤维；所述图案化的透明阳极层为金属层或金属氧化物层。

5. 根据权利要求3所述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器的制备方法，其特征在于，步骤(2)中所述红色发光材料包括MEH-PPV，聚芴类红色荧光材料及红色磷光材料；所述绿色发光材料包括P-PPV，聚芴类绿色荧光材料及绿色磷光材料；所述图案化的透明阳极层为金属层或金属氧化物层，其中，金属包括铝、金或银，金属氧化物层包括氧化铟锡(ITO)或氧化锡(SnO)；所述金属阴极层包括金属、金属合金或金属氧化物，其中金属包括锂、硼、钠、钙、镁、铍、钡、钾、铝、金或银；所述空穴注入层由以碳或硅做主链的共轭或非共轭高电导体系构成的薄膜；所述空穴传输层为具有低电离能的芳香族三胺类化合物或咔唑类化合物以及有机金属配合物薄膜。

一种无掩膜的有机彩色电致发光显示器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨打印技术与真空蒸镀技术相结合制备有机彩色电致发光显示器的技术领域,具体涉及一种无掩膜的有机彩色电致发光显示器及其制备方法。

背景技术

[0002] 经过近二十年的发展,以轻薄、低耗、高响应、高分辨为特征的全固态有机电致发光显示(OLED)在以液晶显示(LCD)为主流的平板显示领域暂露头角,其潜在的市场前景被业界看好。目前,进入市场的OLED产品都是采用真空蒸镀技术制备的小分子OLED,为实现彩色OLED显示,需要高精度掩膜技术,这种技术因其制备工艺复杂、设备成本高而使产品的成本居高不下,在与制备技术日益成熟的LCD竞争中难以取胜。溶液处理湿法制备薄膜技术由于采用造价较低的设备,制备工艺简单,具有明显的低成本优势而引起业界的广泛关注。在湿法制备OLED技术中,通过打印喷头将所需功能材料分别喷涂在所需图案衬底上的喷墨打印制备全彩显示屏技术,不仅能提高材料利用率,而且制备工艺简单,设备成本低,能实现大面积高分辨率甚至柔性显示。然而,喷墨打印PLED难以形成成熟产品走入市场,主要是由于高分子材料性能还有待提高,高分子溶液的喷墨打印制备工艺还不够成熟稳定等多方面因素造成的。众所周知,高分子材料纯化困难,材料的发光效率以及寿命等性能远不如小分子材料,如高分子蓝光材料极易被光氧化等这些本征因素导致喷墨打印制备的PLED显示器寿命得不到有效突破。结合有机小分子的真空蒸镀工艺特点及聚合物的喷墨打印优点,实现降低成本要求,被认为是平板显示领域中最有发展前景、能推动OLED产业化的一种低成本薄膜图案化制备技术。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于针对现有技术存在的问题和难点,提供了一种无掩膜的有机彩色电致发光显示器及其制备方法。所述方法结合有机小分子的真空蒸镀工艺特点及聚合物的喷墨打印优点,实现无掩膜的有机彩色OLED显示器及其制备,降低成本要求。相对小分子全彩色OLED显示屏的制备工艺,制备过程不需要掩膜工艺;相对聚合物全彩色OLED显示屏,能够解决蓝光材料效率低、寿命短以及打印薄膜的厚度均匀性问题,能降低漏电流及提高显示屏的亮度和均匀性。

[0004] 上述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器,其结构包括透明衬底(Substrate),图案化的透明阳极层(ITO)与聚酰亚胺(PI)像素沿,空穴注入层,空穴传输层,发光层,电子传输层,电子注入层和金属阴极层(Cathode)构成。

[0005] 所述发光层由蓝色发光层薄膜、红色及绿色发光层薄膜组成,所述发光层具体包含蒸镀有机小分子蓝色发光层薄膜和喷墨打印的可溶性的红色及绿色发光层薄膜。

[0006] 上述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器,所述透明衬底是玻璃、石英等硬质材料或是塑料薄膜、纸质纤维等柔性材料。

[0007] 上述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器,所述图案化的透明阳极层是金属层或

金属氧化物层，具体成分包括金属铝、金、银、或金属氧化物，最佳实施材料可以是氧化铟锡(ITO)，氧化锡(SnO)。

[0008] 上述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器，所述金属阴极层是金属锂、硼、钠、钙、镁、铍、钡、钾、铝、金、银、或金属氧化物、或其中两种以上金属的合金。

