

[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 200610081013.1

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

H05B 33/26 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 11 月 22 日

[11] 公开号 CN 1866572A

[22] 申请日 2006.5.19

[21] 申请号 200610081013.1

[30] 优先权

[32] 2005.5.20 [33] US [31] 11/133,977

[71] 申请人 LG. 飞利浦 LCD 株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 H. 阿兹兹 波波维克

J. A. 科甘

纳曼尼亚·斯蒂凡诺维奇

安东尼·J. 佩因

[74] 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司

代理人 徐金国 祁建国

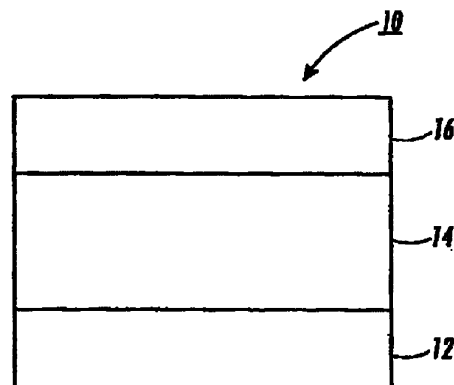
权利要求书 4 页 说明书 21 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有金属-有机物混合层阳极的显示器件

[57] 摘要

本发明涉及一种有机发光器件，包括：阳极；阴极；以及发光区域，设置在所述阳极和所述阴极之间；其中金属-有机物混合层与受电子材料有效地组合。阳极可以在单层内含有金属-有机物混合层和受电子材料。另外，阳极可以具有含有金属-有机物混合层和与金属-有机物混合层相邻的缓冲层的多层结构，其中缓冲层含有受电子材料并且优选地还含有空穴传输材料。



1、一种有机发光器件，包括：

阳极；

阴极；以及

发光区域，设置在所述阳极和所述阴极之间且含有有机电致发光材料；

其中所述阳极含有金属-有机物混合层，该金属-有机物混合层含有：i) 金属材料；以及 ii) 有机材料，并且其中所述金属-有机物混合层与受电子材料有效地组合在一起。

2、根据权利要求1所述的器件，其特征在于，所述受电子材料选自  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、三硝基苄酮和 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8 四氰基喹啉并二甲烷以及它们的组合。

3、根据权利要求1所述的器件，其特征在于，所述阳极含有金属-有机物混合层和受电子材料的混合物。

4、根据权利要求1所述的器件，其特征在于，所述阳极包括含有金属-有机物混合层的第一层以及与所述第一层相邻的第二层，第二层含有受电子材料以及优选地还含有空穴传输材料。

5、根据权利要求4所述的器件，其特征在于，所述第二层含有选自由 N,N'-二(蔡-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺、4,4',4''-三(N,N'-二苯基胺基)三苯基胺基、2,5-二叔丁基苯基-N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基-(1,1'-联苯基))-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基-(1,1'-联苯基))-4,4'-二胺、酞菁铜、酞菁氧砷、聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)、聚苯胺以及它们的组合构成的组中的空穴传输材料。

6、根据权利要求1所述的器件，其特征在于，所述金属材料含有选自由 Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te、Ce、Nd、Sm、Eu 以及它们的组合构成的组中的金属。

7、根据权利要求3所述的器件，其特征在于，所述金属-有机物混合层在所述阳极中体积百分比为从约 5%至约 95%，以及所述受电子材料在所述阳极

中体积百分比从约 95%至约 5%。

8、根据权利要求 1 所述的器件，其特征在于，所述阳极厚度从约 100 埃至约 5000 埃。

9、根据权利要求 1 所述的器件，其特征在于，所述阳极吸收光，并且所述金属-有机物混合层选择为使器件减少光反射至少约 30%。

10、根据权利要求 1 所述的器件，其特征在于，所述阳极基本上透明，并且所述金属-有机物混合层选择为使所述阳极在可视范围内光透射率为至少约 50%。

11、根据权利要求 1 所述的器件，其特征在于，所述阳极基本上反射，并且所述金属-有机物混合层选择为使所述阳极在可视范围内光反射率为至少约 50%。

12、一种有机发光器件，包括：

阳极；

阴极；以及

发光区域，设置在所述阳极和所述阴极之间且含有有机电致发光材料；

其中所述阳极含有金属-有机物混合层和缓冲层，该金属-有机物混合层含有：i) 金属材料；以及 ii) 有机材料，并且所述缓冲层含有受电子材料。

13、根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述受电子材料选自  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、三硝基苄酮和 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8 四氰基喹啉并二甲烷以及它们的组合。

14、根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述阳极厚度从约 100 埃至约 500 埃。

15、根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述缓冲层还含有空穴传输材料。

16、根据权利要求 15 所述的器件，其特征在于，所述缓冲层含有选自由  $\text{N,N}'$ -二(萘-1-基)- $\text{N,N}'$ -二苯基-联苯胺、4,4',4''-三( $\text{N,N}$ -二苯基胺基)三苯基胺基、2,5-二-叔丁基苯基- $\text{N,N}'$ -二苯基- $\text{N,N}'$ -双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺、 $\text{N,N}'$ -二苯基- $\text{N,N}'$ -双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺、酞菁铜、酞菁氧砷、聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)、聚苯胺以及它们的组合构成的组中的空穴传输材

料。

17、根据权利要求 16 所述的器件，其特征在于，所述受电子材料在所述缓冲层中体积百分比为从约 1%至 99%，而所述空穴传输材料在所述缓冲层中体积百分比为从约 99%至约 1%。

18、根据权利要求 17 所述的器件，其特征在于，所述受电子材料在所述缓冲层中体积百分比为从约 5%至 50%，而所述空穴传输材料在所述缓冲层中体积百分比为从约 95%至约 50%。

19、根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述缓冲层由受电子材料构成。

20、根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述缓冲层由多层缓冲层构成，各缓冲层独立地含有受电子材料以及优选地还含有空穴传输材料。

21、根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述多层缓冲各层独立地具有从约 1 埃至约 499 埃范围内的厚度。

22、根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述多层缓冲至少之一由受电子材料构成。

23、根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述金属-有机物混合层选择为使器件减少光反射至少约 30%。

24、根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述阳极基本上透明，并且所述金属-有机物混合层选择为使所述阳极在可视范围内光透射率为至少约 50%。

25、根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述阳极基本上反射，并且所述金属-有机物混合层选择为使所述阳极在可视范围内光反射率为至少约 50%。

26、根据权利要求 20 所述的器件，其特征在于，各缓冲层独立地含有体积百分比为从约 1%至 100%的受电子材料，以及体积百分比为从约 0%至 99%的空穴传输材料。

27、一种包括根据权利要求 1 所述器件的显示器件。

28、一种包括根据权利要求 12 所述器件的显示器件。

29、一种显示器件，包括：

阳极；

阴极；以及  
设置在所述阳极和所述阴极之间的发光区域；  
其中所述阳极含有与受电子材料有效组合在一起的金属-有机物混合层。

## 具有金属-有机物混合层阳极的显示器件

共同待审专利 No.11/133,978[A3623-US-NP]中说明了可以包括作为中间电极且含有有受电子材料的金属-有机物混合层的层叠的 OLED。

### 技术领域

本发明涉及一种包括作为阳极结构一部分金属-有机物混合层的显示器件。具体地说，本发明涉及一种含有作为阳极一部分并且与受电子材料有效组合的金属-有机物混合层的显示器件。当参照有机发光器件（OLED）说明阳极结构时，可以理解该该阳极结构也适于其它类似应用和显示器件。

