

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H05B 33/12

H05B 33/22



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02152428.9

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1192683C

[22] 申请日 2002.11.27 [21] 申请号 02152428.9

[30] 优先权

[32] 2001.11.28 [33] KR [31] 74703/2001

[71] 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 金茂显 权章赫 徐旻撤

审查员 张春伟

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

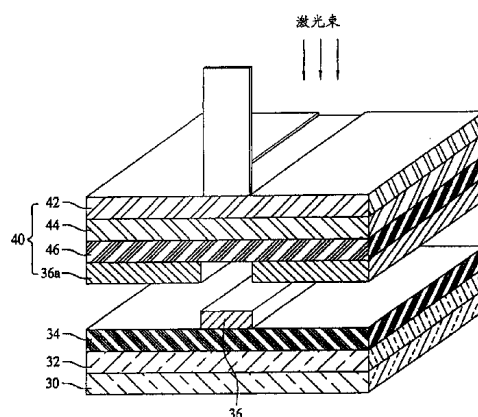
代理人 巫肖南 封新琴

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 具有有机可溶性衍生物层的有机电致发光显示装置

[57] 摘要

一种有机 EL 显示装置包括第一和第二电极和置于其间的发光层以及排列于第一电极与发光层之间的有机可溶性衍生物层，其中所述有机可溶性衍生物层防止杂质扩散至发光层。



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

1. 一种有机 EL 显示装置, 包括:
  - 第一和第二电极;
  - 5 置于第一和第二电极之间的发光层; 和
  - 排列于第一电极与发光层之间的有机可溶性衍生物层, 其中该有机可溶性衍生物层防止杂质扩散至发光层, 其中该有机可溶性衍生物层包括具有空穴迁移能力的合成聚合物或混合物, 并且对于有机溶剂具有大于 10 g/L 的溶解度。
- 10 2. 权利要求 1 的装置, 其中:
  - 该合成的聚合物为选自下列聚合物中的一种: 基于芳基胺的聚合物, 基于二萘嵌苯的聚合物和基于吡咯的聚合物, 以及
  - 该混合物包含至少一种光学惰性的聚合物和至少一种基于芳基胺的低分子量材料。
- 15 3. 权利要求 2 的装置, 其中该光学惰性的聚合物为选自下列中的一种: 聚苯乙烯, 聚(苯乙烯-丁二烯)共聚物, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物, 聚丁二烯, 聚碳酸酯, 聚对苯二甲酸乙二酯, 聚酯磺酸盐, 聚磺酸盐, 多芳基化合物, 氟聚酰亚胺, 透明的氟树脂, 以及透明的丙烯酸树脂。
- 20 4. 权利要求 2 的装置, 其中该基于芳基胺的低分子量材料为选自下中的一种: TPD, NPB, MTDATA, TDATA, 以及 TDAPB。
  5. 权利要求 2 的装置, 其中该混合物为 10~80%重量分散于光学惰性聚合物中的基于芳基胺的低分子量材料。
  6. 权利要求 1 的装置, 其中该有机可溶性衍生物层具有 1~50 nm 的厚
  - 25 度。
  7. 权利要求 1 的装置, 其中该发光层是通过激光转印诱导成像技术形成图案的。
  8. 权利要求 1 的装置, 其中该有机可溶性衍生物层增加发光层对有机 EL 显示装置的粘附力, 并且改善发光层的图案特性。
- 30 9. 权利要求 1 的装置, 其中该有机可溶性衍生物层防止杂质扩散至发光层, 不降低空穴迁移能力。

10. 一种有机 EL 显示装置, 包括:

第一和第二电极;

排列于第一和第二电极之间的发光层; 和

5 至少一层排列于第一电极与发光层之间的有机可溶性衍生物层, 其中该有机可溶性衍生物层增加发光层对有机 EL 显示装置的粘附力并防止杂质扩散至发光层, 其中该有机可溶性衍生物层包括具有空穴迁移能力的合成聚合物或混合物, 并且对于有机溶剂具有大于 10 g/L 的溶解度。

11. 权利要求 10 的装置, 其中:

10 该合成的聚合物为选自下列聚合物中的一种: 基于芳基胺的聚合物, 基于二萘嵌苯的聚合物和基于吡咯的聚合物, 以及

该混合物包含至少一种光学惰性的聚合物和至少一种基于芳基胺的低分子量材料。

12. 权利要求 11 的装置, 其中:

15 该光学惰性的聚合物为选自下列中的一种: 聚苯乙烯, 聚(苯乙烯-丁二烯)共聚物, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物, 聚丁二烯, 聚碳酸酯, 聚对苯二甲酸乙二酯, 聚酯磺酸盐, 聚磺酸盐, 多芳基化合物, 氟聚酰亚胺, 透明的氟树脂, 以及透明的丙烯酸树脂; 和

20 该基于芳基胺的低分子量材料为选自下中的一种: TPD, NPB, MTDATA, TDATA, 以及 TDAPB。

13. 权利要求 12 的装置, 其中该混合物为 10~80%重量分散于光学惰性聚合物中的基于芳基胺的低分子量材料。

14. 权利要求 12 的装置, 其中该有机可溶性衍生物层具有 1~50 nm 的厚度。

25 15. 权利要求 14 的装置, 其中该发光层是通过激光转印诱导成像技术形成图案的。

## 具有有机可溶性衍生物层的有机电致发光显示装置

5

### 本申请的交叉参考

本申请要求 2001 年 11 月 28 日提交韩国工业产权局的韩国专利申请第 2001-74703 的优先权，该申请的公开内容引入本文作为参考。

### 技术领域

10 本发明涉及一种有机电致发光(EL)显示装置，更具体地，本发明涉及具有有机可溶性衍生物层的有机 EL 显示装置。

### 背景技术

有机 EL 显示装置包括依次堆叠在基材上的阳极，空穴注入层，空穴迁移层，发光层，电子迁移层，电子注入层和阴极。对于包含低分子量材料的有机 EL 显示装置，上述的各种层是利用真空沉积技术形成的。对于包含聚合物的有机 EL 显示装置，上述的各种层是利用对发光层的形成具有局限性的旋涂技术形成的。

图 1 示出了包含高分子材料如聚合物的常规有机 EL 显示装置的横断面图。该有机 EL 显示装置包括阳极 10，空穴注入层 12，发光层 14 和阴极 16，它们是按所示的顺序堆叠的。

空穴注入层 12 是利用旋涂技术形成的，并且具有空穴注入层 12 在形成发光层 14 的旋涂操作中不溶解于有机溶剂的结构。结果，空穴注入层 12 与发光层 14 之间的界面特性恶化。另外，水或者无机和有机杂质影响发光层 14，从而降低稳定性并缩短所得装置的使用寿命。

25 US 5,247,190 公开了一种有机 EL 显示装置，包括阳极和阴极以及置于其间的发光聚合物。US 5,247,190 的有机 EL 显示装置的缺点在于发光效率低和使用寿命短，因为两个电极的功函数不接近或者不等于发光聚合物的最高占据分子轨道(HOMO)值和最低未占据分子轨道(LUMO)值。

30 为了克服这一问题，用金属制成其功函数接近于发光聚合物的 LUMO 值的阴极。然而，由于阳极必须由透明的导电材料制成，因而对所用阳极材料存在很多限制。

因此, 可以利用旋涂技术, 将水溶性材料如分别得自 Bayer AG 和 Allied Signal 的 PEDOT(聚(3,4)-亚乙基二氧基噻吩与聚苯乙烯磺酸盐的混合物)或 PANI(聚苯胺与聚苯乙烯磺酸盐的混合物)沉积在阳极上, 以便形成空穴注入层。空穴注入层缓冲阳极与发光聚合物之间的界面, 从而提高发光效率, 5 驱动电压和使用寿命。

但是, PEDOT 和 PANI 是离子型材料, 其溶解于水并具有高的吸收性。因而, 即使在旋涂操作之后进行焙烧处理, 也不可能除去保留在其表面上的水分。特别地, 由于其中存在水分时 PEDOT 和 PANI 表现出很强的酸性, 因此在空穴注入层与发光聚合物之间的界面上可能发生变形(reduction)。

