

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/14

C09K 11/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03148788.2

[43] 公开日 2004 年 1 月 21 日

[11] 公开号 CN 1469692A

[22] 申请日 2003.6.26 [21] 申请号 03148788.2

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 28 [33] KR [31] 36558/2002

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 陈炳斗 徐旻撤 金茂显 李城宅
权章赫

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

[54] 发明名称 使用高和低分子发光物质的混合物
作为发光物质的有机电致发光装置

[57] 摘要

本发明公开了一种有机 EL 装置，其中通过提供一种包括第一电极，空穴迁移层，发光层，和第二电极的有机 EL 装置而改进发光效率、颜色纯度和激光诱导的热成像特性，其中发光层使用光学活性低分子电荷迁移材料和高分子发光物质的混合物。

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

1. 有机EL装置, 包括:
 - 5 第一电极;
 - 空穴迁移层;
 - 发光层; 和
 - 第二电极;其中发光层使用光学活性低分子电荷迁移材料和高分子发光物质的混合物。
- 10 2. 根据权利要求1的有机EL装置, 其中低分子电荷迁移材料是咔唑基、芳基胺基、星爆炸基、或噁二唑基的。
 3. 根据权利要求2的有机EL装置, 其中咔唑基材料是4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)。
 4. 根据权利要求2的有机EL装置, 其中芳基胺基材料是N,N'-8-双-1-萘基-联苯-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(α -NPB)。
 - 15 5. 根据权利要求2的有机EL装置, 其中星爆炸基材料是选自4,4',4''-三(N-咔唑)-三苯基胺(TCTA), 4,4',4''-三(N-3-甲基苯氨基)-三苯基胺(m-MTDATA), 和1,3,5-三(N,N-双-(4-甲氧基-苯基)-氨基苯基)-苯(TDAPB)的材料。
- 20 6. 根据权利要求2的有机EL装置, 其中噁二唑基材料是2-(4-联苯基)-5-(4-叔-丁基苯基)-1,2,4-噁二唑。
 7. 根据权利要求1的有机EL装置, 其中低分子电荷迁移材料的重量比为0.1或更大, 或0.9或更低, 相对发光层的总重。
 8. 根据权利要求1的有机EL装置, 其中高分子发光物质是选自聚芴
 - 25 (PFO), 聚螺环和PPV(聚亚苯基亚乙烯基)的材料。
 9. 根据权利要求1的有机EL装置, 其中发光层进一步包含高分子基质。
 10. 根据权利要求9的有机EL装置, 其中高分子基质是光学惰性高分子材料, 选自聚苯乙烯, 聚(4-甲基苯乙烯), 聚(α -甲基苯乙烯), 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 聚甲基丙烯酸乙酯, 聚(乙烯基嘧啶), 聚(乙烯基吡啶), 聚苯醚(PPO), 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物, 苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物, 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物, 聚碳酸酯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚酯磺酸盐,
 - 30

