



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102292839 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 200980155038. 3

H01L 51/00(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 10. 01

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/121, 991 2008. 12. 12 US

CN 1674743 A, 2005. 09. 28, 说明书第 14 页  
倒数第 1 段—第 16 页第 2 段、说明书附图 10.

JP 特开平 9-298088 A, 1997. 11. 18, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 07. 21

审查员 李艳红

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/059198 2009. 10. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/068330 EN 2010. 06. 17

(73) 专利权人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 V·阿达莫维奇 B·丹德拉德

M·S·韦弗

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨勇

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

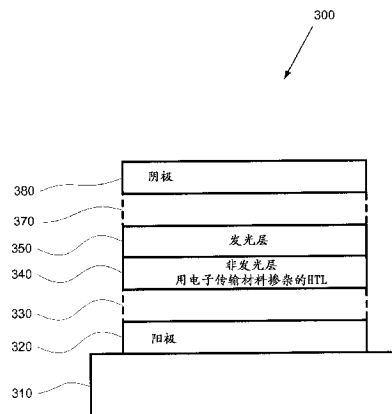
权利要求书2页 说明书24页 附图6页

(54) 发明名称

通过掺杂的空穴传输层改善的 OLED 稳定性

(57) 摘要

提供了有机发光器件。该器件包含阳极和阴极。第一有机层位于该阳极和该阴极之间。该第一有机层为包含第一有机发光材料的发光层。该器件还包含位于该阳极和该第一有机层之间的第二有机层。该第二有机层为非发光层。该第二有机层包含具有 50 至 99wt% 的浓度的有机小分子空穴传输材料, 以及具有 0. 1 至 5wt% 的浓度的有机小分子电子传输材料。可以存在其它材料。



1. 有机发光器件,其包含:

阳极

阴极;

位于该阳极和该阴极之间的第一有机层,该第一有机层为包含第一有机发光材料的发光层;

位于该阳极和该第一有机层之间并且与该第一有机层直接接触的第二有机层,该第二有机层为非发光层,该第二有机层包含:

具有 50 至 99wt% 的浓度的有机小分子空穴传输材料;

具有 0.1 至 5wt% 的浓度的有机小分子电子传输材料;

其中所述 0.1 至 5wt% 的浓度的有机小分子电子传输材料存在于直接在发光层的阳极侧上的第二有机层中的位置。

2. 权利要求 1 的器件,其中该有机小分子电子传输材料在该第二有机层中具有 0.1 至 4wt% 的浓度。

3. 权利要求 1 的器件,其中该有机小分子电子传输材料在该第二有机层中具有 0.1 至 3wt% 的浓度。

4. 权利要求 1 的器件,其中该有机小分子电子传输材料在该第二有机层中具有 2 至 3wt% 的浓度。

5. 权利要求 1 的器件,其进一步包含位于该第二有机层和该阳极之间的第三有机层,该第三有机层包含空穴注入材料;

其中该第三有机层与该阳极直接接触,并且

其中该第三有机层与该第二有机层直接接触。

6. 权利要求 1 的器件,其进一步包含位于该第一有机层和该阴极之间的第四有机层,该第四有机层是包含第二发光材料的发光层。

7. 权利要求 1 的器件,其进一步包含位于该第二有机层和该阳极之间的第五有机层,该第五有机层包含该有机小分子空穴传输材料,并且不包含该有机小分子电子传输材料。

8. 权利要求 1 的器件,其中该有机小分子电子传输材料具有比该有机小分子空穴传输材料的 HOMO-LUMO 差小至少 0.2eV 的 HOMO-LUMO 差。

9. 权利要求 1 的器件,其中该有机小分子电子传输材料具有比该有机小分子空穴传输材料的 LUMO 能级小至少 0.2eV 的 LUMO 能级。

10. 权利要求 1 的器件,其中该第一有机发光材料是磷光的。

11. 权利要求 10 的器件,其中该发光材料具有在 600 至 700nm 的可见光谱内的发射峰波长。

12. 权利要求 10 的器件,其中该发光材料具有在 500 至 600nm 的可见光谱内的发射峰波长。

13. 权利要求 10 的器件,其中该发光材料具有在 400 至 500nm 的可见光谱内的发射峰波长。

14. 权利要求 1 的器件,其中该有机小分子电子传输材料是羟基喹啉金属。

15. 权利要求 14 的器件,其中该有机小分子电子传输材料是 Alq3。

16. 权利要求 1 的器件,其中该有机小分子空穴传输材料是含胺材料。

17. 权利要求 16 的器件,其中该有机小分子空穴传输材料是 NPD。

18. 权利要求 1 的器件,其中该有机小分子电子传输材料具有比该有机小分子空穴传输材料更高的电子迁移率。

## 通过掺杂的空穴传输层改善的 OLED 稳定性

[0001] 本申请依据 35U. S. C. § 119(e) 要求 2008 年 12 月 12 日提交的美国临时申请 No. : 61/121,991 的优先权权益,其公开内容通过引用全部明确地纳入本文中。

[0002] 要求保护的发明由联合的大学-公司研究协议的一个或多个下列参与方做出,代表其做出,和/或与其相关地做出:密歇根大学董事会、普林斯顿大学、南加利福尼亚大学和通用显示公司。该协议在要求保护的发明的做出之日和其之前有效,并且要求保护的发明作为在该协议范围内进行的结果而做出。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及有机发光器件,以及用于该器件的改善的结构。

### 背景技术

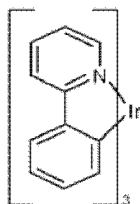
[0004] 由于很多原因,利用有机材料的光电器件变得越来越受欢迎。用于制备这样的器件的很多材料比较廉价,因此有机光电器件在相对于无机器件的成本优势方面具有潜力。此外,有机材料的固有特性,例如它们的柔性,可以使得它们良好地适用于特定应用,例如在柔性基片上制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件(OLEDs)、有机光电晶体管、有机光伏电池和有机光电探测器。对于 OLEDs,有机材料可以具有优于常规材料的性能。例如,有机发光层发光的波长通常可以容易地用合适的掺杂剂进行调整。

[0005] OLEDs 利用当跨器件施加电压时发光的有机薄膜。OLEDs 正在成为在诸如平板显示、照明和背光的应用中越来越有利的技术。多种 OLED 材料和构造记载于美国专利 No. 5,844,363、6,303,238 和 5,707,745 中,它们全部通过引用纳入本文。

[0006] 发磷光分子的一种应用是全色显示器。这样的显示器的工业标准要求适于发射称为“饱和”色彩的特定色彩的像素。特别是,这些标准要求饱和的红、绿和蓝色像素。色彩可以使用 CIE 坐标度量,它是现有技术中公知的。

[0007] 发绿光分子的一个实例是三(2-苯基吡啶)铱,它记为 Ir(ppy)<sub>3</sub>,具有式 I 的结构:

[0008]



[0009] 在本文的该图以及后面的图中,我们将从氮到金属(此处为 Ir)的配位键表示为直线。

[0010] 本文中使用的术语“有机”包括可以用于制备有机光电器件的聚合物材料和小分子有机材料。“小分子”指的是非聚合物的任何有机材料,并且“小分子”实际上可以相当大。在某些情况下小分子可以包含重复单元。例如,使用长链烷基作为取代基并不会将该分子排除在“小分子”类别之外。小分子也可以纳入聚合物中,例如作为聚合物主链的侧挂基团

或者作为主链的一部分。小分子也可以充当树枝状化合物的核心结构部分,该化合物包括一系列构建在核心结构部分上的化学壳。树枝状化合物的核心结构部分可以是荧光或磷光小分子发光体。树枝状化合物可以是“小分子”,并且据信目前在 OLEDs 领域使用的所有树枝状化合物都是小分子。

[0011] 本文中使用的“顶部”指的是离基片最远,而“底部”指的是离基片最近。在将第一层描述为“位于第二层上”的情况下,第一层距离基片更远。在第一层和第二层之间可以存在其它层,除非明确指出第一层与第二层“接触”。例如,可以将阴极描述为“位于阳极上”,即使其间存在多种有机层。

[0012] 本文中使用的“可溶液处理”指的是能够以溶液或悬浮液形式在液体介质中溶解、分散或输送和 / 或从液体介质中沉积。

[0013] 当认为配体直接有助于发光材料的光活性性质时,可以将该配体称为“光活性”的。当认为配体不有助于发光材料的光活性性质时,可以将该配体称为“辅助”的,尽管辅助配体可以改变光活性配体的性质。

[0014] 如本文中所使用,并且如本领域技术人员通常所理解,第一“最高已占分子轨道”(HOMO)或“最低未占分子轨道”(LUMO)能级“大于”或“高于”第二 HOMO 或 LUMO 能级,如果该第一能级更接近于真空能级。由于电离势(IP)作为相对于真空能级的负能量进行测量,因此更高的 HOMO 能级对应于具有更小的绝对值的 IP(负性较低的 IP)。类似地,更高的 LUMO 能级对应于具有更小的绝对值的电子亲和性(EA)(负性较低的 EA)。在常规的能级图上,真空能级位于顶部,材料的 LUMO 能级高于相同材料的 HOMO 能级。与“较低”的 HOMO 或 LUMO 能级相比,“较高”的 HOMO 或 LUMO 能级显得更接近该图的顶部。

[0015] 如本文中所使用,并且如本领域技术人员通常所理解,第一功函数“大于”或“高于”第二功函数,如果该第一功函数具有更高的绝对值。因为功函数通常作为相对于真空能级的负数进行测量,这意味着“更高”的功函数更负。在常规的能级图上,真空能级位于顶部,“较高”的功函数表示为沿向下的方向更远离真空能级。因而,HOMO 和 LUMO 能级的定义采用与功函数不同的惯例。

[0016] 关于 OLEDs 以及上述定义的更多细节,可以见美国专利 No. 7, 279, 704, 其全部通过引用纳入本文。

## 发明内容

[0017] 提供了有机发光器件。该器件包含阳极和阴极。第一有机层位于该阳极和该阴极之间。该第一有机层为包含第一有机发光材料的发光层。该器件还包含位于该阳极和该第一有机层之间的第二有机层。该第二有机层为非发光层。该第二有机层包含具有 50 至 99wt% 的浓度的有机小分子空穴传输材料,以及具有 0.1 至 5wt% 的浓度的有机小分子电子传输材料。可以存在其它材料。

[0018] 优选地,该有机小分子电子传输材料在该第二有机层中具有 0.1 至 4wt% 的浓度,更优选 2 至 4wt% 的浓度。更优选地,该有机小分子电子传输材料在该第二有机层中具有 0.1 至 3wt% 的浓度,更优选 2 至 3wt% 的浓度。优选地,该第二有机层与该第一有机层直接接触。

[0019] 在一种实施方案中,该器件还包含位于该第二有机层和该阳极之间的第三有机

层,其中该第三有机层包含空穴注入材料。在一种实施方案中,该第三有机层与该阳极和该第二有机层直接接触。

[0020] 在一种实施方案中,该器件还包含位于该第一有机层和该阴极之间的第四有机层,其中该第四有机层是包含第二发光材料的发光层。

[0021] 在一种实施方案中,该器件还包含位于该第二有机层和该阳极之间的第五有机层,其中该第五有机层包含该有机小分子空穴传输材料,并且不包含该有机小分子电子传输材料。

