

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H05B 33/14 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510126825.9

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100518423C

[22] 申请日 2005.11.22

[21] 申请号 200510126825.9

[73] 专利权人 友达光电股份有限公司

地址 中国台湾新竹市

[72] 发明人 游振萍 柯崇文 刘醇炘

[56] 参考文献

CN1541035A 2004.10.27

光电功能超薄膜. 黄春辉, 李富友, 黄岩
谊, 269, 北京大学出版社. 2001

审查员 梁忠益

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

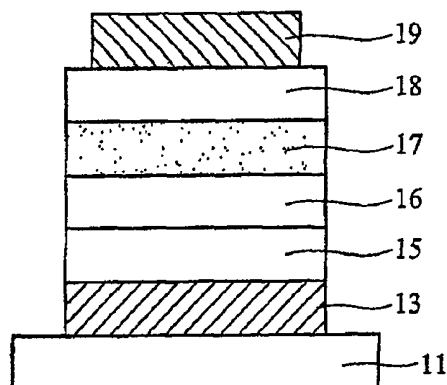
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称

磷光有机发光器件及包含其的显示装置

[57] 摘要

本发明涉及磷光有机发光器件 (OLED), 其发光层含有主体材料与客体材料, 该客体材料包括磷光掺杂材料与三芳香胺, 该三芳香胺的 HOMO 值小于发光层的主体发光材料 BA1q (5.7eV), 如此可降低 OLED 器件的驱动电压并延长器件的操作寿命。



1. 一种磷光有机发光器件，包括：
阳极与阴极；以及
设置于阳极与阴极之间的发光层，该发光层包括主体材料与客体材料，该客体材料包括磷光掺杂材料与三芳香胺，该主体材料包括不对称的铝络合物。
2. 如权利要求1所述的磷光有机发光器件，其中所述主体材料与所述三芳香胺的体积比介于 99:1-50:50。
3. 如权利要求1所述的磷光有机发光器件，其中所述主体材料加三芳香胺：所述磷光掺杂材料的体积比介于 100:1-100:30。
4. 如权利要求1所述的磷光有机发光器件，其中所述阳极与所述发光层间设有空穴传输层，所述阴极与所述发光层间设有电子传输层。
5. 如权利要求4所述的磷光有机发光器件，其中所述空穴传输层与所述阳极间设有空穴注入层；所述电子传输层与所述阴极间设有电子注入层。
6. 如权利要求1所述的磷光有机发光器件，其中所述发光层的厚度为 200-600 埃。
7. 如权利要求1所述的磷光有机发光器件，其中所述不对称的铝络合物包括 BAlq 或 8-(羟基喹啉)-(4-苯基苯酚)铝盐。
8. 如权利要求1所述的磷光有机发光器件，其中所述发光层的所述磷光掺杂材料包括 Ir 络合物或 Pt 络合物。
9. 如权利要求1所述的磷光有机发光器件，其中所述三芳香胺的 HOMO 值小于 5.7eV。
10. 如权利要求9所述的磷光有机发光器件，其中所述三芳香胺具有联苯作为该三级芳香胺的对称中心。
11. 如权利要求10所述的磷光有机发光器件，其中所述三芳香胺包括 NPB、HT2 或其衍生物。
12. 如权利要求9所述的磷光有机发光器件，其中该三芳香胺具有茚作为该三级芳香胺的对称中心。
13. 如权利要求12所述的磷光有机发光器件，其中所述发光层的所述三芳香胺包括 DMFL-NPB、spiro-NPB、spiro-TAD 或其衍生物。

