



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101919084 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 15

(21) 申请号 200880124937. 2

(22) 申请日 2008. 12. 12

(30) 优先权数据

11/959, 489 2007. 12. 19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 07. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/013627 2008. 12. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02009/085123 EN 2009. 07. 09

(71) 申请人 全球 OLED 科技有限责任公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 米歇尔·李·里克斯

图卡拉姆·姬珊·哈特瓦尔

威廉·詹姆斯·贝格利

杰弗里·保罗·斯皮德勒

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

H01L 51/54 (2006. 01)

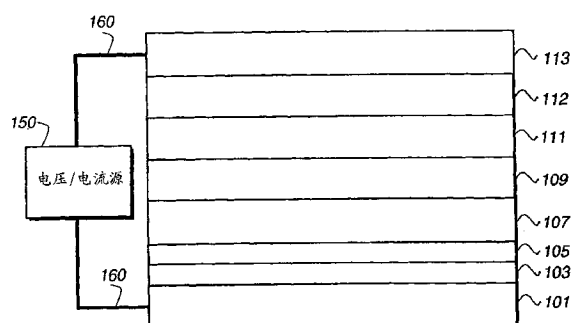
权利要求书 3 页 说明书 49 页 附图 1 页

(54) 发明名称

低电压电致发光器件用有机元件

(57) 摘要

一种 OLED 器件, 所述器件依次包含阴极 (113)、发光层 (109) 和阳极 (101), 以及 (i) 位于所述阴极与所述发光层之间且厚度小于 15nm 的第一层 (111), 所述第一层 (111) 含有 (a) 超过 50 体积%的碱金属或碱土金属的有机盐或络合物和 (b) 碳环型稠环芳香族化合物; 和 (ii) 位于所述第一层与所述阴极之间的第二层 (112), 所述第二层 (112) 含有共沉积的菲咯啉衍生物、金属类羟基喹啉络合物和碱金属或碱土金属。所述器件提供了优异的短期工作稳定性。



1. 一种 OLED 器件,所述器件依次包含阴极、发光层和阳极,和

(i) 位于所述阴极与所述发光层之间且厚度小于 15nm 的第一层,所述第一层含有 (a) 超过 50 体积%的碱金属或碱土金属的有机盐或络合物和 (b) 碳环型稠环芳香族化合物;以及

(ii) 位于所述第一层与所述阴极之间的第二层,所述第二层含有共沉积的菲咯啉衍生物、金属类羟基喹啉络合物和碱金属或碱土金属。

2. 如权利要求 1 所述的器件,其中,所述第一层含有 75 体积%以上的碱金属或碱土金属的有机盐或络合物。

3. 如权利要求 1 所述的器件,其中,所述第一层具有 10nm 以下的厚度。

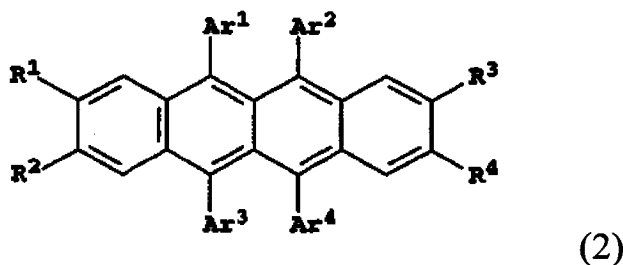
4. 如权利要求 1 所述的器件,其中,所述第一层与所述发光层直接接触。

5. 如权利要求 4 所述的器件,其中,所述第二层与所述第一层直接接触。

6. 如权利要求 5 所述的器件,其中,所述第二层与所述阴极直接接触。

7. 如权利要求 1 所述的器件,其中,所述碳环型稠环芳香族化合物为并四苯或蒽。

8. 如权利要求 7 所述的器件,其中,所述并四苯由式 (2) 表示:

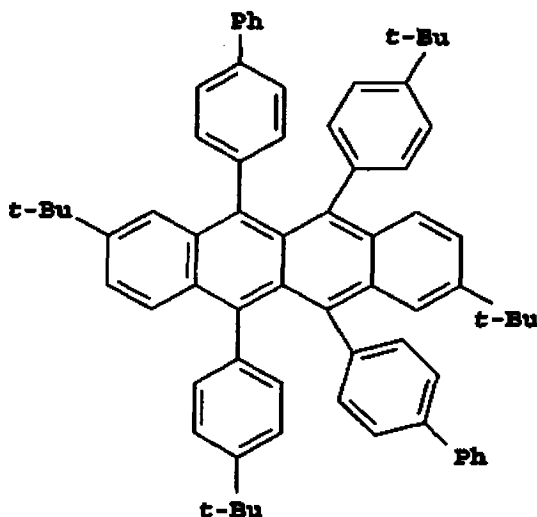


其中:

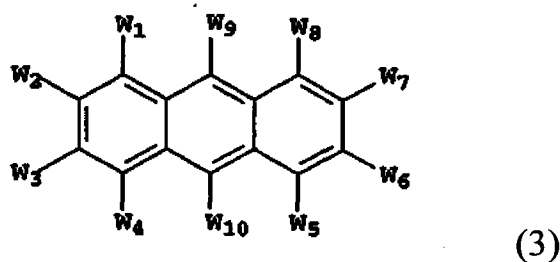
$Ar^1 \sim Ar^4$ 表示独立选择的芳基;并且

$R^1 \sim R^4$ 表示氢或独立选择的取代基。

9. 如权利要求 8 所述的器件,其中,所述并四苯为:



10. 如权利要求 5 所述的器件,其中,所述蒽由式 (3) 表示:

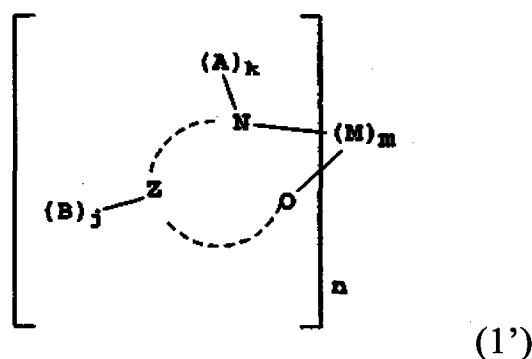


其中：

$W_1 \sim W_{10}$ 独立地表示氢或独立选择的取代基，条件是两个相邻取代基可以结合而形成环。

11. 如权利要求 10 所述的器件，其中， W_9 和 W_{10} 均为芳基。

12. 如权利要求 1 所述的器件，其中，所述碱金属或碱土金属的有机盐或络合物如式 (1') 所示：



其中：

Z 和虚弧线表示与 M 完成五元环或六元环所需的 2 个或 3 个原子和键；

A 表示 H 或取代基；

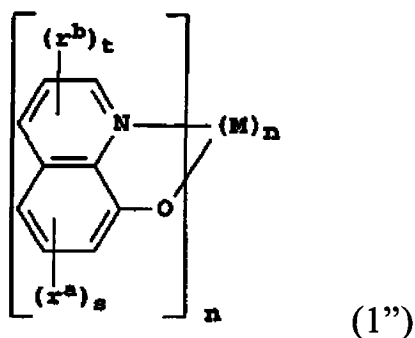
B 表示在 Z 原子上的独立选择的取代基，条件是两个或多于两个取代基可以结合而形成稠环或稠环体系；

j 为 0 ~ 3, 并且 k 为 1 或 2；

M 表示碱金属离子或碱土金属离子；并且

m 和 n 为独立选择的整数，所述整数被选择来对所述络合物提供电中性。

13. 如权利要求 12 所述的器件，其中，所述碱金属或碱土金属的有机盐或络合物如式 (1'') 所示：

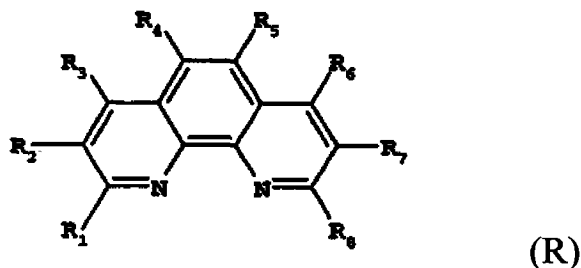


其中：

M 表示碱金属离子或碱土金属离子；

r^a 和 r^b 表示独立选择的取代基, 条件是两个取代基可以结合而形成稠环基; 并且 t 为 1 ~ 3, s 为 1 ~ 3, 且 n 为 1 ~ 6 的整数。

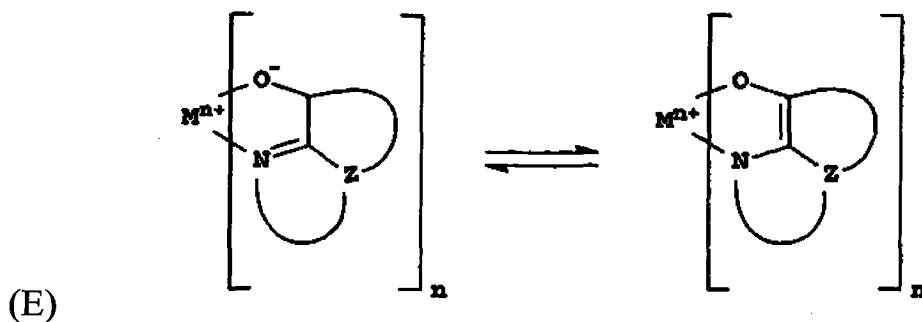
14. 如权利要求 1 所述的器件, 其中, 所述第二层中的所述菲咯啉如式 (R) 所示:



其中, $R_1 \sim R_8$ 独立地为氢、烷基、芳基或具有取代基的芳基, 并且 $R_1 \sim R_8$ 中至少有一个为芳基或具有取代基的芳基。

15. 如权利要求 14 所述的器件, 其中, 所述菲咯啉为 Bphen。

16. 如权利要求 1 所述的器件, 其中, 所述第二层中的所述金属类羟基喹啉如式 E 所示:



其中

M 表示选自 Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Sc、Y、La、Ac、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 或 Pt 的金属;

n 为 1 ~ 4 的整数; 并且

Z 在每次出现时独立地表示完成具有至少两个稠芳环的核的原子。

17. 如权利要求 16 所述的器件, 其中, M 为铝、镓或铟。

18. 如权利要求 1 所述的器件, 其中, 所述第二层中的所述碱金属或碱土金属为锂。

19. 如权利要求 1 所述的器件, 其中, 所述第二层具有 20nm ~ 40nm 的厚度。

20. 如权利要求 1 所述的器件, 其中, 所述第二层具有 40 体积% ~ 60 体积% 的菲咯啉、40 体积% ~ 60 体积% 的金属类羟基喹啉化合物和 1 体积% ~ 3 体积% 的碱金属。

21. 如权利要求 1 所述的器件, 其中, 所述器件发射白光。

低电压电致发光器件用有机元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光二极管 (OLED) 电致发光 (EL) 器件, 所述器件具有发光层、位于发光层与阴极之间且厚度小于 15nm 的第一层和位于第一层与阴极之间的第二层, 所述第一层含有 (a) 超过 50 体积% 的碱金属或碱土金属的盐或络合物和 (b) 碳环型稠环芳香族化合物, 所述第二层含有菲咯啉衍生物、金属类羟基喹啉 (oxinoid) 络合物和碱金属。

背景技术

[0002] 尽管有机电致发光 (EL) 器件已经问世二十余年, 但是其性能的局限性对于许多理想的应用造成了障碍。最简单形式的有机 EL 器件由以下部分构成: 用于空穴注入的阳极、用于电子注入的阴极和夹在这两个电极之间以支持引起发光的电荷重组的有机介质。这些器件通常也被称作有机发光二极管或 OLED。早期有机 EL 器件的代表有 1965 年 3 月 9 日授权的 Gurnee 等的美国专利第 3, 172, 862 号; 1965 年 3 月 9 日授权的 Gurnee 的美国专利第 3, 173, 050 号; Dresner, “Double Injection Electroluminescence in Anthracene”, RCA Review, 30, 322 (1969); 和 1973 年 1 月 9 日授权的 Dresner 的美国专利第 3, 710, 167 号。这些器件中的通常由多环芳香烃构成的有机层非常厚 (远大于 $1\ \mu\text{m}$)。因此, 工作电压非常高, 通常大于 100V。

[0003] 晚近的有机 EL 器件包括由阳极与阴极之间的极薄层 (例如 $< 1.0\ \mu\text{m}$) 构成的有机 EL 元件。此处, 术语“有机 EL 元件”涵盖在阳极与阴极之间的层。减小厚度降低了有机层的电阻, 并使器件能够在低得多的电压下工作。在首次描述于 US 4, 356, 429 中的基本的两层 EL 器件结构中, 特别选择 EL 元件的与阳极相邻的一个有机层以输送空穴, 该有机层因此而被称作空穴输送层, 并特别选择另一有机层以输送电子, 该有机层因而被称为电子输送层。有机 EL 元件内注入的空穴与电子的重组导致有效的电致发光。

[0004] 此外, 还提出了在空穴输送层与电子输送层之间含有有机发光层 (LEL) 的三层有机 EL 器件, 例如由 C. Tang 等 (J. Applied Physics, 第 65 卷, 3610 (1989)) 所公开的三层有机 EL 器件。发光层通常由掺杂有客体材料 (也被称为掺杂物) 的主体材料构成。另外, US 4, 769, 292 中已提出了一种四层 EL 元件, 所述元件包含空穴注入层 (HIL)、空穴输送层 (HTL)、发光层 (LEL) 和电子输送 / 注入层 (ETL)。这些结构使得器件效率得到改进。

[0005] 自这些早期发明以来, 如 US 5, 061, 569、US 5, 409, 783、US 5, 554, 450、US 5, 593, 788、US 5, 683, 823、US 5, 908, 581、US 5, 928, 802、US 6, 020, 078 和 US 6, 208, 077 以及其它文献中所公开, 器件材料的进一步改进导致如颜色、稳定性、发光效率和可制造性等属性上的性能改进。

[0006] 尽管取得了这些进步, 但是仍持续需要如发光材料 (有时称为掺杂物) 等能提供高发光效率和高色纯度及长使用寿命的 EL 器件组件。具体而言, 需要能够调节发光材料的发射波长以适合各种应用。例如, 为制造白光发射电致发光器件, 除需要蓝光、绿光和红光发射材料之外, 还需要蓝绿光、黄光和橙光发射材料。例如, 通过发射多种颜色的光的组合,

如蓝绿光和红光的组合或蓝光和黄光的组合,器件可以发射白光。

[0007] 白色 EL 器件的优选光谱和精确颜色将取决于其所要进行的应用。例如,如果特定应用要求光被感知为白色而不进行使观察者所感知的颜色改变的后续处理,则理想的是,EL 器件发射的光具有约为 (0.33,0.33) 的 1931 年国际照明委员会 (CIE) 色度坐标 (CIE_x, CIE_y)。对于其它应用,特别是其中 EL 器件发射的光要进行使其被感知颜色改变的进一步处理的应用,令人满意或更为理想的是,EL 器件发射的光为类白色,例如为浅蓝白色、浅绿白色、浅黄白色或浅红白色。

[0008] 白色 EL 器件可以与滤色片一起用在全色显示器件中。它们也可以与滤色片一起用在其它多色或功能性彩色显示器件中。用于所述显示器件中的白色 EL 器件容易制造,并且在显示器的各像素中产生可靠的白光。虽然所述 OLED 被称为白色,但是它们看起来可以是白色或类白色的,就本申请而言,OLED 发射的光的 CIE 坐标不如下述要求重要:通过各滤色片的光谱组分以足够的强度存在于所述光中。因此,对于用在白色 OLED 器件中可提供高发光强度的新材料存在需求。

[0009] Lee 等在 US 7,126,271 中公开了具有紧邻电极的第一层和紧邻第一层的第二层的 OLED 器件,所述第一层含有包括 Alq 或 Liq 的有机金属化合物,所述第二层含有电荷载体输送材料和有机金属化合物的混合物。

[0010] Kido 等在 US 6,396,209 中公开了具有与阴极相邻的电子注入层的 OLED 器件,所述电子注入层具有电子输送性有机化合物和有机金属络合物的混合物。

[0011] Lee 等在 US 2007/0020484 中公开了具有电子输送层的 OLED 器件,所述电子输送层具有有机化合物和金属化合物的混合物。

[0012] 如 羟 喹 啉 锂 (lithium quinolate) (也称为 8-羟基喹啉锂 (lithium 8-hydroxyquinolate)、8-羟喹啉锂 (lithium 8-quinolate)、8-羟喹啉化锂 (8-quinolinolatolithium) 或 Liq) 等有机金属络合物已被用在 EL 器件中,例如参见 WO 0032717 和 US 2005/0106412。

[0013] 共同转让的 US 2006/0286405 公开了下述电子输送层,所述电子输送层含有 (i) 大于 10 体积%的碳环型稠环芳香族化合物和 (ii) 至少一种碱金属或碱土金属的盐或络合物。共同转让的美国第 11/076,821 号、第 11/077,218 号和第 11/116,096 号描述到,将第一化合物与作为低电压电子输送材料的第二化合物混合,以在 OLED 器件中发射层的阴极侧上形成一个层,由此提供驱动电压甚至比具有低电压电子输送材料的器件更低的 OLED 器件。一些情况下,所述层中包含基于功函数小于 4.2eV 的金属的金属材料。共同转让的 US2005233166、US20070092756 和 US20070207347 也描述了碱金属或碱土金属的盐或络合物 (不包括配体为羟喹啉基 (quinolate) 的络合物) 在电子输送层中的应用。

[0014] Seo 等在 US2002/0086180 中公开了下述 OLED 器件,所述器件具有 Bphen 和 Alq 的混合物作为与阴极相邻的层中的电子注入材料。

[0015] Kido 等在 US 6,013,384 中公开了具有掺杂有碱金属的有机电子注入层的 OLED 器件。

[0016] W02006/070913、US7,161,291、US 6,639,357、US2007/0222379、EP1227528、US2007/0216292 和 W02001/067825 都公开了可含有掺杂有锂金属的 Alq 和 Bphen 的组合的电子注入层。

[0017] 然而,就与低驱动电压相结合的高亮度而言,这些器件尚不具有全部的期望 EL 特性。因此,尽管取得了这些进展,但仍存在着对降低 OLED 器件的驱动电压同时保持良好亮度的需求。此外,这些器件就保持高 T_{90} 或 T_{95} 使用寿命而言,不具有所有期望的 EL 特性。

发明内容

[0018] 本发明提供一种 OLED 器件,所述器件依次包含阴极、发光层和阳极,和

[0019] (i) 位于所述阴极与所述发光层之间且厚度小于 15nm 的第一层,所述第一层含有 (a) 超过 50 体积%的碱金属或碱土金属的有机盐或络合物和 (b) 碳环型稠环芳香族化合物;以及

