

公告

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 95111245

※ 申請日期： 95.3.30 ※IPC 分類：H05B33/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

利用直接注入成三重態之有機發光裝置

OLEDs UTILIZING DIRECT INJECTION TO THE TRIPLET STATE

二、申請人：(共 3 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 美國南加州大學
THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA
2. 美商環球展覽公司
UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION
3. 美國普林斯頓大學信託會
THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

1. 丹尼斯 F 朵芙堤
DOUGHERTY, DENNIS F.
2. 朗諾 J 康貝爾
CAMPBELL, RONALD J.
3. 密雪兒 D 克里斯汀
CHRISTY, MICHELLE D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 美國加利福尼亞州洛杉磯市南希望街 3716 號
3716 SOUTH HOPE STREET, SUITE 313, LOS ANGELES,
CALIFORNIA 90007-4344, U.S.A.
2. 美國新澤西州艾溫市菲利浦大道 375 號
375 PHILLIPS BOULEVARD, EWING, NEW JERSEY 08618, U.S.A.

3. 美國新澤西州普林斯頓市 36 號信箱
P. O. BOX 36 PRINCETON, NEW JERSEY 08544 U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬克 E 湯普生
THOMPSON, MARK E.
2. 史帝芬 佛瑞斯
FORREST, STEPHEN
3. 珠麗亞 J. 布朗
BROWN, JULIA J.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2005 年 03 月 31 日；60/666,867

2. 美國；2005 年 05 月 06 日；11/123,155

3. 美國；2005 年 11 月 16 日；11/274,091

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於利用直接注入成三重態之有機發光裝置(OLED)。本發明亦係關於利用諧振注入及/或階梯狀能階之OLED。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機發光裝置(OLED)，且更具體言之係關於利用直接注入成三重態之OLED。

【先前技術】

由於多種原因，愈來愈需要使用有機材料之光電裝置。用於製造此等裝置之多種材料相對低廉，因此有機光電裝置與無機裝置相比具有潛在的成本優勢。另外，有機材料之固有特性如其可撓性使其很好地適用於特定應用，諸如製造一可撓性基板。有機光電裝置之實例包括有機發光裝置(OLED)、有機光電晶體、有機光電電池及有機光偵測器。對於OLED，有機材料比習知材料具有效能優勢。舉例而言，有機發射層發光之波長通常易於以適當摻雜物進行調諧。

如本文所使用，術語"有機"包括聚合材料以及小分子有機材料，其可用於製造有機光電裝置。"小分子"係指非聚合物之任一有機材料，且"小分子"實際上可相當大。在有些情況下，小分子可包括重複單元。舉例而言，使用一長鏈烷基作為取代基並未將分子自"小分子"類去除。小分子亦可併入聚合物中，例如在一聚合物主鏈上作為一懸掛基或作為主鏈之一部分。小分子亦可用作樹枝狀聚合物之核心部分，其由建置於核心部分上之一系列化學外殼組成。樹枝狀聚合物之核心部分可係螢光或磷光小分子發射體。樹枝狀聚合物可係"小分子"，且據信當前在OLED領域使用

的所有樹枝狀聚合物為小分子。一般而言，小分子具有一良好定義之化學式，具有單一分子量，而聚合物具有分子間可不同之化學式及分子量。如本文所使用，"有機"包括具有烴基及雜原子取代烴基配位體之金屬錯合物。

當在裝置上施加電壓時，OLED使用發光之有機薄膜。OLED正成為一愈來愈令人關注的技術以用於諸如平板顯示器、照明及背光的應用。美國專利第5,844,363號、第6,303,238號及第5,707,745號描述若干OLED材料及組態，其全文以引用的方式併入本文中。

一般(但並非總是)希望OLED裝置通過電極中之至少一者發光，且一或多個透明電極可用於有機光電裝置。舉例而言，透明電極材料如氧化銦錫(ITO)可用作底部電極。亦可使用諸如揭示於美國專利第5,703,436號及第5,707,745號中之透明頂部電極，該等案之全文以引用的方式併入。對於希望僅通過底部電極發光之裝置，頂部電極不必係透明的，且可由具有高導電率之厚及反射性金屬層組成。類似地，對於希望僅通過頂部電極發光之裝置，底部電極可係不透明的及/或反射性的。當一電極無需透明時，使用一較厚層可提供更好導電率，且使用一反射性電極可藉由將光反射回透明電極而增加通過另一電極發射之光的量。亦可製造完全透明之裝置，其中兩電極均係透明的。亦可製造側發射OLED，且在此等裝置中一或兩個電極可係不透明的或反射性的。

如本文所使用，"頂部"意謂離基板最遠，而"底部"意謂離

基板最近。舉例而言，對於一具有兩個電極之裝置，底部電極為離基板最近之電極，且一般為製造之第一電極。底部電極具有兩個表面：一離基板最近之底面及一離基板較遠之頂面。當第一層描述為"沉積於"第二層之上時，第一層沉積為離基板較遠。在第一與第二層之間可存在其他層，除非指出第一層與第二層"物理接觸"。舉例而言，陰極可描述為"沉積於"陽極之上，即使在其之間存在多個有機層。

如本文所使用，"溶液可處理"意謂能夠溶解、分散或以溶液或懸浮液形式傳遞於液體介質中及/或自液體介質沉積。

如本文所使用且如熟習此項技術者一般瞭解，若第一能階較為靠近真空能階，則一第一"最高佔用分子軌域"(HOMO)或"最低未佔用分子軌域"(LUMO)能階"強於"或"高於"第二HOMO或LUMO能階。由於游離電位(IP)相對於一真空能階量測為一負能量，因此一較高HOMO能階對應於絕對值較小之IP(一負性較小的IP)。類似地，一較高LUMO能階對應於絕對值較小之電子親和力(EA)(一負性較小之EA)。在一習知能階圖中，真空能階在頂部，一材料之LUMO能階高於相同材料之HOMO能階。一"較高"HOMO或LUMO能階呈現為比一"較低"HOMO或LUMO能階較靠近此一圖的頂部。

【發明內容】

在一實施例中，本發明提供一種有機發光裝置，其包含：

a)一陽極；b)一陰極；c)一安置於該陽極與該陰極之間之發射層，該發射層包含：i)一具有一磷光摻雜物HOMO能階之磷光摻雜物、一磷光摻雜物LUMO能階、一種三重態能量及一單重態能量，及ii)一發射層主體，其具有一發射層主體HOMO能階及一發射層主體LUMO能階；及d)一與該發射層鄰近安置之傳遞層，該傳遞層包含一具有一第一材料HOMO能階及一第一材料LUMO能階之第一材料，其中一電子-電洞對越過一約等於磷光摻雜物之三重態能量之能量差 (energy separation) 而直接重組。

在一較佳實施例中，有機發光裝置包括一至少約等於磷光摻雜物之三重態能量之能量差。能階分離可發生於發射層主體LUMO與磷光摻雜物HOMO之間、發射層主體HOMO與磷光摻雜物LUMO之間、電子傳遞材料LUMO與磷光摻雜物HOMO之間、電洞傳遞材料HOMO與磷光摻雜物LUMO之間，或電子傳遞材料LUMO與電洞傳遞材料HOMO之間。較佳地，能量差比磷光摻雜物之單重態能量至少低約0.2 eV。

在一較佳實施例中，磷光摻雜物在發射光譜中具有小於約500 nm之峰值。

在另一實施例中，本發明提供一種有機發光裝置，其包含：a)一陽極；b)一陰極；c)一安置於該陽極與該陰極之間之發射層，該發射層包含：i)一磷光摻雜物，其具有一磷光摻雜物HOMO能階、一磷光摻雜物LUMO能階、一種三重態能量及一單重態能量，及ii)一發射層主體，其具有一發射層主體HOMO能階及一發射層主體LUMO能階；及d)一與該

發射層鄰近安置之傳遞層，該傳遞層包含複數種材料，每一材料具有一HOMO能階及一LUMO能階，其中該複數種材料中之每一者之至少一能階一起形成導向在發射層中之至少一能階的一系列能階，其中在該系列能階中之每一階不超過約0.2 eV。

該系列能階可藉由摻雜有一單一材料之子層、摻雜有混和材料之子層、純子層或其組合而形成。

本發明亦提供用於製造本發明之裝置之方法。

【實施方式】

一般而言，一OLED包含至少一有機層，其安置於一陽極與一陰極之間且電連接至該兩者。當施加一電流時，陽極向有機層注入電洞且陰極向有機層注入電子。注入之電洞及電子各移向相對之帶電電極。當電子與電洞定位於相同分子上時，一"激子"形成，其係具有激發態之區域化電子-電洞對。當激子經由一光射機制而衰減時，光發射出。在某些情況下，激子可定位於一準分子或一激發複合物體上。亦可能產生非輻射機制如熱鬆弛，但一般認為係不需要的。

初始OLED使用自其單重態("螢光")發光之發射性分子，其揭示於(例如)美國專利第4,769,292號，其全文以引用的方式併入。螢光發射一般在一小於10毫微秒之時段內發生。

最近，具有自三重態("磷光")發光之發射性材料之OLED已得以證明。Baldo等人，"Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices," Nature

，1998年第395卷，151-154；("Baldo-I")及Baldo等人，"Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence," Appl. Phys. Lett, 第3, 4-6號(1999)第75卷("Baldo-II")，其全文以引用的方式併入。磷光可稱為"禁用"轉變，因為該轉變需要自旋態之改變，且量子力學指示此一轉變係不滿意的。結果，磷光一般在超過至少10毫微秒且通常大於100毫微秒之時段內發生。若磷光之自然輻射半衰期過長，則三重態可由一非輻射機制延遲，使得無光發射。在非常低之溫度下，有機磷光亦經常在具有未共用電子對之含有雜原子的分子中觀察到。2,2'-聯吡啶係此一分子。非輻射性延遲機制通常係溫度依賴性的，使得在液氮溫度下展現磷光之有機材料通常在室溫下不展現磷光。但是，如Baldo所證明的，此問題可藉由選擇在室溫下發出磷光之磷光化合物而加以解決。代表性發射層包括摻雜或非摻雜磷光有機金屬材料，諸如揭示於美國專利第6303,238號；第6,310,360號；第6,830,828號及第6,835,469號；美國專利申請公開案第2002-0182441號；及WO-02/074015中。