14. 如权利要求 1 所述的磷光有机发光器件，其中所述阴极与所述阳极中的至少一个为透明电极。

15. 如权利要求 14 所述的磷光有机发光器件，其中所述阴极与所述阳极包括金属、金属合金、透明金属氧化物或上述的混合层。

16. 如权利要求 14 所述的磷光有机发光器件，其中所述阴极与所述阳极的材质相同。

17. 如权利要求 14 所述的磷光有机发光器件，其中所述阴极与所述阳极的材质不同。

18. 一种显示装置，包括：

如权利要求 1 所述的磷光有机发光器件；以及
耦接至该磷光有机发光器件的驱动电路，以驱动该磷光有机发光器件。

19. 如权利要求 18 所述的显示装置，其中所述驱动电路包括薄膜晶体管。

磷光有机发光器件及包含其的显示装置

技术领域

本发明涉及有机发光器件，且特别涉及磷光有机发光器件及其应用。

背景技术

OLED自1987年起，柯达开发第一个高效率有机电致发光器件后，便引起产业界的注意，由于有机电致发光器件具有高亮度、轻薄、自发光、低消耗功率、不需要背光源、无视角限制、制程简易及高反应速率等优良特性，已被视为平面显示器的明日之星。

电致发光的原理为：一有机半导体薄膜器件，在外加电场作用下，电子与空穴分别由阴极与阳极注入，并在此器件中进行传递，当电子、空穴在发光层相遇后，电子及空穴再结合形成激发子，激发子在电场作用下将能量传递给发光分子，发光分子便将能量以光的形式释放出来。

现有技术的OLED包括阳极与阴极，及夹设于阳极与阴极间的发光层。发光层与阴极间可视情况夹设电子注入层与电子传输层，发光层与阳极间可视情况夹设空穴注入层与空穴传输层。以这些多层概念衍生出的改良包括：在层与层间夹设缓冲层(buffer layer)以增加电子空穴结合于发光层的机率，或将多层的材料混合形成某一层以提高器件效能，如US 6803720所披露的，磷光掺杂材料与空穴传输层、电子传输层的材料混合后形成发光层，该器件不具有空穴传输层，但仍具有电子传输层；另一例子如US 6734457所披露的，磷光掺杂材料与电子传输层的材料混合后形成发光层，该器件不具有电子传输层，但仍具有空穴传输层。

而如何利用已知的物质或其衍生物掺入发光层，进而提高发光层的发光效率、亮度与器件寿命，降低器件的操作电压，便是现今亟需解决的问题。

发明内容

有鉴于此，本发明提供一种磷光发光器件，包括设置于透明基板上的

阳极、阴极，夹设于阳极与阴极间的发光层。该发光层包括磷光主体材料、磷光掺杂材料、三芳香胺。

本发明还提供一种显示装置，包括上述的磷光有机发光器件，以及耦接至磷光有机发光器件的驱动电路，以驱动磷光有机发光器件。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1-7 的磷光 OLED 结构。

图 2 为比较实施例 1-2 的磷光 OLED 结构。

图 3 为本发明实施例 7 与比较实施例 2 的电流密度-驱动电压曲线图。

图 4 为本发明实施例 7 与比较实施例 2 的亮度-驱动电压曲线图。

图 5 为本发明实施例 7 与比较实施例 2 的器件操作寿命比较图。

图 6 为应用本发明的有机发光器件显示装置的示意图。

图 7 为比较实施例 1-2，空穴自空穴传输层进入发光层的能级图。

图 8 为实施例 1-7，空穴自空穴传输层进入发光层的能级图。

附图标记说明

11~透明基板；13~阳极；15~空穴注入层；16~空穴传输层；17、27~发光层；18~电子传输层；19~阴极；61~显示装置；63~驱动电路；65~磷光有机发光器件