[0020] (ii) 位于所述第一层与所述阴极之间的第二层,所述第二层含有共沉积的菲咯啉衍生物、金属类羟基喹啉络合物和碱金属或碱土金属。

[0021] 本发明的器件提供了 T_{95} 稳定性、驱动电压和亮度之间改善的平衡。

附图说明

[0022] 图 1 显示了本发明的器件的一个实施方式的截面示意图。

具体实施方式

[0023] 对于诸如手机、数码相机、电视和个人电脑及便携式电脑用显示器等许多应用, OLED 显示器都需要具有低能耗和高使用寿命。OLED 显示器的使用寿命或稳定性因应用类型而异。使用寿命或稳定性的一种衡量标准是半寿命 (T_{50}),其被定义为降至显示器初始亮度水平的一半所消耗的时间。OLED 器件的典型说明书要求在正常运行条件下 $T_{50} > 10,000$ 小时~20,000 小时。但是,还存在用以描述较短使用寿命中器件性能的其它衡量标准,即 T_{90} 值或 T_{95} 值,它们被定义为,亮度水平降至相对于初始亮度的 90%或 95%的水平所消耗的时间。当固定的测试图案或图像不变且连续地在屏幕上显示时, T_{90} 和 T_{95} 使用寿命对于 OLED 显示器特别重要。OLED 显示出随着老化的非线性亮度降低,并且,连续工作的像素将显示“预烧 (burn-in)”效应。随着时间的推移,与发光时间较短的紧邻的像素相比,连续发光以显示标识或固定图像的像素将具有低得多的亮度。因此,连续工作的像素将显示不同于周围像素和屏幕其它部分中的像素的对比度。与例如 LCD 等其它类型的显示技术相比,这种预烧效应对于 OLED 而言问题更为严重。不同于 OLED 显示器, LCD 显示器需要均匀的背光。为降低或消除此预烧效应,要求 OLED 器件应具有高 T_{90} 或 T_{95} 使用寿命。

[0024] 公认的是,诸如短期 T_{90} 或 T_{95} 使用寿命、较长期使用寿命 (如 T_{50} 或 T_{60})、工作驱动电压和发光效率等器件性能参数是相互依赖的。通常,这些参数中有一个或多个得到改善,则伴以其它参数中有一个或多个的性能降低。根据最终的器件或显示器的要求,经常不得不在不同的器件性能参数之间达成平衡。在一些应用中,消除“预烧”对于良好的显示器观看性能至关重要,但会受到延长 T_{90} 或 T_{95} 使用寿命的妨碍。如果器件参数是相互依赖的,则理想的是,为延长短期使用寿命稳定性而对器件进行的改变对于其它参数具有最小影响。例如,可以以提高驱动电压和降低效率为代价来获得工作稳定性的改善。不过,对于一些应用,理想的是,接受低于最大程度的稳定性改善低以减小电压和效率的损失,甚至使它们得到改善。

[0025] 本发明的所有方面中的所述 OLED 器件都依次包含阴极、发光层和阳极。如本文所用, 当一个层与另一个层并置且共有公共边界时, 这两个层是“相邻的”。

[0026] 本发明中, OLED 器件具有位于阴极和发光层之间的作为电子输送层的第一层。第一层优选位于与发光层相邻的位置。

[0027] 第一层含有至少一种碱金属或碱土金属的盐或络合物, 它们占该层中存在的所有材料的超过 50 体积%。本发明的特别优选的络合物为 Liq 或其衍生物中的一种。Liq 是可提供羟基喹啉锂络合物的 Li^+ 与 8- 羟基喹啉基的络合物, 其也称为 8- 羟基喹啉锂, 但常称为 Liq。Liq 可以作为单一物种存在, 也可以以诸如 Li_6q_6 和 Li_nq_n 等其它形式存在, 其中 n 为整数, 并且 q 为 8- 羟基喹啉基母配体或其它 8- 羟基喹啉衍生物。

[0028] 在一个实施方式中, 所述金属络合物由式 (1) 表示:

[0029] $(\text{M})_m(\text{Q})_n$ (1)

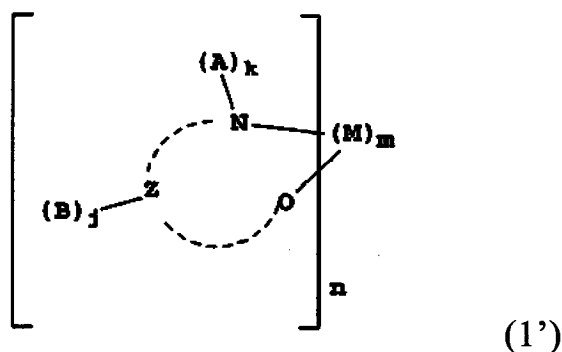
[0030] 式 (1) 中, M 表示碱金属离子或碱土金属离子。在一个适当的实施方式中, M 为如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 和 Rb^+ 等 IA 族金属离子。在一个理想的实施方式中, M 表示 Li^+ 。

[0031] 式 (1) 中, 各 Q 为独立选择的配体。理想的是, 各 Q 的净电荷为 -1。在一个适当的实施方式中, Q 为双齿配体。例如, Q 可以表示 8- 羟基喹啉基团。

[0032] 式 (1) 中, n 表示通常为 1 ~ 6 的整数。由此, 所述有机金属络合物可以形成二聚体、三聚体、四聚体、五聚体和六聚体等。但是, 所述有机金属络合物也可以形成一维链式结构, 在此情形下 n 大于 6。无论何时, m 和 n 都被选择为使得式 (1) 的络合物上的净电荷为零。

[0033] 在另一个理想的实施方式中, 所述金属络合物由式 (1') 表示:

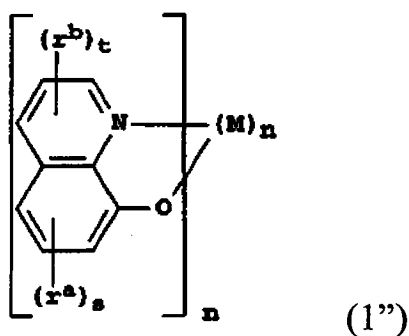
[0034]



[0035] 式 (1') 中, Z 和虚弧线表示与 M 完成五元环或六元环所需的 2 个或 3 个原子和键。各 A 表示 H 或取代基, 并且各 B 表示 Z 原子上的独立选择的取代基, 条件是两个或多于两个取代基可以结合以形成稠环或稠环体系。式 (1') 中, j 为 0 ~ 3, 并且 k 为 1 或 2。此外, M 表示碱金属或碱土金属离子, 并且 m 和 n 是选择来为所述络合物提供电中性 (neutral charge) 的独立选择的整数。

[0036] 在本发明的另一个理想的实施方式中, 所述金属络合物由式 (1'') 表示:

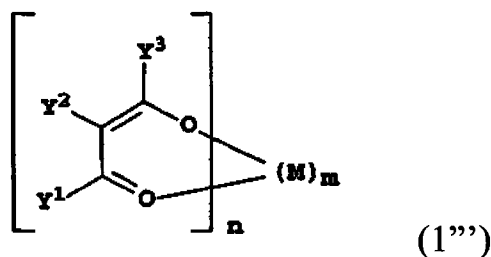
[0037]



[0038] 式(1'')中, M表示如前所述的碱金属或碱土金属。在一个理想的实施方式中, M表示 Li^+ 。各 r^a 和 r^b 表示独立选择的取代基, 条件是两个取代基可以结合以形成稠环基团。所述取代基的实例包括甲基、苯基、氟取代基和通过使两个取代基结合而形成的稠苯环基。式(1'')中, t 为1~3, s 为1~3, 并且 n 为1~6的整数。

[0039] 式(1''')表示其中络合物的配体为乙酰丙酮酸盐或其衍生物的本发明的一个实施方式。

[0040]



[0041] 式(1''')中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 独立地表示取代基, 条件是任何 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 可以组合以形成环或稠环体系。M为碱金属离子或碱土金属离子, 并且 m 和 n 表示选择来为所述络合物提供电中性的整数。在式(1''')的一个理想的实施方式中, M表示 Li^+ 。若取代基为氢并且M表示 Li^+ , 则式(1''')表示乙酰丙酮酸锂。除氢之外, 其它取代基的实例包括碳环基、杂环基、如甲基等烷基、如苯基或萘基等芳基。通过使两个取代基结合可以形成稠环基团。

[0042] 出于本发明的不同方面的目的, 术语络合物、有机络合物和环金属化络合物描述的是碱金属离子或碱土金属离子与有机分子通过配位键或配价键的络合。起配体作用的分子在性质上可以是单齿、二齿、三齿或多齿的, 它们指明了配体中潜在的配位原子数。应该理解, 围绕金属离子的配体数应能充分赋予络合物电中性。另外, 应该理解, 络合物可以以不同晶型存在, 其中, 可以存在多于一种的不同形式的金属离子, 并且为赋予电中性而具有充足的配体。

[0043] 配位键或配价键的定义可见于Grant & Hackh's Chemical Dictionary中的第91页和第153页。实质上, 配位键或配价键在富电子原子(例如, O或N)提供给缺电子原子(例如, Al或B)一对电子时形成。一个此类实例见于三(8-羟基喹啉)铝(III)(也称为Alq)中, 其中, 喹啉部分上的氮将其孤对电子提供给铝原子从而形成被称为络合物的杂环或环金属化环, 由此提供了总共具有3个稠环的Alq。同样的情况也适用于Liq。

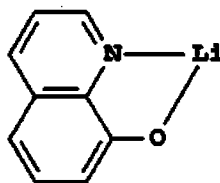
[0044] 在此处和整个本申请中使用的术语碳环型和杂环型的环或基团一般如Grant & Hackh's Chemical Dictionary(第五版, McGraw-Hill BookCompany)中所定义。碳环型环为仅含碳原子的任何芳香环或非芳香环体系, 杂环型环为既含有碳原子也含非碳原子的任何芳香环或非芳香环体系, 所述非碳原子例如为氮(N)、氧(O)、硫(S)、磷(P)、硅(Si)、镓

(Ga)、硼 (B)、铍 (Be)、铟 (In)、铝 (Al) 和其它见于元素周期表中的可用于形成环体系的元素。此外,出于本发明的这些方面的目的,杂环型环的定义中还包括包含配位键或配价键的那些环。

[0045] 在第一层中,可以有超过一种盐或络合物或者盐和络合物的混合物存在于该层中。所述盐可以是任何的碱金属或碱土金属的有机或无机盐或者氧化物,其可被还原为作为器件中的游离实体或者瞬态物质 (transientspecies) 的游离金属。适当的络合物或盐的实例包括但不限于碱金属卤化物和碱土金属卤化物 (包括氟化钠 (NaF)、氟化铯 (CsF)、氟化钙 (CaF₂))、苯甲酸锂、苯甲酸钾和甲酸锂。实例 MC-1 ~ MC-30 是可用于本发明的盐或络合物的其它实例。

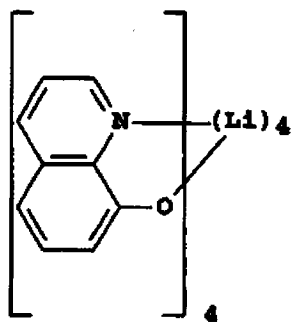
[0046]

MC-1 (Liq)

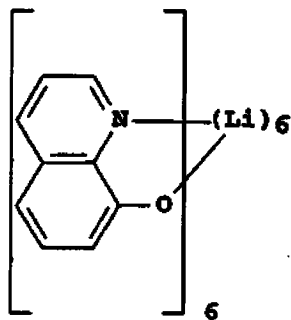


[0047]

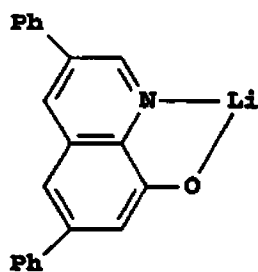
MC-2



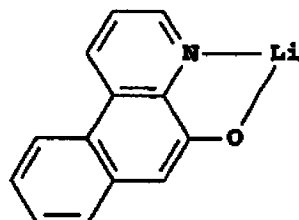
MC-3



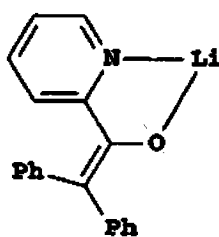
MC-4



MC-5

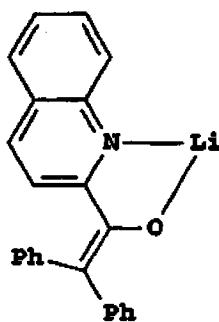


MC-6

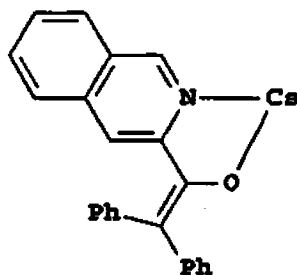


[0048]

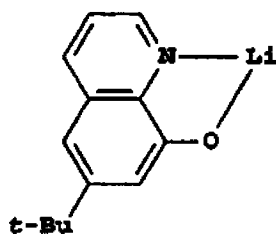
MC-7



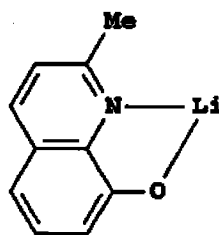
MC-8



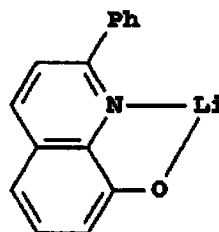
MC-9



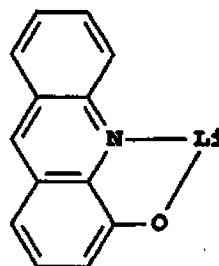
MC-10



MC-11

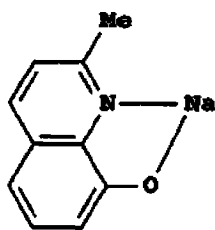


MC-12

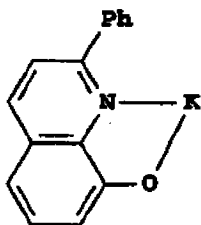


[0049]

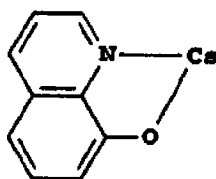
MC-13



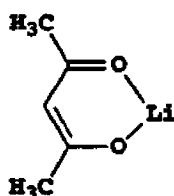
MC-14



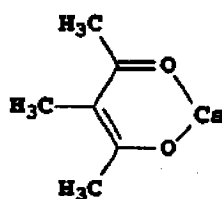
MC-15



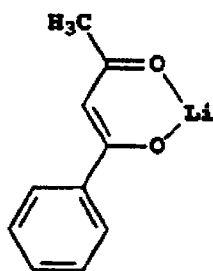
MC-16



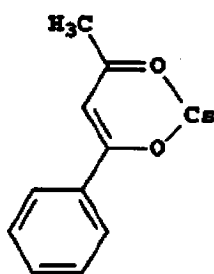
MC-17



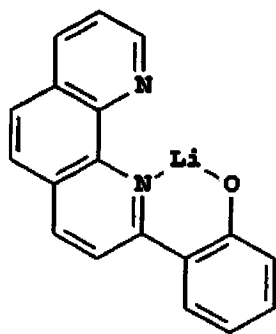
MC-18



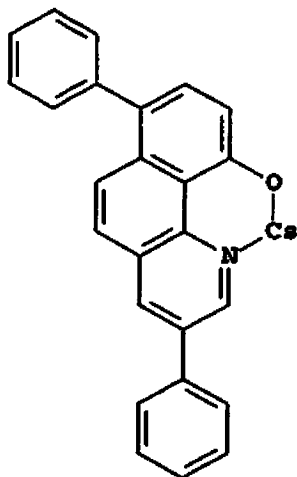
MC-19



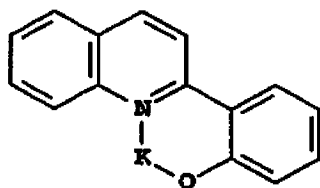
[0050]



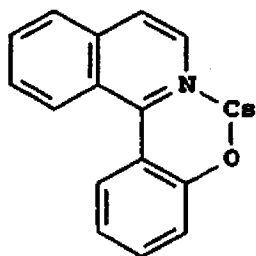
MC-20



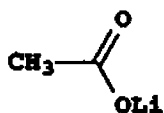
MC-21



MC-22



MC-23



MC-24

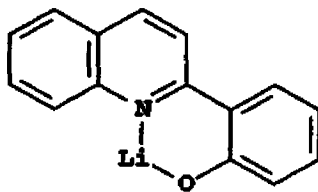
[0051] MC-25 Li_2O

[0052] MC-26 LiF

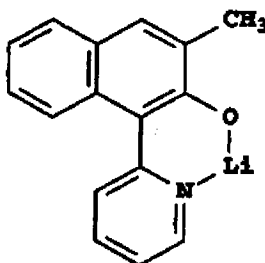
[0053] MC-27 CsF

[0054]

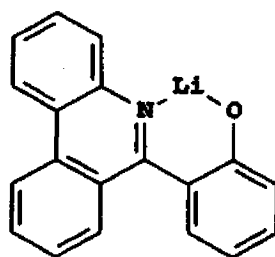
MC-28



MC-29



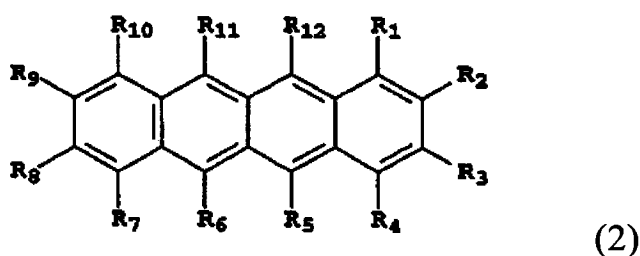
MC-30



[0055] 第一层还含有碳环型稠环芳香族化合物。该化合物应以少于该层中存在的所有材料的 50 体积%存在。在一个理想的实施方式中,碳环型化合物为并四苯,例如红荧烯。

[0056] 适当的是,碳环型稠环芳香族化合物可以由式 (2) 表示:

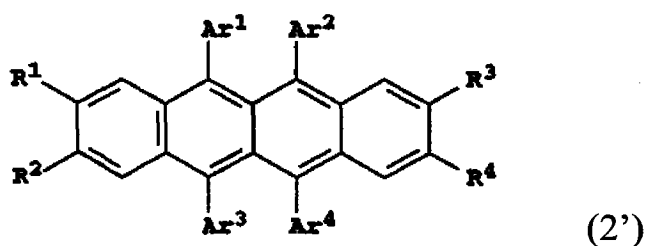
[0057]



[0058] 式 (2) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 被独立选择为氢或取代基, 条件是什么所指定的取代基可以结合而形成其它稠环。在一个理想的实施方式中, R_1 、 R_4 、 R_7 和 R_{10} 表示氢, 并且 R_5 、 R_6 、 R_{11} 和 R_{12} 表示独立选择的芳环基。

[0059] 在另一实施方式中,碳环型稠环芳香族化合物可以由式 (2') 表示:

[0060]



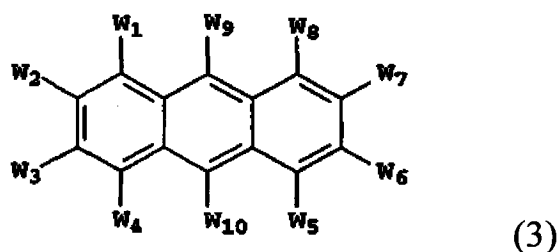
[0061] 式 (2') 中, $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示独立选择的芳基, 例如苯基、甲基苯基、萘基、4-联苯基或 4-叔丁基苯基。在一个适当的实施方式中, Ar^1 和 Ar^4 表示相同的基团, 并且 Ar^1 和 Ar^4 、 Ar^2

