

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/52 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780009581.3

[43] 公开日 2009年4月8日

[11] 公开号 CN 101405892A

[22] 申请日 2007.2.2

[21] 申请号 200780009581.3

[30] 优先权

[32] 2006.2.3 [33] GB [31] 0602211.5

[86] 国际申请 PCT/GB2007/000364 2007.2.2

[87] 国际公布 WO2007/088377 英 2007.8.9

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.17

[71] 申请人 CDT 牛津有限公司

地址 英国剑桥

[72] 发明人 N·康韦 I·格里齐

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

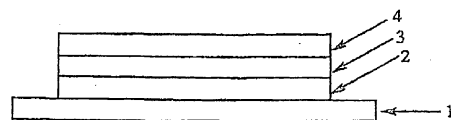
权利要求书5页 说明书17页 附图1页

[54] 发明名称

磷光有机发光器件

[57] 摘要

一种有机发光器件，它包括阳极(12)；阴极(20, 22)和在阳极与阴极之间的有机发光层(18)，其中阴极包括含碱土金属氧化物的电子注入层(20)，和其中有机发光层包括有机磷光材料。



1. 一种有机发光器件，它包括：

阳极；

阴极；和

在该阳极与阴极之间的有机发光层，其中阴极包括含碱土金属氧化物的电子注入层，和其中有机发光层包括有机磷光材料。

2. 权利要求 1 的有机发光器件，其中碱土金属是钡。

3. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，其中电子注入层的厚度范围为 3 纳米 - 20 纳米。

4. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，其中电子注入层在该器件内的透光率为至少 95%。

5. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，其中阴极进一步包括置于与有机发光层相对的一侧上的电子注入层上的传导结构。

6. 权利要求 5 的有机发光器件，其中传导结构包括一层或更多层传导材料。

7. 权利要求 5 或 6 的有机发光器件，其中传导结构具有反射性。

8. 权利要求 7 的有机发光器件，其中传导结构的反射率为至少 70%。

9. 权利要求 7 或 8 的有机发光器件，其中传导结构包括金属层。

10. 权利要求 9 的有机发光器件，其中金属层的厚度为至少 50 纳米。

11. 权利要求 9 或 10 的有机发光器件，其中传导金属层包括 Al 和 Ag 中的至少一种。

12. 权利要求 11 的有机发光器件，其中传导金属层包括 Al。

13. 权利要求 5 或 6 的有机发光器件，其中传导结构透明。

14. 权利要求 13 的有机发光器件，其中传导结构的透光率为至少 95%。

15. 权利要求 13 或 14 的有机发光器件，其中传导结构包括透明

的金属薄层或透明的传导氧化物层。

16. 权利要求 6 的有机发光器件，其中传导结构包括第一传导层和第二传导层的双层，其中第一传导层置于电子注入层上且功函为 3.5 电子伏特以下，和第二传导层置于第一传导层上且功函在 3.5 电子伏特以上。

17. 权利要求 16 的有机发光器件，其中第一传导层是 Ba 或 Ca 层。

18. 权利要求 16 或 17 的有机发光器件，其中第二传导层是 Al 层。

19. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，其中有机发光层与电子注入层直接接触。

20. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，其中有机发光层包括有机磷光材料置于其内的有机半导主体材料。

21. 权利要求 20 的有机发光器件，其中有机半导主体材料能发射蓝光。

22. 权利要求 20 或 21 的有机发光器件，其中有机半导主体材料的 LUMO 为 0 至 -2.1 电子伏特。

23. 权利要求 20 - 22 任何一项的有机发光器件，其中有机半导主体材料包括共轭聚合物。

24. 权利要求 23 的有机发光器件，其中聚合物是含最多 50% 胺重复单元的共聚物。

25. 权利要求 24 的有机发光器件，其中共聚物包括 1 - 15% 的胺重复单元。

26. 权利要求 25 的有机发光器件，其中共聚物包括 1 - 10% 的胺重复单元。

27. 权利要求 23 - 26 任何一项的有机发光器件，其中聚合物包括茈重复单元。

28. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，其中有机磷光材料是红色发射材料。

29. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，其中有机磷光材料是金属络合物。

30. 权利要求 29 的有机发光器件，其中金属络合物包括铱。

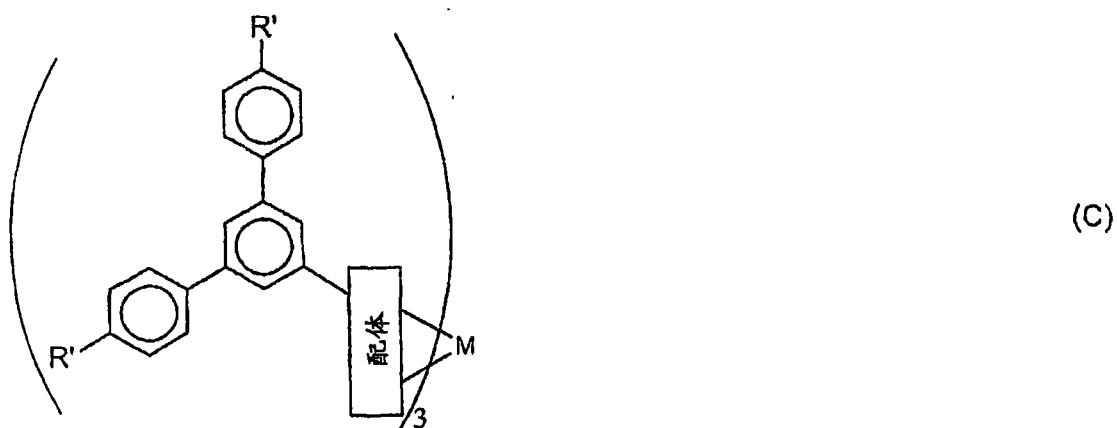
31. 权利要求 29 或 30 的有机发光器件，其中金属络合物具有式 (A) 或 (B)：

