

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/14

H05B 33/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 03113885.3

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1210996C

[22] 申请日 2003.3.10 [21] 申请号 03113885.3

[71] 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路 381 号

[72] 发明人 彭俊彪 曹 镛 杨 伟 莫越奇
高维先

审查员 刘秀艳

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司

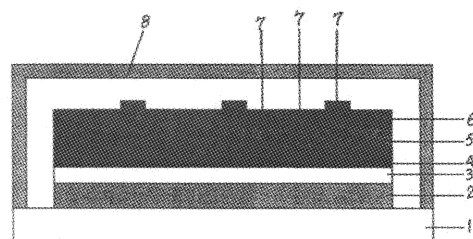
代理人 何燕玲 李本祥

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 电致多色发光显示的高分子薄膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及电致多色发光显示的高分子薄膜及其制备方法，所述薄膜由透明衬底、透明电极、空穴传输层、多层高分子薄膜和金属电极薄膜依次层叠构成；在第一高分子层与第二高分子层之间、第二高分子层与第三高分子层之间，以及在第三高分子层上面各镀有金属层，从垂直于薄膜方向上观察，所有金属层彼此互相不遮挡，本发明通过调控电子和空穴载流子传输过程，利用宽禁带高分子发光材料的激发能容易向窄禁带高分子发光材料进行分子间能量转移机制实现彩色高分子发光显示；这种薄膜具有超薄、稳定、可调节发光颜色的效果和优点，可实现高分子彩色显示屏的制作。



ISSN 1008-4274

1、一种电致多色发光显示的高分子薄膜，其特征在于由透明衬底、透明电极、空穴传输层、多层高分子薄膜和金属电极薄膜依次层叠构成；在第一高分子层与第二高分子层之间、第二高分子层与第三高分子层之间，以及在第三高分子层上面各镀有金属层，从垂直于薄膜方向上观察，所有金属层彼此互相不遮挡，所述高分子层所用材料成分是以碳和硅做主链的共轭或非共轭体系，包含苯环和杂环结构以及硫、锡、铝、锌、稀土、过渡金属、重金属元素；金属层所用材料成分由金属锂、硼、钠、钙、镁、铍、钡、钾、铝、金、银及其氧化物构成，或者由所述金属及其合金构成；所述第一高分子层是发蓝光材料，第二高分子层是发绿光材料，第三高分子层是发红光材料，金属均是具有低功函数的金属，封装盒是不透气的玻璃、金属或陶瓷材料，当第一、第二、和第三相对参考透明电极加负电压时，可以观察到分别从第一、第二、和第三高分子层发出的蓝色、绿色和红色发光。

2、权利要求1所述的电致多色发光显示的高分子薄膜的制备方法，其特征在于在透明导电电极衬底上依次涂覆或镀覆透明电极修饰或空穴传输或空穴注入高分子层、第一高分子层、第一金属层、第二高分子层、第二金属层、第三高分子层、第三金属层；从垂直于薄膜方向上观察，金属层之间彼此不遮挡，使第二高分子层发出的光不被第一层金属层遮挡，第三高分子层发出的光不被第一层和第二层金属层遮挡。

3、根据权利要求2所述的电致多色发光显示的高分子薄膜的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 在透明导电电极衬底上，用旋转涂覆、印刷、或喷涂方法制备透明

电极修饰或空穴传输或空穴注入高分子层；

(2) 用旋转涂覆、印刷、或喷涂方法制备第一高分子层；

(3) 用真空蒸镀、或溅射方法制备第一金属层；

(4) 用旋转涂覆、印刷、或喷涂方法制备第二高分子层；

(5) 用真空蒸镀、或溅射方法制备第二金属层；

(6) 用旋转涂覆、印刷、或喷涂方法制备第三高分子层；

(7) 用真空蒸镀、或溅射方法制备第三金属层；

用不透气封装盒盖住高分子层和金属层，并用不透气胶封严。

电致多色发光显示的高分子薄膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及用实现彩色显示的电致发光材料,更详细地是电致多色发光显示的高分子薄膜。