### 背景技术

有机发光器件（OLED）表示用于显示应用的有前景的技术。典型的有机发光器件包括第一电极、含有一种或多种电致发光有机材料的发光区域；以及第二电极；其中第一电极和第二电极其中之一一起空穴注入阳极的作用，而另一电极起电子注入阴极的作用，并且其中第一电极和第二电极其中之一是前电极而另一电极是后电极。前电极是透明的（或者至少部分透明），而后电极通常是高反光的。当在第一电极和第二电极之间施加电压时，光从发光区域发射出并且透过透明的前电极。当观察者在高亮环境下时，反射的后电极向观察者反射大部分环境照明，从而与器件的自发光导致显示的图像“褪色”相比较，可以产生高对比度的反射照明。

为了提高电致发光显示的对比度，通常使用诸如在美国专利 No.4,287,449 中所述的光吸收层或者使用诸如在美国专利 No.5,049,780 中所述的光干涉部件，从而减少环境照明反射。

在显示器件中减少环境光的反射方面的近期其它开发已经涉及金属-有机物混合层，例如在申请号 10/117,812 且现在专利号 No. 6,841,932 美国专利申请以及在申请序列号 No.10/401,238，其公布号为 No.2003/0234609 的美国专利申请中公开的金属-有机物混合层。在美国专利 No.6,750,609 中公开了其它减

少光反射的方法。在此将这此申请和专利结合进来作为参考。

在诸如 OLED 的显示器件中阳极通常由诸如 ITO 的金属形成。然而, ITO 的使用具有缺点, 即不能通过通常用于制造或形成 OLED 其它部件的热气相沉积技术轻松地制造 ITO。ITO 阳极通常需要诸如溅射的更侵蚀性的 (aggressive) 制造技术并且因此与 OLED 的其它部分分开制造以避免损坏相邻层的相对易碎的有机层叠和部件。这导致制造或形成 OLED 结构所需的时间和成本都增加。从而需要提高为阳极提供使得可以利用形成 OLED 其它层的沉积技术形成阳极的材料或结构。

另外, 非反射阳极(黑阳极)对于驱动电路位于显示器件的阳极侧而不是常规底发射型 OLED 的阴极侧的顶发射型器件。虽然已经证明上述专利和申请中所述的金属-有机物混合层适宜作为阴极, 但是材料不兼容问题已经成为用作非反射或黑阳极的问题。

因此, 需要新的阳极材料和/或结构。需要阳极结构和材料能够适于诸如热沉积的少侵蚀性沉积技术。还需要一种阳极结构能够允许控制调节阳极的透明度或不透明度从而使得阳极和/或 OLED 可以根据需要制造成基本上反射的, 基本上吸收光的(例如黑)、或者基本上透射的(例如透明的或者半透明的)。

## 发明内容

在本发明的实施方式中, 本发明涉及一种显示器件, 其包括阳极、阴极和设置在所述阳极和所述阴极之间的发光区域; 其中阳极含有与受电子材料有效地组合在一起的金属-有机物混合层。

在本发明的实施方式中, 本发明涉及一种显示器件, 其包括阳极、阴极和设置在阳极和阴极之间的发光区域; 其中阳极含有金属-有机物混合层与受电子材料的混合物, 所述金属-有机物混合层含有 i) 金属材料; 以及 ii) 有机材料。

另外, 在本发明的实施方式中, 本发明涉及一种显示器件, 其包括阳极、阴极和设置在阳极和阴极之间的发光区域; 其中阳极含有金属-有机物混合层与缓冲层, 所述金属-有机物混合层含有 i) 金属材料; 以及 ii) 有机材料, 以及缓冲层含有受电子材料。

在本发明的实施方式中，本发明涉及一种显示器件，其包括阳极、阴极和设置在阳极和阴极之间的发光区域；其中阳极含有金属-有机物混合层与缓冲层，缓冲层含有受电子材料和任意的空穴传输材料。

下面描述本发明的这些和其它非限制性特征或特点。

## 附图说明

下面简要说明附图，其用于表示这里公开的示例性实施方式并且不用于限制这些示例性实施方式。

图 1 所示为根据本发明的显示器件的实施方式的示意性截面图；以及图 2 所示为根据本发明的显示器件的另一实施方式的示意性截面图。

## 具体实施方式

本发明涉及一种诸如 OLED 的显示器件。根据本发明的显示器件包括阳极、阴极以及设置在阳极和阴极之间的发光区域。根据本发明的阳极含有与受电子材料有效连接的金属-有机物混合层（MOML）。

参照图 1，OLED 10 包括阳极 12、阴极 16、以及设置在阳极 12 和阴极 16 之间的发光区域 14。阳极 12 含有 MOML 和受电子材料的混合物。

参照图 2，OLED 20 包括阳极 22、发光区域 26 以及阴极 28。阳极 22 含有 MOML24 以及缓冲层或区域 25。缓冲层或区域 25 含有受电子材料，而 MOML 24 认为与缓冲层 15 的受电子材料有效连接。

为了避免在理解本发明范围时混淆，使用下述规则：（1）术语“层”表示通常包括与相邻层的组分不同的组分单一涂层；（2）术语“区域”表示单层、诸如两层、三层或更多层的多层，和/或一个或多个“区”；（3）文中使用的术语“区”，诸如电荷传输区（即，空穴传输区和电子传输区）或者光发射区，是指单层、多层、层中的单一功能区域、或者层中多个功能区域；（4）通常，显示器件中在两电极之间或者参加操作显示所需的电荷传导处理的所述区域或层被为是阴极、发光区域或者阳极的一部分；（5）通常，不参加显示器件的电荷传导处理并且能够被视为在两电极之外的层（例如基板）将不认为是电极的一部分；然而这种层仍然可以被认为是显示器件的一部分；（6）然而，保护区域（保护电极不受环境影响）无论该保护区域是否参加显示器件的



电荷传导处理都可以认为是电极的一部分；（7）向发光区域注入电荷的任意区域或层（例如电子注入区域或空穴注入区域）可以认为是电极一部分；（8）如果 MOML 能够等效地视为电极或发光区域的一部分，则习惯上认为 MOML 是电极的一部分；（9）在含有多层相邻（即接触）MOML 的实施方式中，如果 MOML 中一些或全部能够被等效地视为电极或发光区域的一部分，则习惯上认为 MOML 是电极的相应部分；（10）杂质（在构成 MOML 的两种、三种、四种或更材料组分中以小的量出现）通常不认为是 MOML 的指定组分；例如在构成无机含金属材料 and 有机化合物的两指定的组分的“二元 MOML”中的杂质的出现将不改变将该 MOML 指定为“二元 MOML”；以及（11）“光发射区域”和“发光区域”互换使用。

阳极含有与受电子材料有效组合在一起的 MOML。MOML 与受电子材料有效地组合在一起其中（i）在单层或混合物中 MOML 与受电子材料混合；或者（ii）MOML 层与受电子材料没有物理地组合在一起但在不同的相邻层中。

MOML 含有金属材料 and 有机材料。这里使用的金属材料包括但不限于金属元素以及金属化合物，诸如无机化合物（例如，金属氧化物、金属卤化物等）。虽然下面说明 MOML 的各方面，但是在美国专利 No.6,841,932 以及申请号为 No.10/401,238 公开号 No.2003/0234609 的美国专利中说明了 MOML，在此引入这些专利的内容作为参考。可以理解在根据本发明的显示器件中阳极可以包括选自以下描述的任意实施方式的 MOML。

适宜在 MOML 中使用的金属包括例如金属和无机金属化合物。如同这里所用的，短语“金属材料中的金属”（其中这种短语在具体的金属元素列表之前）是指金属元素以及元素化合物中的金属组分。这些金属包括但不限于例如 Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te、Ce、Nd、Sm、Eu 以及它们的组合。在实施方式中，术语“金属”包括 Sb、Se 以及 Te。在又一实施方式中，金属合金可以用于形成 MOML。金属合金中的一金属可以认为是金属材料；金属合金中的另一金属可以认为是 MOML 中的附加的一种或多种组分。例如，组合有有机材料的二元金属合金可以认为是三元 MOML。

