



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102414856 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 10

(21) 申请号 201080018169. X

(22) 申请日 2010. 04. 22

(30) 优先权数据

102009018647. 6 2009. 04. 23 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/055368 2010. 04. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/122113 DE 2010. 10. 28

(73) 专利权人 欧司朗光电半导体有限公司

地址 德国雷根斯堡

(72) 发明人 阿尔维德·洪策 邱建树

拉尔夫·克劳泽

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 王萍 李春晖

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2005/029606 A2, 2005. 03. 31, 实施例 1.

US 2003/0178619 A1, 2003. 09. 25, 说明书第 59, 61-62 段.

US 2005/0196638 A1, 2005. 09. 08, 说明书第 23-56, 62 段、附图 2-4.

US 2005/0196638 A1, 2005. 09. 08, 说明书第 23-56, 62 段、附图 2-4.

CN 1678150 A, 2005. 10. 05, 权利要求 4, 说明书第 2 页第 21 行 - 第 4 页第 16 行, 第 5 页第 5 行 - 第 9 页第 2 行、附图 1.

CN 1678150 A, 2005. 10. 05, 权利要求 4, 说明书第 2 页第 21 行 - 第 4 页第 16 行, 第 5 页第 5 行 - 第 9 页第 2 行、附图 1.

审查员 李元

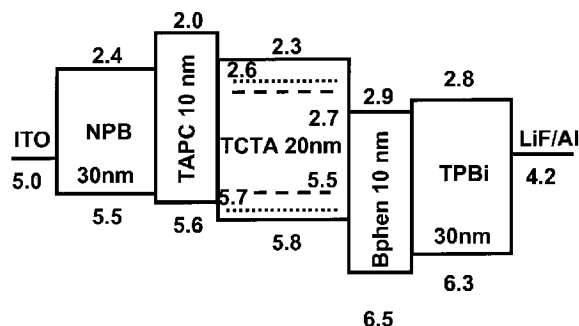
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

发射辐射的装置

(57) 摘要

本发明涉及一种发射辐射的装置,其具有:衬底、第一电极和第二电极以及设置在第一电极和第二电极之间的发射器层,其发射在紫色或蓝色光谱范围中的光。发射器层包含基质材料并且(相对于基质材料)包含 0.1-5 个重量百分比的荧光、发射辐射的发射器和 1-30 个重量百分比的磷光激子俘获器。荧光发射器的发射最大值和磷光激子俘获器的发射最大值在蓝色、紫色或者紫外光谱范围中。



1. 一种发射辐射的装置,其具有:

- 衬底 (1);

- 第一电极 (2) 和第二电极 (9),

- 至少一个设置在第一电极和第二电极之间的发射层 (5),其发射在紫色或蓝色光谱范围中的光,其中发射层包括基质材料并且相对于基质材料包括 0.1-5 个重量百分比的发射辐射的荧光发射器和 1-30 个重量百分比的磷光激子陷阱,其中激子陷阱的三线态水平 $T1_{\text{激子陷阱}}$ 高于发射辐射的发射器的单线态水平 $S1_{\text{发射器}}$,其中磷光激子陷阱和发射辐射的荧光发射器分布到整个发射层上,其中荧光发射器的发射最大值和磷光激子陷阱的发射最大值在蓝色、紫色或紫外光谱范围中,并且其中浓度梯度存在于发射层中。

2. 根据权利要求 1 所述的发射辐射的装置,其中激子陷阱与发射辐射的发射器相比在较短的波长的情况下具有发射最大值。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的发射辐射的装置,其中基质的三线态水平 $T1_{\text{基质}}$ 高于激子陷阱的三线态水平 $T1_{\text{激子陷阱}}$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的发射辐射的装置,其中发射辐射的发射器的发射最大值和激子陷阱的发射最大值的波长之差最大为 1-100nm。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的发射辐射的装置,其中发射层的平均寿命在 300cd/m^2 的发光密度的情况下比仅仅包含磷光激子陷阱的发射层提高至少 50%。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的发射辐射的装置,其中发射层的平均寿命在 300cd/m^2 的发光密度的情况下为至少 10000h。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的发射辐射的装置,其中由发射层 (5) 发射的辐射基本上通过发射辐射的发射器来产生。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的发射辐射的装置,其中在发射层中激子陷阱的发射最大值的归一化发射的强度为发射辐射的发射器的发射最大值的强度的最大 20%。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的发射辐射的装置,其中在发射层 (5) 中在激子陷阱上的激子寿命的半值时间小于或等于 $10\mu\text{s}$ 。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的发射辐射的装置,其中发射层 (5) 的外部量子效率 η_{ext} 相对于仅仅包含磷光激子陷阱的发射层的外部量子效率提高至少 20%。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的发射辐射的装置,其中具有至少一个另外的发射层,其发射绿色、黄色、橙色和 / 或红色光谱范围中的光。

12. 根据权利要求 11 所述的发射辐射的装置,其中通过将通过发射层 (5) 和至少一个另外的发射层发射的辐射叠加来发射白光。

发射辐射的装置

[0001] 本发明涉及一种发射辐射的装置,其具有发射器层,该发射器层包含基质材料、发射辐射的荧光发射器和激子俘获器。

[0002] 本专利申请要求德国专利申请 10 2009 018 647.6 的优先权,其公开内容通过引用结合于此。

[0003] 具有尽可能长使用寿命的高效发射器是用于开发高效有机发光二极管 (OLED) 以及显示应用和照明应用的先决条件之一。对于高效率而言决定性的是各发射分子的量子效率与(由基质和发射辐射的发射器构成的)发射器系统的量子效率一起。但长使用寿命并不能够针对所有所发射的色彩相同程度地实现。在紫色或者蓝色光谱范围中发射光的发射器层具有比在绿色、黄色、橙色或红色光谱范围中发射的发射器层明显更短的使用寿命。这尤其是适用于磷光发射器。

[0004] 本发明的任务是提供一种发射辐射的装置,其具有改进的量子效率和延长的使用寿命的、在紫色或蓝色光谱范围中发射光的发射器层。

[0005] 该任务通过根据独立权利要求所述的装置来解决。其他扩展方案是从属权利要求的主题。

[0006] 根据本发明的发射辐射的装置包括衬底,第一电极和第二电极以及在第一电极和第二电极之间设置的发射器层,其(在工作时)发射紫色和/或蓝色光谱范围中的光。发射器层一方面包含 0.1 重量百分比到 5 重量百分比的荧光辐射发射的发射器(其在紫色或蓝色光谱范围中发射)和 1 重量百分比到 30 重量百分比的磷光激子俘获器。除了荧光辐射发射的发射器和磷光激子俘获器之外,发射器层具有基质材料(以单位重量百分比为单位的说明涉及基质材料)。在通常情况下,激子俘获器的重量百分比大于荧光发射器的重量百分比。荧光发射器的发射最大值在蓝色或紫色光谱范围中,磷光激子俘获器的发射最大值在蓝色、紫色或紫外光谱范围中。

