



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102067729 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 20

(21) 申请号 200980122994. 1

H05B 33/12 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 07. 27

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2008-192998 2008. 07. 28 JP

JP 2008-103256 A, 2008. 05. 01, 全文.

WO 2006103907 A1, 2006. 10. 05, 全文.

WO 2006120954 A1, 2006. 11. 16, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 13

审查员 梁忠益

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/063359 2009. 07. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02010/013681 JA 2010. 02. 04

(73) 专利权人 夏普株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 永井优 李崇

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 冯雅 王颖

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

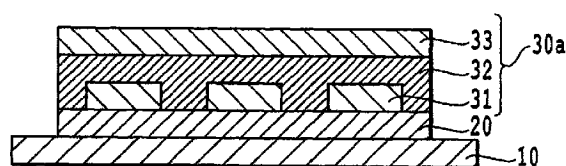
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 2 页

(54) 发明名称

使用聚合物染料的色转换膜和使用该色转换膜的发多色光的有机 EL 装置

(57) 摘要

本发明提供一种色转换膜,该色转换膜能保持充分的转换光强度而无需增加其厚度,本发明还提供一种使用该色转换膜的发多色光的有机 EL 装置。本发明的色转换膜包括由第一染料单元和第二染料单元组成的聚合物染料。第一染料单元吸收入射到色转换膜上的光,并将吸收的入射光的能量转移到第二染料单元上。第二染料单元吸收来自第一染料单元的能量,并发光。



1A

1. 一种包含聚合物染料的色转换膜，
其中所述聚合物染料由第一染料单元和第二染料单元组成，
第一染料单元吸收入射到所述色转换膜上的光，并将所吸收的入射光的能量转移到第二染料单元，以及
所述第二染料单元接受来自所述第一染料单元的能量，并发光。
2. 如权利要求 1 所述的色转换膜，其特征在于，以构成聚合物染料的组成单元的总含量为基准计，所述第一染料单元的含量至少为 50%，但是不超过 99.99%。
3. 如权利要求 1 所述的色转换膜，其特征在于，以构成聚合物染料的组成单元的总含量为基准计，所述第二染料单元的含量至少为 0.01%，但是不超过 50%。
4. 如权利要求 1 所述的色转换膜，其特征在于，所述聚合物染料的重均分子量至少为 1,000，但是不超过 100,000。
5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的色转换膜，其特征在于，所述膜通过涂布方法形成。
6. 一种发多色光的有机 EL 装置，该装置包括：
一对电极，其中至少一个电极是透明电极；
夹在所述一对电极之间的有机 EL 层；和
如权利要求 1-4 中任一项所述的色转换膜，
其中，所述色转换膜的厚度不超过 2 微米。
7. 如权利要求 6 所述的发多色光的有机 EL 装置，其特征在于，所述色转换膜通过涂布方法形成。
8. 如权利要求 6 所述的发多色光的有机 EL 装置，其特征在于，所述色转换膜和所述透明电极以相互接触的方式排列。

使用聚合物染料的色转换膜和使用该色转换膜的发多色光的有机 EL 装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种色转换膜,该色转换膜可通过涂布方法制备,使用具有高色转换效率的聚合物染料形成。本发明还涉及使用这种色转换膜形成的发多色光的有机EL装置。

背景技术

[0002] 近年来,对于有机EL元件实际应用的研究非常活跃。因为有机EL元件能够在低电压下实现高电流密度,所以人们预期这类元件能实现高亮度和发光效率。人们特别期望具有高清晰度的多色或全色显示能力的有机多色EL显示器的实际应用。获得具有多色或全色显示能力的有机EL显示器的方法的一个例子是使用多个允许特定波长的光通过的滤色器的方法(滤色器方法)。当采用滤色器方法时,希望使用的有机EL元件是发射所谓白光

的元件;即,发射包括光的三原色(红色(R),绿色(G)和蓝色(B))的良好平衡的多色光。

[0003] 已经研究了获得发多色光的有机EL元件的方法,包括使用含多种发光染料的发射层并且使多种发光染料同时被激发的方法(参见专利文献1和2)。在另一种方法中,使用含主体发光材料和客体发光材料的发射层,主体发光材料被激发,并被诱导发出光,同时能量被转移到客体材料,导致客体材料发光(参见专利文献3)。

[0004] 但是,上述发多色光的有机EL元件要么依赖多种发光材料的同时激发,要么依赖多种发光材料之间的能量转移。已有报导,在这类装置中,发光材料之间的发射强度的平衡随着驱动时间的流逝而变化,或者随着激励电流的变化而变化,这可能导致得到的色调改变。

[0005] 为得到发多色光的有机EL元件而提出的另一种方法是同时使用发单色光的有机EL元件和色转换膜的色转换方法(参见专利文献4-6)。使用的色转换膜是含一种或多种色转换物质的层,所述色转换物质能吸收短波长光并将其转化为长波长光。

[0006] 专利文献1:日本专利第2991450号

[0007] 专利文献2:日本专利申请特开第2000-243563号

[0008] 专利文献3:美国专利第5,683,823号

[0009] 专利文献4:日本专利申请特开第2002-75643号

[0010] 专利文献5:日本专利申请特开第2003-217859号

[0011] 专利文献6:日本专利申请特开第2000-230172号

[0012] 但是,在使用单色转换材料形成色转换膜时,色转换材料的分子互相聚集;随着吸收光的能量反复在相同的分子之间转移,发生称为浓缩猝灭的现象,色转换材料失活,不再发光。为了抑制这种现象,将色转换材料溶解或分散在介质中以降低浓度,从而抑制色转换材料分子之间的接触(参见专利文献5)。

[0013] 在此,降低色转换材料的浓度的做法会减小待吸收的光的吸光度,结果导致无法获得充分的转换光强度。为了解决这一问题,制备更厚的色转换膜,提高吸光度,从而维持有效的色转换。使用这种较厚的色转换膜(膜厚度约10微米)会带来许多问题,包括在梯

度区域中发生电极图案的断开,难以实现高清晰度,膜中残留水分或溶剂(在膜与有机 EL 装置组合时,残留的水分或溶剂会改变有机 EL 层,导致显示器缺陷)。同时,从降低视角依赖性的角度考虑,也非常需要制备较薄的色转换膜。

发明内容

[0014] 因此,本发明的一个目的是提供一种色转换膜,该色转换膜能维持充分的转换光强度而无需增加膜的厚度。本发明的另一个目的是提供一种能通过低成本湿法制造的色转换膜。本发明的另一个目的是提供一种使用这种色转换膜的发多色光的有机 EL 装置;也就是说,提供一种具有以下性质的发多色光的有机 EL 装置:具有极佳的视角依赖性,以及由于色调不会随着驱动时间的流逝而变化,也不会随着激励电流的变化而变化,在长时间内表现出稳定的发射性质。

