



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110034242 A

(43)申请公布日 2019.07.19

(21)申请号 201910249018.8

(22)申请日 2019.03.29

(71)申请人 武汉华星光电半导体显示技术有限公司

地址 430079 湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道666号光谷生物创新园C5栋305室

(72)发明人 张月

(74)专利代理机构 深圳翼盛智成知识产权事务所(普通合伙) 44300

代理人 黄威

(51)Int.Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

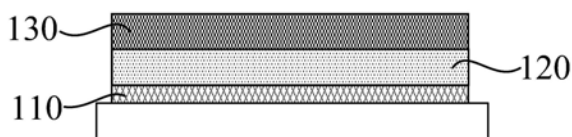
(54)发明名称

有机电致发光器件、导电膜材料的制备方法和显示面板

(57)摘要

一种有机电致发光器件,具有一阳极,其中,所述阳极包括至少一层第一膜层,所述第一膜层由部分还原的氧化石墨烯制成。

100



1. 一种有机电致发光器件,具有一阳极,其特征在于,所述阳极包括至少一层第一膜层,所述第一膜层由部分还原的氧化石墨烯制成。

2. 如权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述阳极包括:两层所述第一膜层,以及夹设于所述两层第一膜层之间的一金属银层。

3. 如权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件还包括:一阴极,以及夹设于所述阳极与所述阴极之间的一发射层。

4. 如权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件还包括至少一有机层,所述有机层为空穴注入层、空穴传输层、电子传输层或电子注入层。

5. 一种导电膜材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

制备氧化石墨烯的步骤;以及,

制备部分环氧的氧化石墨烯有机分散液的步骤。

6. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述制备氧化石墨烯的步骤包括:

S101:向浓硫酸中加入鳞片石墨和硝酸钠,在冰水水浴条件下搅拌;

S102:接着向反应体系中加入高锰酸钾,在冰水水浴条件下搅拌;

S103:在36℃水浴条件下,使反应体系中温反应完全后,向反应体系缓慢加入高纯水;

S104:在98℃沸水水浴条件下搅拌完全后,再加入高纯水终止反应;

S105:以双氧水氧化反应体系中的残留氧化物;以及,

S106:洗涤至无硫酸根离子检出为止,蒸发干燥后获得备氧化石墨烯。

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤S101和S102中,所述浓硫酸的浓度为98%,鳞片石墨、硝酸钠与高锰酸钾的质量比为2:1:9,并且每100ml浓硫酸中4g鳞片石墨;步骤S103中,按照每克鳞片石墨添加90ml高纯水的比例,向反应体系缓慢加入高纯水;以及,步骤S106中,以盐酸对反应体系进行离心洗涤,直至无硫酸根离子检出为止。

8. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述制备部分环氧的氧化石墨烯有机分散液的步骤包括:

S201:将氧化石墨烯充分分散于N-甲基吡咯烷酮中;

S202:向反应体系中加入抗坏血酸,超声或磁力搅拌下进行还原反应;以及,

S203:使反应体系在静置下进行还原反应后,获得部分还原的氧化石墨烯有机分散液。

9. 如权利要求8所述的制备方法,其特征在于,步骤S201中,每100ml N-甲基吡咯烷.酮中分散10mg氧化石墨烯;步骤S202中,所述抗坏血酸与氧化石墨烯的质量比为1:1。

10. 一种显示面板,其特征在于,所述显示面板包括:基板和复数个设置于所述基板一表面上的如权利要求1所述的有机电致发光器件。

有机电致发光器件、导电膜材料的制备方法和显示面板

技术领域

[0001] 本发明涉及显示技术领域,特别涉及一种有机电致发光器件及该有机电致发光器件使用的导电膜材料的制备方法和应用该有机电致发光器件的显示面板。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Diode,OLED)因具有自发光、低能耗、宽视角、色彩丰富、快速响应及可制备柔性屏等诸多优异特性,被认为是最有发展前途的新一代显示技术。

[0003] 图1所示的是一种传统有机电致发光器件的结构示意图。如图1所示,该传统有机电致发光器件由下至上依次包括:基板1,阳极2,有机发光层3,以及阴极4。其中,基板1通常为硬屏玻璃基板,而阳极2通常为氧化铟锡(ITO)层。或者,如图1所示的,所述阳极2包括第一ITO层21,金属银层22和第二ITO层。

