



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I791481 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：107102640

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 25 日

(51)Int. Cl. : H01L51/56 (2006.01)

H01L21/477 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/30 歐洲專利局

17153718.6

(71)申請人：德商麥克專利有限公司(德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：曾信榮 TSENG, HSIN-RONG (TW)；沙恩克 托爾斯 SCHENK, THORSTEN
(DE)；李佛摩 彼得 LEVERMORE, PETER (GB)；傑許 安佳 JATSCH, ANJA
(DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201203319A

CN 106103648A

KR 20130129665A

US 2014/0335639A1

US 2016/0293892A1

審查人員：陳建銘

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 94 頁

(54)名稱

形成有機電致發光 (E L) 元件之方法

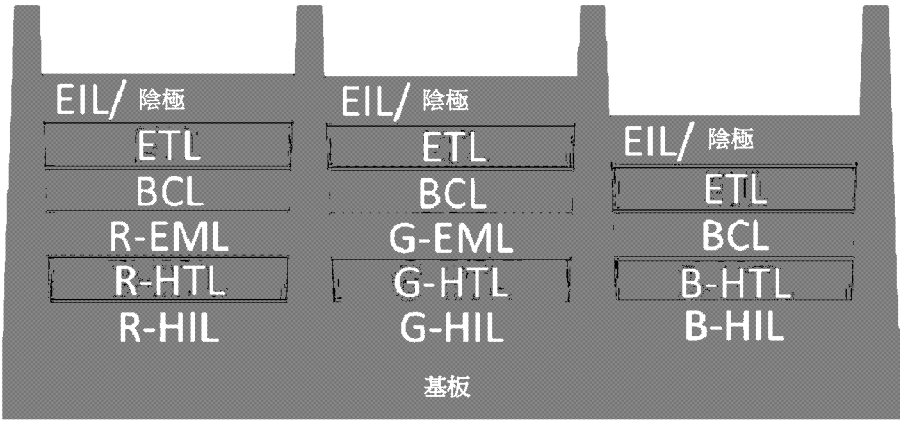
(57)摘要

本發明是有關於一種用於形成有機 EL 元件的方法，該有機 EL 元件具有至少一種包括至少三種不同的層之像素類型，該層包含電洞注入層(HIL)、電洞傳輸層(HTL)、以及發光層(EML)，其中，至少一種像素類型的 HIL、HTL 以及 EML 係藉由沉積墨劑來獲得，其中在所述沉積步驟之後，令該等層在第一、第二及第三退火步驟中退火，且該第一及第二退火步驟的退火溫度的差值低於 35°C，較佳低於 30°C，更佳低於 25°C，而該第三退火步驟的退火溫度比該第一退火步驟及/或該第二退火步驟的退火溫度不高過 5°C，較佳地該第三退火步驟的退火溫度等於或低於該第一及第二退火步驟的退火溫度，其中，該第一退火步驟是在該第二退火步驟之前執行，及該第二退火步驟是在該第三退火步驟之前執行。

The present invention relates to a method for forming an organic EL element having at least one pixel type comprising at least three different layers including a hole injection layer (HIL), a hole transport layer (HTL) and an emission layer (EML), characterized in that the HIL, the HTL and the EML of at least one pixel type are obtained by depositing inks wherein the layers are annealed after said depositing steps in a first, second and third annealing step and the difference of the annealing temperature of the first and of the second annealing step is below 35°C, preferably below 30°C, more preferably below 25°C and the annealing temperature of the third annealing step is no more than 5°C above the annealing temperature of the first and/or the second annealing step, preferably the annealing temperature of the third annealing step is equal to or below the annealing temperature of the first and the second annealing step, wherein the first annealing step is performed before the second annealing step and the second annealing step is performed before the third annealing step.

指定代表圖：

圖 1





I791481

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

形成有機電致發光（E L）元件之方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR FORMING AN ORGANIC

ELECTROLUMINESCENCE (EL) ELEMENT

【中文】

本發明是有關於一種用於形成有機EL元件的方法，該有機EL元件具有至少一種包括至少三種不同的層之像素類型，該層包含電洞注入層(HIL)、電洞傳輸層(HTL)、以及發光層(EML)，其中，至少一種像素類型的HIL、HTL以及EML係藉由沉積墨劑來獲得，其中在所述沉積步驟之後，令該等層在第一、第二及第三退火步驟中退火，且該第一及第二退火步驟的退火溫度的差值低於35℃，較佳低於30℃，更佳低於25℃，而該第三退火步驟的退火溫度比該第一退火步驟及/或該第二退火步驟的退火溫度不高過5℃，較佳地該第三退火步驟的退火溫度等於或低於該第一及第二退火步驟的退火溫度，其中，該第一退火步驟是在該第二退火步驟之前執行，及該第二退火步驟是在該第三退火步驟之前執行。

【 英文 】

The present invention relates to a method for forming an organic EL element having at least one pixel type comprising at least three different layers including a hole injection layer (HIL), a hole transport layer (HTL) and an emission layer (EML), characterized in that the HIL, the HTL and the EML of at least one pixel type are obtained by depositing inks wherein the layers are annealed after said depositing steps in a first, second and third annealing step and the difference of the annealing temperature of the first and of the second annealing step is below 35°C, preferably below 30°C, more preferably below 25°C and the annealing temperature of the third annealing step is no more than 5°C above the annealing temperature of the first and/or the second annealing step, preferably the annealing temperature of the third annealing step is equal to or below the annealing temperature of the first and the second annealing step, wherein the first annealing step is performed before the second annealing step and the second annealing step is performed before the third annealing step.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

形成有機電致發光（E L）元件之方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR FORMING AN ORGANIC
ELECTROLUMINESCENCE (EL) ELEMENT

【技術領域】

【0001】本發明是關於一種用於形成有機電致發光(EL)元件之方法。

【先前技術】

【0002】顯示器製造商對於供顯示器應用之有機發光二極體(OLED)有著很大的興趣。特別是，由於其高性能和潛在低製造成本的高度潛力下，對噴墨印刷式之OLED電視感到有興趣。使用噴墨印刷技術的優勢在於高度精確的定位和墨劑量控制以及大量生產時的潛在高產出量(throughput)。傳統面板至少包含紅、綠、藍色(R、G、及B)。通常，每種顏色具有多層的裝置結構。先前技術中有潛力的顯示器製造技術是所謂的藍色共同層(BCL)結構。用於BCL結構的墨劑組包含了用於形成紅色電洞注入層(R-HIL)、綠色電洞注入層(G-HIL)、藍色電洞注入層(B-HIL)、紅色電洞傳輸層(R-HTL)、綠色電洞傳輸層(G-

HTL)、藍色電洞傳輸層(B-HTL)、綠色發射層(G-EML)以及紅色發射層(R-EML)的墨劑。

【0003】多層印刷中的主要挑戰之一是識別及調整相關參數，以獲得基板上均勻的墨劑沉積，並具有良好的裝置性能。特別是，材料的溶解性、溶劑的物理參數(表面張力、黏度、沸點等)、印刷技術、製程條件(空氣、氮氣、溫度等)以及乾燥參數是能夠顯著影響像素圖案以及裝置性能的特性。

【發明內容】

本發明面臨的技術問題及發明目的

【0004】已有許多墨劑被提出用於有機電致發光(EL)裝置的噴墨印刷中。然而，在沉積和乾燥程序中扮演要角的重要參數的數量使得溶劑在選擇上非常具有挑戰性。另一個挑戰則是習知的墨劑和沉積方法可能製出效率和壽命均低的裝置。

【0005】因此，本發明之目的在於解決如上所述的習知技術問題。此外，改進EL裝置(特別是包含有機半導體的層)的性能是長久以來的需求，諸如效率、壽命以及與氧化或水有關的靈敏度。

【0006】因此，利用噴墨印刷形成諸如半導體的有機EL元件的方法仍然需要改進。本發明之一目的在於提出一種形成有機EL元件的方法，其提供了受控制的沉積以形成具有良好層特性與性能的有機半導體層。本發明之另一目

的在於提出一種用於形成有機EL元件的方法，當使用於噴墨印刷方法中時，該方法得以均勻施加墨滴於基板上，從而給予良好的層性質及性能。

發明總論

【0007】本發明是有關於一種用於形成有機EL元件的方法，該有機EL元件具有至少一種包括至少三種不同的層之像素類型，該層包含電洞注入層(HIL)、電洞傳輸層(HTL)、以及發光層(EML)，其中，至少一種像素類型的HIL、HTL以及EML係藉由沉積墨劑來獲得，其中在所述沉積步驟之後，令該等層在第一、第二及第三退火步驟中退火，且該第一及第二退火步驟的退火溫度的差值低於35℃，較佳低於30℃，更佳低於25℃，而該第三退火步驟的退火溫度比該第一退火步驟及/或該第二退火步驟的退火溫度不高過5℃，較佳地該第三退火步驟的退火溫度等於或低於該第一及第二退火步驟的退火溫度，其中，該第一退火步驟是在該第二退火步驟之前執行，及該第二退火步驟是在該第三退火步驟之前執行。

【0008】本發明更關於一種可藉由前後文所述之方法來獲得的有機電致發光(EL)裝置，較佳是OLED裝置，特別佳是硬式及可撓式OLED裝置。

【0009】有機電致發光(EL)裝置包括但不限於有機發光二極體(OLED)、電致發光顯示器、有機雷射二極體(O-雷射)、光電導體以及有機發光電化學電池(OLEC)。

【0010】根據一較佳實施例，本發明提出了一種有機發光二極體(OLED)。OLED裝置可例如用於照明、用於醫療照明目的、作為信號裝置、作為標示裝置、以及用於顯示器內。可使用被動矩陣驅動(passive matrix driving)、整體矩陣尋址(total matrix addressing)、或主動矩陣驅動(active matrix driving)來尋址顯示器。可藉由使用光透明電極來製造透明式OLED。可撓式OLED可經由使用可撓性基板來達成。

本發明之功效

【0011】本案發明人驚喜地發現到一種用於形成有機EL元件的方法，該有機EL元件具有至少一種包括至少三種不同的層之像素類型，該層包含電洞注入層(HIL)、電洞傳輸層(HTL)、以及發光層(EML)，其中，至少一種像素類型的HIL、HTL以及EML係藉由沉積墨劑來獲得，其中在所述沉積步驟之後，令該等層在第一、第二及第三退火步驟中退火，且該第一及第二退火步驟的退火溫度的差值低於35℃，較佳低於30℃，更佳低於25℃，而該第三退火步驟的退火溫度比該第一退火步驟及/或該第二退火步驟的退火溫度不高過5℃，較佳地該第三退火步驟的退火溫度等於或低於該第一及第二退火步驟的退火溫度，其中，該第一退火步驟是在該第二退火步驟之前執行，及該第二退火步驟是在該第三退火步驟之前執行，本發明方法得到有效的墨劑沉積，得以形成具有功能材料之均勻且界

定良好的有機層，其具有良好的層性質及非常好的性能。

【0012】本發明之方法及裝置在EL裝置及其生產之效率上提供令人驚喜的改善。出乎意料的是，若藉由本發明之方法完成這些裝置，則該EL裝置之性能、壽命、以及效率可得到改善。

【0013】除此之外，該方法實現了低成本且簡易之印刷過程。該等印刷製程允許了高速的高品質印刷。

【圖式簡單說明】

【0014】圖1為一種具有藍色共同層(BCL)結構之較佳裝置的示意圖。

【實施方式】

【0015】本發明有關形成具有至少一種包括至少三種不同的層之像素類型的有機EL元件之方法，該層包含電洞注入層(HIL)、電洞傳輸層(HTL)、以及發光層(EML)。這些層是發明所屬技術領域中所周知的。

【0016】如前文所述，本發明提出一種用於形成有機電致發光裝置的方法。這些裝置包括能夠發光的元件且較佳地具有能被控制發光的像素。在本發明中，EL元件具有電洞注入層(HIL)、電洞傳輸層(HTL)、以及發光層(EML)，其中至少一種像素類型的電洞注入層(HIL)、電洞傳輸層(HTL)以及發光層(EML)係藉由沉積墨劑來獲得，其中，在所述沉積步驟之後令該等層在第一、第二及第三

退火步驟中退火，且該第一及第二退火步驟的退火溫度的差值低於 35°C ，較佳低於 30°C ，更佳低於 25°C ，而該第三退火步驟的退火溫度比該第一退火步驟及/或該第二退火步驟的退火溫度不高過 5°C ，較佳地該第三退火步驟的退火溫度等於或低於該第一及第二退火步驟的退火溫度，其中，該第一退火步驟是在該第二退火步驟之前執行，及該第二退火步驟是在該第三退火步驟之前執行。

【0017】應該注意的是，該第二沉積步驟是在第一退火步驟之後但在第二退火步驟之前完成，而第三沉積步驟是在第二退火步驟之後完成。

【0018】第一與第二退火步驟的退火溫度之差值低於 35°C 、較佳低於 30°C 、更佳低於 25°C 與絕對值有關。因此，若第二退火步驟的退火溫度高於第一退火步驟的退火溫度，則第二與第一退火步驟的退火溫度之差值低於 35°C ，較佳低於 30°C ，更佳低於 25°C 。

【0019】較佳地，製造具有包括第一像素類型及第二像素類型之至少兩種不同像素類型的有機EL元件，藉由沉積墨劑來獲得兩種像素類型的HIL和HTL以及至少一種像素類型的EML，且藉由同時施加墨劑來沉積兩種像素類型的至少一層，較佳的是製造具有至少三種不同像素類型的有機EL元件，藉由沉積墨劑來獲得所有像素類型的HIL與HTL以及至少一種像素類型的EML，且藉由同時施加墨劑來沉積所有像素類型的至少一層。

【0020】「同時施加墨劑」的表述是指在一步驟之內

將不同的墨劑提供至待施加墨劑的基板或層。較佳是平行地施加墨劑，例如，藉由使用具備兩個或更多印刷頭的噴墨技術。尤其是，如果同時地施加墨劑，則在施加兩種不同墨劑之間不進行乾燥。較佳地，該至少兩個像素類型的顏色不同。

【0021】在一特定實施例中，像素類型較佳地包括HIL，且用於獲得HIL的墨劑包含有機溶劑，用於獲得HIL的墨劑較佳地包含至少50重量%的一或多種有機溶劑。

【0022】此外，所有像素類型可較佳地包括HIL，且所有像素類型的HIL為藉由沉積墨劑、及同時乾燥和退火來製備，其中該退火步驟是在退火溫度為T1下執行。

【0023】在一較佳實施例中，EL元件較佳具有三種不同的像素類型，包括第一像素類型、第二像素類型及第三像素類型，且第二像素類型及第三像素類型的HTL為藉由沉積墨劑、及同時乾燥和退火來製備，其中該退火步驟是在退火溫度為T2下執行。

【0024】在本發明之一特定實施例中，較佳是在製備第二像素類型之HTL的同時，沒有與第一像素類型有關之墨劑被沉積。

【0025】較佳地，第一像素類型的HTL及第二像素類型的EML為藉由沉積墨劑、及同時乾燥和退火來製備，其中該退火步驟是在退火溫度為T3下執行。

【0026】較佳滿足於以下等式：

$$T1-T2 \leq 35^{\circ}\text{C} \text{ , 較佳 } \leq 30^{\circ}\text{C} \text{ , 更佳 } \leq 25^{\circ}\text{C} ;$$

$T2-T1 \leq 35^{\circ}\text{C}$ ，較佳 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ ，更佳 $\leq 25^{\circ}\text{C}$ ；

$T3-T1 \leq 5^{\circ}\text{C}$ ，較佳 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ，更佳 $\leq -5^{\circ}\text{C}$ ；

$T3-T2 \leq 5^{\circ}\text{C}$ ，較佳 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ，更佳 $\leq -5^{\circ}\text{C}$ 。

【0027】在一較佳實施例中，第一沉積步驟的退火溫度較佳至少 180°C ，更佳至少 190°C ，且最佳至少 200°C 。

【0028】在另一較佳實施例中，第二沉積步驟的退火溫度較佳至少 180°C ，更佳至少 190°C ，且最佳至少 200°C 。

【0029】此外，第三沉積步驟的退火溫度較佳至少 120°C ，更佳至少 140°C ，甚至更佳至少 150°C ，且最佳至少 160°C 。

【0030】第一沉積步驟的退火溫度較佳至多 250°C ，更佳至多 240°C ，且最佳至多 230°C 。

【0031】具體而言，第二沉積步驟的退火溫度較佳至多 250°C ，更佳至多 240°C ，最佳至多 230°C 。

【0032】在一個較佳的實施例中，第三沉積步驟的退火溫度較佳至多 200°C ，更佳至多 190°C ，且最佳至多 180°C 。

【0033】較佳地，至少一層在沉積步驟中的退火期間交聯；更佳至少兩層在沉積步驟的退火期間交聯。

【0034】如前文所述，在本方法中，藉由沉積墨劑來獲得至少一種像素類型的HTL和EML。墨劑是包含溶劑及至少一種可用於例如獲得如前所述的HTL或EML之功能性有機材料的組成物。

【0035】溶劑的黏度在一定範圍內，使得溶劑可以藉由上文和下文提到的通常印刷技術加工。因此，在上述和下文所述的印刷溫度(例如 10°C、15°C、25°C、40°C、60°C 和 80°C)，具有在 0.1-2000 mPas 範圍內的黏度的溶劑被認為是液體。除非另有說明，用平行板旋轉流變儀 (AR-G2 或 Discovery HR-3 TA Instruments) 以 500 s⁻¹ 的剪切速率測量黏度值。

【0036】溶劑為如前後文所述在施加墨劑以形成層後所除去的化合物。

【0037】在一較佳實施例中，溶劑在 25.0°C 處顯現了 0.5 至 50 mPas，更佳 1 至 20 mPas，甚至更佳 2 至 15 mPas，且最佳 3 至 10 mPas 的黏度。

【0038】使用 Discovery HR3 型的平行板旋轉流變儀 (TA Instruments) 來測量溶劑的黏度。該設備可以精確地控制溫度和剪切速率。黏度的測量是在 25.0°C (+/-0.2°C) 的溫度與 500 s⁻¹ 的剪切速率下進行。每個樣品測量三次，且由所得測量值取得平均值。在測量溶劑之前，先測量經認證之標準黏度油。

【0039】較佳的有機溶劑可以表現出 H_d 為 15.5 至 22.0 MPa^{0.5}、H_p 為 0.0 至 12.5 MPa^{0.5}、以及 H_h 為 0.0 至 15.0 MPa^{0.5} 的 Hansen 溶解度參數。更佳的第一有機溶劑表現出 H_d 為 16.5 至 21.0 MPa^{0.5}、H_p 為 0.0 至 6.0 MPa^{0.5}、以及 H_h 為 0.0 至 6.0 MPa^{0.5} 的 Hansen 溶解度參數。

【0040】Hansen 溶解度參數可根據 Hansen Solubility

Parameters in Practice HSPiP第4版(軟體版本4.0.7)來測定，參照由Hanson及Abbot等人提供之Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition, C. M. Hansen (2007), Taylor and Francis Group, LLC)。

【0041】較佳地，有機溶劑的沸點為400℃或更低，較佳為150℃至400℃，更佳為200℃至350℃，最佳為240℃至300℃，其中該沸點係指在760 mm Hg下測得的值。

【0042】合適的有機溶劑較佳尤其包括醛、酮、醚、酯、醯胺(例如二-C₁₋₂-烷基甲醯胺)、硫化合物、硝基化合物、烴、鹵代烴(例如氯代烴)、芳族、或雜芳族烴、鹵代芳族、或雜芳族烴之溶劑，較佳是酮、醚、以及酯。