[0022] 在一种实施方案中,该有机小分子电子传输材料具有比该有机小分子空穴传输材料的 HOMO-LUMO 差小至少 0.2eV 的 HOMO-LUMO 差。

[0023] 在一种实施方案中,该有机小分子电子传输材料具有比该有机小分子空穴传输材料的 LUMO 能级小至少 0.2eV 的 LUMO 能级。

[0024] 优选地,该第一有机发光材料是磷光的。

[0025] 在一种实施方案中,该发光材料具有在 600 至 700nm 的可见光谱内的发射峰波长。在另一种实施方案中,该发光材料具有在 500 至 600nm 的可见光谱内的发射峰波长。在另一种实施方案中,该发光材料具有在 400 至 500nm 的可见光谱范围内的发射峰波长。

[0026] 用于有机小分子电子传输材料的一类优选材料是羟基喹啉金属。Alq<sub>3</sub>是优选的羟基喹啉金属。LG201 也是一种优选的有机小分子电子传输材料。

[0027] 用于有机小分子空穴传输材料的一类优选材料是含胺材料。NPD 是一种优选的含胺材料。

[0028] 优选地,该有机小分子电子传输材料具有比该有机小分子空穴传输材料更高的电子迁移率。

## 附图说明

[0029] 图 1 示出了有机发光器件。

[0030] 图 2 示出了不具有独立的电子传输层的倒置的有机发光器件。

[0031] 图 3 示出了具有用电子传输材料掺杂的非发光层的有机发光器件。

[0032] 图 4 示出了具有用电子传输材料掺杂的非发光层以及其它特定的层的有机发光器件。

[0033] 图 5 示出了具有用电子传输材料掺杂的非发光层的特定的有机发光器件结构。

[0034] 图 6 示出了具有用电子传输材料掺杂的非发光层的特定的有机发光器件结构。

[0035] 图 7 示出了具有用电子传输材料掺杂的非发光层的特定的有机发光器件结构。

## 具体实施方式

[0036] 通常, OLED 包括位于阳极和阴极之间并且与阳极和阴极电连接的至少一个有机层。当施加电流时,阳极向有机层中注入空穴,阴极向有机层中注入电子。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴局限于同一分子中时,形成“激子”,它是具有激发能态的局域化的电子-空穴对。当激子通过发光机理弛豫时,发射出光。在一些情况下,激子可以局域化在激发体或激发复合体上。也可以发生非辐射机理,例如热弛豫,但是通常将其视为不合需要的。

[0037] 最初的 OLEDs 使用从其单线态发光 (“荧光”) 的发光分子, 例如美国专利 No. 4, 769, 292 中所公开, 其全部内容通过引用纳入本文中。荧光发射通常发生在小于 10 纳秒的时间范围内。

[0038] 最近, 已展示了具有从三线态发光 (“磷光”) 的发光材料的 OLEDs。见 Baldo 等人的 “Highly Efficient Phosphorescent Emission From Organic Electroluminescent Devices” (有机电致发光器件的高效磷光发射), Nature, 第 395 卷, 151-154, 1998; (“Baldo-I”) 和 Baldo 等人的 “Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence” (基于电磷光的极高效绿色有机发光器件), Appl. Phys. Lett., 第 75 卷, 第 3 期, 4-6 (1999) (“Baldo-II”), 它们全部通过引用纳入本文。磷光更详细地记载于美国专利 No. 7, 279, 704 的第 5-6 栏, 其通过引用纳入本文。

[0039] 图 1 显示了有机发光器件 100。这些图不一定按比例绘制。器件 100 可以包括基片 110、阳极 115、空穴注入层 120、空穴传输层 125、电子阻挡层 130、发光层 135、空穴阻挡层 140、电子传输层 145、电子注入层 150、保护层 155 和阴极 160。阴极 160 是具有第一导电层 162 和第二导电层 164 的复合阴极。器件 100 可以通过将上述层按顺序沉积而制备。这些不同的层的性质和功能以及材料实例更具体地记载于 US 7, 279, 704 的第 6-10 栏中, 其通过引用纳入本文。

[0040] 可以获得这些层中的每种的更多实例。例如, 柔性且透明的基片-阳极组合公开于美国专利 No. 5, 844, 363 中, 其全部内容通过引用纳入本文。p 型掺杂的空穴传输层的一个实例是以 50 : 1 的摩尔比用  $F_4$ -TCNQ 掺杂的 m-MTDATA, 公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文。发光材料和主体材料的实例公开于 Thompson 等人的美国专利 No. 6, 303, 238 中, 其全部内容通过引用纳入本文。n 型掺杂的电子传输层的一个实例是以 1 : 1 的摩尔比用 Li 掺杂的 BPhen, 公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文。美国专利 No. 5, 703, 436 和 5, 707, 745 (其全部内容通过引用纳入本文) 公开了包括复合阴极的阴极的实例, 其具有金属如 Mg : Ag 的薄层, 具有覆盖的透明导电溅射沉积 ITO 层。阻挡层的理论和用途更详细地记载于美国专利 No. 6, 097, 147 和美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文中。注入层的实例提供于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中, 其全部内容通过引用纳入本文。关于保护层的说明可以见于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中, 其全部内容通过引用纳入本文。

[0041] 图 2 显示了倒置 OLED 200。该器件包括基片 210、阴极 215、发光层 220、空穴传输层 225 和阳极 230。器件 200 可以通过按顺序沉积所述层而制备。因为大多数常规 OLED 构造具有位于阳极上的阴极, 而器件 200 具有位于阳极 230 下的阴极 215, 因此可以将器件 200 称为“倒置”OLED。与针对器件 100 所说明的类似的材料可以用于器件 200 的相应的层中。图 2 提供了可以如何将某些层从器件 100 的结构中省略的实例。

[0042] 图 1 和 2 所示的简单分层结构以非限制性实例的方式提供, 并且应当理解, 本发明的实施方案可以与很多种其它结构结合使用。所述的具体材料和结构是示例性的, 并且可以使用其它材料和结构。基于设计、性能和成本因素, 可以通过以不同方式将上述多种层相结合或者将层完全省略而获得功能性 OLEDs。也可以包括未明确说明的其它层。可以使用明确说明的材料以外的材料。尽管本文中提供的很多实例将很多层描述成包含单一的材料,

但是应当理解,可以使用材料的组合,例如主体与掺杂剂的混合物或者更一般的混合物。另外,层可以具有多个亚层。本文中给予各种层的名称并不打算具有严格的限制性。例如在器件 200 中,空穴传输层 225 传输空穴并向发光层 220 中注入空穴,并且可以描述为空穴传输层或空穴注入层。在一种实施方案中,OLED 可以被描述为具有位于阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包含单一的层,或者可以进一步包含如针对图 1 和 2 中所述的不同有机材料的多个层。

[0043] 也可以使用未明确说明的结构和材料,例如包括聚合物材料的 OLEDs (PLEDs),例如 Friend 等人的美国专利 No. 5, 247, 190 中所公开的,其全部内容通过引用纳入本文中。作为进一步的实例,可以使用具有单个有机层的 OLEDs。OLEDs 可以叠置,例如如 Forrest 等人的美国专利 No. 5, 707, 745 中所述,其全部内容通过引用纳入本文中。OLED 结构可以偏离图 1 和 2 中所示的简单的层状结构。例如,基片可以包括成角的反射表面以改善外耦合 (out-coupling),例如 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 091, 195 中所记载的平台 (mesa) 结构和 / 或 Bulovic 等人的美国专利 No. 5, 834, 893 中所记载的陷阱 (pit) 结构,其全部内容通过引用纳入本文中。

[0044] 除非另外说明,各种实施方案的任何层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机层,优选方法包括热蒸发、喷墨,例如如美国专利 No. 6, 013, 982 和 6, 087, 196 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;有机气相沉积 (OVPD),例如如 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 337, 102 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及通过有机气相喷涂 (OVJP) 的沉积,例如如美国专利申请 No. 10/233, 470 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的方法。基于溶液的方法优选在氮气或惰性气氛中进行。对于其它层,优选方法包括热蒸发。优选的成图案方法包括通过掩模沉积、冷焊,例如如美国专利 No. 6, 294, 398 和 6, 468, 819 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及与某些沉积方法如喷墨和 OVJD 相关的成图案方法。也可以使用其它方法。可以对待沉积的材料进行改性以使它们与具体的沉积方法相容。例如,可以在小分子中使用取代基例如支化或非支化的并优选含有至少 3 个碳的烷基和芳基,以增强它们进行溶液处理的能力。可以使用具有 20 个或更多个碳的取代基,3 至 20 个碳是优选范围。具有非对称结构的材料可以比具有对称结构的材料具有更好的可溶液处理性,因为非对称材料可以具有较低的重结晶倾向。树枝状化合物取代基可以用于提高小分子进行溶液处理的能力。

[0045] 根据本发明的实施方案制备的器件可以纳入很多种消费产品中,包括平板显示器、计算机监视器、电视、广告牌、室内或室外照明灯和 / 或信号灯、危险警告显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、移动电话、个人数字助理 (PDAs)、笔记本电脑、数码相机、可携式摄像机、取景器、微型显示器、交通工具、大面积墙、剧场或体育场屏幕或标志。多种控制机制可以用于控制根据本发明制备的器件,包括无源矩阵和 有源矩阵。很多器件拟用于对人体而言舒适的温度范围内,例如 18°C 至 30°C,更优选室温 (20 至 25°C)。

[0046] 本文中记载的材料和结构可以应用于除 OLEDs 以外的器件中。例如,其它光电器件如有机太阳能电池和有机光电探测器可以使用这些材料和结构。更一般地说,有机器件例如有机晶体管可以使用这些材料和结构。

[0047] 术语卤、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基 (arylkyl)、杂环基团、芳基、芳香基团和杂芳基是本领域已知的,并且定义于 US7, 279, 704 的第 31-32 栏中,该专利通过引用



纳入本文中。

[0048] 提供了有机发光器件。该器件包含阳极和阴极。第一有机层位于该阳极和该阴极之间。该第一有机层为包含第一有机发光材料的发光层。该器件还包含位于该阳极和该第一有机层之间的第二有机层。该第二有机层为非发光层。该第二有机层包含具有 50 至 99wt% 的浓度的有机小分子空穴传输材料, 以及具有 0.1 至 5wt% 的浓度的有机小分子电子传输材料。可以存在其它材料。

[0049] 使用所述结构, 相对于在该第二有机层中不包含该有机小分子电子传输材料的器件, 将 OLED 寿命改善了 2 倍以上。该第二有机层比该发光层更接近该阳极, 因此向该发光层传输空穴。将电子传输材料以显著的量引入该层中在一定程度上是反直觉的, 因为预计电子传输材料将不期望地提高器件的操作电压 (实际上在很所情况下确实如此), 因为它稀释了空穴传输材料。然而, 当以合适的浓度用于小分子有机器件中时, 操作电压的这种不期望的升高将被器件寿命的期望的提高所抵消。该有机小分子电子传输材料在该第二有机层中的 0.1 至 5wt% 的浓度 (优选范围为 0.1 至 4wt%、2 至 4wt%, 更优选 0.1 至 3wt%, 更优选 2 至 3wt%) 是其中预期提高的器件寿命和提高的操作电压之间的交换对于很多种材料而言非常有利的范围。

[0050] 不限于关于为什么本发明的一些实施方案能够起作用的理论的限制, 相信很多常规的以及以其他方式高度期望的空穴传输材料对于来自电子和 / 或激子的破坏是脆弱的。尽管这些空穴传输材料通常用于器件的阳极侧, 其中空穴传输是主要传输机制并且电子和激子应当相对较罕见, 据信较低浓度的电子或激子可以随着时间破坏足够多的空穴传输分子以显著降低器件寿命。例如, 据信比空穴浓度小  $10^6$  的电子浓度可以导致这种破坏。