一般而言，認為在一OLED中之激子係在一約3:1之比率下建立的，意即約75%之三重態及25%之單重態。參見Adachi等人之"Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device," J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001)，其全文以引用的方式併入。在多種情況下，單重態激子易於經由"系統間穿越"而將其能量轉

化為三重激發態，而三重態激子不易將其能量轉化為單重激發態。結果，使用磷光OLED之100%內部量子效率在理論上係可能的。在一螢光裝置中，三重態激子能量一般在加熱裝置之無輻射延遲處理中損耗，此導致低得多的內部量子效率。利用自其三重激發態發光之磷光材料之OLED揭示於(例如)美國專利第6,303,238號，其全文以引用的方式併入。

在磷光之前，三重激發態轉變為一中間非三重態，自此發生發射延遲。舉例而言，配位於銻系元素之有機分子經常自定位於銻系金屬上之激發態發出磷光。然而，此等材料並非直接自三重激發態發出磷光，而是自集中於銻系金屬離子之原子激發態發射。銻二酮酸鹽錯合物說明此等類型之物質之一基團。

藉由將有機分子限制(較佳經由鍵結)於接近於高原子數目之原子，來自三重態之磷光可比螢光增強。此現象稱為重原子效應，其由稱為自旋軌域耦合之機制建立。此一磷光轉變可自有機金屬分子如三(2-苯基吡啶)銻(III)之激發金屬-配位體電荷轉移(MLCT)狀態而觀察到。

如本文所使用，術語"三重態能量"係指對應於在一給定材料之磷光光譜中可察覺到之最高能量特徵的能量。最高能量特徵不必為在磷光光譜中具有最大強度之峰值，且可能(例如)為在此一峰值之高能量側之清晰肩部的局部最大值。

如本文所使用之術語"有機金屬"具有一般熟習此項技術

者通常理解之意義，且如同在(例如)Gary L. Miessler及Donald A. Tarr之"Inorganic Chemistry"(第2版)，Prentice Hall(1998)中給出。因此，術語"有機金屬"係指有機基團經由一碳-金屬鍵而鍵結至一金屬之化合物。此類本質上不包括配位化合物，配位化合物係僅具有來自雜原子之供體鍵之物質，諸如胺、鹵化物、類鹵化物(CN等)及其類似物之金屬錯合物。實務上，有機金屬化合物一般除包含鍵結至有機物質之一或多個碳-金屬鍵以外還包含來自雜原子之一或多個供體鍵。至有機物質之碳-金屬鍵係指金屬與有機基團(諸如苯基、烷基、烯基等)之碳原子之間之直接鍵，但並非係指至"無機碳"如CN或CO之碳的金屬鍵。

圖1展示一有機發光裝置100。圖式無需按比例繪製。裝置100可包括一基板110、一陽極115、一電洞注入層120、一電洞傳遞層125、一電子阻斷層130、一發射層135、一電洞阻斷層140、一電子傳遞層145、一電子注入層150、一保護層155及一陰極160。陰極160係一化合物陰極，其具有一第一導電層162及一第二導電層164。裝置100可藉由按次序沉積所描述之層而得以製造。

基板110可為提供所要結構特性之任一適當基板。基板110可為可撓性的或剛性的。基板110可為透明的、半透明的或不透明的。塑料及玻璃係較佳剛性基板材料之實例。塑料及金屬箔係較佳可撓性基板材料之實例。基板110可為半導體材料以便於電路之製造。舉例而言，基板110可為電路製造於其上之矽晶圓，其能夠控制隨後沉積於基板上之

OLED。可使用其他基板。基板110之材料及厚度可經選擇以獲得所要結構及光學特性。

陽極115可為導電性足夠強以向有機層傳遞電洞之任一適當陽極。陽極115之材料較佳具有一高於約4 eV之功函數("高功函數材料")。較佳陽極材料包括導電金屬氧化物，諸如氧化銦錫(ITO)及氧化銦鋅(IZO)、氧化鋁鋅(AlZnO)及金屬。陽極115(及基板110)可足夠透明以建立一底部發射裝置。一較佳透明基板與陽極組合係沉積於玻璃或塑料(基板)上之市售ITO(陽極)。一可撓性與透明基板-陽極組合揭示於美國專利第5,844,363號及第6,602,540 B2號，其全文以引用的方式併入。陽極115可為不透明的及/或反射性的。反射性陽極115較佳用於某些頂部發射裝置以增加自裝置頂部發射之光的量。陽極115之材料及厚度可經選擇以獲得所要導電及光學特性。當陽極115透明時，對於一特定材料可存在一厚度範圍，其足夠厚以提供所要導電率，而又足夠薄以提供所要的透明度。可使用其他陽極材料及結構。

電洞傳遞層125可包括能夠傳遞電洞之材料。電洞傳遞層130可為固有的(未摻雜的)或摻雜的。可使用摻雜來增強導電率。 α -NPD及TPD係固有電洞傳遞層之實例。p型摻雜電洞傳遞層之一實例係以莫耳比50:1與F₄-TCNQ進行摻雜之m-MTDATA，如揭示於Forrest等人之美國專利申請公開案第2003-0230980號，其全文以引用的方式併入。可使用其他電洞傳遞層。

發射層135可包括當電流通過陽極115與陰極160之間時

能夠發光之有機材料。較佳地，發射層 135 含有磷光發射材料，儘管亦可使用螢光發射材料。磷光材料歸因於與此等材料相關聯之較高發光效率而係較佳的。發射層 135 亦可包含能夠傳遞電子及/或電洞之主體材料，其與可截獲電子、電洞及/或激子之發射材料相摻雜，以使得激子可經由一光電發射機制而自發射材料衰減。發射層 135 可包含組合傳遞及發射特性之單一材料。不管發射材料係摻雜物或係一主要組份，發射層 135 可包含其他材料如調諧發射材料之發射的摻雜物。發射層 135 可包括能夠以組合形式發射所要光譜的複數種發射材料。磷光發射材料之實例包括 Ir(ppy)_3 。螢光發射材料之實例包括 DCM 及 DMQA。主體材料之實例包括 Alq_3 、CBP 及 mCP。發射及主體材料之實例揭示於 Thompson 等人之美國專利第 6,303,238 號，其全文以引用的方式併入。發射材料可以多種方式包括於發射層 135 中。舉例而言，發射性小分子可併入聚合物。此可由若干方式完成：藉由將小分子作為分別的及不同的分子物質摻雜入聚合物；或藉由將小分子併入聚合物主鏈以形成共聚物；或藉由將小分子進行鍵結以作為聚合物上之懸掛基。可使用其他發射層材料及結構。舉例而言，可存在小分子發射材料以作為樹枝狀聚合物之核心。

多種有用發射材料包括接合至金屬中心之一或多個配位基。若一配位基直接貢獻於有機金屬發射材料之光敏特性，則將其稱為"光敏性的"。一"光敏性"配位基可與金屬結合以提供能階，當發射光子時，電子可遠離該等能階或移

向該等能階。其他配位基可稱為"輔助性的"。輔助性配位基可修正分子之光敏特性，例如藉由轉換一光敏性配位基之能階，但輔助性配位基不直接提供光發射所涉及之能階。在一分子內為光敏性之配位基在另一分子內可能係輔助性的。光敏性及輔助性之此等定義希望係非限制性的理論。

電子傳遞層 145 可包括能夠傳遞電子之材料。電子傳遞層 145 可係固有的(未摻雜的)或摻雜的。可使用摻雜來增強導電率。 Alq_3 係一固有電子傳遞層之實例。一 n 型摻雜電子傳遞層之實例係以莫耳比 1:1 與 Li 進行摻雜之 BPhen，如揭示於 Forrest 等人之美國專利申請公開案第 2003-0230980 號，其全文以引用的方式併入。可使用其他電子傳遞層。

電子傳遞層之電荷載運組份可經選擇以使得可將電子自陰極高效率地注入至電子傳遞層的 LUMO(最低未佔用分子軌域)能階。"電荷載運組份"係負責實際傳遞電子之 LUMO 能階之材料。此組份可為基材(base material)，或者其可為摻雜物。有機材料之 LUMO 能階之一般特徵為該材料之電子親和力，及陰極的相對電子注入效率一般特徵為陰極材料之功函數。此意謂可根據 ETL 之電荷載運組份之電子親和力及陰極材料之功函數而指定一電子傳遞層及鄰近陰極之較佳特性。詳言之，為達成高電子注入效率，陰極材料之功函數較佳不大於電子傳遞層之電荷載運組份之電子親和力超過約 0.75 eV，更佳不超過約 0.5 eV。類似考慮可應用於擬被注入電子之任一層。

陰極 160 可為在此項技術中已知之任一適當材料或材料組合，以使得陰極 160 能夠傳導電子且可將其注入至裝置 100 之有機層。陰極 160 可為透明或不透明的，且可為反射性的。金屬及金屬氧化物係適當陰極材料之實例。陰極 160 可為一單一層，或可具有一複合結構。圖 1 展示一複合陰極 160，其具有一薄金屬層 162 及一較厚導電金屬氧化物層 164。在一複合陰極中，用於較厚層 164 之較佳材料包括 ITO、IZO，及在此項技術中已知之其他材料。美國專利第 5,703,436 號、第 5,707,745 號、第 6,548,956 B2 號及第 6,576,134 B2 號(其全文以引用的方式併入)揭示包括複合陰極之陰極實例，該等複合陰極具有一金屬薄層(諸如 Mg:Ag) 及一覆蓋的透明、導電、濺鍍沉積 ITO 層。陰極 160 與基礎有機層相接觸之部分(不管是否係一單一層陰極 160，一複合陰極之薄金屬層 162 或某其他部分)較佳係由功函數低於約 4 eV 之材料("低功函數材料")製成。可使用其他陰極材料及結構。

可使用阻斷層來減少留在發射層之電荷載流子(電子或電洞)及/或激子之數目。一電子阻斷層 130 可安置於發射層 135 與電洞傳遞層 125 之間，以在電洞傳遞層 125 之方向阻斷電子留在發射層 135。類似地，一電洞阻斷層 140 可安置於發射層 135 與電子傳遞層 145 之間，以在電子傳遞層 145 之方向阻斷電洞留在發射層 135。亦可使用阻斷層來阻斷激子自發射層擴散。阻斷層之理論及用途在美國專利第 6,097,147 號及 Forrest 等人之美國專利申請公開案第 2003-0230980 號