和 Ar^3 独立地各表示相同的基团。

[0062] $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 独立地表示氢或诸如甲基、叔丁基或氟基等取代基。在一个实施方式中， R^1 和 R^4 不是氢并表示相同的基团。

[0063] 在另一个实施方式中，碳环型化合物为蒽。特别有用的蒽化合物为式 (3) 所示的那些化合物：

[0064]



[0065] 式 (3) 中， $\text{W}_1 \sim \text{W}_{10}$ 独立地表示氢或独立选择的取代基，条件是两个相邻取代基可以结合而形成环。在本发明的一个实施方式中， $\text{W}_1 \sim \text{W}_{10}$ 独立地选自氢、烷基、芳香族碳环基和芳香族杂环基。在本发明的另一个实施方式中， W_9 和 W_{10} 中至少有一个表示独立选择的芳香族碳环基和芳香族杂环基。在本发明的又一个实施方式中， W_9 和 W_{10} 独立地选自苯基、萘基和联苯基。例如， W_9 和 W_{10} 可以表示诸如 1-萘基、2-萘基、4-联苯基、2-联苯基和 3-联苯基等基团。在一个理想的实施方式中， W_9 和 W_{10} 中至少有一个表示选自蒽基（衍生自蒽）的碳环基。特别有用的蒽衍生的基团为 9-蒽基。在本发明的另一个方面中， $\text{W}_1 \sim \text{W}_8$ 表示氢或烷基。在本发明的特别有用的实施方式中，当 W_9 和 W_{10} 为芳香族碳环基时， W_7 和 W_3 独立地选自氢、烷基和苯基。

[0066] 适当的萘并萘型的碳环型稠环芳香族化合物可以通过本领域公知的方法制备。这些方法包括：通过将炔丙醇与能够形成离去基团的试剂反应而形成萘并萘型材料，然后在存在溶剂、不存在氧化剂且不存在有机碱时加热，以形成萘并萘。参见于 2004 年 7 月 27 日递交的共同转让的美国第 10/899,821 号和第 10/899,825 号。

[0067] 为提供高 T_{90} 和 T_{95} 稳定性，本发明的第一层应含有高体积%的碱金属或碱土金属的盐或络合物。该层应该含有超过 50 体积%的盐或络合物，但优选含有更高的量。更理想的是，盐的体积%可以为 70 体积%以上，最优选为 90 体积%以上。适当的是，碳环型稠环芳香族化合物的存在量低于 50 体积%，更优选低于 30 体积%，或者最优选低于 10 体积%。所述第一层中也可以存在其它材料。所有体积%都是相对于该层中所存在的所有材料的总量而言的。

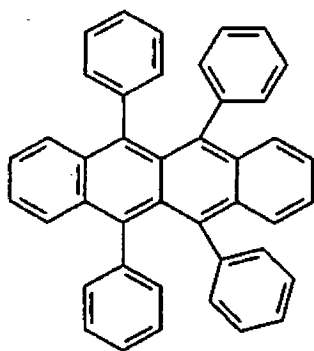
[0068] 另外，第一层的厚度对于提供高 T_{90} 和 T_{95} 稳定性十分重要。理想的是，第一层的厚度应该不超过 15nm，优选为 10nm 以下。

[0069] 第一层应为不发光层，即，其应该提供低于 25% 的总器件发射。理想的是，其应该基本不发光。

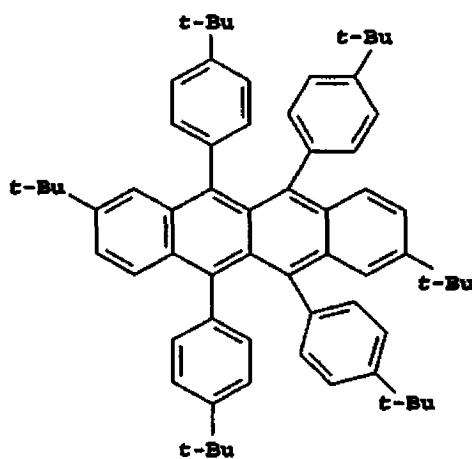
[0070] 可用于本发明的碳环型芳香族稠环化合物如下：

[0071]

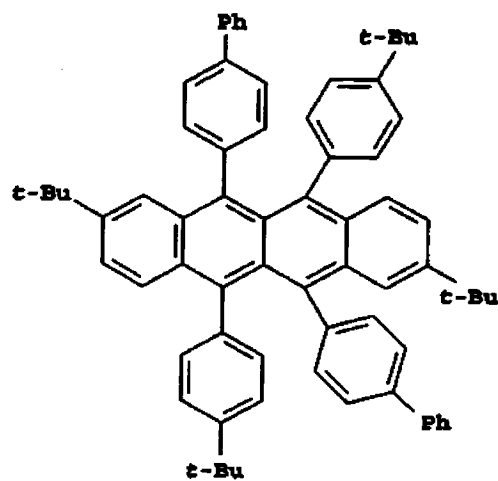
CETL1



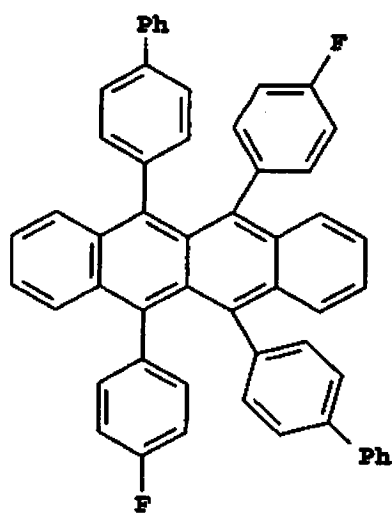
CETL2



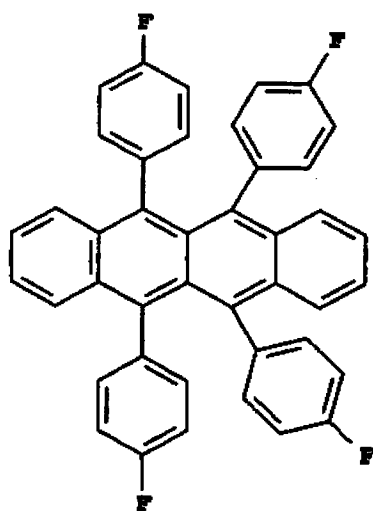
[0072]



CETL3

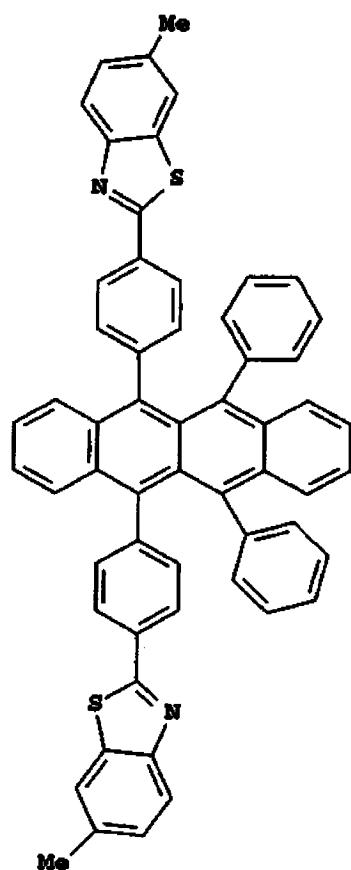


CETL4

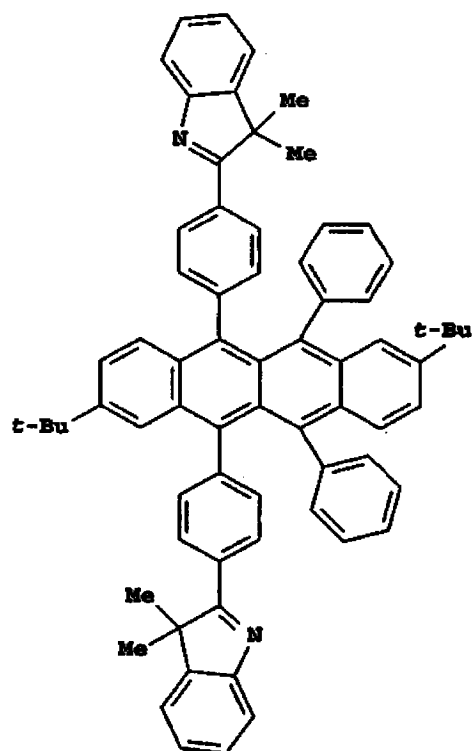


CETL5

[0073]



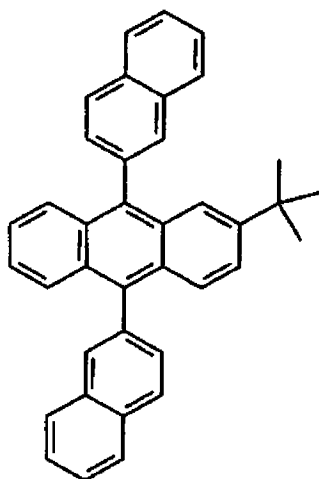
CETL6



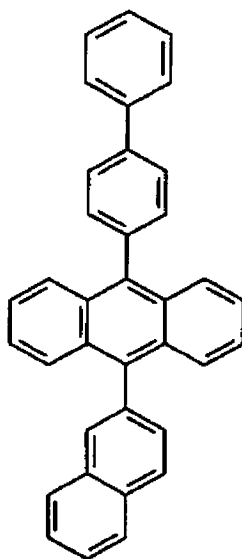
CETL7

[0074]

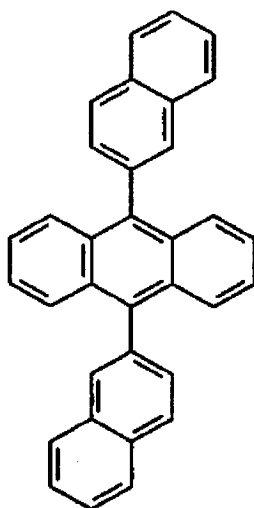
CETL8



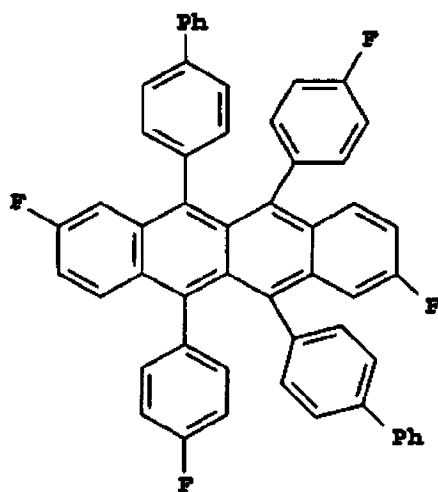
CETL9



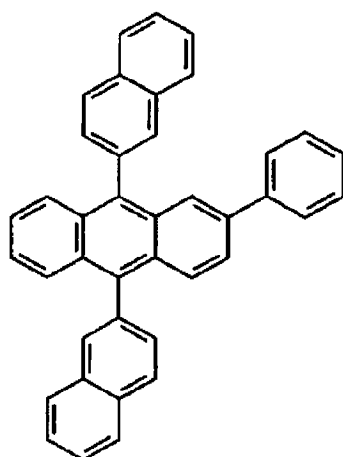
CETL10



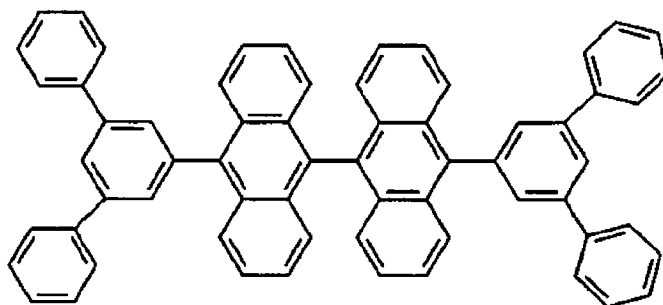
[0075]



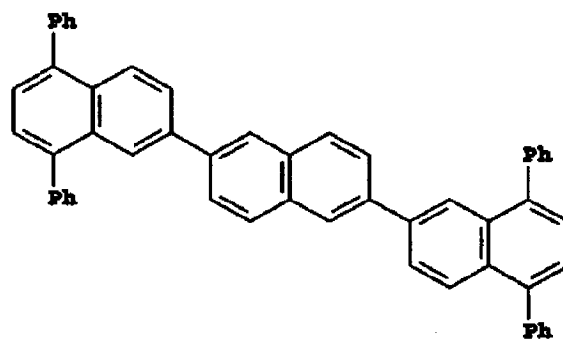
CETL11



CETL12



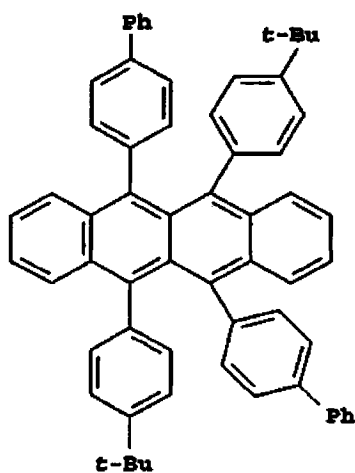
CETL13



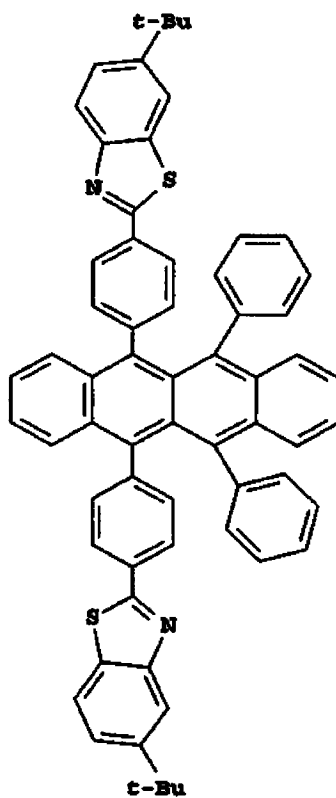
CETL14

[0076]

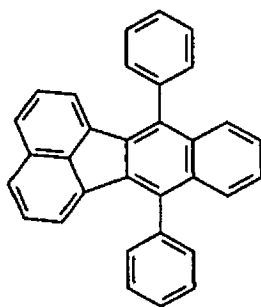
CETL15



CETL16

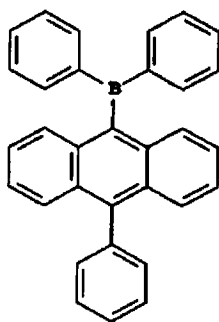


CETL17

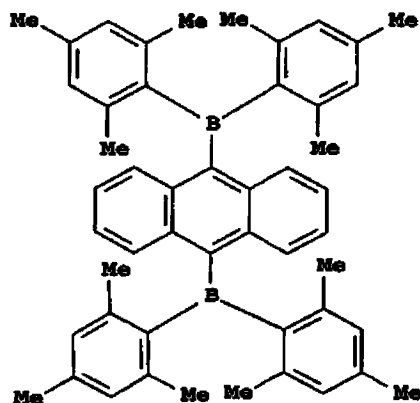


[0077]

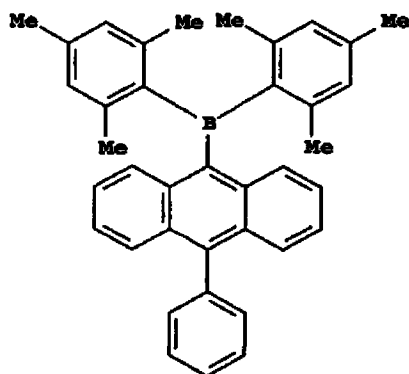
CETL18



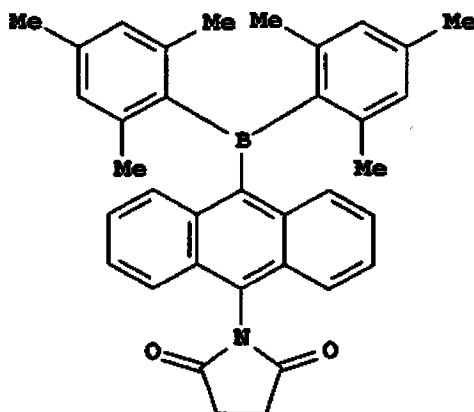
CETL19



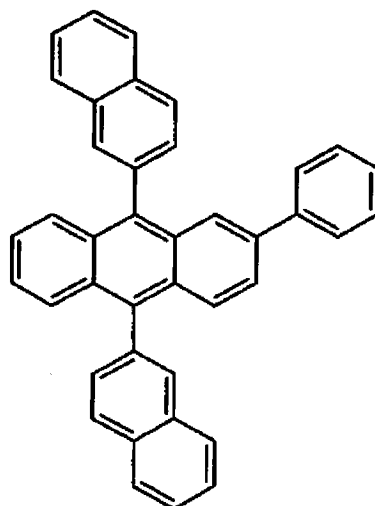
CETL20



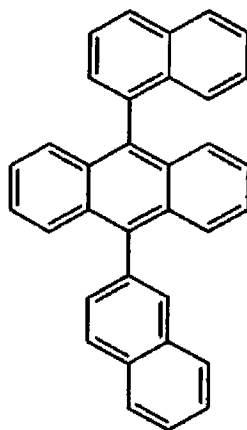
CETL21



[0078]



CETL22



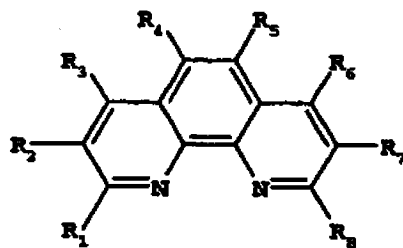
CETL23

[0079] 本发明中,存在位于作为电子输送层的第一层与阴极之间的作为电子注入层的第二层。优选的是,第二层与第一层或阴极直接接触,或者最优选的是其位于第一层与阴极之间并与两者直接接触。

[0080] 第二层含有共沉积的菲咯啉衍生物、金属类羟基喹啉化合物和碱金属或碱土金属。菲咯啉的体积%可以为 0.5%~99.5%,但优选为 40%~60%。金属类羟基喹啉化合物的体积%可以为 0.5%~99.5%,但优选为 40%~60%。碱金属或碱土金属的体积%可以为 0.1%~10%,但优选为 0.5%~5%,最优选为 1%~3%。

[0081] 用于本申请的具有适当的取代基的菲咯啉由式 (R) 表示:

[0082]

