



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107004696 B

(45)授权公告日 2020.05.22

(21)申请号 201580067343.2

(72)发明人 潘君友

(22)申请日 2015.12.11

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107004696 A

代理人 刘培培

(43)申请公布日 2017.08.01

(51)Int.Cl.

(66)本国优先权数据

201410766326.5 2014.12.11 CN

H01L 27/32(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.06.09

(56)对比文件

CN 104051672 A, 2014.09.17,

CN 102916097 A, 2013.02.06,

CN 102916097 A, 2013.02.06,

CN 103227189 A, 2013.07.31,

CN 102820391 A, 2012.12.12,

CN 104051672 A, 2014.09.17,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2015/097189 2015.12.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/091218 ZH 2016.06.16

审查员 赵端

(73)专利权人 广州华睿光电材料有限公司

地址 510663 广东省广州市高新技术产业

开发区科学城科丰路31号华南新材料

创新园G8栋602号

权利要求书1页 说明书27页

(54)发明名称

一种显示器件及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种显示器件及其制备方法,该显示器件包括红色、绿色及蓝色子像素,其中每个子像素都是一个电致发光器件,并包含一个发光层,其特征在于,1)绿色子像素的发光层中包含有机发光材料,2)红色和/或蓝色子像素的发光层中包含胶体量子点发光材料,3)红绿蓝子像素的发光层都是通过印刷的方法制备而成。

1. 一种显示器件,包括红色、绿色及蓝色子像素,其中每个子像素都是一个电致发光器件,且每个子像素包含一个发光层,其特征在于,1) 绿色子像素的发光层中包含有机发光材料,2) 红色子像素的发光层中包含胶体量子点发光材料,蓝色子像素的发光层中包含聚合物,3) 红绿蓝子像素的发光层都是通过印刷的方法制备而成。

2. 根据权利要求1所述的显示器件,其特征在于,绿色子像素的发光层是通过喷墨打印、喷印或凹版印刷方式制备而成。

3. 根据权利要求1所述的显示器件,其特征在于,红色子像素的发光层中包含胶体量子点发光材料,其中,包含量子点的发光层通过喷墨打印、纳米压印或凹面印刷方式制备而成。

4. 根据权利要求1所述的显示器件,其特征在于,红绿蓝子像素都包含一空穴注入层和/或一空穴传输层。

5. 根据权利要求4所述的显示器件,其特征在于,红绿蓝子像素都包含一相同的空穴注入层和/或一相同的空穴传输层,其中所述空穴注入层和/或空穴传输层都是通过打印的方法制备而成,打印的方法选自喷墨打印、丝网印刷、凹版印刷、喷涂或狭缝型挤压式涂布。

6. 根据权利要求4所述的显示器件,其特征在于,红绿蓝子像素都包含一相同的空穴注入层,该空穴注入层选自 NiO_x 、 WO_x 、 MoO_x 、 RuO_x 、 VO_x 及其任意组合、或导电聚合物。

7. 根据权利要求1所述的显示器件,其特征在于,红绿蓝子像素都包含电子注入层和/或电子传输层。

8. 根据权利要求1所述的显示器件,其特征在于,所述有机发光材料选自有机小分子、聚合物或有机金属配合物。

9. 根据权利要求1所述的显示器件,其特征在于,所述胶体量子点发光材料包含半导体材料,该半导体材料选自 CdSe 、 CdS 、 CdTe 、 ZnO 、 ZnSe 、 ZnS 、 ZnTe 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 、 CdZnSe 、 InAs 、 InP 、 InN 、 GaN 、 InSb 、 InAsP 、 InGaAs 、 GaAs 、 GaP 、 GaSb 、 AlP 、 AlN 、 AlAs 、 AlSb 、 CdSeTe 、 ZnCdSe 、 PbSe 、 PbTe 、 PbS 、 PbSnTe 、 Tl_2SnTe_5 及其任意组合。

10. 根据权利要求1或9所述的显示器件,其特征在于,所述胶体量子点发光材料具有包含两种不同半导体的异质结构,其中所述异质结构是至少有一个外壳的核/壳结构。

11. 根据权利要求1所述的显示器件,其特征在于,其中每个子像素包含至少一个薄膜晶体管(TFT)。

12. 根据权利要求11所述的显示器件,其特征在于,所述TFT选自LTPS-TFT、HTPS-TFT、a-Si-TFT、金属氧化物TFT、有机晶体管(OFET)或碳纳米管晶体管(CNT-FET)。

一种显示器件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及显示技术领域,具体地涉及一种包含QLED和OLED的复合印刷显示器件,及其制备方法。

背景技术

[0002] 因为有机半导体材料在合成上的多样性,可实现大面积柔性器件,低的制造成本和高性能的光学和电学性能,有机发光二极管(OLED)在新颖的光电器件的实现中,例如,在平板显示器有很大的潜力,是最有希望的下一代显示技术。

[0003] OLED按制备工艺可分成蒸镀体系和可溶体系。目前比较成熟的是蒸镀体系,但只适用于小屏显示器,当屏幕尺寸增大时会遇到很严重的金属掩膜(MASK)问题,从而限制了成本的降低及良率的提高。这是目前限制大屏OLED显示器的一个主要因素。可溶OLED材料体系,可以通过数字化打印技术,如喷墨打印技术大面积成膜,不需要MASK,并可大大减少涉及真空的生产步骤,从而可大大降低成本。因此印刷 OLED是极具潜力的技术选项,是当前业界的重点研发方向。

[0004] 基于可溶体系的OLED显示器有多种技术路径,由于缺乏高性能的可溶蓝光材料,目前最可行的方案是复合器件,其中红绿发光层及电洞传输层(HTL)打印成膜,蓝光发光层及电子传输层(ETL)蒸镀而成,但不需MASK;目前可溶红光材料的主要缺点是1)发射谱太宽,造成色域低,2)在红色光谱范围有限的光谱功率分布,造成发光效率低。蒸镀型的蓝光OLED也有相似的问题。同时目前的印刷OLED的寿命还都有待提高。

[0005] 量子点发光二极管(QLED)是另一种新型显示技术,它的优点是发射谱窄,色域高。但目前绿光和蓝光 QLED性能较低,离商业化较远。

[0006] 另外,人们希望显示器是全印刷的,即RGB side-by-side,其中RGB发光层及电洞传输层(HTL)打印成膜,共同的电子传输层(ETL)蒸镀而成,但不需MASK。

[0007] 因此,现有新型印刷显示技术还有待于改进和发展。

发明内容

[0008] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种包含QLED和OLED的复合印刷显示器件,旨在解决现有的新型显示技术的问题,为印刷显示提供一种新的解决方案。

[0009] 实现上述目的的技术方案如下:

[0010] 一种显示器件,包括有红色、绿色及蓝色子像素,其中每个子像素都是一个电致发光器件,并包含一个发光层,其特征在于,1)绿色子像素的发光层中包含有机发光材料,2)红色和/或蓝色子像素的发光层中包含胶体量子点发光材料,3)红绿蓝子像素的发光层都是通过印刷的方法制备而成。

[0011] 在其中一些实施例中,绿色子像素的发光层是通过喷墨打印、喷印(Nozzle Printing)或凹版印刷方式制备而成。

[0012] 在其中一些实施例中,红绿蓝子像素都包含一空穴注入层和/或一空穴传输层。在

某些优选的实施例中,红绿蓝子像素都包含一相同的空穴注入层和/或一相同的空穴传输层,其中所述的空穴注入层和/或空穴传输层都是通过打印的方法制备而成,打印的方法可选自喷墨打印,丝网印刷,凹版印刷,喷涂,狭缝型挤压式涂布。

[0013] 在其中一些实施例中,红绿蓝子像素都包含一相同的空穴注入层,它选自NiO_x, WO_x, MoO_x, RuO_x, VO_x及它们的任何组合,或导电聚合物。

[0014] 在其中一些实施例中,红色和/或蓝色子像素的发光层中包含胶体量子点发光材料,其中,所述的发光层通过喷墨打印、纳米压印或凹面印刷方式制备而成。

[0015] 在其中一些实施例中,,红绿蓝子像素都包含电子注入层和/或电子传输层。

[0016] 在其中一些实施例中,其中所述的有机发光材料选自有机小分子,聚合物或有机金属配合物。

[0017] 在其中一些实施例中根据,所述的胶体量子点发光材料包含半导体材料,选自CdSe, CdS, CdTe, ZnO, ZnSe, ZnS, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdZnSe, InAs, InP, InN, GaN, InSb, InAsP, InGaAs, GaAs, GaP, GaSb, AlP, AlN, AlAs, AlSb, CdSeTe, ZnCdSe, PbSe, PbTe, PbS, PbSnTe, Tl₂SnTe₅及它们的任何组合。优选的,所述的胶体量子点发光材料具有包含两种不同的半导体的异质结构,其中所述异质结构是至少有一个外壳的核/壳(Core/Shell)结构。

[0018] 在其中一些实施例中根据,其中每个子像素包含至少一个的薄膜晶体管(TFT)。优选的,所述的TFT 可选自金属氧化物TFT,有机晶体管(OFET),碳纳米管晶体管(CNT FET)。

[0019] 本发明的另一目的为还提供一种通过打印制备显示器的每个子像素的方法。

[0020] 与现有技术相比,本发明具有如下优点和有益效果:根据本发明的复合器件,利用绿光OLED的高性能,红色或蓝色QLED的高色域,及合适的印刷技术,实现了RGB side-by-side的印刷显示。这样的复合显示器能充分利用OLED和QLED的优点,并主要通过印刷的工艺实现,便于实现大尺寸显示器,并降低生产成本。

具体实施方式

[0021] 本发明提供一种包含QLED和OLED的复合印刷显示器件,及其制备方法,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0022] 本发明提供一种显示器件,包括有红色、绿色及蓝色子像素,其中每个子像素都是一个电致发光器件,并包含一个发光层,其特征在于,1)绿色子像素的发光层中包含有机发光材料,2)红色和/或蓝色子像素的发光层中包含胶体量子点发光材料,3)红绿蓝子像素的发光层都是通过印刷的方法制备而成。

[0023] 电致发光器件是指包含两端或三端的电子器件,当在其中的两端施加一电压时,器件会发光。包含两端的电致发光器件的例子有,发光二极管(light emitting diode),发光电池(light emitting electrochemical cell)。包含三端的电致发光器件的例子有发光场效应管(light emitting field-effect transistor)(参见Nature Materials vol9 496 (2010)),发光三极管(参见Science vol320 570 (2011))。在一个优选的实施例中,本发明的电致发光器件是指包含两端的电子器件。电压可以是直流或交流电压。在一个优选的实施方案中,施加的电压是直流电压。

[0024] 应该理解,本发明中红、绿及蓝三色是示意性,并有一定的范围。而且本发明的原

理及实施方法具有一般性,通过显而易见的变通也同样适合于其他的颜色。

[0025] 在一个优选的实施例中,根据本发明的显示器中,其子像素中包含一个发光二极管,即绿色子像素包含有机发光二极管(OLED),红色和/或蓝色子像素包含胶体量子点发光二极管(QLED)。不失一般性,下面针对这个优选的实施方案中涉及的器件结构,使用的材料及制备方法做详细的说明。

[0026] (I) OLED的器件结构

[0027] OLED至少包含一阳极,一阴极,及位于两者之间的发光层。

[0028] OLED的发光层(EML)里至少包含一种有机发光材料,可以是单重态发光体(荧光发光体),三重态发光体(磷光发光体)。在某些特别优选的实施例中,OLED的发光层中还包含一种发光体和一种主体材料,其中发光体的比例为1wt%-30wt%,较好是1wt%-25wt%,更好是2wt%-20wt%,最好是3wt%-15wt%。

[0029] 在某些实施例中,EML和阳极之间还包含一空穴注入层(HIL),其中包含一空穴注入材料(HIM)。

[0030] 在某些实施例中,EML和HIL之间还包含一空穴传输层(HTL)或电子阻挡层(EBL),其中包含一空穴传输材料(HTM)或电子阻挡材料(EBM)。

[0031] 在某些实施例中,EML和阴极极之间还包含电子注入层(EIL),其中包含一电子注入材料(EIM)。

[0032] 在某些实施例中,EML和EIL之间还包含电子传输层(ETL)或空穴阻挡层(HBL),其中包含电子传输材料(ETM)或空穴阻挡材料(HBM)。

[0033] 在某些实施例中,OLED中还包含一激子阻挡层(ExBL)位于EML之上或之下,其中包含一有机功能材料(ExBM),它的激发态能级大于发光材料的激发态能级。

[0034] OLED中各功能层的厚度在一般在1nm-200nm,较好是在1nm-150nm,在2nm-100nm,最好是在5nm-100nm。

[0035] OLED器件结构的各种变种均为现有技术,详见现有技术中的参考文献,在此不再赘述。

[0036] (II) QLED的器件结构

[0037] QLED至少包含一阳极,一阴极,及位于两者之间的发光层。

[0038] QLED的发光层(EML)里至少包含一种胶体量子点发光材料。在某些实施例中,QLED的发光层中还包含一种主体材料。在一个优选的实施例中,QLED的发光层中只包含量子点发光材料。

