

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480027838.4

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100468816C

[22] 申请日 2004.9.13

[21] 申请号 200480027838.4

[30] 优先权

[32] 2003.9.24 [33] US [31] 10/669,451

[86] 国际申请 PCT/US2004/029593 2004.9.13

[87] 国际公布 WO2005/038941 英 2005.4.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.24

[73] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 L·-S·廖 K·P·克卢贝克

[56] 参考文献

US6566807B1 2003.5.20

EP0532798A1 1993.3.24

US2002/0008233A1 2002.1.24

CN1362746A 2002.8.7

审查员 王 翠

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘 健 段晓玲

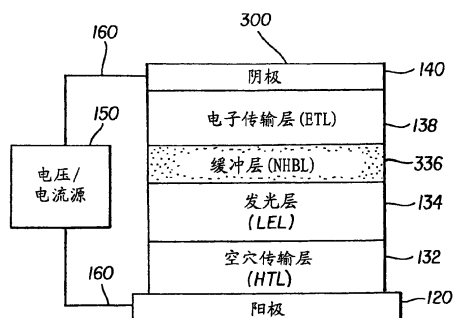
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 7 页

[54] 发明名称

具有非空穴阻挡缓冲层的 OLED

[57] 摘要

有机电致发光器件，包括：阳极；设置在所述阳极上的空穴传输层；设置在所述空穴传输层上的发光层，用以响应空穴-电子复合而发蓝光，其中所述发光层包括至少一种基质材料和至少一种掺杂材料；和所述发光层接触形成的非空穴阻挡缓冲层，其中所述非空穴阻挡缓冲层具有和所述发光层的基质材料之一基本相同的电离电位和相同的电子亲和势；设置在所述非空穴阻挡缓冲层上的电子传输层；设置在所述电子传输层上的阴极。



1. 有机电致发光器件, 包括:
 - a) 阳极;
 - b) 设置在所述阳极上的空穴传输层;
 - c) 设置在所述空穴传输层上的发光层, 用以响应空穴-电子复合而发蓝光, 其中所述发光层包括至少一种基质材料和至少一种掺杂材料;
 - d) 和所述发光层接触形成的非空穴阻挡缓冲层, 其中所述非空穴阻挡缓冲层具有和所述发光层的基质材料之一基本相同的电离电位和相同的电子亲合势;
 - e) 设置在所述非空穴阻挡缓冲层上的电子传输层; 和
 - f) 设置在所述电子传输层上的阴极。
2. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述发光层的所述基质材料的电子能带隙大于 2.9eV。
3. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中从所述发光层中发射的波长短于 490nm。
4. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述非空穴阻挡缓冲层的电子能带隙高于 2.9eV。
5. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述发光层的厚度范围为 5nm - 30nm。
6. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述非空穴阻挡缓冲层的厚度范围是 5nm - 30nm。
7. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述非空穴阻挡缓冲层的厚度范围是 5nm - 20nm。
8. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述发光层的所述基质材料包括蒹衍生物。
9. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述非空穴阻挡缓冲层包括选自蒹衍生物的材料。
10. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述非空穴阻挡缓冲层包括选自发蓝光的金属螯合 8-羟基喹啉化合物的材料。

具有非空穴阻挡缓冲层的 OLED

技术领域

本发明涉及改善有机电致发光 (EL) 器件的性能。具体而言, 本发明涉及改善蓝色 EL 器件的性能。

发明背景

有机电致发光 (EL) 器件或有机发光器件 (OLED) 是发光以响应所施加的电势的电子器件。OLED 的结构包括按次序排列的阳极、有机 EL 介质和阴极。设置在阳极和阴极之间的有机 EL 介质通常包括有机空穴传输层 (HTL) 和有机电子传输层 (ETL)。空穴和电子在 HTL/ETL 的界面附近复合并发光。Tang 等在“有机电致发光二极管”, *Applied Physics Letters*, 51, 913 (1987) 和共同受让的美国专利 No.4769292 中明确给出了采用这种层结构的高效率 OLED。从那时起, 公布了众多具有可替换层结构的 OLED。例如, 有在 HTL 和 ETL 之间包括有机发光层 (LEL) 的三层 OLED, 比如 Adachi 等在“具有三层结构的有机膜中的电致发光”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 27, L269 (1988) 以及 Tang 等在“掺杂的有机薄膜的电致发光”, *Journal of Applied Physics*, 65, 3610 (1989) 中所公开的那样。LEL 通常由掺杂了客体材料的基质材料构成。这些三层结构记为 HTL/LEL/ETL。而且, 有在器件中含有另外的功能层, 比如空穴注入层 (HIL)、和/或电子注入层 (EIL)、和/或电子阻挡层 (EBL)、和/或空穴阻挡层 (HBL) 的其它多层 OLED。同时, 也合成了许多不同类型的 EL 材料并在 OLED 中得以使用。这些新结构和新材料进一步改善了器件性能。

在全色 OLED 显示中, 至少有三种原色发射, 即, 红色、绿色和蓝色发射。目前, 红色和绿色 OLED 的性能好于蓝色 OLED。在蓝色 OLED 中, 难以同时实现高的发光效率和好的操作寿命。所以, 改善蓝色 OLED 的性能将对全色 OLED 显示的应用有很大的影响。有多种方式来通过选择材料、改变器件结构等改善蓝色 OLED 的性能。例如, Shi 等在“用于稳定的发蓝光有机电致发光器件的蒹衍生物”, *Applied Physics Letters*, 80, 3201 (2002) 和 Hosokawa 等在美国专

利申请 2003/0077480 A1 中, 都通过选择适当的材料实现了对蓝色发射的操作稳定性的改进。其它改进蓝色 OLED 性能的新方法肯定是要的。

图 1A 中示出了常规的蓝色 OLED, 比如它采用了称作 TBADN: TBP 的掺杂有 2,5,8,11-四叔丁基苊 (TBP) 的 2-(1,1-二甲基乙基)-9,10-双(2-萘基)蒽 (TBADN) 作为 LEL, 其中所示 OLED 100 包括阳极 120、HTL 132、LEL 134、ETL 138 和阴极 140。所述器件通过电导体 160 从外部连接到电压/电流源 150 上。图 1B 给出了图 1A 中的 OLED 100 的相应能带图 (在平带情况下)。LEL134 中的点线是掺杂材料的电子能级。在图 1B 中, ETL 138 的电离电位 (I_p (ETL)) 等于或小于 LEL 134 的电离电位 (I_p (LEL)), ETL 138 的电子能带隙 (E_g (ETL)) 比 LEL 134 的发射性掺杂材料的 (E_g (掺杂材料)) 窄。这是采用三(8-羟基喹啉)铝 (Alq) 作为 ETL 138 的情况。由于在这种情况下 E_g (ETL) 比 E_g (掺杂材料) 窄, 所以在 LEL 134 中形成的一些激发子可以扩散到 ETL 138 中以从该 ETL 138 中产生绿色发射, 导致器件发射颜色不纯。另外, 由于在 LEL/ETL 界面上没有能量壁垒阻碍空穴移动到 ETL 138 里, 所以在 LEL 134 中的空穴-电子复合率相对较低, 从而导致发光效率低。

上述电子能带隙 (E_g) 是薄膜的电离电位 (I_p) 和电子亲和势 (E_a) 之间的能差, 或者薄膜的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 的能差。实际上, 有机薄膜的 E_g 可以采用薄膜的光能带隙, 并且可以通过从薄膜的 I_p 中减去 E_g 计算有机薄膜的 E_a 。有机薄膜的 I_p 可以通过紫外光电分光测量, 而有机薄膜的 E_g 可以采用紫外-可见吸收分光测量。

