

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/30 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480040341.6

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100514697C

[22] 申请日 2004.12.28

[21] 申请号 200480040341.6

[30] 优先权

[32] 2004.1.13 [33] US [31] 10/756,663

[86] 国际申请 PCT/US2004/043795 2004.12.28

[87] 国际公布 WO2005/071772 英 2005.8.4

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.12

[73] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 L·-S·廖 K·P·克卢贝克

[56] 参考文献

CN1363960A 2002.8.14

US5811834A 1998.9.22

JP2000-208264A 2000.7.28

EP1215945A2 2002.6.19

JP5-255664A 1993.10.5

JP4-334894A 1992.11.20

JP11-149983A 1999.6.2

EP0786926A2 1997.7.30

审查员 宋霖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 段晓玲

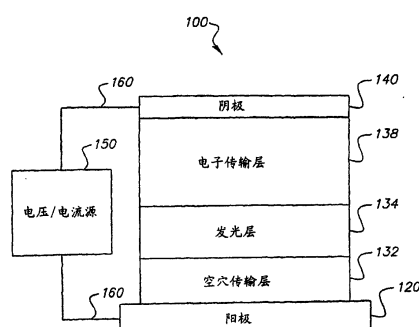
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称

在有机电致发光器件中采用结晶抑制剂

[57] 摘要

有机电致发光器件，包括阳极，设置在阳极上的空穴传输层，设置在空穴传输层上用以响应空穴-电子重组而发光的发光层，和设置在发光层上的电子传输层。该器件还包括结合在电子传输层内的结晶抑制剂和设置在电子传输层上的阴极，其中所述结晶抑制剂防止电子传输层在运行过程中结晶。



1. 有机电致发光器件, 包括:
 - a) 阳极;
 - b) 设置在阳极上的空穴传输层;
 - c) 设置在空穴传输层上的发光层, 以响应空穴-电子重组而发光;
 - d) 设置在发光层上的电子传输层;
 - e) 结合在电子传输层内的结晶抑制剂, 其中所述结晶抑制剂防止电子传输层在运行过程中结晶; 和
 - f) 设置在电子传输层上的阴极。
2. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述结晶抑制剂包括玻璃转变温度 (T_g) 大于 70°C 的有机材料。
3. 权利要求2的有机电致发光器件, 其中所述结晶抑制剂的光学带隙宽于 1.5eV 。
4. 权利要求2的有机电致发光器件, 其中所述结晶抑制剂在电子传输层中的浓度为电子传输层的 10 体积%-60 体积%。
5. 权利要求2的有机电致发光器件, 其中所述结晶抑制剂包括三(8-羟基喹啉) 铝 (Alq)。
6. 权利要求2的有机电致发光器件, 其中所述结晶抑制剂包括蒽衍生物。
7. 权利要求2的有机电致发光器件, 其中所述结晶抑制剂包括丁二烯衍生物、杂环光学增白剂、吲哚、噁二唑、三唑、吡啶噻二唑、三嗪和 silole 衍生物。
8. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述结晶抑制剂包括熔点高于 100°C 的无机材料。
9. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述电子传输层包括 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (Bphen)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (BCP)、或者其它菲咯啉衍生物。
10. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述电子传输层包括用 Li、Na、K、Pb 或 Cs 掺杂的主体电子传输材料。

在有机电致发光器件中采用结晶抑制剂

技术领域

本发明涉及改善有机电致发光 (EL) 器件的性能。更具体而言, 本发明涉及抑制有机 EL 器件中有机层的结晶。

背景技术

有机电致发光 (EL) 器件或有机发光器件 (OLED) 是响应所施加的电势而发光的电子器件。OLED 结构按顺序包括阳极、有机 EL 介质和阴极。设置在阳极和阴极之间的有机 EL 介质通常包括有机空穴传输层 (HTL) 和有机电子传输层 (ETL)。在 ETL 中靠近 HTL/ETL 界面处, 空穴和电子发生重组并发光。Tang 等在 “Organic Electroluminescent Diodes”, Applied Physics Letters, 51, 913 (1987) 和共同转让的美国专利 No.4769292 中证实采用这种结构的 OLED 具有高效率。从那时开始, 已经公开了无数具有可替换层结构的 OLED。例如, 在 HTL 和 ETL 之间包含有机发光层的三层 OLED, 其公开比如参见 Adachi 等的 “Electrominescence in Organic Films with Three-Layer Structure”, Japanese Journal of Applied Physics, 27, L269 (1988) 和 Tang 等的 “Electroluminescence of Doped Organic Thin Films”, Journal of Applied Physics, 65, 3610 (1989)。LEL 通常包括掺杂了客体材料的主体材料。另外, 具有其它在器件中包含另外功能层的多层 OLED, 所述功能层比如空穴注入层 (HIL)、和/或电子注入层 (EIL)、和/或电子阻挡层 (EBL)、和/或空穴阻挡层 (HBL)。同时, 人们也合成了许多不同类型的 EL 材料并将其用于 OLED 中。这些新结构和新材料进一步促进了器件性能的改善。

在 OLED 中, 有机层的结晶对器件性能不利, 尤其是 ETL 是器件中发生结晶的层的情况。在器件运行过程中, 如果器件内的温度 (定义为器件温度) 比 OLED 中有机层的玻璃转变温度 (T_g) 高, 则该有机层的膜形态将从非晶态变成多晶态。这种变化不仅仅导致膜形貌变化, 而且导致其离子化电势 (I_p) 和/或其电子能带隙 (E_g) 可能发生变化。结果, 可能发生电短路, 可能损害载流子注入, 或者可以降低

发光效率。所以，选择 Tg 高的材料，尤其是 Tg 高的电子传输材料，对于 OLED 的应用而言非常必要。有机材料的 Tg 可以通过比如差示扫描量热法的技术获取。

