



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110875436 A

(43)申请公布日 2020.03.10

(21)申请号 201811025686.4

(22)申请日 2018.09.04

(71)申请人 湖北尚赛光电材料有限公司  
地址 436070 湖北省鄂州市葛店开发区1#  
创业服务中心

(72)发明人 穆广园 王磊 庄少卿 任春婷

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212  
代理人 杨立 陈振玉

(51) Int. Cl.  
H01L 51/52(2006.01)  
H01L 51/56(2006.01)

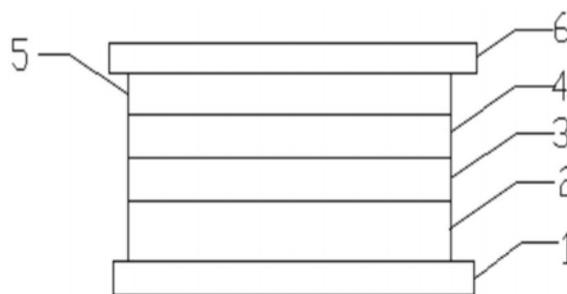
权利要求书2页 说明书14页 附图7页

(54)发明名称

一种柔性OLED显示器件及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种柔性OLED显示器件及其制备方法,其中,柔性OLED显示器件包括自下而上依次设置的柔性衬底基板、OLED器件层、光取出层、缓冲层、薄膜封装层、盖板。本发明提供的柔性OLED显示器件选用碱金属烷基乙酸盐构成缓冲层,有效隔绝薄膜封装技术、盖板连接等高温制程中热量对器件内部结构的损坏,保障器件的本征发光效率,延长器件使用寿命,解决目前柔性器件量产线应用氟化锂实现热量缓冲的蒸镀工艺难题,同时,缓冲层与光取出层和薄膜封装层形成弱微腔结构,窄化发光光谱,提高色纯度,实现了发光波长的可调谐性,高折射低吸收的光取出层材料的协同减弱了微腔结构引起的角度依赖问题,从而提高了器件的发光效率。



1. 一种柔性OLED显示器件,包括自下而上依次层叠设置的柔性衬底基板(1)、OLED器件层(2)、光取出层(3)、缓冲层(4)、薄膜封装层(5)和柔性盖板(6),其特征在于:

所述缓冲层(4)的材料为碱金属烷基乙酸盐中的任一种或其组合。

2. 根据权利要求1所述的一种柔性OLED显示器件,其特征在于,所述碱金属烷基乙酸盐包括三甲基乙酸铯((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs)、异丁酸铯((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOOCs)、三甲基乙酸锂((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi)、异丁酸锂((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOOLi)、三甲基乙酸铷((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOORb)、异丁酸铷((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOORb)、三甲基乙酸钾((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOK)、异丁酸钾((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOOK)、三甲基乙酸钠((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOONa)、异丁酸钠((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOONa)。

3. 根据权利要求1所述的一种柔性OLED显示器件,其特征在于,所述缓冲层(4)的厚度范围为1nm-150nm。

4. 根据权利要求1所述的一种柔性OLED显示器件,其特征在于,所述OLED器件层(2)包括自下而上依次设置的阳极、有机功能层和阴极,所述有机功能层至少包括发光层。

5. 根据权利要求4所述的一种柔性OLED显示器件,其特征在于,所述发光层包括蓝光有机发光层、红光有机发光层、绿光有机发光层中的至少一种;

所述蓝光有机发光层由主体材料掺杂蓝光客体材料形成,所述红光有机发光层由所述主体材料掺杂红光客体材料掺杂形成,所述绿光有机发光层由所述主体材料掺杂绿光客体材料掺杂形成,其中,所述蓝光客体材料、所述红光客体材料和所述绿光客体材料的质量范围均为主体材料的质量的0.5%~20%。

6. 根据权利要求5所述的一种柔性OLED显示器件,其特征在于,所述主体材料选自mCP、DPEPO、CDBP、MADN、TCTA、Alq<sub>3</sub>中的任一种或其组合;

所述蓝光客体材料选自BCzVBi、BCzVB、DPAVBi、DPAVB、FIrpic、BUBD-1中的任一种或其组合;

所述红光客体材料选自Btp<sub>2</sub>Ir(acac)、Ir(piq)<sub>3</sub>、Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)、Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac)、DCJPB、DCJTI、DCM1、DCM2中的任一种或其组合;

所述绿光客体材料选自C545T、Ir(ppy)<sub>3</sub>、Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)中的任一种或其组合。

7. 根据权利要求1所述的一种柔性OLED显示器件,其特征在于,所述光取出层(3)的材料选自BCP、NPB、TPD、TPBi、m-TDATA、Alq<sub>3</sub>、ZnSe、ZnS中的任一种或其组合。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的柔性OLED显示器件,其特征在于,所述薄膜封装层(5)的材料选自氧化硅、氮化硅、氟化碳、三氧化二铝、氧化锆、氟化镁、有机硅树脂、聚氨酯、聚丙烯酸树脂中的任一种或其组合。

9. 一种柔性OLED显示器件的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1:提供一柔性衬底基板,并在所述柔性衬底基板之上形成OLED器件层;

步骤2:在所述OLED器件层之上形成光取出层;

步骤3:在所述光取出层之上形成缓冲层;

步骤4:在所述缓冲层上形成薄膜封装层;

步骤5:在所述薄膜封装层之上形成柔性盖板。

10. 根据权利要求9所述的一种柔性OLED显示器件的制备方法,其特征在于,所述缓冲层由真空热蒸镀法制备而成;所述OLED器件层中的各层由溶液旋涂法、真空热蒸镀法、丝网印刷、喷墨打印中的至少一种制备而成;所述光取出层由溶液旋涂法、真空热蒸镀法、丝网

印刷、喷墨打印中的至少一种制备而成；所述薄膜封装层由等离子增强化学汽相沉积、原子层沉积、喷墨打印中的至少一种制备而成。

## 一种柔性OLED显示器件及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光电材料应用科技领域,尤其涉及一种柔性OLED显示器件及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光器件是一种利用有机薄膜层堆叠发光的电致发光技术,目前被广泛用于移动端、电视等商业显示设备上,根据器件基底材质不同,有OLED(Organic Light-Emitting Diode,有机发光二极管)可分为刚性器件和柔性器件,柔性器件由于可弯折、缠绕特性是目前有机半导体面板制造领域投资和建设的热点。

[0003] OLED器件本身的材料(包括活泼金属阴极和有机层)对日常环境中的水蒸气和氧气极其敏感,水氧的存在会使这些功能层逐渐腐蚀损坏。为了保证OLED的正常使用寿命,必须对OLED面板进行封装,而后才能将其组装成手机、显示器等产品并流入市场。适用于柔性OLED器件的薄膜封装泛采用的方案是在OLED器件上直接沉积高密度、阻隔性能好的阻隔层,即“薄膜封装技术(TFE)”,实现了器件与封装层的集成,但其沉积需要尽可能减少对OLED器件造成损伤。在实际的面板生产制造中,为避免在高温制程过程中产生的热量对显示器件产生热冲击损伤有机材料层,通常会在显示面板的有机材料层和薄膜封装层之间蒸镀一层耐热性能优异的氟化锂(LiF)作为缓冲层,实现封装过程中对显示器件内部有机材料的保护。然而,氟化锂升华温度高(717℃),蒸镀过程较为困难,材料在料舟中的滞留极易造成二次污染,进而影响器件薄膜层的纯度,且耗时、费力,不利于量产线中柔性器件的大批量制备。此外,由于有机材料与封装材料造成的差异会导致共振效应、波导效应和表面等离子效应,降低器件效率,因此,如何对器件结构进行优化调整,对各层材料进行优化,稳定量产化柔性显示器件的质量,简化工艺,节能减排,是目前面板制造领域一直需要攻克的技术问题。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术的不足,提供一种柔性OLED显示器件及其制备方法。

[0005] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种柔性OLED显示器件,包括自下而上依次设置的柔性衬底基板、OLED器件层、光取出层、缓冲层、薄膜封装层和柔性盖板,所述缓冲层的材料为碱金属烷基乙酸盐中的任一种或其组合。

[0006] 本发明的有益效果是:本发明提供了一种柔性OLED显示器件,加入了以碱金属烷基乙酸盐构建的缓冲层,其高分解温度(400℃左右)和良好的热稳定性有利于蒸镀工艺中形成光滑的无定型薄膜,对显示器件辅助层材料(包括薄膜封装层和柔性盖板)高温制程中产生的热量冲击进行有效缓冲,避免损伤内部有机材料层,影响器件性能,同时其低升华温度(160℃~180℃)大大降低了目前柔性器件产线选用LiF(升华温度717℃)作为缓冲层所面临的蒸镀技术难题,降低工艺耗损,其合成简单,适用于柔性器件的大批量制备。并且,碱

金属烷基乙酸盐对有机物和无机物具有良好的相容性,避免了材料层界面间的分离。此外,光取出层、缓冲层和薄膜封装层所形成的弱微腔结构,具备窄化发光光谱、提高色纯度的优势,实现发光波长的可调谐性,以及可实现全色彩显示,同时,高折射率低吸收率的光取出层材料减弱了微腔结构引起的角度依赖问题,从而从物理层面提高器件发光效率,延长器件使用寿命。

