



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102172103 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 200980139154. 6

(22) 申请日 2009. 10. 01

(30) 优先权数据

10-2008-0096732 2008. 10. 01 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 04. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2009/005660 2009. 10. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/039009 KO 2010. 04. 08

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李政炯 孙世焕 姜旼秀

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限

公司 11225

代理人 朱梅 刘晔

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

H05B 33/20(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102067730 A, 2011. 05. 18, 60、154-236 段  
权利要求 1、7、9、13、17, 附图 1-5.

JP 2002212170 A, 2002. 07. 31, 全文.

审查员 孙重清

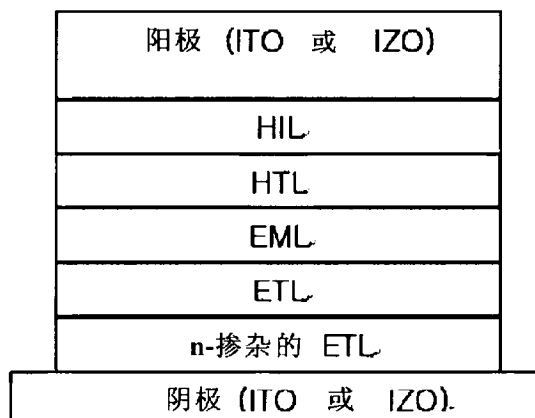
权利要求书2页 说明书17页 附图5页

(54) 发明名称

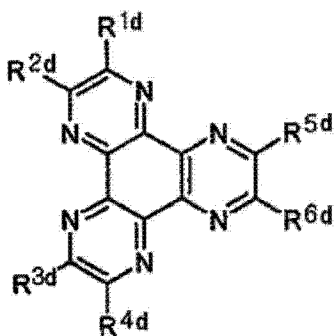
有机发光二极管及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种有机发光二极管及其制备方法, 所述有机发光二极管包括基板、透明阴极、阳极和设置于所述透明阴极和阳极之间的有机材料层, 其中所述有机材料层包括发光层和 n 型掺杂的电子传输层, 所述 n 型掺杂的电子传输层包括电子传输材料和 n 型掺杂剂, 并且其被设置于所述透明阴极和发光层之间。



1. 一种有机发光二极管,其包括:  
基板;  
设置在所述基板上的透明阴极;  
阳极;和  
设置在所述透明阴极和阳极之间的有机材料层,  
其特征在于,所述有机材料层包括发光层和 n 型掺杂的电子传输层,所述 n 型掺杂的电子传输层包括电子传输材料和 n 型掺杂剂,并且其设置于所述透明阴极和发光层之间,  
其中,基于所述 n 型掺杂的电子传输层材料的总重量,所述 n 型掺杂剂的含量为 1 至 20wt%,并且  
所述 n 型掺杂剂包括选自 NaF、CsF、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、MgO、CaO、BaO、SrO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Mg、Ca、Na、K、Cs、LiF 和 KF 中的至少一种。
2. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征在于,所述透明阴极或阳极由具有 2.7eV 以上功函数的电极材料形成。
3. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征在于,所述透明阴极由选自 ITO(氧化铟锡)、IZO(氧化铟锌)和氧化锌(ZnO)中的至少一种透明金属氧化物形成。
4. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征在于,所述阳极是透明的。
5. 根据权利要求 4 所述的有机发光二极管,其特征在于,所述阳极为由选自 ITO(氧化铟锡)、IZO(氧化铟锌)和氧化锌(ZnO)中的至少一种透明金属氧化物形成的透明阳极。
6. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征在于,所述 n 型掺杂的电子传输层的电子传输材料包括含有选自咪唑基、噁唑基、噻唑基、喹啉和邻二氮杂菲中的至少一种官能团的化合物。
7. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征在于,所述 n 型掺杂剂具有根据 n 型掺杂的电子传输层厚度的浓度梯度。
8. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征在于,所述有机材料层进一步包括设置于所述 n 型掺杂的电子传输层和发光层之间的电子传输层。
9. 根据权利要求 8 所述的有机发光二极管,其特征在于,所述设置于 n 型掺杂的电子传输层和发光层之间的电子传输层由与 n 型掺杂的电子传输层的电子传输材料相同的材料形成。
10. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征在于,所述 n 型掺杂的电子传输层与所述透明阴极接触。
11. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征在于,所述有机材料层进一步包括空穴传输层和空穴注入层中的至少一层。
12. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征在于,所述有机材料层包括置于最临近阳极的最上侧上,并含有下式 23 的化合物的有机材料层:  
[式 23]



其中, R<sup>1d</sup>至 R<sup>6d</sup>各自选自氢、卤素原子、氰基 (-CN)、硝基 (-NO<sub>2</sub>)、磺酰基 (-SO<sub>2</sub>R)、亚砷基 (-SOR)、磺胺基 (-SO<sub>2</sub>NR)、磺酸酯基 (-SO<sub>3</sub>R)、三氟甲基 (-CF<sub>3</sub>)、酯基 (-COOR)、酰胺基 (-CONHR 或 -CONRR')、取代或未取代的直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基、取代或未取代的直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、取代或未取代的芳香族或非芳香杂环、取代或未取代的芳基、取代或未取代的单芳基胺或二芳基胺和取代或未取代的芳烷基胺,且 R 和 R' 各自选自取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的 5-7 元杂环中。

13. 一种制备有机发光二极管的方法,所述方法包括以下步骤:

在基板上形成透明阴极;

在所述透明阴极上形成有机材料层;和

在所述有机材料层上形成阳极,

其特征在于,所述有机材料层的形成包括:在所述透明阴极上形成含有电子传输材料和 n 型掺杂剂的 n 型掺杂的电子传输层,和形成发光层,并且,基于所述 n 型掺杂的电子传输层材料的总重量,所述 n 型掺杂剂的含量为 1 至 20wt%,并且

所述 n 型掺杂剂包括选自 NaF、CsF、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、MgO、CaO、BaO、SrO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Mg、Ca、Na、K、Cs、LiF 和 KF 中的至少一种。

14. 一种感光设备,其包含根据权利要求 1 至 12 中任意一项所述的有机发光二极管。

## 有机发光二极管及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光二极管及其制备方法。更具体地,本发明涉及一种有机发光二极管及其制备方法,其中,由具有高功函数的材料(例如透明金属氧化物)制备的透明电极能够被用作阴极。本申请要求于2008年10月1日向韩国专利局提交的10-2008-0096732号韩国专利申请为的优先权,该优先权文件公开的内容在此全部并入作为参考。

### 背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)通常由两个电极(阳极和阴极)和置于电极之间的一个或多个有机材料层构成。在具有此结构的有机发光二极管中,如果在两个电极之间施加电压,空穴从阳极而电子从阴极流向有机材料层,它们彼此重新结合以形成激子,并且当激子落回基态时发出对应能量差的光子。按照该原理,有机发光二极管发射可见光,通过利用该现象可以制备信息显示二极管(information display diode)或照明二极管(illumination diode)。

[0003] 在有机发光二极管中,有底部发射型,其中在有机材料层中产生的光向基板发射;和顶部发射型,其中光向基板的相反方向发射。在两侧发射型中,光向基板方向和基板的相反方向发射。

[0004] 在顶部发射或两侧发射型有机发光二极管中,不与基板接触并置于基板相对一侧的电极应该在可见光区是透明的。在有机发光二极管中,使用导电氧化物膜,例如IZO(氧化铟锌)或ITO(氧化铟锡)作为透明电极。但是,由于导电氧化物膜具有非常高的功函数,当用其形成阴极时,难以从阴极向有机材料层注入电子。因此,有机发光二极管的操作电压大大升高,且如发光效率等的重要二极管性能劣化。因而需要制造具有以下结构的顶部发射或两侧发射型有机发光二极管,其中基板、阴极、有机材料层和透明阳极顺序层叠,即倒序结构。

### 发明内容

#### [0005] 技术问题

[0006] 在制备两侧发射型有机发光二极管时,尽管有机发光二极管被制成倒序结构,仍难以使用其为透明材料的具有高功函数的导电氧化物膜作为与基板接触的阴极材料。因此,在倒序结构的有机发光二极管中,需要开发通过使用例如导电氧化物膜的透明材料来形成作为上电极的阳极和与基板接触的阴极的方法。

[0007] 因此,本发明的一个目的是提供一种有机发光二极管及其制备方法,其中由例如透明金属氧化物的具有高功函数的材料制备的透明电极可以被用作倒序结构的有机发光二极管中的阳极和阴极。

#### [0008] 技术方案

[0009] 本发明提供一种有机发光二极管,其包括基板、置于基板上的透明阴极、阳极、和

置于透明阴极和阳极之间的有机材料层,其中有机材料层包括发光层和 n 型掺杂的电子传输层,所述 n 型掺杂的电子传输层包括电子传输材料和 n 型掺杂剂,并且其被置于透明阴极和发光层之间。

[0010] 本发明提供了一种制备有机发光二极管的方法,其包括以下步骤:在基板上形成透明阴极;在透明阴极上形成有机材料层;和在有机材料层上形成阳极,其中,有机材料层的形成包括:在透明阴极上形成含有电子传输材料和 n 型掺杂剂的 n 型掺杂的电子传输层,和形成发光层。

