

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310101440.8

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100423315C

[22] 申请日 2003.10.15

[21] 申请号 200310101440.8

[30] 优先权

[32] 2002.10.15 [33] US [31] 10/271069

[73] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 R·S·科克

[56] 参考文献

US5834893A 1998.11.10

US4774435A 1988.9.27

CN1287343A 2001.3.14

审查员 王 琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 段晓玲

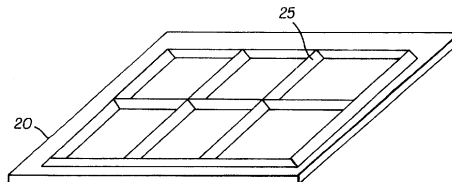
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 5 页

[54] 发明名称

具有改进的光输出的有机发光二极管器件

[57] 摘要

一种包括衬底的 OLED 器件，OLED 具有在衬底上面形成的第一电极，在第一电极上面形成的有机发光材料层，和在有机发光材料层上形成的第二电极，该第二电极用于确定发光区域，其中由 OLED 发出的光在器件中经历不希望的波导；以及位于发光区域内的形貌特征以干扰波导，从而改善发光区域的发光效率。



1. 一种有机发光二极管器件，其包括：
  - a) 衬底；
  - b) 有机发光二极管，该有机发光二极管具有一个在衬底上面形成的第一电极，在第一电极上面形成的一层有机发光材料，和在有机发光材料层上形成的第二电极，该第二电极用于确定发光区域，其中由有机发光二极管发出的光在器件中经历波导；和
  - c) 一个位于发光区域内的形貌特征，该形貌特征用于干扰波导，其中所述形貌特征以距位于发光区域之内的任何其它形貌特征大于2微米的周期来放置，从而改善发光区域的发光效率，并且避免了衍射效应的发生。
2. 如权利要求1中所述的有机发光二极管器件，其中有机发光二极管器件是一个显示器件，该显示器件具有多个单独可寻址的发光像素，并且发光区域为单像素。
3. 如权利要求2所述的有机发光二极管器件，其中显示器件是具有不同颜色像素的彩色显示器件。
4. 如权利要求1所述的有机发光二极管器件，其中有机发光二极管器件是有一个或多个发光区域的区域照明灯。
5. 如权利要求1所述的有机发光二极管器件，其中形貌特征是由衬底上的特征确定的。
6. 如权利要求1所述的有机发光二极管器件，其中所述形貌特征是由位于发光层下面的绝缘层中的特征确定的。
7. 如权利要求1所述的有机发光二极管器件，其中形貌特征是由第一电极中的特征确定的。
8. 如权利要求1所述的有机发光二极管器件，其中形貌特征是突起或谷槽。
9. 如权利要求1所述的有机发光二极管器件，其中形貌特征是谷槽中的突起。
10. 如权利要求1所述的有机发光二极管器件，其中形貌特征具有三角形的横截面。
11. 如权利要求10所述的有机发光二极管器件，其中三角形横截面具有与

衬底成45度角的边。

12. 如权利要求1所述的有机发光二极管器件, 其中有机发光材料层是平面的, 且进一步包括位于形貌特征边缘的反射表面。

13. 如权利要求1所述的有机发光二极管器件, 其中形貌特征包括一种折射指数不同于有机发光材料层的材料。

14. 如权利要求1所述的有机发光二极管器件, 其中形貌特征在发光区域内形成矩形或六边形格栅。

15. 如权利要求14所述的有机发光二极管器件, 其中格栅在发光区域不是连续的。

16. 如权利要求3所述的有机发光二极管器件, 其中形貌特征具有依赖于像素颜色的结构。

17. 如权利要求16所述的有机发光二极管器件, 其中所述结构是周期性的, 且该结构的周期依赖于像素的颜色。

18. 如权利要求1所述的有机发光二极管器件, 其中第二电极具有一个与有机发光材料层接触的侧面, 其与形貌特征相一致, 以及一个相对的侧面, 其为平面的。

## 具有改进的光输出的有机发光二极管器件

### 技术领域

本发明涉及有机发光二极管(OLED)器件，尤其涉及用于改进光输出的 OLED 器件结构。

### 背景技术

有机发光二极管 (OLED) 是一种用于平板显示器和区域照明灯的有前景的技术。这种技术依赖于涂覆在衬底上的薄膜层材料。但是，众所周知，来自 OLED 的发光层的大部分光输出在器件内即被吸收。由于来自 OLED 的光发射是 Lambertian，所有光被平均发射到各个方向，使得一部分光直接从器件中发射出来，一部分光被发射到器件内而被反射回来或者被吸收，一部分光横向发射而被组成器件的不同层捕获或吸收。通常，高达 80% 的光以上述方式损失掉。

为了改进由薄膜发光器件发出的光的输出耦合，人们提出了各种技术。例如，已提出利用衍射光栅控制来自薄聚合物膜的光发射的性质，这是通过诱导使光横向通过发射层的布拉格散射来实现的；参见“Modification of polymer light emission by lateral microstructure”，Safonov 等著，Synthetic Metals 116, 2001, 145-148 页；和“Bragg scattering from periodically microstructured light emitting diodes”，Lupton 等著，Applied Physics Letters, 77 卷, 21 期, 2000 年 11 月 20, 3340-3342 页。WO0237568A1 中描述了具有衍射性质和表面及内部 (volume) 散射体的亮度增强膜，名称为“Brightness and Contrast Enhancement of Direct View Emissive Displays”，Chou 等著，2002 年 3 月 10 日公开。

微空穴和散射技术的使用是已知的；例如，参见“Sharply directed emission in organic electroluminescent diodes with an optical-microcavity structure”，Tsutsui 等著，Applied Physics Letters, 65, 15 期, 1994 年 10 月 10 日, 1868-1870 页。但是，这些方法均不能使全部或接近全部产生的光由器件中发射出去。

1998 年 11 月 10 日颁予 Bulovic 等的 US5,834,893 中描述了围绕于发光区域或围绕于像素的反射结构，并描述了在每个像素边缘使用具有角度的或者倾斜的反射壁。类似地，Forrest 等人在 2000 年 7 月 18 日颁布的 US6,091,195 中