[0007] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进:

[0008] 进一步:所述碱金属烷基乙酸盐包括三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCs})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOOLi})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOORb})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOORb})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOOK})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOOK})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOONa})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa})$ 。

[0009] 上述进一步方案的有益效果是:以 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCs}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOLi}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOORb}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOK}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOK}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa}$ 等构建的缓冲层,有效隔绝薄膜封装技术、盖板连接等高温制程中热量对器件内部结构的损坏,保障器件的本征发光效率,延长器件使用寿命,解决目前柔性器件量产线应用氟化锂实现热量缓冲的蒸镀工艺难题,同时,缓冲层与光取出层和薄膜封装层形成弱微腔结构,窄化发光光谱,提高色纯度,实现了发光波长的可调谐性,高折射低吸收的光取出层材料的协同减弱了微腔结构引起的角度依赖问题,从而提高了器件的发光效率。。

[0010] 进一步:所述缓冲层的厚度范围为1nm-150nm。

[0011] 上述进一步方案的有益效果是:通过厚度范围为1nm-150nm的缓冲层,可以在不影响器件本征效率之外,最大限度的缓冲高温制程中产生的热量,避免损伤内部有机材料层,保障器件性能,节约成本。

[0012] 进一步,所述缓冲层的厚度范围为40nm-80nm。

[0013] 上述进一步方案的有益效果是:通过优化厚度范围为40nm-80nm的缓冲层,可以在不影响器件本征效率之外,最大限度的缓冲高温制程中产生的热量,避免损伤内部有机材料层,保障器件性能,节约成本,并且,厚度的进一步调节有利于在光取出层和薄膜封装层间形成弱微腔结构,窄化发光光谱、提高色纯度,实现发光波长的可调谐性和全色彩显示,提高器件发光效率,延长器件使用寿命。

[0014] 进一步:所述OLED器件层包括自下而上依次设置的阳极、有机功能层和阴极,所述有机功能层至少包括发光层。

[0015] 上述进一步方案的有益效果是:通过OLED器件层的设置,可以实现OLED器件电致发光,同时,除了发光层作为有机功能层,有机功能层还包括空穴注入层、电子注入层、空穴传输层、电子传输层、空穴阻挡层、电子阻挡层中的至少一种,通过空穴注入层、电子注入层、空穴传输层、电子传输层、空穴阻挡层、电子阻挡层可以有效提高OLED显示器件的载流子注入与迁移效率,提高空穴和电子复合发光效率,提高电流效率,延长器件寿命。

[0016] 进一步:所述有机功能层可以由依次设置的空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层组成,还可以由依次设置空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层和电子传输层组成,还可以由依次设置空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层和电子注入层组成。

[0017] 上述进一步方案的有益效果是:通过上述组合的有机功能层,可以有效降低电子

的注入势垒,提高电子的注入和迁移效率,还能提高空穴的注入和迁移效率,使得器件内部的电子与空穴平衡,提高器件的本征发光效率。

[0018] 进一步:所述发光层包括蓝光有机发光层、红光有机发光层、绿光有机发光层中的至少一种;

[0019] 所述蓝光有机发光层由主体材料掺杂蓝光客体材料形成,所述红光有机发光层由所述主体材料掺杂红光客体材料掺杂形成,所述绿光有机发光层由所述主体材料掺杂绿光客体材料掺杂形成,其中,所述蓝光客体材料、所述红光客体材料和所述绿光客体材料的质量范围均为主体材料的质量的0.5%~20%。

[0020] 上述进一步方案的有益效果是:通过蓝光有机发光层、红光有机发光层、绿光有机发光层中的至少一种,可以实现全彩显示,适用范围广。

[0021] 由于有机电致发光的原理是在外加电场作用下,空穴和电子从两电极注入,经过电荷输送形成极化子,极化子经过电荷复合在发光层形成激子,激子包括单重态激子和三重态激子(单重态激子:三重态激子=1:3),单重态激子通过辐射跃迁产生荧光,三重态激子跃迁产生磷光。其中,磷光器件的内量子效率可以达到100%,但由于三重态激子拥有较长的辐射跃迁寿命,在磷光发光体上常出现三重态-三重态湮灭等现象,从而造成能量损失。而通过磷光发光体作为客体材料以低浓度的形式掺杂到主体材料中,可以防止三重态-三重态湮灭造成的能量损失,可以提高内量子效率,从而提高器件的发光效率;将荧光发光体作为客体材料以低浓度的形式掺杂到主体材料中,也可以一定程度上防止能量损失,可以提高内量子效率,从而提高器件的发光效率,同时荧光客体材料成本相对较低,可以降低整个器件的成本。

[0022] 进一步:所述主体材料选自mCP(1,3-二咪唑-9-基苯)、DPEPO(二[2-((氧代)二苯基磷基)苯基]醚)、CDBP(4,4'-双(9-咪唑基)-2,2'-二甲基联苯)、MADN(3-叔丁基-9,10-二(2-萘)蒽)、TCTA(4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺)、Alq<sub>3</sub>(三(8-羟基喹啉)铝)中的任一种或其组合;

[0023] 所述蓝光客体材料选自BCzVBi(4,4'-双(9-乙基-3-咪唑乙烯基)-1,1'-联苯)、BCzVB(3,3'-(1,4-苯基二-2,1-乙烯基)二(9-乙基-9H-咪唑))、DPAVBi(4,4'-双[4-(二对甲苯基氨基)苯乙烯基]联苯)、DPAVB(1,4-双[4-(二对甲苯基氨基)苯乙烯基]苯)、FIrpic(双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱)、BUBD-1(2-乙基-N-(4-(E)-4-(E)-4-(2-乙基-6-甲基苯)(苯基)胺)乙烯基)乙烯基)苯基)-5-甲基N-苯胺)中的任一种或其组合;

[0024] 所述红光客体材料选自Btp<sub>2</sub>Ir(acac)(双(2-(2'-苯并噻吩基)吡啶-N,C3'))(乙酰丙酮)合铱)、Ir(piq)<sub>3</sub>(三(1-苯基-异喹啉-C2,N)合铱)、Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)(双(1-苯基异喹啉基)乙酰丙酮代物)、Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac)(乙酰丙酮)双(2-甲基二苯并[f,h]喹啉)合铱、DCJPB(4-(二氰乙烯基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久落尼定基-4-乙烯基)-4H-吡喃)、DCJTI(2-[2-异丙基-6-[2-(2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H-苯并[i,j]喹啉-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-4-亚基]丙二腈)、DCM1(4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃)、DCM2(4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-[2-(2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[i,j]喹啉-9-基)乙烯基]-4H-吡喃)中的任一种或其组合;

[0025] 所述绿光客体材料选自C545T(10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃[6,7,8-IJ]喹啉-11-酮)、Ir(ppy)<sub>3</sub>(三(2-苯基吡啶)合铱)、

Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) (双(2-苯基吡啶)乙酰丙酮铱)中的任一种或其组合。

[0026] 上述进一步方案的有益效果是:由于包含咪唑、三苯胺和二苯胺等基团的主体材料拥有较高三重态能和良好的电荷转移性能,能够有效防止能量从客体材料反转到主体材料上,从而降低能量损失,还能够使电荷发生有效地转移,提高电荷迁移效率。此外,含铱(Ir)等重金属配合物的客体材料为磷光客体材料,拥有激子寿命较长和可见光颜色易于调节等优点,且在掺杂在合适的主体材料中能展现出较高的量子效率,可以有效提高器件的发光效率;对于不含铱(Ir)等重金属配合物的客体材料为荧光客体材料,能一定程度上提高量子效率,提高器件的发光效率,同时,由于不含铱(Ir)等重金属配合物,能大大降低成本。

[0027] 进一步:所述阴极的材料选自半透明的Al(铝)、Ag(银)、Au(金)、Li(锂)、Ca(钙)、Mg(镁)中的任一种或其组合,所述阳极的材料选自透明的ITO(氧化铟锡)、IZO(氧化铟锌)、ZnO(氧化锌)或In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(氧化铟)中的任一种。

[0028] 上述进一步方案的有益效果是:以Al、Ag这类材料作为半透明阴极,便于光从器件内部向器件外部发射,同时光取出层、缓冲层和薄膜封装层形成微腔效应,具备窄化发光光谱、提高色纯度的优势,削弱其反射或干涉作用造成的光在器件内部的损耗。而以ITO这类材料作为透明阳极,该类氧化物晶格结构中含有氧原子的缺陷,为自由电子的运动和传输提供了空间,在两电极的作用下,自由电子发生定向运动,从而实现了ITO薄膜的导电特性;除能导电外,ITO薄膜由于氧化物中原子键存在间隙,自由电子的密度不高,从而光线可以穿透ITO薄膜,具有较高的透光性能。

[0029] 进一步:所述光取出层的材料选自BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲)、NPB(N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺)、TPD(N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺)、TPBi(1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯)、m-TDATA(4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺)、Alq<sub>3</sub>(三(8-羟基喹啉)铝)、ZnSe(硒化锌)、ZnS(硫化锌)中的任一种或其组合。