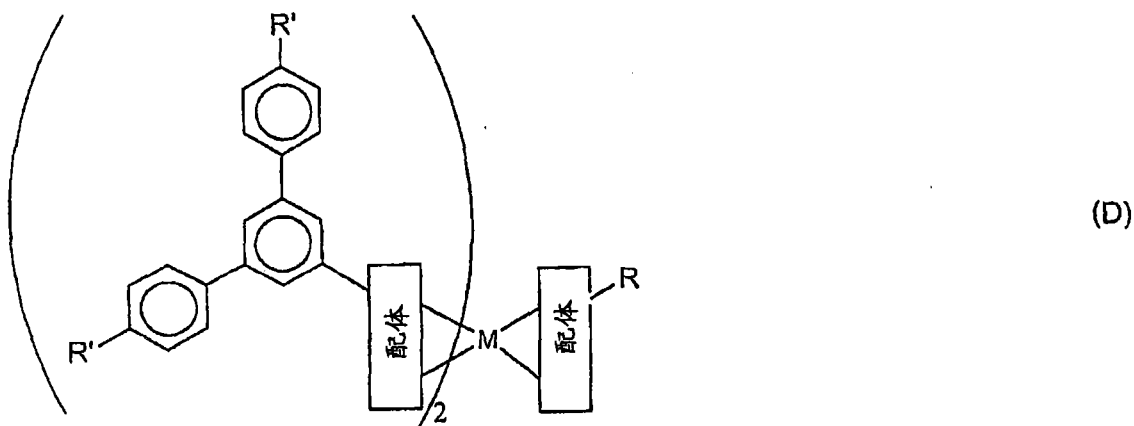


其中 M 表示金属，和 R 表示 H、取代基或含表面基团的树突。

32. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，其中有机磷光材料包括枝状体。

33. 权利要求 32 的有机发光器件，其中枝状体具有式 (C) 或 (D)：





其中 M 表示金属，R 表示 H、取代基或含表面基团的树突，和 R' 表示 H 或表面基团。

34. 权利要求 33 的有机发光器件，其中表面基团是增溶基团。

35. 权利要求 34 的有机发光器件，其中增溶基团包括烷基或烷氧基。

36. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，它是底部发射器件。

37. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，其中该器件进一步包括阳极置于其上的衬底，该衬底包括有源矩阵。

38. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，其中有机发光层包括红色、绿色和蓝色光发射材料的子像素，和其中阴极注射电子到每一子像素内。

39. 权利要求 38 的有机发光器件，其中在蓝色子像素内提供相同的材料作为蓝色发射材料和在红色与绿色子像素中的至少一种内作为主体材料。

40. 前述任何一项权利要求的有机发光器件，其中在阳极和有机发光层之间提供空穴注入材料层。

41. 权利要求 40 的有机发光器件，其中空穴注入材料包括传导有机材料。

42. 权利要求 41 的有机发光器件，其中传导有机材料包括传导聚合物。

43. 权利要求 40 - 42 任何一项的有机发光器件，其中在空穴注入材料层和有机发光层之间提供空穴传输材料层。

44. 权利要求 43 的有机发光器件, 其中空穴传输材料包括半导有机材料。

45. 权利要求 44 的有机发光器件, 其中半导有机材料包括共轭聚合物。

46. 前述任何一项权利要求的有机发光器件, 其中电子注入层不包括功函小于或等于 3.5 电子伏特的元素金属。

47. 前述任何一项权利要求的有机发光器件, 其中电子注入层基本上由碱土金属氧化物组成。

48. 一种有机发光器件, 它包括阳极; 阴极; 和在该阳极与阴极之间的有机发光层, 其中阴极包括含钡化合物或金属氧化物的电子注入层; 有机发光层包括有机磷光材料; 和电子注入层与有机发光层直接接触。

49. 一种有机发光器件, 它包括阳极; 阴极; 和在该阳极与阴极之间的含红色、绿色和蓝色有机电致发光材料的有机发光层, 其中阴极包括含钡化合物或金属氧化物的电子注入层; 和有机电致发光材料中的至少一种通过磷光发射光。

磷光有机发光器件

技术领域

本发明涉及磷光有机发光器件，全色显示器和阴极在其内的用途。

背景技术

有机发光器件(OLED)通常包括阴极、阳极，和在阳极与阴极之间的有机发光区域。发光有机材料可包括小分子材料，例如 US4539507 中所述的小分子材料，或者聚合物材料，例如在 PCT/W090/13148 中所述的那些聚合物材料。阴极将电子注入到发光区域内和阳极注入空穴。电子和空穴重组生成光子。

图 1 示出了 OLED 的典型截面结构。典型地在用透明阳极 2，例如氧化铟锡(ITO)层涂布的玻璃或塑料衬底上制造 OLED。用至少一层电致发光有机材料 3 和阴极材料 4 的薄膜覆盖 ITO 涂布的衬底。可将其他层加入到该器件中，例如改进电极和电致发光材料之间的电荷传输。

在显示器应用中使用 OLED 存在增加的兴趣，这是因为它们相对于常规的显示器具有潜在的优势。OLED 具有相对低的操作电压和功耗，且可容易地加工，以生产大面积的显示器。在实用的程度上，需要生产明亮且有效地操作，而且还能可靠地生产和稳定使用的 OLED。

在 OLED 内阴极的结构是本领域中考虑的一个方面。在单色 OLED 的情况下，阴极可以因其最佳的性能选择采用单一的电致发光有机材料。然而，全色 OLED 包括红、绿和蓝光有机发光材料。这种器件要求能注入电子到所有这三种发光材料内的阴极，即“共同(common)阴极”。

阴极 4 选自功函允许注入电子到电致发光层内的材料。其他因素影响阴极的选择，例如阴极和电致发光材料之间可能的负面相互作用。阴极可由单一材料，例如铝层组成。或者，它可包括多种金属，例如 W098/10621 中所述的钙和铝的双层，在 W098/57381，应用物理通讯 (Appl. Phys. Lett.) 2002, 81(4), 634 和 W002/84759 中公开的元素钡，

或者电介质材料的薄层,以辅助电子注入,例如在 W000/48258 中公开的氟化锂,或在应用物理通讯 (Appl. Phys. Lett.) 2001, 79 (5), 2001 中公开的氟化钡。为了提供电子有效地注入到器件内,阴极的功函优选小于 3.5 电子伏特,更优选小于 3.2 电子伏特,最优选小于 3 电子伏特。

位于有机发射层(或有机电子传输层,若存在的话)和金属阴极之间的金属氟化物层可导致器件效率的改进,参见例如应用物理通讯 (Appl. Phys. Lett.) 70, 152, 1997。认为这一改进来自于在聚合物/阴极界面处阻挡层高度的下降,从而允许改进的电子注入到有机层内。在应用物理通讯 (Appl. Phys. Lett.) 79 (5), 563 - 565, 2001 中提出了使用 LiF/Al 阴极时的器件劣化机理,其中 LiF 和 Al 可反应释放 Li 原子, Li 原子可迁移到电致发光层内并掺杂电致发光材料。然而,发明人已发现, LiF/Al 阴极相对稳定,其主要缺点是效率相对低(尤其当作为共同阴极使用时)。更加有效的布局使用三层 LiF/Ca/Al,这在合成金属 (Synth. Metals) 2000, 111-112, 第 125-128 页中以共同阴极形式公开。然而,在 W003/019696 中报道了对于含这一阴极和含硫的荧光电致发光材料,例如含三聚体重复单元噻吩-苯并噻二唑-噻吩的红色发射聚合物的器件来说,劣化尤其明显。W003/019696 提出使用钡基材料,而不是 LiF,并公开了对于含硫的这些荧光电致发光材料所说的三层结构 BaF₂/Ca/Al。在 W003/019696 中还提及了使用其他钡化合物,其中包括卤化钡和氧化钡的可能性。

