



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1960024 B

(45) 授权公告日 2010.08.11

(21) 申请号 200610094741.6

(22) 申请日 2006.07.13

(66) 本国优先权数据

200610033126.4 2006.01.23 CN

(73) 专利权人 邓先宇

地址 510641 广东省广州市天河区五山华南理工大学材料学院光电所

(72) 发明人 邓先宇 黄景杨

(74) 专利代理机构 广州市深研专利事务所

44229

代理人 陈雅平

(51) Int. Cl.

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6127693 A, 2000.10.03, 全文.

CN 1622721 A, 2005.06.01, 全文.

CN 1643992 A, 2005.07.20, 全文.

US 2004/0104394 A1, 2004.06.03, 全文.

审查员 王翠

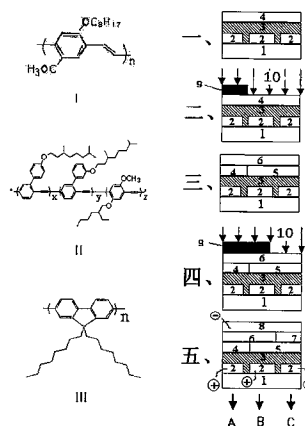
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

电致发光聚合物全彩色显示器件的制作方法

(57) 摘要

电致发光聚合物全彩色显示器件的制作方法, 是一项在单一基片上实现红、绿、蓝三色发光的聚合物显示器件的结构方法与技术过程。其结构中包含两层发光层, 按加工顺序, 第一层为单一的红色发光聚合物, 第二层为绿色与蓝色发光聚合物的共混物。通过分别对两发光层的光照与否的组合, 就可以实现红、绿、蓝三色发光。当完整的器件结构完成后在通电情况下, 在加工过程中两层都没用光照的部分发红光, 而只光照第一层的部分发绿光, 两层都用光照的部分发蓝光。本发明致使可以用精密的光学定位技术来定位聚合物发光显示器的三基色, 以获得低生产成本、易加工、大面积、高分辨率的聚合物全彩色显示器。



1. 电致发光聚合物全彩色显示器件的制作方法,其特征是在同一基板上制作电致发光器件,器件的结构中包含有两层依次旋涂成膜的能电致发光的聚合物薄膜;根据在制作过程中薄膜的加工先后顺序将这两层发光聚合物薄膜分别定义为第一层和第二层,其中第一层是红色聚合物发光材料带烷基侧链的聚对苯乙烯撑,具体为 poly(2-methoxy, 5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV), 第二层是蓝色聚合物发光材料带烷基链的聚芴与绿色聚合物发光材料带苯基链的聚对苯乙烯撑的共混物,具体为 poly(9,9-dioctyl-fluorene) (PF0) 与 phenyl-substituted poly(p-phenylene vinylene) derivative (P-PPV) 的共混物;在第一层膜形成后,通过用掩膜板选择性的光照需要在基板上发绿光和发蓝光的部分并同时遮挡住需要在基板上发红光的部分,再在第二层膜形成后,通过掩膜板选择性的光照需要在基板上发蓝光的部分并同时遮挡住需要在基板上发红光和发绿光的部分;然后,通过蒸发金属电极制备成结构为 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PF0:P-PPV/Ca/Ag 的器件,获得在同一基板上红、绿、蓝三色发光的电致发光器件。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是光照所用的光源为紫外光。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是光照环境为空气中。

电致发光聚合物全彩色显示器件的制作方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机聚合物薄膜电子及其应用（如聚合物电致发光）领域。具体的讲，本发明是在器件制备过程中，通过选择性的光照发光层，使得在单一基板上实现红、绿、蓝三色（RGB）发光的聚合物全彩色显示技术。

