



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I530230 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 11 日

(21) 申請案號：099112033

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 16 日

(51) Int. Cl. : **H05B33/14 (2006.01)****C09K11/06 (2006.01)****H05B33/10 (2006.01)**

(30) 優先權：2009/04/16 英國

0906554.1

(71) 申請人：劍橋顯示科技有限公司 (英國) CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED  
(GB)

英國

住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：貝瑞 馬修 BERRY, MARTIAL (FR)；弗南德茲 奧斯卡 FERNANDEZ, OSCAR  
(ES)；威爾森 理查 WILSON, RICHARD (GB)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW 200816864A

TW 200913256A

TW 200914445A

CN 1347572A

CN 1674743A

CN 100459216C

JP 2003-40845A

WO 2007/133632A2

審查人員：謝馨儀

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：7 共 32 頁

(54) 名稱

有機電致發光裝置以及製造方法

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND METHOD OF FABRICATION

(57) 摘要

本發明係關於一種有機電致發光裝置，其包含一陽極；一陰極；一置於陽極與陰極之間的包含電子傳輸材料之第一電致發光層；及一置於第一電致發光層與陽極之間的第二電致發光層。該第二電致發光層包含電洞傳輸材料及電致發光電子捕集材料。該第一電致發光層可包含一具有電子傳輸材料與電致發光材料之聚合物，且可包含視情況之電致發光電洞傳輸材料。電子傳輸材料及第一電致發光層之電洞傳輸材料與第一電致發光層之電致發光材料中之任一者或兩者為同一分子或聚合物之一部分。較佳地，電子傳輸材料包含複數個相鄰伸芳基重複單元。

An organic electroluminescent device comprises an anode; a cathode; a first electroluminescent layer between the anode and the cathode comprising an electron transporting material; and a second electroluminescent layer between the first electroluminescent layer and the anode. The second electroluminescent layer comprises a hole transporting material and an electroluminescent electron trapping material. The first electroluminescent layer may comprises a polymer having an electron transporting material and an electroluminescent material, and may include an optionally electroluminescent hole-transporting material. The electron transporting material and one or both of the hole transporting material of the first electroluminescent layer and the electroluminescent material of the first electroluminescent layer

are part of the same molecule or polymer. Preferably, the electron transporting material comprises a plurality of adjacent arylene repeat units.

指定代表圖：

符號簡單說明：

1 . . . 基底

2 . . . 陽極

3 . . . 電洞傳輸電致  
發光層

4 . . . 電子傳輸電致  
發光層

5 . . . 陰極

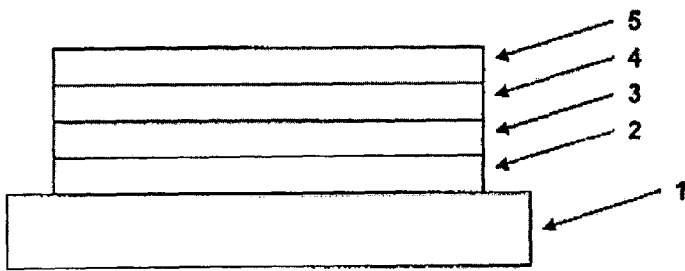


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99112033 H05B 33/14 (2006.01)  
 ※ 申請日： 99.4.16 ※IPC 分類：C09K 11/06 (2006.01)  
 H05B 33/10 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

有機電致發光裝置以及製造方法

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND METHOD OF FABRICATION

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種有機電致發光裝置，其包含一陽極；一陰極；一置於陽極與陰極之間的包含電子傳輸材料之第一電致發光層；及一置於第一電致發光層與陽極之間的第二電致發光層。該第二電致發光層包含電洞傳輸材料及電致發光電子捕集材料。該第一電致發光層可包含一具有電子傳輸材料與電致發光材料之聚合物，且可包含視情況之電致發光電洞傳輸材料。電子傳輸材料及第一電致發光層之電洞傳輸材料與第一電致發光層之電致發光材料中之任一者或兩者為同一分子或聚合物之一部分。較佳地，電子傳輸材料包含複數個相鄰伸芳基重複單元。

### 三、英文發明摘要：

An organic electroluminescent device comprises an anode; a cathode; a first electroluminescent layer between the anode and the cathode comprising an electron transporting material; and a second electroluminescent layer between the first electroluminescent layer and the anode. The second electroluminescent layer comprises a hole transporting material and an electroluminescent electron trapping material. The first electroluminescent layer may comprise a polymer having an electron transporting material and an electroluminescent material, and may include an optionally electroluminescent hole-transporting material. The electron transporting material and one or both of the hole transporting material of the first electroluminescent layer and the electroluminescent material of the first electroluminescent layer are part of the same molecule or polymer. Preferably, the electron transporting material comprises a plurality of adjacent arylene repeat units.

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 基底
- 2 陽極
- 3 電洞傳輸電致發光層
- 4 電子傳輸電致發光層
- 5 陰極

**五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種有機電致發光裝置及其製造方法。

### 【先前技術】

一類光電裝置使用一種有機材料用於光發射。此類裝置之基本結構為發光有機層，例如聚(對-伸苯基伸乙烯基)(「PPV」)或聚萘膜，其夾於用於注入負電荷載體(電子)之陰極與用於將正電荷載體(電洞)注入有機層之陽極之間。電子與電洞於有機層組合產生光子。在WO90/13148中，該有機發光材料為共軛聚合物。於US 4,539,507中，該有機發光材料屬於稱為小分子材料之類別，例如(8-羥基喹啉)鋁(「Alq3」)。在一實際裝置中，一電極係透明的，以使光子逃離該裝置。此等有機發光裝置(「OLEDs」)可用於顯示器及照明應用。

參照圖1，於塗覆有諸如銦-錫-氧化物(「ITO」)之透明陽極2且依序塗覆有電洞傳輸層3、一層有機電致發光材料4及陰極5之玻璃或塑膠基底1上製造典型的OLED。該陰極通常為金屬或合金且可包含一單層(諸如鋁)，或複數層(諸如鈣及鋁)。電致發光層與電極之間可提供另一些層體以提高至電致發光層之電荷傳輸。此包含於陽極與電致發光層之間的電子阻擋層，及於陰極與電致發光層之間的電子傳輸層及/或電洞阻擋層。

圖2闡述圖1之裝置之能階。文中闡述之電致發光層包含電洞傳輸「HT」、電子傳輸「ET」及電致發光「EL」材

料。此等材料可以摻合物提供於電致發光層中或以與如 WO 99/48160 中闡述之分子相同之組分提供。

如圖 3 所示，操作該裝置時，將電洞經由陽極注入該裝置中且將電子經由陰極注入該裝置中。電洞「漂」至電致發光材料之最高佔用分子軌道(LUMO)且電子「沉」至電致發光材料之最低佔用分子軌道(LUMO)且隨後組合形成激子，其經輻射衰減而發光。