描述了带有倾斜壁的像素。这些方法均使用位于发光区域边缘的反射体。但是，当光横向通过单一像素或发光区域内平行于衬底的各层时，仍然会使相当多的光由于光吸收而损失掉。

因此需要一种改进的有机发光二极管器件结构，从而避免上述问题并提高器件的效率。

#### 发明内容

通过采用包括衬底的 OLED 器件可以满足上述需要，OLED 具有在衬底上面形成的第一电极，在第一电极上形成的有机发光材料层，和在有机发光材料层上形成的第二电极用于确定发光区域，其中由 OLED 发出的光在器件中经历不希望的波导；以及位于发光区域内的形貌 (topographical) 特征，以干扰波导从而改善发光区域的发光效率。

本发明的优点在于提高了 OLED 器件的光输出。

#### 附图说明

图 1 为现有技术中常用的 OLED 的部分横截面图；

图 2 为现有技术中常用的顶部发射 OLED 彩色显示器件的部分横截面图；

图 3 为本发明的一种实施方案的顶部发射 OLED 显示器件的部分横截面图；

图 3a 为本发明的一种实施方案的示意图，用于描述形成干扰波导的形貌特征的一种方法；

图 4 为本发明的一种实施方案的 OLED 器件的发光区域的顶部透视图；

图 4a 和 b 为本发明的一种实施方案的图表，其显示了格栅 (grid) 的形貌特征是怎样不连续的；

图 5 为本发明的另一种实施方案的显示器件的部分横截面图；

图 6 为本发明的又一种实施方案的显示器件的部分横截面图；

图 7 为本发明的一种实施方案的底部发射 OLED 显示器的部分横截面图；

图 8 为本发明的另一种实施方案的底部发射 OLED 显示器的部分横截面图；

图 9 为现有技术中具有多层的 OLED 发射器的部分横截面图。

以上附图应理解为并非依据比例绘制的，这是因为器件中的各个层非常薄，而且每一层的厚度相差太大以至于不能对附图按照比例绘制。

### 具体实施方式

对于图 1, 现有技术的 OLED10 包括位于两个电极 14 和 16, 如阴极和阳极之间的发光层 12。当跨接在两个电极上的电源 18 施加电压时, 有机电致发光层 12 发光。OLED10 典型地包括一个玻璃或塑料类的衬底 20。相对于衬底来说, 电极 14 和 16 的相对位置应理解为可以进行颠倒。发光层 12 可以包括一些其它层, 如现有技术中已知的电子或空穴注入层。这样的 OLED 可用于具有发光区域的显示器件中, 此发光区域包括单独的可寻址像素以用于提供图像显示, 该 OLED 还可用于具有一个或多个发光区域的区域照明灯。

对于图 2, 现有技术中的顶部发射主动阵列 (matrix) OLED 显示器件 40 包括衬底 20, 薄膜晶体管 (TFT) 主动阵列层 22, 该基质层包括一束给 OLED 元件提供能量的 TFT。作成图案的第一绝缘层 24 位于 TFT 主动阵列层上面, 第一电极阵列 16 位于水平绝缘层 24 上面并与 TFT 主动阵列层有电接触。作成图案的第二绝缘层 24' 位于第一电极阵列 16 的上面, 使得每个第一电极 16 的至少一部分暴露出来。

位于第一电极和绝缘层上的分别是红、绿和蓝的发射有机 OLED 材料 12R、12G 和 12B。这些元件由下面更详细描述的其他层组成。此处, 包括空穴注入 26、空穴传输 27、电子注入 29 和电子传输层 28 的 OLED 元件的总和也可被称作发光层 12。发光区域通常确定为第一电极 16 和 OLED 元件接触的区域。位于发光层 12 上面的是透明的、共用第二电极 14, 该第二电极具有足够的光学透明性从而可以传输所产生的红、绿、蓝光。任选可以采用一个第二电极保护层 32 来保护电极和下面的各层。此处, 每个第一电极和与之相关的 OLED 元件以及第二电极被统称为 OLED。典型的顶部发射 OLED 显示器件包括 OLED 阵列, 其中每个 OLED 发出红、绿或蓝光。通常填充有惰性气体或可透射的聚合材料的间隙 34 将电极保护层与封盖 36 分隔开。封盖 36 也可以是直接附着于共用第二电极 14 上或是可选的第二电极保护层 32 的层。

操作过程中, TFT 层 22 中的薄膜晶体管控制第一电极 16 与共用第二电极 14 之间的电流, 其中每个第一电极都可被选择寻址。空穴与电子在 OLED 元件内复合从而从发光元件 12 中发出光。由于各层非常薄, 典型的为数百埃, 因此各层基本上为透明的。

图 3 为本发明的一个实施方案, 其顶部发射主动阵列显示器件包括衬底 20,

TFT 层 22, 绝缘层 24, 和第一电极 16。常用发光层 12 被附着于电极 16 和绝缘层 24 上。第二共用电极 14 和保护层 32 被沉积在发光层 12 上。该器件按照常规方式以一个封盖或封层封合 (未显示)。绝缘层 24 包括位于器件发光区内 (该例中为像素) 的形貌特征 25。例如, 该形貌特征 25 包括多个排列在器件发光区内的隆起 (ridge), 优选具有与器件水平面的垂面成  $45^\circ$  角 (也就是与衬底表面基本成  $135$  度角) 的侧面, 优选按照图 4 的格栅形式排列。

形貌特征的几何形状设计为使其能有效干扰电极层 16 和 14 和 / 或发光层 12 内的波导。层 12, 14 和 16 总厚度典型为 0.2 或 0.3 微米, 优选该形貌特征的高度为 0.5 微米或更高。常用的蚀刻方式可用于产生该形貌特征, 例如, 采用参考专利中详细描述的光致抗蚀剂, 掩模曝光和蚀刻。例如, 附图 3a 中采用已知的光刻过程可以在器件 40 上形成二氧化硅图案层 50。在二氧化硅层 50 上形成光致抗蚀剂的线形图案 52, 从而确定每个突起 25 顶部的位置。采用蚀刻过程在二氧化硅层中形成形貌特征。然后去除光致抗蚀剂图案 52, 将电极和发光层沉积于二氧化硅上。随后沉积的层符合形貌特征 25。

