



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101106182 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200710129095. 7

H01L 51/56 (2006. 01)

(22) 申请日 1999. 03. 12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

9805476. 0 1998. 03. 13 GB

W0 9801909 A1, 1998. 01. 15,

W0 9805187 A1, 1998. 02. 05,

(62) 分案原申请数据

99803981. 0 1999. 03. 12

审查员 刘博

(73) 专利权人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

(72) 发明人 杰里米·H·伯勒斯

理查德·H·弗兰德

克里斯托弗·J·布莱特

戴维·J·莱西 彼得·迪瓦恩

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陆丽英

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

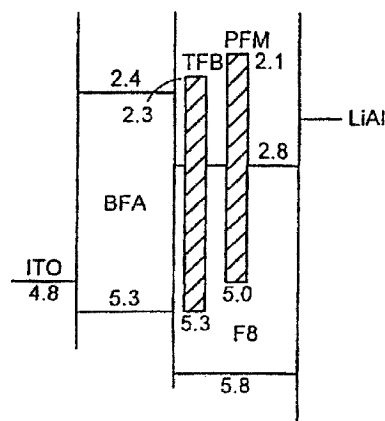
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 27 页

(54) 发明名称

电致发光器件

(57) 摘要

一种电致发光器件,其中包括:用于发射正载流子的第一载流子注入层;用于发射负载流子的第二载流子注入层;以及位于载流子注入层之间的光发射层,该光发射层包含下述成分的混合物:用于从第一载流子注入层接收正载流子的第一成分;用于从第二载流子注入层接收负载流子的第二成分;因来自第一和第二成分的载流子结合而产生光的第三有机光发射成分;第一、第二和第三成分结合成为单个分子,第一、第二和第三成分中的至少一个与第一、第二和第三成分中的另一个形成第 II 类半导体界面。



1. 一种电致发光器件,其特征在于,包括:
阳极;
在所述阳极上的掺杂聚亚乙基二氧噻吩(PEDOT)的空穴输运层;
在所述掺杂 PEDOT 的空穴输运层上的另一空穴输运层;
在所述另一空穴输运层上的光发射层;以及
在所述光发射层上的阴极。
2. 根据权利要求1所述的电致发光器件,其特征在于,所述另一空穴输运层是 TFB。
3. 根据权利要求1所述的电致发光器件,其特征在于,所述光发射层包括两种或更多种有机成分的混合物。
4. 根据权利要求3所述的电致发光器件,其特征在于,所述光发射层包括 5F8BT 和 TFB 的混合物。
5. 根据权利要求1所述的电致发光器件,其特征在于,所述光发射层包括 F8、F8BT 和 TFB 的三元共聚物。
6. 根据任何一项在先权利要求所述的电致发光器件,其特征在于,所述 PEDOT 以 PSS 掺杂。
7. 一种形成电致发光器件的方法,其特征在于,包括以下步骤:
形成阳极;
在所述阳极上形成掺杂聚亚乙基二氧噻吩(PEDOT)的空穴输运层;
在所述掺杂 PEDOT 的空穴输运层上形成另一空穴输运层;
在所述另一空穴输运层上形成光发射层;以及
在所述光发射层上形成阴极。
8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述另一空穴输运层是 TFB。
9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述光发射层包括两种或更多种聚合物的混合物。
10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述光发射层包括 5F8BT 和 TFB 的混合物。
11. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述光发射层包括 F8、F8BT 和 TFB 的三元共聚物。
12. 根据权利要求7至11中任一项所述的方法,其特征在于,所述 PEDOT 以 PSS 掺杂。

电致发光器件

[0001] 本申请是中国专利申请号为 99803981.0、申请日为 1999 年 3 月 12 日、发明名称为“电致发光器件”的发明专利申请案的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种电致发光器件,尤其是那些使用有机材料进行光发射的器件。

背景技术

[0003] 使用有机材料进行光发射的电致发光器件在 PCT/W090/13148 和 US4539507 中有描述,这两者的内容在此引作参考。这些器件的基本结构是光发射有机层,例如为夹在两电极之间的聚对亚苯基亚乙烯基(“PPV”,常称“聚苯乙烯”)膜。一个电极(阴极)注入负载流子(电子),而另一个电极(阳极)注入正载流子(空穴)。电子和空穴在有机层内结合产生光子。在 PCT/W090/13148 中,有机光发射材料为聚合物。在 US4539507 中,有机光发射材料是众所周知的小分子材料,例如(8-羟基喹啉)铝(“Alq”)。在实际器件中,一个电极典型地是透明的,允许光子从器件逃逸。

[0004] 这些器件对于显示有很大的潜力。然而,有几个明显的问题。一是使器件有效率,尤其在用其功率效率和外部效率测量时。另一个是减小在得到峰值效率时的电压。

[0005] 首先,应该说明:此处表示能级、功函数等的值一般是说明性的而不是绝对的。ITO(铟-锡氧化物)功函数变化范围很大。在文献中引用的数值建议在 4-5.2eV 的范围内。此处所用的 4.8eV 是说明性的而非绝对数值。本申请人已做了 Kelvin 探测测量,该测量表明 4.8eV 是合理的数值。但是众所周知,实际值取决于 ITO 淀积工艺及时间函数。对于有机半导体,重要特性是根据电子能级的真空度测量的结合能,具体地是“最高占据的分子轨道”(“HOMO”)和“最低未占据的分子轨道”(“LUMO”)级。这些可通过光电发射测量,具体地通过氧化还原电化学势能的测量来估算。在本领域容易理解,这些能量受一些因素例如靠近界面的局部环境的影响,并且是从其上能确定例如峰、峰基线、中间点值的曲线上的点(峰),所以这些值的使用是指示性的而非定量的。然而,这些相对值是显著的。

[0006] 图 1a 示出发射绿光的典型器件的横截面。图 1b 示出器件上的能级。阳极 1 是功函数 4.8eV 的透明铟-锡氧化物(“ITO”)层。阴极 2 是功函数 2.4eV 的 LiAl 层。这两电极之间是 PPV 光发射层 3,在 2.7eV 左右具有 LUMO 的能级 5,而在 5.2eV 左右具有 HOMO 能级 6。注入器件的空穴和电子在 PPV 层内辐射性地重新结合。该器件有助的但没有本质的特性是掺杂聚亚乙基二氧噻吩(“PEDOT”)的空穴输运层 4(见 EP 0686662 和 Bayer AG 的用于试验产品 A1 4071 的临时产品信息表)。它提供在 4.8eV 的中间能级,有助于从 ITO 注入的空穴到达 PPV 中的 HOMO 级。

[0007] 其它的具有不同光能隙的光发射材料能取代 PPV,以便产生其它颜色的光。然而,更大的光能隙对应于可见光谱的蓝色端,HOMO 级一般正好在 ITO 的相应能级之下。这使得难以注入空穴进入发射层,即需要高电场促使空穴注入半导体层。解决此问题的一个方案是选择另一种阳极材料,但难以找到一种优选的替代物,因为 ITO 具有良好的透明性、低薄

膜电阻和既定的工艺路线。另一方案是进一步增加空穴输运层,以便在阳极和发射层之间形成一系列的中间能阶。然而,此处所述的层是由溶液淀积而来,当淀积下一层时难以避免上一层破裂,而且在增加数量的层间边界之间截获的空隙或材料会产生问题。

[0008] 在二极管结构中使用多个有机半导体可获得很大好处,这种结构功能的关键是在任意两个互相接触的成分之间的界面电子结构的性质。此种描述的共同起点是在外延生长的 III-V 半导体中形成的异质结众所周知。异质结分成几类,包括:第 I 类,其中一种材料(材料 A)的 LUMO 和 HOMO 级处于第二种材料(材料 B)的 LUMO-HOMO 能量间隙内,如图 2a 所示;以及第 II 类,其中最高 HOMO 状态和最低 LUMO 状态之间的最小能量差是在异质结不同侧上的能级之间,如图 2b 所示。一般认为,与此异质结非常接近的电子-空穴对会安排得电子占据最低 LUMO 级,空穴占据最高 HOMO 级。因而,对于第 I 类异质结电子和空穴出现在连接的相同侧,但对于第 II 类异质结是分离开的。它的重要结果是电子-空穴捕获,并且对第 I 类异质结期望有后续的光发射,而对于第 II 类则没有。

[0009] 已经有一些在蓝色发射层中结合组分的尝试。在 1995 年 12 月 25 日 67(26)《Appl. Phys. Lett.》PP3853-5, Hosokawa 等人的“有新掺杂物的二苯乙烯基芳撑的高效蓝色电致发光”中,小分子器件中具有其中 DPVBi 混合有 BCzVB 或 BczVBi 的发射层。与主体材料相比,掺杂物具有稍小的带隙和移位的 HOMO 位置。观察到的光发射仅来自该掺杂物。作者解释为,因掺杂物分子上更小的激子能量引起 Foster 能量转换。1996 年 8 月 No. 12 《Adv. Mater.》PP982-5 中 Birgersson 等人的“共轭聚合物混合物的有效蓝光发射器件”描述使用共轭聚合物混合物的蓝光发射器件。器件的发射层包括 PDHPT 和 PDPP 的混合物。这些材料形成第 I 类半导体界面(见图 2a),所以光发射只来自 PDHPT。文章强调:“有必要但不是一定要求光发射(外来)聚合物的 HOMO-LUMO 间隙比主体聚合物的小。辅助的条件是:外来聚合物的 HOMO 能级必须比主体聚合物的有更低的结合能,而且外来聚合物的 LUMO 能级必须比主体聚合物的 LUMO 能级有更高的结合能”。在发射层具有第 I 类界面的其它器件在 EP 0 532 798 A1(Mori 等)和 US 5378519(Kikuchi 等)中有描述。

[0010] 利用 PPV 氟衍生物高电子亲合力的双层 EL 器件已显示出高的效率,如在 US 5514878 中描述。但是当混合物是由 CN-PPV 和可溶解的 PPV、MEH-PPV 形成时,如 1995 年 8 月 10 日 Vol. 376 《Nature》PP498-500 刊登的 JJ M Halls 等人的“相互贯穿的聚合物网络的有效光电二极管”和 US 5670791 所述的,将会观察到强烈的发光猝熄。

[0011] 1998 年 10 月 No. 9 《Adv. Mater.》中 Peng 等人的“用于发光二极管的含有噻二唑的共轭聚合物”描述一种光发射器件,其中发射层包含含有噻二唑的 PPV 聚合物。噻二唑显示有助于电子输运。需指出“PPV 段可起到空穴输运者和发射器的作用。

[0012] 在 1997 年 9 月 No. 2 《Adv. Mater.》pp127-131 中 Garten 等人的“以双层配置的局部共轭的含 Si 的 PPV 共聚物的有效蓝色 LED”中,光发射器件具有其中 Si-PPV 用 PVK 稀释以减小聚合的发射层。当聚合减小时观察到器件的光致发光效率得到增加。

[0013] 在 1998 年 10 月 No. 9 《Adv. Mater.》中 Cimrova 等的“基于新型聚合物混合物的蓝光发射器件”描述光发射器件,它的发射层包含两种具有“几乎相同 HOMO 级”的聚合物的混合物。

发明内容

[0014] 根据本发明的第一方面,这里提供一种电致发光器件,其特征在于,包括:用于注入正载流子的第一载流子注入层;用于注入负载流子的第二载流子注入层;和位于上述两载流子注入层之间的光发射层,该光发射层包含以下成分的混合物:用于从第一载流子注入层接收正载流子的第一成分;用于从第二载流子注入层接收负载流子的第二成分;和因来自第一和第二成分的载流子的结合而产生光的第三有机光发射成分;所述的第一、第二和第三成分之中至少两个成分结合成为单个分子,所述的第一、第二和第三成分之中的至少一个成分与所述的第一、第二和第三成分之中的另一个成分形成第 II 类半导体界面。

[0015] 接收和结合载流子的过程包括接收来自另一成分的激子,和/或接收独立的随后形成正负载流子。

[0016] 光发射层的所述成分之中的一个或全部优选在光发射层中在一定程度上(例如局部或完全)是相分离的(phase-separated)。光发射层相应地包含每个所述成分的区域,它们优选通过光发射层扩散。每一个这些区域相应地基本上只包含一个所述成分,并优选具有由此成分形成的电子特性。所述成分可均匀地或不均匀地分布在光发射层中。一个或更多所述成分可集中在靠近光发射层与第一或第二载流子注入层界面的地方。成分的浓度可以是:在靠近该界面处,该成分基本上未被混合物中的另一成分稀释。因而,该成分可相应地在该界面接近或达到全浓度。优选在靠近与第一载流子注入层的界面处,其第一成分的浓度大于在光发射层中央区域内的浓度和/或在靠近与第二载流子注入层的界面处的浓度。优选在靠近与第二载流子注入层的界面处,其第二成分的浓度大于在光发射层中央区域内的浓度和/或在靠近与第一载流子注入层的界面处的浓度。光发射层中第一成分的浓度可在朝着第一载流子注入层的方向增加。光发射层中第二成分的浓度可在朝着第二载流子注入层的方向增加。

[0017] 可对其上有光发射层淀积的层进行处理,目的是影响所述浓度。如果光发射层直接或间接地淀积在第一注入层上,那么可对第一层进行处理以促使靠近它的第一成分的浓度更大。如果光发射层直接或间接地淀积在第二注入层上,那么可对第一层进行处理以促使靠近它的第一成分的浓度更大。该处理可例如为表面改善(如应用氧气等离子体)或淀积另一材料层,该材料例如为:对于它第一成分比第二成分有更大的亲合力或者对于它第二成分比第一成分有更大的亲合力。该材料可以是或可以包含第一成分或第二成分。表面改善相应地影响其上将有光发射层淀积的表面的表面自由能。

[0018] 光发射层的两个或更多的成分可作为功能化学单元或单个分子的组分。通过把一个或更多的分子与所述单个分子物理混合而提供任意进一步的层成分。可替换地,这个光发射层的所有成分可通过一起物理混合各自不同的分子来提供。在单个分子提供多于一个成分时,这些成分可结合成共聚物(例如以主链、侧链、块状或随机的形式)。一个或更多的成分可作为另外一个或更多成分的聚合物链的侧基。在单个分子提供多于一个成分时,这些成分通过优选包括第三成分的分子来提供。相应地,第三成分与第一和第二成分中的至少一个用作共聚物。相应地,第三成分作为第一和/或第二成分聚合物链的侧基。相应地,第一和/或第二成分作为第三成分聚合物链的一个或更多的侧基。

[0019] 光发射层优选通过一起淀积第一、第二和第三成分形成。优选地,这个光发射层的所有成分是可溶解的,最优选地,所有成分溶于相同溶剂或相同的溶剂混合物中。这允许这些成分方便地从溶液中共同淀积。光发射层可包含两个或更多的子层,每个子层包含第一、

第二和第三成分。

[0020] 优选地,第一、第二和第三成分中的一个或更多个与第一、第二 和第三成分中的另一个形成第 II 类半导体界面。可在第 II 类界面之间造成差异,不会引起电荷分离(称为“发光型第 II 类界面”)和引起电荷分离并且它通过这个或其它的机制易于引起猝熄发光(“非发光型第 II 类界面”)。此处所指第 II 类界面相应地为发光型。发光和非发光型界面特征在于形成适当的界面(作为双层或由溶液形成的混合物)并在光学激励下测量其发光过程。测量绝对发光效率的方法参考上述 Hall 等的文章。

[0021] 本申请人认为有可能理解以下控制这些第 II 类界面的过程的原理,它通过考虑电子和空穴之间结合能在形成中性激励的电子状态(激子)时的作用来控制。这种“激子结合能”部分是因为电子和空穴之间的静电吸引,并且似乎在分子和聚合物半导体内比在诸如 III-V 材料的无机半导体内更强,该分子和聚合物半导体在本发明实施例中优选用作提供第一、第二和第三成分中的一个或更多个。激子结合能可用于保持电子和空穴在异质结的相同侧。因此,为了实现电荷分离,异质结(如图 2b 所示第 II 类情形)在 HOMO 和 LUMO(适当的)级之间的能量补偿,优选比激子结合能大。

[0022] 最优选地,所有第一、第二和第三成分与第一、第二和第三成分中的其它个形成第 II 类半导体界面。第一成分可与第二成分形成第 II 类半导体界面。第二成分可与第三成分形成第 II 类半导体界面。第一成分可与第三成分形成第 II 类半导体界面。如以上所解释的,任意或所有这些为相应的“发光型第 II 类界面”。这种界面的一个潜在物理结构可以是如后述的第 II 类界面,其中它对于在一种成分(优选但非必需地是发光成分)上形成的激子在能量方面比对于分离成独立成分的电子/空穴对更有利。这一般是因为在器件成分的 HOMO 和 / 或 LUMO 级之间有相对较小的补偿。在许多优选的实际情况下,这会因为在一种成分的 HOMO 级和另一种具有比前述一种成分上激子的结合能更低的 HOMO 级的成分的 HOMO 级之间的能量间隙。在这样的系统中,电子可注入所述其它成分的更低 HOMO 级,并且空穴注入所述一种成分的更高 LUMO 级中。然而,电子和空穴结合形成所述一种成分上的激子,在能量上是有效的。因而,从所述更低 HOMO 和更高 LUMO 级上的有效注入并同时保持从器件的发射是有利的。本申请人已发现此效果能导致光发射器件效率的显著增加。

[0023] 光发射层可包含其它材料,或包含(或基本包含)第一、第二和第三成分,同时可选地包含任何杂质。

[0024] 第三成分优选地是在光谱的可见光(如红、绿或蓝)和 / 或接近红外线和 / 或接近紫外线区域中的可放射材料。第三成分的光能隙优选地是大于 1.8eV。当器件使用时,优选从第一和第二成分没有(或基本没有)发射。第三成分可相应地具有比第一和第二成分的光能隙更小的光能隙。材料的“光能隙”可测量作为光子能量,材料在其上显示出强烈的光学吸收。第三材料优选地是一种高效发光材料。

[0025] 在某些情形中,第一成分具有一个 LUMO 能级位于第二和第三成分的 LUMO 能级之间是有利的,适合于帮助负载流子在第二和第三成分之间的运动。第一成分适合具有一个 HOMO 能级位于第二和第三成分的 HOMO 能级之间,适合于帮助正载流子向着第二和 / 或第三成分的运动。第一成分适合具有一个 HOMO 能级大于或等于第一电荷注入层的能级。

[0026] 第一、第二和第三成分之中的每一个可为有机材料,适合地为聚合物,优选地为共轭或部分共轭的聚合物。适当的材料包括:PPV、多(2-甲氧-5(2'-乙基)己基氧苯撑-乙

