



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106803543 A

(43)申请公布日 2017.06.06

(21)申请号 201710045583.3

(22)申请日 2017.01.20

(71)申请人 瑞声科技(南京)有限公司

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区青岛路
32号南京大学-鼓楼高校国家大学科
技园创业中心401号

(72)发明人 谢再锋

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书5页 说明书16页 附图11页

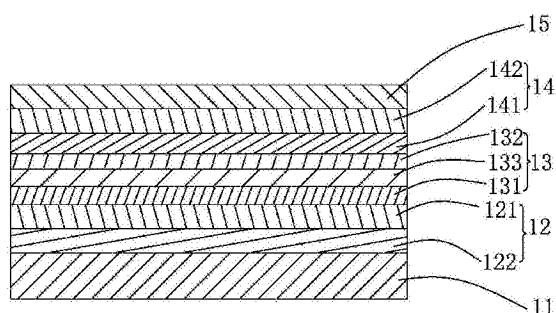
(54)发明名称

有机发光显示器件

(57)摘要

本发明公开一种有机发光显示器件。所述有机发光显示器件包括第一导电层、第二导电层、形成于所述第一导电层和所述第二导电层之间的空穴传输部和电子传输部及形成所述空穴传输部和所述电子传输部之间的发光层,其特征在于,所述发光层包括 $n+1$ 层发光子层及形成于相邻两所述发光子层之间的中间阻隔层,至少其中一所述发光子层由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料掺杂形成,其中 n 为大于等于1的自然数。本发明提供的有机发光显示器件能将100%的激子能量全部转移给荧光客体材料进行荧光发光,从而提高其发光效率。

100



1. 一种有机发光显示器件,包括第一导电层、第二导电层、形成于所述第一导电层和所述第二导电层之间的空穴传输部和电子传输部及形成所述空穴传输部和所述电子传输部之间的发光层,其特征在于,所述发光层包括n+1层发光子层及形成于相邻两所述发光子层之间的中间阻隔层,至少其中一所述发光子层由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料掺杂形成,其中n为大于等于1的自然数。

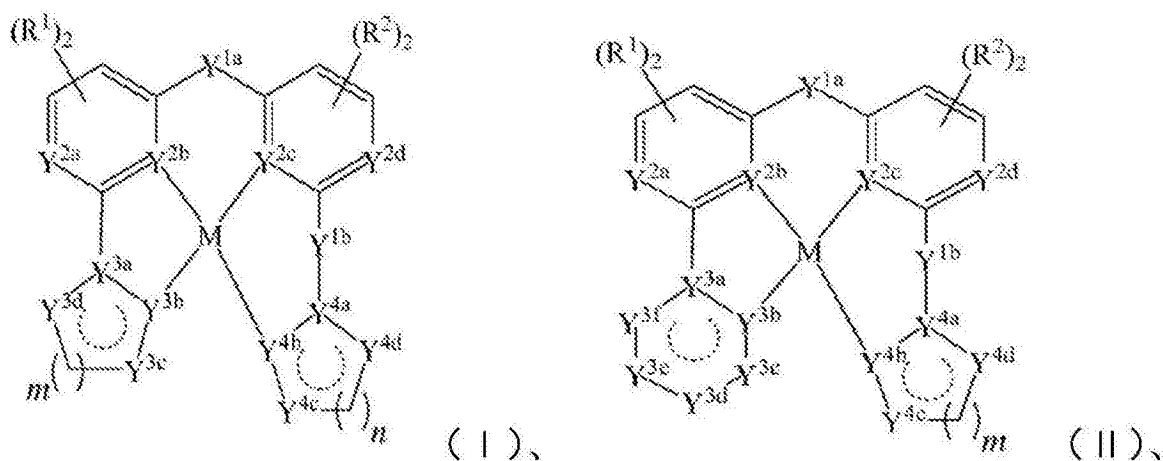
2. 根据权利要求1所述的有机发光显示器件,其特征在于,所述金属辅助延迟荧光敏化剂的单线态和三线态能级差 $\Delta E_{ST} \leq 0.3 \text{ eV}$ 。

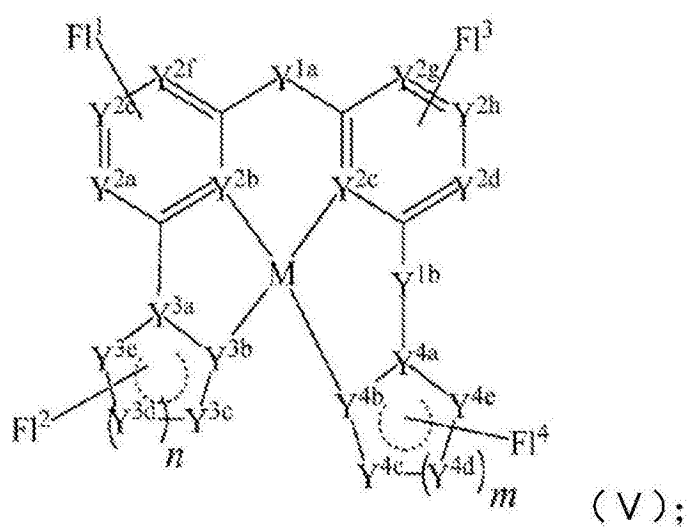
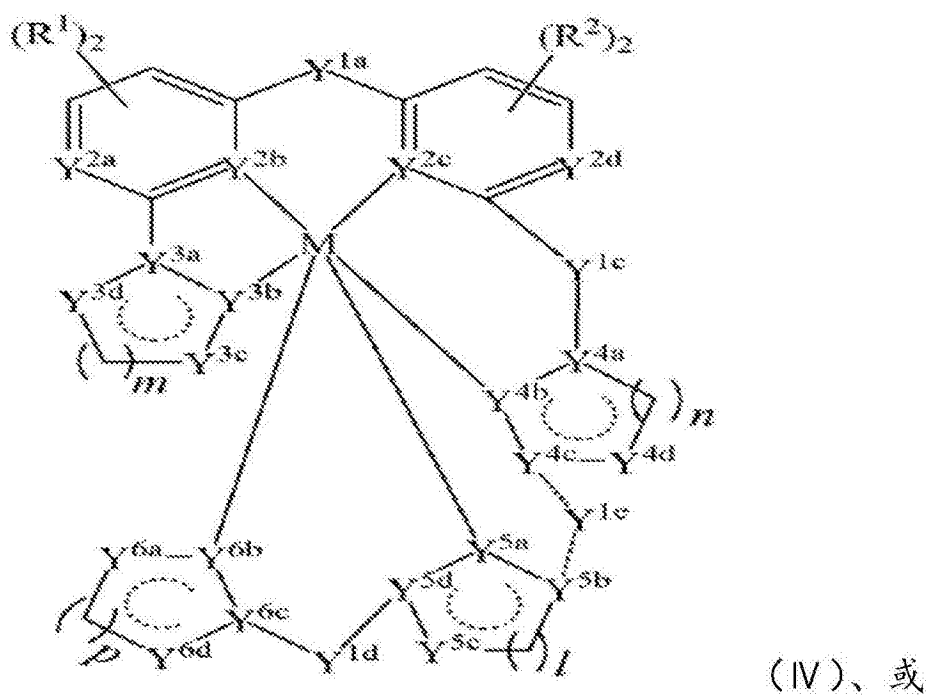
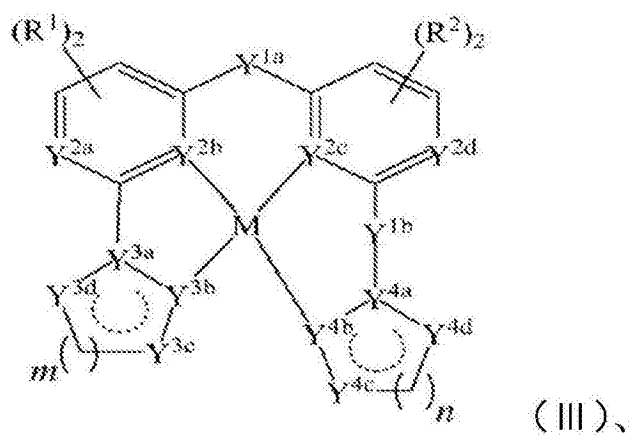
3. 根据权利要求2所述的有机发光显示器件,其特征在于,所述主体材料的三线态能级高于所述金属辅助延迟荧光敏化剂和所述荧光客体材料的三线态能级。

4. 根据权利要求3所述的有机发光显示器件,其特征在于,所述荧光客体材料的三线态能级低于所述金属辅助延迟荧光敏化剂的三线态能级。

5. 根据权利要求3所述的有机发光显示器件,其特征在于,所述金属辅助延迟荧光敏化剂的发射光谱与所述荧光客体材料的吸收光谱部分重叠。

6. 根据权利要求1所述的有机发光显示器件,其特征在于,所述金属辅助延迟荧光敏化剂选自以下通式所示化合物组成的组:





在通式I中,M表示金属Ir、Rh、Ni、Cu或Ag;

R¹、R²各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基;

