

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 33/00 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

H05B 33/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01145100.9

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1311567C

[22] 申请日 2001.12.30 [21] 申请号 01145100.9

[30] 优先权

[32] 2001. 1. 2 [33] US [31] 09/753091

[73] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 R·H·杨 J·史 C·W·汤

[56] 参考文献

WO0053724A 1999.10.21

US5935720A 1999.8.10

CN1270979A 2000.10.25

US5281489A 1994.1.25

US6020078A 2000.2.1

审查员 刘 微

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 姜建成

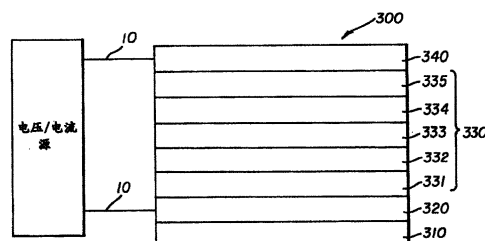
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有改进发光效率的有机发光二极管器件

[57] 摘要

有机发光器件，包括衬底；置于衬底之上的阳极和一个阴极；置于阳极和阴极之间的发光层，其中发光层包括基质和至少一种掺杂剂；所选的发光层基质包括固体有机材料，该固体有机材料包含至少两种组分的混合物，其中该混合物的第一组分是能够传输电子和空穴并且基本上是非极性的有机化合物，该混合物的第二组分是比第一组分极性更大的有机化合物；所选的发光层掺杂剂用于从发光器件发出光。



1. 有机发光器件，该器件包含：

(a) 衬底；

(b) 置于衬底之上的阳极和阴极；

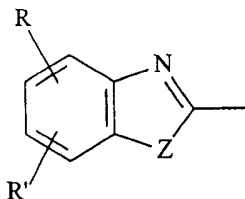
(c) 置于阳极和阴极之间的发光层，其中发光层包括基质和至少一种掺杂剂；

(d) 选择发光层基质以包括固体有机材料，该固体有机材料包含至少两种组分的混合物，其中：

(i) 该混合物的第一组分是具有至少 5 个六元环的苯环型化合物，其能够既传输电子又传输空穴并且基本上是非极性的；该苯环型化合物包含选自苯、萘、菲、并四苯、苝、并五苯、茈、蒽、二萘品苯、和周环烯；以及

(ii) 该混合物的第二组分是比第一组分极性更大的有机化合物，所述第二组分是：

具有以下分子结构的杂环苯环型化合物：



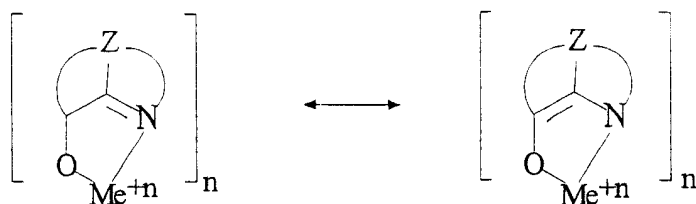
其中：

Z 是 O、NR^{''} 或 S；

R 和 R['] 独立地表示氢、1 到 24 个碳原子的烷基、5 到 20 个碳原子的芳基或被杂环取代的芳基、卤素或形成完整的稠芳环所需的原子；R^{''} 是氢、1 到 24 个碳原子的烷基或 5 到 20 个碳原子的芳基，

或者

具有以下分子结构的 oxinoid 化合物



其中：

Me 代表金属；

n 是 1 到 3 的整数；以及

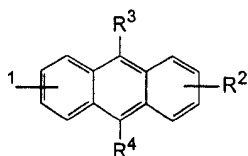
Z 在各情况下独立表示形成完整的具有至少两个稠合芳环的核所需要的原子；和

(e) 选择发光层的掺杂剂以产生从发光器件发出的光。

2. 权利要求 1 的有机发光器件，其中第二组分的带隙比第一组分的带隙小。

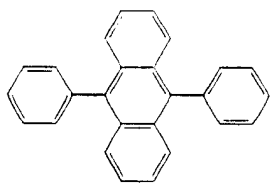
3. 权利要求 1 的有机发光器件，其中发光层的掺杂剂具有的带隙比第一和第二基质组分的带隙小。

4. 权利要求 1 的有机发光器件，其中苯环型化合物具有以下结构式：

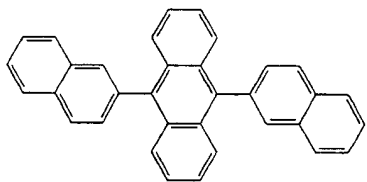


其中，取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为氢，1 到 24 个碳原子的烷基，5 到 30 个碳原子的芳基或取代芳基。

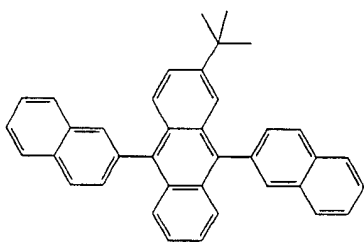
5. 权利要求 1 的有机发光器件，其中第一组分包括：



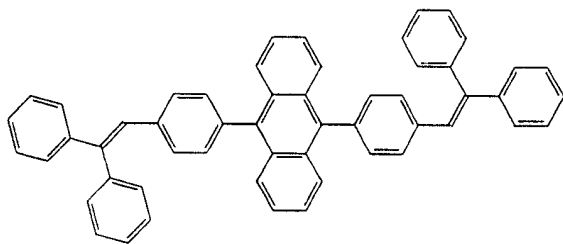
9,10-二苯基蒽 (DPA)



