



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103904228 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201410107290. X

(22) 申请日 2014. 03. 21

(71) 申请人 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 刘南柳 许伟 王坚
刘会敏 孙圣

(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 51/50 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 51/56 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种喷墨打印有机电致发光显示器及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种喷墨打印有机电致发光显示器及其制备方法。所述显示器结构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, 发光层及金属阴极, 所述的发光层包含可溶性有机小分子和聚合物共混材料。本发明提出了可溶性有机小分子与聚合物共混作为打印溶液制备发光层, 发挥有机小分子高效率长寿命的特点, 且抑制有机小分子溶液干燥成膜的分相结晶现象, 在高沸点溶剂的共同作用下, 能有效控制溶液在子像素内自然干燥成膜的过程, 得到了均匀的发光层薄膜, 有效提高了喷墨打印显示屏的性能。本发明可为喷墨打印技术制备显示屏产品实现产业化提出一种可行的新途径。

1. 一种喷墨打印有机电致发光显示器,其特征在于,所述显示器结构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,发光层及金属阴极,所述的发光层包含可溶性有机小分子和聚合物共混材料。

2. 根据权利 1 所述的一种喷墨打印有机电致发光显示器,其特征在于,所述发光层包括蓝色发光层薄膜、红色发光层薄膜和绿色发光层薄膜;所述的蓝色发光层薄膜、红色发光层薄膜和绿色发光层薄膜由包含可溶性有机小分子和聚合物共混溶液通过喷墨打印技术喷涂而成。

3. 根据权利 2 所述的一种喷墨打印有机电致发光显示器,其特征在于,所述共混溶液的溶剂是甲苯、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。

4. 由权利要求 1 所述的一种喷墨打印有机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)旋转涂布制备空穴注入层后旋转涂布空穴传输层,再旋转涂布上蓝色可溶性有机小分子和聚合物共混材料,得到蓝色发光层薄膜,去除残留溶剂后,喷涂打印红色和绿色可溶性有机小分子和聚合物共混材料,即得红色发光层薄膜和绿色发光层薄膜,最后蒸镀上金属阴极,最后用环氧树脂粘贴玻璃封装片并进行紫外固化,得到一种喷墨打印有机电致发光显示器。

5. 根据权利要求 4 所述的一种喷墨打印有机电致发光显示器的制备方法,其特征在于,所述空穴注入层厚度为 40-80nm;所述空穴传输层厚度为 20-40nm。

6. 根据权利要求 4 所述的一种喷墨打印有机电致发光显示器的制备方法,其特征在于,步骤(1)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。

7. 根据权利要求 4 所述的一种喷墨打印有机电致发光显示器的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述有机小分子包括 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$, $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{acac}$ 或 G0;所述聚合物包括 PFO, P-PPV 或 MEH-PPV;所述小分子与聚合物的混合质量比为:蓝色发光材料按质量比 G0:PFO=3:1,红色发光材料按质量比 G0: $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{acac}$:MEH-PPV=10:1:2,绿色发光材料按质量比 G0: $\text{Ir}(\text{mppy})_3$:P-PPV=10:1:2;所述金属阴极包括金属、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;所述空穴注入层为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咪唑类化合物以及有机金属配合物薄膜。

一种喷墨打印有机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制备有机电致发光显示器的技术领域，具体涉及一种喷墨打印有机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。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，被认为是平板显示领域中最有发展前景、能推动聚合物显示器(PLED)产业化的一种低成本薄膜图案化制备技术。

[0003] 为了占领这个具有潜在低成本的新型市场，韩国三星电子、LG、日本的索尼以及美国杜邦等多家显示器公司都积极研究将平板显示制备工艺从蒸镀技术转移至喷墨打印技术上。自 1999 年日本爱普生公司(Seiko Epson)与英国剑桥显示科技(CDT)合作首次在国际平板显示会议(SID)上展出喷墨打印全彩色 PLED 显示屏后，喷墨打印 PLED 显示屏原型产品不断涌现，显示器从产品尺寸、像素分辨率、发光色纯度等方面都有了长足的进步。但是，至今为止，国际国内展出的喷墨打印 PLED 显示屏都只是原型产品，还没有走入市场实现商业化。