US6563262 提出使用金属氧化物(例如氧化钡)与铝的双层用于荧光聚(对亚苯基亚乙烯基)发射材料 (PPV)。

合成金属 (Synth. Metals) 122 (2001) 第 203-207 页公开了结构为 ITO/NPB/EL/BCP/Alq₃/Li₂O/Al 的磷光 OLED,其中 NPB 为有机空穴传输材料层,EL 是含主体 (host) 材料 CBP 和磷光掺杂剂材料 Ir (ppy)₃ 的有机电致发光层,BCP 是有机空穴阻挡材料层,和 Alq₃ 是有机电子传输材料层。这一文章公开了通过选择 NPB、CBP + Ir (ppy)₃ 和 Alq₃ 层的厚度,优化层界面之间的光学距离。

合成金属 (Synth. Metals) 151 (2005) 第 147-151 页公开了结构为 ITO/PEDOT/EL/BCP/Alq₃/BaF₂/Al 的白光发射磷光 OLED, 其中 EL 表示主体材料 PVK、红色磷光掺杂剂 (btpy)₂Ir(acac) 和蓝色磷光掺杂剂 Firpic 的电致发光层。与合成金属 (Synth. Metals) 122 (2001) 第 203-207 页中一样, 在阴极和电致发光层之间提供有机空穴阻挡层和有机电子传输层。

本发明的目的是提供含阴极和具有改进的性能的磷光有机电致发光材料的有机发光器件。

进一步的目的是提供能增加各种不同类有机发光材料的光电效率的阴极, 其中至少一种有机发光材料包括有机磷光材料, 即“共同电极”, 以便使用单一电极改进在全色显示器内的红色、绿色和蓝色子像素的发射。

发明内容

根据本发明的第一个方面, 提供一种有机发光器件, 它包括阳极; 阴极; 和在该阳极与阴极之间的有机发光层, 其中阴极包括含碱土金属氧化物的电子注入层, 和其中有机发光层包括有机磷光材料。

令人惊奇地发现, 与其他电子注入材料, 例如低功函的元素 (例如钡) 或其他化合物, 例如 LiF 相比, 当与有机磷光材料一起使用时, 含碱土金属氧化物的电子注入层得到优良的器件性能。

优选地, 电子注入层不包括功函小于或等于 3.5 电子伏特的元素金属。最优选, 电子注入层基本上由碱土金属氧化物组成。

优选地, 碱土金属是钡。已发现, 当与磷光电致发光材料一起使用时, 氧化钡提供尤其良好的器件性能。

优选地, 有机磷光材料置于有机半导主体材料内。优选地, 有机半导主体材料能发射蓝光。有利地, 有机半导材料包括 1-7% 摩尔比的胺, 更优选 2-6%, 仍更优选 2-5%。胺含量低的半导有机材料可用作磷光发射器的主体材料。这种材料能有效地转移电荷到磷光发射器上。已发现, 碱土金属氧化物 (尤其氧化钡) 是用于这种主体材料的优良电子注入材料。

优选地，有机发光层与电子注入材料直接接触。

当本发明提供其中电子有效地注入到具有非常窄 LUMO 的主体材料内的布局时，磷光材料可以是蓝色、绿色或红色发射器，其中非常窄的 LUMO 可有效地转移电荷到一个范围的磷光发射器上。磷光材料典型地为金属络合物，尤其过渡金属络合物，例如铱的络合物。

在优选的实施方案中，电子注入层的厚度范围为 3 纳米 - 20 纳米。有利地，电子注入层透明且优选在器件内的透光率为至少 95%。

为了提供电子注入到器件内的欧姆接触，阴极优选包括置于碱土金属氧化物层上的传导结构。这一传导结构可包括一层或更多层的传导材料。

在一种布局中，阴极包括置于与有机半导体材料相对的一侧上的碱土金属氧化物层上的传导金属层，其中碱土金属氧化物层透明且传导金属层高度反射。传导金属层的厚度可以大于 50 纳米。传导金属层在器件内的反射率可以为至少 70% (这通过反射仪来测量)。传导金属层可包括 Al 和 Ag 中至少一种。

已发现，当与现有技术的器件相比时，前述布局导致高度有效的器件性能。一个理由是前面所述的改进的电子注入。然而，另一主要的贡献因素是含碱土金属氧化物和在其上的反射层的双层布局的大大地改进的反射率。这一结果是令人惊奇的，因为理论上，对于钡和氧化钡的非常薄的层来说，例如钡和铝的双层应当具有与例如氧化钡和铝的双层相同的反射率。这是因为来自钡和氧化钡的非常薄的层的吸收和/或反射可以忽略不计，因此铝的反射率在双层内应当占主导。然而，在实践中，已发现，氧化钡/铝双层的反射率比钡/铝双层的反射率高得多 (测量反射率增加约 20%)。反射率的增加导致高度有效的底部发射器件。

在另一布局中，电子注入层的高透光率使得它适合于在透明阴极中使用。在这一情况下，可在电子注入层上形成透明的传导结构。透明的传导结构可包括例如足够薄至透明的金属层或透明传导氧化物，例如氧化铟锡。

在再进一步的布局中，传导结构可包括功函低于 3.5 电子伏特的第一传导层(例如 Ba 或 Ca 的层)和功函在 3.5 电子伏特以上的第二传导层(例如 Al 层)的双层。

根据本发明实施方案的有机发光器件可用作全色显示器，其中有有机发光层包括红色、绿色和蓝色磷光材料的子像素，和其中阴极注入电子到每一子像素内。已发现，本发明实施方案的阴极可用作红色、绿色和蓝色电致发光材料的共同阴极，从而提供有效的电子注入，且没有与电致发光材料的负面反应。

“红色电致发光材料”是指通过电致发光发射波长范围为 600 - 750 纳米，优选 600 - 700 纳米，更优选 610 - 650 纳米，和最优选发射峰为约 650 - 660 纳米的辐射线的有机材料。

“绿色电致发光材料”是指通过电致发光发射波长范围为 510 - 580 纳米，优选 510 - 570 纳米的辐射线的有机材料。

“蓝色电致发光材料”是指通过电致发光发射波长范围为 400 - 500 纳米，更优选 430 - 500 纳米的辐射线的有机材料。

在一种优选的布局中，在蓝色子像素中提供与荧光蓝色发射材料相同的有机半导材料，和在红色与绿色子像素至少之一中提供与磷光红色和/或绿色有机材料的主体材料相同的有机半导材料。最优选，在蓝色子像素中对于蓝色发射材料来说，和在红色发射子像素中对于磷光红色发射器来说作为主体，使用相同的材料。这种布局将确保优良的注入到不同类的子像素中且不具有蓝色磷光材料相对短的电致发光半衰期的问题。此外，通过在器件内对于不同功能使用共同的材料将降低材料和加工成本。

