(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102422451 A
(43)申请公布日 2012.04.18

(21)申请号 201080020146.2
(22)申请日 2010.05.11
(30)优先权数据
61/177,308 2009.05.12 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.11.01
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2010/034341 2010.05.11
(87)PCT申请的公布数据
WO2010/132416 EN 2010.11.18
(71)申请人 E.I. 内穆尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
(72)发明人 高卫英 D·T·戴布勒
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 朱黎明
(51)Int.Cl.
H01L 51/52(2006.01)
H05B 33/22(2006.01)
H01L 51/54(2006.01)

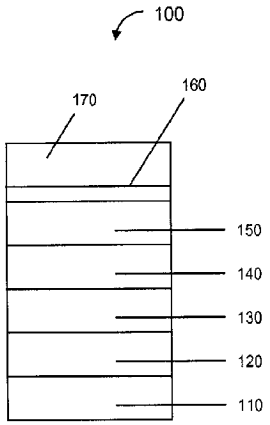
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54)发明名称

具有电子隧道层的有机电子器件

(57)摘要

提供了有机电子器件，所述器件包括阳极；光敏层；电子传输层；具有10-50Å范围内的厚度的电子隧道层；和阴极。



CN 102422451 A

1. 有机电子器件，所述器件包括：

阳极；

光敏层；

电子传输层；

厚度在10-50Å范围内的电子隧道层；和

阴极。

2. 权利要求 1 的器件，其中所述电子隧道层具有在14-35Å范围内的厚度。

3. 权利要求 1 的器件，其中所述电子隧道层具有在20-30Å范围内的厚度。

4. 权利要求 1 的器件，其中所述电子隧道层包含选自由下列组成的组的材料：LiF、Li_2O、含 Li 有机金属化合物、含 Cs 有机金属化合物、CsF、Cs_2O、Cs_2CO_3、以及它们的组合。

5. 权利要求 1 的器件，其中所述电子隧道层基本上选自下列材料：LiF、Li_2O、含 Cs 有机金属化合物、CsF、Cs_2O、Cs_2CO_3、以及它们的组合。

6. 权利要求 1 的器件，其中所述电子隧道层基本上选自由 LiF 和 CsF 组成的组的材料。

7. 权利要求 1 的器件，所述器件还包括介于所述阳极和所述光敏层之间的空穴注入层。

8. 权利要求 1 的器件，所述器件还包括介于所述阳极和所述光敏层之间的空穴传输层。

9. 权利要求 1 的器件，所述器件包括

阳极；

空穴注入层；

空穴传输层；

发光层；

电子传输层；

厚度在10-50Å范围内的电子隧道层；和

阴极。

10. 权利要求 9 的器件，其中所述电子隧道层具有在14-35Å范围内的厚度。

11. 权利要求 9 的器件，其中所述电子隧道层具有在20-30Å范围内的厚度。

12. 权利要求 9 的器件，其中所述电子隧道层包含选自下列的材料：LiF、Li_2O、含 Li 有机金属化合物、含 Cs 有机金属化合物、CsF、Cs_2O、Cs_2CO_3、以及它们的组合。

13. 权利要求 9 的器件，其中所述电子隧道层包含选自下列的材料：LiF、Li_2O、含 Cs 有机金属化合物、CsF、Cs_2O、Cs_2CO_3、以及它们的组合。

14. 权利要求 9 的器件，其中所述电子隧道层包含选自 LiF 和 CsF 的材料。

15. 有机电子器件，所述器件基本上由下列组成：

阳极；

空穴注入层；

空穴传输层；

发光层；

电子传输层；

厚度在10-50Å范围内的电子隧道层；和

阴极。

具有电子隧道层的有机电子器件

[0001] 相关专利申请

[0002] 本专利申请根据 35U.S.C.§119(e)，要求 2009 年 5 月 12 日提交的临时申请 61/177,308 的优先权，将所述文献全文以引用方式并入本文。

[0003] 背景信息

[0004] 公开领域

[0005] 一般来讲，本公开涉及有机电子器件，并且尤其涉及包含电子隧道层的器件构造。

[0006] 相关领域说明

[0007] 在构成 OLED 显示器的有机电子器件如有机发光二极管（“OLED”）中，有机活性层夹于两个电接触层之间。在 OLED 中，至少一个电接触层是透光的，并且当在电接触层上施加电压时，有机活性层透过所述透光的电接触层发射光。