10 另外, PEDOT 和 PANI 对发光聚合物的粘附力差。因此, 如果将发光聚合物组成图案形成发光层, 则形成具有不良图案特性的发光层。

目前, 正在进行大量的研究, 以便通过引入表面活性剂或者粘合剂提高空穴注入层与发光层之间的界面特性。

15 另一方面, US 5,998,085 公开了一种利用激光诱导的热成像(LITI)技术形成有机 EL 显示装置的 R, G 和 B 发光层的方法。LITI 技术至少需要光源, 转印薄膜和基材。从光源发出的光被转印薄膜的吸光层吸收并转化成热能。转印薄膜上的成像材料通过热能被转移到基材上, 进而形成所需要的图像。LITI 技术还用来形成液晶显示(LCD)装置和发光层的滤色器。

20 但是, 常规的 LITI 技术表现出较差的转印特性。因此, 需要能够改进有机 EL 显示装置之发光聚合物的转印特性的材料和结构。

### 发明内容

因此, 本发明的目的是提供具有高发光效率和改进的使用寿命的有机 EL 显示装置。

25 本发明的另一目的是提供具有良好发光层图案的有机 EL 显示装置。

本发明的其它目的和优点将部分在下面的说明中阐述, 部分从该说明中显而易见, 也可以从本发明的实施中领会。

30 为了实现本发明的上述及其它目的, 本发明提供一种有机 EL 显示装置, 该装置包括第一和第二电极和置于其间的发光层, 以及排列于第一电极与发光层之间的有机可溶性衍生物层, 其中该有机可溶性衍生物层防止杂质扩散至发光层。

本发明还提供一种有机 EL 显示装置，该装置包括第一和第二电极及置于其间的发光层，以及至少一层排列于第一电极与发光层之间的有机可溶性衍生物层，其中该有机可溶性衍生物层提高发光层的粘附力。

5 该有机可溶性衍生物层包括也可能具有空穴迁移能力的合成聚合物或者混合物，并且对于有机溶剂具有大于 10 g/L 的溶解度。

该合成的聚合物为选自下列聚合物中的一种：基于芳基胺的聚合物，基于二萘嵌苯的聚合物和基于吡咯的聚合物，且该混合物包括至少一种光学惰性的聚合物和至少一种基于芳基胺的低分子量材料。

10 该光学惰性的聚合物为选自下列中的一种：聚苯乙烯，聚(苯乙烯-丁二烯)共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯，聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯，苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物，聚丁二烯，聚碳酸酯，聚对苯二甲酸乙二酯，聚酯磺酸盐，聚磺酸盐，多芳基化合物，氟聚酰亚胺，透明的氟树脂和透明的丙烯酸树脂；且该基于芳基胺的低分子量材料为选自下列中的一种：TPD(N,N'-二苯基-N,N'-二间甲苯基-二苯基-4,4'-二胺)，NPB，MTDATA(4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺)，TDATA (4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯基胺)，及 TDAPB(1,3,5-三[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基苯基]苯)，它们得自例如 Sigma-Aldrich 公司。

15 该混合物包括 10~80%重量分散于光学惰性聚合物中的基于芳基胺的低分子量材料。

20 该有机可溶性衍生物层具有 1~50 nm 的厚度。

该发光层是采用激光诱导转印/热成像(LITI)技术形成图案的。

### 附图说明

25 根据下列有关实施方案的描述，同时结合附图，本发明的这些及其它目的和优点将是显而易见的和更加容易理解的，在附图中：

图 1 是包含聚合物的常规有机 EL 显示装置的横断面图；

图 2 是本发明实施方案的有机 EL 显示装置的横断面图；及

图 3 是说明本发明的采用 LITI 技术形成发光层图案的方法的局部透视图。

30 具体实施方式

现将详细描述本发明的实施方案，并以按照附图说明其实施例，在其全

文中，相同的附图标记代表相同的组成部分。下面将参照附图描述该实施方案，以便解释本发明。

图 2 示出了根据本发明实施方案的有机 EL 显示装置的横断面图。该有机 EL 显示装置包括依次堆叠的阳极 20，空穴注入层 22，有机可溶性衍生物层 24，发光层 26 和阴极 28。

有机可溶性衍生物层 24 防止杂质从空穴注入层 22 扩散到发光层 26，同时又不降低空穴迁移能力，从而提高所装置的装置的性能特性。该有机可溶性衍生物层 24 对发光层 26 具有优良的粘附力。因此，当发光层 26 通过 LITI 技术形成图案时，发光层 26 具有优异的图案特征。