【0043】較佳地，有機溶劑是選自經取代與未經取代之芳族或直鏈酯(諸如苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯)；經取代和未經取代之芳族或直鏈醚(諸如3-苯氧基甲苯或苯甲醚衍生物)；經取代和未經取代之芳烴衍生物(諸如二甲苯)；茛滿衍生物(諸如六甲基茛滿)；經取代和未經取代之芳族或直鏈酮；經取代和未經取代之雜環(諸如吡咯烷酮、吡啶)；氟化或氯化烴；以及直鏈或環狀矽氧烷所組成之群組。

【0044】特別佳的有機溶劑為，例如，1,2,3,4-四甲基-苯、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4-三氯苯、1,2,4-三甲基苯、1,2-二氫萘、1,2-二甲基萘、1,3-苯並二氧雜環戊烷、1,3-二異丙基苯、1,3-二甲基萘、1,4-苯並二噁烷、1,4-二異丙基苯、1,4-二甲基萘、1,5-二甲基四

氫萘、1-苯並噻吩、1-溴萘、1-氯甲基萘、1-乙基萘、1-甲氧基萘、1-甲基萘、1-甲基吡啶、2,3-苯並呋喃、2,3-二氫苯並呋喃、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、2,5-二甲基苯甲醚、2,6-二甲基苯甲醚、2,6-二甲基萘、2-溴-3-溴甲基萘、2-溴甲基萘、2-溴萘、2-乙氧基萘、2-乙基萘、2-異丙基苯甲醚、2-甲基苯甲醚、2-甲基吡啶、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、3-溴喹啉、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、5-癸內酯、5-甲氧基茛滿、5-甲氧基吡啶、5-三級丁基間二甲苯、6-甲基喹啉、8-甲基喹啉、苯乙酮、苯甲醚、苯甲腈、苯並噻唑、乙酸苄酯、溴苯、苯甲酸丁酯、丁基苯基醚、環己基苯、十氫萘酚、二甲氧基甲苯、3-苯氧基甲苯、二苯醚、苯丙酮、乙苯、苯甲酸乙酯、 γ -萜品烯、己基苯、茛滿、六甲基茛滿、茛、異色滿、異丙苯、間異丙基甲苯、均三甲苯、苯甲酸甲酯、鄰-、間-、對-二甲苯、苯甲酸丙酯、丙基苯、鄰二氯苯、戊基苯、苯乙醚、乙氧基苯、乙酸苯酯、對異丙基甲苯、苯丙酮、二級丁基苯、三級丁基苯、噻吩、甲苯、藜蘆醇、單氯苯、鄰二氯苯、吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯烷酮、嗎啉、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、十氫萘、及/或此等化合物的混合物。

【0045】此等有機溶劑可以單獨採用或者以兩種、三種或更多種形成有機溶劑的溶劑之混合物形式來使用。

【0046】較佳地，該墨劑具有1至70 mN/m，較佳10至60 mN/m，更佳20至50 mN/m，且最佳30至45 mN/m範圍。

圍的表面張力。

【0047】本發明墨劑的表面張力是利用光學方法的懸滴示性法(pendant drop characterization)來測量。這種測量技術利用針頭分配一液滴於大量氣相中。液滴的形狀是由表面張力、重力、以及密度差異之間的關係所產生的。藉由懸滴法，使用液滴形狀分析由懸滴的陰影圖像來計算表面張力。常用和市售的高精確度液滴形狀分析工具，亦即來自First Ten Angstrom的FTA 1000，被用於執行所有表面張力的測量。表面張力是利用根據DIN 55660-1(2011-12版本)的軟體來測定。所有測量均在22℃至24℃，較佳23.4℃的室溫下進行。標準操作程序包括使用新的拋棄式滴劑分配系統(注射器和針頭)來測定每一墨劑的表面張力。測量每一墨滴且每種墨劑最少測量三滴。將所述測量值取平均為最終值。令該工具以具有已知的表面張力的各種液體進行定期交叉性檢查。

【0048】較佳地，墨劑具有在25℃下0.5至50 mPas，更佳為1至20 mPas，甚至更佳為2至15 mPas，且最佳為3至10 mPas的黏度。

【0049】使用Discovery HR3型的平行板旋轉流變儀(TA Instruments)來測量溶劑的黏度。該設備可以精確地控制溫度和剪切速率。黏度的測量是根據DIN 1342-2(2003-11版本)在25.0℃(+/-0.2℃)的溫度與500 s⁻¹的剪切速率下進行。每個樣品測量三次，且由所得測量值取得平均值。在測量溶劑之前，先測量經認證之標準黏度油。

【0050】在本發明一實施例中，用於沉積以製造層之墨劑包含溶劑以及有機功能性材料，其中該有機功能性材料在有機溶劑中之溶解度於25℃下為至少1 g/l，較佳於25℃下為至少5 g/l。

【0051】較佳地，墨劑包含至少0.01重量%，更佳至少0.1重量%，且最佳至少0.2重量%的所述有機功能性材料。

【0052】墨劑中有機功能性材料的含量，以墨劑總重計，較佳為0.01至25重量%，更佳為0.1至20重量%，且最佳為0.2至10重量%。

【0053】可用於本發明之墨劑包含至少一種可用於製造電子裝置之功能層的可有機功能性材料。有機功能性材料一般是引入電子裝置的陽極與陰極之間的有機材料。

【0054】有機功能性材料較佳是選自有機導電劑、有機半導體、有機螢光化合物、有機磷光化合物、有機光吸收化合物、有機光敏性化合物、有機光敏化劑以及其他有機光反應性化合物(選自過渡金屬、稀土元素、鏷系元素以及鈮系元素之有機金屬錯合物)所組成之群組。

【0055】更佳地，該有機功能性材料是選自螢光發光體、磷光發光體、主體材料、基質材料、激子阻擋材料、電子傳輸材料、電子注入材料、電洞導體材料、電洞注入材料、n型摻雜劑、p型摻雜劑、寬能隙材料、電子阻擋材料以及電洞阻擋材料所組成之群組。甚至更佳地，該有機功能性材料是選自電洞注入、電洞傳輸、發光體、電子傳

輸以及電子注入材料所組成之群組的有機半導體。最佳地，該有機功能性材料是選自電洞注入、電洞傳輸、發光體、以及電子傳輸材料所組成之群組的有機半導體。

【0056】在一特定實施例中，較佳是藉由沉積兩種墨劑來製造一種像素類型的二層，且用於沉積以製造兩層之墨劑各自包含有機功能性材料，且第一墨劑所包含之有機功能性材料與第二墨劑所包含之有機功能性材料的能階差最大為 0.5 eV，較佳最大為 0.3 eV。

【0057】較佳地，藉由沉積兩種墨劑來製造一種像素類型的二層，並且用於沉積以製造兩層的墨劑各自包含有機功能性材料，其中第一層為 HIL，第二層為 HTL，而包含在該第一墨劑中之電洞注入材料與包含在第二墨劑中之電洞傳輸層材料的能階差最大為 0.5 eV，較佳最大為 0.3 eV。

【0058】此外，較佳是藉由沉積兩種墨劑來製造一種像素類型的二層，且用於沉積以製造兩層的墨劑各自包含有機功能性材料，其中第二層為 HTL，且第三層為 EML，而包含在該第二墨劑中之電洞傳輸材料與包含在第三墨劑中之發光材料的能階差最大為 0.5 eV，較佳最大為 0.3 eV。

【0059】在 WO 2011/076314 A1 中，詳細揭示了有機功能性材料之較佳實施例，其是以引用方式併入本申請案中。

【0060】在一較佳實施例中，該有機功能性材料是選自螢光發光體以及磷光發光體所組成之群組。

【0061】有機功能性材料可以是具有低分子量的化合物、聚合物、寡聚物、或樹枝狀聚合物，其中有機功能性材料也可以是混合物的形式。在一較佳實施例中，可用於本發明的墨劑可包含具有低分子量之兩種不同的有機功能性材料、一種具有低分子量的化合物及一種聚合物、或兩種聚合物(共混物)。在另一較佳實施例中，可用於本發明的墨劑可包含多達五種不同的有機功能性材料，其是選自具有低分子量的化合物或選自聚合物。

【0062】較佳地，有機功能性材料具有低分子量。低分子量為 $\leq 5,000$ g/mol、較佳為 $\leq 3,000$ g/mol、更佳為 $\leq 2,000$ g/mol，最佳為 $\leq 1,800$ g/mol。

【0063】有機功能性材料通常是用其前沿軌域(frontier orbitals)的性質來描述，在後文中有更詳盡的描述。材料之分子軌域，特別是最高填滿分子軌域(HOMO)和最低未填滿分子軌域(LUMO)，其能階以及最低三重激發態 T_1 的能量或最低單重激發態 S_1 的能量是藉由量子化學計算來測定。為了計算不含金屬的有機物質，首先，使用「基態/半經驗方程式/預設自旋/AM1/電荷0/自旋單重態」的方法來進行幾何最佳化(geometry optimisation)。隨後以最佳化的幾何結構為基礎進行能量的計算。在此使用了「6-31G(d)」基本集(電荷0，自旋單重態)的「TD-SCF/DFT/預設自旋/B3PW91」方法。對於含有金屬的化合物，藉由「基態/Hartree-Fock方程式/預設自旋/LanL2MB/電荷0/自旋單重態」的方法來最佳化幾何。能量計算的進

行類似於前述用於有機物質的方法，不同之處在於「LanL2DZ」基本集是用於金屬原子，而「6-31G(d)」基本集是用於配位基。能量計算以hartree單位表示HOMO能階HEh或LUMO能階LEh。有關於以循環伏安法(cyclic voltammetry measurements)校正的HOMO及LUMO能階電子伏特是以如下方式測定：

$$\text{HOMO(eV)} = ((\text{HEh} * 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LEh} * 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

【0064】為了本申請案之目的，這些值會被分別視為材料的HOMO及LUMO能階。

【0065】最低三重態 T_1 被定義為具有由所述量子化學計算產生之最低能量的三重態能量。

【0066】最低激發單重態 S_1 被定義為具有由所述量子化學計算產生之最低能量的單重態能量。

【0067】在此所揭示之方法無關於所使用之軟體，且總是得到相同的結果。為此目的所使用之常用程式範例為「Gaussian09W」(Gaussian Inc.)以及Q Chem 4.1(Q Chem Inc.)。

【0068】具有電洞注入性質的材料(在此也稱為電洞注入材料)簡化或促進電洞(亦即正電荷)從陽極傳輸到有機層中。一般而言，電洞注入材料具有處於或高於陽極的費米(Fermi)能階範圍之HOMO能階。

【0069】具有電洞傳輸性質的化合物(在此也稱為電洞傳輸材料)能夠傳輸一般是從陽極或相鄰層(例如電洞注

入層)注入的電洞(亦即正電荷)。電洞傳輸材料一般具有較佳至少 -5.4eV 的高 HOMO 能階。根據電子裝置之結構，也可能採用電洞傳輸材料作為電洞注入材料。

【0070】具有電洞注入及/或電洞傳輸性質的較佳化合物包括，例如，三芳基胺、聯苯胺、四芳基對伸苯基二胺、三芳基膦、吩噻嗪、吩噁嗪(phenoxazine)、二氫吩噻嗪、噻蒾、二苯並對二噁噻、二苯並噁噻嗪(phenoxathiine)、呋唑、萹、噻吩、吡咯以及呋喃衍生物、以及另外具有高 HOMO(HOMO=最高填滿分子軌域)之含有 O、S 或 N 的雜環。聚合物諸如 PEDOT:PSS 也可作為具備電洞注入及/或電洞傳輸性質的化合物。

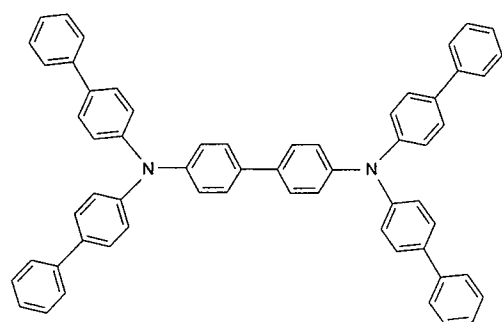
【0071】作為具備電洞注入及/或電洞傳輸性質的化合物，可特別提到苯二胺衍生物(US 3615404)、芳基胺衍生物(US 3567450)、胺基經取代的查耳酮衍生物(US 3526501)、苯乙烯基蒾衍生物(JP-A-56-46234)、多環芳族化合物(EP 1009041)、聚芳基烷衍生物(US 3615402)、茚酮衍生物(JP-A-54-110837)、脞衍生物(US 3717462)、醯基脞、1,2-二苯乙烯衍生物(JP-A-61-210363)、矽氮烷衍生物(US 4950950)、聚矽烷(JP-A-2-204996)、苯胺共聚物(JP-A-2-282263)、噻吩寡聚物(日本平成1年(1989)211399)、聚噻吩、聚(N-乙基呋唑)(PVK)、聚吡咯、聚苯胺及其它導電性巨分子、卟啉化合物(JP-A-63-2956965、US 4720432)、芳族二亞甲基型化合物、呋唑化合物(諸如 CDBP、CBP、mCP)、芳香族三級胺以及苯乙烯

胺化合物(US 4127412)，諸如聯苯胺型的三苯胺、苯乙烯胺型的三苯胺和二胺型的三苯胺。也可以使用芳基胺樹枝狀聚合物(日本 平成8年(1996) 193191)、單體型三芳基胺(US 3180730)、含有一個或多個乙烯基基團及/或至少一個含有活性氫的官能基的三芳基胺(US 3567450 及 US 3658520)、或四芳基二胺(兩個三級胺單元藉由芳基連接)。分子中還可以存在更多的三芳基胺基基團。酞花青衍生物、萘酞菁衍生物、丁二烯衍生物以及喹啉衍生物(諸如二吡嗪並[2,3-f: 2',3'-h]喹噁啉六腈)也是合適的。

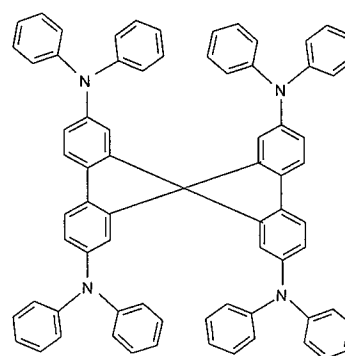
【0072】較佳是含有至少兩個三級胺單元的芳香族三級胺(US 2008/0102311A1、US 4720432及US 5061569)(諸如 NPD(α -NPD=4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]聯苯)(US 5061569)、TPD 232(=N,N'-雙-(N,N'-聯苯基-4-胺基苯基)-N,N-(聯苯基-4,4'-二胺基-1,1'-聯苯)、或MTDATA(MTDATA或m-MTDATA=4,4',4''-參(3-甲基苯基-苯基胺基)-三苯胺)(JP-A-4-308688)、TBDB(=N,N,N',N'-四(4-聯苯基)-二胺基伸聯苯)、TAPC(=1,1-雙(4-二-對-甲苯基胺基苯基)環己烷、TAPPP(=1,1-雙(4-二-對-甲苯基胺基苯基)-3-苯基丙烷)、BDTAPVB(=1,4-雙[2-[4-[N,N-二(對甲苯基)胺基]苯基]乙烯基]苯)、TTB(=N,N,N',N'-四-對-苯甲基-4,4'-二胺基聯苯)、TPD(=4,4'-雙[N-3-甲基苯基]-N-苯基胺基聯苯)、N,N,N',N'-四苯基-4,4'''-二胺基-1,1',4',1'',4'',1''''-四苯，以及含有呋唑單元的三級胺(諸如TCTA(=4-(9H-呋唑-9-基)-N,N-雙[4-(9H-呋唑-9-基)苯

基]苯胺)。同樣較佳是根據US 2007/0092755 A1的六氮雜苯並菲化合物、以及酞菁衍生物(例如H₂Pc、CuPc(=酞菁銅)、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc)。

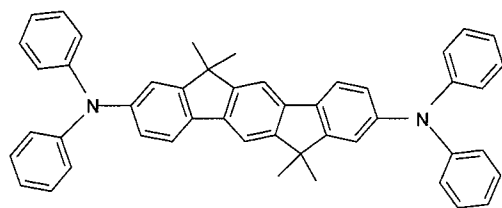
【0073】特別佳是於文獻EP 1162193 B1、EP 650955 B1、Synth.Metals 1997, 91(1-3), 209、DE 19646119 A1、WO 2006/122630 A1、EP 1 860 097 A1、EP 1834945 A1、JP 08053397 A、US 6251531 B1、US 2005/0221124、JP 08292586 A、US 7399537 B2、US 2006/0061265 A1、EP 1 661 888和WO 2009/041635中所揭示之如下式(TA-1)至(TA-12)所示的三芳基胺化合物。式(TA-1)至(TA-12)的所述化合物亦可經取代：



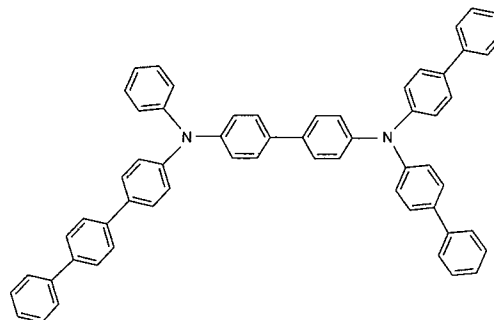
式 TA-1



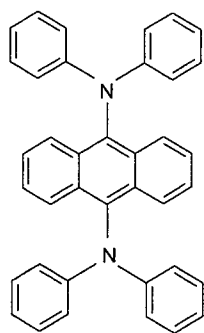
式 TA-2



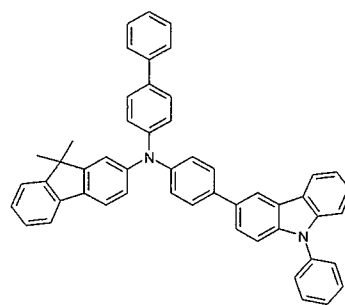
式 TA-3



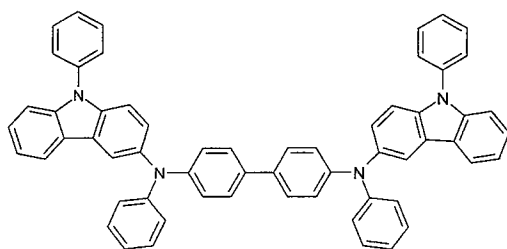
式 TA-4



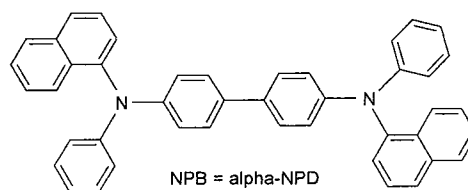
式 TA-5



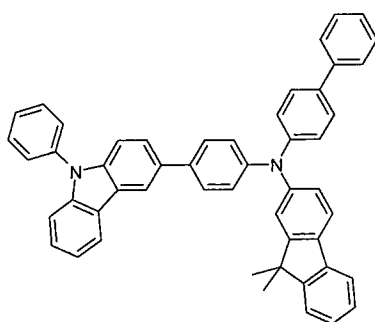
式 TA-6



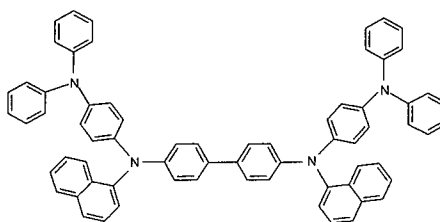
式 TA-7



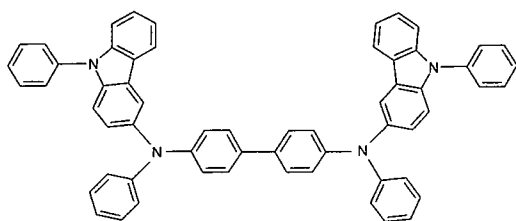
式 TA-8



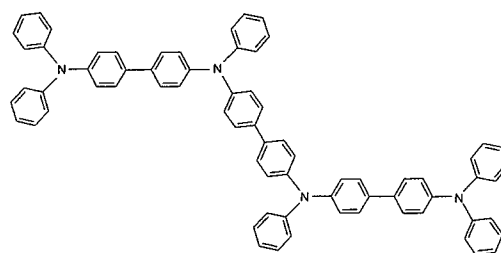
式 TA-9



式 TA-10



式 TA-11



式 TA-12

【0074】在EP 0891121 A1及EP 1029909 A1中描述了其他可用作電洞注入材料的化合物，在US 2004/0174116A1中描述通常可用於注入層的其他化合物。