[0030] 上述进一步方案的有益效果是:光取出层能减弱有机材料与封装材料间的差异引起的共振效应、波导效应和表面等离子效应,提高器件内部光取出效率,并有效减弱缓冲层、薄膜封装层之间形成微腔效应而引起的角度依赖问题,提高器件发光效率。

[0031] 进一步:所述光取出层的厚度范围为5nm-100nm。

[0032] 上述进一步方案的有益效果是:通过厚度范围为5nm-100nm的光取出层,能更大程度的减弱有机材料与封装材料间的差异引起的共振效应、波导效应和表面等离子效应,最大限度的器件内部光取出效率。

[0033] 进一步:所述光取出层的材料的折射率不低于1.7。

[0034] 上述进一步方案的有益效果是:高折射率低吸收率的光取出层与缓冲层层和薄膜封装层所形成的弱微腔结构,进一步窄化发光光谱和提高色纯度,实现全色彩显示。

[0035] 进一步:所述薄膜封装层的材料选自氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、氮化硅(SiN<sub>4</sub>)、氟化碳(CF<sub>4</sub>)、三氧化二铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)、氟化镁(MgF<sub>2</sub>)、有机硅树脂、聚氨酯、聚丙烯酸树脂中的任一种或其组合。

[0036] 上述进一步方案的有益效果是:通过上述材料制备的薄膜封装层,可以有效阻隔外界水蒸汽和氧气,并保护器件内的有机材料,且制备方法简单,成本低,适用于柔性器件

的大批量制备。

[0037] 为了解决本发明的技术问题,还提供了一种柔性OLED显示器件的制备方法,包括以下步骤:

[0038] 步骤1:提供一柔性衬底基板,并在所述柔性衬底基板之上形成OLED器件层;

[0039] 步骤2:在所述OLED器件层之上形成光取出层;

[0040] 步骤3:在所述光取出层之上形成缓冲层;

[0041] 步骤4:在所述缓冲层之上形成薄膜封装层;

[0042] 步骤5:在所述薄膜封装层之上形成柔性盖板。

[0043] 本发明的有益效果是:通过在柔性衬底基板上自上而下依次形成OLED器件层、光取出层、缓冲层、薄膜封装层和柔性盖板,制备柔性OLED显示器件,引入碱金属烷基乙酸盐在柔性显示器件的光取出层和薄膜封装层之间构建缓冲层,其高分解温度(400℃左右)和良好的热稳定性有利于蒸镀工艺中形成光滑的无定型薄膜,对显示器件辅助层材料高温制程中产生的热量冲击进行有效缓冲,避免损伤内部有机材料层,影响器件性能,其合成简单,适用于柔性器件的大批量制备。并且,其对有机材料和无机材料良好的相容性避免了材料层界面间的分离。此外,光取出层、缓冲层和薄膜封装层所形成的弱微腔结构,具备窄化发光光谱、提高色纯度的优势,实现发光波长的可调谐性,以及可实现全色彩显示,同时,高折射率低吸收率的光取出层材料减弱了微腔结构引起的角度依赖问题,从而从物理层面提高器件发光效率,延长器件使用寿命。

[0044] 进一步:所述缓冲层由真空热蒸镀法制备而成。

[0045] 上述进一步方案的有益效果是:缓冲层的高分解温度(400℃左右)和良好的热稳定性有利于蒸镀工艺中形成光滑的无定型薄膜,同时其低升华温度(160℃~180℃)大大降低了目前柔性器件产线选用LiF(升华温度717℃)作为缓冲层所面临的蒸镀技术难题,降低工艺耗损。

[0046] 进一步:所述OLED器件层中的各层由溶液旋涂法、真空热蒸镀法、丝网印刷、喷墨打印中的至少一种制备而成;所述光取出层由溶液旋涂法、真空热蒸镀法、丝网印刷、喷墨打印中的至少一种制备而成;所述薄膜封装层由所述薄膜封装层由等离子增强化学汽相沉积、原子层沉积、喷墨打印中的至少一种制备而成。

[0047] 上述进一步方案的有益效果是:OLED器件层中的各层可根据需要选择溶液旋涂法、真空热蒸镀法、丝网印刷、喷墨打印中任何一种进行制备,光取出层也可根据需要选择溶液旋涂法、真空热蒸镀法、丝网印刷、喷墨打印中任何一种进行制备,根据不同设备的情况来选用制备方法,应用广泛,而薄膜封装层由于缓冲层的引入可以采用等离子增强化学汽相沉积、原子层沉积、喷墨打印等薄膜封装技术(TFE)在OLED器件上直接沉积高密度、阻隔性能好的阻隔层,解除OLED器件内部材料对封装技术温度的限制。

## 附图说明

[0048] 图1为本发明的一种柔性OLED显示器件的结构示意图;

[0049] 图2为本发明的一种柔性OLED显示器件的制备方法的流程示意图;

[0050] 图3为本发明一实施例中的OLED器件层的结构示意图;

[0051] 图4为本发明一实施例中缓冲层的LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi}$ 三种化合物

的透过率曲线；

[0052] 图5为本发明一实施例中缓冲层的LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi}$ 三种化合物的光学常数曲线；

[0053] 图6为本发明一实施例中的三种柔性OLED显示器件的亮度—时间曲线；

[0054] 图7-1为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs}$ 退火前原子力显微镜对膜层的成像图；

[0055] 图7-2为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs}$ 退火后原子力显微镜对膜层的成像图；

[0056] 图8-1为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi}$ 退火前原子力显微镜对膜层的成像图；

[0057] 图8-2为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi}$ 退火后原子力显微镜对膜层的成像图；

[0058] 图9为本发明另一实施例中的OLED器件层的结构示意图；

[0059] 图10为本发明另一实施例中缓冲层的LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 三种化合物的透过率曲线；

[0060] 图11为本发明另一实施例中缓冲层的LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 三种化合物的光学常数曲线；

[0061] 图12为本发明另一实施例中的三种柔性OLED显示器件的亮度—时间曲线。

[0062] 图13-1为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 退火前原子力显微镜对膜层的成像图；

[0063] 图13-2为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 退火后原子力显微镜对膜层的成像图；

[0064] 图14-1为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 退火前原子力显微镜对膜层的成像图；

[0065] 图14-2为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 退火后原子力显微镜对膜层的成像图。

[0066] 附图中，各标号所代表的部件列表如下：

[0067] 1、柔性衬底基板，2、OLED器件层，3、光取出层，4、缓冲层，5、薄膜封装层，6、柔性盖板，7、阳极，8、空穴注入层，9、空穴传输层，10、电子阻挡层，11、蓝光有机发光层、12、红光有机发光层，13、绿光有机发光层，14、电子传输层，15、阴极，16、电子注入层。

## 具体实施方式

[0068] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述，所举实例只用于解释本发明，并非用于限定本发明的范围。

[0069] 本发明实施例中，在一层被称为在另一层或基板“之上”或“之下”时，它可以直接在或形成在该另一层或基板上或下，或者也可以存在中间层。

[0070] 下面结合附图，对本发明进行说明，本发明的附图中，为了便于说明，夸大了器件中层和区域的厚度。

[0071] 实施例一、如图1所示，为本发明的一种柔性OLED显示器件，包括自下而上依次设

置的柔性衬底基板1、OLED器件层2、光取出层3、缓冲层4、薄膜封装层5和柔性盖板6；

[0072] 所述缓冲层4的材料为碱金属烷基乙酸盐中的任一种或其组合。

[0073] 优选地,所述碱金属烷基乙酸盐包括三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCs})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOOLi})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOORb})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOORb})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOOK})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOOK})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOONa})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa})$ 。

[0074] 本实施例中的柔性OLED显示器件中加入了以三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCs})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOOLi})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOORb})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOORb})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOOK})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOOK})$ 、三甲基乙酸盐 $((\text{CH}_3)_3\text{CCOONa})$ 、异丁酸盐 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa})$ 等构建的缓冲层,其高分解温度(400℃左右)和良好的热稳定性有利于蒸镀工艺中形成光滑的无定型薄膜,对显示器件辅助层材料(包括薄膜封装层和柔性盖板)高温制程中产生的热量冲击进行有效缓冲,避免损伤内部有机材料层,影响器件性能,同时其低升华温度(160℃~180℃)大大降低了目前柔性器件产线选用LiF(升华温度717℃)作为缓冲层所面临的蒸镀技术难题,降低工艺耗损,其合成简单,适用于柔性器件的大批量制备。并且,碱金属烷基乙酸盐对有机物和无机物具有良好的相容性,避免了材料层界面间的分离。此外,光取出层、缓冲层和薄膜封装层所形成的弱微腔结构,具备窄化发光光谱、提高色纯度的优势,实现发光波长的可调谐性,以及可实现全色彩显示,同时,高折射率低吸收率的光取出层材料减弱了微腔结构引起的角度依赖问题,从而从物理层面提高器件发光效率,延长器件使用寿命。

[0075] 优选地,所述缓冲层4的厚度范围为40nm-80nm。

[0076] 通过优化厚度范围为40nm-80nm的缓冲层,可以在不影响器件本征效率之外,最大限度的发挥对高温制程中产生的热量冲击的缓冲作用,避免损伤内部有机材料层,保障器件性能,节约成本,并且,厚度的进一步调节有利于在光取出层和薄膜封装层间形成弱微腔结构,窄化发光光谱、提高色纯度,实现发光波长的可调谐性和全色彩显示,提高器件发光效率,延长器件使用寿命。