聚磺酸盐，聚丙烯酸酯，聚酰亚胺氟化物，透明氟碳树脂，和透明丙烯酸酯基树脂。

11. 根据权利要求9的有机EL装置，其中高分子基质的重量比为0或更大，或0.9或更低，相对发光层的总重。

5 12. 根据权利要求1的有机EL装置，其中有机EL装置进一步包含一种选自芴，亚苯基，和蒽基低分子发光物质的材料。

13. 根据权利要求1的有机EL装置，其中发光层图案化至边缘粗糙度为8微米或更低。

10 14. 用作光发射物质的供体膜，所述供体膜包含：
高分子发光材料；和
低分子发光材料，

其中高分子发光材料与具有相对低的膜间粘附力的低分子发光材料，和防止高分子材料和低分子材料之间的相分离的高分子基质一起使用，从而能够进行激光诱导的热成像。

15 15. 一种有机EL装置，包含：
通过使用高和低分子发光物质的混合物而形成的高分子发光层。

16. 根据权利要求15的有机EL装置，其中低分子发光物质是光学活性的低分子电荷迁移材料。

使用高和低分子发光物质的混合物作为 发光物质的有机电致发光装置

5

本申请要求韩国申请No.2002-36558(2002年6月28日在韩国知识产权局提交)的权益，在此将其内容作为参考并入本发明。

技术领域

10 本发明涉及一种有机电致发光装置，和更具体地说，涉及一种使用高和低分子发光物质的混合物作为发光物质的有机电致发光装置，这样能够使用在电场下发光的高分子材料作为高分子有机电致发光装置进行激光诱导的热成像(LITI)。

背景技术

15 一般，有机电致发光装置由各种层组成，包括阳极和阴极，空穴注射层，空穴迁移层，发光层，和电子迁移层。有机电致发光装置根据所用的材料分成高和低分子有机电致发光装置，其中每层在低分子有机电致发光(以下称作EL)装置的情况下通过真空沉积引入，而发光设备使用旋涂工艺，或在高分子有机EL装置的情况下的喷墨工艺(ink jet process)而制造。在单色装置的情况下，使用高分子材料的有机EL装置使用旋涂工艺(spin coating process)
20 而简单地制造，其中使用高分子材料的有机EL装置的缺陷在于具有较低的效率和使用周期，尽管它与使用低分子材料的有机EL装置相比具有较低的驱动电压。另外，红色，绿色和蓝色高分子材料应该在制造全色设备时图案化，且使用高分子材料的有机EL装置的问题在于，发射特性如效率和使用周期在使用喷墨技术或激光诱导的热成像时下降。

25 尤其，对于大多数材料，单个材料在通过使用激光诱导的热成像使材料图案化时不被转移。一种通过激光诱导的热成像形成有机EL装置的图案的方法公开于韩国专利No.1998-51814，和美国专利Nos.5,998,085，6,214,520和6,114,088中。

30 为了应用热转移工艺(heat transfer process)，至少需要光源、转移膜和基材，且由光源发出的光被转移膜的光吸收层所吸收以转化成热能，这样转移

膜的转移层形成材料通过热能量转移到基材上以形成所需图像，例如公开于美国专利号5,220,348、5,256,506、5,278,023和5,308,737中。

热转移工艺可用于制造用于液晶显示器的滤色片(color filter)，或形成发光物质的图案，例如公开于美国专利号5,998,085中。尽管美国专利号5,998,085记载了：用于有机EL装置的发光物质转移到基材上，但用于改进转移性能的材料特性在该专利中没有提及。

另外，尽管有些专利如美国专利号6,117,567通过使用发光物质的相分离产生其它颜色，韩国专利号2001-3986用于增加效率，或美国专利号5,965,281通过加入离子表面活性剂来提高装置特性，所有的专利都涉及材料自身特性的改进。因此，目前的文献和专利不存在有关高分子材料在使用激光诱导的热成像进行图案化过程中的改进。

发明内容

因此，本发明的一个方面是提供一种使用高和低分子发光物质的混合物作为发光物质的有机EL装置，其中在通过激光诱导的热成像制造全色高分子有机EL装置时高分子发光层可被图案化，且颜色纯度和发光特性得到改进。

本发明的其它的方面和优点部分地在以下描述中给出，且部分地根据该描述而显而易见，或可通过实施本发明而掌握。

本发明的前述和/或其它方面是通过提供一种包括第一电极，空穴迁移层，发光层和第二电极的有机EL装置而实现，其中发光层使用光学活性低分子电荷迁移材料和高分子发光物质的混合物。