自从 Tang 等在“Organic Electroluminescent Diodes”，Applied Physics Letters, 51, 913 (1987) 中公开了三(8-羟基喹啉)铝(Alq) (其是一种金属螯合的类噻星(oxinoid)化合物)的用途后，它已经成为 OLED 中的常用电子传输材料。Alq 的 Tg 相当高(大约 172℃)。这种性质有利于 OLED 在最高达其 Tg 的器件温度下保持运行稳定性。但是，Alq 的电子迁移率并不如预期的那样好。为了改善 OLED 的电子传输性质，人们努力尝试采用一些其它的电子传输材料，比如其它的金属螯合的类噻星化合物、丁二烯衍生物、杂环光学增白剂、吲哚、噁二唑、三唑、吡啶噻二唑、三嗪和一些 silole 衍生物。在这些材料中，发现 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(Bphen)的电子迁移率非常高。

由于高的电子迁移率以及稳定的能带结构，Bphen 作为 OLED 的 ETL 中的电子传输材料，能够有效地从阴极传输电子到 LEL 中，获得高的发光效率和低的驱动电压。不幸的是，Bphen 的 Tg 低(约 60℃)，在 OLED 中的真空沉积无定形 Bphen 层很容易在运行过程中变成多晶层，导致亮度突然降低，驱动电压突然增加。如果器件在 70℃ 运行，则其寿命不长于 20 小时，这基本上使这种材料在 OLED 中的有效性降到最低。

发明内容

所以，本发明的目标是抑制低 Tg 的 ETL 在 OLED 中的结晶。

本发明的另一目标是使更广范围的电子传输材料可在 OLED 器件中实际使用。

这些目标通过这样的有机电致发光器件得以实现，所述器件包括：

- a) 阳极；
- b) 设置在阳极上的空穴传输层；
- c) 设置在空穴传输层上的发光层，用以响应空穴-电子重组而发光；
- d) 设置在发光层上的电子传输层；

e) 结合在电子传输层内的结晶抑制剂, 其中所述结晶抑制剂防止电子传输层在运行过程中结晶; 和

f) 设置在电子传输层上的阴极。

本发明在电子传输层中采用了结晶抑制剂。已经发现通过在电子传输材料中结合结晶抑制剂, 可以显著提高所述电子传输材料的有效性。通过这种排列, ETL可以在高于电子传输材料 Tg 的温度保持其非晶态膜的形态, 并改善 OLED 的 EL 性能。

附图简述

图 1 示出了在电子传输层中结合结晶抑制剂的本发明的剖面图;

图 2 示出了归一化亮度和运行时间的关系图, 验证了根据本发明以及现有技术制造的 OLED 的运行稳定性; 和

图 3 示出了归一化亮度和运行时间的关系图, 验证了根据本发明以及现有技术制造的其它 OLED 的运行稳定性。

由于器件特征尺寸, 比如层厚, 通常为亚微米范围, 所以图 1 的比例是从观察的容易性上考虑而不是从尺寸精确度上考虑。

具体实施方式

图 1 是根据本发明的 OLED 100 的剖面图。OLED100 具有阳极 120 和阴极 140, 其中至少之一是透明的。在阳极和阴极之间至少设置有 HTL132、LEL134 和 ETL138。该器件通过电导体 160 从外接到电压/电流源 150 上。

本发明的特殊器件特征是器件中的 ETL138 不仅包括电子传输材料, 还包括结晶抑制剂。结晶抑制剂定义为结合在固体膜中从而能够防止所述膜在某些条件结晶的材料, 所述条件比如处于比纯固体膜的 Tg 高的温度下。

已知, 有些电子传输材料具有非常好的电子迁移率, 具有在 OLED 中使用的潜力。但是, 这些材料通常分子量低, 分子尺寸小, 从而导致 Tg 低。包含低 Tg 材料的薄固体膜在高温, 或者一定电场下, 或者一定环境条件下, 很容易从非晶态变为多晶态。提高所述膜热性能的方法之一是改变所述膜中材料的分子结构。但是, 作为替代方式, 本发明在所述膜中结合了结晶抑制剂来改善其热性能以及使其膜形态稳

定。

作为结晶抑制剂的材料应该具有极其优异的热性能。所以，结晶抑制剂选自 T_g 高于 70°C 的有机材料。有机材料可以是电子传输材料或空穴传输材料。优选地，结晶抑制剂是电子传输材料，因为它不仅仅改善了 ETL 的热稳定性，还保持了 ETL 相当的电子传输性质。当结晶抑制剂和电子传输材料的摩尔比高于 0.3 时，结晶抑制剂可以在最高达该结晶抑制剂的 T_g 温度，或者在有些情况下甚至高于该结晶抑制剂 T_g 的温度，有效地阻止结晶过程。从实际沉积观点上看，如果结晶抑制是电子传输材料，则它在电子传输层中的浓度可以范围很宽。例如，浓度可以为 10 体积%-60 体积%。优选地，结晶抑制剂在电子传输层中的浓度为 20 体积%-50 体积%。

结晶抑制剂包括但不限于金属螯合类噻星化合物、蒽衍生物、各种丁二烯衍生物、各种杂环光学增白剂、吡啶、噁二唑、三唑、吡啶噻二唑、三嗪、和一些 silole 衍生物。例如，结晶抑制剂包括三(8-羟基喹啉)铝(Alq)、2-(1,1-二甲基乙基)-9,10-二(2-萘基)蒽(TBADN)和 9,10-二-(2-萘基)蒽(ADN)。

一旦结晶抑制剂被结合 ETL 中，它不应该导致严重的光吸收。所以，结晶抑制剂的光学带隙宽于 1.5eV 。优选地，结晶抑制剂的光学带隙比电子传输材料的宽。

结晶抑制剂也可以选自熔点高于 100°C 的无机材料。所述无机材料包括任何金属或金属化合物，只要它可以在该无机材料结合到 ETL 之中时防止 ETL 膜结晶即可。在这种情况下，结晶抑制剂和电子传输材料的分子比为 0.3-5。优选地，结晶抑制剂和电子传输材料的分子比是 0.3-2。