[0008] 已知在发光二极管中将有机电致发光化合物用作活性组分。简单有机分子、共轭聚合物、以及有机金属络合物已经得到应用。

[0009] 很多情况下，器件包括一个或多个电荷传输层，所述电荷传输层位于光敏（例如发光）层与电接触层之间。器件可包含两个或更多个接触层。空穴传输层可位于光敏层与空穴注入接触层之间。空穴注入接触层也可以称为阳极。电子传输层可位于光敏层与电子注入接触层之间。电子注入接触层也可以称为阴极。电荷传输材料也可与光敏材料组合用作基质。

[0010] 持续需要具有改善性能的器件。

[0011] 发明概述

[0012] 提供了有机电子器件，所述器件包括：

[0013] 阳极；

[0014] 光敏层；

[0015] 电子传输层；

[0016] 厚度在10-50Å范围内的电子隧道层；和

[0017] 阴极。

[0018] 在另一个实施方案中，所述器件还包括介于阳极和光敏层之间的空穴注入层和/或空穴传输层。

[0019] 以上综述以及以下发明详述仅出于示例性和说明性的目的，而不是对本发明进行限制，本发明受所附权利要求的限定。

[0020] 附图简述

[0021] 附图中示出了实施方案，以增进对本文所述概念的理解。

[0022] 图 1 为有机电子器件的一个实例的示例。

[0023] 技术人员理解，附图中的物体是以简洁明了的方式示出的并且不一定按比例绘制。例如，图中一些物体的尺寸相对于其他物体可能有所放大，以便于更好地理解实施方案。

[0024] 发明详述

[0025] 许多方面和实施方案已在上文进行了描述，并且仅是示例性而非限制性的。在阅读完本说明书后，技术人员应认识到，在不脱离本发明范围的情况下，其他方面和实施方案也是可能的。

[0026] 通过阅读以下的发明详述和权利要求，任何一个或多个实施方案的其他特征和有益效果将变得显而易见。发明详述首先描述术语的定义和说明，接着描述电子器件和实施例。

[0027] 1. 术语的定义和说明

[0028] 在提出下述实施方案详情之前，先定义或阐明一些术语。

[0029] 术语“电荷传输”当涉及层、材料、构件、或结构时旨在表示此类层、材料、构件、或结构促进所述电荷以相对高的效率和小的电荷损失穿过所述层、材料、构件、或结构的厚度进行迁移。空穴传输材料有利于正电荷；电子传输材料有利于负电荷。虽然发光材料也具有某些电荷传输特性，但术语“电荷传输层、材料、构件、或结构”、“空穴传输层、材料、构件、或结构”以及“电子传输层、材料、构件、或结构”并不旨在包括其主要功能为发光或光吸收的层、材料、构件、或结构。

[0030] 术语“掺杂剂”旨在表示包含基质材料的层内的材料，与缺乏此类材料时的一个或多个辐射发射波长相比，所述掺杂剂改变了所述层的一个或多个辐射发射波长。指定颜色的掺杂剂是指发出具有该颜色光的掺杂剂。

[0031] 术语“电子隧道”旨在表示电子传输通过能垒的纯量子机械效应。将电子看作波，其能够穿透不允许传导的材料。如果阻挡材料夹于两种允许电子传导的材料之间，并且如果阻挡材料足够薄（通常为纳米级），则电子能够隧道贯通所述阻挡材料。隧道电流随阻挡材料宽度呈反比例指数形式变化。

[0032] 术语“基质材料”旨在表示通常为层形式的材料，可向所述基质材料中加入或不加入掺杂剂。基质材料可或可不具有发射、接收或过滤辐射的电子特性或能力。当掺杂剂存在于基质材料中时，基质材料不显著改变掺杂剂材料的发射波长。

[0033] 术语“层”与术语“膜”可互换使用，并且是指覆盖所需区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可以大如整个器件，也可以小如特定的功能区（例如实际可视显示器），或者小如单个子像素。层和膜可由任何常规的沉积技术形成加工，包括气相沉积、液相沉积（连续和不连续技术）、以及热转移。连续沉积技术包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、以及连续喷涂。不连续沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷、以及丝网印刷。

