

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808084. X

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100379049C

[22] 申请日 2002.3.13 [21] 申请号 02808084. X

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 14 [33] US [31] 60/275,481

[86] 国际申请 PCT/US2002/007492 2002. 3. 13

[87] 国际公布 WO2002/074015 英 2002. 9. 19

[85] 进入国家阶段日期 2003. 10. 10

[73] 专利权人 普林斯顿大学理事会

地址 美国新泽西

共同专利权人 南加利福尼亚大学

[72] 发明人 M·E·汤普森 S·R·弗里斯特

[56] 参考文献

CN1228618A 1999. 9. 15

WO9920081 A2 1999. 4. 22

US6030715A 2000. 2. 9

审查员 刘佳秋

[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

代理人 任宗华

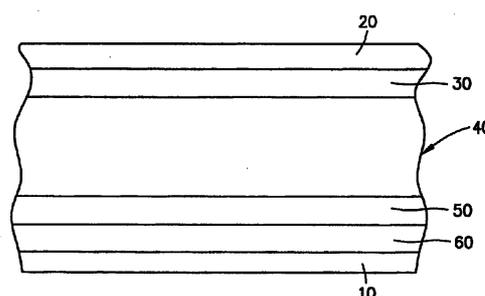
权利要求书 9 页 说明书 13 页 附图 5 页

[54] 发明名称

用于蓝色磷光基有机发光二极管的材料与器件

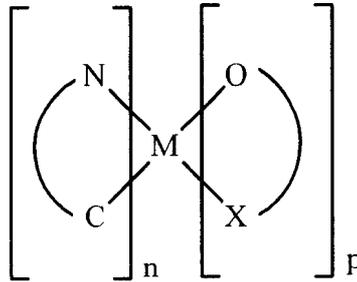
[57] 摘要

一种 OLED，包括用两种掺杂剂掺杂的宽带隙基质材料。所述掺杂剂之一是可迁移电子或空穴的发射磷光材料。其它掺杂剂是携带电荷的材料，它可迁移不被磷光掺杂剂迁移的任何电子和空穴。选择该材料，以便基质材料的最低三重态能级和携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级的能量各自高于磷光掺杂剂材料的最低三重态能级的能量。该器件尤其能有效地发射在可见光谱的蓝色区域内的光。



1. 一种有机发光器件的发射层，所述发射层包括：
宽带隙基质材料；
携带电荷的掺杂剂材料，它在宽带隙基质材料中以掺杂剂形式存在；和
磷光掺杂剂材料，它在宽带隙基质材料中以掺杂剂形式存在；
其中携带电荷的掺杂剂材料包括空穴迁移材料，磷光掺杂剂材料包括电子迁移材料。
2. 权利要求 1 的发射层，其中宽带隙基质材料的最低三重态能级和携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级各自高于磷光掺杂剂材料的最低三重态能级。
3. 权利要求 2 的发射层，其中宽带隙基质材料的最低三重态能级高于携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级。
4. 权利要求 3 的发射层，其中宽带隙基质材料在最高已占分子轨道与最低未占分子轨道能级之间的能带为至少约 3.5eV。
5. 权利要求 1 的发射层，其中宽带隙基质材料在最高已占分子轨道与最低未占分子轨道能级之间的能带为至少约 3.5eV。
6. 权利要求 1 的发射层，其中发射层发出在可见光谱的蓝色区域内的辐射。
7. 权利要求 6 的发射层，其中该辐射具有在约 430nm-约 470nm 范围内的发射峰。
8. 权利要求 7 的发射层，其中发射峰位于约 450nm。
9. 权利要求 2 的发射层，其中宽带隙基质材料包括选自二亚苯基、取代的二亚苯基、三亚苯基、取代的三亚苯基、萘、取代的萘、四苯基丁二烯和取代的四苯基丁二烯中的物质。
10. 权利要求 2 的发射层，其中携带电荷的掺杂剂材料包括选自三芳胺、金属配位络合物和供体取代的萘中的物质。
11. 权利要求 2 的发射层，其中磷光掺杂剂材料包括具有以下通

式结构的化合物:



其中 M 代表重过渡金属，C-N 代表环状金属化配体和 O-X 代表配位配体，其中 X 选自 O、N 和 S， $n=1$ 或 2 ， $p=0$ 或 1 。

12. 权利要求 11 的发射层，其中 M 选自铱、铂、钷、金其中之一。

13. 一种有机发光器件的发射层，所述发射层包括：

宽带隙基质材料；

携带电荷的掺杂剂材料，它在宽带隙基质材料中以掺杂剂形式存在；和

磷光掺杂剂材料，它在宽带隙基质材料中以掺杂剂形式存在；

其中携带电荷的掺杂剂材料包括电子迁移材料，磷光掺杂剂材料包括空穴迁移材料。

14. 权利要求 13 的发射层，其中宽带隙基质材料的最低三重态能级和携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级各自高于磷光掺杂剂材料的最低三重态能级。

15. 权利要求 14 的发射层，其中宽带隙基质材料的最低三重态能级高于携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级。

16. 权利要求 15 的发射层，其中宽带隙基质材料在最高已占分子轨道与最低未占分子轨道能级之间的能带为至少约 3.5eV 。

17. 权利要求 13 的发射层，其中宽带隙基质材料在最高已占分子轨道与最低未占分子轨道能级之间的能带为至少约 3.5eV 。

18. 权利要求 13 的发射层，其中发射层发出在可见光谱的蓝色区域内的辐射。

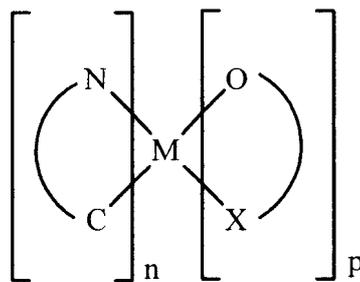
19. 权利要求 18 的发射层，其中该辐射具有在约 430nm-约 470nm 范围内的发射峰。

20. 权利要求 19 的发射层，其中发射峰位于约 450nm。

21. 权利要求 14 的发射层，其中宽带隙基质材料包括选自二亚苯基、取代的二亚苯基、三亚苯基、取代的三亚苯基、萘、取代的萘、四苯基丁二烯和取代的四苯基丁二烯中的物质。

22. 权利要求 14 的发射层，其中携带电荷的掺杂剂材料包括选自氧化二唑、三唑和芳环辛四烯中的物质。

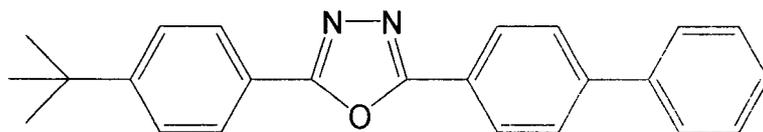
23. 权利要求 14 的发射层，其中磷光掺杂剂材料包括具有以下通式结构的化合物：



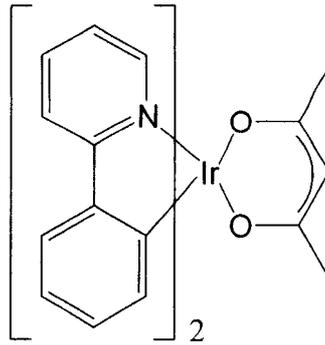
其中 M 代表重过渡金属，C-N 代表环状金属化配体和 O-X 代表配位配体，其中 X 选自 O、N 和 S，n=1 或 2，p=0 或 1。