Y^{1a} 、 Y^{1b} 各自独立的表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

m、n各自独立的表示1或2；



表示饱和的环；

通式II中，M表示金属Pt、Pd或Au；

R^1 、 R^2 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{1a} 、 Y^{1b} 各自独立的表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{3f} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

m、n各自独立的表示1或2；



表示不饱和的环；

在通式III中，M表示金属Pt、Pd、Au或Ag；

R^1 、 R^2 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{1a} 、 Y^{1b} 中的其中一者表示是B(R₃)₂，另一者表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

m、n各自独立的表示1或2；



表示不饱和的环；

通式IV中，M表示金属Ir、Rh、Os、Co或Ru；

R^1 、 R^2 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{1a} 、 Y^{1b} 、 Y^{1c} 、 Y^{1d} 、 Y^{1e} 各自独立的表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

m、n、l、p各自独立的表示1或2；



表示不饱和的环；

在通式V中，M表示金属Pt、Pd、Au、Ir、Rh、Ni、Cu或Ag；

Y^{1a} 、 Y^{1b} 各自独立的表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 、 Y^{2e} 、 Y^{2f} 、 Y^{2g} 、 Y^{2h} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 、 Y^{4e} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

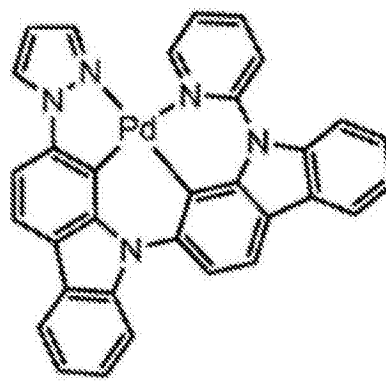
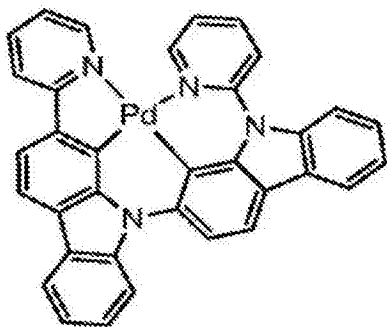
m、n各自独立的表示1或2；

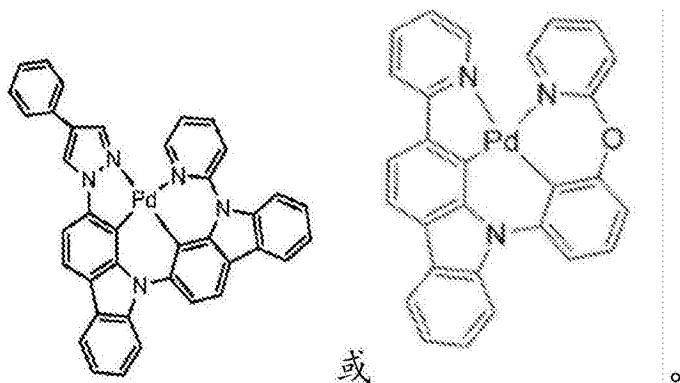
FI¹、FI²、FI³、FI⁴各自独立的表示无取代基团或荧光发光基团；所述荧光发光基团中的至少一者与 Y^{2a} 、 Y^{2d} 、 Y^{2e} 、 Y^{2f} 、 Y^{2g} 、 Y^{2h} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 、 Y^{4e} 通过共价键连接；



表示不饱和的环。

7. 根据权利要求6所述的有机发光显示器件，其特征在于，所述金属辅助延迟荧光敏化剂选自如下结构的化合物：





8. 根据权利要求1所述的有机发光显示器件, 其特征在于, 所述中间阻隔层的厚度为1-15nm。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的有机发光显示器件, 其特征在于, 所述第一导电层、空穴传输部、发光层、电子传输部及第二导电层依次沉积形成, 其中所述第一导电层为阳极, 所述第二导电层为阴极。

10. 根据权利要求1至8中任一项所述的有机发光显示器件, 其特征在于, 所述第一导电层、电子传输部、发光层、空穴传输部及第二导电层依次沉积形成, 其中所述第一导电层为阴极, 所述第二导电层为阳极。

有机发光显示器件

【技术领域】

[0001] 本发明涉及发光二极管技术领域,具体涉及一种有机发光显示器件。

【背景技术】

[0002] 有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode,OLED)装置可以作为显示装置及照明装置的发光来源,具有广视角、响应时间短、轻薄和实现任意弯曲的优点。

[0003] 为了方便描述,将所述有机发光显示器件中各层结构的英文缩写进行说明,HIL表示空穴注入层,HTL表示空穴传输层,EML表示发光层,ETL表示电子传输层,EIL表示电子注入层。OLED的发光机制为当对OLED器件施加偏压后,空穴从阳极注入,经由HIL/HTL跃迁到EML,电子由阴极注入,经由EIL/ETL进入到EML,空穴和电子载流子在主体材料上复合形成不稳定的激子,通过FET能量转移到客体上进行退激发的过程。OLED材料发展的历程中,按照材料的发光机制可以简单分为两大类:荧光和磷光。根据光学统计,当空穴与电子相遇后形成25%的单线态激子 S_1 和75%的三线态激子 T_1 。传统的荧光材料由于受限于不同态间的禁阻,荧光发光材料只能利用到25%的 S_1 激子进行发光,而剩下75%的三线态不发光而通过非辐射方式耗损掉,从而量子发光效率的上限为25%。同时,为了防止高浓度下客体材料分子间的猝灭,一般采用主客体材料掺杂的方式进行的,能量在主客体间进行传递。能量传递的机制一般认为有两种,分别为Forest能量转移(FET)和Dexter能量转移,在较低的主客体掺杂体系中,一般认为主体材料的能量是通过FET传递给客体材料,要使得能量传递更为充分,一般要求主体材料的发射光谱与客体材料的吸收光谱有较好的重叠性。

[0004] TADF是最新一代的荧光发光材料,要求荧光材料的单线态和三线态能级间的差值非常小 $\Delta E_{ST} < 0.05\text{eV}$,满足这样的能量关系时,在TADF荧光材料上形成的 T_1 三线态激子才有可能通过RISC反间隙串跃回到附近的 S_1 能级上,从而理论上可以实现100% S_1 进行荧光发光。

[0005] 然而传统的荧光发光器件和TADF荧光发光器件都存在比较明显的技术缺陷。分别表现为:

[0006] 传统荧光发光器件

[0007] 1、量子效率低下。量子效率低下是传统荧光发光器件的致命缺点。由于传统荧光发光器件只能利用仅有25%的 S_1 激子进行荧光发光,造成现有的荧光发光器件外部量子效率难与磷光发光器件外部量子效率进行媲美,更达不到OLED商业化的要求。

[0008] 2、对主体材料要求高。由于传统荧光材料的自身的内部量子效率比较低,因此,需要选择更好的主体材料进行匹配,以期待获得满意的器件表现。对主体材料提出了很高的要求:单线态能级,HOMO/LUMO匹配度,光谱重叠程度,以及较高的耐热性等;对于荧光蓝,主体材料的选择更难。

[0009] TADF荧光发光器件

[0010] 1、材料设计需要更高要求。TADF能够实现的条件是 ΔE_{ST} 足够小,就要求TADF材料在分子设计上需要特别注意HOMO和LUMO分子轨道的有效分离,防止HOMO/LUMO共轭,这对材

料设计提出一定高的要求。

[0011] 2、需要额外的热过程。由于本身 S_1 和 T_1 是选自禁阻的TADF荧光材料,虽然 ΔE_{ST} 足够小,但是为了利用到全部的 T_1 激子能量,需要额外的热过程,这对器件产生一定要求。

[0012] 因此,有必要提供一种新的工艺解决上述技术问题。

【发明内容】

[0013] 本发明的目的是克服上述技术问题,提供一种能将100%的激子能量全部转移给荧光客体材料进行荧光发光,从而提高其发光效率的有机发光显示器件。

[0014] 本发明的技术方案是：

[0015] 一种有机发光显示器件,包括第一导电层、第二导电层、形成于所述第一导电层和所述第二导电层之间的空穴传输部和电子传输部及形成所述空穴传输部和所述电子传输部之间的发光层,所述发光层包括n+1层发光子层及形成于相邻两所述发光子层之间的中间阻隔层,至少其中一所述发光子层由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料掺杂形成,其中n为大于等于1的自然数。

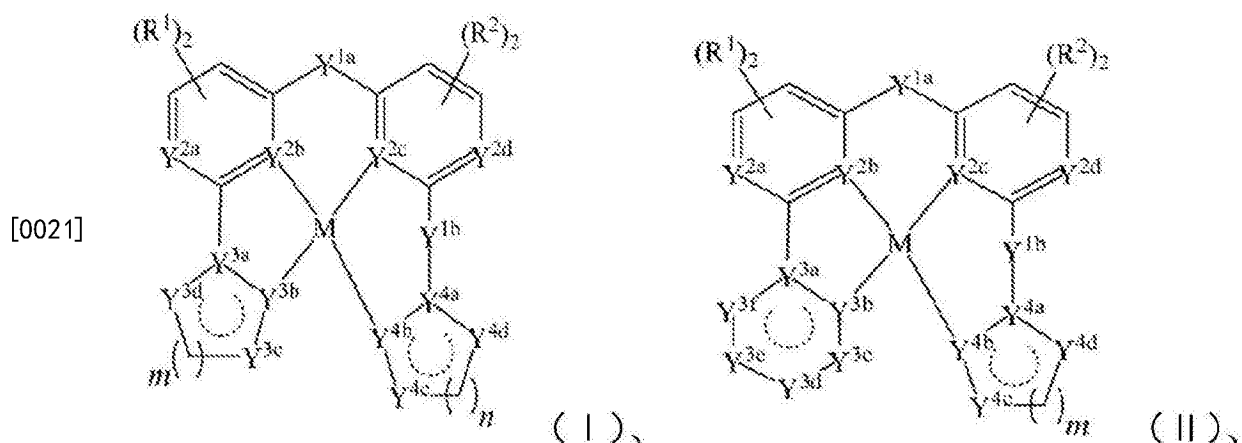
[0016] 优选的,所述金属辅助延迟荧光敏化剂的单线态和三线态能级差 $\Delta E_{ST} \leq 0.3 \text{ eV}$.