烯撑) (“MEH-PPV”)、PPV 衍生物 (例如:二-烷氧基或二-烷基衍生物)、聚茱和 / 或含有聚茱段的共聚物、PPV 和 / 或相关的共聚物。第一和第二成分 (除了第三成分以外) 可为光发射材料。第一成分适合为共轭聚合物, 能从第一载流子注入层接收正载流子并且能在主链中包含和 / 或作为侧基的胺基。替代材料包括有机分子光发射材料, 例如: Alq_3 、或在本领域中任意其它的小的升华分子或共轭聚合物电致发光材料。第一成分可为多 (2,7-(9,9-二-n-辛基茱)-(1,4-苯撑-((4-次丁基苯基)亚氨基)1,4-苯撑)) (“TFB”)。第二成分可为多 (2,7-9,9-二-n-辛基茱) (“F8”)。第三成分可为多 (2,7-(9,9-二-n-辛基茱)-(1,4-苯撑-((4-甲基苯基)亚氨基)1,4-苯撑-((4-甲基苯基)亚氨基)-1,4-苯撑)) (“PFM”)、多 (2,7-(9,9-二-n-辛基茱)-(1,4-苯撑-((4-甲氧苯基)亚氨基)-1,4-苯撑-((4-甲氧苯基)亚氨基)-1,4-苯撑)) (“PFMO”) 或多 (2,7-(9,9-二-n-辛基茱)-3,6-苯并噻二嗪) (“F8BT”)。(见图 3)。第三成分可为溶解的 PPV。也可使用其它材料。

[0027] 第一载流子注入层可以是位于光发射层和阳极电极层之间的正载流子输运层, 或者可以是阳极电极层。第二载流子注入层可以是位于光发射层和阴极电极层之间的负载流子输运层, 或者可以是阴极电极层。任何电极层和 / 或电荷输运层相应地为可透射光的, 优选是透明的, 并优选相应地在器件光发射频率上是透明的。

[0028] 阳极电极层相应地有大于 4.0eV 的功函数。阴极电极层相应地有小于 3.5eV 的功函数。

[0029] 根据本发明第二方面, 提供一种电致发光器件, 其中包括: 用于注入正载流子的第一载流子注入层; 用于注入负载流子的第二载流子注入层; 和位于载流子注入层之间的光发射层, 光发射层包含后述成分的混合物: 用于接收并结合来自第一载流子注入层的正载流子与来自第二光发射成分的负载流子产生光的第一有机光发射成分; 用于接收并结合来自第二载流子注入层的负载流子与来自第一光发射成分的正载流子产生光的第二有机光发射成分; 第一和第二成分相互形成第 II 类半导体界面。

[0030] 所述第 II 类半导体界面优选发光型第 II 类界面。

[0031] 光发射层的所述成分在光发射层中可在一定程度上 (例如部分或全部) 相分离的 (phase separated)。光发射层适合于包括每个所述成分的区域, 它们优选地通过光发射层扩散。这些区域的每一个适合于基本上只包含一个所述成分, 并优选地具有由此成分形成的电子特性。这些成分可均匀地或不均匀地分布在光发射层中。一个成分可集中在靠近光发射层与第一或第二载流子注入层的一个或两个界面的地方, 该成分优选地是第一成分。该成分的浓度可以是: 在靠近该一个或两个界面处, 该成分基本上未被混合物中的另一成分稀释。因而, 该成分可相应地在该一个或两个界面接近或达到全浓度。

[0032] 光发射层的成分可作为功能化学单元或单个分子的组分, 或者作为物理混合物或不同的分子。当单个分子提供多于一个成分时, 这些成分可结合成共聚物 (例如以主链、侧链、块状或随机的形式)。一个成分 (第一成分或第二成分) 可作为其它成分 (第二成分或第一成分) 的聚合物链的侧基。

[0033] 优选地, 光发射层的两个成分都是可溶解的, 并且最优选地, 两者溶于相同溶剂或相同的溶剂混合物中。这允许成分方便地从溶液共同沉淀。

[0034] 第一成分适合于具有比第二成分更高的 HOMO 能级。第二成分适合于具有比第三

成分更高的 LUMO 能级。

[0035] 光发射层可以包含其它材料,或可以包含(或基本包含)第一、第二成分,同时可选地包含任何杂质。

[0036] 第一和第二成分中任一个或两个优选地是在光谱的可见光(如红、绿或蓝)和/或接近红外线和/或接近紫外线区域中可发射的材料。第一和第二成分中任一个或两个的光能隙都优选大于 1.8eV。

[0037] 第一和第二成分中的每一个可为有机材料,适合地是聚合物,优选地是共轭或部分共轭的聚合物。适合的材料包括:PPV、多(2-甲氧-5(2'-乙基)己基氧苯撑-乙烯撑) (“MEH-PPV”)、PPV 衍生物(例如:二-烷氧基或二-烷基衍生物)、聚芴和/或含有聚芴段的共聚物、PPV 和/或相关的共聚物。替代材料包括有机分子光发射材料,例如:Alq₃、或在本领域中任意其它的小的升华分子或共轭聚合物电致发光材料。第二成分可例如为 F8 或卟啉。第一成分可例如为 TFB。第一成分为能接收来自第一载流子注入层的正载流子并在主链和/或作为侧基包含胺基的共轭聚合物。其它材料也可使用。

[0038] 第一载流子注入层可以是位于光发射层和阳极电极层之间的正载流子输运层,或者可以是阳极电极层。第二载流子注入层可以是位于光发射层和阴极电极层之间的负载流子输运层,或者可以是阴极电极层。任何电极层和/或电荷迁移层适合是可透射光的,优选地是透明的,并适合于该器件的光发射频率。

[0039] 阳极电极层适合于具有大于 4.0eV 的功函数。阴极电极层适合于具有小于 3.0eV 的功函数。

[0040] 根据本发明第三方面,这里提供一种电致发光器件,它包括:用于发射正载流子的第一载流子注入层;用于发射负载流子的第二载流子注入层;位于载流子注入层之间的有机光发射层;以及位于光发射层和一个载流子注入层之间的有机电荷输运层,其中在输运层和光发射层之间形成的异质结是发光型第 II 类异质结

[0041] 根据本发明的第四方面,提供一种形成电致发光器件的方法,其中包括:淀积用于注入第一极性载流子的第一载流子注入层;在第一载流子注入层上淀积光发射层,光发射层包含后述成分的混合物;用于接收来自第一载流子注入层的载流子的第一成分;用于接收来自第二载流子注入层的相反极性载流子的第二成分;以及因结合来自第一和第二成分的载流子而产生光的第三有机光发射成分;第一、第二和第三成分中的至少一个与第一、第二和第三成分中的另一个形成第 II 类半导体界面;以及在光发射层上淀积用于注入所述相反极性载流子的第二载流子注入层。

[0042] 根据本发明的第五方面,提供一种形成电致发光器件的方法,其中包括:淀积用于注入第一极性载流子的第一载流子注入层;淀积光发射层,其中包含后述成分的混合物;用于接收和结合来自第一载流子注入层的第一极性载流子与来自第二光发射成分的第一有机光发射成分;和用于接收和结合来自第二载流子注入层的所述相反极性载流子与来自第一光发射成分的第一极性载流子产生光的第二有机光发射成分;第一和第二成分相互形成第 II 类半导体界面;以及淀积用于注入所述相反极性载流子的第二载流子注入层。

[0043] 在本发明第四和第五方面中,第一、第二和第三成分(如果存在)优选一起淀积。所述第一极性优选正极,但也可作为阴极。所述相反极性优选负极,但也可作为正极。所述方法

优选包括在淀积光发射层之前处理第一载流子注入层的步骤,以影响光发射层的相结构。这可促使在靠近第一载流子注入层处第一成分的浓度更大。

[0044] 对于本发明的所有方面,优选在器件获得最大功率效率或外部效率时所施加的电压低于 10V,优选低于 7V 和最优选低于 4V。对于本发明的两个方面,优选器件具有的峰值功率效率等效于器件发射大于 11m/W 的绿光,优选大于 21m/W 以及最优选大于 61m/W。对于本发明的两个方面,优选器件具有的峰值外部效率等效于器件发射大于 2Cd/A 的绿光,优选大于 5Cd/A 以及最优选大于 7Cd/A。

[0045] 对于本发明的所有方面,优选发射层的厚度低于 400nm,并最优选在 40-160nm 的范围内。

[0046] 评价本发明的一个重要方面,以下将进一步研究,是对异质结的传统描述一般不适用于此处描述的分子和聚合物半导体。具体地,尽管第 II 类异质结有时在电荷分离(没有光发射)时是有效的,但已经发现在它们能提供有效光发射时的重要情况。如下所示,“第 II 类”异质结所需特性的这种可能性在据本申请人所知的现有领域中未得到认可。而且,没有本申请人所知的现有领域能使包含第 II 类结的 EL 二极管实现并指出依靠几个半导体成分的存在来降低工作电压。

[0047] 根据本发明的器件可有光致发光效率,它基本上不小于未混合形式的发射层发射成分(例如第三成分)的光致发光效率。本光致发光效率相应地大于 30%。

附图说明

[0048] 现在参照附图借助实例描述本发明,其中附图如下:

[0049] 图 1a 示出发射绿光的典型器件的横截面图;

[0050] 图 1b 示出器件上的能级;

[0051] 图 2a 示出异质结分类的类 I 的情况;

[0052] 图 2b 示出异质结分类的类 II 的情况;

[0053] 图 3 示出以下讨论的一些材料的化学结构;

[0054] 图 4 为电致发光器件的带状图;

[0055] 图 5 示出图 4 器件的效率-电压关系曲线;

[0056] 图 6 为第二电致发光器件的带状图;

[0057] 图 7 示出图 6 器件的效率-电压关系曲线;

[0058] 图 8 示出图 6 器件的发射光谱;

[0059] 图 9 为第三电致发光器件的带状图;

[0060] 图 10 示出图 9 器件的效率-电压关系曲线;

[0061] 图 11 示出图 9 器件的发射光谱;

[0062] 图 12 为第四电致发光器件的带状图;

[0063] 图 13 示出图 12 器件的效率-电压关系曲线;

[0064] 图 14 示出图 12 器件的发射光谱;

[0065] 图 15 为第五电致发光器件的带状图;

[0066] 图 16 示出图 15 器件的效率-电压关系曲线;

[0067] 图 17 示出第六电致发光器件的效率-电压关系曲线;

- [0068] 图 18 为图 17 器件的带状图；
- [0069] 图 19 示出第七电致发光器件的效率 - 电压关系曲线；
- [0070] 图 20 为第八电致发光器件的带状图；
- [0071] 图 21 为第九电致发光器件的带状图；
- [0072] 图 22 示出两个更进一步的电致发光器件的特性；
- [0073] 图 23 示出 8 像素电致发光器件的特性；
- [0074] 图 24 示出另一 8 像素电致发光器件的特性；
- [0075] 图 25 示出一套具有从 0% -20% TFB 的器件的特性；
- [0076] 图 26 示出其发射层包含 TPD 聚合物的 4 像素电致发光器件的特性；
- [0077] 图 27 示出 Bis-DMOS PPV 的结构；
- [0078] 图 28 示出两个更进一步的器件的特性；以及
- [0079] 图 29 示出 TPD 侧链聚合物的周期性伏安法分析的结果。

具体实施方式

- [0080] 表 1 给出一些光发射材料的材料特性
- [0081] 表 1
- [0082]

材料	% PL 效率 ¹	% PL 效率 ²	HOMO 级 (eV)	LUMO 级 (eV)	光能隙 (eV)	发射颜色
F8	80	50	5.8	2.8	3.0	蓝色
TFB	40	15	5.3	2.3	3.0	蓝色
PfMO	40	13	5.0	2.0	3.0	蓝色
PFM	20	5	5.0	2.1	2.9	蓝色
5F8BT	95	80	5.9	3.5	2.4	绿色
Bis-DM OS PPV			5.7	3.5	2.2	绿色
PPV A³			5.6	3.2	2.6	绿色

- [0083] 注：
- [0084] 1. 光致发光 (PL) 效率使用 Hall's 等的技术 (见上) 测量；
- [0085] 2. 使用基于 Hall's 等技术的改进技术来测量；
- [0086] 3. 见下面的对图 25 的讨论。
- [0087] HOMO 位置由电化学测量来估计。光能隙由 UV/ 可见光吸收光谱确定。LUMO 位置由 HOMO 位置和光能隙来估计。5F8BT 为 5% F8BT 和 95% F8w/w 混合物的缩写。
- [0088] 在蓝色发射器中, F8 在这些材料中具有最高的 PL 效率。因此, 这些材料中它一般

选作蓝色发射层材料。图 4 为发射层是 F8 的器件的带状图。多(2,7-(9,9-二-n-辛基芴)-(1,4-苯撑-(4-亚氨基(苯并酸)))-1,4-苯撑-(4-亚氨基(苯并酸)))-1,4-苯撑)) (“BFA”) 层用作中间空穴输运层。BFA 的替代物是 PEDOT-PSS (掺杂有聚苯乙烯磺酸盐以改进其传导性的聚亚乙基二氧噻吩, 它从 Bayer AG 和英国专利申请 970312.8 号可得到)、聚苯胺、PVK 等。空穴输运层也用于阻塞电子到阳极的通道。在 BFA 和 F8 之间有第 II 类半导体界面。图 5 示出器件功率效率和外部效率与驱动电压的关系曲线。由于 F8 的深 HOMO 级 (5.8eV) 对应于 ITO 中的相应能级 (4.8eV), 因此, 器件需要高的驱动电压且有低功率效率, 甚至有 BFA 中间层。功率效率峰值约 0.03lm/W, 它正好在实际器件可接受的之下。并且因为功率效率低, 器件会严重的加热且寿命短 (大约几分钟)。即使在对图数据的测量期内, 发现器件遭受迅速衰减, 相信是因加热而重结晶所引起的。这导致器件发射光谱的偏移, 相对于高能量发射, 器件的更低能量发射增加。

[0089] 图 6 为第二器件的带状图, 其中发射层是 84% F8 混合 16% PFM。BFA 层又用作中间空穴输运层。在 BFA 和 F8、BFA 和 PFM、以及 PFM 和 F8 之间有第 II 类半导体界面。图 7 示出器件功率效率和外部效率与驱动电压的关系曲线。与图 4 和图 5 器件相比, 本器件峰值功率效率增加 (0.33lm/W, 与 0.03lm/W 相比), 但在功率效率峰值的电压不减小。这意味着在本器件中空穴注入 F8 主体聚合物 (如图 4 和 5 器件) 然后定位在 PFM 段上。图 8 示出与 F8 光谱 (线 11) 相比的器件发射光谱 (线 10)。图 8 指出在 F8 上发生足够的重新结合, 意味着空穴从 BFA 空穴输运层注入 F8, 但显示空穴和电子的大部分重新结合发生在 PFM 上而不是在 F8 上。因而, 定位的空穴以合理的概率形成电子-空穴对, 电子能受激到 PFM 区域。本器件峰值外部效率 (见图 7) 为约 1Cd/A, 它大约比图 4 和 5 器件好 10 倍。

[0090] 图 9 为第三器件的带状图, 其中发射层是 84% F8 混合 16% TFB。BFA 层又用作中间空穴输运层。至少在 BFA 和 F8、以及 TFB 和 F8 之间有第 II 类半导体界面。图 10 示出器件功率效率和外部效率与驱动电压的关系曲线。与图 4 和图 5 器件相比, 本器件峰值外部效率有较小的增加 (0.38Cd/A), 并因此有更小的峰值功率效率 (约 0.15lm/W)。相信驱动电压的减小是因为 TFB 的 HOMO 级与空穴输运材料 (BFA) 的相应能级基本一致 - 这有利于空穴注入光发射层的主体中。图 11 示出器件的发射光谱, 它显示器件的发射, 并由此在器件内的辐射性重新结合, 在 TFB 和 F8 聚合物之间大致相等地分布。

[0091] 图 12 为第四器件的带状图, 其中发射层是 78% F8 混合 15% TFB 和 7% PFM。BFA 层又用作中间空穴输运层。至少在 BFA 和 F8、BFA 和 PFM、TFB 和 PFM、TFB 和 F8、以及 PFM 和 F8 之间有第 II 类半导体界面。图 13 示出器件功率效率和外部效率与驱动电压的关系曲线。本器件显示在性能上有显著的改进。峰值外部效率为约 2.4Cd/A, 峰值功率效率为约 1.05lm/W。峰值功率效率只在 6.5V 左右发生。图 14 示出器件的发射光谱, 它表明所有的发射来自 PFM。下表是这些结果与图 4-11 器件的比较。

[0092] 表 2

[0093]

发射层组成	峰值功率效率 (lm/W)	峰值功率效率 (%)	峰值功率效率 (%)	峰值外部效率 (%)	率 (Cd/A)	发射材料
F8	0.03	8.7		0.074		F8
PFM:F8	0.33	9.0		1		PFM+F8
TFB:F8	0.15	7.0		0.37		TFB+F8
TFB:PFM:F8	1.05	6.5		2.4		PFM

[0094] 图 12-14 器件的高效率尤其令人惊讶,因为其发射来自如表 1 所示的、在所有使用材料中 PL 效率最低的 PFM。

[0095] 相信在图 12-14 器件中 TFB 用于接收从空穴输运层进入发射层聚合物主体中的空穴,空穴接着定位在 PFM 段上。因而 TFB 用于促进空穴注入发射层中。TFB 的 LUMO 级大致是在 F8 和 PFM 的 LUMO 级之间的一半,所以相信 TFB 的 LUMO 级还提供当器件在偏压下增强

电子到 PFM 的传输速度的中间能阶。而且, PFM 具有比 F8 或 TFB 略微小点的光能隙, 使其对于在 PFM 区域上形成的激子在能量上是有利的。

[0096] 对于图 12-14 器件可用 PFMO 取代 PFM。PFMO 的 PL 效率为 40% (见表 1) 当发射来自 PFMO 时所得到的器件的功率效率最高达 1.5lm/W。由于 PFMO 具有与 F8 和 TFB 相同的光能隙 (见表 1), 这个结果意味着 Foster 变换不是主导机制, 由此激子局限在 PFMO 聚合物上, 尽管观察到它能增强效率。而相信, 在偏压下, 在空穴输运层和 TFB 之间的能量调节促进空穴注入发射层的主体中。随后输运到 PFMO 的更低能量的 HOMO 级。然而, 当 TFB 存在时, 在 PFMO 和 F8 的 LUMO 级之间大概一半处还有 LUMO 能阶。因而, 当器件受到偏压时, TFB 促进电子输运到 PFMO 聚合物段上。在实际应用中可能在靠近聚合物界面处有能级畸变, 而不象图 12 中简单表现那样。