[0011] 此外,本发明提供了一种包含所述有机发光二极管的感光设备。

[0012] 有益效果

[0013] 根据本发明,在倒序结构的有机发光二极管中的阴极可以由例如透明金属氧化物的具有高功函数材料制成的透明电极形成。因此,在本发明中,能够提供可以在两侧方向发光的有机发光二极管。两侧发射型有机发光二极管可用于照明目的。

## 附图说明

[0014] 图 1 和 2 为表示根据本发明的有机发光二极管的层结构的视图;

[0015] 图 3 表示实施例 1 至 3 的有机发光二极管的根据直流偏电压的电流密度;

[0016] 图 4 表示实施例 1 至 3 的有机发光二极管的根据电流密度的电流效率;

[0017] 图 5 表示实施例 1 至 3 的有机发光二极管的根据偏电压的电流密度;

[0018] 图 6 表示实施例 3 和对比实施例 1 的各个有机发光二极管的根据偏电压的电流密度;和

[0019] 图 7 为表示在正序结构和倒序结构中电子注入效率差异的图。

## 具体实施方式

[0020] 根据本发明的有机发光二极管包括基板、置于基板上的透明阴极、阳极和置于透明阴极和阳极之间的有机材料层,其中,有机材料层包括发光层和 n 型掺杂的电子传输层,所述 n 型掺杂的电子传输层包括电子传输材料和 n 型掺杂剂,并且其被置于和阴极和发光层之间。

[0021] 本发明的特征在于有机发光二极管具有倒序结构,其中阴极置于基板上并且阴极是透明的。

[0022] 在具有正序结构的有机发光二极管中,当由透明电极形成阴极时,通常使用溅射法,在这种情况下,由于电子传输层不能承受溅射损害,则由于有机材料层的损伤而导致发生二极管缺陷。但是,在本发明中,由透明电极形成阴极,且形成包含作为下部电极的阴极的倒序结构,因而可以解决上述问题。

[0023] 另外,本发明人已发现当由透明材料制成阴极时,由于透明阴极的功函数非常高,不能依靠电子传输材料的能级差来驱动二极管。因此,在本发明中,为了克服有机材料层和透明阴极之间的功函数差,需要提供 n 型掺杂的电子传输层。通过该结构,在本发明中,当在通过采用例如具有非常高的功函数的金属氧化物的透明材料在基板上形成透明阴极的情况下,可以驱动二极管,其结果是,能够提供其中透明阴极设置于基板上的倒序结构的有机发光二极管。

[0024] 当用不透明材料制成阴极时,即使电子传输层为 n 型掺杂和非 n 型掺杂,二极管可以被驱动。但是,当阴极由透明材料制成时,如果仅通过使用电子传输材料制备电子传输层,仅通过以 n 型掺杂电子传输层的形式形成电子传输层驱动二极管。因而,当由透明材料形成阴极时和当其由不透明材料形成时,电子传输层是否是 n 型掺杂的具有非常不同的技术含义。详细而言,当由不透明材料制成阴极时,电子传输层为 n 型掺杂的技术应用具有提高载体浓度的含义。但是,当由透明材料形成阴极时,电子传输层为 n 型掺杂的技术应用具有确定二极管驱动可能性的绝对技术含义。换句话说,仅在当根据本发明的电子传输层为 n 型掺杂型时,可以形成倒序结构的透明有机发光二极管的阴极。

[0025] 另外,本发明人已发现:相比于正向结构,由于表面偶极子在谱带排列 (band alignment) 中的变化,倒序结构中电子传输量增长了 2 至 3 倍。图 7 为表示在正序结构和倒序结构中电子注入性质的对比图。

[0026] 即使在根据本发明的有机发光二极管中,也优选阳极是透明的。

[0027] 在本发明中,当电极是透明的,从有机发光二极管的发光层产生的光的透过率为 50% 以上,优选为 80% 以上,更优选为 85% 以上,再优选为 90% 以上。

[0028] 透明阴极和阳极各自可以由具有 2.7eV 以上功函数的电极材料形成。电极材料的功函数为 2.7eV 以上对处理是有利的。考虑到透明度,更优选功函数为 4.5eV 以上。

[0029] 透明阴极和阳极各自自由选自 IZO(氧化铟锌)和氧化锌(ZnO)中的一个或多个透明金属氧化物形成。由于在根据本发明的有机发光二极管中,阴极是透明的,其可以为底部发射型,并且当阴极和阳极是透明的时,其可以为两侧发射型。

[0030] 在此,n 型掺杂的电子传输层包括电子传输材料和 n 型掺杂剂。n 型掺杂剂可以包括选自金属卤化物、金属氧化物、有机金属、碱金属、碱土金属、碱金属化合物和碱土金属化合物中的一种或多种。

[0031] n 型掺杂剂可以为,例如,NaF、CSF、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、MgO、CaO、BaO、SrO、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Mg、Ca、Li、Na、K、Cs、LiF 或 KF。此外,LiF 和 KF 可以用作 n 型掺杂剂。

[0032] 在本发明中,在形成有机材料层中作为电子传输层的层时,通过向电子传输材料掺杂 n 型掺杂剂,可以由具有高功函数的透明材料形成阴极,有机发光二极管的性质可以大大改善。因此,即使不单独地形成电子注入层(为了有效驱动已知的有机发光二极管,其被认为是必需的),也可以有效地驱动有机发光二极管。另外,当向上述电子传输材料掺杂 n 型掺杂剂时,有利于二极管的寿命。

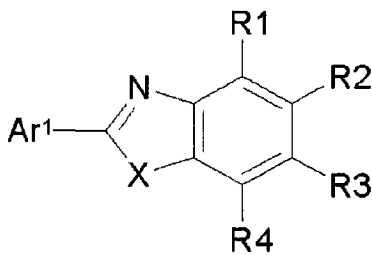
[0033] 在本发明中,电子传输材料是能够将将从阴极注入的电子传输到发光层的材料,并具有高电子迁移率。

[0034] 电子传输材料可以为包括选自咪唑基、噁唑基、噻唑基、喹啉基和邻二氮杂菲基团(phenanthroline group)中的一个或多个官能团的化合物。

[0035] 包括选自咪唑基、噁唑基和噻唑基中的一个或多个官能团的化合物的详细例子为下式 1 或式 2 的化合物:

[0036] [式 1]

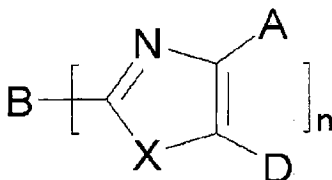
[0037]



[0038] 其中,  $R^1$ 至 $R^4$ 可以彼此相同或不同,并且各自独立地为氢原子;由选自卤素原子、氨基、氰基、硝基、 $C_1\sim C_{30}$ 烷基、 $C_2\sim C_{30}$ 烯基、 $C_1\sim C_{30}$ 烷氧基、 $C_3\sim C_{30}$ 环烷基、 $C_3\sim C_{30}$ 杂环烷基、 $C_5\sim C_{30}$ 芳基和 $C_2\sim C_{30}$ 杂芳基中的一个或多个基团取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 烷基;由选自卤素原子、氨基、氰基、硝基、 $C_1\sim C_{30}$ 烷基、 $C_2\sim C_{30}$ 烯基、 $C_1\sim C_{30}$ 烷氧基、 $C_3\sim C_{30}$ 环烷基、 $C_3\sim C_{30}$ 杂环烷基、 $C_5\sim C_{30}$ 芳基和 $C_2\sim C_{30}$ 杂芳基中的一个或多个基团取代或未取代的 $C_3\sim C_{30}$ 环烷基;由选自卤素原子、氨基、氰基、硝基、 $C_1\sim C_{30}$ 烷基、 $C_2\sim C_{30}$ 烯基、 $C_1\sim C_{30}$ 烷氧基、 $C_3\sim C_{30}$ 环烷基、 $C_3\sim C_{30}$ 杂环烷基、 $C_5\sim C_{30}$ 芳基和 $C_2\sim C_{30}$ 杂芳基中的一个或多个基团取代或未取代的 $C_5\sim C_{30}$ 芳基;由选自卤素原子、氨基、氰基、硝基、 $C_1\sim C_{30}$ 烷基、 $C_2\sim C_{30}$ 烯基、 $C_1\sim C_{30}$ 烷氧基、 $C_3\sim C_{30}$ 环烷基、 $C_3\sim C_{30}$ 杂环烷基、 $C_5\sim C_{30}$ 芳基和 $C_2\sim C_{30}$ 杂芳基中的一个或多个基团取代或未取代的 $C_2\sim C_{30}$ 杂芳基,或者 $R^1$ 至 $R^4$ 可以形成脂肪族、芳香族、脂肪族杂或芳香族杂缩合环或与相邻的基团形成螺键; $Ar^1$ 为氢原子、取代或未取代的芳香环或取代或未取代的芳香杂环; $X$ 为O、S或 $NR^a$ ;  $R^a$ 为氢、 $C_1\sim C_7$ 脂肪族烃、芳香环或芳香杂环,

[0039] [式2]

[0040]