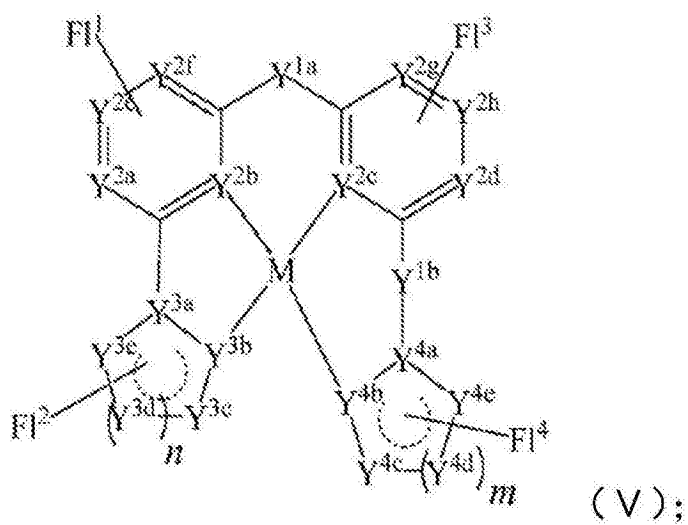
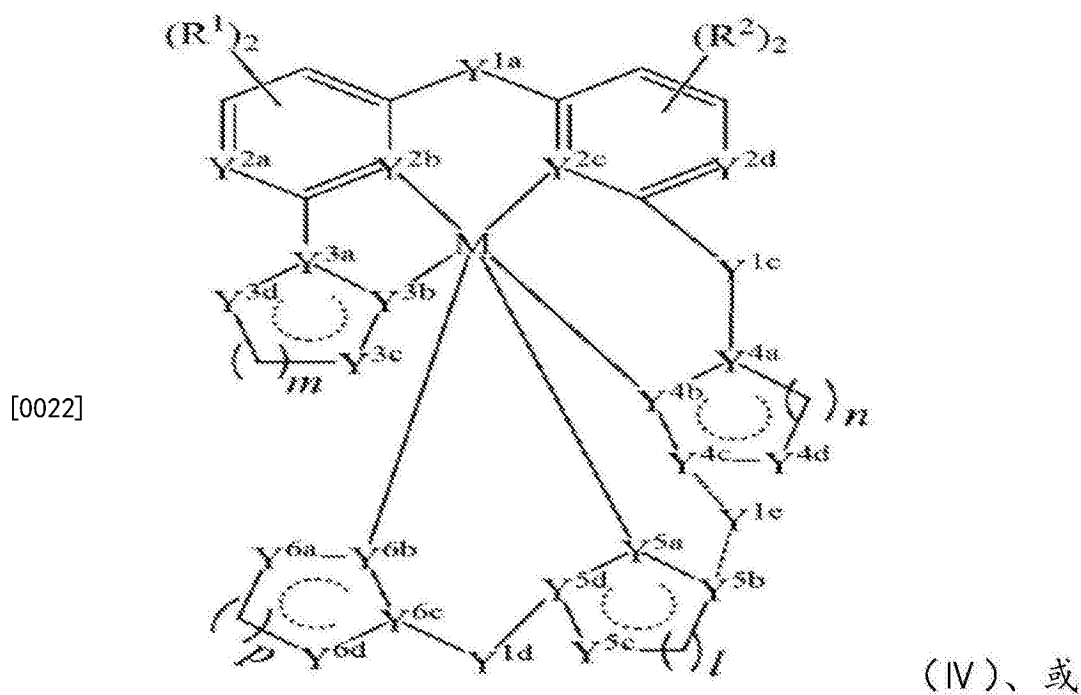
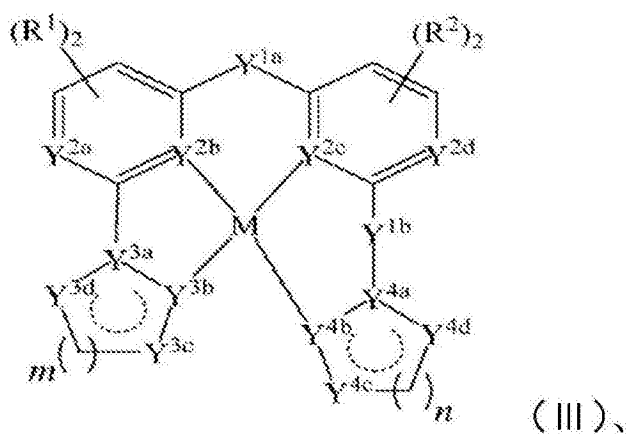
[0017] 优选的,所述主体材料的三线态能级高于所述金属辅助延迟荧光敏化剂和所述荧光客体材料的三线态能级。

[0018] 优选的,所述荧光客体材料的三线态能级低于所述金属辅助延迟荧光敏化剂的三线态能级。

[0019] 优选的,所述金属辅助延迟荧光敏化剂的发射光谱与所述荧光客体材料的吸收光谱部分重叠。

[0020] 优选的,所述金属辅助延迟荧光敏化剂选自以下通式所示化合物组成的组:





[0023] 在通式I中,M表示金属Ir、Rh、Ni、Cu或Ag；

[0024] R^1 、 R^2 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0025] Y^{1a} 、 Y^{1b} 各自独立的表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0026] Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0027] Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0028] m、n各自独立的表示1或2；

[0029]  表示不饱和的环；

[0030] 通式II中，M表示金属Pt、Pd或Au；

[0031] R^1 、 R^2 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0032] Y^{1a} 、 Y^{1b} 各自独立的表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0033] Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0034] Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{3f} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0035] m、n各自独立的表示1或2；

[0036]  表示不饱和的环；

[0037] 在通式III中，M表示金属Pt、Pd、Au或Ag；

[0038] R^1 、 R^2 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0039] Y^{1a} 、 Y^{1b} 中的其中一者表示是B(R₃)₂，另一者表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0040] Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0041] Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0042] m、n各自独立的表示1或2；

[0043]  表示不饱和的环；

[0044] 通式IV中，M表示金属Ir、Rh、Os、Co或Ru；

[0045] R^1 、 R^2 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0046] Y^{1a} 、 Y^{1b} 、 Y^{1c} 、 Y^{1d} 、 Y^{1e} 各自独立的表示O、 NR_3 、 CR_3R_4 、S、 AsR_3 、 BR_3 、 PR_3 、 $P(O)R_3$ 或 SiR_3R_4 ；其中 R_3 、 R_4 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0047] Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或 CR_5 ；其中 R_5 表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0048] Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、 NR_6 或 CR_7 ；其中 R_6 、 R_7 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0049] m、n、l、p各自独立的表示1或2；

[0050] 表示不饱和的环；

[0051] 在通式V中，M表示金属Pt、Pd、Au、Ir、Rh、Ni、Cu或Ag；

[0052] Y^{1a} 、 Y^{1b} 各自独立的表示O、 NR_3 、 CR_3R_4 、S、 AsR_3 、 BR_3 、 PR_3 、 $P(O)R_3$ 或 SiR_3R_4 ；其中 R_3 、 R_4 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0053] Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 、 Y^{2e} 、 Y^{2f} 、 Y^{2g} 、 Y^{2h} 各自独立的表示N或 CR_5 ；其中 R_5 表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

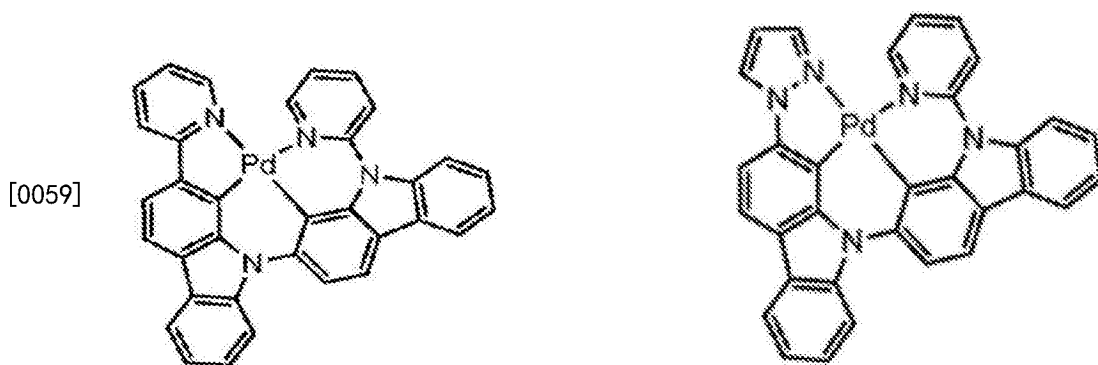
[0054] Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 、 Y^{4e} 各自独立的表示N、O、S、 NR_6 或 CR_7 ；其中 R_6 、 R_7 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0055] m、n各自独立的表示1或2；