[0004] 然而,随着互联网、物联网的冲击,大连接时代的智慧生活已经快速触及消费者。新型显示技术在和移动互联、智慧互联的相互融合促进中,迎来了“泛在屏”时代。因此,对于柔性显示、透明显示的需求日益增加。

[0005] 然而,随着ITO原材料的资源越来越紧缺,使得使用ITO的显示器件的制造成本越来越高。同时,由于ITO不耐酸且易脆,因而无法在柔性显示上获得广泛应用。

[0006] 因此,有必要提供一种新的有机电致发光器件,以克服上述缺陷。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种有机电致发光器件,以部分还原的氧化石墨烯作为电极材料,利用其优异的电学性能和光学性能,以及超大的比表面积和,使得有机电致发光器件可以广泛应用于柔性显示中。此外,在本发明中,还利用部分还原的氧化石墨烯所具有的突出导热性能,有效地传导有机电致发光器件的内部热量,从而有效延长了有机电致发光器件的使用寿命。

[0008] 为了达到上述目的,根据本发明的一方面,提供一种有机电致发光器件,具有一阳极,其特征在于,所述阳极包括至少一层第一膜层,所述第一膜层由部分还原的氧化石墨烯制成。

[0009] 在本发明一实施例中,所述阳极包括:两层所述第一膜层,以及夹设于所述两层第一膜层之间的一金属银层。

[0010] 在本发明一实施例中,所述有机电致发光器件还包括:一阴极,以及夹设于所述阳极与所述阴极之间的一发射层。

[0011] 在本发明一实施例中,所述有机电致发光器件还包括至少一有机层,所述有机层为空穴注入层、空穴传输层、电子传输层或电子注入层。

[0012] 在本发明一优选实施例中,所述有机电致发光器件包括空穴注入层和/或空穴传输层,所述空穴注入层和/或空穴传输层设置于所述阳极与所述发射层之间。优选地,当所

述有机电致发光器件包括空穴注入层和空穴传输层时,所述空穴注入层设置于所述阳极与所述发射层之间,所述空穴传输层设置于所述空穴注入层与所述发射层之间。

[0013] 在本发明一优选实施例中,所述有机电致发光器件包括电子传输层和/或电子注入层,所述电子传输层和/或电子注入层设置于所述发射层与所述阴极之间。优选地,当所述有机电致发光器件包括电子传输层和电子注入层时,所述电子传输层设置于所述发射层与所述阴极之间,所述电子注入层设置于所述电子传输层与所述阴极之间。

[0014] 本领域技术人员可以理解的是,如无特殊说明,本发明所述有机电致发光器件的各功能层由本领域常规材料通过本领域常规工艺形成。此外,可以根据实际工艺要求增加或减少部分功能层。此外,本发明所述有机电致发光器件还可以包括一本领域常规的封装层。

[0015] 根据本发明的另一方面,提供一种导电膜材料的制备方法,包括:制备氧化石墨烯的步骤;制备部分环氧的氧化石墨烯有机分散液的步骤。

[0016] 在本发明一实施例中,所述制备氧化石墨烯的步骤包括:S101:向浓硫酸中加入鳞片石墨和硝酸钠,在冰水水浴条件下搅拌;S102:接着向反应体系中加入高锰酸钾,在冰水水浴条件下搅拌;S103:在36℃水浴条件下,使反应体系中温反应完全后,向反应体系缓慢加入高纯水;S104:在98℃沸水水浴条件下搅拌完全后,再加入高纯水终止反应;S105:以双氧水氧化反应体系中的残留氧化物;以及,S106:洗涤至无硫酸根离子检出为止,蒸发干燥后获得备氧化石墨烯。

[0017] 在本发明一实施例中,步骤S101和S102中,所述浓硫酸的浓度为98%,鳞片石墨、硝酸钠与高锰酸钾的质量比为2:1:9,并且每100ml浓硫酸中4g鳞片石墨;步骤S103中,按照每克鳞片石墨添加90ml高纯水的比例,向反应体系缓慢加入高纯水;以及,步骤S106中,以盐酸对反应体系进行离心洗涤,直至无硫酸根离子检出为止。

[0018] 在本发明一实施例中,所述制备部分环氧的氧化石墨烯有机分散液的步骤包括:S201:将氧化石墨烯充分分散于N-甲基吡咯烷酮中;S202:向反应体系中加入抗坏血酸,超声或磁力搅拌下进行还原反应;以及,S203:使反应体系在静置下进行还原反应后,获得部分还原的氧化石墨烯有机分散液。