[0034] 术语“液体组合物”旨在表示其中材料溶解形成溶液的液体介质，其中材料分散形成分散体的液体介质，或其中材料悬浮形成悬浮液或乳液的液体介质。

[0035] 术语“液体介质”旨在表示液体材料，其包括纯液体、液体组合物、溶液、分散体、悬浮液、和乳液。无论是存在一种还是多种溶剂，均称为液体介质。

[0036] 术语“光敏”旨在表示表现出电致发光性或感光性的任何材料。

[0037] 如本文所用，术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如，包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素，而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外，除非有相反的明确说明，“或”是指包含性的“或”，而不是指排他性的“或”。例如，以下任何一种情况均满足

条件 A 或 B :A 是真实的（或存在的）且 B 是虚假的（或不存在的），A 是虚假的（或不存在的）且 B 是真实的（或存在的），以及 A 和 B 都是真实的（或存在的）。

[0038] 同样，使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便，并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个，并且该单数也包括复数，除非很明显地另指他意。

[0039] 对应于元素周期表内列的族序号的使用参见“CRC Handbook of Chemistry and Physics”，第 81 版 (2000-2001) 中所述的“新命名法”公约。

[0040] 除非另有定义，本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明实施方案的实施或测试中，但是下文描述了合适的方法和材料。本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献均全文以引用方式并入本文，除非引用具体的段落。如发生矛盾，以本说明书及其所包括的定义为准。此外，材料、方法和实施例仅是示例性的，并不旨在进行限制。

[0041] 本文未描述的有关特定材料、加工方法和电路的许多细节均是常规的，并且可以在有机发光二极管显示器、光电探测器、光伏和半导体构件领域的教科书和其他来源中找到。

[0042] 2. 电子器件

[0043] 通过具有一个或多个包含本文所述绿色发光材料的层而可获益的有机电子器件包括但不限于 :(1) 将电能转换为辐射的器件（例如发光二极管、发光二极管显示器、或二极管激光器），(2) 通过电子方法探测信号的器件（例如光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控继电器、光电晶体管、光电管、IR 探测器、生物传感器），(3) 将辐射转换为电能的器件（例如光伏器件或太阳能电池），以及 (4) 包括具有一个或多个有机半导体层的一个或多个电子元件的器件（例如晶体管或二极管）。

[0044] 有机电子器件结构的一个示例在图 1 中示出。所述器件 100 具有第一电接触层、阳极层 110、光敏层 140、电子传输层 150、电子隧道层 160 和第二电接触层、阴极层 170。与阳极邻近的是任选的空穴注入层 120。与空穴注入层邻近的是任选的包含空穴传输材料的空穴传输层 130。可任选存在附加层。作为选择，器件可使用一个或多个紧邻阳极 110 的附加空穴注入层或空穴传输层（未示出），和 / 或一个或多个介于光敏层和电子阻挡层之间的附加电子传输层（未示出）。介于阳极 110 和阴极 170 之间的层单独和统称为活性层。

[0045] 在有机发光二极管（“OLED”）中，光敏层为发光层。OLED 通过具有注入到发光层中的电子和空穴来工作，其中电子和空穴重组并且发光。平衡电子和空穴是获得高效率的重要因素。具有高电子迁移率的材料如菲咯啉通常用作电子传输层以获得高功率效率。然而，在这些器件中，寿命通常受到不利的影响。一般来讲，已知有机材料对于电子较不稳定。已经使用若干种不同的方法来控制 OLED 中的电流。在一种方法中，将具有低电子迁移率或低能级最低未占据分子轨道（“LUMO”）的材料夹于发光层（“EML”）和电子传输层（“ETL”）之间以降低电子注入。在另一种方法中，将电子俘获材料加入到 EML、空穴传输层（“HTL”）或二者中，以捕获电子并且阻止它们更深地进入到器件其余部分中。然而，这些方法向已经高难度的 OLED 制造方法添加了更大的复杂性。同时，它们产生了额外的问题，如由所俘获电子或窄间隙材料层的低电子迁移率引起的电子空穴对的淬灭。