於上述裝置中，發射僅來自一種電致發光。但是，已知電致發光來源於一種以上電致發光之裝置。於 WO 99/48160 中揭示的該裝置中，電致發光層中提供一種以上電致發光材料。WO 2006/067508 與 US5807627 揭示另一配置，其中該裝置包含一種以上之電致發光層。

特別期望可最大化 OLED 之效率。可藉由選擇固有效率(如由其等光致發光效率進行測定)極高之電致發光材料或最佳化裝置構架以使電洞與電子達到有效的均衡轉移來得以達成此目的。

但是，本發明者發現含多種發射之 OLED 之電致發光層中使用特定材料可出乎意料地產生低裝置效率及較高驅動電壓。

### 【發明內容】

依據廣泛的研究，本發明者發現裝置中使用具有相對於其他材料之深 LUMO 能階之電致發光材料導致裝置性能不佳。

發明者發現與具有深 LUMO 能階之電致發光材料之電子

捕集相關之問題可藉由於該裝置之電洞傳輸層中提供該材料進而製造具有兩發射層之裝置得以減小或消除。

因此，在第一態樣中，本發明提供一種如專利請求範圍1至13中所述的有機電致發光裝置。

於一實施例中，有機電致發光裝置包含一陽極、一陰極、一介於陽極與陰極之間的包含電子傳輸材料之第一電致發光層、及一介於第一電致發光層與陽極之間的第二電致發光層，其特徵在於該第二電致發光層包含電洞傳輸材料與電致發光電子捕集材料。

如文中所用之「電子捕集材料」意指一種LUMO能階低於電子傳輸材料約200 meV以上之材料。為避免任何疑問，如文中使用之「低於」意指「遠離真空能階」，及同樣，「高於」具有相反意思。

於一實施例中，電子傳輸材料亦提供第一電致發光層之電致發光性。

於另一實施例中，第一電致發光層包含電子傳輸材料與另一電致發光材料。

較佳地，第一電致發光層包含電洞傳輸材料。該電洞傳輸材料亦提供第一電致發光層之電致發光性。

電致發光層內之不同材料可鏈接在一起以形成多官能分子之片段。因此，電洞傳輸材料、電子傳輸材料及電致發光材料中之兩者或多者可為同一分子之一部分，可因此解釋術語「材料」。較佳地，該分子為一聚合物。

視情況地，該分子為一聚合物且電子傳輸材料包含複數

個相鄰伸芳基重複單元。特定言之，複數個(至少2個，且特定言之3個或更多)相鄰第重複單元形成有效的電子傳輸片段。

視情況地，該電子傳輸材料為胺。

視情況地，第一電致發光層發白光，即屬於CIE橫坐標相當於黑體於1000-13,000 K下所發射及CIE縱坐標於黑體所發出之光之CIE縱坐標的0.05內之範圍內之光。

視情況地，電子捕集電致發光材料為磷光性。視情況地，電子捕集電致發光材料具有於570-620 nm範圍內之光致發光峰值波長。

視情況地，第二電致發光層包含電洞傳輸胺材料，較佳為含胺之聚合物。

電子捕集電致發光材料之LUMO較佳低於電子傳輸材料之LUMO之200 meV以上。電子捕集電致發光材料之LUMO極佳低於電子傳輸材料之LUMO 300 meV或更多，視情況400 meV或更多。

於一較佳實施例中，裝置中兩電致發光材料之組合發射產生白光。

於第二態樣中，本發明提供一種形成根據本發明之第一態樣之裝置之方法，其包含以下步驟：將第二電致發光層沉積於陽極上；將第一電致發光層沉積於第二電致發光層上；及將陰極沉積於第一電致發光層上。

較佳地，第一與第二電致發光層中至少一者係沉積自溶劑之溶液。

較佳地，在沉積第二電致發光層之前，使該第二電致發光層交聯。

### 【實施方式】

本發明者研究一種包含圖1之層狀結構之裝置，其中電子傳輸電致發光層4包含一種電子傳輸材料ET及兩種電致發光材料EL1與EL2。本發明者發現該裝置之驅動電壓與效率相對於僅含EL1之裝置明顯減少。

圖4顯示該裝置之能階。EL2與電子傳輸材料ET之間的LUMO能階存在較大間隙6，以使操作該裝置時EL2作為電子阱(圖6)。

本發明者藉由將電子捕集電致發光材料EL2移入電洞傳輸電致發光層3中以製造具有兩電致發光層(即電洞傳輸電致發光層3與電子傳輸電致發光層4)之如圖6所示之裝置進而解決此問題。操作時，如圖7所示，注入電子傳輸電致發光層4之電子之一部分進入EL1之LUMO且與電洞組合形成激子，剩餘電子之一部分擴散進入電致發光層，進而進入EL2之LUMO並參與激子之形成。

一般地，大多數電子係由電子傳輸電致發光層4吸收，留下的僅少數電子進入電洞傳輸電致發光層3並形成激子。自第二電致發光層之發射亦可因電子捕集電致發光材料吸收自第一電致發光層擴散之激子而引起。

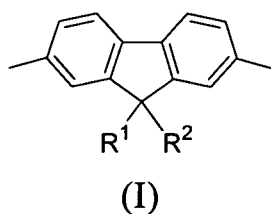
### 電子傳輸電致發光層

電子傳輸材料較佳地包含複數個如 Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750及文中參照所揭示之相鄰的聚伸芳基單

元。伸芳基單元實例包含碳環芳香烴，諸如：如 J. Appl. Phys. 1996, 79, 934 中揭示之 1,4-伸苯基重複單元、如 EP 0842208 中揭示之萸重複單元、如 Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020 中揭示之茛并萸重複單元、及如 EP 0707020 中揭示之螺旋萸重複單元。此等重複單元中每一者可視情況經取代。取代基之實例包含助溶基團，諸如 C<sub>1-20</sub> 烷基或烷氧基；吸電子基團，諸如氟、硝基或氰基；及提高聚合物之玻璃轉換溫度 (T<sub>g</sub>) 之取代基。

除提供電子傳輸，上述聚伸芳基單元可提供自電子傳輸電致發光層之發射。

最佳聚合物包含視情況經取代之 2,7-鍵合之萸，最佳為式 I 之重複單元：



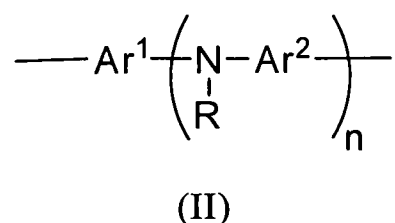
其中 R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 獨立地選自氫或視情況經取代之烷基，其中一或多個非相鄰 C 原子可替換為 O、S、N、C=O 及 -COO-、烷氧基、芳基、芳烷基、雜芳基及雜芳烷基。更佳地，R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 中至少一者包含視需要經取代之 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或芳基。

