



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110635068 A

(43)申请公布日 2019.12.31

(21)申请号 201910886306.4

(22)申请日 2019.09.19

(71)申请人 成都新柯力化工科技有限公司

地址 610091 四川省成都市青羊区蛟龙工  
业港东海路4座

(72)发明人 曾军堂 陈庆

(51)Int.Cl.

H01L 51/56(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

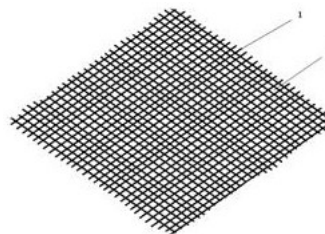
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

### (54)发明名称

一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法

### (57)摘要

本发明提出一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,将含石墨烯的阳极涂布液刮涂在卷对卷连续印刷装置中的聚酰亚胺膜表面,然后在阳极表面喷墨打印相间分布的空穴传输材料和空穴注入层材料,然后喷墨打印发光材料,接着喷墨打印相间分布的电子传输材料和电子注入层材料,进一步与沉积有合金的膜压合形成阴极,最后热定型,封装、卷取。本发明提供的制备方法,克服了直接喷墨打印时存在的打印不均匀、易形成咖啡效应、结合不紧密的缺陷,提升了传输效率,实现了厚度可控和精密度可控,适于大面积、规模化、连续稳定制备OLED柔性显示板。



1. 一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,其特征在于,所述印刷方法的具体过程如下:

(1) 将成卷的聚酰亚胺膜送入卷对卷连续印刷装置,首先通过刮涂,使阳极涂布液刮涂在聚酰亚胺膜表面,然后预烘干处理;

(2) 经过非接触的喷墨打印,空穴注入层材料墨水、空穴传输层材料墨水相间一次打印在阳极表面,进行烘干,形成空穴传输层;所述空穴传输层材料墨水中分散有二氧化硅气凝胶,其中墨水中二氧化硅气凝胶的质量分数为0.5-1%;

(3) 经过非接触的喷墨打印,将红、绿、蓝发光材料墨水按高像素设置打印在空穴传输层表面,进行烘干;

(4) 将电子注入层墨水、电子传输材料墨水相间一次打印在阳极表面,进行烘干,形成电子传输层;

(5) 将沉积有合金的膜压合在电子传输层上,形成阴极,经辊筒热定型,封装、卷取,得到OLED柔性显示板。

2. 根据权利要求1所述的一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,其特征在于,所述阳极涂布液为石墨烯超声分散于聚四氟乙烯乳液制得,其中石墨烯在乳液中的质量分数为2-4%,聚四氟乙烯乳液的固含量为40%。

3. 根据权利要求1所述的一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,其特征在于,所述空穴注入层材料为四氟四氰基醌二甲烷、7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷、4,4',4''-三(2-萘基苯基氨基)三苯基胺中的一种或两种以上的组合。

4. 根据权利要求1所述的一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,其特征在于,所述空穴传输层材料为N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、4,4'-环己基二[N,N'-二(4-甲基苯基)苯胺]、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-甲基苯基)联苯-4,4'-二胺中的一种或两种以上的组合。

5. 根据权利要求1所述的一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,其特征在于,所述红、绿、蓝发光材料墨水为常规的OLED发光有机小分子、有机聚合物配制的墨水。

6. 根据权利要求1所述的一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,其特征在于,所述电子注入层材料为氟化钪。

7. 根据权利要求1所述的一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,其特征在于,所述电子传输层材料为2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲、4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯、8-羟基喹啉铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)-(1,1'-联苯-4-羟基)铝中的一种或两种以上的组合。

8. 根据权利要求1所述的一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,其特征在于,所述沉积有合金的膜为沉积有锂、镁、钙、锶、铝、铟中的一种的聚四氟乙烯膜,或者聚四氟乙烯与铜、金、银的合金的复合膜,复合膜的金属层与电子传输层经过热压紧密贴合。

9. 根据权利要求1所述的一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,其特征在于,所述预烘干是指烘干使涂布液不流动。

## 一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及OLED柔性面板的制备技术领域,特别是涉及一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法。

### 背景技术

[0002] OLED是有机发光二极管,是一种具有自发光特性的有机电致发光器件。其特点是以有机小分子或聚合材料作为发光二极管中的半导体。其主体OLED的结构包括了:空穴传输层(HTL)、发光层(EL)与电子传输层(ETL)。当电力供应至适当电压时,正极空穴与阴极电荷就会在发光层中结合,产生光亮,依其配方不同产生红、绿和蓝RGB三基色,构成基本色彩。OLED的特性是自己发光,不像TFT LCD需要背光,因此可视度和亮度均高,其次是电压需求低且省电效率高,加上反应快、重量轻、厚度薄,构造简单,成本低等,被视为21世纪最具前途的产品之一。