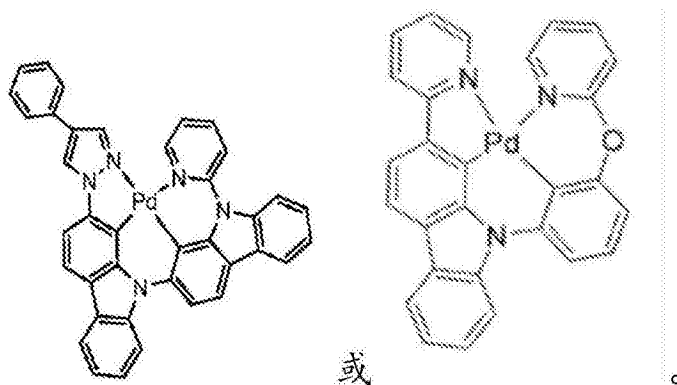
[0056] FI^1 、 FI^2 、 FI^3 、 FI^4 各自独立的表示无取代基团或荧光发光基团；所述荧光发光基团中的至少一者与 Y^{2a} 、 Y^{2d} 、 Y^{2e} 、 Y^{2f} 、 Y^{2g} 、 Y^{2h} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 、 Y^{4e} 通过共价键连接；

[0057] 表示不饱和的环。

[0058] 优选的，所述金属辅助延迟荧光敏化剂选自如下结构的化合物：



[0060]



[0061] 优选的,所述中间阻隔层的厚度为1-15nm。

[0062] 优选的,所述第一导电层、空穴传输部、发光层、电子传输部及第二导电层依次沉积形成,其中所述第一导电层为阳极,所述第二导电层为阴极。

[0063] 优选的,所述第一导电层、电子传输部、发光层、空穴传输部及第二导电层依次沉积形成,其中所述第一导电层为阴极,所述第二导电层为阳极。

[0064] 与相关技术相比,本发明提供的有机发光显示器件,有益效果在于:

[0065] 一、所述有机发光显示器件的发光层包括n+1层发光子层及形成于相邻两层所述发光子层之间的中间阻隔层,至少其中一所述发光子层由金属辅助延迟荧光敏化剂(属于MADF材料,利用了重金属M的耦合效应,可以简称为MADF敏化剂)、主体材料及荧光客体材料掺杂形成。其中主体材料的作用是将EML/ETL界面相遇的空穴与电子载流子进行复合形成激子,并将能量通过FET转移给金属辅助延迟荧光敏化剂;金属辅助延迟荧光敏化剂的作用是将收集到单线态25% S_1 和三线态75% T_1 激子的能量100%完全转移给荧光发光体,由于其含有重金属效应, S_1 和 T_1 轨道存在一定耦合,不需要外界提供热过程,就可以实现RISC,金属辅助延迟荧光敏化剂的机制主要是利用RISC反间隙串跃机制,将75% T_1 转化成单线态100% S_1 ,然后,这些能量 S_1 全部转移给荧光发光体,从而实现高效率发光。所述中间阻隔层,有效阻止短寿命的 S_1 激子扩散,允许长寿命的 T_1 激子扩散到SP体内后再回到所述发光子层内进行能量转递,避免高电流密度下发生三重态-三重态湮灭(triplet-triplet Annihilation, TTA)或三重态-激子湮灭(triplet-polaron annihilation, TPA)。

[0066] 因此,在所述有机发光显示器件中,激子的分布满足 $n(x) = n_0 \exp(-x/L_D)$,其中, n_0 是EML/ETL界面的激子浓度, $n(x)$ 是距EML/ETL界面x远处的激子浓度,可见激子的分布具有随距离的指数递减特性,高电流密度下,三线态 T_1 ,MADF会通过各种非辐射跃迁方式进行猝灭,而在所述有机发光显示器件中激子分布不在是指数关系,处于x的激子既可以选择直接通过MADF敏化剂的RISC反间隙串跃和FET能量传递给 S_1 ,F进行发光层,又可以选择暂时在所述中间阻隔层体内停留而后进行发光,整体效果是相对降低了发光层中激子密度(单位截面积中激子产生的数量),使所述有机发光显示器件会在高电流密度下体现为效率滚降现象明显减缓,寿命进一步提升。

[0067] 二、在所述有机发光显示器件结构中,所述中间阻隔层进一步加强空穴传输能力,更多的空穴载流子在EML/ETL界面进行堆积,构建带正电的内置电场,进一步诱导从阴极传输慢的电子加快跃迁到EML层(正负电荷吸引),使得激子的利用率提升。

[0068] 三、所述有机发光显示器件中,直接将MADF敏化剂的 T_1 能量和 S_1 能量,通过FET全部转移给荧光材料进行发光,OLED器件的寿命和光色得到了进一步提升。

【附图说明】

- [0069] 图1为本发明提供的有机发光显示器件的实施例1-4的结构示意图；
- [0070] 图2为图1所示有机发光显示器件的激子分布示意图；
- [0071] 图3为图1所示有机发光显示器件的激子扩散路径示意图；
- [0072] 图4为图1所示有机发光显示器件的发光机制示意图；
- [0073] 图5为图1所示有机发光显示器件的不同层间能量传递示意图；
- [0074] 图6为PdN3N的吸收光谱和发射光谱图；
- [0075] 图7为DCM1的吸收光谱图；
- [0076] 图8为本发明提供的有机发光显示器件的实施例2的能级示意图；
- [0077] 图9为DCJTb的吸收光谱图；
- [0078] 图10为本发明提供的有机发光显示器件的实施例3的能级示意图；
- [0079] 图11为本发明提供的有机发光显示器件的实施例4的能级示意图；
- [0080] 图12为本发明提供的有机发光显示器件的实施例5的结构示意图；
- [0081] 图13为本发明提供的有机发光显示器件的实施例6的结构示意图。

【具体实施方式】

[0082] 下面将结合附图和实施方式对本发明作进一步说明。

[0083] 实施例1

[0084] 请参阅图1,为本发明提供的有机发光显示器件的实施例1-4的结构示意图。所述有机发光显示器件100包括依次沉积形成的第一导电层11、空穴传输部12、发光层13、电子传输部14及第二导电层15。

[0085] 所述第一导电层11为阳极,其材料为ITO、IGZO、IZO、石墨烯、纳米银线、碳纳米管等材料;优选为ITO。所述第二导电层15为阴极,其材料为低功函数金属或金属合金,例如,Al、Mg:Ag合金或Ag,优选为Al。

[0086] 所述空穴传输部12包括空穴注入层121和沉积于所述空穴注入层121上的空穴传输层122,且所述空穴注入层121设于所述第一导电层11与所述空穴传输层122之间。

[0087] 所述空穴注入层121的材料为酞菁铜、星形的多胺类化物或聚苯胺;优选为N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4-4'-二胺(NPB)。

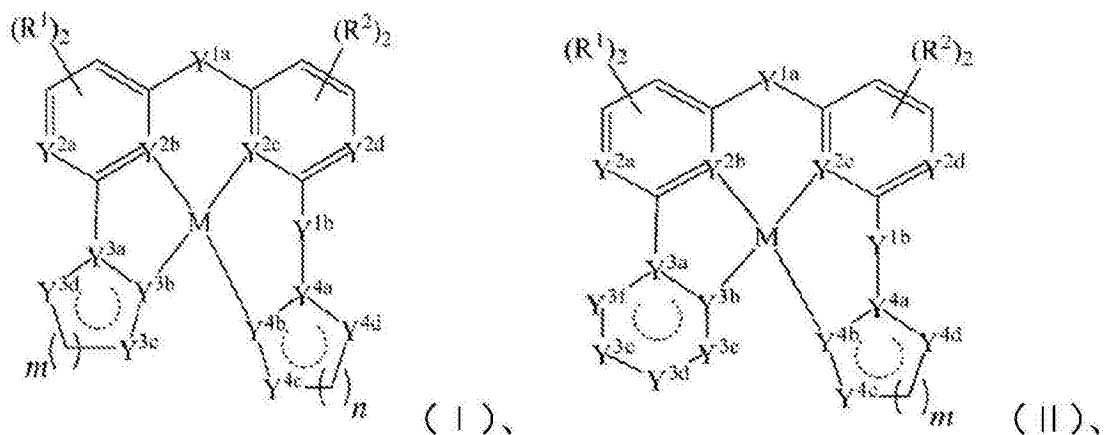
[0088] 所述空穴传输层122具有较高的热稳定性,其材料为芳香族三胺类化合物、成对偶联的二胺类化物、星形三苯胺化合物、分子中心含有苯基的三苯胺类化合物、分子中心含有1,3,5-三苯基苯的三苯胺类化合物、分子中心含有三苯胺的含氮化合物、螺形结构的空穴传输材料、多枝形的三苯胺空穴传输材料、树枝状的三苯胺空穴传输材料、枝化结构的寡聚三芳基胺化合物、三芳胺聚合物、咔唑类空穴传输材料、有机硅空穴传输材料、有机金属配合物空穴传输材料,或与P型金属氧化物的掺杂层;优选为4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)。

[0089] 所述发光层13包括第一发光子层131、第二发光子层132及形成于所述第一发光子层131和所述第二发光子层132之间的中间阻隔层133。

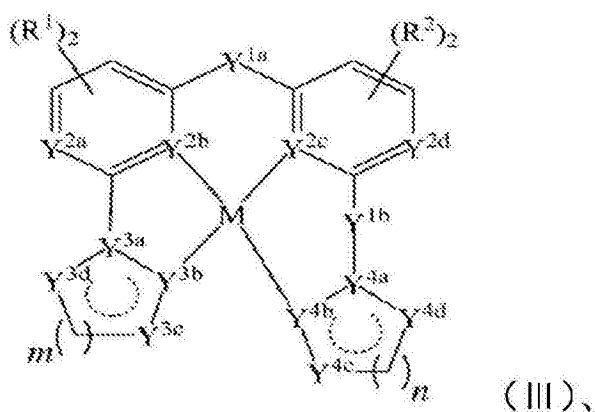
[0090] 所述第一发光层131或/和所述第二发光层132由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体

