

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94108845.6

[51]Int.Cl⁵

[43]公开日 1995年5月31日

H05B 33/12

[22]申请日 94.8.2

[30]优先权

[32]93.8.2 [33]DE[31]P4325885.9

[71]申请人 BASF公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 D·芬克霍夫 K·西门斯迈耶

L·豪斯林 K·H·埃茨巴哈

D·哈勒 J·西默勒

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度 田舍人

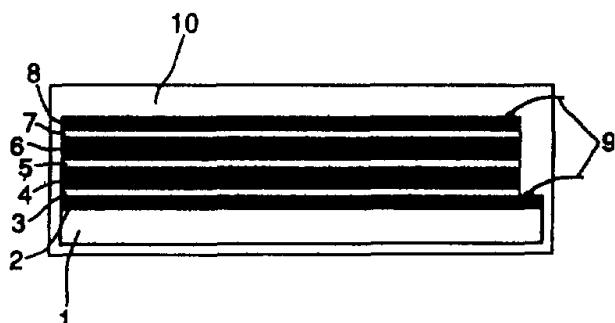
C09K 11/06

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 场致发光装置

[57]摘要

在包含一个或多个有机薄层的场致发光装置中，至少有一个薄层是通过热或辐射引发交联得到的，并且每层中至少有一种电荷迁移化合物。该新装置非常适用于例如显示器的生产。



(BJ)第 1456 号

1. 一种场致发光装置，它包含一个或多个有机薄层，其中至少一个薄层是通过热或辐射引发交联得到的并且在每个薄层中至少有一种电荷迁移化合物。
2. 一种场致发光装置，它包含一个或多个热或辐射引发交联得到的有机层，其中各薄层含有至少一种可交联的聚合物粘合剂或至少一种可交联的低分子量化合物，而且还含有至少一种含有可交联基团的电荷迁移化合物。
3. 如权利要求2所述的场致发光装置，其中可交联的聚合物粘合剂或可交联的低分子量化合物含有能够进行自由基、阴离子或阳离子交联的基团或能够进行光环化加成的基团。
4. 如权利要求1所述的场致发光装置，它包含一个或多个通过将电荷迁移化合物热或辐射引发交联而得以的有机层。
5. 如权利要求1-4任一项所述的场致发光装置，它具有厚度为10nm至 $100\mu m$ 的薄层。
6. 如权利要求1-4任一项所述的场致发光装置，其中一个或多个薄层是用紫外光辐射交联得到的。
7. 如权利要求6所述的场致发光装置，其中所用的紫外光辐射波长为200-450nm。
8. 如权利要求1-4任一项所述的场致发光装置，其中一个或多个薄层是用电子束交联得到的。
9. 如权利要求8所述的场致发光装置，其中所用的电子束能量为0.3-1MeV。
10. 如权利要求1-4任一项所述的场致发光装置，其中在一个或多个薄层中用芳香族叔胺、𫫇二唑类、噻二唑类、苯并𫫇唑类、苯并三

唑类、稠合的芳香体系或多烯化合物作电荷迁移化合物。

11. 如权利要求1-4任一项所述的场致发光装置，其中在一个或多个薄层中用带有能够进行阴离子、阳离子或自由基聚合的基团的芳香族叔胺、噁二唑类、噻二唑类、苯并噁唑类、苯并三唑类、酞菁类、稠合的芳香体系或多烯化合物作电荷迁移化合物。

