



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108807712 B

(45)授权公告日 2020.08.04

(21)申请号 201810875426.X

H01L 27/32(2006.01)

(22)申请日 2018.08.03

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 101747374 A,2010.06.23

申请公布号 CN 108807712 A

CN 105829292 A,2016.08.03

CN 103180407 A,2013.06.26

(43)申请公布日 2018.11.13

CN 105722948 A,2016.06.29

(73)专利权人 上海钥熠电子科技有限公司

EP 2452946 A1,2012.05.16

地址 201203 上海市浦东新区芳春路400号
1幢3层

EP 1997814 A1,2008.12.03

审查员 黄宇

(72)发明人 陈文勇

(74)专利代理机构 上海伯瑞杰知识产权代理有
限公司 31227

代理人 胡永宏

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/52(2006.01)

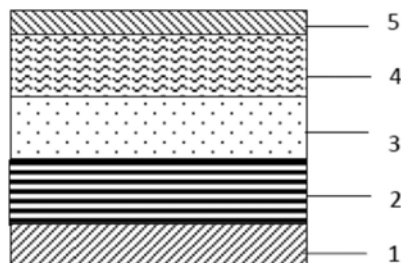
权利要求书3页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

一种OLED顶发光器件及显示装置

(57)摘要

本发明公开了一种OLED顶发光器件及显示装置,由基板、阳极、阴极以及夹于所述阳极、阴极中间的有机层组成,所述有机层包括至少一层与所述阳极接触的空穴传输层、至少一层发光层和至少一层与所述阴极接触的电子传输层;所述电子传输层含有O=X结构的化合物,X选自碳原子、硅原子、硫原子或磷原子;所述阴极包括质量含量不低于95%的银和/或银合金,本发明采用带有O=X结构的化合物作为电子传输层,和金属银相互作用好,使金属原子均匀、稳定地在电子传输层上成膜,膜层薄、电阻低,获得良好的透光性和导电性。

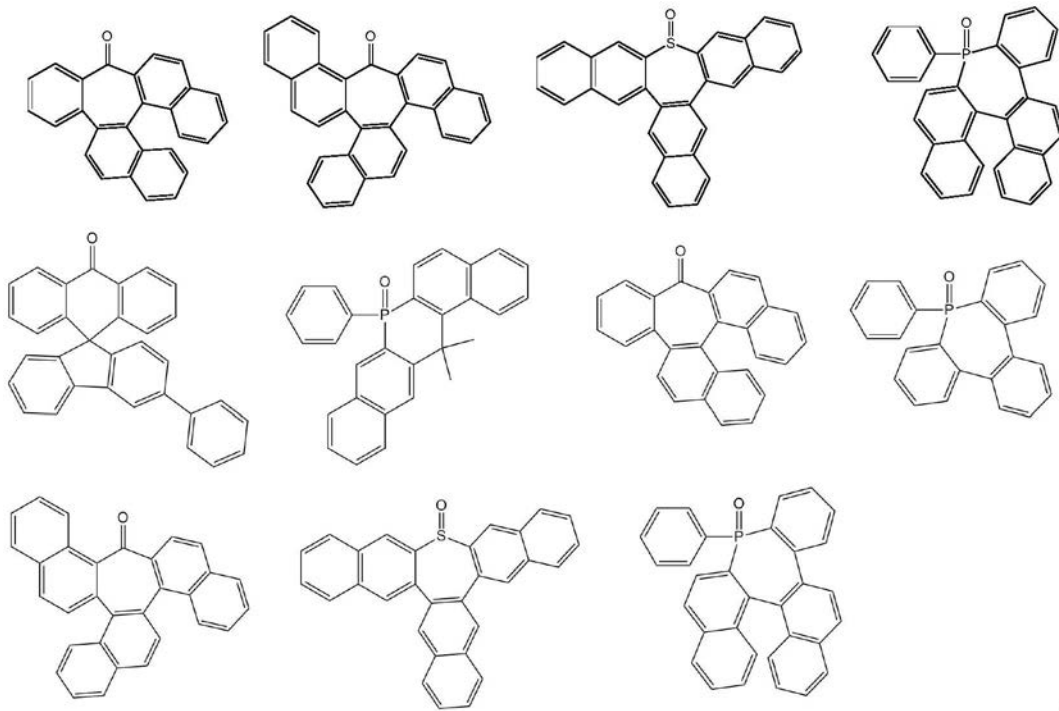


1. 一种OLED顶发光器件,由基板、阳极、阴极以及夹于所述阳极、阴极中间的有机层组成,其特征在于,

所述基板置于所述阳极一侧,且所述阴极包含经蒸镀工艺形成的质量含量不低于95%的银;

所述有机层包括:至少一层与所述阳极接触的空穴传输层、至少一层发光层和至少一层与所述阴极接触的电子传输层;其中,

所述电子传输层包含一种或两种以上如式(II)所示结构的化合物:



(II)

2. 如权利要求1所述的OLED顶发光器件,其特征在于,所述电子传输层还包含金属或金属化合物;其中,

所述金属选自碱金属、碱土金属或稀土金属中的一种,且质量百分比不高于50%;

所述金属化合物选自碱金属化合物、碱土金属化合物、稀土金属化合物中的一种,且质量百分比为20%~80%。

3. 如权利要求2所述的OLED顶发光器件,其特征在于,所述金属选自Li、Ca、Yb或Mg中的一种,且质量百分比不高于25%。

4. 如权利要求1所述的OLED顶发光器件,其特征在于,所述阳极由至少一层反射金属层和至少一层导电金属层组成;其中,

所述反射金属层为Ag或Ag合金,单层厚度为50~150nm;

所述导电金属层包括铟锡金属氧化物ITO或铟镓锌氧化物IGZO,厚度为5~30nm;

