

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96/20419

※申請日期：96.6.6

※IPC 分類：C07C 21/61,

21/57,

15/20,

C09K 11/06

一、發明名稱：(中文/英文)

用於有機活性物質之沈積之液體組合物

LIQUID COMPOSITION FOR DEPOSITION OF ORGANIC ACTIVE
MATERIALS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 丹尼斯 戴蒙 瓦克爾
WALKER, DENNIS DAMON
2. 保羅 安東尼 聖
SANT, PAUL ANTHONY
3. 史蒂芬 所瑞區
SORICH, STEPHEN
4. 查爾斯 道格拉斯 麥菲森
MACPHERSON, CHARLES DOUGLAS
5. 艾伯特 葛納家
GOENAGA, ALBERTO

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 加拿大 CANADA
3. 美國 U.S.A.
4. 加拿大 CANADA
5. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年06月05日；11/758,247

2.

☒ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年06月05日；60/811,004

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本揭示內容大體係關於用於有機活性物質之液體沈積之組合物。

【先前技術】

有機電子裝置在近年來已引起越來越多之關注。有機電子裝置之實例包括有機發光二極體(OLED)。OLED由於其高功率轉化效率及低加工成本因而對於顯示器應用係有前途的。當製造全色顯示器時，可將各顯示器像素分為三個子像素，其各發射三原色中之一種：紅、綠及藍。多種沈積技術可用於形成OLED中所用之層。已越來越多地使用液體沈積技術，諸如印刷。

用於印刷層之技術包括噴墨印刷及連續印刷。噴墨印刷有分配精確液體量之能力，因而已廣泛地用於形成全色OLED顯示器。噴墨印刷將液體作為液滴來分配。連續印刷剛開始用於印刷電子裝置之層。連續印刷可使用具有噴嘴之印刷頭來進行。該噴嘴之直徑可在大致10至50微米之範圍內。

然而，在任何液體沈積方法中，一層之沈積可能破壞先前沈積之層。此對於三種子像素色彩之沈積可能成為問題。

【發明內容】

本發明提供一種組合物，其包含至少一種分散於液體介質中之有機活性物質，該液體介質包含5至35重量%之具

有高於 160°C 之沸點的第一液體及65至95重量%之具有低於 130°C 之沸點的第二液體。

在一實施例中，該第一液體為液體組合物，其中各液體具有高於約 170°C 之沸點。

在一實施例中，該第二液體為液體組合物，其中各液體具有低於約 130°C 之沸點。

在另一實施例中，該組合物包含電致發光材料。在另一實施例中，該組合物包含電致發光材料及主體材料。

在另一實施例中，該組合物包含一活性層。

在另一實施例中，一電子裝置包含一活性層，該活性層包含該組合物。

前述之一般描述及以下之詳細描述僅為示範性及解釋性的，而並非限制如隨附申請專利範圍所界定之本發明。

【實施方式】

以上已描述多個態樣及實施例且其僅為示範性而非限制性的。在閱讀此說明書之後，熟習此項技術者將瞭解在不偏離本發明範疇之情況下其他態樣及實施例係可能的。

自以下詳細描述及申請專利範圍將顯而易見任何一或多個實施例之其他特點及益處。該詳細描述首先陳述術語之定義及解釋，接著陳述液體材料、活性物質、有機電子裝置且最終陳述實例。

1. 術語之定義及解釋

在陳述以下所述之實施例的細節之前，先定義或闡明一些術語。

當用於涉及材料或層時，術語"活性"意欲意謂呈電活性、光敏性或生物活性，且響應刺激(諸如電磁場、電位、太陽能輻射、生物刺激場或其任意組合)而展現預先確定之活性的材料。

術語"光敏性"意欲意謂任何展現電致發光或光敏性之材料。

術語"分散於液體介質中"意欲意謂形成均一組合物。該術語涵蓋溶液、分散液及懸浮液或乳液之形成。

術語"聚合物"意欲意謂具有至少一種重複單體單元之材料。該術語包括僅具有一種單體單元之均聚物，及具有兩種或兩種以上不同單體單元之共聚物。在一實施例中，聚合物具有至少5種重複單元。

術語"芳基"意欲意謂衍生自芳族化合物之取代基。術語"芳族化合物"意欲意謂包含至少一個具有非定域 π 電子之不飽和環基團的有機化合物。該術語意欲涵蓋僅具有碳原子及氫原子之芳族化合物，及其中該環基團內之一或多個碳原子已經其他原子(諸如氮原子、氧原子、硫原子或其類似原子)置換的雜芳族化合物。

術語"烯基"意欲意謂具有一或多個碳-碳雙鍵之衍生自烴的基團。

除非另外指出，否則所有基團均可為未經取代的或經取代的。在一實施例中，取代基包括鹵基、烷基及氰基。除非另外指出，否則所有基團在可能情況下均可為直鏈、支鏈或環狀。

如本文所使用之術語"包含"、"包括"、"具有"或其任何其他變體意欲涵蓋非排斥性包括物。舉例而言，包含一系列元件之製程、方法、物品或裝置未必僅限於彼等元件，而可能包括未清楚列出的或此製程、方法、物品或設備固有的其他元件。此外，除非清楚地作出相反陳述，否則"或"係指包含性或而非排斥性或。舉例而言，條件A或B係由以下任何一者滿足：A係真(或存在)且B係假(或不存在)，A係假(或不存在)且B係真(或存在)，及A與B兩者均係真(或存在)。