24. 权利要求 23 的发射层，其中 M 选自铱、铂、钷、金其中之一。

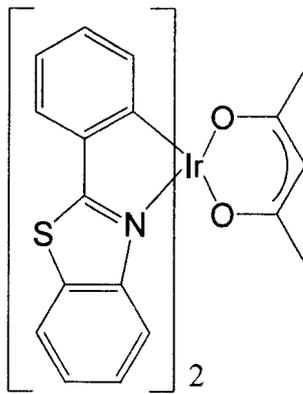
25. 权利要求 14 的发射层，其中宽带隙基质材料包括聚苯乙烯，携带电荷的掺杂剂材料包括具有化学结构的(4-联苯基)(4-叔丁基苯基)氧化二唑(PDB)：



和磷光掺杂剂材料包括具有化学结构的双(苯基吡啶)合铱乙酰丙酮化物(PPIr)：



和具有化学结构的双(2-苯基苯并噻唑)合铱乙酰丙酮化物(BTIr):



26. 一种有机发光器件，它包括：

阳极层；

在阳极层上的发射层，该发射层包括宽带隙基质材料；携带电荷的掺杂剂材料，和磷光掺杂剂材料，其中携带电荷的掺杂剂材料和磷光掺杂剂材料在宽带隙基质材料中以掺杂剂形式存在；和

在发射层上的阴极层；

其中携带电荷的掺杂剂材料包括空穴迁移材料，磷光掺杂剂材料包括电子迁移材料。

27. 权利要求 26 的器件，其中宽带隙基质材料的最低三重态能级和携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级各自高于磷光掺杂剂材料的最低三重态能级。

28. 权利要求 27 的器件，其中宽带隙基质材料的最低三重态能

级高于携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级。

29. 权利要求 28 的器件，其中宽带隙基质材料在最高已占分子轨道与最低未占分子轨道能级之间的能带为至少约 3.5eV。

30. 权利要求 26 的器件，其中宽带隙基质材料在最高已占分子轨道与最低未占分子轨道能级之间的能带为至少约 3.5eV。

31. 权利要求 26 的器件，其中发射层发出在可见光谱的蓝色区域内的辐射。

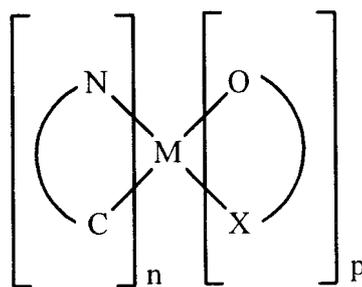
32. 权利要求 31 的器件，其中该辐射具有在约 430nm-约 470nm 范围内的发射峰。

33. 权利要求 32 的器件，其中发射峰位于约 450nm。

34. 权利要求 27 的器件，其中宽带隙基质材料包括选自二亚苯基、取代的二亚苯基、三亚苯基、取代的三亚苯基、萘、取代的萘、四苯基丁二烯和取代的四苯基丁二烯中的物质。

35. 权利要求 27 的器件，其中携带电荷的掺杂剂材料包括选自三芳胺、金属配位络合物和供体取代的萘中的物质。

36. 权利要求 27 的器件，其中磷光掺杂剂材料包括具有以下通式结构的化合物：



其中 M 代表重过渡金属，C-N 代表环状金属化配体和 O-X 代表配位配体，其中 X 选自 O、N 和 S， $n=1$ 或 2， $p=0$ 或 1。

37. 权利要求 36 的器件，其中 M 选自铱、铂、钇、金其中之一。

38. 权利要求 26 的器件，在阳极层与发射层之间进一步包括空穴注入层。

39. 权利要求 38 的器件, 在发射层与阴极层之间进一步包括电子注入层。

40. 权利要求 39 的器件, 在发射层与电子注入层之间进一步包括空穴阻挡层。

41. 权利要求 39 的器件, 在发射层与电子注入层之间进一步包括激子阻挡层。

42. 权利要求 40 的器件, 在发射层与空穴注入层之间进一步包括电子阻挡层。

43. 权利要求 40 的器件, 在发射层与空穴注入层之间进一步包括激子阻挡层。

44. 权利要求 26 的器件, 在发射层与阴极层之间进一步包括电子注入层。

45. 权利要求 26 的器件, 其中宽带隙基质材料包括电子注入区域和空穴注入区域, 所述电子注入区域包括与阳极层接触的宽带隙基质材料的未掺杂区域, 所述空穴注入区域包括与阴极层接触的宽带隙基质材料的未掺杂区域。

46. 一种有机发光器件, 它包括:

阳极层;

在阳极层上的发射层, 该发射层包括宽带隙基质材料, 携带电荷的掺杂剂材料, 和磷光掺杂剂材料, 其中携带电荷的掺杂剂材料和磷光掺杂剂材料在宽带隙基质材料中以掺杂剂形式存在; 和

在发射层上的阴极层;

其中携带电荷的掺杂剂材料包括电子迁移材料, 磷光掺杂剂材料包括空穴迁移材料。

47. 权利要求 46 的器件, 其中宽带隙基质材料的最低三重态能级和携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级各自高于磷光掺杂剂材料的最低三重态能级。

48. 权利要求 47 的器件, 其中宽带隙基质材料的最低三重态能级高于携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级。

49. 权利要求 48 的器件，其中宽带隙基质材料在最高已占分子轨道与最低未占分子轨道能级之间的能带为至少约 3.5eV。

50. 权利要求 46 的器件，其中宽带隙基质材料在最高已占分子轨道与最低未占分子轨道能级之间的能带为至少约 3.5eV。

51. 权利要求 46 的器件，其中发射层发出在可见光谱的蓝色区域内的辐射。

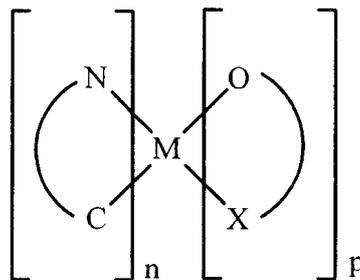
52. 权利要求 51 的器件，其中该辐射具有在约 430nm-约 470nm 范围内的发射峰。

53. 权利要求 52 的器件，其中发射峰位于约 450nm。

54. 权利要求 47 的器件，其中宽带隙基质材料包括选自二亚苯基、取代的二亚苯基、三亚苯基、取代的三亚苯基、萘、取代的萘、四苯基丁二烯和取代的四苯基丁二烯中的物质。

55. 权利要求 47 的器件，其中携带电荷的掺杂剂材料包括选自氧化二唑、三唑和环辛四烯的物质。

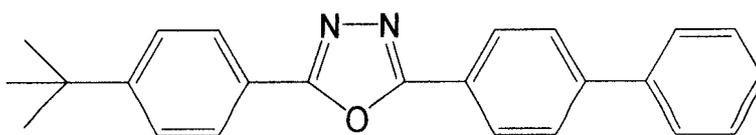
56. 权利要求 47 的器件，其中磷光掺杂剂材料包括具有以下通式结构的化合物：



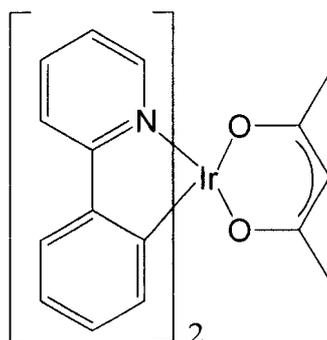
其中 M 代表重过渡金属，C-N 代表环状金属化配体，O-X 代表配位配体，其中 X 选自 O、N 和 S，n=1 或 2，p=0 或 1。

