



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105489785 B

(45)授权公告日 2018.06.08

(21)申请号 201610064237.5

(22)申请日 2016.01.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105489785 A

(43)申请公布日 2016.04.13

(73)专利权人 京东方科技集团股份有限公司

地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路10号

(72)发明人 彭骋 陈颖 刘书毅 苏发其

尚兹-柯克 阿查雅-拉简卓

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 彭久云

(51)Int.Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

(56)对比文件

CN 102842686 A,2012.12.26,说明书第0037-0097段以及说明书附图1-7.

WO 2015/164191 A1,2015.10.29,权利要求1-3、说明书第0110-0183段以及说明书附图1-2.

CN 101611332 A,2009.12.23,说明书第6页第16-18行、第13页第18行到第86页第9行以及说明书附图2.

CN 102842686 A,2012.12.26,说明书第0037-0097段以及说明书附图1-7.

CN 102449801 A,2012.05.09,说明书第0013-0090段.

审查员 苏治平

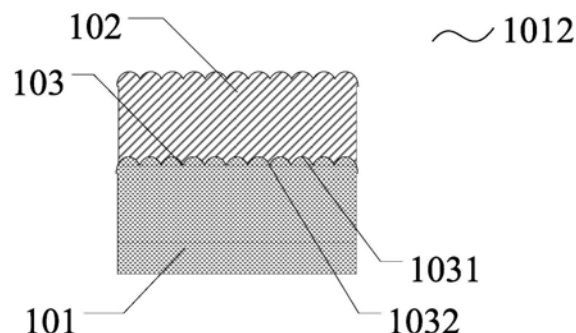
权利要求书2页 说明书12页 附图8页

(54)发明名称

有机发光二极管及其制备方法、显示基板、显示装置

(57)摘要

本公开涉及一种有机发光二极管及其制备方法、显示基板、显示装置。该有机发光二极管包括双层褶皱结构,双层褶皱结构包括相邻的第一层和第二层,第一层和第二层之间的界面以及第二层远离第一层的表面具有褶皱形貌,第一层的玻璃化转变温度小于第二层的玻璃化转变温度,第一层的热膨胀系数大于第二层的热膨胀系数。该有机发光二极管利用双层薄膜获得自然的、自组装的褶皱形貌,替代外部褶皱结构,所得器件具有较高的效率以及降低的操作电压。



1. 一种有机发光二极管, 包括衬底基板和设置在所述衬底基板上的双层褶皱结构、阴极和阳极, 其中, 所述双层褶皱结构包括相邻的第一层和第二层, 所述第一层比所述第二层更靠近所述衬底基板, 所述第一层和所述第二层之间的界面以及所述第二层远离所述第一层的表面具有褶皱形貌, 所述第一层的玻璃化转变温度小于所述第二层的玻璃化转变温度, 所述第一层的热膨胀系数大于所述第二层的热膨胀系数, 所述双层褶皱结构位于所述阴极和所述阳极之间, 且所述第一层和所述第二层之间的界面为最靠近所述衬底基板的具有褶皱形貌的表面。

2. 根据权利要求1所述的有机发光二极管, 其中, 所述阴极具有褶皱形貌。

3. 根据权利要求1所述的有机发光二极管, 其中, 所述第一层的玻璃化转变温度小于或等于 100°C , 所述第二层的玻璃化转变温度大于 100°C 。

4. 根据权利要求1所述的有机发光二极管, 其中, 所述第一层和所述第二层之间的玻璃化转变温度的差值大于 50°C 。

5. 根据权利要求1所述的有机发光二极管, 其中, 所述第一层的热膨胀系数大于 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, 所述第二层的热膨胀系数小于 $5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。

6. 根据权利要求1所述的有机发光二极管, 其中, 所述第一层的厚度大于所述第二层的厚度。

7. 根据权利要求6所述的有机发光二极管, 其中, 所述第一层的厚度为 $20\text{--}100\text{nm}$, 所述第二层的厚度为 $10\text{--}50\text{nm}$ 。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的有机发光二极管, 其中, 所述第一层的材料包括电荷传输层材料、电荷注入层材料和发光层材料中的任意一个; 所述第二层的材料包括电荷传输层材料、电荷注入层材料和发光层材料中的任意一个。

9. 根据权利要求8所述的有机发光二极管, 其中, 所述双层褶皱结构包括空穴注入层/空穴注入层、空穴注入层/空穴传输层、空穴传输层/空穴传输层、空穴注入层/发光层、空穴传输层/发光层、发光层/发光层、发光层/电子传输层、电子传输层/电子传输层、电子传输层/电子注入层、电子注入层/电子注入层中的任一种。

10. 根据权利要求9所述的有机发光二极管, 其中, 所述双层褶皱结构包括 N, N' -双(3-甲基苯基)- N, N' -二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)/4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TcTa)、 N, N' -双(3-甲基苯基)- N, N' -二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)/掺杂发光材料的4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TcTa)、2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)/8-羟基喹啉铝(Alq_3)、 N, N' -双(3-甲基苯基)- N, N' -二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)/8-羟基喹啉铝(Alq_3)中的任意一个。

11. 根据权利要求1-7任一项所述的有机发光二极管, 其中, 所述第一层和所述第二层为小分子化合物或聚合物。

12. 根据权利要求1-7任一项所述的有机发光二极管, 其中, 所述褶皱形貌的粗糙度最大峰-谷高度(Rz)大于 20nm 且小于 $1\mu\text{m}$, 所述褶皱形貌的平面周期为 $100\text{nm}\text{--}10\mu\text{m}$ 。

13. 一种有机发光二极管的制备方法, 包括在衬底基板上形成相邻的第一层和第二层, 并对其进行退火处理, 使得所述第一层和所述第二层之间的界面以及所述第二层远离所述第一层的表面形成褶皱形貌进而形成双层褶皱结构, 所述第一层比所述第二层更靠近所述衬底基板, 所述第一层的玻璃化转变温度小于所述第二层的玻璃化转变温度, 所述第一层

的热膨胀系数大于所述第二层的热膨胀系数；

还包括在所述衬底基板上形成阴极和阳极，所述双层褶皱结构位于所述阴极和所述阳极之间，且所述第一层和所述第二层之间的界面为最靠近所述衬底基板的具有褶皱形貌的表面。

14. 根据权利要求13所述的有机发光二极管的制备方法，还包括通过控制所述退火处理的退火温度、所述第一层和所述第二层的材料和所述第一层和所述第二层的厚度的至少之一来控制所述褶皱形貌。

15. 根据权利要求13所述的有机发光二极管的制备方法，其中所述退火处理的退火温度大于或等于所述第一层的玻璃化转变温度，并且小于所述第二层的玻璃化转变温度。

16. 根据权利要求13-15任一项所述的有机发光二极管的制备方法，所述第一层的玻璃化转变温度小于或等于100℃，所述第二层的玻璃化转变温度大于100℃。

17. 根据权利要求13-15任一项所述的有机发光二极管的制备方法，其中，所述第一层和所述第二层之间的玻璃化转变温度的差值大于50℃。

18. 根据权利要求13-15任一项所述的有机发光二极管的制备方法，其中，在所述退火处理的退火温度下，所述第一层的热膨胀系数大于 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ ，所述第二层的热膨胀系数小于 $5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。

19. 根据权利要求13-15任一项所述的有机发光二极管的制备方法，其中，所述第一层的厚度大于所述第二层的厚度。

20. 根据权利要求19所述的有机发光二极管的制备方法，其中，所述第一层的厚度为20-100nm，所述第二层的厚度为10-50nm。

21. 根据权利要求13-15任一项所述的有机发光二极管的制备方法，其中，所述第一层的材料包括电荷传输层材料、电荷注入层材料、发光层材料中的任意一个；所述第二层的材料包括电荷传输层材料、电荷注入层材料、发光层材料中的任意一个。

22. 根据权利要求21所述的有机发光二极管的制备方法，其中，所述双层褶皱结构包括空穴注入层/空穴注入层、空穴注入层/空穴传输层、空穴传输层/空穴传输层、空穴注入层/发光层、空穴传输层/发光层、发光层/发光层、发光层/电子传输层、电子传输层/电子传输层、电子传输层/电子注入层、电子注入层/电子注入层。

23. 根据权利要求13-15任一项所述的有机发光二极管的制备方法，其中，所述退火处理在保护气氛下进行。

24. 一种有机发光二极管显示基板，包括权利要求1-12任一项所述的有机发光二极管。

25. 一种有机发光二极管显示装置，包括权利要求24所述的有机发光二极管显示基板。

有机发光二极管及其制备方法、显示基板、显示装置

技术领域

[0001] 本发明至少一个实施例涉及一种有机发光二极管及其制备方法、包括该有机发光二极管的显示基板、以及包括该显示基板的显示装置。

背景技术

[0002] 有机发光二极管 (Organic Light-Emitting Diode, OLED) 在发光和显示基板等应用中都很重要。OLED 总体上包括夹在一对电极之间的多个薄的有机层 (聚合物或小分子化合物)。例如, 这些电极中至少一个对所发射的光是透明的。

[0003] 然而, 通常的 OLED, 由于发出的光大多被 OLED 的内部或界面反射或吸收而不是向外发出, 大约四分之三的光被捕获在 OLED 内部或界面处, 外量子效率低于 25%。

发明内容

[0004] 本发明的至少一个实施例提供一种有机发光二极管及其制备方法、显示基板、显示装置, 该有机发光二极管利用双层有机半导体薄膜获得自然的、自组装的内部褶皱结构, 替代外部褶皱结构, 并具有较高的效率以及降低的操作电压。

[0005] 本发明至少一个实施例提供一种有机发光二极管, 包括双层褶皱结构, 所述双层褶皱结构包括相邻的第一层和第二层, 所述第一层和所述第二层之间的界面以及所述第二层远离所述第一层的表面具有褶皱形貌, 所述第一层的玻璃化转变温度小于所述第二层的玻璃化转变温度, 所述第一层的热膨胀系数大于所述第二层的热膨胀系数。

