

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510087883.5

[51] Int. Cl.

H05B 33/26 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 4 月 5 日

[11] 公开号 CN 1756450A

[22] 申请日 2005.8.1

[21] 申请号 200510087883.5

[30] 优先权

[32] 2004. 8. 2 [33] US [31] 10/909691

[71] 申请人 LG 飞利浦液晶显示器有限公司

地址 韩国首尔

[72] 发明人 H·阿兹兹 Z·D·波波维克

J·A·科甘

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 李连涛

权利要求书 1 页 说明书 32 页

[54] 发明名称

具有包含无机材料的阳极覆盖层的 OLEDs

[57] 摘要

一种有机发光器件，它由以下构成：阴极；包括有机电致发光材料的层；包括电子接受材料的层；包含无机材料的阳极覆盖层；阳极；和按顺序在阴极之前或在阳极之后的基材，其中选择阳极覆盖层以提供亮度稳定性比大于 1 的器件。

1. 一种有机发光器件，其包括：

阴极；

包括有机电致发光材料的层；

5 包括电子接受材料的层；

包含无机材料的阳极覆盖层；

阳极；和

按顺序在阴极之前或在阳极之后的基材，

其中选择阳极覆盖层以提供亮度稳定性比大于 1 的器件。

10 2. 权利要求 1 的器件，其中电致发光层能够发蓝光。

3. 权利要求 1 的器件，其中选择阳极覆盖层使得亮度稳定性比大于约 10。

4. 一种有机发光器件，其包括：

阴极；

15 包括有机电致发光材料的层；

包括电子接受材料的层；

阳极覆盖层，该层包括金属元素、或金属合金或金属元素和金属合金的混合物；

阳极；和

20 按顺序在阴极之前或在阳极之后的基材

其中选择阳极覆盖层以提供亮度稳定性比大于 1 的器件。

具有包含无机材料的阳极覆盖层的 OLEDs

相关申请的交叉参考

- 5 **Hany Aziz** 等的与本申请在同一天提交的美国申请(尚未获得序列号, 代理案号 A4031-US-NP), 题目为“具有改进亮度稳定性的 OLES”。

技术领域

- 10 本发明涉及一种有机发光器件。更具体而言, 本发明涉及一种具有包含无机材料的阳极覆盖层的有机发光器件。

背景技术

- 有机发光器件(这里称为“OLED”或“OLEDs”)代表显示器领域有前景的技术。对于彩色显示器应用, 需要具有令人满意性能的发
15 红光、发绿光和发蓝光的 OLEDs。虽然就效率和亮度而言, OLEDs 可以用于大多数显示器应用中, 但它们的亮度稳定性仍然是一个限制因素, 特别是对于发蓝光的 OLEDs。虽然新近的发展已经实现了半衰期超过 10,000 小时的发红光和发绿光的 OLEDs, 由此使得它们适用于许多商业应用(例如航空电子学和汽车显示器, 以及个人和手持电
20 子仪器), 但是发蓝光的 OLEDs 的亮度稳定性在许多情况下仍然限制在约 1,000 小时, 使得它们不适合于许多这类应用。因此, 仍然需要由本发明的实施方案来解决提高通常发出各种颜色, 尤其是发出蓝色的 OLEDs 的亮度稳定性问题, 以使得它们适用于各式各样的商业性应用。

- 25 下列文献提供背景信息:

Vong 等的美国专利 6,734,625 B2。

Aziz 等的美国专利申请公开 2002/0180349 A1。

Lamansky 等的美国专利申请公开 2004/0004433 A1。

- 30 **Chengfeng Qiu** 等的“用于有机发光二极管的金属或氧化物封端的氧化铟锡阳极的对比研究(Comparative Study of Metal or Oxide Capped Indium-Tin Oxide Anodes for Organic Light-Emitting Diodes)” *Journal of Applied Physics*, 第 93 卷, 第 6 期, 第 3253-3257

页(2003年3月15日)。

Yulong Shen 等的“用于改进有机发光二极管的空穴注入的氧化铟锡的改性(Modification of Indium Tin Oxide for Improved Hole Injection in Organic Light Emitting Diodes)”, Advanced Materials, 第13卷, 第16期, 第1234-1238页(2001年8月16日)。

I-Min Chan 等的“通过在氧化铟锡阳极上沉积氧化镍增强有机发光器件中的空穴注入(Enhanced Hole Injections in Organic Light-Emitting Devices by Depositing Nickel Oxide on Indium Tin Oxide Anode)”, Applied Physics Letters, 第81卷, 第10期, 第1899-1901页(2002年9月2日)。

Chieh-Wei Chen 等的“使用表面改性银阳极的顶部发射有机发光器件(Top-Emitting Organic Light-Emitting Devices Using Surface-Modified Ag Anode)”, Applied Physics Letters, 第83卷, 第25期, 第5127-5129页(2003年12月22日)。

Wenping Hu 等的“通过用 CuOx 薄层涂布氧化铟锡电极降低有机电致发光器件的操作电压(Lowering of Operational Voltage of Organic Electroluminescent Devices by Coating Indium-Tin-Oxide Electrodes with a Thin CuOx Layer)”, Applied Physics Letters, 第80卷, 第15期, 第2640-2641页(2002年4月15日)。

Chengfeng Qiu 等的“用于有机发光二极管的涂布氧化镨的阳极(Praseodymium Oxide Coated Anode for Organic Light-Emitting Diode)”, Applied Physics Letters, 第80卷, 第19期, 第3485-3487页(2002年5月13日)。

S. A. Van Slyke 等的“稳定性改善的有机电致发光器件(Organic Electroluminescent Devices With Improved Stability)”, Applied Physics Letters, 第69卷, 第15期, 第2160-2162页(1996年10月7日)。

L. S. Hung 等的“通过低频等离子体聚合 CHF₃ 在有机发光二极管中进行的阳极改性(Anode Modification in Organic Light-Emitting Diodes by Low-Frequency Plasma Polymerization of CHF₃)”, Applied Physics Letters, 第78卷, 第5期, 第673-675页(2001年1月29日)。

Soo-Jin Chua 等的“聚合物电致发光器件中电极迁移的稳定化

(Stabilization of Electrode Migration in Polymer Electroluminescent Devices)", Applied Physics Letters, 第 81 卷, 第 6 期, 第 1119-1121 页(2002 年 8 月 5 日)。

5 S. Karg 等的“带有聚苯胺阳极的聚合物发光二极管亮度和使用寿命的增加(Increased Brightness and Lifetime of Polymer Light-Emitting Diodes With Polyaniline Anodes)", Synthetic Metals, 第 80 卷, 第 111-117 页(1996)。

10 Z. B. Deng 等的“使用 SiO_2 缓冲层在有机电致发光器件中亮度和效率的提高(Enhanced Brightness and Efficiency in Organic Electroluminescent Devices Using SiO_2 Buffer Layers)" Applied Physics Letters, 第 74 卷, 第 15 期, 第 2227-2229 页(1999 年 4 月 12 日)。

15 Hongjin Jiang 等的“通过插入 Si_3N_4 层改进有机发光二极管性能(Improvement of Organic Light-Emitting Diodes Performance by the Insertion of a Si_3N_4 Layer)", Thin Solid Films, 第 363 卷, 第 25-28 页(2000)。

A. Gyoutoku 等的“使用碳底层的有机电致发光点阵显示器(An Organic Electroluminescent Dot-Matrix Display Using Carbon Underlayer)", Synthetic Metals, 第 91 卷, 第 73-75 页(1997)。

20 发明内容

在本发明的实施方案中, 提供一种有机发光器件, 它包括:
阴极;

包括有机电致发光材料和电荷传输材料的层;

包括电子接受材料的层;

25 阳极覆盖层;

阳极; 和

按顺序在阴极之前或在阳极之后的基材。

在进一步的实施方案中, 提供一种有机发光器件, 它包括:

阴极;

30 包括蓝色有机电致发光材料和电荷传输材料的层;

包括电子接受材料的层;

阳极覆盖层, 包括金属元素、或金属合金或金属元素和金属合金

的混合物;

阳极; 和

按顺序在阴极之前或在阳极之后的基材。

另外的实施方案包括一种有机发光器件, 该器件包括:

5 阴极;

包括有机电致发光材料的层;

包括电子接受材料的层;

