



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101904026 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 01

(21) 申请号 200880120087. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 10. 16

H01L 51/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

11/924, 631 2007. 10. 26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/011788 2008. 10. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02009/054905 EN 2009. 04. 30

(71) 申请人 全球 OLED 科技有限责任公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 威廉·詹姆斯·贝格利 廖良生

娜塔莎·安德里夫斯基

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

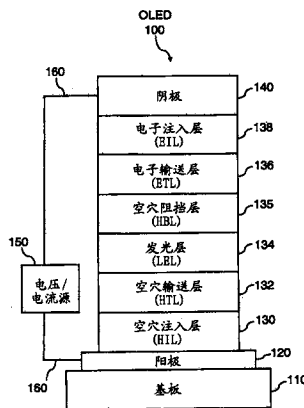
权利要求书 10 页 说明书 62 页 附图 1 页

(54) 发明名称

具有荧蒽电子输送材料的 OLED 器件

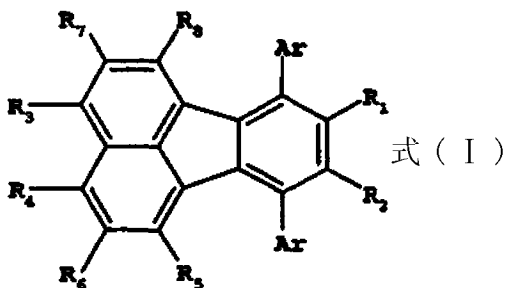
(57) 摘要

本发明提供一种 OLED 器件,所述器件包含阴极、阳极并具有在二者之间的发光层,还包含处于阴极和发光层之间的不发光电子输送层,所述不发光电子输送层含有具有 7, 10- 二芳基取代的荧蒽核且不具有与所述荧蒽核稠环化的芳香环的化合物,理想的是所述器件还包含位于阴极与电子输送层之间的含有有机碱金属化合物的附加层。本发明的器件提供了对于诸如效率、驱动电压和工作稳定性等特征的改进。



1. 一种 OLED 器件,所述器件包含阴极、阳极并具有处于二者之间的发光层,还包含处于所述阴极和所述发光层之间的不发光电子输送层,所述不发光电子输送层含有具有 7, 10- 二芳基取代的茚蒽核且不具有与所述茚蒽核稠环化的芳香环的化合物。

2. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件,其中,所述茚蒽化合物如式 (I) 所示 :

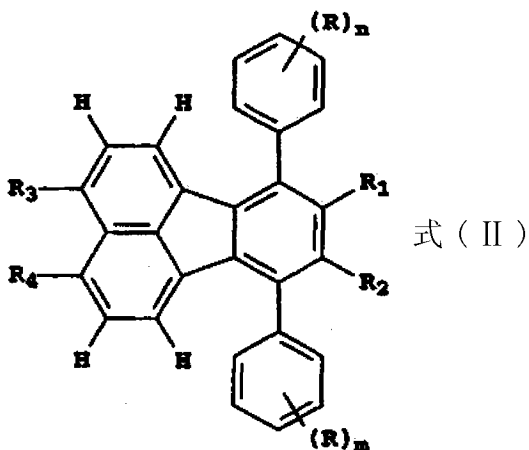


其中

各 Ar 为连接于所述茚蒽核的含有 6 ~ 24 个碳原子的芳香环,且各 Ar 相同或不同 ; 并且

R₁ ~ R₈ 各自选自氢和含有 6 ~ 24 个碳原子的芳香环基团,附带条件是两个相邻的 R₁ ~ R₈ 取代基不能相连而形成与所述茚蒽核稠合的芳香环体系。

3. 如权利要求 2 所述的 OLED 器件,其中,所述茚蒽化合物如式 (II) 所示 :



其中 :

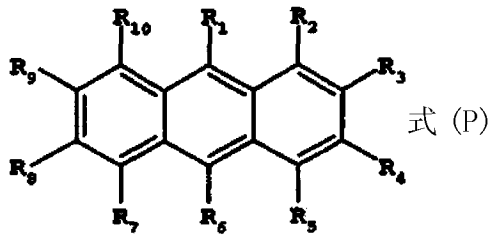
R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地为氢或含有 6 ~ 24 个碳原子的芳基,附带条件 is 任何相邻的 R₁ ~ R₄ 不能结合以形成稠环化的芳香环体系的一部分 ;

R 为氢或取代基 ; 并且

n 和 m 独立地为 1 ~ 5。

4. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件,其中,所述不发光电子输送层含有聚芳烃作为额外电子输送材料。

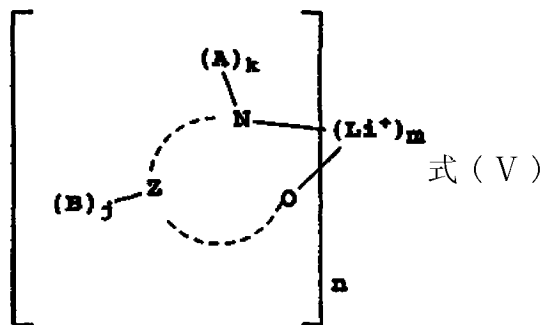
5. 如权利要求 4 所述的 OLED 器件,其中,所述不发光电子输送层含有如式 (P) 所示的蒽衍生物作为额外电子输送材料 :



其中

$R_1 \sim R_{10}$ 独立地选自氢、具有 1 ~ 24 个碳原子的烷基或者具有 1 ~ 24 个碳原子的芳基。

6. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件,其中,所述不发光电子输送层含有如式 (V) 所示的有机锂材料:



其中:

Z 和虚弧线表示 2 ~ 4 个原子和与锂阳离子实现 5 ~ 7 元环所需的键;

各 A 表示氢或取代基,并且各 B 表示 Z 原子上的氢或独立选择的取代基,条件是两个或两个以上取代基可以结合以形成稠环或稠环体系;且

j 为 0 ~ 3,并且 k 为 1 或 2;并且

m 和 n 为选择来为所述络合物提供中性电荷的独立选择的整数。

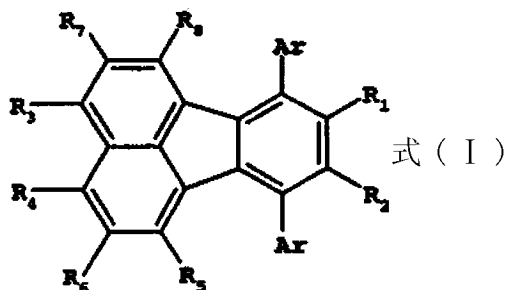
7. 一种 OLED 器件,所述器件包含阴极、阳极并具有处于二者之间的发光层,

(a) 包含在所述阴极与所述发光层之间的不发光电子输送层,所述不发光电子输送层含有具有 7,10-二芳基荧蒹核且不具有与所述核稠环化的芳香环的化合物;并且

(b) 还包含位于所述阴极与所述电子输送层之间的含有有机碱金属化合物的附加层。

8. 如权利要求 7 所述的 OLED 器件,其中,所述有机碱金属化合物为有机锂化合物。

9. 如权利要求 7 所述的 OLED 器件,其中,所述荧蒹化合物如式 (I) 所示



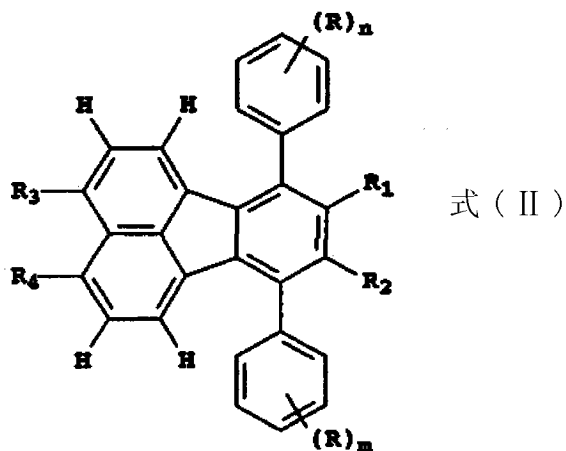
其中

各 Ar 为连接于所述荧蒹核的含有 6 ~ 24 个碳原子的芳香环,且各 Ar 相同或不同;并且

$R_1 \sim R_8$ 各自选自氢和含有 6 ~ 24 个碳原子的芳香环基团,附带条件是两个相邻的 $R_1 \sim$

R_5 取代基不能形成与所述荧蒹核稠合的芳香环体系。

10. 如权利要求 9 所述的 OLED 器件,其中,所述荧蒹化合物如式 (II) 所示:



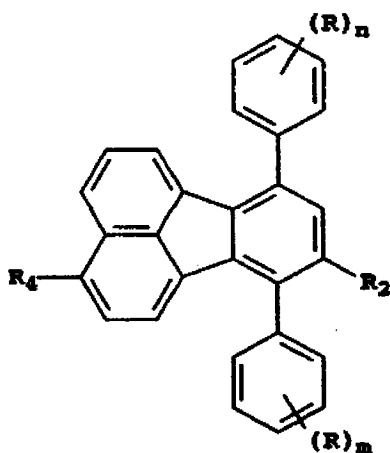
其中:

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地为氢或含有 6 ~ 24 个碳原子的芳基,附带条件是哪任何相邻的 R_1 ~ R_4 都不是稠环化的芳香环体系的一部分;

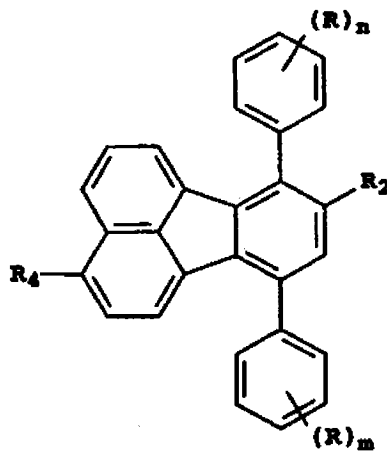
R 为氢或取代基;并且

n 和 m 独立地为 1 ~ 5。

11. 如权利要求 10 所述的 OLED 器件,其中,所述荧蒹化合物如式 (III a) 或 (III b) 所示:



式 (III a)



式 (III b)

其中:

R_2 和 R_4 独立地为氢或含有 6 ~ 24 个碳原子的芳基,附带条件是既不能 R_2 和 R_4 都为氢,也不能使 R_2 与 R 相连而形成环;且

R 为氢或可选的取代基;并且

n 和 m 独立地为 1 ~ 5。

12. 如权利要求 8 所述的 OLED 器件,其中,所述有机锂化合物如式 (IV) 所示:

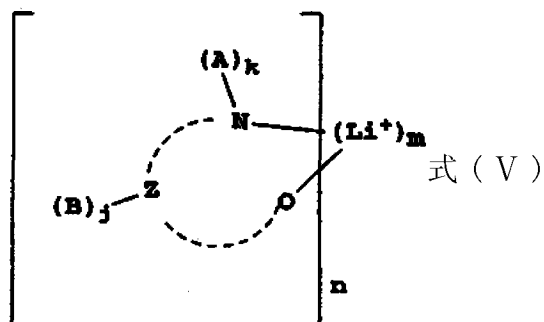


其中:

Q 为阴离子有机配体 ; 并且

m 和 n 为独立地选择的整数, 所述整数被选择为可对所述络合物提供中性电荷。

13. 如权利要求 12 所述的 OLED 器件, 其中, 所述有机锂化合物如式 (V) 所示 :



其中 :

Z 和虚弧线表示 2 ~ 4 个原子和与锂离子实现 5 ~ 7 元环所需的键 ;

各 A 表示氢或取代基, 并且各 B 表示 Z 原子上的氢或独立选择的取代基, 条件是两个或两个以上取代基可以结合而形成稠环或稠环体系 ; 且

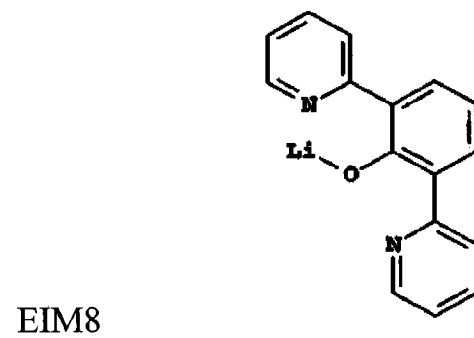
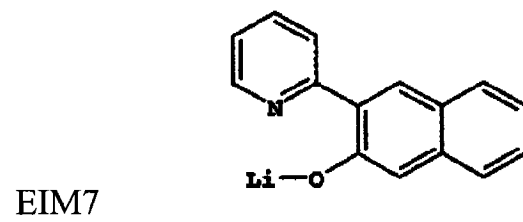
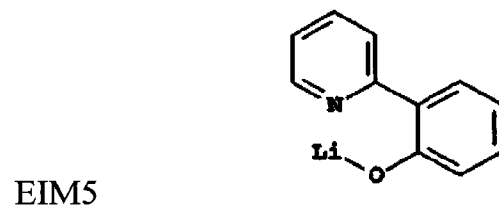
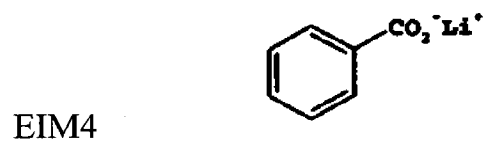
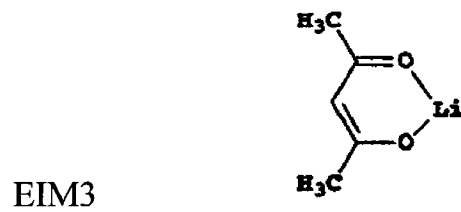
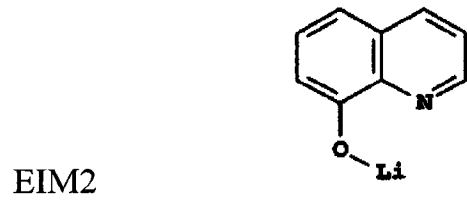
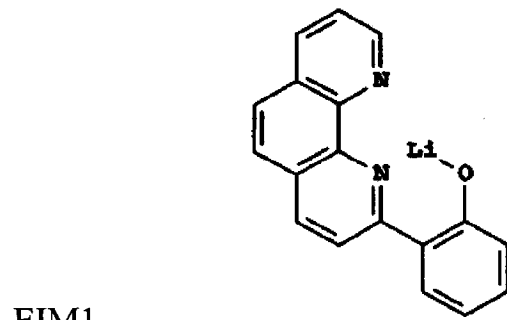
j 为 0 ~ 3, 并且 k 为 1 或 2 ; 并且

m 和 n 为选择来为所述络合物提供中性电荷的独立选择的整数。

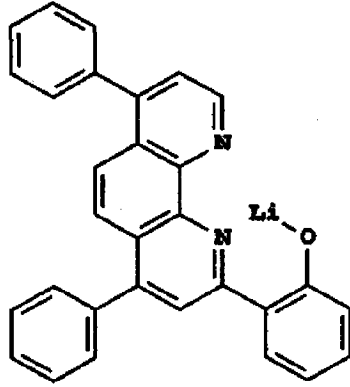
14. 如权利要求 13 所述的 OLED 器件, 其中, 式 (V) 的 A 和 B 取代基共同形成额外环体系。

15. 如权利要求 14 所述的 OLED 器件, 其中, 在 A 与 B 取代基之间形成的所述环除与 A 相连的氮之外还含有至少一个杂原子。

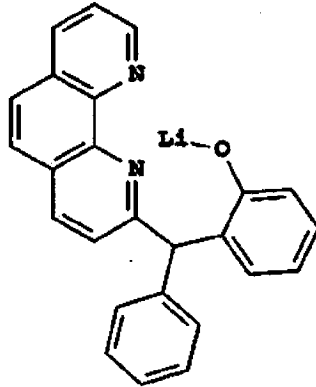
16. 如权利要求 15 所述的 OLED 器件, 其中, 所述有机锂化合物选自以下化合物组成的组 :



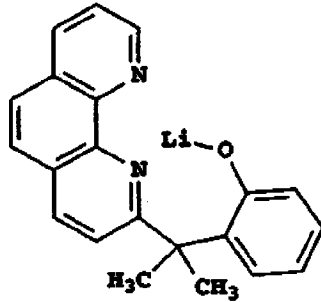
EIM9



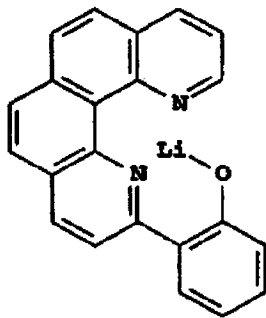
EIM10



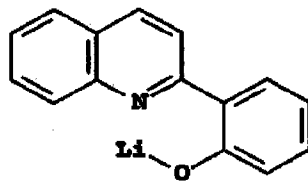
EIM11

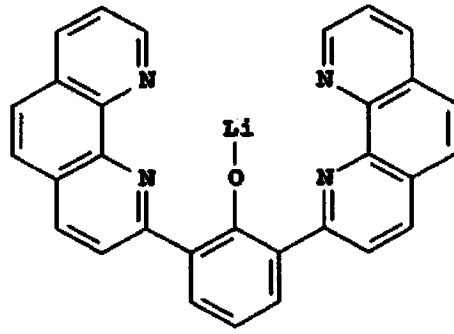


EIM12

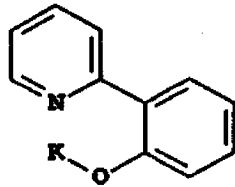


EIM13

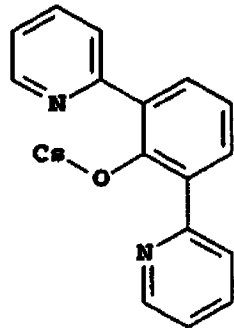




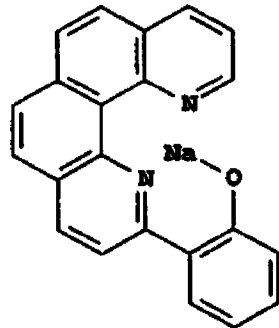
EIM14



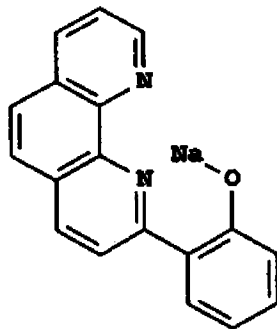
EIM15



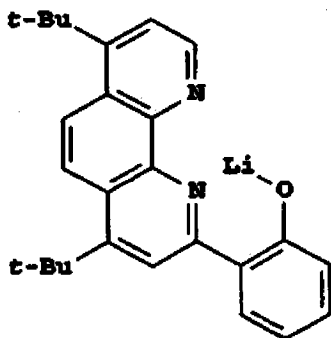
EIM16



EIM17

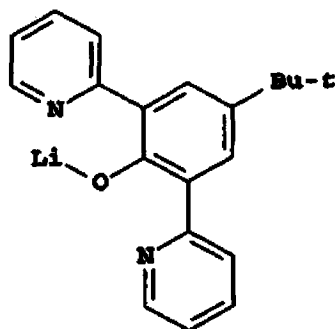


EIM18



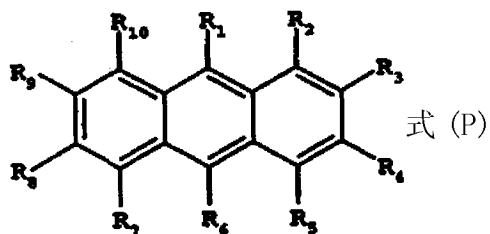
EIM19

和



EIM20

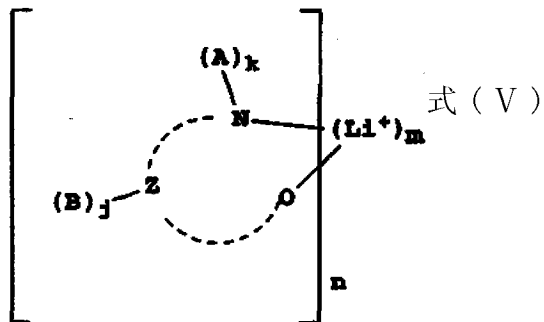
17. 如权利要求 7 所述的 OLED 器件,其中,所述额外电子输送材料为如式 (P) 所示的蒽衍生物:



其中

$R_1 \sim R_{10}$ 独立地选自氢、具有 1 ~ 24 个碳原子的烷基或者具有 1 ~ 24 个碳原子的芳基。

18. 如权利要求 7 所述的 OLED 器件,其中,所述不发光电子输送层含有至少一种如式 (V) 所示的额外有机锂材料:



其中：

Z 和虚弧线表示 2 ~ 4 个原子和与锂离子实现 5 ~ 7 元环所需的键；

各 A 表示氢或取代基，并且各 B 表示 Z 原子上的氢或独立选择的取代基，条件是两个或两个以上取代基可以结合而形成稠环或稠环体系；

j 为 0 ~ 3，并且 k 为 1 或 2；并且

m 和 n 为选择来为所述络合物提供中性电荷的独立选择的整数。

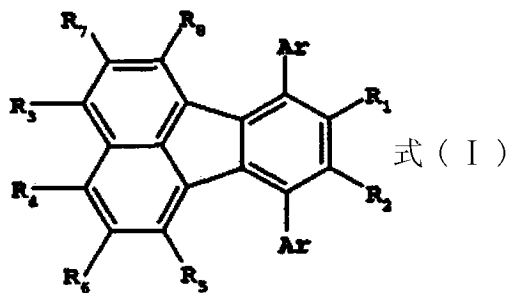
19. 一种 OLED 器件，所述器件包含阴极、阳极并具有处于二者之间的发光层，

(a) 包含处于所述阴极与所述发光层之间的不发光电子输送层，所述不发光电子输送层含有具有 7, 10-二芳基取代的荧蒹核且不具有与所述荧蒹核稠环化的芳香环的化合物；并且

(b) 还包含位于所述阴极与所述电子输送层之间的含有菲咯啉化合物和碱金属或碱土金属的附加层。

20. 如权利要求 19 所述的器件，其中，所述金属为锂。

21. 如权利要求 19 所述的 OLED 器件，其中，所述荧蒹化合物如式 (I) 所示

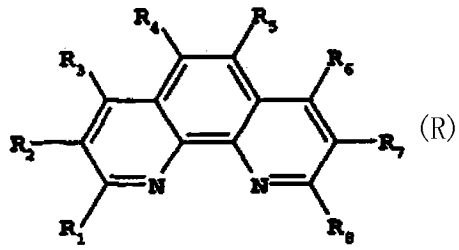


其中

Ar 为含有 6 ~ 24 个碳原子的芳香环，且 Ar 为相同或不同；并且

R₁ ~ R₈ 各自选自氢和含有 6 ~ 24 个碳原子的芳香环，附带条件是两个相邻的 R₁ ~ R₈ 取代基不能形成稠环化或稠合的芳香环体系。

22. 如权利要求 19 所述的 OLED 器件，其中，所述菲咯啉化合物如式 (R) 所示：



其中

R₁ ~ R₈ 独立地为氢、烷基、芳基或具有取代基的芳基, 并且 R₁ ~ R₈ 中至少有一个为芳基或具有取代基的芳基。

23. 一种发光方法, 所述方法包括对如权利要求 1 所述的器件施加电势。

24. 一种显示器, 所述显示器包含如权利要求 1 所述的器件。

具有荧蒽电子输送材料的 OLED 器件

技术领域

[0001] 本发明涉及具有发光层和不发光电子输送层的有机发光二极管 (OLED) 电致发光 (EL) 器件,所述不发光电子输送层包含特定类型的荧蒽化合物。

背景技术

[0002] 尽管有机电致发光 (EL) 器件已经问世二十余年,但是其性能的局限性对于许多所需的应用造成了障碍。最简单形式的有机 EL 器件由以下部分构成:用于空穴注入的阳极、用于电子注入的阴极和夹在这两个电极之间以支持导致发光的电荷重组的有机介质。这些器件通常也被称作有机发光二极管或 OLED。早期有机 EL 器件的代表有 1965 年 3 月 9 日发布的 Gurnee 等的美国专利第 3,172,862 号;1965 年 3 月 9 日发布的 Gurnee 的美国专利第 3,173,050 号;Dresner 的“Double Injection Electroluminescence in Anthracene”(RCA Review, 30, 322(1969));和 1973 年 1 月 9 日发布的 Dresner 的美国专利第 3,710,167 号。这些器件中的通常由多环芳香烃构成的有机层非常厚(远大于 $1\ \mu\text{m}$)。因此,工作电压非常高,通常大于 100V。

[0003] 较新的有机 EL 器件包括由阳极与阴极之间的多层极薄层(例如 $< 1.0\ \mu\text{m}$) 构成的有机 EL 元件。此处,术语“有机 EL 元件”包括在阳极与阴极之间的多个层。减小厚度降低了有机层的电阻,并使器件能够在低得多的电压下工作。在首次描述于 US 4,356,429 中的基本的两层 EL 器件结构中,特别选择 EL 元件的与阳极相邻的一个有机层以输送空穴,该有机层因此而被称为空穴输送层,并特别选择另一有机层以输送电子,该有机层因而被称为电子输送层。注入的空穴与电子在有机 EL 元件中的重组导致有效的电致发光。

[0004] 此外,还提出了在空穴输送层与电子输送层之间含有有机发光层 (LEL) 的三层有机 EL 器件,例如为由 C. Tang 等 (J. Applied Physics, 第 65 卷, 3610(1989)) 所公开的三层有机 EL 器件。发光层通常由掺杂有客体材料(也被称为掺杂物)的主体材料构成。另外,US 4,769,292 中已提出了一种四层 EL 元件,所述元件包含空穴注入层 (HIL)、空穴输送层 (HTL)、发光层 (LEL) 和电子输送/注入层 (ETL)。这些结构使得器件效率得到改进。

[0005] 近年来,EL 器件已经拓展到不仅包括诸如红色、绿色和蓝色等单色发射器件,还包括发射白光的白色器件。有效的产生白光的 OLED 器件在工业中有着很大的需求,并认为其可作为若干实用装置的低成本替代物,所述实用装置例如为薄如纸的光源、LCD 显示器中的背光、汽车顶灯和办公室照明。产生白光的 OLED 器件应该明亮、有效并且通常具有约为 (0.33, 0.33) 的国际照明委员会 (CIE) 色度坐标。根据本公开内容,在任何情况下,白光都是指使用者可以感知的具有白色的光。

[0006] 自早期的发明以来,如 US 5,061,569、US 5,409,783、US 5,554,450、US 5,593,788、US 5,683,823、US 5,908,581、US 5,928,802、US 6,020,078 和 US 6,208,077 以及其它文献中所公开的那样,器件材料的进一步改进导致如颜色、稳定性、发光效率和可制造性等属性上的性能改进。

[0007] 尽管取得了所有这些进步,但是仍持续需要如下所述的诸如电子输送材料和/或

电子注入材料等有机 EL 器件组件；所述组件将能提供更低的器件驱动电压从而降低能耗，同时保持高照明效率和长使用寿命以及高色纯度。

[0008] 一类可用的电子输送材料为衍生自金属螯合的类羟基喹啉 (oxinoid) 化合物，包括羟基喹啉自身（也常称作 8-喹啉醇 (8-quinolinol) 或 8-羟基喹啉 (8-hydroxyquinoline)）的螯合物。本领域公知三 (8-羟基喹啉) 铝 (III)（也称作 Alq 或 Alq₃）和其它金属和非金属羟基喹啉螯合物可作为电子输送材料。Tang 等在 US 4,769,292 和 VanSlyke 等在 US 4,539,507 中通过教导使用 Alq 作为发光层或发光区中的电子输送材料来降低 EL 器件的驱动电压。Baldo 等在 US 6,097,147 和 Hung 等在 US 6,172,459 中教导在阴极附近使用有机电子输送层，从而当电子由阴极注入电子输送层中时，电子既穿过电子输送层也穿过发光层。