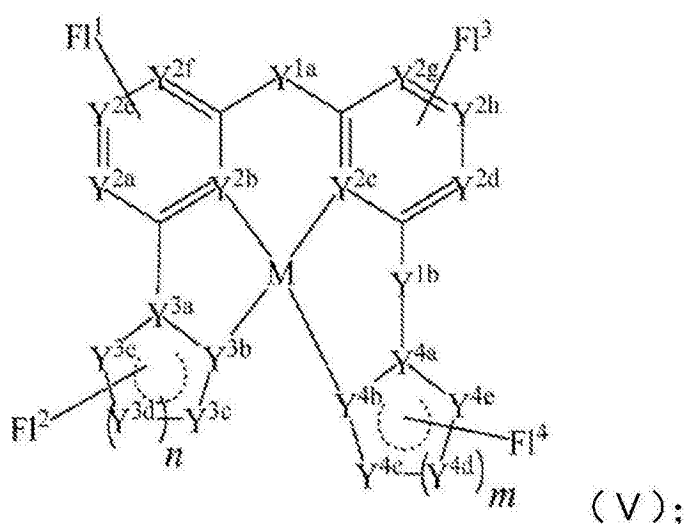
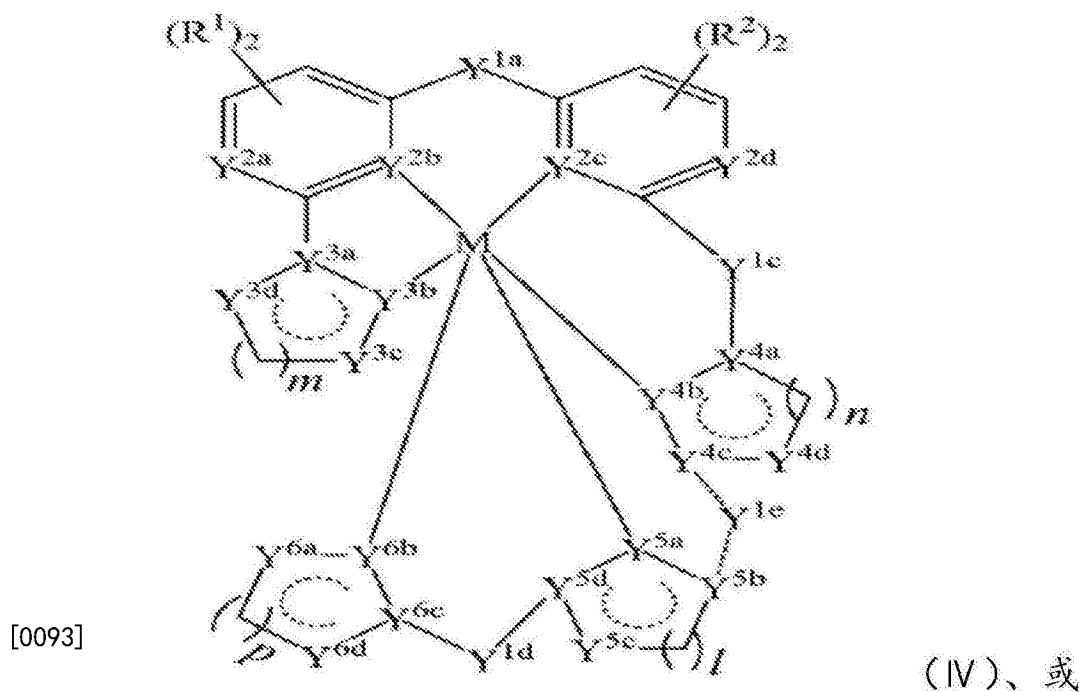
材料及荧光客体材料掺杂形成。其中,所述主体材料的三线态能级高于所述金属辅助延迟荧光敏化剂和所述荧光客体材料的三线态能级;所述荧光客体材料的三线态能级低于所述金属辅助延迟荧光敏化剂的三线态能级;所述金属辅助延迟荧光敏化剂的单线态和三线态能级差 $\Delta E_{ST} \leq 0.3 \text{ eV}$;且所述金属辅助延迟荧光敏化剂的发射光谱与所述荧光客体材料的吸收光谱部分重叠。

[0091] 基于三者之间的能级关系限定以及所述金属辅助延迟荧光敏化剂的发射、吸收光谱要求,所述金属辅助延迟荧光敏化剂选自以下通式所示化合物组成的组:



[0092]





[0094] 在通式I中,M表示金属Ir、Rh、Ni、Cu或Ag;

[0095] R^1 、 R^2 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基;

[0096] Y^{1a} 、 Y^{1b} 各自独立的表示O、 NR_3 、 CR_3R_4 、S、 AsR_3 、 BR_3 、 PR_3 、 $P(O)R_3$ 或 SiR_3R_4 ;其中 R_3 、 R_4 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基;

[0097] Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或 CR_5 ;其中 R_5 表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基;

[0098] Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、 NR_6 或 CR_7 ;其中 R_6 、 R_7 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基;

[0099] m、n各自独立的表示1或2;

[0100] 表示不饱和的环；

[0101] 通式II中，M表示金属Pt、Pd或Au；

[0102] R^1 、 R^2 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0103] Y^{1a} 、 Y^{1b} 各自独立的表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0104] Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0105] Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{3f} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0106] m、n各自独立的表示1或2；

[0107] 表示不饱和的环；

[0108] 在通式III中，M表示金属Pt、Pd、Au或Ag；

[0109] R^1 、 R^2 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0110] Y^{1a} 、 Y^{1b} 中的其中一者表示是B(R₃)₂，另一者表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0111] Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0112] Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0113] m、n各自独立的表示1或2；

[0114] 表示不饱和的环；

[0115] 通式IV中，M表示金属Ir、Rh、Os、Co或Ru；

[0116] R^1 、 R^2 各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0117] Y^{1a} 、 Y^{1b} 、 Y^{1c} 、 Y^{1d} 、 Y^{1e} 各自独立的表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0118] Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0119] Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

氧基；

[0120] m、n、l、p各自独立的表示1或2；

[0121] 表示不饱和的环；

[0122] 在通式V中，M表示金属Pt、Pd、Au、Ir、Rh、Ni、Cu或Ag；

[0123] Y^{1a} 、 Y^{1b} 各自独立的表示O、NR₃、CR₃R₄、S、AsR₃、BR₃、PR₃、P(O)R₃或SiR₃R₄；其中R₃、R₄各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0124] Y^{2a} 、 Y^{2b} 、 Y^{2c} 、 Y^{2d} 、 Y^{2e} 、 Y^{2f} 、 Y^{2g} 、 Y^{2h} 各自独立的表示N或CR₅；其中R₅表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

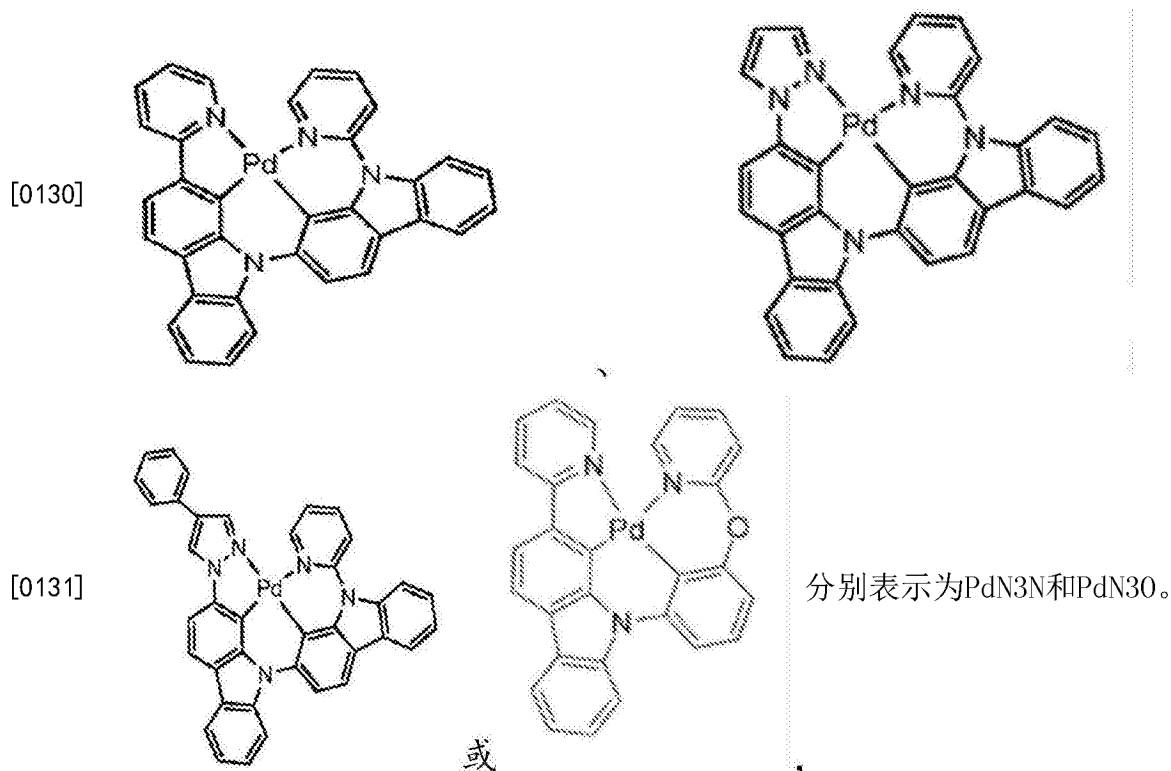
[0125] Y^{3a} 、 Y^{3b} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{4a} 、 Y^{4b} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 、 Y^{4e} 各自独立的表示N、O、S、NR₆或CR₇；其中R₆、R₇各自独立的表示氢原子、卤原子、羟基、硫醇基、取代烷基、炔烃基、环烷基、环烯烃、氨基或烷氧基；