[0019] 在本发明一实施例中,步骤S201中,每100ml N-甲基吡咯烷酮中分散10mg氧化石墨烯;步骤S202中,所述抗坏血酸与氧化石墨烯的质量比为1:1。

[0020] 根据本发明的另一方面,还提供上述有机电致发光器件的制备方法,包括:提供一成膜基板的步骤;制备导电膜材料的步骤;以及,在所述成膜基板上形成阳极的步骤。

[0021] 在本发明一实施例中,在所述成膜基板上形成阳极的步骤中,通过真空旋涂将获得的部分环氧的氧化石墨烯有机分散液旋涂于所述成膜基板上,烘烤后即得阳极。

[0022] 在本发明一实施例中,所述有机电致发光器件的制备方法还包括:对获得的所述阳极进行刻蚀的步骤。

[0023] 在本发明一实施例中,所述有机电致发光器件的制备方法的制备方法还包括:在所述阳极上形成所述发射层的步骤,以及,在所述发射层上形成所述阴极的步骤。

[0024] 根据本发明的另一方面,还提供一种显示面板,包括:基板和复数个设置于所述基板一表面上的上述任意一种有机电致发光器件。

[0025] 在本发明一实施例中,所述显示面板还包括其他诸如薄膜封装层和封装盖板之类

的已知结构。

[0026] 在本发明一实施例中,所述基板为柔性基板,由聚对苯二甲酸乙二醇酯制成。或者,在本发明一实施例中,所述基板包括一由聚对苯二甲酸乙二醇酯制成的柔性衬底。

[0027] 经实验表明,单层部分还原的氧化石墨烯的透过率为97.7%,导热性能为5000W/m·K(约为金属材料的10倍以上),使得利用该材料制成的电极具有优异的电学性能和光学性能。因此,本发明所述的有机电致发光器件可以广泛应用于柔性显示中。

[0028] 此外,在本发明中,还利用部分还原的氧化石墨烯所具有的突出导热性能,有效地传导有机电致发光器件的内部热量,从而有效延长了有机电致发光器件的使用寿命。

附图说明

[0029] 图1是一传统有机电致发光器件的结构示意图;

[0030] 图2是根据本发明一实施例的有机电致发光器件的结构示意图;

[0031] 图3是根据本发明另一实施例的有机电致发光器件的结构示意图;

[0032] 图4是根据本发明另一实施例的有机电致发光器件的结构示意图;

[0033] 图5是根据本发明一实施例的显示面板的结构示意图。

具体实施方式

[0034] 以下,结合具体实施方式,对本发明的技术进行详细描述。应当知道的是,以下具体实施方式仅用于帮助本领域技术人员理解本发明,而非对本发明的限制。

[0035] 实施例1.有机电致发光器件

[0036] 在本实施例中,提供一有机电致发光器件100。如图2所示,所述有机电致发光器件100包括阳极110,设置于所述阳极110上的发射层120,以及设置于所述发射层120上的阴极130。

[0037] 在本实施例中,所述阳极110由部分还原的氧化石墨烯制成。

[0038] 所述阳极110材料的制备方法包括:制备氧化石墨烯的步骤和制备部分环氧的氧化石墨烯有机分散液的步骤。以下,详细描述所述阳极110的制备方法。本领域技术人员可以理解的是,以下制备方法仅作说明解释之用,而非对于本发明的限制。

[0039] 在本实施例中,采用改进型的Hummer's方法制备氧化石墨烯。具体步骤如下:

[0040] 1) 称取好1g鳞片石墨,0.5g硝酸钠(NaNO_3),4.5g高锰酸钾(KMnO_4);

[0041] 2) 量取25ml 98%的浓硫酸(H_2SO_4)置于250ml三口烧瓶中;

[0042] 3) 准备好冰水浴条件,将三口烧瓶放入冰水浴中先磁力搅拌10分钟;

[0043] 4) 依次将鳞片石墨、硝酸钠(NaNO_3)逐次少量倒入三口烧瓶,搅拌0.5h;

[0044] 5) 然后在1h内缓慢加入4.5g的高锰酸钾(KMnO_4),加完之后再搅拌0.5h;

[0045] 6) 在36℃温水浴条件下,对三口烧瓶进行2h的磁力搅拌;