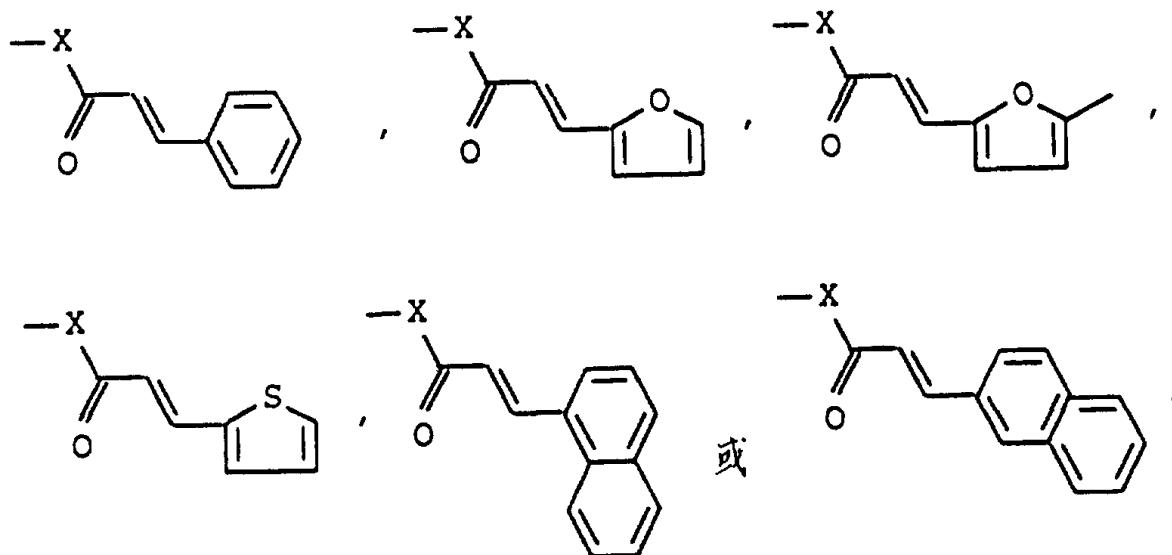
12. 如权利要求1-4任一项所述的场致发光装置，其中在一个或多个薄层中用带有能够进行光环化加成的基团的芳香族叔胺、噁二唑类、噻二唑类、苯并噁唑类、苯并三唑类、酞菁类、稠合的芳香体系或多烯化合物作电荷迁移化合物。

13. 如权利要求11所述的场致发光装置，其中，所用的电荷迁移化合物是那些带有能够进行自由基聚合的基团的化合物。

14. 如权利要求13所述的场致发光装置，其中电荷迁移化合物带有作为能够进行自由基聚合物基团的未取代或取代的乙烯基。

15. 如权利要求14所述的场致发光装置，其中未取代或取代的乙烯基是乙烯基羰基或含有乙烯基端基的基团。

16. 如权利要求12所述的场致发光装置，其中能够进行光环化加成的基团包含未取代或取代的结构单元



其中X是O或NR，R是氢或C₁-C₆烷基。

17. 如权利要求16所述的场致发光装置，其中所用的芳香族叔胺是三芳基取代的化合物。

18. 如权利要求1-4任一项所述的场致发光装置，其中一个或多个薄层是通过热交联得到的。

19. 如权利要求18所述的场致发光装置，其中热交联是在50-250℃、优选在60-150℃下进行的。

场致发光装置

一种在施加电压的条件下通过电流的流动而发光的场致发光(EL)装置。这种装置在工业上长期被称为发光二极管(LED)。发光的原因是正电荷(空穴)和负电荷(电子)结合发射光。

工业上通常使用的LED都是主要用无机半导体材料制成的。然而，主要成分是有机材料的EL装置人们也已经知道有好几年了。

这些有机EL装置通常包含一层或多层有机电荷迁移化合物。其结构总体上如附图所示。数字1-10意义如下：

1. 基底
2. 基极
3. 空穴注入层
4. 空穴迁移层
5. 发射体层
6. 电子迁移层
7. 电子注入层
8. 上电极
9. 触点
10. 封装物

该结构表示了最一般的情况，可通过减少单独层数使一层完成多项功能而简化。最简单的情况是：EL装置由两个电极构成，并且有一完成全部功能(包括光发射)的有机层位于两极之间。例如在专利申请WO 9013148中描述了所述系统，它是基于聚(对亚苯基亚乙烯基)的。