[0051] 一种具体的失效机制可能是由于从相邻的 EML 层向 HTL 的电子或激子 泄露而导致在空穴传输材料上形成激子。电子可以在空穴传输分子上与空穴复合并形成激子。电子传输材料在空穴传输层中作为掺杂剂的使用——其中该电子传输材料具有比该空穴传输材料低的发射能量并且其中该空穴传输材料和电子传输材料的发射光谱重叠, 允许从该空穴传输材料向该电子传输材料的能量传递。在这种情况下, 作为电子传输材料上的激子形式, 该空穴传输材料可以弛豫到基态。激子在电子传输材料上的存在不像激子在空穴传输材料上的存在对器件稳定性的破坏那么大。电子传输材料上的激子可以随后衰变, 优选非辐射衰变, 但是可以容许少量的辐射衰变, 只要不显著影响器件光谱。

[0052] 另一种具体的失效机制可能是由于从发光层和 / 或光的吸收向空穴传输层中泄露电子而形成激发态空穴传输材料带电分子 (自由基阴离子或极化子)。在这种情况下, 空穴传输材料的阴离子状态可对器件具有破坏性。空穴传输层中存在的电子传输材料可通过空穴传输层传输电子并防止空穴和电子在空穴传输材料分子上的复合。优选地, 电子传输材料具有比空穴传输材料低至少 0.2eV 的 LUMO 能量, 以保证空穴传输层中的电子优先移向并停留在该电子传输材料上。

[0053] 例如, 据信三芳基胺空穴传输材料由于从发光层的电子和激子泄露而在一些器件中劣化, 这导致操作过程中的整体器件劣化。

[0054] 少量电子传输材料的引入 (它也可以使激子猝灭) 会是有用的。Alq<sub>3</sub> 是这样的材料的实例。器件寿命的改善可以归结于由于从 EML 界面向 NPDHTL 中的电子或激子泄露而形成的 NPD 激发态分子的猝灭。另一种可能导致改善的寿命的机制是通过空穴传输层 (例

如 NPD) 的过量电子由电子传输材料 (例如 Alq<sub>3</sub>) 传输, 避免了空穴和电子在同一 NPD 分子上的复合。为了利用该传输机制, 优选的是存在完全从发光层延伸到阳极 (或者可以到空穴注入层) 的单一空穴传输层, 并且电子传输材料完全跨越空穴传输材料而存在。然而, 在一些实施方案中, 除了包含电子传输层的空穴传输层, 可以存在不包含电子传输材料的空穴传输层。在这种情况下, 仅有器件寿命可以仍然得到改善, 因为据信在很多器件中, 在发光层中或者与发光层紧邻的分子的劣化可能对器件的寿命影响最大。

[0055] 已表明了少量的电子传输材料以优选的浓度引入空穴传输层中改善了器件寿命, 同时对器件光谱和电压-效率特性几乎没有影响。将该思想在具有用 2 至 10% 的 Alq 掺杂的 NPD HTL 的绿色和红色磷光 OLEDs 中进行了测试。将 Alq 选择为电子传输材料, 因为它具有比 NPD 低的激发态能量并且容易从 NPD 接受激子。Alq 也可以传输通过 HTL 的 (从 EML 泄露的) 过量电子, 以避免电子对 NPD HTL 的破坏。然而, 据信宽范围的空穴传输材料和电子传输材料的组合将表现出类似的结果。测试的结果表明, 5wt% 或更低、优选 4wt% 并且更优选 3wt% 或更低的浓度是优选的, 以避免当空穴传输层中的电子传输材料的浓度太高时发生的不期望的效应。

[0056] 优选地, 第二有机层与第一有机层直接接触。直接在发光层的阳极侧上的非发光层, 即与发光层接触的非发光层, 是在发光层的阳极侧上预计电子浓度最高的地方。这是可以最受益于以低浓度存在的电子传输材料的层。

[0057] 含胺材料是包含胺基团的任何有机材料。由于它们的良好空穴传输性能, 含胺材料是一类用于 OLEDs 的可取的空穴传输材料。三芳基胺, 特别是 NPD, 是优选的含胺材料, 并在很多 OLED 结构中用作空穴传输材料。然而, 含胺材料容易如上所述受到电子和激子的破坏。据信 NPD 和其他三芳基胺空穴传输材料在激发态下 (阴离子态或激子态) 在化学上是特别不稳定的, 这可能是使用三芳基胺空穴传输材料的器件中寿命较短的重要原因。含胺材料是用于本发明的某些实施方案中的优选的空穴传输材料。

[0058] 羟基喹啉金属是用于 OLEDs 的一类可取的电子传输材料, 这是由于它们的良好电子传输性能。Alq<sub>3</sub> 是一种优选的羟基喹啉金属, 并在很多 OLED 结构中用作电子传输材料。羟基喹啉金属是用于本发明的某些实施方案中的优选的电子传输材料。

[0059] “非发光”指的是一个层不显著地贡献于器件的发光。“非发射”指的是一种材料在该器件中不显著地发射, 尽管它可以在其他情况下发光。测定非发光空穴传输层中的电子传输掺杂剂是否为“非发射”的一种途径是测量掺杂的器件的 1931CIE 坐标相对于对照器件的迁移。例如, 如果在空穴传输层中具有特定的电子传输掺杂剂的器件具有在不含掺杂剂的相同器件的 (0.005, 0.005) 范围内的 1931CIE 坐标, 可以认为该掺杂剂是“非发射”的。优选地, 在 1931CIE 坐标中的任何迁移将小于 (0.003, 0.003)。据信, 如果掺杂到空穴传输层中, 如果范围高于本文中公开的范围, 很多电子传输材料会不期望地导致来自该层的发光和 / 或更高的操作电压。优选地, 该第二有机层中的小分子有机电子传输材料的浓度为 5wt% 或更低, 优选 4wt% 或更低, 更优选 3wt% 或更低。

[0060] 在一种实施方案中, 该器件还包含位于第二有机层和阳极之间的第三有机层, 其中该第三有机层包含空穴注入材料。在一种实施方案中, 该第三有机层与该阳极和该第二有机层直接接触。该第三有机层可以充当空穴注入层, 它容易地从阳极接受空穴并将其注入器件的其余部分中。

[0061] 在一种实施方案中,该器件还包含位于第一有机层和阴极之间的第四有机层,其中该第四有机层是包含第二发光材料的发光层。该第四有机层的使用有利地允许在 OLED 中使用多种发光材料,它可以用于形成具有宽的发射光谱和 / 或白光的 OLEDs。

[0062] 在一种实施方案中,该器件还包含位于第二有机层和阳极之间的第五有机层,其中该第五有机层包含该有机小分子空穴传输材料,并且不包含该有机小分子电子传输材料。因为在存在有机小分子空穴传输材料的任何地方均不存在有机小分子电子传输材料,因此该实施方案在下述情况下最有用:其中据信空穴传输层中的小分子电子传输材料的主要有利效果是由于电子传输材料充当电子复合位点,而不是用于传输通过空穴传输层的电子。通过将小分子有机电子传输材料的存在限制到接近发光层的区域,可以进一步将小分子有机电子传输材料对器件操作电压的任何有害作用降至最低。

[0063] 在一种实施方案中,有机小分子电子传输材料具有比有机小分子空穴传输材料的 HOMO-LUMO 差小至少 0.2eV 的 HOMO-LUMO 差。有机小分子电子传输材料的较小的 HOMO-LUMO 差可以使该有机小分子电子传输材料容易地从有机小分子空穴传输材料接受激子,而相反方向的激子传递将是较不常见的情况。据信激子在有机小分子电子传输材料上的存在比激子在有机小分子空穴传输材料上的存在对器件性能的伤害低得多。

[0064] 在一种实施方案中,该有机小分子电子传输材料具有比该有机小分子空穴传输材料的 LUMO 能级小至少 0.2eV 的 LUMO 能级。有机小分子电子传输材料的较低的 LUMO 能级可以使该有机小分子电子传输材料容易地从有机小分子空穴传输材料接受电子,或者比有机小分子空穴传输材料优先接受从发光层泄露到空穴传输层中的电子。据信电子在有机小分子电子传输材料上的存在比电子在有机小分子空穴传输材料上的存在对器件性能的伤害低得多。

[0065] 优选地,第一有机发光材料是磷光的。本文中公开的结构可以特别有用地与使用磷光发射体而不是荧光发射体的器件结合。通常,磷光发射体具有比荧光器件中的激子寿命显著地高的激子寿命。结果,在磷光器件中激子有更多的机会在分子间移动并泄露到相邻的层例如空穴传输层中。因此,通过在空穴传输层中使用有机小分子电子传输材料而解决的问题之一在磷光器件中可能普遍得多。

[0066] 在一种实施方案中,该发光材料具有在 600 至 700nm 的可见光谱内的发射峰波长。在另一种实施方案中,该发光材料具有在 500 至 600nm 的可见光谱内的发射峰波长。在另一种实施方案中,该发光材料具有在 400 至 500nm 的可见光谱范围内的发射峰波长。对于在空穴传输层中使用有机小分子电子传输材料,本文中公开的浓度的一个有利方面是有机小分子电子传输层不可能显著地发射。很多优选的有机小分子电子传输材料,例如 Alq<sub>3</sub>,可以在某些情况下发射。Alq<sub>3</sub>特别发射绿光。在期望以其它方式发射绿光的器件中,来自非期望的发光材料的材料的绿光发射可能不太有害。然而,在期望的发光材料发射红光或蓝光的器件中,来自传输层中的材料的绿光发射是非常不可取的。

[0067] 用于有机小分子电子传输材料的一类优选材料是羟基喹啉金属。Alq<sub>3</sub>是优选的羟基喹啉金属。LG201 也是一种优选的有机小分子电子传输材料。

[0068] 用于有机小分子空穴传输材料的一类优选材料是含胺材料。NPD 是一种优选的含胺材料。

[0069] 优选地,该有机小分子电子传输材料具有比该有机小分子空穴传输材料更高的电

子迁移率。本领域技术人员通常知晓一种材料是否是良好的电子传输体或良好的空穴传输体。尽管一些材料是双极性的并可以传输电子和空穴,但是最通常使用的材料是良好的电子传输体或者良好的空穴传输体。一种材料是否是电子传输材料或空穴传输材料的一种度量是由该材料制成的层的空穴迁移率。电子传输材料的层通常具有比其空穴迁移率高至少一个数量级的电子和空穴迁移率。度量一种材料是否是电子传输材料的另一种方式是使用该材料在电子传输层中建立几种类似的器件。除了电子传输层的不同的厚度,这些器件是相同的。通过测量并比较器件的电流电压特性,可以将电子传输材料的电子传输性能量化。此外,很多公知的电子传输材料类别记载与表 1 中。

[0070] 图 3 示出了具有非发光层的器件 300,该非发光层是用电子传输材料掺杂的空穴传输层。器件 300 包含阳极 320 和阴极 380。第一有机层 350 是包含第一有机发光材料的发光层,该第一有机层位于阳极 320 和阴极 380 之间。第二有机层 340 是非发光层,它包含用有机小分子电子传输材料掺杂的有机小分子空穴传输材料。位于阳极 320 和第一有机层 350 之间的第二有机层 340 是空穴传输层。器件 300 还任选地包含其它层 330 和 370,它们可以是在所示位置处用于 OLED 中的多种有机层中的任何一种。例如,层 370 可以表示空穴和 / 或激子阻挡层、电子传输层和电子注入层中的一种或多种。例如,层 370 可以表示除第二有机层 340 以外的空穴传输层和空穴注入层中的一种或多种。这样的层的实例示例于图 1 和 2 中。也可以存在其它类型的层。