[0004] 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以及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。在喷墨打印制备全彩显示屏中，子像素内功能层薄膜质量是影响器件性能的关键因素。喷射到像素坑内的溶质量决定了子像素内的薄膜厚度，而控制溶液干燥成膜的过程，是形成均匀同一无针孔薄膜制备高性能器件的关键。但是，聚合物溶液一般黏度大，液柱破裂长度较长，容易形成卫星液滴难以得到稳定的液滴。这不但影响液滴的精确定位，制约了分辨率的提高及大尺寸产品的生产；同时，还会影响像素内薄膜的均匀性而使产品成品率低，生产成本居高不下，掩盖了喷墨打印技术的低成本优势。

[0005] 可溶性小分子发光材料的研发问世开辟了喷墨打印制备 OLED 显示器的新途径。日本的 Seiko Epson 公司、Fujimi 公司以及美国杜邦显示等多家研究机构研制出了可溶性小分子发光材料，其发光效率、亮度以及寿命等方面都取得了突破性进展 [Kim M. N., Cho I. S., Park B., et al. Highly Efficient Ink-jet Printed Small Molecular

Phosphorescent OLED. SID 09 Digest, 2009: 1734-1736; Mackenzie D., Shin J. H., Zhang J., et al. Printed, Doped Flexible P-OLED Displays and Lighting. SID 09 Digest, 2009: 20-24]。但是,由于小分子溶液一般黏度和表面张力较小,喷墨打印喷射出的液滴在像素坑内自然干燥成膜时容易结晶分相而难以得到均匀同一的薄膜,喷墨打印这些高性能小分子材料制备的显示屏性能却不尽人意。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术存在的问题和难点,提供了一种喷墨打印有机电致发光显示器。通过调节材料的配比,利用有机小分子与聚合物分子间的相互作用,改善聚合物长链易堵针孔的缺点,并能适当缩短溶液柱的断裂长度,提高溶液的可打印性,在喷墨打印时很容易得到稳定的液滴;同时,通过调控溶液干燥成膜过程中分子的聚集态,有效抑制了有机小分子成膜时的结晶与分相,从而制备均匀同一的高质量功能层薄膜。另外,本发明还可以通过可溶性小分子与高分子溶液共混,充分利用小分子材料高效率长寿命的特点,得到高性能的有机小分子与高分子杂化电致发光显示屏。

[0007] 上述显示器,其结构由透明衬底(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(HIL),空穴传输层(HTL),发光层(EML),金属阴极(Cathode)构成(见图1)。

[0008] 上述显示器,所述透明衬底是玻璃(Glass)、石英等硬质材料或是塑料薄膜、纸质纤维等柔性材料。

[0009] 上述显示器,所述透明电极层是金属或金属氧化物层,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)。

[0010] 上述显示器,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。

[0011] 上述显示器,所述空穴注入层由以碳或硅做主链的共轭或非共轭高电导体系构成的薄膜;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。

[0012] 上述显示器,所述空穴传输层可以是具有低电离能的芳香族三胺类化合物或咪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咪唑薄膜。