包含无机材料的阳极覆盖层;

阳极; 和

10 按顺序在阴极之前或在阳极之后的基材,

其中选择阳极覆盖层以提供亮度稳定性比大于 1 的器件。

在其它实施方案中, 提供一种有机发光器件, 该器件包括:

阴极;

包括有机电致发光材料的层;

15 包括电子接受材料的层;

阳极覆盖层, 包括金属元素、或金属合金或金属元素和金属合金

的混合物;

阳极; 和

按顺序在阴极之前或在阳极之后的基材,

20 其中选择阳极覆盖层以提供亮度稳定性比大于 1 的器件。

具体实施方式

如此处所使用的, “亮度稳定性”或“稳定性”是指 OLED 发光的持续时间; 除非另有说明, 叙述的任意“亮度稳定性”值是以小时
25 计的 OLED 的半衰期, 其中半衰期是发出的光在初始强化时间(burn-in period)之后密度下降 50 % 的时间长度。

术语“层”表示单涂层, 该涂层通常具有不同于相邻层组成的组成。

一层、两层、三层或更多层相邻层可以总称为“区域”。

30 术语“区段”是指在层中的功能区域, 其中在层中可能存在一个、两个、三个或更多个“区段”(即功能区域)。

为了方便起见, 包括有机电致发光材料的层在此称为“电致发光

层”。

为了方便起见，包括电子接受材料的层在此称为“电子接受层”。

对于确定的层，可能不存在用于将这些层指定为属于 OLED 的特定区域(例如“阴极”、“发光区域”、“阳极覆盖区域”、“阳极”和“基材”)的普遍接受的分类体系。例如，在涉及“阳极覆盖区域”的部分描述了阳极覆盖层，但是阳极覆盖层(和“阳极覆盖区域”)可以非此即彼地指定为“阳极”的部分。此外，在某些实施方案中，电子接受层可以被描述为“发光区域”的部分，然而在其它实施方案中，电子接受层可以被描述为“阳极覆盖区域”的部分。虽然 OLED 区域名称是有用的分类体系，但是应该认识到，本发明并不受任何任意将某些层命名为一个区域的部分或另一个相邻区域的部分的限制。

本发明的实施方案包括在 OLED 结构中按顺序插在每个电致发光层、电子接受层和阳极覆盖层之前或之后，同时保持阴极、电致发光层、电子接受层、阳极覆盖层和阳极的总体顺序(此处称为“总体顺序”)的一个或多个附加层，其中基材可以在阴极之前或阳极之后。例如，在存在两个阳极覆盖层的实施方案中，电子接受层可以夹在两个阳极覆盖层之间；在这种实施方案中，在电子接受层之前存在另外的阳极覆盖层没有破坏总体顺序，因为电子接受层仍然在电致发光层之后，并且在电子接受层之后存在阳极覆盖层。

本发明的 OLEDs 层可以是透明(透光的)或不透明的(不透光的)，取决于 OLED 面对观察者的一侧。在实施方案中，阳极侧面、或阴极侧面、或阳极侧面和阴极侧面两者均可以是透光的。在实施方案中，本发明的 OLEDs 的透光层的可见光透光度例如至少为约 70%，或至少约 90%。现在将在构成本发明 OLED 实施方案中讨论示例性材料。

25 阴极

阴极由一层、两层或多层组成。阴极的厚度可以介于例如约 10 纳米至约 1,000 纳米的范围。也可以使用该范围之外的厚度。

阴极可以包含适宜的电子注射材料，如包括高逸出功组分的金属，例如逸出功为约 4 eV 至约 6 eV 的金属，或包括低逸出功组分的金属，例如逸出功为约 2 eV-约 4 eV 的金属。阴极可以包含低逸出功(小于约 4eV)的金属和至少一种其它金属的组合。低逸出功金属与第二或其它金属的有效比为小于约 0.1 wt%-约 99.9 wt%。低逸出功金属的示例

性实例包括但不限于碱金属如锂或钠；2A族或碱土金属如铍、镁、钙或钡；包括稀土金属和铜系金属的III族金属如铟、铋、镧、铈、镨、铕或铈。优选的低逸出功金属是锂、镁和钙。美国专利4,885,211、美国专利4,720,432和美国专利5,703,436公开的Mg-Ag合金阴极是用于形成阴极的示例性阴极材料，其所公开内容在此全部引入作为参考。在实施方案中，阴极包括公开于美国专利申请公开2002/0180349 A1的金属-有机物混合层(MOML)，该专利申请公开的内容在此全部引入作为参考。在美国专利5,429,884中公开了其它示例性的阴极，其公开内容在此全部引入作为参考。阴极可以由锂合金和其它高逸出功金属如铝和铟组成。

任选地，阴极可以进一步包括与发光区域接触的独立电子注射层。可以用于电子注射层的适宜材料的实例包括碱土金属氧化物如SrO、CaO、BaO、Li₂O及其它，如在此全部引入作为参考的美国专利5,457,565和5,739,635中公开的内容，和其他金属氧化物如Al₂O₃、SiO和SiO₂。可以用于电子注射层的优选类别的金属化合物是碱金属卤化物，例如LiF、LiCl、NaCl、KF、KCl、CsF以及其它公开于上述参考的美国专利5,739,635中的化合物以及公开于美国专利5,776,622中的内容，其公开内容在此全部引入作为参考。

一种基本上透明、透光的阴极可以包含非常薄的基本上透明的一层或多层金属层，该层包括逸出功为约2 eV至约4 eV的金属，如Mg、Ag、Al、Ca、In、Li、Ba、Cs和它们的合金，如Mg:Ag合金，该合金由例如约80-95体积%的Mg和约20-约5体积%的Ag组成，和Li:Al合金，该合金由例如约90-99体积%的Al和约10-约1体积%的锂组成，等等，并且该层具有的厚度为例如约10Å-约200Å，尤其是约30Å-约100Å。当然，也可以使用该范围之外的厚度。

在OLED的实施方案中，其中当阳极透光时，阴极可以是不透明的(即不透光)。这种不透明阴极由本文公开的材料生产，并且其厚度范围为例如约50纳米-约2毫米。

发光区域

1.电致发光材料和电荷传输材料

发光区域由有机电致发光材料和任选的本文公开的其它材料组成，其中发光区域包含一层、两层或多层。发光区域中一层是包括一

种、两种或更多种有机电致发光材料的电致发光层。

其中在存在两种或更多种有机电致发光材料的层中，每种有机电致发光材料以任意适宜的体积比存在，例如约 99(第一种材料):1(第二种材料)-约 1(第一种材料):99(第二种材料)。

- 5 适宜的有机电致发光材料包括例如聚苯乙炔，如聚对苯乙炔 (“PPV”)、聚(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基) (“MeHPPV”)和聚(2,5-二烷氧基亚苯基亚乙烯基) (“PDMeOPV”)以及其它公开于美国专利 5,247,190 中的材料，该专利在此全部引入作为参考；聚亚苯基，例如聚(对亚苯基) (“PPP”)，梯状-聚对亚苯基
- 10 (“LPPP”)和聚(聚四氢芘) (“PTHP”)；和聚芴，例如聚(9,9-二正辛基芴-2,7-二基)、聚(2,8-(6,7,12,12-四烷基)茚并芴)和含芴共聚物，如芴-胺共聚物(参见如：Bernius 等的 “电致发光聚合材料和器件的进展 (Developmental Progress of Electroluminescent Polymeric Materials and Devices)” , Proceedings of SPIE Conference on Organic Light
- 15 Emitting Materials and Devices III, Denver, Colorado, 1999 年 7 月，第 3797 卷，第 129 页。)

