



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104377308 B

(45)授权公告日 2019.08.06

(21)申请号 201410510293.8

(22)申请日 2009.10.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104377308 A

(43)申请公布日 2015.02.25

(30)优先权数据
61/109,074 2008.10.28 US

(62)分案原申请数据
200980142566.5 2009.10.28

(73)专利权人 密执安州立大学董事会
地址 美国密执安

(72)发明人 S·福里斯特 亓向飞
M·斯卢特斯凯

(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 秦晨

(51)Int.Cl.
H01L 51/50(2006.01)

审查员 郭冰冰

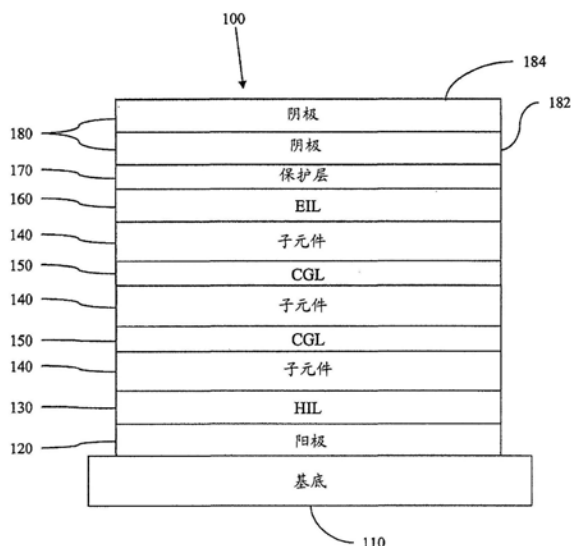
权利要求书1页 说明书23页 附图21页

(54)发明名称

具有单独的红色、绿色和蓝色子元件的堆叠式白色OLED

(57)摘要

本发明涉及有效的有机发光器件(OLED)。更确切地说,本发明涉及发白光的OLED或WOLED。本发明的器件采用了三个发射性子元件,典型地发射红色、绿色和蓝色,以便充分地覆盖可见光谱。这些子元件被多个电荷产生层分隔开。



1. 一种有机发光器件, 包括:

一个阴极;

一个发射蓝光的子元件, 该发射蓝光的子元件包括一个含蓝色磷光发射材料和用于传输电子和/或空穴的主体材料的发射层;

一个发射绿光的子元件, 该发射绿光的子元件包括一个含绿色磷光发射材料和用于传输电子和/或空穴的主体材料的发射层;

一个发射红光的子元件, 该发射红光的子元件包括一个含红色磷光发射材料和用于传输空穴和/或电子的主体材料的发射层;

其中, 各子元件被电荷产生层分开, 所述电荷产生层包括与p型层相邻的n型层, 以跨每一个子元件提供电荷平衡; 以及

一个阳极;

其中, 所述子元件被根据电荷发生层的性质调节;

其中, 通过所述调节, 这些子元件各自的电荷平衡因子被配置为0.9至1, 以及

其中, 各个子元件的发射层是在对于发射极的腹点的距离的20%之内,

其中所述有机发光器件从所述蓝色磷光发射材料、绿色磷光发射材料、红色磷光发射材料的组合发射产生具有至少75的CRI值的白光发射, 并且在1000cd/m²的亮度具有至少28%的总的外量子效率。

2. 如权利要求1所述的有机发光器件, 其中, 各个子元件还包括一个空穴传输层以及一个电子传输层, 其中相应的发射层是该空穴传输层、该电子传输层或一个单独层。

3. 如权利要求1所述的有机发光器件, 其中, 该器件能够达到至少30%的最大外量子效率。

4. 如权利要求1所述的有机发光器件, 其中, 这些p型层包含选自MoO₃、V₂O₅、ITO、TiO₂、WO₃和SnO₂的一种材料。

5. 如权利要求4所述的有机发光器件, 其中, 这些p型层包含MoO₃。

6. 如权利要求1所述的有机发光器件, 其中, 这些发射层中的至少两个在距一个腹点的距离的20%之内从而提供了其最大发射的至少90%。

7. 如权利要求6所述的有机发光器件, 其中, 这些发射层中的每个都在距一个腹点的距离的20%之内从而提供了其最大发射的至少90%。

8. 如权利要求1所述的有机发光器件, 其中, 所述性质包括从由下列构成的组中选择的至少一个: 有机层的厚度、陷阱浓度、以及界面壁垒; 并且

所述调节包括从由下列构成的组中选择的至少一个:

调节所述子元件的叠层顺序;

调节所述发射层的位置;

调节空穴传输层或电子传输层的厚度;

在所述发射层周围插入电荷阻挡层; 以及

插入具有高载流子迁移率的层。

具有单独的红色、绿色和蓝色子元件的堆叠式白色OLED

[0001] 本申请是2009年10月28日提交的、2011年4月27日进入中国国家阶段的、PCT申请号为PCT/US2009/062354、国家申请号为200980142566.5、发明名称为“具有单独的红色、绿色和蓝色子元件的堆叠式白色OLED”的申请之分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求于2008年10月28日提交的美国临时专利申请号61/109,074的权益,将其通过引用以其全文结合在此。

[0004] 政府权利

[0005] 本发明由政府支持、在能源部授予的合约号DE-FG02-07ER84809下进行。政府在本发明中拥有某些权利。

技术领域

[0006] 本发明涉及有效的有机发光器件(OLED)。更确切地说,本发明涉及发白光的OLED或WOLED。本发明的器件采用了三个发射性子元件,典型地发射红色、绿色和蓝色,以便充分地覆盖可见光谱。这些子元件被多个电荷产生层分隔开。这允许构造出展现高的显色指数的明亮且有效的WOLED。

背景技术

[0007] 使用了有机材料的光电器件由于许多原因正日益变得令人希望。用来制造此类器件的材料中的许多是相对廉价的,所以有机光电器件因为成本优势具有超越无机器件的潜能。此外,无机材料固有的特性,如它们的柔性,可以使得它们良好地适用于特定的应用,如在一种柔性基底上进行制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件(OLED)、有机光电晶体管、有机光电池以及有机光感测器。对于OLED,这些有机材料可以具有超越常规材料的性能优点。例如,一个有机发射层发射光的波长可以普遍地用适当的掺杂剂容易地进行调节。

[0008] 如在此使用的,术语“有机的”包括聚合物材料连同小分子有机材料,它们可以用来制造有机光电器件。“小分子”是指非聚合物的任何有机材料,并且“小分子”可以实际上是相当大的。小分子在某些情况下可以包括重复单位(repeat unit)。例如,使用一个长链烷基作为取代基并不将分子从该“小分子”类别中除去。小分子还可以被掺入聚合物中,例如作为一个聚合物主链上的侧基或者作为该主链的一部分。小分子还可以充当一种树枝状化合物的核心部分,该树枝状化合物由一系列构建在该核心部分上的化学的壳组成。一种树枝状化合物的核心部分可以是一种荧光的或磷光的小分子发射极。一种树枝状化合物可以是一种“小分子”,并且认为目前在OLED领域使用的所有树枝状化合物都是小分子。概括地说,一种小分子具有一种单一分子量的严格定义的化学式,然而一种聚合物具有一种化学式以及一个可以从分子至分子变化的分子量。如在此使用的,“有机的”包括烷基和杂原子取代的烷基配体的金属络合物。

[0009] OLED使用了在跨过器件施加电压时会发射光的薄的有机膜。OLED正变成一种日益引起兴趣的技术,用于多种领域如平板显示器、照明、以及逆光法中。在美国专利号5,844,

363、6,303,238、和5,707,745中描述了几种OLED材料和构型,将它们通过引用以其结合在此。

[0010] OLED器件一般(但并非总是)旨在通过至少一个电极来发射光,并且在一种有机光电器件中一个或多个透明电极可能是有用的。例如,一种透明电极材料,如铟锡氧化物(ITO)可以用作该底电极。还可以使用在美国专利号5,703,436和5,707,745中描述的一种透明的上电极,将它们通过引用以其整体结合在此。对于旨在仅仅通过底电极来发射光的一种器件,上电极并不需要是透明的、并且可以包括一个具有高导电性的厚的并且发射型的金属层。类似地,对于旨在仅仅通过上电极来发射光的一种器件,底电极可以是不透明的和/或反射性的。在一个电极不需要是透明时,使用一个更厚的层可以提供更好的导电性,并且使用一个反射电极可以通过将光反射回该透明电极增大通过其他电极所发射的光的量。也可以制造完全透明的电极,这里两个电极都是透明的。也可以制造侧发射的OLED,并且在此类器件中一个或者两个电极可以是不透明的或反射性的。

[0011] 如在此使用的,“顶部”是指离开基底最远的,而“底部”是指距该基底最近的。例如,对于具有两个电极的一种器件,底电极是距离基底最近的电极、并且一般是所制造的第一个电极。该底电极具有两个表面,一个距离基底最近的底表面、以及一个距该基底较远的顶表面。在将一个第一层描述为“布置在”一个第二层上时,该第一层是更远离该基底布置的。在该第一和第二层之间可以存在其他多个层,除非已指明该第一层是与该第二层“物理接触的”。例如,可以将一个阴极描述为“布置”在阳极上,即使在其中存在不同的有机层。

[0012] 如在此使用的,“溶液可处理的”是指能够在一种液体介质中被溶解、分散、或传输和/或从一种液体介质中被沉淀,或者是以溶液或者以悬浮液的形式。

[0013] 如在此使用的,并且如本领域的普通技术人员将普遍理解的,一个第一“最高已占分子轨道”(HOMO)或“最低未占分子轨道”(LUMO)能级是“大于”或“高于”一个第二HOMO或LUMO能级的,如果该第一能级距真空能级更近的话。因为,电离电势(IP)被测量为相对于真空级的负能量,则更高的HOMO能级对应于具有更小绝对值的IP(较小负值的IP)。类似地,更高的LUMO能级对应于具有更小绝对值的电子亲和力(EA)(较小负值的EA)。在一个常规的能级图上,其中真空级在顶部,一种材料的LUMO能级高于同一材料的HOMO能级。一种“更高的”OMO或LUMO能级比一个“更低的”OMO或LUMO能级更接近于这样一个图的顶部而出现。

[0014] 白色照明源的质量可以提供一组简单的参数来描述。光源的颜色由其CIE色度坐标 x 和 y 给出。这些CIE坐标典型地描绘在一个二维曲线图上。单色的颜色落在马蹄形状的曲线的周边上,该曲线以左下侧的蓝色开始、以顺时针方向经过该光谱的这些颜色、到达右下侧的红色。具有给定的能量及光谱形状的一种光源的CIE坐标将落在该曲线的区域之内。对所有波长处的光均匀地求和给出了白色或中性的点,发现是在该图的中心处(CIE x, y 坐标, 0.33, 0.33)。来自两个或多个光源的混合光给出的光的颜色通过这些独立光源的CIE坐标的强度加权平均值来表示。因此,可以使用来自两个或更多光源的混合光来产生白光。虽然这些二组分及三组分的白光源可能对观察者表现为相同的(CIE x, y 坐标0.32, 0.32),但它们可能不是等效的照明源。当考虑使用这些白光源用于照明时,除该光源的CIE坐标之外,CIE显色指数(CRI)可以是有用的。CRI给出了光源将如何好地显色它所照明的物体的颜色的一种指示。给定光源与标准发光体的一种完美匹配给出了100的CRI。虽然至少70的CRI值对于某些应用是可接受的,但一种优选的白光源将具有约80或更高的CRI。

[0015] 白色有机发光二极管 (WOLED) 已经显示出它们作为新一代固态光源的潜力。但是, 为了适用于普遍的照明应用, 重要的是在高亮度下得到高效率 (例如, 在 1000cd/m^2 左右)。常规的WOLED已经将红色、绿色及蓝色 (R、G和B) 的磷光和/或荧光掺杂剂引入了一个单一发射层 (EML) 或允许在扩展的区域内形成激发子的多重发射层之中。对于后一种结构, 主体以及磷光掺杂剂的一种适当结合由于加诸于这些构造的成分的相对能量上的多重限制而可能是困难的。

发明内容

[0016] 本发明提供了一种堆叠式OLED, 其中将单个的红色 (R)、绿色 (G) 和蓝色 (B) 子元件竖直地堆叠并通过多个透明的电荷产生层 (CGL) 进行电连接。这种来自该红色、绿色和蓝色子元件的组合发射提供了来自该堆叠式器件的一种白光发射。

[0017] 在本发明的一个实施方案中, 该堆叠式有机发光器件按顺序包括: 一个阴极; 一个发射红光的子元件, 该发射红光的子元件包括一个含一种磷光红色发射材料的发射层; 一个电荷产生层; 一个发射绿光的子元件, 该发射绿光的子元件包括一个含一种磷光绿色发射材料的发射层; 一个电荷产生层; 一个发射蓝光的子元件, 该发射蓝光的子元件包括一个含一种磷光蓝色发射材料的发射层; 以及一个阳极; 其中, 这些发射材料的一种组合发射给出了来自该器件的一种白光发射。

[0018] 在本发明的另一个实施方案中, 该堆叠式有机发光器件按顺序包括: 一个阴极; 一个发射红光的子元件, 该发射红光的子元件包括一个含一种磷光红色发射材料的发射层; 一个电荷产生层; 一个发射蓝光的子元件, 该发射蓝光的子元件包括一个含一种磷光蓝色发射材料的发射层; 一个电荷产生层; 一个发射绿光的子元件, 该发射绿光的子元件包括一个含一种磷光绿色发射材料的发射层; 以及一个阳极; 其中, 这些发射材料的一种组合发射给出了来自该器件的一种白光发射。

[0019] 在本发明的另一个实施方案中, 该堆叠式有机发光器件按顺序包括: 一个阴极; 一个发射红光的子元件, 该发射红光的子元件包括一个含一种磷光红色发射材料的发射层; 一个电荷产生层; 一个发射绿光的子元件, 该发射绿光的子元件包括一个含一种磷光绿色发射材料的发射层; 一个电荷产生层; 一个发射蓝光的子元件, 该发射蓝光的子元件包括一个含一种磷光蓝色发射材料的发射层; 以及一个阳极; 其中, 这些发射材料的一种组合发射给出了来自该器件的一种白光发射; 并且其中, 这些红色、绿色和蓝色子元件各自是基本上电荷平衡的。为了在该堆叠的各个子元件中实现电荷平衡以及高效率, 可以对各个元件使用不同的电荷平衡机制。这些包括 (1) 调节ETL的厚度、(2) 在EML周围插入一个或多个电荷阻挡层、以及 (3) 调节HTL的厚度。因此, 在本发明的多个优选实施方案中, 对于该堆叠式器件中各个子单元, 电荷平衡因子 $[\gamma]$ 是接近一致的。优选地, 各个子单元的电荷平衡因子是从约0.9至1、并且更优选地从约0.95至1。

[0020] 在多个优选实施方案中, 各个子元件包括一个空穴传输层、一个电子传输层、以及该发射层, 其中该发射层是该空穴传输层、该电子传输层或一个单独的层。

[0021] 在本发明的一个优选实施方案中, 该堆叠式OLED的这些发射层各自距离其腹点足够近从而提供了其最大发射的至少90%。

[0022] 在本发明的多个优选实施方案中, 这些电荷产生层包含选自 MoO_3 、 V_2O_5 、 ITO 、 TiO_2 、

WO₃和SnO₂的一种材料。

[0023] 本发明的一个目的是提供一种具有高效率的堆叠式WOLED。因此,在多个优选实施方案中,该器件具有至少约30%的总的最大外量子效率。

[0024] 本发明的一个目的是提供一种在高亮度下具有高效率的堆叠式WOLED。因此,在多个优选实施方案中,该器件在约1000cd/m²的亮度下具有至少约28%的总的外量子效率。

[0025] 本发明的另一个目的是提供一种具有适用于室内照明应用的白光发射的堆叠式WOLED。因此,在多个优选实施方案中,该器件发射的光具有的CIE坐标为 $X=0.37\pm0.08$ 并且 $Y=0.37\pm0.08$ 。

[0026] 本发明的另一个目的是提供一种具有高CRI的堆叠式WOLED。因此,在多个优选实施方案中,该器件发射的光具有至少70、并且更优选至少75的CRI。

附图说明

[0027] 图1示出了一种堆叠式有机发光器件,该器件具有被电荷产生层分隔开的多个单一子元件、连同其他的多个层。

[0028] 图2示出了具有一个发射层以及多个其他层的一种子元件。

[0029] 图3示出了本发明的发白光的OLED的示意性器件结构,这些结构具有被多个电荷产生层分隔开的红色、绿色和蓝色子元件。

[0030] 图4示出了由红色、绿色及蓝色OLED子元件组成的实例1R-G-BWOLED的示意性能级图。

[0031] 图5示出了各个子元件随其在该堆叠式OLED结构中的位置而变的发射光谱。

[0032] 图6示出了实例1的器件在 $J=1, 10, 100\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的测得的以及模拟的电致发光光谱。这些模拟的光谱是基于通过拟合R、G和B单元所产生的光子的比率而得到的空腔增强以及提取效率。

[0033] 图7示出了实例1的堆叠式OLED以及包含这些分开的单一子元件的对照器件的电流密度对比电压特征的曲线图。

[0034] 图8示出了实例1的R-G-B SOLED以及作为参照的这些单一的红色、绿色和蓝色对照器件的总的外量子效率作为电流密度的函数。

[0035] 图9示出了实例1的R-G-B SOLED以及作为参照的这些单一的红色、绿色和蓝色对照器件的总的功率效率作为电流密度的函数。箭头指出了在1000cd/m²亮度下的值。

[0036] 图10示出了具有子元件顺序B-G-R(实线)及R-G-B(虚线)的这些光学上优化的堆叠式器件的发射光谱。

[0037] 图11示出了这些堆叠式OLED的提取功率作为位置和波长的函数,考虑到了微腔效应以及提取效率。

[0038] 图12示出了(a)一种三元件的三-(苯基吡啶)铱(Ir(ppy)₃) SOLED的建议能级图;以及(b)在一种提出的热辅助隧穿效应模型中的CGL的能级,其中 ϕ_t 是关于MoO₃价带最大值的陷阱能级,并且是 ϕ_B 隧穿壁垒。然后在电场下将空穴(空心圆圈)和电子(实心圆圈)分离,从而分别得到电流密度 $J_{h,CGL}$ 和 $J_{e,CGL}$ 。

[0039] 图13示出了(a)仅有电子、以及(b)仅有空穴的器件的建议能级图。

[0040] 图14示出了在159K(空心正方形)和296K(空心圆圈)下(a)具有厚度**50Å**(正方

形)、**100Å** (圆圈)、和**200Å** (三角形)的 MoO_3 的仅有电子的器件的室温J-V特征;以及(b)不具有 MoO_3 的仅有空穴的器件的J-V特征

(Al 500Å/Li:BCP 100Å/NPD 400Å/ MoO_3 50Å/Al 500Å) 。

[0041] 图15示出了具有厚度**50Å** (正方形)、**100Å** (圆圈)、和**200Å** (三角形)的 MoO_3 的仅有电子的器件在200Hz频率下的(a) C-V特征;(b) 计算出的耗尽宽度;以及(c) 具有**100Å**厚的 MoO_3 以及摩尔比1:10的Li:BCP (圆圈)、摩尔比1:1的Li:BCP (三角形)、以及不具有Li掺杂 (正方形)的这些仅有电子的器件的计算出的耗尽宽度。

[0042] 图16示出了具有厚度(a) **50Å**、(b) **100Å**、和(c) **200Å**的 MoO_3 的仅有电子的器件在从159K至296K变化的温度下的电流密度(J) 对比反向电场(E)。将这些实线根据方程(1)和(2)进行拟合以给出表I中所列出的隧穿和陷阱能量壁垒。