[0046] 本文提供了有机电子器件，所述器件包括：

[0047] 阳极；

[0048] 光敏层；

[0049] 电子传输层；

[0050] 厚度在10-50Å范围内的电子隧道层；和

[0051] 阴极。

[0052] 已发现，加入电子隧道层致使产生可调节的电流。出乎意料并且令人惊奇的是，已发现，在最佳的电子隧道层厚度下，器件寿命得到改善。电子隧道层介于均允许电子传导的电子传输层和阴极之间并且与之直接接触。

[0053] 在一些实施方案中，所述器件还包括介于阳极和光敏层之间的空穴注入层。在一些实施方案中，所述器件还包括介于阳极和光敏层之间的空穴传输层。在一些实施方案中，所述光敏层为发光层。

[0054] 在一些实施方案中，所述有机电子器件包括：

[0055] 阳极；

[0056] 空穴注入层；

[0057] 空穴传输层；

[0058] 发光层；

[0059] 电子传输层；

[0060] 厚度在10-50Å范围内的电子隧道层；和

[0061] 阴极。

[0062] 在一些实施方案中，所述有机电子器件基本上由下列组成：

[0063] 阳极；

[0064] 空穴注入层；

[0065] 空穴传输层；

[0066] 发光层；

[0067] 电子传输层；

[0068] 厚度在10-50Å范围内的电子隧道层；和

[0069] 阴极。

[0070] a. 电子隧道层

[0071] 电子隧道层 160 具有10-50Å范围内的厚度。在一些实施方案中，所述层具有14-35Å范围内的厚度；在一些实施方案中，具有20-30Å范围内的厚度。

[0072] 在一些实施方案中，所述电子隧道层包含材料，所述材料为碱金属或碱土金属的氧化物或氟化物。在一些实施方案中，所述电子隧道层包含选自下列的材料：LiF、Li_2O、含 Li 有机金属化合物、含 Cs 有机金属化合物、CsF、Cs_2O、Cs_2CO_3、以及它们的组合。所述有机金属化合物可为烷基金属化合物或芳基金属化合物。实例包括但不限于苯基锂、叔丁基锂和甲基铯。在一些实施方案中，所述电子隧道层基本上由选自下列的材料组成：LiF、Li_2O、含 Li 有机金属化合物、含 Cs 有机金属化合物、CsF、Cs_2O、Cs_2CO_3、以及它们的组合。在一些实施方案中，所述电子隧道层基本上由选自由下列的材料组成：LiF 和 CsF。

[0073] b. 其他器件层

[0074] 阳极 110 是用于注入正电荷载体的尤其有效的电极。它可由例如包含金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料制成，或者它可以是导电聚合物，以及它们的混合物。合适的金属包括 11 族金属，4、5 和 6 族的金属，以及 8-10 族过渡金属。如果使阳极具有透光性，则一般使用 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物，例如氧化铟锡。阳极还可以包含诸如聚苯胺的有机材料，所述聚苯胺在“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer”，“Nature”，第 357 卷，第 477479 页 (1992 年 6 月 11 日）中有所描述。阳极和阴极中的至少一个应当为至少部分透明的，以使产生的光线能够被观察到。

[0075] 任选的空穴注入层 120 包含空穴注入材料。空穴注入材料一般为导电或半导电材料，并且在有机电子器件中可具有一种或多种功能，所述功能包括但不限于下层的平面化、电荷传输和 / 或电荷注入性能、对杂质诸如氧气或金属离子的清除，以及其它方面，以有利于或改善有机电子器件的性能。空穴注入材料可为聚合物、低聚物、或小分子，并且可为溶液、分散体、悬浮液、乳液、胶态混合物、或其它组合物的形式。

[0076] 空穴注入层可由聚合物材料形成，如聚苯胺 (PANI) 或聚乙烯二氧噻吩 (PEDOT)，所述聚合材料通常掺有质子酸。质子酸可以是例如聚 (苯乙烯磺酸)、聚 (2- 丙烯酰胺 -2- 甲基 -1- 丙磺酸) 等。空穴注入层可包含电荷转移化合物等，如铜酞菁和四硫富瓦烯 - 四氰基苯醌二甲烷体系 (TTF-TCNQ)。在一个实施方案中，空穴注入层由导电聚合物和成胶体聚合酸的分散体制成。此类材料在例如已公布的美国专利申请 2004-0102577、2004-0127637 和 2005-205860 中有所描述。