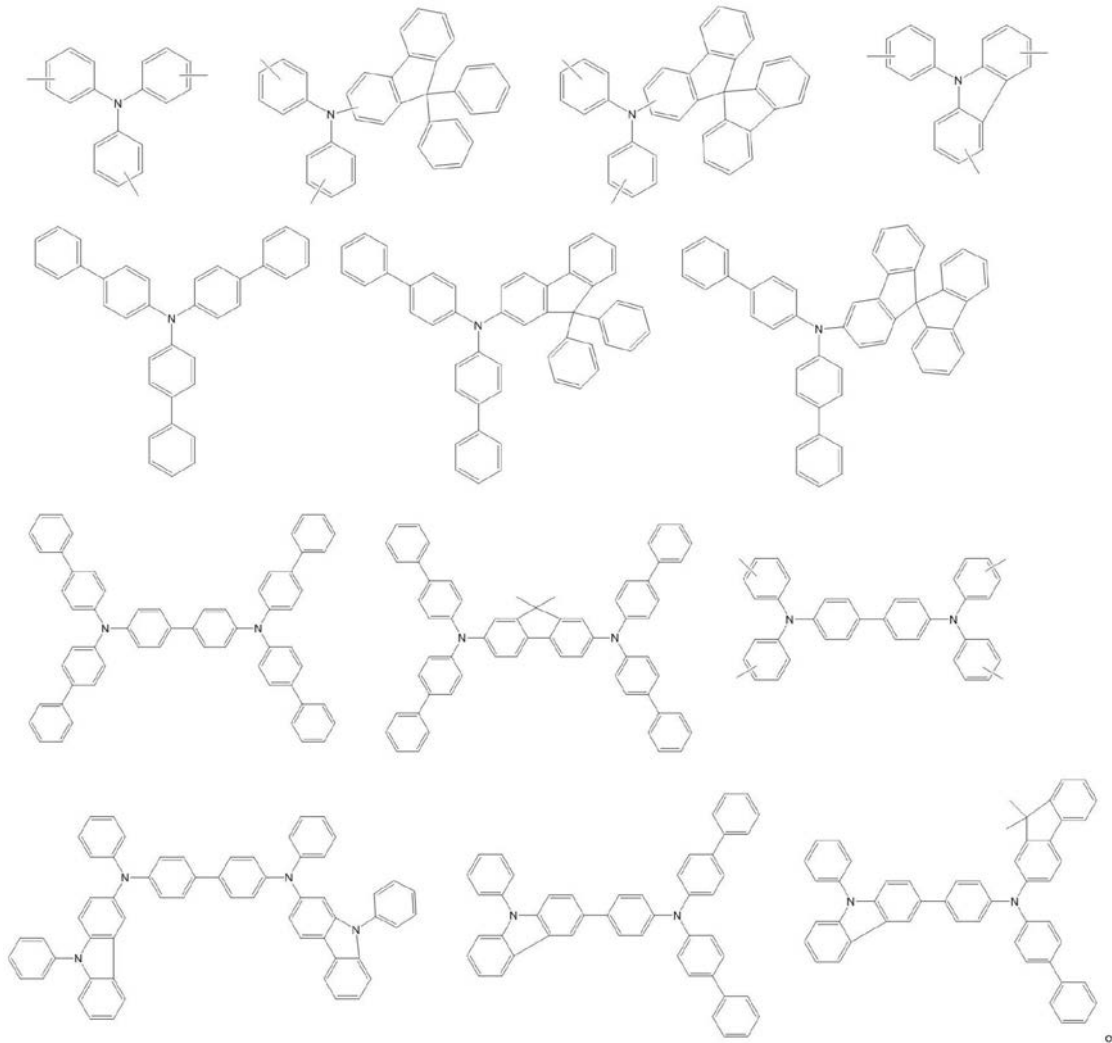
所述空穴传输层包含胺类或含咪唑类化合物,厚度为30~250nm。

5. 如权利要求4所述的OLED顶发光器件,其特征在于,

所述阳极选自Ag/ITO、Ag合金/ITO或Ag/IGZO中的一种;

所述空穴传输层包含胺类或含咪唑类化合物,厚度为100~250nm。

6. 如权利要求4或5所述的OLED顶发光器件,其特征在于,所述空穴传输层选自下式(III)所示化合物中一种或两种以上:



(III)

7. 如权利要求1所述的OLED顶发光器件,其特征在于,
 所述发光层的颜色选自红光、绿光、蓝光、白光、黄光中的一种;
 所述发光层由主体材料和客体发光材料组成,厚度为10~50nm;其中,
 所述客体发光材料选自荧光材料、磷光材料或热延迟荧光材料中的一种,所述荧光材料与所述主体材料的质量比为1~5:50,或

所述磷光材料与所述主体材料的质量比为2~15:100,或

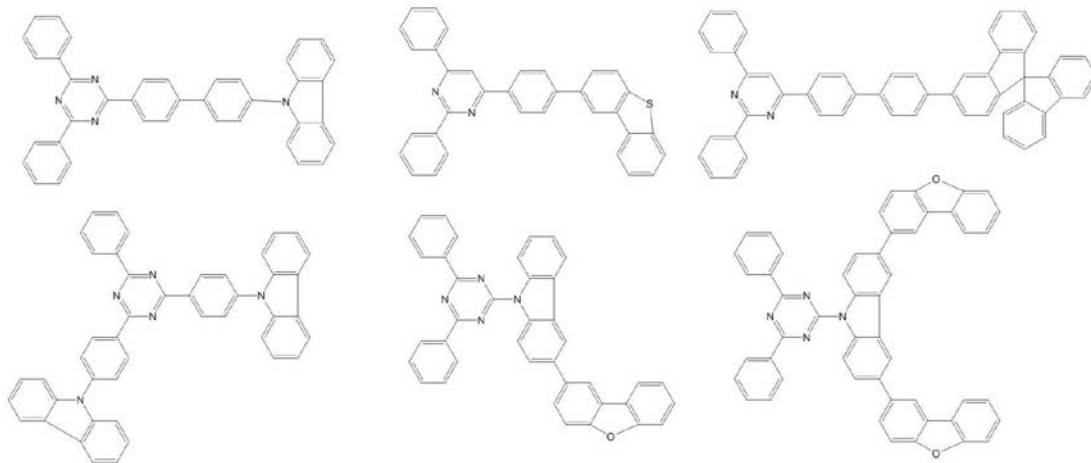
所述热延迟荧光材料与所述主体材料的质量比为1~6:20。

8. 如权利要求1所述的OLED顶发光器件,其特征在于,
 所述阳极和所述空穴传输层之间包含厚度为0.5~30nm的空穴注入层,且所述空穴注入层选自P型材料或不超过50wt.%的所述P型材料与胺类或咪唑类化合物的混合物;

所述空穴传输层和所述发光层之间包含厚度为5~100nm的电子阻挡层,且所述电子阻挡层选自含有咪唑基团或苯胺基团的化合物;

所述发光层和所述电子传输层之间包含厚度为5~20nm的空穴阻挡层,且所述空穴阻挡层选自含有取代的或未取代的嘧啶、取代的或未取代的吡嗪、取代的或未取代的哒嗪或取代的或未取代的三嗪嘧啶中的一种。