9,10-双(2-萘基)蒽 (ADN)



2-(1,1-二甲基乙基)-9,10-双(2-萘基)蒽 (TBADN)



9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽。

具有改进发光效率的有机发光二极管器件

技术领域

本发明涉及有机发光二极管器件，更具体来说涉及用以改进发光效率的有机层组合物的设计。

背景技术

有机发光二极管 (OLED)，也被称作有机电致发光 (EL) 器件，是一类这样的电子器件，其响应于施加到器件的电流而发出光。OLED 器件的结构一般包括阳极、有机 EL 介质和阴极。这里所用的术语“有机 EL 介质”是指设置在 OLED 器件阳极和阴极之间的有机材料或有机材料层。有机 EL 介质可包括薄膜形式或整体固体形式的低分子量化合物，高分子量聚合物，低分子量化合物的低聚物或生物材料。该介质可以是无定形的或结晶的。在现有技术中已描述了各种结构的有机电致发光介质。Dresner 在 RCA Review, 30, 322 (1969) 中描述了一种包含单层蒽膜的介质。Tang 等在 Applied Physics Letters, 51, 913 (1987), Journal of Applied Physics, 65, 3610 (1989) 和共同申请 (commonly-assigned) 的美国专利 US 4769292 中报导了一种具有多层结构的有机薄膜的 EL 介质，并说明了使用这种介质的 OLED 器件非常有效。在某些 OLED 器件结构中，多层 EL 介质包括紧邻阳极的空穴传输层，紧邻阴极的电子传输层和设置在这两层之间的发光层。此外，在某些优选器件结构中，发光层是由一种掺杂的有机膜构成的，该有机膜包含作为基质 (host) 的有机材料和作为掺杂剂的小浓度的荧光化合物。通过选择合适的掺杂剂-基质组合物，在这些掺杂的 OLED 器件中已获得了改进的 EL 效率和色度。掺杂剂作为主要的发射中心，通常选择其以产生想要的 EL 色彩。由 Tang 等人在共同申请的美国专利 US 4769292 和 Chen 等人在共同申请的美国专利 US 5908581 中报导的这种掺杂的发光层的例子是：用于发绿光 OLED 的掺杂了香豆素染料的三(8-羟基喹啉)铝 (AlQ) 主体；和用于发橙红色光 OLED 的掺杂了 4-二氟基亚甲基-4H-吡喃 (DCM) 的 AlQ。除了增强色彩和发光效率以外，使用掺杂的发光层还有其它显著优

势。Shi 等人在共同申请的 US 5593788 中公开了使用掺杂的发光层可显著改进 OLED 器件的稳定性。在 Shi 的公开内容中, 通过在 AlQ 基质中使用喹吖啶酮化合物作为掺杂剂, 使 OLED 器件获得了长的工作寿命。喹吖啶酮掺杂剂以高的发光效率产生绿光发射。Bryan 等人在共同申请的 US 5141671 中公开了一种这样的发光层, 其在发蓝光的基质中含有茈或茈衍生物作为掺杂剂。这些专利显示可以获得具有改进蓝色色调和改进操作稳定性的发蓝光 OLED。在这两个公开物中已发现: 在发光层中加入选定的荧光掺杂剂可大大改进总 OLED 器件性能参数。

已掺杂发光层最通常的配方包括在基质基体中唯一一种掺杂剂。但是发现在少数情况下, 在发光层中加入多于一种的掺杂剂可有利地改进色调。Hamada 等人在 Applied Phys. Lett. 75, 1682(1999) 中报导了这样一种情况。在 AlQ 基质中使用含红荧烯, 一种发黄光的掺杂剂, 和 DCJ 4-(二氟亚甲基)-2-甲基-6-[2-(4-久洛尼定基(julolidyl))乙烯基]-4H-吡喃, 一种发红光的掺杂剂, Hamada 等人可以制作出具有优秀色度的发红光 OLED 器件。而且无论 OLED 的光输出的强度如何, 从 DCJ 发出的红色色调保持基本不变。相反, 在 AlQ 基质中仅具有 DCJ 掺杂剂时, 从掺杂剂 DCJ 发出的光的颜色是显著蓝移的, 产生远非所需的橙色色调, 而不是红色色调。使用双掺杂剂体系时, 在从 AlQ 基质到 DCJ 发射体的中间(mediating)能量转移过程中, 红荧烯作为共掺杂剂。在单掺杂剂或双掺杂剂体系中, 已注意到随着亮度增加, 即随着电流密度的增加, 发光效率趋于降低。使用发红光的掺杂剂, 随着电流密度增加, 色调通常迁移向橙色。

虽然使用不同组合物的掺杂发光层已使 EL 效率、色彩和稳定性得到显著改进, 但是尤其在发红光的 OLED 器件中仍存在如下问题: 随着光输出或驱动电流密度增加 EL 效率下降。