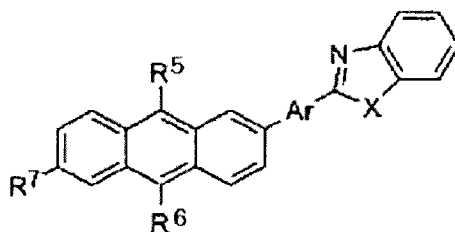
[0041] 其中,  $X$ 为O、S、 $NR^b$ 或 $C_1\sim C_7$ 二价烃基; $A$ 、 $D$ 和 $R^b$ 各自为氢原子、氰基( $-CN$ )、硝基( $-NO_2$ )、 $C_1\sim C_{24}$ 烷基、包含 $C_5\sim C_{20}$ 芳香环或杂原子的取代的芳香环、卤素、或能够与相邻环形成稠环的含有亚烷基或杂原子的亚烷基; $A$ 和 $D$ 可以彼此连接形成芳香族或杂芳香环;当 $n$ 为2以上时, $B$ 为连接单元,并且为取代或未取代的亚烷基或亚芳基,其与多个杂环连接,因此其为共轭或非共轭连接,在 $n$ 为1的情况下,其为取代或未取代的烷基或芳基,并且 $n$ 为1至8范围内的整数。

[0042] 作为式1的化合物(作为有机材料层的化合物)的例子有:在韩国未审查专利申请(公开号2003-0067773)中公开的化合物,以及作为式2的化合物的例子有:在美国5,645,948号专利中公开的化合物和在W005/097756中公开的化合物。这些文件的内容并入本说明书中。

[0043] 具体地,以下式3的化合物也包括在式1的化合物中:

[0044] [式3]

[0045]

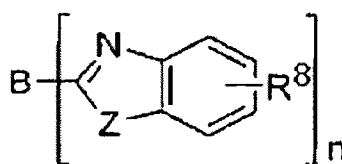


[0046] 其中,除  $R^5$  和  $R^6$  均为氢的情况外,  $R^5$  至  $R^7$  彼此相同或不同,并且各自独立地为氢原子、 $C_1$ - $C_{20}$ 脂肪族烃、芳香环、芳香杂环或脂肪族或芳香缩合环;Ar 为直接键、芳香环或芳香杂环;并且 X 为 O、S 或  $NR^a$ ;  $R^a$  为氢原子、 $C_1$ - $C_7$ 脂肪族烃、芳香环或芳香杂环。

[0047] 详细地,下面式 4 的化合物也包括在式 2 的化合物中:

[0048] [式 4]

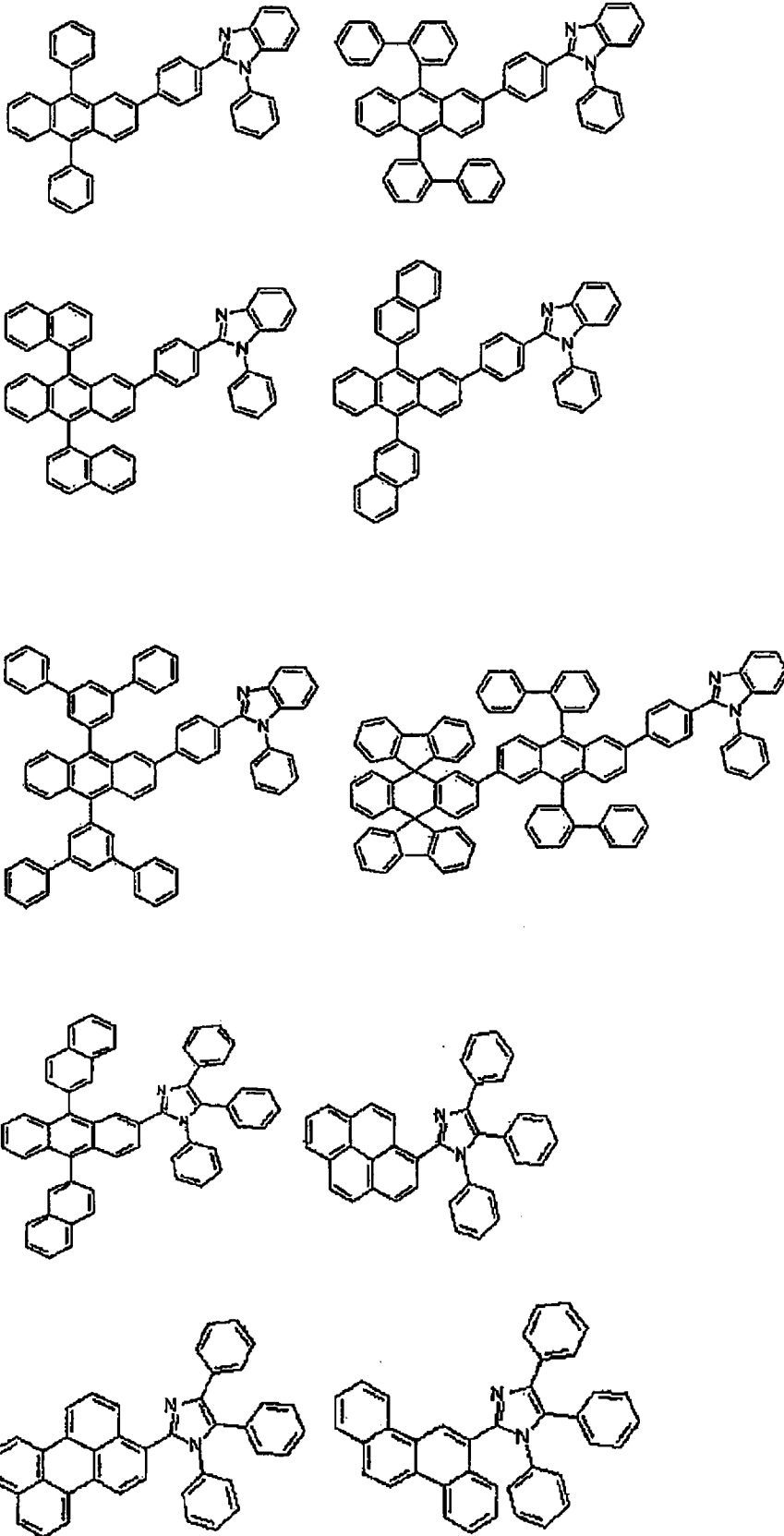
[0049]



[0050] 其中,Z 为 O、S 或  $NR^b$ ;  $R^8$  和  $R^b$  为氢原子、 $C_1$ - $C_{24}$ 烷基、含有杂原子的  $C_5$ - $C_{20}$ 芳香环或取代芳香环、卤素或能够与相邻的吡啶环或含有杂原子的亚烷基一起形成稠环的亚烷基;当 n 为 2 以上时, B 为连接单元,并且为亚烷基、亚芳基、取代的亚烷基或取代的亚芳基,其与多个吡啶连接,因此其为共轭或非共轭连接,在 n 为 1 的情况下,其为取代或未取代的烷基或芳基,并且 n 为 1 至 8 范围内的整数。

[0051] 具有咪唑基的优选化合物包括具有以下结构的化合物:

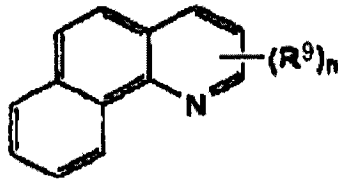
[0052]



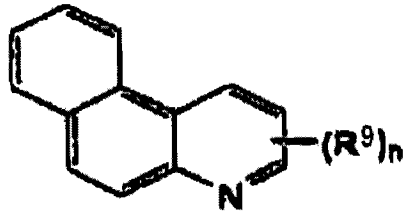
[0053] 在本发明中,作为具有喹啉基的化合物的例子有:由以下式5至11表示的化合物。

[0054] [式5]

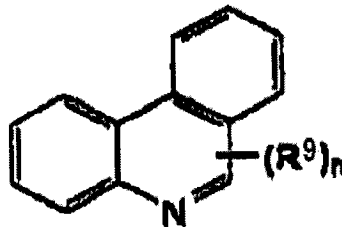
[0055]



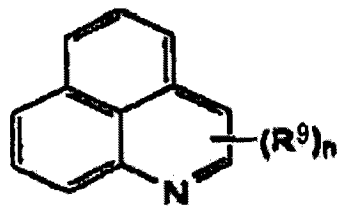
[0056] [式 6]  
[0057]



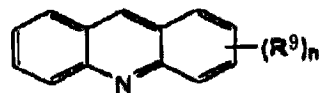
[0058] [式 7]  
[0059]



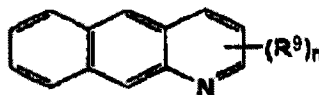
[0060] [式 8]  
[0061]



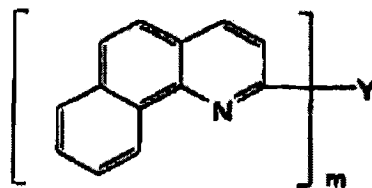
[0062] [式 9]  
[0063]



[0064] [式 10]  
[0065]



[0066] [式 11]  
[0067]