在 R<sup>1</sup> 或 R<sup>2</sup> 為芳基或雜芳基之情況下，視情況之較佳取代基包含烷基，其中一或多個非相鄰 C 原子可替換為 O、S、N、C=O 及 -COO-。

萸單元之苯基環之視情況之取代基 (即，除取代基 R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup>) 較佳選自由其中一或多個非相鄰 C 原子可替換為 O、S、

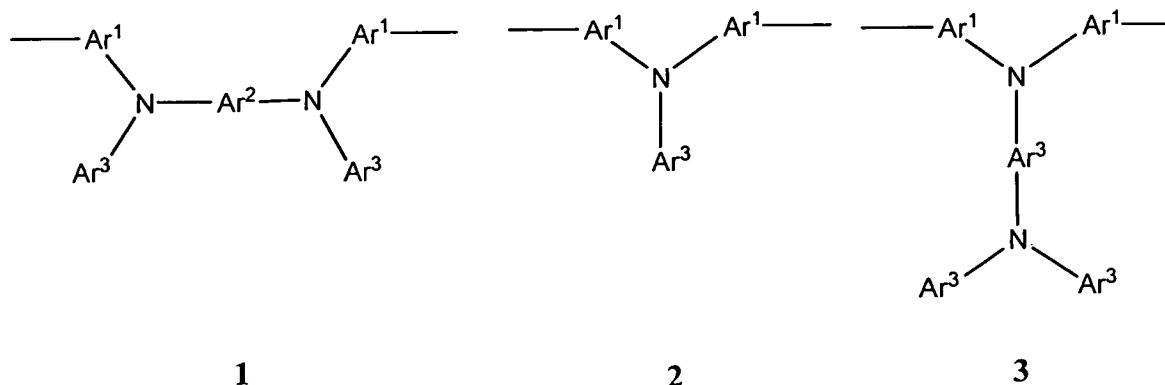
N、C=O及-COO-之烷基、視情況經取代之芳基、視情況經取代之雜芳基、烷氧基、烷基硫、氟、氰基及芳烷基組成之群。

較佳地，聚合物包含一如上述之伸芳基重複單元與一芳基胺重複單元，特定言之用於電洞傳輸及/或發射之重複單元II：



其中Ar<sup>1</sup>與Ar<sup>2</sup>為視情況經取代之芳基或雜芳基，n係大於或等於1，較佳係1或2，及R為H或取代基，較佳係取代基。R較佳為烷基或芳基或雜芳基，最佳為芳基或雜芳基。式1單元中之任一芳基或雜芳基可經取代。較佳之取代基包含烷基及烷氧基。可藉由一直接鍵或一二價鍵合原子或基團鍵合式1之重複單元中之任一芳基或雜芳基。較佳之二價鍵合原子與基團包含O、S；經取代之N；及經取代之C。

滿足式1之最佳單元包含式1-3之單元：



其中  $Ar^1$  與  $Ar^2$  係如上定義；及  $Ar^3$  為視情況經取代之芳基或雜芳基。存在時， $Ar^3$  之較佳取代基包含烷基與烷氧基。

芳基胺單元之較佳濃度係於約 0.1 mol% 高至 30 mol% 之間，較佳高至 20 mol%。此等百分比適用於使用一種以上式 V 之重複單元之情況下之聚合物中存在的芳基胺單元之總數。

於一實施例中，芳基胺單元提供發射與電洞傳輸之功能。於另一實施例中，提供兩種不同的芳基胺重複單元：一種用於電洞傳輸及另一種用於發射，特定言之藍光發射。

聚合物亦可包含用於電荷傳輸及/或發射之雜伸芳基重複單元。

電子傳輸材料較佳進一步提供如 WO 00/55927 及 US 6353083 所揭示之電洞傳輸及/或發射之功能，特定言之藉由分子(特定言之聚合物)之不同官能段。

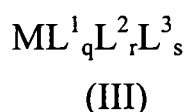
根據 US 6353083，該聚合物內之不同段可沿聚合物主鏈提供，或根據 WO 01/62869，以聚合物主鏈之側基提供。

於一實施例中，電子傳輸層包含一發白光材料。較佳地，該材料為一含紅、綠及藍色電致發光段之聚合物。於一實施例中，該電子傳輸材料為一白光發射體。適宜的發白光材料包含 GB 0801227.0 中所述之材料，該 GB 0801227.0 揭示含聚合物之發白光材料，該聚合物具有一發射聚合物鏈及至少一發射封端基團。特定言之，該聚合物可包含一螢光鏈(諸如藍色螢光鏈)及磷光封端基團(諸如

紅色磷光封端基團)。

此層體中之低帶隙發射體，特定言之紅色發射體，較佳係發磷光。磷光材料較佳係以摻雜劑提供於主體材料(諸如電子傳輸材料)中。該主體材料應具有比摻雜劑更高的激發態能階。特定言之，聚合物之 $T_1$ 能階應足夠高以使激發態能自主體之 $T_1$ 能階轉移至發射體之 $T_1$ 能階。較佳地，主體之 $T_1$ 能階足夠高以阻止能量自發射體之 $T_1$ 能階(特定言之較發射體高之 $T_1$ 能階)反向轉移。然而，在一些情況中，主體之 $T_1$ 能階可與發射體相同，或甚至較之更低。

可用作發螢光或磷光摻雜劑之材料包含含有視需要經取代之式(III)錯合物之金屬錯合物，條件為該錯合物相對於電子傳輸材料之LUMO能階具有較電子捕集電致發光材料更高的LUMO能階：



其中M是一種金屬； $L^1$ 、 $L^2$ 及 $L^3$ 中每一者為一配位基；q為一整數；r及s每個獨自地為0或一整數；及 $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ 之和等於M可利用之配位點之數目，其中a為 $L^1$ 之配位點之數目，b為 $L^2$ 之配位點之數目及c為 $L^3$ 之配位點之數目。

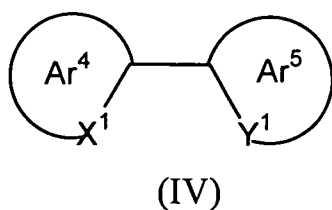
重金屬M引起強自旋軌道耦合以快速地系統間跨越及自三重態或更高態發射(磷光)。適宜的重金屬M包含：