[0009] 本领域中公知荧蒹衍生物可用作发光化合物；例如参见 US20050271899A1、US6613454、US20020168544A1、US7183010B2、US7175922B2、EP1718124A1、EP1719748A2、US20060141287A1 和 US20070069198。US20060238110A1 和 W02007039344A2 描述了聚合荧蒹衍生物作为蓝色发光掺杂物的应用。

[0010] 具体而言，JP2002069044、JP2005320286、US2007/0069198、US2005/0067955、US2006/0246315、US6,803,120、US6866947、W02007/039344 和 R. Tseng 等的 Applied Physics Letters ((2006), 88(9), 09351/1-3) 中公开了作为发光化合物的 7,10-二芳基荧蒹衍生物的实例。US2007/0063189 中公开了将 3,8-二苯基荧蒹衍生物作为发光体。

[0011] US 20020022151A1 描述了具有至少一个在荧蒹环上直接取代的氨基的 7,10-二芳基荧蒹在发光层以及空穴和电子输送层中的应用。US2007149815 描述了二氨基荧蒹的应用。

[0012] 有机锂化合物在 EL 器件的电子注入层中的应用也已公知；例如参见 US20060286405、US20020086180、US20040207318、US6396209、JP2000053957、W09963023 和 US6468676。

[0013] US2005/0244676 公开了发光层中的具有稠化环 (annulated ring) 的 3-取代荧蒹衍生物与电子注入层中的有机锂盐的组合应用。

[0014] US20060257684 中描述了具有取代基的荧蒹在电子输送层中的应用。

[0015] 有机锂化合物在 EL 器件的电子注入层中的应用也已公知；例如参见 US20060286405、US20020086180、US20040207318、US6396209、JP2000053957、W09963023 和 US6468676。

[0016] 然而，就与低驱动电压相结合的组件的高亮度和稳定性而言，这些器件尚不具有全部的期望 EL 特性。

[0017] 尽管取得了所有这些进展，但仍存在着对于提高 OLED 器件效率、降低其驱动电压和提供具有改进的诸如工作稳定性和颜色等特性的实施方式的需求。

发明内容

[0018] 本发明提供了一种 OLED 器件，所述器件包含阴极、阳极并具有处于二者之间的发光层，还包含处于阴极和发光层之间的不发光电子输送层，所述不发光电子输送层含有具有 7,10-二芳基-荧蒹核且不具有与所述荧蒹核稠环化的芳香环的化合物。

[0019] 在第二实施方式中, OLED 器件还包含位于阴极和电子输送层之间的含有有机碱金属化合物的附加层。

[0020] 在第三实施方式中, OLED 器件还包含位于阴极和电子输送层之间的含有锂金属和菲咯啉化合物的附加层。

[0021] 本发明的器件提供了对于诸如效率、驱动电压和工作稳定性等特性的改进。

附图说明

[0022] 图 1 显示了本发明的 OLED 器件的一个实施方式的截面示意图。应该理解, 图 1 并非按比例绘制, 因为各层都很薄并且不同的层之间的厚度差过大, 因而无法按比例绘制。

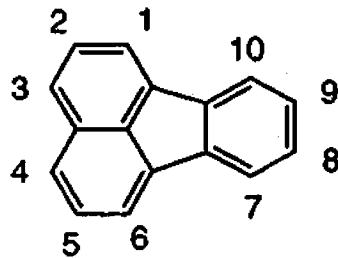
具体实施方式

[0023] 本发明的总体情况如上所述。本发明的 OLED 器件为多层电致发光器件, 所述器件包含阴极、阳极、一个或多个发光层 (LEL)、一个或多个电子输送层 (ETL) 和一个或多个电子注入层 (EIL), 可选的是, 还包含附加层, 例如一个或多个空穴注入层、一个或多个空穴输送层、一个或多个激子阻挡层、一个或多个间隔层、一个或多个连接层和一个或多个空穴阻挡层。

[0024] 本发明的电子输送层 (ETL) 位于阴极和发光层 (LEL) 之间, 并含有特定种类的荧蒽化合物。电子输送层为不发光层, 即, 其应该提供低于总器件发射的 25%。理想的是, 其应该基本不发光。

[0025] 本发明的荧蒽化合物为除荧蒽核含有稠化环的荧蒽化合物以外的那些荧蒽化合物。所述荧蒽化合物为烃, 并且不含杂原子作为核的环体系的一部分。荧蒽核仅含 4 个稠化环, 其编号顺序如下所示:

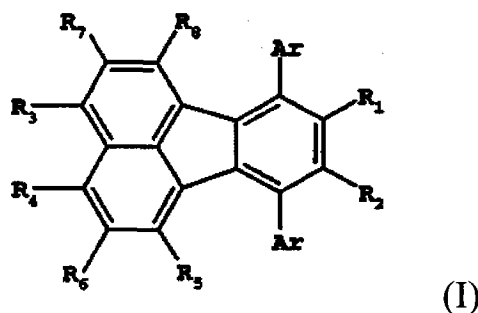
[0026]



[0027] 本发明的荧蒽在上述核上不含额外稠化环。稠化环是指共用荧蒽核的任何两个碳原子之间的公共环键的那些环。

[0028] 适当的是, 本发明的 7, 10-二芳基-荧蒽化合物如式 (I) 所示:

[0029]



(I)

[0030] 其中：

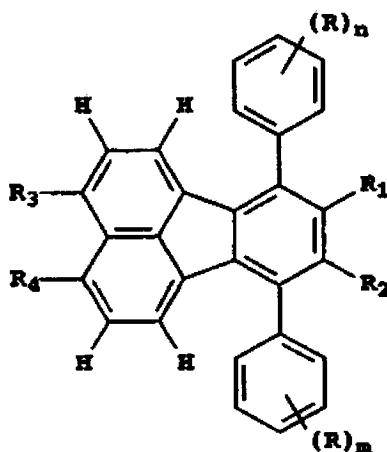
[0031] Ar 表示在茚萘核上取代的含有 6 ~ 24 个碳原子的芳香环，且可以相同或不同；并且

[0032] $R_1 \sim R_8$ 各自选自氢和含有 6 ~ 24 个碳原子的芳香环，附带条件是两个相邻的 $R_1 \sim R_8$ 取代基不能相连而形成与茚萘核稠环化的环。

[0033] 在式 (I) 中，Ar 基可以是杂环，但优选是碳环基团。Ar 基不能与茚萘核稠合，并且仅通过一个单键连接。优选的 Ar 基为苯基或萘基，其中特别优选苯基。Ar 基团相同的化合物也是理想的。

[0034] 更优选的本发明的化合物如式 (II) 所示：

[0035]



[0036] 式 (II)

[0037] 其中

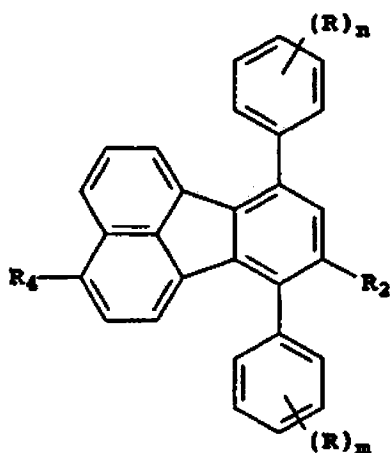
[0038] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地为氢或含有 6 ~ 24 个碳原子的芳基，附带条件是所有相邻的 $R_1 \sim R_4$ 都不是稠环化的芳香环体系的一部分；

[0039] R 为氢或可选的取代基；并且

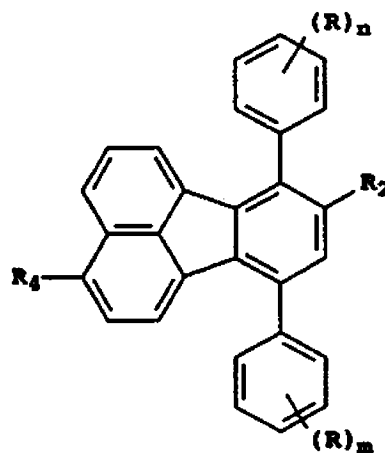
[0040] n 和 m 独立地为 1 ~ 5。

[0041] 最优的茚萘如式 (III -a) 或式 (III -b) 所示：

[0042]



式(III-a)



式(III-b)

[0043] 其中：

[0044] R_2 和 R_4 独立地为氢或含有 6 ~ 24 个碳原子的芳基，附带条件是既不能 R_2 和 R_4 都为氢，也不能使 R_2 与 R_4 结合从而形成环；且

[0045] R 为氢或可选的取代基；并且

[0046] n 和 m 独立地为 1 ~ 5。

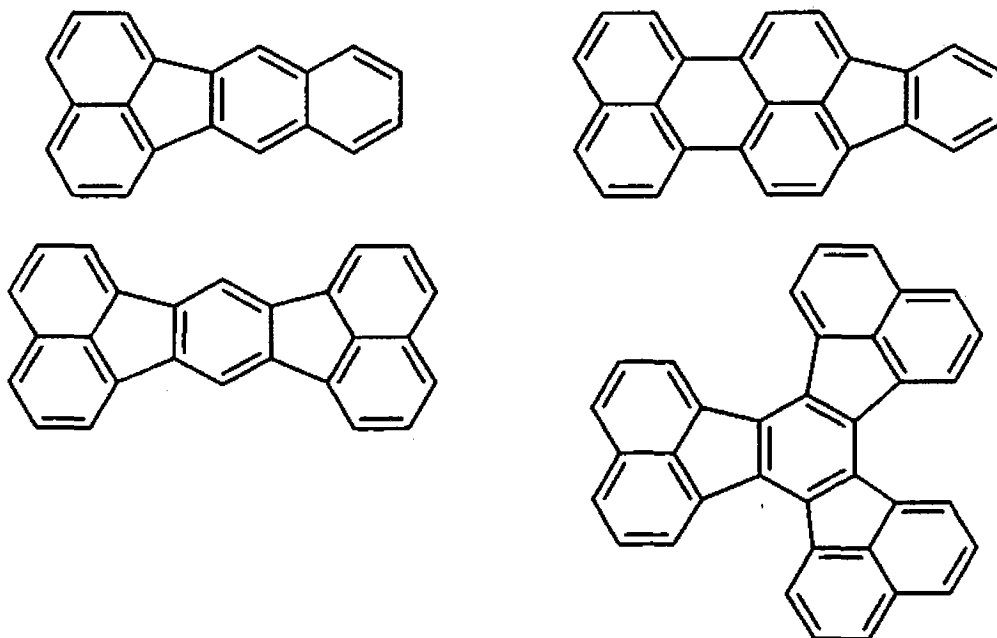
[0047] 在式 (II) 和 (III) 中，最优的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团为苯基或萘基，所述苯基或萘基也可以具有取代基。特别优选的具有取代基的苯基为联苯基。联苯基可以是邻 (o)、间 (m) 或对 (p) 位取代的联苯基，其中特别优选的是对位取代的联苯基。诸如蒽、菲、菲咯啉和茚等其它芳香环体系也适合作为这些取代基。通常， R 取代基为氢，但也可以是改变分子性质而选择的任何适当的基团。此外还设想了本发明的荧蒽可以由超过一个分开的荧蒽核构成；即，两个或多于两个荧蒽基可以通过单键相连，使得它们不会共同稠环化。

[0048] 然而，本发明中所使用的荧蒽衍生物不包括多个共价地连接于聚合骨架的荧蒽基或者荧蒽核直接作为部分聚合链的化合物。本发明的荧蒽是分子量通常低于 1500、优选低于 1000 的小分子。

[0049] 另外，本发明中所使用的荧蒽化合物不能具有任何直接连接于荧蒽核的氨基取代基。因此，式 (I)、(II) 或 (III) 中的 $R_1 \sim R_6$ 都不能是如二芳基胺等氨基。不过，可以使用氨基进一步取代 $R_1 \sim R_6$ 的含有 6 ~ 24 个碳原子的芳香环。然而，优选的是，本发明的荧蒽化合物完全为烃类；即，既不含杂原子作为取代基，也不在取代基中含杂原子。

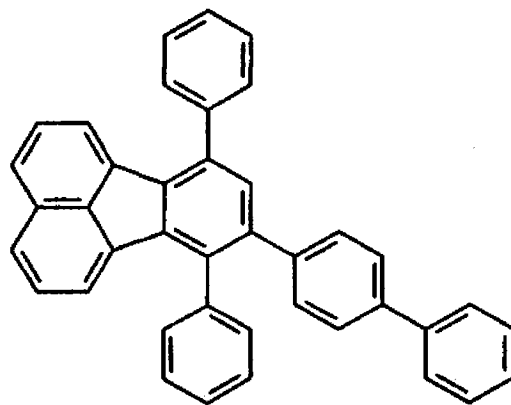
[0050] 本发明中所使用的荧蒽化合物不能具有与荧蒽核的苯环或萘环稠环化的额外芳香环。具有与所述核稠环化的额外环体系的荧蒽不在本发明的范畴之内。被排除的含有具有稠化环的荧蒽核的化合物的四个具体实例为：

[0051]



[0052] 本发明的荧蒽发光材料的具体实例如下：

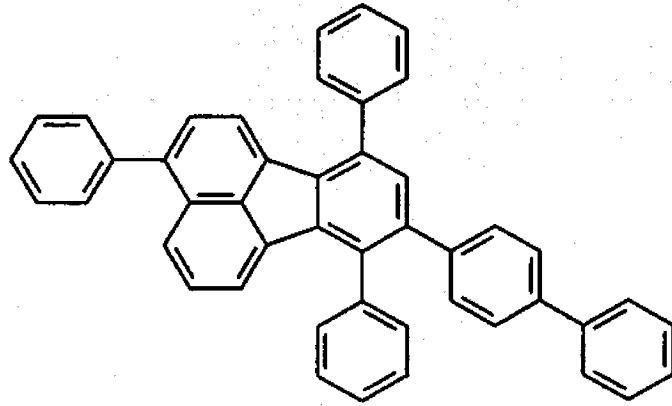
[0053]



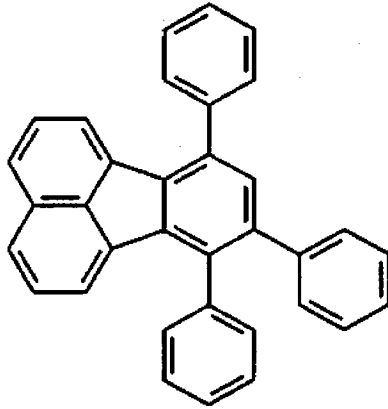
ETM1

[0054]

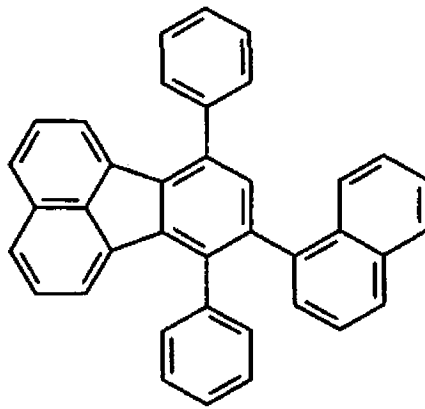
ETM2



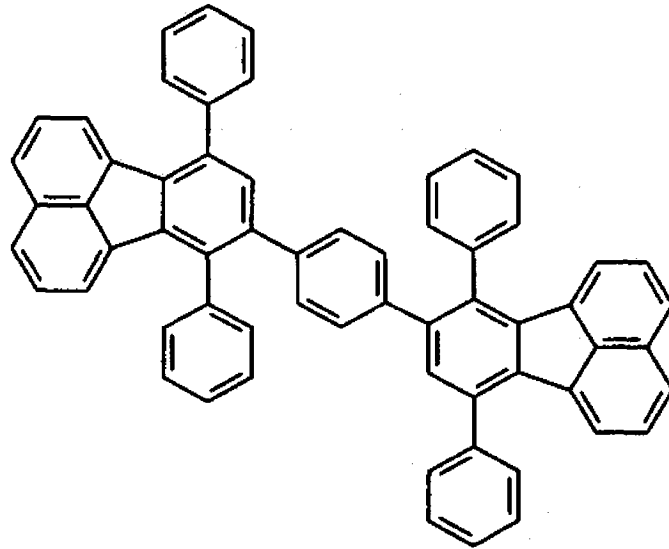
ETM3



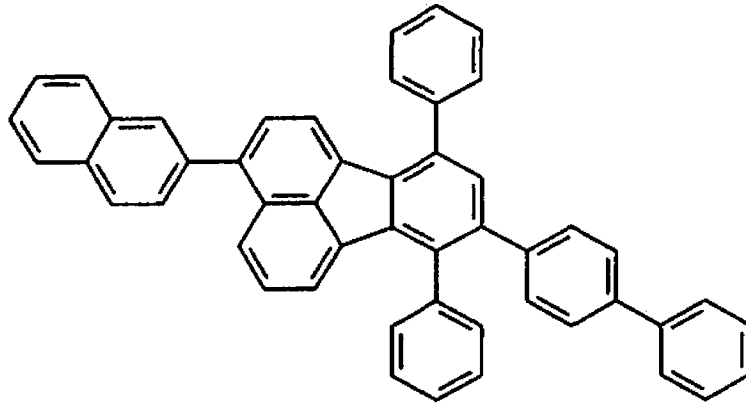
ETM4



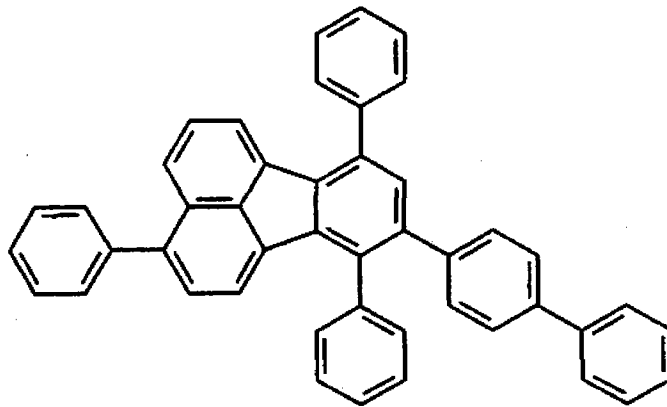
[0055]



ETM5

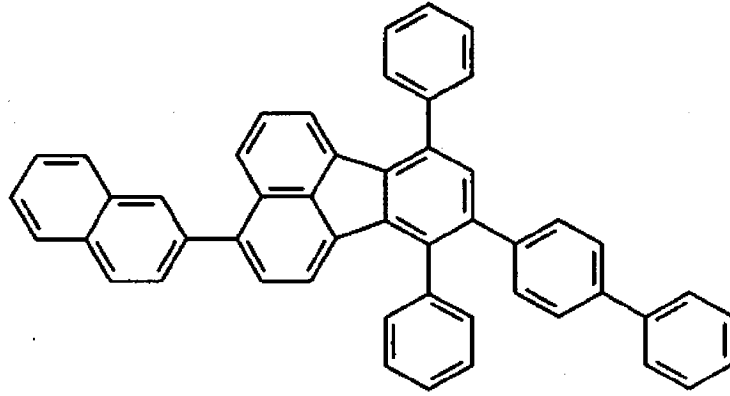


ETM6

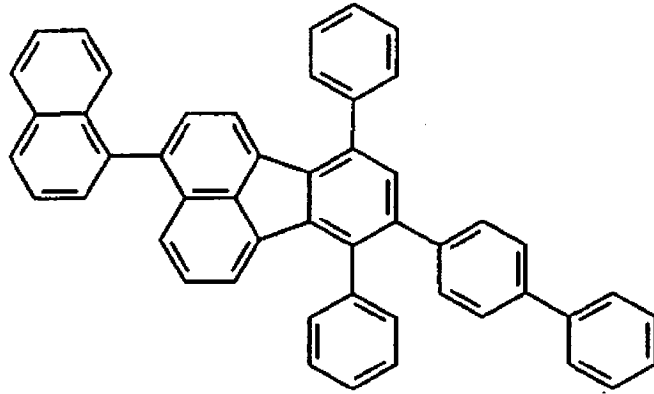


ETM7

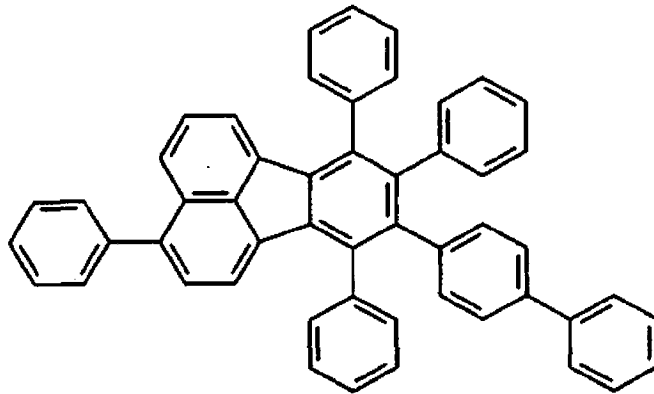
[0056]



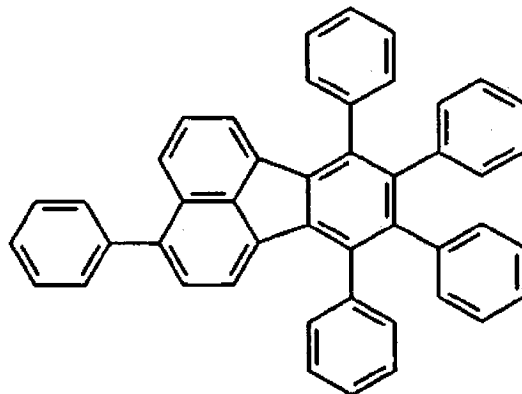
ETM8



ETM9

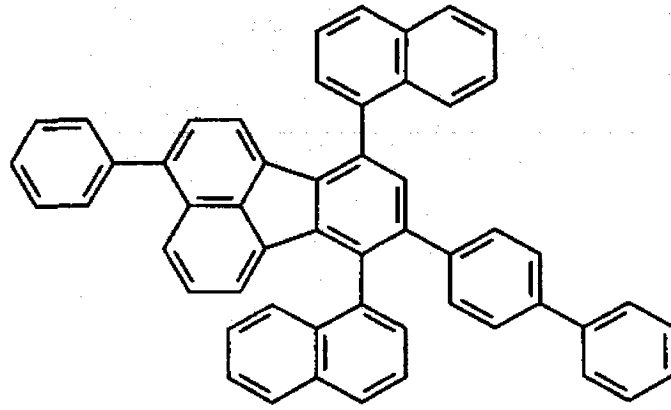


ETM10

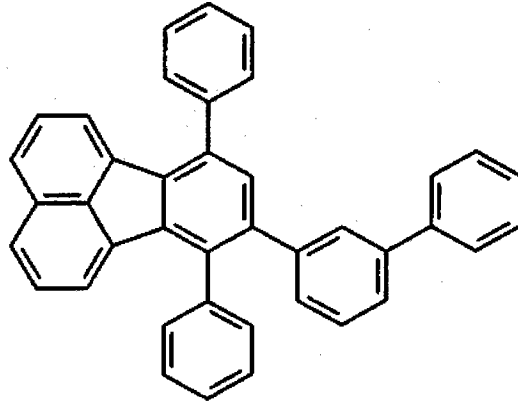


ETM11

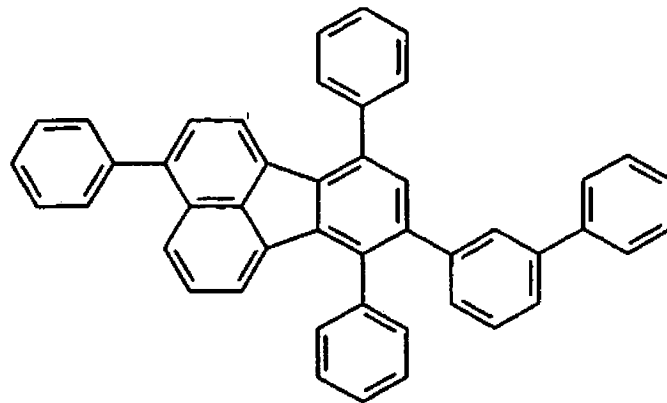
[0057]



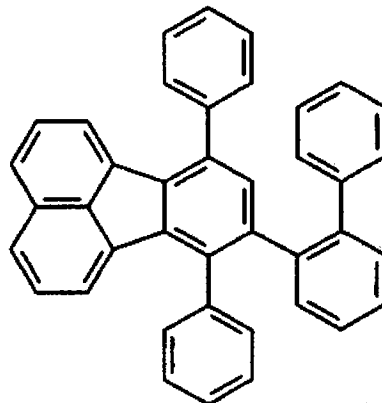
ETM12



ETM13



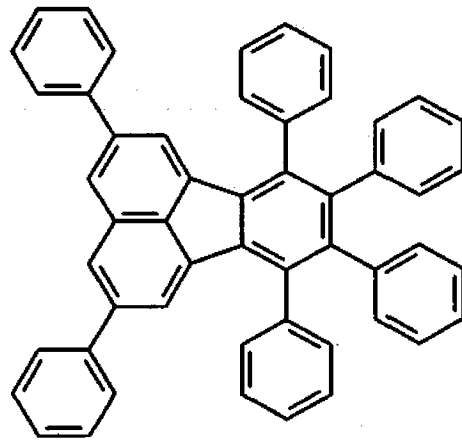
ETM14



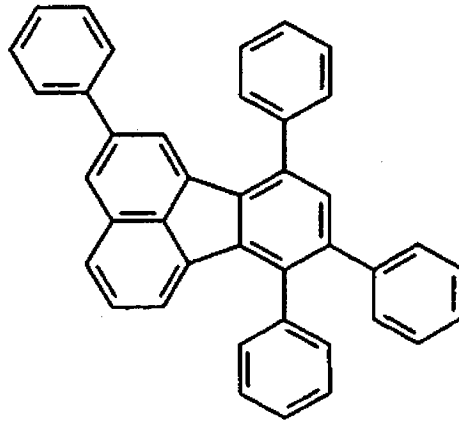
ETM15

[0058]