发光区内的形貌特征 25 之间的空隙可以根据被电极 14, 16 和有机材料 12 对被波导的光的吸收来调整。例如, 蓝光最易被吸收, 因此在蓝光发射区内突起的频率可以高一些, 以此保证光在吸收之前从光管层发射出去。通常, 形貌特征以 2 至 100 微米的空隙分开, 这样可以避免衍射效应和随后的与频率有关的发射角度变化。

形貌特征的排列也可在周期和形状上进行调整。图 4 显示了一个二维矩形格栅。例如还可以采用六边形排列, 其优点在于使用更少的形貌特征就可以围绕更大的面积。或, 该形貌特征不必完全相邻, 如图 4a 和图 4b 所示。

采用这种形貌特征可能会碰到一个问题, 在与该特征相连的尖锐边缘处电极可能不通电。图 4a 和 4b 中的形貌特征 25 会周期性断开以确保电极在发光区域具有连续的电流。

形貌特征 25 应足够大, 从而当后面的电极层 16, 发光材料 12 和电极 14 沉积在上面时仍可保持其形状。顶部电极层 14 的上表面不需要保持该形貌特征的形状。因此, 电极层 14 可以比其它层厚一些, 还可以作为器件的平面层。

操作过程中, OLED 材料和电极按照常规方式发光。一部分光直接从器件中发射出去, 一部分光从电极或平面层 24 反射回来, 一部分光因波导侧面发

射。层 12, 14 和 16 作为波导以便沿器件的表面传导光。当光碰到形貌特征 25 则被反射或折射出器件。本质上, 形貌特征 25 使 12, 14 和 16 层具有漏隙波导的功用。

典型的 OLED 显示器件中的像素是矩形的, 并具有 50—200 微米的边缘。例如, 一个简单的例子中, 一个 50—200 微米的发光区域可以被单独一个穿过发光区的形貌特征分割为两个分区, 并将两个区分割为 50—100 微米的区域。在一个更复杂的例子中, 发光区可以被分割为四个相等的 50 微米的正方形。

形貌特征空隙越紧密, 当光通过波导材料传输时被吸收的就越少。但是, 由沉积于反射结构表面上的材料所发出的光并不是按照与剩余发光区发出的光的相同方向发射。因此, 在形貌特征的频率与垂直于显示器表面所发出的光的量之间应该有一个权衡。此外, 由于衍射效果将产生一个依赖于发光频率的角度, 因此形貌特征不应设置太频以至于产生衍射效果。通常, 周期大于 2 微米就足够了。把该结构安装成为以使周期可变且结构不是平行的, 也可以避免衍射效果。

各种各样的形貌特征均可以被产生并且它们取决于工艺的能力。例如, 图 3 中所示的形貌特征可以通过蚀刻绝缘层来形成。或, 形貌特征可以为图 5 所示的谷槽或图 6 所示的谷槽中间有一个突起的形状。上述的形貌特征通常都有三角形横截面, 该截面具有与衬底平面呈 45 度角的边。其它截面和角度安排也可以, 如本发明可以采用具有弯曲侧面的突起和谷槽。形貌特征也可以设置为圆顶从而降低两个电极之间短路的可能性。

图 7 为本发明的底部发射实施方案, 其中 TFT 层可以安装在旁边而不是发光区下面, 它包括衬底 20, TFT 层 22, 以及被绝缘体或仅通过间隙分隔的第一电极 16。常规的发射层 12 沉积在电极 16 上。共用第二电极 14 和可选的保护层 32 沉积在发光层 12 上。器件使用封盖或封层 (未显示) 常规密封。衬底 20 包括在发光区表面上分开排布的形貌特征 25。该形貌特征足够大, 可以中断因穿过常规电极层 16 和 14 以及有机材料 12 而被波导的光。上述用于顶部发射的实施方案中的排列, 尺寸, 形状, 组成以及图案同样可应用于该底部发射实施方案中。值得注意的是形貌特征 25 不必从衬底 20 产生, 或直接位于衬底 20 上。其它的层, 如顶部发射实施方案中的绝缘层 24 或电极 16 可以用于形成必要的结构 (未显示)。



如图 8 所示, 为了避免第一电极 16 内断电, 形貌特征 23 形成于第一电极 16 顶部而不是下面。有机层 12 和第二电极 14 相应地沉积在形貌特征 23 上。无论是顶部发射还是底部发射结构中均可使用这种排列。

本发明还可以采用被动阵列 OLED 器件, 即器件中没有与每个像素相连的 TFT 器件。在这个比较简单的实施方案中, 形貌特征按照底部发射实施方案的方式分布在发光区域上, 而不考虑该处的 TFT 器件。上面已经给出了本发明 OLED 显示器件的应用方法。本发明适用于其它 OLED 器件应用, 如区域照明器件, 它也许不包括任何薄膜晶体管结构或像素显示元件。

下面会对 OLED 材料, 各层以及结构进行更详细的描述。

本发明可用于大部分 OLED 器件结构中。这些 OLED 包括非常简单的含有单一阳极和阴极的区域照明结构, 到更复杂的器件, 如包括用以形成像素的阳极和阴极垂直排列的被动阵列, 和其中每个像素例如用薄膜晶体管 (TFT) 独立控制的主动阵列显示器。

本发明的大量不同结构的有机层均可被很好地实施。图 9 中显示了一个典型结构, 其包括阳极层 103, 空穴注入层 105, 空穴传输层 107, 发光层 109, 电子传输层 111, 和阴极层 113。下面对这些层进行详细描述。应该注意的是衬底可以与阴极相邻, 或实际上由衬底组成阳极或阴极。阳极和阴极之间的有机层方便地被认为是有机电致发光 (EL) 单元。有机层的总厚度优选为小于 500nm。