57. 权利要求 56 的器件，其中 M 选自铱、铂、钇、金其中之一。

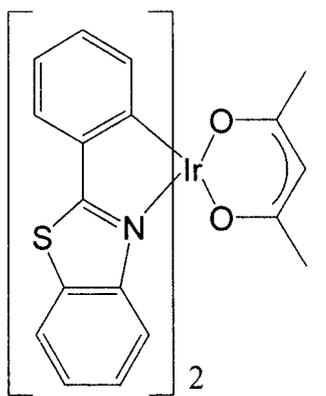
58. 权利要求 47 的器件，其中宽带隙基质材料包括聚苯乙烯，携带电荷的掺杂剂材料包括具有化学结构的(4-联苯基)(4-叔丁基苯基)氧化二唑(PDB)：



和磷光掺杂剂材料包括具有化学结构的双(苯基吡啶)合铱乙酰丙酮化物(PPIr):



和具有化学结构的双(2-苯基苯并噻唑)合铱乙酰丙酮化物(BTIr):



59. 权利要求 46 的器件, 在阳极层与发射层之间进一步包括空穴注入层。

60. 权利要求 59 的器件, 在发射层与阴极层之间进一步包括电子注入层。

61. 权利要求 60 的器件, 在发射层与电子注入层之间进一步包括空穴阻挡层。

62. 权利要求 60 的器件，在发射层与电子注入层之间进一步包括激子阻挡层。

63. 权利要求 61 的器件，在发射层与空穴注入层之间进一步包括电子阻挡层。

64. 权利要求 61 的器件，在发射层与空穴注入层之间进一步包括激子阻挡层。

65. 权利要求 46 的器件，在发射层与阴极层之间进一步包括电子注入层。

66. 权利要求 46 的器件，其中宽带隙基质材料包括电子注入区域和空穴注入区域，所述电子注入区域包括与阳极层接触的宽带隙基质材料的未掺杂区域，所述空穴注入区域包括与阴极层接触的宽带隙基质材料的未掺杂区域。

用于蓝色磷光基有机发光二极管的材料与器件

发明领域

本发明涉及例如能发蓝光的高效有机发光器件(OLED)，特别地涉及具有发射层的 OLED，该发射层包括掺杂在惰性基质(host)材料内的磷光掺杂剂材料和携带电荷的掺杂剂材料。

发明背景

利用在通过电流激发时发光的薄膜材料的有机发光器件(OLED)，预期将成为平板显示技术的日益普遍形式。这是因为 OLED 具有各种各样的潜在应用，这些应用包括蜂窝式电话机、个人数字助理(PDA)、计算机显示器、车辆中的信息显示器、电视监视器以及用于普通照明的光源。由于它们明亮的颜色、宽的视角、与全移动影像的兼容性、宽的温度范围、薄且适合的形式因素、低的功率要求和低成本制造工艺的可能性，OLED 被看作阴极射线管(CRT)和液晶显示(LCD)的一种未来的替代技术，而后者目前占据每年增长的 400 亿美元的电子显示市场。由于场致磷光(electrophosphorescent)OLED 的发光效率高，所以对于某类应用来说，它们被认为具有替代白炽灯和可能甚至替代荧光灯的可能性。

磷光的成功利用对有机场致发光器件来说具有巨大的前景。例如，磷光的优点是以单重或三重激发态形式形成的所有激子(它们是在 EL 中通过空穴与电子的重组而形成的)可参与发光。这是因为有机分子的最低的单重激发态比最低的三重激发态通常处于略高的能量状态下。这意味着对于典型的磷光有机金属化合物来说，最低的单重激发态可快速衰减为最低的三重激发态，由此产生磷光。相反，人们认为在荧光器件中，仅仅小百分比率(约 25%)的激子能产生由单重激发态获得的荧光。在荧光器件内的其余激子(它们在有机分子的最低三

重激发态中产生)通常不能转化成能量上不利的较高单重激发态,其中由该能量上不利的较高单重激发态产生荧光。因此这一能量损失变为非辐射的衰减过程,这仅倾向于加热器件。

因此,由于发现磷光材料可在高效 OLED 中用作发光材料,现在人们在寻找仍然更有效的场致磷光材料和含这种材料的 OLED 结构方面具有很大的兴趣。

使用磷光掺杂剂—面式三(2-苯基吡啶)合铱($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)的高效有机发光器件(OLED)已证明可使用数种不同的导电基质材料。参见 M.A. Baldo 等, *Nature*, vol. 395, 151 (1998); D.F. O'Brien 等, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, 442 (1999); M.A. Baldo 等, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, 4 (1999); T. Tsutsui 等, *Japanese J. Appl. Phys., Part 2*, vol. 38, L1502 (1999); C. Adachi 等, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, 904 (2000); M.J. Yang 等, *Japanese J. Appl. Phys., Part 2*, vol. 39, L828 (2000); 和 C.L. Lee 等, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, 2280 (2000)。由于发绿光的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的金属-配体电荷转移状态的重能级介于 2.5eV 至 3.0eV 之间,所以峰值波长为约 400nm 的深蓝色荧光团如 4,4'-N,N'-二吡唑联苯(CBP)是可能作为三重能量转移和激子约束(confining)介质的选择物。在 CBP 中使用 6% -10% 的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 导致有效的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 磷光。人们认为除了掺杂剂与基质之间的能量共振之外,在基质层内电荷载流子的注入和迁移对实现辐射激子的有效形成是必须的。使用掺杂到 CBP 内的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 以及 2,9-二甲基-4,7-二苯基-菲咯啉(BCP)电子迁移和激子阻挡层,已实现了高的场致磷光效率。M.A. Baldo 等, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, 4 (1999)。在该器件中,发现掺杂的 CBP 层容易迁移空穴。

可使用目前在磷光 OLED 中使用的通用材料形成内量子效率接近 100% 的器件。然而,在这些常规器件中形成空穴迁移、重组和阻挡层所使用的材料倾向于具有相应于发出可见光谱中的绿色部分的重能态能量。若将能产生蓝色磷光的掺杂剂插入到利用已有材料和结构体的这种器件中,则发光仅仅低效地来自基体材料(如果发光的话),而

不是来自磷光掺杂剂材料。因此，在寻找可发出可见电磁光谱中的蓝色区域的有效 OLED 结构体方面，人们具有巨大的兴趣。

发明概述

本发明涉及有效地发光，特别是优选发射可见光谱中蓝色区域的光的 OLED 器件以及形成这种器件的方法。根据本发明制造的 OLED 优选包括蓝色磷光 OLED，它具有可与目前的绿色到红色磷光 OLED 相比的效率级别。

本发明涉及 OLED 及其制备方法，其中发射层包括用携带电荷的掺杂剂材料和磷光掺杂剂材料二者掺杂的宽带隙基质材料。携带电荷的掺杂剂材料能迁移空穴或电子，磷光掺杂剂材料能迁移与携带电荷的掺杂剂材料所携带的电荷相反的电荷。因此各掺杂剂材料都携带有电荷，尽管其极性相反。携带电荷的磷光材料也行使发出磷光辐射的功能。因此，术语“携带电荷的掺杂剂材料”在此专指仅携带电荷的材料，而磷光掺杂剂材料在此处可互换地简单称为“磷光掺杂剂材料”或者称为“携带电荷的磷光掺杂剂材料”。

