



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106025093 A

(43)申请公布日 2016. 10. 12

(21)申请号 201610581306.X

(22)申请日 2016.07.21

(71)申请人 京东方科技集团股份有限公司

地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路10号

申请人 合肥鑫晟光电科技有限公司

(72)发明人 贾文斌 朱飞飞

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 罗瑞芝 陈源

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

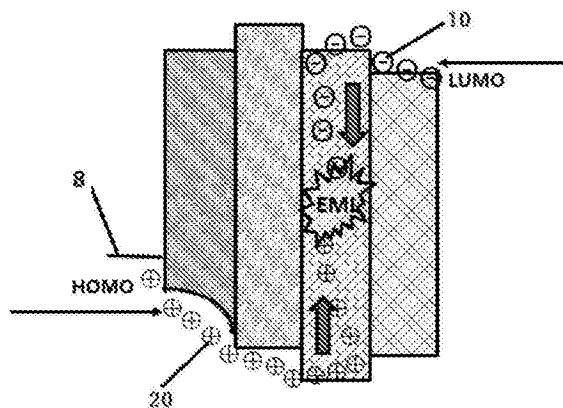
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

有机发光二极管及其制备方法、显示面板

(57)摘要

本发明属于显示技术领域,具体涉及有机发光二极管及其制备方法、显示面板。该有机发光二极管的制备方法在形成空穴传输层的步骤中,在形成所述空穴注入层的聚合物主体溶液中掺杂表面能比聚合物主体溶液表面能低、电离电势比聚合物主体溶液电离电势高的聚合物客体,所述聚合物主体溶液和所述聚合物客体能自组装,使得所述空穴注入层的HOMO从底部到顶部逐渐变大,降低所述空穴注入层与所述空穴传输层之间的能量位垒。该有机发光二极管的制备方法降低空穴注入层与空穴传输层之间的能量位垒,使得空穴更迅速有效的得以注入,提高了空穴注入的能力;避免了空穴在空穴注入层界面的积累,提高了有机发光二极管的发光效率和寿命,降低了OLED的驱动工作电压。



1. 一种有机发光二极管的制备方法, 所述有机发光二极管包括依次层叠设置的阴极、电子注入层、电子传输层、发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极, 其特征在于, 在形成空穴传输层的步骤中, 在形成所述空穴注入层的聚合物主体溶液中掺杂表面能比聚合物主体溶液表面能低、电离电势比聚合物主体溶液电离电势高的聚合物客体, 所述聚合物主体溶液和所述聚合物客体能自组装, 使得所述空穴注入层的HOMO从底部到顶部逐渐变大, 降低所述空穴注入层与所述空穴传输层之间的能量位垒。

2. 根据权利要求1所述的有机发光二极管的制备方法, 其特征在于, 所述空穴注入层中所述聚合物主体溶液和所述聚合物客体的自组装浓度从底部到顶部依次增大。

3. 根据权利要求1所述的有机发光二极管的制备方法, 其特征在于, 所述聚合物客体为全氟离子交联聚合物, 所述聚合物主体溶液为PEDOT:PSS。

4. 根据权利要求3所述的有机发光二极管的制备方法, 其特征在于, 全氟离子交联聚合物包括全氟甲基丙烯酸酯交联聚合物: $Rf-XOC(O)C(R)=CH_2$ (单体), $R=H$ 、 $-CH_3$, 氟乙烯、六氟丙烯、1,1-二氟乙烯, 三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯基交联氟烃离子聚合物。

5. 根据权利要求3所述的有机发光二极管的制备方法, 其特征在于, PEDOT:PSS的质量比为1:6, PEDOT/PSS/PFI的质量比为1:6:(1-7)。

6. 根据权利要求1所述的有机发光二极管的制备方法, 其特征在于, 所述空穴注入层的膜厚范围为50-100nm。

7. 根据权利要求1所述的有机发光二极管的制备方法, 其特征在于, 所述聚合物主体溶液掺杂所述聚合物客体的所述空穴注入层采用旋涂工艺成膜, 所述空穴注入层的旋涂速度范围为200-400r/min。