[0003] 随着显示技术的不断发展,柔性OLED显示以其质轻、可轻薄化、耐用和可收卷等优点,成为最具发展潜力的下一代显示技术。柔性显示技术的发展,对现有成型技术提出了新的要求。原有的在玻璃衬底层层沉积的技术以无法适应柔性显示的发展。

[0004] OLED生产过程中最重要的技术控制是如何将有机层层层敷涂到基层上。目前主要技术工艺有:一是真空沉积或真空热蒸发,在真空腔体内的有机物分子会被轻微加热(蒸发),然后这些分子以薄膜的形式凝聚在温度较低的基层上。这一方法成本很高,但效率较低;二是有机气相沉积,在一个低压热壁反应腔内,载气将蒸发的有机物分子运送到低温基层上,然后有机物分子会凝聚成薄膜状。使用载气能提高效率,并降低OLED的造价,但工艺复杂,连续化程度低。

[0005] 喷墨打印是近些年制备柔性OLED显示的新技术。利用喷墨技术可将OLED核心材料喷洒到基层上,就像打印时墨水被喷洒到纸张上,该技术大大降低了OLED的生产成本,还能将OLED打印到表面积非常大的薄膜上。但在具体喷墨打印时,由于电子墨水材质的变化、打印基材的变化,在具体工业化生产中难以控制打印的均匀度、牢固度。

[0006] 中国发明专利申请号201710986812.1公开了一种印刷OLED显示屏的制备方法,其步骤包括:在阳极基板上制备空穴注入层、空穴传输层或电子阻挡层;利用印刷法,形成可溶性含氟绝缘层封住整个基板;在可溶性含氟绝缘层上喷墨打印氟溶剂,洗开所有的子像素坑;喷墨打印发光材料溶液滴,以使得在子像素坑形成红绿蓝发光层;制备电子注入层、电子传输层或空穴阻挡层;利用印刷法或蒸镀法制备阴极,最后进行封装,单个印刷OLED显示屏制备完毕。中国发明专利申请号201710651649.3公开了一种印刷OLED器件的制备方法,包括以下步骤:(1)提供一基板,所述基板上设有像素界定层,所述像素界定层具有与像素对应的像素坑;(2)采用印刷工艺于所述像素坑内沉积有机功能黑水,干燥得有机功能膜层;(3)将具有所述有机功能膜层的基板置于电场下进行烘烤;(4)重复步骤(2)和(3),制作形成多个有机功能膜层;(5)按常规方法制作顶电极并封装,即得印刷OLED器件。

[0007] 为了克服采用直接喷墨打印时存在的打印不均匀、易形成咖啡效应、结合不紧密

的问题,有必要提出一种新的喷墨印刷方法,进而实现规模化连续稳定制备OLED柔性显示板。

## 发明内容

[0008] 针对目前喷墨打印时存在的打印不均匀、易形成咖啡效应、结合不紧密,从而影响OLED柔性显示板规模化制备的缺陷,本发明提出一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,可克服上述缺陷,并提高传输效率,实现厚度可控和精密度可控,适用于制备大面积OLED柔性显示器件。

[0009] 为解决上述问题,本发明采用以下技术方案:

本发明提出了一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,所述印刷方法的具体过程如下:

(1) 将成卷的聚酰亚胺膜送入卷对卷连续印刷装置,首先通过刮涂,使阳极涂布液刮涂在聚酰亚胺膜表面,然后预烘干处理;

(2) 经过非接触的喷墨打印,空穴注入层材料墨水、空穴传输层材料墨水相间一次打印在阳极表面,进行烘干,形成空穴传输层;其中墨水中二氧化硅气凝胶的质量分数为0.5-1%;

(3) 经过非接触的喷墨打印,将红、绿、蓝发光材料墨水按高像素设置打印在空穴传输层表面,进行烘干;

(4) 将电子注入层墨水、电子传输材料墨水相间一次打印在阳极表面,进行烘干,形成电子传输层;