- 另一类适宜的有机电致发光材料包括但是不限于金属含氧型 (oxinoid) 化合物，该化合物公开于美国专利 4,539,507；5,151,629；5,150,006；5,141,671 和 5,846,666，在此全部引入作为参考。示例性的
- 20 实例包括优选实例三(8-羟基喹啉酸)铝 (“AlQ3”)，以及另一个优选实例双(8-羟基喹啉合 (quinolato))-(4-苯基苯酚合 (phenolato)) 铝 (“Balq”)。这类材料的其他实例包括三(8-羟基喹啉酸)镓、双(8-羟基喹啉酸)镁、双(8-羟基喹啉酸)锌、三(5-甲基-8-羟基喹啉酸)铝、三(7-丙基-8-喹啉并合 (quinolinolato)) 铝、双(苯并{f}-8-喹啉酸)锌、双(10-羟
- 25 基苯并[h]喹啉酸)铍等，以及公开于美国专利 5,846,666(其在此全部引入作为参考)的金属含硫氧型 (thioxinoid) 化合物，例如双(8-喹啉硫醇合 (thiolato)) 锌、双(8-喹啉硫醇合)镉、三(8-喹啉硫醇合)镓、三(8-喹啉硫醇合)铟、双(5-甲基喹啉硫醇合)锌、三(5-甲基喹啉硫醇合)镓、三(5-甲基喹啉硫醇合)铟、双(5-甲基喹啉硫醇合)镉、双(3-甲基喹啉硫醇合)镉、双(5-甲基喹啉硫醇合)锌、双(苯并{f}-8-喹啉硫醇合)锌、双(3-甲基苯并{f}-8-喹啉硫醇合)锌、双(3,7-二甲基苯并{f}-8-喹啉硫醇合)锌
- 30 等的金属含硫氧型化合物。优选材料是双(8-喹啉硫醇合)锌、双(8-喹

啉硫醇合)镉、三(8-喹啉硫醇合)镓、三(8-喹啉硫醇合)铟和双(苯并{f}-8-喹啉硫醇合)锌。

更具体地说，一类适宜的有机电致发光材料包括芪衍生物，如公开于美国专利 5,516,577 中的那些，在此全部引入作为参考。优选的芪衍生物是 4,4'-双(2, 2-二苯基乙烯基)联苯。

另一类适宜的有机电致发光材料是噁二唑金属螯合物，其公开于与美国专利 5,925,472 相对应的美国申请 No.08/829,398，在此全部引入作为参考。这些材料包括双[2-(2-羟苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑合(oxadiazolato)]锌；双[2-(2-羟苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑合]铍；双[2-(2-羟苯基)-5-(1-萘基)-1,3,4-噁二唑合]锌；双[2-(2-羟苯基)-5-(1-萘基)-1,3,4-噁二唑合]铍；双[5-联苯基-2-(2-羟苯基)-1,3,4-噁二唑合]锌；双[5-联苯基-2-(2-羟苯基)-1,3,4-噁二唑合]铍；双(2-羟苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑合]锂；双[2-(2-羟苯基)-5-对甲苯基-1,3,4-噁二唑合]锌；双[2-(2-羟苯基)-5-对甲苯基-1,3,4-噁二唑合]铍；双[5-(对叔丁基苯基)-2-(2-羟苯基)-1,3,4-噁二唑合]锌；双[5-(对叔丁基苯基)-2-(2-羟苯基)-1,3,4-噁二唑合]铍；双[2-(2-羟苯基)-5-(3-氟苯基)-1,3,4-噁二唑合]锌；双[2-(2-羟苯基)-5-(4-氟苯基)-1,3,4-噁二唑合]铍；双[5-(4-氟苯基)-2-(2-羟苯基)-1,3,4-噁二唑合]锌；双[2-(2-羟苯基)-5-(4-甲氧苯基)-1,3,4-噁二唑合]铍；双[2-(2-羟基-4-甲基苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑合]锌；双[2- α -(2-羟基萘基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑合]铍；双[2-(2-羟苯基)-5-对吡啶基-1,3,4-噁二唑合]铍；双[2-(2-羟苯基)-5-对吡啶基-1,3,4-噁二唑合]铍；双[2-(2-羟苯基)-5-(2-硫代苯基)-1,3,4-噁二唑合]铍；双[2-(2-羟苯基)-5-苯基-1,3,4-噻二唑合]铍；双[2-(2-羟苯基)-5-苯基-1,3,4-噻二唑合]铍；双[2-(2-羟苯基)-5-(1-萘基)-1,3,4-噻二唑合]铍；和双[2-(2-羟苯基)-5-(1-萘基)-1,3,4-噻二唑合]铍等；以及三嗪，包括公开于 2000 年 1 月 21 日提交的美国申请 No.09/489,144 和美国专利 6,057,048 中的，在此全部引入作为参考。

在此描述的蓝色有机电致发光材料可以是例如上述公开的聚芴，公开于美国专利 6,479,172、美国专利 6,562,485、美国专利 6,465,115 和美国专利 6,565,996 中的蒽衍生物，如 9,10-二苯基蒽(“DPA”)、9,10-双(4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基)蒽(“ADN”)和叔丁基取代的 9,10-双[4-(2, 2-二苯基乙烯基)苯基]蒽(“TBADN”有时也缩写为“BH2”)，例

如如上所述的芪衍生物，例如公开于美国专利 6,229,012 中的三嗪衍生物，包括二𠔁唑衍生物的𠔁唑衍生物，或者如公开于美国申请系列 No.10/774,577(2004 年 2 月 10 日提交)的联萘基衍生物，其中所引用的专利和申请在此全部引入作为参考。

5 在此描述的红色有机电致发光材料可以是例如如上所述的聚芴，聚苯乙炔如 MeHPPV 或其它如上所述者。在实施方案中，某些发红光的 OLEDs 利用自身发出绿光或蓝光的电致发光材料，但是该材料掺杂一种或两种红色发光物质。

10 在此描述的绿色有机电致发光材料可以是如上所述的聚芴，如上所述的聚苯乙炔，或金属螯合物如三(8-羟基喹啉)铝(“AlQ3”)或其它如上所述的物质。在实施方案中，某些发绿光的 OLEDs 利用自身发出蓝光但是掺杂一种或两种绿色发光物质的电致发光材料。

15 发光区域(在电致发光层和/或发光区域的其它层中)可以进一步包括约 0.01wt%-约 25wt% 的发光材料作为掺杂剂。在实施方案中，掺杂剂是有机发光材料，它包括但是不限于在此描述的电致发光材料的类型，其中有机发光掺杂剂可以是例如有机金属化合物。可以用于发光区域的掺杂剂材料的实例是荧光材料，例如香豆素、二氟基亚甲基吡喃、聚甲炔、氧杂苯并蒽(oxabenzanthrane)、咕吨、吡喃鎓、carbostyl、茈等。另一类优选的荧光材料是喹吖啶酮染料。喹吖啶酮染料的示例性实例包括喹吖啶酮、2-甲基喹吖啶酮、2,9-二甲基喹吖啶酮、2-氯喹吖啶酮、2-氟喹吖啶酮、1,2-苯并喹吖啶酮、N,N'-二甲基喹吖啶酮、N,N'-二甲基-2-甲基喹吖啶酮、N,N'-二甲基-2,9-二甲基喹吖啶酮、N,N'-二甲基-2-氯喹吖啶酮、N,N'-二甲基-2-氟喹吖啶酮、N,N'-二甲基-1,2-苯并喹吖啶酮等，如公开于美国专利 5,227,252;
20 5,276,381 和 5,593,788 中，在此均全部引入。另一类可以使用的荧光材料是稠环荧光染料。示例性的适宜的稠环荧光染料包括茈、红荧烯、蒽、晕苯、phenanthrene、茈等，如公开于美国专利 3,172,862，在此全部引入作为参考。同样荧光材料包括丁二烯如 1,4-二苯基丁二烯和四苯基丁二烯，和芪等，如公开于美国专利 4,356,429 和 5,516,577
25 中，在此全部引入作为参考。其它可以使用的荧光材料的实例是公开于美国专利 5,601,903 中的那些，在此全部引入作为参考。

30 另外，发光掺杂剂是公开于美国专利 5,935,720(其在此全部引入

作为参考)中的荧光染料,例如 4-(二氰基亚甲基)-2-I-丙基-6-(1,1,7,7-四甲基 julolidyl-9-enyl)-4H-吡喃(DCJTb); 镧系元素金属螯合物络合物,例如三(乙酰丙酮酸根合)(菲咯啉)铽、三(乙酰丙酮酸根合)(菲咯啉)铕和三(噻吩甲酰三氟丙酮酸根合)(菲咯啉)铕,以及公开于 Kido 等的

5 “使用镧系络合物的发射白光的有机电致发光器件(White light emitting organic electroluminescent device using lanthanide complexes)”, Jpn. J. Appl. Phys., 第 35 卷,第 L394-L396 页(1996), 其在此全部引入作为参考; 发磷光材料,例如包含产生强自旋轨道耦合重金属原子的有机金属化合物,如公开于 Baldo 等的“从有机电场