[0002] 背景技术

[0003] 目前，以有机物为发光材料的电致发光器件已经实现。由于有机物的加工处理工艺简单，并且其器件是自主发光，与传统的显示器相比，以有机发光器件为显示单元的显示器具有响应速度快、无视角变化、重量轻、可以获得大面积及高分辨率和生产成本低等优势。因此，有机发光平板显示器被认为是最有希望取代目前市场上主流平板显示器液晶显示器（LCD）而成为下一代平板显示器行业的主流产品。有机发光器件按有机发光材料分为两种，一种是以有机小分子为发光层的称为小分子发光器件（SMOLED）[S. A. VanSlyke and C. W. Tang, US patent #4539507]，而以聚合物为发光层的称为聚合物发光器件（PLED）[R. H. Friend, J. H. Burroughes and D. D. Bradley, US patent #5247190, H. Burroughes et al., Nature 347, 539 (1990), G. Gustafsson et al, Nature 357, 477 (1992)]。无论是小分子发光器件还是聚合物发光器件，目前在单色器件的效率和寿命上均已经达到商业应用所需要的基本标准。但是，要想使这些发光器件真正用于商业显示器并在市场上具有竞争力，用一种简单可行的方法来使得在单一基板上很容易实现红、

[0004] 绿、蓝三基色发光，并能给这三基色在基板上相应的位置准确精密定位从而实现全彩色显示器是至关重要的。对于小分子发光器件，由于靠热蒸发小分子沉积在基板上而成膜，在蒸发成膜过程中，可以通过掩模板遮挡与否控制小分子在基板上的有无，从而可以控制三色小分子材料在基板上的位置而实现全彩色显示。聚合物材料用在发光显示方面在加工工艺上比小分子材料更具有优越性，因为聚合物的成膜过程是溶液加工过程，可以通过旋涂、甩膜等非常简单易行的方法实现成膜。然而，很难在旋涂、甩膜等直接成膜过程中就直接对三基色点阵定位从而实现多色发光。

[0005] 目前，几种办法已经被尝试用于实现多色聚合物发光显示器件。这些办法包括，用聚合物白色发光作为背景光联合使用定位好的红、绿、蓝三色滤光片 [J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, Science 267, 1332 (1995)] 或者能量转移用材料 [S. Tasch et al, Adv. Mater. 9, 33 (1997)]，以及宽发射光做背景光联合定位好的微腔结构 [A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, T. M. Miller, Elect. Lett. 30, 1000 (1994)]，然而，这样要求要有高亮度的白光或者宽带发光，到目前对于稳定高效率的白光或宽带聚合物发光器件学术界仍然在努力研究中，而器件在高亮度下工作通常使用寿命较低；再就是用发光聚合物薄膜做基材，通过热扩散或接触扩散等办法分别将三中发光颜色的染料定位扩散到聚合物基材薄膜中 [F. Pschenitzka, J. C. Sturm, Appl. Phys. Lett. 74, 1913 (1999)]，而该办法实现过程复杂，也很难精确定位。另外，近年来，业界一直热衷于通过印刷的方式定位聚合物三基色以实现全彩色聚合物发光器件，如丝网印刷术 [J. Bimstock et al, Appl. Phys. Lett. 78, 3905 (2001), D. A. Pardo, G. E. Jabbour, N. Peyghambarian, Adv. Mater. 12, 1249 (2000).] 和

喷墨打印术 [J. Bharathan, Y. Yang, Appl. Phys. Lett. 72, 2660 (1998)]。其中,丝网印刷术是一种简单易行而且比较经济的方法,然而,这种印刷方法不能精密定位,从而不可能获得高分辨率。而另一种可以实现高分辨的印刷方式就是喷墨打印,然而,由于聚合物发光材料毕竟不是打印用油墨,各种发光聚合物之间以及发光聚合物与电子或空穴传输层之间由于粘度及亲和程度不一致等影响,导致打印工艺十分复杂,这样用于喷墨打印的机器设备等也非常昂贵,导致器件的生产成本非常高。

