

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101584057 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 11

(21) 申请号 200780039775. 8  
(22) 申请日 2007. 09. 18  
(30) 优先权数据  
11/588, 619 2006. 10. 27 US  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2009. 04. 24  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2007/020304 2007. 09. 18  
(87) PCT申请的公布数据  
W02008/054578 EN 2008. 05. 08  
(73) 专利权人 南加利福尼亚大学  
地址 美国加利福尼亚  
专利权人 密执安州立大学董事会  
(72) 发明人 S · R · 弗莱斯特 M · E · 汤普森  
(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 任宗华

CN 1541035 A, 2004. 10. 27,  
CN 1535483 A, 2004. 10. 06,  
Yiru Sun et al. management of singlet  
and triplet excitons for efficient  
white organic light-emitting devices.  
nature. 2006, 440  
Yiru Sun et al. management of singlet  
and triplet excitons for efficient  
white organic light-emitting devices.  
nature. 2006, 440

审查员 张月

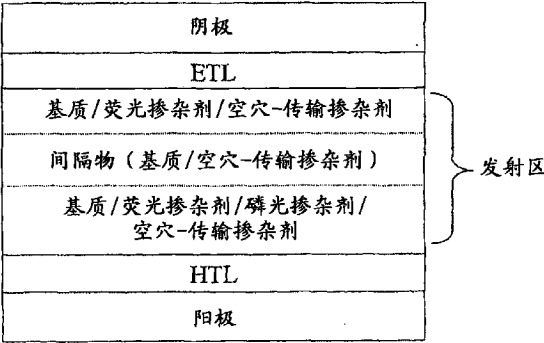
(51) Int. Cl.  
H01L 51/52 (2006. 01)

(56) 对比文件  
CN 1541035 A, 2004. 10. 27,

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 5 页

(54) 发明名称  
用于发白光 OLED 的单重态和三重态激子的  
有效捕获的材料和构造

(57) 摘要  
本发明涉及有机发光器件 (OLED), 更具体地  
说, 涉及使用荧光发射体和磷光发射体的组合发  
光以便有效利用所有电产生的激子的 OLED。



CN 101584057 B

1. 有机发光器件,包括:

阴极,

发射区,和

阳极,

其中,

该发射区由以下层组成:

荧光层,该荧光层包含在基质材料中的发荧光掺杂剂,和电荷-传输掺杂剂,

一层或多层磷光层,每一磷光层包含在基质材料中的发磷光掺杂剂,和电荷-传输掺杂剂,和

任选的在荧光层和磷光层之间的间隔层,该间隔层包含在基质材料中的电荷-传输掺杂剂,

其中该荧光层的基质材料、该磷光层的基质材料和间隔层存在时该间隔层的基质材料由相同材料组成,并且

其中该电荷-传输掺杂剂是空穴-传输掺杂剂或该电荷-传输掺杂剂是电子-传输掺杂剂。

2. 权利要求1的有机发光器件,其中该电荷-传输掺杂剂是空穴-传输掺杂剂。

3. 权利要求2的有机发光器件,其中该空穴-传输掺杂剂的HOMO能级高于该发荧光掺杂剂的HOMO能级和该发磷光掺杂剂的HOMO能级。

4. 权利要求3的有机发光器件,其中该空穴-传输掺杂剂的三重态能量高于该基质材料的三重态能量。

5. 权利要求1的有机发光器件,其中该电荷-传输掺杂剂是电子-传输掺杂剂。

6. 权利要求5的有机发光器件,其中该电子-传输掺杂剂的LUMO能级低于该发荧光掺杂剂的LUMO能级和该发磷光掺杂剂的LUMO能级。

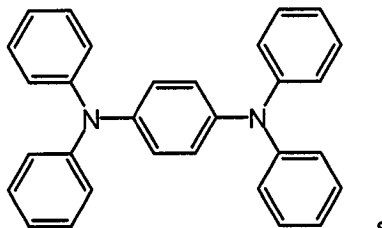
7. 权利要求6的有机发光器件,其中该电子-传输掺杂剂的三重态能量高于该基质材料的三重态能量。

8. 权利要求1的有机发光器件,其中该发射区由该荧光层、该间隔层和该一层或多层磷光层组成。

9. 权利要求1的有机发光器件,其中该荧光层的基质材料、该一层或多层磷光层和该间隔层的基质材料由CBP组成。

10. 权利要求2的有机发光器件,其中该荧光层的空穴-传输掺杂剂、该一层或多层磷光层的空穴-传输掺杂剂和该任选的间隔层的空穴-传输掺杂剂由相同材料组成。

11. 权利要求10的器件,其中该空穴-传输掺杂剂是



12. 权利要求1的器件,其中该发荧光掺杂剂是发蓝光荧光性材料。

13. 权利要求1的有机发光器件,其中大于约75%的激子在该荧光层中产生。

## 用于发白光 OLED 的单重态和三重态激子的有效捕获的材料和构造

### 研究协议

[0001] 要求保护的发明由下面多方中一个或多个研制,代表他们,和 / 或与他们有关以达到共同的大学 - 公司研究协议:普林斯顿大学,南加利福尼亚大学和通用显示公司。协议在要求保护的发明创造当日及之前有效,并且作为在协议范围内执行的活动的结果,要求保护的发明被创造。

### 发明领域

[0002] 本发明涉及有机发光器件 (OLED),更具体地说,涉及使用荧光发射体和磷光发射体的组合发光以便有效利用所有电产生的激子的 OLED。在优选的实施方案中,本发明涉及发白光 OLED (WOLED)。本发明的器件使用允许复合在 OLED 结构内的单一区域或界面处发生的材料和构造。

### 背景

[0003] 利用有机材料的光电器件由于许多理由越来越为人们所需求。用来制造此类装置的许多材料是相对便宜的,因此有机光电器件具有在成本上比无机器件有优势的潜能。另外,有机材料的固有性能如它们的柔性可以使得它们非常适合于特殊应用,如在柔性基材上制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件 (OLED)、有机光敏晶体管、有机光生伏打电池和有机光检测器。对于 OLED,有机材料可以比常规材料有性能优势。例如,有机发射层发光的波长一般可以容易地用合适的掺杂剂调节。

[0004] 在这里使用的术语“有机”包括可用来制造有机光电器件的聚合物材料以及小分子有机材料。“小分子”指不是聚合物的任何有机材料,并且“小分子”实际上可以是相当大的。在一些情况下小分子可以包括重复单元。例如,使用长链烷基作为取代基不会将一个分子从“小分子”类型中排除。小分子也可以被引入聚合物中,例如作为在聚合物骨架上的侧基或作为骨架的一部分引入。小分子也可以用作枝状体的芯结构部分,该枝状体由在芯结构部分上构建的一系列化学壳组成。枝状体的芯结构部分可以是荧光性或磷光性小分子发射体。枝状体可以是“小分子”,并且据信目前在 OLED 领域中使用的所有枝状体都是小分子。通常,小分子具有明确定义的、有单一分子量的化学式,而聚合物的化学式和分子量在分子与分子之间可以不同。在这里使用的“有机”包括烃基和杂原子取代的烃基配体的金属络合物。

[0005] OLED 利用当跨越器件施加电压时发光的有机薄膜。OLED 正在变成在应用例如平板显示器、照明和背光中使用的日益令人感兴趣的技术。几种 OLED 材料和构造在美国专利号 5,844,363,6,303,238 和 5,707,745 中进行了描述,它们在此以全文引入作为参考。

[0006] OLED 装置一般(但并不总是)意图通过电极中的至少一个发光,并且一个或多个透明电极可能用于有机光电器件。例如,透明电极材料,如氧化铟锡 (ITO),可以用作底部电极。还可以使用透明顶部电极,如在美国专利号 5,703,436 和 5,707,745 中公开的透明顶

部电极,所述美国专利的全部内容引入供参考。对于打算仅通过底部电极发光的器件,顶部电极不需要是透明的,并且可以由具有高导电率的厚且反射性金属层组成。类似地,对于打算仅通过顶部电极发光的器件,底部电极可以是不透明的和 / 或反射性的。当电极不需要透明时,使用较厚的层可以提供更好的导电率,并且使用反射性电极可以通过将光朝向透明电极反射而增加通过另一个电极发射的光的量。也可以制造完全透明的器件,其中两个电极都是透明的。也可以制造侧面发射的 OLED,并且这种器件中一个或两个电极可以是不透明的或反射性的。

[0007] 如这里使用的,“顶部”指与衬底距离最远,而“底部”指最接近衬底。例如,对于具有两个电极的器件,底部电极是最接近衬底的电极,并且通常是制造的第一电极。底部电极具有两个表面,最接近衬底的底面和远离衬底的顶面。当第一层描述为“位于”第二层“上面”时,第一层布置得远离衬底。在第一和第二层之间可能存在其它层,除非指定第一层与第二层“物理接触”。例如,阴极可以描述为“位于”阳极“上面”,即使其间存在各种有机层。

[0008] 在这里使用的“可溶液处理的”是指能够在液体介质中溶解、分散或输送和 / 或从液体介质中沉积,无论呈溶液或悬浮液的形式。

[0009] 本文所使用以及由本领域技术人员通常理解的,如果第一能级更接近真空能级,则第一“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。因为电离电势 (IP) 作为相对于真空能级的负能量而测量,所以较高 HOMO 能级对应于具有较小绝对值的 IP (较小负值的 IP)。类似地,较高 LUMO 能级对应于具有较小绝对值的电子亲和势 (EA) (较小负值的 EA)。在常规能级图上,真空能级位于顶部,材料的 LUMO 能级高于相同材料的 HOMO 能级。“较高”HOMO 或 LUMO 能级比“较低”HOMO 或 LUMO 能级看起来更接近这种图的顶部。