[0009] 上述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器，所述空穴注入层由以碳或硅做主链的共轭或非共轭高导电体系构成的薄膜；最佳实施材料可以是聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、或聚对苯乙炔薄膜。

[0010] 上述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器，所述空穴传输层可以是具有低电离能的芳香族化合物或咔唑类化合物以及有机金属配合物薄膜，最佳实施材料可以是聚乙烯咔唑薄膜。

[0011] 上述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器，所述发光层由蓝色发光层薄膜、红色及绿色发光层薄膜组成；蓝色发光层薄膜可以是一种小分子薄膜，也可以是两种或三种有机小分子共混薄膜；所述蓝色发光层薄膜由蓝色荧光材料、磷光材料、或者是多元小分子材料掺杂的蓝色发光材料通过真空蒸镀制备得到。所述红色及绿色发光层薄膜由小分子材料溶液、高分子材料溶液或小分子材料与高分子材料共混而成的溶液通过喷墨打印技术分别喷涂得到。

[0012] 上述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器，所述红色与绿色发光材料，其溶剂可以是甲苯、二甲苯、氯苯等芳香烃类单一溶剂或其与高沸点醚类(如，间苯二甲醚，二甲基茴香醚)等共混的复合溶剂。

[0013] 上述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器，所述蓝色发光层薄膜是通过真空蒸镀技术制备的薄膜。

[0014] 上述的无掩膜的有机彩色电致发光显示器，所述红色及绿色发光层薄膜是通过喷墨打印技术实现彩色图案化的薄膜。

[0015] 无掩膜的有机彩色电致发光显示器的制备方法，包括如下步骤：

[0016] (1)采用已图案化了的透明导电玻璃作为衬底，清洗后对其进行表面修饰；所述已图案化了的透明导电玻璃由透明衬底与图案化的透明阳极层组成；

[0017] (2)依次蒸镀空穴注入层，空穴传输层，蓝色发光层薄膜，得到基板，在空气中喷墨打印红色发光材料和绿色发光材料，再依次蒸镀电子注入层及电子传输层与金属阴极，最后用环氧树脂粘贴玻璃封装片并进行紫外固化封装，得到无掩膜的有机彩色电致发光显示器。

[0018] 上述方法无掩膜的有机彩色电致发光显示器还可以通过以下制备方法制备，包括如下步骤：

[0019] (1)采用已图案化了的透明导电玻璃作为衬底，清洗后对其进行表面修饰；所述已图案化了的透明导电玻璃由透明衬底与图案化的透明阳极层组成；

[0020] (2)依次蒸镀空穴注入层，空穴传输层，得到基板，在空气中喷墨打印红色发光材料和绿色发光材料，再依次蒸镀蓝色发光层薄膜、电子注入层及电子传输层与金属阴极，最后用环氧树脂粘贴玻璃封装片并进行紫外固化封装，得到无掩膜的有机彩色电致发光显示器。

[0021] 所述红色发光材料包括MEH-PPV，聚芴类红色荧光材料及红色磷光材料；所述绿色

发光材料包括P-PPV,聚芴类绿色荧光材料及绿色磷光材料。

[0022] 本发明的优点和效果:本发明提供了一种无掩膜的有机彩色电致发光显示器及其制备方法。小分子OLED显示器,为实现彩色OLED显示,需要高精度掩膜技术,这种技术因其制备工艺复杂、设备成本高而使产品的成本居高不下,在与制备技术日益成熟的LCD竞争中难以取胜。高分子OLED显示器难以形成成熟产品走入市场,主要是由于高分子材料性能还有待提高,材料的发光效率以及寿命等性能远不如小分子材料,如高分子蓝光材料极易被光氧化等这些本征因素导致喷墨打印制备的OLED显示器寿命得不到有效突破。本发明的特征在于结合有机小分子的真空蒸镀工艺特点及聚合物的喷墨打印优点,实现无掩膜的有机彩色OLED显示器及其制备,降低成本要求。相对小分子全彩色OLED显示屏的制备工艺,制备过程不需要掩膜工艺;相对聚合物全彩色OLED显示屏,能够解决蓝光材料效率低、寿命短以及打印薄膜的厚度均匀性问题,能降低漏电流及提高显示屏的亮度和均匀性。

附图说明

[0023] 图1a和图1b是两种无掩膜的全彩OLED显示器结构示意图;