发明内容

本发明的一个目的是提供具有改进发光效率的 OLED 器件, 其中发光效率基本上与从 OLED 发出的光输出强度无关。

本发明的另一目的是特别地提供具有改进发光效率的红色 OLED

器件，其中发光效率基本上与光输出强度无关。

本发明的又一目的是特别地提供红色 OLED 器件，其色度基本上与光输出无关。

这些目的在有机发光器件中得到实现，该器件包含：

(a) 衬底；

(b) 置于衬底之上的阳极和阴极；

(c) 置于阳极和阴极之间的发光层，其中发光层包括基质(host)和至少一种掺杂剂；

(d) 选择发光层的基质以包括固体有机材料，该固体有机材料包含至少两种组分的混合物，其中：

(i) 该混合物的第一组分是既能够传输电子又能够传输空穴并且基本上是非极性的有机化合物，以及

(ii) 该混合物的第二组分是比第一组分极性更大的有机化合物；和

(e) 选择发光层掺杂剂以产生从发光器件发出的光。

本发明的一个优点是，在发光层中合适选择第一和第二基质组分以及掺杂剂，可以产生具有高发光效率的 OLED 器件。

本发明的另一优点是提供具有与从 OLED 发出的光输出强度相对无关的发光效率的 OLED 器件。

本发明的另一优点是提供具有与从 OLED 发出的光输出强度基本上无关的色度的 OLED 器件。

本发明的另一优点是提供具有最佳效率和色度的发红光 OLED。

附图说明

图 1 是具有有机 EL 介质的 OLED 的示意结构；和

图 2 和图 3 是显示两种不同有机 EL 介质构型的两种示意性 OLED 结构；

这些附图必定是图解性质的，因为各层都太薄，不同元件的厚度差也太大，因此无法绘制成标度或实现方便的按比例定标。

具体实施方式

图 1 显示了本发明所实施的具有最简单构造的 OLED 器件的结

构。在该结构中，OLED 器件 100 包括置于衬底 110 之上的阳极 120，EL 介质 130 和阴极 140。在操作时，通过以电子导体 10 将外部电流或电压源连接到阳极和阴极而使电流流经 OLED，使光从 EL 介质发出。光可依照要求和根据阴极和阳极的光学透明性从阳极或阴极或阳极和阴极二者射出。EL 介质包括有机材料的单层或多层。

图 2 评定了本发明另一种 OLED 器件的结构。在该结构中，OLED 器件 200 包括衬底 210 和置于阳极 220 和阴极 240 之间的 EL 介质 230。EL 介质 230 包括邻近阳极的空穴传输层 231，邻近阴极的电子传输层 233 和置于空穴传输层和电子传输层之间的发光层 232。在操作时，通过使用电导体 10 将外部电流或电压源连接到阳极和阴极而使电流流经 OLED。该流经 EL 介质的电流使光主要从发光层 232 发出。空穴传输层 231 将空穴，即正电荷载流子，从阳极传输到发光层。电子传输层 233 将电子，即负电荷载流子从阴极传输到发光层 232。空穴和电子的复合产生从发光层 232 的光发射，即电场致发光。

图 3 显示了本发明 OLED 器件的另一种结构。在该结构中，OLED 器件 300 包括衬底 310 和置于阳极 320 和阴极 340 之间的 EL 介质 330。EL 介质 330 包括空穴注入层 331，空穴传输层 332，发光层 333，电子传输层 334 和电子注入层 335。类似于图 2 的 OLED 器件 200，空穴和电子的复合产生从发光层 333 的光发射。提供空穴注入层 331 和电子注入层 335 的作用是减少对从各电极进行载流子注入的障碍。因此，可以降低 OLED 器件所需的驱动电压。

依据本发明，发光层（图 2 中的层 232 或图 3 中的层 333）是造成从 OLED 器件发射电致发光的主要原因。一种最常用的该发光层的组成是包括基质和一种或多种掺杂剂的有机薄层。该基质作为固体介质或基体，用于传输和重新结合从阳极和阴极注入的载流子。通常以小量均匀分布在基质中的掺杂剂提供产生光的发射中心。按照现有技术的教导，本发明使用包括基质和掺杂剂的发光层，但是与现有技术的区别是本发明的基质是具有至少两种组分的混合物，各组分具有特定的电性能。根据以下标准选择这些基质组分和匹配的掺杂剂材料：

1. 基质是具有至少两种均匀混合的基质组分的固体有机薄层；
2. 第一基质组分是能够传输电子和空穴两者的有机化合物，该有机化合物的分子结构基本上是非极性的；

3. 第二基质组分是有机化合物，其分子结构的极性比第一基质组分的大。

4. 掺杂剂是有机发光化合物，该化合物能接收电子和空穴在第一或第二基质组分中发生复合所释放的能量，并以光的形式发射出能量。

按照本发明的选择标准，已经构造出具有最佳发光效率和色度的 OLED 器件。更重要的是，在亮度或电流密度的很大范围内，以坝德拉/安培测得的发光效率基本上是恒定不变的。这是超出现有技术的显著优点，在现有技术中发光效率常常随着亮度或电流密度的增加而下降，或相反的情况进行变化。另一重要优点是色度与亮度或电流密度无关，仍基本保持不变。因此，在 OLED 器件中存在的随亮度色位移的问题得以避免。

本发明发光层的第一基质组分的优选材料包括一类用于本发明目的的被称作苯环型化合物的化合物。该苯环型化合物包含多环烃 (PAH) 和两种或多种 PAH 的组合。在由两种或多种 PAH 组合形成的苯环型化合物中，PAH 通过单个化学键连接在一起，或通过饱和或不饱和的烃基而键合。作为苯环型化合物结构单元有用的 PAH 包括：

- 1 苯
- 2 萘
- 3 蒽
- 4 菲
- 5 并四苯
- 6 芘
- 7 并五苯
- 8 苝
- 9 蒜
- 10 蒓
- 11 二萘品苯
- 12 周环烯 (pericyclene)

以上所列的任一种 PAH，以及由以上所列 PAH 的一种或多种组合形成的任何苯环型化合物可作为有用的第一基质组分，条件是该化合物在室温下还是成膜材料。在 PAH 基团中含有总数为 5 个或更多个六