可以通过同时共蒸镀结晶抑制剂和电子传输材料将结晶抑制剂结合到 ETL 中。也可以通过形成电子传输材料和结晶抑制剂的交替子层，比如以 A/B/A/B.../A 的顺序，直到获得 ETL 的所需厚度为止，将结晶抑制剂结合到 ETL 中，其中“A”代表电子传输材料的子层，“B”代表结晶抑制剂的子层。在蒸镀过程中或过程后，在这些子层之间发生互相扩散。所以，采用这种方法实际上可以将结晶抑制剂结合到 ETL 中。

本发明的 OLED 通常提供在支撑衬底上，其中阴极或阳极可以和

该衬底接触。和衬底接触的电极为了方便称作底电极。一般而言，底电极是阳极，但是本发明不限于这种构造。衬底或者可以透光或者可以不透明，具体取决于光发射的预期方向。为了通过衬底观察 EL 发射，需要具有透光性。在这些情况下，通常采用透明玻璃或塑料。对于通过顶电极观察 EL 发射的应用而言，底支撑的透光性没有意义，所以可以是透光的、光吸收性的、或者光反射性的。用于这种情况的衬底包括但不限于玻璃、塑料、半导体材料、硅、陶瓷和线路板材料。在这些器件构造中，必需提供透光顶电极。

当通过阳极 120 观察 EL 发射时，阳极对目标发射应该透明，或者基本透明。本发明常用的透明阳极材料是氧化铟锡 (ITO)、氧化铟锌 (IZO) 和氧化锡，但是其它金属氧化物也可以工作，包括但不限于掺杂铝或铟的氧化锌、氧化镧铟和氧化镍钨。除了这些氧化物以外，金属氮化物比如氮化镓，和金属硒化物比如硒化锌，和金属硫化物比如硫化锌，可以用作阳极。对于仅仅通过阴极观察 EL 发射的应用而言，阳极的透光性没有意义，可以使用任何导电材料，无论透明、不透明或反射性的。这种应用的导体例子包括但不限于金、银、钼、钨和铂。典型的阳极材料，透射性的或不透射的，功函大于 4.0eV。所需的阳极材料通常通过任何合适的方式沉积，所述方法比如蒸镀、溅射、化学气相沉积或电化学方法。阳极可以采用公知的光刻法形成图案。任选的，阳极可以在沉积其它层之前抛光，以降低表面粗糙度，从而使电短路降到最低或者增强反射性。

尽管并不总是必需，但通常提供与阳极 120 相接触的 HIL 是有用的。HIL 可以用来改善后续有机层的成膜性质，并便于将空穴注入到 HTL 中，从而降低 OLED 的驱动电压。用于 HIL 的合适材料包括但不限于美国专利 No.4720432 所述的卟啉化合物，美国专利 No.6208075 所述的等离子沉积氟碳聚合物，和一些芳胺，例如 m-MTDATA (4,4',4''-三[(3-乙基苯基)苯基氨基]三苯基胺)。EP0891121A1 和 EP 1029909A1 中描述了据报导可用于有机 EL 器件中的可替换空穴注入材料。

如同美国专利 No.6423429 B2 所示，p 型掺杂有机层也可用于 HIL。p 型掺杂有机层是指具有导电性并且电荷载流子主要是空穴的层。导电性的获得是源于电子从主体材料传递到掺杂材料形成电荷传递络合物。

OLED 中的 HTL132 包含至少一种空穴传输化合物, 比如芳族叔胺, 它是含有至少一个仅仅和碳原子键合的三价氮原子的化合物, 所述碳原子中至少一个是芳环的成员。芳族叔胺的一种形式可以是芳基胺, 比如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺、或者聚合芳基胺。Klupfel 等在美国专利 No.3180730 中举例说明了示例性的单体三芳基胺。Brantley 等在美国专利 No.3567450 和 3658520 中公开了用一个或多个乙烯基取代的和/或包括至少一个含活性氢基团的其它合适三芳基胺。

更优选的一类芳族叔胺是包括至少两个芳叔胺部分的那些, 如美国专利 No.4720432 和 5061569 所述。HTL 可以由单一芳族叔胺化合物或者芳族叔胺化合物的混合物形成。有用的芳族叔胺的例子如下:

1,1-二(4-二-对甲苯基氨基苯基)环己烷;
1,1-二(4-二-对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷;
4,4'-二(二苯基氨基)四联苯;
二(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]芪;
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-苯基吡啶;
4,4'-二[N-(萘基)-N-苯基氨基]联苯;
4,4'-二[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯;
4,4''-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对-三联苯;
4,4'-二[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯;
4,4'-二[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯;
1,5-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘;
4,4'-二[N-(9-蒽基)-N-苯基氨基]联苯;
4,4''-二[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]-对-三联苯;
4,4'-二[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯;
4,4'-二[N-(8-荧蒽基)-N-苯基氨基]联苯;
4,4'-二[N-(2-芘基)-N-苯基氨基]联苯;

4,4'-二[N-(2-并四苯基)-N-苯基氨基]联苯;
4,4'-二[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯;
4,4'-二[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]联苯;
2,6-二(二-对甲苯基氨基)萘;
2,6-二[二-(1-萘基)氨基]萘;
2,6-二[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘;
N,N,N',N'-四(2-萘基)-4,4''-二氨基-对三联苯;
4,4'-二{N-苯基-N-[4-(1-萘基)-苯基]氨基}联苯;
4,4'-二[N-苯基-N-(2-萘基)氨基]联苯;
2,6-二[N,N-二(2-萘基)胺]芴;
1,5-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘; 和
4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯基胺。

另一类有用的空穴传输材料包括多环芳族化合物, 如 EP1009041 所述。可以使用具有多于两个胺基团的叔芳族胺, 包括低聚物材料。另外, 可以采用聚合物空穴传输材料, 比如聚(N-乙烯基咔唑)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺和共聚物, 比如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯), 也称作 PEDOT/PSS。

