

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810144050.1

[51] Int. Cl.

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 12 月 17 日

[11] 公开号 CN 101325247A

[22] 申请日 2003.5.7

[21] 申请号 200810144050.1

分案原申请号 03815058.1

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 26 [33] US [31] 10/183,717

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 S·A·拉曼斯基 M·内玛尔

F·B·麦克科米克

R·R·罗伯茨 J·P·比特佐德

T·D·琼斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

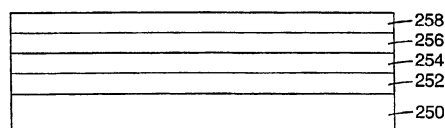
权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于有机电致发光器件的缓冲层及其制造方法
和应用

[57] 摘要

有机电致发光器件由包括电极、发射层和缓冲层的多层结构形成。所述发射层包括发光材料。所述缓冲层置于电极和发射层之间，并和电极导电连通，它包含三芳基胺空穴运输材料和电子接受材料。所述缓冲层任选包含 a) 聚合粘合剂、b) 变色材料和 c) 光散射颗粒中的一种或多种。所述缓冲层也可以使用具有许多三芳基胺部分的聚合的空穴运输材料。



1. 一种制造电致发光器件的方法，所述方法包括：

在受体基底上形成电极；

在电极上涂布缓冲层，所述缓冲层包含三芳基胺空穴运输材料以及电子接受材料；

在供体基底上形成转印层，所述转印层包含发射层；和

将部分转印层从供体选择性热转印到缓冲层上；

其中，所述电极、缓冲层和转印层相互导电连通，所述发射层包含发光材料。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述转印层还包括空穴运输层、空穴阻断层、电子输送层、电子阻断层、电子注射层和第二电极层中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，还包括在将转印层选择性转印到缓冲层之前将空穴注入层置于缓冲层上。

4. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述缓冲层还包括聚合粘合剂和交联的聚合粘合剂中的至少一种。

5. 如权利要求4所述的方法，其特征在于，所述聚合粘合剂或交联的聚合粘合剂是电活性的。

6. 如权利要求4所述的方法，其特征在于，所述聚合粘合剂或交联的聚合粘合剂是电惰性的。

7. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述缓冲层还包括变色材料。

8. 一种制造电致发光器件的方法，所述方法包括：

在受体基底上形成电极；

在供体基底上形成第一转印层，第一转印层包括缓冲层，其中，所述缓冲层包括三芳基胺空穴运输材料和电子接受材料；

将部分第一转印层选择性热转印到受体基底上，并和电极保持导电连通；

在供体基底上形成第二转印层，第二转印层包括发射层；和

将部分第二转印层从供体选择性热转印到受体基底上的第一转印层上；

其中，所述电极、第一转印层和第二转印层相互导电连通，所述发射层包含发光材料。

9. 如权利要求8所述的方法，其特征在于，所述转印层还包括空穴运输层、

空穴阻断层、电子输送层、电子阻断层、电子注射层和第二电极层中的至少一种。

10. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，还包括在将转印层选择性转印到缓冲层之前将空穴注入层置于缓冲层上。

11. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述缓冲层还包括聚合粘合剂和交联的聚合粘合剂中的至少一种。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述聚合粘合剂或交联的聚合粘合剂是电活性的。

13. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述聚合粘合剂或交联的聚合粘合剂是电惰性的。

14. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述缓冲层还包括变色材料。

用于有机电致发光器件的缓冲层 及其制造方法和应用

本申请是国际申请号为 PCT/US2003/014466，国际申请日为 2003 年 05 月 7 日的 PCT 国际申请进入中国国家阶段后申请号为 03815058.1，发明名称为“用于有机电致发光器件的缓冲层及其制造方法和应用”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及用于有机电致发光器件的缓冲层及其制造方法和应用。

背景技术

有机电致发光器件(OEL)包括有机材料层，其中至少一层可以导电。有机电致发光器件的例子包括有机发光二极管(OLED)。由于其外形薄、重量轻且驱动电压低，具体的 OEL 器件(有时称为灯)适用于电子介质中。OEL 器件可用于如照明、图像背光、像素显示器和大发射性图像中。

OEL 器件通常包括有机发光层和任选的一层或多层电荷运输层，它们均夹在两个电极间：阴极和阳极。电荷载流子(电子和空穴)分别从阴极和阳极注入。电子是带负电的原子粒子，空穴是空的电子能态，尤如作为带正电的粒子。所述载流子迁移到发射层上，在此它们混合，从而发光。

可以改变这种基本 OEL 器件结构，改善或提高所述器件的电性质、化学性质或物理性质中的一个或多个。这种改变包括添加或改变基本层中的一个或多个。

发明内容

总的来说，本发明涉及有机电致发光器件，包含所述有机电致发光器件的装置以及制造和使用所述有机电致发光器件和装置的方法。

一个实施方式是多层电致发光器件，包括但不限于电极、发射层和缓冲层。所述发射层包含发光材料。所述缓冲层置于电极和发射层之间，并和电极导电连

通，它包含三芳基胺空穴运输材料和电子接受材料。所述缓冲层任选包含 a) 聚合粘合剂、b) 变色材料和 c) 光散射颗粒中的一种或多种。

另一个实施方式是制造电致发光器件的方法。所述方法包括形成电极，将来自溶液的缓冲层涂布到电极上，并将发射层置于缓冲层上。所述电极、缓冲层和发射层相互导电连通。所述发射层包含发光材料。所述缓冲层包含三芳基胺空穴运输材料和电子接受材料。任选地，所述缓冲层包含 a) 聚合的粘合剂、b) 变色材料和 c) 光散射颗粒中的一种或多种。

再一实施方式是多层电致发光器件，它包括但不限于电极、发射层和缓冲层。所述发射层包含发光材料。所述缓冲层置于电极和发射层之间，并与电极和发射层导电连通。所述缓冲层包含 a) 具有三芳基胺部分的聚合的空穴运输材料和(b) 电子接受材料。任选地，所述缓冲层包含 a) 变色材料和 b) 光散射颗粒中的一种或多种。

另一个实施方式是制造电致发光器件的方法。所述方法包括形成电极，将来自溶液的缓冲层涂布到电极上，并将发射层置于缓冲层上。所述电极、缓冲层和发射层相互导电连通。所述发射层包含发光材料。所述缓冲层包含 a) 具有三芳基胺部分的聚合的空穴运输材料和(b) 电子接受材料。任选地，所述缓冲层包含 a) 变色材料和 b) 光散射颗粒中的一种或多种。

上面对本发明的概述无法涵盖本发明的每一个将要介绍的实施方式或每一个实际可行的实施方式。下面的图和详细描述能更好地说明这些实施方式。

附图说明

以下结合附图对本发明的各种实施方式所作的详细描述将有助于获得对本发明的更完整的理解。

图 1 是有机电致发光显示结构的侧面示意图；

图 2 是本发明电致发光器件的第一实施方式的侧面示意图；

图 3 是本发明电致发光器件的第二实施方式的侧面示意图；

图 4 是本发明电致发光器件的第三实施方式的侧面示意图

图 5 是本发明有机电致发光显示器的侧面示意图。

尽管本发明具有许多改进形式和替代形式，但对其细节仍采用示例结合附图的方式加以详细描述。不过应当理解，本发明不受所述具体实施方式的限制。相反，本发明覆盖所有改进形式、等价形式和替代形式，只要它们在本发明主

旨和范围之内。

具体实施方式

本发明可以适用于电致发光器件、包含电致发光器件的装置以及制造和使用所述有机电致发光器件和装置的方法。具体的是，本发明涉及有机电致发光器件，它包含具有三芳基胺材料和电子接受材料的缓冲层；包含电致发光器件的装置以及制造和使用所述有机电致发光器件和装置的方法。象素和非象素电致发光显示器、背后发光和其它照明组件是一些包含有机电致发光器件的装置的例子。虽然本发明并不限于此，但是通过讨论以下实施例可以了解本发明各方面的细节。

有机电致发光器件是指包含有机发光材料的电致发光器件，所述发光材料包括例如小分子(SM)发光器、SM 掺杂聚合物、发光聚合物(LEP)、掺杂 LEP、混合 LEP，或者这些材料的任意混合。这一发射材料可单独使用，也可与其他在有机电致发光器件中起作用或不起作用的有机或无机材料组合使用，包括例如粘合剂、变色材料和散射材料。

R. H. Friend 等(“Electroluminescence in Conjugated Polymers”，Nature, 397, 1999, 121, 其内容参考引用于此)认为电致发光的一种机制涉及“从一个电极注入电子，从另一个电极注入空穴，捕获带有异种电荷的载流子(形成所谓的重组)，以及通过这种重组过程产生的受激电子-空穴态(激发子)发生的辐射衰变”。

作为电致发光器件结构的实例，图 1 示出了有机电致发光器件 100，它包括器件层 110 和基底 120。器件 100 还包含任何其他合适的组件。任选地，显示器 100 和观察位 140 之间可以插入其他适用于电子显示器、器件或灯具的光学元件或其他器件，如任选元件 130 所示。

基底 120 可以是任何适用于电致发光器件应用的基底。例如，基底 120 包括玻璃、透明塑料或其他合适材料，只要它们基本上能透过可见光。合适的塑料基底例子包括由聚合物如聚烯烃类、聚醚砜类、聚碳酸酯类、聚酯类和聚丙烯酸酯类制得的那些。基底 120 对可见光也可以是不透明的，例如不锈钢、晶体硅、多晶硅等。由于电致发光器件中的某些材料特别容易受到氧气或水的损害，基底 120 宜提供足够的环境屏障，或为其提供一个或多个层、涂层或层压片，以提供足够的环境屏障。

基底 120 也可包含任何数量的器件或组件，只要它们适合于电致发光器件和显示器，如晶体管阵列和其他电子器件；滤色器、偏光器、波板、扩散器和其他光学器件；绝缘体、隔栅、黑色矩阵、掩模工件和其他类似部件等等。一般地，先在基底 120 上施涂、沉积、以图案形式印刷或安置一个或多个电极，然后在器件层 110 上形成电致发光器件。当采用透光基底 120 且电致发光器件是底部发光时，位于基底 120 和发光材料之间的电极宜基本上透光。例如可以使用透明电极，如氧化铟锡 (ITO) 或任何其他半透膜或透明的导电氧化物或氮化物。

元件 130 可以是适用于电致发光器件 100 的任何元件或元件组合。例如，当器件 100 是背后发光器时，元件 130 可以是 LCD 模块。LCD 模块和背后发光器件 100 之间可以形成一个或多个偏光器或其他元件，例如吸光或反光清洁偏光器。或者，当器件 100 本身是信息显示器时，元件 130 可包含一个或多个偏光器、波板、触摸盘、逆反射涂层、防污涂层、投影屏、增亮膜、散射膜、分光膜、折射指数梯度膜或其他光学组件、涂层、用户界面器件等。

在某些如图所示的实施方式中，器件层 110 包含一个或多个电致发光器件，它们通过基底向观察位 140 发光。观察位 140 用来统指希望器件发出的光到达的目的地，它可以是实际的观察者、屏幕、光学组件、电子器件等等。在其他实施方式中(未示出)，器件层 110 位于基底 120 和观察位 140 之间。图 1 所示器件构造(称作“底部发射”)可在基底能够透射器件 110 发出的光和透明传导电极在器件中位于器件发光层和基底之间的情况下采用。而当基底 120 透射或不透射器件层发出的光且位于基底与器件发光层之间的电极不透射器件发出的光时，可采用其反式构造(称作“顶部发射”)。在其它实施方式中，当两导电电极较好是透明或半透明时，所述器件从顶部和底部发光。

器件层 110 可包含以任何合适的方式排布的一个或多个电致发光器件。例如，在灯具中(例如液晶显示器(LCD)模块的背后发光灯)，器件层 110 可由跨越整个目标背光区的单个电致发光器件组成。或者，在其他灯具中，器件层 110 可由许多间隔很小的电致发光器件构成，它们可同时受到激发。例如，较小的、靠得很近的红、绿和蓝光发射器可排布在普通电极之间，当发射器受到激发时，器件层 110 看上去就像发出白光。其他背后发光应用中的排布方式也在考虑之列。