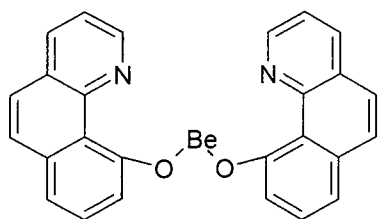
【0075】通常用作電洞注入及/或電洞傳輸材料的芳

基胺及雜環較佳可產生HOMO大於-5.8 eV(相對於真空能階)，特別佳大於-5.5 eV之聚合物。

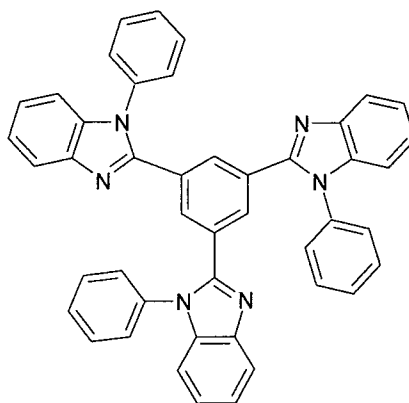
【0076】具有電子注入及/或電子傳輸性質的化合物為，例如，吡啶、嘧啶、噻嗪、吡嗪、噁二唑、喹啉、噻噁啉、噻、苯並噻、芘、芘、苯並咪唑、三嗪、酮、氧化膦以及吩嗪衍生物，還有三芳基硼烷與具有低LUMO(LUMO=最低未填滿分子軌域)之含有O、S或N的其他雜環。

【0077】特別適合用於電子傳輸層和電子注入層的化合物為8-羥基喹啉的金屬螯合物(例如LiQ、AlQ₃、GaQ₃、MgQ₂、ZnQ₂、InQ₃、ZrQ₄)、BAIQ、鎵羥基喹啉錯合物、4-氮雜菲-5-醇-鋁錯合物(US 5529853 A、參見式ET-1)、丁二烯衍生物(US 4356429)、雜環螢光增白劑(US 4539507)、苯並咪唑衍生物(US 2007/0273272 A1)(諸如TPBI(US 5766779、參見式ET-2)、1,3,5-三嗪(例如螺二芴基三嗪衍生物(例如見於DE 102008064200))、芘、噻、並四苯、芴、螺芴、樹枝狀聚合物、並四苯(諸如紅螢烯衍生物)、1,10-菲咯啉衍生物(JP 2003-115387、JP 2004-311184、JP-2001-267080、WO 02/043449)、矽雜環戊二烯衍生物(EP 1480280、EP 1478032、EP 1469533)、硼烷衍生物(例如含矽的三芳基硼烷衍生物(US 2007/0087219 A1、參見式ET-3))、吡啶衍生物(JP 2004-200162)、菲咯啉(特別是1,10-菲咯啉衍生物，例如BCP與Bphen)、以及經由聯苯或其它芳族基團連接的各種菲咯啉(US-2007-

0252517A1)或與蔥連接的菲咯啉(US 2007-0122656 A1、
參見公式ET-4和ET-5)。



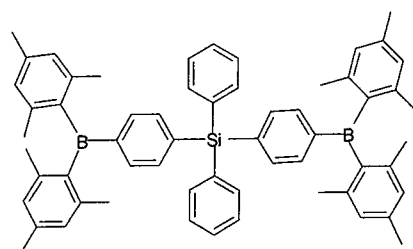
式 ET-1



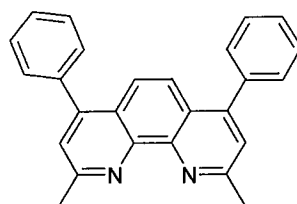
TPBI

2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1H-苯並咪唑)

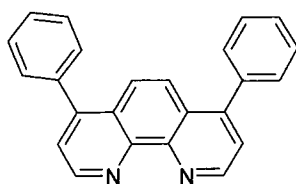
式 ET-2



式 ET-3



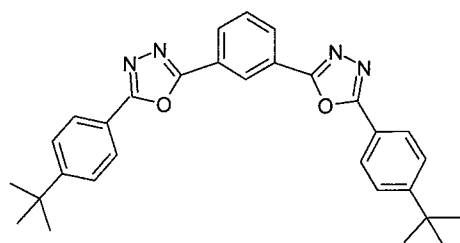
式 ET-4



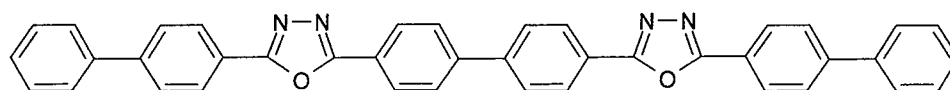
式 ET-5

【0078】同樣適合的有雜環有機化合物，諸如噻喃二
氧化物、噁唑、三唑、咪唑、或噁二唑。使用含有N的五
員環之化合物的範例是(諸如噁唑，較佳為1,3,4-噁二
唑)、特別是如US 2007/0273272 A1中所揭示之式ET-6、
ET 7、ET-8以及ET-9的化合物；噻唑、噁二唑、噻二唑、
三唑，特別是參見US 2008/0102311 A1以及Y.A. Levin、
M.S. Skorobogatova、Khimiya Geterotsiklicheskikh

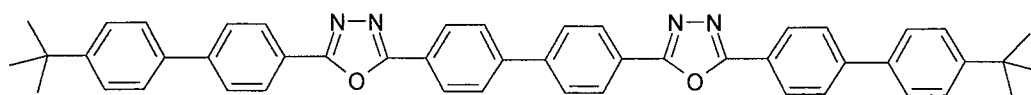
Soedinenii在1967(2)第339-341頁，較佳為式ET-10的矽雜環戊二烯衍生物。較佳的化合物如下式(ET-6)至(ET-10)所示：



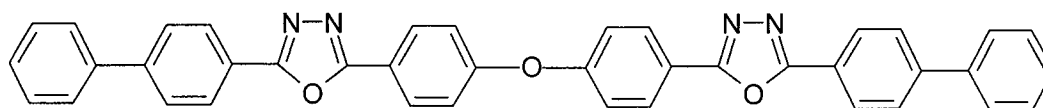
式 ET-6



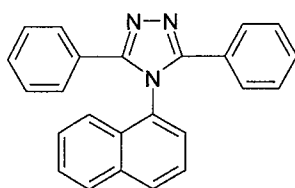
式 ET-7



式 ET-8



式 ET-9

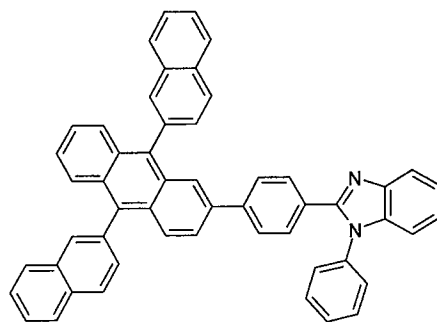


式 ET-10

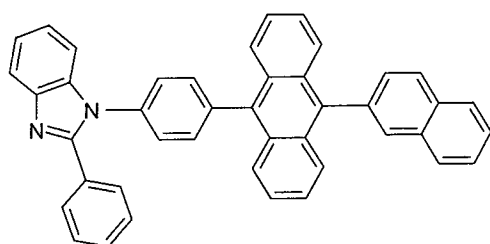
【0079】也可以採用有機化合物，諸如芴酮、伸芴基甲烷、芴四碳酸、蒽醌二甲烷、聯苯醌、蒽酮和蒽醌二伸乙基二胺的衍生物。

【0080】較佳是2,9,10-經取代的蒽(具有1-或2-萘基以

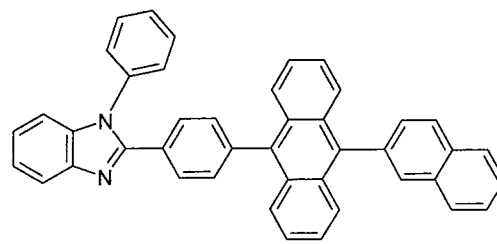
及 4- 或 3- 聯苯基) 、 或 含 有 兩 個 蔥 單 元 的 分 子 (US 2008/0193796 A1 , 參 見 式 ET-11) 。 9,10-經 取 代 的 蔥 單 元 與 苯 並 咪 唑 衍 生 物 的 結 合 也 是 非 常 有 利 的 (US 2006 147747 A 及 EP 1551206 A1 , 參 見 式 ET-12 和 ET 13) 。



式 ET-11



式 ET-12



式 ET-13

【0081】能夠產生電子注入及/或電子傳輸性質的化合物較佳可產生LUMO小於-2.5 eV(相對於真空能階)，特別佳小於-2.7 eV。

【0082】本文中的n型摻雜劑係指還原劑，亦即電子供體。根據WO 2005/086251 A2，n型摻雜劑的較佳實例為W(hpp)₄以及其它富電子的金屬錯合物、P=N化合物(例如WO 2012/175535 A1、WO 2012/175219 A1)、萘二醯亞胺(例如WO 2012/168358 A1)、芴(例如WO 2012/031735 A1)、自由基及雙自由基(例如EP 1837926 A1、WO

2007/107306 A1)、吡啶(例如 EP 2452946 A1、EP 2463927 A1)、N-雜環化合物(例如 WO 2009/000237 A1)、以及吡啶與吩噻(例如 US 2007/145355 A1)。

【0083】本案的墨劑可包含發光體。發光體用語意指在激發之後(可發生任何類型能量傳輸)，能令輻射以發光形式躍遷至基態的材料。一般而言，習知有兩類發光體，即為螢光及磷光發光體。螢光發光體用語意指發生從激發單重態到基態的輻射躍遷的材料或化合物。磷光發光體用語較佳是指含有過渡金屬的發光材料或化合物。

【0084】若在一系統中摻雜劑造成前述性質，則發光體通常也稱為摻雜劑。包含基質材料與摻雜劑之系統中的摻雜劑被認為是指其在混合物中佔比例較小的組分。相應地，包含基質材料與摻雜劑之系統中的基質材料被認為是指其在混合物中佔比例更大的組分。據此，磷光發光體用語也可以被認為例如是指磷光摻雜劑。

【0085】能夠發光的化合物特別包含螢光發光體和磷光發光體。此等特別是包括含有二苯乙烯、二苯乙烯胺、苯乙烯胺、香豆素、紅螢烯、羅丹明、噻唑、噻二唑、花青、噻吩、對伸苯基、芘、酞菁、卟啉、酮、喹啉、伸胺、蔥及/或芘結構的化合物。特別佳的是，即使在室溫下也能夠以高效率從三重態發射光的化合物，亦即顯現出電致發磷光(electro-phosphorescence)而非電致發螢光(electro-fluorescence)，此經常引起能量效率增加。合於此目的之首要化合物為含有原子序大於36的重原子的化合

物。較佳含有滿足上述條件的d或f過渡金屬的化合物。在此特別佳的為含有第8-10族元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)的相應化合物。合適的功能性化合物例如是如WO 02/068435A1、WO 02/081488A1、EP 1239526A2、以及WO 2004/026886A2所述之各種錯合物。

【0086】作為螢光發光體的較佳化合物是以如下實例之方式描述。較佳的螢光發光體是選自單苯乙炔基胺類、二苯乙炔基胺類、三苯乙炔基胺類、四苯乙炔基胺類、苯乙炔基膦類、苯乙炔基醚類、以及芳基胺類。

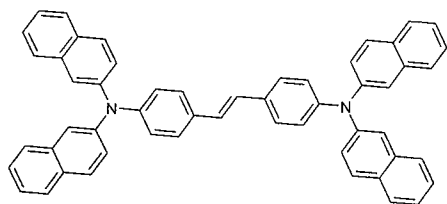
【0087】單苯乙炔基胺被認為是指含有一個經取代或未經取代的苯乙炔基與至少一個(較佳是芳族)胺的化合物。二苯乙炔基胺被認為是指含有兩個經取代或未經取代的苯乙炔基與至少一個(較佳是芳族)胺的化合物。三苯乙炔基胺被認為是指含有三個經取代或未經取代的苯乙炔基與至少一個(較佳是芳族)胺的化合物。四苯乙炔基胺被認為是指含有四個經取代或未經取代的苯乙炔基與至少一個(較佳是芳族)胺的化合物。苯乙炔基特別佳是也可以被進一步取代的1,2-二苯乙炔。相應的磷苯和醚類似於胺的定義。芳基胺或芳族胺在本發明之意涵被認為是指含有三個直接與氮鍵合的經取代或未經取代的芳族或雜芳族環系的化合物。這些芳族或雜芳族環系中的至少一者較佳稠合環系，其較佳具有至少14個芳族環原子。較佳實例為芳香族蔥胺、芳香族蔥二胺、芳香族芘胺、芳香族芘二胺、芳香族茛胺、或芳香族茛二胺。芳香族蔥胺被認為是指其中一

個二芳基胺基直接與蒽基鍵結(較佳地在9-位置)的化合物。芳族蒽二胺被認為是指其中兩個二芳基胺基基團直接與蒽基鍵結(較佳地在2,6-或9,10-位置)的化合物。芳族芘胺、芘二胺、茛胺、以及茛二胺類似於其定義，其中二芳基胺基較佳在1-位置或1,6-位置與芘鍵結。

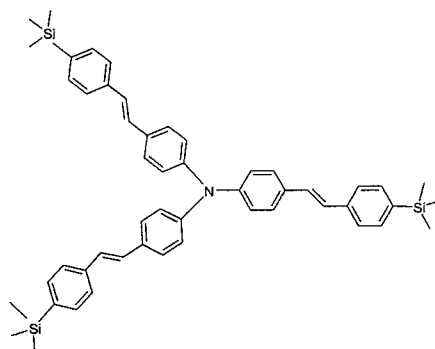
【0088】其他較佳的螢光發光體是選自茛並芴胺或茛並芴二胺，其特別描述於WO 2006/122630中；苯並茛並芴胺或苯並茛並芴二胺，其特別描述於WO 2008/006449中；以及特別描述於WO 2007/140847中的二苯並茛並芴胺或二苯並茛並芴二胺。

【0089】可以用作螢光發光體的苯乙烯胺類化合物的實例是經取代的或未經取代的三苯乙基胺、或在WO 2006/000388、WO 2006/058737、WO 2006/000389、WO 2007/065549、以及WO 2007/115610中描述之摻雜劑。在US 5121029中描述了二苯乙基苯及二苯乙基聯苯衍生物。其他苯乙烯胺則可以在US 2007/0122656A1中找到。

【0090】特別佳的苯乙烯胺化合物為US 7250532 B2中所描述之式EM-1的化合物、以及DE 10 2005 058557 A1中所描述之式EM-2的化合物：

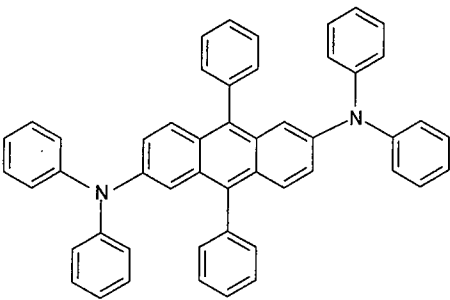


式 EM-1

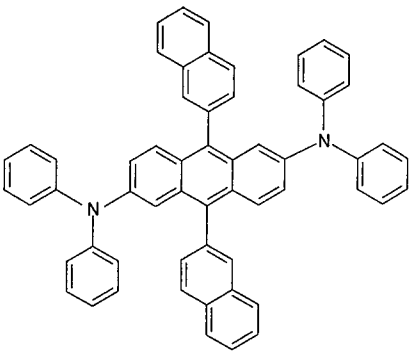


式 EM-2

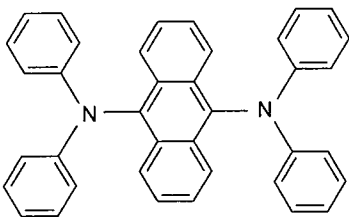
【0091】特別佳的三芳基胺化合物為CN 1583691 A、JP08/053397 A及US 6251531 B1、EP 1957606 A1、US 2008/0113101 A1、US 2006/210830A、WO 2008/006449及DE 102008035413及其衍生物中所揭示之式EM-3至EM-15的化合物：



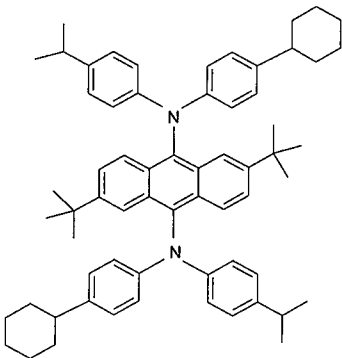
式 EM-3



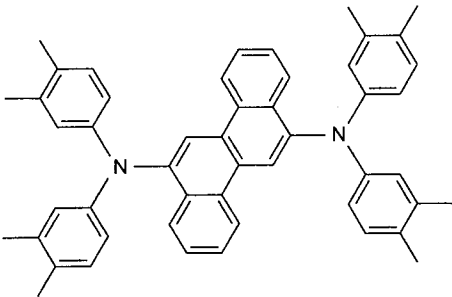
式 EM-4



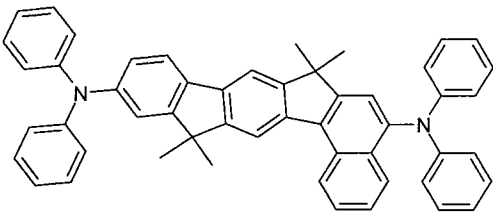
式 EM-5



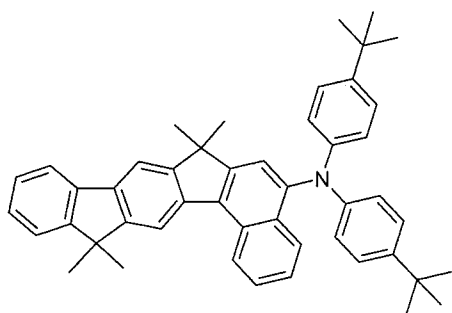
式 EM-6



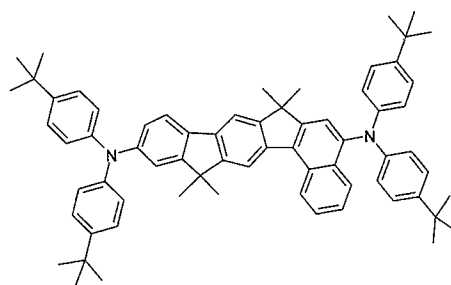
式 EM-7



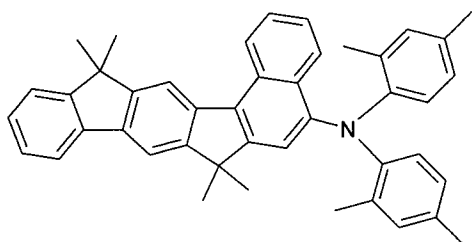
式 EM-8



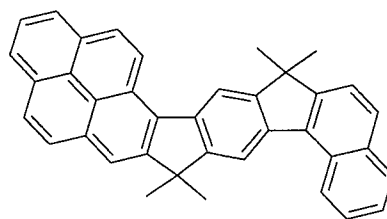
式 EM-9



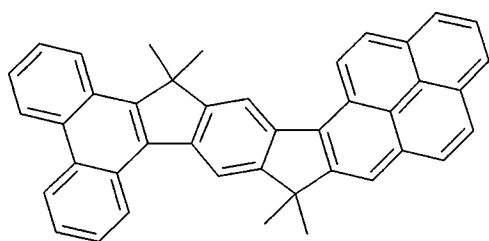
式 EM-10



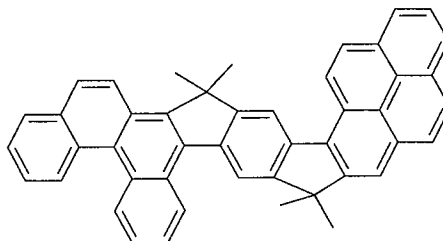
式 EM-11



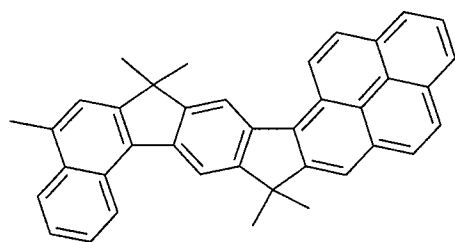
式 EM-12



式 EM-13



式 EM-14



式 EM-15

【0092】可用作螢光發光體的其他較佳化合物是選自
 蔡、蒽、並四苯、苯並蒽、苯並菲(DE 10 2009 005746)、
 芴、螢蒽、二蒽並芴(periflanthene)、蒽並芴、菲、芴(US
 2007/0252517 A1)、芴、蒽、十環烯、暈苯、四苯基環戊
 二烯、五苯基環戊二烯、芴、螺芴、紅螢烯、香豆素(US