10 致发光器件高效发射有机磷光(Highly efficient organic phosphorescent emission from organic electroluminescent devices)”, Letters to Nature, 第 395 卷,第 151-154 页(1998), 其在此处全部引入作为参考。实例包括 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-八乙基-21H23H-phorphine 铂(II)(PtOEP)和 fac 三(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)3)。

15 产生白光的发光区域可以包含例如两层或更多层,其中至少一层发蓝光,至少一层发黄、橙或红光。发蓝光的一层或更多层可以包含例如一种或多种在此描述的蓝色电致发光材料,发黄、橙或红光的一层或更多层可以由任意能够在所需颜色范围发射的电致发光材料组成,或在适宜的电致发光材料中加入如本文所述的发光掺杂剂。替代

20 地,产生白光的发白光区域可以由单层组成,该层由进一步以低浓度包括黄、橙或红色发光掺杂剂的蓝色电致发光材料组成,例如小于约 2 体积%,通常小于约 1 体积%,有时甚至小于约 0.5 体积%,其中低浓度掺杂剂允许部分截留由蓝色电致发光材料发出的蓝光,当其与来自掺杂剂的发黄、橙或红光组分结合时,导致发白光。

25 在实施方案中,发光区域任选地进一步包括一种、两种或更多种电荷传输材料(在发光区域的电致发光层和/或其它层)。在层中存在两种或更多种电荷传输材料时,各个电荷传输材料以任意适宜的体积比存在,例如约 99(第一种材料):1(第二种材料)至约 1(第一种材料):99(第二种材料)。对于两种或更多种电荷传输材料,各自可以传输相同或不

30 同的电荷类型(也就是说空穴或电子)。电致发光材料和电荷传输材料的体积比的变化范围是例如约 99(电致发光材料):1(电荷传输材料)至约 1(电致发光材料):99(电荷传输材料)或 90(电致发光材料):10(电荷传

输材料)至约 90(电致发光材料):10(电荷传输材料), 或 60(电致发光材料):40(电荷传输材料)至约 40(电致发光材料):60(电荷传输材料)。

应当理解电致发光材料本身就具有某种程度的电荷传输性能。在本发明的实施方案中, 如果材料是电致发光的, 那么这种材料就被认为是电致发光材料而不考虑它的电荷传输能力(无论是空穴还是电子)。

可以用于发光区域的空穴传输材料的实例包括聚吡咯、聚苯胺、聚苯乙炔、聚噻吩、公开于美国专利 5,728,801(在此全部引入作为参考)的聚芳胺、以及它们的衍生物, 和已知的半导体有机材料, 例如卟啉衍生物如 1,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟啉铜(II), 其公开于在此全部引入作为参考的美国专利 4,356,429; 铜酞菁、铜四甲基酞菁; 锌酞菁; 二氧化钛酞菁; 镁酞菁; 等。

特定种类的空穴传输材料是芳族叔胺例如公开于美国专利 4,539,507 中的那些, 其在此全部引入作为参考。适宜的示例性芳族叔胺包括但不限于双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)苯基甲烷、N,N,N-三(对甲苯基)胺、1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷、1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(4-甲氧苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N,N',N'-四-对甲苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N' 二(萘基-1)-N,N'-二苯基-联苯胺(“NPB”)及其混合物等。另一类芳族叔胺是多核芳胺。这些多核芳胺的实例包括但不限于 N,N-双-[4'-(N-苯基-N-间甲苯氨基)-4-联苯基]苯胺; N,N-双-[4'-(N-苯基-N-间甲苯氨基)-4-联苯基]-间甲苯胺; N,N-双-[4'-(N-苯基-N-间甲苯氨基)-4-联苯基]-对甲苯胺; N,N-双-[4'-(N-苯基-N-对甲苯氨基)-4-联苯基]苯胺; N,N-双-[4'-(N-苯基-N-对甲苯氨基)-4-联苯基]-间甲苯胺; N,N-双[4'-(N-苯基-N-对甲苯氨基)-4-联苯基]-对甲苯胺; N,N-双-[4'-(N-苯基-N-对氯苯基氨基)-4-联苯基]-间甲苯胺; N,N-双-[4'-(N-苯基-N-间氯苯基氨基)-4-联苯基]-间甲苯胺; N,N-双[4'-(N-苯基-N-间氯苯基氨基)-4-联苯基]-对甲苯胺; N,N-双-[4'-(N-苯基-N-间甲苯氨基)-4-联苯基]-对氯苯胺; N,N-双-[4'-(N-苯基-N-对甲苯氨基)-4-联苯基]-间氯苯胺; N,N-双[4'-(N-苯基-N-间甲苯氨基)-4-联苯基]-1-氨基萘

及其混合物等；4,4'-双(9-咔唑基)-1,1'-联苯化合物，例如 4,4'-双(9-咔唑基)-1,1'-联苯和 4,4'-双(3-甲基-9-咔唑基)-1,1'-联苯等。

特定种类的空穴传输材料是吡啶并咔唑，例如公开于美国专利 5,942,340 和 5,952,115 中的那些，其可以在此全部引入作为参考，例如 5,11-二萘基-5,11-二氢吡啶并[3,2-b]咔唑和 2,8-二甲基-5,11-二萘基-5,11-二氢吡啶并[3,2-b]咔唑；N,N,N',N'-四芳基联苯胺，其中芳基可以选自苯基、间甲苯基、对甲苯基、间甲氧苯基、对甲氧苯基、1-萘基、2-萘基等。N,N,N',N'-四芳基联苯胺的示例性实例是更优选的 N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺；N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺；N,N'-双(3-甲氧基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺等。优选的空穴传输材料是萘基取代的联苯胺衍生物。

在实施方案中，发光区域同样可以包括一种或更多种电子传输材料。示例性的电子传输材料包括聚芴，如聚(9,9-二正辛基芴-2,7-二基)、聚(2,8-(6,7,12,12-四烷基茚并芴))和含芴的共聚物如芴-胺共聚物，如公开于 Bernius 等的 Proceedings of SPIE Conference on Organic Light Emitting Materials and Devices III, Denver, Colorado, 1999 年 7 月，第 3797 卷，第 129 页，其中所公开的内容在此全部引入作为参考。

电子传输材料的其它实例是金属含氧型化合物，噁二唑金属螯合物，三嗪化合物和芪化合物，其实例已经如上详细描述。电子传输材料的其它实例是芳基咪唑衍生物，如公开于美国申请系列 No.10/702,859 (2003 年 11 月 6 日提交)，其中所公开的内容在此全部引入作为参考。

在实施方案中，发光区域除有机电致发光材料之外还包括空穴传输材料和/或电子传输材料时，有机电致发光材料、空穴传输材料、和/或电子传输材料可以在分离的层中形成，例如公开于美国专利 4,539,507；4,720,432 和 4,769,292 的 OLEDs；或在相同层中因此形成两种或更多种材料的混合层，例如公开于美国专利 6,130,001 和美国申请 Nos. 09/357,551(相应于美国专利 6,392,339)；09/606,670(相应于美国专利 6,392,250)；和 09/770,159(相应于美国专利 6,614,175)的 OLEDs。这些专利公开的内容在此全部引入作为参考。

在实施方案中，其中电致发光层包括有机电致发光材料和电荷传

输材料, 这样的层可以称为混合的电致发光层。

2. 电子接受层

在实施方案中, 含电子接受材料的电子接受层可以认为是空穴注射层, 该层降低阳极覆盖层和电致发光层之间的空穴注射阻挡层。在
5 实施方案中, 电子接受层与电致发光层接触。电子接受层可以由一种、两种或更多种电子接受材料组成。其中电子接受层包括两种或更多种电子接受材料, 各个电子接受材料以任意适宜的体积比存在, 如约 99(第一种材料):1(第二种材料)至约 1(第一种材料):99(第二种材料)。