[0077] 任选的空穴传输层 130 包含空穴传输材料。用于空穴传输层的空穴传输材料实例已概述于例如 Y.Wang 的 1996 年“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”第四版第 18 卷第 837-860 页中。空穴传输分子和空穴传输聚合物均可使用。常用的空穴传输分子包括但不限于 4,4′,4”- 三 (N,N- 二苯基 - 氨基) 三苯胺 (TDATA)；4,4′,4”- 三 (N-3- 甲基苯基 -N- 苯基氨基) 三苯胺 (MTDATA)；N,N′ - 二苯基 -N,N′ - 双 (3- 甲基苯基)-[1,1′ - 联苯基]-4,4′ - 二胺 (TPD)；4,4’- 双 (咔唑 -9- 基) 联苯 (CBP)；1,3- 双 (咔唑 -9- 基) 苯 (mCP)；1,1- 双 [(二 -4- 甲苯基氨基) 苯基] 环己烷 (TAPC)；N,N′ - 双 (4- 甲基苯基)-N,N′ - 双 (4- 乙基苯基)-[1,1′ -(3,3′ - 二甲基) 联苯基]-4,4′ - 二胺 (ETPD)；四 -(3- 甲基苯基)-N,N,N′,N′ -2,5- 苯二胺 (PDA)；α - 苯基 -4-N,N- 二苯基氨基苯乙烯 (TPS)；对 -(二乙氨基) 苯甲醛二苯腙 (DEH)；三苯胺 (TPA)；双 [4-(N,N- 二乙氨基)-2- 甲基苯基](4- 甲基苯基) 甲烷 (MPMP)；1- 苯基 -3-[对 -(二乙氨基) 苯乙烯基]-5-[对 -(二乙氨基) 苯基] 吡唑啉 (PPR 或 DEASP)；1,2- 反式双 (9H- 咔唑 -9- 基) 环丁烷 (DCZB)；N,N,N′,N′ - 四 (4- 甲基苯基)-(1,1′ - 联苯基)-4,4′ - 二胺 (TTB)；N,N’- 双 (萘 -1- 基)-N,N’- 双 (苯基) 对二氨基联苯 (α -NPB)；和卟啉化合物如酞菁铜。常用的空穴传输聚合物包括但不限于聚乙烯咔唑、(苯基甲基) 聚硅烷、聚二氧噻吩、聚苯胺、以及聚吡咯。还可通过将空穴传输分子诸如上述那些掺杂到聚合物诸如聚苯乙烯和聚碳酸酯中，来获得空穴传输聚合物。在一些情况下，使用三芳基胺聚合物，尤其是三芳基胺 - 芴共聚物。在一些情况下，所述聚合物和共聚物是可交联的。可交联的空穴传输聚合物实例可见于例如公布的美国专利申请 2005-0184287 和公布的 PCT 专利申请 WO 2005/052027 中。在一些实施方案中，空穴传输层掺入有 p 型掺杂剂，如四氟四氰基喹啉二甲烷、和茋 -3,4,

9,10- 四甲酸 -3,4,9,10- 二酸酐。

[0078] 根据器件的应用，光敏层 140 可以是通过施加的电压激活的发光层（例如在发光二极管或发光电化学电池中），即响应辐射能并且在施加偏压或不施加偏压的情况下产生信号（例如在光电探测器中）的材料层。在一些实施方案中，光敏层为发光层，并且包含有机电致发光（“EL”）材料。任何 EL 材料均可用于该器件，所述材料包括但不限于小分子有机荧光化合物、荧光和磷光金属络合物、共轭聚合物、以及它们的混合物。荧光化合物的实例包括但不限于蒽、芘、苝、红荧烯、香豆素、蒽、噻二唑、它们的衍生物、以及它们的混合物。金属络合物的实例包括但不限于金属螯合 8- 羟基喹啉酮化合物，如三 (8- 羟基喹啉）铝 (Alq3)；环金属铱和铂电致发光化合物，如在 Petrov 等人的美国专利 6,670,645 以及已公布的 PCT 专利申请 WO 03/063555 和 WO 2004/016710 中所公开的铱与苯基吡啶、苯基喹啉、或苯基嘧啶配体的络合物，以及在例如已公布的 PCT 专利申请 WO 03/008424、WO 03/091688、和 WO 03/040257 中所述的有机金属络合物、以及它们的混合物。在一些情况下，小分子荧光或有机金属材料作为掺杂剂与基质材料一起涂镀，以改善加工特性和 / 或电特性。共轭聚合物的实例包括但不限于聚（苯撑乙烯）、聚芴、聚（螺二芴）、聚噻吩、聚（对亚苯基）、它们的共聚物，以及它们的混合物。