[0010] 白光照明源的质量可以由简单的一组参数描述。该光源的颜色由其 CIE 色度坐标  $x$  和  $y$  给出 (19312- 度标准观察者 CIE 色度)。CIE 坐标通常在二维绘图上表示。单色颜色落在马蹄形曲线的周边上,该曲线从左下的蓝色开始,按顺时针方向流过光谱的颜色到右下的红色。给定能量和光谱形状的光源的 CIE 坐标将落入该曲线的区域。将在所有波长下的光累加一致地获得白色或中性点,出现在该图的中央 (CIE  $x, y$ - 坐标, 0.33, 0.33)。将两个或更多个源的光混合获得颜色由独立源的 CIE 坐标的强度加权平均值表示的光。因此,将两个或更多个源的光混合可以用来产生白光。

[0011] 当考虑使用这些白光源照明时,除了所述源的 CIE 坐标之外,还可以考虑 CIE 显色指数 (CRI)。CRI 象征光源将它照射的对象的颜色再现的好坏程度。给定源与标准发光体的完美匹配获得 100 的 CRI。虽然至少 70 的 CRI 值可以为某些应用所接受,但是优选的白光源可以具有约 80 或更高的 CRI。

[0012] 虽然仅具有磷光发射性材料的白光 OLED 可能是高效的,但是它们的操作稳定性目前受蓝色磷光性组件的寿命限制。虽然具有全荧光发射性材料的白光 OLED 可能具有好的操作稳定性,但是它们的外量子效率一般比全磷光性白光 OLED 的低约三倍。本发明将磷光和荧光技术结合在改进的器件结构中而实现白光 OLED 的效率和寿命的改进的平衡。

## 发明内容

[0013] 本发明提供具有来自至少两种发射性材料 ( 荧光发射性材料和磷光发射性材料 )

的合并发射的有机发光器件,以直接地使用所有电产生的激子。荧光发射性材料和磷光发射性材料存在于单独的发射层中,复合在荧光层中或在与荧光层的界面处发生。定域化复合可以通过用电荷-传输掺杂剂掺杂本发明器件的荧光和磷光发射层来达到。

[0014] 本发明的器件使用高效率荧光发射体以捕获产生的激子的单重态级分和高效率磷光发射体以捕获产生的激子的三重态级分。因此,本发明涉及有效利用所有电产生的激子(可能获得 100% 内效率)。

[0015] 本发明还提供有机发光器件,其包括阴极、发射区和阳极,其中该发射区包括荧光层和磷光层,该荧光层包含发荧光材料作为基质材料中的掺杂剂,该磷光层包含发磷光材料作为基质材料中的掺杂剂。该发射区还包含掺杂到基质材料中的电荷-传输掺杂剂。

[0016] 本发明还提供有机发光器件,其包括阴极、发射区和阳极,其中该发射区依次包括以下层:荧光层、任选的间隔层和磷光层,该荧光层包含发荧光材料作为基质材料中的掺杂剂,该磷光层包含发磷光材料作为基质材料中的掺杂剂。该荧光层、间隔层和磷光层还包含电荷-传输掺杂剂材料。

## 附图简述

[0017] 图 1 显示了一种具有单独的电子传输层、空穴传输层和发射层以及其它层的有机发光器件。

[0018] 图 2 显示了一种不具有单独的电子传输层的倒置型有机发光器件。

[0019] 图 3 显示了本发明实施方案的具有阳极、空穴传输层 (HTL)、发射区、电子传输层 (ETL) 和阴极的示意性器件结构。该发射区包括用于红 (R) 和绿 (G) 光发射的单独的磷光层、间隔层和用于蓝光发射的荧光层。该发射区还包括空穴-传输掺杂剂。

[0020] 图 4 显示了本发明实施方案的具有阳极、空穴传输层、发射区、电子传输层和阴极的示意性器件结构。该发射区包括磷光敏化荧光层、间隔层和用于蓝光发射的荧光层,该磷光敏化荧光层具有用于绿 (G) 光发射的磷光掺杂剂和用于红 (R) 光发射的荧光掺杂剂。该发射区还包括空穴-传输掺杂剂。

[0021] 图 5 显示了本发明实施方案的具有阳极、空穴传输层、发射区、电子传输层和阴极的示意性器件结构。该发射区包括用于红 (R) 和绿 (G) 光发射的单独的磷光层、间隔层和用于蓝光发射的荧光层。该发射区还包括电子-传输掺杂剂。

[0022] 图 6 显示了本发明实施方案的示意性器件结构。

[0023] 图 7 显示了本发明实施方案的示意性器件结构。

## 详细描述

[0024] 荧光有机发光器件具有约 25% 的内量子效率 (IQE) 上限,这归因于自旋对称守恒 (spin-symmetry conservation) 的要求。磷光的替代辐射过程显示非常高,甚至接近 100% 的 IQE。然而,具有长寿命的蓝光磷光掺杂剂仍没有获得,这限制了使用红、绿和蓝光磷光掺杂剂的三色白光 OLED (WOLED) 的器件的寿命和因此限制了应用潜力。另外,在仅具有发磷光材料的器件中,交换相互作用能量有效地损失,因为磷光性材料从自旋对称性激子(三重态)发光,该自旋对称性激子的能级比有机体系中的自旋不对称激子(单重态)低 $\sim 0.8\text{eV}$ 。在本发明中,通过使用荧光掺杂剂和磷光掺杂剂克服了这些缺陷,该荧光掺杂

剂利用高能量单重态激子用于蓝光发射,该磷光掺杂剂利用低能量三重态激子用于绿光和红光发射。对于本发明器件, IQE 可以高达 100%。

[0025] 因此,本发明涉及有效利用所有电产生的激子(潜在地获得 100%内效率)。本文描述的途径使用发荧光和磷光材料的组合以直接地使用所有电产生的激子。发磷光材料用于三重态激子的有效捕获和发射,而通过空穴-电子复合形成的单重态激子直接地在发荧光材料处俘获,并不转移至该发磷光材料。因此,本发明器件将分别从单重态和三重态发射中心、发荧光材料和发磷光材料发射。

[0026] 本发明优于电磷光的在前申请的关键优点是单独的颜色可以按简化的器件结构从荧光和磷光中心发射。例如,在根据本发明的一个实施方案的器件中,可以构造得具有从荧光掺杂剂的蓝光发射和从磷光掺杂剂的绿光发射。结果将是这样的 OLED,它具有的发射光谱是蓝光和绿光发射光谱之和。或者,根据本发明另一个实施方案的器件可用来制备发白光 OLED,其中光谱的高能分量(即,蓝光)来自荧光掺杂剂并且该白光的绿至红(G-R)分量由磷光掺杂剂提供。该 G-R 磷光体可能是发射具有宽发射光谱的单一掺杂剂或两种掺杂剂,经选择满足它们的光谱之和覆盖从绿至红的范围。这样,激子的 25%将产生蓝光,而其余 75%用于发射光谱的 G-R 部分。这大致是典型白光 OLED 光谱中的蓝光与 G-R 的比例。这种对白光 OLED 的途径可以具有当驱动电压提高时的稳定的颜色平衡和增强的稳定性的利益。该增强的稳定性起因于具有与单一器件中长寿 G-R 磷光体耦合的长寿命荧光蓝光分量。

[0027] 或者,根据本发明一个实施方案的器件可以使用发蓝光荧光掺杂剂和共掺杂有红光荧光发射体的绿光磷光发射体构造,该发蓝光荧光掺杂剂利用用于蓝光发射的高能量单重态激子,该绿光磷光发射体利用低能量三重态激子。通过共掺杂的磷光体在常用的传导性基质中的存在,而使自红光荧光发射体的发射敏化。通过用荧光团轻度掺杂该敏化层,三重态自绿光磷光体的小于完全转移导致红和绿光发射的混合。与自单重态-捕获蓝光荧光团的发射相结合,可以获得所需的颜色平衡。

[0028] 通常, OLED 包括位于阳极和阴极之间并且电连接到阳极和阴极的至少一个有机层。当施加电流时,阳极注入空穴并且阴极注入电子到该有机层中。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴定域于相同分子上时,形成“激子”,其是具有激发能态的定域的电子-空穴对。当激子经由光电发射机制衰减时,光被发射。在一些情况下,激子可以定域于激发物或激发态复合物上。非辐射机制例如热弛豫也可能发生,但是通常认为是不期望的。

[0029] 最初的 OLED 使用从它们的单重态发光的发射分子(“荧光”),例如美国专利号 4,769,292 中公开的那样,该文献全文引入作为参考。荧光发射通常在小于 10 纳秒的时帧中发生。

[0030] 最近,已经证明具有从三重态发光的发射性材料(“磷光”)的 OLED。Baldo 等人“Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices”, Nature, vol. 395, 151-154, 1998;(“Baldo-I”)以及 Baldo 等人,“Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”, Appl. Phys. Lett., vol. 75, No. 3, 4-6 (1999) (“Baldo-II”), 它们以全文引入作为参考。磷光可以称作“禁阻的”跃迁,因为该跃迁需要自旋态的变化,并

且量子力学指示这种跃迁不是有利的。结果,磷光通常在超过至少 10 纳秒,典型地大于 100 纳秒的时帧中发生。如果磷光的自然辐射寿命太长,则三重态可能因非辐射机制而衰减,使得没有光被发射。有机磷光也经常在非常低温下包含具有非共用电子对的杂原子的分子中观察到。2,2'-二吡啶是这种分子。非辐射衰减机制典型地温度相关,使得在液态氮温度下表现出磷光的有机材料典型地在室温下不显示磷光。但是,如由 Baldo 证明的那样,该问题可以通过选择在室温下表现出磷光的磷光化合物来解决。代表性的发射层包括例如在美国专利号 6,303,238 和 6,310,360 ;美国专利申请公开号 2002-0034656 ;2002-0182441 ;2003-0072964 以及 WO-02/074015 中公开的掺杂或未掺杂磷光性有机金属材料。

[0031] 通常,OLED 中的激子认为以约 3 : 1 的比例产生,也就是约 75% 的三重态和 25% 的单重态。参看,Adachi 等人,“Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device”,J. Appl. Phys. ,90,5048 (2001),该文献全文引入作为参考。在许多情况下,单重态激子可以容易地将它们的能量经由“系间窜跃 (intersystem crossing)”转换成三重激发态,而三重态激子不可能容易地将它们的能量转换成单重激发态。结果,使用磷光 OLED,100% 的内量子效率理论上是可能的。在荧光器件中,三重态激子的能量通常不再为加热器件的无辐射衰减过程所占有,这导致低得多内量子效率。利用从三重激发态发射的磷光性材料的 OLED 例如在美国专利号 6,303,238 中进行了公开,该文献全文引入作为参考。