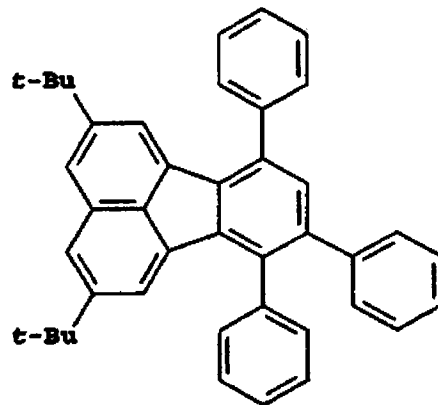
ETM16



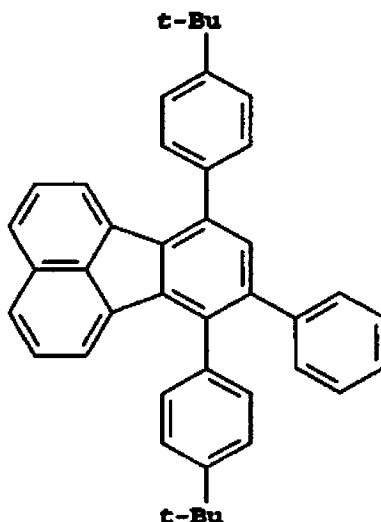
ETM17



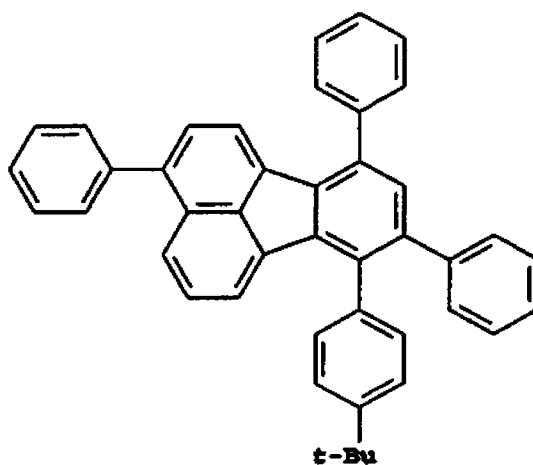
ETM18



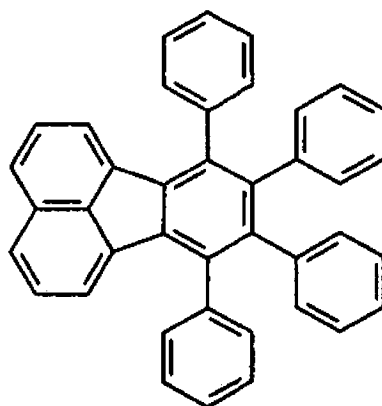
[0059]



ETM19



ETM20



ETM21

[0060] 在本发明的一个实施方式中,另外还存在一个位于阴极与电子输送层之间的含有有机碱金属化合物的层。该层通常被称为电子注入层 (EIL)。所述层通常被安置来与阴极直接接触,并有助于电子向发光层的有效转移。常见的层顺序为 LEL|ETL|EIL|阴极。ETL 和 EIL 可以分为多个子层。在此 3 个界面的任一界面中可以存在中间层;例如,可以在阴极与 EIL 之间设置一个 LiF 薄层。在 ETL 和 EIL 中也可以存在有机碱金属化合物。

[0061] EIL 可以仅由一种有机碱金属化合物构成,也可以由 2 种以上有机碱金属化合物的混合物构成。除碱金属化合物之外, EIL 还可以含有一种或多种聚芳烃。有机碱金属化合物相对于附加材料的体积比%可以为 1%~99%,更适当的是至少 10%,并且通常为至

少 30%。EIL 的厚度可以为 0.1nm ~ 20nm, 但优选为 0.4nm ~ 10nm, 更优选为 1nm ~ 8nm。

[0062] 所使用的碱金属属于元素周期表中的 1 族。其中, 特别优选锂。

[0063] 可用在 EIL 中的有机锂化合物 (电子注入材料或 EIM) 如式 (IV) 所示:

[0064] $(Li^+)_m(Q)_n$ 式 (IV)

[0065] 其中:

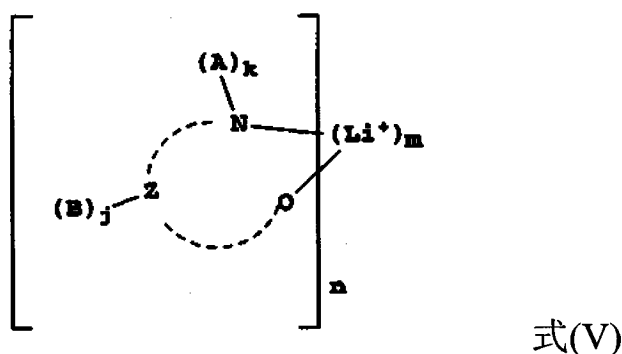
[0066] Q 为阴离子有机配体; 并且

[0067] m 和 n 为选择来为所述络合物提供中性电荷的独立选择的整数。

[0068] 阴离子有机配体 Q 最适合为单阴离子的, 并且含有至少一个由氧、氮或碳构成的可离子化位点。在烯醇化物或其它含氧互变异构体系的情形中, 可以认为并绘制成锂与氧键合, 尽管事实上锂也可以键合于别处而形成螯合物。此外理想的是, 配体含有至少一个可以与锂形成配位键或配价键的氮原子。整数 m 和 n 可以大于 1, 这反映了一些有机锂化合物形成原子簇络合物的已知倾向。

[0069] 在另一个实施方式中, 式 (V) 表示 EIM。

[0070]



[0071] 其中:

[0072] Z 和虚弧线表示 2 ~ 4 个原子和与锂阳离子实现 5 ~ 7 元环所需的键;

[0073] 各 A 表示氢或取代基, 并且各 B 表示 Z 原子上的氢或独立选择的取代基, 条件是两个或两个以上取代基可以结合而形成稠环或稠环体系; 并且

[0074] j 为 0 ~ 3, 并且 k 为 1 或 2; 且

[0075] m 和 n 为选择来为所述络合物提供中性电荷的独立选择的整数。

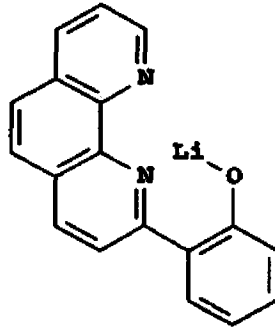
[0076] 在式 (V) 的化合物中, 最希望的是 A 和 B 取代基共同形成额外环体系。该额外环体系可以还含有额外的杂原子来通过与锂的配位键合或配价键合而形成多齿配体。理想的杂原子为氮或氧。

[0077] 在式 (V) 中, 优选的是, 所示氧为羟基、羧基或酮基的一部分。适当的氮配体的实例为 8-羟基喹啉、2-羟基甲基吡啶、哌啶甲酸或 2-吡啶甲酸。

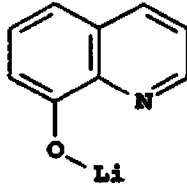
[0078] 可用的有机碱金属化合物的具体实例如下:

[0079]

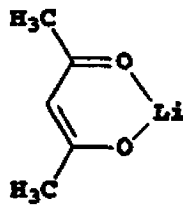
EIM1



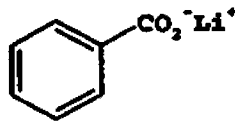
EIM2



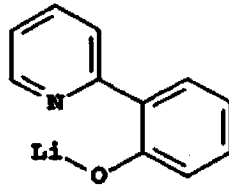
EIM3



EIM4

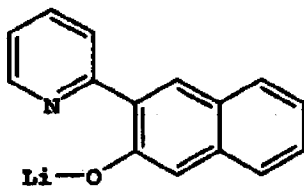


EIM5

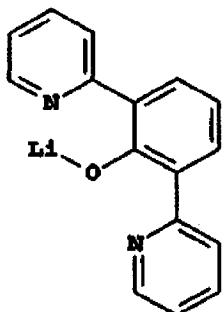


[0080]

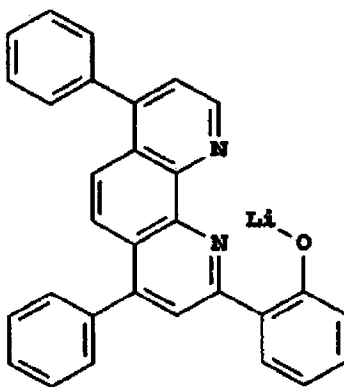
EIM7



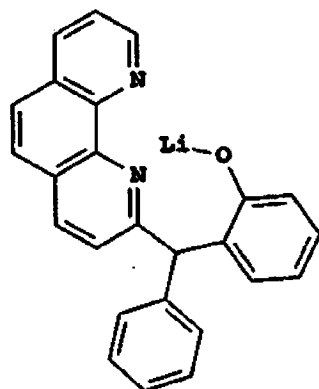
EIM8



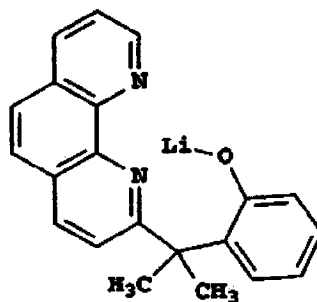
EIM9



EIM10

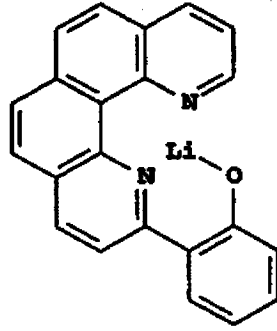


EIM11

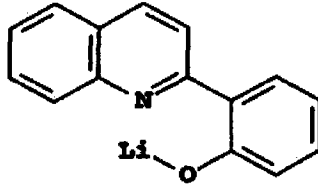


[0081]

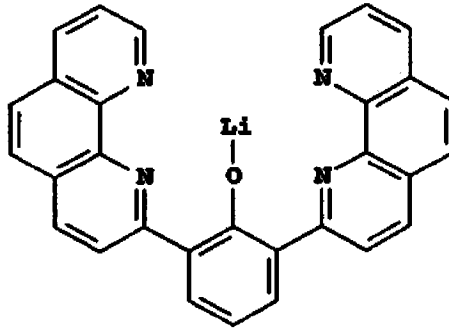
EIM12



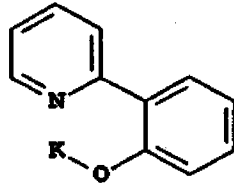
EIM13



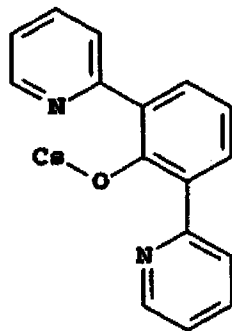
EIM14



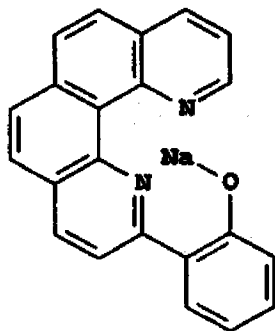
EIM15



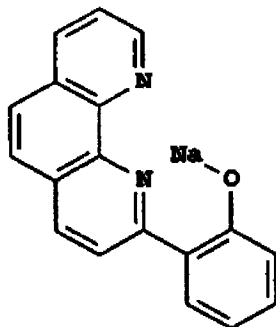
EIM16



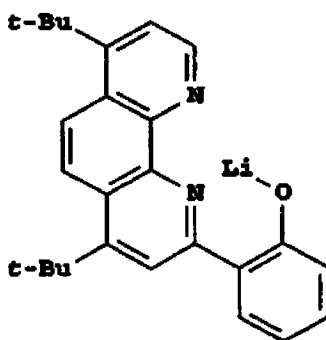
[0082]



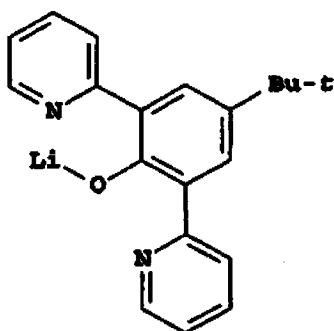
EIM17



EIM18



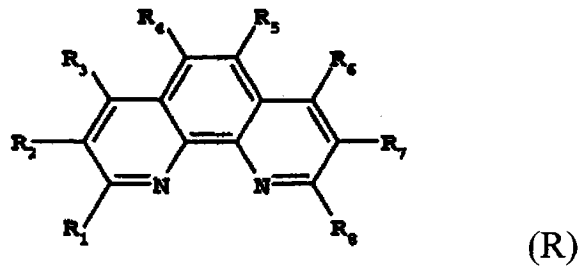
EIM19



EIM20

[0083] 在一个理想的实施方式中,位于阴极与电子输送层之间的电子注入层含有掺杂有金属的菲咯啉衍生物。适当的金属包括 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy 或 Yb,其中最优选锂。用于本申请的具有适当取代基的菲咯啉如式 (R) 所示:

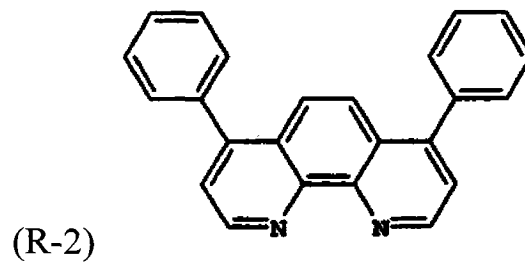
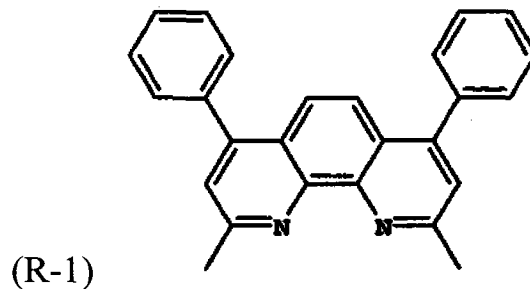
[0084]



[0085] 在式 (R) 中, $R_1 \sim R_8$ 独立地为氢、烷基、芳基或具有取代基的芳基, 并且 $R_1 \sim R_8$ 中至少有一个为芳基或具有取代基的芳基。

[0086] 可用在 EIL 中的菲咯啉的具体实例为 2,9-二甲基-4,7-二苯基菲咯啉 (BCP) (参见式 (R-1)) 和 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (Bphen) (参见式 (R-2))。

[0087]



[0088] 图 1 显示了本发明的一个实施方式, 其中存在电子输送层和电子注入层。本发明的蒽化合物位于电子输送层 (ETL, 136) 中。在发光层与电子输送层之间显示了可选的空穴阻挡层 (HBL, 135)。该图还显示了可选的空穴注入层 (HIL, 130)。在一些实施方式中, 有机锂化合物或锂掺杂的菲咯啉包含于电子注入层 (EIL, 138) 中并充当所述附加层。在另一个实施方式中, 不存在位于 ETL 与 LEL 之间的空穴阻挡层 (HBL, 135)。在另一些实施方式中, 可以存在多于一个的空穴注入层、电子注入层和电子输送层。

[0089] 本发明的优选组合的实例是其中蒽化合物选自 ETM1、ETM2、ETM3、ETM6、ETM9 和 ETM11 且有机锂化合物选自 EIM1、EIM2 和 EIM3 的那些实例。

[0090] 在一个适当的实施方式中, EL 器件包含用于发射白光的装置, 所述装置可包括随附的发光体、白光发光体或滤波装置。该器件还可以包含荧光发光材料与磷光发光材料的组合 (有时称作混合型 OLED 器件)。为产生白色发光器件, 理想的是, 混合型荧光 / 磷光器件包含蓝色荧光发光体和适当比例的绿色和红色磷光发光体, 或者适于产生白色发光的其它颜色组合。然而, 也可以使用不发白光的混合型器件本身。在堆叠式 OLED 中, 具有非白色发光的混合型荧光 / 磷光元件也可以与额外磷光元件连续组合。例如, 可以如 Tang 等在 US6936961B2 所公开的那样, 通过使用 p/n 结连接体将一个以上的混合型蓝色荧光 / 红色磷光元件与绿色磷光元件连续堆叠而产生白色发光。本发明可用在例如 US 5, 703, 436 和

US6, 337, 492 中所教导的所谓的堆叠式器件构造中。

[0091] 在一个理想的实施方式中,EL 器件为显示器件的一部分。在另一个适当的实施方式中,EL 器件为区域照明器件的一部分。

[0092] 本发明的 EL 器件可用在需要稳定发光的任何器件中,所述器件例如为灯或静态或动态成像装置(例如电视、手机、DVD 播放器或计算机显示器)中的组件。

[0093] 在此处和整个本申请中使用的术语碳环型和杂环型的环或基团一般如 Grant&Hackh's Chemical Dictionary(第五版,McGraw-Hill BookCompany)中所定义。碳环型环为仅含碳原子的任何芳香环或非芳香环体系,杂环型环为含有碳和非碳原子的任何芳香环或非芳香环体系,所述非碳原子例如为氮(N)、氧(O)、硫(S)、磷(P)、硅(Si)、镓(Ga)、硼(B)、铍(Be)、铟(In)、铝(Al)和其它见于元素周期表中的可用于形成环体系的元素。对本发明的目的而言,杂环型环的定义中还包括包含配位键的那些环。配位键或配价键的定义可见于 Grant&Hackh's Chemical Dictionary 中的第 91 页和第 153 页。实质上,配位键在富电子原子(例如, O 或 N)提供给缺电子原子或离子(例如,铝、硼或如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 等碱金属离子)一对电子时形成。一个这样的实例见于三(8-羟基喹啉)铝(III)(也称作 Alq)中,其中,喹啉部分上的氮将其孤对电子提供给铝原子从而形成杂环,由此提供了总共具有 3 个稠环的 Alq。配体、包括多齿配体的定义分别可见于 Grant & Hackh's Chemical Dictionary 中的第 337 页和第 176 页。

[0094] 除非另有具体说明,否则术语“具有取代基的”或“取代基”的使用是指除氢外的任何基团或原子。另外,使用术语“基团”时,其意味着当指取代基含有可取代的氢时,其意在不仅包括取代基的未取代形式,还包括其进一步取代有一个或多个本文所述的任何取代基的形式,只要所述取代基不破坏器件应用所需的性质即可。适当的是,取代基可以是卤素,或者可以通过碳、硅、氧、氮、磷、硫、硒或硼原子连接于分子的其余部分。取代基可以是例如:卤素,如氯、溴或氟;硝基;羟基;氰基;羧基;或可被进一步取代的基团,如烷基、包括直链烷基、支链烷基或环烷基,如甲基、三氟甲基、乙基、叔丁基、3-(2,4-二叔戊基苯氧基)丙基和十四烷基;烯基,如乙烯基、2-丁烯基;烷氧基,如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、2-甲氧基乙氧基、仲丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、十四烷氧基、2-(2,4-二叔戊基苯氧基)乙氧基和 2-十二烷氧基乙氧基;芳基,如苯基、4-叔丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基;芳氧基,如苯氧基、2-甲基苯氧基、 α -或 β -萘氧基和 4-甲苯氧基;碳酰氨基,如乙酰氨基、苯甲酰氨基、丁酰氨基、十四酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)丁酰氨基、 α -(3-十五烷基苯氧基)己酰氨基、 α -(4-羟基-3-叔丁基苯氧基)十四酰氨基、2-氧代吡咯烷-1-基、2-氧代-5-十四烷基吡咯烷-1-基、N-甲基十四酰氨基、N-琥珀酰亚氨基、N-邻苯二甲酰亚氨基、2,5-二氧-1-噁唑烷基、3-十二烷基-2,5-二氧-1-咪唑基和 N-乙酰基-N-十二烷基氨基、乙氧基羰基氨基、苯氧基羰基氨基、苄氧基羰基氨基、十六烷氧基羰基氨基、2,4-二叔丁基苯氧基羰基氨基、苯基羰基氨基、2,5-(二叔戊基苯基)羰基氨基、对十二烷基苯基羰基氨基、对甲苯基羰基氨基、N-甲基脒基、N,N-二甲基脒基、N-甲基-N-十二烷基脒基、N-十六烷基脒基、N,N-二(十八烷基)脒基、N,N-二辛基-N'-乙基脒基、N-苯基脒基、N,N-二苯基脒基、N-苯基-N-对甲苯脒基、N-(间十六烷基苯基)脒基、N,N-(2,5-二-叔戊基苯基)-N'-乙基脒基和叔丁基甲酰氨基;磺酰氨基,如甲基磺酰氨基、苯磺酰氨基、对甲苯磺酰氨基、对十二烷基苯磺酰

氨基、N- 甲基十四烷基磺酰氨基、N,N- 二丙基氨基磺酰氨基和十六烷基磺酰氨基；氨基磺酰基，如 N- 甲基氨基磺酰基、N- 乙基氨基磺酰基、N,N- 二丙基氨基磺酰基、N- 十六烷基氨基磺酰基、N,N- 二甲基氨基磺酰基、N-[3-(十二烷氧基) 丙基] 氨基磺酰基、N-[4-(2,4- 二叔戊基苯氧基) 丁基] 氨基磺酰基、N- 甲基 -N- 十四烷基氨基磺酰基和 N- 十二烷基氨基磺酰基；氨基甲酰基，如 N- 甲基氨基甲酰基、N,N- 二丁基氨基甲酰基、N- 十八烷基氨基甲酰基、N-[4-(2,4- 二叔戊基苯氧基) 丁基] 氨基甲酰基、N- 甲基 -N- 十四烷基氨基甲酰基和 N,N- 二辛基氨基甲酰基；酰基，如乙酰基、(2,4- 二叔戊基苯氧基) 乙酰基、苯氧基羰基、对十二烷氧基苯氧基羰基、甲氧基羰基、丁氧基羰基、十四烷氧基羰基、乙氧基羰基、苄氧基羰基、3- 十五烷氧基羰基和十二烷氧基羰基；磺酰基，如甲氧基磺酰基、辛氧基磺酰基、十四烷氧基磺酰基、2- 乙基己氧基磺酰基、苯氧基磺酰基、2,4- 二叔戊基苯氧基磺酰基、甲基磺酰基、辛基磺酰基、2- 乙基己基磺酰基、十二烷基磺酰基、十六烷基磺酰基、苯磺酰基、4- 壬基苯基磺酰基和对甲苯磺酰基；磺酰氧基，如十二烷基磺酰氧基和十六烷基磺酰氧基；亚磺酰基，如甲基亚磺酰基、辛基亚磺酰基、2- 乙基己基亚磺酰基、十二烷基亚磺酰基、十六烷基亚磺酰基、苯基亚磺酰基、4- 壬基苯基亚磺酰基和对甲苯亚磺酰基；硫基，如乙硫基、辛硫基、苄硫基、十四烷基硫基、2-(2,4- 二叔戊基苯氧基) 乙硫基、苯硫基、2- 丁氧基 -5- 叔辛基苯硫基和对甲苯硫基；酰氧基，如乙酰氧基、苯甲酰氧基、十八烷酰氧基、对十二烷酰氨基苯甲酰氧基、N- 苯氨基甲酰氧基、N- 乙基氨基甲酰氧基和环己基氨基甲酰氧基；氨基，如苯基苯氨基、2- 氯苯氨基、二乙氨基、十二烷基氨基；亚氨基，如 1-(N- 苯基酰亚氨基) 乙基、N- 琥珀酰亚氨基或 3- 苄基乙内酰脲基；磷酸酯基，如磷酸二甲酯基和磷酸乙基丁基酯基；亚磷酸酯基，如亚磷酸二乙酯基和亚磷酸二己酯基；杂环基团，杂环氧基或杂环硫基，其均可具有取代基，并含有由碳原子和至少一个选自氧、氮、硫、磷或硼组成的组中的杂原子构成的 3 ~ 7 元杂环型环，如 2- 咪喃基、2- 噻吩基、2- 苯并咪唑氧基或 2- 苯并噻唑基；季铵基，如三乙基铵基；季磷基，如三苯基磷基；和甲硅烷氧基，如三甲基甲硅烷氧基。

[0095] 如果需要，取代基自身可以由所述取代基团再取代一次或多次。本领域技术人员可以选择所使用的特定取代基以获得具体应用所需的性质，并且所述取代基可包括例如吸电子基团、给电子基团和空间位阻基团。除非另有说明，否则当分子具有两个或多于两个取代基时，取代基可以连接起来而形成诸如稠环等环。通常，上述基团及其取代基可包括具有至多 48 个碳原子的那些基团及其取代基，典型的是具有 1 ~ 36 个碳原子，并且通常少于 24 个碳原子，但取决于所选择的特定取代基也可以具有更多碳原子。

[0096] 下面将描述 OLED 器件的层结构、材料选择和制造工艺。

[0097] 一般 OLED 器件的构造

[0098] 本发明可应用于使用小分子材料、低聚材料、聚合材料或其组合的许多 OLED 器件构造中。这些构造包括从非常简单的具有单个阳极和阴极的结构乃至更为复杂的器件，例如，具有形成像素的阳极和阴极的正交阵列的无源矩阵显示器，和每个像素由例如薄膜晶体管 (TFT) 独立控制的有源矩阵显示器。存在很多种可以成功实践本发明的有机层结构。对于本发明，必不可少的是阴极、阳极、LEL、ETL 和 HIL。

[0099] 特别可用于小分子器件的本发明的一个实施方式如图 1 所示。OLED100 含有基板 110、阳极 120、空穴注入层 130、空穴输送层 132、发光层 134、空穴阻挡层 135、电子输送层 136、电子注入层 138 和阴极 140。另一些实施方式中，在 LEL 的任一侧存在可选的间隔层。

这些间隔层通常不含发光材料。下文中将详细描述所有这些层类型。请注意,作为另外一种选择,基板可以位于与阴极相邻的位置,或者基板可以实际上构成阳极或阴极。此外,有机层的总的联合厚度优选小于 500nm。

[0100] OLED 的阳极和阴极通过电导线 160 与电压 / 电流源 150 相连。在阳极与阴极之间施加电位以使阳极比阴极处于校正的电位,从而使 OLED 工作。空穴由阳极注入有机 EL 元件中。当 OLED 以 AC 模式(在该模式中,在周期内的一段时间内偏压被反转并且无电流流动)工作时,有时能获得提高的器件稳定性。AC 驱动的 OLED 的一个实例如 US 5,552,678 中所述。

[0101] 阳极

[0102] 当通过阳极查看所需的 EL 发射时,阳极 120 应该对于所关注的发射是透明的,或者是基本上透明的。用于本发明中的常见透明阳极材料是氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)和氧化锡,但也可以使用其它金属氧化物,这些金属氧化物包括但不限于铝或铟掺杂的氧化锌、氧化镁铟和氧化镍钨。除这些氧化物外,还可以使用诸如氮化镓等金属氮化物、诸如硒化锌等金属硒化物和诸如硫化锌等金属硫化物作为阳极 120。对于仅通过阴极 140 查看 EL 发射的应用,阳极 120 的透射特性并不重要,因此可以使用透明、不透明或反射性的任何导电材料。用于本申请的导线实例包括但不限于金、铟、钼、钨和铂。无论透射与否,典型的阳极材料都具有大于或等于 4.1eV 的功函数。通过诸如蒸发、溅射、化学气相沉积或电化学法等任何适当方法而使所需的阳极材料共同沉积。使用公知的光刻加工,可使阳极图案化。必要时,可以在涂覆其它层之前将阳极抛光以减小表面粗糙度,从而使短路最小化或增强反射率。

[0103] 空穴注入层

[0104] 虽然并非必须在 OLED 中提供 HIL,但其往往是有用的。OLED 中的 HIL 130 可以起到促进空穴由阳极注入至 HTL 中的作用,由此降低 OLED 的驱动电压。用在 HIL 130 中的适当材料包括但不限于如美国专利第 4,720,432 号中所述的卟啉化合物和一些芳香胺,例如 4,4',4"-三[(3-乙基苯基)苯氨基]三苯胺(m-TDATA)。据报道可用在 OLED 中的另一种空穴注入材料如 EP 0 891 121 A1 和 EP 1 029 909 A1 中所述。下文中所讨论的芳香叔胺也可用作空穴注入材料。诸如二吡嗪并[2,3-f:2',3'-h]喹啉六膦等其它可用的空穴注入材料如美国专利申请公报 2004/0113547A1 和美国专利第 6,720,573 号所述。另外,如美国专利第 6,423,429 号所述,p 型掺杂的有机层亦可用于 HIL。术语“p 型掺杂的有机层”是指所述层在掺杂后具有半导体性质,通过所述层的电流基本通过空穴载流。由于空穴从掺杂物转移至主体材料,结果形成电荷转移络合物,从而提供了导电性。