[0006] 随着光刻技术在微机械加工等领域的广泛应用以及光刻技术的越来越精密与成熟,通过光照已经旋涂、甩膜等成膜好的发光聚合物薄膜来定位三基色发光是简单易行而且可以获得高分辨的方法。近年,通过光氧化单层共混有红绿蓝发光染料 [S. Shirai, J. Kido, J. Photopolym. Sci. Technol. 14, 317 (2001)] 或发光聚合物的聚合物薄膜 [A. Pogantsch et al, Adv. Mater. 14, 1722 (2002)] 已经获得多颜色发光,但是这些方法中,从单层薄膜中所获得的发光颜色对光照时间以及光照环境非常敏感,很难准确获得用于全彩色显示中所需要的发光光谱颜色。最近,一种比较容易通过光定位并较精确确定发光颜色的方法是,在发光聚合物上引入某些可胶联的活性基团,这样在被光照到的地方,聚合物因产生胶联而很难被溶剂等除去,反之没有被胶联的聚合物就可以除去,这样,三种颜色的发光聚合物可以相同方法不分顺序的通过光照然后除去不需要的部分被定位在同一基板上 [C. D. Müller et al, Nature 421, 829 (2003)]。这种方法中,必需要用溶剂非常干净的(几乎不留一点,否则影响发光颜色纯度)除去聚合物薄膜中不需要的部分。这样,就导致光定位过程实际变得很复杂,而且难免在用溶剂清洗一种聚合物材料的过程中同时影响另一种需要留在基板上的聚合物材料。

发明内容

[0007] 在本发明中,我们采用了一种新的光定位的方法获得发红、绿、蓝三色光的聚合物器件,用这种办法通过旋涂等形成好的聚合物发光薄膜不会在加工过程中被移走或破坏,而且,对于任何一种颜色发光都是非常确定的,基本不受加工过程中的环境条件与光照的时间影响。

[0008] 在本发明中,我们采用了双层的聚合物发射结构。按在器件制备过程中的加工顺序,其中第一层作为红色发射层(未被光照氧化)或者作为空穴传输层(被光照氧化后);第二层,作为绿色发光层(未被光照氧化)或者作为蓝色发光层(被光照氧化)。因此,通过在第一层膜成好后,用掩模板光照需要在基板上发绿光和蓝光的部分而遮挡住不让光照在基板上需要发红光的部分,再在第二层膜成好后,用掩模板光照在基板上需要发蓝光的部分而遮挡住不让光照发绿光的部分。这样,在器件加工完成后就可以在颜色已经定位好的基板上获得红、绿、蓝三色发光。由于,在该器件结构中,需要光照被光氧化的材料被氧化的越完全对发光效果更为有利,在可以被充分光氧化的情况下,器件效果受加工过程中的环境条件与光照时间影响甚微。

[0009] 本发明中具体器件结构与加工过程如附图 1 所示,其中第一层用做发射的聚合物是常用的红色聚合物发光材料带烷基侧链的聚对苯乙烯撑 [英文名 poly(2-methoxy, 5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV)], 第二层用做发射的聚合物为常用的蓝色发光材料是带烷基链的聚芴 [英文名 poly(9,9-dioctyl-fluorene) (PF0)]

与带苯基链的聚对苯乙烯撑 [英文名 phenyl-substituted poly(p-phenylene vinylene) derivative (P-PPV)] 的共混物。完整的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFO:P-PPV/Ca/Ag。当每一层发光层旋涂成膜后按基板所需位置所需要的发光颜色用掩模板进行光照,光照时间的长短对器件特性影响基本不敏感,通常 1-2 分钟的光照时间就可以。