[0043] 图17示出了仅有电子的器件在所施加的电场 $E=2.0 \times 10^7 \text{V/cm}$ 下的电流密度(J) 对比 $1000/T$,其中T是温度,除了具有**200Å**厚的 MoO_3 的器件之外,在该器件中使用了 $E=2.6 \times 10^7 \text{V/cm}$ 。实线拟合给出了表I中列出的陷阱能级 ϕ_t 。

[0044] 图18示出了具有厚度(a) **50Å**、(b) **100Å**、和(c) **200Å**的 MoO_3 的仅有空穴的器件在从180K至296K变化的温度下的电流密度(J) 对比反向电场(E)。将这些实线根据方程(1)和(2)进行拟合以给出表I中所列出的隧穿和陷阱能量壁垒。

[0045] 图19示出了仅有空穴的器件在所施加的电场 $E=1.6 \times 10^7 \text{V/cm}$ 下的电流密度(J) 对比 $1000/T$,其中T是温度。实线拟合给出了表I中列出的陷阱能级 ϕ_t 。

[0046] 图20示出了(a) 在具有三个子元件的一种SOLED中建立电平衡的电流的示意图,其中电流密度的方向由箭头指示并且寄生泄漏电流由虚线指示;单元L (空心正方形)、单元M (倒置三角形)、单元R (空心圆圈) 以及对照器件 (三角形)的(b) 外量子效率以及(c) 功率效率。

[0047] 图21示出了具有不同BCP厚度的单元R的(a) 外量子效率以及(b) 功率效率。

[0048] 图22示出了在单元R中具有不同BCP厚度的G-G-G SOLED的(a) 外量子效率以及(b) 功率效率。

具体实施方式

[0049] 本发明提供了一种堆叠式OLED,其中单个的红色(R)、绿色(G)和蓝色(B)子元件被竖直地堆叠并通过多个透明的电荷产生层(CGL)进行电连接。

[0050] 总体上,一种OLED包括布置在阳极与阴极之间的并且电连接至它们的至少一个有机层。当施加电流时,该阳极向这个(些)有机层中注入空穴并且阴极注入电子。所注入的空穴和电子各自朝相反电荷的电极迁移。当一个电子和空穴位于同一个分子上时,形成了一个“激发子”,这是一个具有被激发能态的局域的电子-空穴对。当该激发子通过一种光电发射机理松弛时发射出光。在一些情况下,该激发子可以位于一种激发二聚物或一种受激络合物上。也可能发生非辐射机理,如热弛豫,但是它们一般被视为不希望的。

[0051] 最初的OLED使用了发射性分子,它们从其单线态发射光(“荧光”),如在例如美国

专利号4,769,292中所披露的,该专利通过引用以其整体结合在此。荧光发射一般发生在小于10纳秒的时间范围内。

[0052] 最近,已经证实了具有从三重态发射光(“磷光”)的发射性材料的OLED。Baldo等人的“Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices,”*Nature*,vol.395,151-154,1998(“Baldo-I”)以及Baldo等人的“Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence,”*Appl.Phys.Lett.*,vol.75,No.1,4-6(1999)(“Baldo-II”),将其通过引用以其整体结合在此。磷光可以被称为“被禁止的”跃迁,因为这种跃迁要求自旋态的改变,并且量子力学表明这样一种跃迁不是有利的。其结果是,磷光一般发生在超过至少10纳秒、并且典型地超过100纳秒的时间范围内。如果磷光的自然辐射寿命太长,则三重态可以通过一种非辐射机理而衰退,这样使得没有光被发射。在非常低的温度下在含有带未共享电子对的杂原子的分子中通常也观察到有机磷光。2,2'-联吡啶就是这样一种分子。非辐射衰变机理典型地是温度依赖性的,这样使得在液氮温度下呈现磷光的一种有机材料典型地在室温下并不呈现磷光。但是,如Baldo所证实的,这个问题可以通过选择在室温下发出磷光的磷光化合物而解决。代表性的发射层包括掺杂或未掺杂的磷光有机金属材料,如在美国专利号6,303,238和6,310,360;美国专利申请公开号2002/0034656;2002/0182441;2003/0072964;以及WO-02/074015中所披露的。

[0053] 一般,认为OLED中的激发子是在约3:1的比例下产生,即,约75%的三重态以及25%的单线态。参见Adachi等人的“Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device,”*J.Appl.Phys.*,90,5048(2001),将其通过引用以其整体结合在此。在许多情况下,单线激发子可以通过“系间穿越”容易地将其能量传递给三重激发态,然而三重激发子不可以容易地将其能量传递给单线激发态。其结果是,100%的内量子效率对于磷光OLED是理论上有可能的。在一种荧光器件中,三重激发子的能量总体上遗失给非辐射的衰变过程,这加热了该器件,从而产生了大大更低的内量子效率。使用从其三重态发射的磷光材料的OLED在例如美国专利号6,303,238中进行了披露,该专利通过引用以其全文结合在此。

[0054] 磷光可以通过从一种三重激发态向一种中间的非三重态(发射衰退由此发生)的跃迁而优先。例如,与镧系元素配位的有机分子通常从位于该镧系金属上的激发态发出磷光。然而,此类材料并不由三重激发态直接发出磷光,而是替代地由集中在该镧系金属离子上的原子激发态发出磷光。二酮酸铕(europium diketonate)络合物展示了这些物种类型的一个组。

[0055] 来自三重态的磷光可以通过限制、优选通过结合附近的有机分子到高原子数的一个原子上而超越荧光得到增强。这种被称为重原子效应的现象是通过被称为自旋轨道耦合的一种机理而产生的。这样一种磷光跃迁可以从一种有机金属分子(如三(2-苯基吡啶)铱(III))的激发的金属至配体电荷转移(MLCT)状态观察到。

[0056] 如在此使用的,术语“三重态能量”是指对应于在给定材料的磷光光谱中可辨识的最高能量特征的一种能量。该最高能量特征不必是具有磷光光谱中的最高强度的峰、并且可以是例如在这样一个峰的高能侧上的一个清楚肩台的局部最大值。

[0057] 如在此使用的术语“有机金属的”正如本领域的普通技术人员普遍理解的并且如

在Gary L.Miessler和Donald A.Tarr,Prentice Hall的“Inorganic Chemistry”(2nd Edition)(1998)中所给出的。因此,术语有机金属的是指具有一个通过碳-金属键连接到金属上的有机基团的化合物。这个类别本身并不包括配位化合物,配位化合物是仅具有来自杂原子的供体键的物质,如胺、卤化物、拟卤化物(CN等)等等的金属络合物。实际上,有机金属化合物总体上除了到一个有机物种上的一个或多个碳-金属键之外还包括一个或多个来自杂原子的供体键。到一个有机物种上的碳-金属键是指在一种金属与一个有机基团(如苯基、烷基、链烯基等)的碳原子之间的一个直接的键,但并不表示到一个“无机碳”(如CN或CO的碳)上的金属键。

[0058] 图1示出了一种堆叠式有机发光器件100。这些图不必按比例绘制。器件100可以包括一个基底110、一个阳极120、一个空穴注入层130、多个OLED子元件140、多个电荷产生层150、一个电子注入层160、一个保护层170、以及一个阴极180。阴极180可以是一种复合阴极,具有一个第一传导层182以及一个第二传导层184。器件100可以通过将所描述的层按顺序沉积而制造。

[0059] 图2示出了一个子元件140。每个OLED子元件140可以包括一个空穴注入层220、一个空穴传输层225、一个电子阻挡层230、一个发射层235、一个空穴阻挡层240、一个电子传输层245、一个电子注入层250、一个保护层255。各个分开的子元件可以与其他子元件具有不同的层结构和/或可以由不同的材料构成。

[0060] 基底110可以是提供所希望结构特性的任何合适基底。基底110可以是柔性或刚性的。基底110可以是透明的、半透明的或不透明的。塑料和玻璃是优选的刚性基底材料的例子。塑料和金属箔片是优选的柔性基底材料的例子。基底110可以是一种半导体材料以便有助于电路的制作。例如,基底110可以是一种其上制造了电路的硅晶片,这些电路能够控制随后被沉积在该基底上的OLED。可以使用其他基底。基底110的材料和厚度可以进行选择以得到所希望的结构和光学的特性。

[0061] 阳极120可以是足够导电以将空穴传输给这些有机层的任何合适的阳极。阳极120的材料优选具有高于约4eV的功函数(“高功函数的材料”)。优选的阳极材料包括:导电性金属氧化物,如铟锡氧化物(ITO)和铟锌氧化物(IZO)、铝锌氧化物(AlZnO)、以及金属。阳极120(和基底110)可以是足够透明的以产生一个底部发射器件。一种优选的透明基底和阳极的组合是可商购的沉积在玻璃或塑料(基底)上的ITO(阳极)。在美国专利号5,844,363和6,602,540B2中披露了一种柔性且透明的基底-阳极组合,将它们通过引用以其全文结合在此。阳极120可以是不透明的和/或反射性的。一种反射性阳极120对于一些顶部发射的器件可以是优选的,以增大从该器件的顶部所发射的光的量。阳极120的材料和厚度可以进行选择以得到所希望的导电的和光学的特性。在阳极120为透明时,对于一种特定材料可以存在一个厚度范围,它是足够厚的以提供所希望的导电性、还是足够薄的以提供所希望的透明度。可以使用其他的阳极材料和结构。

[0062] 总的来说,注入层包括一种可以改善电荷载流子从一个层(如一个电极或一个电荷产生层)注入一个相邻有机层中的材料。注入层也可以起一种电荷传输的作用。在器件100中,空穴注入层130可以是改善空穴从阳极120注入一个相邻有机层中的任何层。CuPc是可以用作空穴注入层(从ITO阳极120和其他阳极)的一种材料的例子。在器件100中,电子注入层160可以是改善电子注入一个相邻有机层中的任何层。LiF/Al是可以用作空穴注入层(从

一个相邻层进入一个电子传输层)的一种材料的例子。可以使用其他材料或材料组合用于注入层。取决于一种具体器件的构型,可以将注入层布置在不同于器件100中所示的位置。注入层的更多实例在授予Lu等人的美国专利申请序列号09/931,948中提供,将其通过引用以其全文结合在此。一个空穴注入层可以包括一种溶液沉积的材料,如一种旋涂的聚合物,例如PEDOT:PSS,或者它可以是气相沉积的小分子材料,例如CuPc或MTDATA。

[0063] 一个空穴注入层(HIL)可以将该阳极或一个电荷产生层的表面平面化或润湿从而提供从该阳极或电荷产生层进入该空穴注入材料中的有效的空穴注入。一个空穴注入层还可以具有一种带电荷组分,它具有的HOMO(最高已占分子轨道)能级(如由它们在此描述的相对电离电势(IP)能量所定义的)有利地与该HIL的一侧上的相邻阳极层以及该HIL的相反一侧上的一个空穴传输层相匹配。该“带电荷组分”是对实际上传输空穴的HOMO能级负责的材料。这种组分可以是该HIL的基础材料,或者它可以是一种掺杂剂。使用一种掺杂的HIL允许对该掺杂剂的电的特性进行选择、并且对主体的形态学特性(如润湿性、柔性、韧性、等等)进行选择。该HIL材料的优选特性是使得空穴可以从该阳极有效地注入该HIL材料之中。具体地,该HIL的带电荷组分优选具有的IP与该阳极材料的IP相比不大出多于约0.7eV。更优选地,该带电荷组分具有的IP与该阳极材料相比不大出多于约0.5eV。类似的考虑适用于空穴被注入其中的任何层。HIL材料进一步区别于常规的空穴传输材料(典型地用在OLED的空穴传输层中),因为此类HIL材料可以具有一个实质性小于常规空穴传输材料的空穴传导率的空穴传导率。本发明的HIL的厚度可以足够厚以便帮助平面化或润湿该阳极层或电荷产生层的表面。例如,低至10nm的HIL厚度对于一个非常光滑的阳极表面是可接受的。然而,因为阳极表面趋于是非常粗糙的,所以在一些情况下高达50nm的HIL厚度可以是所希望的。

[0064] 该堆叠式OLED 100包括三个子元件140。各个子元件优选地发散一种不同的原色。因此,该堆叠式器件优选地包括一个发红光的子元件、一个发绿光的子元件以及一个发蓝光的子元件。理想地,这些单一子元件的组合发射提供了来自该器件的一种白光发射。

[0065] 一个子元件包括至少一个是发射层的有机层,即,在跨越该堆叠式器件施加一个电压时该层能够发射光。该发射层包括一种磷光发射材料,优选地作为一种主体材料中的掺杂剂。在更优选的器件结构中,各个子元件包括至少两个层,一个是电子传输层、一个是空穴传输层。在这个实施方案中,该电子传输层或空穴传输层可以是该发射层。在特别优选的实施方案中,该电子传输层就是发射层。在其他优选的器件结构中,该子元件包括至少三个层:一个电子传输层、一个发射层、以及一个空穴传输层。在具有这样一个单独的发射层的这些实施方案中,该发射层可能主要传导电子或空穴。可以向一个子元件中加入另外多个层。图2示出了一个子元件140。每个OLED子元件140可以包括一个空穴注入层220、一个空穴传输层225、一个电子阻挡层230、一个发射层235、一个空穴阻挡层240、一个电子传输层245、一个电子注入层250、一个保护层255。在堆叠式OLED 100中的各个OLED子元件可以具有相同的层结构或与其他子元件不同的层结构。

[0066] 这些电荷产生层150是将电荷载流子注入相邻的一个或多个层中但不具有直接的外部连接的层。这些电荷产生层150将该堆叠式OLED的这些子元件140分隔开。这些电荷产生层150各自可以由相同的一种或多种材料构成、或者可以具有不同的组成。当跨越该具有一个电荷产生层的堆叠式OLED施加一个电压时,该电荷产生层可以在该电荷产生层的阴极一侧上将空穴注入该有机磷光子元件中、并且在阳极一侧上将电子注入该有机磷光子元件

中。正如本领域的普通技术人员将理解的,一个层或器件的“阳极一侧”是指该层或器件的、预期空穴在此进入该层或器件的这一侧。类似地,“阴极一侧”是指该层或器件的、预期电子在此进入该层或器件的这一侧。

[0067] 各个电荷产生层可以通过掺杂的n型(掺杂的Li、Cs、Mg等)层与一个p型(金属氧化物,F4-TCNQ等)层的接触而形成。在多个优选实施方案中,该掺杂的n型层可以选自:碱金属或碱土金属掺杂的有机层,如Li掺杂的BCP或Mg掺杂的Alq₃,其中Li掺杂的BCP是优选的。在其他优选实施方案中,这些电荷产生层包含一种选自稳定的金属氧化物(包括MoO₃、V₂O₅、ITO、TiO₂、WO₃和SnO₂)的材料。在本发明的特别优选的实施方案中,这些电荷产生层采用一个MoO₃或V₂O₅层,其中MoO₃是最优选的。

[0068] 一个保护层可以用来在后来的制造过程中保护下面的层。例如,用来制造金属或金属氧化物上电极的过程可能损害有机层,并且可以使用一个保护层来减小或消除此种损害。在器件100中,保护层170可以减小阴极180的制造过程中对下面的有机层的损害。优选地,一个保护层对于其传输的这种类型的载流子(在器件100中是电子)具有高的载流子迁移率,使得它并不显著地增大器件100的操作电压。CuPc、BCP、以及不同的金属酞菁是可以用在保护层中的材料的例子。可以使用其他材料或材料组合。保护层170的厚度优选是足够厚的使得只存在极小的或不存在由于沉积有机保护层160之后发生的制造过程造成的对下面的层的损害、还不是这样厚的以至于显著地增大了器件100的操作电压。保护层170可以进行掺杂以增大它的传导性。例如,一个CuPc或BCP保护层可以掺杂有Li。保护层的更详细的说明可以在授予Lu等人的美国专利申请序列号09/931,948中找到,将其通过引用以其全文结合在此。

[0069] 阴极180可以是本领域已知的任何合适的材料或材料组合,使得阴极180能够传导电子并将它们注入器件100的这些有机层之中。阴极180可以是透明的或不透明的、并且可以是反射性的。金属和金属氧化物是合适的阴极材料的例子。阴极180可以是一个单层、或者可以具有一种复合结构。图1示出了一种复合阴极180,具有一个薄的金属层182以及一个较厚的传导性金属氧化物层184。在一种复合阴极中,较厚的层184的优选材料包括ITO、IZO、以及本领域已知的其他材料。美国专利号5,703,436、5,707,745、6,548,956B2和6,576,134B2(将其通过引用以其全文结合在此)披露了阴极(包括复合阴极)的例子,这些阴极具有一个薄的金属层如Mg:Ag、带有一个上覆的透明的、导电的、溅射沉积的ITO层。阴极180的与下面的有机层接触的部分(无论它是一个单一层阴极180、一个复合阴极的薄金属层182、或是某个其他的部分)优选是用一种具有小于约4eV的功函数的材料(一种“低功函数的材料”)制成的。可以使用其他的阴极材料和结构。

[0070] 空穴传输层225包括一种能够传输空穴的材料。空穴传输层225可以是本征的(未掺杂的)、或掺杂的。掺杂可以用来增强导电性。 α -NPD和TPD是本征空穴传输层的实例。一种p-掺杂空穴传输层的实例是以50:1的摩尔比掺杂了F₄-TCNQ的m-MTDATA,如在授予Forrest等人的美国专利申请公开号2003-0230980中所披露的,将该公开通过引用以其全文结合在此。优选的空穴传输的化合物包括芳香族叔胺,包括但不限于: α -NPD、TPD、MTDATA以及HMTPD。可以使用其他空穴传输层。

[0071] 发射层235包括一种能够在电流于阳极120与阴极180之间通过时发射光的材料。优选地,发射层235包含一种磷光的发射材料。磷光材料是优选的,这是因为与此类材料相

关的更高的发光效率。发射层235还可以包括一种能够传输电子和/或空穴的主体材料,它掺杂有一种可以捕集电子、空穴和/或激发子的发射材料,这样激发子通过一种光电发射机理而从该发射材料中松弛。发射层235可以包括一种组合了透明和发射特性的单一材料。无论该发射材料是一种掺杂剂还是一种主要成分,发射层235都可以包括其他的材料,如调谐该发射材料的发射的掺杂剂。发射层235可以包括多种能够以组合而发射所希望光谱的光的发射材料。磷光发射材料的例子包括Ir(ppy)₃。主体材料的例子包括Alq₃、CBP和mCP。在授予Thompson等人的美国专利号6,303,238中披露了发射和主体材料的多个例子,将该专利通过引用以其全文结合在此。发射材料可以按几种方式包括在发射层235中。例如,可以将一种发射性小分子掺入一种聚合物之中。这可以通过几种方式完成:通过将该小分子掺杂到该聚合物中或者作为单独的并且不同的分子种类;或者通过将该小分子掺杂到该聚合物的主链中以便形成一种共聚物;或者通过将该小分子作为一个侧基结合在该聚合物上。可以使用其他的发射层材料和结构。例如,一种小分子发射材料可以作为一种树枝状化合物的核心存在。

[0072] 许多有用的发射材料包括结合至一个金属中心上的一个或多个配体。一种配体可以被成为“光活性的”,如果它直接贡献于一种有机金属发射材料的光活性特性的话。一种“光活性的”配体与一种金属结合可以提供在发射光子时电子从其移动并且向其移动的这些能级。其他配体可以被成为“辅助性的”。辅助性配体可以修饰该分子的光活性特性,例如通过改变一种光活性配体的能级,但是辅助性配体并不直接提供光发射中所涉及的能级。在一个分子中是光活性的配体在另一个中可能是辅助性的。这些光活性以及辅助性的定义意欲作为非限制性的理论。