[0015] 下文将描述可用在本发明的色转换膜中的聚合物染料。该聚合物染料包括第一染料单元和第二染料单元,它们作为相同分子内的组成单元。第一染料单元吸收入射到色转换膜上的光,并将所吸收的入射光的能量转移到第二染料单元。第二染料单元接受来自第一染料单元的能量,并发光。

[0016] 以构成聚合物染料的组成单元的总含量为基准计,第一染料单元的含量优选至少为 50%,但是不超过 99.99%。以构成聚合物染料的组成单元的总含量为基准计,第二染料单元的含量优选至少为 0.01%,但是不超过 50%。聚合物染料的分子量优选至少为 1,000,但是不超过 100,000。

[0017] 本发明的色转换膜的特征是该膜是通过涂布上述聚合物染料而形成的。本发明的发多色光的有机 EL 装置由一对电极、夹在该对电极之间的有机 EL 层、和色转换膜组成,所述一对电极中的至少一个电极是透明电极。所述色转换膜含有上述聚合物染料,并且形成的膜厚度不超过 2 微米。

[0018] 构成该发多色光的有机 EL 装置的色转换膜优选通过涂布方法形成。而且,优选色转换膜和透明电极以相互接触的方式排列。

[0019] 在本发明中,通过在聚合物链上引入作为发射中心的第二染料单元,可有效抑制由于第二染料单元的聚集引起的浓缩猝灭。这样,即使色转换膜由单独一种材料组成,也可以在无需增加膜厚度的情况下保持高色转换效率。而且,通过选择能溶于溶剂的聚合物材料,可以提供能通过低成本涂布法形成的色转换膜。而且,使用这种色转换膜形成的发多色光的有机 EL 装置具有极低的视角依赖性,以及由于色调不会随着驱动时间的流逝而变化,也不会随着激励电流的变化而变化,在长时间内表现出稳定的发射性质。

[0020] 附图简要说明

[0021] 图 1A 显示根据本发明发多色光的有机 EL 装置的一个实施方式的构造的一个例子。

[0022] 图 1B 显示根据本发明发多色光的有机 EL 装置的一个实施方式的构造的一个例子。

[0023] 图 1C 显示根据本发明发多色光的有机 EL 装置的一个实施方式的构造的一个例子。

[0024] 图 1D 显示根据本发明发多色光的有机 EL 装置的一个实施方式的构造的一个例子。

子。

[0025] 图 2 显示实施例 1 的色转换膜的吸收光谱和光致发光 (PL) 光谱。

[0026] 附图标记的说明

[0027] 10 透明基材

[0028] 11 基材

[0029] 20 色转换膜

[0030] 30(a-c) 有机 EL 元件

[0031] 31(a 和 b) 透明电极

[0032] 32 有机 EL 层

[0033] 33 反射电极

[0034] 40 反射层

[0035] 本发明最佳实施方式

[0036] 依据本发明第一方面的色转换膜包括由第一染料单元和第二染料单元组成的聚合物染料。在此,第一染料单元吸收入射到色转换膜上的光,并将所吸收的入射光的能量转移到第二染料单元,第二染料单元接受来自第一染料单元的能量,并发光。希望聚合物染料中存在的第一染料单元的量能充分吸收入射光,以构成聚合物染料的组成单元的总含量为基准计,第一染料单元的含量优选为 50-99.99%。以构成聚合物染料的组成单元的总含量为基准计,优选第二染料单元的含量等于或小于 50%,优选为 0.01-5%。

[0037] 该实施方式中的色转换膜的厚度不超过 2 微米,并且是使用包括涂布上述聚合物染料的方法形成的。

[0038] 当单独制造时,可通过以独立的膜的形式涂布聚合物染料溶液来制造本发明该方面的色转换膜。或者,如下文将描述的,可在合适的基材上涂布聚合物染料溶液和其它组分来形成色转换层。

[0039] 可用作透明基材的材料包括玻璃和聚合物材料,后者的例子包括纤维素酯,例如二乙酰基纤维素、三乙酰基纤维素 (TAC)、丙酰基纤维素、丁酰基纤维素、乙酰基丙酰基纤维素和硝基纤维素;聚酰胺;聚碳酸酯;聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚-1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯、聚亚乙基-1,2-二苯氧基乙烷-4,4'-二羧酸酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯;聚苯乙烯;聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯和聚甲基戊烯;丙烯酸类树脂,例如聚甲基丙烯酸甲酯;聚碳酸酯;聚砜;聚醚砜;聚醚酮;聚醚酰亚胺;聚氧乙烯;和降冰片烯树脂。当使用聚合物材料时,透明基材可以是刚性或挠性的。透明基材对可见光的透光率优选至少为 80%,更优选至少为 86%。

[0040] 用在该实施方式的色转换膜中的聚合物染料同时包括第一染料单元和第二染料单元,它们作为同一分子内的组成单元。第一染料单元是吸收入射到色转换膜上的光的单元,并将所吸收的入射光的能量转移到第二染料单元,所述入射到色转换膜上的光优选是由有机 EL 元件发射的蓝色到蓝绿色的光。因此,希望第一染料单元的吸收光谱与有机 EL 元件的发射光谱重叠,甚至更理想的是第一染料单元的吸收峰值与有机 EL 元件的发射光谱峰值重叠(一致)。而且,希望第一染料单元的发射光谱与第二染料单元的吸收光谱重叠,甚至更理想的是第一染料的发射光谱峰值与第二染料的吸收峰值重叠(一致)。

