



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101569027 B

(45) 授权公告日 2011.02.09

(21) 申请号 200780047625.1

H01L 27/32(2006.01)

(22) 申请日 2007.12.19

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

0655671 2006.12.20 FR

JP 10152677 A, 1998.06.09, 全文.

CN 1713788 A, 2005.12.28, 全文.

CN 1475035 A, 2004.02.11, 全文.

CN 1751398 A, 2006.03.22, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.06.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/064268 2007.12.19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/074847 FR 2008.06.26

(73) 专利权人 汤姆森特许公司

地址 法国布洛涅-比扬库尔

(72) 发明人 托尼·梅因德伦 戴维·沃夫里

海伦妮·莱克洛雷克

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 彭久云

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

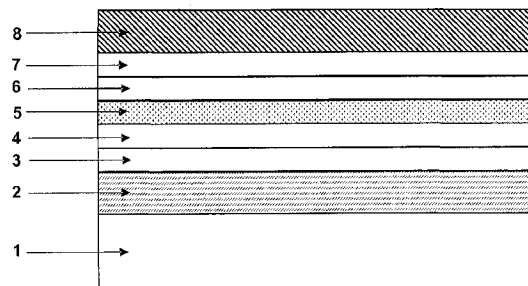
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

具有由双极材料制成的阻挡层的有机发光二极管

(57) 摘要

根据本发明的二极管包括至少一个由双极材料制成的有机层,用于阻挡阳极侧的电子或者阴极侧的空穴。根据本发明,因此电荷阻挡功能不再由势垒效应提供而是由双极有机材料内的电荷的本征迁移率的差异来提供。由于使用此类用于阻挡层的材料,二极管的寿命被显著地改善。



1. 一种有机发光二极管,包括:

下电极 (2) 和上电极 (8),所述电极之一 (2) 用作阳极,另一个 (8) 用作阴极;

至少一个电致发光有机层 (5),插设在这两个电极之间;

至少一个双极有机层 (6),其与所述至少一个电致发光层 (5) 的至少一个面接触,并插设在所述电致发光层 (5) 与所述电极之一 (8) 之间;

以及有机电荷输运层 (7),其插设在所述电极 (8) 与所述至少一个双极有机层 (6) 之间,其中所述至少一个双极有机层 (6) 的基材的单体分子既具有电子受主型的基团也具有电子施主型的基团,

其特征在于:

如果所述至少一个双极有机层 (6) 插设在与其接触的所述电致发光层 (5) 与用作所述阴极的电极 (8) 之间,那么所述双极有机层 (6) 的基材的空穴迁移率比电子迁移率低;

和 / 或如果所述至少一个双极有机层插设在与其接触的所述电致发光层与用作所述阳极的电极之间,那么所述双极有机层的基材的电子迁移率比空穴迁移率低。

2. 如权利要求 1 所述的二极管,其特征在于所述有机电荷输运层 (7) 的基材不具有双极特性。

3. 如权利要求 1 所述的二极管,其特征在于所述电致发光有机层的基材不具有双极特性。

4. 如权利要求 1 所述的二极管,其特征在于:

如果所述双极有机层 (6) 插设在与其接触的所述电致发光层 (5) 与用作所述阴极的电极 (8) 之间,并且如果 E_{EL-V} 表示所述电致发光有机层 (5) 的基材的电离电势或 HOMO 能级,且 E_{BP-V} 表示所述双极有机层 (6) 的基材的电离电势或 HOMO 能级,这些电势相对于真空中无限远处电子的能量确定为正的,那么满足关系 $|E_{BP-V}-E_{EL-V}| \leq 0.3\text{eV}$;

和 / 或如果所述双极有机层插设在与其接触的所述电致发光层与用作所述阳极的电极之间,并且如果 E_{EL-C} 表示所述电致发光有机层的基材的电子亲和能或 LUMO 能级,且 E_{BP-C} 表示所述双极有机层的基材的电子亲和能或 LUMO 能级,这些电势相对于真空中无限远处电子的能量确定为正的,那么满足关系 $|E_{EL-C}-E_{BP-C}| \leq 0.3\text{eV}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的二极管,其特征在于所述至少一个双极有机层的厚度大于或等于 5nm 且小于或等于 15nm。

6. 如权利要求 4 所述的二极管,其特征在于所述至少一个双极有机层的厚度大于或等于 5nm 且小于或等于 15nm。

7. 如权利要求 1-6 中的任一项所述的二极管,其特征在于:

如果与所述有机电荷输运层 (7) 接触的电极 (8) 用作阴极,并且如果 E_{EL-V} 表示所述电致发光有机层 (5) 的基材的电离电势或 HOMO 能级,且 E_{TL-V} 表示所述有机电荷输运层 (7) 的基材的电离电势或 HOMO 能级,这些电势相对于真空中无限远处电子的能量确定为正的,那么满足关系 $E_{TL-V} > E_{EL-V}$;

和 / 或如果与所述有机电荷输运层接触的电极用作阳极,并且如果 E_{EL-C} 表示所述电致发光有机层的基材的电子亲和能或 LUMO 能级,且 E_{TL-C} 表示所述有机电荷输运层的基材的电子亲和能或 LUMO 能级,这些电势相对于真空中无限远处电子的能量确定为正的,那么满足关系 $E_{TL-C} < E_{EL-C}$ 。

8. 如权利要求 1-6 中的任一项所述的二极管,其特征在于所述有机电荷输运层 (7) 的基材是 n 掺杂或 p 掺杂的,并且所述双极有机层 (6) 的基材既不是 n 掺杂也不是 p 掺杂的。

9. 如权利要求 1-6 中任一项所述的二极管,其特征在于所述至少一个双极有机层的基材的单体分子用 $C = C$ 双键饱和。

10. 如权利要求 1-6 中任一项所述的二极管,其特征在于所述双极有机层的基材选自由 TAND 和 TAZ-TPA 形成的组。

11. 一种图像显示面板,包括如权利要求 1-6 中的任一项所述的二极管的阵列。

12. 一种图像显示面板,包括如权利要求 7 所述的二极管的阵列。

具有由双极材料制成的阻挡层的有机发光二极管

技术领域

[0001] 本发明涉及包括下电极和上电极的有机发光二极管 (OLED), 所述电极之一用作阳极, 另一个用作阴极, 电致发光有机层插设在这两个电极之间。在红、绿和蓝色范围内发光的该二极管特别用于彩色图像显示面板的制造。

背景技术

[0002] 该二极管基于这样的工作原理: 通过阴极将电子注入到电致发光有机层中以及通过阳极将空穴注入到电致发光有机层中, 注入到电致发光有机层中的电子和空穴复合并产生电磁辐射。

[0003] 实际上, 重要的是防止由阳极注入的空穴在与电子复合之前沿一个方向通过电致发光有机层, 并防止由阴极注入的电子在与空穴复合之前沿另一个方向通过电致发光层。为此, 有机发光二极管通常还包括:

[0004] - 有机空穴阻挡层, 与电致发光层接触并插设在此电致发光层与用作阴极的电极之间;

[0005] - 和 / 或有机电子阻挡层, 与电致发光层接触并插设在此电致发光层与用作阳极的电极之间。

[0006] 如果 E_{EL-V} 表示电致发光有机层的基材 (base material) 的电离电势或 HOMO 能级, 并且 E_{HBL-V} 表示有机空穴阻挡层的基材的电离电势或 HOMO 能级, 这些电势相对于真空中无限远处电子的能量确定为正的, 那么 $E_{BP-V} > E_{EL-V}$, 这表明在电致发光有机层与有机空穴阻挡层之间的界面处产生对于空穴的势垒。如果 E_{EL-C} 表示电致发光有机层的基材的电子亲和能或 LUMO 能级, 并且 E_{EBL-C} 表示有机电子阻挡层的基材的电子亲和能或 LUMO 能级, 这些电势相对于真空中无限远处电子的能量确定为正的, 那么 $E_{EBL-C} < E_{EL-C}$, 这表明在电致发光有机层与有机空穴阻挡层之间的界面处产生对于电子的势垒。因此, 在显示面板的制造中使用的 OLED 二极管的结构通常包括在发射红、绿或蓝色范围的电致发光层的任一侧的电荷阻挡层。因此, 这些阻挡层的目的是将电荷 (电子和空穴) 限制在发射层内以便增大电子和空穴在此发射层中的复合几率, 并由此提高二极管的量子效率。空穴阻挡层的基材 (例如为 BPhen 型) 是电子的良好输运体但通常是空穴的非常差的输运体。此外, 它的电离电势或 HOMO 能级通常是高的 (在 BPhen 的情况下为 6.2eV) 以便有效地阻挡空穴。

[0007] 最近已经发现, 电致发光层的基材在电致发光层与阻挡层的界面处的电荷积累 (阴极侧的空穴, 阳极侧的电子) 的影响下会退化; 例如在杂志“科学”中的文章 (283, 5409, 页码 1900-1902 (1999)) 中, 来自 Xerox 的小组已经指出 AlQ3 (三 (8-羟基喹啉) 铝, tris(8-hydroxyquinoline aluminum)) 分子 (在 OLED 型的结构中) 当正电荷的电流从其流过时的“本征”退化; 此退化已经归因于阳离子基 (cation radical) AlQ3⁺ 的不稳定性; 这已经由以下推断出: 广泛用于电子输运的 AlQ3 分子更易聚集负电荷, 这是因为阴离子基 AlQ3⁻ 是稳定的, 而不易聚集正电荷, 这是因为阳离子基 AlQ3⁺ 是不稳定的; 实际上, 阳离子基 AlQ3⁺ 由于其反应产生的退化副产物而减少了激子类 (exciton species) AlQ3* 的寿命,

