



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102334172 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201080009208. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 02. 26

H01J 1/62(2006. 01)

H01L 51/30(2006. 01)

(30) 优先权数据

12/394, 935 2009. 02. 27 US

审查员 曹毓涵

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/000600 2010. 02. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/098879 EN 2010. 09. 02

(73) 专利权人 全球 OLED 科技有限责任公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·E·康达可瓦 K·P·克卢贝克

M·J·赫尔伯 P·G·贝西

J·R·瓦加斯 M·L·里克斯

(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

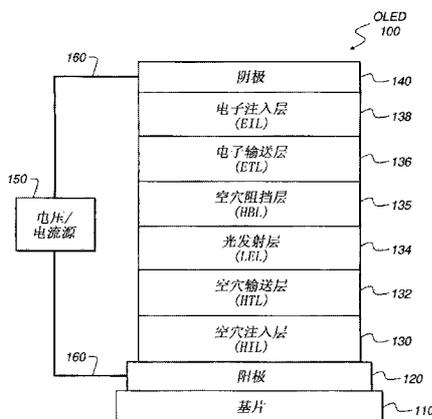
权利要求书5页 说明书54页 附图3页

(54) 发明名称

具有稳定的绿色光发射层的 OLED 器件

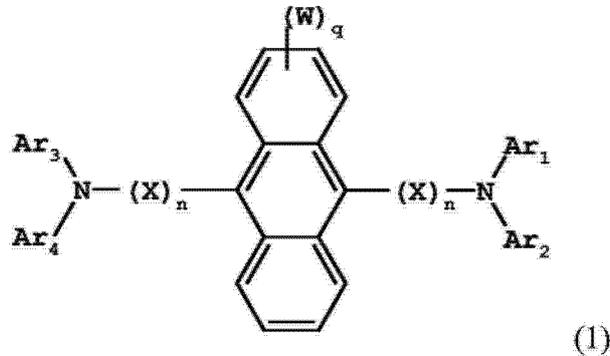
(57) 摘要

本发明提供一种 OLED 器件, 所述 OLED 器件包含阳极、阴极和位于所述阳极与阴极间的绿色光发射层, 所述光发射层包含蒽主体、双(二芳基胺)9, 10 位取代的蒽和选自喹吖酮和联苯基苯乙炔胺的稳定剂化合物。本发明的器件提供诸如稳定性和效率等特征上的改善并同时保持优异的颜色。



1. 一种 OLED 器件,所述 OLED 器件包含阳极、阴极和位于所述阳极与阴极间的绿色光发射层,所述光发射层含有:

- a) 蒽主体;
- b) 式 (1) 所示的双(二芳基胺)9,10 位取代的蒽发射体:



其中:

X 是具有 6 ~ 30 个芳核碳原子的芳基;

n 是 0 或 1;

Ar₁、Ar₂、Ar₃ 和 Ar₄ 各自独立地为具有取代基或不具有取代基的具有 6 ~ 30 个芳核碳原子的芳基,其中 Ar₁ 与 Ar₂、或者 Ar₃ 与 Ar₄ 不连接或连接到一起;

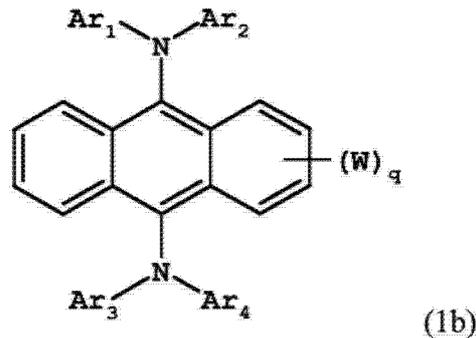
W 是烷基、芳基或杂环基;并且

q 是 0 ~ 2 的整数;和

c) 选自噻吡酮或联苯基苯乙酰胺的稳定剂化合物。

2. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件,其中,所述双(二芳基胺)9,10 位取代的蒽中 n 是 0。

3. 如权利要求 2 所述的 OLED 器件,其中,所述双(二芳基胺)9,10 位取代的蒽如式 (1b) 所示:



其中:

Ar₁、Ar₂、Ar₃ 和 Ar₄ 各自独立地为具有取代基或不具有取代基的具有 6 ~ 10 个芳核碳原子的芳基,其中 Ar₁ 与 Ar₂、或者 Ar₃ 与 Ar₄ 不连接或连接到一起;

W 是烷基或芳基;并且

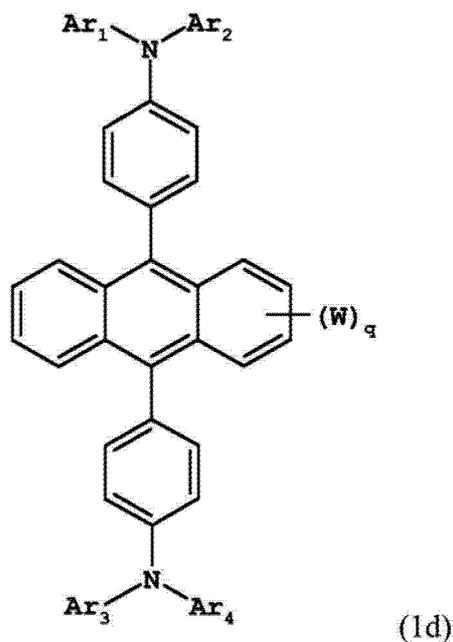
q 是 0 ~ 2 的整数。

4. 如权利要求 3 所述的 OLED 器件,其中, q 是 0,且 Ar₁、Ar₂、Ar₃ 和 Ar₄ 全部单独地为具有取代基或不具有取代基的苯基或萘基。

5. 如权利要求 2 所述的 OLED 器件,其中,所述光发射层发射 CIE_x 坐标为 0.360 ~ 0.390 且 CIE_y 坐标为 0.600 ~ 0.610 的光。

6. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件,其中,所述双(二芳基胺)9,10 位取代的蒽中 n 是 1。

7. 如权利要求 6 所述的 OLED 器件,其中,所述双(二芳基胺)9,10 位取代的蒽如式 (1d) 所示:



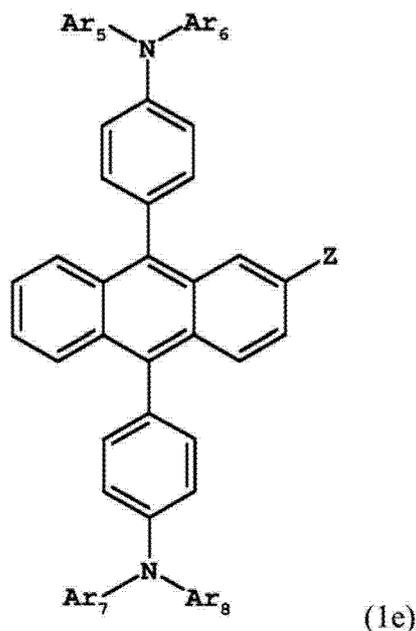
其中:

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地为具有取代基或不具有取代基的具有 6 ~ 10 个芳核碳原子的芳基,其中 Ar_1 与 Ar_2 、或者 Ar_3 与 Ar_4 不连接或连接到一起;

W 是烷基或芳基;并且

q 是 0 ~ 2 的整数。

8. 如权利要求 7 所述的 OLED 器件,其中,所述双(二芳基胺)9,10 位取代的蒽如式 (1e) 所示:

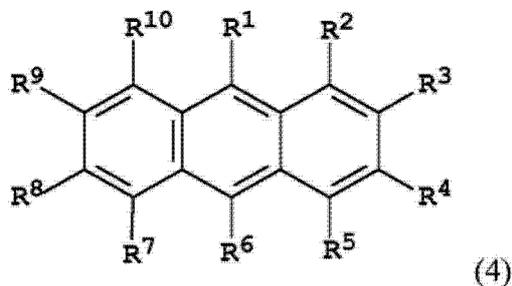


其中：

Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 全部单独地为具有取代基或不具有取代基的苯基或萘基；和
Z 是氢、烷基、芳基、萘基或杂环。

9. 如权利要求 6 所述的 OLED 器件，其中，所述光发射层发射 CIE_x 坐标为 0.250 ~ 0.300 且 CIE_y 坐标为 0.600 ~ 0.610 的光。

10. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件，其中，所述主体如式 (4) 所示：



其中：

R^1 和 R^6 各自独立地为具有 6 ~ 24 个碳原子的芳基；

$R^2 \sim R^5$ 和 $R^7 \sim R^{10}$ 各自独立地选自氢、具有 1 ~ 24 个碳原子的烷基或具有 5 ~ 24 个碳原子的芳香基。

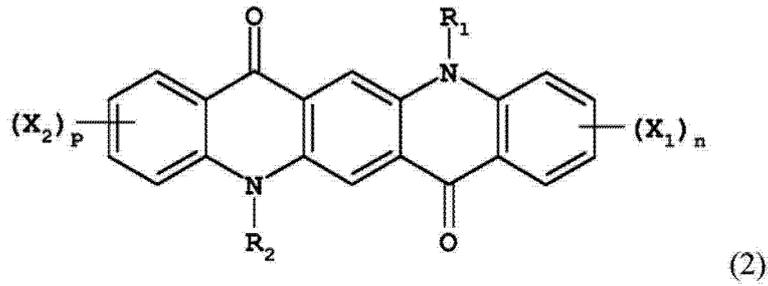
11. 如权利要求 10 所述的 OLED 器件，其中：

R^1 和 R^6 各自为独立选择的苯基、联苯基或萘基；

R^3 为氢或具有 6 ~ 24 个碳原子的芳香基；并且

R^2 、 R^4 、 R^5 、 $R^7 \sim R^{10}$ 为氢。

12. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件，其中，所述稳定剂化合物是式 (2) 所示的喹吖酮：



其中：

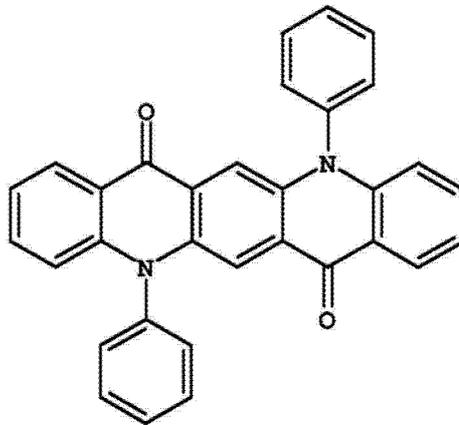
R_1 和 R_2 各自独立地为烷基或芳基；

X_1 和 X_2 各自独立地为卤素；并且

n 和 p 各自独立地为 0 ~ 4。

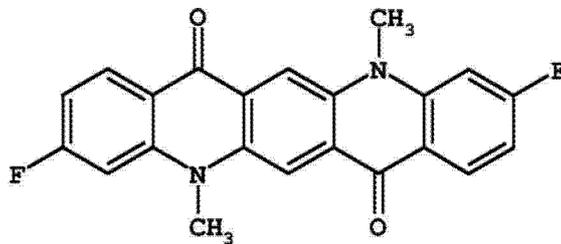
13. 如权利要求 12 所述的 OLED 器件，其中，所述喹吖酮选自：

QA-1

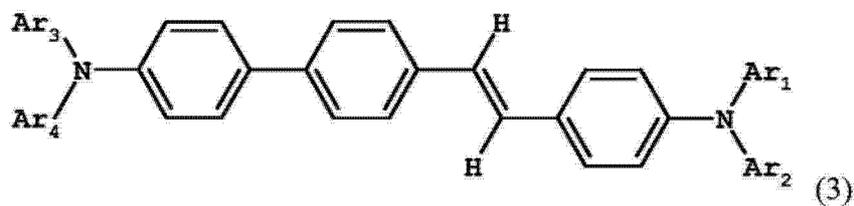


或

QA-2



14. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件，其中，所述稳定剂化合物是式 (3) 所示的联苯基苯乙酰胺：



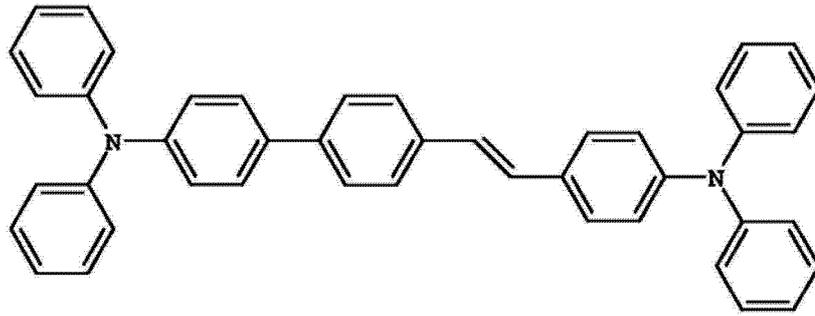
其中：

$Ar_1 \sim Ar_4$ 各自独立地为具有 6 ~ 24 个碳原子的芳基，其中 Ar_1-Ar_2 及 Ar_3-Ar_4 不连接或连接到一起形成环体系。

15. 如权利要求 14 所述的 OLED 器件，其中， $Ar_1 \sim Ar_4$ 各自单独地为苯基或烷基取代的苯基。

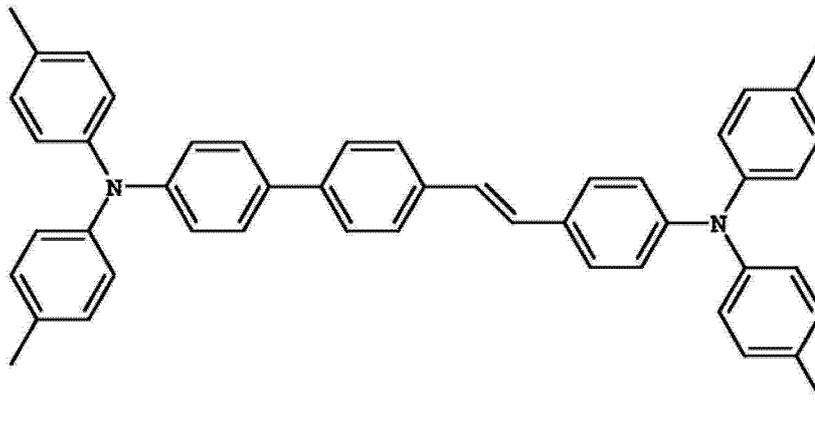
16. 如权利要求 15 所述的 OLED 器件，其中，所述联苯基苯乙酰胺选自：

BSA-1



或

BSA-2



17. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件,其中,所述光发射层包含 0.5 体积%~25 体积%的所述双(二芳基胺)9,10 位取代的蒽和 0.5 体积%~6 体积%的所述稳定剂。

18. 如权利要求 17 所述的 OLED 器件,其中,所述光发射层包含 3 体积%~15 体积%的所述双(二芳基胺)9,10 位取代的蒽和 0.5 体积%~6 体积%的所述稳定剂。

具有稳定的绿色光发射层的 OLED 器件

技术领域

[0001] 本发明涉及电致发光 (EL) 器件,更具体而言,涉及具有绿色光发射层的有机发光二极管 (OLED) 器件,所述器件包含蒽主体、作为掺杂剂的取代有双(二芳基氨基)的蒽和喹吖酮或联苯基苯乙烯胺稳定剂。

背景技术

[0002] 虽然有机电致发光 (EL) 器件已经为人所知超过 20 年,但其性能局限性已成为很多所需的应用的障碍。最简单形式的有机 EL 器件是由用于注入空穴的阳极、用于注入电子的阴极和夹在这些电极之间的用来支持可产生光发射的电荷复合 (recombination) 的有机介质组成的。这些器件通常还称作有机发光二极管,或 OLED。早期的有机 EL 器件的代表是 1965 年 3 月 9 日授予 Gurnee 等的 U. S. 3, 172, 862 ;1965 年 3 月 9 日授予 Gurnee 等的 U. S. 3, 173, 050 ;Dresner, " Double Injection Electroluminescence in Anthracene" , RCA Review, 30, 322, (1969) ;和 1973 年 1 月 9 日授予 Dresner 的 U. S. 3, 710, 167。这些器件中的有机层通常由多环芳香烃构成,且非常厚(远大于 $1\ \mu\text{m}$)。因此,工作电压非常高,经常超过 100V。

[0003] 最近的有机 EL 器件包含由在阳极和阴极之间的极薄的层(例如 $< 1.0\ \mu\text{m}$) 构成的有机 EL 元件。本文中的术语“有机 EL 元件”涵盖了在阳极和阴极之间的层。减少厚度使有机层的电阻降低,并且已使得器件能够在明显更低的电压下工作。在首次描述于 US 4, 356, 429 中的基础双层 EL 器件结构中,EL 元件的与阳极相邻的一个有机层经特定选择而输送空穴,并因此称作空穴输送层,而另一个有机层经特定选择而输送电子,并称作电子输送层。注入的空穴和电子在有机 EL 元件内的复合会形成有效率的电致发光。

[0004] 还提出了三层有机 EL 器件,所述器件在空穴输送层和电子输送层之间含有有机光发射层 (LEL),例如 C. Tang 等所描述的 (J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989))。该光发射层通常由掺杂有客体材料(也称为掺杂剂)的主体材料构成。另外,在 US 4, 769, 292 中已提出了四层 EL 元件,其包含空穴注入层 (HIL)、空穴输送层 (HTL)、光发射层 (LEL) 和电子输送/注入层 (ETL)。这些结构已使器件的效率有所提高。

[0005] 近年来的 EL 器件已扩展到不仅包含单色发射的器件,例如红色、绿色和蓝色,还包含白色器件,即发射白光器件。在产业上非常需要高效率的产生白光的 OLED 器件,其被认为是若干应用(例如极薄光源、LCD 显示器中的背光灯、车顶灯和办公室照明)中的低成本替代物。产生白光的 OLED 器件应当明亮、效率高并通常具有约 (0.33, 0.33) 的国际照明委员会 (CIE) 色品坐标。在本发明公开的任何情况下,白光是使用者通过感知而认为具有白色的光。

[0006] 从早期发明至今,器件材料的进一步改善已使在诸如颜色、稳定性、发光效率和可制造性等属性方面的性能得到了提高,例如在 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 等中公开的。

[0007] 尽管有了所有这些发展,但对有机 EL 器件组分的需求还在持续,例如绿色光发射层,其会提供甚至更低的器件驱动电压并因此具有更低的功耗,同时还保持了高发光效率、长寿命和高颜色纯度。

[0008] US 2005/0058853 公开了具绿色光发射层的 OLED 器件,所述绿色光发射层具有主体、绿色掺杂剂和致稳掺杂剂,其中绿色掺杂剂的带隙能量低于致稳掺杂剂。描述了蒽主体以及喹吖酮绿色掺杂剂。

[0009] US 2008/0102311 公开了具有光发射层的 OLED 器件,所述光发射层含有蒽主体和作为绿色光发射化合物的双-9,10-(二芳基氨基)蒽。该光发射层可以含有蒽、苯乙烯基和喹吖酮。

[0010] US 2006/0202190、US 5,759,444、US 6,251,531 和 US 5,811,834 公开了具有光发射层的 OLED 器件,所述光发射层含有双-9,10-(二芳基氨基)蒽作为发光化合物。该光发射层可以含有蒽、苯乙烯基和喹吖酮。US 6,743,948 公开了具有光发射层的 OLED 器件,所述光发射层含有双-9,10-(二芳基氨基)蒽和双-9,10-(二芳基氨基苯基)蒽作为光发射材料。还可以存在蒽、喹吖酮和芪衍生物。

[0011] US 6,951,693 公开了具有光发射层的 OLED 器件,所述光发射层含有其中胺的芳基取代基被苯乙烯基取代的双-9,10-(二芳基氨基)蒽和双-9,10-(二芳基氨基苯基)蒽作为光发射材料。还可以存在蒽、喹吖酮和芪衍生物。

[0012] US 6,929,871 公开了具有光发射层的 OLED 器件,所述光发射层含有双-9,10-(二芳基氨基)蒽和双-9,10-(二芳基氨基苯基)蒽作为光发射材料。可以存在包含苯乙烯基苯的其他掺杂剂和含胺掺杂剂。

[0013] US 2008/0138655、US 2006/127698、US 2004/0209118、JP2006-253445、EP1722604 和 US 2006/033421 公开了具有光发射层的 OLED 器件,所述光发射层含有蒽主体和作为绿色光发射化合物的双-9,10-(二芳基氨基)蒽。EP1069628 公开了具有光发射层的 OLED 器件,所述光发射层含有电子输送主体和作为绿色光发射化合物的双-9,10-(二芳基氨基)蒽。

[0014] U. S. 6,821,644、U. S. 6,670,051 和 U. S. 6,468,675 公开了具有光发射层的 OLED 器件,所述光发射层含有其中胺的芳基取代基被苯乙烯基取代的双-9,10-(二芳基氨基)蒽和双-9,10-(二芳基氨基苯基)蒽作为光发射材料。

[0015] US 2006/068221 公开了具有光发射层的 OLED 器件,所述光发射层含有双-9,10-(二芳基氨基)蒽作为发光化合物,且含有聚芳香化合物作为主体,所述非9,10-双取代的蒽。可以存在喹吖酮和双苯乙烯基。US 6,534,199 公开了具有光发射层的 OLED 器件,所述光发射层含有蒽主体和作为绿色光发射化合物的苯乙烯胺。

[0016] 喹吖酮在 U. S. 5,593,788、JP 09-13026A 和 U. S. 6,664,396 中有所描述。联苯基苯乙烯胺在 U. S. 2006/0093856、W02007086701、JP2007-254386 和 Ho 等,Appl. Phys. Lett., 91(8),083515/1(2007) 中有所描述。

[0017] 然而,在高亮度、低驱动电压和足够的工作稳定性方面,这些器件不具有全部所需的 EL 特性。尽管有了所有这些发展,但仍有需要提高 OLED 器件的效率和降低 OLED 器件的驱动电压并提供具有其他改进特征的实施方式。

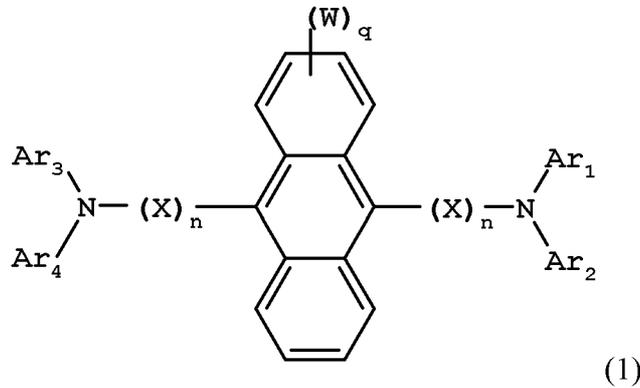
发明内容

[0018] 本发明提供包含阳极、阴极和位于其间的绿色光发射层的 OLED 器件,所述光发射层含有:

[0019] a) 蒽主体;

[0020] b) 式 (1) 的双(二芳基胺)9,10 位取代的蒽:

[0021]



[0022] 其中:

[0023] X 是具有 6 ~ 30 个芳核碳原子的芳基;

[0024] n 是 0 或 1;

[0025] Ar₁、Ar₂、Ar₃ 和 Ar₄ 各自独立地为具有取代基或不具有取代基的具有 6 ~ 30 个芳核碳原子的芳基,其中 Ar₁ 与 Ar₂、或者 Ar₃ 与 Ar₄ 不连接或连接到一起;

[0026] W 是烷基、芳基或杂环基;并且

[0027] q 是 0 ~ 2 的整数;和

[0028] c) 选自喹吖酮或联苯基苯乙烯胺的稳定剂化合物。

[0029] 本发明的器件提供在于以下特征上的改善,例如提高的稳定性、提高效率或更低的驱动电压或其组合,且同时保持优异的颜色。

附图说明

[0030] 图 1 显示了本发明的 OLED 器件的一个实施方式的截面示意图。应理解的是,图 1 并不符合比例,因为单个层过薄且各层的厚度差异过大以致于不允许按比例绘制。

[0031] 图 2 显示了具有光发射层的 OLED 器件的 EL 光谱,所述光发射层含有蒽主体,其中蒽主体为掺杂有作为发射体的 GEb-2 或 BSA-2 的蒽主体,和掺杂有 GEb2 和 BSA-2 的混合物的蒽主体,其中 BSA-2 充当不发光的稳定剂化合物。数据于 20mA/cm² 收集(实施例 1-1、1-28 和 1-30)。

[0032] 图 3 显示了具有光发射层的器件的 EL 光谱,所述光发射层含有蒽主体,其中蒽主体为掺杂有作为发射体的 GEb-2 或 QA-1 的蒽主体,和掺杂有 GEb2 和 QA-1 的混合物的蒽主体,其中 QA-1 充当不发光的稳定剂化合物。数据于 20mA/cm² 收集(实施例 1-9、1-2、1-10)。