用于 MOML 的无机金属化合物可以是金属卤化物（例如氟化物、氯化物、溴化物、碘化物）、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属硫化物、金属碳化物以及金属硼化物等。适宜的金属卤化物包括但不限于例如 LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、CsF、CsCl、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、AlF<sub>3</sub>、AgCl、AgF 以及 CuCl<sub>2</sub>。适宜的金属氧化物能够包括但不限于 Li<sub>2</sub>O、Ca<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、ITO、Cu<sub>2</sub>O、CuO、Ag<sub>2</sub>O、NiO、TiO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。适宜的金属氢氧化物能够包括但不限于例如 AgOH。适宜的金属氮化物的实施例能够包括但不限于 LaN、YN 以及 GaN。适宜的金属硫化物包括但不限于 ZnS、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 以及 CdS。适宜的金属碳化物包括但不限于 Li<sub>2</sub>C、FeC 以及 NiC。适宜的金属硼化物能够包括但不限于 CaB<sub>6</sub>。

用于 MOML 的无机材料包括例如 (i) 诸如 C、Si 以及 Ge 的非金属元素材料；(ii) 这些非金属元素化合物的无机化合物，诸如 SiC、SiO、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>；以及 (iii) 诸如这里所述的无机金属化合物。由于金属有单独的组分种类（在 MOML 的组分列表中），所述金属没有分入无机材料类中。

如同这里所述，公知的一些金属化合物具有导电性以及光吸收性。在实施方式中，有机化合物与这些金属的混合物能够实现根据本发明显示器件的一些所需特性，诸如例如减少器件的反射率。在实施方式中，在 MOML 中使用的无机的含有金属的材料可以是金属化合物、尤其是即能够导电又能够吸收光的具体金属化合物诸如 Ag<sub>2</sub>O、Cu<sub>2</sub>O、CuO、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZnS、ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub> 等。

适宜用于 MOML 的有机材料能够是例如在制造显示器件的发光区域中使用的电致发光材料，这里将要说明这种电致发光材料。例如，适宜用于 MOML 的有机材料包括分子（小分子）有机化合物以及聚合物，分子有机化合物诸如金属羟喹啉酸化合物、金属螯合物、芳香叔胺、吡啶并咪唑、卟啉类化合物、酞菁染料、三嗪、蒽和噻二唑；聚合物诸如聚噻吩、聚芴、聚苯撑、聚苯胺以及聚对苯乙烯。其它能够在 MOML 中使用的有机化合物包括聚碳酸酯、聚乙烯、聚苯乙烯、有机染料和颜料（例如桔黄颜料、香豆素以及其它稠合芳族环化合物）。

另一类能够在 MOML 中使用的有机材料包括但不限于在美国专利

No.4,539,507、No.5,151,629、No.5,150,006、No.5,141,671 和 No.5,846,666 中公开的金属羟喹啉酸化合物,在此引入各专利作为参考。示例性实施例包括三(8-羟基喹啉)铝( $\text{AlQ}_3$ )、以及双(8-羟基喹啉酸)-(4-苯并苯酚)铝盐( $\text{BAIq}$ )。这类材料的其它实施例包括:三(8-羟基喹啉酸)镓盐、双(8-羟基喹啉酸)镁盐、双(8-羟基喹啉酸)锌盐、三(5-甲基-8-羟基喹啉酸)铝盐、三(7-丙基-8-羟基喹啉酸)铝盐、双[苯并{f}-8-喹啉酸]锌盐、双(10-羟基苯并[h]喹啉酸)铍盐等以及在美国专利 No.5,846,666 (在此结合进来作为参考)中公开的金属硫代羟喹啉酸化合物,诸如由双(8-喹啉硫羟酸)锌盐、双(8-喹啉硫羟酸)镉盐、三(8-喹啉硫羟酸)镓盐、三(8-喹啉硫羟酸)铟盐、双(5-甲基喹啉硫羟酸)锌盐、三(5-甲基喹啉硫羟酸)镓盐、三(5-甲基喹啉硫羟酸)铟盐、双(5-甲基喹啉硫羟酸)镉盐、双(3-甲基喹啉硫羟酸)镉盐、双(5-甲基喹啉硫羟酸)锌盐、双[苯并{f}-8-喹啉硫羟酸]锌盐、双[3-甲基苯并{f}-8-喹啉硫羟酸]锌盐、双[3,7-二甲基苯并{f}-8-喹啉硫羟酸]锌盐等的金属硫代羟喹啉酸化合物。示例性材料是双(8-喹啉硫羟酸)锌盐;双(8-喹啉硫羟酸)镉盐;三(8-喹啉硫羟酸)镓盐;三(8-喹啉硫羟酸)铟盐和双[苯并{f}-8-喹啉硫羟酸]锌盐。

如同这里所述, MOML 能够是“二元 MOML”(具有两种组分)、“三元 MOML”(具有三种组分)、“四元 MOML”(具有四种组分)、或者具有多于四种组分的其它 MOML。在这些实施方式中,根据 MOML 应该具有所需的一种或多种特性进行无机含金属材料、有机化合物以及任意其它附加组分的选择。MOML 除了能够减少光反射之外,还任意地具有一种或多种其它所需特性,诸如导电性以及其它 MOML 需要具有以起到 MOML 在显示器件中的位置所需的其它功能(诸如如果 MOML 是邻近发光区域的电极的一部分需要能够有效地注入电荷)。当显示器件包括多 MOML 时, MOML 能够是相同的或不同的材料组分(参照组分和它们的浓度)。

注意用于在特定 MOML 型中组分的适宜材料的列表可能重叠。例如,在“三元 MOML”中适宜用作第二组分(即,有机材料)的材料与用于第三组分的“有机材料”的选择相同。另外,在“三元 MOML”中,适宜用于第一组分(即金属材料)的材料与用于第三组分的“金属”和“无机材料”的选择重叠。然而,即使用于特定 MOML 型组分的适宜材料的列表重叠只要 MOML

型选择的组分彼此不同，即选择的各组分是唯一的，就不会出现矛盾。

在一实施方式中，MOML 可以是二元 MOML。短语“二元 MOML”指由下述两组分构成的金属-有机物混合层：(i) 金属材料；以及(ii) 有机材料。这种元 MOML 的示例性实施例包括但不限于由 Ag 或者其无机化合物（例如氧化物、卤化物、氢氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、硼化物等）以及有机化合物构成的 MOML；由 11 族金属（诸如 Cu、Ag 或 Au）或者其无机化合物（例如，氧化物、卤化物、氢氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、硼化物等）以及有机化合物构成的 MOML；由 10 族金属（诸如 Ni、Pd 或 Pt）或者其无机化合物（例如，氧化物、卤化物、氢氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、硼化物等）以及有机化合物构成的 MOML；由 13 族金属（诸如 In）或者其无机化合物（例如，氧化物、卤化物、氢氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、硼化物等）以及有机化合物构成的 MOML；由 4 族金属（诸如 Ti）或者其无机化合物（例如，氧化物、卤化物、氢氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、硼化物等）以及有机化合物构成的 MOML；由金属或者其无机化合物（例如，氧化物、卤化物、氢氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、硼化物等）以及在光谱的 400-700nm 波长范围内极佳的吸光特性的有机化合物（诸如有机染料化合物）构成的 MOML；由 16 族金属（诸如 Se 和 Te）或者其无机化合物（例如，氧化物、卤化物、氢氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、硼化物等）以及有机化合物构成的 MOML；等等。