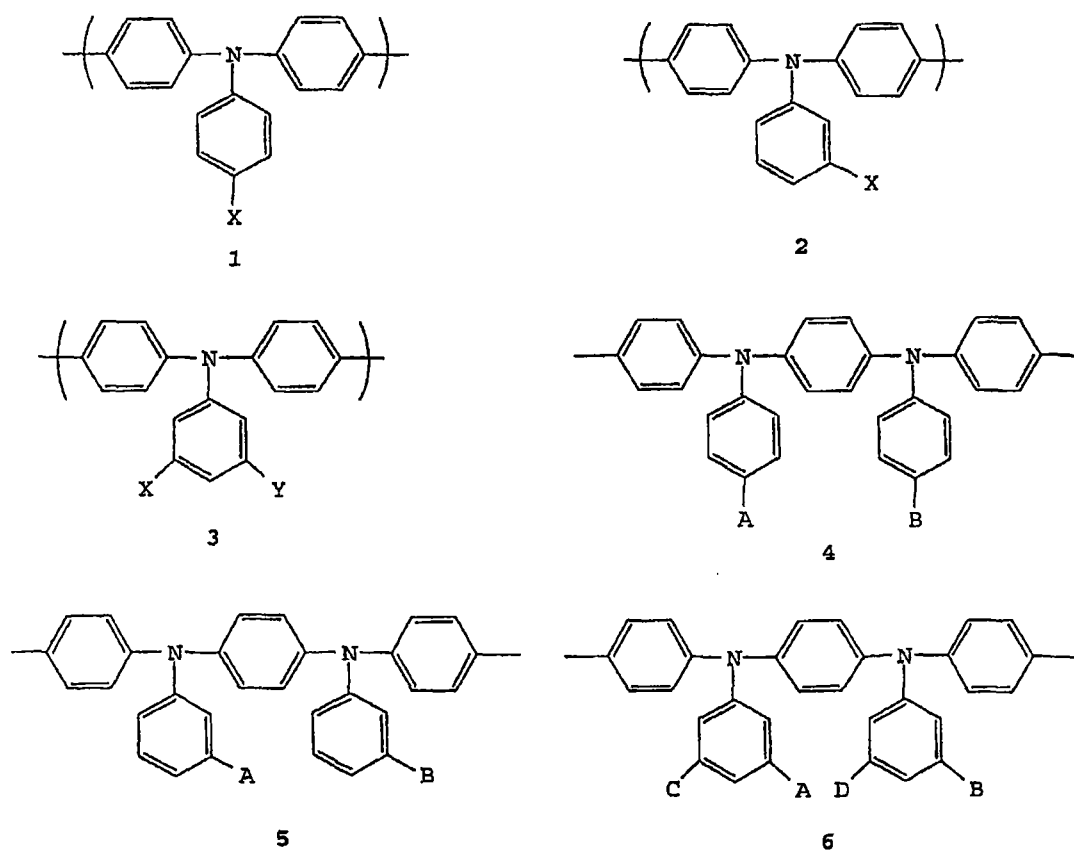
有机半导主体材料优选是共轭聚合物。有利地，聚合物是含胺重复单元，优选三芳基胺重复单元的共聚物。优选地，该共聚物包括最多 50% 的胺重复单元，优选 1 - 15% 的胺重复单元，仍更优选 1 - 10% 的胺重复单元。胺提供从器件的阳极侧的良好空穴传输，从而提供足够的正电荷，平衡从本发明实施方案的阴极中注入电子的增加。

为了进一步增加有机发光层的正电荷，在阳极和有机发光层之间

有利地提供含例如传导有机材料的空穴注入材料。有机空穴注入材料的实例包括在 EP0901176 和 EP0947123 中公开的 PEDT/PSS，或在 US5723873 和 US5798170 中公开的聚苯胺。PEDT/PSS 是聚苯乙烯磺酸掺杂的聚亚乙基二氧基噻吩。

仍更优选，为了提供足够的正电荷，平衡从本发明实施方案的阴极中注入电子的增加，可在空穴注入材料层和有机发光层之间提供空穴传输材料层。空穴传输材料可包括半导有机材料，例如共轭聚合物。已发现，通过利用含三芳基胺的共轭聚合物空穴传输材料，实现优良的器件性能。与低功函的金属氧化物或钡化合物电子注入层和磷光有机材料结合使用的这些材料在器件内提供优良的电荷注入和电荷平衡，从而导致改进的器件性能。

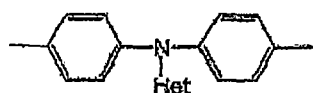
尤其优选的三芳基胺重复单元选自式 1-6 的任选取代的重复单元：



其中 X、Y、A、B、C 和 D 独立地选自 H 或取代基。更优选 X、Y、A、B、C 和 D 中的一个或多个独立地选自任选取代的支链或直链烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷芳基和

芳烷基。最优选，X、Y、A 和 B 是 C₁₋₁₀ 烷基。在聚合物主链内的芳环可通过直接的化学键或桥连基团或桥连原子，尤其桥连杂原子，例如氧连接。

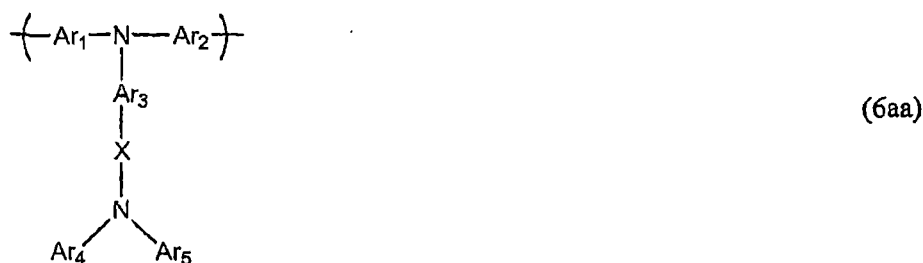
同样尤其优选作为三芳基胺重复单元的是式 6a 的任选取代的重复单元：



6a

其中 Het 表示杂芳基。

另一优选的空穴传输材料包括通式 (6aa) 的重复单元：

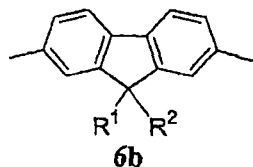


(6aa)

其中 Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄ 和 Ar₅ 各自独立地表示芳基或杂芳基环，或其稠合衍生物；和 X 表示任意的间隔基。

