

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 51/20

C09K 11/00

H01L 51/40

H05B 33/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00134850.7

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1196209C

[22] 申请日 2000. 12. 8 [21] 申请号 00134850.7

[30] 优先权

[32] 1999. 12. 9 [33] JP [31] 350503/1999

[32] 2000. 7. 17 [33] JP [31] 215991/2000

[71] 专利权人 大赛璐化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 北口透 蒲原茂树 福村裕史

审查员 叶 楠

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

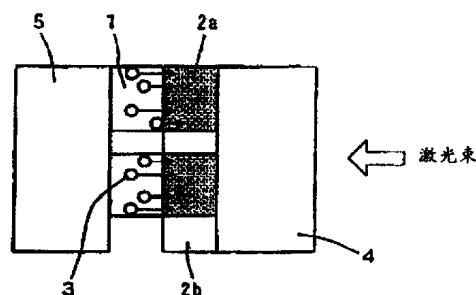
代理人 范明娥

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称 有机电场致发光器件用的材料及其生产方法

[57] 摘要

一种有机电场致发光材料，它是通过使含有至少一种能吸收激光束的形成发射中心化合物并限于预定图案的源(1)，与能透射激光束并具有选自电子传递功能和空穴传递功能中的至少一种功能的靶(2a, 2b)接触，并且用来自靶(2)侧的激光束辐照，以便把含于源(1)中的形成发射中心化合物(3)嵌入靶(2a)内。这样获得的有机电场致发光器件在相应于源的图案区域内具有发射中心。源可以由形成发射中心化合物所构成。本发明提供有精细图案的有机 EL 材料、其生产方法，以及用该 EL 材料的有机 EL 器件。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种生产有机电场致发光材料的方法，该方法包含下列步骤：

5 使含有至少一种能吸收激光束的形成发射中心的化合物并以预定图案制成的源(A)，与可透射激光束并具有选自电子传递功能和空穴传递功能中的至少一种功能的靶(B)接触；和

使用来自源(A)侧或靶(B)侧的激光束辐照 1~200 次，以便把形成发射中心的化合物嵌入相应于源(A)图案的靶(B)区域内，

其中：

10 所述激光束的振荡波长为 190~1100nm，且该激光束的横截面积为 $50\mu\text{m}^2\sim 20000\text{mm}^2$ ，激光束的辐照是在强度不大于源(A)的烧蚀极限下实施的；

所述形成发射中心的化合物是通过电子和/或空穴激发而发光的化合物，该形成发射中心的化合物相对于源的含量为 0.1~100%重量；

15 源(A)是以预定图案形成于基片上的薄膜；

靶(B)是具有至少一种选自电子传递和空穴传递功能的有机聚合物；及所述图案是一维图案或二维图案。

2. 按权利要求 1 所述的方法，其中所述有机电场致发光材料是用于有机电场致发光器件的材料。

20 3. 按权利要求 1 所述的方法，其中源(A)包含形成发射中心化合物和粘合剂。

4. 按权利要求 1 所述的方法，其中有机电场致发光材料是膜。

5. 按权利要求 1 所述的方法，其中激光束是脉冲激光束。

6. 按权利要求 5 所述的方法，其中脉冲激光束的脉冲宽度为 10ps-10 μ s。

25 7. 按权利要求 1 所述的方法，其中所述有机聚合物是其 50~100%的重量为 N-乙烯基吡啶的均聚物或共聚物。

8. 按权利要求 1 所述的方法，其中靶包含具有选自电子传递功能和空穴传递功能中的至少一种功能的化合物，以及具有成膜性能的有机聚合物。

9. 按权利要求 8 所述的方法，其中化合物是选自具有电子传递功能的噁二唑衍生物和具有空穴传递功能的芳香族叔胺中的至少一种化合物。

30 10. 按权利要求 1 所述的方法，它包括：

使一种仅由能吸收激光束的形成发射中心化合物构成的源(A)和具有至少一种选自电子传递功能和空穴传递功能中的一种功能的靶(B)接触, 该靶(B)可透射激光束; 及

- 5 使用来自源(A)侧或靶(B)侧的激光束辐照 1~200 次, 以便把形成发射中心的化合物嵌入相应于源(A)图案的靶(B)区域内,

其中:

所述激光束的振荡波长为 190~1100nm, 且该激光束的横截面积为 $50\mu\text{m}^2\sim 20000\text{mm}^2$, 激光束的辐照是在强度不大于源(A)的烧蚀极限下实施的;

- 10 所述形成发射中心的化合物是通过电子和/或空穴激发而发光的化合物, 该形成发射中心的化合物相对于源的含量为 0.1~100%重量;

源(A)是以预定图案形成于基片上的薄膜;

靶(B)是具有至少一种选自电子传递和空穴传递功能的有机聚合物; 及所述图案是一维图案或二维图案。

- 15 11. 按权利要求 10 的方法, 其中, 源(A)是由形成发射中心化合物所形成的膜。

12 按权利要求 10 的方法, 其中, 源(A)是在基片上形成的形成发射中心化合物的膜。

- 20 13. 按权利要求 10 的方法, 其中, 源(A)是在靶(B)上形成的形成发射中心化合物的膜。

有机电场致发光器件用的 材料及其生产方法

技术领域

本发明涉及有机电场致发光器件用材料的生产方法,它经过用激光的分子嵌入法而将形成发射中心化合物嵌入或注入到预定的区域内,通过这种方法获得了有机电场致发光器件用的材料,本发明还涉及使用这种有机电场致发光材料生产的有机电场致发光器件(部件)。

背景技术

电场致发光器件(在下文,有时简称为 EL 器件),按其制造所用的材料,通常分为无机 EL 器件或有机 EL 器件。利用无机荧光分子的一些无机 EL 器件,早已用于实际中,并且已用于钟表的背后照明或诸如此类。另一方面,与无机 EL 器件相比,因为有机 EL 器件在亮度或发光度、效率以及高速响应诸多方面的性能的优越,所以希望使其进入实际应用。

电场致发光器件是由具有电子传递功能、空穴传递功能和形成发射中心功能的一种化合物或多种化合物组成的。至于其结构,据报导,有具有上述所有功能的单层组成的单层型器件,也由有不同功能的多层组成的多层型器件。光发射的原理被认为基于以下现象,即,由一对电极发射的电子和空穴,在发光层内重新结合而形成激子,以激发发光层中的发光材料的分子。