同樣，"一"之用法用於描述本文中所述之元件及組件。此僅出於便利性而進行且給出本發明之範疇之一般意義。應將此描述理解為包括"一"或至少"一"，且單數亦包括複數，除非明顯有其它含義。

對應於元素週期表內之行的族數使用如CRC Handbook of Chemistry and Physics，第81版(2000-2001)中所見之"新符號"慣例。

除非另外定義，否則本文中所使用之所有技術及科學術語均具有如熟習本發明所屬之此項技術者通常所瞭解之相同含義。儘管與本文中描述之方法及材料類似或相當之方法及材料可用於本發明之實施例的實施或測試，但在下文中描述合適之方法及材料。本文中提及之所有公開案、專利申請案、專利案及其他參考文獻之全文以引用之方式併入本文中，除非在相反之狀況中引用特定頁，本說明書(包括定義)將控制此狀況。另外，材料、方法及實例僅為

說明性的而不意欲為限制性的。

對於本文中未描述之範圍，許多有關具體材料、處理操作及電路之細節為習知的，且可見於有機發光二極體顯示器、光偵測器、光伏打及半導體構件技術範圍內之課本及其他來源中。

2. 液體材料

液體介質包含作為較高沸點組份之第一液體及作為較低沸點組份之第二液體。

第一液體具有高於約 160°C 之沸點。在一實施例中，該沸點高於約 170°C 。在一實施例中，第一液體為芳族液體。在一實施例中，第一液體係選自經低碳烷基取代之苯甲醚。在一實施例中，第一液體為具有一個、兩個或三個甲基取代基之苯甲醚。在一實施例中，第一液體為二甲基苯甲醚。

在一實施例中，第一液體為液體組合物，其中各液體具有高於約 170°C 之沸點。

在一實施例中，第一液體以約5至35重量%之濃度存在於液體介質中。在一實施例中，第一液體為10至20重量%。

第二液體具有低於約 130°C 之沸點。在一實施例中，該沸點低於約 120°C 。在一實施例中，第二液體為芳族液體。在一實施例中，第二液體係選自苯及其衍生物以及甲苯及其衍生物。在一實施例中，第二液體係選自氟苯、二氟苯、甲苯及三氟甲苯。在一實施例中，第二液體為甲

苯。

在一實施例中，第二液體為液體組合物，其中各液體具有低於約130°C之沸點。

在一實施例中，第二液體以約65至95重量%之濃度存在於液體介質中。在一實施例中，第二液體為80至90重量%。

3. 有機活性物質

有機活性物質為電活性、光敏性或生物活性之物質。有機活性物質之實例包括(但不限於)電荷傳輸材料、導體材料及半導體材料。當涉及層、材料、構件或結構時，術語"電荷傳輸"意欲意謂該層、材料、構件或結構促進該電荷以相對效率及較小電荷損失經由該層、材料、構件或結構之厚度進行遷移。

在一實施例中，活性材料為光敏性材料。在一實施例中，活性材料為電致發光材料。電致發光("EL")材料包括小分子有機螢光化合物、螢光及磷光金屬錯合物、共軛聚合物及其混合物。螢光化合物之實例包括(但不限於)芘、芘、紅螢烯、香豆素、其衍生物及其混合物。金屬錯合物之實例包括(但不限於)金屬螯合類芞辛化合物，例如參(8-羥基醌酸酯基)鋁(Alq3)；環金屬化銦及鉑電致發光化合物，諸如銦與苯基吡啶、苯基喹啉、苯基異喹啉或苯基嘧啶配位體之錯合物，其係如Petrov等人，美國專利第6,670,645號及公開的PCT申請案WO 03/063555及WO 2004/016710中所揭示；及在(例如)公開的PCT申請案

WO 03/008424、WO 03/091688及WO 03/040257中所述之有機金屬錯合物；及其混合物。共軛聚合物之實例包括(但不限於)聚(伸苯基伸乙烯基)、聚萘、聚(螺環雙萘)、聚噻吩、聚(對伸苯基)、其共聚物及其混合物。

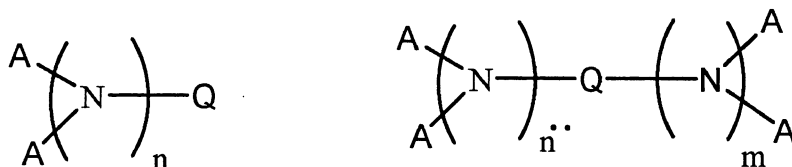
在一些實施例中，EL材料與主體材料一同存在。在一些實施例中，主體為載荷材料。在EL/主體系統中，EL材料可為小分子或聚合物，而主體可獨立地為小分子或聚合物。