中進行更詳細描述，該等案之全文以引用的方式併入。

如本文所使用且如熟習此項技術者所瞭解，術語"阻斷層"意謂層提供一障壁以顯著抑制電荷載流子及/或激子通過裝置之傳遞，而未建議該層必須完全阻斷電荷載流子及/或激子。在一裝置中存在此一阻斷層與缺乏一阻斷層之類似裝置相比可導致大體較高的效率。同樣，可使用一阻斷層來將發射限定於OLED之所要區域。

一般而言，注入層係由可改良電荷載流子自一層如一電極或一有機層注入一鄰近有機層之材料組成。注入層亦可執行一電荷傳遞功能。在裝置100中，電洞注入層120可為改良電洞自陽極115至電洞傳遞層125之注入的任一層。CuPc係一可用作一ITO陽極115或其他陽極之電洞注入層之材料的一實例。在裝置100中，電子注入層150可為改良電子至電子傳遞層145之注入之任一層。LiF/Al係一可用作自一鄰近層至一電子傳遞層之電子注入層之材料的一實例。可使用其他材料或材料組合用於注入層。視一特定裝置之組態而定，注入層可安置於不同於裝置100所展示之位置。注入層之更多實例Lu等人之美國專利申請案序號第09/931,948號中得以提供，其全文以引用的方式併入。一電洞注入層可包含溶液沉積材料如旋塗聚合物(例如PEDOT:PSS)，或者其可為氣相沉積小分子材料，例如CuPc或MTDATA。

一電洞注入層(HIL)可使陽極表面平坦化或潮濕以提供自陽極至電洞注入材料之有效電洞注入。電洞注入層亦可

具有一電荷載運組份，其具有如其在本文描述之相對游離電位(IP)能量所定義之HOMO(最高佔用分子軌域)能階，該能階與在HIL一側之鄰近陽極及在HIL相對側之電洞傳遞層匹配良好。"電荷載運組份"係負責實際傳遞電洞之HOMO能階之材料。此組份可為HIL之基材，或者其可為摻雜物。使用摻雜HIL允許摻雜物由於其電性而得以選擇，且主體由於形態學特性如潤濕、可撓性、韌性等而得以選擇。HIL材料之較佳特性使得電洞可有效地自陽極注入HIL材料。詳言之，HIL之電荷載運組份較佳具有大於陽極材料之IP不超過約0.7 eV之IP。更佳地，電荷載運組份具有大於陽極材料不超過約0.5 eV之IP。類似考慮可應用於電洞注入之任一層。HIL材料進一步與通常使用於一OLED之電洞傳遞層之習知電洞傳遞材料區別開，因為此等HIL材料具有之電洞導電率大體小於習知電洞傳遞材料之電洞導電率。本發明之HIL之厚度可足夠厚以有助於平坦化或濕化陽極層之表面。舉例而言，一小至10 nm之HIL厚度對於一非常平滑之陽極表面係可接受的。然而，由於陽極表面往往非常粗糙，因此達到50 nm之HIL厚度在某些情況下係需要的。

可使用一保護層來在隨後的製造處理期間對基礎層加以保護。舉例而言，用於製造金屬或金屬氧化物頂部電極之處理可損壞有機層，且可使用一保護層來減小或消除此損壞。在裝置100中，保護層155可在製造陰極160期間減小對基礎有機層的損壞。較佳地，一保護層具有一高載流子移動力以用於其傳遞之載流子類型(裝置100中之電子)以使得

其不會顯著增加裝置100之操作電壓。CuPc、BCP及多種金屬酞菁為可使用於保護層之材料實例。可使用其他材料或材料組合。保護層155之厚度較佳足夠厚以使得在有機保護層160得以沉積之後發生之製造處理對基礎層有很小或無損壞，而又不太厚以顯著增加裝置100之操作電壓。保護層155可經摻雜以增加其導電率。舉例而言，一CuPc或BCP保護層160可與Li進行摻雜。對保護層之更詳細描述可見於Lu等人之美國專利申請案序號第09/931,948號，其全文以引用的方式併入。

圖2展示一反向OLED 200。該裝置包括一基板210、一陰極215、一發射層220、一電洞傳遞層225及一陽極230。裝置200可藉由按次序沉積該等層而得以製造。因為最常見的OLED組態具有一安置於陽極之上之陰極，且裝置200之陰極215安置於陽極230之下，所以裝置200稱為"反向" OLED。與相對於裝置100進行描述之材料類似之材料可用於裝置200之相應層。圖2提供某些層如何自裝置100之結構中省略之實例。

圖1及圖2說明之簡單分層結構係以非限制性實例之方式加以提供的，且應瞭解本發明之實施例可與多種其他結構結合使用。描述之特定材料及結構在本質上係例示性的，且可使用其他材料及結構。功能OLED可藉由將以不同方式進行描述之多層或基於設計、效能及成本因素可完全省略之層進行組合而達成。亦可包括未特定描述之其他層。可使用除特定描述之材料以外的材料。儘管本文提供之多個

實例將多層描述為包含單一材料，但應瞭解可使用材料之組合，諸如主體與摻雜物之混合物或更一般之混合物。同樣，層可具有多個子層。在本文給出的多層之名稱不希望係嚴格限制性的。舉例而言，在裝置200中，電洞傳遞層225傳遞電洞並將電洞注入發射層220，且可描述為一電洞傳遞層或一電洞注入層。在一實施例中，一OLED可描述為具有一安置於一陰極與一陽極之間之"有機層"。此有機層可包含一單一層，或可進一步包含具有不同有機材料之多個層，如(例如)相對於圖1及圖2進行描述。

亦可使用未特定描述之結構及材料，諸如如揭示於Friend等人之美國專利第5,247,190號之包含聚合材料(PLED)的OLED，該案之全文以引用的方式併入。藉由另外之實例，可使用具有一單一有機層之OLED。OLED可進行堆疊，例如描述於Forrest等人之美國專利第5,707,745號，其全文以引用的方式併入。OLED結構可偏離圖1及圖2說明之簡單分層結構。舉例而言，基板可包括一角形反射性表面以改良外部耦合，諸如一描述於Forrest等人之美國專利第6,091,195號之臺面結構及/或一描述於Bulovic等人之美國專利第5,834,893號之凹陷結構，該等案之全文以引用的方式併入。

除非另外指出，否則多個實施例之層中之任一者可藉由任一適當方法加以沉積。對於有機層，較佳方法包括：熱蒸鍍、噴墨，諸如描述於美國專利第6,013,982號及第6,087,196號，其全文以引用的方式併入；有機氣相沉積

(OVPD)，諸如描述於Forrest等人之美國專利第6,337,102號，其全文以引用的方式併入；及藉由有機噴氣印刷(OVJP)而沉積，諸如描述於美國專利申請案第10/233,470號，其全文以引用的方式併入。其他適當沉積方法包括旋塗及其他基於溶液之處理。基於溶液之處理較佳在氮或惰性氣氛下進行。對於其他層，較佳方法包括熱蒸鍍。較佳圖案化方法包括：經由一遮罩進行沉積、冷焊，諸如描述於美國專利第6,294,398號及第6,468,819號，其全文以引用的方式併入；及與某些沉積方法諸如噴墨及OVJP相關聯之圖案化。亦可使用其他方法。待沉積之材料可經修正以使其與一特定沉積方法相容。舉例而言，在小分子中可使用諸如分支鏈或未分支鏈且較佳含有至少3個碳之烷基及芳基之取代基，以增強其經受溶液處理之能力。可使用具有20個碳之取代基，且3-20碳係較佳範圍。具有非對稱結構之材料比彼等具有對稱結構之材料具有更好之溶液可處理性，因為非對稱材料具有較低之再結晶傾向。可使用樹枝狀聚合物取代基來增強小分子經受溶液處理之能力。

本文揭示之分子可以多種不同方式進行取代而不偏離本發明之範疇。舉例而言，可將取代基添加至具有三個雙牙配位基之化合物以使得在添加取代基之後，一或多個雙牙配位基鏈接在一起以形成(例如)一四齒或六齒配位基。可形成其他此等鏈。據信此類型之鏈接可增加相對於無鏈接之類似化合物之穩定性，此係歸因於一般在此項技術中所瞭解的"螯合效應"。

根據本發明之實施例製造之裝置可併入多種消費者產品，包括平板顯示器、電腦監視器、電視、廣告牌、內部及外部照明及/或訊號傳輸之光源、抬頭顯示器、全透明顯示器、可撓性顯示器、雷射印表機、電話、手機、個人數位助理(PDA)、膝上型電腦、數位相機、可攜式攝像機、尋視器、微型顯示器、車輛、一大面積牆壁、劇院或運動場螢幕或一標記。可使用多種控制機制來控制根據本發明製造之裝置，包括被動矩陣及主動矩陣。希望多種裝置用於適於人類之溫度範圍，諸如18攝氏度至30攝氏度，且更佳在室溫(20-25攝氏度)。

本文描述之材料及結構可應用於除OLED外之裝置。舉例而言，其他光電裝置如有機太陽能電池及有機光偵測器可使用材料及結構。更一般而言，有機裝置如有機電晶體可使用材料及結構。

在一實施例中，本發明提供利用直接注入成磷光摻雜物三重態之OLED。本發明者已驚奇地發現，有可能將電荷直接注入三重態而不需要首先進入單重態。先前認為直接進入三重態係不可能的。已知磷光機制需要添加過量的能量以將電子激發至單重態。此過量能量可使磷光摻雜物降級，尤其係在藍磷光體之情況下。相反，本發明之實施例藉由直接進入三重態而達成磷光。本發明之直接進入機制不需要過量能量來達到單重態，且因此較不可能使磷降級。

在一實施例中，本發明提供一種OLED，其包含：a)一陽

極；b)一陰極；c)一沉積於該陽極與該陰極之間之發射層，該發射層包含：i)一磷光摻雜物，其具有一磷光摻雜物HOMO能階、一磷光摻雜物LUMO能階、一種三重態能量，及一單重態能量，及ii)一發射層主體，其具有一發射層主體HOMO能階及一發射層主體LUMO能階；及d)一與該發射層鄰近安置之傳遞層，該傳遞層包含一具有一第一材料HOMO能階及一第一材料LUMO能階之第一材料，其中一電子-電洞對穿過一約等於磷光摻雜物之三重態能量之能量差而直接重組，即不需要增加一較高位分子激發態。

