

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09K 11/06

G02B 1/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01119622. X

[43]公开日 2002 年 2 月 20 日

[11]公开号 CN 1336411A

[22]申请日 2001.5.18 [21]申请号 01119622. X

[30]优先权

[32]2000.5.19 [33]US [31]09/574,532

[71]申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 J·施

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨九昌

权利要求书9 页 说明书15 页 附图页数3 页

[54]发明名称 使用预掺杂的材料制备一种有机发光器件的方法

[57]摘要

一种在有机发光器件中沉积预掺杂有机发光材料形成层的方法,该方法包括提供一种能够沉积的均匀固体混合物,该混合物包括至少一种有机发光基质材料和至少一种发光的有机掺杂剂材料;还包括将该均匀的固体混合物在有机发光器件中沉积形成层。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种在有机发光器件中沉积预掺杂有机发光材料形成层的方法, 包括以下步骤:

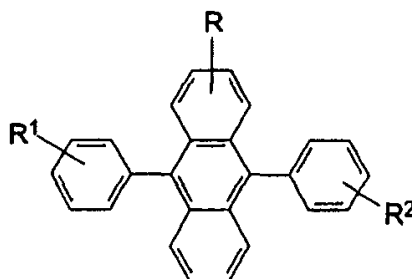
(a) 提供一种能够沉积的均匀固体混合物, 其包括至少一种有机发光基质材料和至少一种发光有机掺杂剂材料;

(b) 在有机发光器件中沉积该均匀固体混合物并形成层; 和

(c) 其中有机发光基质材料包括一种或多种基质组分和一种或多种有机发光掺杂剂材料, 每种基质组分具有预定的蒸发温度 T , 每种有机发光掺杂剂材料具有的蒸发温度范围是 $(T - 40)^\circ\text{C}$ 至 $(T + 40)^\circ\text{C}$.

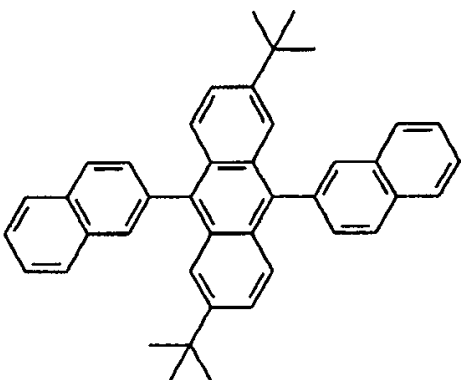
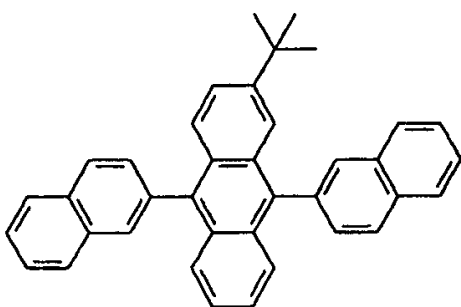
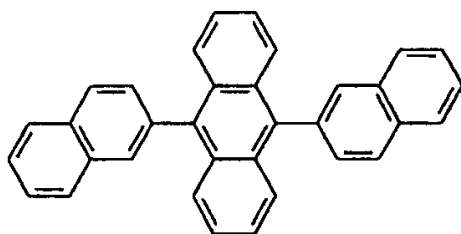
2. 如权利要求 1 的预掺杂有机发光材料, 其中在有机发光基质材料中具有至少一种浓度范围为均匀固体混合物的 0.05 到 10.0 摩尔百分比的发光有机掺杂剂材料.

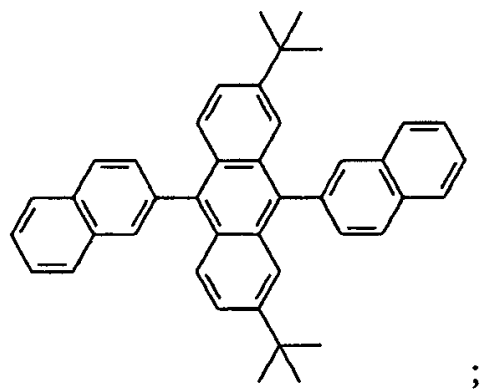
3. 如权利要求 1 的预掺杂有机发光材料, 其中至少一种有机发光基质材料满足以下结构式:



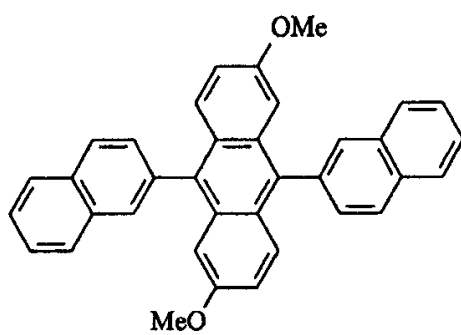
其中, 取代基 R , R' 和 R^2 分别为氢, 或 1 到 24 个碳原子的烷基; 1 到 24 个碳原子的烷氧基; 5 到 20 个碳原子的芳基或取代芳基; 或 5 到 24 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基, 或含有 4 到 12 个碳原子的稠芳基, 或氟, 氯, 溴; 或氰基.

4. 如权利要求 3 的预掺杂有机发光材料, 其中有机发光基质材料从以下组中选取.

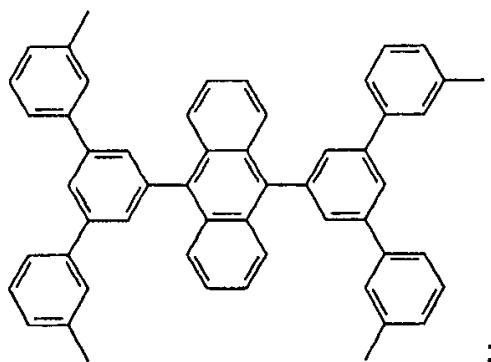




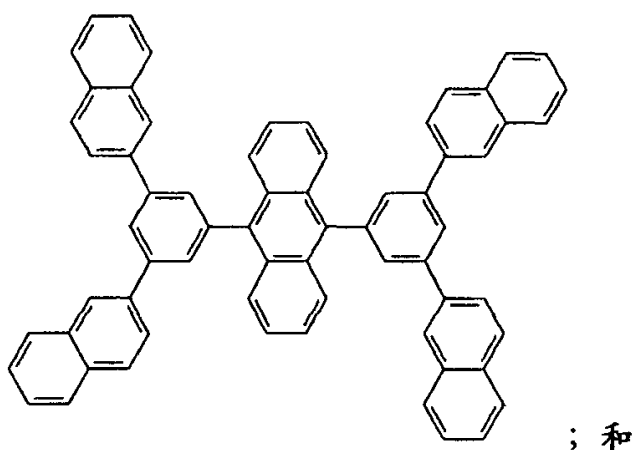
;



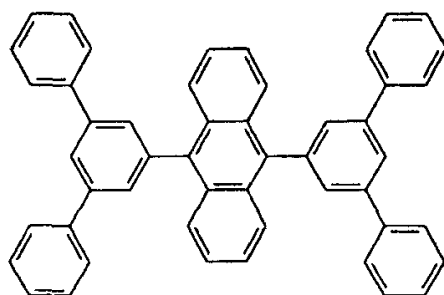
;



;