[0032] 磷光之前,可以存在从三重激发态到发射衰减从其发生的中间非三重态的跃迁。例如,与镧系元素配位的有机分子经常从定域于镧系金属上的激发态发射磷光。但是,这种材料不会直接从三重激发态发射磷光,而是改为从以镧系金属离子为中心的原子激发态发射。双酮钬络合物说明一组这些类型的物质。

[0033] 从三重态发射磷光可以通过限制,优选通过结合高原子序数的原子附近的有机分子而增强优于荧光。称作重原子效应的这种现象由称作自旋轨道耦合的机制产生。这种磷光跃迁可以从有机金属分子例如三(2-苯基吡啶)铱(III)的激发金属至配体电荷转移 (MLCT) 状态中观察到。

[0034] 如这里使用的,术语“三重态能量”指与给定材料的磷光光谱中可辨别的最高能量特征相对应的能量。最高能量特征不一定是磷光光谱中具有最大强度的峰并且例如,可能是这种峰的高能量侧上清晰肩峰的局部最大值。

[0035] 本文所使用的“有机金属”与由本领域技术人员通常所理解的以及例如由 Gary L. Miessler 和 Donald A. Tarr 在“*Inorganic Chemistry*”(第二版)Prentice Hall(1998)中给出的一样。因此,术语有机金属是指具有通过碳-金属键与金属结合的有机基团的化合物。该类物质本身不包括配位化合物,其是仅具有来自杂原子的供体键的物质,例如胺、卤化物、假卤化物(CN 等)等的金属络合物。在实践中,除了与有机物质的一个或多个碳-金属键之外,有机金属化合物通常包含来自杂原子的一个或多个供体键。与有机物质的碳-金属键指在金属与有机基团例如苯基、烷基、烯基等的碳原子之间的直接键,但不是与“无机碳”例如 CN 或 CO 的碳的金属键。

[0036] 图 1 显示了有机发光器件 100。这些图不一定按比例画出。器件 100 可以包括衬底 110,阳极 115,空穴注入层 120,空穴传输层 (HTL) 125,电子阻挡层 130,发射层 135,空穴阻挡层 140,电子传输层 (ETL) 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 可以通过按照顺序沉积所述层来制造。

[0037] 衬底 110 可以是提供期望结构性质的任何适合的衬底。衬底 110 可以是柔性或刚性的。衬底 110 可以是透明、半透明或不透明的。塑料和玻璃是优选刚性衬底材料的实例。塑料和金属箔是优选柔性衬底材料的实例。衬底 110 可以是半导体材料以便于电路的制造。例如,衬底 110 可以是电路制造在其上的硅晶片,该电路能够控制随后沉积在衬底上的 OLED。可以使用其它衬底。可以选择衬底 110 的材料和厚度以获得期望的结构和光学性能。

[0038] 阳极 115 可以是足够导电以传输空穴到有机层的任何适合的阳极。阳极 115 的材料优选具有高于约 4eV 的功函(“高功函材料”)。优选的阳极材料包括导电金属氧化物,例如氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO),氧化铝锌(AlZnO)以及金属。阳极 115(和衬底 110)可以足够透明以制造底部发射器件。优选的透明衬底和阳极组合是沉积在玻璃或塑料(衬底)上的可商购 ITO(阳极)。柔性且透明的衬底-阳极组合在美国专利号 5,844,363 和 6,602,540B2 中进行了公开,它们以全文引入作为参考。阳极 115 可以是不透明和/或反射性的。反射性阳极 115 对于一些顶部发射器件可以是优选的,以提高从器件顶部发射的光的量。可以选择阳极 115 的材料和厚度以获得期望的传导和光学性能。当阳极 115 是透明阳极时,对于特定材料可以存在厚度范围,该厚度足够厚以提供期望的传导率,然而足够薄以提供期望的透明度。可以使用其它阳极材料和结构。

[0039] 空穴传输层 125 可以包括能够传输空穴的材料。空穴传输层 130 可以是本征(未掺杂)的或掺杂的。掺杂可以用来提高传导率。 $\alpha$ -NPD 和 TPD 是本征空穴传输层的实例。p-掺杂空穴传输层的实例是以 50 : 1 的摩尔比率掺杂有 F<sub>4</sub>-TCNQ 的 m-MTDATA,如在 Forrest 等人的美国专利申请公开号 2003-02309890 中所公开,该文献全文引入作为参考。可以使用其它空穴传输层。

[0040] 发射层 135 由至少两个发射层组成,它们中每一个包括当电流经过阳极 115 和阴极 160 之间时能够发光的有机材料。发射性材料的至少一种应该为磷光发射性材料,并且发射性材料的至少一种应该为荧光发射性材料。发射层还可以包括掺杂有可以捕获电子、空穴和/或激子的发射材料、能够传输电子和/或空穴的基质材料,使得激子经由发光机制从该发射材料中衰减。发射层可以包括结合传输和发射性能的单一材料。不管发射材料是掺杂剂或主要成分,该发射层都可以包含其他材料,例如调节发射材料的发射的掺杂剂。发射区 135 可以包括能够组合发射期望光谱的多种发射材料。磷光发射性材料的实例包括 Ir(ppy)<sub>3</sub>。荧光发射性材料的实例包括 DCM 和 DMQA。基质材料的实例包括 Alq<sub>3</sub>、CBP 和 mCP。发射性和基质材料的实例在 Thompson 等人的美国专利号 6,303,238 中进行了公开,该文献全文引入作为参考。发射材料可以按多种方法包括在发射区 135 中。例如,可以将发射性小分子结合到聚合物中。这可以由几种方法完成:将小分子作为独立且相异的分子物质掺杂到聚合物中;或者将小分子结合到聚合物的骨架中,以致形成共聚物;或者将小分子作为侧基结合在聚合物上。可以使用其它发射层材料和结构。例如,小分子发射材料可以作为枝状体的芯存在。

[0041] 许多有用的发射材料包括结合到金属中心上的一个或多个配体。如果配体直接有助于有机金属发射材料的光敏性能,则配体可以称为“光活性的”。与金属结合,“光活性”



配体可以提供当光子发射时电子从其移动或移动到的能级。其他配体可以称作“辅助的”。辅助配体可以例如通过移动光敏配体的能级来改进分子的光活性性能,但是辅助配体不直接提供发光中涉及的能级。在一个分子中光活性的配体在另一个分子中可能是辅助的。光活性和辅助的这些定义打算作为非限制性理论。

[0042] 电子传输层 145 可以包括能够传输电子的材料。电子传输层 145 可以是本征(未掺杂)的或掺杂的。掺杂可以用来提高传导率。 $\text{Alq}_3$  是本征电子传输层的实例。 $n$ -掺杂电子传输层的实例是以 1 : 1 的摩尔比率掺杂有 Li 的 BPhen,如在 Forrest 等人的美国专利申请公开号 2003-02309890 中所公开,该文献全文引入作为参考。可以使用其它电子传输层。

[0043] 可以选择电子传输层的载荷组分使得电子可以从阴极有效地注入到电子传输层的 LUMO(最低未占分子轨道)能级。“载荷组分”是实际传输电子的对 LUMO 能级负责的材料。这种组分可以是基础材料,或它可以是掺杂剂。有机材料的 LUMO 能级通常可以由该材料的电子亲和势表征,并且阴极的相对电子注入效率通常可以根据阴极材料的功函表征。这意味着电子传输层和相邻阴极的优选性能可以根据 ETL 的载荷组分的电子亲和势和阴极材料的功函来指定。特别地,为了实现高电子注入效率,阴极材料的功函优选大于电子传输层的载荷组分的电子亲和势不超过约 0.75eV,更优选不超过约 0.5eV。类似的考虑适用于电子将注入到其中的任何层。

[0044] 阴极 160 可以是本领域已知的任何适合的材料或材料的组合,使得阴极 160 能够传导电子并且将它们注入到器件 100 的有机层中。阴极 160 可以是透明或不透明的,并且可以是反射性的。金属和金属氧化物是适合的阴极材料的实例。阴极 160 可以是单层,或可以具有复合结构。图 1 显示了具有薄金属层 162 和厚导电金属氧化物层 164 的复合阴极 160。在复合阴极中,厚层 164 的优选材料包括 ITO、IZO 和本领域已知的其它材料。美国专利号 5,703,436,5,707,745,6,548,956B2 和 6,576,134B2,它们以全文引入作为参考,公开包括具有薄金属层例如 Mg:Ag 和覆盖性透明、导电、溅镀沉积的 ITO 层的复合阴极的阴极实例。与底层有机层接触的阴极 160 的部分,不管它是单层阴极 160,复合阴极的薄金属层 162,或者其它部分,优选由功函低于约 4eV 的材料(“低功函材料”)制成。可以使用其它阴极材料和结构。

[0045] 阻挡层可以用来减少离开发射层的电荷子(电子或空穴)和/或激子的数目。电子阻挡层 130 可以位于发射层 135 与空穴传输层 125 之间,以阻挡电子在空穴传输层 125 的方向上离开发射层 135。类似地,空穴阻挡层 140 可以位于发射层 135 与电子传输层 145 之间,以阻挡空穴在电子传输层 145 的方向上离开发射层 135。阻挡层也可以用来阻挡激子扩散到发射层外。阻挡层的理论和应用在 Forrest 等人的美国专利号 6,097,147 和美国专利申请公开号 2003-02309890 中进行了更详细地描述,它们以其全文引入作为参考。

[0046] 如本文所使用以及如将由本领域技术人员理解的那样,术语“阻挡层”是指该层提供显著防止电荷子和/或激子传输通过器件的屏障,而不暗示该层一定完全阻挡电荷子和/或激子。与缺少阻挡层的类似器件相比,器件中这种阻挡层的存在可以获得显著更高的效率。此外,阻挡层可以用来限制向 OLED 的期望区域的发射。