[0046] 7) 中温反应结束后将三口烧瓶中紫绿色混合溶液缓慢倒入90ml高纯水中,再将新的混合液倒回原三口烧瓶中;

[0047] 8) 将装有混合液的三口烧瓶转移至98℃的沸水浴中,磁力搅拌18分钟;

[0048] 9) 缓慢加入60ml高纯水,终止反应;

[0049] 10) 缓慢加入25ml 30%双氧水(H_2O_2)还原残留氧化物;

- [0050] 11) 15分钟后加入40ml 10%稀盐酸(HCl)；
- [0051] 12) 将上述得到的混合溶液进行多次离心洗涤，直至通过检测其PH值约为7，氯化钡(BaCl₂)溶液检测无硫酸根离子(SO_4^{2-})的存在为止；
- [0052] 13) 将得到的棕黄色粘稠物移至聚四氟乙烯蒸发皿中，45℃干燥24h，得到氧化石墨(graphite oxide)。
- [0053] 该方法制得的氧化石墨烯具有品质好、无杂质、成品率高、成本低等优点。
- [0054] 在本实施例中，进一步采用两步还原法制备部分环氧的氧化石墨烯有机分散液，具体实施步骤如下：
- [0055] 1) 称取10mg氧化石墨烯，置于烧杯中；
- [0056] 2) 加入30ml N-甲基吡咯烷酮(N-Methyl pyrrolidone, NMP)，密封后通过超声或磁力搅拌交替进行，使得氧化石墨烯充分分散于N-甲基吡咯烷酮中；
- [0057] 3) 加入10mg的抗坏血酸，超声或磁力搅拌30分钟；
- [0058] 4) 静置24h，溶液逐渐变黑，得到部分还原的氧化石墨烯有机分散液。
- [0059] 经测定，获得的部分还原的氧化石墨烯有机分散液的浓度为1mg/ml。
- [0060] 在本实施例中，所述有机电致发光器件100的制备方法包括：提供一成膜基板的步骤；制备所述阳极110材料的步骤；以及，在所述成膜基板上形成阳极110的步骤。其中，在所述成膜基板上形成阳极的步骤中，通过真空旋涂将获得的部分环氧的氧化石墨烯有机分散液旋涂于所述成膜基板上，烘烤后即得阳极110。
- [0061] 本领域技术人员可以理解的是，还可以对获得的阳极110进行刻蚀以获得特定形状的阳极110。
- [0062] 此外，所述有机电致发光器件100的制备方法还包括：在所述阳极110上形成所述发射层120，以及，在所述发射层120上形成所述阴极130。
- [0063] 所述发射层120包括本领域任意已知的发光材料，以本领域已知的方式形成与所述阳极110上。
- [0064] 所述阴极130，采用锂、镁、钙、锶、铝、铟等功函数较低的金属或它们与铜、金、银的合金制成，例如但不限于，Al、Mg/Ag合金。或者，所述阴极330也可以是一金属与金属氟化物交替形成的电极层，例如但不限于，一由依次层叠的氟化锂及Al层组成的电极层。当然，所述阴极130也可以是由ITO或IZO制成。并且，所述阴极130可以以真空热蒸镀的方法形成。
- [0065] 本领域技术人员可以理解的是，所述成膜基板可以依据具体应用而选择一玻璃基板、一聚酰亚胺基板或一薄膜基板。在所述成膜基板上可以形成有经过前序若干工序的结构，例如可能有无机膜层、薄膜晶体管结构中的若干膜层或者已经形成完整的薄膜晶体管及走线，具体根据本工艺所对应要形成的膜层在整个工艺流程中的环节不同而不同。
- [0066] 实施例2. 有机电致发光器件
- [0067] 在本实施例中，提供一有机电致发光器件200。如图3所示，所述有机电致发光器件200包括阳极210，设置于所述阳极210上的发射层220，以及设置于所述发射层220上的阴极230。
- [0068] 与实施例1所述的有机电致发光器件100不同的是，本实施例所述的有机电致发光器件200的所述阳极210包括：两层由部分还原的氧化石墨烯制成的第一膜层211，以及夹设于所述两层第一膜层211之间的金属银层212。