其用作荧光抑制剂（“荧光猝灭剂”）。在常规的基于 NPB/AlQ3 的电致发光结构中，已经表明这些激子类 AlQ3* 进一步在材料 NPB 和材料 AlQ3 之间的界面处产生电荷的“陷阱”能级，并用作电子和空穴之间的非辐射复合的中心（参见 Aziz, H.; Popovic, Z. D. Chem. Mater.; (Review); 2004; 16(23); 4522-4532）。然后该不稳定性和该“陷阱”能级同样是通过发光的抑制（“猝灭 (quenching)”）的退化的来源，其导致二极管的效率和它的寿命的显著的损失。

[0008] 在蓝色范围发射的二极管的情况下，其中各种有机层的材料因此具有宽的禁带（“带隙”），已经观察到空穴限制在光致发光有机层中产生不稳定的离化基，该离化基导致退化副产物的形成，其依次产生位于光致发光有机层的材料的带隙中的中间能级。该中间能级然后同样是由于发光的消灭（“猝灭”）的退化的来源，其导致二极管效率的显著的损失。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种用于电荷限制的新的阻挡方法，不再只靠势垒，该方法使得可以通过阻挡层限制退化和在电致发光层的界面处的电荷积累。

[0010] 本发明总的原理在于通过双极 (bipolar) 有机材料的层替换阻挡层（特别用于阻挡空穴），该双极有机材料既是受主类型的基团 (group) 也是施主类型的基团。首先，通过采用双极材料用于与电致发光层接触的层的基材，在电致发光层与相邻双极层的界面处剩余电荷的产生受到经由此相邻双极层使电荷（其是过量的来自光致发光层）消散的限制。第二，然后该电荷阻挡功能不再较多地依赖界面处的势垒来保证，而是由双极有机材料内的电荷的迁移率的差异来保证；如果此层位于阴极侧，那么空穴阻挡将具体地由空穴比电子更低的迁移率来保证；如果此层位于阳极侧，那么空穴阻挡将具体地由电子比空穴更低的迁移率来保证。

[0011] 迁移率和电导率是材料的两个不同的特性。由电子提供的电导率 σ_e 。根据关系 $J_e = \sigma_e \times E$ 将材料所受的电场 E 与电流密度 J_e (A/m²) 联系起来。由电子提供的迁移率 μ_e 也根据涉及电子密度的另一关系 d_e : $J_e = \mu_e \times n_e \times E$ 将材料所受的电场 E 与电流密度 J_e (A/m²) 联系起来。相同的推导适用于空穴。因此，电子或空穴的迁移率是材料的固有属性而电导率涉及该材料内载流子的密度，也就是说，具体地对于半导体，电子的 n 型掺杂水平和空穴的 p 型掺杂水平。

[0012] 有机二极管（包括与电致发光层接触并插设在该电致发光层和电极之一之间的用于电荷（电子或空穴）输运的有机层）被进一步公知；文件 EP1065737、EP1220340、US5895692 和标题为“Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer (具有双极输运层的有机发光二极管)”的文章 (Vi-En Choong 等, 1999 年 7 月 12 日发表于杂志 Applied Physics Letters-volume 75, number 2, pp. 172-174) 披露了这种二极管。应当注意，由双极材料制成的这些电荷输运层并不具有电荷阻挡功能。文件 EP 1670083 描述了一种双极有机层（插设在荧光有机层与电致发光有机层之间），由此推出其不具有电荷阻挡功能。即使在文件 US 2004-265624 中，也没有获得适当的空穴阻挡和这些空穴的再分布的此双重功能，因为用于与电致发光层接触的层中的材料 (BAIQ、BPhen、TAZ 等) 都具有比电致发光层的 HOMO 能级高得多的 HOMO 能级，使得本质上通过如现有技术中

的势垒来获得常规阻挡功能。文件 WO 2004/075603 描述了由“B-60”材料制成的空穴阻挡层,根据该文件其是蒽 (anthracene) 衍生物 (蒽被公知为双极材料),但这里仍没有如本发明一样表明空穴阻挡功能通过迁移率的差异的作用来获得,而是本质上通过如现有技术中的势垒作用来获得。尽管此材料“B-60”的空穴电导率低于电子的电导率,此阻挡层位于阴极侧,没有表明在此材料“B-60”中空穴的迁移率小于电子的迁移率。本发明也与文件 US2006-131562 (其中所有的有机层基于相同的双极材料) 中描述的二极管区别开。