有机可溶性衍生物层 24 包括可能具有空穴迁移能力的合成聚合物或者可能具有空穴迁移能力的混合物，并且对于有机溶剂如苯或甲苯具有较高的溶解度。有机可溶性衍生物层具有例如大于 10 g/L 的溶解度。所述合成的聚合物包括得自 Sigma-Aldrich 公司的 PVK，得自 Dow chemical 公司的 BFE，基于芳基胺的聚合物，基于二萘嵌苯的聚合物，以及基于吡咯的聚合物。

该混合物包括基于芳基胺的低分子量材料和光学惰性的聚合物。

该基于芳基胺的低分子量材料包括例如得自 Sigma-Aldrich 公司的 TPD，NPB，MTDATA，TDATA 和 TDAPB。

该光学惰性的聚合物包括聚苯乙烯，聚(苯乙烯-丁二烯)共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯，聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯，苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物，聚丁二烯，聚碳酸酯，聚对苯二甲酸乙二酯，聚酯磺酸盐，聚磺酸盐，多芳基化合物，氟聚酰亚胺，透明的氟树脂和透明的丙烯酸树脂。

该混合物可以包括 10~80%重量分散于光学惰性聚合物中的基于芳基胺的低分子量材料。

为了清楚起见，不应将可形成于图 1 的空穴注入层 12 与发光层 14 之间的有机可溶性衍生物层 24 与常规的空穴迁移层混淆。换言之，在有机 EL 显示器中除了空穴迁移层之外还可以使用有机可溶性衍生物层 24，或者作为提高发光层 26 的粘附力和防止杂质扩散到发光层 26 中的层，对有机可溶性衍生物层 24 进行配制和使用，进而提高有机 EL 显示器的发光效率和使用寿命，另外，还起到在有机 EL 显示器中迁移空穴的作用。

图 3 示出了解释本发明采用 LITI 技术形成发光层图案的方法的局部透视图。下面参照图 3 描述本发明的制备有机 EL 显示装置的方法。

例如依次在丙酮和异丙醇中清洗具有阳极的基材 30, 并进行 UV/臭氧处理。利用例如旋涂技术在基材 30 上形成由 PEDOT 或 PANI 制成的空穴注入层 32, 然后在 200°C 的温度下热处理 5 分钟。将有机可溶性衍生物以适当的浓度溶解于适当的溶剂中并搅拌例如至少 1 小时, 然后进行过滤。利用例如旋涂技术, 在空穴注入层 32 上沉积厚度为 1~50 nm 的有机可溶性衍生物, 从而形成有机可溶性衍生物层 34。

在有机 EL 显示装置中, 发光聚合物可以溶解在不溶解有机可溶性衍生物层 34 的溶剂中, 并利用例如旋涂技术沉积数十纳米的厚度, 形成发光层。

对于全色的有机 EL 显示装置, 可以使用转印薄膜 40 并使之与具有空穴注入层 32 和有机可溶性衍生物层 34 的基材 30 排成一行。转印薄膜 40 包括光-热转换层 44, 层间的绝缘层 46, 及发光聚合物层 36a, 其依次堆叠在转印的基材 42 上。利用 LITI 技术, 将发光聚合物层 36a 从转印薄膜 40 转印到有机可溶性衍生物层 34 上, 从而形成发光层 36。其后, 在发光层 36 上形成阴极(未示出)。最后, 进行封装操作, 制得有机 EL 显示装置。

制备本发明的具有有机可溶性衍生物层的有机 EL 显示装置的方法详述如下。

例如, 清洗具有阳极的基材, 然后 UV/臭氧处理 15 分钟。以 3000 rpm 的速度, 在基材上旋涂厚度为 20~50 nm 的由“PEDOT/PSS”(得自 Bayer AG) 制成的空穴注入层。将 0.5%重量得自 Dow Chemical 公司商品名为“BFE”的有机可溶性衍生物溶解于甲苯溶剂, 并搅拌至少 1 小时, 且以 3000 rpm 的速度在空穴注入层旋涂至 10~50 nm 的厚度。由于甲苯不溶解水溶性的空穴注入层, 所以涂布有机可溶性衍生物层的地方, 空穴注入层不破坏。