8. 根据权利要求1所述的有机发光二极管的制备方法, 其特征在于, 在大气环境下, 以175-185℃温度烘烤15-25分钟。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的有机发光二极管的制备方法, 其特征在于, 所述电子注入层采用氟化锂形成, 所述阴极采用铝形成。

10. 一种有机发光二极管, 包括依次层叠设置的阴极、电子注入层、电子传输层、发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极, 其特征在于, 采用权利要求1-9任一项所述的有机发光二极管的制备方法形成所述空穴注入层, 所述空穴注入层的HOMO从底部到顶部逐渐变大。

11. 一种显示面板, 其特征在于, 包括权利要求10所述的有机发光二极管。

有机发光二极管及其制备方法、显示面板

技术领域

[0001] 本发明属于显示技术领域,具体涉及一种有机发光二极管及其制备方法、显示面板。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(Organic Lighting-Emitting Diode,简称OLED)由于其自主发光、轻薄、色域好、功耗低、可做柔性等诸多优点,被认为是有望取代TFT-LCD(Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display)的新一代的显示技术。

[0003] 目前OLED的效率与寿命是决定OLED能否进入市场被人们接受的关键因素,也是OLED技术成熟的瓶颈。针对提高效率与寿命的问题,各大面板商、研究单位均做了很多研究,最大限度的保持空穴与电子的平衡,从而提高OLED的发光效率。由于大部分的材料的空穴传输速率远大于电子传输速率,导致在实际的旋涂工艺中很难保证其平衡,特别是目前主流的电子注入层、阴极采用LiF/Al后,阴极与电子传输层之间接触几乎是欧姆接触,电子注入也接近欧姆接触,欧姆接触可以让电子很顺利地注入,有机发光二极管的效率主要由空穴注入决定,而主流阳极ITO的功函数与空穴传输层的HOMO仍存在较大的带隙,导致空穴注入层效率低,空穴注入困难,起亮电压偏高等问题。

[0004] 可见,提高OLED的空穴注入效率成为目前有机发光二极管制备工艺中亟待解决的难题。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术中存在的上述不足,提供一种有机发光二极管及其制备方法、显示面板,该有机发光二极管制备方法能至少解决OLED的空穴注入效率的问题。

[0006] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是该有机发光二极管的制备方法,所述有机发光二极管包括依次层叠设置的阴极、电子注入层、电子传输层、发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极,在形成空穴传输层的步骤中,在形成所述空穴注入层的聚合物主体溶液中掺杂表面能比聚合物主体溶液表面能低、电离电势比聚合物主体溶液电离电势高的聚合物客体,所述聚合物主体溶液和所述聚合物客体能自组装,使得所述空穴注入层的HOMO从底部到顶部逐渐变大,降低所述空穴注入层与所述空穴传输层之间的能量位垒。

[0007] 优选的是,所述空穴注入层中所述聚合物主体溶液和所述聚合物客体的自组装浓度从底部到顶部依次增大。

[0008] 优选的是,所述聚合物客体为全氟离子交联聚合物,所述聚合物主体溶液为PEDOT:PSS。

[0009] 优选的是,全氟离子交联聚合物包括全氟甲基丙烯酸酯交联聚合物: $Rf-XOC(O)C(R)=CH_2$ (单体), $R=H$ 、 $-CH_3$,氟乙烯、六氟丙烯、1,1-二氟乙烯,三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯基交联氟烃离子聚合物。