[0073] 电子传输层245可以包括一种能够传输电子的材料。电子传输层245可以是本征的(未掺杂的)或掺杂的。掺杂可以用来增强导电性。Alq₃是一个本征的电子传输层的例子。一种n-掺杂的电子传输层的例子是以1:1的摩尔比掺杂了Li的BPhen,如在授予Forrest等人的美国专利申请公开号2003-02309890中所披露的,将该公开通过引用以其全文结合在此。可以使用其他电子传输层。

[0074] 该电子传输层的带电荷组分可以进行选择使得电子可以从阴极有效地注入该电子传输层的LUMO(最低未占分子轨道)能级中。该“带电荷组分”是对实际上传输电子的LUMO能级负责的这种材料。这种组分可以是该基础材料,或者它可以是一种掺杂剂。一种有机材料的LUMO能级一般可以通过该材料的电子亲和力进行表征,并且阴极的相对电子注入效率一般可以以该阴极材料的功函数的形式进行表征。这表示一个电子传输层以及相邻阴极的优选特性可以以该ETL的带电荷组分的电子亲和力以及该阴极材料的功函数的形式进行限定。具体地,为了实现高的电子注入效率,该阴极材料的功函数优选是不比该电子传输层的带电荷组分的亲和力高出多于约0.75eV,更优选地不多于约0.5eV。类似的考虑适用于电子被注入其中的任何的层。

[0075] 阻挡层可以用来减小离开发射层的电荷载流子(电子或空穴)和/或激发子的数目。在发射层235与空穴传输层225之间可以布置一个电子阻挡层230,以阻挡电子在空穴传输层225的方向上离开发射层235。类似地,在发射层235与电子传输层245之间可以布置一个空穴阻挡层240,以阻挡空穴在电子传输层245的方向上离开发射层235。阻挡层可以用来阻挡激发子从该发射层中扩散出来。阻挡层的理论和用途在授予Forrest等人的美国专利

号6,097,147和美国专利申请公开号2003-02309890中更详细地进行了描述,将其通过引用以其全文结合在此。

[0076] 如在此使用的、并且如本领域的普通技术人员将理解的,术语“阻挡层”是指该层提供了一种阻碍,这种阻碍显著地抑制了电荷载流子和/或激发子传输通过该器件,而不是表明该层必须完全阻挡这些电荷载流子和/或激发子。在一种器件中这样一个阻挡层的存在可以产生与一种缺乏阻挡层的类似器件相比实质上更高的效率。同样,阻挡层可以用来将发射限定在一个OLED的所希望的区域。

[0077] 在多个替代实施方案中,图1的OLED可以处于一种“倒置的”OLED的形式,其中该基底是与阴极而非阳极相邻的。这样一种倒置的器件可以通过将所描述的这些层按顺序沉积在基底上而制造。

[0078] 图1和图2中展示的这种简单的分层结构是作为非限制性实例提供的,并且应理解的是本发明的实施方案可以与各种各样的其他结构相结合使用。所描述的具体材料和结构本质上是示例性的,并且可以使用其他的材料和结构。功能性的OLED可以通过将所描述的不同层以不同的方式进行组合而实现,或者可以基于设计、性能、以及成本因素而完全省略多个层。因此,某些层可以在单一的层中合并两个或多个层的功能。也可以包括没有确切描述的其他层。可以使用除了确切描述的那些之外的材料。尽管在此提供的实例中许多都将不同的层描述为包括一种单一材料,但是应理解的是可以使用多种材料的组合,如主体和掺杂剂的混合物、或者更普遍地是一种混合物。同样,这些层可以具有不同的子层。在此给予这些不同的层的名称并非旨在进行严格限制。例如,一个空穴传输层可以传输空穴并将空穴注入一个发射层中、并且可以被描述为一种空穴传输层或一种空穴注入层。在一个实施方案中,一种OLED可以被描述为具有一个布置在阴极与阳极之间的“有机层”。这个有机层可以包括一个单层、或者可以进一步包括例如关于图1和图2所描述的不同有机材料的多个层。

[0079] 也可以使用没有确切描述的结构和材料,如包括多种聚合材料的OLED (PLED),如授予Friend等人的美国专利号5,247,190中所披露的,将其通过引用以其全文结合在此。作为另一个实例,可以使用具有一个单一有机层的OLED。OLED可以是堆叠式的,例如像在授予Forrest等人的美国专利号5,707,745中所描述的,将其通过引用以其全文结合在此。该OLED结构可以偏离图1和图2中展示的简单的分层结构。例如,该基底可以包括一种有角度的反射性表面以改善外耦合(out-coupling),如在授予Forrest等人的美国专利号6,091,195中描述的一种台面结构、和/或如在授予Bulovic等人的美国专利号5,834,893中描述的一种坑式结构,将其通过引用以其整体结合在此。

[0080] 除非另外指明,否则这些不同实施方案的任何一个层都可以通过任何适当的方法进行沉积。对于这些有机层,优选的方法包括热蒸发、喷墨,如美国专利号6,013,982和6,087,196中所描述的(将其通过引用以其全文结合在此);有机气相沉积(OVPD),如授予Forrest等人的美国专利号6,337,102中所描述的(将其通过引用以其全文结合在此);以及通过有机气相喷射印刷(OVJP)进行的沉积,如美国专利申请号10/233,470中所描述的(将其通过引用以其全文结合在此)。其他合适的沉积方法包括旋涂和其他基于溶液的过程。基于溶液的过程优选是在氮气或一种惰性气氛中进行。对于其他的层,优选的方法包括热蒸发。优选的图案化方法包括通过掩蔽、冷焊接进行沉积,如在美国专利号6,294,398和6,

468,819中所描述的(将其通过引用以其整体结合在此);以及与这些沉积方法中的一些如喷墨和OVJP相关的图案化。可以使用其他方法。可以将待沉积的材料进行改性以使得它们与一种特定的沉积方法兼容。例如,可以在小分子中使用取代基,如分枝或未分枝的并且优选含有至少3个碳的烷基和芳基基团,以增强它们经受溶液处理的能力。可以使用具有20个碳的取代基,并且3-20个碳是优选的范围。具有不对称结构的材料可能比具有对称结构的那些具有更好的溶液可处理性,因为不对称的结构可能具有更低的再结晶趋势。可以使用树枝状化合物取代基来增强小分子经受溶液处理的能力。

[0081] 在此披露的这些分子可以按多种不同的方式进行取代而不背离本发明的范围。例如,可以向具有三个二齿配体的化合物加入取代基,这样在添加这些取代基之后,这些二齿配体中的一个或多个连接在一起来形成例如一种四配体或六齿配体。可以形成其他的此类连接。认为这种类型的连接相对于一种不具有连接的类似化合物可以增大稳定性,这是由于本领域中普遍理解的所称的“螯合效应”。

[0082] 根据本发明的实施方案制造的器件可以结合到各种各样的消费者产品中,包括平板显示器、计算机监控器、电视、广告牌、用于内部或外部照射和/或发信号的灯、平视显示器(heads up display)、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、手机、个人数字助理(PDA)、膝上计算机、数码相机、摄录像机、反光镜、微显示器、车辆、大面积墙、剧院或露天屏幕、或一种标志。可以使用不同的控制机构来对根据本发明制造的器件进行控制,包括惰性基质以及活性基质。这些器件中许多是旨在用于对人而言舒适的温度范围内,如18度C至30度C、更优选在室温下(20-25度C)。

[0083] 在多个优选实施方案中,各个子元件包括一个空穴传输层、一个电子传输层、以及一个发射层,其中该发射层是该空穴传输层、该电子传输层或一个单独的层。

[0084] 该发射红光的子元件包括一个含一种磷光红色发射材料的发射层。磷光红色发射材料在本领域中是已知的并且包括Ir(III)-双-(2-苯基喹啉基-N,C^{2'})-乙酰丙酮化物(PQIr)。

[0085] 该发射绿光的子元件包括一个含一种磷光绿色发射材料的发射层。磷光绿色发射材料在本领域中是已知的并且包括三-(苯基吡啶)铱(Ir(ppy)₃)。

[0086] 该发射蓝光的子元件包括一个含一种磷光蓝色发射材料的发射层。磷光蓝色发射材料在本领域中是已知的并且包括双-(4',6'-二氟苯基吡啶)四(1-吡唑基)硼酸酯(FIr6)。当使用一种磷光的发射蓝光的掺杂剂时,该主体可以优先选自一种高能隙的主体或一种“宽隙的”主体材料。宽隙的主体具有的能隙大于约3.0eV,并且优选地该能隙是约3.2eV或更多,并且约3.5eV或更大的能隙可以是特别优选的。该宽隙的主体材料可以选自在美国专利号2004/0209116中披露的材料,将该专利通过引用以其全文结合在此。在该发射层中除了该发射材料之外还可以采用一种携带电荷的掺杂剂。

[0087] 在实现来自本发明的堆叠式器件的高效率和平衡的白光发射的过程中,这些红色、蓝色和绿色子元件在该堆叠式器件中的顺序可以是重要的考虑。对于来自各个OLED子元件的平衡的发射强度,可能重要的控制光学干扰并且优化该堆叠式结构中的弱的微腔效应以便实现所希望的白色性能。该堆叠式OLED中的这些红色、绿色和蓝色子单位的提取效率可以通过空腔建模框架(CAMFR)(基于本征模展开与高级边界条件(advanced boundary condition)的组合的一种软件)获得。通过改变红色、绿色和蓝色子元件的顺序以及有机层

的厚度,这种模拟显示出,提取到空气中的功率是波长以及来源位置的函数(即,顶部、中部和底部,其中底部子元件最靠近ITO/基底并且顶部子元件最靠近阴极)。结果表明,以不同顺序安排的红色、绿色和蓝色子元件具有不同的提取效率并因此给出了该堆叠式器件的不同的色温以及显色指数(CRI)而其他参数保持相同。

[0088] 在本发明的某些优选实施方案中,该发射红光的子元件是该堆叠式WOLED中的顶部子元件。在一个实施方案中,该发射红光的子元件是顶部子元件,该发射绿光的子元件是中部子元件,而发射蓝光的子元件是底部子元件(见图3A)。在另一个实施方案中,该发射红光的子元件是顶部子元件,该发射蓝光的子元件是中部子元件,而发射绿光的子元件是底部子元件(见图3B)。

[0089] 以一种特别优化的RGB顺序,可以通过调节各个发射极相对于该金属电极的位置而进一步优化光输出。当该发射极更接近其光学腹点之一(发射极到阴极的双程相改变等于 $(2n+1)\pi$, 其中 $n=1, 2$ 等等)时,可以促进对应的发射,且反之亦然。调整发射极位置的一种方式是在子元件中添加一个具有高的载流子迁移率的层、或者调节一个或多个子元件层的层厚度。优选地,这些发射层是在距该发射极的一个腹点的距离的约20%之内。因此,在多个优选实施方案中,这些发射层中至少两个、并且更优选地所有这些发射层都足够接近一个腹点从而提供其最大发射的至少90%、并且更优选地是其最大方式的至少95%。

[0090] 另一个考虑可以是一个电荷载流子从一个电极或电荷产生层进入相邻子元件中的注入效率。在良好的电注入与良好的显色之间可以存在一种折衷。因此,例如,为了将来自该器件的白光发射的CRI和CIE参数最大化,这些发射性子元件的顺序可能是重要的。在本发明的某些实施方案中,当获得一种平衡的白光发射时,来自绿色子元件相对于红色和蓝色子元件的更低发射是可接受的、或者甚至是优选的。在这个实施方案中,该绿色子元件优选地是中部子元件,因为来自这两个相邻的电荷产生层的注入效率可能不及来自一个相邻电极的注入有效。

[0091] 可以基于一种两个步骤的方法对来自化合物CGL的电荷注入进行建模,该方法包括:在 (1.2 ± 0.2) eV注入壁垒上的隧穿辅助的热离子发射以及归因于高于 MoO_3 价带边缘 (0.06 ± 0.01) eV处氧空位的陷阱能级。

[0092] 不受理论限制,据信电子注入是通过热离子激励的电子进入位于能量 ϕ_t (高于该金属氧化物(如 MoO_3 等)的价带最大值)的陷阱之中而发生的,如图12b中所示。之后是穿过该相邻的、掺杂的有机层的薄的耗尽区域的场辅助隧穿。在所施加的电压V下,图12中CGL界面区域中的电子($J_{e,CGL}$)和空穴的电流密度($J_{h,CGL}$)遵循:

$$[0093] \quad J_{e,CGL} = J_{h,CGL} = qv_e N_t f P(V) \quad (1)$$

[0094] 其中, $f = 1/(1 + \exp[q\phi_t/kT])$ 是费米-狄拉克函数, q 是元电荷, k 是波尔兹曼常数, T 是温度, ϕ_t 是高于该金属氧化物(MoO_3)价带最大值的陷阱能级, v_e 是自由电子速度, N_t 是陷阱浓度,并且 $P(V)$ 是跨越一个界面壁垒高度 ϕ_B 的隧穿效应概率。现在,

$$[0095] \quad P(V) = \exp\left[-\frac{\alpha}{E(V)} \phi_B^{3/2}\right], \quad (2)$$

$$[0096] \quad \text{其中 } \alpha = (4\sqrt{2m_e q})/3\hbar$$

[0097] 对于一种三角形的能量壁垒。此外， $E(V)$ 是电压 V 下的电场， m_s^* 是该有机半导体中的电子有效质量，并且 h 是普朗克常数除以 2π 。

[0098] 电流密度 J 下的激发子产生速率为：

$$G(J) = \int G(x, J) dx = \frac{1}{q} \int \frac{d[J_e(x)]}{dx} dx = -\frac{1}{q} \int \frac{d[J_h(x)]}{dx} dx = \frac{1}{q} J_T \quad (3)$$

[0100] 其中 $G(x, J)$ 是 EML 中位置 x 与 $x+dx$ 之间激发子的体积产生速率，其中 $x=0$ 取自 EML/ETL 界面。这个积分跨越了 EML 的整个宽度。电荷平衡因子 γ 是注入 EML 中的空穴与电子之比，由下式给出：

$$G(J) = \int G(x, J) dx = \frac{1}{q} \int \frac{d[J_e(x)]}{dx} dx = -\frac{1}{q} \int \frac{d[J_h(x)]}{dx} dx = \frac{1}{q} J_T \quad (4)$$

[0102] 其中 $J_{h,A}$ 、 $J_{h,c}$ 、 $J_{e,A}$ 、 $J_{e,c}$ 是在 EML 的阳极 (A) 和阴极 (C) 侧的空穴 (h) 及电子 (e) 的电流密度。对于高效率的电磷光的 OLED，该电荷平衡因子是接近一致的，表明在重组区域内同时存在相当数目的电子和空穴。

[0103] 在本发明的一个优选的方面，该堆叠式 OLED 的效率通过平衡跨越各个子元件的效率与电荷注入得以改进。该堆叠式器件的各个子单元优选是电荷平衡的。在本发明的某些实施方案中，一种具有三个子元件的堆叠式 OLED 的顶部元件包括一个常规的阴极以及一个 CGL (例如， $\text{MoO}_3/\text{Li:BCP}$) 阳极，中部的 OLED 对于阴极及阳极二者都包括一个 CGL，并且底部元件由一个 CGL 阴极及 ITO 阳极组成。为了在该堆叠的各个子元件中实现同样高的效率，可以对各个元件使用不同的电荷平衡机制。这些包括 (1) 调节 ETL 的厚度、(2) 在 EML 周围插入一个或多个电荷阻挡层、以及 (3) 调节 HTL 的厚度。

[0104] 因此，在本发明的多个优选实施方案中，对于该堆叠式器件中各个子单元，电荷平衡因子 γ 是接近一致的。优选地，各个子单元的电荷平衡因子是从约 0.9 至 1、并且更优选地从约 0.95 至 1。

[0105] 本发明的优化过的堆叠式 WOLED 显示了高效率。在多个优选实施方案中，本发明的堆叠式器件具有至少约 30% 的总的最大外量子效率。更优选地，本发明的堆叠式器件具有至少约 35% 的总的最大外量子效率。在特别优选的实施方案中，本发明的堆叠式器件将具有高亮度下的高效率。本发明的特别优选的堆叠式 WOLED 在约 1000 cd/m^2 的亮度下具有至少约 28% 的总的外量子效率、并且更优选是至少约 32%。

[0106] 这种来自该红色、绿色和蓝色子元件的组合发射给出了来自该堆叠式 OLED 的一种白光发射。在多个优选实施方案中，该器件能够发射出 CIE 坐标为 $X=0.37 \pm 0.08$ 并且 $Y=0.37 \pm 0.08$ 的光。更优选地，该器件能够发射出 CIE 坐标为 $X=0.33 \pm 0.02$ 并且 $Y=0.33 \pm 0.02$ 的光。此外，本发明的这些器件优选地能够产生一种 CRI 为至少约 70 的白光发射。更优选地，该 CRI 高于约 75，并且仍然更优选地该 CRI 高于约 80。

[0107] 应理解的是在此描述的这些不同实施方案仅是以举例的方式、并且不是旨在限制本发明的范围。例如，在此描述的这些材料和结构中的许多都可以用其他的材料和结构来替换而不脱离本发明的范围。应理解的是关于本发明为何起作用的不同理论并非旨在是限制性的。例如，关于电荷转移的理论并非旨在是限制性的。

[0108] 材料的定义和缩写

[0109] CBP 4,4'-N,N-二吡啶-联苯基

- [0110] m-MTDATA 4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺
- [0111] Alq₃ 8-三-羟基喹啉铝
- [0112] Bphen 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉
- [0113] n-BPhen n掺杂的BPhen(掺杂有锂)
- [0114] F₄-TCNQ 四氟-四氰基-醌二甲烷
- [0115] p-MTDATA p掺杂的m-MTDATA(掺杂有F₄-TCNQ)
- [0116] Ir(ppy)₃ 三(2-苯基吡啶)-铱
- [0117] Ir(ppz)₃三(1苯基吡唑,N,C(2'))铱(III)
- [0118] BCP 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉
- [0119] TAZ 3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑
- [0120] CuPc 酞菁铜
- [0121] ITO铟锡氧化物
- [0122] NPD N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-联苯胺
- [0123] TPD N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-联苯胺
- [0124] BAlq 二(2-甲基-8羟基喹啉)4-苯基酚铝(III)
- [0125] mCP 1,3'-N,N-二吡唑-苯
- [0126] DCM 4-(二氰基亚乙基)-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基-2-甲基)-4H-吡喃
- [0127] DMQA N,N'-二甲基喹吖啶酮
- [0128] PEDOT:PSS 聚(3,4-乙烯二氧噻吩)与聚磺苯乙烯(PPS)的一种水性分散体
- [0129] hfac六氟乙酰丙酮化物
- [0130] 1,5-COD 1,5-环辛二烯
- [0131] VTES 乙烯基三乙基硅烷
- [0132] BTMSA 双(三甲基硅烷基)乙炔
- [0133] Ru(acac)₃ 三(乙酰丙酮)合钌(III)
- [0134] C₆₀ 碳60("Buckminsterfullerene")
- [0135] FIr6双(4',6'-二氟苯基吡啶)四(1-吡唑基)硼酸酯
- [0136] PQIr Ir(III)-双-(2-苯基喹啉基-N,C^{2'})-乙酰丙酮化物
- [0137] UGH2p-双(三苯基硅烷基)苯
- [0138] HTL 空穴传输层
- [0139] ETL 电子传输层
- [0140] EML 发射层
- [0141] CGL 电荷产生层
- [0142] 实验:
- [0143] 现在将描述本发明的具体代表性实施方案,包括此类实施方案可以如何进行。应理解的这些具体的方法、材料、条件、过程参数、装置以及类物不一定限制本发明的范围。
- [0144] 实例1
- [0145] 将20 Ω /sq铟锡氧化物预涂覆的玻璃基底在洗涤剂溶液中脱油并用溶剂进行清洁,之后用UV/臭氧处理10分钟然后转移到10⁻⁷托的高真空下。接着在不破坏真空的情况下通过热蒸发顺序地沉积B、G和ROLED子元件,使用以1:1的摩尔比掺杂有Li的10-nm BPhen层