[0071] 图 4 示出了器件 400。器件 400 类似于器件 300,并且类似地包含阳极 320、阴极 380、第一有机层 350 和第二有机层 340。器件 400 进一步表示了器件 300 的层 330。具体地说,器件 400 包含空穴注入层 331 和空穴传输层 332,它们以此顺序位于阳极 320 上方。空穴传输层 332 优选包含与第二有机层 340 相同的小分子空穴传输材料,但是与第二有机层 340 不同的是,空穴传输层 332 不包含电子传输材料。

[0072] 图 5 示出了器件 500。器件 500 表示了用于涉及发绿光器件的实验中的具体的层和材料选择。器件 500 包含阳极 510,其为  $800\text{\AA}$  厚的 ITO 层;空穴注入层 520,其为  $100\text{\AA}$  厚的 LG-101 层;空穴传输层 530,其为  $300\text{\AA}$  厚;发光层 540,其为用 10wt% 的化合物 A 掺杂的  $300\text{\AA}$  厚的化合物 B 层;电子传输层 550,其为  $100\text{\AA}$  厚的化合物 A 层;另一个电子传输层 560,其为  $300\text{\AA}$  厚的 LG-201 层;以及阴极 570,其为 LiF/Al。在器件 500 中,化合物 A 是绿色磷光发射材料。

[0073] 图 6 示出了器件 600。器件 600 表示了用于涉及发红光器件的实验中的具体的层和材料选择。器件 600 包含阳极 610,其为  $800\text{\AA}$  厚的 ITO 层;空穴注入层 620,其为  $100\text{\AA}$  厚的 LG-101 层;空穴传输层 630,其为  $400\text{\AA}$  厚;发光层 640,其为用 9wt% 的化合物 C 掺杂的  $300\text{\AA}$  厚的 BA1q B 层;另一个电子传输层 650,其为  $550\text{\AA}$  厚的 LG-201 层;以及阴极 660,其为 LiF/Al。在器件 600 中,化合物 C 是红色磷光发射材料。

[0074] 图 7 示出了器件 700。器件 700 表示了用于涉及发绿光器件的实验中的具体的层和材料选择。器件 700 包含阳极 710,其为  $800\text{\AA}$  厚的 ITO 层;空穴注入层 720,其为  $100\text{\AA}$  厚的化合物 A 层;空穴传输层 730,其为  $300\text{\AA}$  厚;发光层 740,其为用 10wt% 的化合物 A 掺杂的  $300\text{\AA}$  厚的化合物 B 层;电子传输层 750,其为  $100\text{\AA}$  厚的化合物 B 层,另一个电子传输层 760,其为  $400\text{\AA}$  厚的 Alq<sub>3</sub> 层;以及阴极 770,其为 LiF/Al。在器件 700 中,化合物 A 是绿色磷光发射材料。

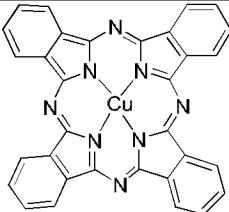
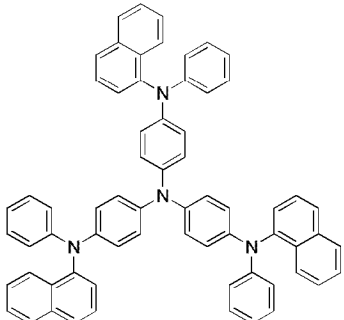
[0075] 与其它材料的组合

[0076] 本文中所述的可以用于有机发光器件中的特定层的材料可以与器件中存在的多种其它材料组合使用。例如，本文中公开的发光掺杂剂可以与多种主体、传输层、阻挡层、注入层、电极和可以存在的其它层组合使用。所述的或下述的材料是可以与本文中公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例，本领域技术人员可以容易地查阅文献来确定可以组合使用的其它材料。

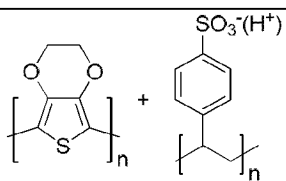
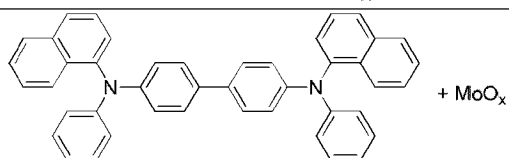
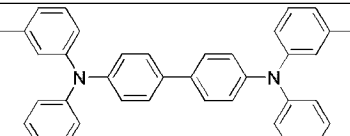
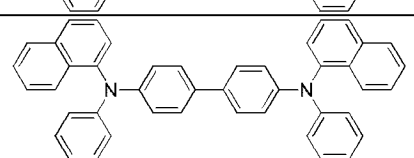
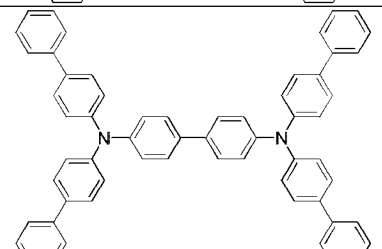
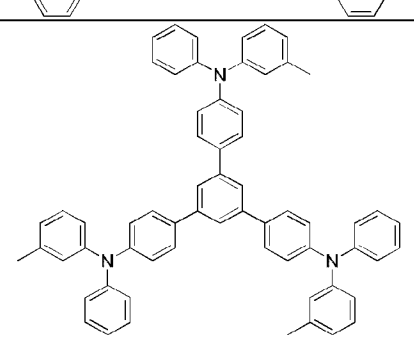
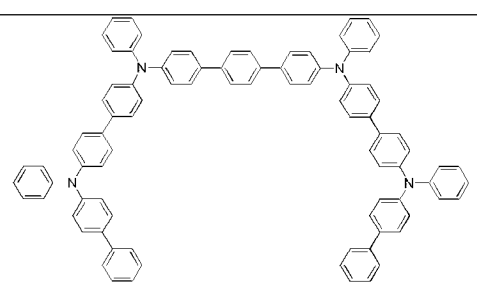
[0077] 除了本文中公开的材料，和 / 或与本文中公开的材料相组合，可以在 OLED 中使用很多空穴注入材料、空穴传输材料、主体材料、掺杂剂材料、激子 / 空穴阻挡层材料、电子传输和电子注入材料。可以在 OLED 中与本文中公开的材料组合使用的材料的非限制性实例列于下表 1 中。表 1 列举了非限制性的材料类别、每一类化合物的非限制性实例和公开这些材料的文献。

[0078] 表 1

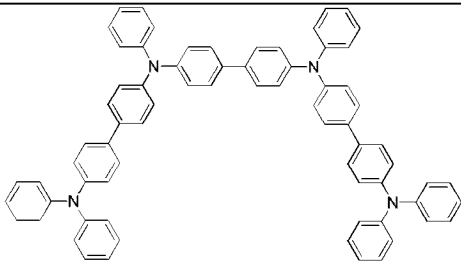
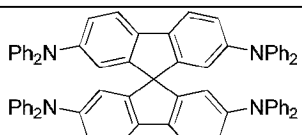
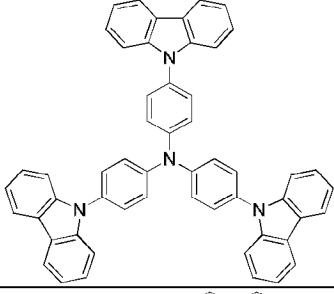
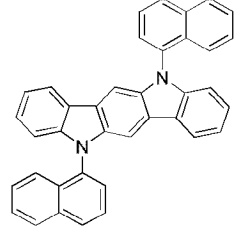
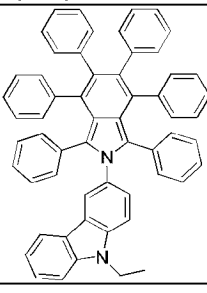
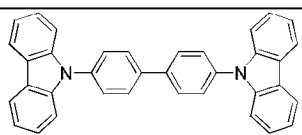
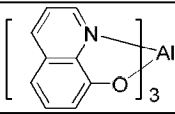
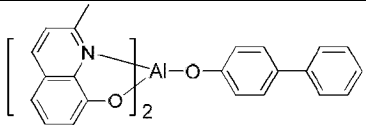
[0079]

材料	材料的实例	文献
空穴注入材料		
酞菁和卟啉化合物		<b>Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)</b>
星放射状三芳胺		<b>J. Lumin. 72-74, 985 (1997)</b>

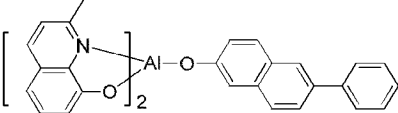
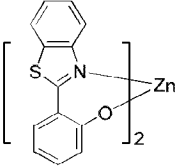
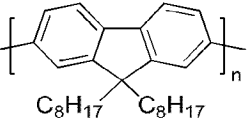
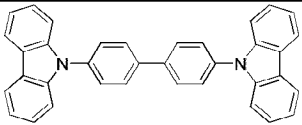
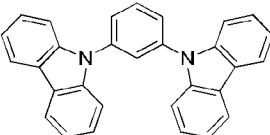
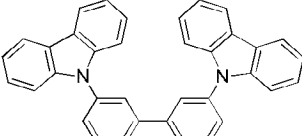
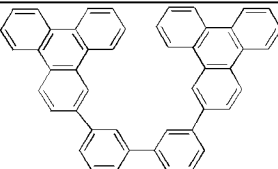
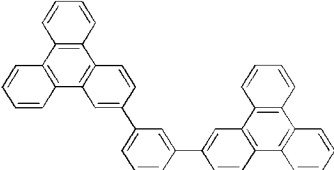
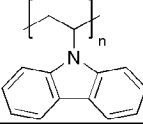
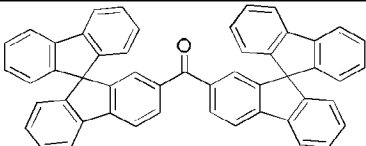
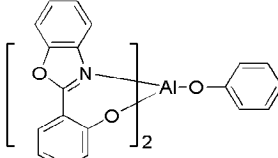
[0080]