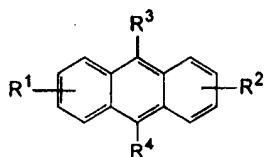
元环的苯环型化合物通常是成膜性的。

其中 PAH 通过单一化学键连接在一起的有用的苯环型化合物的代表性例子包括：

- 1) 六苯基苯
- 2) 苯-蒽-苯（例如 9, 10-二苯基蒽）
- 3) 萘-蒽-萘（例如 9, 10-双（2-萘基）蒽）
- 4) $(\text{苯})_2$ -并四苯- $(\text{苯})_2$ （例如红荧烯）
- 5) 蒽-蒽（例如联蒽）
- 6) 蒽-蒽-蒽（例如 9, 10-二蒽基蒽）
- 7) 苊-苊
- 8) 苊-蒽

在以上例子中，短线表示 PAH 部分之间的单一化学键。有用的苯环型化合物包括包含通过一个或多个烃基连接的 PAH 基团的化合物。被一个或多个烃基取代的任意上述苯环型化合物也是有用的。

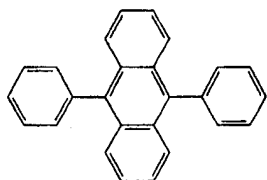
用于本发明发光层的第一基质组分的尤其优选的材料包括具有以下结构的苯环型化合物：



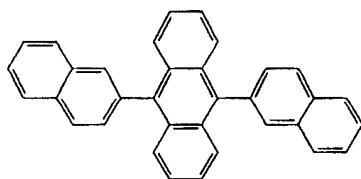
其中：

取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 各自独立为氢，或 1 到 24 个碳原子的烷基，或 5 到 30 个碳原子的芳基或取代芳基。

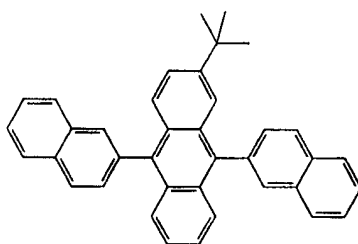
尤其优选的材料的具体例子的化学名称及其缩写包括：



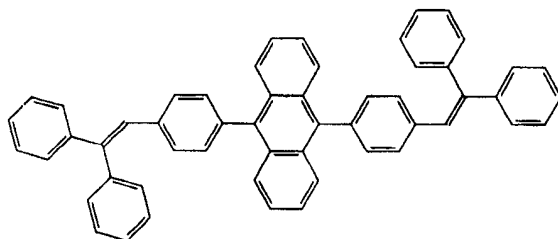
9, 10-二苯基蒽（DPA）



9, 10-双(2-萘基)蒽(ADN)



2-(1, 1-二甲基乙基)-9, 10-双(2-萘基)蒽(TBADN)



9, 10-双[4-(2, 2-二苯基乙烯基)苯基]蒽

第一基质组分的一个特殊的选择标准是有机化合物应当具有基本上为非极性的分子结构。化合物的极性是分子中电荷分布的量度。在非极性或基本上为非极性的分子结构中，每个原子几乎是电中性的。相反，在极性化合物的分子结构中，某些原子具有部分正电荷或负电荷。在某些情况下，分子极性可用偶极矩的大小表示，单位是德拜。为了参考，可在 Handbook of Chemistry and Physics, 51st edition, E70 页中找到大量有机化合物的偶极矩数值。非极性分子一般具有小于 1.0 德拜的偶极矩。

对于某些有机化合物，其分子结构可使得分子的平均偶极矩非常小，即使该分子结构可能含有各种在作为独立基团时具有相当的极性的部分或原子团。原因是分子结构内各个部分的偶极矩可互相相反，

结果使得这些偶极矩抵消。在 V.I.Minkin, O.A.Osipov 和 Y.A.Zhdanov 所著的有机化学中的偶极矩 (Dipole Moments in Organic Chemistry) 的书可以找到被称作基团偶极矩的分子内各种原子团的偶极矩的数值。在 Young 和 Fitzgerald, Journal of Physical Chemistry, 99, 4230 (1995) 中可以得到进一步的例子, 其中使用净 (net) 偶极矩和基团偶极矩描述 OLED 中有用的分子的非极性或极性特征。

这里所使用的分子内部分或原子团的偶极矩指的是基团偶极矩。整个分子的偶极矩是指分子的净偶极矩。对于这里所用的基本上为非极性的有机化合物, 分子的基团偶极矩或净偶极矩应当小于 1 德拜。

几乎所有的已发现可用作本发明第一基质组分的苯环型化合物, 具有小于 1 德拜的偶极矩, 而且这些化合物中的原子团也具有小于 1 德拜的偶极矩。许多代表性的苯环型化合物, 例如萘, 蒽和菲具有实际上为 0 的基团和净偶极矩。满足这种非极性标准的其它有机化合物也是有用的。

用于本发明发光层的第二基质组分的材料包括偶极矩比第一基质组分的偶极矩要高的有机化合物。如以上所定义的, 分子的净偶极矩和基团偶极矩的数值可有很大不同。对于用作第二基质组分的有机化合物, 只需该分子的任何单独的基团偶极矩或净偶极矩比用于第一基质组分的分子的任何单独的基团偶极矩或净偶极矩要大即可。对于发光层中用作第二基质组分的分子来说, 数值为 0.5 德拜或更大的单独基团或净偶极矩是优选的。