(5) 将沉积有合金的膜压合在电子传输层上,形成阴极,经辊筒热定型,封装、卷取,得到OLED柔性显示板。

[0010] 优选的,所述阳极涂布液为石墨烯超声分散于聚四氟乙烯乳液制得,其中石墨烯在乳液中的质量分数为2-4%,聚四氟乙烯乳液的固含量为40%。

[0011] 优选的,所述空穴注入层材料为四氟四氰基醌二甲烷、7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷、4,4',4''-三(2-萘基苯基氨基)三苯基胺中的一种或两种以上的组合。

[0012] 优选的,所述空穴传输层材料为N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、4,4'-环己基二[N,N'-二(4-甲基苯基)苯胺]、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-甲基苯基)联苯-4,4'-二胺中的一种或两种以上的组合。

[0013] 优选的,所述空穴传输层材料墨水中分散有二氧化硅气凝胶,其中墨水中二氧化硅气凝胶的质量分数为0.5-1%;

优选的,所述红、绿、蓝发光材料墨水为常规的OLED发光有机小分子、有机聚合物配制的墨水。

[0014] 优选的,所述电子注入层材料为氟化钇。

[0015] 优选的,所述电子传输层材料为2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲、4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯、8-羟基喹啉铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)-(1,1'-联苯-4-羟基)铝中的一种或两种以上的组合。

[0016] 所述的墨水选用公知的技术进行配制,不作特定的限定。本发明统一选用聚四氟

乙烯乳液为基液分散配制各类墨水。

[0017] 优选的,所述沉积有合金的膜为沉积有锂、镁、钙、锶、铝、铟中的一种的聚四氟乙烯膜,或者聚四氟乙烯与铜、金、银的合金的复合膜,复合膜的金属层与电子传输层经过热压紧密贴合。

[0018] 优选的,所述预烘干是指烘干使涂布液不流动即可。

[0019] 公知的,传统打印方法中,空穴传输材料墨水和空穴注入层材料墨水采用层层涂布叠合,传输效率低。喷墨印刷是指油墨泵以一定的压力,把油墨从喷嘴喷射出来,形成连续的墨流,这股墨流在印刷头中充有高电压的金属管中获得静电,成为排列有序的墨滴流。调节油墨泵的压力和电压的幅度,以产生尽量多的微墨滴,当墨滴流通过高压电管道时,微墨滴被充电,而大墨滴并不充电。充电信号一旦去除,被充电的微墨滴,在偏转电极直流电场的作用下发生偏转,形成印刷的油墨束,射到承印物上,完成印刷。可见喷墨印刷是一种非接触式的印刷方法,利用这种印刷方法,本发明通过控制墨水打印图形,将空穴传输材料墨水、空穴注入层材料墨水打印在同一层,呈相间分布,有利于提升空穴传输效率。

[0020] 与上述同理,本发明将电子注入层墨水、电子传输材料墨水打印在一个面层,呈相间分布,有利于提升电子传输效率。

[0021] 进一步的,采用直接喷墨打印时,由于电子墨水材质的变化、打印基材的变化,常常存在打印不均匀、易形成咖啡效应、结合不紧密的缺陷。本发明创造性地在空穴传输层材料墨水中分散二氧化硅气凝胶,由于二氧化硅气凝胶为微孔,对于打印的发光层可及时吸附,防止发光层墨水流平时厚薄不均匀,防止形成咖啡效应。

[0022] 本发明提出一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法,与现有技术相比,其突出的特点和优异的效果在于:

1、本发明的制备方法,在喷墨打印中,通过在传输材料油墨中分散微孔的二氧化硅气凝胶,使得打印的发光材料被及时固定吸附,阻止油墨微流平中形成厚薄不均的咖啡效应,克服了采用直接喷墨打印时打印不均匀、易形成咖啡效应、结合不紧密的缺陷。

[0023] 2、本发明的制备方法,通过喷墨打印,使空穴注入层材料墨水、空穴传输材料墨水相间打印在一个面层,电子注入层墨水、电子传输材料墨水也相间打印在一个面层,使传输效率提高。

[0024] 3、本发明的制备方法,在卷对卷印刷过程中结合刮涂和喷墨打印,极大地实现了厚度可控和精密度可控,适用于制备大面积OLED柔性显示器件。

## 附图说明

[0025] 图1:本发明空穴传输层的打印涂层,其中:1-空穴传输材料墨水;2-空穴注入层材料墨水;

图2:实施例1喷墨印刷发光材料层后的打印面实物照片;

图3:对比例1喷墨印刷发光材料层后的打印面实物照片。

## 具体实施方式

[0026] 以下通过具体实施方式对本发明作进一步的详细说明,但不应将此理解为本发明的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述方法思想的情况下,根据本领域普通技术