- 鑰系金屬，諸如鈾、鈿、鎔、錒、鐳、釷、錒及釷；及

- d-區金屬，特定言之列2及3之彼等物，即元素39至48及72至80，特定言之鈉、銻、鈹、銻、鐵、銻、鉍及金。以銻為最佳。

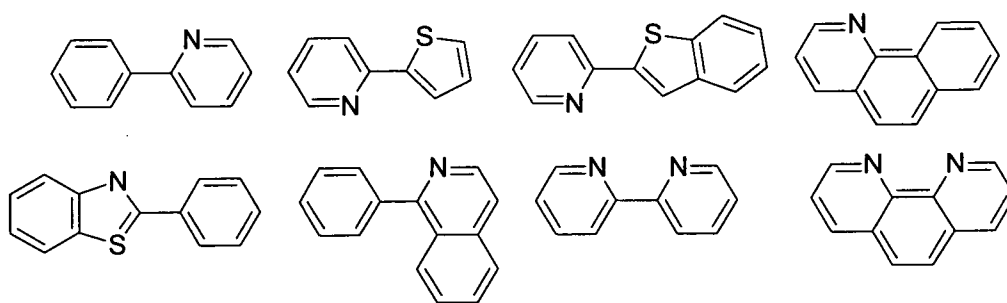
f-區金屬之適應配位基包含氧或氮供體系統，諸如羧酸類、1,3-二酮酸鹽類、羥基羧酸類、含醯基酚及亞胺醯基之席夫鹼。如已知，發光之鐳系金屬錯合物需要敏化基團，其具有較金屬離子之第一激發態高之三重受激能階。發射係來自金屬之f-f過渡且因此發射顏色係藉由選擇金屬而確定。發射峰通常較窄，產生對顯示器應用有用之純色發射。

d-區金屬特別適於自三重激發態發射。此等金屬與碳或氮供體(諸如吡啉或式(IV)之二齒配位體)形成有機金屬錯合物：



其中  $Ar^4$  及  $Ar^5$  可相同或不同且獨自地選自視需要經取代之芳基或雜芳基； $X^1$  與  $Y^1$  可相同或不同且獨自地選自碳或氮；及  $Ar^4$  及  $Ar^5$  可稠合在一起。以其中  $X^1$  為碳及  $Y^1$  為氮之配位體為最佳。

二齒配位體之實例係如下闡述：



每一  $Ar^4$  與  $Ar^5$  可攜載一或多個取代基。可鏈接此等取代基中一或多者以形成環，例如芳香環。最佳取代基包含如於 WO 02/45466、WO 02/44189、US 2002-117662 及 US 2002-182441 中所揭示可用於藍移錯合物之發射的氟或三氟甲基；如 JP 2002-324679 中所揭示之烷基或烷氧基；如於 WO 02/81448 中所揭示之用於協助電洞傳輸至作為發射材料之錯合物之咪唑；如於 WO 02/68435 及 EP 1245659 中揭示之可用於官能化配位體以附著另一些基團之溴、氯或碘；及如於 WO 02/66552 中所揭示之用於獲得或提高金屬錯合物之溶液可加工性之樹枝狀單元。

發光樹狀體通常包含一與一或多個樹枝狀單元結合之發光核，其中每一樹枝狀單元包含一分支點與兩或更多個樹枝狀分支。較佳地，樹枝狀單元至少係部分共軛，核與樹枝狀分支中至少一者包含一芳基或雜芳基。

適於與 d-區元素使用之其他配位體包含二酮酸鹽，特定言之乙醯丙酮化物 (acac)、三芳基膦及吡啶，其中每一者可經取代。

主族金屬錯合物顯示係以配位體為主，或電荷傳輸發射。對於此等錯合物，發射顏色係由選擇的配位體及金屬決定。

可以物理摻合物的形式組合主體材料與金屬錯合物。另，金屬錯合物可化學鍵結至主體材料。就聚合主體而言，金屬錯合物可如於EP 1245659、WO 02/31896、WO 03/18653或WO 03/22908中所揭示之以附著取代基化學鍵接至聚合物主鏈、以重複單元併入聚合物主鏈或以聚合物端基提供。

大量螢光低分子量金屬錯合物係已知且已於有機發光裝置中證實[參見，例如，Macromol. Sym. 125 (1997) 1-48, US-A 5,150,006, US-A 6,083,634及US-A 5,432,014]。二價或三價金屬之適宜配位體包含：類卟啉，例如具有供氧-氮或氧-氧之原子，通常係具有取代基氧原子、或具有取代基氧原子之取代基氮原子或氧原子之環氮原子，諸如8-羥基喹啉及羥基喹啉醇-10-羥基苯并(h)喹啉(II)、氮并唑類(III)、席夫鹼類、氮雜吡啶、色酮衍生物、3-羥基黃酮、及羧酸類諸如水楊酸胺基羧酸鹽及羧酸酯類。(雜)芳環之可改質發射顏色之視情況之取代基包含鹵素、烷基、烷氧基、鹵烷基、氰基、胺基、醯胺基、磺醯基、羰基、芳基或雜芳基。

電子傳輸層之厚度較佳地係介於高達100 nm之範圍內。

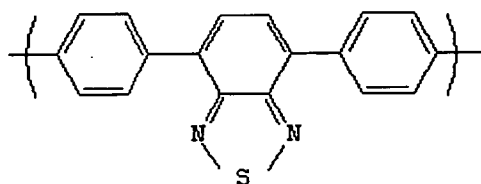
電子傳輸材料較佳具有如下所述之循環伏安法測定之介於1.8-2.6 eV範圍內之LUMO能階。

#### 電洞傳輸電致發光層

電洞傳輸電致發光層之電洞傳輸材料較佳地包含一含如上所述之芳基胺重複單元之聚合物。該聚合物較佳地為一

含伸芳基重複單元之共聚物，特定言之如上所述之第重複單元。芳基胺單元較佳係以25-100 mol%存在。

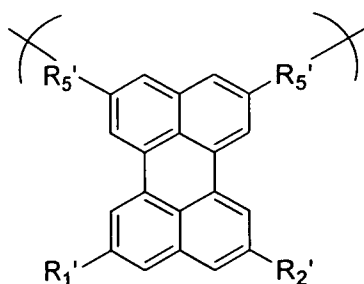
在一實施例中，電子捕集電致發光材料為一種螢光材料。一特定的電子捕集電致發光材料包含一聚合物之視情況經取代之發紅光之重複單元，該重複單元具有式(V)：



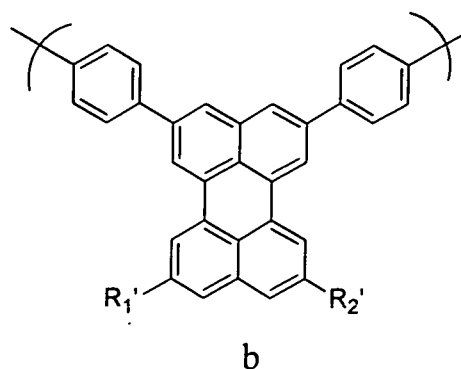
(V)