OLED 的阳极和阴极通过电导体 260 与电压 / 电流源 250 相连接。通过采用阳极和阴极之间的电位差使 OLED 进行运转使得阳极比阴极处于更高的正电位。空穴从阳极注入到有机 EL 元件中, 电子在阳极注入到有机 EL 元件中。有时可以通过 AC 方式操作 OLED 来提高器件的稳定性, 其中, 在周期的一段时间内电位差逆转, 没有电流通过。US5, 552, 678 中描述了一种 AC 驱动 OLED 的例子。

典型的本发明的 OLED 器件是安装在支撑衬底 101 上, 如前所述, 它还可以包括其它层如 TFT 电子和绝缘层。安装在衬底上面的电极方便地被认为底部电极。通常底部电极是阳极, 但是本发明并不限于那种结构。衬底既可以是光透射的也可以是不透明的, 这取决于所希望的光发射方向。对于通过衬底的 EL 发光, 希望具有光透射性质。在这样的情形中通常使用透明的玻璃或塑料。

对于实施方案中 EL 发光是通过顶部电极的，底部支撑的透射性是不重要的，因此可以进行光透射，光吸收或光反射。该方案中使用的衬底包括但不限于玻璃，塑料，半导体材料，硅，陶瓷，和电路板材料。当然，在这些器件结构中也必须有一个透光的顶部电极。

当 EL 通过阳极 103 发光时，阳极对于发射光来说应当是透明或基本上透明的。本发明使用的普通透明阳极材料是铟-锡氧化物 (ITO)，铟-锌氧化物 (IZO) 和氧化锡，但是其它金属氧化物也适用，其包括但不限于掺杂铝或铟的氧化锌，镁-铟氧化物，和镍-钨氧化物。除了这些氧化物，金属氮化物如氮化镓，和金属硒化物如硒化锌，以及金属硫化物如硫化锌均可作为阳极。对于阳极具有反射性的应用，导体可包括但不限于金，铱，钼，钨和铂。典型的光透射或其它类型的阳极材料具有 4.1eV 或更大的功函。所希望的阳极材料通常以各种适合的方式进行沉积，如蒸发，喷镀，化学蒸发沉积或电化学方式。阳极可以采用公知的光刻过程形成图案。

在阳极 103 和空穴传输层 107 之间采用一个空穴注入层 105 是有用的。空穴注入材料可以提高随后的有机层的成膜性并有助于将空穴注入到空穴传输层。空穴注入层适用的材料包括但不限于，US4,720,432 中描述的卟啉化合物，US6,208,075 中描述的等离子体沉积氟碳聚合物。其它报道的在有机 EL 器件中适用的空穴注入材料在 EP0891121A1 和 EP1029909A1 中进行了描述。

空穴传输层 107 包括至少一种空穴传输化合物，如芳族叔胺，该芳族叔胺应理解为含有至少一个仅与碳原子键合的三价氮原子，且其中至少一个碳原子为芳香环碳原子的化合物。芳族叔胺的一种形式为芳胺，如单芳胺，二芳胺，三芳胺或多芳胺。三芳胺单体的实例由 Klupfel 等人在 US3,180,730 中描述。其它适合的被一个或多个乙烯基和 / 或包括至少一个活性氢的基团的取代三芳胺公开在 Brantley 等人的 US3,567,450 和 3,658,520 中。

更优选的芳族叔胺为 US4,720,432 和 5,061,569 中描述的包括至少两个芳族叔胺部分的化合物。空穴传输层可以由单个或芳族叔胺化合物的混合物形成。适用的芳族叔胺化合物实例如下：

- 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)四苯

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]萘  
 N,N,N',N'-四对甲苯基-4,4'-二氨基联苯  
 N,N,N',N'-四苯基-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-苯基咪唑  
 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-苊基)-N-苯基氨基]联苯  
 1,5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘  
 4,4'-双[N-(9-蒽基)-N-苯基氨基]联苯  
 4,4''-双[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]一对一三联苯  
 4,4'-双[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯  
 4,4'-双[N-(8-荧蒽基)-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-并四苯基)-N-苯基氨基]联苯  
 4,4'-双[N-(2-花基)-N-苯基氨基]联苯  
 4,4'-双[N-(1-蔻基(coronyl))-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''-二氨基一对一三联苯  
 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)-氨基]芴  
 1,5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘

其它类的适用的空穴传输材料包括 EP1009041 中描述的多环芳香族化合物。除此之外,也可使用聚合的空穴传输材料如聚(N-乙烯基吡唑)(PVK),聚噻吩,聚吡咯,聚苯胺和共聚物如聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐),其又称 PEDOT/PASS。

如 US4,769,292 和 5,935,721 中所充分描述的,有机 EL 元件的发光层(LEL) 109 包括发光或荧光材料,其中的电致发光是电子空穴对在该区域内复合所产生的结果。发光层可以由一种材料组成,但通常是由一种掺有一种或几种客体化合物的主体材料组成,而光主要从掺杂剂中发出并可以为任何颜色。发光层中的主体材料可以为如下所定义的空穴传输材料,如上所述的空穴传输材料,或另一种材料或支持空穴电子复合的那些材料的组合。掺杂剂通常选择高荧光染料,但磷光化合物,如 WO98/55561、WO00/18851、WO00/57676 和 WO00/70655 中描述的过渡金属配合物也适用。掺杂剂以主体材料的 0.01 到 10 重量%涂布。聚合材料如聚芴和聚乙烯基亚芳基化合物(如聚(对-亚苯基亚乙烯基),PPV)也可作为主体材料。在这种情况下,小分子掺杂剂可以以分子形式分散到聚合主体中,或以共聚少量成分的方式将掺杂剂加入到主体聚合物中。

选择染料作为掺杂剂的一个重要问题就是比较能带隙势差(bandgap potential),其定义为一个分子中最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道之间的能量差。为了将能量从主体材料有效地传输到掺杂剂分子中,掺杂剂的带隙必须低于主体材料的带隙。