磷光摻雜物具有一HOMO及一LUMO以及激發態能階：基態、三重態及一較高位分子激發態。較高位分子激發態可為(例如)單重態。圖3展示磷光摻雜物HOMO及LUMO，而圖4展示基態(S_0)、三重態(T_1)及單重態(S_1)。三重態(E_{g1})係基態與三重態之間之能量差。單重態(E_{g2})係基態與較高位分子激發態之間之能量差。

一傳遞層包含一第一材料。該傳遞層可為一電洞傳遞層，即一在發射層陽極側之傳遞層，或一電子傳遞層，即一在發射層陰極側之傳遞層。在一實施例中，本發明之OLED在發射層兩側均利用此一傳遞層。該第一材料可為一傳遞層主體，或其可為一傳遞層摻雜物。第一材料亦可為傳遞層中之唯一材料，即第一材料可沉積為一純層。

如本文所使用，術語"鄰近"意謂足夠近以使得電荷可自一材料直接躍至另一材料。鄰近材料彼此之間不必直接物理接觸。

第一材料可選自熟習此項技術者已知之多種傳遞材料。舉例而言，可使用已知材料如TCTA作為第一材料。其他有用材料包括彼等揭示於Loy等人之"Thermally Stable Hole-Transporting Materials Based upon a Fluorene Core," Adv. Func. Mater., 12, 第4,245-249號, 2002, 及D'Andrade等人之"Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors," Org. Elec, 2005之材料。

為直接進入三重態，有機發光裝置包括一至少約等於磷光摻雜物之三重態能量之能量差。能階分離可發生於發射層主體LUMO與磷光摻雜物HOMO之間、發射層主體HOMO與磷光摻雜物LUMO之間、電子傳遞材料LUMO與磷光摻雜物HOMO之間、電洞傳遞材料HOMO與磷光摻雜物LUMO之間、或電子傳遞材料LUMO與電洞傳遞材料HOMO之間。藉由具有一至少約等於三重態能量之能量差，重組可超過一約等於三重態能量之能量差而發生。當能量差與三重態能量之差別不超過約0.1 eV時，其約等於三重態能量。來自鄰近分子之電洞與電子可進行重組。

在一較佳實施例中，磷光摻雜物HOMO與發射層主體LUMO之間之能量差至少約等於磷光摻雜物之三重態能量。在另一較佳實施例中，在一電子傳遞材料LUMO與一電洞傳遞材料HOMO之間之能量差至少約等於磷光摻雜物之三重態能量。

為避免磷光摻雜物之較高位分子激發態，至少約等於三

重態能量之能量差亦較佳比磷光摻雜物之單重態能量低至少約 0.2 eV。可用於此實施例之磷光材料包括磷光摻雜物，其中較高位分子激發態及三重態由至少約 0.2 eV 而分離。碳烯分子(例如)例示可用於本發明之某些實施例之所要單重態-三重態分離。

在另一實施例中，直接進入三重態可由諧振注入而促進。對於本發明，諧振注入包含自一能階至另一能階之諧振注入及近似諧振注入，其中能階經定位以使得電荷可藉由熱傳遞而橫穿能差。能階之位置並非實際轉移機制，其使得諧振注入成為本發明之實施例之特徵。

為使得熱傳遞能夠進行，能階可定位於彼此之上或之下。若一電洞移至一較高能階或一電子移至一較低能階，則即使能差大，熱傳遞亦會發生。舉例而言，在圖 5 中，傳遞層為一電洞傳遞層，且第一材料 HOMO 定位於磷光摻雜物 HOMO 之下。電洞"向上"轉移在能量上係有利的，因為電荷正移向一較低能態。若一電洞移至一較低能階或一電子移至一較高能階，仍可發生熱傳遞，但能差必須小。因此，例如，只要能階足夠接近以允許電荷進行熱傳遞，第一材料 HOMO 亦可高於磷光摻雜物 HOMO。一般而言，當電荷必須移至一較高能態時，能量在電荷載流子中之分佈應使得相當量的電荷載流子具有足夠能量以克服障壁。一不超過(例如)約 0.1 eV 之障壁易於克服。

即使一電荷可在能量有利之方向越過一相對大的能差進行熱傳遞，能階之間之距離較佳有所限制以減小對接收分

子之損壞。當一具有過量能量之電荷轉移至一分子時，過量能量可對分子造成損壞。可藉由能階對準來減小損壞，因為電荷在轉移時不載運大量的過量能量。因此，在一較佳實施例中，一第一材料能階與發射層中之一能階充分對準以減小對發射層的損壞。換言之，經對準能階之間之能差不超過損壞臨限值。能差較佳不超過約0.2 eV，且較佳小於或等於0.2 eV。

在一實施例中，本發明提供一種OLED，其包含：a)一陽極；b)一陰極；c)一安置於該陽極與該陰極之間之發射層，該發射層包含i)一磷光摻雜物，其具有一磷光摻雜物HOMO能階、一磷光摻雜物LUMO能階、一種三重態能量及一單重態能量，及ii)一發射層主體，其具有一發射層主體HOMO能階及一發射層主體LUMO能階；及d)一與該發射層鄰近安置之傳遞層，該傳遞層包含一具有一第一材料HOMO能階及一第一材料LUMO能階之第一材料，其中一電荷自至少一第一材料能階熱傳遞至發射層中之至少一能階。

圖3展示一表示諧振注入可能位點 ΔE_{1-4} 之能階圖。儘管繪出 ΔE_{1-4} 使得電洞很可能自HTL HOMO下移至發射層且電子很可能自ETL LUMO上移至發射層，但本發明包含電荷在任一方向移動之OLED。即， ΔE_{1-4} 亦包含電洞很可能自HTL HOMO上移至發射層且電子很可能自ETL LUMO下移至發射層之OLED。圖3-8不必按比例繪製且僅表示能階位置以幫助理解本發明。

在一實施例中，如圖3所示，磷光摻雜物之能階套合於發

射層主體能階內。此組態減小非輻射重組。當發射性摻雜物之濃度過高時，可在OLED中發生非輻射重組，導致三重態-單重態消除。

在一實施例中，傳遞層係一電洞傳遞層，且一電洞自該電洞傳遞層諧振注入發射層。在一實施例中，諧振注入發生於 $\Delta E1$ ：能階經定位以使得一電洞可自第一材料HOMO熱傳遞至發射層主體HOMO。在另一實施例中，諧振注入發生於 $\Delta E2$ ：一電洞可自第一材料HOMO熱傳遞至磷光摻雜物HOMO。此實施例描述於圖5。

在一較佳實施例中，第一材料HOMO與發射層主體HOMO或磷光摻雜物HOMO對準。較佳地，第一材料HOMO比發射層主體HOMO或磷光摻雜物HOMO低約0至約0.2 eV。此一組態允許電洞自傳遞層越過小的能階在一能量有利之方向轉移至發射層。

在又一實施例中，傳遞層進一步包含一具有一第二材料HOMO能階之第二材料，其中該第二材料HOMO比第一材料HOMO低約0至約0.2 eV。此一組態提供兩個能階。傳遞層可進一步含有一系列此等能階，如以下進一步詳述。

在另一實施例中，傳遞層係一電子傳遞層，且一電子自電子傳遞層諧振注入發射層。在一實施例中，諧振注入發生於 $\Delta E4$ ：一電子可自第一材料LUMO熱傳遞至發射層主體LUMO。見(例如)圖8。在另一實施例中，諧振注入發生於 $\Delta E3$ ：一電子可自第一材料LUMO熱傳遞至磷光摻雜物LUMO。此實施例描述於圖6。

在一較佳實施例中，第一材料LUMO與發射層主體LUMO或磷光摻雜物LUMO對準。較佳地，第一材料LUMO比發射層主體LUMO或磷光摻雜物LUMO高約0至約0.2 eV。此一組態允許電子自傳遞層越過一小的能階在一能量有利的方向轉移至發射層。

在另一實施例中，傳遞層進一步包含一具有一第二材料LUMO能階之第二材料，其中該第二材料LUMO比第一材料LUMO高約0至約0.2 eV。此一組態提供兩個能階。傳遞層可進一步含有一系列此等能階，如以下進一步詳述。

在另一實施例中，電子及電洞均如上所述諧振注入發射層。

在一實施例中，本發明提供一種發射藍光之裝置。在一較佳實施例中，磷光化合物在發射光譜中之峰值小於約500 nm，較佳小於約450 nm。達成藍發射尤其具有挑戰性，因為其比紅或綠要求更高之能量發射。在本發明之某些實施例中，藍發射藉由直接將電子轉移為三重態而更易達成。以此方式，不必提供使電子進入發射層主體LUMO所要求之額外能量。因為電子不需要進入發射層主體LUMO，所以可使用多種主體材料來實踐本發明之此實施例。

本發明亦提供一種在一傳遞層具有一系列此等能階之OLED。在此實施例中，本發明提供一種有機發光裝置，其包含：a)一陽極；b)一陰極；c)一安置於該陽極與該陰極之間之發射層，該發射層包含i)一磷光摻雜物，其具有一磷光摻雜物HOMO能階、一磷光摻雜物LUMO能階、一種三重態

能量及一單重態能量，及 ii) 一發射層主體，其具有一發射層主體 HOMO 能階及一發射層主體 LUMO 能階；及 d) 一與該發射層鄰近安置之傳遞層，該傳遞層包含複數種材料，每一材料具有一 HOMO 能階及一 LUMO 能階，其中該複數種材料中之每一者之至少一能階一起形成導向在發射層中之至少一能階的一系列能階，其中在該系列能階中之每一階不超過約 0.2 eV。較佳地，如上文詳細描述，裝置亦包括一約等於三重態能量之能量差。

在一實施例中，傳遞層係一電洞傳遞層，且複數種材料之 HOMO 能階形成導向發射層主體 HOMO 或磷光摻雜物 HOMO 的一系列能階，其中在該系列能階中之每一階不超過約 0.2 eV。

在一實施例中，傳遞層係一電子傳遞層且該複數種材料之 LUMO 能階形成導向發射層主體 LUMO 或磷光摻雜物 LUMO 的一系列能階，其中在該系列能階中之每一階不超過約 0.2 eV。

在一實施例中，傳遞層包含一與發射層鄰近安置之子層，其中該子層包含一摻雜有該複數種材料之一種以上材料之混合物的傳遞層主體。見(例如)圖 7A 及圖 8A。在一實施例中，傳遞層主體摻雜有所有材料之混合物，較佳以相等比例混合。在一實施例中，傳遞層包含複數個鄰近子層，每一子層包含一摻雜有該複數種材料之一單一材料的傳遞層主體。每一子層之傳遞層主體可相同或不同。