[0068] 在式 5 至 11 中,

[0069] n 为 0 至 9 范围内的整数, m 为 2 以上的整数,

[0070] R<sup>9</sup>选自氢;烷基,例如甲基、乙基等;环烷基,例如环己基、降冰片烯基等;芳烷基,例如苄基等;烯基,例如乙烯基、烯丙基等,环烯基,例如环戊二烯基、环己烯基等;烷氧基,例如甲氧基等;烷硫基,其中烷氧基的醚键的氧原子被硫原子取代;芳醚基,例如苯氧基等;芳硫醚基,其中芳醚基的醚键的氧原子被硫原子取代;芳基,例如苯基、萘基、联苯基等;杂环基,例如咪唑基、噻吩基、噁唑基、吡啶基、喹啉基、咪唑基等;甲硅烷基,例如卤素、腈基、醛基、羰基、羧基、酯基、甲酰基、氨基、硝基、三甲基甲硅烷基等;硅氧烷基 (siloxanyl group), 其通过醚键具有硅;和与相邻取代基形成环结构;并且取代基可以是取代的或未取代的,当 n 为 2 以上时,取代基可以彼此相同或不同,并且

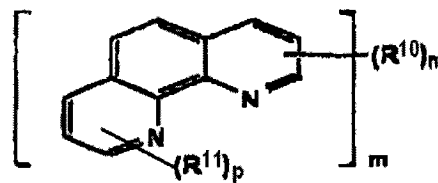
[0071] Y 为两个或多个 R<sup>9</sup>基团。

[0072] 式 5 至 11 的化合物在韩国未审查专利申请 (公开号 2007-0118711) 中公开,并将该文献全部并入本说明书中作为参考。

[0073] 在本发明中,作为具有邻二氮杂菲基团的化合物的例子,有下面的式 12 至 22 的化合物,但并不限于此。

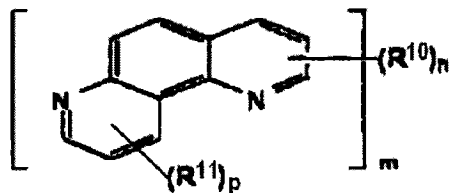
[0074] [式 12]

[0075]



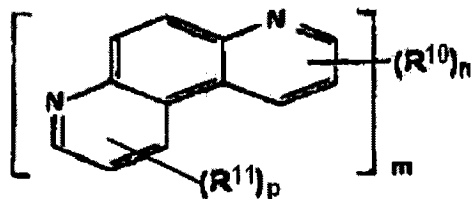
[0076] [式 13]

[0077]



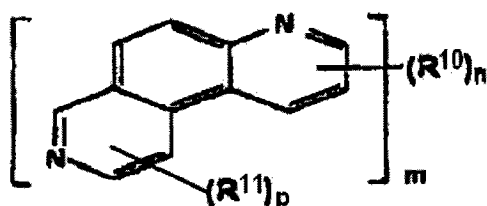
[0078] [式 14]

[0079]



[0080] [式 15]

[0081]



[0082] 在式 12 至 15 中,

[0083]  $m$  为 1 以上的整数,  $n$  和  $p$  为整数,  $n+p$  为 8 以下,

[0084] 在当  $m$  为 1 时,  $R^{10}$  和  $R^{11}$  选自氢; 烷基, 例如甲基、乙基等; 环烷基, 例如环己基、降冰片烯基等; 芳烷基, 例如苄基等; 烯基, 例如乙烯基、烯丙基等; 环烯基, 例如环戊二烯基、环己烯基等; 烷氧基, 例如甲氧基等; 烷硫基, 其中烷氧基的醚键的氧原子被硫原子取代; 芳醚基, 例如苯氧基等; 芳硫醚基, 其中芳醚基的醚键的氧原子被硫原子取代; 芳基, 例如苯基、萘基、联苯基等; 杂环基, 例如呋喃基、噻吩基、噁唑基、吡啶基、喹啉基、咪唑基等; 甲硅烷基, 例如卤素、腈基、醛基、羰基、羧基、酯基、甲酰基、氨基、硝基、三甲基甲硅烷基等; 硅氧烷基, 其通过醚键具有硅; 和与相邻取代基形成环结构;

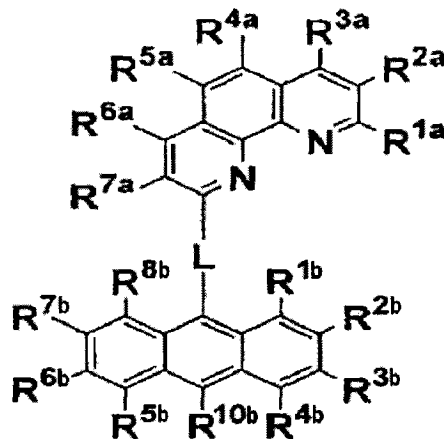
[0085] 当  $m$  为 2 以上时,  $R^{10}$  为直接键或两个或多个上述基团,  $R^{11}$  与当  $m$  为 1 时的情况相同。

[0086] 取代基可以是取代或未取代的, 并且当  $n$  或  $p$  为 2 以上时, 取代基可以彼此相同或不同。

[0087] 式 12 至 15 的化合物在韩国未审查的专利申请 2007-0052764 和 2007-0118711 中公开, 并且将其全部并入本申请作为参考。

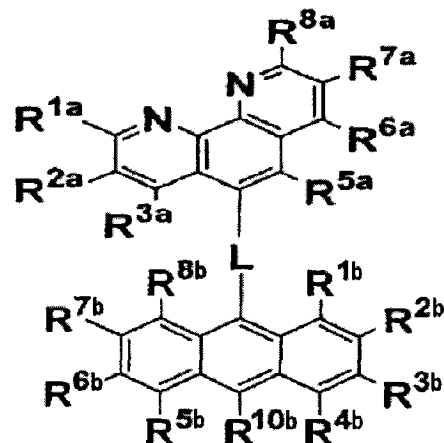
[0088] [式 16]

[0089]



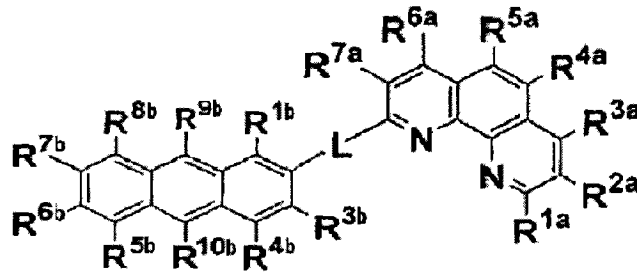
[0090] [式 17]

[0091]



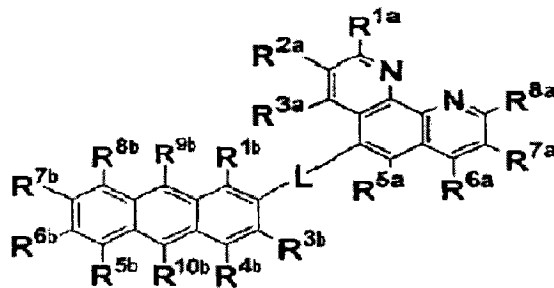
[0092] [式 18]

[0093]



[0094] [式 19]

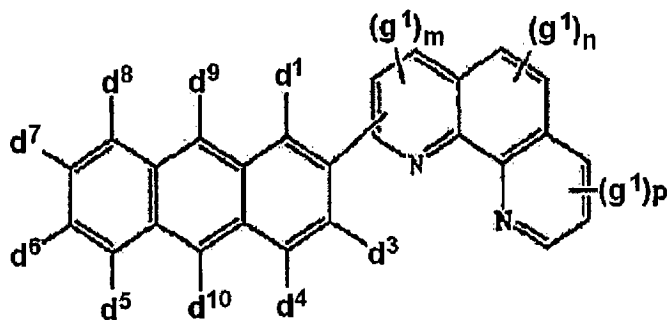
[0095]



[0096] 在式 16 至 19 中,  $R^{1a}$  至  $R^{8a}$  和  $R^{1b}$  至  $R^{10b}$  各自为氢原子, 取代或未取代的具有 5 至 60 个核原子的芳基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的喹啉基、取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷基、取代或未取代的具有 3 至 50 个碳原子的环烷基、取代或未取代的具有 6 至 50 个核原子的芳烷基、取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷氧基、取代或未取代的具有 5 至 50 个核原子的芳氧基、取代或未取代的具有 5 至 50 个碳原子的芳硫基、取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷氧基羰基、由取代或未取代的具有 5 至 50 个核原子的芳基取代的氨基、卤素原子、氰基、硝基、羟基或羧基, 其可以彼此键合形成芳香环, 并且 L 为具有 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的亚芳基、取代或未取代的亚吡啶基 (pyridinylene group)、取代或未取代的亚喹啉基 (quinolinylene group) 或取代或未取代的亚芴基 (fluorenylene group)。式 16 至 19 的化合物在日本未审查专利申请 (公开号 2007-39405) 中公开, 并且将该文件全部并入本申请作为参考。

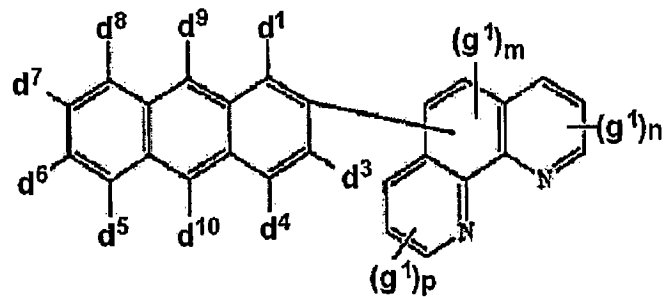
[0097] [式 20]

[0098]



[0099] [式 21]