[0079] 所述电子传输层 150 包含电子传输材料。电子传输材料的实例包括金属螯合的 8- 羟基喹啉酮化合物，包括金属喹啉衍生物如三 (8- 羟基喹啉）铝 (AlQ)、二 (2- 甲基 -8- 羟基喹啉）(对苯基酚氧基）铝 (BAlq)、四 -(8- 羟基喹啉）铪 (HfQ) 和四 -(8- 羟基喹啉）锆 (ZrQ)；以及唑化合物，如 2-(4- 联苯基)-5-(4- 叔丁基苯基)-1,3,4- 噁二唑 (PBD)、3-(4- 联苯基)-4- 苯基 -5-(4- 叔丁基苯基)-1,2,4- 三唑 (TAZ)、和 1,3,5- 三（苯基 -2- 苯并咪唑）苯 (TPBI)；喹喔啉衍生物，如 2,3- 二 (4- 氟苯基）喹喔啉；菲咯啉，如 4,7- 二苯基 -1,10- 菲咯啉 (DPA) 和 2,9- 二甲基 -4,7- 二苯基 -1,10- 菲咯啉 (DDPA)；三唑；富勒烯；以及它们的混合物。在一些实施方案中，所述电子传输材料选自金属喹啉和菲咯啉衍生物。

[0080] 在一些实施方案中，所述电子传输层还包含 n 型掺杂剂。N 型掺杂剂材料是熟知的。n 型掺杂剂包括但不限于第 1 族和第 2 族金属；第 1 族和第 2 族金属盐，如 LiF、CsF 和 Cs_2CO_3；第 1 族和第 2 族金属有机化合物如锂喹啉；以及分子 n 型掺杂剂，如无色染料、金属配合物，如 $W_2(hpp)_4$（其中 hpp = 1,3,4,6,7,8- 六氢 -2H- 嘧啶并 -[1,2-a]- 嘧啶）和二茂钴、四硫杂萘并萘、双（亚乙基二硫基）四硫富瓦烯、杂环基团或二价基团、以及杂环基团或二价基团的二聚体、低聚物、聚合物、二螺化合物和多环化物。

[0081] 阴极 170 是用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可以是功函低于阳极的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自 1 族的碱金属（例如锂、铯）、第 2 族（碱土）金属、第 12 族金属，包括稀土元素和镧系元素、以及锕系元素。可使用诸如铝、铟、钙、钡、钐和镁、以及它们的组合的材料。

[0082] 已知在有机电子器件中存在其他层。例如，在阳极和空穴注入层之间存在层（未示出），以控制注入的正电荷量和 / 或提供层的带隙匹配，或用作保护层。可使用本领域已知的层，如铜酞菁、氮氧化硅、碳氟化合物、硅烷或超薄金属层如 Pt。作为另外一种选择，阳极层、阴极层和介于这些层之间的活性层中的一些或所有可被表面处理，以增加电荷负载传输效率。优选通过平衡发射极层中的正电荷和负电荷来确定每个组件层的材料的选择，

以提供具有高电致发光效率的器件。

[0083] 应当理解，每个功能层可由一个以上的层构成。

[0084] 在一个实施方案中，不同的层具有下列厚度范围：阳极，500-5000Å，在一个实施方案中为1000-2000Å；任选的空穴注入层，50-2000Å，在一个实施方案中为200-1000Å；任选的空穴传输层，50-2000Å，在一个实施方案中为200-1000Å；光敏层，10-2000Å，在一个实施方案中为100-1000Å；电子传输层，50-500Å，在一个实施方案中为100-300Å；电子隧道层，10-50Å，在一个实施方案中为15-35Å；阴极，200-10000Å，在一个实施方案中为300-5000Å。层厚度的适宜比率将取决于所用材料的确切特性。