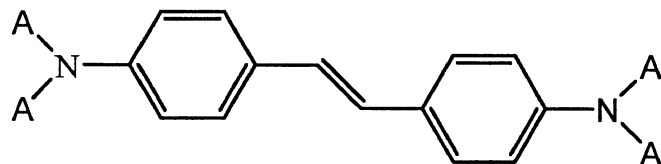
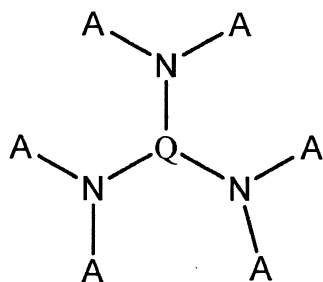
在一些實施例中，EL材料為銨之環金屬化錯合物。在一些實施例中，該錯合物具有兩個選自苯基吡啶、苯基喹啉及苯基異喹啉之配位體，且第三配位體為 β -二烯醇化物。該等配位體可為未經取代的或經F、D、烷基、CN或芳基取代。

在一些實施例中，EL材料為選自由下列各物組成之群的聚合物：聚(伸苯基伸乙烯基)、聚萘及聚螺環雙萘。

在一些實施例中，EL材料係選自由下列各物組成之群：非聚合螺環雙萘化合物及丙二烯合萘化合物。

在一些實施例中，EL材料為具有芳基胺基團之化合物。在一實施例中，EL材料係選自以下各式：





其中：

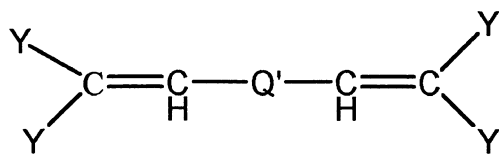
A在各情況下為相同的或不同的，且為具有3至60個碳原子之芳基；

Q為單鍵或具有3至60個碳原子之芳基；

n及m獨立地為1至6之整數。

在上式之一實施例中，在各式中A及Q中之至少一者具有至少三個稠環。在一實施例中，m及n等於1。在一實施例中，Q為苯乙烯基或苯乙烯基苯基。

在一實施例中，EL材料具有下式：



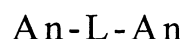
其中：

Y在各情況下為相同的或不同的，且為具有3至60個碳原子之芳基；

Q'為芳基、二價三苯胺殘基或單鍵。

在一實施例中，主體為雙稠環芳族化合物。

在一實施例中，主體為蒽衍生物化合物。在一實施例中該化合物具有下式：



其中：

An為蒽部分；

L為二價連接基團。

在該式之一實施例中，L為單鍵、-O-、-S-、-N(R)-或芳基。在一實施例中，An為單苯基蒽基或二苯基蒽基部分。

在一實施例中，主體具有下式：

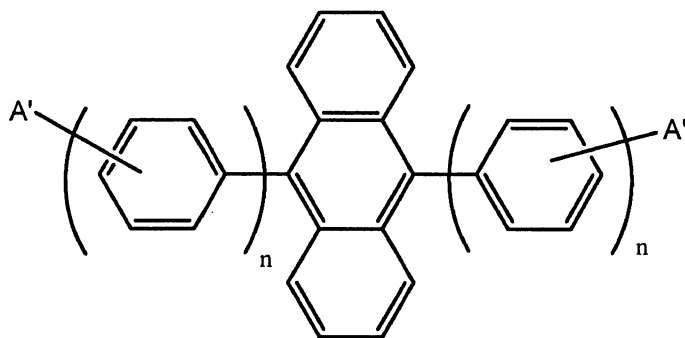


其中：

An為蒽部分；

A為芳基。