将 1.0~1.5%重量得自 Covion Organic Semiconductors GmbH 商品名为“RED”或“BLUE”的发光聚合物溶解于甲苯溶剂并充分搅拌, 之后混入得自 Sigma-Aldrich 公司分子量为 2500 的聚苯乙烯, 作为聚合物添加剂, 从而制得混合的溶液。发光聚合物与添加剂的混合质量比为 RED:聚苯乙烯=1:1, 及 BLUE:聚苯乙烯=1:1.5。将该混合溶液在 60°C 下充分搅拌至少 3 小时, 并在转印薄膜上旋涂至 80 nm 的厚度, 进而形成发光的聚合物层。

利用 LITI 技术, 将转印薄膜的发光聚合物层转印到基材上, 进而形成发光层。

之后, 在小于  $10^{-7}$  Torr 的高真空环境下, 于发光层上形成阴极。该阴极

包括 50 nm 的 Ca 层以及 200~300 nm 的 Ag 层或 0.4~4.0 nm 的 LiF 层和 100~600 nm 的 Al 层。最后, 利用金属容器进行封装操作, 得到有机 EL 显示装置。

5 对于红色的发光层, 通过 LITI 方法形成图案的发光层的边缘光洁度小于  $5\ \mu\text{m}$ , 产生良好的图案特性。当使用红色发光层且阴极包括 LiF/Al 时, 发光效率为  $1.25\ \text{Cd/A}$ , 色彩坐标为  $x=0.67$  和  $y=0.32$  (CIE 1931, 6.5 伏下  $300\ \text{Cd/m}^2$ ), 且预期的使用寿命为  $100\ \text{Cd/m}^2$  下 2000 小时。另一方面, 如果红色发光层直接形成于空穴注入层上, 而不使用有机可溶性衍生物层, 则使用寿命为  $100\ \text{Cd/m}^2$  下 300 小时。

10 对于蓝色的发光层, 通过 LITI 方法形成图案的发光层的边缘光洁度小于  $10\ \mu\text{m}$ , 产生良好的图案特性。当使用蓝色发光层且阴极包括 Ca/Ag 时, 发光效率为  $1.5\ \text{Cd/A}$ , 色彩坐标为  $x=0.15$  和  $y=0.1$  (CIE 1931, 6.5 伏下  $200\ \text{Cd/m}^2$ ), 且预期的使用寿命为  $100\ \text{Cd/m}^2$  下 1000 小时。另一方面, 如果蓝色发光层直接形成于空穴注入层上, 而不使用有机可溶性衍生物层, 则使用寿命为  $100\ \text{Cd/m}^2$  下 60 小时。

如上所述, 与常规的没有有机可溶性衍生物层的有机 EL 显示装置相比, 本发明的具有有机可溶性衍生物层的有机 EL 显示装置具有高的发光效率和改进的使用寿命。另外, 本发明的有机 EL 显示装置具有良好的发光层图案。

20 尽管已经给出并描述了本发明的一些实施方案, 但是本领域的技术人员应当理解, 再不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施方案作出改变, 所以, 本发明的范围由所附的权利要求书或其等价物来确定。

