

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 2 月 22 日 (22.02.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/032604 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/50 (2006.01) **H01L 51/56** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/103053

(22) 国际申请日: 2016 年 10 月 24 日 (24.10.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610697355.X 2016 年 8 月 19 日 (19.08.2016) CN

(71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司(SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

(72) 发明人: 张育楠(ZHANG, Yunan); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong

518132 (CN)。 刘亚伟(LIU, Yawei); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

(74) 代理人: 北京聿宏知识产权代理有限公司(YUHONG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市西城区宣武门外大街 6 号庄胜广场第一座西翼 713 室吴大建/刘华联, Beijing 100052 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DIODE AND PREPARATION METHOD FOR HOLE TRANSPORT LAYER THEREOF

(54) 发明名称: 一种有机电致发光二极管及其空穴传输层的制备方法

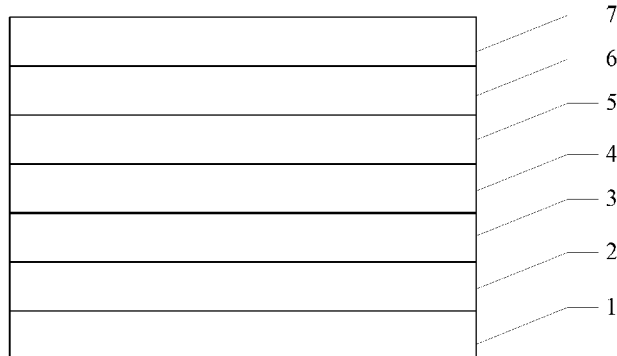


图 1

(57) Abstract: An organic electroluminescence diode of a multi-level structure, and a preparation method for a hole transport layer (4) thereof. The hole transport layer comprised in the organic electroluminescence diode is a thin film prepared by means of an electrochemical polymerization method. The preparation method for a hole transport layer thereof comprises: electrolyte preparation, electrolyte electropolymerization, control of the thickness of an electropolymerization film, and cleaning and drying of the obtained electropolymerization film. By setting specific electropolymerization parameters, the crosslinking degree and reactivity of the electropolymerization film are precisely regulated and controlled, and accordingly the problem of failure to effectively regulate and control the crosslinking degree and reactivity of polymers or micromolecular hole transmission materials in a thin film state is resolved.

(57) 摘要: 一种多层结构的有机电致发光二极管及其空穴传输层(4)的制备方法。该有机电致发光二极管所包含的空穴传输层为通过电化学聚合法制成的薄膜, 其空穴传输层的制备方法包括制备电解液、电解液进行电聚合、控制电聚合薄膜厚度和对所得电聚合薄膜进行清洗与干燥, 通过设置具体的电聚合参数, 对电聚合薄膜的交联度和反应活性进行精细调控, 因此解决了无法对薄膜状态下的聚合物或是小分子空穴传输材料的交联度和反应活性进行有效调控的问题。

SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 发明人资格 (细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种有机电致发光二极管及其空穴传输层的制备方法

5 相关申请的交叉引用

本申请要求享有于 2016 年 8 月 19 日提交的名称为“一种有机电致发光二极管及其空穴传输层的制备方法”的中国专利申请 CN201610697355.X 的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

10 技术领域

本发明涉及有机电致发光二极管制造领域，尤其涉及一种有机电致发光二极管及其空穴传输层的制备方法。

背景技术

15 有机电致发光是指由有机光电功能材料制成的薄膜器件在电场的激发作用下发光的现象，根据制备功能薄膜所采用的发光材料的不同，可将所述薄膜器件分为有机电致发光二极管和聚合物电致发光二极管。近年来，有机电致发光二极管取得了长足的发展，就器件的发光亮度、发光效率和寿命而言，有机电致发光二极管已经达到了实用的要求。

20 电化学聚合（Electrochemical Polymerization, ECP）是指在有适当电解液的电解池里，通过一定的电化学方式进行电解，使单体在电极上因氧化、还原或分解为自由基或离子等而发生的聚合反应，电化学聚合亦可被称为电解聚合、电聚合或电引发聚合。

电化学聚合具有以下特点：

- 25 (1) 装置简单，反应条件易于控制，能控制高聚物膜的厚度；
- (2) 聚合物膜厚度均匀且再现性高；
- (3) 能够得到结构、性质不同的功能膜；
- (4) 能够合成各种导电性聚合物；
- (5) 可在单体聚合的同时进行掺杂。

30 近年来，喷墨打印微制造技术被广泛地应用于有机电致发光二极管制造领

域，在现有喷墨打印法制备有机电致发光二极管的过程中，通常采用制备可交联的空穴传输层的方式，来解决溶液加工器件中层与层之间的互溶问题，但是在薄膜状态下，很难有效地调控聚合物或是小分子空穴传输材料的交联度和反应活性。