在一實施例中，主體具有下式：

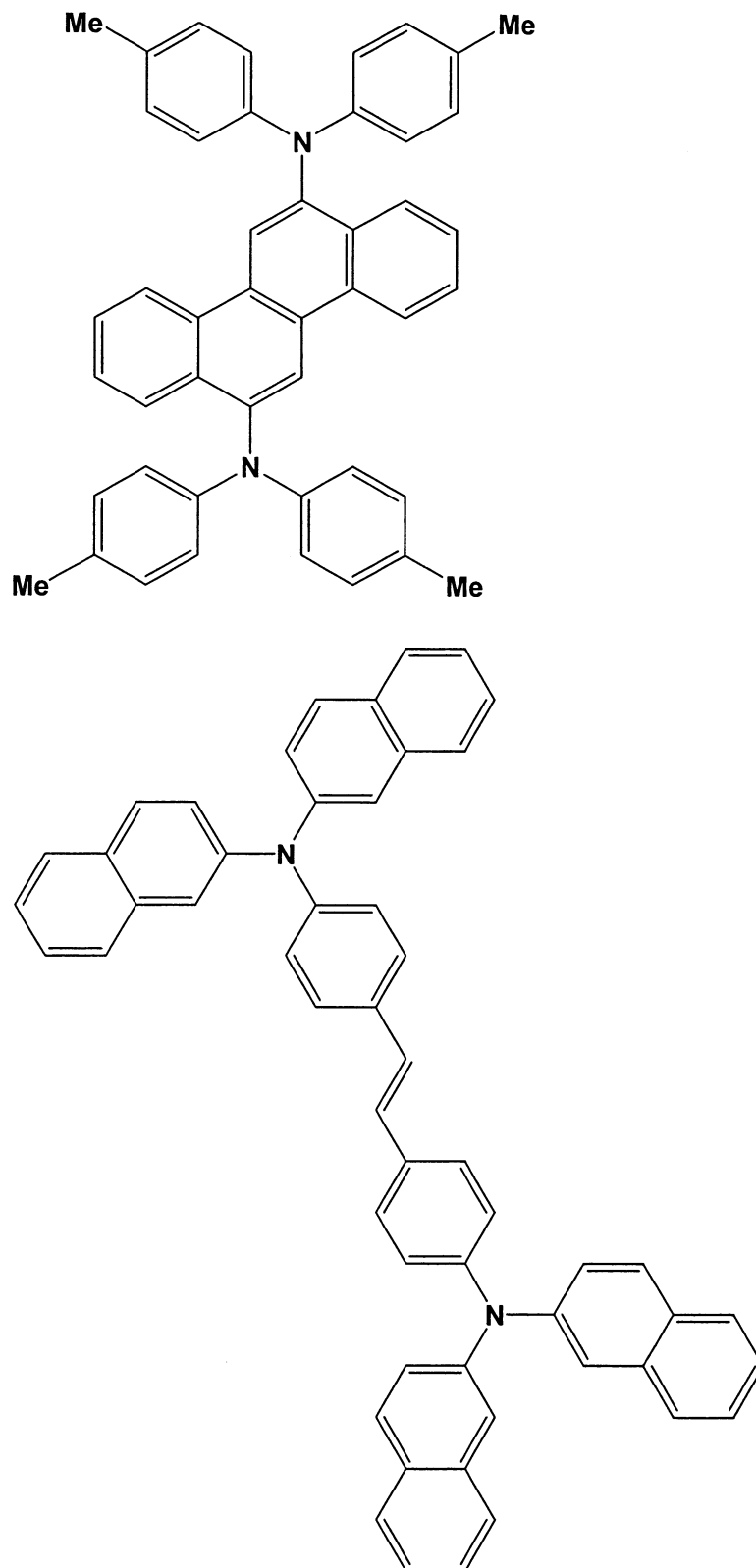


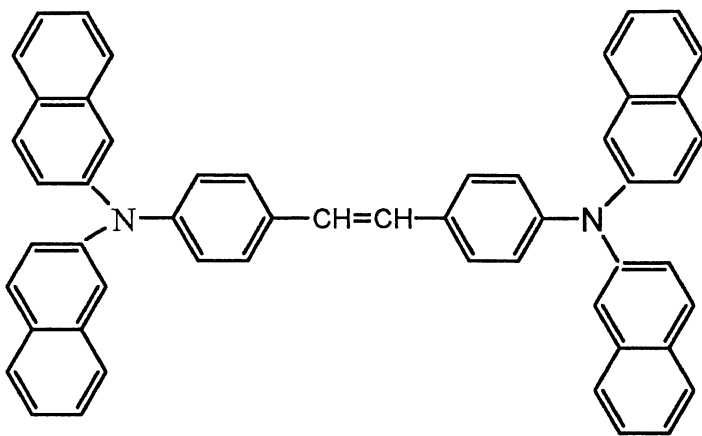
其中：

A'在各情況下為相同的或不同的，且為芳基或烯基；

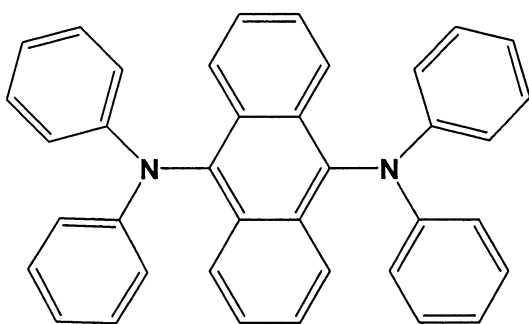
n在各情況下為相同的或不同的，且為1至3之整數。

藍色EL材料之一些特定實例為：



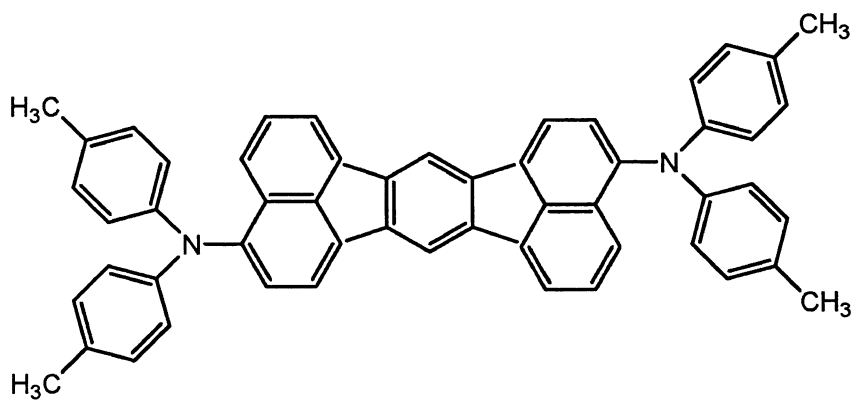


綠色EL材料之一實例為：

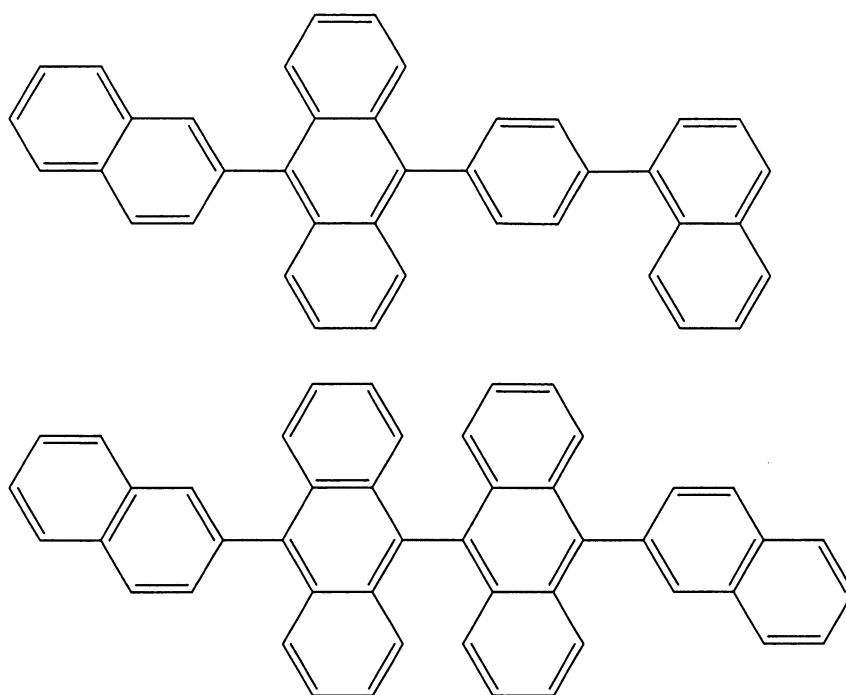


該綠色EL化合物亦可具有一或多個甲基取代基。

紅色EL材料之一實例為：



主體材料之一些實例為：



4. 有機電子裝置

本文所述之有機活性物質之液體組合物可用於在任何類型之電子裝置中形成層。該等組合物有利地用於在不破壞先前形成之層的情況下形成層。術語"層"與術語"薄膜"可交換使用且係指覆蓋所要區域之塗層。該術語不受大小限制。舉例而言，在電子顯示器中，該區域可大至整個裝置或小至一特定功能性區域(諸如一實際可視顯示器)或小至一單子像素。該等層可藉由任何習知液體沈積技術形成，其包括連續及不連續技術。連續沈積技術包括(但不限於)旋轉塗佈、凹板印刷式塗佈、簾式塗佈、浸漬塗佈、狹縫型擠壓式塗佈、噴霧塗佈及連續噴嘴塗佈。不連續沈積技術包括(但不限於)噴墨印刷、凹板印刷及網板印刷。

有機電子裝置之實例包括(但不限於)：(1)將電能轉化為輻射之裝置(例如，發光二極體、發光二極體顯示器、二

極體雷射器或電燈分電盤)，(2)使用電子方法偵測信號之裝置(例如，光偵測器、光導電池、光電阻、光開關、光電晶體、光電管、紅外("IR")偵測器或生物感應器)，(3)將輻射轉化為電能之裝置(例如，光伏打裝置或太陽能電池)，(4)包括一或多個包括一或多個有機半導體層之電子組件的裝置(例如，電晶體或二極體)或項目(1)至(4)中裝置之任意組合。本文中所述之固體導體聚合物組合物可用於在該等裝置中形成任何導體層或半導體層。