本发明涉及权利要求所述的装置，它包含一层或多层薄层3-1，鉴于其功能，也可将其合并。例如，在该EL装置的结构中可以省去电子传导层和电子注入层，使得EL装置除了包含电极和基底外只包含例如薄层3-5。

根据本发明，电荷迁移化合物应理解为所有以任何方式传递电荷（空穴和／或电子）的化合物。它们显然包括作为发射体层成分的化合物，即光致发光材料，例如萤光染料。

文献中描述了许多能传递电荷（空穴和／电子）的有机化合物。人们大量使用例如在高真空下蒸气沉积所使用的低分子量物质。这类物质的分类及其用途例如在EP-A-387715, US-A-4539507, 4720432和4769292中有很好的综述。一般来说，可用例如所有在电子照相术中已知的光导体物质。

基于低分子量化合物的所有这些EL装置的共同特点是它们的工作寿命太短。工作时，有机发光二极管变得很热($>100^{\circ}\text{C}$)，这会导致薄层的变化(进而使之破坏)，随后使得性能降低或完全丧失功能。

若在EL装置中使用聚合物，则这些问题便较少出现。然而，并未报导多少含聚合物的薄层。从而，例如在日本专利公开4028197中描述了包含作为发射层成分的聚乙烯基咔唑的EL装置。可溶性聚合物如聚乙烯基咔唑是用稀溶液浇铸或旋转涂覆而应用的。该方法的缺点是不能使用多层这种薄层，这是因为第二层所用的溶剂会将第一层部分溶解或至少部分溶胀。这将导致两层在界面的混合，从而使效率降低。这些问题在美国专利4,539,507中有详述。

还应当注意的是，聚合物层的热稳定性不但受化学上—分解—的制约，而且也受物理上的—它们的玻璃化转变温度或熔点—制约。

聚合物在EL装置中的应用的例子还有聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)和聚酰亚胺。PPV在EL装置中的应用描述于EP-A-443861, WO-A

-9013148, 9203490和9203491中。值得一提的优点是PPV的热稳定性高，而且不溶解。

聚酰亚胺层是这样制备的：将相应的共聚单体在高真空下进行气相沉积，随后将聚酰亚胺热定形（参见：EP-A-449125）。这些聚合物也是不溶的。

就在EL扇形片尤其是扇形显示）中的应用而言，由于不再可能有光构造能力（photo structurability），该不溶性是一个缺陷。此外，基底的热处理限定了它只能选自高温下稳定的材料例如玻璃。而上述热处理又是聚合物生产中所必需的。

我们发现，使用本发明的新的EL装置可以避免上述缺陷。这些EL装置的结构原则上对应于附图所示的结构，其中如上所述，如果各薄层能完成多项功能，那么有机层的数目可以减少。