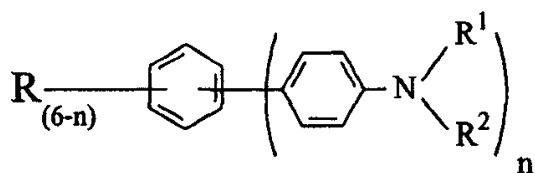


； 和



5. 如权利要求 1 的预掺杂有机发光材料，其中至少一种有机发光基质材料满足以下结构式：

5



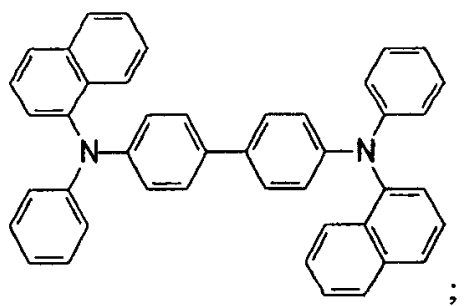
其中：

n 不等于 1，2，3，4，5 或 6；

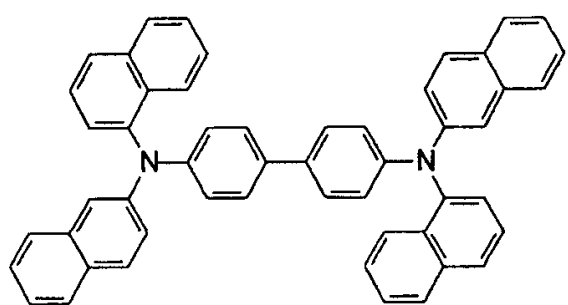
10 R^1 和 R^2 分别为 5 到 20 个碳原子的芳基或取代芳基；或 5 到 24 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或含有 4 到 12 个碳原子的稠芳基；

R 从氢和 1 到 24 个碳原子的烷基组成的组中选取。

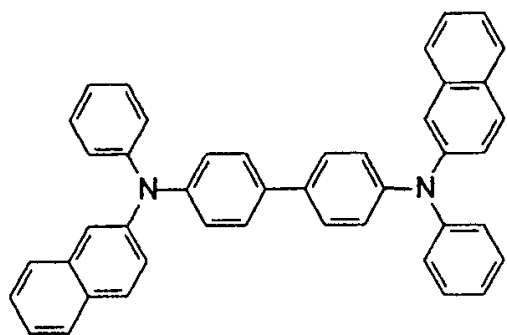
6. 如权利要求 5 的预掺杂有机发光材料，其中有机发光基质材料从以下组中选取。



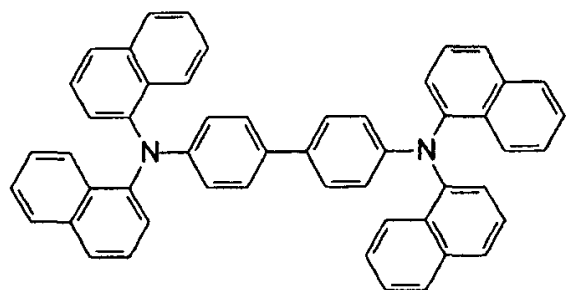
;



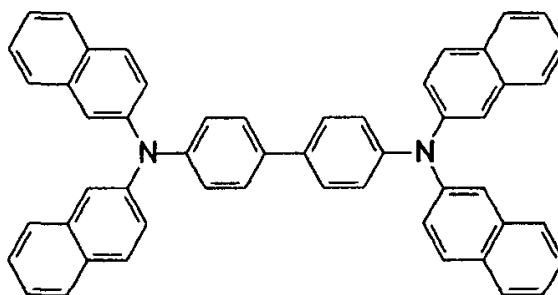
;



;

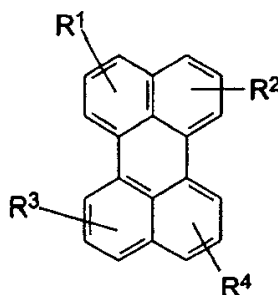


和



7. 如权利要求 1 的预掺杂有机发光材料，其中至少一种有机发光掺杂剂材料满足以下结构式：

5



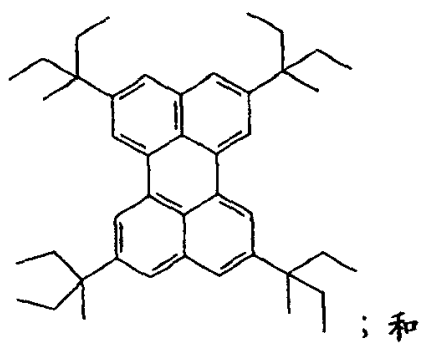
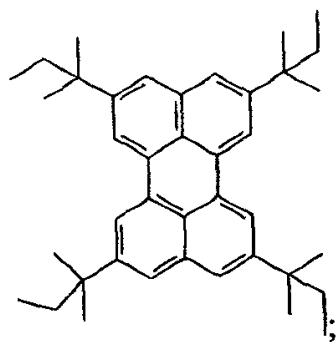
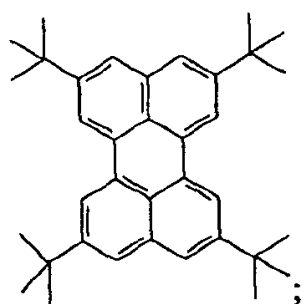
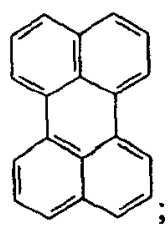
其中，取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别为氢，或 1 到 24 个碳原子的烷基；1 到 24 个碳原子的烷氧基；5 到 20 个碳原子的芳基或取代芳基；或 5 到 24 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基，或含有 4 到 12 个碳原子的稠芳基，或氟，氯，溴；或氰基。

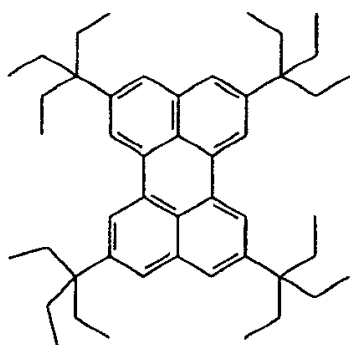
10

8. 如权利要求 7 的预掺杂有机发光材料，其中有机发光掺杂剂材料从以下组中选取。

15

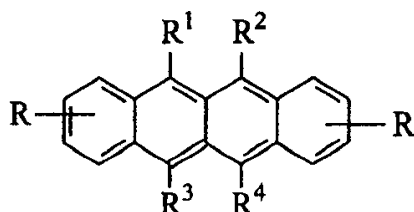
20





9. 如权利要求 1 的预掺杂有机发光材料, 其中至少一种有机发光掺杂剂材料满足以下结构式:

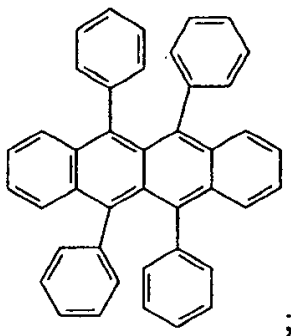
5



其中, 取代基 R 可分别代表氢, 或 1 到 24 个碳原子的烷基; 1 到 24 个碳原子的烷氧基; R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别为 5 到 20 个碳原子的芳基或取代芳基; 或 5 到 24 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基, 或含有 4 到 12 个碳原子的稠芳基。

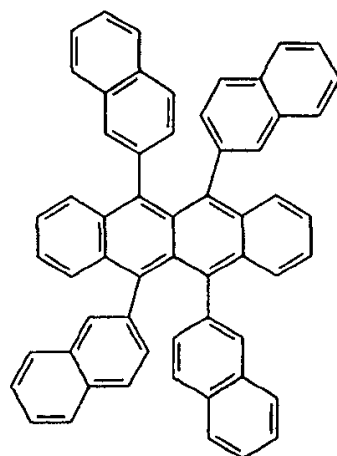
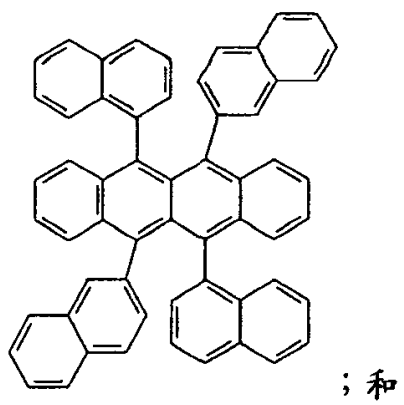
10