[0007] 通过根据本发明的发射器层(其除了基质材料和荧光发射器之外也包括磷光激子俘获器)可能的是改进量子效率和功率效率。在通常情况下,磷光激子俘获器和荧光发射器的存在也实现了更好的载流子平衡和更小的电压(即改进的电流效率)。

[0008] 以下进一步阐述了本发明的发射辐射的装置的各个部件:

[0009] “衬底”根据本发明例如包括如现有技术中对于发射辐射的装置而常规使用的衬底。例如,衬底可以包括玻璃、石英、塑料膜、金属、金属箔、硅晶片或其他合适的衬底材料。如果发射辐射的装置例如实施为所谓的“底部发射器”,衬底优选透明地实施并且例如实施为玻璃衬底。在根据本发明的发射辐射的装置中,第一电极可以沉积在衬底上。

[0010] “第一电极”如其使用在其中那样一方面可以是阳极。阳极可以由空穴注入材料构成。任何在现有技术中已知的空穴注入材料都可以用作空穴注入材料。如果发射辐射的装置例如构建为“底部发射器”,则阳极通常由透明的材料构成。例如,其可以由透明导电氧化物构成或包括由其构成的层。透明导电氧化物 (transparent conductive oxides “TCO”) 包含金属氧化物,譬如氧化锌、氧化锡、氧化镉、氧化钛、氧化铟或氧化铟锡 (ITO), Zn_2SnO_4 、 CdSnO_3 、 ZnSnO_3 、 MgIn_2O_4 、 GaInO_3 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 或 $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 或不同透明导电氧化物的混合物,然而

并不限于此。TCO 在此并不一定受制于化学计量学的组分而是还可以 p 掺杂或 n 掺杂。

[0011] 在第一电极是阳极时,第二电极是阴极。“阴极”可以由电子注入材料构成。在此,现有技术中常用的阴极材料尤其是铝、钡、铟、银、金、镁、钙或锂以及这些材料的化合物和合金和上述元素、化合物和 / 或合金的混合物可以用作阴极材料。可替代地或附加地也可以包含在阳极材料中所提及的 TCO 中的一个或多个,或阴极也可以完全由这些材料之一构成。阴极由此也可以透明地实施。

[0012] 在发射辐射的装置中,例如一个电极可以透明地实施并且另一电极可以反射地实施。发射辐射的装置因此可以实施为“底部发射器”或者“顶部发射器”。对此可替代地,两个电极也可以透明地实施。

[0013] 根据本发明的发射辐射的装置的发射器层表示由基质材料构成的功能层,该基质材料包含一个或多个荧光发射器和一个或多个磷光激子俘获器或由基质材料、至少一个发射器和至少一个激子俘获器构成。

[0014] 磷光激子俘获器是如下化合物,从基质材料到该化合物的有效的能量传输是可能的。激子俘获器于是实现保证有效且快速地将能量传输至发射器材料,即将激子传输至发射器材料。尽管激子俘获器是磷光化合物,但尤其不重要是,激子俘获器发射辐射,更确切地说重要的是:激子俘获器保证了激子的良好输送(并且尽可能地也保证载流子的良好输送)。用作激子俘获器的材料始终不同于用作发射器的材料。

[0015] 根据本发明注意到的是,在基质分子(或激子俘获器)上形成激子并且在基质分子上形成的三线态激子被激子俘获器“俘获”,激子接着被转移至荧光发射器(单态)。由此,磷光激子俘获器的三线态激子可以在磷光发射器上至少部分以辐射方式使用,而其并不在磷光发射器上以辐射或不辐射的方式重新组合。根据本发明,于是可以看到的是,通过根据本发明的发射器层可以使磷光的(例如在蓝色中发射的)激子俘获器的高效率与荧光(尤其是蓝色)发射器的良好的长期稳定性组合。而根据现有技术使用具有磷光发射器的发射器层,其中虽然得到高的量子效率,因为三线态激子也可以以辐射方式重新组合,但其(在蓝色发射器的情况下)具有低的长期稳定性;另一方面使用具有蓝色荧光发射器的发射器层,其具有比磷光蓝色发射器明显更高的长期稳定性,但其具有明显更低的量子效率,因为仅仅单线态激子可以在发射器材料上以辐射方式重新组合。

[0016] 在基于激子转移的转移级联中,于是在基质材料或磷光激子俘获器上生成的三线态激子最后传输至荧光发射器的单态上。这尤其是基于如下实际情况是可能的:由于旋轨耦合,激子通常是由三线态状态和单线态状态构成的混合物。根据本发明,具有小于 10us 的衰变时间的“三线态激子”尤其是适于转移到荧光发射器的单线态水平上。

[0017] 通过激子俘获器的更高的浓度保证了将能量有效地传输至荧光发射器上。而通过发射器的较低浓度可以防止尤其是在没有空间障碍的发射器的情况下出现分子的堆叠,其会导致所发射的光谱的红移。而激子俘获器的高浓度实现了(除了前述效果之外)激子俘获器并不用作载流子的陷落中心(Fallenzenentren),相反可以进行载流子的良好输送。

[0018] 尤其是,载流子输送可以通过基质输送多数载流子并且激子俘获器输送具有相反电荷的少数载流子(例如在空穴传输的基质中电子通过激子俘获器的 LUMO(最低未占用轨道)来输送)的方式来进行。根据本发明的发射辐射的装置因此在通常情况下也具有改进的电流效率。通常,电流效率(与不带激子俘获器的发射器层比较)提高了至少 10%。通

常,电流效率甚至超过不带根据本发明的激子俘获器的相应发射器层的电流效率 20% 并且多倍地甚至 25%。这尤其适用于在高光强即典型大于 1000cd/m² 的光强的情况下的电流效率。

[0019] 总之,可以确定的是,根据本发明会看到的是,通过高浓度的磷光激子俘获器与低浓度的发射器材料的组合能够彼此独立地实现两种效果。一方面,通过该混合系统在工作中首先将激子从基质材料传输到激子俘获器上或形成在激子俘获器上。通过有效且快速的能量传输,于是三线态激子传输到荧光发射器的单线态水平(具有相对于磷光激子俘获器的提高的使用寿命),在该单线态水平能够以辐射方式衰变。此外,激子俘获器具有少数载流子的突出的传导特性。两个效应共同引起明显提高的量子效率并且同时也引起更好的载流子平衡和更低的电压。