[0041] 适合用作本发明的第一染料单元的单元可以是 π -共轭单元或 σ -共轭单元。可

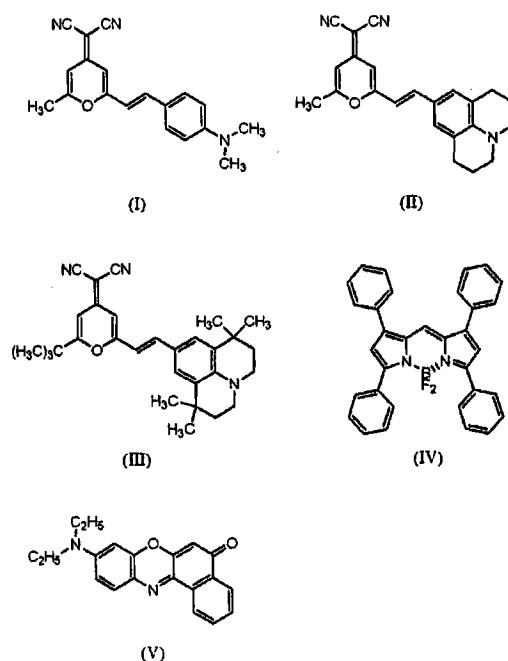
使用的 π -共轭单元的例子包括对亚苯基亚乙烯基单元,例如(1,4-亚苯基)亚乙烯基(PPV)、(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基)亚乙烯基(MEH-PPV)、(2,5-二烷氧基-1,4-亚苯基)亚乙烯基(RO-PPV)、氰基取代的(1,4-亚苯基)亚乙烯基(CN-PPV)和2-二甲基辛基甲硅烷基-1,4-亚苯基亚乙烯基(DMOS-PPV);萘亚乙烯基单元,例如1,4-萘亚乙烯基(PNV);对亚苯基单元,例如1,4-亚苯基和2,5-二烷氧基-1,4-亚苯基(RO-PPP);芴单元;噻吩单元,例如3-环己基噻吩(PCHT)、3-环己基-4-甲基噻吩(PCHMT)和3-烷基噻吩(PAT);乙炔单元,例如1,2-二苯基乙炔(PDPA)、1-n-烷基-2-苯基乙炔(PAPA)和2-苯基乙炔(PPA)。由这些单元得到的聚合物的缩写如上文括号中所示。可使用的 σ -共轭单元包括噻咯(silole)单元。

[0042] 另外,可使用这些材料中的多种的共聚物来实现光谱调节和改善耐热性等目的。以构成聚合物染料的组成单元的总含量为基准计,希望第一染料单元的含量为50-99.9%。在此浓度范围内,第一染料单元能充分吸收入射到色转换膜上的光,并将所吸收的入射光的能量转移到第二染料单元。

[0043] 第二染料单元是接受从第一染料单元转移的能量并发光的单元。在此,如上所述,希望第一染料单元的发射光谱与第二染料单元的吸收光谱重叠,更理想的是第一染料的发射光谱峰值与第二染料单元的吸收峰值重叠(一致)。因此,第二染料单元发射的光的波长比第一染料单元吸收的光的波长更长。在本发明中,适合用作第二染料单元的染料的例子包括二萘嵌苯染料单元;花青染料单元,例如4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃(DCM-1;下文所示通式(I)的化合物),DCM-2(下文所示通式(II)的化合物)和DCJTB(下文所示通式(III)的化合物);4,4-二氟-1,3,5,7-四苯基-4-硼-3a,4a-二氮杂-s-二环戊二烯并苯(indacene)(下文所示通式(IV)的化合物),Lumogen F Red和尼罗红(Nile Red)(下文所示通式(V)的化合物)。或者,可使用咕吨染料单元,如若丹明(Rhodamine)B和若丹明6G,或者吡啶染料,如吡啶1。

[0044]

[C1]

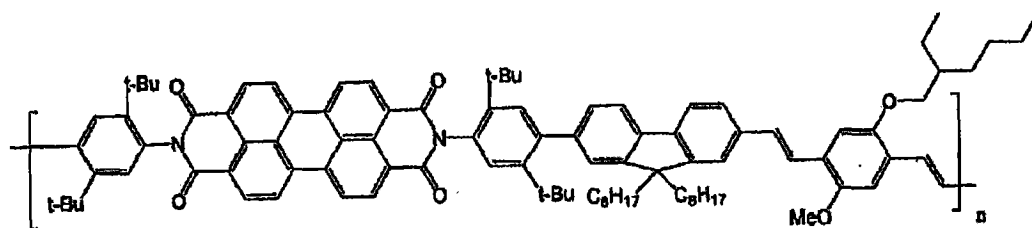


[0045] 对聚合物染料中的第一染料单元和第二染料单元的结合形态无特别的限制。可使用以下所述的任何形态：(1) 第一和第二染料单元一起形成主链；(2) 第二染料单元结合在由第一染料单元形成的主链的端部，和 (3) 第二染料单元作为侧链与由第一染料单元形成的主链结合。上述形态 (1)-(3) 的例子分别如结构式 (a)、(b) 和 (c) 所示，其中茈 / (2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基) 亚乙烯基用作第一染料单元，二萘嵌苯用作第二染料单元。

[0046]

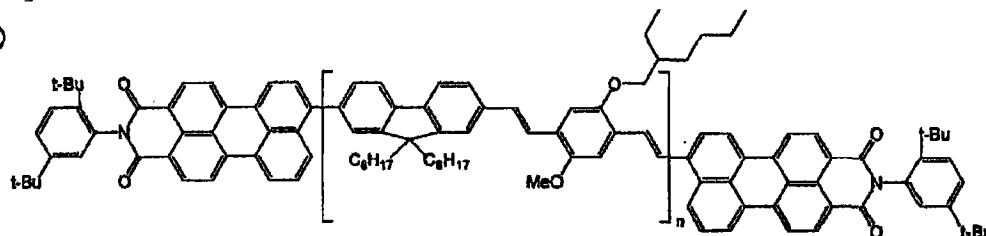
[C2]

(a)



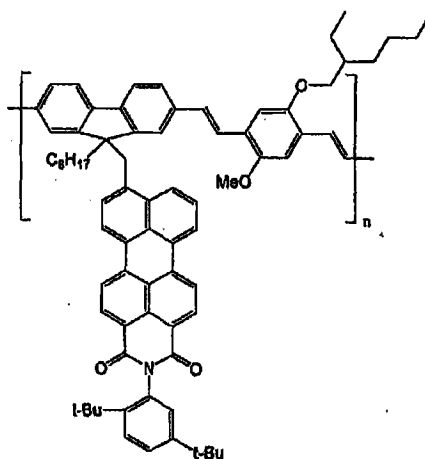
[C3]

(b)



[C4]

(c)