5

发明内容

为了解决上述现有技术存在的问题，本发明提出了一种有机电致发光二极管及其空穴传输层的制备方法。

10 本发明提出的有机电致发光二极管，包括空穴传输层，该空穴传输层为通过电化学聚合法制成的薄膜。

作为可选的，所述有机电致发光二极管包括基板，以及在该基板上从内至外依次堆叠的阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子注入层和阴极。

作为可选的，所述空穴传输层的材质为“星型”三苯胺类化合物。

作为可选的，所述阳极为铟锡氧化物半导体透明导电膜。

15 作为可选的，所述空穴注入层为聚（3，4-乙烯基二氧噻吩）聚（苯乙烯磺酸盐）薄膜。

作为可选的，所述发光层为聚 9,9-二辛基芴薄膜。

作为可选的，所述电子注入层为氟化锂薄膜。

作为可选的，所述阴极为铝膜。

20 本发明提出的有机电致发光二极管的空穴传输层的制备方法，该方法包括：制备电解液；

采用基于三电极体系的循环伏安法对所述电解液进行电聚合；

控制电聚合薄膜厚度；

对所得电聚合薄膜进行清洗与干燥；

25 所述电聚合薄膜用于构成所述空穴传输层；

所述电解液中的前驱体至少包含一种电活性取代基团；

每个前驱体分子至少包含两个同类电活性取代基团。

作为可选的，所述电活性取代基团为噻吩类取代基团、苯胺类取代基团或呋唑类取代基团中的一种。

30 本发明提出的有机电致发光二极管，其包含的空穴传输层为通过电化学聚合

法制成的薄膜，该薄膜因其自身高度交联的分子结构特性而具有良好的稳定性和耐腐蚀性，能够有效地抵御来自下一层溶液加工时溶剂的侵蚀，为后续采用溶液加工方法制备多层结构中的其他功能层提供便利，起到了界面修饰和保护的作用。

5 更为重要的是，电化学聚合薄膜的交联度、反应活性、厚度和表面形貌等性质能够通过设置具体的电聚合参数，包括聚合电位、扫描速率、溶剂、电解质、洗脱剂等，进行精细地调控，因此本发明很好地解决了现有技术无法对薄膜状态下的聚合物或是小分子空穴传输材料的交联度和反应活性进行有效调控的问题。

10 附图说明

在下文中将基于实施例并参考附图来对本发明提出的多层结构的有机电致发光二极管及其空穴传输层的制备方法进行更详细的描述，其中：

图 1 是实施例中的有机电致发光二极管的结构示意图，1 为基板，2 为阳极，3 为空穴注入层，4 为空穴传输层，5 为发光层，6 为电子注入层，7 为阴极。

15 图 2 是实施例中的 TDATA 系列“星型”三苯胺类化合物的结构通式，N 为氮基团。

图 3 是实施例中的 TDAB 系列“星型”三苯胺类化合物的结构通式，R 为 R 基团。

图 4 是实施例中的 TDAPB 系列“星型”三苯胺类化合物的结构通式。

20 图 5 是实施例中的三电极体系装置的结构示意图，P 为化学工作站，C 为对电极，F 为参比电极，W 为工作电极，S 为开关。

在附图中，相同的部件使用相同的附图标记，附图并未按照实际的比例。

具体实施方式

25 下面将结合附图对本发明提出的有机电致发光二极管及其空穴传输层的制备方法作进一步说明。

实施例 1：结合图 1、图 2、图 3、图 4 和图 5 说明本实施例，如图 1 所示，本实施例中的多层结构的有机电致发光二极管，包括基板 1，以及在该基板 1 上从内至外依次堆叠的阳极 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、发光层 5、电子注入层 6 和阴极 7。

所述空穴传输层 4 为通过电化学聚合法制成的薄膜，该薄膜的材质为“星型”三苯胺类化合物，该薄膜的厚度为 0.1 nm 至 100 nm。

三苯胺类化合物的能量级高达 $10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，其具有较高的本征空穴迁移率，良好的给电子性，较低的离子化电位，较好的溶解性，较强的荧光性与光稳定性，无定型成膜性等优点，因此三苯胺类化合物一直都是有机半导体材料领域的研究热点。