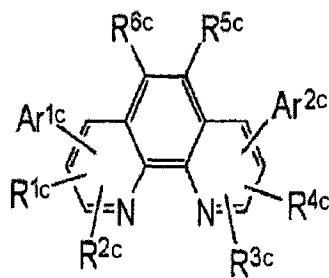
[0100]



[0101] 在式 20 和 21 中,  $d^1$ 、 $d^3$  至  $d^{10}$  和  $g^1$  各自为氢或芳香族或脂肪族烷基,  $m$  和  $n$  各自为 0 至 2 范围内的整数, 且  $p$  为 0 至 3 范围内的整数。式 20 和 21 的化合物在美国专利 2007/0122656 号中公开, 并且将该文件全部并入本申请作为参考。

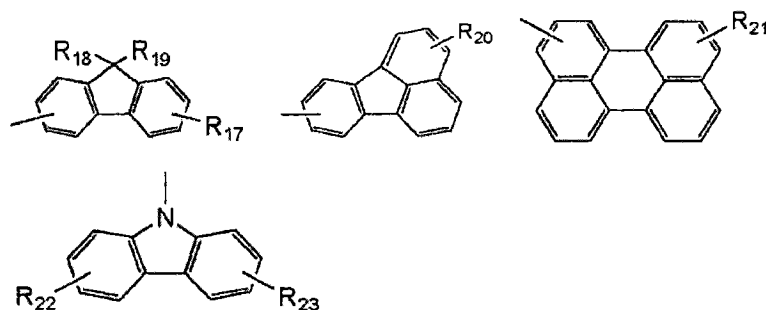
[0102] [式 22]

[0103]



[0104] 其中 R<sup>1c</sup> 至 R<sup>6c</sup> 各自为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基或卤素原子, 并且 Ar<sup>1c</sup> 和 Ar<sup>2c</sup> 各自选自以下结构式中。

[0105]



[0106] 在所述结构式中,  $R_{17}$  至  $R_{23}$  各自为氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基或卤素原子。式 22 的化合物在日本未审查专利申请 (2004-107263 号) 中公开, 并且将该文件全部并入本申请作为参考。

[0107] 在本发明中, 在使用电子传输材料形成电子传输层中, 掺杂上述 n 型掺杂剂。

[0108] 基于 n 型掺杂的电子传输层材料的总重量, 优选包含 n 型掺杂剂的量为 0.5 至 50wt%, 更优选为 1 至 20wt%, 更优选为 3 至 15wt%, 且优选为 5 至 12wt%。考虑到透明度, n 型掺杂剂的量小于 50wt% 是有利的。如果该含量小于 0.5wt%, 难以预测 n 型掺杂的技术效果。

[0109] 在此, 在 n 型掺杂的电子传输层的厚度方向上 n 型掺杂剂可以有浓度梯度。在此情况下, 优选在透明阴极侧的 n 型掺杂的电子传输层的 50% 厚度内 n 型掺杂剂以 1 至 50wt% 范围内的量存在。

[0110] 包含电子传输材料和 n 型掺杂剂的电子传输层可以采用现有技术中已知的方法制备。例如可以采用沉积法,和如旋涂法、浸涂法、刮涂法、丝网印刷、喷墨印刷或热转印法的溶剂法。

[0111] 除了采用电子传输材料和 n 型掺杂剂在透明阴极上形成电子传输层外,根据本发明的有机发光二极管可以采用常规的制备方法和材料制备,并且其可以具有现有技术中已知的结构。

[0112] 例如,根据本发明的有机发光二极管可以如下制备:利用如溅射或电子束蒸镀的 PVD 法(物理气相沉积)在基板上沉积具有导电性的金属或金属氧化物或其合金而形成阴极;再在其上形成有机材料层;和再在其上形成阳极。

[0113] 有机材料层可以包括发光层和 n 型掺杂的电子传输层,并且如果必要,可进一步包括一个或多个有机材料层,例如空穴注入层、空穴传输层、电子注入层和电荷阻隔层。

[0114] 但是,并不限于此,可以省略或加入部分层,然而,在本发明中,不像现有技术那样不形成单独的电子注入层,因而有机发光二极管的制备工艺简单并可以制备具有极佳性能的有机发光二极管。因此,根据本发明的有机发光二极管可以不包含电子注入层。即,包含电子传输材料和 n 型掺杂剂的电子传输层可以与阴极接触。但是,包含电子注入层的情况并不排除在本发明的范围之外。因而可以在包括电子传输材料和 n 型掺杂剂的电子传输层和透明阴极之间设置电子注入层。

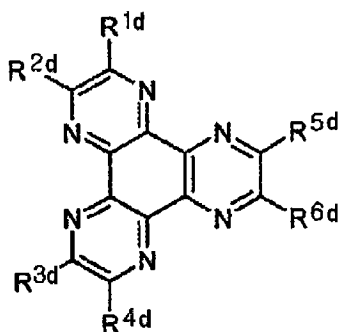
[0115] 有机材料层可以进一步包括设置于 n 型掺杂的电子传输层和发光层之间的另一电子传输层。

[0116] 在此,进一步设置于 n 型掺杂的电子传输层和发光层之间的电子传输层可以由与 n 型掺杂的电子传输层的电子传输材料不同的材料形成,或者由与 n 型掺杂的电子传输层的电子传输材料相同的材料形成。

[0117] 在本发明中,优选在最临近阳极(有机材料层的上电极)的最上侧的有机材料层包括由以下式 23 表示的化合物。

[0118] [式 23]

[0119]

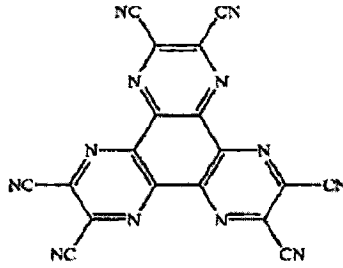


[0120] 其中 R<sup>1d</sup>至 R<sup>6d</sup>各自选自氢、卤素原子、氰基(-CN)、硝基(-NO<sub>2</sub>)、磺酰基(-SO<sub>2</sub>R)、亚砷基(-SOR)、磺胺基(-SO<sub>2</sub>NR)、磺酸酯基(-SO<sub>3</sub>R)、三氟甲基(-CF<sub>3</sub>)、酯基(-COOR)、酰胺基(-CONHR 或 -CONRR')、取代或未取代的直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基、取代或未取代的直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、取代或未取代的芳香族或非芳香杂环、取代或未取代的芳基、取代或未取代的单芳基胺或二芳基胺和取代或未取代的芳烷基胺,且 R 和 R' 各自选自取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的 5-7 元杂环中。

[0121] 电子二极管的特征在于式 23 的化合物选自式 23-1 至 23-6 的化合物。

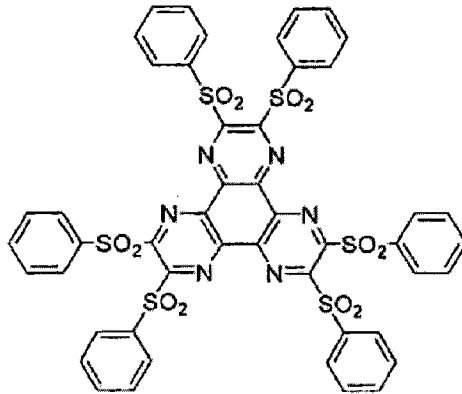
[0122] [式 23-1]

[0123]



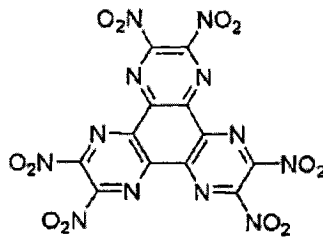
[0124] [式 23-2]

[0125]



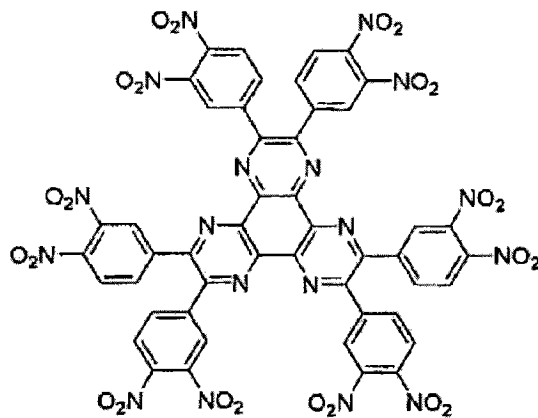
[0126] [式 23-3]

[0127]



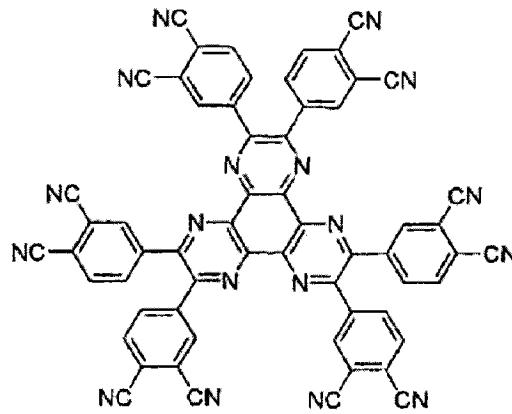
[0128] [式 23-4]

[0129]