[0097] 此解释得到把阴极从 LiAl 变到 CaAl 所获结果的支持。CaAl 的功函数比 LiAl 的高。如果电子借助 F8 从发射层主体中输运并随后激励到 PFM 或 PFMO, 那么更高功函数材料的使用不影响效率, 因为还接近于 F8 的 LUMO 级。然而, 如果电子从 LiAl 阴极发射并主要靠 TFB 输运到 PFM, 那么功率效率会降低, 因为需要更高的驱动电压来克服 CaAl 和 TFB 之间电子发射的障碍。本申请人已观察到在具有 LiAl 或 CaAl 阴极的器件之间没有显著的性能差异。

[0098] 图 15 为绿色发射器件的带状图, 其中发射层是另一双成分聚合物的混合物。在此器件中, 发射层是 95% F8 混合 5% F8BT。F8BT 掺杂物与主体 F8 形成第 I 类半导体界面, 但两个都与 BFA 形成第 II 类半导体界面。图 16 示出器件的功率效率和外部效率与驱动电压的关系曲线。功率效率为约 2.0-2.5lm/W 左右。图 17 示出器件的功率效率和外部效率与驱动电压的关系曲线, 该器件与图 15 和 16 器件相似但其发射层为三成分混合物: 首先 F8 和 F8BT 以 19 : 1 比例混合, 然后此混合物和 TFB 以 4 : 1 比例混合 (即: (F8 : F8BT[0.95 : 0.05]) : TFB[0.75 : 0.25])。图 18 为这样一种器件的带状图。图 19 示出器件的功率效率和外部效率与驱动电压的关系曲线, 该器件与图 15 和 16 器件相似但其发射层为 (F8 : F8BT[0.95 : 0.05]) : TFB[0.5 : 0.5] 混合物。这三种器件的结果在下表中总结:

[0099] 表 3

[0100]

发射层中 TFB 的量 (%)	峰值功率效率 (lm/W)	峰值功率效率时的电压 (V)	峰值外部效率 (Cd/A)	峰值外部效率时的电压 (V)
0	2.4	6.8	5.2	约 8.5
25	6	3.8	8	4.5
50	6.7	3.5	7.8	3.8

[0101] 当 TFB 的量达到 50% -60% 之间时, 峰值效率减小。当 TFB 增加时外部效率也有增加, 主要在 0-20% TFB 范围内。这对实际应用是有价值的。

[0102] 使用 5F8BT : TFB 80 : 20 结构且 PEDOT:PSS 作为空穴输运层可实现大于 20lm/W 的效率。(见图 22)。

[0103] 根据上述的三成分蓝色发射混合物, 可以相信 TFB 促进空穴注入发射层的聚合物主体, 并允许形成激发状态聚集。在绿色发射器件中, 激发状态聚集有相对较高的概率在 F8BT 上形成激子, 因为有更高的内部场和因为通过这样做它们能通过 Foster 变换减小能量 (F8BT 在主体中具有最窄的光能隙)。这导致外部效率和功率效率的提高。

[0104] 通过在发射层中包含一个或更多的其 HOMO 级（例如约 5.5eV）在 TFB 和 F8 的之间的其它聚合物，本器件效率可进一步提高。这促进空穴从 TFB 激励到发射层，并在更高的偏压场促进空穴注入到其自身发射层主体中。

[0105] 应指出，在绿色发射混合物中包含 PFM 一般降低器件效率。相信是因为其相对较浅的 HOMO 级，它用作深空穴捕获而不是作为中介物，并因而阻止在 F8BT 聚合物上形成激子。

[0106] 图 20-27 示出上述原理的其它一些实施例。

[0107] 在图 20 中发射层是 F8BT、F8 和 PPV 的混合物。F8BT : F8 混合物涂敷在 PPV 上并用作允许电子在阴极和 PPV 中传导带之间输运的电子输运层。把 F8BT 和 F8 添加到 PPV 允许使用比常规 AlLi 阴极更稳定的阴极，即使它有更高的功函数。在图 18 中，阴极是 Mg，其功函数为 3.5eV。替代物是 Al，其功函数为 4.2eV。通过在混合物中包含其 LUMO 级在 F8BT (3.4eV) 和 F8 (2.8eV) 之间的第三聚合物可做进一步的改进。

[0108] 在图 21 中，发射层是聚（副苯撑）（“PPP”）、TFB 和 F8 的混合物且有 CaAl 阴极。上述有关改进空穴注入的原理在本器件中也适用以改进电子注入。

[0109] 图 22 示出把 TFB 加入到苋基发射器系统中的效果。图 22 中的上图示出其发射层为 5F8BT 的器件在一定电压范围上的亮度和发光强度。图 22 中的下图示出其发射层为 5F8BT+20% TFB 的器件的等效数据，两个器件都有 PEDOT:PSS 空穴输运层。结果表明增加 TFB 到发射层中把峰值效率从约 3.5lm/W 提高到约 20lm/W。已经发现在此种器件中 PEDOT:PSS 优于 BFA 作为空穴输运层，尤其是当使用“电子级”PEDOT:PSS 时。

[0110] 图 23-25 示出其发射成分不是苋基的器件的数据。图 23 示出 8 像素（图中“Fixel”指像素）器件在一定电压范围上的亮度 (Cd/m^2)、电流密度 (mA/cm^2)、发光效率 (lm/W) 和外部效率 (Cd/A)，其中器件的发射层是可溶解的 PPV 发射器 Bis-DMOS PPV（双二甲基辛基硅烷聚苯撑乙烯撑，且在苯基环上有两分子式为 $\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_{17}$ 的侧单元，见图 27）。发射层绕 PEDOT:PSS 空穴输运层自旋。图 24 示出其发射层是 Bis-DMOS PPV+25% TFB 的器件的等效数据。发现添加 TFB 能把阈值电压从约 3.5V 改进到约 2.5V 并增加效率到约 2.0lm/W。图 25 示出一系列器件的特性，其中发射层由另一可溶解 PPV（表 1 中 PPV A）分别与 0%、2%、10% 或 20% TFB 添加物形成。图 25 中的上图示出这些器件的电流密度与电压的关系曲线。图 25 中的中图示出这些器件的亮度与电压的关系曲线。图 25 中的下图示出这些器件在常压 5.6V 时的亮度。发现亮度和电流密度随 TFB 含量增加而增加。在 5.6V 电压下，添加 20% TFB 发现比添加 0% TFB 增加约 400% 的亮度。

[0111] 图 26 示出 4 像素器件在一定电压范围上的亮度 (Cd/m^2)、电流密度 (mA/cm^2)、发光效率 (lm/W) 和外部效率 (Cd/A)，其中器件的发射层是由 70% 5F8BT 和 30% 有 TPD 基侧链的聚乙烯基聚合物形成的。最大效率为 81lm/W，但是其发射层只有 5F8BT 的器件的最大效率为 211lm/W。图 29 示出有 TPD 基侧链的聚乙烯基聚合物的周期性伏安法氧化清除，示出在 5.25eV 区域中即在发射成分和空穴注入层之间的 HOMO 级。

[0112] 在一些情况下，希望发生一定程度的表面相的分离，且在靠近发射层表面处光发射层的一个或更多个成分的浓度增加，这是因为发射层与相邻表面的材料相互作用。可以使用包括螺纹模式的原子力显微镜或其它相似技术的方法来检测此种分离。

[0113] 图 28 示出一对器件在一定电压范围上的亮度，其中发射层由淀积在 PEDOT:PSS 空

穴输运层之上的 5F8BT : TFB(4 : 1) 的混合物形成。在一个器件中 (线 A) 发射混合物直接淀积在 PEDOT:PSS 上。在另一个器件中 (线 B) 薄的 TFB 中间层直接淀积在 PEDOT:PSS 上, 然后发射混合物淀积在中间层上。图 28 示出, 具有 TFB 中间层的器件表明在固定电压上亮度有显著的增加。这相信是因为在混合物中形成 TFB 成分浓度的梯度, 而这是由于该成分对 TFB 中间层的吸引力比 5F8BT 的大。由于 TFB 能用作混合物中的空穴输运 / 捕捉成分, 所以对于该成分向着发射层空穴注入侧即更靠近与 PEDOT:PSS 的表面聚集是会有利的。从其它的促使这种浓度梯度的方法和从任何电子输运 / 捕获成分向着发射层的电子注入侧产生相似的浓度梯度可望得到相似的结果。

[0114] 作为 TFB 中间层的有效性指标, 表 4 示出四种器件在试验时的峰值发光效率。

[0115] 表 4

[0116]

发射层组成	是否有 TFB 中间层?	峰值发光效率 (lm/W)
5F8BT	否	6
5F8BT	是	8
5F8BT : TFB(4 : 1)	否	9
5F8BT : TFB(4 : 1)	是	12

[0117] 上述类型的的多成分层优选淀积成单层。为实现这点, 构成该层的成分优选在淀积之前或之中结合在一起。此种结合相应地包括形成包含这引些成分的材料, 例如, 通过一起物理混合这些成分或 (例如) 通过形成含有一个更多这些成分的分子来形成化学混合物来进行。

[0118] 这些成分是由化学结合的一个材料实例是 F8、F8BT 和 TFB 的三元共聚物, 例如 (5F8BT) : TFB[80 : 20]。此种材料可通过以下方法形成。在配有回流冷凝器 (与氮管相连) 和机械搅拌器的 500mlr. b. 细颈瓶中装入 9,9- 二辛基苄 -2,7- 二硼酸 1,2 乙二醇二元酸酯 (4.773g, 9.0mmol)、2,7- 二溴苯并噻二嗪 (0.1504g, 0.51mmol)、2,7- 二溴 -9,9- 二辛基苄 (3.584g, 6.54mmol)、N, N' - 二 - (4- 溴) 苯基 -4- (次丁基) 苯胺 (0.8923g, 1.945mmol)、90ml 甲苯、四 (三苯基磷) 钯 (31.2mg) 和 20ml 2mol 碳酸钠溶液。迅速搅拌混合物, 并在 115℃ (油槽温度) 加热长达 18 小时。再加入 100ml 甲苯和溴苯 (1ml), 然后再在温度 (115℃ 油槽温度) 下搅拌混合物 3 小时。接着加入苯基硼酸 (1.5g) 并在温度下搅拌混合物 1 小时, 然后冷却到室温。把反应混合物慢慢倒入 4l 甲醇中沉淀聚合物。聚合物随后可淀积 (例如从溶液) 形成光发射器件的发射层。一般而言, 形成适当的三元共聚物的一个途径是让提供两种成分的单基物部分起反应, 然后加入提供第三成分的单基物并继续进行聚合作用。共聚物可为任何适当的形式, 例如随机的、块状或分支的共聚物。

[0119] 电荷输运成分中的任一个加上光发射成分, 或者两个输运成分加上光发射成分可结合在单个分子中。两个成分结合时, 形成共聚物, 而所有三个成分结合时可实现三元共聚物。在成分的物理混合物中, 可能因相分离而没有成分的紧密混合, 这会引起从电荷输运成分中的任一个或两个到光发射成分的无效电荷输运。在结合电荷输运成分和光发射成分的分子中, 这些单元是化学连接的, 所以其电荷输运与物理混合物情况相比会有利。含有空穴输运和光发射成分的分子可与电子输运物质物理结合以生成有效的光发射层。另外, 含有电子输运和光发射成分的分子可与空穴输运物质物理结合。如果一个电极尤其有效, 那么有效的 LED 结构可通过忽略对应该电极的电荷输运成分并为发射层使用双成分分子来

制造,它包含适当的相反电荷输运成分和光发射成分。

[0120] 发射层的两个成分可化学混合成单个分子,并且该材料与由第二分子提供的第三成分物理混合。

[0121] 上述器件可用常规方法制造:把聚合物层从溶液淀积到市场上可买到的玻璃/ITO 基片上,再蒸发阴极淀积物。例如,图 4 和 5 器件的制造以下详细描述:首先,通过从有 N,N 二甲基甲酰胺(“DMF”)作为溶剂的 0.8%浓度的溶液旋涂淀积到市场上可买到的玻璃/ITO 基片上。聚合物层通过在氮气中加热试样到 80℃长达 30 分钟来烘干。然后发射层由混合有二甲苯作为溶剂的 1.6%浓度的溶液旋涂得到。BFA 层和发射层的厚度目标分别是 10-80nm 和 60-200nm;典型厚度分别是 65nm 和 95nm。最后阴极通过蒸发而淀积形成 20nm 厚的 Li 层,随后形成 200nm 厚 Al 层。在诸如氮气的这种惰性气氛中器件通过密封在玻璃/环氧树脂密封包装内而进行封装。

[0122] 在体现上述原理的器件中可使用替代材料。例如,阳极的替代材料包括锡氧化物(“TO”)和氟化 TO;空穴输运层的替代材料包括 PEDOT:PSS 和聚苯胺;发射层的替代材料包括 PPV 和 MEH-PPV;阴极的替代材料包括 Li、Ba、Mg、Ca、Ce、Cs、Eu、Rb、K、Sm、Na、Sm、Sr、Tb 和 Yb,两种或更多种这些金属的合金,一种或更多种这些金属的氟化物、碳化物、氧化物或氮化物,一种或更多种这些金属与一种或更多种诸如 Al、Zr、Si、Sb、Sn、Zn、Mn、Ti、Cu、Co、W、Pb、In 或 Ag 的金属的合金(例如 LiAl)。阴极可以是透明的。空穴输运层可忽略,或者可有大于一个的空穴输运层。在阴极和发射层之间可有一个或更多的电子输运层,它有利于电子从阴极到发射层的输运和/或阻碍空穴到阴极的通道。

[0123] 空穴输运层可以是材料的混合物。例如,它可以是混合有 PFM 等的聚合物的 BFA,但有用羧酸基进行调节的对于 BFA 的溶液溶解质。任何电子输运层也可包含诸如 F8 和 F8BT 的材料的混合物。

[0124] 除了提供高效蓝色和绿色发射器件以外,上述原理可用于更长波长(如红光)的发射器件。对于这种器件非常需要聚合物因为它们有深 LUMO 级,这允许更高的功函数、更稳定的金属用于阴极以及高的 PL 效率。然而,这些聚合物相应地有深 HOMO 级。尽管有深 HOMO 级但上述原理允许使用这些聚合物。

[0125] 当制造具有多成分发射层的器件时,成分可相应地在淀积之前混合在一起。然而,为使成分的电子效果最优化以便利用上述原理,优选发射层的成分是部分或全部相分离的,因此在发射层内有每种成分的扩散区域(见美国专利 5760791,其内容在此引作参考)。当需要载流子从一种成分到另一种运动时,混合层的结构(尤其是这些成分的特性和每种成分区域的大小)应优选在这些成分之间提供足够的界面。每种成分的区域可通过层均匀地扩散,或者对于一种或更多种成分而言聚集在靠近光发射层和载流子注入层之间的一个或其它的界面处是有利的。可发现在发射层更靠近阳极侧有更大浓度的空穴注入材料(在靠近阴极侧浓度更小)是合乎需要的。可发现在发射层更靠近阴极侧有更大浓度的电子注入材料(在靠近阳极侧浓度更小)是合乎需要的。

[0126] 为影响混合层的扩散特性(包括各种成分在层内的分布),可采用一些技术。在一种或更多种成分与器件其它层(尤其是发射层淀积到其上的层)之间的表面相互反应可得以利用,在一定程度上促进在发射层中的相分离。优选地,淀积条件安排得使空穴输运材料或电子输运材料中适当的一个优先被发射层淀积其上的层吸引或排斥。因而,如果发射层

淀积在空穴注入阳极层上,那么优选空穴注入材料优先吸引到该表面和 / 或电子注入材料优先被该表面排斥。如果发射层淀积在 电子注入阴极层上,那么优选相反的应用。发射层要淀积其上的表面的材料可进行处理或选择以得到这种优先效果。当发射层成分的两种或更多种成分结合在相同的分子内时,它们结合的方式可用来促进需要的相分离 (或偏析) 状态或均匀性。例如,结合的分子可结合成为适当的随机、块状或分支状的聚合物以达到所需效果。与相分离相关的其它因素包括使用的溶剂 (如三氯甲烷或二甲苯)、溶剂蒸发压力、分子重量、成分表面能 (相互之间的表面和 / 或发射层要淀积到其上的自由表面)、多分散性、成分体积系数、结构特征等。

[0127] 本发明可包括此处隐含地或明确地讨论的任何特征或特征的组合或者它们的概括,而不管是否涉及本发明的权利要求书。很显然,结合前面的描述,本领域技术人员可在本发明范围内做各种改变。