[0077] 优选地,所述OLED器件层2包括自下而上依次设置的阳极、有机功能层和阴极,所述有机功能层可以由依次设置的空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层组成,还可以由依次设置空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层和电子传输层组成,还可以由依次设置空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层和电子注入层组成。

[0078] 通过上述组合的有机功能层,可以有效降低电子的注入势垒,提高电子的注入和迁移效率,同时可提高空穴的注入和迁移效率,使得器件内部的电子与空穴达到平衡,提高器件的发光效率。

[0079] 优选地,所述发光层包括蓝光有机发光层、红光有机发光层、绿光有机发光层中的至少一种;

[0080] 所述蓝光有机发光层由主体材料掺杂蓝光客体材料形成,所述红光有机发光层由所述主体材料掺杂红光客体材料掺杂形成,所述绿光有机发光层由所述主体材料掺杂绿光客体材料掺杂形成,其中,所述蓝光客体材料、所述红光客体材料和所述绿光客体材料的质量范围均为主体材料的质量的0.5%~20%。

[0081] 通过蓝光有机发光层、红光有机发光层、绿光有机发光层中的至少一种,可以实现

全彩显示,适用范围广。通过客体材料以低浓度的形式掺杂到主体材料中,可以防止三重态-三重态湮灭造成的能量损失,可以提高内量子效率,从而提高器件的发光效率。

[0082] 优选地,所述主体材料选自mCP、DPEPO、CDBP、MADN、TCTA、Alq<sub>3</sub>中的任一种或其组合;

[0083] 所述蓝光客体材料选自BCzVBi、BCzVB、DPAVBi、DPAVB、FIrpic、BUBD-1中的任一种或其组合;

[0084] 所述红光客体材料选自Btp<sub>2</sub>Ir(acac)、Ir(piq)<sub>3</sub>、Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)、Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac)、DCJPB、DCJTI、DCM1、DCM2中的任一种或其组合;

[0085] 所述绿光客体材料选自C545T、Ir(ppy)<sub>3</sub>、Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)中的任一种或其组合。

[0086] 由于包含唑啉、三苯胺和二苯胺等基团的主体材料拥有较高三重态能和良好的电荷转移性能,能够有效防止能量从客体材料反转到主体材料上,从而降低能量损失,还能够使电荷发生有效地转移,提高电荷迁移效率。此外,含铱(Ir)等重金属配合物的客体材料拥有激子寿命较长和可见光颜色易于调节等优点,且在掺杂在合适的主体材料中能展现出较高的量子效率,可以有效提高器件的发光效率。

[0087] 优选地,所述阴极的材料选自半透明的Al、Ag、Au、Li、Ca、Mg中的任一种或其组合,所述阳极的材料选自透明的ITO、IZO、ZnO或In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的任一种。

[0088] 以Al、Ag这类材料作为半透明阴极,便于光从器件内部向器件外部发射,同时光取出层、缓冲层和薄膜封装层形成微腔效应,具备窄化发光光谱、提高色纯度的优势,削弱其反射或干涉作用造成的光在器件内部的损耗。而以ITO这类材料作为透明阳极,该类氧化物晶格结构中含有氧原子的缺陷,为自由电子的运动和传输提供了空间,在两电极的作用下,自由电子发生定向运动,从而实现了ITO薄膜的导电特性;除能导电外,ITO薄膜由于氧化物中原子键存在间隙,自由电子的密度不高,从而光线可以穿透ITO薄膜,具有较高的透光性能。

[0089] 优选地,所述光取出层3的材料选自BCP、NPB、TPD、TPBi、m-TDATA、Alq<sub>3</sub>、ZnSe、ZnS中的任一种或其组合。

[0090] 光取出层能减弱有机材料与封装材料间的差异引起的共振效应、波导效应和表面等离子效应,提高器件内部光取出效率,并有效减弱缓冲层、薄膜封装层之间形成微腔效应而引起的角度依赖问题,提高器件发光效率。

[0091] 优选地,所述光取出层3的厚度范围为40nm-80nm。

[0092] 通过厚度范围为40nm-80nm的光取出层,能更大程度的减弱有机材料与封装材料间的差异引起的共振效应、波导效应和表面等离子效应,最大限度的器件内部光取出效率。

[0093] 优选地,所述光取出层3的材料的折射率不低于1.7。

[0094] 高折射率低吸收率的光取出层与缓冲层和薄膜封装层所形成的弱微腔结构,进一步窄化发光光谱和提高色纯度,实现全色彩显示。

[0095] 优选地,所述薄膜封装层5的材料选自氧化硅、氮化硅、氟化碳、三氧化二铝、氧化锆、氟化镁、有机硅树脂、聚氨酯、聚丙烯酸树脂中的任一种或其组合。

[0096] 通过上述材料制备的薄膜封装层,可以有效阻隔外界水蒸汽和氧气,并保护器件内的有机材料,且制备方法简单,成本低,适用于柔性器件的大批量制备。

[0097] 优选地,所述柔性衬底基板1的材料选自聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚砜

(PES)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚酰亚胺(PI)、旋迥烯炔共聚物(COC)、聚碳酸酯(PC)、聚乙烯(PE)中的任一种或其组合。

[0098] 通过上述至少一种材料制备的柔性衬底基板,使得制备的柔性OLED器件具有良好的柔韧性,比普通的OLED器件相比,具有更宽的视角和更高的亮度等优点,且比玻璃衬底OLED显示器件更轻薄、更耐冲击,可大幅度降低制造成本。

[0099] 优选地,所述柔性盖板6的材料选自聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚砜(PES)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚酰亚胺(PI)、旋迥烯炔共聚物(COC)、聚碳酸酯(PC)、聚乙烯(PE)中的任一种或其组合。

[0100] 通过上述至少一种材料制备的柔性盖板,使得制备的柔性OLED器件具有良好的柔韧性,更轻薄、更耐冲击。

[0101] 实施例二、如图2所示,为本发明的一种柔性OLED显示器件的制备方法,包括以下步骤:

[0102] S1:提供一柔性衬底基板,并在所述柔性衬底基板之上形成OLED器件层;

[0103] S2:在所述OLED器件层之上形成光取出层;

[0104] S3:在所述光取出层之上形成缓冲层;

[0105] S4:在所述缓冲层之上形成薄膜封装层;

[0106] S5:在所述薄膜封装层之上形成柔性盖板。

[0107] 通过在柔性衬底基板上自上而下依次形成OLED器件层、光取出层、缓冲层、薄膜封装层和柔性盖板,制备柔性OLED显示器件,引入碱金属烷基乙酸盐在柔性显示器件的光取出层和薄膜封装层之间构建缓冲层,其高分解温度(400℃左右)和良好的热稳定性有利于蒸镀工艺中形成光滑的无定型薄膜,对显示器件辅助层材料高温制程中产生的热量冲击进行有效缓冲,避免损伤内部有机材料层,影响器件性能,其合成简单,适用于柔性器件的大批量制备。并且,其对有机材料和无机材料良好的相容性避免了材料层界面间的分离。此外,光取出层、缓冲层和薄膜封装层所形成的弱微腔结构,具备窄化发光光谱、提高色纯度的优势,实现发光波长的可调谐性,实现全色彩显示,同时,高折射率低吸收率的光取出层材料减弱了微腔结构引起的角度依赖问题,从而提高器件发光效率,延长器件使用寿命。

[0108] 优选地,所述缓冲层由真空热蒸镀法制备而成。

[0109] 缓冲层的高分解温度(400℃左右)和良好的热稳定性有利于蒸镀工艺中形成光滑的无定型薄膜,同时其低升华温度(160℃~180℃)大大降低了目前柔性器件产线选用LiF(升华温度717℃)作为缓冲层所面临的蒸镀技术难题,降低工艺耗损。

[0110] 优选地,所述缓冲层由烷基乙酸分别与氢氧化铯(CsOH)、氢氧化锂(LiOH)、氢氧化铷(RbOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)的水溶液在室温下搅拌3~5小时,减压除去水溶液制得。

[0111] 优选地,所述OLED器件层中的各层由溶液旋涂法、真空热蒸镀法、丝网印刷、喷墨打印中的至少一种制备而成;所述光取出层由溶液旋涂法、真空热蒸镀法、丝网印刷、喷墨打印中的至少一种制备而成;所述薄膜封装层由等离子增强化学汽相沉积、原子层沉积、喷墨打印中的至少一种制备而成。

[0112] OLED器件层可根据需要选择溶液旋涂法、真空热蒸镀法、丝网印刷、喷墨打印中任何一种进行制备,光取出层可由溶液旋涂法、真空热蒸镀法、丝网印刷、喷墨打印中的至少

一种制备而成,可根据不同的设备情况进行制备,应用广泛,而薄膜封装层由于缓冲层的引入可以采用等离子增强化学汽相沉积、原子层沉积、喷墨打印等薄膜封装技术(TFE)在OLED器件上直接沉积高密度、阻隔性能好的封装层,解除OLED器件内部材料对封装技术温度的限制。