[0006] 例如, 本发明一实施例提供的有机发光二极管还包括阴极和阳极, 所述双层褶皱结构位于所述阴极和所述阳极之间。

[0007] 例如, 在本发明一实施例提供的有机发光二极管中, 所述阴极具有褶皱形貌。

[0008] 例如, 在本发明一实施例提供的有机发光二极管中, 所述第一层的玻璃化转变温度小于或等于 100℃, 所述第二层的玻璃化转变温度大于 100℃。

[0009] 例如, 在本发明一实施例提供的有机发光二极管中, 所述第一层和所述第二层之间的玻璃化转变温度的差值大于 50℃。

[0010] 例如, 在本发明一实施例提供的有机发光二极管中, 所述第一层的热膨胀系数大于 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, 所述第二层的热膨胀系数小于 $5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。

[0011] 例如, 在本发明一实施例提供的有机发光二极管中, 所述第一层的厚度大于所述第二层的厚度。

[0012] 例如, 在本发明一实施例提供的有机发光二极管中, 所述第一层的厚度为 20–100nm, 所述第二层的厚度为 10–50nm。

[0013] 例如, 在本发明一实施例提供的有机发光二极管中, 所述第一层的材料包括电荷传输层材料、电荷注入层材料和发光层材料中的任意一个; 所述第二层的材料包括电荷传输层材料、电荷注入层材料和发光层材料中的任意一个。

[0014] 例如, 在本发明一实施例提供的有机发光二极管中, 所述第一层和所述第二层的

双层结构包括空穴注入层/空穴注入层、空穴注入层/空穴传输层、空穴传输层/空穴传输层、空穴注入层/发光层、空穴传输层/发光层、发光层/发光层、发光层/电子传输层、电子传输层/电子传输层、电子传输层/电子注入层、电子注入层/电子注入层中的任一种。

[0015] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,所述双层褶皱结构包括N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)/4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TcTa)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)/掺杂发光材料的4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TcTa)、2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)/8-羟基喹啉铝(Alq₃)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)/8-羟基喹啉铝(Alq₃)中的任意一个。

[0016] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,所述第一层和所述第二层为小分子化合物或聚合物。

[0017] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,所述褶皱形貌的粗糙度最大峰-谷高度(Rz)大于20nm且小于1μm,所述褶皱形貌的平面周期为100nm-10μm。

[0018] 本发明至少一个实施例还提供一种有机发光二极管的制备方法,包括形成相邻的第一层和第二层,并对其进行退火处理,使得所述第一层和所述第二层之间的界面以及所述第二层远离所述第一层的表面形成褶皱形貌,所述第一层的玻璃化转变温度小于所述第二层的玻璃化转变温度,所述第一层的热膨胀系数大于所述第二层的热膨胀系数。

[0019] 例如,本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法,还包括通过控制所述退火处理的退火温度、所述第一层和所述第二层的材料和所述第一层和所述第二层的厚度的至少之一来控制所述褶皱形貌。

[0020] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,所述退火处理的退火温度大于或等于所述第一层的玻璃化转变温度,并且小于所述第二层的玻璃化转变温度。

[0021] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,所述第一层的玻璃化转变温度小于或等于100℃,所述第二层的玻璃化转变温度大于100℃。

[0022] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,所述第一层和所述第二层之间的玻璃化转变温度的差值大于50℃。

[0023] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,在所述退火处理的退火温度下,所述第一层的热膨胀系数大于 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$,所述第二层的热膨胀系数小于 $5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。

[0024] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,所述第一层的厚度大于所述第二层的厚度。

[0025] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,所述第一层的厚度为20-100nm,所述第二层的厚度为10-50nm。

[0026] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,所述第一层的材料包括电荷传输层材料、电荷注入层材料和发光层材料中的任意一个;所述第二层的材料包括电荷传输层材料、电荷注入层材料和发光层材料中的任意一个。

[0027] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,所述第一层和所述第二层的双层结构包括空穴注入层/空穴注入层、空穴注入层/空穴传输层、空穴传输层/

空穴传输层、空穴注入层/发光层、空穴传输层/发光层、发光层/发光层、发光层/电子传输层、电子传输层/电子传输层、电子传输层/电子注入层、电子注入层/电子注入层。

[0028] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,所述退火处理在保护气氛下进行。

[0029] 本发明至少一个实施例还提供一种有机发光二极管显示基板,包括本发明任一实施例所述的有机发光二极管。

[0030] 本发明至少一个实施例还提供一种有机发光二极管显示装置,包括本发明任一实施例所述的有机发光二极管显示基板。

附图说明

[0031] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅涉及本发明的一些实施例,而非对本发明的限制。

[0032] 图1a为本发明一实施例提供的有机发光二极管(OLED)的内部双层褶皱结构的示意图;

[0033] 图1b为一种OLED叠层结构示意图;

[0034] 图1c为本发明一实施例提供的OLED制备方法示意图;

[0035] 图1d为本发明一实施例提供的空穴传输层(HTL)和发光层(EML)构成双层褶皱结构的OLED叠层结构示意图;

[0036] 图2a、2b分别为本发明一实施例提供的OLED中,50nm厚的空穴传输层TPD/50nm厚的空穴传输层TcTa、80nm厚的空穴传输层TPD/50nm厚的空穴传输层TcTa在85℃下退火30min后的原子力显微镜形貌图,扫描尺寸为20μm×20μm;

[0037] 图3a、3b分别为本发明一实施例提供的OLED中,70nm厚的空穴传输层TPD/30nm厚的空穴传输层TcTa、70nm厚的空穴传输层TPD/60nm厚的空穴传输层TcTa在85℃下退火30min后的原子力显微镜形貌图,扫描尺寸为20μm×20μm;

[0038] 图4为本发明一实施例提供的OLED中,70nm厚的空穴传输层(TPD)/45nm厚的TcTa:7wt%Ir(ppy)₃的发光层在85℃下退火30min后的原子力显微镜形貌图,扫描尺寸为20μm×20μm;

[0039] 图5a、5b分别为本发明一实施例提供的OLED中,50nm厚的空穴传输层PBD/20nm厚的电子传输层Alq₃在50℃或60℃下退火30min后的原子力显微镜形貌图,扫描尺寸为20μm×20μm;

[0040] 图6a、6b分别为本发明一实施例提供的OLED中,50nm厚的空穴传输层(TPD)/20nm厚的电子传输层(Alq₃)和70nm厚的空穴传输层(TPD)/20nm厚的电子传输层(Alq₃) 在70℃下退火30min后的原子力显微镜形貌图,扫描尺寸为20μm×20μm;

[0041] 图7a为本发明一实施例提供的内部具有双层褶皱结构的OLED与内部不具有双层褶皱结构的OLED的电压(Voltage)-电流密度(Current density)比较示意图;

[0042] 图7b为本发明一实施例提供的内部具有双层褶皱结构的OLED与内部不具有双层褶皱结构的OLED的亮度(Luminance)-功率效率(Power Efficiency)比较示意图;

[0043] 图8为本发明一实施例提供的内部具有褶皱结构的OLED与内部不具有褶皱结构的OLED的亮度(Luminance)-电流效率(Current Efficiency)比较示意图。

[0044] 附图标记:

[0045] 100-有机发光二极管;1012-双层褶皱结构;101-第一层;102-第二层;103-褶皱形貌;1031-凸起;1032-凹陷;10-阳极;20-空穴注入层;30-空穴传输层;40-发光层;50-电子传输层;60-电子注入层;70-阴极。

具体实施方式

[0046] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例的附图,对本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于所描述的本发明的实施例,本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0047] 除非另外定义,本公开使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域内具有一般技能的人士所理解的通常意义。本公开中使用的“第一”、“第二”以及类似的词语并不表示任何顺序、数量或者重要性,而只是用来区分不同的组成部分。同样,“一个”、“一”或者“该”等类似词语也不表示数量限制,而是表示存在至少一个。“包括”或者“包含”等类似的词语意指出现该词前面的元件或者物件涵盖出现在该词后面列举的元件或者物件及其等同,而不排除其他元件或者物件。“连接”或者“相连”等类似的词语并非限定于物理的或者机械的连接,而是可以包括电性的连接,不管是直接的还是间接的。“上”、“下”、“左”、“右”等仅用于表示相对位置关系,当被描述对象的绝对位置改变后,则该相对位置关系也可能相应地改变。

[0048] OLED器件的发光效率等于以下3个因素的乘积:辐射发光效率(luminous efficacy radiation,LER)、电效率(electrical efficiency,EE)和外部量子效率(external quantum efficiency,EQE)。外部量子效率又等于内部量子效率(internal quantum efficiency,IQE)与光提取效率(light extraction efficiency,LEE)的乘积。在上述各因素中,通常提高空间最大的是光提取效率(LEE)。典型的有机层和玻璃基板的折射率分别为约1.8和约1.5,空气的折射率约为1.0。根据斯涅尔定律,由于不同光介质的界面上光全反射的存在,未采用任何光提取技术的OLED中,只有约25%的光能够从OLED器件中发射出来。

[0049] 未采用任何光提取技术的OLED出光效率低,从而,需要用于提取光以使其向外发出的技术,否则光将会在OLED之内或在OLED的界面处损失掉。该技术被称为光提取技术。使用光提取技术克服问题的方案是尽量防止光在OLED内部或在OLED的界面损失或除去阻碍光的传播的任何因素。通常用于该方法包括外部光提取技术和内部光提取技术。

[0050] 外部光提取技术通过在基板的最外表面上形成褶皱结构(凹部和凸部)或用与基板具有不同折射率的层涂覆基板来减少在基板和空气之间的界面处的全反射。内部光提取技术通过在基板和透明的电极之间表面上形成褶皱结构(凹部和凸部)或用与基板具有不同折射率的层涂覆基板来减少波导效应,所述波导效应是指光沿着具有不同的厚度和折射率的层之间的界面传播而非向前传播。