[0047] 在本发明的色转换膜中,因为第二染料单元是发光的发射中心,所以非常重要的是第二染料单元不会发生浓缩猝灭。原因在于如果第二染料单元发生浓缩猝灭,则色转换效率将下降。本发明色转换膜中使用的聚合物染料由于通过化学结合在聚合物链中引入了第二染料单元,可以有效地抑制由于第二染料单元之间的聚集引起的浓缩猝灭。但是,如果第二染料单元的浓度过分增加,那么即使在这种聚合物染料中也可能发生浓缩猝灭。本发明色转换膜中第二染料单元浓度的上限可根据第一染料单元和第二染料单元的类型而变化,只要该浓度不会导致浓缩猝灭发生即可。第二染料单元浓度的下限可根据第一染料单元和第二染料单元的类型或者目标应用而变化,只要能实现有效的转换光强度即可。通常,以聚合物染料中组成单元的总含量为基准计,本发明色转换膜中第二染料单元的浓度优选不超过 50%,更优选在 0.01-10% 的范围内,更加优选在 0.1-5% 的范围内。通过使用在此浓度范围内的第二染料单元,可以得到充分的转换光强度,同时防止浓缩猝灭。

[0048] 如上所述,通过采用入射光的吸收和色转换利用不同类型染料单元进行这样的安排,可以使第一染料单元引起的入射光吸收峰值波长与第二染料单元引起的色转换的光发射峰值波长之间的差异很大。另外,由于功能被分离,可以扩大对用作第一染料单元和第二染料单元的材料的选择范围。

[0049] 本发明的色转换膜的厚度不超过 2,000 纳米 (2 微米), 优选为 100-2,000 纳米, 更优选为 400-1,000 纳米。因为构成本发明色转换膜主要部分的第一染料单元具有吸收入射光的作用, 所以即使膜的厚度这么薄, 膜仍然具有足够的吸光度。尽管不意图受限于任何具体的理论, 但是可以想到当本发明色转换膜中的第一染料单元已经吸收光并且进入激发态时, 能量从第一染料单元转移到第二染料单元要比能量在第一染料单元之间转移更容易。因此, 第一染料单元的激发能不会由于在第一染料单元之间转移而引起猝灭 (浓缩猝灭); 认为基本上全部的能量都转移到第二染料单元, 并能用于由第二染料单元发光。然后, 如上所述, 因为第二染料单元以上述不会引起浓缩猝灭的低浓度存在, 所以转移的激发能可有效地用于进行色转换, 发射出所需波长分布的光。因此, 本发明的色转换膜能同时具有薄的膜厚度和高的色转换效率。

[0050] 本发明的色转换膜优选通过涂布方法形成 (包括旋涂、喷墨、喷涂成膜和印刷方法)。当通过涂布方法形成薄膜时, 如果溶液浓度较低, 则通过单次涂布操作形成的膜将比较小, 因此为了获得所需的膜厚度可能需要多次涂布操作。因此, 为了通过涂布方法形成薄膜, 需要使用适应所需膜厚度但是不会导致膜性质变差的高浓度溶液。增加溶液浓度能够提高薄膜的厚度, 减少涂布操作的次数。但是, 溶液浓度的增加伴随着粘度的提高。溶液粘度的增加常常引起以下问题, 例如喷涂工艺中管道内阻力的增加或者管道堵塞。通常, 聚合物溶液的粘度很大程度上取决于聚合物材料的分子量; 粘度随着分子量的增加而上升。因此, 为了增加浓度同时保持低溶液粘度, 聚合物材料的分子量不宜过大。经过充分的研究已经发现, 本发明中使用分子量在 1,000-100,000 范围内的聚合物染料, 粘度可以保持在等于或小于 20cp, 可以将溶液浓度设定到更高的 5-20 重量% 的浓度, 并且在利用该溶液成膜时, 所得到的膜对劣化具有极佳的耐受性。用于本发明的聚合物染料的重均分子量利用 GPC 柱 (Styragel HR5E, 购自沃特斯公司 (Waters Corporation)) 和 HPLC 系统 (600E, 购自沃特斯公司) 测得。在这些测量中使用流量为 1 毫升 / 分钟的 THF 洗脱剂。在这些测量中, 上述测量仪器保持在 40°C 的恒温。使用聚苯乙烯 (PS) (TSK 标准, 购自托索公司 (Tosoh Corporation)) 作为分子量计算的标准物质。

[0051] 依据本发明第二方面的发多色光的有机 EL 装置包括有机 EL 元件和本发明第一方面的色转换膜。有机 EL 元件的特征是其包括一对电极和夹在该对电极之间的有机 EL 层, 所述一对电极中的至少一个电极是透明电极。

[0052] 图 1A-1D 显示本发明的发多色光的有机 EL 装置的示例性构造。

[0053] 图 1A 的装置具有以下构造: 透明基材 10/ 色转换膜 20/ 有机 EL 元件 30a。在此, 有机 EL 元件 30a 包括透明电极 31、有机 EL 层 32 和反射电极 33。图 1A 的装置是所谓的底部发射型 (bottom emission-type) 装置, 该装置的构造特征为色转换膜 20 和透明电极 31 相互接触, 并且在透明基材 10 侧发光。图 1B 的装置具有以下构造: 基材 11/ 有机 EL 元件 30b/ 色转换膜 20。在此, 如同上述构造中的元件 30a, 有机 EL 元件 30b 包括透明电极 31、有机 EL 层 32 和反射电极 33, 但是堆叠次序相反。图 1B 的装置是所谓的顶部发射型 (top emission-type) 装置, 该装置的构造特征为色转换膜 20 和透明电极 31 相互接触, 并且在与基材 11 相反的一侧发光。

[0054] 在图 1A 和 1B 的装置中, 一对电极中的一个电极是透明电极 31。在有机 EL 层 32 发射的光 (EL 光) 无论是直接发射的还是由于反射电极 33 的反射而发射的, 都沿着透明电

极 31 的方向辐射,进入色转换膜 20。一些 EL 光被第一染料吸收,并且其能量被转移到第二染料,发射出具有不同波长分布的光(光致发光或 PL 光)。然后,这些装置利用未被色转换膜 20 吸收的 EL 光和 PL 光作为有机 EL 装置运行,发射多色光。

[0055] 图 1C 的装置具有以下构造:透明基材 10/有机 EL 元件 30a/光转换膜 20/反射层 40。在此,有机 EL 元件 30c 包括第一透明电极 31a、有机 EL 层 32 和第二透明电极 31b。图 1C 的装置是底部发射型装置。图 1D 的装置具有以下构造:基材 11/反射层 40/色转换膜 20/有机 EL 元件 30c。图 1D 的装置是顶部发射型装置。

[0056] 在图 1C 和 1D 的装置中,一对电极都是透明电极 31(a,b),由有机 EL 层 31 发射的一些 EL 光被辐射到外部,而没有通过色转换膜 20(在图 1C 中沿透明基材 10 的方向,在图 1D 中沿第二透明电极 31b 的方向)。在 EL 光中,一些光经过色转换膜 20,被色转换膜 20 吸收,转化为 PL 光。通过色转换膜 20 的光在反射层 40 反射,再次进入色转换膜 20,发生波长分布的改变,然后通过有机 EL 元件 30c,辐射到外部。