有機發光二極體(OLED)為包含能夠電致發光之有機層的有機電子裝置。含有導電聚合物之OLED可具有以下組態：

陽極/緩衝層/EL材料/陰極

陽極通常為任何透明且具有將電洞注射至EL材料中之能力的材料，諸如氧化銦/錫(ITO)。視情況將陽極支撐於一玻璃或塑膠基板上。EL材料包括螢光化合物、螢光及磷光金屬錯合物、共軛聚合物及其混合物。陰極通常為任何具有將電子注射至EL材料中之能力的材料(諸如，Ca或Ba)。

在一實施例中，使紅、綠及藍之子像素色彩中之至少一者自液體組合物中沈積，該液體組合物包含分散於液體介質中之EL材料，其中該液體介質包含5至35重量%之具有高於160°C之沸點的第一液體及65至95重量%之具有低於130°C之沸點的第二液體。在一實施例中，該等子像素色彩中之至少兩者自液體介質中沈積，其中該液體介質包含5至35重量%之具有高於160°C之沸點的第一液體及65至95

重量%之具有低於130°C之沸點的第二液體。

實例

在以下實例中將進一步描述本文中所述之概念，該等實例並不限制申請專利範圍中所述之本發明的範疇。

實例1

應注意，並非以上在一般描述中或實例中所述之所有活動皆為必需的，特定活動之一部分可能並非必需的，且除所述之彼等活動之外可執行一或多個其他活動。此外，列舉活動之次序未必為執行該等活動之次序。

在前述說明書中，已參照特定實施例描述了概念。然而，一般技術者應瞭解，在不偏離如以下申請專利範圍中所闡明之本發明範疇的情況下，可進行各種修改與改變。因此，應在說明性而非限制性之意義上看待本說明書及該等圖式，且所有該等修改意欲包括於本發明之範疇內。

上文已關於特定實施例描述了益處、其他優勢及問題之解決方法。然而，不應將該等益處、優勢、問題之解決方法及任何可致使任何益處、優勢或解決方法發生或變得更明確的特徵視為任意或所有申請專利範圍之關鍵、必需或本質之特徵。