在其它实施方式中，MOML 可以是三元 MOML。短语“三元 MOML”指由以下三种组分构成的金属-有机物混合层：(i) 金属材料；(ii) 有机化合物；以及(iii) 附加的第三组分（与其它两组分不同），其可以是金属、有机材料或者无机材料。三元 MOML 的示例性实施方式包括但不限于，诸如：上述实施方式中的二元 MOML 以及还包括诸如 Li、Na、K、Rb 或 Cs 的 1 族金属（有时还称为碱金属）或者诸如 1 族金属卤化物（例如氟化物、氯化物、溴化物、碘化物）、氧化物、氢氧化物、氮化物或硫化物的它们的化合物的 MOML；上述实施方式中的二元 MOML 以及还包括诸如 Be、Mg、Ca、Sr 或 Ba 的 2 族金属（有时还称为碱土金属）或者诸如 2 族金属的卤化物（例如氟、氯、溴、碘）、氧化物、氢氧化物、氮化物或硫化物的它们的化合物的 MOML；由至少一金属材料、有机化合物、以及 Ag 或 Ag 化合物（例如银的氧化物、氢氧

化物、卤化物、硫化物、氮化物、碳化物、硼化物等)构成的 MOML; 由 (i) 金属材料; (ii) 有机化合物; 以及 (iii) Zn、In 或 Sn 或者它们的化合物 (例如 ZnO、ZnS、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>) 构成的 MOML; 由至少有机化合物以及诸如 INCONEL<sup>TM</sup> 的由多种金属构成的合金构成的 MOML; 由至少 Al 或者其无机化合物 (例如, 氧化物、氢氧化物、卤化物、硫化物、氮化物、碳化物、硼化物等); 有机化合物; 以及为其它金属 (例如 Ag、1 族金属或者 2 族金属) 或者它们的化合物任意第三组分构成的 MOML; 由以下三部分构成的 MOML: (i) 卟啉、芳香叔胺、吡啶并吡啶、聚噻吩、PEDOT<sup>TM</sup> (其是一种具体的聚噻吩); (ii) Ag 或者其化合物; 以及 (iii) Au、Cr、Cu、Pt、In、Ni、Sn 或者它们的化合物, 诸如 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub> 等。

在又一实施方式中, MOML 可以是四元 MOML。短语“四元 MOML”指由以下四种组分构成的金属-有机物混合层: (i) 金属材料; (ii) 有机化合物; (iii) 附加的第三组分; 以及 (iv) 附加的第四组分。附加的第三和第四组分 (它们彼此不同并且与第一和第二组分不同) 能够是金属、有机材料或者无机材料。四元 MOML 的示例性实施方式包括但不限于: 由有机化合物、Ag、Mg、以及 1 族金属 (例如 Li) 或者其化合物 (例如 LiF) 构成的 MOML; 由有机化合物、Ag、Ca、以及 1 族金属 (例如 Li) 或者其化合物 (例如 LiF) 构成的 MOML; 由有机化合物、Ag、Ca、以及其它 2 族金属 (例如 Mg) 或者其化合物 (例如 MgF<sub>2</sub> 或 MgO) 构成的 MOML; 由有机化合物、Ag、Al、以及 1 族金属 (例如 Li) 或者其化合物 (例如 LiF) 或者 2 族金属 (诸如 Ca 或 Mg) 或者其化合物构成的 MOML; 等等。

在实施方式中, MOML 在整个 MOML 厚度中具有基本上一致的成份。为了实现基本上均匀的成份, 能够通过使用“受控混合比例方法” (例如旋转涂覆法和共沉积法能够制备 MOML。从而, 在实施方式中, MOML 是控制成份的混合物, 即通过控制从不同蒸发源同时蒸发的各不同组分的蒸发率将不同组分的混合比例控制在一定水平。在实施方式中, MOML 中不同组分的比例通常保持相同并且不随时间改变 (即, 如果在制造后立即测量组分的比例将等于随后几天或更长时间之后它们的比例)。

在其它实施方式中, MOML 可以在整个 MOML 层上具有不均匀的成份。共沉积可以用于制造 MOML 的非均匀组分 (例如通过在 MOML 成形期间改

变 MOML 的共沉积率)。由于层内扩散或层间扩散,在 MOML 的一些实施方式中,经过一长段时间之后基本上均匀的成份(当通过“受控混合比例方法”制备时)变为非均匀的成份。另外,材料的层间扩散可以用于制备 MOML。由于下述原因扩散是用于制造 MOML 的非优选方法:(a) 扩散需要极长的时间(几天、几星期、几月或更长);(b) 混合比例随着时间改变;以及(c) 在 MOML 的所需比例上一个具有相对较长的控制。

在实施方式中,由相同组分但不同浓度构成的相邻 MOML 如果在 MOML 制造期间或者制造之后立即测得一种组分的浓度在沿平行于 MOML 厚度的方向内的不小于 5nm 的范围上改变至少 5% 可以视为不同 MOML 而不具有非均匀成份的单层 MOML。

在一些实施方式中,MOML 是基本上导电的。导电 MOML 能够具有不超过例如 100,000 欧姆的横截(跨越 MOML 厚度)欧姆电阻,并且尤其不超过 5,000 欧姆,优选地不超过 1,000 欧姆。然而,在其它实施方式中,MOML 可以认为是不导电的,例如具有在一些部分大于上述的示例性范围的欧姆电阻值。

在这点上,MOML 能够是部分或完全吸收光、部分或完全透射光、或者部分或完全反射光。部分或完全吸收光的 MOML 能够例如具有至少 0.1 的吸收度,并且通常吸收度为至少 0.5,并且尤其是在可见光范围的至少一部分上(例如在 400-700nm 范围内的电磁辐射)吸收度至少 1.0。部分或完全透射(透明) MOML 通常能够例如具有至少 50% 的透光度,并且典型在可见光范围的至少一部分上(例如在 400-700nm 范围内的电磁辐射)透光度为至少 75%。

通常 MOML 含有在 MOML 中体积百分比为从约 5% 至约 95% 的量的金属材料,以及在 MOML 中体积百分比为从约 5% 至约 95% 的量的有机化合物。在另一实施方式中,MOML 含有在 MOML 中体积百分比为从约 20% 至约 80% 的金属材料,以及在 MOML 中体积百分比从约 20% 至约 80% 的有机化合物。

在根据本发明的阳极结构中采用的受电子材料通常是能够氧化在显示器件的发光区域中使用的有机化合物的氧化剂。适宜的受电子材料的实施例是路易斯酸化合物。路易斯酸化合物的实施例包括在 Kido 等人的美国专利 No.6,423,429 中公开的那些,例如  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$  等。其它适宜的受电子材料包括有机化合物,诸如三硝基茚酮和 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8

四氰基喹啉并二甲烷 (F<sub>4</sub>-TCNQ)。

如上所述, 阳极含有与受电子材料有效组合的 MOML。MOML 可以通过包括受电子材料作为 MOML 混合物的一部分或者通过在单独相邻的层中提供 MOML 和受电子材料而与受电子材料有效地连接在一起。

在阳极含有 MOML 和受电子材料的混合物的实施方式中, MOML 在阳极层的体积中占从约 5%至约 95%的量, 而受电子材料在阳极体积中占从约 5%至约 95%的量。

在根据本发明的显示器件的一实施方式中, 阳极的缓冲层由受电子材料或多种受电子材料的组合构成。在另一实施方式中, 缓冲层可以包括受电子材料和诸如空穴传输材料的有机材料。适用于在缓冲层中与受电子材料一起使用的空穴传输材料的实施例包括这里所述的空穴传输材料。适宜在阳极缓冲层中使用的空穴传输材料的一些具体实施例包括但不限于, N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺 (NPB)、4,4',4''-三(N,N'-二苯基胺基)三苯基胺基 (mTDATA)、2,5-二叔丁基苯基-N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺 (BP-TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺 (TPD)、酞菁铜 (CuPc)、酞菁氧钒 (VOPc)、聚(3,4-亚乙氧基噻吩) (PEDOT)、聚苯胺 (Pani) 等, 以及它们的组合。当缓冲层含有受电子材料和空穴传输材料的混合物时, 受电子材料在体积中占从约 1%至约 99%的量, 而空穴传输材料在体积中占从约 99%至约 1%的量, 并且典型的受电子材料在体积中占从约 5%至约 50%的量, 而空穴传输材料在体积中占从约 95%至约 50%的量。