[0020] 荧光发射器和激子俘获器分别可以嵌入到基质材料中,其例如选自:mCP(1,3-双(咔唑-9-基)粗苯)、TCP(1,3,5-三(咔唑)-9-基)粗苯)、TCTA(4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺)、TPBi(1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)粗苯)、CBP(4,4'-双(咔唑-9-基)联苯)、CDBP(4,4'-双(9-咔唑基)-2,2'-二甲基联苯)、(DMFL-CBP 4,4'-双(咔唑-9-基)-9,9-二甲基芴)、FL-4CBP(4,4'-双(咔唑-9-基)-9,9-双(9-苯基-9H-咔唑)芴)、FL-2CBP(9,9-双(4-咔唑-9-苯基)芴(也简称为 CPF))、DPFL-CBP(4,4'-双(咔唑-9-基)-9,9-联甲苯芴)、FL-2CBP(9,9-双(9-苯基-9H-咔唑)芴)、螺-CBP(2,2',7,7'-四(咔唑-9-基)-9,9'-螺-二芴)、ADN(9,10-二(萘-2-基)蒽)、TBADN(3-叔-丁基-9,10-二(萘-2-基)蒽)、DPVBi(4,4'-双(2,2-联苯-乙烯-1-基)-4,4'-二甲基苯基)、p-DMDPVBi(4,4'-双(2,2-联苯-乙烯-1-基)-4,4'-二甲基苯基)、TDAF(叔(9,9-二芳基芴))、BSBF(2-(9,9'-螺二芴-2-基)-9,9'-螺二芴)、TSBF(2,7-双(9,9'-螺二芴-2-基)-9,9'-螺二芴)、BDAF 双(9,9-二芳基芴)、p-TDPVBi(4,4'-双(2,2-联苯-乙烯-1-基)-4,4'-二-(叔-丁基)苯基)、TPB3(1,3,5-三-(芘-1-基)粗苯)、PBD(2-(4-联苯基)-5-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-恶二唑)、BCP(2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-菲咯啉)、BP-OXD-Bpy(6,6'-双[5-(联苯-4-基)-1,3,4-恶二唑-2-基]-2,2'-二吡啶基)、NTAZ(4-(萘-1-基)-3,5-联苯-4H-1,2,4-三唑)、Bpy-OXD(1,3-双[2-(2,2'-二吡啶-6-基)-1,3,4-恶二唑-5-基]粗苯)、BPhen(4,7-联苯-1,10-菲咯啉)、TAZ(3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔-丁基苯基-1,2,4-三唑)、PADN(2-苯基-9,10-二(萘-2-基)-蒽)、Bpy-FOXD(2,7-双[2-(2,2'-二吡啶-6-基)-1,3,4-恶二唑-5-基]-9,9-二甲基芴)、OXD-7(1,3-双[2-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-恶二唑-5-基]粗苯)、HNBphen(2-(萘-2-基)-4,7-联苯-1,10-菲咯啉)、NBphen(2,9-双(萘-2-基)-4,7-联苯-1,10-菲咯啉)、3TPYMB(三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷)、2-NPIP(1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑[4,5-f][1,10]菲咯啉)、Liq(8-羟基喹啉-锂)和Alq(双(2-甲基-8-喹啉)-4-(苯基苯酚)铝)以及由上述材料构成的混合物。具有高的氮比例的芳香材料如材料 mCP、TCTA、TPBi、BCP、BPhen、CBP、CDBP 和 CPF(即 FL-2CBP) 或金属络合物如 Alq 优选作为基质材料。在使用金属络合物作为基质材料时,其可与发射器材料(或激子俘获器)不一致。例如由材料 TCTA、mCP、CBP、CDBP 或 CPF 的一种或多种彼此构成的混合物或与 TPBi 的混合物适合用作在上述系统中存在的基质材料。

[0021] 蓝色磷光激子俘获器可以选自:FIrPic(双(3,5-二氟-2-(2-吡啶基)苯

基-(2-羧基吡啶基)-铱(III)、FIr6(双(48,68-二氟苯基吡啶)-四(1-吡唑基)硼酸盐-铱(III)、mer-Ir(dpbic)₃(mer-铱(III)三(1,3-联苯基-苯并咪唑啉-2-叉-C, C2'))、mer-Ir(cn-pmic)₃(mer-铱(III)三(1-甲基-3-p-苯腈-咪唑啉-2-叉-C, C2'))、mer-Rh(cn-pmic)₃(mer-铑(III)三(1-甲基-3-p-苯腈-咪唑啉-2-叉-C, C2'))、Pt(cn-pmic)acac(铂(II)(1-甲基-3-p-苯腈-咪唑啉-2-叉-C, C2'))乙酰丙酮化物)以及上述材料构成的混合物。四个最后提及的材料在P. Erk等人的SID06 Digest 2006年第131-134页以及在那里引用的文献中公开。所提及的发射器材料具有其在蓝色光谱范围中的发射最大值。通常如果激子俘获器或发射器具有多个发射最大值,则在本发明的意义下具有最大强度的发射最大值适用于发射最大值。如果在不同的电流强度的情况下存在不同波长处的两个或多个强度最强的发射最大值,则在本发明的意义下的发射最大值中,较小的波长处的最大值适用于作为发射最大值的(尤其针对发射辐射的发射器的发射最大值与激子俘获器的发射最大值的波长之差的确定)。

[0022] 蓝色磷光激子俘获器可以选自:fac-Ir(Pmb)₃(fac-铱(III)三(1-苯基-3-甲基苯并咪唑啉-2-叉-C, C2'))、mer-Ir(Pmb)₃(mer-铱(III)三(1-苯基-3-甲基苯并咪唑啉-2-叉-C, C2'))、fac-Ir(dpbic)₃(fac-铱(III)三(1,3-联苯-苯并咪唑啉-2-叉-C, C2'))(p. Erk等人的SID06 Digest 2006年,第131-134页)以及上述材料的混合物。激子俘获器具有在紫色或紫外光谱范围中的发射最大值并且还在C. Schildknecht等人的"Organic Light Emitting Materials and Devices XI。"(由Kafafi, Zakya H. 编辑);So, Franky的Proceedings of SPIE第6655卷第665502页(2007)(SPIE = The International Society for Optical Engineering)中公开。这种激子俘获器的发射最大值在此通常在至少390nm的波长处。

[0023] 如下化合物可以用作荧光发射器,其具有在紫色或蓝色光谱范围中的发射最大值。发射器的发射光谱可以具有其他最大值;但通常这些最大值也在蓝色和/或在紫色光谱范围中。