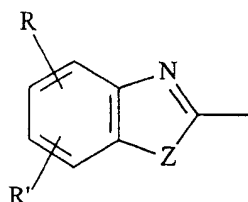
优选第二基质组分具有的带隙应当比第一基质组分的要小。带隙的定义是将电子从分子的最高占据分子轨道带到最低未占据分子轨道所需的能量。该条件保证能量适宜地从第一基质组分转移到第二基质组分, 且在第一基质组分中由电子和空穴复合得到的能量可被转移到第二基质组分中, 并随后转移到产生光的掺杂剂中。

选择具有较低带隙的材料作为第二基质组分的另一原因是: 该材料还可以作为空穴陷阱、电子陷阱或两者。在第二基质组分中直接捕获注入的载流子是有利的, 因为可促进该组分中电子-空穴的复合, 减少在第一基质组分中载流子复合的需求。在该情况下, 第一基质组

分仅需进行载流子的传输。

在发光层中用作第二基质组分的材料包括这样的苯环型化合物，其由于分子结构中的一个或多个给电子或吸电子部分而保持更大的极性。给电子部分包括：氨基，烷基氨基，芳基氨基，二烷基氨基，二芳基氨基，甲氧基和苯氧基。吸电子部分包括：氰基，硝基，氟，氯，酮基，羧基和吡啶基。

另一类用作第二基质组分的材料包括含杂环结构的苯环型化合物。这些结构包括苯并咪唑基，和具有以下分子结构通式的苯并咪唑基的硫代(thio)类似物或氨基类似物：



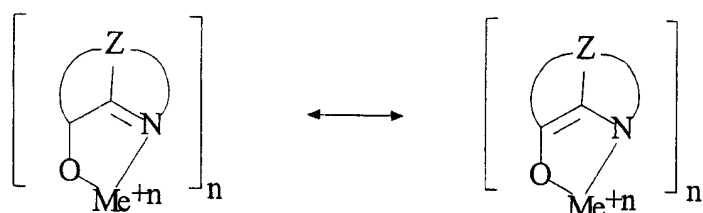
其中：

Z 是 O、NR^{''} 或 S；

R 和 R¹ 独立地表示氢、1 到 24 个碳原子的烷基、5 到 20 个碳原子的芳基或被杂环取代的芳基、卤素或形成完整的稠芳环所需的原子；R^{''} 是氢、1 到 24 个碳原子的烷基或 5 到 20 个碳原子的芳基。

从已报道的文献[由 A.L.McClellan, Freeman 编辑的, 1963 年, Tables of Experimental Dipole Moments, 第 238 页]估计, 具有该结构的苯并咪唑基的偶极矩为约 4 德拜。

另一类优选的用作第二基质组分的材料是 oxinoid 化合物。预期的 oxinoid 化合物例子是满足以下结构式的化合物：



其中:

Me 代表金属;

n 是 1 到 3 的整数; 以及

Z 在各情况下独立表示形成完整的具有至少两个稠合芳环的核所需要的原子。

从以上叙述中明显可知的是金属可以是单价, 二价或三价金属。例如该金属可以是如锂、钠、钾的碱金属; 如镁或钙的碱土金属; 如硼或铝的土金属。一般可以使用任何已知是有用的整合金属的单价、二价或三价金属。

Z 完成含至少两个稠芳环的杂环核, 其中至少有一个稠芳环是吡咯或吡嗪环。如果需要, 包括脂族环和芳环的另外的环可以与这两个必需的环稠合。为避免分子体积增加而功能上没有改进, 环原子数目优选保持在 18 或更小。

有用的整合 oxinoid 化合物的示例及其缩写名称如下:

三(8-羟基喹啉根)合铝(AlQ)

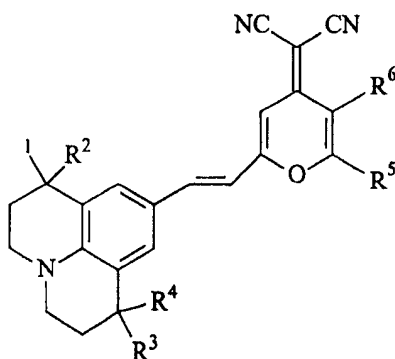
二(8-羟基喹啉根)合镁(MgQ)

三(8-羟基喹啉根)合铟(InQ)

8-羟基喹啉根合锂(LiQ)

用于发光层中掺杂剂的材料的选择标准是: 1) 掺杂剂分子在发光层中具有高的荧光和磷光效率, 2) 其所具有的带隙小于第一和第二基质材料的带隙。

对于发红光的 OLED, 本发明的一类优选的掺杂剂具有以下通式:

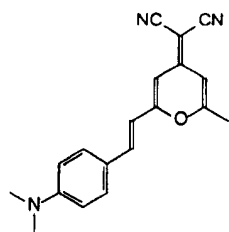


其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立为 1 到 10 个碳原子的烷基;

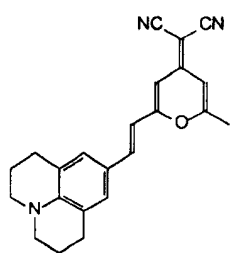
R^5 是 2 到 20 个碳原子的烷基、芳基、空间位阻芳基或杂芳基;

R^6 是 1 到 10 个碳原子的烷基，或与 R^5 相连的 5 或 6 元碳环。

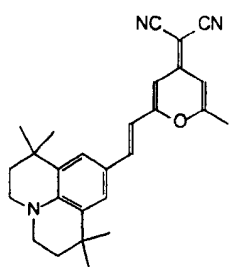
这些材料具有的荧光效率在溶液中高达 1 (unity)，并在橙 - 红色光谱区域发射。这类代表性材料及其缩写名称包括：