9. 如权利要求8所述的OLED顶发光器件,其特征在于,所述空穴阻挡层选自下式(IV)所示化合物中一种或两种以上:



(IV)

10. 如权利要求1所述的OLED顶发光器件,其特征在于,所述基板包括玻璃板或塑料板,所述阴极表面包括盖帽层。

11. 一种OLED显示装置,其特征在于,包含权利要求1-10任一项所述OLED顶发光器件。

一种OLED顶发光器件及显示装置

技术领域

[0001] 本发明属于显示技术领域,涉及OLED顶发光器件及显示装置。

背景技术

[0002] 现有技术中,有机电致发光器件(简称OLEDs)由基板、阳极、阴极以及夹在阳极、阴极中间的有机层。顶发光器件指光从远离基板侧发出的器件,可以是阳极远离基板,也可以是阴极远离基板,最常用的阴极远离基板光从阴极发出,要求阴极的光透过率和导电性好。顶发光器件的阴极一般由金属或金属复合物组成,由于金属银具有很好的导电性和光透过率,常用金属银和其他金属合金作为阴极的优选材料。

[0003] 但是,由于OLEDs的阴极通过真空加热银沉积形成,而金属银在沉积过程会发生原子聚集,从而形成很多银“孤岛”,导致导电性变差,通常将和金属银共同掺杂另外一种或多种金属元素如Mg或Ga,但上述金属元素导电性较差,虽能抑制银聚集,但光吸收较为严重,影响光透过性,一般要求银合金中的银重量比例小于99%,更优选小于95%,但随着银合金的比例变小,导电性会相应变差;因此,阴极导电性和光透过性是很大的问题。

发明内容

[0004] 为克服现有技术的上述缺陷,本发明的目的在于提供一种OLED器件及显示装置,与顶发光的出光侧电极(正常是阴极,倒置结构时是阳极)接触的有机层含有O=X结构的化合物,其中,X包括碳原子、硅原子、硫原子或磷原子,出光侧电极采用银重量占比大于95%的金属银或其合金,从而获得良好的导电性和透光性。

[0005] 本发明的上述目的通过以下技术方案实现:

[0006] 第一方面,一种OLED顶发光器件,由基板、阳极、阴极以及夹于所述阳极、阴极中间的有机层组成,其中,

[0007] 所述基板置于所述阳极一侧;

[0008] 所述有机层包括:至少一层与所述阳极接触的空穴传输层、至少一层发光层和至少一层与所述阴极接触的电子传输层,且所述电子传输层含有O=X结构的化合物,其中,X选自碳原子、硅原子、硫原子或磷原子中的一种;