已知的主体材料和发光分子包括但不限于 US4,769,292; 5,141,671; 5,150,006; 5,151,629; 5,405,709; 5,484,922; 5,593,788; 5,645,948; 5,683,823; 5,755,999; 5,928,802; 5,935,720; 5,935,721 和 6,020,078 中公开的材料。

8-羟基喹啉(喔星)和相似的衍生物的金属配合物构成了一类适用的可以支持电致发光的主体化合物。适用的螯合喔星类(oxinoid)化合物如以下所述:

CO-1: 三喔星铝[又称,三(8-喹啉醇合(quinolinolato))铝(III)]

CO-2: 双喔星镁[又称,双(8-喹啉醇合)镁(II)]

CO-3: 双[苯并{f}-8-喹啉醇合]锌(II)

CO-4: 双(2-甲基-8-喹啉醇合)铝(III)- $\mu$ -氧代-双(2-甲基-8-喹啉醇合)铝(III)

CO-5: 三喔星铟[又称,三(8-喹啉醇合)铟]

CO-6: 三(5-甲基喔星)铝 [又称, 三(5-甲基-8-喹啉醇合)铝(III)]

CO-7: 喔星锂 [又称, (8-喹啉醇合)锂(I)]

CO-8: 喔星镓 [又称, 三(8-喹啉醇合)镓(III)]

CO-9: 喔星锆 [又称, 四(8-喹啉醇合)锆(IV)]

其它类的适用的主体材料包括但不限于: 蒽衍生物如 9,10-二-(2-萘基)蒽及其衍生物, US5,121,029 中描述的二苯乙烯基亚芳基衍生物, 以及吡啶衍生物, 如 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]。

适用的荧光掺杂剂包括但不限于蒽衍生物, 并四苯, 咕吨, 芘, 红荧烯, 香豆素, 若丹明, 喹吡啶酮, 二氰基亚甲基吡喃化合物, 噻喃化合物, 聚甲炔化合物, pyrilium 和 thiapyrilium 化合物, 芴衍生物, periflanthene 衍生物和喹诺酮化合物。

用于形成本发明有机 EL 元件的电子传输层 111 的成膜材料优选为金属螯合的喔星型化合物, 其包括喔星本身的螯合物 (通常也称为 8-羟基喹啉式 8-喹啉醇)。这些化合物有助于注入和传输电子, 显示了高性能, 且在薄膜形成过程中易于制作。喔星类化合物的实例已在前面列出。

其它电子传输材料包括 US4,356,429 公开的各种丁二烯衍生物, US4,539,507 描述的各种杂环荧光增白剂。吡啶类和三嗪类也适用于作为电子传输材料。

在一些情况下, 111 和 109 层任选可以合并为一层, 其功能为支持发光和电子传输。这些层可以并入小分子 OLED 系统中或聚合 OLED 系统中。例如, 在聚合系统中通常使用空穴传输层, 如带有聚合发光层如 PPV 的 PEDOT-PSS。在该系统中, PPV 的功能是支持发光和电子传输。

当光只是通过阳极发射时, 本发明中使用的阴极 113 几乎可以包含任何导电材料。所希望的材料具有良好的成膜性能以保证与下面的有机层良好的接触, 并促进低电压下电子注入, 同时具有良好的稳定性。适用的阴极材料通常包括低功函金属 ( $<4.0\text{eV}$ ) 或金属合金。一种优选的阴极材料是如 US4,885,221 中描述的由 Mg: Ag 合金组成的材料, 其中银的百分含量为 1-20%。另一类合适的阴极材料包括含有与有机层 (如 ETL) 相接触的薄的电子注入层 (EIL) 的两层, 有机层上覆盖着一层较厚的导电金属。此处, EIL 优选包括低功函金属或金属盐, 如果这样, 较厚的金属覆盖层则不必具有低功函。如 US5,677,572 中所述, 一种这样的阴极由一薄层 LiF 及随后的厚层 Al 组成。其它适用的阴

极材料组包括但不限于那些 US5,059,861; 5,059,862 和 6,140,763 中公开的的材料。

当光通过阴极发射时, 阴极必须是透明或近乎透明的。对于这种应用, 金属必须薄, 或必须使用透明的导电氧化物, 或使用这些材料的组合。US4,885,211、US5,247,190、JP3,234,963、US5,703,436、US5,608,287、US5,837,391、US5,677,572、US5,776,622、US5,776,623、US5,714,838、US5,969,474、US5,739,545、US5,981,306、US6,137,223、US6,140,763、US6,172,459、EP1076368 和 US6,278,236 中已对光学透明的阴极进行了详细的描述。阴极材料通常通过蒸发, 溅射, 或化学气相沉积的方式进行沉积。需要时, 可以通过许多已知的方法形成图案, 这些方法包括但不限于通过掩模沉积, US5,276,380 和 EP0732868 中描述的整体荫罩板(integral shadow masking), 激光烧蚀, 和选择性的化学气相沉积。

上述有机材料适宜通过气相方法进行沉积, 如升华法, 但是也可从流体中进行沉积, 如从带有任选粘合剂的溶剂中沉积以助于膜的形成。如果材料是聚合物, 则溶剂沉积是有用, 但其它方法也可以, 如采用溅射或施主片的热传递法。以升华法沉积的材料可以从通常含有钽材料的升华器“舟”中蒸发出来, 如 US6,237,529 中所描述, 或者首先涂布于施主片上然后在更接近衬底处进行升华。具有混合材料的层可以使用独立的升华舟或者将材料预混合再从一个单独的舟或施主片进行涂敷。使用荫罩板, 整体荫罩板 (US5,294,870), 从施主片到空间定形热染料的转移 (US5,851,709 和 6,066,357) 和喷墨法 (US6,066,357) 可以得到有图案的沉积。

大部分 OLED 器件对水汽或氧气或二者很敏感, 因此其通常密闭在诸如氮气或氩气的惰性气体中, 同时加入干燥剂例如氧化铝、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、或金属卤化物和高氯酸盐。包封和干燥的方法包括但不限于 2001 年 5 月 8 日授予 Boroson 等的 US6,226,890 中所描述的那些。此外, 用于密封的防渗层如 SiO<sub>x</sub>, 聚四氟乙烯和替代的无机 / 聚合层是本领域已知的。