[0039] 在某些实施例中,EML和阳极之间还包含一空穴注入层(HIL),其中包含一空穴注入材料(HIM)。

[0040] 在某些实施例中,EML和HIL之间还包含一空穴传输层(HTL)或电子阻挡层(EBL),其中包含一空穴传输材料(HTM)或电子阻挡材料(EBM)。

[0041] 在某些实施例中,EML和阴极极之间还包含电子注入层(EIL),其中包含一电子注入材料(EIM)。

[0042] 在某些实施例中,EML和EIL之间还包含电子传输层(ETL)或空穴阻挡层(HBL),其中包含一电子传输材料(ETM)或空穴阻挡材料(HBM)。

[0043] 在某些实施例中,QLED中还包含电子阻挡层(EBL),位于EML于阴极之间(参见

Nature vol515 96 (2014))。

[0044] QLED中各功能层的厚度在一般在1nm-200nm,较好是在1nm-150nm,在2nm-100nm,最好是在 5nm-100nm。

[0045] QLED器件结构的各种变种均为现有技术,详见现有技术中的参考文献,在此不再赘述。

[0046] 本发明涉及各种功能材料,包括发光体,HIM,HTM,EBM,主体材料,HBM,ETM,EIM。下面将对各种功能材料做详细的说明。

[0047] 有机功能材料可以小分子或高分子材料。

[0048] 本文中定义的术语“小分子”是指不是聚合物,低聚物,树枝状聚合物,或共混物的分子。特别是,小分子中没有重复结构。小分子的分子量 ≤ 3000 克/摩尔,较好是 ≤ 2000 克/摩尔,最好是 ≤ 1500 克/摩尔。

[0049] 聚合物,即Polymer,包括均聚物(homopolymer),共聚物(copolymer),镶嵌共聚物(block copolymer)。另外在本发明中,聚合物也包括树状物(dendrimer),有关树状物的合成及应用请参见【Dendrimers and Dendrons,Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA,2002,Ed.George R.Newkome,Charles N. Moorefield,Fritz Vogtle.】。

[0050] 共轭聚合物(conjugated polymer)是一聚合物,它的主链backbone主要是由C原子的sp²杂化轨道构成,著名的例子有:聚乙炔polyacetylene和poly(phenylene vinylene),其主链上的C原子的也可以被其他非C原子取代,而且当主链上的sp²杂化被一些自然的缺陷打断时,仍然被认为是共轭聚合物。另外在本发明中共轭聚合物也包括主链上包含芳基胺(aryl amine)、芳基磷化氢(aryl phosphine)及其他杂环芳烃(heteroaromatics)、有机金属络合物(organometallic complexes)等。

[0051] 在本发明实施例中,主体材料、基质材料、Host材料和Matrix材料具有相同的含义,可以互换。

[0052] 例如在W02010135519A1、US20090134784A1和W0 2011110277A1中对这些有机功能材料有详细的描述,特此将此3篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

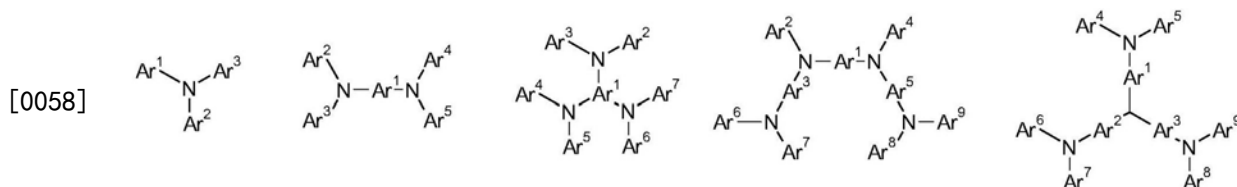
[0053] 下面对这些功能材料作一些较详细的描述(但不限于此)。

[0054] 1.HIM/HTM/EBM

[0055] 合适的有机HIM/HTM材料可选包含如下结构单元的化合物:酞菁,卟啉,胺,芳香胺,联苯类三芳胺,噻吩,并噻吩如二噻吩并噻吩和并噻吩,吡咯,苯胺,咔唑,氮茛并氮茛,及它们的衍生物。另位的合适的HIM也包括含有氟烃的聚合物;含有导电掺杂的聚合物;导电聚合物,如PEDOT/PSS;自组装单体,如含有膦酸和silane衍生物的化合物;金属氧化物,如MoO_x;金属络合物,和交联化合物等。

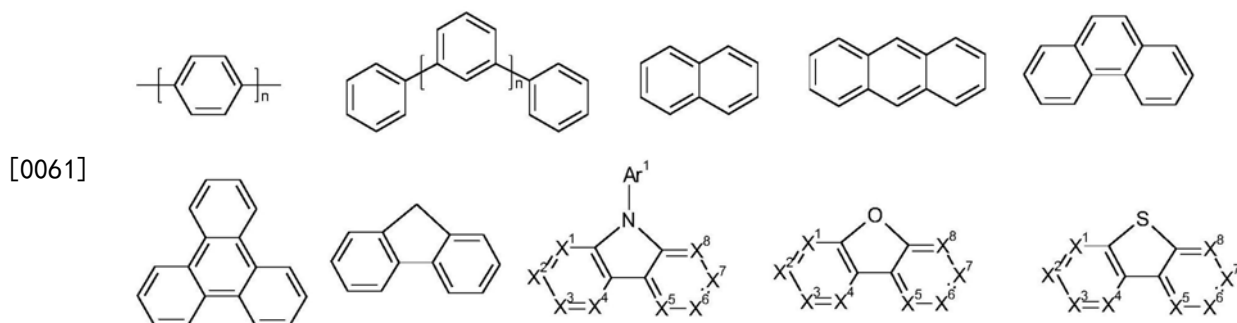
[0056] 电子阻挡层(EBL)通常用来阻挡来自相邻功能层,特别是发光层的电子。对比一个没有阻挡层的发光器件,EBL的存在通常会导致发光效率的提高。电子阻挡层(EBL)的电子阻挡材料(EBM)需要有比相邻功能层,如发光层更高的LUMO。在一个优选的实施方案中,EBM有比相邻发光层更大的激发态能级,如单重态或三重态,取决于发光体。在另一个优选的实施方案中,EBM有空穴传输功能。通常具有高的LUMO能级的 HIM/HTM材料可以做为EBM。

[0057] 可用作HIM/HTM/EBM的环芳香胺衍生化合物的例子包括(但不限于)如下的一般结构:



[0059] 每个Ar¹到Ar⁹可独立选自环芳香烃化合物,如苯、联苯、三苯基、苯并、萘、蒽、phenalene、菲、芴、苣、花、萘;芳香杂环化合物,如二苯并噻吩、二苯并呋喃、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、呋唑、吡唑、咪唑、三氮唑、异恶唑、噻唑、恶二唑、oxatriazole、二恶唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、恶嗪、oxathiazine、oxadiazine、吡啶、苯并咪唑、吡啶、indoxazine、苯并恶唑、benzisoaxazole、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、邻二氮(杂)萘、喹啉、喹啉、喹啉、萘、酞、蝶啶、氧杂蒽、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩恶嗪、dibenzoselenophene、benzoselenophene、benzofuopyridine、indolocarbazole、pyridylindole、pyrrolodipyridine、furodipyridine、benzothienopyridine、thienodipyridine、benzoselenophenopyridine 和selenophenodipyridine;包含2至10环结构的基团,它们可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团,并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起,如氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪环基团。其中,每个Ar可以进一步被取代,取代基可选为氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

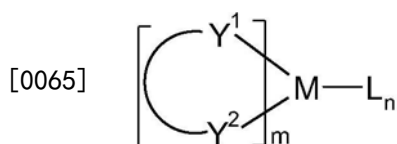
[0060] 在一个方面,Ar¹到Ar⁹可独立选自包含如下组的基团:



[0062] n是1到20的整数;X₁到X₈是CH或N;Ar₁如以上所定义。

[0063] 环芳香胺衍生化合物的另外的例子可参见US3567450,US4720432,US5061569,US3615404,和 US5061569。

[0064] 可用作HTM或HIM的金属络合物的例子包括(但不限于)如下的一般结构:



[0066] M是一金属,有大于40的原子量;

[0067] (Y¹-Y²)是一两齿配体,Y¹和Y²独立地选自C,N,O,P,和S;L是一个辅助配体;m是一整数,其值

[0068] 从1到此金属的最大配位数;m+n是此金属的最大配位数。

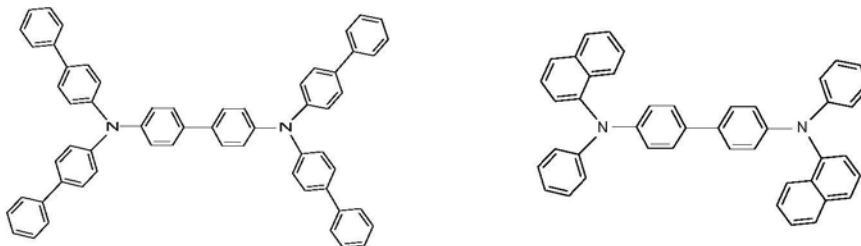
[0069] 在一个实施例中,(Y¹-Y²)是一2-苯基吡啶衍生物。

[0070] 在另一个实施例中,(Y¹-Y²)是一卡宾配体。

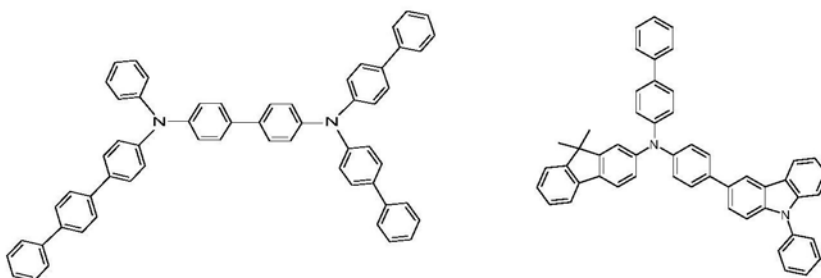
[0071] 在另一个实施例中,M选自Ir,Pt,Os,和Zn.

[0072] 在另一个方面,金属络合物的HOMO大于-5.5eV(相对于真空能级)。

[0073] 在下面的表中列出合适的可作为HIM/HTM/EBM化合物的例子:



[0074]



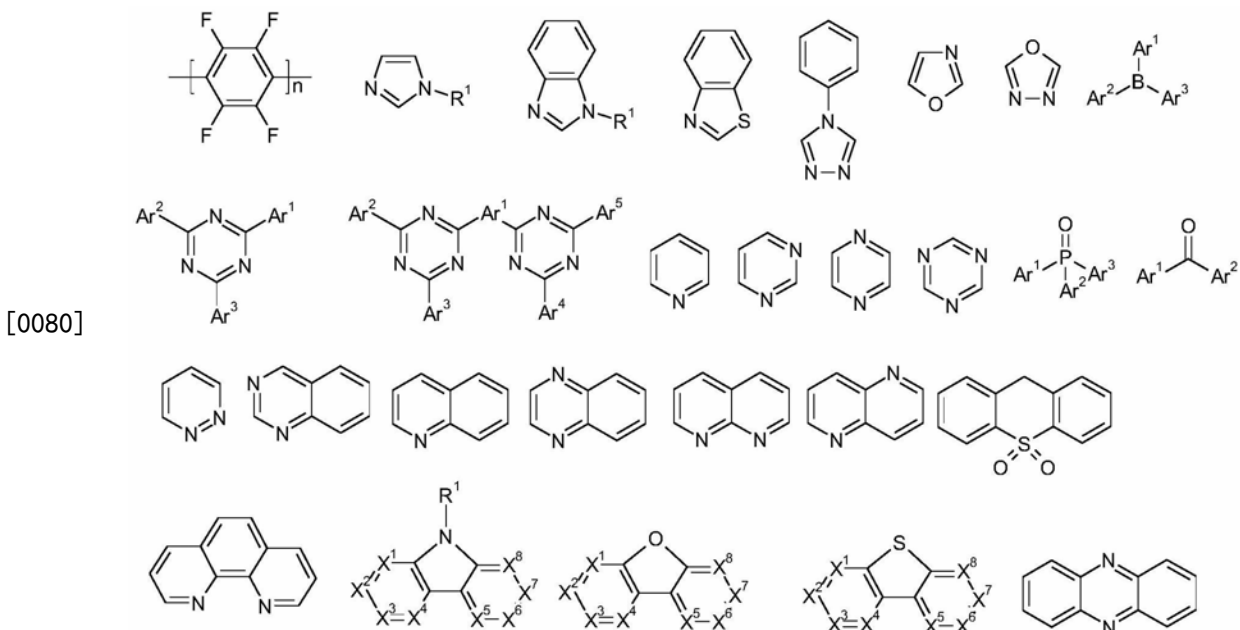
[0075] 无机p-型半导体材料也可用作HIM或HTM。优选的无机p-型半导体材料选自NiO_x, Wo_x, MoO_x, RuO_x, VO_x及它们的任何组合。基于无机材料的HIL或HTL层可通过各种方法制备。在一个的实施例中,利用前驱体的溶胶凝胶法。如NiO_x膜的溶胶凝胶法可参见 (Acta Chim.Slov.2006,53,p136), Sol-Gel MoO_x膜参见 (Sensors&Actuators B 2003,93,p25)。在一个优选的实施例中,包含无机的材料HIL或 HTL可通过低温共烧纳米晶粒的方法制备。在另一个优选的实施例中,无机的材料HIL或HTL层可通过物理气相沉积法制得,如通过射频磁控溅射,如Tokito等报道的 (J.Phys.D:Appl.Phys.1996,29,p2750)。其他合适的物理气相沉积法可参见“物理气相沉积 (PVD) 手册”,Donald M.Mattox编,ISBN 0-8155-1422-0, Noyes Publications。