附图说明

本发明的这些和/或其它方面和优点根据以下对实施方案的描述并结合附图而变得明显或更容易理解，其中：

图1说明在当使用激光对用于有机EL装置的有机EL层进行转移图案化时的转移机理；和

图2说明绿色发光物质作为低分子材料(CBP)，发光高分子材料和其混合物的光致发光和电致发光的光谱的颜色纯度改进结果。

图3是说明根据本发明的有机EL显示装置的横截面图。

聚(乙烯基嘞啶)(poly(vinyl pyridene))、聚(乙烯基吡啶)、聚苯醚(PPO)、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯磺酸盐(polyestersulfonate)、聚磺酸盐、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺氟化物、透明氟碳树脂和透明丙烯酸基树脂。高分子基质优选的重量比为0或更多,或0.9或更低,相对于发光层的总重。“光学惰性”是表示发光物质在可见光范围(450~800 nm)中的最终发光光谱和颜色坐标不受影响,即使加入添加剂也是如此。

另一方面,具有包括主要使用的发光高分子材料的结构的所有材料如聚芴,聚螺环(polyspiro)和聚(亚乙烯基亚苯基)可用作包含在发光层中的高分子发光物质。另外,在使用高分子基质的情况下,一般使用的低分子发光物质如芴,亚苯基,葱等可进一步加入到高分子发光物质中作为发光物质。

另外,具有电荷迁移能力且光学活性的材料用作低分子发光物质,包括用作电磷光(electrophosphorescent)设备的基质物质(host substance)的低分子空穴迁移材料,具有高玻璃化转变温度的无定形空穴迁移材料和电子迁移材料。“光学活性材料”是指显示出具有在350~650nm范围内的峰的光致发光特性的材料。具有空穴迁移能力的咔唑基4,4-N,N'-二咔唑-联苯(CBP; 光致发光峰, $\lambda_{\max}=377$ nm)或芳基胺基N,N'-8-二-1-萘基-联苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(α -NPB; $\lambda_{\max}=433$ nm)优选用作低分子电荷迁移材料。噻二唑基材料,优选2-(4-联苯基)-5-(4-叔-丁基苯基)-1,2,4-噻二唑(PBD; $\lambda_{\max}=439$ nm)用作具有电子迁移能力的材料。另外,星爆炸(starburst)胺基4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯基胺(TCTA; $\lambda_{\max}=390$ nm), 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基氨基)-三苯基胺(m-MTDATA; $\lambda_{\max}=428$ nm)和1,3,5-三-(N,N-二-(4-甲氧基-苯基)-氨基苯基)-苯(TDAPB; $\lambda_{\max}=439$ nm)也可用作具有电子迁移能力的材料。

优选使用的一定量的低分子发光物质的重量比为0.1或更大,或0.9或更低,相对发光层的总重。

发光层的混合重量比可根据设备的颜色纯度、效率和图案化特性而控制。根据本发明一个实施方案的高分子有机EL装置的制造方法如下。

在空气吹制处理(blow treating)图案化的ITO基材之后将空气吹制处理的基材经过一个使用中性洗涤剂、丙酮、异丙基醇(IPA)等的超声清洁工艺。在通过在清洁和干燥的ITO基材的表面上处理UV/O₃超过15分钟而去除水分和有机物质污染源之后,将用作空穴注射层的高分子层旋涂在ITO基材上,并

随后将旋涂在ITO基材上的高分子层在高温下烘焙以去除残余水分。在制造单色设备的情况下，该设备通过在旋涂混合层至厚度为数十纳米之后包封所沉积的层并通过阴极沉积该旋涂混合层而完成。

5 发光层图案化的设备的制造方法包括以下过程：将空穴注射层和传输层通过旋涂铺设(lay up)到基材上，将旋涂在供体膜上至厚度数十纳米的高分子混合发光层通过激光诱导热成像转移到ITO图案上，阴极沉积高分子混合发光层转移的ITO图案，并包封该沉积材料，这样最终完成该设备。