材料	材料的实例	文献
CF <sub>x</sub> 含氟烃聚合物	$\left[ -\text{CH}_2\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
导电聚合物 (例如 PEDOT:PSS、聚苯胺、聚噻吩)	 The image shows the chemical structures of PEDOT (poly(2,2,5,5-tetrahydrothiophene)) and PSS (poly(styrene sulfonate)). PEDOT is represented as a thiophene ring with two ethyleneoxy groups at the 2 and 5 positions, enclosed in brackets with a subscript 'n'. PSS is represented as a styrene ring with a sulfonate group (-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (H <sup>+</sup> )) at the para position, also enclosed in brackets with a subscript 'n'. A plus sign is placed between the two structures.	Synth. Met. 87, 171 (1997)
与金属氧化物例如钼和钨的氧化物配合的芳胺	 The image shows a bis-amine ligand consisting of two triphenylamine groups connected by a biphenyl bridge. The structure is shown as a central biphenyl ring with two nitrogen atoms at the para positions, each bonded to three phenyl rings. To the right of the structure is the text "+ MoO <sub>x</sub> ".	SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)
空穴传输材料		
三芳胺 (例如 TPD、α-NPD)	 The image shows the chemical structure of TPD (tris(4-phenylphenyl)amine), which consists of a central nitrogen atom bonded to three 4-phenylphenyl groups.	Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
	 The image shows the chemical structure of α-NPD (1,1'-bis(4-phenylphenyl)N,N'-diphenylbenzidine), which consists of two triphenylamine groups connected by a biphenyl bridge.	US5061569
	 The image shows a bis-amine ligand consisting of two triphenylamine groups connected by a biphenyl bridge, with additional phenyl rings attached to the outer phenyl rings of the triphenylamine groups.	EP650955
	 The image shows a bis-amine ligand consisting of two triphenylamine groups connected by a biphenyl bridge, with additional phenyl rings attached to the outer phenyl rings of the triphenylamine groups.	J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
	 The image shows a bis-amine ligand consisting of two triphenylamine groups connected by a biphenyl bridge, with additional phenyl rings attached to the outer phenyl rings of the triphenylamine groups.	Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)

[0081]

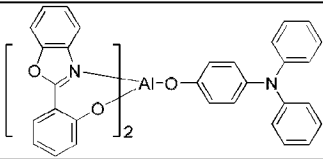
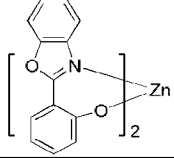
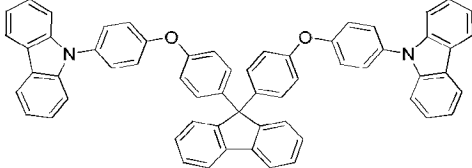
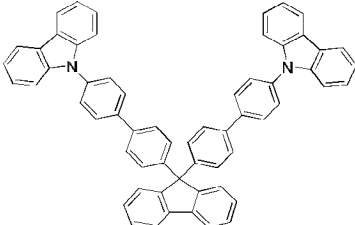
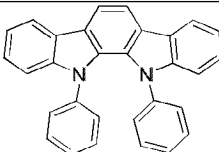
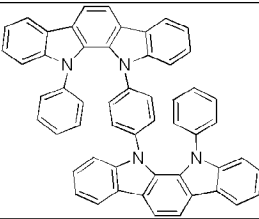
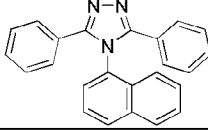
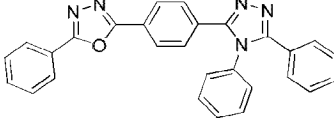
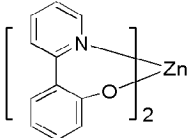
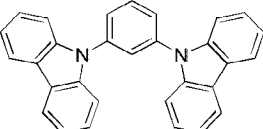
材料	材料的实例	文献
		<b>Appl. Phys. Lett.</b> <b>90, 183503 (2007)</b>
螺芴核上的三芳胺		<b>Synth. Met.</b> <b>91,</b> <b>209 (1997)</b>
芳胺咔唑化合物		<b>Adv. Mater.</b> <b>6,</b> <b>677 (1994)</b>
吲哚并咔唑		<b>Synth. Met.</b> <b>111,</b> <b>421 (2000)</b>
异吲哚化合物		<b>Chem. Mater.</b> <b>15,</b> <b>3148 (2003)</b>
磷光 OLED 主体材料		
红光主体		
芳基咔唑		<b>Appl. Phys. Lett.</b> <b>78, 1622 (2001)</b>
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq <sub>3</sub> 、BAIq)		<b>Nature</b> <b>395, 151</b> <b>(1998)</b>
		<b>US20060202194</b>

[0082]

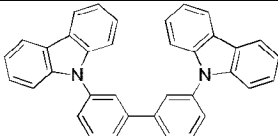
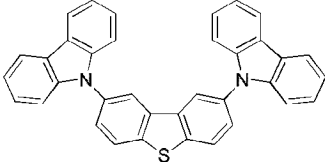
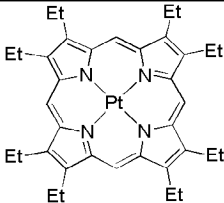
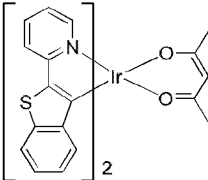
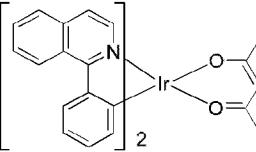
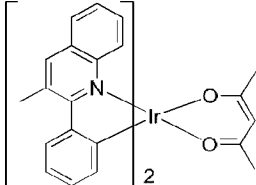
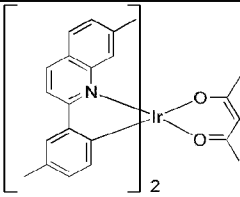
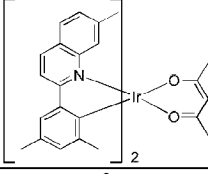
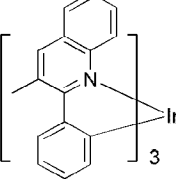
材料	材料的实例	文献
		WO2005014551
苯氧基苯并噻唑金属化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共轭低聚物和聚合物 (例如聚芴)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
绿光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2003175553
		WO2001039234
芳基三亚苯化合物		US20060280965
		US20060280965
聚合物(例如 PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺芴化合物		WO2004093207
苯氧基苯并噻唑金属化合物		WO05089025

[0083]

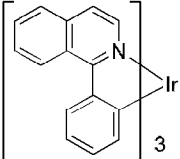
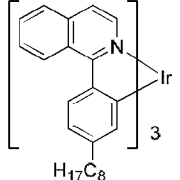
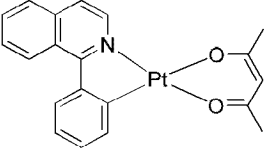
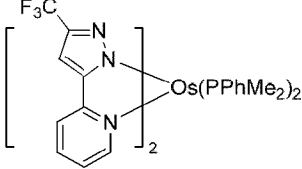
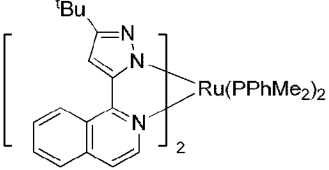
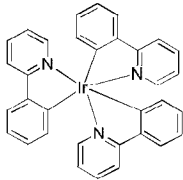
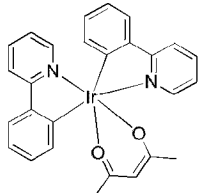
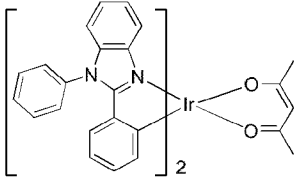
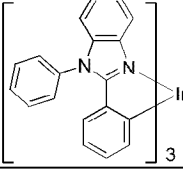


材料	材料的实例	文献
		<b>WO06132173</b>
		<b>JP200511610</b>
螺芴-咔唑化合物		<b>JP2007254297</b>
		<b>JP2007254297</b>
吡啶并咔唑		<b>WO07063796</b>
		<b>WO07063754</b>
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑)		<b>J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)</b>
		<b>WO04107822</b>
苯氧基吡啶金属化合物		<b>WO05030900</b>
蓝光主体		
芳基咔唑		<b>Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)</b>

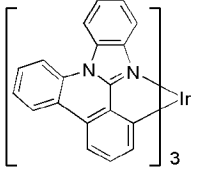
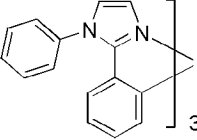
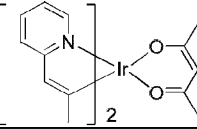
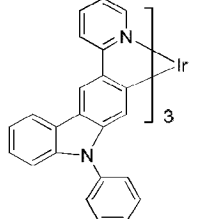
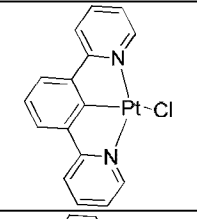
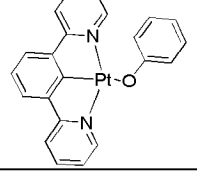
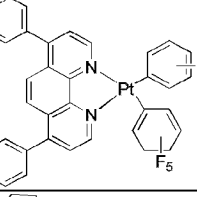
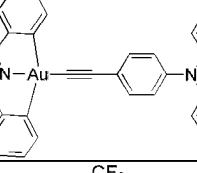
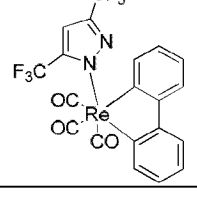
[0084]

材料	材料的实例	文献
		<b>US20070190359</b>
二苯并噻吩-咪唑化合物		<b>WO2006114966</b>
磷光掺杂剂		
红光掺杂剂		
重金属卟啉 (例如 PtOEP)		<b>Nature 395, 151 (1998)</b>
铱(III)有机金属配合物		<b>Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)</b>
		<b>US06835469</b>
		<b>US06835469</b>
		<b>US20060202194</b>
		<b>US20060202194</b>
		<b>US07087321</b>

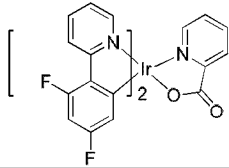
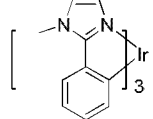
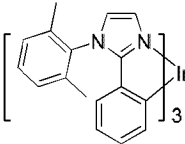
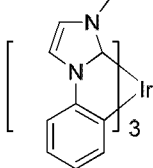
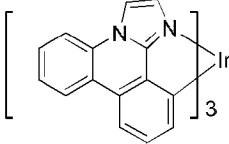
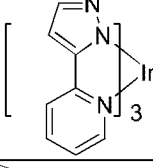
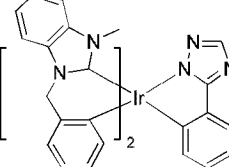
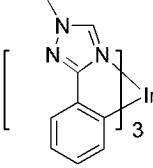
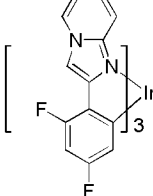
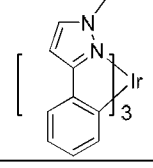
[0085]

材料	材料的实例	文献
		US07087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
铂(II)有机金属配合物		WO2003040257
铱(III)配合物		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
钌(II)配合物		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
绿光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物	 及其衍生物	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US2002034656
		US06687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)

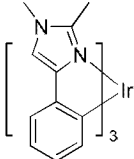
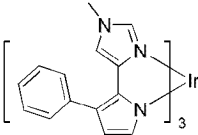
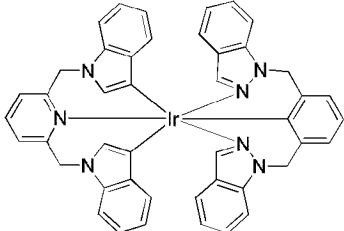
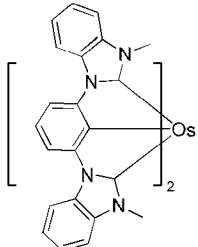
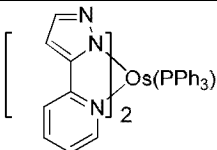
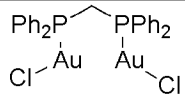
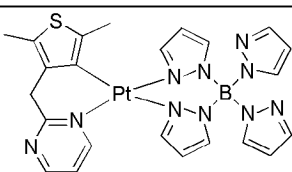
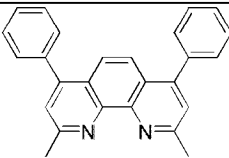
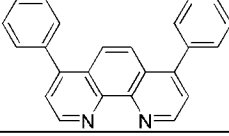
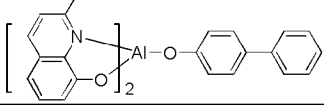
[0086]

