



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101535445 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 03

(21) 申请号 200780042309. 5

(22) 申请日 2007. 10. 03

(30) 优先权数据

0620046. 3 2006. 10. 10 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 05. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2007/003746 2007. 10. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02008/043979 EN 2008. 04. 17

(73) 专利权人 CDT 牛津有限公司

地址 英国剑桥

专利权人 住友化学株式会社

(72) 发明人 R·威尔逊

(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 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/00 (2006. 01)

H05B 33/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 20050038223 A1, 2005. 02. 17, 说明书第
1 页第 19-24 段, 第 2 页第 35 段, 第 5 页第 4 段至

第 6 页第 50 段, 第 6 页第 0 段至 63 段, 第 17 页第
200 段至第 18 页第 201 段.

CN 1585580 A, 2005. 02. 23, 权利要求 1-19.

CN 1671819 A, 2005. 09. 21, 说明书第 1 页第
4 段, 第 10 页倒数第 1 段至第 35 页第 3 段, 第 38
页第 3-4 段, .

WO 2006067508 A1, 2006. 06. 29, 说明书第 3
页第 4 段至第 4 页第 2 段, 第 6 页第 3 段, 第 8 页
第 4 段, 第 10 页第 3 段至第 11 页第 2 段, 第 13 页
第 1-5 段, 第 16 页第 2-3 段, 第 17 页第 1 段, 第 18
页第 5 段, 第 19 页倒数第 1 段至第 24 页第 2 段,
第 32 页第 4 段至第 37 页第 1 段, 实施例 1, 3.

审查员 周国营

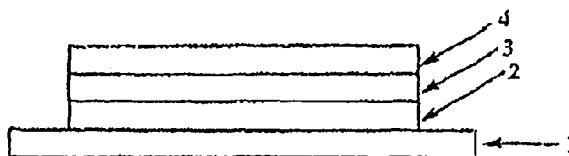
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

光发射器件

(57) 摘要

在有机光发射器件中使用的组合物, 该组合物包括荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料。

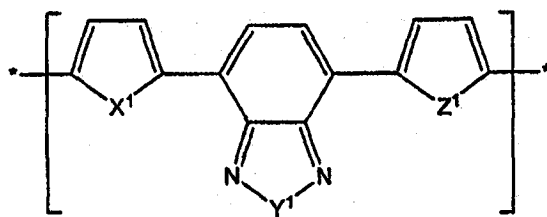


1. 在有机光发射器件中使用的组合物,该组合物包括荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料,其中该组合物进一步包括具有不同颜色的进一步的有机光发射材料;并且其中在该组合物内,相对于进一步的光发射材料,以小于 5wt% 的浓度提供荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料。

2. 权利要求 1 的组合物,其中荧光有机光发射材料是聚合物。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中荧光有机光发射材料是荧光红色发射材料。

4. 权利要求 3 的组合物,其中荧光红色发射材料包括含式 (8) 的任选取代的重复单元的聚合物:



(8)