以上制成的有机EL装置的发光层的边缘粗糙度可保持在低于 $8\mu\text{m}$ 。

实施例

10 下文参考实施例更详细地说明本发明。

实施例1和2

将低分子空穴迁移材料，由Universal Display Corporation制造的4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)以浓度1.0-2.0 wt%溶解在甲苯中。作为高分子基质，将分子量为50,000的聚苯乙烯(由POLYSCIENCE CORPORATION制造)和分子量为70,000的聚(4-甲基苯乙烯)(由ALDRICH CORPORATION制造)分别以浓度1.0-2.0 wt.%溶解在甲苯中。作为高分子发光物质，将由DOW CHEMICAL CORPORATION制造的Green K2(一种聚苝基绿色发光(green light-emitting)的物质)以浓度为1.0-2.0 重量%溶解在甲苯中。在通过温度60°C下充分搅拌每种溶液超过3小时而完全溶解每种溶液之后，将搅拌的溶液以适当的混合比混合。在将混合溶液在普通温度下搅拌超过1小时，并通过在大气下将该混合溶液旋涂到转移供体膜上而形成厚度为50-80 nm的混合溶液膜之后，将该混合溶液膜储存在氮气气氛中。在超声清洁阳极图案化的ITO基材之后，UV-O₃处理该超声清洁的基材15分钟，然后将型号名为CH8000的PEDOT/PSS(由BAYER AG制造)在大气下旋涂到UV-O₃处理的基

15

20

25

30

材上以形成空穴注射层。用于激光诱导热成像的基材这样制造：在通过100°C或更高的高温下烘焙空穴注射层几分钟而去除PEDOT层中的残余水分之后，将一种溶液作为空穴迁移层和原生层(primary layer)以厚度为10-30 nm旋涂到水分去除的空穴注射层上，所述溶液是通过将BFE (由DOW CHEMICAL CORPORATION制造)也以浓度0.4重量%溶解在甲苯中而制成。

有机层涂覆的转移膜覆盖在基材上并通过使用激光而热转移至基材上。设备这样制造：在将图案化发光层在氮气气氛中在温度130°C下热处理1小时之

后,依次在热处理的发光层上沉积2 nm LiF和300 nm Al作为阴极并用玻璃基材包封阴极沉积的发光层。如果仅使用由DOW CHEMICAL CORPORATION制造的green K2作为原料,不可能使用激光诱导热成像而形成图案。其中激光转移是可能的且效率是令人满意的用于总混合发光层的CBP和聚苯乙烯的重量比范围是 $0.25 \leq \text{CBP} \leq 0.5$ 和 $0 \leq \text{聚苯乙烯} \leq 0.5$ 。转移膜的边缘粗糙度是5-8 μm 。其中green K2/CBP/聚苯乙烯和green K2/CBP/聚(4-甲基苯乙烯)分别以重量比1: 1: 1混合的使用发光层制造的激光诱导热成像有机EL装置的特性示出在下表1中:

表1

10 装置的结构: ITO/PEDOT(60 nm)/BEF(20 nm)/EML(50-90 nm)/LiF(2 nm)/Al(250 nm)

	EML	效率 (Cd/A)	驱动电 压 (500 Cd/m ²)	CIE x	CIE y
实施例1	Green K2/CBP/聚苯乙烯(1: 1: 1)	8.0	4.1	0.36	0.60
实施例2	Green K2/CBP/聚(4-甲基苯乙烯)(1: 1: 1)	4.2	4.7	0.36	0.60

实施例 3, 4和对比例

15 在实施例3和4中,有机EL装置这样制造:在分别将green K2,高分子材料, CBP, 聚苯乙烯, 聚(4-甲基苯乙烯)等以浓度1.0-2.0 重量%溶解在甲苯中之后,通过旋涂而形成发光层,使得它们与用于实施例1和2的高分子发光物质具有相同的重量分数。在通过将green K2, 高分子材料, CBP, 聚苯乙烯, 聚(4-甲基苯乙烯)等溶解在甲苯中而制成的每种溶液在温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌超过3小时,并将每种搅拌的溶液以某一混合比混合之后,将该混合溶液