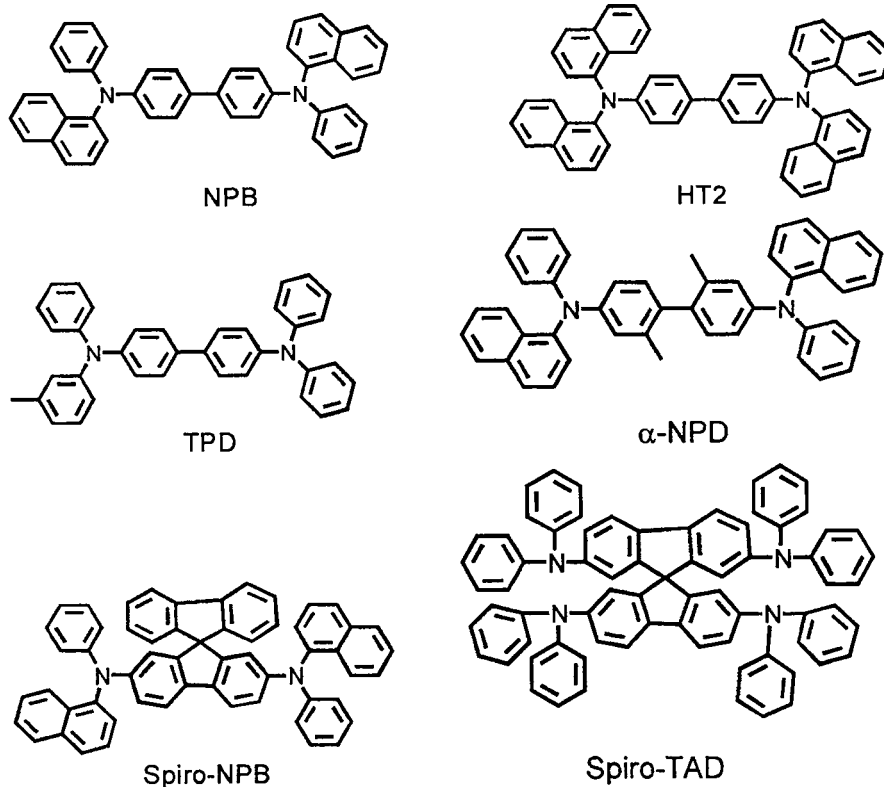
具体实施方式

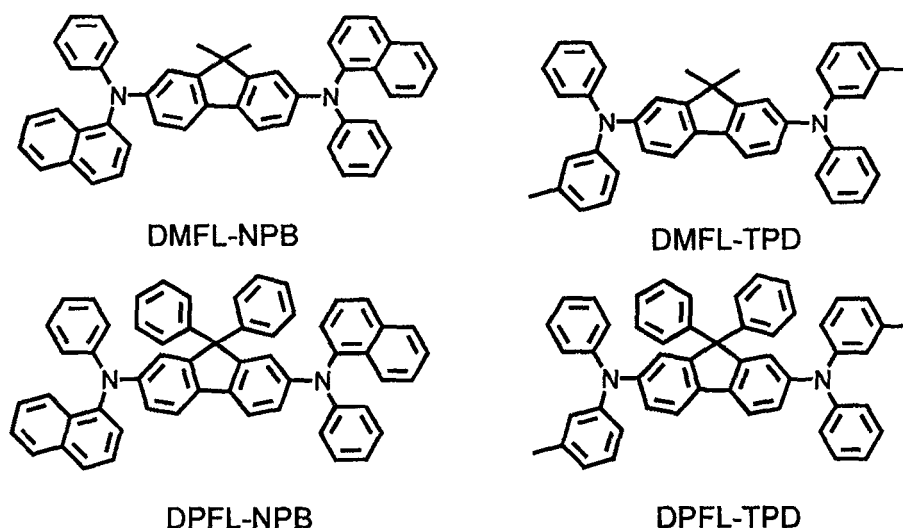
图 1 为本发明实施例的 OLED 层状结构，包括设置于基板 11 上的阳极 13 与阴极 19，以及阳极与阴极间夹设的发光层 17。