[0047] 通常,注入层由可以提高电荷子从一层例如电极或有机层到相邻有机层中的注入的材料组成。注入层也可以发挥电荷传输功能。在器件 100 中,空穴注入层 120 可以是提

高空穴从阳极 115 到空穴传输层 125 中的注入的任何层。CuPc 是可以用作从 ITO 阳极 115 和其它阳极的空穴注入层的材料的实例。在器件 100 中,电子注入层 150 可以是提高电子到电子传输层 145 中的注入的任何层。LiF/Al 是可以用作从相邻层到电子传输层中的电子注入层的材料的实例。其它材料或材料的组合可以用于注入层。取决于特定器件的构造,注入层可以位于与器件 100 中显示的那些不同的位置。注入层的更多实例提供在 Lu 等人的美国专利申请序列号 09/931,948 中,该文献全文引入作为参考。空穴注入层可以包括溶液沉积材料例如旋涂聚合物,例如 PEDOT:PSS,或者它可以是蒸气沉积的小分子材料例如 CuPc 或 MTDATA。

[0048] 空穴注入层 (HIL) 可以平面化或润湿阳极表面以致提供从阳极到空穴注入材料的有效空穴注入。空穴注入层还可以包括具有 HOMO(最高已占分子轨道)能级的载荷组分,如由它们的在此描述的相对电离电势 (IP) 能量定义的那样,其与 HIL 一侧上的相邻阳极层和 HIL 相对侧上的空穴传输层有利地匹配。“载荷组分”是实际传输空穴的对 HOMO 能级负责的材料。该组分可以是 HIL 的基础材料,或者它可以是掺杂剂。使用掺杂的 HIL 允许为了其电性能选择掺杂剂,并且为了形态学性能例如湿润、柔韧性、韧性等选择基质。HIL 材料的优选性能满足空穴可以从阳极有效地注入到 HIL 材料中。特别地, HIL 的载荷组分优选具有比阳极材料的 IP 大不超过约 0.7eV 的 IP。更优选,载荷组分具有比阳极材料大不超过约 0.5eV 的 IP。类似的考虑适用于空穴将注入到其中的任何层。HIL 材料与典型地在 OLED 的空穴传输层中使用的常规空穴传输材料进一步区别在于这种 HIL 材料可以具有显著小于常规空穴传输材料的空穴传导率的空穴传导率。本发明的 HIL 的厚度可以足够厚以帮助平面化或润湿阳极层的表面。例如,小至 10nm 的 HIL 厚度对于非常平滑的阳极表面是可接受的。然而,因为阳极表面趋向于非常粗糙,所以高达 50nm 的 HIL 厚度在一些情况下可能是期望的。

[0049] 保护层可以用来在随后的制造过程中保护底层。例如,用来制造金属或金属氧化物顶部电极的过程可能损坏有机层,并且保护层可以用来减少或消除这种损坏。在器件 100 中,保护层 155 可以减少在阴极 160 的制造期间对底层有机层的损坏。优选地,保护层对于它传输的载流子类型(器件 100 中的电子)具有高载流子迁移率,使得它不会显著增加器件 100 的工作电压。CuPc,BCP 和各种金属酞菁是可以在保护层中使用的材料的实例。可以使用其它材料或材料的组合。保护层 155 的厚度优选足够厚,使得几乎不存在或完全不存在因在有机保护层 160 沉积之后发生的制造过程而引起的对底层的损坏,然而不会如此厚以至于显著增加器件 100 的工作电压。保护层 155 可以经掺杂以增加它的传导率。例如,CuPc 或 BCP 保护层 160 可以掺杂有 Li。保护层的更详细描述可以在 Lu 等人的美国专利申请序列号 09/931,948 中找到,该文献全文引入作为参考。

[0050] 图 2 显示倒置型 OLED 200。器件包括衬底 210,阴极 215,发射层 220,空穴传输层 225,以及阳极 230。器件 200 可以通过按照顺序沉积所述层来制造。因为最常见的 OLED 构造具有位于阳极上面的阴极,并且器件 200 具有位于阳极 230 下面的阴极 215,所以器件 200 可以称作“倒置型”OLED。与相对于器件 100 描述的那些类似的材料可以在器件 200 的相应层中使用。图 2 提供如何可以从器件 100 的结构中省略一些层的一个实例。

[0051] 图 1 和 2 中说明的简单层状结构作为非限制性实例而提供,并且应当理解,本发明的实施方案可以结合各种其它结构来使用。描述的具体材料和结构实际上是示例性的,并

且可以使用其它材料和结构。功能性 OLED 可以通过基于设计、性能和成本因素以不同方法组合所描述的各种层,或者可以整个地省略层来获得。也可以包括没有特别描述的其它层。可以使用除了特别描述的那些之外的材料。虽然这里提供的许多实例将各种层描述为包括单一材料,但是应当理解,可以使用材料的组合,例如基质和掺杂剂的混合物,或更普通地,混合物。此外,层可以具有各种子层。这里给予各种层的名字不打算严格限制。例如,在器件 200 中,空穴传输层 225 传输空穴并且将空穴注入到发射层 220 中,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 可以描述为具有位于阴极与阳极之间的“有机层”。该有机层可以包括单层,或者可以进一步包括不同有机材料的多层,例如,相对于图 1 和 2 所描述的那样。

[0052] 也可以使用没有特别描述的结构和材料,例如由聚合材料组成的 OLED (PLED),例如在 Friend 等人的美国专利号 5, 247, 190 中公开的那些,该文献全文引入作为参考。作为另一个实例,可以使用具有单个有机层的 OLED。OLED 可以是层叠的,例如在 Forrest 等人的美国专利号 5, 707, 745 中描述的那样,该文献全文引入作为参考。OLED 结构可以背离图 1 和 2 中说明的简单层状结构。例如,衬底可以包括成角度的反射表面以提高外部耦合,例如 Forrest 等人的美国专利号 6, 091, 195 中描述的台式结构,和 / 或 Bulovic 等人的美国专利号 5, 834, 893 中描述的坑形结构,这些文献以其全文引用作为参考。

[0053] 除非另外指定,各种实施方案的任何层可以由任何适合的方法沉积。对于有机层,优选的方法包括例如在美国专利号 6, 013, 982 和 6, 087, 196 中描述的热蒸发、喷墨,它们以其全文引入作为参考,例如在 Forrest 等人的美国专利号 6, 337, 102 中描述的有机蒸气相沉积 (OVPD), 该文献全文引入作为参考,以及例如在美国专利申请号 10/233, 470 中描述的通过有机蒸气喷印 (OVJP) 的沉积,该文献全文引入作为参考。其它适合的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的过程。基于溶液的过程优选地在氮或惰性气氛下进行。对于其它层,优选方法包括热蒸发。优选构图方法包括例如在美国专利号 6, 294, 398 和 6, 468, 819 中描述的通过掩模的沉积、冷焊,它们以气全文引入作为参考,以及与沉积方法例如喷墨和 OVJP 中的一些相关的构图。也可以使用其它方法。可以将待沉积的材料改性使得它们与特定沉积方法相兼容。例如,支化或未支化并且优选包含至少 3 个碳的取代基例如烷基和芳基可以在小分子中使用以增强它们经历溶液处理的能力。可以使用具有 20 个碳或更多的取代基,并且 3-20 个碳是优选的范围。具有不对称结构的材料可以比具有对称结构的那些具有更好的溶液可处理性,因为不对称材料可以具有更低的再结晶趋势。枝状体取代基可以用来增强小分子经历溶液处理的能力。

[0054] 在这里公开的分子可以按许多不同的方法取代而不背离本发明的范围。例如,取代基可以添加到具有三种二齿配体的化合物中,使得在添加取代基之后,该二齿配体的一个或多个连接在一起以形成例如四齿配体或六齿配体。可以形成其它这样的连接。相对于不具有连接的类似化合物,相信这种类型的连接可以增强稳定性,这归因于本领域中通常理解的“螯合效应”。

[0055] 根据本发明实施方案制造的器件可以结合到各种消费品中,包括平板显示器、计算机监视器、电视机、告示牌、用于室内或室外照明和 / 或信号发送的灯、抬头显示器、完全透明的显示器、柔性显示器、激光打印机、电话机、蜂窝式电话、个人数字助理 (PDA)、膝上型计算机、数字照相机、可携式摄像机、取景器、微型显示器、车辆、大面积墙壁、剧场或运

动场屏幕,或者标志。各种控制机制可以用来控制根据本发明制造的器件,包括无源矩阵和有源矩阵。许多器件打算用于人类适应的温度范围,例如  $18^{\circ}\text{C}$ – $30^{\circ}\text{C}$ ,并且更优在室温( $20$ – $25^{\circ}\text{C}$ )。

[0056] 在此描述的材料和结构可以应用于除 OLED 以外的器件。例如,其它光电子器件例如有机太阳能电池和有机光电检测器可以使用该材料和结构。一般地说,有机器件例如有机晶体管可以使用该材料和结构。

[0057] 本发明的器件使用高效率荧光发射体以捕获产生的激子的单重态级分和高效率磷光发射体以捕获产生的激子的三重态级分。对于白光器件,本发明器件可以使用与绿光和红光发磷光材料结合的蓝光荧光物质来产生高功率效率,稳定的颜色平衡和对 100% 内量子效率的潜力。两种相异模式的能量转移通道将几乎所有三重态能量转移到发磷光材料,同时保持单重态能量仅保持在荧光发射性材料上。此外,从单重态激子消除交换能损失与仅磷光性的器件相比允许功率效率提高高达约 20%。这种器件构造特异在于,沿着独立通道捕获单重态和三重态激子,并因此自基质到两种物质的掺杂剂的转移可以经单独地优化而接近谐振,从而使能量损耗最小化,同时维持统一 IQE。