如同在美国专利 No.4769292 和 5935721 中更详细描述, OLED100 中的 LEL134 包括发光或荧光材料, 其中由于在该区域中的电子-空穴对重组而产生电致发光。LEL 可以由单一材料构成, 但更常见由掺杂有一种或多种客体化合物的主体材料构成, 其中光发射主要源自掺杂剂而且可以是各种颜色。LEL 中的主体材料可以是电子传输材料、空穴传输材料、或者支撑空穴-电子重组的另一种材料或材料组合。掺杂剂通常选自高荧光性的染料, 但是也可以采用磷光化合物, 例如, 过渡金属络合物, 如 WO 98/55561、WO 00/18851、WO 00/57676 和 WO 00/70655 所述。掺杂剂在主体材料中的涂覆量通常为 0.01-10 重量%。聚合物材料比如聚芴和聚乙烯基亚芳基, 例如聚对亚苯基亚乙烯基 (PPV) 也可以用作主体材料。在这种情况下, 小分子掺杂剂可以以分子态分散在聚合物主体中, 或者掺杂剂可以通过将微量组分共聚到主体聚合物中而加入。

对于选择作为掺杂剂的染料的重要关系是比较电子带隙。对于从主体到掺杂剂分子的高效能量传递而言, 必需条件是掺杂剂的带隙比

主体材料的小。对于磷光发射体而言，同样重要的是主体材料的主体三态能级应该高得足以实现从主体到掺杂剂的能量传递。

已知可用的主体和发射分子包括但不限于以下美国专利所述的那些：4768292、5141671、5150006、5151629、5405709、5484922、5593788、5645948、5683823、5755999、5928802、5935720、5935721 和 6020078。

8-羟基喹啉（曜星）的金属络合物和类似的衍生物构成了一类能够支撑电致发光的有用主体化合物。有用的螯合的类曜星化合物的例子如下：

CO-1: 三曜星铝[别名，三（8-羟基喹啉）铝（III）]；

CO-2: 二曜星镁[别名，二（8-羟基喹啉）镁（II）]；

CO-3: 二[苯并(f)-8-羟基喹啉]铟（III）；

CO-4: 二（2-甲基-8-羟基喹啉）铝（III）- μ -氧代-二（2-甲基-8-羟基喹啉）铝（III）；

CO-5: 三曜星铟[别名，三（8-羟基喹啉）铟]；

CO-6: 三（5-甲基曜星）铝[别名，三（5-甲基-8-羟基喹啉）铝（III）]；

CO-7: 曜星铟[别名，（8-羟基喹啉）铟（III）]；

CO-8: 曜星镱[别名，三（8-羟基喹啉）镱（III）]和

CO-9: 曜星铈[别名，四（8-羟基喹啉）铈（IV）]。

其它类的有用主体材料包括但不限于蒽衍生物，比如 2-（1,1-二甲基乙基）-9,10-二（2-萘基）蒽（TBADN）、9,10-二-（2-萘基）蒽（ADN）和美国专利 No.5935721 所述的其衍生物、美国专利 No.5121029 所述的二苯乙烯基亚芳基衍生物、吡啶衍生物，例如 2,2',2''-（1,3,5-亚苯基）三[1-苯基-1H-苯并咪唑]和发蓝光的金属螯合的类曜星化合物，例如二（2-甲基-8-羟基喹啉）（4-苯基酚基）铝（B-Alq）。对于磷光发射体而言，咔唑衍生物是特别有用的主体材料。

有用的荧光掺杂剂包括但不限于蒽、并四苯、咕吨、菲、红荧烯、香豆素、罗丹明、噻吡啶酮，二氟基亚甲基吡喃化合物，噻喃化合物，聚甲川化合物、吡喃酮和噻喃酮化合物、茚衍生物、二荧蒽嵌苯衍生物、茚并菲衍生物、二（吡啶基）胺硼化合物、二（吡啶基）甲烷化合物、和噻诺酮（carbostyryl）化合物。

用于制备 OLED100 中的 ETL138 的优选成膜材料是金属螯合的类曜星化合物，包括曜星自身的螯合物，曜星通常也称作 8-喹啉醇或者

8-羟基喹啉。这种化合物有助于注入和传输电子，具有高水平性能，很容易被沉积形成薄膜。示例性的类噻星化合物如下：

CO-1: 三噻星铝[别名，三(8-羟基喹啉)铝(III)]；

CO-2: 二噻星镁[别名，二(8-羟基喹啉)镁(II)]；

CO-3: 二[苯并(f)-8-羟基喹啉]铟(III)；

CO-4: 二(2-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)- μ -氧代-二(2-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)；

CO-5: 三噻星铟[别名，三(8-羟基喹啉)铟]；

CO-6: 三(5-甲噻星)铝[别名，三(5-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)]；

CO-7: 噻星锂[别名，(8-羟基喹啉)锂(III)]；

CO-8: 噻星镓[别名，三(8-羟基喹啉)镓(III)]和

CO-9: 噻星锆[别名，四(8-羟基喹啉)锆(IV)]。

其它电子传输材料包括美国专利 No.4356429 公开的各种丁二烯衍生物和美国专利 No.4539507 公开的各种杂环光学增白剂。吡啶、噻二唑、三唑、吡啶噻二唑、三嗪和一些 silole 衍生物也是有用的电子传输材料。

由于在 ETL 中有结晶抑制剂，所以材料选择范围可以扩展。现在，在 ETL 中可以使用 Tg 低于 70℃，甚至低至 50℃ 的电子传输材料，比如 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(Bphen)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)和其衍生物。当在具有高 Tg (高于 70℃) 的电子传输材料，比如 2,2'-(1,1'-联苯基)-4,4'-二基二(4,6-(对甲苯基)-1,3,5-三嗪)(TRAZ)，的 ETL 中结合有结晶抑制剂时，ETL 的成膜性和电子传输性质也可以得到改善。

n 型掺杂的有机层也可以用于 ETL，如美国专利 No.6013384 所述。n 型掺杂有机层是指具有导电性并且电荷载流子主要是电子的层。导电性的获得是源于电子从掺杂材料传递到主体材料形成的电荷传递络合物。在这种情况下，ETL 含有电子传输材料、结晶抑制剂和该 n 型掺杂材料。n 型掺杂材料例如是 Li、Na、K、Rb 或 Cs。