[0113] 优选地,所述薄膜封装层与所述柔性盖板通过UV胶或环氧胶固定连接。

[0114] 实施例三、如图1、图3~图8-2所示,为本发明的一种柔性OLED显示器件的一个实施例,分别选用三种材料作为缓冲层制备三种柔性OLED显示器件,图1为本实施例中的柔性OLED显示器件的结构示意图,图3为本实施例中OLED器件层的结构示意图,图4为本发明一实施例中缓冲层的LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi}$ 三种化合物的透过率曲线,图5为本发明一实施例中缓冲层的LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi}$ 三种化合物的光学常数曲线,图6为本发明一实施例中的三种柔性OLED显示器件的亮度—时间曲线,图7-1、图7-2为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs}$ 退火前后原子力显微镜对膜层的成像图,图8-1、图8-2为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi}$ 退火前后原子力显微镜对膜层的成像图;

[0115] 如图1所示,一种柔性OLED显示器件,包括柔性衬底基板1,自下而上依次设置在柔性衬底基板1上的OLED器件层2、光取出层3、缓冲层4、薄膜封装层5、柔性盖板6。

[0116] 其中,本实施例分别选用 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCs}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOLi}$ 和LiF作为所述缓冲层4,厚度均为60nm,均以 $0.5\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述光取出层3上通过真空热蒸镀法蒸镀形成。

[0117] 所述柔性衬底基板1选用PI,将质量百分比为10~20%的PI溶液涂敷在玻璃基板上,在流动的氮气中,加热3小时制得。

[0118] 所述光取出层3选用ZnSe,厚度为50nm,以 $0.5\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述OLED器件层2通过真空热蒸镀法蒸镀形成。

[0119] 所述薄膜封装层5选用为 $\text{SiN}_4$ ,厚度为20nm,通过等离子体增强化学气相沉积法沉积形成。

[0120] 所述柔性盖板6选用PI,所述薄膜封装层5与所述柔性盖板6通过环氧胶固定连接。

[0121] 如图3所示,所述OLED器件层包括自下而上依次设置的阳极7、空穴注入层8、空穴传输层9、电子阻挡层10、发光层、电子传输层14和阴极15;

[0122] 其中,所述阳极7选用ITO,厚度为150nm,以 $2\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述柔性衬底基板1上通过真空热蒸镀法蒸镀形成;

[0123] 所述空穴注入层8选用 $\text{MoO}_3$ ,厚度为10nm,以 $0.2\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述阳极7上通过真空热蒸镀法蒸镀形成;

[0124] 所述空穴传输层9选用NPB,厚度为60nm,以 $1\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述空穴注入层8上通过真空热蒸镀法蒸镀形成;

[0125] 所述电子阻挡层10选用mCP,厚度为10nm,以 $1\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述空穴传输层9上通过真空热蒸镀法蒸镀形成;

[0126] 所述发光层包括三个阵列排布的发光单元,所述三个发光单元分别为蓝光有机发光层11、红光有机发光层12和绿光有机发光层13,所述蓝光有机发光层11由主体材料mCP掺杂8% (质量分数)的蓝光客体材料FIrpic构成,并以 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率通过真空热蒸镀法共蒸镀25nm形成,所述红光有机发光层12由主体材料mCP掺杂10% (质量分数)的红光客体

材料Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac)构成,并以0.1Å/s的蒸镀速率通过真空热蒸镀法共蒸镀25nm形成,所述绿光有机发光层由主体材料mCP掺杂6%(质量分数)的绿光客体材料Ir(ppy)<sub>3</sub>构成,并以0.1Å/s的蒸镀速率通过真空热蒸镀法共蒸镀25nm形成;

[0127] 所述电子传输层14选用TmPyPb,厚度为30nm,以0.5Å/s的蒸镀速率在所述发光层上通过真空热蒸镀法蒸镀形成;

[0128] 所述阴极15选用半透明的Mg:Ag合金,厚度为100nm,以1Å/s的蒸镀速率在所述电子传输层上通过真空热蒸镀法蒸镀形成。

[0129] 本实施例分别引入了(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi和LiF作为OLED柔性显示器件的缓冲层,其中,分别采用(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs和(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi作为缓冲层与采用LiF作为缓冲层相比,对可见光具有良好的透过率,保障器件内部光的发射。如图4所示,图4为LiF、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs和(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi三种化合物的透过率曲线,由于紫外光的波长为120nm-400nm,而可见光的波长为390nm-760nm,因此对于可见光,(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs和(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi均表现出比LiF更优的透过作用;如图5所示,图5为LiF、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs和(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi三种化合物的光学常数曲线,LiF、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs和(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi分别作为缓冲层,介于光取出层ZnSe(2.0)和薄膜封装层(1.9)之间,(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs的折射率为1.5,(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi的折射率为1.45,与LiF的折射率1.4相比,更易于与光取出层ZnSe和薄膜封装层形成微腔结构,增强微腔效应,窄化发光光谱、提高色纯度。同时光取出层的高折射率削弱了微腔结构的角度依赖问题,实现了柔性显示器件良好的全彩显示,延长了器件的寿命。

[0130] 如图6所示,图6为本实施例中三种柔性OLED器件的亮度—时间曲线,亮度—时间曲线即为器件的亮度随工作时间衰减的情况,OLED器件的工作寿命一般用半衰期来表示,即指OLED器件在恒压或恒流驱动下实际亮度衰减为初始亮度的一半时所经历的时间。本实施中分别采用LiF、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs和(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi三种化合物作为缓冲层所制备的柔性OLED显示器件,在测试电流密度均为100mA/cm<sup>2</sup>的条件下,初始亮度均从5000cd/m<sup>2</sup>开始,均衰减到2500cd/m<sup>2</sup>,分别经历了130h、260h和215h,可见本实施中采用(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs作为缓冲层所制备的柔性OLED显示器件的工作寿命,比采用LiF作为缓冲层所制备的柔性OLED显示器件的工作寿命延长了2倍,采用(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi作为缓冲层所制备的柔性OLED显示器件的工作寿命,比采用LiF作为缓冲层所制备的柔性OLED显示器件的工作寿命延长了1.65倍。

[0131] 如图7-1、图7-2、图8-1和图8-2所示,图7-1、图7-2为本发明实施例中缓冲层(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs退火前后原子力显微镜对膜层的成像图,图8-1、图8-2为本发明实施例中缓冲层(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi退火前后原子力显微镜对膜层的成像图。本实施例分别采用(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs和(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi作为缓冲层,(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs的升华温度为180℃左右,(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi的升华温度为170℃左右,分解温度均为400℃左右,与LiF作为缓冲层相比,LiF的升华温度为717℃,(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOCs和(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOLi的升华温度均大大低于LiF,且退火后膜层的RMS值(粗糙度)均在0.2nm以内,在具有良好的成膜性和材料界面的相容性基础上,大大降低了目前柔性器件产线选用LiF作为缓冲层所面临的蒸镀技术难题,而且较低的升华温度大大降低了蒸镀制备过程所消耗的资源,避免料舟蒸镀不完全带来的污染,降低工艺耗损,适用于柔性器件的大批量制备。

[0132] 实施例四、如图1、图9~图14-2所示,为本发明的一种柔性OLED显示器件的另一个实施例,分别选用三种材料作为缓冲层制备柔性OLED显示器件,图1为本实施例中的柔性

OLED显示器件的结构示意图,图9为本实施例中OLED器件层的结构示意图,图10为本发明另一实施例中缓冲层的LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 三种化合物的透过率曲线,图11为本发明另一实施例中缓冲层的LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 三种化合物的光学常数曲线,图12为本发明另一实施例中的三种柔性OLED显示器件的亮度—时间曲线,图13-1、图13-2为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 退火前后原子力显微镜对膜层的成像图,图14-1、图14-2为本发明一实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 退火前后原子力显微镜对膜层的成像图。

[0133] 如图1所示,一种柔性OLED显示器件,包括柔性衬底基板1,自下而上依次设置在柔性衬底基板1上的OLED器件层2、光取出层3、缓冲层4、薄膜封装层5、柔性盖板6。

[0134] 其中,本实施例分别选用 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 和LiF作为所述缓冲层4,厚度均为60nm,均以 $0.5\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述光取出层3上通过真空热蒸镀法蒸镀形成。

[0135] 所述柔性衬底基板1选用PI,将质量百分比为10~20%的PI溶液涂敷在玻璃基板上,在流动的氮气中,加热3小时制得。

[0136] 所述光取出层3选用TPBi,厚度为60nm,以 $0.5\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述OLED器件层2通过真空热蒸镀法蒸镀形成。

[0137] 所述薄膜封装层5选用为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZrO}_2$ 的组合,厚度为30nm,通过等离子体增强化学气相沉积法交替沉积形成。

[0138] 所述柔性盖板6选用PI,所述薄膜封装层5与所述柔性盖板6通过环氧胶连接。

[0139] 如图9所示,所述OLED器件层包括自下而上依次设置的阳极7、空穴注入层8、空穴传输层9、电子阻挡层10、发光层、电子传输层14、电子注入层16和阴极15;

[0140] 其中,所述阳极7选用ITO,厚度为150nm,以 $2\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述柔性衬底基板1上通过真空热蒸镀法蒸镀形成;