如果需要, 本发明的 OLED 器件可以使用众所周知的各种光学效应来提高它的性能。这包括优化层的厚度以产生最大的光发送效果, 提供介质镜结构, 用光吸收电极替换反射电极, 在显示器表面采用抗强光或抗反射涂层, 在显示

器上提供一个起偏介质，或在显示器上提供有色的，中性滤光器，或颜色转换滤色器。滤色器，起偏器和抗强光或抗反射涂层可以特别地安装在封盖上面或作为封盖的一部分。

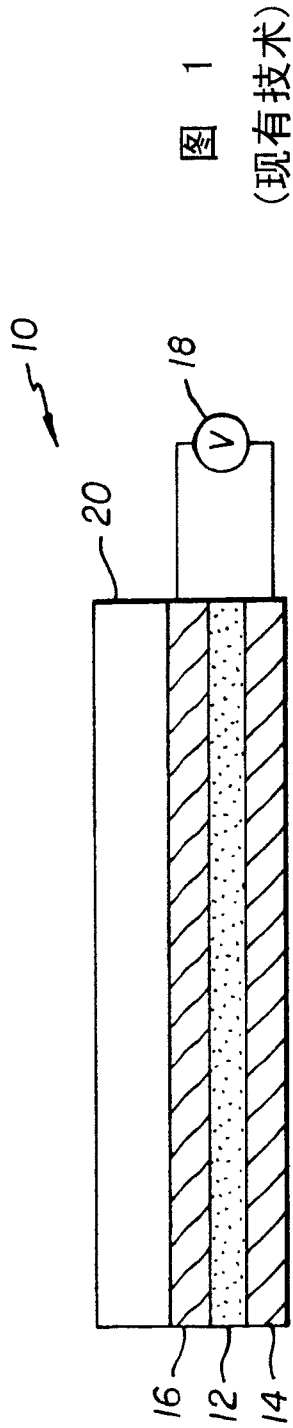


图 1  
(现有技术)

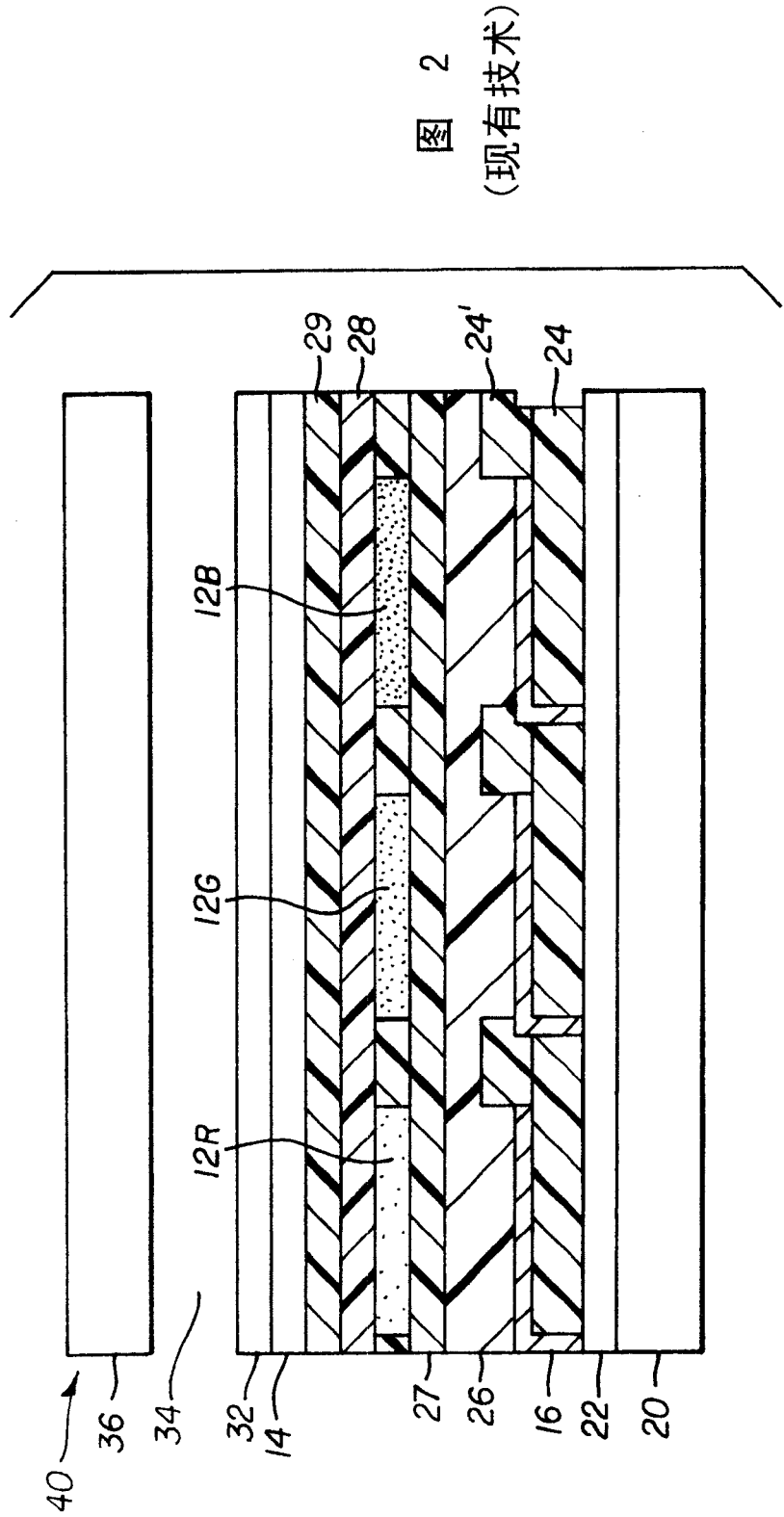


图 2  
(现有技术)