[0057] 在图 1A-1D 的各装置中,色转换膜 20 以与透明电极 31(包括第一透明电极 31a 和第二透明电极 31b)相互接触的方式排列。该排列方式最大程度地减小了有机 EL 层 32 和色转换层 20 之间的距离,因此可以有效地提高入射到色转换膜 20 上的 EL 光的效率,同时降低视角依赖性。

[0058] 使用上述哪种构造取决于(例如)所需的装置应用和装置所需的色调。下文将分别详细描述本发明的发多色光的有机 EL 装置的组成特征。

[0059] 透明基材 10 或基材 11 必须能承受堆叠的各层在形成过程中使用的条件(溶剂,温度等),最好具有极佳的尺寸稳定性。

[0060] 图 1A 和 1C 的底部发射型构造中使用的透明基材 10 可以是无机材料,例如玻璃,或者是聚合物材料,其例子包括纤维素酯,例如二乙酰基纤维素、三乙酰基纤维素(TAC)、丙酰基纤维素、丁酰基纤维素、乙酰基丙酰基纤维素和硝基纤维素;聚酰胺;聚碳酸酯;聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚-1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯、聚亚乙基-1,2-二苯氧基乙烷-4,4'-二羧酸酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯;聚苯乙烯;聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯和聚甲基戊烯;丙烯酸类树脂,例如聚甲基丙烯酸甲酯;聚碳酸酯;聚砒;聚醚砒;聚醚酮;聚醚酰亚胺;聚氧乙烯;和降冰片烯树脂。当使用聚合物材料作为透明基材 10 的材料时,透明基材 10 可以是刚性或挠性的。透明基材 10 对可见光的透光率优选至少为 80%,更优选至少为 86%。

[0061] 因为图 1B 和 1D 的顶部发射型构造中使用的基材 11 不需要具有透明性,所以除了可用在上述透明基材 10 的材料外,还可以使用例如金属或陶瓷。

[0062] 透明电极 31(包括第一透明电极 31a 和第二透明电极 31b)对 400-800 纳米波长的光的透光率优选至少为 50%,更优选至少为 85%。可使用导电的透明金属氧化物形成透明电极 31,所述金属氧化物例如是氧化铟锡(ITO)、氧化锡、氧化铟、氧化铟锌(IZO)、氧化锌、氧化锌铝、氧化锌镓,或者其中添加了氟或锑之类的掺杂剂的任何这些氧化物。通过蒸发沉积法、溅射法或化学气相沉积(CVD)法形成透明电极 31。优选通过溅射法形成透明电极 31。在下文将描述的透明电极 31 需要由多个分电极组成的情况中,还可以在整個表面上均匀地形成导电的透明金属氧化物,然后进行蚀刻以形成所需的图案,从而形成由多个分电极组成的透明电极 31。或者,可使用掩模提供所需的形状来形成由多个分电极组成的透

明电极 31。还可以采用上升法 (lift-off process) 来进行图案化。

[0063] 由上述材料形成的透明电极 31 适合用作阳极。另一方面,在透明电极 31 用作阴极的情况下,希望通过在与有机 EL 层 32 的界面处提供阴极缓冲层来增强电子注入效率。阴极缓冲层的材料的例子包括但不限于碱金属,例如锂、钠、钾和铯;碱土金属,例如钡和锶;含有任意这些碱金属或碱土金属的合金;稀土金属;以及上述金属的氟化物。可以在考虑(例如)驱动电压和透明度的同时适当选择阴极缓冲层的膜厚度,但是通常优选该层厚度不超过 10 纳米。

[0064] 有机 EL 层 32 具有以下结构,该结构包括至少一个有机发射层,如果需要,该结构还包括空穴注入层、空穴传输层、电子传输层和/或电子注入层。或者,可以使用同时具有注入和传输空穴功能的空穴注入-传输层,以及同时具有注入和传输电子功能的电子注入-传输层。例如,可以使用具有以下例举的层构造的有机 EL 元件。

[0065] (1) 阳极/有机发射层/阴极

[0066] (2) 阳极/空穴注入层/有机发射层/阴极

[0067] (3) 阳极/有机发射层/电子注入层/阴极

[0068] (4) 阳极/空穴注入层/有机发射层/电子注入层/阴极

[0069] (5) 阳极/空穴传输层/有机发射层/电子注入层/阴极

[0070] (6) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/有机发射层/电子注入层/阴极

[0071] (7) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/有机发射层/电子传输层/电子注入层/阴极

[0072] 在上述层构造中,阳极和阴极都可以是透明电极 31(包括第一透明电极 31a 和第二透明电极 31b)或反射电极 33。

[0073] 构成有机 EL 层 32 的各层中使用的材料是已知的材料。例如,获得发射蓝色到蓝绿色光的有机发射层中使用的材料的优选例子包括荧光增白剂,例如苯并噻唑、苯并咪唑和苯并噻唑荧光增白剂、金属螯合的氧鎓化合物、苯乙烯基苯化合物和芳族二甲川化合物。

[0074] 可使用噻二唑衍生物如 2-(4-联苯)-5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑(PBD)、三唑衍生物、三嗪衍生物、苯基喹啉和铝的羟基喹啉络合物(例如 Alq₃)用作电子传输层材料。除了上述电子传输层材料外,可用于电子注入层的材料的例子还包括已经掺杂了碱金属或碱土金属的铝的羟基喹啉络合物。

[0075] 可用作空穴传输层材料的已知材料包括三烯丙基胺材料,例如 TPD, N, N'-二(1-萘基)-N, N'-二苯基联苯胺(α -NPD)和 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯基胺(m-MTDATA)。酞菁(例如铜酞菁)或阴丹士林化合物之类的材料可用作空穴注入层材料。

[0076] 优选使用具有高反射性的金属、无定形合金或微晶合金形成反射电极 33。高反射性金属的例子包括铝、银、钼、钨、镍和铬。高反射性无定形合金的例子包括 NiP、NiB、CrP 和 CrB。高反射性微晶合金的例子是 NiAl。反射电极 33 可用作阴极,或者可用作阳极。当反射电极 33 用作阴极时,可通过在反射电极 33 和有机 EL 层 32 之间的界面设置上述阴极缓冲层来提高有机 EL 层 32 的电子注入效率。或者,当反射电极 33 用作阴极时,可通过合金化来提高电子注入效率,其中锂、钠或钾之类的碱金属或钙、镁或锶之类的碱土金属作为低功函材料加入到上述具有高反射性的金属、无定形合金或微晶合金中。当反射电极 33 用作