[0058] 本发明提供有效的发白光或发多色光的 OLED。对于发白光器件,发射材料的组合发射产生来自该器件的白光发射。对于优选的发白光器件,选择两种或更多种发射性掺杂剂,以致器件的组合发射具有介于  $X = 0.37 \pm 0.07$  和  $Y = 0.37 \pm 0.07$  之间的 CIE。更优选, CIE 坐标是  $X = 0.35 \pm 0.05$ ,  $Y = 0.35 \pm 0.05$ , 甚至更优选地,  $X = 0.33 \pm 0.02$ ,  $Y = 0.33 \pm 0.02$ 。术语“多色”是指来自两种或更多种不同发射材料产生的器件的发射,所述两种或更多种不同发射材料各自具有不同的发射光谱。虽然高 CRI 值可能对某些照明应用是优选的,但是本发明器件可用来产生还提供其它颜色的光源。在优选的实施方案中,本发明器件能够达到至少约 6% 的外量子效率。

[0059] 对于用于照明的发白光器件,显色指数 (CRI) 可能是重要因素,与该 CRI 象征光源将它照射的对象的颜色再现的好坏程度。对于本发明优选的发白光器件, CRI 值是至少约 75,更优选至少约 80,最优选至少约 85。

[0060] 发射区由多个层组成以致发荧光材料和发磷光材料掺杂到发射区内的不同层中。在本发明的优选实施方案中,发射区包括两个或更多个层,以致发荧光材料和发磷光材料掺杂到发射区内的不同层中。在本发明的一个实施方案中,发射区包括两个相邻的发射层,即荧光发射层和磷光发射层。根据这一实施方案的器件的代表性结构在图 6A 中描绘。荧光层包含经由荧光机制(即,通过单重态激子的衰减)发射的材料。在优选的实施方案中,荧光层还包含发荧光材料掺杂到其中的基质材料。磷光层包含一种或多种发磷光材料,它们作为掺杂剂存在于基质材料中。磷光性材料可以存在于发射区内的同一层或分离层中。

[0061] 当使用两种发磷光材料(例如,发绿光磷光性材料和发红光磷光性材料)时,这两种磷光性材料可以共掺杂到同一层中。或者,两种磷光性材料可以掺杂到分离的磷光层中(例如,分离的绿光磷光层和红光磷光层)。

[0062] 在本发明的其它实施方案中,用发荧光材料共掺杂磷光层而产生含第二发荧光材料和作为基质材料中的掺杂剂的发磷光材料的磷光敏化荧光层。在优选的实施方案中,第一发荧光材料是发蓝光材料并且磷光敏化荧光层具有发绿光磷光性材料和发红光荧光性材料(见图 4)。自第二(红光)荧光掺杂剂的发射由于共掺杂的磷光性材料存在于磷光体

敏化发射层的常用基质中而得到敏化。通过用第二荧光发射性材料稍微掺杂该敏化层，三重态自磷光性材料的不到完全转移实现来自该磷光-敏化层的两种发射性材料的组合发射。在优选的实施方案中，该组合发射是分别来自荧光发射体和磷光发射体的红光和绿光发射的混合。与自单重态-捕获蓝光荧光团的发射相结合，获得所需的白色平衡。采用这种方法，各种荧光染料可以用于 WOLED，同时维持高的亮度和量子效率。

[0063] 在本发明的优选实施方案中，荧光（唯一）层通过间隔层与磷光层或磷光敏化层分离。根据这一实施方案的器件的代表性结构描绘在图 3、4、5、6B 和 7B 中。跨越荧光 / 磷光掺杂界面的直接能量转移可以用来抑制所有激子从比荧光层中更低能量的磷光体射出。间隔物可以帮助抑制直接的激子迁移，或甚至高能量基质将提供能垒以帮助这种抑制，但是不会如此厚以至消除 Dexter（隧道）转移。该间隔层充当缓冲区，阻止单重态直接转移到相邻的磷光层。因为单重态寿命非常短，所以将间隔物放在荧光掺杂层和磷光掺杂层之间可以确保大部分单重态定位在荧光掺杂剂分子上，而不会容易地转移到磷光掺杂剂单重态上，接着有效地体系间越过它们的三重态。间隔层优选足够厚以阻止单重态经由 **Förster** 机制转移，即该间隔物具有大于 **Förster** 半径（ $\sim 30$  埃）的厚度。间隔层优选足够薄以允许三重态激子到达磷光层。在优选的实施方案中，间隔层厚度在约 30 埃 - 200 埃之间，在尤其优选的实施方案中，间隔层厚度在约 40 埃 - 150 埃之间。间隔层优选由与荧光和 / 或磷光层的基质相同的材料组成。

[0064] 在本发明的优选实施方案中，荧光层和磷光层的基质材料是相同材料。在本发明的具有隔离荧光层和磷光层的间隔层的实施方案中，间隔层还优选由基质材料组成。这允许传送最佳性能和消去能垒。

[0065] 在本发明的优选实施方案中，器件的发射区由满足发射区具有以下结构的层组成：荧光层 / 磷光层；荧光层 / 间隔物 / 磷光层；荧光层 / 间隔物 / 磷光层 / 磷光层；荧光层 / 磷光敏化层；和荧光层 / 间隔物 / 磷光敏化层。

[0066] 对于发射区的每种构型，优选与发射区直接邻接的层阻断激子和它们传导的相反电荷。

[0067] 本发明的器件经构造以致复合主要是在荧光层中发生。甚至更优选地，器件经构造以致复合区在荧光层和相邻的传输层（HTL 或 ETL）或阻挡层的界面处。这可以通过将电荷-传输掺杂剂掺杂到发射区的层中来实现。因此，在优选的实施方案中，荧光层、磷光层和间隔层各自掺杂有电荷-传输掺杂剂。

[0068] 电荷-传输掺杂剂在发射层中的使用允许复合基本上在 OLED 内的单一区域或界面处发生。优选地，复合主要在荧光层中，或在荧光层和相邻层（例如，相邻的电子传输层、空穴传输层或阻挡层）之间的界面处发生。

[0069] 电荷-传输掺杂剂材料可以选自当掺杂到基质材料或发射区中时促进空穴或电子传输越过发射区的任何材料，并且它不会显著地干扰自发射层的发射。优选地，可以通过标准技术，最优选真空沉积将电荷输送性材料共掺杂到发射区中。电荷-传输掺杂剂优选按约 10% - 约 50% 的浓度掺杂到基质材料中。

[0070] 在本发明的一个实施方案中，电荷-传输掺杂剂是空穴-传输掺杂剂。空穴-传输掺杂剂促进空穴自 HTL 传输越过发射区，以致复合基本上在发射区和 ETL 的界面，或与 ETL 相邻的阻挡层处，或附近发生。在这个实施方案中，发射区的荧光层应该与 ETL，或与该 ETL

相邻的阻挡层相邻,以致基本上所有激子在荧光层中形成。如上所讨论,单重态激子被俘获在荧光层中的发荧光材料上,并从该发荧光材料射出,同时三重态激子扩散到磷光层。优选地,空穴-传输掺杂剂经选择满足(i)它的HOMO能级大于发荧光材料和发磷光材料两者的那些,和(ii)它具有高于基质材料的三重态能量。这样,空穴-传输掺杂剂将俘获和运载发射区的所有层中的空穴,并且不将俘获三重态或单重态激子。这些参数还阻止载流子在发磷光材料处俘获和复合,这可以改变当改变电压时的荧光/磷光发射比,并因此可以提供随电压变化具有改进的色度稳定性的器件。优选地,空穴-传输掺杂剂将具有比发射性材料的HOMO能级大至少0.1eV,更优选至少0.2eV,甚至更优选至少0.3eV的HOMO能级。

[0071] 空穴-传输掺杂剂材料可以选自当掺杂到基质材料或发射区中时促进空穴传输越过发射区的任何材料,并且它不会显著地干扰自发射层的发射。优选的空穴传输材料包括聚芳基胺、氨基苯的萘基类似物、稠合多环芳族化合物、低聚芳烃、低聚茈和金属络合物。空穴-传输掺杂剂可以选自本领域中已知的HTL材料(例如,NPD、TPD、HMTPD、TCTA等,和它们的衍生物)。然而,因为空穴-传输掺杂剂不需要能够形成稳定的非晶薄膜,所以可以用作空穴-传输掺杂剂的材料的范围不限于HTL材料。优选的用作空穴-传输掺杂剂的聚芳基胺包括对双(N,N-二苯基氨基)苯。

[0072] 在本发明的另一个实施方案中,电荷-传输掺杂剂是电子-传输掺杂剂。电子-传输掺杂剂促进电子自HTL传输越过发射区,以致复合基本上在发射区和HTL的界面,或与ETL相邻的阻挡层处,或附近发生。在这个实施方案中,发射区的荧光层应该与HTL,或与该ETL相邻的阻挡层相邻,以致基本上所有激子在荧光层中形成。如上所讨论,单重态激子被俘获在荧光层中的发荧光材料上,并从该发荧光材料射出,同时三重态激子扩散到磷光层。优选地,电子-传输掺杂剂经选择满足(i)它的LUMO能级低于发荧光材料和发磷光材料两者的那些,和(ii)它具有高于基质材料的三重态能量。这样,电子-传输掺杂剂将俘获和运载发射区的所有层中的电子,并且不将俘获三重态或单重态激子。这些参数还阻止载流子在发磷光材料处俘获和复合,这可以改变当改变电压时的荧光/磷光发射比,并因此可以提供随电压变化具有改进的色度稳定性的器件。优选地,电子-传输掺杂剂将具有比发射性材料的LUMO能级低至少0.1eV,更优选至少0.2eV,甚至更优选至少0.3eV的LUMO能级。

[0073] 电子-传输掺杂剂材料可以选自当掺杂到基质材料中时促进电子传输越过发射区的任何材料,并且它不会显著地干扰自发射层的发射。优选的电子传输材料包括菲咯啉、芳基取代的噻唑和三唑、低聚茈、低聚芳烃和金属络合物。电子-传输掺杂剂可以选自本领域中已知的ETL材料(例如,Alq<sub>3</sub>、TAZ、OXD-7等,和它们的衍生物)。然而,因为电子-传输掺杂剂不需要能够形成稳定的非晶薄膜,所以可以用作电子-传输掺杂剂的材料的范围不限于ETL材料。