阳极缓冲层或区域 (例如如图 2 中的缓冲层 25) 可以是单层或含有 2、3、或更多层的多层结构。在多层结构中, 至少邻近 MOML 的缓冲层含有受电子材料。缓冲层的成份可以根据具体用途或使用进行选择。例如, 在含有 MOML 和含有第一缓冲层和第二缓冲层的缓冲层的阳极中, 第一缓冲层和第二缓冲层各层可以由受电子材料构成。在另一实施方式中, 第一缓冲层可以由受电子材料构成, 而第二缓冲层可以含有受电子材料和空穴传输材料。在又一实施方式中, 第一缓冲层可以含有受电子材料和空穴传输材料。在再一实施方式中, 第一和第二缓冲层各含有受电子材料和空穴传输材料。也可以采用在根据本发明的阳极范围内的其它实施方式和结构。

阳极的厚度可以从约 100 至约 5000 埃。在实施方式中,阳极具有从约 150 埃至约 2000 埃的厚度。在阳极含有 MOML 和分开的缓冲层或含有受电子材料的实施方式中,缓冲层可以具有从约 10 埃至约 500 埃的总厚度。多层缓冲层结构的各层可以具有从约 1nm 至约 9nm 的厚度。在实施方式中,缓冲层可以具有从约 50 埃至约 300 埃的总厚度。

阳极和/或显示器件的特性可以根据需要调节或控制以形成具有用于特定用途或预期使用所需的特性。例如,根据 MOML 其中之一的成份或者 MOML 中金属材料 and 有机材料的浓度可以选择或者改变器件的电子特性。另外,阳极和/或显示器件的吸收光、透射光或反射光的能力可以通过改变 MOML 的厚度和 MOML 的金属浓度之一或者二者进行调节。通常,当厚度和/或金属浓度增加时,MOML 变得更不透明、更吸收光或更好的反射。在一实施方式中,阳极和显示器件基本上透明。在另一实施方式中,根据本发明的显示器件与没有 MOML 的显示器件相比减少光反射至少约 30%。在另一实施方式中,根据本发明的显示器件与没有 MOML 的显示器件相比减少光反射至少约 50%。在其它实施方式中,根据本发明的显示器件具有小于约 75%的太阳/眼睛-加权总反射率(SEIR)。在又一实施方式中,显示器件具有小于约 50%的 SEIR。在再一实施方式中,显示器件表现出小于约 20%的 SEIR。

根据本发明的显示器件的实施方式包括在任意类型的 OLED 中使用一或多 MOML, OLED 包括分子(小分子)基 OLED、聚合物基 OLED、在光发射区中包括分子和聚合物材料二者的混合 OLED。MOML 还可以应用于在光发射区域中含有有机和无机材料二者的混合 OLED。此外,在本发明中包括的显示器件的类型包括 OLED、无机电致发光或磷光器件、液晶显示(LCD)、等离子显示器件等。

可以采用任意适宜的技术以形成根据本发明的阳极和/或 MOML 以及缓冲层。例如,可以采用热沉积(例如物理气相沉积-“PVD”)、旋转涂覆、溅射、电子束、电子弧、化学气相沉积(“CVD”)等。最先的两种技术并且尤其是 PVD 可是更优选的方案。在 PVD 中,通过共蒸发 MOML 的组分和受电子材料形成 MOML,同时独立地控制各材料的蒸发率以实现所需的混合比例。不同组分的混合比例的某些范围在制造 MOML 中所需特性时更加有效。这些优选的混合比例可以根据用于具体材料组分的实验以及错误确定。通常



说, 在含有 MOML 和受电子材料的混合物中的实施方式中, 阳极能够含有在阳极中体积百分比为约 5%至约 95%的 MOML 以及在阳极中体积百分比为约 95%至约 5%的受电子材料。更优选的范围取决于所选的特定材料。短语“受控混合比例方法”是指旋转涂覆和共沉积。共沉积是指热沉积(例如物理气相沉积-“PVD”)、溅射、电子束、电子弧、化学气相沉积(“CVD”)等。

此外, 在 MOML 和受电子材料是在阳极中分开且相邻层(诸如图 2 中)的实施方式中, 包括气相沉积的这些技术还适用于形成含有受电子和任意空穴传输材料的缓冲层。

MOML 和受电子材料的组合无论是在混合层中或在分开且相邻层中组合克服与采用 MOML 作为阳极相关的一些困难。将 MOML 作为阳极的能力还允许使用诸如 ITO 的传统阳极材料不可用的沉积技术。在阳极中使用 MOML 还允许降低显示器件的反射率并且允许制造黑阳极作为背电极。

虽然在图中未示出, 但是可以理解诸如图 1-2 中的 OLED 的显示器件可以包括邻近第一电极或第二电极之一的基板, 例如, 邻近阳极或阴极之一。基本上透明的基板包括各种适宜的材料, 例如, 聚合物组分、玻璃、石英等。适宜的聚合物组分包括但不限于诸如 MYLAR®的聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚砒等。其它基板材料可以选自例如能够有效地支持其它层并且不会干扰器件功能特性的材料。

不透明基板能够含有各种适宜材料, 例如包括诸如 MYLAR®的聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚砒等的聚合物组分, 其可以含有诸如碳黑的颜料或染料。该基板还能够含有诸如非晶硅、多晶硅、单晶硅等的硅。能够与基板一起使用的另一类材料是诸如金属化合物的陶瓷, 如金属氧化物、金属卤化物、金属氢氧化物、金属硫化物等。

在实施方式中, 基板可以具有例如从约 10 微米到约 5,000 微米的厚度。在另一实施方式中, 基板可以具有从约 25 微米至约 1,000 微米的厚度。

阴极能够含有适宜的电子注入材料, 诸如包括高功函组分的金属, 诸如具有从约 4eV 至约 6eV 的功函的金属, 或者低功函组分的金属, 诸如具有从约 2eV 至约 4eV 的功函的金属。阴极能够含有低功函(小于约 4eV)金属和至少一其它金属的混合物。低功函金属和第二或其它金属的比例从小于约 0.1 重量百分比至约 99.9 重量百分比。低功函金属的示例性实施例包括但不限于诸如

锂或钠的碱金属、诸如铍、镁、钙或钡的 2A 族或碱土金属；以及包括稀土金属以及诸如钪、钇、镧、铈、镨、钕、钷或铟的镧族金属的 III 族金属。锂、镁和钙是优选的低功函金属。适宜形成阴极的材料包括但不限于在美国专利 No.4,885,211、No.4,720,432 和 No.5,703,436 中公开的 Mg-Ag 合金阴极，在此将这些专利的内容结合进来作为参考。其它适宜的阴极含有在此结合进来作为参考的美国专利 No.6,841,932 以及在此引入其全部内容作为参考的美国专利 No.5,429,884 中公开的金属-有机物混合层（MOML）。阴极还可以由诸如铝和铟的具有其它高功函金属的锂合金形成。

基本上透明的阴极能够含有非常薄基本上透明的金属层，该层由诸如 Mg、Ag、Al、Ca、In、Li 具有功函范围从约 2eV 至约 4eV 的金属以及它们的合金构成，所述合金诸如由体积百分比为从约 80-95% 的 Mg 与体积百分比为约 20% 至约 5% 的 Ag 构成的 Mg: Ag 合金；以及由体积百分比为从约 90-99% 的 Al 和体积百分比为从约 10% 至约 1% 的 Li 构成的 Li: Al 合金；等等。该层具有例如从约 10 埃至约 200 埃的厚度，并且在实施方式中该厚度从约 30 埃至约 100 埃。当然，也能够使用该范围之外的厚度。