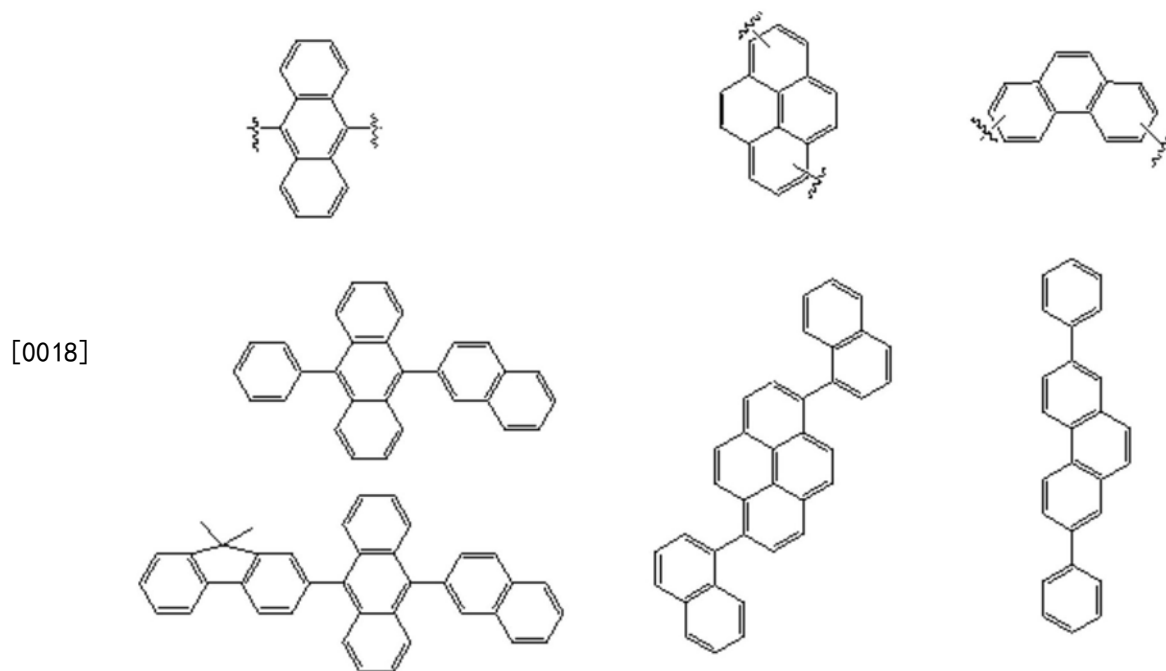
[0009] 所述阴极选自金属和/或其合金。

[0010] 进一步地,所述阴极选自质量含量不低于95%的银和/或银合金。

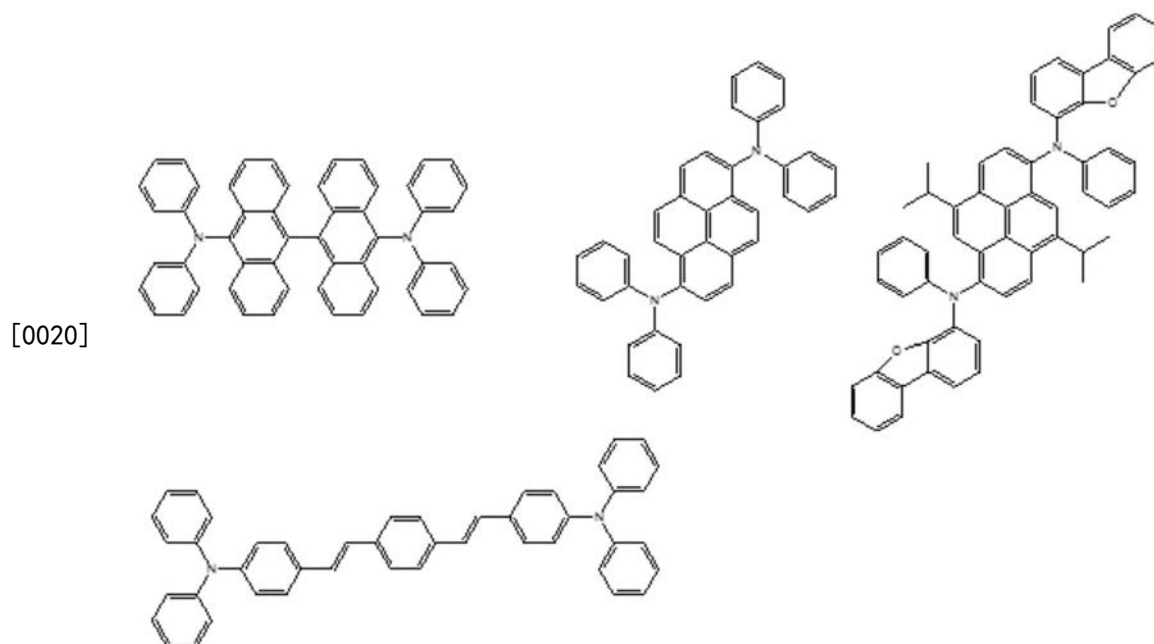
[0011] 进一步地,所述基板包括玻璃板或塑料板。

[0012] 进一步地,所述阳极由至少一层反射金属层和导电金属层组成;所述反射金属层包括Ag或Ag合金,单层厚度为50~150nm;所述导电金属层包括铟锡金属氧化物(ITO)或铟镓锌氧化物(IGZO),厚度为5~30nm;在一些优选的实施方式中,所述阳极选自Ag/ITO、Ag合金/ITO或Ag/IGZO。

[0013] 进一步地,所述空穴传输层包含胺类或含唑类化合物,厚度为30~250nm,优选为100~250nm。在一些优选的实施方式中,由于不同颜色的光厚度不同,为增加空穴注入能

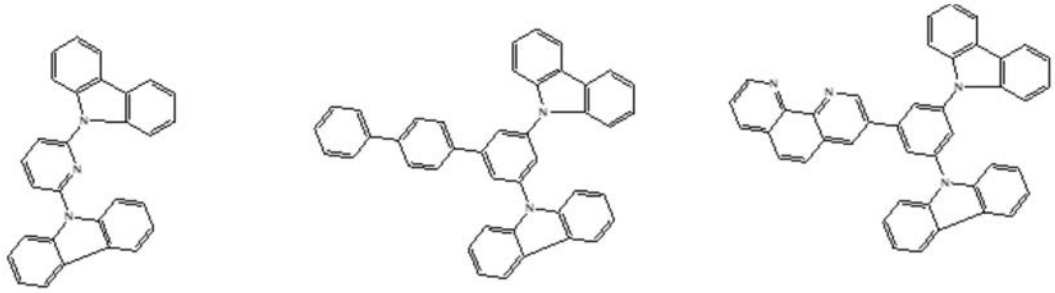


[0019] 所述荧光材料选自芳香胺或芳香烯类化合物,优选包含以下一种或两种以上如下化学结构的化合物:

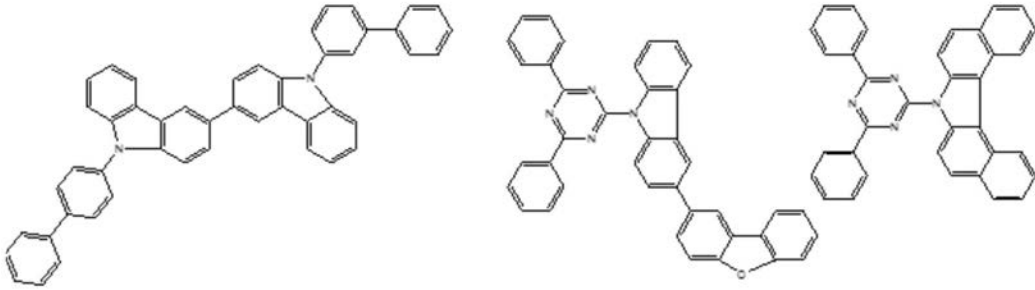


[0021] 且所述客体所述荧光材料与所述主体材料的质量比为1~5:50。

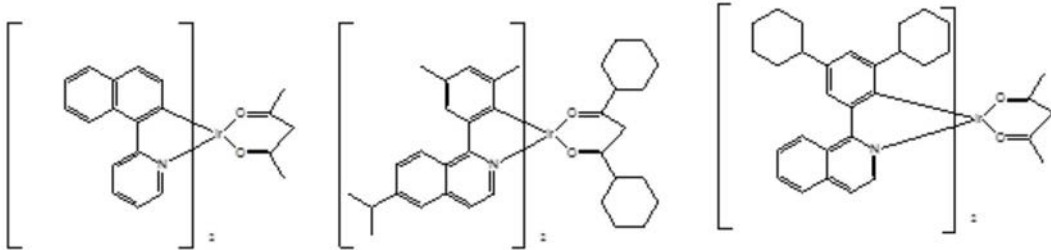
[0022] 更进一步地,当客体发光材料选自磷光发光材料时,主体材料选择至少包含咪唑单元或者氮杂芳香环单元的一种或者多种混合物,优选包含以下一种或两种以上如下化学结构的化合物:



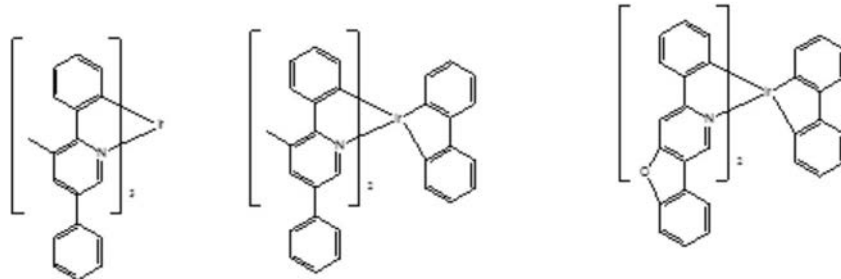
[0023]