例如，在一个实施方案中，携带电荷的掺杂剂材料是空穴迁移材料而磷光掺杂剂材料是电子迁移材料。另外，磷光掺杂剂材料是当电压施加在 OLED 上时，产生磷光辐射的发射材料。在另一实施方案中，携带电荷的掺杂剂材料是电子迁移材料而磷光掺杂剂材料除了是发射材料之外，还是空穴迁移材料。

在各实施方案中，宽带隙基质材料的最低三重态能级和携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级各自高于磷光掺杂剂材料的最低三重态能级。优选宽带隙基质材料的最低三重态能级也高于携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级。典型地，对于能产生磷光辐射的那些材料来说，几乎唯一地仅从该材料的最低三重态能级中发出这种辐射。

本发明进一步涉及发射层及其制备方法，它包括宽带隙基质材料以及各自分散在基质材料内的携带电荷的掺杂剂材料和磷光掺杂剂材料，其中宽带隙基质材料的最低三重态能级和携带电荷的掺杂剂材料

的最低三重态能级各自高于磷光掺杂剂材料的最低三重态能级。在该实施方案中，宽带隙基质材料的最低三重态能级也优选高于携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级。

本发明进一步涉及可在有效的 OLED 中使用的材料的选择方法，特别地，涉及具有此处所述的相对性能组合的材料的选择方法。

应当理解，前述一般的说明和下述详细的说明均是例举和例示的，和拟提供所要求保护的本发明的进一步解释。

附图的简要说明

附图可以提供对本发明的进一步理解。并将附图掺入到本说明书的组成部分中，以阐述本发明的数个实施方案并且同说明书一起起到解释本发明的作用。在附图中：

图 1 示出了本发明的 OLED 结构体的截面简图；

图 2 示出了本发明的 OLED 结构体的第二个实施方案的截面简图，其中基质材料形成电子注入层；

图 3 示出了本发明的 OLED 结构体的第三个实施方案的截面简图，它包括阻挡层；

图 4 是显示本发明的 OLED 结构体中的能级的示意图；和

图 5 是显示本发明的另一 OLED 结构体中的能级的示意图。

本发明实施方案的详细说明

参考附图，将描述本发明的实施方案。应理解这些实施方案拟作为本发明的例举实施例，并不限制本发明。

根据本发明制造的 OLED 包括分散在器件的发射层内的磷光掺杂剂，它优选能实现接近 100% 的内量子效率。在这些器件内的发射掺杂剂典型地含有重过渡金属原子，如铱或铂，它们诱发三重态激子的有效辐射弛豫。尽管铱和铂提供高的量子效率，但也可以用使用其它重金属如钇或金。这些磷光掺杂剂由此可利用器件的发射层内可得到的基本上所有激子，从而与仅使用单重态激发诱导发光的器件相比，

导致高得多的效率。

来自 OLED 的发光典型地借助荧光或磷光。此处所使用的术语“磷光”是指从有机分子的三重激发态中发出的光，术语“荧光”是指从有机分子的单重激发态中发出的光。

最初认为决定染料掺杂的 OLED 的场致发光的机理涉及在基质母体内激子的形成，接着通过 Förster 或 Dexter 能量转移过程，使能量从基质转移到掺杂剂中。尽管也仍认为在磷光基 OLED 中发生该过程，但对于帮助增加这些场致磷光器件的效率来说，存在第二种过程，并且该第二种过程是重要的。磷光掺杂剂的最高已占分子轨道(HOMO)能级在能量方面典型地高于它们掺入其中的母体材料的那些。这意味着若掺杂能级足够高，则掺杂剂能俘获空穴并将它们迁移通过母体。最终结果是掺杂剂本身可充当空穴-电子重组的位置。这意味着若可优先在掺杂剂位置处形成激子，则在惰性的非携带电荷的基质材料中，Förster 和/或 Dexter 型基质掺杂剂能量转移过程可能是多余的。

这类俘获/重组过程可有利地用于本发明的蓝色磷光 OLED 中，因为这一过程不要求在基质母体内产生激子，其中激子的能量高于蓝色磷光体(即在光谱的紫色到紫外区域内处于非常高的能级)。可使用简单的结构体，在该结构体中，器件的发射区域是用磷光掺杂剂掺杂的宽带隙基质母体，所述磷光掺杂剂能迁移空穴和电子迁移体(transporter)。或者，磷光体可携带电子并且发射层用空穴迁移体共掺杂。本发明针对具有这种简单结构的 OLED。

因此，本发明的显著特点之一是可在本发明中使用携带电荷的材料作为惰性母体内的携带电荷的掺杂剂材料，其中所述携带电荷的材料在常规的 OLED 中典型地用作空穴迁移层或电子迁移层的主要组分(如果不是唯一组分的话)。本发明的另一特点是使用能携带与携带电荷的掺杂剂材料所携带的电荷具有相反电荷的发射材料，其中发射材料连同携带电荷的掺杂剂材料一起分散在母体材料内。

认为这种携带电荷的发射材料的选择允许在惰性母体内的发射材料上直接发生电子/空穴重组。此外，通过选择此处所述的这种材料

的组合，认为可更容易地从具有发射三重态能级的能量比产生场致磷光辐射的能量典型地高得多的材料中获得场致发光辐射。典型地，在现有技术的 OLED 中，认为在其它 OLED 材料中存在倾向于的从这些高三重态能级向较低的三重态能级的能量转移将显著防止从较高能量的三重态获得的任何辐射发光。因此，本发明的场致磷光器件优选能在可见光谱的较高能量区域内、特别是在可见光谱的蓝色区域内产生辐射。

进一步认为通过使用与所限定的携带电荷的掺杂剂材料和所限定的携带电荷的磷光掺杂剂材料结合的情性基质母体，这种材料组合使得可能从范围宽得多的 OLED 材料中进行选择。这与典型的 OLED 相反，它可按顺序具有空穴注入层、空穴迁移层、电子迁移层、电子注入层，和存在于空穴迁移层或者电子迁移层内的磷光掺杂剂材料。可简单地使用电子迁移层或另一电子迁移层，以充当空穴或激子阻挡层。必须结合地选择在这些各层内使用的材料，以便限制倾向于降低器件效率的非辐射能量转移途径。

本发明涉及 OLED，它能包含显著较少数量的需要匹配的材料，以便限制非辐射的损失途径。在本发明的优选实施方案中需要使用仅仅三种有机 OLED 材料，即情性基质材料、携带电荷的掺杂剂材料和携带电荷的磷光掺杂剂材料。此外，发射层包括情性基质材料，在该材料的 HOMO 与最低未占分子轨道 (LUMO) 能级之间具有如此大的带隙，以致于情性基质材料并不参与空穴或电子迁移，因为在 OLED 中产生的空穴和电子不具有足够的能量分别迁移通过基质材料的 HOMO 或 LUMO 能级。另外，由于这些情性基质材料在 HOMO 与 LUMO 能级之间具有如此宽的带隙，因此可容易地选择这种材料，以便其最低三重激发态能级高于发射磷光材料的最低三重态能级，和任选地也高于携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级。

这意味着通过基于它们的发射三重态能级的相对位置，和另外基于它们在携带电荷通过情性基质材料中的有效性，来选择携带电荷的掺杂剂材料，认为本领域的技术人员可从比如果基质材料能参与空穴