[0010] 本发明中获得红、绿、蓝三色发射的基本原理是:在器件结构中,当第一与第二层发光聚合物都没有被光照时,由于第一层的聚合物 MEH-PPV 与第二层的聚合物 P-PPV 和 PFO 的能级差,使得在通电情况下,被注入的电子和空穴很难跨越第一层与第二层的界面,从而使得电子和空穴聚集在该界面来形成激子,由于 MEH-PPV 具有相比于 P-PPV 和 PFO 都低的激子能,所以在界面所形成的激子复合后为 MEH-PPV 的发射而发红光;当只光照第一层而不光照第二层时,由于 MEH-PPV 在紫外光照下可以发生光氧化反应使得其分子结构中的 C=C 双键变为单键,从而使得聚合物分子的共轭程度降低而能带变宽(大于 P-PPV 和 PFO 的),这样被光氧化的 MEH-PPV 就不能发射而只作为空穴传输层,而发射层只为第二层,而在第二层中,由于存在激子的 Fö rster 能量转移, PFO 激子能量基本转移给激子能量较低的 P-PPV,所以,只发 P-PPV 的光为绿光;当第一层与第二层都被光照时,同 MEH-PPV 一样, P-PPV 的 C=C 双键同样可以紫外光照氧化为单键使得其分子共轭度降低,而能带变宽(大于 PFO 的), PFO 激子能量无法转移而只发 PFO 的光为蓝光。这样,同一基板上制作电致发光器件,在制作过程中,通过依次定位光照两层包含有聚合物的薄膜,使得其中第一层为发光层或为传输层,在整个基板上可以获得三种颜色(含两种或一种颜色)发光的阵列。

[0011] 因此,本发明一方面可通过光定位的方式来定位用聚合物作为发光材料在同一基板上确定的位置获得相应的红、绿、蓝三基色发光。另一方面,本发明加工过程中的聚合物成膜采用简单易行的旋涂甩膜方法。再另一方面,本发明中红、绿、蓝三种颜色效果受加工条件、时间等因素影响小,很容易控制。

附图说明

[0012] 图 1:聚合物发光材料的化学结构及红、绿、蓝三色发射器件的制备过程示意图,图中数字及符号说明:

[0013] I- 红色发光聚合物 MEH-PPV 的分子结构;

[0014] II- 绿色发光聚合物 P-PPV 的分子结构;

[0015] III- 蓝色发光聚合物 PFO 的分子结构。

[0016] 数字“一”到“五”- 工艺先后步骤;

[0017] 1- 玻璃基片;

[0018] 2-ITO 透明正电极;

[0019] 3- 空穴传输材料 PEDOT:PSS 层;

[0020] 4- 红色发光聚合物 MEH-PPV 层;

[0021] 5- 紫外光照后的 MEH-PPV 层;

[0022] 6- 绿色与蓝色发光聚合物的混合物 PFO:P-PPV 层;

[0023] 7- 紫外光照后的 PFO:P-PPV 层;

[0024] 8- 金属负电极;

[0025] 9- 遮光掩模板;

[0026] 10- 紫外光；

[0027] A- 红色发光；

[0028] B- 绿色发光；

[0029] C- 蓝色发光。

[0030] 图 2 : 本发明中红、绿、蓝三色发射的光谱（实心三角形实线）及红、绿、蓝三种颜色的发光聚合物分别用于制做各自单色发射的光谱（空心圆形虚线）的对比，图中数字及符号说明：

[0031] A- 红色发光光谱；

[0032] B- 绿色发光光谱；

[0033] C- 蓝色发光光谱。

[0034] 图 3 : 本发明中红（圆形）、绿（三角形）、蓝（棱形）三色发射（实心实线）及红（圆形）、绿（三角形）、蓝（棱形）三种颜色的发光聚合物分别用于制做各自单色发射（空心虚线）的电流 - 电压 - 亮度曲线 (a) 及电流 - 发光效率 (b) 的对比。

具体实施方式

[0035] A : 发光材料溶液制备 : MEH-PPV 与 P-PPV 按 4/1000 (g/L) 的质量体积比溶解在二甲苯与四氢呋喃的混合溶液中 ; PFO 按 1/1000 (g/L) 的质量体积比溶解在甲苯溶液中。然后, 将 P-PPV 与 PFO 按一定比例互溶。