[0024] 所述磷光发光材料选自包含以下一种或两种以上如下化学结构的化合物：



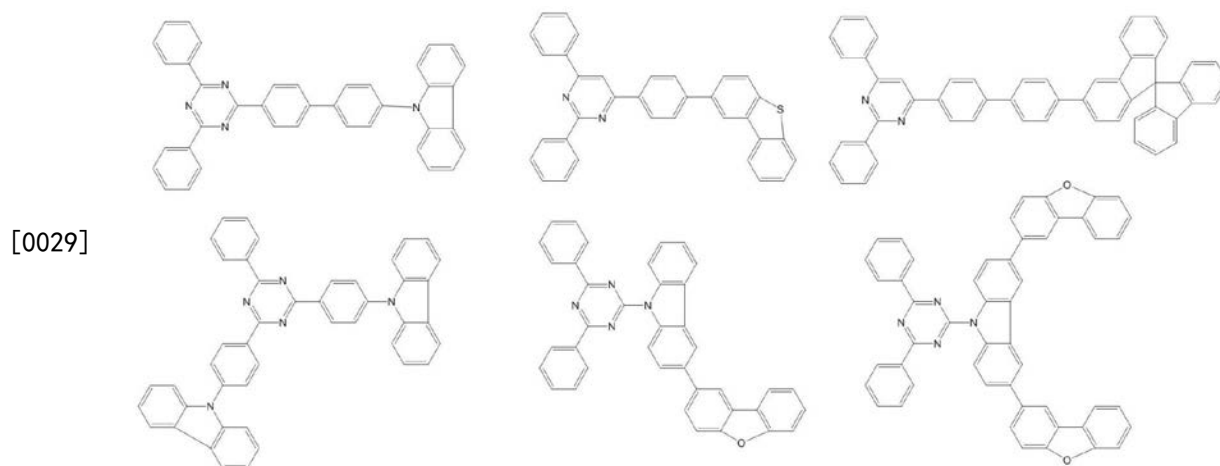
[0025]



[0026] 且所述磷光材料与所述主体材料的质量比为2~15:100。

[0027] 更进一步地,当客体发光材料选自热延迟荧光材料时,所述主体材料选择芳香胺和咪唑,所述热延迟荧光材料选自含有咪唑单元或者氮杂芳香环单元的化合物,且所述热延迟荧光材料与所述主体材料的质量比为1~6:20。

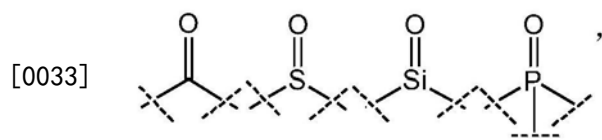
[0028] 进一步地,所述发光层和所述电子传输层之间包括厚度为5~20nm的空穴阻挡层,选自含有取代的或未取代的嘧啶、取代的或未取代的吡嗪、取代的或未取代的哒嗪、或取代的或未取代的三嗪嘧啶,优选包含以下一种或两种以上如下化学结构的化合物:



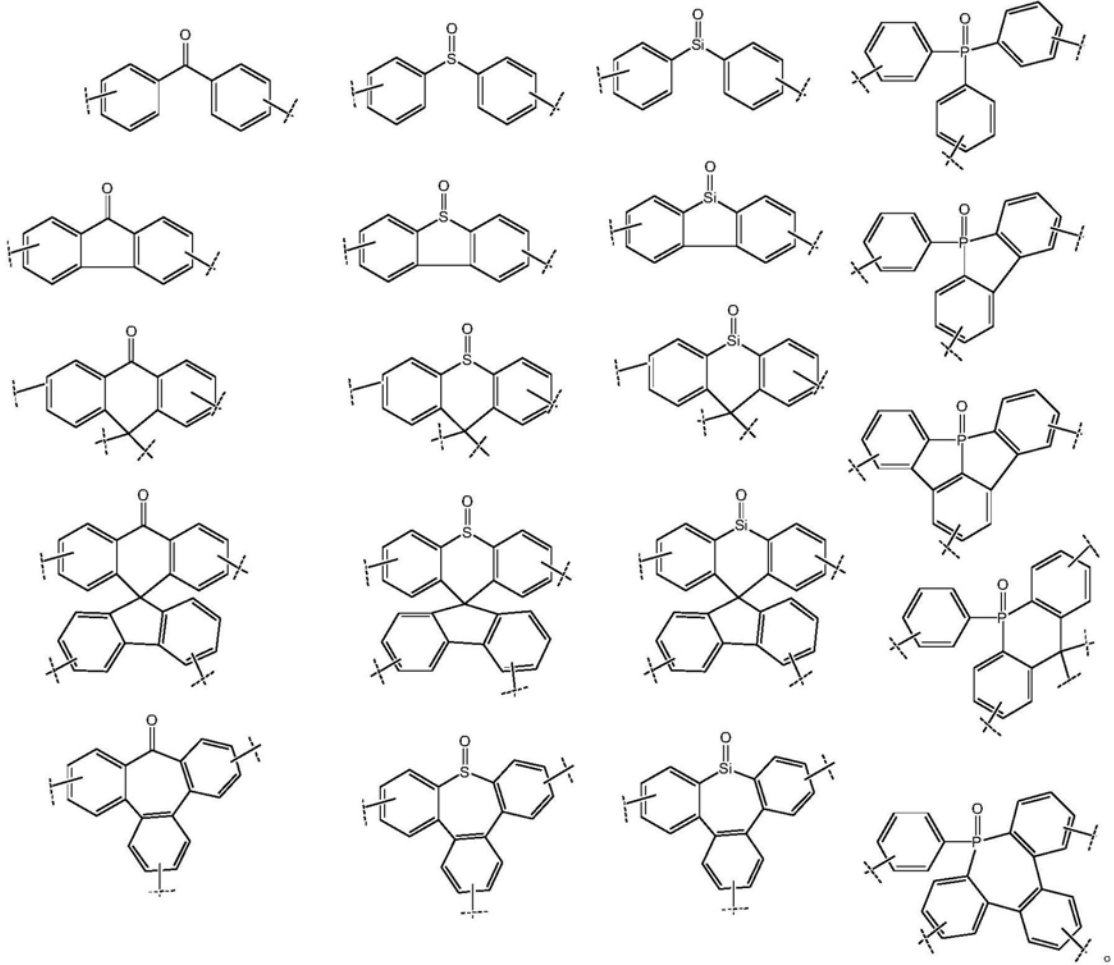
[0030] 进一步地,所述电子传输层还包含碱金属、碱土金属或稀土金属中的一种,且质量百分比不高于50%,依次优选不高于25%和不高于15%,更优选金属Li、Ca、Yb或Mg中的一种,由于金属含量很低,所述阴极和所述电子传输层材料相互作用影响小,可获得高质量的阴极金属膜层。