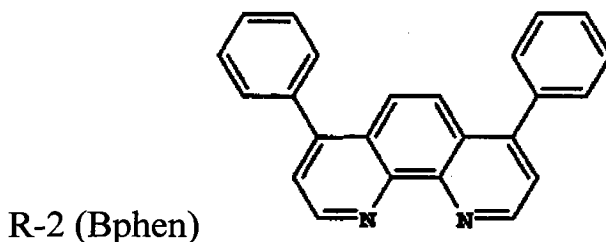
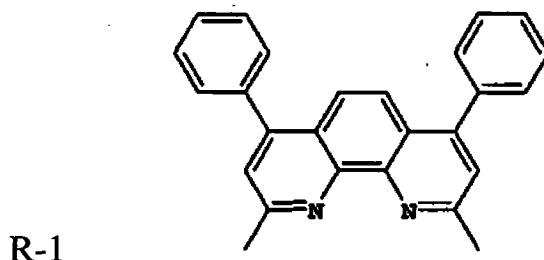


(R)

[0083] 式 (R) 中, $R_1 \sim R_8$ 独立地为氢、烷基、芳基或具有取代基的芳基,并且 $R_1 \sim R_8$ 中至少有一个为芳基或具有取代基的芳基。

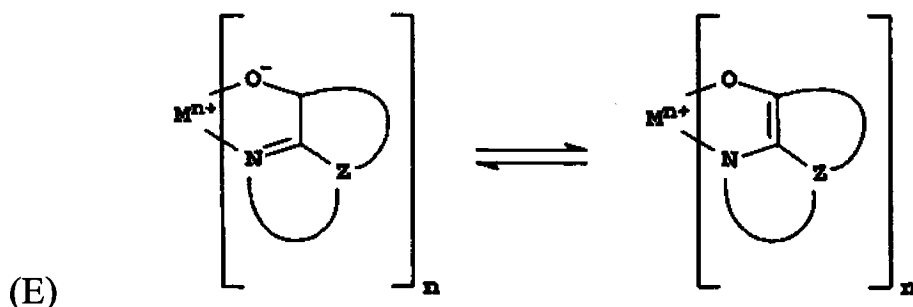
[0084] 可用在 EIL 中的菲咯啉的具体实例为 2,9-二甲基-4,7-二苯基菲咯啉 (BCP) (参见式 R-1) 和 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (Bphen) (参见式 R-2)。

[0085]



[0086] 用于第二层的适当的金属类羟基喹啉化合物 (也称作金属螯合的类羟基喹啉化合物) 为如式 E 所示的 8-羟基喹啉的金属络合物及类似衍生物:

[0087]



[0088] 其中

[0089] M 表示选自元素周期表的 2b、3a、3b、4a、4b、5b、6b、7b 和 8 族中的金属 (不包括稀土金属);

[0090] n 是 1 ~ 4 的整数;并且

[0091] Z 在每次出现时独立地表示完成具有至少两个稠合芳香环的核的原子。

[0092] Z 完成含有至少两个稠合芳香环的杂环核,所述芳香环中至少有一个是唑环或吡啶环。必要时,可以将其它环 (包括脂肪族环和芳香环) 与这两个必需环稠合。为避免增加分子体积而不改善功能,环原子的数量通常保持为 18 以下。

[0093] 元素周期表的 1b、2b、3a、3b、4a、4b、5b、6b、7b 和 8 族如 CRC Handbook of Chemistry and Physics (第 54 版, CRC Press, 俄亥俄州克利夫兰) 中所列。以下是适当的金属: 2b 族为 Zn、Cd 或 Hg; 3a 族为 Al、Ga、In 或 Tl; 3b 族为 Sc、Y、La 或 Ac; 4a 族为 Ge、Sn 或 Pb; 4b 族为 Ti、Zr 或 Hf; 5b 族为 V、Nb 或 Ta; 6b 族为 Cr、Mo 或 W; 7b 族为 Mn、Tc 或 Re; 并且 8 族为 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 或 Pt。其中,最适合的是金属为如铝或镓等三价金属或者如锌或镉等二价金属。优选的是,金属类羟基喹啉络合物为铝、镓或镉络合物。

[0094] 由上可以明显看出,式 (E) 的金属类羟基喹啉络合物中的金属不能是如锂、钠或钾等碱金属离子或者如镁或钙等碱土金属离子。电子注入层中存在的金属类羟基喹啉不同

于且不能是如式(1')所示的化合物。

[0095] 有用的整合的类羟基喹啉化合物的实例如下：

[0096] CO-1：三羟基喹啉铝(Aluminum trisoxine)[别名：三(8-羟基喹啉)铝(III)或Alq]

[0097] CO-3：二[苯并{f}-8-羟基喹啉]锌(II)

[0098] CO-4：二(2-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)-□-氧代二(2-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)

[0099] CO-5：三羟基喹啉铟[别名：三(8-羟基喹啉)铟]

[0100] CO-6：三(5-甲基羟基喹啉)铝[别名：三(5-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)]

[0101] CO-8：羟基喹啉镓[别名：三(8-羟基喹啉)镓(III)]

[0102] CO-9：羟基喹啉锆[别名：四(8-羟基喹啉)锆(IV)]

[0103] 优选的用于第二层的与菲咯啉和金属类羟基喹啉络合物结合的金属为锂、钠或铯。最优选的金属为锂。

[0104] 另外，第二层的厚度对于提供高效率非常重要。理想的是，第二层的厚度应为至少10nm但小于50nm，或者优选为20nm~40nm。第二层应为不发光层，即，其应该提供低于25%的总器件发射。理想的是，其应该基本不发光。

[0105] 在本发明的所有所述方面中，应该理解，本发明的多层组合适用于通过荧光和磷光发光的OLED器件。换言之，OLED器件可以是三线态性的，也可以是单线态性的。无论对于荧光器件还是磷光器件，本发明的优点都能实现。

[0106] 除非另有具体说明，否则术语“具有取代基的”或“取代基”的使用是指除氢外的任何基团或原子。另外，使用术语“基团”时，其意味着当取代基含有可取代的氢时，其意在不仅包括取代基的未取代形式，还包括其进一步取代有一个或多个本文所述的任何取代基的形式，只要所述取代基不破坏器件应用所需的性质即可。适当的是，取代基可以是卤素，或者可以通过碳、硅、氧、氮、磷、硫、硒或硼原子连接于分子的其余部分。取代基可以是例如：卤素，如氯、溴或氟；硝基；羟基；氰基；羧基；或可被进一步取代的基团，如烷基、包括直链烷基、支链烷基或环烷基，如甲基、三氟甲基、乙基、叔丁基、3-(2,4-二叔戊基苯氧基)丙基和十四烷基；烯基，如乙烯基、2-丁烯基；烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、2-甲氧基乙氧基、仲丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、十四烷氧基、2-(2,4-二叔戊基苯氧基)乙氧基和2-十二烷氧基乙氧基；芳基，如苯基、4-叔丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基；芳氧基，如苯氧基、2-甲基苯氧基、 α -或 β -萘氧基和4-甲苯氧基；碳酰氨基，如乙酰氨基、苯甲酰氨基、丁酰氨基、十四碳酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)丁酰氨基、 α -(3-十五烷基苯氧基)己酰氨基、 α -(4-羟基-3-叔丁基苯氧基)十四碳酰氨基、2-氧代吡咯烷-1-基、2-氧代-5-十四烷基吡咯烷-1-基、N-甲基十四碳酰氨基、N-琥珀酰亚氨基、N-邻苯二甲酰亚氨基、2,5-二氧-1-噁唑烷基、3-十二烷基-2,5-二氧-1-咪唑基和N-乙酰基-N-十二烷基氨基、乙氧基羰基氨基、苯氧基羰基氨基、苄氧基羰基氨基、十六烷氧基羰基氨基、2,4-二叔丁基苯氧基羰基氨基、苯基羰基氨基、2,5-(二叔戊基苯基)羰基氨基、对十二烷基苯基羰基氨基、对甲苯基羰基氨基、N-甲基脒基、N,N-二甲基脒基、N-甲基-N-十二烷基脒基、N-十六烷基脒基、N,N-二(十八烷基)脒基、N,N-二辛基-N'-乙基脒基、N-苯基脒基、N,N-二苯基脒基、N-苯基-N-对甲

苯脲基、N-(间十六烷基苯基)脲基、N,N-(2,5-二-叔戊基苯基)-N'-乙基脲基和叔丁基碳酰氨基;磺酰氨基,如甲基磺酰氨基、苯磺酰氨基、对甲苯磺酰氨基、对十二烷基苯磺酰氨基、N-甲基十四烷基磺酰氨基、N,N-二丙基氨磺酰氨基和十六烷基磺酰氨基;氨磺酰基,如N-甲基氨磺酰基、N-乙基氨磺酰基、N,N-二丙基氨磺酰基、N-十六烷基氨磺酰基、N,N-二甲基氨磺酰基、N-[3-(十二烷氧基)丙基]氨磺酰基、N-[4-(2,4-二叔戊基苯氧基)丁基]氨磺酰基、N-甲基-N-十四烷基氨磺酰基和N-十二烷基氨磺酰基;氨基甲酰基,如N-甲基氨基甲酰基、N,N-二丁基氨基甲酰基、N-十八烷基氨基甲酰基、N-[4-(2,4-二叔戊基苯氧基)丁基]氨基甲酰基、N-甲基-N-十四烷基氨基甲酰基和N,N-二辛基氨基甲酰基;酰基,如乙酰基、(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰基、苯氧基羰基、对十二烷氧基苯氧基羰基甲氧基羰基、丁氧基羰基、十四烷氧基羰基、乙氧基羰基、苄氧基羰基、3-十五烷氧基羰基和十二烷氧基羰基;磺酰基,如甲氧基磺酰基、辛氧基磺酰基、十四烷氧基磺酰基、2-乙基己氧基磺酰基、苯氧基磺酰基、2,4-二叔戊基苯氧基磺酰基、甲基磺酰基、辛基磺酰基、2-乙基己基磺酰基、十二烷基磺酰基、十六烷基磺酰基、苯磺酰基、4-壬基苯基磺酰基和对甲苯磺酰基;磺酰氧基,如十二烷基磺酰氧基和十六烷基磺酰氧基;亚硫酰基,如甲基亚硫酰基、辛基亚硫酰基、2-乙基己基亚硫酰基、十二烷基亚硫酰基、十六烷基亚硫酰基、苯基亚硫酰基、4-壬基苯基亚硫酰基和对甲苯亚硫酰基;硫基,如乙硫基、辛硫基、苄硫基、十四烷基硫基、2-(2,4-二叔戊基苯氧基)乙硫基、苯硫基、2-丁氧基-5-叔辛基苯硫基和对甲苯硫基;酰氧基,如乙酰氧基、苯甲酰氧基、十八烷酰氧基、对十二烷酰氨基苯甲酰氧基、N-苯基氨基甲酰氧基、N-乙基氨基甲酰氧基和环己基羰基氧基;氨基,如苯基苯氨基、2-氯苯氨基、二乙氨基、十二烷基氨基;亚氨基,如1-(N-苯基酰亚氨基)乙基、N-琥珀酰亚氨基或3-苄基乙内酰脲基;磷酸酯基,如磷酸二甲酯基和磷酸乙基丁基酯基;亚磷酸酯基,如亚磷酸二乙酯基和亚磷酸二己酯基;杂环基,杂环氧基或杂环硫基,其均可具有取代基,并含有由碳原子和至少一个选自氧、氮、硫、磷或硼组成的组中的杂原子构成的3~7元杂环型环,如2-呋喃基、2-噻吩基、2-苯并咪唑氧基或2-苯并噻唑基;季铵基,如三乙基铵基;季磷基,如三苯基磷基;和甲硅烷氧基,如三甲基甲硅烷氧基。

[0107] 如果需要,取代基自身可以由所述取代基团再取代一次或多次。本领域技术人员可以选择所使用的特定取代基以获得具体应用所需的性质,并且所述取代基可包括例如吸电子基团、供电子基团和空间位阻基团。除非另有说明,否则当分子具有两个或多个取代基时,取代基可以连接起来而形成诸如稠环等环。通常,上述基团及其取代基可包括具有至多48个碳原子的那些基团及其取代基,典型的是具有1~36个碳原子,并且通常少于24个碳原子,但取决于所选择的特定取代基也可以具有更多碳原子。

[0108] 一般器件的构造

[0109] 本发明可应用于使用小分子材料、低聚材料、聚合材料或其组合的许多EL器件配置中。这些EL器件配置包括从非常简单的包含单个阳极和阴极的结构到更为复杂的器件,例如,由形成像素的阳极和阴极的正交阵列构成的无源矩阵显示器,和其中每个像素由例如薄膜晶体管(TFT)独立控制的有源矩阵显示器。

[0110] 存在很多种可以成功实践本发明的有机层配置。OLED必不可少地需要阳极、阴极和位于所述阳极和阴极之间的有机发光层。如下文中更详细所述,还可以使用附加层。

[0111] 根据本发明且特别可用于小分子器件的典型结构如附图所示,并且由基板101、阳

极 103、空穴注入层 105、空穴输送层 107、发光层 109、电子输送层 111、电子注入层 112 和阴极 113 构成。下面将详细描述这些层。请注意,作为另外一种选择,基板 101 可以位于与阴极 113 相邻的位置,或者基板 101 可以实际上构成阳极 103 或阴极 113。方便起见,将阳极 103 与阴极 113 之间的有机层称为有机 EL 元件。此外,理想的是,有机层的总的合并厚度小于 500nm。如果器件包含磷光材料,则可以存在位于发光层与电子输送层之间的空穴阻挡层。

[0112] OLED 的阳极 103 和阴极 113 通过电导体 160 与电压 / 电流源 150 相连。在阳极 103 与阴极 113 之间施加电位以使阳极 103 比阴极 113 处于更为正的电位, OLED 由此而工作。空穴由阳极 103 注入有机 EL 元件中,而电子在阴极 113 注入有机 EL 元件中。当 OLED 以 AC 模式(在该模式中,在 AC 循环中的某些时段内偏压被反转并且无电流流动)工作时,有时能获得提高的器件稳定性。AC 驱动的 OLED 的一个实例如 US5,552,678 中所述。

[0113] 基板

[0114] 本发明的 OLED 器件通常设置在支持基板 101 上,其中阴极 113 或阳极 103 可以与基板接触。方便起见,将与基板 101 接触的电极称为底电极。通常,底电极为阳极 103,但是本发明不限于这种设置。根据期望发光方向,基板 101 可以为透光的,也可以为不透光的。对于透过基板 101 查看 EL 发射而言,理想的是具有透光性。在这些情况下,通常使用透明玻璃或塑料。基板 101 可以具有包括多层材料的复杂结构。对于其中 TFT 被设置在 OLED 层的下方的有源矩阵基板通常是如此。基板 101(至少在发射像素化区域的基板)仍然有必要由如玻璃或聚合物等高度透明的材料构成。对于透过顶电极查看 EL 发射的应用,底部支撑物的透射特性并不重要,因此基板可以是透光、吸光或反光的。用在这种情况下中的基板包括但不限于玻璃、塑料、如硅等半导体材料、陶瓷和电路板材料。同样地,基板 101 可以是包含多层材料的复杂结构,例如见于有源矩阵 TFT 设计中的结构。在这些器件配置中,需要提供透光的顶电极。

[0115] 阳极

[0116] 当透过阳极查看所需的电致发光(EL)时,阳极 103 应该对于所关注的发射是透明的,或者是基本上透明的。用于本发明中的常见透明阳极材料是氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)和氧化锡,但也可以使用其它金属氧化物,这些金属氧化物包括但不限于铝或铟掺杂的氧化锌、氧化镁铟和氧化镍钨。除这些氧化物外,还可以使用诸如氮化镓等金属氮化物、诸如硒化锌等金属硒化物和诸如硫化锌等金属硫化物作为阳极 103。对于仅通过阴极 113 查看 EL 发射的应用,阳极 103 的透射特性并不重要,因此可以使用透明、不透明或反射性的任何导电材料。用于本申请的导体实例包括但不限于金、铟、钼、钨和铂。无论透射与否,典型的阳极材料都具有大于或等于 4.1eV 的功函数。通过诸如蒸发、溅射、化学气相沉积或电化学法等任何适当方法而使所需的阳极材料共同沉积。使用公知的光刻方法可使阳极图案化。可选的是,可以在涂覆其它层之前将阳极抛光以减小表面粗糙度,从而使短路最小化或增强反射率。

[0117] 阴极

[0118] 当仅透过阳极 103 查看发光时,本发明中所使用的阴极 113 几乎可以由任何导电材料构成。理想的材料具有良好的成膜性,以确保与下方的有机层具有良好接触、促进低电压时的电子注入和具有良好的稳定性。可用的阴极材料通常含有低功函数金属($< 4.0\text{eV}$)

或金属合金。如美国专利第 4,885,221 号所述,一种有用的阴极材料由 Mg:Ag 合金构成,其中银的百分比为 1%~20%。另一类合适的阴极材料包含有包括阴极和与有机层(例如电子输送层(ETL))接触的薄电子注入层(EIL)的双层,所述阴极覆盖着更厚的导电金属层。此处,EIL 优选包含低功函数金属或金属盐,并且如果如此,则更厚的覆盖层(capping layer)无需具有低功函数。一种这样的阳极由 LiF 薄层和紧靠的更厚的 Al 层构成,如美国专利第 5,677,572 号中所述。掺杂有碱金属的 ETL 材料,例如 Li 掺杂的 Alq 是可用的 EIL 的另一实例。其它可用的阴极材料组包括但不限于美国专利第 5,059,861 号、第 5,059,862 号和第 6,140,763 号中所公开的材料组。

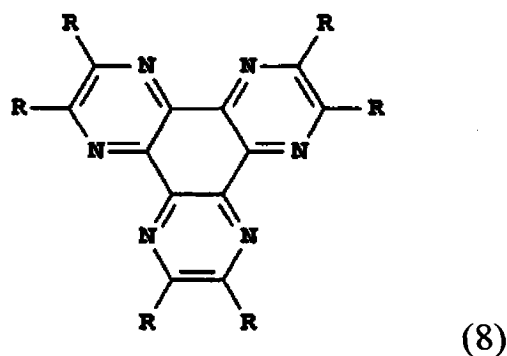
[0119] 当透过阴极查看发光时,阴极 113 必须透明或接近透明。对于此类应用而言,金属必须较薄或必须使用透明的导电性氧化物或这些材料的组合。US 4,885,211、US 5,247,190、JP 3,234,963、US 5,703,436、US 5,608,287、US 5,837,391、US 5,677,572、US 5,776,622、US 5,776,623、US 5,714,838、US 5,969,474、US 5,739,545、US 5,981,306、US 6,137,223、US 6,140,763、US 6,172,459、EP 1 076 368、US 6,278,236 和 US 6,284,3936 号中已经较详细地描述了光学透明阴极。阴极材料通常通过诸如蒸发、溅射或化学气相沉积等任何适当方法而沉积。必要时,可以通过许多公知的方法来实现图案化,所述方法包括但不限于经掩模沉积、如 US 5,276,380 和 EP 0 732 868 中所述的整体阴影掩模(integral shadowmasking)、激光烧蚀和选择性化学气相沉积。

[0120] 空穴注入层(HIL)