[0126] m、n各自独立的表示1或2；

[0127] $F1^1$ 、 $F1^2$ 、 $F1^3$ 、 $F1^4$ 各自独立的表示无取代基团或荧光发光基团；所述荧光发光基团中的至少一者与 Y^{2a} 、 Y^{2d} 、 Y^{2e} 、 Y^{2f} 、 Y^{2g} 、 Y^{2h} 、 Y^{3c} 、 Y^{3d} 、 Y^{3e} 、 Y^{4c} 、 Y^{4d} 、 Y^{4e} 通过共价键连接；

[0128] 表示不饱和的环。

[0129] 优选的，所述金属辅助延迟荧光敏化剂选自如下结构的化合物：



[0132] 所述MADF敏化剂的作用是将收集到单线态25% S_1 和三线态75% T_1 激子的能量100%完全转移给荧光客体，由于MADF含有重金属效应， S_1 和 T_1 轨道存在一定耦合，不需要外界提供热过程，就可以实现反间隙串跃机制RISC，MADF起到敏化剂的机制主要是利用RISC，将75% T_1 转化成单线态100% S_1 ，然后，这些能量 S_1 全部转移给荧光发光体，从而实现高效率

发光。

[0133] 所述主体材料的作用是将EML/ETL界面相遇的空穴与电子载流子进行复合形成激子,并将能量通过FET转移给MADF敏化剂。所述主体材料和荧光客体材料可参考现有技术中的相关材料,在此不做赘述,满足上述限定的与所述金属辅助延迟荧光敏化剂的能级关系即可。

[0134] 所述中间阻隔层133是一种阻隔其中一所述发光子层的单线态和三线态激子扩散到另外一个发光子层的有机材料,原则上是一种空穴型的有机材料,但是也不排除使用电子型传输材料,后者可以提高电子的传输能力。所述中间阻隔层133的材料可以与所述主体材料相同或不相同。

[0135] 所述中间阻隔层133能有效阻止短寿命的 S_1 激子扩散,允许长寿命的 T_1 激子扩散到SP体内后再回到第一/二发光子层内进行能量转递,避免高电流密度下TTA或TPA。所述中间阻隔层133的厚度为1-15nm,其厚度太薄($<1\text{nm}$), T_1 ,MADF激子容易穿过所述中间阻隔层133扩散到另外一个发光子层,可能会影响光色;其厚度太厚($>15\text{nm}$),所述中间阻隔层133的导电性就变差,影响到空穴载流子传输跃迁。

[0136] 以下结合附图详细说明本发明的所述有机发光显示器件的原理。

[0137] 请结合参阅图2和图3,其中图2为图1所示有机发光显示器件的激子分布示意图;图3为图1所示有机发光显示器件的激子扩散路径示意图。

[0138] 由图2所示的激子分布示意图可以看出,本发明的所述有机发光显示器件100在高电流密度下的激子密度明显降低。原因分析:所述有机发光显示器件100的激子分布满足 $n(x) = n_0 \exp(-x/L_D)$,其中, n_0 是EML/ETL界面的激子浓度, $n(x)$ 是距EML/ETL界面 x 远处的激子浓度,可见激子的分布具有随距离的指数递减特性,高电流密度下,三线态 T_1 ,MADF会通过各种非辐射跃迁方式进行猝灭,而在所述有机发光显示器件中激子分布不在是指数关系,处于 x 的激子既可以选择直接通过MADF敏化剂的RISC反向间隙串跃和FET能量传递给 $S_{1,F}$ 进行发光层,又可以选择暂时在所述中间阻隔层体133内停留而后进行发光,整体效果是相对降低了发光层中激子密度(单位截面积中激子产生的数量),使所述有机发光显示器件100会在高电流密度下体现为效率滚降现象明显减缓,寿命进一步提升。

[0139] 请结合参阅图4、图5,其中图4为图1所示有机发光显示器件的发光机制示意图;图5为图1所示有机发光显示器件的不同层间能量传递示意图。所述有机发光显示器件的发光机制为:当空穴与电子复合后在MADF敏化剂上形成的25% $S_{1,MADF}$ +75% $T_{1,MADF}$ 两种不同态的激子,通过MADF发光体的RISC反向间隙串跃途径,将 $T_{1,MADF}$ 转化成 $S_{1,MADF}$,通过掺杂体系中的FET将实现全部能量转移给 $S_{1,F}$,最终通过 $S_{1,F} \rightarrow S_{0,F}$ 发光。而传统磷光OLED材料就会发生ISC间隙串跃,将所有的 $S_{1,PH} \rightarrow T_{1,PH}$ 就不会出现上述的金属辅助荧光MADF的RISC机制。

[0140] 从整个发光显示器件结构来看,发光层中的不同有机层之间的能量传递方式主要有4种路径,请参阅图5。

[0141] 第一种(在所述第二发光子层132): $T_{1,MADF} \rightarrow S_{1,MADF} \rightarrow S_{1,F} \rightarrow S_{0,F}$ 的路径;

[0142] 第二种(在所述中间阻隔层133内): $T_{1,MADF}$ (第二发光子层) $\rightarrow T_{1,MADF}$ (SP) $\rightarrow T_{1,MADF}$ (第二发光子层),这是一个激子扩散的过程;

[0143] 第三种(在所述中间阻隔层133内): $T_{1,MADF}$ (第一发光子层) $\rightarrow T_{1,MADF}$ (SP) $\rightarrow T_{1,MADF}$ (第一发光子层),这是一个激子扩散的过程;

[0144] 第四种(在所述第一发光层131内), $T_{1,MADF} \rightarrow S_{1,MADF} \rightarrow S_{1,F} \rightarrow S_{0,F}$ 的路径。

[0145] 所述电子传输部14包括电子传输层141和沉积与所述电子传输层141表面的电子注入层142。所述电子传输层141位于所述发光层13与所述电子注入层142之间。

[0146] 所述电子传输部141的材料为金属配合物、噁二唑化物、咪唑化物、噁唑化物、三唑化物、苯并二唑化物、苯硫二唑化合物、含氮六元杂化化合物、腈化合物、有机硅电子传输材料、有机硼电子传输材料、或与N型金属氧化物掺杂形成的薄膜层。

[0147] 所述电子注入层142的材料为碱金属氟化物、碱金属氮化物、碱金属氧化物、缺电子的碱金属有机配合物。

[0148] 下面以实施例1的所述有机发光显示器件100结构为基础, 通过将所述第一发光子层131和所述第二发光子层132选择不同的具体材料, 进一步说明本发明提供的有机发光显示器件的结构及其性能。以下对实施例2-4进行详细描述。

[0149] 实施例2

[0150] 结合图1及各层结构的具体材料,

[0151] 实施例2结构为: IT0/NPB/TCTA/TCTA:PdN3N:DCM1/TCTA/TCTA:PdN3N:DCM1/TPBi/Bphen/LiF/Al。

[0152] 所述第一发光子层131和所述第二发光子层132均由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料掺杂形成, 所述第一发光子层131和所述第二发光子层132之间形成所述中间阻隔层133。

[0153] 在所述第一发光子层131和所述第二发光子层中, PdN3N作为金属辅助延迟荧光敏化剂, TCTA作为主体材料, DCM1作为荧光客体材料, 属于一种红色荧光材料, CIE (0.64, 0.34)。

[0154] 请结合参阅图6、图7, 其中图6为PdN3N的吸收光谱和发射光谱图; 图7为DCM1的吸收光谱图。图6中曲线a表示PdN3N的吸光系数, 曲线b表示电阻为300k时的荧光强度; 图7中曲线a表示DCM1的吸光强度, 曲线b表示HPAG的荧光强度。其中HPAG的英文名为1,1-bis (2-phenylethynyl) -2,3,4,5-tetraphenylgermole。

[0155] PdN3N在460nm-680nm之间有比较强的PL光谱, DCM1在400nm-550nm区间有比较强的吸收光谱, 二者在光谱上有一定的重叠性。

[0156] NPB是HIL空穴注入层, TCTA既作为HTL空穴传输层, 也作为第一/二发光子层的主体材料, 和中间阻隔层; PdN3N作为MADF敏化剂, 将形成的激子全部转化成S₁激子后, 通过FET能量转移给荧光客体材料。

[0157] 请参阅图8, 为本发明提供的有机发光显示器件的实施例2的能级示意图。TCTA和TPBi的三线态能级T₁分别为2.86eV和2.74eV, 都高于PdN3N (2.32eV) 和DCM1的三态能级, 因此可以将发光严格限制在整个所述发光层13内进行。所述发光层13的主体材料和空穴传输层122以及中间阻隔层133均采用相同的空穴传输材料TCTA, 从阳极注入的空穴能够很容易克服NPB (HOMO=5.31eV) 和TCTA (HOMO=5.517eV) 间的能垒, 在EML进行有效传输。TPBi的HOMO=6.2eV, 在EML/TPBi形成很高的能障, 将从阳极注入的空穴有效阻挡在发光层一侧, 同时, TPBi又是一种电子传输材料, 从阴极注入的电子经过TPBi传输, 与EML/TPBi界面的空穴相遇。当空穴和电子在第二发光子层/TPBi界面复合后, 在PdN3N主体上形成S₁和T₁激子, 利用PdN3N的RISC反间隙串跃特性将T₁转换成S₁激子T₁ (S₁=2.47eV, T₁=2.32eV, ΔE_{st}<