发光层 17 的厚度优选为 200-600 埃，包括主体材料以及客体材料，客体材料包括磷光掺杂材料与三芳香胺。主体材料与三芳香胺的体积比优选为 99:1-50:50，主体材料加上三芳香胺:磷光掺杂材料的体积比优选为 100:1-100:30。主体材料可包括不对称的铝络合物(如 BAlq 双(2-甲基-8-羟基喹啉-氮 1,氧 8)-(1,1'-联苯-氧 4)-铝盐或 8-(羟基喹啉)-(4-苯基苯酚)铝盐)、或咔唑系列(如 CBP 或其衍生物)的化合物。该磷光掺杂材料可包括发光客体材料包括 Ir 络合物或 Pt 络合物。根据本发明，三芳香胺的 HOMO 值需小于发光层的主体发光材料 BAlq (5.7eV)或是其空穴迁移速度大于发光层的

主体发光材料，由图1的能级图，我们可以了解当空穴由空穴传输层16进入发光层27时，此时空穴传输层16与发光层27的HOMO能级差将影响器件驱动电压，能级差愈大则能障愈大，且器件的驱动电压愈高。如图8的能级图所示，当空穴由空穴传输层16进入发光层17时，此时发光层17因掺杂三芳香胺，其HOMO值比主体材料的HOMO值更小，因此可减少空穴传输层16与发光层17之间的能级差，如此可降低器件能障，促使器件驱动电压降低。此类三芳香胺中的优选者包括以联苯(biphenyl)作为对称中心的三芳香胺，如N,N'-双(萘基)-N,N'-双(苯基)-1,1'-双(苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-双胺(以下简称NPB)、N,N,N',N'-四(萘基)-联苯基-4,4'-双胺(以下简称HT2)、或其衍生物。另外亦包括以芴(fluorene)作为对称中心的三芳香胺，如N,N'-双(萘基)-N,N'-双(苯基)-9,9-双(甲基芴)(以下简称DMFL-NPB)、spiro-NPB、spiro-TAD、或其衍生物。实验显示，在发光层中添加三芳香胺可降低OLED器件驱动电压，并延长器件操作寿命。本发明的优选实施例中，可降低电压约0.4-0.8V，并增加器件操作寿命约15-25%。

上述三芳香胺的分子结构如下：





上述三芳香胺的 HOMO 值比较表归纳于如下表 1 中：

表 1

三芳香胺(Triaryamine)	HOMO 值 (eV)
BAIq	5.70
NPB	5.32
HT2	5.50
Spiro TAD	5.35
Spiro NPB	5.36
DPFL NPB	5.35

而本发明的磷光有机发光器件中，阴极 19 与阳极 13 的材质可相同或不同，包括金属、金属合金、透明金属氧化物或上述的混合层，只要阳极 13 与阴极 19 中的至少一个为透明电极即可。

本发明的磷光有机发光器件除上述结构外，还可包括设置于阳极 13 与发光层 17 之间的空穴注入层(HIL)15 或空穴传输层(HTL)16，以及设置于阴极 19 与发光层 17 之间的电子注入层(EIL)(未图示)或电子传输层(ETL)18。空穴注入层 15 可为氟碳氢聚合物、卟啉(porphyrin)衍生物或掺杂 p-型掺质的胺(p-doped amine)衍生物，而卟啉衍生物可为金属酞菁(metallophthalocyanine)衍生物，例如为铜酞菁(copper phthalocyanine)。

空穴传输层 16 可为胺衍生物，而胺衍生物可为 N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(N,N'-bis(1-naphyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)(NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-

联苯基)-4,4'-二胺(N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine) (TPD)、2T-NATA或其衍生物,且空穴传输层36的厚度优选介于50~500埃。

电子注入层(未图示)可为碱金属卤化物、碱土金属卤化物、碱金属氧化物或金属碳酸化合物,例如为氟化锂(LiF)、氟化铯(CsF)、氟化钠(NaF)、氟化钙(CaF₂)、氧化锂(Li₂O)、氧化铯(Cs₂O)、氧化钠(Na₂O)、碳酸锂(Li₂CO₃)、碳酸铯(Cs₂CO₃)或碳酸钠(Na₂CO₃),且电子注入层的厚度优选介于5~50埃。