[0031] 更进一步地,所述电子传输层还包含碱金属化合物、碱土金属化合物、稀土金属化合物中的一种,且质量百分比为20%~80%。

[0032] 进一步地,所述电子传输层包含选自如下结构的化合物中一种或两种以上:

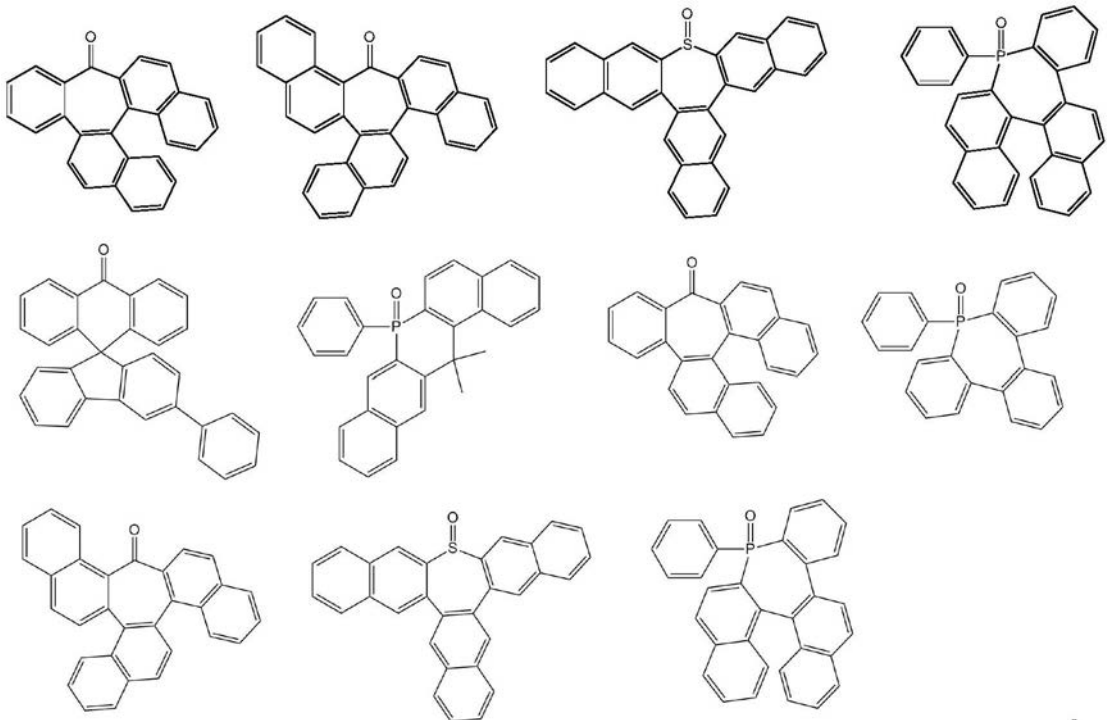


[0034]



[0035] 更进一步地,所述电子传输层包含以下化合物中一种或两种以上:

[0036]



[0037] 进一步地,所述阴极选自碱金属、碱土金属或稀土金属的一种;更优选为银和/或

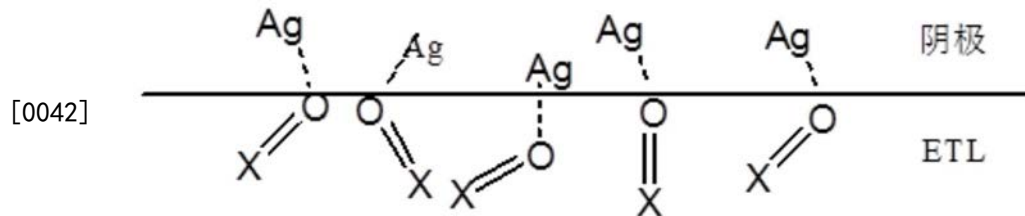
银质量含量不低于95%的银合金。

[0038] 更进一步地,所述阴极的透过率在波长为460nm时大于37%,优选为在波长为460nm时大于43%;所述阴极的电阻 $<20\ \Omega$,优选为 $<10\ \Omega$ 。

[0039] 进一步地,所述阴极表面还包括盖帽层。

[0040] 本发明的第二方面,一种OLED显示装置,包括上述OLED顶发光器件。

[0041] 本发明的原理在于:阴极的Ag与电子传输层中 $O=X$ 结构的化合物相互作用,如下式所示。



[0043] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:传统有机电致发光器件采用真空蒸镀高比例金属银膜层,由于银聚集导致阴极电阻高,导电性差;本发明采用带有 $O=X$ 结构的化合物作为电子传输层,和金属银相互作用好,使金属原子均匀、稳定地在电子传输层上成膜,膜层薄、电阻低,可以获得良好的透光性和导电性。

附图说明

[0044] 图1为传统OLED发光器件的结构示意图;其中:1-阳极(ITO),2-空穴传输层(HTL),3-发光层(EML),4-电子传输层(ETL),5-阴极;

[0045] 图2为本发明实施例中OLED顶发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0046] 下面结合附图详细说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0047] 一:OLED顶发光器件的阴极透过率和导电性测试

[0048] 1. 测试方法

[0049] 阴极透过率的测试方法:采用校正过的光学透过率测试设备,波长从400~700nm连续扫描,透过率测试光斑的面积为 $0.2\sim 1\text{cm}^2$ 。