其中 X^1 、 Y^1 和 Z^1 各自独立地为 O、S、 CR_2 、 SiR_2 或 NR, 和每一 R 独立地为烷基、芳基或 H。

5. 权利要求 4 的组合物,其中 X^1 、 Y^1 和 Z^1 各自独立地为 O 或 S。

6. 权利要求 4 的组合物,其中 X^1 、 Y^1 和 Z^1 各自为 S。

7. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中磷光有机光发射材料是有机金属络合物。

8. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中磷光有机光发射材料是磷光红色发射材料。

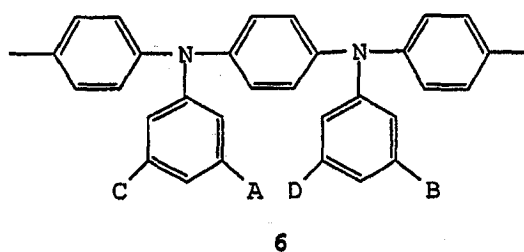
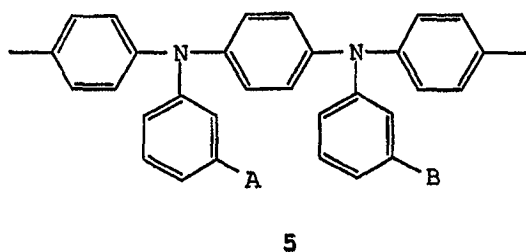
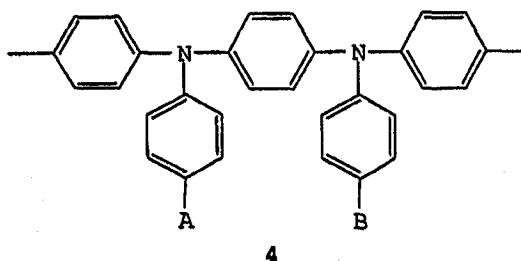
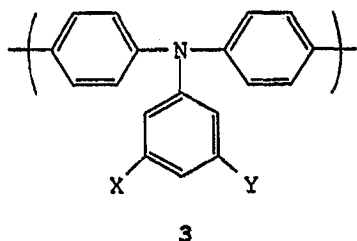
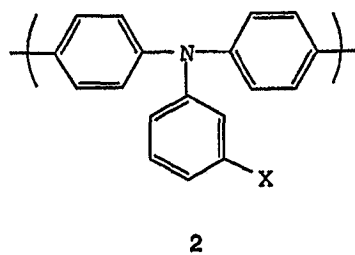
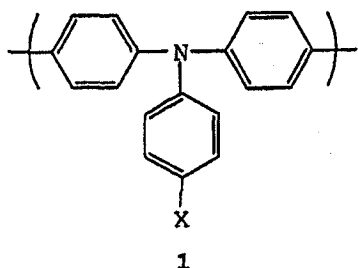
9. 权利要求 8 的组合物,其中磷光红色发射材料是被一个或更多个增溶基团取代的三(苯基异喹啉)铱(III)。

10. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中荧光有机光发射材料和磷光有机光发射材料以在混合物内一起共混的单独材料形式提供,或者彼此化学键合。

11. 权利要求 1 的组合物,其中进一步的有机光发射材料以在混合物内与荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料一起共混的单独材料形式提供,或者化学键合到荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料之一或二者上。

12. 权利要求 1 的组合物,其中进一步的有机光发射材料是蓝色荧光材料。

13. 权利要求 12 的组合物,其中蓝色荧光材料包括含式 1-6 任何一个或更多个的任选取代的重复单元的聚合物:



其中 X、Y、A、B、C 和 D 独立地选自 H 或取代基,和重复单元 1-6 中任何两个苯基可通过直接的化学键或者通过二价部分来连接。

14. 权利要求 13 的组合物,其中所述二价部分为杂原子。

15. 权利要求 13 的组合物,其中所述二价部分为 O 或 S。

16. 权利要求 1 的组合物,其中在组合物内,相对于进一步的光发射材料,以小于 1wt% 的浓度提供荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料。

17. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中该组合物为白色发射组合物。

18. 权利要求 17 的组合物,其中白色发射组合物具有相当于在 3000-9000K 下黑体发射的光的 CIE x 坐标和 CIE y 坐标为通过黑体发射的所述光的 CIE y 坐标在 0.05 以内。

19. 权利要求 1 或 2 的组合物,进一步包括有机空穴传输材料和 / 或有机电子传输材料。

20. 一种有机光发射器件,它包括阳极 ; 阴极 ; 和在阳极与阴极之间的有机光发射区域,所述区域包括荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料,

其中有机光发射区域包括权利要求 1-16 任何一项的组合物。

21. 权利要求 20 的有机光发射器件,其中在同一层内提供荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料。

22. 权利要求 20 或 21 的有机光发射器件,其中在驱动过程中,在来自有机光发射器件的发射下降到其起始亮度一半的时间段内,它能发射色移小于 0.02CIE 坐标的白光。

23. 权利要求 22 的有机光发射器件,其中在驱动过程中,在来自有机光发射器件的发射下降到其起始亮度一半的时间段内,色移小于 0.015CIE 坐标。

24. 权利要求 23 的有机光发射器件,其中在驱动过程中,在来自有机光发射器件的发

射下降到其起始亮度一半的时间段内,色移小于 0.013CIE 坐标。

光发射器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光发射器件和在制备有机光发射器件中使用的组合物。

背景技术

[0002] 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。阴极注入电子到发光区域内和阳极注入空穴。电子和空穴结合,生成光子。

[0003] 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 覆盖 ITO 涂布的衬底,并施加低功函金属的阴极材料 4,例如钡,并任选地采用铝的覆盖层(未示出)。可将其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。

[0004] 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,但还能可靠地生产和稳定使用的 OLED。

[0005] 也可在照明应用中使用 OLED,例如平板显示器的背景光。此处,对生产发射白光的 OLED 尤其感兴趣。然而,尽管提出了制备能产生 CIE (Commission Internationale d'Eclairage) 坐标近似于白光的光的 OLED,但本申请人意识到这种 OLED 无法成功地制造以供实际使用。

[0006] US5683823 涉及具有荧光发射层的电致发光器件,所述荧光发射层包括分散在蓝绿色区域内发光的荧光主体材料中的荧光红色发射材料,以便所产生的光据说基本上为白色。