图 1a

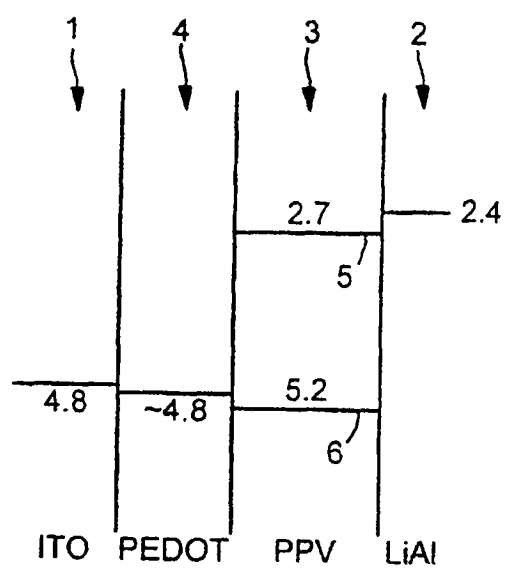


图 1b

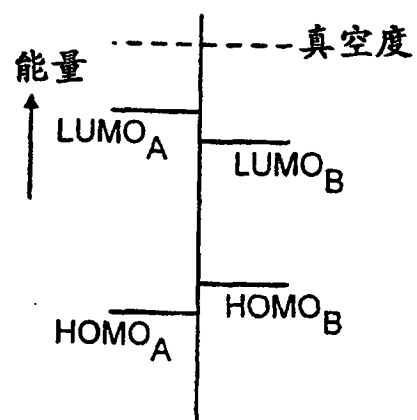


图 2a

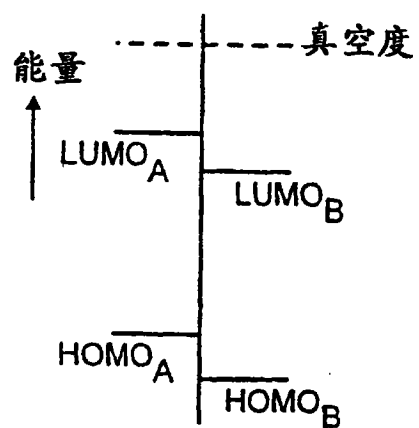
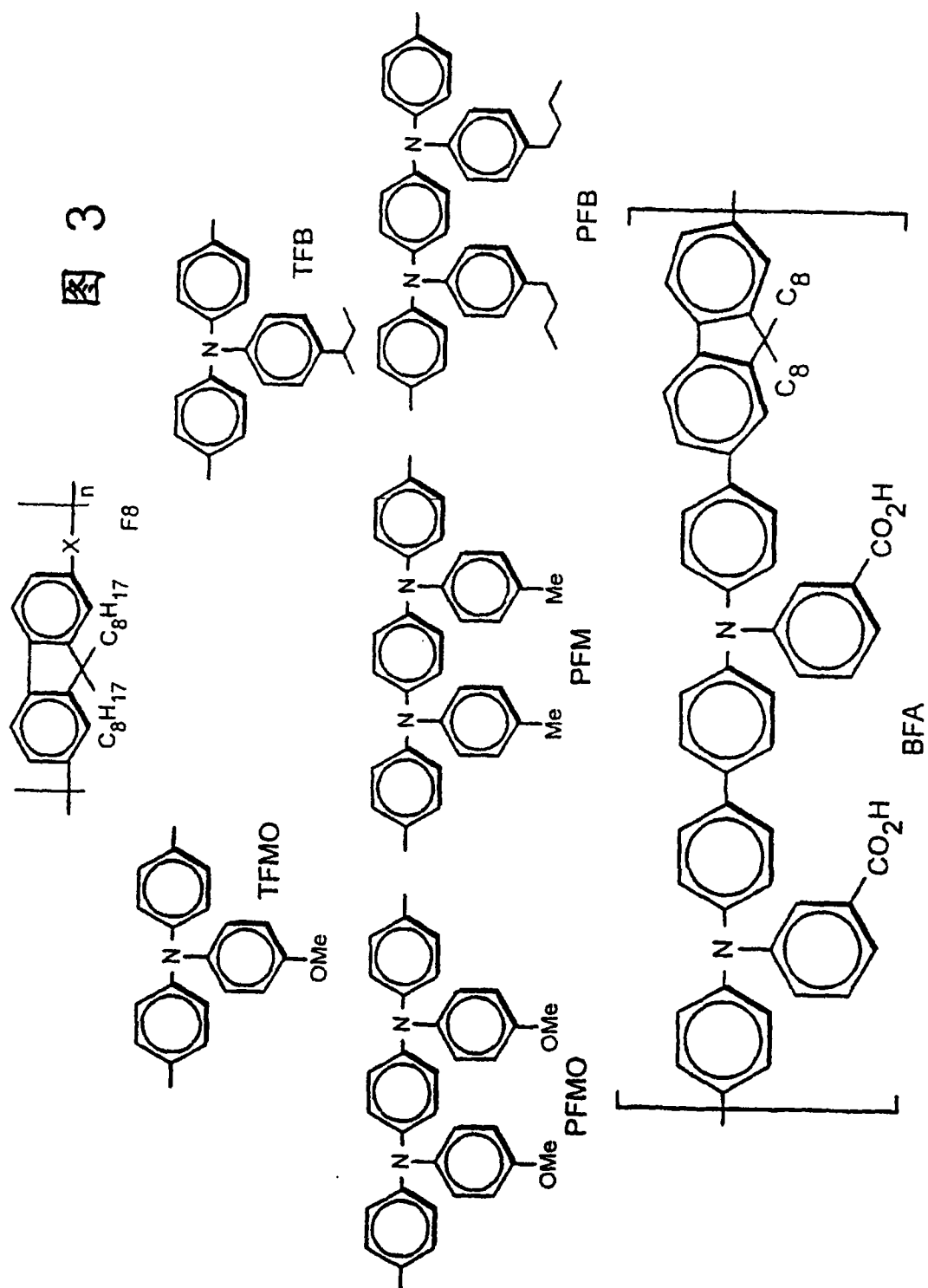