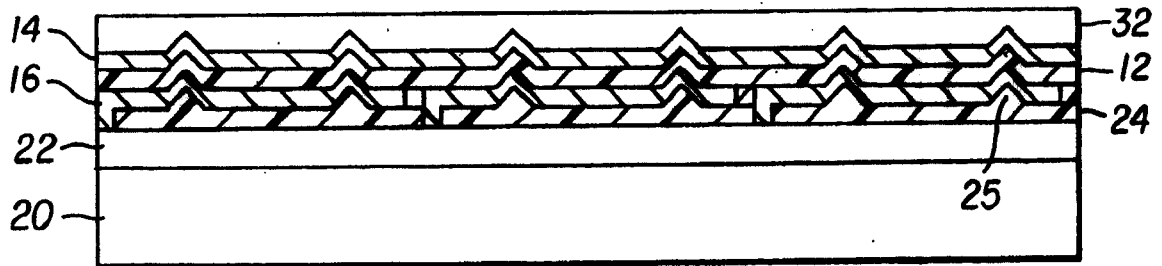


图 3

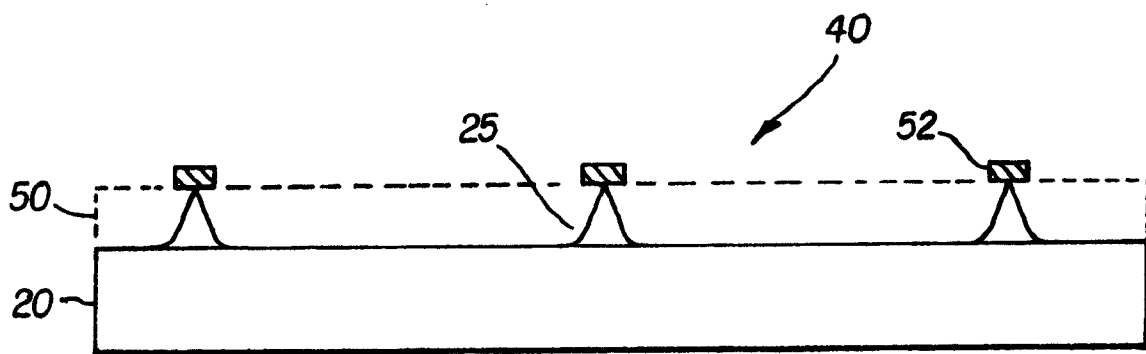


图 3a  
(现有技术)