“星型”三苯胺类化合物主要分为 TDATA 系列（以三苯胺为中心）、TDAB 系列（以苯环为中心）和 TDAPB 系列（以 1, 3, 5 三苯基苯为中心），其结构通式分别如图 2、图 3 和图 4 所示，图 3 中的 R 基团可以是烷氧基、烷基、烯烷基、芳环或稠环等，这些不同系列的“星型”三苯胺类化合物均具有较高的玻璃化转变温度，良好的成膜性，对可见光有良好的透光性，此外，星型的几何结构使其不易成团，在溶剂中的溶解性较线性三苯胺好得多，最为重要的是，星型结构使三苯胺类化合物的共轭面积增大，其 HOMO（Highest Occupied Molecular）能级显著提高，更有利于空穴的注入。

当向有机电致发光二极管施加一定大小的偏压时，电子和空穴分别经由阴极和阳极注入，两种电荷转移至相应的传输层中，然后在外电场的驱动下，载流子到达发光层的界面处并形成激发态的激子（电子-空穴对），此时激发态的激子能量较高，处于不稳定的状态，将以光或热的形式释放能量而回到稳态，选择不同的发光材料，有机电致发光二极管将发出不同颜色的光。

空穴传输材料作为有机电致发光二极管器件中的功能层材料，需要满足以下条件：（1）高的空穴迁移率，（2）能够形成均一稳定的薄膜，（3）合适的轨道能级，能与其他功能层相匹配，（4）好的热稳定性，不易形成晶体；三苯胺类化合物在电场下能形成阳离子自由基，使其具有良好的空穴迁移率，而且具有较高的玻璃化转变温度、良好的热稳定性和化学稳定性，因此本实施例选择“星型”三苯胺类化合物作为空穴传输层的材料。

“星型”三苯胺类化合物薄膜为通过电化学聚合法制成的，该方法的步骤为：

步骤一、制备含有苯胺类取代基团的电解液；

步骤二、如图 5 所示搭建三电极体系装置，对电极 C、参比电极 F 和工作电极 W 均位于电解液内；

步骤三、闭合开关 S，并通过控制聚合圈数，将所得电聚合薄膜的厚度控制

在 0.1 nm 至 100 nm 的范围内。

通过制备含有不同前驱体的电解液，可以得到不同材质的电聚合薄膜，电解液中的前驱体分子至少包含噻吩类取代基团、苯胺类取代基团或呋唑类取代基团等电活性取代基团中的一种。

5 本实施例中的电化学聚合法优选为循环伏安法，该方法是一种常用的电化学研究方法。该方法控制电极电势以不同的速率，随时间以三角波形一次或多次反复扫描，电势范围使电极上能交替发生不同的还原和氧化反应，并记录电流-电势曲线。根据曲线形状可以判断电极反应的可逆程度，中间体、相界吸附或新相形成的可能性，以及偶联化学反应的性质等。常用来测量电极反应参数，判断其控制步骤和反应机理，并观察整个电势扫描范围内发生哪些反应，及其性质如何。

10 对于一个新的电化学体系，首选的研究方法往往就是循环伏安法，可称之为“电化学的谱图”。该方法除了使用汞电极外，还可以用铂、金、玻璃碳、碳纤维微电极以及化学修饰电极等。

循环伏安法的基本原理为：如以等腰三角形的脉冲电压加在工作电极上，得到的电流电压曲线包括两个分支，如果前半部分电位向阴极方向扫描，电活性物质在电极上还原，产生还原波，那么后半部分电位向阳极方向扫描时，还原产物又会重新在电极上氧化，产生氧化波。因此一次三角波扫描，完成一个还原和氧化过程的循环，故该法称为循环伏安法，其电流—电压曲线称为循环伏安图。如果电活性物质可逆性差，则氧化波与还原波的高度就不同，对称性也较差。循环

15 伏安法中电压扫描速度可从每秒钟数毫伏到 1 伏。

通过电化学聚合法制成的薄膜的结构和聚合度较为明确，相比于传统交联的方法，电化学聚合有利于聚合过程的控制，以及后续聚合物薄膜的结构表征和控制，电聚合薄膜的制备方法工艺较为简单，设备投资少。

20 本实施例中的空穴传输层作为阳极的界面修饰层，有利于多层溶液加工器件的制备。

实施例 2：结合图 1 说明本实施例，本实施例中的多层结构的有机电致发光二极管，包括基板 1，以及在该基板 1 上从内至外依次堆叠的阳极 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、发光层 5、电子注入层 6 和阴极。