以及接下来的间隔在各个子元件之间的10-nm MoO_3 。锂(在此是一种n型掺杂剂)是要添加杂质以便将电子转移到LUMO状态。对于各个OLED子元件,作为HTL沉积一个4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯基(NPD)的40-nm薄膜,之后是25-nm EML、然后是一个50-nm厚BPhen的ETL。在此,使用BPhen代替2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)来减小器件的驱动电压。还要注意,为了在能量壁垒未有效地防止电荷泄漏时维持高偏压下良好的电荷平衡,沉积了比正常更厚(50nm)的BPhen层。

[0146] 蓝色、绿色和红色发射分别由磷光掺杂剂:双(4',6'-二氟苯基吡啶)四(1-吡唑基)硼酸酯(FIr6)、三(2-苯基吡啶)铱($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)、以及Ir(III)-双-(2-苯基喹啉基-N, C^{2'})-乙酰丙酮化物(PQIr)获得。为了优化用于各掺杂剂的主体材料,将掺杂剂/主体的组合选择为FIr6:p-双(三苯甲硅烷基)苯(UGH2)用于蓝光发射, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$:4,4'-N,N'-二咔唑-联苯基(CBP)用于绿色,PQIr:4,4'-N,N'-二咔唑-联苯基(CBP)用于红色。将各个单元的掺杂浓度控制在8wt%至10wt%之间。最后,用一个阴罩沉积这个由LiF(0.8nm)及Al(120nm)组成的阴极以便限定直径1.0mm的器件面积。

[0147] 在固定的电流密度下亮度近似随着各个独立的OLED单元亮度的总和而增加。图4示出了由R、G及B OLED单元组成的R-G-B WOLED的示意性能级图。这数字表示相对于真空的对应HOMO和LUMO能量(单位eV)。FIr6、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和PQIr的HOMO及LUMO能量分别是(6.1eV, 3.1eV)、(5.1eV, 2.6eV)和(5.0eV, 2.7eV)。这些箭头表示来自电子和 MoO_3 电荷产生层的载流子注入。

[0148] 对于来自各个OLED元件的平衡的发射以便实现所希望的白色性能,可能重要的是控制该堆叠式器件中的弱的微腔效应。因此为了优化这种结构,该堆叠式结构中R、G和B单元的提取效率基于转移矩阵模拟来计算。这种模拟中采用的有机物(ITO和 MoO_3)的复合折射指数分别是1.7、1.9-0.036i和1.9-0.3i。通过改变三个单元的顺序以及有机层的厚度,这种模拟显示出,提取到空气中的功率是波长以及来源位置(即,顶部、中部和底部,其中底层与ITO基底相邻)二者的函数。结果表明,以不同顺序安排的R、G和B子元件具有不同的提取效率并因此给出了该堆叠式器件的不同的色温以及显色指数(CRI)而其他参数保持相同。通过将这三个EML移动至靠近它们的对应的光学腹点,B-G-R的顺序(其中R与ITO阳极相邻)导致了最佳的颜色平衡,在电流密度 $J=10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下具有国际照明委员会(CIE)坐标(0.39, 0.42)以及显色指数CRI=79,估计产生了 $>1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度。

[0149] 图5示出了各个子元件的发射光谱作为其在该堆叠式结构中的位置的函数,其中考虑到了空腔增强以及提取效率。图11示出了我们使用的特定厚度的SOLED的提取功率作为位置和波长的函数,考虑到了微腔效应以及提取效率。在假定各个单元具有接近一致的IQE并且这些CGL在产生空穴和电子方面是有效的,则利用优化的掺杂浓度,以上演示的构型是这六个次序安排(RBG、RGB等)之一,它在电流密度 $J=10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下给出了计算出的国际照明委员会(CIE)坐标(0.39, 0.42)以及CRI值79,估计产生了 $>1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度。

[0150] 图6示出了该器件在不同的电流密度($J=1$ 、10、100 mA/cm^2)下的根据实验的以及模拟的电致发光光谱。这些CIE坐标和CRI值分别是在 $J=1\text{mA}/\text{cm}^2$ 为(0.46, 0.36)和61,并且在 $J=100\text{mA}/\text{cm}^2$ 为(0.36, 0.37)和78。这些模拟的光谱是基于通过拟合各单元所产生的光子的比率而得到的空腔增强以及抽取效率,数字在表I中示出。图7将该堆叠式结构与多个对照器件的电流密度对比电压的特征进行了比较。虚线是在对照器件的J-V曲线基础上的

该堆叠式器件的理想J-V曲线,没有考虑这些MoO₃层上的电压降。与所有三个对照器件上的驱动电压之和相比,在SOLED上存在过度的驱动电压(实线)。由于CGL处的能量壁垒,这种效应造成了伴随的功率效率上(10.3±0.7)%的降低。

[0151] 该RGB SOLED以及这些单色OLED对照器件的外量子效率及功率效率(在一个积分球中测得)在图8和图9中示出。这些蓝色、绿色和红色对照物分别展现出在(13.9±1.0)%、(17.5±1.0)%以及(20.1±1.0)%的EQE峰。该RGB SOLED的总EQE及功率效率具有分别在J=82μA/cm²的电流密度的最大值 $\eta_{\text{ext}} = (36 \pm 2) \%$ 、以及在J=17μA/cm²的最大值 $\eta_{\text{p}} = (21 \pm 1) \text{ lm/W}$ 。这些值在对应于J=2mA/cm²的1000cd/m²下跌落至(32±2)%和(13±1)lm/W。在宽范围的电流密度上这些RGB SOLED的最大外部效率近似地是这三个单一元件的EQE之和,表明该透明CGL处的损失是最小的。该SOLED EQE的拟合以实线示出,在B、G和R元件中给出了0.7:0.5:1的发射强度比。这种激发子形成对堆叠中的位置的依赖归因于这些CGL和该ITO阳极的注入效率。

[0152] 表I提供了由这三个堆叠的元件所产生的的光子的内部量子效率以及分数。随着电流密度增大,我们观察到了在蓝色和绿色元件上的激发子形成相对于红色元件的增加。这表明了一种来自这些CGL的依赖电流的电子和空穴注入效率。

[0153] 表I:该堆叠器件中R、G和B单元所产生的的光子的内部量子效率以及比率

[0154]

	内部量子效率			产生的光子比率 ^(a)		
	J = 1	J = 10	J = 100	J = 1	J = 10	J = 100
R(顶部)	0.69	0.67	0.48	1.00	1.00	1.00
G(中部)	0.84	0.65	0.42	0.45	0.64	2.22
B(底部)	0.52	0.33	0.15	0.73	0.82	1.44

[0155] ^(a)数字为任意单位,规一化至红色器件在对应电流密度下的值。

[0156] 在R-G-B SOLED的功率效率的组成部分之中,定义为 V_{λ}/V 的电效率对于改进功率效率是重要的。要注意 V_{λ} 是以eV为单位的发射光子能量,并且V是在某个电流密度下的操作电压。与在该相同电流密度下对于B、G和R对照器件分别为0.25、0.38和0.28相比,该SOLED的电效率从J=1 mA/cm²时的0.14跌至J=100mA/cm²时的0.09。它可以通过改进特别是来自CGL的电荷传输、以及电荷注入而增加。

[0157] 总之,用所有磷光发射极制造的并且使用了一个透明CGL(如MoO₃/Li:BPhen)制造的R-G-B SOLED显示出了改进的器件性能。白光发射和SOLED效率通过在实现有效的电荷注入的彩色发射元件排序以及高CRI下的最大外耦合效率之间做出一种折中得以优化。该器件达到了分别为 $\eta_{\text{ext}} = (36 \pm 2) \%$ 和 $\eta_{\text{p}} = (21 \pm 1) \text{ lm/W}$ 的最大总体外量子效率及功率效率。这些结果证明电致磷光的RGB SOLED为实现室内照明的高亮度以及效率呈现出了一种有前景的构造。

[0158] 实例2

[0159] 为了进一步理解和优化该CGL构造,系统地研究了基于透明金属氧化物的CGL中的电荷产生。对于由具有不同厚度的MoO₃层组成的仅有电子和仅有空穴的器件在宽范围的温

度上分析了电流密度-电压 (J-V) 以及电容-电压 (C-V) 特征。通过改变 MoO_3 的厚度及BCP中Li的掺杂比率二者,证实了一个LiBCP/ MoO_3 CGL的优化的性能。提出用来自 MoO_3 价带最大值以上 (0.06 ± 0.01) eV的陷阱能级、进入相邻有机层中的热辅助的隧穿效应来解释在仅有电子和仅有空穴的器件中J-V特征的温度依赖性。

[0160] 该仅有电子和仅有空穴的器件二者均是在去污剂和溶剂清洁过的玻璃基底上制备的,在暴露于UV/臭氧处理中10分钟之后立即将其转移到一个具有 10^{-7} 托基础压力的真空中。对于图13a中显示的仅有电子的器件,通过一个1 mm宽的条带式荫罩将一个用于最小化空穴注入的50nm厚Al阴极沉积在该玻璃基底上。之后沉积一个40nm厚的BCP层以及一个10nm厚的以1:1摩尔比掺杂有Li的BCP层。在这个表面上,沉积一个具有不同厚度(5、10和20nm)的 MoO_3 层,然后是一个通过垂直于这些阳极条带定位的1 mm宽条带式荫罩而沉积的第二50nm厚Al阴极。类似地,对于该仅有空穴的器件(见图13b),将一个50nm厚Al电极沉积在该玻璃基底上,然后沉积10nm厚的以1:1摩尔比掺杂有Li的BCP以及具有不同厚度的 MoO_3 (0、5、10和20nm)。然后沉积一个40nm厚4,4'-双-[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯基(NPD)层作为空穴传输层(HTL),接着是50nm厚的 MoO_3 作为电子阻挡层(EBL)并用一个50nm厚的Al阴极作盖。

[0161] 在该能级图中使用的电离电势以及功函数从文献中获取。对 MoO_3 使用5.7eV的功函数。

[0162] 对于表征,将多个样品装定在一个温度从159K至296K变化的致冷器中,并使用一个参数分析器来测量J-V特征。这些C-V测量采用了一种阻抗/增益相分析器(HP 4194A),由此推断自由载流子的浓度以及界面壁垒的位置。这些C-V测量值在200Hz的频率下得到,这相当低而允许介电松弛。这些器件的光学表征采用了一种使用之前描述的方法校准的检测器参比物,(S.R.Forrest,D.D.C.Bradley and M.E.Thompson,Adv.Mater.2003,15,1043)。

[0163] 具有**50Å**、**100Å**和**200Å**的 MoO_3 厚度的仅有电子的器件的室温J-V特征在图14a中示出。对于电子注入,该BCP侧的Al电极是相对于 MoO_3 侧上的Al电极正向偏压的。J-V特征的整流缺乏表明了来自CGL和阴极的几乎同等有效的电子注入。在正向偏压($V > 0$)下,观察到了对 MoO_3 厚度的依赖性,其中对于仅有电子的器件**100Å**是最优的厚度。图14b示出了未引入 MoO_3 的仅有空穴的器件,在给定正向偏压下的电流密度随着温度从296K变化至159K而降低,并且在室温下在 $\pm 5\text{V}$ 下观察到 $\sim 10^4$ 的整流比。

[0164] 仅有电子的器件的C-V特征在图15a中示出。由电容计算出的耗尽层的宽度在图15b中示出。在图15c中,对于具有**100Å**厚 MoO_3 层的CGL证实了不同的自由载流子浓度对界面耗尽宽度的影响。BCP中Li的浓度从1:1摩尔比变化至1:10摩尔比,分别对应于**24Å**和**85Å**的耗尽宽度。无Li掺杂的器件显示出了一个厚度为**110Å**的完全耗尽的区域。

[0165] 对于图13a中所示的仅有电子的器件的电流密度作为范围从159K至296K而变的不同温度下的 $1/E$ (V) 的函数绘制成曲线(图16)。这里,电场选取为减去2.7V内建电势之后施加的电压与电荷产生层厚度之比。在触点/有机层界面处以及跨越这些高Li掺杂层的小的电压降被忽略。在图17中,对于电场 $E = 2.0 \times 10^7 \text{V/cm}$ 绘制电流密度J对比 $1000/T$ 的曲线,从中我们得到陷阱活化能 ϕ_t 。仅有空穴的器件的对应曲线分别在图18和图19中示出。

[0166] 一个MoO₃层的存在对于有效的电荷产生是重要的,如通过图14a和图14b的比较所示出的。在反向偏压下,两个Al触点均为欧姆性接触,这是由于BCP中高的Li浓度、并且由于在NPD与Al阴极之间 **50Å** 厚的MoO₃,它们以组合增强了空穴注入。在正向偏压下,电子及空穴注入二者均在电极处降低,并且电流密度是由于来自CGL的载流子产生。利用在反向偏压和正向偏压下对于电子和空穴有利的有效注入和传输,对于具有不同MoO₃厚度的仅有电子的器件观察到了对称的J-V特征,如图14a中所示。在具有不同MoO₃厚度的CGL之中,具有 **100Å** 厚CGL的器件显示了高的产生效率,具有的电流在>2V的正向偏压下比 **50Å** 和 **200Å** 厚的MoO₃层高三至四倍。在 **50Å** 时该MoO₃太薄而不能产生完全的以及均匀的覆盖,因此降低了在这个界面处注入,而在 **> 100Å** 的厚度下,隧穿效应的注入被显著衰减。

[0167] 这些仅有空穴的器件的J-V特征给出了对MoO₃厚度的一种类似依赖性。图14b中示出了无MoO₃的仅有空穴的器件的J-V特征,该器件具有结构

Al (500Å)/ Li:BCP (100Å)/ NPD (400Å) / MoO₃ (50Å) / A (500Å)。这里与Al阴极相邻的 **50Å** 厚MoO₃作为一个EBL起作用。在正向偏压下观察到了无效的载流子产生,这是由于不存在MoO₃,从而导致了在±5V和室温下~10⁴的整流比。图14b中所示的在159K的滞后行为(其中对于从-5至5V摆动的电压在-1.2V处出现零电流)有可能是因为在薄膜沉积过程中引入的MoO₃中缺陷状态处的电子捕获和延迟的再发射。

[0168] 为了理解电荷载流子的产生效率的厚度依赖性,仅有电子的器件的C-V测量在图15a中示出。对于分别具有 **50Å**、**100Å** 和 **200Å** 的MoO₃厚度的CGL,掺杂的BCP层中的耗尽厚度为 **30Å**、**24Å** 和 **26Å** (图15b)。对于这些有机层,用来测量载流子浓度的相对静电介电常数为3.0。在1:1Li:BC的情况下,计算出BCP中的电子浓度为 $N_d = 10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,如由 **24Å** 的耗尽宽度推理出的。这与1:1摩尔比的Li:BCP掺杂浓度一致,表明每个Li原子一个电子。 N_d 的估算值显著大于之前报道的来自电导率的测量值(~10¹⁸cm⁻³),其中建议用BCP-Li络合物的形成来解释Li掺杂浓度以及所掺杂的薄膜的载流子密度的区别。该掺杂的BCP层确保了一个非常薄的耗尽层,该层允许有效的电子注入。因为隧穿的概率是隧穿距离的一个指数函数,所以 **100Å** 厚的MoO₃样品与所使用的其他厚度相比产生了最高的隧穿效应注入效率。

[0169] 为了提取能量壁垒 ϕ_B ,对具有不同MoO₃厚度的仅有电子的器件的J对比E⁻¹特征在图16中绘制曲线,其中E是通过从施加的电压中减去内建电势2.7V而计算出的。因为Li:BCP和MoO₃分别是高度掺杂的n型和p型半导体材料,所以通过BCP LUMO (3.0eV) 与MoO₃价带最大值 (5.7eV) 之差来确定Li:BCP/MoO₃接点处的内建电势。在296K至159K的温度范围内对于多个器件观察到了log (J) 对E⁻¹的线性关系。由这些数据的方程 (1) 拟合得到的能量壁垒 ϕ_B 在表II中列出。

[0170] 为了提取陷阱活化能 ϕ_t ,在图17中对这些相对数据的电流密度J对比1000/T绘制曲线。这些拟合(实线)的斜率给出了独立于MoO₃厚度的 $\phi_t = (0.06 \pm 0.01) \text{ eV}$ 。截距给

出了值 $qv_e N_t \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ 。采用 $v_e \sim 10^7 \text{ cm/s}$ 的电子热速度,我们得到了一个陷阱浓度 $N_t \sim 10^{18} / \text{cm}^3$,如表II中列出的。

[0171] 仅有空穴的器件的对应曲线在图18和图19中示出。该CGL中的电场比仅有电子的器件更难以估计,这是由于跨越NPD的电压降。因此,我们制造了以下器件:

ITO (1500 Å)/NPD (400 Å)/MoO₃ (100 Å)/Al (500 Å), 来确定E。从这些数据,

我们得到了 ϕ_B 和 ϕ_t ,其结果也在表II中呈现。从仅有电子以及仅有空穴的器件得到的能量与陷阱密度之间的一致性提供了对这种模型的显著支持。

[0172] 表II:具有MoO₃厚度的仅有电子和仅有空穴的器件的隧穿效应壁垒 ϕ_B 和陷阱深度 ϕ_t 以及陷阱密度 N_t 。

[0173]

器件		50 Å	100 Å	200 Å
仅有电子	ϕ_B (eV)	1.1 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.2 ± 0.1
	ϕ_t (eV)	0.07 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.01
	N_t ($\times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$)	1.2 ± 0.8	12.5 ± 7.3	2.5 ± 1.4
仅有空穴	ϕ_B (eV)	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1
	ϕ_t (eV)	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.02	0.09 ± 0.02
	N_t ($\times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$)	15.7 ± 9.2	9.9 ± 5.8	3.1 ± 1.9

[0174] 实例3

[0175] 为了确定电荷产生效率对具有对于两个子器件的发绿光SOLED的性能的影响,制造了使用CGL作为阴极(单元L)、阳极(单元R)、或二者(单元-M)的OLED(见图20a),以及具有一种ITO阳极/Al阴极组合的对照器件。详细的结构在表III中提供。要注意单元R和单元M(200 Å 厚的Al)是直接沉积在ITO上的以便确保在金属/有机界面处的带对齐并且因此减小会阻止电子从CGL传输至ITO的显著能量壁垒。

[0176] 表III:三层式SOLED以及对照OLED中的子单元的结构。

[0177]

器件	层功能	材料	厚度 (Å)
元件 L	阳极	ITO	1500
	HTL	NPD	400
	EML	Ir(ppy) ₃ :CBP	250
	ETL	BCP	500
	CGL	Li:BCP/MoO ₃	100/100
	阴极	Al	500
元件 M	阳极	ITO/Al	1500/20
	CGL	Li:BCP/MoO ₃	100/100
	HTL	NPD	400
	EML	Ir(ppy) ₃ :CBP	250
	ETL	BCP	500
	CGL	Li:BCP/MoO ₃	100/100
元件 R	阳极	ITO/Al	1500/20
	CGL	Li:BCP/MoO ₃	100/100
	HTL	NPD	400
	EML	Ir(ppy) ₃ :CBP	250
	ETL	BCP	400
	阴极	LiF/Al	8/500
对照	阳极	ITO	1500
	HTL	NPD	400
	EML	Ir(ppy) ₃ :CBP	250
	ETL	BCP	400
	阴极	LiF/Al	8/500