在直视或其他显示应用中，器件层 110 宜包含许多独立的可寻址电致发光

器件，它们发射相同或不同颜色的光。每个器件代表像素化显示器(例如高分辨显示器)中的独立像素或独立分像素，片段显示器(例如低信息量显示器)中的独立片段或分片段，或独立图标、图标局部，或图标用灯(例如指示器应用)。

至少在某些情况下，电致发光器件层包含一个或多个夹在阴极和阳极之间的薄层，这些薄层由一种或多种合适的材料组成。受激发后，电子从阴极注入该层，空穴从阳极注入该层。当注入的载荷子向带相反电荷的电极迁移时，它们可重组成电子-空穴对，通常称作激发子。器件中通常形成激发子的区域可称作重组区。这些激发子或激发态物种衰变到基态时，可以光的形式发射能量。

电致发光器件中也可以存在其他层，如空穴输送层、电子输送层、空穴注射层、电子注射层、空穴阻断层、电子阻断层、缓冲层，等等。此外，电致发光器件中的电致发光层或其他层里也可以存在光致发光材料，例如，用来将电致发光材料发出的色光转换为另一种颜色。这些及其他层和材料可用于改变或调整层叠电致发光器件的电子性能，例如，获得所需电流/电压响应值、所需器件效率、所需颜色、所需亮度、所需器件使用寿命中的一种或多种，或者这些特征的组合。

图 2、3 和 4 显示了不同电致发光器件构造的实例，其中，类似元件用相同的数字表示。每种构造包括基底 250、阳极 252、缓冲层 254、发射层 256 和阴极 258。图 3 和 4 所示构造还包括缓冲层 254 和发射层 256 之间的空穴输送层 260。或者，空穴运输层(未显示)位于阳极和缓冲层之间。图 4 的结构包括电子运输层或电子注入层 262。基底 250 可以由图 1 中所述基底 120 所述的任意材料制成。任选地，也可以加入空穴注入层、电子注入层或两者，或者除去空穴运输层 260。在一些实施方式中，缓冲层 254 至少部分作为空穴注入层或空穴运输层。此外，可以使用单层材料或相同或不同材料的多层结构形成图 2、3 和 4 中所述任意的层。各层的材料可以是单一化合物或者是两种或多种化合物的混合物。

阳极 252 和阴极 258 通常由导电材料形成，如金属、合金、金属化合物、金属氧化物、导电陶瓷、导电分散体和导电聚合物，例如金、银、铜、铂、钯、铝、钙、钡、镁、钛、氮化钛、氧化铟、氧化铟锡(ITO)、氧化钒、氧化锌锡、氧化氟锡(FTO)、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩以及这些材料的混合或合金。阳极 252 和阴极 258 可以是单层导电材料，也可以包含多层。例如，阳极或阴极可包含一层铝和一层金，一层钙和一层铝，一层铝和一层氟化锂，一层镁和银，

一层镁和银接着另一层银，或一金属层和一导电有机层。

发射层 256 包含一种或多种发光材料，如小分子(SM)发光器、SM 掺杂聚合物、发光聚合物(LEP)、掺杂 LEP、混合 LEP，另一有机发射材料或者这些材料的任意混合。合适 LEP 材料的例子包括聚(亚苯基乙烯)(PPV)、聚对亚苯基(PPP)、聚芴(PF)，其它现在已知或之后发现的 LEP 材料及其共聚物或掺合物。合适的 LEP 可以用荧光染料或其它光致发光(PL)材料进行分子掺杂、分散，可掺合活性或非活性材料，可分散活性或非活性材料等。合适的 LEP 材料的例子如 Kraft 等人 *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 402-428(1998); U. S. 专利 No. 5621131、5708130、5728801、5840217、5869350、5900327、5929194、6132641 和 6169163; PCT 专利申请公开 No. 99/40655 中所述，其内容均参考引用于此。

SM 材料通常是非聚合物有机材料或有机金属分子材料，它们可以用在有机电致发光显示器和器件中，作为发射材料、电荷运输材料，作为发射层或电荷运输层中的掺杂剂(例如，控制所述发射颜色)等。常用的 SM 材料包括金属螯合化合物，例如，三(8-羟基喹啉)铝(AlQ)及其衍生物，和有机化合物，例如，N,N'-二(3-甲基苯基)-N,N'-二(苯基)对二氨基联苯(TPD)。其它 SM 材料如 C. H. Chen 等人在 *Macromol. Symp.* 125, 1(1997)、日本待公开专利申请 2000-195673、美国专利 No. 6030715、6150043 和 6242115 和 PCT 专利申请公开 No. WO 00/18851(二价镧系金属配合物)、WO 00/70655(环金属化(cyclometallate)铱化合物和其它)和 WO 98/55561，所有均参考引用于此。

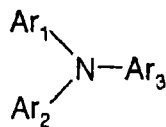
任选的空穴输送层 260 帮助将空穴从阳极注入器件，并使它们向重组区迁移。空穴输送层 260 还可作为电子通向阳极 252 的屏障。举例来说，空穴输送层 260 可包含二胺衍生物，如 N,N'-二(3-甲基苯基)-N,N'-二(苯基)对二氨基联苯(也称 TPD)或 N,N'-二(3-萘-2-基)-N,N'-二(苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPD)，或三芳胺衍生物，如 4,4',4''-三(N,N-二苯氨基)三苯胺(TDATA)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯氨基)三苯胺(MTDATA)、4,4',4''-三(N-苯并噻嗪基)三苯胺(TPTTA)、4,4',4''-三(N-苯并噁嗪基)三苯胺(TPOTA)。其他实例包括酞菁铜(CuPC); 1,3,5-三(4-二苯氨基苯基)苯类(TDAPBs)、聚(乙烯吡啶); 以及其他化合物，如 Shirota, *J. Mater. Chem.*, 10, 1(2000), H. Fujikawa 等, *Synthetic Metals*, 91, 161(1997)和 J. V. Grazulevicius, P. Strohriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa

(ed.), 10, 233-274(2001)所述化合物, 其内容均参考引用于此。

任选电子输送层 262 可帮助电子的注入和它们向重组区的迁移。如果必要的话, 电子输送层 262 还可作为空穴通向阴极 258 的屏障。作为一个实例, 电子输送层 262 可用有机金属化合物三(8-羟基喹啉基)铝(AlQ)。电子输送材料的其他例子包括 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、1,3-二[5-(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)-1,3,4-氧杂二唑-2-基]苯、2-(联苯-4-基)-5-(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)-1,3,4-氧杂二唑(tBuPBD)和其他化合物, 如 Shirota, *J. Mater. Chem.*, 10, 1(2000), C. H. Chen 等, *Macromol. Symp.* 125, 1 (1997) 和 J. V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa (编), 10, 233 (2001), 其内容均参考引用于此。

缓冲层 254 便于将空穴从阳极注入到空穴运输层 260 或发射层 256 中。所述缓冲层也有助于平面化以前形成的层, 如阳极。这种平面化步骤也有助于降低或消除因阳极不均匀导致的短路。此外, 所述缓冲层有利于在缓冲层上形成其它层, 包括通过热转印在缓冲层上形成其它层。

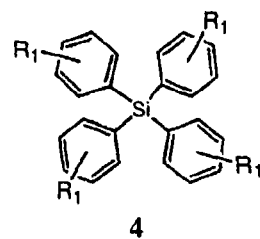
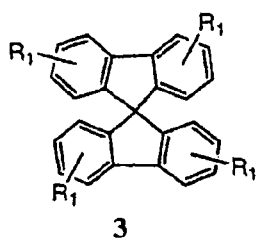
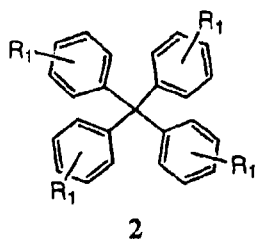
所述缓冲层包含三芳基胺材料和电子接受材料。所述三芳基胺材料包含至少一种化合物(包括聚合物), 所述化合物具有通式 1 所示的一种或多种三芳基胺部分:



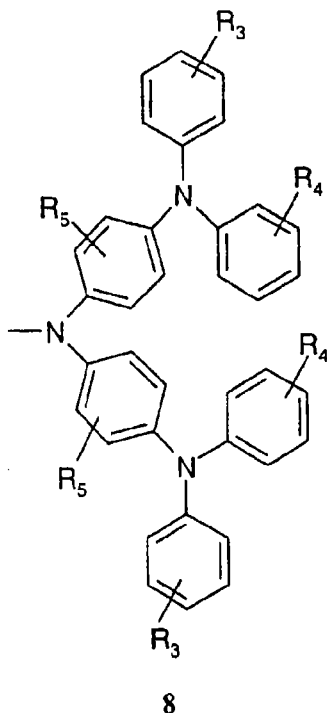
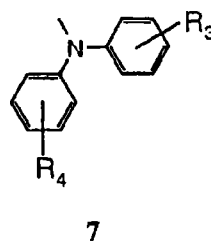
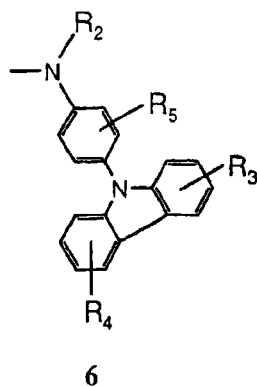
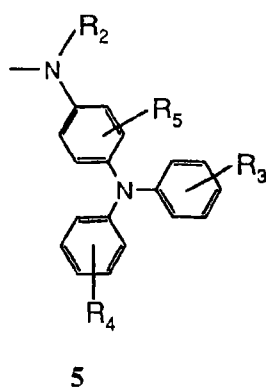
1

式中, Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 是取代或未取代的芳基或亚芳基官能团, 所述三芳基胺部分任选地通过一个或多个亚芳基官能团(若有的话)和化合物的其它部分偶合。合适材料的例子包括三苯基胺和联苯基二胺, 如 N, N' -二(萘-2-基)- N, N' -二(苯基)对二氨基联苯(NPD)、 N, N' -二(3-甲基苯基)- N, N' -二(苯基)对二氨基联苯(TPD)和 4,4'-二(咔唑-9-基)联苯(CPB)。

其它例子包括三芳基胺化合物, 它们具有四面体的核, 如通式 2、3 和 4 所示的化合物:



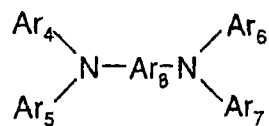
式中, 各 R_1 单独选自(即, 各 R_1 可以通式中其它 R_1 取代基相同或不同)三芳基胺部分(包括和 R_1 连结的苯基一起形成三芳基胺结构的部分)。 R_1 的合适的三芳基胺部分的例子包括通式 5、6、7 和 8 所示的:



式中, R_2 是烷基或芳基, R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立为 H、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤素、烷硫基、芳硫基, 或 $-NR_aR_b$, 其中, R_a 和 R_b 是芳基或烷基。至于通式 8, 在一些实施方式中, 所有 R_3 均相同, 所有 R_4 均相同, 所有 R_5 均相同; 或者它们的混合(例如, 所有 R_3 和 R_4 均相同)。任一这些取代基的各芳基或烷基部

