

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200710040485.7

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/26 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100551184C

[22] 申请日 2007.5.10

[21] 申请号 200710040485.7

[73] 专利权人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 汪 敏 刘天西 刘 畅 武 猛

王 萌 陈 鹏

[56] 参考文献

US2007/0046195A1 2007.3.1

CN1496666A 2004.5.12

CN1961613A 2007.5.9

审查员 刘颖洁

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆 飞 盛志范

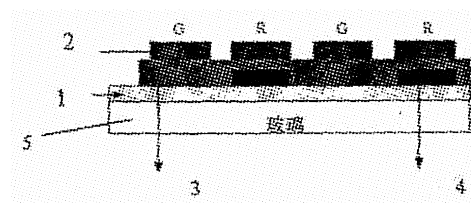
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

[54] 发明名称

一种在同一基板上实现双色聚合物电致发光的器件制备方法

[57] 摘要

本发明属于有机电致发光技术领域，具体为一种在同一块基板上实现双色聚合物电致发光的器件的制备方法。其步骤为分别将能级匹配的两种可溶性聚合物发光材料溶解在有机溶剂中制成溶液，在 ITO 基板上先旋涂第一种聚合物发光材料，干燥成膜后利用特定的掩模板将部分发光材料层擦除，然后旋涂第二种聚合物发光材料，这样在同一块基板上形成了具有不同发光层结构的两个区域。在外加电场下，两个区域分别发不同颜色的光。该方法提供了一种使用旋涂法实现电致发光器件彩色化的途径。采用类似的方法，选择适合的发光材料、掩模板图案以及有机层擦除方法，可以实现红绿蓝三色像素并列的全彩发射。该方法具有工艺简单、环境条件要求低、器件效率高等优点。



1、一种在同一 IT0 基板上实现双色聚合物电致发光的器件的制备方法，其特征在于采用两步旋涂法，具体步骤为：先将两种聚合物发光材料分别配制成溶液，在基板上旋涂第一种聚合物发光材料，然后使用一个带有特定镂空图案的掩模板，盖在旋涂有第一种聚合物发光材料的基板上，将露出的发光材料擦除；移开掩模板，旋涂第二种聚合物发光材料，使器件包括仅含第二种聚合物发光材料的单层区域和包含第一种与第二种聚合物发光材料的双层区域；经烘烤去除溶剂；最后，在真空蒸镀室蒸镀金属电极材料；这里所用的两种聚合物发光材料的荧光发射峰在不同区域，并且，两种聚合物发光材料的最低未占有轨道能级和最高占有轨道能级相匹配，能控制激子的复合区域在目的发光层。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于第一种聚合物发光材料为氰基-聚苯撑乙烯，第二种聚合物发光材料为硅-聚苯撑乙烯。

3、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于使用的掩模板镂空部分为长条状。

4、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于真空蒸镀室的真空度为 10^{-4} Pa 以下，电极材料为 Al 或者 Ca/Al。

一种在同一基板上实现双色聚合物电致发光的器件制备方法

技术领域

本发明属于有机电致发光技术领域，具体涉及一种双色聚合物电致发光器件的制备方法。

背景技术

自从1990年第一个根据PPV材料制备的聚合物电致发光器件(PLEDs)被报导以来[1]，可溶性PPV衍生物由于具有良好的加工性能、易得到不同颜色、发光效率比较高、色纯度和色稳定性比较好的优点，已经被广泛的应用为PLED中的发光层材料[2-5]。电致发光(EL)聚合物一般采用旋涂的方法成膜，这样基板只覆盖了一种材料，比较适合于制备单色器件[6-7]。因而红绿蓝(RGB)三色集成在同一基板上以实现不同颜色发射仍然是PLED显示领域的一个难题。

由RGB发光单元并列排布在基板上的RGB并列法可以实现全彩显示。根据这种方法，旋涂法制备的聚合物薄膜需要被像素化。由于一般用于PLED发光的聚合物在水或者有机溶剂中的溶解性，传统的光刻法或者湿刻法都很难有效图案化聚合物薄膜而形成次像素点。喷墨打印技术可以直接使用不同颜色的发光材料形成RGB像素点，已经被证明是一种可行方法。但是，这种技术目前仍然存在一些问题，比如得到的聚合物薄膜的均匀性[8]。

为了在同一基板上同时集成不同的发光材料以实现多色PLEDs，也已经有其他的一些尝试。比如三次旋涂聚合物层后再蒸镀电极，然后用等离子体刻蚀实现像素化的方法[9]。还比如Zhang等报导的使用多次旋涂聚合物层并多次蒸镀电极以实现同一基板上的RGB点发射的方法[10]。

参考文献

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, Nature 347 (1990) 539.
- [2] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri and A. J. Heeger, Nature 357 (1992) 477.
- [3] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend and A. B. Holmes, Nature 365 (1993) 628.
- [4] P. L. Burn, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer and R. W.