[0085] 器件层可以通过任何沉积技术或技术的组合形成，这些技术包括气相沉积、液相沉积和热转移。可使用诸如玻璃、塑料、以及金属的基板。可使用常规的气相沉积技术诸如热蒸发、化学气相沉积等。可使用常规的涂布或印刷技术，包括但不限于旋涂、浸涂、卷对卷技术、喷墨印刷、连续喷印、丝网印刷、照相凹版印刷等，由适宜溶剂中的溶液或分散体来施加有机层。

[0086] 在一些实施方案中，所述器件由空穴注入层、空穴传输层和发光层的液相沉积以及由阳极、电子传输层、电子隧道层和阴极的气相沉积制成。

[0087] 在一些实施方案中，所述器件由空穴注入层的液相沉积以及由阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子隧道层和阴极的气相沉积制成。

[0088] 在一些实施方案中，所述器件由阳极、电子隧道层和阴极的气相沉积以及由所有其它层的液相沉积制成。

[0089] 应当理解，由本文所述的新型组合物制造的器件的效率可以通过对该器件中的其它层进行优化而进一步提高。例如，可以使用更有效的阴极例如 Ca 或 Ba。也可使用导致操作电压降低或量子效率增加的成型基板和新型空穴传输材料。还可添加附加层，从而定制各种层的能级并且有助于电致发光。

实施例

[0090] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述，所述实施例不限制在权利要求中描述的本发明的范围。

[0091] 实施例 1-3 和比较实施例 A

[0092] 这些实施例示出了 OLED 器件的性能，其中所述光敏层是气相沉积的。通过旋涂形成空穴注入层。所有其它层通过气相沉积形成。所述器件具有含下列材料的层：

[0093] 阳极＝氧化铟锡 (ITO)(50nm)

[0094] 空穴注入层＝ HIJ-1(50nm)，所述层由导电聚合物和聚合氟化磺酸的含水分散体制得。此类物质描述于例如公布的美国专利申请 US2004/0102577、US 2004/0127637、和 US 2005/0205860 中。

[0095] 空穴传输层＝ HT-1(20nm)，其为包含芳胺的共聚物。此类材料已描述于例如公布的美国专利申请 US 2008/0071049 中。

[0096] 光敏层＝ 13 ： 1 基质 H1 ：掺杂剂 E1(32nm)。基质 H1 为蒽衍生物。

[0097] 此类材料已描述于例如美国专利 7,023,013 中。E1 为发蓝光的芳胺化合物。此类

材料已描述于例如公布的美国专利申请 US2006/0033421 中。

[0098] 电子传输层＝ 2,4,7,9- 四苯基 -1,10- 菲咯啉 (10nm)

[0099] 电子隧道层＝ CsF,厚度示于表 1 中

[0100] 阴极＝ Al(100nm)

[0101] 器件特性示于表 1 中。

[0102] 表 1 :器件特性

[0103]

实施例	CsF（Å）	EQE %	V（伏）	CIEx	CIEY	T50（小时）
比较实施例 A	7	8.6	3.3	0.139	0.109	2369
实施例 1	15	8.4	3.5	0.139	0.109	3799
实施例 2	25	7.1	4.2	0.139	0.109	5637
实施例 3	35	7.1	4.5	0.138	0.111	5821

[0104] EQE ＝ 1000 尼特下的外量子效率 ;V ＝ 300A/m^2 下的电压 ;根据 C.I.E. 色度 (Commission Internationale de L'Éclairage, 1931),CIEx 和 CIEy 是 x 和 y 颜色坐标 ;T50 为 1000 尼特下达到初始发光度 50％的时间 ;

[0105] 实施例 4-6 和比较实施例 B

[0106] 这些实施例示出了 OLED 器件的性能,其中光敏层通过液相沉积形成。空穴注入层、空穴传输层和光敏层通过旋涂形成。所有其它层通过气相沉积形成。所述器件具有含下列材料的层 :

[0107] 阳极＝ ITO(50nm)

[0108] 空穴注入层＝ HIJ-1(50nm)