[0013] 更确切地,本发明涉及一种有机发光二极管,包括:下电极和上电极,所述电极之一用作阳极,另一个用作阴极;至少一个电致发光有机层,插设在这两个电极之间;至少一个双极有机层,其与至少一个电致发光层的至少一个面接触并插设在此电致发光层与所述电极之一之间;以及有机电荷输运层,其插设在所述电极与至少一个双极有机层之间,并且优选地与所述电极接触。至少一个双极有机层的基材的单体分子 (elementary molecule) 是双极的,其意思是它既具有电子受主型的基团也具有电子施主型的基团;依靠其受主基团该分子因此具有氧化能力,依靠其施主基团,该分子具有还原能力;应当指出,例如 AlQ3 或 NPB 的常规材料不被认为是双极的,即使这些材料具有可测的电子和空穴的迁移率;这是因为这些材料的单体分子并不是既具有施主型的基团也具有施主型的基团。

[0014] 根据本发明:

[0015] - 如果至少一个双极有机层插设在所述电致发光层 (该至少一个双极有机层与该电致发光层接触) 与用作阴极的电极之间,那么所述双极有机层的基材的空穴的迁移率小于电子的迁移率。

[0016] - 和 / 或如果至少一个双极有机层插设在电致发光层 (该至少一个双极有机层与该电致发光层接触) 与用作阳极的电极之间,那么所述双极有机层的基材的电子的迁移率小于空穴的迁移率。

[0017] 根据本发明,电荷阻挡功能然后通过空穴和电子之间的迁移率的合适的本征差异来保证,而不再如现有技术只通过势垒。

[0018] 优选地,所述有机电荷输运层的基材并不具有双极特性。所述有机电荷输运层的基材的单体分子并不具有双极特性,意思是其不是既具有电子受主型的基团也具有电子施主型的基团。

[0019] 优选地,电致发光有机层的基材并不具有双极特性,与文件 US2006-131562 中描述的二极管的电致发光有机层的基材相反,在该文件中所有的有机层基于相同的双极材料。所述电致发光有机层的基材的单体并不具有双极特性,意思是其不是既具有电子受主型的基团也具有电子施主型的基团。

[0020] 优选地:

[0021] - 如果所述双极有机层插设在所述电致发光层 (该双极有机层与该电致发光层接触) 与用作阴极的电极之间,且如果 E_{EL-V} 表示电致发光有机层的基材的电离电势或 HOMO 能级,且 E_{BP-V} 表示双极有机层的基材的电离电势或 HOMO 能级,这些电势相对于真空中无限远处电子的能量确定为正的,那么满足关系 $|E_{BP-V} - E_{EL-V}| \leq 0.3\text{eV}$;

[0022] - 和 / 或如果所述双极有机层插设在所述电致发光层 (该双极有机层与该电致发光层接触) 与用作阳极的电极之间,并且如果 E_{EL-C} 表示电致发光有机层的基材的电子亲和能或 LUMO 能级,且 E_{BP-C} 表示双极有机层的基材的电子亲和能或 LUMO 能级,这些电势相对于

真空中无限远处电子的能量确定为正的,那么满足关系 $|E_{\text{EL-C}} - E_{\text{BP-C}}| \leq 0.3\text{eV}$;

[0023] 因此,根据本发明,电致发光有机层与双极有机层之间的界面处的电势差受到限制,这防止了在此界面处的积累并限制了电致发光层的基材的恶化的危险;二极管的寿命被显著地改善。

[0024] 与电致发光有机层相邻的双极有机层的优点如下:

[0025] - 该双极有机层使得可以消散 (dissipate) 在与电致发光有机层的界面处的多余电荷;

[0026] - 并行地,该双极有机层并不阻碍带有相反符号的电荷注入到电致发光有机层中;

[0027] - 由于带有相反符号的电荷的输运通路不相关,所以可推出在该双极有机层中没有任何复合,这避免了量子效率的任何退化。

[0028] 优选地,至少一个双极有机层的厚度大于或等于 5nm 且小于或等于 15nm。5nm 的最小厚度通常是必需的以便获得基于迁移率的电荷阻挡功能并且以便使积累在界面处的电荷有效地再分布。15nm 的最大厚度使得可以限制欧姆损失。

[0029] 优选地:

[0030] - 如果与有机电荷输运层接触的电极用作阴极,且如果 $E_{\text{EL-V}}$ 表示电致发光有机层的基材的电离电势或 HOMO 能级, $E_{\text{TL-V}}$ 表示有机电荷输运层的基材的电离电势或 HOMO 能级,这些电势相对于真空中无限远处电子的能量确定为正的,那么满足关系 $E_{\text{TL-V}} > E_{\text{EL-V}}$;

[0031] - 和 / 或如果与有机电荷输运层接触的电极用作阳极,且如果 $E_{\text{EL-C}}$ 表示电致发光有机层的基材的电子亲和能或 LUMO 能级, $E_{\text{TL-C}}$ 表示有机电荷输运层的基材的电子亲和能或 LUMO 能级,这些电势相对于真空中无限远处电子的能量确定为正的,那么满足关系 $E_{\text{TL-C}} < E_{\text{EL-C}}$ 。

[0032] 电荷阻挡功能然后有利地分布在双极有机层和电荷输运层之间。

[0033] 优选地,有机电荷输运层的基材是 n 掺杂或 p 掺杂的,双极有机层的基材既不 n 掺杂也不 p 掺杂。如果与有机电荷输运层接触的电极用作阴极,那么有机电荷输运层的基材将是 n 掺杂的,也就是用电子施主元素掺杂;如果与有机电荷输运层接触的电极用作阳极,那么有机电荷输运层的基材将是 p 掺杂的,也就是用电子受主元素掺杂。输运层的掺杂材料的使用使得可以产生具有相当大的厚度的输运层同时限制欧姆损失;双极层的基材既不是 n 掺杂也不是 p 掺杂使得可以避免电致发光有机层的材料被输运层的掺杂剂污染的危险;优选地,双极有机层的厚度然后大于或等于 5nm 以便限制掺杂剂扩散的风险,并且小于或等于 15nm 以便限制欧姆损失。

[0034] 优选地,双极有机层的基材的单体分子被 C = C 双键饱和。这是因为被 C = C 双键饱和的大多数有机分子实际上具有双极特性。优选地,双极有机材料的基材从由 TAND 和 TAZ-TPA 形成的组中选出。作为双极有机层的基材,可以使用例如 TAND,其对应于 N-(对(二对甲苯氨基)苯基)-N'-(1,2-二甲基丙基)-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺 (N-(p-(di-p-tolylamino)phenyl)-N'-(1,2-dimethylpropyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide),其在标题为“双极电荷输运分子”的文章 (B. J. MURRAY 等,发表于 1996 年的杂志 Japan Journal of Applied Physics, vol. 35, pp 5384-6388) 中描述。作为双极的基材,还可以使用 TAZ-TPA,其在标题

为“Highly electroluminescent devices made with a conveniently synthesized triazole-triphenylamine derivative”的文章 (T. MAIDRON 等, 在 2004 年发表于杂志 Thin Solid Films (Maindron, T. et al. Thin Solid Films, Volume 466, Issues 1-2, November 2004, Pages 209-216))。分子 TAZ-TPA 是双极的, 因为它具有用于电子输运的三唑基 (triazole group) (TAZ) 和用于空穴输运的胺基 (TPA); 两个基由 C = C 双键连接, 其被称为“发色团 (chromophore)”。这些材料 (例如 TAND 和 TAZ-TPA) 的主要优点通常在于它们的“电化学”稳定性, 因为双极材料意味着在还原和氧化上是稳定的。先前提及的材料 TAND 和 TAZ-TPA 有利地具有特定类型的电传导, 因为对于两种类型的电荷 (电子和空穴) 的各个输运水平彼此间被去耦 (decouple); 该去耦现象被公知为名“Bässler 无序体系”。根据一个变型, 至少一个双极层的基材通过单体分子具有电子受主基团的材料和单体分子具有电子施主基团的材料混合物形成。然后该双极有机层可以例如通过将材料 AlQ3 和 NPB 混合 (例如通过共蒸发) 来获得; 此方法的优点是两种组分比例可以控制, 由此发射低效率和阳极的寿命可以被更好地优化。

[0035] 本发明还涉及包括根据本发明的二极管的阵列的图像显示面板, 在该图像显示面板中所述二极管优选地由同一基板支撑。

附图说明

[0036] 通过阅读下面的由无限制性的示例给出的描述并参照附图, 本发明将被更清楚地理解, 附图中:

[0037] 图 1 示出了根据本发明的二极管的实施例;

[0038] 图 2 示出了与根据现有技术的二极管的寿命相比的根据本发明的二极管的寿命, 现有技术的二极管与本发明的二极管区别仅在于空穴阻挡层; 对于流过该二极管的给定电流, 通过测试由二极管发出的发光强度作为时间的函数来评估寿命。