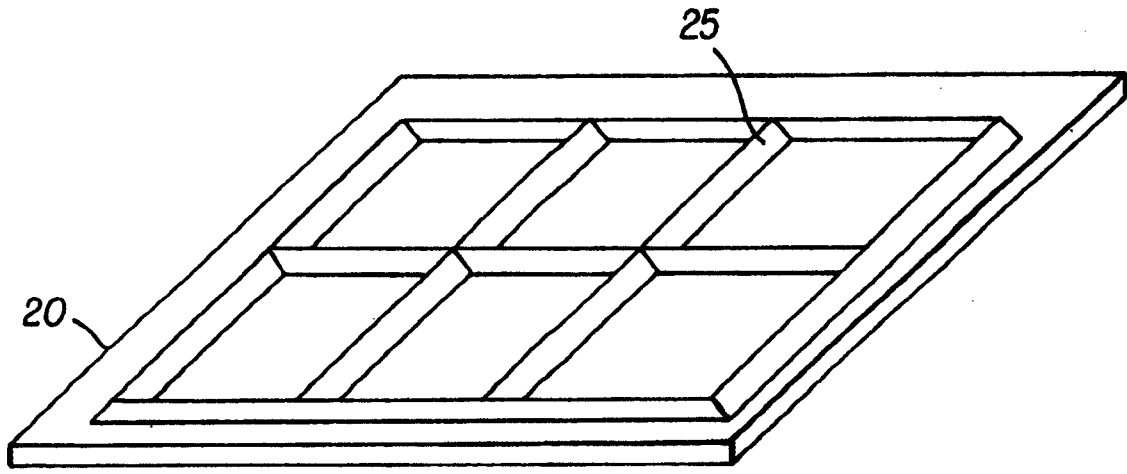


图 4

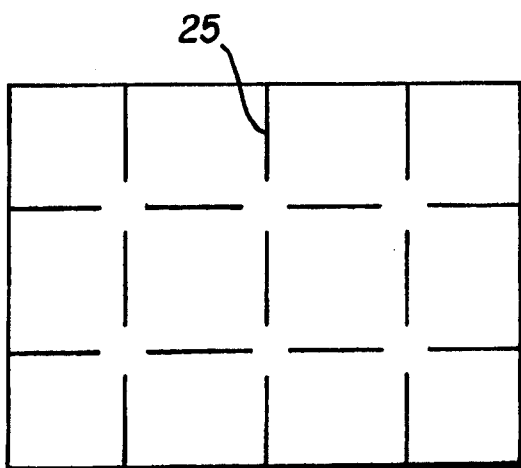


图 4a

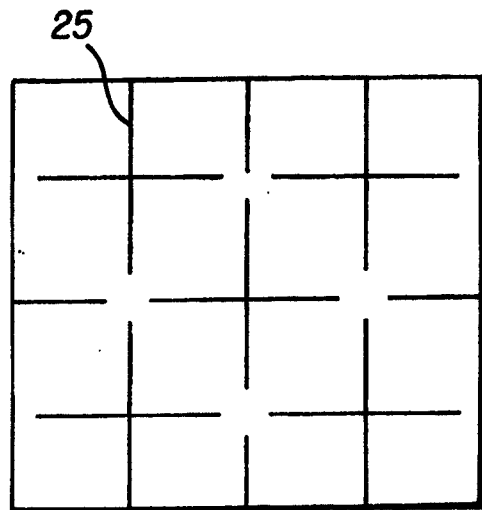


图 4b

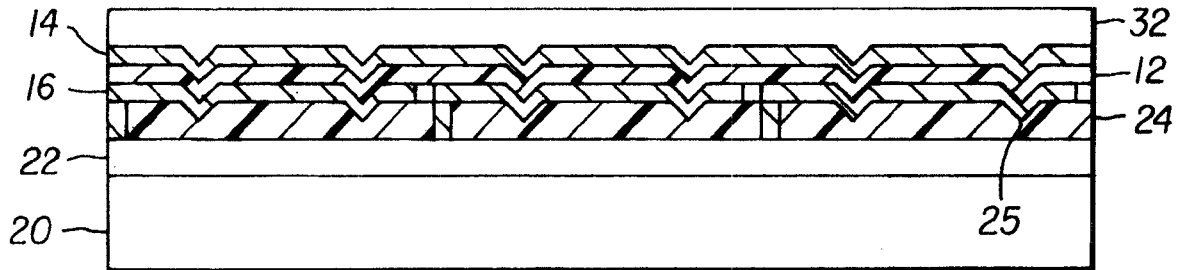


图 5

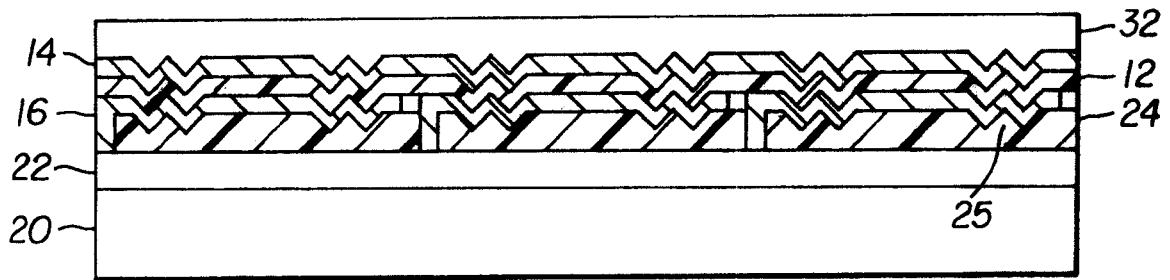


图 6

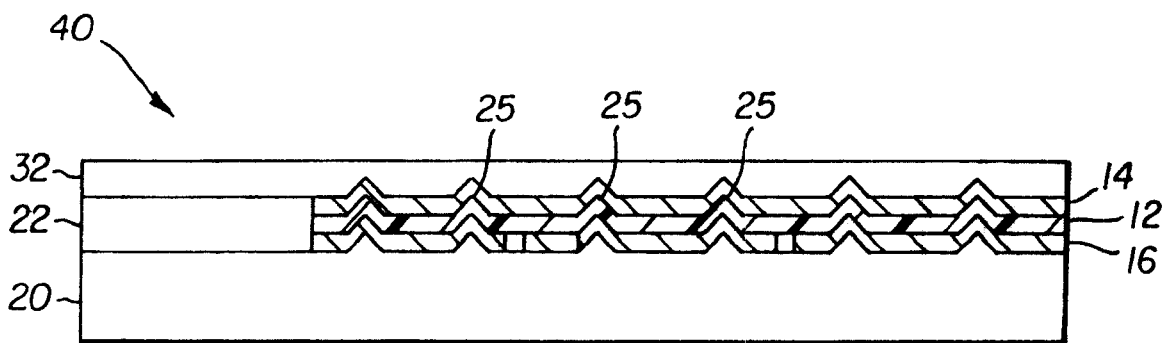


图 7

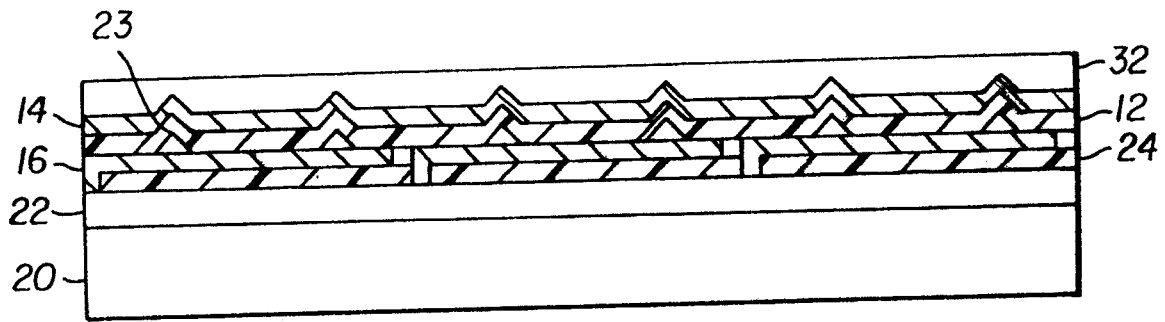


图 8

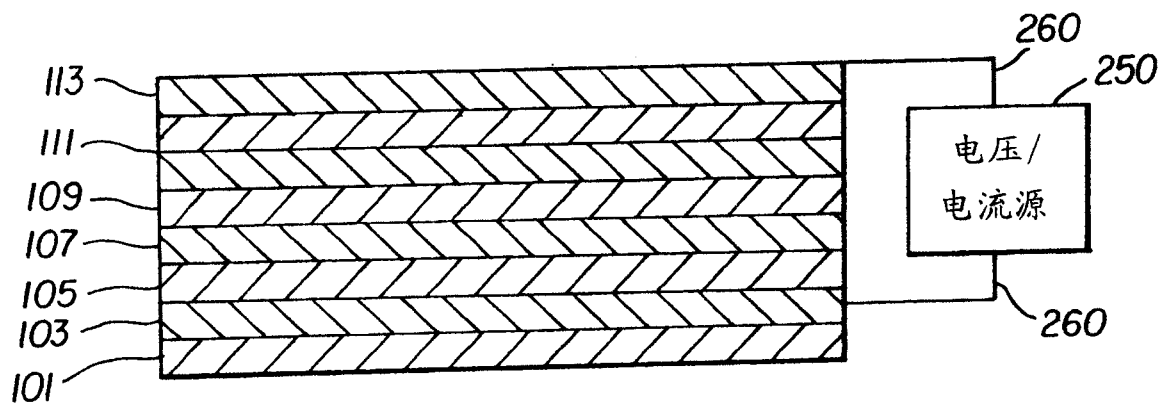


图 9  
(现有技术)