具体实施方式

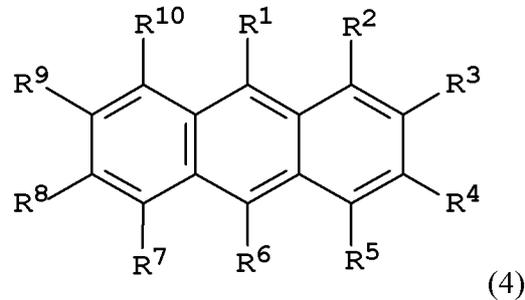
[0033] 本发明整体如上所述。本发明的 OLED 器件是多层电致发光器件,其含有阴极、阳极、光发射层 (LEL)、电子输送层 (ETL) 和电子注入层 (EIL),并可选地含有附加层,例如空

穴注入层、空穴输送层、激子阻挡层、间隔层、连接层和空穴阻挡层。

[0034] 本发明的光发射层的主体是蒽。据通常理解,主体材料是非发射性的;即,产生很小量(小于总量的10%)的该层所产生的光。对于绿色层,蒽的发射光的量可以通过检查所发射的光的光谱来容易地确定。

[0035] 本发明的蒽主体如式(4)所示。

[0036]

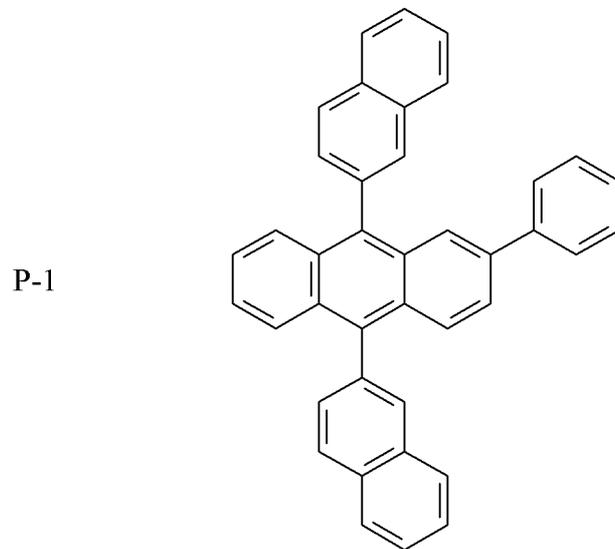


[0037] 在式(4)中, R^1 和 R^6 各自独立地为具有6~24个碳原子的芳基,例如苯基或萘基。 $R^2 \sim R^5$ 和 $R^7 \sim R^{10}$ 各自独立地选自氢、具有1~24个碳原子的烷基或具有5~24个碳原子的芳香基(包括杂环芳香基)。

[0038] 在一个适合的实施方式中, R^1 和 R^6 各自代表独立选择的苯基、联苯基或萘基。 R^3 代表氢或具有6~24个碳原子的芳香基。 $R^2, R^4, R^5, R^7 \sim R^{10}$ 代表氢。

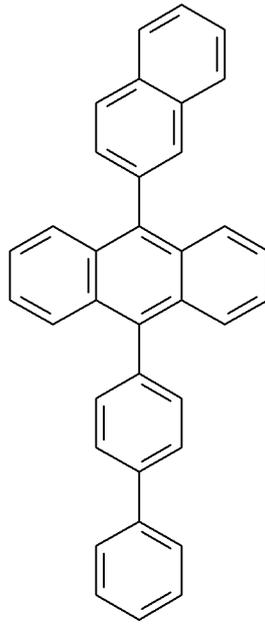
[0039] 以下列出了有用的蒽的示例。

[0040]

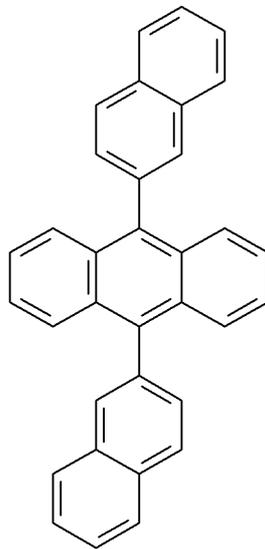


[0041]

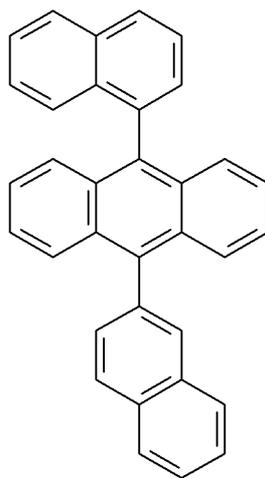
P-2



P-3

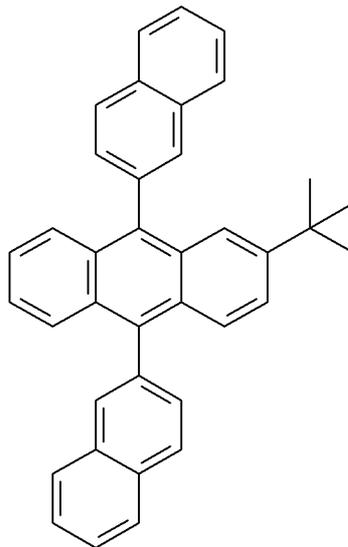


P-4



[0042]

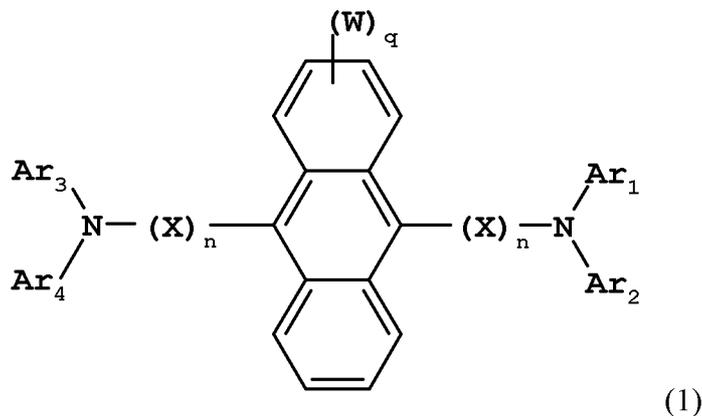
P-5



[0043] 本发明的光发射层含有双(二芳基胺)9,10位取代的蒽作为绿色光发射化合物。理想的是,该双(二芳基胺)9,10位取代的蒽应当是该层中的主要光发射材料。“主要”的意思是光总量的至少90%是由该化合物产生;优选的是,该化合物应当是该层中唯一可检测到的光发射体。在多数情况下,从双(二芳基胺)9,10位取代的蒽发出的光的量可以通过检查所发的光的光谱而容易地确定,只要没有可产生相同光谱的其他发光物种即可。

[0044] 该双(二芳基胺)9,10-取代的蒽如式(1)所示:

[0045]



[0046] 其中:

[0047] X是具有6~30个芳核碳原子的芳基;

[0048] n是0或1;

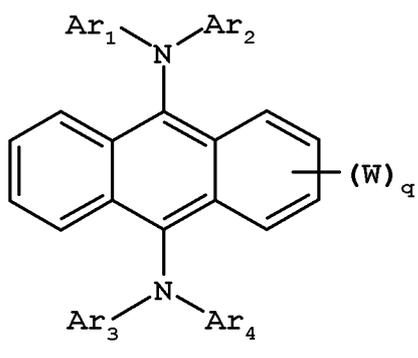
[0049] Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar₄各自独立地为具有取代基或不具有取代基的具有6~30个芳核碳原子的芳基,其中Ar₁与Ar₂、或者Ar₃与Ar₄不连接或连接到一起;

[0050] W是烷基、芳基或杂环基;并且

[0051] q是0~2的整数。

[0052] 当n为0时,该化合物是如式(1b)所示的双-9,10-(二芳基氨基)蒽:

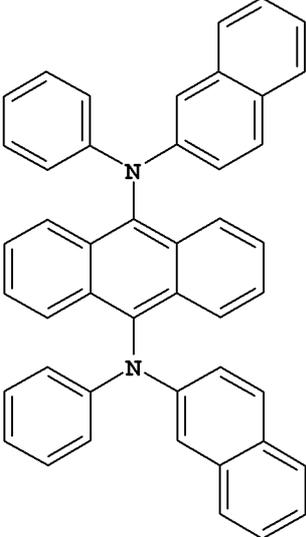
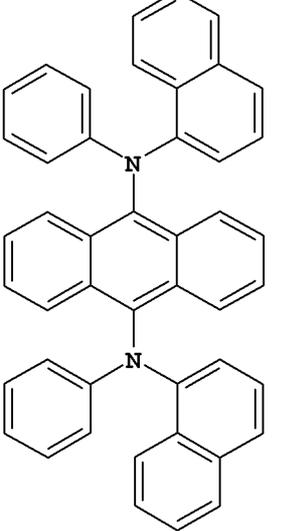
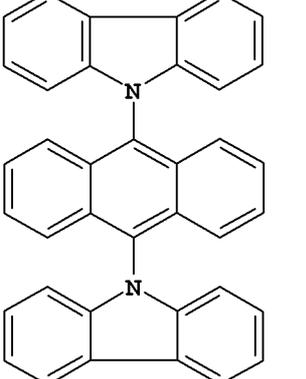
[0053]



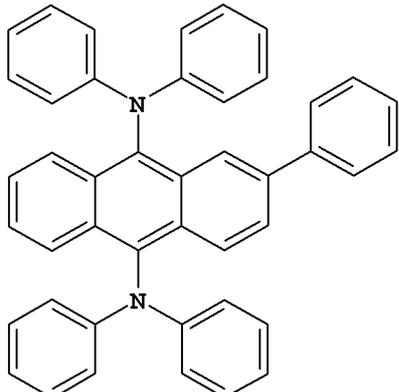
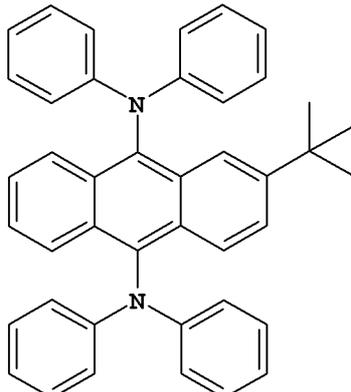
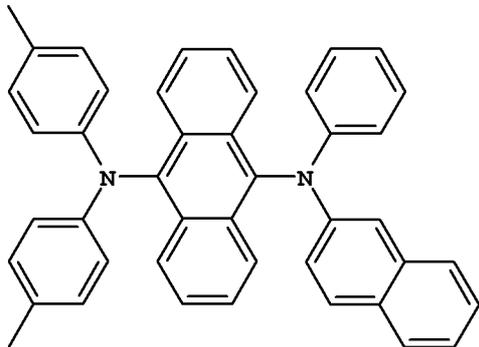
[0054] 其中 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 W 和 q 与式 (1) 中相同。优选的是, Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地为具有取代基或不具有取代基的具有 6 ~ 10 个芳核碳原子的芳基。最优选的是其中 q 为 0 且 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 和 Ar_4 全部单独地为具有取代基或不具有取代基的苯基或萘基的化合物。具有取代基的苯基的理想实例是对甲基苯基 (甲苯基)。优选的 W 基团是烷基 (例如叔丁基) 或芳基, 例如具有取代基或不具有取代基的苯基或具有取代基或不具有取代基的萘基。

[0055] 式 (1b) 的化合物的一些示例是 :

[0056]	<p>GEb-1</p>
	<p>GEb-2</p>

<p>GEb-3</p>	
<p>GEb-4</p>	
<p>GEb-5</p>	

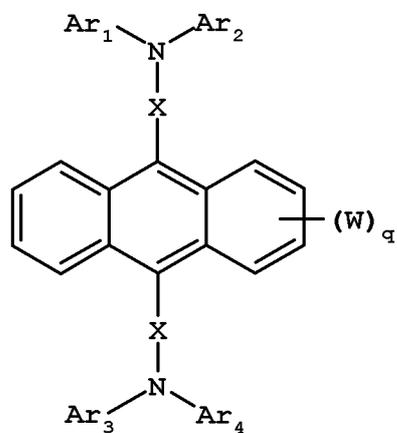
[0057]

GEb-6	
GEb-7	
GEb-8	

[0058]

[0059] 当 n 为 1 时,该化合物是如式 (1c) 所示的双-9,10-(二芳基氨基苯基)葱:

[0060]

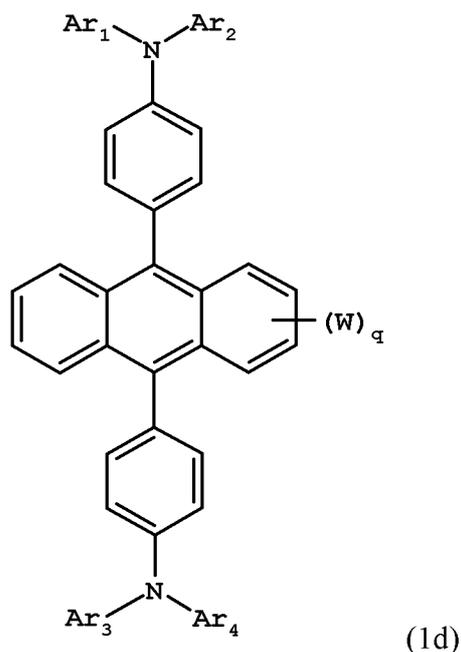


(1c)

[0061] 其中 X、Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、W 和 q 与式 (1) 中相同。优选的是, X 是苯基,且其中二

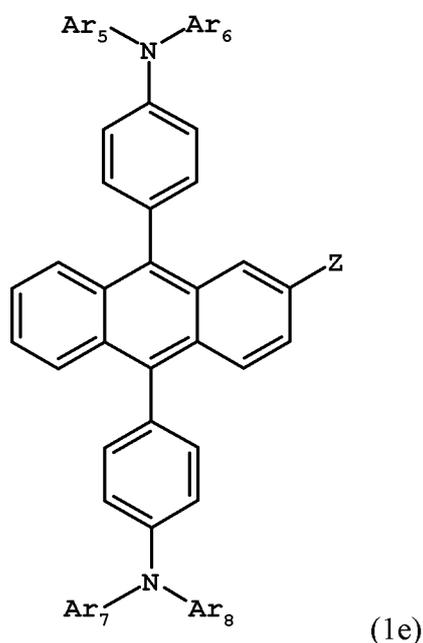
芳基氨基的位置是在与蒽连接处的对位,如式(1d)所示:

[0062]



[0063] 其中,Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar₄各自独立地为具有取代基或不具有取代基的具有6~10个芳核碳原子的芳基,其中Ar₁与Ar₂、或者Ar₃与Ar₄不连接或连接到一起,且W和q与式(1)中的相同。最优选的是如式(1e)所示的化合物:

[0064]



[0065] 其中:

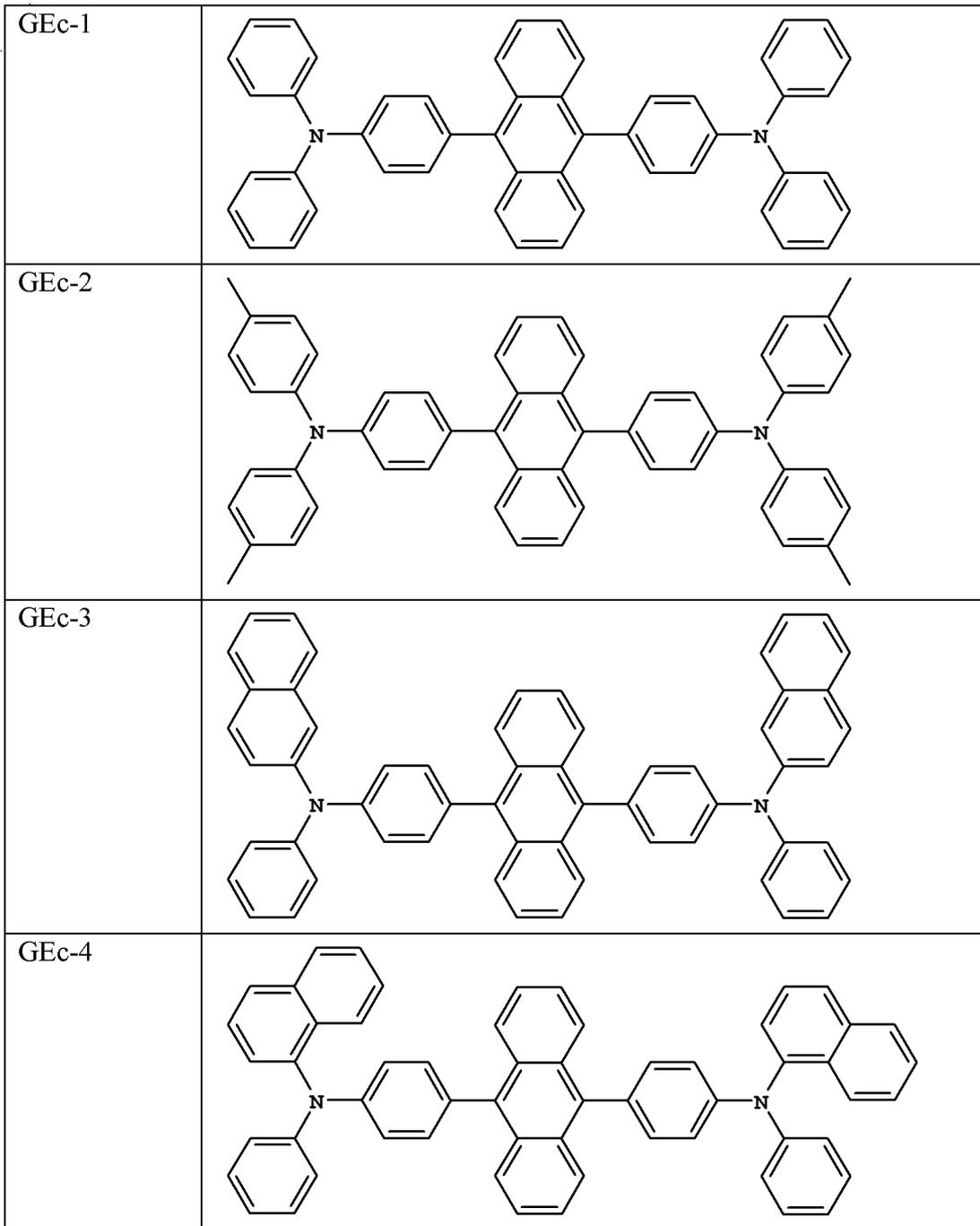
[0066] Ar₅、Ar₆、Ar₇、Ar₈全部单独地为具有取代基或不具有取代基的苯基或萘基;且

[0067] Z是氢、烷基、芳基、萘基或杂环。

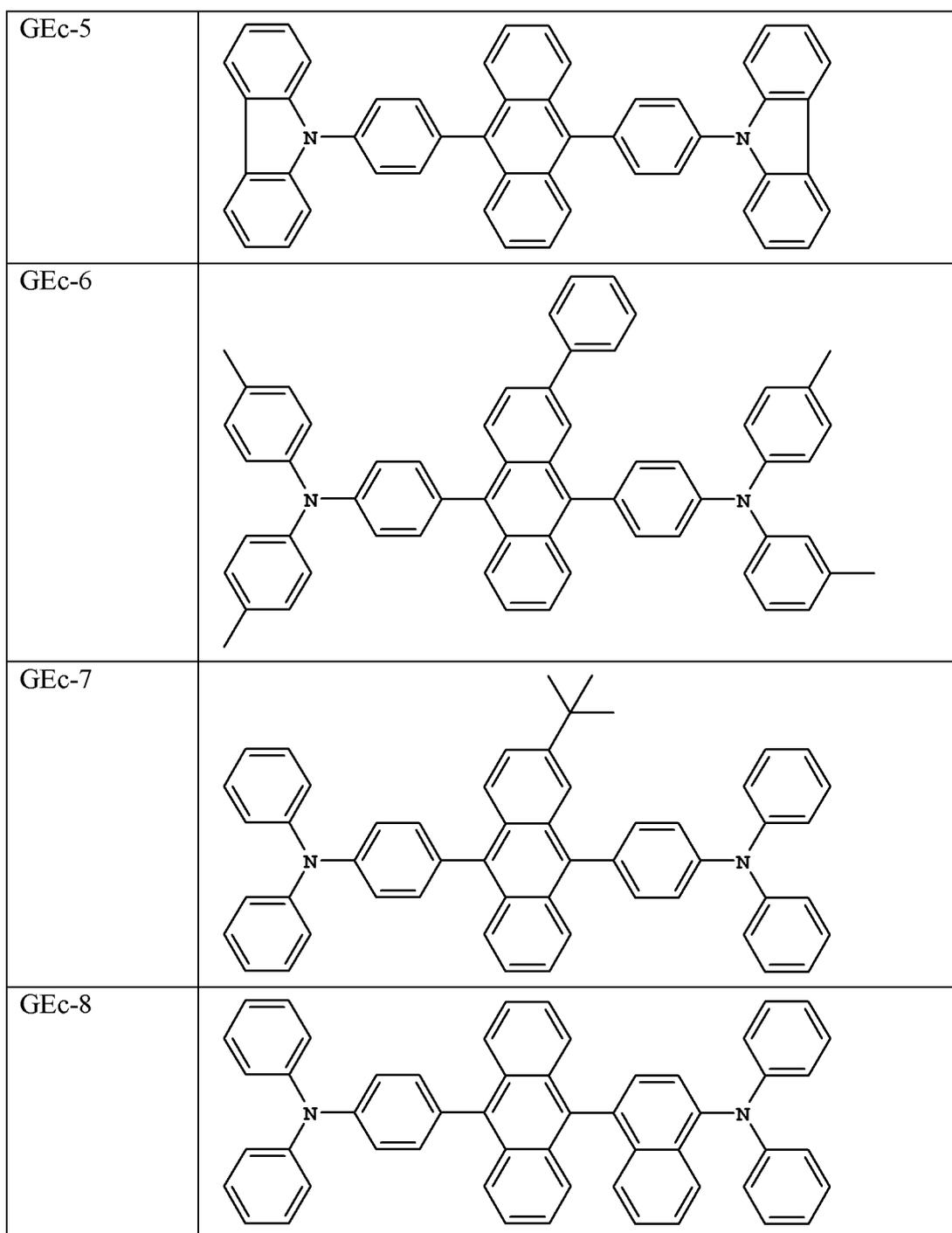
[0068] 在式(1e)中,Ar₅、Ar₆、Ar₇或Ar₈的具有取代基的苯基的一个理想实例是对甲基苯基(甲苯基)。对于Z,最理想的是氢、烷基(特别是甲基或叔丁基)、苯基或萘基。

[0069] 式(1c)的化合物的一些示例是:

[0070]



[0071]

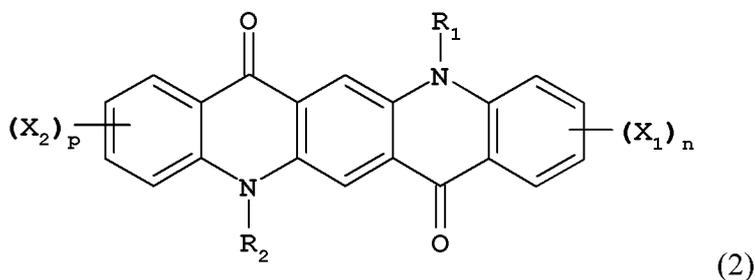


[0072] 本发明的绿色光发射层还含有第三化合物,所述化合物对蒽主体和双(二芳基胺)9,10位取代的蒽掺杂剂的特定组合具有稳定效果。该第三化合物是喹吖酮或联苯基苯乙炔胺。理想的是,该稳定剂应当是非发射性的;即,产生很小量(小于总量的10%)的该层所产生的光。对于绿色层,从联苯基苯乙炔胺发出的光的量可以通过检查所发出的光的光谱来容易地确定。然而,喹吖酮是已知的绿色光发射体。在一些情况下,根据喹吖酮和双(二芳基胺)9,10位取代的蒽的结构,在单独进行确定时所发出的光的光谱之间会存在较大的重叠,从而将难以通过检查所发出的光的光谱来确定相对发射量。为了避免这一问题,应当对稳定剂进行选择以使其激发态能量充分高于双(二芳基胺)9,10位取代的蒽的激发态能量。所以,稳定剂将不发光,并且发光掺杂剂的光谱不会有显著变化。光谱数据的显著

变化可使用发射峰 (λ_{\max}) 的移动来确定。 λ_{\max} 为约 10nm 的移动可以认为是可忽略的光谱变化。

[0073] 理想的是, 喹吡酮如式 (2) 所示:

[0074]



[0075] 其中:

[0076] R_1 和 R_2 各自独立地为烷基或芳基;

[0077] X_1 和 X_2 各自独立地为氯或氟; 并且

[0078] n 和 p 各自独立地为 0 ~ 4。

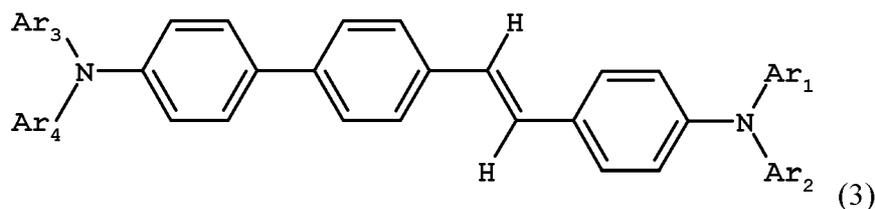
[0079] 更优选的是 X_1 和 X_2 为氟且 n 和 p 都是 0 或 1。 R_1 和 R_2 的优选取代基是甲基或苯基。