[0105] HIL 130 的厚度为 0.1nm ~ 200nm,优选为 0.5nm ~ 150nm。

[0106] 空穴输送层

[0107] HTL 132 含有至少一种如芳香叔胺等空穴输送材料,其中芳香叔胺被认为是含有至少一个仅与碳原子成键的三价氮原子的化合物,所述碳原子中至少有一个是芳香环的组成部分。一种形式的芳香叔胺为芳基胺,例如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或多芳基胺。示例性的单体三芳基胺如 Klupfel 等在美国专利第 3,180,730 号中所说明。在美国专利第 3,567,450 号和第 3,658,520 号中,Brantley 等公开了其它合适的三芳基胺,所述三芳基胺取代有一个以上的乙烯基或者至少一个含有活性氢的基团。

[0108] 更优选的一类芳香叔胺是如美国专利第 4,720,432 号和第 5,061,569 号中所描述的包含至少两个芳香叔胺部分的那类芳香叔胺。这些化合物包括由结构式 (A) 表示的那些化合物：

[0109]



[0110] 其中：

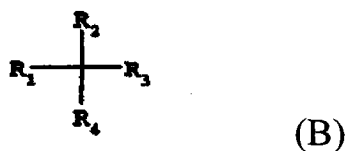
[0111] Q_1 和 Q_2 是独立选择的芳香叔胺部分；并且

[0112] G 为诸如亚芳基、环亚烷基或亚烷基等碳碳键连接基团。

[0113] 在一个实施方式中， Q_1 和 Q_2 中至少有一个含有多环的稠环结构，例如萘。当 G 为芳基时，合适的是其为亚苯基、亚联苯基或萘部分。

[0114] 可用的一类三芳基胺满足结构式 A 并含有两个由结构式 (B) 表示的三芳基胺部分：

[0115]

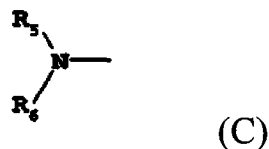


[0116] 其中：

[0117] R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、芳基或烷基，或者 R_1 和 R_2 共同表示实现环烷基的原子；并且

[0118] R_3 和 R_4 各自独立地表示芳基，所述芳基又取代有由结构式 (C) 所表示的二芳基取代的氨基

[0119]

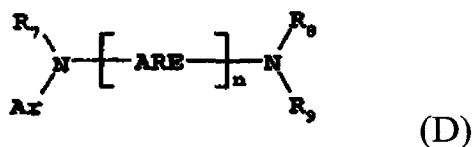


[0120] 其中：

[0121] R_5 和 R_6 是独立选择的芳基。在一个实施方式中， R_5 或 R_6 中至少有一个含有多环的稠环结构，例如萘。

[0122] 另一类芳香叔胺为四芳基二胺。理想的四芳基二胺包含两个通过亚芳基相连的例如式 (C) 所表示的二芳基氨基。可用的四芳基二胺包括由式 (D) 表示的那些化合物

[0123]



[0124] 其中：

[0125] 各 ARE 是独立选择的亚芳基，例如亚苯基或萘部分；

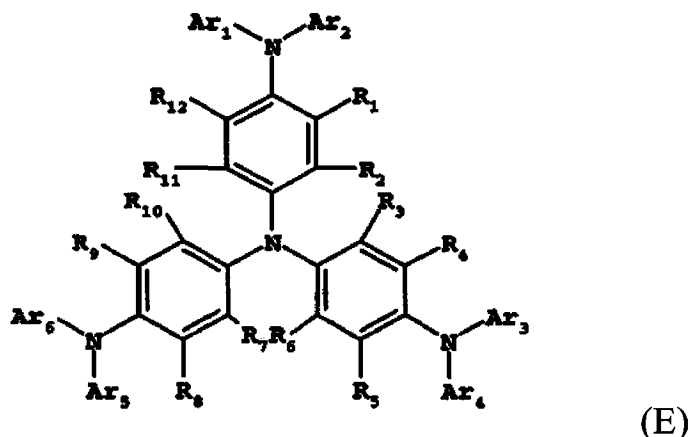
[0126] n 是 1 ~ 4 的整数；并且

[0127] Ar、 R_7 、 R_8 和 R_9 是独立选择的芳基。在一个典型的实施方式中，Ar、 R_7 、 R_8 和 R_9 中

至少有一个为多环的稠环结构,例如萘。

[0128] 另一类空穴输送材料包括式 (E) 的材料:

[0129]



[0130] 式 (E) 中, $Ar_1 \sim Ar_6$ 独立地表示芳基,例如苯基或甲基;

[0131] $R_1 \sim R_{12}$ 独立地表示氢或独立选择的取代基,例如含有 1 ~ 4 个碳原子的烷基、芳基、具有取代基的芳基。

[0132] 前述结构式 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (E) 的各烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分又均可被取代。典型的取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基和诸如氟、氯和溴等卤素。各烷基和亚烷基部分通常含有约 1 ~ 6 个碳原子。环烷基部分可以含有 3 ~ 约 10 个碳原子,但是通常含有 5、6 或 7 个环碳原子,例如环戊基、环己基和环庚基环结构。芳基和亚芳基部分通常是苯基和亚苯基部分。

[0133] HTL 由单一芳香叔胺化合物或者多种芳香叔胺化合物的混合物形成。具体而言,可以使用三芳基胺(例如,满足式 (B) 的三芳基胺)与四芳基二胺(例如,式 (D) 所示的四芳基二胺)的组合。当三芳基胺与四芳基二胺组合使用时,四芳基二胺被安置作为插在三芳基胺与电子注入和输送层之间的层。芳香叔胺也可用作空穴注入材料。可用的芳香叔胺的实例如下:

[0134] 1,1-二(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷;

[0135] 1,1-二(4-二对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷;

[0136] 1,5-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘;

[0137] 2,6-二(二对甲苯基氨基)萘;

[0138] 2,6-二[二-(1-萘基)氨基]萘;

[0139] 2,6-二[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘;

[0140] 2,6-二[N,N-二(2-萘基)胺]苄;

[0141] 4-(二对甲苯基氨基)-4'-[4-(二对甲苯基氨基)苯乙烯基]苴;

[0142] 4,4'-二(二苯基氨基)四联苯;

[0143] 4,4''-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对三联苯;

[0144] 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯;

[0145] 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB);

[0146] 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯(TNB);

[0147] 4,4''-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对三联苯;

- [0148] 4,4'-二 [N-(2- 并四苯基)-N- 苯基氨基] 联苯；
- [0149] 4,4'-二 [N-(2- 萘基)-N- 苯基氨基] 联苯；
- [0150] 4,4'-二 [N-(2- 茚基)-N- 苯基氨基] 联苯；
- [0151] 4,4''-二 [N-(2- 菲基)-N- 苯基氨基] 联苯；
- [0152] 4,4'-二 [N-(2- 芘基)-N- 苯基氨基] 联苯；
- [0153] 4,4'-二 [N-(3- 茚基)-N- 苯基氨基] 联苯；
- [0154] 4,4'-二 [N-(3- 甲基苯基)-N- 苯基氨基] 联苯 (TPD)；
- [0155] 4,4'-二 [N-(8- 荧蒽基)-N- 苯基氨基] 联苯；
- [0156] 4,4'-二 [N-(9- 蒽基)-N- 苯基氨基] 联苯；
- [0157] 4,4'-二 {N- 苯基-N-[4-(1- 萘基) 苯基] 氨基} 联苯；
- [0158] 4,4'-二 [N- 苯基-N-(2- 芘基) 氨基] 联苯；
- [0159] 4,4',4''-三 [(3- 甲基苯基) 苯基氨基] 三苯胺 (m-TDATA)；
- [0160] 二 (4- 二甲基氨基-2- 甲基苯基) 苯基甲烷；
- [0161] N- 苯基吡啶；
- [0162] N, N'-二 [4-([1,1'- 联苯基]-4- 苯基氨基) 苯基]-N, N'-二 -1- 萘基-[1,1'- 联苯基]-4,4'-二胺；
- [0163] N, N'-二 [4-(二 -1- 萘基氨基) 苯基]-N, N'-二 -1- 萘基-[1,1'- 联苯基]-4,4'-二胺；
- [0164] N, N'-二 [4-[(3- 甲基苯基) 苯基氨基] 苯基]-N, N'-二苯基-[1,1'- 联苯基]-4,4'-二胺；
- [0165] N, N'-二 [4-(二苯基氨基) 苯基]-N, N'-二苯基-[1,1'- 联苯基]-4,4'-二胺；
- [0166] N, N'-二 -1- 萘基-N, N'-二 [4-(1- 萘基苯基氨基) 苯基]-[1,1'- 联苯基]-4,4'-二胺；
- [0167] N, N'-二 -1- 萘基-N, N'-二 [4-(2- 萘基苯基氨基) 苯基]-[1,1'- 联苯基]-4,4'-二胺；
- [0168] N, N, N-三 (对甲苯基) 胺；
- [0169] N, N, N', N'-四对甲苯基-4,4'-二氨基联苯；
- [0170] N, N, N', N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯；
- [0171] N, N, N', N'-四 -1- 萘基-4,4'-二氨基联苯；
- [0172] N, N, N', N'-四 -2- 萘基-4,4'-二氨基联苯；和
- [0173] N, N, N', N'-四 (2- 萘基)-4,4''-二氨基对三联苯。
- [0174] 另一类可用的空穴输送材料包括如 EP 1 009 041 中所描述的多环芳香化合物。可以使用具有超过 2 个氨基的叔芳胺, 包括低聚材料。另外, 也可以使用聚合的空穴输送材料, 例如, 聚 (N- 乙烯基吡啶) (PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺, 以及如聚 (3,4- 亚乙基二氧代噻吩)/ 聚 (4- 苯乙烯磺酸盐) (也称作 PEDOT/PSS) 等共聚物。
- [0175] HTL 132 的厚度为 5nm ~ 200nm, 优选为 10nm ~ 150nm。
- [0176] 激子阻挡层 (EBL)
- [0177] 在 HTL 与 LEL 之间可以存在可选的激子或电子阻挡层 (图 1 中未示出)。所述阻

挡层的一些合适的实例如美国申请 20060134460 A1 中所述。

[0178] 发光层

[0179] 如 US 4, 769, 292 和 5, 935, 721 中更加全面所述, 图 1 中所示的有机 EL 元件的一个或多个发光层 (LEL) 134 包含冷光发光材料、荧光发光材料或磷光发光材料, 其中由于该区域中的电子-空穴对重组而导致电致发光。发光层可以由单一材料构成, 但更常见的是由掺杂有电致发光客体化合物 (通常称作掺杂物) 的非电致发光化合物 (通常称作主体) 构成, 或者由其中发光主要来自电致发光化合物的化合物构成, 并且发光层可以具有任何颜色。电致发光化合物可以以 0.01%~50% 涂覆在非电致发光组分材料中, 不过通常以 0.01%~30%、更通常以 0.01%~15% 涂覆在非电致发光组分中。LEL 的厚度可以为任何适当的厚度。该厚度可以为 0.1mm~100mm。

[0180] 针对作为电致发光组分的染料的选择的一个重要关系是对带隙电位的比较, 所述带隙电位被定义为分子的最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道之间的能量差。为实现由非电致发光化合物至电致发光化合物分子的有效能量转移, 必要条件是电致发光化合物的带隙小于一种或多种非电致发光化合物的带隙。因此, 合适的主体材料的选择基于其相对于电致发光化合物的电子特性的电子特性, 而电致发光化合物自身则针对所发的光的性质和效率而选择。如下所述, 荧光和磷光掺杂物通常具有不同的电子特性, 从而对于其各自最合适的主体可能不同。但是在一些情况下, 对于任一类掺杂物都可以使用相同的主体材料。

[0181] 拟使用的已知的非电致发光化合物和发光分子包括但不限于 US4, 768, 292、US 5, 141, 671、US 5, 150, 006、US 5, 151, 629、US 5, 405, 709、US 5, 484, 922、US 5, 593, 788、US 5, 645, 948、US 5, 683, 823、US 5, 755, 999、US 5, 928, 802、US 5, 935, 720、US 5, 935, 721 和 US 6, 020, 078 中所公开的那些化合物和分子。

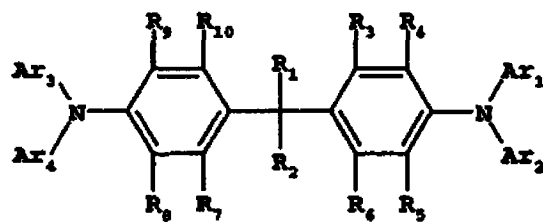
[0182] a) 磷光发光层

[0183] 应该选择合适的磷光 LEL 用主体以使得三线态激子可以有效地发生从主体至一种或多种磷光掺杂物的转移, 但不能有效地发生从一种或多种磷光掺杂物至主体的转移。因此, 非常需要的是主体的三线态能量高于磷光掺杂物的三线态能量。一般而言, 大的三线态能量意味着大的光学带隙。但是, 不应将主体的带隙选择过大, 以致对于空穴向荧光蓝色 LEL 的注入产生不可接受的障碍和使 OLED 的驱动电压产生不可接受的升高。磷光 LEL 中的主体可以包含上述用于 HTL 132 的空穴输送材料中的任一种, 只要其三线态能量高于该层中的磷光掺杂物的三线态能量即可。磷光 LEL 中所使用的主体可以与 HTL 132 中所使用的空穴输送材料相同, 也可以不同。在一些情况下, 磷光 LEL 中的主体还可以适当地包含电子输送材料 (下文中将进行讨论), 只要其三线态能量高于磷光掺杂物的三线态能量即可。

[0184] 除了前述 HTL 132 中的空穴输送材料之外, 还存在其它几类适于用作磷光 LEL 中的主体的空穴输送材料。

[0185] 一种合乎需要的主体包括式 (F) 的空穴输送材料:

[0186]



(F)

[0187] 在式 (F) 中, R_1 和 R_2 表示取代基, 条件是 R_1 与 R_2 可以结合以形成环。例如, R_1 和 R_2 可以是甲基或者可以结合以形成环己基环;

[0188] $Ar_1 \sim Ar_4$ 表示独立选择的芳香基团, 例如苯基或甲苯基;

[0189] $R_3 \sim R_{10}$ 独立地表示氢、烷基、具有取代基的烷基、芳基、具有取代基的芳基。

[0190] 合适的材料的实例包括但不限于:

[0191] 1,1-二(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)环己烷(TAPC);

[0192] 1,1-二(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)环戊烷;

[0193] 4,4'-(9H-亚芴-9-基)二[N,N-二(4-甲基苯基)]苯胺;

[0194] 1,1-二(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)-4-苯基环己烷;

[0195] 1,1-二(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)-4-甲基环己烷;

[0196] 1,1-二(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)-3-苯基丙烷;

[0197] 二[4-(N,N-二乙氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷;

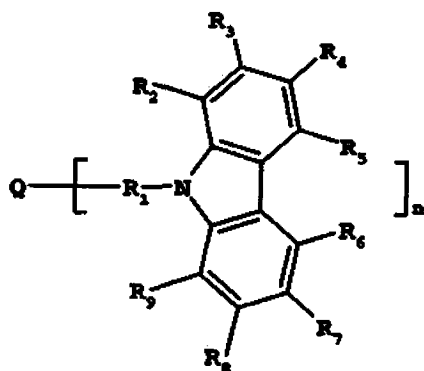
[0198] 二[4-(N,N-二乙氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)乙烷;

[0199] 4-(4-二乙氨基苯基)三苯基甲烷;

[0200] 4,4'-二(4-二乙氨基苯基)二苯基甲烷;

[0201] 适于用作主体的可用的一类三芳基胺包括咪唑衍生物, 例如由式 (G) 所表示的咪唑衍生物:

[0202]



(G)

[0203] 式 (G) 中, Q 独立地表示氮、碳、芳基或具有取代基的芳基, 优选为苯基;

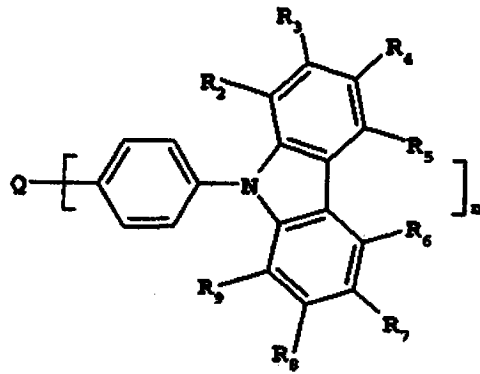
[0204] R_1 优选为芳基或具有取代基的芳基, 更优选为苯基、具有取代基的苯基、联苯基、具有取代基的联苯基;

[0205] $R_2 \sim R_7$ 独立地为氢、烷基、苯基或具有取代基的苯基、芳胺、咪唑或具有取代基的咪唑;

[0206] 并且 n 选自 1 ~ 4。

[0207] 满足结构式 (G) 的另一类可用的咪唑由式 (H) 所表示:

[0208]



(H)

[0209] 其中：

[0210] n 是 1 ~ 4 的整数；

[0211] Q 为氮、碳、芳基或具有取代基的芳基；

[0212] $R_2 \sim R_7$ 独立地为氢、烷基、苯基或具有取代基的苯基、芳胺、咪唑和具有取代基的咪唑；

[0213] 可用的具有取代基的咪唑的实例如下：

[0214] 4-(9H-咪唑-9-基)-N,N-二[4-(9H-咪唑-9-基)苯基]苯胺 (TCTA)；

[0215] 4-(3-苯基-9H-咪唑-9-基)-N,N-二[4-(3-苯基-9H-咪唑-9-基)苯基]苯胺；

[0216] 9,9'-[5'-[4-(9H-咪唑-9-基)苯基][1,1':3',1''-三联苯]-4,4''-二基]二-9H-咪唑；

[0217] 9,9'-(2,2'-二甲基[1,1'-联苯]-4,4'-二基)二-9H-咪唑 (CDBP)；

[0218] 9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基二-9H-咪唑 (CBP)；

[0219] 9,9'-(1,3-亚苯基)二-9H-咪唑 (mCP)；

[0220] 9,9'-(1,4-亚苯基)二-9H-咪唑；

[0221] 9,9',9''-(1,3,5-亚苯三基)三-9H-咪唑；

[0222] 9,9'-(1,4-亚苯基)二[N,N,N',N'-四苯基-9H-咪唑-3,6-二胺]；

[0223] 9-[4-(9H-咪唑-9-基)苯基]-N,N-二苯基-9H-咪唑-3-胺；

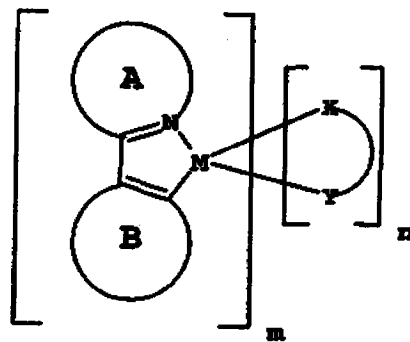
[0224] 9,9'-(1,4-亚苯基)二[N,N-二苯基-9H-咪唑-3-胺]；

[0225] 9-[4-(9H-咪唑-9-基)苯基]-N,N,N',N'-四苯基-9H-咪唑-3,6-二胺。

[0226] 上述种类的适用于磷光 LEL 的主体也可以用作荧光 LEL 中的主体。

[0227] 用于磷光 LEL 中的合适的磷光掺杂物可选自由下式 (J) 所示的磷光材料：

[0228]



(J)

[0229] 其中：

[0230] A 为具有取代基或不具有取代基的含有至少一个氮原子的杂环型环；

[0231] B 为具有取代基或不具有取代基的芳香或杂芳香环，或者为含有与 M 键合的乙烯基碳的环；

[0232] X-Y 为阴离子二齿配体；

[0233] m 是 1 ~ 3 的整数，并且

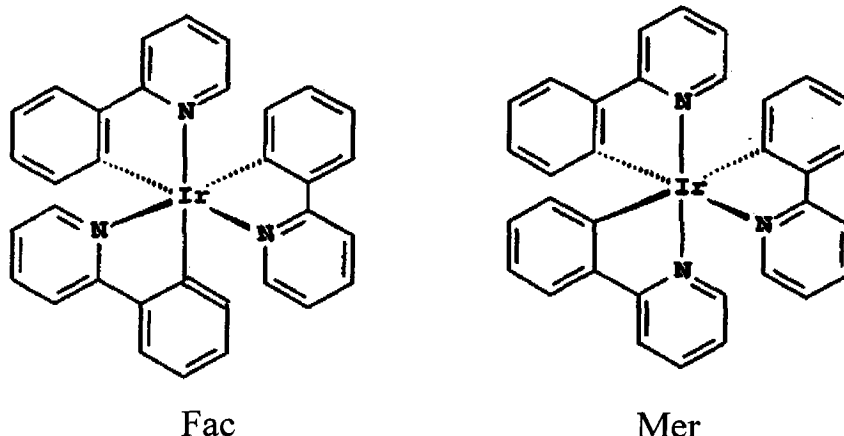
[0234] 对于 M = Rh 或 Ir 而言，n 是使 $m+n = 3$ 的 0 ~ 2 的整数；或者

[0235] 对于 M = Pt 或 Pd 而言，m 是 1 ~ 2 的整数并且 n 是使 $m+n = 2$ 的 0 ~ 1 的整数。

[0236] 如式 (J) 所示的化合物可以称作 C, N-(或 C²N-) 环金属化络合物，以表明中心金属原子被容纳于通过金属原子与一个或多个配体的碳和氮原子成键而形成的环形单元中。式 (J) 中的杂环型环 A 的实例包括具有取代基或不具有取代基的吡啶、喹啉、异喹啉、嘧啶、咪唑、吡唑、噻唑和噁唑环。式 (J) 中的环 B 的实例包括具有取代基或不具有取代基的苯基、萘基、噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基环。式 (J) 中的环 B 也可以是诸如吡啶等含 N 环，附带条件是所述含氮环如式 (J) 中所示通过 C 原子而非 N 原子与 M 成键。

[0237] 如式 (J) 所示的三-C, N-环金属化络合物的一个实例 ($m = 3$ 且 $n = 0$) 为三(2-苯基-吡啶-N, C²′) 铱(III)，下面显示的是其作为面式 (fac-) 或经式 (mer-) 异构体的立体图。

[0238]



[0239] 一般而言，优选面式异构体，因为发现它们通常具有比经式异构体高的磷光量子产率。如式 (J) 所示的三-C, N-环金属化磷光材料的其它实例为三(2-(4′-甲基苯基)吡啶-N, C²′) 铱(III)、三(3-苯基异喹啉-N, C²′) 铱(III)、三(2-苯基喹啉-N, C²′) 铱(III)、三(1-苯基异喹啉-N, C²′) 铱(III)、三(1-(4′-甲基苯基)异喹啉-N, C²′) 铱(III)、三(2-(4′, 6′-二氟苯基)吡啶-N, C²′) 铱(III)、三(2-((5′-苯基)苯基)吡啶-N, C²′) 铱(III)、三(2-(2′-苯并噻吩基)吡啶-N, C³′) 铱(III)、三(2-苯基-3, 3′-二甲基)咪唑-N, C²′) Ir(III)、三(1-苯基-1H-吡唑-N, C²′) Ir(III)。

[0240] 其中，三(1-苯基异喹啉)铱(III) (也称作 Ir(piq)₃) 和三(2-苯基吡啶)铱 (也称作 Ir(ppy)₃) 特别适用于本发明。

[0241] 三-C, N-环金属化磷光材料还包括如式 (J) 所示的化合物，该化合物中的单阴离子二齿配体 X-Y 是另一种 C, N-环金属化配体。实例包括二(1-苯基异喹啉-N, C²′)(2-苯基吡啶-N, C²′) 铱(III) 和二(2-苯基吡啶-N, C²′)(1-苯基异喹啉-N, C²′) 铱(III)。

这种含有两种不同的 C, N- 环金属化配体的三 -C, N- 环金属化络合物的合成可以通过以下步骤方便地进行。首先, 根据 Nonoyama (Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 767 (1974)) 的方法, 制备二 -C, N- 环金属化二卤化二铈络合物 (或类似的二铈络合物)。其次, 通过卤化铈与铈络合物或环金属化配体的格氏试剂的反应, 制备第二种不同的 C, N- 环金属化配体的铈络合物。再次, 将由此形成的第二种 C, N- 环金属化配体的铈络合物与先前获得的二 -C, N- 环金属化二卤化二铈络合物反应, 以形成含有两种不同的 C, N- 环金属化配体的三 -C, N- 环金属化络合物。理想的是, 可以将由此获得的含有两种不同的 C, N- 环金属化配体的三 -C, N- 环金属化络合物转化为异构体, 在所述异构体中通过在诸如二甲亚砷等适当溶剂中加热而使与金属 (例如 Ir) 键合的 C 原子可全部相互为顺式。

[0242] 适当的如式 (J) 所示的磷光材料除含 C, N- 环金属化配体之外还含有非 C, N- 环金属化的单阴离子二齿配体 X-Y。常见实例为诸如乙酰丙酮酸盐等 β -二酮酸盐和诸如吡啶甲酸盐等席夫碱。如式 (J) 所示的这种混合配体络合物的实例包括二 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'}) 铈 (III) (乙酰丙酮酸盐)、二 (2-(2'- 苯并噻吩基) 吡啶 -N, C^{3'}) 铈 (III) (乙酰丙酮酸盐) 和二 (2-(4', 6'- 二氟苯基) 吡啶 -N, C^{2'}) 铈 (III) (吡啶甲酸盐)。

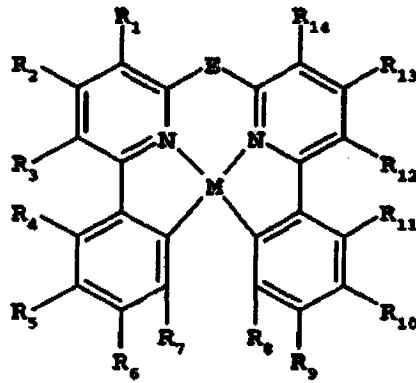
[0243] 如式 (J) 所示的其它重要磷光材料包括 C, N- 环金属化 Pt (II) 络合物, 例如顺式 - 二 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'}) 铂 (II)、顺式 - 二 (2-(2'- 噻吩基) 吡啶 -N, C^{3'}) 铂 (II)、顺式 - 二 (2-(2'- 噻吩基) 喹啉 -N, C^{5'}) 铂 (II) 或 (2-(4', 6'- 二氟苯基) 吡啶 -N, C^{2'}) 铂 (II) (乙酰丙酮酸盐)。