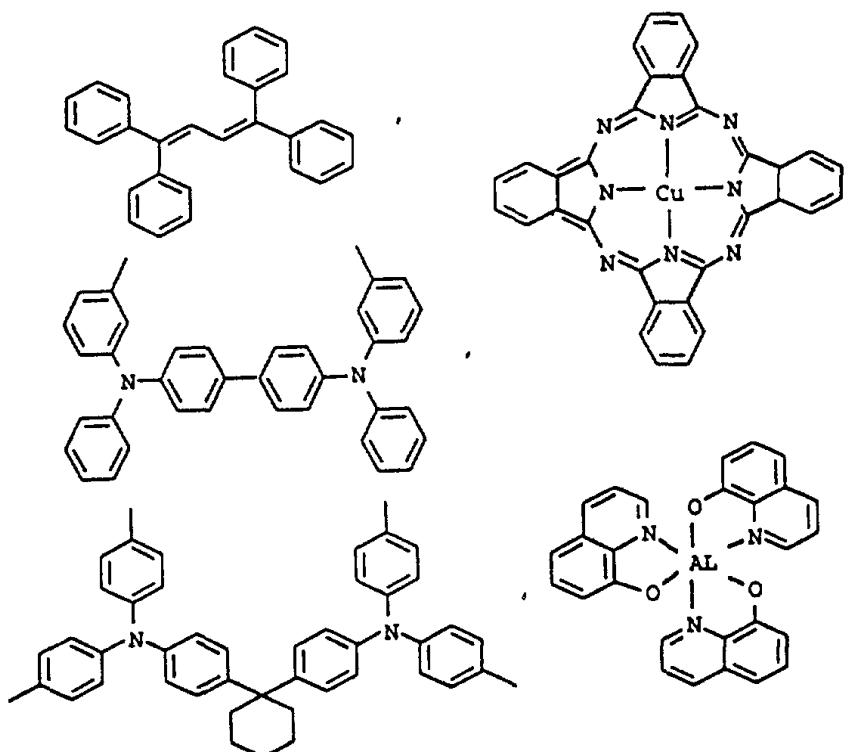
在新的EL装置的层状结构中，各薄层的成分是热交联的或者特别优选是光化辐射（紫外光、可见光、电子束或X-射线）交联的。首先将适当的基底涂覆。适当的基底的例子有玻璃和涂有导电涂层并且是力学上稳定的薄膜。基底和电极应当在发射光波长处仅有极少的吸收。通常将含有电荷迁移化合物和任选的诸如粘合剂、活性稀释剂、交联剂和热引发剂或光引发剂之类的成分通过旋转涂覆或刮刀涂覆的方式施用到基底上，经可能的干燥后，将所得薄膜热交联，或者特别优选地，光化辐射交联。后一实施方案的优点是基底几乎不受热应力。在任何情况下，根据设计的结构，下一层可在交联后立即施用。由于在刚处理的薄层中形成不溶的聚合物网络，所以不会发生新施用的薄层与已交联的薄层之间的混合。对于辐射引发交联来说，当然也可以设想用已知方法将单层或多层通过成像曝光而结构化，未曝光的部分可洗涤除去。基于交联的光可构造的体系是工业上公知的（印刷板、感光性树脂）。

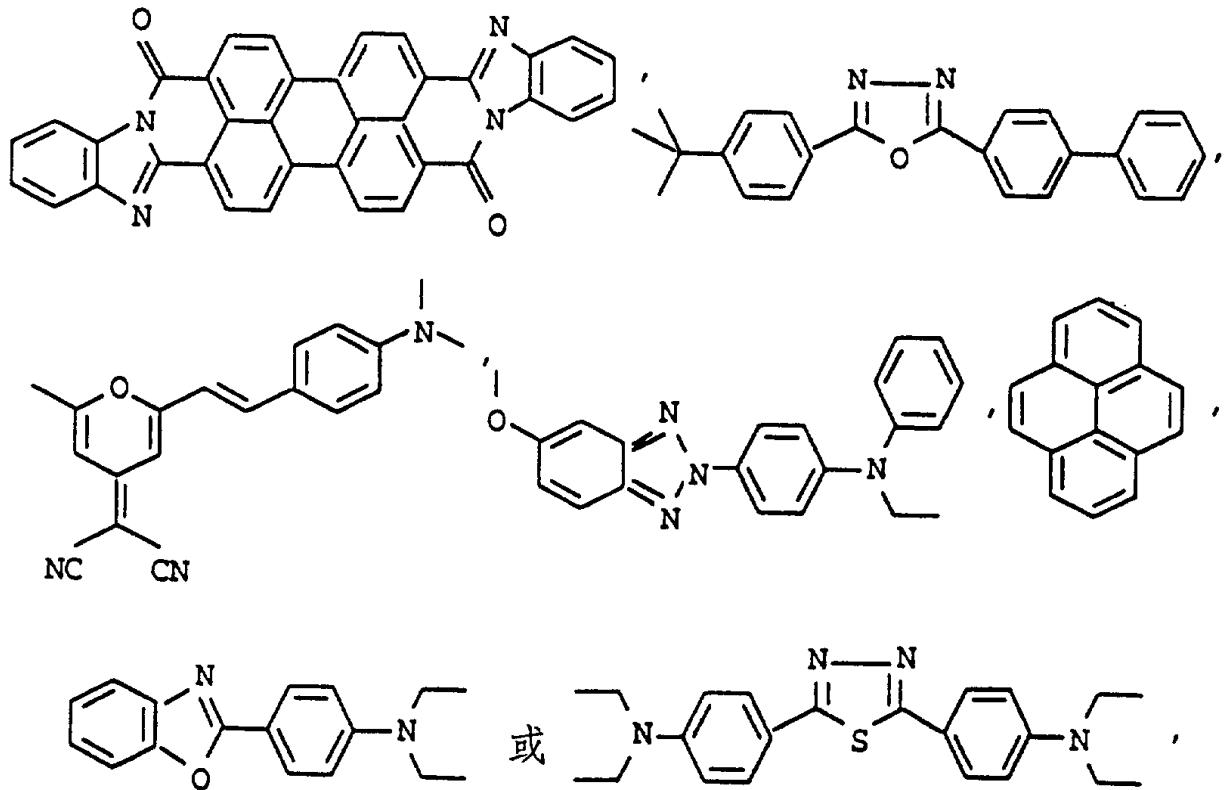
用已知方法例如气相沉积或刮刀涂覆的方法制得的交联与未交联薄层的组合体在必要时也可进行调整。