20 用于旋涂工艺。

在超声清洁ITO基材之后,UV-O₃处理该超声清洁的基材15分钟,然后将型号名为CH8000的PEDOT/PSS(由BAYER AG制造)在大气下旋涂到UV-O₃处理的基材上以形成空穴注射层。在通过在100 $^{\circ}\text{C}$ 或更高的高温下烘焙空穴注射层约几分钟而去除PEDOT层中的残余水分,并通过将甲苯溶解的

发光层旋涂在水分去除的空穴注射层上而形成具有厚度50-80 nm的混合溶液层之后，将该混合溶液膜在温度为130°C下在氮气气氛中热处理1小时。通过依次在发光层上沉积2 nm LiF和300 nm Al作为阴极并用玻璃基材包封阴极沉积的发光层而制成装置。其中green K2/CBP/聚苯乙烯和green K2/CBP/聚(4-甲基苯乙烯)分别以重量比1: 1: 1混合的通过旋涂发光层而制造的有机EL装置的特性在下表2中给出。将有机EL装置的性能与通过仅旋涂高分子材料的green K2而制成的有机EL装置相比。使用纯green K2发光层的有机EL装置不能通过激光诱导热成像图案化，而使用低分子材料和聚苯乙烯的混合发光层的有机EL装置可通过激光诱导热成像图案化，其中改进的效率和在500 Cd/m²下的颜色坐标(color coordinates)的结果在表2中给出。在此，green K2/CBP/聚苯乙烯(1: 1: 1)的发光层具有11.2 Cd/m²(8.5 lm/W)和颜色坐标0.35和0.60，其中在CIE 1931和5V下的效率是500 Cd/m²。

表2

装置的结构: ITO/PEDOT(60 nm)/EML(50-90 nm)/LiF(2 nm)/Al(250 nm)。

15

	EML	效率(Cd/A)在500 nit	CIE x	CIE y
实施例3	Green K2/CBP/聚苯乙烯(1: 1: 1)	11.2	0.35	0.60
实施例4	Green K2/CBP/聚(4-甲基苯乙烯)(1: 1: 1)	8.6	0.36	0.60
对比例	Green K2	7.6	0.40	0.60

实施例5和6

在实施例5和6中给出通过将低分子空穴迁移材料混入高分子发光物质而制成的发光二极管的坐标测量结果。在将4, 4'-N, N'-二吡唑-联苯(CBP; 由Universal Display Corporation制造), 商标名为GREEN的绿色高分子发光物质(由COVION CORPORATION制造)和商标名为BLUE J的蓝色高分子发光物质(由DOW CHEMICAL CORPORATION制造)与甲苯以浓度1.0-2.0%混合, 并通过在甲苯中在温度为60°C下充分搅拌混合物超过3小时而将原料完全溶解在甲苯中之后, 将每种溶液以适当的重量比混合并在普通温度下搅拌

超过1小时。同样通过在旋涂工艺中形成发光层而制成有机EL装置。与实施例3和4相同，在超声清洁ITO基材之后，将超声清洁的基材UV-O₃处理15分钟，然后将型号名为CH8000的PEDOT/PSS(由BAYER AG制造)在大气中旋涂在UV-O₃处理的基材上以形成空穴注射层。如此形成混合溶液层：在通过
5 将空穴注射层在100℃或更高的高温下烘焙约5分钟而去除PEDOT层中的残余水分之后，将通过甲苯溶解的发光层旋涂在水分去除的空穴注射层上。通过依次在发光层上沉积2 nm LiF和300 nm Al作为阴极并用玻璃基材包封阴极沉积的发光层而制成装置。