30 所述阳极 2 为通过磁控溅射法制成的铟锡氧化物半导体透明导电膜，其厚度为 20nm 至 200nm。

铟锡氧化物是一种铟氧化物和锡氧化物的混合物，通常质量比为 90% 铟氧化物，10% 锡氧化物。铟锡氧化物在薄膜状时，为透明无色，在块状态时，它呈黄偏灰色；铟锡氧化物主要的特性是其电学传导和光学透明的组合。然而，薄膜沉积中需要作出妥协，因为高浓度电荷载流子将会增加材料的电导率，但会降低它的透明度，铟锡氧化物薄膜通常是用电子束蒸发、物理气相沉积或者溅射沉积技术沉积到表面。

本实施例中的铟锡氧化物半导体透明导电膜为通过磁控溅射法制成的，其特点是在 150KHz~1GHz 范围内有适宜的屏蔽效能，透光性较普通网栅材料屏蔽玻璃好很多，电阻率介于 $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间，透光率可达到 85% 以上。

磁控溅射是物理气相沉积（Physical Vapor Deposition, PVD）的一种，一般的溅射法可被用于制备金属、半导体和绝缘体等材料，且具有设备简单、易于控制、镀膜面积大和附着力强等优点，而磁控溅射法更是实现了高速、低温和低损伤，因为是在低气压下进行高速溅射，必须有效地提高气体的离化率。磁控溅射通过在靶阴极表面引入磁场，利用磁场对带电粒子的约束来提高等离子体密度以增加溅射率。

实施例 3：结合图 1 说明本实施例，本实施例中的多层结构的有机电致发光二极管，包括基板 1，以及在该基板 1 上从内至外依次堆叠的阳极 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、发光层 5、电子注入层 6 和阴极 7。

所述空穴注入层 3 为通过喷墨打印法制成的聚（3,4-乙烯基二氧噻吩）聚（苯乙烯磺酸盐）薄膜，其厚度为 1nm 至 100nm。

聚（3,4-乙烯基二氧噻吩）聚（苯乙烯磺酸盐），简称 PEDT/PSS，是以 EDOT 单体为原料，聚合而成的一些列高分子聚合物，具有高导电性和通明的特性，具有良好的光稳定性及良好的热稳定性，电化学性能好，在物体表面小于 1μm 的薄层内能产生作用，具有很好的抗水解性，被广泛的使用于抗静电涂层、高导电涂层和有机发光二极管中。

喷墨打印是通过微米级的打印喷头将空穴传输材料，以及红、绿、蓝三色发光材料的溶液分别喷涂在预先已经图案化了的 ITO 衬底上的子像素坑中，形成红绿蓝三基色发光像素单元。膜层的厚度由打印在像素内的溶质数量决定，通过调整溶剂的挥发性可得到厚度均匀的膜层。这种非接触式打印方式避免了对功能溶液的接触性污染。由于这种方法能极大地节省昂贵的发光材料，而且通过使用有

多个喷射口的喷头打印以大幅缩短制膜时间，因此，喷墨打印技术在 OLED 制造领域已被确认为向产业化发展的主流技术，设备、原材料和器件制造工艺等在近几年都取得了很大的进展。与现有技术相比，喷墨打印技术在节约原料、降低成本方面优势显著。喷墨打印技术需要准确的定位系统才能提高像素分辨率，对设备的精度要求较高。另外，如何配制可打印的高效率发光材料溶液，实现厚度均匀

的聚合物膜层是这种技术的关键。

喷墨打印制备的 OLED 结构简单，不需要如制备 LCD 所需的复杂的背光源和滤色片，加上使用喷墨打印技术能够显著节省材料，因此用喷墨打印技术制备的 OLED 成本将有较大的下降空间。

一般来说，各喷射口喷出的液滴容量均衡性及喷射口喷出液滴运动轨迹与垂直方向的偏差度是衡量打印针头质量的关键因素。前者决定像素内薄膜的厚度及均匀性，后者则关系到液滴的定位准确性。使用喷墨打印技术制备高性能 OLED 显示屏必须具备 3 个条件，即高精度喷墨打印设备、高性能可溶性聚合物发光材料和打印墨水的配制。

实施例 4：结合图 1 说明本实施例，本实施例中的多层结构的有机电致发光二极管，包括基板 1，以及在该基板 1 上从内至外依次堆叠的阳极 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、发光层 5、电子注入层 6 和阴极 7。