含一种或更多种胺重复单元 1-6、6a 和 6aa 的共聚物优选进一步包括选自亚芳基重复单元，尤其应用物理杂志 (J. Appl. Phys.) 1996, 79, 934 中公开的 1,4-亚苯基重复单元；EP0842208 中公开的茚重复单元；在例如高分子 (Macromolecules) 2000, 33(6), 2016-2020 中公开的茚并茚重复单元；和在例如 EP0707020 中公开的螺双茚重复单元中的第一重复单元。这些重复单元中的每一种被任选取代。取代基的实例包括增溶基团，例如 C₁₋₂₀ 烷基或烷氧基；吸电子基团，例如氟、硝基或氰基；和增加聚合物玻璃化转变温度 (T_g) 的取代基。

尤其优选的共聚物包括式 6b 的第一重复单元：



6b

其中 R¹ 和 R² 独立地选自氢或任选取代的烷基、烷氧基、芳基、芳

烷基、杂芳基和杂芳基烷基。更优选， R^1 和 R^2 中的至少一个包括任选取代的 $C_4 - C_{20}$ 烷基或芳基。

如上所述，含第一重复单元和胺重复单元的共聚物可用作空穴传输层的空穴传输材料，作为磷光掺杂剂的主体材料，和/或作为荧光材料以供与不同颜色的磷光材料到荧光材料，尤其绿色或蓝色荧光材料结合使用。

可在不含胺重复单元的聚合物内提供含第一重复单元的聚合物。随后将给出其他共重复单元的一些实例。

如前所述，已发现，本发明实施方案的阴极可用作红色、绿色和蓝色发光材料的共同阴极，从而提供增加的效率，且没有与发射材料负面反应。全色显示器的尤其优选的布局利用在发光层的一侧上的共同的氧化钡或其他金属氧化物电子注入材料和在发光层的另一侧上的共同的三芳基胺空穴传输材料。这一布局提供用于红色、绿色和蓝色发光材料的良好的电荷注入和良好的电荷平衡，从而提供高度有效的全色显示器，所述显示器具有良好的寿命且还制造简单，因为对于所有不同的着色子象素来说使用共同的材料。可通过使用用于蓝色发射器和作为如前所述的红色和/或绿色发射器的主体的共同材料，进一步改进和简化全色显示器。

根据本发明的第二方面，提供一种有机发光器件，它包括阳极；阴极；和在该阳极与阴极之间的有机发光层，其中阴极包括含钡化合物或金属氧化物的电子注入层；有机发光层包括有机磷光材料；和电子注入层与有机发光层直接接触。

根据本发明的第三方面，提供一种有机发光器件，它包括阳极；阴极；和在该阳极与阴极之间的含红色、绿色和蓝色有机电致发光材料的有机发光层，其中阴极包括含钡化合物或金属氧化物的电子注入层；和至少一种有机电致发光材料通过磷光发射光。

根据本发明第二方面的器件的优选特征，例如有机发光层的组合物，和若存在的话，有机电荷传输或注入层与以上针对本发明第一方面列出的一样。

可使用本领域已知的标准技术，制备本发明的显示器。特别地，对于有机材料来说，有利的是使用溶液加工技术，例如旋涂和喷墨印刷沉积。尤其优选的技术牵涉在子象素内喷墨印刷发光材料。

本发明的阴极可用于脉冲驱动的显示器。

仅仅作为实例，并参考附图，进一步详细地描述本发明，其中：
附图说明

图 1 以示意图形式示出了 OLED 的典型截面结构；和
图 2 示出了根据本发明实施方案的 OLED 的截面结构。

具体实施方式

图 2 示出了根据本发明实施方案的 OLED 的截面结构。在用含氧化铟锡 (ITO) 层的透明阳极 12 涂布的玻璃衬底 10 上制造 OLED。用 PEDOT-PSS 的空穴注入层 14 覆盖 ITO 涂布的衬底。在其上沉积含 1:1 的芴重复单元和三芳基胺重复单元的规则交替共聚物的空穴传输层 16，在所述空穴传输层 16 上沉积含主体材料和磷光有机材料的电致发光的有机材料 18 的薄膜。在电致发光有机材料 18 上沉积含碱土金属氧化物的电子注入层 20 和反射层 22，例如铝或银的双层阴极。

优选用封装剂 (未示出) 封装该器件，以防止湿气和氧气进入。合适的封装剂包括玻璃片，具有合适的阻挡性能的膜，例如 W001/81649 中公开的聚合物和电介质的交替层叠体，或者例如 W001/19142 中公开的气密容器。可在衬底和封装剂之间布置吸收可渗透衬底或封装剂的任何大气湿气和/或氧气的吸气剂材料。

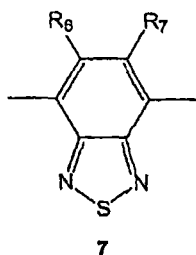
含第一重复单元 (6b) 的聚合物可提供空穴传输、电子传输和发射中的一种或更多种功能，这取决于它在其上使用的器件层和共重复单元的性质。

特别地：

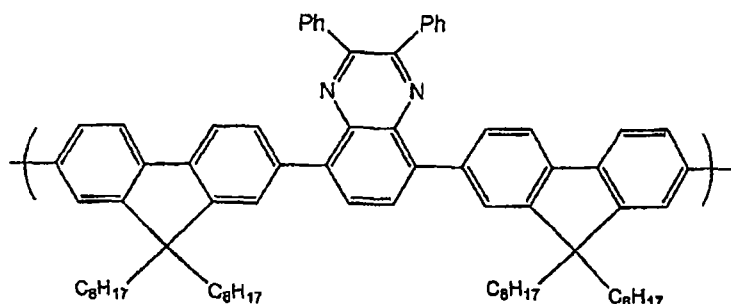
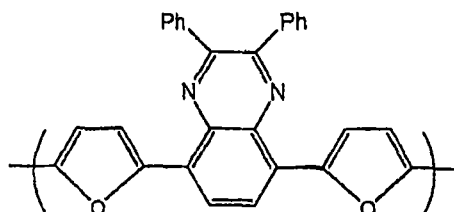
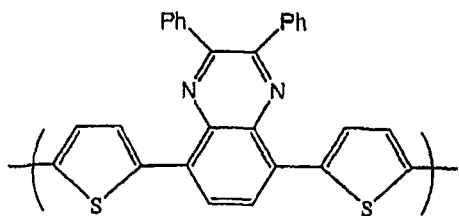
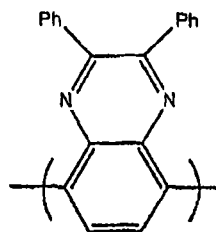
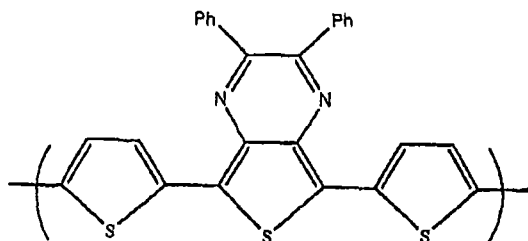
- 可使用第一重复单元的均聚物，例如 9,9-二烷基芴-2,7-二基的均聚物，提供电子传输。