0.3eV),形成的 $S_{1,PdN3N}$ 激子通过FET能量转移方式,使得DCM1分子吸收能量发生 $S_{0,DCM1} \rightarrow S_{1,DCM1}$ 电子跃迁,由于处于不稳定状态的DCM1分子就通过荧光发光方式进行退激发,即 $S_{1,DCM1} \rightarrow S_{0,DCM1} + h\nu$ 。

[0158] 为提高MADF敏化剂与荧光客体材料间能够发生高效的能量传递,优化第一/第二发光子层膜厚以及MADF敏化剂和荧光客体的掺杂比例,减小PdN3N和DCM1分子间距离。所述中间阻隔层133的膜厚具体依据第一/第二发光子层中MADF敏化剂三线态激子的扩散距离而进行优化,设置在1nm-15nm之间,以保证T1激子能够扩散返回发光层,相对降低相同截面的激子相对浓度。

[0159] 实施例3

[0160] 结合图1及各层结构的具体材料,

[0161] 实施例3结构为:ITO/NPB/TCTA/TCTA:PdN3N:DCJTb/TCTA/TCTA:PdN3N:DCJTb/TPBi/Bphen/LiF/Al。

[0162] 所述第一发光子层131和所述第二发光子层132均由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料掺杂形成,所述第一发光子层131和所述第二发光子层132之间形成所述中间阻隔层133。

[0163] 请结合图6和图9,其中图9为DCJTb的吸收光谱图,其中曲线a表示Alq的荧光强度曲线(Alq表示3,8-羟基喹啉铝),曲线b表示DCJTb的吸光强度曲线,曲线c表示QAD的吸光强度曲线(QAD表示喹吡(二)酮),曲线d表示QAD的荧光强度曲线。PdN3N在460nm-680nm之间有比较强的PL光谱,DCJTb在300nm-600nm区间有比较强的吸收光谱,二者在光谱上有一定的重叠性。

[0164] NPB是HIL空穴注入层,TCTA既作为HTL空穴传输层,也作为第一/二发光子层的主体材料和激子阻隔层材料;PdN3N作为MADF敏化剂,将形成的激子全部转化成 S_1 激子后,通过FET能量转移给荧光客体材料,DCJTb是一种630nm红色荧光材料,CIE(0.64,0.35)。

[0165] 请结合参阅图10,为本发明提供的有机发光显示器件的实施例3的能级示意图。TCTA和TPBi的三线态能级 T_1 分别为2.86eV和2.74eV,都高于PdN3N(2.32eV)和DCJTb的三态能级,因此可以将发光严格限制在整个发光层内进行。当空穴和电子在第二发光子层/TPBi界面复合后,在PdN3N主体上形成 S_1 和 T_1 ($S_1=2.47\text{eV}$, $T_1=2.32\text{eV}$, $\Delta E_{ST}<0.3\text{eV}$)激子,利用PdN3N的RISC反间隙串跃特性将 T_1 转换成 S_1 激子,形成的 $S_{1,PdN3N}$ 激子通过FET能量转移方式,使得DCJTb分子吸收能量发生 $S_{0,DCJTb} \rightarrow S_{1,DCJTb}$ 电子跃迁,由于处于不稳定状态的DCJTb分子就通过荧光发光方式进行退激发,即 $S_{1,DCJTb} \rightarrow S_{0,DCJTb} + h\nu$ 。

[0166] 为提高MADF敏化剂与荧光客体材料间能够发生高效的能量传递,第一/第二发光子层膜厚尽可能薄些,以减小PdN3N和DCJTb分子间距离。所述中间阻隔层133的膜厚具体依据第一/第二发光子层中MADF敏化剂三线态激子的扩散距离而进行优化,设置在1nm-15nm之间,以保证T1激子能够扩散返回发光层,相对降低相同截面的激子相对浓度。

[0167] 实施例4

[0168] 结合图1及各层结构的具体材料,

[0169] 实施例4结构为:ITO/NPB/TCTA/TCTA:PdN3N:DCJTb/TCTA/TCTA:BCzVBi/TPBi/Bphen/LiF/Al,属于白光发光器件。

[0170] 所述第一发光子层131由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料掺

杂形成,所述第二发光子层132为常规技术中的有机发光层。

[0171] 所述第一发光子层131由TCTA:PdN3N:DCJTB掺杂形成,其中TCTA作为主体材料,PdN3N作为MADF敏化剂,DCJTB作为荧光客体材料,其吸收光谱参阅图9。调节三者之间的掺杂比例,使得DCJTB在570-670nm内发光。

[0172] 所述第二发光子层132由TCTA:BCzVBi掺杂形成,发蓝光。所述第一发光子层131和所述第二发光子层132组合,合成白光OLED。

[0173] 在所述第二发光层132内,激子产生 $S_{1,BCzVBi}+T_{1,BCzVBi}$ 两种激子,然后通过荧光发光机制进行发蓝光。在所述第一发光子层131内,在PdN3N敏化剂上产生的 $S_{1,PdN3N}$ 通过FET传递给DCJTB分子,然后通过 $S_{1,DCJTB}\rightarrow S_{0,DCJTB}$ 发橙光或红光。

[0174] 更进一步,第二发光子层也可以使用合适的蓝光MADF敏化剂,以提高T1的利用率和所述有机显示器件100的发光效率。

[0175] 实施例5

[0176] 请参阅图12,为本发明提供的有机发光显示器件的实施例5的结构示意图。本实施例的所述有机发光显示器件200的原理与实施例1-4相同,结构与实施例1-4基本相同,不同之处在于本实施例中的发光子层为三层结构,实施例1-4中的发光子层均为两层结构。

[0177] 所述有机发光显示器件200包括依次沉积形成的第一导电层21、空穴传输部22、发光层23、电子传输部24及第二导电层25,其中所述发光层23包括第一发光子层231、第二发光子层232、第三发光子层233以及形成于相邻两所述发光子层之间的第一中间阻隔层234和第二中间阻隔层235。

[0178] 所述第一导电层21、空穴传输部22、电子传输部24及第二导电层25的结构及材料与实施例1-4相同。

[0179] 所述第一发光子层231、第二发光子层232、第三发光子层233中至少一层由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料掺杂形成。其中所述金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料的选择可参考实施例1-4。

[0180] 所述第一中间阻隔层234和第二中间阻隔层235的厚度均为1-15nm,其材料与实施例1-4中的中间阻隔层133相同,也可以选择其他的空穴材料或电子传输材料。

[0181] 当然,本发明提供的有机发光显示器件不限于以上结构,其中的所述发光层还可以为其它结构。根据“所述发光层包括n+1层发光子层及形成于相邻两所述发光子层之间的中间阻隔层,至少其中一所述发光子层由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料掺杂形成,其中n为大于等于1的自然数。”的思路,实施1-4中n=1,实施例5中n=2,同理,n=3,4,5,6……同样属于本发明的保护的范畴。

[0182] 实施例1-5限定的所述有机发光显示器件100为按常规发光器件的制作工艺形成。本发明提供的所述有机发光显示器件还可以为倒置式发光器件,具体详见实施例6。

[0183] 实施例6

[0184] 请参阅图13,为本发明提供的有机发光显示器件的实施例6的结构示意图。所述有机发光显示器件300的原理与实施例1相同。所述有机发光显示器件300包括依次沉积形成的所述第一导电层31、电子传输部32、发光层33、空穴传输部34及第二导电层35,所述第一导电层31为阴极,所述第二导电层35为阳极,形成倒置式发光器件,主要考虑阴极为活波金属,设置为发光器件的第一层,对于水氧要求较小。

[0185] 其中所述电子传输部32、空穴传输部34的结构和材料分别参照实施例1-5的相应部件,在此不做赘述。

[0186] 所述发光层33的结构同样参照实施例1-5,其包括第一发光子层331、第二发光子层332及形成于所述第一发光子层331和第二发光子层332之间的中间阻隔层333,所述第一发光子层331或/和第二发光子层332由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料掺杂形成。

[0187] 同理,倒置式发光器件除上述实施方式外,根据“所述发光层包括n+1层发光子层及形成于相邻两所述发光子层之间的中间阻隔层,至少其中一所述发光子层由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料掺杂形成,其中n为大于等于1的自然数。”的思路,所述发光层还可以为其他结构。

[0188] 与相关技术相比,本发明提供的有机发光显示器件,有益效果在于:

[0189] 一、在所述有机发光显示器件中,激子的分布满足 $n(x) = n_0 \exp(-x/L_D)$,其中, n_0 是EML/ETL界面的激子浓度, $n(x)$ 是距EML/ETL界面x远处的激子浓度,处于x的激子既可以选择直接通过MADF敏化剂的RISC反向间隙串跃和FET能量传递给 $S_{I,F}$ 进行发光层,又可以选择暂时在所述中间阻隔层体内停留而后进行发光,整体效果是相对降低了发光层中激子密度(单位截面积中激子产生的数量),使所述有机发光显示器件会在高电流密度下体现为效率滚降现象明显减缓,寿命进一步提升。

[0190] 二、在所述有机发光显示器件结构中,所述中间阻隔层进一步加强空穴传输能力,更多的空穴载流子在EML/ETL界面进行堆积,构建带正电的内置电场,进一步诱导从阴极传输慢的电子加快跃迁到EML层(正负电荷吸引),使得激子的利用率提升。