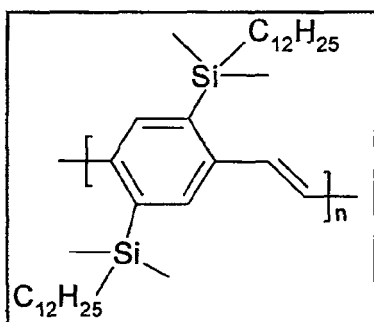
- Jackson, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 10117.
- [5] D. D. C. Bradley and T. Tsutsui (eds.), Organic Electroluminescence, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [6] D. Braun and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1982.
- [7] R. H. Friend, A. B. Holmes, S. C. Moratti, D. R. Baigent, Synth. Met. 80 (1996) 119.
- [8] H. Kobayashi, S. Kanbe, S. Seki, H. Kiguchi, M. Kimura, I. Yudasaka, S. Miyashita, T. Shimoda, C. R. Towns, J. R. Burroughes and R. H. Friend, Synth. Met. 111-112 (2000) 125.
- [9] C. C. Wu, J. C. Sturm, R. A. Register and M. E. Thompson, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3117.
- [10] Y. Zhang, J. Peng, W. Gao, K. Yang and Y. Cao, Synth. Met. 152 (2005) 253.

发明内容

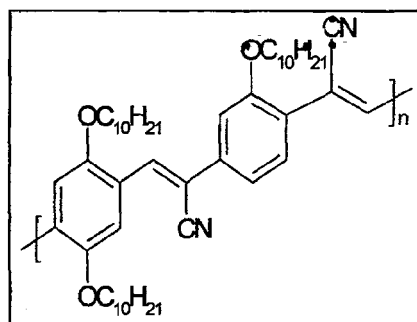
本发明的目的在于提供了一种简单易行的在同一基板上实现双色聚合物电致发光的器件的制备方法。

本发明提供的在同一基板上实现聚合物双色电致发光的器件的制备方法,采用两种聚合物发光材料,使用二次旋涂法,具体步骤为:将两种聚合物发光配制成溶液,先在基板上旋涂第一种聚合物材料,经烘烤以去除溶剂;接着使用一个特定的掩模板,覆盖在旋涂有第一种聚合物发光材料的基板上,将露出的发光材料擦除;移开掩模板,旋涂第二种聚合物发光材料,同样条件下烘烤以去除溶剂;最后将基板放入真空蒸镀室以下蒸镀金属电极材料。这里所用的两种聚合物材料的荧光发射峰在不同的区域。上述方法制备的器件包括两个不同的区域,单层区域(擦除区域,仅含第二次旋涂的发光材料)和双层区域(没有被擦除区域,包含第一种和第二种发光材料)。在外加电场下,两种区域可以实现不同颜色的发射。

本发明提供的在同一基板上实现双色聚合物电致发光的器件制备方法,发光材料的选择需要考虑有机材料的 LUMO(最低未占有轨道)能级和 HOMO(最高占有轨道)能级是否匹配。通过选择不同适当的材料和溶剂,使激子的复合区域控制在目的发光层中,从而实现不同的发光颜色和较高的发光效率。比如双层区域选用 CN-PPV(第一层): Si-PPV(第二层)结构,在外加电场下,激子主要在 CN-PPV 层中复合。这里 CN-PPV(氰基-聚苯撑乙烯): cyano-substituted poly[2,5-didecyloxy-1,4-phenylenevinylene]; Si-PPV(硅-聚苯撑乙烯): poly[2,5-dimethyldodecylsilyl-1,4-phenylenevinylene], 均是可溶性 PPV 衍生物,其结构分别为:



Si-PPV



CN-PP

本方法简单易行，对设备和生产环境要求较低，可以简单地实现双色发光。

本发明中，掩模板镂空部分为长条形。基板由玻璃或柔性基片和上面的条状 ITO 透明导电薄膜组成。

本发明中，真空蒸镀室的真空度在 10^{-4} Pa 以下，电极材料为 Al 或者 Ca/Al。

本发明提供的在同一基板上实现双色聚合物电致发光的器件制备方法，可以通过改变掩模板的镂空结构，从而改变发光面积；选择其它适合的有机聚合物发光层擦除方法，如激光刻蚀法，可实现更精准和细微的去除部分有机发光层，实现像素精细化。本发明提供的制备方法，利用聚合物材料的溶解性，不需要刻蚀，采用掩模板配合擦除部分有机发光层的方法形成不同的发光区域；也不需要多层旋涂及蒸镀，避免了随着聚合物膜层数增加带来的器件制备工艺复杂且难以控制的缺点；该种双色器件的性能比较起单层器件来，性能没有明显降低。本方法简单易行，对设备和生产环境要求较低，可以简单地实现双色发光。选择三种能级匹配的聚合物电致发光材料，还可以实现同一基板上的三色发射，例如红蓝绿的全色发射。

附图说明

图 1. 用本发明制备的实施例中使用的掩模板结构图示。

图 2. 用本发明制备的实施例中的有机层结构和聚合物结构。

图 3. 用本发明制备的实施例中两个区域的亮度-电流-电压曲线。

图 4. 用本发明制备的实施例中两个区域的电致发光光谱。

图 5. 用本发明制备的实施例中双层部分有机层的能级结构。

图中标号：1 为阳极，2 为阴极，3 为 Si-PPV 层，4 为 CN-PP 层，5 为玻璃。

具体实施方式

下面通过实施例和对比例进一步描述本发明。

实施例：

配制 5 mg/ml 的 CN-PPV 和 Si-PPV 溶液，溶剂选用氯仿。CN-PPV 和 Si-PPV 的 PL 谱峰分别在 685 nm 和 514 nm 处。基板使用覆有条状 ITO 的玻璃基板，由条状 ITO 阳极和阴

极定义的发光区域为 4×4 个, 每个发光区域大小为 12 mm^2 。依次进行下列步骤:

1、首先, 在清洗过的 ITO 玻璃上旋涂一层 CN-PPV, 旋涂速率为 3000 rpm, 旋涂时间为 60 s。然后在 80°C 烘烤 2 h。

2、其次, 使用特定的掩模板, 用脱脂棉棒蘸取氯仿将部分有机膜 (CN-PPV) 擦除。然后旋涂 Si-PPV, 烘烤。旋涂条件和烘烤条件同 CN-PPV。另外, 每次旋涂之后要将边界的有机层擦除以露出 ITO 电极。掩模板结构如图 1 所示。两步旋涂之后的基板加有机层结构以及两种材料的结构如图 2 所示。以上操作均在室温下进行。

3、再次, 把基板放入真空蒸镀室, 当真空达到 10^{-4} Pa 时, 蒸镀 200 nm 的铝电极。最后对器件进行电致发光性能测试。器件的亮度-电流-电压曲线和电致发光光谱分别如图 3 和图 4 所示。由图 3 可知, 单层区域的光谱峰在 514 nm, 发绿色光(图中标记为 G), 启动电压为 8.2 V, 最大亮度为 3796 cd/m^2 (25 V), 100 cd/m^2 时的发光效率为 0.41 lm/W。双层区域 CN-PPV: Si-PPV 部分的电致发光光谱峰在 686 nm, 为红色光(图中标记为 R), 启动电压为 7.5 V, 最大亮度为 1800 cd/m^2 (17.5 V), 100 cd/m^2 时的发光效率为 0.47 lm/W。实现了同一基板上的双色发射。双层部分的有机层能级结构如图 5 所示。

对比例 1:

为了比较双色器件的性能, 另外制备了相同条件下的以 Si-PPV 为发光层的单层器件。器件的电致发光光谱峰在 516 nm, 启动电压为 8.0 V, 最大亮度为 3810 cd/m^2 (25 V), 100 cd/m^2 时的发光效率为 0.34 lm/W。可以看出, 比较起实施例器件的单层区域, 发光性能基本一致。

对比例 2:

为了比较双色器件的性能, 另外制备了相同条件下的以 CN-PPV 为发光层的单层器件。器件的电致发光光谱峰在 685 nm, 启动电压为 5.5 V, 最大亮度为 1400 cd/m^2 (16 V), 100 cd/m^2 时的发光效率为 0.51 lm/W。可以看出, 比较起实施例器件的双层区域, 发光性能变化很小。

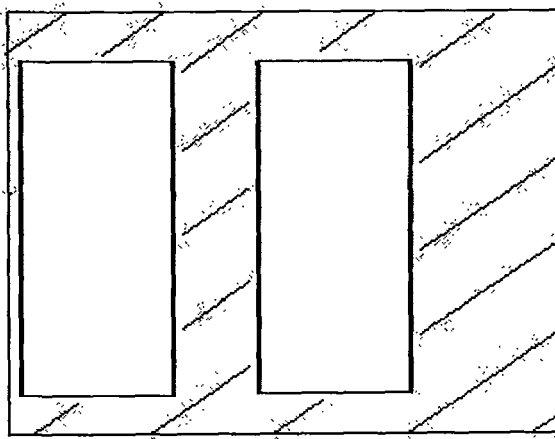


图 1.

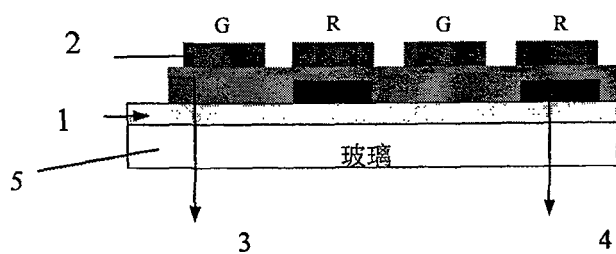


图 2.

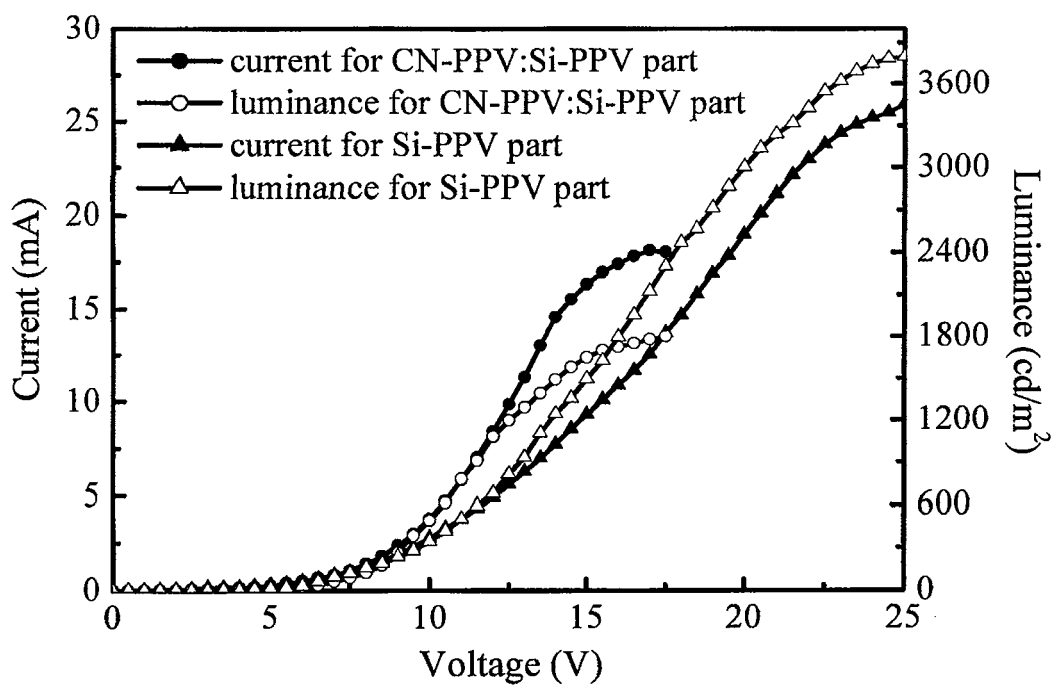


图 3.