10. 如权利要求 9 的预掺杂有机发光材料, 其中有机发光掺杂剂材料从以下组中选取。



;

15



说明书

使用预掺杂的材料制备一种有机发光器件的方法

本发明总体上涉及一种有机发光器件，并尤其涉及用预掺杂的有机材料制备该器件的方法。

有机发光器件也被称作有机电致发光 (EL) 器件或有机内部连接发光器件，其含有被有机发光结构 (也被称作有机 EL-介质) 分隔开的电极，该发光结构响应于沿着电极所施加的电位差发出电磁辐射，典型地为光。该有机发光结构不仅必须能够有效地产生光，而且必须能够制作成连续形式 (即，必须无小孔以及颗粒缺陷)，以及必须足够稳定地促进生产和支持运行。

最初的有机 EL 器件是用有机材料的单晶制作的，如在 US-A-3530325 和 US-A-3621321 中所述，单有机晶体 EL 器件相对难以制作，而且其本身不易于提供薄膜结构。

近几年，优选的有机 EL 器件已经用薄膜沉积技术制成。使用阳极作为器件的支持体，已沉积的有机 EL-介质为组合的薄膜，然后沉积阴极，其也是用薄膜沉积形成的。因此，从阳极结构开始，可以通过薄膜沉积技术形成有机 EL 器件的全活性结构。对于这里所用的术语“薄膜”，指的是厚度小于 5 微米的层，典型的是厚度小于约 2 微米的层。

形成有机 EL-介质的组合薄膜包括至少一接触阳极的有机空穴转移层，配置在空穴转移层上并与阴极接触的一有机电子转移层。在阳极和阴极之间施加电位时，光从有机层之间的界面或界面附近的内部连接处发出，这样阴极比阳极具有更负的电位。发射光的光谱波长分布由所选择的形成有机电子转移和空穴转移层材料的分子特性控制。

可以通过在电子转移层薄膜沉积的过程中在该层中引入一种“掺杂剂”而改变发射光的颜色或色调，即光谱分布，这样掺杂的发光区形成在电子转移和空穴转移层之间的界面处或界面附近。这些掺杂剂是发光材料，其受未掺杂的层结构的结合界面处产生的光激发而发光，发射光是由发光材料的特性决定的。

类似地，当有机 EL 介质是由三层或更多层薄膜构成时，有机发

光薄膜可以形成掺杂层，并置于有机空穴转移和电子转移层之间。

从掺杂的发光层或一层中的掺杂发光区发光的效率基本上受到所选择的有机基质材料、所选择的有机掺杂剂材料、基质材料层中掺杂剂的浓度、在基质材料层中掺杂剂可以被“分子分散”的均匀程度的影响。合理地考虑这些因素，可以构造一种有效的有机发光器件，其在整个有机发光层中均匀地分散发光掺杂剂，并且掺杂剂的浓度范围是约 0.01 摩尔百分比到几个摩尔百分比，典型的范围在 0.01 摩尔百分比到 1 摩尔百分比。

先有技术的有机发光器件的掺杂发光层是从两个独立受控的蒸镀源通过共沉积形成的，即提供基质材料的蒸镀源和提供掺杂剂材料的蒸镀源。在形成掺杂的有机发光层时有用的蒸镀过程中，通过控制从掺杂剂沉积源蒸镀掺杂剂材料的速率和从基质沉积源蒸镀基质材料的速率控制已形成的基质层中发光掺杂剂的浓度。这种独立受控的共沉积能有效地制备掺杂的有机发光器件，该器件在研究和器件开发环境中具有可接受的发光效率。但是，上述的共沉积过程至少具有两个缺点：

(i) 难以精确的控制（基质材料和掺杂剂材料的）沉积速率，尤其是当将浓度相对低的 0.01 到 1 摩尔百分比的掺杂剂引入到基质材料的掺杂层中时；以及

(ii) 各个共沉积蒸镀源使用的材料在器件事先形成的有机层上开始成层之前必须受激发并调整到所需的蒸汽流，因此共沉积相对浪费。一般地，使用一种机械闸门保护器件直到调节基质材料的蒸汽流和掺杂剂材料的蒸汽流所需时间。浪费的这些材料不仅增加了器件的成本，而且增加了维持蒸镀体系的难度。

本发明的一个目的是提供一种制备预掺杂的有机层的方法，以减小上述所列先有技术的缺点。

通过在有机发光器件中沉积一种预掺杂有机发光材料形成一层的方法可以达到该目的，其包括下列步骤：

(a) 提供一种能沉积的均匀固体混合物，包括至少一种有机发光基质材料和至少一种发光的有机掺杂剂材料；以及

(b) 在有机发光器件中沉积该均匀的固体混合物形成一层。

本发明具有的一个优点是使用单个蒸镀源。通过使用单一的蒸镀

源可以在有机发光器件中形成一有机预掺杂层，从器件到器件都是一致的。而且，通过使用单一的蒸镀源，从单一的蒸镀源得到的预掺杂有机材料提供了一种形成带有选择的掺杂剂浓度的有机发光层的有效方式。

5 图 1 是有机发光器件的截面图，其中从阳极和支持体发光，并具有掺杂的发光层；

图 2 显示的是先有技术中的真空蒸镀体系构造的示意图，其中使用两个独立的受控蒸镀源形成掺杂的发光层；以及

10 图 3 显示的是真空蒸镀体系构造的示意图，其中使用单个的蒸镀源从预掺杂的有机发光材料形成掺杂的发光层。

图 1 显示的是有机发光器件 10 的例子，其具有其上形成光可透过空穴注入阳极 14 的光可透过支持体 12。支持体 12 可以是玻璃或石英，优选的阳极 14 是在支持体 12 上形成的铟锡氧化物（ITO）。有机 EL-介质结构 20 是由形成在阳极 14 上的有机空穴转移层 22、有机发
15 光层 24 和有机电子转移层 26 组成的。电子注入阴极 16 形成在电子转移层 26 上。

发光层 24 是由至少一种有机发光基质材料 24H 和至少一种以预选的浓度精细地分散在基质材料 24H 中的发光掺杂剂材料 24D。发光层 24 的基质材料 24H 能够在其中转移电子，类似于在电子转移层 26
20 中。界面的发光接合处 23 形成在空穴转移层 22 和发光层 24 之间的界面处或附近。

通过在电子注入阴极 16 和空穴注入阳极 14 之间施加电位操作有机发光器件 10，这样阴极 16 相应于阳极 14 具有更负的电位。在该情况下，电子（负电荷载流子）从阴极 16 注入到电子转移层 26 中。同时，空穴（正电荷载流子）从阳极 14 注入到有机空穴转移层 22 中。
25 电子和空穴在内部连接处 23 或其附近处重新组合。电子空穴重新组合导致在连接处 23 附近区域光发射。通过驱动电压源 30 提供电压，用导线 36 将该电压源与阴极 16 连接，用导线 34 将该电压源与阳极 14 连接。驱动电压源 30 可以是直流电压源，脉冲电压源或交流电压源。在图 1 所示的驱动电压源条件下，按照朝观察者的方向，所示意的发射光 40 是从连接处 23 或附近发出的，并且透过空穴转移层 22，
30 光可透过的阳极 14，和光可透过的支持体 12。

可以通过在发光层 24 的基质材料 24H 中引入至少一种发光的有机掺杂剂材料 24D, 选择发射光 40 的颜色或色调。在不存在掺杂剂材料 24D 时, 所选择的至少一种发光基质材料 24H 在光谱区域发光, 例如在可见光谱的蓝光区域中发光。在存在发光掺杂剂材料 24D 时, 相应于基质材料 24H 的发射光的能量转移到掺杂剂材料 24D, 然后在发光掺杂剂材料 24D 的特性光谱区域, 一般是在相应的更低能量的光谱区, 如绿光区的光, 黄光区的光, 红光区的光发光。