或电子迁移的可能材料范围宽得多的 OLED 材料范围中进行选择。因此，可容易地结合选择惰性基质材料和携带电荷的掺杂剂材料二者，以便限制可能引起器件效率损失的非辐射能量弛豫途径。

类似地，通过选择具有所限定的相对三重态能级的携带电荷的发射材料，认为本领域的技术人员可从范围宽得多的携带电荷的发射材料中进行选择，因为在 OLED 中存在的必须与携带电荷的发射材料恰当地匹配的额外材料远远较少。在此情况下，人们可选择那些携带电荷的发射材料，它们允许通过有限数量的能量弛豫途径引导能量转移，以便实现高的场致磷光效率。

在本发明的一个优选实施方案中，可以选择发射材料，以便在可见光谱的较高能量的蓝色区域内产生具有发射峰的辐射。这对应于约 430nm-约 470nm 的范围，更优选具有约 450nm 的发射峰。应当理解，也可使用本发明的材料与方法，在其它较低能量区域内，例如在可见光谱的绿色或红色区域内产生辐射，同时仍处于本发明的精神和范围内。

本发明的优选实施方案涉及 OLED，它含有单一的发射有机层，该层仅仅包括用携带电荷的掺杂剂材料和携带电荷的磷光掺杂剂材料掺杂的基质材料，其中一个界面直接与阳极接触和相对的界面直接与阴极接触。然而，本发明也包括存在额外层的实施方案，所述额外层例如包括空穴注入层、电子注入层和空穴阻挡层和/或激子阻挡层。因此，尽管优选不包括这些额外层，但认为可结合一层或更多层这些额外层来使用单一的发射有机层。

参考图 1 描述本发明的 OLED 结构体的实施方案。可例如通过真空沉积或通过有机汽相沉积(OVPD)，在底材 10 上形成各层，从而制造该器件。真空沉积典型地要求介于约 10^{-11} 到 10^{-5} Torr 的高真空。OVPD 要求较弱的真空，例如介于约 10^{-5} 到 50Torr。也可使用其它制造技术形成该器件，例如可通过旋涂形成聚合物层。

首先形成底材 10，在它之上，形成与电源正极相连的阳极层 60。紧邻阳极层 60 可任选地形成空穴注入层 50。例如，空穴注入层 50

可以在阳极 60 上形成的涂层。使用常规的制造方法，在任选的空穴注入层 50 上形成宽带隙基质材料层 40。宽带隙基质材料层 40 确定 OLED 的发射区域，该层包括含携带电荷的掺杂剂材料和磷光掺杂剂材料的掺杂层。接下来可任选地形成电子注入层 30，接着形成与电源负极相连的常规阴极层 20。阳极层 60 和阴极层 20 中的一个或这二者对于通过器件发出的电磁辐射来说是透明的。

在一个实施方案中，宽带隙基质材料层 40 也称为母体材料，它具有远比在器件内使用的所有掺杂剂能级高的三重态能级。宽带隙基质材料层 40 优选是惰性的，也就是说，在 OLED 结构体内，它优选不携带电荷。因此，优选仅由掺杂剂携带电荷，而宽带隙基质材料层 40 不携带电荷。

在图 2 所示的不同实施方案中，本发明的 OLED 结构体包括从惰性基质材料的部分形成的电子和空穴注入区域而不是不同材料的独立层。区域 90 是由宽带隙基质材料层 40 的未掺杂部分形成的电子注入接触区。区域 95 是也由宽带隙基质材料层 40 的未掺杂部分形成的空穴注入接触区。使用这些结构体防止电荷载流子或激子泄漏出器件的活化区域，并防止在电极与有机材料层之间界面处的猝灭。图 5 示出了与该实施方案相关的能级。

视需要，任选的未掺杂区域 90、95 可以是足够厚到充当空穴和/或电子阻挡层的层，但也可足够薄到允许电子的有效注入。

在本发明的 OLED 的另一实施方案中，在发射层与电极之间使用独立的阻挡层，其中阻挡层包括携带电荷的材料，而不是惰性的非携带电荷的材料。如图 3 所示，紧邻宽带隙基质材料层 40，在掺杂层与电极之间形成第一和第二阻挡层 100、110。选择形成这些层的材料，以约束载流子的重组和发射到宽带隙基质材料层 40 的掺杂层。例如当宽带隙基质材料层 40 的未掺杂区域，如图 2 所示的注入区域 90、95，不提供充分的约束和载流子注入时，可使用阻挡层 100、110。在一些情况下，可使用仅仅一层阻挡层，例如在发射层与阴极层之间的空穴和/或激子阻挡层。

图 4 示出了形成本发明的 OLED 器件的材料的能级, 该材料包括电子注入层 75 和空穴注入层 50。当分散在宽带隙基质材料层 40 内的磷光掺杂剂材料是电子迁移体的情况时, $T_{HT} > T_{ET}$ 和 $T_W > T_{ET}$, 其中 T 表示三重态能量, 下标表示宽带隙材料(W)、电子迁移体(ET)和空穴迁移体(HT)。当磷光掺杂剂材料是空穴迁移体的情况时, $T_{ET} > T_{HT}$ 和 $T_W > T_{HT}$ 。

根据这些关系式, 从而得出基质材料层 40 的三重态能级大于发射体掺杂剂的三重态能级, 但并不必须大于非发射掺杂剂的三重态能级。惰性基质材料层 40 的 HOMO-LUMO 能带与三重态能级相反, 大于空穴和电子迁移体的能带。优选惰性基质材料的 HOMO 能级低于任何掺杂剂材料以及与惰性基质材料直接物理接触的任何相邻层的 HOMO 能级。另外, 惰性基质材料的 LUMO 能级高于任何掺杂剂材料以及与惰性基质材料直接物理接触的任何相邻层的 LUMO 能级。本领域的技术人员会理解, 与另一材料相比具有较低 HOMO 能级的材料是与其它材料的电离电势(IP)相比, 具有较高 IP 的材料。类似地, 本领域的技术人员也会理解, 与另一材料相比具有较高 LUMO 能级的材料是与其它材料的电子亲合势相比具有较低电子亲合势的材料。

当将上述要求和优选条件应用到本发明所使用的材料上时, 相对于电子和空穴迁移体掺杂剂的能级, 对惰性基质材料层 40 的 HOMO 和 LUMO 能级的约束典型地导致在 HOMO 和 LUMO 能级之间具有宽能带的惰性基质材料层。为了确保基质材料层 40 是惰性的, 可选择具有至少约 3.5eV 的能带和三重态能级远高于形成磷光掺杂剂层的这两种掺杂剂材料的能级的基质材料。当磷光掺杂层包括发蓝光的磷光体时, 这尤其重要。

应当理解, 尽管为了方便选择具有最大前景充当有效惰性基质的基质材料, 可使用 3.5eV 的能量要求, 但可以与一些 OLED 材料组合, 它允许使用带隙略微较小的基质材料, 但尚能提供高效的蓝色磷光, 条件是满足此处所述的其它约束条件。因此, 尽管术语“宽带

隙”材料可典型地指 HOMO-LUMO 能带为至少 3.5eV 的材料，但此处所使用的术语“宽带隙材料”可指当在 OLED 中用作基质母体时，HOMO-LUMO 能带大到不充当携带电荷的材料任何材料。由于所谓的非携带电荷的材料至少可在某种小的程度下能携带电荷，所以此处的非携带电荷的材料可表征为比携带电荷的掺杂剂携带的电流至少小 10 倍的材料。