[0007] US6127693 提供一种发光二极管(LED),它可发射近白光。器件中的有机发光层含有荧光蓝色发光的聚(对亚苯基亚乙烯基)和荧光红色发光的烷氧基取代的 PPV 衍生物的共混物,以便 LED 可发射类似太阳光的黄白光。

[0008] Chen 等人在 Polymer Preprints, 41, 835 (2000) 中公开了发光二极管,认为它将发射白光。公开了双层器件,所述双层器件包括与通过电荷捕获来发射红光的交联的空穴传输层相邻的掺杂的蓝绿色聚合物层。蓝色/绿色层由用绿色荧光染料 pyromethane 546 (Py546) 掺杂的 9,9-双(2'-乙基己基)聚芴 (DEHF) 组成。要求存在绿色掺杂剂染料,以实现在蓝色、绿色和红色内三种不同发射光的组合形式报道的白色发射。

[0009] US2005/013289 据说提供一种白光有机发光器件。具有蓝色发光性能的主体和具有橙色与红色发光性能之一的客体被掺杂到发射层内。具有绿色发光性能的材料包括在电子传输层内。

[0010] EP1434284 涉及白光发射的有机电致发光器件。该器件包括至少两种有机电致发光 (EL) 材料和至少一种光致发光 (PL) 材料。公开了蓝色和红色 EL 材料与绿色 PL 材料的

结合物产生白光。

[0011] Gong 等人在 Advanced Materials, 17, 2053-2058 (2005) 中公开了通过使用发光半导聚合物和有机金属络合物的共混物作为发射层制造的多层白光发光 PLED。该共混物包括蓝色荧光聚合物, 绿色荧光聚合物和红色磷光有机金属络合物。

[0012] 总之, 已知尝试通过混合蓝色和红色发射体, 和任选地包括绿色发射体, 来产生白光。

[0013] 然而, 仍需要足够稳定且在适合于用于照明应用的实际使用的效率水平下作为白光光源操作的有机发光器件。

发明内容

[0014] 发明人已发现, 含荧光红色发射材料和荧光蓝色发射材料的器件在该器件的寿命内使颜色朝蓝色区域偏移。发明人进一步发现, 含磷光红色发射材料和荧光蓝色发射材料的器件在该器件的寿命内使颜色朝红色区域偏移。尽管没有束缚于理论, 但假设在这些器件的寿命期间, 相对于蓝色材料, 荧光红色材料的光致发光效率下降, 而在这些器件的寿命期间, 相对于蓝色材料, 磷光红色材料的光致发光效率增加。还假设在红色与蓝色材料之间的能量转移 (例如通过 **Förster** 转移) 速度的变化可归因于这些观察结果。显然希望具有在器件的寿命期间, 发射颜色没有显著地偏移的器件。

[0015] 通过提供下述器件: 与蓝色发射材料一起提供荧光和磷光红色材料二者的器件, 发明人解决了前述问题。这一器件能发射稳定的白光, 所述白光在该器件的寿命期间颜色没有显著地偏移。在器件的寿命期间, 通过荧光红色材料发射的红光比例相对于磷光红色材料发射的红光比例下降。这两种组分彼此补偿, 和器件的总体发射光谱保持相对稳定且红光和蓝光的总比例保持稳定。

[0016] 本发明人意识到前述白光发射器件的原理更一般地可应用到颜色稳定性成为问题的任何有机发光器件上。特别地, 在器件的寿命期间, 可利用荧光和磷光材料的不同稳定性能抵销彼此, 以获得在有机发光器件的寿命内更加稳定的总的发射光谱。

[0017] 鉴于上述情况, 根据本发明提供在有机发光器件中使用的组合物, 该组合物包括荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料。

[0018] 尽管发明人意识到含荧光有机光发射材料和不同颜色的磷光有机光发射材料的组合物是已知的, 但发明人意识到没有人在有机发光器件中使用过荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料。确实, 迄今为止, 提供颜色相同的两种不同材料认为是不需要的。

[0019] 然而, 发明人对在有机发光器件的寿命内荧光和磷光材料的发射特征的研究表明, 提供荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料有利地提高了这些器件的颜色稳定性。

[0020] “相同颜色”是指例如该材料或者均为红色电致发光材料, 均为黄色电致发光材料, 均为绿色电致发光材料, 或者均为蓝色电致发光材料。优选地, 在蓝色电致发光材料一般是荧光的情况下, 该材料是或者均为红色电致发光材料, 均为黄色电致发光材料, 或者均为绿色电致发光材料。最优选, 该材料均为红色电致发光材料。已发现, 荧光和磷光红色发射材料尤其可用于在器件的寿命期间颜色更加稳定的白色发光器件内, 或者, 在例如含蓝