4769292、US 6020078、US 2007/0252517 A1)、吡喃、噁唑、苯並噁唑、苯並噻唑、苯並咪唑、吡嗪、肉桂酸酯、二酮吡咯並吡咯、吡啶酮以及喹吡啶酮(US 2007/0252517 A1)。

【0093】在蒽化合物中，特別佳的是9,10-取代的蒽，諸如9,10-聯苯基蒽以及9,10-雙(苯基乙炔基)蒽。1,4-雙(9'-乙炔基蒽基)-苯也是較佳的摻雜劑。

【0094】同樣較佳的是紅螢烯、香豆素、羅丹明、喹吡啶酮的衍生物(諸如DMQA(=N,N'-二甲基喹吡啶酮)、二氰基亞甲基吡喃(諸如DCM(=4-(二氰基乙烯)-6-(4-二甲基胺基苯乙炔基-2-甲基)-4H-吡喃)、噻喃、聚甲炔、吡喃鎘與噻喃鎘鹽、二萵並芘、以及萵並芘。

【0095】藍色螢光發光體較佳聚芳族化合物(諸如9,10-二(2-萘基蒽)及其他蒽衍生物、並四苯的衍生物、氧雜蒽、芘(諸如2,5,8,11-四三級丁基芘)、伸苯基(諸如4,4'-雙(9-乙基-3-呋唑伸乙炔基)-1,1'-聯苯)、芴、螢蒽、芳基芘(US 2006/0222886 A1)、伸芳基伸乙炔(US 5121029, US 5130603)，雙-(吡嗪基)伸胺-硼化合物(US 2007/0092753 A1)、雙(吡嗪基)亞甲基化合物、以及喹諾酮化合物。

【0096】在C.H.Chen等人在Macromol. Symp.期刊(第125卷，1997年，第1-48頁)之「有機電致發光材料的最新發展」以及在Mat. Sci. and Eng. R, 39 (2002), 143-222.)之「分子有機電致發光材料及裝置的最新進展」研究中描述了其他較佳的藍色螢光發光體。

【 0097 】 其他較佳藍色螢光發光體為揭示在 DE 102008035413 中的烴類。

【 0098 】 下文以實例的方式來描述可用作磷光發光體之較佳化合物。

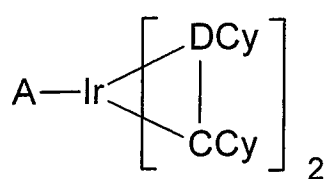
【 0099 】 在 WO 00/70655 、 WO 01/41512 、 WO 02/02714 、 WO 02/15645 、 EP 1191613 、 EP 1191612 、 EP 1191614 以及 WO 2005/033244 中揭露了磷光發光體的實例。一般而言，根據習知技術中用於磷光 OLED 且如有機電致發光領域中具有通常知識者所周知的所有磷光錯合物皆為合適的，該技術領域中具通常知識者能夠在無進步性之下使用其他的磷光錯合物。

【 0100 】 磷光金屬錯合物較佳地含有 Ir 、 Ru 、 Pd 、 Pt 、 Os 、 或 Re 。

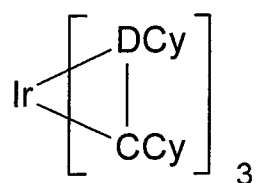
【 0101 】 較佳的配位基為 2-苯基吡啶衍生物、7,8-苯並喹啉衍生物、2-(2-噻吩基)吡啶衍生物、2-(1-萘基)吡啶衍生物、1-苯基異喹啉衍生物、3-苯基異喹啉衍生物、或 2-苯基喹啉衍生物。為了藍色發光，所有這些化合物可以經取代，例如經氟、氰基及/或三氟甲基取代基取代。輔助配位基較佳乙醯丙酮酸根或吡啶甲酸。

【 0102 】 較佳地，有機半導體化合物中的至少一者為能發光的有機磷光化合物且額外包含至少一個原子序數大於 38 的原子。

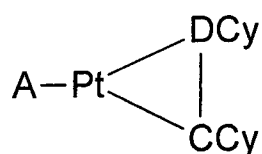
【 0103 】 較佳地，該磷光化合物為式 (EM-16) 至 (EM-19) 的化合物：



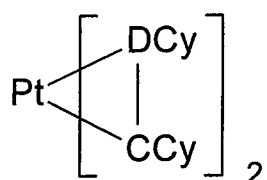
式 (EM-16)



式 (EM-17)



式 (EM-18)



式 (EM-19)

其中，

DCy在每次出現時為相同或不同的環狀基團，該環狀基團含有至少一種供體原子，較佳氮、碳烯形式的碳、或磷，藉其使該環狀基團與金屬鍵結，且可進而帶有一或多個取代基 R^a ；基團DCy與CCy藉由共價鍵彼此連接。

CCy在每次出現時為相同或不同的環狀基團，該環狀基團含有碳原子，藉其使該環狀基團與金屬鍵結，且其可進而帶有一或多個取代基 R^a ；

A在每次出現時為相同或不同的為單陰離子、二牙螯合配位基，較佳為二酮配位基；

R^a 在每種情況下為相同或不同，且為F、Cl、Br、I、 NO_2 、CN、具有1至20個碳原子的直鏈、支鏈、或環狀烷基或者烷氧基(其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可以被-O-、-S-、- NR^b -、- CONR^b -、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-或-C $\equiv$ C-取代，其中一或多個氫原子可以被F取代)、或具有4至14個碳原子且可以被一或多個 R^c 基團取代的芳基或

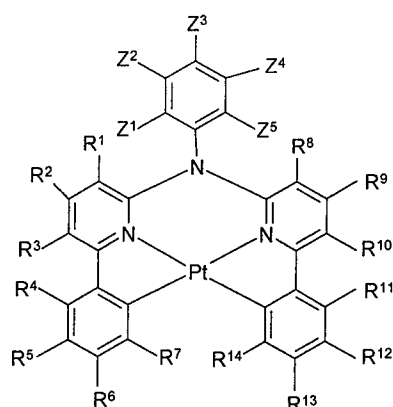
雜芳基，以及在同一個環上或在兩個不同環上的多個取代基 R^a 可進而一併形成單環或多環、脂族、或芳族環系統；

R^b 在每種情況下為相同或不同，且為具有 1 至 20 個碳原子的直鏈、支鏈、或環狀烷基或者烷氧基 (其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-C=O-$ 、 $-CH=CH-$ 、或 $-C \equiv C-$ 取代，其中一或多個氫原子可以被 F 取代)、或具有 4 至 14 個碳原子且可以被一或多個 R^c 基團取代的芳基或雜芳基；以及

R^c 在每種情況下為相同或不同，且為具有 1 至 20 個碳原子的直鏈、支鏈、或環狀烷基或者烷氧基，其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-C=O-$ 、 $-CH=CH-$ 、或 $-C \equiv C-$ 取代，其中一或多個氫原子可以被 F 取代。

【0104】 前文所述的基團為該發明所屬技術領域中所周知的。其他資訊則如前後文所提出之詳盡實例。此外，例如在文獻 WO 2015018480 A1 中提供了 CCy、DCy、A、 R^a 、 R^b 、以及 R^c 基團的特定實例，其關於磷光化合物的揭示內容是以併入本文的方式參照。

【0105】 特別地，式 EM-20 所示之具備四牙配位基之 Pt 或 Pd 錯合物是合適的。



式 EM-20

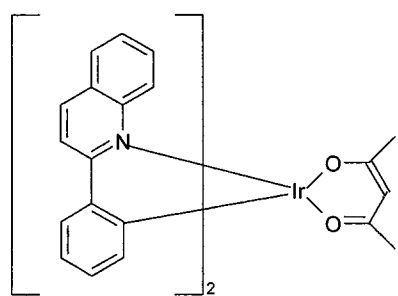
【0106】在US2007/0087219 A1中更詳細地描述了式EM-20的化合物，其中，為了解釋前式中的取代基和指數，參考該說明書之內容以配合揭示目的。此外，具有擴大環系的鉑卟啉錯合物(US 2009/0061681 A1)以及銥錯合物(例如2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉-鉑(II)、四苯基-鉑(II)四苯並卟啉(US 2009/0061681 A1)、順式-雙(2-苯基吡啶-N,C^{2'})鉑(II)、順式-雙(2-(2'-噻吩基)吡啶-N,C^{3'})鉑(II)、(順式-雙(2-(2'-噻吩基)喹啉-N,C^{5'})鉑(II)、2-(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'})鉑(II)(乙醯丙酮)、或參(2-苯基吡啶-N,C^{2'})銥(III)(=Ir(ppy)₃，綠色)、雙(2-苯基吡啶-N,C^{2'})銥(III)(乙醯丙酮)(=Ir(ppy)₂乙醯丙酮酸，綠色，US 2001/0053462 A1，Baldo, Thompson et al. Nature 403, (2000), 750-753)、雙(1-苯基異喹啉-N,C^{2'})(2-苯基吡啶-N,C^{2'})銥(III)、雙(2-苯基吡啶-N,C^{2'})(1-苯基異喹啉-N,C^{2'})銥(III)、雙(2-(2'-苯並噻吩基)吡啶-N,C^{3'})銥(III)(乙醯丙酮酸根)、雙(2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'})銥(III)(吡咯烷酸根)(FIrpic，藍色)、雙(2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-

N,C^{2'}) 銱 (III)(肆 (1-吡啶基) 硼酸)、 參 (2-(聯苯-3-基)-4-三級丁基吡啶) 銱 (III)、 (ppz)₂Ir(5phdpym)(US 2009/0061681 A1)、 (45ooppz)₂Ir(5phdpym)(US 2009/0061681 A1)、 2-苯基吡啶銱錯合物的衍生物(諸如 PQIr(=銱 (III) 雙 (2-苯基喹啉基 -N,C^{2'}) 乙醯丙酮)、 參 (2-苯基異喹啉基 -N,C) 銱 (III)(紅色)、 雙 (2-(2'-苯並 [4,5-a] 噻吩基) 吡啶 -N,C³) 銱 (乙醯丙酮)([Btp₂Ir(acac)]， 紅色， Adachi et al. Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1622-1624)。

【0107】 同樣適合的為三價鑰系元素的錯合物(諸如 Tb³⁺ 和 Eu³⁺(J. Kido et al. Appl. Phys. Lett. 65 (1994), 2124, Kido et al. Chem. Lett. 657, 1990、 US 2007/0252517 A1)、 具備馬來肟二硫醇化物之 Pt(II)、 Ir(I)、 Rh(I) 的磷光錯合物(Johnson et al., JACS 105, 1983, 1795)、 Re(I) 三羰基二伸胺錯合物(特別是 Wrighton, JACS 96, 1974, 998,)、 具備氰基配位基以及聯吡啶或菲咯啉配位基的 Os(II) 錯合物(Ma et al., Synth. Metals 94, 1998, 245)。

【0108】 在 US 6824895 及 US 10/729238 中描述了其他具有三牙配位基的磷光發光體。發出紅光的磷光錯合物可見於 US 6835469 以及 US 6830828 中。

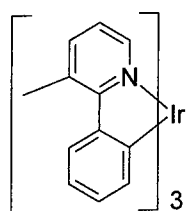
【0109】 特別佳的是用作磷光摻雜劑的化合物，特別是在 US 2001/0053462 A1 以及 Inorg. Chem. 2001, 40(7), 1704-1711, JACS 2001, 123(18), 4304-4312 中特別描述之式 EM-21 的化合物及其衍生物。



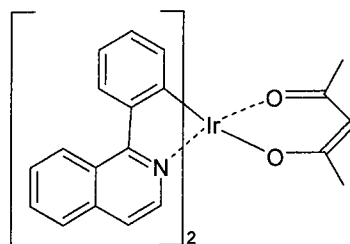
式 EM-21

【0110】衍生物描述於 US 7378162 B2、US 6835469 B2、以及 JP 2003/253145 A 中。

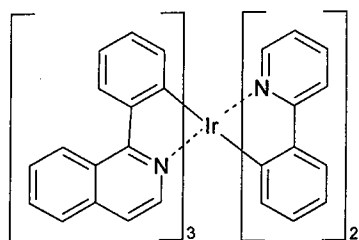
【0111】此外，在 US 7238437 B2、US 2009/008607 A1、以及 EP 1348711 中所描述之式 EM-22 至 EM-25 的化合物及其衍生物可採用為發光體。



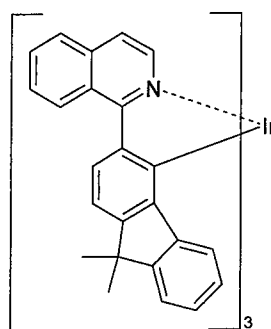
式 EM-22



式 EM-23



式 EM-24



式 EM-25

【0112】量子點同樣可以採用為發光體，此等材料在 WO2011/076314A1 中被詳細地揭示。

【0113】用作主體材料的化合物，特別是與發光化合

物一起採用的化合物，包括了各種物質類型的材料。

【0114】主體材料一般在HOMO與LUMO之間具有比所採用之發光體材料更大的能隙。此外，較佳的主體材料展現出電洞或電子傳輸材料的性質。另外，主體材料可以具有電子和電洞傳輸性質。

【0115】在一些情況下，主體材料也被稱為基質材料，特別是在OLED中該主體材料與磷光發光體組合使用的情況。

【0116】與螢光摻雜劑特別一起使用之較佳主體材料或共主體材料是選自寡聚伸芳基的類型(例如依據EP 676461之2,2',7,7'-四苯基螺二芴或二萘基蒽)，特別是含有稠合芳基的寡聚伸芳基(諸如蒽、苯並蒽、苯並菲(DE 10 2009 005746、WO 2009/069566)、菲、並四苯、蒽、萸、芴、螺芴、芘、酞芘、萘並芘、十環烯、紅螢烯、寡聚伸芳基伸乙烯基(例如DPVBi=4,4'-雙(2,2-聯苯基乙烯基)-1,1'-聯苯或依據EP 676461之螺-DPVBi)、多足金屬錯合物(例如依據WO 04/081017)，特別是8-羥基喹啉的金屬錯合物(例如A1Q₃(=鋁(III)參(8-羥基喹啉))或雙(2-甲基-8-羥基喹啉)-4-(苯基苯酚)鋁，還有咪唑螯合物(US 2007/0092753 A1)以及喹啉-金屬錯合物、胺基喹啉-金屬錯合物、苯並喹啉-金屬錯合物，電洞傳導化合物(例如依據WO 2004/058911)、電子傳導化合物(特別是酮、氧化膦、亞碲等(例如依據WO 2005/084081以及WO 2005/084082))阻轉異構體(例如根據WO 2006/048268)、硼

酸衍生物(例如依據 WO 2006/117052)、或苯並蒽(例如根據 WO 2008/145239)。

【0117】可以作為主體材料或共主體材料之特別佳的化合物是選自寡聚伸芳基之類型，包括蒽、苯並蒽及/或芘、或這些化合物的阻轉異構體(atropisomers)。寡聚伸芳基在本發明中之意涵在於被認為是指至少三個芳基或伸芳基彼此鍵合的化合物。

【0118】較佳的主體材料為特別選自式(H-1)的化合物，



其中， Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 在每次出現時為相同或不同的具有5至30個芳族環原子的芳基或雜芳基，其可以選擇性地經取代，且p表示1至5的整數；若 $p=1$ ，則 Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 中的 π 電子之和至少為30，若 $p=2$ 則至少為36，而若 $p=3$ 則至少為42。

【0119】在式(H-1)的化合物中，基團 Ar^5 特別佳地代表蒽，基團 Ar^4 及 Ar^6 在9-和10-位置鍵結，其中這些基團可以選擇性地經取代。更特別佳的是，基團 Ar^4 及/或 Ar^6 中的至少一者是縮合的芳基，其選自1-或2-萘基、2-、3-或9-菲基、或2-、3-、4-、5-、6-或7-苯並蒽基。以蒽基為底的化合物描述於US 2007/0092753 A1和US 2007/0252517 A1中，例如2-(4-甲基苯基)-9,10-二-(2-萘基)蒽、9-(2-萘基)-10-(1,1'-聯苯)蒽、以及9,10-雙[4-(2,2-聯苯基乙烯基)苯基]蒽、9,10-聯苯基蒽、9,10-雙(苯基乙炔基)蒽、以及

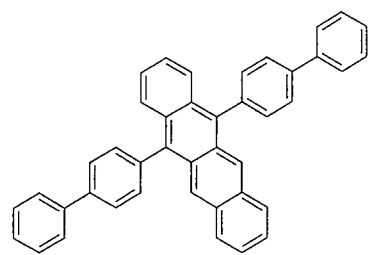
1,4-雙-(9'-乙炔基蒽基)苯。較佳的還有包含兩個蒽單元的化合物(US 2008/0193796 A1)，例如10,10'-雙[1,1',4',1'']三聯苯-2-基-9,9'-雙蒽。

【0120】 更佳的化合物為芳胺、苯乙烯胺、螢光素、聯苯基丁二烯、四苯基丁二烯、環戊二烯、四苯基環戊二烯、五苯基環戊二烯、香豆素、噁二唑、二苯並噁唑啉、噁唑、吡啶、吡嗪、仲胺、苯並噁唑、苯並噁唑、苯並咪唑的衍生物(US 2007/0092753 A1)(例如2,2',2''-(1,3,5-伸苯基)參[1-苯基-1H-苯並咪唑])、醛嗪(aldazine)、二苯乙烯、苯乙烯基伸芳基衍生物(例如9,10-雙[4-(2,2-聯苯基乙炔基)苯基]蒽、以及二苯乙烯伸芳基衍生物(US 5121029)、聯苯基乙烯、乙烯基蒽、二胺基吡嗪、吡喃、噁喃、二酮吡咯並吡咯、聚甲炔、肉桂酸酯、以及螢光染料。