[0178] 各个器件的EQE和PE在图20b和图20c中示出。这些对照器件示出了在电流密度 $J=0.13\text{mA}/\text{cm}^2$ 处的一个正向观看峰值 (peak forward-viewing) $\text{EQE}=(8.9\pm0.2)\%$, 类似于之前报道的基于Ir(ppy)₃的电致磷光OLED。对于单元L在 $J=0.37\text{mA}/\text{cm}^2$ 观察到了正向观看

峰值EQE = $(10.5 \pm 0.2) \%$ 并且对于单元M在 $J = 39 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 观察到了EQE = $(10.6 \pm 0.2) \%$ 。相反,单元R在 $J = 0.92 \text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度处显示了显著降低的峰EQE = $(5.3 \pm 0.2) \%$ 。单元L、M和R的PE分别具有 (26 ± 1) 、 (29 ± 1) 以及 $(15 \pm 1) \text{lm}/\text{W}$ 的最大值,相比于对照器件的PE = $(23 \pm 1) \text{lm}/\text{W}$ 。

[0179] 为了实现高的效率及亮度,CGL优选地还在用作SOLED中的连接电极时提供了各个发射元件中的电荷平衡,如方程(3)和(4)所提出的。对于图20a中的器件,没有观察到随着电流密度改变的NPD发射,并且因此我们推断这些器件是富含空穴的。通过单元L中的CGL实现的、至EML的改进的电子传输导致了增强的EQE。相比之下,穿过单元R的空穴泄漏导致了电荷不平衡以及比单元L、M和对照OLED小得多的EQE。要注意在所有三个单元中由CGL和薄Al层引入的光学干扰效果是基于传递基质模拟来计算的,从而导致了功率效率的仅仅很小(3%)的影响,并且因此不可能是单元R的减小的EQE的原因。

[0180] 将对照器件的效率与该堆叠中各个子元件的效率进行比较,我们得到了单元L、M和R(见图20a)的以下电荷分量:

$$[0181] \quad \gamma_{\text{Cell-L}} = \frac{J_{h,L} - J'_{h,L}}{J_{h,L}} = \frac{10.5\%}{EQE_{\text{max}}} \quad (5a)$$

$$[0182] \quad \gamma_{\text{Cell-M}} = \frac{J_{h,M} - J'_{h,M}}{J_{h,M}} = \frac{10.1\%}{EQE_{\text{max}}}, \quad (5b)$$

$$[0183] \quad \gamma_{\text{Cell-R}} = \frac{J_{h,R} - J'_{h,R}}{J_{h,R}} = \frac{5.1\%}{EQE_{\text{max}}}. \quad (5c)$$

[0184] 在两个电极的电荷中性下,我们有:

$$[0185] \quad J_{h,L} = J_{e,R} + J_{h,R} = J_{\text{max}} \approx 0.4 \text{mA}/\text{cm}^2 \quad (5d)$$

[0186] 然后方程(5a-5d)给出 $\gamma_{\text{元HL}} = 1$, $\gamma_{\text{元HM}} = 0.96$, 并且 $\gamma_{\text{元HR}} = 0.49$, 表明在前两个单元中的几乎一致的电荷平衡。但是,在单元R中,存在 $J_{h,R} = 0.19 \text{mA}/\text{cm}^2$ 的大的空穴-电流不平衡,其存在导致了该子元件的显著降低的EQE。

[0187] 为了优化单元R,通过使用不同厚度的BCP(范围从 **300Å** 至 **600Å**) 来控制空穴电流。如图21中所示,对于分别为 **300Å**、**400Å**、**500Å** 和 **600Å** 的BCP厚度观察到了 $(3.7 \pm 0.2) \%$ 、 $(5.1 \pm 0.2) \%$ 、 $(8.3 \pm 0.2) \%$ 以及 $(8.6 \pm 0.2) \%$ 的峰值EQE。对应的功率效率具有 $(11 \pm 1) \text{lm}/\text{W}$ 、 $(15 \pm 1) \text{lm}/\text{W}$ 、 $(24 \pm 1) \text{lm}/\text{W}$ 以及 $(22 \pm 1) \text{lm}/\text{W}$ 的最大值。对于具有 **500Å** 和 **600Å** 的BCP厚度的器件观察到了增大的EQE和PE。因此,通过仅仅改变传输层厚度(以及因此它的电阻),我们可以显著改进单元效率,这支持了以下结论:单元R中的电荷不平衡是有效性损失的主要机理。在实现电荷平衡的不同手段之中,进入EML中的欧姆性空穴和电阻注入可以是最优的。因此,与增大层电阻相反地采用电荷阻挡层(如在此进行的)提供了该堆叠中各元件的PE与EQE的最高组合。

[0188] 这些在单元R中具有不同BCP厚度(从 **400Å** 至 **600Å**) 的G-G-GSOLED的EQE和PE

分别在图22a和图22b中示出。具有**300Å**、**400Å**、**500Å**和**600Å**厚BCP的器件在 $J = 1.4 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 的电流密度下分别展现了在 $(20.5 \pm 1.0) \%$ 、 $(21.6 \pm 1.0) \%$ 以及 $(24.3 \pm 1.0) \%$ 和 $(23.1 \pm 1.0) \%$ 的正向观看峰值EQE。在单元R中具有**500Å**厚BCP的优化的G-G-G SOLED在 $J = 1.7 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的电流密度下显示了向前看的峰 $\text{PE} = (19 \pm 1) \text{ lm/W}$, 这落至 1000 cd/m^2 (对应于 $J = 1.2 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$) 的 $(12 \pm 1) \text{ lm/W}$ 。在宽范围的电流密度上这些G-G-G SOLED的EQE近似地是这三个单一OLED的EQE之和, 表明该透明CGL处的损失是极小的。

[0189] 尽管在此就具体实例和优选实施方案描述了本发明, 但应理解的是本发明并须限制于这些实例和实施方案。因此提出权利要求的本发明包括自在此描述的这些具体实例和优选实施方案的变体, 正如本领域普通技术人员将清楚的。