具体实施方式

[0039] 参照图 1, 现在将描述根据本发明的二极管的实施例; 结构的各层可以通过本身公知的方法获得, 其将不被详细地描述:

[0040] - 下电极 2 沉积在基板 1 上, 下电极 2 是透明的并用作阳极; 例如, ITO 可以用作此电极 2 的基材; 电极 2 的典型厚度为 150nm;

[0041] - 然后沉积空穴输运层 3, 其也提供空穴注入; 优选地, 使用有机空穴导体 (例如 PEDOT-PSS, 例如文件 EP 0727100、US 6586764 和 US 2004/095064 中的这种空穴注入输运层所描述的), 或者掺有 p 型掺杂剂 (例如 TCNQ、NDP2、F4TCNQ) 的有机半导体 (例如胺基半导体)。依靠它的作为导体或掺杂半导体的特性, 层 3 可以具有相对大的厚度, 通常在 30 到 200nm 之间;

[0042] - 接着, 电子阻挡层 4 然后被沉积, 其用于输运空穴; 此层 4 的基材以本身公知的方式选择以便阻挡电子, 具体参照其 LUMO 能级, 如以上提及的现有技术; 此基材不是 n 掺杂或 p 掺杂的, 它不含有螯合剂 (sequestant); 由于此材料具有低的电导率, 只沉积了小厚度的该材料, 通常小于 10nm, 以便限制欧姆损失; 对于此层 4, 具体地可以使用具有 7nm 的厚度的 Spiro-TAD 或 NPB 的膜。

[0043] - 接着沉积电致发光有机层 5, 其根据期望的发射颜色能够发射带有红、蓝或绿色调的辐射。所用的材料可以是聚合物型的或小分子的。例如, 红色发射可以使用例如以磷光掺杂剂 (于 2004 命名为“TER-004”) 掺杂到 15% (重量) 的 TMM-004 (Covion 2004) 的基材; 作为变型, 还可以使用用 DCM2 掺杂的基材 Alq3。此层 5 的厚度典型地在 30nm 的量级;

[0044] - 使用类似于以上的方法, 然后沉积根据本发明的双极有机层 6, 其具体被用于阻挡空穴; 根据本发明, 选择具有高电子迁移率和低空穴迁移率的材料;

[0045] - 之后, 沉积电子输运层 7, 其也提供电子注入。层 7 基于单 n 掺杂的有机半导体材料, 其在此情况下通过常规的产生空穴的势垒来进一步用于空穴阻挡。例如可以使用 Bphen, 简写对应于名为红菲绕啉 (bathophenanthroline) 的化合物, 或者更精确地 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)。为此, 采用 BPhen 和 n 型掺杂剂的真空共蒸发到超过约 35nm 的厚度, 由此形成电子输运层 7。n 型掺杂剂可以是碱金属元素 (例如铯) 或碱土金属 (例如钙);

[0046] - 最后, 以本身公知的方法沉积反射上电极 8, 其实现阴极的功能; 具体地, 为此目的可以使用 150nm 厚的铝。

[0047] 然后获得根据本发明的二极管。

[0048] 因此, 双极有机层 6 与电致发光层 5 的上表面接触; 在此情况下, 因此, 双极有机层 6 插设在电致发光层 5 (与该双极有机层接触) 与用作阴极的上电极 8 之间; 如果 E_{EL-V} 表示电致发光有机层 5 的基材的电离电势或 HOMO 能级, 并且 E_{TL-V} 表示有机电荷输运层 7 的基材的电离电势或 HOMO 能级, 这些电势相对于真空中无限远处电子的能量确定为正的, 为了实现电荷阻挡功能, 这些材料将以本身公知的方法选择以便获得关系 $E_{TL-V} > E_{EL-V}$ 。

[0049] 根据本发明, 因此常规的空穴阻挡层被双极有机层 6 替代, 该双极有机层的功能是进一步限制在电致发光有机层 5 与双极有机层 6 之间的界面处的电荷密度; 这限制了电致发光有机层的永久退化的危险, 由此获得的二极管的寿命比现有技术中的常规二极管的寿命明显更长。

[0050] 参照有机层的具体材料, 下面的示例说明了本发明。

[0051] 示例 1:

[0052] 此示例的目的是说明采用基于 TAND 的双极有机材料的第一种情况; 根据刚才已经描述的实施例, 制造了下面的堆叠: 2:ITO/3:sTTB+NDP2/4:NPB/5:EML/6:TAND/7:BPhen+TND1/8:Al。

[0053] F4TCNQ 和 TND1 是电子掺杂剂, 分别是电子受主和电子施主; 电致发光层 (EML) 的基材用荧光掺杂剂掺杂或不掺杂; E_{BP-V} 、 E_{EL-V} 的值满足关系: $E_{BP-V} \geq E_{EL-V}$ 。