图 1C 示出了图 1A 的 OLED 的另一个相应能带图, 其中 ETL 138 的 I_p (ETL) 大于 I_p (LEL) 并且 E_g (ETL) 等于或宽于 E_g (掺杂材料)。这是采用宽带隙材料, 比如 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (Bphen) 或者 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (BCP) 作为 ETL 138 的情况。在这种情况下, 可以实现纯蓝色发射。但是, 我们发现, 虽然 LEL/ETL 界面处的能垒可以阻碍空穴移入 ETL 138 中以及提高发光效率, 但是在该界面处积累的空穴和电子缩短了操作寿命。为了获得纯色发射, Toguchi 等在美国专利 No.6565993 B2 中在 LEL 和 ETL

之间插入了中间层，满足关系 $I_p(\text{LEL}) < I_p(\text{IML}) < I_p(\text{ETL})$ 。尽管在该专利中没有验证寿命数据，但是我们相信在 LEL/IML 界面处的能垒能降低寿命。

在有些情况下，例如，Fujita 等在美国专利 No.6566807 B1 中公开的那样，在 LEL 和 ETL 之间可以插入具有大于 $I_p(\text{LEL})$ 的电离电位 ($I_p(\text{HBL})$) 和大于 E_g (掺杂材料) 的电子能带隙 ($E_g(\text{HBL})$) 的 HBL，以防空穴逃逸到 ETL 中，并增加空穴-电子复合率 (如果 $I_p(\text{HBL}) = I_p(\text{LEL})$ ，则不可能会出现明显的空穴阻挡效应)。在图 2A 中示出了这种结构，其中 OLED 200 比图 1A 中的 OLED 100 多一层，即，HBL 236。根据图 2B 所示的能带图，空穴能够积累在 LEL/HBL 的界面上以提高发光效率。在这种情况下，在 LEL 中形成并扩散到 HBL 中的激发子，不会导致 HBL 中出现不纯色发射，无论 $I_p(\text{ETL})$ 是否小于、等于或大于 $I_p(\text{LEL})$ 。但是，和具有图 1C 的能带图的 OLED 100 相似，具有空穴阻挡层的蓝色 OLED 寿命也缩短了。

发明概述

所以，本发明的目标是改善蓝色 OLED 的性能。

本发明的另一目标是改善全色 OLED 显示器的整体性能。

这些目标由包括下列的有机电致发光器件得以实现：

- a) 阳极；
- b) 设置在所述阳极上的空穴传输层；
- c) 设置在所述空穴传输层上的发光层，用以响应空穴-电子复合而发蓝光，其中所述发光层包括至少一种基质材料和至少一种掺杂材料；
- d) 和所述发光层接触形成的非空穴阻挡缓冲层，其中所述非空穴阻挡缓冲层具有和所述发光层的基质材料之一基本相同的电离电位和相同的电子亲和势；
- e) 设置在所述非空穴阻挡缓冲层上的电子传输层；和
- f) 设置在所述电子传输层上的阴极。

本发明利用了非空穴阻挡缓冲层 (NHBL)，其中所述非空穴阻挡缓冲层具有和所述发光层的基质材料之一基本相同的电离电位和相同的电子亲和势。通过这种排列，蓝色 OLED 和常规蓝色 OLED 相比，

可以具有较低的驱动电压、较高的发光效率和得到改善的色品，同时不会损坏操作稳定性。

附图简述

图 1A 示出了现有技术 OLED 的截面图；

图 1B 示出了图 1A 的现有技术 OLED 的相应能带图；

图 1C 示出了图 1A 的现有技术 OLED 的另一相应能带图；

图 2A 示出了另一具有空穴阻挡层的现有技术 OLED 的截面图；

图 2B 示出了图 2A 的现有技术 OLED 的相应能带图；

图 3A 示出了具有非空穴阻挡缓冲层的本发明的截面图；

图 3B 示出了图 3A 中本发明的相应能带图；

图 3C 示出了图 3A 中本发明的另一相应能带图；

图 4 示出了根据本发明以及现有技术制备的 OLED 的操作寿命；

和

图 5 示出了现有技术和根据本发明制备的 OLED 的 EL 谱。

由于比如层厚之类的器件特征尺寸通常是亚微米范围，所以观察的容易性而不是尺寸精度上考虑，图 1A-3C 的附图按比例进行了放大。

发明详述

如上所述，本领域中有多种具有可替换层结构的 OLED。本发明可应用到任何含有非空穴阻挡层 (NHBL) 336 作为和阴极侧的 LEL 相接触的缓冲层的蓝色 OLED。图 3A 示出了根据本发明的 OLED 300。OLED 300 具有阳极 120 和阴极 140，其中至少之一是透明的。至少 HTL 132、LEL 134、NHBL 336 和 ETL 138 设置在阳极和阴极之间。所述器件通过电导体从外部连接到电压/电流源 150 上。

从图 1B 中可知，如果 ETL 138 的电子能带隙比 LEL 134 的掺杂材料的低，那么 OLED 300 的发射就不可能是纯蓝色。所以，为了实现纯蓝色发射而没有任何 ETL138 对发射的影响，ETL 电子亲合势的绝对值 ($E_a(\text{ETL})$) 应该小于掺杂材料的电子亲合势 ($E_a(\text{掺杂材料})$)，而且 ETL 的电离电位的绝对值 ($I_p(\text{ETL})$) 应该比掺杂材料的 ($I_p(\text{掺杂材料})$) 大。我们还发现，具有如图 1C 所示的宽带隙 ETL 138 或者具有如图 2B 所示的 HBL236 的 OLED 300，在界面 LEL/ETL 或者 LEL/HBL 处不仅仅形成空穴的能垒，还形成了电子的能垒。结

果, 由于穿过所述一个或两个单层区域的强电场, 所述界面很容易被损坏。所以, 为了防止缩短操作寿命, $E_a(\text{HBL})$ 应该等于或小于 $E_a(\text{基质})$, 而且 $I_p(\text{HBL})$ 应该等于或小于 $I_p(\text{LEL})$ 。

在考虑上述因素时, 在本发明中使用的 NHBL 336 的 $E_a(\text{NHBL})$ 和 $I_p(\text{NHBL})$ 满足下列条件: 1) $E_a(\text{NHBL}) < E_a(\text{基质})$ 以及 2) $I_p(\text{掺杂材料}) < I_p(\text{NHBL}) < I_p(\text{基质})$ 。但是, 如果 $E_a(\text{NHBL})$ 太小, 则在 NHBL/ETL 界面上产生针对电子注入的高壁垒。所以, $E_a(\text{NHBL})$ 应该大约等于 $E_a(\text{基质})$ 。由于 $I_p(\text{掺杂材料})$ 和 $I_p(\text{基质})$ 之间的差值通常很小, 所以 $I_p(\text{NHBL})$ 可能近似等于 $I_p(\text{基质})$ 。如果在 LEL 中有多于一种基质材料, 则 $E_a(\text{NHBL})$ 可能近似等于任一 $E_a(\text{基质})$, 而且只要 $E_g(\text{NHBL})$ 大于 LEL134 中任何 $E_g(\text{掺杂材料})$, $I_p(\text{NHBL})$ 就可能近似等于任一 $I_p(\text{基质})$ 。

图 3B 所示的情况是 ETL138 的 $I_p(\text{ETL})$ 等于或小于 $I_p(\text{LEL})$, 而且 $E_g(\text{ETL})$ 窄于 LEL 134 中的 $E_g(\text{掺杂材料})$ 。我们沉积的 NHBL 336 和 LEL 134 相接触。和图 1B 以及图 1C 中的 ETL 138 以及图 2B 中的 HBL 236 不同, 图 3B 中的 NHBL 336 的 E_a 和 I_p 与 LEL 134 中的基质材料的基本相同。NHBL 336 的电子能带隙 $E_a(\text{NHBL})$ 大于 2.9eV。这种能带结构可以消除来自 ETL 138 的不需要的发射。如果 NHBL 336 的厚度大于通常小于 5nm 的激发子扩散长度, 则在 LEL/NHBL 界面上形成的激发子不能扩散到 ETL138 中。如果在 NHBL 336 中没有低能带隙杂质, 那么扩散进 NHBL 336 的激发子发射自己的光子。在本发明中, NHBL 336 的厚度范围是 5nm - 30nm, 优选为 5nm - 20nm。而且, 由于在 LEL/NHBL 处不阻碍空穴和电子, 所以 LEL/NHBL 界面处的损坏会下降。图 3C 示出了 $I_p(\text{ETL})$ 大于 $I_p(\text{LEL})$ 而且 $E_g(\text{ETL})$ 宽于 $E_g(\text{掺杂材料})$ 的情况。在这种情况下, 即使当 NHBL 336 的厚度小于激发子扩散长度, 仍然实现了纯色发射, 而且在 LEL/NHBL 界面处的损坏同样会下降。