图 2b



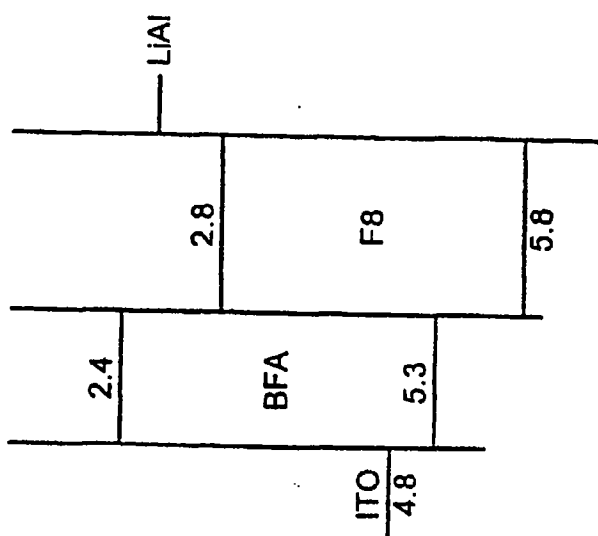


图 4

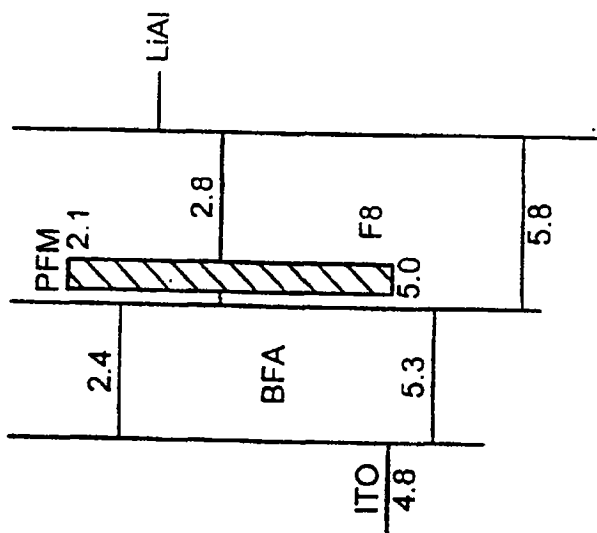


图 6

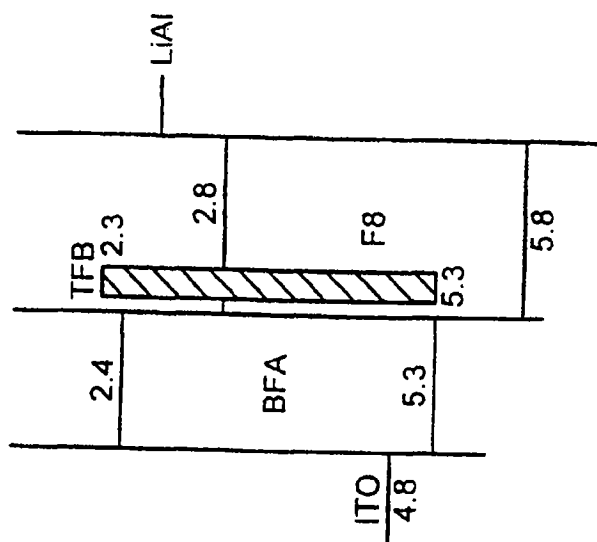


图 9

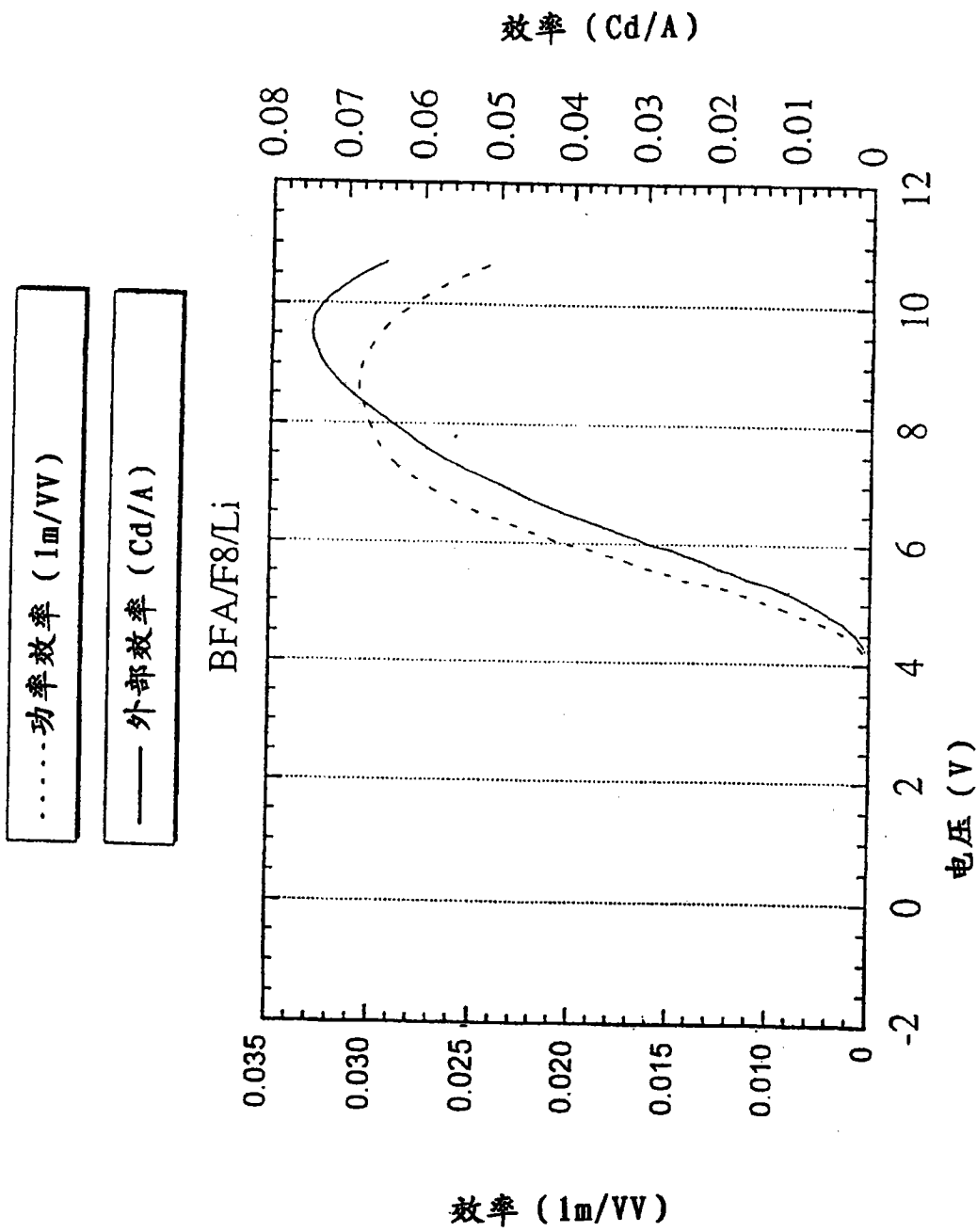


图 5

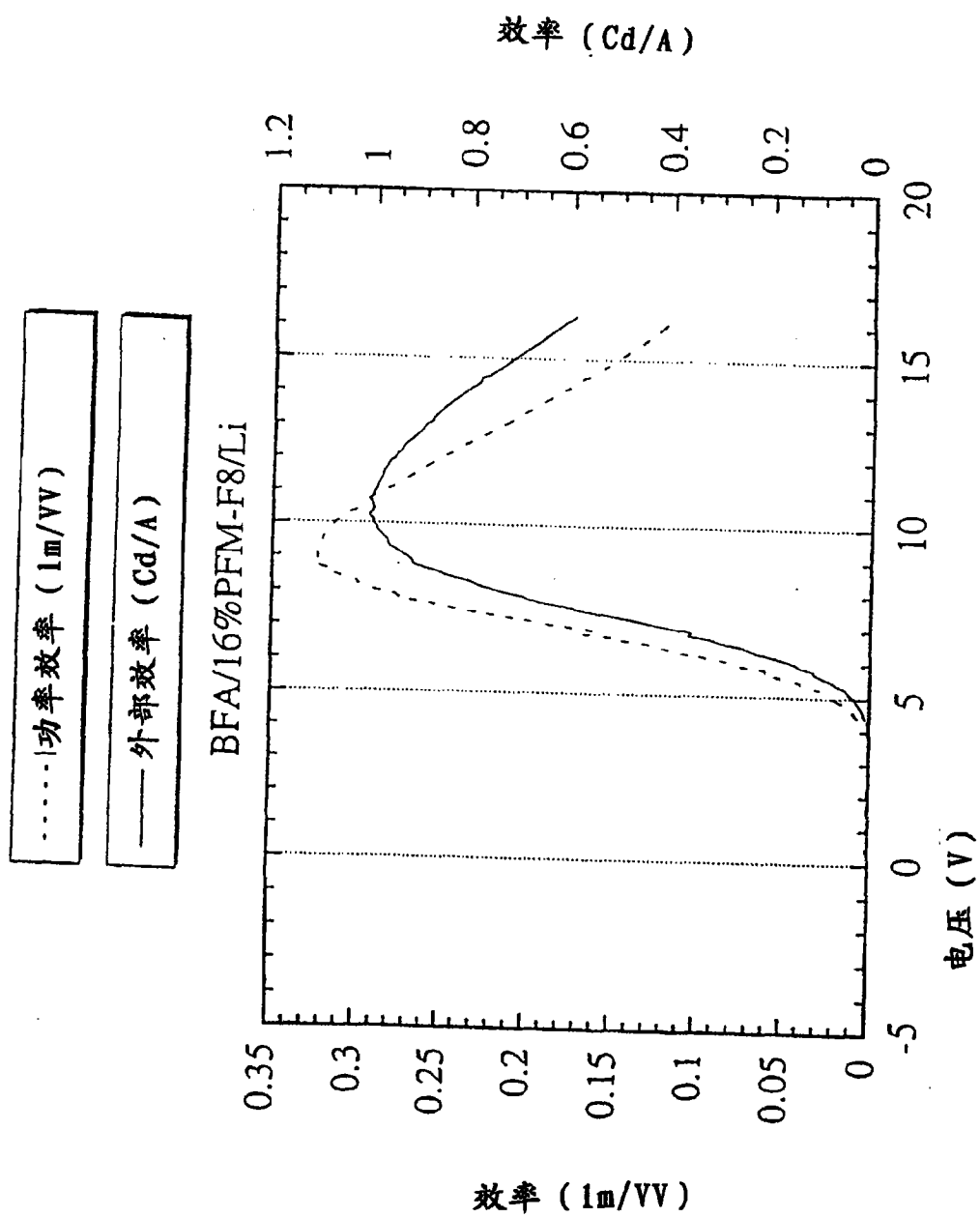


图 7

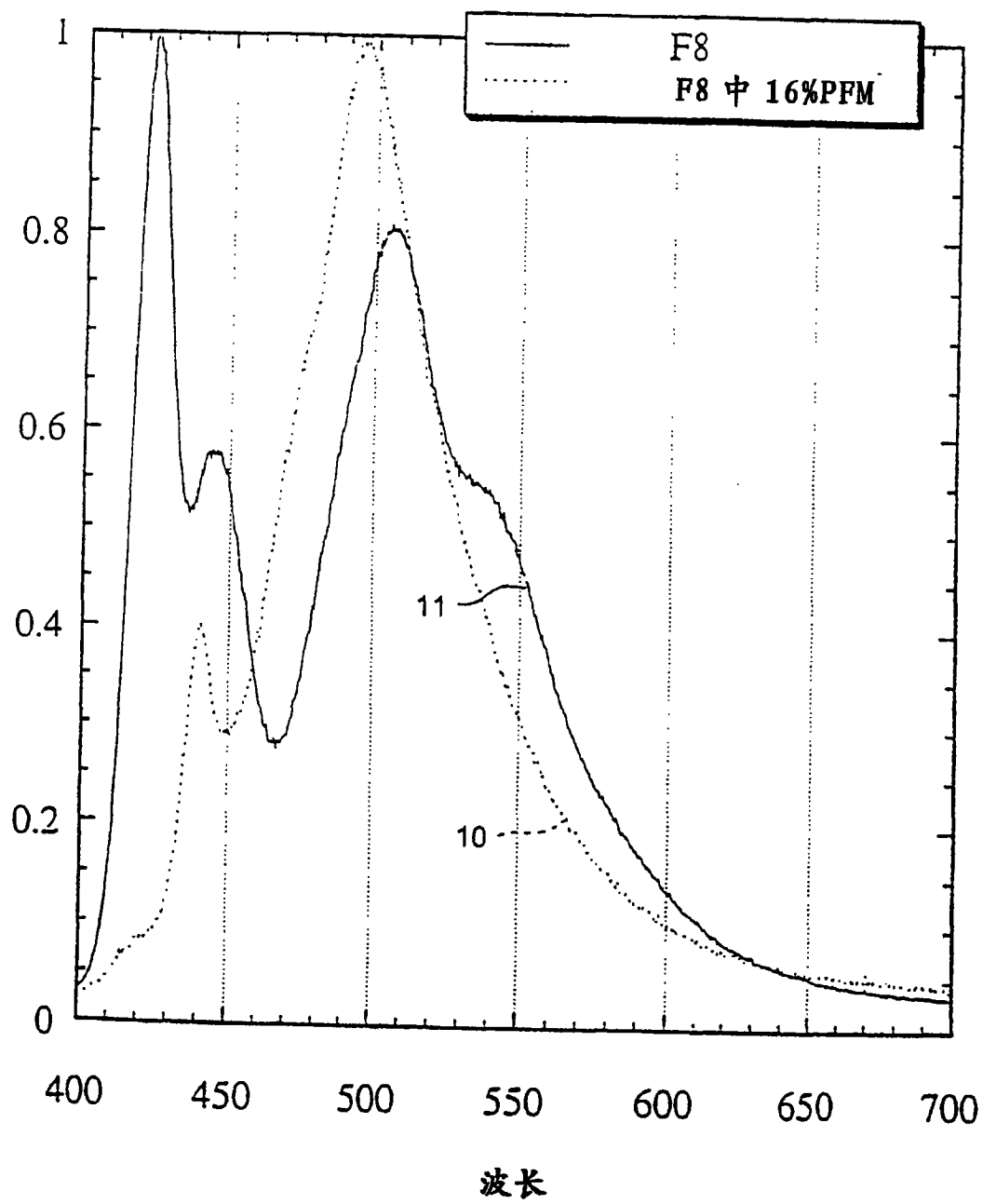


图 8

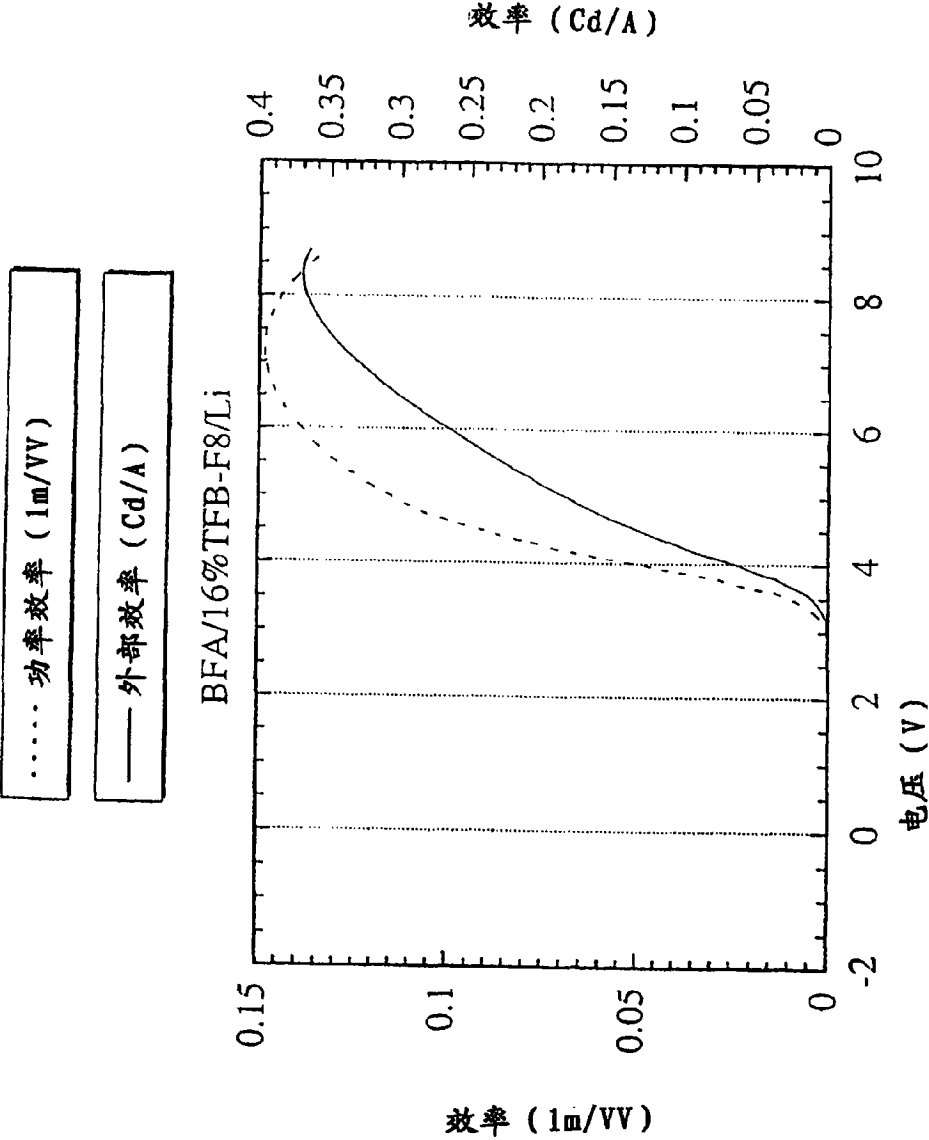


图 10

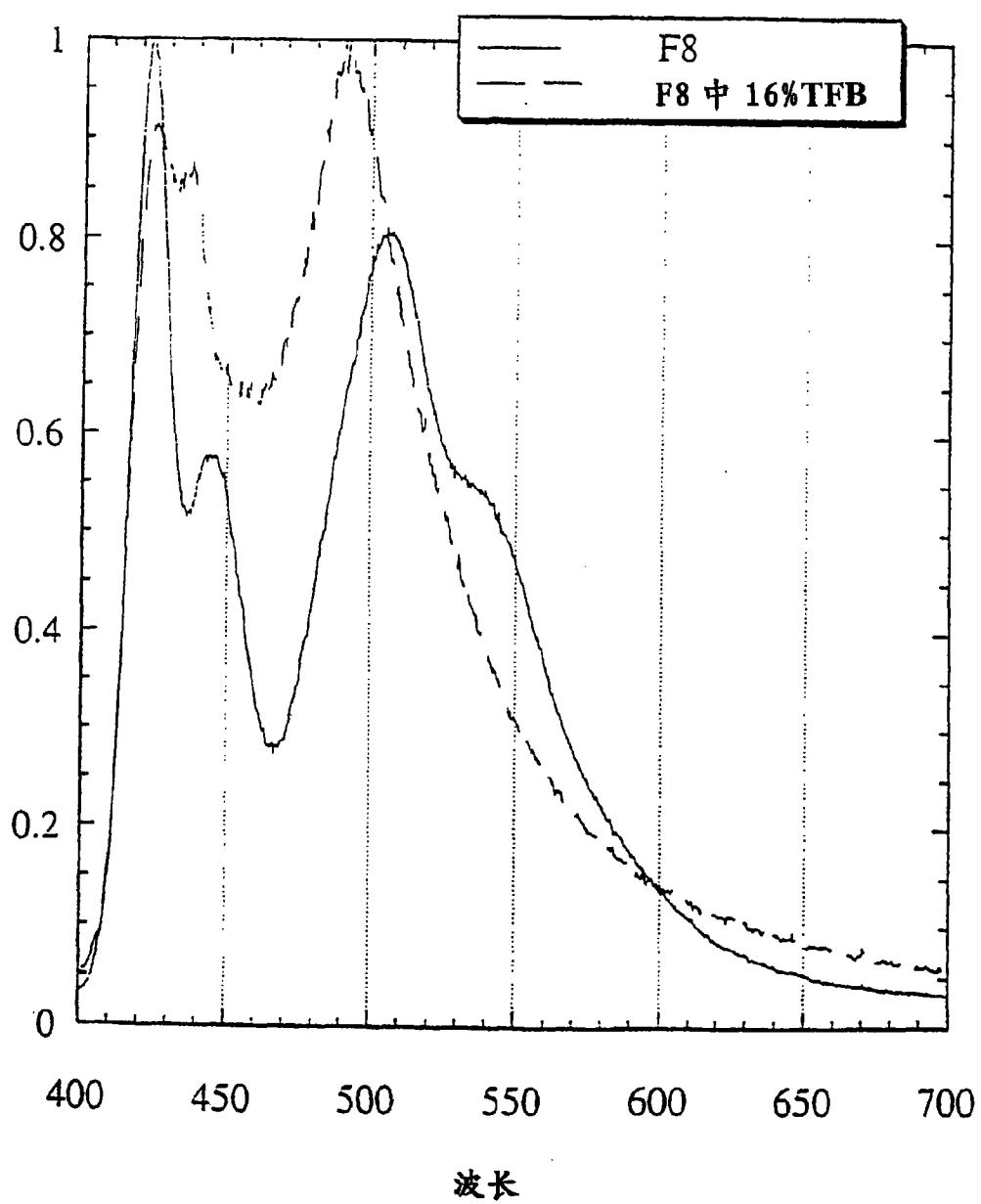


图 11

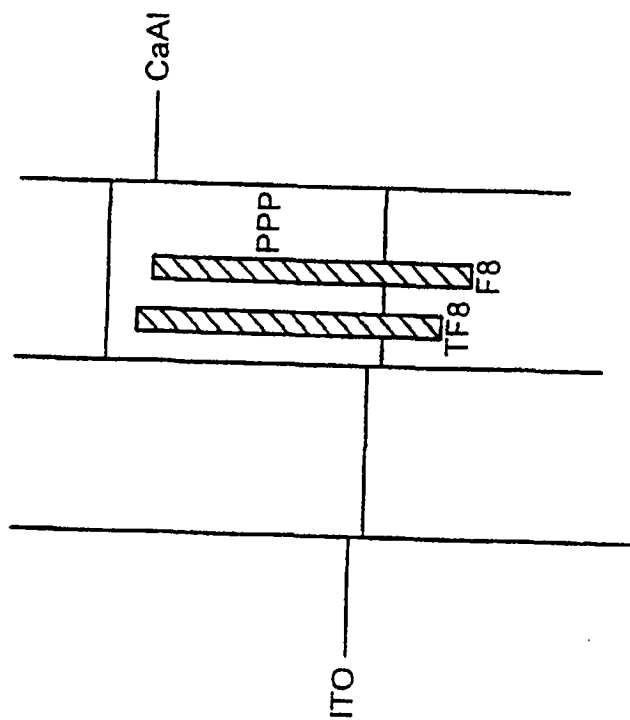


图 21

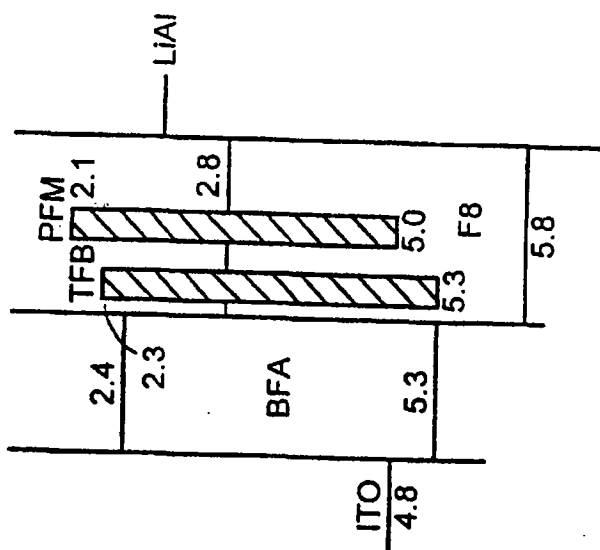


图 12

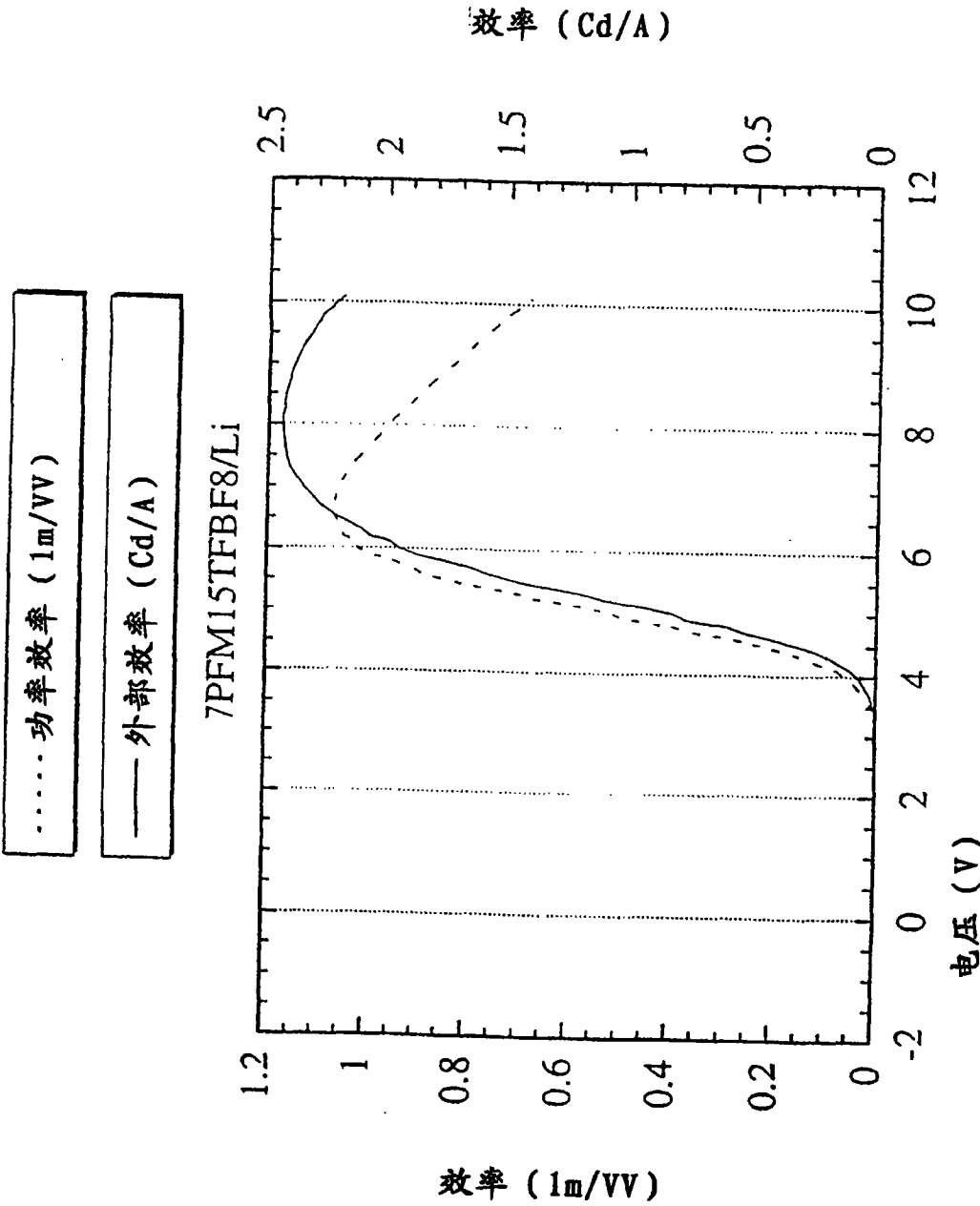


图 13

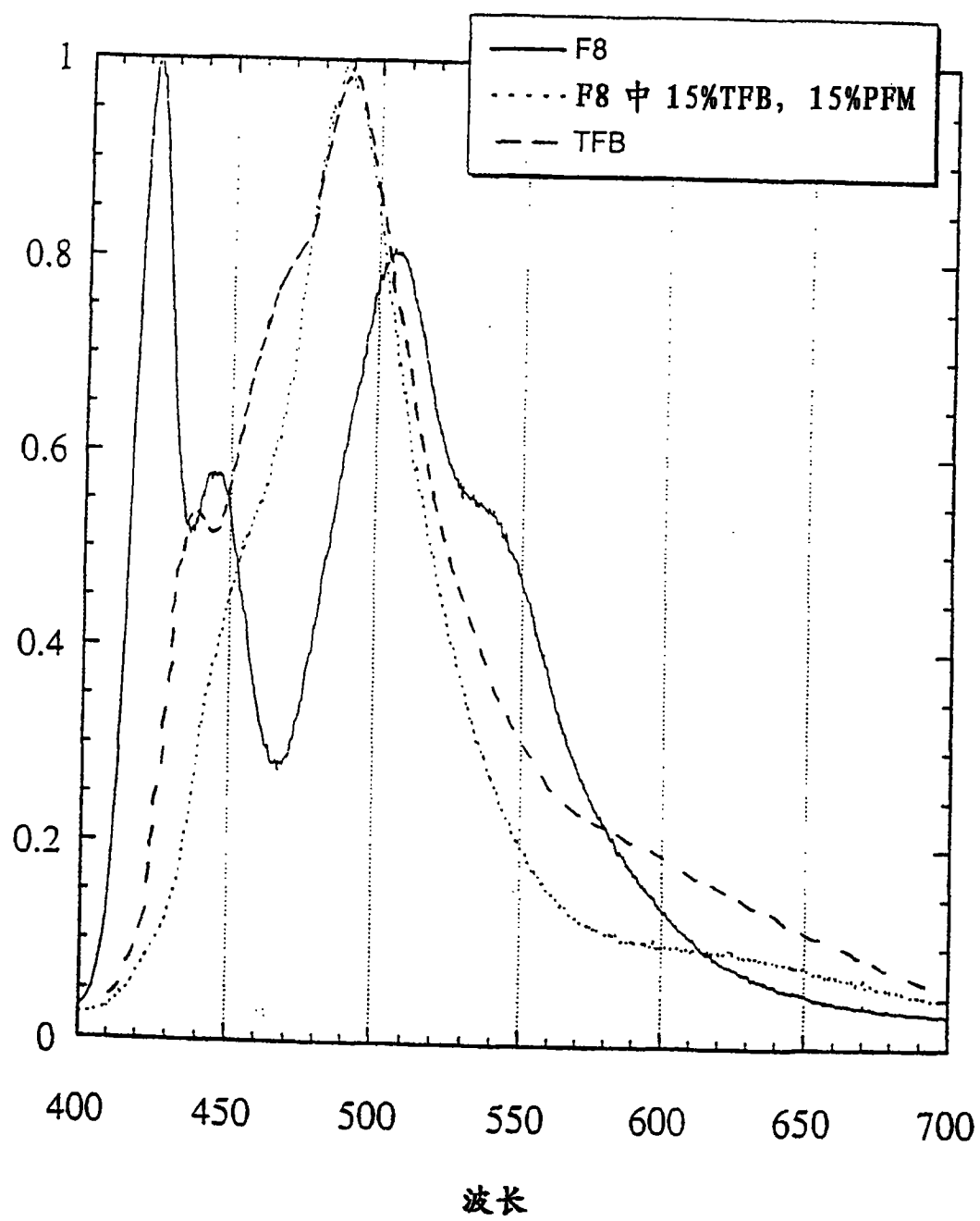
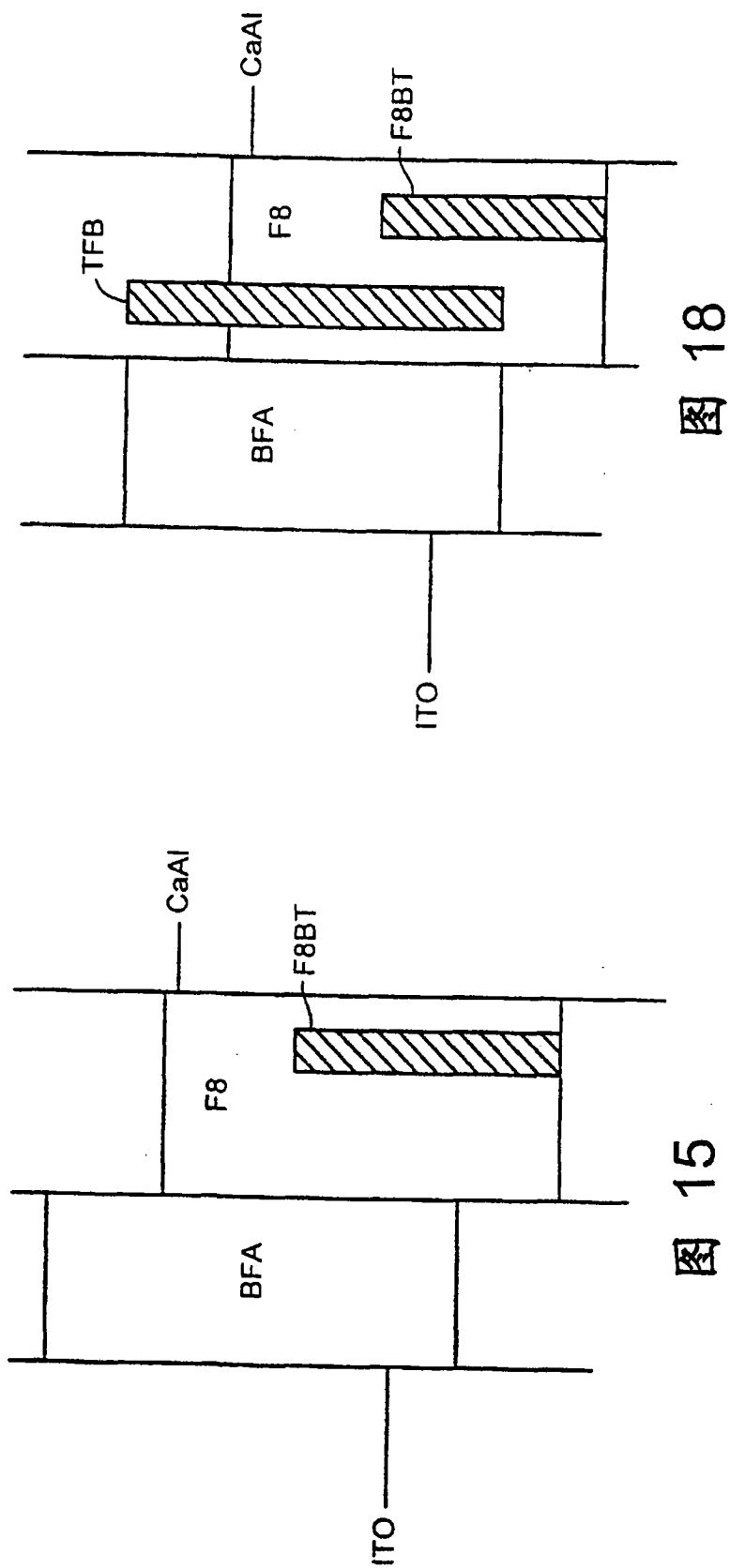