知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包含在本发明的范围内。

#### [0027] 实施例1

(1)将成卷的聚酰亚胺膜送入卷对卷连续印刷装置,首先通过刮涂,使分散有石墨烯的固含量为40%的聚四氟乙烯乳液刮涂在聚酰亚胺膜表面,然后预烘干处理使涂布液不流动;石墨烯在乳液中的质量分数为4%;

(2)经过非接触的喷墨打印,如图1所示,将空穴注入材料墨水2,4-二氟四氰基醌二甲烷墨水、含二氧化硅气凝胶的空穴传输材料墨水1,N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺墨水相间一次打印在阳极表面,烘干,形成空穴传输层;其中墨水中二氧化硅气凝胶的质量分数为0.5%;

(3)经过非接触的喷墨打印,将红、绿、蓝发光材料墨水按高像素设置打印在空穴传输层表面,烘干;

(4)将氟化钪墨水、2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲墨水相间一次打印在阳极表面,烘干,形成电子传输层;

(5)将沉积有锂、铜的聚四氟乙烯膜压合在电子传输层上,形成阴极,经辊筒热定型,封装、卷取,得到OLED柔性显示板。

[0028] 由附图1可见,本发明中空穴传输材料墨水和空穴注入层材料墨水不同于传统的层层涂布叠合,而是通过采用打印工艺,控制墨水打印图形的方法将空穴传输材料墨水、空穴注入层材料墨水打印在同一层,其相间分布,有利于提升传输效率。

#### [0029] 实施例2

(1)将成卷的聚酰亚胺膜送入卷对卷连续印刷装置,首先通过刮涂,使分散有石墨烯的固含量为40%的聚四氟乙烯乳液刮涂在聚酰亚胺膜表面,然后预烘干处理使涂布液不流动;石墨烯在乳液中的质量分数为2%;

(2)经过非接触的喷墨打印,7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷墨水、含二氧化硅气凝胶的N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺墨水相间一次打印在阳极表面,烘干,形成空穴传输层;其中墨水中二氧化硅气凝胶的质量分数为0.5%;

(3)经过非接触的喷墨打印,将红、绿、蓝发光材料墨水按高像素设置打印在空穴传输层表面,烘干;

(4)将氟化钪墨水、4,7-二苯基-1,10-菲罗啉墨水相间一次打印在阳极表面,烘干,形成电子传输层;

(5)将沉积有镁、银的聚四氟乙烯膜压合在电子传输层上,形成阴极,经辊筒热定型,封装、卷取,得到OLED柔性显示板。

#### [0030] 实施例3

(1)将成卷的聚酰亚胺膜送入卷对卷连续印刷装置,首先通过刮涂,使分散有石墨烯的固含量为40%的聚四氟乙烯乳液刮涂在聚酰亚胺膜表面,然后预烘干处理使涂布液不流动;石墨烯在乳液中的质量分数为3%;

(2)经过非接触的喷墨打印,4,4',4''-三(2-萘基苯基氨基)三苯基胺墨水、含二氧化硅气凝胶的4,4'-环己基二[N,N'-二(4-甲基苯基)苯胺]墨水相间一次打印在阳极表面,烘干,形成空穴传输层;其中墨水中二氧化硅气凝胶的质量分数为0.5%;

(3)经过非接触的喷墨打印,将红、绿、蓝发光材料墨水按高像素设置打印在空穴传输

层表面,烘干;

(4)将氧化锌墨水、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯墨水相间一次打印在阳极表面,烘干,形成电子传输层;

(5)将沉积有钙、金的聚四氟乙烯膜压合在电子传输层上,形成阴极,经辊筒热定型,封装、卷取,得到OLED柔性显示板。

#### [0031] 实施例4

(1)将成卷的聚酰亚胺膜送入卷对卷连续印刷装置,首先通过刮涂,使分散有石墨烯的固含量为40%的聚四氟乙烯乳液刮涂在聚酰亚胺膜表面,然后预烘干处理使涂布液不流动;石墨烯在乳液中的质量分数为2%;

(2)经过非接触的喷墨打印,四氟四氰基醌二甲烷墨水、含二氧化硅气凝胶的N,N'-二苯基-N,N'-双(4-甲基苯基)联苯-4,4'-二胺墨水相间一次打印在阳极表面,烘干,形成空穴传输层;其中墨水中二氧化硅气凝胶的质量分数为0.5%;

(3)经过非接触的喷墨打印,将红、绿、蓝发光材料墨水按高像素设置打印在空穴传输层表面,烘干;