[0244] 如式 (J) 所示的 C, N- 环金属化磷光材料的发射波长 (颜色) 主要由络合物的最低能量光学跃迁并由此受 C, N- 环金属化配体的选择所控制。例如, 2- 苯基 - 吡啶 -N, C^{2'} 络合物通常发绿光, 而 1- 苯基 - 异羟基喹啉 -N, C^{2'} 络合物通常发红光。对于具有超过一个 C, N- 环金属化配体的络合物, 发光的将是具有最长发射波长性质的配体。发射波长可因 C, N- 环金属化配体上的取代基效应而进一步偏移。例如, 给电子基团在含 N 环 A 上适当位置的取代或者受电子基团在含碳环 B 上的取代倾向于使发射相对不具有取代基的 C, N- 环金属化配体络合物蓝移。在式 (J) 中选择更具受电子性的单齿阴离子配体 X、Y 也倾向于使 C, N- 环金属化配体络合物的发射蓝移。在含 C 环 B 上同时具有拥有受电子性的单阴离子二齿配体和受电子取代基的络合物的实例包括二 (2-(4', 6'- 二氟苯基) - 吡啶 -N, C^{2'}) 铈 (III) (吡啶甲酸盐) 和二 (2-(4', 6'- 二氟苯基) - 吡啶 -N, C^{2'}) 铈 (III) (四 (1- 吡啶基) 合硼酸盐)。

[0245] 如式 (J) 所示的磷光材料中的中心金属原子可以是 Rh 或 Ir (m+n = 3) 和 Pd 或 Pt (m+n = 2)。优选的金属原子为 Ir 和 Pt, 原因在于, 根据第三过渡系元素通常所获得的较强的自旋轨道耦合作用, 它们倾向于提供较高的磷光量子效率。

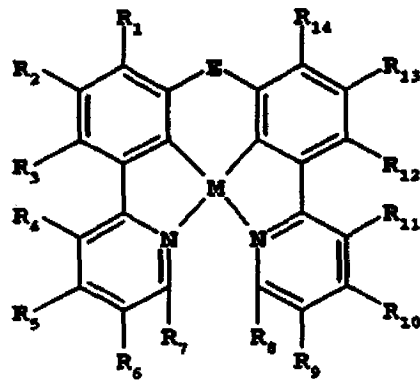
[0246] 除由式 (J) 所表示的二齿 C, N- 环金属化络合物外, 还有许多合适的磷光材料含有多齿 C, N- 环金属化配体。适用于本发明中的具有三齿配体的磷光材料如美国专利第 6, 824, 895B1 号所公开, 通过援引将其全部内容并入本说明书中。适用于本发明中的具有四齿配体的磷光材料如下式所示:

[0247]



(K)

[0248]



(L)

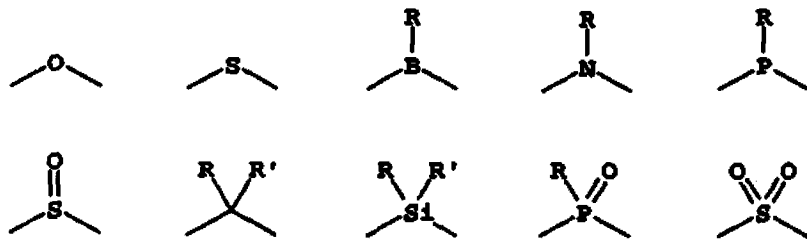
[0249] 其中：

[0250] M 为 Pt 或 Pd；

[0251] $R^1 \sim R^7$ 表示氢或独立选择的取代基，条件是 R^1 与 R^2 、 R^2 与 R^3 、 R^3 与 R^4 、 R^4 与 R^5 、 R^5 与 R^6 以及 R^6 与 R^7 可以相连而形成环基；[0252] $R^8 \sim R^{14}$ 表示氢或独立选择的取代基，条件是 R^8 与 R^9 、 R^9 与 R^{10} 、 R^{10} 与 R^{11} 、 R^{11} 与 R^{12} 、 R^{12} 与 R^{13} 以及 R^{13} 与 R^{14} 可以相连而形成环基；

[0253] E 表示选自以下基团的桥连基团：

[0254]

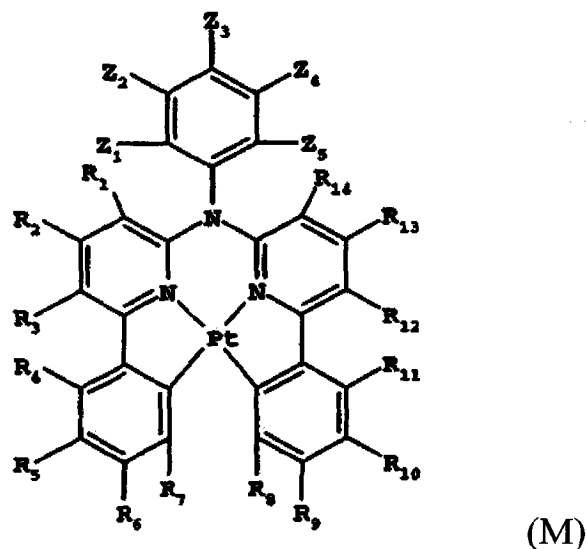


[0255] 其中：

[0256] R 和 R' 表示氢或独立选择的取代基；条件是 R 与 R' 可以结合而形成环基。

[0257] 一种合乎需要的适于用作磷光掺杂物的四齿 C, N-环金属化磷光材料由下式表示：

[0258]



[0259] 其中：

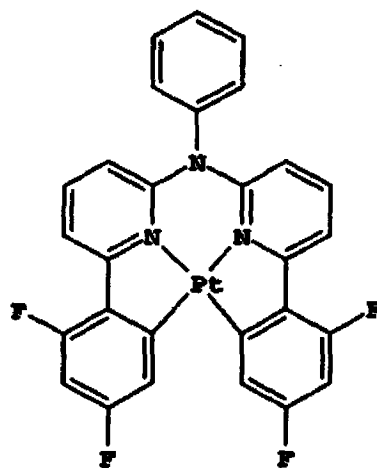
[0260] $R^1 \sim R^7$ 表示氢或独立选择的取代基，条件是 R^1 与 R^2 、 R^2 与 R^3 、 R^3 与 R^4 、 R^4 与 R^5 、 R^5 与 R^6 以及 R^6 与 R^7 可以结合而形成环基；

[0261] $R^8 \sim R^{14}$ 表示氢或独立选择的取代基，条件是 R^8 与 R^9 、 R^9 与 R^{10} 、 R^{10} 与 R^{11} 、 R^{11} 与 R^{12} 、 R^{12} 与 R^{13} 以及 R^{13} 与 R^{14} 可以结合而形成环基；

[0262] $Z^1 \sim Z^5$ 表示氢或独立选择的取代基，条件是 Z^1 与 Z^2 、 Z^2 与 Z^3 、 Z^3 与 Z^4 以及 Z^4 与 Z^5 可以结合而形成环基。

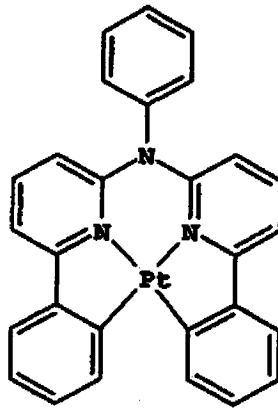
[0263] 适于用在本发明中的具有四齿 C, N-环金属化配体的磷光材料的具体实例包括如下所示的化合物 (M-1)、(M-2) 和 (M-3)。

[0264]

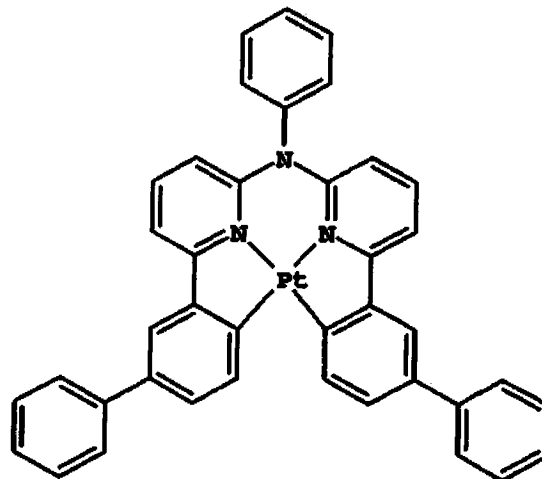


(M-1)

[0265]



(M-2)



(M-3)

[0266] 具有四齿 C, N- 环金属化配体的磷光材料可以通过以下方法合成:将四齿 C, N- 环金属化配体与所需金属的盐(如 K_2PtCl_4) 在诸如冰醋酸等适当的有机溶剂中反应,从而形成具有四齿 C, N- 环金属化配体的磷光材料。可以使用如四丁基氯化铵等四烷基铵盐作为相转移催化剂以加速反应。

[0267] 已知有不涉及 C, N- 环金属化配体的其它磷光材料。Pt(II)、Ir(I) 和 Rh(I) 与马来腈二硫纶的磷光络合物已有过报道 (Johnson 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1795(1983))。此外也已知 Re(I) 三羰基二亚胺络合物具有高度磷光发光性 (Wrighton 和 Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 998(1974); Stufkens, *Comments Inorg. Chem.*, 13, 359(1992); Yam, *Chem. Commun.*, 789(2001))。含有包括氰基配体和联吡啶或菲咯啉配体的配体组合的 Os(II) 络合物,也已展示于聚合物 OLED 中 (Ma 等, *Synthetic Metals*, 94, 245(1998))。

[0268] 诸如 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18- 八乙基 -21H, 23H- 卟吩铂(II) 等卟啉络合物也是可用的磷光掺杂物。

[0269] 可用的磷光材料的又一些实例包括诸如 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 等三价镧系元素的配位络合物 (Kido 等, *Chem. Lett.*, 657(1990); *J. Alloys and Compounds*, 192, 30(1993); *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, L394(1996) 和 *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2124(1994))。

[0270] 磷光 LEL 中的磷光掺杂物通常以 LEL 的 1 体积%~20 体积%的量存在,合宜的是以 LEL 的 2 体积%~8 体积%的量存在。在一些实施方式中,磷光掺杂物(一种或多种)可以附着在一种或多种的主体材料上。主体材料也可以是聚合物。第一磷光发光层中的磷光掺杂物选自绿色和红色磷光材料。

[0271] 磷光 LEL 的厚度大于 0.5nm, 优选为 1.0nm ~ 40nm。

[0272] b) 荧光发光层

[0273] 尽管术语“荧光”常用于描述任何发光材料, 但在本说明书中其指由单线激发态发光的材料。荧光材料可与磷光材料用在同一层、相邻层、相邻像素或其任何组合中。必须注意, 不要选择会不利地影响本发明的磷光材料的性能的材料。本领域技术人员将理解, 必须适当设定与磷光材料在同一层或相邻层中的材料的浓度和三线态能量, 以防止不合需要的磷光的淬灭。

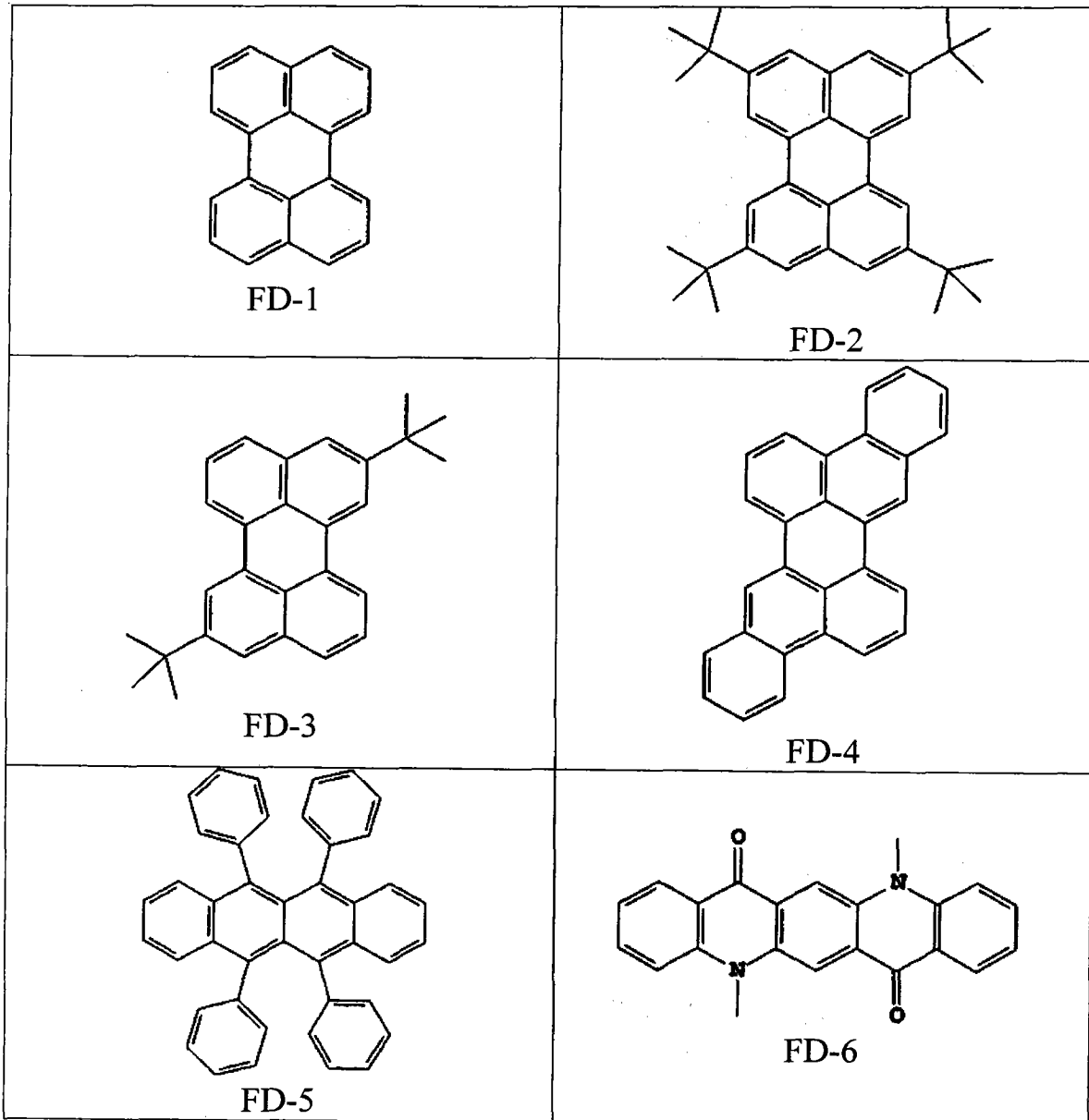
[0274] 通常, 荧光 LEL 包含至少一种主体和至少一种荧光掺杂物。主体可以是空穴输送材料或任何如上所定义的磷光掺杂物用主体, 也可以是如下所定义电子输送材料。

[0275] 掺杂物通常选自高荧光染料, 例如 WO 98/55561A1、WO 00/18851A1、WO 00/57676A1 和 WO 00/70655 中所描述的过渡金属络合物。

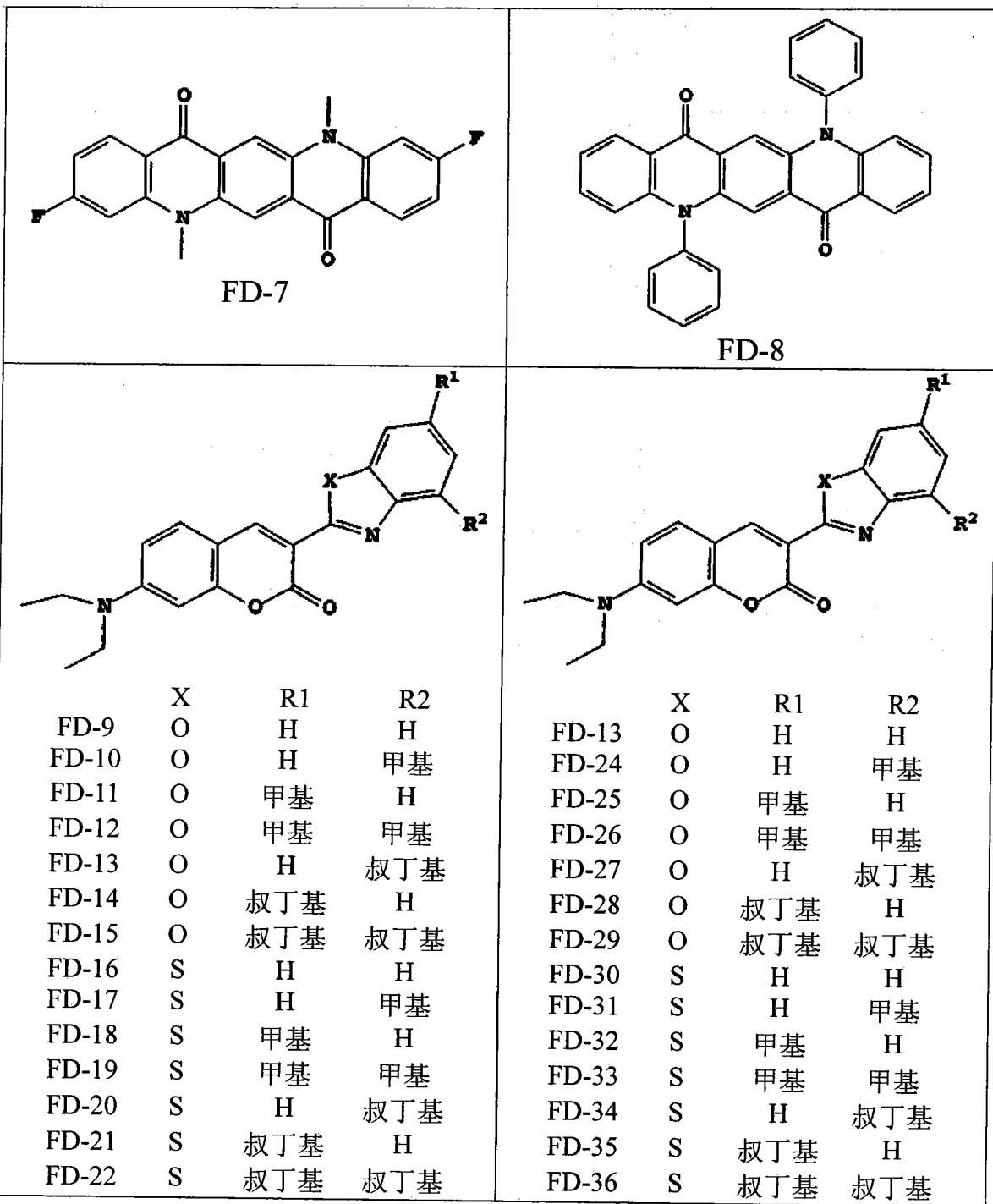
[0276] 可用的荧光掺杂物包括但不限于葱、并四苯、氧杂葱、茈、亚苯基化合物 (phenylene)、二氰基亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚甲炔化合物、吡喃鎓 (pyrylium) 和噻喃鎓 (thiapyrylium) 化合物、芳基茈化合物、亚芳基亚乙烯基化合物、二茛并 (1,2,3-CD:1',2',3'-LM) 茈 (periflanthene) 衍生物、茛并茈衍生物、二(吡嗪基) 胺硼化合物、二(吡嗪基) 甲烷硼化合物、二苯乙烯基苯衍生物、二苯乙烯基联苯衍生物、二苯乙烯基胺衍生物和喹诺酮 (carbostyryl) 化合物。

[0277] 一些荧光发光材料包括但不限于葱、并四苯、氧杂葱、茈、红荧烯、香豆素、罗丹明和喹吡啶酮、二氰基亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚甲炔化合物、吡喃鎓和噻喃鎓化合物、茈衍生物、二茛并 (1,2,3-CD:1',2',3'-LM) 茈衍生物、茛并茈衍生物、二(吡嗪基) 胺硼化合物、二(吡嗪基) 甲烷硼化合物 (如美国专利第 5,121,029 号所述) 和喹诺酮化合物。可用的材料的说明性实例包括但不限于下述材料:

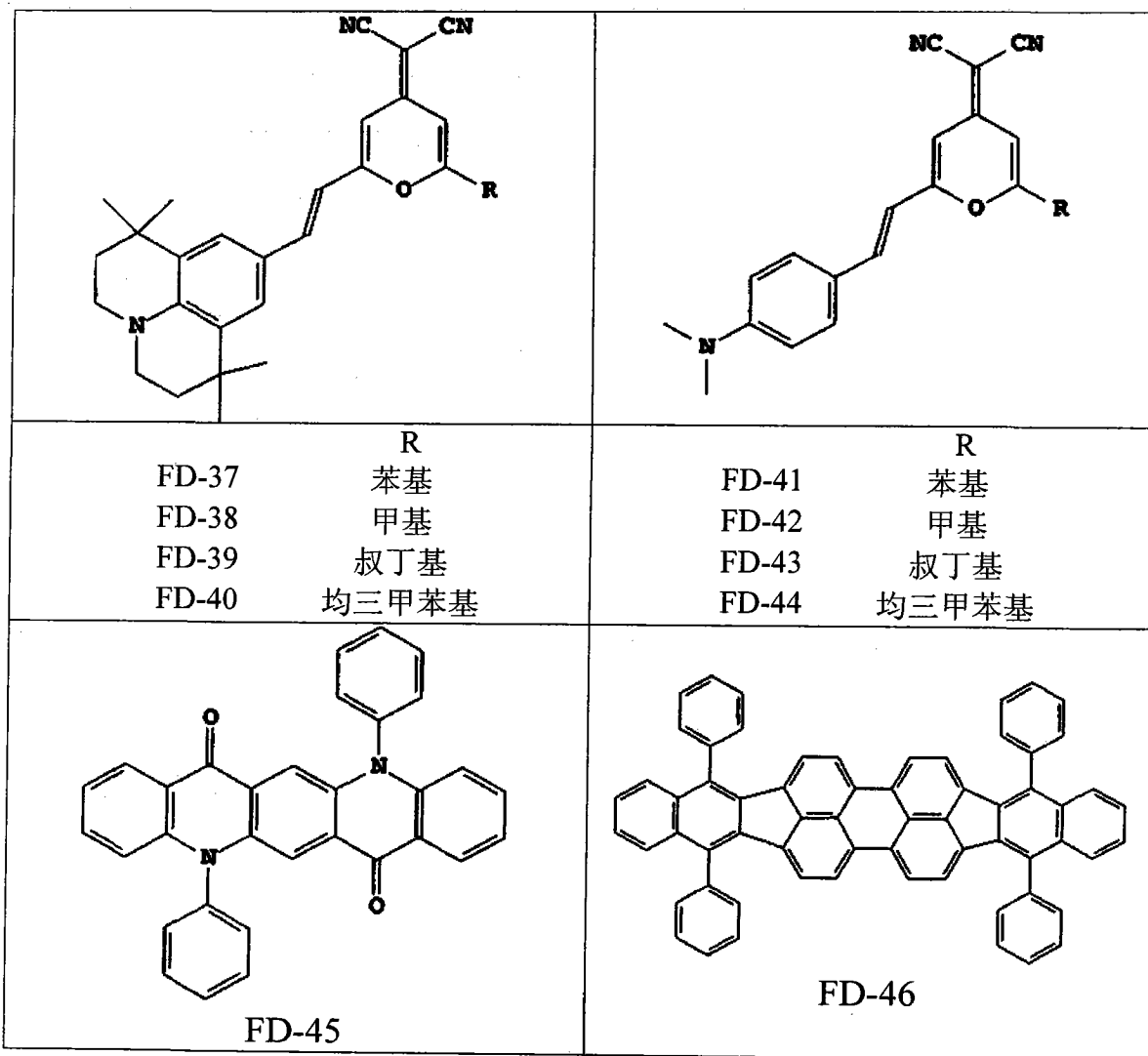
[0278]



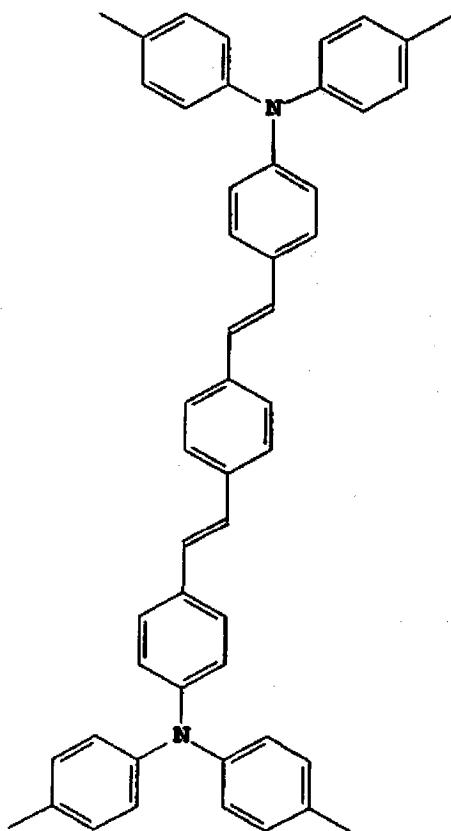
[0279]



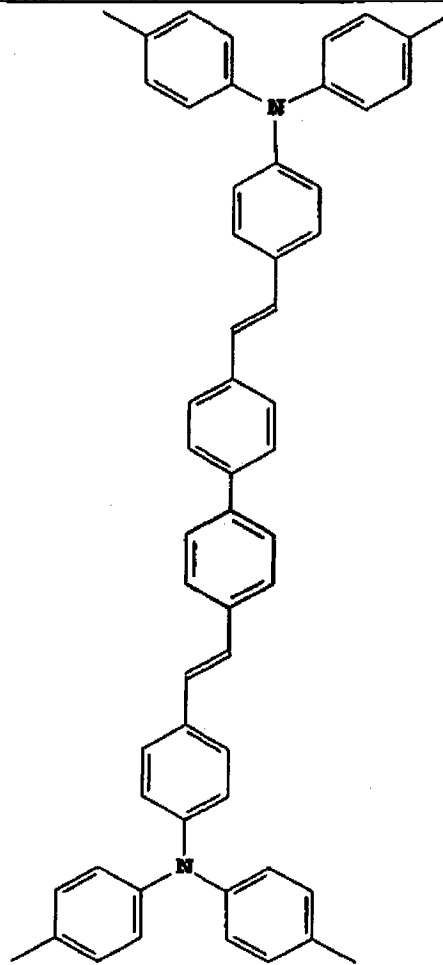
[0280]



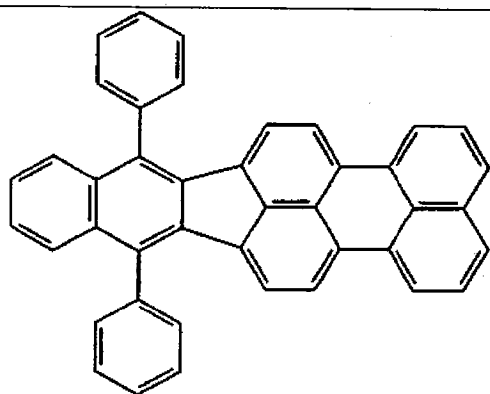
[0281]