[0024] 图2是全彩色OLED显示器的红、绿、蓝光材料电致发光光谱。

具体实施方式

[0025] 以下结合实例和附图对本发明的实施作进一步说明,但本发明的实施不限于此。

实施例1

[0027] 选用图1a所示的显示屏结构,图中包括蓝色发光层薄膜1、LiF/AI电极2,电子注入层及电子传输层3、聚酰亚胺4、空穴注入层及空穴传输层5、红色及绿色发光层薄膜6、图案化的透明阳极层 7。

[0028] 采用已图案化了的ITO透明导电玻璃作为衬底,所述已图案化了的ITO透明导电玻璃由透明衬底(Substrate)与图案化的透明阳极层组成,用去离子水清洗表面污染物,高压氮气吹干后,采用紫外光照射对其进行表面修饰,然后在高真空蒸镀仓(3×10^{-4} Pa)内依次蒸镀空穴注入层(厚度约40nm),空穴传输层(厚度约20nm),蓝色发光层薄膜(厚度约30nm)。然后将基板取出,在空气中喷墨打印红色和绿色发光材料,红色发光溶液材料为MEH-PPV,绿色发光溶液材料为P-PPV,所用溶剂是为p-二甲苯,得到红色及绿色发光层薄膜,然后放入真空蒸镀腔室,在真空度达 3×10^{-4} Pa以下时依次蒸镀电子注入层及电子传输层(厚度约20nm),LiF(厚度1nm)/AI(厚度约200nm)电极,最后用环氧树脂粘贴玻璃封装片并进行紫外固化封装。

实施例2

[0030] 选用图1b所示的显示屏结构,采用已图案化了的ITO透明导电玻璃作为衬底,所述已图案化了的ITO透明导电玻璃由透明衬底(Substrate)与图案化的透明阳极层组成,用去离子水清洗表面污染物,高压氮气吹干后,采用紫外光照射对其进行表面修饰,然后在高真空蒸镀仓(3×10^{-4} Pa)内依次蒸镀空穴注入层(厚度约40nm),空穴传输层(厚度约20nm)。然后将基板取出,在空气中喷墨打印红色和绿色发光材料,红色发光溶液材料为MEH-PPV,绿色发光溶液材料为P-PPV,所用溶剂是为p-二甲苯,得到红色及绿色发光层薄膜,然后放入真空蒸镀腔室,在真空度达 3×10^{-4} Pa以下时依次蒸镀蓝色发光层薄膜(厚度约30nm),电子

注入层及电子传输层(厚度约20nm),LiF(厚度1nm)/Al(厚度约200nm)电极,最后用环氧树脂粘贴玻璃封装片并进行紫外固化封装。图2是红、绿、蓝光材料电致发光光谱。其中红光的色坐标是(0.58,0.41),绿光的色坐标是(0.38,0.58),蓝光的色坐标是(0.16,0.20)。从电致发光光谱中可以看出,绿光及红光光谱均没有出现蓝光发射,说明采用图1a和图1b二种结构具有很好的能量转移特性(蓝光能量分别转移给绿光及红光),都可以实现红、绿、蓝三色的有机彩色发光显示。