阳极时,可通过在反射电极 33 和有机 EL 层 32 之间的界面设置上述导电透明金属氧化物层来提高有机 EL 层 32 的空穴注入效率。

[0077] 根据所使用的材料,可使用本领域已知的任何方法形成反射电极 33,例如蒸发沉积(电阻加热或电子束加热)、溅射、离子镀覆和激光烧蚀。在之后将要描述的反射电极 33 需要由多个分电极组成的情况中,可使用掩模提供所需的形状来形成由多个分电极组成的反射电极 33。

[0078] 图 1A-1D 显示了以下例子,其中为了在有机 EL 元件 30(a-c) 中形成多个独立的发光区域,一对电极中的每个电极都由多个平行的条纹状区域形成,形成一个电极的条纹与形成另一个电极的条纹相互交叉(优选垂直交叉)。因此,这些有机 EL 元件能进行矩阵驱动。也就是说,当对一个条件上的特定条纹和另一个电极上的特定条纹施加电压时,有机 EL 层 32 在这些条纹交叉的区域发光。或者,可以这样的方式进行图案化,使得一个电极是无条纹图案的均匀平坦的电极,而将另一个电极制成多个对应于相应的发光区域的分电极。在此情况中,通过提供多个对应于相应的发光区域的转换元件,并且将转换元件与对应于相应的发光区域的分电极一对一的连接,可以进行有源矩阵驱动。在需要有机 EL 装置在整个表面上均匀地发光的情况中,也可以将一对电极中的每个电极都制成均匀的平面电极。

[0079] 优选使用上述高反射性金属(例如 Al、Ag、Mo、W、Ni、Cr)、无定形合金(例如 NiP、NiB、CrP 和 CrB)或微晶合金(例如 NiAl)形成反射电极 40。因为本发明中的色转换膜 20 是薄膜,所以可以想到有可能通过反射层 40 与底电极(31a)或顶电极(31b)发生短路。为了防止这种情况发生,可以在反射层 40 和色转换膜 20 之间或者在色转换膜 20 和电极(底电极 31a 或顶电极 31b)之间设置绝缘层。可使用折射率接近色转换膜 20(优选约 1.5-2.0)的透明的电绝缘无机物质形成绝缘层,所述无机物质例如是 TiO_2 、 ZrO_2 、 AlO_x 、AlN 或 SiN_x 。

[0080] 在本发明的发多色光的有机 EL 装置中,可通过改变构成色转换膜 20 的聚合物染料中第一染料单元的类型和/或含量或者通过调节色转换膜 20 的厚度来控制色转换膜 20 中吸收的 EL 光的量。而且,可通过调节构成色转换膜 20 的聚合物染料中第二染料单元的浓度来控制从色转换膜 20 发出的 PL 光的量。除了通过这些方法控制吸收的 EL 光的量和发出的 PL 光的量以外,通过如图 1A-1D 所示的方式适当选择色转换膜 20 的排列方式,本发明的发多色光的有机 EL 装置可以发出任何色调的含白光的光。

[0081] 对于由第一染料单元吸收,将能量从第一染料单元转移到第二染料单元,并由第二染料单元发光这样顺序的过程而言,这些步骤中每一步的效率都是固定的。也就是说,从第二染料单元发射的光的量随 EL 光的强度成比例地变化。因此,在本发明的发多色光的有机 EL 装置中,即使从发射层发出的 EL 光的强度随着驱动电压的变化或激励时间的增加而变化,但是因为 PL 光发射的强度也变化以配合这种 EL 光强度的变化,所以可长时间发出所需色调的光。

[0082] 当一对电极中的每一个电极都是整体形成时,本发明的发多色光的有机 EL 装置可用作制造显示器(单色显示器,或还使用滤色器的多色显示器)的表面发光源(背光)。或者,当一对电极如上所述形成以便能进行矩阵驱动时,本发明的发多色光的有机 EL 装置可用作单色显示器,或者用作还使用滤色器的多色显示器。

实施例

[0083] 实施例 1

[0084] 在以下实施例中,描述了色转换膜的形成。

[0085] 已经用纯水清洗并干燥了的尺寸为 $50 \times 50 \times 0.7$ 毫米的康宁 (Corning) 1737 玻璃用作透明玻璃基材。使用通式 (a) 所列举的芴 / (2- 甲氧基 -5-(2- 乙基己氧基) -1,4- 亚苯基) 亚乙烯基重复单元作为第一染料单元,二萘嵌苯化合物作为第二染料单元,制备一种聚合物染料 (重均分子量为 15,000),该染料的形态为第二染料单元被引入到第一染料单元的主链上。将该聚合物染料溶解在 某溶剂中,直到浓度为 1 重量%。将玻璃基材放置在旋涂器上,在基材旋转的同时在基材上滴加聚合物染料溶液,从而形成均匀的膜。在该旋涂操作中,基材以 800rpm 的旋转速率旋转 3 分钟。以构成色转换膜的组成单元的总含量 (在此情况中,包括芴基团、MEH-PPV 基团和二萘嵌苯基团在内的所有染料单元的总含量) 为基准计,该实施例中的色转换膜包含 2% 的二萘嵌苯基团 (即芴基团 +MEH-PPV 基团与二萘嵌苯基的摩尔比为 49 : 1)。

[0086] 评价 1

[0087] 测量实施例 1 生产的色转换膜的吸收和光致发光 (PL) 光谱 (激发波长,470 纳米)。所得光谱如图 2 所示。

[0088] 从图 2 可以清楚地得出,实施例 1 的色转换膜的最大吸收波长位于 460 纳米,最大 PL 波长位于 640 纳米。这表明在发蓝光的有机 EL 元件用作背光时,该色转换膜作为红色转换膜具有良好的光谱性质。

[0089] 使用积分球测量实施例 1 制备的色转换膜的 PL 量子产率 (激发波长,470 米)。所得结果显示在表 1 中。为了便于比较,还显示了在溶液状态中测得的 PL 量子产率。

[0090] 表 1

[0091]