[0121] 根据本发明的该方面,器件可以包含本领域所公知的 HIL。空穴注入层 105 可以设置在阳极 103 与空穴输送层 107 之间。空穴注入层可以起到改善后续有机层的成膜性和促进将空穴注入至空穴输送层 107 中的作用。用在空穴注入层 105 中的适当的材料包括但不限于:如 US 4,720,432 中所述的卟啉化合物、如 US 6,208,075 中所述的等离子体沉积的氟碳聚合物和一些芳香胺,例如 MTDATA(4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯氨基]三苯胺)。据报道可用在有机 EL 器件中的替代性空穴注入材料如 EP 0 891 121 A1 和 EP 1 029 909 A1 中所述。本发明中通常使用空穴注入层,并且理想的是,其为等离子体沉积的氟碳聚合物。含有等离子体沉积的氟碳聚合物的空穴注入层的厚度可以为 0.2nm~15nm,适宜的是 0.3nm~15nm。

[0122] 在本发明的一个特定实施方式中,OLED 器件还包含含有如式(8)所示的化合物的 HIL。

[0123]



[0124] 式(8)中,R独立地表示氢或独立选择的取代基,至少有一个R表示哈密特σ对

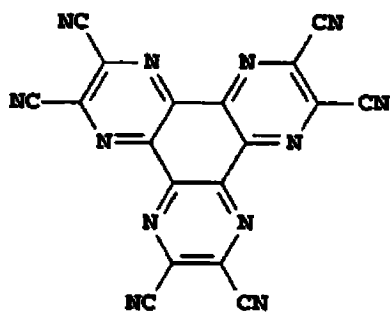
位值 (Hammett' s sigma para value) 至少为 0.3 的吸电子取代基。

[0125] 对于哈密特 σ 值的说明和各种取代基的值的列表可参见 C.Hansch, A.Leo, D.Hoekman ;Exploring QSAR :Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. American Chemical Society :Washington, DC 1995, 和 C.Hansch, A.Leo ;Exploring QSAR :Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology :American Chemical Society :Washington, DC 1995。

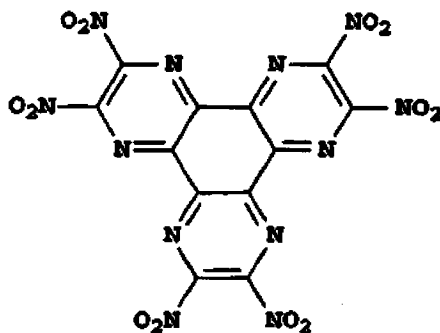
[0126] 用在 HIL 中的具体化合物如下：

[0127]

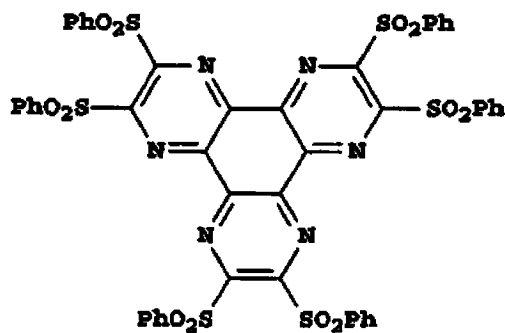
Dpq-1



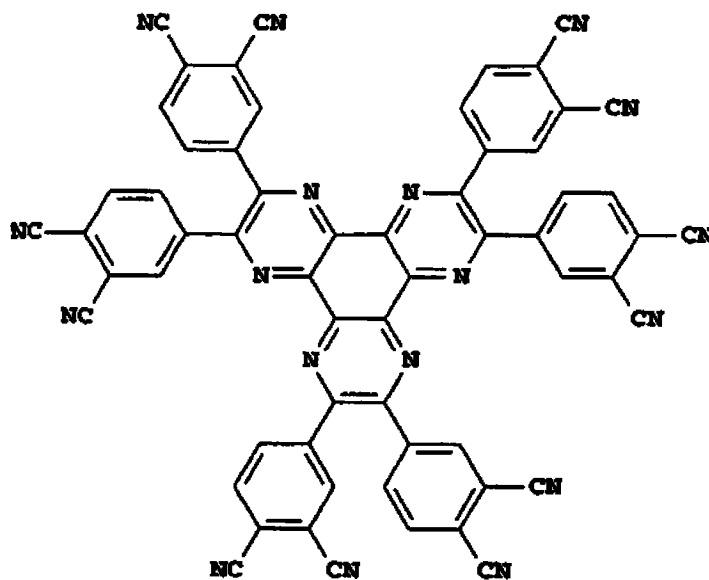
Dpq-2



Dpq-3



Dpq-4



[0128] 含有如 Dpq 的有机材料的 HIL 的厚度可以为 1nm ~ 100nm, 优选为 5nm ~ 20nm。

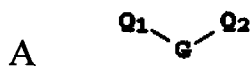
[0129] 空穴输送层 (HTL)

[0130] 在 OLED 器件中包含空穴输送层虽非总是必要的, 但通常都是有用的。有机 EL 器件的空穴输送层 107 含有至少一种空穴输送化合物, 例如芳香叔胺。芳香叔胺被认为是含有

至少一个仅与碳原子成键的三价氮原子的化合物,所述碳原子中至少有一个是芳香环的组成部分。一种形式的芳香叔胺可以是芳基胺,例如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或多聚芳基胺。示例性的单体三芳基胺如 Klupfel 等在 US 3,180,730 中所说明。在 US 3,567,450 和 US 3,658,520 中,Brantley 等公开了其它合适的三芳基胺,所述三芳基胺取代有一个或多于一个的乙烯基并且 / 或者包含至少一个含有活性氢的基团。

[0131] 更优选的一类芳香叔胺是 US 4,720,432 和 US 5,061,569 中所描述的包含至少两个芳香叔胺部分的那类芳香叔胺。这些化合物包括由结构式 (A) 表示的那些化合物。

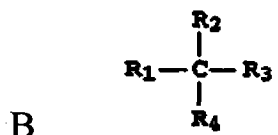
[0132]



[0133] 其中, Q_1 和 Q_2 是独立选择的芳香叔胺部分,并且 G 为诸如亚芳基、环亚烷基或亚烷基等碳碳键连接基团。在一个实施方式中, Q_1 和 Q_2 中至少有一个含有多环的稠环结构,例如萘。当 G 为芳基时,合适的是其为亚苯基、亚联苯基或萘部分。

[0134] 可用的一类满足结构式 (A) 并含有两个三芳基胺部分的三芳基胺如结构式 (B) 所示:

[0135]



[0136] 其中

[0137] R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、芳基或烷基,或者 R_1 和 R_2 共同表示完成环烷基的原子;并且

[0138] R_3 和 R_4 各自独立地表示芳基,所述芳基又取代有由结构式 (C) 所表示的二芳基取代的氨基:

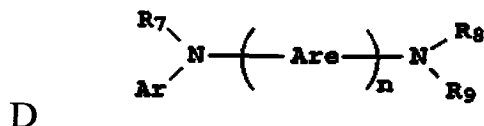
[0139]



[0140] 其中, R_5 和 R_6 是独立选择的芳基。在一个实施方式中, R_5 或 R_6 中至少有一个含有多环的稠环结构,例如萘。

[0141] 另一类芳香叔胺为四芳基二胺。理想的四芳基二胺包含两个通过亚芳基相连的例如式 (C) 所表示的二芳基氨基。可用的四芳基二胺包括由式 (D) 表示的那些化合物。

[0142]



[0143] 其中

[0144] 各 Are 是独立选择的亚芳基,例如亚苯基或萘部分,

[0145] n 是 1 ~ 4 的整数,并且

[0146] Ar、 R_7 、 R_8 和 R_9 是独立选择的芳基。

[0147] 在一个典型的实施方式中, Ar、 R_7 、 R_8 和 R_9 中至少有一个为多环的稠环结构,例如

萘。

[0148] 前述结构式 (A)、(B)、(C)、(D) 的各烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分均可再被取代。典型的取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基和诸如氟、氯和溴等卤素。各烷基和亚烷基部分通常含有约 1 ~ 6 个碳原子。环烷基部分可以含有 3 ~ 约 10 个碳原子,但是通常含有 5、6 或 7 个环碳原子,例如环戊基、环己基和环庚基环结构。芳基和亚芳基部分通常是苯基和亚苯基部分。

[0149] 空穴输送层可由单一叔胺化合物或此类化合物的混合物形成。具体而言,可以使用三芳基胺(例如,满足式 (B) 的三芳基胺)与四芳基二胺(例如,式 (D) 所示的四芳基二胺)的组合。可用的芳香叔胺的实例如下:

- [0150] 1,1-二(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷(TAPC)
- [0151] 1,1-二(4-二对甲苯基氨基苯基)-4-甲基环己烷
- [0152] 1,1-二(4-二对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷
- [0153] 1,1-二(4-二对甲苯基氨基苯基)-3-苯基丙烷(TAPPP)
- [0154] N,N,N',N'-四苯基-4,4''-二氨基-1,1':4',1'':4'',1'''-四联苯
- [0155] 二(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)苯基甲烷
- [0156] 1,4-二[2-[4-[N,N-二(对甲苯基)氨基]苯基]乙烯基]苯(BDTAPVB)
- [0157] N,N,N',N'-四对甲苯基-4,4'-二氨基联苯(TTB)
- [0158] N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯
- [0159] N,N,N',N'-四-1-萘基-4,4'-二氨基联苯
- [0160] N,N,N',N'-四-2-萘基-4,4'-二氨基联苯
- [0161] N-苯基咔唑
- [0162] 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)
- [0163] 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯(TNB)
- [0164] 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对三联苯
- [0165] 4,4'-二[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯
- [0166] 4,4'-二[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯
- [0167] 1,5-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘
- [0168] 4,4'-二[N-(9-蒽基)-N-苯基氨基]联苯
- [0169] 4,4'-二[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]对三联苯
- [0170] 4,4'-二[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯
- [0171] 4,4'-二[N-(8-荧蒽基)-N-苯基氨基]联苯
- [0172] 4,4'-二[N-(2-芘基)-N-苯基氨基]联苯
- [0173] 4,4'-二[N-(2-并四苯基)-N-苯基氨基]联苯
- [0174] 4,4'-二[N-(2-花基)-N-苯基氨基]联苯
- [0175] 4,4'-二[N-(1-晕苯基)-N-苯基氨基]联苯
- [0176] 2,6-二(二对甲苯基氨基)萘
- [0177] 2,6-二[二-(1-萘基)氨基]萘
- [0178] 2,6-二[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘
- [0179] N,N,N',N'-四(2-萘基)-4,4''-二氨基对三联苯

[0180] 4,4'-二[N-苯基-N-[4-(1-萘基)苯基]氨基]联苯

[0181] 2,6-二[N,N-二(2-萘基)氨基]苄

[0182] 4,4',4"-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯胺(MTDATA)

[0183] 4,4'-二[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]联苯(TPD)。

[0184] 另一类可用的空穴输送材料包括如 EP 1 009 041 中所描述的多环芳香化合物。可以使用具有多于 2 个氨基的叔芳胺,包括低聚材料。另外,也可以使用聚合的空穴输送材料,例如,聚(N-乙烯基吡唑)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺,以及如聚(3,4-亚乙基二氧代噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(也称作 PEDOT/PSS)等共聚物。空穴输送层还可以包含两种或多于两种具有不同组成的子层,各子层的组成如上所述。空穴输送层的厚度可以为 10nm ~ 约 500nm,并且合适的是 50nm ~ 300nm。

[0185] 发光层(LEL)

[0186] 如美国专利第 4,769,292 号和第 5,935,721 号中更加全面所述,有机 EL 元件的发光层(LEL)包含发光材料,其中由于电子-空穴对重组而产生电致发光。发光层可以由单一材料构成,但更常见的是由掺杂有一种或多种客体发光材料的主体材料构成,其中发光主要来自发光材料并且可以具有任何颜色。发光层中的主体材料可以是如下文所定义的电子输送材料、如上文所定义的空穴输送材料或支持空穴-电子重组的其它材料或者组合。荧光发光材料通常以主体材料的 0.01 重量% ~ 10 重量%加入。

[0187] 主体和发光材料可以是小的非聚合分子或者诸如聚苄和聚乙烯基亚芳烷(polyvinylarylene)(例如,聚(对亚苯基亚乙烯基),PPV)等聚合材料。当其为聚合物时,小分子发光材料可以以分子尺度分散在聚合主体中,或者可以通过与次要成分共聚而将发光材料加入主体聚合物中。可以将主体材料混合在一起以改善成膜性、电学性质、发光效率、使用寿命或可制造性。主体可以包含具有良好空穴输送性的材料和具有良好电子输送性的材料。

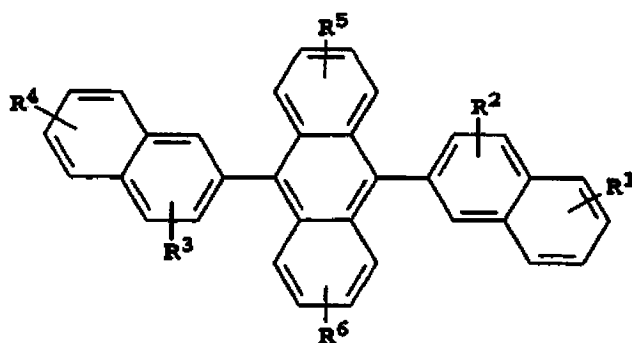
[0188] 选择荧光材料作为客体发光材料的一个重要关系是在于对主体与荧光材料的激发的单线态能量的比较。非常理想的是,荧光材料的激发的单线态能量低于主体材料的激发的单线态能量。激发的单线态能量被定义为发射单线态与基态之间的能量差。对于非发射性的主体而言,将与基态相同的电子自旋的最低激发态认作发射态。

[0189] 公知可用的主体和发光材料包括但不限于 US 4,768,292、US5,141,671、US 5,150,006、US 5,151,629、US 5,405,709、US 5,484,922、US 5,593,788、US 5,645,948、US 5,683,823、US 5,755,999、US 5,928,802、US 5,935,720、US 5,935,721 和 US 6,020,078 中所公开的那些材料。

[0190] 8-羟基喹啉的金属络合物及类似衍生物(也称作金属螯合的类羟基喹啉化合物(式 E))构成了一类可用的能够支持电致发光的主体化合物,并且特别适于波长长于 500nm(例如,绿色、黄色、橙色和红色)的发光。

[0191] 9,10-二(2-萘基)蒽的衍生物(式 F1)构成了一类可用的能够支持电致发光的主体材料,并且特别适于波长长于 400nm(例如,蓝色、绿色、黄色、橙色或红色)的发光。

[0192]



(F1)

[0193] 其中： R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 表示在各环上的一个或多个的取代基，其中各取代基各自选自以下组：

[0194] 组 1：氢或具有 1 ~ 24 个碳原子的烷基；

[0195] 组 2：具有 5 ~ 20 个碳原子的芳基或具有取代基的芳基；

[0196] 组 3：完成蒽基、茈基或茈基的稠芳环所必需的 4 ~ 24 个碳原子；

[0197] 组 4：完成呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基或其它杂环体系的稠合杂芳环所必需的具有 5 ~ 24 个碳原子的杂芳基或带取代基的杂芳基；

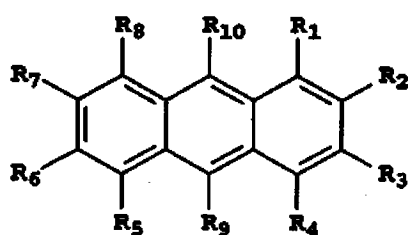
[0198] 组 5：具有 1 ~ 24 个碳原子的烷氧基氨基、烷基氨基或芳基氨基；和

[0199] 组 6：氟、氯、溴或氰基。

[0200] 说明性实例包括 9,10-二-(2-萘基)蒽和 2-叔丁基-9,10-二-(2-萘基)蒽。其它蒽衍生物可以用作 LEL 的主体，包括 9,10-二[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽的衍生物。

[0201] 式 (F2) 的单蒽衍生物也是可用的能够支持电致发光的主体材料，并且特别适于波长长于 400nm (例如，蓝色、绿色、黄色、橙色或红色) 的发光。

[0202]



(F2)

[0203] 其中：

[0204] $R_1 \sim R_8$ 为 H；并且

[0205] R_9 为不含与脂肪族碳环的组成部分稠合的环的萘基；条件是 R_9 和 R_{10} 不同，并且都不带胺和硫化合物。适当的是， R_9 为具有一个或多个额外的稠环的取代的萘基，从而可形成包括菲基、茈基、荧蒽、茈的稠芳环体系，或者 R_9 为取代有一个或多个下述取代基的萘基，所述取代基包括氟、氰基、羟基、烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、杂环氧基、羧基、三甲基甲硅烷基，或者 R_9 为不具有取代基的两个稠环的萘基。合适的是， R_9 为对位具有取代基或不具有取代基的 2-萘基或 1-萘基；并且

[0206] R_{10} 为不具有与脂肪族碳环的组成部分稠合的环的联苯基。合适的是， R_{10} 为具有取代基的联苯基，从而可形成包括但不限于萘基、菲基、茈的稠芳环体系，或者 R_{10} 为取代有一

个或多个一个下述取代基的联苯基,所述取代基包括氟、氰基、羟基、烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、杂环氧基、羧基、三甲基甲硅烷基,或者 R_{10} 为不具有取代基的联苯基。合适的是, R_{10} 为不具有取代基或取代有另一不带稠环的苯环的 4-联苯、3-联苯,从而可形成三联苯环体系,或者为 2-联苯。特别有用的是 9-(2-萘基)-10-(4-联苯基)蒽。

[0207] 另一类可用的蒽衍生物由通式 (F3) 表示

[0208] $A1-L-A2$ (F3)

[0209] 其中 A1 和 A2 各自表示具有取代基或不具有取代基的单苯基蒽基或者具有取代基或不具有取代基的二苯基蒽基,并且可以彼此相同或不同, L 表示单键或二价连接基团。

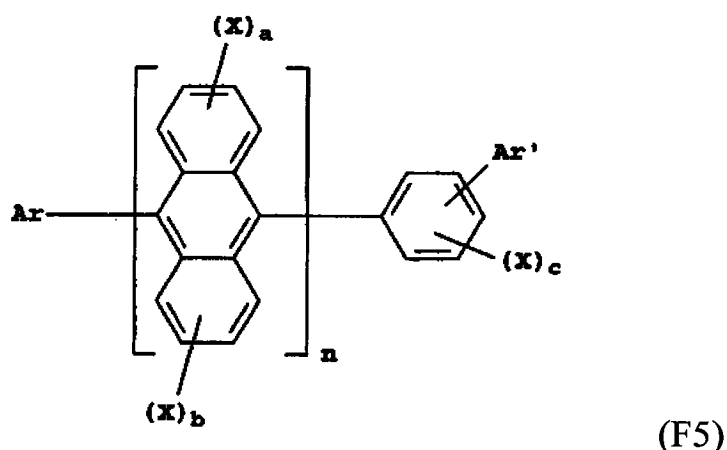
[0210] 另一类可用的蒽衍生物由通式 (F4) 表示

[0211] $A3-An-A4$ (F4)