10 在一些实施方案中, 相对于除去省略电子接受层之外其它情况均相同的对比装置, 包括电子接受层可以降低 OLED 的驱动电压和/或提高设备效率。

适宜的电子接受材料包括众多具有高电子亲合力的化合物。适宜的有机电子接受材料包括缺电子化合物, 例如公开于 Lamansky 等的美国专利申请公开 2004/0004433, 公开的内容在此全部引入作为参
15 考, 四氟基喹啉并二甲烷化合物, 其中该术语是四氟基喹啉并二甲烷及其衍生物的总称; 噻喃烷化合物, 其中该术语是噻喃烷及其衍生物的总称; 聚硝基茛酮化合物, 其中该术语是聚硝基茛酮及其衍生物的总称; 四氟基乙烯化合物, 其中该术语是四氟基乙烯(TCNE)和其衍生物的总称; 氯醌化合物, 其中该术语是指氯醌和其衍生物的总称;
20 以及通常用作电子接受体的其它化合物。电子接受材料的具体实例包括四氟基喹啉并二甲烷(TCNQ)、四氟四氟基喹啉并二甲烷(F4TCNQ)、四氟基乙烯、氯醌、2-(4-(1-甲基乙基)苯基-6-苯基-4H-噻喃-4-亚基)-丙二腈-1,1-二氧化物(dioxyide)(PTYPD)和 2,4,7-三硝基茛酮。其它可能的有机电子接受材料可以是公开于 Main 等的美国专利
25 申请公开 2004/0009418 中的那些, 其所公开的内容在此全部引入作为参考, 例如羧基茛酮丙二腈化合物, 其中该术语是羧基茛酮丙二腈(CFM)和其衍生物的总称; N,N'-双(二烷基)-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺化合物, 其中该术语是 N,N' -双(二烷基)-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺和其衍生物的总称; 或 N,N'-双(二芳基)-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺和其
30 衍生物的总称; 羧基苯甲基萘醌化合物, 其中该术语是羧基苯甲基萘醌和其衍生物的总称; 或 diphenoquinone 化合物, 其中该术语是指

diphenoquinone 和其衍生物的总称。电子接受材料同样可以是无机化合物例如 Lewis 酸化合物如 FeCl_3 、 AlCl_3 、 InCl_3 、 SbCl_5 、 GaCl_3 等，如由 Endo 等在 Jpn. J. Appl Phys. 41, L358 (2002) 中所报道的，其中公开的内容在此全部引入作为参考。其他的电子接受材料可以是富勒烯化合物，其中该术语是富勒烯(例如 C_{60})和其衍生物的总称。

在实施方案中，电子接受层任选地进一步包括一种、两种或更多种有机材料。存在两种或多种有机材料时，各个有机材料以任意适宜的体积比存在，如约 99(第一种材料):1(第二种材料)至约 1(第一种材料):99(第二种材料)。有机材料和电荷接受材料体积比的变化范围是例如约 99(有机材料):1(电荷接受材料)至约 1(有机材料):99(电荷接受材料)，尤其是约 90(有机材料):10(电荷接受材料)至约 10(有机材料):90(电荷接受材料)。

适宜的有机材料包括例如空穴传输材料例如叔芳胺衍生物、吡啶并咔唑衍生物，和卟啉衍生物，包括铜酞菁、铜四甲基酞菁；锌酞菁；二氧化钛酞菁；镁酞菁；等，如上所述的那些。其它适宜的材料包括聚吡咯、聚苯胺、聚苯乙炔、聚噻吩、聚芳胺。

发光区域的厚度和发光区域每层(例如电致发光层、空穴传输层、电子传输层和电子接受层)的厚度可以在例如约 1 nm-约 1000 nm 之间变化，通常为约 5 nm-约 200 nm，特别是约 10 nm-约 150 nm。

阳极覆盖区域

1. 阳极覆盖层

在实施方案中，阳极覆盖层用来提高本发明 OLEDs 的一种或多种性能，例如提高亮度稳定性。在实施方案中，阳极覆盖层与电子接受层或阳极接触，或与电子接受层和阳极二者都接触。在实施方案中，阳极覆盖层由例如一种、两种、三种或更多种适宜的材料组成，无论其是有机和/或无机材料。阳极覆盖层由两种或更多种阳极覆盖无机材料组成时，各个无机材料可以以任意适宜的体积比存在，如约 99(第一种材料):1(第二种材料)至约 1(第一种材料):99(第二种材料)。

适合用于阳极覆盖层的无机材料包括例如含金属的无机材料和不含金属的无机材料。不含金属的示例性无机材料是例如 C、Ge、Si、 SiO 、 SiO_2 或 Si_3N_4 。

含金属的示例性无机材料包括例如：

金属氧化物(例如 MgO 、 Li_2O 、 CaO 、 Cs_2O 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 ZnO 、 ZrO_2 和 SnO_2);

金属氢氧化物(例如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 LiOH 、 KOH 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 NaOH);

5 金属卤化物(例如 LiF 、 CsF 、 MgF_2 、 KF 和 FeCl_3);

金属硫化物(例如 ZnS);

金属氮化物(例如 TiSiN 和 TaN);

金属硅化物(例如 WSi);

金属元素(例如 Mg 、 Cr 、 Au 、 Ni 、 Ta 、 Cu 、 Ti 、 Pd 和 Pt); 和

10 金属合金(例如 Mg-Ag 合金、 Li-Al 合金、 Au-Pd 合金、 Au-Pt 合金、 Pt-Pd 合金和 Pd-Ag 合金)。

金属合金可以由两种、三种或更多种金属组成, 其中金属可以为任意适宜的体积比, 例如约 99(第一种金属):1(第二种金属)至约 1(第一种金属):99(第二种金属), 尤其是约 90(第一种金属):10(第二种金属)至约 10(第一种金属):90(第二种金属)。

15 在实施方案中, 阳极覆盖区域包含任选存在的有机材料(无论是一种、两种或更多种有机材料)。在一个实施方案中, 有机材料是除无机材料之外阳极覆盖层的另外一种组分。在另一个实施方案中, 存在两种或更多种阳极覆盖层时, 至少一种阳极覆盖层可以包括有机材料而没有任何无机材料, 并且至少一种阳极覆盖层包括无机材料和任选的有机材料。

20 当在阳极覆盖层中存在两种或更多种有机材料时, 各个有机材料可以任意适宜的体积比存在, 例如约 99(第一种材料):1(第二种材料)至约 1(第一种材料):99(第二种材料)。有机材料和无机材料体积比的变化范围是例如约 99(有机材料):1(无机材料)至约 1(有机材料):99(无机材料), 尤其是约 90(有机材料):10(无机材料)至约 10(有机材料):90(无机材料)。

25 适合用于阳极覆盖区域的有机材料包括例如空穴传输材料例如叔芳胺衍生物、吡啶并吡啶衍生物, 和卟啉衍生物, 包括铜酞菁、铜四甲基酞菁; 锌酞菁; 二氧化钛酞菁; 镁酞菁; 等, 如在本文描述的那些。其它适宜的空穴传输材料包括聚吡咯、聚苯胺、聚苯乙炔、聚噻吩和聚芳胺。用于阳极覆盖区域的有机材料还可以包括例如电子传输

材料,如在此描述的那些,例如金属螯合物或三嗪。

在包括两种或更多种阳极覆盖层的实施方案中,对于构成阳极覆盖层的各个方面,如材料、两种或更多种材料存在时材料的浓度以及层厚度,阳极覆盖层可以彼此相同或不同。

- 5 在实施方案中,当金属元素和/或金属合金用于阳极覆盖层时,可能出现金属元素和金属合金部分或甚至全部化学转变为一种或多种含金属的化合物(例如金属氧化物),其中转化可以出现在刚形成阳极覆盖层之后(1小时或更少)或甚至更久以后(超过1小时),可能是在制造环境下与其它存在的材料相互作用的产物,或者是与阳极覆盖层或
- 10 OLED其余部分中的其它材料相互作用的产物。

2.电子接受层

在实施方案中,与本文所描述的关于发光区域相同的电子接受层可以指定为阳极覆盖区域的部分,特别是当电子接受层夹在两个或更多个阳极覆盖层之间时。

- 15 阳极覆盖层与电子接受层可以是任意适宜的顺序。

阳极覆盖区域的厚度和阳极覆盖区域各层(例如阳极覆盖层和电子接受层)的厚度可以在例如约0.1 nm-约100 nm之间变化,通常为约0.5 nm-约50 nm,特别是约0.5 nm-约15 nm。