[0013] 上述显示器,所述发光层包括蓝色发光层薄膜、红色发光层薄膜和绿色发光层薄膜;蓝色发光层薄膜可以是一种聚合物薄膜,也可以是两种或三种有机高分子、有机小分子共混薄膜;所述的蓝色发光层薄膜、红色发光层薄膜与绿色发光层薄膜由包含可溶性有机小分子和聚合物共混溶液通过喷墨打印技术喷涂而成,红色发光实施材料可以是有机小分子树枝状荧光化合物G0(结构见图2)与聚对苯乙炔衍生物(MEH-PPV,结构见图2)按比例(质量比10:1)共混,或也可以是有机小分子树枝状荧光化合物G0与铱的配合物磷光小分子 $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{acac}$ (结构见图2)及MEH-PPV按比例(质量比10:1:2)共混,或也可以是有机小分子树枝状荧光化合物G0与铱的配合物磷光小分子 $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{acac}$ 及聚苯乙烯(PS,结构见图2)按比例(质量比100:10:1)共混;绿色发光实施材料可以是有机小分子树枝状荧光化合物G0与聚对苯乙炔衍生物(P-PPV,结构见图2)按比例(质量比10:1)共混,或也可以是有机小分子树枝状荧光化合物G0与铱的配合物磷光小分子 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ (结构见图2)及P-PPV按比例(质量比10:1:2)共混,或也可以是有机小分子树枝状荧光化合物G0与铱的配

合物磷光小分子 Ir(mppy)₃ 及聚苯乙烯(PS) 按比例(质量比 100:10:1) 共混。

[0014] 上述显示器,所述蓝色、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。

[0015] 上述显示器,所述蓝色发光层薄膜可以通过旋涂技术、条缝涂布、帘式涂布、丝网印刷、提拉技术以及喷墨打印技术等湿法技术制备的薄膜。

[0016] 上述显示器,所述蓝色、红色以及绿色发光层薄膜可以通过喷墨打印技术实现彩色图案化的薄膜。

[0017] 一种喷墨打印有机电致发光显示器的制备方法,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)旋转涂布制备空穴注入层后旋转涂布空穴传输层,再旋转涂布上蓝色可溶性有机小分子和聚合物共混材料,得到蓝色发光层薄膜,去除残留溶剂后,喷涂打印红色和绿色可溶性有机小分子和聚合物共混材料,即得红色发光层薄膜和绿色发光层薄膜,最后蒸镀上金属阴极,最后用环氧树脂粘贴玻璃封装片并进行紫外固化,得到一种喷墨打印有机电致发光显示器,所述空穴注入层厚度为 40-80nm;所述空穴传输层厚度为 20-40nm。

[0018] 本发明的优点和效果:本发明所提出的将可溶性有机小分子与聚合物共混形成喷墨打印溶液,由于有机小分子与高分子长链间的作用,缩短了液柱断裂长度,改善了高分子长链易堵针孔的状况,从而调控了喷墨打印液滴的稳定性,使液滴能准确注入到相应的子像素坑内;同时,有机小分子溶液干燥成膜过程中的结晶分相也因为高分子长链的干扰而得到有效抑制,并通过高低沸点溶剂共混,能有效调控溶液干燥成膜过程,得到均匀同一的薄膜,高效率长寿命的有机小分子材料使喷墨打印的有机小分子聚合物杂化显示屏性能得到显著提高。因此,本发明提出的喷墨打印有机小分子聚合物杂化显示屏的方法可能提供了一种能使喷墨打印全彩显示屏走入市场实现产品化的有效途径。

[0019]

附图说明

[0020] 图 1 是喷墨打印制备 OLED 全彩显示器结构示意图。

[0021] 图 2 是本发明所使用的材料分子结构式。

[0022] 图 3 是喷墨打印制备的有机小分子聚合物平板显示屏照片。

[0023]

具体实施方式

[0024] 实施例 1

选用图 1 所示的喷墨打印显示屏结构,采用已图案化了的 ITO 透明导电玻璃作为衬底,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,然后在百级超净台上旋转涂布制备 PEDOT:PSS(聚苯胺衍生物)空穴注入层,厚度为 40-80nm,在氮气环境下 200 摄氏度加热 10 分钟,待其冷却后在氮气手套箱中旋转涂布 PVK(聚乙烯咔唑,结构见图 2)空穴传输层,溶剂为氯苯,薄膜厚度约 40nm。接着旋转涂布蓝光缓冲层(buffer layer)即蓝色发光层薄膜,缓冲层材料选用树枝状化合物 G0 与蓝光聚芴 PF0(结构见图 2)