	实施例 1	涂布溶液
量子产率 (%)	75	80

[0092] 从表 1 可以清楚地得出,实施例 1 的色转换膜具有极高的 75% 的 PL 量子产率。同时,聚合物染料溶液的 PL 量子产率为 80%。一般而言,现有技术的色转换膜的 PL 量子产率常常减小到溶液 PL 量子产率的约 60% -30%。这是因为随着膜的形成,染料之间的相互作用增加,导致浓缩猝灭。相比之下,在本发明的聚合物染料中,随着膜形成引起的 PL 量子产率的下降小于 10%。这表明本发明的聚合物染料能产生极佳的抑制浓缩猝灭的效应。这种效应据推测应归功于以下事实:在本发明的聚合物染料中,通过化学结合在第一染料单元的聚合物链上引入第二染料单元,有效抑制了由于第二染料单元之间的聚集引起的浓缩猝灭。

[0093] 由上述结构可以清楚地得出,在本发明范围内的实施例 1 的色转换膜通过利用化学结合在第一染料单元的聚合物链上引入第二染料单元,实现了所需的入射光吸光度和色转换能力,同时抑制了浓缩猝灭,因此其性能达到可以实际应用的水平。

[0094] 实施例 2

[0095] 该实施例制造了图 1B 所示的顶部发射型装置。

[0096] 已经用纯水清洗并干燥了的尺寸为 $50 \times 50 \times 0.7$ 毫米的康宁 (Corning) 1737 玻璃用作透明玻璃基材。将该透明玻璃基材放入溅射系统中,在此利用 DC 磁控溅射方法形成厚度为 200 纳米的 CrB 膜。在成膜后,将基材从溅射系统中取出,通过光刻法形成四个条纹形

电极,这些电极的线宽为 2 毫米,电极之间的间距为 2 毫米,由此形成反射电极。在光刻布图中使用可商购的光刻胶 AZ-1500 (AZ 电子材料公司 (AZ Electronics Materials KK)) 和可商购的蚀刻剂 Cr-01N (坎托化学有限公司 (Kanto Chemical Co., Inc.))。

[0097] 将其上已经形成了反射电极的基材放入真空沉积系统中。首先,将具有 2 毫米宽条纹形开口的掩模放在基材中心 25×25 毫米区域内的反射电极上。然后,透过该掩模,在与反射电极的界面处沉积 1.5 纳米的锂,由此形成阴极缓冲层。

[0098] 然后,保持真空状态不变,用在基材中心 25×25 毫米区域具有开口的掩模代替上述掩模。透过该掩模依次沉积四层 (电子传输层 / 发射层 / 空穴传输层 / 空穴注入层),形成有机 EL 层。这些层中的每一层都以 0.1 纳米 / 秒的沉积速率沉积。膜厚度为 20 纳米的三 (8-羟基喹啉合) 铝 (Alq_3) 用作电子传输层,膜厚度为 30 纳米的 4,4'-二 (2,2'-二苯基乙烯基) 联苯 (DPVBi) 用作发射层,膜厚度为 10 纳米的 4,4'-二 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 联苯 (α -NPD) 用作空穴传输层,膜厚度为 100 纳米的铜酞菁 (CuPc) 用作空穴注入层。

[0099] 另外,保持真空状态不变,将其上已经形成了有机 EL 层的基材转移到对向靶溅射系统中。然后,在该基材上放置一掩模,该掩模上已经以 2 毫米的间距排列了与反射电极垂直的 2 毫米宽度的条纹形开口。透过该掩模沉积氧化铟锡 (ITO) 至膜厚度为 200 纳米,从而得到透明电极。

[0100] 然后,将其上已经形成了透明电极的基材放入已经放置在手套箱中的喷墨系统中,该手套箱中事先已经充入干燥氮气 (露点 $< -40^\circ\text{C}$)。将实施例 1 中使用的聚合物染料溶液装入该喷墨系统中。使用该喷墨系统,在基材中心 25×25 毫米的区域内形成厚度为 700 纳米的色转换膜,仅仅覆盖透明电极。

[0101] 最后,将其上已经形成色转换膜的基材移到干燥环境 (水分浓度 $< 1\text{ppm}$; 氧气浓度 $< 1\text{ppm}$) 中。将其上已经涂布了可紫外固化粘合剂的 40×40×0.7 毫米密封玻璃基材层压到上述基材的一个 3 毫米宽度的四边区域上,从而将有色转换膜处和下方的结构密封,得到发多色光的有机 EL 装置。

[0102] 评价 2

[0103] 当电流以 10 毫安 / 厘米² 的电流密度通过所得的发多色光的有机 EL 装置时,发出 CIE 色坐标 (x, y) = (0.65, 0.35) 的红光。亮度 - 电流效率为 4.5cd/A。此时,并未发现由于背光产生的光发射。当并不是为了形成色转换膜而单独制造有机 EL 元件,并且仅仅测量作为背光的光发射时,发射 CIE 色坐标 (x, y) = (0.13, 0.20) 的蓝光,亮度 - 电流效率为 6.2cd/A。这些结果表明该实施例的 700 纳米厚度的色转换膜可以充分吸收从发射层发出的蓝光,并辐射出高强度红光。

[0104] 然后,使得到的发多色光的有机 EL 装置经历电流密度固定在 0.3 安培 / 厘米² 的恒电流驱动,由此进行连续的光测试。该实施例的有机 EL 装置在连续驱动的 100 小时内随着驱动时间的流逝并没有表现出任何色调变化。因此,该实施例的有机 EL 装置能发射非常稳定的红光。