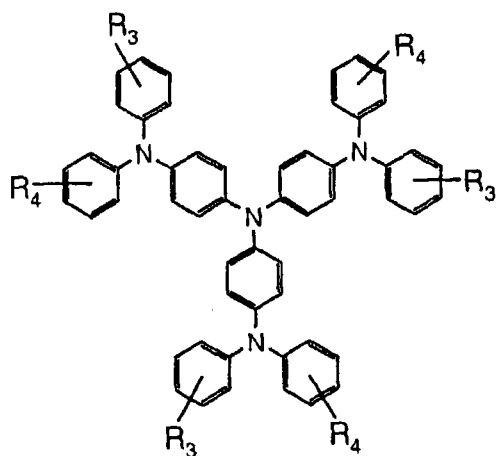
分可以是取代的或未取代的，例如氟化和全氟烷基。

在一些实施方式中，所述三芳基胺材料较好有通式 9 所示的一个或多个亚芳基二胺键：

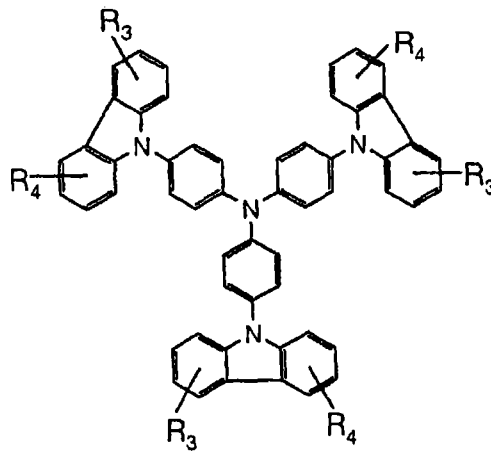


9

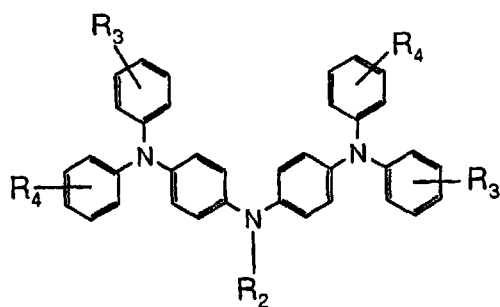
式中， Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 和 Ar_8 是取代或未取代的芳基或亚芳基，所述亚芳基二胺键任选地通过一个或多个亚芳基官能团(若有的话)和化合物的其它部分偶合。一个优选的亚芳基二胺键是亚苯基二胺键，其中， Ar_8 是亚苯基。这种类型的合适化合物的例子包括通式 10-12 所示的那些化合物：



10



11

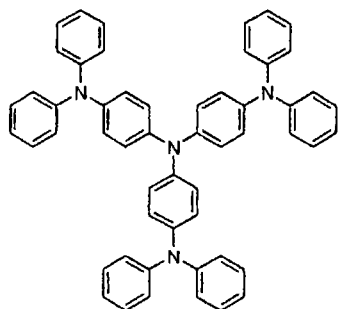
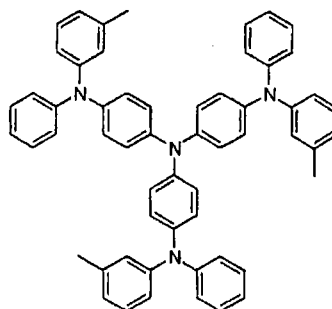
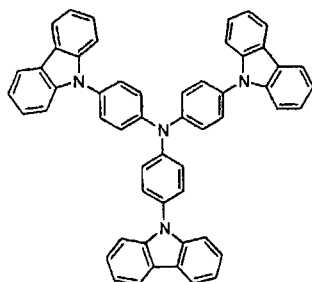
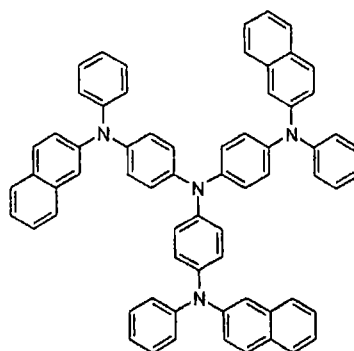


12

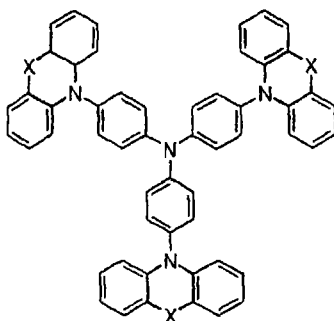
式中， R_2 独立为烷基或芳基，且 R_3 和 R_4 独立为 H、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳硫基、烷硫基、卤素或 $-\text{NRaRb}$ ，其中， Ra 和 Rb 是芳基或烷基。任一这些取代基的各芳基或烷基部分可以是取代的或未取代的。在一些实施方式中，满足以下条件之一：所有 R_3 和 R_4 取代基均相同，所有 R_3 取代基相同，所有 R_4

取代基均相同；或者所有 R_3 取代基相同，且所有 R_4 取代基相同，但 R_3 和 R_4 不同。

这种合适化合物的具体例子包括 4,4',4''-三(N,N-二苯氨基)三苯胺(TDATA)(通式 13)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯氨基)三苯胺(MTDATA)(通式 14)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)(通式 15)、4,4',4''-三(N-萘基-N-苯基氨基)三苯胺(2-TNATA)(通式 16)：

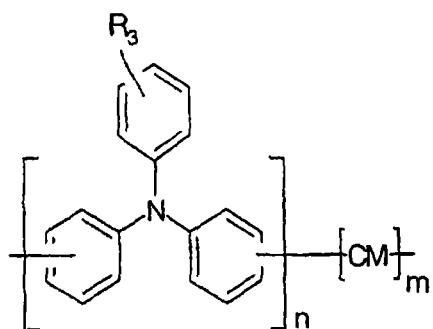
**13****14****15****16**

另一个例子就是通式 17，各 X 独立为 O 或 S(较好为所有 X 取代基相同)。

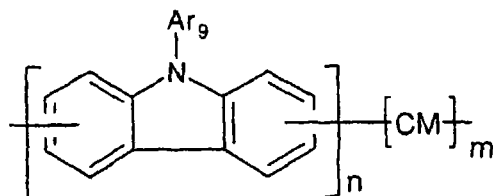
**17**

作为小分子三芳基胺材料的另一替代物，可以使用具有三芳基胺部分的聚合材料。所述三芳基胺部分可以在聚合材料的主链中，可以在聚合材料的主链延伸出的侧基上，或者同时在两者上。主链中具有三芳基胺部分的聚合物包括

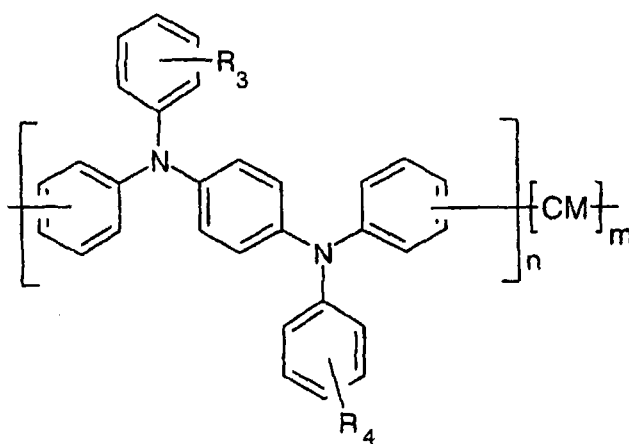
例如通式 18、19、20 和 21 所示的聚合物：



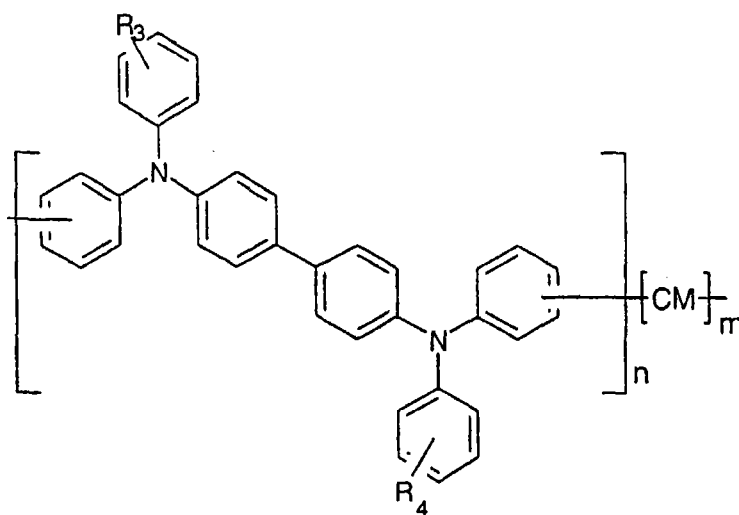
18



19



20

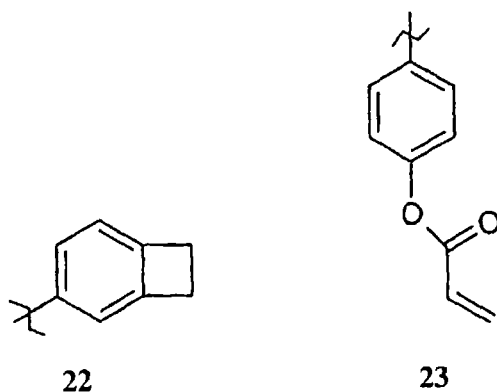


21

式中， R_3 和 R_4 独立为 H、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳硫基、烷硫基、卤素或 $-NR_aR_b$ ，其中， R_a 和 R_b 是芳基或烷基。 Ar_9 是芳基或亚芳基，CM 是一个或多个共聚单体， n 是 3 或以上的整数，较好是 10 或以上， m 是 0 或以上的整数。任一这些取代基的各芳基或烷基部分可以被取代或未取代。合适的共聚单体 CM

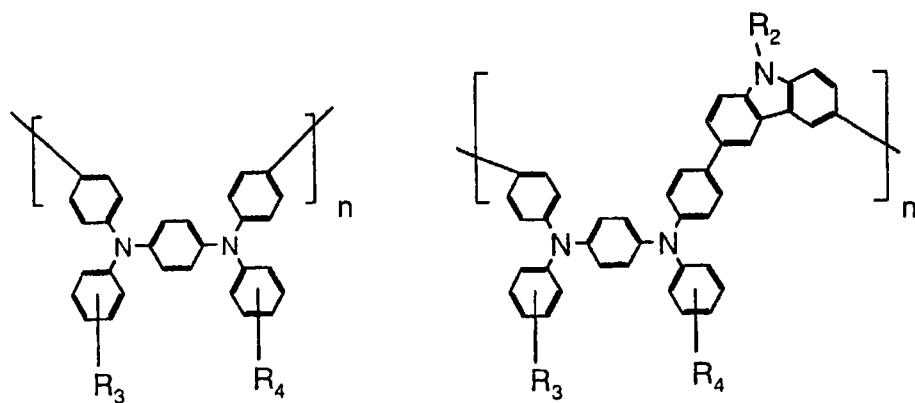
包括例如另一个包含三芳基胺的单体,如通式 18-21 或以下 33-34 所示的那些,亚芳基(包括取代或未取代的对-或间-亚苯基),取代或未取代的苯乙烯共聚单体、衍生的呋唑共聚单体(如 N-烷基呋唑或 N-芳基呋唑,例如,通式 29 和 32 所示的共聚单体),醚-和多醚连接的共聚单体、碳酸酯共聚单体,氨基甲酸酯连接的共聚单体、硫醚连接的共聚单体、酯连接的共聚单体以及酰亚胺和酰胺连接的共聚单体。这种共聚单体的例子包括但不限于 $-O-(C_nH_{2n}O)-$ 和 $-Ar_{10}-O-(C_nH_{2n}O)-Ar_{11}-$, 其中, Ar_{10} 和 Ar_{11} 是亚芳基。

在一些情况下,所述共聚单体包含一个或多个光致交联或热致交联的官能团,如苯并环丁烯(通式 22)或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团,例如,通式 23 所示的丙烯酸酯基团。