色电致发光材料的白色发射组合物内,该材料可以是均为黄色电致发光材料。

[0021] “红色电致发光材料”是指通过电致发光发射波长范围为 600–750nm,优选 600–700nm,更优选 610–650nm,和最优选发射峰为约 650–660nm 的辐射线的有机材料。对于本发明的目的来说,红色发射可定义为 CIE x 坐标大于或等于 0.4,优选 0.64,和 CIE y 坐标小于或等于 0.4,优选 0.33 的光。

[0022] “绿色电致发光材料”是指通过电致发光,发射波长范围为 510–580nm,优选 510–570nm 的辐射线的有机材料。

[0023] “蓝色电致发光材料”是指通过电致发光,发射波长范围为 400–500nm,更优选 430–500nm 的辐射线的有机材料。对于本发明的目的来说,蓝色发射可定义为 CIE x 坐标小于或等于 0.25,更优选小于或等于 0.2,和 CIE y 坐标小于或等于 0.25,更优选小于或等于 0.2 的光。

[0024] 白光优选为相当于在 3000–9000K 下黑体发射的光的 CIE x 坐标和 CIE y 坐标为通过黑体发射的所述光的 CIE y 坐标在 0.05 以内的光。“纯”的白光的 CIE 坐标为 0.33, 0.33。

[0025] 优选地,在荧光和磷光材料的发射光谱内主峰重叠。更优选,在这两种材料的发射光谱内主峰最大值一半时的全宽 (FWHM) 重叠。更优选,在这两种材料的发射光谱内主峰的峰值波长彼此在 40nm 以内,彼此在 20nm 以内,或最优选彼此在 10nm 以内。

[0026] 根据本发明的一个实施方案,组合物包括具有不同颜色发射的进一步的有机光发射材料。进一步的有机光发射材料可以是荧光材料,例如蓝色荧光材料。已发现,蓝色荧光材料与荧光和磷光红色材料的结合物可用于形成具有良好颜色稳定性的白色发射器件。然而,预见到可提供使用本发明概念的其他材料的结合物。例如,可生产含具有第一颜色的荧光和磷光材料,具有与第一颜色不同的第二颜色的荧光和磷光材料,和进一步的光发射材料的颜色稳定的器件。这一器件可以是含荧光和磷光红色材料,荧光和磷光绿色材料,以及荧光蓝色材料的白色发射器件。此处考虑红色和绿色材料的颜色稳定性。

[0027] 人们可预期来自磷光材料的发射将被相同颜色的荧光材料猝灭。然而,令人惊奇地发现,本发明不是这一情况。优选地,在组合物内提供低浓度的相同颜色的磷光和荧光材料,例如相对于进一步的光发射材料,小于 5mol%,更优选小于 1mol%。假设通过在低浓度下,相对于蓝色光发射材料,提供红色或黄色磷光和红色或黄色荧光材料颜色,猝灭问题将减少或消除,这是因为组合物中的主要组分是蓝色光发射材料,其三线态能量高于红色磷光材料。

[0028] 在其中荧光或磷光材料以聚合物内的重复单元形式提供的情况下,该材料的摩尔百分数是相对于组合物内的所有其他单元 (聚合或非聚合的),该重复单元的摩尔数。

[0029] 可以在混合物内一起共混的单独的材料形式提供组合物内的材料。或者,组合物内的材料可化学键合到彼此上。在一个特别优选的布局中,材料在共聚物内化学键合在一起。例如,可提供含荧光红色发射单元,磷光红色发射单元和荧光蓝色发射单元的白色发射共聚物。在组合物内材料的共混结合和材料的化学键合也是可能的。例如,组合物可包括含荧光红色发射单元和荧光蓝色发射单元的共聚物,其中该共聚物与磷光红色发射材料共混,提供白色发射混合物。

[0030] 可在组合物内提供其他非发射材料,例如有机空穴传输材料和 / 或有机电子传输

材料。或者或另外,发射材料中的一种或更多种可以是空穴传输和 / 或电子传输材料。优选该组合物包括除了含发射重复单元以外,还含空穴传输和 / 或电子传输重复单元的发射共聚物。

[0031] 优选地,组合物内的材料可溶液加工,和该组合物包括材料在其内溶解或在其内分配为分散体形式的溶剂。因此,可使用溶液加工方法沉积组合物。可通过任何溶液加工方法,例如喷墨印刷、旋涂、浸涂、辊印或筛网印刷,沉积本发明的组合物。

[0032] 组合物内的一种或更多种材料可以是可交联的。在这一布局中,可通过沉积组合物,然后交联一种或更多种材料,形成更加坚固和稳定的交联层,从而制备有机光发射器件。