在 NHBL 336 中使用的材料可以是电子传输材料或者空穴传输材料, 只要它能够满足上述能带规则。优选, 在 NHBL 336 中使用的材料和 LEL 134 中所用的基质材料相同。有用的 NHBL 材料包括但不限于蒹的衍生物, 比如美国专利 No.5935721 中所述的 2-(1,1-二甲基乙基)-9,10-双(2-萘基)蒹 (TBADN)、9,10-二-(2-萘基)蒹 (ADN) 和其

衍生物，美国专利 No.5121029 中所述的二苯乙烯亚芳基衍生物，喹啉衍生物，例如，2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]，和发蓝光的金属螯合 8-羟基喹啉 (oxinoid) 化合物，比如，双(2-甲基-8-喹啉醇合(quinolinolato))(4-苯基苯酚合(phenolato))铝 (B-Alq)。

本发明的蓝色 OLED 通常在支撑衬底上提供，其中阴极或阳极能接触所述衬底。和衬底接触的电子通常称作底电极。通常，底电极是阳极，但是本发明并不限于这种构造。衬底可以透光或者不透光，具体取决于光发射底预期方向。为了通过衬底观察 EL 发射，则希望具有透光性质。在这种情况下，通常采用透明玻璃或塑料。对于从顶部电极观察 EL 发射的应用而言，底支撑的透射性质无关紧要，所以可以是透光的、光吸收的或者光反射的。在这种情况下使用的衬底包括但不限于玻璃、塑料、半导体材料、硅、陶瓷和线路板材料。当然，需要在这些器件构造中提供光透明的顶部电极。

当通过阳极 120 观察 EL 发射时，阳极对于目标发射而言应该是透明的或者基本透明的。在本发明中常用的透明阳极材料是氧化铟锡 (ITO)、氧化铟锌 (IZO) 和氧化锡，但可以采用其它金属氧化物，包括但不限于铝掺杂或铟掺杂的氧化锌、氧化镁铟和氧化镍钨。除了这些氧化物以外，金属氮化物比如氮化镓、金属硒化物比如硒化锌、和金属硫化物比如硫化锌，可以用作阳极。对于仅仅通过阴极电极观察 EL 发射的应用而言，阳极的透射性质无关紧要，可以采用任何导电材料，无论它是透明的、不透明的或者反射性的。这种应用的导体例子包括但不限于金、银、钼、钨和铂。典型的阳极材料，透射性的或者其它，都具有大于 4.0eV 的功函。通常采用任何适当方法，比如蒸镀、溅射、化学气相沉积或者电化学方法，沉积所需的阳极材料。阳极可以采用公知的光刻工艺进行图案化。任选的，在沉积其它层之前，阳极可以抛光以减少表面粗糙度，从而使电短路的可能性最小化或者提高反射性。

尽管不是通常必须的，但将空穴注入层 (HIL) 和阳极 120 接触常常是有用的。HIL 可以用来改善后续有机层的成膜性质，并便于空穴注入到 HTL 中，从而降低 OLED 的驱动电压。在 HIL 中使用的适当材料包括但不限于美国专利 No.4720432 描述的卟啉化合物、美国专利 No.6208075 描述的等离子体沉积的碳氟化合物聚合物、和一些

芳族胺，例如 m-MTDATA (4, 4', 4''-三[(3-乙基苯基)苯基氨基]三苯基胺)。EP 0 891 121 A1 和 EP 1 029 909 A1 中描述了据报导能用在有机 EL 器件中的可替换的空穴注入材料。

p-型掺杂有机层也可用于 HIL，如同美国专利 No.6423429 B2 所述。P-型掺杂有机层是指该层是导电性的而且电荷载体主要是空穴。通过由于电子从基质材料传到掺杂材料而形成的电荷传递复合体，获得了导电性。

OLED 中的 HTL 132 含有至少一种空穴传输化合物，比如芳族叔胺，其中认为后者是含有至少一个三价氮原子的化合物，所述氮原子仅仅和碳原子键合，而且至少一个所述碳原子是芳环成员。在一种形式中，所述芳族叔胺可以是芳基胺，比如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或者聚合芳基胺。Klupfel 等在美国专利 No.3180730 中举出了单体三芳基胺的例子。Brantley 等在美国专利 No.3567450 和 3658520 中公开了用一个或多个乙烯基取代的以及/或者包括至少一个活性含氮基团的其它合适的三芳基胺类。

更优选的一类芳族叔胺是包括至少两个芳族叔胺部分的那些，如同美国专利 No.4720432 和 5061569 所述。HTL 可以由单一芳族叔胺化合物或其混合物形成。有用的芳族叔胺类的例子如下：

1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷

1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷

4,4'-双(二苯基氨基)四联苯 (quadriphenyl)

双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)-苯基甲烷

N,N,N'-三-(对甲苯基)胺

4-(二对甲苯基氨基)-4'-[4(二对甲苯基氨基)-苯乙烯基]芪

N,N,N',N'-四-对甲苯基-4,4'-二氨基联苯

N,N,N',N'-4 苯基-4,4'-二氨基联苯

N,N,N',N'-四-1-萘基-4,4'-二氨基联苯

N,N,N',N'-四-2-萘基-4,4'-二氨基联苯

N-苯基吡啶

4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯

4,4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯

4,4''-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对三联苯

4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯
4,4'-双[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯
1,5-双[N-(1-萘基)-N-萘基氨基]萘
4,4'-双[N-(9-蒎基)-N-苯基氨基]联苯
4,4''-双[N-(1-蒎基)-N-苯基氨基]-对三联苯
4,4'-双[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯基
4,4'-双[N-(8-蒎基)-N-苯基氨基]联苯
4,4'-双[N-(2-芘基)-N-苯基氨基]联苯
4,4'-双[N-(2-苊基)-N-苯基氨基]联苯
4,4'-双[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]联苯
2,6-双(二对甲苯基氨基)萘
2,6-双[二-(1-萘基)氨基]萘
2,6-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘
N,N,N',N'-四(2-萘基)-4,4''-二氨基-对三联苯
4,4'-双{N-苯基-N-[4-(1-萘基)-苯基]氨基}联苯
4,4'-双[N-苯基-N-(2-芘基)氨基]联苯
2,6-双[N,N-二(2-萘基)胺]芴
1,5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘
4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯基胺

另一类有用的空穴传输材料包括 EP 1009 041 所述的多环芳族化合物。可以采用具有多于两个胺基团的叔芳族胺类，包括低聚物材料。另外，可以采用聚合的空穴传输材料，比如据 (N-乙烯基吡唑) (PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、和共聚物，比如也称作 PEDOT/PSS 的聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐)。

如同在美国专利 No.4769292 和 5935721 更全面描述的那样，有机 EL 单元中的发光层 (LEL) 包括发光或荧光材料，其中在该区域内由于空穴-电子复合导致电致发光。在本发明中，LEL 134 包括至少一种掺杂了至少一种掺杂材料的基质材料，其中光发射主要源自该掺杂剂而且能够是蓝色的。LEL 中的基质材料可以是电子传输材料、空穴传输材料、或者另一种支持空穴-电子复合的材料或材料组合。掺杂剂通常选自强荧光染料，但是也可以采用发磷光的化合物，例如