[0141] 所述空穴注入层8选用 $\text{MoO}_3$ ,厚度为10nm,以 $0.2\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述阳极7上通过真空热蒸镀法蒸镀形成;

[0142] 所述空穴传输层9选用NPB,厚度为60nm,以 $1\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述空穴注入层8上通过真空热蒸镀法蒸镀形成;

[0143] 所述电子阻挡层10选用TCTA,厚度为25nm,以 $0.5\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述空穴传输层9上通过真空热蒸镀法蒸镀形成;

[0144] 所述发光层包括三个阵列排布的发光单元,所述三个发光单元分别为蓝光有机发光层11、红光有机发光层12和绿光有机发光层13,所述蓝光有机发光层11由主体材料DPEPO掺杂6% (质量分数) 的蓝光客体材料BCzVBi构成,并以 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率通过真空热蒸镀法共蒸镀30nm形成,所述红光有机发光层12由主体材料DPEPO掺杂8% (质量分数) 的红光客体材料DCJTb构成,并以 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率通过真空热蒸镀法共蒸镀30nm形成,所述绿光有机发光层由主体材料DPEPO掺杂6% (质量分数) 的绿光客体材料C545T构成,并以 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率通过真空热蒸镀法共蒸镀30nm形成;

[0145] 所述电子传输层14选用TPBi,厚度为40nm,以 $0.5\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述发光层上通过真空热蒸镀法蒸镀形成;

[0146] 分别选用 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 和LiF作为所述电子注入层16,厚度均为

1nm,均以 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述电子传输层14上通过真空热蒸镀法蒸镀形成;

[0147] 所述阴极15选用半透明的Mg:Ag合金,厚度为100nm,以 $1\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率在所述电子传输层上通过真空热蒸镀法蒸镀形成。

[0148] 本实施例分别引入了 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 和LiF作为OLED柔性显示器件的缓冲层,其中,分别采用 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 作为缓冲层与采用LiF作为缓冲层层相比,对可见光具有良好的透过率,保障器件内部光的发射。如图10所示,图10为LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 三种化合物的透过率曲线,对于可见光, $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 均表现出比LiF更优的透过作用;如图11所示,图11为LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 三种化合物的光学常数曲线,LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 分别作为缓冲层,介于光取出层TPBi (1.84) 和薄膜封装层 (1.9) 之间, $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 的折射率为1.48, $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 的折射率为1.47,与LiF的折射率1.4相比,与光取出层TPBi和薄膜封装层更易于形成微腔结构,增强微腔效应,窄化发光光谱、提高色纯度。同时光取出层的高折射率削弱了微腔结构的角依赖问题,实现了柔性显示器件良好的全彩显示,延长了器件的寿命。

[0149] 如图12所示,图12为本实施例中三种柔性OLED器件的亮度—时间曲线。本实施中分别采用LiF、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 三种化合物作为缓冲层所制备的柔性OLED显示器件,在测试电流密度均为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的条件下,初始亮度均从 $4500\text{cd}/\text{m}^2$ 开始,均衰减到 $2250\text{cd}/\text{m}^2$ ,分别经历了238h、428h和405h,可见本实施中采用 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 作为缓冲层所制备的柔性OLED显示器件的工作寿命,比采用LiF作为缓冲层所制备的柔性OLED显示器件的工作寿命延长了1.8倍,采用 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 作为缓冲层所制备的柔性OLED显示器件的工作寿命,比采用LiF作为缓冲层所制备的柔性OLED显示器件的工作寿命延长了1.7倍。

[0150] 如图13-1、图13-2、图14-1和图14-2所示,图13-1、图13-2为本发明实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 退火前后原子力显微镜对膜层的成像图,图14-1、图14-2为本发明实施例中缓冲层 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 退火前后原子力显微镜对膜层的成像图。本实施例分别采用 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 作为缓冲层, $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 的升华温度为 $176^\circ\text{C}$ 左右, $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 的升华温度为 $168^\circ\text{C}$ 左右,分解温度均为 $400^\circ\text{C}$ 左右,与LiF作为缓冲层相比,LiF的升华温度为 $717^\circ\text{C}$ , $(\text{CH}_3)_3\text{CCOORb}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$ 的升华温度均大大低于LiF,且退火后膜层的RMS值(粗糙度)均在 $0.2\text{nm}$ 以内,在具有良好的成膜性和材料界面的相容性基础上,能有效缓冲高温制程中产生的热量冲击,保护器件内部有机材料层,解决了目前柔性器件产线选用LiF作为缓冲层所面临的蒸镀技术难题,而且较低的升华温度大大降低了蒸镀制备过程所消耗的资源,避免料舟蒸镀不完全带来的污染,降低工艺耗损,适用于柔性器件的大批量制备。

[0151] 由于异丁酸铯( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCs}$ )、异丁酸锂( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOLi}$ )、异丁酸铷( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOORb}$ )、三甲基乙酸钾( $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOK}$ )、异丁酸钾( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOK}$ )、异丁酸钠( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa}$ )均属碱金属烷基乙酸盐,属于同族化合物,因此本发明提供的柔性OLED显示器件选用碱金属烷基乙酸盐构成缓冲层,在对可见光的高透射的前提下,隔绝薄膜封装技术等高温制程中热量冲击对器件内部有机材料层的破坏,保障器件本征发光效率,解决了目前柔性器件量产线应用氟化锂实现高温缓冲的蒸镀工艺难题,同时,缓冲层与光取出层和薄膜封装层形成弱微腔结构,窄化发光光谱,提高色纯度,实现了发光波长的可调谐性,高折射率低吸收的光取出层材料的协同减弱了微腔结构引起的角依赖问题,从而从物理层面提高了器件的发光效率,延长了器件的使用寿命。