[0212] 其中, An 表示具有取代基或不具有取代基的二价蒽残基, A3 和 A4 各自表示具有取代基或不具有取代基的一价稠芳环基或者具有取代基或不具有取代基的具有 6 个以上碳原子的非稠环芳基,并且可以彼此相同或不同。

[0213] 如美国专利第 6,465,115 号和 WO 2004/018587 中所公开的非对称蒽衍生物是可用的主体,并且这些化合物单独或者作为混合物中的组分由下式通式 (F5) 和 (F6) 表示

[0214]



[0215] 其中：

[0216] Ar 为具有取代基或不具有取代基的具有 10 ~ 50 个核碳原子的稠芳基；

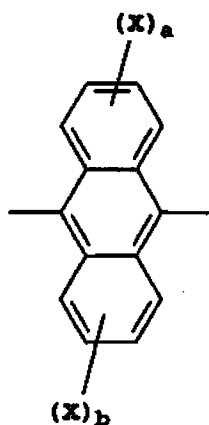
[0217] Ar' 为具有取代基或不具有取代基的具有 6 ~ 50 个核碳原子的芳基；

[0218] X 为具有取代基或不具有取代基的具有 6 ~ 50 个核碳原子的芳基、具有取代基或不具有取代基的具有 5 ~ 50 个核碳原子的芳香杂环基、具有取代基或不具有取代基的具有 1 ~ 50 个碳原子的烷基、具有取代基或不具有取代基的具有 1 ~ 50 个碳原子的烷氧基、具有取代基或不具有取代基的具有 6 ~ 50 个碳原子的芳烷基、具有取代基或不具有取代基的具有 5 ~ 50 个核碳原子的芳氧基、具有取代基或不具有取代基的具有 5 ~ 50 个核碳原子的芳硫基、具有取代基或不具有取代基的具有 1 ~ 50 个碳原子的烷氧基羰基、羧基、卤原子、氰基、硝基或羟基；

[0219] a、b 和 c 为 0 ~ 4 的整数；并且 n 为 1 ~ 3 的整数；

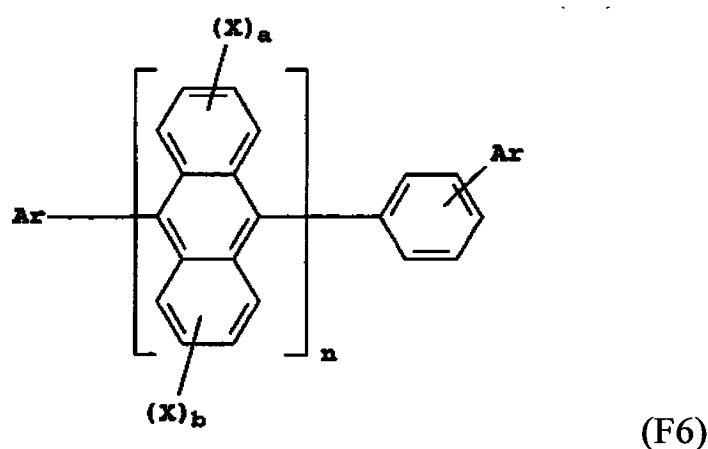
[0220] 并且当 n 大于或等于 2 时,下式括号内的结构式可以相同,也可以不同。

[0221]



[0222] 此外,本发明还提供了由下式通式 (F6) 表示的蒽衍生物

[0223]



[0224] 其中：

[0225] Ar 为具有取代基或不具有取代基的具有 10 ~ 50 个核碳原子的稠芳基；

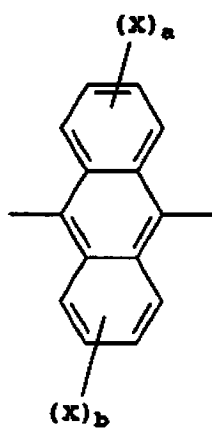
[0226] Ar' 为具有取代基或不具有取代基的具有 6 ~ 50 个核碳原子的芳基；

[0227] X 为具有取代基或不具有取代基的具有 6 ~ 50 个核碳原子的芳基、具有取代基或不具有取代基的具有 5 ~ 50 个核碳原子的芳香杂环基、具有取代基或不具有取代基的具有 1 ~ 50 个碳原子的烷基、具有取代基或不具有取代基的具有 1 ~ 50 个碳原子的烷氧基、具有取代基或不具有取代基的具有 6 ~ 50 个碳原子的芳烷基、具有取代基或不具有取代基的具有 5 ~ 50 个核碳原子的芳氧基、具有取代基或不具有取代基的具有 5 ~ 50 个核碳原子的芳硫基、具有取代基或不具有取代基的具有 1 ~ 50 个碳原子的烷氧基羰基、羧基、卤原子、氰基、硝基或羟基；

[0228] a、b 和 c 为 0 ~ 4 的整数；并且 n 为 1 ~ 3 的整数；并且

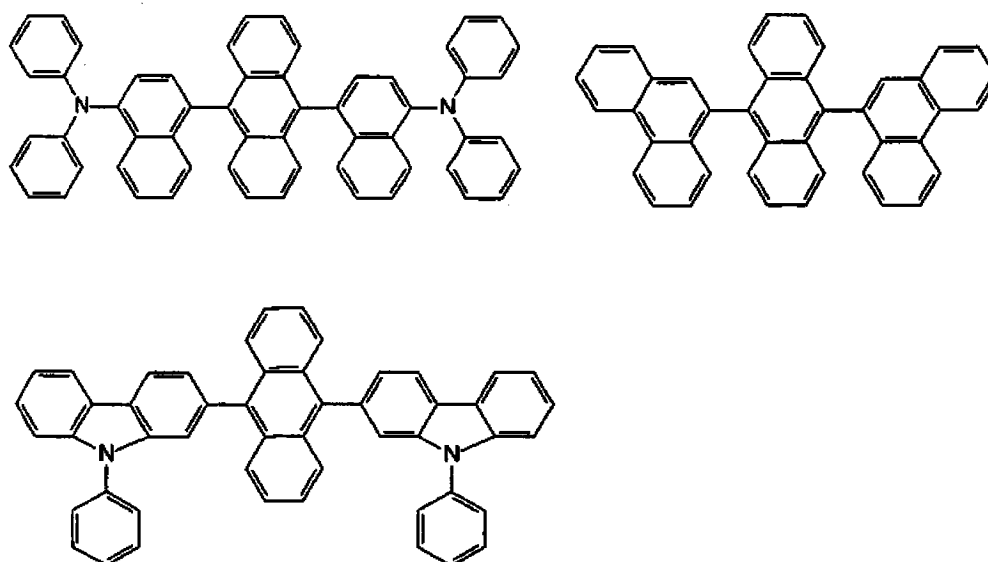
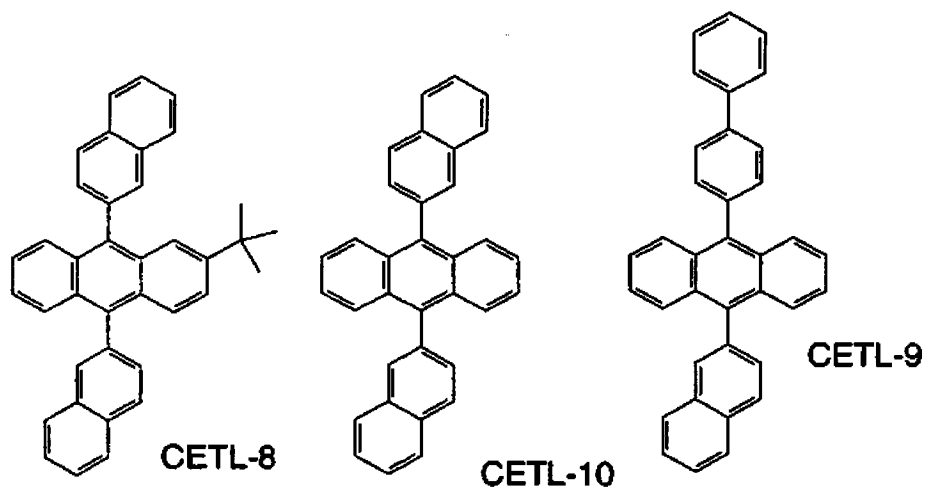
[0229] 并且当 n 大于或等于 2 时,括号内下式结构式可以相同,也可以不同

[0230]

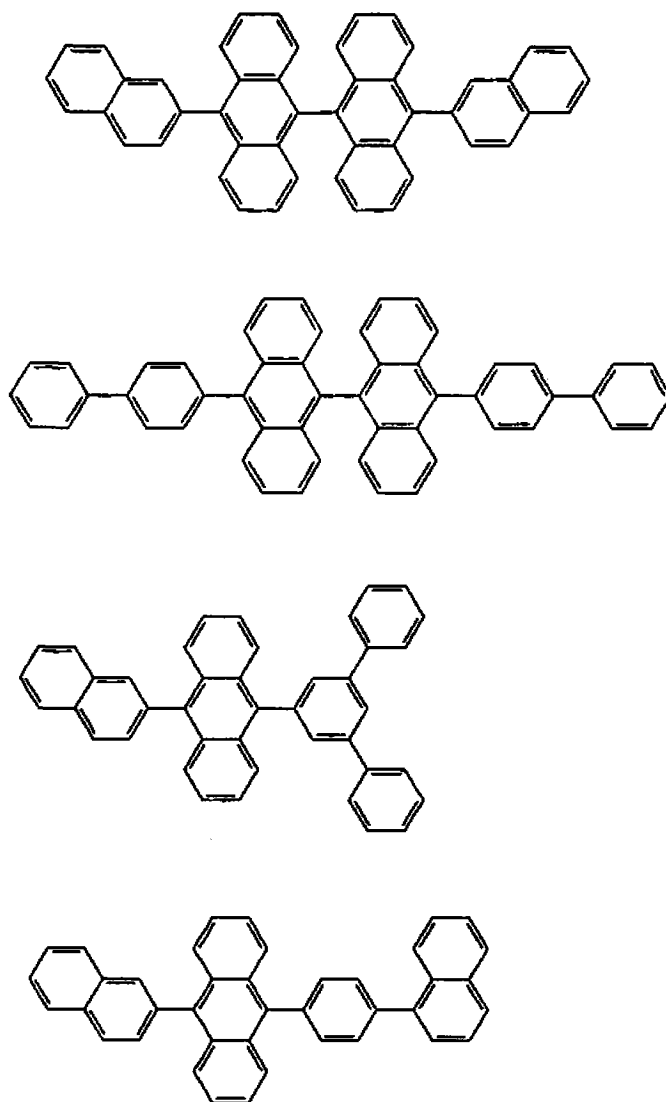


[0231] 用于发光层中的可用的蒽材料的具体实例包括

[0232]

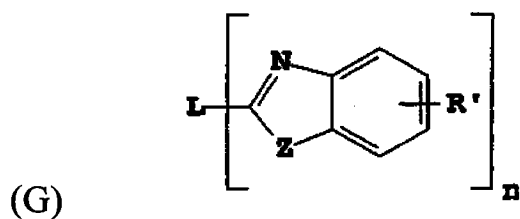


[0233]



[0234] 苯并噻衍生物(式G)构成了另一类可用的能够支持电致发光的主体材料,并且特别适于波长长于400nm(例如,蓝色、绿色、黄色、橙色或红色)的发光。

[0235]



[0236] 其中:

[0237] n为3~8的整数;

[0238] Z为O、NR或S;并且

[0239] R和R'各自为氢;具有1~24个碳原子的烷基,例如丙基、叔丁基和庚基等;具有5~20个碳原子的芳基或杂原子取代的芳基,例如苯基和萘基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基和其它杂环体系;或诸如氯、氟等卤素;或完成稠芳环所需的原子;并且

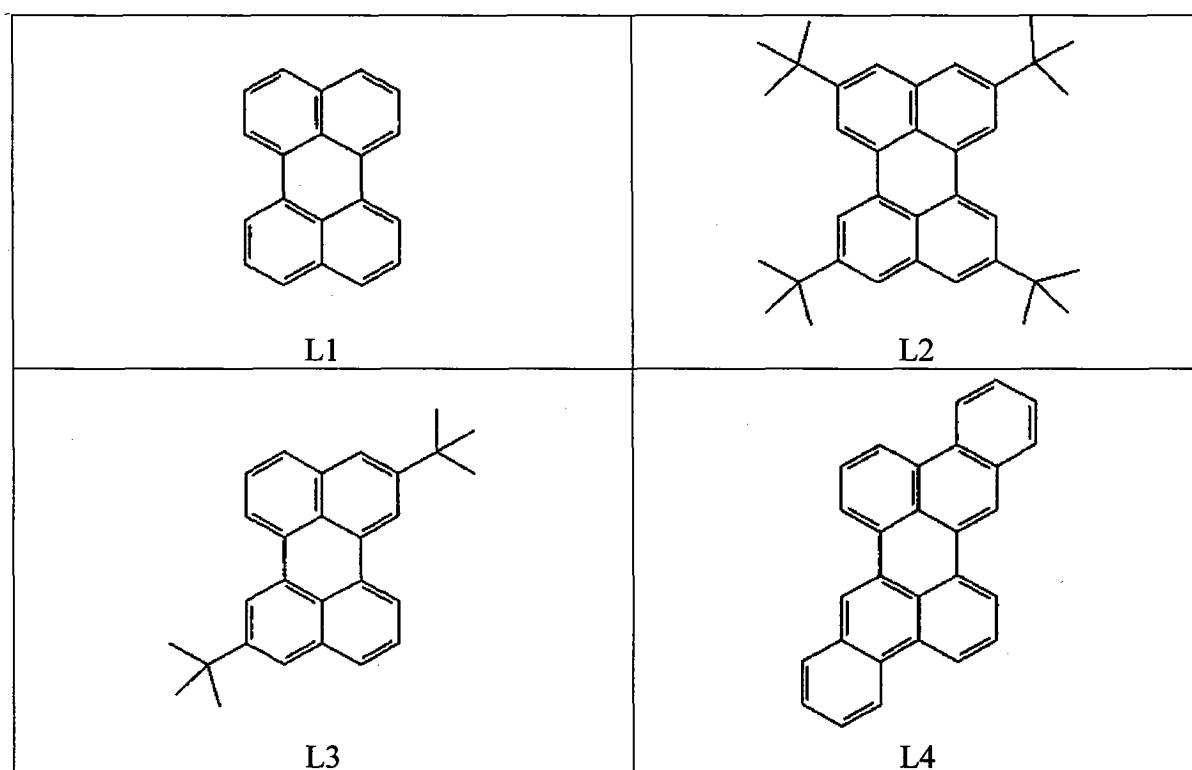
[0240] L为由烷基、芳基、具有取代基的烷基或具有取代基的芳基构成的连接单元,其将

多个苯并唑连接在一起。L可以与多个苯并唑共轭,也可以不与它们共轭。可用的苯并唑的一个实例为 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]。

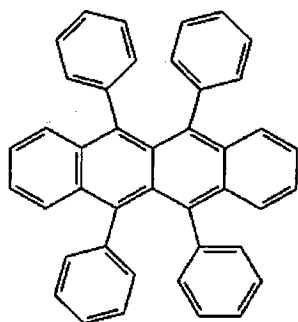
[0241] 美国专利第 5,121,029 号和 JP 08333569 中所描述的苯乙烯基亚芳基衍生物也是可用于蓝色发光的主体。例如,9,10-二[4-(2,2-二苯基乙基)苯基]蒽和 4,4'-二(2,2-二苯基乙基)-1,1'-联苯(DPVBi)是可用于蓝色发光的主体。

[0242] 可用的荧光发光材料包括但不限于蒽衍生物、并四苯、氧杂蒽、茈、红荧烯、香豆素、罗丹明和喹吖啶酮、二氰基亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚甲炔化合物、吡喃鎓(pyrylium)和噻喃鎓(thiapyrylium)化合物、茈衍生物、二茈并(1,2,3-CD:1',2',3'-LM)茈(periflanthene)衍生物、茈并茈衍生物、二(吡嗪基)亚胺硼化合物、二(吡嗪基)亚甲基化合物和喹诺酮(carbostyryl)化合物。可用的材料的说明性实例包括但不限于下述材料:

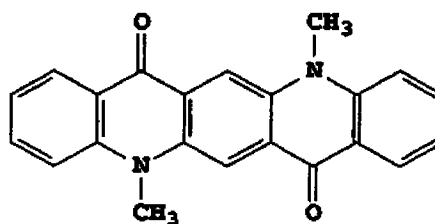
[0243]



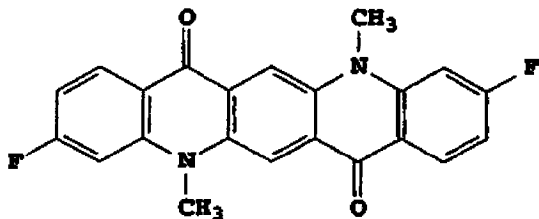
[0244]



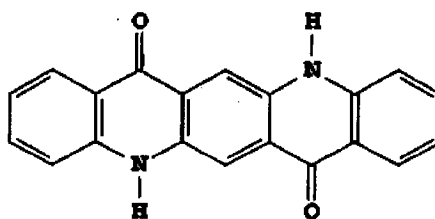
L5 (=CETL1)