所述发光层 5 为通过喷墨打印法制成的聚 9,9-二辛基芴薄膜，该膜的厚度为 1nm 至 100nm。

有机电致发光二极管的发光材料可以分成有机小分子发光材料、聚合物发光材料和有机金属配合物发光材料三大类。

其中，聚合物发光材料作为一类重要的有机电致发光二极管的发光材料，必须具备以下特性：

(1) 高量子效率的荧光特性，其荧光光谱主要分布在 400nm 至 700nm 可见光区域。

(2) 具有良好的化学和热稳定性，不与电极和载流子传输材料发生反应。

(3) 良好的成膜性，在几十个纳米的薄层中不产生针孔。

(4) 良好的半导体特性，即具有高导电率，或能传输电子，或能传输空穴，或二者兼具。

目前，聚合物发光材料主要为共轭高分子材料，具有优良的载流子传输性能，

包括聚苯撑乙烯及其衍生物类、聚噻吩及其衍生物类、聚对苯及其衍生物类、聚芴及其衍生物类，本实施例中的发光层的材质属于聚芴及其衍生物类。

5 实施例 5：结合图 1 说明本实施例，本实施例中的多层结构的有机电致发光二极管，包括基板 1，以及在该基板 1 上从内至外依次堆叠的阳极 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、发光层 5、电子注入层 6 和阴极 7。

所述电子注入层为通过真空蒸镀法制成的氟化锂薄膜，其厚度为 0.5nm 至 10nm。

大量研究结果表明，薄膜的结晶性越高越有利于载流子的传输，一般认为载流子在有机半导体薄膜中的传输需要跨越连续的晶胞，晶界之间存在着大量的陷阱态，这将对载流子的传输造成阻碍，提高有源层薄膜的结晶性，则晶粒粒径更大，形成陷阱态的晶界就越少，进而就能提高器件的载流子迁移率。

15 氟化锂 (LiF) 是使用范围最广，研究最为成熟的电极修饰层材料，在一般的解释中，LiF 在阴极处的运用可以降低电极材料功函数与有机材料 LUMO 能级之间的势垒，通过增加电子隧穿或者在界面处形成偶极子而增强电子注入，因此 LiF，特别是配合铝 (Al) 使用的 LiF/Al 复合电极已经在 OLED 中和 N 型 OTFT 中广泛运用。

高功函数金属配合 LiF 电极修饰层的使用可以保证电极稳定和器件寿命，同时增强电子注入以提高器件性能，除此之外，LiF 是一种绝缘材料，作为电极修饰层时，它的厚度将会显著影响器件的性能。

20 LiF 带来的第二种改变是在界面处增加了一个额外的势垒，由于 LiF 是绝缘材料，该势垒可以理解成界面处增加的电阻势垒，这将会对电子的传输造成一定的阻碍。然而，当 LiF 的厚度适度时，总的势垒依然会小于没有 LiF 时的势垒。

25 实施例 6：结合图 1 说明本实施例，本实施例中的多层结构的有机电致发光二极管，包括基板 1，以及在该基板 1 上从内至外依次堆叠的阳极 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、发光层 5、电子注入层 6 和阴极 7。

30 所述阴极 7 为通过真空蒸镀法发制成的铝膜，其厚度为 50nm 至 1000nm。为了提高电子的注入效率，要求选用功函数尽可能低的材料做阴极，有机电致发光二极管的发光亮度、使用寿命与阴极的功函数有密切的联系，功函数越低，发光亮度越高，使用寿命越长。目前，有机电致发光二极管的阴极主要有单金属阴极 (Mg、Mg、Al、Li 或 Ca 中的一种)、合金阴极 (Mg-Ag 或

Li-Al 中的一种)、层状阴极和掺杂复合型电极等,本实施例中的阴极为铝膜,其上为 LiF 膜,其实质上为合金电极。

在真空环境中,将材料加热并镀到基片上称为真空蒸镀,是将待成膜的物质置于真空中进行蒸发或升华,使之在工件或基片表面析出的过程。

5 真空蒸镀中的金属镀层通常为铝膜,但其它金属也可通过蒸发沉积。

真空蒸镀的原理为:金属加热至蒸发温度。然后蒸汽从真空室转移,在低温零件上凝结。该工艺在真空中进行,金属蒸汽到达表面不会氧化。

10 虽然在本文中参照了特定的实施方式来描述本发明,但是应该理解的是,这些实施例仅仅是本发明的原理和应用的示例。因此应该理解的是,可以对示例性的实施例进行许多修改,并且可以设计出其他的布置,只要不偏离所附权利要求所限定的本发明的精神和范围。应该理解的是,可以通过不同于原始权利要求所描述的方式来结合不同的从属权利要求和本文中所述的特征。还可以理解的是,结合单独实施例所描述的特征可以使用在其他所述实施例中。

15

权利要求书

1. 一种有机电致发光二极管，其中，包括空穴传输层，所述空穴传输层为通过电化学聚合法制成的薄膜。

5 2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光二极管，其中，所述有机电致发光二极管包括基板，以及在所述基板上从内至外依次堆叠的阳极、空穴注入层、所述空穴传输层、发光层、电子注入层和阴极。