[0076] 2.EIM/ETM/HBM

[0077] EIM/ETM材料的例子并不受特别的限制,任何金属络合物或有机化合物都可能被用作EIM/ETM, 只要它们可以传输电子。优选的有机EIM/ETM材料可选自三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3),吩嗪,菲罗啉,蒽,菲, 芴,二芴,螺二芴,对苯乙炔,三嗪,三唑,咪唑,茈,茈,反茈并芴,顺茈并,二苯并-茈并芴,茈并蔡,苯并蒽及它们的衍生物。

[0078] 空穴阻挡层(HBL)通常用来阻挡来自相邻功能层,特别是发光层的空穴。对比一个没有阻挡层的发光器件,HBL的存在通常会导致发光效率的提高。空穴阻挡层(HBL)的空穴阻挡材料(HBM)需要有比相邻功能层,如发光层更低的HOMO。在一个优选的实施方案中,HBM有比相邻发光层更大的激发态能级,如单重态或三重态,取决于发光体。在另一个优选的实施方案中,HBM有电子传输功能。通常具有深的HOMO能级的EIM/ETM材料可以做为HBM。

[0079] 另一方面,可作EIM/ETM/HBM的化合物是至少包含一个以下基团的分子:



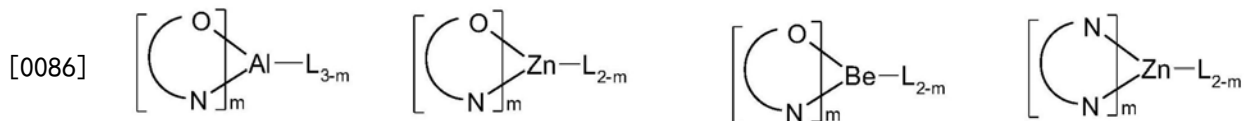
[0081] R¹可选自如下的基团:氢,烷基,烷氧基,氨基,烯,炔,芳烷基,杂烷基,芳基和杂芳基,当它们是芳基或杂芳基时,它们与上述HTM中的Ar¹和Ar²意义相同;

[0082] Ar¹-Ar⁵与在HTM中所描述的Ar¹意义相同；

[0083] n是一个从0到20的整数:

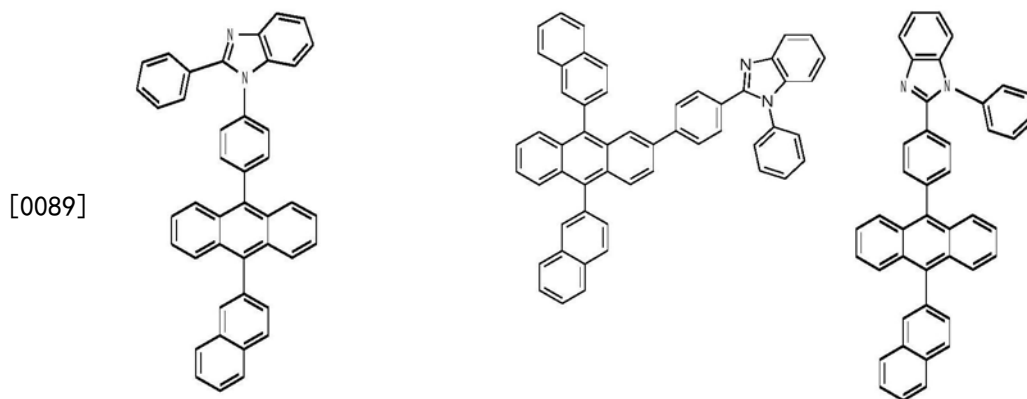
[0084] X^1-X^8 选自 CR^1 或N.

[0085] 另一方面,可用作EIM/ETM的金属络合物的例子包括(但不限于)如下的一般结构:



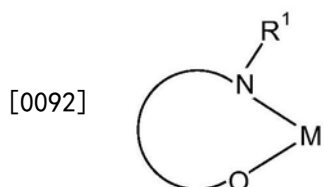
[0087] (O-N) 或 (N-N) 是一两齿配体, 其中金属与 O, N 或 N, N 配位; L 是一个辅助配体; m 是一整数, 其值从 1 到此金属的最大配位数。

[0088] 在下面的表中列出合适的可作ETM化合物的例子:



[0090] 在另一个优选的实施方案中,有机碱金属化合物可用作EIM。在本发明中,有机碱金属化合物可以理解挖为如下的化合物,其中至少有一个碱金属,即锂,钠,钾,铷,铯,并进一步包含至少一个有机配体。合适的有机碱金属化合物,包括US 7767317B2,EP 1941562B1和EP 1144543B1中所描述的化合物。

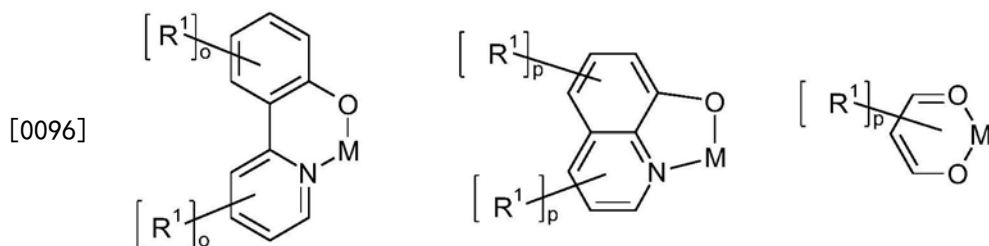
[0091] 优选选择的有机碱金属化合物是下列化学式的化合物:



[0093] 其中R¹的含义如上所述,弧线代表两个或三个原子及链接,以便必要时的与金属M形成5元或六元环,其中原子也可以由一个或多个R¹取代,M为碱金属,选自锂,钠,钾,铷,铯。

[0094] 有机碱金属化合物可以有单体的形式,如以上所述的,或有聚集体的形式,例如,两碱金属离子与两个配体,4碱金属离子和4配体,6碱金属离子和6配体或在其他的形式。

[0095] 优选选择的有机碱金属化合物是下列化学式的化合物:



[0097] 其中使用的符号有上述定义相同,另外:

[0098] o,每次出现时可以是相同或不同,是0,1,2,3或4;

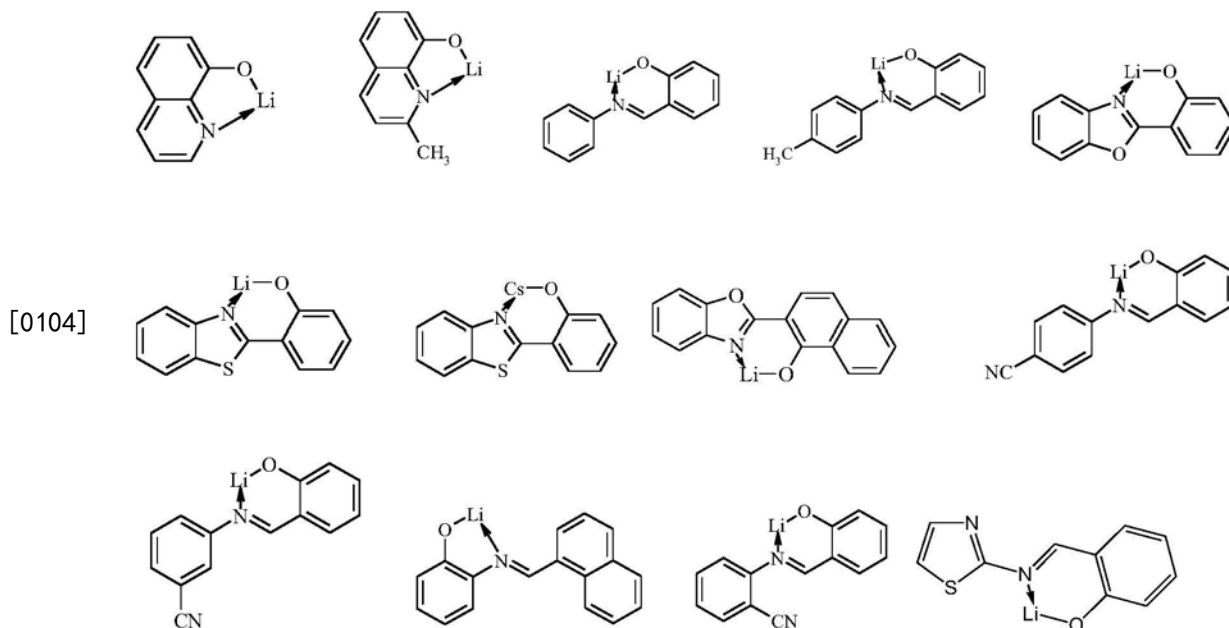
[0099] p,每次出现时可以是相同或不同,是0,1,2或3;

[0100] 在一个优选的实施方案中,碱金属M选自锂,钠,钾,更好是锂或钠,最好是锂。

[0101] 在一个优选的实施方案中,有机碱金属化合物电子注入层中.更好地,电子注入层由有机碱金属化合物组成。

[0102] 在另一个优选的实施方案中,有机碱金属化合物掺杂到其他ETM中形成电子传输层或电子注入层中. 更好地,是电子传输层。

[0103] 在下面的表中列出合适的有机碱金属化合物的例子:



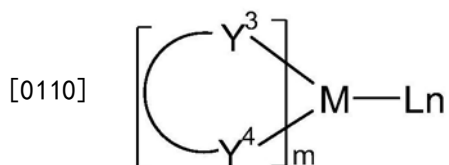
[0105] 无机n-型半导体材料也可用作EIM或ETM。无机n-型半导体材料的例子包括,但不限于,金属硫族元素化物,金属磷族元素化物,或元素半导体,如金属氧化物,金属硫化物,金属硒化物,金属碲化物,金属氮化物,金属磷化物,或金属砷化物。优选的无机n-型半导体材料选自ZnO, ZnS, ZnSe, TiO₂, ZnTe, GaN, GaP, AlN, CdSe, CdS, CdTe, CdZnSe及它们的任何组合。基于无机材料的EIL或ETL可通过各种方法制备。在一个的实施例中,利用前驱体的溶胶凝胶法。如ZnO膜的溶胶凝胶法可参见(Nat. Mater. 2011, 10, p45), 利用前驱体的Sol-Gel ZnS膜参见(Chem. Mater. 2009, 21, p604)。在一个优选的实施例中,包含无机的材料EIL或ETL层可通过低温共烧纳米晶粒的方法制备。在另一个优选的实施例中,无机的材料 EIL或ETL层可通过物理气相沉积法制得,如通过射频磁控溅射等。

[0106] 对于QLED, 优选的EIM或ETM是无机n-型半导体材料, 特别是ZnO, ZnS, ZnSe, TiO₂。

[0107] 3. 三重态基质材料(Triplet Host):

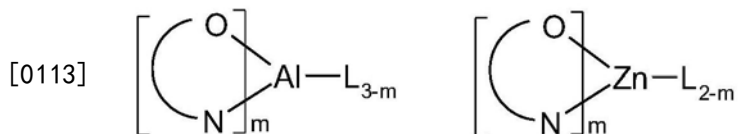
[0108] 三重态基质材料的例子并不受特别的限制, 任何金属络合物或有机化合物都可能被用作作为基质, 只要其三重态能量比发光体, 特别是三重态发光体或磷光发光体更高。

[0109] 可用作三重态基质(Host)的金属络合物的例子包括(但不限于)如下的一般结构:



[0111] M是一金属; (Y³-Y⁴) 是一两齿配体, Y³和Y⁴独立地选自C, N, O, P, 和S; L是一个辅助配体; m是一整数, 其值从1到此金属的最大配位数; m+n是此金属的最大配位数。

[0112] 在一个优选的实施方案中, 可用作三重态基质的金属络合物有如下形式:

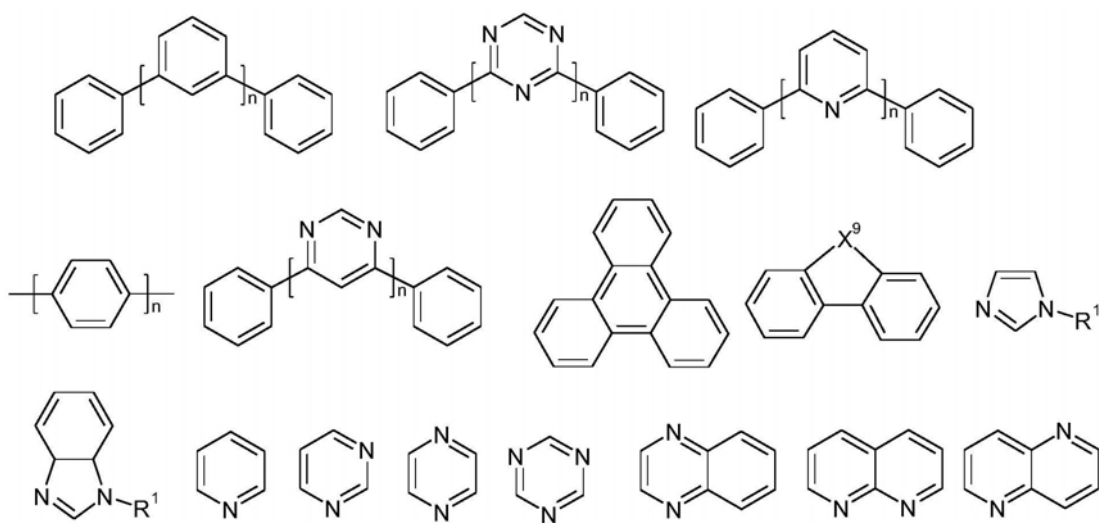


[0114] (O-N) 是一两齿配体, 其中金属与O和N原子配位。

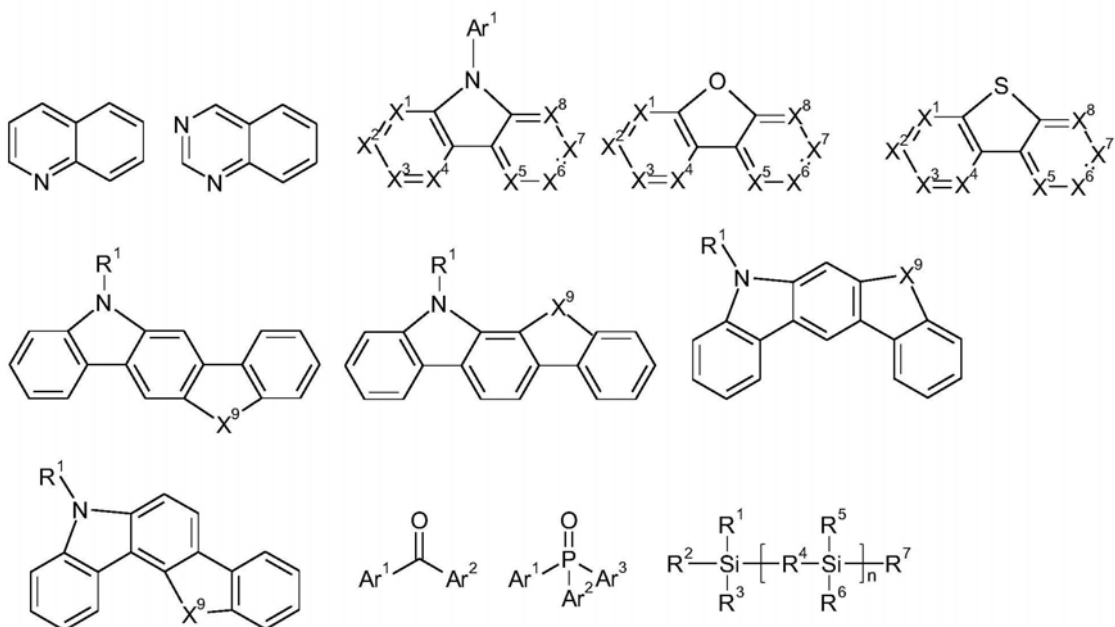
[0115] 在某一个实施方案中, M可选自Ir和Pt。

[0116] 可作为三重态基质的有机化合物的例子选自包含环芳香烃基的化合物, 例如苯, 联苯, 三苯基, 苯并, 芴; 测试; 包含芳香杂环基的化合物, 如二苯并噻吩, 二苯并呋喃, dibenzoselenophene, 呋喃, 噻吩, 苯并呋喃, 苯并噻吩, benzoselenophene, 吡啶, indolocarbazole, pyridylindole, pyrrolodipyridine, 吡啶, 咪唑, 三唑类, 恶唑, 噻唑, 恶二唑, oxatriazole, 二恶唑, 噻二唑, 吡啶, 哒嗪, 嘧啶, 吡嗪, 三嗪类, oxazines, oxathiazines, oxadiazines, 吡啶, 苯并咪唑, 吡啶, indoxazine, bisbenzoxazoles, benzisoxazole, 苯并噻唑, 喹啉, 异喹啉, cinnoline, 喹啉, 喹喔啉, 蔡, 酞, 蝶啶, 氧杂蒽, 吡啶, 吩嗪, 吩噻嗪, phenoxazines, benzofuopyridine, furodipyridine, benzothenopyridine, thienodipyridine, benzoselenophenopyridine和selenophenodipyridine; 包含2至10环结构的基团, 它们可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团, 并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起, 如氧原子, 氮原子, 硫原子, 硅原子, 磷原子, 硼原子, 链结构单元和脂肪环基团。其中, 每个Ar可以进一步被取代, 取代基可选为氢, 烷基, 烷氧基, 氨基, 烯, 炔, 芳烷基, 杂烷基, 芳基和杂芳基。

[0117] 在一个优选的实施方案中,三重态基质材料可选自包含至少一个以下基团的化合物:



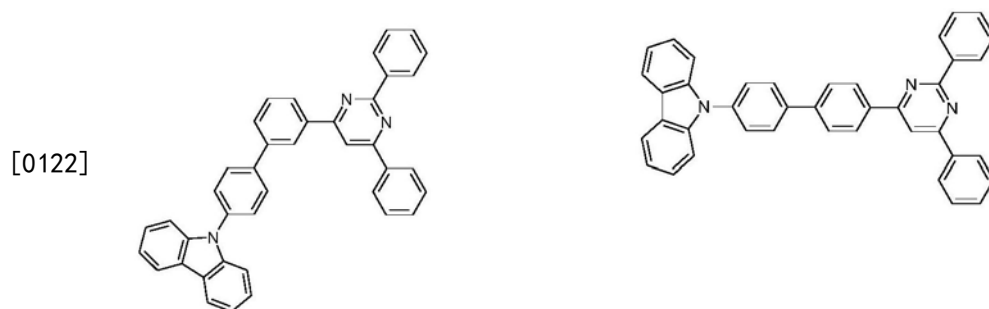
[0118]

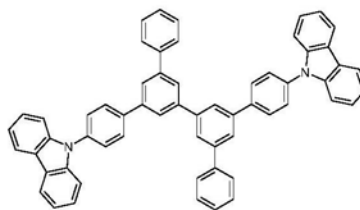
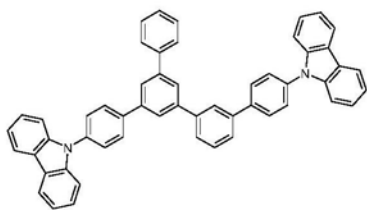


[0119] R^1 – R^7 可相互独立地选自如下的基团:氢,烷基,烷氧基,氨基,烯,炔,芳烷基,杂烷基,芳基和杂芳基,当它们是芳基或杂芳基时,它们与上述的 Ar^1 和 Ar^2 意义相同;

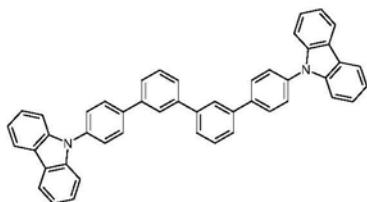
[0120] n 是一个从0到20的整数; X^1 – X^8 选自CH或N; X^9 选自 CR^1R^2 或 NR^1 .

[0121] 在下面的表中列出合适的三重态基质材料的例子:





[0123]

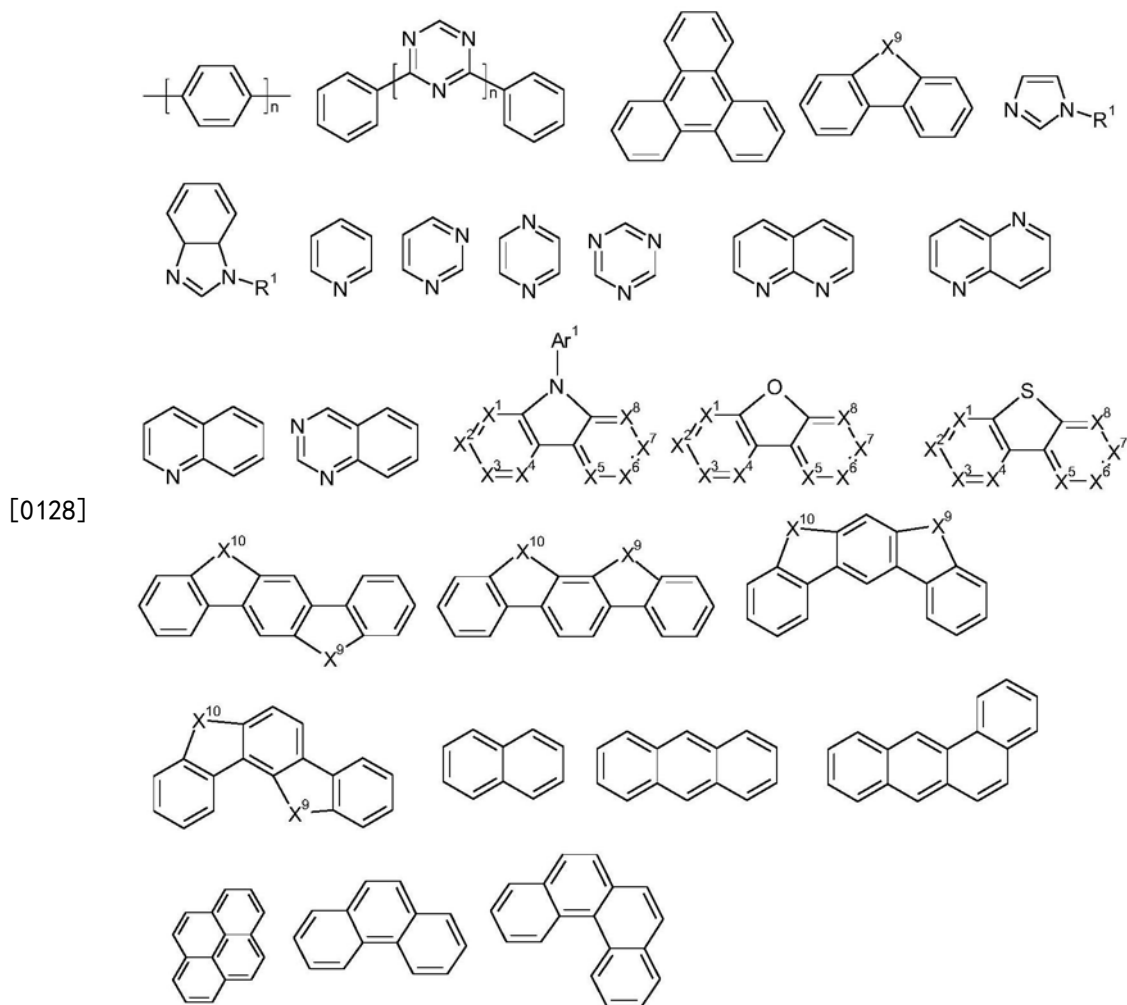


[0124] 4.单重态基质材料(Singlet Host):

[0125] 单重态基质材料的例子并不受特别的限制,任何有机化合物都可能被用作为基质,只要其单重态能量比发光体,特别是单重态发光体或荧光发光体更高。

[0126] 作为单重态基质材料使用的有机化合物的例子可选自含有环芳香烃化合物,如苯,联苯,三苯基,苯并,萘,蒽,phenalene,菲,芴,芘,屈,花,萘;芳香杂环化合物,如二苯并噻吩,二苯并呋喃, dibenzoselenophene,呋喃,噻吩,苯并呋喃,苯并噻吩, benzoselenophene,呋唑,indolocarbazole, pyridylindole, Pyrrolodipyridine,吡唑,咪唑,三氮唑,异恶唑,噻唑,恶二唑,oxatriazole,二恶唑,噻二唑,吡啶,哒嗪,嘧啶,吡嗪,三嗪,恶嗪,oxathiazine,oxadiazine,吡啶,苯并咪唑,吡唑,indoxazine,苯并恶唑, benzisoxazole,苯并噻唑,喹啉,异喹啉, cinnoline,喹唑啉,喹喔啉,萘,酞,蝶啶,氧杂蒽,吡啶,吩嗪,吩噻嗪,吩恶嗪, benzofuropyridine, furodipyridine, benzothienopyridine, thienodipyridine, benzoselenophenopyridine和selenophenodipyridine;包含2至10环结构的基团,它们可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团,并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起,如氧原子,氮原子,硫原子,硅原子,磷原子,硼原子,链结构单元和脂肪环基团。

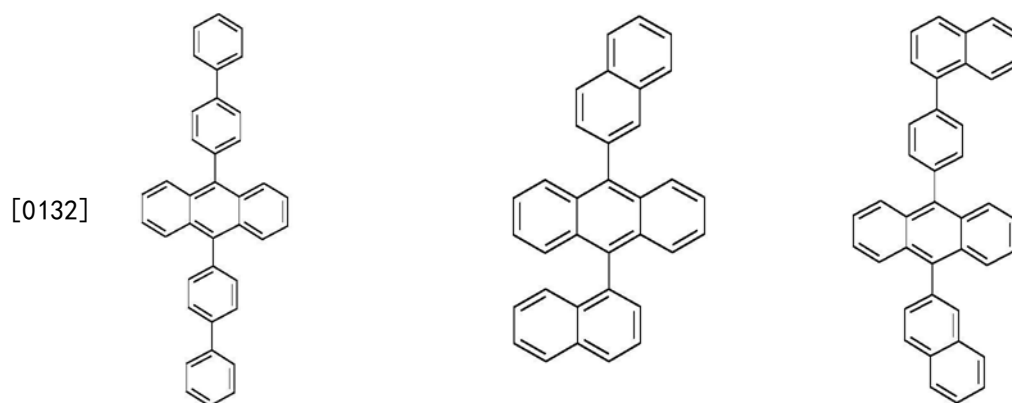
[0127] 在一个优选的实施方案中,单重态基质材料可选自包含至少一个以下基团的化合物:



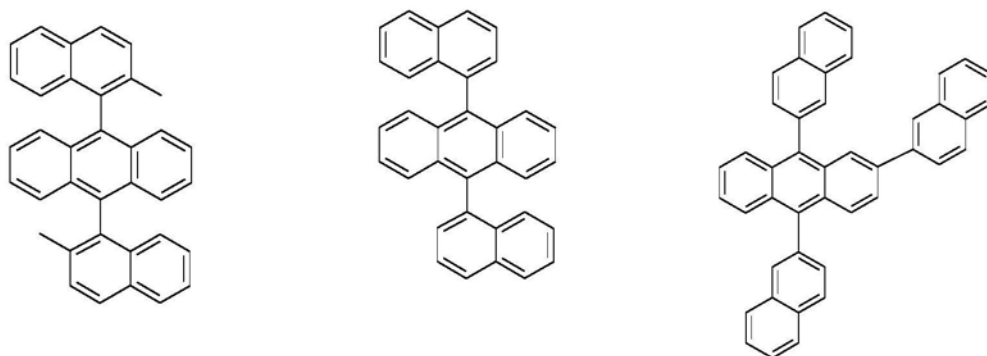
[0129] R^1 可相互独立地选自如下的基团:氢,烷基,烷氧基,氨基,烯,炔,芳烷基,杂烷基,芳基和杂芳基; Ar^1 是芳基或杂芳基,它与上述的HTM中定义的 Ar^1 意义相同;

[0130] n 是一个从0到20的整数; X^1-X^8 选自CH或N; X^9 和 X^{10} 选自 CR^1R^2 或 NR^1 。

[0131] 在下面的表中列出合适的单重态基质材料的例子:



[0133]



[0134] 4.单重态发光体(Singlet Emitter)

[0135] 单重态发光体往往有较长的共轭 π 电子系统。迄今,已有许多例子,例如在JP2913116B和 W02001021729A1中公开的苯乙烯胺(styrylamine)及其衍生物,和在W02008/006449和 W02007/140847中公开的茚并芴(indenofluorene)及其衍生物。

[0136] 在一个优选的实施方案中,单重态发光体可选自一元苯乙烯胺(monostyrylamines),二元苯乙烯胺(distyrylamines),三元苯乙烯胺(tristyrylamines),四元苯乙烯胺(tetrastyrylamines),苯乙烯膦(styrylphosphines),苯乙烯醚(styryl ethers)和芳胺(arylamines)。

[0137] 一个一元苯乙烯胺是指一化合物,它包含一个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个二元苯乙烯胺是指一化合物,它包含二个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个三元苯乙烯胺是指一化合物,它包含三个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个四元苯乙烯胺是指一化合物,它包含四个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个优选的苯乙烯是二苯乙烯,其可能会进一步被取代。相应的膦类和醚类的定义与胺类相似。芳基胺或芳香胺是指一种化合物,包含三个直接联接氮的无取代或取代的芳香环或杂环系统。这些芳香族或杂环的环系统中至少有一个优选选自稠环系统,并最好有至少14个芳香环原子。其中优选的例子有芳香葱胺,芳香葱二胺,芳香芘胺,芳香芘二胺,芳香屈胺和芳香屈二胺。一个芳香葱胺是指一化合物,其中一个二元芳基胺基团(diarylamino)直接联到葱上,最好是在9的位置上。一个芳香葱二胺是指一化合物,其中二个二元芳基胺基团(diarylamino)直接联到葱上,最好是在9,10的位置上。芳香芘胺,芳香芘二胺,芳香屈胺和芳香屈二胺的定义类似,其中二元芳基胺基团最好联到芘的1或1,6位置上。

[0138] 基于乙烯胺及芳胺的单重态发光体的例子,也是优选的例子,可在下述专利文件中找到: W0 2006/000388, W0 2006/058737, W0 2006/000389, W0 2007/065549, W0 2007/115610, US 7250532 B2, DE 102005058557 A1, CN 1583691 A, JP 08053397 A, US 6251531B1, US 2006/210830 A, EP 1957606 A1和US 2008/0113101 A1特此上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

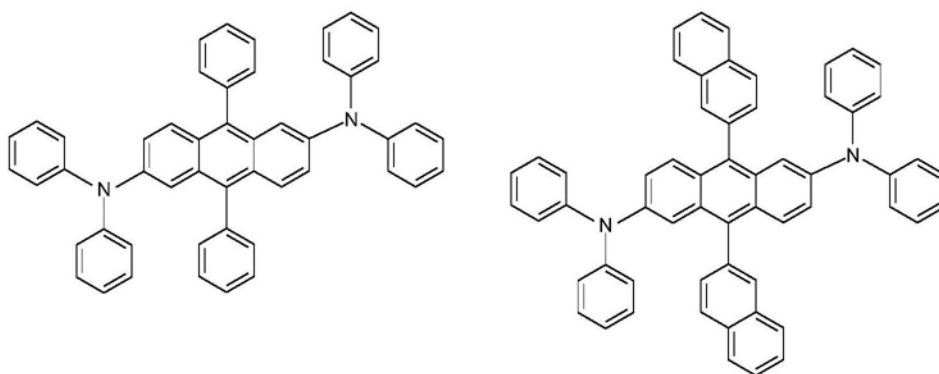
[0139] 基于均二苯乙烯(distyrylbenzene)极其衍生物的单重态发光体的例子有US 5121029。

[0140] 进一步的优选的单重态发光体可选自茚并芴-胺和茚并芴-二胺,如W0 2006/122630所公开的,苯并茚并芴-胺(benzoindenofluorene-amine)和苯并茚并芴-二胺(benzoindenofluorene-diamine),如W0 2008/006449所公开的,二苯并茚并芴-胺

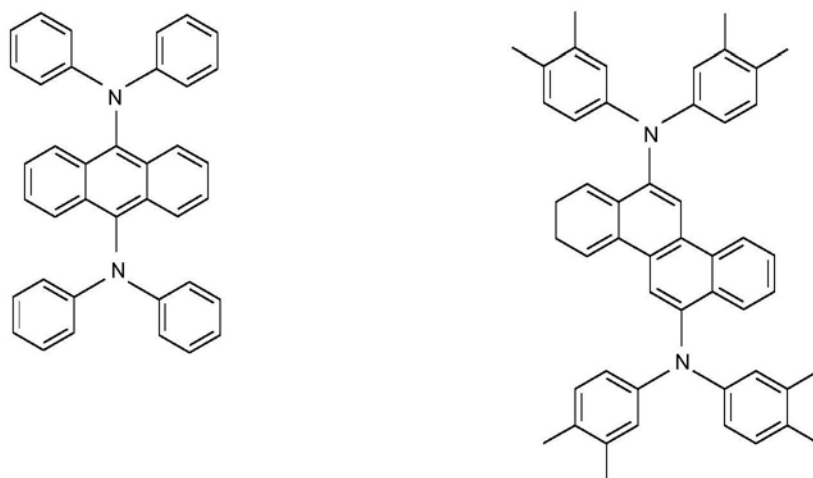
(dibenzoindenofluorene-amine) 和二苯并茛并茛-二胺 (dibenzoindenofluorene-diamine), 如W02007/140847所公开的。

[0141] 其他可用作单重态发光体的材料有多环芳烃化合物, 特别是如下化合物的衍生物: 蒽如9,10-二(2-萘并蒽) (9,10-di(2-naphthylanthracene)), 蒽, 四苯, 氧杂蒽, 菲 (phenanthrene), 苝 (perylene) 如 2,5,8,11-tetra-*t*-butylperylene, 茛并苝 (indenoperylene), 苯撑 (phenylenes) 如 (4,4'-(bis(9-ethyl-3-carbazovinylene)-1,1'-biphenyl), periflanthene, 十环烯(decacyclene), 六苯并苯 (coronene), 茛, 螺二茛 (spirofluorene), 芳基苝 (arylpyrene) (如US20060222886), 亚芳香基乙烯 (arylenevinylene) (如US5121029, US5130603), 环戊二烯如四苯基环戊二烯 (tetraphenylcyclopentadiene), 红荧烯 (rubrene), 香豆素 (coumarine), 若丹明 (rhodamine), 喹吖啶酮 (quinacridone), 吡喃 (pyrane) 如4(dicyanoethylene)-6-(4-dimethylaminostyryl-2-methyl)-4H-pyran (DCM), 噻喃 (thiapyran), bis(azinyl) imine-boron化合物 (US 2007/0092753A1), bis(azinyl) methene化合物, carbostyryl化合物, 噁嗪酮 (oxazone), 苯并恶唑 (benzoxazole), 苯并噻唑 (benzothiazole), 苯并咪唑 (benzimidazole) 及diketopyrrolopyrrole。一些单重态发光体的材料可在下述专利文件中找到: US 20070252517 A1, US 4769292, US 6020078, US 2007/0252517 A1, US 2007/0252517 A1。特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0142] 在下面的表中列出一些合适的单重态发光体的例子:



[0143]



[0144] 5. 三重态发光体 (Triplet Emitter)

[0145] 三重态发光体也称磷光发光体。在一个优选的实施方案中, 三重态发光体是有通

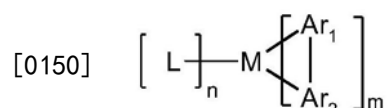
式M(L)_n的金属络合物,其中M是一金属原子,L每次出现时可以是相同或不同,是一有机配体,它通过一个或多个位置键接或配位连接到金属原子M上,n是一个大于1的整数,较好选是1,2,3,4,5或6。可选地,这些金属络合物通过一个或多个位置联接到一个聚合物上,最好是通过有机配体。

[0146] 在一个优选的实施方案中,金属原子M选自过渡金属元素或镧系元素或铜系元素,优选选择Ir,Pt, Pd,Au,Rh,Ru,Os,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Re,Cu或Ag,特别优选选择Os,Ir,Ru,Rh,Re,Pd,Pt。

[0147] 优选地,三重态发光体包含螯合配体,即配体,通过至少两个结合点与金属配位,特别优选考虑的是三重态发光体包含两个或三个相同或不同的双齿或多齿配体。螯合配体有利于提高金属络合物的稳定性。

[0148] 有机配体的例子可选自苯基吡啶(phenylpyridine)衍生物,7,8-苯并喹啉(7,8-benzoquinoline)衍生物,2(2-噻吩基)吡啶(2(2-thienyl)pyridine)衍生物,2(1-萘基)吡啶(2(1-naphthyl)pyridine)衍生物,或2苯基喹啉(2phenylquinoline)衍生物。所有这些有机配体都可能被取代,例如被含氟或三氟甲基取代。辅助配体可优选选自乙酸丙酮(acetylacetonate)或苦味酸。

[0149] 在一个优选的实施方案中,可用作三重态发光体的金属络合物有如下形式:



[0151] 其中M是一金属,选自过渡金属元素或镧系元素或铜系元素;

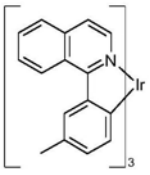
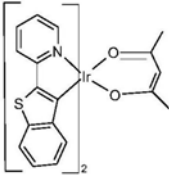
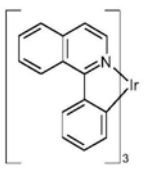
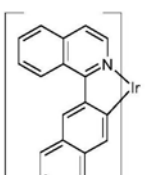
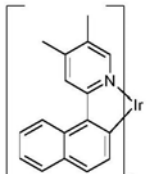
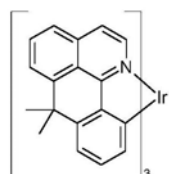
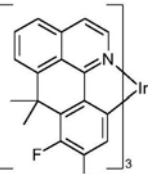
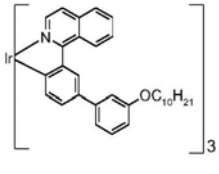
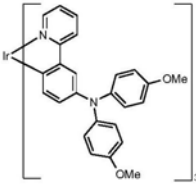
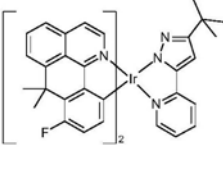
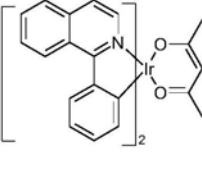
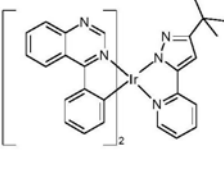
[0152] Ar¹每次出现时可以是相同或不同,是一个环状基团,其中至少包含一个施主原子,即有一孤对电子的原子,如氮或磷,通过它环状基团与金属配位连接;Ar²每次出现时可以是相同或不同,是一个环状基团,其中至少包含一个C原子,通过它环状基团与金属连接;Ar¹和Ar²由共价键联接在一起,可各自携带一个或多个取代基团,它们也可再通过取代基团联接在一起;L每次出现时可以是相同或不同,是一个辅助配体,优选自双齿螯合配体,最好是单阴离子双齿螯合配体;m是1,2或3,优选地是2或3,特别优选地是3;n 是0,1,或2,优选地是0或1,特别优选地是0;

[0153] 一些三重态发光体的材料极其应用的例子可在下述专利文件和文献中找到:WO 200070655,WO 200141512,WO 200202714,WO 200215645,EP 1191613,EP 1191612,EP 1191614,WO 2005033244, WO 2005019373,US 2005/0258742,WO 2009146770,WO 2010015307,WO 2010031485,WO 2010054731,WO 2010054728,WO 2010086089,WO 2010099852,WO 2010102709,US 20070087219A1,US 20090061681 A1,US 20010053462 A1,Baldo,Thompson et al.Nature 403, (2000),750-753,US 20090061681 A1,US 20090061681 A1,Adachi et al.Appl.Phys.Lett.78(2001), 1622-1624,J.Kido et al.Appl.Phys.Lett.65(1994),2124,Kido et al.Chem.Lett.657,1990,US 2007/0252517 A1,Johnson et al.,JACS 105,1983,1795,Wrighton,JACS 96,1974,998,Ma et al.,Synth.Metals 94,1998,245,US 6824895,US 7029766,US 6835469,US 6830828,US 20010053462 A1,WO 2007095118 A1,US 2012004407A1,WO 2012007088A1,WO2012007087A1,WO 2012007086A1,US 2008027220A1,WO 2011157339A1,CN 102282150A,