[0024] 例如,如下化合物可用作蓝色荧光发射器,其选自:BCzVBi(4,4'-双(9-乙基-3-咪唑亚乙烯基)-1,1'-联苯)、苝、TBPe(2,5,8,11-四-叔-丁基苝)、BCzVB(9H-咪唑-3,3'-(1,4-亚苯基-二-2,1-乙基)双[9-乙基-(9C)]、DPAVBi(4,4'-双[4-(二对甲苯胺基)苯亚乙烯基]联苯、DPAVB(4-(二对甲苯胺基)-4'-[(二对甲苯胺基)苯亚乙烯基]苝)、BDAVBi(4,4'-双[4-(二苯胺)苯亚乙烯基]联苯)、BNP3FL(N, N'-双(萘-2-基)-N, N'-双(苯基)-三-(9,9-二甲基芴)、9,10-双[(9-乙基-3-咪唑亚乙烯基)-亚乙烯基]-蒽、4,4'-双(二苯基亚乙烯基)-联苯、1,4-双(9-乙基-3-咪唑亚乙烯基)-2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)粗苯、4,4'-双(二苯基亚乙烯基)-蒽、1,4-双(9-乙基-3-咪唑亚乙烯基)-9,9-十二烷-芴以及由上述材料的混合物。所述的发射器材料具有在蓝色光谱范围中的其发射最大值。

[0025] 在一个实施形式中,发射器层划分成两个子层。它们在此具有至少一个第一子层(即第一类型的子层),其中基质材料仅仅包含荧光辐射发射的发射器但不包含磷光激子俘获器。此外,发射器层于是具有至少一个第二子层(即第二类型的子层),其中基质材料仅仅包含磷光激子俘获器但不包含荧光辐射发射的发射器。

[0026] 在这样的实施形式中,三线态激子首先形成在基质材料(或者也在激子俘获器)

上并且传输到磷光激子俘获器上。三线态激子于是朝着第一子层和第二子层之间的边界面扩散并且最后传输到荧光发射器上。

[0027] 在一个变形方案中,在此,(仅仅)包含磷光激子俘获器的子层位于分别(仅)包含荧光发射器的两个子层之间。在该情况下,磷光激子俘获器的分子的三线态激子可以非定向地朝着所有方向扩散并且因此碰到至另外的子层的边界面。

[0028] 如果存在多个子层,则用于相应的子层的基质材料可以是相同的或不同的。通常,包含磷光激子俘获器的基质材料在三线态水平方面与激子俘获器的三线态水平相协调。在阴极侧与包含激子俘获器的子层邻接的子层例如可以具有作为基质材料的与在阴极侧与子层邻接的空穴阻挡层、电子传输层或电子注入层相同的材料。在阳极侧与磷光激子俘获器邻接的子层例如可以具有又与在阴极侧与子层邻接的电子阻挡层、空穴传输层或空穴注入层相同的基质材料。可替代地,子层或包含荧光发射器的子层的基质材料当然也可以由如下基质材料构成,该基质材料尽管不对应于前面所描述的在阴极侧或在阳极侧与子层邻接的基质材料,但选自前面所说明的基质材料。对应于此,尤其任何阻挡空穴并且传输电子的基质材料适于带有荧光发射器的在阴极侧设置的子层,任何阻挡电子并且传输空穴的基质材料适用于带有荧光发射器的在阳极侧设置的子层。此外在两种情况下,基质材料可以选择为使得其也具有阻挡激子的特性。这具有如下效果:在包含激子俘获器的子层中形成的激子并不能够传输到带有荧光发射器的子层的基质材料上,而是基本上只传输到荧光发射器的单线态水平并且在此能够以发射方式衰变(在子层之间的边界面附近)。

[0029] 在一个可替代的实施形式中,发射器层不具有子层(其分别仅包含荧光辐射发射的发射器和基质材料或仅包含磷光激子俘获器和基质材料)。在该情况下,磷光激子俘获器的分子和荧光发射器的分子例如在统计学上分布到整个发射器层上。此外,荧光发射器的分子和磷光激子俘获器的分子分别可以在区域中(其自然并不对应于整个子层)并排存在。此外,统计学分布和存在带有磷光激子俘获器或荧光发射器的区域的实施形式的混合自然也是可能的。

[0030] 通常,荧光发射器以及磷光激子俘获器以统计学方式分布到基质材料上。然而,浓度梯度也可以在发射器层中存在,使得例如在其中激子俘获器积聚更高的区域与在其中荧光发射器相对积聚更高的区域交替,在发射器层中甚至也可以仅仅存在其中仅包含激子俘获器的区域(然而其还不是真实的子层),以及其中仅包含磷光发射器的区域。由此,可以有目的地设置其中主要形成激子的区带,或者其中主要进行发射的区带。

[0031] 通常,通过根据本发明的(分子比例)在荧光辐射发射的发射器和磷光激子俘获器之间不辐射的竞争过程譬如在荧光掺杂材料上直接形成三线态激子或在磷光激子俘获器上的三线态-三线态-湮灭被最小化。

[0032] 在实施形式中,磷光激子俘获器的重量比例是荧光辐射发射的发射器的重量比例的至少四倍、通常甚至为至少八倍。

[0033] 在另一实施形式中,磷光激子俘获器的比例为 10-20 个重量百分比(在本发明的范围中所有以重量百分比为单位的说明始终涉及包含在发射器层中的基质材料)。从至少 10 个重量百分比的重量百分比起,在基质材料中包含许多激子俘获器,使得能够实现非常有效的载流子传输并且因此可以获得电流效率的明显升高。从 20 个重量百分比的比例起,可能更为强烈地出现:通过两个激子的相互作用而出现效率损耗。

[0034] 在另一实施形式中,荧光发射器的比例为 1-4 个重量百分比。从 5 个重量百分比的重量比例起,(与相应的发射器相关地)考虑浓度淬灭并且因此考虑明显下降的效率。

[0035] 在一个实施形式中,磷光激子俘获器与发射辐射的发射器相比具有在较短波上的发射最大值。

[0036] 这在通常情况下保证了,可以进行从磷光激子俘获器到荧光发射器的单线态水平的有效的能量转移级联。尤其是,基质材料的三线态水平($T1_{\text{基质}}$)应高于激子俘获器的三线态水平($T1_{\text{激子俘获器}}$),其又应高于荧光发射器的单线态水平($S1_{\text{发射器}}$)。如所描述的那样,于是三线态激子形成在基质材料上,磷光激子俘获器传输到基质材料上,磷光激子俘获器于是将三线态激子传输到荧光发射器的单线态状态(并且尤其是不能发送给具有荧光发射器的子层的基质材料(如果存在发射器层的子层并且子层具有不同的基质材料))。

[0037] 在另一实施形式中,发射辐射的发射器发射最大值和激子俘获器的发射最大值的波长差为 1nm 到 100nm、优选为至少 15nm 或至少甚至为 30nm 到 100nm。于是,在通常情况下同样实现有效的能量传递级联。