材料	材料的实例	文献
		US2007190359
		US 2006008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
Pt(II)有机金属配合物		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
金配合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
铼(III)配合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
蓝光掺杂剂		

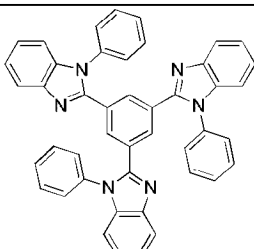
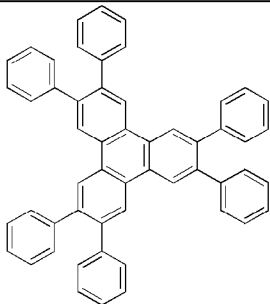
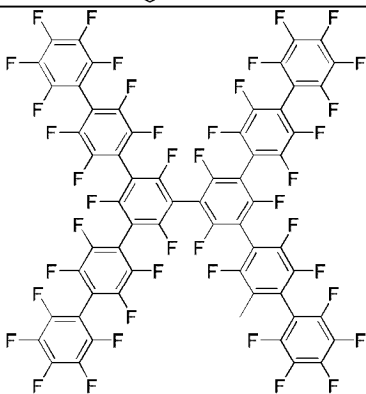
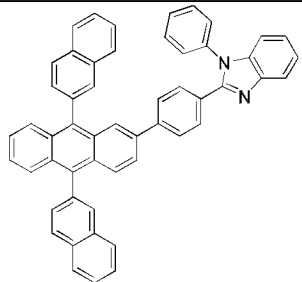
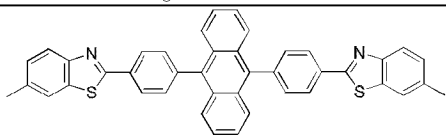
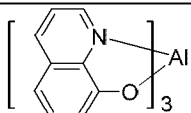
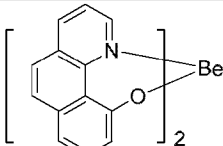
[0087]

材料	材料的实例	文献
铱(III)有机金属配合物		WO2002002714
		WO2006009024
		US2006251923
		WO2006056418, US2005260441
		US2007190359
		US2002134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO05123873

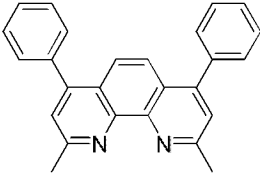
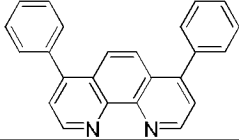
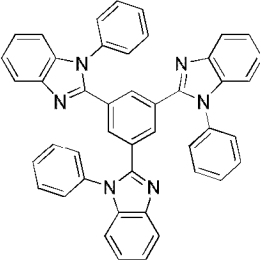
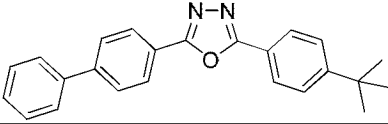
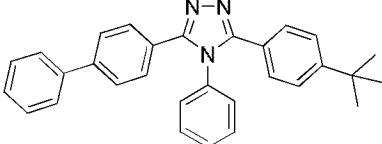
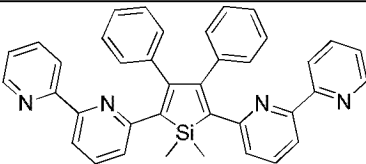
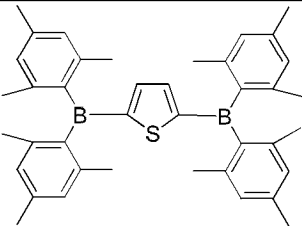
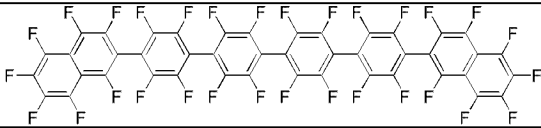
[0088]

材料	材料的实例	文献
		WO05123873
		WO07004380
		WO06082742
铱(III)配合物		US2005260449
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金配合物		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
铂(II)配合物		WO06098120, WO06103874
激子/空穴阻挡层材料		
Bathocuprine 化合物 (例如 BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 BALq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)

[0089]

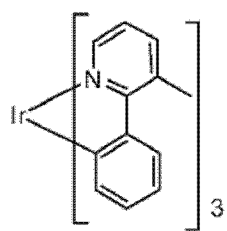
材料	材料的实例	文献
5元环缺电子杂环, 例如三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑		<b>Appl. Phys. Lett.</b> <b>81, 162 (2002)</b>
三亚苯化合物		<b>US20050025993</b>
氟化芳族化合物		<b>Appl. Phys. Lett.</b> <b>79, 156 (2001)</b>
电子传输材料		
葱-苯并咪唑化合物		<b>WO03060956</b>
葱-苯并噻唑化合物		<b>Appl. Phys. Lett.</b> <b>89, 063504 (2006)</b>
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq <sub>3</sub> )		<b>Appl. Phys. Lett.</b> <b>51, 913 (1987)</b>
羟基苯并喹啉根合金属		<b>Chem. Lett. 5,</b> <b>905 (1993)</b>

[0090]

材料	材料的实例	文献
Bathocuprine 化合物 例如 BCP、BPhen 等		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
噻咯类化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)
芳基硼烷化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
氟化芳族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)

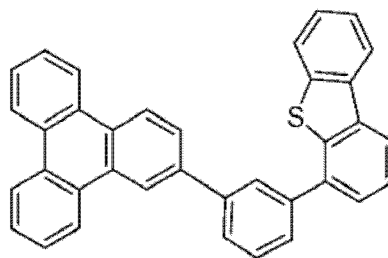
[0091] 本文中使用的下列化合物指的是具有下列结构的材料：

[0092]



[0093]

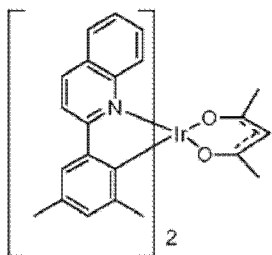
化合物 A



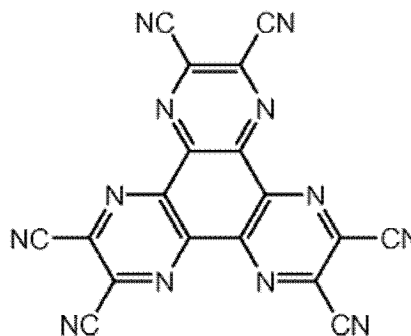
化合物 B



[0094]



化合物 C



化合物 D

[0095]

[0096] LG-201 是可以从韩国 LG Chemicals 购买的化合物。“NPD”指的是 N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺。“Alq<sub>3</sub>”指的是三(8-羟基喹啉)铝。BA1q 指的是双(2-甲基-8-羟基喹啉)4-苯基苯酚铝(III)。

[0097] 实验

[0098] 通过将 2% 的羟基喹啉金属 (Alq) 掺杂到 HTL 中,相对于未掺杂的 NPDHTL 参考器件,已将具有三芳基胺 HTL (NPD) 的绿色和红色磷光 OLEDs 的寿命改善了 2 倍以上。所有的掺杂百分比为 wt%。所有的测量报告于表 2、3 和 4 中并在室温环境下进行。器件寿命的改善可以归结于由于电子或激子从 EML 泄露到 NPD HTL 中而形成的 NPD 激发态分子的猝灭。已表明掺杂的 HTL 在绿色和红色磷光 OLEDs 中均起作用而不污染器件的 EL 光谱,这表明掺杂的 HTL 适合用于 RGB OLED 的常规层结构中。

[0099] 实验数据显示在表 2 和 3 中。表 2 示出了具有图 5 所示结构的绿色磷光 OLED 的数据,该图具体说明了除 HTL 以外的所有材料。HTL 材料提供于表 2 中。使用 NPD HTL (对比实施例 1)、NPD :2% Alq<sub>3</sub> (实施例 1) 和 NPD :10% Alq<sub>3</sub> (实施例 2) 制作绿色磷光 OLEDs。向 NPD HTL 中添加 2% 的 Alq<sub>3</sub> 掺杂剂显著改善了寿命 (就寿命 × 亮度平方的乘积 [Gnits\*h] 而言超过 2 倍,该乘积为在不同的亮度输出条件下测量的器件的器件寿命的近似比较指标——大多数 OLEDs 具有寿命的负幂律关系,其中亮度寿命与 1/亮度<sup>n</sup>成比例,其中 n 通常在 1.5 和 2.5 之间),而不显著改变器件颜色、效率和电压。将 HTL 中的 Alq<sub>3</sub> 掺杂剂浓度进一步提高到 10%,进一步提高了器件在 40mA/Gm<sup>2</sup> 条件下的寿命。然而,也对器件电压、效率和初始亮度具有负面影响。该表以坎德拉/安培提供发光效率,以%提供外量子效率,以流明每瓦提供功率效率,以小时提供器件衰减到其初始亮度的 80% (LT<sub>80</sub>) 或其初始亮度的 90% (LT<sub>90</sub>) 所需的时间,以 nits 测量初始亮度 L<sub>0</sub>,其中初始电流量为 40mA/cm<sup>2</sup>,并且以 Gnits<sup>2</sup>小时测量寿命 × 亮度<sup>2</sup>的乘积。

[0100] 表 2 具有掺杂的 HTL 的绿色磷光 OLED 的性能

[0101]

实施例	HTL	1931 CIE		1000 nits				40 mA/cm <sup>2</sup>		
		x	y	V [V]	LE cd/A	EQE [%]	PE lm/W	L <sub>0</sub> nits	LT <sub>80%</sub> [h]	Gnits <sup>2</sup> h
对比实施例 1	NPD	0.328	0.617	5.2	43.2	12.1	25.9	14,183	280	56.3
实施例 1	NPD:Alq <sub>3</sub> 2%	0.327	0.617	5.5	38	10.7	21.9	12,490	800	124.8
实施例 2	NPD:Alq <sub>3</sub> 10%	0.325	0.615	6.6	28.5	8.1	13.6	9,314	1200	104.1

[0102] Alq<sub>3</sub>是绿色发光体,并且来自 HTL 中的 Alq<sub>3</sub>的通常不期望的发光可能在绿色磷光 OLED 中是不可见的。因此,在 NPD HTL(对比实施例 2)、NPD:2% Alq<sub>3</sub>(实施例 3) 和 NPD:5% Alq<sub>3</sub>(实施例 4) 上制作具有 BA1q<sub>3</sub>:化合物 C EML 的红色发光器件。表 3 示出了这些红色磷光 OLEDs 的数据,其具有图 6 中所示的结构,该图具体指明了除 HTL 以外的所有材料。HTL 材料提供于表 3 中。在向 NPD HTL 中以最高达 5wt% 的浓度引入 Alq<sub>3</sub>掺杂剂的情况下,器件 CIE 没有显著变化。器件性能没有显著变化。该结果表明用 Alq<sub>3</sub>掺杂的 NPD 可以在发射除绿色以外的颜色的器件中用作 HTL。