[0080] 适合的喹吡酮的一些示例是 FD-6 以及:

[0081] QA-1 (FD-8) (DPQA)	
QA-2 (FD-7) (CFDMQA)	

[0082] 理想的是, 联苯基苯乙烯胺是如式 (3) 所示的联苯基苯乙烯胺:

[0083]



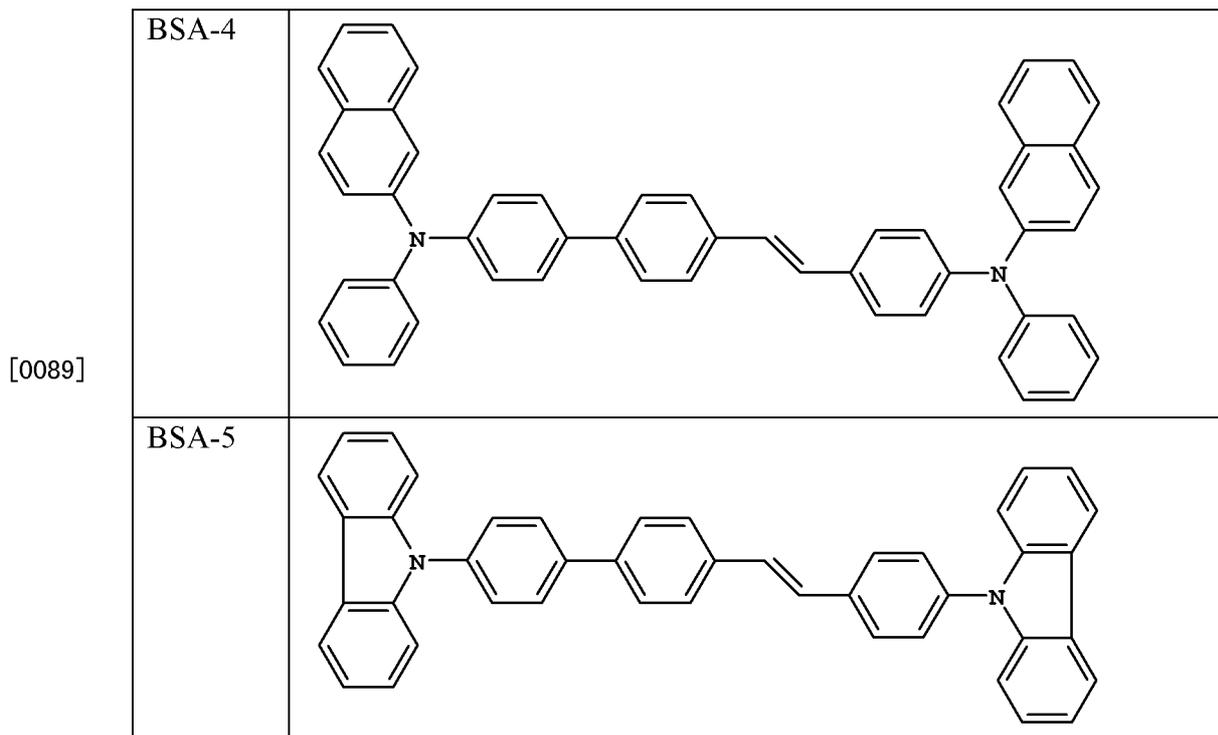
[0084] 其中:

[0085] $Ar_1 \sim Ar_4$ 各自独立地为具有 6 ~ 24 个碳原子的芳基, 其中 Ar_1-Ar_2 及 Ar_3-Ar_4 不连接或连接到一起以形成环体系。

[0086] 适合的 $Ar_1 \sim Ar_4$ 基团的一些实例为苯基、萘基、蒽基、荧蒽基、芘基和菲基。 Ar_1 与 Ar_2 、或者 Ar_3 与 Ar_4 能够连接形成咪唑基。 优选的是, $Ar_1 \sim Ar_4$ 基团各自单独地为不具有取代基的苯基或烷基取代的苯基。 对于 $Ar_1 \sim Ar_4$ 是烷基取代的苯基的情况, 甲基是特别优选的烷基取代基。

[0087] 适合的联苯基苯乙烯胺的一些示例是：

BSA-1	
[0088] BSA-2	
BSA-3	



[0090] 除了包含所述葱之外,本发明的绿色 LEL 可以包含附加的共主体。附加的共主体不应当明显发光,而且可以是例如另一种葱,或叔胺化合物,例如已知可用于空穴输送层的那些。如果作为单一主体存在,葱主体的量可以是 40 体积%~99 体积%,理想的是 80 体积%~98 体积%。如果葱作为主体混合物存在,所有主体的总量也应该是 40 体积%~99 体积%,理想的是 80 体积%~98 体积%。对主体混合物中的葱的量并无限制,但适合的是主体总量的 50 体积%以上。本发明的绿色 LEL 含有双(二芳基胺)9,10 位取代的葱作为主要的绿色光发射化合物。双(二芳基胺)9,10 位取代的葱的适合范围是 0.1 体积%~40 体积%,优选范围是 0.5 体积%~25 体积%,最理想的范围是 3 体积%~15 体积%。本发明的绿色 LEL 包含稳定剂化合物,该化合物为喹吡酮或联苯基苯乙烯胺。并不需要较高含量的稳定剂来实现改善。稳定剂的适合范围是 0.1 体积%~10 体积%,最优选的范围是 0.5 体积%~6 体积%。根据这些范围,在本发明的绿色 LEL 中的所有组分的优选浓度(以体积计)将是:0.5 体积%~25 体积%的双(二芳基胺)9,10 位取代的葱,0.5 体积%~6 体积%的稳定剂,以及剩余量的主体。甚至更优选的情况将是:3 体积%~15 体积%的双(二芳基胺)9,10 位取代的葱,0.5 体积%~6 体积%的稳定剂,以及剩余量的主体。

[0091] 重要的是,本发明的绿色 LEL 不仅具有提高的稳定性,还提供良好的绿色。如之前提到的,理想的是双(二芳基胺)9,10 位取代的葱是所述层中唯一的光发射材料,且葱主体和稳定剂化合物没有或至少没有可检测的光发射,从而使发射的颜色能够得到控制且保持高效率。来自稳定剂化合物的光发射会破坏颜色纯度并降低整体效率。理想的颜色发射的 CIE_x 坐标值为 0.360~0.390,而 CIE_y 坐标为 0.600~0.610。就这点而言,式(1b)的双(二芳基胺)9,10 位取代的葱比式(1c)~式(1e)的那些化合物更理想,式(1c)~式(1e)化合物的 CIE_x 坐标小于(理想的为 0.250~0.300)式(1b)的化合物的 CIE_x 坐标。虽然不如来自式(1b)的化合物的颜色理想,但式(1c)~式(1e)的化合物所产生的颜色仍可以是有用的。

[0092] 本发明的优选组合的实例是下述组合：其中蒽主体化合物选自 P-1 和 P-4，双（二芳基胺）9,10 位取代的蒽掺杂剂选自 GEb-1、GEb-2、GEb-6、GEc-2 和 GEc-6，且稳定剂化合物选自 QA-1 和 BSA-2。这些可能的组合中的任一种都是理想的。最理想的组合是下述物的任意组合：其中蒽主体化合物是 P-1，双（二芳基胺）9,10 位取代的蒽掺杂剂选自 GEb-1 和 GEb-2，且稳定剂化合物选自 QA-1 和 BSA-2。

[0093] 在一个适合的实施方式中，EL 器件发白光，所述器件可以包含互补发射体 (complimentary emitter)、白色发射体，或使用滤镜。本发明可以用于所谓的层叠器件构造，例如，如 U. S. 5, 703, 436 和 U. S. 6, 337, 492 中所教导的。本发明的实施方式可以用于仅包含荧光元件来产生白光的层叠器件。本发明的绿色 LEL 是荧光层。该器件还可以包含荧光发射材料和磷光发射材料的组合（有时称作混合 OLED 器件）。为了产生白色发射器件，理想的是混合荧光和磷光器件将包含蓝色荧光发射体和适当比例的绿色和红色磷光发射体，或适合于产生白色发射的其他颜色组合。然而，具有非白色发射的混合器件本身也可以是有用的。在层叠 OLED 中，具有非白色发射的混合荧光和磷光元件还可以与附加的磷光元件以串接方式进行组合。例如，如 Tang 等 U. S. 6, 936, 961B2 中所公开的，通过使用 p/n 结连接器而以串接方式与绿色磷光元件叠置的一个或多个混合蓝色荧光 / 红色磷光元件能够产生白色发射。

[0094] 在一个理想的实施方式中，EL 器件是显示设备的一部分。在另一个适合的实施方式中，EL 器件是区域照明设备的一部分。本发明的 EL 器件可用于需要稳定的光发射的任何器件，例如灯，或静止或动态显像设备（例如电视机、手机、DVD 播放机或计算机显示器）中的组件。

[0095] 此处及本申请全文所用的术语碳环式和杂环式环或基团通常如《Grant & Hackh' s Chemical Dictionary》（第 5 版，McGraw-Hill Book Company）所定义。碳环式环是仅含碳原子的任何芳香性或非芳香性环体系，而杂环式环是同时含有碳原子和非碳原子（例如氮 (N)、氧 (O)、硫 (S)、磷 (P)、硅 (Si)、镓 (Ga)、硼 (B)、铍 (Be)、铟 (In)、铝 (Al) 和见于元素周期表中可用于形成环体系的其他元素）的任何芳香性或非芳香性的环体系。为实现本发明的目的，杂环式环的定义还包括那些包含配位键的环。配位键或配价键的定义可见《Grant & Hackh' s Chemical Dictionary》的第 91 和第 153 页。本质上，配位键是在富含电子的原子（例如 O 或 N）将一对电子贡献给缺电子的原子或离子（例如铝、硼或碱金属离子，如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ ）时形成的。一个这样的例子见于三（8-羟基喹啉）铝 (III)，其亦称作 Alq，其中在喹啉部分上的氮将其孤电子对贡献给铝原子，从而形成杂环并由此使 Alq 具有共 3 个稠环。包括多齿配位体在内的配位体的定义可分别见《Grant & Hackh' s Chemical Dictionary》的第 337 和第 176 页。

[0096] 除非另有具体说明，对术语“具有取代基”或“取代基”的使用意指非氢的任何基团或原子。此外，当使用术语“基团”时，意思是当取代基基团包含可取代的氢时，其不仅旨在涵盖该取代基的不具取代基的形式，还旨在涵盖其进一步取代有本文提到的任何一种或多种取代基的形式，只要所述取代基不会破坏器件应用所必需的性质即可。适合的是，取代基基团可以是卤素或可以通过碳原子、硅原子、氧原子、氮原子、磷原子、硫原子、硒原子或硼原子键合至分子的剩余部分。取代基可以是例如卤素，例如氯、溴或氟；硝基；羟基；氰基；羧基；或可以进一步具有取代基的基团，例如烷基，包括直链或支化烷基或环烷基，

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,例如乙烯基、2-丁烯基;烷氧基,例如甲氧基、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,例如苯基、4-叔丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基;芳氧基,例如苯氧基、2-甲基苯氧基、 α -或 β -萘氧基和4-甲苯氧基;碳酰胺基,例如乙酰胺基、苯酰胺基、丁酰胺基、十四酰胺基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰胺基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)丁酰胺基、 α -(3-十五烷基苯氧基)己酰胺基、 α -(4-羟基-3-叔丁基苯氧基)十四酰胺基、2-氧代-吡咯烷-1-基、2-氧代-5-十四烷基吡咯啉-1-基、N-甲基十四酰胺基、N-琥珀酰亚胺基、N-邻苯二甲酰亚胺基、2,5-二氧代-1-噁唑烷基、3-十二烷基-2,5-二氧代-1-咪唑基和N-乙酰基-N-十二酰胺基、乙氧基甲酰胺基、苯氧基甲酰胺基、苄氧基甲酰胺基、十六烷氧基甲酰胺基、2,4-二-叔丁基苯氧基甲酰胺基、苯基甲酰胺基、2,5-(二叔戊基苯基)甲酰胺基、对十二烷基苯基甲酰胺基、对甲苯基甲酰胺基、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-对甲苯基脒基、N-(间十六烷基苯基)脒基、N,N-(2,5-二叔戊基苯基)-N'-乙基脒基和叔丁基甲酰胺基;磺酰胺基,例如甲基磺酰胺基、苯磺酰胺基、对甲苯基磺酰氨基、对十二烷基苯磺酰胺基、N-甲基十四烷基磺酰胺基、N,N-二丙基氨磺酰胺基和十六烷基磺酰氨基;氨磺酰基,例如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;氨甲酰基,例如N-甲基氨甲酰基、N,N-二丁基氨甲酰基、N-十八烷基氨甲酰基、N-[4-(2,4-二叔戊基苯氧基)丁基]氨甲酰基、N-甲基-N-十四烷基氨甲酰基和N,N-二辛基氨甲酰基;酰基,例如乙酰基、(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰基、苯氧基甲酰基、对十二烷氧基苯氧基甲酰基甲氧基甲酰基、丁氧基甲酰基、十四烷氧基甲酰基、乙氧基甲酰基、苄氧基甲酰基、3-十五烷氧基甲酰基和十二烷氧基甲酰基;磺酰基,例如甲氧基磺酰基、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、苯基磺酰基、4-壬基苯基磺酰基和对甲苯基磺酰基;磺酰氧基,例如十二烷基磺酰氧基和十六烷基磺酰氧基;亚磺酰基,例如甲基亚磺酰基、辛基亚磺酰基、2-乙基己基亚磺酰基、十二烷基亚磺酰基、十六烷基亚磺酰基、苯基亚磺酰基、4-壬基苯基亚磺酰基和对甲苯基亚磺酰基;硫基,例如乙基硫基、辛基硫基、苄基硫基、十四烷基硫基、2-(2,4-二叔戊基苯氧基)乙基硫基、苯基硫基、2-丁氧基-5-叔辛基苯基硫基和对甲苯基硫基;酰氧基,例如乙酰氧基、苯甲酰氧基、十八烷酰氧基、对十二烷基氨基苯甲酰氧基、N-苯基氨甲酰氧基、N-乙基氨甲酰氧基和环己基甲酰氧基;胺基,例如苯基苯胺基、2-氯苯胺基、二乙基胺基、十二烷基胺基;亚氨基,例如1(N-苯基亚氨基)乙基、N-琥珀酰亚氨基或3-苄基乙内酰脲基;磷酸酯,例如磷酸二甲酯和乙基丁基磷酸酯;亚磷酸酯,例如亚磷酸二乙酯和亚磷酸二己酯;杂环基、杂环氧基或杂环硫基,其中每个都可以具有取代基,而且其包含由碳原子和至少一个杂原子构成的3~7元杂环,所述杂原子选自氧、氮、硫、磷或硼组成的组。例如2-咪喃基、2-噁吩基、2-苯并咪唑氧基或2-苯并噻唑基;季铵,例如三乙基铵;季磷,例如三苯基磷;和甲硅烷氧基,例如三甲基甲硅烷氧基。

[0097] 如有需要,取代基本身可以进一步被上述取代基取代一次或多次。所用的特定取代基可以经本领域技术人员的选择而获得具体应用所需的性质,所述取代基可以包括例如吸电子基团、给电子基团和立体基团(steric group)。当分子可以具有两个或更多个取代基时,除非另有规定,这些取代基可连接到一起形成环,例如稠环。一般而言,上述基团及其取代基可以包括具有至多 48 个碳原子的那些基团及其取代基,常见为 1 ~ 36 个碳原子,通常少于 24 个碳原子,但是根据选定的特定取代基该数目可以更大。

[0098] 下文对层结构、材料选择以及 OLED 器件的制造过程进行描述。

[0099] 一般性 OLED 器件构造

[0100] 本发明能够应用于使用小分子材料、低聚物材料、聚合物材料或其组合的多种 OLED 构造中。这些构造不但包括具有单阳极和阴极的非常简单的结构,还包括更复杂的器件,例如具有用来形成像素的阳极和阴极正交阵列的无源矩阵显示器,以及其中用例如薄膜晶体管(TFT)对每个像素进行独立控制的有源矩阵显示器。本发明在多种有机层的构造中都成功地进行了实施。对于本发明而言,基本要求是阴极、阳极和 LEL。

[0101] 对小分子器件尤其有用的本发明的一个实施方式示于图 1 中。OLED 100 包含基片 110、阳极 120、空穴注入层 130、空穴输送层 132、光发射层 134、空穴阻挡层 135、电子输送层 136、电子注入层(EIL)138 和阴极 140。LEL 134 包含蒽主体、双(二芳基胺)9,10 位取代的蒽掺杂剂和稳定剂化合物的发明性组合。在其他一些实施方式中,在 LEL 的任一侧存在可选的间隔层。这些间隔层通常不包含光发射材料。所有这些层类型将在下文详细描述。注意在替代方案中基片可以位于与阴极相邻的位置,或基片可以实际上构成阳极或阴极。此外,有机层的总的合并厚度优选小于 500nm。

[0102] 在另一个实施方式中,在 ETL 和 LEL 之间没有空穴阻挡层(HBL)135。在又一个实施方式中,电子注入层可以再分为两个或更多个子层。在一个示例中,OLED 器件不具有空穴阻挡层,且仅有一个空穴注入、电子注入和电子输送层。在另一个示例中,EIL 138 进一步分为两个子层(未示出),即与 ETL 136 相邻的第一电子注入层(EIL1)和位于所述 EIL1 和阴极之间的第二电子注入层(EIL2)。

[0103] 该 OLED 的阳极和阴极通过导体 160 与电压/电流源 150 连接。在阳极和阴极间施加电位以使阳极的电位比阴极的更高,从而使 OLED 工作。空穴从阳极注入有机 EL 元件。增强的器件稳定性有时可以在 OLED 在 AC 模式工作时实现,其中,在循环中的某个时期,偏压发生反转且无电流流动。AC 驱动的 OLED 的实例在 U. S. 5, 552, 678 中有所描述。

[0104] 阳极

[0105] 当通过阳极观看所需的 EL 发射时,阳极 120 应当对所关注的发射是透明的或基本透明的。用于本发明的常见透明阳极材料是氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)和氧化锡,有效的其他金属氧化物包括但不限于掺杂有铝或铟的氧化锌、氧化镁铟和氧化镍钨。除了这些氧化物以外,金属氮化物(例如氮化镓)和金属硒化物(如硒化锌)以及金属硫化物(例如硫化锌)可以用作阳极 120。对于仅通过阴极 140 观看 EL 发射的应用,阳极 120 的透射特性并不重要,可以使用透明的、不透明的或反光的任何导电材料。用于此应用的导体实例包括但不限于金、铱、钼、钨和铂。常见的阳极材料,不论是否透射,其逸出功为 4.1eV 以上。所需的阳极材料通常通过任何适合的方法来沉积,例如蒸发、溅射、化学气相沉积或电化学法。阳极可以通过使用公知的光刻工艺而图案化。可选的是,在施加其他层之前,可以对阳

极进行抛光以降低表面粗糙度,从而减少短路或增强反射性。

[0106] 空穴注入层

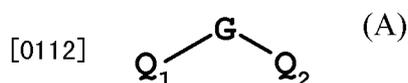
[0107] 虽然不一定有必要,但在 OLED 中设置 HIL 经常是有用的。OLED 中的 HIL 130 可以用来促进将空穴从阳极注入 HTL 132,从而降低 OLED 的驱动电压。用于 HIL 130 的适合材料包括但不限于 U. S. 4, 720, 432 中所述的卟啉化合物,以及一些芳香胺,例如 4,4', 4'' -三[(3-乙基苯基)苯基氨基]三苯胺(m-TDATA)。据报导可用于 OLED 的替代性空穴注入材料在 EP 0891121 A1 和 EP 1029909A1 中有所描述。下文讨论的芳香叔胺也可以用作空穴注入材料。其他有用的空穴注入材料,例如二吡嗪并[2,3-f:2',3'-h]喹啉六腈(HAT-CN),在美国专利公开 2004/0113547A1 和 US 6, 720, 573 中有所描述。此外,如 US 6, 423, 429 中所述,p-型掺杂有机层也可用于 HIL。术语“p-型掺杂有机层”意思是该层在掺杂后具有半导体性质,且通过该层的电流基本上由空穴承载。空穴从掺杂剂到主体材料的转移导致了电荷转移络合物的形成,从而提供了导电性。

[0108] HIL 130 的厚度为 0.1nm ~ 200nm,优选为 0.5nm ~ 150nm。

[0109] 空穴输送层

[0110] HTL 132 包含至少一种空穴输送材料,例如芳香叔胺,其中,应理解的是所述芳香叔胺是包含至少一个仅与碳原子键合的三价氮原子的化合物,且其中至少一个所述碳原子是芳香环成环原子。芳香叔胺的一种形式是芳基胺,例如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或多聚芳基胺。Klupfel 等的 U. S. 3, 180, 730 阐述了示例性的单体三芳基胺。Brantley 等在 U. S. 3, 567, 450 和 U. S. 3, 658, 520 中公开了取代有一个或多个乙烯基或至少一个含活性氢的基团的其他适合的三芳基胺。

[0111] 更优选的一类芳香叔胺是包含至少两个芳香叔胺部分的那些胺,如在 U. S. 4, 720, 432 和 U. S. 5, 061, 569 中所描述的。此类化合物包括由结构式 (A) 表示的那些



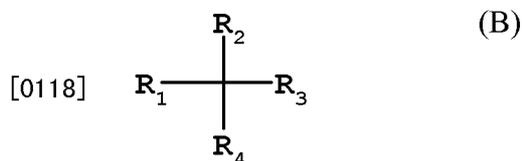
[0113] 其中:

[0114] Q_1 和 Q_2 为独立选择的芳香叔胺部分;并且

[0115] G 是碳碳键的连接基团,例如亚芳基、亚环烷基或亚烷基。

[0116] 在一个实施方式中, Q_1 和 Q_2 中的至少一个包含多环式稠环结构,例如,萘。当 G 是芳基时,适宜的是其为亚苯基、亚联苯基或亚萘基部分。

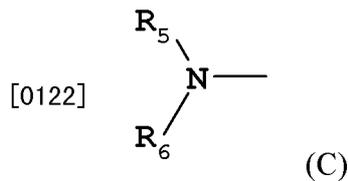
[0117] 满足结构式 A 且含有两个三芳基胺部分的一类有用的三芳基胺由结构式 (B) 表示



[0119] 其中:

[0120] R_1 和 R_2 各自独立地为氢原子、芳基或烷基,或 R_1 和 R_2 一起是使环烷基完整的原子;并且

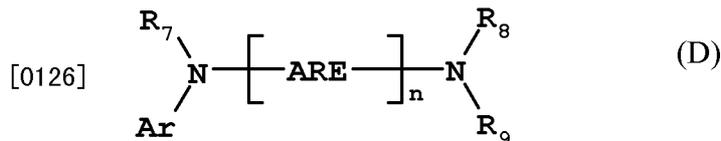
[0121] R_3 和 R_4 各自独立地为芳基,其进一步取代有经二芳基取代的氨基,如结构式 (C) 所示



[0123] 其中：

[0124] R_5 和 R_6 为独立选择的芳基。在一个实施方式中， R_5 和 R_6 中的至少一个包含多环式稠环结构，例如，萘。

[0125] 另一类芳香叔胺是四芳基二胺。理想的四芳基二胺包含通过亚芳基连接的两个例如如式 (C) 所示的二芳基氨基。有用的四芳基二胺包括由式 (D) 表示的那些胺，



[0127] 其中：

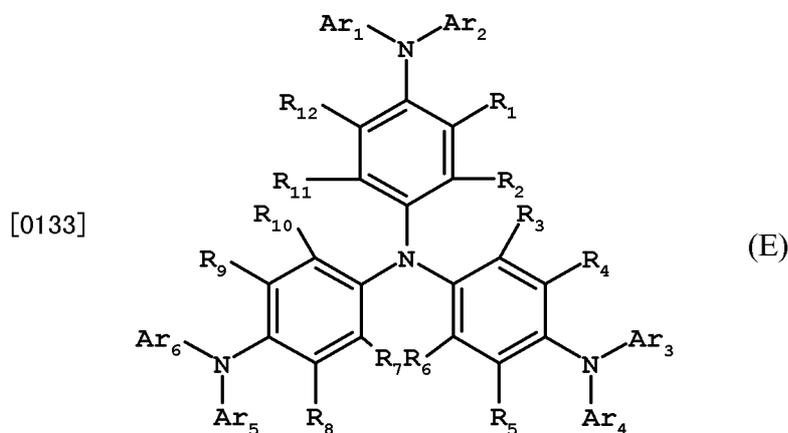
[0128] 每个 ARE 是独立选择的亚芳基，例如亚苯基或萸部分；

[0129] n 是 1 ~ 4 的整数；且

[0130] Ar、 R_7 、 R_8 和 R_9 为独立选择的芳基。

[0131] 在一个典型实施方式中，Ar、 R_7 、 R_8 和 R_9 中的至少一个是多环式稠环结构，例如，萘。

[0132] 另一类空穴输送材料包含式 (E) 的材料：



[0134] 在式 (E) 中， $Ar_1 \sim Ar_6$ 独立地为芳香基，例如苯基或甲苯基。

[0135] $R_1 \sim R_{12}$ 独立地为氢或独立选择的取代基，例如具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基、芳基、具有取代基的芳基。