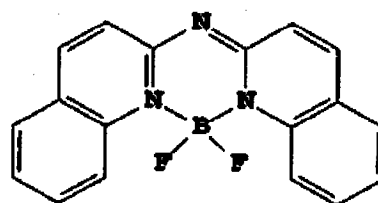
FD-47



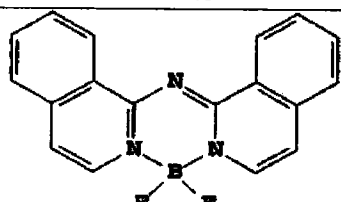
FD-48



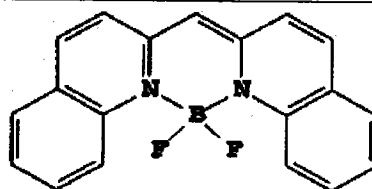
FD-49



FD-50

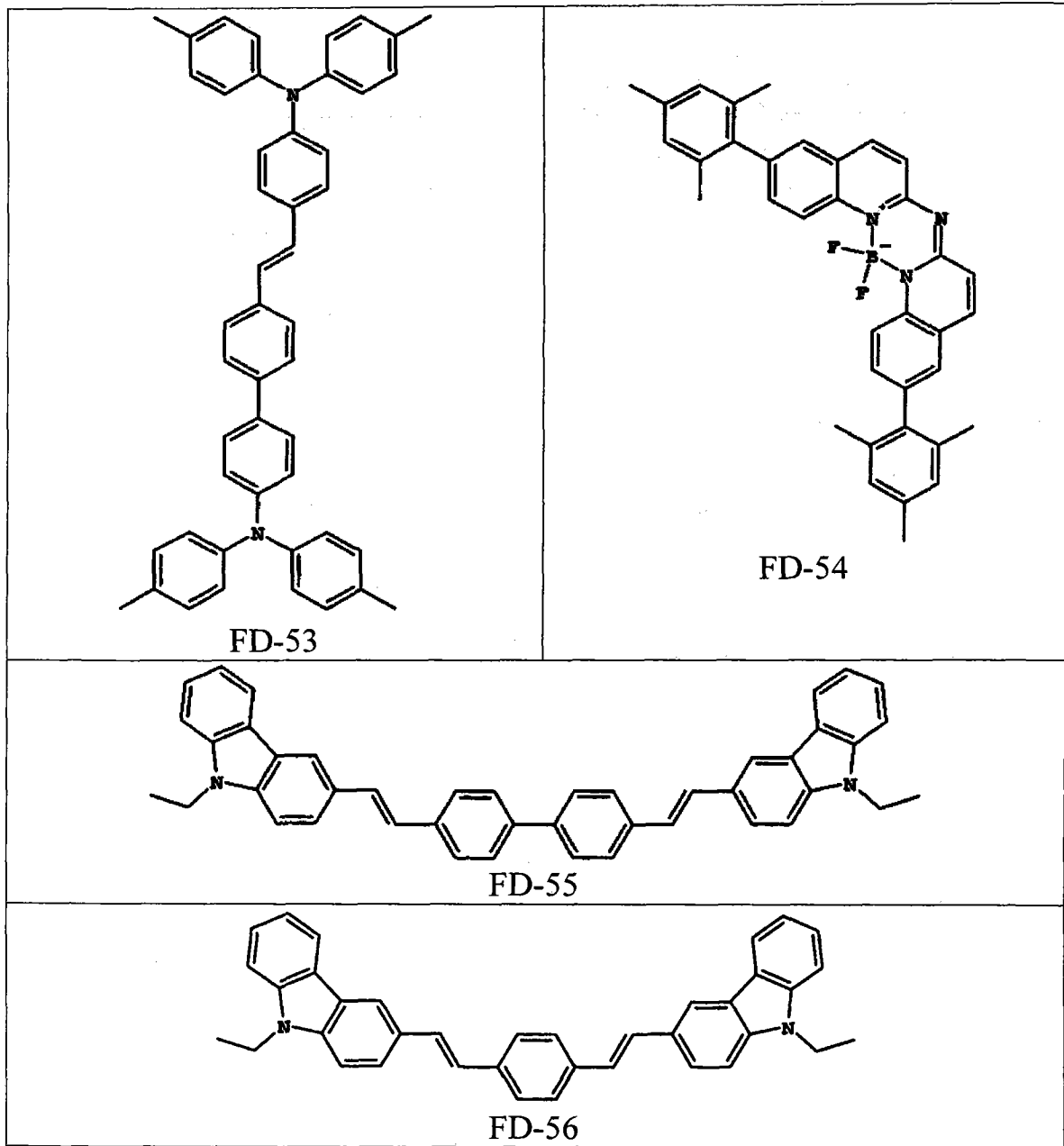


FD-51



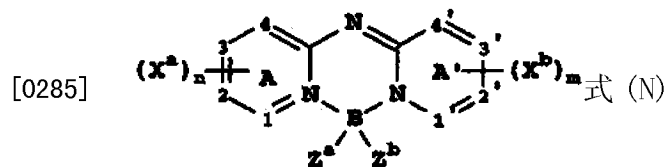
FD-52

[0282]



[0283] 优选的荧光蓝色掺杂物可见于Chen、Shi和Tang的“Recent Developments in Molecular Organic Electroluminescent Materials” (Macromol. Symp. 125, 1 (1997)) 及其中所引用的参考文献; Hung和Chen的“Recent Progress of Molecular Organic Electroluminescent Materials and Devices” (Mat. Sci. and Eng. R39, 143 (2002)) 及其中所引用的参考文献。

[0284] 特别优选的一类蓝色发光荧光掺杂物由式(N)表示, 其被称作二(吡嗪基)胺硼烷络合物, 并在US 6, 661, 023中有所描述。



[0286] 其中:

[0287] A 和 A' 表示独立的吡嗪环体系,所述吡嗪环体系对应于含有至少一个氮的六元芳香环体系;

[0288] 各 X^a 和 X^b 为独立选择的取代基,它们中的两个可以相连而形成与 A 或 A' 稠合的环;

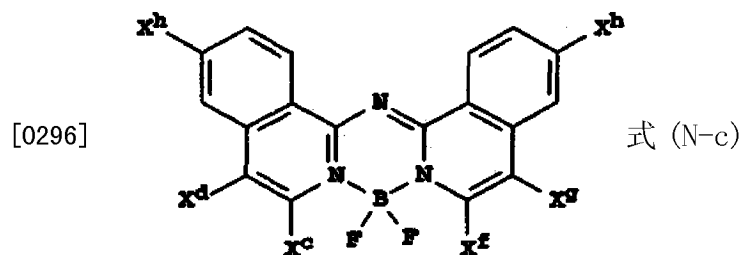
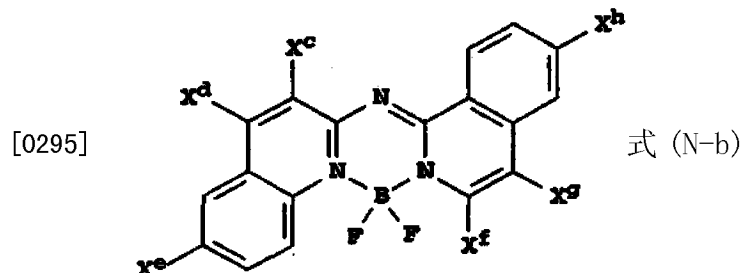
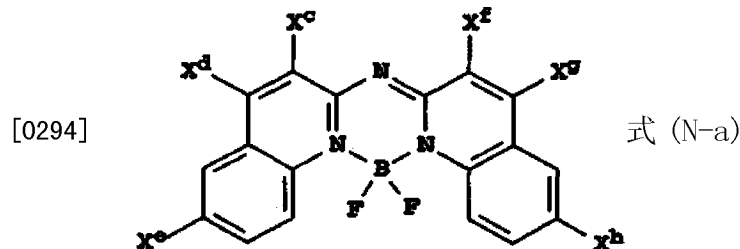
[0289] m 和 n 独立地为 0 ~ 4;

[0290] Z^a 和 Z^b 为独立选择的取代基;并且

[0291] 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 独立地选作碳原子或氮原子。

[0292] 理想的是,吡嗪环为喹啉基或异喹啉基环,以使 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 皆为碳;m 和 n 大于或等于 2;并且 X^a 和 X^b 表示相连而形成芳香环的至少两个碳取代基。理想的是, Z^a 和 Z^b 为氟原子。

[0293] 优选的实施方式还包括下述器件,其中,两个稠环体系为喹啉或异喹啉体系;芳基或杂环取代基为苯基;存在至少两个 X^a 基团和两个 X^b 基团,所述基团相连而形成 6-6 稠环,所述稠环体系分别在 1-2、3-4、1'-2' 或 3'-4' 位稠合;所述稠环中有一个或两个被苯基取代;并且其中掺杂物如式 (N-a)、(N-b) 或 (N-c) 所示。



[0297] 其中:

[0298] 各 X^c 、 X^d 、 X^e 、 X^f 、 X^g 和 X^h 为氢或独立选择的取代基,它们中有一个必须是芳基或杂环基。

[0299] 理想的是,吡嗪环为喹啉基或异喹啉基环,以使 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 皆为碳;m 和 n 大于或等于 2;并且 X^a 和 X^b 表示相连而形成芳香环的至少两个碳取代基,并且有一个为芳基或具有取代基的芳基。理想的是, Z^a 和 Z^b 为氟原子。

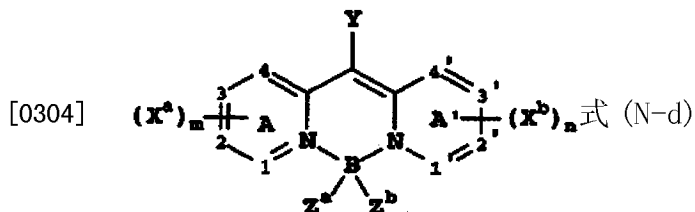
[0300] 其中,化合物 FD-54 特别有用。

[0301] 如 Tang 在美国专利 4,769,292 和 6,020,078 中所述,香豆素代表一类可用的绿色

发光掺杂物。可以将绿色掺杂物或发光材料以 0.01 重量%~50 重量%包覆在主体材料中,但通常以 0.01 重量%~30 重量%、更常以 0.01 重量%~15 重量%包覆在主体材料中。可用的绿色发光香豆素的实例包括 C545T 和 C545TB。喹吡啶酮代表另一类可用的绿色发光掺杂物。美国专利 5,593,788、JP 09-13026A 公报和共同转让的美国专利申请系列第 10/184,356 号 (Lelia Cosimbescu 于 2002 年 6 月 27 日提交,标题为“含有绿色有机发光二极管的器件 (Device Containing Green Organic Light-Emitting Diode)”) 中描述了可用的喹吡啶酮,将其内容并入本说明书中。

[0302] 特别有用的绿色发光喹吡啶酮的实例为 FD-7 和 FD-8。

[0303] 以下的式 (N-d) 表示另一类可用于本发明的绿色发光掺杂物。



[0305] 其中:

[0306] A 和 A' 表示独立的吡嗪环体系,所述吡嗪环体系对应于含有至少一个氮的六元芳香环体系;

[0307] 各 X^a 和 X^b 为独立选择的取代基,它们中的两个可以连接而形成与 A 或 A' 稠合的环;

[0308] m 和 n 独立地为 0~4;

[0309] Y 为氢或取代基;

[0310] Z^a 和 Z^b 为独立地选择的取代基;并且

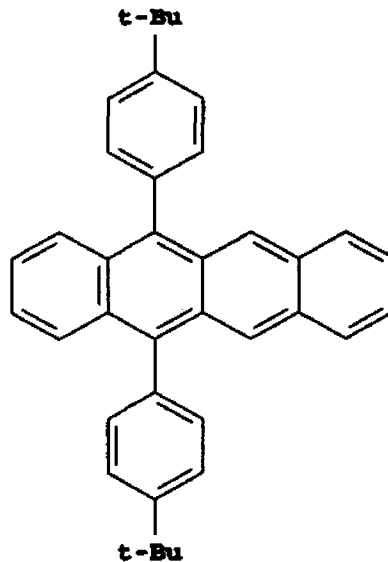
[0311] 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 独立地选作碳或氮原子。

[0312] 在器件中,便利的是,1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 都为碳原子。理想的是,该器件含有环 A 或 A' 中的至少一个或两者,所述环 A 或 A' 含有相连而形成稠环的取代基。在一个有用的实施方式中,存在选自自由卤素和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基组成的组中的至少一个 X^a 或 X^b 基团。在另一个实施方式中,存在独立地选自自由氟和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基组成的组的 Z^a 和 Z^b 基团。一个理想的实施方式中 Z^a 和 Z^b 为 F。Y 适宜为氢或者诸如烷基、芳基或杂环基等取代基。

[0313] 通过围绕中心二(吡嗪基)亚甲基硼基的适当取代,这些化合物的发射波长可获得一定程度的调节,从而满足颜色目标(即绿色)。可用的材料的一些实例为 FD-50、FD-51 和 FD-52。

[0314] 萘并萘及其衍生物也代表一类可用的发光掺杂物,其亦可用作稳定剂。可以将这些掺杂材料以 0.01 重量%~50 重量%包覆在主体材料中,但通常以 0.01 重量%~30 重量%、更常以 0.01 重量%~15 重量%包覆在主体材料中。下示萘并萘衍生物 YD-1 (t-BuDPN) 为用作稳定剂的掺杂材料的一个实例。

[0315]

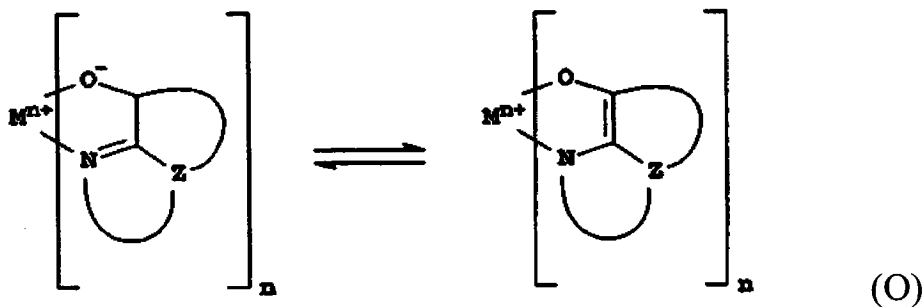


[0316] 此类材料的某些实例也适合用作主体材料和掺杂物。例如参见 US6773832 或 US6720092。其具体实例可以为红荧烯 (FD-5)。

[0317] 另一类可用的掺杂物为茚衍生物；例如参见 US6689493。具体实例为 FD-46。

[0318] 8-羟基喹啉的金属络合物及类似衍生物 (式 O) 构成了一类可用的能够支持电致发光的非电致发光主体化合物, 并且特别适于波长长于 500nm (例如, 绿色、黄色、橙色和红色) 的发光。

[0319]



[0320] 其中：

[0321] M 表示金属；

[0322] n 是 1 ~ 4 的整数；并且

[0323] Z 在每次出现时独立地表示实现具有至少两个稠合芳香环的核的原子。

[0324] 由上可知, 金属可以是一价、二价、三价或四价金属。金属例如可以是碱金属, 如锂、钠或钾；碱土金属, 如镁或钙；如铝或镓等土金属, 或者如锌或镉等过渡金属。通常, 可以使用已知为有用的整合金属的任何一价、二价、三价或四价金属。

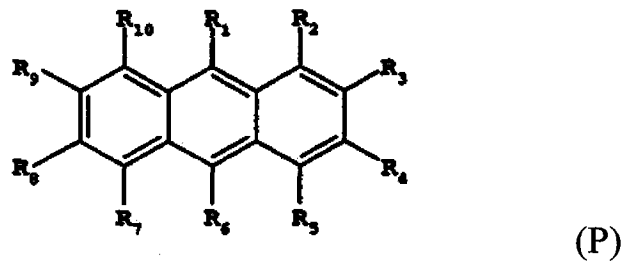
[0325] Z 实现含有至少两个稠合芳香环的杂环核, 所述芳香环中至少有一个是唑环或吡啶环。如果需要, 可以将其它环 (包括脂肪族环和芳香环) 与这两个必要环稠合。为避免增加分子体积而不改善功能, 环原子的数量通常保持为 18 以下。

[0326] 有用的整合的类羟基喹啉化合物的实例如下：

[0327] 0-1: 三羟基喹啉铝 (Aluminum trisoxine) [别名: 三 (8-羟基喹啉) 铝 (III)]

[0328] 0-2: 二羟基喹啉镁 [别名: 二 (8-羟基喹啉) 镁 (II)]

- [0329] 0-3 :二 [苯并 {f}-8- 羟基喹啉] 锌 (II)
- [0330] 0-4 :二 (2- 甲基 -8- 羟基喹啉) 铝 (III)- μ -氧代二 (2- 甲基 -8- 羟基喹啉) 铝 (III)
- [0331] 0-5 :三羟基喹啉铟 [别名 :三 (8- 羟基喹啉) 铟]
- [0332] 0-6 :三 (5- 甲基羟基喹啉) 铝 [别名 :三 (5- 甲基 -8- 羟基喹啉) 铝 (III)]
- [0333] 0-7 :羟基喹啉锂 [别名 : (8- 羟基喹啉) 锂 (I)]
- [0334] 0-8 :羟基喹啉镓 [别名 :三 (8- 羟基喹啉) 镓 (III)]
- [0335] 0-9 :羟基喹啉锆 [别名 :四 (8- 羟基喹啉) 锆 (IV)]
- [0336] 0-10 :二 (2- 甲基 -8- 羟基喹啉) -4- 联苯氧基铝 (III)
- [0337] 如式 (P) 所示的蒽衍生物也是 LEL 中可用的主体材料 :
- [0338]



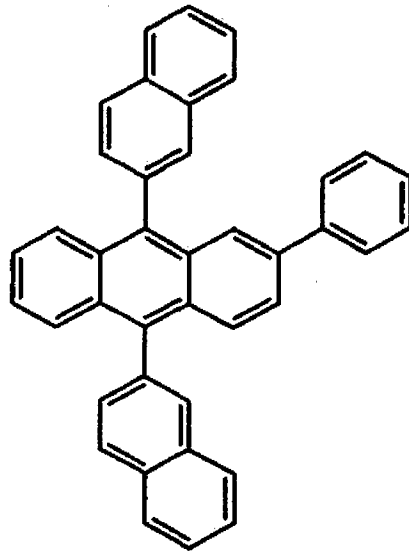
[0339] 其中 :

[0340] $R_1 \sim R_{10}$ 独立地选自氢、具有 1 ~ 24 个碳原子的烷基或者具有 1 ~ 24 个碳原子的芳基。特别优选的是其中 R_1 和 R_6 为苯基、联苯基或萘基, R_3 为苯基、具有取代基的苯基或萘基, 并且 $R_2, R_4, R_5, R_7 \sim R_{10}$ 皆为氢的化合物。已经知道, 这种蒽主体具有优异的电子输送性。

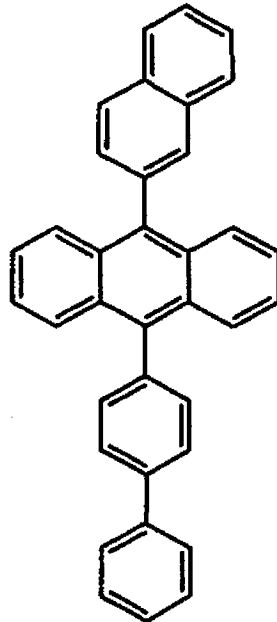
[0341] 特别理想的是 9,10- 二 (2- 萘基) 蒽的衍生物。说明性实例包括 9,10- 二 (2- 萘基) 蒽 (ADN) 和 2- 叔丁基 -9,10- 二 (2- 萘基) 蒽 (TBADN)。其它蒽衍生物可用作 LEL 中的非电致发光化合物, 例如美国专利 5, 927, 247 中所描述的二苯基蒽及其衍生物。美国专利 5, 121, 029 和 JP 08333569 中所描述的苯乙烯基亚芳基衍生物也是可用的非电致发光材料。例如, EP 681, 019 中所描述的 9,10- 二 [4-(2,2- 二苯基乙烯基) 苯基] 蒽、4,4'- 二 (2,2- 二苯基乙烯基) -1,1'- 联苯 (DPVBi) 和苯基蒽衍生物为可用的非电致发光材料。

[0342] 合适的蒽的一些说明性实例为 :

[0343]

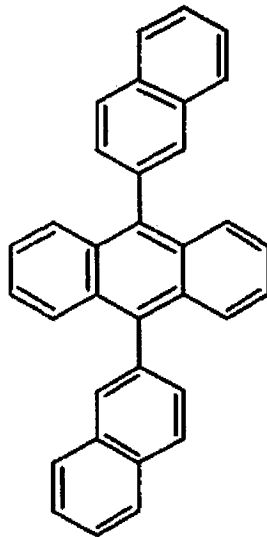


(P-1)

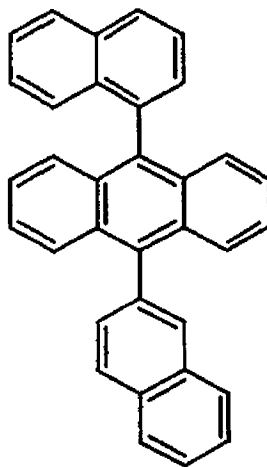


(P-2)

[0344]



(P-3)



(P-4)

[0345] 间隔层

[0346] 当存在间隔层时,其位于与 LEL 直接接触的位置。它们可以位于阳极或阴极上,或者甚至可位于 LEL 的两侧。它们通常不含任何发光掺杂物。它们可以使用一种或多种的材料,且可以是如上所述的空穴输送材料或如下所述的电子输送材料。若位于紧邻磷光 LEL 的位置,则间隔层中的材料的三线态能量应高于 LEL 中磷光掺杂物的三线态能量。最理想的是,间隔层中的材料与相邻的 LEL 中所用的主体材料相同。因此,任何所述主体材料也都适于用在间隔层中。间隔层应该很薄;至少为 0.1nm,优选为 1.0nm ~ 20nm。

[0347] 空穴阻挡层 (HBL)

[0348] 当存在含有磷光发光体的 LEL 时,理想的是,使空穴阻挡层 135 位于电子输送层 136 与发光层 134 之间的位置,以助于约束激子和对于 LEL 的重组事件。在此情况下,应该存在阻挡空穴由共主体 (co-host) 迁移至空穴阻挡层中的能垒,同时,电子应该能够轻易地从空穴阻挡层传入包含共主体材料和磷光发光体的发光层中。此外理想的是,空穴阻挡材料的三线态能量高于磷光材料的三线态能量。WO 00/70655A2、WO 01/41512 和 WO 01/93642A1 中描述了合适的空穴阻挡材料。可用的空穴阻挡材料的两个实例为 2,9-二甲基-4,7-二苯基菲咯啉 (bathocuproine, BCP) 和二(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-联苯氧基)铝(III) (BA1q)。如 US 20030068528 所述,还有除 BA1q 以外的其它已知能够阻挡空穴和激

子的金属络合物。当使用空穴阻挡层时,其厚度可以为 2nm ~ 100nm,适宜的是 5nm ~ 10nm。

[0349] 电子输送层

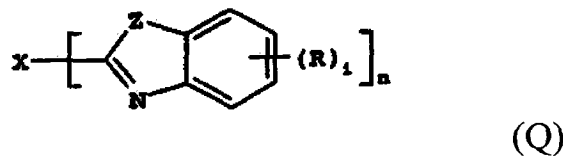
[0350] 电子输送层 136 可以仅由茋衍生物构成,也可以是茋与其它适当的材料的混合物。茋与附加材料的体积%比可以为 1% ~ 99%,更适当的是至少 10%,并且通常为至少 30%。所使用的茋或任何附加材料可以与 LEL 或间隔层中所使用的主体相同,也可以不同。ETL 136 可以可选地分为多个子层。

[0351] 特别理想的是将茋类电子输送材料与本发明的茋组合。这些茋类电子输送衍生物由与 LEL 用主体材料有关的上述式 (P) 表示。

[0352] 除任何前述电子输送材料之外,也可以使用已知适于用在 ETL 中的任何其它材料。其中包括但不限于螯合的类羟基喹啉化合物、茋衍生物、吡啶类材料、咪唑类、噁唑类、噻唑类及其衍生物、聚苯并二唑类、含有氰基的聚合物和全氟化材料。其它电子输送材料包括如美国专利第 4,356,429 号中所公开的各种丁二烯衍生物和如美国专利第 4,539,507 号中所描述的各种杂环光学增白剂。

[0353] Shi 等在美国专利第 5,645,948 号和第 5,766,779 号中描述了一类优选的氮茋。所述化合物由结构式 (Q) 表示:

[0354]



[0355] 式 (Q) 中, n 选自 2 ~ 8, 并且 i 选自 1 ~ 5;

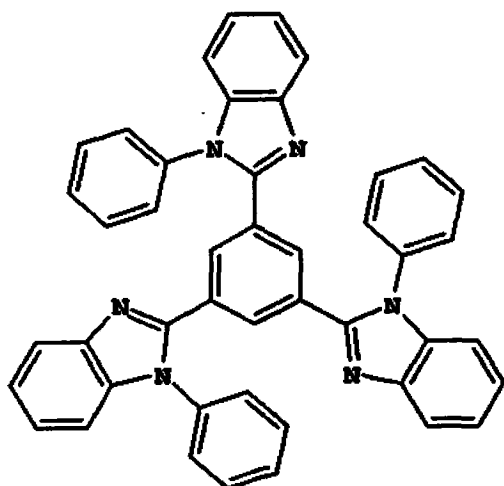
[0356] Z 独立地为 O、NR 或 S;

[0357] R 各自为以下基团: 氢; 具有 1 ~ 24 个碳原子的烷基, 例如丙基、叔丁基和庚基等; 具有 5 ~ 20 个碳原子的芳基或杂原子取代的芳基, 例如苯基和萘基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基和其它杂环体系; 或诸如氯、氟等卤素; 或实现稠芳环所需的原子; 并且

[0358] X 为由碳、烷基、芳基、具有取代基的烷基或具有取代基的芳基构成的连接单元, 其共轭或非共轭地将多个氮茋连接在一起。

[0359] 可用的氮茋的一个实例为由下式 (Q-1) 所表示的 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基) 三[1-苯基-1H-苯并咪唑] (TPBI):

[0360]

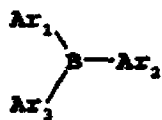


(Q-1)

[0361] 另一类合适的电子输送材料包括如前面所讨论的由式 (R) 所表示的各种具有取代基的菲咯啉。

[0362] 充当电子输送材料的适当的三芳基硼烷可以选自具有化学式 (S) 的化合物：

[0363]

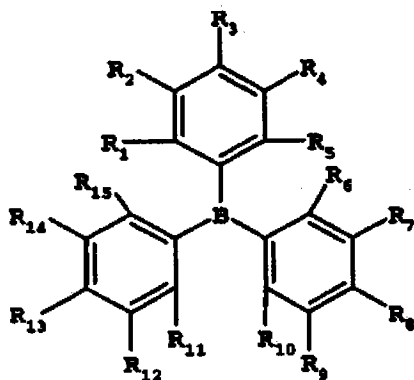


(S)

[0364] 其中：

[0365] Ar₁ ~ Ar₃ 独立地为可具有取代基的芳香烃环基或芳香杂环基。优选的是，具有以上结构的化合物选自式 (S-1)：

[0366]