作为构成各层的化合物,可以使用发光效率高的低分子量化合物、具有高物理强度的大分子化合物或诸如此类。然而,当使用低分子量化合物时,成膜可通过汽相淀积技术,但这种技术在生产率上是低的,而当用大分子化合物成膜时,因为可通过涂覆溶液,所以可制成较大尺寸的膜。

日本专利公开 96959/1996 (JP-A-8-96959)和日本专利公开 63770/1997 (JP-A-9-63770)公开的有机 EL 器件,包含由具有电子传递功能和空穴传递功能两者的聚合物粘合剂制成的单一发光层,其中分散有各种荧光染料(或着色剂、颜料)。报导的这些有机 EL 器件总体上显示白光,因为各个发光化合物彼此无关地发光。此外,当与多层型的有机 EL 器件比较时,单层型的有机 EL 器件在发光强度上几乎不受损。

这些有机 EL 器件在制作细纹图案,尤其是彩色图案(全色)时是困难的,因为在其制造中,成膜是通过溶液涂覆技术,其中,将分散在特定溶剂中的聚合物粘合剂和荧光染料(一种或多种)的溶液涂覆在基片上的。

作为制作彩色图案的方法,有由 T. R. Hebner(应用物理通讯(Appl. Phys. Lett.), 72, 5(1998), p.519)发表的有色填料法、彩色转换法、喷墨法,由 Kido 等人发表的光漂白法,以及其它已报导的方法。

彩色滤光片法或彩色转换法,虽然具有发光层不需要图案形成的优点,然而由于使用填充料而引起转换效率的下降。采用喷墨法时,由于喷墨印刷法制成的图案,显示中心升高,即,呈锥形的剖面,而使其表面的平滑性变差,所以在其上难以提供均匀的电极。况且,要求图案的横截面是矩形的,而由喷墨印刷法产生不了矩形的图案,只能是圆形的。另外,图案的尺寸在很大程度上取决于图案干燥和溶液浓度的条件。采用光漂白法时,仅能使用因 UV 的氧化作用而失去其荧光的特殊的形成发射中心化合物,由此限制了由 EL 器件显示的颜色。

如上所述,在用溶液涂覆的常规成膜方法当中,尽管有可能使用具有高物理强度的大分子化合物,但是难以提供精细图案。此外,在上面描述的图案形成方法中,能使用的化合物是有限的,而且还得不到适用于有机 EL 器件的具有表面平滑性的涂层。

作为分子嵌入技术,日本专利公开 297457/1994(JP-A-6-297457)公开了一种有下列步骤的方法,其中使用含有彼此相对放置的一种功能性材料(A)和要嵌入功能性成分的一种固体材料(B)的功能性材料或固体材料,辐照激光脉冲,由此把功能性的成分嵌入固体材料(B)中。日本专利公开 106006/1996(JP-A-8-106006)公开了一种有下列步骤的方法,该方法包括使分散有可吸收脉冲激光染料的有机大分子化合物的源膜,与能透射脉冲激光的有机大分子化合物的靶膜紧密接触,并使来自靶膜侧的脉冲激光,在源膜烧蚀极限的强度下或低于该强度下辐照,由此把染料嵌入靶膜中。该文献指出分子嵌入技术可用于制造显示器等中所用的彩色滤光片中。

此外,WO 00/13470 公开了一种用于有机电场致发光器件的材料,其中将含有吸收激光束的形成发射中心化合物的源和具有电子传递功能和/或空穴传递功能的靶进行接触,并且用脉冲激光束辐照源,其光束强度低于源膜的烧蚀极限,从而将形成发射中心化合物注入靶中。在这说明书中,源是由具有成膜性质或可成膜的粘合剂和基于粘合剂重量 100 份的 0.1~0.3 重量份的形成发射中心化合物所构成。

发明内容

由此,本发明的目的在于提供具有敏感度为分钟和精细图案的有机 EL 器件(尤其是,有机 EL 器件用膜)用的材料,即使在使用大分子化合物作 EL 器件用的材料,本发明的目的还在于生产这种材料的方法。

本发明的另一目的在于提供一种表面平滑性优异且与电极具有良好接触性的有机 EL 器件用的材料, 以及使用该材料的有机 EL 器件。

本发明的发明者们曾就实现上述目的进行过充分而广泛的研究, 最终发现了使用限于预定图案的源或单由形成发射中心化合物所构成的源而进行分子嵌入技术, 有可能提供用于构图敏感度为分钟的有机 EL 器件的材料。

也就是说, 本发明有机 EL 器件用材料的生产方法包括以下步骤:

使含有至少一种能吸收激光束的形成发射中心化合物和限于预定图案的源(A), 与可通过激光束并具有选自电子传递功能和空穴传递功能中的至少一种功能的靶(B)相接触, 和

使来自源(A)侧或靶(B)侧的激光束辐射, 以便把形成发射中心的化合物嵌入靶(B)中。按照这种生产方法, 有机电场致发光器件用的材料, 在相应于源(A)的图案的区域内, 具有发光(发射)中心。所述源是一种以预定图案在基片上制成的膜(例如, 含有形成发射中心化合物的膜)。所述源可由形成发射中心化合物和粘合剂组成。所述靶可以是具有选自电子传递功能和空穴传递功能中的至少一种功能的有机聚合物(例如, 聚-N-乙烯基吡啶), 或包含具有选自电子传递功能和空穴传递功能中的至少一种功能的化合物和具有成膜性能的有机聚合物。

有机 EL 器件用材料可以以膜的形式存在, 激光束可以是具有脉冲宽度为 10ps-10 μ s 的脉冲激光束(脉冲式激光)。

意外地, 本发明还包括一种用于有机电场致发光器件的材料的制备方法, 它通过使用一种仅由形成发射中心化合物构成而不形成于预定图案的源而实施的。

本发明还包括由上述方法获得的有机 EL 器件用的材料, 以及用该材料制成的有机 EL 器件(部件)。

更具体地, 本发明提供一种生产有机电场致发光材料的方法, 该方法包含下列步骤:

使含有至少一种能吸收激光束的形成发射中心的化合物并以预定图案制成的源(A), 与可透射激光束并具有选自电子传递功能和空穴传递功能中的至少一种功能的靶(B)接触, 或者使一种仅由能吸收激光束的形成发射中心化合物构成的源(A)和具有至少一种选自电子传递功能和空穴传递功能中的一种功能的靶(B)接触; 和

使用来自源(A)侧或靶(B)侧的激光束辐照 1~200 次, 以便把形成发射中心的化合物嵌入相应于源(A)图案的靶(B)区域内,

其中:

所述激光束的振荡波长为 190~1100nm, 且该激光束的横截面积为 $50\mu\text{m}^2 \sim 20000\text{mm}^2$, 激光束的辐照是在强度不大于源(A)的烧蚀极限下实施的;

所述形成发射中心的化合物是通过电子和/或空穴激发而发光的化合物, 该形成发射中心的化合物相对于源的含量为 0.1~100%重量;

源(A)是以预定图案形成于基片上的薄膜;

靶(B)是具有至少一种选自电子传递和空穴传递功能的有机聚合物; 及所述图案是一维图案或二维图案。

附图说明

图 1 是表明嵌入或注入形成发射中心化合物的技术的示意图

图 2 是表明本发明有机电场致发光器件的一种实施方案(单层结构)的示意剖面图。

图 3 是表明本发明有机电场致发光器件的另一实施方案(多层结构)的示意剖面图。

图 4 是表明本发明有机电场致发光器件的又一实施方案(多层结构)的示意剖面图。

图 5 是表明本发明有机电场致发光器件的另一实施方案(多层结构)的示意剖面图。

图 6 是表明嵌入或注入形成发射中心化合物的另一技术的示意图。

具体实施方式

[源(A)]

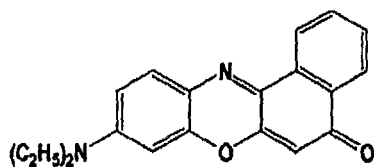
源只需要含有一种能吸收激光束的形成发射中心化合物, 并且仅由形成发射中心化合物组成, 或者由形成发射中心化合物和粘合剂组成。

[形成发射中心化合物]

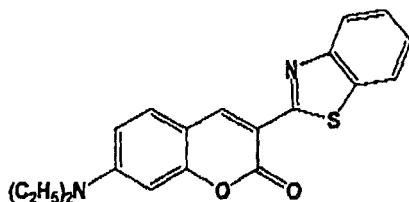
形成发射中心化合物仅要求该化合物, 能起到有机 EL 器件用的形成发射中心化合物的作用, 并且能吸收激光束。尤其是, 可以使用通过电子和/或空穴激发而放光的化合物。实例是含有选自氧、氮和硫原子中的至少一种杂原子的杂环化合物[例如, 双(C_{1-6} 烷基-苯并噁唑基)噻吩, 如 2,5-双(5-叔丁基-2-苯并噁唑基)噻吩; 尼罗红; 以香豆素 6 和香豆素 7 为代表的香豆素; 以 4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对-二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃为代表的 4-(二氰基 C_{1-4} 亚烷基)-2- C_{1-4} 烷基-6-(对-二 C_{1-4} 烷基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃; 和喹吖啶酮]; 如红荧烯和 的稠合多环烃; 如 1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯(TPB)的四 C_{6-12} 芳基-1,3-丁二烯; 如 1,4-双(2-(4-乙基苯基)乙炔基)苯的双(2-(4- C_{1-4}

烷基苯基) C_{2-4} 炔基)苯;和如4,4'-双(2,2'-二苯基乙烯基)联苯的双(2,2'-二 C_{6-12} 芳基乙烯基)联苯。其中,尼罗红和香豆素6是优选的。

尼罗红和香豆素6的结构如下所示:



尼罗红



香豆素6

由尼罗红发出的光的波长为580nm(发红光),而由香豆素6发出的光的波长为490nm(发绿光)。

这些形成发射中心化合物可以单独使用也可以组合使用。意外地,如仅用形成发射中心化合物形成的源,则通常使用具有成膜性质的形成发射中心化合物。

[粘合剂]

作为粘合剂,通常,可以使用具有成膜性能的树脂(例如,热塑性树脂,热固性树脂)。

热塑性树脂的实例是烯烃树脂类,如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物以及聚丁烯;苯乙烯树脂类,如聚苯乙烯、橡胶改性的聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;丙烯酸树脂类[例如,(甲基)丙烯酸酯单体的均聚物或共聚物(例如,(甲基)丙烯酸 C_{1-6} 烷基酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸丁酯;(甲基)丙烯酸羟基 C_{2-4} 烷基酯,如(甲基)丙烯酸羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟丙酯;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯;(甲基)丙烯酸;(甲基)丙烯腈);上述(甲基)丙烯酸单体与可共聚的单体的共聚物(例如,芳族乙烯基单体如苯乙烯)(例如,甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物)];乙烯基系树脂,如以聚乙烯醇和乙烯-乙醇共聚物、聚氯乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚偏二氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和聚乙烯乙醛为代表的乙醇系聚合物;聚酰胺系树脂,如6-尼龙、6,6-尼龙、6,10-尼龙和6,12-尼龙;聚酯树脂[例如,亚烷基芳基化物系树脂,如聚对苯二酸亚烷基酯(例如,聚对苯二酸乙二酯、聚对苯二酸丁二酯)和聚萘二酸亚烷基酯、芳酸亚烷基酯共聚酯树脂];含氟树脂;聚碳酸酯;聚缩醛;聚苯醚;聚苯硫;聚醚砜;聚醚酮;热塑性聚亚酰胺;热塑性聚胺酯和降冰片烯系聚合物。

作为热固性树脂的实例是酚醛树脂、氨基树脂(例如, 尿素树脂和蜜胺树脂), 热固性丙烯酸树脂类、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、环氧树脂和有机硅树脂。

这些粘合剂可以单独使用也可以组合使用。

- 5 当源是由形成发射中心化合物和粘合剂组成时, 形成发射中心化合物的含量, 虽然对其含量没有特别的限定, 但只要它可以形成膜, 相对于 100 份的粘合剂 (重量), 为约 0.1-30 份 (重量), 优选约 1-25 份 (重量), 更好的约 3-20 份 (重量)。如有可能形成发射中心化合物相对于源的含量可以是 0.1 ~ 100 %, 优选为 10 ~ 95 %, 最好是 30 ~ 90 %。