按质量比 G0:PF0=3:1 共混,溶剂为 *p*-二甲苯,薄膜厚度为 60-80nm。因为 PVK 层在 *p*-二甲苯中溶解度很低,所以在旋涂蓝色缓冲层时不会被溶解以致损坏。然后在氮气环境中 140 摄氏度加热 30 分钟,去除残留溶剂,冷却后,在空气中喷墨打印红色和绿色有机小分子聚合物共混材料,红色发光溶液所用配比为 G0: Ir(piq)₂acac:MEH-PPV=10:1:2 (质量比),绿色发光溶液所以配比为 G0: Ir(mppy)₃:P-PPV=10:1:2(质量比),磷光材料所用溶剂是氯苯,其余为 *p*-二甲苯,然后入真空蒸镀腔室,在真空度达 3×10^{-4} Pa 以下时蒸镀 Ba/Al 阴极,最后用环氧树脂粘贴玻璃封装片并进行紫外固化。图 3 是喷墨打印制备的有机小分子聚合物平板显示屏点亮的照片,利用有机小分子与聚合物的共混溶液,采用喷墨打印工艺,实现了溶液法制备有机小分子聚合物显示屏。

[0025] 实施例 2

重复实施例 1,喷墨打印红色发光溶液所用配比为 G0: Ir(piq)₂acac:PS=100:10:1(质量比),绿色发光溶液所用配比为 G0: Ir(mppy)₃:PS=100:10:1 (质量比),其他条件不变。

[0026] 实施例 3

重复实施例 1,喷墨打印所用红色发光溶液为 G0: MEH-PPV=10:1 (质量比),绿色发光溶液为 G0: P-PPV=10:1 (质量比),其他条件不变。

[0027] 实施例 4

重复实施例 1,蓝色缓冲层选用树枝状化合物 G0 与蓝光聚芴 PF0 以及聚苯乙烯 PS 按 G0:PF0:PS=3:1:0.03 (质量比)共混溶液,其他条件不变。

[0028] 实施例 5

重复实施例 4,喷墨打印红色发光溶液所用配比为 G0: Ir(piq)₂acac:PS=100:10:1(质量比),绿色发光溶液所用配比为 G0: Ir(mppy)₃:PS=100:10:1 (质量比),其他条件不变。

[0029] 实施例 6

重复实施例 4,喷墨打印所用红色发光溶液为 G0: MEH-PPV=10:1 (质量比),绿色发光溶液为 G0: P-PPV=10:1 (质量比),其他条件不变。