当仅仅通过阳极观察光发射时，在本发明中使用的阴极 140 可以由近乎任何导电材料构成。理想的材料具有良好的成膜性质以确保和下面有机层有良好接触，促进在低电压下的电子注入，并具有良好的稳定性。有用的阴极材料通常包含低功函金属(<4.0eV)或金属合金。

一种优选的阴极材料由 MgAg 合金构成，其中银的百分比是 1-20%，如美国专利 No.4885221 所述。另一类合适的阴极材料包括双层，所述双层包括和有机层（例如 ETL）接触的薄无机 EIL，在所述 EIL 上覆盖着厚层导电金属。在此，无机 EIL 优选包括低功函金属或金属盐；如果情况如此，则所述更厚的覆盖层无需具有低功函。这样一种阴极由厚层 Al 覆盖的薄层 LiF 构成，如美国专利 No.5677572 所述。其它有用的阴极材料组包括但不限于在美国专利 No.5059861、5059862 和 6140763 所公开的那些。

当通过阴极观察光发射时，阴极必须透明或近乎透明。对于这种应用而言，金属必须薄或者必须采用透光的导电氧化物，或者包括这些材料。在 US 4885211、5247190、5703436、5608287、5837391、5677572、5776622、5776623、5714838、5969474、5739545、5981306、6137223、6140763、6172459、6278236、6284393、JP 3234963 和 EP 1 076 368 中，更详细描述了光学透明的阴极。阴极材料通常通过热蒸镀、电子束蒸镀、离子溅射或者化学气相沉积进行沉积。需要时可以通过许多公知方法实现图案化，所述方法包括但不限于掩模沉积、整体阴掩模，例如美国专利 No.5276380 和 EP 0732868 所述、激光烧蚀和选择性化学气相沉积。

在有些情况下，有机 EIL 可任选称作 ETL，起到支撑电子注入和电子传输的作用；有机 HIL 可任选称作 HTL，起到支撑空穴注入和空穴传输的作用。在本领域同样公知，发射型掺杂体可以加入到 HTL 中，HTL 可以充当主体。为了获得发射白光的 OLED，可以将多种掺杂剂加入一层或多层中，例如，通过组合发蓝光和发黄光的材料、组合发青光和发红光的材料、或者组合发红光、发绿光和发蓝光的材料。例如，在美国专利申请公开 2002/0025419A1、美国专利 5683823、5503910、5405709、5283182、EP1187235 和 EP1182244 中，描述了发白光的器件。

在本发明的器件中，可以采用另外的层，比如本领域教导的电子阻挡层或空穴阻挡层。空穴阻挡层通常用于提高磷光发射体器件的效率，例如，如美国专利申请公开 2002/0015859A1 所述。

上述有机材料可以适当地通过气相法比如热蒸镀法沉积，但可以通过流体，例如，通过溶剂同时具有用于改善成膜性能的任选粘结剂

进行沉积。如果材料是聚合物，则可以采用溶剂沉积，但是其它方法也可以采用，比如溅射或从供体片的热传递。待通过热蒸镀沉积的材料可以从蒸镀“舟”（通过包括钽材料，如美国专利 6237529 所述）蒸发，或者可以首先涂覆到供体片上并随后在更接近衬底处升华。具有材料混合物的层可以采用分开的蒸镀舟，或者材料可以预混并从单一舟或供体片上涂覆。对于全色显示而言，可能需要 LEL 进行像素化。LEL 的像素化沉积可以通过阴影掩模、整体阴影掩模（美国专利 5294870）、从供体片的空间限定染料传递（美国专利 5688551、5851709 和 6066357）和喷墨法（美国专利 6066357）实现。

大多数 OLED 对水分或氧或者两者敏感，因此通常和干燥剂比如氧化铝、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、或者金属卤化物和高氯酸盐一起密封在惰性气氛比如氮气或氩气中。封装和干燥的方法包括但不限于美国专利 6226890 所述的那些。另外，阻挡层比如 SiO_x 、特氟隆和交替无机/聚合物层，是本领域公知的封装方法。

本发明的 OLED 器件在需要时可以采用各种公知的光学效应来改善其性质。这包括优化层厚以获得最大光透射，提供介质反射镜结构，用光吸收电极替换反射电极，在显示器上提供防炫光或减反射涂层，在显示器上提供偏振介质，或者在显示器上提供彩色、中灰密度或者颜色转换滤光片。滤光片、偏振器和防炫光或减反射涂层可以具体提供在外壳上，或者作为外壳的一部分提供。

本发明可以在大多数 OLED 构造中采用。这些构造包括从极其简单的结构（包括单一阳极和阴极）直到更复杂的器件，比如包括形成像素的阳极和阴极正交阵列的无源矩阵显示器，和每个像素例如利用薄膜晶体管（TFT）来独立控制的有源矩阵显示器。

在本说明书中引用的专利和其它公开文献的全部内容在此引入作为参考。

实施例

通过下列本发明实施例和对比实施例，可以更好地理解本发明和其优点。为了简便，材料和由其形成的层采用如下缩写。

ITO: 氧化铟锡；用于在玻璃衬底上形成透明阳极

CFx: 聚合的氟碳层; 用于在 ITO 顶部形成空穴注入层

NPB: N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺; 用于形成空穴传输层

TBADN: 2-(1,1-二甲基乙基)-9,10-二(2-萘基)蒽; 在发光层的形成中用作主体材料

TBP: 2,5,8,11-四-叔丁基茈; 用作发光层中的掺杂材料

Alq: 三(8-羟基喹啉)铝(III); 用于形成电子传输层, 或者用作电子传输层中的结晶抑制剂

Bphen: 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉; 用于形成电子传输层

TRAZ: 2,2'-(1,1'-联苯基)-4,4'-二基二(4,6-(对甲苯基)-1,3,5-三嗪); 用于形成电子传输层

MgAg: 体积比为 10: 0.5 的镁: 银; 用于形成阴极。

在下列实施例中, 通过校准的厚度监控器 (INFICON IC/5 Deposition Controller) 进行监控和原位测量有机层的厚度和掺杂浓度。采用恒流电源 (KEITHLEY 2400 SourceMeter) 和光度计 (PHOTO RESEARCH SpectraScan PR 650) 在室温下对所有制备的器件的电致发光性质进行评价。在运行寿命测试过程中, 被测器件在 70℃ 烘箱 (VWR Scientific Products) 中以 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度驱动。