[0036] B : 器件制作 : 导电的 ITO 玻璃先用有机溶剂与去离子水清洗后烘干, 然后等离子臭氧处理后旋涂上一层 PEDOT : PSS, 再旋涂上第一层发光层成膜, 接着用掩膜挡住需要发红光的部分, 在空气中进行紫外光照, 光照后再旋涂上第二层发光层成膜, 接着用掩膜挡住需要发红光和需要发绿光的部分, 在空气中进行紫外光照, 最后真空中蒸镀上金属电极。

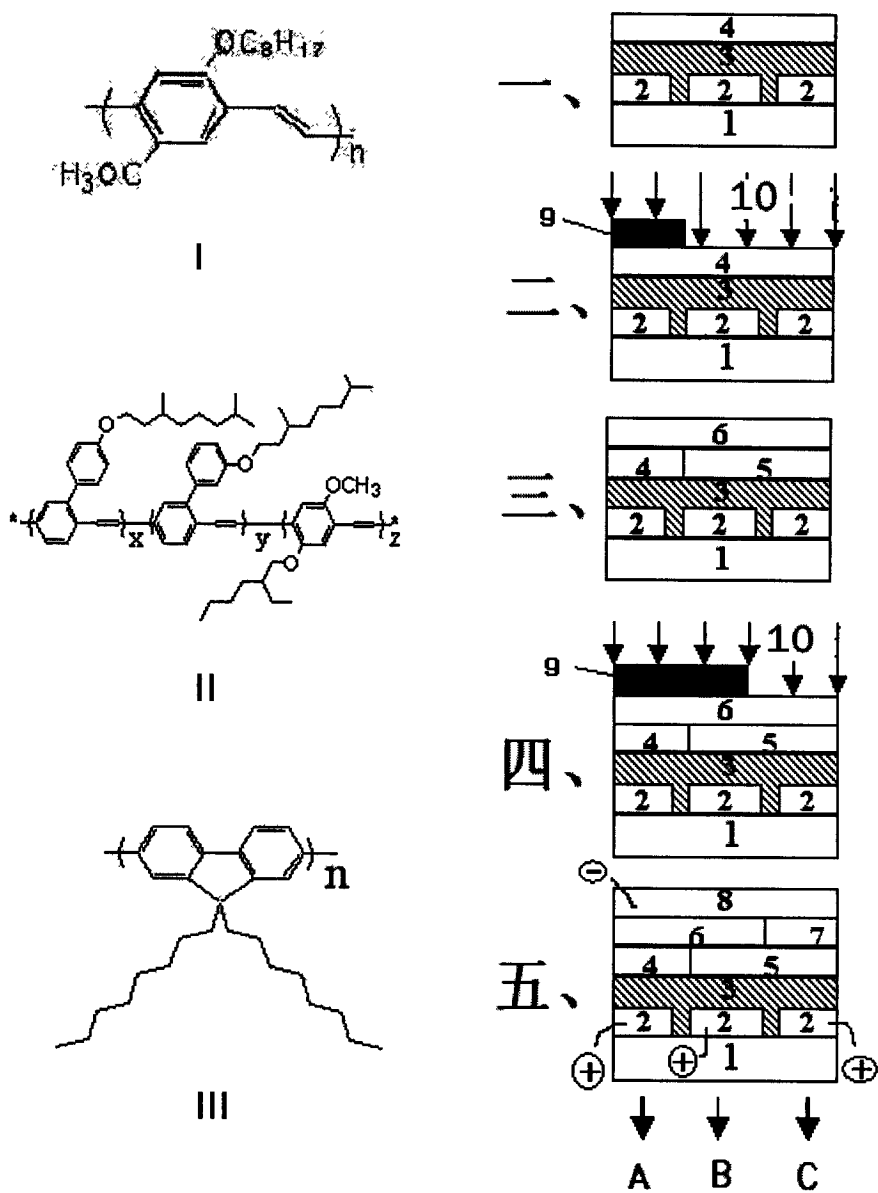


图 1

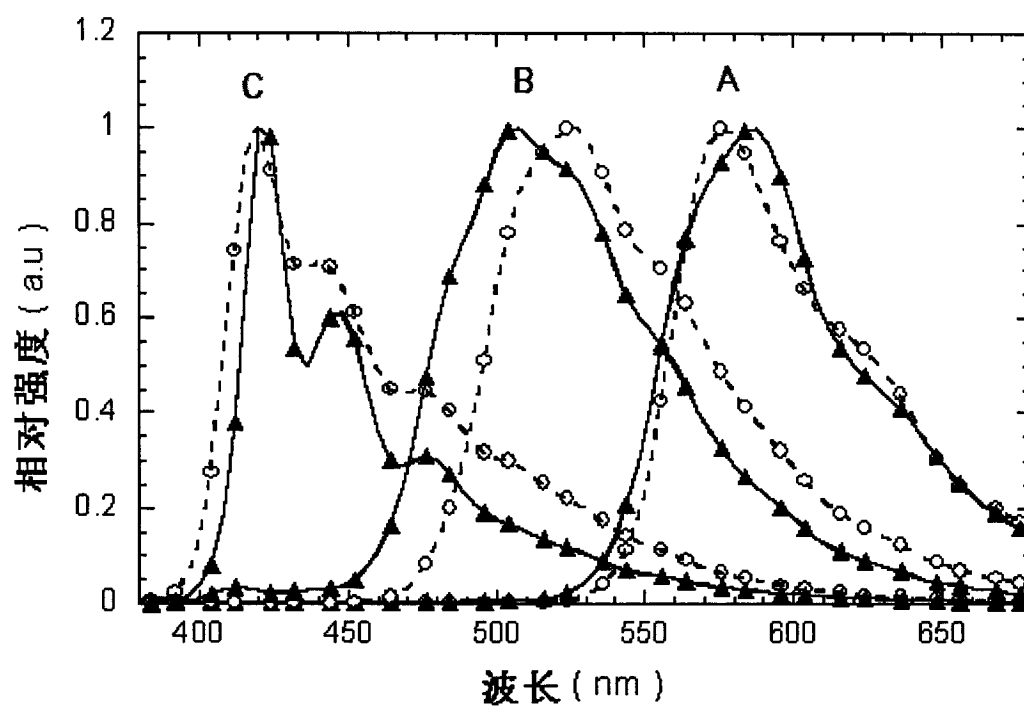


图 2

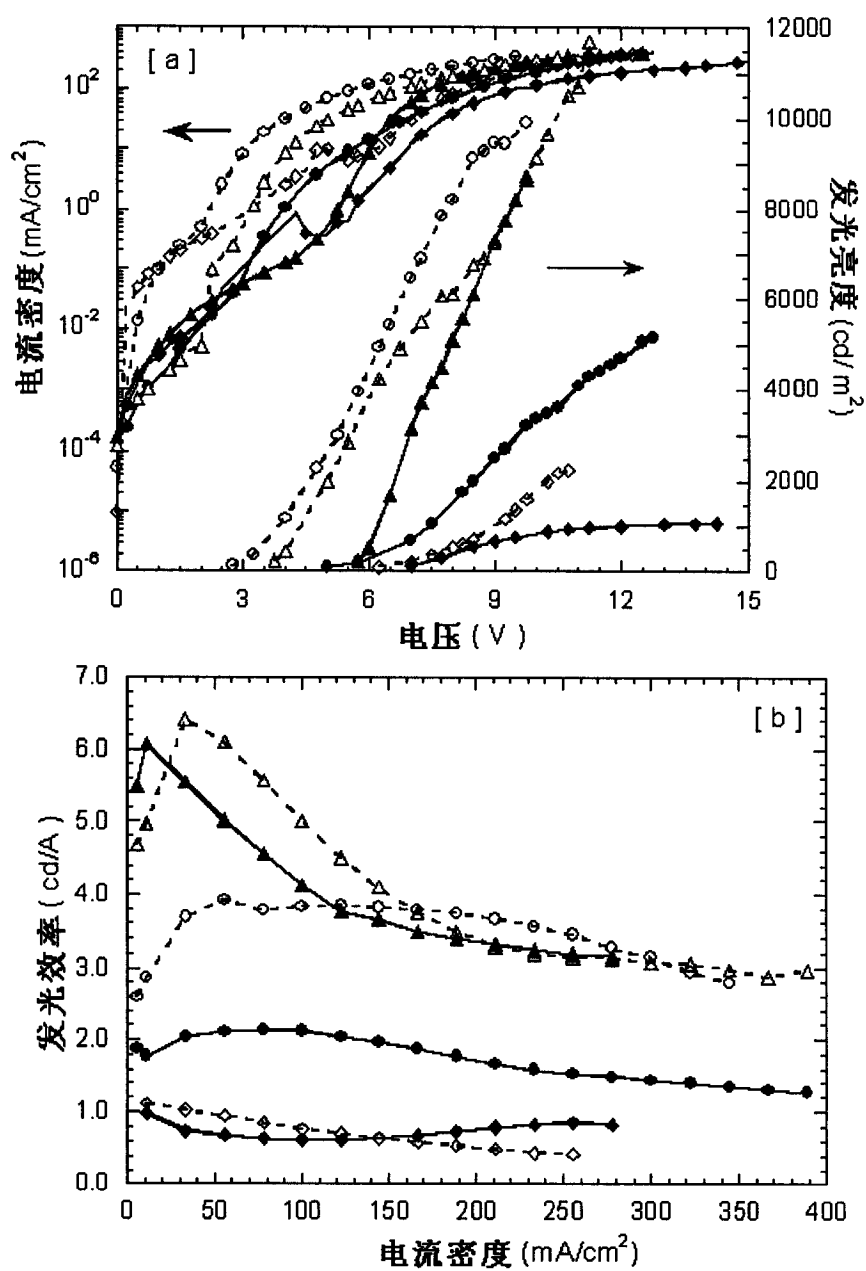