[0152] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

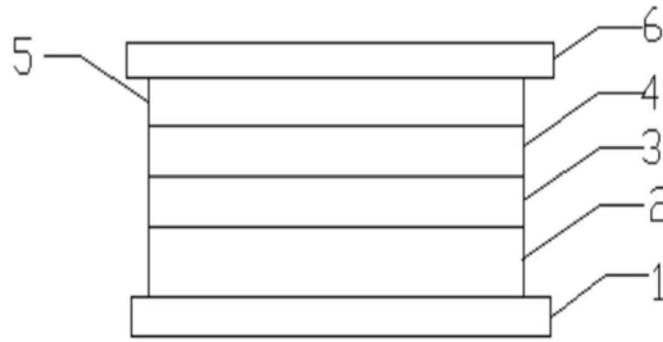


图1

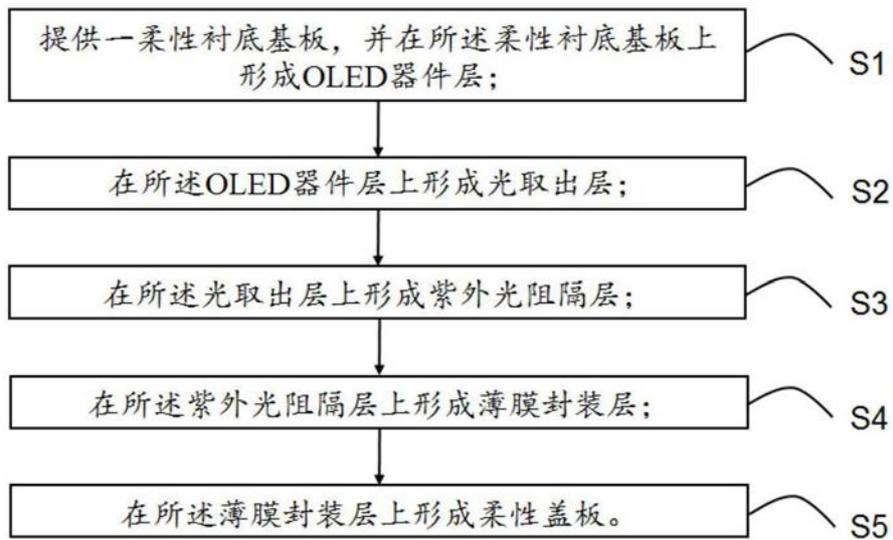


图2

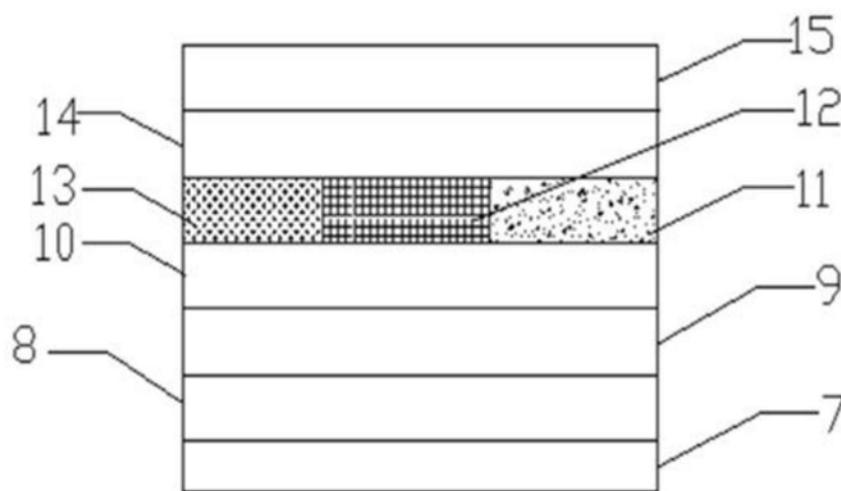


图3

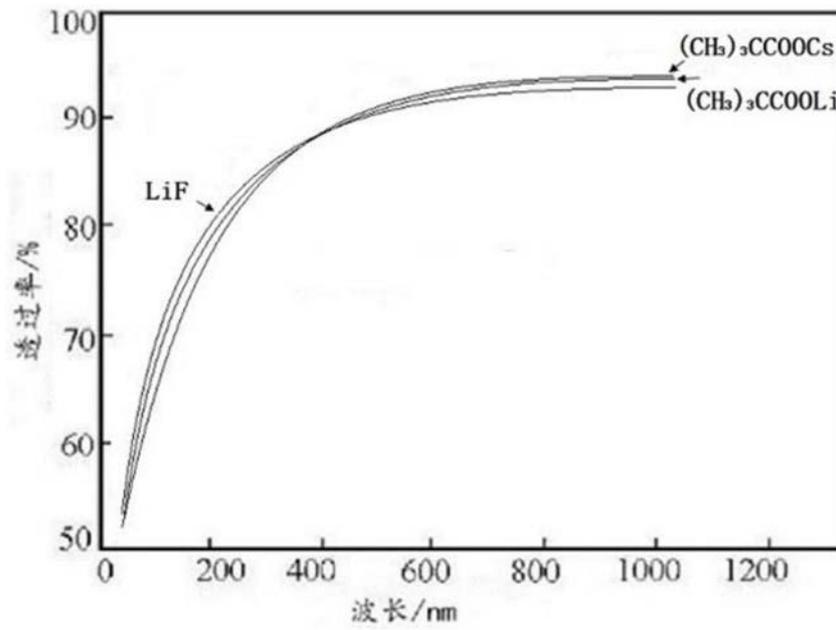


图4

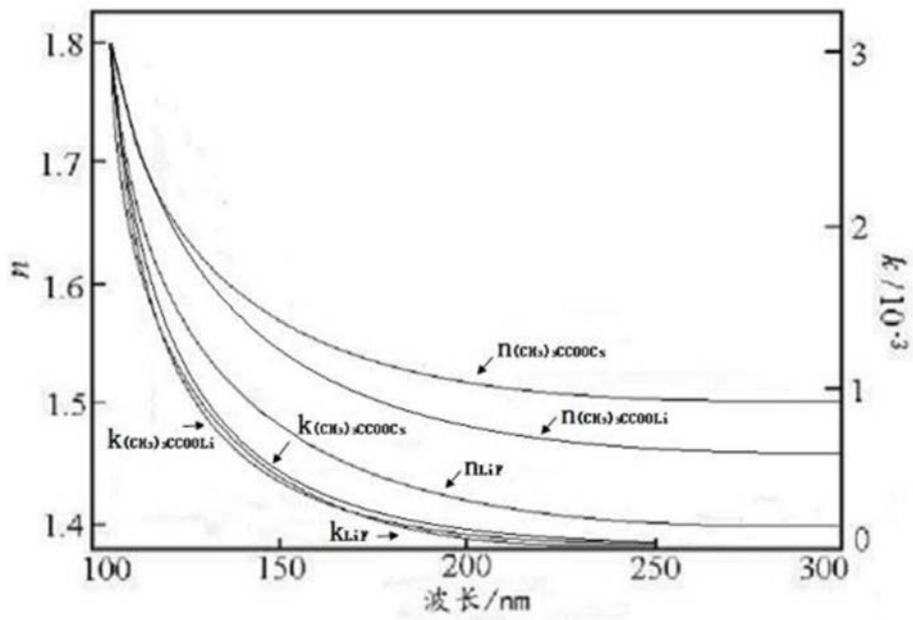


图5

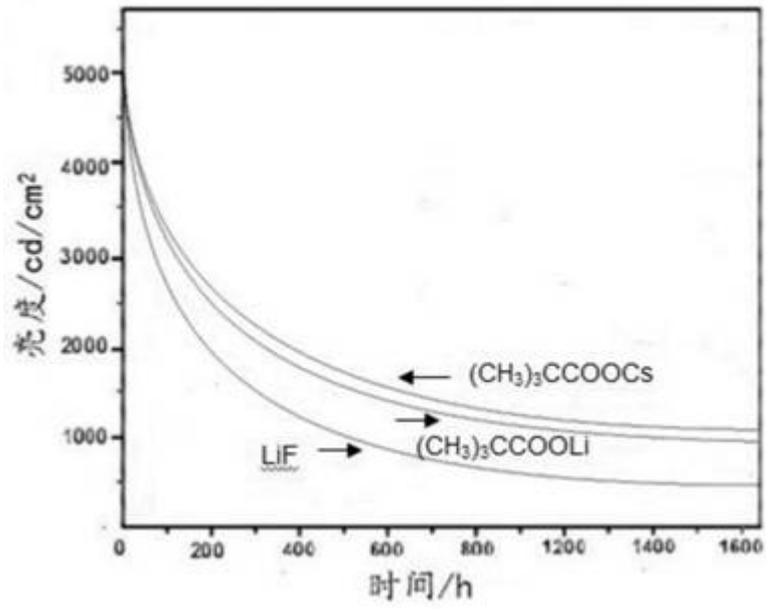


图6

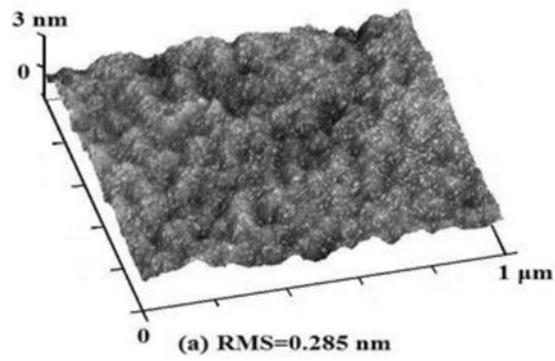


图7-1

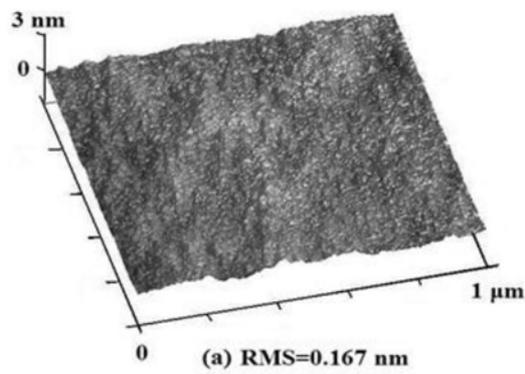


图7-2

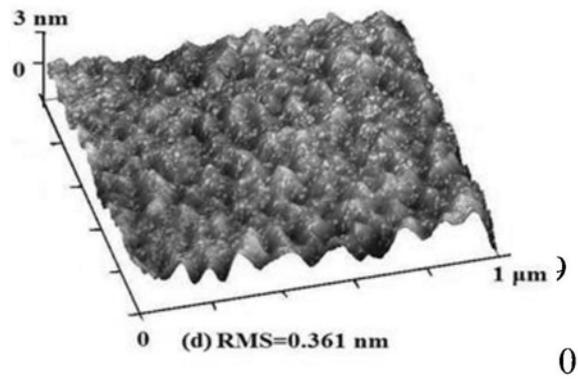


图8-1

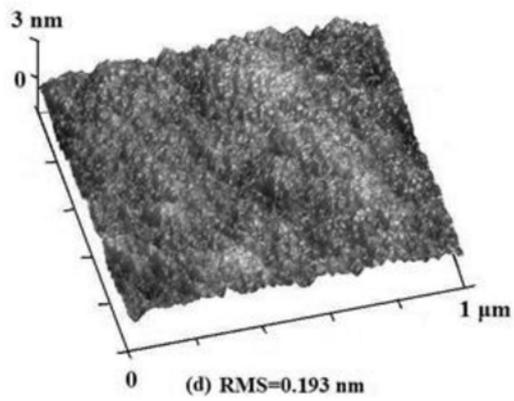


图8-2

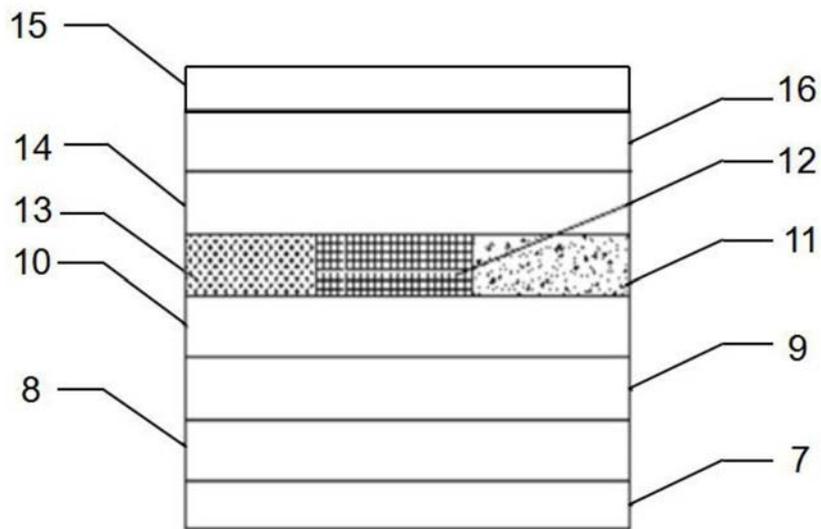


图9

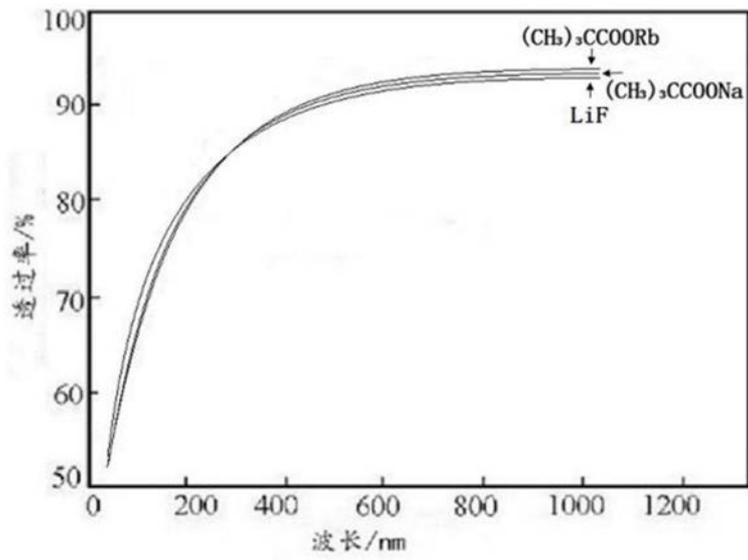


图10

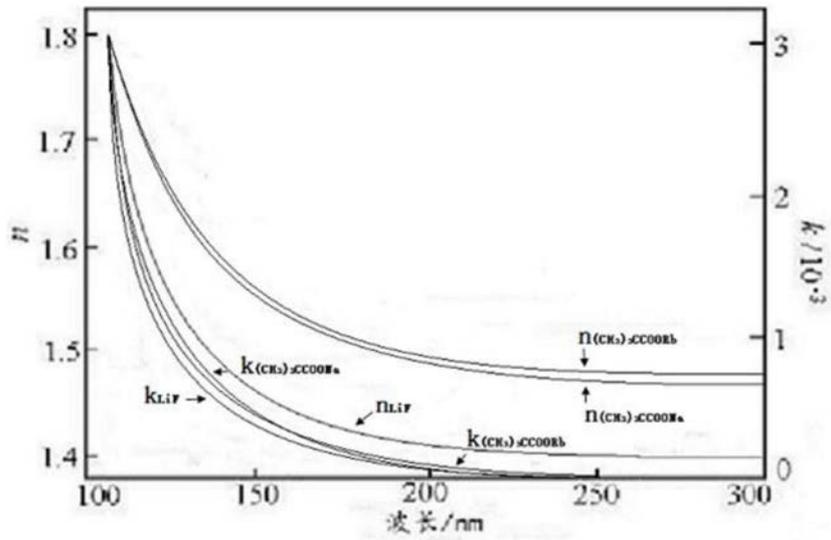


图11

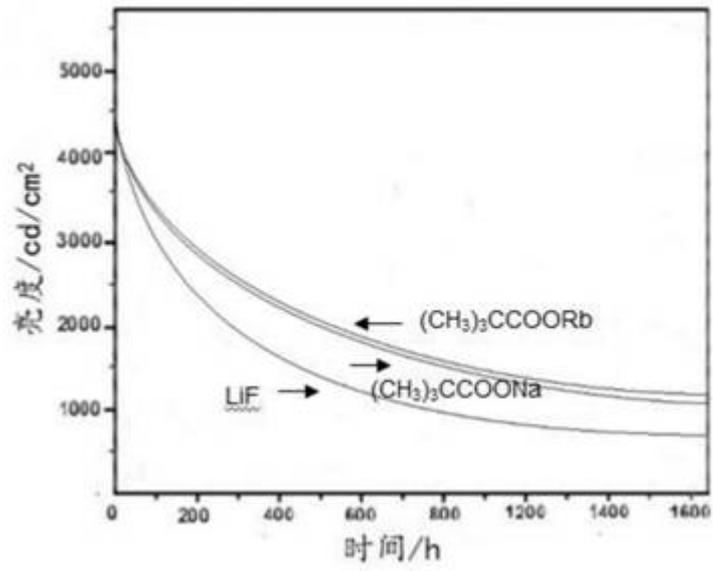


图12

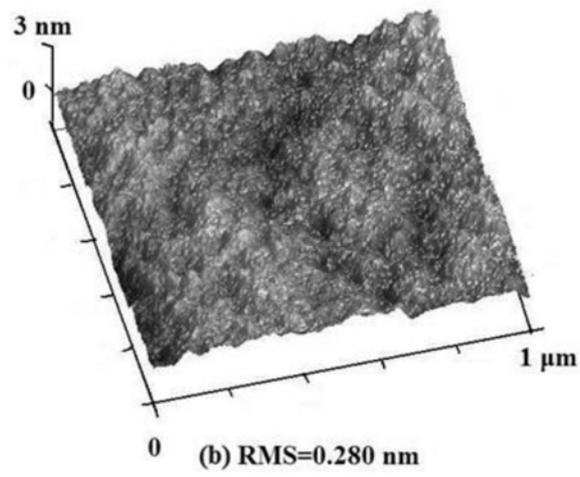


图13-1

