

[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 200680002852.8

[51] Int. Cl.

H05B 33/14 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 1 月 16 日

[11] 公开号 CN 101107884A

[22] 申请日 2006.1.19

[21] 申请号 200680002852.8

[30] 优先权

[32] 2005. 1. 22 [33] GB [31] 0501426.1

[86] 国际申请 PCT/GB2006/000169 2006.1.19

[87] 国际公布 WO2006/077402 英 2006.7.27

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.20

[71] 申请人 OLED-T 有限公司

地址 英国米德尔塞克斯

[72] 发明人 P·卡瑟加曼纳坦

S·加内沙姆鲁根 R·普里斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 5 页 说明书 20 页 附图 15 页

[54] 发明名称

电致发光材料和器件

[57] 摘要

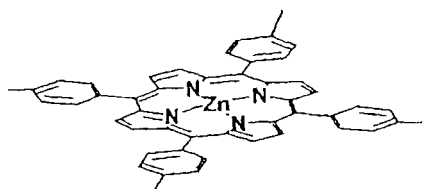
通过在旋涂前用聚合物涂覆阳极来旋涂电致发光有机金属的方法。

1. 形成电致发光器件的方法，包括通过旋涂将电致发光有机金属络合物层沉积到基片上，该基片是阳极，其特征为基片上涂有聚合物层。

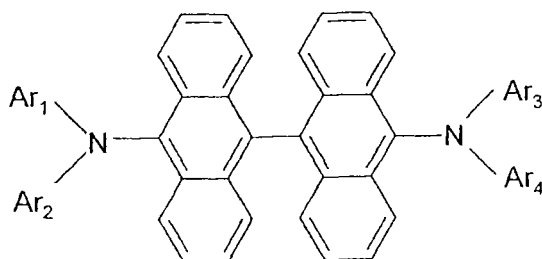
2. 权利要求1所述的方法，其中聚合物是能溶于溶剂的导电聚合物。

3. 权利要求2所述的方法，其中聚合物是共轭聚合物。

4. 权利要求2所述的方法，其中聚合物是酞菁、卟啉、具有下式的化合物



或具有下式的金属二氨基联萘



其中 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 和 Ar_4 是相同或不同的芳基。

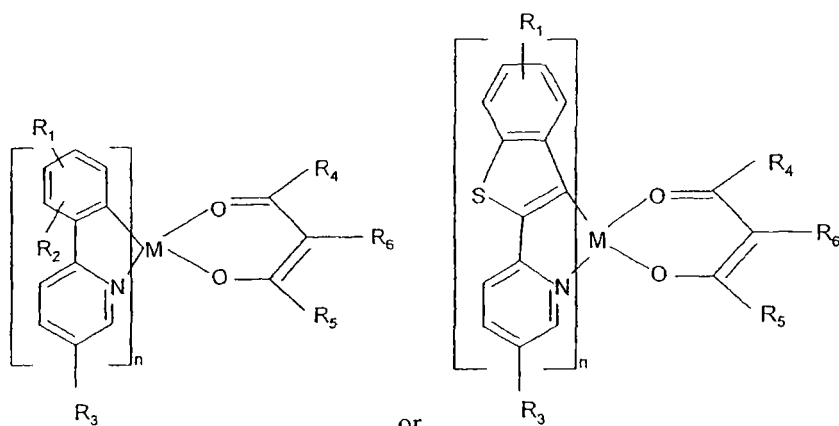
5. 权利要求1中所述的方法，其中聚合物是聚乙撑二氧噻吩聚苯乙烯磺酸酯。

6. 前述权利要求任意一项所述的形成电致发光器件的方法，包括在透明阳极上顺序地沉积(1)聚合物层(2)空穴传输材料层(3)电致发光有机金属络合物层(4)电子传输材料层和(5)阴极，该阴极至少有通过旋涂沉积的电致发光有机金属络合物层。

7. 权利要求 1-5 任意一项所述的方法, 其中聚合物层的厚度为 50 - 150 纳米且聚合物层优选通过旋涂涂覆在基片上。

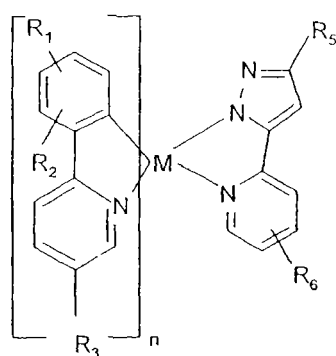
8. 权利要求 1-7 任意一项所述的方法, 其中有机金属络合物是钕、铈、钇、镱、铕或铂的络合物。

9. 权利要求 8 所述的方法, 其中有机金属络合物是

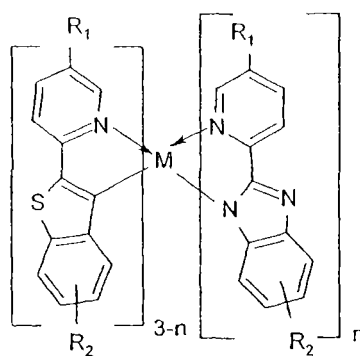


(I)

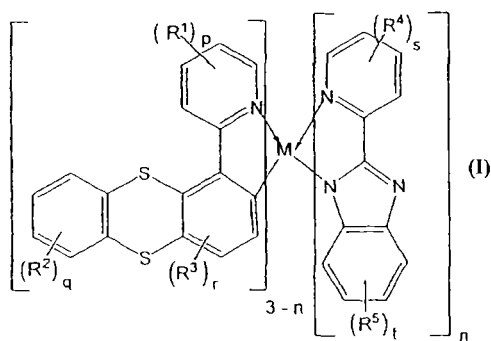
(II)



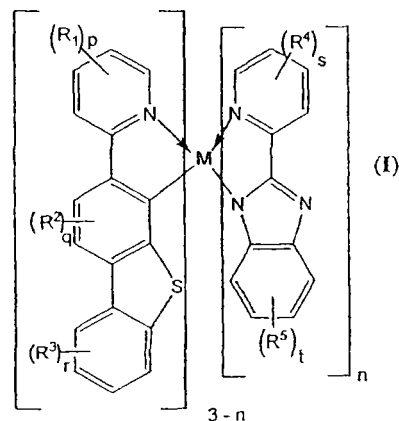
(III)



(IV)



(IVa)



(IVb)

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 可以是相同的或不同的，且选自氢和取代和未取代的烃基基团如取代和未取代的脂族基团，取代和未取代的芳族的、杂环的和多环的环结构，氟碳基如三氟甲基基团、卤素如氟或苯硫基基团； R_1 、 R_2 和 R_3 也可以形成取代和未取代的稠合的芳族的、杂环的和多环的环结构且可与单体如苯乙烯共聚，和 R_4 和 R_5 可以是相同或不同的，且选自氢和取代和未取代的烃基基团如取代和未取代的脂族基团、取代和未取代的芳族的、杂环的和多环的环结构，氟碳基如三氟甲基基团、卤素如氟或苯硫基基团； R_1 、 R_2 和 R_3 也可以形成取代和未取代的稠合的芳族的、杂环的和多环的环结构且可与单体共聚， M 是钕、铈、钇、镱、铟或铂且 $n+2$ 是 M 的化合价。

10. 权利要求 8 或 9 所述的方法，其中金属是铟。

11. 权利要求 1-4 任意一项所述的方法，其中有机金属络合物具有式 $M(L)_n$ 和 $MO(L)_{n-2}$ ，其中 M 是化合价 n 大于 3 的金属且 L 是有机配体，配体 L 可以是相同或不同的，例如 $M(L_1)(L_2)(L_3)(L_4) \dots$ 或 $MO(L_1)(L_2) \dots$

12. 权利要求 11 所述的方法，其中金属 M 是过渡金属例如四价的钛、锆或铪或五价的钒、铌或钽。

13. 权利要求 12 所述的方法，其中金属 M 是 8-羟基喹啉锆。

14. 权利要求 11-13 任意一项所述的方法，其中电致发光化合物掺杂有少量的荧光材料作为掺杂物。

15. 权利要求 14 所述的方法。其中所述的掺杂物占掺杂混合物重量的 5-15%。

16. 权利要求 1-15 任意一项所述的方法，其中在第一电极和电致发光层之间有空穴输送材料层。

17. 权利要求 16 所述的方法，其中空穴输送材料是芳族胺络合物。

18. 权利要求 16 所述的方法，其中空穴输送材料是聚芳族胺络合物。

19. 权利要求 16 所述的方法，其中空穴输送材料是聚合物的膜，

所述的聚合物选自 α -NBP、聚(乙烯基吡唑)、N, N'-二苯基-N, N'-双(3-甲基苯基)-1, 1'-联苯基-4, 4'-二胺(TPD)、聚苯胺、取代的聚苯胺、聚噻吩、取代的聚噻吩、聚硅烷和取代的聚硅烷。

20. 权利要求 16 所述的方法, 其中空穴输送材料是本文中式(V)或(VI)的化合物或附图中图 3-7 所示的化合物的膜。

21. 权利要求 16 所述的方法, 其中空穴输送材料是苯胺的共聚物、苯胺与邻氨基苯甲醚、间氨基苯磺酸或邻氨基苯酚的共聚物, 或邻甲苯胺与邻氨基苯酚、邻乙基苯胺、邻苯二胺或与氨基蒽的共聚物。

22. 权利要求 16 所述的方法, 其中空穴输送材料是共轭的聚合物。

23. 权利要求 22 所述的方法, 其中共轭的聚合物选自聚(对-亚苯基-亚乙烯基)-(PPV)和包括 PPV 的共聚物、聚(2, 5-二烷氧基亚苯基-亚乙烯基)、聚[2-甲氧基-5-(2-甲氧基戊氧基)-1, 4-亚苯基-亚乙烯基]、聚[(2-甲氧基戊氧基)-1, 4-亚苯基-亚乙烯基]、聚[2-甲氧基-5-(2-十二烷氧基)-1, 4-亚苯基-亚乙烯基]和其它其中烷氧基基团中的至少一个为可溶性的长链烷氧基基团的聚(2, 5-二烷氧基亚苯基-亚乙烯基)、聚苕类和低聚苕类、聚亚苯基和低聚亚苯基、聚蒽类和低聚蒽类、聚噻吩类和低聚噻吩类。

24. 权利要求 16-23 任意一项所述的方法, 其中电致发光化合物与空穴输送材料混合。

25. 权利要求 1-24 任意一项所述的方法, 其中在阴极和电致发光化合物层之间有电子输送材料层。

26. 权利要求 25 所述的方法, 其中电子输送材料是 8-羟基喹啉金属。

27. 权利要求 26 所述的方法, 其中 8-羟基喹啉金属是 8-羟基喹啉铝、8-羟基喹啉锆或 8-羟基喹啉锂。

28. 权利要求 25 所述的方法, 其中电子输送材料具有式 $M_x(DBM)_n$, 其中 M_x 是金属且 DBM 是二苯甲酰基甲烷和 n 是 M_x 的化合价。

29. 权利要求 28 所述的方法, 其中电子输送材料是氰基蒽如 9, 10-二氰基蒽、聚苯乙烯磺酸酯或如附图中图 1 或 2 所示的通式的化合物。

30. 权利要求 25 - 29 任意一项所述的方法, 其中电子输送材料与电致发光化合物混合。

31. 权利要求 1 - 30 任意一项所述的方法, 其中阳极是透明的导电玻璃电极。

32. 权利要求 1 - 31 任意一项所述的方法, 其中阴极选自铝、钡、稀土金属、过渡金属、钙、锂、镁和它们的合金以及银/镁合金。

33. 权利要求 32 所述的方法, 其中第二电极选自在其上形成了金属氟化物层的金属。

34. 权利要求 33 所述的方法, 其中金属氟化物是氟化锂或稀土氟化物。

电致发光材料和器件

本发明涉及电致发光材料和电致发光器件。

已知当电流通过其中时会发光的材料，它们被广泛用于显示器应用中。广泛使用基于无机半导体体系的器件。然而这些器件受到高能量消耗、高制造成本、低量子效率和无法制造平板式显示器的缺点的困扰。已经提出将有机聚合物用于电致发光器件，但不可能获得纯的颜色；它们制造昂贵且效率相对较低。提出的另一种电致发光化合物是8-羟基喹啉铝，但它需要使用掺杂物以获得颜色范围且效率相对较低。