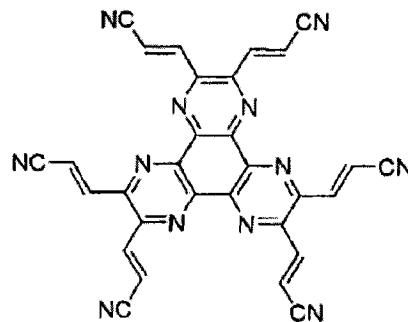
[0130] [式 23-5]

[0131]



[0132] [式 23-6]

[0133]



[0134] 特别是,通过形成与阳极(上部电极)最接近的空穴注入层(包括作为有机材料层的式 23 的材料),而可以容易地提供具有倒序结构的有机发光二极管(其上部电极为阳极)。

[0135] 通过使用多种聚合物材料和使用除沉积法之外的溶剂法,如旋涂法、浸涂法、刮涂法、丝网印刷、喷墨印刷、热转印法等,可以制备更少层数的有机材料层。

[0136] 用于形成发光层的发光材料为接收并结合来自空穴传输层和电子传输层的空穴和电子的材料,从而发出可见光范围内的光。并且其优选使用对荧光或磷光具有极佳光子效率的材料。作为其具体的例子有 8-羟基-喹啉铝络合物( $Alq_3$ );基于卟啉的化合物;二聚苯乙烯化合物;BA1q;10-羟基苯喹啉金属化合物;基于苯并噁唑、苯并噻唑和苯并咪唑的化合物;基于聚(对苯乙烯撑)(PPV)的聚合物;螺环化合物;聚芴、红荧烯(lubrene)、葱等,但不限于此。

[0137] 形成空穴传输层的空穴传输材料为接收来自阳极或空穴注入层的空穴并将其传递给发光层的材料,并且优选使用具有高空穴迁移率的材料。其具体的例子有,基于芳基胺的有机材料、导电聚合物和同时包括共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物,但并不限于此。

[0138] 形成空穴注入层的空穴注入材料为能够在低电压下很好地接收来自阳极的空穴的材料,并且优选空穴注入材料的 HOMO(最高占有分子轨道)的值在阳极材料的功函数和有机材料层的 HOMO 之间。空穴注入材料的具体例子包括金属卟啉、低聚噻吩和芳基胺系列的有机材料;六腈六氮杂苯并菲(hexanitride hexaazatriphenylene)和喹吖啶酮系列的有机材料;茈系列的有机材料;和葱醌、聚苯胺及聚噻吩系列的导电聚合物,但并不限于此。

[0139] 同时,制备根据本发明的有机发光二极管的方法包括步骤:在基板上形成透明阴极;在透明阴极上形成有机材料层;和在有机材料层上形成阳极;其中,有机材料层的形成

包括：在透明阴极上形成含有电子传输材料和 n 型掺杂剂的 n 型掺杂的电子传输层，和形成发光层。在制备根据本发明的有机发光二极管的方法中，由于各层的材料和形成方法与上述相同，因此省略对其详细描述。

[0140] 另外，本发明提供了包含所述有机发光二极管的感光设备。由于根据本发明的有机发光二极管可以容易地形成两侧发射型结构并具有极佳的二极管效率，其可用作发光二极管。

[0141] 下面，参考图 1 和 2，将详细描述根据本发明的具有倒序结构的有机发光二极管。

[0142] 图 1 为说明根据本发明的第一实施方式的具有倒序结构的有机发光二极管的图。

[0143] 如图 1 中所示，根据第一实施方式的有机发光二极管具有以下结构：在基板上顺序形成的由 ITO 或 IZO 形成的透明阴极，n- 掺杂电子传输层 (ETL) 作为第一电子传输层，第二电子传输层，发光层 (EML)，空穴传输层 (HTL)，空穴注入层 (HIL) 和由 ITO 或 IZO 形成的透明阳极。

[0144] 图 2 为表示根据本发明的第二实施方式的有机发光二极管的视图。

[0145] 如图 2 中所示，根据第二实施方式的具有倒序结构的有机发光二极管具有以下结构：在基板上顺序形成的由 ITO 或 IZO 形成的透明阴极，n- 掺杂电子传输层 (ETL)，发光层 (EML)，空穴传输层 (HTL)，空穴注入层 (HIL)，和由 ITO 或 IZO 形成的透明阳极。

[0146] 实施例

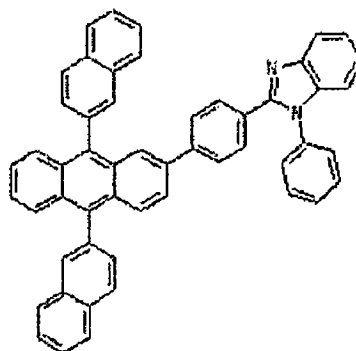
[0147] 下面，通过实施例更详细地描述本发明。但以下实施例只做说明用而不构成对本发明的限制。

[0148] 实施例 1

[0149] 在基板上使用溅射法形成厚度为  $1000\text{\AA}$  的透明 IZO 阴极，并且通过在下式 A 的电子传输材料中以 10% 的量掺杂 Ca 而在透明 IZO 阴极上形成厚度为  $50\text{\AA}$  的 n 型掺杂的电子传输层作为第一电子传输层。随后，通过使用下式 A 的电子传输材料而在第一电子传输层上形成厚度为  $150\text{\AA}$  的第二电子传输层。另外，通过在真空下沉积下式的  $\text{Alq}_3$  (三(8-羟基喹啉)铝) 而形成具有  $300\text{\AA}$  厚度的发光层，并且通过在真空下在发光层上沉积下式的 NPB 而形成具有  $400\text{\AA}$  厚度的空穴传输层。随后，通过在真空下在空穴传输层上沉积以下 HAT 材料而形成具有  $500\text{\AA}$  厚度的空穴注入层。在空穴注入层上形成具有  $1750\text{\AA}$  厚度的 IZO 层。另外，在空穴注入层上形成具有  $1750\text{\AA}$  厚度的透明 IZO 阳极。

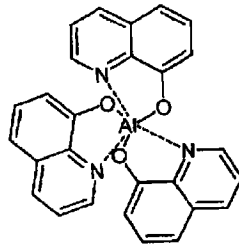
[0150] [式 A]

[0151]



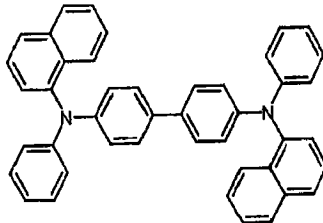
[0152] [ $\text{Alq}_3$ ]

[0153]



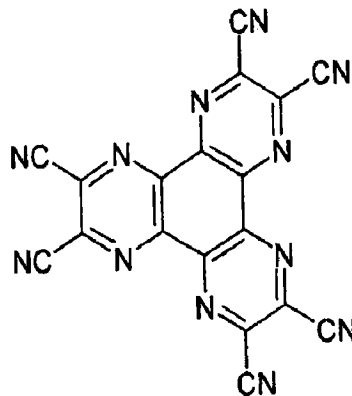
[0154] [NPB]

[0155]



[0156] [HAT]

[0157]



[0158] 在以上步骤中,有机材料的沉积速度保持为  $0.4$  至  $1.0 \text{ \AA/sec}$ ,且沉积中的真空度保持在  $2 \times 10^{-7}$  至  $2 \times 10^{-8}$  托。

[0159] 以  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度间隔向在实施例 1 中制备的有机发光二极管顺序施加电压,从而测量各电压和亮度漏电流 (brightness leakage current),并且结果在图 3、4 和 5 中示出。图 3、4 和 5 为表示有机发光二极管的电流 - 电压性质和发光性质的图。在图中,当将 10% 的量的 Ca 掺杂入电子传输材料时,如果没有实现电子的注入和移动,将不显示一般的整流电流 (rectifying current) 和发光性质,或者表现出高电压和发光性质的降低。但是在实施例 1 中制备的有机发光二极管中,如图 3 和 4 所示,在  $5 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下的驱动电压为  $3.7 \text{ V}$  并且亮度为  $14.7 \text{ cd/A}$ ,而在图 5 中显示的漏电流性质稳定,这样显示出有机发光二极管固有的二极管性质。

[0160] 实施例 2

[0161] 在基板上使用溅射法形成厚度为  $1000 \text{ \AA}$  的透明 IZO 阴极,并且通过在下式 A 的电子传输材料中以 10% 的量掺杂 Ca 而在透明 IZO 阴极上形成厚度为  $200 \text{ \AA}$  的 n 型掺杂的电子传输层作为电子传输层。另外,通过在真空下沉积实施例 1 的下式的  $\text{Alq}_3$  (三(8-羟基喹啉)铝)而形成厚度为  $300 \text{ \AA}$  的发光层,并且通过在真空下在发光层上沉积下式的 NPB 而形成厚度为  $400 \text{ \AA}$  的空穴传输层。随后,通过真空下在空穴传输层上沉积实施例 1 的 HAT 材

料而形成厚度为500Å的空穴注入层。在空穴注入层上形成厚度为1750Å的IZO层。另外，在空穴注入层上形成厚度为1750Å的透明IZO阳极。在以上步骤中，有机材料的沉积速度保持为0.4至1.0 Å/sec，且沉积中的真空度保持在 $2 \times 10^{-7}$ 至 $2 \times 10^{-8}$ 托。