[0103] 此外,掺杂剂浓度对测量的电压、效率和初始亮度结果的变化的影响不会由于器件颜色而显著改变。因而,图 2 和 3 一起表明最高达 5wt% 的掺杂剂浓度可以用于提高器件寿命而没有对电压、效率和初始亮度的显著负面影响,而更高的掺杂剂浓度,例如 10wt%,可以具有显著的负面影响。基于选择这些材料的原因,即它们的空穴和电子传输性能,据信这些结论可以合理地扩展到一般的电子和空穴传输材料。

[0104] 表 3 具有掺杂的 HTL 的红色磷光 OLEDs 的性能

[0105]

实施例	HTL	1931 CIE		1000 nits				40 mA/cm <sup>2</sup>		
		x	y	V [V]	LE cd/A	EQE [%]	PE lm/W	L <sub>0</sub> nits	LT <sub>90%</sub> [h]	Gnits <sup>2</sup> h
对比实施例 2	NPD	0.668	0.330	5.4	13.4	13.4	7.8	4,549	256	5.3
实施例 3	NPD:Alq <sub>3</sub> 2%	0.667	0.330	5.4	13.5	13.5	7.8	4,578	240	5.0
实施例 4	NPD:Alq <sub>3</sub> 5%	0.667	0.330	5.5	13.5	13.5	7.8	4,528	206	4.2

[0106] 表 4 具有掺杂的 HTL 的绿色磷光 OLEDs 的性能

[0107]

实施例	HTL	1931 CIE		1,000 nits				40mA/cm <sup>2</sup>		
		x	y	V	LE cd/A	EQE %	PE lm/W	L <sub>0</sub> nits	LT <sub>80%</sub> h	Gnits <sup>2</sup> h
对比 实施例 3	300Å NPD	0.330	0.620	6.6	52.1	14.6	24.7	13,876	420	80.87
实施例 5	300Å NPD: LG201 2%	0.327	0.619	6.9	46.4	13	21.1	13,325	680	120.74
实施例 6	300Å NPD: LG201 5%	0.327	0.620	6.9	44.2	12.4	20.2	12,882	680	112.84
实施例 7	150Å NPD/ 150Å NPD: LG201 2%	0.327	0.620	7	44.8	12.5	20.2	12,839	850	140.11
实施例 8	150Å NPD/ 150Å NPD: LG201 5%	0.327	0.618	6.9	46.4	13.1	21.3	13,183	830	144.25

[0108] 表 4 示出了具有图 7 中所示结构的绿色磷光 OLED 的数据, 该图具体指明了除 HTL 以外的所有材料。HTL 材料提供于表 4 中。使用用 LG-201 以 2 和 5wt% 的浓度 (实施例 5 和 6) 掺杂的 NPD HTL 制作绿色磷光 OLEDs, 已显示它们比具有未掺杂的 NPD HTL 的对比实施例 3 更稳定。器件实施例 7 和 8 具有分开的 HTL : **150Å** 未掺杂的 NPD 和用 LG-201 掺杂的 **150Å** NPD, 其中掺杂区域接近 EML 层。这些器件也比对比实施例 3 参考器件更稳定。表 4 的数据将表 2 和 3 中提供的结果扩展到掺杂剂材料 LG201, 已知它是良好的电子传输材料并且不被认为是羟基喹啉金属。

[0109] 应当理解, 本文中所述的多种实施方案仅作为示例, 不用于限制本发明的范围。例如, 在不偏离本发明的精神的情况下, 本文中所述的很多材料和结构可以用其它材料和结构替代。因此, 要求保护的本发明可以包括对于本领域技术人员而言显而易见的具体实施例和优选实施方案的变化形式。应当理解, 关于为什么本发明能够成立的多种理论是非限制性的。