[0074] 在本发明的另一个实施方案中,用于发射区的层的基质材料是空穴-传输基质材料。在这个实施方案中,发射区的荧光层应该与ETL,或与该ETL相邻的阻挡层相邻,以致基本上所有激子在荧光层中形成。如上所讨论,单重态激子被俘获在荧光层中的发荧光材料上,并从该发荧光材料射出,同时三重态激子扩散到磷光层。优选地,空穴传输基质经选择满足(i)它的HOMO能级大于发荧光材料和发磷光材料两者的那些。这样,空穴传输基质将俘获和运载发射区的所有层中的空穴。这些参数还阻止载流子在发磷光材料处俘获和复合,这可以改变当改变电压时的荧光/磷光发射比,并因此可以提供随电压变化具有改

进的色度稳定性的器件。优选地,空穴传输基质将具有比发射性材料的 HOMO 能级大至少 0.1eV,更优选至少 0.2eV,甚至更优选至少 0.3eV 的 HOMO 能级。空穴-传输基质材料可以选自本领域中已知形成稳定薄膜的 HTL 材料。

[0075] 在荧光(唯一)层中,通过空穴和电子的复合产生的单重态激子被荧光发射性材料俘获并从该荧光发射性材料射出。荧光层的厚度和发荧光材料在该层中的浓度经调节满足单重态激子完全地在发荧光材料处被俘获。荧光掺杂剂的三重态应该具有足够高的能量以致三重态激子不在荧光掺杂剂处被俘获。因此,在本发明的一个优选的实施方案中,大于约 75%的复合在荧光层内发生,在尤其优选的实施方案中,大于约 90%的复合在荧光层内发生。

[0076] 在复合后产生的三重态激子从荧光层中的复合区扩散到磷光发射层或磷光敏化层中。该三重态激子将扩散到磷光体掺杂的区域中并被俘获。若材料选择合适,每种掺杂剂将以高效率发射并且器件将达到高的总效率。

[0077] 在本发明的一个优选的实施方案中,荧光层的荧光发射性材料是发蓝光荧光性材料。至今,磷光性蓝光发射体在 OLED 中一般显示差的操作稳定性。荧光性蓝光发射体经选择是高效的并且在 OLED 中具有好的使用寿命。

[0078] 优选的荧光性蓝光发射体包括多芳核化合物例如 9,10-二(2-萘基蒽)(9,10-di(2-naphthyl)anthracene)、芘(perylen)、苯撑和芴,4,4'-(双(9-乙基-3-吡啶亚乙烯基)-1,1'-联苯是尤其优选的荧光性蓝光发射体。优选的荧光性蓝光发射体可以在 C. H. Chen, J. Shi, and C. W. Tang, "Recent Developments in Molecular Organic Electroluminescent Materials," Macromol. Symp. 125, pp. 1-48 (1997) 和其中引用的参考文献; L. S. Hung and C. H. Chen, "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices," Mat. Sci. and Eng. R, 39 (2002), pp. 143-222 和其中引用的参考文献中找到,所述文献中的每一篇在此全文引入作为参考。其它优选的荧光性蓝光发射体包括芳基芘,如 2005 年 4 月 4 日提交的标题为 "Arylpyrene Compounds," 序列号 11/097352 的共同未决申请中所述,该文献在此全文引入作为参考。其它优选的蓝光荧光发射体包括亚芳基亚乙烯基化合物,如美国专利号 5,121,029 和 5,130,603 中所述,该文献在此全文引入作为参考。优选按约 1%-约 5% 的浓度将荧光性发蓝光材料掺杂到基质材料中。荧光层优选具有约 50 埃-约 200 埃的厚度。

[0079] 优选的磷光性绿光发射体可以在 Baldo, M. A., Thompson, M. E. & Forrest, S. R. High efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer, Nature 403, 750-753 (2000); 和美国专利号 6,830,828 中找到,所述文献中的每一篇在此全文引入作为参考。优选的磷光性红光发射体是 2-苯基吡啶-铱配合物的衍生物,例如 PQIr。优选的磷光性红光发射体可以在美国专利号 6,835,469 和 6,830,828 中找到,所述文献中的每一篇在此全文引入作为参考。优选按约 2%-约 20% 的浓度将磷光性发绿光材料掺杂到基质材料中。优选按约 2%-约 10% 的浓度将磷光性发红光材料掺杂到基质材料中。

[0080] 在本发明的一个备选的实施方案中,通过发射宽发射光谱的单一磷光性材料提供白光器件的绿光和红光发射。这种类型的优选掺杂剂包括正方形平面有机金属铂化合物,并且可以在美国专利号 6,869,695 和 6,863,997 中找到,所述文献中的每一篇在此全文引

入作为参考。优选按约 5% - 约 20% 的浓度将磷光性发 R-G 光材料掺杂到基质材料中。

[0081] 荧光性发红光材料可以在美国专利 5,989,737、4769292、5,908,581 和 5,935,720 中找到,所述文献中的每一篇在此全文引入作为参考。优选的红光荧光性材料包括 DCM/DCJ 类别的红光发射体(例如 4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对-二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃和久洛尼定基(julolidyl)衍生物)和喹吖啶酮。在磷光体敏化的发射层中,共掺杂的发磷光材料的存在使用于发射的发荧光材料敏化。因此,这种发荧光材料可以按非常低的浓度存在。一般地,发红光掺杂剂充当载流子俘获部位,并因此由于降低的载流子迁移率而提高工作电压。在磷光体敏化 WOLED 中,红光掺杂剂仅是稍微掺杂的,从而阻止大部分载流子俘获在荧光团上。此外,通过消除交换能损耗而使功率效率提高超过对全磷光体掺杂发射区所预期的功率效率,该交换能损耗由使蓝光磷光体从荧光性基质的单重态和三重态激发所要求的非常高的能量引起。在优选的实施方案中,磷光体敏化层的发荧光材料按小于约 1%,优选小于约 0.5%,更优选小于约 0.1% 的浓度存在。

[0082] 应当理解,这里描述的各种实施方案仅作为实例,而不打算限制本发明的范围。例如,在不背离本发明精神的情况下,可以用其它材料和结构代替这里描述的许多材料和结构。应当理解,关于本发明为何起作用的各种理论不打算限制性的。例如,关于电荷转移的理论不打算限制性的。本领域技术人员将理解如何调节其它参数,例如驱动电压,同时维持所需电流密度。材料定义:

[0083] 本文所使用的简称是指下面的材料:CBP:4,4'-N,N-二咔唑-联苯 m-MTDATA:4,4',4''-三(3-甲基苯基苯氨基)三苯胺 Alq<sub>3</sub>:8-三-羟基喹啉铝 Bphen:4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 n-BPhen:n-掺杂的 BPhen(掺杂有锂)F<sub>4</sub>-TCNQ:四氟-四氰基-二甲基对苯醌(quinodimethane)p-MTDATA:p掺杂的 m-MTDATA(掺杂有 F<sub>4</sub>-TCNQ)Ir(ppy)<sub>3</sub>:三(2-苯基吡啶)-铱(还称为 Irppy)Ir(ppz)<sub>3</sub>:三(1-苯基吡啶,N,C(2'))铱(III)BCP:2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 TAZ:3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑 CuPc:铜酞菁 IT0:氧化铟锡 NPD:4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯 TPD:N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-联苯胺 BAlq:双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯酚铝(III)mCP:1,3-N,N-二咔唑-苯 DCM:4-(二氰基亚乙基)-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基)-2-甲基-4H-吡喃 DMQA:N,N'-二甲基喹吖啶酮 PEDOT:PSS:聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)和聚苯乙烯磺酸盐(PSS)的水分散体 BCzVBi:4,4'-(双(9-乙基-3-咔唑亚乙基)-1,1'-联苯)PQIr:双(2-苯基喹啉基-N,C2')乙酰丙酮合铱(III)UGH2:对-双(三苯基甲硅烷基)苯 DCJTb:4-(二氰基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定基-9-烯基)-4H-吡喃 BCzVBi:4,4'-双(9-乙基-3-咔唑亚乙基)-1,1'-联苯

## 实验:

[0084] 可以通过热蒸发在 10<sup>-6</sup> 托真空室下沉积有机层。阳极电极可以~1200 埃氧化铟锡(ITO)。1mm 直径遮罩可用来限定 LiF/Al 阴极尺寸。阴极可以由 10 埃 LiF 接着 1,000 埃 Al 组成。在制造之后可以立即在氮气手套箱(<1ppm H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub>)中用密封有环氧树脂的玻璃盖封装器件,并且可以将水分吸收剂引入该包装物内部。一般在环境条件下,在黑暗中,使用 Hewlett-Packard 4156C 半导体参数分析器和 Newport Model 2932-C 双通道功率表试验该器件。