應瞭解，為清楚起見，本文中在獨立的實施例之上下文所述之特定特徵亦可在單個實施例中組合提供。相反，為簡潔起見，在單個實施例之上下文所述之各種特徵亦可獨立地或以任何子組合來提供。此外，對以範圍表示之值的引用包括在該範圍內之各個及每一個值。

五、中文發明摘要：

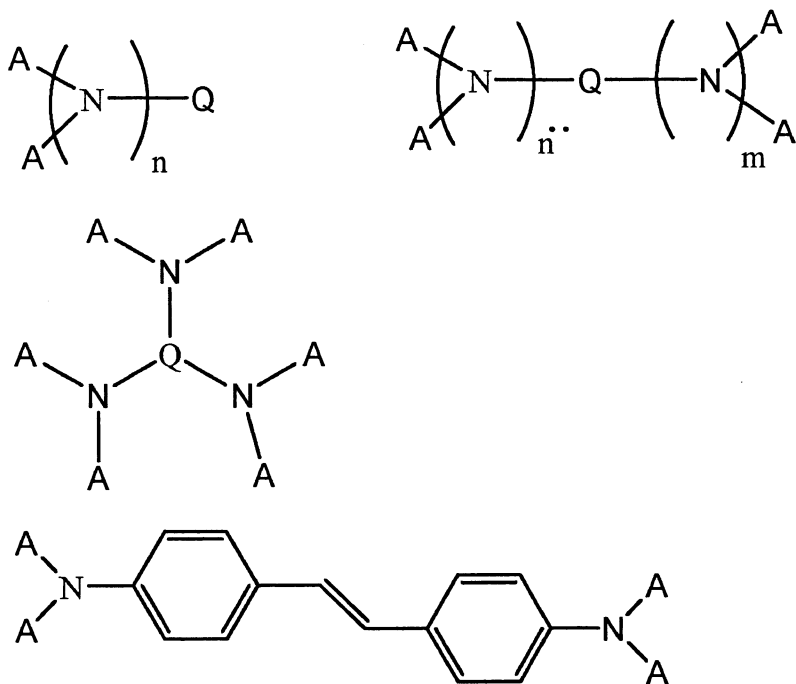
本發明提供一種用於有機活性物質之液體沈積之組合物。在該組合物中，該有機活性物質係分散於液體介質中。該液體介質係由5至35重量%之具有高於160℃沸點的第一液體及65至95重量%之具有低於130℃沸點的第二液體組成。

六、英文發明摘要：

There is provided a composition for the liquid deposition of organic active materials. In the composition the organic active material is dispersed in a liquid medium. The liquid medium is made up of 5-35% by weight of a first liquid having a boiling point greater than 160°C and 65-95% by weight of a second liquid having a boiling point less than 130°C.

十、申請專利範圍：

1. 一種組合物，其包含至少一種分散於液體介質中之有機活性物質，該液體介質包含5至35重量%之具有高於160℃之沸點的第一液體及65至95重量%之具有低於130℃之沸點的第二液體。
2. 如請求項1之組合物，其中該有機活性物質為光敏性材料。
3. 如請求項1之組合物，其中該第一液體為芳族化合物。
4. 如請求項3之組合物，其中該第一液體為經低碳烷基取代之苯甲醚。
5. 如請求項4之組合物，其中該第一液體係選自由下列各物組成之群：甲基苯甲醚、二甲基苯甲醚及三甲基苯甲醚。
6. 如請求項1之組合物，其中該第一液體及該第二液體為芳族化合物。
7. 如請求項3之組合物，其中該第二液體亦為芳族化合物。
8. 如請求項1之組合物，其中該第二液體係選自由下列各物組成之群：氟苯、二氟苯、甲苯及三氟甲苯。
9. 如請求項1之組合物，其中該有機活性物質包含電致發光化合物及主體化合物。
10. 如請求項9之組合物，其中該電致發光化合物係選自以下各式：