形成 EL-介质结构 20 的层 22、24 和 26 的有机材料可以如普通编号的 US-A-4 356 429 ;US-A-4 539 507 ; US-A-4 720 432 ; US-A-4 885 211 ; US-A-4 769 292 ; US-A-5 047 687; US-A-5 059 862; 和 US-A-5 061 569 中描述的那些材料、层结构和传统的有机发光器件的优选层厚度中选择, 在此引入这些公开出版物作为参考。在本发明的实际操作中尤其优选的有机发光基质材料在普通编号的 US-A-5 935 721, US-A-5 97 2247 中已有描述, 在此引入这些公开出版物作为参考。

可以用公知的蒸镀技术形成有机层 22、24 和 26, 以及电子注入阴极 16。

具体关于发光层 24, 其包括至少一种有机发光基质材料 24H 和至少一种发光的掺杂剂材料 24D, 现将描述先有技术的该掺杂的发光层的蒸镀方法。

转到图 2, 蒸镀体系 100 具有基板 110 和具有进给通道的腔 111, 该腔用来连接位于腔 111 内的元件和位于腔外的元件或部分。真空泵 102 通过阀门 104 和置于基板 110 中的抽吸端口 112 对腔 111 的内部抽真空, 到例如 10^{-6} 托的底压力。通过间隔件 114 将平台 116 与基板 110 隔开, 含有基质材料 H 的基质材料蒸发源 140 置于平台 116 之上, 含有掺杂剂材料 D 的掺杂剂材料蒸发源 150 同样置于平台 116 之上。图示中的基质材料蒸发源 140 是其外部置放有加热元件 142 的容器, 加热元件 142 与能够调节的电源 120 连接, 给加热元件 142 加热, 因而将在蒸发源 140 内的基质材料加热到一温度, 在该温度下, 基质材料 H 将蒸发 (一般通过已知的升华过程) 提供在虚框 V_H 所指示的蒸气流。用气流检测器 180 检测基质蒸气 V_H , 并指示在沉积速率监测器 182 上。

掺杂材料蒸发源 150 在其外部包围有连接到电源 130 的加热元件 152, 调节该电源加热元件 152, 因而掺杂材料 D 达到一温度, 在该温度下, 掺杂材料将蒸发 (一般通过升华过程) 提供在点线框 V_D 所指示的掺杂剂蒸气。用气流检测器 170 测量掺杂剂蒸气 V_D , 并显示在沉积速率监测器 172 上。

气流 V_H 和 V_D 在腔 111 内部的中心区域重叠, 支持体 12 在腔 111 上表面上的重叠区域之内沉积。支持体 12 具有阳极 14 和事先形成的空穴转移层 22, 如图 1 所示。图示正在生长的发光层 24g 形成在空穴转移层 22 上。

适宜地是必须调节每个电源 120 和 130, 这样在从两个独立受控的蒸气源发出的共蒸气沉积中, 气流 V_D 将对应于所选择的正在生长的发光层 24g 的基质材料 H 中的掺杂剂浓度。这种控制难以可靠地完成, 尤其是在所需掺杂剂浓度范围是 0.01-0.5 摩尔百分比的相当低的条件下。

蒸气源 140 和 150 仅仅是图示的例子, 还有许多不同的蒸镀成层领域中技术人员公知的该蒸气源构造。同样公知的是引入在需要建立稳定的气流 V_H 和 V_D 时覆盖支持体的闸门 (未显示), 该闸门打开后, 掺杂的发光层便沉积。

转到图 3, 蒸镀体系 100 基本上与图 2 所示的体系相同。相应的, 相同的数字标号对应于相同的部位, 对图 3 的体系 100 中相同的部分将不进行进一步的描述。

这里, 蒸镀体系 100 仅具有一个蒸气源 160, 用于包含预掺杂材料的均匀混合物, 指示在 H+D 处。蒸发源 160 包围有连接到用于加热元件 162 的可调节电源 130 的加热元件 162, 因而将预掺杂材料 H+D 加热到一温度, 在该温度下, 预掺杂材料将蒸发, 如在虚框和点线框中显示的蒸气 V_{H+D} 所指示的。用气流检测器 170 检测蒸气 V_{H+D} , 并显示在沉积速率监测器 172 上。

均匀混合的 H+D 可以包含一种或多种基质材料 H 或一种或多种发光掺杂剂材料 D, 每种所选择的材料提供一种发光层, 能够产生所选颜色或色调的发光, 即能够在所选择的光谱范围发光。

从单个蒸发源蒸镀形成掺杂的发光层除去了先前参考图 2 所述从两个独立受控的蒸发源共沉积所伴有的控制蒸气的问题。

如混合物的两个或多个组分的分馏领域所公知的，如果每个混合物组分的蒸气压是相同或相近的，那么通过升华（蒸发）分离这些组分几乎是不可能地。

5 基于上述认识，本发明使用一种或多种发光基质材料和一种或多种有机发光掺杂剂材料地均匀混合物。相应地，基于相对近匹配的温度选择一种或多种发光基质材料和一种或多种有机发光掺杂剂材料，以形成均匀混合物。

已经发现可以从单个蒸发源的蒸镀重复形成有机发光层，该层为至少一种发光基质材料和至少一种有机发光掺杂剂材料的均匀混合物。可以有一个或多个基质组分和一种或多种有机发光掺杂剂材料，每个基质组分具有预定的蒸发温度，每个有机发光掺杂剂材料的蒸发温度在 $(T-40)^{\circ}\text{C}$ 到 $(T+40)^{\circ}\text{C}$ 的范围内。理想地，混合物各个组分的蒸发温度与纯物质的蒸发温度和基质材料中掺杂剂的摩尔百分比的乘积相等。

15 发光基质材料和发光掺杂剂材料的均匀混合物可以通过以下方式制备，混合每种称好数量的固体材料，并将混合物放入可提供有化学惰性环境的容器中，例如惰性气体。然后在容器中将混合物熔融提供均匀混合物。冷却到环境温度后，将基质材料和掺杂剂的均匀混合物从容器中除去，将一部分均匀混合物置于蒸发源 160 中，并从此处
20 升华或蒸发，在有机空穴转移层 22 上形成生长的发光层 24g。在基质材料中的掺杂剂材料的优选浓度范围是 0.05 到 5.0 摩尔百分比。

可选择的是通过下列方式形成至少一种有机发光基质材料和至少一种有机发光掺杂剂材料的均匀混合物，在普通溶剂中或在组合的溶剂中溶解每种称好数量的材料，将溶液放入容器中，该容器可以受
25 控地除去溶剂，其中从容器除去一部分均匀混合物，将其置于蒸发源 160 中并从此处进行升华或蒸发。

虽然以上详细描述指出使用预掺杂有机发光材料在有机发光器件中形成掺杂发光层，但是本发明并不限于提供和使用预掺杂的有机发光材料。

30 本发明包括提供和使用预掺杂的有机空穴转移材料和预掺杂的有机电子转移材料在有机发光器件中分别形成掺杂的有机空穴转移层和掺杂的有机电子转移层。

作为主要目的，预掺杂的有机空穴转移材料和/或有机电子转移材料具有改进由其形成的掺杂有机层的物理方面的性能。例如从单个蒸发源蒸镀的预掺杂材料分别形成的掺杂有机空穴转移层和/或掺杂的有机电子转移层在有机发光器件中可具有一个或多个下列的优秀性能：

- (i) 打孔缺陷数目减少；
- (ii) 改进的电荷转移性能；
- (iii) 改进的操作器件时的温度公差；
- (iv) 改进的操作器件时和存储器件时的稳定性；
- (v) 改进的该层非晶特性。