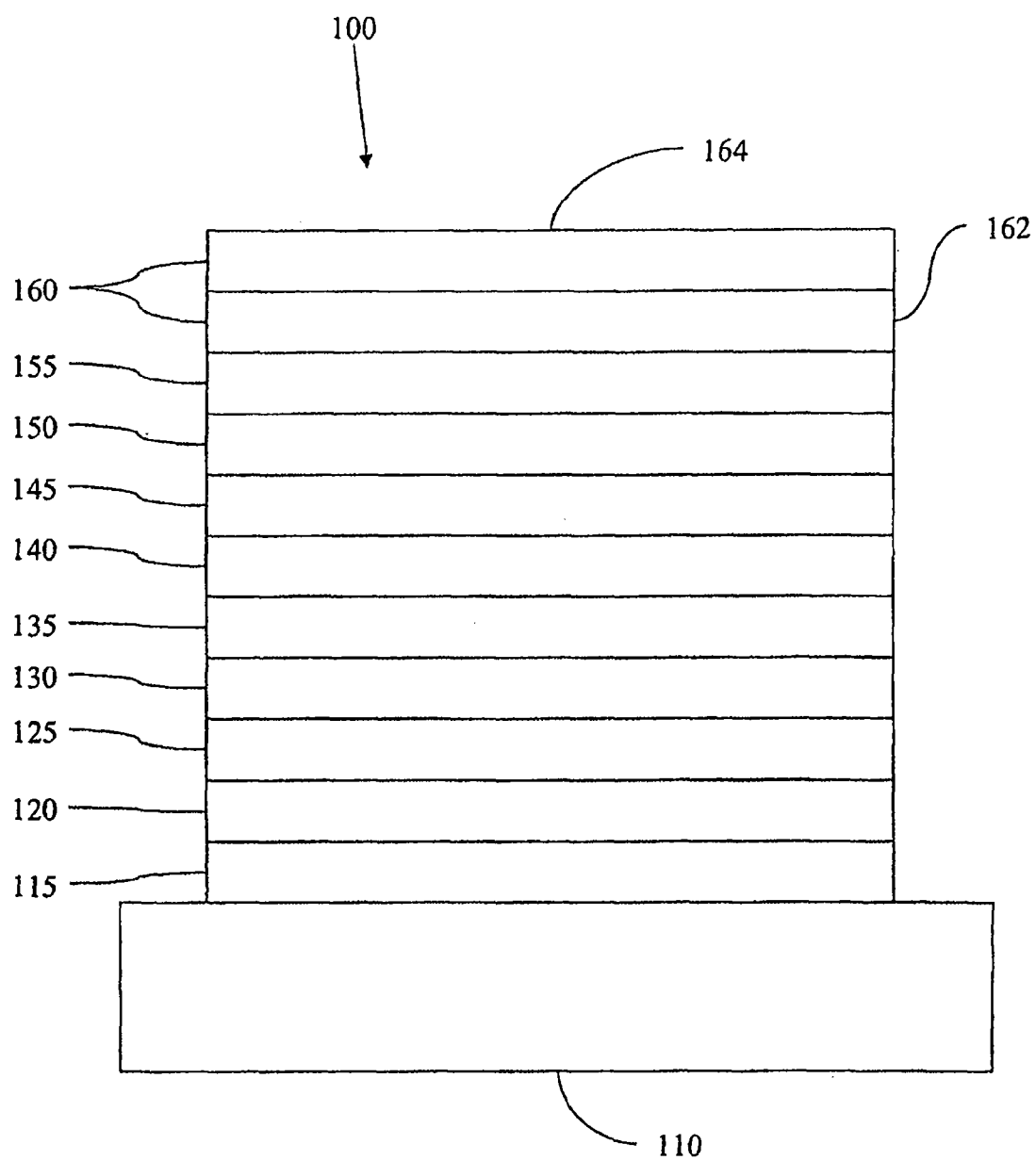


图 1

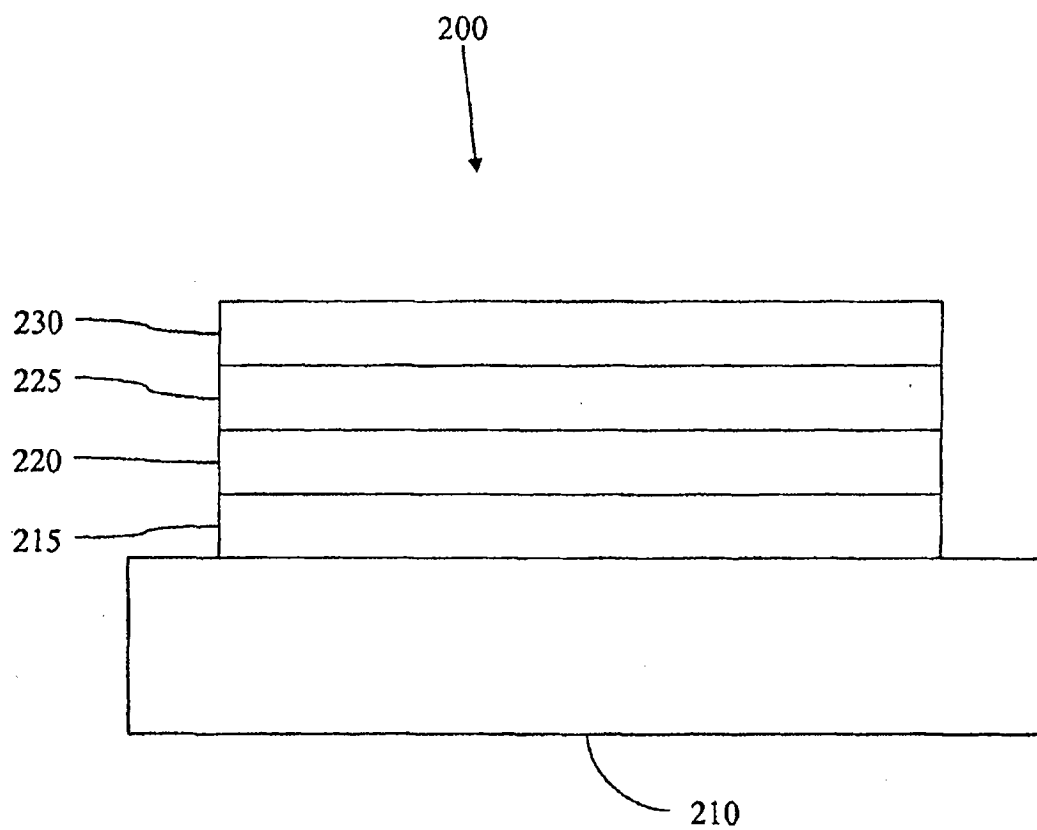


图 2

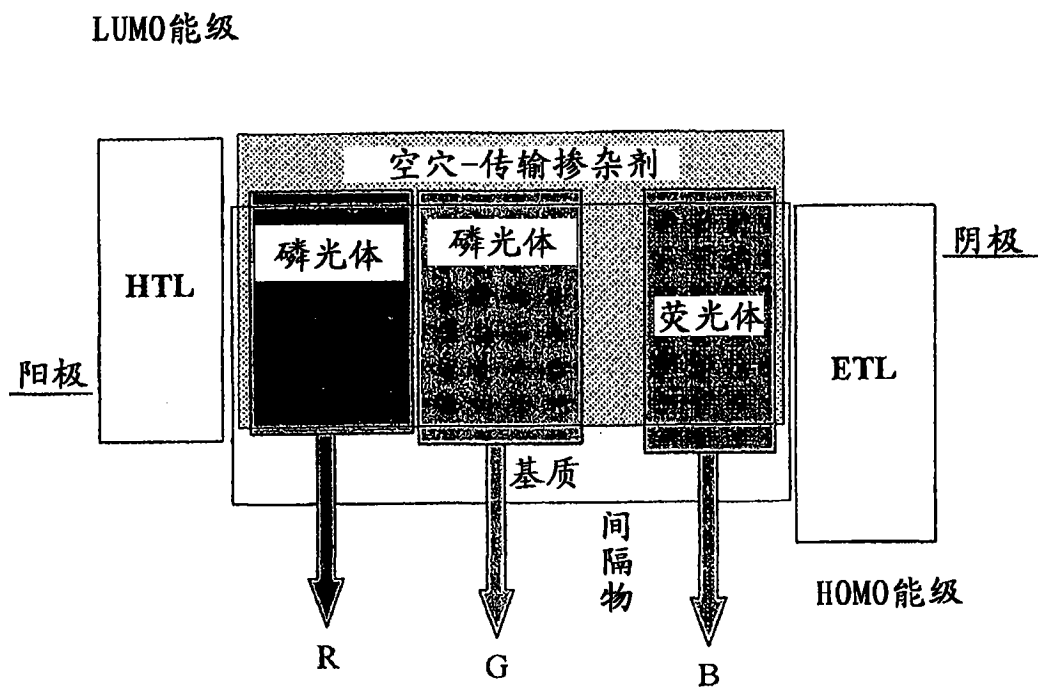


图 3

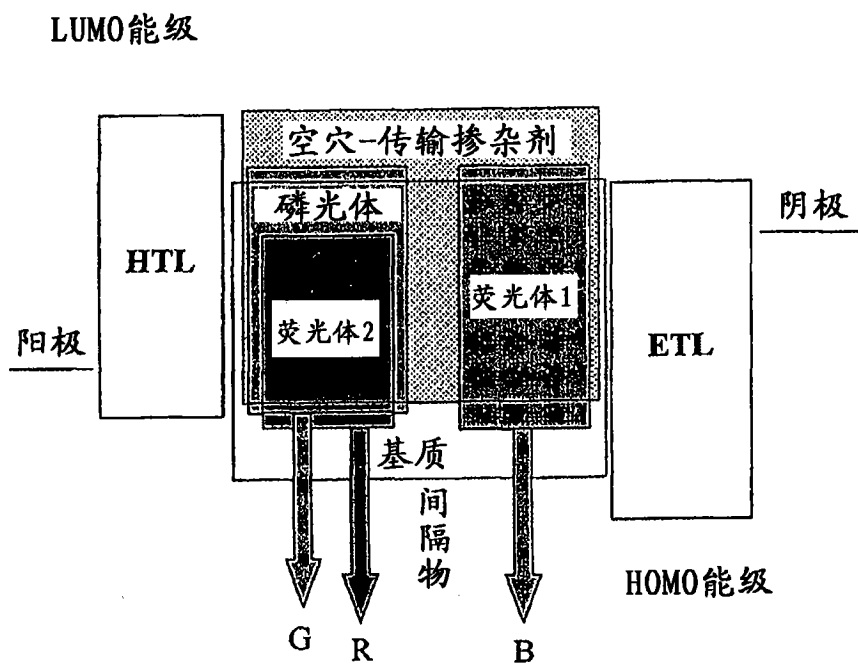


图 4

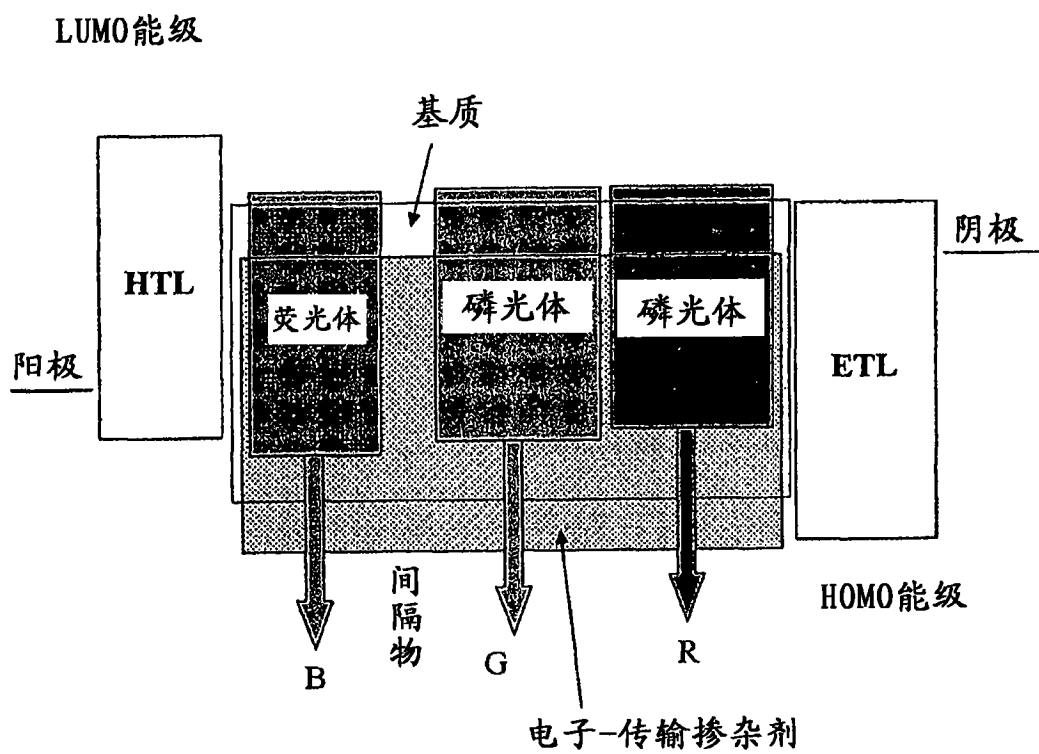


图 5

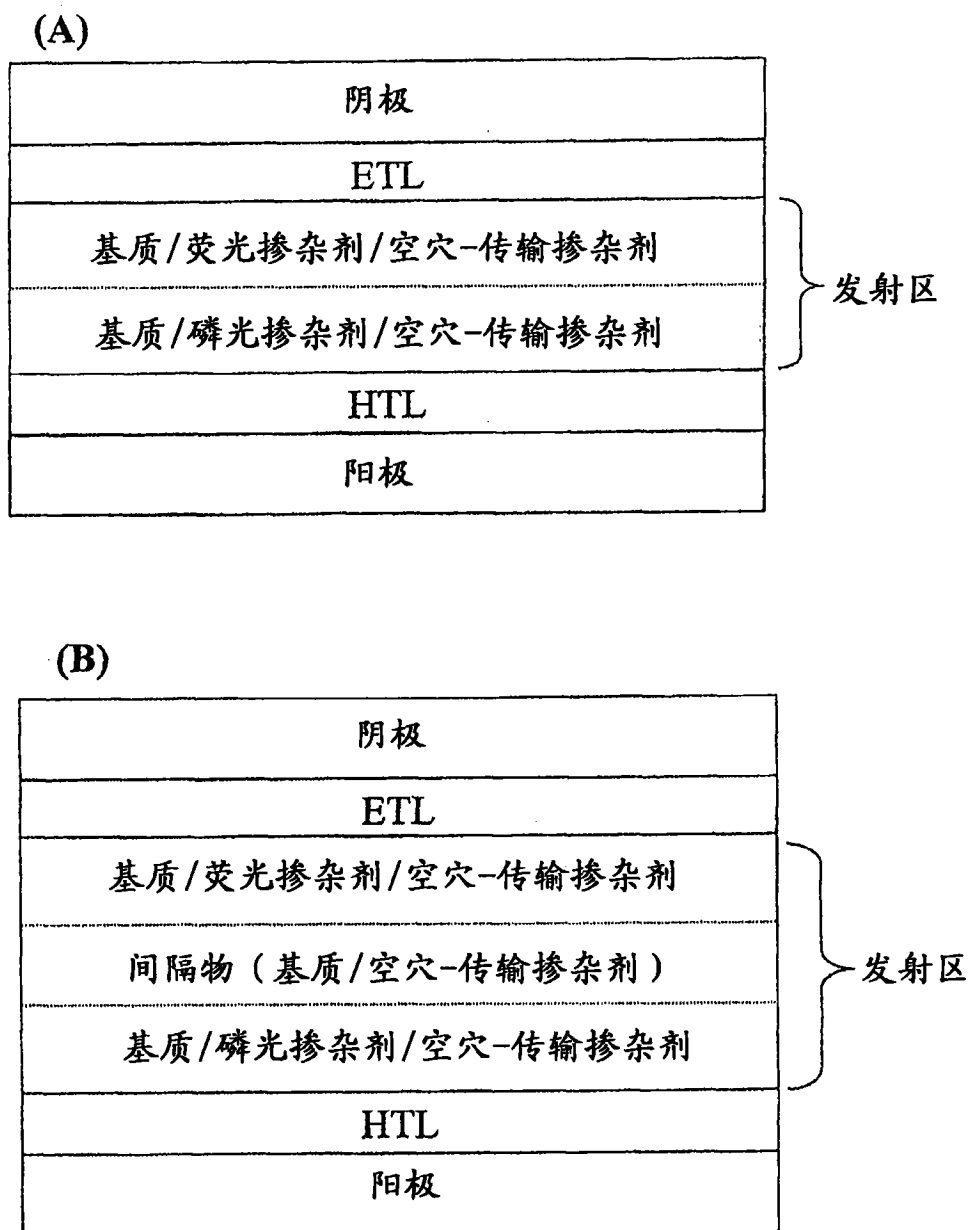
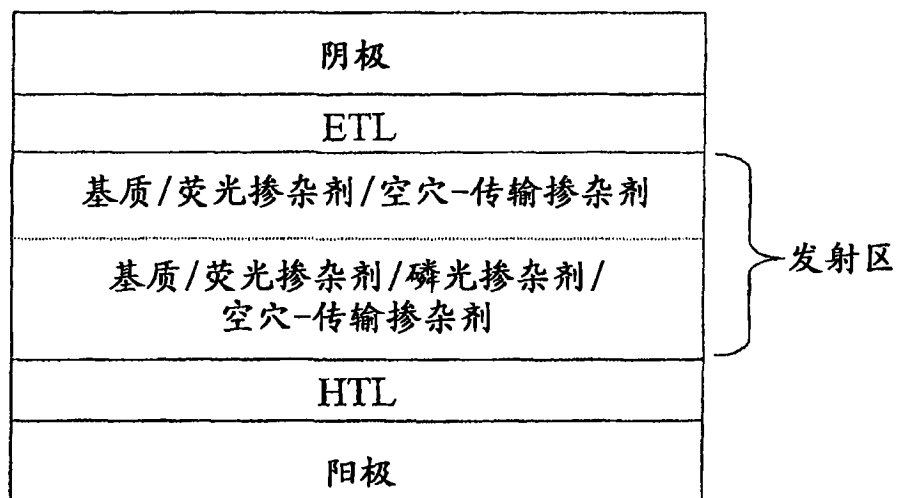


图 6

(A)



(B)

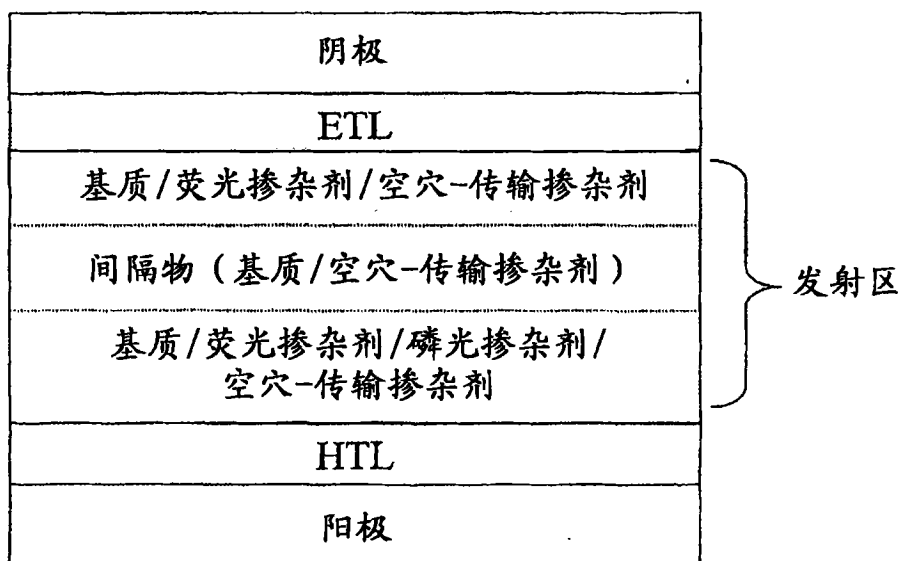


图 7

专利名称(译)	用于发白光OLED的单重态和三重态激子的有效捕获的材料和构造		
公开(公告)号	<a href="#">CN101584057B</a>	公开(公告)日	2012-04-11
申请号	CN200780039775.8	申请日	2007-09-18
[标]申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学 密歇根大学		
申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学 密执安州立大学董事会		
当前申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学 密执安州立大学董事会		
[标]发明人	SR弗莱斯特 ME汤普森		
发明人	S·R·弗莱斯特 M·E·汤普森		
IPC分类号	H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/5036 H01L51/5016 Y10S428/917 Y10T428/31504		
代理人(译)	任宗华		
审查员(译)	张月		
优先权	11/588619 2006-10-27 US		
其他公开文献	CN101584057A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及有机发光器件(OLED)，更具体地说，涉及使用荧光发射体和磷光发射体的组合发光以便有效利用所有电产生的激子的OLED。