[0033] 在一种布局中,组合物内的一种或更多种材料是选择地可交联的,以便在沉积组合物之后,可通过选择交联,形成互穿或半互穿网络。根据一个实施方案,组合物包括两种聚合物。若仅仅交联聚合物之一,则另一种是例如简单的直链非官能化聚合物,其中与相分离的聚集体相反,所述另一聚合物通过交联基体以连续相形式布置,形成半互穿的网络。或者,可选择性地交联这两种聚合物,从而提供第一交联基体,所述第一交联基体通过第二交联基体以连续相形式布置,于是第一交联基体和第二交联基体提供互穿网络。在这一布局内,两种聚合物之间很少或没有交联。

[0034] 根据本发明的另一方面,提供一种有机光发射器件,它包括阳极 ; 阴极 ; 和位于阳极与阴极之间的有机光发射区域,所述区域包括荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料。

[0035] 可在单独的层内或者在相同的层内,优选在相同的层内提供荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料。

[0036] 有机光发射器件可在平板显示器以及其他照明应用的背景光中,尤其作为环境照明光源使用。

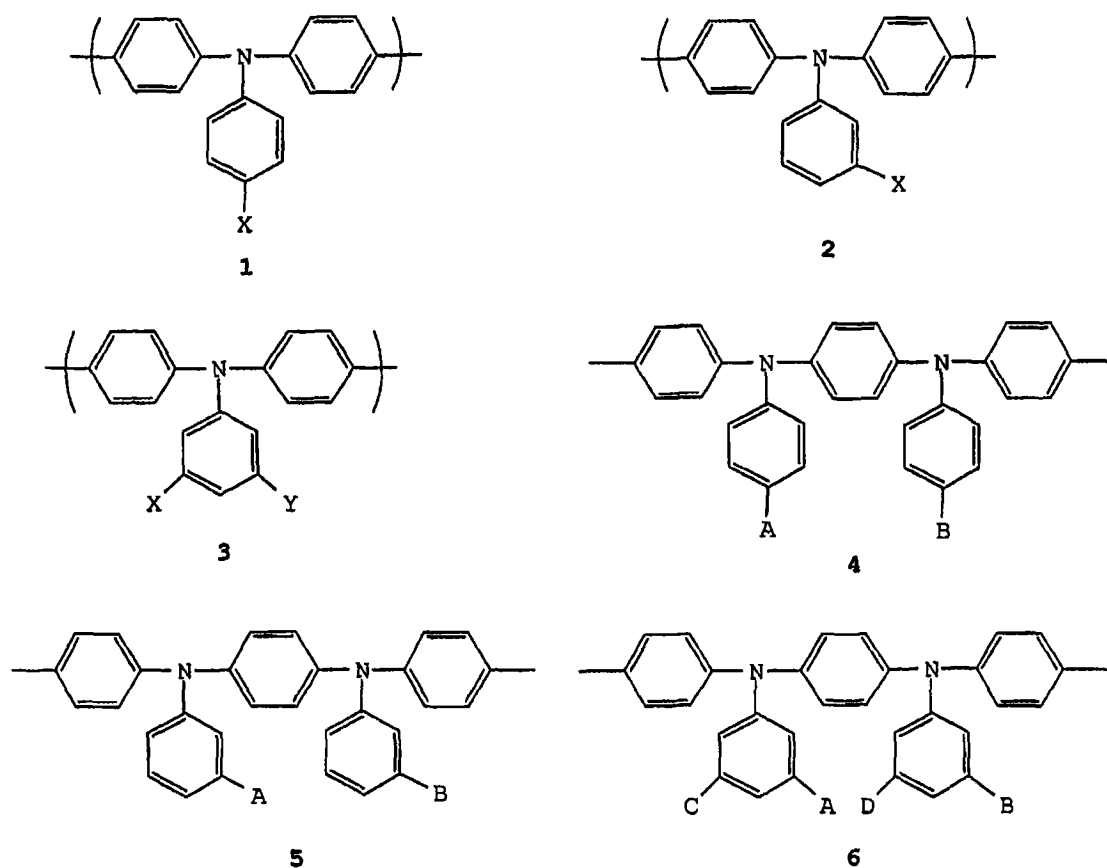
[0037] 根据本发明的另一方面,提供有机光发射器件,其中所述发光器件在驱动过程中,在来自有机光发射器件的发射下降到其起始亮度一半的时间段内,发射颜色偏移小于 0.02CIE 坐标的白光。也就是说,来自有机光发射器件的发射保持在半径为 0.02CIE 坐标且在 CIE 图表的白色区域为中心的 CIE 图表上的圆内。更优选,圆的半径小于 0.015CIE 坐标,最优选小于 0.013CIE 坐标。