[0162] 以0.2mA/cm<sup>2</sup>的电流密度间隔向在实施例2中制备的有机发光二极管顺序施加电压，从而测量各电压和亮度漏电流，并且结果如图3、4和5中所示。图3、4和5为表示有机发光二极管的电流-电压性质和发光性质的图。在图中，当将10%的量的Ca掺杂入电子传输材料时，如果没有实现电子的注入和移动，将不显示一般的整流电流和发光性质，或者表现出高电压和发光性质的降低。但是，在实施例2中制备的有机发光二极管中，如图3和4所示，在5mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下的驱动电压为3.6V并且亮度为10.8cd/A，而在图5中显示的漏电流性质稳定，这样显示出有机发光二极管固有的二极管性质。

[0163] 实施例3

[0164] 在基板上使用溅射法形成厚度为1000Å的透明IZO阴极，并且通过在下式A的电子传输材料中以10%的量掺杂Mg而在透明IZO阴极上形成厚度为200Å的n型掺杂的电子传输层。其余步骤与实施例2相同。

[0165] 以0.2mA/cm<sup>2</sup>的电流密度间隔向在实施例3中制备的有机发光二极管顺序施加电压，从而测量各电压和亮度漏电流，并且结果如图3、4和5中所示。

[0166] 对比实施例1

[0167] 除了不在式A的电子传输材料中掺杂Ca而形成厚度为200Å的电子传输层以外，在基板上使用溅射法形成厚度为1000Å厚度的透明IZO阴极，并且以实施例2相同的方法进行处理。

[0168] 如图6所示，实施例3表示了根据偏电压的电流密度和发光性质。但是，在对比实施例中，没有n型掺杂的电子传输层不显示发光性质，因为电子几乎不可能从高功函数的IZO注入。图6为根据依据在IZO电极上电子传输材料的n型掺杂的电流-电压性质。如图6所示，在当电子传输层没有n-掺杂的情况下，电子的注入能力大大降低。