[0051] 虽然接近于波长的周期性褶皱结构用于器件的制造中可增加出光率,但是褶皱结构的形成通常需要复杂的工艺以及细微的控制,例如通常可采用光刻、压印等方法,但这些方法成本高且费时,不适于工业生产。除此之外,大多数用于褶皱的材料都是不导电的。

[0052] 而且,薄膜形貌会影响电场分布,在器件结构中如能独立的控制褶皱结构,就能通过内部层的褶皱结构来增强电场以调节电荷平衡。

[0053] 本发明至少一实施例提供一种有机发光二极管,如图1a所示,包括双层褶皱结构1012,双层褶皱结构包括相邻的第一层101和第二层102,该第一层101和该第二层102之间的界面以及第二层102远离第一层101的表面具有褶皱形貌103。该第一层101的玻璃化转变温度小于该第二层102的玻璃化转变温度,该第一层101的热膨胀系数大于该第二层102的热膨胀系数。例如,该有机发光二极管可通过退火处理得到双层褶皱结构1012及其褶皱形貌。

[0054] 例如,双层褶皱结构1012位于有机发光二极管内部。例如,有机发光二极管还包括阴极和阳极,双层褶皱结构1012位于有机发光二极管的阴极和阳极之间。例如,双层褶皱结构1012之后形成的膜层也具有褶皱形貌,例如,阴极为反射电极,最后形成,那么,双层褶皱结构1012使得阴极也具有褶皱形貌。例如,双层褶皱结构1012位于衬底基板上,或者,双层褶皱结构1012与衬底基板之间还含有中间层,在此不作限定。例如,阳极比阴极更靠近衬底基板。例如,衬底基板可为玻璃基板,但不限于此。例如,双层褶皱结构1012的形貌不受第一层之下的层的影响。

[0055] 例如,第二层靠近第一层以及远离第一层的表面均具有褶皱形貌,相邻的第一层101和第二层102紧密贴合。褶皱形貌103包括凸起(峰)1031和凹陷(谷)1032。例如,相邻两个凸起1031之间为凹陷1032,相邻两个凹陷1032之间为凸起1031。褶皱形貌103使得第一层的与第二层接触的表面、第二层的与第一层接触的表面以及第二层远离第一层101的表面粗糙。例如, R_z (粗糙度最大峰-谷高度)大于20nm且小于1 μm ,进一步的, R_z 可大于50nm且小于600nm,更进一步的, R_z 可大于100nm且小于300nm。例如,褶皱形貌103的平面周期(例如在与层厚方向垂直的平面内相邻凸起最高点之间的平均距离)约为100nm-10 μm ,进一步的,褶皱形貌103的平面周期约为1 μm -2 μm ,更进一步的,褶皱形貌103的平面周期约为500nm-800nm。例如,褶皱形貌103的平面周期可约为700nm-800nm。例如, R_z 和平面周期可从原子力显微镜形貌图中得出。本公开中,原子力显微镜形貌图测量的是第二层远离第一层的表面的形貌。

[0056] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,第一层的玻璃化转变温度小于或等于100 $^{\circ}\text{C}$,第二层的玻璃化转变温度大于100 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0057] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,第一层和第二层之间的玻璃化转变温度的差值可大于50 $^{\circ}\text{C}$ 。在一些示例中,第一层和第二层之间的玻璃化转变温度的差值大于70 $^{\circ}\text{C}$ 。在另外一些示例中,第一层和第二层之间的玻璃化转变温度的差值大于80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0058] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,第一层的热膨胀系数大于 $1 \times 10^{-4}\text{K}^{-1}$,第二层的热膨胀系数小于 $5 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ 。

[0059] 例如,上述给出的第一层和第二层的玻璃化转变温度以及热膨胀系数的差异,可使得在退火过程中,热膨胀后在应力作用下,使得第一层和第二层之间的界面以及第二层远离第一层的表面形成褶皱形貌。另外,上述玻璃化转变温度以及热膨胀系数的差异可保证形成的褶皱形貌的均匀性和周期性。

[0060] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,第一层的厚度大于第二层的厚度。

[0061] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,第一层的厚度为20-100nm,第二层的厚度为10-50nm。

[0062] 图1b示出了一种有机发光二极管100,包括阳极10、空穴注入层(HIL) 20、空穴传输层(HTL) 30、发光层(EML) 40、电子传输层(ETL) 50、电子注入层(EIL) 60和阴极70。例如,上述各层可依次叠层设置。需要说明的是,在另一实施例提供的有机发光二极管100中,也可不设置空穴注入层(HIL) 20、空穴传输层(HTL) 30、电子传输层(ETL) 50、电子注入层(EIL) 60中的至少一层。此外,上述层叠结构仅仅为示意性的,根据本发明实施例的有机发光二极管可以减少上述层中的某些层,也可以增加其他的层。例如,还可以包括空穴阻挡层、电子阻挡层等。图1b示出的是正常结构的有机发光二极管(光从阳极所在的面出射),亦可采用倒置结构(光从阴极所在的面出射)和透明结构(双面发光)。根据本发明的实施例可以选取有机发光二极管中任意相邻两层来形成双层褶皱结构。此外,本发明一实施例提供的有机发光二极管的双层褶皱结构还可以采用双层电子传输层(第一层和第二层均为电子传输层)、双层空穴传输层(第一层和第二层均为空穴传输层)、双层发光层(第一层和第二层均为发光层)等,本发明对此不作限定。

[0063] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,双层褶皱结构可直接作为有机发光二极管100中的功能层使用,亦可在有机发光二极管叠层的适当位置增加本发明实施例提供的双层褶皱结构,本发明对此不作限定。功能层例如包括:空穴注入层(HIL) 20、空穴传输层(HTL) 30、发光层(EML) 40、电子传输层(ETL) 50、电子注入层(EIL) 60等。本发明实施例中给出的任意一种双层褶皱结构可复用为有机发光二极管中的部分功能层,其余功能层可在本公开的基础上参考通常设计。当然,亦可不作为复用的功能层,而是作为有机发光二极管中适当位置增补的层结构,在此不作限定。

[0064] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,第一层的材料包括电荷传输层的材料、电荷注入层的材料、发光层的材料中的任意一个;第二层的材料包括电荷传输层的材料、电荷注入层的材料、发光层的材料中的任意一个。例如,电荷传输层可以包括电子传输层和空穴传输层,电荷注入层可以包括电子注入层和空穴注入层。以下各实施例可与此相同。第一层和第二层的材料可从上述几种类型的材料中选取,以下例举几种可作为第一层的材料以及第二层的材料,但不限于此。

[0065] 例如,空穴传输层的材料和空穴注入层的材料可包括芳香族二胺类化合物、三苯胺化合物、芳香族三胺类化合物、联苯二胺衍生物、三芳胺聚合物以及咔唑类聚合物中的任意一种或几种。例如,空穴传输层的材料包括4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CBP)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TcTa)、9,9'-(1,3-苯基)二-9H-咔唑(mCP)、N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(NPB)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)、4,4'-2-[N-(4-咔唑苯基)-N-苯基氨基]联苯(CPB)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)、以及聚乙烯咔唑或者其单体中的任意一种或几种。

[0066] 例如,空穴注入层的材料还可包括三苯胺化合物以及P型掺杂的有机层或聚合物中的任意一种或几种,例如空穴注入层的材料包括三-[4-(5-苯基-2-噻吩基)苯]胺、4,4',4''-三[2-萘基(苯基)氨基]三苯胺(2-TNATA)、4,4',4''-三-(3-甲基苯基苯胺基)三苯胺(m-MTDATA)、酞菁铜(CuPc)、PEDOT:PSS和4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(F4TCNQ)中的任意一种或几种。

[0067] 例如,电子传输层材料和电子注入层材料包括有机小分子材料或有机聚合物材料,例如,电子传输层材料和电子注入层材料包括邻菲罗林衍生物,噻唑衍生物,噻唑衍生物,咪唑衍生物,金属配合物以及葱的衍生物中的任意一种或几种。例如,电子传输层材料和电子注入层材料可包括:4,6-双(3,5-二(3-吡啶)基苯基-2-甲基嘧啶)(B3PymPm)、4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲(BPhen)、8-羟基喹啉铝(Alq₃)、8-羟基喹啉锂(Liq)、8-羟基喹啉镓、双[2-(2-羟基苯基-1)-吡啶]铍、2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁苯基)-1,3,4-噻二唑(PBD)以及1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯(TPBI)中的一种或几种。

[0068] 例如,发光层根据所使用的有机发光材料的不同,可以发射红光、绿光、蓝光、黄光、白光等。有机发光材料包括荧光发光材料或磷光发光材料中的任意一种,例如可采用掺杂体系,即在主体发光材料中混入掺杂材料得到可用的发光层的材料。磷光发光材料例如包括基于Ir、Pt、Ru、Cu等金属配合物发光材料。例如,红色磷光材料包括八乙基卟啉铂(PtOEP)、双(2-(2'-苯并噻吩基)吡啶-N,C3')(乙酰丙酮)合铱[(btp)₂Ir(acac)]、三(二苯甲酰基甲烷)单(菲罗琳)铱(III)[Eu(dbm)₃(Phen)]、三[1-苯基异喹啉-C2,N]铱(III)(Ir(piq)₃)、二(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮)合铱(III)[Ir(piq)₂(acac)]中的任意一种。例如,绿色磷光材料包括三(2-苯基吡啶)合铱(Ir(ppy)₃)、乙酰丙酮酸二(2-苯基吡啶)铱[Ir(ppy)₂(acac)]、三(2-苯基吡啶)合铱(III)(Ir(mppy)₃)、乙酰丙酮酸二(2-苯基吡啶)铱[Ir(FPP)₂(acac)]、三(2-苯基吡啶)合铱(Ir(Bu-ppy)₃)中的任意一种。另外,发光材料还可以包括双主体且进行掺杂的情形。