- 10 源(A)仅由具有成膜性能的形成发射中心化合物组成, 或者由具有或不具有成膜性能的形成发射中心化合物与上述粘合剂一起组成。源本身可限于指定图案。例如, 包含形成发射中心化合物的薄膜或片, 可通过打孔或其它方法构成图案, 以便得到源。源可以在靶上制成。此外, 限于预定图案的膜 (涂层、沉积层) 可在基片 (底层材料) 上制成以提供源。基片仅仅需要足够的透明性以透射激光束, 其实例是钠玻璃、无碱玻璃和石英玻璃板, 以及聚酯、聚苯乙烯、丙烯酸酯类树脂、乙烯基系树脂(例如, 聚乙烯缩醛)、聚砜和聚醚砜的聚合物片或膜。如有必要, 可在形成涂层 (涂覆薄膜) 用的涂层剂 (涂料液体), 即源可掺入溶剂 (例如, 水; 醇类, 如甲醇和乙醇; 酯类, 如醋酸乙酯和醋酸异丁酯; 酮类, 如丙酮和甲基乙基酮; 芳族烃类如甲苯; 脂环烃类如环己烷; 卤代烃类如氯仿和氯苯; 醚类; 溶纤剂; 卡必醇类)。虽然就其涂层的厚度没有特殊的限制, 但其厚度可约 0.1-50 μm , 优选约 0.5-30 μm , 更好的约 1-20 μm 。在基片上提供的预定图案, 可通过例如印刷法, 如网板印刷法、喷墨印刷法、溶化或热转移法, 或包括掩蔽的汽相淀积法 (升华印刷法)。

- 25 按照所要求的应用选择源的图案, 而且图案可以是一维图案[例如, 点图案、线图案 (例如, 平行的、无规的、格子的)]和二维图案[例如, 平面图案 (圆形的、椭圆形的、多边形的 (三角形的、矩形的等)), 星形的]]中的任何一种。图案可以由许多一维的基本图案 (点; 线等) 组成。

- 30 如所用的源不是限于预定图案, 则源可以仅由形成发射中心化合物构成, 或由形成发射中心化合物和粘合剂构成。但是, 源优选是仅由形成发射中心化合物构成。例如, 源的形成发射中心化合物含量可以是 0.1 ~ 100 %,

优选为 10 ~ 95 %，最好是 30 ~ 90 %。源可以是在基片或靶上以含有上述形成发射中心化合物(多种)的膜的形式提供。至于基片，上述列举的都可以使用。对于形成这种源的方法没有特别限制，惯用的方法(如，汽相沉积(真空沉积)的干法，使用溶剂，如旋涂、浸涂、模涂、和滴涂等的湿涂方法)都可以使用。在形成发射中心化合物具有成膜性质或成膜可能性的情况下，则源可以按常用的成膜法形成(如涛注法)。

用于形成源膜的涂层剂可以掺入上述的任何溶剂。虽然对产品源的厚度没有特别限制，但源的厚度例如为 0.01 ~ 50 μm ，优选为 0.05 ~ 30 μm ，最好为 0.1 ~ 20 μm 。

10 [靶(B)]

因为靶可透射激光束并具有选自电子传递和空穴传递功能中的至少一种功能，所以就制成靶的材料来说没有特殊的限制，并且靶可以是具有选自电子传递功能和空穴传递功能中的至少一种功能的树脂(I)，或者是树脂组合物(II)，它包含本来既没有电子传递功能也没有空穴传递功能但能得到这些功能中的至少一种功能的树脂。作为树脂(I)和(II)，具有成膜性或形成涂层性质的树脂(有机聚合物)是优选的。尽管就靶所存在的形状没有特殊的限制，但是靶是以膜状使用的。

作为具有选自电子传递和空穴传递功能中的至少一种功能的树脂(I)的实例是聚亚苯基亚乙烯基[例如，可具有取代基(例如， C_{1-10} 烷氧基)的 C_{6-12} 亚芳基亚乙烯基的均聚物或共聚物，如聚亚苯基亚乙烯基、聚-2, 5-二甲氧基亚苯基亚乙烯基和聚萘基亚乙烯基]；聚亚苯基(尤其是，聚对亚苯基)[例如，可具有取代基(例如， C_{1-10} 烷氧基)的亚苯基的均聚物或共聚物，如聚对亚苯基和聚-2, 5-二甲氧基对亚苯基]；聚噻吩[例如，聚 C_{1-20} 烷基噻吩，如聚(3-烷基噻吩)；聚 C_{3-20} 环烷基噻吩，如聚(3-环己基噻吩)；可以有取代基(例如， C_{1-10} 烷基)的 C_{6-20} 芳基噻吩的均聚物或共聚物，如聚(3-(4-正-己基苯基)噻吩)]；聚芴如聚 C_{1-20} 烷基芴；在其主链或支链上具有选自空穴传递功能团和电子传递功能团中的至少一种功能团的乙烯基系聚合物，如聚N-乙烯基吡唑(PVK)、聚-4-N, N-二苯基氨基苯乙烯、聚(N-对-二苯基氨基)苯基甲基丙烯酰胺、聚(N, N'-二苯基-N, N'-双(3-甲基苯基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二氨基甲基丙烯酰胺)(PTPDMA)和聚-4-(5-萘基-1, 3, 4-噁二唑)苯乙烯；聚 C_{1-4} 烷基苯基硅烷，如聚甲基苯基硅烷；

在其支链或主链上具有芳香族胺衍生物的聚合物；及其共聚物。这些树脂可以单独使用也可以组合使用。作为靶优选的是主成分[(例如，50%或以上(重量)，优选的是60-100%(重量))是N-乙烯基咔唑(例如，聚-N-乙烯基咔唑、与可共聚单体如(甲基)丙烯酸单体、苯乙烯单体和乙烯基酯系单体)]

5 和芳香族胺衍生物的均聚物或共聚物，

PVK是无定形的，且其耐热性优异(玻璃转变温度 T_g ：224℃)。PVK的聚合度没有特殊的限制，但其聚合度例如约200-5000(例如，300-3000)，优选约500-2000(例如，500-1500)。

此外，如有需要，可使树脂(I)具有电子传递或空穴传递功能。

10 具有电子传递功能的化合物的实例是噁二唑衍生物[例如，可具有取代基的 C_{6-12} 芳基的噁二唑衍生物，如2-(4-联苯)-5-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噁二唑(BND)、1,3-双[5-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑]苯(BPOB)、1,3,5-三[5-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑]苯(TPOB)和1,3,5-三[5-(1-萘基)-1,3,4-噁二唑]苯(TNOB)]；二苯酚合苯醌[例如，可具有取代基(例如， C_{1-10} 烷基)的二苯酚合苯醌，如3,5,3',5'-四重-叔-丁基二苯酚合苯醌]；1,2,3,4,5五苯基-1,3-环戊二烯(PPCP)；和喹啉酸配合物，如三(8-喹啉醇基)铝(III)配合物、双(苯并喹啉醇基)铍配合物和三(10-羟基苯并[h]喹啉醇基)铍配合物，有噁二唑衍生物(例如，PBD)是特别好的。