[0038] 典型地,器件包括三种发射组分体系,以便不存在其他发射材料。例如,器件可包括红色荧光材料,红色磷光材料和蓝色电致发光材料。

[0039] 优选地,蓝色电致发光材料包括蓝色电致发光聚合物,更优选共轭聚合物,典型地共聚物。优选地,聚合物可溶液加工。优选地,蓝色电致发光材料为荧光材料。

[0040] 蓝色电致发光材料优选是半导聚合物,且可包括三芳胺重复单元。式 1-6 中示出了尤其优选的三芳胺重复单元 :

[0041]

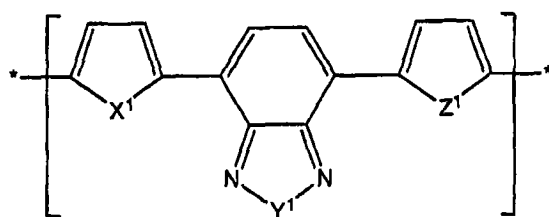


[0042] 其中 X、Y、A、B、C 和 D 独立地选自 H 或取代基。更优选 X、Y、A、B、C 和 D 中的一个或多个独立地选自任选取代的支链或直链烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷芳基和芳烷基。最优选，X、Y、A 和 B 是 C_{1-10} 烷基。重复单元 1-6 中的任何两个苯基可通过直接的化学键或者通过二价部分，优选杂原子，更优选 O 或 S 连接。

[0043] 优选地，红色荧光材料包括红色电致发光聚合物，更优选共轭聚合物，典型地共聚合物。优选地，该聚合物可溶液加工。

[0044] 优选的红色荧光材料包括含式 (8) 的任选取代的重复单元的聚合物：

[0045]



(8)

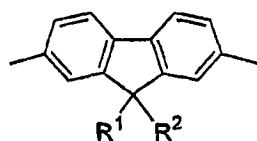
[0046] 其中 X^1 、 Y^1 和 Z^1 各自独立地是 O、S、 CR_2 、 SiR_2 或 NR，更优选 O 或 S，最优选 S，和每一 R 独立地为烷基、芳基或 H。式 (8) 的重复单元的优选取代基是 C_{1-20} 烷基，所述 C_{1-20} 烷基可存在于式 (8) 的重复单元中的一个或多个环上。

[0047] 在其中式 (8) 的重复单元被取代的情况下，取代优选包括选自烷基、烷氧基和任选取代的芳基或杂芳基中的一个或多个取代基。

[0048] 更优选，红色荧光材料是含式 (8) 的任选取代的重复单元和电子传输和 / 或空穴

传输重复单元的共聚物。尤其优选的电子传输重复单元包括任选取代的 2,7- 连接的茱, 最优式 (7) 的重复单元:

[0049]



(7)

[0050] 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, R¹ 和 R² 中的至少一个包括任选取代的 C₄-C₂₀ 烷基或芳基。

[0051] 在红色荧光共聚物内, 尤其优选的空穴传输重复单元包括式 1-6 中的三芳胺重复单元。

[0052] 例举的红色磷光材料可以是含被三个任选取代的双齿配体围绕的金属 (M) 的金属络合物。这种红色磷光材料的实例是三 (苯基异喹啉) 铱 (III)。金属络合物可以被增溶取代基, 例如烷基或烷氧基取代。红色磷光材料可形成被一个或更多个树突 (dendron) 包围的枝状体的核。优选地使树突共轭。优选地, 树突包括增溶枝状体的表面基团。在 W002/066552 中公开了尤其优选的树突。也可以以在聚合物内的重复单元和 / 或封端基形式提供红色磷光材料。在其中以重复单元形式提供的情况下, 可以在聚合物主链内的重复单元形式或者侧挂于主链上的取代基形式提供红色磷光材料。

[0053] 可在阳极和有机光发射区域之间存在含空穴传输材料的空穴传输层。空穴传输材料的合适材料包括空穴传输聚合物, 尤其含三芳胺重复单元的聚合物。优选的三芳胺重复单元包括具有通式 1-6 的那些。

[0054] 这一类型的尤其优选的空穴传输聚合物是茱重复单元和三芳胺重复单元的 AB 共聚物。

附图说明

[0055] 参考附图更详细地描述本发明, 其中:

[0056] 图 1 示出了 OLED 的典型截面;

[0057] 图 2 示出了对于含红色荧光材料和蓝色荧光材料的器件来说, 在驱动过程中发射光谱如何变化; 和

[0058] 图 3 示出了对于含红色荧光材料、红色磷光材料和蓝色荧光材料的器件来说, 在驱动过程中发射光谱如何变化。

具体实施方式

[0059] 参考图 1, 本发明的电致发光器件的结构包括透明玻璃或塑料衬底 1, 氧化铟锡的阳极 2 和阴极 3。在阳极 2 和阴极 4 之间提供有机光发射区域 3。