本发明还涉及该电致多色发光显示的高分子薄膜的制备方法。

背景技术

用高分子薄膜构造的电致发光器件在低电压驱动下可以获得明亮的发光的现象逐渐应用于各种类型的平板显示器,如手机、PDA、电脑显示终端、电视、各种仪器仪表显示等。作为显示用的高分子发光器件,具有许多同类器件无法比拟的优点:超薄、重量轻,主动发光、宽视角,高效率、高亮度,工艺简单、低功耗、成本低、柔性屏显示等。这种高分子显示器件的基本结构包括两层电极,其中一侧电极是透明的,两电极之间夹有发光高分子薄膜,在电场作用下,高分子发出的光从透明电极侧透射出来。由于高分子薄膜的制备技术主要采用旋转涂覆、印刷、喷涂、打印等比较容易实现大面积的制膜技术,实现微米尺寸的不同发光颜色的像元阵列比较困难。到目前为止,高分子显示器应用的主要瓶颈问题之一是如何实现彩色化,这也是高分子发光显示器发展较分子发光显示器发展略微迟缓的主要原因之一。目前实现高分子彩色发光显示器采用的主要技术,以及这些技术目前所面临的主要问题可以概括如下:

(1) 用白光发射加彩色滤光片法。这种方法是通过使用彩色滤光片(与液晶彩色显示原理类似),将高分子发出的白光通过滤光片过滤出红、绿、蓝

（三基色）三种颜色的光，通过控制亚像元的亮度，实现带灰度级的彩色显示。这种方法存在的主要问题是要求高分子显示器件能够产生高亮度、高效率的白色电致发光，以便白光通过滤光片经过能量损失后仍能给出亮度足够高的红、绿、蓝透射光，目前高分子发光显示器的亮度还没有达到所需要的水平。

（2）有机/高分子材料的热转移法。这种方法是用激光扫描加热或其它加热方法将图形化了的发光有机/高分子薄膜通过热转移途径，将其升华转移到指定的衬底上，形成与激光扫描点阵或图形化了的图案相同的图形，在电场作用下，通过衬底母体材料的能量转移过程得到与所转移的材料发光色度相同的发光光谱，通过改变转移材料的发光色度，产生红、绿、蓝发光的亚像元。用这种方法进行大面积转移技术难度较高，投资较大。

（3）发光高分子溶液的喷墨打印法。将配制成一定溶液浓度的红、绿、蓝三种单色高分子溶液分别装入打印机的墨盒中相应的位置，采用与通常喷墨打印技术类似的方法将高分子溶液打印到指定衬底上，在衬底上形成所需要的红、绿、蓝发光高分子薄膜点阵，这种方法要求打印出来的溶液在干燥后必须形成厚度均匀、形状规则、面积一致的像元点阵。这种方法存在的主要问题是所需要的喷墨打印机必须特制，机械移动精度要求高，衬底表面需要经过特殊处理使高分子溶液滴干燥后能够形成厚度均匀、形状规则的薄膜，这种方法投资成本高。

（4）蓝光激发下转换法。这种方法需要实现高效率、高亮度的蓝色电致发光，通过发射出来的蓝光激发绿色或红色发光材料，以此获得相应的绿光和红光，这样的器件结构是电致发光与光致发光物理过程相结合，从而获得红、绿、蓝三基色发光，实现彩色图像显示。这种方法的主要问题是难以获得高亮度、高效率、长寿命蓝光电致发光为前提，这正是目前高分子电致发光显示器

面临的瓶颈问题。

(5)在小分子发光薄膜层间采用透明电极的叠层器件结构。通过分别驱动红、绿、蓝发光器件，得到相应红、绿、蓝色的发光，产生的发光从透明电极侧辐射出来。这种方法的缺陷是在制备彩色发光显示器件工艺中，需要同时制备九层以上的有机层，两层以上的透明电极层，三层金属层，工艺十分繁杂，在器件制备过程中，需要的时间长，导致成本高、成品率低。