- [0010] 优选的是, PEDOT:PSS的质量比为1:6, PEDOT/PSS/PFI的质量比为1:6:(1-7)。
- [0011] 优选的是, 所述空穴注入层的膜厚范围为50-100nm。
- [0012] 优选的是, 所述聚合物主体溶液掺杂所述聚合物客体的所述空穴注入层采用旋涂工艺成膜, 所述空穴注入层的旋涂速度范围为200-400r/min。
- [0013] 优选的是, 在大气环境下, 以175-185℃温度烘烤15-25分钟。
- [0014] 优选的是, 所述电子注入层采用氟化锂形成, 所述阴极采用铝形成。
- [0015] 一种有机发光二极管, 包括依次层叠设置的阴极、电子注入层、电子传输层、发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极, 采用上述的有机发光二极管的制备方法形成所述空穴注入层, 所述空穴注入层的HOMO从底部到顶部逐渐变大。
- [0016] 一种显示面板, 包括上述的有机发光二极管。
- [0017] 本发明的有益效果是: 该有机发光二极管的制备方法通过在聚合物主体溶液中掺杂表面能较低、电离电势较高的聚合物客体, 利用两种物质在阳极上面的自组装的性质, 从而使得空穴注入层的HOMO能级从底部到顶部逐渐变大, 降低空穴注入层与空穴传输层之间的能量位垒, 使得空穴更迅速有效的得以注入, 提高了空穴注入的能力; 其次避免了空穴在空穴注入层界面的积累, 减少了多余电子与激子的复合, 保持了电子与空穴之间的平衡, 大大的提高了有机发光二极管的发光效率和寿命及降低了驱动工作电压。

附图说明

- [0018] 图1为有机发光二极管的结构示意图;
- [0019] 图2为现有技术中有机发光二极管的发光层复合原理示意图;
- [0020] 图3本发明实施例1中有机发光二极管的发光层复合原理示意图;
- [0021] 图4为图3中有机发光二极管形成空穴注入层的混合物的自组装示意图;
- [0022] 图5为本发明实施例2中一种全氟离子交联聚合物的分子式;
- [0023] 图6为本发明实施例2中一种全氟离子交联聚合物的分子式;
- [0024] 图中:
- [0025] 1—玻璃基板, 2—阳极, 3—空穴注入层, 3-1—聚合物主体溶液, 3-2—聚合物客体, 4—空穴传输层, 5—发光层, 6—电子传输层, 7—电子注入层, 8—阴极;
- [0026] 10—电子; 20—空穴。

具体实施方式

- [0027] 为使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案, 下面结合附图和具体实施方式对本发明有机发光二极管及其制备方法、显示面板作进一步详细描述。
- [0028] 本发明的技术构思在于: 有机发光二极管的发光层其实就是空穴和电子的复合区域, 现有技术中的有机发光二极管由于欧姆接触能保证较高的电子注入和传输速度, 使得空穴注入和传输速度相对较低, 空穴和电子注入不平衡, 由于电子过多、空穴注入困难, 导致复合效率低形成瓶颈。本发明有机发光二极管及其制备方法通过改善空穴注入层与空穴传输层之间的能量位垒(使得能量位垒降低), 使得空穴可以顺利快速地注入, 提供更多的空穴和电子匹配, 从而使得发光层的效率提高, 还进一步使得OLED的工作电压得到降低。
- [0029] 实施例1:

[0030] 本实施例提供一种有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode,简称OLED)及其相应的制备方法,该有机发光二极管的制备方法通过降低空穴注入层与空穴传输层之间的能量位垒(有时也简称能垒),使得空穴更迅速有效的得以注入,提高了空穴注入的能力,解决了OLED的空穴注入效率的问题。

[0031] 如图1所示,该有机发光二极管包括依次层叠设置的阴极8(Cathode)、电子注入层7(Electron Injection Layer,简称HIL)、电子传输层6(Electron Transport Layer,简称HTL)、发光层5(Light-Emitting Layer,简称EML)、空穴传输层4(Hole Transport Layer,简称HTL)、空穴注入层3(Hole Injection Layer,简称HIL)和阳极2,其空穴注入层3的HOMO从底部到顶部逐渐变大。

[0032] 图1中,该有机发光二极管设置在玻璃基板上方,阳极2采用ITO(Indium Tin Oxide,氧化铟锡)材料形成,主客体掺杂的聚合物的空穴注入层3通过旋涂工艺形成,空穴传输层4、发光层5、电子传输层6采用不同的有机材料形成,电子注入层7采用氟化锂LiF材料形成,反射阴极8采用铝Al形成。