[0169] 对比实施例2

[0170] 除了有机发光二极管具有正序结构外，采用实施例1相同的方法制备二极管。但是当形成上部电极时，由于溅射损害而不能操作该二极管。

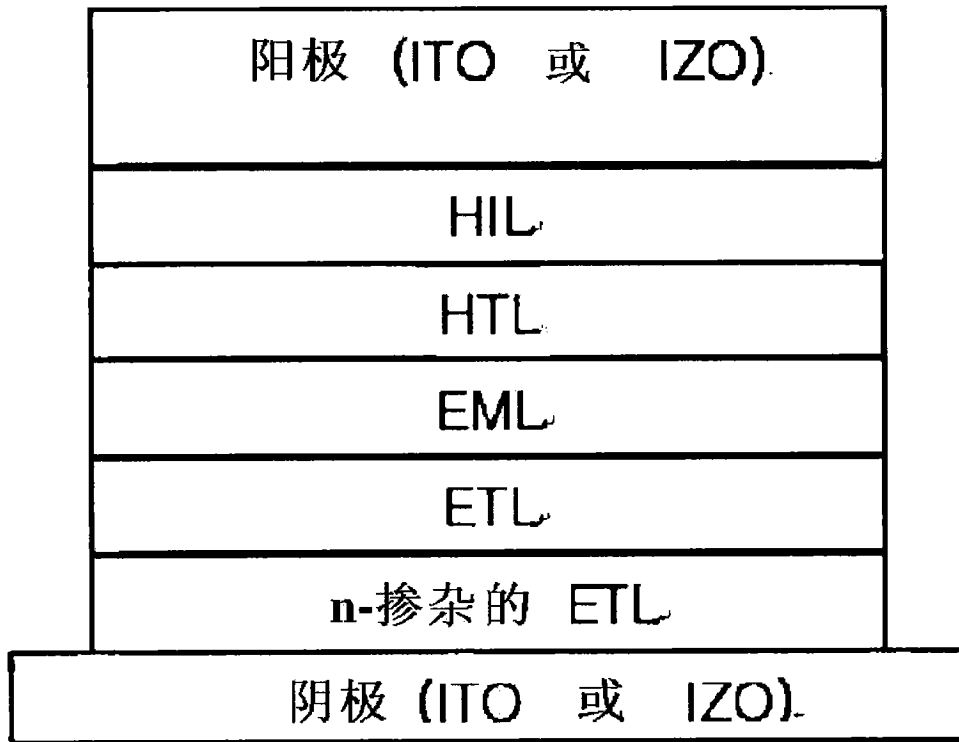


图 1



图 2

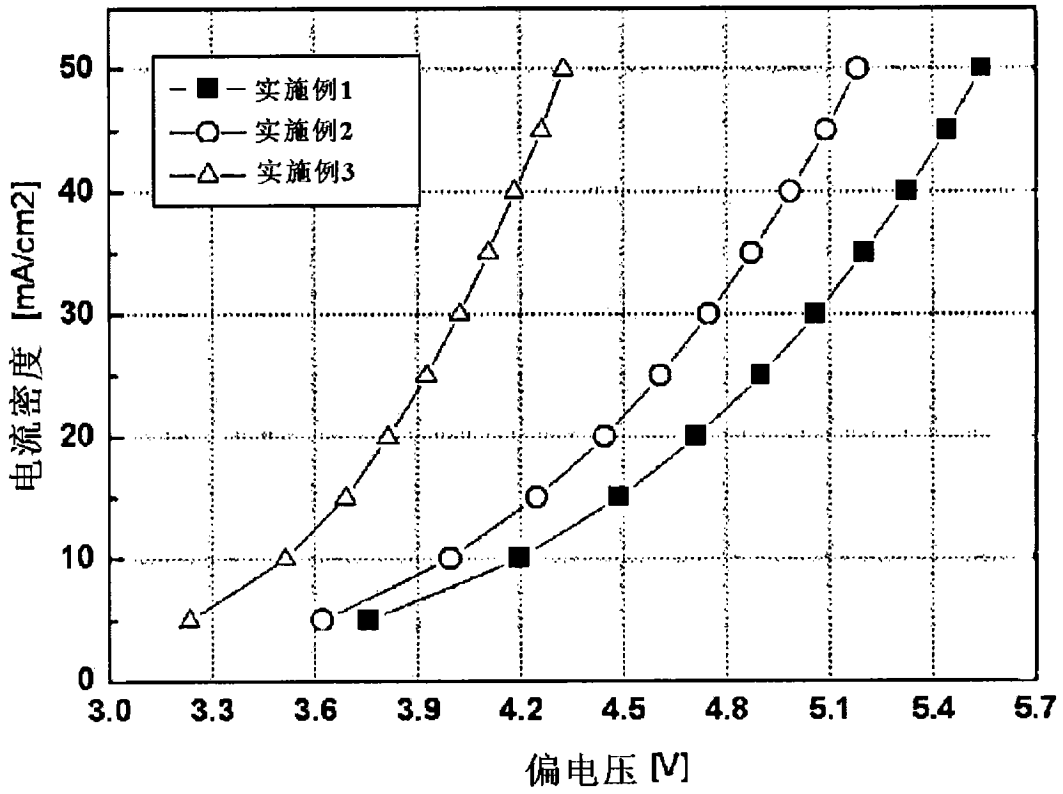


图 3

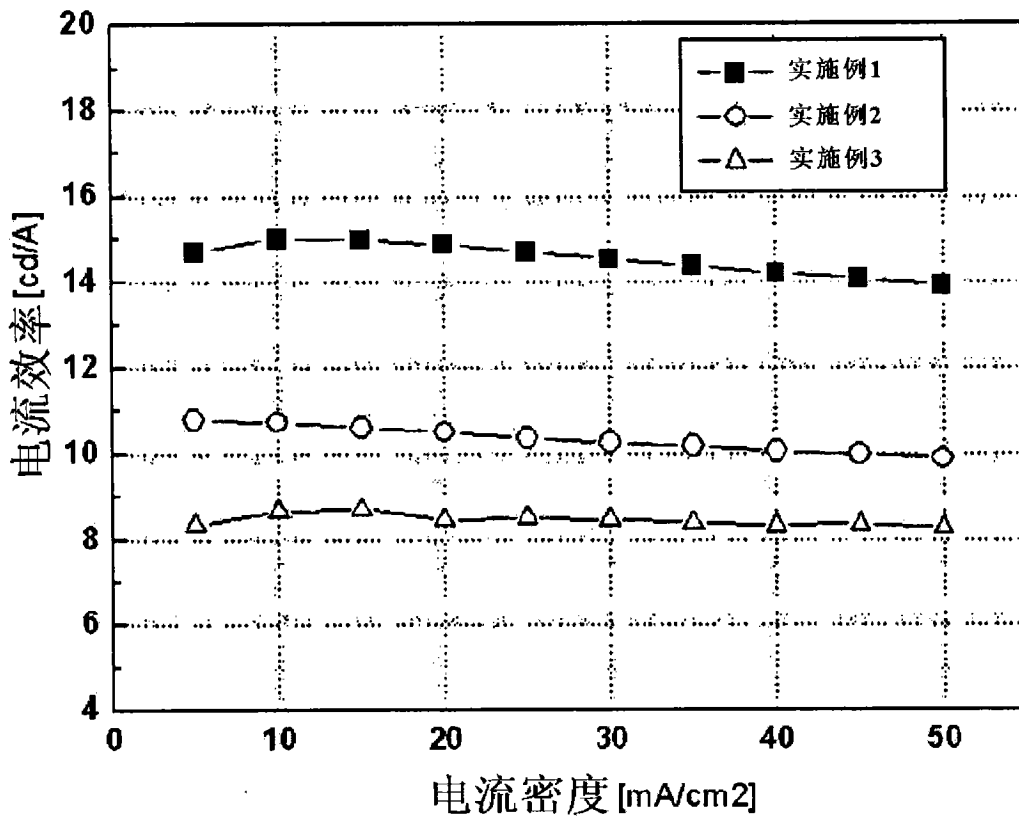


图 4

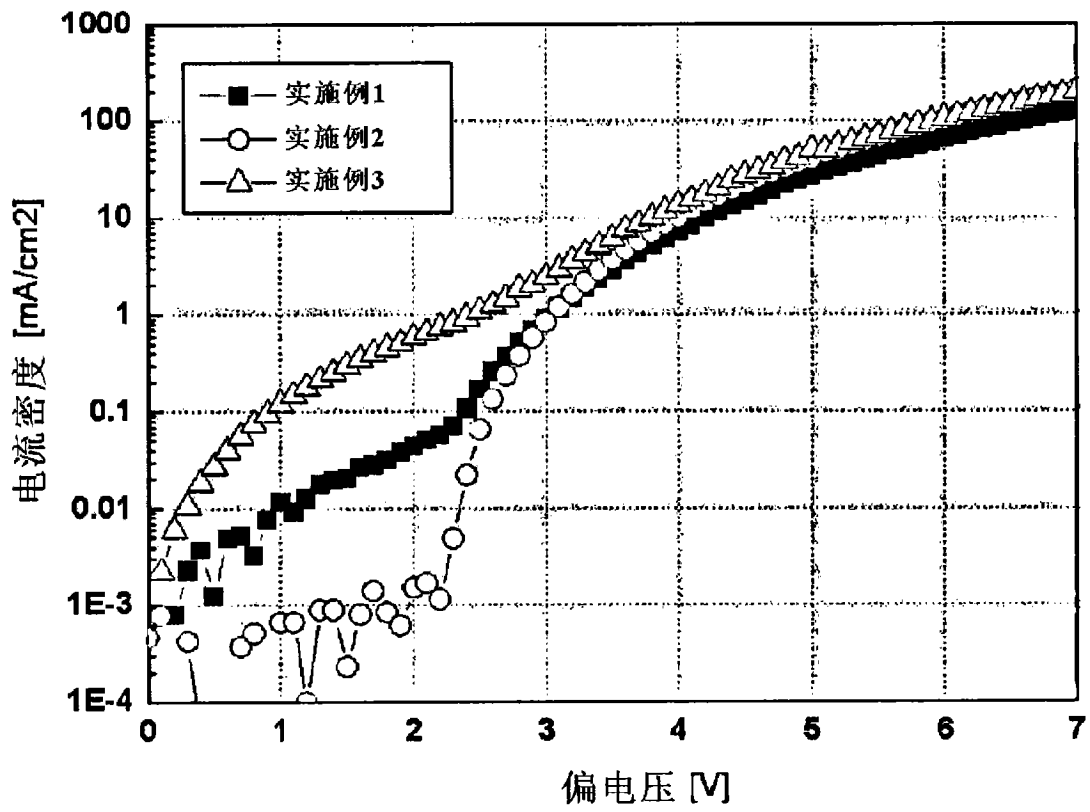


图 5

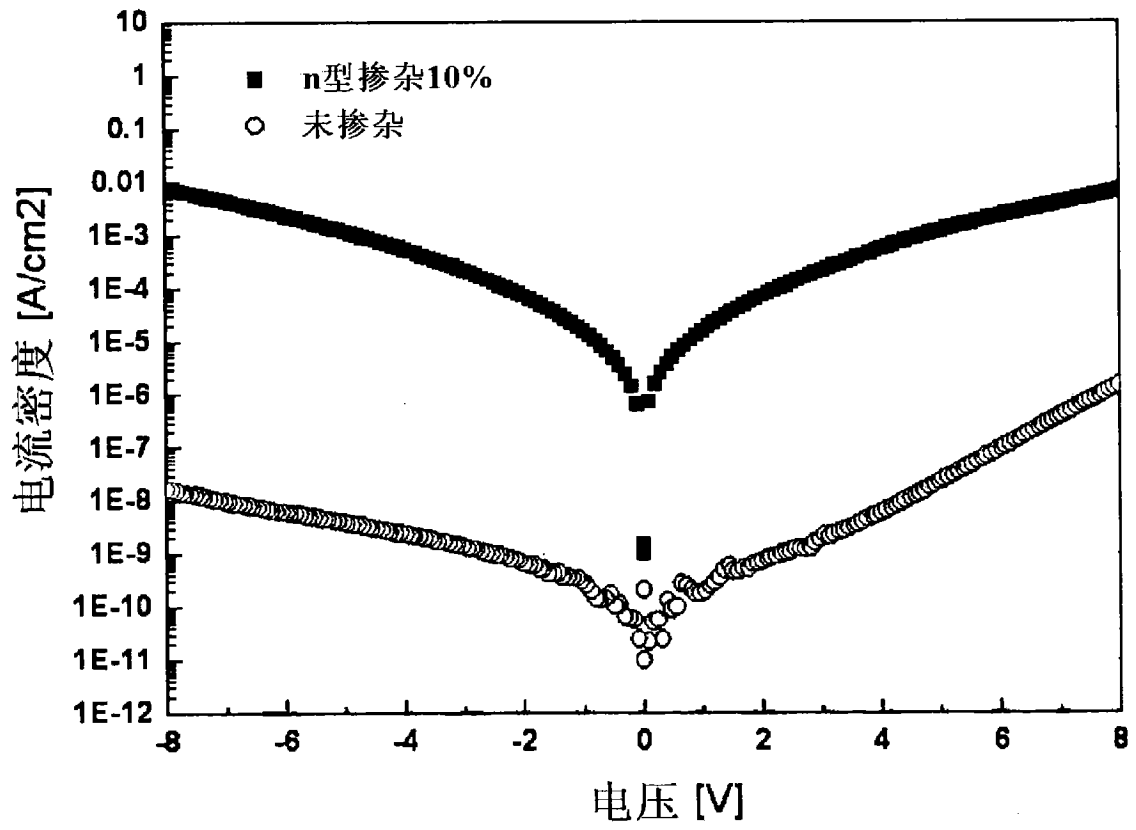


图 6

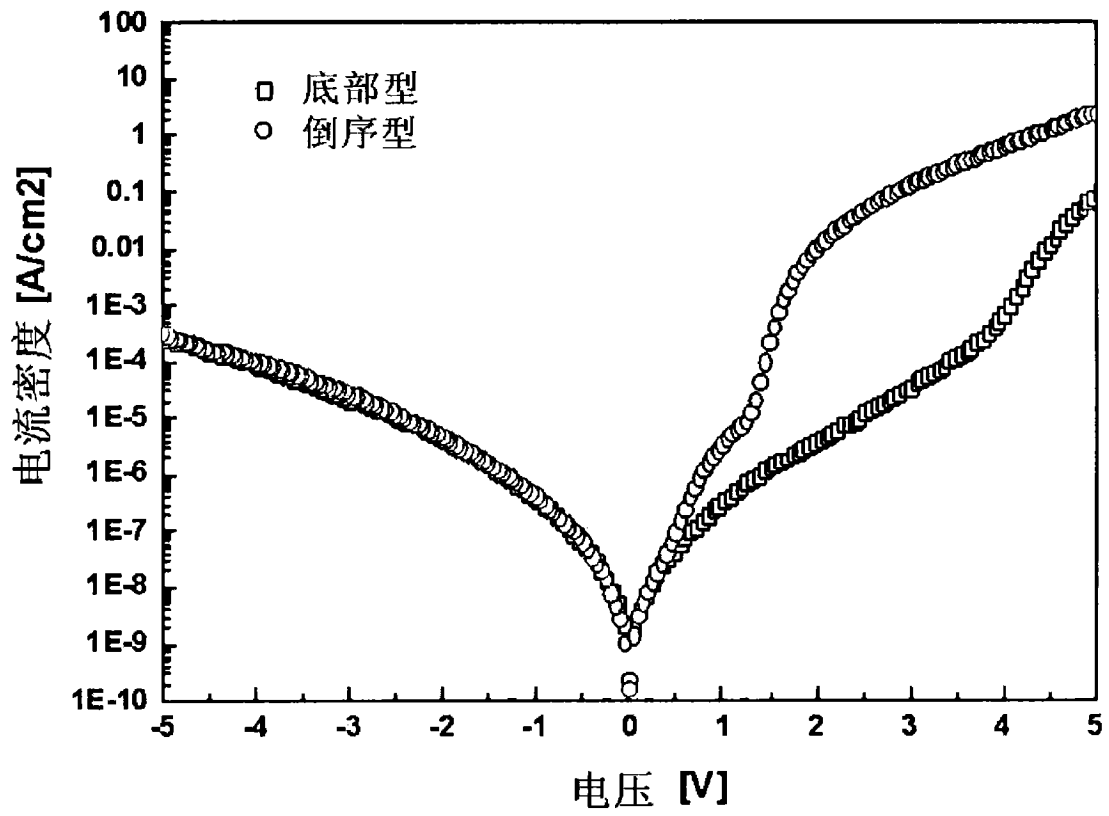


图 7