重複單元(III)之視需要之取代基較佳係如相關於R<sup>1</sup>所定義。可提供一或多種取代基。重複單元(V)之取代基最佳為烷基。

於另一實施例中，電子捕集電致發光材料可包含芘。芘可於聚合物主鏈中以重複單元提供，芘單元可直接鏈接至相鄰的重複單元或可經由間隔基團鏈接。芘可經由任意位置鏈接並於任意位置取代。根據該實施例之較佳重複單元包含式a及b：

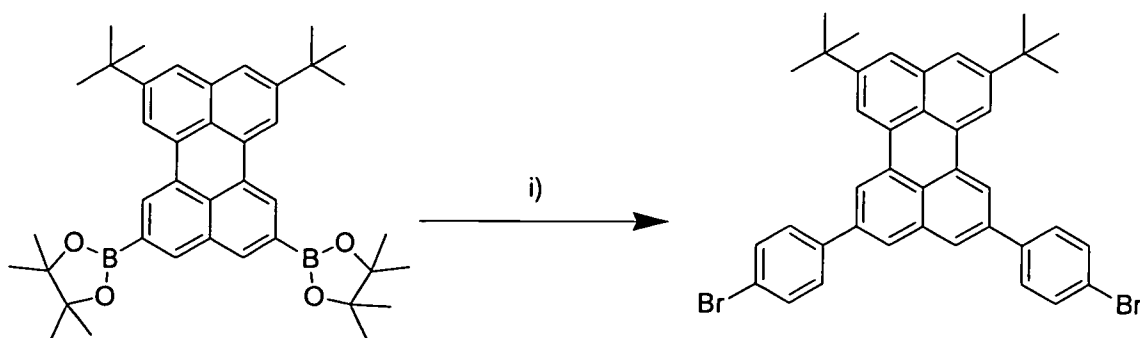


a



其中  $R_1'$ 、 $R_2'$  及  $R_5'$  為獨自地選自由烷基、視情況經取代之芳基、烷氧基、硫醚及胺組成之群之視情況之取代基。

較佳的取代基為烷基，更佳為支鏈烷基；及苯基，更佳為經烷基取代之苯基。為便於合成， $R_1'$  與  $R_2'$  較佳係相同的。 $R_5'$  為間隔基團，較佳為伸烷基、伸芳基(特定言之伸苯基)、氧、氮、硫或其組合，特定言之芳烷基。此類材料之合成係描述於 WO2010/013006 中，尤其參照其中之實例 3，其中形成主鏈芘重複單元之單體係根據以下方案製備：



(i) 3 當量 1-I-4-Br- $C_6H_4$ ，0.2 當量  $Pd(PPh_3)_4$ ，4 當量  $Ag_2CO_3$ ，無水 THF，回流 2 小時。藉由柱層析純化後進行升華及重複再結晶。

於另一實施例中，電子捕集電致發光材料為主體材料中之磷光摻雜劑。該主體材料可與電洞傳輸材料分開，但於

一較佳實施例中，電洞傳輸材料亦作為主體。磷光摻雜劑可與主體材料摻合或物理性附著至該主體材料，如以上關於電子傳輸材料與磷光摻雜劑之組合所述。封端聚合物。

適宜的磷光材料包含如上述之式(IV)金屬錯合物，條件為其等LUMO能階相對於電子傳輸材料可達到建立電子阱的程度。

電洞傳輸電致發光層之厚度較佳係介於5-50 nm之間。

藉由如下所述之測量方法測量之電洞傳輸材料之HOMO能階較佳地係介於4.7-5.5 eV之間。

藉由如下所述之測量方法測量之電子捕集電致發光材料之LUMO能階較佳地係介於2.6-3.6 eV之間。

#### 聚合方法

在裝置包含共軛聚合物之情況下，該等聚合物較佳係藉由經金屬催化之聚合反應形成，該聚合反應係經由一金屬插入進行操作，其中該金屬錯合物觸媒之金屬原子係插於單體之芳基與離去基團之間，特定言之如於WO 00/53656中描述之Suzuki聚合反應及如於T. Yamamoto, 「Electrically Conducting And Thermally Stable  $\pi$ -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes」, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205中所述之Yamamoto聚合反應。

就Yamamoto聚合反應而言，使用鎳錯合物觸媒且單體包含至少二種反應性鹵基團。就Suzuki聚合反應而言，鈀錯合物觸媒係於鹼存在下使用；至少一活性基團係硼衍生基團，諸如硼酸或硼酸酯；及另一活性基團是鹵素。

較佳鹵素為氯、溴及碘，最佳為溴。可代替鹵素使用之其他活性離去基團包含磺酸類之酯基，諸如甲磺酸酯基及三氟甲磺酸酯基。

聚合物較佳經封端。封端試劑可於聚合結束時添加。但是，於一些情況中，在聚合反應期間或開始時添加封端試劑係有利的，例如以控制聚合物的分子量。

### 電荷注入層

最佳提供導電電洞注入層，該層可由提供於陽極2與電洞傳輸電致發光層3之間的導電有機或無機材料形成以協助電洞自陽極注入半導體聚合物層。經摻雜之有機電洞注入材料之實例包含經摻雜的聚(伸乙基二氧噻吩)(PEDT)、特定言之摻有平衡電荷之多元酸(諸如於EP 0901176及EP 0947123中所揭示之聚苯乙烯磺酸鹽(PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸，諸如 Nafion®)之 PEDT；如 US 5723873 及 US 5798170 中揭示之聚苯胺；及視情況經取代之聚噻吩或聚(噻吩并噻吩)。導電性無機材料之實例包含過渡金屬氧化物，諸如於 Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753 中所揭示之 VO<sub>x</sub> MoO<sub>x</sub> 及 RuO<sub>x</sub>。

可將另一些層體置於陽極2與陰極5之間，諸如電荷傳輸層、電荷注入層或電荷阻擋層。例如，可將一或多個非發射性電子傳輸及/或注入層提供於陰極與第一電致發光層之間。

### 裝置結構

裝置之電致發光層可經圖案化或未經圖案化。可使用包

含一未經圖案化層體之裝置，諸如一照明源。發白光之裝置特別適於此目的。包含一經圖案化層體之裝置可為諸如活性矩陣式顯示器或被動矩陣式顯示器。就活性矩陣式顯示器而言，經圖案化之電致發光層通常係與一經圖案化之陽極層及一未經圖案化之陰極組合使用。就被動矩陣式顯示器而言，陽極層係由陽極材料之平行條紋、及垂直於陽極材料之電致發光材料及陰極材料之平行條紋形成，其中電致發光材料及陰極材料之條紋通常係經藉由微影蝕刻法形成之絕緣材料(「陰極分離器」)之條紋分開。