在一實施例中，整個傳遞層摻雜有該複數種材料之一或

多種材料。或者，傳遞層可包含a)一未摻雜子層，其安置為鄰近b)一摻雜子層，其包含該複數種材料之一或多種材料，該摻雜子層安置為鄰近c)發射層。

在另一實施例中，傳遞層包含一或多層純層。在一較佳實施例中，傳遞層包含複數層純層，每一純層包含複數種材料中之一種材料，以形成該系列能階。見(例如)圖 7B 及圖 8B。

在又一實施例中，本發明提供用於製造本發明之 OLED 之方法。

在一實施例中，本發明提供一種方法，其包含：a)在一基板上沉積一陽極；b)在該陽極上沉積一發射層，其中該發射層包含i)一磷光摻雜物，其具有一磷光摻雜物 HOMO 能階、一磷光摻雜物 LUMO 能階、一種三重態能量及一單重態能量，及 ii)一發射層主體，其具有一發射層主體 HOMO 能階及一發射層主體 LUMO 能階；c)在該發射層上沉積一電子傳遞層，其中該電子傳遞層包含具有一電子傳遞材料 LUMO 能階之電子傳遞材料；及 d)在該電子傳遞層上沉積一陰極，其中 i)電子傳遞材料 LUMO 或發射層主體 LUMO 與 ii)磷光摻雜物 HOMO 之間之能量差至少約等於磷光摻雜物之三重態能量且至少比磷光摻雜物之單重態能量低約 0.2 eV。

電子傳遞層可進一步包含複數種材料，其中該複數種材料之 LUMO 能階形成導向發射層主體 LUMO 或磷光摻雜物 LUMO 的一系列能階，其中在該系列能階中之每一階不超過約 0.2 eV。

在另一實施例中，本發明提供一種方法，其包含：a)在一基板上沉積一陽極；b)在該陽極上沉積一電洞傳遞層，其中該電洞傳遞層包含具有一電洞傳遞HOMO能階之電洞傳遞材料；c)在該電洞傳遞層上沉積一發射層，其中該發射層包含i)一種磷光摻雜物，其具有一磷光摻雜物HOMO能階、一磷光摻雜物LUMO能階、一種三重態能量及一單重態能量，及ii)一發射層主體，其具有一發射層主體HOMO能階及一發射層主體LUMO能階；及d)在該發射層上沉積一陰極，其中i)電洞傳遞HOMO或發射層主體HOMO與ii)磷光摻雜物LUMO之間之能量差至少約等於磷光摻雜物之三重態能量且至少比磷光摻雜物之單重態能量低約0.2 eV。

電洞傳遞層可進一步包含複數種材料，其中該複數種材料之HOMO能階形成導向發射層主體HOMO或磷光摻雜物HOMO的一系列能階，其中在該系列能階中之每一階不超過約0.2 eV。

圖9及圖10展示直接注入成三重激發態可發生而不經歷一單重態之能階圖之實例。多個層中之多種材料之相對能階經選擇以使得在摻雜物上無能量上有利的方式來形成一單重激發態。

圖9展示直接注入成三重態可發生而不經歷一單重態之能階圖，其中電子可先於三重態形成而存在於一摻雜物LUMO中。若摻雜物HOMO低於HTL HOMO且 ΔE_2 為至少0.2 eV，且主體HOMO或者高於HTL HOMO或者比HTL HOMO低不超過0.1 eV，則據信電洞將注入主體HOMO且電洞不大

可能移至摻雜物 HOMO。另外，若主體 LUMO 高於 ETL LUMO 且 ΔE_4 為至少 0.2 eV，則據信對於電子而言移入主體 LUMO 係能量不利的且反而會在摻雜物 LUMO 上截獲及/或在摻雜物 LUMO 上傳遞。結果，ETL 中之電荷載流子將主要留在摻雜物之 LUMO 及主體之 HOMO。最後， ΔE_5 係主體 HOMO 與摻雜物 LUMO 之間之差異，其在圖 9 之組態中亦係 EML 中之電子與電洞之間之能量差，若 ΔE_5 比摻雜物之三重態能量低不超過 0.1 eV 且 ΔE_5 比摻雜物之單重態能量低至少 0.2 eV，則發射層中之電子與電洞之間之能差將使得摻雜物上可形成三重態，但其對於在摻雜物上形成單重態係能量不利的，因為電子與電洞之間之能差遠小於形成一單重態所需的能量。注意，此等條件一般僅當(但未必)摻雜物 HOMO 及 LUMO 未"套合"於主體 HOMO 及 LUMO 時才會發生。在圖 9 之實例中，因為摻雜物 HOMO 低於主體 HOMO，因此不存在套合。

圖 10 展示直接注入成三重態可發生而不經歷一單重態之能階圖，其中電洞可先於三重態形成而存在於一摻雜物 HOMO。若主體 HOMO 低於 HTL HOMO 且 ΔE_1 為至少 0.2 eV，且摻雜物 HOMO 或者高於 HTL HOMO 或者比 HTL HOMO 低不超過 0.1 eV，則據信電洞可注入摻雜物 HOMO 且電洞不大可能移至主體 HOMO。另外，若摻雜物 LUMO 高於 ETL LUMO 且 ΔE_3 為至少 0.2 eV，則據信對於電子而言移入摻雜物 LUMO 係能量不利的且反而會在主體 LUMO 上截獲及/或在主體 LUMO 上傳遞。結果，ETL 中之電荷載流子將

主要留在主體之LUMO及摻雜物之HOMO。最後， ΔE_6 係主體LUMO與摻雜物HOMO之間之差異，其在圖10之組態中亦係EML中之電子與電洞之間之能量差，若 ΔE_6 比摻雜物之三重態能量低不超過0.1 eV且 ΔE_6 比摻雜物之單重態能量低至少0.2 eV，則發射層中之電子與電洞之間之能差將使得摻雜物上可形成三重態，但其對於在摻雜物上形成單重態係能量不利的，因為電子與電洞之間之能差遠小於形成一單重態所需的能量。注意，此等條件一般僅當(但未必)摻雜物HOMO及LUMO未"套合"於主體HOMO及LUMO時才會發生。在圖10之實例中，因為摻雜物LUMO高於主體LUMO，因此不存在套合。

更一般而言，為避免單重態在摻雜物上形成之組態，較佳避免電荷載流子存在於摻雜物HOMO及摻雜物LUMO上之組態。此係因為摻雜物之單重態能量一般與摻雜物之HOMO與LUMO之間之差異有關，以此方式單重態可由來自摻雜物LUMO之電子及HOMO之電洞而形成。在套合之能階組態中摻雜物HOMO及LUMO套合於主體HOMO及LUMO內，其係不利的，因為在此一組態中，具有一在主體或摻雜物之LUMO上之電子及一在主體或摻雜物之HOMO上之電洞的任一電子-電洞對具有一足以在摻雜物上形成一單重態之能階差。

圖9及圖10說明達成直接注射成摻雜物之三重激發態之最佳方法而不形成顯著的三重態，因為三重態之形成可能通過EML。可使用其他能階組態。舉例而言，注入成三重

激發態可自在主體上或在摻雜物上之ETL之LUMO上的電子及EML中之電洞而發生。此一組態可運作以達成三重態形成而避免單重激發態，但可能欠佳，因為此三重態形成僅在EML/ETL界面發生。類似地，注入成三重激發態可在來自HTL之HOMO之電洞及EML中的主體或摻雜物之LUMO上之電子的HTL/EML界面而發生。

在本發明之方法中，複數種材料可在(例如)一單一摻雜層中同時共沉積。該等材料可以但不必進行均一沉積。在另一實施例中，該等材料可以上升能階進行順序沉積。該等材料可作為一系列摻雜層或一系列純層進行順序沉積。

應瞭解，本文描述之多個實施例僅作為實例，且不希望限制本發明之範疇。舉例而言，本文描述之多種材料及結構可由他材料及結構取代而不偏離本發明之精神。同樣，在一實施例之內容中描述之特徵不必限於該特定實施例。本發明之實施例可利用本文描述之任一相容特徵。應瞭解，關於本發明為何起作用之多種理論不希望係限制性的。舉例而言，關於電荷轉移之理論不希望係限制性的。

材料定義：

如本文所使用，縮寫係指如下材料：

CBP： 4,4'-N,N-二咔唑-聯二苯

m-MTDATA 4,4',4''-參(3-甲基苯基苯胺基)三苯胺

Alq3： 8-參-羥基喹啉鋁(8-tris-hydroxyquinoline aluminum)

Bphen： 4,7-二苯基-1,10-啡啉

n-BPhcn :	N型摻雜 BPhen(與鋰摻雜)
F ₄ -TCNQ :	四氟基-四氰基-對醌二甲烷
p-MTDATA :	P型摻雜 m-MTDATA(與 F ₄ -TCNQ 摻雜)
Ir(ppy) ₃ :	參(2-苯基吡啶)-銨
Ir(ppz) ₃ :	參(1-苯基吡唑八硫雜環,N,C(2'))銨(III) tris(1-phenylpyrazoloto,N,C(2'))iridium(III))
BCP :	2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉
TAZ :	3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑
CuPc :	銅酞菁
ITO :	氧化銦錫
NPD :	N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-聯苯胺
TPD :	N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲苯)-聯苯胺 (N,N'-diphenyl-N,N'-di(3-tolyl)-benzidine)
BAIq :	雙(2-甲基-8-羥基喹啉根基)4-苯基酚酸鋁 (III)(aluminum(III)bis(2-methyl-8-hydroxy quinolinato)4-phenylphenolate)
mCP :	1,3-N,N-二吡啶-苯
DCM :	4-(二氰基伸乙基)-6-(4-二甲基胺基苯乙烯 基-2-甲基)-4H-哌喃
DMQA :	N,N'-二甲基喹吡啶酮
PEDOT:PSS :	聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)與聚苯乙烯磺酸 鹽(PSS)之水分散液
TCTA	4,4',4''-參(吡啶-9-基)-三苯胺