3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光二极管，其中，所述空穴传输层的材质为“星型”三苯胺类化合物。

10 4. 如权利要求 2 所述的有机电致发光二极管，其中，所述阳极为铟锡氧化物半导体透明导电膜。

5. 如权利要求 2 所述的有机电致发光二极管，其中，所述空穴注入层为聚（3，4-乙烯基二氧噻吩）聚（苯乙烯磺酸盐）薄膜。

15 6. 如权利要求 2 所述的有机电致发光二极管，其中，所述发光层为聚 9,9-二辛基芴薄膜。

7. 如权利要求 2 所述的有机电致发光二极管，其中，所述电子注入层为氟化锂薄膜。

8. 如权利要求 2 所述的有机电致发光二极管，其中，所述阴极为铝膜。

20 9. 制备权利要求 1 所述有机电致发光二极管的空穴传输层的方法，其中，该方法包括：

制备电解液；

采用基于三电极体系的循环伏安法对所述电解液进行电聚合；

控制电聚合薄膜厚度；

对所得电聚合薄膜进行清洗与干燥；

25 所述电聚合薄膜用于构成所述空穴传输层；

所述电解液中的前驱体至少包含一种电活性取代基团；

每个前驱体分子至少包含两个同类电活性取代基团。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中，所述电活性取代基团为噻吩类取代基团、苯胺类取代基团或呋唑类取代基团。