过渡金属络合物。掺杂剂通常以 0.01 - 10 重量%涂覆到基质材料里。也可以采用聚合物材料,例如聚芴类和聚乙烯基亚芳基类,例如聚(对亚苯基亚乙烯基), PPV, 作为基质材料。在这种情况下,可以将小分子掺杂剂以分子形式分散到所述聚合物基质中,或者所述掺杂剂能够通过将少量组分共聚到所述基质聚合物中而加入进来。

用于选自染料作为掺杂剂的重要关系是对电子能带隙的比较。为了高效地从基质传递能量到掺杂剂分子,必要条件是掺杂剂的带隙小于基质材料的带隙。对于磷光发射体而言,同样重要的是基质的三重能级应该高得足以使能量可以从基质传到掺杂剂。由于是蓝色 OLED, 所以 LEL134 中的基质材料和掺杂材料的电子能带隙大于 2.9eV, 这确保从 LEL 134 中发射的波长短于 490nm。LEL 134 的厚度范围很快,但优选是 5nm - 30nm。

有用的基质材料包括但不限于蒽的衍生物,比如美国专利 No.5935721 所述的 2-(1,1-二甲基乙基)-9,10-双(2-萘基)蒽(TBADN)、9,10-二-(2-萘基)蒽(AND)和其衍生物,美国专利 No.5121029 中所述的二苯乙烯亚芳基衍生物,吡啶衍生物,例如, 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑], 和发蓝光的金属螯合 8-羟基喹啉(oxinoid)化合物,比如,双(2-甲基-8-喹啉醇合)(4-苯基苯酚合)铝(B-Alq)。对于磷光发射体而言,咔唑衍生物是特别有用的基质。有用的荧光掺杂剂包括但不限于蒽的衍生物、并四苯、氧杂蒽、芘、噻喃化合物类、聚甲炔化合物、芴衍生物、双(吡嗪基)胺硼化合物、双(吡嗪基)甲烷化合物、和 carbostyryl 化合物。

用于在本发明的 OLED 中形成电子传输层(ETL)的优选成薄膜材料是金属螯合 8-羟基喹啉(oxinoid)化合物,包括喔星,通常也称作 8-喹啉醇或者 8-羟基喹啉自身的螯合物。这种化合物有助于注入和传输电子、呈现高水平的性能、并容易沉积形成薄膜。8-羟基喹啉(oxinoid)化合物的实例如下:

CO-1: 三(8-羟基喹啉)铝[别名, 三(8-喹啉醇合)铝(III)]

CO-2: 二(8-羟基喹啉)镁[别名, 二(8-喹啉醇合)镁(II)]

CO-3: 二[苯并{f}-8-喹啉醇合]锌(II)

CO-4: 二(2-甲基-8-羟基喹啉醇合)铝(III)- μ -氧代-二(2-甲基-8-喹啉醇合)铝(III)

CO-5: 三(8-羟基喹啉)铟[别名, 三(8-喹啉醇合)铟]

CO-6: 三(5-甲基-8-羟基喹啉)铝[别名, 三(5-甲基-8-喹啉醇合)铝]

CO-7: (8-羟基喹啉)锂[别名, (8-喹啉醇合)锂(I)]

CO-8: (8-羟基喹啉)镓[别名, 三(8-喹啉醇合)镓(III)]

CO-9: (8-羟基喹啉)锆[别名, 四(8-喹啉醇合)锆(IV)]

其它电子传输材料包括美国专利 No.4356429 公开的各种丁二烯衍生物, 和美国专利 No.4539507 描述的各种杂环光增亮剂。吡啶类、噻二唑类、三唑类、吡啶并噻二唑类、三嗪类、和一些 silole 衍生物类, 也是有用的电子传输材料。

如同美国专利 No.6013384 所述, n-型掺杂有机层也可以用于 ETL。n-型掺杂有机层是指该层具有电导性而且所述电荷载体主要是电子。通过由于电子从掺杂材料传到基质材料而形成的电荷传递复合体, 获得了导电性。

当仅仅通过阳极观察光发射时, 在本发明中使用的阴极 140 可以包括几乎任何导电材料。理想的材料具有良好的成膜性质以确保和下面的有机层的良好接触, 在低电压下促进电子注入, 并具有良好的稳定性。有用的阴极材料通常包含低功函金属 ($< 4.0\text{eV}$) 或金属合金。一种优选的阴极材料包括 Mg: Ag 合金, 其中银的百分比是 1-20%, 如同美国专利 No.4885221 所述。另一类合适的阴极材料包括双层, 所述双层包括和有机层 (例如, ETL) 相接触的薄无机 EIL, 在所述无机 EIL 上覆盖了较厚层的导电金属。本文中, 所述无机 EIL 优选包括低功函的金属或金属盐, 而且如果这样, 则所述较厚的覆盖层无需具有低功函。一个这种阴极包括薄层 LiF 和较厚层的 Al, 如同美国专利 No.5677572 所述。其它有用的阴极材料组包括但不限于在美国专利 No.5059861、5059862 和 6140763 中所描述的那些。

当通过阴极观察光发射时, 阴极必须透明或近乎透明。对于这种应用而言, 金属必须薄, 或者必须采用透明的导电氧化物, 或者这些材料的组合物。在美国专利 No.4885211、5247190、5703436、5608287、5837391、5677572、5776622、5776623、5714838、5969474、5739545、5981306、6137223、6140763、6172459、6278236、6284393、JP3234963 和 EP1076368 中更详细描述了光学透明的阴极。通常采用热蒸镀、电子束蒸镀、离子溅射、或者化学气相沉积来沉积阴极材料。需要时,

可以通过许多公知方法,包括但不限于掩模沉积 (through-mask deposition)、整体阴影掩模 (integral shadow masking), 例如如同美国专利 No.5276380 和 EP 0732868 所述, 激光烧蚀和选区化学气相沉积。

上述有机材料通过气相方法比如热蒸镀法合适沉积, 但可以由流体, 例如由具有任选胶连剂以改善成膜性的溶剂, 沉积。如果材料是聚合物, 则可以采用溶剂沉积, 但是可以采用其它方法, 比如溅射或从施主片的热传递。将要通过热蒸镀沉积的材料可以从通常包括钽材料的蒸镀“舟”中蒸发出来, 例如, 在美国专利 No.6237529 中所述, 或者可以首先涂覆到施主片然后紧靠衬垫进行升华。具有材料混合物的层可以采用分离的蒸镀舟, 或者材料可以预混并从单一的舟或施主片进行涂覆。对于全色显示而言, 可能需要 LEL 的像素化。可以采用阴影掩模、真体阴影掩模 (美国专利 No.5294870)、从施主片的空间限定染料热传递 (美国专利 No.5688551、5851709 和 6066357) 和喷墨方法 (美国专利 No.6066357), 实现 LEL 的像素化沉积。

大多数 OLED 对水分或氧, 或者两者很敏感, 所以它们通常密封在惰性气氛比如氮气或氩气, 以及干燥剂比如氧化铝、铝矾土、硫酸钙、粘土、硅胶、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐、或者金属卤化物和高氯酸盐中。密封和干燥的方法包括但不限于在美国专利 No.6226890 中所描述的那些。另外, 阻挡层比如 SiO_x、Teflon 和无机/聚合物的交替层, 是本领域公知的封装方法。

在本说明书中谈到的专利和其它公开文献的全部内容在此引入作为参考。

实施例

通过下面的创造性实施例和比较实施例, 会更好地理解本发明和其优点。为了简洁, 对材料和由其形成的层进行了缩写, 如下所示。

ITO: 氧化铟锡; 用于在玻璃衬底上形成透明阳极。

CFx: 聚合的碳氟化合物层; 用于在 ITO 顶部形成空穴注入层。

NPB: N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺; 用于形成空穴传输层。

TBADN: 2-(1,1-二甲基乙基)-9,10-双(2-萘基)蒽; 用作形成发光

层的基质材料。

TBP: 2,5,8,11-四叔丁基茚; 用作发光层的掺杂材料。

Alq: 三(8-羟基喹啉)铝(III); 用于形成电子传输层。

Bphen: 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉; 用于形成空穴阻挡层或者形成电子传输层。