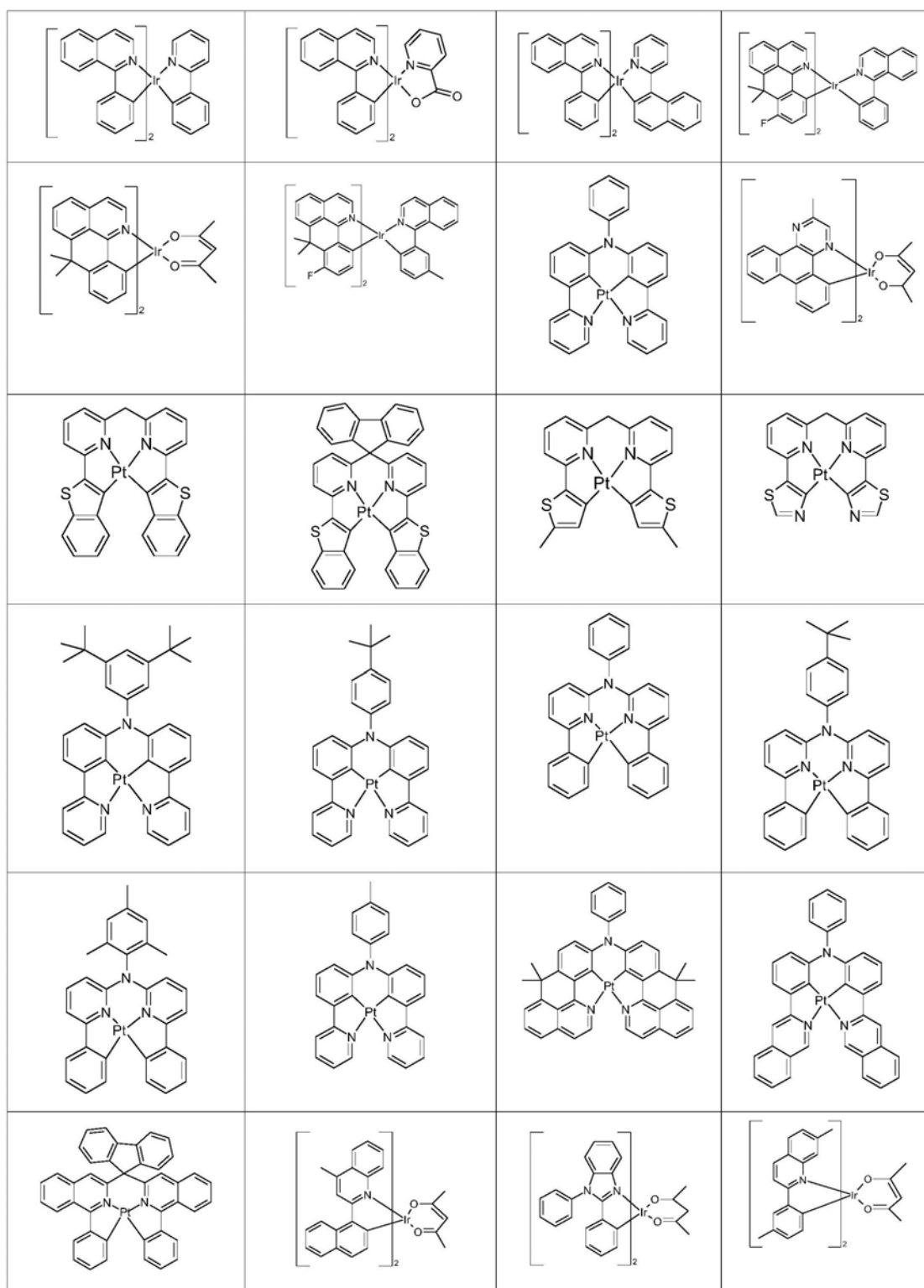
WO 2009118087A1。特此将上述列出的专利文件和文献中的全部内容并入本文作为参考。

[0154] 在下面的表中列出一些合适的三重态发光体的例子：

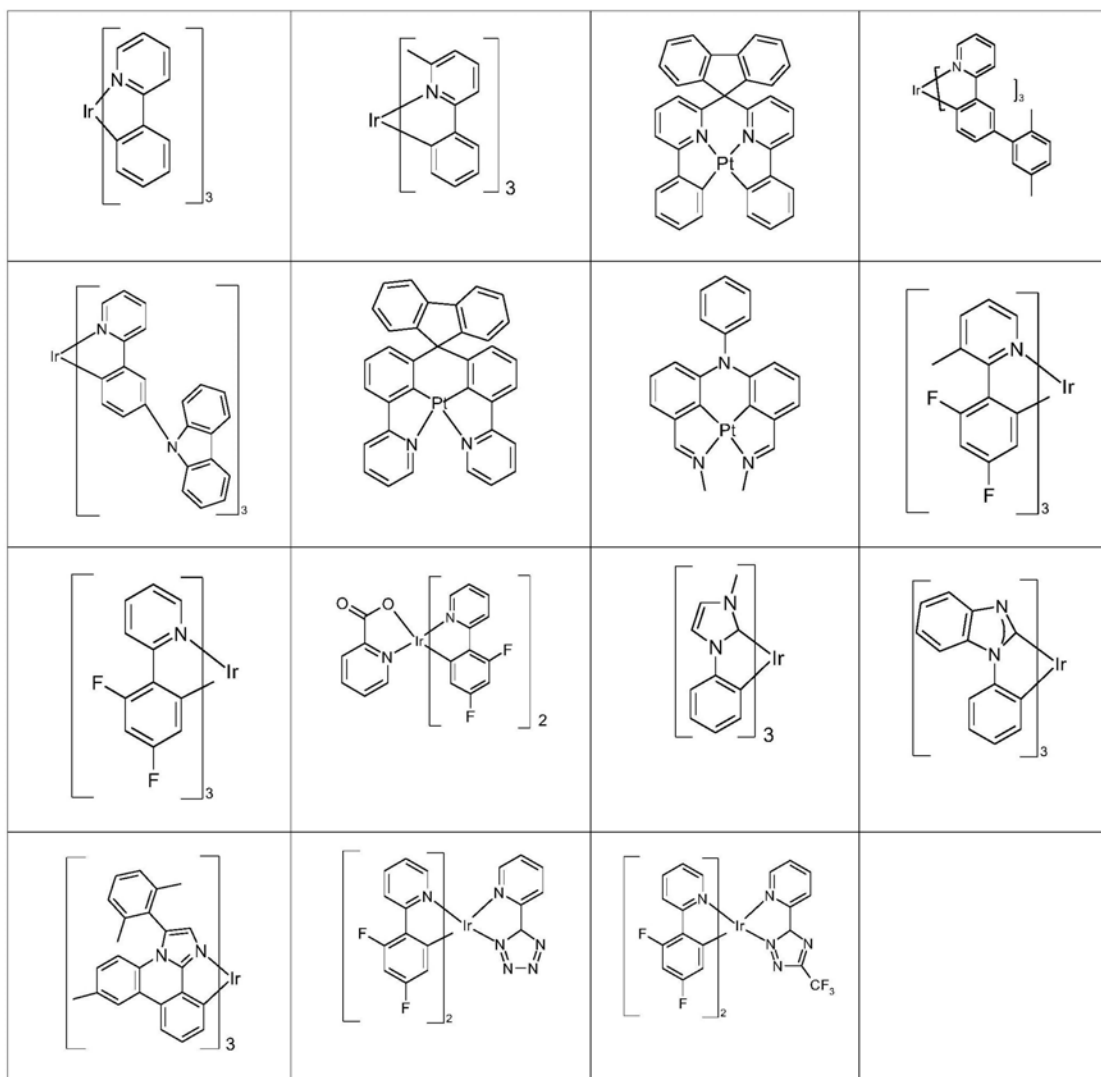
[0155]

[0156]



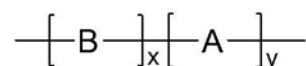
[0157]



[0158] 6. 聚合物

[0159] 在某些实施例中,以上所述的有机功能材料,包括HIM,HTM,ETM,EIM,Host,荧光发光体,磷光发光体都可以聚合物的形式。

[0160] 在一个优选的实施例中,适合于本发明的聚合物是共轭聚合物。一般地,共轭聚合物有如



[0161] 下通式:

[0162] 化学式1

[0163] 其中B,A在多次出现时可独立选择相同或不同的结构单元

[0164] B:具有较大的能隙的 π -共轭结构单元,也称骨干单元(Backbone Unit),选自单环或多环芳基或杂芳基,优选选择的单元形式为苯,联二亚苯(Biphenylene),萘,蒽,菲,二氢菲,9,10-二氢菲,芴,二芴,螺二芴,对苯乙炔,反茛并芴,顺茛并,二苯并-茛并芴,茛并萘及它们的衍生物。

[0165] A:具有较小能隙的 π -共轭结构单元,也称功能单元(Functional Unit),根据不同的功能要求,可选自包含以上所述的空穴注入或传输材料(HIM/HTM),空穴阻挡材料(HBM),电子注入或传输材料(EIM/ETM),电子阻挡材料(EBM),有机基质材料(Host),单重态发光体(荧光发光体),重态发光体(磷光发光体)的结构单元。

[0166] $x, y: > 0$, 且 $x+y=1$;

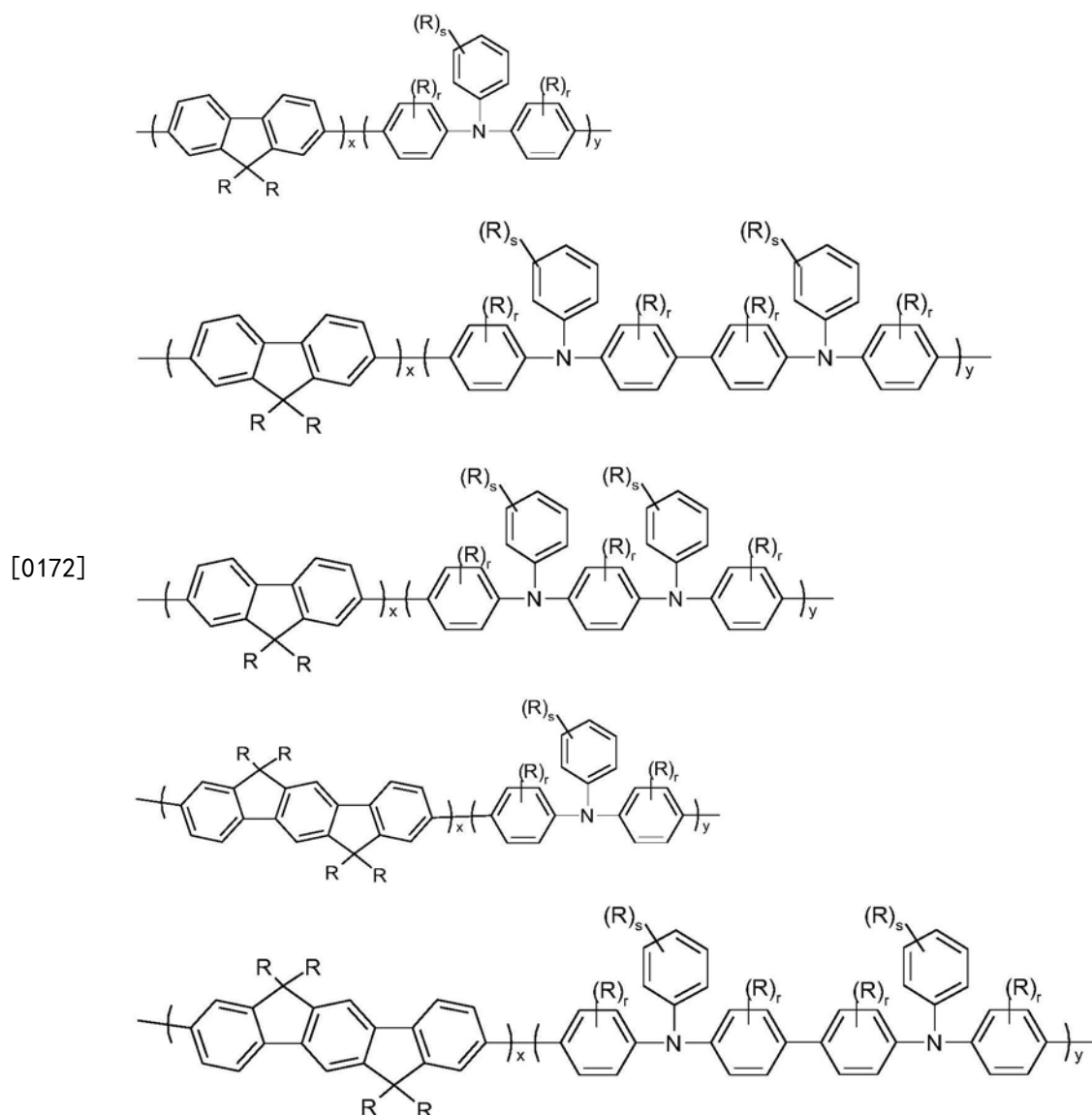
[0167] 在一个优选的实施例中, 聚合物HTM材料为均聚物, 优选的均聚物选自聚噻吩, 聚吡咯, 聚苯胺, 聚联苯类三芳胺, 聚乙烯基咪唑及它们的衍生物.