[0054] 示例 2:

[0055] 此示例的目的是说明采用双极有机层的第二种情况, 这里基于 TAZ-TPA; 根据刚才已经描述的实施例, 制造了下面的堆叠: 2:ITO/3:sTTB+NDP2/4:NPB/5:EML/6':TAZ-TPA/7:BPhen+TND1/8:Al。

[0056] 电致发光层 (EML) 的基材用荧光或磷光掺杂剂掺杂; E'_{BP-V} 、 E_{EL-V} 的值满足关系: $E'_{BP-V} \geq E_{EL-V}$ 。

[0057] 示例 3:

[0058] 此示例的目的是说明采用双极有机层的第三种情况,这里基于单体分子具有电子受主基团的材料(这里为NPB)和单体分子具有电子施主基团的材料(这里为AlQ3)的50-50混合物;根据刚才已经描述的实施例,制造了下面的堆叠:2:ITO/3:sTTB+NDP2/4:NPB/5:EML/6":AlQ3:NPB/7:BPhen+TND1/8:Al。

[0059] 电致发光层(EML)的基材用荧光或磷光掺杂剂掺杂; E''_{BP-V} 、 E_{EL-V} 的值满足关系: $E''_{BP-V} \geq E_{EL-V}$ 。

[0060] 示例4:

[0061] 图2示出了两个二极管的在亮度 800cd/m^2 和 1600cd/m^2 下的加速老化测试,这两个二极管仅在它们的电子阻挡层不同:

[0062] -根据现有技术,第一 D_{BPhen} 具有下面的结构:p掺杂的ITO/HTL(35nm)/NPB/EML蓝(30nm)/BPhen(5nm)/n掺杂的ETL(30nm)/Al;

[0063] -第二 D_{AlQ3} 具有下面的结构:p掺杂的ITO/HTL(35nm)/NPB/EML蓝(30nm)/AlQ3(5nm)/n掺杂的ETL(30nm)/Al。

[0064] 对于给定的流过二极管的电流:根据现有技术 D_{BPhen} 的二极管为13.35mA和26.20mA;对于第二二极管 D_{AlQ3} 为7.72mA和15.13mA,通过测试二极管的发光强度作为时间的函数来评估这些二极管的寿命。如图2所示,第一二极管比第二二极管更快地退化;此老化差异归因于与空穴阻挡层(HBL)与电致发光层(EML)之间的界面处的势垒相关的差异;这是因为有效掺杂($\Delta E = 0.3\text{eV}$,如EML/BPhen体系提供的)涉及空穴的积累,其倾向于使电致发光层的蓝色发射体和/或空穴阻挡层($HBL = BPhen$)与电致发光层(EML)之间的界面退化。相反地,当BPhen被AlQ3替代作为空穴阻挡层(HBL)的材料时,由于电致发光层(EML)的材料和AlQ3的并置并不产生任何显著的势垒($LUMO_{EML} \sim LUMO_{AlQ3}$),没有空穴的积累会影响到蓝色发射体和/或电荷阻挡层($HBL = AlQ3$)与电致发光层(EML)之间的界面的质量。