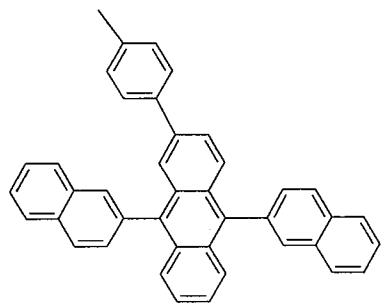
【0121】 特別佳的是芳胺及苯乙烯胺的衍生物，例如TNB(=4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)胺基]聯苯)。金屬類奧辛(metal-oxinoid)錯合物(諸如LiQ或AlQ₃)，可被使用作為共主體。

【0122】 在US 2003/0027016 A1、US 7326371 B2、US 2006/043858 A、WO 2007/114358、WO 2008/145239、JP 3148176 B2、EP 1009044、US 2004/018383、WO 2005/061656 A1、EP 0681019B1、WO 2004/013073 A1、US 5077142、WO 2007/065678以及DE 102009005746中描述了具寡聚伸芳基作為基質的較佳化合物，其中特別佳的

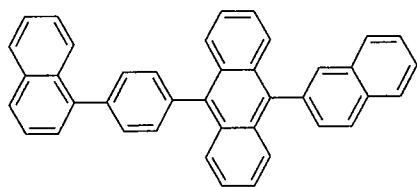
化合物以式 H-2 至 H-8 揭示。



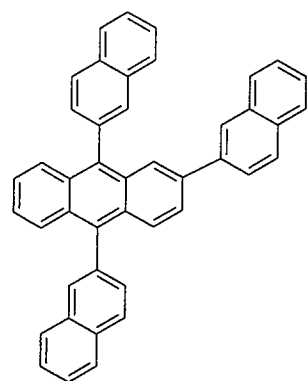
式 H-2



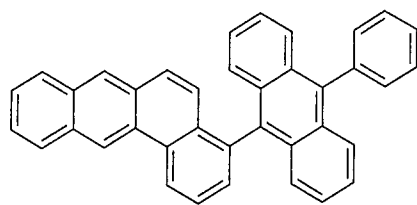
式 H-3



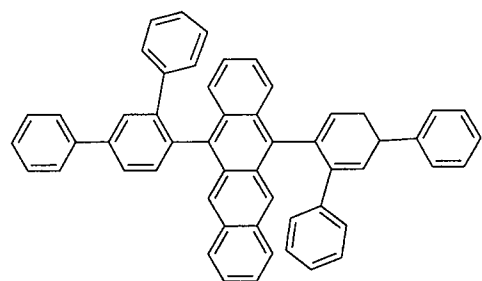
式 H-4



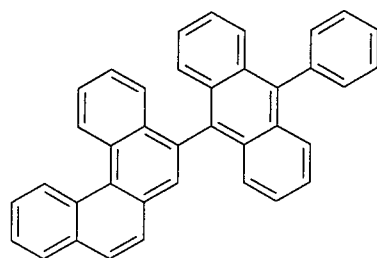
式 H-5



式 H-6



式 H-7



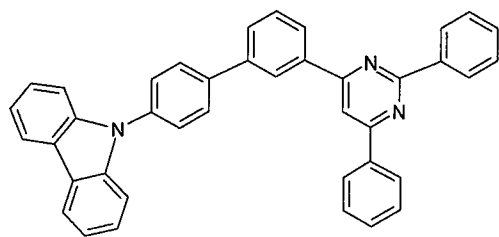
式 H-8

【0123】此外，可以作為主體或基質的化合物包括可與磷光發光體一起使用的材料。

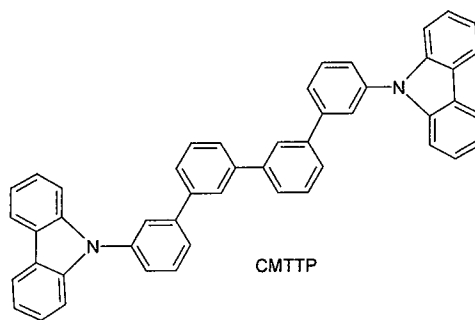
【0124】這些也可用作聚合物中之結構元件的化合物包括CBP(N,N-雙咔唑基聯苯)、咔唑衍生物(例如依據WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、或WO 2008/086851)、氮雜咔唑(例如依據EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、或JP 2005/347160)、酮(例如根據WO 2004/093207或根據DE 102008033943)、氧化磷、亞砷及砷(例如依據WO 2005/003253)、寡聚苯、芳族胺(例如依據US 2005/0069729)、雙極性基質材料(例如依據WO 2007/137725矽烷(例如依據WO 2005/111172)、9,9-二芳基芴衍生物(例如依據DE 102008017591)、氮雜硼雜環戊二烯或硼酸酯(例如依據WO 2006/117052)、三嗪衍生物(例如依據DE 102008036982)、吡啶並咔唑衍生物(例如依據WO 2007/063754或WO 2008/056746)、茚並咔唑衍生物(例如依據DE 102009023155和DE 102009031021)、二氮雜磷雜環戊二烯衍生物(例如依據DE 102009022858)、三唑衍生物、噁唑和噁唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、二氧化噻喃衍生物、苯二胺衍生物、三級芳族胺、苯乙烯基胺、經胺基取代的查耳酮衍生物、吡啶、脲衍生物、二苯乙烯衍生物、矽氮烷衍生物、芳族二伸甲基化合物、碳化二伸胺衍生物、8-羥基喹啉衍生物(諸如AlQ₃的金屬錯合物，其還可以含有三芳基胺基苯酚配位基(US 2007/0134514 A1))、金屬錯合物/聚矽烷化合物、以及噻

吩、苯並噻吩和二苯並噻吩衍生物。

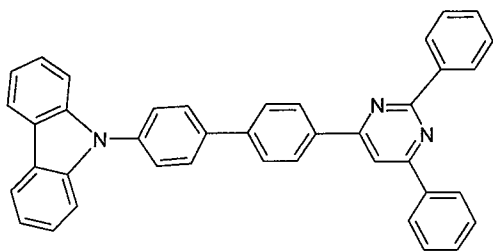
【0125】較佳的咔唑衍生物的實例是 mCP(=1,3-N,N-二咔唑基苯 (=9,9'-(1,3-伸苯基)雙-9H-咔唑))(式 H-9)、CDBP(=9,9'-(2,2'-二甲基[1,1'-聯苯]-4,4'-二基)雙-9H-咔唑)、1,3-雙(N,N'-二咔唑基)苯(=1,3-雙(咔唑-9-基)苯)、PVK(聚乙烯基咔唑)、3,5-二(9H-咔唑-9-基)聯苯以及 CMTTP(式 H-10)。特別參照的化合物揭示於 US 2007/0128467 A1及 US 2005/0249976 A1中(式 H-11和 H-13)。



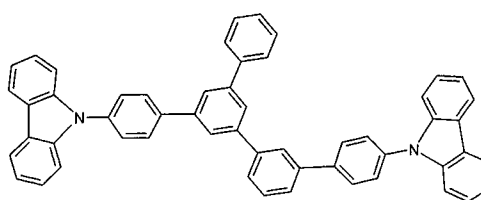
式 H-9



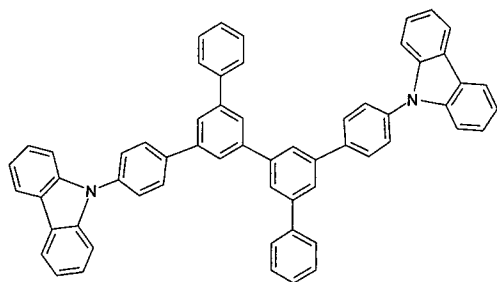
式 H-10



式 H-11



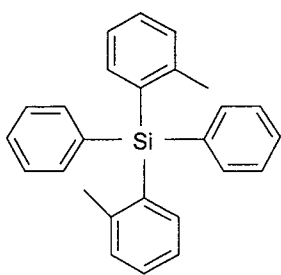
式 H-12



式 H-13

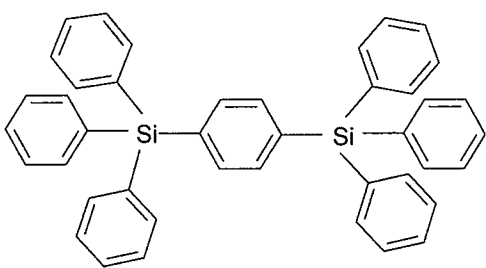
【 0126 】 較佳的四芳基矽化合物揭示於例如在 US 2004/0209115、US 2004/0209116、US 2007/0087219 A1以及 在 H.Gilman 、 E.A. Zuech, Chemistry & Industry (London, United Kingdom), 1960, 120 。

【 0127 】 特別佳的四芳基矽化合物是以式 H-14至 H-20 描述 。



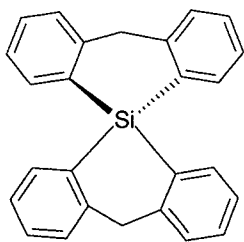
UGH1

式 H-14



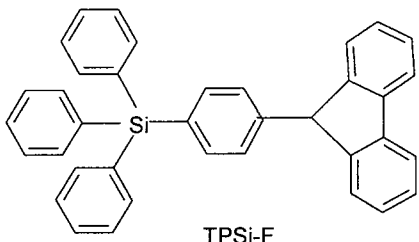
UGH2

式 H-15



UGH4

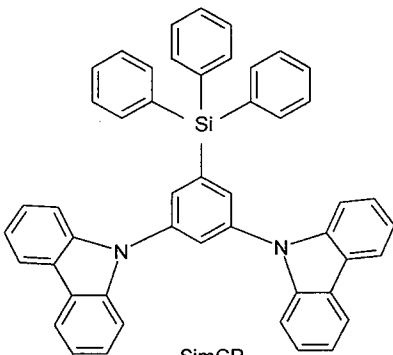
式 H-16



TPSi-F

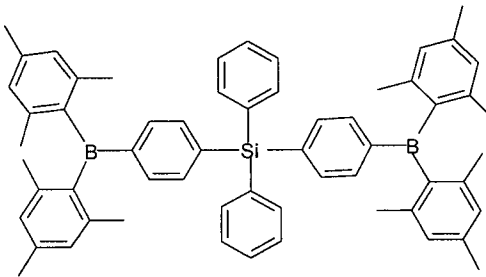
三苯基-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]矽烷

式 H-17

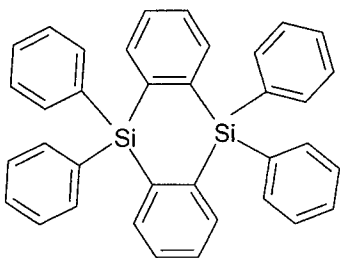


SimCP

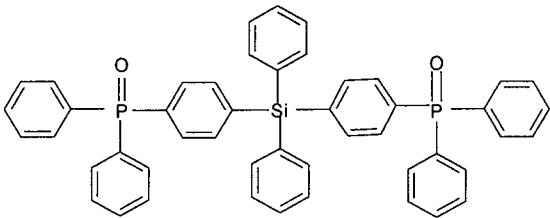
式 H-18



式 H-19



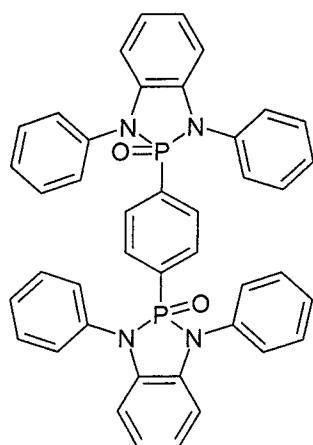
式 H-20



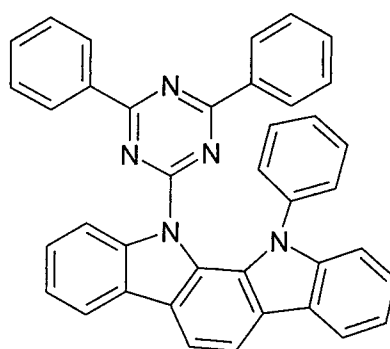
式 H-21

【 0128 】 用於製備磷光摻雜劑的基質之第4組的特別

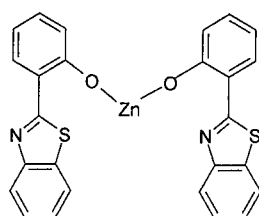
佳的化合物特別是描述於 DE 102009022858、DE 102009023155、EP 652273B1、WO 2007/063754以及 WO 2008/056746中，其中特別佳的是以式 H-22至 H-25描述之化合物。



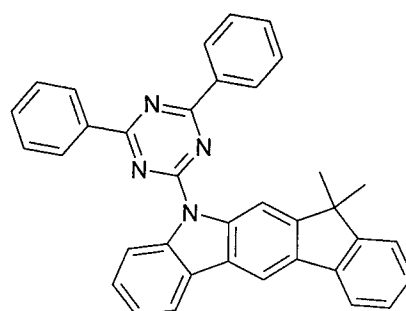
式 H-22



式 H-23



式 H-24



式 H-25

【0129】關於可依據本發明而採用且可作為主體材料的功能性化合物，特別佳的是含有至少一個氮原子的物質。這些較佳地包括芳族胺、三嗪衍生物、以及呋啉衍生物。因此，呋啉衍生物尤其顯現出非常高的效率。三嗪衍生物出乎意料地產生長使用壽命的電子裝置。

【0130】也可以較佳採用多種不同的基質材料作為混合物，特別是至少一種電子傳導基質材料以及至少一種電

洞傳導基質材料。同樣較佳地使用電荷傳輸基質材料以及電荷性基質材料(其不明顯牽涉到電荷傳輸)的混合物，可以的話，如WO 2010/108579所描述。

【0131】更可能是採用得以改善從單重態躍遷至三重態的化合物，且採用來支援具有發光體性質之功能性化合物得以改善這些化合物的磷光性質。特別適用於此目的是呋唑以及橋連呋唑二聚體單元，諸如WO 2004/070772 A2以及WO 2004/113468 A1中所揭示。適用於此目的的還有如WO 2005/040302 A1中所描述之酮、氧化膦、亞砷、砷、矽烷衍生物、以及類似化合物。

【0132】此外，墨劑可以包含寬能隙材料作為功能性材料。寬能隙材料被認為是指是在US 7,294,849之揭示內容中的材料。這些系統在電致發光裝置中表現出極其有利的性能數據。

【0133】用作寬能隙材料的化合物可較佳地具有2.5eV或更大、更佳為3.0eV或更大、且最佳為3.5eV或更大的能隙。能隙特別是可以藉由最高填滿分子軌域(HOMO)與最低未填滿分子軌域(LUMO)的能階來計算。

【0134】此外，墨劑可以包含電洞阻擋材料(HBM)作為功能性材料。電洞阻擋材料表示防止或最小化多層系統中的電洞(正電荷)的傳輸的材料，特別是將該材料以鄰近發光層或電洞傳導層之層的形式設置的情況。一般而言，電洞阻擋材料具有比相鄰層中的電洞傳輸材料更低的HOMO能階。在OLED中的發光層與電子傳輸層之間通常

設置電洞阻擋層。

【0135】基本上，可採用任何習知的電洞阻擋材料。除了本申請案中別處所描述的其他電洞阻擋材料之外，有利的電洞阻擋材料為金屬錯合物(US 2003/0068528)(諸如雙(2-甲基-8-喹啉)(4-苯基苯酚)鋁(III)(BA1Q)。同樣為此目的採用了面式-參(1-苯基吡唑-N,C2)-銦(III)(Ir(ppz)₃)(US 2003/0175553 A1)。菲羅啉衍生物(諸如BCP)、或鄰苯二甲醯伸胺(諸如TMPP)同樣也可以被採用。

【0136】此外，有利的電洞阻擋材料在WO 00/70655 A2、WO 01/41512、以及WO 01/93642 A1中有所描述。

【0137】此外，該墨劑可以包含電子阻擋材料(EBM)作為功能性材料。電子阻擋材料表示防止或最小化多層系統中的電子的傳輸的材料，特別是將該材料以鄰近發光層或電子傳導層之層的形式設置的情況。一般而言，電子阻擋材料具有比相鄰層中的電洞傳輸材料更高的LUMO能階。

【0138】基本上，可採用任何習知的電子阻擋材料。除了本申請案中別處所描述的其他電子阻擋材料之外，有利的電子阻擋材料為過渡-金屬錯合物，諸如Ir(ppz)₃(US 2003/0175553)。

【0139】電子阻擋材料可以較佳選自胺、三芳基胺及其衍生物。

【0140】此外，若為低分子量之化合物，可用作墨劑

中之有機功能性材料的功能性化合物較佳為分子量 $\leq 5,000$ g/mol、較佳為 $\leq 3,000$ g/mol、更佳為 $\leq 2,000$ g/mol、最佳為 $\leq 1,800$ g/mol。

【0141】此外特別有趣的是具有高玻璃轉化溫度特徵的功能性化合物。在這方面，可用作墨劑中之有機功能性材料的特別佳的功能性化合物是那些依據 DIN 51005(2005-08版本)測定之玻璃轉化溫度為 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 、較佳 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 、更佳 $\geq 125^{\circ}\text{C}$ 、以及最佳 $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 者。

【0142】該墨劑還可包含聚合物作為有機功能性材料。前述通常具有相對低分子量之作為有機功能性材料的化合物也可以與聚合物混合。同樣地可以將這些化合物以共價鍵方式摻入聚合物中。特別是，這可以是經反應性離去基(reactive leaving group)(諸如溴、碘、氯、硼酸、或硼酸酯)取代的化合物、或藉由反應性可聚合的基團(諸如烯烴、或氧雜環丁烷)來實現。這些可以作為單體以生成相應的寡聚物、樹枝狀聚合物、或聚合物。此處的寡聚反應或聚合反應較佳是經由鹵素官能基(functionality)或硼酸官能基或經由可聚合的基團來產生。此外更可藉由這種類型的基團來交聯該聚合物。用於本發明之化合物及聚合物可被採用作為交聯或未交聯的層。

【0143】可被採用作為有機功能性材料的聚合物通常含有在前述化合物內容中所描述之單元或結構元件，特別是在 WO 02/077060 A1、WO 2005/014689 A2、以及 WO 2011/076314 A1中揭示與廣泛列舉者。此等內容是以參考

文獻的方式併入本申請案中。該功能性材料可以來自例如是以下類別：

【0144】第1組：能夠產生電洞注入及/或電洞傳輸性質的結構元件；

【0145】第2組：能夠產生電子注入及/或電子傳輸性質的結構元件；

【0146】第3組：結合有關第1和第2組所揭示性質的結構元件；

【0147】第4組：具有發光性質的結構元件，特別是磷光基團；

【0148】第5組：改善從所謂的單重態到三重態躍遷的結構元件；

【0149】第6組：影響所得聚合物的形態或發光顏色的結構元件；

【0150】第7組：典型用作為骨架(backbone)的結構元件。

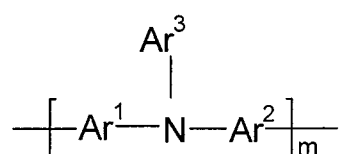
【0151】此處的結構元件也可以具有各種功能，以至於不需要清晰的指示。例如，第1組的結構元件同樣可以作為骨架。