TPBI: 1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯; 用于形成空穴阻挡层或形成电子传输层。

B-Alq: 双(2-甲基-8-喹啉醇合)(4-苯基苯酚合)铝; 用于形成非空穴阻挡缓冲层。

Li: 锂; 用作形成 n-型掺杂电子传输层的 n-型掺杂剂。

Mg: Ag: 体积比为 10: 5 的镁: 银; 用以形成阴极。

在下面的实施例中, 对有机层厚度和掺杂浓度进行了控制, 并且采用校准的厚度监控器 (INFICON IC/5 沉积控制器) 进行了原位测量。采用恒流源 (KEITHLEY 2400 SourceMeter) 和光度计 (PHOTO RESEARCH SpectraScan PR 650) 在室温下对所有制备的器件的电致发光性质进行了评估。颜色报导采用了 Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) 坐标。采用紫外光电子分光光度计在光电子分光系统 (VG THERMAL ESCALAB-250) 中测量了有机薄膜的电离电势 (I_p)。采用 UV-Vis 吸收光谱计 (HP 8453 UV-Vis 分光光度计) 测量了有机薄膜的光能带隙 ($\sim E_g$)。在测试操作寿命时, 被测试的器件在 70℃ 的烘箱 (VWR Scientific Products) 中以 20mA/cm² 的电流密度驱动。

实施例 1 (常规 OLED - 比较的)

常规蓝色 OLED 如下制备: 采用商用玻璃清洁工具清洁和干燥涂有透明 ITO 导电层的 ~1.1mm 厚的玻璃衬底。ITO 的厚度约为 42nm, ITO 的薄层电阻约为 68Ω/平方。随后, 用氧化性等离子体处理 ITO 表面, 以对所述表面进行调整使其作为阳极。通过在 RF 等离子体处理室中分解 CHF₃ 气体, 在清洁的 ITO 表面上沉积 1nm 厚的 CF_x 层作为 HIL。然后, 将所述衬底送到真空沉积室 (TROVATOMFG.INC), 以便在所述衬底顶部沉积所有其它层。通过在约 10⁻⁶ 托的真空下从热舟中蒸镀, 按照下列次序沉积下面的层:

- (1) HTL, 90nm 厚, 由 NPB 构成;
- (2) LEL, 20nm 厚, 由掺杂了 1.5 体积% TBP 的 TBADN 基质材料构成;
- (3) ETL, 35nm 厚, 由 Alq 构成; 和
- (4) 阴极, 大约 210nm 厚, 由 Mg:Ag 构成。

在沉积了这些层以后, 将器件从沉积室转入干燥箱 (VAC Vacuum Atmosphere Company) 中进行密封。完成的器件结构表示如下

ITO/CFx/NPB(90)/TBADN:TBP(20)/Alq(35)/Mg:Ag。由于 I_p (TBADN) = 5.8eV, E_g (TBP) > 3.0eV, I_p (Alq) = 5.8eV, 和 E_g (Alq) = 2.7eV, 该器件结构具有和图 1B 所示相同的电子能量图。

当在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下测量时, 所述器件的驱动电压为 7V, 亮度为 $567\text{cd}/\text{m}^2$, 发光效率为 $2.83\text{cd}/\text{A}$, CIE_x, y 为 0.144、0.214, 和辐射亮度为 $2.99\text{W}/\text{Sr}/\text{m}^2$ 。初始亮度已经下降 20% 时的操作时间 (T_{80} (70℃)) 约为 130 小时。图 4 给出了归一化亮度和操作时间的关系, 图 5 给出了 EL 光谱。

实施例 2 (比较实施例)

采用和实施例 1 相同的方式构建蓝色 OLED, 除了在步骤 3 中用 35nm Bphen ETL 代替 35nm Alq ETL。由于 I_p (TBADN) = 5.8eV, E_g (TBP) > 3.0eV, I_p (Bphen) = 6.5eV, 和 E_g (Bphen) = 3.4eV, 所以这种器件结构具有和图 1C 所示的相同电子能量图。

当在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下测量时, 这个器件的驱动电压为 7.2V, 亮度为 $667\text{cd}/\text{m}^2$, 发光效率为 $3.34\text{cd}/\text{A}$, CIE_x, y 为 0.137、0.192, 和辐射亮度为 $3.84\text{W}/\text{Sr}/\text{m}^2$ 。尽管这个器件的发光效率、辐射亮度和颜色纯度都比实施例 1 的好得多, 但它的操作寿命非常短, 因为它的 T_{80} (70℃) 小于 30min。图 4 给出了归一化亮度和操作时间的关系。

实施例 3 (比较实施例)

采用和实施例 1 相同的方式构建蓝色 OLED, 除了在步骤 3 中用 35nm TPBI ETL 代替 35nm Alq ETL。由于 I_p (TBADN) = 5.8eV, E_g (TBP) > 3.0eV, I_p (TPBI) = 6.2eV, 和 E_g (TPBI) = 3.4eV, 所以这种器件结构具有和图 1C 所示的相同电子能量图。

当在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下测量时, 这个器件的驱动电压为 7.4V , 亮度为 $622\text{cd}/\text{m}^2$, 发光效率为 $3.11\text{cd}/\text{A}$, $\text{CIE}_{x,y}$ 为 $0.139, 0.210$, 和辐射亮度为 $3.35\text{W}/\text{Sr}/\text{m}^2$ 。尽管这个器件的发光效率、辐射亮度和颜色纯度都比实施例 1 的好, 但它的操作寿命短, 因为它的 $T_{80}(70^\circ\text{C})$ 约为 8 小时。图 4 给出了归一化亮度和操作时间的关系。

实施例 4 (比较实施例)

采用和实施例 1 相同的方式构建蓝色 OLED, 除了在步骤 3 中用 10nm Bphen 代替 35nm Alq ETL 作为 HBL, 并加上包括掺杂了 1.2 体积% Li 的 Bphen 的 25nm 的 n-型掺杂 ETL。由于 $I_p(\text{TBADN}) = 5.8\text{eV}$, $E_g(\text{TBP}) > 3.0\text{eV}$, $I_p(\text{Bphen}) = 6.5\text{eV}$, 和 $E_g(\text{Bphen}) = 3.4\text{eV}$, 所以这种器件结构具有和图 2B 所示的相同电子能量图。

当在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下测量时, 这个器件的驱动电压为 5.1V , 亮度为 $633\text{cd}/\text{m}^2$, 发光效率为 $3.17\text{cd}/\text{A}$, $\text{CIE}_{x,y}$ 为 $0.135, 0.187$, 和辐射亮度为 $3.73\text{W}/\text{Sr}/\text{m}^2$ 。这种器件是纯色发射并具有高的发光效率。但是, 和实施例 2 和 3 相似, 这种器件的操作寿命短, 因为它的 $T_{80}(70^\circ\text{C})$ 约为 26 小时。图 4 给出了归一化亮度和操作时间的关系。

实施例 5 (本发明实施例)

采用和实施例 1 相同的方式构建蓝色 OLED, 除了在步骤 3 中用 5nm B-Alq 代替 35nm Alq ETL 作为非空穴阻挡缓冲层, 并加上包括掺杂了 1.2 体积% Li 的 Alq 的 30nm 的 n-型掺杂 ETL。由于 $I_p(\text{TBADN}) = 5.8\text{eV}$, $E_a(\text{TBADN}) = 2.6\text{eV}$, $I_p(\text{B-Alq}) = 5.8\text{eV}$, $E_a(\text{B-Alq}) = 2.6\text{eV}$, $I_p(\text{Alq}) = 5.8\text{eV}$ 和 $E_a(\text{Alq}) = 3.1\text{eV}$, 所以这种器件结构具有和图 3B 所示的相同电子能量图。