[0069] 用于形成双层褶皱结构的空穴传输层的材料、空穴注入层的材料、发光层的材料、电子传输层的材料、电子注入层的材料等可从上述给出的材料中选择,但不限于此。

[0070] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,双层褶皱结构包括空穴注入层/空穴注入层、空穴注入层/空穴传输层、空穴传输层/空穴传输层、空穴注入层/发光层、空穴传输层/发光层、发光层/发光层、发光层/电子传输层、电子传输层/电子传输层、电子传输层/电子注入层、电子注入层/电子注入层中的任一种,但不限于此。在本公开中,“A/B”的形式表示第一层和第二层中的双层结构,例如,A表示第一层和第二层中的一个,B表示第一层和第二层中的另一个。

[0071] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,双层褶皱结构包括TPD/TcTa、TPD/掺杂发光材料的TcTa、PBD/Alq₃、TPD/Alq₃等中的任意一个。

[0072] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管中,第一层和第二层为小分子化合物或聚合物。例如,第一层和第二层为有机发光二极管内部的两个有机层。

[0073] 本发明至少一实施例提供的有机发光二极管利用双层结构(例如双层有机半导体薄膜)获得自然的、自组装的褶皱结构,替代外部褶皱结构,并具有较高的效率以及降低的操作电压。

[0074] 本发明至少一实施例还提供一种有机发光二极管的制备方法,包括形成相邻的第一层101和第二层102,并对其进行退火处理(如图1c所示),使得第一层101和第二层102之间的界面以及第二层102远离第一层101的表面形成褶皱形貌,第一层的玻璃化转变温度小于第二层的玻璃化转变温度,第一层的热膨胀系数大于第二层的热膨胀系数。

[0075] 例如,本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法还包括通过控制退火处理的退火温度、第一层和第二层的材料和第一层和第二层的厚度的至少之一来控制褶皱形

貌。

[0076] 例如,褶皱形貌的界面的形成不受第一层的与第二层相反的一侧的各层的影响。

[0077] 例如,形成的后续膜层可以复制上述褶皱形貌,即,也具有褶皱形貌,例如,在形成上述褶皱形貌后形成的后续膜层的两个表面均具有褶皱形貌,如图1d所示。例如,因后续膜层均具有褶皱形貌,可使得阴极也具有褶皱形貌。图1d示出了有机发光二极管100中空穴传输层(HTL) 30和发光层(EML) 40构成双层褶皱结构的示意图。需要说明的是,本发明实施例提供的有机发光二极管不限于图1d中所示的结构。

[0078] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,退火处理的退火温度大于或等于第一层的玻璃化转变温度,并且小于第二层的玻璃化转变温度。例如,退火温度可小于150℃,进一步的,退火温度可小于120℃,更进一步的,退火温度可小于90℃。例如,退火温度可比第一层的玻璃化转变温度大8℃至40℃,进一步例如,退火温度可比第一层的玻璃化转变温度大10℃至30℃。

[0079] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,第一层的玻璃化转变温度小于或等于100℃,第二层的玻璃化转变温度大于100℃。进一步的,第一层的玻璃化转变温度小于或等于80℃,第二层的玻璃化转变温度大于120℃。更进一步的,第一层的玻璃化转变温度小于或等于70℃,第二层的玻璃化转变温度大于140℃。

[0080] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,第一层和第二层之间的玻璃化转变温度的差值大于50℃。

[0081] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,在退火处理的退火温度下,第一层的热膨胀系数大于 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$,第二层的热膨胀系数小于 $5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。

[0082] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,第一层的厚度大于第二层的厚度。

[0083] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,第一层的厚度为20-100nm,第二层的厚度为10-50nm。

[0084] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,第一层材料包括电荷传输层材料、电荷注入层材料、发光层材料中的任意一个;第二层材料包括电荷传输层材料、电荷注入层材料、发光层材料中的任意一个。

[0085] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,第一层和第二层的双层结构包括空穴注入层/空穴注入层、空穴注入层/空穴传输层、空穴传输层/空穴传输层、空穴注入层/发光层、空穴传输层/发光层、发光层/发光层、发光层/电子传输层、电子传输层/电子传输层、电子传输层/电子注入层、电子注入层/电子注入层,但不限于此。

[0086] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,退火处理在保护气氛下进行。保护气氛例如使得退火气氛中水分子和氧分子的含量均小于1ppm。保护气氛例如包括真空气氛、氮气气氛、氩气气氛、氦气气氛中的任一种,但不限于此。

[0087] 例如,在本发明一实施例提供的有机发光二极管的制备方法中,有关第一层的玻璃化转变温度、第二层的玻璃化转变温度、第一层和第二层之间的玻璃化转变温度的差值、第一层的热膨胀系数、第二层的热膨胀系数、第一层的厚度、第二层的厚度、第一层的作用和材料的选择、第二层的作用和材料的选择等可参考上述有机发光二极管中的对应描述。从而可形成对应的有机发光二极管。

[0088] 本发明至少一实施例通过一种新的方法来制备一体化的OLED内部褶皱结构,即通过热处理(退火处理)使双层薄膜(例如双层有机半导体薄膜)获得自然地、自组装的褶皱结构。

[0089] 本公开中,有关玻璃化转变温度和热膨胀系数名词解释如下。

[0090] (1) 玻璃化转变温度:玻璃化转变是非晶态材料(例如包括有机小分子或高分子材料)固有的性质,是分子运动形式转变的宏观体现,它直接影响到材料的使用性能和工艺性能。绝大多数小分子或聚合物材料通常可处于以下四种物理状态(或称力学状态):玻璃态、粘弹态、高弹态(橡胶态)和粘流态。而玻璃化转变则是高弹态和玻璃态之间的转变。玻璃化转变对应的温度即为玻璃化转变温度。从分子结构上讲,玻璃化转变温度是小分子或高聚物无定形部分从冻结状态到解冻状态的一种松弛现象。在玻璃化转变温度以下,高聚物处于玻璃态,分子链和链段都不能运动,致使构成分子的原子(或基团)在其平衡位置作振动。而在玻璃化转变温度时,分子链虽不能移动,但是链段开始运动,表现出高弹性质,温度再升高,就使整个分子链运动而表现出粘流性质。玻璃化转变温度(T_g)是非晶态小分子或聚合物的一个重要的物理性质。例如,各非晶态物质的玻璃化转变温度例如可通过热分析获得。

[0091] (2) 热膨胀系数:物体由于温度的改变而有胀缩现象,其一般分为线膨胀系数、面膨胀系数和体膨胀系数,此处用线膨胀系数来描述,即固态物质当温度改变摄氏度1度时,其长度的变化和它在0℃时的长度的比值。单位为 $1/^\circ\text{C}$ ($1/\text{K}$)。例如,本公开中,所述的第一层和第二层的线膨胀系数为其在退火处理过程中设定的退火温度附近的第一层和第二层的平均线膨胀系数。例如,退火温度附近可指的是在退火温度附近 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。在玻璃化转变温度附近或大于玻璃化转变温度的情况下,物质的热膨胀系数会有较大程度的改变。

[0092] 下面通过几个实施例进行说明。

[0093] 实施例一

[0094] 本实施例提供一种有机发光二极管100,如图1a所示,该有机发光二极管100包括双层褶皱结构1012,双层褶皱结构包括相邻的第一层101和第二层102,该第一层101和该第二层102之间的界面以及第二层102远离第一层101的表面具有褶皱形貌103,该第一层101的玻璃化转变温度小于该第二层102的玻璃化转变温度,该第一层101的热膨胀系数大于该第二层102的热膨胀系数。例如,该有机发光二极管可为有机电致发光二极管,以下各实施例可与此相同。

[0095] 例如,上述有机发光二极管的制备方法如下:该方法包括形成相邻的第一层和第二层,并对其进行退火处理(如图1c所示),使得第一层和第二层之间的界面以及第二层远离第一层的表面形成褶皱形貌,第一层的玻璃化转变温度小于第二层的玻璃化转变温度,第一层的热膨胀系数大于第二层的热膨胀系数。

[0096] 例如,本实施例的一个示例中,第一层101的玻璃化转变温度小于或等于 100°C ,第二层102的玻璃化转变温度大于 100°C 。例如,第一层材料包括电子传输层材料PBD、电子传输层材料 Alq_3 、空穴传输层材料NPB、空穴传输层材料TPD,PBD玻璃化转变温度约为 60°C , Alq_3 的玻璃化转变温度约为 170°C ,NPB的玻璃化转变温度约为 95°C ,TPD的玻璃化转变温度约为 60°C 。第二层材料包括空穴传输层材料TcTa和以空穴传输层材料为主体材料的发光层材料,TcTa的玻璃化转变温度约为 150°C ,因掺入的发光材料的量较小,发光层材料的玻璃

化转变温度和膨胀系数可参照其主体材料的玻璃化转变温度和膨胀系数。

[0097] 例如,本实施例的一个示例提供的有机发光二极管中,在退火处理的退火温度下,该第一层101的热膨胀系数与该第二层的热膨胀系数的比值大于2,进一步例如,该第一层101的热膨胀系数与该第二层的热膨胀系数的比值大于10,更进一步例如,该第一层101的热膨胀系数与该第二层的热膨胀系数的比值大于20。例如,该第一层101的热膨胀系数(线膨胀系数 α_L ,以下可与此相同)大于 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$,该第二层的热膨胀系数(线膨胀系数 α_L ,以下可与此相同)小于 $5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$,进一步例如,该第一层101的热膨胀系数大于 $5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$,该第二层的热膨胀系数小于 $3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$,更进一步例如,该第一层101的热膨胀系数大于 $1 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$,该第二层的热膨胀系数小于 $1 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。例如,TPD在大于其玻璃化转变温度的情况下,线膨胀系数 α_L 约为 $1 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$,Alq₃在70℃下的线膨胀系数 α_L 约为 $3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。