- 20 本发明的实施方案包括透明或半透明的阳极覆盖区域,因此当透明阳极(例如在可见范围中阳极透光率至少为约70%,并且通常在可见范围至少为约90%),如在底部发射的OLEDs或透明(可看穿的)OLEDs是所需的时,实施方案中本发明的OLEDs适用于多种应用。在阳极覆盖区域的透明或半透明的实施方案中,通过使用薄层,例如各层为约200埃或更少,优选各层为约100埃或更少,阳极覆盖
- 25 区域的透光率在可见范围内至少为约50%,并且通常在可见范围内是至少约70%,优选在可见范围内至少是约90%,使得整个阳极覆盖区域的透光率在所需的范围内。当器件发射的光需要通过阳极传输,或用于其它包括透明和/或透明或半透明基材(坚硬的透明基材如玻璃或易曲的透明基材如塑料基材)的应用时,这些透明的实施方案尤其适
- 30 用于阳极发射(有时也称为底部发射)OLEDs,例如在无源矩阵OLED显示器和某些有源矩阵显示器中。

在实施方案中,当阳极覆盖区域用于带有不透明阳极的OLED,

并因此最大化其透光率变得没那么重要时，可以使用较厚层的阳极覆盖区域，例如约 100 埃-约 2,000 埃范围的层，还可以提供另外的优点，例如增加的机械强度、光学反射率或导电性。在实施方案中，可以使用，某些时候甚至是需要带有不透明阳极的透明阳极覆盖区域，例如带有在可见范围内反射率为至少约 80% 的反射阳极，或带有非反射阳极，例如在可见范围中反射率至多约 50% 的阳极。

阳极

可以使用任何适宜的阳极，包括光学透明、半透明、不透明、反射和不反射的阳极。阳极是单层或多层的，该层由例如氧化铟锡 (ITO)、氧化锡、金、铂或其混合物组成。其他用于形成阳极的适宜材料包括但是不限于导电碳， π -共轭聚合物例如聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等，例如逸出功等于或大于约 4 eV，或约 4 eV-约 6 eV 的物质。在实施方案中，阳极可以是氧化锌基的阳极，其公开于 Zungang 等的 J. Phys. Condens. Matter 8, 3221(1996)和 Kim 等的 Appl. Phys. Lett. 83, 3809(2003)，或者可以是类似于丙三醇掺杂的聚(3, 4-亚乙基二氧基-噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐) (“PEDOT:PSS”)或聚苯胺 (“PANI”) 的导电聚合物阳极，其公开于 Kim 等的 Appl. Phys. Lett. 80, 3844(2002)和 Carter 等的 Appl. Phys. Lett. 70, 2067(1997)，其中所公开的内容在此全部引入作为参考。

阳极可以是任意适宜的形式。薄导电层可以涂覆到透光基材，例如透明或基本上透明的玻璃板或塑料薄膜上。有机发光器件的实施方案可以包含透光的阳极，该阳极由涂覆在玻璃上的氧化锡或氧化铟锡形成。同样，可以使用厚度例如小于约 200 Å，特别是约 75 Å-约 150 Å 的非常薄的光透明金属阳极。这些薄的阳极可以包含金属如金、钯等。此外，透明或半透明导电碳或共轭聚合物例如聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等的薄层可以用于形成阳极。这些薄层的厚度可以是例如 50 Å-约 175 Å。另外适宜的阳极形式公开于美国专利 4,885,211，其在此全部引入作为参考。在实施方案中，阳极包括公开于美国专利申请公开 2002/0180349 A1 中的有机金属混合层(MOML)，该专利申请公开的内容在此全部引入作为参考。

在透光阳极的实施方案中，阳极的厚度可以在例如约 1 nm-约 5000 nm 或 30 nm-约 300 nm 之间的范围变化。阳极的厚度范围取决于阳

极材料的光学常数。

在 OLED 的实施方案中, 阳极可以是不透明的(即不透光或不透明)。这种不透明阳极由本文所述材料生产, 并且其厚度范围为例如约 10 纳米-约 2 毫米。不透明阳极可以包含例如硅、镍、金、银、铜和/或铂, 它也可以是高反射的, 如公开于 Chen 等的 Appl. Phys. Lett. 83, 5127(2003), 或它可以是不反射的, 如公开于美国专利申请公开 2002/0180349 A1, 其中所公开的内容在此全部引入作为参考。带有不透明阳极的本发明 OLED 的实施方案包括通常用于有源矩阵 OLED 显示器等的阴极发射 OLEDs(例如带有透明阴极的 OLEDs, 其中在可见范围中阴极透光率至少是约 70%, 并且通常在可见范围中是至少约 80%; 同样有时称为顶部发射 OLEDs)。

基材

基材可以是刚性的或挠性的, 并可以由一层、两层、三层或更多层组成。基材的厚度范围例如是约 10-约 5,000 微米, 更特别地是约 25-约 1,000 微米。

基本上透明的基材可以包含各种适宜的材料, 包括例如聚合物组分、玻璃、石英等。适宜的聚合物组分包括但是不限于聚酯如 MYLAR®、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚砒等。其它基材材料还可以选自例如可以有效支撑其它层的材料, 并不与器件的功能特性相抵触。

不透明基材可以包含各种适宜的材料, 包括例如聚合物组分, 像聚酯如 MYLAR®、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚砒等, 其包含着色剂或染料例如碳黑。基材还可以由硅例如非晶硅、多晶硅、单晶硅等组成。其它种类的可以用于基材的材料是陶瓷例如像金属氧化物、卤化物、氢氧化物、硫化物等的金属化合物。

在实施方案中, 本发明的 OLED 使用导电基材如无定形硅、多硅或挠性金属箔和带状物(例如不锈钢带或镍带)。

现在描述本发明 OLEDs 的示例性构型, 其中各种构型具有所述顺序。在实施方案中, 阴极和阳极之一或两者是透光的。

构型 1:

阴极

电子传输层(发光区域)

电致发光层(发光区域)
空穴传输层(发光区域)
电子接受层(发光区域)
包括有机材料的第二阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
5 包括无机材料的第一阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
阳极
基材

构型 2:
10 阴极
电子传输层(发光区域)
电致发光层(发光区域)
空穴传输层(发光区域)
电子接受层(发光区域)
15 包括无机材料的阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
阳极
基材

构型 3:
20 阴极
电子传输层(发光区域)
电致发光层(发光区域)
空穴传输层(发光区域)
电子接受层(发光区域)
25 包括有机材料的第三阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
包括无机材料的第二阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
包括有机材料的第一阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
阳极
基材

30
构型 4:
阴极

- 电子传输层(发光区域)
电致发光层(发光区域)
空穴传输层(发光区域)
包括有机材料的第二阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
5 电子接受层(阳极覆盖区域)
包括无机材料的第一阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
阳极
基材
- 10 构型 5:
阴极
电子传输层(发光区域)
电致发光层(发光区域)
空穴传输层(发光区域)
15 电子接受层(发光区域)
包括无机材料的第五阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
包括有机材料的第四阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
包括无机材料的第三阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
包括有机材料的第二阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
20 包括无机材料的第一阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
阳极
基材
- 构型 6:
25 阴极
电子传输层(发光区域)
电致发光层(发光区域)
空穴传输层(发光区域)
电子接受层(发光区域)
30 包括无机材料的第三阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
包括有机材料的第二阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
包括无机材料的第一阳极覆盖层(阳极覆盖区域)

阳极
基材

- 5 构型 7:
阴极
电子传输层(发光区域)
电致发光层(发光区域)
空穴传输层(发光区域)
10 电子接受层(发光区域)
包括无机材料的第二阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
包括有机材料的第一阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
阳极
基材

- 15
构型 8:
阴极
电子传输层(发光区域)
电致发光层(发光区域)
20 空穴传输层(发光区域)
电子接受层(发光区域)
包括有机材料的第四阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
包括无机材料的第三阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
包括有机材料的第二阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
25 包括无机材料的第一阳极覆盖层(阳极覆盖区域)
阳极
基材

- 30 构型 9:
阴极
电子传输层(发光区域)
电致发光层(发光区域)

空穴传输层(发光区域)

电子接受层(发光区域)

包括无机材料的第二阳极覆盖层(阳极覆盖区域)

包括无机材料的第一阳极覆盖层(阳极覆盖区域)