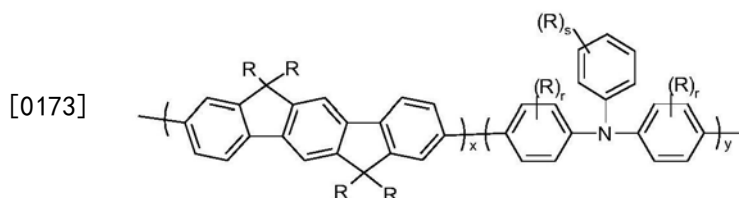
[0168] 在另一个优选的实施例中, 聚合物HTM材料为化学式1表示的共轭共聚物, 其中

[0169] A: 具有空穴输运能力的功能基, 可选自包含以上所述的空穴注入或传输材料(HIM/HTM)的结构单元; 在一个优选的实施例中, A选自胺, 联苯类三芳胺, 噻吩, 并噻吩如二噻吩并噻吩和并噻吩, 吡咯, 苯胺, 咪唑, indenocarbazole, 氮茛并氮茛, 并五苯, 酞菁, 卟啉及它们的衍生物.

[0170] $x, y: > 0$, 且 $x+y=1$; 通常 $y \geq 0.10$, 比较好为 ≥ 0.15 , 更好为 ≥ 0.20 , 最好为 $x=y=0.5$.

[0171] 在下面列出合适的可作为HTM的共轭聚合物的例子:





[0174] 其中

[0175] R各自彼此独立地是氢,具有1至20个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或者具有3至20个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团,或具有1至20个C原子的取代的酮基基团,具有2至20个C原子的烷氧基羰基基团,具有7至20个C原子的芳氧基羰基基团,氰基基团(-CN),氨基甲酰基基团(-C(=O)NH₂),卤甲酰基基团(-C(=O)-X其中X代表卤素原子),甲酰基基团(-C(=O)-H),异氰基基团,异氰酸酯基团,硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团,羟基基团,硝基基团,CF₃基团,Cl,Br,F,可交联的基团或者具有5至40个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,或这些体系的组合,其中一个或多个基团R可以彼此和/或与所述基团R键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系;

[0176] r是0,1,2,3或4;

[0177] s是0,1,2,3,4或5;

[0178] x,y:>0,且x+y=1;通常y≥0.10,比较好为≥0.15,更好为≥0.20,最好为x=y=0.5。

[0179] 另一类优选选择的有机ETM材料是具有电子传输能力的聚合物,包括共轭聚合物和非共轭聚合物。

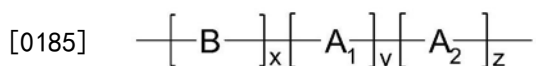
[0180] 优选选择的聚合物ETM材料为均聚物,优选的均聚物选自聚菲,聚菲罗啉,聚茛并茱,聚螺二茱,聚茱及它们的衍生物。

[0181] 优选选择的聚合物ETM材料为化学式1表示的共轭共聚物,其中A在多次出现时可独立选择相同或不同的形式:

[0182] A:具有电子输运能力的功能基,优选选自三(8-羟基喹啉)铝(AlQ₃),苯,联二亚苯,蔡,蒽,菲, Dihydrophenanthrene,茱,二茱,螺二茱,对苯乙炔,茱,茱,9,10-Dihydrophenanthrene,吩噻,菲罗啉,反茛并茱,顺茛并,二苯并-茛并茱,茛并蔡,苯并蒽及它们的衍生物

[0183] x,y:>0,且x+y=1.通常y≥0.10,比较好为≥0.15,更好为≥0.20,最好为x=y=0.5。

[0184] 在一个优选的实施例中,发光聚合物是有如下通式的共轭聚合物聚合物有如下通式:



[0186] 化学式2

[0187] B:与化学式1的定义相同。

[0188] A1:具有空穴或电子输运能力的功能基,可选自包含以上所述的空穴注入或传输材料(HIM/HTM),或电子注入或传输材料(EIM/ETM)的结构单元。

[0189] A2:具有发光功能的基团,可选自包含以上所述的单重态发光体(荧光发光体),重

态发光体(磷光发光体)的结构单元。

[0190] $x, y, z: > 0$, 且 $x + y + z = 1$;

[0191] 发光聚合物的例子在如下的专利申请中公开: W02007043495, W02006118345, W02006114364, W02006062226, W02006052457, W02005104264, W02005056633, W02005033174, W02004113412, W02004041901, W02003099901, W02003051092, W02003020790, W02003020790, US2020040076853, US2020040002576, US2007208567, US2005962631, EP201345477, EP2001344788, DE102004020298, 特将以上专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0192] 在另一个的实施例中, 适合于本发明的聚合物是非共轭聚合物。这可以是所有功能基团都在侧链上, 而主链是非共轭的聚合物。一些用作磷光主体或磷光发光材料的这类非共轭聚合物在US 7250226 B2, JP2007059939A, JP2007211243A2和JP2007197574A2等专利申请中有公开, 一些用作荧光发光材料的这类非共轭聚合物在JP2005108556, JP2005285661和JP2003338375等专利申请中有公开。另外, 非共轭聚合物也可以是一种聚合物, 主链上共轭的功能单元通过非共轭的链接单元链接起来, 这种聚合物的例子在DE102009023154.4和DE102009023156.0中有公开。特将以上专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0193] 7. 胶体量子点发光材料

[0194] 在某些实施例中, 量子点发光材料的平均粒径约在1到1000nm范围内。在某些实施例中, 量子点发光材料的平均粒径约在1到100nm。在某些实施例中, 量子点发光材料的平均粒径约在1到20nm, 最好从1到10nm。特别是, 量子点发光材料具有单分散分布的粒径。

[0195] 量子点发光材料包含无机半导体材料。形成发光量子点的半导体可以包含一个第四族元素, 一组II-VI族化合物, 一组II-V族化合物, 一组III-VI族化合物, 一组III-V族化合物, 一组IV-VI族化合物, 一组I-III-VI族化合物, 一组II-IV-VI族化合物, 一组II-IV-V族化合物, 一个包括上述任何一类的合金, 和/或包括上述各化合物的混合物, 包括三元, 四元的混合物或合金。一个非限制性的例子清单包括氧化锌, 硫化锌, 硒化锌, 碲化锌, 氧化镉, 硫化镉, 硒化镉, 碲化镉, 硫化镁, 硒化镁, 砷化镓, 氮化镓, 磷化镓, 硒化镓, 锑化镓, 氧化汞, 硫化汞, 硒化汞, 碲化汞, 砷化铟, 氮化铟, 磷化铟, 锑化铟, 砷化铝, 氮化铝, 磷化铝, 锑化铝, 氮化钛, 磷化钛, 砷化钛, 锑化钛, 氧化铅, 硫化铅, 硒化铅, 碲化铅, 锗, 硅, 一个包括上述任何化合物的合金, 和/或一个包括上述任何化合物的混合物, 包括三元, 四元混合物或合金。

[0196] 在一个很优选的实施例中, 发光量子点包含II-VI族半导体材料, 优选选自CdSe, CdS, CdTe, ZnO, ZnSe, ZnS, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdZnSe及它们的任何组合。在合适的实施方案中, 由于CdSe的合成相对成熟而将此材料用作用于可见光的纳米发光材料。

[0197] 在另一个优选的实施例中, 发光量子点包含III-V族半导体材料, 优选选自InAs, InP, InN, GaN, InSb, InAsP, InGaAs, GaAs, GaP, GaSb, AlP, AlN, AlAs, AlSb, CdSeTe, ZnCdSe及它们的任何组合。

[0198] 在另一个优选的实施例中, 发光量子点包含IV-VI族半导体材料, 优选选自PbSe, PbTe, PbS, PbSnTe, Tl_2SnTe_5 及它们的任何组合。

[0199] 发光量子点的形状和其他纳米粒子的例子可以包括球形, 棒状, 盘状, 十字形, T

形,其他形状,或它们的混合物。制造发光量子点的方法有多种,一个优选的方法是控制生长的溶液相胶体法。有关此法的详细内容可参见Alivisatos,A.P,Science 1996,271, p933;X.Peng等,J.Am.Chem.Soc.1997,119, p7019;和C.B.Murray等J.Am.Chem.Soc.1993, 115,p8706。特此上述列出的文件中的内容并入本文作为参考。

[0200] 在一个优选的实施例中,发光量子点包括由第一半导体材料组成的核心和第二个半导体材料组成的外壳,其中外壳至少沉积在核心表面的一部分。一种包含核心和外壳的发光量子点也被称为“核/壳”量子点。

[0201] 组成外壳的半导体材料可以是跟核心成分相同或不同。“核/壳”量子点的外壳是包在核心表面上的外套,其材料可以包括一组第四族元素,一组II-VI族化合物,一组II-V族化合物,一组III-VI族化合物,一组III-V族化合物,一组IV-VI族化合物,一组I-III-VI族化合物,一组II-IV-VI族化合物,一组II-IV-V族化合物,一个包括上述任何一类的合金,和/或包括上述各化合物的混合物。例子包括但不限于,ZnO,ZnS, ZnSe,ZnTe,CdO,CdS, CdSe,CdTe,MgS,MgSe,GaAs,GaN,GaP,GaSe,GaSb,HgO,HgS,HgSe, HgTe,InAs,InN,InP, InSb,AlAs,AlN,AlP,AlSb,TiN,TiP,TlAs,TlSb,PbO,PbS,PbSe,PbTe,Ge,Si,一个包括上述任何化合物的合金和/或混合物。

[0202] 在某些实施例中,可以引入两个或两个以上的壳,如CdSe/CdS/ZnS和CdSe/ZnSe/ZnS核/壳/壳结构(J.Phys.Chem.B 2004,108,p18826),通过中间壳(CdS或ZnSe)在硒化镉核心和硫化锌外壳之间,可以有效减少纳米晶体里面的应力,因为有CdS和ZnSe的晶格参数介于CdSe和ZnS中间,这样可得到近乎无缺陷的纳米晶体。

[0203] 在某些实施例中,较好地,半导体纳米晶体有附着在上面的配体。

[0204] 发光量子点的发光光谱可以是窄高斯型的。通过调整纳米晶粒的大小,或纳米晶粒组成,或两者,发光量子的发光光谱可连续从紫外线,可见光或红外线光谱的整个波长范围调节。例如,一个含有CdSe 的或量子点,可在可见光区域内调节,一个包括砷化铟的或量子点可以在红外线区域内调节。一个发光量子点其窄的粒度分布导致了一个窄的发光光谱。晶粒的集合可呈现单分散,较好是直径偏差小于15% rms,更好是少于10% rms,最好是小于5% rms。对于发可见光的发光量子点,其发光光谱在一个窄的范围内,一般来说不大于75nm,较好是不大于60nm,更好是不大于40nm,最较好是不大于30nm半高宽(FWHM)。对于发红外光的或量子点,其发光光谱可以有不大于150nm的半高宽(FWHM),或不大于100nm的半高宽(FWHM)。发光光谱随着量子点粒度分布的宽度的而变窄。

[0205] 发光量子点可以有比如大于10%,20%,30%,40%,50%,60%的量子发光效率。在一个优选的实施例中,发光量子点的量子发光效率大于70%,更好是大于80%,最好是大于90%。

[0206] 其他可能对本发明有用的材料,技术,方法,应用和信息,在以下专利文献中有所描述, W02007/117698,W02007/120877,W02008/108798,W02008/105792,W02008/111947, W02007/092606,W02007/117672,W02008/033388,W02008/085210,W02008/13366, W02008/063652,W02008/063653,W02007/143197,W02008/070028,W02008/063653,US6207229, US6251303,US6319426,US6426513,US6576291,US6607829,US6861155,US6921496, US7060243, US7125605,US7138098,US7150910,US7470379,US7566476,W02006134599A1, 特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0207] 在另一个优选的实施方案中,发光量子点是纳米棒。纳米棒的特性不同于球形纳米晶粒。例如,纳米棒的发光沿长棒轴偏振化,而球形晶粒的发光式非偏振的(参见Woggon等,Nano Lett.,2003,3,p509)。纳米棒具有优异的光学增益特性,使得它们可能用作激光增益材料(参见Banin等Adv.Mater.2002,14, p317)。此外,纳米棒的发光可以可逆地在外部电场的控制下打开和关闭(参见Banin等,Nano Lett.2005,5, p1581)。纳米棒的这些特性可以在某种情况下优选地结合到本发明的器件中。制备半导体纳米棒的例子有,W003097904A1,US2008188063A1,US2009053522A1,KR20050121443A,特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

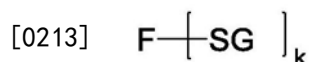
[0208] 8.可溶性功能材料及适用于印刷的组合物。

[0209] 本发明的一个主要目标是通过印刷的方法制备如上所述的OLED或QLED中的功能层,特别是发光层。为此目的的一个先决条件是,相应的功能材料可溶于一种有机溶剂中。

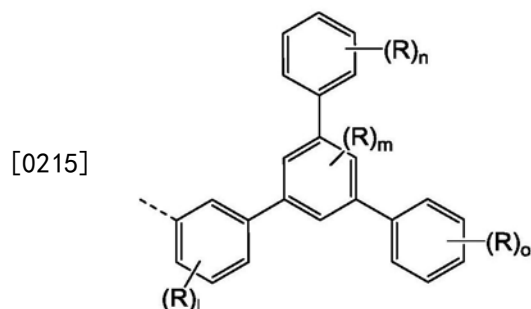
[0210] 聚合物材料易于溶于某一种有机溶剂中。

[0211] 胶体量子点发光材料,如上所述可以通过选择附着在上面的配体来调节溶解性。

[0212] 有机小分子材料可通过在有机功能材料上嫁接增溶性结构单元来实现好的溶解性,如下通式所示:



[0214] 其中F为一有机功能结构单元,SG为增溶性结构单元,k是1到10的整数。通过选择SG,及其个数可以增加有机小分子材料的分子量及溶解性。在一个优选的实施例中,SG可选与如下通式所示的结构单元,如在W02011137922A1所公开的:



[0216] 其中R为一取代基,l为0,1,2,3或4,m为0,1,2或3,n,o为0,1,2,3,4或5。

[0217] 为了便于印刷,另一个条件是必须有一种合适的组合物,其中,包含如上所述的功能材料,以及至少一种有机溶剂。

[0218] 有机溶剂的例子,包括(但不限于):甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4二氧杂环己烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2二氯乙烷、3-苯氧基甲苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢萘、萘烷、茚和/或它们的混合物。

[0219] 在一个优选的实施方案中,合适的组合物是一溶液。

[0220] 在另一个优选的实施方案中,合适的组合物是一悬浮液。

[0221] 合适的组合物中可以包括0.01至20wt%的功能功能材料或其混合物,较好的是0.1至15wt%,更好的是0.2至10wt%,最好的是0.25至5wt%的功能材料或其混合物。

[0222] 溶液或悬浮液可以另外包括一个或多个组份例如表面活性化合物, 润滑剂, 润湿剂, 分散剂, 疏水剂, 粘接剂等, 用于调节粘度, 成膜性能, 提高附着性等。

[0223] 本发明还涉及通过打印或涂布的制备方法。

[0224] 其中, 适合的打印或涂布技术包括(但不限于)喷墨打印, 喷印(Nozzle Printing), 活版印刷, 丝网印刷, 浸涂, 旋转涂布, 刮刀涂布, 辊筒印花, 扭转辊印刷, 平版印刷, 柔版印刷, 轮转印刷, 喷涂, 刷涂或移印, 狭缝型挤压式涂布等。优选的是凹版印刷, 喷印及喷墨印刷。有关打印技术, 及其对有关溶液的相关要求, 如溶剂及浓度, 粘度等, 的详细信息请参见Helmut Kipphan主编的《印刷媒体手册: 技术和生产方法》(Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods), ISBN 3-540-67326-1。

[0225] 根据本发明的显示器包含一基板。基板可以是不透明或透明。一个透明的基板可以用来制造一个透明的发光元器件。例如可参见, Bulovic等Nature 1996, 380, p29, 和Gu等, Appl. Phys. Lett. 1996, 68, p2606。基片可以是刚性的或弹性的。基片可以是塑料, 金属, 半导体晶片或玻璃。最好是基片有一个平滑的表面。无表面缺陷的基板是特别理想的选择。在一个优选的实施例中, 基片是柔性的, 可选自聚合物薄膜或塑料, 其玻璃化温度 T_g 为 150°C 以上, 较好是超过 200°C , 更好是超过 250°C , 最好是超过 300°C 。合适的柔性基板的例子有聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)和聚乙二醇(2,6-萘)(PEN)。

[0226] 根据本发明的显示器件, 其特征在于, 其中每个子像素包含至少一个的薄膜晶体管(TFT)。在一个优选的实施方案中, 所述的TFT可选自LTPS-TFT, HTPS-TFT, a-Si-TFT, 金属氧化物TFT, 有机晶体管(OFET), 碳纳米管晶体管(CNT-FET)。

[0227] 电致发光器件的阳极可包括一导电金属或金属氧化物, 或导电聚合物。阳极可以容易地注入空穴到空穴注入层(HIL)或空穴传输层(HTL)或发光层中。在一个的实施例中, 阳极的功函数和发光层中的发光体或作为HIL或HTL或电子阻挡层(EBL)的p型半导体材料的HOMO能级或价带能级的差的绝对值小于 0.5 eV , 较好是小于 0.3 eV , 最好是小于 0.2 eV 。阳极材料的例子包括但不限于: Al、Cu、Au、Ag、Mg、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO、铝掺杂氧化锌(AZO)等。其他合适的阳极材料是已知的, 本领域普通技术人员可容易地选择使用。阳极材料可以使用任何合适的技术沉积, 如一合适的物理气相沉积法, 包括射频磁控溅射, 真空热蒸发, 电子束(e-beam)等。在某些实施例中, 阳极是图案结构化的。

[0228] 电致发光器件的阴极可包括一导电金属或金属氧化物。阴极可以容易地注入电子到EIL或ETL或直接到发光层中。在一个的实施例中, 阴极的功函数和发光层中发光体或作为电子注入层(EIL)或电子传输层(ETL)或空穴阻挡层(HBL)的n型半导体材料的LUMO能级或导带能级的差的绝对值小于 0.5 eV , 较好是小于 0.3 eV , 最好是小于 0.2 eV 。原则上, 所有可用作OLED的阴极的材料都可能作为本发明器件的阴极材料。阴极材料的例子包括但不限于: Al、Au、Ag、Ca、Ba、Mg、LiF/Al、MgAg合金、BaF₂/Al、Cu、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO等。阴极材料可以使用任何合适的技术沉积, 如一合适的物理气相沉积法, 包括射频磁控溅射, 真空热蒸发, 电子束(e-beam)等。

[0229] OLED或QLED还可以包含其他功能层, 如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)、电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)。这些功能层可以通过印刷或物理气相沉积法来形成。

[0230] 多层膜的印刷可通过选择正交溶剂, 或使用通过光或热可交联的有机化合物来实

现。

[0231] 在一个优选的实施例中,根据本发明的显示器件,其中,绿色子像素的发光层是通过喷墨打印、喷印 (Nozzle Printing) 或凹版印刷方式制备而成。

[0232] 在一个优选的实施例中,根据本发明的显示器件,其中红色和/或蓝色子像素的发光层中包含胶体量子点发光材料,其中,包含量子点的发光层通过喷墨打印、纳米压印或凹面印刷方式制备而成。

[0233] 下面列出适合本发明的子像素的组合,其中发光层可打印而成

	红色子像素 发光材料	绿色子像素 发光材料	蓝色子像素 发光材料
方案 1	量子点	小分子	聚合物
方案 2	量子点	小分子	量子点
方案 3	聚合物	小分子	量子点
方案 4	量子点	小分子	小分子
方案 5	小分子	小分子	量子点
方案 6	量子点	聚合物	聚合物
方案 7	量子点	聚合物	量子点
方案 8	聚合物	聚合物	量子点
方案 9	量子点	聚合物	小分子
方案 10	小分子	聚合物	量子点

[0235] 在一个优选的实施例中,根据本发明的显示器件,其中,红绿蓝子像素都包含一空穴注入层和/或一空穴传输层。

[0236] 在一个特别优选的实施例中,红绿蓝子像素都包含一相同的空穴注入层和/或一相同的空穴传输层,其中所述的空穴注入层和/或空穴传输层都是通过打印的方法制备而成,打印的方法可选自喷墨打印,丝网印刷,凹版印刷,喷涂,狭缝型挤压式涂布。

[0237] 在一个优选的实施例中,根据本发明的显示器件,其中,红绿蓝子像素都包含一相同的空穴注入层,它选自 NiO_x , WO_x , MoO_x , RuO_x , VO_x 及它们的任何组合,或导电聚合物。

[0238] 在一个优选的实施例中,根据本发明的显示器件,其中,红绿蓝子像素都包含电子注入层和/或电子传输层。

[0239] 在一个特别优选的实施例中,红绿蓝子像素都包含一相同的电子注入层和/或一相同的电子传输层,其中所述的电子注入层和/或电子传输层都是通过物理气相沉积法制备而成,如真空热蒸发。

[0240] 本发明还提供一种显示器件的制备方法,包含如下步骤

[0241] 1) 在基板上沉积图形化的阳极

[0242] 2) 在阳极上沉积空穴注入层

[0243] 3) 在空穴注入层上沉积空穴传输层

[0244] 4) 在空穴传输层上通过印刷的方法制备红绿蓝三色发光层

[0245] 5) 在发光层上沉积电子传输层

[0246] 其中印刷方法如上所述,优选凹版印刷,喷印或喷墨印刷。

[0247] 在一个优选的实施例中,所述的制备方法,其特征在于,在步骤2) 和3) 中通过印刷的方法来沉积。

[0248] 下面将结合优选实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于下述实施例,

应当理解,所附权利要求概括了本发明的范围在本发明构思的引导下本领域的技术人员应意识到,对本发明的各实施例所进行的一定的改变,都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

[0249] 具体实施例

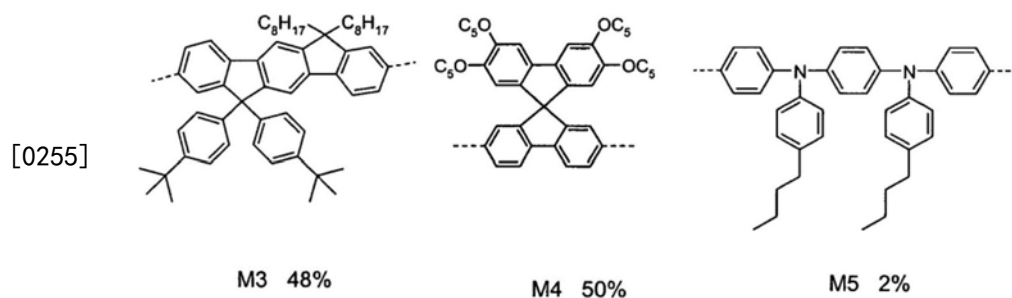
[0250] QLED器件的的制备

[0251] 红色QLED1的材料,器件结构参照Nature vol515 96 (2014),各层可通过喷墨打印而成。

[0252] OLED器件的制备:

[0253] 绿色发光聚合物Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] (F8BT), 698687Aldrich,被用来作为聚合物发光体。

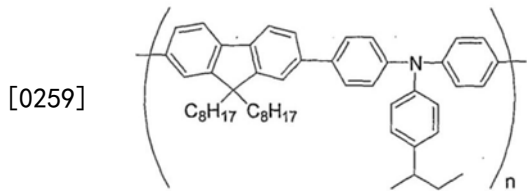
[0254] 蓝光发光聚合物P1,参见W02008011953A1,被用来作为聚合物发光体。



[0256] 如下所示的H1和H2是可溶的小分子OLED的主体材料,G1是可溶的小分子OLED的发光材料,其合成参见W02011137922A1。

6	10
H1	H2
3	
G1	

[0258] TFB (H.W.SandsCorp.), 结构式如下所示,作为空穴传输材料。



[0260] OLED的可如下制备：

[0261] 1) 带有ITO导电玻璃基片首次使用各种溶剂(氯仿→丙酮→异丙醇)清洗,然后进行紫外臭氧等离子处理。

[0262] 2)HIL:PEDOT:PSS (Clevios P VP AI4083) 在洁净室里在空气中用狭缝型挤压式涂布方式在ITO导电玻璃基片上涂布,得到厚度为80nm。然后在空气中在120℃下烘烤10分钟除掉水分。

[0263] 3)HTL:TFB (H.W.SandsCorp.) 作为空穴传输层,先以5wt%的浓度溶解于均三甲苯中,将此溶液在氮气手套箱中用喷墨打印在PEDOT:PSS薄膜上成膜,然后在180℃下退火60分钟。得到TFB的厚度为 10-20nm。

[0264] 4) EML:发光层通过喷墨打印的方法形成,相应的溶液及厚度如下表

[0265]

器件	EML组成 (wt%)	溶剂及浓度	厚度	颜色
OLED1	F8BT (100)	均三甲苯,0.7wt%	80nm	绿色
OLED2	P1 (100)	均三甲苯,0.6wt%	65nm	蓝色
OLED3	H1 (40) :H2 (40) :G1 (20)	3-苯氧基甲苯,2.5wt%	80nm	绿色

[0266] 5) 阴极:LiF/Al (1nm/150nm) 在高真空 (1×10^{-6} 毫巴) 中热蒸镀而成；

[0267] 6) 封装:器件在氮气手套箱中用紫外线硬化树脂封装。

[0268] 如此,可以得到具有如下组合的三色印刷显示器：

[0269]

	红色子像素	绿色子像素	蓝色子像素
显示器1	QLED1	OLED1	OLED2
显示器2	QLED1	OLED3	OLED2

[0270] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

专利名称(译)	一种显示器件及其制备方法		
公开(公告)号	CN107004696B	公开(公告)日	2020-05-22
申请号	CN201580067343.2	申请日	2015-12-11
[标]申请(专利权)人(译)	广州华睿光电材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	广州华睿光电材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	广州华睿光电材料有限公司		
[标]发明人	潘君友		
发明人	潘君友		
IPC分类号	H01L27/32 H01L51/50 H01L51/56		
CPC分类号	H01L27/3211 H01L51/0005 H01L51/0037 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/502 H01L51/56 H01L51/0004 H01L51/5056 H01L51/5088		
代理人(译)	刘培培		
审查员(译)	赵端		
优先权	201410766326.5 2014-12-11 CN		
其他公开文献	CN107004696A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种显示器件及其制备方法，该显示器件包括红色、绿色及蓝色子像素，其中每个子像素都是一个电致发光器件，并包含一个发光层，其特征在于，1)绿色子像素的发光层中包含有机发光材料，2)红色和/或蓝色子像素的发光层中包含胶体量子点发光材料，3)红绿蓝子像素的发光层都是通过印刷的方法制备而成。