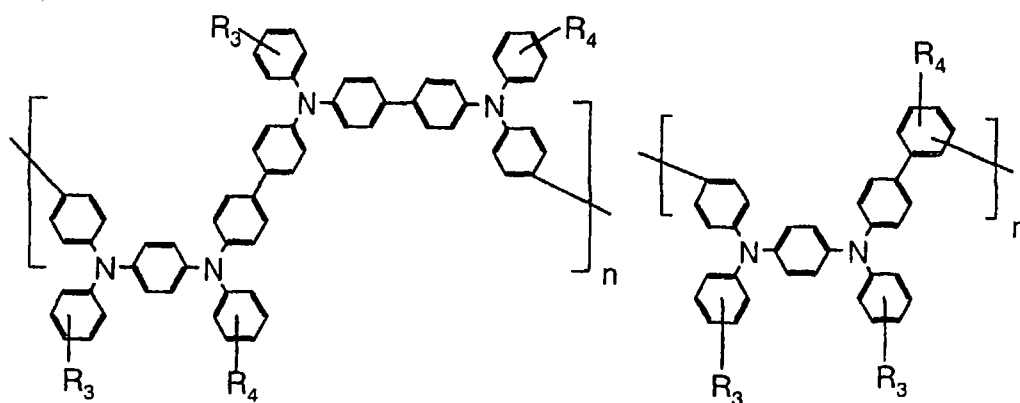
可交联的部分的其它例子如 PCT 专利申请公布 No. WO 97/33193 所述,其内容参考引用于此。在一些实施方式中,选择包含这种可交联的部分的聚合物,在相对柔和的光化或加热条件下交联。例如,热交联可以在 100-150°C 下进行。或者,可以在 300-700nm 的紫外-可见光辐射下交联所述聚合物。

通常,所述共聚单体和包含三芳基胺的单体共聚。但是,在一些情况下,所述共聚单体在聚合之前就和包含三芳基胺的单体单元偶合。这种聚合物不能认为是共聚物,而是具有偶合的包含三芳基胺的单元/共聚单体单元(作为聚合物的基本单体单元)的均聚物。这种聚合物的例子如通式 24-27 所示。



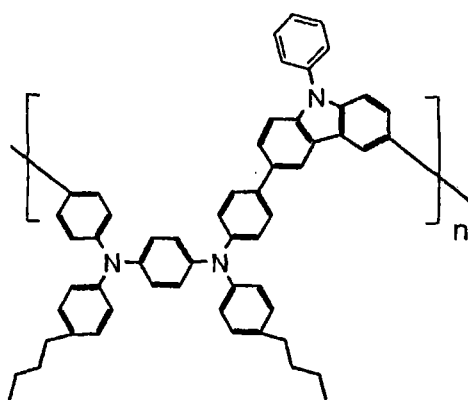
28

29



30

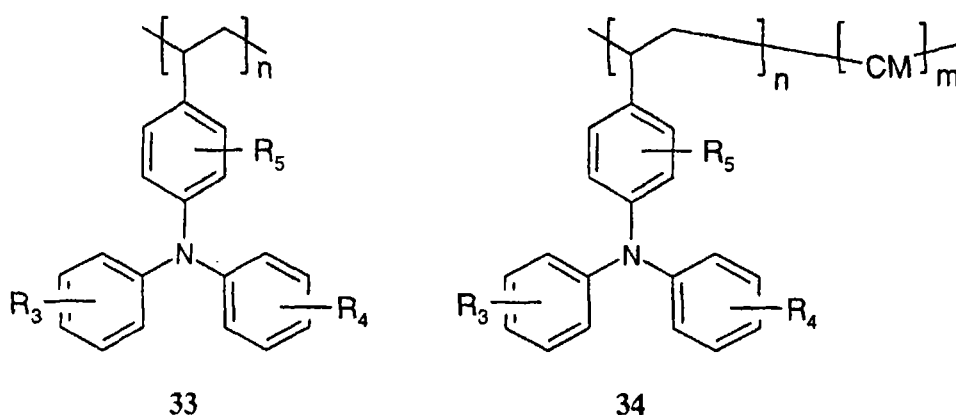
31



32

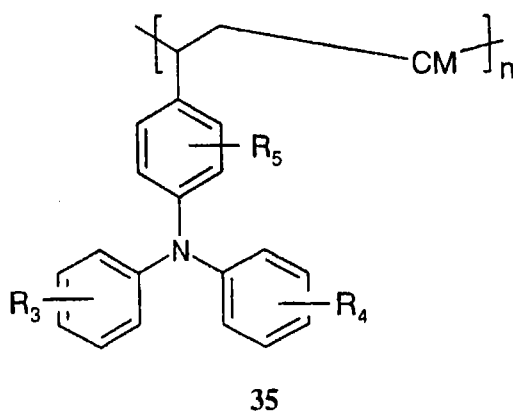
在通式 29-32 中, 所述共聚单体以如下所述方式和所述包含三芳基胺部分的单体偶合: 在聚合物中两个单体单元交替排列。

通式 33 和 34 说明了具有三芳基胺侧基的聚合物:



式中, R_3 、 R_4 和 R_5 独立为H、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳硫基、烷硫基、卤素或 $-NR_aR_b$, 其中, R_a 和 R_b 是芳基或烷基, CM是一个或多个共聚单体, n 是3或以上的整数, 较好是10或以上, m 是0或以上的整数。任一这些取代基的各芳基或烷基部分可以被取代或未取代。合适的共聚单体CM包括例如另一个包含三芳基胺的单体, 它包含一个或多个可链聚合的部分, 具有一个或多个可链聚合的亚芳基(包括取代或未取代的对-或间-亚苯基), 衍生的吡啶共聚单体(如N-乙烯基吡啶), 碳酸酯共聚单体、氨基甲酸酯连接的共聚单体、硫醚连接的共聚单体、酯连接的共聚单体以及酰亚胺和酰胺连接的共聚单体, 取代或未取代的苯乙烯共聚单体、例如C1-C12醇的(甲基)丙烯酸酯共聚单体、二烯共聚单体如丁二烯、异戊二烯和1,3-环己二烯, 以及其它可链聚合的共聚单体。

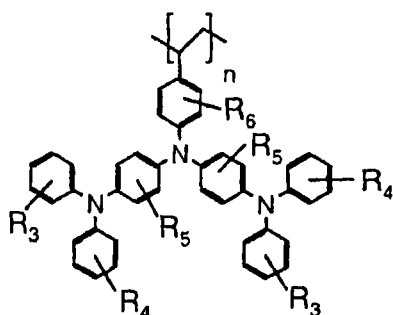
通常, 所述共聚单体是和包含三芳基胺的单体单元共聚的共聚物。但是, 在一些情况下, 所述共聚单体在聚合之前就和包含三芳基胺的单体单元偶合。这种聚合物不能认为是共聚物, 而是具有偶合的包含三芳基胺的单元/共聚单体单元(作为聚合物的基本单体单元)的均聚物。一个例子如通式35所示。



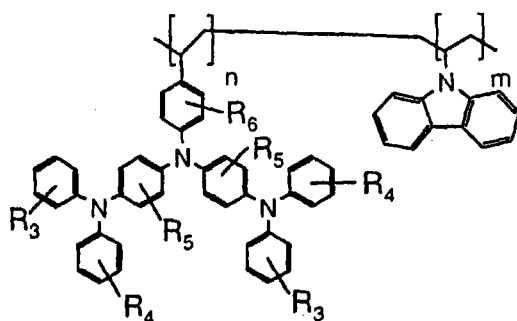
应理解, 所述侧基也可以从主链部分延伸, 而不是通式33和34所述的乙烯部分。从其上延伸三芳基胺侧基的其它主链单元例子包括例如亚烷基(如亚

丙基、亚丁基、亚异戊二烯基或 1,3-环己二烯基), 硅烷、亚芳基(包括取代或未取代的对-或间-亚苯基)、衍生的呋唑单体(如通式 39 和 32 所述)、碳酸酯单体、氨基甲酸酯连接的单体、硫醚连接的单体、酯连接的单体以及酰亚胺和酰胺连接的单体, 取代或未取代的苯乙烯单体、(甲基)丙烯酸酯单体。所述三芳基胺不是直接连接到主链上, 而是通过间隔基如亚烷基(例如亚甲基或亚乙基)、亚链烯基(例如, $-(CH=CH)_n-$, $n=1-6$), 亚炔基(例如, $-(C\equiv C)_n-$, $n=1-6$)、亚芳基、烷基醚基(例如, $-CH_2-O-$)或这些基团任意组合与主链分隔。

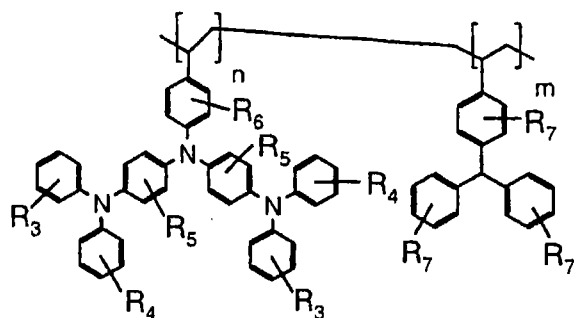
具有三芳基胺侧基的合适聚合物的具体例子包括例如通式 36-38 所示的聚合物:



36



37



38

式中, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 独立为 H、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳硫基、烷硫基、卤素或 $-NR_aR_b$, 其中, R_a 和 R_b 是芳基或烷基。任一这些取代基的各芳

基或烷基部分可以被取代或未取代。在一些实施方式中，满足以下条件之一：所有 R_3 、 R_4 和 R_5 取代基均相同，所有 R_3 取代基相同，所有 R_4 取代基均相同，所有 R_5 取代基均相同，所有 R_7 取代基均相同；或者所有 R_3 取代基相同，且所有 R_4 取代基相同，但 R_3 和 R_4 不同。例如， R_3 、 R_5 、 R_6 和 R_7 可以是 H， R_4 可以是任一通式 36-38 中的甲基。

除非另有说明，术语“烷基”包括直链、支链和环烷基，包括未取代和取代烷基。除非另有说明，烷基通常为 C1-C20 烷基。这里所用“烷基”的例子包括(但不限于)甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基和异丙基等。

除非另有说明，术语“芳基”指单价不饱和芳环基，它具有 1-15 个环，如苯基或联苯基，或具有多个稠合环，如萘基或蒽基，或它们的组合。这里所用芳基的例子包括(但不限于)苯基、2-萘基、1-萘基、联苯基、2-羟基苯基、2-氨基苯基、2-甲氧基苯基等。

除非另有说明，术语“亚芳基”指二价不饱和芳环基，它具有 1-15 个环，如亚苯基，或具有多个稠合环，如茚、萘或蒽，或它们的组合。这里所用“亚芳基”的例子包括(但不限于)苯-1,2-二基、苯-1,3-二基、苯-1,4-二基、萘-1,8-二基、蒽-1,4-二基、茚、亚苯基亚乙烯基、亚苯基二亚乙烯基等。

除非另有说明，术语“烷氧基”是指官能团-OR，其中 R 是取代或未取代的烷基。除非另有说明，所述烷基通常是 C1-C20 烷基。在本文中，“烷氧基”的例子包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基和 1-甲基乙氧基等。

除非另有说明，术语“芳氧基”是指官能团-OAr，其中，Ar 是取代或未取代的芳基。在本文中，“芳氧基”包括但不限于苯氧基、萘氧基等。

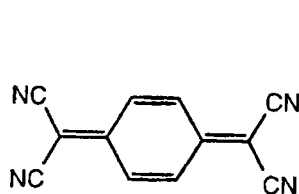
取代的烷基、芳基和亚芳基中合适的取代基包括但不限于烷基、亚烷基、芳基、亚芳基、杂芳基、杂亚芳基、链烯基、-NRR'、F、Cl、Br、I、-OR、-SR、氰基、硝基、-COOH 和 -COO-烷基，其中，R 和 R' 独立为氢、烷基或芳基。

除非另有说明，术语“卤素”包括氟、氯、溴和碘。

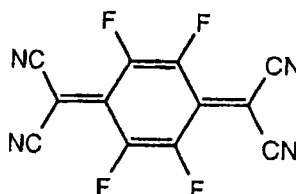
除非另有说明，术语“聚合物”包括均聚物和共聚物，所述共聚物包括嵌段共聚物和无规共聚物。