[0038] 在另一实施形式中,发射辐射的装置的特征在于,发射器层的平均使用寿命(在 300cd/m^2 的光密度的情况下)相对于发射辐射的装置的平均使用寿命提高了至少百分之五十,其中其不同在于发射器层仅包含磷光激子俘获器(而不包含荧光发射器)。通常,甚至观察到平均使用寿命提高百分之百。也观察到达到百分之三百或达到百分之五百的提高。

[0039] 根据本发明的发射辐射的装置于是(在 300cd/m^2 的发光密度的情况下)在通常情况下具有至少 10,000 小时的平均使用寿命,通常为至少 20,000 小时的平均使用寿命。50,000 小时的使用寿命也可以实现。

[0040] 在另一实施形式中,由发射器层发射的辐射基本上通过发射辐射的发射器来产生。由于磷光激子俘获器的非常良好的载流子传导性和激子传导性,在基质材料中或在磷光激子俘获器上形成的激子大部分传输到荧光发射器材料上,这例如可以借助发射器光谱来识别。通常,激子俘获器的发射最大值的归一化发射的强度在针对具有激子俘获器和发射辐射的发射器的发射器层测量的光谱中为发射辐射的发射器的发射最大值的强度的最大 40%、常常为最大 20%。通常,激子俘获器的发射最大值的强度甚至仅在发射辐射的发射器的发射最大值的强度的最大 10% 处,通常甚至在最大 5%。所测量的强度比例在此情况下通常与电流密度无关,尤其是在 0.5mA/cm^2 到 10mA/cm^2 之间的电流密度的情况下。

[0041] 此外通常的是,磷光激子俘获器的发射最大值的强度在具有激子俘获器和发射辐射的发射器的发射器层中相对于仅包含激子俘获器(在与前面所述的“混合”系统相同的浓度中)而不包含发射辐射的发射材料(以及不包含子层)的发射器层的发射最大值的强度明显地降低。通常,(在例如 5mA/cm^2 的相同电流密度的情况下测量到的)在具有发射器和激子俘获器的发射器层中的激子俘获器的发射最大值的归一化发射的强度于是为在仅由基质材料和激子俘获器构成的层中的激子俘获器的发射最大值的归一化发射的最大 40%、通常最大为 20%、通常为最大 10% 并且通常甚至为最大 5%。如前面所描述的那样,这基本上归因于激子俘获器的良好的激子传导性。所测量的强度关系在此情况下通常与电流密度无关,尤其是在 0.5mA/cm^2 到 10mA/cm^2 之间的电流密度的情况下。

[0042] 在大多数实施形式中,由发射器层发射的光引起与不带激子俘获器(以及不带子

层)的发射器层发射的光基本上相同的色觉。基本上相同的色觉在此情况下尤其理解为不带激子俘获器的发射器层所发射的光的CIE坐标(X_{oe}, Y_{oe})并不显著地与带有激子俘获器的发射器层的CIE坐标(X_{me}, Y_{me})不同。通常,适用于差 $\Delta x = x_{oe} - x_{me}$ 或差 $\Delta y = y_{oe} - y_{me}$ 的是 $\Delta x < 0.05$ 和/或 $\Delta y < 0.05$ 。通常,甚至 $\Delta x < 0.03$ 和/或 $\Delta y < 0.03$ 适用,并且, $\Delta x < 0.01$ 和/或 $\Delta y < 0.01$ 也多次适用。针对这些差的绝对值之和 $\Sigma \Delta = |\Delta x| + |\Delta y|$ 通常适用的是 $\Sigma \Delta < 0.08$ 、通常适用的是 $\Sigma \Delta < 0.05$ 和多次也适用的是 $\Sigma \Delta < 0.01$ 。

[0043] 激子从激子俘获器到掺杂材料的良好传输可以借助时间分辨的波长相关的发射光谱来确定。如果在此将包含磷光激子俘获器和荧光发射器材料的发射器层与以相同的浓度分别仅包含激子俘获器(以及不包含子层)或仅包含发射辐射的发射器材料(以及不包含子层)的相同的层比较,则确定的是,激子俘获器的发射最大值的发射的强度的半值时间在“混合系统”中减小,而荧光发射材料的发射最大值的发射的强度的半值时间基本上保持不变或甚至略微增加。

[0044] 在一个优选的实施形式中,在根据本发明的发射器层中,在激子俘获器上的激子寿命的半值时间小于或等于 $10 \mu s$ 、优选小于或者等于 $1 \mu s$ 。针对这种系统,可以得到在所形成的三线态激子中的特别高的单线态比例。

[0045] 上面所描述的效应通常也导致发射器层的外部量子效率可以明显提高。如果将带有磷光激子俘获器和荧光发射辐射的发射器的发射器层的外部量子效率与仅仅包含荧光发射器(以相同的浓度)而不包含激子俘获器的发射器层的量子效率比较,则确定的是,量子效率通常提高了至少20%。通常,甚至确定了30%的提高。借助根据本发明的发射器层因此可以实现高于12%、通常甚至高于14%的外部量子效率 η_{ext} 。甚至可以实现在超过18%之间例如20%的量子效率。

[0046] 此外通常的是,根据本发明的发射器层的量子效率为仅仅包含荧光发射器而并不包含磷光激子俘获器(以及不包含子层)的发射器层的量子效率的至少百分之七十五。多次甚至为,根据本发明的发射器层的量子效率与前面所述的仅包含荧光发射器的发射器层相同或更高。

[0047] 在另一扩展方案中,在发射器层中包含的发射辐射的发射器具有高的光致发光量子产出,尤其是即使在低浓度的荧光发射器的情况下。此外,在荧光发射辐射的发射材料上的激子具有比较短的寿命。通常,其最大为100ns。

[0048] 在另一扩展方案中,发射辐射的装置的(可能具有子层的)发射器层具有10-40nm的层厚度。具有较小的层厚度的发射器层较难处理,此外从10nm的层厚度起可以优化多个发射器中心并且由此更好地与激子寿命匹配。但是,5nm到10nm之间的层厚度在技术上也会是合适的。尤其是,在发射器层具有2、3或更多子层时,各个子层的层厚度通常为5-10nm。为了制造发射白色光的发射辐射的装置(其除了根据本发明的发射蓝色或紫色光的发射器层之外包含其他发射器层),各个发射器层的层厚度优选分别为10-20nm。