通过形成预选数量的至少一种有机空穴转移基质材料和预选数量的至少一种有机空穴转移掺杂剂材料的固态均匀混合物，提供有机空穴转移材料。所选择的数量可以提供一种均匀混合物，其中在基质材料中具有的掺杂剂材料的浓度在 1.0 到 50 摩尔百分比的优选范围。空穴转移基质材料包括一种或多种基质组分和一种或多种有机掺杂剂材料，每种基质组分具有预计的蒸发温度 T ，每种有机掺杂剂材料的蒸发温度在 $(T-40)^\circ\text{C}$ 到 $(T+40)^\circ\text{C}$ 的范围内。

然后在蒸发源 160 中（见图 3）使用预掺杂的有机空穴转移材料的固态均匀混合物，由此处升华或蒸发，在阳极上形成掺杂的有机空穴转移层。

类似地，可以通过形成选定数量的至少一种有机电子转移基质材料和选定数量的至少一种有机电子转移掺杂剂材料的固态均匀混合物提供预掺杂的有机电子转移材料。选定的数量可以提供一种均匀混合物，其中在基质材料中具有的掺杂剂材料的浓度在 1.0 到 50 摩尔百分比的优选范围。进一步选择电子转移基质材料以具有基质材料蒸汽压，进一步选择电子转移掺杂剂材料以具有掺杂剂材料的蒸汽压，该蒸汽压的范围是基质材料蒸汽压的 0.75 到 1.25 倍。

然后在蒸发源 160 中（见图 3）使用预掺杂的有机空穴转移材料的固态均匀混合物，由此处升华或蒸发，交替地在掺杂的有机发光层和掺杂的有机空穴转移层上形成掺杂的有机电子转移层，目的是提供一种三层或二层的有机 EL 介质结构。

实施例

为了进一步理解本发明，例举了以下实例。为了简要，所形成的材料和层将简化如下：

Alq: 8-羟基喹啉，铝盐，也是已知的三（8-羟基喹啉）铝；在形成电子转移层 26 时使用

5 ITO: 铟锡氧化物，在形成光可透过的阳极时使用

MgAg: 镁：银的体积比率为 10：1，在形成阴极时使用

NPB: 4,4'-双[1-萘基]-N-苯氨基]-联苯基；在形成空穴转移层时使用

发光基质材料：

10 AND: 9,10-二（2-萘基）蒽

TBADN: 2-叔丁基-9,10-二（2-萘基）蒽

掺杂剂材料：

红荧烯：可购得的发光材料

TBP: 2,5,8,11-四叔丁基芘

15 实施例 1. 制备预掺杂的发光材料 BEM-1

通过混合下列摩尔百分比的固态材料制备发出蓝光的预掺杂材料 BEM-1: 49.5%AND + 49.5%TBADN + 1%TBP，然后在具有化学惰性环境的容器中熔融混合物。冷却到室温，从容器中除去均匀的预掺杂发光材料。使用一部分预掺杂的材料，并蒸镀形成掺杂的发光层。

20 实施例 2. 制备预掺杂的发光材料 BEM-2

通过混合下列摩尔百分比的固态材料制备发出蓝光的预掺杂材料 BEM-2: 99%TBADN + 1.0%TBP，用例 1 所述的过程处理混合物，使用一部分预掺杂的材料，在蒸镀时形成掺杂的发光层。

实施例 3. 制备预掺杂的发光材料 BEM-3

25 通过混合下列摩尔百分比的固态材料制备发出蓝光的预掺杂材料 BEM-3: 95%TBADN + 5.0%TBP，用例 2 所述的过程处理混合物，使用一部分预掺杂的材料，在蒸镀时形成掺杂的发光层。

实施例 4. 制备预掺杂的发光材料 YEM-1

30 通过混合下列摩尔百分比的固态材料制备发出黄光的预掺杂材料 YEM-1: 95%TBADN + 5%红荧烯，用例 3 所述的过程处理混合物，使用一部分这种预掺杂的材料，在蒸镀时形成掺杂的发光层。

从预掺杂的发光材料制备有机发光器件（OLED）

在下列各个实例中，将光可透过的涂布了 ITO 的玻璃板在商用清洗剂中超声处理，在去离子水中冲洗，在甲苯蒸汽中除油，并与强氧化剂接触。

实施例 5. 制备有机发光器件 OLED-1A

- 5 a) 通过热蒸镀在 ITO 上沉积 150 纳米厚的 NPB 空穴转移层；
b) 将从蒸镀源（见图 3）发出的 BEM-1 预掺杂材料热蒸镀在 NPB 层上，沉积得到 20 纳米厚的发光层；
c) 通过热蒸镀在发光层上沉积 37.5 纳米厚的 Alq 电子转移层；
以及
10 d) 通过从两个蒸镀源（镁和银）发出的热共蒸镀，在 Alq 层上沉积 200 纳米厚的 MgAg 阴极。

在表 II 中简化上述 OLED 结构为 ITO/NPB(150)/BEM-1(t)/Alq(37.5)MgAg(200)。

实施例 6. 制备有机发光器件 OLED-1B

- 15 除了在 NPB 层上沉积 25 纳米厚的发光层，用制备器件 OLED-1A 的相同处理步骤制备该器件。

实施例 7. 制备有机发光器件 OLED-1

除了在 NPB 层上沉积 30 纳米厚的发光层，用制备器件 OLED-1A 的相同处理步骤制备该器件。

20 实施例 8. 制备有机发光器件 OLED-2A, 2B, 2C 和 2D

按照以下名义上等同的处理步骤依次制备四个 OLED:

- a) 通过热蒸镀在 ITO 上沉积 150 纳米厚的 NPB 空穴转移层；
b) 将从蒸镀源（见图 3）发出的 BEM-2 预掺杂材料热蒸镀在 NPB 层上，沉积得到 20 纳米厚的发光层；
25 c) 通过热蒸镀在发光层上沉积 37.5 纳米厚的 Alq 电子转移层；
以及
d) 通过从两个蒸镀源（镁和银）发出的共-热蒸镀，在 Alq 层上沉积 200 纳米厚的 MgAg 阴极。

在表 III 中简化上述 OLED 结构为 ITO/NPB(150)/BEM-2(20)/Alq(37.5)MgAg(200)。

实施例 9. 制备有机发光器件 OLED-3A, 3B, 3C, 3D, 3E 和 3F
按照以下名义上等同的处理步骤依次制备六个 OLED:

- a) 通过热蒸镀在 ITO 上沉积 150 纳米厚的 NPB 空穴转移层；
- b) 将从蒸镀源（见图 3）发出的 YEM-1 预掺杂材料热蒸镀在 NPB 层上，沉积得到 20 纳米厚的发光层；
- c) 通过热蒸镀在发光层上沉积 37.5 纳米厚的 Alq 电子转移层；

5 以及

- d) 通过从两个蒸镀源（镁和银）发出的共-热蒸镀，在 Alq 层上沉积 200 纳米厚的 MgAg 阴极。

在表 IV 中简化上述 OLED 结构为 ITO/NPB(150)/YEM-1(20)/Alq(37.5)MgAg(200)。

- 10 对于每个制备好的 OLED，驱动电压施加在每个器件上，这样阴极比阳极具有更负的电位。调节驱动电压，提供 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。测量发光的光强度，给出其坎/米² (cd/m^2) 值。从光强度和电流密度计算出光效率，给出其坎/安培 (cd/A) 值。测量发光的彩色坐标，用 CIE x 和 CIE y 给出。测量发光的峰值波长，用纳米 (nm) 给出发射峰 (EP)。
- 15

在表 I, II, III 中给出了以上所述 OLED 的测试结果。

表 I ITO/NPB(150)/BEM-1(20~30)/Alq(37.5)MgAg(200)