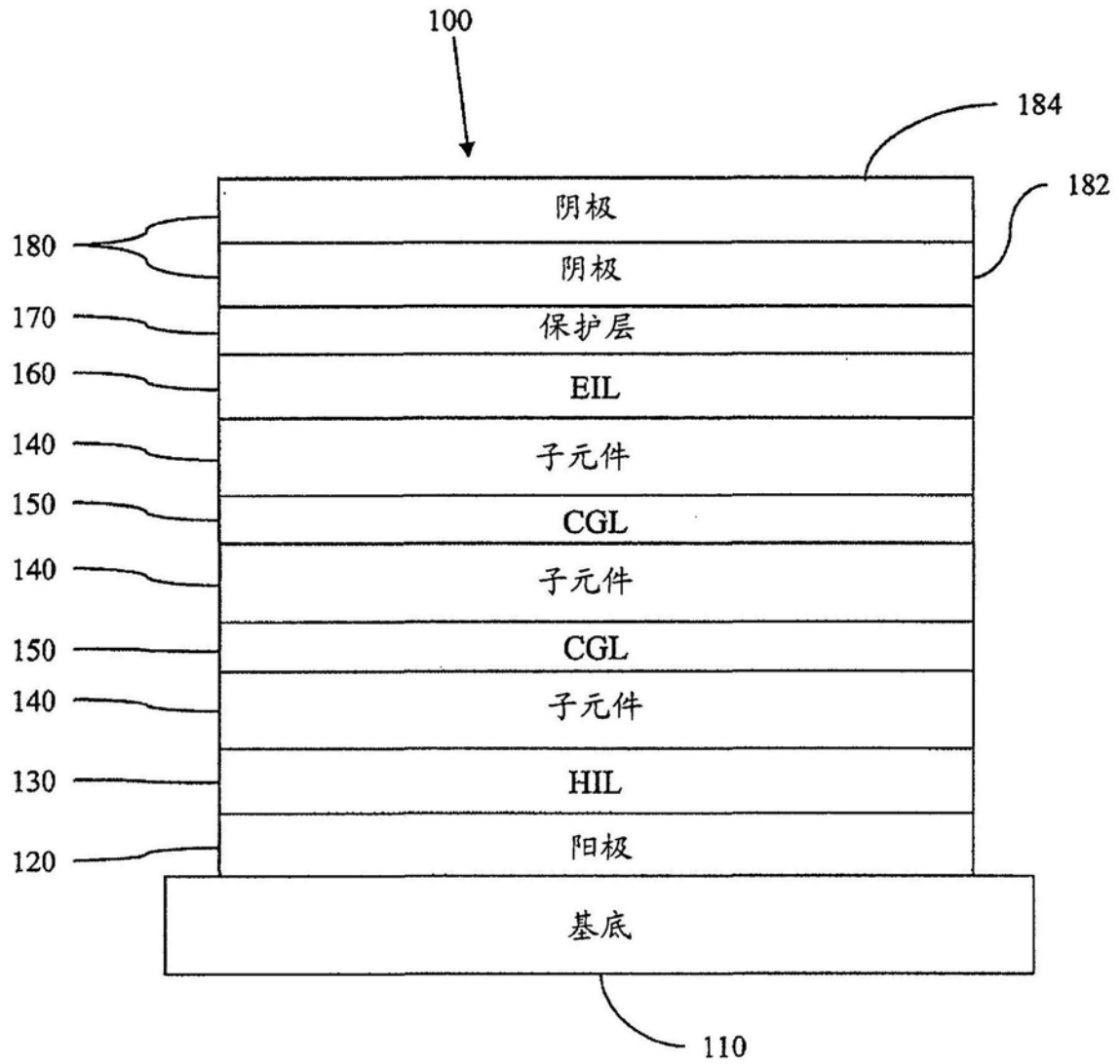


图1

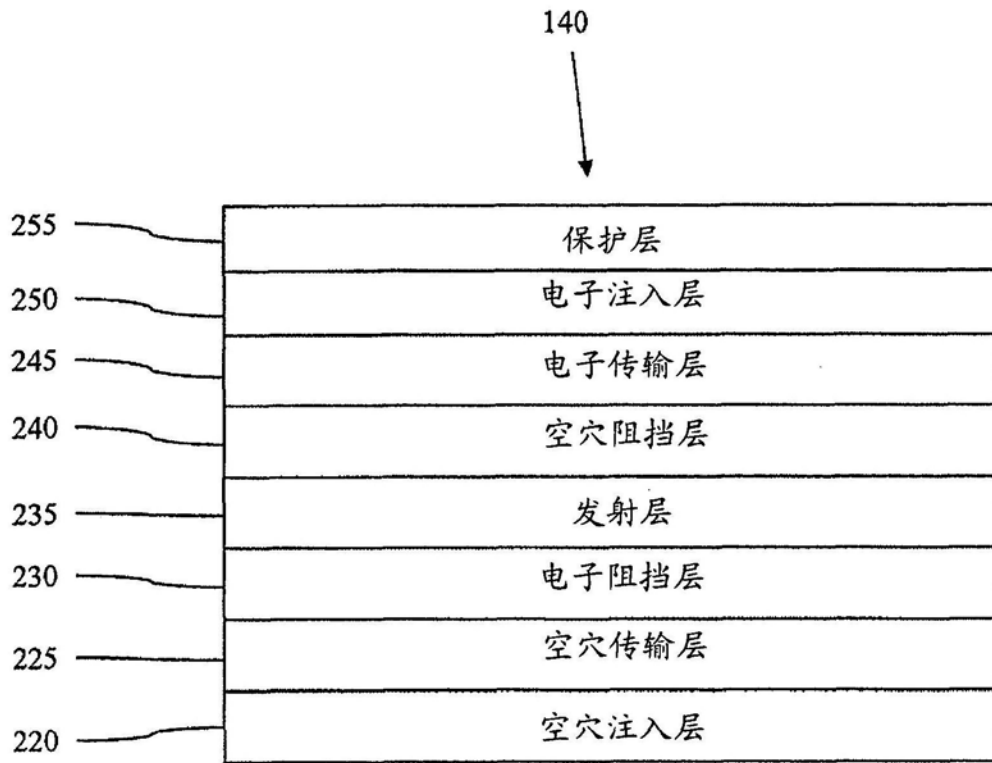


图2

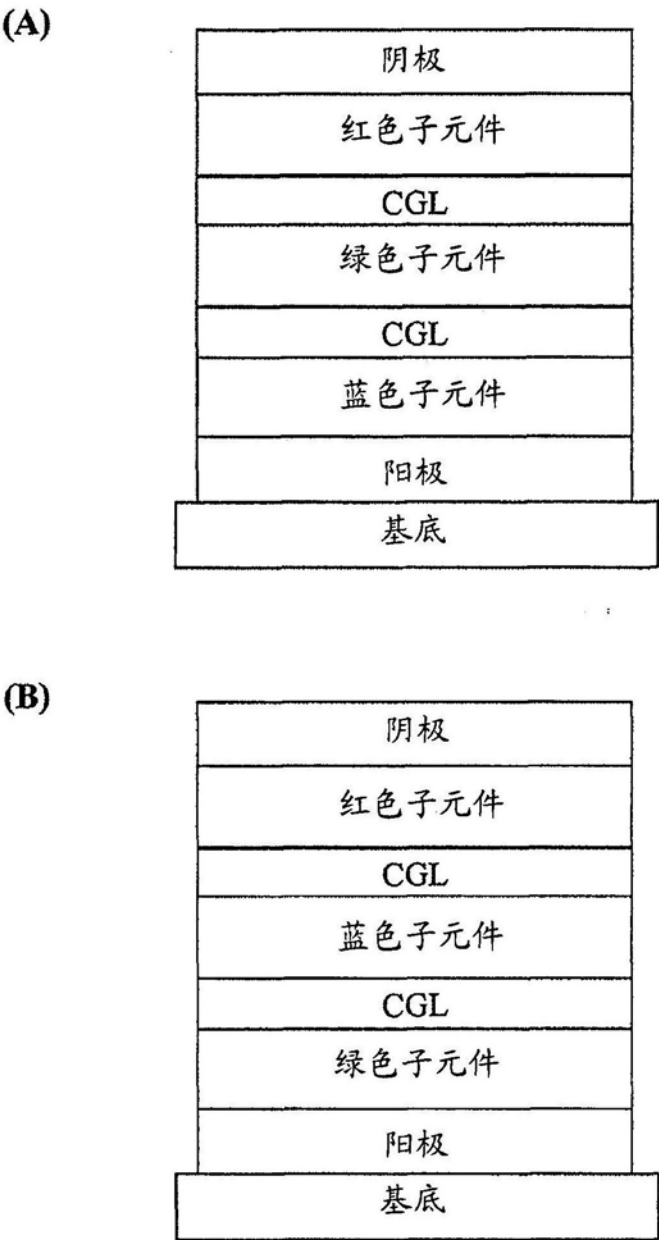


图3

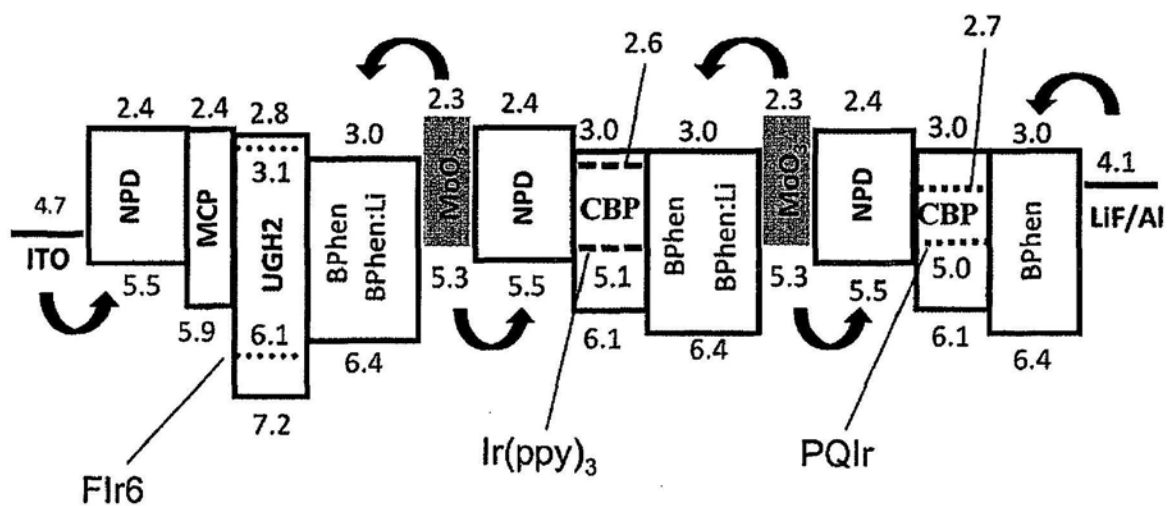


图4

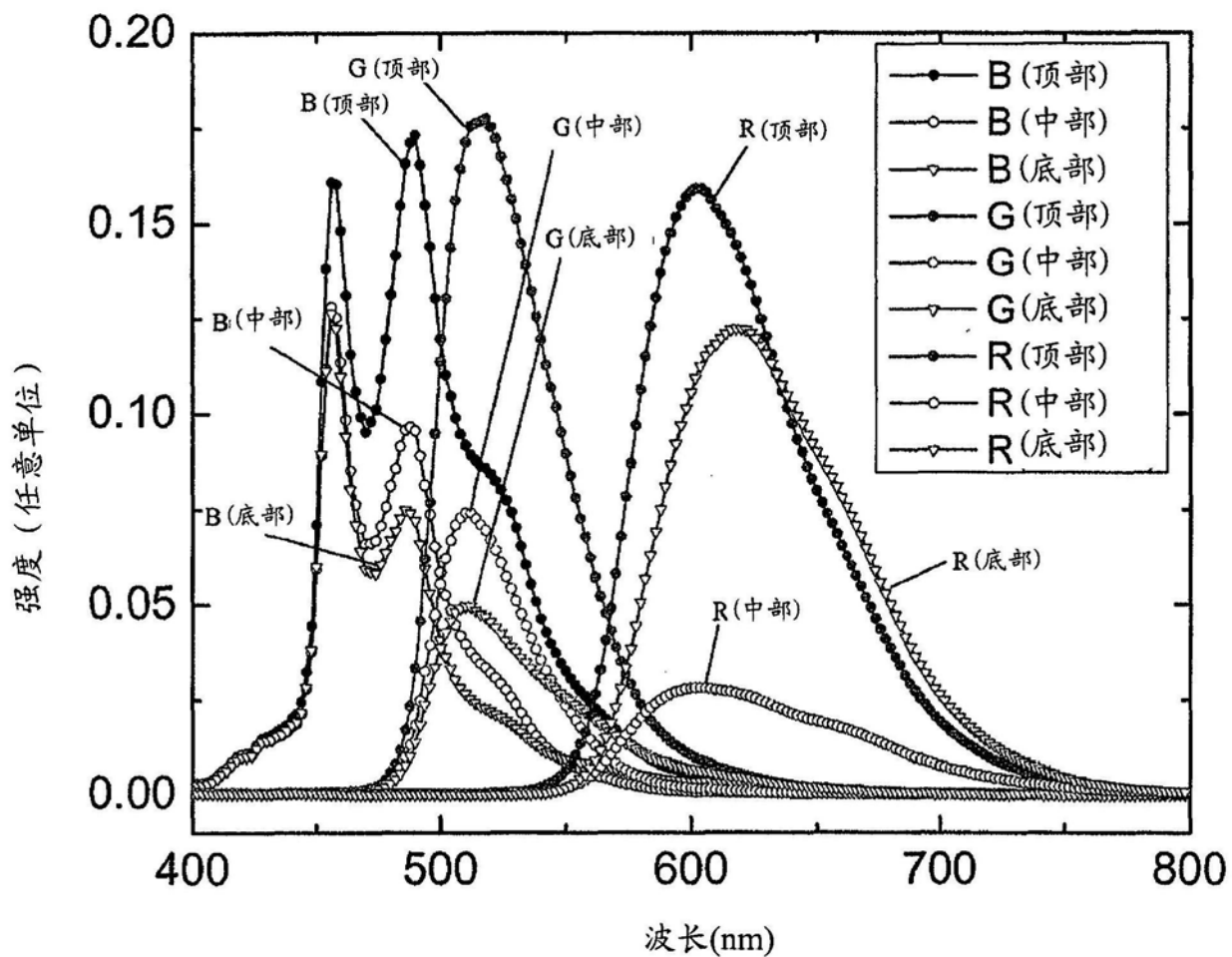


图5

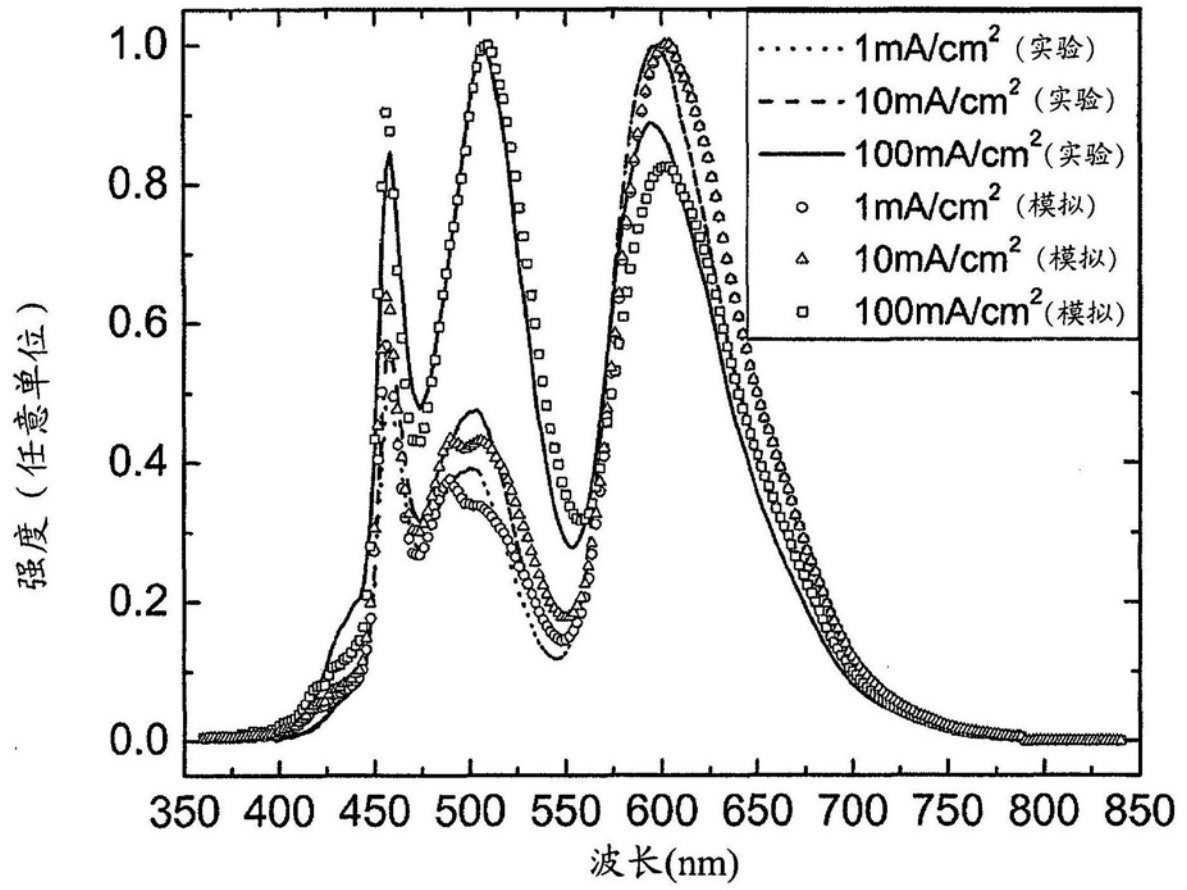


图6

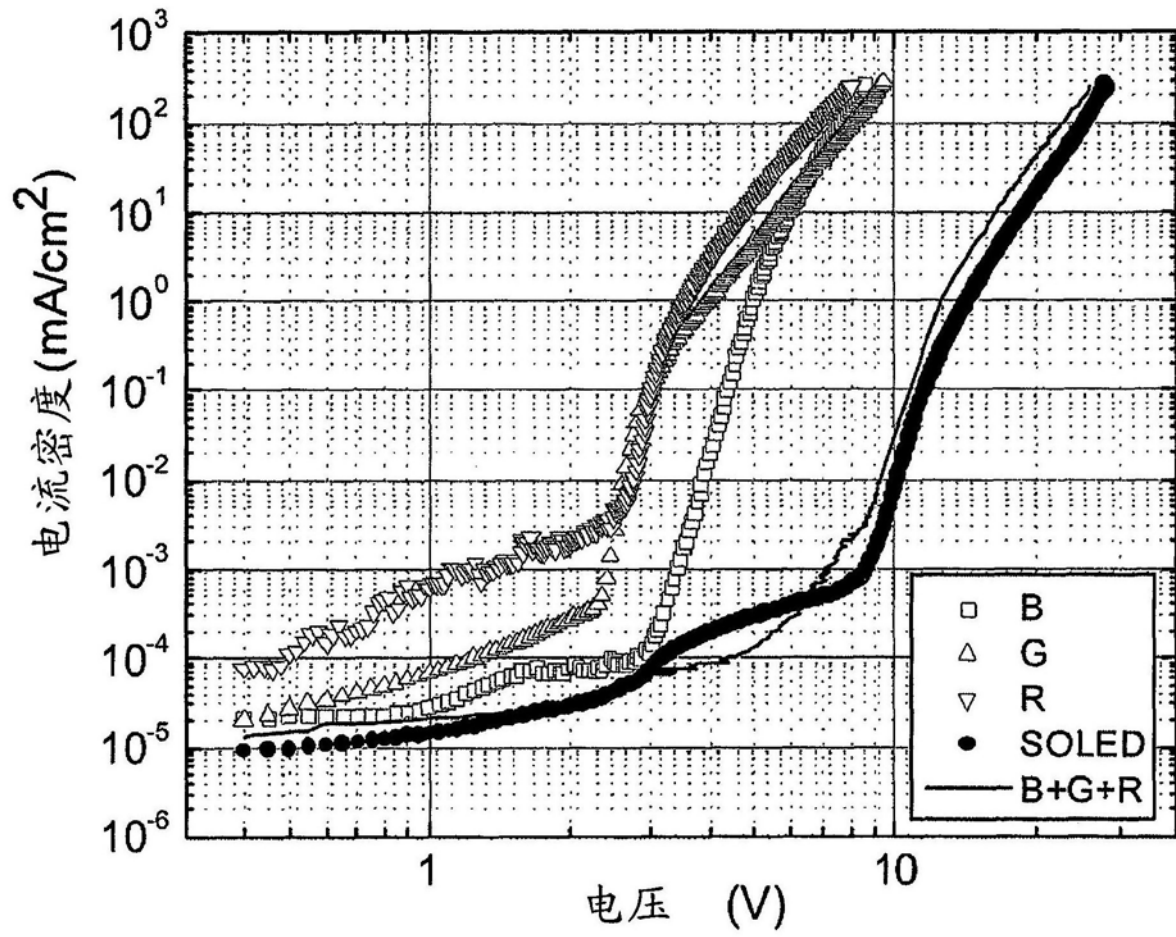


图7

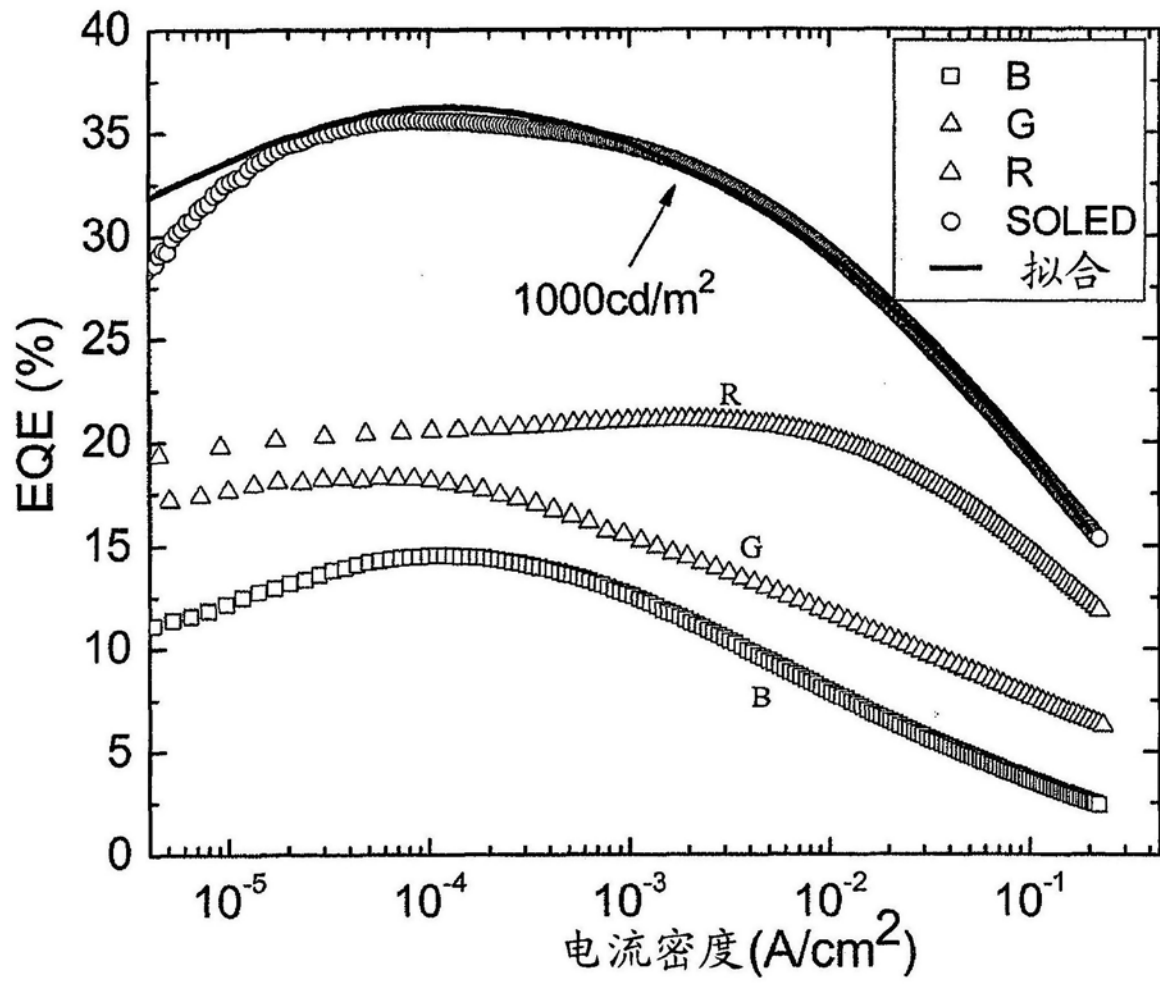


图8

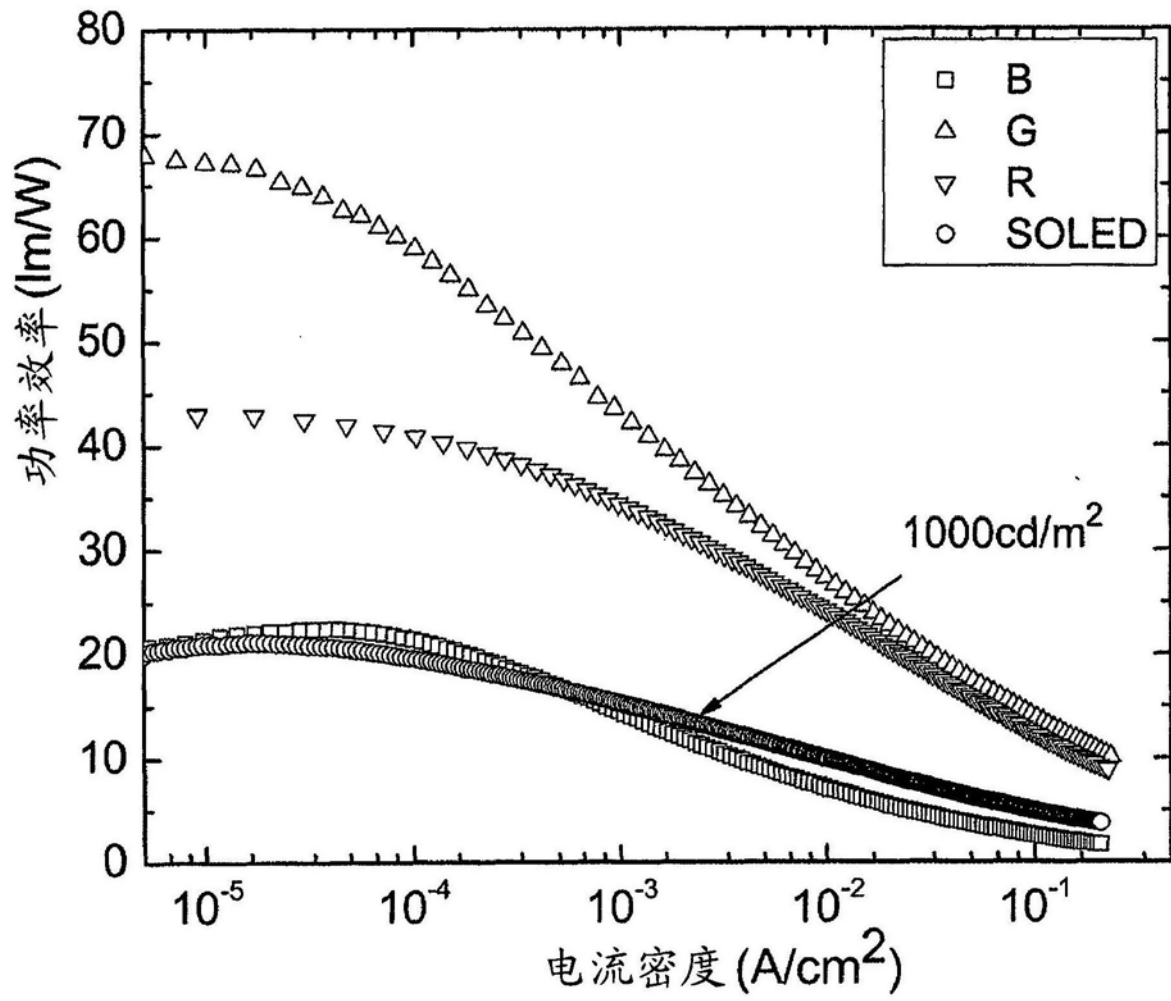
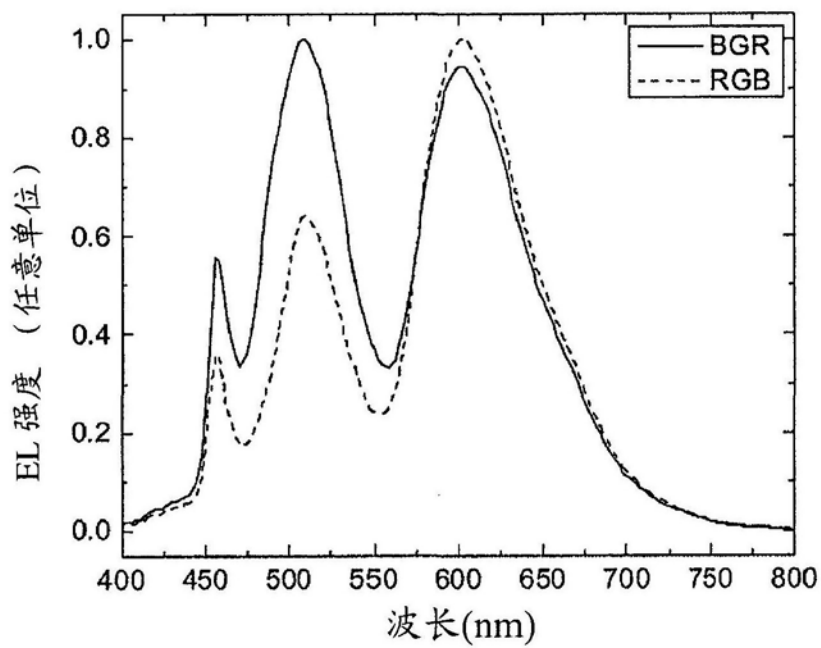
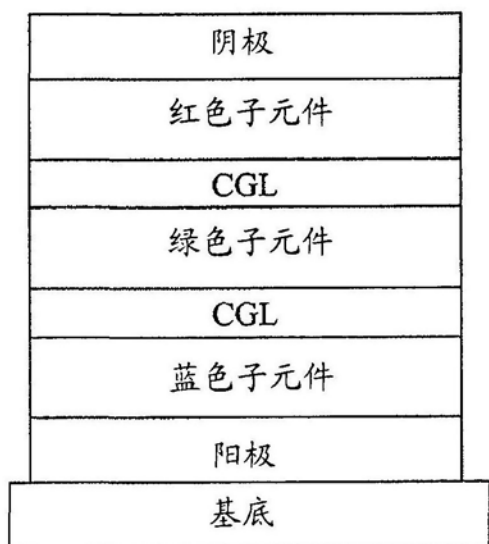


图9



R-G-B:



B-G-R:

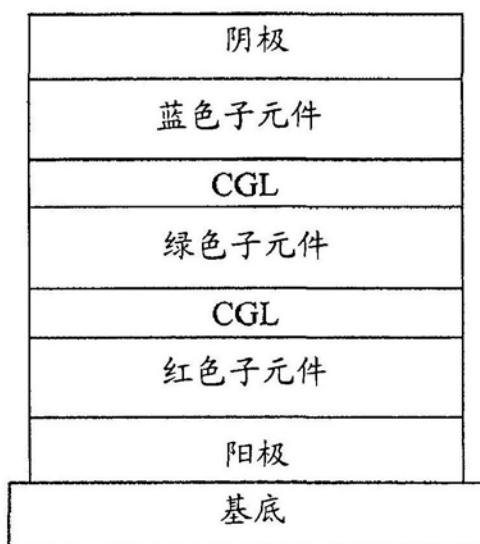


图10

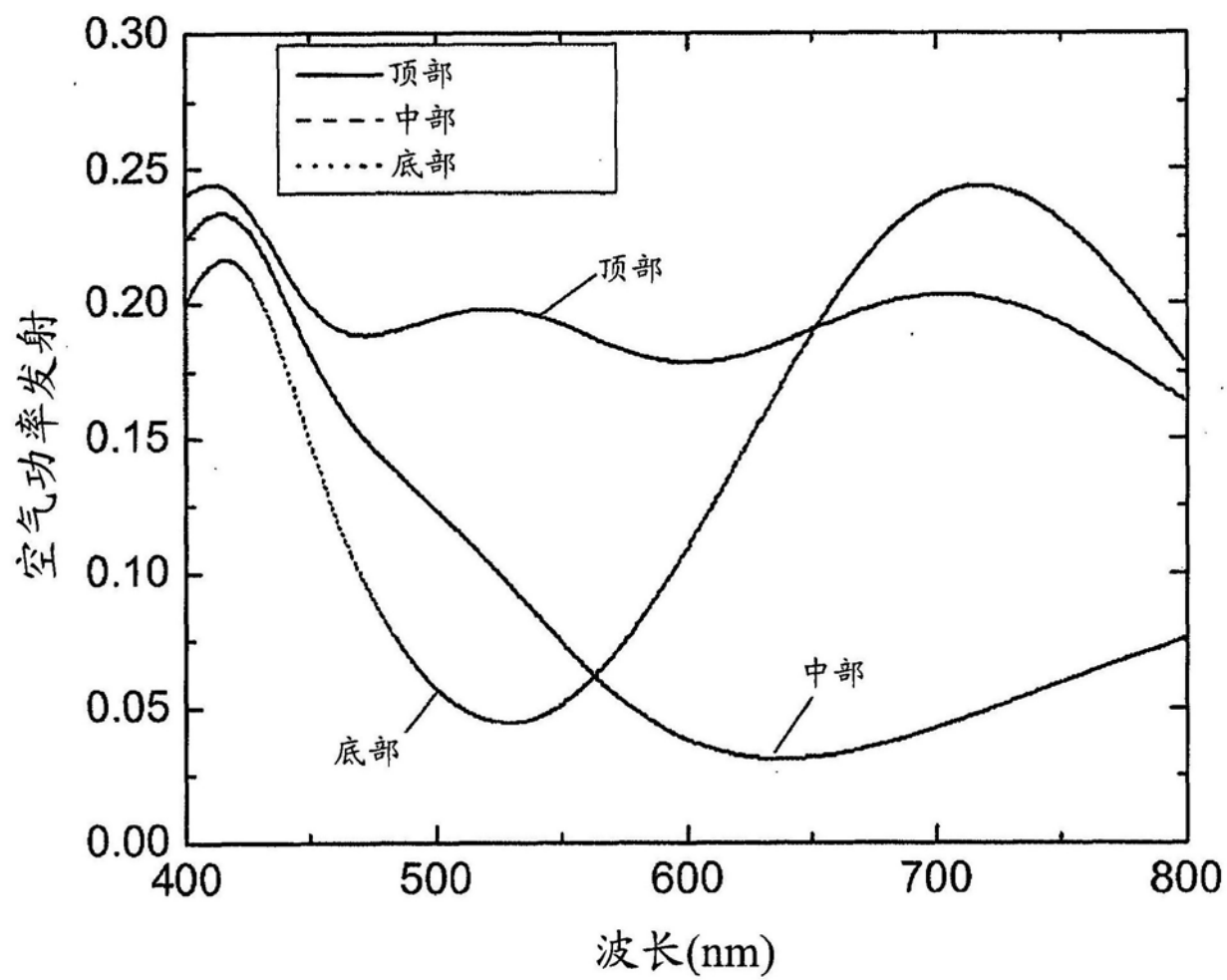


图11

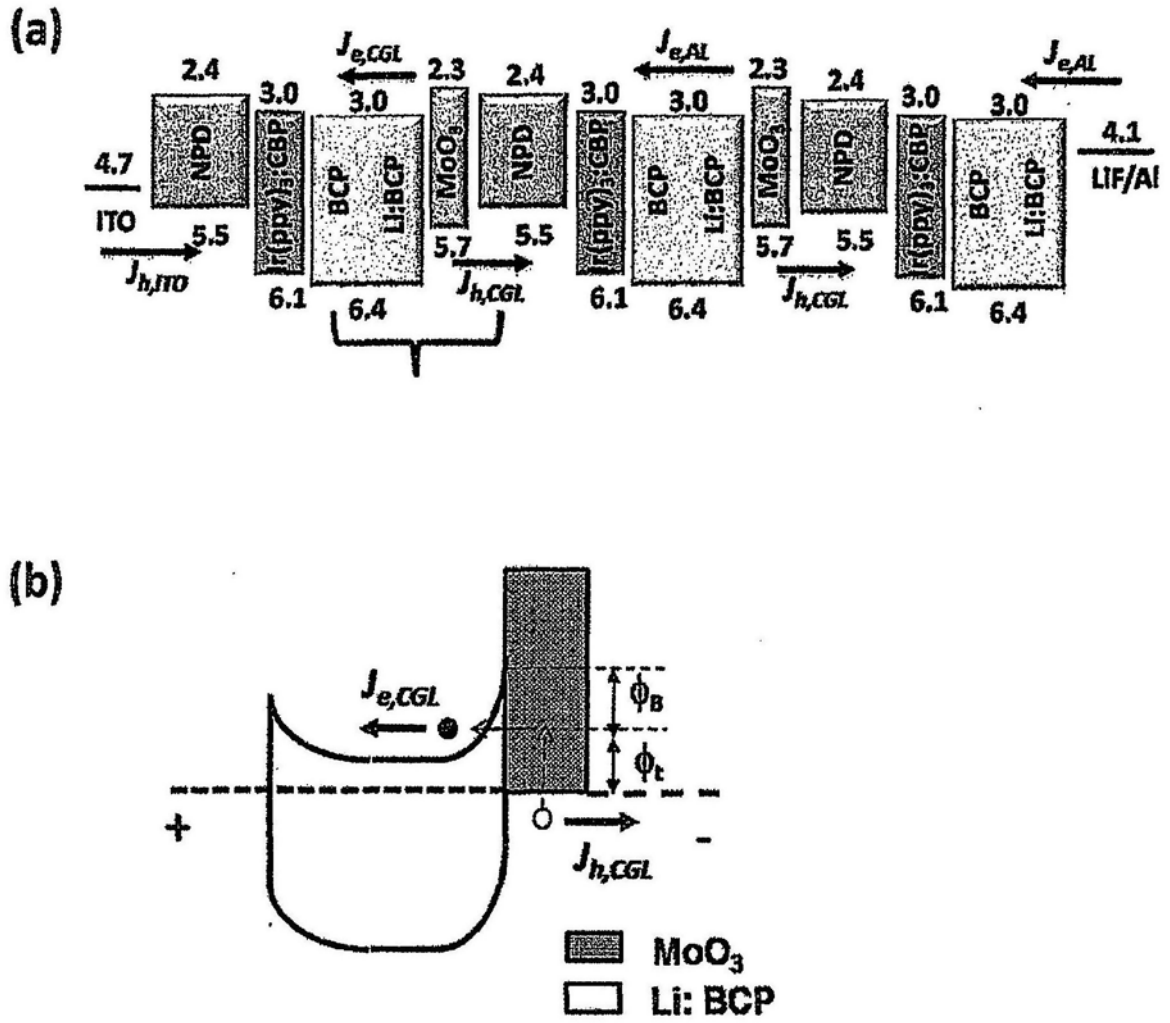
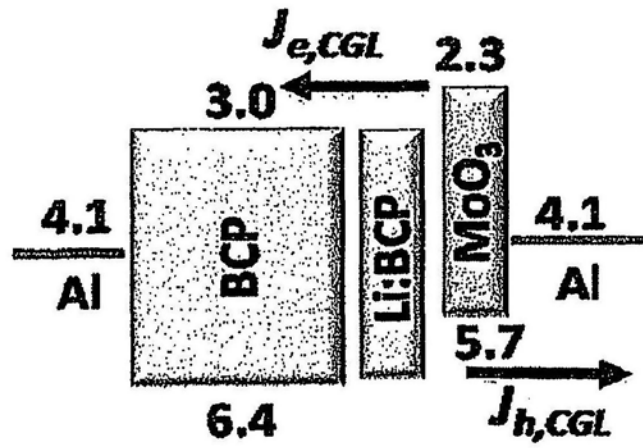


图12

(a)



(b)