在阴极是 MOML 的实施方式中，阴极可以含有一层或多层附加层。阴极的一层或多层附加层能够含有至少一金属和/或至少一无机材料。能够在附加层中使用的适宜的示例性金属包括但不限于 Mg、Ag、Al、In、Ca、Sr、Au、Li、Cr 及它们的混合物。能够在附加层使用的适宜的示例性无机材料包括但不限于 SiO、SiO<sub>2</sub>、LiF、MgF<sub>2</sub> 及其混合物。

一层或多层附加层彼此之间能够具有相同或不同的功能。例如，阴极的一层或多层能够含有金属或者基本上由金属材料构成以形成具有低方块电阻（例如小于 10Ω/□）的导电层。另外，阴极的一层或多层附加层通过形成钝化层（例如湿气隔离物）能够保护金属-有机物混合层不受环境的影响，该钝化层能够防止或者至少减小环境湿气渗透到 MOML、发光区域以及阳极。同时，阴极的一层或多层能够起到热保护层的作用以提高对设备在高温下短路的保护。例如，在美国专利 No.6,765,348 中更详细地公开有：能够在从约 60°C 至约 110°C 的温度下提供这种保护，在此引入该专利作为参考。

例如，阴极的厚度范围从约 10nm 至约 1000nm。还能够使用该范围之外的厚度。

阴极可以是单层或者可以包括两层、三层或多层。例如，电极可以由电荷注入层（即，电子注入层或空穴注入层）和保护层构成。然而，在实施方式中，电荷注入层可以认为与电极不同。

在实施方式中，根据本发明显示器件的发光区域包括至少一电致发光材料。电致发光材料不是关键并且可以是适宜在显示器件中用作电致发光材料的任意材料。适宜的有机电致发光材料包括：聚对苯撑乙烯，诸如聚（对苯撑）（PPV）、聚（2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)1,4-对苯撑）（MEHPPV）以及聚（2,5-二烷氧基对苯撑）（PDMeOPV）以及在此引入作为参考的美国专利 No.5,247,190 中公开的其它材料；聚乙烯，诸如聚（对苯撑）（PPP）、梯形-聚-对-苯撑（LPPP）、和聚（四氢茈）（PHTP）；以及聚芴，诸如聚（9,9—二—正—辛基芴—2,7,—二基）、聚（2,8—（6,7,12,12—四烷基茈并芴）以及诸如芴-胺共聚物的含芴的共聚物（参见例如，Bemius 等人 “Developmental Progress of Electroluminescent Polymeric Materials and Devices” Proceedings of SPIE Conference on Organic Light Emitting Materials and Devices III, Denver, Colo., July 1999, Volume 3797, p. 129）。

另一类能够在发光区域中使用的有机电致发光材料包括但不限于在美国专利 No.4,539,507、No.5,151,629、No.5,150,006、No.5,141,671 和 No.5,846,666 中公开的金属羟喹啉酸化合物，在此引入各专利作为参考。示例性实施例包括三（8-羟基喹啉）铝（AlQ<sub>3</sub>）、以及双（8-羟基喹啉酸）—（4-苯并苯酚）铝盐（BALq）。这类材料的其它实施例包括：三（8-羟基喹啉酸）镓盐、双（8-羟基喹啉酸）镁盐、双（8-羟基喹啉酸）锌盐、三（5-甲基—8-羟基喹啉酸）铝盐、三（7-丙基—8-羟基喹啉酸）铝盐、双[苯并{f}-8-喹啉酸]锌盐、双（10-羟基苯并[h]喹啉酸）铍盐等以及在美国专利 No.5,846,666（在此结合进来作为参考）中公开的金属硫代羟喹啉酸化合物，诸如双（8-喹啉硫羟酸）锌盐、双（8-喹啉硫羟酸）镉盐、三（8-喹啉硫羟酸）镓盐、三（8-喹啉硫羟酸）铟盐、双（5-甲基喹啉硫羟酸）锌盐、三（5-甲基喹啉硫羟酸）镓盐、三（5-甲基喹啉硫羟酸）铟盐、双（5-甲基喹啉硫羟酸）镉盐、双（3-甲基喹啉硫羟酸）镉盐、双（5-甲基喹啉硫羟酸）锌盐、双[苯并{f}-8-喹啉硫羟酸]锌盐、双[3-甲基苯并{f}-8-喹啉硫羟酸]锌盐、双[3,7-二甲基苯并{f}-8-喹啉硫羟酸]锌盐等的金属硫代羟喹啉酸化合物。能

够在发光区域中使用的另一类有机电致发光材料含有茈萘衍生物, 诸如在此引入作为参考的美国专利 No.5,516,577 中公开的茈萘衍生物。适用的茈萘衍生物的非限制性实施例为 4,4',-双(2,2,-二苯基乙烯基)联苯。另一类可以在发光区域中使用的有机电致发光材料含有蒽, 诸如, 例如 2-t-丁基-9,10-二(2-萘基)蒽、9,10-二(2-萘基)蒽、9,10-二-苯基蒽、9,9-双[4(9-蒽基)苯基]芴以及 9,9-双[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]芴。在其它适宜的蒽是在申请序列号为 No.09/208,172 的美国专利中(相应 EP1009044A2)公开的蒽、以及在美国专利 No.5,972,247 中公开的蒽、以及在申请序列号为 No.09/771,311 现在专利号 No.6,479,172 的美国专利中公开的蒽以及在美国专利 No.5,935,721 中公开的蒽, 在此引入这些专利的全部内容作为参考。

又一类适于在发光区域中使用的有机电致发光材料为在美国专利 No.5,925,472 中公开的噁二唑金属螯化物, 在此将该专利结合进来作为参考。这些材料包括双[2-(2-羟基苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑]锌; 双[2-(2-羟基苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑]铍; 双[2-(2-羟基苯基)-5-(1-萘基)-1,3,4-噁二唑]锌; 双[2-(2-羟基苯基)-5-(1-萘基)-1,3,4-噁二唑]铍; 双[5-联苯基-2-(2-羟基苯基)-1,3,4-噁二唑]锌; 双[5-联苯基-2-(2-羟基苯基)-1,3,4-噁二唑]铍; 双(2-羟基苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑]锂; 双[2-(2-羟基苯基)-5-对甲苯基-1,3,4-噁二唑]锌; 双[2-(2-羟基苯基)-5-对甲苯基-1,3,4-噁二唑]铍; 双[5-(对叔丁基苯基)-2-(2-羟基苯基)-1,3,4-噁二唑]锌; 双[5-(对叔丁基苯基)-2-(2-羟基苯基)-1,3,4-噁二唑]铍; 双[2-(2-羟基苯基)-5-(3-氟苯基)-1,3,4-噁二唑]锌; 双[2-(2-羟基苯基)-5-(4-氟苯基)-1,3,4-噁二唑]铍; 双[2-(2-羟基苯基)-5-(4-氟苯基)-1,3,4-噁二唑]铍; 双[5-(4-氯苯基)-2-(2-羟基苯基)-1,3,4-噁二唑]锌; 双[2-(2-羟基苯基)-5-(4-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑]铍; 双[2-(2-羟基-4-甲基苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑]铍; 双[2-(2-羟基萘基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑]铍; 双[2-(2-羟基苯基)-5-对吡啶基-1,3,4-噁二唑]铍; 双[2-(2-羟基苯基)-5-对吡啶基-1,3,4-噁二唑]铍; 双[2-(2-羟基苯基)-5-(2-硫代苯基)-1,3,4-噁二唑]铍; 双[2-(2-羟基苯基)-5-苯基-1,3,4-硫代噁二唑]铍; 双[2-(2-