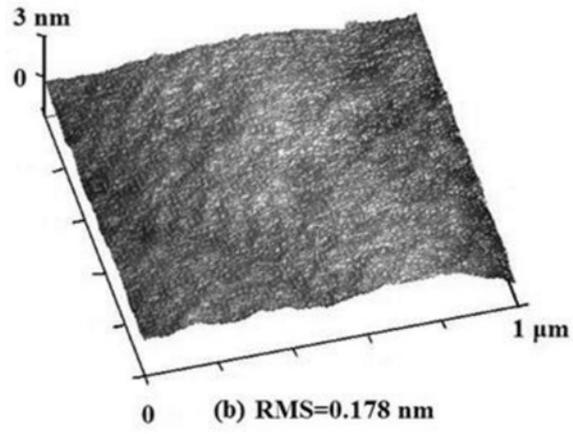


图13-2

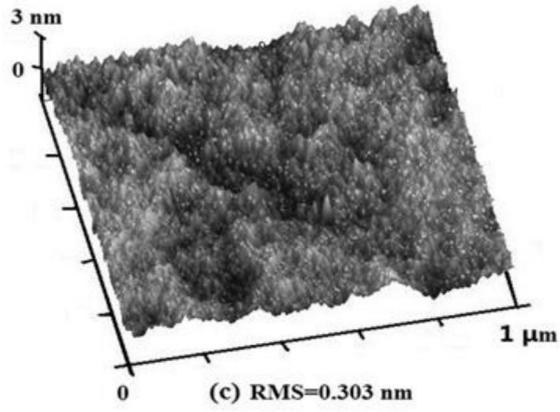


图14-1

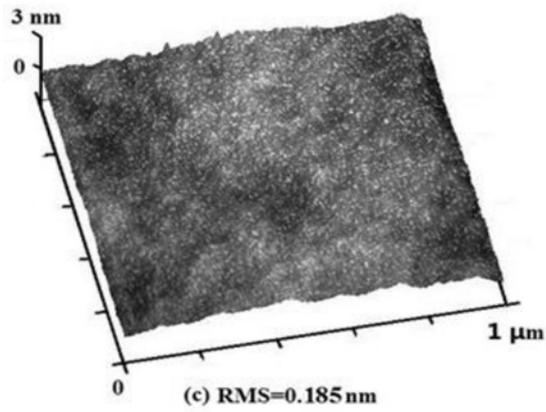


图14-2

专利名称(译)	一种柔性OLED显示器件及其制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN110875436A</a>	公开(公告)日	2020-03-10
申请号	CN201811025686.4	申请日	2018-09-04
[标]发明人	穆广园 王磊 庄少卿 任春婷		
发明人	穆广园 王磊 庄少卿 任春婷		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5253 H01L51/5265 H01L51/5275 H01L51/56		
代理人(译)	杨立 陈振玉		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及一种柔性OLED显示器件及其制备方法，其中，柔性OLED显示器件包括自下而上依次设置的柔性衬底基板、OLED器件层、光取出层、缓冲层、薄膜封装层、盖板。本发明提供的柔性OLED显示器件选用碱金属烷基乙酸盐构成缓冲层，有效隔绝薄膜封装技术、盖板连接等高温制程中热量对器件内部结构的损坏，保障器件的本征发光效率，延长器件使用寿命，解决目前柔性器件量产线应用氟化锂实现热量缓冲的蒸镀工艺难题，同时，缓冲层与光取出层和薄膜封装层形成弱微腔结构，窄化发光光谱，提高色纯度，实现了发光波长的可调谐性，高折射低吸收的光取出层材料的协同减弱了微腔结构引起的角度依赖问题，从而提高了器件的发光效率。