20 作为具有空穴传递功能的化合物，可例举的是芳香族叔胺如N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPD)、1,1-双[(2,4-甲基氨基)苯基]环己烷、N,N,N',N'-四(3-甲基苯基)-1,3-二氨基苯(PDA)、4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(1-萘基苯基氨基)三苯胺(1-TNATA)、4,4',4''-三(2-萘基苯基氨基)三苯基胺(2-TNATA)、4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺(TCTA)、1,3,5-三[4-(3-甲基苯基苯基氨基)苯基]苯(m-MTDAPB)和三苯胺；以及钛菁。

30 这些化合物可以单独使用也可以组合使用。附带说明，在这些化合物中，受电子和/或空穴激发并发射光的化合物，可以作为形成发射中心化合物使用。

含于树脂(I)(例如，PVK)中的上述成分的比例，可以在不损害作为有

机 EL 材料功能的条件下进行选择,也就是说,其比例相对于 100 份(重量)的树脂(I),例如约 10-300 份(重量),优选约 20-200 份(重量)。

当靶是由树脂(I)和上述化合物组成时,可将在下面描述的有机 EL 器件制成单层结构,这样制造的有机 EL 器件不仅具有改进的发光效率而且在经济上也具有优点。

就树脂组合物(II)来说没有特殊的限制,并且在有关源的部分中已举例说明各种粘合剂(例如,热塑性树脂,热固性树脂),都可使用。这些树脂至少具有选自电子传递功能和空穴传递功能中的一种功能。具有电子传递或空穴传递功能的树脂组合物(II)的所用化合物实例,是与上述所列的化合物相类似。通常,可以使用具有成膜或形成涂层性能的树脂(有机聚合物)。

添加具有电子传递或空穴传递功能的化合物的量,相对于 100 份(重量)的粘合剂树脂,约 10-300 份(重量)(例如,10-200 份(重量)),优选约 20-100 份(重量)(例如,20-80 份(重量))。

树脂(I)和树脂组合物(II)可以组合使用,并且这样组合的材料还具有选自电子传递功能和空穴传递功能中的至少一种功能。

[有机 EL 材料的生产方法(分子嵌入)]

用于本发明有机 EL 材料的生产方法包含下列步骤:使源(A)与靶(B)接触,所述源(A)含有至少一种能吸收激光束的形成发射中心化合物并限于预定的图案;通过来自源(A)或靶(B)侧的激光束的辐照,把含于源(A)的形成发射中心化合物嵌入或注入靶(B)内,由此在相应于源(A)的图案区域内,产生了具有发光中心的有机电场致发光材料。通常,使用膜作靶来制造有机 EL 器件。

意外地,如果源仅由形成发射中心化合物构成,则所用的源可以不在预定图案中形成。

用于本发明中的激光束的实例是,尽管不同于所用的形成发射中心化合物的种类,但是它们是具有振荡波长在 190-1100nm 范围内的激光束。当使用脉冲激光束(脉冲式激光束)时,其频率约 0.5-50Hz,优选约 0.5-30Hz。此外,尽管脉冲宽度随着激光束的波长而变化,但是它在 10ps-10 μ s(例如,10ps-1 μ s),优选约 50ps-100ns(例如,100ps-50ns)。脉冲宽度(持续时间)越短,形成发射中心化合物的分解出现得越少,因此,形成发射中心化合物几乎不被损坏。

作为激光束源的实例是气体激光器[ArF 激基缔合物激光器(193nm), KrF 激基缔合物激光器(248nm), XeCl 激基缔合物激光器(308nm), XeF 激基缔合物激光器(351nm), 氦激光器(337nm)], 染料激光器[氦激光器, 激基缔合物激光器或 YAG 激光器激发, 300-1000nm], 固态激光器[Nd : YAG 激发, 5 半导体激光器激发, 等, 红宝石激光器(694nm), 半导体激光器(650-980nm), 可调二极管激光器(630-1550nm), 钛-蓝宝石激光器(Nd : YAG 激发, 345-500nm, 690-1000nm), 以及 Nd : YAG 激光器(FHG : 266nm, THG : 354nm, SHG : 532nm, 基波 : 1064nm)]。

在本发明的生产方法中, 激光束在靶(B)表面不被损坏的强度下辐照是重要的。假若源(A)是由形成发射中心化合物和粘合剂组成时, 激光束在粘合剂的烧蚀极限强度或低于该强度下辐照, 则有可能使含于源膜中的形成发射中心化合物有效地嵌入靶内。假如源(A)仅由形成发光中心化合物组成, 经过激光束在发射形成中心化合物膜的烧蚀极限的强度或在低于该强度下辐照, 也能进行嵌入。嵌入的形成发射中心化合物的量, 可通过调整例如激光束的强度和波长以及放射激光束的次数而进行控制。15

源(A)的烧蚀极限随着构成膜的化合物、粘合剂树脂以及形成发射中心化合物的种类而变化。而且, 烧蚀极限还取决于激光束的波长和脉冲宽度。在本发明中, 烧蚀极限定义如下。

用于本发明中的术语“烧蚀极限值”的定义如下: 指假定源经过一次激光束辐照并且用接触型表面形态等测量仪器(例如, DEKTAK3030ST, 由 SLOAN 制造)观察, 激光束以在表面经受 50nm 或以上的深度变化的表面条件的强度下辐照, 在该辐照过的表面上所测得的最低激光强度 (mJ/cm^2)。源和激光束与本发明中所用的相同。20

在下文中, 将参照附图对用于生产有机 EL 器件(尤其是, 用于有机 EL 器件的薄膜)中所用材料的本发明的方法进行说明。图 1 表明本发明的一种实施方案。其中, 说明源(1), 靶膜(2a, 2b), 形成发射中心化合物(3), 靶膜侧的基片(4)以及源侧的基片(5)。制作源的图案, 以便把所要求的形成发射中心化合物嵌入相应区域内(要求的发射图案)。25

首先, 要把靶膜(2a, 2b)这样放入源(1)和基片(4)之间, 以使其与源(1)接触或紧密接触, 再使用来自靶膜(2a, 2b)侧的激光束, 在源(1)的烧蚀极限或低于该极限值的强度下进行辐照。通常, 激光束发射约 1-50 次(优选, 约30

1-25次)。由于吸收激光束,使源中的形成发射中心化合物含有高平移位能,并从源中注入或嵌入靶膜(2a)内,而不分解,产生了有机EL器件用的膜。激光束可从源侧发射。