图 14



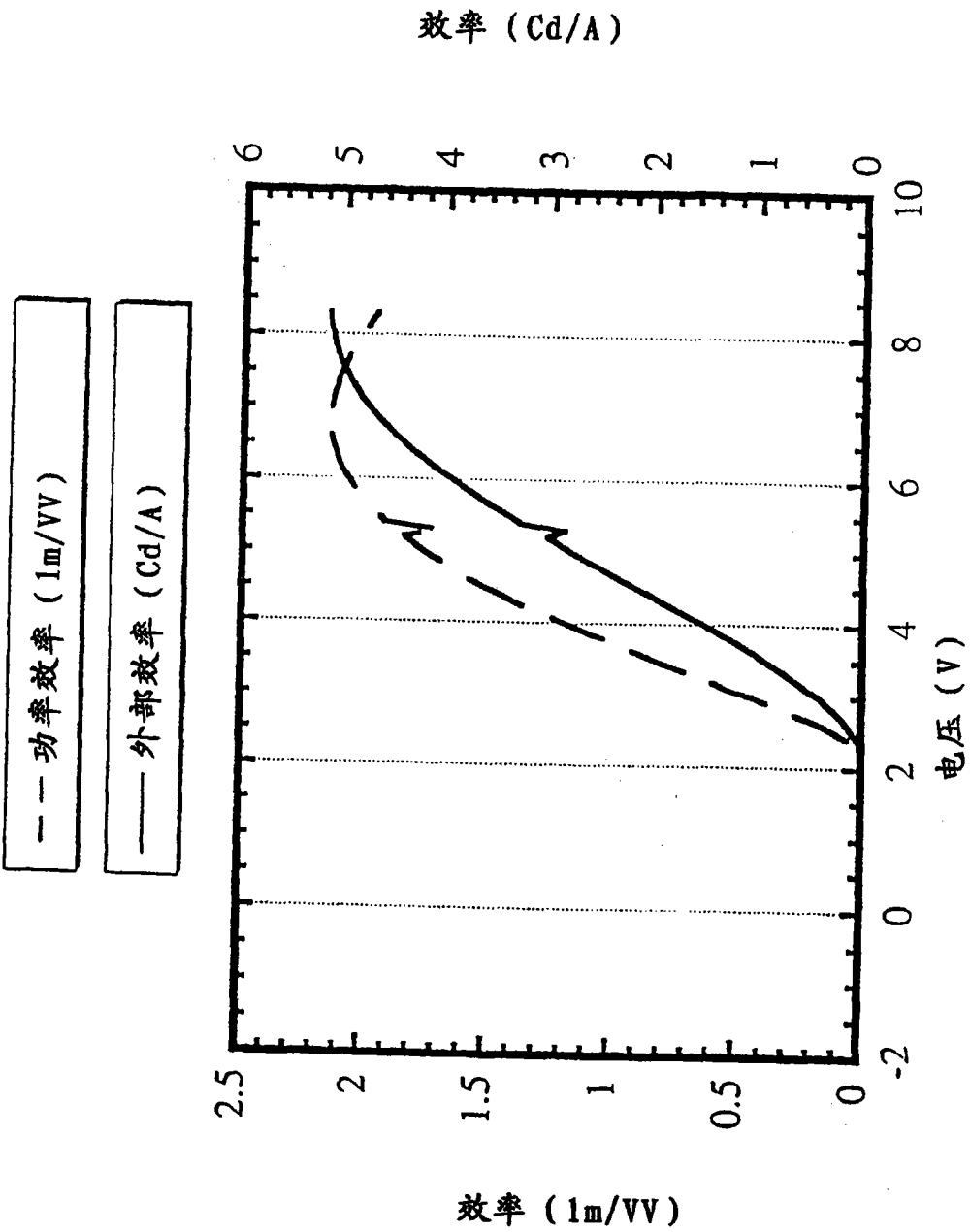


图 16

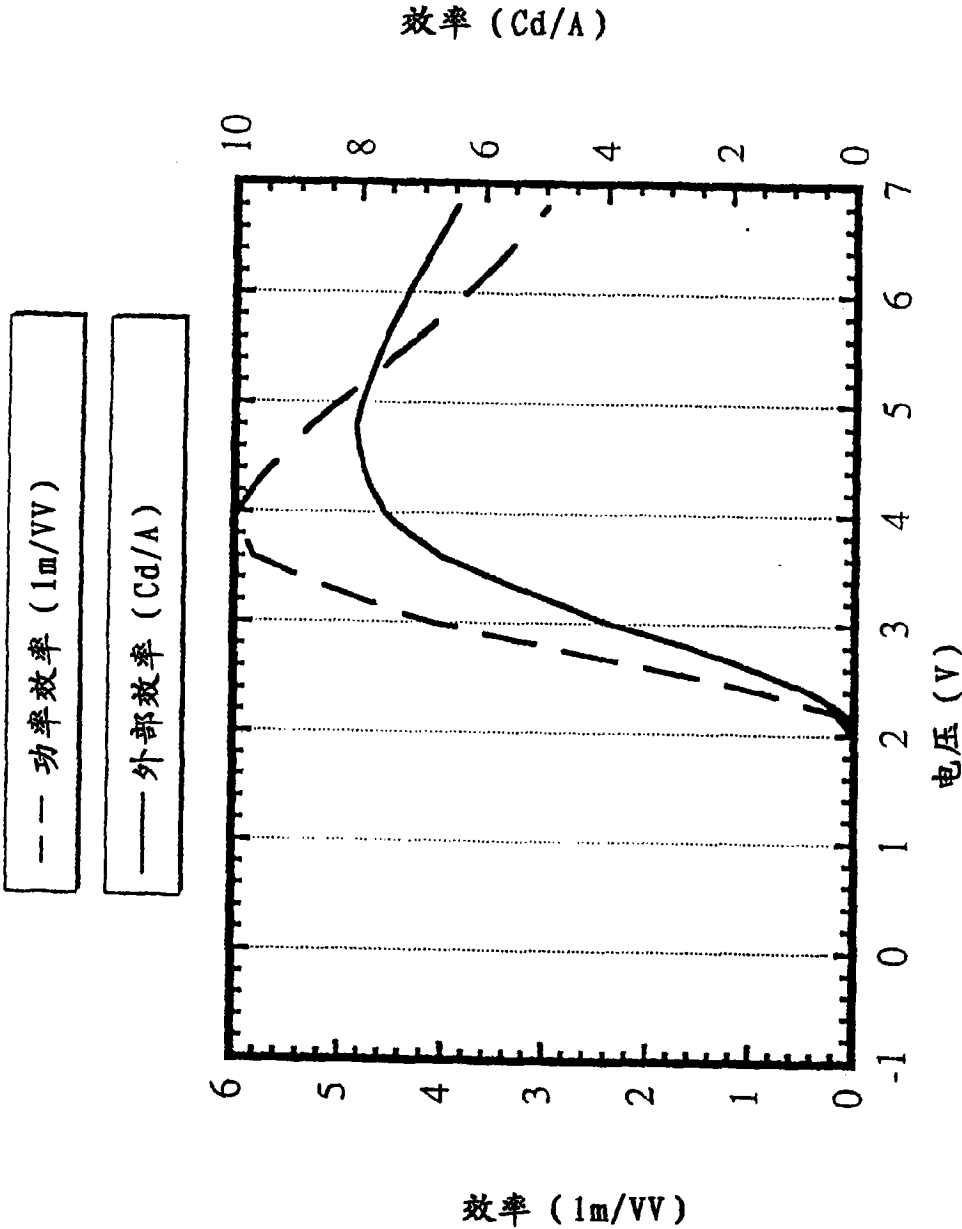


图 17

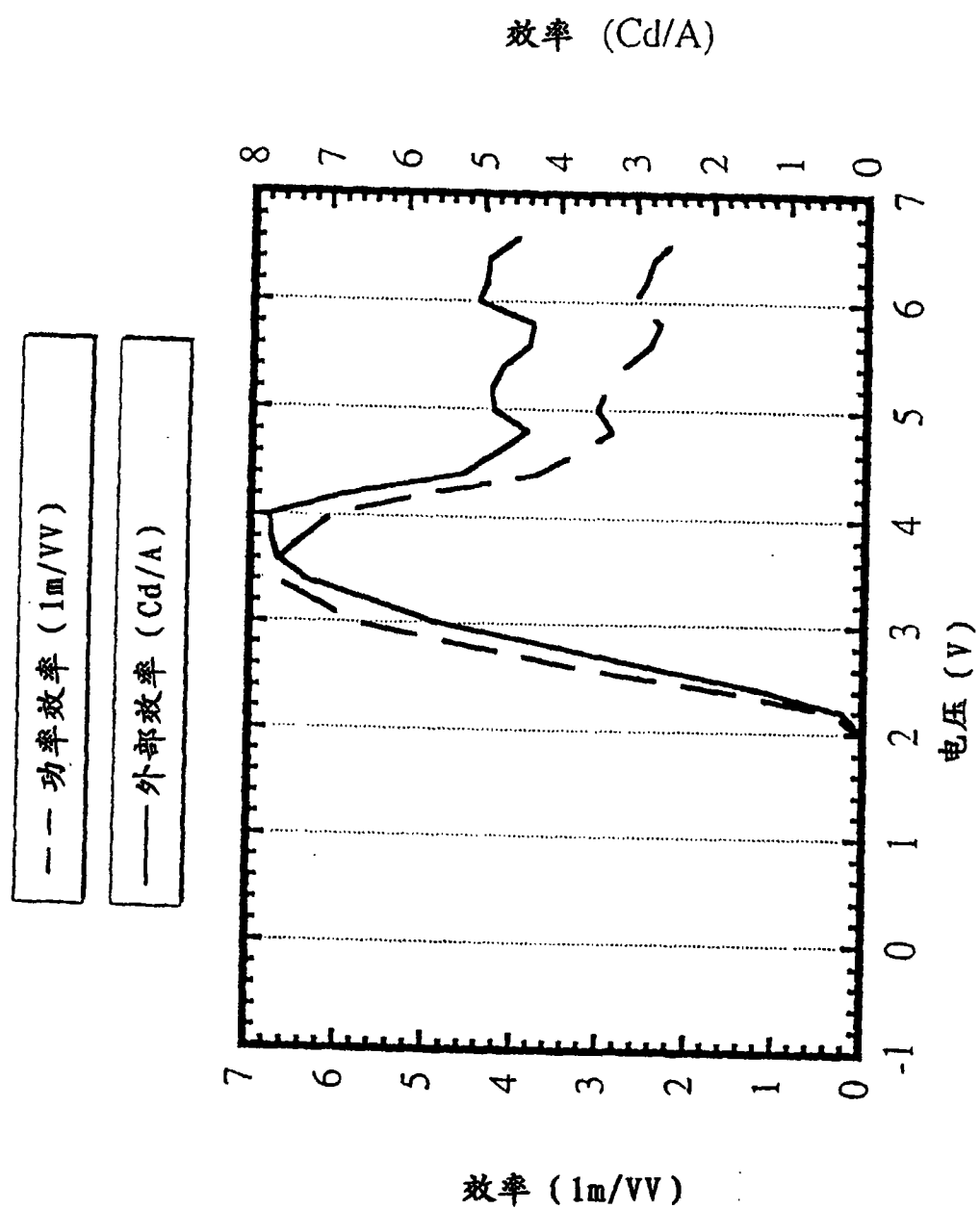


图 19

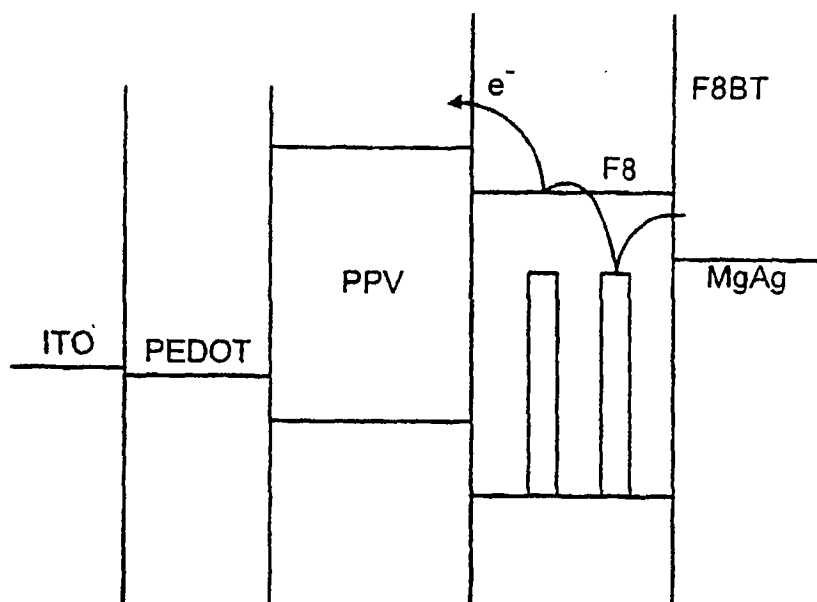


图 20

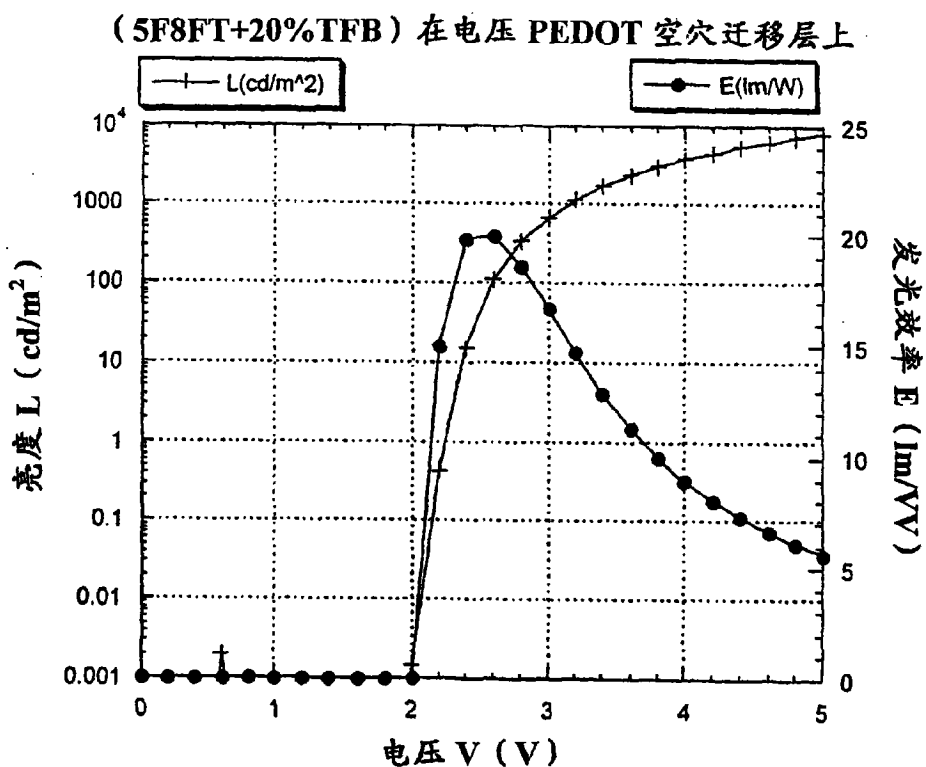
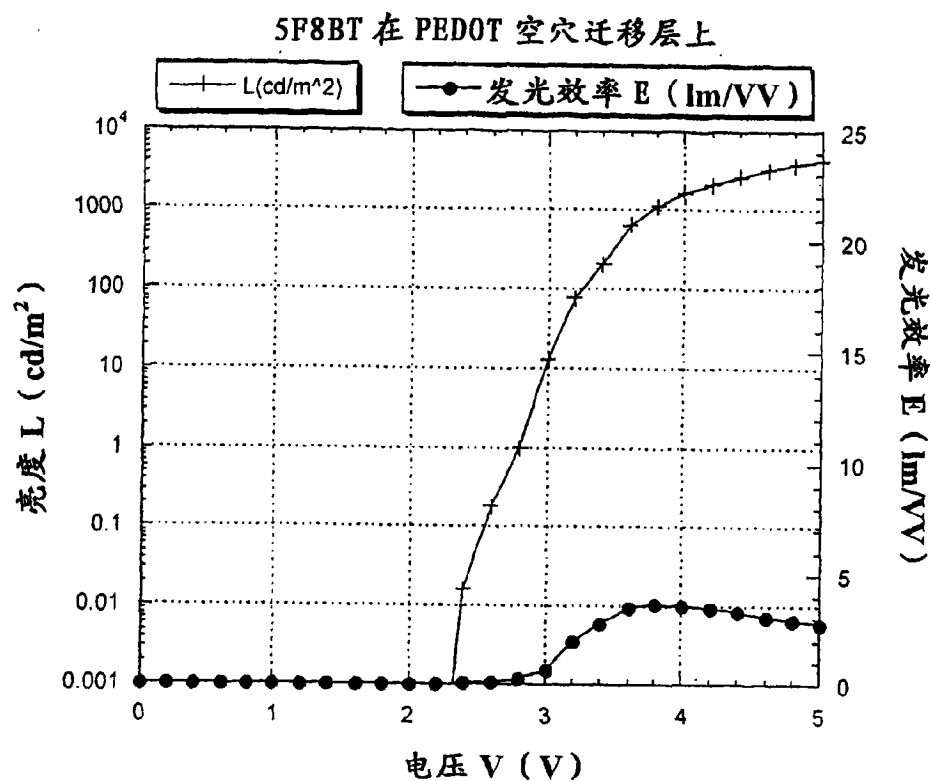