[0030] 实施例 7

重复实施例 1,喷墨打印红绿色发光溶液所用溶剂按体积比 1:1 加入 3,4-二甲基茴香醚(DMA),其他条件不变。

[0031] 实施例 8

重复实施例 2,喷墨打印红绿色发光溶液所用溶剂按体积比 1:1 加入 3,4-二甲基茴香醚(DMA),其他条件不变。

[0032] 实施例 9

重复实施例 3,喷墨打印红绿色发光溶液所用溶剂按体积比 1:1 加入 3,4-二甲基茴香醚(DMA),其他条件不变。

[0033] 实施例 10

重复实施例 4,喷墨打印红绿色发光溶液所用溶剂按体积比 1:1 加入 3,4-二甲基茴香醚(DMA),其他条件不变。

[0034] 实施例 11

重复实施例 5,喷墨打印红绿色发光溶液所用溶剂按体积比 1:1 加入 3,4-二甲基茴香醚(DMA),其他条件不变。

[0035] 实施例 12

重复实施例 6, 喷墨打印红绿色发光溶液所用溶剂按体积比 1:1 加入 3, 4- 二甲基茴香醚(DMA), 其他条件不变。

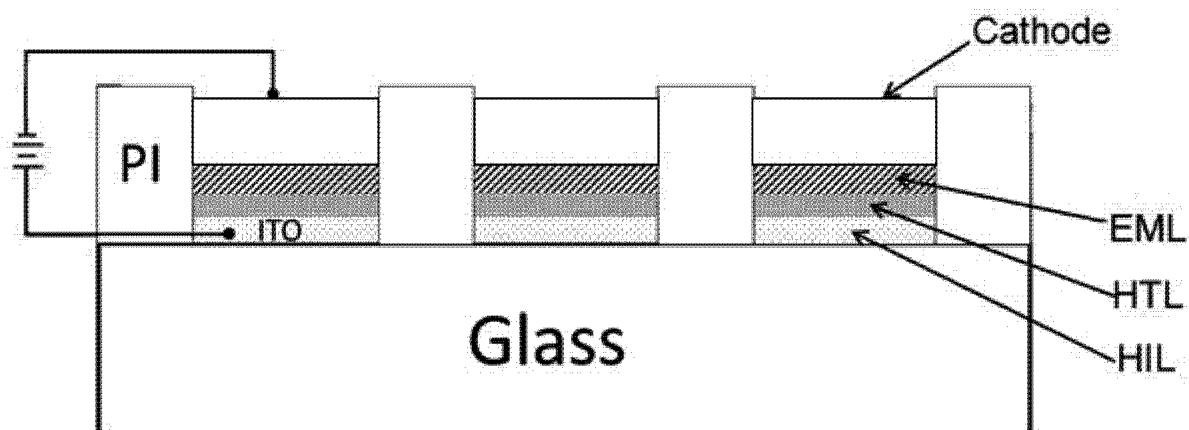


图 1

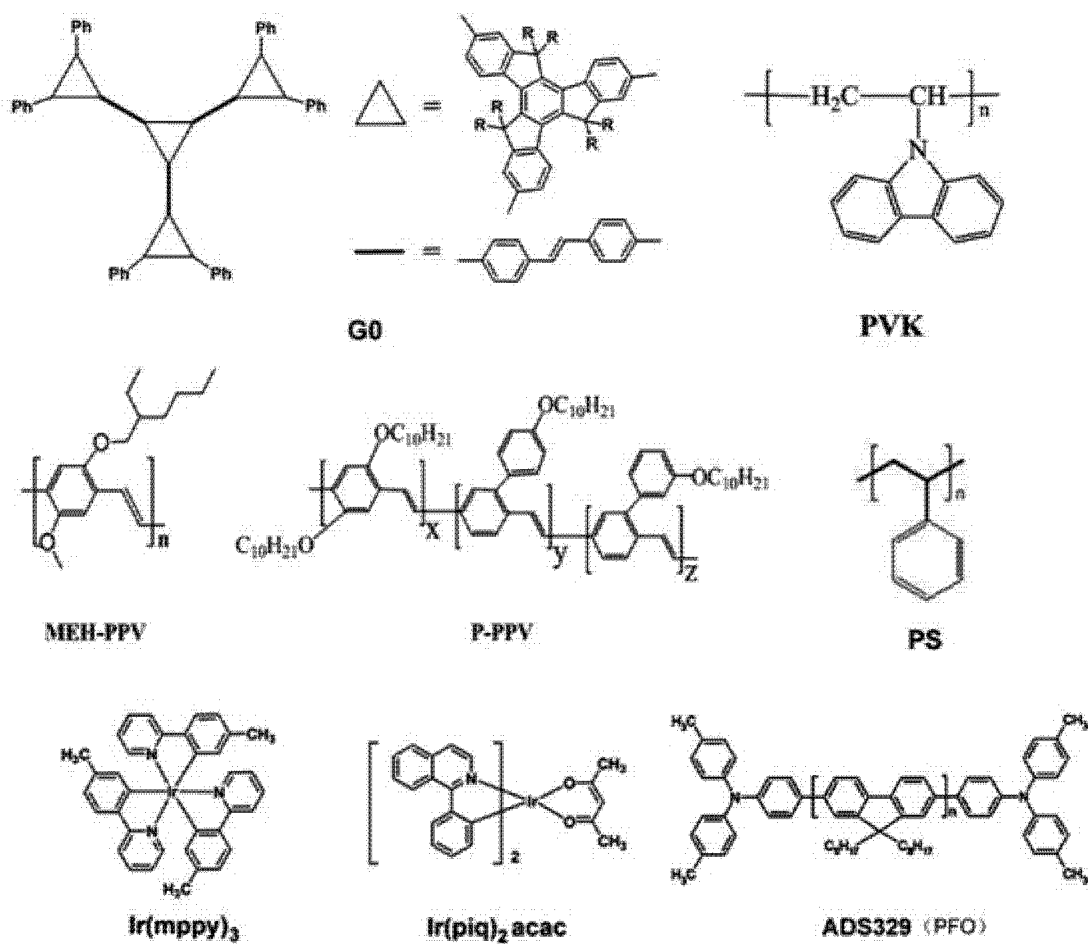


图 2

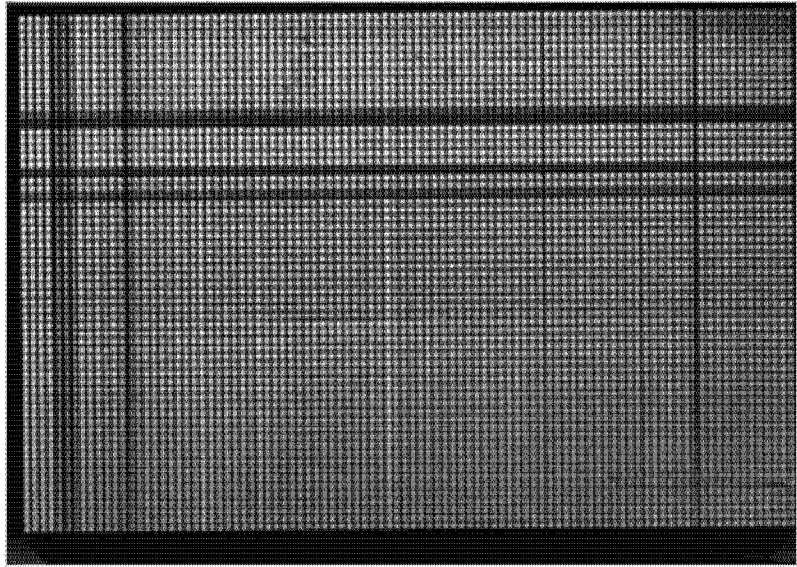


图 3

专利名称(译)	一种喷墨打印有机电致发光显示器及其制备方法		
公开(公告)号	CN103904228A	公开(公告)日	2014-07-02
申请号	CN201410107290.X	申请日	2014-03-21
[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	彭俊彪 刘南柳 许伟 王坚 刘会敏 孙圣		
发明人	彭俊彪 刘南柳 许伟 王坚 刘会敏 孙圣		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5024 H01L51/0005 H01L51/0007 H01L51/0037 H01L51/0039 H01L51/0042 H01L51/0095 H01L51/5012 H01L51/0032 H01L51/56		
代理人(译)	何淑珍		
其他公开文献	CN103904228B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种喷墨打印有机电致发光显示器及其制备方法。所述显示器结构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，发光层及金属阴极，所述的发光层包含可溶性有机小分子和聚合物共混材料。本发明提出了可溶性有机小分子与聚合物共混作为打印溶液制备发光层，发挥有机小分子高效率长寿命的特点，且抑制有机小分子溶液干燥成膜的分相结晶现象，在高沸点溶剂的共同作用下，能有效控制溶液在子像素内自然干燥成膜的过程，得到了均匀的发光层薄膜，有效提高了喷墨打印显示屏的性能。本发明可为喷墨打印技术制备显示屏产品实现产业化提出一种可行的新途径。