其中由COVION CORPORATION制造的GREEN(是基于聚乙烯基亚苯基的绿色发光高分子材料/CBP)和由DOW CHEMICAL CORPORATION制造的BLUE J(是聚芴蓝色高分子材料/CBP)分别以重量比1: 3混合的通过旋涂发光层而制成的有机EL装置的特性在下表3中给出。可以确认根据本发明的颜色坐标的改进作用，因为CIE颜色坐标在通过旋涂仅使用高分子材料如由
10 COVION CORPORATION 制造的 GREEN 和由 DOW CHEMICAL
15 CORPORATION制造的BLUE J而制造有机EL装置的情况下分别为(0.35, 0.59)和(0.15, 0.19)。在实施例5和6的混合材料组合物的情况下，通过激光诱导热成像的边缘粗糙度可低于8μm。

表3

装置的结构: ITO/PEDOT(60 nm)/EML(50-90 nm)/LiF(2 nm)/Al(250 nm)

	EML	效率 (Cd/A)	CIE x	CIE y
实施例5	由 Covion Corporation 制造的 Green/CBP(1: 3)	3.10(500 nit)	0.27	0.59
实施例6	BLUE J/CBP(1: 3)	1.62(150 nit)	0.15	0.14

20

由图2能够看出，低分子电荷迁移材料和绿色发光高分子材料的混合物的颜色纯度得到改进，该图是低分子材料(CBP)，绿色发光高分子材料(Covion Corporation的Green)，和其混合物(实施例5)的光致发光(photoluminescence)和电致发光(electroluminescence)的光谱。

如上所述,在本发明中制成一种混合发光层,其中光学惰性聚合物的量通过将广泛用作磷光装置(phosphorescent device)的基质物质的低分子空穴迁移材料加入高分子发光物质而降低或去除。因此,激光诱导热成像特性因为边缘粗糙度为5-8 μm 而优异,且可得到50%或更大的效率提高,在相同的发光条件(500 Cd/m^2)下效率为11.2 Cd/A (在纯高分子材料的情况下为7.6 Cd/A)。通过混合光学活性的低分子材料改变发光光谱而改进绿色和蓝色装置的颜色纯度。

尽管已经给出和描述了本发明的一些实施方案,但本领域熟练技术人员显然看出,在不背离本发明的原则和精神的情况下可在该实施方案中进行变化,而本发明的范围则由权利要求书和其等同物确定。