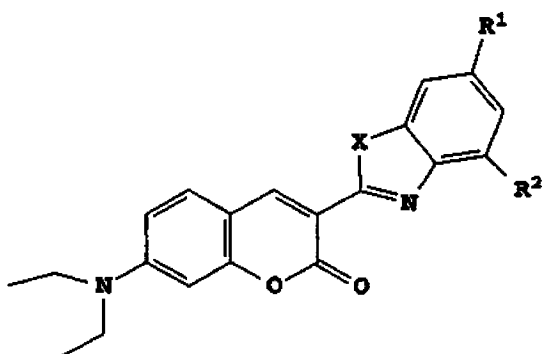
L6



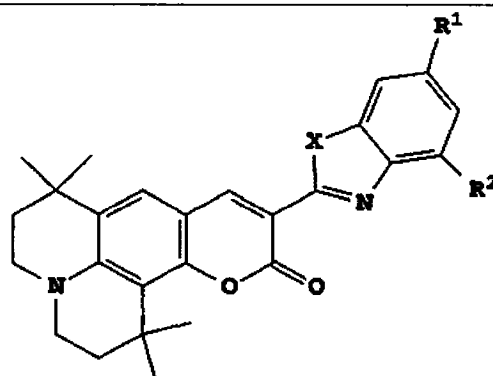
L7



L8

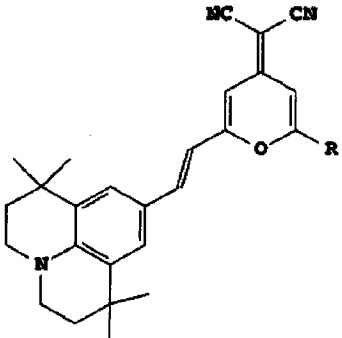
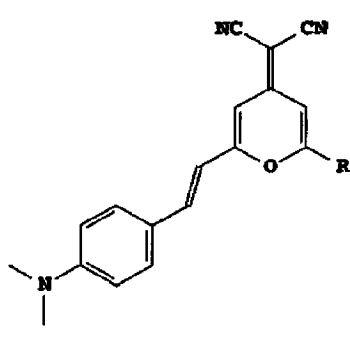
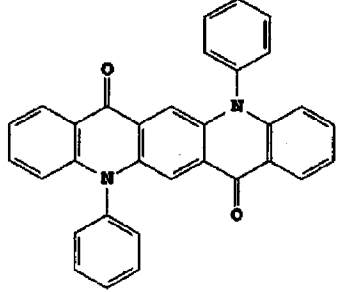
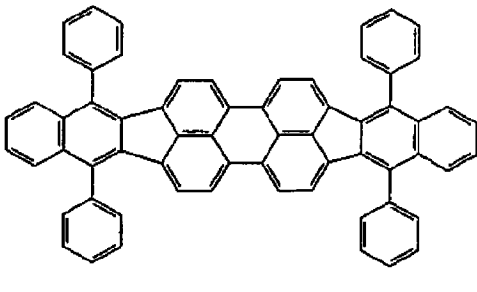
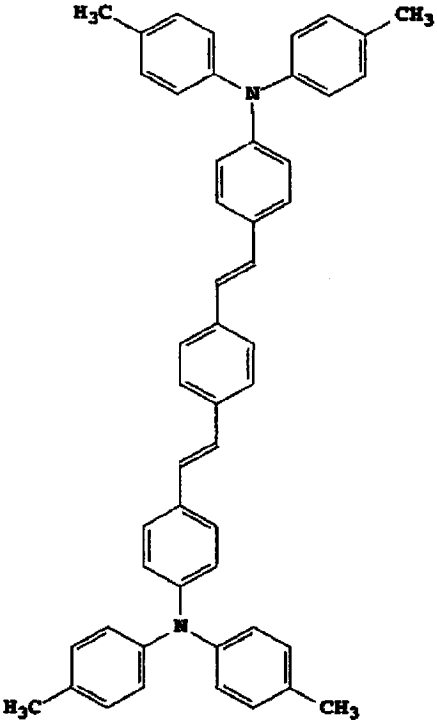
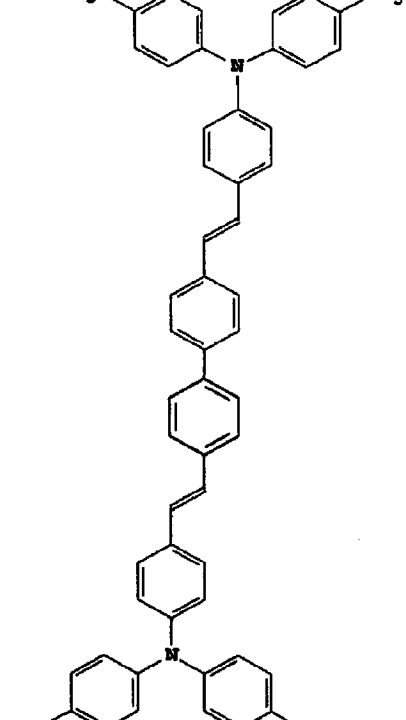


	<u>X</u>	<u>R1</u>	<u>R2</u>
L9	O	H	H
L10	O	H	甲基
L11	O	甲基	H
L12	O	甲基	甲基
L13	O	H	叔丁基
L14	O	叔丁基	H
L15	O	叔丁基	叔丁基
L16	S	H	H
L17	S	H	甲基
L18	S	甲基	H
L19	S	甲基	甲基
L20	S	H	叔丁基
L21	S	叔丁基	H
L22	S	叔丁基	叔丁基

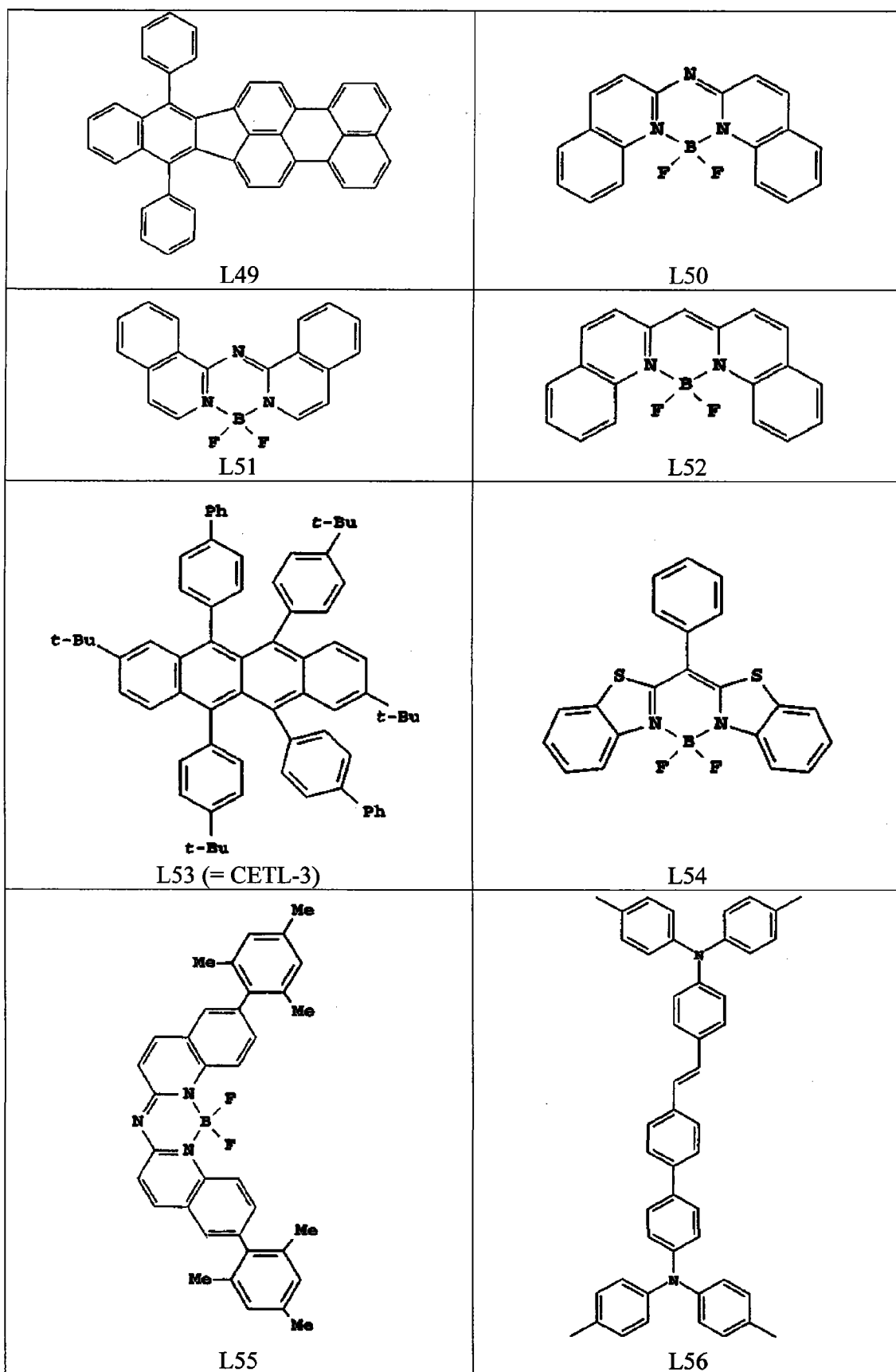


	<u>X</u>	<u>R1</u>	<u>R2</u>
L23	O	H	H
L24	O	H	甲基
L25	O	甲基	H
L26	O	甲基	甲基
L27	O	H	叔丁基
L28	O	叔丁基	H
L29	O	叔丁基	叔丁基
L30	S	H	H
L31	S	H	甲基
L32	S	甲基	H
L33	S	甲基	甲基
L34	S	H	叔丁基
L35	S	叔丁基	H
L36	S	叔丁基	叔丁基

[0245]

 <u>R</u> L37 苯基 L38 甲基 L39 叔丁基 L40 均三甲苯基	 <u>R</u> L41 苯基 L42 甲基 L43 叔丁基 L44 均三甲苯基
 L45	 L46
 L47	 L48

[0246]



[0247] 可以将发光磷光材料用在EL器件中。方便起见,磷光络合物客体材料在本说明书中可称作磷光材料。磷光材料通常包含一个或多个能够通过 sp^2 碳和杂原子与金属配位的

配体,例如单阴离子配体。方便起见,配体可以是苯基吡啶 (ppy) 或其衍生物或类似物。一些有用的磷光有机金属材料的实例包括三 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'}) 铱 (III)、二 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'}) 铱 (III) (乙酰丙酮酸盐) 和二 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'}) 铂 (II)。有用的是,许多磷光有机金属材料在绿色光谱区发光,即,其最大发射在 510nm ~ 570nm。

[0248] 磷光材料可以单独使用,或者与其它磷光材料在同一层中或不同层中组合使用。WO 00/57676、WO 00/70655、WO 01/41512A1、WO 02/15645A1、US 2003/0017361 A1、WO 01/93642 A1、WO 01/39234A2、US6,458,475 B1、WO 02/071813 A1、US 6,573,651 B2、US 2002/0197511 A1、WO 02/074015 A2、US 6,451,455 B1、US 2003/0072964 A1、US2003/0068528 A1、US 6,413,656 B1、US 6,515,298 B2、US 6,451,415 B1、US 6,097,147、US 2003/0124381 A1、US 2003/0059646 A1、US2003/0054198 A1、EP 1 239 526 A2、EP 1 238 981 A2、EP 1 244 155 A2、US 2002/0100906 A1、US 2003/0068526 A1、US 2003/0068535 A1、JP2003073387A、JP 2003 073388A、US 2003/0141809A1、US 2003/0040627A1、JP 2003059667A、JP 2003073665A 和 US 2002/0121638A1 中描述了磷光材料和适当的主体。

[0249] 通过在环金属化配体 L 上的适当位置处取代供电子或吸电子基团或者通过选择环金属化配体 L 的不同杂环,可以使 IrL₃ 和 IrL₂L' 型环金属化 Ir (III) 络合物 (例如,发射绿光的面式 - 三 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'}) 铱 (III) 和二 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'}) 铱 (III) (乙酰丙酮酸盐)) 的发射波长偏移。发射波长也可以通过选择辅助配体 L' 而偏移。红光发射体的实例为二 (2-(2'- 苯并噻吩基) 吡啶 -N, C^{3'}) 铱 (III) (乙酰丙酮酸盐) 和三 (2- 苯基异喹啉 -N, C) 铱 (III)。蓝光发射的实例为二 (2-(4,6- 二氟苯基) 吡啶 -N, C^{2'}) 铱 (III) (吡啶甲酸盐)。

[0250] 使用二 (2-(2'- 苯并 [4,5-a] 噻吩基) 吡啶 -N, C^{3'}) 铱 (乙酰丙酮酸盐) [Btp₂Ir(acac)] 作为磷光材料的红色电致磷光已有报道 (C. Adachi, S. Lamansky, M. A. Baldo, R. C. Kwong, M. E. Thompson 和 S. R. Forrest, App. Phys. Lett. (78, 1622-1624 (2001)))。

[0251] 其它重要磷光材料包括环金属化 Pt (II) 络合物,例如顺式 - 二 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'}) 铂 (II)、顺式 - 二 (2-(2'- 噻吩基) 吡啶 -N, C^{3'}) 铂 (II)、顺式 - 二 (2-(2'- 噻吩基) 喹啉 -N, C^{5'}) 铂 (II) 或 (2-(4,6- 二氟苯基) 吡啶 -N, C^{2'}) 铂 (II) (乙酰丙酮酸盐)。诸如 2,3,7,8,12,13,17,18- 八乙基 -21H,23H- 卟吩铂 (II) 等 Pt (II) 卟吩络合物也是可用的磷光材料。

[0252] 可用的磷光材料的另一些实例包括如 Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 等三价镧系元素的配位络合物 (J. Kido 等, Appl. Phys. Lett., 65, 2124 (1994))。

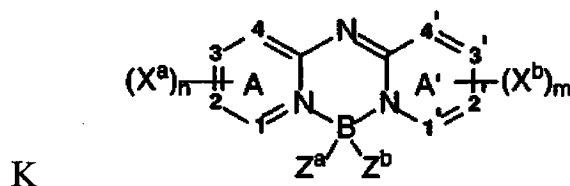
[0253] 应该选择合适的磷光材料用主体材料以使三线态激子可以有效地发生从主体材料至磷光材料的转移,而不能有效地发生从磷光材料至主体材料的转移。因此,极为理想的是磷光材料的三线态能量低于主体的三线态能量。一般而言,大的三线态能量意味着大的光学带隙。但是,不应将主体的带隙选择过大,以致对于电荷载体向发光层的注入造成不可接受的障碍和使 OLED 的驱动电压产生不可接受的升高。WO 00/70655A2 ;01/39234 A2 ;01/93642 A1 ;02/074015 A2 ;02/15645 A1 和 US20020117662 中描述了适当的主体材料。适当的主体包括某些芳基胺类、三唑类、咪唑类和吡唑类化合物。理想的主体的实例为 4,

4'-N, N'-二咪唑联苯, 也称作 4,4'-二(咪唑-9-基)联苯或 CBP; 4,4'-N, N'-二咪唑-2,2'-二甲基联苯, 也称作 2,2'-二甲基-4,4'-二(咪唑-9-基)联苯或 CDBP; 1,3-二(N,N'-二咪唑)苯, 也称作 1,3-二(咪唑-9-基)苯; 和聚(N-乙烯基咪唑), 包括其衍生物。

[0254] 在本发明的另一个实施方式中, 发光层包含选自二(吡嗪基)氮烯硼络合物、含有单苯乙烯基的胺、含有二苯乙烯基的胺、含有三苯乙烯基的胺和含有四苯乙烯基的胺化合物中的至少一种发光化合物。

[0255] 优选的二(吡嗪基)氮烯硼络合物如结构 K 所示:

[0256]



[0257] 其中:

[0258] A 和 A' 表示独立的吡嗪环体系, 所述吡嗪环体系对应于含有至少一个氮的六元芳环体系;

[0259] $(X^a)_n$ 和 $(X^b)_m$ 表示一个或多于一个独立选择的取代基, 并包括无环取代基, 或者可以连接而形成与 A 或 A' 稠合的环;

[0260] m 和 n 独立地为 0 ~ 4;

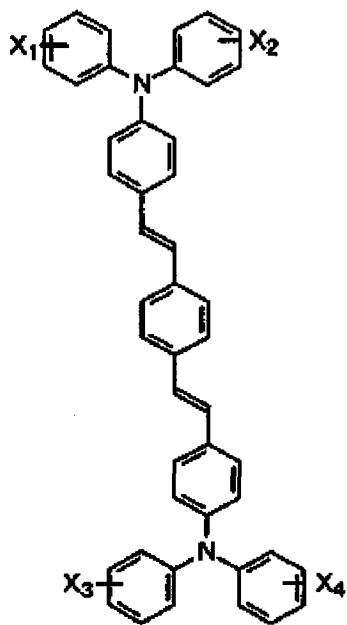
[0261] Z^a 和 Z^b 为独立选择的取代基;

[0262] 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 独立地选作碳或氮原子; 并且

[0263] 条件是对 X^a 、 X^b 、 Z^a 和 Z^b 、1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 进行选择以提供蓝色发光。

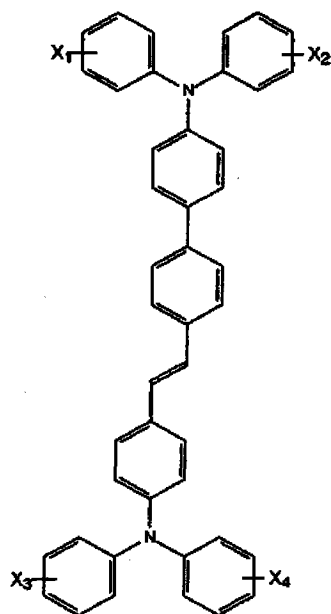
[0264] 本发明中优选类别的苯乙烯基掺杂物包括如二苯乙烯基苯、苯乙烯基联苯和二苯乙烯基联苯等苯乙烯基芳烃和二苯乙烯基芳烃的蓝光发射衍生物, 包括美国专利 5,121,029 中所述的化合物。在提供蓝色发光的这些衍生物中, 特别可用的是取代有二芳基氨基的那些衍生物。其实例包括具有下示一般结构 L1 的二[2-[4-[N, N-二芳基氨基]苯基]乙烯基]苯:

[0265]



[0266] 具有下式通式结构 L2 的 [N,N-二芳基氨基][2-[4-[N,N-二芳基氨基]苯基]乙烯基]联苯：

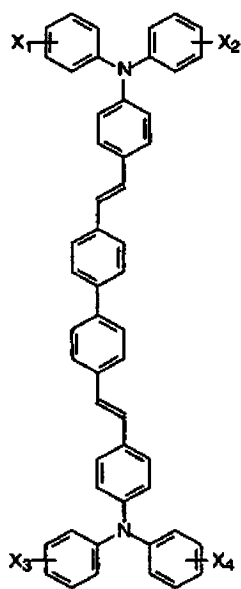
[0267]



[0268] 和具有下式通式结构 L3 的二[2-[4-[N,N-二芳基氨基]苯基]乙烯基]联苯：

[0269]

L3



[0270] 在式 L1 ~ L3 中, $X_1 \sim X_4$ 可以相同或不同, 并各自表示一个或多个取代基, 例如烷基、芳基、稠芳基、卤素或氰基。在一个优选实施方式中, $X_1 \sim X_4$ 各自为烷基, 各含有 1 个 ~ 约 10 个碳原子。

[0271] 理想的主体材料能够形成连续膜。

[0272] 应该注意, 许多与作为发光层中的主体描述的材料相同的材料也适合用作第一电子输送层中的碳环型稠环芳香化合物。相同的材料既可用作发光层中的主体, 也可用在本发明的第一电子输送层中。

[0273] 空穴阻挡层 (HBL)

[0274] 除适当的主体之外, 使用磷光材料的 OLED 器件通常需要具有至少一个位于电子输送层 111 和发光层 109 之间的空穴阻挡层, 以助于约束激子和对于包含主体和磷光材料的发光层的重组事件。在此情况下, 应该存在对于空穴由主体向空穴阻挡层中的迁移的能垒, 同时, 电子应该能够轻易地从空穴阻挡层传入包含主体和磷光材料的发光层中。所述第一个要求须令空穴阻挡层的电离电位大于发光层 109 的电离电位, 理想的是超出 0.2eV 以上。第二个要求须令空穴阻挡层的电子亲合势不会显著超过发光层 109 的电子亲合势, 理想的是, 前者小于发光层的电子亲合势, 或者不超过发光层的电子亲合势约 0.2eV 以上。