[0060] 进一步的层, 例如电荷传输、电荷注入和 / 或电荷阻挡层可位于阳极 2 和阴极 3 之间。

[0061] 特别地, 希望提供位于阳极 2 和电致发光层 3 之间的掺杂有机材料的传导空穴注入层, 以辅助空穴从阳极注入到一层或多层半导聚合物内。掺杂的有机空穴注入材料的实例包括聚 (亚乙基二氧基噻吩) (PEDT), 尤其在 EP0901176 和 EP0947123 中公开的用聚苯乙

烯磺酸盐 (PSS) 掺杂的 PEDT, 或在 US5723873 和 US5798170 中公开的聚苯胺。

[0062] 若存在的话, 位于阳极 2 和电致发光层 3 之间的空穴传输层的 HOMO 能级优选小于或等于 5.5eV, 更优选为约 4.8-5.5eV。

[0063] 若存在的话, 位于电致发光层 3 和阴极 4 之间的电子传输层的 LUMO 能级优选为约 3-3.5eV。

[0064] 有机光发射区域 3 包括荧光有机光发射材料和相同颜色的磷光有机光发射材料。

[0065] 阴极 4 选自功函允许电子注入到有机光发射区域内的材料。其他因素影响阴极的选择, 例如阴极和有机光发射区域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, Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 和 W002/84759 中公开的元素钡, 或者金属化合物的薄层, 以辅助电子注入, 例如在 W000/48258 中公开的氟化锂, 或在 Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001 中公开的氟化钡, 或氧化钡。为了提供电子有效地注入到器件内, 阴极的功函优选小于 3.5eV, 更优选小于 3.2eV, 最优选小于 3eV。

[0066] 光学器件倾向于对湿气和氧气敏感。因此, 衬底优选具有良好的阻挡性能以防止湿气和氧气进入到器件内。衬底通常是玻璃, 然而, 可使用替代衬底, 尤其其中希望器件挠性的情况。例如, 衬底可包括 US6268695 中的塑料, 该专利公开了交替的塑料和阻挡层的衬底, 或者薄玻璃和塑料的层压体, 正如在 EP0949850 中所公开的。

[0067] 优选使用封装剂 (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。

[0068] 在实际的器件中, 至少一个电极半透明, 以便光可吸收 (在磷光器件的情况下) 或发射 (在 OLED 情况下)。在其中阳极透明的情况下, 它典型地包括氧化铟锡。在例如 GB2348316 中公开了透明阴极的实例。

[0069] 图 1 的实施方案阐述了一种器件, 其中通过首先在衬底上形成阳极, 接着沉积电致发光层和阴极, 从而形成器件, 然而, 要理解, 也可通过首先在衬底上形成阴极, 接着沉积电致发光层和阳极, 从而形成本发明的器件。

[0070] 根据本发明的实施方案, 制备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))", 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。

[0071] 例如, 在通过山本 (Yamamoto) 聚合合成线型聚合物中, 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。

[0072] 因此, 要理解, 在整个申请当中, 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。

[0073] 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衍生物基时, 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共聚物, 尤其 AB 共聚物。

[0074] 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有甲苯磺酸盐、甲磺酸盐和三氟甲磺酸盐基团在内的基团。

[0075] 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, 尤其聚茚的合适溶剂包括单-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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 实施例

[0080] 通过 W000/53656 中所述的铃木 (Suzuki) 聚合, 制备含式 4 的荧光蓝色发射的三芳胺重复单元和式 8 的荧光红色发射重复单元的白色发射聚合物。

[0081] 如 W002/066552 所述, 制备含三(苯基异喹啉)铱(III)的红色磷光枝状体材料。

[0082] 通过旋涂, 在玻璃衬底上承载的氧化铟锡阳极(获自 AppliedFilms, Colorado, USA)上沉积以 Baytron P[®]形式获自 H C Starck ofLeverkusen, 德国的聚(亚乙基二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDT/PSS)。通过旋涂, 在 PEDT/PSS 层上由二甲苯溶液沉积空穴传输层到约 10 纳米的厚度, 并在 180°C 下加热 1 小时。通过旋涂, 在 F8-TFB 层上由二甲苯溶液沉积前述荧光聚合物和磷光枝状体的共混物到约 65 纳米的厚度。在半导体聚合物上, 通过蒸发钡的第一层到最多约 10 纳米的厚度, 和铝的第二层到约 100 纳米的厚度, 在该聚合物上形成 Ba/Al 阴极。最后, 使用含置于器件内并胶粘在衬底上的吸气剂的金属容器, 密封该器件, 以便形成气密封合。