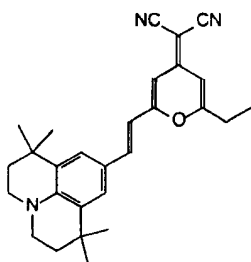
DCM

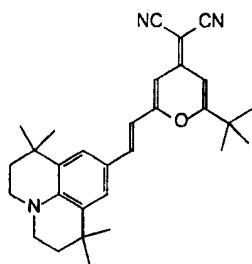
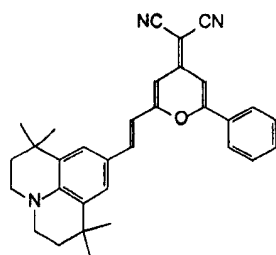


DCJ

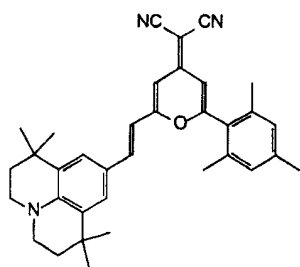


DCJT

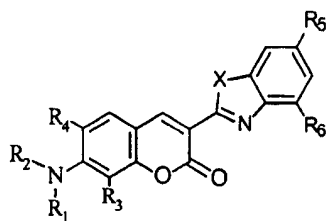




DCJTB



用作本发明掺杂剂的另一类荧光材料包括如下式的化合物



其中：

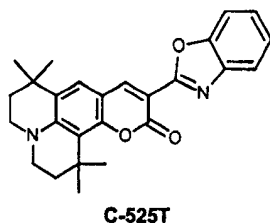
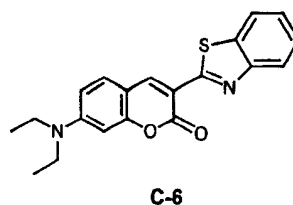
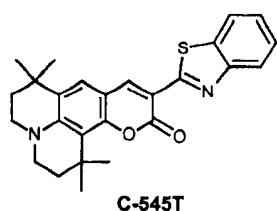
X=S 或 O;

R₁ 和 R₂ 独立地表示 1 到 20 个碳原子的烷基，芳基或碳环体系；

R₃ 和 R₄ 独立地表示 1 到 10 个碳原子的烷基，或者分别与 R₁、R₂ 相连的支链或无支链的 5 或 6 元取代环；

R₅ 和 R₆ 独立地表示支链或无支链的 1 到 20 个碳原子的烷基，

这类材料的代表性例子及其缩写名称包括：



本发明发光层是这样组成的以使第一基质组分构成最大体积部分，随后是第二基质组分。掺杂剂构成最小体积部分。第一基质组分的优选范围不超过 95 体积%，但不小于约 50 体积%。第二基质组分的优选浓度范围不超过约 40 体积%，但不小于约 5 体积%。掺杂剂的优选浓度范围在 0.1 体积%到 10 体积%之间。本发明有用的发光层厚度在 50 埃至 2000 埃之间。在该范围内的厚度足够大到使载流子能复合，因此电致发光只发生在该层中。优选范围是 100 埃至 500 埃，此时 OLED 器件的总体性能参数，包括驱动电压是理想的。

有用的形成本发明发光层的方法是在真空室中的汽相淀积。该方法对制造 OLED 器件尤其有用，其中包括有机层的层结构可被顺次淀积在衬底上，而不会在层之间产生显著干扰。可在淀积过程中精确控制各独立层的厚度及其组成。为制备发光层的所需组成，各组分的淀积速率是用淀积速率监控器独立控制的。

回到图 2，空穴传输层 231 和电子传输层 233 提供分别将空穴和电子传输到发光层 232 的功能。在 Tang 等人共同转让的美国专利 US4, 769, 292 中已经公开了在 OLED 器件中使用这些层及其材料组合物，在此引入作为参考。典型的空穴传输层包括空穴传输化合物 NPB, N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺。

回到图 3，空穴注入层 331 和电子注入层 335 分别提供改进从阳极的空穴注入和从阴极 340 的电子注入的功能。在 Van Slyke 等人共同转让的美国专利 US 4, 720, 432 中已经公开了在 OLED 器件中使

用空穴注入层，在此引入作为参考。在 Hung 等人共同转让的美国专利 US 5,776,622 中已经公开了使用电子注入层，在此也引入作为参考。

比较例 1

按以下方法制备 OLED 器件。用市售玻璃擦洗器将涂布有透明铟锡氧化物 (ITO) 导电层的玻璃衬底洗净和干燥。然后用氧化性等离子处理该 ITO 表面，将该表面调节成阳极。在大约 10^{-6} 托的真空条件下，在常规真空沉积室中按照以下顺序通过从加热的坩埚升华来沉积随后的层：(1) 700 埃厚的空穴传输层，由 NPB 组成，(2) 350 埃厚的发光层，由作为唯一基质材料的 TBADN 和 1% 的作为掺杂剂的 DCJTB 组成，(3) 400 埃厚的电子传输层，由 AlQ 组成，和 (4) 大约 2200 埃厚的阴极，由镁和银的合金组成，且 Mg:Ag 的体积比为约 10:1。

用恒电流源和光度计评价该器件的 EL 特性。在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的较低电流密度下和 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的较高电流密度下测量效率、CIE 坐标 (coordinate) 和驱动电压。这些数值示于表 I。

实施例 2

构造类似于比较例 1 的 OLED 器件，除了在发光层中用 TBADN 作第一基质组分材料，将 AlQ 作第二基质组分材料，并将 DCJTB 作荧光掺杂剂。TBADN、AlQ 和 DCJTB 基于体积的相对量之比为 89:10:1。该器件的 EL 特性也示于表 I 中。