[0098] 例如,本实施例的一个示例提供的有机发光二极管中,第一层材料为TPD,第二层材料为TcTa,图2a、2b分别示出了50nm厚或80nm厚的空穴传输层TPD(玻璃化转变温度约为60℃,85℃下的线膨胀系数大于 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$,约为 $1 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$)作为第一层,以及50nm厚的空穴传输层TcTa(玻璃化转变温度约为150℃,85℃下的线膨胀系数小于 $5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)作为第二层,双层结构在85℃下退火30min,再冷却至室温后的原子力显微镜形貌图,扫描尺寸为 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 。从图2a、2b中可以看出,形成了褶皱形貌,第一层和第二层构成的双层结构形成了褶皱结构,图中亮度较大的位置代表凸起,亮度较小即较暗的位置代表凹陷,凸起和凹陷相互邻接,Rz约为70–80nm。50nm厚的空穴传输层TPD/50nm厚的空穴传输层TcTa形成的褶皱形貌好于80nm厚的空穴传输层TPD/50nm厚的空穴传输层TcTa对应形成的褶皱形貌,因其平面周期较小。

[0099] 例如,本实施例的一个示例提供的有机发光二极管中,第一层材料为TPD,第二层材料为TcTa,图3a、3b分别示出了70nm厚的空穴传输层TPD(玻璃化转变温度约为60℃,85℃下线膨胀系数大于 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$)作为第一层,以及30nm厚或60nm厚的空穴传输层TcTa(玻璃化转变温度约为150℃,85℃下线膨胀系数小于 $5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)作为第二层,双层结构在85℃下退火30min,再冷却至室温后的原子力显微镜形貌图。扫描尺寸为 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 。从图3a、3b可以看出,形成了褶皱形貌,第一层和第二层构成的双层结构形成了褶皱结构,图中亮度较大的位置代表凸起,亮度较小即较暗的位置代表凹陷,凸起和凹陷相互邻接,70nm厚的空穴传输层TPD/30nm厚的空穴传输层TcTa构成的双层褶皱结构的褶皱形貌中Rz约为50–60nm,70nm厚的空穴传输层TPD/60nm厚的空穴传输层TcTa构成的双层褶皱结构的褶皱形貌中Rz约为70–80nm。在空穴传输层TPD具有相同厚度的情况下,空穴传输层TcTa的厚度越小,所形成的褶皱密度越大,褶皱形貌更明显,凸起和凹陷的边界更清晰,更容易形成褶皱。即,第一层和第二层材质选定的情况下,在满足给定厚度的前提下,第二层的厚度越小,越容易形成褶皱,褶皱形貌越明显。

[0100] 例如,本实施例的一个示例提供的有机发光二极管中,第一层材料为TPD,第二层材料为TcTa:7wt%Ir(ppy)₃,如图4所示,为70nm厚的空穴传输层TPD(玻璃化转变温度约为60℃,85℃下线膨胀系数大于 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$,约为 $1 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$)作为第一层,以及45nm厚的发光层TcTa:7wt%Ir(ppy)₃(掺杂7wt%Ir(ppy)₃的TcTa,玻璃化转变温度约为150℃,85℃下线膨胀系数小于 $5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)作为第二层,双层结构在85℃下退火30min,再冷却至室温后的原子力显微镜形貌图,扫描尺寸为 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 。从图4可以看出,形成了褶皱形貌,第一层和第二

层构成的双层结构形成了褶皱结构, R_z 约为70-80nm, 图中亮度较大的位置代表凸起, 亮度较小即较暗的位置代表凹陷, 凸起和凹陷相互邻接。

[0101] 例如, 本实施例的一个示例中, 有机发光二极管中的第一层101和第二层102可均为小分子化合物或聚合物。

[0102] 例如, 本实施例的一个示例中, 第一层材料为PBD, 第二层材料为 Alq_3 , 图5a、5b示出了50nm厚的电子传输层PBD(玻璃化转变温度约为60℃, 退火温度下的线膨胀系数大于 $1 \times 10^{-4} K^{-1}$)作为第一层, 以及20nm厚的电子传输层 Alq_3 (玻璃化转变温度约为170℃, 退火温度下的线膨胀系数约为 $3 \times 10^{-5} K^{-1}$)作为第二层, 在50℃或60℃下退火30min, 再冷却至室温后的原子力显微镜形貌图, 扫描尺寸为 $20\mu m \times 20\mu m$ 。从图5a、5b中可以看出, 形成了褶皱形貌, 第一层和第二层构成的双层结构形成了褶皱结构, 图中亮度较大的位置代表凸起, 亮度较小即较暗的位置代表凹陷, 凸起和凹陷相互邻接, R_z 均约为90-100nm。在相同的退火时间下, 和相同的放大倍数下, 退火温度为60℃时比退火温度为50℃时形成的褶皱大, 褶皱形貌更明显, 凸起和凹陷的边界更清晰。例如, 在给定范围内, 提高退火温度可使得第二层形成更好的褶皱形貌。

[0103] 例如, 本实施例的一个示例中, 第一层材料为TPD, 第二层材料为 Alq_3 , 图6a、6b示出了50nm或者70nm厚的空穴传输层TPD(玻璃化转变温度约为60℃, 70℃下的线膨胀系数约为 $1 \times 10^{-3} K^{-1}$)作为第一层, 以及20nm厚的电子传输层 Alq_3 (玻璃化转变温度约为170℃, 70℃下的线膨胀系数约为 $3 \times 10^{-5} K^{-1}$)作为第二层, 双层结构在70℃下退火30min, 再冷却至室温后的原子力显微镜形貌图, 扫描尺寸为 $20\mu m \times 20\mu m$ 。从图6a、6b中可以看出, R_z 均约为90-100nm。此情况下, 电子传输层 Alq_3 也可作为发光层, 从而该双层褶皱结构配合阴极以及阳极后, 可发光, 形成有机发光二极管。

[0104] 例如, 在本实施例的一个示例提供的有机发光二极管的制备方法中, 退火处理的退火时间大于20min。对退火时间的限制是为了保证退火过程的充分性, 保证很好的形成褶皱形貌。

[0105] 例如, 在本实施例的一个示例提供的有机发光二极管的制备方法中, 该第一层的厚度大于第二层的厚度。由于在退火温度下, 第一层101的热膨胀系数比第二层的热膨胀系数大, 可保证形成褶皱的均匀性和周期性。

[0106] 例如, 在本实施例的一个示例中, OLED包括: IT0阳极、5nm厚的 MoO_x 作为空穴注入层(HIL), 30nm的NPB作为空穴传输层(HTL), 30nm厚的CPB:10wt%Ir(piq)₂(acac)作为发光层(EML), 双层褶皱结构作为电子传输层(ETL), 双层褶皱结构包括30nm厚的PBD作为第一层以及15nm厚的 Alq_3 作为第二层, 70nm厚的Al作为阴极。OLED中具有双层褶皱结构(第二层靠近第一层以及远离第一层的界面均具有褶皱形貌, 第一层与第二层之间紧密贴合, 第一层靠近第二层的表面具有褶皱形貌), 与不具有褶皱结构的OLED(除了不具有褶皱结构外, 其余设置与具有褶皱结构的OLED均相同)相比, 电压-电流密度曲线以及亮度-功率效率曲线分别如图7a、7b所示。在亮度-功率效率曲线中, 在1-100cd/m²的发光条件下, 内部有褶皱结构的OLED的功率效率都高于未设置褶皱结构的OLED的功率效率。

[0107] 例如, 本实施例的一个示例中, OLED包括: 氧化铟锡(Indium Tin Oxide, IT0)作为阳极, 10nm厚的 MoO_x 作为空穴注入层(HIL), 70nm厚的TPD作为空穴传输层(作为第一层, 玻璃化转变温度约为60℃, 退火温度约为85℃, 退火温度下的线膨胀系数约为 $1 \times 10^{-3} K^{-1}$),

45nm厚的TcTa:7wt%Ir(ppy)₃作为发光层(EML,作为第二层,玻璃化转变温度约为150℃,退火温度约为85℃,退火温度下的线膨胀系数小于 $5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$),50nm的B3PymPm作为电子传输层,1nm的氟化锂作为电子注入层,以及70nm厚的Al作为阴极。本示例的OLED中,第一层和第二层之间可形成褶皱结构的形貌。如图8所示,与未进行退火处理的OLED(其他设置与具有褶皱结构的OLED相同,只是不具有褶皱结构)相比,在相同的亮度条件下,内部有褶皱结构的情况下,OLED的电流效率大,并且在1-10000cd/m²的发光条件下,内部包括双层褶皱结构的情况下的OLED的电流效率都大于内部没有双层褶皱结构的情况下的OLED的电流效率。有机发光二极管内部双层褶皱结构的设置使得OLED电流效率提高。

[0108] 从而,可以得出,本实施例提供的有机发光二极管利用双层薄膜(例如双层有机半导体薄膜)获得自然的、自组装的褶皱形貌(内部褶皱结构),替代外部褶皱结构,具有较高的效率以及降低的操作电压。

[0109] 实施例二

[0110] 本实施例提供一种有机发光二极管显示基板,该显示基板包括实施例一中所述的任一有机发光二极管。有机发光二极管显示基板的效果可参见对应的有机发光二极管的效果。

[0111] 实施例三

[0112] 本实施例提供一种有机发光二极管显示装置,该显示装置包括实施例二中的任一显示基板。有机发光二极管显示装置的效果可参见对应的有机发光二极管显示基板中有机发光二极管的效果。

[0113] 例如,该显示装置可以为:手机、平板电脑、电视机、监视器、笔记本电脑、数码相机、导航仪、手表等任何具有显示功能的产品或部件。

[0114] 有以下几点需要说明:

[0115] (1)除非另作定义,此处使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域内具有一般技能的人士所理解的通常意义。本公开中使用的“第一”、“第二”以及类似的词语并不表示任何顺序、数量或者重要性,而只是用来区分不同的组成部分。

[0116] (2)本发明实施例附图中,只涉及到与本发明实施例涉及到的结构,其他结构可在本公开的基础上参考通常设计。

[0117] (3)为了清晰起见,在用于描述本发明的实施例的附图中,层或区域的厚度被放大。可以理解,当诸如层、膜、区域或基板之类的元件被称作位于另一元件“上”或“下”时,该元件可以“直接”位于另一元件“上”或“下”,或者可以存在中间元件。

[0118] (4)在本发明的实施例中所用各物质均为本领域常用物质,在该物质之前或之后的括号里给出了其缩写或者各缩写代表的物质的全称以方便理解。

[0119] (5)在不冲突的情况下,本发明不同的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0120] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。

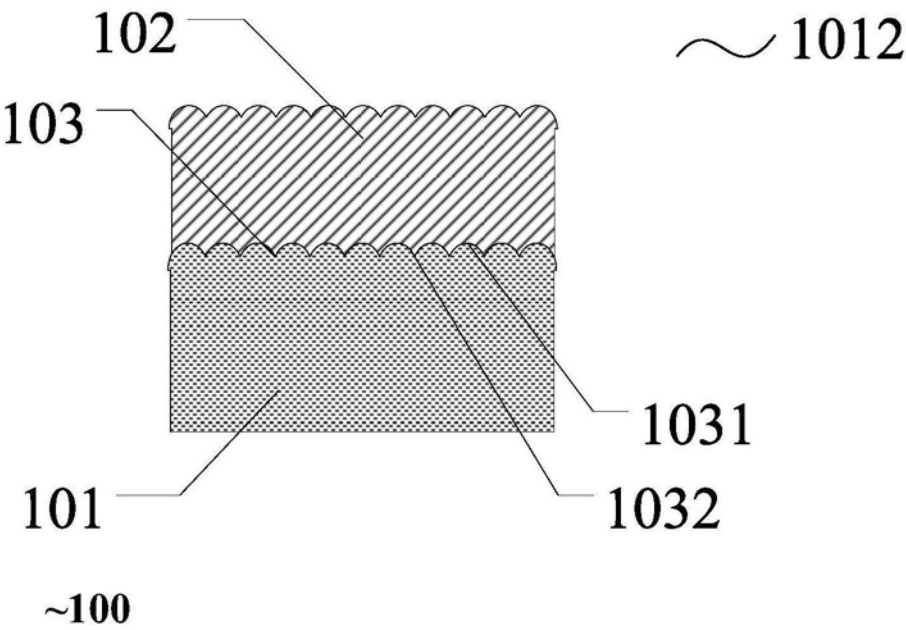


图1a

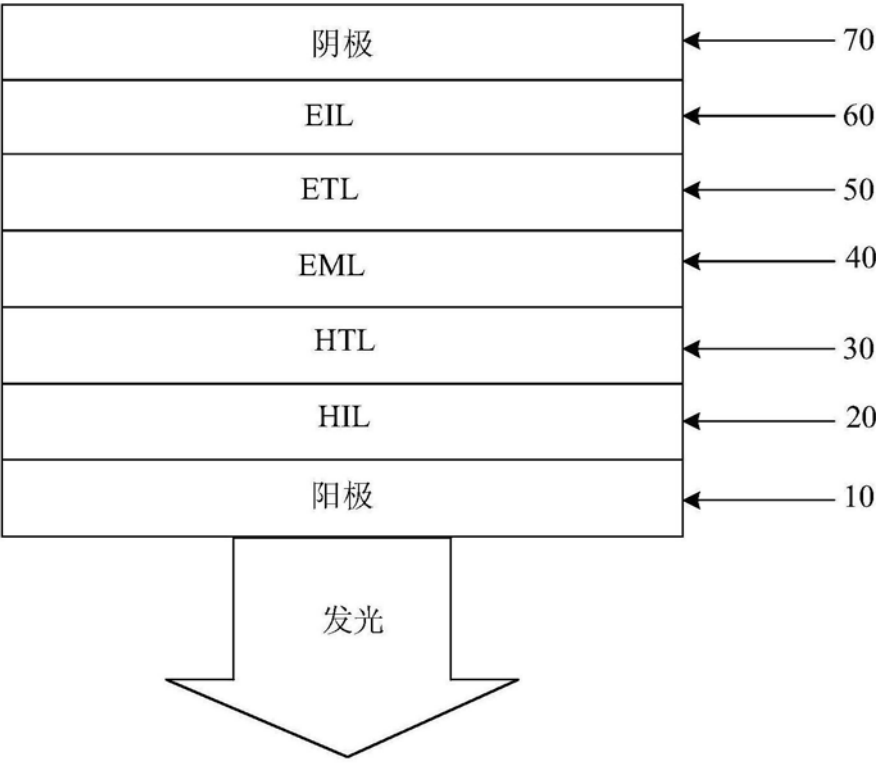


图1b

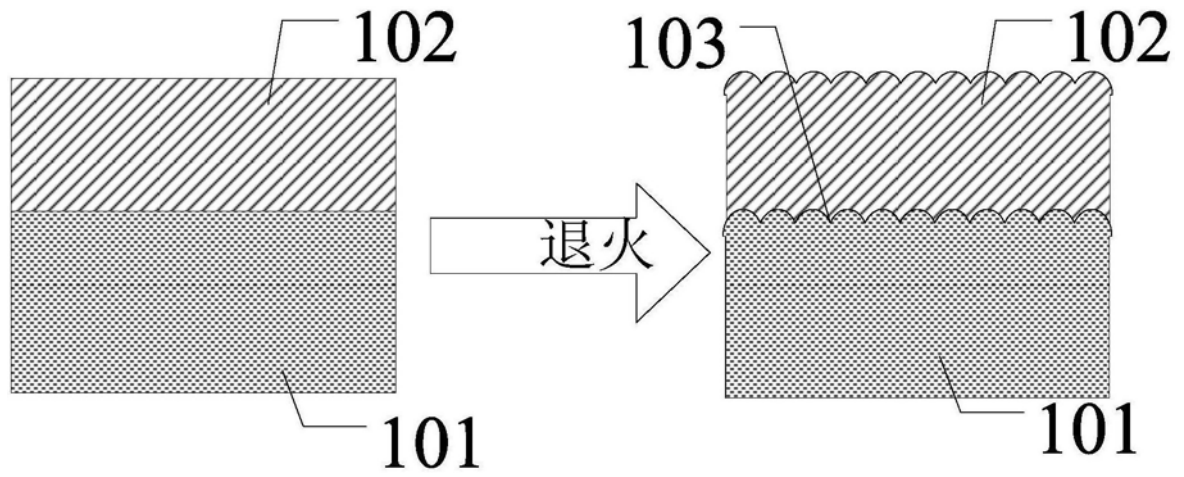


图1c

~100