图6说明本发明的另一个方案,表明源(1)、靶(2)、形成发射中心化合物(3)、和靶侧的基片(4)。源仅由形成发射中心化合物所构成而没有构图。

首先,将源(1)与在基片(4)上形成的靶(2)接触或紧密接触,而对源(1)使用来自靶(2)侧的激光束以高于源(形成发射中心化合物)的烧蚀极限的强度辐照。在这方法中,重复辐射,例如,通常为1~200次,优选为1~150次,更优选为1~100次(如5~100次)。源作为可移动或可分离的表面层,可以直接在靶上形成。激光束可以由源侧射出。

所用的基片仅需要具有足够的透射激光束的透明度,其实例是玻璃板如钠玻璃、无碱玻璃和石英玻璃的玻璃片,以及聚酯、聚苯乙烯、丙烯酸酯树脂、乙烯基系树脂(例如,聚乙烯缩醛)、聚砒和聚醚砒的聚合物片或薄膜。在制造柔软的有机EL器件时,优选使用聚合物薄膜。

在生产本发明的有机EL材料的方法中,对所采取的激光束的横截面形状没有特殊的限制,可以是圆形的,椭圆形的或多边形的(例如三角形,矩形)。为有效地使来自源的形成发射中心化合物嵌入靶内,优选的激光束的横截面面积是大的。例如,激光束的横截面积约 $50\mu\text{m}^2$ - 20000mm^2 (例如, $1000\mu\text{m}^2$ - 15000mm^2),优选约 $5000\mu\text{m}^2$ - 10000mm^2 ,更好的是约 $10000\mu\text{m}^2$ - 5000mm^2 。假若源具有预定图案,则激光束的面积不小于源的一维图案或二维图案(例如,激光束的横截面积: 5×10^{-2} - 20000nm^2 ,优选 1 - 10000mm^2),则使每一次由源到靶的形成发射中心化合物都可能嵌入,而无需扫描激光束或靶。

来自源的形成发射中心化合物嵌入靶内必须有合适的辐照能(每单位面积一次脉冲的辐照能)和合适的激光脉冲数(换句话说,发射的次数)。由此,一旦确定了辐照能,就能按照所用激光的输出确定激光束的横截面积。附带说明,激光束的横截面积不限于上述范围内,如有可能,从制造的观点出发,该面积可超过上述范围(例如, 1×10^4 - $1 \times 10^6\text{mm}^2$)。

然而,可以使用具有彼此不同的形成发射中心化合物的许多源。例如,通过使用能在可见射线区域内发射光的化合物(例如,能发射黄色、红色、绿色或兰色的光的化合物)可以实施发射所要求颜色的光。有可能通过使用

限于预定图案的单一源和包含许多能发射不同颜色的形成发射中心化合物而可以制成彩色的图案。

形成发射中心化合物可被注入靶的所要求的面积内，其方法是通过使用减小至所要求尺寸的激光束直径来扫描图案，或通过经过光掩膜的激光束辐照源而使形成发射中心化合物注入靶的所要求的面积。

特别是，在前一种情况下通过在预先预定图案中形成的源，可以将形成发射中心化合物嵌入而不用激光束扫描。此外，对使用可以引起光束干扰的光掩膜的必要性也消除。

在源仅以形成发射中心化合物构成的情况下，(例如图 6 的方法)，即使所用光束辐照源的次数和其能量小，也可以有效地(能效率)嵌入形成发射中心化合物，而不管源是构图的或不构图的。另外，与由粘合剂和形成发射中心化合物组成的源相比较，该源不仅可以用于溶于溶剂的染料而且可以重复使用源，因某些形成发射中心化合物，甚至在激光束辐照后，也留有未嵌入的。因此，就成本而言，该方法(如图 6 方法)是有利的。而且，直接在靶上形成源，接着通过用来自源侧的激光辐照源可以使形成发射中心化合物直接用激光辐照，导致良好的能效率。

按照本发明的生产方法，形成发射中心化合物应不以分散状或扩散状而是以梯级状注入靶内(即，形成发射中心化合物通过均匀的深度注入靶内，显示矩形的剖面)。深度随着形成发射中心化合物或靶的种类，或所用的激光的强度而变化，其值例如约 10nm-300nm，优选约 15nm-200nm，更好的约 20-100nm。此外，就在烧蚀极限或在低于烧蚀极限的强度下进行辐照来说，有可能使形成发射中心化合物嵌入而不破坏所得有机 EL 材料的表面平滑性。

[有机电场致发光器件]

本发明的有机电场致发光器件包含通过上述方法(尤其是，发射形成中心化合物已被嵌入由靶膜所构成的发光层)所得到的有机 EL 材料和一对电极。

作为阳极，可以使用由真空沉积法或其它方法制成的透明电极(例如，铟-锡-氧化物(ITO)电极)或其它类似电极，使用具有很小工作函数的高导电性金属(例如，镁、锂、铝或银)作为阴极。在使用镁作为阴极的情况下，镁与少量的银(例如，1-10%(重量))一起共蒸发，用以改进与有机 EL 器

件用膜的粘合力。

当发光层具有电子传递功能和空穴传递功能时,可以使本发明的有机 EL 器件制造成具有单层的结构。当发光层既缺乏电子传递功能又缺乏空穴传递功能时,或者当试图改进每一种功能时,可以通过常规的汽相淀积技术或溶液涂覆技术,在发光层上叠加具有所要求功能的层。这些层可以是低分子量的化合物,也可以是大分子化合物,从二者中取一。有机 EL 器件可以采取例如单层结构或多层结构,正如图 2-5 所示。

也就是说,如图 2 所示,有机 EL 器件可以是由基片(10)、在其上形成的阳极(11)、发光层(12)和按此顺序叠加的阴极(13)所构成的,或如图 3 所示,有机 EL 器件是由基片(20)、在其上形成的阳极(21)、空穴传递层(24)、发光层(22)和按此顺序叠加的阴极(23)所构成的。另外,正如图 4 所示,有机 EL 器件是由基片(30)、在其上形成的阳极(31)、发光层(32)、电子传递层(35)和按此顺序叠加的阴极(33)所构成的,或者,如图 5 所示,有机 EL 器件是由基片(40)、在其上形成的阳极(41)、空穴传递层(44)、发光层(42)、电子传递层(45)和按此顺序叠加的阴极(43)所构成。

构成有机 EL 器件的各层厚度没有特别限制,可约 10nm-1 μ m (例如,10-500nm),优选约 30-300nm,更好的是约 30-200,特别好的是约 0.1-1 μ m。当使用膜时,各层膜的厚度可在上述的范围内加以选择。