实施例 3-5

构造类似于实施例 2 的 OLED 器件，除了实施例 3 的发光层中 TBADN、AlQ 和 DCJTB 的相对量之比为 74:25:1，实施例 4 的为 49:50:1，实施例 5 的为 25:74:1。这些器件的 EL 特性也示于表 I 中。

比较例 6

构造类似于比较例 1 的 OLED 器件，除了在发光层中将 AlQ 而不是 TBADN 作为唯一的基质材料。该器件的 EL 特性也示于表 I 中。

表I 例1 - 6的OLED器件的组成和EL特性

例	第一基质 TBADN Vol%	第二基质 AIQ Vol%	掺杂剂 DCJTB Vol%	电流密度 (mA/cm ²)	效率 (cd/A)	CIEx	CIEy	驱动电压 (V)
1	99	0	1	1	3.54	0.534	0.448	4.1
				100	3.85	0.521	0.457	9.6
2	89	10	1	1	5.93	0.603	0.392	5.6
				100	4.98	0.595	0.399	11.2
3	74	25	1	1	5.75	0.615	0.381	5.6
				100	4.62	0.606	0.388	11.3
4	49	50	1	1	4.73	0.629	0.368	5.7
				100	3.53	0.620	0.376	11.5
5	25	74	1	1	3.35	0.642	0.356	6.4
				100	2.45	0.629	0.366	12.2
6	0	99	1	1	2.49	0.648	0.350	6.9
				100	1.60	0.628	0.368	12.3

比较例 1 和 6 表明使用单一基质材料的 OLED 器件的发光效率相对较低：例 1 的低于 4cd/A ，其中唯一的基质材料是 TBADN，例 6 的低于 2.5cd/A ，其中唯一的基质材料是 AlQ。相反，具有第一和第二基质材料混合物的 OLED 器件的发光效率大大提高：所有实施例均高于 3cd/A ，实施例 2 的高达 5.93cd/A 。在实施例 2-5 中，第一基质材料 TBADN 是基本上非极性的苯环型烃。第二基质材料 AlQ，相对具有极性，偶极矩为 5.5 德拜。TBADN、AlQ 和 DCJTb 的带隙值分别为 3.2、2.8 和 2.4 电子伏特。

在发光层中具有基质组分的混合物的 OLED 器件中[实施例 2、3、4]，在低和高电流密度下的发光效率通常都是最高的。对于具有单一基质组分的 OLED 器件[比较例 1 和 6]中，发光效率相当低。而且，例 6 的 OLED 器件随着电流密度的增加，发光效率显示出大的下降。此外，依据彩色坐标 CIE_x 和 CIE_y ，OLED 器件的颜色随着发光层中第二基质组分浓度的增加而红移。

实施例 7-10

构造类似于实施例 2-5 的 OLED 器件，除了第一基质材料为 ADN。第二基质材料再次是 AlQ，荧光掺杂剂是 DCJTb。在表 II 中显示了发光层的组成和这些器件的 EL 特性。对于 ADN:AlQ 混合基质，可以作出类似于例 1-6 中对 TBADN:AlQ 所下的结论。

表II实施例7-10的OLED器件的组成和EL特性

实施例	第一基质 ADN Vol%	第二基质 AIQ Vol%	掺杂剂 DCJTB Vol%	电流密度 (mA/cm ²)	效率 (cd/A)	CIE _x	CIE _y	驱动电压 (V)
7	89	10	1	1	6.27	0.621	0.376	6.9
				100	6.15	0.614	0.382	13.0
8	74	25	1	1	5.78	0.626	0.371	7.0
				100	5.47	0.618	0.378	12.8
9	49	50	1	1	5.26	0.633	0.365	6.8
				100	4.41	0.622	0.374	12.5
10	25	74	1	1	4.59	0.635	0.362	6.8
				100	3.25	0.622	0.374	12.4

比较例 11

构造类似于比较例 1 的 OLED 器件,除了在发光层中用 ADN 而不是 TBADN 作唯一的基质材料,将 C-545T 而不是 DCJTB 作荧光掺杂剂.该器件的 EL 特性示于表 III 中。

实施例 12-14

构造类似于比较例 11 的 OLED 器件,除了在发光层中用 ADN 作第一基质组分材料,将 AlQ 作第二基质组分材料。这些器件的发光层组成和 EL 特性示于表 III 中。

表III 例11 - 14的OLED器件的组成和EL性能

例	第一基质 ADN Vol%	第二基质 AIQ Vol%	掺杂剂 C-545T Vol%	电流密度 (mA/cm ²)	效率 (cd/A)	CIEx	CIEy	驱动电压 (V)
11	99	0	1	1	2.57	0.244	0.608	5.0
				100	4.83	0.241	0.604	8.1
12	94	5	1	1	4.1	0.254	0.634	4.7
				100	6.2	0.253	0.631	7.9
13	89	10	1	1	5.4	0.255	0.638	4.5
				100	6.7	0.254	0.636	8.0
14	79	20	1	1	6.9	0.261	0.647	4.2
				100	7.3	0.259	0.645	7.5

对比实施例 12 - 14 和比较例 11, 表明使用作为第一和第二基质材料的 ADN 和 AlQ 的混合物的 OLED 器件的发光效率比使用 ADN 作为唯一的基质材料的 OLED 器件的发光效率要高得多。此外, CIE_x 和 CIE_y 坐标显示更饱和的绿色调。