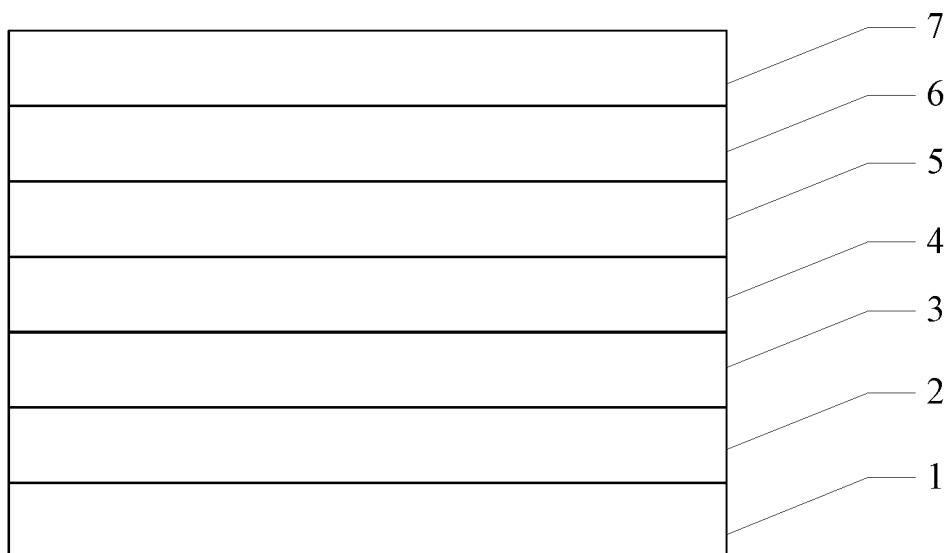


图 1

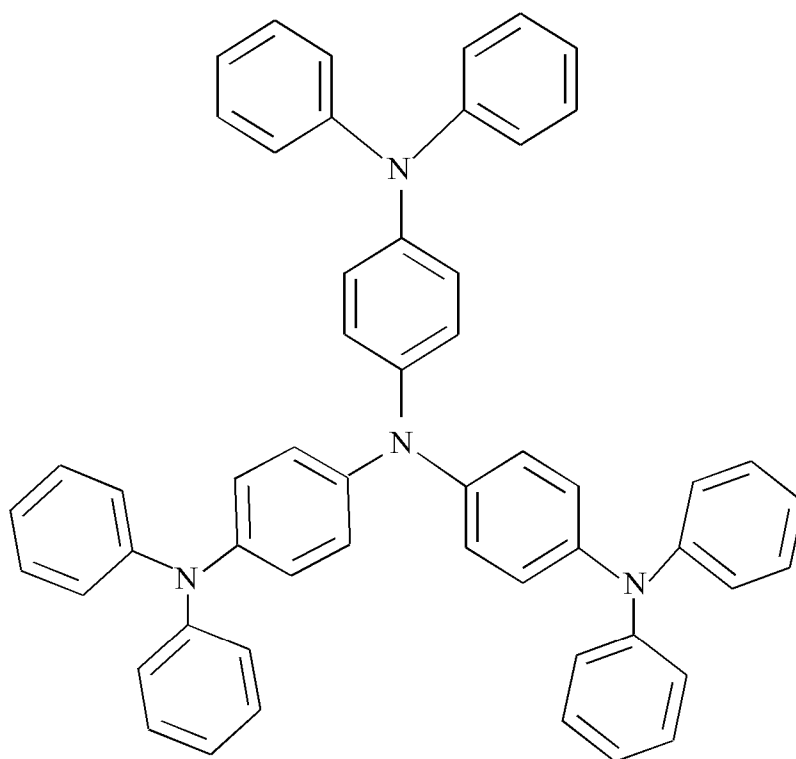


图 2

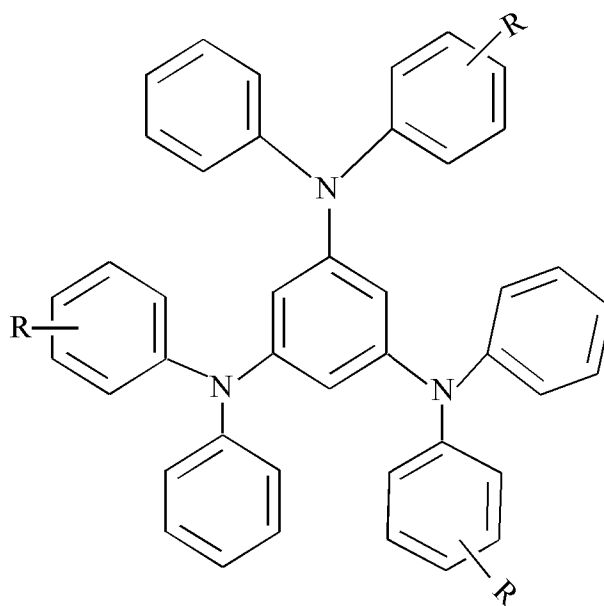


图 3

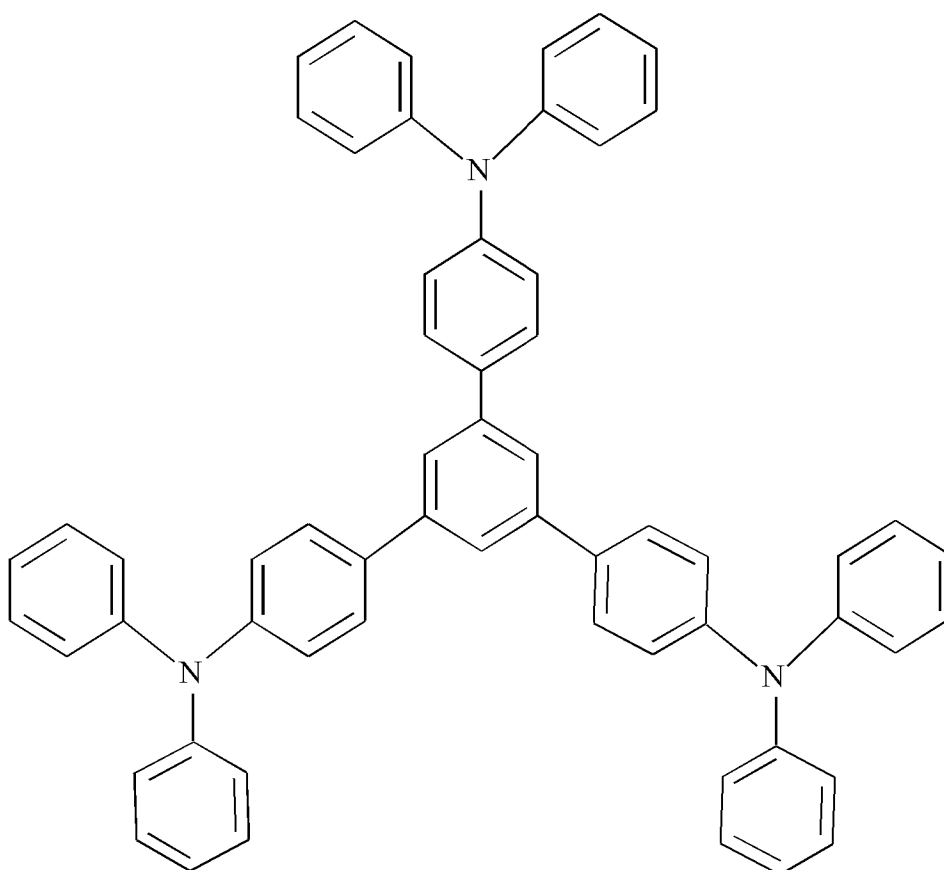


图 4

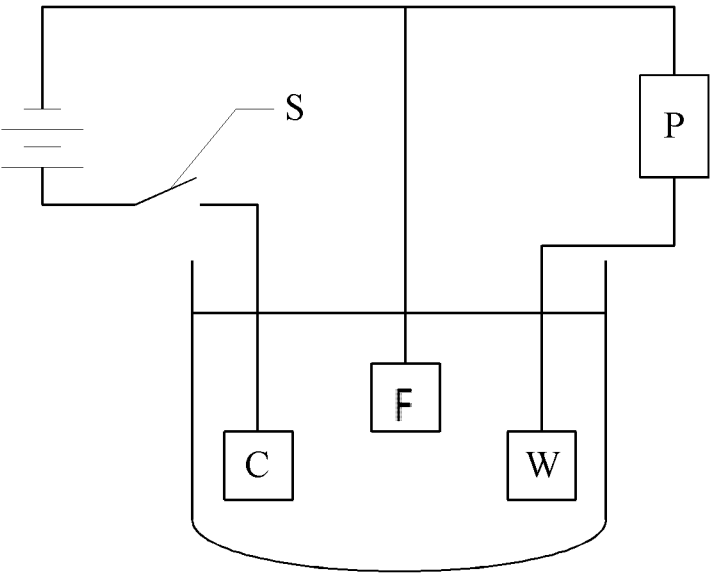


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/103053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50 (2006.01) i; H01L 51/56 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; CNABS; CNKI; DWPI; SIPOABS: 电化学, 空穴传输层, 空穴输送层, 电致发光, oled, electrochemical, hole, transport+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1822410 A (JILIN UNIVERSITY) 23 August 2006 (23.08.2006), description, page 1, line 6 to page 2, line 13	1, 2, 4-8
Y	CN 1822410 A (JILIN UNIVERSITY) 23 August 2006 (23.08.2006), description, page 1, line 6 to page 2, line 13	3, 9, 10
Y	CN 1822410 A (JILIN UNIVERSITY) 23 August 2006 (23.08.2006), description, page 2, line 20 to page 20, line 6, and figure 1	9, 10
Y	CN 105576145 A (TCL CORPORATION) 11 May 2016 (11.05.2016), claim 1, 5 and 10	3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 May 2017	Date of mailing of the international search report 24 May 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHAO, Ying Telephone No. (86-10) 62089521

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/103053

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1822410 A	23 August 2006	CN 100463249 C	18 February 2009
CN 105576145 A	11 May 2016	None	

A. 主题的分类 H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/56(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT;CNABS;CNKI;DWPI;SIPOABS:电化学, 空穴传输层, 空穴输送层, 电致发光, oled, electrochemical, hole, transport+																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 