当在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下测量时, 这个器件的驱动电压为 5.9V , 亮度为 $619\text{cd}/\text{m}^2$, 发光效率为 $3.09\text{cd}/\text{A}$, $\text{CIE}_{x,y}$ 为 $0.134, 0.177$, 辐射亮度为 $3.80\text{W}/\text{Sr}/\text{m}^2$, 和 $T_{80}(70^\circ\text{C})$ 为 172 小时。图 4 给出了归一化亮度和操作时间的关系, 图 5 示出了 EL 光谱。和常规器件(实施例 1)相比, 这种器件的 EL 性能得到了改善。

实施例 6 (本发明实施例)

采用和实施例 1 相同的方式构建蓝色 OLED, 除了在步骤 3 中用 10nm TBADN 代替 35nm Alq ETL 作为非空穴阻挡缓冲层, 并加上包括掺杂了 1.2 体积 % Li 的 Bphen 的 25nm 的 n-型掺杂 ETL。由于 I_p (TBADN) = 5.8eV, E_a (TBADN) = 2.6eV, I_p (Bphen) = 6.5eV 和 E_a (Bphen) = 3.1eV, 所以这种器件结构具有和图 3C 所示的相同电子能量图。

当在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下测量时, 这个器件的驱动电压为 5.3V, 亮度为 $594\text{cd}/\text{m}^2$, 发光效率为 $2.97\text{cd}/\text{A}$, CIE_{x,y} 为 0.135、0.167, 辐射亮度为 $3.82\text{W}/\text{Sr}/\text{m}^2$, 和 T_{80} (70℃) 为 210 小时。图 4 给出了归一化亮度和操作时间的关系。和常规器件 (实施例 1) 相比, 这种器件的 EL 性能得到了改善。

表 1 总结了上述实施例的 EL 性能。

表 1

实施例(类型) (在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 测 量的)	电压 (V)	亮度 (cd/m^2)	发光效率 (cd/A)	CIE x (1931)	CIE y (1931)	辐射亮度 ($\text{W}/\text{Sr}/\text{m}^2$)	T_{80} (70℃) (小时)
1(本发明实施例)	7.02	567	2.83	0.144	0.214	2.984	130
2(比较实施例)	7.22	667	3.34	0.137	0.192	3.841	<0.5
3(比较实施例)	7.37	662	3.11	0.139	0.210	3.347	8
4(比较实施例)	5.13	633	3.17	0.135	0.187	3.732	26
3(比较实施例)	5.9	619	3.09	0.134	0.177	3.801	172
3(比较实施例)	5.28	594	2.97	0.135	0.167	3.815	210

部件列表

- 100 OLED (现有技术)**
- 200 具有空穴阻挡层的 OLED (现有技术)**
- 300 OLED (本发明)**
- 120 阳极**
- 132 空穴传输层, HTL**
- 134 发光层, LEL**
- 138 电子传输层, ETL**
- 140 阴极**
- 236 空穴阻挡层, HBL**
- 336 非空穴阻挡缓冲层, NHBL**

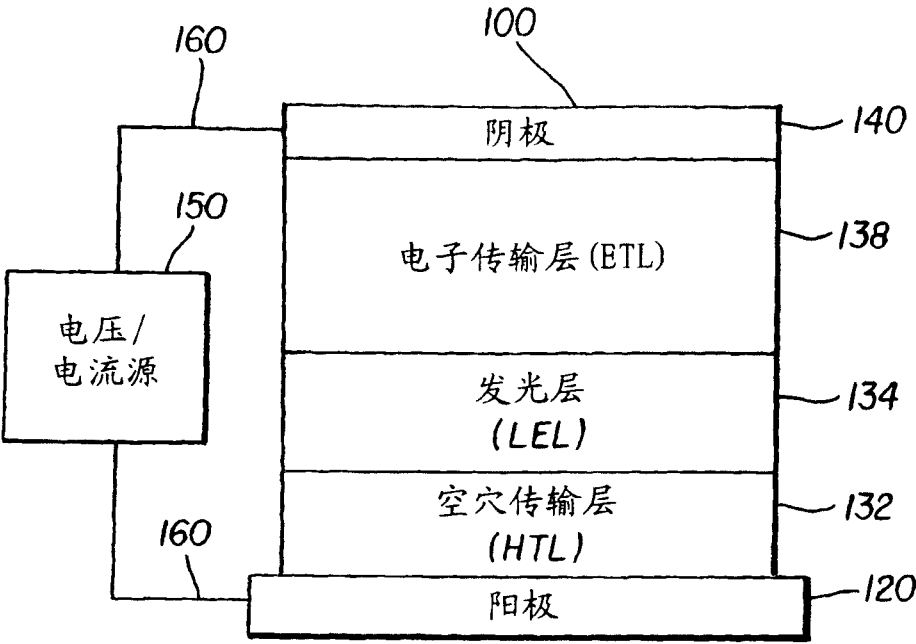


图 1A
(现有技术)

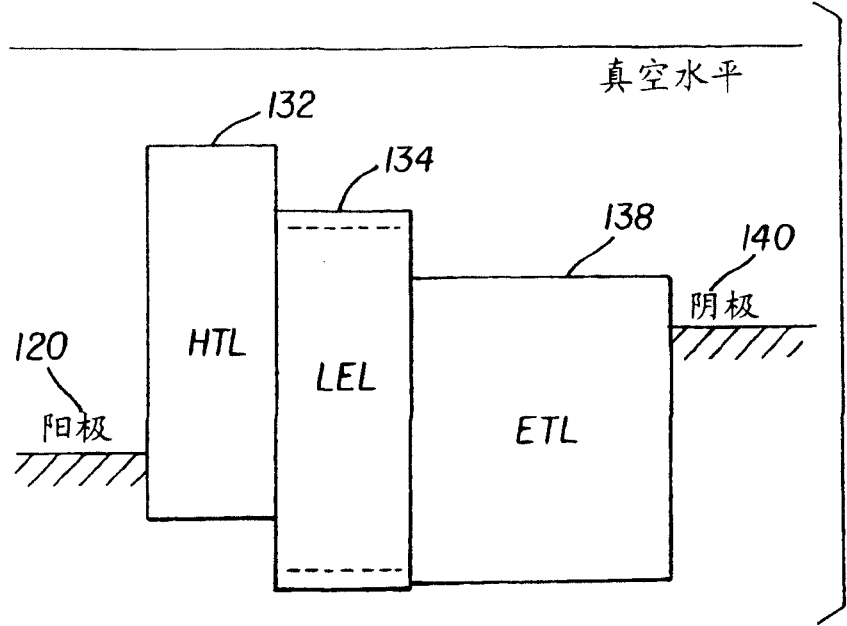


图 1B
(现有技术)

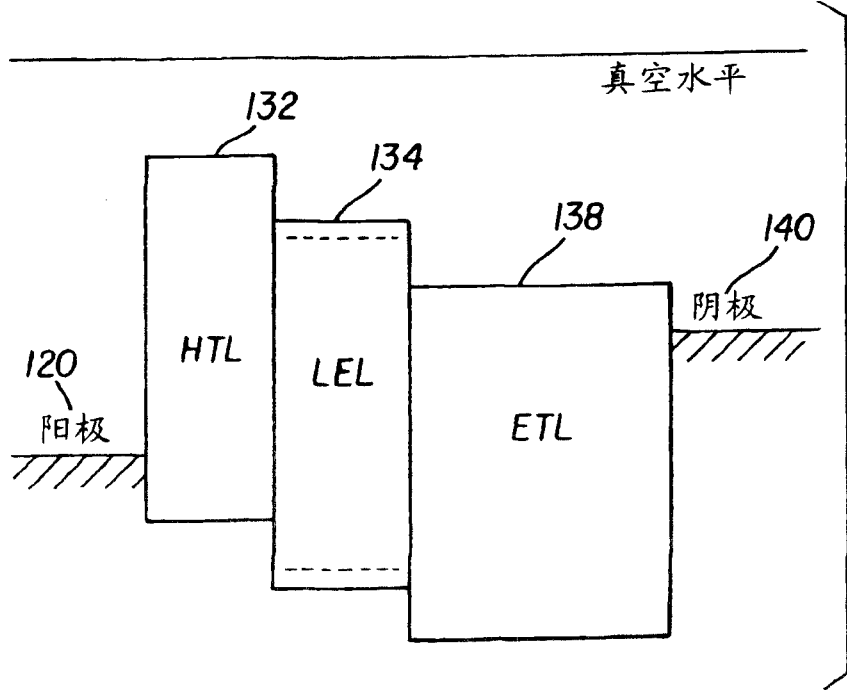


图 1C
(现有技术)