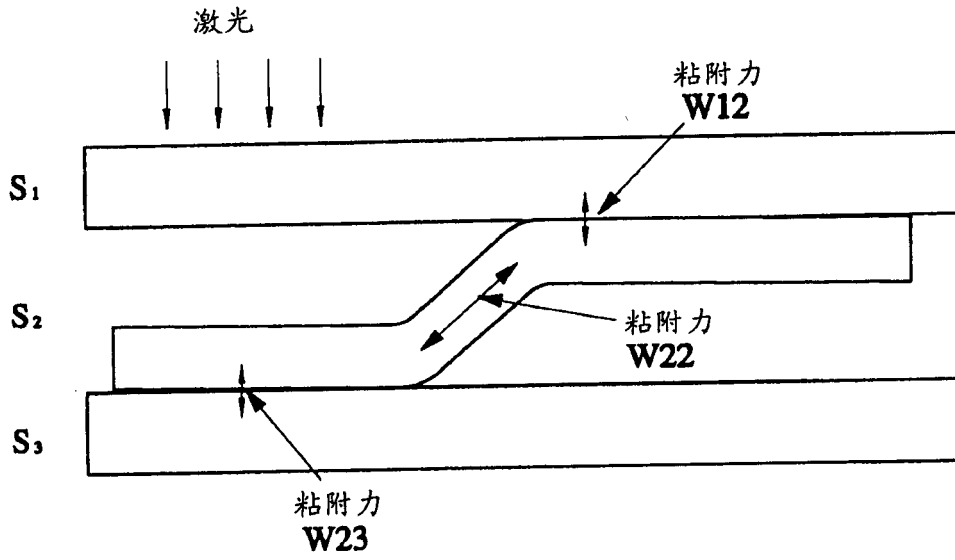


图 1

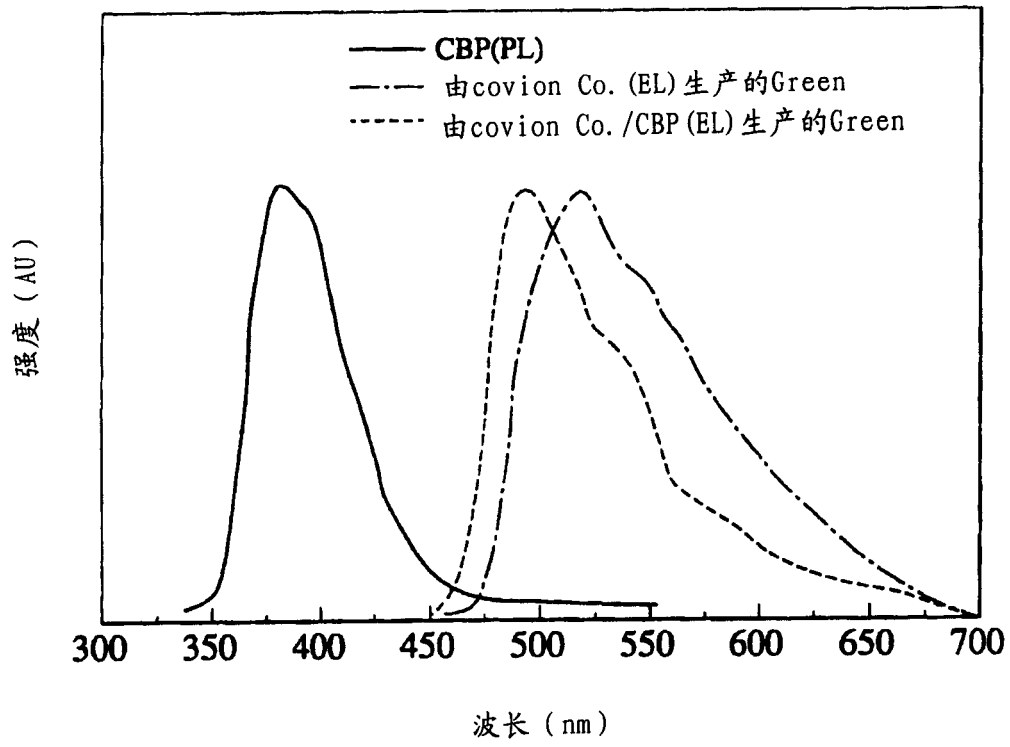


图 2

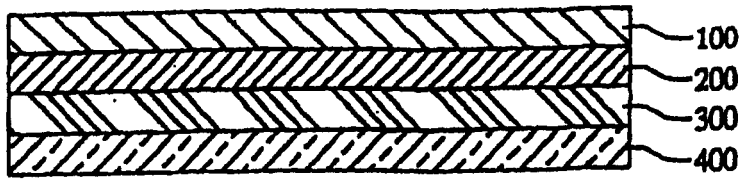


图 3

专利名称(译)	使用高和低分子发光物质的混合物作为发光物质的有机电致发光装置		
公开(公告)号	CN1469692A	公开(公告)日	2004-01-21
申请号	CN03148788.2	申请日	2003-06-26
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
[标]发明人	陈炳斗 徐旼撤 金茂显 李城宅 权章赫		
发明人	陈炳斗 徐旼撤 金茂显 李城宅 权章赫		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K2211/1018 C09K2211/1408 H01L51/0059 H05B33/14 C09K2211/10 H01L51/0037 H01L51/0062 C09K2211/1003 Y10S428/917 H01L51/0013 C09K2211/14 C09K2211/1441 C09K11/06		
优先权	1020020036558 2002-06-28 KR		
其他公开文献	CN100433398C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种有机EL装置，其中通过提供一种包括第一电极，空穴迁移层，发光层，和第二电极的有机EL装置而改进发光效率、颜色纯度和激光诱导的热成像特性，其中发光层使用光学活性低分子电荷迁移材料和高分子发光物质的混合物。