(4)将氧化锌墨水、双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)-(1,1'-联苯-4-羟基)铝墨水相间一次打印在阳极表面,烘干,形成电子传输层;

(5)将沉积有锂、银的聚四氟乙烯膜压合在电子传输层上,形成阴极,经辊筒热定型,封装、卷取,得到OLED柔性显示板。

#### [0032] 实施例5

(1)将成卷的聚酰亚胺膜送入卷对卷连续印刷装置,首先通过刮涂,使分散有石墨烯的固含量为40%的聚四氟乙烯乳液刮涂在聚酰亚胺膜表面,然后预烘干处理使涂布液不流动;石墨烯在乳液中的质量分数为2%;

(2)经过非接触的喷墨打印,四氟四氰基醌二甲烷墨水、含二氧化硅气凝胶的4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]墨水相间一次打印在阳极表面,烘干使含水率不高于1%,形成空穴传输层;其中墨水中二氧化硅气凝胶的质量分数为0.5%;

(3)经过非接触的喷墨打印,将红、绿、蓝发光材料墨水按高像素设置打印在空穴传输层表面,烘干使含水率不高于1%;

(4)将氧化锌墨水、双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)-(1,1'-联苯-4-羟基)铝墨水相间一次打印在阳极表面,烘干使含水率不高于1%,形成电子传输层;

(5)将沉积有铟、铜的聚四氟乙烯膜压合在电子传输层上,形成阴极,经辊筒热定型,封装、卷取,得到OLED柔性显示板。

#### [0033] 对比例1

对比例1与实施例1相比,在空穴传输材料墨水中没有加入二氧化硅气凝胶粉,其他与实施例1完全一致。

[0034] 附图2为实施例1喷墨印刷发光材料层后的打印面实物照片,其表面光滑均匀。

[0035] 附图3为对比例1在空穴传输材料墨水中没有加入二氧化硅气凝胶粉,当喷墨印刷发光材料层时,由于缺少二氧化硅气凝胶的原位吸附稳定,使得发光层微流形成厚薄不均的打印面。

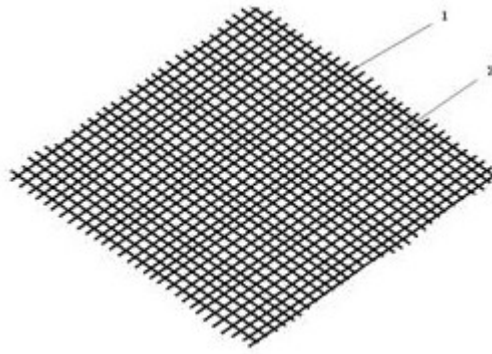


图1



图2

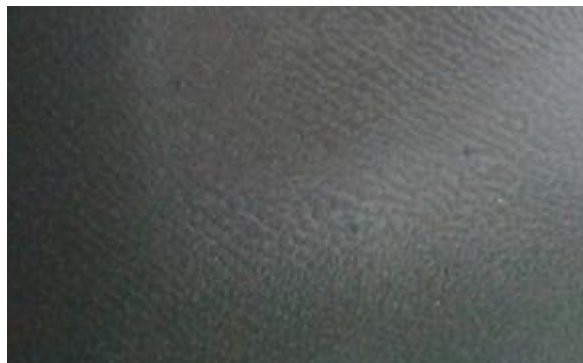


图3



专利名称(译)	一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN110635068A</a>	公开(公告)日	2019-12-31
申请号	CN201910886306.4	申请日	2019-09-19
[标]申请(专利权)人(译)	成都新柯力化工科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	成都新柯力化工科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	成都新柯力化工科技有限公司		
[标]发明人	曾军堂 陈庆		
发明人	曾军堂 陈庆		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0001 H01L51/0003 H01L51/0005 H01L51/5048		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明提出一种卷对卷连续印刷OLED柔性显示面板的方法，将含石墨烯的阳极涂布液刮涂在卷对卷连续印刷装置中的聚酰亚胺膜表面，然后在阳极表面喷墨打印相间分布的空穴传输材料和空穴注入层材料，然后喷墨打印发光材料，接着喷墨打印相间分布的电子传输材料和电子注入层材料，进一步与沉积有合金的膜压合形成阴极，最后热定型，封装、卷取。本发明提供的制备方法，克服了直接喷墨打印时存在的打印不均匀、易形成咖啡效应、结合不紧密的缺陷，提升了传输效率，实现了厚度可控和精密度可控，适于大面积、规模化、连续稳定制备OLED柔性显示板。