专利申请 W098/58037 描述了一系列可用于电致发光器件的过渡金属和镧系元素的络合物，它们具有改善的性能并提供更好的结果。专利申请 PCT/GB98/01773、PCT/GB99/03619、PCT/GB99/04030、PCT/GB99/04024、PCT/GB99/04028 和 PCT/GB00/00268 描述了使用稀土螯合物的电致发光络合物、结构和器件。美国专利 5128587 公开了由镧系元素的稀土元素的有机金属络合物构成的电致发光器件，该有机金属络合物夹在高功函数的透明电极和低功函数的第二电极之间，在电致发光层和高功函数的透明电极之间插有空穴传导层，在电致发光层和低功函数的电子注入阳极之间插有电子传导层。需要空穴传导层和电子传导层来改善该器件的工作和效率。空穴传输层用于传输空穴和阻止电子，这样防止电子进入电极而不与空穴复合。因此载流子的复合主要发生在发射层。

已公开的用于电致发光器件的一类电致发光化合物是钪、铈、钇、铕、铽或铕的有机金属络合物。将各层顺序沉积在基片（一般是导电的透明基片例如铟锡氧化物）上以形成这些器件。

已公开的用于电致发光器件的另一类化合物是8-羟基喹啉铕，它可以用染料掺杂以改变所发出的光的颜色。

已通过真空沉积来沉积电致发光层，真空沉积能产生厚度可控的平整层。然而电致发光器件真空沉积的大规模制造是昂贵的且需要专门的设备和非常高的质量控制。

一种用于向表面上沉积材料层的体系通过旋涂来实现，在旋涂中将待涂覆的表面放置在材料的溶液中，通过离心作用来沉积成层。

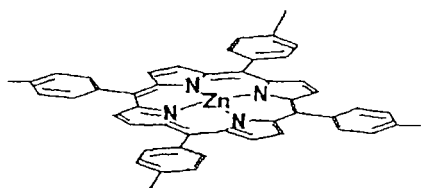
然而已经发现在铟锡氧化物玻璃基片上使用旋涂对于一些电致发光材料并不实用，即使将空穴传输材料层沉积到基片上，未证实能够令人满意地旋涂有机金属钋、铈、钡、钕、铈或铂层，也未证实能够沉积 8-羟基喹啉钋。

现在我们发现，如果基片涂有适宜的聚合物层，则可以通过旋涂令人满意地沉积有机金属电致发光层。

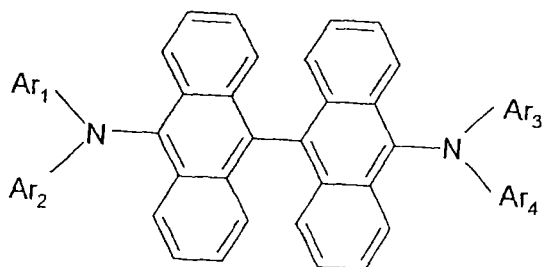
根据本发明，提供了通过旋涂有机金属络合物到涂有聚合物层的基片上来形成电致发光器件的方法，该器件包括阳极、电致发光有机金属络合物层和阴极。

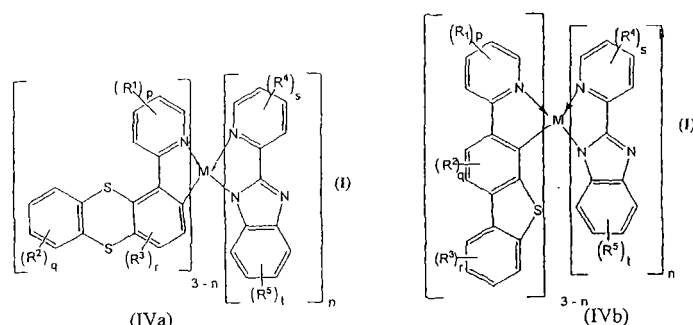
可使用的优选聚合物是可溶解在溶剂中的导电聚合物，例如在下面提到的作为空穴传输材料的共轭聚合物。

可使用的其它聚合物是可在电致发光器件中用作缓冲材料的化合物，例如可溶于溶剂的酞菁类卟啉类 (porphyrins) 例如



和金属二氨基联萘例如分子式如下的那些





其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 可以是相同的或不同的，且选自氢和取代和未取代的烃基基团例如取代和未取代的脂族基团，取代和未取代的芳族的、杂环的和多环的环结构，氟碳基例如三氟 (trifluoryl) 甲基基团，卤素例如氟或苯硫基基团； R_1 、 R_2 和 R_3 也可以形成取代和未取代的稠合的芳族的、杂环的和多环的环结构且可与单体如苯乙烯共聚，而 R_4 和 R_5 可以是相同或不同的，且选自氢和取代和未取代的烃基基团例如取代和未取代的脂族基团，取代和未取代的芳族的、杂环的和多环的环结构，氟碳基例如三氟 (trifluoryl) 甲基基团，卤素例如氟或苯硫基基团； R_1 、 R_2 和 R_3 也可以形成取代和未取代的稠合的芳族的、杂环的和多环的环结构且可与单体共聚， M 是钕、铈、钇、镱、铟或钼且 $n+2$ 是 M 的化合价。

优选 M 是铟。

铟或其它金属的络合物可与主材料混合。可使用的掺杂剂包括下面提到的那些。

电致发光有机金属络合物层的厚度优选为 50-150 纳米。

其它优选的有机金属络合物的分子式是 $M(L)_n$ 和 $M_0(L)_{n-2}$ ，其中 M 是化合价 n 大于 3 的金属且 L 是有机配体，配体 L 可以是相同或不同的，例如 $M(L_1)(L_2)(L_3)(L_4)...$ 或 $M_0(L_1)(L_2)...$

优选金属 M 是过渡金属例如四价的钛、锆或铪或五价的钒、铌或钽且特别是 8-羟基喹啉锆 (quinolate)。

专利申请 W02004/058913 (其内容引入作为参考) 公开了可用于本发明的掺杂的 8-羟基喹啉锆。

优选电致发光化合物掺杂有少量的荧光材料作为掺杂物，优选以掺杂混合物的 5-15% 的量来掺杂。

如 US4769292 所述，其内容引入作为参考，荧光材料的存在允许

在宽范围内选择所发出的光的波长。

有用的荧光材料是那些可以与有机金属络合物共混并能够制造成薄膜以满足上述的厚度范围来形成本发明的电致发光器件的发光区的材料。虽然结晶的有机金属络合物本身并不能形成薄膜，但有机金属络合物材料中存在的有限量的荧光材料允许荧光材料的使用，这些荧光材料单独使用时不能生成薄膜。优选的荧光材料是那些能与有机金属络合物材料形成共同相的荧光材料。荧光染料构成了优选的一类荧光材料，因为染料可使自身分子水平分布在有机金属络合物中。尽管可采用任何方便的技术来将荧光染料分散在有机金属络合物中，但优选的荧光染料是那些可沿有机金属络合物材料真空汽相沉积的荧光染料。假设上述提到的其它标准能得到满足，荧光激光染料被认为是用于本发明的有机电致发光器件的特别适用的荧光材料。可使用的掺杂剂包括二苯基吡啶、香豆素类、二萘嵌苯和它们的衍生物。

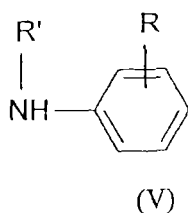
US4769292 公开了有用的荧光掺杂物。

有机金属络合物可与掺杂物混合并与其共同沉积，优选通过在溶剂中溶解掺杂物和有机金属络合物和旋涂混合的溶液。

可使用常规的商购旋涂设备由在惰性溶剂中的材料溶液来实施电致发光材料的旋涂。适宜的溶剂包括 1, 4-二噁烷。

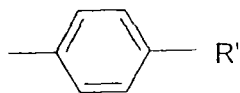
空穴传输材料可以是任何应用于电致发光器件的空穴传输材料。

空穴传输材料可以是胺络合物例如 α -NBP、聚(乙烯基吡唑)、N, N'-二苯基-N, N'-双(3-甲基苯基)-1, 1'-联苯基-4, 4'-二胺(TPD)、氨基取代的芳族化合物的未取代的或取代的聚合物、聚苯胺、取代的聚苯胺、聚噻吩、取代的聚噻吩、聚硅烷和取代的聚硅烷等。聚苯胺的实例是下面的聚合物：



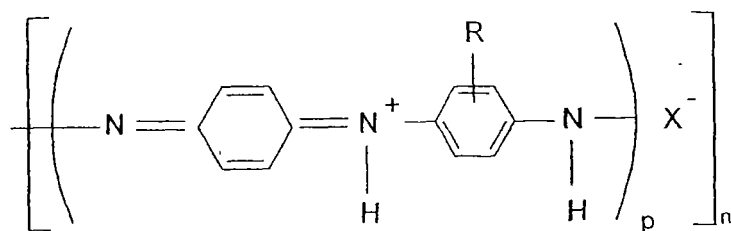
其中 R 处于邻位或间位且 R 是氢、C1-18 烷基、C1-16 烷氧基、氨基、

氯、溴、羟基或下面的基团：



其中 R 是烷基或芳基且 R' 是氢、C1-6 烷基或具有至少一个上面式 (V) 的其它单体的芳基。

可选地，空穴传输材料可以是聚苯胺；聚苯胺类。可用于本发明的聚苯胺类具有通式：



(VI)

其中 p 为 1-10 且 n 为 1-20，R 如上定义且 X 是阴离子，优选选自 Cl、Br、SO₄、BF₄、PF₆、H₂PO₃、H₂PO₄、芳基磺酸根、芳烃二羧酸根、聚苯乙烯磺酸根、聚丙烯酸酯烷基磺酸根、乙烯基磺酸根、乙烯基苯磺酸根、纤维素磺酸根、樟脑磺酸根、纤维素硫酸根或全氟多聚阴离子。

芳基磺酸根的实例是对甲苯磺酸根、苯磺酸根、9, 10-蒽醌磺酸根和蒽磺酸根。芳烃二羧酸盐的一个实例是邻苯二甲酸盐和芳基羧酸盐的实例是苯甲酸根。

已发现，氨基取代的芳族化合物例如聚苯胺的取代的或未取代的质子化聚合物难于蒸发或不能蒸发。然而我们惊奇的发现，如果氨基取代的芳族化合物的取代的或未取代的聚合物脱质子后，它就易于蒸发，即，聚合物是可蒸发的。

优选使用氨基取代的芳族化合物的取代的或未取代的聚合物的可蒸发的脱质子聚合物。用碱如氢氧化铵或碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾处理进行聚合物的脱质子可以形成氨基取代的芳族化合物的脱质子的取代的或未取代的聚合物。

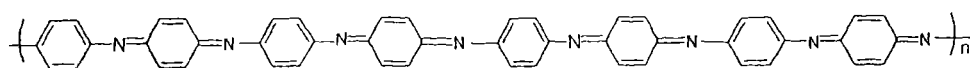
可通过形成质子化的聚苯胺和脱质子来控制质子化的程度。在

A. G. MacDiarmid 和 A. F. Epstein 的论文, Faraday Discussions, Chem Soc. 88 P319, -1989 中描述了聚苯胺的制备方法。

聚胺的电导率取决于它的质子化程度, 当质子化程度在 40 - 60 % (例如约 50 %) 时, 具有最大的电导率。

优选将聚合物基本上全部脱质子。

聚苯胺可由八聚体单元形成, 即, p 是 4, 例如:



该聚苯胺具有大约 1×10^{-1} 西门子/厘米或更高的电导率。

芳族环可以是未取代或取代的, 例如, 用 C1-20 的烷基如乙基来取代。

聚苯胺可以是苯胺的共聚物且优选的共聚物是苯胺与邻氨基苯甲酸、间氨基苯磺酸或邻氨基苯酚的共聚物, 或邻甲基苯胺与邻氨基苯酚、邻乙基苯胺、邻苯二胺或与氨基蒽的共聚物。

可用的氨基取代的芳族化合物的其它聚合物包括取代或未取代的聚氨基萘、聚氨基蒽、聚氨基菲等和任何其它稠合的聚芳族化合物的聚合物。美国专利 6153726 公开了聚氨基蒽及其制备方法。芳族环可以是未取代的或取代的, 例如, 用上述定义的基团 R 所取代。

其它的空穴传输材料是共轭的聚合物, 且可用的共轭的聚合物可以是如 US5807627、W090/13148 和 W092/03490 所公开或引用的任何共轭的聚合物。

优选的共轭聚合物是聚(对-亚苯基-亚乙烯基)-(PPV)和包括 PPV 的共聚物。其它优选的共聚物是聚(2, 5-二烷氧基亚苯基-亚乙烯基)例如聚[2-甲氧基-5-(2-甲氧基戊氧基)-1, 4-亚苯基-亚乙烯基]、聚[(2-甲氧基戊氧基)-1, 4-亚苯基-乙烯基]、聚[2-甲氧基-5-(2-十二烷氧基-1, 4-亚苯基-亚乙烯基)]和其它其中烷氧基基团中的至少一个为可溶性的长链烷氧基基团的聚(2, 5-二烷氧基亚苯基-亚乙烯基)、聚茆类和低聚茆类、聚亚苯基类和低聚亚苯基类、聚蒽类

和低聚蒽类、聚噻吩类和低聚噻吩类。

在 PPV 中，亚苯基环可以任选地载有一个或多个取代基，例如，每个取代基各自独立的选自烷基，优选甲基，或烷氧基，优选甲氧基或乙氧基。

在聚芴中，芴环可任选地带有有一个或多个取代基，例如，每个取代基各自独立的选自烷基，优选甲基，或烷氧基，优选甲氧基或乙氧基。

可使用任何聚（亚芳基-亚乙烯基）包括取代的衍生物，且聚（对-亚苯基-亚乙烯基）中的亚苯基环可以被稠合环体系如蒽或萘环所替代，且在每个聚（亚苯基-亚乙烯基）结构部分中的亚乙烯基基团的数目可以增加，例如，一直到 7 或更高。

可按照 US5807627、W090/13148 和 W092/03490 所公开的方法制备共轭的聚合物。

空穴传输材料层的厚度优选为 20 - 200nm。

以上引用的氨基取代的芳族化合物的聚合物例如聚苯胺也可以与其它例如在阳极和空穴传输层之间的空穴传输材料一起用作缓冲层。其它的缓冲层可以由酞菁类例如酞菁铜来生成。

一些其它空穴传输材料的结构式如附图中图 3、4、5、6 和 7 所示，其中 R、R¹、R²、R³ 和 R⁴ 可以是相同或不同的且选自氢，取代和未取代的烃基基团例如取代和未取代的脂族基团，取代和未取代的芳族的、杂环的和多环的环结构，氟碳基团例如三氟甲基基团、卤素例如氟或苯硫基基团；R、R¹、R²、R³ 和 R⁴ 也可以形成取代和未取代的稠合的芳族的、杂环的和多环的环结构且可与单体如苯乙烯共聚。X 是 Se、S 或 O，Y 可以是氢，取代和未取代的烃基基团，例如取代和未取代的芳族的、杂环的和多环的环结构，氟碳基例如三氟甲基基团、卤素例如氟、苯硫基基团或腈基。

R 和/或 R¹ 和/或 R² 和/或 R³ 和/或 R⁴ 包括脂族的、芳族的和杂环的基团，烷氧基，芳氧基和羧基，取代和未取代的苯基、氟苯基、联苯基、萘基、芴基、蒽基和菲基基团，烷基基团例如叔丁基，和杂环基

团例如卞唑。

任选地在阳极和电致发光材料层之间有电子注入材料层。电子注入材料是当电流通过时传输电子的材料。电子注入材料包括金属络合物例如 8-羟基喹啉金属如 8-羟基喹啉铝、8-羟基喹啉锂、8-羟基喹啉锆 (Zrq_4)、氰基蒽如 9, 10-二氰基蒽、氰基取代的芳族化合物、四氰基醌基二甲烷、聚苯乙烯磺酸盐或具有如附图中图 1 或 2 所示的结构式的化合物或 $M_x(DBM)_n$, 其中 M_x 是金属且 DBM 是二苯甲酰基甲烷且 n 是 M_x 的化合价, 例如 M_x 是铝或铬。可用 Schiff 碱替代 DBM 结构部分。

电子注入材料并不是作为单独的层而是可与电致发光材料混合和与之共沉积。

任选地, 空穴传输材料可与电致发光材料混合和与之共沉积, 且电子注入材料和电致发光材料可以混合。空穴传输材料、电致发光材料和电子注入材料可以混合在一起以形成一个层, 这样可以简化结构。

第一电极优选是透明的基片例如可充作阳极的导电玻璃或塑料材料; 优选的基片是导电玻璃例如铟锡氧化物镀覆的玻璃, 但可使用任何导电的或具有导电层 (例如金属或导电的聚合物) 的玻璃。导电的聚合物和导电聚合物涂覆的玻璃或塑料材料也可用作基片。

阴极优选是低功函数的金属, 例如, 铝、钡、钙、锂、稀土金属、过渡金属、镁和它们的合金例如银镁合金、稀土金属合金等; 优选的金属是铝。金属氟化物例如碱金属 (例如锂) 的氟化物, 或稀土金属或它们的合金可用作第二电极, 例如通过形成在金属上的金属氟化物层来用作第二电极。

本发明的器件可在视频显示器、移动电话、便携式计算机和其它使用电子控制的视觉图像的应用中用于显示。本发明的器件对这些显示的有源和无源应用均适用。

已知电致发光器件的一个或两个电极可由硅和电致发光材料组成, 且由空穴传输材料和电子传输材料的插入层可形成硅基片上的像素。优选地每个像素包含至少一层电致发光材料和与在远离基片的一

侧上的有机层接触的（至少半）透明电极。

优选基片是结晶硅且基片的表面在电极或电致发光化合物沉积之前被抛光或平滑化以便形成平坦的表面。可选地，可用导电聚合物来覆盖非平面化的硅基片以在沉积其它材料之前生成平滑的平坦表面。

在一个实施方案中，每一个像素包含与基片相接触的金属电极。取决于金属和透明电极相对的功函数，二者中的每一个可作为阳极而另一个构成阴极。

当硅基片作为阴极时铟锡氧化物镀覆的玻璃可作为阳极，且光从阳极发出。当硅基片作为阳极时，阴极可由具有适宜的功函数的透明电极构成，例如由低功函数的铟锌氧化物镀覆的玻璃构成阴极。阳极上可具有透明的金属涂层以给出适宜的功函数。这些器件有时作为顶部发射器件或背部发射器件来提到。

金属电极可由多层金属层组成；例如较高功函数的金属例如铝沉积在基片上且较低功函数的金属例如钙沉积在较高功函数的金属上。在另一个实施例中，在稳定的金属例如铝的顶部还存在导电聚合物层。

优选地，电极也在每个像素后面充作镜子且电极或者沉积在基片的平面化表面上或者陷入到该表面中。然而，可以可选地存在一个与基片相邻的吸收光的黑层。

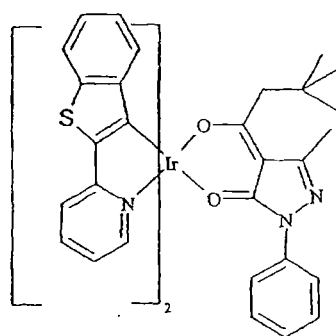
在又一个实施方案中，通过暴露在适宜的水溶液中将底部导电聚合物层的选择性的区域制成不导电的，以形成导电的像素 pad 的阵列，该导电的像素 pad 作为与像素电极的底部接触。

实施例

在这些实施例中，通过下面的方法来构造器件：将聚合物涂覆在铟锡镀覆的玻璃阳极上，然后通过真空沉积空穴传输材料、旋涂电致发光材料层、真空涂覆电子传输材料和金属阴极。

实施例 1 基于化合物 P 的旋涂的器件

化合物 P 是



化合物 P 与 CBP 相混合, CBP 如附图中图 4b 所示, 其中 R 是氢。

实验细节

旋涂器:

所用的旋涂器是 Semitec CPS 10, 具有 6 英寸的盘。

铟锡氧化物镀覆的玻璃 (ITO) 的制备:

ITO ($100\Omega/\square$, ~ 20 纳米) 镀覆的玻璃使用下面的程序来清洗。

1. 在乙醇中超声波处理 10 分钟。
2. 在 2-丙酮 (丙酮) 中超声波处理 10 分钟。
3. 在 2-丙醇 (异丙醇) 中超声波处理 10 分钟。
4. 在去离子水中超声波处理 10 分钟。
5. 在烘箱中于 100°C 下干燥 8 小时。

PEDOT-PSS 层的旋涂:

将聚乙撑二氧噻吩聚苯乙烯磺酸酯 (PEDOT-PSS) 层由水溶液 (来自于 Bayer 的 Baytron P VPCH 8000) 中旋涂到 ITO/玻璃上。

1. 将 PEDOT-PSS 溶液的薄层 (88 纳米) 施涂到整个 ITO 基片的表面上。
2. 将热空气枪 (1500W) 对准基片的表面。基片的温度是 55°C 。
3. 立即使基片以 300rpm 旋转 5 秒然后以 3000rpm 旋转 15 秒, 然后热空气流立即停止。

旋转速度 (rpm)	时间 (秒)
300	5
3000	15

4. 检验所涂覆的薄膜的平坦性, 然后在真空烘箱中在 100℃ 下干燥 1 小时。

α -NPB 层的真空涂覆:

真空涂覆 40 纳米的空穴传输材料 α -NPB (分子式如图 7) 层到 ITO/PEDOT-PSS 基片表面上。

12.5% (w/w) 的化合物 P 在 CBP 中的混合物:

混合 0.35gCBP 和 0.05g 化合物 P 并溶解在 20ml 的 1, 4-二噁烷中。

过滤溶液来除去任何未溶解颗粒以用于旋涂。

化合物 P/CBP 混合物层的旋涂:

1. 将发射器溶液的层 (80 纳米) 施涂在整个 ITO/PEDOT-PSS/ α -NPB 基片表面上。
2. 立即使基片以 200rpm 旋转 5 秒然后以 2000rpm 旋转 15 秒。

旋转速度 (rpm)	时间 (秒)
200	5
2000	15

3. 检验所涂覆的薄膜的平坦性, 然后在真空烘箱中在 100℃ 下干燥 1 小时。

BCP、8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 和 LiF 层的真空涂覆:

将 bathocupron 层 (BCP) (6 纳米)、40 纳米的 Alq_3 层然后是

0.5 纳米的 LiF 层真空涂覆在 ITO/PEDOT-PSS/ α -NPB/CBP: 化合物 P 基片表面上。

阴极的真空涂覆:

将铝 (Al, 100 纳米) 真空蒸发到 ITO/PEDOT-PSS/ α -NPB/CBP: 化合物 P/BCP/Alq₃/LiF 基片表面上。

器件结构:

ITO (20 纳米) / PEDOT-PSS (88 纳米) / α -NPB (40 纳米) / CBP: 化合物 P (12.5%; 80 纳米) / BCP (6 纳米) / Alq₃ (40 纳米) / LiF (0.5 纳米) / Al (100 纳米)。

测量这个器件的性能并将结果示于图 8、9 和 10。

实施例 2 基于 8-羟基喹啉锆 (Zr_q) 的旋涂的器件

旋涂器:

所用的旋涂器是 Semitec CPS 10, 具有 6 英寸的盘。

ITO 的制备:

ITO (100 Ω /□, ~20 纳米) 镀覆的玻璃使用下面的程序来清洗。

1. 在乙醇中超声波处理 10 分钟。
2. 在 2-丙酮 (丙酮) 中超声波处理 10 分钟。
3. 在 2-丙醇 (异丙醇) 中超声波处理 10 分钟。
4. 在去离子水中超声波处理 10 分钟。
5. 在烘箱中于 100°C 下干燥 8 小时。

PEDOT-PSS 层的旋涂:

将聚乙撑二氧噻吩聚苯乙烯磺酸酯 (PEDOT-PSS) 层由水溶液 (来自于 Bayer 的 Baytron P VPCH 8000) 中旋涂到 ITO/玻璃上。

1. 将 PEDOT-PSS 溶液的薄层 (88 纳米) 施涂到整个 ITO 基片的表面上。
2. 将热空气枪 (1500W) 对准基片的表面。基片的温度是 55℃。
3. 立即使基片以 300rpm 旋转 5 秒然后以 3000rpm 旋转 15 秒, 然后热空气流立即停止。

旋转速度 (rpm)	时间 (秒)
300	5
3000	15

4. 检验所涂覆的薄膜的平坦性, 然后在真空烘箱中在 100℃ 下干燥 1 小时。

α -NPB 层的真空涂覆:

真空涂覆 40 纳米的 α -NPB 层到 ITO/PEDOT-PSS 基片表面上。

12.5% (w/w) 的 DPQA 在 Zrq_4 中的混合物:

混合 0.175g Zrq_4 和 0.025g DPQA 并溶解在 20ml 的 1,4-二噁烷中。
过滤溶液来除去任何未溶解颗粒以用于旋涂。

DPQA 是二苯基喹吡啶。

DPQA/ Zrq_4 混合物层的旋涂:

1. 将发射器溶液的层 (15 纳米) 施涂在整个 ITO/PEDOT-PSS/ α -NPB 基片表面上。
2. 立即使基片以 200rpm 旋转 5 秒然后以 2000rpm 旋转 15 秒。

旋转速度 (rpm)	时间 (秒)
200	5
2000	15

3. 检验所涂覆的薄膜的平坦性，然后在真空烘箱中在 100℃ 下干燥 1 小时。

Zr_q 和 LiF 层的真空涂覆：

将 Zr_q 层（20 纳米）然后是 0.5 纳米的 LiF 层真空涂覆在 ITO/PEDOT-PSS/α-NPB/Zr_q:DPQA 基片表面上。

阴极的真空涂覆：

将铝（Al，100 纳米）真空蒸发到 ITO/PEDOT-PSS/α-NPB/Zr_q:DPQA /Zr_q/LiF 基片表面上。

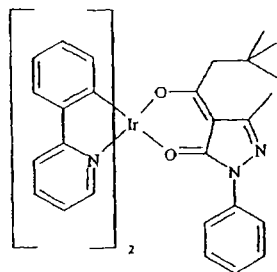
器件结构：

ITO(20 纳米)/PEDOT-PSS(88 纳米)/α-NPB(40 纳米)/Zr_q:DPQA (12.5%; 15 纳米)/Zr_q(20 纳米)/LiF(0.5 纳米)/Al(100 纳米)。

测量这个器件的性能并将结果示于图 11、12 和 13。

实施例 3 基于化合物 Q 的旋涂的器件

化合物 Q 是



旋涂器：

所用的旋涂器是 Semitec CPS 10，具有 6 英寸的盘。

ITO 的制备：

ITO ($100\Omega/\square$, ~ 20 纳米) 镀覆的玻璃使用下面的程序来清洗。

1. 在乙醇中超声波处理 10 分钟。
2. 在 2-丙酮 (丙酮) 中超声波处理 10 分钟。
3. 在 2-丙醇 (异丙醇) 中超声波处理 10 分钟。
4. 在去离子水中超声波处理 10 分钟。
5. 在烘箱中于 100°C 下干燥 8 小时。

PEDOT-PSS 层的旋涂:

将聚乙撑二氧噻吩聚苯乙烯磺酸酯 (PEDOT-PSS) 层由水溶液 (来自于 Bayer 的 Baytron P VPCH 8000) 中旋涂到 ITO/玻璃上。

1. 将 PEDOT-PSS 溶液的薄层 (88 纳米) 施涂到整个 ITO 基片的表面上。
2. 将热空气枪 (1500W) 对准基片的表面。基片的温度是 55°C 。
3. 立即使基片以 300rpm 旋转 5 秒然后以 3000rpm 旋转 15 秒, 然后热空气流立即停止。

旋转速度 (rpm)	时间 (秒)
300	5
3000	15

4. 检验所涂覆的薄膜的平坦性, 然后在真空烘箱中在 100°C 下干燥 1 小时。

α -NPB 层的真空涂覆:

真空涂覆 40 纳米的 α -NPB 层到 ITO/PEDOT-PSS 基片表面上。

12.5% (w/w) 的化合物 Q 在 CBP 中的混合物:

混合 0.35gCBP 和 0.05g 化合物 Q 并溶解在 20ml 的 1, 4-二噁烷中。

过滤溶液来除去任何未溶解颗粒以用于旋涂。

化合物 Q/CBP 混合物层的旋涂:

1. 将发射器溶液的层 (80 纳米) 施涂在整个 ITO/PEDOT-PSS/ α -NPB 基片表面上。
2. 立即使基片以 200rpm 旋转 5 秒然后以 2000rpm 旋转 15 秒。

旋转速度 (rpm)	时间 (秒)
200	5
2000	15

3. 检验所涂覆的薄膜的平坦性, 然后在真空烘箱中在 100℃ 下干燥 1 小时。

BCP、Alq₃ 和 LiF 层的真空涂覆:

将 BCP 层 (6 纳米)、40 纳米的 Alq₃ 层然后是 0.5 纳米的 LiF 层真空涂覆在 ITO/PEDOT-PSS/ α -NPB/CBP: 化合物 P 基片表面上。

阴极的真空涂覆:

将铝 (Al, 100 纳米) 真空蒸发到 ITO/PEDOT-PSS/ α -NPB/CBP: 化合物 Q/BCP/Alq₃/LiF 基片表面上。

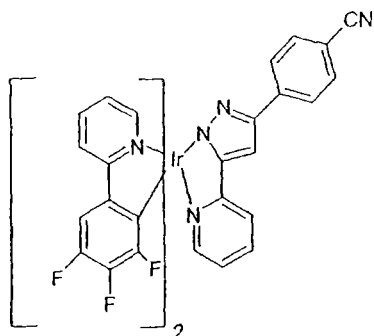
器件结构:

ITO (20 纳米) / PEDOT-PSS (88 纳米) / α -NPB (40 纳米) / CBP: 化合物 Q (12.5%; 80 纳米) / BCP (6 纳米) / Alq₃ (40 纳米) / LiF (0.5 纳米) / Al (100 纳米)。

测量这个器件的性能并将结果示于图 14、15 和 16。

实施例 4 基于化合物 R 的旋涂的器件

化合物 R 是



旋涂器:

所用的旋涂器是 Semitec CPS 10, 具有 6 英寸的盘。

ITO 的制备:

ITO ($100\Omega/\square$, ~ 20 纳米) 覆盖的玻璃使用下面的程序来清洗。

1. 在乙醇中超声波处理 10 分钟。
2. 在 2-丙酮 (丙酮) 中超声波处理 10 分钟。
3. 在 2-丙醇 (异丙醇) 中超声波处理 10 分钟。
4. 在去离子水中超声波处理 10 分钟。
5. 在烘箱中于 100°C 下干燥 8 小时。

PEDOT-PSS 层的旋涂:

将聚乙撑二氧噻吩聚苯乙烯磺酸酯 (PEDOT-PSS) 层由水溶液 (来自于 Bayer 的 Baytron P VPCH 8000) 中旋涂到 ITO/玻璃上。

1. 将 PEDOT-PSS 溶液的薄层 (88 纳米) 施涂到整个 ITO 基片的表面上。
2. 将热空气枪 (1500W) 对准基片的表面。基片的温度是 55°C 。
3. 立即使基片以 300rpm 旋转 5 秒然后以 3000rpm 旋转 15 秒, 然后热空气流立即停止。

旋转速度 (rpm)	时间 (秒)
300	5
3000	15

4. 检验所涂覆的薄膜的平坦性, 然后在真空烘箱中在 100℃ 下干燥 1 小时。

α -NPB 层的真空涂覆:

真空涂覆 40 纳米的 α -NPB 层到 ITO/PEDOT-PSS 基片表面上。

12.5% (w/w) 的化合物 R 在 CBP 中的混合物:

混合 0.35gCBP 和 0.05g 化合物 R 并溶解在 20ml 的 1, 4-二噁烷中。

过滤溶液来除去任何未溶解颗粒以用于旋涂。

化合物 R/CBP 混合物层的旋涂:

1. 将发射器溶液的层 (75 纳米) 施涂在整个 ITO/PEDOT-PSS/ α -NPB 基片表面上。
2. 立即使基片以 200rpm 旋转 5 秒然后以 2000rpm 旋转 15 秒。

旋转速度 (rpm)	时间 (秒)
200	5
2000	15

3. 检验所涂覆的薄膜的平坦性, 然后在真空烘箱中在 100℃ 下干燥 1 小时。

E101 和 LiF 层的真空涂覆:

将 E101 层 (10 纳米) 然后是 0.5 纳米的 LiF 层真空涂覆在 ITO/PEDOT-PSS/ α -NPB/CBP: 化合物 R 基片表面上。

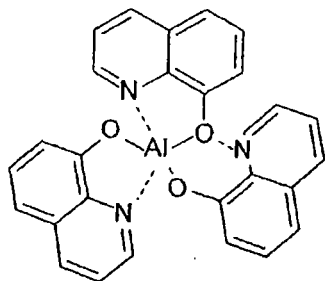
阴极的真空涂覆:

将铝 (Al, 100 纳米) 真空蒸发到 ITO/PEDOT-PSS/ α -NPB/CBP: 化合物 R/E101/LiF 基片表面上。

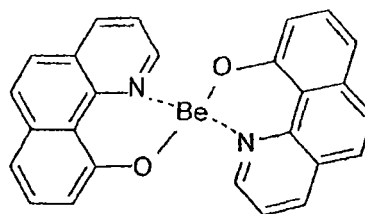
器件结构:

ITO (20 纳米) / PEDOT-PSS (88 纳米) / α -NPB (40 纳米) / CBP: 化合物 R (12.5%; 75 纳米) / E101 (10 纳米) / LiF (0.5 纳米) / Al (100 纳米)。