器件	BEM-1 厚度 (nm)	MA/cm ²	V	cd/m ²	cd/A	CIE _x	CIE _y	EP (nm)
OLED-1A	20	20	7.3	585	2.92	0.145	0.214	464
OLED-1B	25	20	7.5	576	2.88	0.145	0.228	464
OLED-1C	30	20	7.5	571	2.86	0.147	0.244	464

表 1 中的结果显示了增加 BEM-1 层的厚度导致光强度稍有下降，并移至更高的 CIE_y 值。

20 表 II ITO/NPB(150)/BEM-2(20)/Alq(37.5)MgAg(200)

器件	BEM-1 厚度 (nm)	MA/cm ²	V	cd/m ²	cd/A	CIE _x	CIE _y	EP (nm)
OLED-2A	20	20	7.6	571	2.86	0.146	0.226	464

OLED-2B	20	20	7.6	554	2.77	0.146	0.219	464
OLED-2C	20	20	7.5	5.7	2.88	0.146	0.213	464
OLED-2D	20	20	7.7	564	2.86	0.147	0.221	464

表 III ITO/NPB(150)/YEM-1(20)/Alq(37.5)MgAg(200)

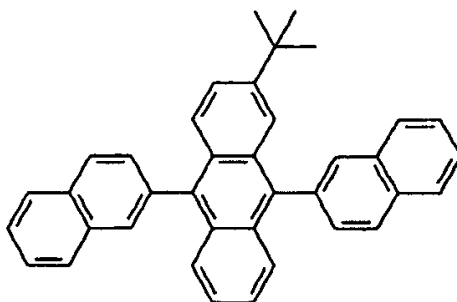
器件	BEM-1 厚度 (nm)	MA/cm ²	V	cd/m ²	cd/A	CIE _x	CIE _y	EP (nm)
OLED-3A	20	20	7.6	1017	5.08	0.476	0.509	564
OLED-3B	20	20	7.4	956	4.78	0.472	0.512	564
OLED-3C	20	20	7.5	927	4.63	0.472	0.512	564
OLED-3D	20	20	7.4	896	4.48	0.477	0.508	564
OLED-3E	20	20	7.5	860	4.30	0.477	0.508	564
OLED-3F	20	20	7.5	917	4.59	0.476	0.509	564

表 II 和表 III 中器件的结果表明在各个连续制造的器件系列中显著的再现性能。

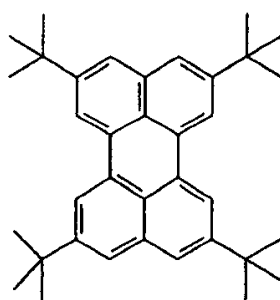
5 本发明的其它性能包括如下。

预掺杂有机发光材料，其中均匀固体混合物包括：

95 到 99.5 摩尔百分比的有机发光基质材料

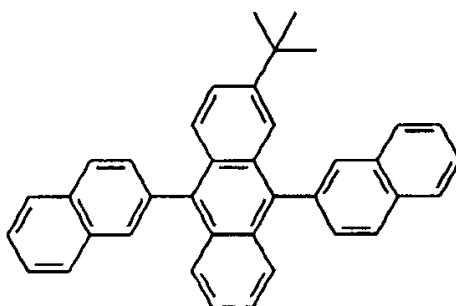


10 和 0.5 到 5 摩尔百分比的发光掺杂剂材料

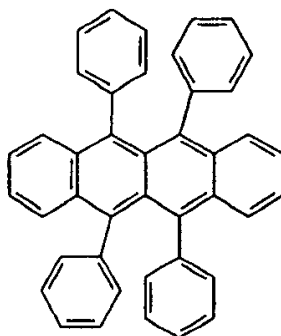


预掺杂有机发光材料，其中均匀固体混合物包括：
90 到 99 摩尔百分比的有机发光基质材料

5



和 1 到 10 摩尔百分比的发光掺杂剂材料



10 在有机发光器件中沉积预掺杂的材料形成空穴转移层的方法，包括以下步骤：

(a) 提供一种能够沉积的均匀的固体混合物，其包括至少一种有机空穴转移基质材料和至少一种掺杂剂材料；和

15 (b) 加热蒸发该均匀的固体混合物，在有机发光器件中形成空穴转移层。

在有机发光器件中沉积预掺杂的材料形成电子转移层的方法，包括以下步骤：

(a) 提供一种能够沉积的均匀的固体混合物，其包括至少一种有机电子转移基质材料和至少一种有机掺杂剂材料；和

5 (b) 加热蒸发该均匀的固体混合物，在有机发光器件中形成电子转移层。

一种制备有机发光器件的方法，该器件至少具有一层掺杂的有机层，该方法包括以下步骤：

(a) 提供一种光可透过的支持体；

10 (b) 在支持体上形成光可透过的阳极；

(c) 在阳极上依次形成多层的有机电致发光 (EL) 介质结构；

(d) 在有机 EL 介质结构上形成阴极；

(e) 提供预掺杂的有机材料的均匀固体混合物，其中包括至少一种有机基质材料和至少一种有机掺杂剂材料，选取的材料形成有机
15 EL 介质结构中的至少一层掺杂有机层；和

(f) 通过从蒸镀源蒸发预掺杂有机材料的均匀固体混合物，形成至少一层掺杂有机层。

其中步骤 (e) 的方法包括以下步骤：

(i) 提供至少一种具有基质材料蒸汽压的固体有机基质材料，
20 其中有机发光基质材料包括一种或多种基质组分和一种或多种有机发光掺杂剂材料，每种基质组分具有预定的蒸发温度 T ，每种有机发光掺杂剂材料具有的蒸发温度范围是 $(T - 40)^\circ\text{C}$ 至 $(T + 40)^\circ\text{C}$ ；

(ii) 将选定数量的至少一种基质材料和选定数量的至少一种掺杂剂材料混合；和

25 (iii) 形成选定数量的至少一种基质材料和至少一种掺杂剂材料的均匀混合物。

其中形成均匀混合物步骤的方法包括以下步骤：

(i) 在具有非化学活性环境的容器中熔融选定数量的至少一种基质材料和选定数量的至少一种掺杂剂材料的混合物；

30 (ii) 将均匀的混合物冷却到环境温度；和

(iii) 从容器中除去预掺杂有机发光材料的均匀混合物。

形成均匀混合物步骤的方法包括以下步骤：

(i) 在容器中将选定数量的至少一种基质材料和选定数量的至少一种掺杂剂材料的混合物溶解在一种或多种溶剂中;

(ii) 蒸发一种或多种溶剂; 和

(iii) 从容器中除去预掺杂有机发光材料的均匀混合物。

5 其中步骤(e)的方法包括以下步骤:

(i) 提供至少一种固体有机空穴转移基质材料, 其中固体有机空穴转移基质材料包括一种或多种组分和一种或多种有机发光掺杂剂材料, 每种组分具有预定的蒸发温度 T , 每种有机发光掺杂剂材料具有的蒸发温度范围是 $(T-40)^{\circ}\text{C}$ 至 $(T+40)^{\circ}\text{C}$;

10 (ii) 将选定数量的至少一种空穴转移基质材料和选定数量的至少一种掺杂剂材料混合; 和

(iii) 形成选定数量的至少一种空穴转移基质材料和至少一种掺杂剂材料的均匀混合物。

其中混合步骤的方法包括以下步骤:

15 将选定数量的至少一种空穴转移基质材料和一定量的至少一种空穴转移的掺杂剂材料混合, 选择在基质材料中提供浓度范围在 1.0 到 50 摩尔百分比的掺杂剂材料。

其中步骤(e)的方法包括以下步骤:

20 (i) 提供至少一种固体有机空穴转移基质材料, 其中固体有机空穴转移基质材料包括一种或多种组分和一种或多种有机发光掺杂剂材料, 每种组分具有预定的蒸发温度 T , 每种有机发光掺杂剂材料具有的蒸发温度范围是 $(T-40)^{\circ}\text{C}$ 至 $(T+40)^{\circ}\text{C}$;