如图6所示,为本发明的显示装置,其包括上述的磷光有机发光器件,以及耦接至该磷光有机发光器件的驱动电路,以驱动磷光有机发光器件,其驱动电路优选为薄膜晶体管。

实施例

实施例 1-3

请参照图1,实施例1-3的磷光OLED结构包括:

阳极13:约75纳米厚的铟锡氧化物(以下简称ITO)设置于透明基板11上;

HIL15:约60纳米厚的4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯胺基)-三苯胺(以下简称2T-NATA);

HTL16:约20纳米厚的NPB;

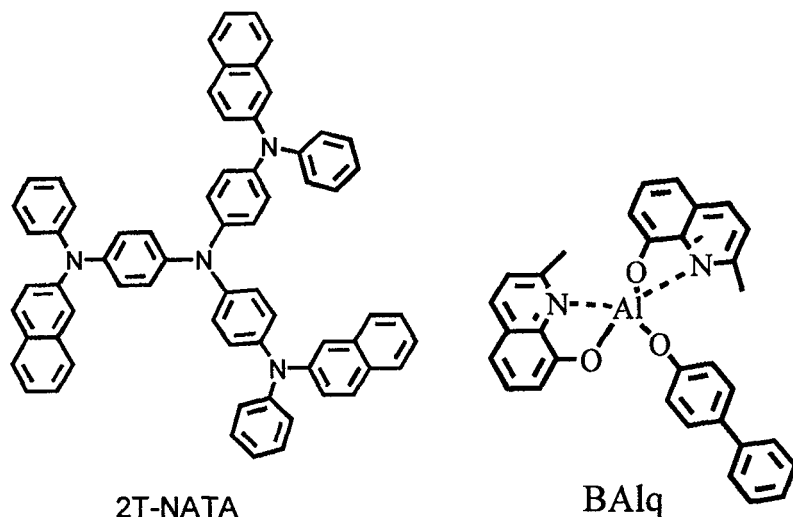
发光层17:约40纳米厚,主体材料为双(2-甲基-8-羟基喹啉-氮1,氧8)-(1,1'-联苯基-氧4)-铝盐(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum,以下简称BAIq),客体材料包括磷光掺杂材料(Ir(piq)₂(acac))以及三芳香胺(NPB),体积比为100(主体材料):12(磷光掺杂材料):x(三芳香胺),掺杂率x=10(实施例1),30(实施例2),50(实施例3);

ETL38:约30纳米厚的Alq₃:Li(分子:原子的摩尔比为1:1);

EIL(未图示):约1纳米厚的氟化锂;以及

阴极39:约150纳米厚的铝。

2T-NATA、BAIq的结构如下:



实施例 4-6

请参照图 1，实施例 4-6 的磷光 OLED 结构包括：

阳极 13：约 75 纳米厚的 ITO 设置于透明基板 11 上；

HIL 15：约 60 纳米厚的 2T-NATA；

HTL 16：约 20 纳米厚的 NPB；

发光层 17：约 40 纳米厚，主体材料为 BAlq，客体材料包括磷光掺杂材料($\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$)以及三芳香胺(spiro TAD)，体积比为 100(主体材料): 12(磷光掺杂材料): x(三芳香胺)，掺杂率 $x=5$ (实施例 4)，10(实施例 5)，20(实施例 6)；

ETL 18：约 30 纳米厚的 Alq_3 : Li(分子: 原子的摩尔比为 1:1)；；

EIL(未图示)：约 1 纳米厚的氟化锂；以及

阴极 19：约 150 纳米厚的铝。

比较实施例 1

请参照图 2，比较实施例 1 的磷光 OLED 结构包括：

阳极 13：约 75 纳米厚的 ITO 设置于透明基板 11 上；

HIL 15：约 60 纳米厚的 2T-NATA；

HTL 16：约 20 纳米厚的 NPB；

发光层 27：约 40 纳米厚，主体材料为 BAlq，客体材料包括磷光掺杂材料($\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$)，体积比为 100(主体材料): 12(磷光掺杂材料)；