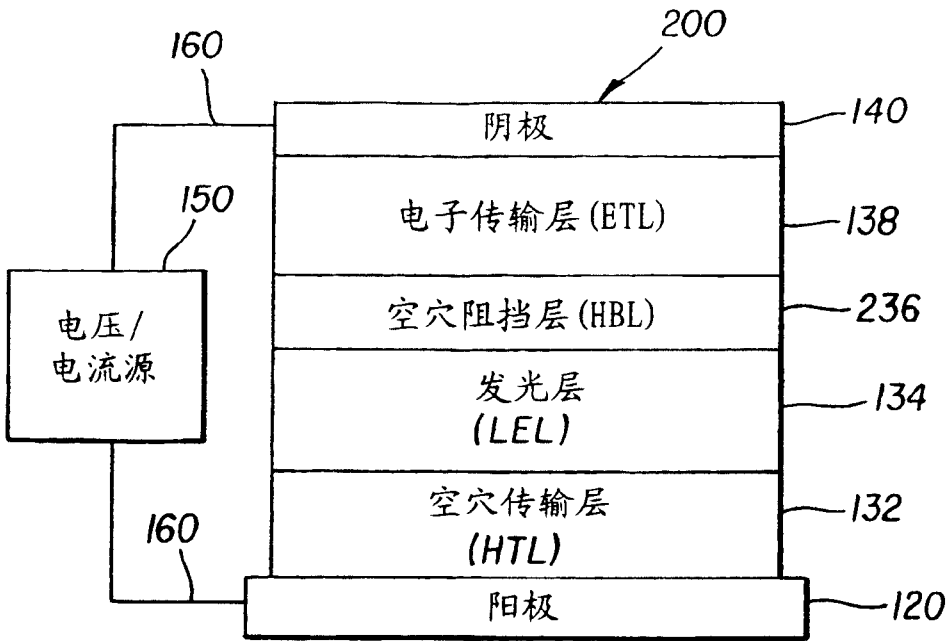


图 2A
(现有技术)

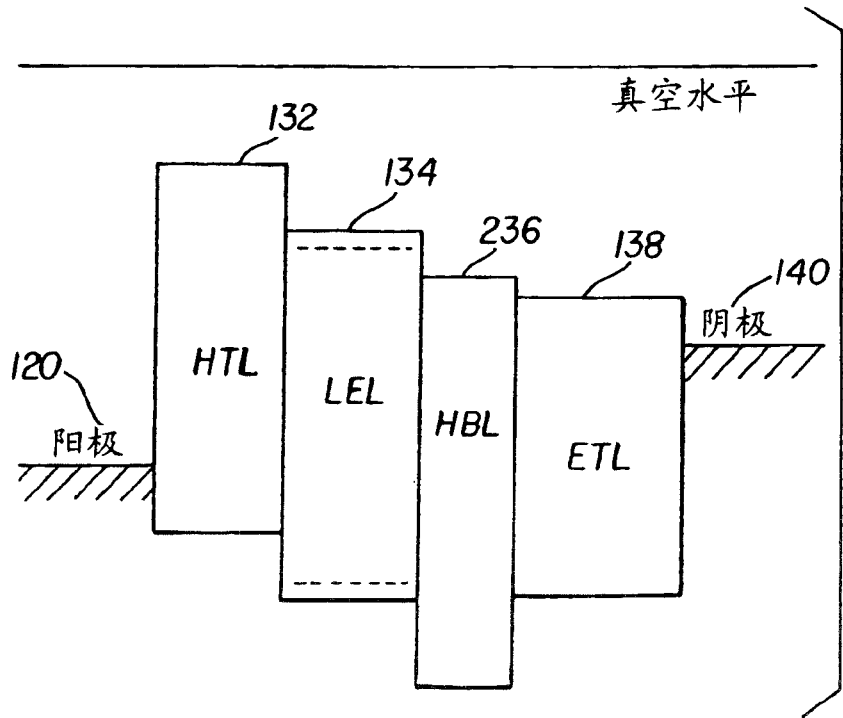


图 2B
(现有技术)