1822410 A (吉林大学) 2006年 8月 23日 (2006 - 08 - 23) 说明书第1页第6行至第2页第13行</td> <td>1-2, 4-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1822410 A (吉林大学) 2006年 8月 23日 (2006 - 08 - 23) 说明书第1页第6行至第2页第13行</td> <td>3, 9-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1822410 A (吉林大学) 2006年 8月 23日 (2006 - 08 - 23) 说明书第2页第20行至第20页第6行, 附图1</td> <td>9-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105576145 A (TCL集团股份有限公司) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 权利要求1, 5, 10</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 1822410 A (吉林大学) 2006年 8月 23日 (2006 - 08 - 23) 说明书第1页第6行至第2页第13行	1-2, 4-8	Y	CN 1822410 A (吉林大学) 2006年 8月 23日 (2006 - 08 - 23) 说明书第1页第6行至第2页第13行	3, 9-10	Y	CN 1822410 A (吉林大学) 2006年 8月 23日 (2006 - 08 - 23) 说明书第2页第20行至第20页第6行, 附图1	9-10	Y	CN 105576145 A (TCL集团股份有限公司) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 权利要求1, 5, 10	3
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	CN 1822410 A (吉林大学) 2006年 8月 23日 (2006 - 08 - 23) 说明书第1页第6行至第2页第13行	1-2, 4-8															
Y	CN 1822410 A (吉林大学) 2006年 8月 23日 (2006 - 08 - 23) 说明书第1页第6行至第2页第13行	3, 9-10															
Y	CN 1822410 A (吉林大学) 2006年 8月 23日 (2006 - 08 - 23) 说明书第2页第20行至第20页第6行, 附图1	9-10															
Y	CN 105576145 A (TCL集团股份有限公司) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 权利要求1, 5, 10	3															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2017年 5月 17日		国际检索报告邮寄日期 2017年 5月 24日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 赵颖 电话号码 (86-10)62089521															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/103053

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	1822410	A	2006年 8月 23日	CN 100463249 C	2009年 2月 18日
CN	105576145	A	2016年 5月 11日	无	