儘管本發明已相對於特定實例及較佳實施例得以描述，

但應瞭解本發明並不限於該等實例及實施例。熟習此項技術者將易瞭解，所宣稱之本發明因此包括自本文描述之特定實例及較佳實施例之變化。

【圖式簡單說明】

圖1展示具有分離之電子傳遞、電洞傳遞及發射層以及其他層之有機發光裝置。

圖2展示不具有分離之電子傳遞層之反向有機發光裝置。

圖3展示一表示諧振注入之可能位點 ΔE_{1-4} 的能階圖。

圖4展示摻雜物之三重態(T_1)及單重態(S_1)。

圖5展示第一材料HOMO與磷光摻雜物HOMO對準之能階圖。

圖6展示第一材料LUMO與磷光摻雜物LUMO對準之能階圖。

圖7A展示描述一與混和材料摻雜形成一系列能階之電洞傳遞層的能階圖。圖7B描述一包含形成一系列能階之複數層純層的電洞傳遞層。

圖8A展示一描述一與混和材料摻雜形成一系列能階之電子傳遞層的能階圖。圖8B描述一包含形成一系列能階之複數層純層的電子傳遞層。

圖9展示直接注入成三重態發生而不經歷一單重態之能階圖，其中電子可先於三重態形成而存在於一摻雜物LUMO中。

圖10展示直接注入成三重態發生而不經歷一單重態之能階圖，其中電洞可先於三重態形成而存在於一摻雜物

HOMO 中。

【主要元件符號說明】

100	有機發光裝置
110	基板
115	陽極
120	電洞注入層
125	電洞傳遞層
130	電子阻斷層
135	發射層
140	電洞阻斷層
145	電子傳遞層
150	電子注入層
155	保護層
160	陰極
162	第一導電層
164	第二導電層
200	反向 OLED
210	基板
215	陰極
220	發射層
225	電洞傳遞層
230	陽極

十、申請專利範圍：

103年2月26日修正本

P.1-5

1. 一種有機發光裝置，其包含：
 - a) 一陽極；
 - b) 一陰極；
 - c) 一安置於該陽極與該陰極之間之發射層，該發射層包含
 - i) 一磷光摻雜物，其具有一磷光摻雜物 HOMO 能階、一磷光摻雜物 LUMO 能階、一種三重態能量及一單重態能量；及
 - ii) 一發射層主體，其具有一發射層主體 HOMO 能階及一發射層主體 LUMO 能階；及
 - d) 一與該發射層鄰近安置之傳遞層，該傳遞層包含一具有一第一材料 HOMO 能階及一第一材料 LUMO 能階之第一材料，其中注入發射層之電子及電洞具有小於在摻雜物上形成單重態所需的能量差，使得該能量差足以於摻雜物上形成三重態，並對摻雜物上單重態之形成為能量不利的。
2. 如請求項 1 之裝置，其中該發射層主體 LUMO 與該磷光摻雜物 HOMO 之間之能量差至少約等於該磷光摻雜物之該三重態能量。
3. 如請求項 1 之裝置，其中該發射層主體 HOMO 與該磷光摻雜物 LUMO 之間之能量差至少約等於該磷光摻雜物之該三重態能量。
4. 如請求項 1 之裝置，其中該傳遞層係一電子傳遞層，且其

中該第一材料LUMO與該磷光摻雜物HOMO之間之能量差至少約等於該磷光摻雜物之該三重態能量。

5. 如請求項1之裝置，其中該傳遞層係一電洞傳遞層，且其中該第一材料HOMO與該磷光摻雜物LUMO之間之能量差至少約等於該磷光摻雜物之該三重態能量。
6. 如請求項1之裝置，其包含兩層傳遞層：一包含一電子傳遞材料之電子傳遞層，及一包含一電洞傳遞材料之電洞傳遞層，其中電子傳遞材料LUMO與電洞傳遞材料HOMO之間之能量差至少約等於該磷光摻雜物之該三重態能量。
7. 如請求項6之裝置，其中該能量差比該磷光摻雜物之該單重態能量低至少約0.2 eV。
8. 如請求項1之裝置，其中該磷光摻雜物在發射光譜中具有一小於約500 nm之峰值。
9. 一種有機發光裝置，其包含：
 - a) 一陽極；
 - b) 一陰極；
 - c) 一安置於該陽極與該陰極之間之發射層，該發射層包含
 - i) 一磷光摻雜物，其具有一磷光摻雜物HOMO能階、一磷光摻雜物LUMO能階、一種三重態能量及一單重態能量；及
 - ii) 一發射層主體，其具有一發射層主體HOMO能階及一發射層主體LUMO能階；及

- d) 一與該發射層鄰近安置之傳遞層，該傳遞層包含複數種材料，每一材料具有一HOMO能階及一LUMO能階，其中該複數種材料中之每一者之至少一能階一起形成一導向在該發射層中之至少一能階的一系列能階，其中在該系列能階中之每一階不超過約0.2 eV。
10. 如請求項9之裝置，其中該傳遞層係一電洞傳遞層，且該複數種材料之該等HOMO能階形成導致該發射層主體HOMO或該磷光摻雜物HOMO的一系列能階，其中在該系列能階中之每一階不超過約0.2 eV。
11. 如請求項10之裝置，其中該系列能階導向該發射層主體HOMO，且該發射層主體HOMO與該磷光摻雜物LUMO之間之能量差至少約等於該磷光摻雜物之該三重態能量。
12. 如請求項10之裝置，其中該系列能階導向該磷光摻雜物HOMO，且該磷光摻雜物HOMO與該發射層主體LUMO之間之能量差至少約等於該磷光摻雜物之該三重態能量。
13. 如請求項9之裝置，其中該傳遞層係一電子傳遞層，且該複數種材料之該等LUMO能階形成導向該發射層主體LUMO或該磷光摻雜物LUMO的一系列能階，其中在該系列能階中之每一階不超過約0.2 eV。
14. 如請求項13之裝置，其中該系列能階導向該發射層主體LUMO，且該發射層主體LUMO與該磷光摻雜物HOMO之間之能量差至少約等於該磷光摻雜物之該三重態能量。
15. 如請求項13之裝置，其中該系列能階導向該磷光摻雜物LUMO，且該磷光摻雜物LUMO與該發射層主體HOMO之

間之能量差至少約等於該磷光摻雜物之該三重態能量。

16. 如請求項9之裝置，其中該傳遞層包含一與該發射層鄰近安置之子層，其中該子層包含一摻雜有該複數種材料之一種以上材料之一混合物的傳遞層主體。
17. 如請求項16之裝置，其中該傳遞層主體摻雜有所有該複數種材料之一混合物。
18. 如請求項17之裝置，其中該傳遞層主體摻雜有以約相等比例混合所有該複數種材料之一混合物。
19. 如請求項9之裝置，其中該傳遞層包含複數個鄰近子層，每一子層包含一摻雜有該複數種材料之一單一材料的傳遞層主體。
20. 如請求項9之裝置，其中整個傳遞層摻雜有該複數種材料之一或多種材料。
21. 如請求項9之裝置，其中該傳遞層包含：
 - 一未摻雜子層，其安置為鄰近
 - 一包含該複數種材料之一或多種材料之經摻雜子層，該經摻雜子層安置為鄰近
 - 該發射層。
22. 如請求項9之裝置，其中該複數種材料之一或多種材料作為一純層而沉積以形成該系列能階。
23. 一種製造有機發光裝置之方法，其包含：
 - a) 在一基板上沉積一陽極；
 - b) 在該陽極上沉積一發射層，其中該發射層包含
 - i) 一磷光摻雜物，其具有一磷光摻雜物 HOMO 能

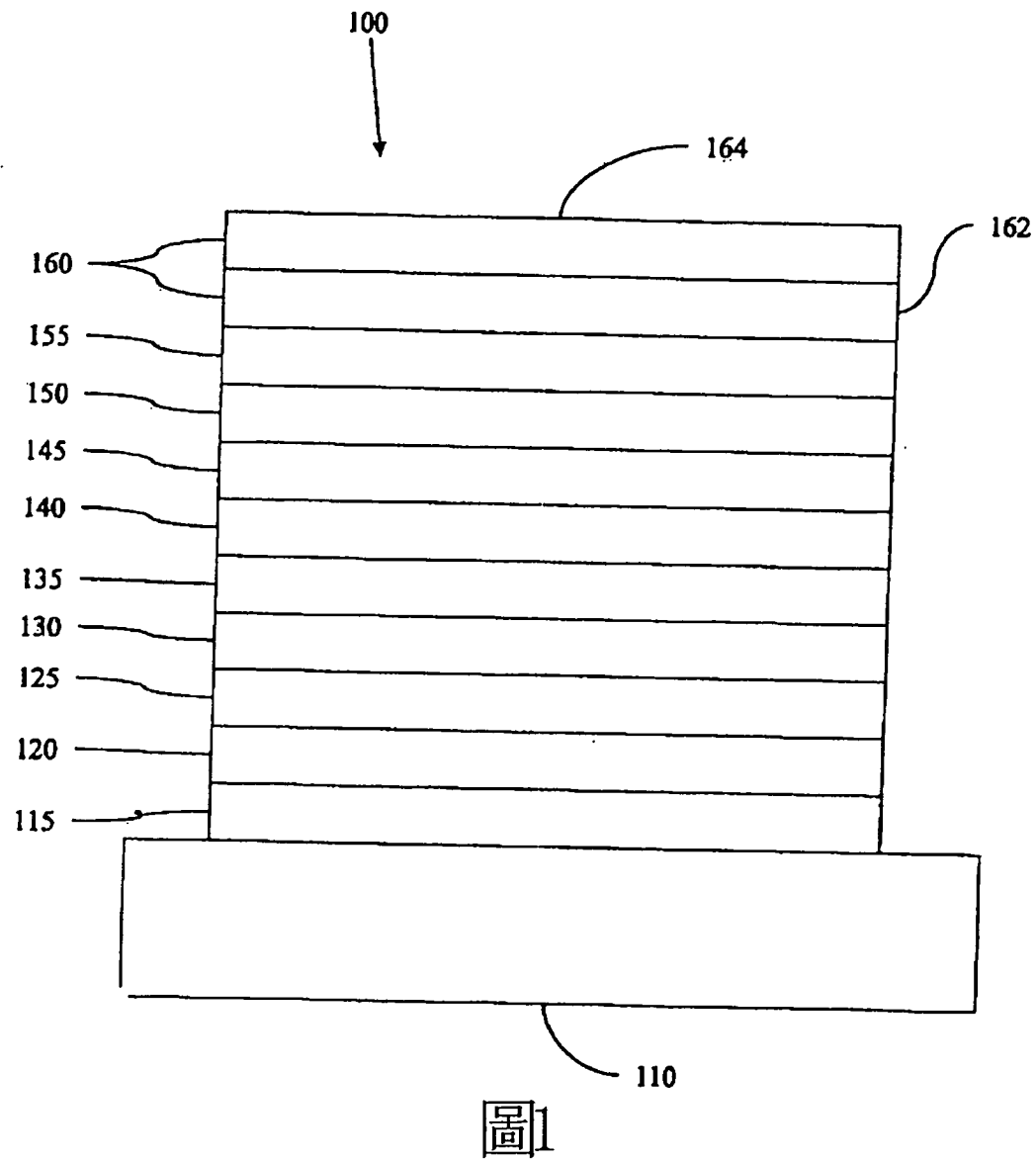
階、一磷光摻雜物LUMO能階、一種三重態能量及一單重態能量；及

ii)一發射層主體，其具有一發射層主體HOMO能階及一發射層主體LUMO能階；

c) 在該發射層上沉積一電子傳遞層，其中該電子傳遞層包含一具有一電子傳遞材料LUMO能階之電子傳遞材料；及

d) 在該電子傳遞層上沉積一陰極，其中注入發射層之電子及電洞具有小於在摻雜物上形成單重態所需的能量差，使得該能量差足以於摻雜物上形成三重態，並對摻雜物上單重態之形成為能量不利的。