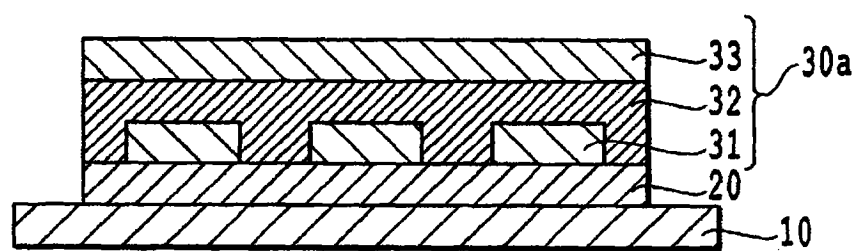


图 1A

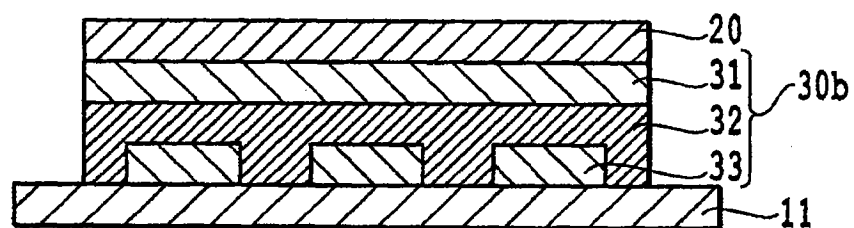


图 1B

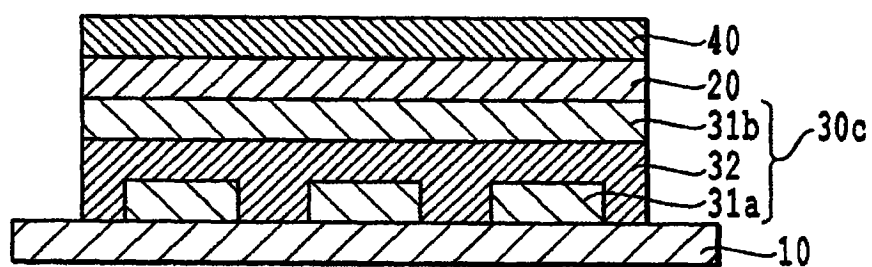


图 1C

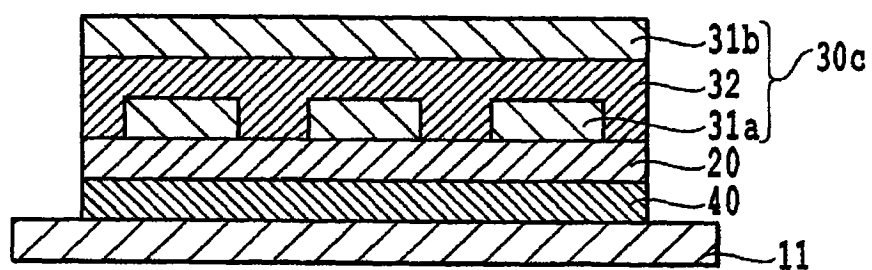


图 1D

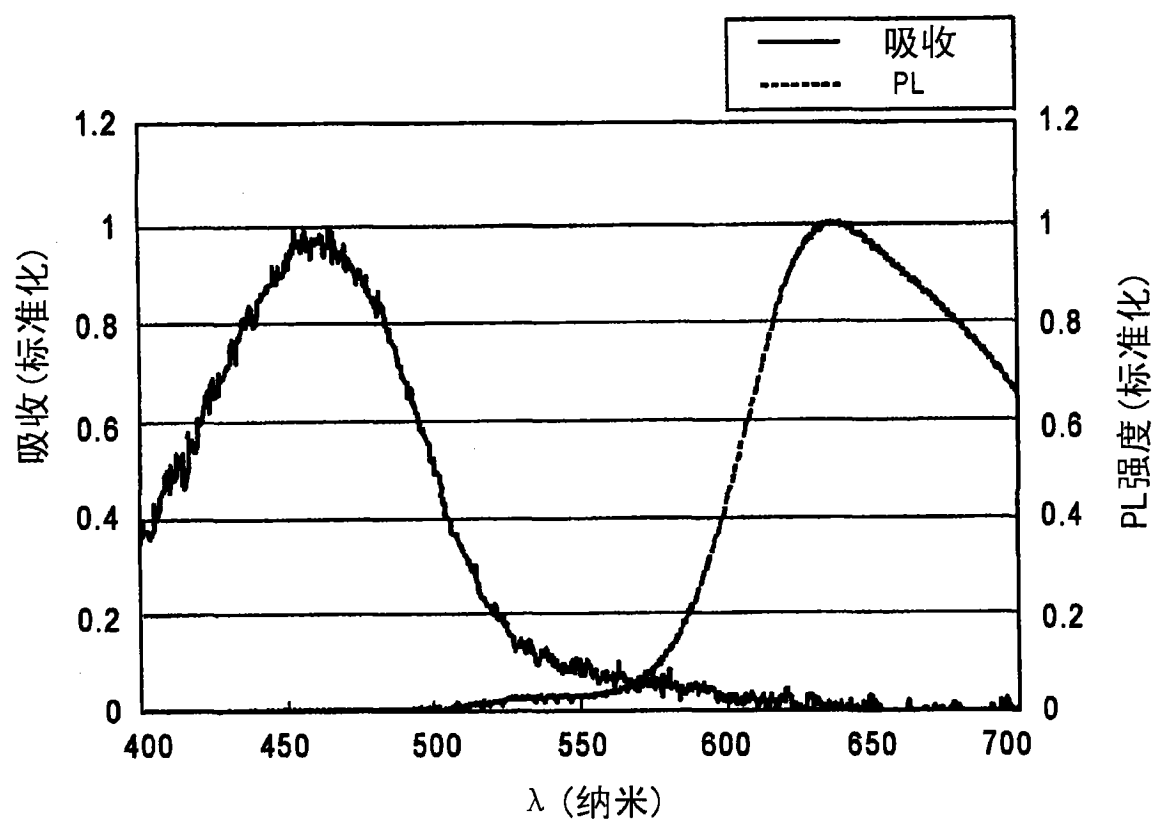
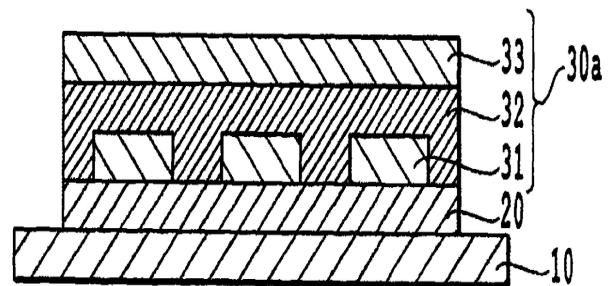


图 2

专利名称(译)	使用聚合物染料的色转换膜和使用该色转换膜的发多色光的有机EL装置		
公开(公告)号	CN102067729B	公开(公告)日	2013-02-20
申请号	CN200980122994.1	申请日	2009-07-27
[标]申请(专利权)人(译)	富士电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士电机控股株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	夏普株式会社		
[标]发明人	永井优 李崇		
发明人	永井优 李崇		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/12		
CPC分类号	H05B33/10 C09K2211/1425 H05B33/14 H01L27/322 C09K2211/1458 H01L2251/558 C09K2211/1416 C09K11/06 H01L51/0032 H01L51/5203		
代理人(译)	冯雅 王颖		
优先权	2008192998 2008-07-28 JP		
其他公开文献	CN102067729A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种色转换膜，该色转换膜能保持充分的转换光强度而无需增加其厚度，本发明还提供一种使用该色转换膜的发多色光的有机EL装置。本发明的色转换膜包括由第一染料单元和第二染料单元组成的聚合物染料。第一染料单元吸收入射到色转换膜上的光，并将吸收的入射光的能量转移到第二染料单元上。第二染料单元吸收来自第一染料单元的能量，并发光。



1A