

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/14

H05B 33/22



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02128225.0

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1192685C

[22] 申请日 2002. 6. 25 [21] 申请号 02128225.0

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 25 [33] KR [31] 36400/2001

[71] 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 李俊焯 崔英淑 迈克尔·雷德克

克斯廷·诺尔蒂

审查员 张 璇

[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 8 页

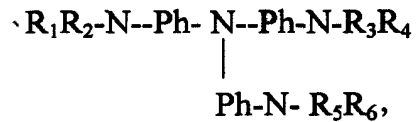
[54] 发明名称 空穴迁移层以及制造利用该空穴迁移层的有机场致发光器件的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种有机 EL 显示器的空穴迁移层，其包括：一种包含 PEDOT、PANI 和芳族胺衍生物之一的材料，其中 PEDOT 是聚(3, 4) - 亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸酯的混合物，PANI 是聚苯胺和聚苯乙烯磺酸酯的混合物；还包括一种具有通式 $R_1R_2MR_3R_4$ 结构的有机化合物衍生物，其中“M”代表从如下组中选取的一种金属，该组由 Ti, Pt 和属于 3 到 5 周期的 3B 族和 4B 族元素中的一种金属组成。

ISSN 1008-4274

1. 一种有机电致发光显示器的空穴迁移层, 其包括:
一种包含聚(3,4)-亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸酯的混合物、聚苯胺和
5 聚苯乙烯磺酸酯的混合物和芳胺衍生物之一的材料; 和
一种具有通式 $R_1R_2MR_3R_4$ 结构的有机化合物衍生物,
其中“M”代表从如下组中选取的一种金属, 该组由 Ti, Pt 和属于 3 到 5
周期的 3B 族和 4B 族元素中的一种金属组成, “R₁”到“R₄”分别表示从以下组
中选取的一种官能团, 该组由羟基、烷基羟基、甲氧基、乙氧基、氨基、含 1
10 到 20 个碳的烷基、卤素、氰基、硝基、含 6 到 15 个碳的芳基、具有一个环
的稠合芳基、芳香族卤化物基团、烷基氨基、芳氧基、芳胺基、烷基环氧基、
乙烯基、烷基巯基、乙酰氧基、硅氧烷基和酰亚胺基组成。
2. 如权利要求 1 的空穴迁移层, 其中属于 3 到 5 周期的 3B 族和 4B 族
元素中的一种金属包括从 Si, Sn 和 Al 组成的组中选取的一种金属。
- 15 3. 如权利要求 1 的空穴迁移层, 其中有机化合物衍生物的浓度范围在
0.0001 重量%到 50 重量%之间。
4. 如权利要求 1 的空穴迁移层, 其进一步包括一种表面活性剂。
5. 如权利要求 4 的空穴迁移层, 其中该表面活性剂包括从以下组中选取
的一种基团, 该组由烷基、烷基芳基、氟代烷基和烷基硅氧烷基、硫酸盐、
20 磺酸盐、羧酸盐、酰胺、甜菜碱结构和季化铵基组成。
6. 如权利要求 5 的空穴迁移层, 其中表面活性剂包括一种非离子表面活
性剂。
7. 如权利要求 6 的空穴迁移层, 其中非离子表面活性剂是一种基于氟化
物的非离子型表面活性剂。
- 25 8. 如权利要求 4 的空穴迁移层, 其中表面活性剂的用量范围在 0.1 重量
%到 0.3 重量%之间。
9. 如权利要求 1 的空穴迁移层, 其中芳胺衍生物选自以下组, 该组由以
下结构组成:
 $R_1R_2N-Ph-Ph-NR_3R_4$;
30 $R_1R_2N-NA-NA-NR_3R_4$; 和



其中“Ph”表示苯环，“NA”表示萘基，“R₁”到“R₆”分别表示从以下组中选取的基团，该组由氢、含1到20个碳原子的烷基、卤素基团、氰基、硝基、含6到15个碳原子的芳基、具有一个环的稠合芳基、烷氨基、芳氧基和芳胺基组成。