图 3

专利名称(译)	电致发光聚合物全彩色显示器件的制作方法		
公开(公告)号	CN1960024B	公开(公告)日	2010-08-11
申请号	CN200610094741.6	申请日	2006-07-13
[标]申请(专利权)人(译)	邓先宇		
申请(专利权)人(译)	邓先宇		
当前申请(专利权)人(译)	广州北峻工业材料有限公司		
[标]发明人	邓先宇 黄景杨		
发明人	邓先宇 黄景杨		
IPC分类号	H05B33/10 H01L27/32 H01L51/56		
代理人(译)	陈雅平		
审查员(译)	王翠		
优先权	200610033126.4 2006-01-23 CN		
其他公开文献	CN1960024A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

电致发光聚合物全彩色显示器件的制作方法，是一项在单一基片上实现红、绿、蓝三色发光的聚合物显示器件的结构方法与技术过程。其结构中包含两层发光层，按加工顺序，第一层为单一的红色发光聚合物，第二层为绿色与蓝色发光聚合物的共混物。通过分别对两发光层的光照与否的组合，就可以实现红、绿、蓝三色发光。当完整的器件结构完成后在通电情况下，在加工过程中两层都没用光照的部分发红光，而只光照第一层的部分发绿光，两层都用光照的部分发蓝光。本发明致使可以用精密的光学定位技术来定位聚合物发光显示器的三基色，以获得低生产成本、易加工、大面积、高分辨率的聚合物全彩色显示器。