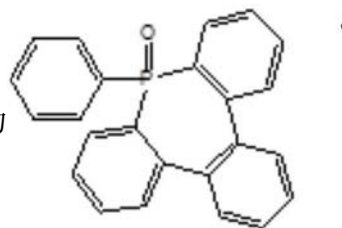
[0050] 阴极导电性的测试方法:通过四探针方法测试方块电阻。

[0051] 2. 器件

[0052] 结构为:玻璃板基/ETL(35nm)/阴极(13nm)。

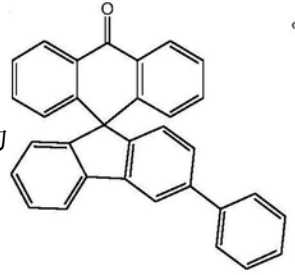
[0053] 实施例1

[0054] 按照上述器件结构,其中阴极为Ag,ETL为



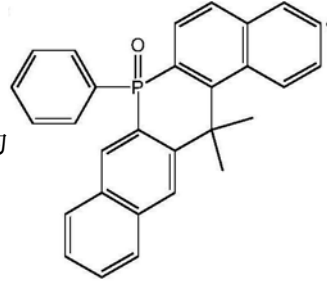
[0055] 实施例2

[0056] 按照上述器件结构,其中阴极为Ag,ETL为



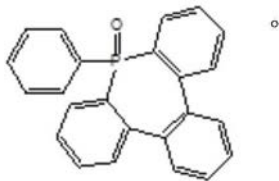
[0057] 实施例3

[0058] 按照上述器件结构,其中阴极为Ag,ETL为



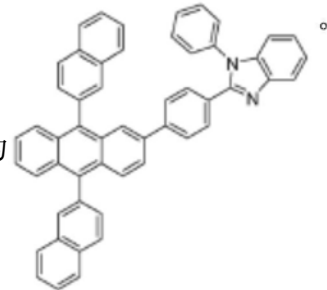
[0059] 实施例4

[0060] 按照上述器件结构,其中阴极为Mg:Ag(质量比3:7,13nm),ETL为



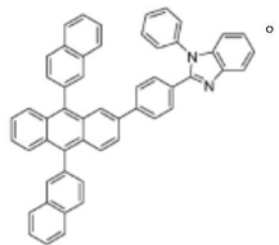
[0061] 对比例1

[0062] 按照上述器件结构,其中阴极为Ag,ETL为



[0063] 对比例2

[0064] 按照上述器件结构,其中阴极为Mg:Ag(质量比3:7,13nm),ETL为



[0065] 表1:透过率和电阻数据

	透过率 (%) @460nm	电阻 Ω	表面平整性
[0066] 实施例 1	54%	8	均匀平整
实施例 2	50%	12	均匀平整
实施例 3	51%	12	均匀平整
实施例 4	42%	40	均匀平整
对比例 1	45%	50	岛状凹凸
对比例 2	38%	85	均匀平整

[0067] 上述实施例1-4和对比例制备OLED顶发光器件的阴极透过率和导电性测试结果如表1所示,可以看出,相较于对比例1和2,实施例1-4制备的器件表面均匀平整,460nm处光透过率有所提高,导电性大大增强。

[0068] 二:OLED顶发光器件综合性能测试

[0069] 1. 测试方法

[0070] 分别按照标准测试OLED顶发光器件的性能如下:

[0071] 1) 电压@10mA/cm²,单位为V;

[0072] 2) 电流效率@10mA/cm²,单位为Cd/A;

[0073] 3) 寿命95%衰减时间@40mA/cm²,单位为h。

[0074] 2. 器件

[0075] 虽然红光、绿光和白光在材料结构和厚度不同,但阴极和电子传输层的搭配方法同样适用,以下实施例均采用蓝色顶发光器件,具体各层材料如下:

[0076] (1) 基板:玻璃基板或塑料基板。

[0077] (2) 阳极(ITO):由厚度为50~150nm的反射金属层和厚度为5~30nm的导电金属层构成,如AG/ITO、AG合金/ITO或AG/IGZO,为增加器件反射效果,可以为多层反射层。

[0078] (3) 空穴传输层(HTL):阳极至发光层之间的材料都具有空穴传输功能,总厚度为30~250nm,更优为100~250nm。如果采用此功能层调整顶发光的谐振腔长,不同颜色的光厚度不一样,可以采用至少包含胺类或含咪唑类化合物的单层或多层材料增加空穴注入能力,提升器件效果。具体制备方法为:先在阳极上做厚度为0.5~30nm的空穴注入层,增加空穴注入效果,采用单种P型材料如HATCN、F4-TCNQ、NOVALED公司P型材料氧化钼,或采用上述P型材料与胺类或咪唑类化合物混合使用,混合使用时P型材料质量比不超过50%,优选不超过10%。再在上述空穴注入层上做厚度为5~200nm的空穴传输层,优选50~200nm,可以采用含胺类或者含咪唑类化合物的单种材料或者多种材料混合。然后在空穴传输层上做厚度为5~100nm的电子阻挡层,提升器件电子阻挡能力和器件稳定性。

[0079] (4) 发光层(EML):在空穴传输层或电子阻挡层上制作发光层,厚度为10~50nm优选20~40nm,且选自红光、绿光、蓝光、白光、黄光的单层发光层或者多层发光层组合,由主体材料和选自荧光材料、磷光材料或热延迟荧光材料的客体发光材料组成,其中,荧光材料与主体材料中质量比为2%~10%,磷光材料与主体材料的质量比为2%~15%,热延迟荧光材料与主体材料中的质量比为5%~30%。

[0080] (5) 电子传输层(ETL):从发光层至阴极之间的材料为电子传输层,厚度为30~70nm;为了提升器件效果,在发光层上做厚度为5~20nm的空穴阻挡层,在空穴阻挡层上做

一种材料或多种材料混合的电子传输层,混合时和碱金属、碱土金属或者稀土金属混合,金属加入的重量比例为小于50%,优选小于25%,更优选小于15%。或混合碱金属化合物、碱土金属化合物、稀土金属化合物,金属化合物的重量比例为20%~80%,混合材料和高比例金属银接触时能够很好地注入电子。在优选实施方式中采用混合金属Li、Ca、Yb或Mg,因为金属含量很低,对银和电子传输材料的相互作用影响很小,得到质量最佳的阴极金属膜层。

[0081] (6) 阴极:自质量含量不低于95%的银和/或银合金。

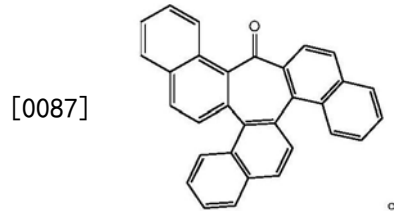
[0082] (7) 盖帽层(Capping layer):采用折射率大于1.8的材料如胺类化合物、芳香稠环化合物。

[0083] 以下实施例中为特别说明时,结构为:

[0084] 阳极/HIL (10nm)/HTL (80nm)/EBL (30nm)/EML-BLUE (30nm)/HBL (10nm)/ETL/阴极/CPL (70nm)。

[0085] 实施例5

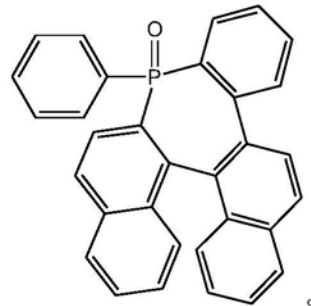
[0086] 按照上述蓝色顶发光器件和材料制作,其中HIL、HTL、EBL、EML-Blue、HBL、CPL层材料采用的化学结构如表2所示;阴极为Ag、厚度为13nm;ETL层厚度为35nm,采用有机材料和金属Yb的混合物,Yb的质量比为5%,有机材料结构为:



[0088] 实施例6

[0089] 按照上述蓝色顶发光器件和材料制作,其中HIL、HTL、EBL、EML-Blue、HBL、CPL层材料采用的化学结构如表2所示;阴极为Ag、厚度为13nm;ETL层厚度为35nm,采用有机材料和

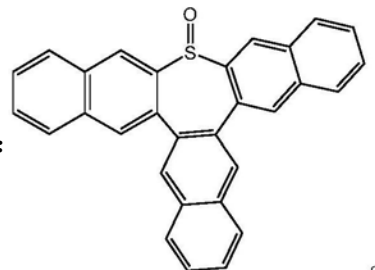
金属Yb的混合物,Yb的质量比为5%,有机材料结构为:



[0090] 实施例7

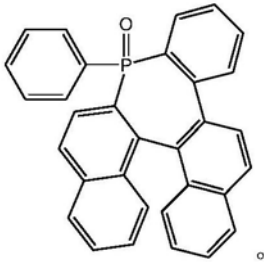
[0091] 按照上述蓝色顶发光器件和材料制作,其中HIL、HTL、EBL、EML-Blue、HBL、CPL层材料采用的化学结构如表2所示;阴极为Ag、厚度为13nm;ETL层厚度为35nm,采用有机材料和

金属Yb的混合物,Yb的质量比为5%,有机材料结构为:



[0092] 实施例8

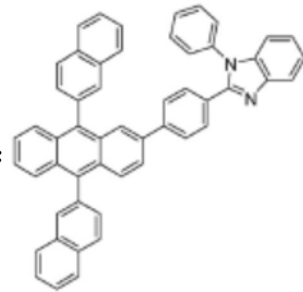
[0093] 按照上述蓝色顶发光器件和材料制作,其中HIL、HTL、EBL、EML-Blue、HBL、CPL层材料采用的化学结构如表2所示;阴极为Mg和Ag的混合物且Ag重量比为70%、厚度为13nm;ETL层厚度为35nm,采用有机材料和金属Yb的混合物,Yb的质量比为5%,有机材料结构为:



[0094] 对比例3

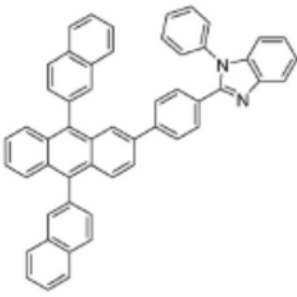
[0095] 按照上述蓝色顶发光器件和材料制作,其中HIL、HTL、EBL、EML-Blue、HBL、CPL层材料采用的化学结构如表2所示;阴极为Ag、厚度为13nm;ETL层厚度为35nm,采用有机材料和

金属Yb的混合物,Yb的质量比为5%,有机材料结构为:



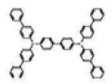
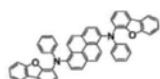
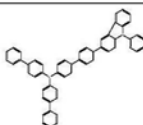
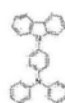
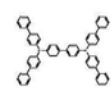
[0096] 对比例4

[0097] 按照上述蓝色顶发光器件和材料制作,其中HIL、HTL、EBL、EML-Blue、HBL、CPL层材料采用的化学结构如表2所示;阴极为Mg和Ag的混合物且Ag重量比为70%、厚度为13nm;采用有机材料和金属Yb的混合物,Yb的质量比为5%,有机材料结构为:



[0098] 表2:功能层材料

功能层	材料类型	举例	功能层	材料类型	举例
[0099] HIL	P-dopant:H T		EML Bluehost	蒽衍生物	

	HTL	芳香胺类		EML Blue dopant	芳香胺	
[0100]	EBL	含咪唑类		HBL	咪唑化合物	
	CPL	咪唑化合物芳香胺		/	/	/

[0101] 表3: 器件性能测试结果

	电压 @10mA/cm ² (V)	电流效率 @10mA/cm ² (Cd/A)	寿命 95%衰减时间 @40mA/cm ² (h)
实施例 5	3.5	7	100
实施例 6	3.4	7.2	125
实施例 7	3.7	7.3	120
实施例 8	3.5	6	85
对比例 3	5.2	4	5
对比例 4	5.0	5	15

[0103] 实施例5~8和对比例3、4制备的OLED顶发蓝光器件的性能测试结果如表3所示,可以看出本发明的器件电压较低,寿命95%衰减时间长,证明本发明可以大大延长器件的使用寿命。

[0104] 以上所述为本发明的较佳实施例而已,但本发明不应该局限于该实施例所公开的内容。所以凡是不脱离本发明所公开的精神下完成的等效或修改,都落入本发明保护的范围。

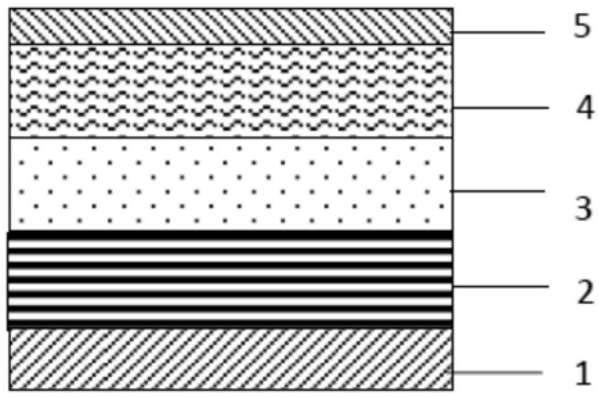


图1

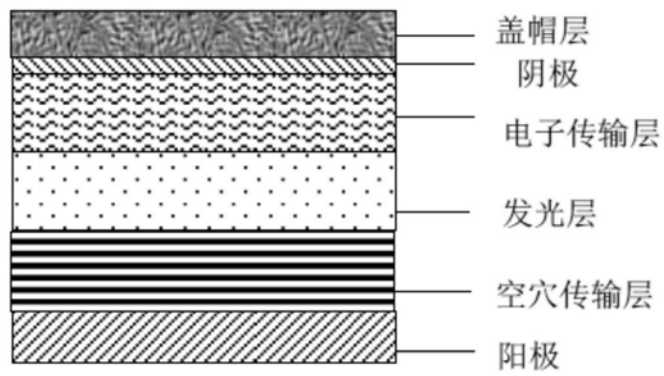


图2