十一、圖式：



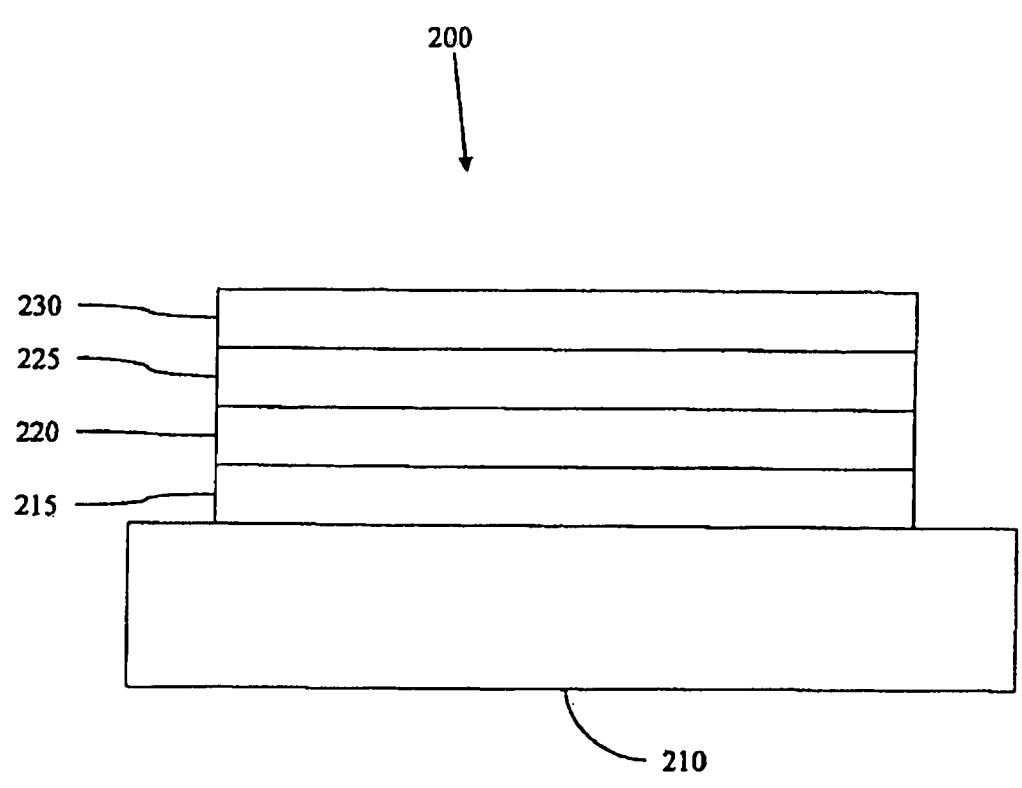


圖2

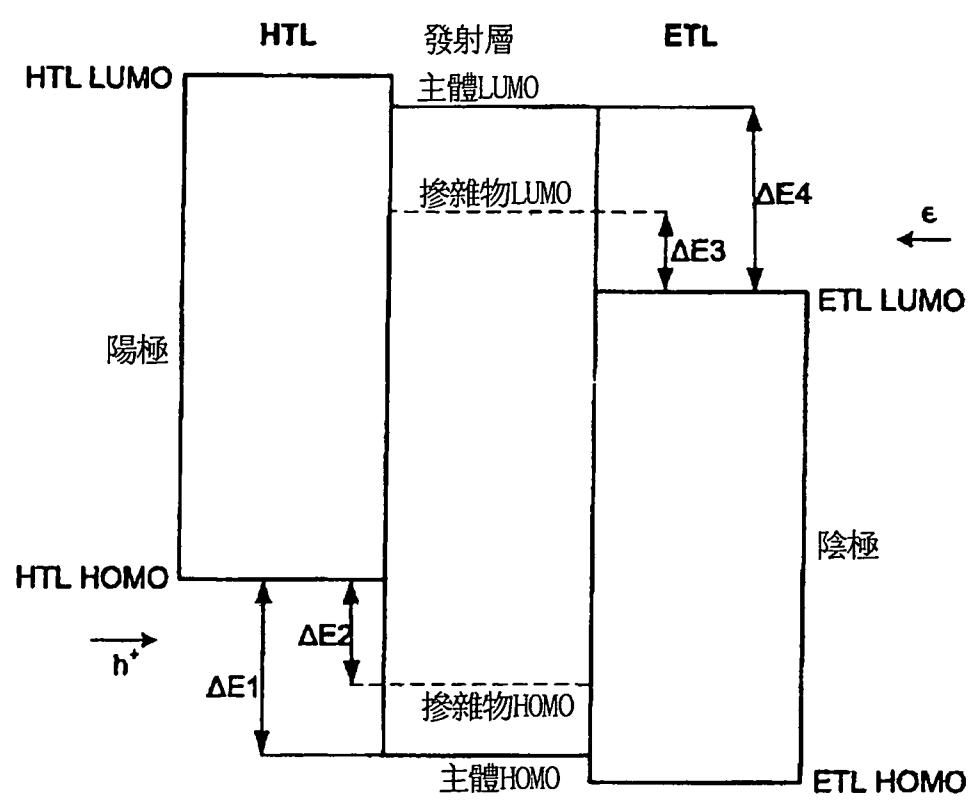


圖3

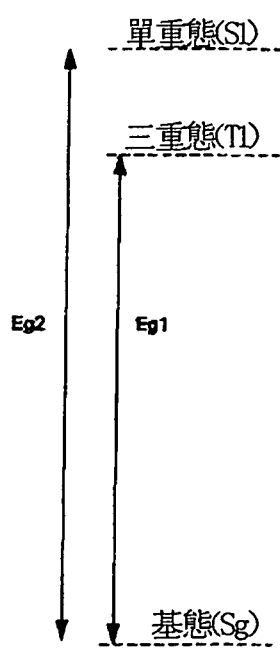


圖4

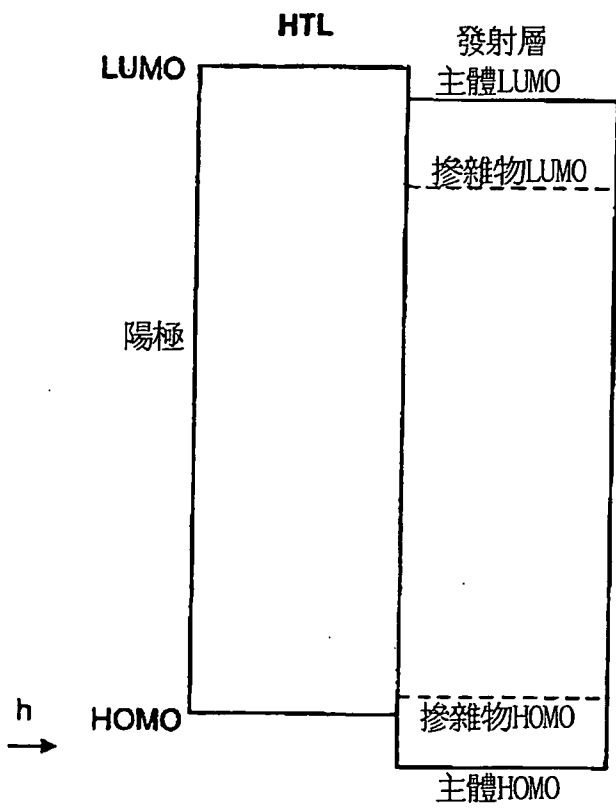


圖5

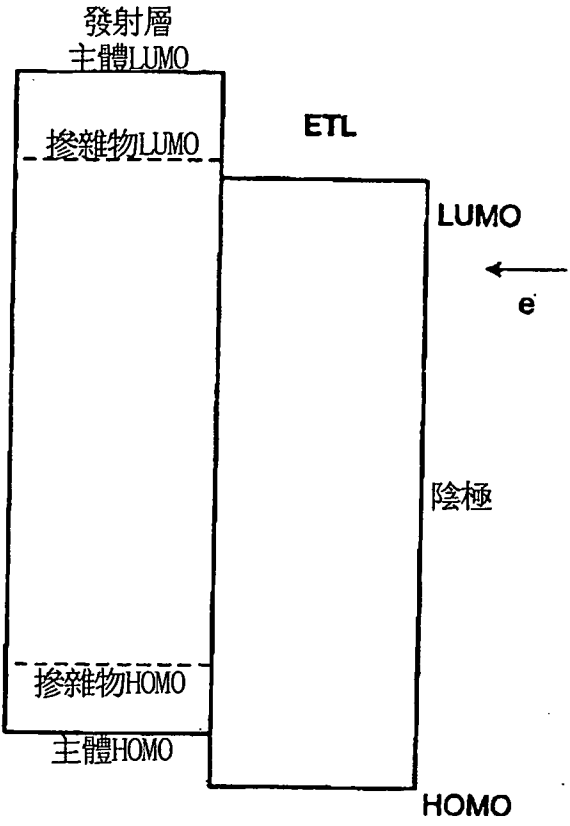


圖6