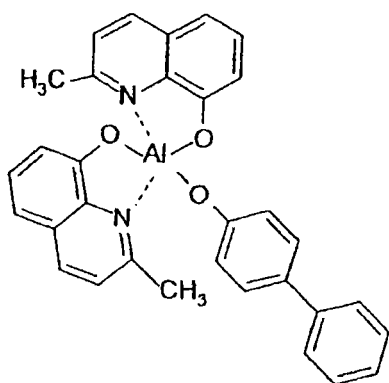
测量这个器件的性能并将结果示于图 17、18 和 19。



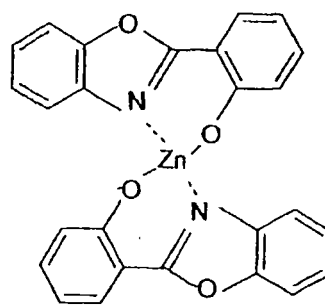
Alq



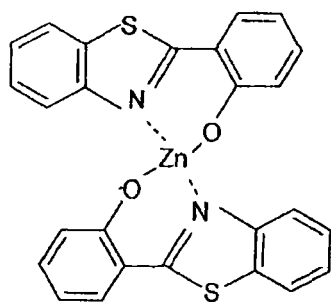
Bebq



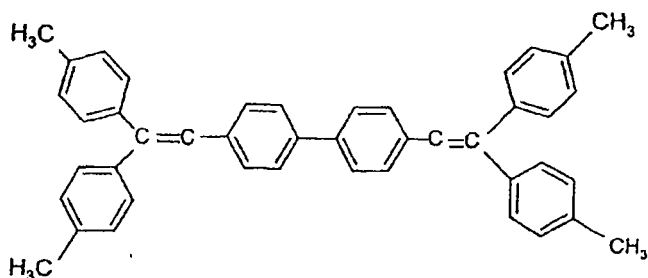
BAlq1



ZnPBO



ZnPBT



DTVb1

图1

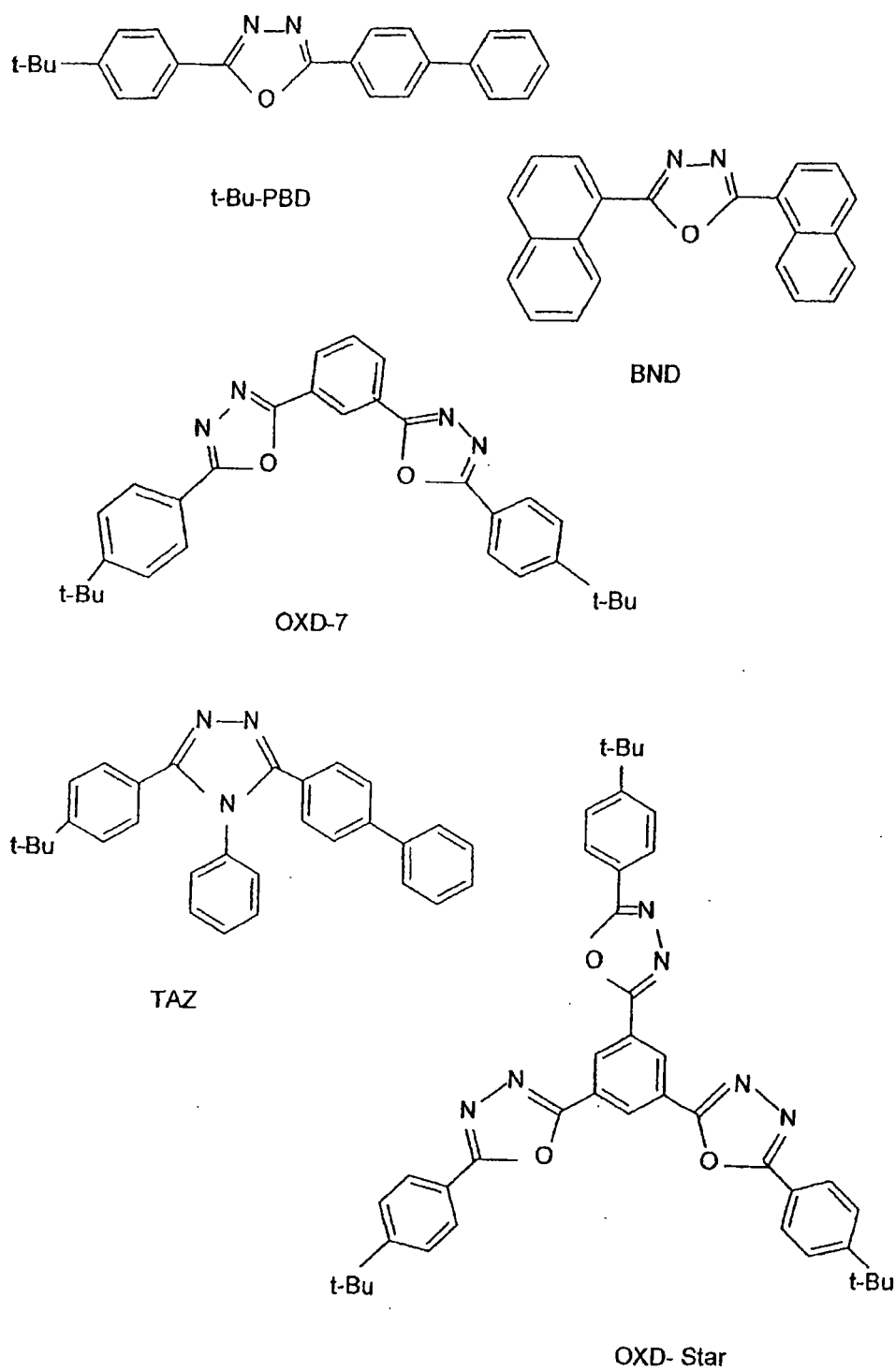


图2

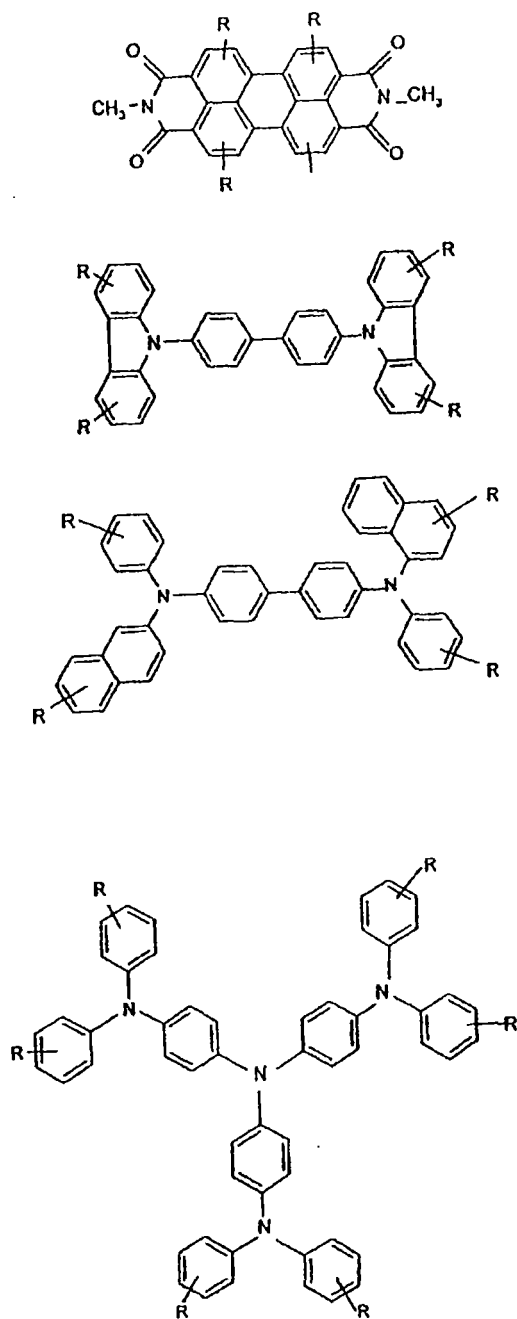


图 3

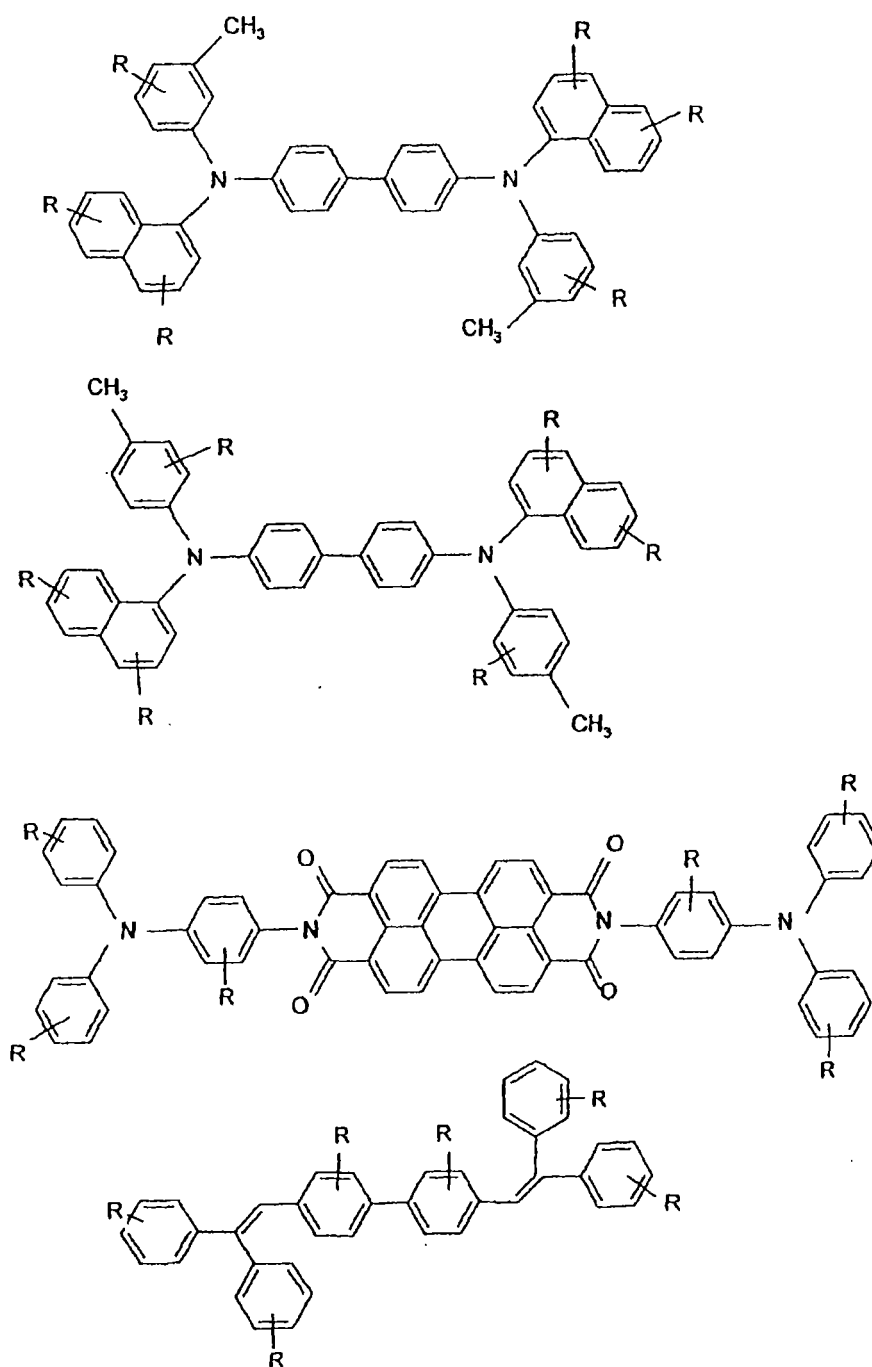


图 4

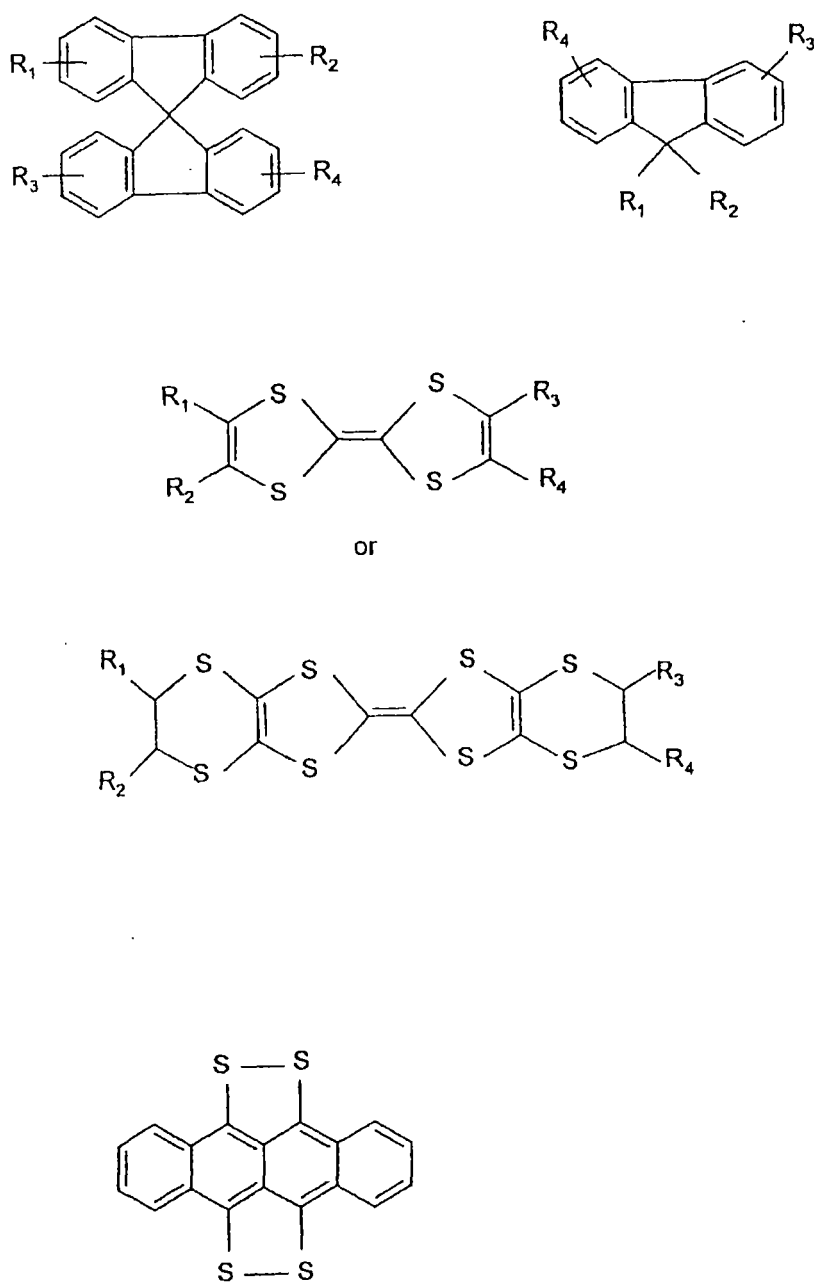