羟基苯基) —5—苯基—1,3,4—硫代噁二唑]铍; 双[2—(2—羟基苯基)—5—(1—萘基)—1,3,4—硫代噁二唑]锌; 和双[2—(2—羟基苯基)—5—(1—萘基)—1,3,4—硫代噁二唑]铍等, 以及在美国专利 No.6,057,048 以及 No.6,821,643 中公开的那些三嗪, 在此结合各专利作为参考。

发光区域还可以包括含量范围在从约 0.01 重量百分比到约 25 重量百分比的掺杂剂。能够在发光区域中使用的掺杂剂材料的实施例包括荧光材料, 诸如香豆素、二氰基亚甲基吡喃、聚甲炔、氧杂苯并蒽、氧杂蒽、吡喃鎓、喹诺酮(carbostyl)、茈等。另一类适用的荧光材料是喹吡啶酮染料。喹吡啶酮染料的示例性实施例包括喹吡啶酮、2—甲基喹吡啶酮、2,9—二甲基喹吡啶酮、2—氯喹吡啶酮、2—氟喹吡啶酮、1,2—苯并喹吡啶酮、N,N'—二甲基喹吡啶酮、N,N'—二甲基—2—甲基喹吡啶酮、N,N'—二甲基—2,9—二甲基喹吡啶酮、N,N'—二甲基—2—氯喹吡啶酮、N,N'—二甲基—2—氟喹吡啶酮、N,N'—二甲基—1,2—苯并喹吡啶酮等, 其公开在美国专利 No.5,227,252、No.5,276,381、以及 No.5,593,788 中, 在此将各专利结合进来作为参考。另一类能够使用的荧光材料是稠环荧光染料。示例性的适用的稠环荧光染料包括如美国专利 No.3,172,862 (在此引用该专利作为参考) 所公开的二萘嵌苯、红荧烯、蒽、六苯并苯、菲(phenanthrene)、茈等等。同时, 荧光材料包括诸如在美国专利 No.4,356,429 和 No.5,516,577 (在此引用各专利作为参考) 所公开的丁二烯, 诸如 1,4—二苯基丁二烯和四苯基丁二烯、和茈等。可以使用的荧光材料的其它实施例为美国专利 No.5,601,903 中公开的那些, 在此引用该专利作为参考。

另外, 能够在发光区域中使用的发光掺杂剂是为: 在美国专利 No.5,935,720 (在此引入该专利作为参考) 中公开的荧光染料, 例如 4—(二氰基亚甲基)—2—1—丙基—6—(1,1,7,7—四甲基久洛尼定基—9—烯基)—4H—吡喃(DCJT); 镧系元素金属螯合物, 例如三(乙酰丙酮基)(邻二氮杂菲)铽、三(乙酰丙酮基)(邻二氮杂菲)铕、以及三(噻吩甲酰三氟丙酮基)(邻二氮杂菲)铕, 以及在 Kido 等 “White light emitting organic electroluminescent device using lanthanide complexes”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.35, p. L394-L396 (1996) 中公开的那些, 其通过引用的方式全文包括在本申请中; 以及磷光材料, 例如在 Baldo 等, “Highly efficient organic phosphorescent emission from

organic electroluminescent devices”, Letters to Nature, Vol.395, p.151-154 (1998) 所述的包含导致强自旋-轨道耦合的重金属原子的有机金属化合物,其通过引用的方式全文包括在本申请中。优选的实施例包括 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-磷钼(II) (PtOEP) 和 色度 三(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)<sub>3</sub>)。

发光区域能够包括具有空穴传输特性的一种或多种材料。能够在发光区域中使用的空穴传输材料的实施例包括如在此引入作为参考的美国专利 No.5,728,801 所述的聚吡咯、聚苯胺、聚(亚苯基亚乙烯基)、聚噻吩、聚芳胺,及它们的衍生物,以及已知的半导体有机材料;卟啉衍生物,例如在此引入作为参考的美国专利 No.4,356,429 中公开的 1,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟啉铜(II);酞菁铜;四甲基酞菁铜;酞菁锌;酞菁二氧化钛;酞菁镁等。

能够用于该发光区域中的具体类型的空穴传输材料为芳香叔胺,例如在美国专利 No.4,539,507 中公开的芳香叔胺,在此引入作为参考。适宜的示例性的芳香叔胺包括但不限于: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'-联苯基-4,4'-二胺;N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺;N,N'-二苯基-N,N'-双(4-甲氧基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺;N,N,N',N'-四-对甲苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺;N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺;N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺(NPB);它们的混合物等。另一类芳香叔胺为多环芳香胺。多环芳香胺的实施例包括但不限于N,N-双-[4'-(N-苯基-N-间甲苯基氨基)-4-联苯基]苯胺;N,N-双-[4'-(N-苯基-N-间甲苯基氨基)-4-联苯基]-间甲苯胺;N,N-双-[4'-(N-苯基-N-间甲苯基氨基)-4-联苯基]-对甲苯胺;N,N-双-[4'-(N-苯基-N-对甲苯基氨基)-4-联苯基]苯胺;N,N-双-[4'-(N-苯基-N-对甲苯基氨基)-4-联苯基]-间甲苯胺;N,N-双-[4'-(N-苯基-N-对甲苯基氨基)-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-间甲苯基氨基)—4-联苯基]—对氯苯胺; N,N-双—[4'—(N-苯基-N-对甲苯基氨基)—4-联苯基]—间氯苯胺; N,N-双—[4'—(N-苯基-N-间甲苯基氨基)—4-联苯基]—1-氨基萘, 它们的混合物等; 4,4'-双(9-咔唑基)—1,1'-联苯基化合物, 例如 4,4'-双(9-咔唑基)—1,1'-联苯基以及 4,4'-双(3-甲基-9-咔唑基)—1,1'-联苯基等。

能够用于发光区域的另一具体类的空穴传输材料为吡啶并咔唑类, 诸如在美国专利 No.5,942,340 和美国专利 No.5,952,115 中公开的吡啶并咔唑类, 在此引入作为参考, 例如 5,11-二-萘基-5,11-二氢化吡啶并[3,2-b]咔唑和 2,8-二甲基-5,11-二萘基-5,11-二氢化吡啶并[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、间甲氧基苯基、对甲氧基苯基、1-萘基、2-萘基等。N,N,N',N'-四芳基联苯胺的示例性实施例如 N,N-二-1-萘基-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺; N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺; N,N'-双(3-甲氧基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺等。能够在发光区域中使用的适宜空穴传输材料是萘基取代的联苯胺衍生物。

发光区域还能够包括具有电子传输能力的一种或多种材料。能够在发光区域中使用的电子传输材料的实施例如是聚芴, 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))以及包含芴的共聚物, 例如芴-胺共聚物, 如 Bernius 等, Proceedings of SPIE Conference on Organic Light Emitting Materials and Devices III, Denver, Cob., 1999 年 7 月, Vol.3797, p.129 所述。

能够在发光区域中使用的电子传输材料的其它实施例如能够选自金属羟喹啉酸化合物、噁二唑金属螯化物、三嗪化合物以及芪化合物, 上述已经详细给出了这些化合物的实施例如。

在发光区域除有机电致发光材料还包括一种或多种空穴传输材料和/或一种或多种电子传输材料的实施方式中, 有机电致发光材料、空穴传输材料和/或电子传输材料能够以单独的层形成, 诸如在美国专利 No.4,539,507, No.4,720,432 以及 No.4,769,292 中公开的 OLED; 或者能够在同一层中从而形成两种或更多材料的混合区域, 诸如在美国专利 No.6,130,001、No.6,392,339、No.6,392,250 以及 No.6,614,175 中公开的 OLED。在此引入这些专利和专利申

请的内容作为参考。

另外，如在美国专利发明 No.6,841,932 以及申请号 No.10/401,238 公开号为 No.2003/0234609 中所述，发光区域可以包括 MOML，在此引入各专利的内容作为参考。