5 阳极
基材

可以以任意适用技术形成本发明的 OLEDs 层。可以使用多种形成薄膜的方法,例如真空中热汽相沉积法。电子束沉积和溅射沉积也
10 可以在适宜的真空沉积方法中。化学气相沉积同样可以用作沉积方法。各种材料的沉积速率可以是例如约 0.1-约 100 埃每秒(“Å/s”),或约 1-约 10 Å/s。在有些情况下可以形成通过旋涂、打印(例如喷墨印刷)或其它涂布技术形成一种或更多种 OLED 层。

对于本发明 OLEDs 的实施方案,提供下列示例性的亮度稳性值(半
15 衰期 L_0 为约 100 cd/m²)。

发蓝光 OLEDs: 至少约 2,000 小时、至少约 4,000 小时或至少约 6,000 小时。

发绿光 OLEDs: 至少约 5,000 小时、至少约 10,000 小时或至少约 15,000 小时。

20 发红光 OLEDs: 至少约 2,000 小时、至少约 4,000 小时或至少约 6,000 小时。

发白光 OLEDs: 至少约 4,000 小时、至少约 8,000 小时或至少约 12,000 小时。

在实施方案中,选择阳极覆盖层使得本发明 OLEDs 的亮度稳定性比是任意适宜值,例如大于 1、大于约 2、大于约 5 或大于约 10。
25 亮度稳定性比是指在(1)和(2)之间的比例,其中(1)是在包含阳极覆盖层的本发明 OLED 的亮度由初始亮度 L_0 (其中例如 $L_0=100\text{cd/m}^2$ 、 300cd/m^2 、 500cd/m^2 或 1000cd/m^2)下降一定系数(例如 10%、20%、50%等)经过的操作时间,(2)是当在相同初始亮度 L_0 、相同测试条件下,
30 对比 OLED(除去没有阳极覆盖层之外,所有的情况都相同)的亮度下降相同系数经过的操作时间,其中测试可以在器件已知的初始强化时间后的任意时间进行。在实施方案中,对于给定初始亮度 L_0 的本发明

OLEDs, 取决于选定的特定亮度衰减(dropoff)系数(例如在 10% 衰减系数的测量稳定性比可能明显不同或相同于在 50%测量的稳定性比), 亮度稳定性比可能发生或不发生明显变化。在某些实施方案中, 亮度稳定性比在不考虑所使用的特定衰减系数时是相对一致的(即在实
5 施方案中, 亮度稳定性比与所使用的特定衰减系数相对无关)。对于那些亮度稳定性比依赖于所使用的特定衰减系数并且精确测定亮度稳定性比是重要的实施方案, 应当使用 10%的衰减系数。与 50%衰减系数所需的时间(半衰期)相比, 选择该 10%的衰减系数能够加快测定。

对于那些亮度稳定性比依赖于所使用的特定初始亮度 L_0 并且精确
10 测定亮度稳定性比是重要的实施方案, 应当使用下列初始亮度 L_0 (所有在平均正向电流密度为 31.25 mA/cm^2 下使用 AC 驱动(driving)):

发蓝光 OLEDs: 300 cd/m^2 ;

发绿光 OLEDs: $1,000 \text{ cd/m}^2$;

发红光 OLEDs: 150 cd/m^2 ; 和

15 发白光 OLEDs: $1,000 \text{ cd/m}^2$;

强化时间取决于 OLED 的初始亮度, 其中, 一般而言, 所操作的初始亮度越高, 强化时间越短。例如, 对于在初始亮度为 100 cd/m^2 操作的 OLED, 强化时间通常是操作 OLED 的第一个 100 小时并典型地为第一个 500 小时; 对于在初始亮度为 300 cd/m^2 操作的 OLED,
20 强化时间通常是操作 OLED 的第一个 35 小时并典型地为第一个 175 小时; 对于在初始亮度为 500 cd/m^2 操作的 OLED, 强化时间通常是操作 OLED 的第一个 20 小时并典型地为第一个 100 小时; 对于在初始亮度 1000 cd/m^2 操作的 OLED, 强化时间通常是操作 OLED 的第一个 10 小时并典型地为第一个 50 小时。

25 在上下文中提供的具有规定的亮度稳定性比的阳极覆盖层中的术语“选择”是指在构成阳极覆盖层方面, 如材料、存在的两种或多种材料的材料浓度、层厚度和阳极覆盖层的数目方面所作的选择, 这些方面能够使得本发明 OLEDs 显示出规定的亮度稳定性比。在此讨论阳极覆盖层的示例性实施方案以说明“选择”。

30 在由相对于对比 OLED 的相同初始值其亮度下降特定比例之前, 经证明本发明 OLED 更长的时间使得亮度稳定性比 >1 , 并表示器件亮度稳定性增加。在实施方案中, 亮度稳定性比是任意适宜的值, 例如

大于 1、大于约 2、大于约 5 或大于约 10。在实施方案中，本发明 OLED 的驱动电压可能低于、等于或高于获得与对比 OLED 相同水平的电流密度和/或亮度所需要的驱动电压，所述对比 OLED 除去省略了阳极覆盖层之外，所有其它方面都与本发明的相同。在实施方案中，本发
5 明 OLED 的驱动电压不明显高于(即不超过约 5 伏特或不超过约 3 伏特)获得与对比 OLED 相同水平的电流密度和/或亮度所需要的驱动电压，所述对比 OLED 除去省略了阳极覆盖层之外，所有其它方面都与本发明相同。

用于亮度稳定性比值的术语“约”是指低于所述数值的偏差例如
10 最高达 10%。例如，大于约 2 的亮度稳定性比包括 2、任意大于 2 的值、和某些小于 2 的值例如 1.80、1.85、1.90、1.91、1.92 等。

在实施方案中，相对于除了省略阳极覆盖层之外所有其它方面都相同的对比 OLED，本发明 OLEDs 可以显示出一种或多种下列属性：更稳定的亮度；和更稳定的驱动电压。

15 现在将相对于具体示例性实施方案对本发明进行更详细的描述，应该理解为这些实施例仅用于说明，而不拟于将本发明限于本文所述的材料、条件或工艺参数。除非另有说明，所有百分比和份都以体积计。

20 实施例

在以下实施例中，OLEDs 的构型如下：基材/阳极/阳极覆盖层/电子接受层/发光区域的一层/发光区域的另一层/阴极。

在以下实施例中，存在多层所述层时，常规是当从左到右读出这些层时，第一个所述层比其它层更接近阳极。例如，对于“用于组 I：
25 NPB(600)/AIQ3(750)的发光区域层”，NPB 层距阳极比 AIQ3 层更近。

括号中的数是以埃为单位的层厚。通过冒号分开的数(例如 1:1)表示材料的体积比。

下面将说明下列术语：

“ITO”：铟锡氧化物。

30 “NPB”：N,N’ 二(萘-1-基)-N,N’-二苯基-联苯胺。

“AIQ3”：三(8-羟基喹啉酸)铝；也称为三(8-羟基喹啉)铝或三(8-羟基喹啉酸根合)铝。

“F4TCNQ”：四氟四氰基喹啉并二甲烷。

“CuPc”：铜酞菁；该有机金属化合物认为是有机的。

“BH2”：叔丁基取代的 9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽；也可以用缩写 TBADN 表示。

5 “BD2”：叔丁基取代的。

“Rub”：5,6,11,12-四苯基并四苯；也称为红荧烯。

在真空(5×10^{-6} 托)下在 ITO 涂覆的玻璃基材上利用物理气相沉积生产所有组(组 I-IX)的全部 OLEDs，其中使用 UV-臭氧清洗对基材进行预清洗。所有器件具有相同的阳极，该阳极是具有约 200 nm 厚度的 ITO。所有器件具有相同的阴极，该阴极由镁和银(9:1 体积比)组成，厚度为约 120 nm。

除非另有说明，在题为“亮度稳定性比(相对于对比例)”的栏目中提供的值是基于下列参数计算的：

使用 AC 驱动在平均正向电流密度为约 31.25 mA/cm^2 的初始发光 (L_0)；

初始电压(V_0)在对比例初始电压的约 5V 范围内。

通过在氮气氛中使用 AC 驱动在平均正向电流密度为约 31.25 mA/cm^2 下操纵 OLEDs，并且使用光电二极管监控器件中亮度的逐渐降低，进行亮度稳定性试验。记录在经过约 20 小时强化时间后从 L_0 衰减 10% 经过的时间。使用以下关系式由测定的从 L_0 衰减 10% 的时间计算由 $L_0=100 \text{ cd/m}^2$ 衰减 10% 的时间。