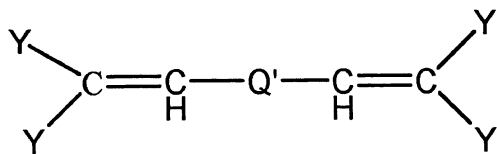


其中：

A在各情況下為相同的或不同的，且為具有3至60個碳原子之芳基；

Q為單鍵或具有3至60個碳原子之芳基；

n及m獨立地為1至6之整數；及

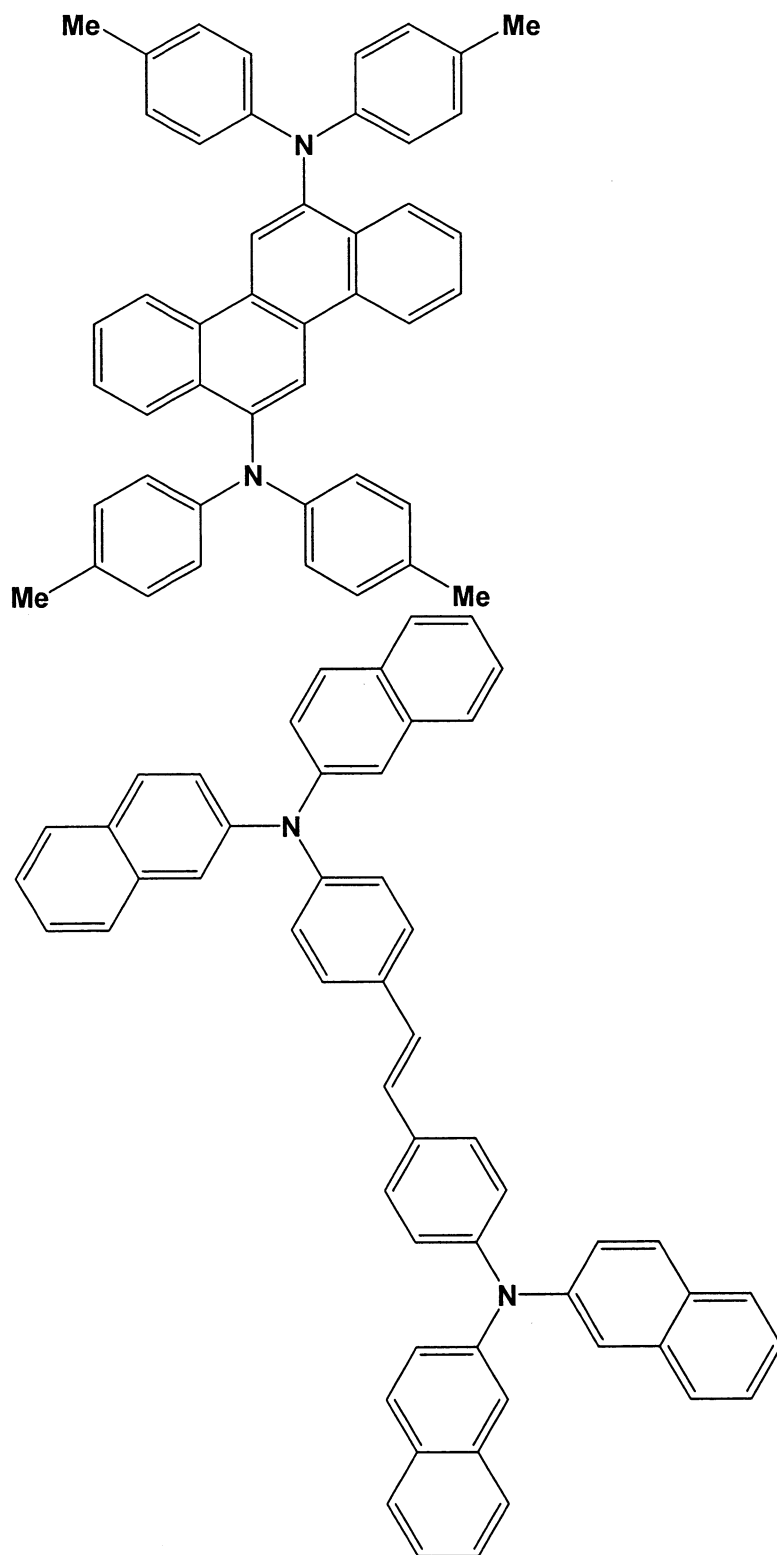


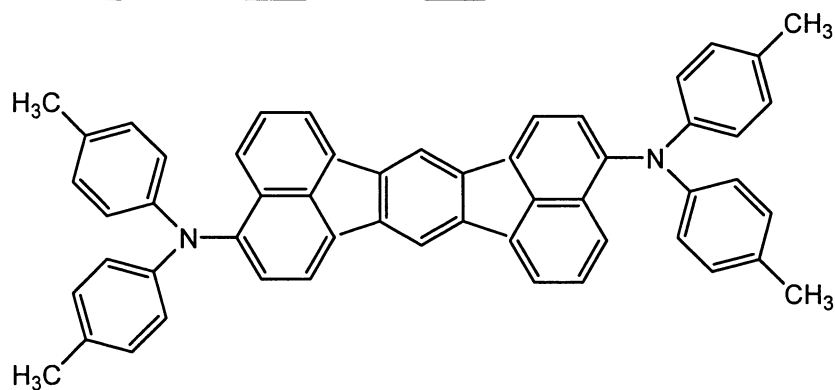
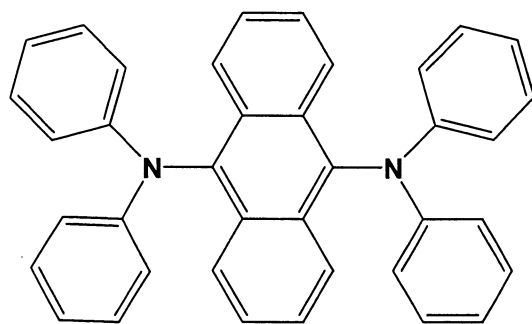
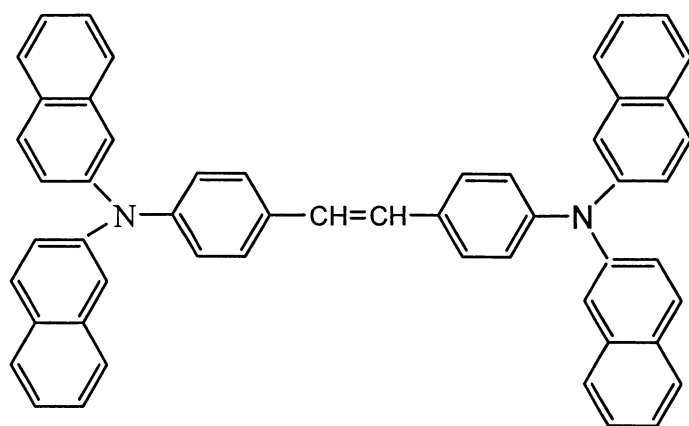
其中：