根据本发明，所有以任何方式(空穴和／或电子)传递电荷的化合物都可用在薄层中作为电荷迁移化合物。如上所述，它们显然包括那些发射层成分的化合物，即光致发光材料，例如萤光染料，特别适宜的化合物是那些带有能够进行阴离子、阳离子或优选地进行自由基聚合的化合物。带有能够进行光环化加成基团的电荷迁移化合物也是优选的。

作为母体结构，可以提及下列化合物：芳香族叔胺，噁二唑类，噻二唑类，苯并噁唑类，苯并三唑类，酞菁类，稠合芳环体系例如茈类、茈类或蒄类，或优选还带有能够进行阳离子或自由基聚合的基团或能够进行光环化加成的基团的多烯化合物。优选将这样的化合物或其组合物加到薄层3，4，6和7中。还可以使用带有能够进行阴离子，阳离子或优选地进行自由基聚合的基团或能够进行光环化加成的基团的染料。所得的聚合物网络优先用作薄层5。

适当的电荷传递化合物的例子有：





其中，这些化合物还可带有取代基，优选C₁-C₄烷基、甲氧基、乙氧基或氟基。

能够进行自由基聚合的基团是那些可通过自由基引发聚合的基团。该基团的具体例子是乙烯基碳基化合物，例如：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或马来酸衍生物。