[0136] 上述结构式 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (E) 的各种烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分每个都可以进一步具有取代基。常见的取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基和卤素（例如氟、氯和溴）。各种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 个至约 10 个碳原子，但通常含有 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为苯基和亚苯基部分。

[0137] HTL 132 由单一的或混合的芳香叔胺化合物构成。具体而言，可以组合使用三芳基胺（例如满足式 (B) 的三芳基胺）和四芳基二胺（例如，如式 (D) 所示的四芳基二胺）。当三芳基胺与四芳基二胺组合使用时，将四芳基二胺设置为放在三芳基胺和电子注入及输

送层之间的层。芳香叔胺也可以用作空穴注入材料。有用的芳香叔胺的示例如下：

- [0138] 1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷；
- [0139] 1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷；
- [0140] 1,5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘；
- [0141] 2,6-双(二对甲苯基氨基)萘；
- [0142] 2,6-双[二(1-萘基)氨基]萘；
- [0143] 2,6-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘；
- [0144] 2,6-双[N,N-二(2-萘基)胺基]苈；
- [0145] 4-(二对甲苯基氨基)-4'-[4(二对甲苯基氨基)-苯乙烯基]芪；
- [0146] 4,4'-双(二苯基氨基)四联苯；
- [0147] 4,4''-双[N-(1-蒎基)-N-苯基氨基]-对三联苯；
- [0148] 4,4'-双[N-(1-六苯并苯基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0149] 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)；
- [0150] 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯(TNB)；
- [0151] 4,4''-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对三联苯；
- [0152] 4,4'-双[N-(2-并四苯基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0153] 4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0154] 4,4'-双[N-(2-二萘嵌苯基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0155] 4,4'-双[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0156] 4,4'-双[N-(2-芘基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0157] 4,4'-双[N-(3-茛基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0158] 4,4'-双[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]联苯(TPD)；
- [0159] 4,4'-双[N-(8-荧蒎基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0160] 4,4'-双[N-(9-蒎基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0161] 4,4'-双{N-苯基-N-[4-(1-萘基)-苯基]氨基}联苯；
- [0162] 4,4'-双[N-苯基-N-(2-芘基)氨基]联苯；
- [0163] 4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯胺(m-TDATA)；
- [0164] 双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)-苯基甲烷；
- [0165] N-苯基吡啶；
- [0166] N,N'-双[4-([1,1'-联苯基]-4-基苯基氨基)苯基]-N,N'-二-1-萘基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺；
- [0167] N,N'-双[4-(二-1-萘基氨基)苯基]-N,N'-二-1-萘基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺；
- [0168] N,N'-双[4-[(3-甲基苯基)苯基氨基]苯基]-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺；
- [0169] N,N'-双[4-(二苯氨基)苯基]-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺；
- [0170] N,N'-二-1-萘基-N,N'-双[4-(1-萘基苯基氨基)苯基]-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺；

[0171] N, N' -二-1-萘基-N, N' -双[4-(2-萘基苯基氨基)苯基]-[1,1' -联苯基]-4,4' -二胺;

[0172] N, N, N-三(对甲苯基)胺;

[0173] N, N, N', N' -四对甲苯基-4,4' -二氨基联苯;

[0174] N, N, N', N' -四苯基-4,4' -二氨基联苯;

[0175] N, N, N', N' -四-1-萘基-4,4' -二氨基联苯;

[0176] N, N, N', N' -四-2-萘基-4,4' -二氨基联苯;和

[0177] N, N, N', N' -四(2-萘基)-4,4'' -二氨基对三联苯。

[0178] 另一类有用的空穴输送材料包括如 EP 1009041 中所描述的多环芳香化合物。可以使用包含低聚材料的具有多于两个胺基团的芳香叔胺。此外,使用了聚合空穴输送材料,例如聚(N-乙烯基咪唑)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺和共聚物(例如聚(3,4-乙烯二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯),亦称作 PEDOT/PSS)。

[0179] HTL 132 的厚度为 5nm ~ 200nm,优选为 10nm ~ 150nm。

[0180] 激子阻挡层 (EBL)

[0181] 在 HTL 132 和 LEL 134 之间可存在可选的激阻挡层子或电子阻挡层(图 1 中未示出)。这种阻挡层的一些适合的实例在美国专利公开 2006/0134460A1 中有所描述。

[0182] 光发射层

[0183] 本发明的 OLED 器件包含荧光绿色光发射层,所述荧光绿色光发射层包含葱主体、作为掺杂剂的经双(二芳基氨基)取代的葱、和喹吖酮或联苯基苯乙烯胺稳定剂。可另外存在其他的 LEL,且下文的讨论概述了可与本发明的 LEL 组合使用的适合的 LEL。

[0184] 如在 U. S. 4, 769, 292 和 U. S. 5, 935, 721 中所更详细描述,图 1 所示的有机 EL 元件的光发射层 (LEL) 134 包含冷发光 (luminescent)、荧光或磷光材料,其中在该区域中的电子-空穴对的复合导致产生了电致发光。光发射层可以由单一材料组成,但更常见的是由掺杂有电致发光客体化合物(通常称之为掺杂剂)的非电致发光化合物(通常称之为主体)组成,或者由其中光发射主要来自电致发光化合物的化合物组成,且所述光发射层可以具有任何颜色。可以将电致发光化合物以 0.01% ~ 50% 加在非电致发光化合物材料中,但常见的是以 0.01% ~ 30%、且更常见为 0.01% ~ 15% 加在非电致发光组分中。LEL 134 的厚度可是任何适合的厚度。其可以是 0.1nm ~ 100nm。

[0185] 用于选择作为电致发光组分的染料的重要关系是对能量带隙的比较,能量带隙的定义是分子的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低空分子轨道 (LUMO) 间的能量差。为了实现从非电致发光化合物向电致发光化合物分子的有效能量传递,必要条件是电致发光化合物的带隙小于一种或多种非电致发光化合物的带隙。因此,对适合的主体材料的选择取决于该材料相对于电致发光化合物电特性的电特性,所述电致发光化合物本身是针对所发射的光的性质和效率来选择的。如下文所述,荧光和磷光掺杂剂通常具有不同的电特性,从而对每种掺杂剂最适合的主体可能不同。然而,在一些情况下,对任何一种掺杂剂,可以使用同一主体材料。

[0186] 已知有用的非电致发光化合物和发射分子包括但不限于在 U. S. 4, 768, 292、U. S. 5, 141, 671、U. S. 5, 150, 006、U. S. 5, 151, 629、U. S. 5, 405, 709、U. S. 5, 484, 922、U. S. 5, 593, 788、U. S. 5, 645, 948、U. S. 5, 683, 823、U. S. 5, 755, 999、U. S. 5, 928, 802、

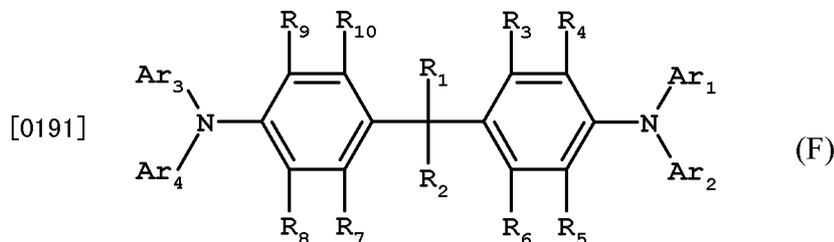
U. S. 5, 935, 720、U. S. 5, 935, 721 和 U. S. 6, 020, 078 中所公开的那些。

[0187] a) 磷光发射层

[0188] 磷光 LEL 的适合主体应当经选择而使得能够出现三线态激子从主体到磷光掺杂剂的有效传递,但不会出现三线态激子从磷光掺杂剂到主体的有效传递。因此,非常需要的是,主体的三线态能量高于磷光掺杂剂的三线态能量。通常而言,高三线态能量意味着大的光学带隙。然而,主体的带隙不应选择过大的值以致给电荷向磷光 LEL 的注入带来无法接受的障碍,并使 OLED 的驱动电压出现无法接受的上升。磷光 LEL 中的主体可以包含任何前述的用于 HTL 132 的空穴输送材料,只要所述材料的三线态能量高于该层中磷光掺杂剂的三线态能量即可。磷光 LEL 中所用的主体可以与 HTL 132 中所用的空穴输送材料相同或不同。在一些情况下,磷光 LEL 中的主体还可以适当地包含电子输送材料(下文将对此进行讨论),只要所述材料的三线态能量高于磷光掺杂剂的三线态能量即可。

[0189] 除了前述的 HTL 132 中的空穴输送材料之外,还有若干其他类型的空穴输送材料适合用作磷光 LEL 中的主体或用作荧光 LEL 中的共主体。

[0190] 一种理想的主体包含式 (F) 的空穴输送材料:



[0192] 在式 (F) 中, R_1 和 R_2 表示取代基,条件是 R_1 和 R_2 可以连接形成环。例如, R_1 和 R_2 可以是甲基或可以连接形成环己基环;

[0193] $Ar_1 \sim Ar_4$ 为独立选择的芳香基,例如苯基或甲苯基;

[0194] $R_3 \sim R_{10}$ 独立地为氢、烷基、具有取代基的烷基、芳基、具有取代基的芳基。

[0195] 适合的材料实例包括但不限于:

[0196] 1,1-双(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)环己烷(TAPC);

[0197] 1,1-双(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)环戊烷;

[0198] 4,4'-(9H-亚-9-烯基)双[N,N-双(4-甲基苯基)-苯胺];

[0199] 1,1-双(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)-4-苯基环己烷;

[0200] 1,1-双(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)-4-甲基环己烷;

[0201] 1,1-双(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)-3-苯基丙烷;

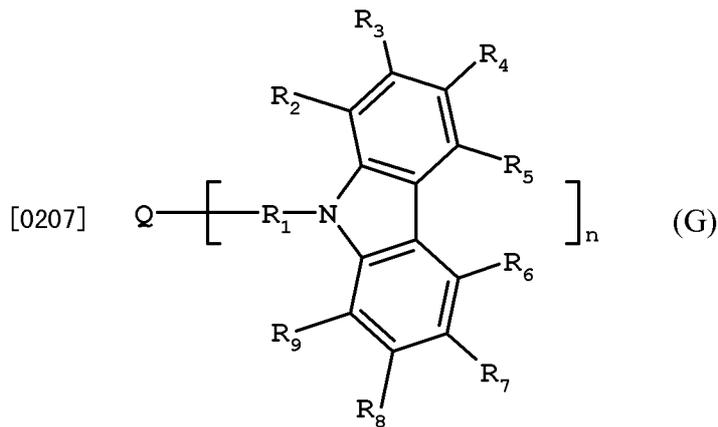
[0202] 双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷;

[0203] 双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)乙烷;

[0204] 4-(4-二乙基氨基苯基)三苯甲烷;

[0205] 4,4'-双(4-二乙基氨基苯基)二苯基甲烷;

[0206] 适合用作主体的一类有用的三芳基胺包括咪唑衍生物,例如由式 (G) 表示的那些咪唑衍生物:



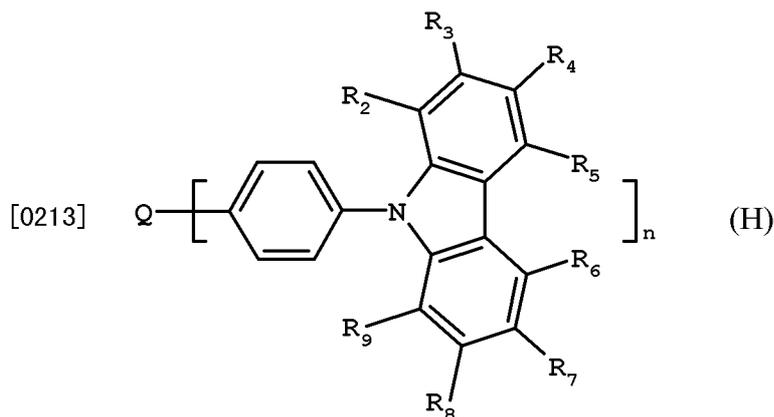
[0208] 在式 (G) 中, Q 独立地表示氮、碳、芳基或具有取代基的芳基, 优选为苯基;

[0209] R₁ 优选为芳基或具有取代基的芳基, 且更优选为苯基、具有取代基的苯基、联苯基、具有取代基的联苯基;

[0210] R₂ ~ R₇ 独立地为氢、烷基、苯基或具有取代基的苯基、芳基胺、咪唑或具有取代基的咪唑;

[0211] 并且 n 选自 1 ~ 4。

[0212] 满足结构式 (G) 的另一类有用的咪唑由式 (H) 表示:



[0214] 其中:

[0215] n 是 1 ~ 4 的整数;

[0216] Q 是氮、碳、芳基或具有取代基的芳基;

[0217] R₂ ~ R₇ 独立地为氢、烷基、苯基或具有取代基的苯基、芳基胺、咪唑或具有取代基的咪唑。

[0218] 可用的具有取代基的咪唑的示例如下:

[0219] 4-(9H-咪唑-9-基)-N,N-双[4-(9H-咪唑-9-基)苯基]-苯胺 (TCTA);

[0220] 4-(3-苯基-9H-咪唑-9-基)-N,N-双[4(3-苯基-9H-咪唑-9-基)苯基]-苯胺;

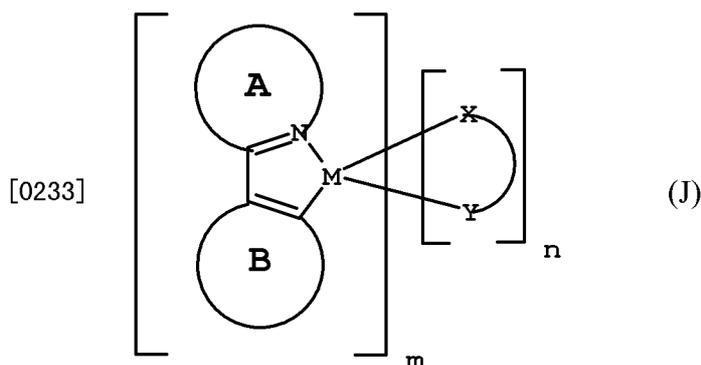
[0221] 9,9'-[5'-[4-(9H-咪唑-9-基)苯基][1,1':3',1''-三联苯基]-4,4''-二基]双-9H-咪唑;

[0222] 9,9'-(2,2'-二甲基[1,1'-联苯基]-4,4'-二基)双-9H-咪唑 (CDBP);

[0223] 9,9'-[1,1'-联苯基]-4,4'-二基双-9H-咪唑 (CBP);

[0224] 9,9'-(1,3-亚苯基)双-9H-咪唑 (mCP);

- [0225] 9,9'-(1,4-亚苯基)双-9H-咪唑；
 [0226] 9,9',9''-(1,3,5-苯三基)双-9H-咪唑；
 [0227] 9,9'-(1,4-亚苯基)双[N,N,N',N'-四苯基-9H-咪唑-3,6-二胺]；
 [0228] 9-[4-(9H-咪唑-9-基)苯基]-N,N-二苯基-9H-咪唑-3-胺；
 [0229] 9,9'-(1,4-亚苯基)双[N,N-二苯基-9H-咪唑-3-胺]；
 [0230] 9-[4-(9H-咪唑-9-基)苯基]-N,N,N',N'-四苯基-9H-咪唑-3,6-二胺。
 [0231] 上述适合用于磷光 LEL 的各类主体还可以用作荧光 LEL 中的主体。
 [0232] 用于磷光 LEL 的适合的磷光掺杂剂可以选自由下式 (J) 描述的磷光材料：



[0234] 其中：

[0235] A 是含有至少一个氮原子的具有取代基或不具有取代基的杂环；

[0236] B 是具有取代基或不具有取代基的芳香环或杂芳环，或者是包含与 M 键合的乙烯基碳的环；

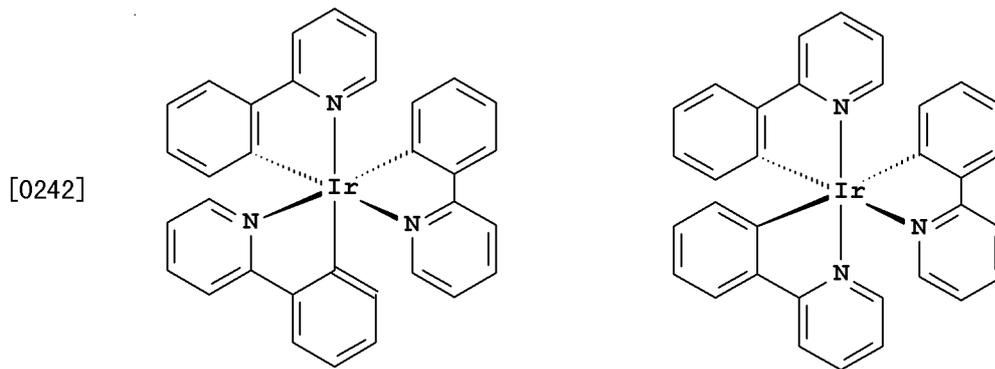
[0237] X-Y 是阴离子二齿配位体；

[0238] 对于 M = Rh 或 Ir 的情况，m 是 1 ~ 3 的整数且 n 是 0 ~ 2 的整数以使 m+n = 3；或者

[0239] 对于 M = Pt 或 Pd 的情况，m 是 1 ~ 2 的整数且 n 是 0 ~ 1 的整数以使 m+n = 2。

[0240] 可以将符合式 (J) 的化合物称作 C, N-(或 C⁺N⁻) 环金属化络合物，以表示中心金属原子包含在通过使该金属原子与一个或多个配位体的碳原子和氮原子键合而形成的环单元中。式 (J) 中的杂环 A 的实例包括具有取代基或不具有取代基的吡啶、喹啉、异喹啉、嘧啶、咪唑、吡唑、噻唑和噁唑环。式 (J) 中的环 B 的实例包括具有取代基或不具有取代基的苯基、萘基、噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基环。式 (J) 中的环 B 还可以是含 N 环，例如吡啶，条件是所述含 N 环如式 (J) 中所示通过 C 原子与 M 键合而不是通过 N 原子与 M 键合。

[0241] 当 m = 3 且 n = 0 时符合式 (J) 的三-C, N-环金属化络合物的实例是三(2-苯基-吡啶-N, C^{2'}-)铱(III)，并作为面式(fac-)异构体或经式(mer-)异构体示于以下立体示意图中。



[0243] 面式 经式

[0244] 通常, 优选面式异构体, 因为经常发现其磷光量子产率比经式异构体的更高。符合式 (J) 的三-C, N-环金属化磷光材料的其他实例为三(2-(4'-甲基苯基)吡啶-N, C^{2'})铱(III)、三(3-苯基异喹啉-N, C^{2'})铱(III)、三(2-苯基喹啉-N, C^{2'})铱(III)、三(1-苯基异喹啉-N, C^{2'})铱(III)、三(1, (4'-甲基苯基)异喹啉-N, C^{2'})铱(III)、三(2-(4', 6'-二氟苯基)-吡啶-N, C^{2'})铱(III)、三(2-((5'-苯基)-苯基)吡啶-N, C^{2'})铱(III)、三(2-(2'-苯并噻吩基)吡啶-N, C^{3'})铱(III)、三(2-苯基-3, 3'-二甲基)吡啶-N, C^{2'})Ir(III)、三(1-苯基-1H-吡啶-N, C^{2'})铱(III)。

[0245] 其中, 三(1-苯基异喹啉)铱(III) (亦称作 Ir(piq)₃) 和三(2-苯基吡啶)铱 (亦称作 Ir(ppy)₃) 特别适合于本发明。

[0246] 三-C, N-环金属化磷光材料还包括其中单阴离子二齿配位体 X-Y 是另一种 C, N-环金属化配位体的符合式 (J) 的化合物。实例包括双(1-苯基异喹啉-N, C^{2'})(2-苯基吡啶-N, C^{2'})铱(III) 和双(2-苯基吡啶-N, C^{2'})(1-苯基异喹啉-N, C^{2'})铱(III)。此类包含两种不同的 C, N-环金属化配位体的三-C, N-环金属化络合物的合成能够通过下述步骤而方便地进行。首先, 按照 Nonoyama 的方法 (Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 767 (1974)) 制备双-C, N-环金属化二卤化二铱络合物 (或类似的二铱络合物)。第二步, 通过使卤化铱与铷络合物或环金属化配位体的格里纳德氏试剂 (Grignard reagent) 反应, 制备具有第二不同的 C, N-环金属化配位体的铷络合物。第三步, 使由此形成的具有第二 C, N-环金属化配位体的铷络合物与之前获得的双-C, N-环金属化二卤化二铱络合物反应, 从而形成含有所述两种不同的 C, N-环金属化配位体的三-C, N-环金属化络合物。理想的是, 由此获得的含有两种不同的 C, N-环金属化配位体的三-C, N-环金属化络合物能够通过适合的溶剂 (例如二甲亚砜) 中受热而转化为其中与金属 (例如 Ir) 键合的碳原子全都相互为顺式的异构体。

[0247] 除包含 C, N-环金属化配位体外, 适合的符合式 (J) 的磷光材料还可以包含非 C, N-环金属化的单阴离子二齿配位体 X-Y。常见的实例为 β-二酮化物 (例如乙酰丙酮化物) 和希夫碱 (例如吡啶甲酸化物)。符合式 (J) 的此类混合配位体络合物的实例包括双(2-苯基吡啶-N, C^{2'})乙酰丙酮铱(III)、双(2-(2'-苯并噻吩基)吡啶-N, C^{3'})乙酰丙酮铱(III) 和双(2-(4', 6'-二氟苯基)-吡啶-N, C^{2'})吡啶甲酸铱(III)。

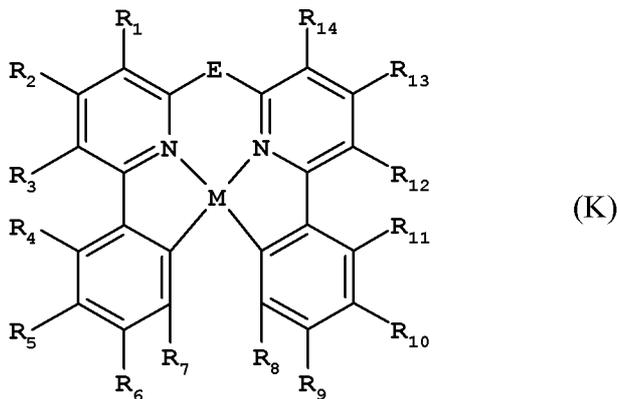
[0248] 符合式 (J) 的其他重要的磷光材料包括 C, N-环金属化 Pt(II) 络合物, 例如顺-双(2-苯基吡啶-N, C^{2'})铂(II)、顺-双(2-(2'-噻吩基)吡啶-N, C^{3'})铂(II)、顺-双(2-(2'-噻吩基)喹啉-N, C^{5'})铂(II) 或 (2-(4', 6'-二氟苯基)吡啶-N, C^{2'})乙

酰丙酮铂 (II)。

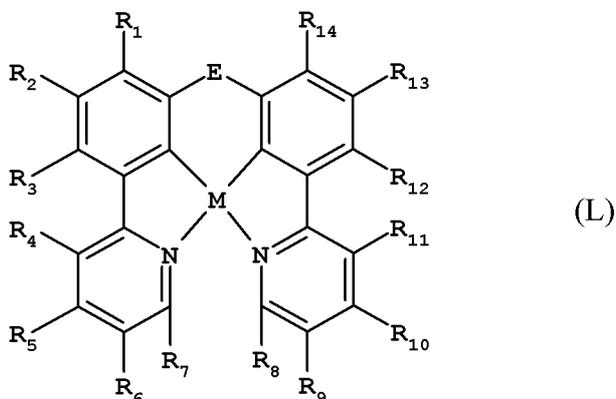
[0249] 符合式 (J) 的 C,N- 环金属化磷光材料的发射波长 (颜色) 主要取决于该络合物的最低能量光跃迁, 并因此取决于对 C, N- 环金属化配位体的选择。例如, 2- 苯基 - 吡啶 -N, C^{2'} 络合物通常发射绿色光, 而 1- 苯基 - 异羟基喹啉 -N, C^{2'} 络合物通常发射红色光。对于具有多于一种 C, N- 环金属化配位体的络合物的情况, 发射将是具有最大波长发射性质的配位体的发射。C, N- 环金属化配位体上的取代基的效果可以使发射波长进一步发生移位。例如, 对含 N 的环 A 上适当位置处的给电子基团或含 C 的环 B 上的受电子基团的取代容易使发射与未经取代的 C, N- 环金属化配位体络合物相比发生蓝移。选择更具受电子性质的式 (J) 中的单齿阴离子配位体 X, Y 也容易使 C, N- 环金属化配位体络合物的发射发生蓝移。对于既含有具备受电子性质的单阴离子二齿配位体又含有位于含 C 的环 B 上的受电子取代基的络合物, 其实例包括双 (2-(4', 6' - 二氟苯基) - 吡啶 -N, C^{2'}) 吡啶甲酸铱 (III) 和双 (2-(4', 6' - 二氟苯基) - 吡啶 -N, C^{2'}) 四 (1- 吡啶基) 硼酸铱 (III)。