图5

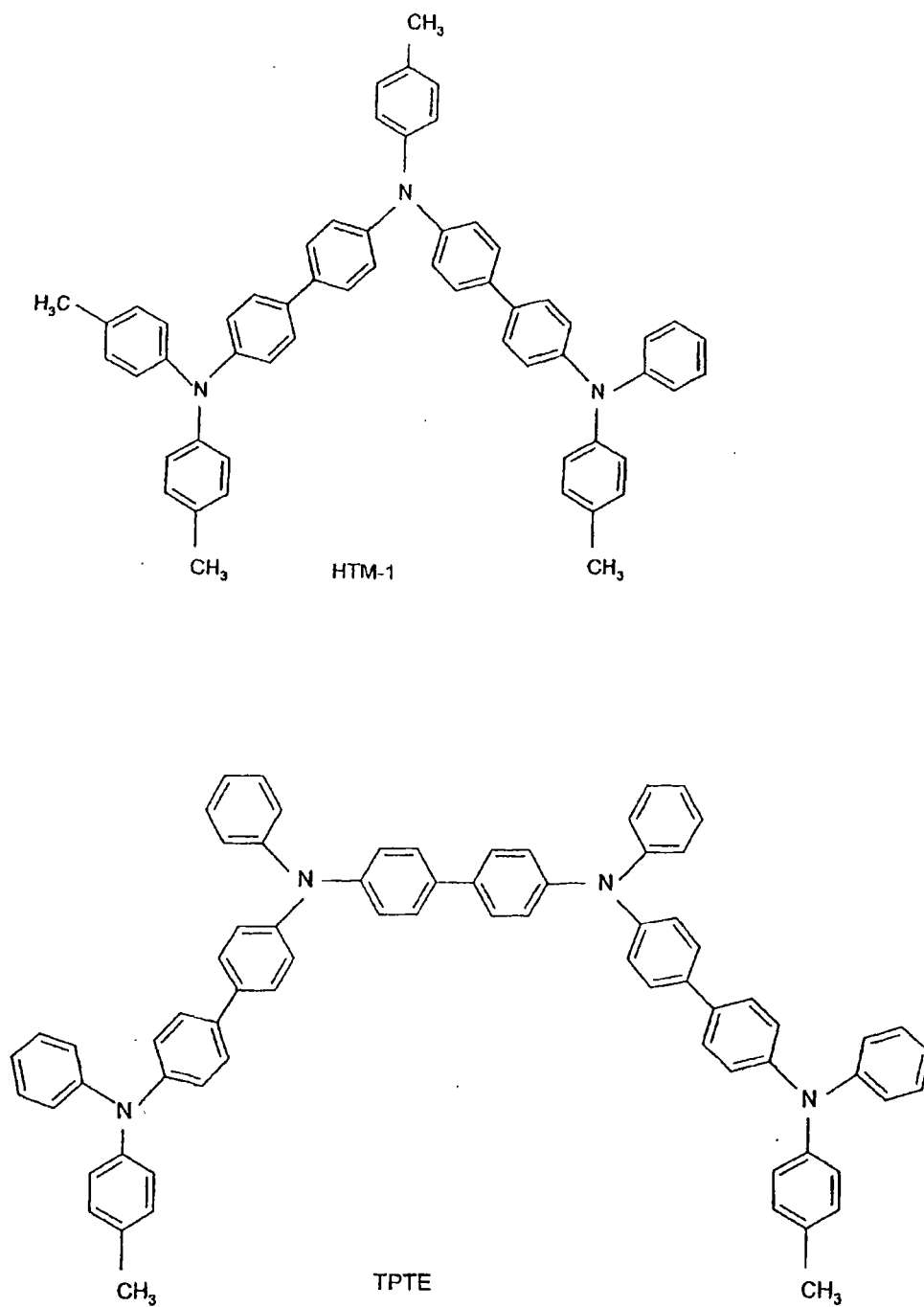


图 6

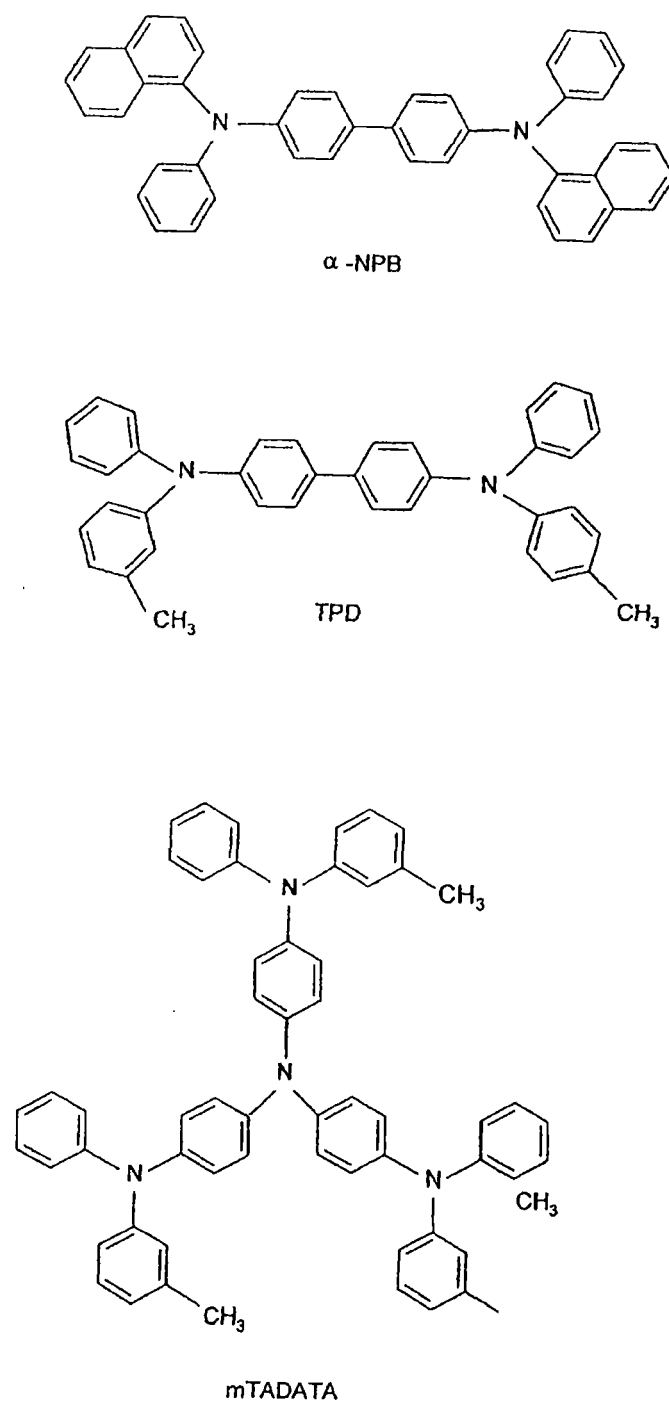


图7

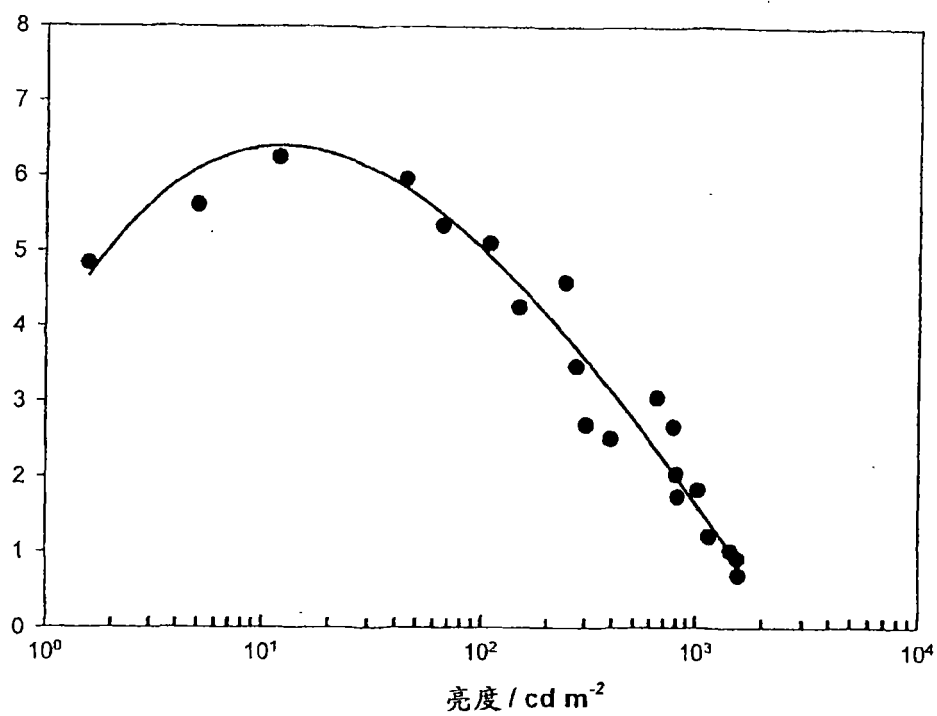


图 8

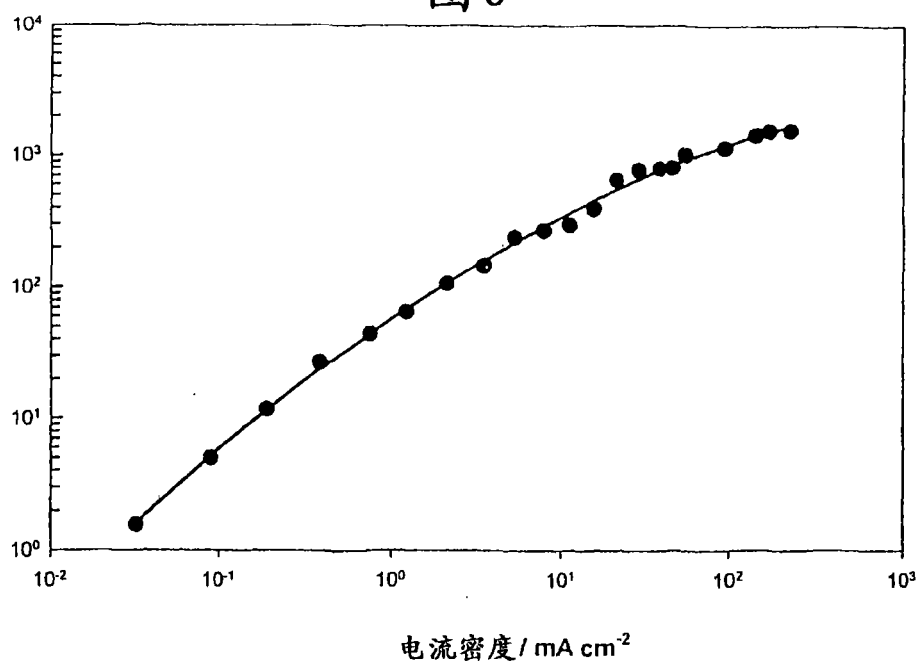


图 9

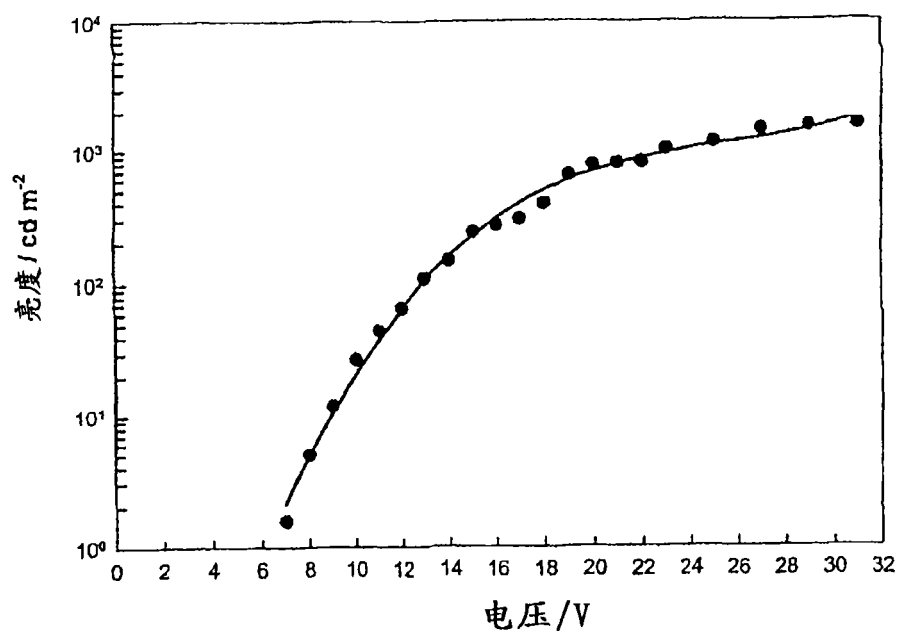


图 10

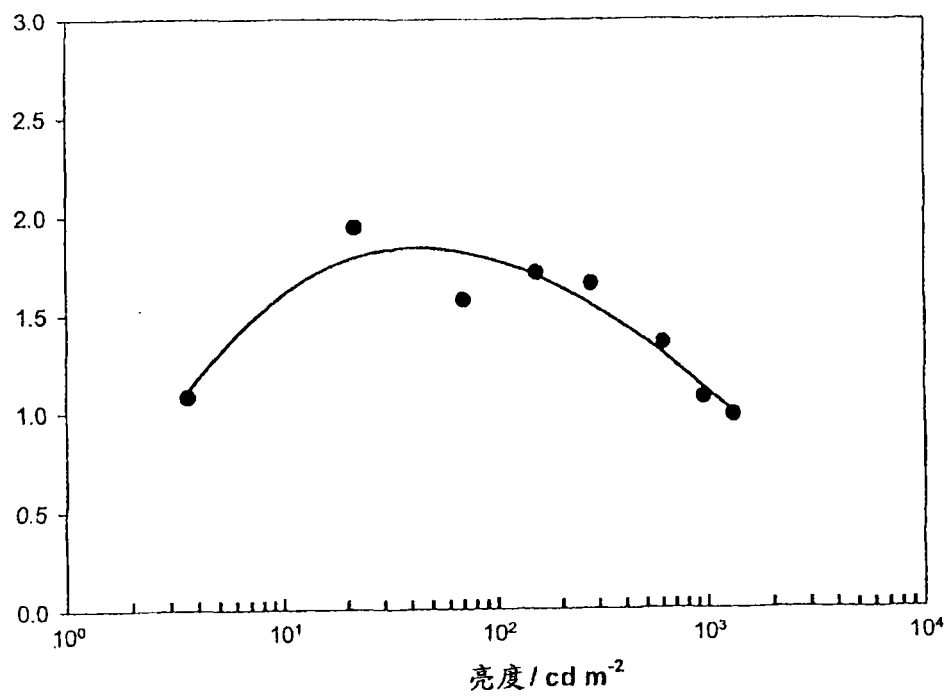


图 11

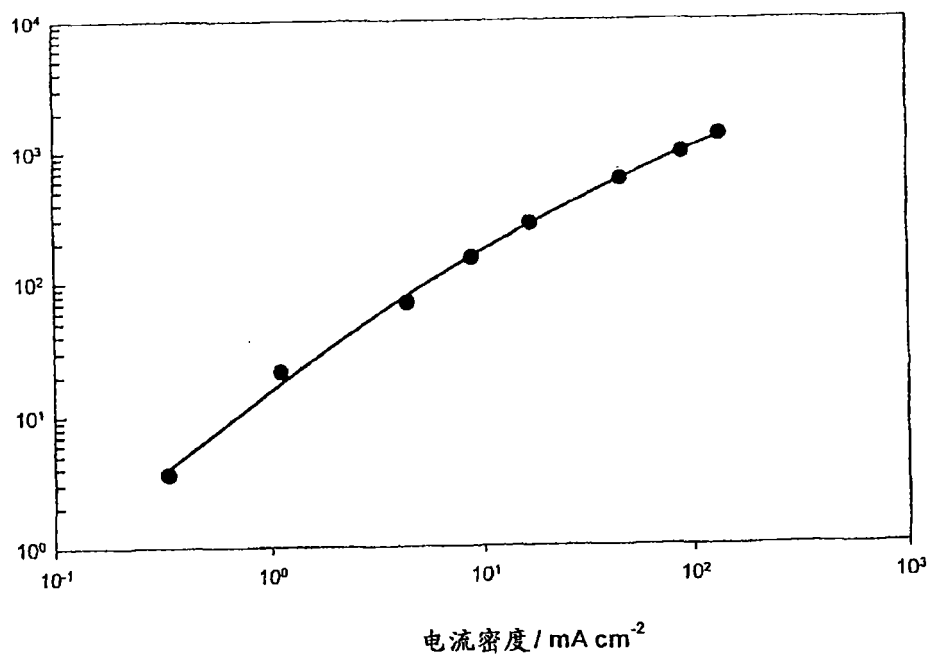


图 12

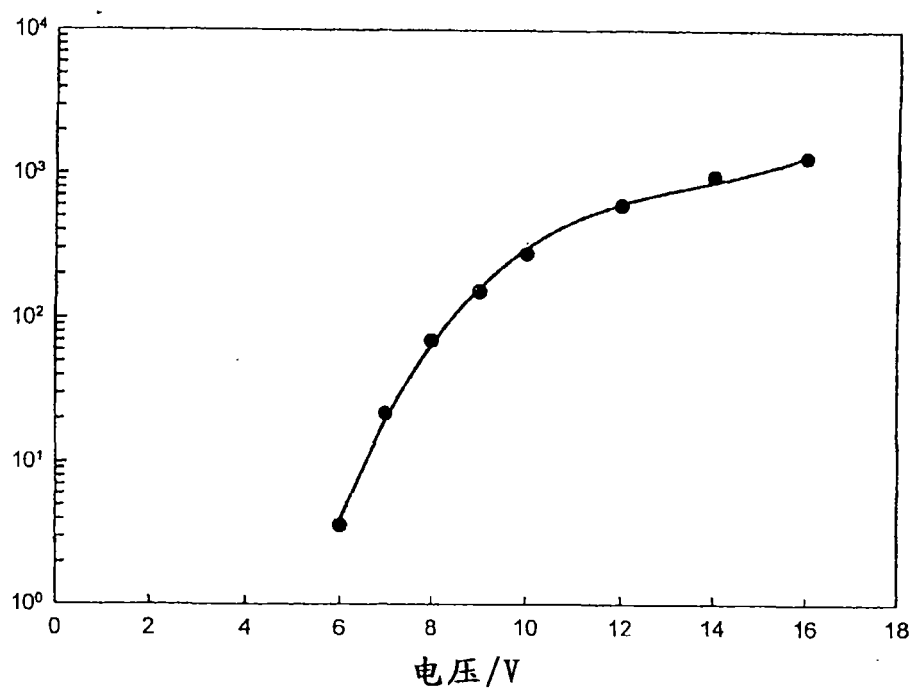


图13

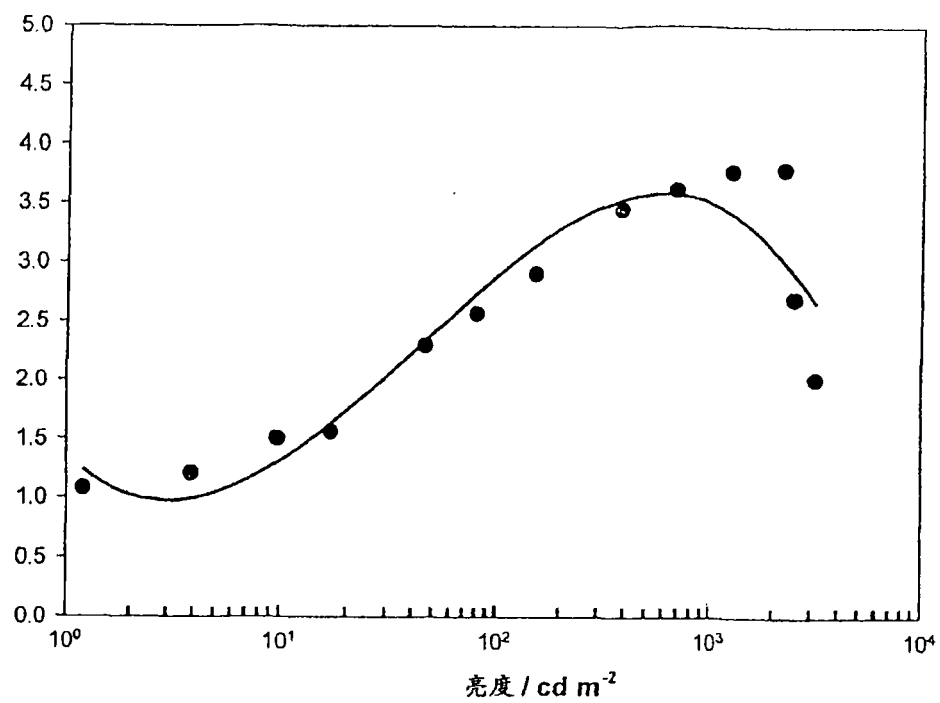


图14