除了三芳基胺材料以外，所述缓冲层还包含改善电子运输的电子接受材料。较好的是，这种化合物的电子亲合性相对较高，最低未占据的分子轨道(LUMO)的能级相对较低。合适的电子接受材料包括缺电子化合物，如例如四氰基喹啉并二甲烷及其衍生物、硫代吡喃、多硝基茚、四氰基乙烯(TCNE)、氯醌

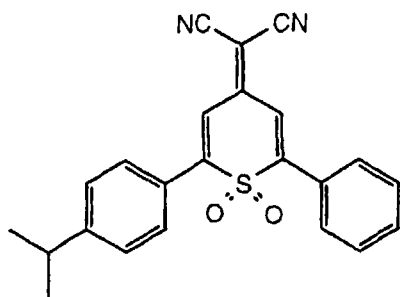
以及在电荷转移材料和电子照相中常用作电子受体的其它化合物。电子受体材料的具体例子包括四氰基二亚甲基酯(TCNQ)(通式 39), 四氟-四氰基二亚甲基酯(F4-TCNQ)(通式 40)、四氰基乙烯、氯醌、2-(4-(1-甲基乙基)苯基-6-苯基-4H-硫代吡喃-4-亚基)丙二腈-1, 1-二氧化物(PTYPD)(通式 41)和 2, 4, 7-三硝基芴酮(通式 42)。



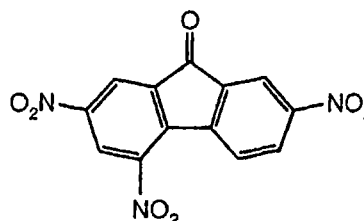
39



40



41



42

所述电子受体材料较好可溶于一种或多种有机溶剂, 更好是可溶于一种或多种也能溶解三芳基胺材料的有机溶剂。通常, 所述电子受体材料在缓冲层中为三芳基胺材料的 0.5-20 重量%。在一些实施方式中, 所述电子供体材料在缓冲层中的三芳基胺材料的 1-5 重量%。

所述缓冲层任选包含聚合粘合剂。所述聚合粘合剂包含惰性或电活性聚合物或它们的混合物。聚合粘合剂的合适聚合物包括例如聚苯乙烯、聚(N-乙烯基吡啶)、聚芴类、聚(对-亚苯基)类、聚(亚苯基亚乙烯基)类、聚碳酸酯类、聚酰亚胺类、聚烯烃类、聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类(例如, 聚(甲基丙烯酸甲酯))、聚酯类、聚砜类、聚醚酮类以及它们的共聚物或混合物。若所述三芳基胺材料包含三芳基胺的聚合物, 若需要的话, 所述聚合物可以作为聚合粘合剂, 或加入聚合粘合剂中。若使用的话, 所用聚合粘合剂通常为三芳基胺材料的 20-150 重量%, 较好是 70-120 重量%。

在一些实施方式中, 所述聚合粘合剂本身或者和缓冲层中的其它组分进行光化交联或加热交联。因此, 缓冲层中可以任选包含热化或光化交联剂, 如 2,

6-二(4-叠氮苯亚甲基)-4-甲基环己酮。可为如下的一个或多个的目的需要进行交联：减少缓冲层组分流入所述缓冲层、减少其它材料进入所述缓冲层、提高热稳定性、提高机械稳定性、提高形态稳定性、提高缓冲层的稳定性，以及提高层的完整性，尤其在进一步溶液加工过程中。交联所述缓冲层也便于通过形成其上可以溶液涂布或浇注其它层的缓冲层(基本上不会溶解所述缓冲层)来制造器件。

所述缓冲层任选包含变色材料。这种材料可以是发光或不发光的有机、有机金属或无机化合物或它们的混合物。所述变色材料通过选择性吸收光或者通过吸收光并在不同光谱范围内再次发光来改变电致发光的颜色。合适的材料包括例如染料、颜料和纳米粒子。合适非发光和发光染料的例子包括偶氮染料(例如，C.I. Direct Green 26 等)、蒽醌染料(例如，C.I. Reactive Blue 4 等)、靛蓝染料(例如，Tyrian Purple 等)、三苯基甲烷基染料(例如，Eosin 等)、香豆素染料(例如，香豆素 6 等)、金属卟啉(例如，八乙基卟啉铂[II]等)、环金属化过渡金属配合物(例如，三(2-苯基吡啶)铱等)，以及 H. Zollinger, Color Chemistry 1991, VCH Publishers: New York 和 The Chemistry and Application of Dyes, Ed. By D. R. Waring 和 G. Halls, 1990, Plenum Press: New York 中所述的那些其它染料，上述文献均参考引用于此。适于变色的纳米粒子例子可以在 M. Bruchez 等人的 Science 281, 2013 (1998) 中找到，其内容参考引用于此。所述变色材料可以和主链、侧链或两者中的变色部分聚合。若使用的话，所述变色材料在缓冲层中为三芳基胺材料的 0.1-100 重量%，较好是 0.1-10 重量%。

所述缓冲层还任选包含散射材料，如小粒子、纳米晶体或晶簇。合适材料的例子包括粘土、氧化物、金属和玻璃。合适材料的具体例子包括平均粒径约为 0.05-0.2 微米的氧化钛、氧化铝和氧化硅粉末，并以 0.1-20 重量%，较好是约 1-5 重量%的浓度加入缓冲层组合物中。

缓冲层 254 通过将缓冲层材料溶液涂布到基底 250 上形成。在形成缓冲层 254 之后，通过各种技术如溶液涂布、物理或化学蒸气沉积和热转印(包括以下所述的光致热转印)在缓冲层上形成其它层，如空穴运输层 260 或发射层 256。

可以使用有机溶剂来制造缓冲层用的溶液。合适有机溶剂的例子包括四氯化碳、甲苯、氯仿、1, 2-二氯乙烷、1, 2-二氯苯、四氢呋喃、吡啶等。缓冲层的其余材料通常分散，或较好溶解在所述有机溶剂中。

在一些常规器件形成方法中，使用组分在水中的溶液形成所述层。这些方

法的缺点是一些器件材料在水存在下降解，或者出现不可逆的物理变化，导致器件降解。因此，若使用水溶液形成层，水通常要求完全除去。本发明的另一方面，可以选择更容易除去或不会使器件中的材料降低或能兼顾两者的有机溶剂。

在其它常规器件形成方法中，层材料通过蒸气沉积形成。许多材料难以通过蒸气沉积方法均匀且准确的沉积。这些材料中包含的是各种聚合和离子化合物。因此，难以使用蒸气沉积技术沉积材料如聚合粘合剂和交联剂。此外，当组合物包含多种组分时，蒸气沉积的组合物的一致性和均匀性变得越来越难。另一方面，通过溶液涂布形成缓冲层便于使用材料如聚合粘合剂、聚合三芳基胺材料、交联剂、染料、颜料、散射粒子等。此外，当所有组分溶于或分散在所述溶剂中时，所述涂布技术允许使用多组分系统。

作为将缓冲层材料直接溶液涂布到基底上或者使用喷墨技术沉积缓冲层材料的方法，可将所述缓冲层材料涂布到供体片上，然后，通过如热转移技术转印到基底上。这尤其可用于将缓冲层图案形成于基底上。例如，通过选择性施加例如光或热到供体片上，所述缓冲层材料可以选择性从供体片按照图案转移到基底上。这可以用于将具有不同变色材料(或无变色材料)的个别缓冲层图案形成在基底上。因此，使用例如三层具有不同变色材料(或两种不同变色材料和没有变色材料的第三层)的不同缓冲层图形形成全色显示器。在缓冲层中选择性形成变色材料的其它方法包括例如热扩散变色材料、将具有(或无)变色材料的缓冲层喷墨转印到基底上，以及选择性光致褪色。

将缓冲层或其它器件层转印到基底或之前形成的缓冲层上的其它合适热转移方法包括例如热头转移法和光致热转印法。至少在有些情况下，在基底上有缓冲层便于通过这些方法将其它层转移到基底上。通过将供体元件的转印层置于受体附近并选择性加热所述供体元件，可以将材料、层或其它结构从供体片的转印层上选择性转印到受体基底上。例如，所述供体元件可以通过成像辐射照射供体元件来选择性加热，所述成像辐射可以被供体(常常是单独的光-热转化(LTHC)层)上的光-热转换材料吸收，并转化成熟。这种方法、供体元件和受体以及制件和器件的例子可以使用热转印形成，这可以在美国专利 5,521,035、5,691,098、5,693,446、5,695,907、5,710,097、5,725,989、5,747,217、5,766,827、5,863,860、5,897,727、5,976,698、5,981,136、5,998,085、6,057,067、6,099,994、6,114,088、6,140,009、6,190,826、

6,194,119、6,221,543、6,214,520、6,221,553、6,228,543、6,228,555、6,242,152、6,270,934 和 6,270,944, 以及 PCT 专利申请公布 No. WO 00/69649 和 WO 01/39986, 以及美国专利申请 No. 09/662,845、09/662,980、09/844,100 和 09/931,598, 其内容均参考引用于此。所述供体可透过供体基底、受体或两者暴露在成像辐射下。所述辐射包括一种或多种波长, 包括可见光、红外辐射或紫外辐射, 例如来自激光、灯或其它辐射源。

也可以使用其它选择性加热方法, 如使用热打印头或使用热火印(例如, 有图案的热火印, 如具有浮雕图案的加热的硅氧烷火印, 它可以用来选择性加热供体)。热打印头或其它加热元件尤其适于制造低分辨率的图案或者将其安置需严格控制的元件形成图案。

来自转印层的材料可以选择性转移到受体上, 将所述转移的材料的图案形成在受体上。在许多情况下, 出于常常要求的准确度和精度, 使用来自例如灯或激光的光以图案的方式曝射供体来进行热转移是有利的。通过例如选择光束的大小、光束的暴露图案、和供体片接触的直射光束的持续时间或者供体片材料来控制转移图案的大小和形状(例如, 线、圆、方块或其它形状)。所述转移的图案也可以通过透过掩模照射供体元件来控制。

转印层也可以从供体片转移, 无需选择性转移所述转印层。例如, 转印层可以形成在供体基底上, 大体上, 所述基底作为临时的衬垫, 在通过施加热或压力的条件下转印层接触受体基底时剥离。这种方法(称为层压转印)可以用于将整个转印层或其它大部分转印到受体上。

光致热转移用的供体片包括例如供体基材、任选的底层、任选的光-热转换层(LTHC)、任选的中间层和转印层。所述供体基底可以是聚合物薄膜或任何其它合适的, 较好是透明的基底。所述供体基底也通常选自不论加热供体的一层或多层仍保持稳定的材料。但是, 在基底和 LTHC 层之间加入底层可以用于使基底和成像过程中在 LTHC 中形成的热隔离。

所述底层包含为供体元件提供所需机械或热性质的材料。例如, 所述底层可以包含比热和密度低或者热导率低的材料(相比供体基底)。这种底层可以用于增大到转印层的热流, 例如提高供体的成像灵敏度。所述底层也可包含为其机械性质或基底和 LYHC 之间粘性所需的材料。

LTHC 层可以加入本发明的供体片上, 将辐射能量结合到所述供体片上。LTHC 层较好包含辐射吸收剂, 吸收入射的辐射(例如, 激光), 并将至少一部分

入射辐射转化为热，将转印层从供体片上转移到受体上。

可在 LTHC 层和转印层之间放置任选的中间层。所述中间层可以用于例如使转印层中转印的部分的损伤和污染最小，也可以减少转印层中转印的部分的歪曲。所述中间层也会影响转印层和其余供体片的粘性。通常，所述中间层的耐热性高。在成像条件下，所述中间层较好不会歪曲或发生化学分解，尤其是不会到使转印的图像失去功能的程度。在转印过程中，所述中间层通常仍和 LTHC 层接触，并且基本上不会和转印层一起转印。