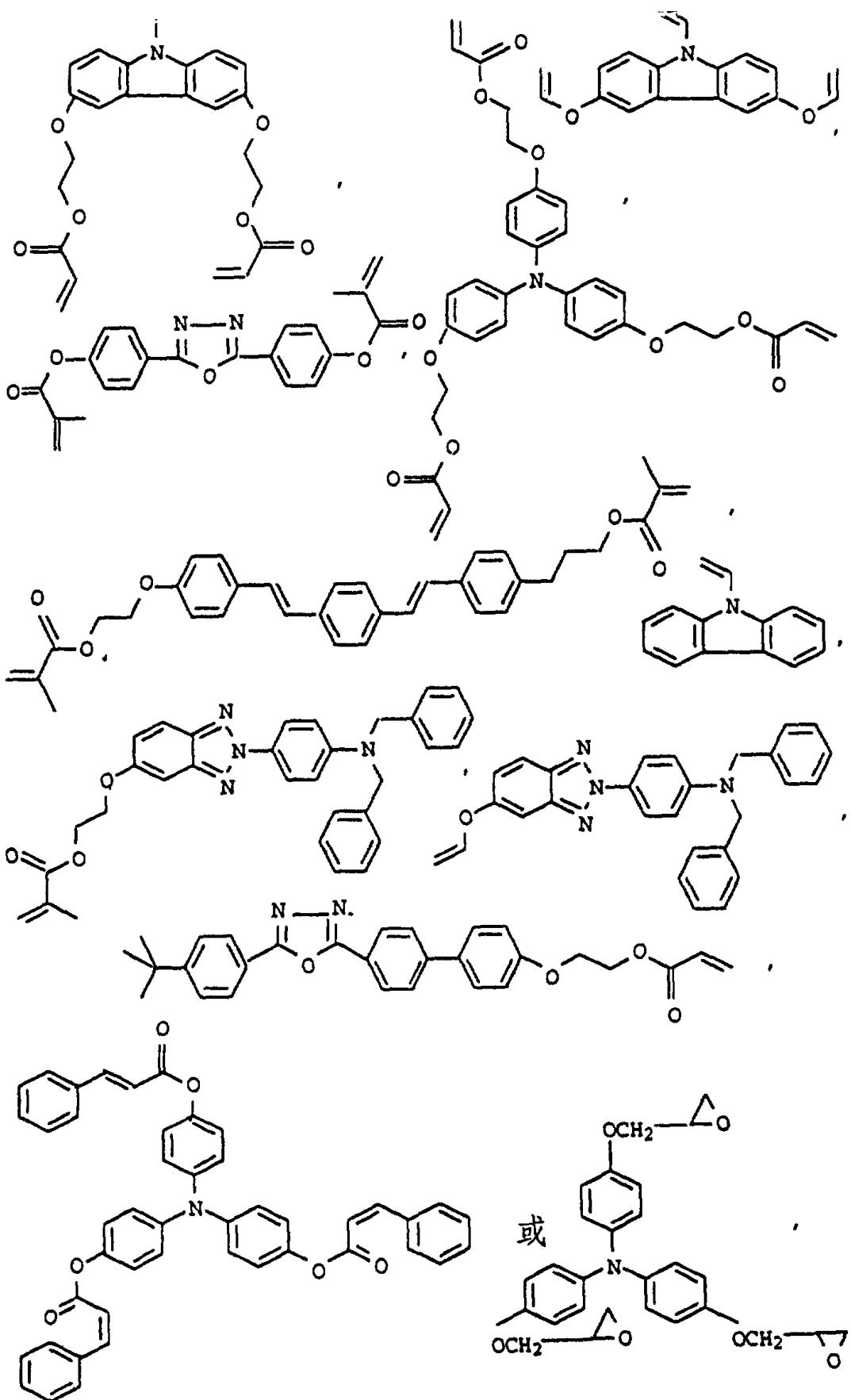
能够进行阳离子聚合的基团应理解为能与质子酸或Lewis酸反应生成聚合物的基团。所述化合物的例子有乙烯基醚或环氧化物。