图 22

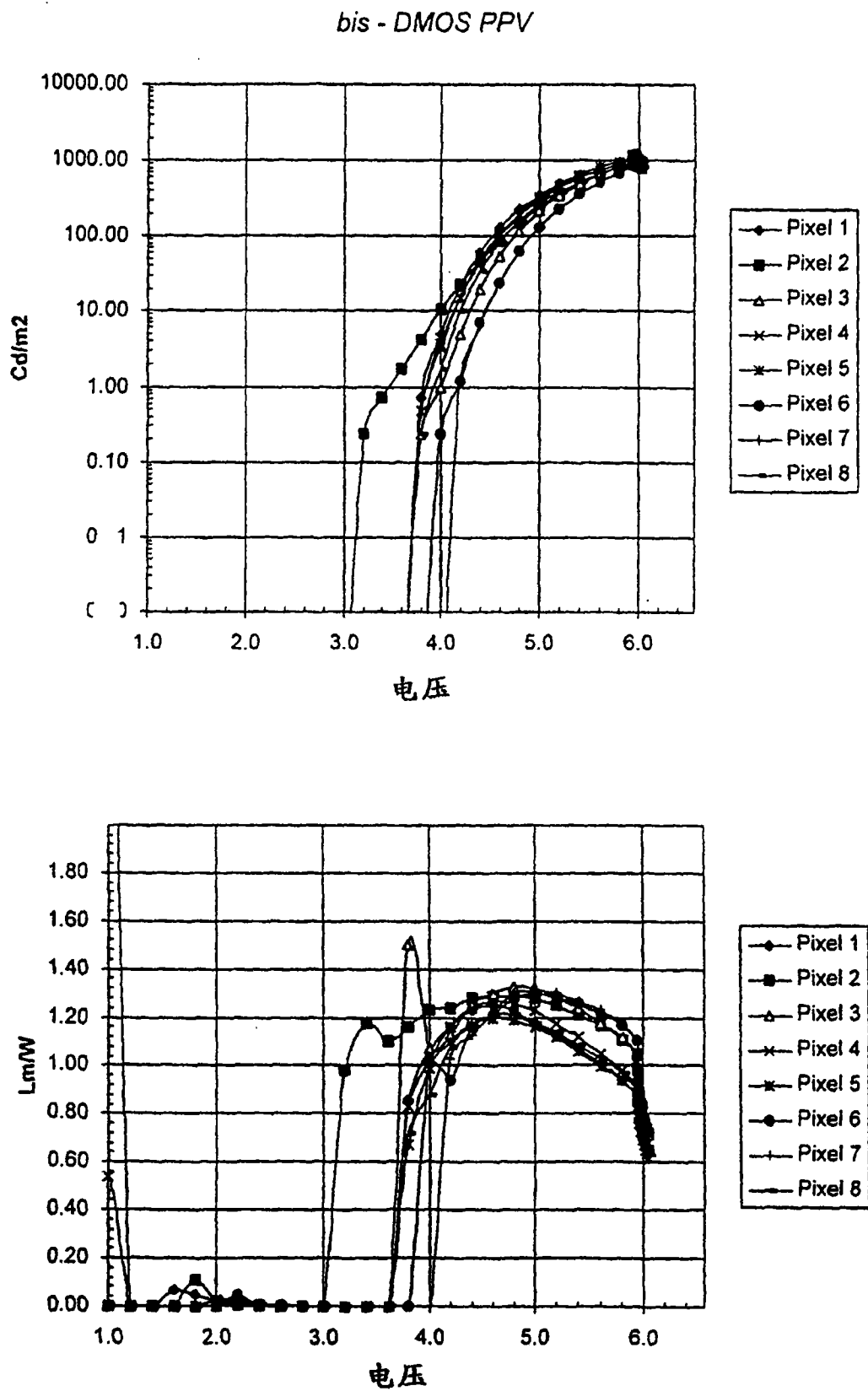


图 23

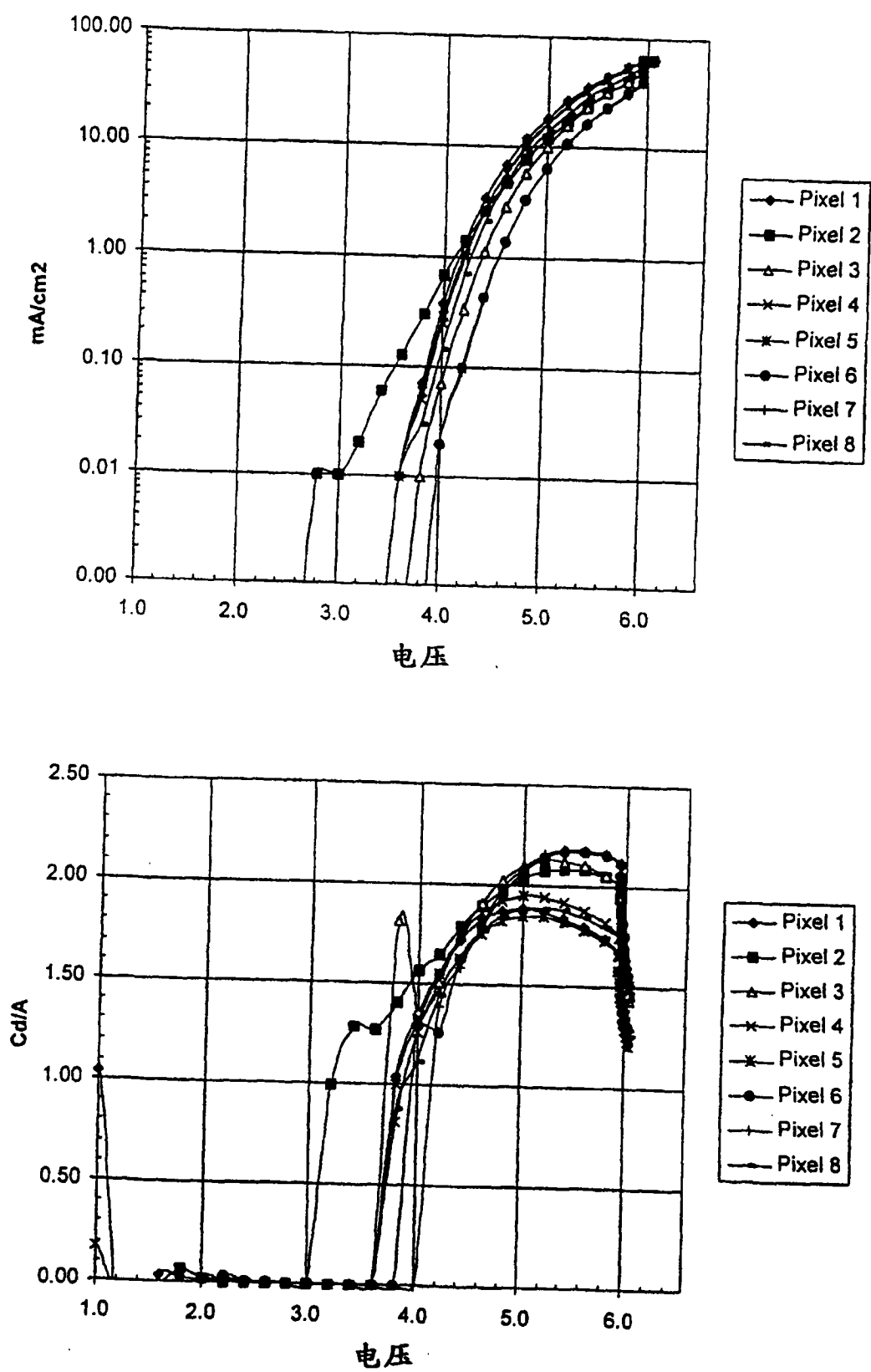


图 23

CONTD

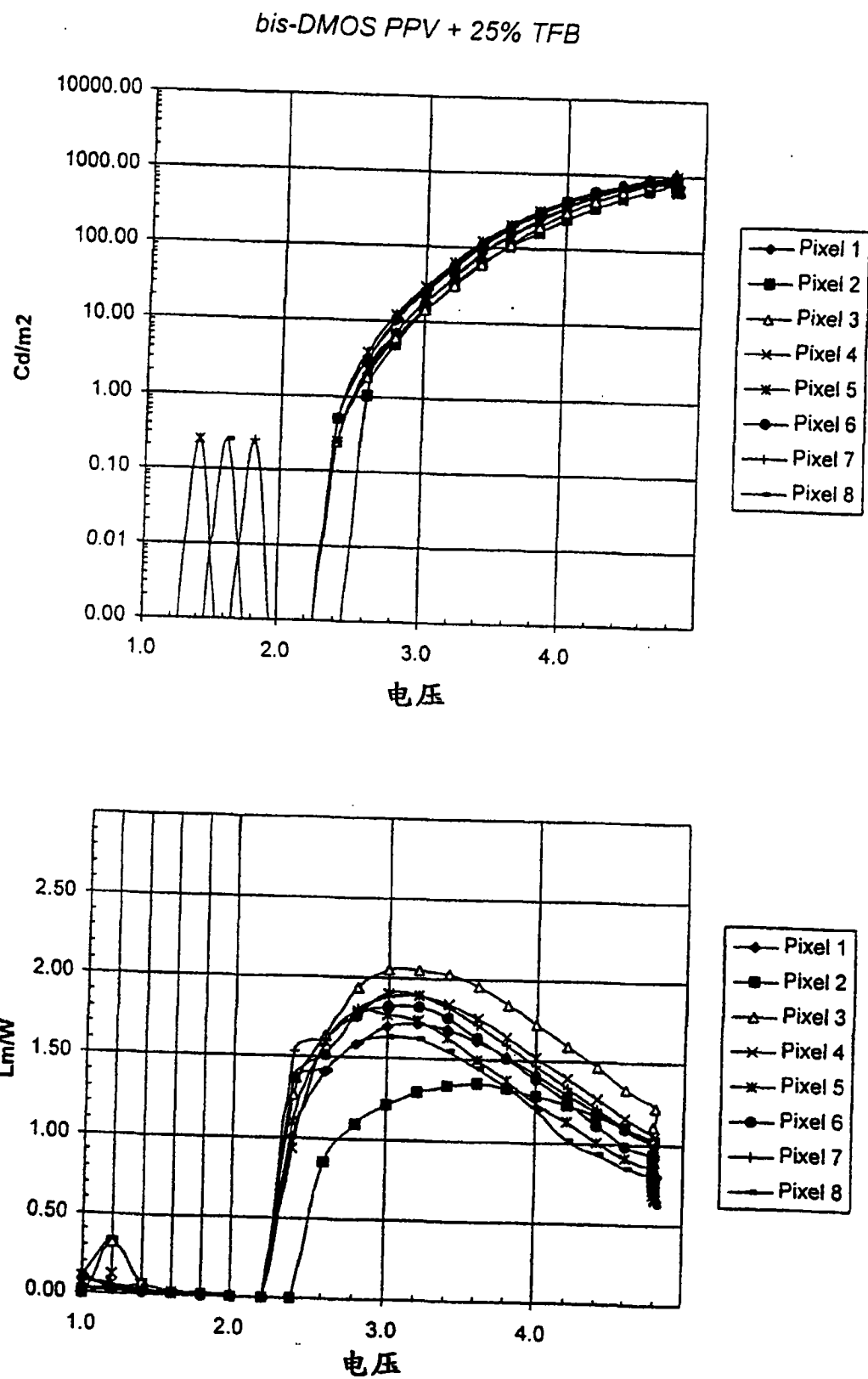


图 24

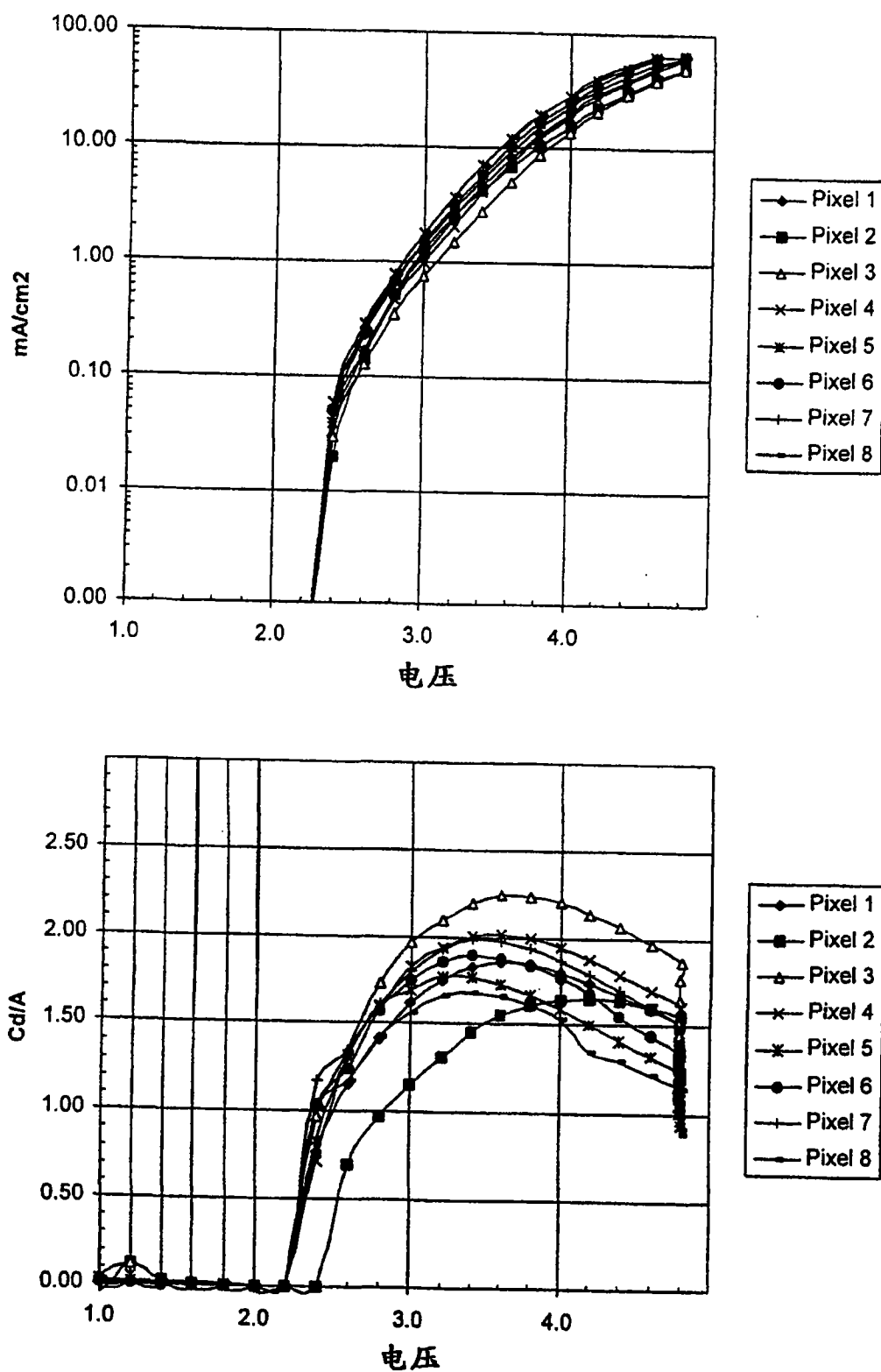
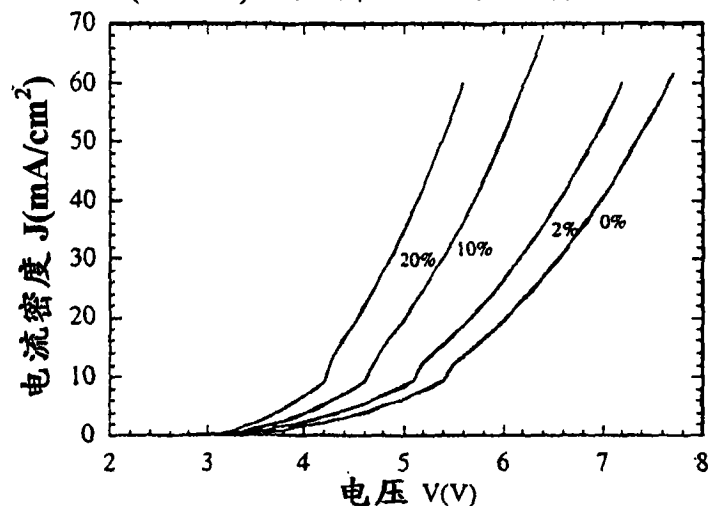