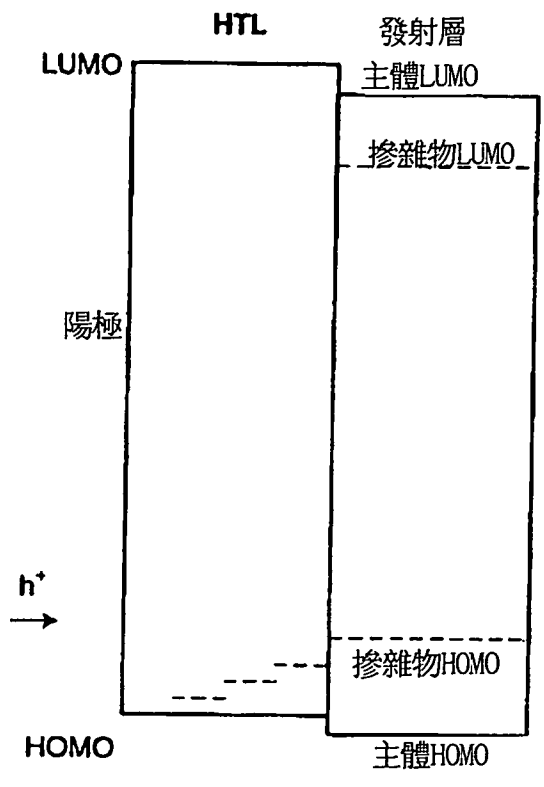


圖7A

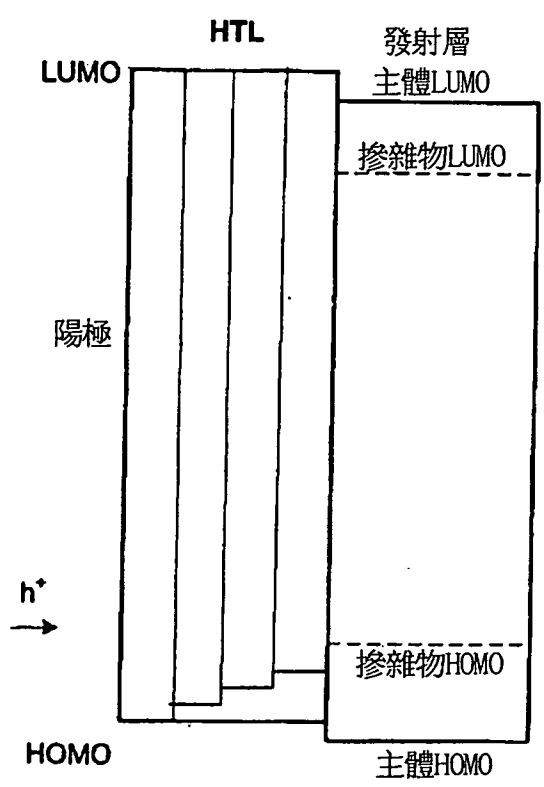


圖7B

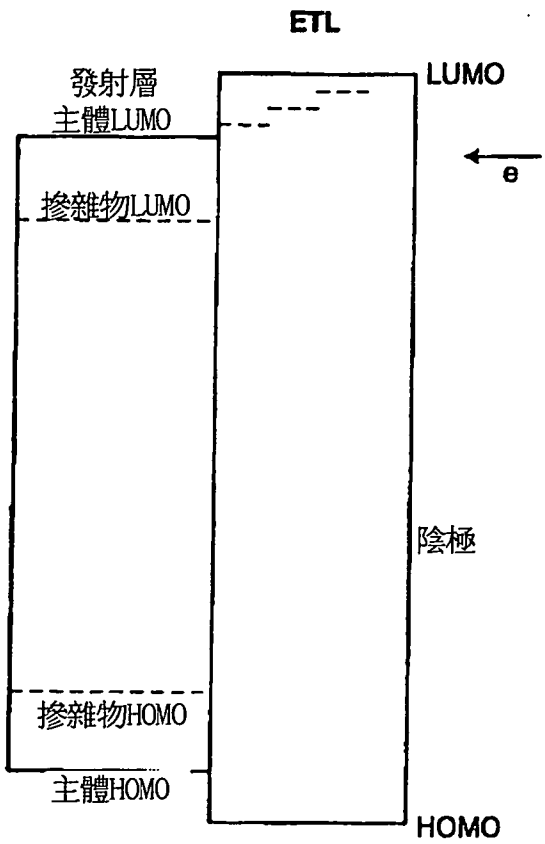


圖8A

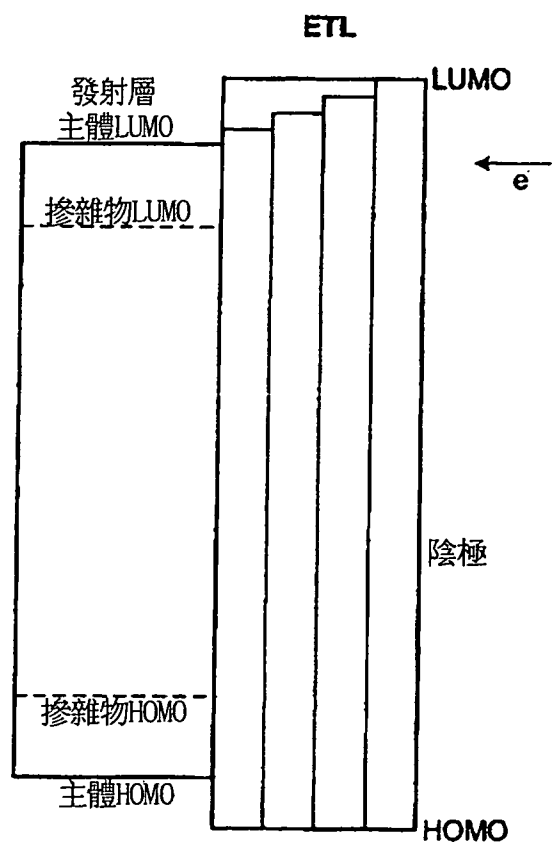


圖8B

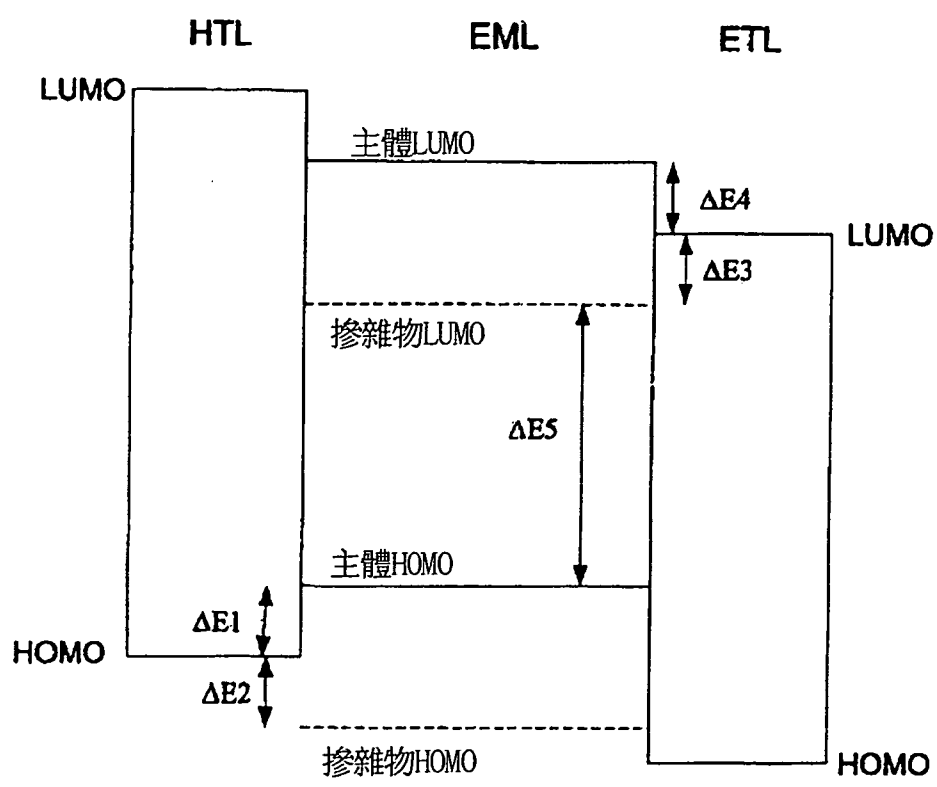


圖9

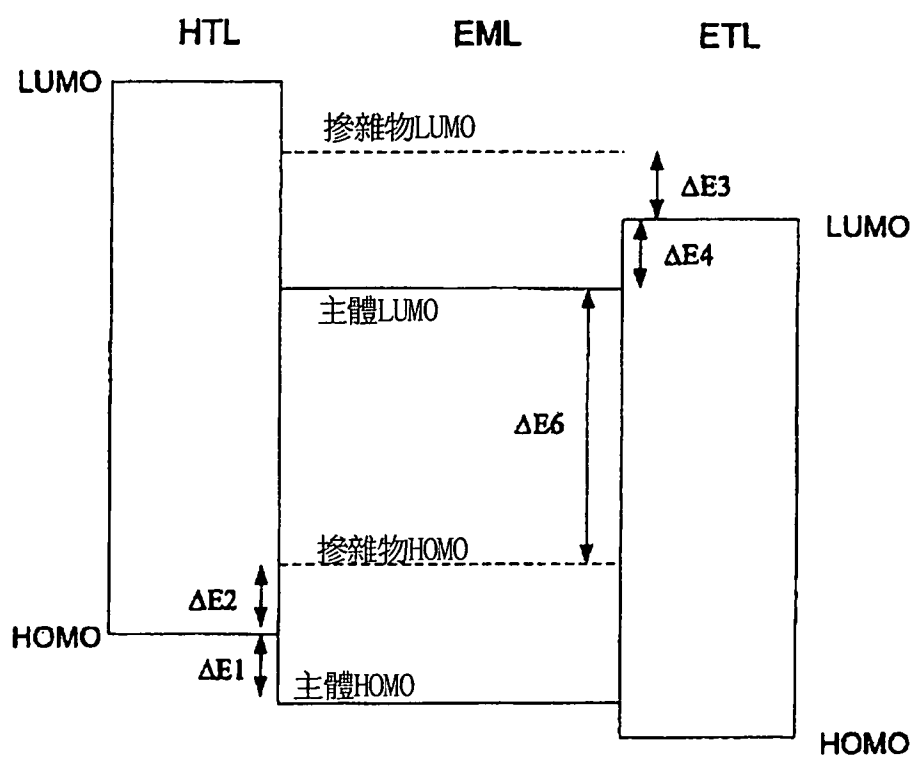


圖10