能够进行阴离子聚合的化合物是例如氟基丙烯酸酯、甲基丙烯酸

酯或苯乙烯。

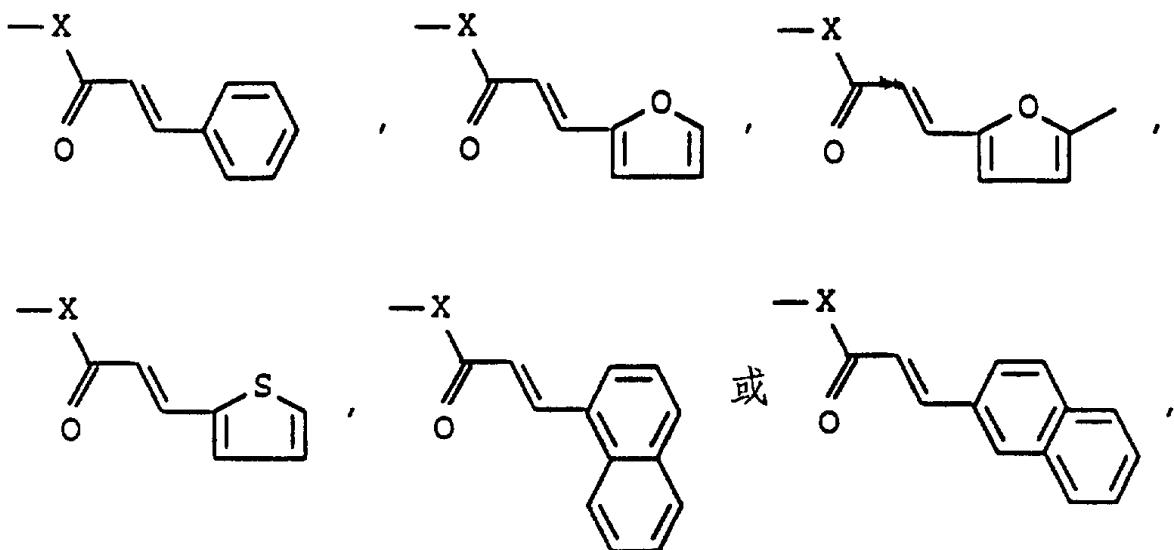
当然，在电荷迁移化合物分子上还可键合有一个或多个能够进行阴离子、阳离子或优选地进行自由基聚合的基团。优选使用多个能够进行阴离子、阳离子或自由基聚合的基团，因为这样易于形成聚合物网络。

所述化合物的例子有：



其中，这些化合物也可再带有取代基，优选地带有上述取代基。

能够进行光环化加成的侧基也优选作为新的电荷迁移化合物的取代基。所述侧基的例子有：



其中X是O或NR，并且这些基团可进一步被例如甲基或甲氧基取代，R是氢或C₁-C₆烷基，优选甲基或乙基。

也可以不用导致交聚的标准取代基，而在电荷迁移分子上使用多种可交联取代基的组合。例如，在电荷迁移分子上可以有能进行自由基交联的基团如丙烯酸酯，以及能进行光环化加成的基团例如肉桂酸衍生物。

除含有电荷迁移化合物之外，用来生产新的薄层的溶液可如上述那样还含有例如(热和光化学)引发剂、粘合剂、活性稀释剂、交联剂和匀涂剂、这些东西对于涂料技术领域的技术人员是公知的。

当电荷迁移化合物不具有可交联基团时，即如果它们不参与网络形成的话，则上述添加剂必须形成不溶网络，然后电荷迁移化合物可

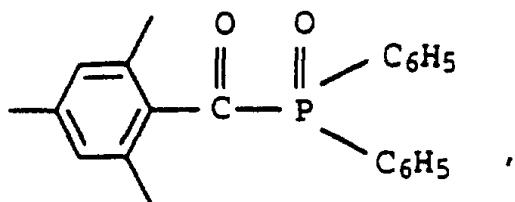
固定于其中。将带有可交联侧基或能进行光环化加成的基团的可溶性聚合物用作粘合剂也是有利的，带有所述侧基的化合物已在讨论电荷迁移化合物时给出，即丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或马来酸衍生物、乙烯基醚或环氧化物。带有可光环化加成的侧基的聚合物的一个例子是聚(肉桂酸乙烯酯)。

在生产新的薄层时，最好将电荷迁移化合物，再加上或不加阳离子或自由基引发剂、粘合剂或活性稀释剂，溶于它们易溶的溶剂中，用刮刀涂布机或旋转涂布机施用到已经涂覆有电极的基底上。将溶剂蒸发（可温和加热以加速蒸发）后，通过光化辐射或加热的方法将所得薄膜交联。交联方法（例如：紫外光固化，电子束固化）可从涂料技术中得知，并且与那些方法相比无特别之处；通常对于电子束固化和 $200-450\text{ nm}$ 紫外波长固化的情况，使用 $0.3-1\text{ MeV}$ 的能量。在进行辐射交联时，可直接构造各薄层，这对于例如显示器的生产是重要的。通常这是按照类似于可以抗蚀剂技术得知的方法进行的。