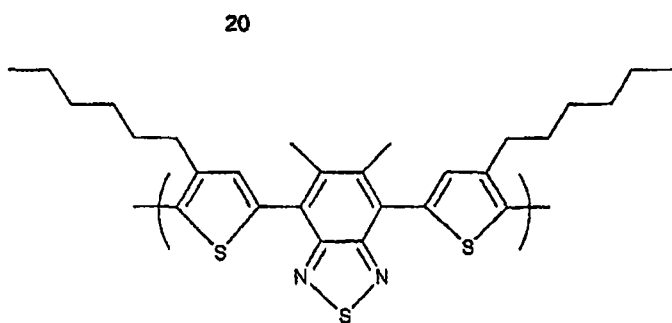
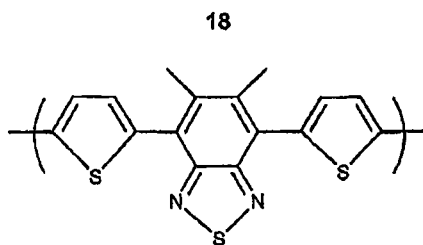
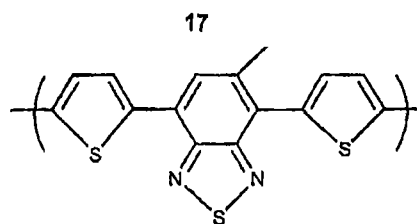
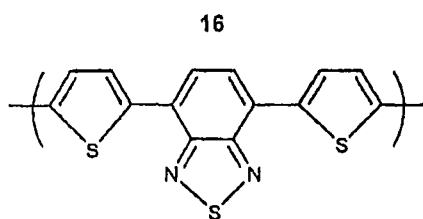
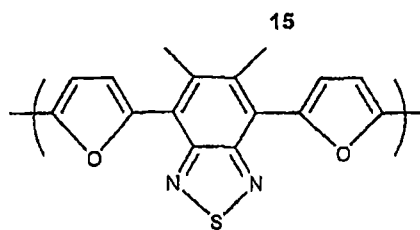
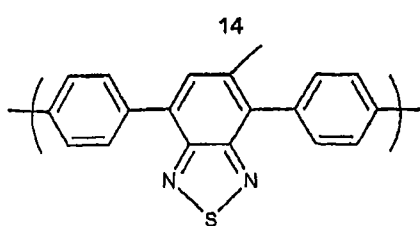
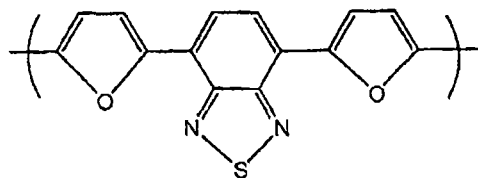
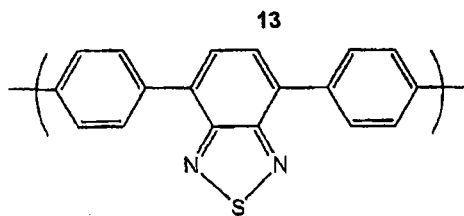
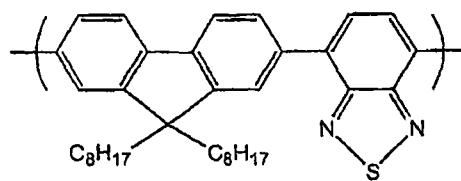
- 可使用含第一重复单元和三芳基胺重复单元，尤其选自式 1-6aa 的重复单元的共聚物，提供空穴传输和/或发射。

- 可使用含第一重复单元和杂亚芳基重复单元的共聚物用于电荷传输或发射。优选的杂亚芳基重复单元选自式 7-21:



其中 R_6 和 R_7 相同或不同且各自独立地为氢或取代基, 优选烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷芳基或芳烷基。为了容易制备, R_6 和 R_7 优选相同。更优选它们相同且各自为苯基。





电致发光共聚物可包括电致发光区域，以及空穴传输区域和电子传输区域中至少一个，正例如在 W000/55927 和 US6353083 中公开的。

若提供仅仅空穴传输区域和电子传输区域之一，则电致发光区域也可提供空穴传输和电子传输功能中的另一种功能。

根据 US6353083，可沿着聚合物主链，或者根据 W001/62869，可作为聚合物主链的侧挂基团，提供在这一聚合物内的不同区域。

制备这些聚合物的优选方法是例如在 W000/53656 中所述的铃木 (Suzuki) 聚合方法和例如 T.Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes (通过有机金属方法制备的导电和热稳定的 π -共轭聚(亚芳基))"，聚合物科学进展 (Progress in Polymer Science) 1993, 17, 1153 - 1205 中所述的山本 (Yamamoto) 聚合方法。这些聚合技术均借助“金属插入”操作，其中金属络合物催化剂中的金属原子在单体的芳基和离去基之间插入。在山本 (Yamamoto) 聚合的情况下，使用镍络合物催化剂；在铃木 (Suzuki) 聚合的情况下，使用钯络合物催化剂。

例如，在通过山本 (Yamamoto) 聚合合成直链聚合物中，使用具有两个反应性卤素基团的单体。类似地，根据铃木 (Suzuki) 聚合方法，至少一个反应性基团是硼衍生基团，例如硼酸或硼酸酯，和其他反应性基团是卤素。优选的卤素是氯、溴和碘，最优选溴。

因此，要理解，如在整个申请当中所举例说明，含芳基的重复单元和端基可衍生于携带合适离去基的单体。

可使用铃木 (Suzuki) 聚合，制备区域规则、嵌段和无规共聚物。特别地，当一个反应性基团是卤素和其他反应性基团是硼酸基或其衍生物，例如硼酸酯时，可制备均聚物或无规共聚物。或者，当第一单体中的两个反应性基团均为硼酸基或其衍生物和第二单体中的两个反应性基团均是卤素时，可制备嵌段或区域规则，尤其 AB 共聚物。

作为卤化物的替代方案，能参与金属插入的其他离去基包括含甲磺酸盐、甲磺酸盐和三氟甲磺酸盐在内的基团。

可从溶液中沉积单一聚合物或多种聚合物，形成层。用于聚亚芳基，尤其聚芴的合适溶剂包括单-或多-烷基苯，例如甲苯和二甲苯。

尤其优选的溶液沉积技术是旋涂和喷墨印刷。

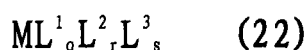
旋涂尤其适合于其中不需要构图电致发光材料的器件，例如照明应用或简单的单色分段显示器。