【0152】具有被用作為有機功能性材料(其包含來自第1組結構元件)之電洞傳輸或電洞注入性質的聚合物可較佳地含有與前述電洞傳輸或電洞注入材料相對應的單元。

【0153】更佳的第1組結構元件例如是三芳基胺、聯苯胺、四芳基-對苯二胺、呋唑、萹、噻吩、吡咯以及呋

喃衍生物以及其他具有高HOMO的含O、S或N雜環。這些芳基胺和雜環較佳具有高於-5.8 eV(相對於真空能階)的HOMO，更佳高於-5.5 eV。

【0154】特別佳的是具有電洞傳輸或電洞注入性質的聚合物，其含有至少一種下式HTP-1的重複單元：



HTP-1

其中該等符號具有以下含義：

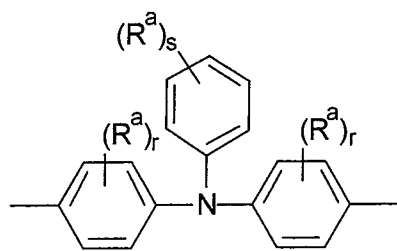
對於不同的重複單元，Ar¹在每種情況下為相同或不同之可選擇性地經取代的單鍵或單環或多環芳基；

對於不同的重複單元，Ar²在每種情況下為相同或不同地之可選擇性地經取代的單環或多環芳基；

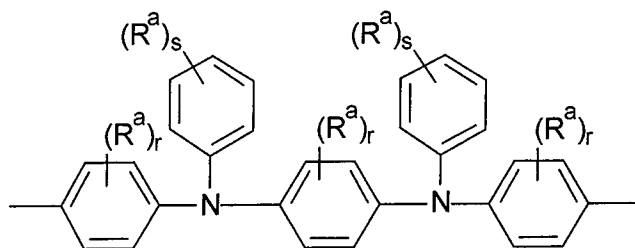
對於不同的重複單元，Ar³在每種情況下為相同或不同之可選擇性地經取代的單環或多環芳基；

m為1、2或3。

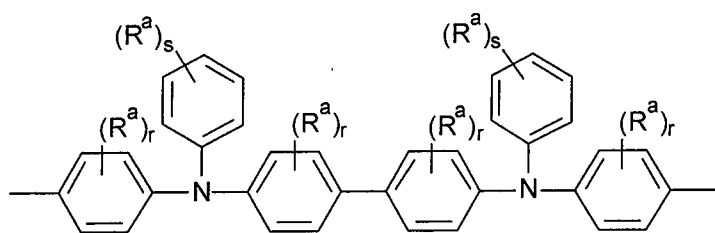
【0155】特別佳的是式HTP-1的重複單元，其選自式HTP-1A至HTP-1C之單元所組成之群組：



HTP-1A



HTP-1B



HTP-1C

其中該等符號具有以下含義：

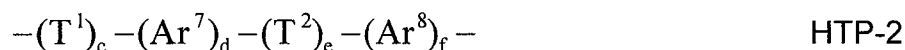
R^a 在每次出現時相同或不同地為H、經取代或未經取代的芳族或雜芳族基、烷基、環烷基、烷氧基、芳烷基、芳氧基、芳硫基、烷氧羰基、甲矽烷基或羧基、鹵素原子、硝基、氰基、或羥基；

r 為0、1、2、3或4，以及

s 為0、1、2、3、4或5。

【0156】特別是較佳具有電洞傳輸或電洞注入性質的

聚合物，其含有至少一種下式 HTP-2 的重複單元：



其中該等符號具有以下含義：

T^1 和 T^2 獨立地選自噻吩、硒吩、噻吩並 [2,3-b] 噻吩、噻吩並 [3,2-b] 噻吩、二噻吩並噻吩、吡咯和苯胺，其中這些基團可以被一或多個基團 R^b 取代；

R^b 在每次出現時係獨立地選自鹵素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{X}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 NR^0R^{00} 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$ 、選擇性地經取代的甲矽烷基、具有 1-40 個碳原子的碳基或烴基，其可選擇性地經取代且可選擇性地包含一或多個雜原子；

R^0 及 R^{00} 各自獨立地為 H 或被選擇性取代的具有 1 至 40 個碳原子的碳基或烴基，其選擇性地經取代且可選擇性地包含一或多個雜原子；

Ar^7 和 Ar^8 彼此獨立地代表單環或多環芳基或雜芳基，其可選擇性地經取代且可選擇性地鍵結至一或兩個相鄰的噻吩基或硒吩基的 2,3-位置；

c 和 e 彼此獨立地為 0、1、2、3 或 4，其中 $1 < c+e \leq 6$ ；

d 和 f 彼此獨立地為 0、1、2、3 或 4。

【 0157 】 特別是在 WO 2007/131582 A1 和 WO 2008/009343 A1 中揭示了具有電洞傳輸或電洞注入性質的聚合物的較佳實例。

【0158】具有可用作為有機功能性材料(其包含來自第2組結構元件)之電子注入或電子傳輸性質的聚合物可較佳地含有與前述電子注入或電子傳輸材料相對應的單元。

【0159】具有電子注入及/或電子傳輸性質的第2組的其他較佳結構元件例如是衍生自吡啶、嘧啶、噻嗪、吡嗪、噁二唑、喹啉、喹噁啉以及吩嗪基團，還有三芳基硼烷基團或其他具有低LUMO能階的含O、S或N的雜環。這些第2組的結構元件較佳具有低於-2.7 eV(相對於真空能階)的LUMO，更佳低於-2.8 eV。

【0160】有機功能性材料可較佳含有來自第3組的結構元件的聚合物，其中改善電洞和電子遷移率的結構元件(即來自第1和第2組的結構元件)直接相互連接。這些結構元件中的若干者可以在此作為發光體，其中發射顏色可轉換成例如綠色、紅色或黃色。因此，彼等的使用是有利的，例如，用於產生其他的發射顏色或由最初以發藍光的聚合物來產生寬頻發射(broad-band emission)。

【0161】包含來自第4組結構元件之用作有機功能性材料的具有發光性能的聚合物可較佳地包含對應於前述發光體材料的單元。此處較佳含有磷光基團的聚合物，特別是前述含有來自第8-10族元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)元素的相應元件之發光金屬錯合物。

【0162】採用了包含第5組單元(改善從所謂單重態到三重態的躍遷)之有機功能性材料的聚合物可較佳地用於支援磷光化合物，較佳地為含有前述第4組結構元件的聚

合物。此處可使用聚合型三重態基質。

【0163】特別是，適用此目的的為呋啞以及接合的呋啞二聚體單元，例如在DE 10304819 A1和DE 10328627 A1中所描述者。還適用此目的的為酮、氧化膦、亞砷、砷以及矽烷衍生物及類似化合物，例如在DE 10349033 A1中所描述者。此外，較佳的結構單元可源自前述與基質材料結合並與磷光化合物一併採用之化合物。

【0164】其他有機功能性材料較佳含有影響聚合物形態及/或發射顏色的第6組單元的聚合物。除了前述聚合物之外，這些為具有至少一個其他芳族結構或另一種不在前述基團中的共軛結構者。據此這些基團對電荷載流遷移率、非有機金屬錯合物、或單重態-三重態躍遷幾乎沒有影響。

【0165】聚合物還可以包含可交聯基團，諸如苯乙烯、苯並環丁烯、環氧化物、以及氧雜環丁烷基團。

【0166】這種類型的結構單元能夠影響所得聚合物的形態及/或發射顏色。根據該結構單元，這些聚合物還可藉此作為發光體。

【0167】因此，在螢光OLED的情況下，較佳具有6至40個C原子的芳族結構元素或者還有二苯乙炔(tolan)、二苯乙烯、或雙苯乙烯基伸芳基衍生物單元，其各自可以被一或多個自由基取代。特別佳的是使用衍生自1,4-伸苯基、1,4-伸萘基、1,4-或9,10-伸蒽基、1,6-、2,7-或4,9-伸芘基的基團、3,9-或3,10-伸芘基、4,4'-伸聯苯基、4,4''-

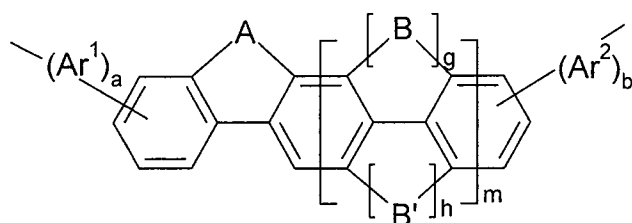
三伸苯基、4,4'-二-1,1'-伸蔡基、4,4'-伸二苯乙炔基(tolanylene)、4,4'-二苯乙烯基或4,4''-雙苯乙烯基伸芳基衍生物。

【0168】用作為有機功能性材料的聚合物較佳地含有第7組的單元，其較佳地含有經常作為骨架之具有6至40個C原子的芳族結構。

【0169】這些特別是包括例如在US 5962631、WO 2006/052457 A2、及WO 2006/118345 A1中揭示之4,5-二氫茈萘衍生物、4,5,9,10-四氫茈萘衍生物、芴衍生物、9,9-螺二芴衍生物(例如在WO 2003/020790 A1中所揭示)、9,10-菲衍生物(例如WO 2005/104264 A1中所揭示)、9,10-二氫菲衍生物(例如WO2005/014689 A2中所揭示)、5,7-二氫-二苯並呋庚因衍生物以及順式與反式茛並芴衍生物(例如WO 2004/041901 A1和WO 2004/113412 A2中所揭示)、以及聯蔡衍生物(例如WO 2006/063852 A1中所揭示)、以及例如WO 2005/056633A1、EP 1344788A1、WO 2007/043495A1、WO 2005/033174 A1、WO 2003/099901 A1及DE 102006003710中所揭示的其他單元。

【0170】特別佳的是選自芴衍生物的第7組結構單元(例如在US 5,962,631、WO 2006/052457 A2及WO 2006/118345 A1中所揭示)、螺二芴衍生物(例如在WO 2003/020790 A1中所揭示)、苯並芴、二苯並芴、苯並噻吩、以及二苯並芴基及其衍生物(例如在WO 2005/056633 A1、EP 1344788 A1及WO 2007/043495 A1中所揭示)。

【0171】特別佳的第7組結構元件由通式PB-1表示：



式 PB-1

其中該等符號和指數具有以下含義：

A、B及B'各自及在不同的重複單元中的情況係相同或不同地為二價基團，其較佳是選自 $-\text{CR}^c\text{R}^d-$ 、 $-\text{NR}^c-$ 、 $-\text{PR}^c-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{CSe}-$ 、 $-\text{P}(=\text{O})\text{R}^c-$ 、 $-\text{P}(=\text{S})\text{R}^c-$ 、以及 $-\text{SiR}^c\text{R}^d-$ ；

R^c 及 R^d 在每次出現時係獨立地選自H、鹵素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{X}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$ 、可選擇性地經取代之具有1至40個碳原子的甲矽烷基、碳基(carbyl)、或烴基，其可選擇性地經取代且可選擇性地含有一或多個雜原子，其中基團 R^c 和 R^d 可選擇性地和與其鍵結之芴基形成螺基；

X為鹵素；

R^0 以及 R^{00} 各自獨立地為H或選擇性經取代之具有1至40個碳原子的碳基或烴基，其可被選擇性取代且可選擇性地包含一或多個雜原子；

g在每種情況下獨立地為0或1，且h在每種情況下獨立

地為0或1，其中在次單元中的g和h的總和較佳1；

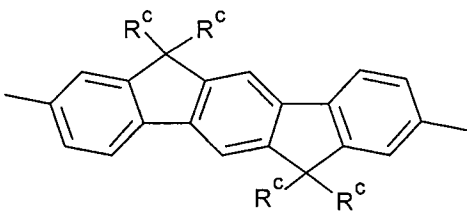
m為 ≥ 1 之整數；

Ar¹及Ar²彼此獨立地表示單環或多環的芳基或雜芳基，其可選擇性地經取代且可選擇性地鍵結至茛並芴的7,8-位置或8,9-位置；

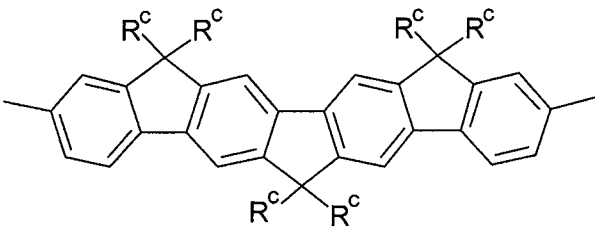
a及b彼此獨立地為0或1。

【0172】若基團R^c及R^d和與其鍵結的芴基形成螺基，則此基團較佳地表示為螺二芴。

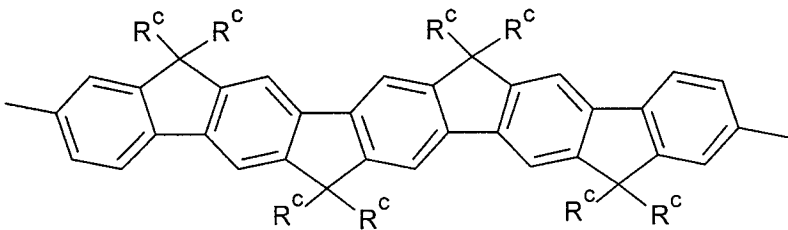
【0173】特別佳的是式PB-1的重複單元，其選自式PB-1A至PB-1E單元所組成之群組：



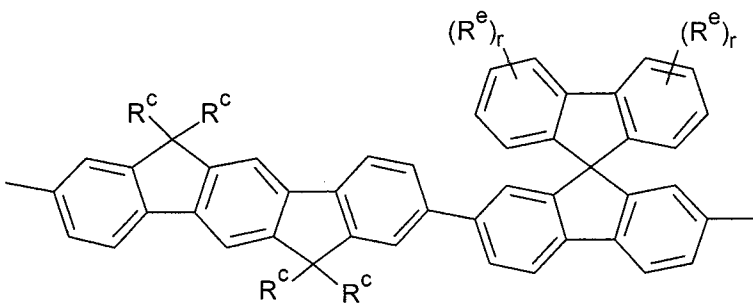
式 PB-1A



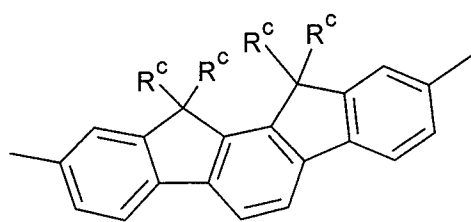
式 PB-1B



式 PB-1C



式 PB-1D

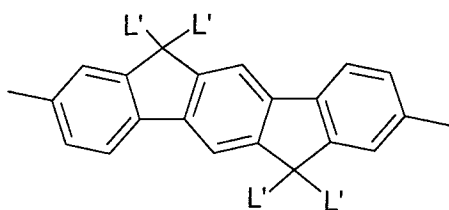


式 PB-1E

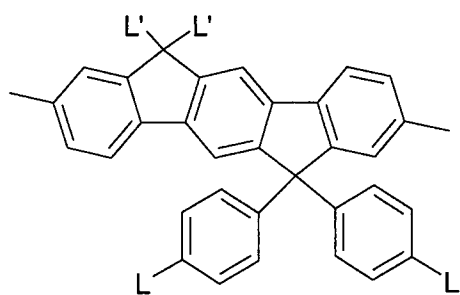
其中 R^c 具有前述式 PB-1 的含義， r 為 0、1、2、3 或 4，且 R^e 具有與基團 R^c 相同的含義。

R^e 較佳為 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、具有 4 至 40 個、較佳為 6 至 20 個 C 原子的被選擇性取代的甲矽烷基、芳基、或雜芳基、具有 1 至 20 個、較佳為 1 至 12 個 C 原子的直鏈、支鏈、或環狀烷基、烷氧基、烷羰基、烷氧羰基、烷羰氧基、或烷氧羰氧基，其中一或多個氫原子可選擇性地經 F 或 Cl 取代，且基團 R^0 、 R^{00} 和 X 具有前述式 PB-1 的含義。

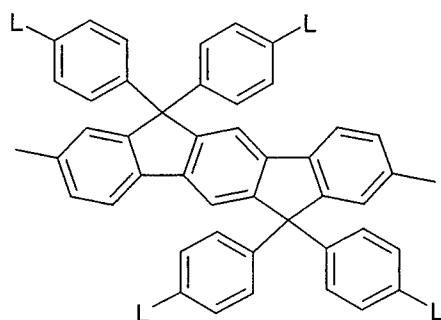
【0174】特別佳的是式 PB-1 的重複單元為選自式 PB-1F 至 PB-1I 所組成之群組：



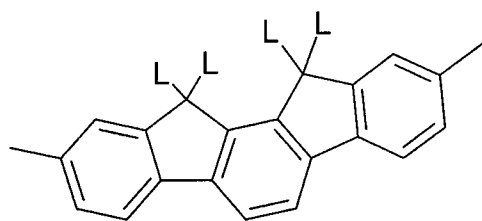
式 PB-1F



式 PB-1G



式 PB-1H



式 PB-1I

其中該等符號具有以下含義：

L為H、鹵素或具有1至12個C原子之選擇性經氟化的直鏈或支鏈烷基或烷氧基，且較佳為H、F、甲基、異丙基、三級丁基、正戊氧基、或三氟甲基；以及

L'為具有1至12個C原子之選擇性經氟化的直鏈或支鏈烷基或烷氧基，且較佳為正辛基或正辛氧基。

【0175】為了實施本發明，較佳的是含有一種以上之前述第1至7組的結構元件的聚合物。該聚合物可進一步較

佳地為含有來自前述一組中一種以上結構元件，亦即，包含選自一組之中的結構元件的混合物。

【0176】特別佳的是除了至少一種具有發光性質的結構單元(第4組)，較佳至少一個磷光基團，聚合物還額外包含至少一種如前所述第1至3、5或6組的其他結構元件，其中此等較佳是選自第1至3組。

【0177】若在該聚合物中出現各種類型的基團的比例，其可以是寬範圍的比例，此等為該發明所屬技術領域中具通常知識者所周知。若在該聚合物中出現一種類型的比例，也就是在每一種為選自前述第1至第7組的結構元件的情況下，各自較佳地為 $\geq 5 \text{ mol\%}$ ，各自更佳地為 $\geq 10 \text{ mol\%}$ 。

【0178】特別是在DE 10343606 A1中詳細描述了發射白光的共聚物的製備。

【0179】為了提高溶解度，該等聚合物可以含有相應的基團。較佳的是，可提供包含取代基的聚合物，從而使在每一重複單元下平均存在至少2個非芳族碳原子，特別佳至少4個、且特別佳至少8個非芳族碳原子，其中該平均係指數量平均數。此處每一碳原子可以被O或S取代。然而，特定比例(選擇性地所有重複單元)可能不含有包括非芳族碳原子的取代基。在此處較佳是短鏈取代基，其是因為長鏈取代基可能對使用有機功能性材料所獲得之層具有不利的影響。該等取代基較佳是在直鏈中含有至多12個碳原子，較佳至多8個碳原子，特別佳至多6個碳原子。

【0180】根據本發明之用作有機功能性材料的聚合物可以是隨機的、交替或區域規則性(regioregular)的共聚物、嵌段共聚物、或此等共聚物形式的組合。

【0181】在另一實施例中，用作有機功能性材料的聚合物可以是具有側鏈的非共軛聚合物，其中此實施例對於基於聚合物的磷光OLED特別重要。一般而言，磷光聚合物可以藉由乙烯基化合物的自由基共聚反應獲得，這些乙烯基化合物包含至少一個具有磷光發光體及/或至少一個電荷傳輸單元的單元，特別是在US 7250226 B2中所述。特別是在JP 2007/211243 A2、JP 2007/197574 A2、US 7250226 B2以及JP 2007/059939 A中描述了其他磷光聚合物。

【0182】在另一較佳實施例中，非共軛聚合物含有藉由間隔單元(spacer units)彼此連接的骨架單元。以基於骨架單元之非共軛聚合物為基礎的這種三重態發光體的實例如揭示於DE 102009023154中。