由 $L_0=100 \text{ cd/m}^2$ 衰减 10% 的时间=(由上述测定的 L_0 衰减 10% 的时间) \times (上述测定的 L_0)/100。

通过“由本发明实施例器件获得的由 $L_0=100 \text{ cd/m}^2$ 衰减 10% 的时间”除以“由对比例器件获得的由 $L_0=100 \text{ cd/m}^2$ 衰减 10% 的时间，该对比器件除去省略阳极覆盖层以外均与本发明的相同”，来获得亮度稳定性比(相对于对比例)。

第 I 组实施例(电致发光颜色: 绿色):**第 I 组: NPB(600)/AlQ3(750)的发光区域层**

实施例#	阳极覆盖层	电子接受层	亮度稳定性比 (相对于对比例)	评论
I-1 (对比例)	无	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	1	对比例
1-2	Au:Pd(5)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	3.5	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高
I-3	Au:Pd(5)/NPB +Mg(1:1)(50)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	7.1	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高

第 II 组实施例(电致发光颜色: 绿色):**5 第 II 组: NPB(200)/NPB+AlQ3(1:1)(800)/AlQ3(200)的发光区域层**

实施例#	阳极覆盖层	电子接受层	亮度稳定性比 (相对于对比例)	评论
II-1 (对比例)	无	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	1	对比例
II-2	CuPc+Mg(1:1) (150)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	2	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高

第 III 组实施例(电致发光颜色: 绿色):**第 III 组: NPB(600)/AlQ3(750)的发光区域层**

实施例#	阳极覆盖层	电子接受层	亮度稳定性 比(相对于对 比例)	评论
III-1 (对比例)	无	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	1	对比例
III-2	CuPc+Mg (1:1) (25)	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	17.7	与对比例 III-1 相比 亮度稳定性大幅提高
III-3	CuPc+Mg (1:1) (150)	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	53.3	与对比例 III-1 相比 亮度稳定性大幅提高
III-4	Mg(25)/CuPc (150)	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	18.3	与对比例 III-1 相比 亮度稳定性大幅提高
III-5 (对比例)	CuPc(150)	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	1.1	与对比例 III-1 相比 亮度稳定性有少量提 高。对于对比例(在 阳极覆盖层中没有 镁, 仅有有机材料) 所增加的稳定性小于 其它在阳极覆盖层中 包括镁的实施例。

第 IV 组实施例(电致发光颜色: 绿色):**第 IV 组: NPB(600)/AlQ3(750)的发光区域层**

实施例#	阳极覆盖层	电子接受层	亮度稳定性比 (相对于对比例)	评论
IV-1(对比例)	无	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	1	对比例
IV-2	Cr(7)	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	36.4	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高
IV-3	Cr(7)/NPB (25)/Cr(7)	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	132.6	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高
IV-4	NPB(25)/ Cr(7)	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	27.7	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高

第 V 组实施例(电致发光颜色: 绿色):5 **第 V 组: NPB(600)/AlQ3(750)的发光区域层**

实施例#	阳极覆盖层	电子接受层	亮度稳定性比 (相对于对比例)	评论
V-1(对比例)	无	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	1	对比例
V-2	Mg(50)	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	18.6	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高
V-3	Mg(25)	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	58	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高
V-4	Mg(25)/NPB (25)/Mg (25)	NPB+F4TCNQ (9:1)(100)	17.5	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高

第 VI 组实施例(电致发光颜色: 绿色):

第 VI 组: NPB(600)/AlQ3(750)的发光区域层

实施例#	阳极覆盖层	电子接受层	亮度稳定性比 (相对于对比例)	评论
VI-1 (对比例)	无	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	1	对比例
VI-2 (对比例)	Ag(7)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	0.36	与对比例 VI-1 相比亮度稳定性降低。举例说明不是每种阳极覆盖层都可以提高亮度稳定性。
VI-3 (对比例)	Ag(25)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	0.25	与对比例 VI-1 相比亮度稳定性降低。举例说明不是每种阳极覆盖层都可以提高亮度稳定性。
VI-4 (对比例)	Ag+NPB (1:1)(50)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	0.25	与对比例 VI-1 相比亮度稳定性降低。举例说明不是每种阳极覆盖层都可以提高亮度稳定性。
VI-5 (对比例)	Sm(5)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	N/A(由于性能差不能测定稳定性比)	与对比例 VI-1 相比亮度稳定性降低。举例说明不是每种阳极覆盖层都可以提高亮度稳定性。

第 VII 组实施例(电致发光颜色: 蓝色):

**第 VII 组: NPB(300)/NPB+BH2+BD2(49:49:2)(300)/BH2(50)/AlQ3(250)
的发光区域层**

实施例#	阳极覆盖层	电子接受层	亮度稳定性比 (相对于对比例)	评论
VII-1 (对比例)	无	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	1	对比例
VII-2	NPB+Mg (1:1)(10)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	4.9	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高
VII-3	NPB+Mg (1:1)(50)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	6.25	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高

第 VIII 组实施例(电致发光颜色: 蓝色):**第 VIII 组: NPB(300)/BH2(300)/AlQ3(300)的发光区域层**

实施例#	阳极覆盖层	电子接受层	亮度稳定性比(相对于对比例)	评论
VIII-1 (对比例)	无	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	1	对比例
VIII-2 (对比例)	CuPc(150)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	1.3	与对比例 VIII-1 相比亮度稳定性有少量提高。 对于对比例(在阳极覆盖层中没有镁, 仅有有机材料)所增加的稳定性小于其它在阳极覆盖层中包括镁的实施例 VIII-5。
VIII-3 (对比例)	NPB(150)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	1.5	与对比例 VIII-1 相比亮度稳定性有少量提高。 对于对比例(在阳极覆盖层中没有镁, 仅有有机材料)增加的稳定性小于其它在阳极覆盖层中包括镁的实施例 VIII-5。
VIII-4 (对比例)	NPB+Ag (1:1) (50)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	0.38	与对比例 VIII-1 相比亮度稳定性降低。举例说明不是每种阳极覆盖层都可以提高亮度稳定性
VIII-5	NPB+Mg+Ag (48:48:4)(50)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	7.15	与对比例 VIII-1 相比亮度稳定性有较大提高

第 IX 组实施例(电致发光颜色：白色):

**第 IX 组: NPB(300)/NPB+BH2+Rub(49:49:2)(300)/BH2(300)/AlQ3(300)
的发光区域层**

实施例#	阳极覆盖层	电子接受层	亮度稳定性比(相对于对比例)	评论
IX-1 (对比例)	无	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	1	对比例
IX-2	NPB+Mg (1:1) (50)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	20	与对比例相比亮度 稳定性大幅提高

- 5 上述实施例仅拟用来举例说明，本发明并不拟受限于本文中所述的材料、条件或工艺参数。

专利名称(译)	具有包含无机材料的阳极覆盖层的OLEDs		
公开(公告)号	CN1756450A	公开(公告)日	2006-04-05
申请号	CN200510087883.5	申请日	2005-08-01
[标]发明人	H阿兹兹 ZD波波维克 JA科甘		
发明人	H·阿兹兹 Z·D·波波维克 J·A·科甘		
IPC分类号	H05B33/26 H05B33/12 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5206 H01L51/5052 Y10S428/917 H01L51/5088 H01L51/50 H01L51/506		
代理人(译)	李连涛		
优先权	10/909691 2004-08-02 US		
其他公开文献	CN1756450B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机发光器件，它由以下构成：阴极；包括有机电致发光材料的层；包括电子接受材料的层；包含无机材料的阳极覆盖层；阳极；和按顺序在阴极之前或在阳极之后的基材，其中选择阳极覆盖层以提供亮度稳定性比大于1的器件。

第 I 组：NPB(600)/AlQ3(750)的发光区域层

实施例#	阳极覆盖层	电子接受层	亮度稳定性比 (相对于对比例)	评论
I-1 (对比例)	无	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	1	对比例
I-2	Au:Pd(5)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	3.5	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高
I-3	Au:Pd(5)/NPB +Mg(1:1)(50)	NPB+F4TCNQ (9:1) (100)	7.1	与对比例相比 亮度稳定性大 幅提高