喷墨印刷尤其适合于高信息含量的显示器，尤其全色显示器。在例如 EP0880303 中公开了 OLED 的喷墨印刷。

若通过溶液加工形成器件的多层，则本领域的技术人员将意识到防止相邻层掺混的技术，例如在沉积随后层之前通过交联一层，或者通过选择用于相邻层的材料，以便这些层中的第一层由其形成的材料不可溶于沉积第二层所使用的溶剂内。

一些优选的聚合物主体材料如上所述，然而，在现有技术中公开了许多其他合适的主体材料，其中包括“小分子”主体，例如在 Ikai 等人(应用物理通讯 (Appl. Phys. Lett.) 79, no. 2, 2001, 156)公开的称为 CBP 的 4,4'-双(咔唑-9-基)联苯)，和称为 TCTA 的 (4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺)；和三芳基胺，例如称为 MTDATA 的三-4-(N-3-甲基苯基-N-苯基)苯胺。其他聚合物主体包括均聚物，例如在应用物理通讯 (Appl. Phys. Lett.) 2000, 77 (15), 2280 中公开的聚(乙烯基咔唑)；在合成金属 (Synth. Met.) 2001, 116, 379, 物理综述 (Phys. Rev.) B 2001, 63, 235206 和应用物理通讯 (Appl. Phys. Lett.) 2003, 82 (7), 1006 中公开的聚芴；在现代材料 (Adv. Mater.) 1999, 11 (4), 285 中公开的聚[4-(N-4-乙烯基苄氧基乙基, N-甲基氨基)-N-(2,5-二叔丁基苯基萘甲酰亚胺)]；和在材料化学杂志 (J. Mater. Chem.) 2003, 13, 50-55 中公开的聚(对亚苯基)。

有机磷光材料优选是金属络合物。金属络合物可包括式 (22) 的任选取代的络合物：



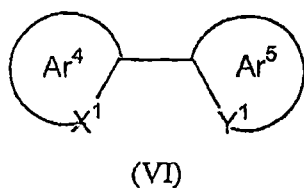
其中 M 是金属； L^1 、 L^2 和 L^3 中的每一个是配位基团；q 是整数；r 和 s 各自独立地为 0 或整数；且 $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ 之和等于在 M 上可获得的配位位点数量，其中 a 是在 L^1 上的配位位点数量，b 是在 L^2 上的配位位点数量，和 c 是在 L^3 上的配位位点数量。

重元素 M 诱导强的自旋轨道耦合，以允许快速的体系间跨越 (crossing) 和从三重态中发射 (磷光)。合适的重金属 M 包括：

- 镧系金属，例如铈、钐、铕、钆、铈、铈、铈和铈；和
- d 区金属，尤其第 2 和 3 行的那些，即元素 39 - 48 和 72 - 80，尤其钪、钪、钪、钪、钪、钪、钪和钪。

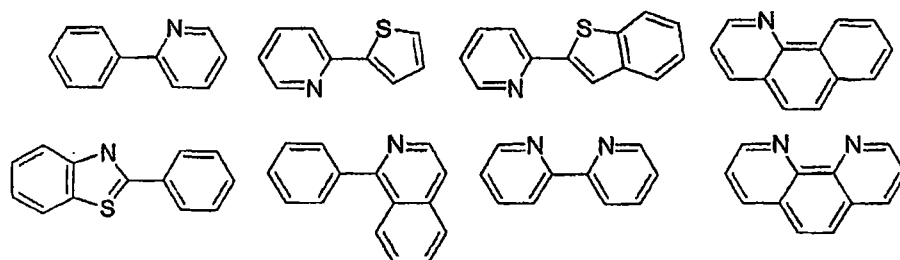
f 区金属的合适的配位基团包括氧或氮供体体系，例如羧酸、1, 3-二酮化物、羟基羧酸、希夫碱，其中包括酰基苯酚和亚胺基酰基。正如已知的，发光的镧系金属络合物要求敏化基团，所述敏化基团具有比金属离子的第一激发态高的三重激发能级。发射来自金属的 f-f 跃迁，因此发射的颜色通过金属的选择来决定。尖锐的发射通常窄，从而导致可用于显示器应用的纯色发射。

d 区金属与碳或氮供体，例如卟啉或式 (VI) 的双齿配体形成有机金属络合物：



其中 Ar^4 和 Ar^5 可以相同或不同，且独立地选自任选取代的芳基或杂芳基； X^1 和 Y^1 可以相同或不同且独立地选自碳或氮；以及 Ar^4 和 Ar^5 可以一起稠合。尤其优选其中 X^1 是碳和 Y^1 是氮的配体。

双齿配体的实例如下所述：



每一个 Ar^4 和 Ar^5 可携带一个或更多个取代基。尤其优选的取代基包括在 W002/45466、W002/44189、US2002-117662 和 US2002-182441 中公开的氟或三氟甲基，可使用它们蓝移络合物的发射；在 JP2002-324679 中公开的烷基或烷氧基；在 W002/81448 中公开的卟啉，当用作发射材料时，可使用它来辅助空穴传输到络合物上；在

W002/68435 和 EP1245659 中公开的溴、氯或碘，可使用它们官能化配体以供连接进一步的基团；和在 W002/66552 中公开的树突，可使用它们来获得或提高金属络合物的溶液加工性。

适合于与 d 区元素一起使用的其他配体包括二酮化物，尤其乙酰丙酮化物 (acac)；三芳基磷和吡啶，它们各自可被取代。

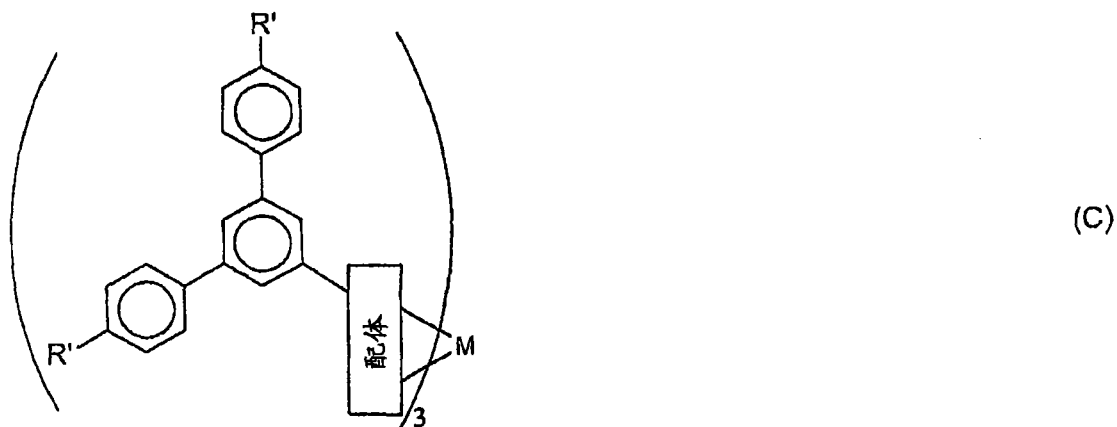
主族金属络合物显示出配体基发射或电荷传输发射。对于这些络合物来说，发射颜色通过选择配体以及金属来决定。