所得的交联薄层是热稳定和不溶的，并具有高的机械强度。根据期望的实施方案，可用类似方法例如气相沉积法直接施加其它层或第二电极。这样的EL装置具有特别好的耐热性。

实施例1

将5g 乙烯基咔唑与0.1g 下式化合物：



2 g 聚乙烯基咔唑和2 g 三丙烯酸三羟甲基丙酯溶于200 ml 甲氧基丙醇中。用旋转涂布机将该溶液涂布到覆有导电性ITO(钨锡氧化物) 的玻

璃片上。然后，将该玻璃片在加热板上于90℃加热了分钟，干燥后薄层厚度为240nm。

然后，将所得薄层在高压汞灯(HBO)下曝露10分钟。这样便引起交联，薄层随后便不溶于甲氧基丙醇。

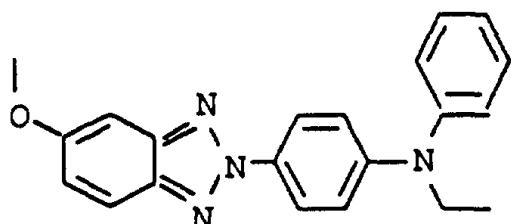
然后将发射体层施加到该薄层上。为此，将0.01g DCM(参见实施例2)和0.99g聚(肉桂酸乙烯酯)在30ml甲苯中的溶液旋转涂布于其上，干燥并在HBO灯下曝露使之交联。薄层厚度为190nm。

然后，将各薄层在干燥烘箱中减压下于100℃干燥1小时。

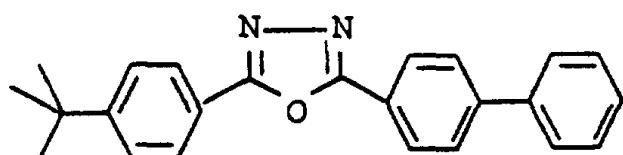
使用铝电极作为上电极。铝用常规方法进行气相沉积而施用，其层厚为30nm。

这样制得的场致光装置在施以87V的电压时发出桔红色光。

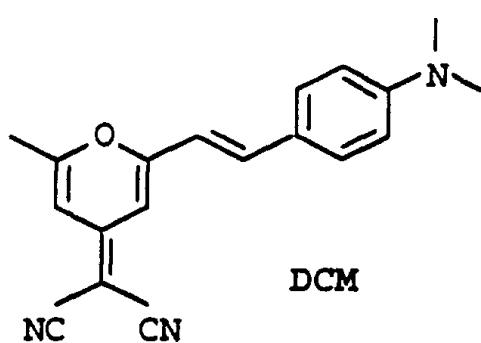
实施例2



苯并三唑



噁二唑



将0.1g上式苯并三唑和0.4g聚(肉桂酸乙烯酯)在17ml甲苯中的溶液旋转涂布到覆有ITO的玻璃基底上。将这样制得的薄层在HBO灯下曝露5分钟使之立刻交联。然后将0.01g DCM和0.99g聚(肉桂酸乙烯

酯) 在30ml 甲苯中的溶液旋转涂布到该薄层上，在HBO灯下曝露使之交联。

然后用0.3g 上式恶二唑和0.7g 聚(肉桂酸乙烯酯) 在30ml 甲苯中的溶液重复上述过程。三层薄层的总厚度则为650nm；然后将它们在干燥烘箱中在减压下于100℃ 干燥1小时。

像实施例1那样，使用铝电极作为上电极。其层厚度为20nm。这样制得的场致发光装置施以93V 的电压时发出桔红色光。

说 明 书 附 图

(PCH 916636)