实施例 1 (对比实施例)

常规 OLED 的制备如下: 采用常规玻璃洗涤器清洁和干燥涂有透明 ITO 导电层的 $\sim 1.1\text{mm}$ 厚的玻璃衬底。ITO 厚度约 42nm, ITO 的片电阻约为 $68\Omega/\text{平方}$ 。随后, 用氧化性等离子处理 ITO 表面, 以将该表面调制成阳极。通过在 RF 等离子处理室中分解 CHF_3 气体, 在干净的 ITO 表面上沉积 1nm 厚的 CFx 层作为 HIL。然后, 将衬底转移到真空沉积室 (TROVATO MFG. INC), 用于在该衬底顶部沉积所有其它层。通过在大约 10^{-6}torr 的真空下从热舟中蒸镀, 以下列顺序沉积下列层:

- (1) HTL, 90nm 厚, 包括 NPB;
- (2) LEL, 20nm 厚, 包括 Alq;
- (3) ETL, 40nm 厚, 也包括 Alq; 和
- (4) 阴极, 大约 210nm 厚, 包括 MgAg。

在沉积了这些层后, 将器件从沉积室转移到干燥箱 (VAC Vacuum

Atmosphere Company) 中进行封装。完成后的器件结构记为 ITO/CFx/NPB(90)/Alq(20)/Alq(40)/MgAg。在电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 时测量的器件 EL 性能如表 1 所述, 其中列出了驱动电压、亮度、发光效率、功率效率、EL 峰值和 $T_{70}(70^\circ\text{C})$ (是在 70°C 运行后亮度维持其初始值的 70% 的时间)。图 2 给出了归一化亮度和运行时间的关系曲线。

实施例 2 (对比实施例)

按照实施例 1 所示方式构建 OLED, 除了在步骤 (3) 中用 40nm 厚的 Bphen ETL 代替 40nm 厚的 Alq ETL。完成后的器件结构记为 ITO/CFx/NPB(90)/Alq(20)/Bphen(40)/MgAg。在电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 时测量的器件 EL 性能如表 1 所述, 其中列出了驱动电压、亮度、发光效率、功率效率、EL 峰值和 $T_{70}(70^\circ\text{C})$ 。图 2 给出了归一化亮度和运行时间的关系曲线。

实施例 3 (本发明实施例)

按照实施例 1 所示方式构建 OLED, 除了在步骤 (3) 中用 40nm 厚的 Bphen ETL (包含 10 体积%的 Alq, 作为结晶抑制剂) 代替 40nm 厚的 Alq ETL。完成后的器件结构记为 ITO/CFx/NPB(90)/Alq(20)/Bphen: Alq(10%)(40)/MgAg。在电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 时测量的器件 EL 性能如表 1 所述, 其中列出了驱动电压、亮度、发光效率、功率效率、EL 峰值和 $T_{70}(70^\circ\text{C})$ 。图 2 给出了归一化亮度和运行时间的关系曲线。

实施例 4 (本发明实施例)

按照实施例 1 所示方式构建 OLED, 除了在步骤 (3) 中用 40nm 厚的 Bphen ETL (包含 20 体积%的 Alq, 作为结晶抑制剂) 代替 40nm 厚的 Alq ETL。完成后的器件结构记为 ITO/CFx/NPB(90)/Alq(20)/Bphen: Alq(20%)(40)/MgAg。在电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 时测量的器件 EL 性能如表 1 所述, 其中列出了驱动电压、亮度、发光效率、功率效率、EL 峰值和 $T_{70}(70^\circ\text{C})$ 。图 2 给出了归一化亮度和运行时间的关系曲线。

实施例 5 (本发明实施例)

按照实施例 1 所示方式构建 OLED, 除了在步骤 (3) 中用 40nm 厚的 Bphen ETL (包含 30 体积%的 Alq, 作为结晶抑制剂) 代替 40nm

厚的 Alq ETL。完成后的器件结构记为 ITO/CFx/NPB (90) /Alq (20) /Bphen: Alq (30%) (40) /MgAg。在电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 时测量的器件 EL 性能如表 1 所述，其中列出了驱动电压、亮度、发光效率、功率效率、EL 峰值和 T_{70} (70°C)。图 2 给出了归一化亮度和运行时间的关系曲线。

表 1

实施例(类型)	电压	亮度	发光效率	功率效率	EL峰值	$T_{70}(70^\circ\text{C})$
(于 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 测量的 EL)	(V)	(cd/m^2)	(cd/A)	(lm/W)	(nm)	(小时)
1 (对比)	6.93	509	2.54	1.15	524	>200
2 (对比)	6.63	635	3.18	1.50	524	<1.0
3 (本发明)	5.71	597	2.98	1.64	524	17
4 (本发明)	6.16	599	3.00	1.53	524	90
5 (本发明)	6.03	572	2.86	1.49	524	>200

从表 I 和图 2 的数据发现，尽管含有纯 Bphen ETL 的 OLED (实施例 2) 和含有纯 Alq ETL (实施例 1) 的器件相比，发光效率和功率效率都更高，但是由于其 T_{70} (70°C) 小于 1 小时所以运行稳定性非常差。然而，当 Alq 用作结合在 Bphen ETL 中的结晶抑制剂时，随着 Alq 浓度的增加，器件的运行稳定性提高。当 Alq 在 Bphen ETL 中的浓度达到 30 体积%时 (实施例 5)，器件的运行稳定性和实施例 1 的运行稳定性相当。而且，和实施例 1 相比，实施例 5 中的器件驱动电压低，发光效率高，而且功率效率增加大约 30%。

实施例 6 (对比实施例)