发明内容

本发明的目的在于针对现有技术存在的问题，提供一种电致多色发光显示的高分子薄膜，通过调控电子和空穴载流子传输过程，利用宽禁带高分子发光材料的激发能容易向窄禁带高分子发光材料进行分子间能量转移机制实现彩色高分子发光显示；这种薄膜具有超薄、稳定、可调节发光颜色的效果和优点。

本发明的目的还在于提供该电致多色发光显示的高分子薄膜的制备方法，采用简单的、低成本的技术路线，实现高分子彩色显示屏的制作。

本发明的电致多色发光显示的高分子薄膜器件由透明衬底 1、透明电极 2、空穴传输层 3、多层高分子薄膜和金属电极薄膜依次层叠构成；在第一高分子层 4 与第二高分子层 5 之间、第二高分子层 5 与第三高分子层 6 之间，以及在第三高分子层 6 上面各镀有金属层 7，从垂直于薄膜方向上观察，所有金属层彼此互相不遮挡，目的是使发射的所有光不被靠近透明衬底的金属层遮挡，薄膜由封装盒 8 密封，如图 1。

所述电致多色发光显示的高分子薄膜器件的制备方法是在透明导电电极衬底上依次涂覆或镀覆透明电极修饰或空穴传输或空穴注入高分子层、第一高分子层、第一金属层、第二高分子层、第二金属层、第三高分子层、第三金属层；从垂直于薄膜方向上观察，金属层之间彼此不遮挡，使第二高分子层发出

的光不被第一层金属层遮挡,第三高分子层发出的光不被第一层和第二层金属层遮挡。

所述高分子层所用材料成分是以碳和硅做主链的共轭或非共轭体系,包含苯环和杂环结构以及硫、锡、铝、锌、稀土、过渡金属、重金属等元素;金属层所用材料成分由金属锂、硼、钠、钙、镁、铍、钡、钾、铝、金、银及其氧化物构成,或者由所述金属及其合金构成。薄膜制备采用现有技术,对于高分子薄膜,采用如真空热蒸发、旋转涂覆、镀膜、印刷、喷墨打印、喷涂、等离子体聚合等;对于金属,采用如真空热蒸发、磁控溅射、电子束蒸发等。

所述电致多色发光显示的高分子薄膜器件更具体的制备方法包括如下步骤:

(1) 在透明导电电极衬底上,用旋转涂覆、印刷、或喷涂方法制备透明电极修饰或空穴传输或空穴注入高分子层;

(2) 用旋转涂覆、印刷、或喷涂方法制备第一高分子层;

(3) 用真空蒸镀、或溅射方法制备第一金属层;

(4) 用旋转涂覆、印刷、或喷涂方法制备第二高分子层;

(5) 用真空蒸镀、或溅射方法制备第二金属层;

(6) 用旋转涂覆、印刷、或喷涂方法制备第三高分子层;

(7) 用真空蒸镀、或溅射方法制备第三金属层。

用不透气的封装盒盖住高分子层和金属层,并用不透气的胶封严,使封装盒内与外界之间没有气体交换。

所述第一高分子层可以是发蓝光材料,第二高分子层可以是发绿光材料,第三高分子层可以是发红光材料,金属均是具有低功函数的金属,封装盒可以是不透气的玻璃、金属或陶瓷等材料。当第一、第二、和第三相对参考透明电

极加负电压时，可以观察到分别从第一、第二、和第三高分子层发出的蓝色、绿色和红色发光。

我们在如下的实验中取得成功。用聚芴衍生物(polyfluorene)作为蓝光发光材料，用聚对苯乙炔(P-PPV)作为绿光发光材料，用聚对苯乙炔衍生物(MEH-PPV)作为红色发光材料，均采用旋转涂覆的方法制备高分子薄膜，得到的发射光谱，如图2。图2说明本发明提出的技术路线能够实现多色或彩色发光。峰值位置为445nm的发光光谱是典型的蓝色发光，来自PF材料的特征发光；峰值位置为550nm的发光光谱是典型的绿色发光，来自P-PPV材料的特征发光；峰值位置为600nm的发光光谱是典型的红色发光，来自MEH-PPV材料的特征发光。这样，PF，P-PPV，MEH-PPV三种材料能够在层状薄膜结构中，在电场激发下，分别给出蓝色、绿色和红色发光。其特点是在同一衬底上可以同时实现红、绿、蓝色发光。进一步，通过控制红、绿、蓝各颜色的发光强度或辐射能量（如改变激发电压或电流或发光面积），可以实现各种光色，达到实现彩色发光的目的。