ETL 18：约 30 纳米厚的 Alq_3 : Li(分子: 原子的摩尔比为 1:1)；；

EIL(未图示): 约 1 纳米厚的氟化锂; 以及

阴极 19: 约 150 纳米厚的铝。

兹将实施例 1-6 与比较实施例 1 作一比较如表 2:

表 2

实施例	三芳香胺	掺杂率	工作电压(V)	亮度 (cd/m ²)	发光效率 (cd/A)	器件寿命 (小时)
1	NPB	10	5.2	1000	6.8	1000
2	NPB	20	5.2	1000	5.5	400
3	NPB	50	5.0	1000	3.1	210
4	Spiro TAD	5	5.4	1000	7.2	NA
5	Spiro TAD	10	5.1	1000	6.8	NA
6	Spiro TAD	20	4.8	1000	3.5	NA
比较 1	无	无	6.0	1000	7.0	800

*注:器件寿命的起始亮度为 2000 烛光

由表 2 可清楚发现, 三芳香胺的掺杂可降低操作电压与增加器件寿命, 但并非越高越好(反而会降低发光效率与器件寿命), 优选主体材料: 三芳香胺体积比为 99:1-50:50。

实施例 7

请参照图 1, 实施例 7 的磷光 OLED 结构包括:

阳极 13: 约 75 纳米厚的 ITO 设置于透明基板 11 上;

HIL 15: 约 60 纳米厚的 2T-NATA;

HTL 16: 约 30 纳米厚的 NPB;

发光层 17: 约 40 纳米厚, 主体材料为 BAlq, 客体材料包括磷光掺杂材料(Ir(piq)₂(acac)), 体积比为 100: 12;

ETL 18: 约 30 纳米厚的 Alq₃;

EIL(未图示): 约 1 纳米厚的氟化锂; 以及

阴极 19: 约 150 纳米厚的铝。

比较实施例 2

请参照图 2, 比较实施例 2 的磷光 OLED 结构包括:阳极 13: 约 75 纳米厚的 ITO 设置于透明基板上;

HIL 15: 约 60 纳米厚的 2T-NATA;

HTL 16: 约 30 纳米厚的 NPB;

发光层 27: 约 40 纳米厚, 主体材料为 BAlq, 客体材料包括磷光掺杂材料($\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$), 体积比为 100: 12;

ETL 18: 约 30 纳米厚的 Alq_3 ;

EIL(未图示): 约 1 纳米厚的氟化锂; 以及

阴极 19: 约 150 纳米厚的铝。

兹将实施例 7 与比较实施例 2 作一比较, 图 3 与图 4 均显示实施例 7 具有较低的驱动电压。如图 3 所示, 比较实施例 2 需 5.9V 以达到 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度, 实施例 7 则只需 5.4V, 比未添加芳香胺的比较实施例 2 少了 0.5V。如图 4 所示, 比较实施例 2 需 5.8V 以达到 1000 烛光(CIE 坐标为 0.66, 0.34, 发光效率为 5.3)的亮度, 实施例 2 则只需 5.3V(CIE 坐标亦为 0.66, 0.34, 发光效率亦为 5.3), 比未添加三芳香胺的比较实施例 2 少了 0.5V。图 5 显示实施例 7 在 500 小时后, 器件衰减至起始亮度的 66%, 而比较实施例 2 已经衰减至起始亮度的 58%, 证实本发明在发光层掺入三芳香胺可提高器件寿命。

虽然本发明已以多个优选实施例披露如上, 然其并非用以限定本发明, 任何本领域的技术人员, 在不脱离本发明的精神和范围内, 应当可作各种更动与润饰, 因此本发明的保护范围应以所附权利要求书所限定的为准。