蓝 OLED 的制备如下：采用常规玻璃洗涤剂清洁和干燥涂有透明 ITO 导电层的 $\sim 1.1\text{mm}$ 厚的玻璃衬底。ITO 厚度约 42nm ，ITO 的片电阻约为 $68\Omega/\text{平方}$ 。随后，用氧化性等离子处理 ITO 表面，以将该表面调制成为阳极。通过在 RF 等离子处理室中分解 CHF_3 气体，在干净的 ITO 表面上沉积 1nm 厚的 CFx 层作为 HIL。然后，将衬底转移到真空沉积室 (TROVATO MFG. INC)，用于在该衬底顶部沉积所有其它层。通过在大约 10^{-6}torr 的真空下从热舟中蒸镀，以下列顺序沉积下列层：

- (1) HTL, 90nm 厚，包括 NPB;
- (2) LEL, 20nm 厚，包括掺杂有 1.5 体积%TBP 的 TBADN;

(3) ETL, 35nm 厚, 包括 Alq; 和

(4) 阴极, 大约 210nm 厚, 包括 MgAg.

在沉积了这些层后, 将器件从沉积室转移到干燥箱 (VAC Vacuum Atmosphere Company) 中进行封装. 完成后的器件结构记为 ITO/CFx/NPB (90) /TBADN: TBP (1.5%) (20) /Alq (35) /MgAg. 在电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 时测量的器件 EL 性能如表 II 所述, 其中列出了驱动电压、亮度、发光效率、功率效率、EL 峰值和 T_{70} (70°C). 图 3 给出了归一化亮度和运行时间的关系曲线.

实施例 7 (对比实施例)

按照实施例 6 所示方式构建蓝 OLED, 除了在步骤 (3) 中用 35nm 厚的 TRAZ ETL 代替 35nm 厚的 Alq ETL. 完成后的器件结构记为 ITO/CFx/NPB (90) /TBADN: TBP (1.5%) (20) /TRAZ (35) /MgAg. 在电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 时测量的器件 EL 性能如表 II 所述, 其中列出了驱动电压、亮度、发光效率、功率效率、EL 峰值和 T_{70} (70°C). 图 3 给出了归一化亮度和运行时间的关系曲线.

实施例 8 (本发明实施例)

按照实施例 6 所示方式构建蓝 OLED, 除了在步骤 (3) 中用 35nm 厚的 TRAZ ETL (包括 30 体积%的 Alq 作为结晶抑制剂) 代替 35nm 厚的 Alq ETL. 完成后的器件结构记为 ITO/CFx/NPB (90) /TBADN: TBP (1.5%) (20) /TRAZ: Alq (30%) (35) /MgAg. 在电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 时测量的器件 EL 性能如表 II 所述, 其中列出了驱动电压、亮度、发光效率、功率效率、EL 峰值和 T_{70} (70°C). 图 3 给出了归一化亮度和运行时间的关系曲线.

表 II

实施例(类型)	电压	亮度	发光效率	功率效率	EL峰值	$T_{70}(70^\circ\text{C})$
(于 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 测量的 EL)	(V)	(cd/m^2)	(cd/A)	(lm/W)	(nm)	(小时)
6 (对比)	7.30	541	2.71	1.17	464	235
7 (对比)	7.01	474	2.37	1.06	464	65
8 (本发明)	6.25	488	2.44	1.23	464	235

虽然 TRAZ 的 T_g 高于 70°C , 但是当采用 TRAZ 作为 ETL 的 OLED

(实施例 7) 在 70℃ 下运行时, 仍然具有稳定性问题。当 Alq (30 体积%) 作为结晶抑制剂结合到 TRAZ ETL 中时 (实施例 8), 器件的运行稳定性和采用 Alq 作为 ETL (实施例 6) 的器件一样好。和实施例 6 相比, 实施例 8 的器件的功率效率增加, 驱动电压下降。

部件列表**100 OLED****120 阳极****132 空穴传输层, HTL****134 发光层, LEL****138 电子传输层, ETL****140 阴极****150 电压/电流源****160 电导体**