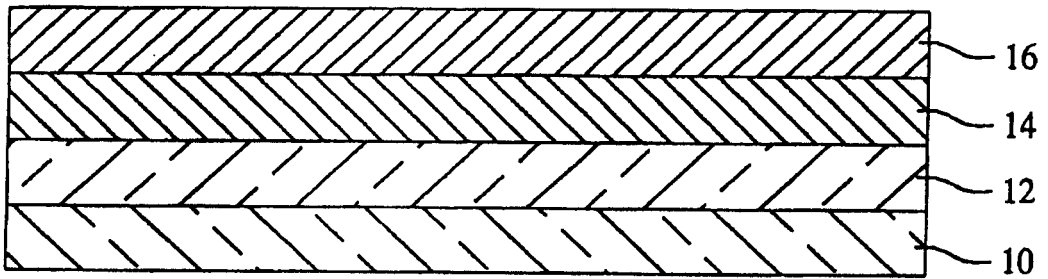


图 1

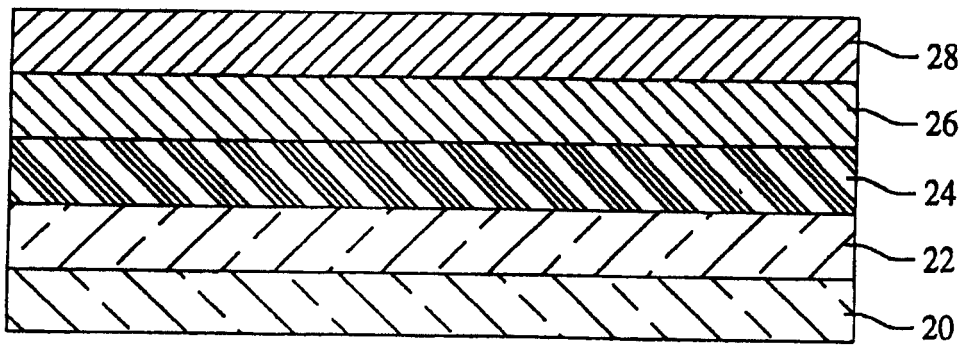


图 2

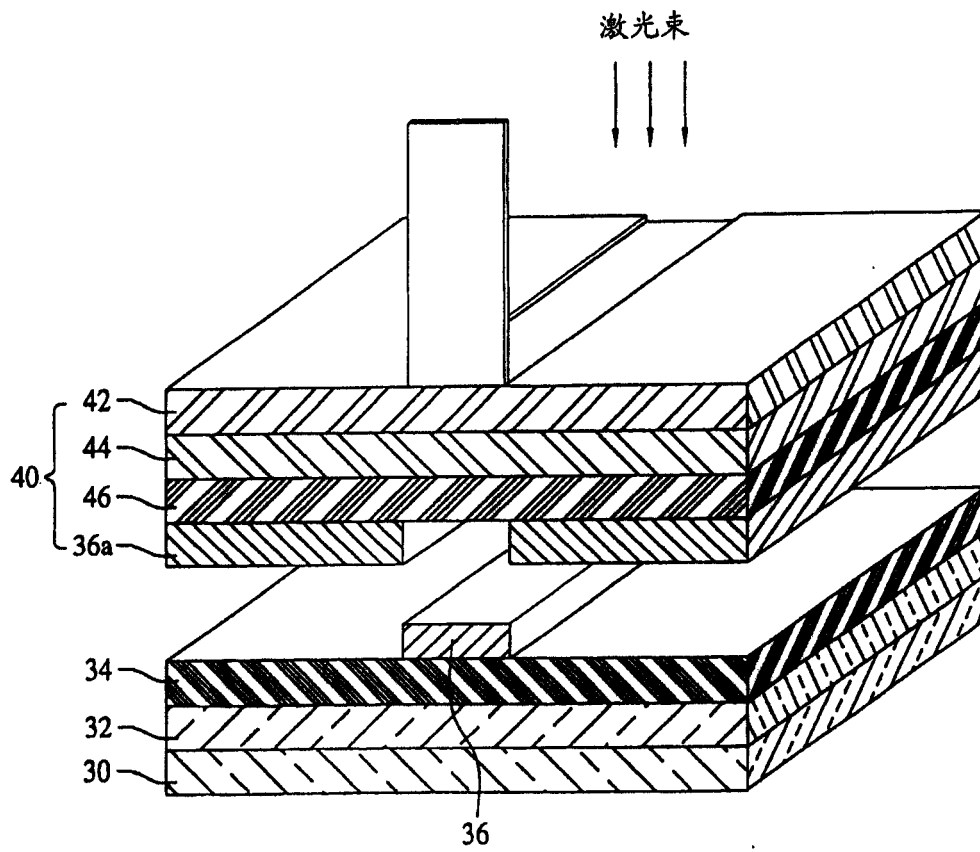


图 3

专利名称(译)	具有有机可溶性衍生物层的有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">CN1192683C</a>	公开(公告)日	2005-03-09
申请号	CN02152428.9	申请日	2002-11-27
[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	金茂显 权章赫 徐旼撤		
发明人	金茂显 权章赫 徐旼撤		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H05B33/12 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0013 H01L51/5048		
优先权	1020010074703 2001-11-28 KR		
其他公开文献	CN1423512A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

一种有机EL显示装置包括第一和第二电极和置于其间的发光层以及排列于第一电极与发光层之间的有机可溶性衍生物层，其中所述有机可溶性衍生物层防止杂质扩散至发光层。