若需要的话，所述中间层可提供许多好处。所述中间层可以是防止材料从光-热转换层转印的隔层。它也可以调节转印层中获得的温度，以便转印热不稳定的材料。例如，所述中间层可以作为热扩散层，根据 LTHC 层中获得的温度来控制中间层和转印层之间界面处的温度。这可以提高转印层的质量(即，表面粗糙度、边缘粗糙度等)。中间层的存在也导致转印材料中塑性记忆提高。

若需要的话，所述热转印层可包含形成缓冲层的缓冲材料，或者适量的形成其它材料(取决于所需的热转印)。例如，可以将器件的其它层，例如空穴运输层或者发射层转印到基底上，或者转移到缓冲层上，或者转印到通过这些方法在基底上沉积的其它层上。这种转印可以是使用多个供体片的连续方法，或者在一些实施方式中，可以使用具有多个亚层的转印层的单个供体片来转印多层。

本发明提供发光 OEL 显示器和器件。在一个实施方式中，制造 OEL 显示器，它发光且其邻近的器件可以发射不同颜色的光。例如，图 5 显示了 OEL 显示器 300，它包括置于基底 320 上的许多 OEL 器件 310。邻近的器件 310 发射不同颜色的光。

器件 310 之间显示的间隔仅用于说明的目的。在显示器基底上的 1 个以上的方向上，邻近的器件可以相互间隔、接触或重叠等。例如，可在基底上形成平纹透明导电阳极，之后形成空穴运输材料的斑纹图案以及红、绿和蓝色发光 LEP 层的斑纹重复图案，之后形成阴极斑纹图案，所述阴极条纹垂直于阳极条纹取向。这种结构适于形成被动式基质显示器。在其它实施方式中，以二维图案在基底上形成透明导电阳极垫，并和寻址电子元件如一个或多个晶体管、电容等连接，它适于制造活性基质显示器。然后，其它层，包括发光层可以涂布或作为单层沉积或者构图(如和阳极相当的平行条纹、二维图案等)于阳极或电子器件上。任何其它合适的结构也可以通过本发明完成。

在一个实施方式中，显示器 300 可以是多色显示器。因此，要求将任选的偏光器 330 置于发光器件和观察者之间，以便例如提高显示器的对比度。在示例实施方式中，各器件 310 发射光。许多显示器和器件结构被图 3 所示的一般结构覆盖。那些结构中的一些如下所述。

OEL 背光可以包括发射层。结构可含裸露或形成回路的基底、阳极、阴极、空穴运输层、电子运输层、空穴注入层、电子注入层、发射层、变色层和适用于 OEL 器件的层和材料。结构也可包括偏光器、漫射器、光引导器、透镜、控光薄膜、增量薄膜等。应用包括白色或单色的大面积单像素灯，例如，在通过火印转移、层压转移、电阻头热印刷等形成的发射材料；白色或单色大面积单独电极对灯（具有大量间隔紧密的发射层，通过激光引导热转移形成）；以及可调色的多电极大面积灯。

低分辨率的 OEL 显示器可包括发射层。结构可以包括裸露或形成回路的基底、阳极、阴极、空穴运输层、电子运输层、空穴注入层、电子注入层、发射层、变色层和适用于 OEL 器件的层和材料。结构也包括偏光器、漫射器、光引导器、透镜、控光薄膜、增量薄膜等。应用包括图像指示灯（例如，图标）、分段的文字显示器（例如，仪器时间指示器）、小的单色被动式或主动式基质显示器、小的单色被动式或主动式基质显示器加上图像指示灯（作为集成显示器的部分，例如，蜂窝电话的显示器）、大面积像素显示片（例如，许多模块，或显示片，各自的像素数相对较少），这些适于用作室外显示器，以及安全显示应用。

高分辨率 OEL 显示器可以包括发射层。结构可以包括裸露或形成回路的基底、阳极、阴极、空穴运输层、电子运输层、空穴注入层、电子注入层、发射层、变色层和适用于 OEL 器件的层和材料。结构也可包括偏光器、漫射器、光引导器、透镜、控光薄膜、增量薄膜等。应用包括主动式或被动式基质多色或全色显示器、主动式或被动式基质多色或全色显示器加上分段的或图像指示灯（例如，在相同基底上激光引导的转印高分辨率器件加上热火印图像），以及安全显示应用。

实施例

除非另有所述，所有化学试剂均从 Aldrich Chemical Co. , Milwaukee, WI 购得。

制备 ITO 基底

在实施例 1-13 中,如下所述制备基底:在丙酮(Aldrich Chemical Company)中清洗 ITO(氧化铟锡)玻璃基底(Applied Films Corporation, CO; 约 25 Ω/sq),用氮气干燥,并用甲醇(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)浸泡的 TX1010 聚乙烯纤维锁边拭布(ITW Texwipe, Upper Saddle River, NJ)擦拭,之后在 Technics 微反应离子蚀刻器 80 系列(K&M Company, CA)中,在 200mT(约 27Pa)基本氧气压力和 50W 输出功率下将它们进行氧气等离子体处理 4 分钟。以下所述的 OLED 的尺寸通常为 1-1.5cm²。

对比例 1 和实施例 1-3

包含电活性聚合物的三芳基胺材料的缓冲层

这种实施例说明了具有溶液处理的空穴注入缓冲层的 OLED 的形成,缓冲层中加入了作为三芳基胺材料的 4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)三苯胺(MTDATA)、作为电活性聚合粘合剂的聚苯乙烯(PS)以及作为电子接受掺杂材料的四氟-四氰基二亚甲基酯(F4-TCNQ)或者四氰基二亚甲基醌(TCNQ)。

所述 OLED 通过蒸气沉积到具有缓冲层(20nm)N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-二(苯基)对二氨基联苯(NPD, H. W. Sands Corp., Jupiter, FL))的 ITO 基底上,之后沉积 30nm 的三(8-羟基喹啉根)合铝(AIQ, H. W. Sands Corp, Jupiter, FL),它掺杂了约 1 重量%发绿色光的香豆素 545T(C545T, Eastman Kodak Co., Rochester, NY),之后沉积 20nmAlQ。所述 OLED 用阴极覆盖,所述阴极包含约 0.7nm 氟化锂(LiF,Alfa Aesar Co., Ward Hill, MA)和 200nm 铝(Al,Alfa Aesar Co., Ward Hill, MA)。在这种 OLED 结构中,NPD 层作为空穴运输层和电子阻隔层,掺杂 C545T 的 AIQ 层(AIQ:C545T)作为发光层,所述 AIQ 层作为电子注入和运输层。这些 OLED 结构还称为“/NPD/AIQ:C545T/AIQ/LiF/Al”。

除了缓冲层外,所有有机和阴极层以标准真空沉积步骤在约 10^{-7} 到 10^{-6} 托(约 10^{-5} 到 10^{-3} Pa)的基本真空度下,以 0.05-0.2nm/s (有机材料)、0.05nm/s (LiF)和 1.5-2nm/s (Al) 的蒸发速度制得。

在对比例 1 中,使用聚吡咯(PPY, Aldrich Chemical Co.)作为对照的空穴注入缓冲层,以比较沉积于 PPY 和掺杂三芳基胺基缓冲层上的器件的 OLED 行为。所述 PPY 在通过 0.2 微米 Nylon 微过滤器过滤其水悬浮液之后将其进行旋涂,之后在 110°C 下,在氮气流中退火约 15 分钟。

在实施例 1-4 中, 制备具有包含 MTDATA、PS 和 TCNQ 的缓冲层的 OLED, 并和对照 PPY 基 OLED 比较性能。MTDATA、PS 和 TCNQ 分别从 H. W. Sands Corp. (Jupiter, FL)、Polysciences Inc. (Eppelheim, Germany) 和 TCI America (Portland, OR) 购得。以其约 1.5 重量%的甲苯溶液旋涂所述缓冲层(旋转速度为 2000RPM(约 33s^{-1})), 在 ITO 涂布基底上形成约 90nm 厚的薄膜。所述器件结构是玻璃-ITO/缓冲层/NPD/AlQ:C545T/AlQ/LiF/Al。实施例用的缓冲层如下:

对比例 1: PPY

实施例 1: 31 重量% PS、62 重量%MTDATA 和 7 重量%TCNQ

实施例 2: 47 重量% PS、46 重量%MTDATA 和 7 重量%TCNQ

实施例 3: 62 重量% PS、31 重量%MTDATA 和 7 重量%TCNQ

在任一所研究的电致发光灯中没有观察到任何短路现象。在实施例 1-3 中, OLED 显示了高操作效率 and 低操作电压, 操作电压随三芳基胺浓度的提高而降低。

实施例 5-6

包含三芳基胺和电活性聚合粘合剂的缓冲层

使用氧化势能相对较高(约 1V 对 SCE)且空穴迁移率低(约 10^{-6} 到 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ (约 10^{-10} 到 $10^{-9}\text{m}^2/\text{Vs}$))的高能带隙的空穴运输聚(N-乙烯咔唑(PVK, Polymer Source Inc. , Dorval, Quebec))作为以下缓冲组合物中的电活性粘合剂: a) 60 重量%PVK 和 40 重量%MTDATA; 以及 b) 56 重量%PVK, 37 重量%MTDATA 和 7 重量% F_4 -TCNQ。以其约 1.5 重量%的甲苯溶液以 2000RPM(约 33s^{-1})的旋转速度旋涂这些缓冲层, 在涂布 ITO 的基底上形成约 90nm 厚的薄膜。

除了缓冲层对应如下以外, OLED 器件如对比例 1 和实施例 1-3 所述制得:

实施例 5: 60 重量% PVK, 40 重量%MTDATA

实施例 6: 56 重量% PVK, 37 重量% MTDATA 和 7 重量% F_4 -TCNQ

在任一所研究的电致发光灯中没有观察到任何短路现象。OLED 的发光-电压-电流密度屏蔽显示了在包含三芳基胺基缓冲层的组合物中可以获得高效率, 和低操作电压。将 F_4 -TCNQ 掺杂到 PVK:MTDATA 掺合物中, 可以显著降低 OLED 的操作电压。对以三芳基胺为基的组合物操作时间的研究(OLED 在惰性气氛下在约 $1.8\text{mA}/\text{cm}^2$ (约 $18\text{A}/\text{m}^2$)的恒电流下驱动)显示在几百 Cd/m^2 的起始亮度下, 这些 OLED 的投影操作使用寿命延伸到 10^3 到 10^4 小时的范围。

实施例 7 和 8

涂布具有侧接到聚烯烃主链的三芳基胺部分的共聚物的缓冲层

在这一实施例中，将基于结合三芳基胺部分(作为聚烯烃主链官能侧基)的共聚物的掺杂三芳基胺缓冲层加入 OLED 中。

合成单体摩尔比约为 6:1 的苯乙烯和二苯基氨基苯乙烯嵌段共聚物(PS-pDPAS)，并作为含三芳基胺的聚合物进行筛分。

所有材料均来自 Aldrich Chemical Co. , Milwaukee, WI, 除了对-二苯基氨基苯乙烯，并如所注的。这种单体通过 G. N. Tew, M. U. Pralle 和 S. I. Stupp 在 *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 517 中所述的类似方法合成，其内容参考引用于此。

合成 p-二苯基氨基苯乙烯

在 5 分钟内，往氮气气氛下的 4-(二苯基氨基)苯甲醛(20.06g, 73mmol, Fluka Chemical Co., Milwaukee, WI)、溴化甲基三苯基磷(26.22g, 73mmol)和干的四氢呋喃(450ml)的混合物中加入 1M 叔丁醇钾在四氢呋喃中的溶液。在室温下搅拌所述混合物 17 小时。加入水(400ml)，并在减压条件下除去四氢呋喃。用醚提取所述混合物，用 $MgSO_4$ 干燥所述混合的有机层，并在真空条件下浓缩。使用 50/50 的二氯甲烷和己烷混合物，在硅胶上的柱色谱纯化粗固体，制得黄色固体，再从己烷中重结晶一次(15.37g, 78%)。

合成苯乙烯和二苯基氨基苯乙烯的嵌段共聚物(PS-pDPAS)