根据本发明，用分散在基质材料内的两种不同的材料，即携带电荷的掺杂剂材料和携带电荷的磷光掺杂剂材料掺杂宽带隙的基质材料层 40，形成发射层。两种掺杂剂材料典型地均匀分散在整个基质母体中，其中各自独立地选择浓度，产生所需的结果。

携带电荷的掺杂剂材料可以是例如空穴迁移材料，在此情况下，磷光掺杂剂材料也能迁移电子。在替代的实施方案中，角色相反，携带电荷的掺杂剂材料迁移电子，而磷光掺杂剂材料迁移空穴。

在一个实施方案中，可例如通过二亚苯基(di-phenylene)、三亚苯基(tri-phenylene)、萘、四苯基丁二烯(在各情况下，它们可被取代或未被取代)和其它有机和金属有机材料形成宽带隙基质材料层 40。在磷光掺杂剂材料是空穴迁移体的另一例举的实施方案中，携带电荷的掺杂剂材料可包括电子迁移材料如氧化二唑(oxidiazole)、三唑、环环辛四烯和其它宽带隙电子迁移体。当通过磷光掺杂剂材料进行电子迁移时，携带电荷的掺杂剂材料可包括空穴迁移材料如三芳胺、金属配位络合物、供体取代的萘和具有合适高 HOMO 能级的其它宽带隙材料。

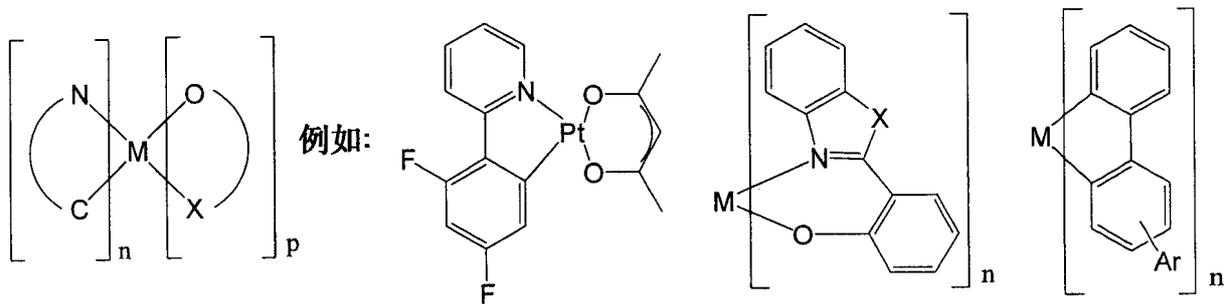
携带电荷的掺杂剂材料必须具有比磷光掺杂剂材料的三重态能级高的三重态能级。这是宽带隙基质材料层 40 必须也具有比磷光掺杂剂材料的三重态能级高的三重态能级这一以上所述的要求之外的要求。用作携带电荷的掺杂剂材料的相同材料也可用作可能包括在 OLED 结构体内的空穴和/或激子阻挡层。

一般地，这些材料必须具有相应于可见光谱的 UV-蓝色区域的三重态能级，以便导致从磷光掺杂剂的较低三重态能级中产生发蓝光的

OLED.

磷光掺杂剂材料具有提供磷光体和提供电荷迁移材料的双重功能，所述磷光体发射在所需波长范围内的电磁辐射。如上所述，当携带电荷的掺杂剂材料是电子迁移体时，磷光掺杂剂材料必须是空穴迁移体，反之亦然。

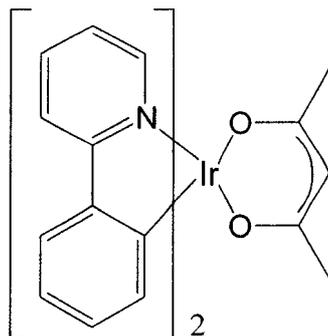
例如，磷光掺杂剂材料可含有重金属原子，并可具有以下所示的结构。



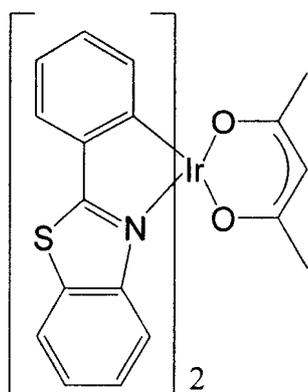
在该简图中，M 代表重过渡金属，C-N 代表环状金属化配体和 O-X 代表配位配体，其中 X 可以是 O、N 或 S， $n=1$ 或 2 ， $p=0$ 或 1 。由于这些材料调整金属至配体电荷转移和配体内($3\pi-\pi^*$)激发态的能量的能力，可选择它们形成掺杂磷光体。在一个实例中，形成所述化合物的重金属原子优选 Ir 或 Pt 原子。

本发明的实施例

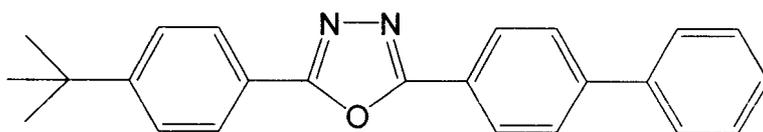
使用制造 OLED 的领域中已知的材料和方法，在一个例举的实施方案中，使用聚苯乙烯膜作为惰性基质材料，生产本发明的 OLED。通过用 15% 的空穴迁移磷光掺杂剂和 40% 的电子迁移氧化二唑掺杂的惰性基质材料，形成掺杂剂层。更具体地，磷光掺杂剂是具有下述化学结构的双(苯基吡啶)合铱乙酰丙酮化物(PPIr):



和具有下述化学结构的双(2-苯基苯并噻唑)合铱乙酰丙酮化物 (BTIr):



和氧化二唑是具有下述化学结构的(4-联苯基)(4-叔丁基苯基)氧化二唑 (PDB):



在约 7 至 9 伏特的接通电压下, 器件仅从掺杂剂中发出光。聚苯乙烯充当承载掺杂剂的惰性母体。尽管该器件产生在可见光谱的绿色区域内的光, 但可使用相同结构的不同磷光体掺杂剂, 产生在光谱的蓝色区域内的光。