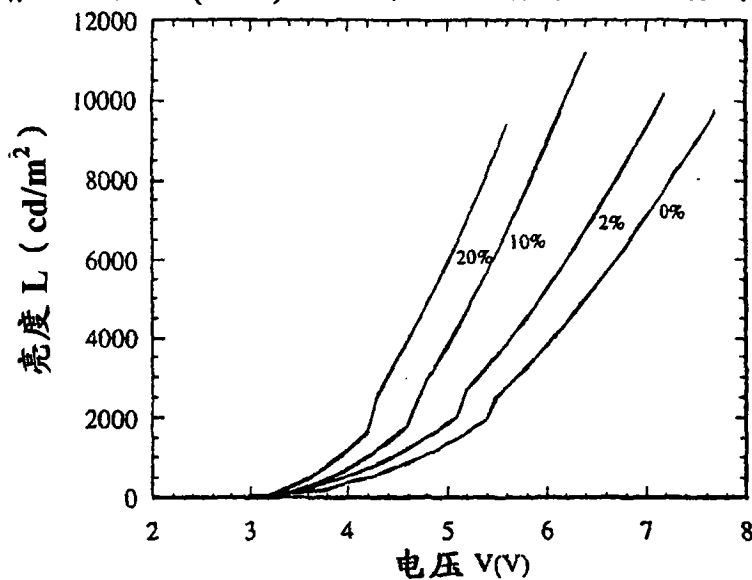
图 24

CONTD

具有 TFB 添加物(0—20%)的可溶解 PPVA 的电流密度与电压关系曲线



具有 TFB 添加物(0—20%)的可溶解 PPVA 的亮度与电压的关系曲线



具有 TFB 添加物(0—20%)的可溶解 PPVA 在固定电压下的亮度

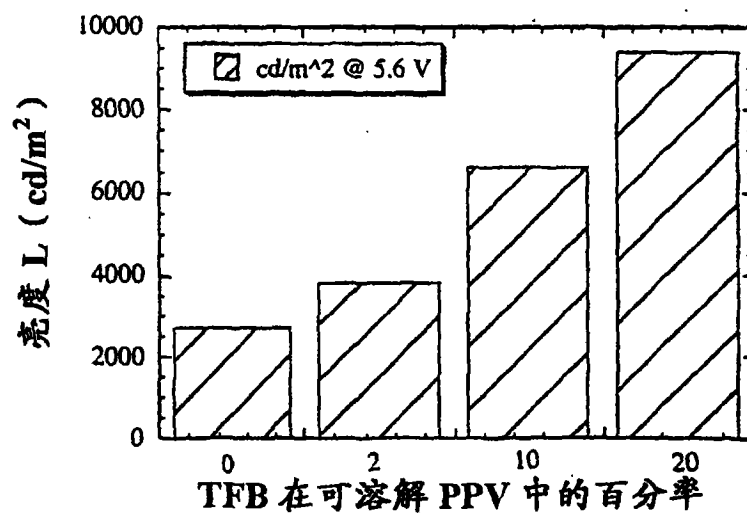


图 25

5F8BT + 30% TPD polymer

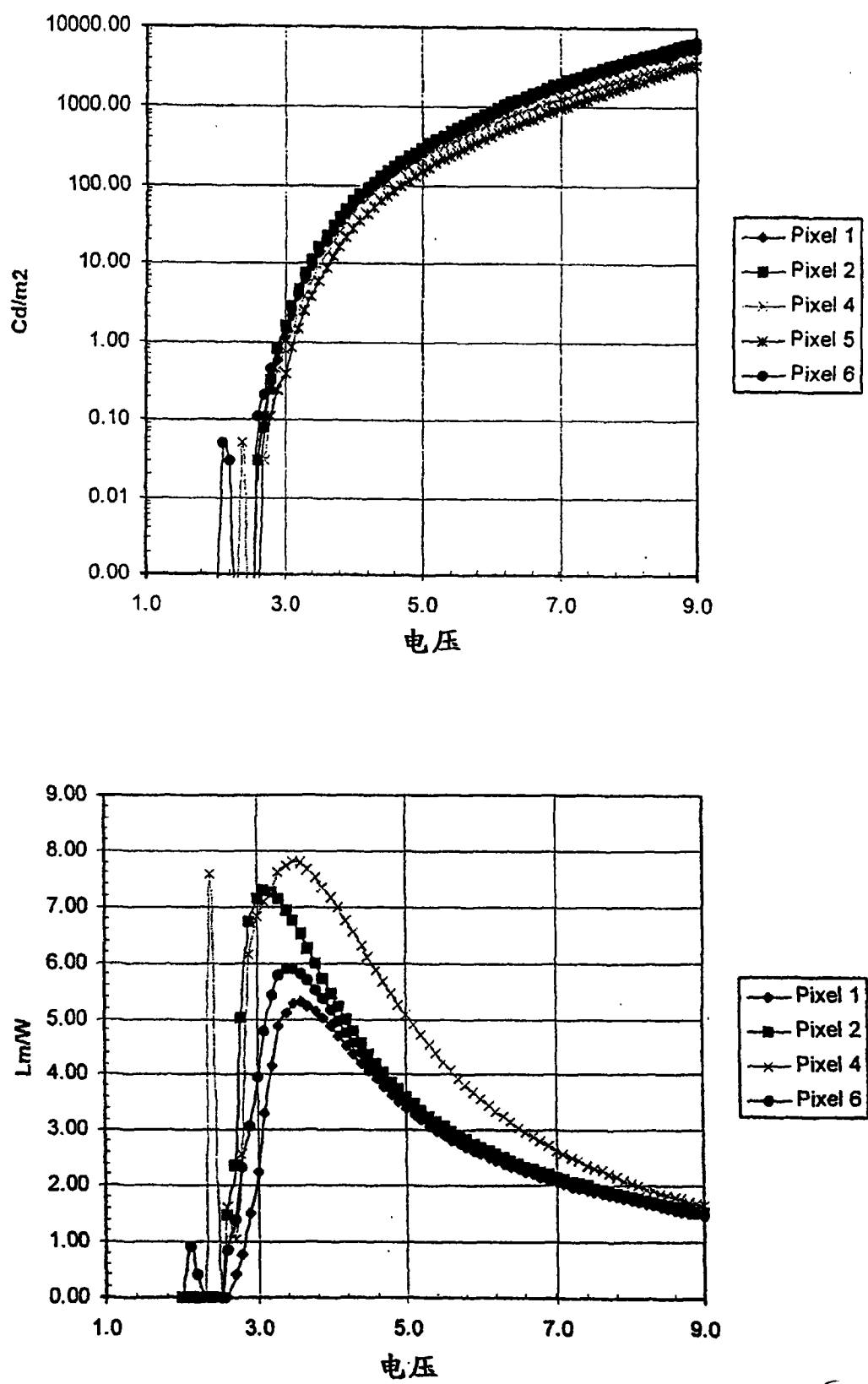


图 26

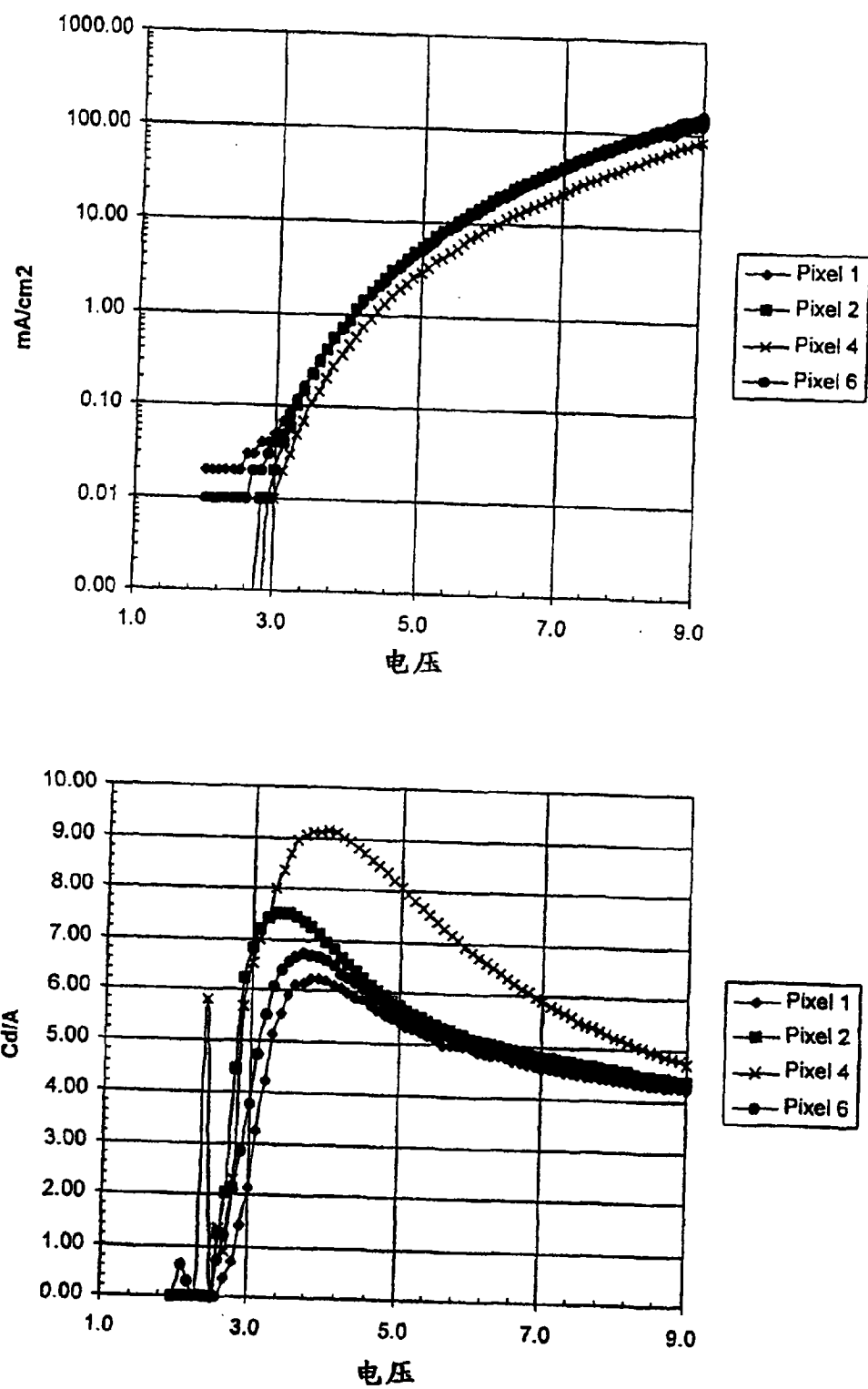


图 26

CONTD

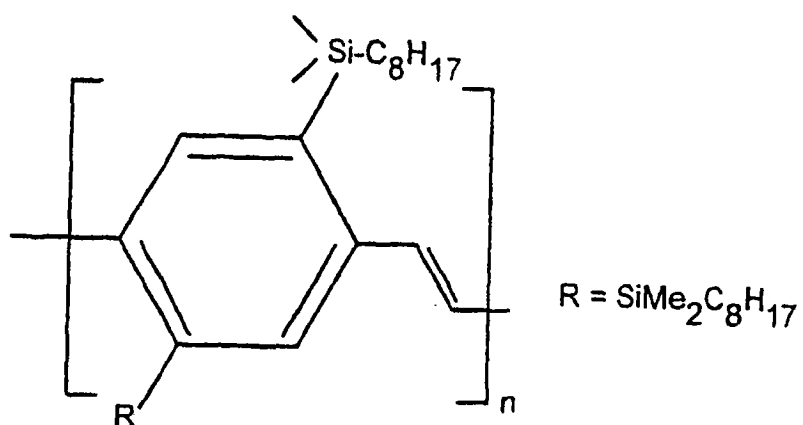


图 27

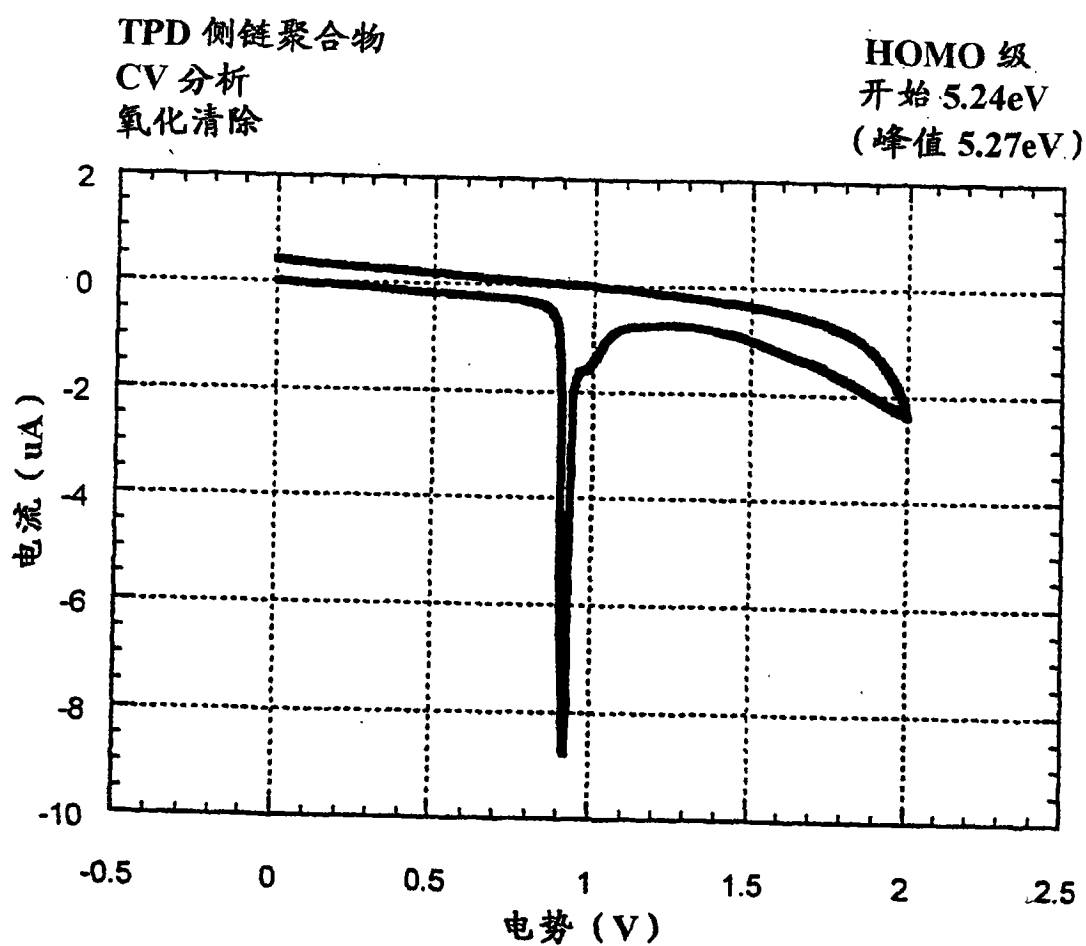


图 29

PEDOT 和发射层之间有薄 TFB 层的
器件的亮度与电压关系曲线

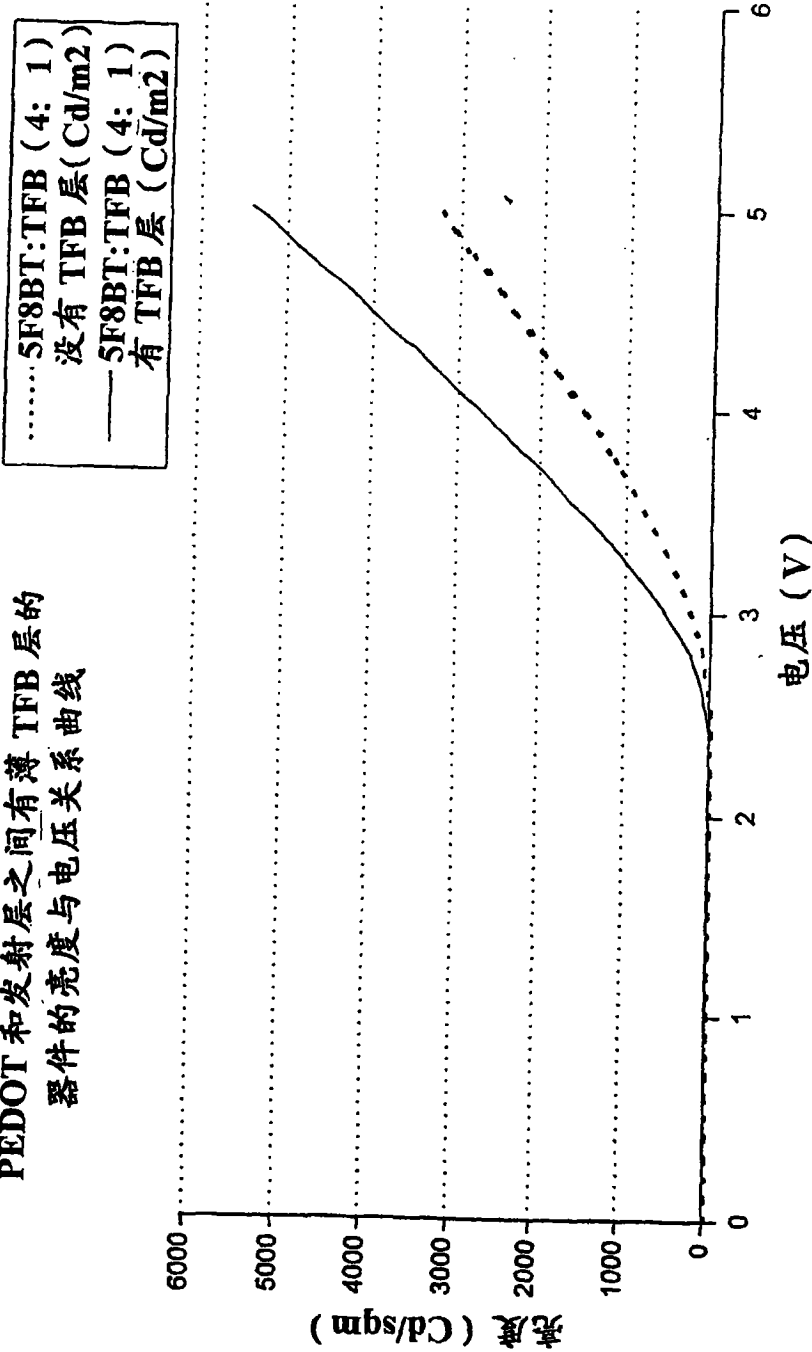


图 28