(ii) 将选定数量的至少一种电子转移基质材料和选定数量的至少一种掺杂剂材料混合; 和

25 (iii) 形成选定数量的至少一种电子转移基质材料和至少一种掺杂剂材料的均匀混合物。

其中混合步骤的方法包括以下步骤:

30 将选定数量的至少一种电子转移基质材料和一定量的至少一种电子转移的掺杂剂材料混合, 选择在基质材料中提供浓度范围在 1.0 到 50 摩尔百分比的掺杂剂材料。

一种制备有机发光器件的方法, 该器件具有掺杂的发光层, 该方法包括以下步骤:

- (a) 提供一种光可透过的支持体;
- (b) 在支持体上形成光可透过的阳极;
- (c) 在阳极上形成有机空穴转移层;
- (d) 提供预掺杂的有机发光材料的均匀固体混合物, 其中包括
- 5 至少一种有机发光基质材料和至少一种有机发光掺杂剂材料;
- (e) 通过沉积从蒸镀源发出的预掺杂有机发光材料的均匀固体混合物, 在空穴转移层上形成掺杂的有机发光层;
- (f) 在有机发光层上形成有机电子转移层; 和
- (g) 在电子转移层上形成阴极。
- 10 其中步骤 (d) 的方法包括以下步骤:
 - (i) 提供至少一种具有基质材料蒸汽压的固体有机基质材料, 其中有机发光基质材料包括一种或多种组分和一种或多种有机发光掺杂剂材料, 每种基质组分具有预定的蒸发温度 T , 每种有机发光掺杂剂材料具有的蒸发温度范围是 $(T - 40) ^\circ\text{C}$ 至 $(T + 40) ^\circ\text{C}$;
 - 15 (ii) 将选定数量的至少一种基质材料和选定数量的至少一种掺杂剂材料混合; 和
 - (iii) 形成选定数量的至少一种基质材料和至少一种掺杂剂材料的均匀混合物。
- 其中形成均匀混合物步骤的方法包括以下步骤:
 - 20 (i) 在具有非化学活性环境的容器中熔融选定数量的至少一种基质材料和选定数量的至少一种掺杂剂材料的混合物;
 - (ii) 将均匀的混合物冷却到环境温度; 和
 - (iii) 从容器中除去预掺杂有机发光材料的均匀混合物。
- 形成均匀混合物步骤的方法包括以下步骤:
 - 25 (i) 在容器中将选定数量的至少一种基质材料和选定数量的至少一种掺杂剂材料的混合物溶解在一种或多种可蒸发溶剂中;
 - (ii) 蒸发一种或多种溶剂; 和
 - (iii) 从容器中除去预掺杂有机发光材料的均匀混合物。
- 其中混合步骤的方法包括以下步骤:
 - 30 将选定数量的至少一种基质材料和一定量的至少一种掺杂剂材料混合, 选择在基质材料中提供浓度范围在 0.05 到 5.0 摩尔百分比的掺杂剂材料。