作为基片的实例是上述那些,如具有透射激光束的足够透明的基片(例如,玻璃片,如钠玻璃、无碱玻璃和石英玻璃板,聚酯、聚砷和聚醚砷的聚合物片或膜)。对于制造柔软的或有机的 EL 器件来说,使用聚合物膜是优选的。

根据本发明,用大分子化合物制成有机 EL 器件的精细和彩色图案是有可能的,而过去一直难以实施。此外,由于本发明的有机 EL 材料(尤其是,有机 EL 器件用膜)在表面平滑性上是优异的,所以使其能紧密地与电极接触,并且本发明的有机 EL 器件,由于以梯状嵌入形成发射中心化合物,所以不存在因施加电压所引起的电压不规则的变化。

按照本发明,即使在使用大分子化合物作有机 EL 材料的情况下,通过采用限于指定图案的源进行分子嵌入而可以制成精细和瞬时的彩色图案。在仅由形成发射中心化合物构成的源的情况下,即使源是未构图的,也可以瞬间构图。此外,由于激光束的辐照是在不会损坏靶的这样的强度下或者在源

的烧蚀极限的强度或低于该强度下进行的，所以可以均匀地嵌入形成发射中心化合物而不损伤所得到的有机 EL 材料的平滑性。因此，能使本发明的有机 EL 材料紧密地与电极接触而可以均匀地施加电压。

实施例

5 实施例 1

(源膜的制备)

通过在氯苯中溶解含有 5% (重量) 香豆素 6 (日本 Kankoh Shikiso 株式会社制) 的聚甲基丙烯酸丁酯 (Aldrich 化学有限公司制, 分子量: 3.4×10^5) 而制作 10 μ m 厚的源膜, 然后在石英基片上用网板印刷法印制图案
10 (1mm $\times$ 1mm 的矩形(rectangle))。

(靶膜的制备)

把 500mg 具有空穴传递功能的聚-N-乙烯基咔唑(PVK: 由 Kanto kagaku 株式会社制)和 500mg 具有电子传递功能的 2-(4-联苯)-5-(4-叔-丁基苯基)-1, 3, 4-噁二唑(PBD: 由 Aldrich 化学有限公司制)溶解在 10ml 的 1, 2-二氯
15 乙烷中。在玻璃基片上制成铟-锡-氧化物(ITO)的涂层。使用上述 1, 2-二氯乙烷的溶液, 在这样获得的 ITO 涂层上通过浸涂形成 100nm 厚的、具有电子和空穴传递功能的靶膜。

(分子嵌入)

制作试验片, 它是由上述所获得的且彼此相互接触的源与靶膜组成的,
20 由邻接靶膜的基片方向, 用 XeF 激基缔合物激光器(激光束型式: 3mm $\times$ 5mm 的矩形, 波长: 351nm, 脉冲宽度: 10ns, 单位面积一次脉冲的辐照能: 20mJ/cm²)以 1Hz 的频率辐照 10 次。

(有机 EL 器件)

通过真空沉积法在分子嵌入过的靶膜上形成 200nm 厚的 Al/Li 电极(由
25 Kohjundo Kagaku 株式会社制; Li 含量: 0.78%(重量))以制成有机 EL 器件。

采用有机 EL 器件的 ITO 电极作阳极而采用 Al/Li 电极层作阴极, 在空气内于电极之间施加定向电场以引起有机 EL 器件发光。在 18V 或左右的电压下, 观察发出的光。在相应于源图案的区域(1mm $\times$ 1mm 的矩形)内观察到因香豆素 6 而发出的绿光, 而除了发出绿光的区域观察到因 PVK 发出的
30 蓝光。

实施例 2

(源的制备)

按与实施例 1 相同的方法获得源。

(靶膜的制备)

- 5 一方面把 150mg 具有空穴传递功能的 N, N'-二苯基-N, N'-双(3-甲基苯基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺(TPD: Tokyo Kasei 株式会社制), 300mg 具有电子传递功能的 2-(4-联苯)-5-(4-叔-丁基苯基)-1, 3, 4-噁二唑(PBD: Aldrich 化学有限公司)和 450mg 无载体传递功能的聚甲基丙烯酸甲酯作为粘合剂聚合物(由 Aldrich 化学有限公司制; PMMA)溶解于 30ml 的 1, 2-二氯乙烷中, 而另一方面, 在玻璃的基片上形成铟-锡-氧化物(ITO)涂层。使用上述 1, 2-二氯乙烷溶液, 通过浸渍涂覆法在 ITO 涂层上形成 100nm 厚的、具有电子和空穴传递功能的靶膜。

(分子嵌入)

- 15 制作试验片, 它是由上述获得的且彼此相互接触的源与靶膜组成的, 而且, 从邻接靶膜的基片的方向, 用 XeF 激基缔合物激光器(激光束型式: 3mm × 5mm 的矩形, 波长: 351nm, 脉冲宽度: 10ns, 单位面积每次的辐照能: 20mJ/cm²)以 1Hz 的频率辐照 10 次。

(有机 EL 器件)

- 20 通过真空沉积法在分子嵌入过的靶膜上形成 200nm 厚的 Al/Li 电极(由 Kohjundo Kagaku 株式会社制; Li 含量: 0.78%(重量))以便制成有机 EL 器件。

- 25 采用有机 EL 器件的 ITO 电极作阳极而采用 Al/Li 电极层作阴极。在空气内于电极之间施加定向电场以引起有机 EL 器件发光。在 18V 或左右的电压下, 观察发出的光。在相应于源图案的区域(1mm × 1mm 的矩形)观察到因香豆素 6 发出的绿光而在除发出绿光的区域观察到由 TPD 放出的蓝光。

实施例 3

(源膜的制备)

通过在甲醇中溶解香豆素 6(日本 Kankoh Shikiso, K.K.)并使用旋涂涂料器将溶液施加在石英基片上。

30 (靶的制备)

将 500mg 具有空穴传递功能的聚-N-乙烯基咔唑(PVK: 由 Kanto Kagaku

株式会社制)和 500mg 具有电子传递功能的 2-(4-联苯)-5-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD : 由 Aldrich 化学有限公司制)溶于 10ml 的 1,2-二氯乙烷中。在玻璃基片上形成铟-锡-氧化物(ITO)的涂层。使用上述 1,2-二氯乙烷的溶液,在这样获得的 ITO 涂层上通过浸涂形成 100nm 厚的、具有电子和空穴传递功能的靶膜。

(分子嵌入)