[0069] 所述部分还原的氧化石墨烯的制备方法,以及所述有机电致发光器件200的制备方法,与实施例1相同,在此不再赘述。

[0070] 实施例3.有机电致发光器件

[0071] 在本实施例中,提供一有机电致发光器件300。如图4所示,所述有机电致发光器件300包括阳极310,设置于所述阳极310上的发射层320,以及设置于所述发射层320上的阴极330。

[0072] 在本实施例中,所述阳极310可以具有与实施例1中所述阳极110相同的结构,也可以具有与实施例2中所述阳极210相同的结构。

[0073] 在本实施例所述有机电致发光器件300中,可以包括至少一层有机层340,例如:空穴注入层、空穴传输层、电子传输层或电子注入层。

[0074] 如图4所示,所述有机电致发光器件300包括:设置于所述阳极310与所述发射层320之间的空穴注入层341,设置于所述空穴注入层341与所述发射层320之间的空穴传输层342,设置于所述发射层320与所述阴极330之间的电子传输层343,设置于所述电子传输层343与所述阴极330之间的电子注入层344。

[0075] 本领域技术人员可以理解的是,上述每一层结构所采用的材料均为本领域已知的,且这些材料的具体选择不影响本发明技术方案的实施及技术效果的获得。

[0076] 所述电子注入层344可以由例如但不限于 ZnO 、 TiO_2 或 Cs_2CO_3 制成,并通过真空热蒸镀的方法形成。

[0077] 所述电子传输层343可以由例如但不限于4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)或1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)制成,并通过真空热蒸镀的方法形成。

[0078] 所述空穴传输层342可以由例如但不限于芳香族二胺类化合物、芳香族三胺类化合物、咪唑类化合物、三苯胺类化合物、呋喃类化合物或螺形结构化合物制成,并通过真空热蒸镀的方法形成。

[0079] 实施例4.显示面板

[0080] 在本实施例中,提供一种显示面板400。如图5所示,所述显示面板400包括:一基板410和形成于所述基板410上的一发光器件层420。当然,所述显示面板400还包括其他诸如薄膜封装层和封装盖板之类的已知结构,例如,如图5所示,所述显示面板400还包括一本领域常规的薄膜封装层430。

[0081] 所述发光器件层420可以包括多个实施例1所述的有机电致发光器件100,或实施例2所述的有机电致发光器件200,或实施例3所述的有机电致发光器件300。

[0082] 本领域技术人员可以理解的是,所述基板410可以是一玻璃基板、一聚酰亚胺基板或薄膜基板,在所述基板410上形成有经过前序若干工序的结构,例如可能有无机膜层、薄膜晶体管结构中的若干膜层或者已经形成完整的薄膜晶体管及走线,具体根据本工艺所对应要形成的膜层在整个工艺流程中的环节不同而不同。

[0083] 在本实施例中,所述基板410由聚对苯二甲酸乙二醇酯制成。当然,所述基板410也可以是包括一由聚对苯二甲酸乙二醇酯制成的柔性衬底,以及形成于所述柔性衬底上的若干无机膜层、薄膜晶体管结构中的若干膜层或者已经形成完整的薄膜晶体管及走线。

[0084] 经实验表明,单层部分还原的氧化石墨烯的透过率为97.7%,导热性能为 $5000\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ (约为金属材料的10倍以上),使得利用该材料制成的电极具有优异的电学性能和光学

性能。因此,本发明所述的有机电致发光器件可以广泛应用于柔性显示中。

[0085] 此外,在本发明中,还利用部分还原的氧化石墨烯所具有的突出导热性能,有效地传导有机电致发光器件的内部热量,从而有效延长了有机电致发光器件的使用寿命。

[0086] 本发明已由上述相关实施例加以描述,然而上述实施例仅为实施本发明的范例。必需指出的是,已公开的实施例并未限制本发明的范围。相反地,包含于权利要求书的精神及范围的修改及均等设置均包括于本发明的范围内。