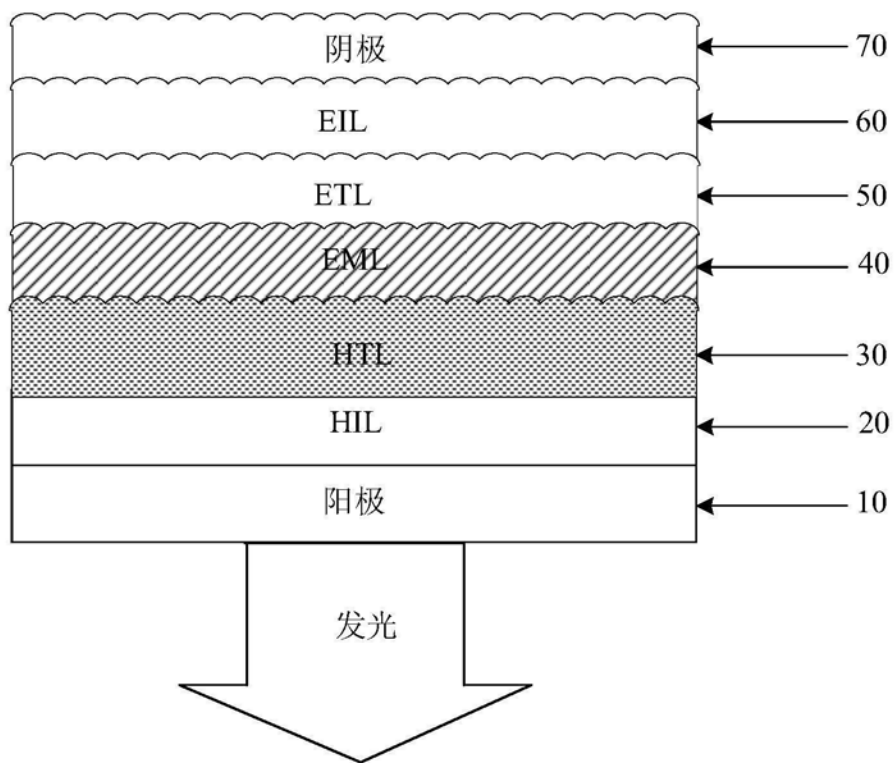


图1d

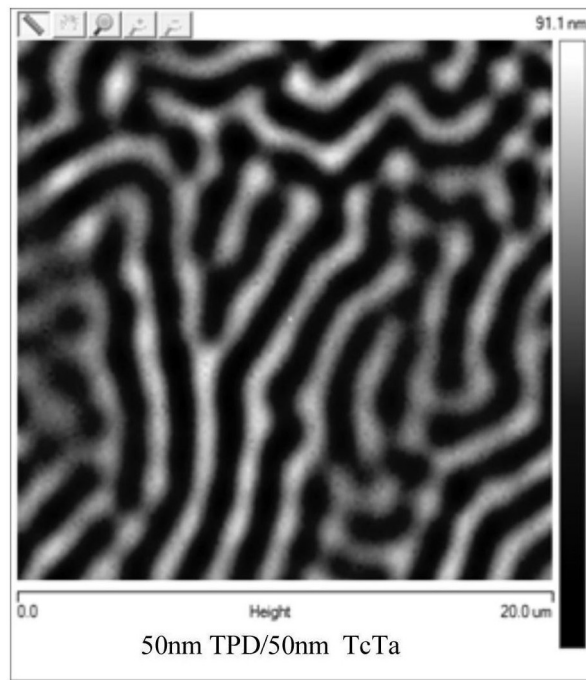


图2a

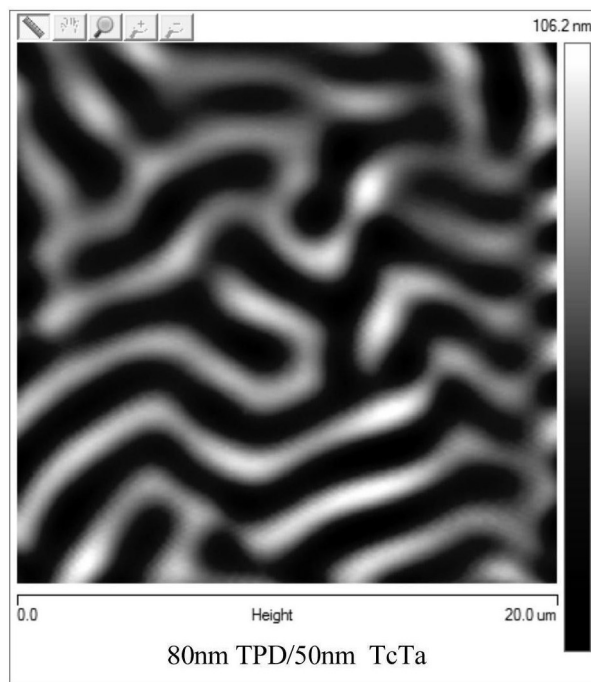


图2b

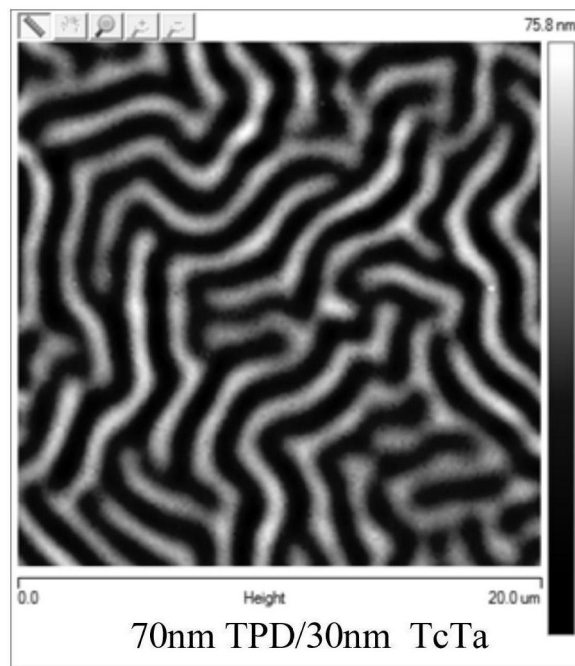


图3a

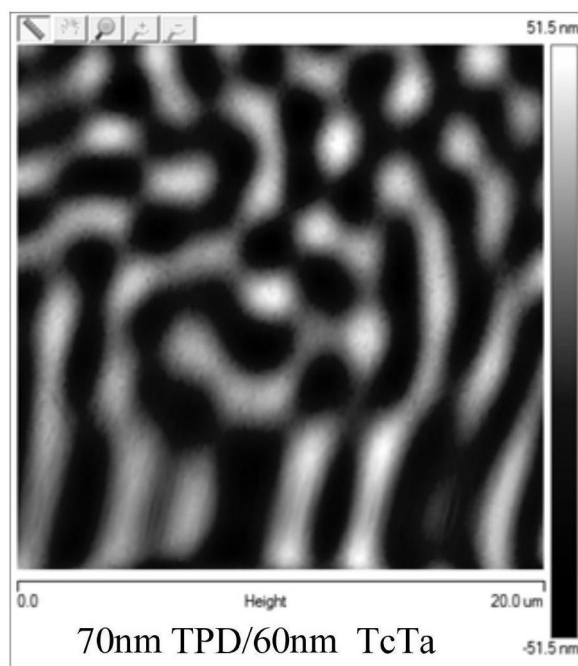


图3b

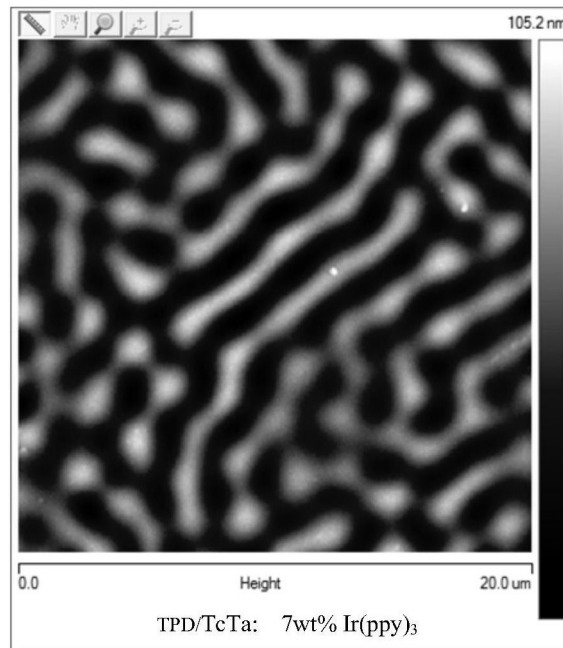


图4

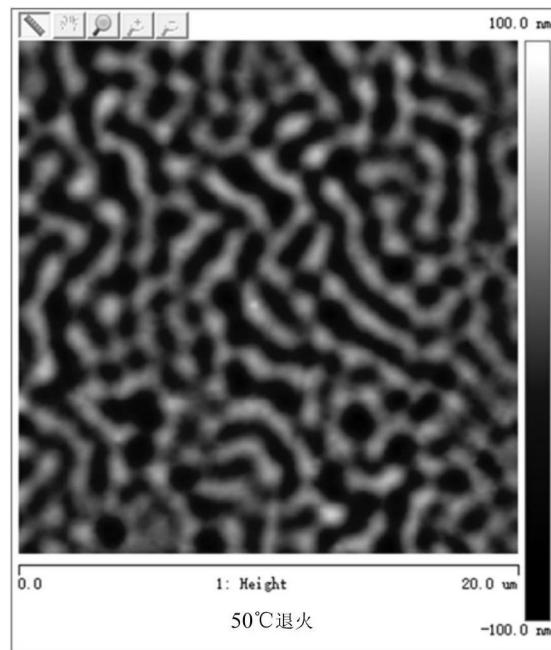


图5a

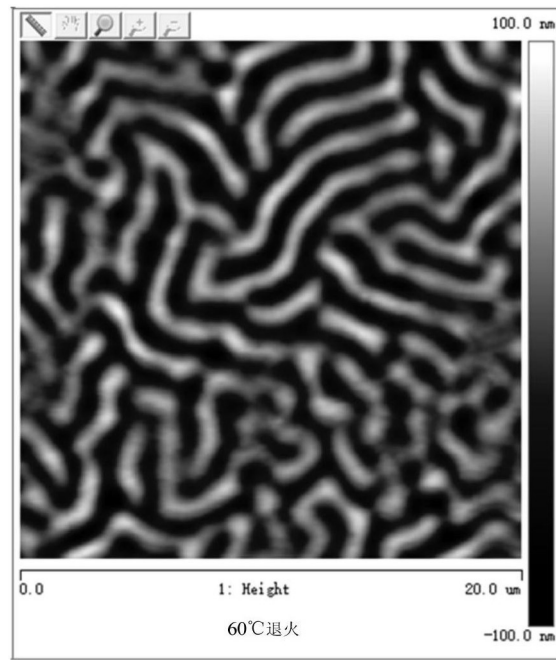


图5b

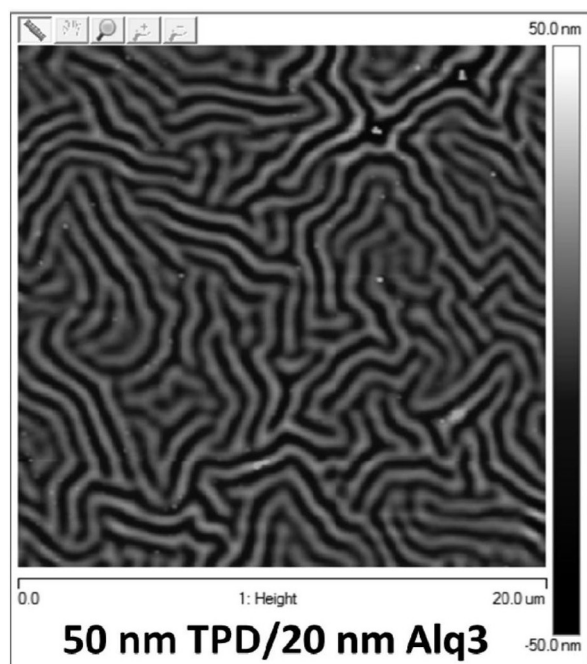


图6a

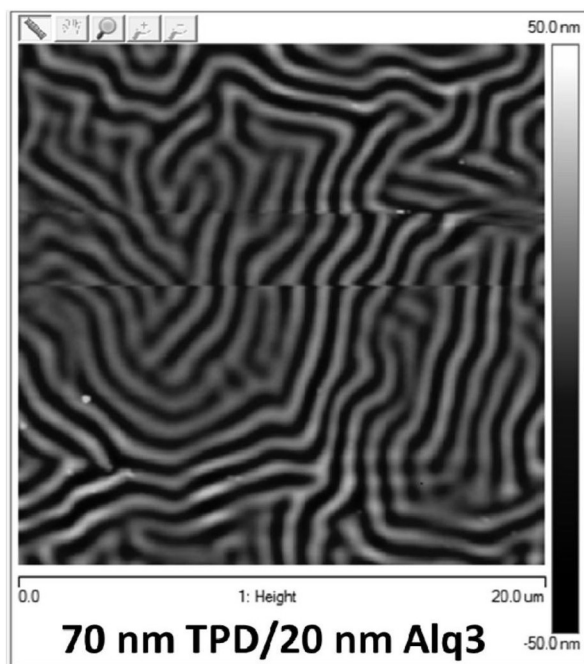


图6b

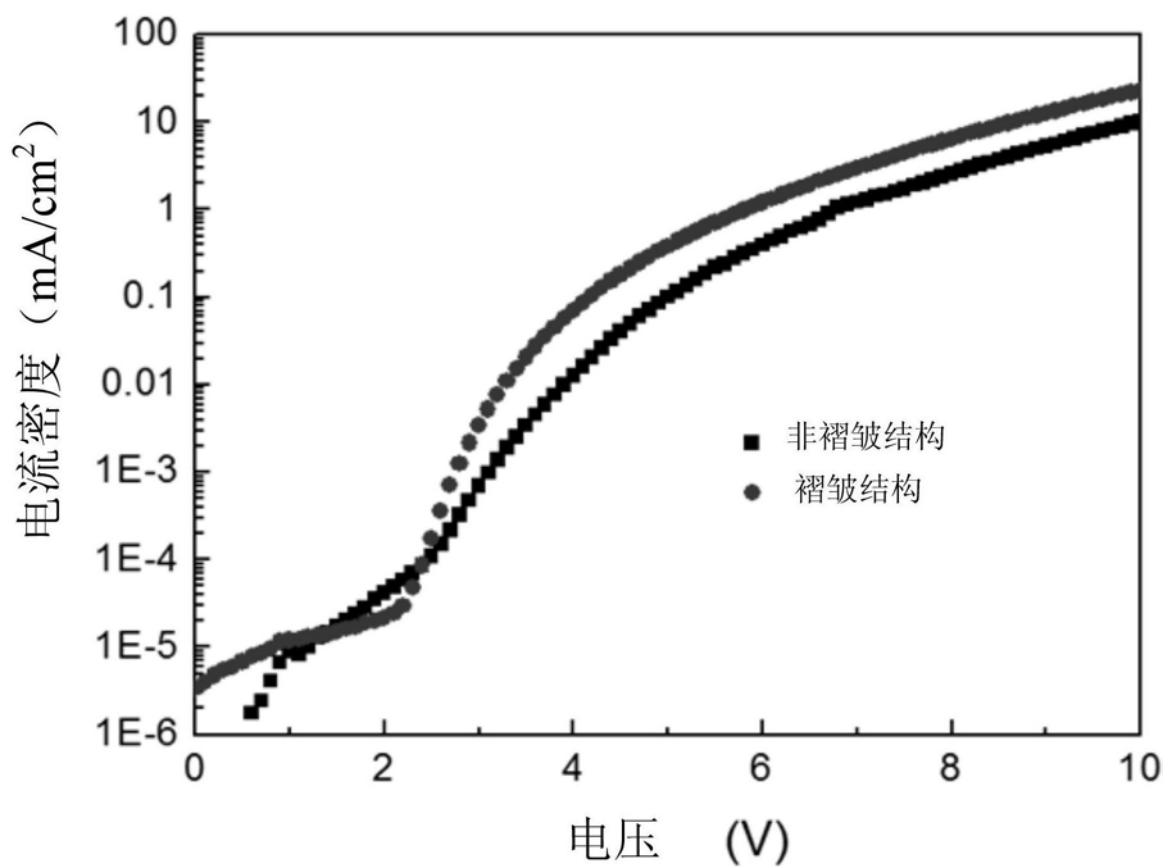


图7a

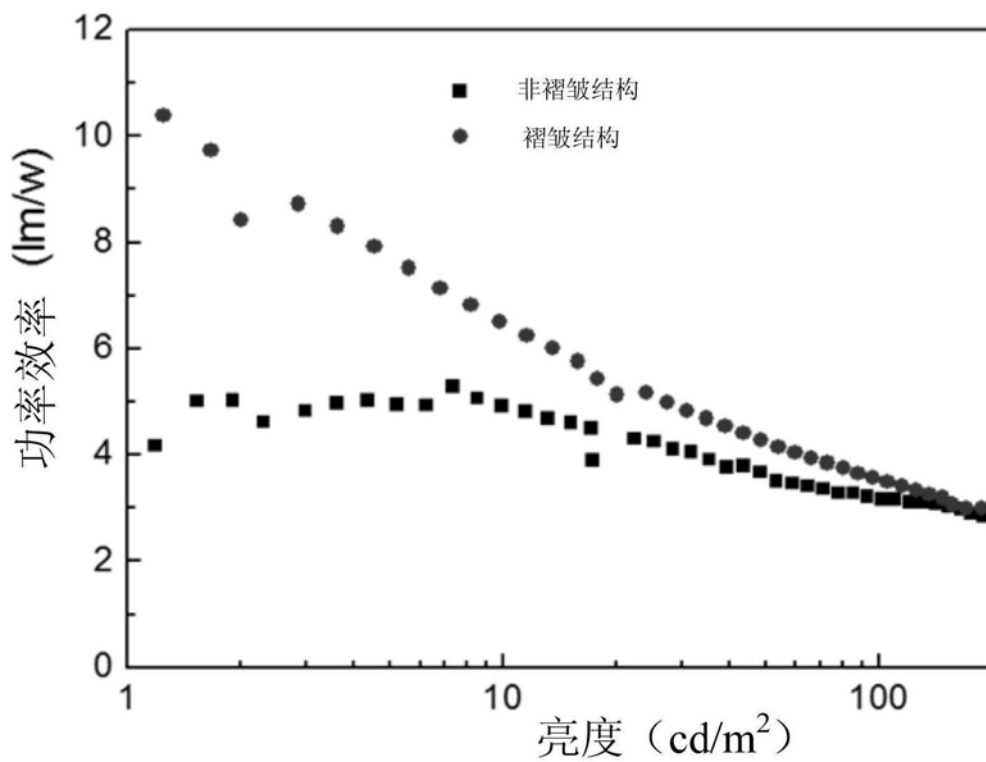


图7b

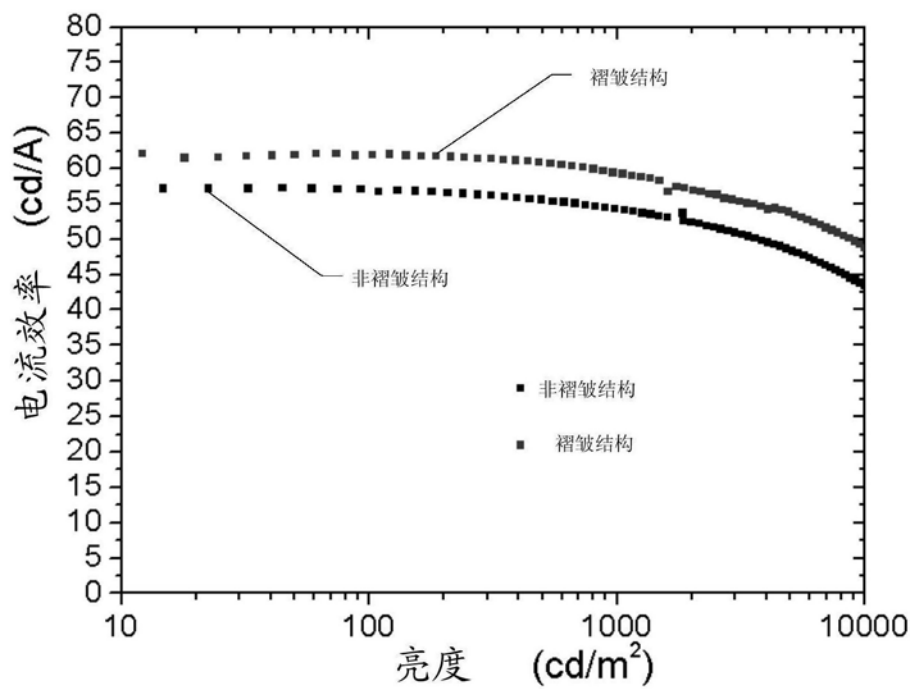


图8

专利名称(译)	有机发光二极管及其制备方法、显示基板、显示装置		
公开(公告)号	CN105489785B	公开(公告)日	2018-06-08
申请号	CN201610064237.5	申请日	2016-01-29
[标]申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
[标]发明人	彭骋 陈颖 刘书毅 苏发其 尚兹柯克 阿查雅拉简卓		
发明人	彭骋 陈颖 刘书毅 苏发其 尚兹-柯克 阿查雅-拉简卓		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/52 H01L51/56 H01L51/0026 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5268 H01L51/0059 H01L51/0081 H01L51/0082 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/5262		
审查员(译)	苏治平		
其他公开文献	CN105489785A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本公开涉及一种有机发光二极管及其制备方法、显示基板、显示装置。该有机发光二极管包括双层褶皱结构，双层褶皱结构包括相邻的第一层和第二层，第一层和第二层之间的界面以及第二层远离第一层的表面具有褶皱形貌，第一层的玻璃化转变温度小于第二层的玻璃化转变温度，第一层的热膨胀系数大于第二层的热膨胀系数。该有机发光二极管利用双层薄膜获得自然的、自组装的褶皱形貌，替代外部褶皱结构，所得器件具有较高的效率以及降低的操作电压。