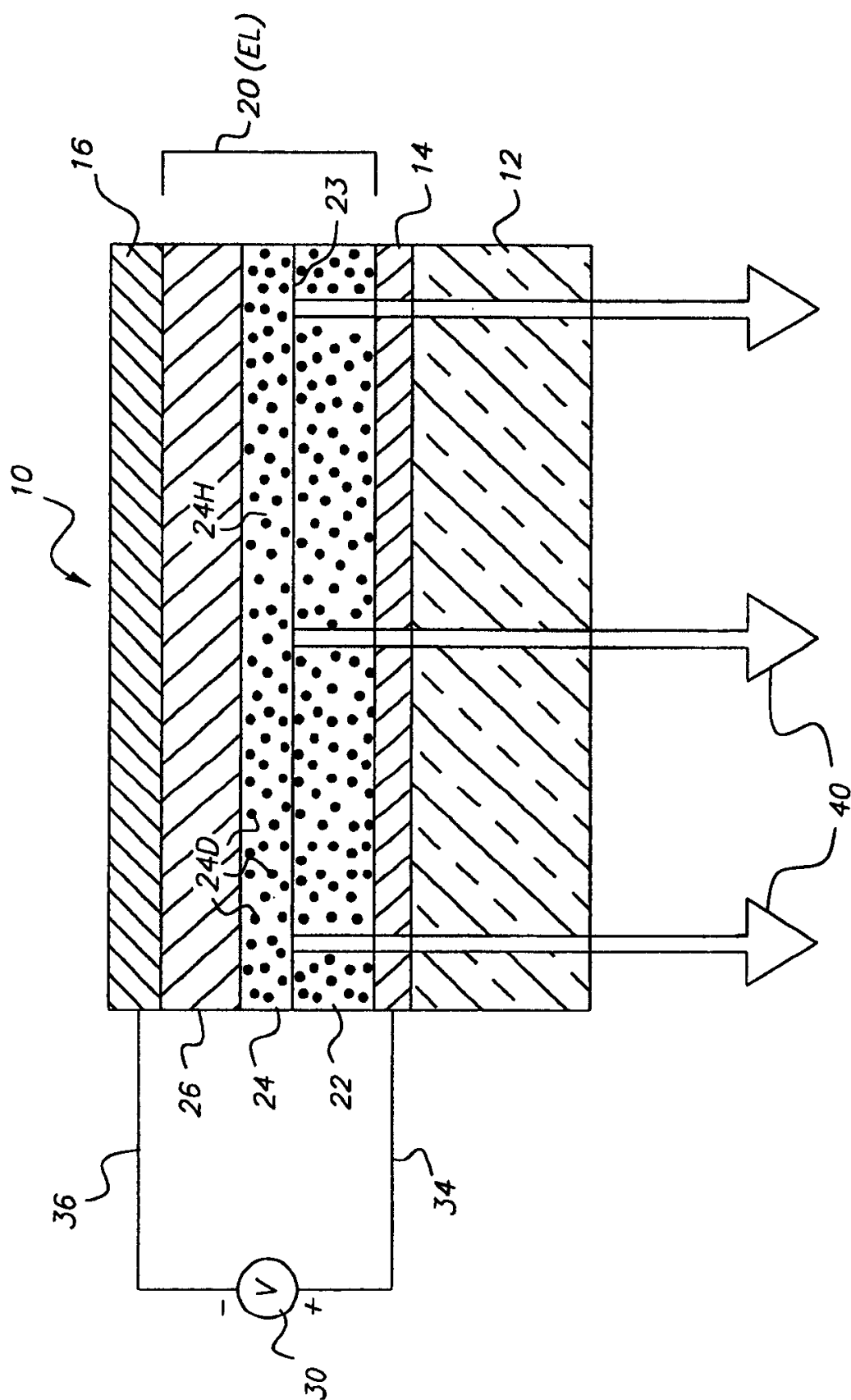


图 1

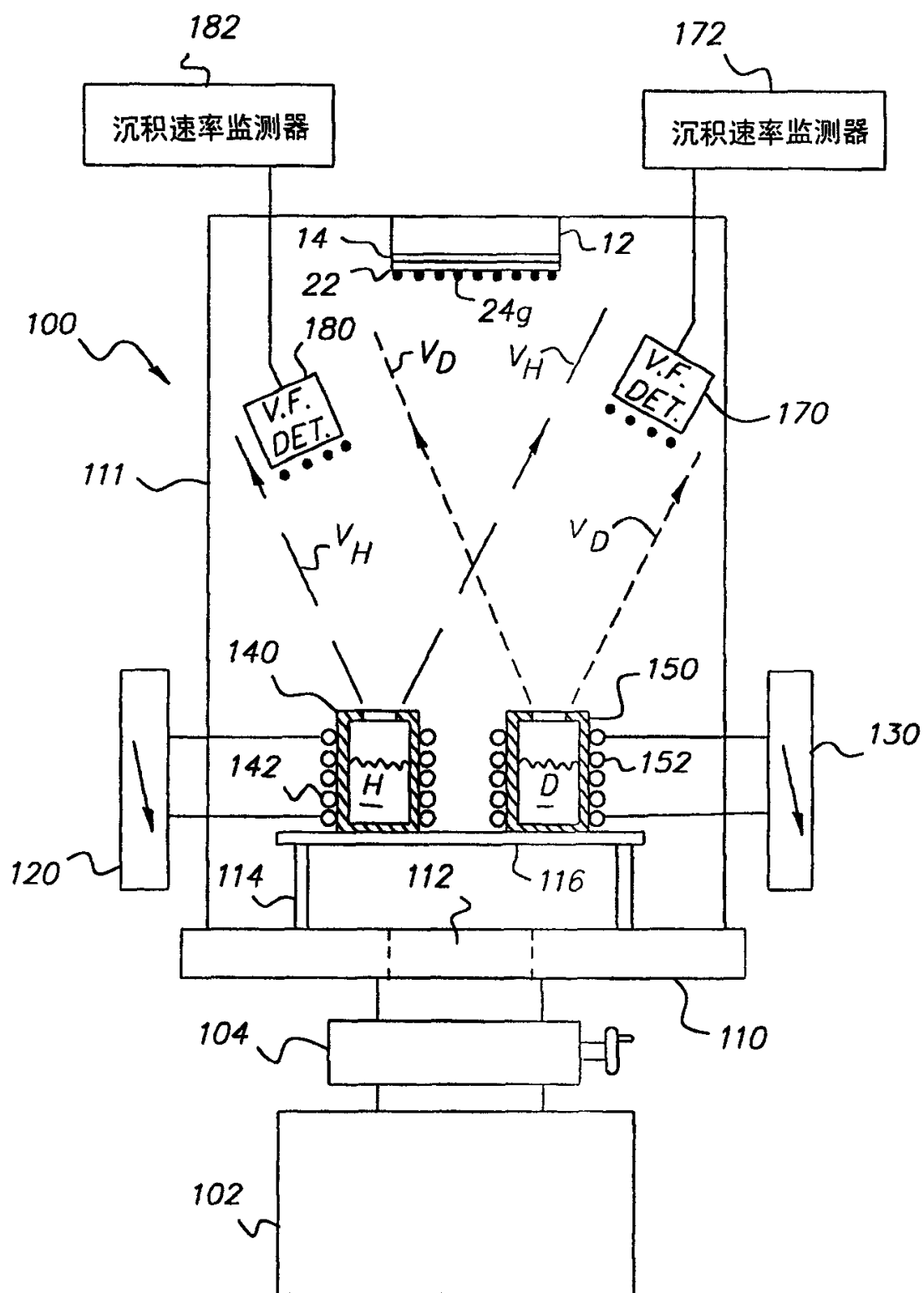


图 2 (先有技术)

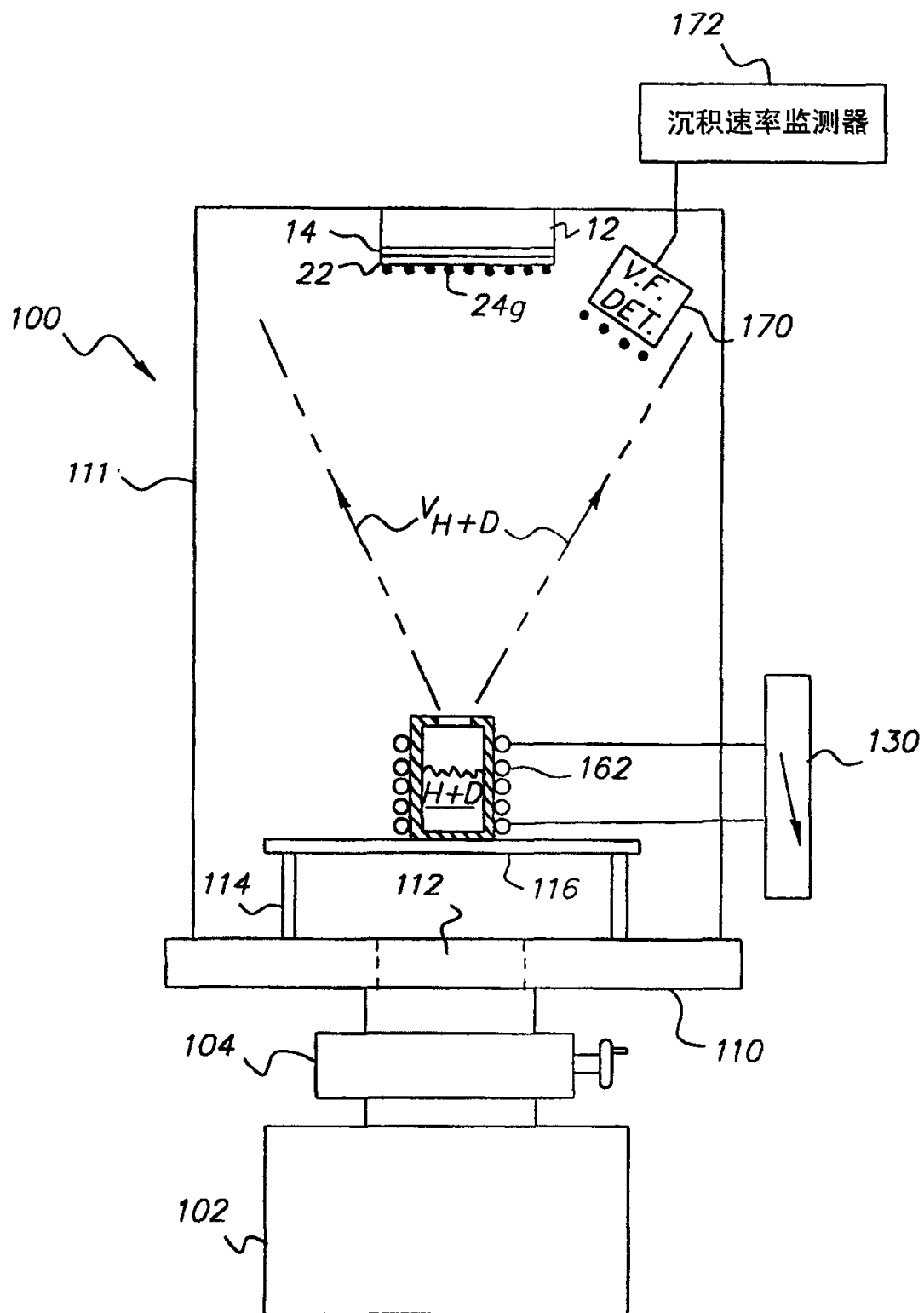


图 3

专利名称(译)	使用预掺杂的材料制备一种有机发光器件的方法		
公开(公告)号	CN1336411A	公开(公告)日	2002-02-20
申请号	CN01119622.X	申请日	2001-05-18
[标]申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
当前申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
[标]发明人	J施		
发明人	J·施		
IPC分类号	H05B33/10 C09K11/06 C23C14/12 C23C14/24 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 G02B1/10		
CPC分类号	H01L51/002 H01L51/0052 H01L51/006 H01L51/0008 H01L51/0054 H01L51/0055 H01L2251/308 H01L51/0058 H01L51/0081 H01L51/5012		
代理人(译)	张元忠		
优先权	09/574532 2000-05-19 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种在有机发光器件中沉积预掺杂有机发光材料形成层的方法,该方法包括提供一种能够沉积的均匀固体混合物,该混合物包括至少一种有机发光基质材料和至少一种发光的有机掺杂剂材料;还包括将该均匀的固体混合物在有机发光器件中沉积形成层。