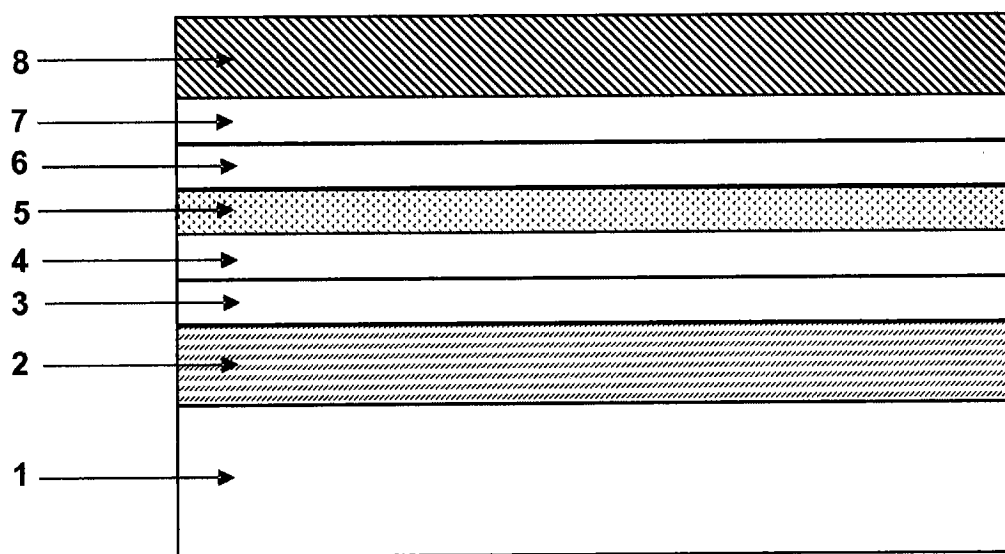


图 1

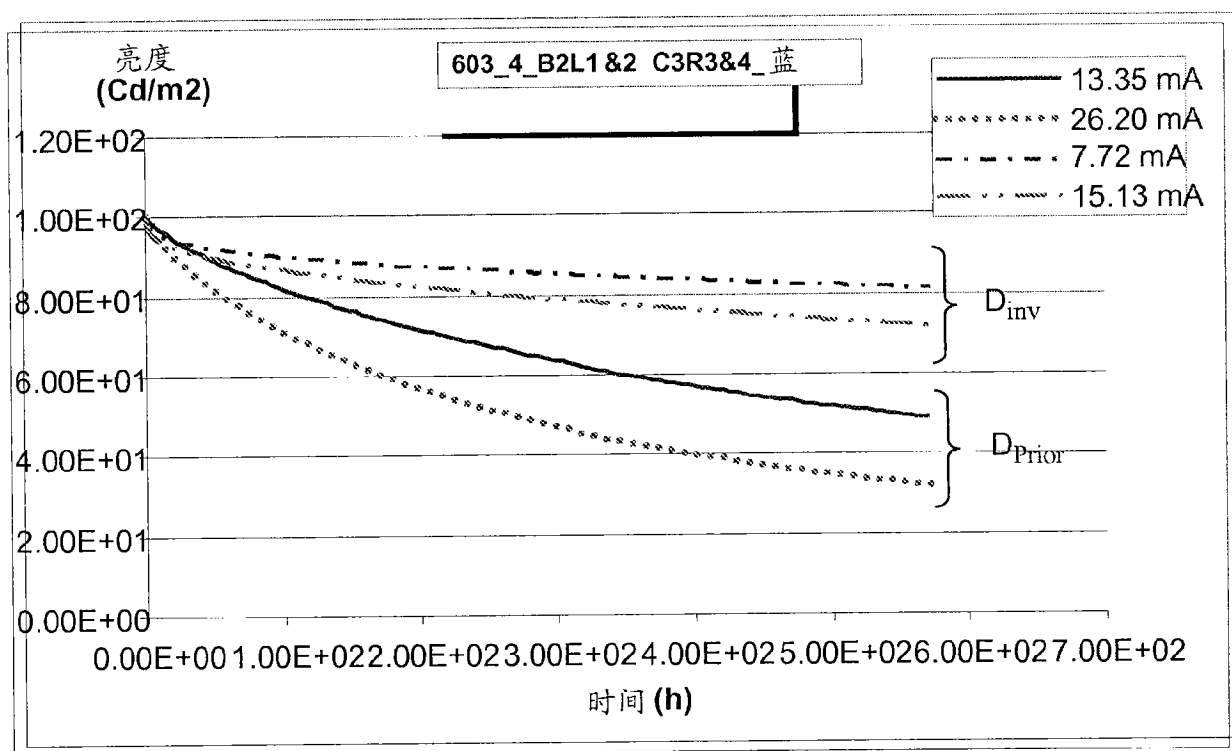


图 2

专利名称(译)	具有由双极材料制成的阻挡层的有机发光二极管		
公开(公告)号	CN101569027B	公开(公告)日	2011-02-09
申请号	CN200780047625.1	申请日	2007-12-19
[标]申请(专利权)人(译)	汤姆森特许公司		
申请(专利权)人(译)	汤姆森特许公司		
当前申请(专利权)人(译)	汤姆森特许公司		
[标]发明人	托尼梅因德伦 戴维沃夫里 海伦妮莱克洛雷克		
发明人	托尼·梅因德伦 戴维·沃夫里 海伦妮·莱克洛雷克		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/54 H01L27/32		
CPC分类号	H01L2251/308 H01L51/0081 H01L51/5096 H01L51/0067 H01L51/5048 H01L51/0053 H01L51/5052 H01L51/0059 H01L51/5228		
审查员(译)	凌宇飞		
优先权	2006055671 2006-12-20 FR		
其他公开文献	CN101569027A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

根据本发明的二极管包括至少一个由双极材料制成的有机层，用于阻挡阳极侧的电子或者阴极侧的空穴。根据本发明，因此电荷阻挡功能不再由势垒效应提供而是由双极有机材料内的电荷的本征迁移率的差异来提供。由于使用此类用于阻挡层的材料，二极管的寿命被显著地改善。