10. 如权利要求1的空穴迁移层，其中聚(3,4)-亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸酯的混合物、聚苯胺和聚苯乙烯磺酸酯的混合物或者芳胺衍生物浓
10 度范围在0.01重量%到50重量%之间。

空穴迁移层以及制造利用该空穴迁移层的 有机场致发光器件的方法

5

技术领域

本发明涉及一种空穴迁移层(hole transport layer)、一种有机 EL 显示器和制造有机 EL 显示器的方法。

10

背景技术

有机 EL 显示器包括低分子有机 EL 显示器和高分子有机 EL 显示器。

低分子有机 EL 显示器一般包括一个阳极、一个空穴注入层(hole injection layer)、一个空穴迁移层、一个有机发光层(organic light-emitting layer)、一个电子迁移层、一个电子注入层和一个阴极，它们依次叠置在基板上。可以选择性地去除空穴迁移层。

15

高分子有机 EL 显示器一般包括一个阳极、一个空穴迁移层、一个有机发光层和一个阴极，他们依次叠置在基底上。

分子有机 EL 显示器利用真空沉积技术形成数层。但是，高分子有机 EL 显示器利用溶液处理技术形成数层。这限制了由有机材料制成的有机发光层的形成。

20

特别是，空穴迁移层必需对于湿涂布过程(wet coating process)有稳定的特性，从而利用有机溶剂形成有机发光层。空穴迁移层一般由水溶性高分子材料如(PEDOT)或(PANI)制成。因此，有一个问题在于在亲水性空穴迁移层和疏水性有机发光层之间产生界面特性。

25

例如，因为空穴迁移层和有机发光层之间的 EL 结合力较弱，所以有机 EL 显示器的寿命缩短。另外，有机发光层不能利用喷墨印刷技术或激光引发的热成象技术(LITI)在亲水性空穴迁移层上形成，即使喷墨印刷技术和 LITI 技术具有易于确定象素并实现全色发光(full color light emission)的优点也是如此。

30

美国专利 US5,518,824 和 US5,922,481 公开了一种包含可交联的材料的空穴迁移层。但是，空穴迁移层显示出了空穴迁移层和有机发光层之间以及

阳极和空穴迁移层之间的较差的界面特性。

发明内容

为了克服上述问题，本发明的优选实施方案提供了一种具有稳定结构的
5 空穴迁移层的有机 EL 显示器。

本发明的另一目的在于提供一种具有较长寿命的有机 EL 显示器。

本发明的另一个目的在于提供一种在空穴迁移层和有机发光层之间具有优良的界面特性的有机 EL 显示器。

本发明的再一个目的在于提供一种在空穴迁移层和阳极之间具有优良的
10 界面特性的有机 EL 显示器。

本发明的另一个目的在于提供一种具有高亮度的有机 EL 显示器。

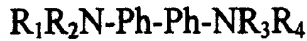
为了实现上述目的，本发明的优选实施方案提供了一种有机 EL 显示器的空穴迁移层，包括：一种包含 PEDOT、PANI 和芳胺衍生物之一的材料，其中 PEDOT 是聚(3,4)-亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸酯的混合物，PANI
15 是聚苯胺和聚苯乙烯磺酸酯的混合物；和一种具有通式 1: $R_1R_2MR_3R_4$ 结构的有机化合物衍生物，其中“M”代表从如下组中选取的一种金属，该组由 Ti, Pt 和属于 3 到 5 周期的 3B 族和 4B 族元素中的一种金属组成，“R₁”到“R₄”分别表示从以下组中选取的一种官能团，该组由羟基、烷基羟基、甲氧基、乙氧基、氢、含 1 到 20 个碳的烷基、卤素、氰基、硝基、含 6 到 15 个碳的
20 芳基、具有一个环的稠合芳基、芳香族卤化物基团、烷基氨基、芳氧基、芳胺基、烷基环氧基、乙烯基、烷基巯基、乙酰氧基、硅氧烷基和酰亚胺基(imide)组成。

属于 3 到 5 周期的 3B 族和 4B 族元素中的一种金属包括从 Si, Sn 和 Al 组成的组中选取的一种金属。有机化合物衍生物的浓度范围在约 0.0001 重量
25 %到 50 重量%之间。