[0033] 在本实施例的有机发光二极管的制备方法,在形成空穴传输层4的步骤中,如图3所示,在形成空穴注入层3的聚合物主体溶液3-1中掺杂表面能比聚合物主体溶液表面能低、电离电势比聚合物主体溶液电离电势高的聚合物客体3-2,聚合物主体溶液3-1和聚合物客体3-2能自组装,使得空穴注入层3的HOMO从底部到顶部逐渐变大,降低空穴注入层3与空穴传输层4之间的能量位垒,本实施例中的基本结构单元即指聚合物客体3-2的分子。所谓自组装(self-assembly),是指基本结构单元(分子、纳米材料、微米或更大尺度的物质)自发形成有序结构的一种技术。在自组装的过程中,基本结构单元在基于非共价键的相互作用下自发的组织或聚集为一个稳定、具有一定规则几何外观的结构。通过降低空穴注入层3与空穴传输层4之间的能量位垒,使得空穴更迅速有效的得以注入,提高了空穴注入的能力。

[0034] 在本实施例的有机发光二极管的制备方法中,聚合物客体3-2为全氟离子交联聚合物,聚合物主体溶液3-1为PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸))。PEDOT:PSS通常为深蓝色液体,溶解后固含量范围为1.3~1.7%,在不同具体应用中参数会略有差别。图4所示为混合物在空穴注入层3的自组装原理示意图:可以看出:通过聚合物客体3-2和聚合物主体溶液3-1成分设置,使得表面能较低,电离电势较高客体(全氟离子交联聚合物等)在主体(PEDOT:PSS等)中,形成空穴注入层3的薄膜时客体浓度从底部到顶部逐渐上升,使得空穴注入层3的自组装浓度从底部到顶部依次增大,空穴注入层3的HOMO能级从底部到顶部逐渐变大,降低空穴注入层3与空穴传输层4之间的能量位垒。这里,表面能和电离电势的较高或较低是针对聚合物主体溶液3-1而言的,采用表面能相对聚合物主体溶液3-1低的多、电离电势相对聚合物主体溶液3-1高的多的聚合物客体3-2,自组装的效果更好;空穴注入层3的底部为在空穴侧靠近阳极2的一端,顶部为在空穴侧远离阳极2的一端,HOMO能级的分布受表面能和电离电势能决定。由于聚合物客体3-2相对聚合物主体溶液3-1电离电势较高,电离电势决定了其HOMO能级的绝对值,也就是从底部到顶部客体浓度越来越高,其相应的HOMO绝对值也越来越大。另外,与现有的有机发光二极管相比,由于空穴注入层3内的聚合物主体溶液和聚合物客体的自组装,空穴注入层3的内部形貌发生改变,外部形貌没改变。

[0035] 这里,全氟离子交联聚合物包括全氟甲基丙烯酸酯交联聚合物: $Rf-XOC(O)C(R)=CH_2$ (单体), $R=H$ 、 $-CH_3$,氟乙烯、六氟丙烯、1,1-二氟乙烯,三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯基交联氟烃离子聚合物。上述示例的聚合物客体3-2表面能较低,电离电势较高客体容易实现自组装。

[0036] 优选的是,PEDOT:PSS的质量比为1:6,PEDOT/PSS/PFI的质量比为1:6:(1-7)。通过设置聚合物客体3-2和聚合物主体溶液3-1的比例,容易实现自组装。

[0037] 由图2可看出现有的有机发光二极管结构中,采用LiF/Al分别作为电子注入层7和阴极8,阴极8与电子传输层6之间接触几乎是欧姆接触,电子10注入也接近欧姆接触,因此有机发光二极管的效率主要由空穴20注入决定。而空穴注入层3与空穴传输层4之间的HOMO能量位垒过大,导致空穴注入到空穴传输层4中存在一定障碍,导致有机发光二极管电压过大;其次在有机发光二极管工作时,空穴20不能迅速不断的从空穴注入层3传输到空穴传输层4,导致在空穴注入层3和空穴传输层4之间累积大量的空穴20,当电子10与空穴20在发光层5中复合时,多余的电子10会淬灭激子而降低了发光效率。