在真空条件下，在 200℃下烘干圆底玻璃反应器 2 小时，然后进行冷却。使所述反应器充满干燥氮气。之后，通过注射器往反应器中加入 71.8g 环己烷和 4.4ml 四氢呋喃(THF)。THF 在使用前从在氮气条件下的钠/二苯酮溶液蒸出，以除去水和氧气。流活化的碱性氧化铝以干燥所述环己烷，之后在使用前用氮气喷射 30 分钟。在加入溶剂之后，将所述反应烧瓶在冰水浴中冷却至 3℃，之后往所述反应器中加入 0.02ml 苯乙烯。所述苯乙烯已经流经活化的碱性氧化铝，除去阻聚剂和水，并用氮气喷射除去氧气。之后，往所述反应器中加入 s-丁基锂的环己烷溶液(0.4ml, 1.3mol/l)。所述溶液立即变橙色，为形成聚苯乙烯基阴离子的特征。在 3℃下搅拌 2 小时之后，通过套管往反应器中加入

p-二苯基氨基苯乙烯(1.61g)的环己烷(20ml)溶液。这种溶液之前已经通过用液氮反复冷冻并暴露在真空中来脱气。所述溶液搅拌过夜,同时回暖至室温。然后,通过加入甲醇来终止所述反应,沉积到甲醇和异丙醇混合物中,并在真空中干燥过夜,制得 3.2g 聚合物。根据 ^{13}C NMR, 所得 PS-pDPAS 嵌段聚合物包含 74.1 摩尔%苯乙烯和 25.9 摩尔%p-二苯基氨基苯乙烯。以 THF 中的相对于聚苯乙烯标准物的凝胶渗透色谱分析为基础,所述嵌段共聚物的分子量为 7700g/mol。

制造 OLED

除了所述缓冲层如下所述以外,如对比例 1 和实施例 1-3 所述形成 OLED:

实施例 7: PS-pDPAS

实施例 8: 93 重量% PS-pDPAS 和 1 重量% $\text{F}_4\text{-TCNQ}$

从其约 1.5 重量%的甲苯溶液以 2000RPM(约 33s^{-1})的旋转速度旋涂这些缓冲层,在涂布过的 ITO 的基底上形成约 90nm 厚的薄膜。

在任一所研究的电致发光灯中没有观察到任何短路现象。OLED 的发光-电压-电流密度屏蔽显示了在包含三芳基胺为基的缓冲层的组合物中可以获得高效率,和低操作电压。将 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 掺杂到 PS-pDPAS 中,可以显著降低 OLED 的操作电压。

对比例 2 和实施例 9 和 10

含主链中具有三芳基胺部分的共轭共聚物的缓冲层

这说明了具有基于三芳基胺空穴注入缓冲层的掺杂共聚物的 OLED 的制备和特征。所述缓冲层包含 PEDT(聚(3,4-亚乙二氧基噻吩),来自 Bayer AG, Leverkusen, Germany 的商品 CH8000、未掺杂的聚{(9-苯基-9H-咔唑-3,6-二基)[N,N'-二(苯基-4-基)-N,N'-二(4-丁基苯基)苯-1,4-二胺]}(Cz-三芳基胺)和掺杂 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 的 Cz-三芳基胺。使用 Cz-三芳基胺作为空穴注入缓冲层用的包含三芳基胺的共聚物的优点体现在亚苯基二胺键的存在,它通常使离子化势能较低(最高已占分子轨道的能量较高)。由于掺杂电子受体(例如, $\text{F}_4\text{-TCNQ}$),这提供有利于增大电导率的条件。

按照 M. Park, J. R. Buck, C. J. Rizzo, J. Carmelo. Tetrahedron 119, 54 (42), 12707-12714 所述制得 3,6-二溴-9-苯基咔唑,其内容参考引用于此。

如 Raymond 等人的 Polymer Preprints 2001, 42 (2), 587-588 所述, 由 1, 4-亚苯基二胺分两步制得 N, N'-二(4-溴代苯基)-N, N'-二(4-丁基苯基)苯-1, 4-二胺, 其内容参考引用于此。

氯化三辛酰基甲基铵从 Aldrich Chemical Company 以商品名 Aliquat®336 购得。所有其它材料从 Aldrich Chemical Company 购得。

制备 9-苯基-3, 6-二(4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷-2-基)-9H-咔唑

往 2L 烧瓶中加入 600ml 干的 THF 和 3,6-二溴-9-苯基咔唑(60g, 0.15mol)。用丙酮-干冰浴冷却至-78℃。通过注射器滴加正丁基锂(138ml 2.5M 的己烷溶液, 0.34mol)。所述反应搅拌 20 分钟, 然后温热至-50℃。将所述温度降至-78℃, 并通过注射器以保持温度低于-60℃的速度加入 2-异丙氧基-4, 4, 5, 5-四甲基 1, 3, 2-二氧杂硼烷(64g, 0.34mol)。将所述反应保持在-78℃2 小时, 然后倒入乙酸铵水溶液中(90g, 在 2100ml 水中)。将两层进行相分离, 并用甲基叔丁基醚提取水相(2×200ml), 合并有机相并用盐水洗涤(2×200ml)并用硫酸镁干燥。浓缩并从丙酮重结晶获得的固体, 制得纯的 9-苯基-3, 6-二(4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷-2-基)-9H-咔唑(12g, 16%产率)。

制备聚{(9-苯基-9H-咔唑-3, 6-二基)[N, N'-二(苯基-4-基)-N, N'-二(4-丁基苯基)苯-1, 4-二胺]}(Cz-三芳基胺, 以上通式 32)

将 9-苯基-3, 6-二(4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷-2-基)-9H-咔唑(0.79g, 1.59mmol, 5 当量)、N, N'-二(4-溴代苯基)-N, N'-二(4-丁基苯基)苯-1, 4-二胺(0.65g, 0.952mmol, 3 当量)、Aliquat®336(0.16g, 0.405mmol, 1.28 当量)、2M 碳酸钠溶液(5.4ml, 10.8mmol, 34 当量)和 20ml 甲苯加入装有橡胶隔膜和回流冷凝器的 50ml 圆底烧瓶中。用氮气流冲洗 30 分钟。在氮气流冲洗时, 加入四三苯基磷合钨(0)(10mg, 0.0068mmol, 0.02 当量)。然后, 将所述反应混合物回流 16 小时。加入 0.5g 溴苯在 5ml 冲洗过的甲苯溶液, 之后再加入四三苯基磷合钨(0)(10mg), 然后继续回流 16 小时。

然后, 将所述反应冷却至室温, 并加入 30ml 水。分离有机层, 并用水和盐水相继洗涤。在甲醇中沉积, 过滤, 并真空干燥由此制得的固体, 制得 0.62g 所需的空穴运输聚合物。通过对聚苯乙烯标准物的凝胶渗透色谱分析确定分子

量, 得出 $M_w 2.39 \times 10^3$, M_n 为 1.49×10^3 , 多分散性为 1.67。

制造 OLED

除了缓冲层如下所述以外, 如对比例 1 和实施例 1-3 所述形成 OLED:

对比例 2: PEDT

实施例 9: Cz-三芳基胺

实施例 10: 93 重量% Cz-三芳基胺和 7 重量% F_4 -TCNQ

以其约 1.5 重量%的甲苯溶液以 2000RPM(约 $33s^{-1}$)的旋转速度旋涂这些缓冲层, 在涂布过的 ITO 基底上形成约 90nm 厚的薄膜。

在任一所研究的电致发光灯中没有观察到任何短路现象。掺杂和未掺杂 Cz-三芳基胺基缓冲层的器件显示出高的外部量子效率。未掺杂 Cz-三芳基胺缓冲层的器件显示比 PEDT 所得更高的操作电压。在用 F_4 -TCNQ 掺杂所述 Cz-三芳基胺时, 操作电压降低至 PEDT 基 LED 所观察到的水平。这显示 Cz-三芳基胺具有的离子化势能, 对高效 F_4 -TCNQ 掺杂以增大空穴注入缓冲层中的电导率来说是足够低的。

在约 $1.8mA/cm^2$ (亮度 $100-150Cd/m^2$)的电流密度下, 在恒电流连续扫描方式中进行结合 Cz-三芳基胺缓冲层的初步操作稳定性研究, 表明可以使用 Cz-三芳基胺缓冲层来提高 OLED 的操作寿命。

实施例 11-13

吸收染料掺杂的变色缓冲层

这一实施例说明了用空穴注入溶液操作的缓冲层的制造方法, 所述缓冲层以掺合电活性聚合粘合剂和变色有机染料(为的是改变结合这种缓冲层的 OLED 的电致发光能量和 CIE 颜色坐标)的掺杂三芳基胺为基础。

制备三种溶液, 分别由 a) 30mg 聚(乙烯吡唑)(PVK, Aldrich Chemical Co.), 20 mg MTDATA (H. W. Sands Corp., Jupiter, FL)、2 mg F_4 -TCNQ (TCI America, Portland, OR)、3.7 ml $CHCl_3$; b) 30 mg PVK、20 mg MTDATA、2mg F_4 -TCNQ、75 mg 1, 4-二(2-甲基-6-乙基苯胺基)蒽醌(染料)、3.7 ml $CHCl_3$ 以及 c) 30 mg PVK、20 mg MTDATA、2 mg F_4 -TCNQ、117 mg 1, 4-二(2-甲基-6-乙基苯胺基)蒽醌(染料)、3.7 ml $CHCl_3$ 组成。按照 U. S. 专利 No. 5,639, 896 制备所述染料, 其内容参考引用于此, 并以 American Aniline Products", N.

Y. , N. Y. , Koppers Co. , Pittsburgh, PA 的一个单位提供的 Amaplast Blue RFC 获得。然后, 以 3000 R. P. M 旋涂各溶液 30 秒, 涂布到干净的 ITO 基底上。如对比例 1 和实施例 1-3 所述, 在 10^{-6} 毛 (约 10^{-4} Pa) 下, 以标准真空沉积步骤相继沉积蒸气沉积的 NPD (20 nm, 0.2 nm/s)、AlQ (50 nm, 0.1 nm/s)、LiF (0.7 nm, 0.05 nm/s)、Al (200 nm, 2 nm/s) 于小分子 OLED 顶上。

除了缓冲层如下所述以外, 如对比例 1 和实施例 1-3 所述形成 OLED:

实施例 11: 相当于 58 重量%PVK、38 重量%MTDATA 和 4 重量% F_4 -TCNQ 的溶液 a)

实施例 12: 相当于 24 重量%PVK、16 重量%MTDATA、2 重量% F_4 -TCNQ 和 58 重量%染料的溶液 b)

实施例 13: 相当于 18 重量%PVK、12 重量%MTDATA、1 重量% F_4 -TCNQ 和 69 重量%染料的溶液 c)

由于染料选择性吸收 AlQ 的发射光, 缓冲层中包含染料的器件呈现电致发光光谱和相应的 C. I. E 坐标的明显变化。包含不同浓度的所研究的染料的两种空穴注入缓冲层组合物以及对比器件的 CIE 颜色坐标如表 I 所示。

表 I: 颜色坐标偏移

样品	CIE (x)	CIE (y)
实施例 11	0.34	0.55
实施例 12	0.20	0.56
实施例 13	0.17	0.57

实施例 14 使用热转印技术制备 OLED 器件

制备没有转移层的供体片

以下述方法制备热转移供体片:

将表 II 所列 LTHC 溶液涂敷到 0.1mm 厚的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜基底上 (购自 Teijin, Osaka, Japan 的 M7)。涂敷操作是用 Yasui Seiki 实验室涂布机 (CAG-150 型) 完成的, 采用 150 个螺旋槽/英寸的微凹辊。LTHC 涂层在 80°C 在线干燥, 然后在紫外线 (UV) 辐射下固化。