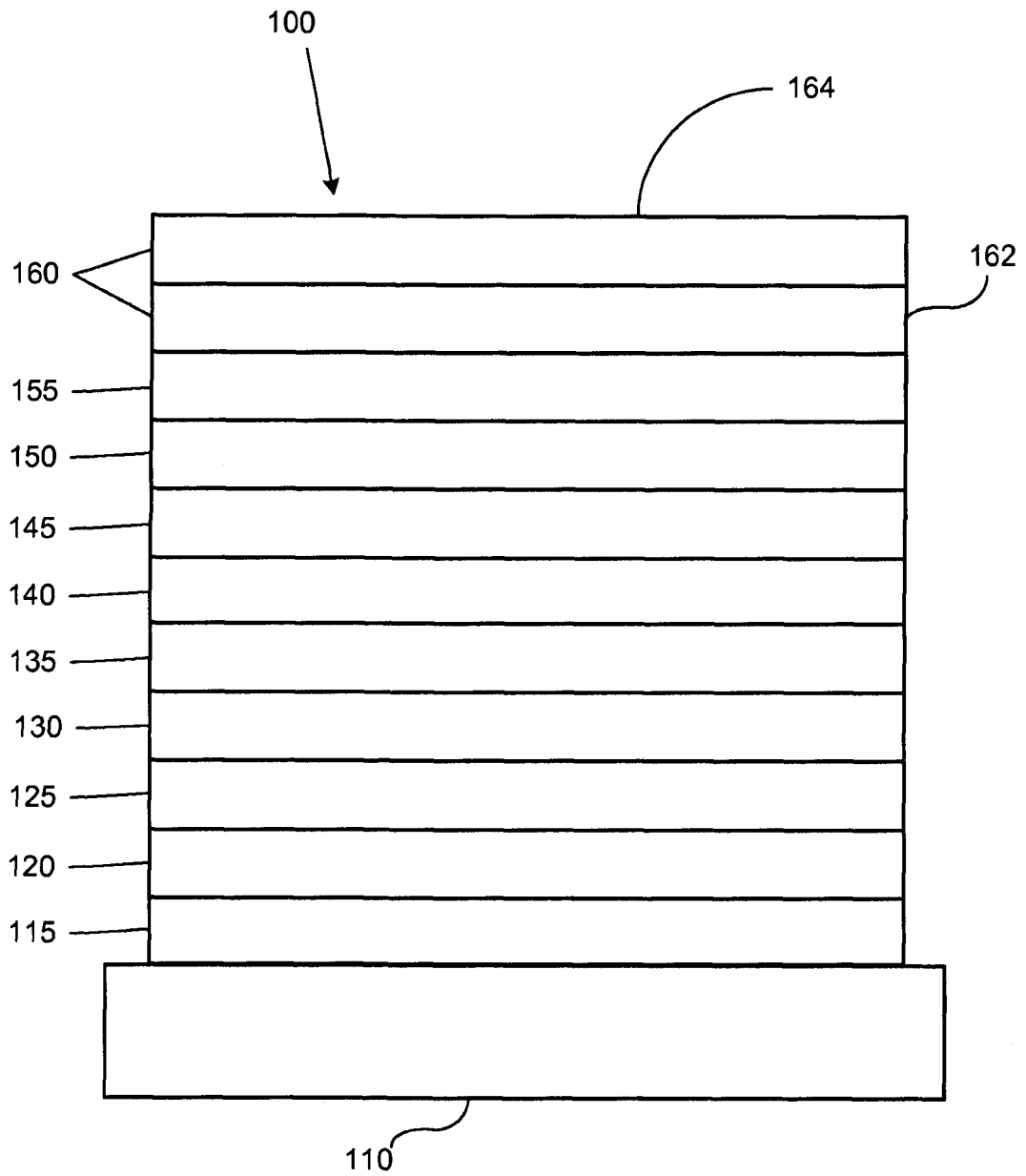


图 1

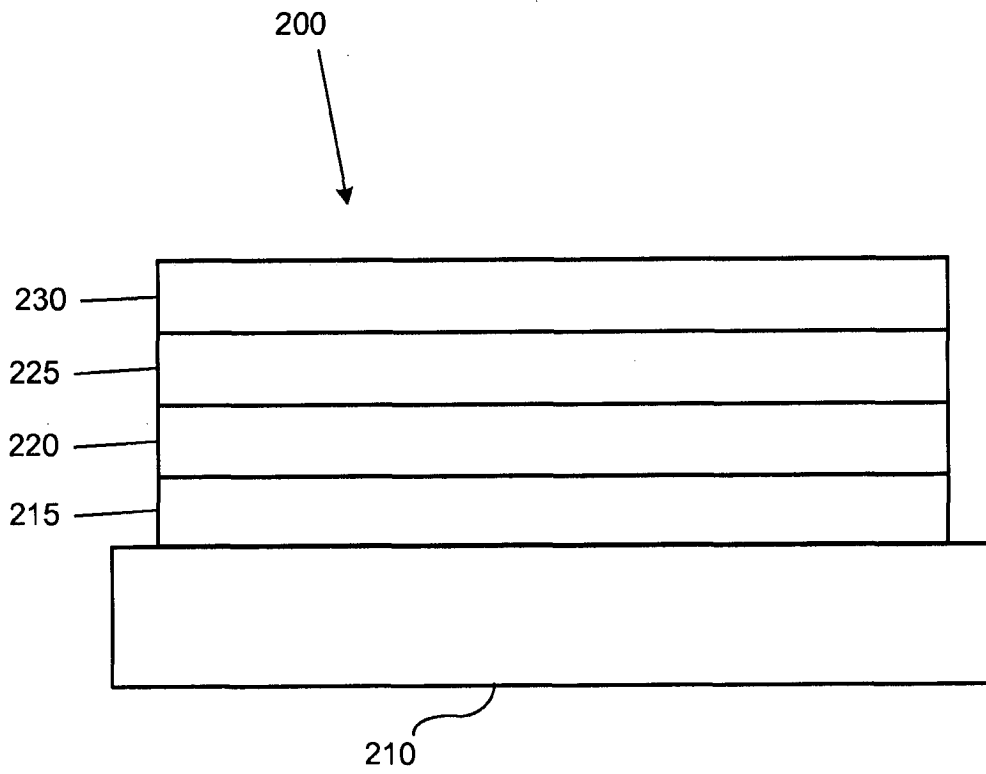


图 2

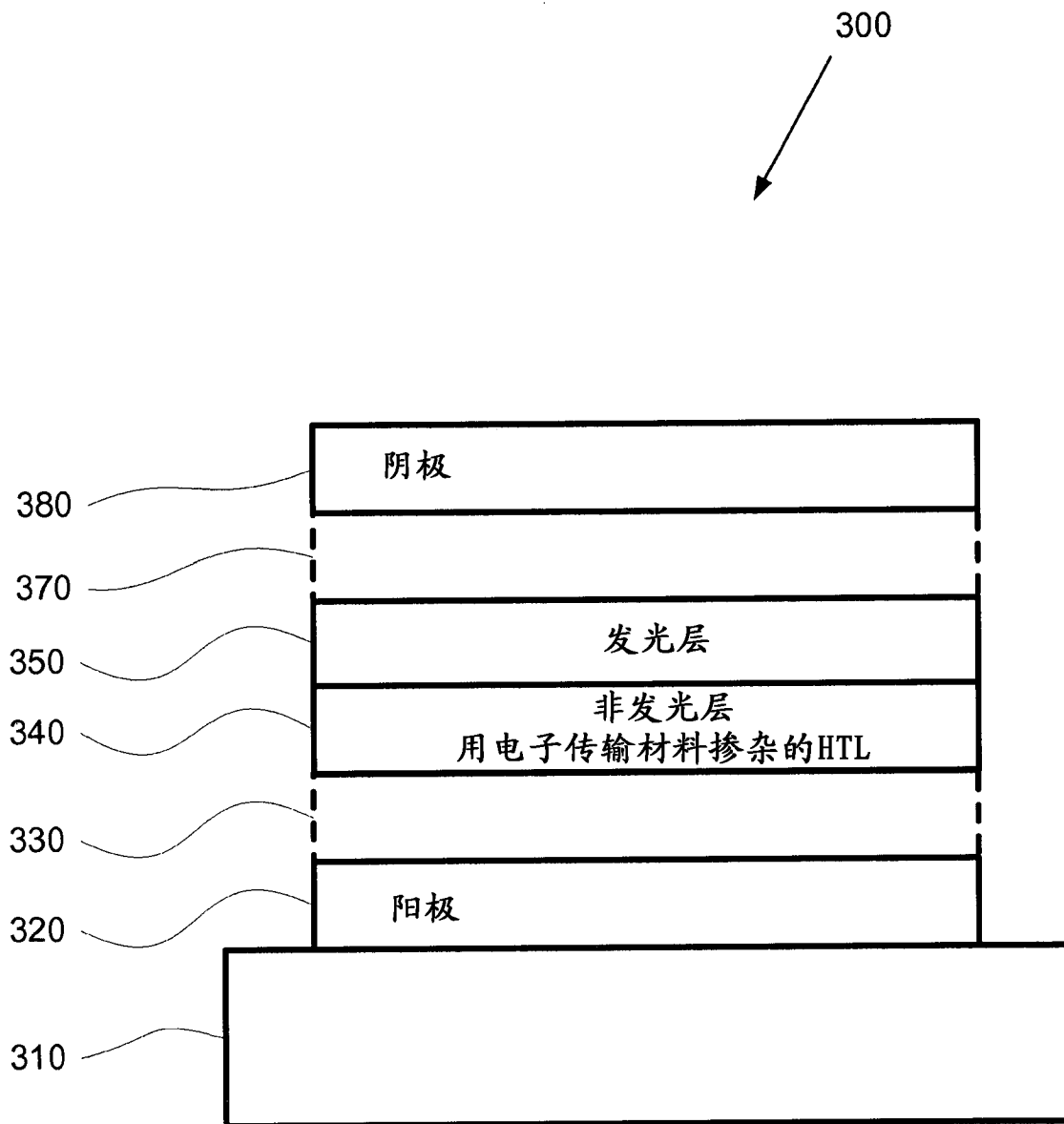


图 3

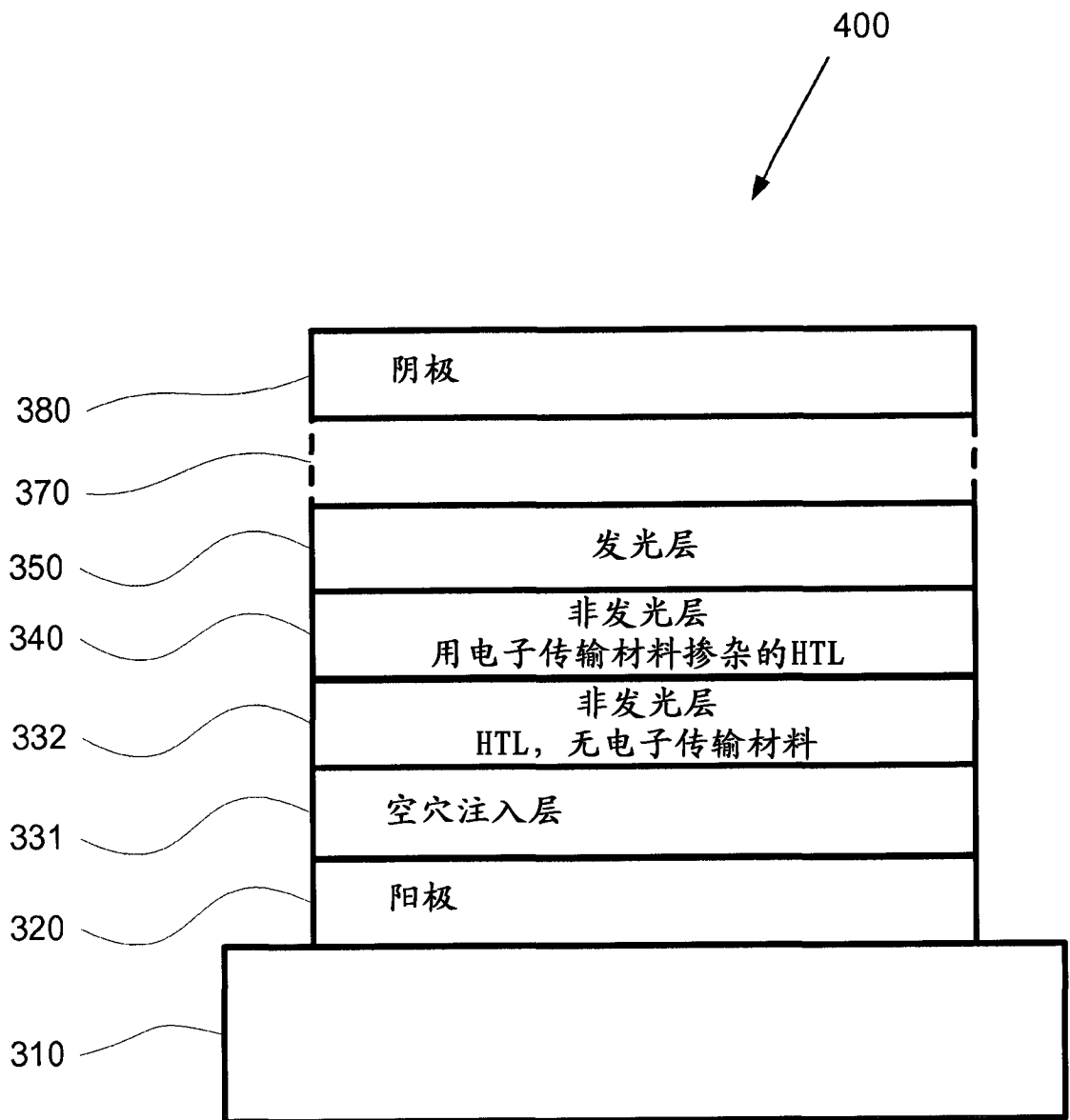


图 4

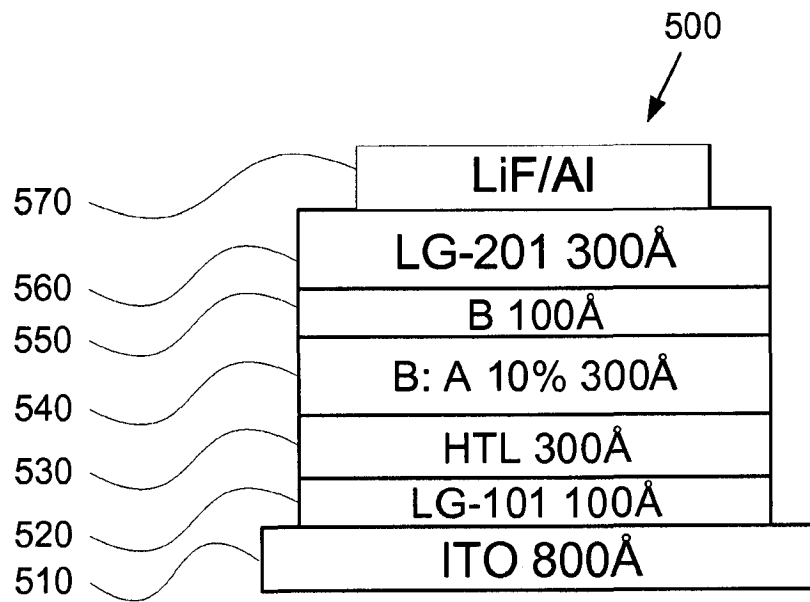


图 5

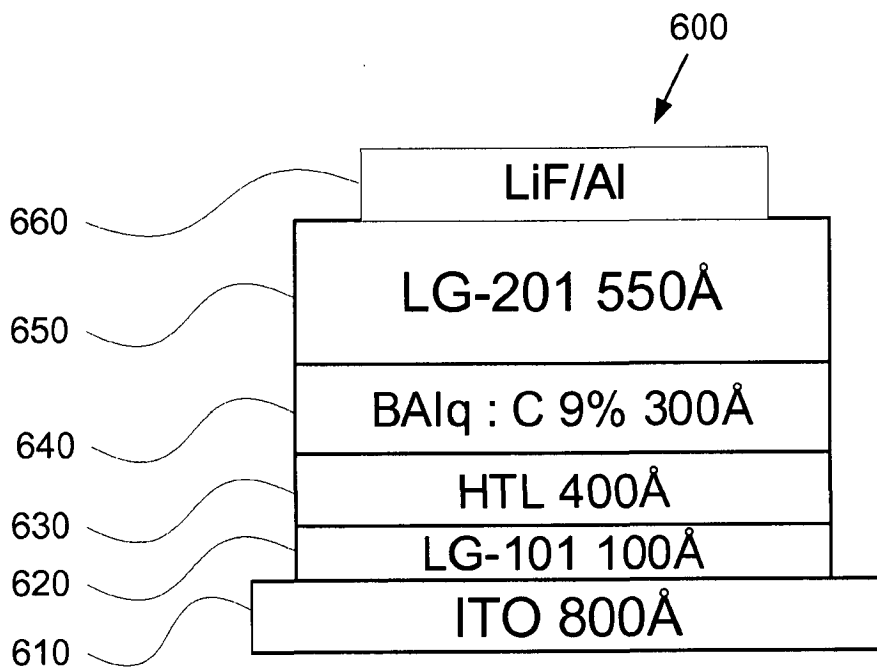


图 6



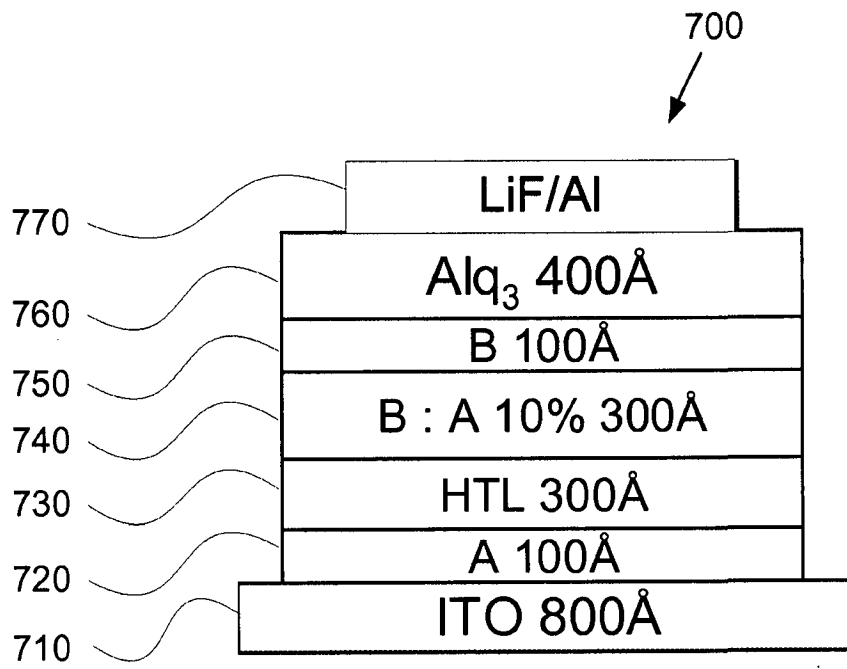


图 7