发光区域的厚度可以例如从约 1nm 至约 1000nm 变化。在实施方式中，发光区域的厚度是从约 20nm 至约 200nm，以及在其它实施方式中，厚度为从约 50nm 至约 150nm。

参照下述的实施例进一步说明并且理解含有根据本发明阳极的显示器件。这些实施例仅用于说明而不意欲以任何方式限制本发明。

## 实施例

### 实施例 1-16

下面表 1 中的实施例 1-16 概括了简化实施的 OLED 器件。所有的器件都是在真空 ( $5 \times 10^{-6}$  托) 下使用物理气相沉积制造的。表 1 示出了在各 OLED 器件中的阳极结构。器件的发光区域由下述两层构成：(i) 用作空穴传输区的 600 埃 NPB 层；以及 (ii) 起发射光和电子传输双重功能的 750 埃的  $AlQ_3$ 。阴极由 Mg:Ag 构成。在沉积阳极之后顺序沉积 NPB、 $AlQ_3$  和阴极。在实施例 1-5 中，阳极具有含有 MOML 和沉积在 MOML 上的缓冲层的结构，其中缓冲层是完全由受电子构成的单层。在实施例 6-8 中，阳极含有 MOML 和设置在 MOML 上方的单层缓冲层，缓冲层结构中含有受电子材料和空穴传输材料。在实施例 9-11 中，阳极含有 MOML 和设置在 MOML 上方的多层缓冲结构。受电子材料出现在多层缓冲结构的多层中的一层或两层中。在实施例 12，阳极含有单层，该单层含有 MOML 和受电子材料的混合物，即，没有附加的缓冲层。实施例 13-16 是采用传统阳极材料(即 ITO)或者含有 MOML 或 MOML/缓冲结构而没有受电子材料的对照例。

表 1 示出了以保持  $25\text{mA}/\text{cm}^2$  下 OLED 的驱动电压并且证明与传统阳极相比根据本发明的阳极能够提供适宜的空穴注入特性。



表 1

实施 例 编号	阳极结构	V@25mA/cm <sup>2</sup>
1	AlQ <sub>3</sub> (90%)+Ag(10%)(150Å)/F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)	7
2	AlQ <sub>3</sub> (90%)+Ag (10%) (500Å)/F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)	7
3	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag (20%) (1000Å)/F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)	7
4	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag (20%) (2000Å)/ F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)	7
5	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag(20%)(500Å)/F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)	7.4
6	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag(20%)(500Å)/NPB+2%F <sub>4</sub> -TCNQ(200 Å)	10.4
7	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag(20%)(500Å)/NPB+10%F <sub>4</sub> -TCNQ(200 Å)	7.2
8	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag(20%)(500Å)/CuPc+2%F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)	9.12
9	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag(20%)(500Å)/F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)/CuPc(150 Å)	7.7
10	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag(20%)(500Å)/F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)/NBP+2% F <sub>4</sub> -TCNQ(150 Å)	7.4
11	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag(20%)(500Å)/CuPc+2%F <sub>4</sub> -TCNQ(150 Å)/ NBP+2% F <sub>4</sub> -TCNQ(200 Å)	8.6
12	AlQ <sub>3</sub> (70%)+Ag(10%)+F <sub>4</sub> -TCNQ(20%)(300 Å)	18
13	ITO(1000 Å)	6.9
14	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag(20%)(500Å)/CuPc(150 Å)	18.3
15	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag(20%)(500Å)/mTDATA(150 Å)	22
16	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag(20%)(500Å)	17

### 实施例 17-21

参照实施例 1-16 以相同的方式制备实施例 17-21，并且实施例 17-21 包括在表 2 中示出的阳极结构。实施例 18-21 含有根据本发明的阳极结构，而实施例 17 是含有传统 ITO 阳极的对照例。在 MOML 各组分后的括号内是各组分的浓度并且括号内的数字指以毫微米（nm）为单位各层的厚度。如表 2 所示，通过简单地改变 MOML 的厚度或组分能够实现从基本上透明（如由大 SEIR 值表示）至吸收光或黑（由小的 SEIR 表示的）的不同光学特性。

表 2

实施例编号	阳极结构	SEIR
17	ITO	79.60%
18	AlQ <sub>3</sub> (90%)+Ag(10%)(150Å)/F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)	72.50%
19	AlQ <sub>3</sub> (90%)+Ag (10%) (500Å)/F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)	58.40%
20	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag (20%) (1000Å)/F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)	15.80%
21	AlQ <sub>3</sub> (80%)+Ag (20%) (2000Å)/F <sub>4</sub> -TCNQ(50 Å)	17.80%

虽然已经描述了具体实施方式,但是对于发明人或者其它熟悉本领域的技术人员可以预知各种替代方式、改进、变型、改良和基本上等效物。因此所附的权利要求书意欲包括所有的替代方式、改进、变型、改良和基本上的等效物。

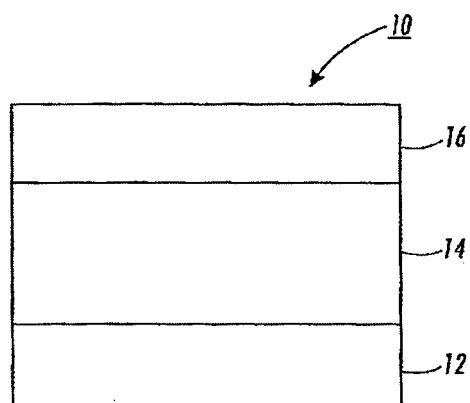


图 1

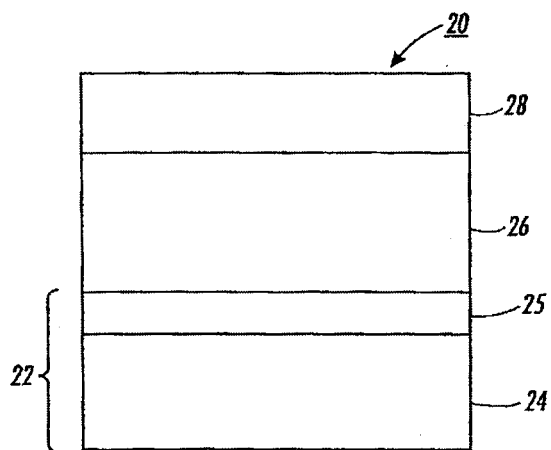


图 2

专利名称(译)	具有金属 - 有机物混合层阳极的显示器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN1866572A</a>	公开(公告)日	2006-11-22
申请号	CN200610081013.1	申请日	2006-05-19
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG.飞利浦LCD株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	LG.飞利浦LCD株式会社		
[标]发明人	H阿兹兹 波波维克 JA科甘 纳曼尼亚斯蒂凡诺维奇 安东尼J佩因		
发明人	H·阿兹兹 波波维克 J·A·科甘 纳曼尼亚·斯蒂凡诺维奇 安东尼·J·佩因		
IPC分类号	H01L51/50 H01L27/32 H01L51/52 H01L51/54 H05B33/26		
CPC分类号	H01L51/5088 H01L51/0053 H01L51/0081 H01L51/5206 H01L51/5218 H01L51/5284 Y10S428/917		
代理人(译)	徐金国		
优先权	11/133977 2005-05-20 US		
其他公开文献	CN1866572B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及一种有机发光器件，包括：阳极；阴极；以及发光区域，设置在所述阳极和所述阴极之间；其中金属 - 有机物混合层与受电子材料有效地组合。阳极可以在单层内含有金属 - 有机物混合层和受电子材料。另外，阳极可以具有含有金属 - 有机物混合层和与金属 - 有机物混合层相邻的缓冲层的多层结构，其中缓冲层含有受电子材料并且优选地还含有空穴传输材料。