[0250] 符合式 (J) 的磷光材料中的中心金属原子可以是 Rh 或 Ir (m+n = 3) 和 Pd 或 Pt (m+n = 2)。优选的金属原子是 Ir 和 Pt, 这是由于其因通常通过第三过渡系元素获得的更强的自旋 - 轨道耦合相互作用而易提供更高的磷光量子效率。

[0251] 除了式 (J) 表示的二齿 C,N- 环金属化络合物以外, 多种适合的磷光材料含有多齿 C,N- 环金属化配位体。U. S. 6, 824, 895B1 及其引用参考文献中公开了具有三齿配位体的适合用于本发明的磷光材料。具有三齿配位体的适合用于本发明的磷光材料如下式所示:



[0252]



[0253] 其中:

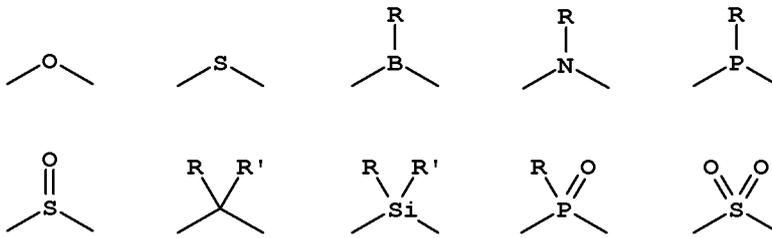
[0254] M 是 Pt 或 Pd;

[0255] R¹ ~ R⁷ 为氢或独立选择的取代基, 前提是 R¹ 和 R², R² 和 R³, R³ 和 R⁴, R⁴ 和 R⁵, R⁵ 和

R^6 以及 R^6 和 R^7 能够结合形成环基团；

[0256] $R^8 \sim R^{14}$ 为氢或独立选择的取代基,前提是 R^8 和 R^9 、 R^9 和 R^{10} 、 R^{10} 和 R^{11} 、 R^{11} 和 R^{12} 、 R^{12} 和 R^{13} 以及 R^{13} 和 R^{14} 能够结合形成环基团；

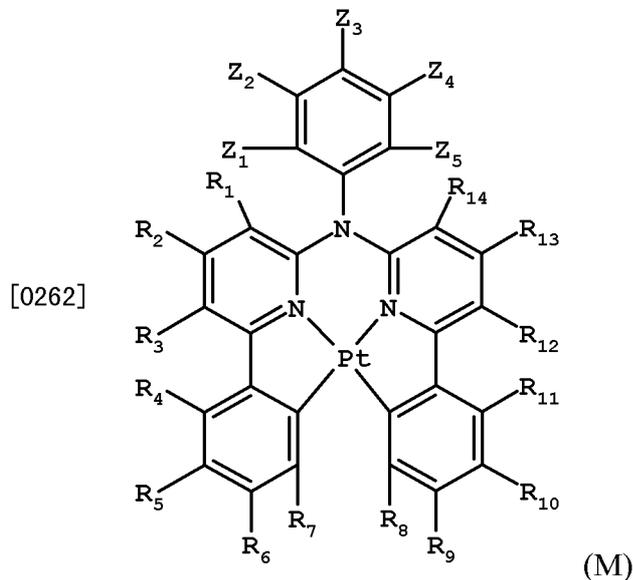
[0257] E 代表选自下述基团的桥接基团：



[0259] 其中：

[0260] R 和 R' 为氢或独立选择的取代基；前提是 R 和 R' 能够结合形成环基团。

[0261] 适合作为磷光掺杂剂使用的一种理想的四齿 C, N- 环金属化磷光材料由下式表示：



[0263] 其中：

[0264] $R^1 \sim R^7$ 为氢或独立选择的取代基,前提是 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^4 和 R^5 、 R^5 和 R^6 以及 R^6 和 R^7 可结合形成环基团；

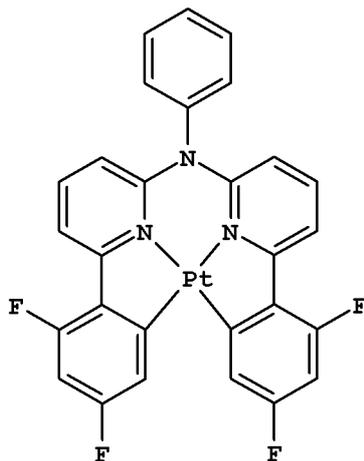
[0265] $R^8 \sim R^{14}$ 为氢或独立选择的取代基,前提是 R^8 和 R^9 、 R^9 和 R^{10} 、 R^{10} 和 R^{11} 、 R^{11} 和 R^{12} 、 R^{12} 和 R^{13} 以及 R^{13} 和 R^{14} 可结合形成环基团；

[0266] $Z^1 \sim Z^5$ 为氢或独立选择的取代基,前提是 Z^1 和 Z^2 、 Z^2 和 Z^3 、 Z^3 和 Z^4 以及 Z^4 和 Z^5 可结合形成环基团。

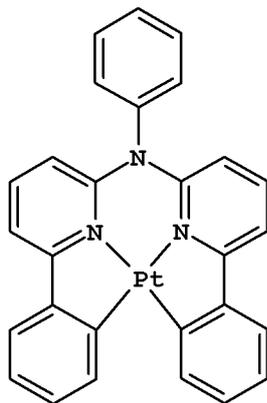
[0267] 具有四齿 C, N- 环金属化配位体的适合用于本发明的磷光材料的具体实例包括下示的化合物 (M-1)、(M-2) 和 (M-3)。

(M-1)

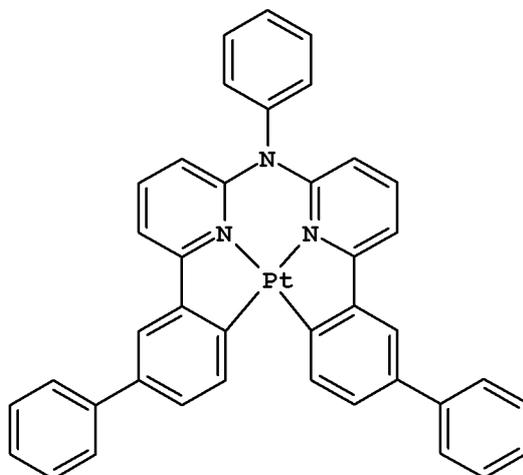
[0268]



(M-2)



[0269] (M-3)



[0270] 具有四齿 C, N- 环金属化配位体的磷光材料可以通过下述方法来合成:使四齿 C, N- 环金属化配位体与所需金属的盐(例如 K_2PtCl_4) 在适当的有机溶剂(例如冰醋酸)中反应,从而形成具有四齿 C, N- 环金属化配位体的磷光材料。可以将四烷基铵盐(例如四丁基氯化铵)作为促进反应的相转移催化剂来使用。

[0271] 不含 C, N- 环金属化配位体的其他磷光材料是已知的。已报道了 Pt(II)、Ir(I) 和 Rh(I) 与马莱腈二硫纶(maleonitriledithiolate)的磷光络合物(Johnson等, J. Am. Chem. Soc., 105, 1795(1983))。还已知三甲酰 Re(I) 二亚胺络合物具有高磷光性(Wrighton和Morse, J. Am. Chem. Soc., 96, 998(1974); Stufkens, Comments Inorg. Chem., 13, 359(1992); Yam, Chem. Commun., 789(2001))。在聚合物 OLED 中还验证了 Os(II) 络合物,其含有包括氰基配位体和联吡啶或邻二氮杂菲配位体的配位体组合(Ma等, Synthetic Metals, 94,

245(1998))。

[0272] 诸如 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩铂(II)等卟啉络合物也是有用的磷光掺杂剂。

[0273] 有用的磷光材料的其他实例还包括三价镧系元素(例如 Tb^{3+} 和 Eu^{3+})的配位络合物(Kido等, Chem. Lett., 657(1990); J. Alloys and Compounds, 192, 30(1993); Jpn. J. Appl. Phys., 35, L394(1996)和 Appl. Phys. Lett., 65, 2124(1994))。

[0274] 磷光 LEL 中的磷光掺杂剂通常以 LEL 的 1 体积%~20 体积%的量存在,且更方便的是,以 LEL 的 2 体积%~8 体积%的量存在。在一些实施方式中,磷光掺杂剂可以吸附在一种或多种主体材料上。主体材料还可以是聚合物。第一磷光发射层中的磷光掺杂剂选自绿色磷光材料和红色磷光材料。

[0275] 磷光 LEL 的厚度大于 0.5nm,优选为 1.0nm~40nm。

[0276] b) 荧光发射层

[0277] 虽然术语“荧光”通常用来描述任何光发射材料,但在本文中其是指从单线态激发态发射光的材料。可以将荧光材料用在磷光材料所在的同一层中、邻近的层中、邻近的像素中或任意组合中。应注意的是,不能选择会对本发明的磷光材料的性能产生不利影响的材料。本领域的技术人员应了解的是,对在磷光材料所在的同一层中或邻近层中的材料的浓度和三线态能量应进行适当的设定,以防止出现不利的磷光淬灭。

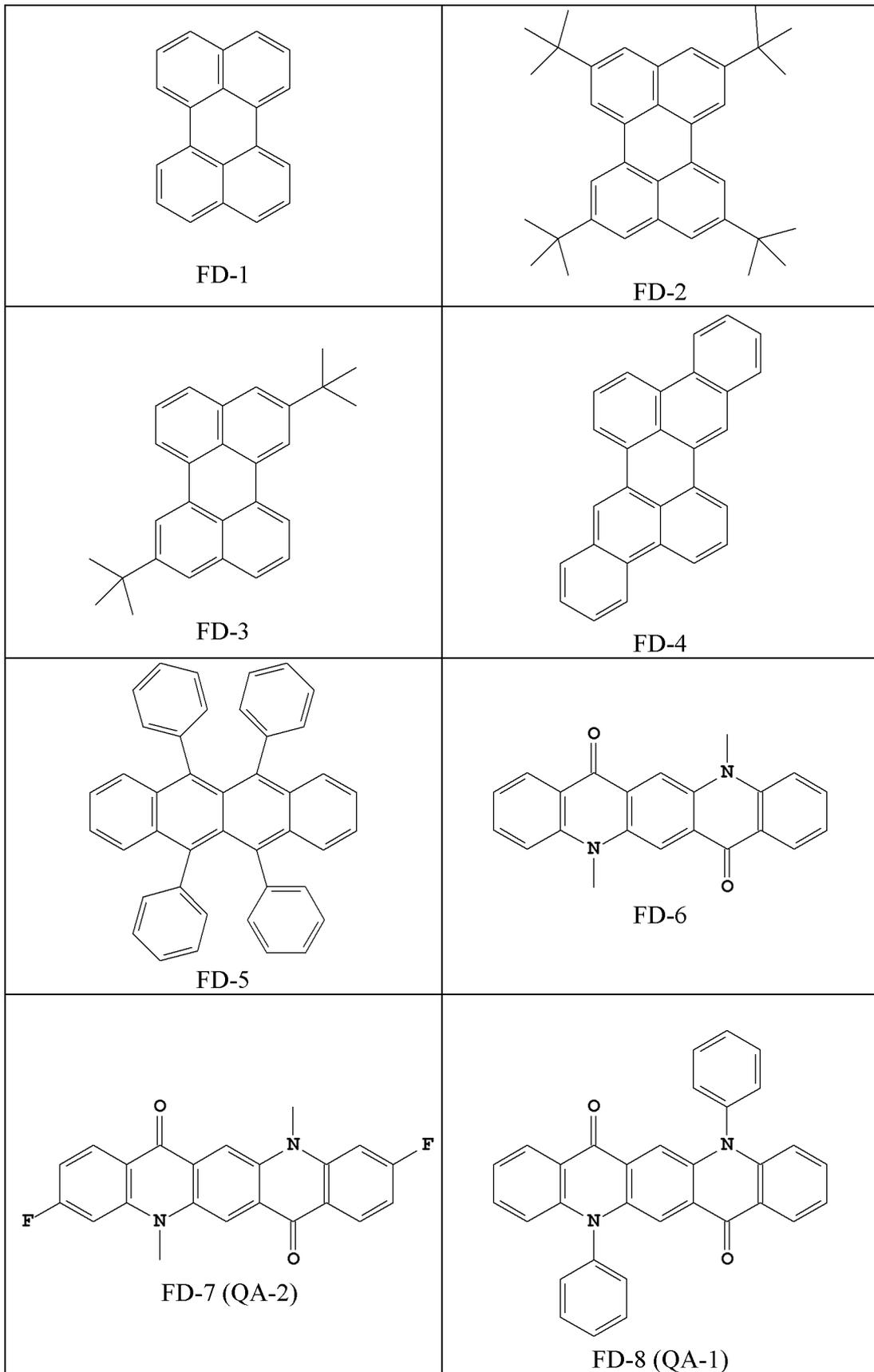
[0278] 通常,荧光 LEL 包含至少一种主体和至少一种荧光掺杂剂。主体可以是空穴输送材料或上文定义的用于磷光掺杂剂的任何适合主体,或者可以是下文定义电子输送材料。

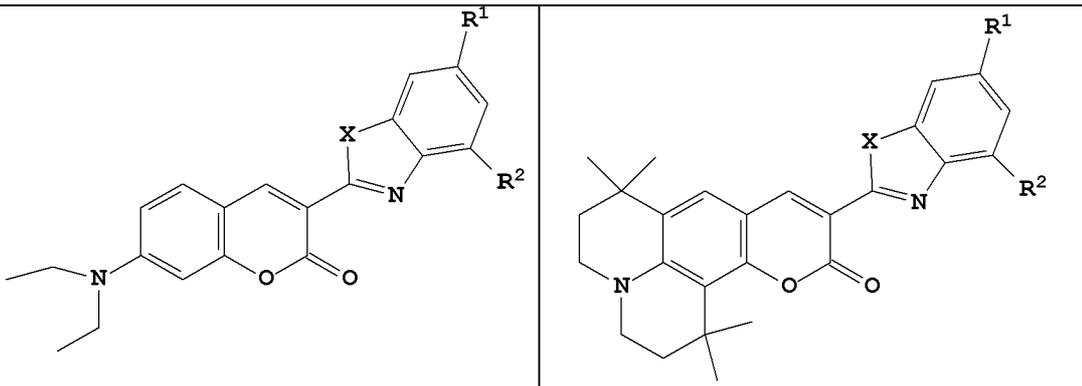
[0279] 掺杂剂通常选自高荧光性染料,例如在 WO 98/55561 A1、WO 00/18851 A1、WO 00/57676 A1 和 WO 00/70655 中描述的过渡金属络合物。

[0280] 有用的荧光掺杂剂包括但不限于蒽衍生物、并四苯、氧杂蒽、二萘嵌苯、亚苯、二氰基亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚甲川化合物、吡喃鎓及噻喃鎓化合物、芳基芘化合物、亚芳基亚乙烯基化合物、二萘并芘衍生物(periflanthene derivative)、萘并二萘嵌苯衍生物、双(吡嗪基)胺硼化合物、双(吡嗪基)甲烷硼化合物、二苯乙烯基苯衍生物、二苯乙烯基联苯衍生物、二苯乙烯基胺衍生物和 2-羟基喹啉化合物(carbostyryl compound)。

[0281] 一些荧光发射材料包括但不限于蒽、并四苯、氧杂蒽、二萘嵌苯、红荧烯、香豆素、罗丹明和喹吡酮的衍生物,二氰基亚甲基吡喃化合物,噻喃化合物,聚甲川化合物,吡喃鎓及噻喃鎓化合物,芴衍生物,二萘并芘衍生物,萘并二萘嵌苯衍生物,双(吡嗪基)胺硼化合物,双(吡嗪基)甲烷化合物(如 U. S. 5, 121, 029 中所述)和 2-羟基喹啉化合物。有用的材料的示例包括但不限于下述物质:

[0282]

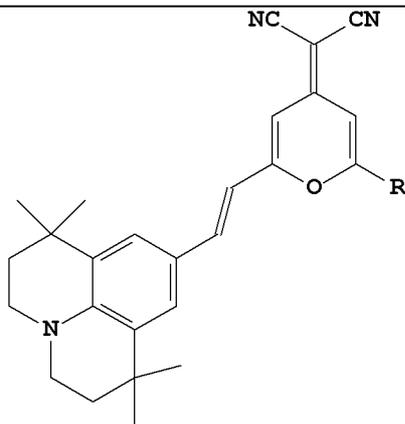




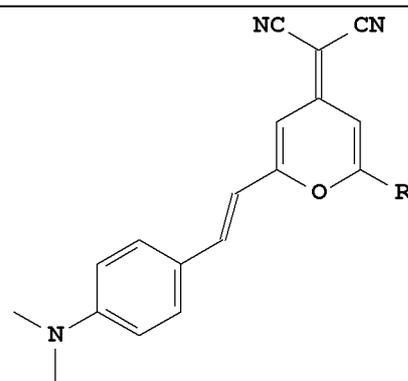
[0283]

	X	<u>R1</u>	<u>R2</u>
FD-9	O	H	H
FD-10	O	H	甲基
FD-11	O	甲基	H
FD-12	O	甲基	甲基
FD-13	O	H	叔丁基
FD-14	O	叔丁基	H
FD-15	O	叔丁基	叔丁基
FD-16	S	H	H
FD-17	S	H	甲基
FD-18	S	甲基	H
FD-19	S	甲基	甲基
FD-20	S	H	叔丁基
FD-21	S	叔丁基	H
FD-22	S	叔丁基	叔丁基

	X	<u>R1</u>	<u>R2</u>
FD-23	O	H	H
FD-24	O	H	甲基
FD-25	O	甲基	H
FD-26	O	甲基	甲基
FD-27	O	H	叔丁基
FD-28	O	叔丁基	H
FD-29	O	叔丁基	叔丁基
FD-30	S	H	H
FD-31	S	H	甲基
FD-32	S	甲基	H
FD-33	S	甲基	甲基
FD-34	S	H	叔丁基
FD-35	S	叔丁基	H
FD-36	S	叔丁基	叔丁基

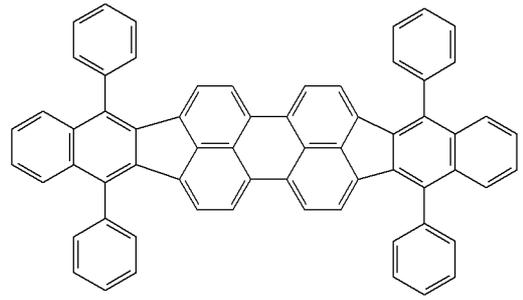


	<u>R</u>
FD-37	苯基
FD-38	甲基
FD-39	叔丁基
FD-40	2,4,6-三甲苯基

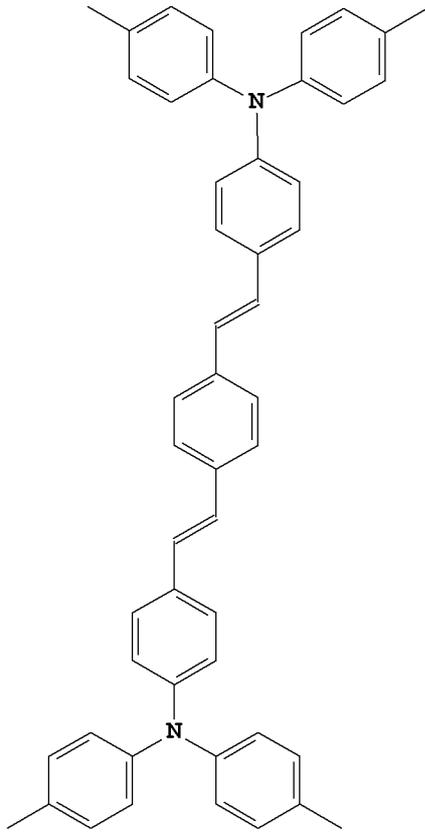


	<u>R</u>
FD-41	苯基
FD-42	甲基
FD-43	叔丁基
FD-44	2,4,6-三甲苯基

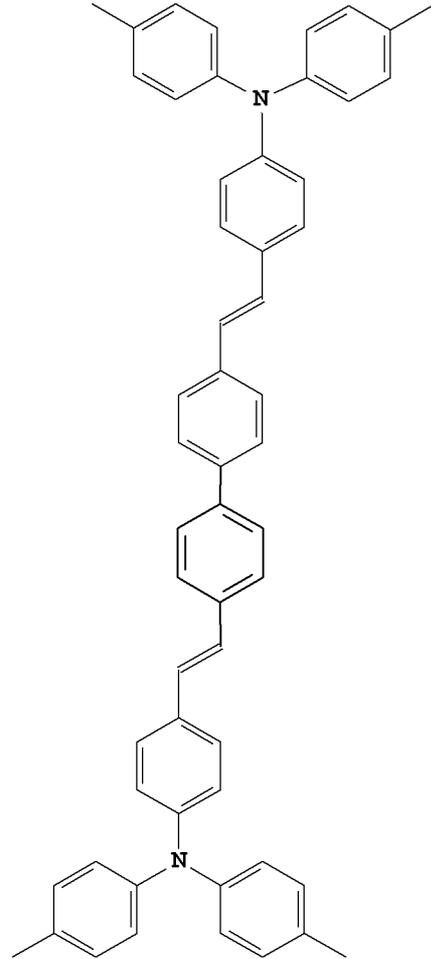
[0284]



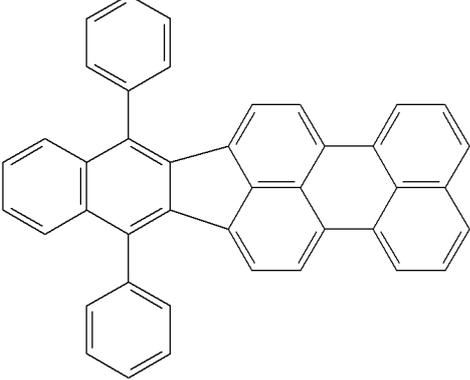
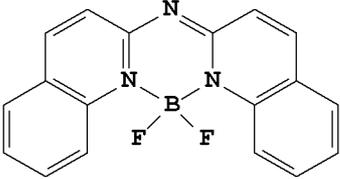
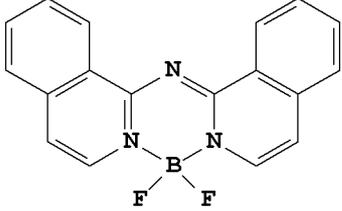
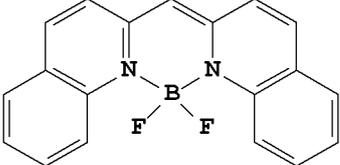
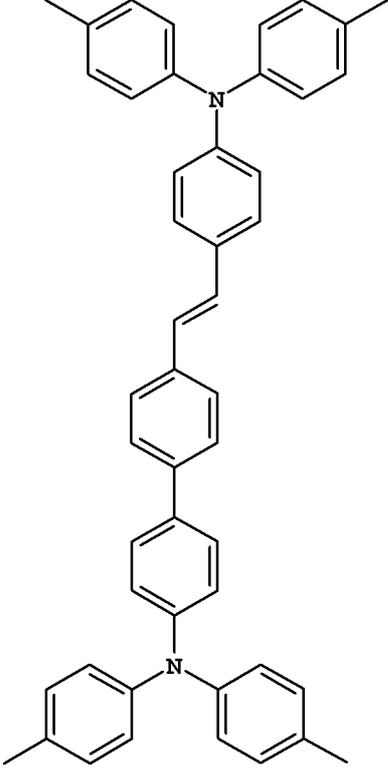
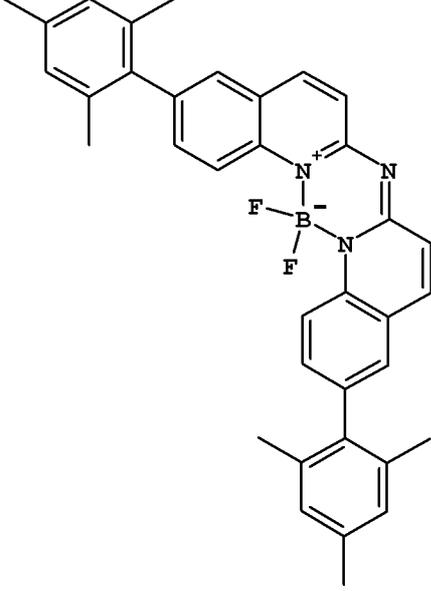
FD-46