该空穴迁移层进一步包括表面活性剂。该表面活性剂包括从以下组中选取的一种基团，该组由烷基、烷基芳基、氟代烷基和烷基硅氧烷基、硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐、酰胺、甜菜碱结构和季化铵基(quaternised ammonium group)组成。该表面活性剂包括一种非离子型表面活性剂。该非离子型表面活性剂
30 是一种基于氯化物的非离子型表面活性剂。该表面活性剂的范围在 0.1 重量 %到 0.3 重量%之间。

芳胺衍生物具有如下所示通式 2A, 2B 和 2C 之一的结构:

〈通式 2A〉



〈通式 2B〉



〈通式 2C〉



- 10 其中“Ph”表示苯环, “NA”表示萘基, “R₁”到“R₆”分别表示从以下组中选取的基团, 该组由氢、含 1 到 20 个碳原子的烷基、卤素基团、氟基、硝基、含 6 到 15 个碳原子的芳基、具有一个环的稠合芳基、烷氨基、芳氧基和芳胺基组成。

- 15 PEDOT、PANI 或者芳胺衍生物的浓度范围在 0.01 重量%到 50 重量%之间。

- 20 本发明进一步提供一种有机 EL 显示器的空穴迁移层, 其包括: 一种包含 PEDOT、PANI 和芳胺衍生物之一的材料, 其中 PEDOT 是聚(3,4)-亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸酯的混合物, PANI 是聚苯胺和聚苯乙烯磺酸酯的混合物; 和一种在含水溶液中水解的有机化合物衍生物, 在涂布步骤之后通过热处理固化形成一种结构, 或在涂布步骤之后降低涂布表面的表面能。

- 25 该有机化合物衍生物具有中心金属原子, 并具有约 100 到 10000g/mol 的分子量。该金属为从如下组中选取的一种金属, 该组由 Ti, Pt 和属于 3 到 5 周期的 3B 族和 4B 族元素中的一种金属组成。属于 3 到 5 周期的 3B 族和 4B 族元素中的一种金属包括从 Si, Sn 和 Al 组成的组中选取的一种金属。
- 30 该有机化合物衍生物的浓度范围在约 0.0001 重量%到 50 重量%之间。

- 本发明进一步提供一种制备含空穴迁移层的有机 EL 显示器的方法, 其包括: 用旋涂(spin coating)技术、喷墨印刷(ink-jet printing)技术、真空沉积(vacuum depositing)技术和激光引发的热成像(laser induced thermal imaging)技术中的一种形成一有机发光层。该空穴迁移层可包括一种表面活性剂, 并且可用喷墨印刷技术形成有机发光层。

本发明还提供一种有机 EL 显示器的空穴迁移层, 其包括一种含

PEDOT、聚苯胺和芳胺衍生物之一的材料，其中 PEDOT 是聚(3,4)-亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸酯的混合物；和一种表面活性剂。

- 5 该表面活性剂可含从以下组中选取的一种基团，该组由烷基、烷基芳基、氟代烷基和烷基硅氧烷基、硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐、酰胺、甜菜碱结构和季化铵基组成。

具体实施方式

可将本发明空穴迁移层施加给低分子量的有机 EL 显示器和高分子量的有机 EL 显示器。

- 10 用于形成本发明空穴迁移层的空穴迁移层材料包括第一空穴迁移层材料和第二空穴迁移层材料。

- 15 第一空穴迁移层材料是一种用于形成传统空穴迁移层的材料，其包括 PEDOT、PANI 和芳胺衍生物之一的材料，其中 PEDOT 是聚(3,4)-亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸酯的混合物，PANI 是聚苯胺和聚苯乙烯磺酸酯的混合物。

第二空穴迁移层材料包括一种有机化合物衍生物，并含从如下组中选取的一种金属，该组由 Ti, Pt 和属于 3 到 5 周期的 3B 族和 4B 族元素中的一种金属组成。该有机化合物衍生物具有约 100 到 10,000g/mol 的分子量。