制作试验片,它是由上述所获得的彼此相互接触的源和靶膜构成,并由邻接靶膜的方向,用具有光束直径 1.8mm 的 YAG 激光的三次谐波(波长: 355nm, 脉冲宽度: 3ns ; 单位面积的辐照能。 20mJ/cm²)辐照试验片 100 次(试验片 1)。

除了每单位面积辐照能和辐照次数分别变为 30mJ/cm² 和 5 次以外,以试验片 1 制造的同样方法制得试验片 2。

再者,除了每单位面积辐照能和辐照次数分别改为 30mJ/cm² 和 10 次以外,以试验片 1 制造的同样方法制得试验片 3。

15 (有机 EL 器件)

通过真空沉积法在分子嵌入的每个靶膜上(试验片 1 ~ 3)形成 200nm-厚的 Al/Li 电极(由 Kohjundo Kagaku 株式会社制: Li 含量: 0.78 %(重量)以制成有机 EL 器件 1 ~ 3。

用有机 EL 器件的 ITO 电极作阳极而用 Al/Li 电极层作阴极;在空气内于电极之间施加直接电场以引起有机 EL 器件发光。在 18V 或左右的电压下,对每一个有机 EL 器件(1 ~ 3)观察发出的光。在香豆素 6 注入的区域观察到因香豆素 6 发出的绿光,除了发出绿光的区域外,在区域上有因 PVK 而发出的兰光。

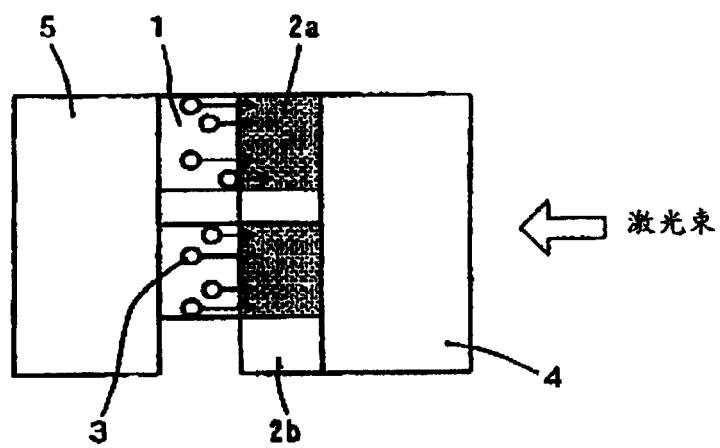


图 1

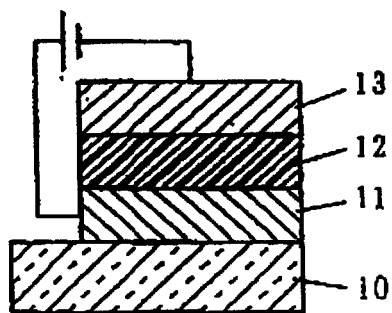


图 2

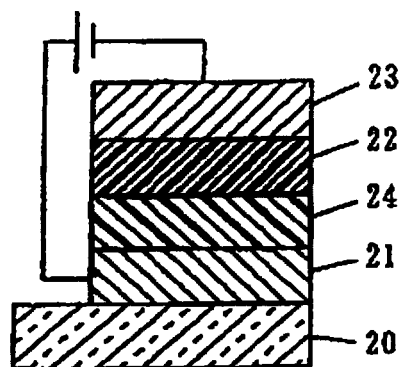


图 3

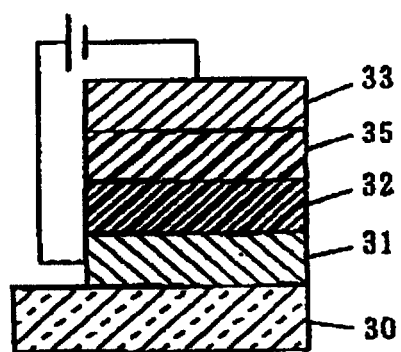


图 4

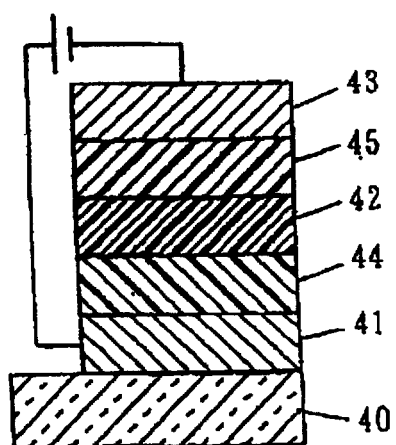


图 5

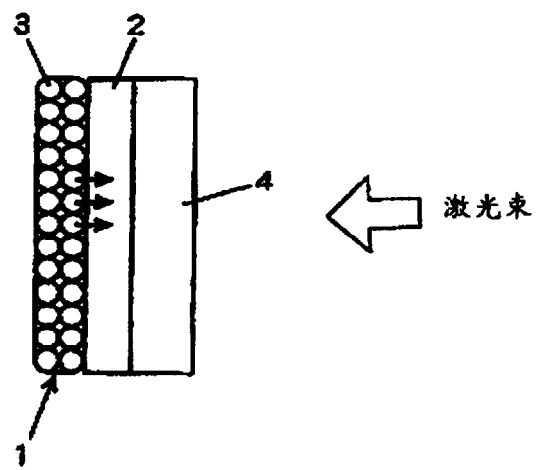


图 6

专利名称(译)	有机电场致发光器件用的材料及其生产方法		
公开(公告)号	CN1196209C	公开(公告)日	2005-04-06
申请号	CN00134850.7	申请日	2000-12-08
[标]申请(专利权)人(译)	大赛璐股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	大赛璐化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	大赛璐化学工业株式会社		
[标]发明人	北口透 蒲原茂树 福村裕史		
发明人	北口透 蒲原茂树 福村裕史		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H01L51/56 H01L51/20 C09K11/00 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/0013 H01L51/56 H01L51/5012 H01L51/005		
优先权	1999350503 1999-12-09 JP 2000215991 2000-07-17 JP		
其他公开文献	CN1298914A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电场致发光材料，它是通过使含有至少一种能吸收激光束的形成发射中心化合物并限于预定图案的源(1)，与能透射激光束并具有选自电子传递功能和空穴传递功能中的至少一种功能的靶(2a，2b)接触，并且用来自靶(2)侧的激光束辐照，以便把含于源(1)中的形成发射中心化合物(3)嵌入靶(2a)内。这样获得的有机电场致发光器件在相应于源的图案区域内具有发射中心。源可以仅由形成发射中心化合物所构成。本发明提供有精细图案的有机EL材料、其生产方法，以及用该EL材料的有机EL器件。