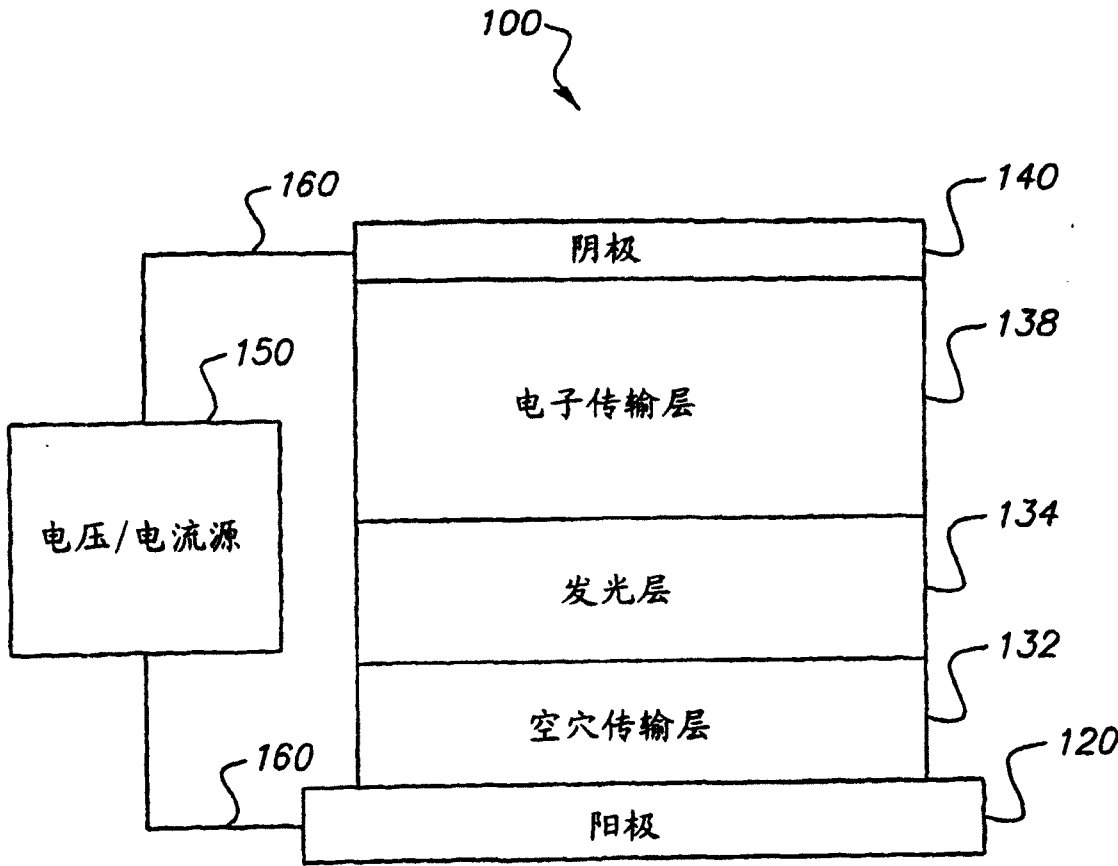


图 1

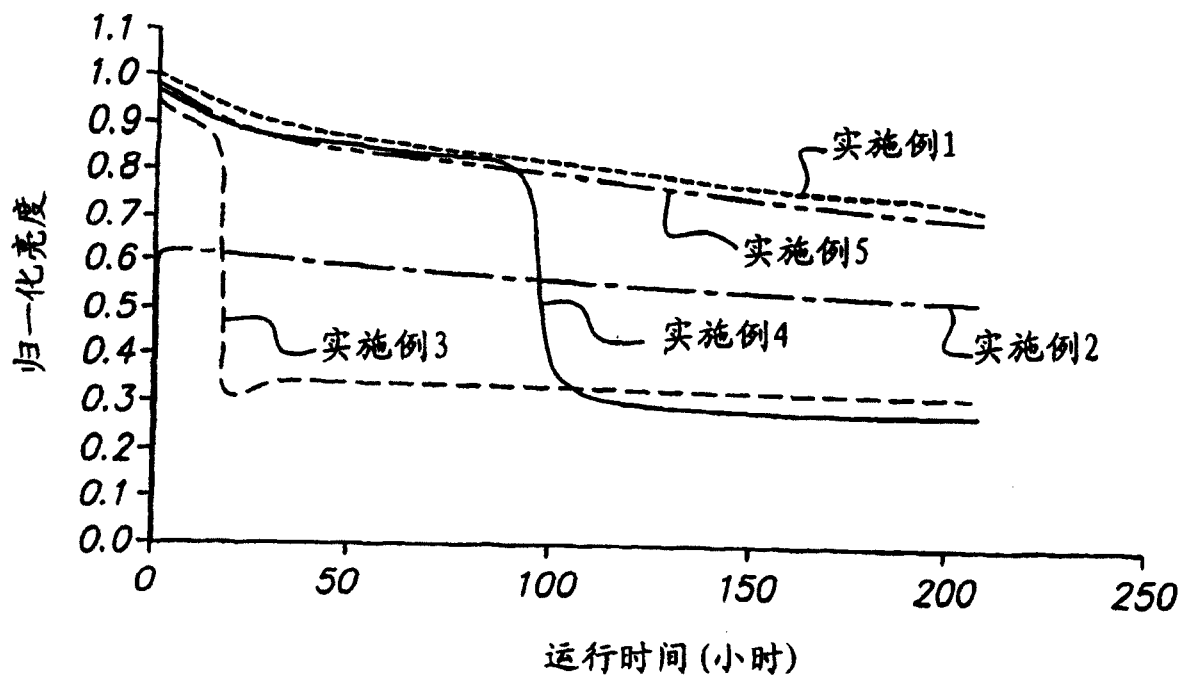


图 2

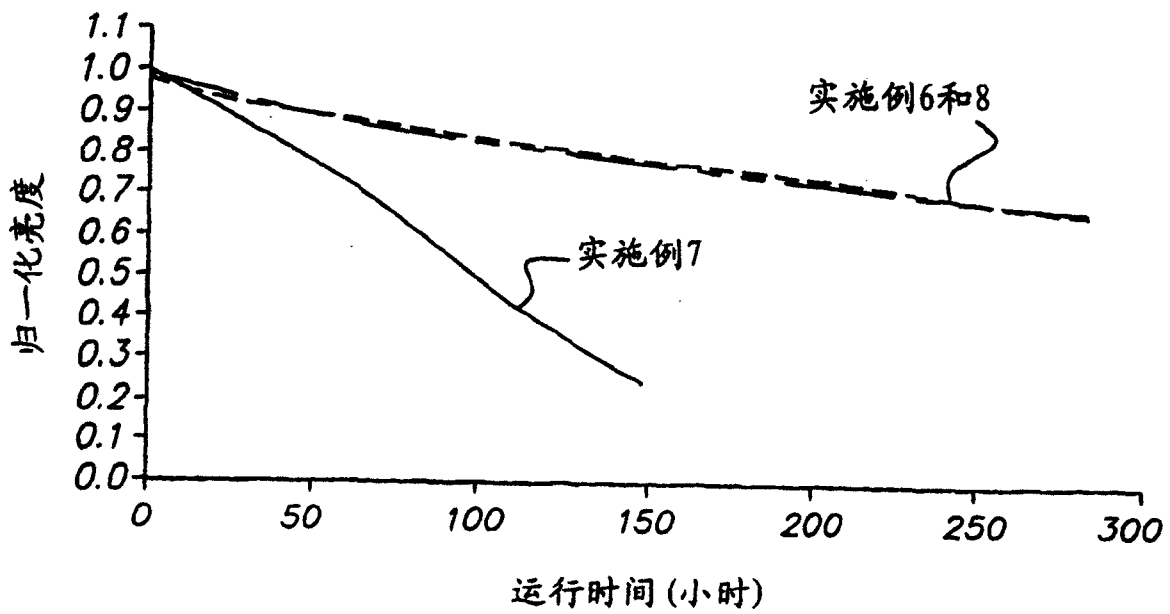


图 3