- 20 可用以下化学通式表示该有机化合物衍生物：



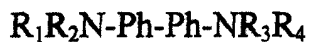
- 25 在通式 1 中，“M”代表从如下组中选取的一种金属，该组由 Ti, Pt 和属于周期表中 3 到 5 周期的 3B 族和 4B 族元素中的一种金属组成。金属 M 优选包括 Si, Sn 或 Al, 更优选为 Si。

- 30 “R₁”到“R₄”分别表示从以下组中选取的一种基团，该组由羟基、烷基羟基、甲氧基、乙氧基、氢、含 1 到 20 个碳的烷基、卤素、氰基、硝基、含 6 到 15 个碳的芳基、具有一个环的稠合芳基、芳族卤化物基团、烷基氨基、芳氧基、芳胺基、烷基环氧基、乙烯基、烷基巯基、乙酰氧基、硅氧烷基和酰亚胺基组成。

第一空穴迁移层材料的芳胺衍生物优选具有如下通式 2A, 2B 和 2C 中

之一结构的胺衍生物:

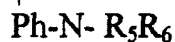
〈通式 2A〉



〈通式 2B〉



〈通式 2C〉



- 10 其中“Ph”表示苯环，“NA”表示萘基，“R₁”到“R₆”分别表示从以下组中选取的基团，该组由氢、含 1 到 20 个碳原子的烷基、卤素基团、氰基、硝基、含 6 到 15 个碳原子的芳基、具有一个环的稠合芳基、烷氨基、芳氧基和芳胺基组成。

- 15 本发明的空穴迁移层材料可进一步包括一种表面活性剂，以降低空穴迁移层的表面张力。本发明空穴迁移层材料可包含传统的空穴迁移层和表面活性剂，而不含有机化合物衍生物层。

- 20 该表面活性剂包括疏水部分，例如烷基、烷基芳基、氟代烷基和烷基硅氧烷基，或者包括一亲水部分，例如硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐、酰胺、甜菜碱结构和季化铵基。表面活性剂优选包括例如聚醚基的非离子型的疏水部分和基于氟化物的非离子型表面活性剂。具有较低浓度的表面活性剂的优选范围在约 0.1 重量%到约 0.3 重量%之间，更优选为约 0.2 重量%。

- 25 以下将描述形成空穴迁移层的方法。首先制备空穴迁移层材料，使得传统的空穴迁移层材料和有机化合物衍生物顺次分散在一种有机溶剂中或者水和有机溶剂的混合溶液中。此时在该方法中，有机化合物衍生物被水解。所加入的有机化合物衍生物的量的范围在约 0.0001 重量%到约 50 重量%之间。

此后使用旋涂方法、浸涂方法、喷墨印刷方法或者辊涂方法沉积该空穴迁移层材料。通过热处理固化所涂布的空穴迁移层，形成具有稳定的分子结构，即网状结构的空穴迁移层。

- 30 换句话说，由于连接到有机化合物衍生物的中心金属 M 上的官能团是在涂布或沉积后容易被取代的取代基，有机化合物衍生物层通过借助热处理的取代反应和缩合反应形成交联的结构。因此，有机化合物衍生物层具有稳

定的分子结构，即网状结构。

含有机化合物衍生物的空穴迁移层与阳极形成稳定的化学或物理结合，由此改进了阳极和空穴迁移层之间的结合力。

5 空穴迁移层与水之间的接触角依据有机化合物衍生物的浓度和极性可在 5° 到 130° 之间变化。因此可将空穴迁移层的表面能调整到适合于有机发光层。换言之，改进了空穴迁移层与有机化合物衍生物层之间的结合，由此增加了有机 EL 器件的使用寿命。

此外，有机化合物衍生物既具有亲水性，还具有疏水性，由此改进了空穴迁移层与有机发光层之间的结合能。结果空穴迁移层与有机发光层之间的
10 界面特性以及空穴从阳极迁移到有机发光层的性能得以改进。可用喷墨印刷技术或者激光引发的热成像技术(LITI)在空穴迁移层上形成有机发光层。因此，可得到全色发光。而且，有机 EL 显示器的亮度也得到改进。