应当注意, 可在本发明的 OLED 结构中使用额外的层。这些额外的层是本领域已知的, 因此将不详细地讨论。

本领域的技术人员将显而易见地可在本发明的结构和方法上作出

各种改性和变化，而没有脱离本发明的精神和范围。因此，打算本发明涵盖本发明的改性和变化，条件是它们落在所附权利要求的范围和其等价范围内。

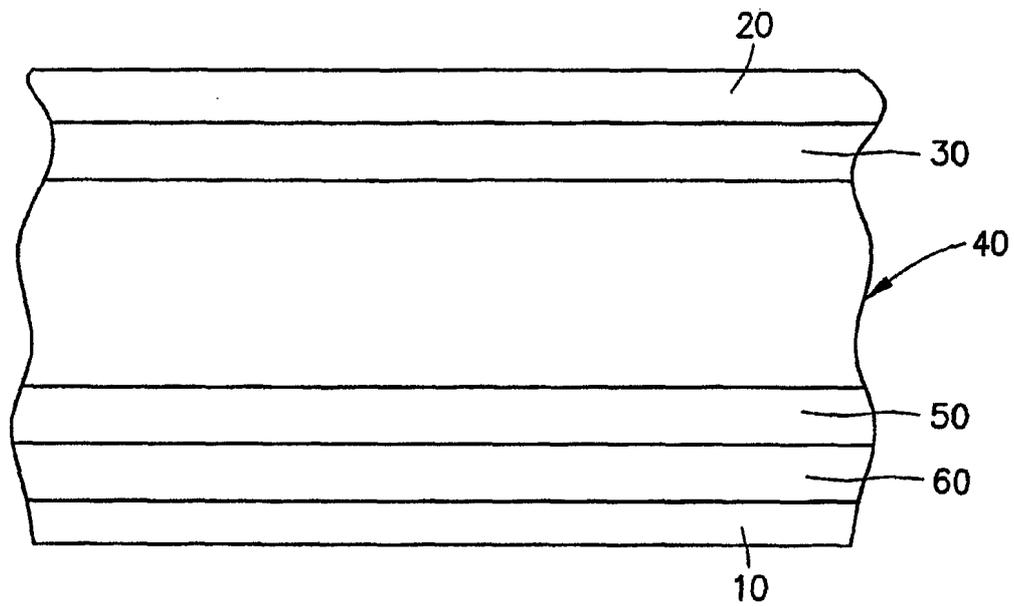


图1

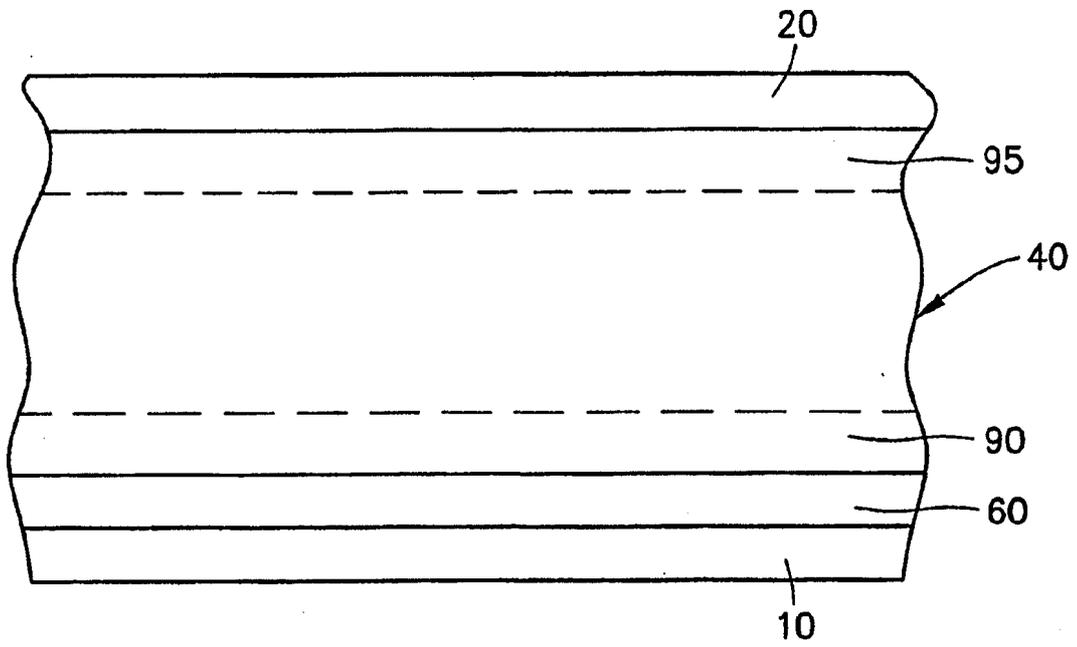


图2

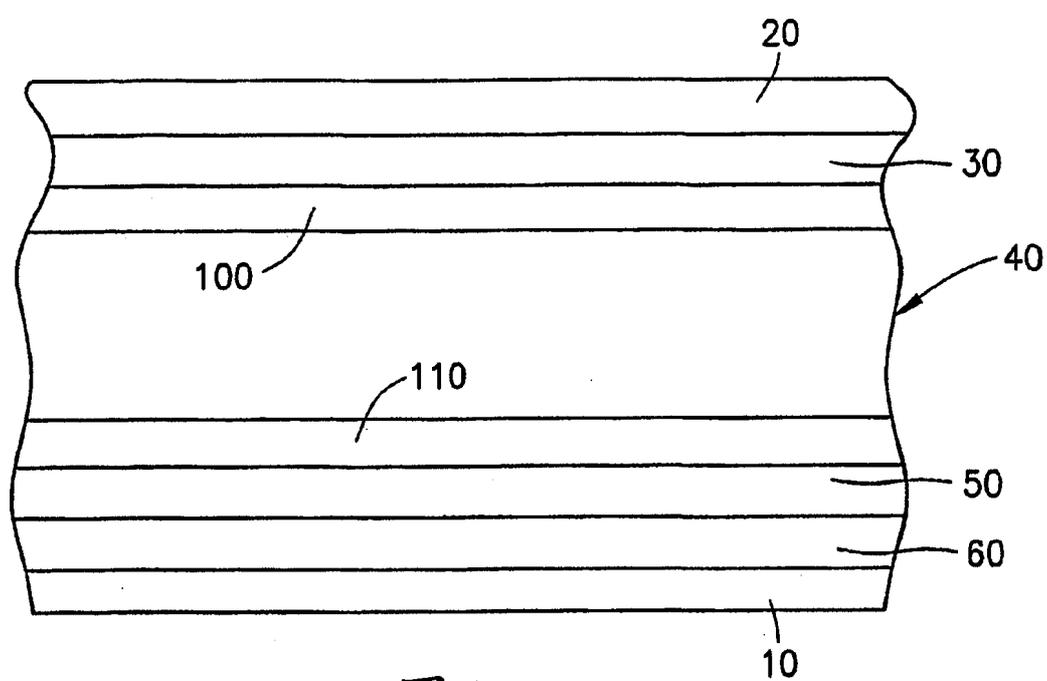


图 3

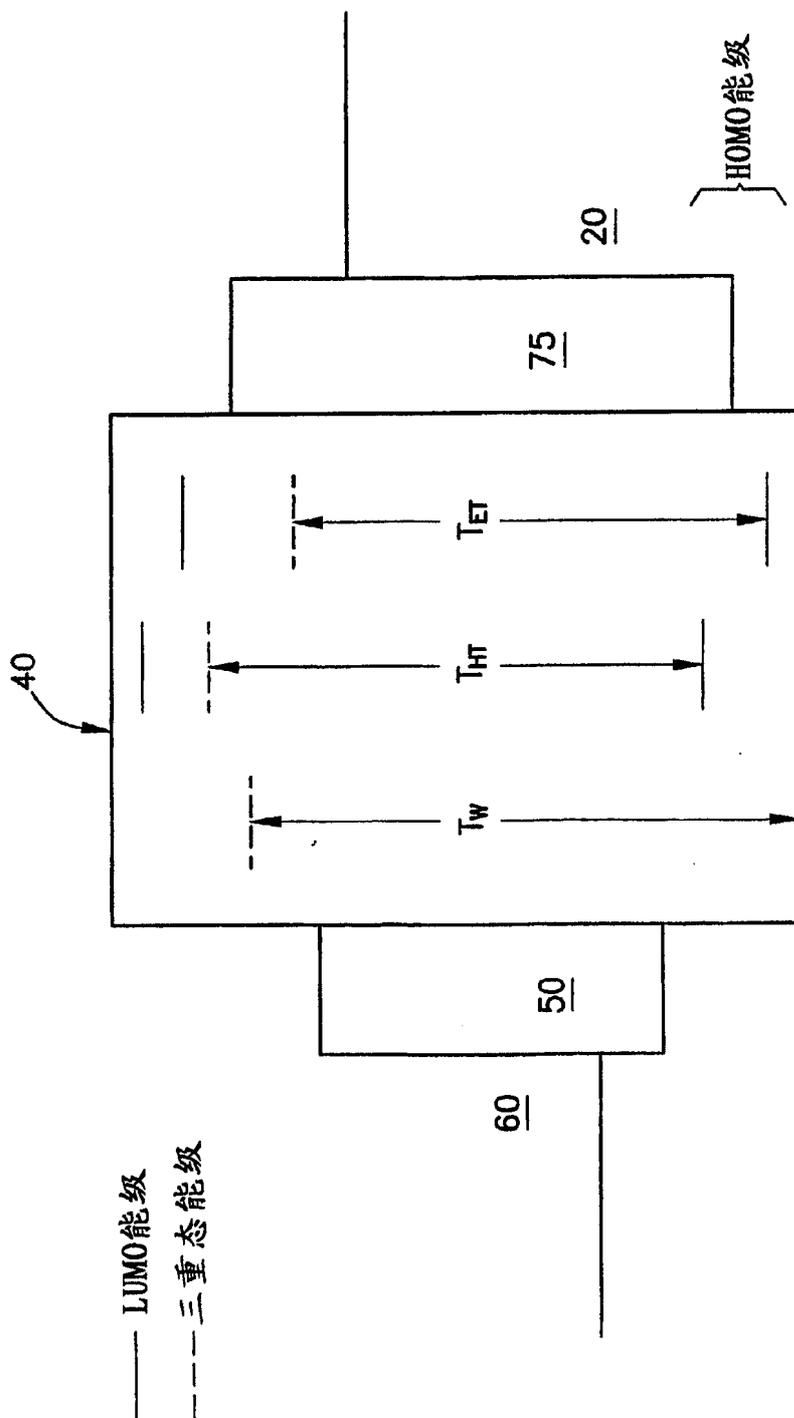


图4

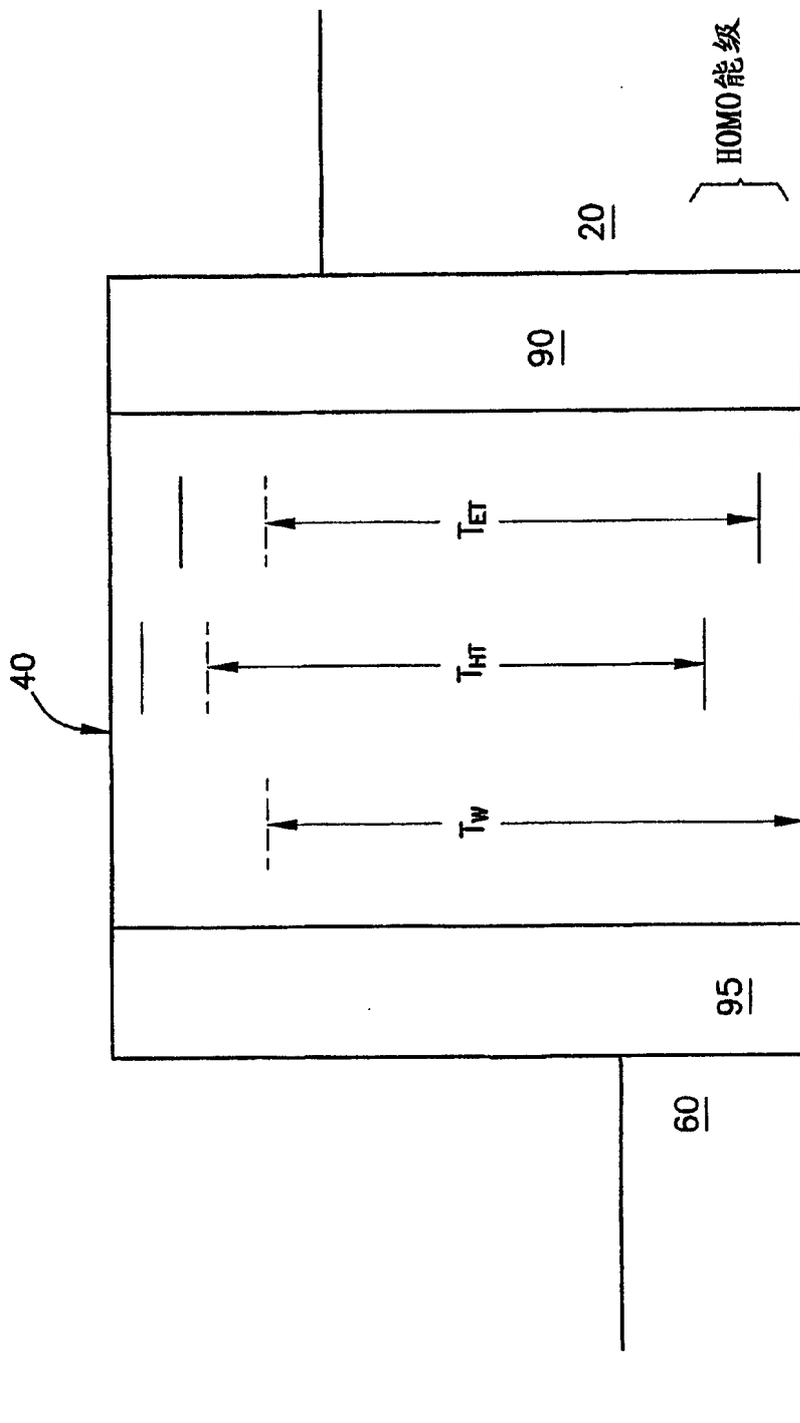


图 5

专利名称(译)	用于蓝色磷光基有机发光二极管的材料与器件		
公开(公告)号	CN100379049C	公开(公告)日	2008-04-02
申请号	CN02808084.X	申请日	2002-03-13
[标]申请(专利权)人(译)	普林斯顿大学 南加利福尼亚大学		
申请(专利权)人(译)	普林斯顿大学理事会 南加利福尼亚大学		
当前申请(专利权)人(译)	普林斯顿大学理事会 南加利福尼亚大学		
[标]发明人	ME汤普森 SR弗里斯特		
发明人	M·E·汤普森 S·R·弗里斯特		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/00 C09K11/06 H01L51/30 H01L51/40		
CPC分类号	H01L51/005 Y02T90/168 H01L2251/552 Y04S30/12 H01L51/0085 H01L51/002 H01L51/0087 H01L51/5016 H01L51/007		
代理人(译)	任宗华		
优先权	60/275481 2001-03-14 US		
其他公开文献	CN1535483A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种OLED，包括用两种掺杂剂掺杂的宽带隙基质材料。所述掺杂剂之一是可迁移电子或空穴的发射磷光材料。其它掺杂剂是携带电荷的材料，它可迁移不被磷光掺杂剂迁移的任何电子和空穴。选择该材料，以便基质材料的最低三重态能级和携带电荷的掺杂剂材料的最低三重态能级的能量各自高于磷光掺杂剂材料的最低三重态能级的能量。该器件尤其能有效地发射在可见光谱的蓝色区域内的光。