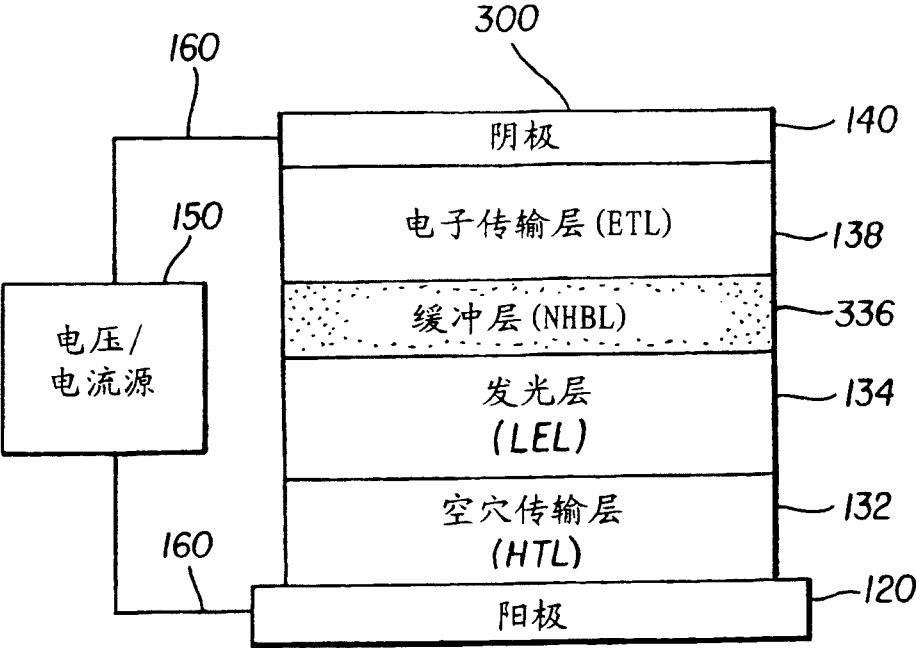


图 3A

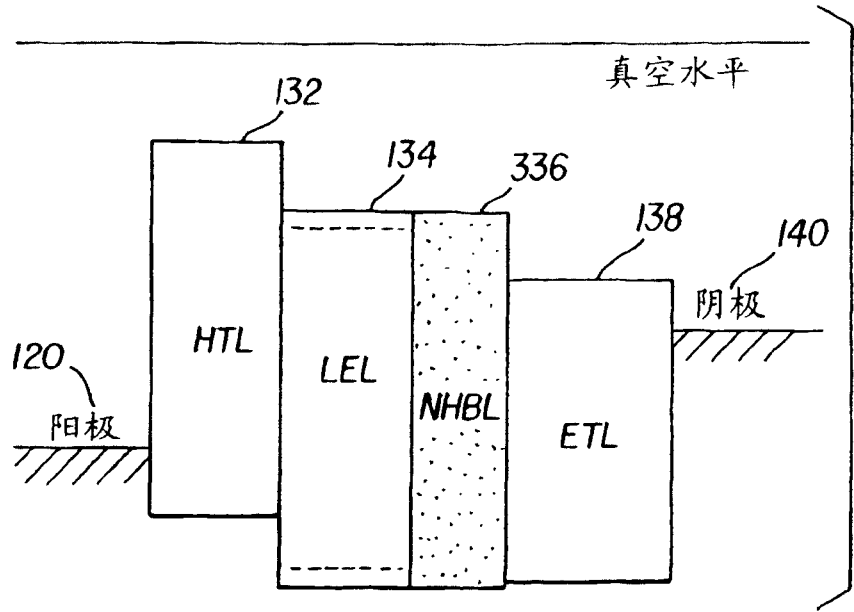


图 3B

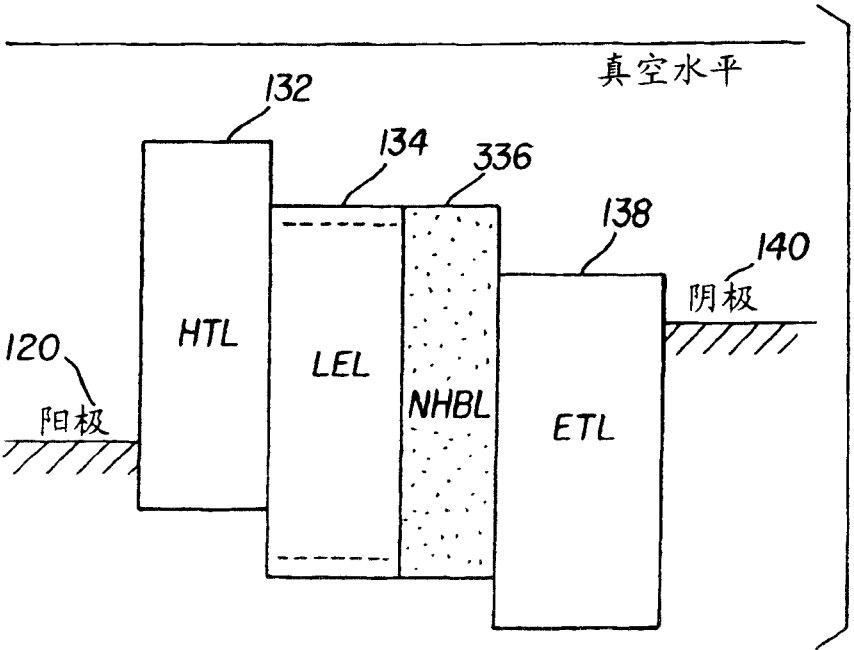


图 3C

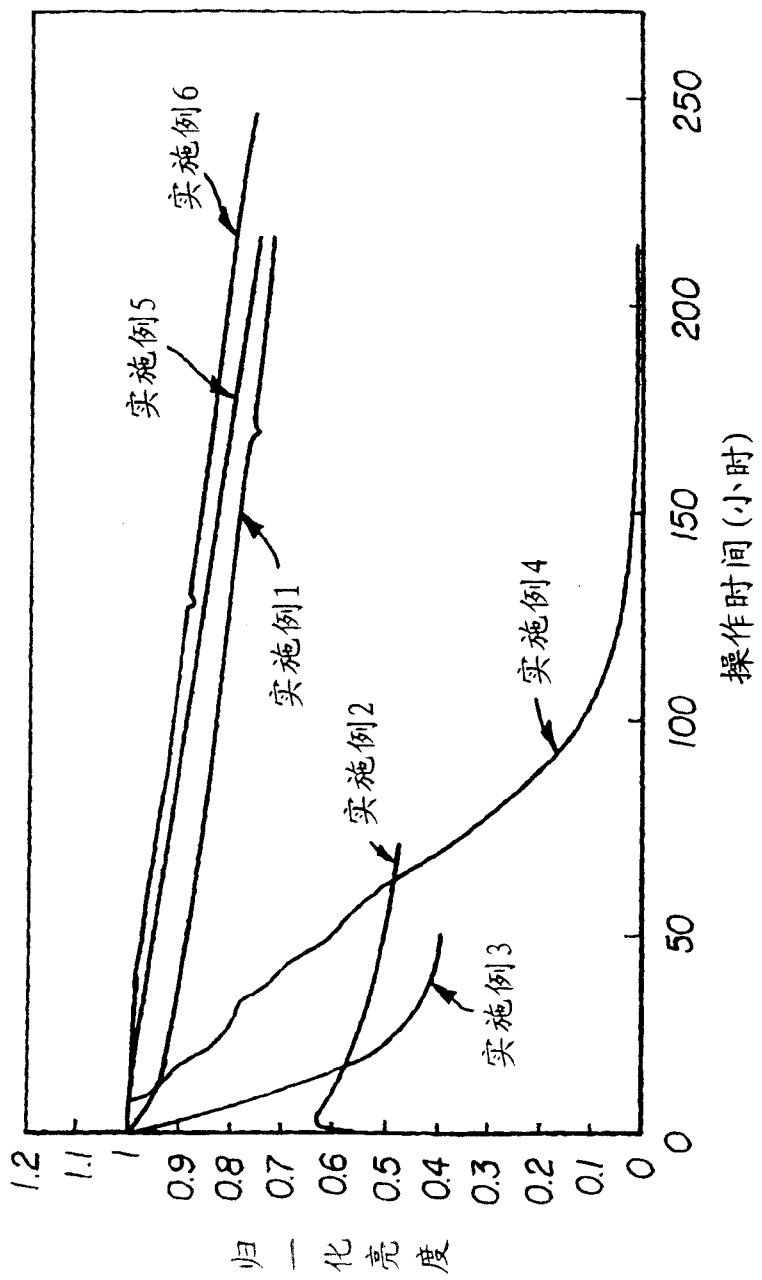


图 4

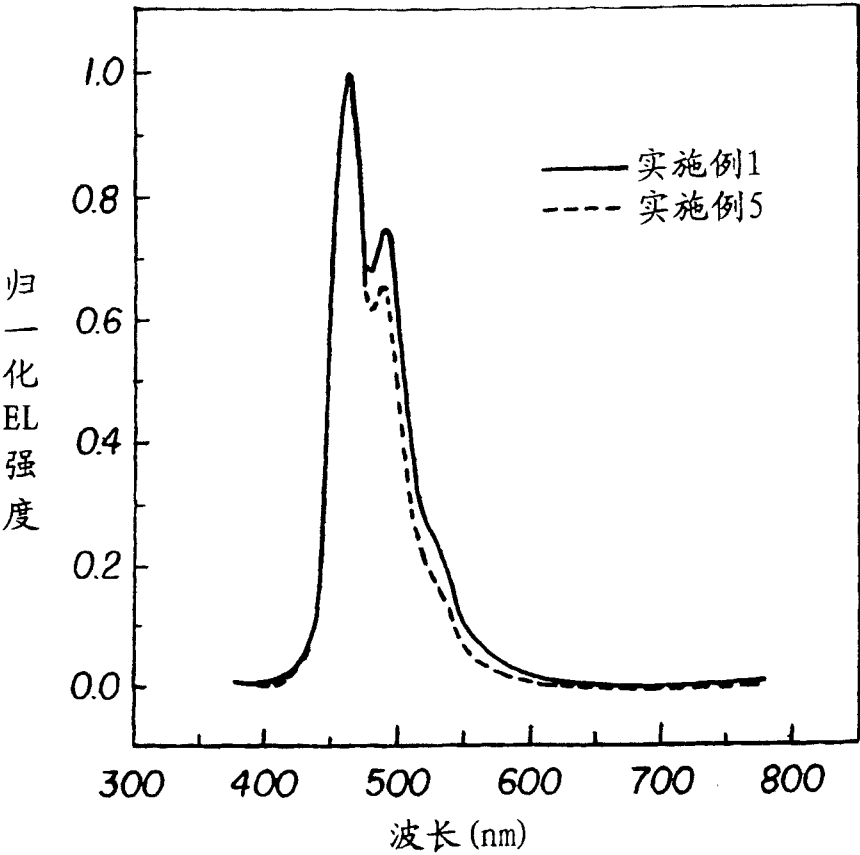


图 5