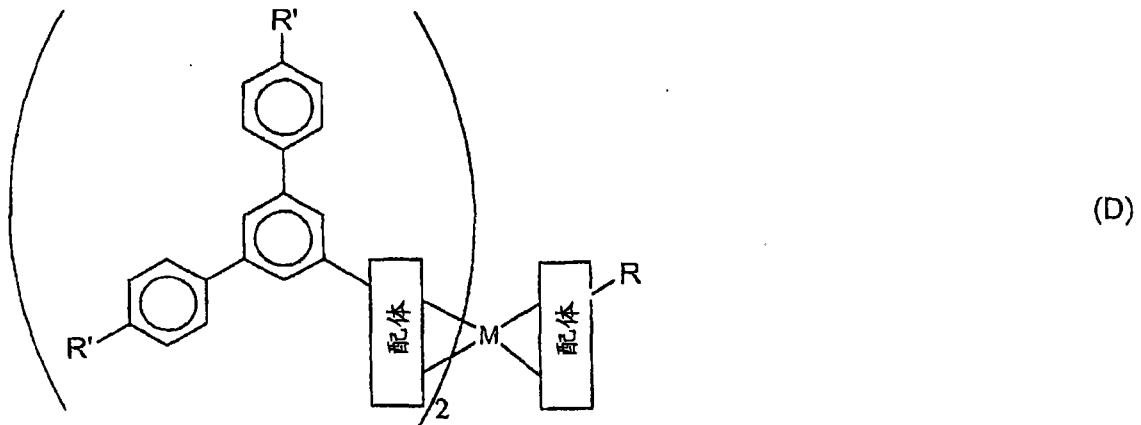
在一个优选的布局中，金属络合物具有式 (A) 或 (B)：



其中 R 表示 H 或取代基，例如含表面基的树突 (dendron)。优选的表面基是增溶基团，尤其烷基或烷氧基。配体可以相同或不同。类似地，R 基可以相同或不同。

磷光材料可包括枝状体，例如式 (C) 和 (D) 所示的那些：





其中 R 表示 H 或取代基 (所述取代基可以是与其他两个配体相连的树突不同的树突), 和 R' 表示 H 或表面基。优选的表面基是增溶基团, 尤其烷基或烷氧基。配体可以相同或不同。类似地, R 基可以相同或不同。

主体材料和金属络合物可以以物理共混物形式结合。或者, 金属络合物可化学键合到主体材料上。在聚合物主体的情况下, 金属络合物可作为与聚合物主链相连的取代基化学键合, 作为聚合物主链内的重复单元引入, 或者作为聚合物的端基提供, 正如例如 EP1245659、W002/31896、W003/18653 和 W003/22908 中公开的。

如上所述, 与有机磷光材料一起使用的主体材料也可在多色显示器中用作荧光材料。作为其替代方案, 该主体材料也可用作荧光掺杂剂的主体材料, 和关于这一点, 宽泛范围的荧光低分子量金属络合物是已知的且在有机发光器件中得到证明 [参见, 例如高分子论文集 (Macromol. Sym.) 125 (1997) 1-48, US-A5150006、US-A6083634 和 US-A5432014], 尤其三-(8-羟基喹啉) 铝。二价或三价金属的合适配体包括: 8-羟基喹啉型 (oxinoid), 例如具有氧-氮或氧-氧掺杂原子, 通常具有取代基氧原子的环氮原子, 或者具有取代基氧原子的取代基氮原子或氧原子的 8-羟基喹啉型 (oxinoid), 例如 8-羟基醌醇化物 (8-hydroxyquinolate) 和羟基喹啉醇-10 羟基苯并 (h) 喹啉酸根合 (quinolinato) (II), 氮茛 (III), 希夫碱, 偶氮吡啶, 色酮衍生物, 3-羟基黄酮, 和羧酸类, 例如水杨酸氨基羧酸盐和羧酸酯。任选的取代基包括在 (杂) 芳环上的卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、氰基、氨

基、酰胺基、磺酰基、羰基、芳基或杂芳基，这些取代基可改性发射的颜色。

通用工序

通用工序遵照以下列出的步骤：

1) 通过旋涂，在承载于玻璃衬底上的氧化铟锡(获自 Applied Films 公司, 美国, 科罗拉多 (Colorado), USA) 上沉积以 Baytron P® 形式获自 Bayer® 的 PEDT/PSS。

2) 通过旋涂，从浓度为 2% 重量/体积的二甲苯溶液中沉积空穴传输聚合物层。

3) 在惰性(氮气)环境内加热空穴传输材料层。

4) 任选地，在二甲苯内旋转漂洗衬底，除去任何残留的可溶空穴传输材料。

5) 通过从二甲苯溶液中旋涂，沉积含主体材料和有机磷光材料的有机发光材料。

6) 在有机发光材料上沉积 BaO/Al 阴极并使用获自 Saes Getters SpA 公司的气密金属容器封装该器件。

全色显示器

可根据 EP0880303 中所述的方法，通过使用标准平版印刷技术，形成红色、绿色和蓝色子像素井(well)，在每一子像素井内喷墨印刷 PEDT/PSS，喷墨印刷空穴传输材料；和分别喷墨印刷红色、绿色和蓝色电致发光材料到红色、绿色和蓝色子像素井内，从而形成全色显示器。

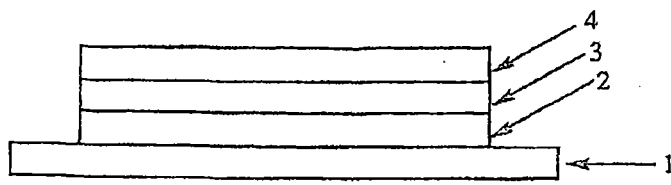


图1

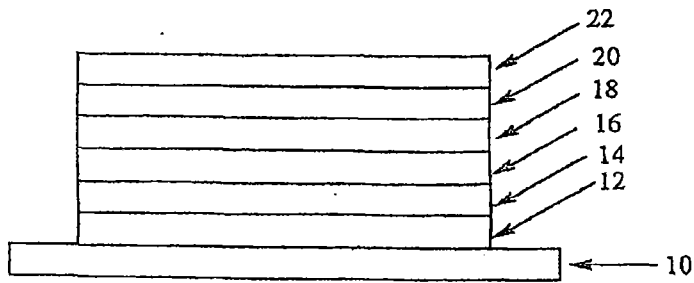


图2