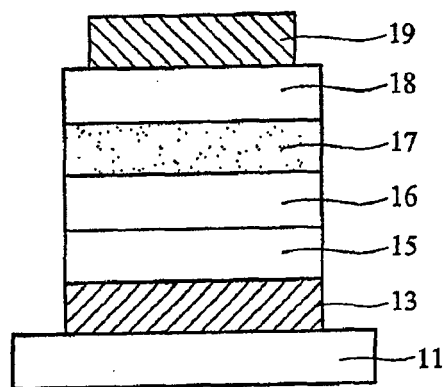


图 1

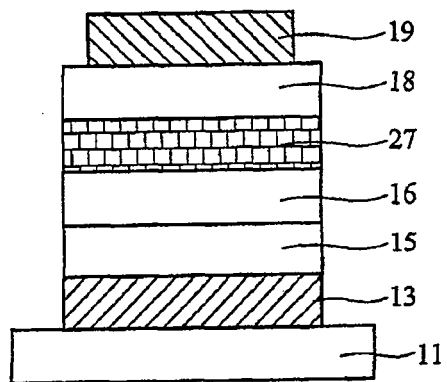


图 2

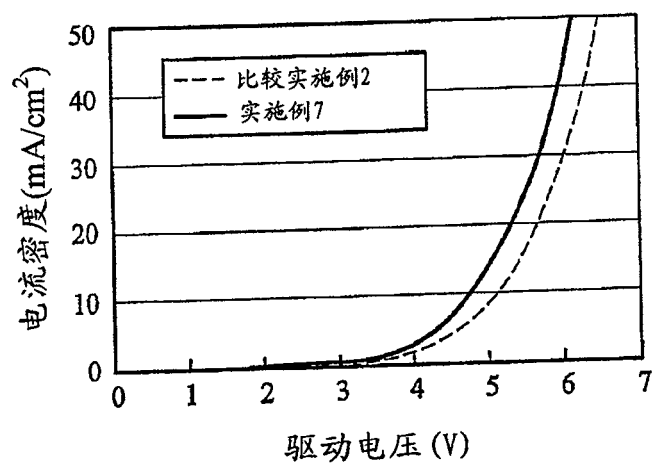


图 3

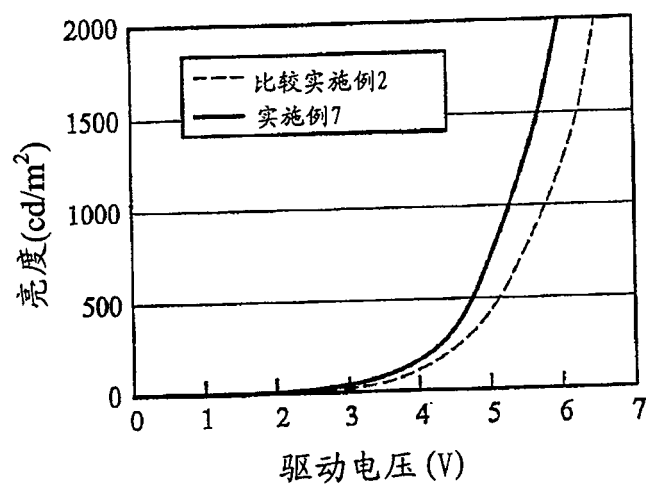


图 4

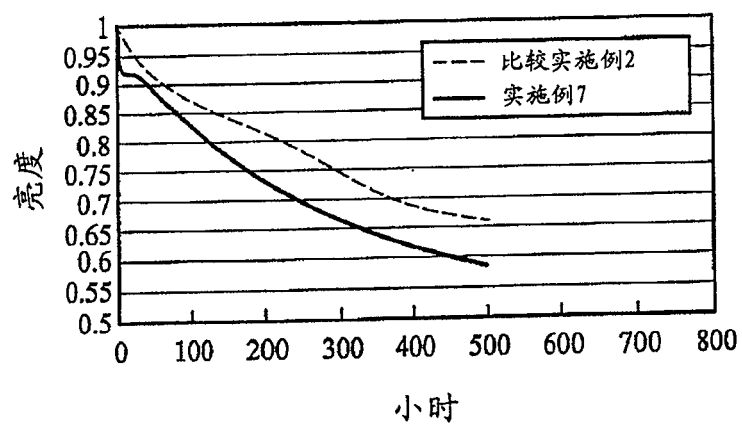


图 5

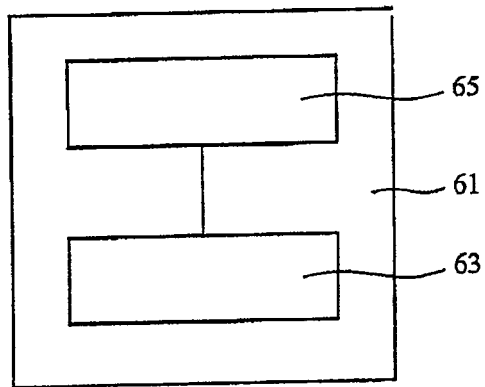


图 6

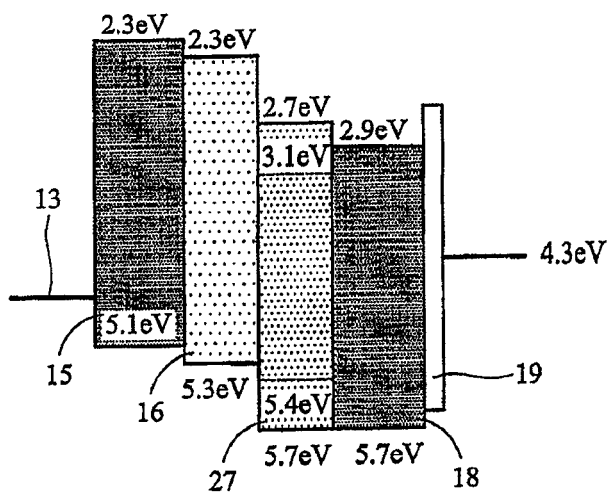


图 7

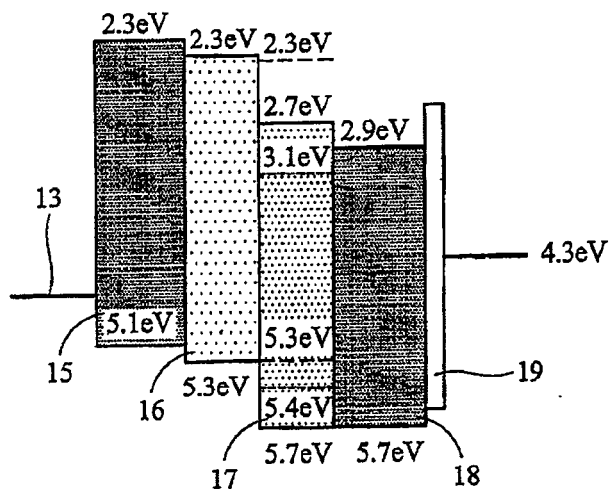


图 8

专利名称(译)	磷光有机发光器件及包含其的显示装置		
公开(公告)号	CN100518423C	公开(公告)日	2009-07-22
申请号	CN200510126825.9	申请日	2005-11-22
[标]申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
[标]发明人	游振萍 柯崇文 刘醇忻		
发明人	游振萍 柯崇文 刘醇忻		
IPC分类号	H05B33/14 C09K11/06		
其他公开文献	CN1812674A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及磷光有机发光器件(OLED)，其发光层含有主体材料与客体材料，该客体材料包括磷光掺杂材料与三芳香胺，该三芳香胺的HOMO值小于发光层的主体发光材料BAIq(5.7eV)，如此可降低OLED器件的驱动电压并延长器件的操作寿命。