#### 陰極

陰極係選自具有使電子注入電致發光層之功函數之材料。其他因素影響陰極之選擇，諸如陰極與電致發光材料之間可能的不利相互作用。陰極係由單一材料組成，諸如一層鋁。另，其可包含複數種金屬，諸如低功函數材料與高功函數材料之雙層體，諸如於WO 98/10621中所揭示之鈣與鋁；如WO 98/57381, Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634及WO 02/84759中所揭示之元素鋇；或一金屬化合物薄層，特定言之鹼或鹼土金屬之氧化物或氟化物，以協助電子注入，諸如WO 00/48258中所揭示之氟化鋰；如於Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001中所揭示之氟化鋇；及氧化鋇。為將電子有效地注入裝置，陰極之功函數較佳地小於3.5 eV，更佳地小於3.2 eV，最佳地小於3 eV。可於例如Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977中查得金屬之功函數。

陰極可係不透明或透明的。透明陰極對活性矩陣式裝置尤其有利，原因在於經由該等裝置中之透明陰極之發射至少部分係由置於發射像素下方之驅動電路阻擋。透明陰極將包含一層薄至足以透明之電子注入材料。通常，該層之橫向導電性因其薄細而變低。於此情況下，電子注入材料層可與一透明導電材料(諸如氧化銦錫)之較厚層組合使用。

應了解透明陰極裝置不需具有一透明陽極(當然除非需要完全透明裝置)，及因此用於底端發射裝置之透明陽極可由一層反射材料(諸如一層鋁)替代或由其補充。透明陰極裝置之實例揭示於例如 GB 2348316 中。

#### 封裝

光學裝置易對濕度及氧敏感。因此，基底較佳具有良好障壁性能以阻止濕度及氧進入裝置。基底通常為玻璃，但可使用替代性基底，特定言之於裝置需要可撓性之時。例如，基底可包含如 US 6268695 中之塑膠或如 EP 0949850 中揭示之薄玻璃及塑膠之層壓板，該 US 6268695 揭示替代性塑膠及障壁層之基底。

該裝置較佳係由封裝劑(未顯示)封裝以阻止濕度及氧進入。適宜的封裝劑包含一塊玻璃、具有適宜障壁性能之膜，諸如於 WO 01/81649 中揭示之聚合物及電介質之交替堆或如於 WO 01/19142 中揭示之氣密容器。可滲透基底或密封劑之用於吸收任何大氣濕度及/或氧之吸氣劑可介於基底與密封劑之間。

圖4之實施例闡述一種裝置，其中該裝置係藉由於基底上形成陽極，然後沉積電致發光層及陰極而形成，然而，應了解本發明之裝置亦可藉由於基底上形成陰極，然後沉積電致發光層及陽極而形成。

#### 溶液加工

裝置之電致發光層較佳係藉由溶液加工而形成。聚伸芳基，特定言之聚萘之適宜溶劑包含單-或聚-烷基苯，諸如甲苯及二甲苯。最佳的溶劑沉積技術包含印刷技術及塗覆技術，較佳為旋塗及噴墨印刷。

旋塗最適於其中圖案化電致發光材料為非必要之裝置，諸如適於發光應用或純單色分段式顯示器。

噴墨印刷特定適於高信息量顯示器，特定言之全色顯示器。裝置可藉由提供一圖案化層於第一電極上及定義阱以印刷一種顏色(就單色裝置而言)或多種顏色(就多色，特定言之全色裝置而言)進行噴墨印刷。經圖案化之層通常為如EP 0880303所述之一層經圖案化以定義阱之光致抗蝕劑。

作為阱之替代物，可將墨水印刷於經圖案化之層內定義之通道中。特定言之，光致抗蝕劑可經圖案化以形成不同於阱之遍佈多個像素且通道端可關閉或開啓之通道。

其他溶液沉積技術包含浸塗、輥式印刷及絲網印刷。

於將第一電致發光層自溶液沉積於第二電致發光層上之情況中，需確保第二電致發光層不溶解。此可例如藉由交聯下伏層，然後沉積隨後層或選擇相鄰層之材料以使形成

下伏層之材料不溶於用於沉積上覆層之溶劑而達成。

## 測量

材料之 HOMO 及 LUMO 能階可藉由循環伏安法 (CV) 測量，其中工作電極電位可對時間呈線性漸變。當循環伏安法達到指定電位，則工作電極之電勢坡度產生轉變。在一次實驗中，此轉變可發生多次。

可繪製工作電極下之電流對外加電壓以產生循環伏安圖跡線。

藉由 CV 測量 HOMO 或 LUMO 能階之儀器可包含一含第三丁基高氯酸銨之乙腈溶液之單元、一其中樣品塗覆成膜之玻璃狀碳工作電極、一鉑反電極(電子之供體或受體)及一參考玻璃電極 Ag 線 / AgNO<sub>3</sub> 溶液。實驗結束時將二茂鐵加入單元內以用於計算。(測量 Ag/AgNO<sub>3</sub>/二茂鐵與樣品/二茂鐵之間的電位差)。

### 方法與設置：

3 mm 直徑玻璃化碳工作電極

Ag/Ag<sup>+</sup> 非水性參考電極

Pt 線輔助電極

0.1 M 四丁基高氯酸銨之乙腈溶液

LUMO = 4.8 - 二茂鐵(峰間最大平均值) + 初始值

樣品：1 滴於 2500 rpm 下旋轉之 10 mg/mL 甲苯

LUMO(還原)測量：

發現一般於 -3 V 之開關電位下以 100 mV/s 測量之厚膜 (10 mg/ml 聚合物溶液) 出現良好可逆還原。於 10 次循環內測量

並比較還原事件，通常於第二次循環時取得測量值。於還原事件的最陡部分處之最吻合線與基線之相交點取初始值。

電子傳輸材料與電致發光材料之LUMO能階之對比將顯示電子傳輸材料是否將作為電子阱。

另，電致發光材料(或不存在)之電子捕集特徵可藉由測量含有及不含有若干百分比之該電致發光材料之唯電子裝置於固定電壓下之電子流而確定。唯電子裝置可包含以下結構：

Al (15 nm)/電致發光材料(60 nm)/NaF(2 nm)/Al(200 nm)/Ag(100 nm)

電致發光材料之電流-電壓-亮度(IVL)特徵可藉由及未藉由 $10 \text{ mA/cm}^2$ 之驅動電壓(NaF/Al電極-ve)測量。

電子捕集材料顯示傳導率顯著下降(驅動電壓增大)。

藉由僅利用若干百分比電子捕集材料(0.005-20%，較佳0.01-5%，最佳0.05-2%)，確定電子捕集材料之存在量不足以改變電子注入障壁(即電子主要注入供體)。因包含電子捕集材料而需增加的驅動電壓一般為0.5 V或更多以於 $10 \text{ mA/cm}^2$ 下運行60 nm厚唯電子裝置。