[0275] 当使用特征发光为绿色的电子输送层 (例如, 如下所述的含有 Alq 的电子输送层) 时, 关于空穴阻挡层的材料的最高占据分子轨道 (HOMO) 的能量和最低未占据分子轨道 (LUMO) 的能量的要求经常导致空穴阻挡层的特征发光的波长小于电子输送层的特征发光波长, 例如蓝色、紫色或紫外发光。因此, 理想的是, 空穴阻挡层的材料的特征发光为蓝色、紫色或紫外。此外理想的是, 空穴阻挡材料的三线态能量高于磷光材料的三线态能量, 但这并非绝对必须的。WO 00/70655A2 和 WO 01/93642A1 中描述了合适的空穴阻挡材料。可用的空穴阻挡材料的两个实例为 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (BCP) 和二 (2-甲基-8-羟基喹啉) (4-联苯氧基) 铝 (III) (BA1q)。BCP 的特征发光在紫外区, 而 BA1q 的特征发光为蓝色。如 US 20030068528 所述, 还有除 BA1q 以外的其它已知能够阻挡空穴和激子的金属络合物。另外, US 20030175553 A1 描述了出于这种目的的面式-三 (1-苯基吡唑-N, C²) 铱 (III) (Irppz) 的应用。

[0276] 当使用空穴阻挡层时, 其厚度可以为 2nm ~ 100nm, 适宜的是 5nm ~ 10nm。

[0277] 电子输送层 (ETL)

[0278] 本发明含有第一层,所述第一层为如上所概述的电子输送层。在另一些实施方式中,理想的是,具有如下所述的额外的电子输送材料或层。

[0279] 理想的用于形成有机 EL 器件的电子输送层的薄膜形成材料为金属螯合的类羟基喹啉化合物,包括羟基喹啉自身(也常称作 8- 喹啉醇或 8- 羟基喹啉)的螯合物。所述化合物有助于注入和输送电子、表现高水平的性能,并且易于以薄膜的形式制造。所考虑的类羟基喹啉化合物的实例为如上所述满足结构式 (E) 的那些化合物。

[0280] 适用于电子输送层中的其它电子输送材料包括如 US 4,356,429 中所公开的各种丁二烯衍生物和如 US 4,539,507 中所述的各种杂环光学增白剂。满足结构式 (G) 的苯并唑也是可用的电子输送材料。已知三嗪也可用作电子输送材料。

[0281] 如果同时使用空穴阻挡层和电子输送层 111,则电子应该可以轻易地由电子输送层 111 传入空穴阻挡层中。因此,电子输送层 111 的电子亲合势不应显著超过空穴阻挡层的电子亲合势。理想的是,电子输送层的电子亲合势应小于空穴输送层的电子亲合势,或者不超过后者多于约 0.2eV。

[0282] 如果使用额外的电子输送层,则其厚度可以为 2nm ~ 100nm,适宜的是 5nm ~ 20nm。

[0283] 电子注入层

[0284] 本发明含有第二层,所述第二层为如上所概述的电子注入层。在另一些实施方式中,理想的是,具有如下所述的额外的电子注入材料或层。

[0285] 电子注入层包括 US 5,608,287、5,776,622、5,776,623、6,137,223 和 6,140,763 中所教导的那些层;通过援引将其内容并入本说明书中。电子注入层通常由功函数小于 4.2eV 的电子注入材料或者功函数小于 4.2eV 的金属盐构成。可以使用含有如 Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr 和 Ba 等低功函数碱金属或碱土金属的薄膜。另外,掺杂有这些低功函数金属的有机金属也可以有效地用作电子注入层。其实例为 Li 或 Cs 掺杂的 Alq 或 Bphen。当包含在所述层中时,元素金属通常以该层中所有材料的 0.1 体积% ~ 15 体积%、较常见为 0.1 体积% ~ 10 体积%、更经常为 1 体积% ~ 5 体积%的量存在。

[0286] 电子注入层还可以包含碱金属和碱土金属无机盐,包括其氧化物。还可以包含碱金属和碱土金属有机盐及络合物。实际上,可在器件中被还原从而释放其游离金属(作为游离实体或瞬变物种)的任何金属盐或化合物都可以用在电子注入层中。实例包括:氟化锂 (LiF)、氟化钠 (NaF)、氟化铯 (CsF)、氧化锂 (Li_2O)、乙酰丙酮酸锂 (Liacac)、苯甲酸锂、苯甲酸钾、乙酸锂、甲酸锂,或者如上所述可用在本发明的第一电子输送层中的任何碱金属或碱土金属的盐或络合物。

[0287] 实践中,当使用薄的无机材料界面层时,电子注入层通常为 0.05nm ~ 2.0nm。在此厚度范围内的界面电子注入层将提供向该层或本发明的其它层中的有效电子注入。作为另外一种选择,含有有机材料的电子注入层可以更厚,优选为 10nm,但小于 50nm,或优选为 20nm ~ 40nm。

[0288] 其它可用的有机层和器件构造

[0289] 在一些情况下,层 109 至 111 可以可选地缩为起到支持发光和电子输送作用的单层。空穴阻挡层在其存在时和层 111 也可以缩为起到阻挡空穴或激子并支持电子输送作

用的单层。本领域中还公知,发光材料可以包含在空穴输送层 107 中。在此情况下,空穴输送材料可以充当主体。例如通过组合蓝光和黄光发射材料、青光和红光发射材料或者红光、绿光和蓝光发射材料,可以向一个或多个层中加入多种材料,以生产白光发射 OLED。白光发射器件描述于例如 EP 1 187 235、US 20020025419、EP 1 182 244、US 5,683,823、US 5,503,910、US 5,405,709 和 US 5,283,182 中,并且可配备有合适的滤光装置以产生彩色发光。

[0290] 本发明可用在例如 US 5,703,436 和 US 6,337,492 中所教导的所谓的堆叠式器件构造中。

[0291] 有机层的沉积

[0292] 虽然上述有机材料可通过升华而适当沉积,但也可以从具有可选的粘合剂的溶剂沉积以改善成膜性。如果材料为聚合物,则通常优选溶剂沉积。拟通过升华沉积的材料可以从通常由钽材料构成的升华器“舟”中气化(例如 US 6,237,529 所述),也可以首先涂布在供体板(donor sheet)上然后较接近基板地升华。具有材料混合物的层可以利用不同的升华舟,或者所述材料可以由单个舟或供体板来预混和涂布。图案化沉积可以利用阴影掩模、整体阴影掩模(US 5,294,870)、从供体板的空间限定性热染料转移(US 5,851,709 和 US 6,066,357)和喷墨法(US 6,066,357)来实现。

[0293] 可用于制造 OLED 的有机材料(例如有机空穴输送材料、掺杂有有机电致发光组分的有机发光材料)具有相对较复杂的分子结构且分子结合力相对较弱,因而必须注意,在物理气相沉积过程中需避免有机材料的分解。上述有机材料被合成为相对较高的纯度,并以粉末、薄片或细粒的形式提供。此前已将这类粉末或薄片用于放置在物理气相沉积源中,其中,加热以通过有机材料的升华或蒸发而形成蒸气,所述蒸气在基板上冷凝从而在基板上提供有机层。

[0294] 在将有机粉末、薄片或细粒用于物理气相沉积中时,发现了一些问题:这些粉末、薄片或细粒难以操控。这些有机材料通常具有相对较低的物理密度和不合需要的低热导性,将它们放置在置于抽为低至 10^{-6} 托的低压腔中的物理气相沉积源中时更是如此。因此,粉末颗粒、薄片或细粒仅通过从热源进行辐射加热和与源的受热表面直接接触的颗粒或薄片的热传导而加热。不与源的受热表面接触的粉末颗粒、薄片或颗粒因相对较低的颗粒间接接触面积而未通过热传导得到有效加热;这可导致所述有机材料在物理气相沉积源中受热不均。因此,会引起在基板上形成可能不均匀地气相沉积的有机层。

[0295] 可以将这些有机粉末压实成固体丸粒。这些由可升华的有机材料粉末压实成固体丸粒的固体丸粒比较容易操作。可以利用较简单的工具实现将有机粉末压实成固体丸粒。可以将由包含一种或多种不发光的有机非电致发光组分材料或发光的电致发光组分材料的混合物形成的固体丸粒、或者由非电致发光组分与电致发光组分材料的混合物形成的固体丸粒置于有机层制备用物理气相沉积源中。所述压实的丸粒可以用在物理气相沉积设备中。

[0296] 在一个方面,本发明提供了由有机材料的致密丸粒在基板上制备有机层的方法,所述有机层将形成 OLED 的一部分。

[0297] 一种优选的本发明的材料的沉积方法如 US 2004/0255857 和 USSN10/945,941 中所述,其中,使用不同的源蒸发器来蒸发本发明的各材料。第二种优选方法涉及闪蒸

的使用,其中,沿进料通道对材料进行计量添加,所述进料通道的温度受到控制。这种优选方法描述于以下共同转让的专利申请中:USSN 10/784,585;USSN 10/805,980;USSN 10/945,940;USSN 10/945,941;USSN 11/050,924;和 USSN 11/050,934。使用该第二种方法,可利用不同的源蒸发器来蒸发各材料,或者可以先混合固体材料,然后再利用同一源蒸发器来蒸发。

[0298] 封装

[0299] 大多数 OLED 器件都对湿气和 / 或氧气敏感,因此通常将它们与干燥剂一起密封在诸如氮气或氩气等惰性氛围中,所述干燥剂例如为氧化铝、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。用于封装和干燥的方法包括但不限于美国专利第 6,226,890 号中所描述的那些方法。另外,诸如 SiO_x 、特氟隆 (Teflon) 和交替的无机 / 聚合层等屏障层在本领域中也已知可用于封装。这些密封或封装和干燥方法中的任何方法都可以用于根据本发明构造的 EL 器件。

[0300] 光学优化

[0301] 如果需要,本发明的 OLED 可以利用各种公知的光学效应以增强其发射性。这包括优化层厚以获得最大的光透射,提供介质镜 (dielectric mirror) 结构、使用光吸收电极代替反射性电极,在显示器上提供防眩或减反射涂层,在显示器上提供偏光介质,或者在显示器上提供有色滤光片、中性密度滤光片或颜色转换滤光片。可以将滤光片、偏光器和防眩或减反射涂层在 EL 器件上专门提供,也可以作为 EL 器件的一部分。

[0302] 本发明的实施方式可提供诸如较高的发光效率 (luminous yield)、较低的驱动电压和较高的功率效率、较长的工作寿命或制造容易性等有利特征。用在本发明中的器件的实施方式可以提供宽范围的色调,包括用在白光发射中的色调 (直接或透过滤光片来提供多色显示)。本发明的实施方式还可以提供区域照明器件。

[0303] 通过仔细选择主体和掺杂物 (也称作发光材料) 可以构造本发明所有方面的 OLED 器件构造体,使得这些器件可以发射蓝光、绿光、红光或白光。另外,在所有前述方面中,器件 (例如在产生白光的 EL 器件中) 都可以包含两个发光层。

[0304] 本发明及其优点可以通过以下具体实施例得到进一步说明。根据此前在本领域已有描述的已知方法来准备材料。术语“百分比”或“百分数”和符号“%”是指在层中的所有材料的具体化合物的体积百分数 (或者在薄膜厚度监测仪上测量的厚度比)。

[0305] 实施例 1:器件 1.1 ~ 1.14 的制备

[0306] 按照以下方式构造一系列白色 EL 器件 (1.1 ~ 1.14) :

[0307] 1. 将涂布有作为阳极的 85nm 厚氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基板依次在商业清洁剂中超声处理、在去离子水中清洗和在氧等离子体中暴露约 1 分钟。

[0308] 2. 在 ITO 上沉积 10nm 厚的 Dpq-1 的空穴注入层 (HIL)。

[0309] 3. 接下来,沉积空穴输送材料 4,4'-二 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 联苯 (NPB) 层,使其厚度为 150nm。

[0310] 4. 沉积 20nm 厚的对应于 48.5% 的作为主体的 NPB、48.5% 的作为共主体的 CETL23 和 3% 的作为黄光发射材料的 CETL3 的黄光发射层 (Y LEL)。

[0311] 5. 沉积 20nm 厚的对应于 95% 的作为主体的 CETL23 和 5% 的作为蓝光发射材料的 L56 的蓝光发射层 (B LEL)。

[0312] 6. 若存在电子输送层 (ETL), 则在 LEL 上方真空沉积如表 1 所示的电子输送层 (ETL)。这对应于“第一”层。

[0313] 7. 若存在电子注入层, 则将如表 1 所示的电子注入层真空沉积在 ETL 上。这对应于“第二”层。

[0314] 8. 最后, 沉积 150nm 厚的铝层以形成阴极层。

[0315] 上述程序实现了 EL 器件的沉积。然后将器件在干燥手套箱中密封包装, 以保护其免受周围环境的影响。

[0316] 表 1 中记录了以 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度工作时, 器件的发光效率降低至其初始值的 50% (T_{50}) 或 95% (T_{95}) 所需的时间。应该注意, 这些 T_{50} 和 T_{95} 测量是加速试验, 并且是正常工作条件下的性能的估计值。就此而言, 据信在这些加速条件下, 最低为约 20 小时~30 小时的 T_{95} 将对某些其中器件使用寿命较短 (例如, 手机) 的应用提供满意的性能。但是, 对于防止“预烧 (burn-in)”比长使用寿命更关键的其它应用 (例如电视) 而言, 理想的 T_{95} 应最低为约 100 小时, 或大于约 200 小时, 最好大于约 400 小时, 这样可以预期在正常工作条件下可以在超过 10,000 小时中避免“预烧”效应。注意 Alq 也记作 C0-1, Bphen 也记作 R-2。

[0317] 表 1. 器件 1.1 ~ 1.14

[0318]

实施例	ETL 第一层 (厚度)	EIL 第二层 (厚度)	T_{50}	T_{95}
1.1 (比较例)	—	49% Alq 49% Bphen 2% Li (40nm)	1310	21
1.2 (比较例)	50% MC-1 50% CETL3 (40nm)	—	1258	16
1.3 (比较例)	75% MC-1 25% CETL3 (40nm)	—	2315	348
1.4 (比较例)	25% MC-1 75% CETL3 (40nm)	LiF (0.5nm)	970	1

1. 5 (比较例)	50% MC-1 50% CETL3 (40nm)	LiF(0. 5nm)	1200	9
1. 6 (比较例)	62. 5% MC-1 37. 5% CETL3 (40nm)	LiF(0. 5nm)	1620	16
1. 7 (比较例)	73% MC-1 27% CETL3 (30nm)	MC-1(2nm)	2150	253
1. 8 (比较例)	90% MC-1 10% CETL3 (5nm)	49% MC-1 49% CETL3 2% Li (35nm)	1709	109
1. 9 (比较例)	90% MC-1 10% CETL3 (5nm)	49% MC-1 49% Bphen 2% Li (35nm)	2118	28
1. 10 (比较例)	50% MC-1 50% CETL3 (30nm)	49% Alq 49% Bphen 2% Li (20nm)	1425	8
1. 11 (比较例)	75% MC-1 25% CETL3 (30nm)	49% Alq 49% Bphen 2% Li (20nm)	2190	57
1. 12 (比较例)	75% MC-1 25% CETL3 (10nm)	50% MC-1 50% CETL3 (30nm)	1545	15

1. 13	50% MC-1	49% Alq	1480	4
(比较例)	50% CETL3 (10nm)	49% Bphen 2% Li (40nm)		
1. 14 (发明例)	90% MC-1 10% CETL3 (10nm)	49% Alq 49% Bphen 2% Li (40nm)	3375	1102

[0319]

[0320] 表 1 中, 比较例 1. 1 显示, 只具有仅由 Alq、Bphen 和锂构成的单个合并 ETL/EIL 的器件未显示良好的 T_{95} 稳定性。比较例 1. 3 与 1. 2 的比较和比较例 1. 6 与 1. 4 和 1. 5 的比较证明, 只要第一层 ETL 中存在大于 50% 水平的金属络合物 (在这些实施例中为 MC-1) 而无论是否具有典型的非发明性第二层 EIL 配方, T_{95} 稳定性都有一定的改善。比较例 1. 7 ~ 1. 9 和 1. 12 也以类似方式突出显示了利用其它的第二层 EIL 配方也可看到 T_{95} 的一些改善。然而, 可以看出, 具有本发明的第二层 EIL (包含菲咯啉、金属类羟基喹啉化合物和碱金属或碱土金属) 的实施例 1. 10 和 1. 13 (其在第一层中仅含 1 : 1 的金属络合物与碳环的混合物) 未显示 T_{95} 的明显改善。具有相同的发明性第二层 EIL、但其第一层 ETL 含有大于 50% 的金属络合物却较厚的实施例 1. 11 显示了 T_{95} 的轻微改善。只有实施例 1. 14 (其含有较薄的具有高水平的金属络合物的第一层 ETL 和由菲咯啉、金属类羟基喹啉和碱金属或碱土金属构成的第二层 EIL) 显示了令人惊讶且出乎意料的 T_{95} 的提高。

[0321] 零部件列表

[0322] 101 基板

[0323] 103 阳极

[0324] 105 空穴注入层 (HIL)

[0325] 107 空穴输送层 (HTL)

[0326] 109 发光层 (LEL)

[0327] 111 电子输送层 (ETL)

[0328] 112 电子注入层 (EIL)

[0329] 113 阴极

[0330] 150 电源

[0331] 160 导体

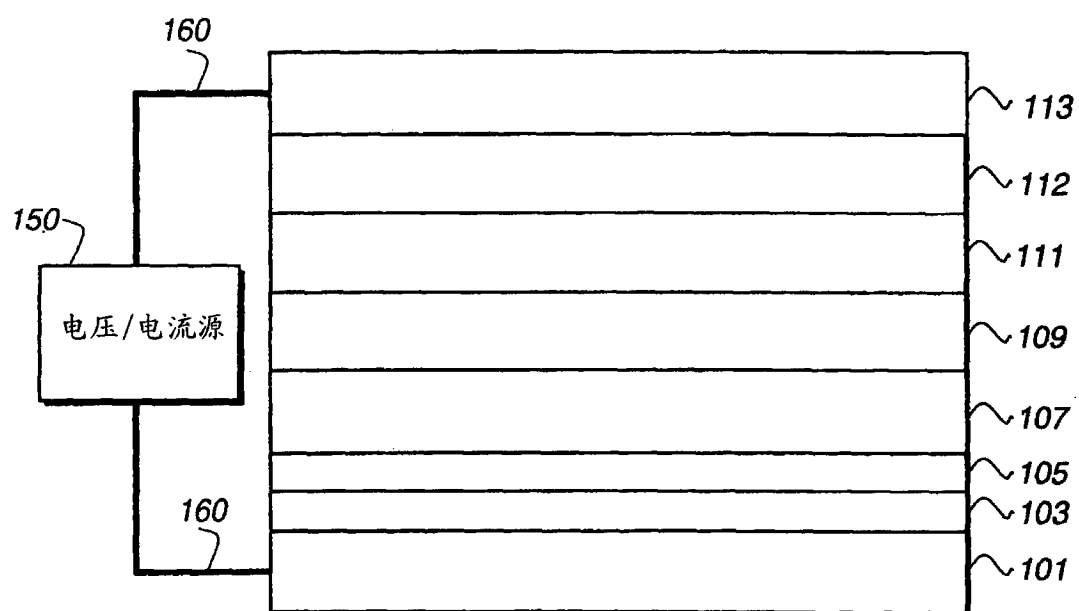


图 1