[0049] 在另一实施形式中,于是发射辐射的装置可以具有至少一个另外的发射器层,通常总共至少两个或三个发射器层。尤其是,这种布置适用于产生发射白光的发射辐射的装置。白光可以通过借助第一发射器层和至少一个另外的发射器层发射的辐射的叠加来形成。通常,为此使用至少三个发射器层(例如分别在红色、绿色和蓝色光谱范围中发射的发射器层)。然而也可考虑如下系统,其包含仅两个发射器层(例如发射蓝色光的层和发射橙

色光的层)。根据本发明在此情况下并且一般而言不同的光谱范围如下地定义:大约 640nm 到 780nm 的红色光谱范围、大约 600nm 到 640nm 的橙色光谱范围、大约 570nm 到 600nm 的黄色光谱范围、大约 500nm 到 570nm 的绿色光谱范围、大约 430nm 到 500nm 的蓝色光谱范围、大约 380nm 到 430nm 的紫色光谱范围。

[0050] 在本发明的另一实施形式中,在每两个上段中所述的发射器层之间存在阻挡层。如果发射辐射的装置包含多于两个发射器层,则在所有发射器之间可以存在阻挡层,以及仅在发射器层的部分之间。这样的阻挡层可以用于阻挡激子并且在此可以构建为使得其厚度大于在分别相邻的层中形成的激子的平均自由路径长度,以便激子基本上不可以到达第二层中。此外,阻挡层可替代地或同时也可以至少在层的部分中用于阻挡载流子(电子或空穴)。通过可以阻挡载流子的层或层的部分区域可以实现有目的地调节载流子密度。用于阻挡激子和/或载流子的阻挡层可以包括一种或多种基质材料或由其构成,其中合适的基质材料可以选自上面所公开的基质材料。可替代地,阻挡电子的层可以包括用于空穴传输层的以下材料中的一种或多种,或者,其包括一种或多种基质材料。此外,阻挡空穴的层可以包括用于电子传输层的如下材料中的一种或多种,或者,其包括一种或多种基质材料。

[0051] 在一个实施形式中,发射辐射的装置是 OLED 并且尤其可以构建为照明装置或显示器,并且具有大面积构建的有源发光面。“大面积”在此可以表示:部件具有大于或等于数平方毫米、优选大于或等于一平方厘米并且特别优选大于或等于一平方分米的面积。

[0052] 根据本发明的发射辐射的装置可以具有另外的功能层。这样的层例如可以是电子传输层、电子注入层、空穴传送层和/或空穴注入层。这样的层可以用于进一步提高发射辐射的装置的效率并且构建在发射辐射的装置的一个或多个位置上。其可以包括合适的电子传输材料和/或空穴传输材料,和/或,用于改进空穴注入而包括合适材料的以及包括用于阻挡激子或载流子的材料。作为电子传输材料,例如是 Liq(8-羟基喹啉-锂)、TPBi(2,2',2''-(1,3,5-次苯基(benzotriyl))-三(1-苯基-1H-苯并咪唑))、PBD(2-(4-联苯基)-5-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-恶二唑)、BCP(2,9-二甲基-4,7-联苯基-1,10-菲咯啉)、BPhen(4,7-联苯基-1,10-菲咯啉)、BAIq(双-(2-甲基-8-喹啉)-4-(苯基苯酚)铝)、TAZ(3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔-丁基苯基-1,2,4-三唑)、CzSi(3,6-双(三苯基甲硅烷基)咔唑)、NTAZ(4-(萘-1-基)-3,5-联苯基-4H-1,2,4-三唑)、Bpy-OXD(1,3-双[2-(2,2'-二吡啶-6-基)-1,3,4-恶二唑-5-基]粗苯)、BP-OXD-Bpy(6,6'-双[5-(联苯基-4-基)-1,3,4-恶二唑-2-基]-2,2'-二吡啶基)、PADN(2-苯基-9,10-二(萘-2-基)-蒽)、Bpy-FOXD(2,7-双[2-(2,2'-二吡啶-6-基)-1,3,4-恶二唑-5-基]-9,9-二甲基芴)、OXD-7(1,3-双[2-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-恶二唑-5-基]粗苯)、HNBphen(2-(萘-2-基)-4,7-联苯-1,10-菲咯啉)、NBphen(2,9-双(萘-2-基)-4,7-联苯-1,10-菲咯啉)、3TPYMB(三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷)和 2-NPIP(1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑[4,5-f][1,10]菲咯啉)以及上述材料的混合物。对于电子输送层(其同时可以用作激子阻挡层和/或空穴阻挡层)优选选自如下材料:TPBi、BCP、Bphen, CzSi 和 TAZ 以及这些材料的混合物。

[0053] 作为空穴传输材料,例如是 NPB(N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺)、 β -NPB(N,N'-双(萘-2-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺)、TPD(N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-2,

2-二甲基联苯胺、螺-TPD(N, N'-双(3-甲基苯基)-N, N'-双(苯基)-9,9-螺二茱)、螺-NPB(N, N'-双(萘-1-基)-N, N'-双(苯基)-9,9-螺二茱)、DMFL-TPD(N, N'-双(3-甲基苯基)-N, N'-双(苯基)-9,9-二甲基茱)、DMFL-NPB(N, N'-双(萘-1-基)-N, N'-双(苯基)-9,9-二甲基茱)、DPFL-TPD(N, N'-双(3-甲基苯基)-N, N'-双(苯基)-9,9-二苯基茱)、DPFL-NPB(N, N'-双(萘-1-基)-N, N'-双(苯基)-9,9-二苯基茱)、Sp-TAD(2,2',7,7'-四(n, n-二苯胺)-9,9'-螺二茱)、TAPC(二-[4-(N, N-联甲苯-氨基)-苯基]环己烷)、螺-TTB(2,2',7,7'-四(N, N-二-甲苯基)氨基-螺-二茱)、BPAPF(9,9-双[4-(N, N-双-联苯-4-基-氨基)苯基]-9H-茱)、螺-2NPB(2,2',7,7'-四[N-萘基(苯基)-氨基]-9,9-螺二茱)、螺-5(2,7-双[N, N-双(9,9-螺-二茱-2-基)-氨基]-9,9-螺二茱)、2,2'-螺-DBP(2,2'-双[N, N-双(联苯-4-基)氨基]-9,9-螺二茱)、PAPB(N, N'-双(菲-9-基)-N, N'-双(苯基)-联苯胺)、TNB(N, N', N'-四-萘-2-基-联苯胺)、螺-BPA(2,2'-双(N, N-二-苯基-氨基)-9,9-螺二茱)、NPAPF(9,9-双[4-(N, N'-双-萘-2-基-氨基)苯基]-9H-茱)、NPBAPF(9,9-双[4-(N, N'-双-萘-2-基-N, N'-双-苯基-氨基)-苯基]-9H-茱)、TiOPC(氧化钛酞菁)、CuPC(铜-酞菁)、F4-TCNQ(2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基-奎诺二甲烷(chinodimethan))、m-MTDATA(4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)三苯基氨基)、2T-NATA(4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)三苯基氨基)、1T-NATA(4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基-氨基)三苯基氨基)、NATA(4,4',4''-三(N, N-联苯-氨基)三苯基氨基)、PPDN(吡嗪[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二甲腈)、MeO-TPD(N, N, N', N'-四(4-甲氧基苯基)联苯胺)、MeO-螺-TPD(2,7-双[N, N-双(4-甲氧基-苯基)氨基]-9,9-螺二茱)、2,2'-MeO-螺-TPD(2,2'-双[N, N-双(4-甲氧基-苯基)氨基]-9,9-螺二茱)、β-NPP(N, N'-二(萘-2-基)-N, N'-联苯基粗苯-1,4-二胺)、NTNPB(N, N'-二-苯基-N, N'-二-[4-(N, N-二-甲苯基-氨基)苯基]联苯胺)和NPNPB(N, N'-二-苯基-N, N'-二-[4-(N, N-二-苯基-氨基)苯基]联苯胺)或上述材料的混合物。针对空穴输送层(其同样同时可以用作激子阻挡层和/或电子阻挡层)被优选地选自如下材料:NPB、TCTA、TPD、Sp-TAD和TAPC以及这些材料的混合物。