## 實例

### 實例 1

將一層獲自Plextronics, Inc.之Plexcore®電洞注入材料沉積於一層提供有氧化銦錫(ITO)之玻璃上。藉由自溶液沉積包含茈重復單元及芳基胺重復單元之聚合物與電子捕集磷光材料之混合物形成20 nm厚電洞傳輸電致發光層。藉

由如 GB 0801227.0 所述自溶液沉積包含第重複單元、發綠色螢光及藍色螢光之重複單元及發紅色磷光之封端單元之發白光聚合物而形成 70 nm 厚電致發光電子傳輸層。藉由將一層氟化鈉沉積至厚 5 nm 之鋁封端層而形成陰極。

於實例 1 中，自電子捕集電致發光材料之橙紅色發射與自電子傳輸層之白色發射組合以提供較僅自電子傳輸層之發射之經改良之白色。

### 對比實例

如實例 1 所述製得裝置，除將電子傳輸層中之電子捕集磷光材料移至電子傳輸層。

### 對照裝置(無電子捕集電致發光材料)

如實例 1 中所述製得裝置，除電洞傳輸層中之電子捕集磷光材料未包含於電洞傳輸層中。

下表提供此等裝置之結果。

	1000 cd/m <sup>2</sup> 下之 V	相對於對 照之 V	J (mA/ cm <sup>2</sup> )	相對於 對照之 J	外量子 效率(%)	相對於對 照之 EQE
實例 1	4.1	+0.5 V	6.6	+0.7	9.2	-0.5
對比實例 1	5.2	+1 V	10.7	+2.3	4.7	-2.5

自上表易得出電子捕集電致發光材料自電子傳輸層移至電洞傳輸層導致裝置性能之所有態樣較對照裝置皆有明顯回復。因此本發明可利用電子捕集電致發光材料且如果常用裝置構架中使用該材料將微或未損及裝置性能。

### 【圖式簡單說明】

現參照圖示更詳盡地闡述本發明，其中：

圖 1 顯示有機發光裝置；

圖2顯示先前工藝OLED之能階圖；

圖3顯示圖2之OLED於操作時之能階圖；

圖4顯示與本發明之OLED比較之OLED之能階圖；

圖5顯示圖4之OLED於操作時之能階圖；

圖6顯示本發明之OLED之能階圖；及

圖7顯示圖6之OLED於操作時之能階圖。

**【主要元件符號說明】**

- 1 基底
- 2 陽極
- 3 電洞傳輸電致發光層
- 4 電子傳輸電致發光層
- 5 陰極
- 6 間隙

## 七、申請專利範圍：

1. 一種有機電致發光裝置，其包含陽極；陰極；置於陽極與陰極之間的包含電子傳輸材料之第一電致發光層；及置於第一電致發光層與陽極之間的第二電致發光層，其中該第二電致發光層係相鄰於該第一電致發光層且包含電洞傳輸材料與電致發光電子捕集材料，其中該電致發光電子捕集材料於該裝置使用時發射磷光，其中該裝置係一種白光發光裝置，且其中該裝置僅包含兩種電致發光層且僅包含一種於該裝置使用時發射藍光之材料。
2. 如請求項1之裝置，其中該電子傳輸材料為電致發光。
3. 如請求項1之裝置，其中該第一電致發光層包含電子傳輸材料及電致發光材料。
4. 如請求項1至3中任一項之裝置，其中該第一電致發光層包含電洞傳輸材料。
5. 如請求項3之裝置，其中該第一電致發光層包含電洞傳輸材料，且其中該第一電致發光層之電洞傳輸材料為電致發光。
6. 如請求項1之裝置，其中該電子傳輸材料及該第一電致發光層之電致發光材料為同一分子之一部分。
7. 如請求項4之裝置，其中該第一電致發光層之電子傳輸材料及電洞傳輸材料為同一分子之一部分。
8. 如請求項6之裝置，其中該分子為聚合物。
9. 如請求項7之裝置，其中該分子為聚合物及該電子傳輸材料包含複數個相鄰伸芳基重複單元。

10. 如請求項4之裝置，其中該第一電致發光層之電洞傳輸材料包含胺。
11. 如請求項1之裝置，其中該第一電致發光層發白光。
12. 如請求項7之裝置，其中該分子為聚合物。
13. 如請求項1至3、5、6、8、11及12中任一項之裝置，其中該第二電致發光層包含含胺之電洞傳輸材料。
14. 如請求項1至3、5、6、8、11及12中任一項之裝置，其中該電致發光電子捕集材料之LUMO係較電子傳輸材料之LUMO低200 meV以上。
15. 一種形成如請求項1之裝置之方法，其包含以下步驟：  
將第二電致發光層沉積於陽極上；將第一電致發光層沉積於第二電致發光層上；及將陰極沉積於第一電致發光層上，其中該第一及第二電致發光層皆係自溶劑之溶液沉積，且在沉積該第一電致發光層之前，使該第二電致發光層經交聯。
16. 如請求項15之方法，其中第一及第二電致發光層中至少一者係自溶劑之溶液沉積。
17. 如請求項16之方法，其中在沉積該第二電致發光層之前，使該第二電致發光層經交聯。