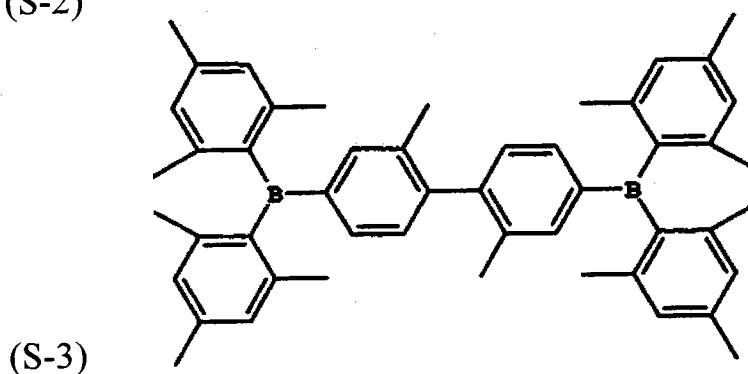
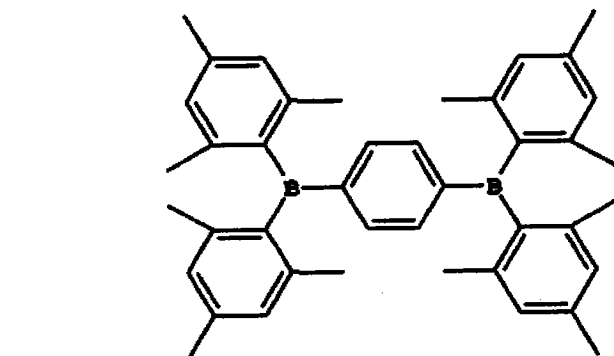
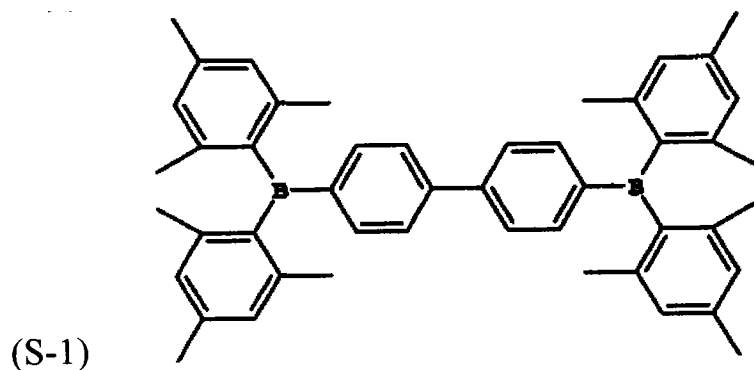
(S-1)

[0367] 其中：

[0368] R₁ ~ R₁₅ 独立地为氢、氟、氰基、三氟甲基、磺酰基、烷基、芳基或具有取代基的芳基。

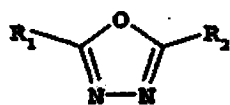
[0369] 三芳基硼烷的具体的代表性实施方式包括：

[0370]



[0371] 电子输送材料也可以选自式 (T) 的具有取代基的 1,3,4-噁二唑：

[0372]



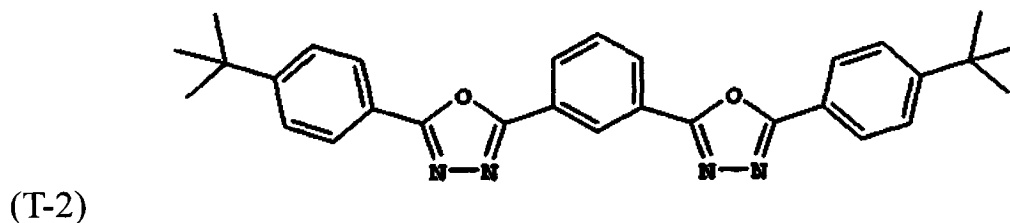
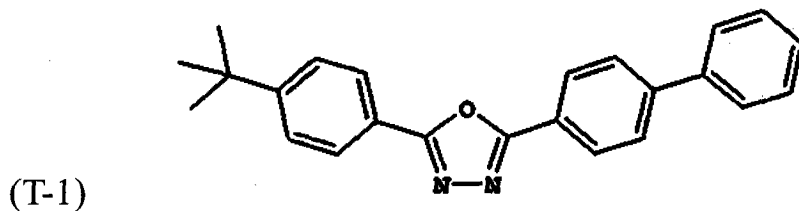
(T)

[0373] 其中：

[0374] R_1 和 R_2 各自为以下基团：氢；具有 1 ~ 24 个碳原子的烷基，例如丙基、叔丁基和庚基等；具有 5 ~ 20 个碳原子的芳基或杂原子取代的芳基，例如苯基和萘基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基和其它杂环体系；或诸如氯、氟等卤素；或实现稠芳环所需的原子。

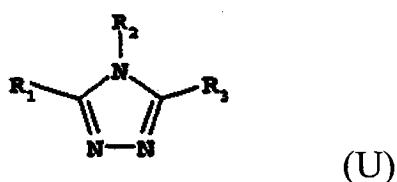
[0375] 可用的具有取代基的噁二唑的实例如下：

[0376]



[0377] 电子输送材料也可以选自如式 (U) 所示的具有取代基的 1,2,4-三唑：

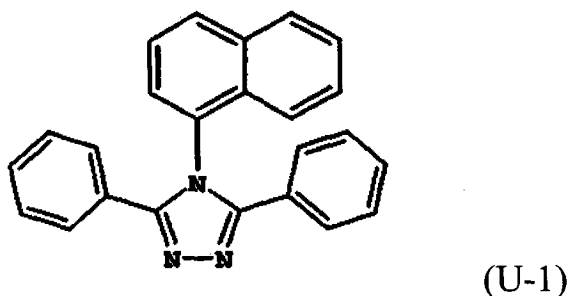
[0378]



[0379] 其中：

[0380] R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为氢、烷基、芳基或具有取代基的芳基，并且 $R_1 \sim R_3$ 中至少有一个为芳基或具有取代基的芳基。可用的三唑的实例为由式 (U-1) 所表示的 3-苯基-4-(1-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑：

[0381]



[0382] 电子输送材料也可以选自具有取代基的 1,3,5-三嗪。适当的材料的实例为：

[0383] 2,4,6-三(二苯基氨基)-1,3,5-三嗪；

[0384] 2,4,6-三咪唑基-1,3,5-三嗪；

[0385] 2,4,6-三(N-苯基-2-萘基氨基)-1,3,5-三嗪；

[0386] 2,4,6-三(N-苯基-1-萘基氨基)-1,3,5-三嗪；

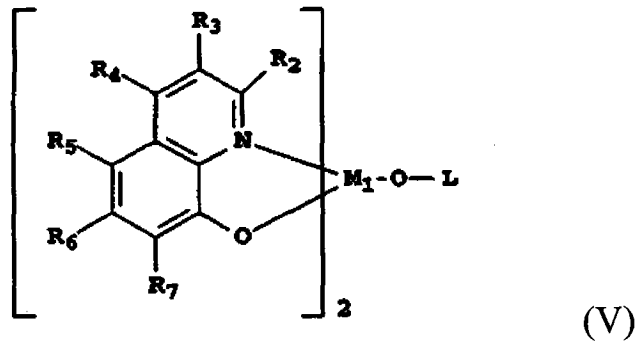
[0387] 4,4',6,6'-四苯基-2,2'-二-1,3,5-三嗪；

[0388] 2,4,6-三([1,1':3',1''-三联苯]-5'-基)-1,3,5-三嗪。

[0389] 另外,可用作 LEL 中的主体材料的任何金属整合的类羟基喹啉化合物、包括羟基喹啉自身(也常称作 8-喹啉醇或 8-羟基喹啉)的螯合物也适于用在 ETL 中。

[0390] 一些具有高三线态能量的金属整合的类羟基喹啉化合物作为电子输送材料特别有用。特别有用的具有高三线态能级的铝或镓络合物主体材料由式 (V) 表示。

[0391]



[0392] 式 (V) 中, M_1 表示 Al 或 Ga。 $R_2 \sim R_7$ 表示氢或独立选择的取代基。理想的是, R_2 表示给电子基团。适合的是, R_3 和 R_4 各自独立地表示氢或给电子取代基。优选的给电子基团为烷基, 如甲基。优选的是, R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立地表示氢或受电子基团。相邻的取代基 $R_2 \sim R_7$ 可以相连而形成环基。L 为通过氧与铝相连的芳香部分, 其可取代有可使 L 具有 6 ~ 30 个碳原子的取代基。

[0393] 用在 ETL 中的有用的螯合的类羟基喹啉化合物的实例为二 (2-甲基-8-羟基喹啉)-4-联苯氧基铝 (III) [别名: Ba1q]。

[0394] 与可用作 LEL 中的主体材料相同的如式 (P) 所示的蒽衍生物也可以用在 ETL 中。

[0395] ETL 的厚度为 5nm ~ 200nm, 优选为 10nm ~ 150nm。

[0396] 电子注入层

[0397] 本发明的一些实施方式的有机碱金属化合物或金属掺杂的菲咯啉位于 EIL 138 中。其它适当的材料也可以用在 EIL 中。例如, EIL 可以是含有至少一种电子输送材料作为主体并含有至少一种 n 型掺杂物的 n 型掺杂层。掺杂物能够通过电荷转移来还原主体。术语“n 型掺杂层”是指所述层在掺杂后具有半导体性质, 穿过所述层的电流基本由电子载流。

[0398] EIL 中的主体可以是能够支持电子注入和电子输送的电子输送材料。电子输送材料可选自如上所述的用于 ETL 区域中的电子输送材料。

[0399] n 型掺杂的 EIL 中的 n 型掺杂物可选自碱金属、碱金属化合物、碱土金属或碱土金属化合物或者它们的组合。术语“金属化合物”包括有机金属络合物、金属有机盐和金属无机盐、金属氧化物和金属卤化物。在该类含有金属的 n 型掺杂物中, 特别可用的是 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy 或 Yb 及其化合物。在 n 型掺杂的 EIL 中用作 n 型掺杂物的材料还包括具有强给电子性的有机还原剂。“强给电子性”是指有机掺杂物应该能够向主体给出至少一些电荷, 从而与主体形成电荷转移络合物。有机分子的非限制性实例包括二 (亚乙基二硫代) 四硫富瓦烯 (BEDT-TTF)、四硫富瓦烯 (TTF) 及其衍生物。对于聚合主体, 掺杂物可以是任何上述掺杂物, 也可以是作为次要组分以分子级分散于主体中或与主体共聚的材料。优选的是, n 型掺杂的 EIL 中的 n 型掺杂物包括 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy 或 Yb 或者它们的组合。n 型掺杂的浓度优选为该层的 0.01 体积% ~ 20 体积%。

[0400] EIL 的厚度通常小于 20nm, 优选小于 5nm。当采用 n 型掺杂的 EIL 时, 其厚度通常小于 200nm, 优选小于 150nm。

[0401] 阴极

[0402] 当仅通过阳极查看发光时, 阴极 140 几乎可包括任何导电性材料。理想的材料需

要具有有效的成膜性,以确保与下面的有机层有效接触、促进低电压下的电子注入和具有有效的稳定性。可用的阴极材料通常含有低功函数金属 ($< 4.0\text{eV}$) 或金属合金。一种优选的阴极材料包括如美国专利第 4,885,221 号中所描述的 Mg:Ag 合金。另一类适合的阴极材料包含双层,所述双层包括与有机层(例如有机 EIL 或 ETL)接触的薄无机 EIL,其上覆盖着更厚的导电金属层。此处,无机 EIL 优选包含低功函数金属或金属盐,并且如果如此则更厚的覆盖层(capping layer)无需具有低功函数。一种这样的阳极包含 LiF 薄层和紧靠的更厚的 Al 层,如美国专利第 5,677,572 号中所述。另一种可用的阴极材料组包括但不限于美国专利第 5,059,861 号、第 5,059,862 号和第 6,140,763 号中所公开的材料组。

[0403] 当通过阴极查看发光时,阴极 140 应该透明或接近透明。在这种应用中,金属应该较薄,或应使用透明的导电性氧化物或者包含这些材料。美国专利第 4,885,211 号、第 5,247,190 号、第 5,703,436 号、第 5,608,287 号、第 5,837,391 号、第 5,677,572 号、第 5,776,622 号、第 5,776,623 号、第 5,714,838 号、第 5,969,474 号、第 5,739,545 号、第 5,981,306 号、第 6,137,223 号、第 6,140,763 号、第 6,172,459 号、第 6,278,236 号、第 6,284,393 号和 EP 1076368 中已经较详细地描述了光学透明阴极。阴极材料通常通过热蒸发、电子束蒸发、离子溅射或化学气相沉积而沉积。必要时,可以通过许多公知的方法来实现图案化,所述方法包括但不限于经掩模沉积、如美国专利第 5,276,380 号和 EP 0732868 中所述的整体阴影掩蔽(integral shadow masking)、激光烧蚀和选择性化学气相沉积。

[0404] 基板

[0405] OLED 100 通常设置在支持基板 110 上,其中阳极 120 或阴极 140 可以与基板接触。方便起见,将与基板接触的电极称为底电极。通常,底电极为阳极 120,但是本发明不限于这种构造。根据所需发光方向,基板可以为透光的,也可以为不透光的。对于透过基板查看 EL 发射而言,理想的是具有透光性。在这些情况下,通常使用透明玻璃或塑料。基板可以具有包括多层材料的复杂结构。其中 TFT 被设置在 OLED 层的下方的有源矩阵基板通常是如此。基板(至少在发射像素化区域的基板)仍然有必要由如玻璃或聚合物等高度透明的材料构成。对于透过顶电极查看 EL 发射的应用,底部支撑物的透射特性并不重要,因此基板可以是透光、吸光或反光的。用在这种情况下中的基板包括但不限于玻璃、塑料、如硅等半导体材料、陶瓷和电路板材料。同样地,基板可以是包含多层材料的复杂结构,例如见于有源矩阵 TFT 设计中的结构。在这些器件的构造中,需要提供透光的顶电极。

[0406] 有机层的沉积

[0407] 虽然上述有机材料可通过升华而适当沉积,但也可以从具有可选的粘合剂的溶剂沉积以改善成膜性。如果材料为聚合物,则通常优选溶剂沉积。拟通过升华沉积的材料可以从通常由钽材料构成的升华器“舟”中气化(例如,如 US 6,237,529 所述),也可以首先涂布在供体板上然后较接近基板地升华。具有材料混合物的层可以利用不同的升华舟,或者所述材料可以由一个舟或供体板来预混和涂布。图案化沉积可以利用阴影掩模、整体阴影掩模(US 5,294,870)、从供体板的空间限定性热染料转移(US 5,851,709 和 US 6,066,357)和喷墨法(US 6,066,357)来实现。

[0408] 可用于制造 OLED 的有机材料(例如有机空穴输送材料、掺杂有有机电致发光组分的有机发光材料)具有分子结合力相对较弱的相对较复杂的分子结构,因而必须注意,在物理气相沉积过程中需避免有机材料的分解。上述有机材料被合成为相对较高的纯度,并

以粉末、薄片或细粒的形式提供。此前已将这类粉末或薄片用于放置在物理气相沉积源中，其中，需加热以通过有机材料的升华或蒸发而形成蒸气，所述蒸气在基板上冷凝，从而在基板上提供有机层。

[0409] 发现在物理气相沉积中使用有机粉末、薄片或细粒时存在若干问题：这些粉末、薄片或细粒难以操控。这些有机材料通常具有相对较低的物理密度和不符合需要的低导热性，将它们放置在置于抽为低至 10^{-6} 托的低压腔中的物理气相沉积源中时更是如此。因此，粉末颗粒、薄片或细粒仅通过从热源进行辐射加热和与源的受热表面直接接触的颗粒或薄片的热传导而加热。不与源的受热表面接触的粉末颗粒、薄片或颗粒因相对较低的颗粒间接触面积而未通过热传导得到有效加热；这可导致所述有机材料在物理气相沉积源中受热不均。因此，会引起在基板上形成可能不均匀地气相沉积的有机层。

[0410] 可以将这些有机粉末压实成固体丸粒。这些由可升华的有机材料粉末压实成固体丸粒的固体丸粒比较容易操作。可以利用较简单的工具实现将有机粉末压实成固体丸粒。可以将由包含一种或多种不发光的有机非电致发光组分材料或发光的电致发光组分材料的混合物形成的固体丸粒、或者由非电致发光组分与电致发光组分材料的混合物形成的固体丸粒置于有机层制备用物理气相沉积源中。所述压实的丸粒可以用在物理气相沉积设备中。

[0411] 在一个方面，本发明提供了由有机材料的致密丸粒在基板上制备有机层的方法，所述有机层将形成 OLED 的一部分。

[0412] 一种优选的本发明的材料的沉积方法如 US 2004/0255857 和 USSN10/945,941 中所述，其中，使用不同的源蒸发器来蒸发本发明的各材料。第二种优选方法涉及闪蒸的使用，其中，沿进料通道对材料进行计量添加，其中所述进料通道的温度受到控制。这种优选方法描述于以下共同转让的专利申请中：USSN 10/784,585；USSN 10/805,980；USSN10/945,940；USSN 10/945,941；USSN 11/050,924；和 USSN 11/050,934。使用该第二种方法，可利用不同的源蒸发器来蒸发各材料，或者可以先混合固体材料，然后再利用同一源蒸发器来蒸发。

[0413] 封装

[0414] 大多数 OLED 器件都对湿气和 / 或氧气敏感，因此通常将它们与干燥剂一起密封在诸如氮气或氩气等惰性氛围中，所述干燥剂例如为氧化铝、铝矾土、硫酸钙、粘土、硅胶、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐或金属卤化物和高氯酸盐。用于封装和干燥的方法包括但不限于 US 6,226,890 中所描述的那些方法。

[0415] OLED 器件设计标准

[0416] 对于全色显示，可能需要 LEL 的像素化。这种 LEL 的像素化沉积可以利用阴影掩模、整体阴影掩模（美国专利第 5,294,870 号）、从供体板的空间限定性热染料转移（美国专利第 5,688,551 号、第 5,851,709 号和第 6,066,357 号）和喷墨法（美国专利第 6,066,357 号）来实现。

[0417] 如果需要，本发明的 OLED 可以利用各种公知的光学效应以增强其发射性。这包括优化层厚以获得最大的光透射，提供介质镜（dielectric mirror）结构、使用光吸收电极代替反射性电极，在显示器上提供防眩或减反射涂层，在显示器上提供偏光介质，或者在显示器上提供有色滤光片、中性密度滤光片或颜色转换滤光片。滤光片、偏光器和防眩或减反射

涂层可以在 OLED 上专门提供,也可以作为 OLED 的一部分。

[0418] 如果需要,本发明的 OLED 器件可以利用各种公知的光学效应以增强其性能。这包括优化层厚以获得最大的光透射,提供介质镜结构、使用光吸收电极代替反射性电极,在显示器上提供防眩或减反射涂层,在显示器上提供偏光介质,或者在显示器上提供有色滤光片、中性密度滤光片或颜色转换滤光片。滤光片、偏光器和防眩或减反射涂层可以专门提供于包覆体上,或可作为包覆体的一部分。

[0419] 本发明的实施方式可以提供具有良好发光效率、良好工作稳定性和较低驱动电压的 EL 器件。本发明的实施方式还可以使得电压在器件的使用寿命期间的升高减小,并且其可以以高再现性制备,始终如一地提供良好的光效率。它们可以具有较低的能耗需求,并且当与电池一同使用时,可提供较长的电池使用寿命。

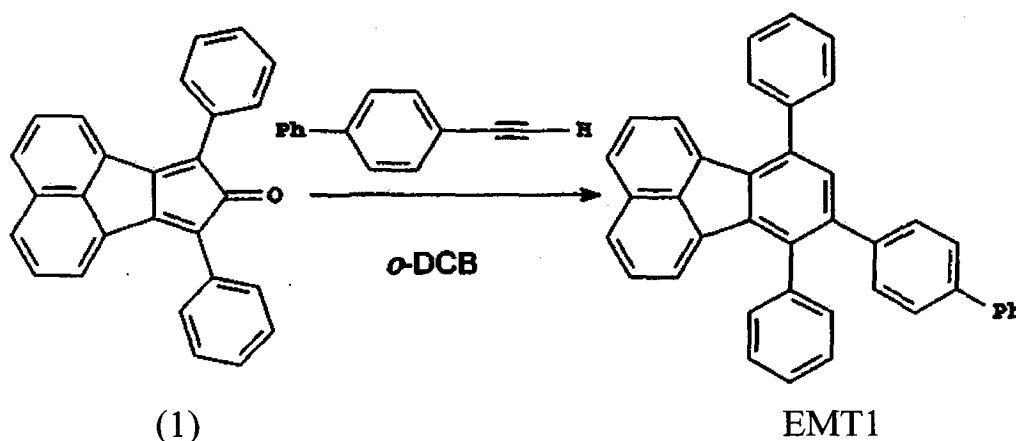
[0420] 实验例

[0421] 应该理解,在有机分子的合成中,具体合成路径可以生成单一的分子或者生成分子的混合物,所述混合物中的分子具有相同分子式,不同之处仅在于具有位于分子中不同位置处的特定取代基。换言之,分子或混合物中的分子可以因其取代基的排列、或者更一般性地因其某些原子的空间排列而彼此不同。当出现此情况时,材料被称作同分异构体。同分异构体的更广泛的定义可见于 Grant and Hack's Chemical Dictionary, 第五版, McGraw-Hill Book Company, 第 313 页。实施例 2 中所概述的合成路径为可以生成同分异构体的路径的一个实例,所述路径依赖于乙炔分子与第二分子的 8H-环戊[a]萘烯-8-酮(8H-cyclopent[a]acenaphthylen-8-one)实体的非对称骨架的空间反应方式。在该具体实施例中,可能有两种同分异构体 ETM2 和 ETM7。应该认识到,本发明不仅包括由通式 I、II 和 III 表示的分子及其具体分子实例的实例,还包括与这些结构有关的所有同分异构体。另外,本发明的化合物及其同分异构体的实例不限于衍生自对称或非对称的 8H-环戊[a]萘烯-8-酮骨架,也可以包括其它骨架以及可用于制备式 I、II 和 III 的化合物的制备方法。

[0422] 实施例 1:发明性化合物 ETM1 的合成(如方案 1 所示)

[0423] 方案 1

[0424]



[0425] 7,9-二苯基-8H-环戊[a]萘烯-8-酮(1)

[0426] 根据 W. Dilthey, I. ter Horst 和 W. Schommer, Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig), 143, (1935), 189-210 的步骤,以满意的收率制备了 7,9-二苯基-8H-环戊[a]萘烯-8-酮(亦称为 Acecyclone)(1)。

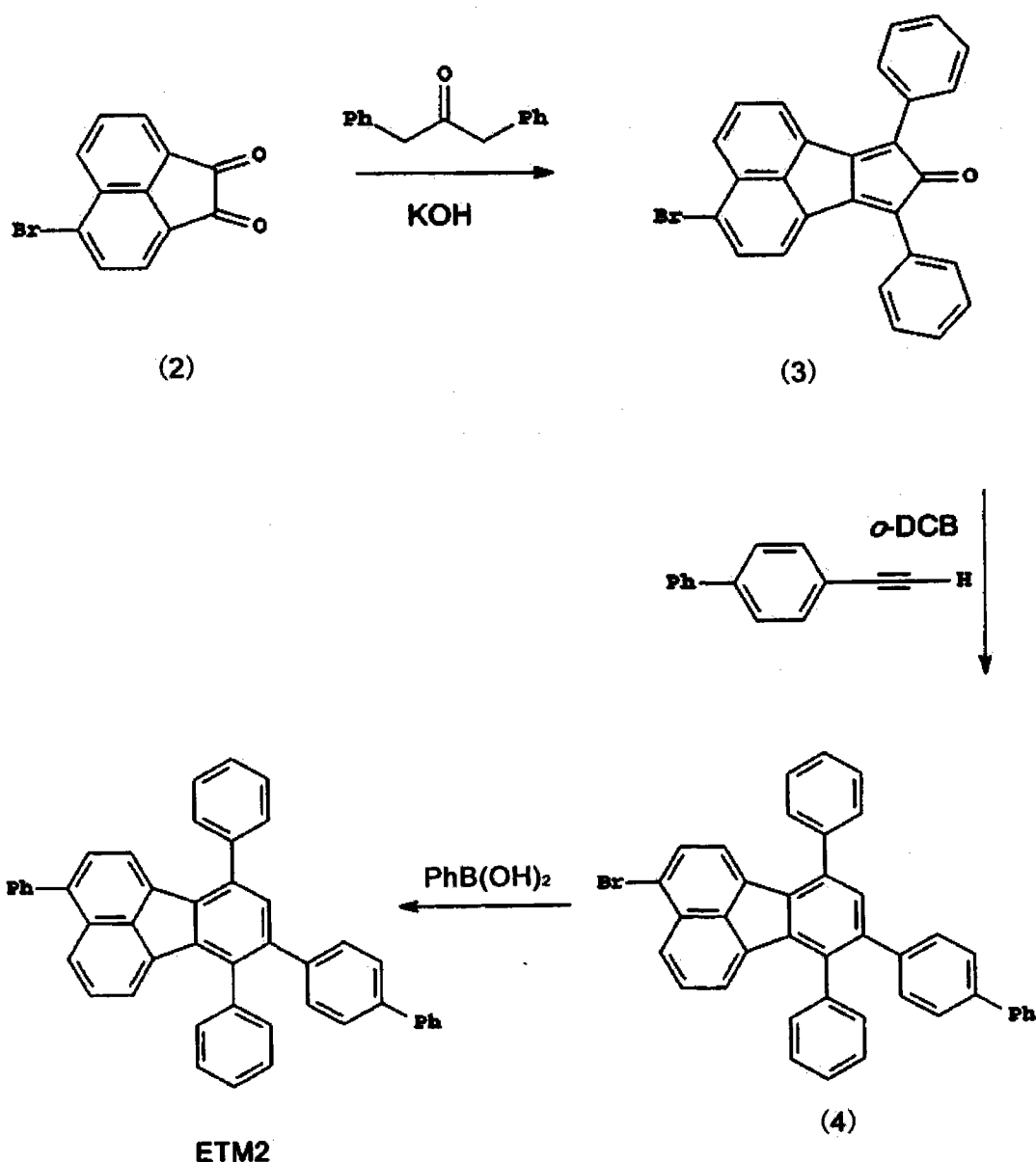
[0427] 8-[1,1'-联苯-4-基-7,10-二苯基荧蒽 (ETM1)

[0428] 将 7,9-二苯基-8H-环戊[a]芴烯-8-酮 (12g, 33.6 毫摩) 和 4-联苯基乙炔 (9.0g, 50.5 毫摩) 加热, 使其在邻二氯苯 (100mL) 中温和地回流 2 小时。然后冷却该反应, 使用甲醇 (20mL) 进行处理, 并在室温搅拌 1 小时。滤出所得黄色固体、使用甲醇充分洗涤并干燥。产物 ETM1 的产量为 17.4g。在用于器件制作之前, 将 ETM1 在 220°C / 10⁻³mmHg 下升华。

[0429] 实施例 2: 发明性化合物 ETM2 的合成 (如方案 2 所示)

[0430] 方案 2

[0431]



[0432] 5-溴萘醌 (2)

[0433] 根据 Gordon H. Rule 和 Samuel B. Thompson, Journal of the Chemical Society, (1937), 1761-1763 的步骤以满意的收率制备了 5-溴萘醌 (2)。

[0434] 3-溴-7,9-二苯基-8H-环戊[a]芴烯-8-酮 (3)