【0183】在另一較佳實施例中，該非共軛聚合物可設計為螢光發光體。基於具有側鏈的非共軛聚合物的較佳螢光發光體包含蒽或苯並蒽基或這些基團的側鏈衍生物，其中，此等聚合物例如揭示於JP 2005/108556、JP 2005/285661、以及JP 2003/338375。

【0184】這些聚合物通常可被採用作為電子或電洞傳輸材料，而這些聚合物較佳經設計為非共軛聚合物。

【0185】此外，採用作為墨劑中之有機功能性材料的

功能性化合物在聚合物化合物的情況下較佳地具有 $\geq 10,000$ g/mol，更佳 $\geq 20,000$ g/mol，且最佳 $\geq 50,000$ g/mol的分子量 M_w 。

【0186】在此處聚合物的分子量 M_w 較佳10,000至2,000,000 g/mol，更佳20,000至1,000,000 g/mol，最佳50,000至300,000 g/mol。該分子量 M_w 是藉由相對於聚苯乙烯內標準之GPC(=凝膠滲透層析法)測定。

【0187】為了揭露目的，前文引述之描述功能性化合物的公開案是以參考文獻的方式併入本申請案中。

【0188】可用於本發明的墨劑可包括在製備電子裝置之各功能層時所需的全部有機功能性材料。例如，若電洞傳輸層、電洞注入層、電子傳輸層或電子注入層是準確地由一種功能性化合物所建構的，則該墨劑準確地包含此化合物來作為有機功能性材料。若發光層例如包括與基質或主體材料結合的發光體，則該墨劑準確地包含了作為有機功能性材料的發光體以及基質或主體材料的混合物，如同在本申請案的他處所更詳盡描述者。

【0189】除了所述組分之外，可用於本發明之墨劑可包含其他添加劑以及加工助劑。此等特別是包括表面活性物質(表面活性劑)、潤滑劑和潤滑脂、改變黏度的添加劑、增加導電性的添加劑、分散劑、疏水劑、增黏劑、流動改善劑、消泡劑、脫氣劑、稀釋劑(可為反應性或非反應性)、填料、助劑、加工助劑、染料、顏料、穩定劑、敏化劑、奈米粒子和抑制劑。

【0190】此外，更佳的還有包含非導電性、電子惰性聚合物(基質聚合物；惰性聚合物黏合劑)的溶液，其包括混合之低分子量、寡聚、樹枝狀、直鏈或支鏈及/或聚合型的有機及/或有機金屬半導體。較佳地，基於該墨劑的總重量，墨劑可包含0.1至10重量%，更佳為0.25至5重量%，且最佳為0.3至3重量%的惰性聚合物黏合劑。

【0191】可藉由揮發性潤濕劑達到改善功效。在前後文中使用的「揮發性」用語是指在已經將此等材料沉積到OE裝置的基板上之後，於不會明顯地損壞這些材料或OE裝置之條件下(像是溫度及/或減壓)，藉由蒸發作用可將試劑從有機半導體材料中除去。較佳地是，這意味著在所採用的壓力(相當佳的是在大氣壓力(1013 hPa)下)，潤濕劑的沸點或昇華溫度為 $< 350^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $\leq 300^{\circ}\text{C}$ ，最佳為 $\leq 250^{\circ}\text{C}$ 。也可以令蒸發作用加速，例如，藉由加熱及/或減壓。較佳地，該潤濕劑不能與功能性材料發生化學反應。特別是在它們是選自對功能材料沒有永久摻雜效應的化合物(例如，藉由氧化功能性材料或與其發生化學反應)。因此，墨劑較佳地不應含有添加劑(例如氧化劑或質子酸或路易斯酸)，其是藉由形成離子產物與功能性材料反應。

【0192】藉由包含具有類似沸點的揮發性組分的墨劑可達到正面效果。較佳地，潤濕劑和第一有機溶劑的沸點之差是在 -100°C 至 100°C 的範圍內，更佳在 -70°C 至 70°C 的範圍內，且最佳在 -50°C 至 50°C 的範圍內。若使用了兩種或兩種以上的第一有機溶劑的混合物來滿足前述第一有機

溶劑的需求，則沸點最低的第一有機溶劑的沸點是具決定性的。

【0193】較佳的潤濕劑可以是芳族或非芳族化合物。更佳的潤濕劑是非離子化合物。特別有用的潤濕劑包含至多為 35 mN/m，較佳至多為 30 mN/m，且更佳至多為 25 mN/m 的表面張力。該表面張力可以在 25 °C 下使用 FTA(First Ten Angstrom)1000接觸角測量儀測量。該方法的細節可從 Roger P. Woodward Ph.D.出版的「使用液滴形狀法測量表面張力」獲得。較佳地，懸滴法可用於測定表面張力。

【0194】根據本發明之一特定觀點，有機溶劑及潤濕劑的表面張力的差較佳為至少 1 mN/m，更佳為至少 5 mN/m，且最佳為至少 10 mN/m。

【0195】藉由分子量為至少 100 g/mol，較佳至少 150 g/mol，更佳至少 180 g/mol 且最佳至少 200 g/mol 的潤濕劑可達到改善效果。

【0196】不與有機功能性材料(較佳是有機半導體材料)以氧化或以其他方式發生化學反應的合適且較佳的潤濕劑是選自矽氧烷、烷烴、胺、烯烴、炔烴、醇及/或其鹵代衍生物所組成之群組。此外，可使用氟醚、氟代酯及/或氟代酮。更佳地，這些化合物是選自具有 6 至 20 個碳原子(特別是 8-16 個碳原子)的環狀矽氧烷和甲基矽氧烷；C₇-C₁₄烷烴、C₇-C₁₄烯烴、C₇-C₁₄炔烴、具有 7 至 14 個碳原子的醇、具有 7 至 14 個碳原子的氟醚、具有 7 至 14 個碳原子的

氟代酯、具有7至14個碳原子的氟代酮。最佳的潤濕劑為具有8至14個碳原子之環狀矽氧烷和甲基矽氧烷。

【0197】具有7至14個碳原子之有用且較佳的烷烴包括庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、3-甲基庚烷、4-乙基庚烷、5-丙基癸烷、三甲基環己烷、以及十氫萘。

【0198】具有7至14個碳原子的鹵化烷烴包括1-氯庚烷、1,2-二氯辛烷、四氟辛烷、十氟十二烷、全氟壬烷、1,1,1-三氟甲基癸烷、以及全氟甲基十氫萘。

【0199】具有7至14個碳原子之有用且較佳的烯烴包括庚烯、辛烯、壬烯、1-癸烯、4-癸烯、十一烯、十二烯、十三烯、十四烯、3-甲基庚烯、4-乙基庚烯、5-丙基癸烯、以及三甲基環己烯。

【0200】具有7至14個碳原子的鹵代烯烴包括1,2-二氯辛烯、四氟辛烯、十氟十二烯、全氟壬烯、以及1,1,1-三氟甲基癸烯。

【0201】具有7至14個碳原子之有用且較佳的炔烴包括辛炔、壬炔、1-癸炔、4-癸炔、十二炔、十四炔、3-甲基庚炔、4-乙基庚炔、5-丙基癸炔、以及三甲基環己炔。

【0202】具有7至14個碳原子的鹵代炔烴包括1,2-二氯辛炔、四氟辛炔、十氟十二炔、全氟壬炔、以及1,1,1-三氟甲基癸炔。

【0203】具有7至14個碳原子的有用且較佳的烷醇包括庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三

烷醇、十四烷醇、3-甲基庚醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、4-乙基庚醇、5-丙基癸醇、三甲基環己醇、以及羥基十氫萘。

【0204】具有7至14個碳原子的鹵代烷醇包括1-氯庚醇、1,2-二氯辛醇、四氟辛醇、十氟十二醇、全氟壬醇、1,1,1-三氟甲基癸醇、以及2-三氟甲基-1-羥基十氫萘。

【0205】具有7至14個碳原子之有用且較佳的氟代醚包括3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基-己烷、3-丙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基-己烷、以及3-丙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-三氟甲基-戊烷。

【0206】具有7至14個碳原子之有用且較佳的氟代酯包括乙酸3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基-己基)酯、以及丙酸3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-三氟甲基-戊基)酯。

【0207】具有7至14個碳原子之有用且較佳的氟酮包括3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基-己基)乙酮、以及3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-三氟甲基-戊基)丙基酮。

【0208】有用且較佳的矽氧烷包括六甲基二矽氧烷、八甲基三矽氧烷、十甲基四矽氧烷、十二甲基五矽氧烷、十四甲基六矽氧烷、八甲基環四矽氧烷(CAS：556-67-2)、十甲基環五矽氧烷(CAS：541-02-6)、十二甲基環六矽氧烷(CAS：540-97-6)、十四甲基環七矽氧烷(CAS：107-

50-6)、六乙基環三矽氧烷(CAS: 2031-79-0)、八乙基環四矽氧烷(CAS: 1451-99-6)、2,4,6,8,10-五乙基-2,4,6,8,10-五甲基環五矽氧烷(CAS: 17940-63-5)、以及2,4,6-三乙基-2,4,6-三甲基環三矽氧烷(CAS: 15901-49-2)。

【0209】較佳地，墨劑可包含至多為5重量%，且更佳至多為2重量%的潤濕添加劑。基於墨劑的總重量計，墨劑較佳包含0.01-5重量%，更佳為0.1-2重量%的潤濕劑。

【0210】可用於本發明之墨劑可設計為乳液、分散液、或溶液。較佳地，本發明之墨劑是不含大量的第二相的溶液(均勻混合物)。

【0211】在本發明一較佳實施例中，在第一步驟中形成HIL，在第二步驟中形成HTL，且在第三步驟中形成EML，其中HIL在HTL前形成，且HTL在EML前形成。

【0212】用於製備功能層的墨劑可例如是以藉由狹縫塗佈法、幕塗法、浸塗法、浸塗法、噴塗法、旋塗法、網版印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、輪轉印刷法、輥塗法、柔版印刷法(flexographic printing)、膠版印刷法或噴嘴印刷法、較佳噴墨印刷法，來施加於基板或在該基板上的層上。較佳地，藉由沉積墨劑所獲得之至少一層為噴墨印刷者，更佳係藉由沉積墨劑來獲得之至少兩層為噴墨印刷者。最佳噴墨印刷法。較佳地，該噴墨印刷的層包含發光材料及/或電洞傳輸材料。

【0213】在將墨劑施加到基板或已施加的功能層之

後，可以進行乾燥步驟來除去所施加(較佳用噴墨印刷)之墨劑中的溶劑。較佳地，在進行退火步驟之前，將該墨劑乾燥，且該乾燥步驟是在減壓下進行。較佳地，該乾燥溫度為低於 150°C ，更佳低於 100°C ，甚至更佳低於 70°C ，最佳低於 40°C 。

【0214】為了避免氣泡形成並獲得均勻的塗層，可較佳地在相對低的溫度(諸如室溫)且在相對長的時間下進行乾燥。較佳地，乾燥的進行是在 10^{-6} 毫巴至1巴，特別佳在 10^{-6} 毫巴至100毫巴，特別佳在 10^{-6} 毫巴至10毫巴的壓力。乾燥的持續時間取決於要達到的乾燥程度，其中少量的殘餘溶劑及/或其他揮發性組分可以在相對高的溫度下且結合燒結(較佳地進行)時被選擇性地除去。

【0215】較佳地，在該乾燥步驟之後進行退火步驟，該退火步驟較佳是在 120 至 250°C ，更佳在 140 至 240°C 、且最佳在 150 至 230°C 之升高溫度下進行，如前文所述關於不同層的退火內容。較佳地，該退火時間是在1至60分鐘的範圍內，較佳在10至30分鐘的範圍內。乾燥和退火步驟可以結合而以單一步驟執行。

【0216】在本發明一較佳實施例中，製造具有至少兩種不同像素類型的電子裝置的EL有機元件的方法，其包括第一像素類型(像素A)和第二像素類型(像素B)，其中兩種像素類型之至少一層皆係藉由同時施加墨劑來沉積，且製造像素A層的墨劑和用於製造同時沉積的像素B層的墨劑可為相同或不同。

【0217】像素類型是具有相同特徵之電子裝置的一部分，例如是相同的顏色。較佳地，該至少兩種像素類型(A)及(B)的顏色不同。在一特定實施例中，電子裝置較佳地具有三種不同的像素類型。這三種像素類的顏色較佳不同。

【0218】「同時施加墨劑」之描述是指將不同的墨劑在一個步驟內施加墨劑於基板或在基板上的層。較佳地，該墨劑為平行地施加，例如是藉由使用具有兩個或更多個噴頭之噴墨技術。特別是，若同時施加墨劑，則在兩種不同的墨劑之間不會進行乾燥。

【0219】在一特定實施例中，用於製造像素A層的墨劑和用於製造同時沉積的像素B層的墨劑較佳為不同。較佳地，像素包括如前後文所述之不同層。一些不同像素的層可以藉由使用相同的墨劑來獲得，例如是為了完成電洞注入層(HIL)。

【0220】應注意到的是，較佳是使用預先建構(pre-structured)之基板來完成電子裝置。根據裝置之需要與要求，預先建構之基板具有特定的像素結構。因此，不同像素可具有不同的面積，並且每一像素之不同層可具有不同的厚度。例如，紅色像素HTL的厚度可以與藍色像素HTL不同，且藍色像素的面積可以大於綠色像素的面積。

【0221】如前文所述之實施例中，同時沉積之用於製造像素A層的墨劑與用於製造像素B層的墨劑較佳不同的，且墨劑之差別較佳是基於包含於墨劑中的功能性材

料。較佳地，較佳是基於功能性材料之墨劑的差別係指功能性材料的類型，例如，EML的顏色是決定於用於完成一特定顏色之墨劑的功能性材料。

【0222】在本發明進一步的實施例中，同時沉積之用於製造像素A層的墨劑與用於製造像素B層的墨劑是不同的，且墨劑之差別較佳是基於包含於墨劑中的功能性材料的濃度。

【0223】此外，用於製造像素A層的墨劑與用於製造像素B層的墨劑較佳包含相同的溶劑。較佳地，同時沉積之用於製造像素A層的墨劑與用於製造像素B層的墨劑是不同的。在一特定實施例中，用於製造像素A層的墨劑與用於製造像素B層的墨劑較佳包含至少50重量%，更佳是至少80重量%的一種或多種相同的溶劑。

【0224】在本發明一特定實施例中，同時沉積之用於製造像素A層的墨劑與用於製造像素B層的墨劑可以相同或不同，且墨劑之差別較佳是基於包含於墨劑中的溶劑。

【0225】較佳地，同時沉積之用於製造像素A層的墨劑與用於製造像素B層的墨劑不同，且墨劑的差別是基於溶劑，其中用於製造像素A層的墨劑包含溶劑A，而用於製造像素B層的墨劑包含溶劑B。在一特定實施例中，用於獲得像素A層的墨劑較佳包含至少50重量%的溶劑A。較佳地，用於獲得像素B層的墨劑包含至少50重量%的溶劑B。溶劑A與溶劑B不同。

【0226】在另一較佳實施例中，溶劑A的沸點與溶劑

B的沸點之間的差是小於80℃，較佳是小於60℃，更佳是小於40℃。

【0227】此外亦可提出的是，不同的或相同的功能層的形成製程是重複多次的。可在此使所形成的功能層進行交聯以用來防止其溶解，如在EP 0 637 899 A1中所揭示。

【0228】在一較佳實施例中，所沉積之墨劑較佳是沉積在基板或一層上，且在施加溫度(較佳25℃)下，藉由測量懸滴形狀與表面基線之間的交點來測定該墨劑與目標表面之間的接觸角為至多45°，較佳至多為20°，最佳至多為10°。

【0229】本發明亦關於一種根據本發明之方法來獲得之電子裝置。

【0230】圖1繪示出具有藍色共同層(blue common layer, BCL)結構的較佳裝置的示意圖。該裝置包括基板、可具備電子注入層(EIL)的陰極，並且，該裝置包括三種像素類型：一種藍色像素類型、一種綠色像素類型、一種紅色像素類型。所有像素類型都有HIL、HTL、發光層以及電子傳輸層(ETL)。如圖所示，所有像素類型是分開的，且具有特定的層，諸如用於紅色的電洞注入層(R-HIL)、用於綠色的電洞注入層(G-HIL)、用於藍色的電洞注入層(B-HIL)、用於紅色的電洞傳輸層(R-HTL)、用於綠色的電洞傳輸層(G-HTL)、用於藍色的電洞傳輸層(B-HTL)、綠色發光層(G-EML)、以及紅色發光層(R-EML)。藍色像素的發光層成為也提供給綠色和紅色像素的藍色共

同層(BCL)。較佳地，如上面和下面所討論的，藉由真空沉積程序來沉積共同藍色層。

【0231】本發明更關於一種具有至少一個功能層之電子裝置，其包括至少一種有機功能性材料，其是藉由前文所述之用於製備電子裝置的製程來獲得。

【0232】電子裝置被認為是指包括兩個電極以及在其間之至少一個功能層的裝置，其中該功能層包含至少一種有機或有機金屬化合物。

【0233】有機電子裝置較佳為有機電致發光裝置(OLED)、聚合物電致發光裝置(PLED)、有機發光電晶體(O-LET)、發光電化學電池(LEC)、或有機雷射二極體(O-laser)。

【0234】活性組成物通常是介入陽極和陰極之間的有機或無機材料，其中這些活性組成物影響、維持及/或改善電子裝置的性質，例如其性能及/或其壽命，例如電荷注入、電荷傳輸、或電荷阻擋材料，但特別是發光材料和基質材料。因此據此可用於製造電子裝置功能層之有機功能性材料較佳是包含電子裝置的活性組份。

【0235】有機電致發光裝置(OLED)為本發明之一較佳實施例。OLED包括陰極、陽極以及至少一發光層。

【0236】此外較佳的是採用兩個或兩個以上的三重態發光體與基質的混合物。具有較短波長發射光譜之三重態發光體在此用作具有較長波長發射光譜之三重態發光體的共基質。

【0237】在這種情況下，對於螢光發光層而言，發光層中之該基質材料的比例較佳為50至99.9體積%，更佳為80至99.5體積%，最佳為92至99.5體積%，且對於磷光發光層而言則為70至97體積%。

【0238】相應地，對於螢光發光層而言，摻雜劑的比例較佳為0.1至50體積%，更佳為0.5至20體積%，最佳為0.5至8體積%，對於磷光發光層而言則為3至15體積%。

【0239】有機電致發光裝置的發光層也可以含有包括多種基質材料(混合基質系統)及/或多種摻雜劑的系統。在這種情況下，摻雜劑亦通常是系統中比例占較小的材料，而基質材料是系統中比例占較大的材料。然而，在個別情況下，系統中個別基質材料的比例可能小於個別摻雜劑的比例。

【0240】混合基質系統較佳包含兩種或三種不同的基質材料，更佳兩種不同的基質材料。此處兩種材料中之一者較佳具有電洞傳輸性質或寬帶隙材料的材料，而另一個材料則為具有電子傳輸性質的材料。然而，所期望之混合基質組份的電子傳輸及電洞傳輸性質也可以主要地或完全地結合於單一混合基質組份中，其中其他的混合基質組份則滿足其他功能。此處兩種不同的基質材料可以1：50至1：1，較佳為1：20至1：1，更佳為1：10至1：1，最佳為1：4至1：1的比例呈現。混合基質系統較佳是用於磷光有機電致發光裝置中。混合基質系統的進一步細節可例如在WO 2010/108579中找到。