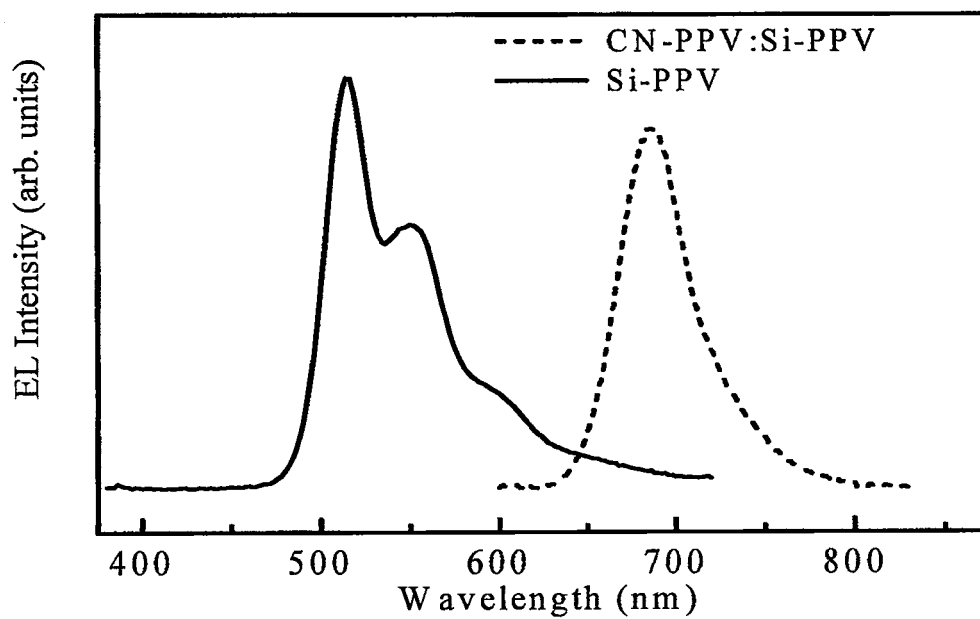


图 4.

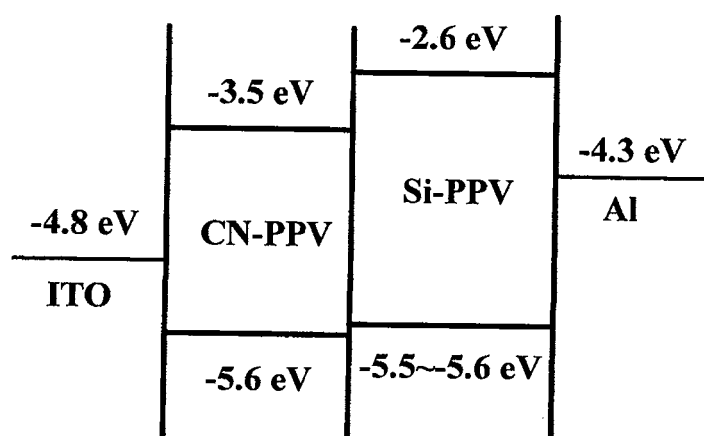


图 5.

专利名称(译)	一种在同一基板上实现双色聚合物电致发光的器件制备方法		
公开(公告)号	CN100551184C	公开(公告)日	2009-10-14
申请号	CN200710040485.7	申请日	2007-05-10
[标]申请(专利权)人(译)	复旦大学		
申请(专利权)人(译)	复旦大学		
当前申请(专利权)人(译)	复旦大学		
[标]发明人	汪敏 刘天西 刘畅 武猛 王萌 陈鹏		
发明人	汪敏 刘天西 刘畅 武猛 王萌 陈鹏		
IPC分类号	H05B33/10 H05B33/14 H05B33/26 C09K11/06		
代理人(译)	陆飞		
审查员(译)	刘颖洁		
其他公开文献	CN101060732A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光技术领域，具体为一种在同一块基板上实现双色聚合物电致发光的器件的制备方法。其步骤为分别将能级匹配的两种可溶性聚合物发光材料溶解在有机溶剂中制成溶液，在ITO基板上先旋涂第一种聚合物发光材料，干燥成膜后利用特定的掩模板将部分发光材料层擦除，然后旋涂第二种聚合物发光材料，这样在同一块基板上形成了具有不同发光层结构的两个区域。在外加电场下，两个区域分别发不同颜色的光。该方法提供了一种使用旋涂法实现电致发光器件彩色化的途径。采用类似的方法，选择适合的发光材料、掩模板图案以及有机层擦除方法，可以实现红绿蓝三色像素并列的全彩发射。该方法具有工艺简单、环境条件要求低、器件效率高等优点。