Y在各情況下為相同的或不同的，且為具有3至60個碳原子之芳基；

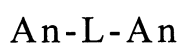
Q'為芳基、二價三苯胺殘基或單鍵。

11. 如請求項10之組合物，其中該電致發光化合物為以下化合物中之一者：





12. 如請求項9之組合物，其中該主體化合物具有下式：



其中：

An為蒽部分；

L為二價連接基團。

13. 如請求項9之組合物，其中該主體化合物具有下式：

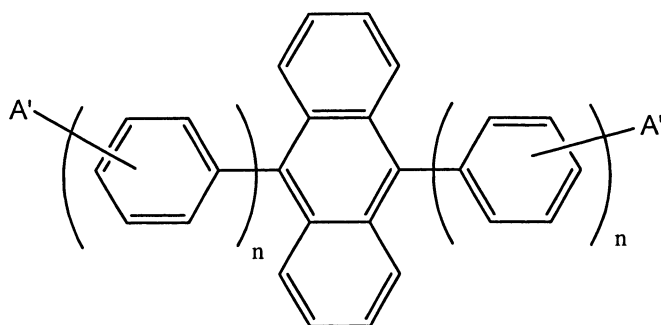


其中：

An為蒽部分；

A為芳基。

14. 如請求項9之組合物，其中該主體化合物具有下式：

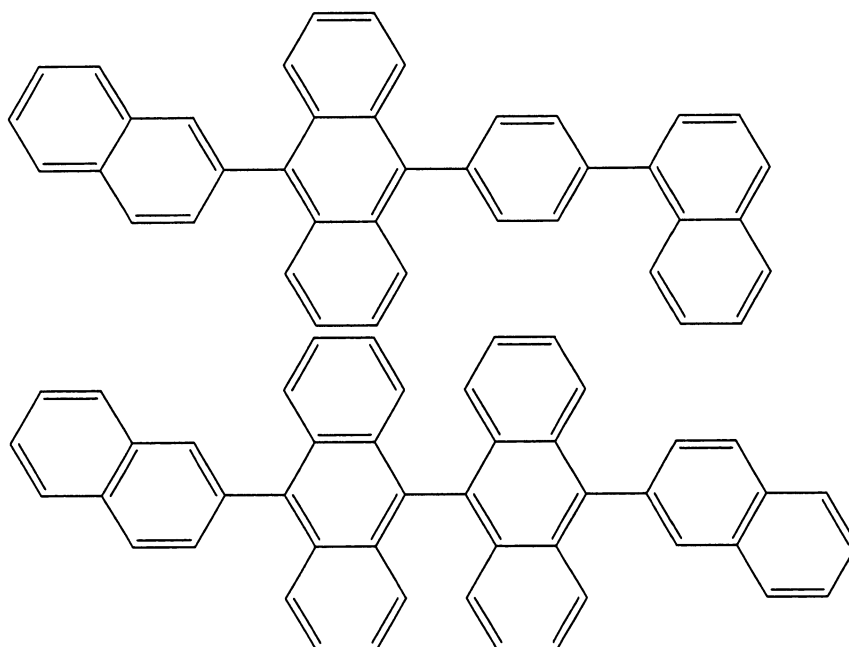


其中：

A'在各情況下為相同的或不同的，且為芳基或烯基；

n在各情況下為相同的或不同的，且為1至3之整數。

15. 如請求項9之組合物，其中該主體化合物為以下化合物中之一者：



16. 如請求項1之組合物，其中該第一液體為液體組合物，其中各液體具有高於170°C之沸點。

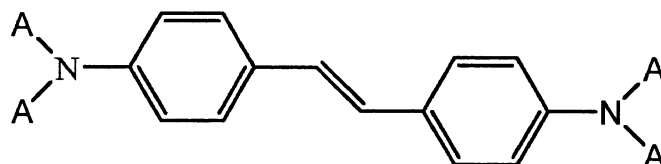
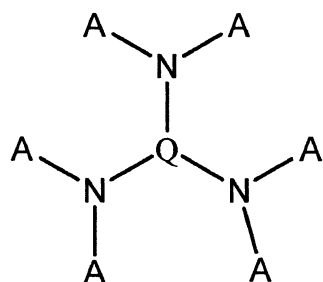
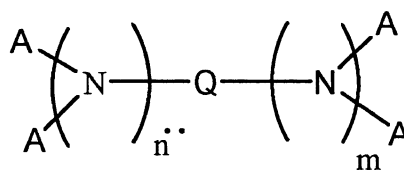
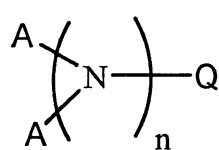
17. 如請求項1之組合物，其中該第二液體為液體組合物，
其中各液體具有低於130°C之沸點。
18. 一種活性層，其包含如請求項1之組合物。
19. 一種裝置，其包含一包含如請求項1之組合物的活性層。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



An-L-An