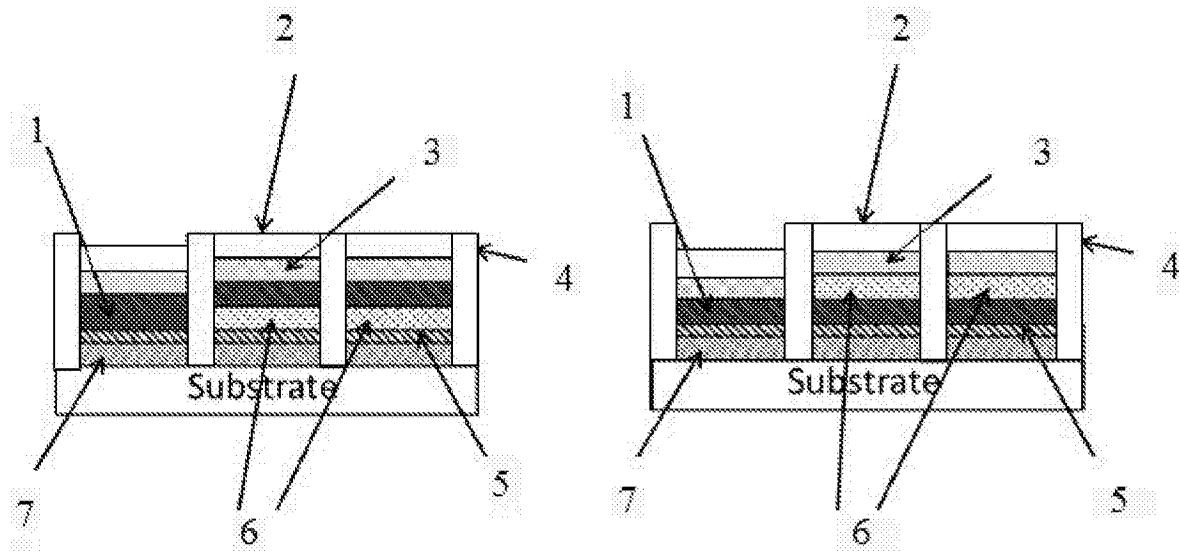


图1a

图1b

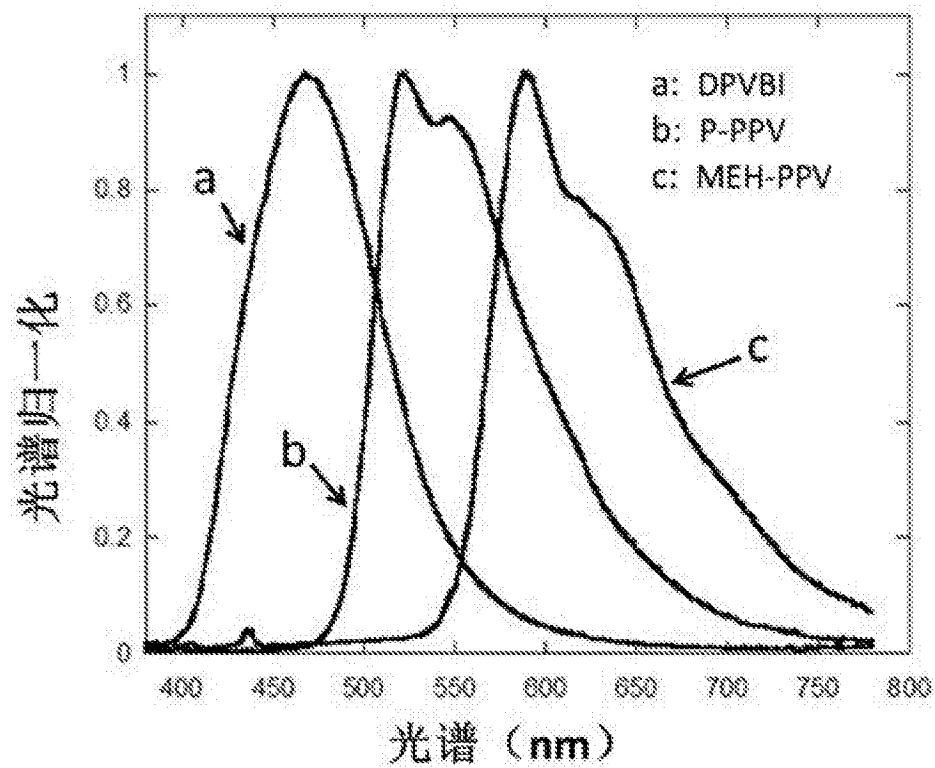


图2

专利名称(译)	一种无掩膜的有机彩色电致发光显示器及其制备方法		
公开(公告)号	CN103956374B	公开(公告)日	2017-01-18
申请号	CN201410160843.8	申请日	2014-04-22
[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	许伟 胡展豪 王坚 彭俊彪 曹镛		
发明人	许伟 胡展豪 王坚 彭俊彪 曹镛		
IPC分类号	H01L27/32 H01L51/56		
代理人(译)	何淑珍		
审查员(译)	张海洋		
其他公开文献	CN103956374A		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供了一种无掩膜的有机彩色电致发光显示器及其制备方法。本发明提出了通过真空蒸镀制备OLED显示屏的蓝色发光层，喷墨打印制备红色和绿色发光层，其特征在于结合有机小分子的真空蒸镀工艺特点及聚合物的喷墨打印优点，实现无掩膜的有机彩色OLED显示器及其制备，降低成本要求。相对小分子全彩色OLED显示屏的制备工艺，制备过程不需要掩膜工艺；相对聚合物全彩色OLED显示屏，可以充分发挥有机小分子高效率长寿命的特点，解决聚合物蓝光材料效率低、寿命短以及打印薄膜的厚度均匀性问题，能降低漏电流及提高显示屏的亮度和均匀性。