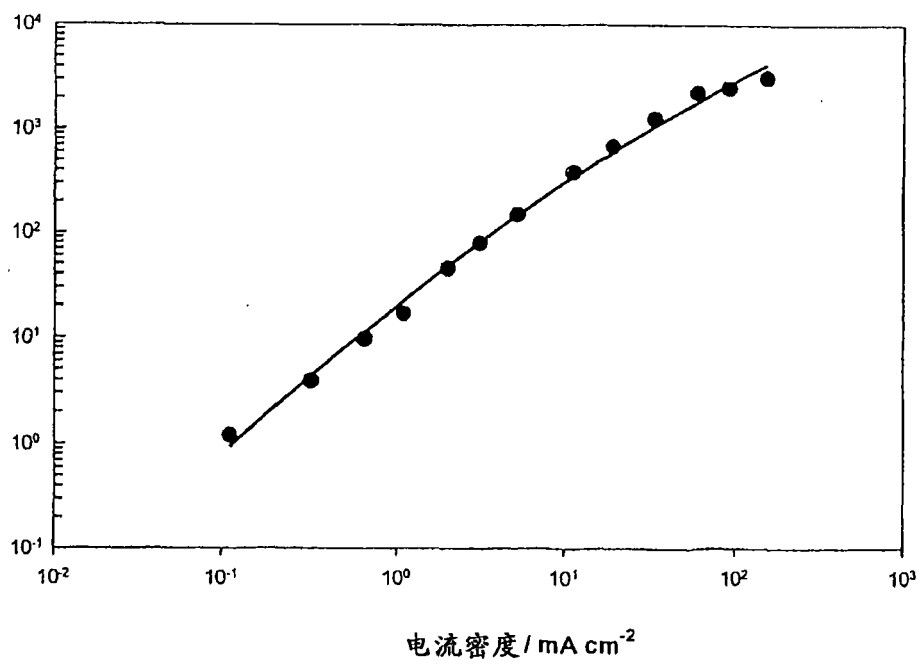


图15

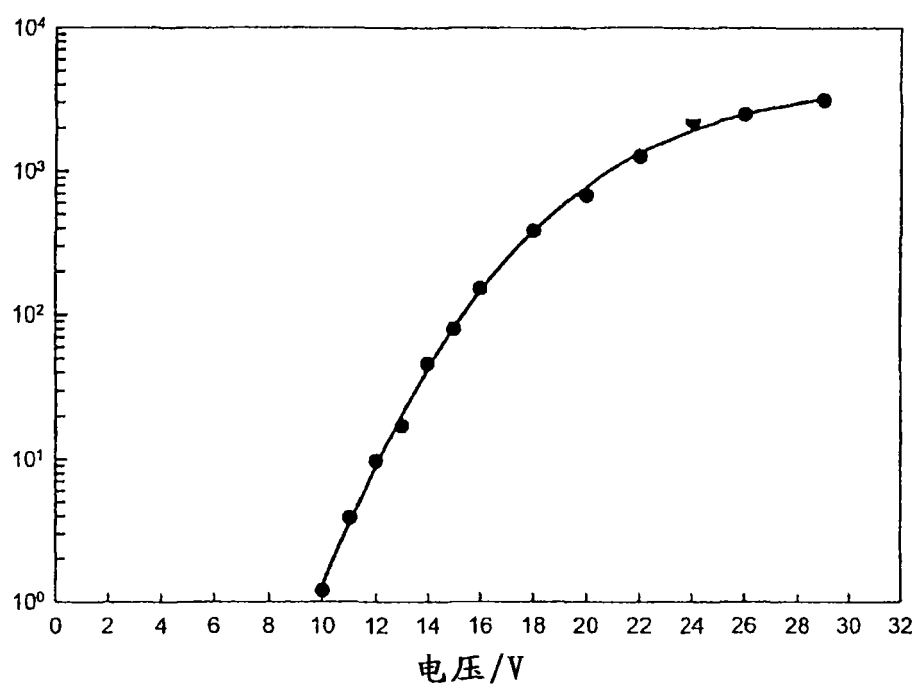


图16

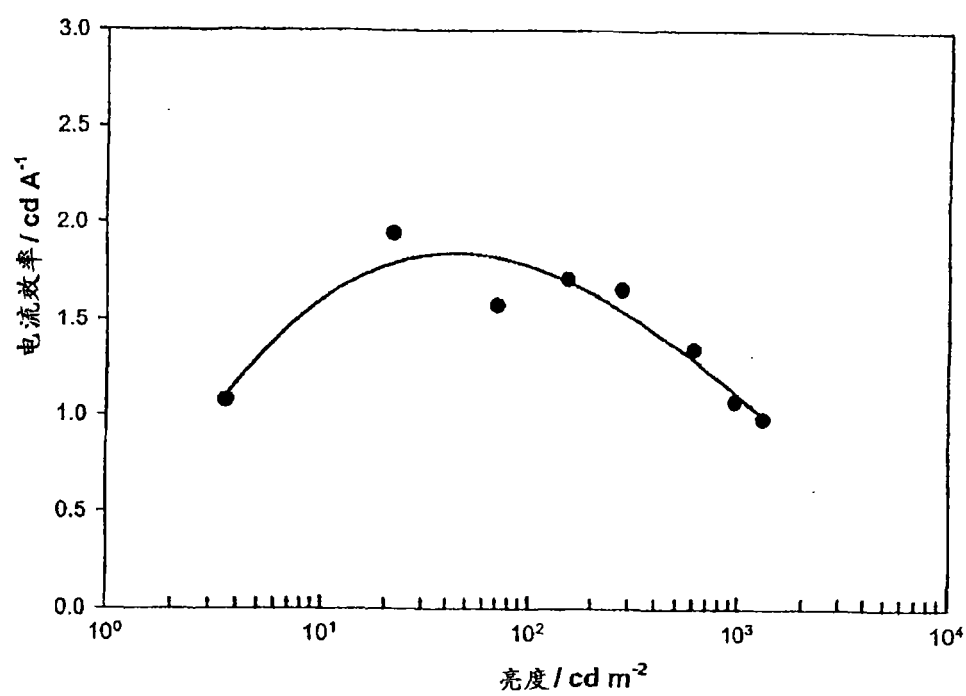


图17

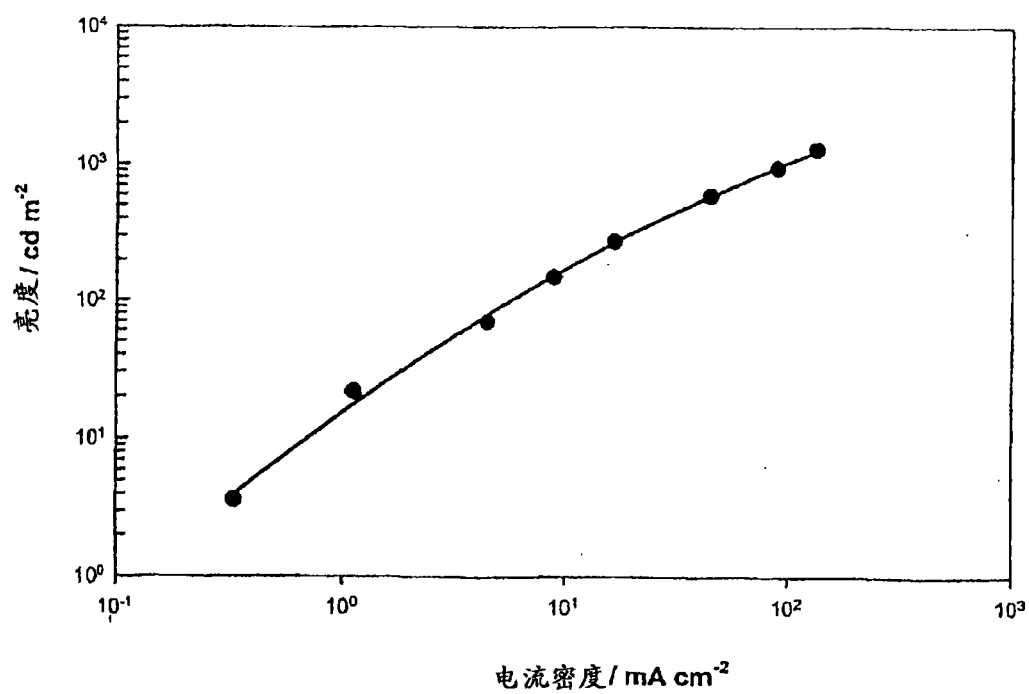


图18

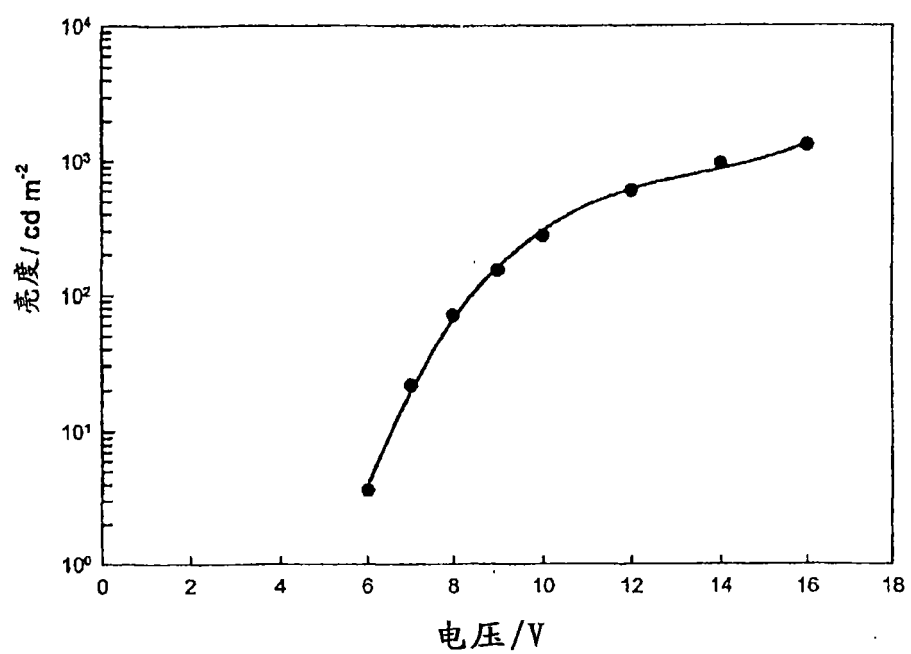


图19

专利名称(译)	电致发光材料和器件		
公开(公告)号	CN101107884A	公开(公告)日	2008-01-16
申请号	CN200680002852.8	申请日	2006-01-19
[标]申请(专利权)人(译)	OLED - T有限公司		
[标]发明人	P卡瑟加曼纳坦 S加内沙姆鲁根 R普里斯		
发明人	P·卡瑟加曼纳坦 S·加内沙姆鲁根 R·普里斯		
IPC分类号	H05B33/14 H01L51/50 H01L51/56 C09K11/06 H01L51/30 H01L51/00		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/0059 C09K2211/1029 H01L51/5048 H01L51/5088 C09K2211/185 H01L51/0085 C09K2211/183 C09K11/06 H01L51/0037 C09K2211/188 H01L51/0062 C09K2211/1088 H05B33/14 H01L51/0003 C09K2211/1044 H01L51/0081 C09K2211/1074		
优先权	2005001426 2005-01-22 GB		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

通过在旋涂前用聚合物涂覆阳极来旋涂电致发光有机金属的方法。