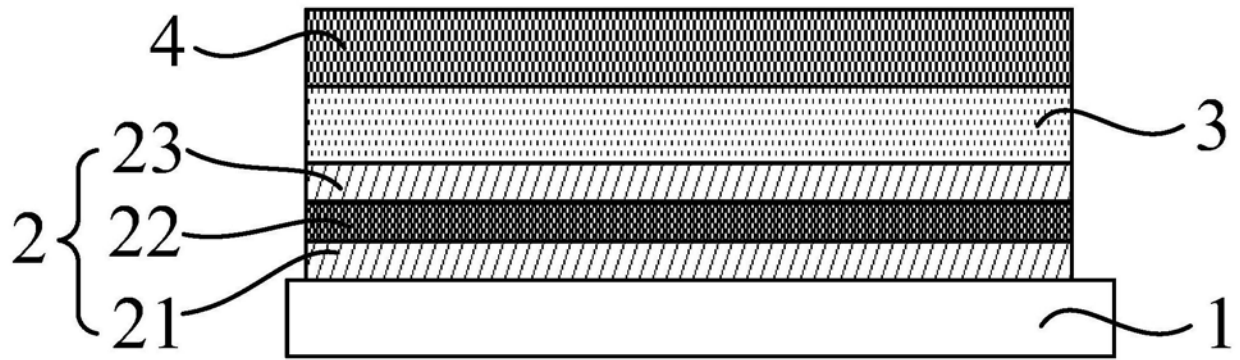


图1

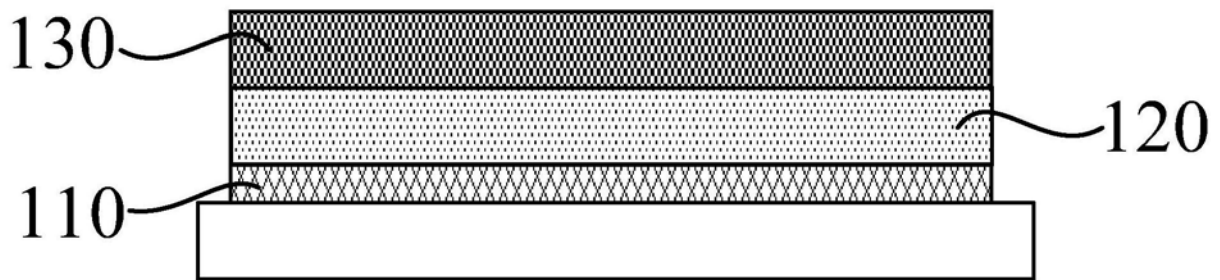
100

图2

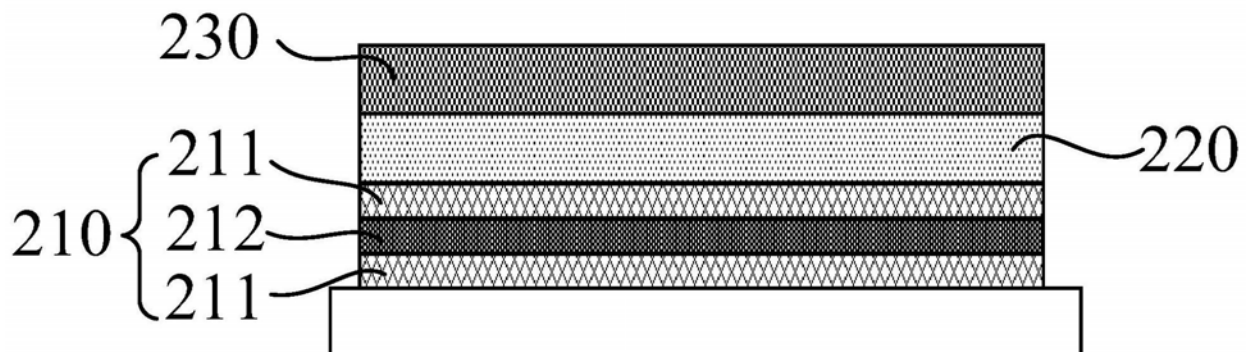
200

图3

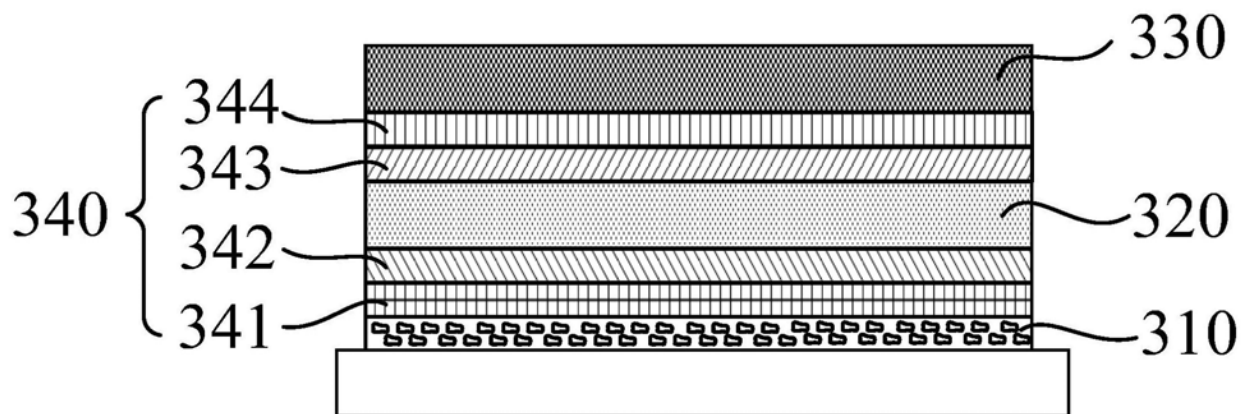
300

图4

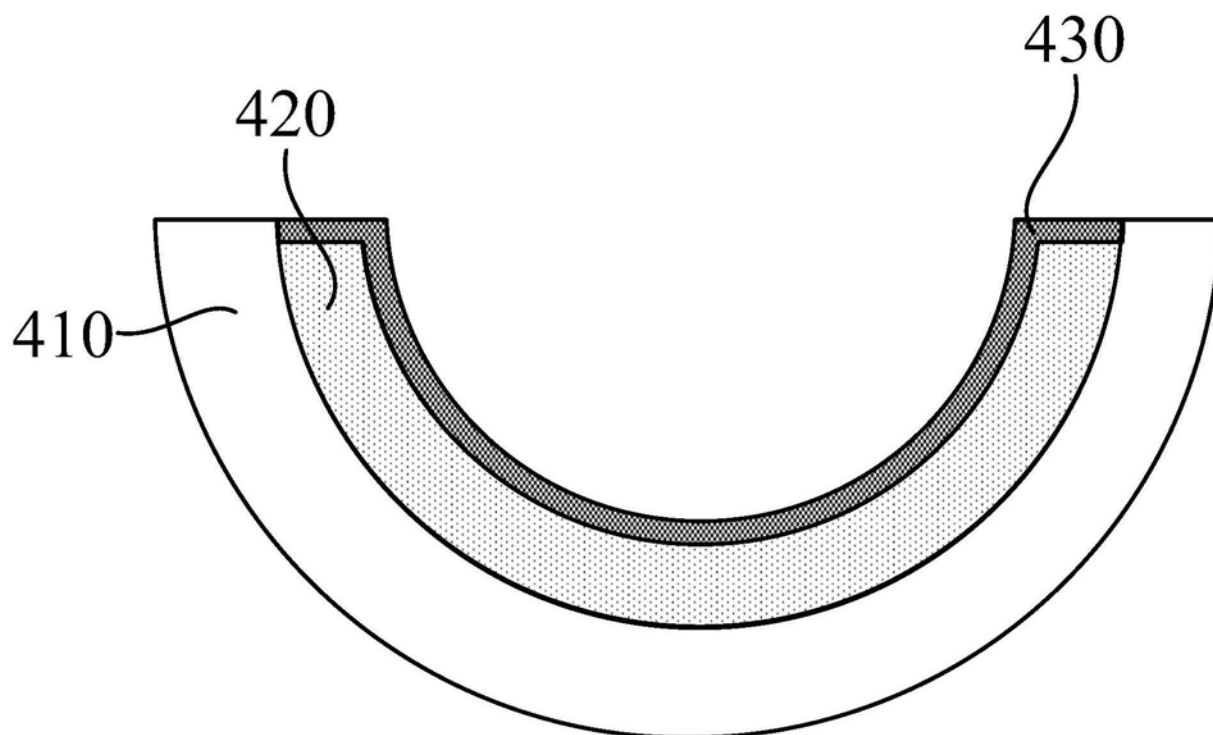
400

图5

专利名称(译)	有机电致发光器件、导电膜材料的制备方法和显示面板		
公开(公告)号	CN110034242A	公开(公告)日	2019-07-19
申请号	CN201910249018.8	申请日	2019-03-29
[标]发明人	张月		
发明人	张月		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/0021 H01L51/5206 H01L51/529 H01L51/56		
代理人(译)	黄威		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电致发光器件，具有一阳极，其中，所述阳极包括至少一层第一膜层，所述第一膜层由部分还原的氧化石墨烯制成。

100