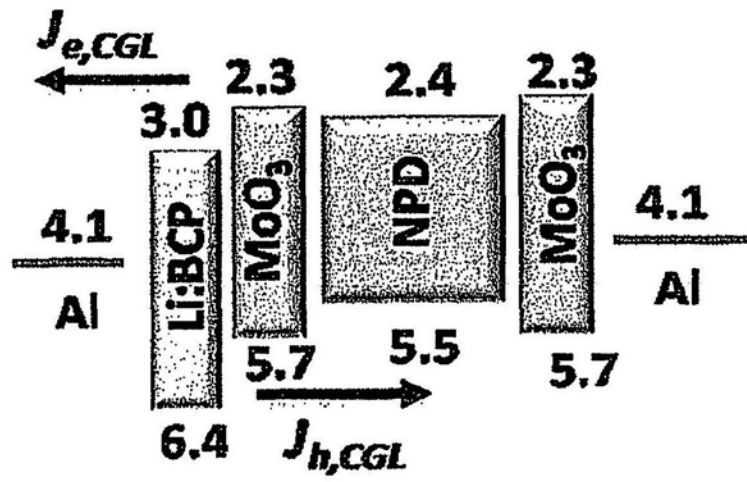


图13

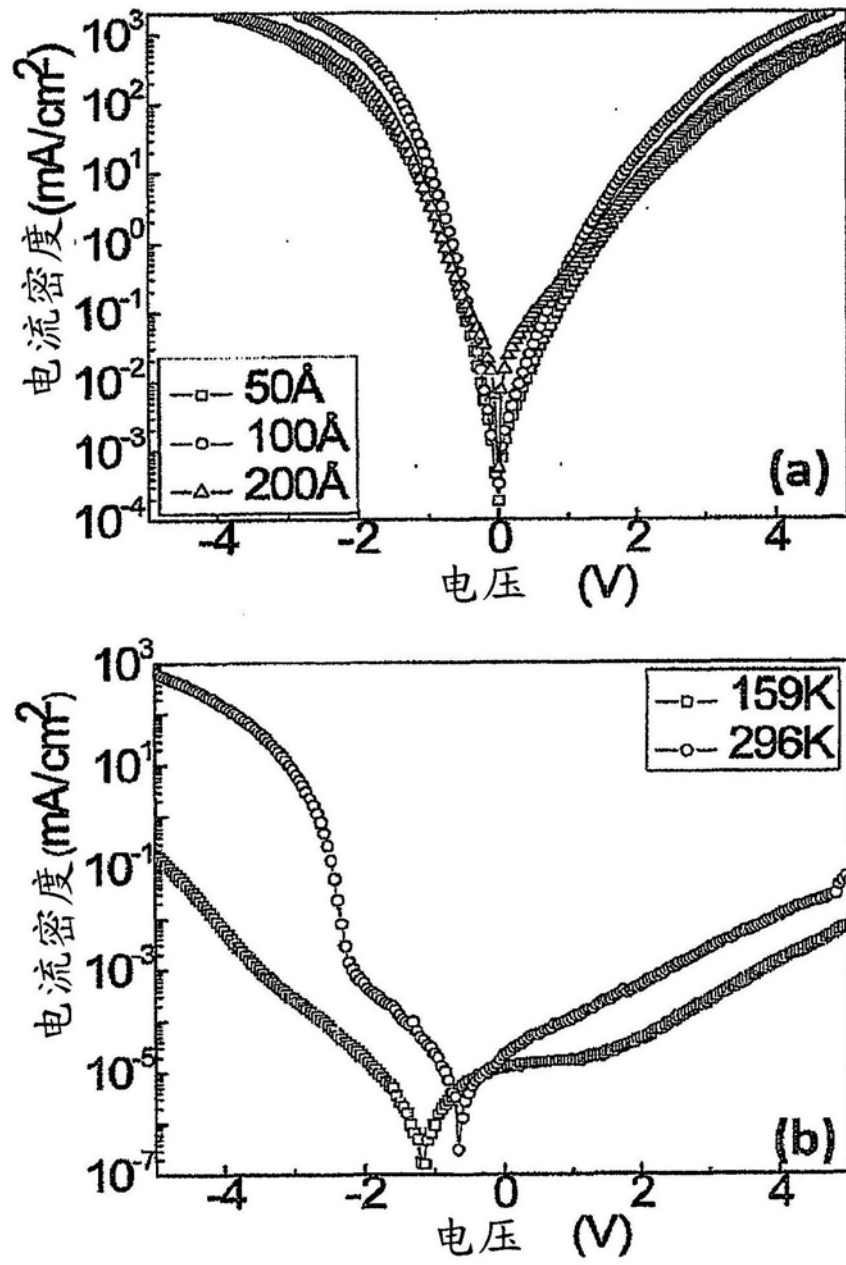


图14

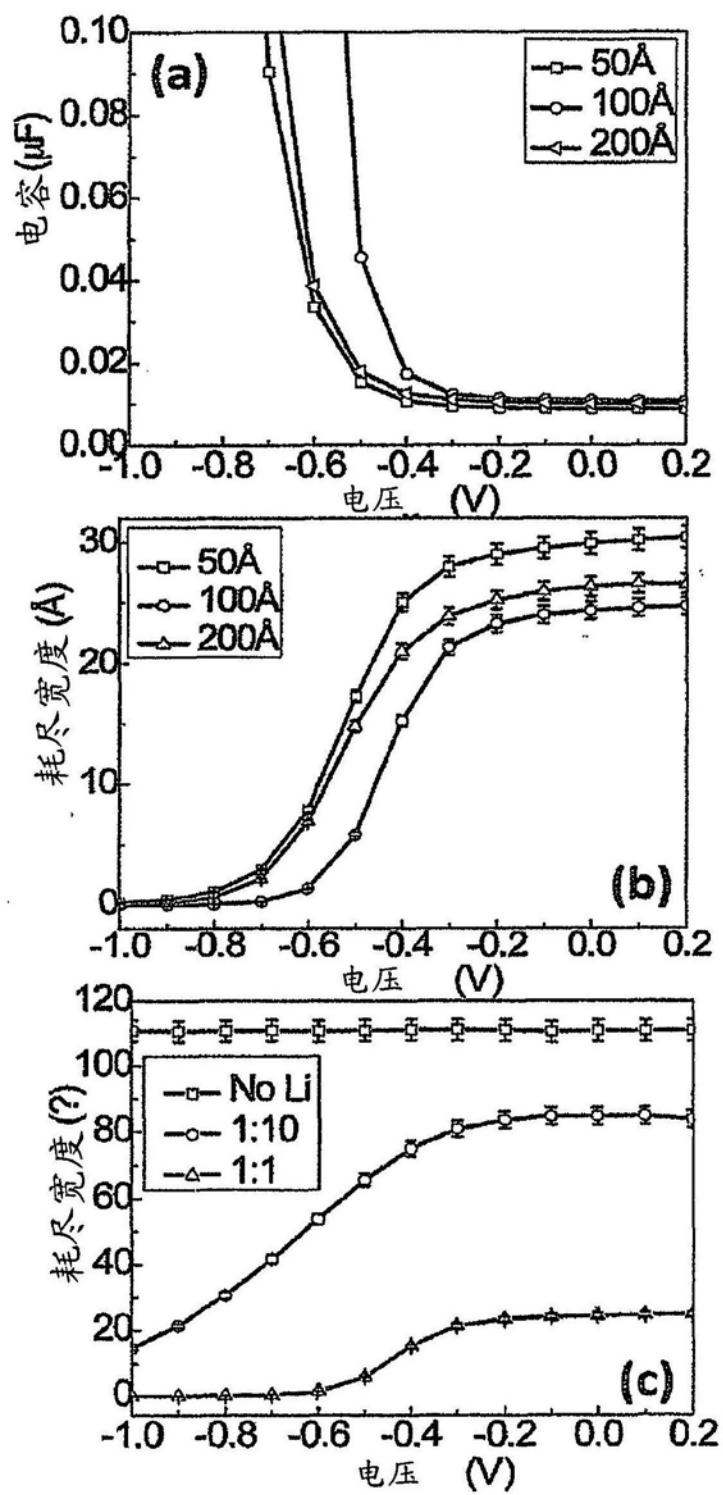


图15

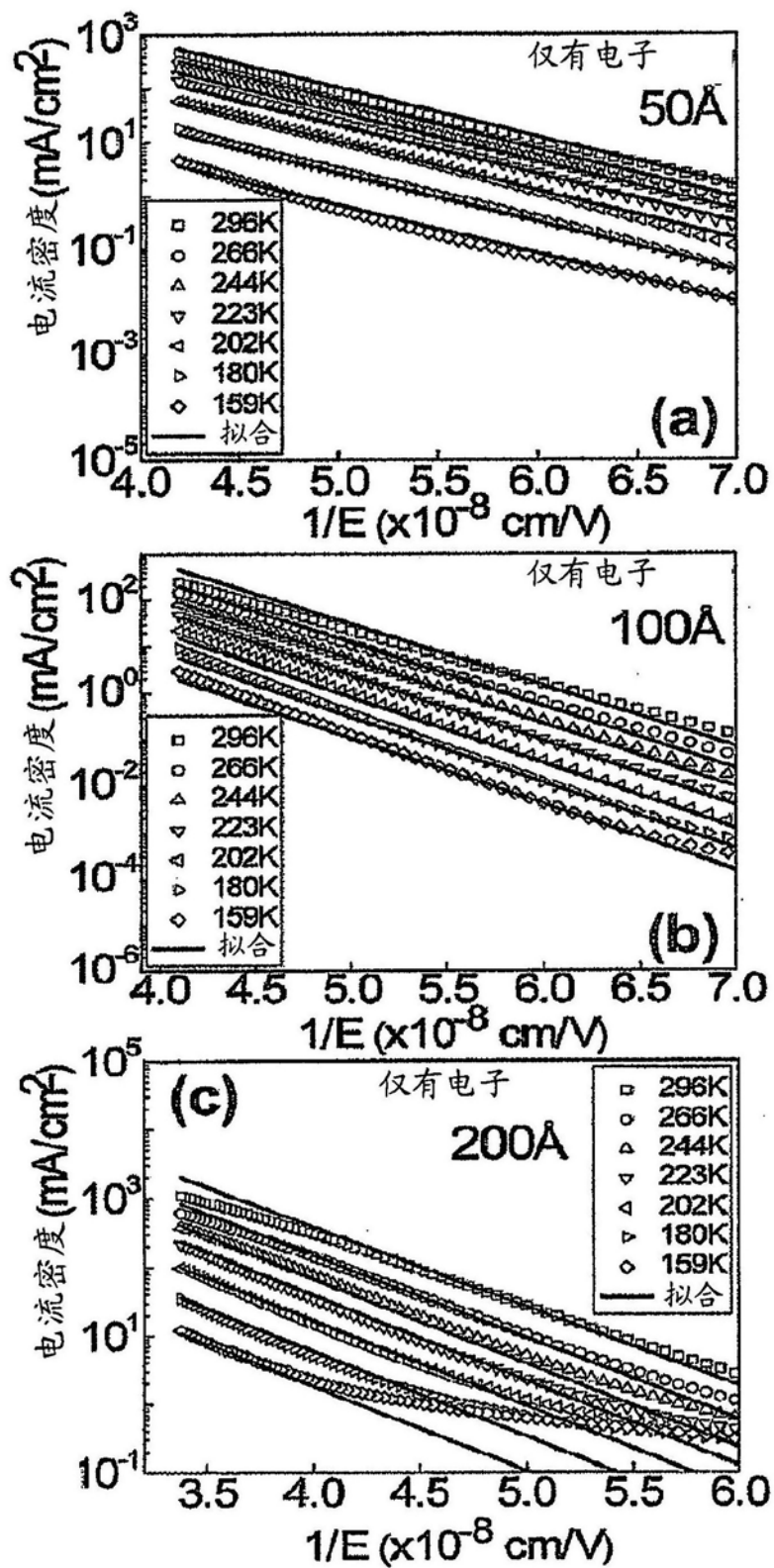


图16

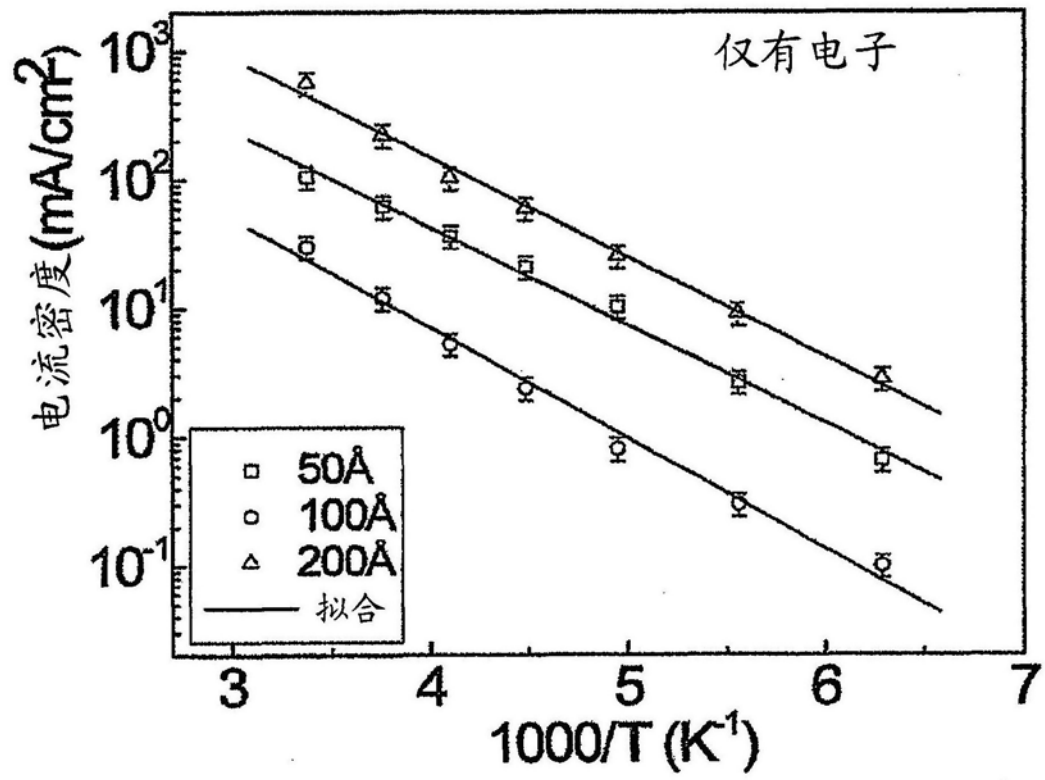


图17

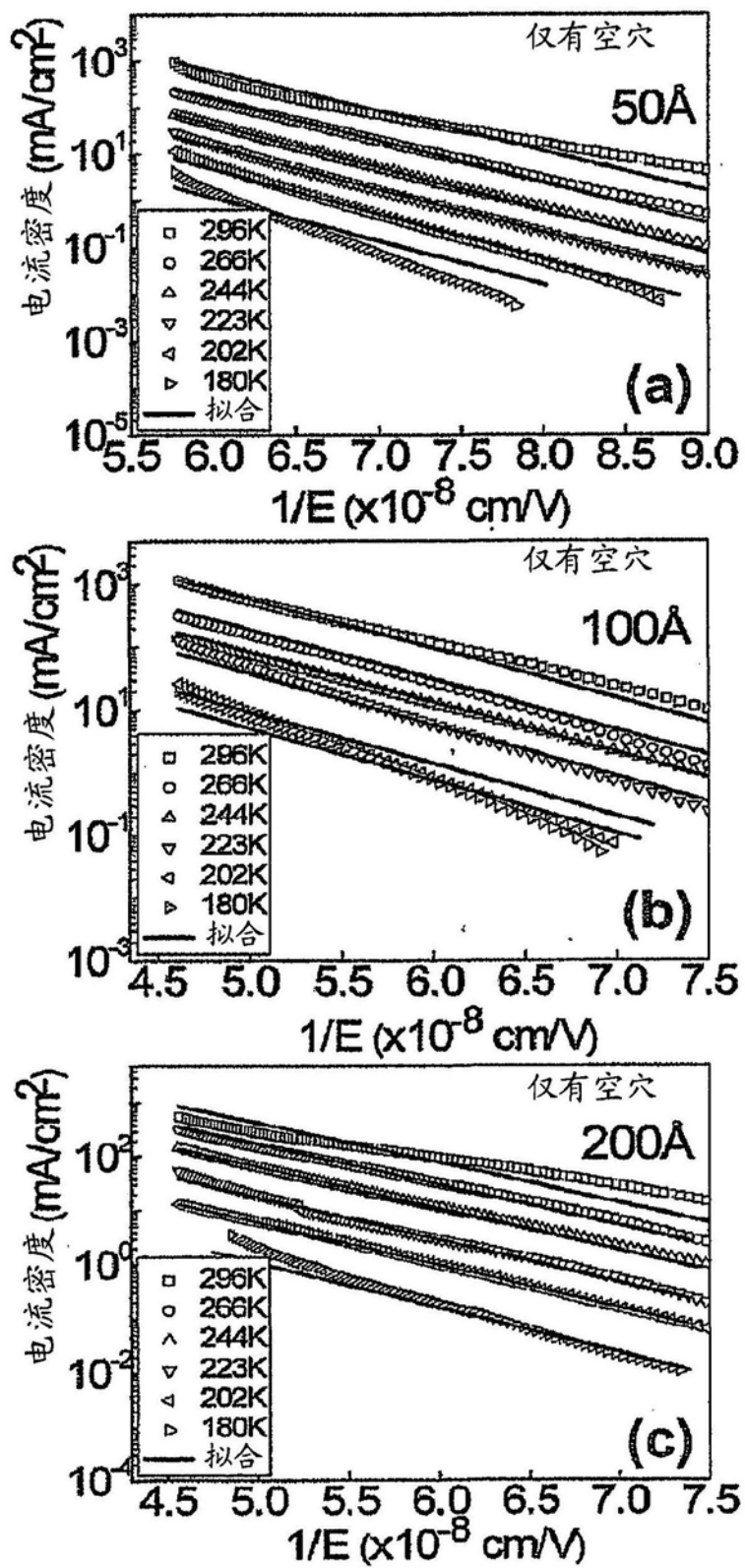


图18

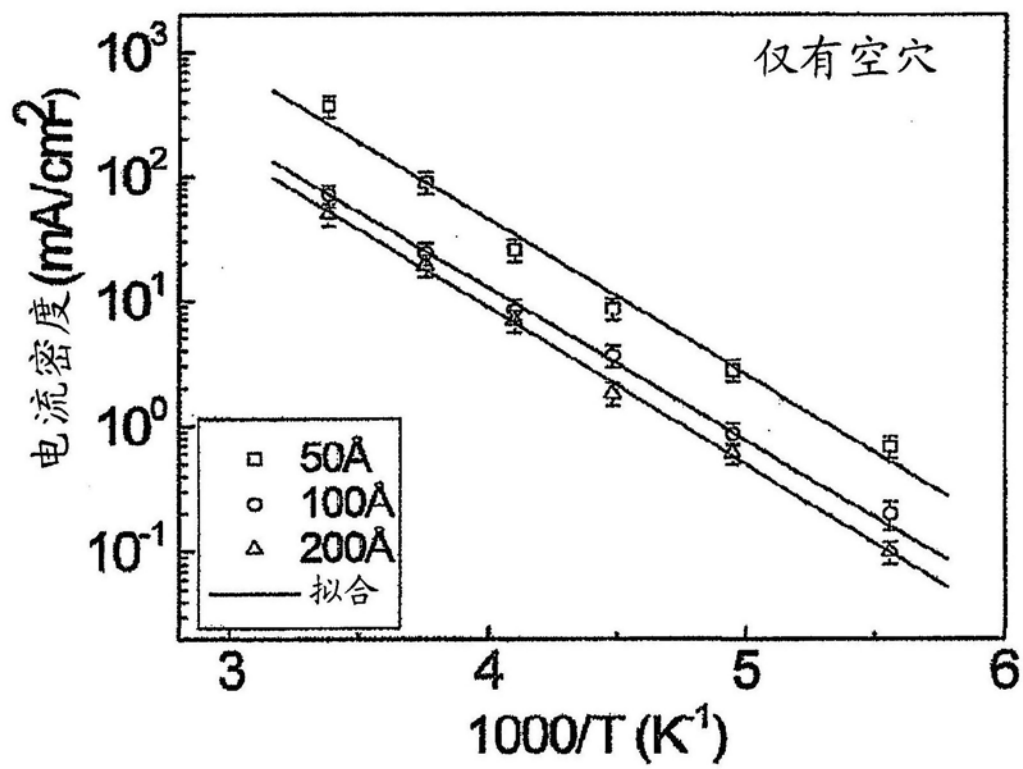


图19

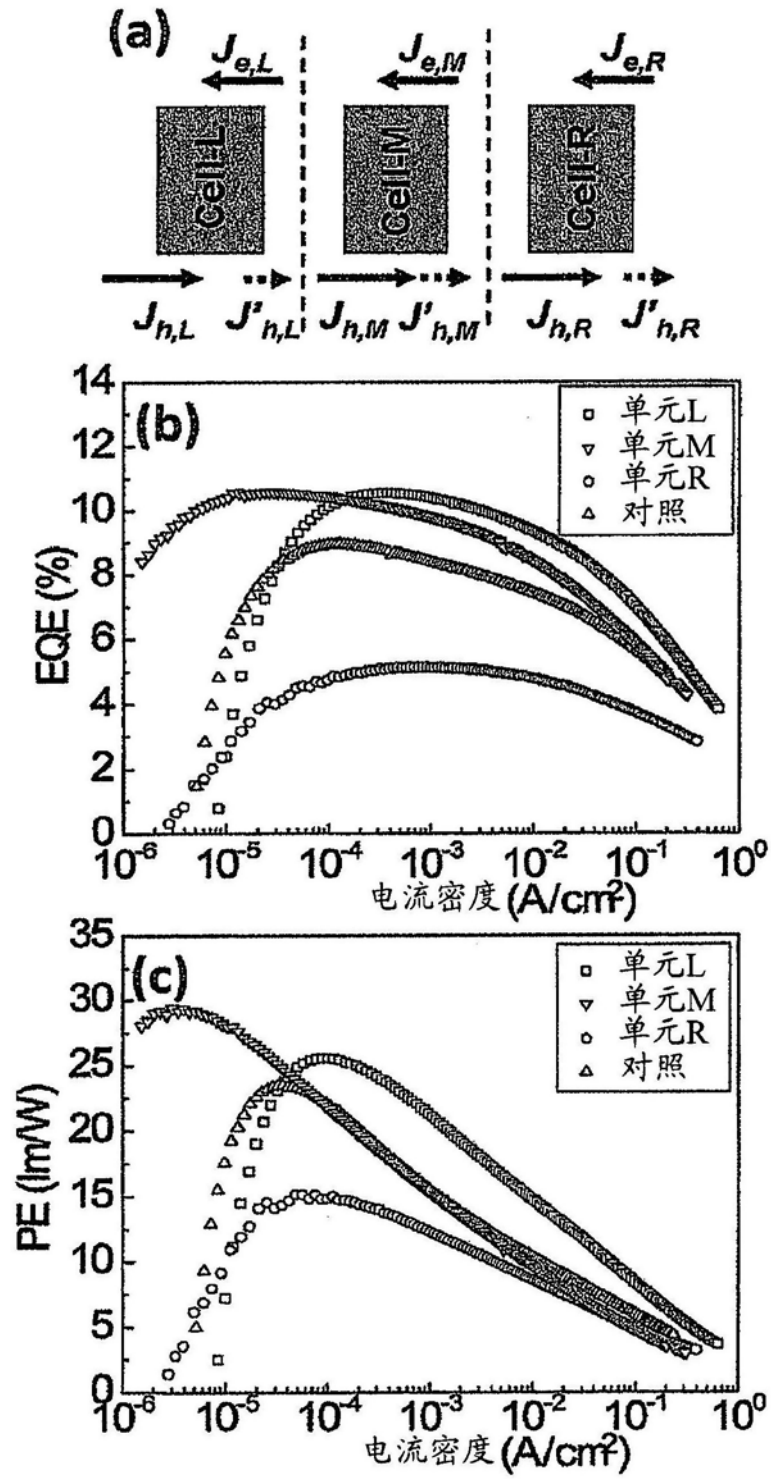


图20

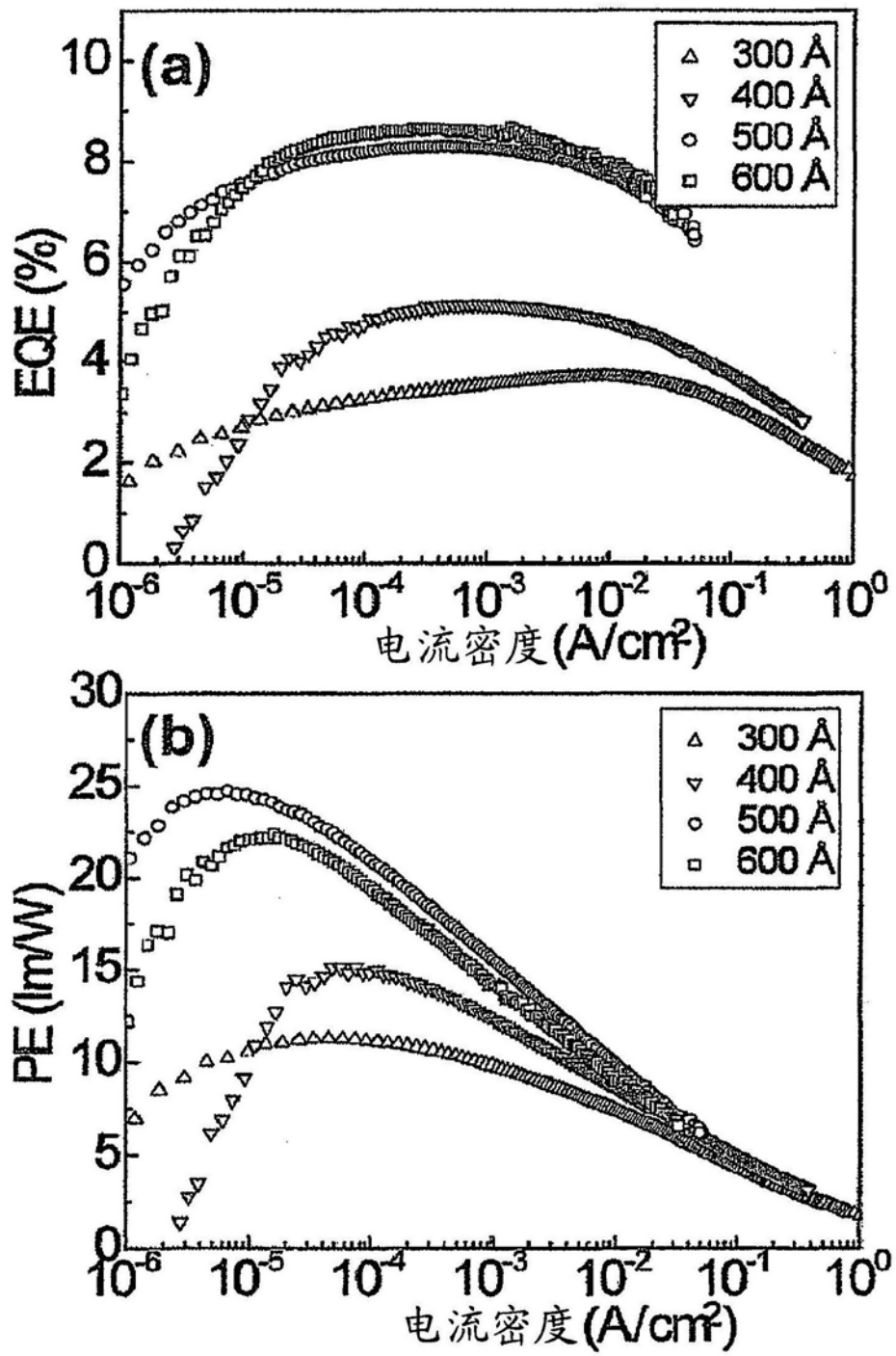


图21

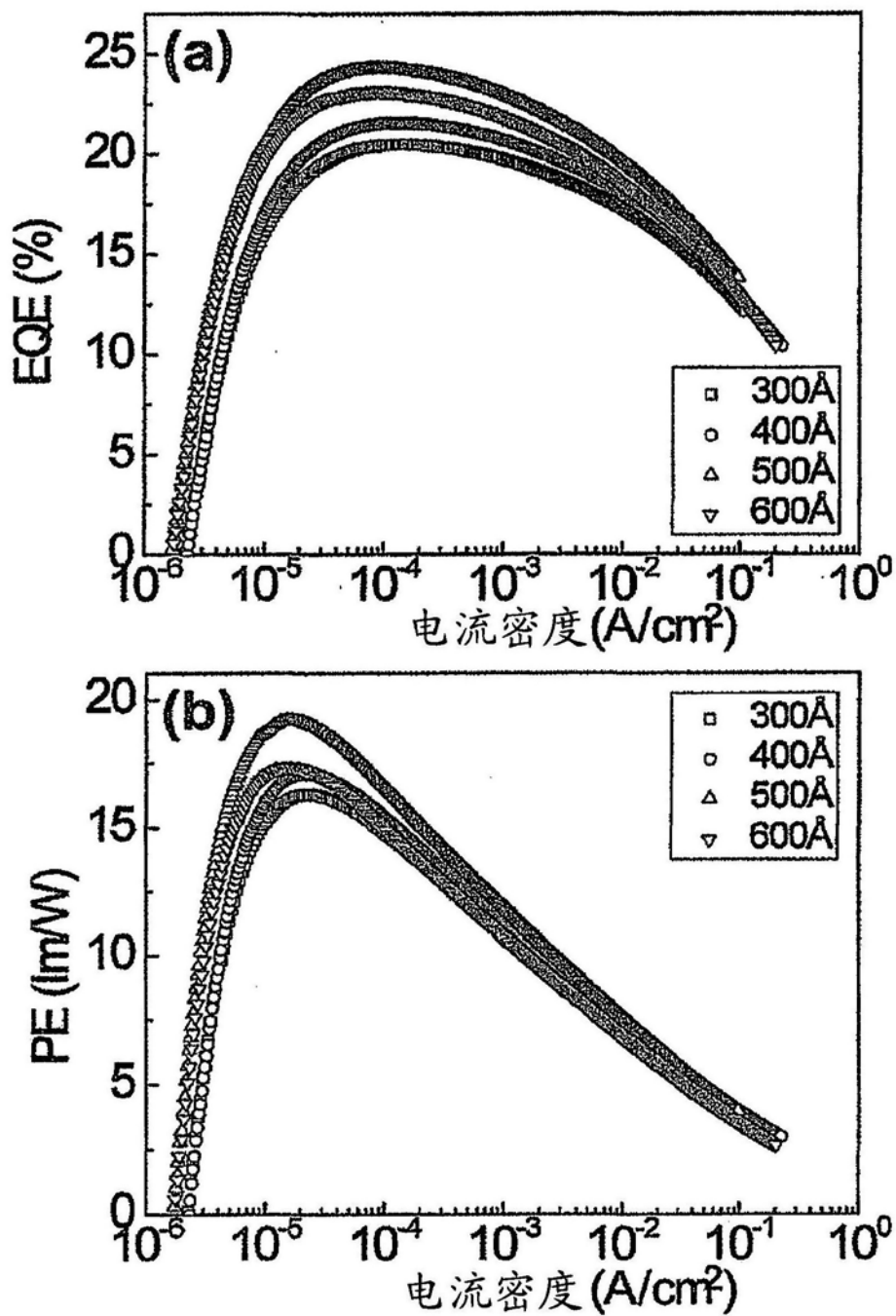


图22