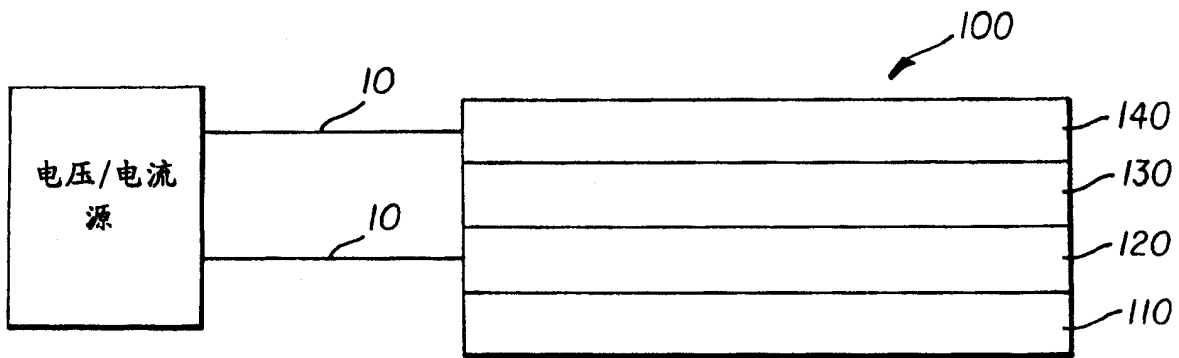


图 1

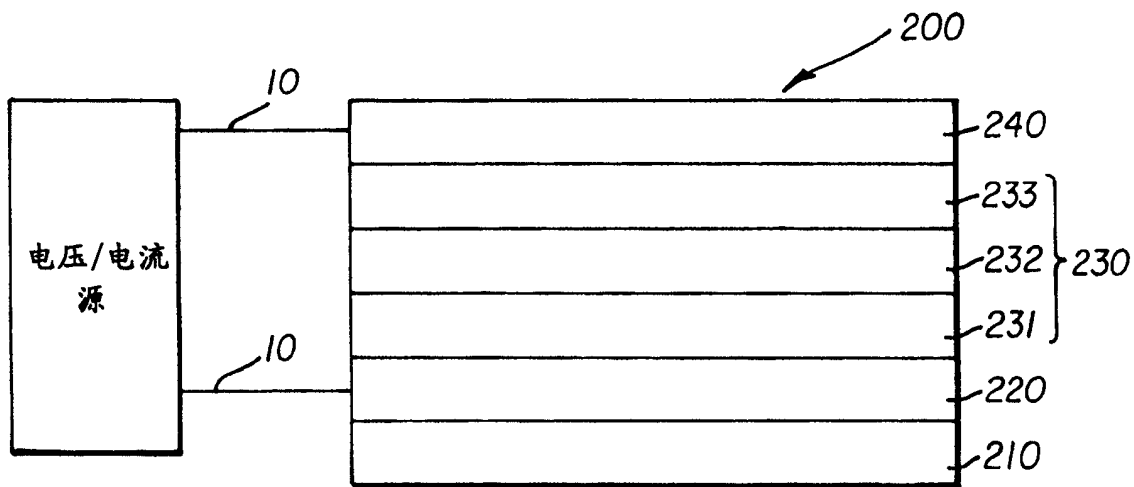


图 2

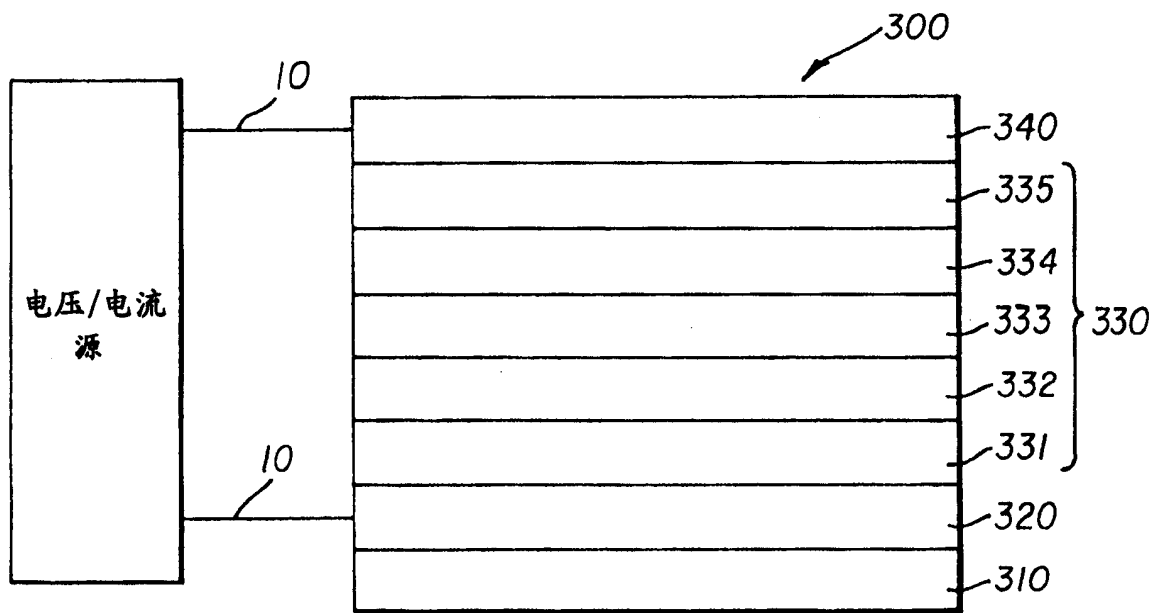


图 3