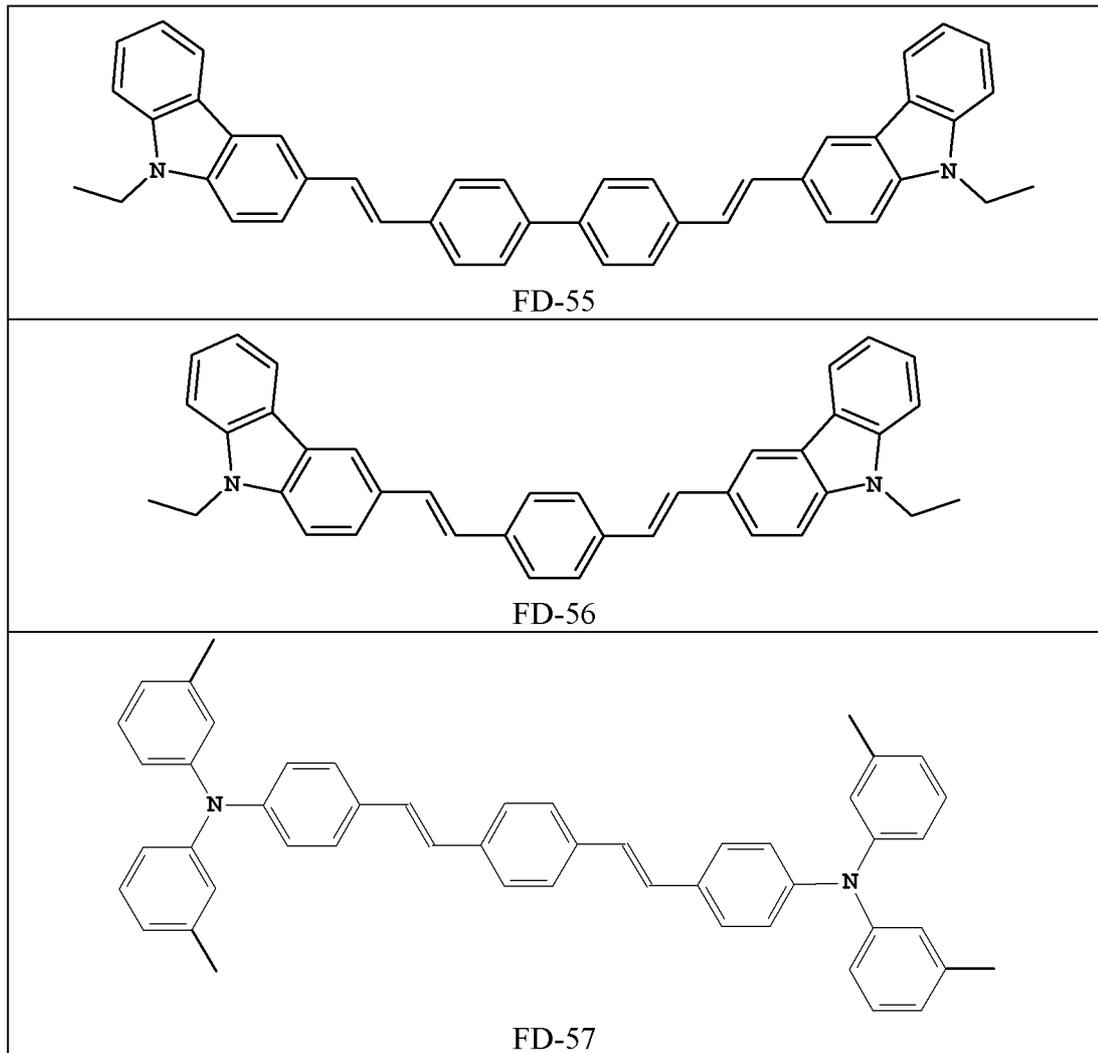


FD-47



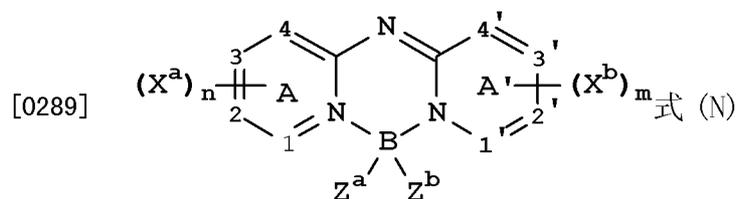
FD-48

 <p style="text-align: center;">FD-49</p>	 <p style="text-align: center;">FD-50</p>
 <p style="text-align: center;">FD-51</p>	 <p style="text-align: center;">FD-52</p>
<p>[0285]</p>  <p style="text-align: center;">FD-53 (BSA-2)</p>	 <p style="text-align: center;">FD-54</p>



[0287] 优选的荧光蓝色掺杂剂可见于:Chen, Shi 和 Tang, "Recent Developments in Molecular Organic Electroluminescent Materials," Macromol. Symp. 125,1(1997) 及其所引用的参考文献中;Hung 和 Chen, "Recent Progress of Molecular Organic Electroluminescent Materials and Devices," Mat. Sci. and Eng. R39,143(2002) 及其所引用的参考文献中。

[0288] 特别优选的一类蓝色发光荧光掺杂剂由式 (N) 表示,即双(吡嗪基-胺)硼烷络合物,且在 US 6,661,023 中有所描述。



[0290] 其中:

[0291] A 和 A' 代表独立的吡嗪环体系,即包含至少一个氮的 6 元芳香环体系;

[0292] 每个 X^a 和 X^b 为独立选择的取代基,其中两个能够结合形成与 A 或 A' 稠合的环;

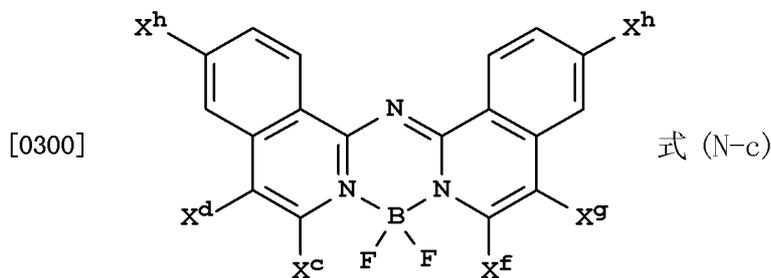
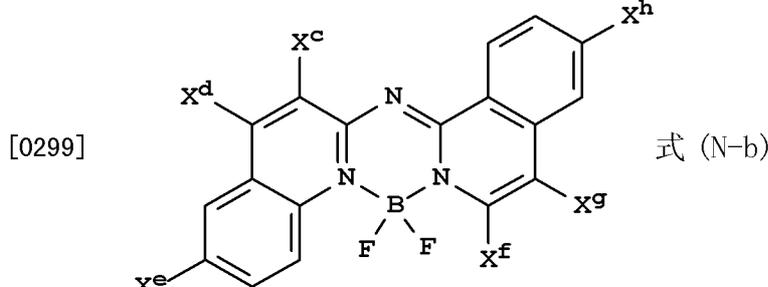
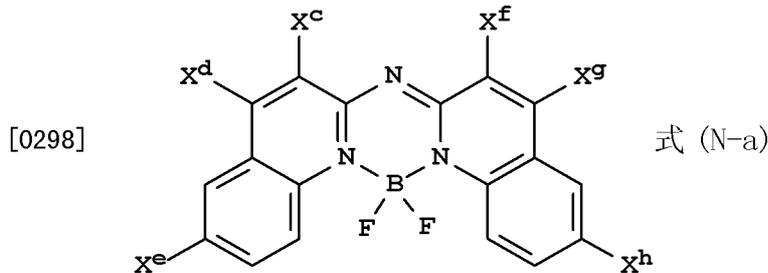
[0293] m 和 n 独立地为 0 ~ 4;

[0294] Z^a 和 Z^b 为独立选择的取代基;且

[0295] 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 独立选择为碳原子或氮原子。

[0296] 理想的是,吡嗪环为喹啉基环或异喹啉基环以使 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 全部为碳;m 和 n 大于或等于 2;并且 X^a 和 X^b 代表结合形成芳香环的至少两个碳取代基。理想的是, Z^a 和 Z^b 为氟原子。

[0297] 优选的实施方式还包括下述器件:其中两个稠环体系是喹啉或异喹啉体系;芳基取代基或杂环取代基是苯基;存在至少两个 X^a 基团和两个 X^b 基团结合形成 6-6 稠环,这些稠环体系分别在 1-2、3-4、1'-2' 或 3'-4' 位置发生稠合;所述稠环之一或全部两个具有苯基取代基;并且其中掺杂剂如式 (N-a)、式 (N-b) 或式 (N-c) 所绘。

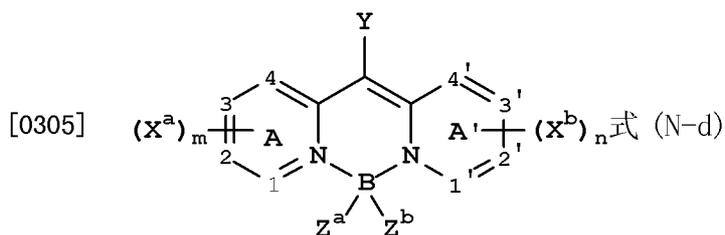


[0301] 其中:

[0302] X^c 、 X^d 、 X^e 、 X^f 、 X^g 和 X^h 各自为氢或独立选择的取代基,其中一个应当是芳基或杂环基。

[0303] 理想的是,吡嗪环为喹啉基环或异喹啉基环以使 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 全部为碳;m 和 n 大于或等于 2;并且 X^a 和 X^b 代表结合形成芳香环的至少两个碳取代基,且一个是芳基或具有取代基的芳基。理想的是, Z^a 和 Z^b 为氟原子。其中,化合物 FD-54 特别有用。

[0304] 下式 (N-d) 代表了可用于本发明的另一类绿色发光掺杂剂。



[0306] 其中：

[0307] A 和 A' 代表独立的吡嗪环体系，即包含至少一个氮的 6 元芳香环体系；

[0308] 每个 X^a 和 X^b 为独立选择的取代基，其中两个能够结合形成与 A 或 A' 稠合的环；

[0309] m 和 n 独立地为 0 ~ 4；

[0310] Y 是 H 或取代基；

[0311] Z^a 和 Z^b 为独立选择的取代基；且

[0312] 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 独立选择为碳原子或氮原子。

[0313] 在该器件中，方便的是，1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 全部为碳原子。理想的是，该器件包含的环 A 或环 A' 中的至少一个或全部两个可以含有结合形成稠环的取代基。在一个有效的实施方式中，至少存在一个选自自由卤素和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基组成的组的 X^a 或 X^b 基团。在另一个实施方式中，存在独立地选自自由氟和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基组成的组的 Z^a 和 Z^b 基团。理想的实施方式是其中 Z^a 和 Z^b 是 F 的实施方式。适合的是，Y 为氢或例如烷基、芳基或杂环基等取代基。

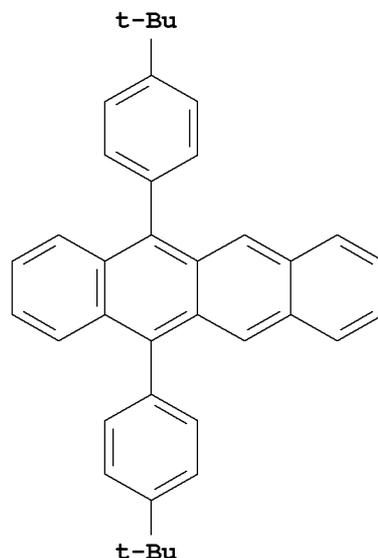
[0314] 通过在中心的双（吡嗪基）亚甲基硼基团周围进行适合的取代，可以对这些化合物的发射波长进行一定程度的调整，从而实现目标色，即绿色。有用的材料的一些实例是 FD-50、FD-51 和 FD-52。

[0315] 如 Tang 等在 U. S. 4, 769, 292 和 U. S. 6, 020, 078 中所描述的，香豆素是一类有用的绿色光发射掺杂剂。可以将绿色掺杂剂或绿色光发射材料以 0.01 重量% ~ 50 重量% 加在主体材料中，但常见的是以 0.01 重量% ~ 30 重量%、且更常见为 0.01 重量% ~ 15 重量% 加在主体材料中。有用的绿色光发射性香豆素的实例包括 Fd-30 和 FD-30B。

[0316] 在本发明中，使用喹吡酮作为稳定剂化合物。然而在其他 LEL 中，喹吡酮代表另一类有用的绿色光发射掺杂剂。特别有用的绿色光发射性喹吡酮的实例是 FD-7(QA2) 和 FD-8(QA1)。

[0317] 四并苯及其衍生物也是一类有用的发射掺杂剂，其也可以用作稳定剂。可以将这些掺杂材料以 0.01 重量% ~ 50 重量% 加在主体材料中，但常见的是以 0.01 重量% ~ 30 重量%、且更常见为 0.01 重量% ~ 15 重量% 加在主体材料中。以下四并苯衍生物 YD-1 (t-BuDPN) 是作为稳定剂使用的掺杂剂材料的实例。

YD-1

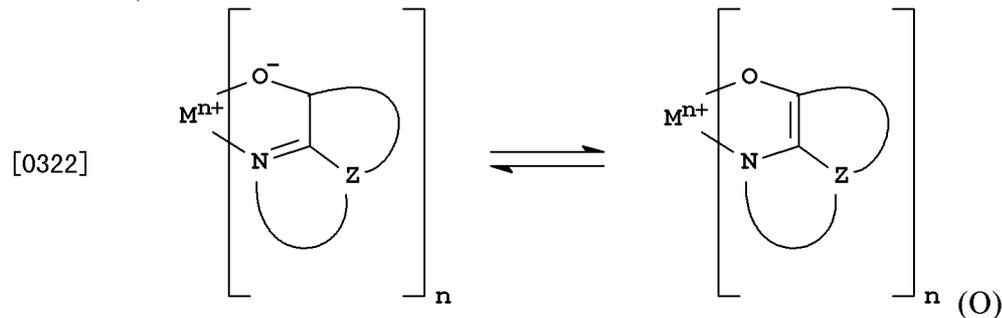


[0318]

[0319] 除了作为掺杂剂以外,这类材料的一些实例还适合作为主体材料。例如,参见 U. S. 6, 773, 832 或 U. S. 6, 720, 092。其一个具体实例是红荧烯 (FD-5)。

[0320] 另一类有用的掺杂剂是二萘嵌苯衍生物;例如参见 U. S. 6, 689, 493。一个具体实例是 FD-46。

[0321] 8-羟基喹啉的金属络合物和类似衍生物(式 O) 组成一类能够支持电致发光的有用的非电致发光主体化合物,且特别适合于波长大于 500nm 的光发射(例如,绿色、黄色、橙色和红色)。



[0323] 其中:

[0324] M 代表金属;

[0325] n 是 1 ~ 4 的整数;且

[0326] Z 每次出现都独立地代表使具有至少两个稠合芳香环的核心完整的原子。

[0327] 由上明显可见,该金属可以是一价、二价、三价或四价金属。举例而言,该金属可以是碱金属,例如锂、钠或钾;碱土金属,例如镁或钙;土金属,例如铝或镓;或过渡金属,例如锌或镉。通常,可以采用已知是有用的螯合金属的任何一价、二价、三价或四价的金属。

[0328] Z 使下述杂环核心完整:所述核心含有至少两个稠合芳香环,且其中至少一个是唑环或吡嗪环。如有必要,可以使包括脂肪环和芳香环在内的附加环与上述两个必需的环稠合。为了避免增加分子大小而不改进功能,通常使环原子的数目保持在 18 以下。

[0329] 可用的螯合喔星类化合物(oxinoid compound) 的示例如下:

[0330] 0-1:三喔星铝[别名:三(8-羟基喹啉)铝(III)]

[0331] 0-2:二喔星镁[别名:二(8-羟基喹啉)镁(II)]

[0332] 0-3:二[苯并{f}-8-羟基喹啉]锌(II)

[0333] 0-4:二(2-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)- μ -氧代-二(2-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)

[0334] 0-5:三喔星铟[别名:三(8-羟基喹啉)铟]

[0335] 0-6:三(5-甲基喔星)铝[别名:三(5-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)]

[0336] 0-7:喔星锂[别名:(8-羟基喹啉)锂(I)]

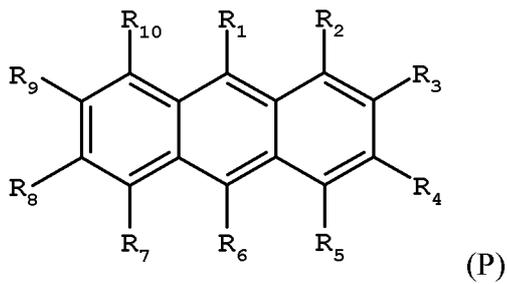
[0337] 0-8:喔星镓[别名:三(8-羟基喹啉)镓(III)]

[0338] 0-9:喔星锆[别名:四(8-羟基喹啉)锆(IV)]

[0339] 0-10:二(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯酚铝(III)

[0340] 符合式(P)的葱衍生物也是 LEL 中的有用的主体材料:

[0341]

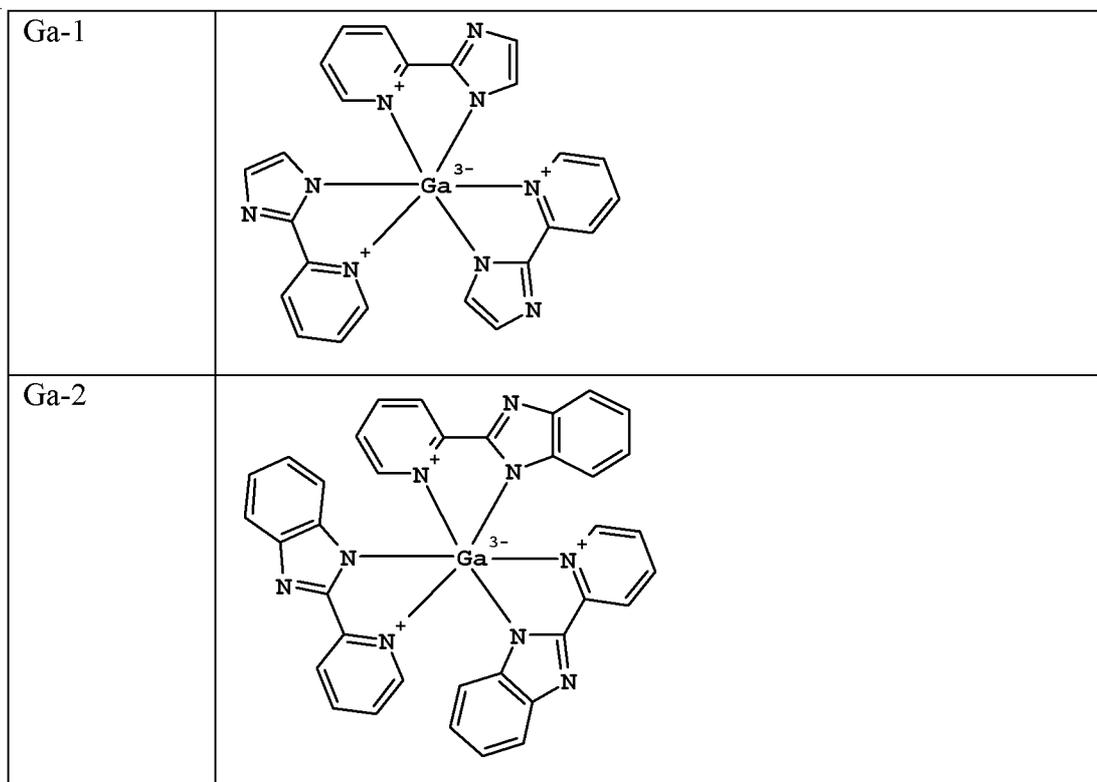


[0342] 其中：

[0343] $R_1 \sim R_{10}$ 独立地选自氢、具有 1 ~ 24 个碳原子的烷基或具有 6 ~ 24 个碳原子的芳香基。特别优选的是下述化合物：其中 R_1 和 R_6 是苯基、联苯基或萘基， R_3 是苯基、具有取代基的苯基或萘基，并且 $R_2, R_4, R_5, R_7 \sim R_{10}$ 全都是氢。已知此类蒽主体具有优异的电子输送性质。特别理想的是 9,10-二(2-萘基)蒽的衍生物。示例包括 9,10-二(2-萘基)蒽 (ADN) 和 2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽 (TBADN)。其他蒽衍生物可以用作 LEL 中的非电致发光化合物，例如在 US 5,927,247 中描述的二苯基蒽及其衍生物。U. S. 5,121,029 和 JP 08333569 中描述的苯乙烯基亚芳基衍生物也是有用的非电致发光材料。例如，在 EP 681,019 中描述的 9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽、4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)-1,1'-联苯 (DPVBi) 和苯基蒽衍生物是有用的非电致发光材料。蒽 P-1 ~ P-5 也可以作为用于非发明性 LEL 的适合主体。

[0344] 用于荧光和磷光 LEL 的另一类型的有用的电子传输主体是源自具有氮二齿配位体的镓络合物的那些电子传输主体。此类镓络合物的两个示例为：

[0345]



[0346] 间隔层

[0347] 如果存在间隔层，则间隔层位于与 LEL 直接接触的位置。其可以位于 LEL 的阳极侧或阴极侧，或甚至位于 LEL 的两侧。其通常不含任何光发射性掺杂剂。可以使用一种或多

种材料,且这些材料可以是上文定义的空穴输送材料或下文定义电子输送材料。如果是在与磷光 LEL 相邻的位置,间隔层中的材料的三线态能量应该大于或等于 LEL 中的磷光掺杂剂的三线态能量。间隔层中的材料可以与相邻 LEL 中用作主体的材料相同。因此,所描述的任何主体材料也适合用于间隔层中。间隔层应该薄;至少为 0.1nm,但优选为 1.0nm ~ 20nm。

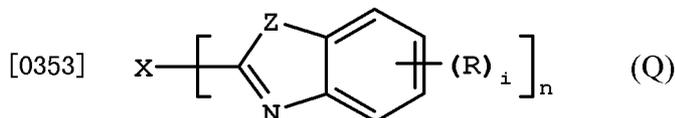
[0348] 空穴阻挡层 (HBL)

[0349] 当存在含有磷光发射体的 LEL 时,理想的是在电子输送层 136 和光发射层 134 之间放置空穴阻挡层 135,从而有助于将激子和复合事件限制在 LEL 内。在此情况下,对于从空穴输送性共主体或发射体进入空穴阻挡层 135 的空穴迁移,应当存在足够的能障,而电子应该容易地从空穴阻挡层进入含有共主体材料和磷光发射体的光发射层。还理想的是,空穴阻挡材料的三线态能量高于磷光材料的三线态能量。适合的空穴阻挡材料在 WO 00/70655A2、WO 01/41512 和 WO 01/93642A1 中有所描述。有用的空穴阻挡材料的两个实例是浴铜灵 (bathocuproine, BCP) 和双 (2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)铝 (III) (BA1q)。如 U. S. 2003/0068528 中所述,非 BA1q 的金属络合物也已知可以阻挡空穴和激子。当使用空穴阻挡层时,其厚度可以是 2nm ~ 100nm,且适合为 5nm ~ 10nm。

[0350] 电子输送层

[0351] 除了前述的任何电子输送材料外,可以使用已知适合用于 ETL 的任何其他材料。所述材料包括但不限于螯合喔星类化合物、葱衍生物、吡啶类材料、咪唑、噁唑、噻唑及其衍生物、聚苯并二唑、含氰基聚合物和全氟材料。其他电子输送材料包括 U. S. 4, 356, 429 中公开的各种丁二烯衍生物和 U. S. 4, 539, 507 中描述的各种杂环族光学增白剂。

[0352] Shi 等在 U. S. 5, 645, 948 和 U. S. 5, 766, 779 中描述了一类优选的氮茛。此类化合物由结构式 (Q) 表示:



[0354] 在式 (Q) 中, n 选自 2 ~ 8, 且 i 选自 1 ~ 5;

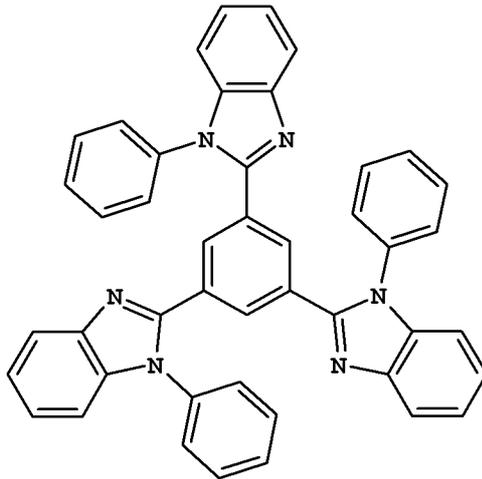
[0355] Z 独立地为 O、NR 或 S;

[0356] R 单独地为氢;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 个碳原子的芳基或取代有杂原子的芳基,例如苯基和萘基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基和其他杂环体系;或卤素,例如氯、氟;或使稠合芳香环完整所必需的原子;并且

[0357] X 是由碳、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,其以共轭或非共轭方式将多个氮茛连接起来。

[0358] 有用的氮茛的实例是由下式 (Q-1) 表示的 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑] (TPBI):

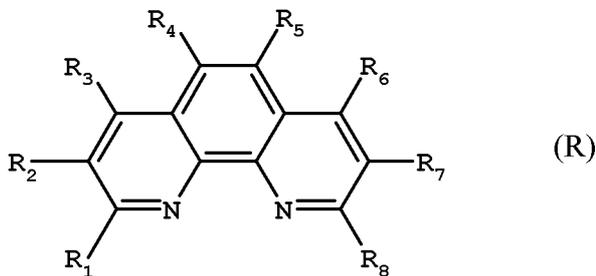
[0359]



(Q-1)

[0360] 另一类适合的电子输送材料包括由式 (R) 表示的各种具有取代基的邻二氮杂菲。

[0361]



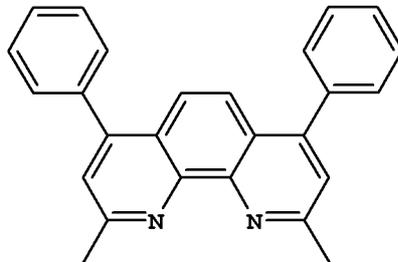
(R)

[0362] 在式 (R) 中, R₁ ~ R₈ 独立地为氢、烷基、芳基或具有取代基的芳基, 且 R₁ ~ R₈ 中的至少一个是芳基或具有取代基的芳基。

[0363] 可用于 EIL 的邻二氮杂菲的具体实例为 2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲 (BCP) (见式 (R-1)) 和 4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲 (Bphen) (见式 (R-2))。

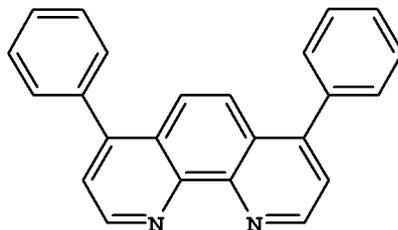
(R-1)

[0364]



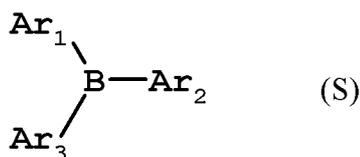
(R-2)

[0365]



[0366] 起电子输送材料作用的适合的三芳基硼烷可以选自具有化学式 (S) 的化合物:

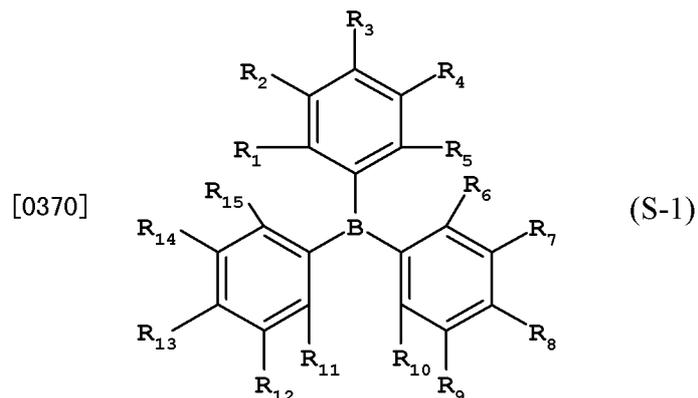
[0367]



[0368] 其中:

[0369] Ar₁ ~ Ar₃ 独立地为可以具有取代基的芳香烃环基团或芳香杂环基团。优选的是,

具有上述结构的化合物选自式 (S-1)：

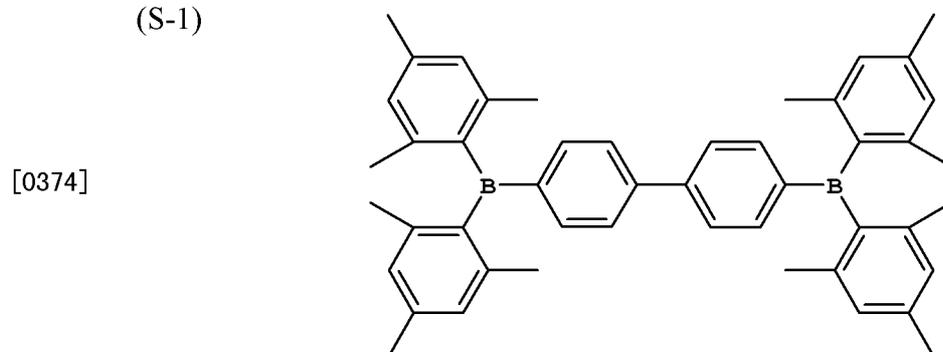


[0371] 其中：

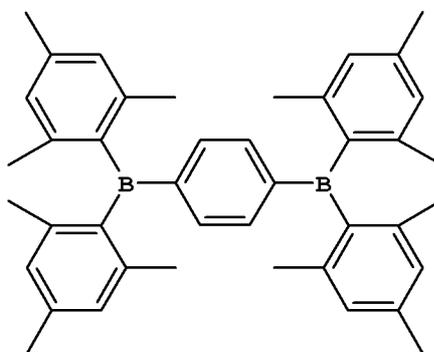
[0372] $R_1 \sim R_{15}$ 独立地为氢、氟、氰基、三氟甲基、磺酰基、烷基、芳基或具有取代基的芳基。

[0373] 三芳基硼烷的具体代表性实施方式包括：

(S-1)

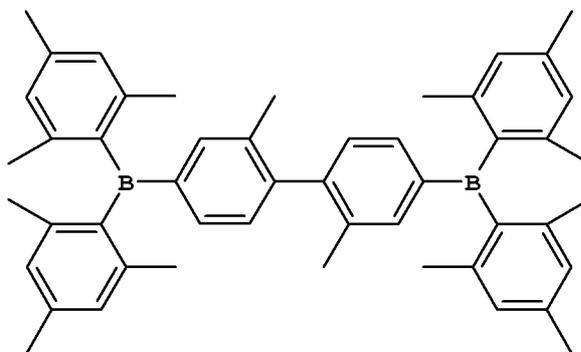


(S-2)

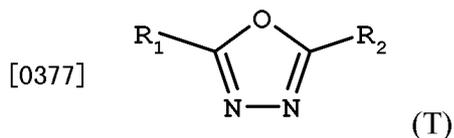


[0375]

(S-3)



[0376] 电子输送材料还可以选自式 (T) 的具有取代基的 1,3,4-噁二唑：



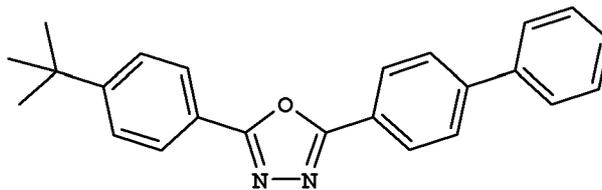
[0378] 其中：

[0379] R_1 和 R_2 单独地为氢；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 个碳原子的芳基或取代有杂原子的芳基，例如苯基和萘基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基和其他杂环体系；或卤素，例如氯、氟；或使稠合芳香环完整所必需的原子。

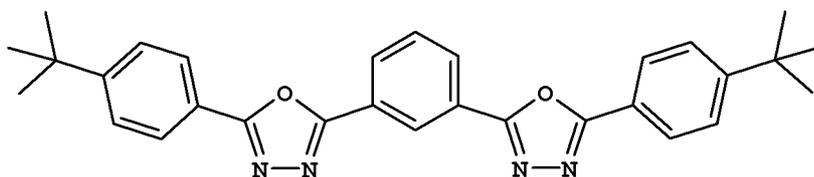
[0380] 有用的具有取代基的噁二唑的示例如下：

[0381]

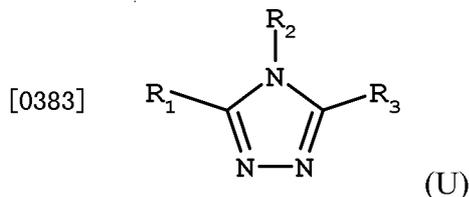
(T-1)



(T-2)

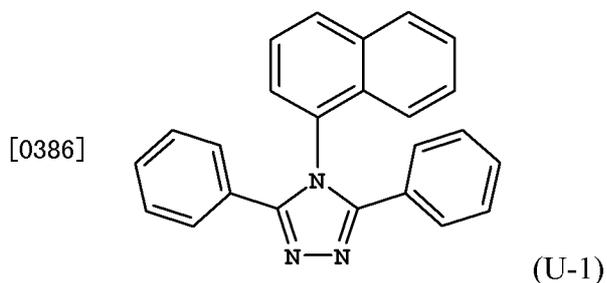


[0382] 电子输送材料还可以选自符合式 (U) 的具有取代基的 1,2,4-三唑：



[0384] 其中：

[0385] R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为氢、烷基、芳基或具有取代基的芳基，且 $R_1 \sim R_3$ 中的至少一个是芳基或具有取代基的芳基。有用的三唑的实例是由式 (U-1) 表示的 3-苯基-4-(1-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑：



[0387] 电子输送材料还可以选自具有取代基的 1,3,5-三嗪。适合的材料的实例为：

[0388] 2,4,6-三(二苯氨基)-1,3,5-三嗪；

[0389] 2,4,6-三呋唑基-1,3,5-三嗪；

[0390] 2,4,6-三(N-苯基-2-萘基氨基)-1,3,5-三嗪；

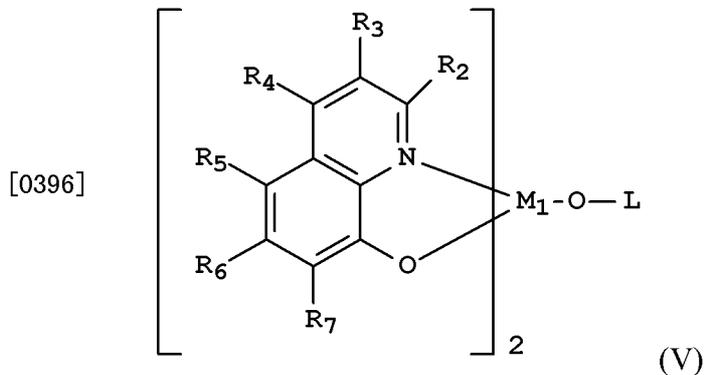
[0391] 2,4,6-三(N-苯基-1-萘基氨基)-1,3,5-三嗪；

[0392] 4,4',6,6'-四苯基-2,2'-二-1,3,5-三嗪；

[0393] 2,4,6-三([1,1':3',1''-三联苯基]-5'-基)-1,3,5-三嗪。

[0394] 此外,可用作 LEL 中的主体材料的式 (O) 的任何一种金属螯合喹星类化合物(包括喹星(oxine)本身(亦常称作 8-喹啉醇或 8-羟基喹啉)的螯合物在内)也适合用于 ETL 中。

[0395] 一些具有高三线态能量的金属螯合喹星类化合物可以作为特别有用的电子输送材料。具有高三线态能量水平的特别有用的铝或镓络合物主体材料由式 (V) 表示。



[0397] 在式 (V) 中, M_1 表示 Al 或 Ga。 $R_2 \sim R_7$ 是氢或独立选择的取代基。理想的是, R_2 是给电子基团。适合的是, R_3 和 R_4 各自独立地为氢或给电子取代基。优选的给电子基团是烷基,例如甲基。优选的是, R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立地为氢或受电子基团。相邻的取代基, $R_2 \sim R_7$, 能够结合形成环基团。L 是与通过氧与铝连接的芳香部分,其可以经取代基取代从而使 L 具有 6 ~ 30 个碳原子。

[0398] 可用于 ETL 中的有用的螯合喹星类化合物的示例为双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯酚铝(III)[别名:BA1q]。

[0399] 可用作 LEL 中的主体材料的符合式 (P) 的相同蒽衍生物也可以用于 ETL 中。

[0400] ETL 的厚度为 5nm ~ 200nm, 优选为 10nm ~ 150nm。

[0401] 电子注入层

[0402] 在本发明的一些实施方式中,在 EIL(138) 中存在碱金属化合物(例如 LiF) 或有机锂化合物。其他适合的材料也可以用在 EIL 中。例如,EIL 可以是 n-型掺杂层,其包含至少一种电子输送材料作为主体和至少一种 n-型掺杂剂。该掺杂剂能够通过电荷传递而还原主体。术语“n-型掺杂层”意思是该层在掺杂后具有半导体性质,且通过该层的电流基本上由电子承载。

[0403] EIL 中的主体可以是能够支持电子注入和电子输送的电子输送材料。电子输送材料可以选自上文定义的用于 ETL 区域的电子输送材料。

[0404] n-型掺杂的 EIL 中的 n-型掺杂剂可以选自碱金属、碱金属化合物、碱土金属或碱土金属化合物或其组合。术语“金属化合物”包括有机金属络合物、金属的有机盐和无机盐、氧化物和卤化物。在该类型的含金属 n-型掺杂剂中, Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy 或 Yb 及其化合物特别有用。用作 n-型掺杂的 EIL 中的 n-型掺杂剂的材料还包括具有强给电子性质的有机还原剂。“强给电子性质”意思是有机掺杂剂应当能够向主体提供至少一些电荷来与主体形成电荷转移络合物。有机分子的非限制性实例包括双(亚乙基二硫基)-四硫富瓦烯(BEDT-TTF)、四硫富瓦烯(TTF)及其衍生物。对于聚合物主体的情况,掺杂剂是上述任何一种,或者还是作为次要组分与主体形成分子分散或共聚的

材料。优选的是，n-型掺杂的 EIL 中的 n-型掺杂剂包括 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy 或 Yb 或其组合。n-型掺杂浓度优选为该层的 0.01 体积%~20 体积%。

[0405] 在一个实施方式中，电子注入层包含掺杂有金属的邻二氮杂菲衍生物。适合的金属包括 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy 或 Yb，且最优选的是锂。用于此应用的适合的具有取代基的邻二氮杂菲包括前述的符合式 (R) 的那些邻二氮杂菲。

[0406] EIL 的厚度为 0.1nm~20nm，且通常为 1nm~5nm。

[0407] 阴极

[0408] 当仅通过阳极观看光发射时，阴极 140 包括几乎任何导电材料。理想的材料具有有效的成膜性质，从而保证与下层有机层的有效接触、促进低电压下的电子注入和具有有效的稳定性。有用的阴极材料通常包含低逸出功金属 ($< 0.4\text{eV}$) 或金属合金。一种优选的阴极材料包含 U. S. 4, 885, 221 中描述的 Mg:Ag 合金。其他类适合的阴极材料包括双层，所述双层包含与有机层 (例如，有机 EIL 或 ETL) 接触的薄无机 EIL，其还封盖有更厚的导电金属层。此处，无机 EIL 优选包含低逸出功金属或金属盐，如果是这样，更厚的封盖层不需要具有低逸出功。如 U. S. 5, 677, 572 中所述，一种这样的阴极包含 LiF 薄层以及后面的更厚的 Al 层。其他有用的阴极材料组包括但不限于 U. S. 5, 059, 861、U. S. 5, 059, 862 和 U. S. 6, 140, 763 中描述的那些。

[0409] 当通过阴极观看光发射时，阴极 140 应该是透明或几乎透明的。对于此类应用，金属应当是薄的，或者应当使用透明的导电性氧化物，或将这些材料包含在内。光学透明的阴极已在美国专利 4, 885, 211、5, 247, 190、5, 703, 436、5, 608, 287、5, 837, 391、5, 677, 572、5, 776, 622、5, 776, 623、5, 714, 838、5, 969, 474、5, 739, 545、5, 981, 306、6, 137, 223、6, 140, 763、6, 172, 459、6, 278, 236、6, 284, 393 和 EP 1076368 中进行了详细描述。通常通过热蒸发、电子束蒸发、离子溅射或化学气相沉积来沉积阴极材料。如有需要，可通过多种公知方法来获得图案，所述方法包括但不限于透掩模沉积 (through-mask deposition)、整体阴影掩模法 (integral shadow masking) (例如在 U. S. 5, 276, 380 和 EP0732868 中所描述的)、激光消融和选择性化学气相沉积。

[0410] EIL 的厚度通常小于 20nm，且优选为 10nm 以下。

[0411] 基片

[0412] 通常将 OLED 100 设置在支持性基片 110 上，在此处阳极 120 或阴极 140 可以与所述基片接触。方便起见，将与基片接触的电极称作底部电极。通常，底部电极是阳极 120，但本发明并不限于该构造。基片可以是光透射性的或不透明的，取决于所需要的光发射方向。通过基片观看 EL 发射需要光透射性质。在这种情况下常采用透明玻璃或塑料。基片可以是包含多层材料的复合结构。对于其中将 TFT 设置在 OLED 层下方的有源基质基片来说通常如此。仍有必要的是，至少在发射性像素化区域中，基片基本上由透明材料 (例如玻璃或聚合物) 构成。对于其中通过顶部电极观看 EL 发射的应用，底部支持物的透射特性并不重要，因此基片可以是光透射性的、光吸收性的或反光的。用于此情况的基片包括但不限于玻璃、塑料、半导体材料如硅、陶瓷和电路板材料。同样地，基片可以是包含多层材料 (例如见于有源基质 TFT 设计中的材料) 的复合结构。在这些器件构造中，有必要提供光透明的顶部电极。

[0413] 有机层的沉积

[0414] 上述有机材料适合通过升华来沉积,但也可以从溶剂中沉积,该溶剂中可选地含有粘合剂以提高膜的形成。如果该材料是聚合物,通常优选溶剂沉积。待通过升华来沉积的材料可以从通常由钽材料(例如,如 US 6, 237, 529 中所述)组成的升华器“舟”中蒸发,或者可以先涂布在供片上并随后在与基片更接近的位置升华。含有混合材料的层可以利用单独的升华器舟,或者这些材料可以预先混合并从单个舟或供片进行包被。图案化沉积可以通过使用阴影掩模、整体阴影掩模(US 5, 294, 870)、从供片进行的空间限制的热染料转印(US 5, 851, 709 和 US 6, 066, 357)和喷墨方法(US 6, 066, 357)来实现。

[0415] 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成分的有机发光材料)具有相对复杂的分子结构和相对弱的分子键合力,因此应注意避免有机材料在物理气相沉积过程中的分解。前述有机材料在合成后具有相对高的纯度,并以粉末、薄片或颗粒形式提供。此前已将这种粉末或薄片用于放置在物理气相沉积源中,其中通过加热使该有机材料升华或蒸发以形成蒸气,该蒸气在基片上凝结,从而在基片上得到有机层。

[0416] 在 US 2004/0255857 和 U. S. 7, 288, 286 中描述了用来沉积材料的一个优选方法,其中使用了不同的源蒸发器来蒸发每种材料。第二种优选方法涉及到使用闪急蒸发,其中沿着受温度控制的材料给进路径对材料进行度量。这种优选方法在以下共同转让的专利申请 U. S. 2006/0177576 中以及共同转让的美国专利 7, 232, 588、7, 238, 389、7, 288, 285、7, 288, 286 和 7, 165, 340 中有所描述。使用上述第二种方法,每种材料可以通过使用不同的源蒸发器来蒸发,或者可以将固体材料混合后再使用同一源蒸发器进行蒸发。

[0417] 封装

[0418] 大部分 OLED 器件对水分和氧气敏感,所以通常将其密封在惰性气氛(例如氮或氩)中,并辅以干燥剂,例如氧化铝、铝土矿、硫酸钙、粘土、硅胶、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐或金属的卤化物和高氯酸盐。封装和干燥方法包括但不限于 US 6, 226, 890 中所描述的那些方法。

[0419] OLED 器件设计标准

[0420] 为了实现全彩色显示,可以需要 LEL 的像素化。LEL 的这种像素化沉积可以通过使用阴影掩模、整体阴影掩模(US 5, 294, 870)、从供片进行的空间限制热染料转印(美国专利 5, 688, 551、5, 851, 709 和 6, 066, 357)和喷墨方法(US 6, 066, 357)来实现。

[0421] 如有需要,本发明的 OLED 可以利用各种公知的光学效应来增强其透射性质。这包括优化层厚度来产生改善的光透射、提供电介质镜结构、用光吸收电极替换反射性电极、在显示器上提供防眩涂层或防反射涂层、在显示器上提供偏振介质或在显示器上提供颜色滤光片、中性密度滤光片或颜色转换滤光片。可以将滤光片、偏振器、和防眩或防反射涂层特定地设置在 OLED 上或提供为 OLED 的部件。

[0422] 本发明的实施方式能够提供具有良好的发光效率、良好的工作稳定性、优异的颜色和降低的驱动电压的 EL 器件。本发明的实施方式还能够在器件的整个寿命期间提供使电压的上升得到降低,而且可以以高度的可重复性和一致性进行制造,从而提供良好的光效率。所述器件能够具有更低的功耗要求,并且在使用电池时提供较长的电池寿命。

[0423] 通过下文的具体实施例对本发明及其优点进行进一步的说明。术语“百分比”或

“百分数”和符号“%”表示在本发明的层中或器件的其他组分中特定的第一或第二化合物占总材料的体积百分数（或在薄膜厚度检测器上所测量的厚度比）。如果存在多于一种的第二化合物，也可以将第二化合物的总体积表示为本发明的层中的总材料的百分比。

[0424] 实验结果

[0425] EL 器件 1-1 至 1-56 以下述方式制造：

[0426] 1. 使涂布有约 25nm 的作为阳极的氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基片依次在商购清洁剂中超声、在去离子水中漂洗、暴露于氧等离子体中并持续约 1 分钟。

[0427] 2. 通过 US6208075 中描述的 CHF₃ 的等离子体辅助沉积, 将 1nm 的碳氟化物 (CF_x) 空穴注入层 (第一 HIL) 沉积在上述 ITO 上。

[0428] 3. 随后真空沉积 10nm 的 HAT-CN 层, 作为第二电子注入层 (第二 HIL)。

[0429] 4. 随后, 将 N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基联苯 (NPB) 的空穴输送层 (HTL) 真空沉积至 105nm 的厚度。

[0430] 5. 将由表 1、表 2 和表 3 所示的主体、发射体和稳定剂的混合物组成的 40nm 光发射层随后真空沉积在上述 HTL 上。

[0431] 6. 将厚度为 20nm 的 P-1 的第一电子输送层 (第一 ETL) 真空沉积在 LEL 上。

[0432] 7. 将厚度为 10nm 的 Bphen 的第二电子输送层 (第二 ETL) 随后真空沉积在第一 ETL 上。

[0433] 8. 将氟化锂 (0.5nm) 随后真空沉积在 ETL 上, 而后是 100nm 的铝层, 从而形成双层阴极。

[0434] 上述顺序完成了 EL 器件的沉积。随后为了保护其不受周围环境影响, 在干燥手套箱中将所述器件与干燥剂一起进行气密包装。在 20mA/cm² 的工作电流密度下, 对由此形成的单元进行效率测试和颜色测试, 其结果以发光产率 (cd/A)、外部量子效率 (EQE) 和 CIE (国际照明委员会) 坐标的形式报告。EQE 作为百分数给出, 其是由器件外部发射的光的光子数与注入 OLED 器件的电子 (或空穴) 数的比率。在电流密度为 80mA/cm² 的 DC 模式和室温下, 器件发生了电老化。OLED 器件的寿命 (T₅₀) 或工作稳定性的定义为: 80mA/cm² 下的亮度降到新器件亮度的一半所需的小时数。表 1 涉及到各种不同的稳定剂。表 2 对各种不同的稳定剂进行了比较。表 3 对各种不同的二氨基取代的蒽发射体进行了比较。

[0435] 表 1: 稳定剂改变

[0436]

实施例	主体	发射体	稳定剂	cd/A	EQE	CIE _x	CIE _y	T ₅₀	λ_{\max} (nm)	BW (nm)
1-1 (比较例)	P-1	GEb-2 (5%)	无	14.6	3.8	0.35 6	0.61 1	209	538	66.7
1-2 (比较例)	P-1	无	QA-1 (0.6%)	11.6	3.1	0.29 7	0.63 6	677	522	28.7
1-3 (发明例)	P-1	GEb-2 (5%)	QA-1 (0.6%)	16.9	4.4	0.36 4	0.60 9	931	531	71.4
1-4 (比较例)	P-1	GEb-2 (10%)	无	23.1	6.0	0.36 3	0.61 2	150	540	63.5
1-5 (发明例)	P-1	GEb-2 (10%)	QA-1 (0.6%)	19.4	5.0	0.37 6	0.60 3	895	542	70.9
1-6 (比较例)	P-1	GEb-2 (15%)	无	18.8	4.9	0.38 5	0.59 7	151	543	67.7
1-7 (发明例)	P-1	GEb-2 (15%)	QA-1 (0.3%)	22.8	5.9	0.37 4	0.60 4	805	541	67.2
1-8 (发明例)	P-1	GEb-2 (15%)	QA-1 (0.6%)	21.7	5.6	0.37 6	0.60 2	122 0	542	69.0
1-9 (比较例)	P-1	GEb-2 (25%)	无	18.1	4.7	0.38 4	0.59 7	95	543	66.5
1-10 (发明例)	P-1	GEb-2 (25%)	QA-1 (0.6%)	20.7	5.6	0.37 5	0.60 6	771	543	67.6
1-11 (比较例)	P-1	无	CBP (1%)	3.7	2.5	0.15	0.19	51	470	76.8
1-12 (比较例)	P-1	GEb-2 (5%)	CBP (1.0%)	28.2	7.3	0.34	0.62	63	536	62.7
1-13 (比较例)	P-1	无	Bphen (1%)	3.6	2.5	0.15	0.19	38	469	75.5
1-14 (比较例)	P-1	GEb-2 (5%)	Bphen (0.6%)	22.9	5.9	0.34	0.62	73	536	61.9
1-15 (比较例)	P-1	GEb-2 (5%)	Bphen (1.0%)	23.2	6.0	0.34	0.62	57	536	61.9