[0435] 将 1,3-二苯基丙酮 (17.5g, 83 毫摩) 溶解在甲醇 (240mL) 中并加热至 65°C。向溶液中加入 5-溴茚酮 (2) (20g, 75 毫摩)。然后使用 1M KOH 甲醇溶液 (100mL, 100 毫摩) 以很快的滴速处理所得的经充分搅拌的悬浮液, 随后立即有深色产物沉淀。然后在 65°C 将该混合物搅拌 1 小时、冷却并过滤。使用甲醇、乙醚充分洗涤黑色固体并干燥。产物 (3) 的产量为 31g。

[0436] 3-溴-8-[1,1'-联苯]-4-基-7,10-二苯基茚酮 (4)

[0437] 将 3-溴-7,9-二苯基-8H-环戊[a]茚烯-8-酮 (20g, 46 毫摩) 和 4-联苯基乙炔 (12.3g, 69 毫摩) 的混合物在邻二氯苯 (200mL) 中加热, 使其温和地回流 2 小时。冷却所得溶液, 并使用甲醇 (150mL) 处理。在 1 小时期间, 产物结晶为浅黄色固体。产物 (4) 的产量为 22g。

[0438] 8-[1,1'-联苯]-4-基-3,7,10-三苯基茚酮 (ETM2)

[0439] 将 3-溴-8-[1,1'-联苯]-4-基-7,10-二苯基茚酮 (7.2g, 12 毫摩)、四(三苯基膦)合钨 (0) (0.44g, 相对茚酮而言的 3 摩尔%) 和苯基硼酸 (1.8g, 14 毫摩) 悬浮于甲苯 (100mL) 中, 并使用机械搅拌器充分搅拌。然后向其中加入 2M-Na₂CO₃ (14mL), 随后加入乙醇 (20mL) 并加热该混合物使其温和地回流 1 小时。然后将该混合物冷却至室温, 并使用甲醇 (100mL) 处理。滤出黄色固体, 用水、甲醇和乙醚充分洗涤然后干燥。产物 ETM2 的产量为 5.1g。在用于器件制作之前, 将 ETM2 在 260°C / 10⁻³mmHg 下升华。

[0440] 实施例 3: OLED 器件 3.1 ~ 3.14 的制备

[0441] 通过以下具体实施例进一步说明本发明及其优点。术语“百分比”或“百分数”和符号“%”是指在本发明的层与器件的其它组分中的所有材料的具体第一或第二化合物的体积百分数 (或者根据薄膜厚度监测仪测量的厚度比)。如果存在多于一种第二化合物, 则第二化合物的总体积也可以作为所有这些材料在本发明的层中的百分比来表达。

[0442] 按照以下方式构造一系列 OLED 器件 (3.1 ~ 3.14) :

[0443] 1. 将涂布有作为阳极的 85nm 厚氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基板依次在商业清洁剂中超声处理、在去离子水中清洗和在氧等离子体中暴露约 1 分钟。

[0444] 2. 如 US 6,208,075 所述, 通过等离子体辅助沉积 CHF₃, 在 ITO 上沉积 1nm 厚的碳氟化合物 (CF_x) 空穴注入层 (HIL)。

[0445] 3. 接下来, 沉积空穴输送材料 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 (NPB) 层, 使其厚度为 95nm。

[0446] 4. 然后沉积 20nm 厚的对应于主体材料 P-2 和 3 体积%的 FD-47 的发光层 (LEL)。

[0447] 5. 在 LEL 上方真空沉积 35nm 厚的如表 1 所示的 P-2、ETM2 或二者混合物的电子输送层 (ETL)。

[0448] 6. 在 ETL 上真空沉积如表 1 所示的电子注入层 (EIL)。使用 LiF 时厚度为 0.5nm; 对于有机碱金属化合物, 厚度则为 3.5nm。

[0449] 7. 最后, 在 EIL 上沉积 100nm 厚的铝层, 以形成阴极。

[0450] 上述程序实现了 EL 器件的沉积。然后将器件密封包装在干燥手套箱中, 以保护其免受周围环境的影响。

[0451] 在 20mA/cm² 的工作电流测试由此形成的器件的发光效率, 结果如表 1 中所示。

[0452] 表 1: 器件 3.1 ~ 3.14 的结果

[0453]

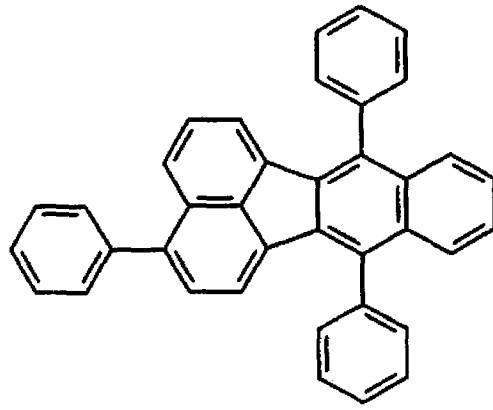
实施例 (类型)	ETL (比例)	EIL	驱动电压 (伏)	效率 (cd/A)
3.1 (比较例)	ETM2:P-2 (100:0)	无	15.3	0.17
3.2 (比较例)	ETM2:P-2 (30:70)	无	13.9	0.21
3.3 (比较例)	ETM2:P-2 (0:100)	无	13.7	0.18
3.4 (比较例)	ETM2:P-2 (100:0)	LiF	7.7	11.0
3.5 (比较例)	ETM2:P-2 (30:70)	LiF	10.3	10.2
3.6 (比较例)	ETM2:P-2 (0:100)	LiF	10.9	8.7
3.7 (发明例)	ETM2:P-2 (100:0)	EIM1	4.5	21.0
3.8 (发明例)	ETM2:P-2 (90:10)	EIM1	4.4	19.9
3.9 (发明例)	ETM2:P-2 (60:40)	EIM1	4.5	20.7
3.10 (发明例)	ETM2:P-2 (30:70)	EIM1	4.8	20.8
3.11 (发明例)	ETM2:P-2 (0:100)	EIM1	4.6	19
3.12 (发明例)	ETM2:P-2 (100:0)	EIM2	4.5	19.0
3.13 (发明例)	ETM2:P-2 (30:70)	EIM2	5.4	18.7
3.14 (发明例)	ETM2:P-2 (0:100)	EIM2	6.4	16.5

[0454] 由表 1 可以看出,当 ETL 为 ETM2、P-2 或二者的混合物并且 EIL 为有机锂络合物 (EIM1 或 EIM2) 时,与具有同样的 ETL 但是不具有 EIL 的比较用器件 3.1 ~ 3.3 相比,发明性器件 3.7 ~ 3.14 具有更低的驱动电压和更优异的发光效率。与具有相同 ETL 且按照行业标准以 LiF 为 EIL 的比较用器件 3.4 ~ 3.6 相比,发明性器件也显示出更低的驱动电压和更优异的发光效率。

[0455] 实施例 4:器件 4.1 ~ 4.15 的制备

[0456] 以与实施例 3 相似的方式构造一系列 EL 器件 (4.1 ~ 4.15),不同之处在于,在步骤 4 的 LEL 层中,使用 P-4 代替 P-2,且使用 2% 的 FD-54 代替 FD-47。另外,在步骤 5 的 ETL 层中使用 P-4 代替 P-2,为了进行另外的比较,在步骤 4 的 ETL 层中使用 Comp1 代替 P-2。结果如表 2 中所示。

[0457]



Comp1

[0458] 表 2 : 器件 4.1 ~ 4.15 的结果

[0459]

实施例 (类型)	ETL (比例)	EIL	驱动电压 (伏)	效率 (cd/A)
4.1 (比较例)	ETM2:P-4 (100:0)	无	11.3	0.03
4.2 (比较例)	ETM2:P-4 (75:25)	无	11.7	0.05
4.3 (比较例)	ETM2:P-4 (0:100)	无	11.5	0.02
4.4 (比较例)	ETM2:P-4 (100:0)	LiF	8.9	2.5
4.5 (比较例)	ETM2:P-4 (75:25)	LiF	9.3	2.0
4.6 (比较例)	ETM2:P-4 (0:100)	LiF	11.5	1.2
4.7 (比较例)	Comp1 (100)	EIM1	7.7	2.2

[0460]

4.8 (发明例)	ETM2:P-4 (100:0)	EIM1	4.6	6.1
4.9 (发明例)	ETM2:P-4 (75:25)	EIM1	4.5	6.2
4.10 (发明例)	ETM2:P-4 (50:50)	EIM1	4.4	5.8
4.11 (发明例)	ETM2:P-4 (10:90)	EIM1	4.8	5.9
4.12 (发明例)	ETM2:P-4 (0:100)	EIM1	4.8	5.7
4.13 (发明例)	ETM2:P-4 (100:0)	EIM2	5.2	6.3
4.14 (发明例)	ETM2:P-4 (75:25)	EIM2	5.1	6.4
4.15 (发明例)	ETM2:P-4 (0:100)	EIM2	5.6	6.0

[0461] 通过表 2, 由发明例可以看出, 当 ETL 为 ETM2、P-4 或二者的混合物并且 EIL 为有机锂络合物 (EIM1 或 EIM2) 时, 与具有同样的 ETL 但是不具有 EIL 的比较用器件 4.1 ~ 4.3 相比, 发明性器件 4.8 ~ 4.15 具有更低的驱动电压和更优异的发光效率。与也具有相同 ETL 且按照行业标准以 LiF 为 EIL 的比较用器件 4.4 ~ 4.6 相比, 发明性器件也显示出更低的驱动电压和更优异的发光效率。另外, 与发明性器件相比, 即使在 EIL 中具有有机锂络合物 EIM1, 在 ETL 中具有不在本发明范围内的比较化合物 Comp1 的比较用器件 4.7 也显示出更差的电压和发光效率。

[0462] 实施例 5: 器件 5.1 ~ 5.3 的制备

[0463] 以与实施例 3 相似的方式构造一系列 EL 器件 (5.1 ~ 5.3), 不同之处在于, 在步骤 4 的 LEL 层中, 使用 P-1 代替 P-2, 且使用 2% 的 FD-54 代替 FD-47。对于 ETL, 使用 ETM3、P-1 或二者的混合物。结果如表 3 中所示。

[0464] 表 3: 器件 5.1 ~ 5.3 的结果

实施例 (类型)	ETL (比例)	EIL	驱动电压 (伏)	效率 (cd/A)
5.1 (发明例)	ETM3:P-1 (100:0)	EIM1	5.0	6.3
5.2 (发明例)	ETM3:P-1 (50:50)	EIM1	4.6	6.3
5.3 (发明例)	ETM3:P-1 (0:100)	EIM1	4.6	5.3

[0466] 从表 3 可以看出, 当 EIL 为 EIM1 并且 ETL 为 ETM3、P-1 或二者的各为 50% 的混合物时, 驱动电压较低并且发光效率较高。

[0467] 实施例 6: 器件 6.1 ~ 6.3 的制备

[0468] 以与实施例 3 相似的方式构造一系列 EL 器件 (6.1 ~ 6.3), 不同之处在于, 在步骤 4 的 LEL 层中, 使用 P-1 代替 P-2, 且使用 2% 的 FD-54 代替 FD-47。对于 ETL, 使用 ETM4、P-1 或二者的混合物。结果如表 4 中所示。

[0469] 表 4 :器件 6.1 ~ 6.3 的结果

[0470]

实施例 (类型)	ETL (比例)	EIL	驱动电压 (伏)	效率 (cd/A)
6.1 (发明例)	ETM4:P-1 (100:0)	EIM1	4.2	6.4
6.2 (发明例)	ETM4:P-1 (50:50)	EIM1	4.2	6.4
6.3 (发明例)	ETM4:P-1 (0:100)	EIM1	5.3	5.8

[0471] 从表 4 可以看出,当 EIL 为 EIM1 并且 ETL 为 ETM4、P-1 或二者的各为 50% 的混合物时,驱动电压较低并且发光效率较高。

[0472] 实施例 7 :器件 7.1 ~ 7.3 的制备

[0473] 以与实施例 3 相似的方式构造一系列 EL 器件 (7.1 ~ 7.3),不同之处在于,在步骤 4 的 LEL 层中,使用 P-1 代替 P-2,且使用 2% 的 FD-54 代替 FD-47。对于 ETL,使用 ETM5、P-1 或二者的混合物。结果如表 5 中所示。

[0474] 表 5 :器件 7.1 ~ 7.3 的结果

[0475]

实施例 (类型)	ETL (比例)	EIL	驱动电压 (伏)	效率 (cd/A)
7.1 (发明例)	ETM5:P-1 (100:0)	EIM1	4.4	6.7
7.2 (发明例)	ETM5:P-1 (50:50)	EIM1	4.3	6.8
7.3 (发明例)	ETM5:P-1 (0:100)	EIM1	4.2	6.4

[0476] 从表 5 可以看出,当 EIL 为 EIM1 并且 ETL 为 ETM5、P-1 或二者的各为 50% 的混合物时,驱动电压较低并且发光效率较高。

[0477] 实施例 8 :器件 8.1 ~ 8.4 的制备

[0478] 以与实施例 3 相似的方式构造一系列 EL 器件 (8.1 ~ 8.4),不同之处在于,在步骤 4 的 LEL 层中,使用 P-4 代替 P-2,且使用 2% 的 FD-54 代替 FD-47。对于 ETL,使用 ETM6、P-4 或二者的混合物。结果如表 6 中所示。

[0479] 表 6 :器件 8.1 ~ 8.4 的结果

[0480]

实施例 (类型)	ETL (比例)	EIL	驱动电压 (伏)	效率 (cd/A)
8.1 (发明例)	ETM6:P-4 (100:0)	EIM1	5.2	6.0
8.2 (发明例)	ETM6:P-4 (60:40)	EIM1	5.2	6.1
8.3 (发明例)	ETM6:P-4 (40:60)	EIM1	5.4	6.2
8.4 (发明例)	ETM6:P-4 (0:100)	EIM1	5.6	5.9

[0481] 从表 6 可以看出,当 EIL 为 EIM1 并且 ETL 为 ETM6、P-4 或二者的混合物时,驱动电压较低并且发光效率较高。

[0482] 实施例 9 :器件 9.1 ~ 9.2 的制备

[0483] 按照以下方式构造一系列 EL 器件 (9.1 ~ 9.2) :

[0484] 1. 将涂布有作为阳极的 85nm 厚氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基板依次在商业清洁剂中超声处理、在去离子水中清洗和在氧等离子体中暴露约 1 分钟。

[0485] 2. 如 US 6,208,075 所述,通过等离子体辅助沉积 CHF_3 ,在 ITO 上沉积 1nm 厚的碳氟化合物 (CF_x) 空穴注入层 (HIL)。

[0486] 3. 接下来,沉积空穴输送材料 4,4'-二 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 联苯 (NPB) 层,使其厚度为 144nm。

[0487] 4. 然后沉积 40nm 厚的对应于主体材料红荧烯 (FD-5) 和 0.5 体积%的 FD-46 的发光层 (LEL)。

[0488] 5. 在 LEL 上方真空沉积 35nm 厚的 ETM2 的电子输送层 (ETL)。

[0489] 6. 在 ETL 上真空沉积 3.5nm 厚的 EIM1 或 EIM2 的电子注入层 (EIL)。

[0490] 7. 最后,在 EIL 上沉积 100nm 厚的铝层,以形成阴极。

[0491] 上述程序实现了 EL 器件的沉积。然后将器件密封包装在干燥手套箱中,以保护其免受周围环境的影响。

[0492] 在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的工作电流测试由此形成的器件的发光效率,结果如表 7 中所示。

[0493] 表 7 :器件 9.1 ~ 9.2 的结果

	实施例 (类型)	ETL (比例)	EIL	驱动电压 (伏)	效率 (cd/A)
[0494]	9.1 (发明例)	ETM2	EIM1	5.5	10.4
	9.2 (发明例)	ETM2	EIM2	6.3	7.3

[0495] 从表 7 可以看出,当 ETL 为 ETM1 并且 EIL 为有机锂络合物 EIM1 或 EIM2 时,发明性器件具有较低的驱动电压和较高的发光效率。请注意,FD-46 是本发明范围之外的荧蒽衍生物,并且位于 LEL 中。

[0496] 实施例 10 :器件 10.1 ~ 10.9 的制备

[0497] 按照以下方式构造一系列 EL 器件 (10.1 ~ 10.9) :

[0498] 1. 将涂布有作为阳极的 85nm 厚氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基板依次在商业清洁剂中超声处理、在去离子水中清洗和在氧等离子体中暴露约 1 分钟。

[0499] 2. 如 US 6, 208, 075 所述, 通过等离子体辅助沉积 CHF_3 , 在 ITO 上沉积 1nm 厚的碳氟化合物 (CF_x) 空穴注入层 (HIL)。

[0500] 3. 接下来, 沉积 10nm 厚的二吡啶并 [2,3-f :2',3' -h] 喹啉六腈层作为 HTL。

[0501] 4. 接下来, 沉积空穴输送材料 4,4' - 二 [N-(1- 萘基) -N- 苯基氨基] 联苯 (NPB) 层, 使其厚度为 80nm。

[0502] 5. 然后沉积 20nm 的对应于主体材料 P-2 和 7 体积%的 FD-53 的发光层 (LEL)。

[0503] 6. 在 LEL 上方真空沉积表 8 中所列的电子输送层 (ETL1)。在一些实施例中, 还真空沉积如表 8 中所详细说明书的第二电子输送层 (ETL2)。

[0504] 7. 在 ETL 上真空沉积如表 8 所列的电子注入层 (EIL)。

[0505] 8. 最后, 在 EIL 上沉积 80nm 厚的铝层, 以形成阴极。

[0506] 上述程序实现了 EL 器件的沉积。然后将器件密封包装在干燥手套箱中, 以保护其免受周围环境的影响。在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的工作电流测试由此形成的器件的发光效率, 结果如表 8 中所示。

[0507] 表 8 : 器件 10.1 ~ 10.9 的结果

[0508]

实施例 (类型)	ETL1	ETL2	EIL	驱动电压 (伏)	效率 (cd/A)
10.1 (比较例)	P-2 (20 nm)	-	Bphen+0.8% Li (20 nm)	5.38	9.11
10.2 (比较例)	P-4 (20 nm)	-	Bphen+0.8% Li (20 nm)	5.27	8.78
10.3 (发明例)	ETM2 (20 nm)	-	Bphen+0.8% Li (20 nm)	4.84	10.10
10.4 (比较例)	ALQ (20 nm)	-	Bphen+0.8% Li (20 nm)	6.53	5.94
10.5 (发明例)	ETM2 (20 nm)	-	Bphen+0.8% Li (20 nm)	5.36	8.45
10.6 (发明例)	ETM2 (20 nm)	Bphen (15 nm)	LiF (1 nm)	6.63	11.60
10.7 (发明例)	ETM2 (20 nm)	EIM1 (15 nm)	LiF (1 nm)	9.43	8.94
10.8 (发明例)	ETM2 (20 nm)	ALQ (15 nm)	LiF (1 nm)	9.00	7.92
10.9 (发明例)	ETM2 (35 nm)	-	LiF (1 nm)	9.64	8.30

[0509] 从表 8 可以看出, 与其它 ETL 材料相比, 在 ETL 中具有本发明的荧蒽的发明性器件具有很高的发光效率。另外, 还获得了低驱动电压, 同时不会因在 EIL 中使用掺杂有锂金属的菲咯啉衍生物而显著影响效率。

[0510] 实施例 11 : 器件 11.1 ~ 11.11 的制备

[0511] 按照以下方式构造一系列 EL 器件 (11.1 ~ 11.11) :

[0512] 1. 将涂布有作为阳极的 85nm 厚氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基板依次在商业清洁剂中超声处理、在去离子水中清洗和在氧等离子体中暴露约 1 分钟。

[0513] 2. 接下来,沉积 10nm 厚的二吡啶并 [2,3-f :2',3' -h] 喹啉六腈层作为 HTL。

[0514] 3. 接下来,沉积空穴输送材料 4,4' - 二 [N-(1- 萘基) -N- 苯基氨基] 联苯 (NPB) 层,使其厚度为 85nm。

[0515] 4. 然后沉积 20nm 厚的蓝色发光层 (LEL),所述蓝色发光层对应于 98.5 体积%的主体材料 P-1 和 1.5 体积%的 FD-54。

[0516] 5. 在 LEL 上方真空沉积表 9 中所详细的第一电子输送层 (ETL1)。在一些实施例中,还真空沉积如表 9 中所详细的第二电子输送层 (ETL2)。

[0517] 6. 在 ETL 上真空沉积如表 9 所详细的电子注入层 (EIL)。

[0518] 7. 最后,在 EIL 上沉积 100nm 厚的铝层,以形成阴极。

[0519] 上述程序实现了 EL 器件的沉积。然后将器件密封包装在干燥手套箱中,以保护其免受周围环境的影响。在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的工作电流测试由此形成的器件的发光效率,结果如表 9 中所示。

[0520] 表 9 :器件 11.1 ~ 11.11 的结果

[0521]

实施例 (类型)	ETL1	ETL2	EIL	驱动电压 (伏)	效率 (cd/A)
11.1 (比较例)	ETM2 (35 nm)	-	LiF (0.5 nm)	8.36	0.29
11.2 (发明例)	ETM2 (32 nm)	-	ETM1 (3.5 nm)	4.49	5.44
11.3 (发明例)	ETM2 (27 nm)	Bphen (5 nm)	ETM1 (3.5 nm)	4.50	6.12
11.4 (发明例)	ETM2 (24.5 nm)	Bphen (7.5 nm)	ETM1 (3.5 nm)	4.66	6.30
11.5 (发明例)	ETM2 (22 nm)	Bphen (10 nm)	ETM1 (3.5 nm)	5.30	5.45
11.6 (发明例)	ETM2 (19.5 nm)	Bphen (12.5 nm)	ETM1 (3.5 nm)	5.41	5.33
11.7 (发明例)	ETM1 (32 nm)	-	ETM1 (3.5 nm)	4.63	6.31
11.8 (发明例)	ETM1 (27 nm)	Bphen (5 nm)	ETM1 (3.5 nm)	4.47	6.42
11.9 (发明例)	ETM1 (24.5 nm)	Bphen (7.5 nm)	ETM1 (3.5 nm)	4.53	6.51
11.10 (发明例)	ETM1 (22 nm)	Bphen (10 nm)	ETM1 (3.5 nm)	5.05	6.57
11.11 (发明例)	ETM1 (19.5 nm)	Bphen (12.5 nm)	ETM1 (3.5 nm)	4.93	6.34

[0522] 从表 9 可以看出,在 EIL 中使用有机锂化合物的发明性器件具有低驱动电压和高发光效率。这些实验还证实,可以在存在额外 ETL 层的同时保持本发明的优点。

- [0523] 零部件列表
- [0524] 100LED
- [0525] 110 基板
- [0526] 120 阳极
- [0527] 130 空穴注入层 (HIL)
- [0528] 132 空穴输送层 (HTL)
- [0529] 134 发光层 (LEL)
- [0530] 135 空穴阻挡层 (HBL)
- [0531] 136 电子输送层 (ETL)
- [0532] 138 电子注入层 (EIL)
- [0533] 140 阴极
- [0534] 150 电压 / 电流源
- [0535] 160 电连接器

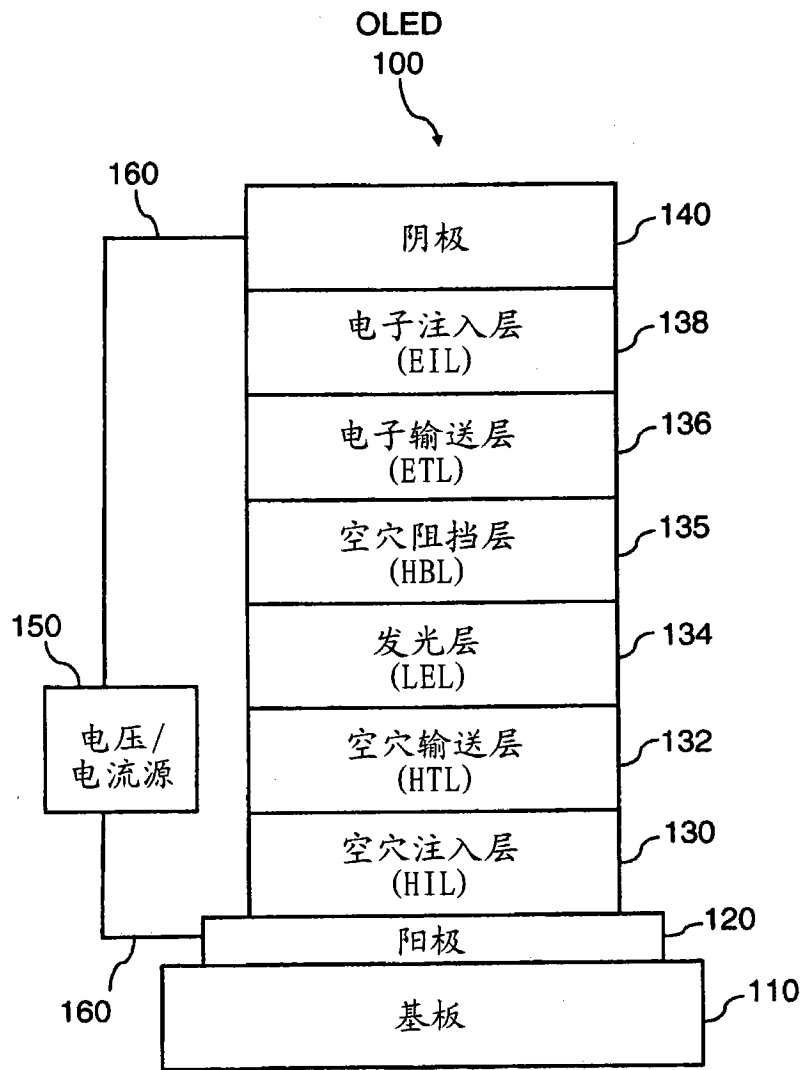


图 1

专利名称(译)	具有荧蒹电子输送材料的OLED器件		
公开(公告)号	CN101904026A	公开(公告)日	2010-12-01
申请号	CN200880120087.9	申请日	2008-10-16
[标]申请(专利权)人(译)	全球OLED科技有限责任公司		
申请(专利权)人(译)	全球OLED科技有限责任公司		
当前申请(专利权)人(译)	全球OLED科技有限责任公司		
[标]发明人	威廉詹姆斯贝格利 廖良生 娜塔莎安德里夫斯基		
发明人	威廉·詹姆斯·贝格利 廖良生 娜塔莎·安德里夫斯基		
IPC分类号	H01L51/00		
CPC分类号	C07C13/62 H01L51/0054 H01L51/0059 Y10S428/917 H01L51/008 H01L51/0087 C07C13/66 H01L51/0052 H01L51/5092		
优先权	11/924631 2007-10-26 US		
其他公开文献	CN101904026B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种OLED器件，所述器件包含阴极、阳极并具有在二者之间的发光层，还包含处于阴极和发光层之间的不发光电子输送层，所述不发光电子输送层含有具有7，10-二芳基取代的荧蒹核且不具有与所述荧蒹核稠环化的芳香环的化合物，理想的是所述器件还包含位于阴极与电子输送层之间的含有有机碱金属化合物的附加层。本发明的器件提供了对于诸如效率、驱动电压和工作稳定性等特征的改进。