[0054] 作为适于用于空穴注入的材料,例如是CuPC(酞菁、铜络合物)、TiOPC(氧钛酞菁)、m-MTDATA(4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)三苯胺)、2T-NATA(4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基))三苯胺、1T-NATA(4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺)、NATA(4,4',4''-三(N, N-二苯基)三苯胺)以及上述材料的混合物,其中所说明的材料可以可选地被掺杂。

[0055] 以下参照例子和附图描述了本发明。

[0056] 图1示出了根据本发明的发射辐射的装置的示意性概略图。

[0057] 图2示出了根据本发明的(不带子层的)OLED结构的一个实施形式的能量水平的示意图。

[0058] 图3示出了根据本发明的带有第一子层和第二子层的OLED结构的另一实施形式的能量水平的示意图,其中第一子层带有荧光的发射辐射的发射器而第二子层带有磷光的发射辐射的激子俘获器。

[0059] 图1中所示的发射辐射的有机器件的示意性层结构。从下向上,实现了如下层结

构：最下面是衬底 1，其例如可以是透明的并且也可以由玻璃构成。其上是下部电极层 2，其例如可以是透明导电氧化物如铟锡氧化物（ITO）。下部电极层在此可以用作阳极或阴极。在电极层 2 上存在空穴注入层 3，在空穴注入层上又设置有空穴传输层 4。在空穴传输层 4 上设置有有机有源层，发射层 5。如果发射辐射的装置包含多于一个发射层 5，则在第一发射层之后是另外的发射层，其必要时通过激子阻挡层分离。在一个或多个发射层上存在空穴阻挡层 6，在其上设置有电子传输层 7 和最后设置有带有邻接的上部电极 9 的电子注入层 8。上部电极 9 例如可以是金属电极或另外的透明的电极，例如由上述透明导电氧化物构成。出于清楚原因省去了根据本发明的发射器层的子层的示意图。

[0060] 在上部电极和下部电极之间施加电压时，电流流经部件并且在有机有源层中释放光子，其以光的形式通过透明的电极来从部件离开。

[0061] 在发射器层 5 中根据本发明在基质中设置有一个或多个磷光光子俘获器和一个或多个荧光的发射辐射的发射器（后者尤其是以低浓度）。

[0062] 这种发射辐射的器件的制造例如可以如下地进行：借助 HF 溅射首先将 ITO 层作为阳极沉积在玻璃板上。为了沉积另外的功能层，将该衬底引入受体中；该受体包含多个源，在这些源中有机材料（尤其是用作激子俘获器以及用作发射辐射的发射器）可以被蒸发，用于制造发射辐射的装置的各个功能层。此外，一个或多个源设置用于输送一个或多个不同的基质材料。为了构建空穴注入层，由具有基质材料的源和具有 P 掺杂物的源共同沉积在玻璃板上，在该玻璃板上已存在阳极。相应地，进行用于空穴传输层的基质材料和掺杂物的共同沉积。接着，进行根据本发明的发射器层的沉积。为此共同地或相继地沉积基质材料、激子俘获器和至少一种发射辐射的发射器材料。

[0063] 为了获得具有基本统计上分布的激子俘获器分子和荧光发射器的分子的层，基质材料、激子俘获器和发射器材料同时被沉积。为了在根据本发明的发射器层中产生子层，发射器材料和激子俘获器并不同时沉积。例如，可以首先同时沉积基质材料和荧光发射器（第一子层），随后磷光激子俘获器和基质材料（第二子层）和最后基质材料和荧光发射器（第三子层）。类似进行另外的所包含的层譬如阻挡层、电子传输层和电子注入层的沉积。最后，将铝层构建为反射电极。可替代地，（除了电极层之外）不同的功能层也可以借助湿工艺（例如旋涂）来施加，这尤其在要施加的层包含聚合物时是有意义的。此外，首先施加的层也可以借助湿工艺来施加，而所有设置在其上的层借助气相沉积来施加。

[0064] 以下说明了用于制造 OLED 的实施例，该 OLED 发射蓝色光。该发射蓝光的 OLED 的示意性结构绘制在图 2 和 3 中。

[0065] 发射蓝色光的 OLED 具有施加到 ITO 阳极上的由 NPB 构成的空穴传输层，其厚 30nm。在空穴传输层上设置有厚度为 10nm 的、由 TAPC 构成激子阻挡层，以便避免激子从发射器层转移到效率较低的空穴传输层上。在由 LiF/Al 构成的阴极上设置有厚 30nm 的、由 TPBi 构成的电子传输层。在该电子传输层上又存在 10nm 厚的、由 Bphen 构成的层，其用作激子阻挡层和空穴阻挡层。发射器层本身包括基质材料 TCTA，蓝色磷光激子俘获器 $\text{fac-Ir}(\text{cn-pmic})_3$ （能量水平在图 2 中通过点表示）和蓝色荧光发射器 DPAVBi（能量水平在图 2 中通过虚线表示）引入到该基质材料中。发射器层具有 30nm 的层厚度。激子于是首先在基质材料 TCTA 上生成并且通过磷光激子俘获器 $\text{Ir}(\text{pmb})_3$ 转移到荧光发射器 DPAVBi，在那里会以辐射方式衰变。激子俘获器在该实施例中以 20 个重量百分比的浓度存在，由此