[0109] 空穴传输层＝ HT-1(20nm)

[0110] 光敏层＝ 13 ： 1 基质 H1 ：掺杂剂 E2(40nm)。E2 为发蓝光的芳胺化合物。此类材料已描述于例如公布的美国专利申请 US 2006/0033421 中。

[0111] 电子传输层＝ 2,4,7,9- 四苯基 -1,10- 菲咯啉 (10nm)

[0112] 电子隧道层＝ CsF,厚度示于表 2 中

[0113] 阴极＝ Al(100nm)

[0114] 器件特性示于表 2 中。

[0115] 表 2 :器件特性

[0116]

实施例	CsF（Å）	EQE %	V（伏）	CIEx	CIEY	T50（小时）
比较实施例 B	7	5.9	3.7	0.135	0.139	6755
实施例 4	14	6.0	4.0	0.135	0.133	9559
实施例 5	24	5.3	4.5	0.134	0.135	15,515
实施例 6	35	4.8	4.8	0.134	0.140	11,384

[0117] EQE ＝ 1000 尼特下的外量子效率 ;V ＝ 300A/m^2 下的电压 ;根据 C.I.E. 色度 (Commission Internationale de L'Éclairage, 1931),CIEx 和 CIEy 是 x 和 y 颜色坐标 ;T50

为 1000 尼特下达到初始发光度 50％的时间；

[0118] 实施例 7-8 和比较实施例 C

[0119] 这些实施例示出了 OLED 器件的性能，其中光敏层通过液相沉积形成。重复实施例 4-6 的方法，不同的是使用发绿光的材料 E3。此类材料已描述于例如公布的美国专利申请 US 2006/0033421 中。CsF 层厚度和器件结果示于表 3 中。

[0120] 表 3 器件特性

[0121]

实施例	CsF（Å）	EQE %	V（伏）	CIEx	CIEY	T50（小时）
比较实施例 C	7	8.5	4.4	0.237	0.643	199,392
实施例 7	14	8.0	4.6	0.240	0.644	231,885
实施例 8	21	6.9	4.9	0.244	0.644	240,570

[0122] EQE = 1000 尼特下的外量子效率；V = 300A/m^2 下的电压；根据 C.I.E. 色度 (Commission Internationale de L'Éclairage，1931)，CIEx 和 CIEy 是 x 和 y 颜色坐标；T50 为 1000 尼特下达到初始发光度 50％的时间；

[0123] 应注意到，上文一般性描述或实施例中所描述的行为不是所有都是必须的，一部分具体行为不是必需的，并且除了所描述的那些以外，还可实施一个或多个其他行为。此外，所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0124] 在上述说明书中，已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而，本领域的普通技术人员认识到，在不脱离如下文权利要求中所述的本发明范围的情况下，可进行各种修改和变化。因此，说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的，并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0125] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其他优点以及问题的解决方案。然而，有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0126] 应当认识到，为清楚起见，本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之，为简明起见，在单个实施方案上下文中所描述的多个特点也可以分别提供，或以任何子组合的方式提供。此外，范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。

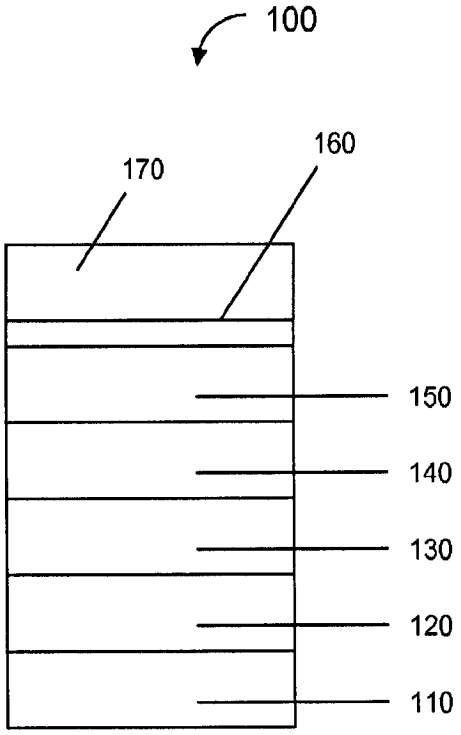


图 1