[0437]

例)										
1-16 (比较 例)	P-1	无	FD-30 (1%)	18.6	5.5	0.26 2	0.62 1	107	504	66.3
1-4 (比 较例)	P-1	GEb-2 (10%)	无	23.1	6.0	0.36 3	0.61 2	150	540	63.5
1-17 (比较 例)	P-1	GEb-2 (10%)	FD-30 (1%)	25.8	6.7	0.36 2	0.61 1	216	540	63.5
1-9 (比 较例)	P-1	GEb-2 (25%)	无	18.1	4.7	0.38 4	0.59 7	95	543	66.5
1-18 (比较 例)	P-1	GEb-2 (25%)	FD-30 (1%)	24.8	6.4	0.36 7	0.60 9	279	541	63.2
1-19 (比较 例)	P-1	无	FD-39 (1%)	7.86	3.5	0.56 8	0.42 7	120 0	590	80.1
1-20 (比较 例)	P-1	GEb-2 (5%)	FD-39 (1.0%)	9.37	4.0	0.56 2	0.43 6	250 0	588	80.0
1-21 (比较 例)	P-1	无	FD-46 (1%)	1.28	1.0	0.62 0	0.32 6	800 0	609	25.2
1-22 (比较 例)	P-1	GEb-2 (5%)	FD-46 (1%)	1.89	1.3	0.61 9	0.36 3	250	609	25.5
1-23 (比较 例)	P-1	无	FD-54 (1%)	3.8	2.3	0.16 4	0.23 1	133	454	51.3
1-24 (比较 例)	P-1	GEb-1 (5%)	无	17.2	5.1	0.26 3	0.62 3	370	516	64.2
1-25 (比较 例)	P-1	GEb-1 (5%)	FD-54 (1%)	17.9	5.1	0.29 1	0.61 7	358	520	71.7
1-26 (比较 例)	P-1	GEb-1 (5%)	FD-54 (2%)	16.7	4.8	0.29 2	0.61 8	386	520	71.9
1-27 (比较 例)	P-1	GEb-1 (5%)	FD-54 (3%)	16.2	4.7	0.29 3	0.61 6	404	519	72.0

[0438]

1-1 (比较例)	P-1	GEb-2 (5%)	无	14.6	3.8	0.35 6	0.61 1	209	538	66.7
1-28 (比较例)	P-1	无	BSA-2 (4%)	4.22	1.7	0.19 6	0.40 3	150	497	87.7
1-29 (发明例)	P-1	GEb-2 (5%)	BSA-2 (2%)	17.0	4.5	0.35 7	0.61 1	398	538	66.6
1-30 (发明例)	P-1	GEb-2 (5%)	BSA-2 (4%)	16.6	4.4	0.35 6	0.61 2	441	538	66.1
1-31 (比较例)	P-1	无	FD-47 (2%)	9.8	3.5	0.21 5	0.49 0	299	511	81.9
1-32 (比较例)	P-1	GEb-2 (5%)	FD-47 (2%)	17.9	4.7	0.35 8	0.60 9	623	538	67.3
1-33 (比较例)	P-1	GEb-2 (5%)	FD-47 (4%)	20.1	5.3	0.35 6	0.61 1	642	53.8	66.5

[0439] 表 1 中的结果表明,在蒽主体与二芳基氨基取代的 9,10 位双取代的蒽发射体的组合中添加喹吡酮或苯乙烯胺化合物能够出乎意料地提供稳定性的极大改善以及效率的改善。例如,将发明例样品 1-3、1-5、1-8 和 1-10 中的喹吡酮稳定剂的结果与比较例 1-1 和 1-2、1-4、1-6 和 1-9 比较。类似地,添加联苯基苯乙烯胺也能够改善稳定性和效率。例如,将发明例样品 1-30 的结果与比较例 1-1 和 1-28 比较。在这两种情况下,喹吡酮和联苯基苯乙烯胺都不会在 $CIE_{x,y}$ 方面对颜色产生显著影响,虽然有时难以确定喹吡酮发射的量级,但显而易见的是联苯基苯乙烯胺(其作为发射体发射蓝色光)不会发射大量的光(见图 2)。相比之下,在用其他类型的材料时未见到这些效果。特别是,当被添加至蒽主体与二芳基氨基取代的 9,10 位双取代的蒽的组合中时,宽带隙电荷输送材料(CBP 和 Bphen,见 1-11 至 1-15)、绿色掺杂剂(FD-30,见 1-16 至 1-18)、红色掺杂剂(FD-39 和 FD-46,见 1-19 至 1-22)、含硼蓝色掺杂剂(FD-54,见 1-23 至 1-27)或苯乙烯胺蓝色掺杂剂(FD-47,见 1-31 至 1-33)都未能提供显著的稳定性改善和效率改善。

[0440] 表 2:主体改变

[0441]

实施例	主体	发射体	稳定剂	cd/A	EQE	CIE _x	CIE _y	T ₅₀	λ_{\max} (nm)	BW (nm)
1-1 (比较例)	P-1	GEb-2 (5%)	无	14.6	3.8	0.356	0.611	209	538	66.7
1-2 (比较例)	P-1	无	QA-1 (0.6%)	11.6	3.1	0.297	0.636	677	522	28.7
1-3 (发明例)	P-1	GEb-2 (5%)	QA-1 (0.6%)	16.9	4.4	0.364	0.609	931	531	71.4
1-34 (比较例)	Alq	GEb-2 (5%)	无	9.7	2.7	0.406	0.574	1018	551	74.6
1-35 (比较例)	Alq	无	QA-1 (0.6%)	12.6	3.2	0.317	0.647	422	528	29.0
1-36 (比较例)	Alq	GEb-2 (5%)	QA-1 (0.6%)	10.6	2.9	0.410	0.580	1160	555	77.4
1-37 (比较例)	Alq	GEb-2 (5%)	QA-1 (2.0%)	7.3	1.9	0.400	0.580	1342	534	76.1
1-38 (比较例)	Ga-1	GEb-2 (5%)	无	10.6	2.9	0.410	0.570	1	550	70.1
1-39 (比较例)	Ga-1	无	QA-1 (0.6%)	3.06	0.8	0.280	0.600	1	528	27.8
1-40 (比较例)	Ga-1	GEb-2 (5%)	QA-1 (0.6%)	2.20	0.6	0.398	0.584	0.25	539	74.6
1-41 (比较例)	Ga-1	GEb-2 (5%)	QA-1 (2.0%)	2.92	0.8	0.409	0.576	2	561	78.3
1-42 (比较例)	BAIq	GEb-2 (5%)	无	12.4	3.3	0.370	0.590	65	542	67.5
1-43 (比较例)	BAIq	无	QA-1 (0.6%)	7.5	2.0	0.280	0.630	20	523	26.2
1-44 (比较例)	BAIq	GEb-2 (5%)	QA-1 (0.6%)	8.84	2.3	0.365	0.610	125	533	70.2
1-45 (比较例)	BAIq	GEb-2 (5%)	QA-1 (2.0%)	5.39	1.4	0.382	0.600	100	529	76.1

[0442] 表 2 中的结果表明,使用其他类型的已知主体材料并不会产生用本发明的蒽主体时所发现的稳定性和效率方面的有益效果。

[0443] 表 3 :二氨基取代的蒽发射体变化

实施例	主体	发射体	稳定剂	cd/A	EQE	CIE _x	CIE _y	T ₅₀	λ _{max} (nm)	BW (nm)
1-1 (比较例)	P-1	GEb-2 (5%)	无	14.6	3.8	0.356	0.611	209	538	66.7
1-2 (比较例)	P-1	无	QA-1 (0.6%)	11.6	3.1	0.297	0.636	677	522	28.7
1-3 (发明例)	P-1	GEb-2 (5%)	QA-1 (0.6%)	16.9	4.4	0.364	0.609	931	531	71.4
1-46 (比较例)	P-1	GEb-1 (5%)	无	17.2	5.1	0.263	0.623	370	516	64.2
1-47 (发明例)	P-1	GEb-1 (5%)	QA-1 (0.6%)	14.9	4.1	0.285	0.647	1187	521	33.1
1-48 (比较例)	P-1	GEc-2 (2.5%)	无	5.97	3.1	0.162	0.290	56	478	79.0
1-49 (发明例)	P-1	GEc-2 (2.5%)	QA-1 (0.6%)	14.0	3.8	0.278	0.628	540	521	27.8
1-50 (比较例)	P-1	GEc-6 (2.5%)	无	11.0	4.9	0.163	0.381	32	488	70.7
1-51 (发明例)	P-1	GEc-6 (2.5%)	QA-1 (0.6%)	15.9	4.6	0.249	0.605	336	521	27.8
1-16 (比较例)	P-1	FD-30 (1%)	无	18.6	5.5	0.262	0.621	107	504	66.3
1-2 (比较例)	P-1	无	QA-1 (0.6%)	11.6	3.1	0.297	0.636	677	522	28.7
1-52 (比较例)	P-1	FD-30 (1%)	QA-1 (0.6%)	15.9	4.4	0.277	0.644	531	521	49.1
1-53 (比较例)	P-1	FD-30 (1%)	QA-1 (1.0%)	13.0	3.4	0.308	0.640	1216	522	54.2
1-54 (比较例)	P-1	FD-30 (1%)	FD-54 (0.6%)	17.7	5.3	0.258	0.616	108	504	66
1-55 (比较例)	P-1	FD-30 (1%)	FD-54 (1.0%)	18.2	5.5	0.257	0.616	127	504	65.5
1-56 (比较例)	P-1	FD-30 (1%)	FD-54 (2.0%)	17.1	5.1	0.26	0.62	167	504	66.1

[0444]

[0445] 比较用的 EL 器件 2-1 至 2-6 以下述方式制造：

[0446] 1. 使涂布有约 25nm 的作为阳极的氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基片依次在商购清洁剂中超声、在去离子水中漂洗、暴露于氧等离子体中并持续约 1 分钟。

[0447] 2. 通过 US6208075 中描述的 CHF₃ 的等离子体辅助沉积, 将 1nm 的碳氟化物 (CF_x) 空穴注入层 (第一 HIL) 沉积在上述 ITO 上。

[0448] 3. 随后真空沉积 10nm 的 HAT-CN 层, 作为第二电子注入层 (第二 HIL)。

[0449] 4. 随后, 将 N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基联苯 (NPB) 的空穴输送层 (HTL) 真空沉积至 105nm 的厚度。

[0450] 5. 将由表 4 所示的主体、发射体 (2,6-双(二苯基氨基)-9,10-二苯基蒽 (BDPDPA)) 和稳定剂的混合物组成的 40nm 光发射层随后真空沉积在上述 HTL 上。

[0451] 6. 将厚度为 30nm 的 ALQ 的电子输送层真空沉积在 LEL 上。

[0452] 7. 将氟化锂 (0.5nm) 随后真空沉积在 ETL 上, 而后是 100nm 的铝层, 从而形成双层阴极。

[0453] 上述顺序完成了 EL 器件的沉积。随后为了保护其不受周围环境影响, 在干燥手套箱中将所述器件与干燥剂一起进行气密包装。其结果示于表 4 中。

[0454] 表 4: 二氨基取代的蒽发射体变化

实施 例	主 体	发 射 体	稳 定 剂	cd/A	EQE	CIE _x	CIE _y	T ₅₀	λ _{max} (nm)	BW (nm)
2-1 (比 较 例)	P-1	BDPDPA (6%)	无	18.8	5.11	0.279	0.653	1323	518	60
2-2 (比 较 例)	P-1	BDPDPA (6%)	QA-1 (0.6%)	16.3	4.33	0.287	0.657	1916	521	50
2-3 (比 较 例)	P-1	BDPDPA (12%)	无	19.5	5.28	0.280	0.656	1070	519	59
2-4 (比 较 例)	P-1	BDPDPA (12%)	QA-1 (0.6%)	15.3	4.06	0.294	0.654	1489	521	24
2-5 (比 较 例)	P-1	BDPDPA (6%)	FD-54	18.7	5.09	0.279	0.653	1507	518	60
2-6 (比 较 例)	P-1	BDPDPA (6%)	FD-47 (2%)	20.9	5.68	0.277	0.655	1347	518	59

[0456] 表 3 和表 4 中的结果证明, 仅有 9,10-二芳基氨基取代的蒽发射体在与喹吖酮稳定剂和蒽主体组合使用时显示出极大的稳定性改善 (而且还经常显示出效率改善)。对实施例 1-49 与 1-48 以及实施例 1-51 与 1-50 的比较表明, 当在蒽的 9,10 位取代基上取代有二芳基胺基团 (如式 (1c) 所示, 且二芳基胺基团不需要与蒽核心直接连接) 时, 仍然存在

有益效果。这些实施例还显示,常见的绿色掺杂剂(FD-30,见表3中与实施例1-2、1-16和1-52相比较的实施例1-54)以及2,6-二氨基取代的蒽(BDPDPA;见表4中与实施例2-1和2-3比较的实施例2-2和2-4)并不提供本发明的有益效果。

[0457] 虽然特别参考了本发明的某些优选实施例对本发明做了详细描述,但应理解的是在本发明的主旨和范围内可以进行变化和修改。

[0458] 部件列表

[0459] 100 OLED

[0460] 110 基片

[0461] 120 阳极

[0462] 130 空穴注入层(HIL)

[0463] 132 空穴输送层(HTL)

[0464] 134 光发射层(LEL)

[0465] 135 空穴阻挡层(HBL)

[0466] 136 电子输送层(ETL)

[0467] 138 电子注入层(EIL)

[0468] 140 阴极

[0469] 150 电压/电流源

[0470] 160 电连接件

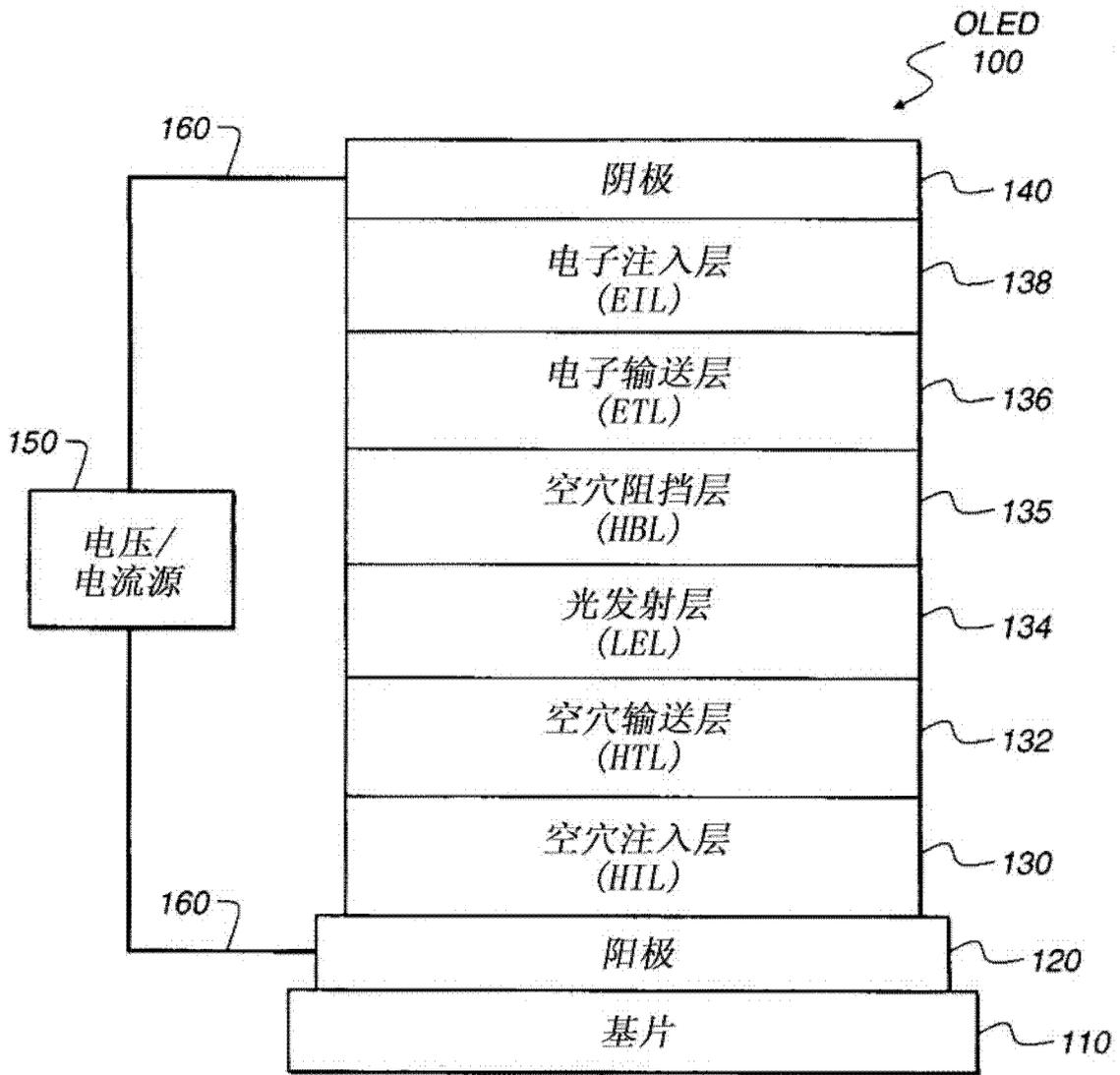


图 1

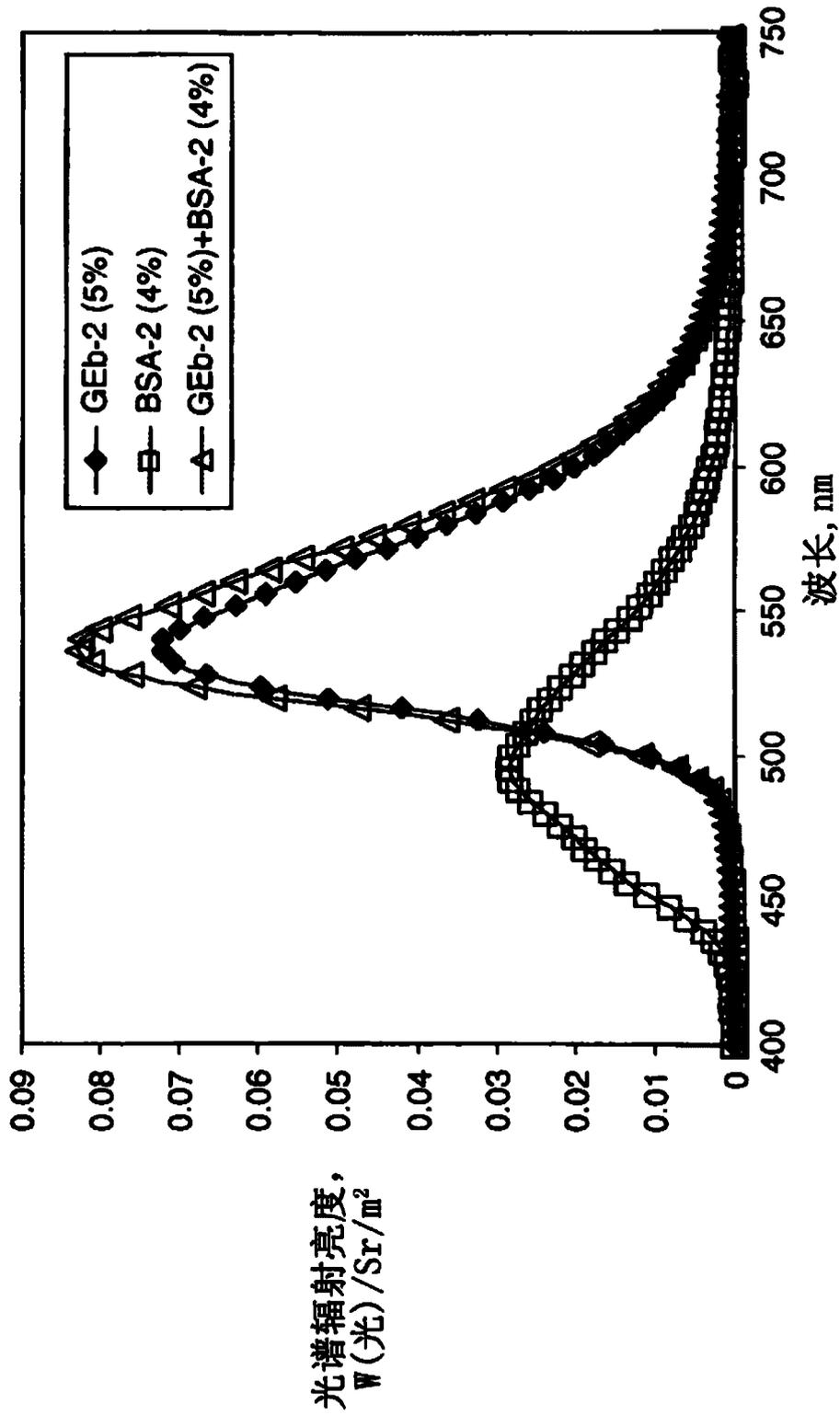


图 2

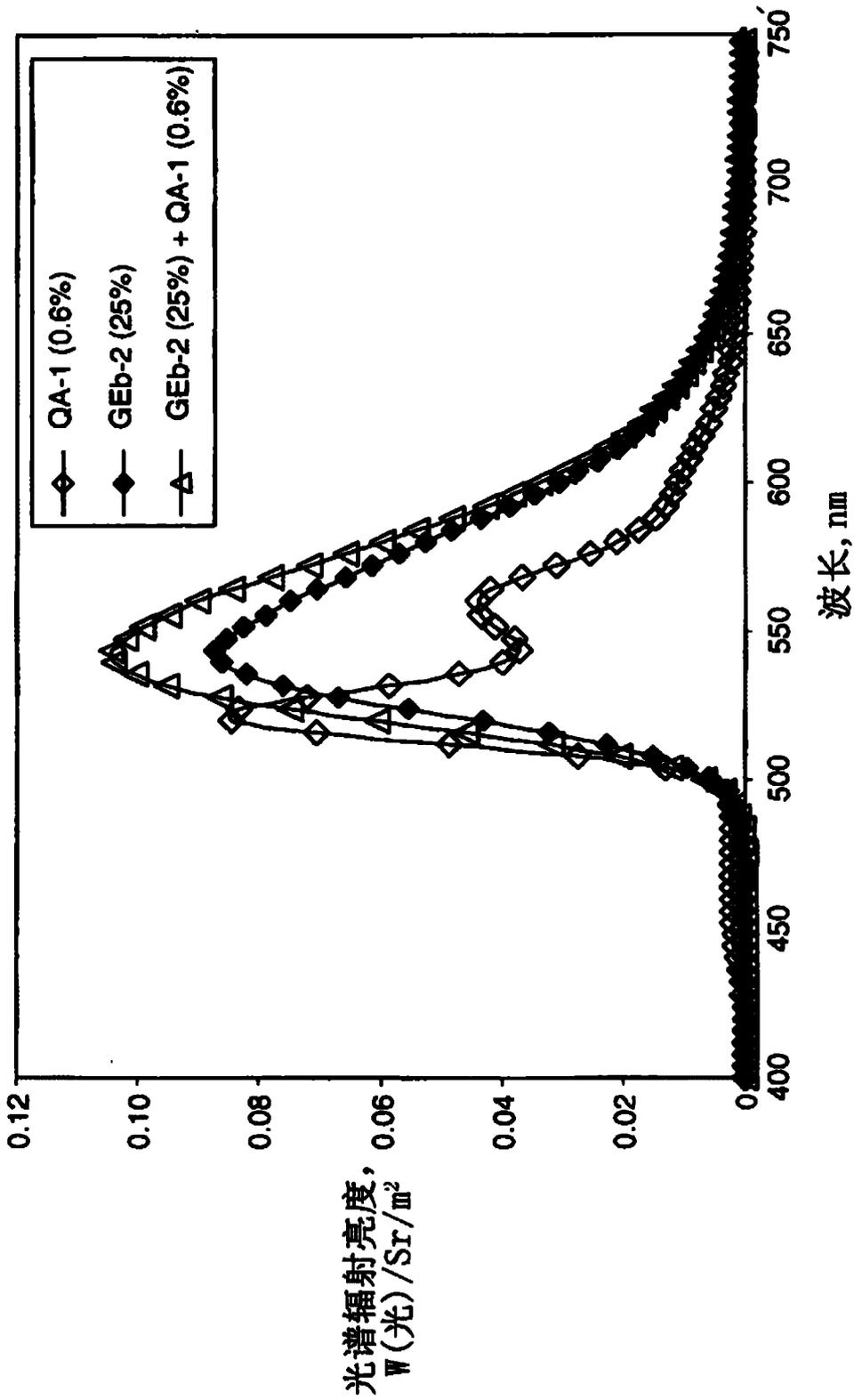


图 3