进行良好直接的激子形成以及在基质材料上形成的激子到激子俘获器的非常良好的转移。此外,激子俘获器可以基于高浓度良好地通过激子俘获器分子扩散到荧光发射器分子。

[0066] 磷光激子俘获器的三线态水平(以及基质的三线态水平)可以由磷光体(基质或激子俘获器)的发射波长来计算。荧光发射器的单线态水平可以通过测量在室温下的发射波长来确定。

[0067] 图3示出了如下结构,其对应于图2的结构,然而发射器层在此通过三个子层形成。磷光激子俘获器 $\text{fac-Ir}(\text{pmb})_3$ (以20个重量百分比的浓度)在中部的厚度为10nm的由基质材料TCTA构成的层中。与其邻接地设置有两个分别10nm厚的层,其具有荧光发射器DPAVBi。在阳极侧与发射器层的中部子层邻接的子层在此具有基质材料TAPC,在阴极侧与其邻接的子层具有基质材料Bphen。磷光激子俘获器的能量水平的特征分别在如下点:荧光发射器的点通过虚线表示。在该实施形式中于是激子形成在基质材料TCTA上(以及在激子俘获器上)并且于是在边界面的方向上朝着分别邻接的子层,激子并不能够发送到荧光发射器分子的基质材料上,使得其可以在荧光发射器的单线态状态上传输并且在这里以发射方式衰变。

[0068] 本发明并不通过参照实施例的描述而受限。更确切地说,本发明包括任意新特征以及特征的任意组合,这尤其是包含权利要求中的特征的任意组合,即使该特征或者组合本身并未明确地在权利要求或者实施例中予以说明。

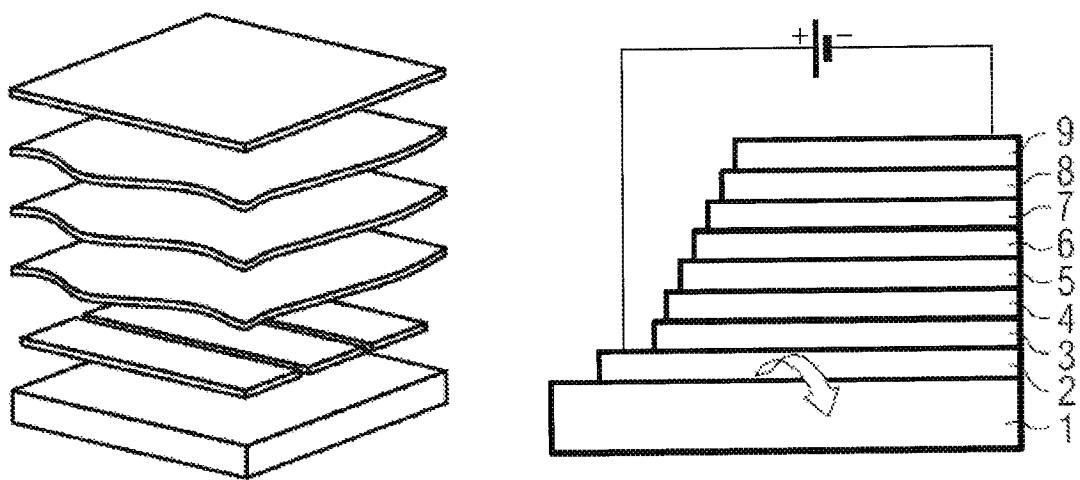


图 1

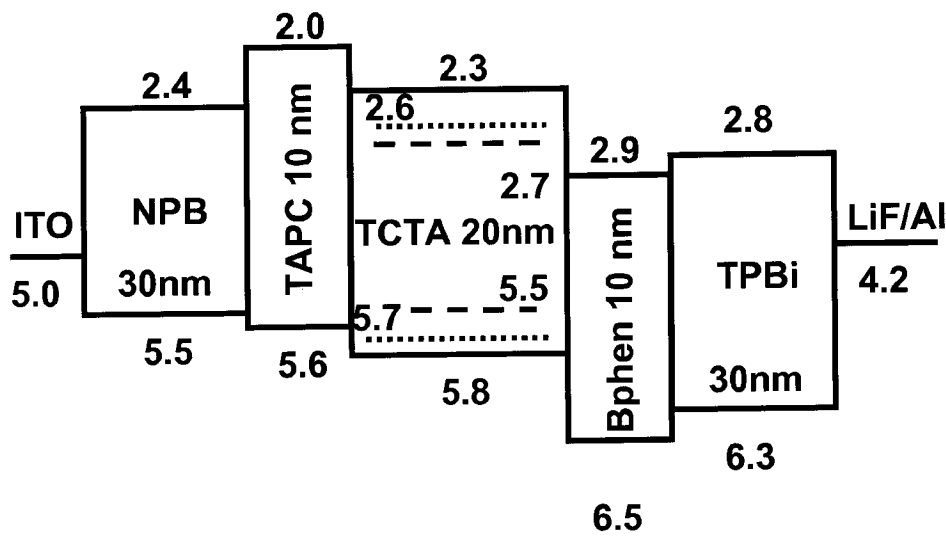


图 2

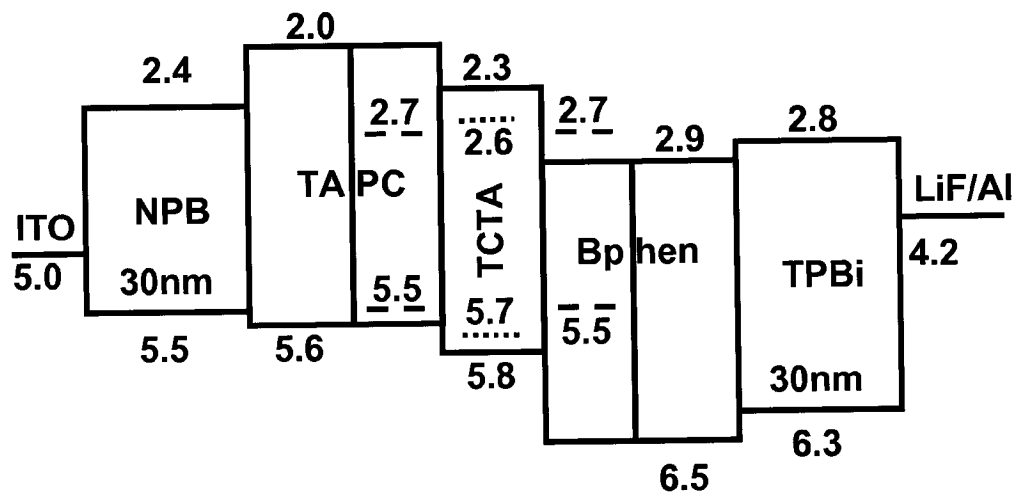


图 3