【0241】除了這些層之外，有機電致發光裝置還可包括其他層，例如在每種情況下為一或多個電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、激子阻擋層、電子阻擋層、電荷產生層(IDMC 2003，Taiwan；Session 21 OLED(5)，T. Matsumoto、T.Nakada、J.Endo、K.Mori、N. Kawamura、A. Yokoi、J Kido所著，“具有電荷產生層的多光子有機EL裝置”)、及/或有機或無機p/n界面。在此可使一或多個電洞傳輸層可例如用金屬氧化物(諸如 MoO_3 或 WO_3)或用(全)氟化的缺電子芳香族化合物成為p型摻雜的、及/或使一或多個電子傳輸層成為n型摻雜的。同樣地可使具有例如激子阻擋功能及/或控制電致發光裝置中電荷平衡的中介層(interlayer)介入兩個發光層之間。然而，應注意的是這些層中的每一者並不一定必須存在。

【0242】該層的厚度(例如電洞傳輸層及/或電洞注入層)可較佳地在1至500 nm的範圍內，更佳在2至200 nm的範圍內。

【0243】在本發明另一實施例中，該裝置包括複數層。可用於本發明之墨劑較佳地可用於製備電洞傳輸層、電洞注入層、電子傳輸層、電子注入層、及/或發光層。

【0244】據此，本發明還有關於一種包括至少三層的電子裝置，但在一較佳實施例中，所有層是來自電洞注入、電洞傳輸、發光層、電子傳輸、電子注入、電荷阻擋及/或電荷產生層，且其中至少一層是已藉由依據本發明

所採用的墨劑方式來獲得。

【0245】該裝置可進一步包括由尚未使用墨劑施加的其他低分子量化合物或聚合物所構成之層。此等還可以藉由在高真空下使低分子量化合物蒸發來製備的層。

【0246】額外可較佳地使用非純物質，而是與任何所需類型之其他聚合物、寡聚物、樹枝狀或低分子量物質一起混合的形式之化合物。此等可例如改善層的電子或發光性質。

【0247】在本發明之一較佳實施例中，此處的有機電致發光裝置可包括一或多個發光層。若存在複數發光層，則此等較佳係具有在380 nm與750 nm之間的複數的發光最大值，從而產生整體白光，即，在發光層中使用了能夠發螢光或磷光之各種發光化合物。非常特別的是三層系統，其中該三個層呈現藍光、綠光、及橘光或紅光(關於其基本結構請例如參見WO 2005/011013)。例如，發白光的裝置適合作為LCD顯示器的背光照明或一般照明應用。

【0248】也可以將複數個OLED設置成一者在另一者之上，從而使光產率方面的進一步效率提升得以達成。

【0249】為了改善光的輸出耦合，在OLED中的光出口側上的最終有機層也可以例如是納米泡沫的形式，從而使總反射的比例降低。

【0250】在本發明一特定實施例中，藉由真空沉積技術來沉積共同層。共同層指的是施加了所有不同像素類型的層。較佳地，該藉由真空沉積技術來沉積的共同層包括

發光材料。

【0251】進一步較佳的是藉由昇華程序來施加一或多個層的 OLED，其中在低於 10^{-5} mbar、較佳為低於 10^{-6} mbar、更佳為低於 10^{-7} mbar 壓力的真空減壓單元中利用真空沉積來施加材料。

【0252】此外可進一步提出的是，根據本發明之一或多層電子裝置是藉由 OVPD(有機氣相沉積)程序或借助於載氣昇華的方式來施加，其中該材料是在 10^{-5} mbar 及 1 bar 之間的壓力下施加。

【0253】此外可進一步提出的是，根據本發明之一或多層電子裝置是由藉由諸如旋塗法或藉由任何所欲之印刷方法的手段來製備，諸如網版印刷法、柔版印刷法或膠版印刷法，但特別佳的是 LITI(光誘發熱成像熱轉印印刷法)或噴墨印刷法。

【0254】此處較佳是使用正交溶劑，其雖然可溶解待施加層的功能性材料，但不會溶解已施加有功能性材料的層。

【0255】該裝置通常包括陰極和陽極(電極)。為了本發明之目的，以電極(陰極、陽極)的選擇是使它們的能帶與相鄰有機層的能帶盡可能地接近，以確保高效的電子或電洞注入。

【0256】陰極較佳包含金屬錯合物、具有低功函數的金屬、金屬合金或包含各種金屬的多層結構，諸如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑰系元素(例如 Ca、Ba、Mg、

Al、In、Mg、Yb、Sm等)。在多層結構的情況下，除了所述金屬之外，還可以使用具有相對較高功函數的其他金屬，例如Ag，在該情況下，一般會使用金屬組合，諸如Ca/Ag或Ba/Ag。較佳地還可以在金屬陰極與有機半導體之間插入具有高介電常數之材料的薄中介層。適用於此目的例如是鹼金屬或鹼土金屬氟化物，以及相應之氧化物(例如LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF等)。此層的層厚較佳在0.1及10 nm之間，更佳在0.2及8 nm之間，最佳在0.5及5 nm之間。

【0257】陽極較佳包含具有高功函數的材料。陽極較佳具有相對於真空之大於4.5 eV的電位。適用於此目的者，一方面是具有高氧化還原電位的金屬，諸如Ag、Pt或Au。另一方面，較佳者亦可是金屬/金屬氧化物電極(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。對於一些應用而言，至少一個電極必須是透明的，以助於有機材料(O-SC)的照射或光的耦合輸出(OLED/PLED，O-雷射)。一較佳結構為使用透明陽極。此處較佳的陽極材料是導電性、混合金屬氧化物。特別佳的是氧化銦錫(ITO)或氧化銦鋅(IZO)。更佳的是導電性之經摻雜的有機材料，特別是導電性之經摻雜的聚合物，諸如聚(伸乙基二氧基噻吩)(PEDOT)及聚苯胺(PANI)或這些聚合物的衍生物。此外較佳的是，將p型摻雜的電洞傳輸材料作為電洞注入層施加到陽極，其中合適的p型摻雜劑為金屬氧化物，例如MoO₃或WO₃、或(全)氟化的缺電子芳族化合物。其他合適的p型摻雜劑為HAT-CN(六氟

基六氮雜苯並菲)或來自Novaled的化合物NPD9。這種類型的層簡化在具有低HOMO能量(即，具有高負值的HOMO能量)材料中的電洞注入。

【0258】通常，依據習知技術中用於層的所有材料皆可以用於電子裝置的其他層中。

【0259】電子裝置係相應地以本來已知的方式建構，並且根據應用，配置觸點及最終嚴密地密封，因為在有水及/或空氣的情況下此設備的壽命是顯著縮短的。

【0260】可用於本發明之墨劑和電子裝置，特別是可從其獲得之有機電致發光裝置，與習知技術的區別在於有著一或多個令人驚豔的優點如下：

【0261】1. 使用根據本發明的方法獲得之電子裝置與使用傳統方法獲得的電子裝置相比，表現出非常高的穩定性和非常長的壽命。

【0262】2. 使用根據本發明的方法獲得之電子裝置表現出高效率，尤其是高發光效率及高外部量子效率。

【0263】3. 可用於本發明之墨劑可使用傳統方法加工，以致於也可達到成本優勢。

【0264】4. 在根據本發明的方法中用的有機功能性材料不受任何特別的限制，使本發明的方法得以被全面性地採用。

【0265】5. 使用本發明方法獲得之層顯示出優異的品質，特別是層的均勻度的方面。

【0266】6. 可用於本發明之墨劑可以使用傳統方法

以非常快速和容易的方式製備，以致於也可以達到成本優勢。

【0267】前文所述優點不會伴隨著其他電子性質的損害。

【0268】應說明的是，本發明所描述之實施例的變化皆落入本發明的範疇內。除非明確地排除，否則在本發明中所揭示之每一技術特徵可以被相同、等同或相似目的之替代特徵替換。據此，除非另有說明，否則本發明中所揭示之每一技術特徵被認為是統稱系列的實例或是等同或相似的技術特徵。

【0269】本發明的所有技術特徵可以以任何方式相互結合，除非某些技術特徵及/或步驟是相互排斥的。這特別適用於本發明的較佳技術特徵。同樣地，非必要組合的技術特徵可被分開地使用(而非以組合方式)。

【0270】此外應當指明的是，許多技術特徵，特別是本發明較佳實施例中該等技術特徵本身是具有創造性的，且不被認為僅僅是本發明實施例中的一部分。對於這些技術特徵，可追加或者替代當前主張的每一發明來尋求獨立的保護。

【0271】本發明所揭示之技術性動作的教示可以被摘要且與其他實例相結合。

【0272】下文係參照實例來更詳盡地解釋本發明，但不限於此。

【0273】

實施例

【0274】

實例 1

【0275】製備一種僅具有藍色像素之具有藍色發光層的裝置，其是藉由真空沉積程序來獲得。陰極的厚度為 100 nm，ETL的厚度為 20 nm，藍色共同層的厚度為 25 nm，藍色 HTL(B-HTL)的厚度為 40 nm，HIL的厚度為 30 nm，ITO陽極的厚度為 50 nm。

【0276】所使用之墨劑組 1 具有以下特徵：

層	墨劑碼	濃度 (g/L)	黏度 (cp)	表面張力 (mN/m)
HIL	MBL3-6300	16	3.6	33
B-HTL	MHL3-2973	8.5	3.3	33

所使用之墨劑為 Merck KGaA 的市售產品

【0277】藉由以下退火溫度來獲得以下裝置

裝置	退火溫度(°C)			λ _{最大值} (nm)	EQE (%) @1000 cd/m ²	LT95 @1,000 cd/m ² (hrs)	註記
	T1	T2	T3				
A	180	210	200	na	na	na	不發光
B	180	230	150	447	7.23	69	裝置中有點暗點
C	180	210	150	447	7.45	216	
D	200	210	150	447	7.54	286	
E	200	200	150	447	7.09	425	
F	200	190	150	447	6.89	495	
G	200	180	150	447	6.42	592	非常好的壽命

【0278】這些數據清楚地顯示，裝置 A 不能提供可接受的性能，而裝置 B 的性能較差。其他裝置具有良好或優

異的性能。

【0279】使用以下方法完成 $\Lambda_{\text{最大值}}$ (nm)、EQE(%)@1000 cd/m²、以及LT95 @ 1,000 cd/m²(hrs)的測量：

【0280】這些裝置是由Keithley 230電壓源提供恆定電壓驅動。使用兩個 Keithley 199 DMM 萬用表 (multimeters)測量裝置上的電壓以及通過裝置的電流。使用SPL-025Y亮度感測器(其為光電二極體與光子濾波器的組合)檢測裝置的亮度。用 Keithley 617電位計測量光電流。在光譜方面，亮度感測器由連接到光譜儀輸入部的玻璃纖維取代。裝置壽命是在給定電流下以初始亮度測量的。接著以校準過的光電二極體來測量隨時間變化的亮度。

【0281】

實例2

【0282】一種如圖1所示的裝置係被製備成具有以下像素特徵：

	紅	綠	藍
陰極 (Al)	100 nm	100 nm	100 nm
ETL	20 nm	20 nm	20 nm
BCL	25 nm	25 nm	25 nm
EML	60 nm	60 nm	-
HTL	20 nm	20 nm	40 nm
HIL	60 nm	30 nm	30 nm
陽極 (ITO)	50 nm	50 nm	50 nm

【0283】所使用之墨劑組1具有以下特徵：
墨劑組 1

層	墨劑碼	濃度 (g/L)	黏度 (cp)	表面張力 (mN/m)
HIL	MBL3-6300	16	3.6	33
RG-HTL	MHL3-1484	5.5	6	38
B-HTL	MHL3-2973	8.5	3.3	33
G-EML	MRE3-2502	19.5	4.7	38
R-EML	MRE3-4067	15.5	4.6	38

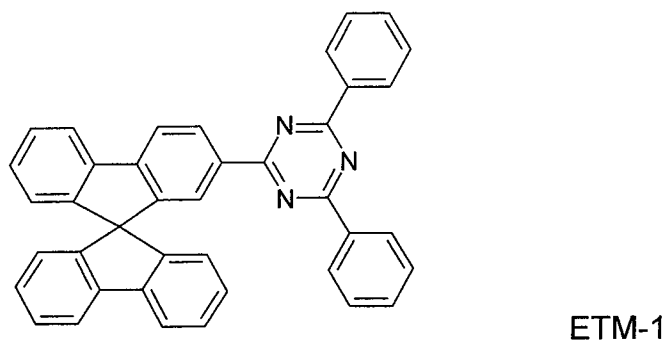
所使用之墨劑為 Merck KGaA 的市售產品

- 【0284】該裝置係如以下所述製備：
- 【0285】在異丙醇中(接著在去離子水中)使用超音波將覆蓋有預先建構的ITO及築邊材料(bank material)之玻璃基板清潔，接著使用氣槍乾燥並隨後在熱盤上以230℃退火2小時。
- 【0286】印刷HIL墨劑並真空乾燥。接著令HIL在空氣中以210℃退火30分鐘。
- 【0287】在用於綠色及紅色裝置的HIL上，將綠色及紅色電洞傳輸層(G-HTL及R-HTL)噴墨印刷、真空乾燥且在氮氣環境中以210℃退火30分鐘。
- 【0288】對於綠色及紅色裝置，亦將綠色及紅色發射層(G-EML和R-EML)噴墨印刷、真空乾燥且在氮氣環境中以140℃下退火10分鐘。對於藍色裝置，將藍色電洞傳輸層(B-HTL)噴墨印刷、真空乾燥且在氮氣環境中以140℃下退火10分鐘。
- 【0289】所有的噴墨印刷程序均在黃光及大氣環境條

件下進行。

【0290】接著將裝置送到真空沉積室中，在該真空沉積室中使用熱蒸發進行共同藍色發射層(BCL)、電子傳輸層(ETL)、電子注入層(EIL)以及陰極(A1)的沉積(參見圖1)。

【0291】在ETL中，ETM-1被用作為電洞阻擋材料。該材料具有以下結構：



【0292】在電子傳輸層(ETL)中使用ETM-1及LiQ的50：50混合物。LiQ是8-羥基喹啉鋰。

【0293】最後，氣相沉積鋁電極。接著在手套箱中將裝置封裝，並在大氣環境下進行物理特性的研究。圖1顯示裝置結構。

【0294】使用前文所述之方法測量以下性能：
裝置性能：

裝置	退火溫度 (°C)			λ _{最大} (nm)	EQE (%) @1000 cd/m ²	LT80 @1,000 cd/m ² (hrs)
	T1	T2	T3			
R	210	210	140	621	16.8	4,700
G	210	210	140	520	17	20,500
B	210	210	140	448	8	740

【 0295】

實 例 3

【 0296】 基本上是重複實例 2，但使用以下墨劑組：

墨劑組 2

層	墨劑碼	濃度 (g/L)	黏度 (cp)	表面張力 (mN/m)
HIL	MBL3-1156	16	3.6	33
RG-HTL	MHL3-6989	7	4.4	33
B-HTL	MHL3-1927	11	3.4	33
G-EML	MGE3-9186	20	4.7	38
R-EML	MRE3-3846	20	4.7	38

所使用之墨劑為 Merck KGaA 的市售產品

【 0297】 使用前文所述之方法測量以下性能。

裝置性能：

裝置	退火溫度 (°C)			$\Lambda_{\text{最大}}$ (nm)	EQE (%) @1000 cd/m ²	LT80 @1,000 cd/m ² (hrs)
	T1	T2	T3			
R	225	225	150	621	16.5	20,000
G	225	225	150	520	17	40,000
B	225	225	180	448	8.2	1,000

【 0298】 本領域技術人員將能夠使用這些描述來生產根據本發明的其他油墨和電子設備，而不需要使用本發明的技術，並且因此可以貫穿所要求保護的範圍來實施本發明。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種用於形成有機EL元件的方法，該有機EL元件具有至少一種包括至少三種不同的層之像素類型，該層包含電洞注入層(HIL)、電洞傳輸層(HTL)、以及發光層(EML)，其中，至少一種像素類型的HIL、HTL以及EML係藉由沉積墨劑來獲得，其中令該等層在該等沉積步驟之後在第一、第二及第三退火步驟中退火，且該第一及第二退火步驟的退火溫度的差值低於 35°C ，較佳低於 30°C ，更佳低於 25°C ，及該第三退火步驟的退火溫度低於該第一及第二退火步驟的退火溫度，其中該第一退火步驟是在該第二退火步驟之前執行，及該第二退火步驟是在該第三退火步驟之前執行，其中第一沉積步驟的退火溫度為至少 180°C 且至多 250°C ，第二沉積步驟的退火溫度為至少 180°C 且至多 250°C ，及第三沉積步驟的退火溫度為至少 120°C 且至多 200°C 。

【請求項2】如請求項1之用於形成有機EL元件的方法，其中，製造具有包括第一像素類型及第二像素類型之至少兩種不同像素類型的有機EL元件，藉由沉積墨劑來獲得兩種像素類型的HIL和HTL以及至少一種像素類型的EML，且藉由同時施加墨劑來沉積兩種像素類型的至少一層，較佳地製造具有至少三種不同像素類型的有機EL元件，藉由沉積墨劑來獲得所有像素類型的HIL與HTL以及至少一種像素類型的EML，且藉由同時施加墨劑來沉積所有像素類型的至少一層。

【請求項 3】如請求項 2 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，所有該像素類型包括 HIL，且用於獲得 HIL 的墨劑包含有機溶劑，較佳地用於獲得 HIL 的該墨劑包含至少 50 重量 % 的一或多種有機溶劑。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，所有該像素類型包括 HIL，且所有像素類型的 HIL 係藉由沉積墨劑、及同時乾燥和退火來製備，其中該退火步驟是在退火溫度為 T1 下執行。

【請求項 5】如請求項 1 至 3 中任一項之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，該 EL 元件具有三種不同的像素類型，其包括第一像素類型、第二像素類型及第三像素類型，且該第二像素類型及該第三像素類型的 HTL 係藉由沉積墨劑、及同時乾燥和退火來製備，其中該退火步驟是在退火溫度為 T2 下執行。

【請求項 6】如請求項 1 至 3 中任一項之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，該第一像素類型的 HTL 及該第二像素類型的 EML 係藉由沉積墨劑、及同時乾燥和退火來製備，其中該退火步驟是在退火溫度為 T3 下執行。

【請求項 7】如請求項 1 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，該第一沉積步驟的退火溫度為至少 190℃，更佳為至少 200℃。

【請求項 8】如請求項 1 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，該第二沉積步驟的退火溫度為至少 190℃，更佳為至少 200℃。

【請求項 9】如請求項 1 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，該第三沉積步驟的退火溫度為至少 140℃，更佳為至少 150℃。

【請求項 10】如請求項 1 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，該第一沉積步驟的退火溫度為至多 240℃，更佳為至多 230℃。

【請求項 11】如請求項 1 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，該第二沉積步驟的退火溫度為至多 240℃，更佳為至多 230℃。

【請求項 12】如請求項 1 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，該第三沉積步驟的退火溫度為至多 190℃，更佳為至多 180℃。

【請求項 13】如請求項 1 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，至少一層在沉積步驟中的退火期間交聯；更佳是至少兩層在沉積步驟的退火期間交聯。

【請求項 14】如請求項 1 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，在第一步驟中形成 HIL，在第二步驟中形成 HTL，且在第三步驟中形成 EML，其中 HIL 在 HTL 前形成，且 HTL 在 EML 前形成。

【請求項 15】如請求項 1 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，在進行退火步驟之前，將該墨劑乾燥，且該乾燥步驟是在減壓下進行。

【請求項 16】如請求項 1 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，藉由沉積墨劑所獲得之至少一層為噴墨印刷

者。

【請求項 17】如請求項 1 之用於形成有機 EL 元件的方法，其中，藉由真空沉積技術來沉積共同層。

【發明圖式】

圖 1