表 II LTHC 涂敷溶液

组分	商标	重量份
炭黑颜料	Raven 760 Ultra ⁽¹⁾	3.55
聚乙烯醇缩丁醛树脂	Butvar B-98 ⁽²⁾	0.63
丙烯酸树脂	Joncryl 67 ⁽³⁾	1.90
分散剂	Disperbyk 161 ⁽⁴⁾	0.32
表面活性剂	FC-430 ⁽⁵⁾	0.09
环氧酚醛清漆丙烯酸酯树脂	Ebecryl 629 ⁽⁶⁾	12.09
丙烯酸树脂	Elvacite 2669 ⁽⁷⁾	8.06
2-苄基-2-(二甲氨基)-1-(4-(吗啉基)苯基)丁酮	Irgacure 369 ⁽⁸⁾	0.82
1-羟基环己基苯基酮	Irgacure 184 ⁽⁸⁾	0.12
2-丁酮		45.31
1,2-丙二醇单甲基醚乙酸酯		27.19

(1) 可购自 Columbian Chemicals Co., Atlanta, GA

(2) 可购自 Solutia Inc., St. Louis, MO

(3) 可购自 S.C. Johnson & Son, Inc. Racine, WI

(4) 可购自 Byk-Chemie USA, Wallingford, CT

(5) 可购自 Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, MN

(6) 可购自 UCB Radcure Inc., N. Augusta, SC

(7) 可购自 ICI Acrylics Inc., Memphis, TN

(8) 可购自 Ciba-Geigy Corp., Tarrytown, NY

接着, 用轮转凹印涂布法将表 III 所列中间层溶液涂敷到固化的 LTHC 层上, 用 Yasui Seiki 实验室涂布机 (CAG-150 型) 完成, 采用 180 个螺旋槽/英寸的微凹辊。此涂层在 60°C 在线干燥, 然后在紫外线 (UV) 辐射下固化。

表 III 中间层涂敷液

组分	重量份
SR 351 HP(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 购自 Sartomer, Exton, PA)	14.85
Butvar B-98	0.93
Joncryl 67	2.78
Irgacure 369	1.25
Irgacure 184	0.19
2-丁酮	48.00
1-甲氧基-2-丙醇	32.00

制备受体用的溶液

制备下述溶液并用于制备受体基底上的层:

MTDATA: 将(4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)三苯胺)(OSA 3939, H. W. Sands Corp., Jupiter, FL)在甲苯中的 1.0 % (w/w) 溶液通过 Whatman Puradisc™ 0.45μm 聚丙烯(PP)注射过滤器过滤和分配。

PVK: 将聚(9-乙烯基咔唑)(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)在甲苯中的 1.0 % (w/w) 溶液通过 Whatman Puradisc™ 0.45μm 聚丙烯(PP)注射过滤器过滤和分配。

F₄-TCNQ: 将四氟四氰基二亚甲基酯(Tokyo Kasei Kogyo Co., Tokyo, Japan)在甲苯中的 0.25% (w/w) 溶液通过 Whatman Puradisc™ 0.45μm 聚丙烯(PP)注射过滤器过滤和分配。

MTDATA/F₄-TCNQ: MTDATA/F₄-TCNQ 的 98/2 (重量/重量%)混合物。

MTDATA/PVK: MTDATA/PVK 的 65/35 (重量/重量%)混合物。

MTDATA/PVK/F₄-TCNQ : MTDATA/PVK/F₄-TCNQ 的 64/35/1(重量/重量/重量%)混合物。

制备受体

制备受体如下: ITO(氧化铟锡)玻璃(Delta Technologies, Stillwater, MN, 小于 100 Ω/平方, 1.1mm 厚)用标准照相平印法操作以提供能制成电致发光装置的成图 ITO 结构。在 3% Deconex 12NS(Borer Chemie AG, Zuchwil,

Switzerland)热溶液中, 超声清洗基底。然后将基底放在 Plasma Science 等离子体处理器中进行表面处理, 条件如下:

时间: 2 分钟

功率: 500 瓦 (165W/cm²)

氧气流: 100sccm

等离子体处理后, 立即按照表 IV 所述将材料的溶液施涂到 ITO 表面上。

表 IV
制备受体

受体号	受体涂布溶液	组合物	旋涂速度 (RPM)	薄膜厚度 (nm)
1	MTDATA	纯的	1000	40
2	MTDATA/F ₄ -TCNQ	98/2 (重量/重量%)	1000	40
3	MTDATA/PVK	65/35 (重量/重量%)	1000	40
4	MTDATA/PVK/F ₄ -TCNQ	64/35/1 (重量/重量/重量%)	1000	40

制备用于热转移层的溶液

用如下步骤制备溶液:

Covion Super Yellow: 将来自 Covion Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt, Germany 的 Covion PPV 聚合物 PDY 132 "Super Yellow" (75 mg) 称重入带 PTFE 盖的琥珀色小瓶中。往其中加入 9.925g 甲苯 (HPLC 级, 从 Aldrich Chemical, Milwaukee, WI 购得)。将所述溶液搅拌过夜。通过 5 μm Millipore Millex 注射式过滤器过滤所述溶液。

聚苯乙烯: 将购自 Aldrich Chemical, Milwaukee, WI 的聚苯乙烯 (250mg, Mw=2430) 溶解在 9.75g 甲苯 (HPLC 级, 购自 Aldrich Chemical, Milwaukee, WI) 中。通过 0.45 μm 聚丙烯 (PP) 针筒式过滤器过滤所述溶液。

制备供体片上的转移层以及转移层的转印

使用上一节中 Covion Super Yellow 溶液和聚苯乙烯溶液的 33/67 重量/重量%掺合物，在供体片上形成转印层。为了获得所述掺合物，上述溶液以合适比率混合，并在室温下搅拌所得掺合溶液 20 分钟。

以约 2000—2500rpm 的速度旋涂 (Headway Research 旋涂机) 30 秒钟，将转移层涂布在供体片上，得到约 100nm 厚的膜。

使上述涂敷 Covion Super Yellow/聚苯乙烯的供体片与上述制得的各受体基底接触。接着，用两个单模 Nd:YAG 激光器使供体成像。用线性电流计系统进行扫描，利用作为近-远中心结构一部分的 $f-\theta$ 扫描透镜将合并的激光束集中在成像平面上。激光能量密度为 $0.4-0.8\text{J}/\text{cm}^2$ 。1/e² 强度下的激光斑点大小为 30 微米 x 350 微米。线性激光斑点速度可调整在 10-30 米/秒之间，此值是在像平面上测定的。激光斑点垂直于主位移方向作高频振动，振幅约为 100nm。转移层以线条的形式转移到受体基底上，所要线条的宽度约为 100nm。

所述转印层成功地按覆盖受体基底上 ITO 条标记的一系列线转印，形成良好的图像转印。

制造 OEL 器件

将钙/银阴极沉积到上一节转印的 LEP (Covion Super Yellow/PS) 表面上，制造电致发光器件。以 $0.11\text{nm}/\text{s}$ 的速度将约 40nm 钙沉积到 LEP 上，之后以 $0.5\text{nm}/\text{s}$ 的速度沉积 400nm 的银。在所有情况下，可观察到二极管的行为和黄光发射。

本发明不受限于上述具体实施例，而应当认为覆盖了附属权利要求所提出的所有方面。本领域的技术人员看到本说明书所指引的技术后，不难看出本发明可适用于各种改进形式、等价过程以及许多结构。

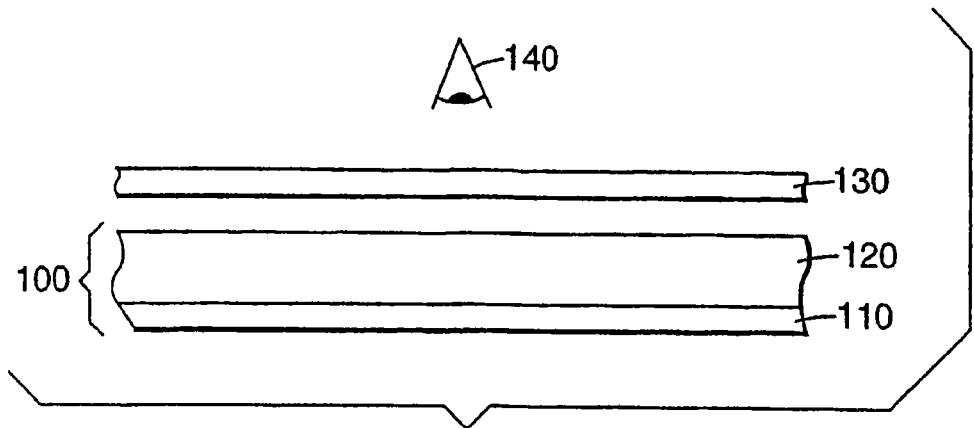


图 1

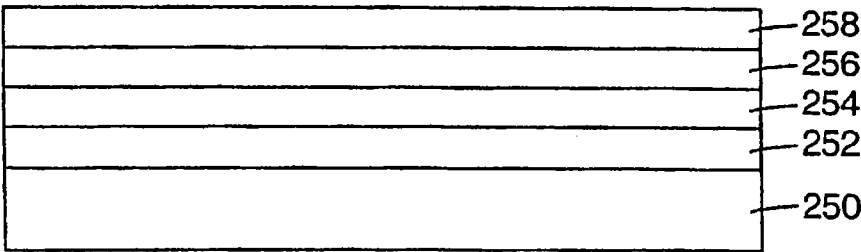


图 2

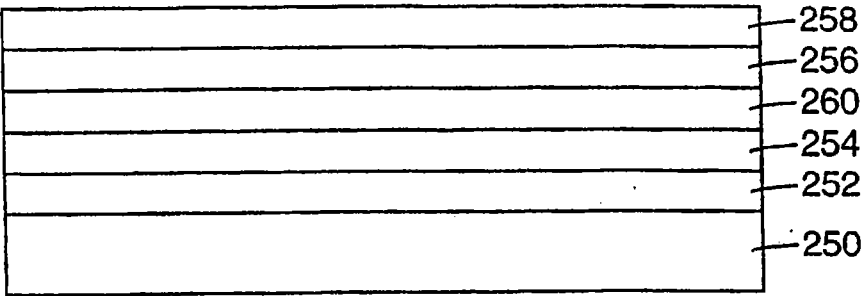


图 3

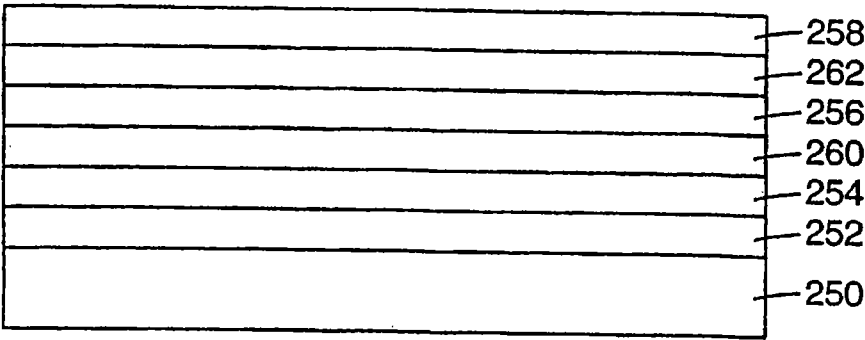


图 4

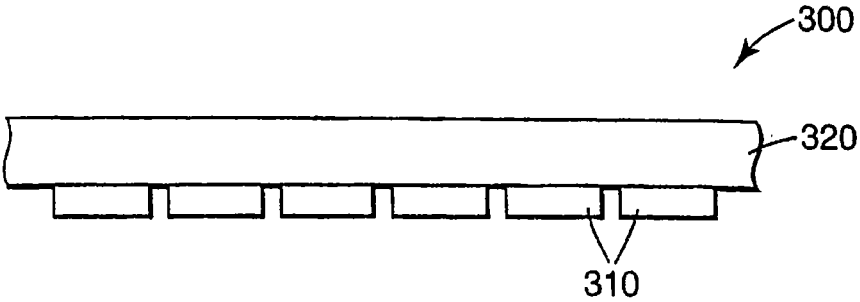


图 5