[0038] 而由图3可以看出,本实施例的有机发光二极管中,在空穴注入层3的聚合物主体溶液3-1(PEDOT:PSS等)中,掺杂表面能较低、电离电势较高的聚合物客体3-2(全氟离子交联聚合物等),通过两者的自组装,由于空穴注入层3的HOMO从底部到顶部逐渐变大,降低了空穴注入层3与空穴传输层4之间的能量位垒,降低阳极2与空穴注入层3之间的能量跨度,让空穴20更容易和更有效被注入,提高了空穴20注入的效率,降低了工作电压;其次,空穴20经过空穴传输层4在发光层5与电子10复合,保持空穴20与电子10的平衡,当空穴20与电子10在发光层5中复合的时候,避免空穴20在空穴注入层3界面的积累,减少了多余的电子10与激子的复合,大大的提高了有机发光二极管的发光效率和寿命。

[0039] 制备形成的有机发光二极管中,空穴注入层3的膜厚范围为50-100nm,优选膜厚为57nm。不同有机发光二极管中空穴注入层3厚度会略有区别,在该空穴注入层3的膜厚范围条件下,容易实现自组装。

[0040] 具体工艺制程中,聚合物主体溶液掺杂聚合物客体的空穴注入层3采用旋涂工艺成膜,空穴注入层3的旋涂速度范围为200-400r/min;并且,在大气环境下,以175-185℃温度烘烤15-25分钟,以易于实现空穴性能较好的空穴注入层3。

[0041] 作为有机发光二极管传输电子的关键部件,电子注入层7采用LiF形成,阴极8采用Al形成。这里可以采用常规的电子注入层7和阴极8特性,结合在上述空穴注入层3的条件下,避免多余的电子与激子的复合,提高了有机发光二极管的发光效率。

[0042] 本实施例的有机发光二极管的制备方法解决了采用旋涂工艺制备的有机发光二极管的空穴注入层效率低的问题,其通过在聚合物主体溶液中掺杂表面能较低、电离电势较高的聚合物客体,利用两种物质在阳极上面的自组装的性质,从而使得空穴注入层的HOMO能级从底部到顶部逐渐变大,降低空穴注入层与空穴传输层之间的能量位垒,使得空穴更迅速有效的得以注入,提高了空穴注入的能力;其次避免了空穴在空穴注入层界面的积累,减少了多余电子与激子的复合,增加了电子与空穴之间的平衡,大大的提高了有机发光二极管的发光效率和寿命及降低了驱动工作电压。

[0043] 实施例2:

[0044] 本实施例提供一种有机发光二极管的制备方法,该有机发光二极管的制备方法通

过降低空穴注入层与空穴传输层之间的能量位垒,使得空穴更迅速有效的得以注入,提高了空穴注入的能力,解决了OLED的空穴注入效率的问题。

[0045] 在本实施例的有机发光二极管的一种掺杂试验中:

[0046] 将PEDOT/PSS/PFI(PFI为全氟离子交联聚合物)按质量比(1:6:3.15)混合均匀(PFI的分子式如图5所示),300r/min下旋涂在发光面积2mmx2mm的ITO玻璃基板上,测得膜厚为57nm,在大气环境下,180℃在电热板上烘烤20分钟,在日立高新AC2光电子发射谱仪测的功函数为5.62eV;

[0047] 在本实施例的有机发光二极管的另一种掺杂试验中:

[0048] 将PEDOT/PSS/PFI(PFI为全氟离子交联聚合物)按质量比(1:6:6.2)混合均匀(PFI的分子式如图6所示),300r/min下旋涂在发光面积2mmx2mm的ITO玻璃基板上,测得膜厚为57nm,在大气环境下,180℃在电热板上烘烤20分钟,在日立高新AC2光电子发射谱仪测的功函数为5.73eV。

[0049] 根据多个类似的掺杂试验得到,在将PEDOT/PSS/PFI(全氟离子交联聚合物)按质量比(1:6:0~6.2)设置时,所得空穴注入层的功函数5.18~5.73eV之间。

[0050] 在作为对照的有机发光二极管的对比试验中:

[0051] 将PEDOT/PSS按质量比(1:6)混合均匀,300r/min下旋涂在发光面积2mmx2mm的ITO玻璃基板上,测得膜厚为60nm,在大气环境下,180℃在电热板上烘烤20分钟,在日立高新AC2光电子发射谱仪测的功函数为5.18eV。

[0052] 空穴注入层中的功函数即所谓的HOMO能级绝对值,由试验数据可以看出,掺杂了全氟离子交联聚合物的自组装薄膜形成的空穴注入层的功函数明显上升,降低空穴注入层与空穴传输层之间的能量位垒,有利于保持电子与空穴之间的平衡,大大的提高了有机发光二极管的发光效率和寿命及降低了驱动工作电压。

[0053] 实施例3:

[0054] 本实施例提供一种包括实施例1或实施例2中的有机发光二极管。

[0055] 该显示面板可以为:电子纸、OLED面板、手机、平板电脑、电视机、显示器、笔记本电脑、数码相框、导航仪等任何具有显示功能的产品或部件。

[0056] 该显示面板显示效果好,寿命长。

[0057] 可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本发明的精神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

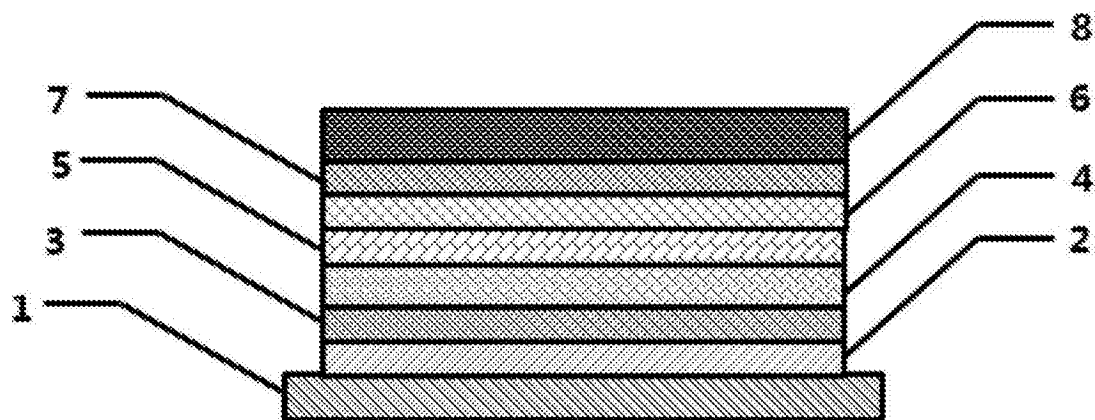


图1

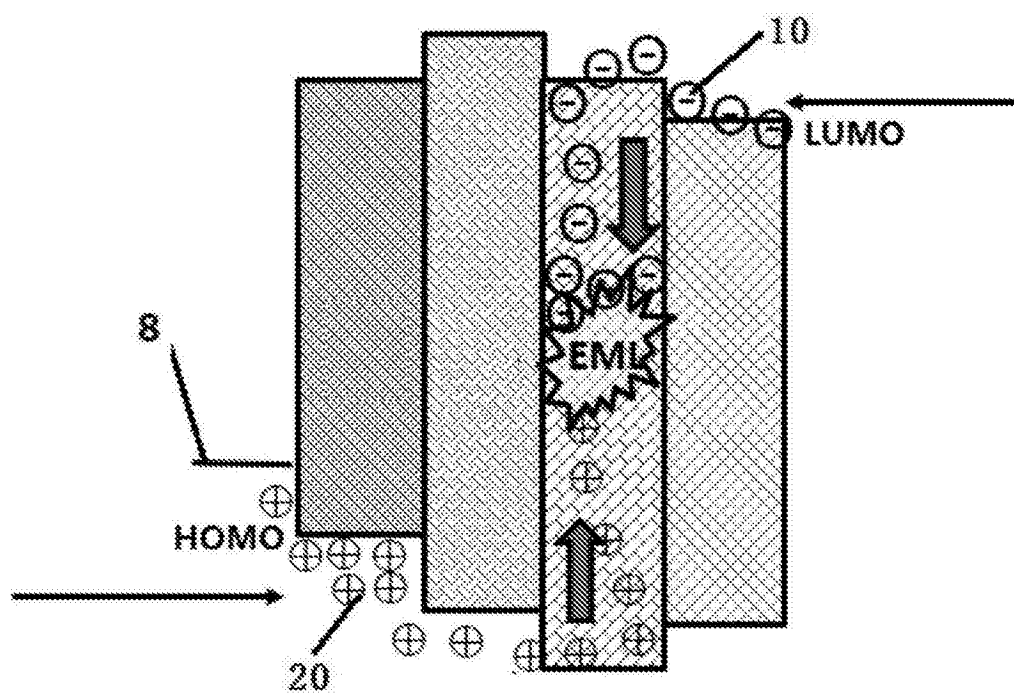


图2

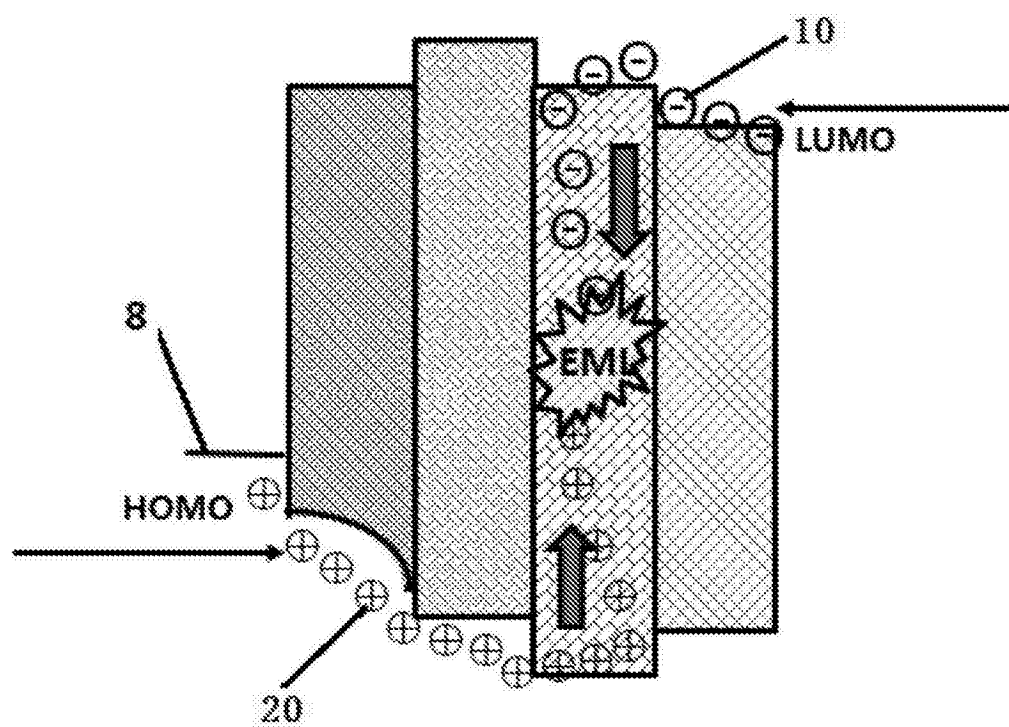


图3

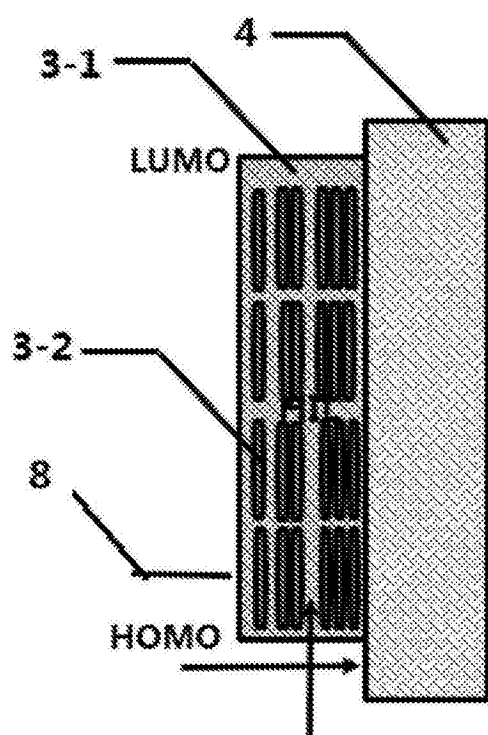


图4

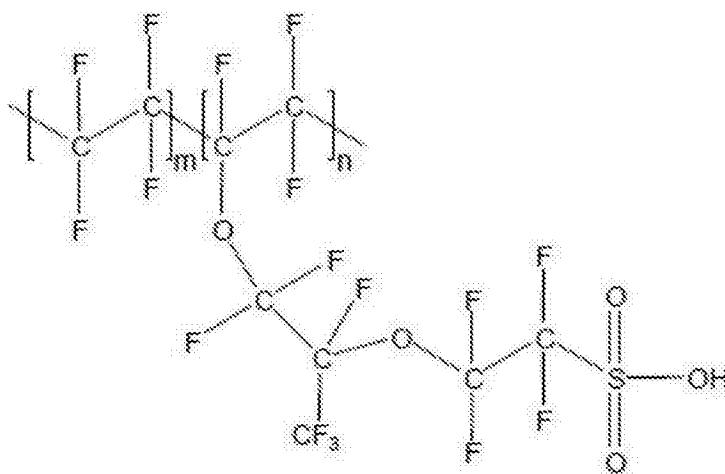


图5

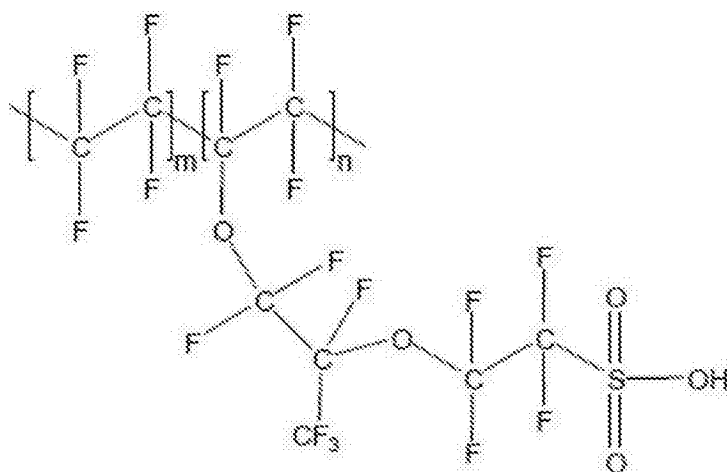


图6

专利名称(译)	有机发光二极管及其制备方法、显示面板		
公开(公告)号	CN106025093A	公开(公告)日	2016-10-12
申请号	CN201610581306.X	申请日	2016-07-21
[标]申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 合肥鑫晟光电科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 合肥鑫晟光电科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 合肥鑫晟光电科技有限公司		
[标]发明人	贾文斌 朱飞飞		
发明人	贾文斌 朱飞飞		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/0034 H01L51/5088 H01L51/56		
代理人(译)	罗瑞芝 陈源		
其他公开文献	CN106025093B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于显示技术领域，具体涉及有机发光二极管及其制备方法、显示面板。该有机发光二极管的制备方法在形成空穴传输层的步骤中，在形成所述空穴注入层的聚合物主体溶液中掺杂表面能比聚合物主体溶液表面能低、电离电势比聚合物主体溶液电离电势高的聚合物客体，所述聚合物主体溶液和所述聚合物客体能自组装，使得所述空穴注入层的HOMO从底部到顶部逐渐变大，降低所述空穴注入层与所述空穴传输层之间的能量位垒。该有机发光二极管的制备方法降低空穴注入层与空穴传输层之间的能量位垒，使得空穴更迅速有效的得以注入，提高了空穴注入的能力；避免了空穴在空穴注入层界面的积累，提高了有机发光二极管的发光效率和寿命，降低了OLED的驱动工作电压。