本发明创造的优点和效果：用旋转涂覆、印刷、喷涂等大面积制备高分子薄膜的技术和方法，通过制备多层功能高分子薄膜的途径和引入相应多层金属电极，用电压同时或分别控制不同金属电极，可获得不同颜色的电致发光。这种电致发光器件优点是充分利用高分子材料的容易加工特性，容易实现大面积薄膜的特点，通过器件结构设计，用简单工艺实现高分子彩色电致发光器件。这是一种能够实现红、绿、蓝多色、彩色高分子发光显示器件的新途径。在相同透明衬底上得到的红、绿、蓝三种颜色高分子电致发光样机。

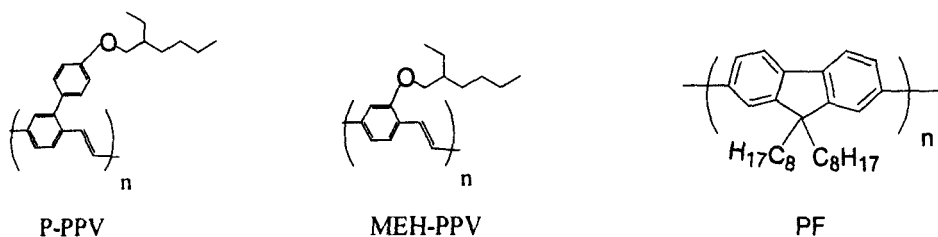
附图说明

图1 本发明电致多色发光显示的高分子薄膜结构示意图；

图2 本发明电致多色发光显示的高分子薄膜电致发光光谱。

具体实施方式

本发明最好的实施方式是采用 ITO 透明导电玻璃作为衬底，用旋转涂覆方法制备 PEDOT（聚苯胺衍生物）空穴传输层（厚度 70nm），在真空烘箱中加热 70°C，2 个小时。选择高发光效率，并具有空穴传输性的红（聚对本乙炔衍生物 MEHPPV）、绿（聚对本乙炔衍生物 P-PPV）和蓝（聚芴 PF）发光颜色的高分子材料，分子结构式如下：



将 MEHPPV、P-PPV 和 PF 溶解在甲苯溶剂中，分别制成 0.5mol/ml，1mol/ml 和 2mol/ml 的甲苯溶液，用旋转涂覆方法分别制备此三种高分子均匀薄膜。在 PEDOT 高分子薄膜上依次制成蓝色(PF)发光薄膜（厚度 60nm）、绿色(P-PPV)发光薄膜（厚度 50nm）和红色(MEH-PPV)发光薄膜(厚度 50nm)，在这三层发光高分子薄膜后面真空蒸镀低功函数的金属电极（Ca-4nm/Al-200nm 两种金属），这三层金属电极在垂直于薄膜方向上彼此互相不遮挡。在完成薄膜制备基础上，用玻璃板腐蚀制成的封装盒封严薄膜，目的是隔离空气，使高分子和金属薄膜材料在空气中不接触氧气，不被氧化，延长器件的使用寿命。在氮气或氩气气氛下，在金属电极与 ITO 电极（正极）之间施加电压，可以从 ITO 电极侧同时观察到蓝色、绿色和红色发光。