实施例 1

15 在基板上形成一阳极至厚度为 150nm 到 200nm。将 0.13 重量%的环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(GPS)加入到 1.3 重量%的 PEDOT 溶液中。在室温下将 GPS 和 PEDOT 强力混合 1 小时，以制备空穴迁移层材料。用一微孔直径为 0.2 微米的过滤器过滤该空穴迁移层材料，且用旋涂技术在 40 秒的时间内以 300rpm 的速度将该材料涂布在具有阳极的基板上。将沉积的空穴迁移
20 层材料在 200°C 的温度下干燥 5 分钟，形成厚度为 50nm 的空穴迁移层。

此后，将基于聚芴的有机发光层沉积在空穴迁移层上至厚度为 80nm，并干燥。在有机 EL 显示器上形成阴极。阴极为 Ca 和 Ag 的双层结构。Ca 层的厚度为 30nm，Ag 层的厚度为 250nm。

与传统的有机 EL 显示器相比，实施例 1 中的有机 EL 显示器的使用寿命增加了 100%，发光效率提高了 30%。此外，通过改变空穴迁移层的表面
25 能，本发明空穴迁移层与水的接触角变为 5° ，而由 PEDOT 制成的传统空穴迁移层与水之间的接触角为 11° 。空穴迁移层与有机发光层之间的界面特性得以大大改进。

同时，当将甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与 PEDOT 混合时，与水的
30 接触角变为 40° 。可以理解，根据与 PEDOT 混合的材料的种类和含量来调整空穴迁移层的表面能。

实施例 2

在基板上形成一阳极至厚度为 150nm 到 200nm。将 0.13 重量%的环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(GPS)加入到 1.3 重量%的 PEDOT 溶液中。在环境温度下将 GPS 和 PEDOT 强力混合 1 小时，以制备空穴迁移层材料。用一微孔直径为 0.2 微米的过滤器过滤该空穴迁移层材料，且用旋涂技术在 40 秒的时间内以 300rpm 的速度将该材料涂布在具有阳极的基板上。将沉积的空穴迁移层材料在 200℃的温度下干燥 5 分钟，形成厚度为 50nm 的空穴迁移层。

使用激光引发的热成像(LITI)技术将旋涂在 PET 膜上的有机发光层复制到空穴迁移层上，以形成有机发光层。

此后的步骤与实施例 1 中的相同。

利用 LITI 技术将该有机发光层复制在本发明的空穴迁移层上。因此，有机 EL 显示器可具有一有机发光层图案，该图案具有所需间距，因此可以获得全色发光。

15

实施例 3

在基板上形成一阳极至厚度为 150nm 到 200nm。将 0.4 重量%的全氟烷基-磺酰胺基-聚醚加入到 1.3 重量%的 PEDOT 溶液中。在环境温度下将全氟烷基-磺酰胺基-聚醚和 PEDOT 强力混合 1 小时，以制备空穴迁移层材料。用一微孔直径为 0.2 微米的过滤器过滤该空穴迁移层材料，且用旋涂技术在 40 秒的时间内以 300rpm 的速度将该材料涂布在具有阳极的基板上。将沉积的空穴迁移层材料在 200℃的温度下干燥 5 分钟，形成厚度为 50nm 的空穴迁移层。

使用喷墨印刷技术将有机发光层复制到空穴迁移层上，以形成有机发光层。

25

此后的步骤与实施例 1 中的相同。

该空穴迁移层材料是通过将传统的空穴迁移层材料与表面活性剂混合制成的。由于本发明空穴迁移层的疏水性增加，可在本发明空穴迁移层上均匀地形成有机发光层。

30

如前所述，通过使用具有稳定结构，即网状结构的本发明的空穴迁移层材料，可大大改进空穴迁移层与有机发光层之间的界面性能。因此，有机

EL 显示器具有更长的使用寿命。此外，可用喷墨技术或者 LITI 技术形成有机发光层，因此容易限定象素，以获得全色发光。而且，发光效率得以改进。

虽然上文参考优选实施方案对本发明进行了说明，但本领域技术人员应当理解在不偏离本发明精神和范围的情况下可对本发明在形式上和细节上

5 作前述和其它改变。