[0083] 脉冲驱动该器件, 并测量亮度, 直到该数值下降到其起始强度的一半。最初和在驱动之后当亮度下降到其起始值一半时, 测量发射光谱。

[0084] 下表 1 中给出了结果。第一栏“荧光红色”为含白色发射聚合物的对比例, 即其中所有红色发射为荧光发射, 第二栏“荧光+磷光红色”为含荧光白色发射聚合物和磷光红色材料的共混物的实例。

[0085]

	未驱动的 CIE	驱动的 CIE	ΔCIE_x	ΔCIE_y	脉冲寿命 (h)
荧光红色	(0.295, 0.267)	(0.268, 0.256)	-0.027	-0.011	440

荧光 + 磷光红色	(0.308, 0.261)	(0.296, 0.255)	-0.011	-0.006	440
-----------	----------------	----------------	--------	--------	-----

[0086] 可看出,当包括磷光材料时,器件寿命没有显著变化。然而,发射光谱存在显著差别,因为当驱动时,仅包括白色发射材料的器件颜色显著变化,而另外包括磷光红色材料的器件当驱动时颜色没有很大变化。

[0087] 图2示出了对于含荧光白色发射材料的器件来说,在驱动过程中发射光谱如何变化。图3示出了对于含红色磷光材料的器件来说,在驱动过程中发射光谱如何变化。每一光谱内的顶部线是来自未驱动器件的发射光谱,而在每一光谱内的底部线是来自驱动之后当亮度为其起始值的一半时器件的发射光谱。

[0088] 可看出,对于仅含荧光白色发射材料的器件来说,相对于在蓝色区域内的发射强度,在红色区域内的发射强度显著下降,从而导致器件颜色蓝移。然而,对于另外包括磷光红色发射体的器件来说,相对于蓝色区域,在红色区域内的发射强度保持基本上相同,和因此器件的颜色没有显著改变。

[0089] 结果因此表明,在器件的寿命期间内,提供相同颜色的有机荧光和磷光材料有利于产生具有良好颜色稳定性的有机光发射器件。

[0090] 尽管参考本发明的优选实施方案特别地示出并描述了本发明,但本领域的技术人员要理解,可在没有脱离所附权利要求定义的本发明的范围内,作出其形式和细节的各种变化。

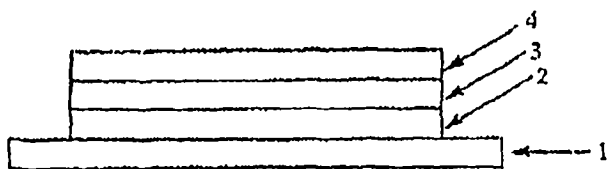


图 1

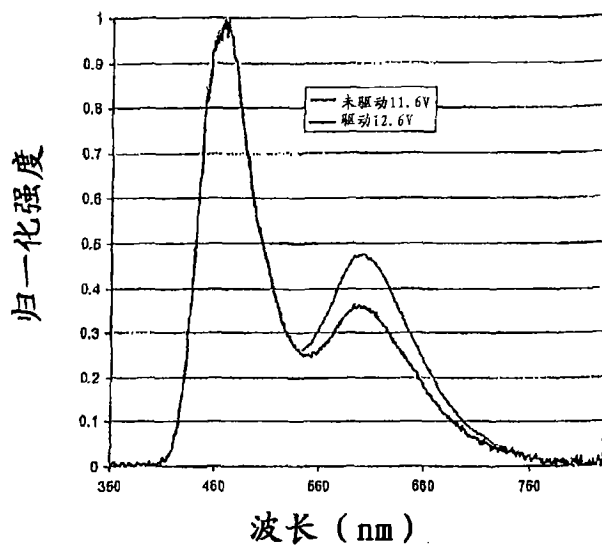


图 2

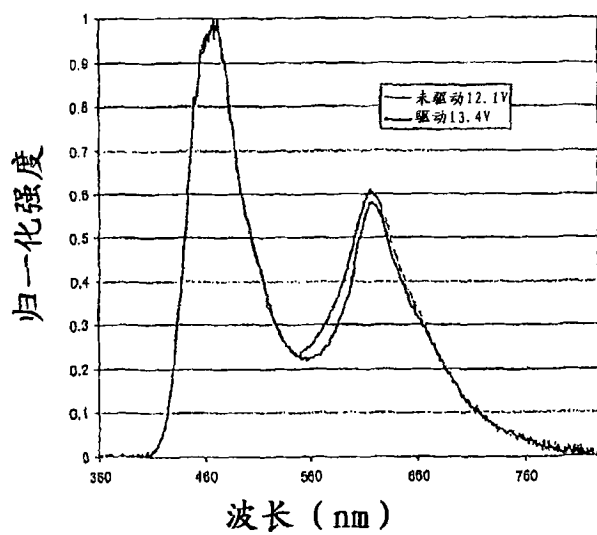


图 3