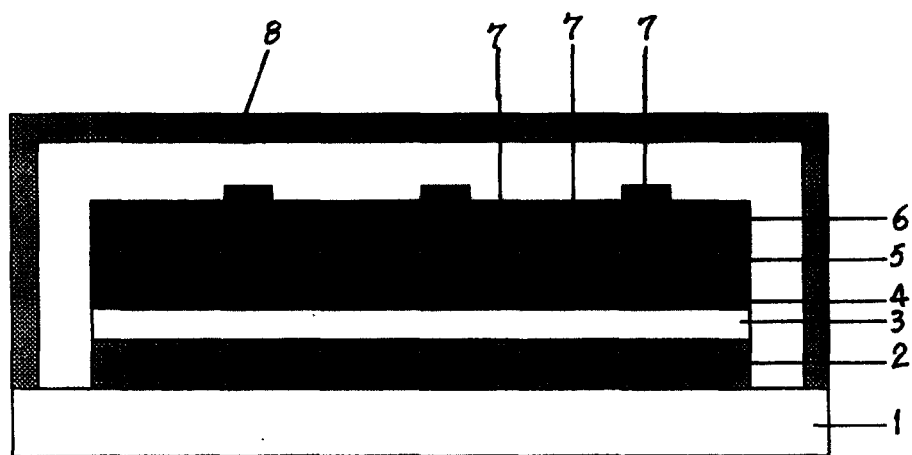


图 1

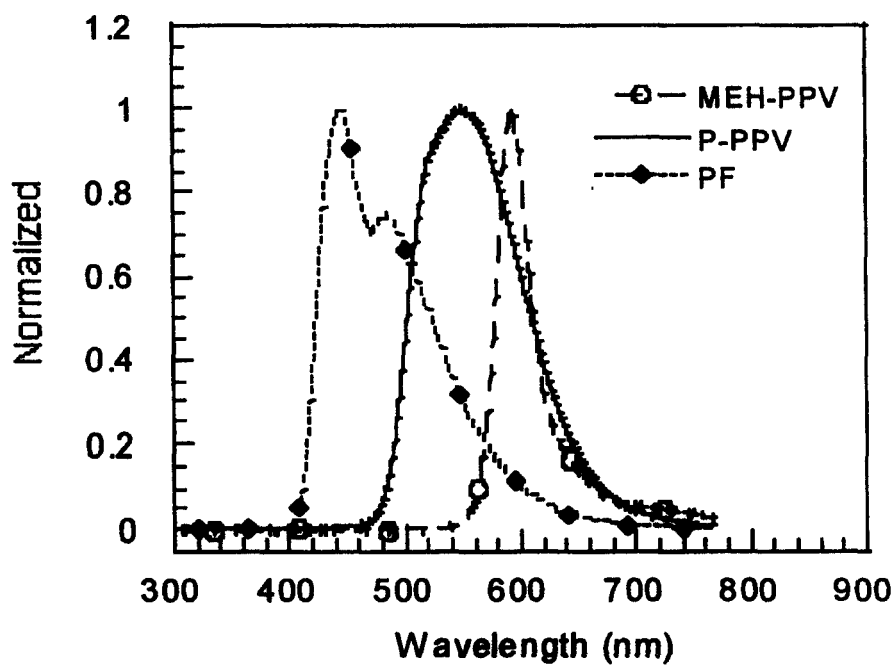


图 2

专利名称(译)	电致多色发光显示的高分子薄膜及其制备方法		
公开(公告)号	CN1210996C	公开(公告)日	2005-07-13
申请号	CN03113885.3	申请日	2003-03-10
[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)	广州新视界光电科技有限公司		
[标]发明人	彭俊彪 曹镛 杨伟 莫越奇 高维先		
发明人	彭俊彪 曹镛 杨伟 莫越奇 高维先		
IPC分类号	H05B33/10 H05B33/14		
代理人(译)	何燕玲 李本祥		
其他公开文献	CN1434670A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及电致多色发光显示的高分子薄膜及其制备方法，所述薄膜由透明衬底、透明电极、空穴传输层、多层高分子薄膜和金属电极薄膜依次层叠构成；在第一高分子层与第二高分子层之间、第二高分子层与第三高分子层之间，以及在第三高分子层上面各镀有金属层，从垂直于薄膜方向上观察，所有金属层彼此互相不遮挡，本发明通过调控电子和空穴载流子传输过程，利用宽禁带高分子发光材料的激发能容易向窄禁带高分子发光材料进行分子间能量转移机制实现彩色高分子发光显示；这种薄膜具有超薄、稳定、可调节发光颜色的效果和优点，可实现高分子彩色显示屏的制作。