八、圖式：

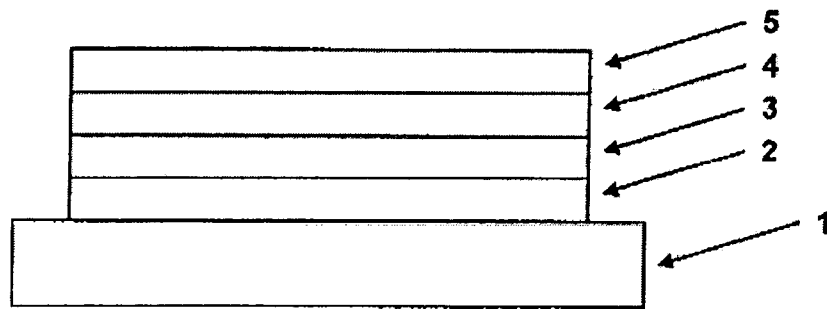


圖 1

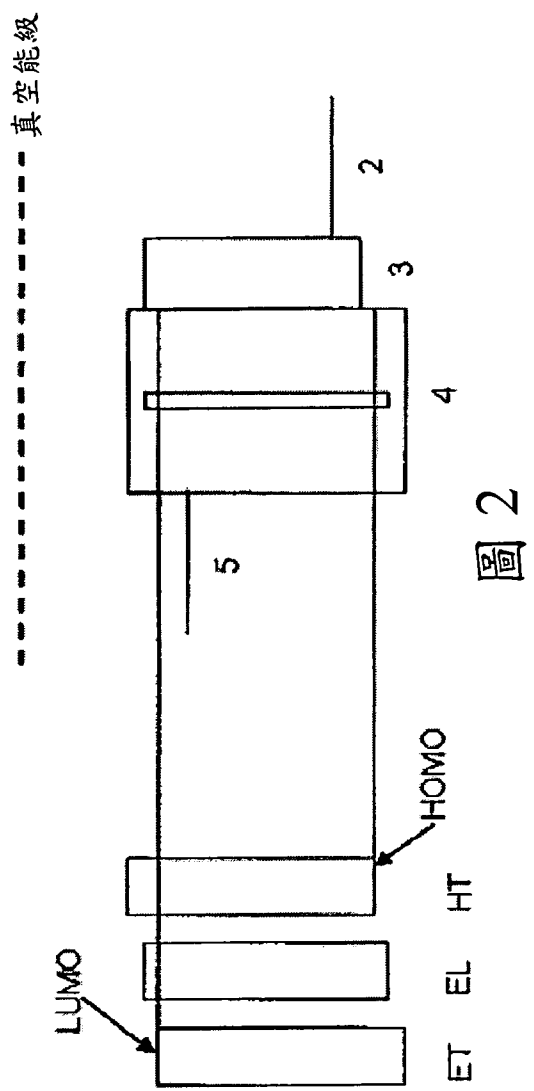


圖 2

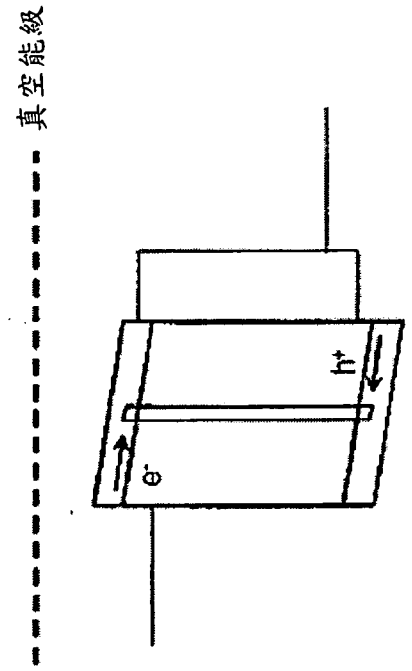


圖 3

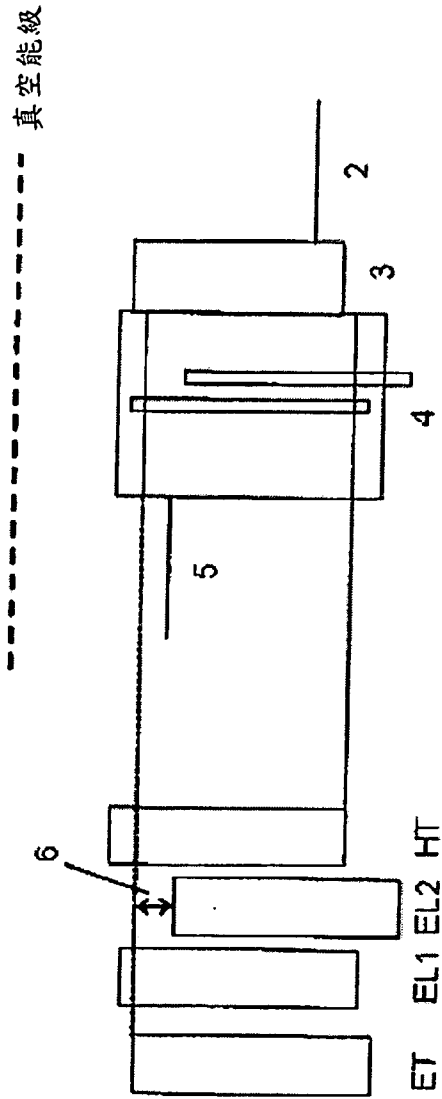


圖 4

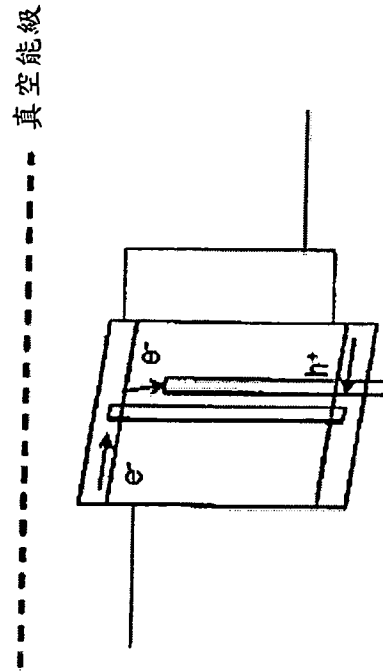


圖 5

真空能級

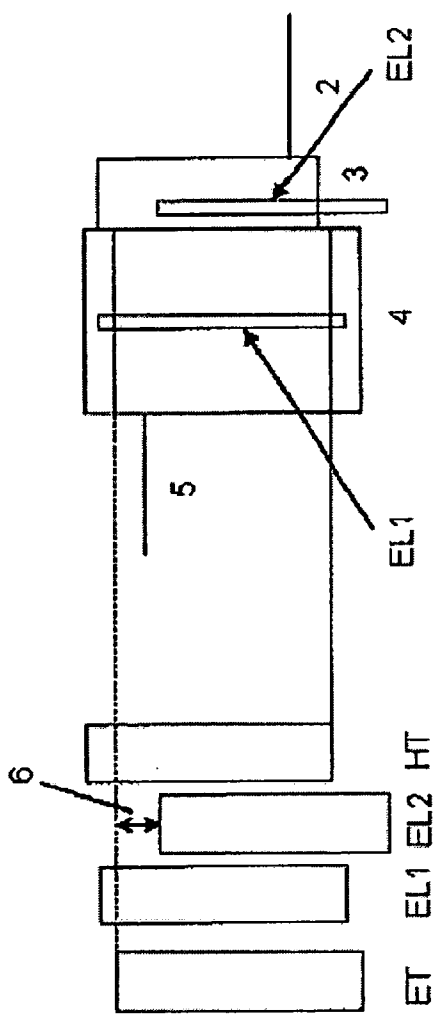


圖 6

真空能級

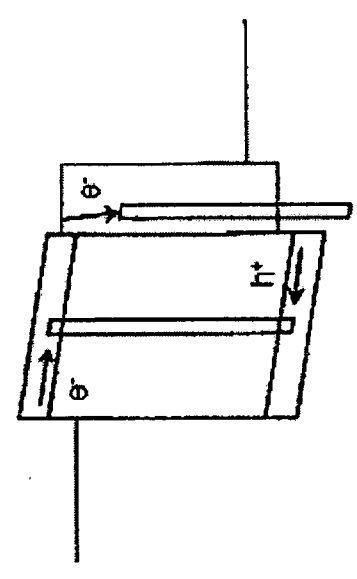


圖 7