[0191] 三、所述有机发光显示器件中,直接将MADF敏化剂的 T_1 能量和 S_I 能量,通过FET全部转移给荧光材料进行发光,OLED器件的寿命和光色得到了进一步提升。

[0192] 以上所述的仅是本发明的实施方式,在此应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明创造构思的前提下,还可以做出改进,但这些均属于本发明的保护范围。

100
~

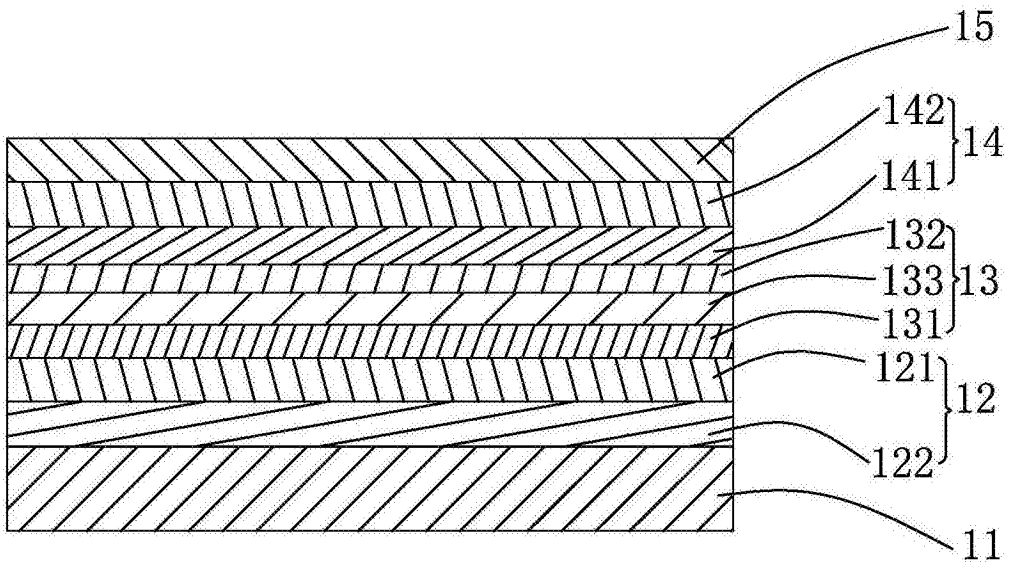


图1

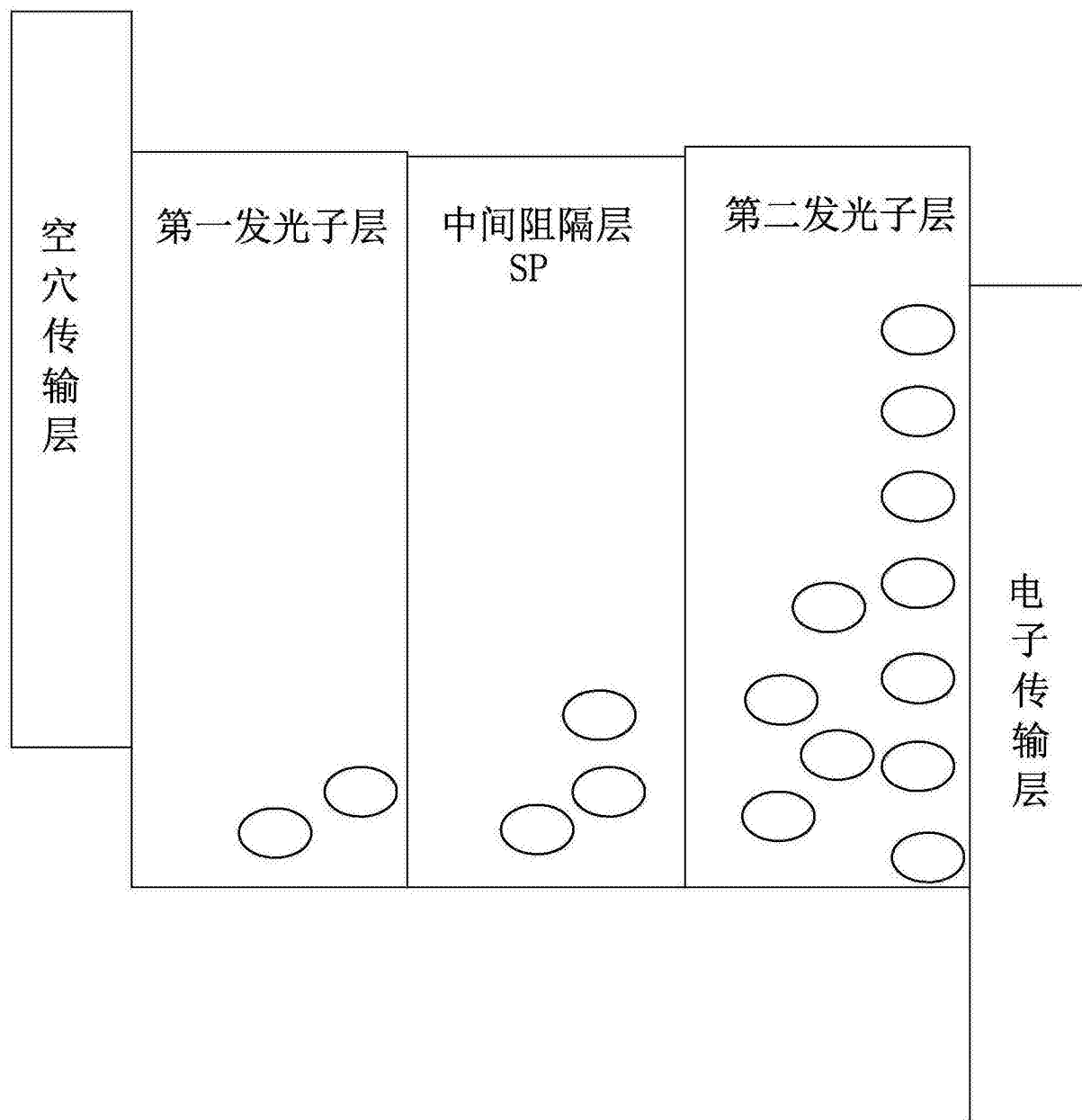


图2

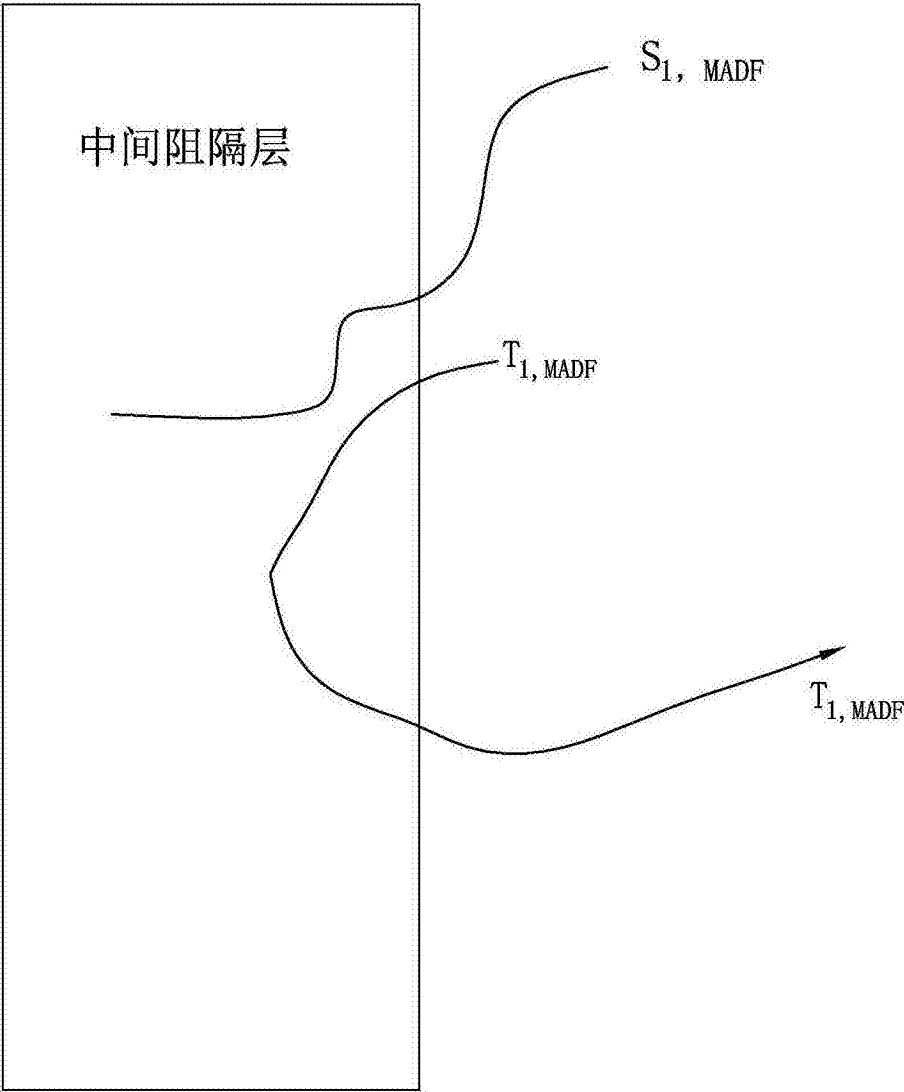


图3

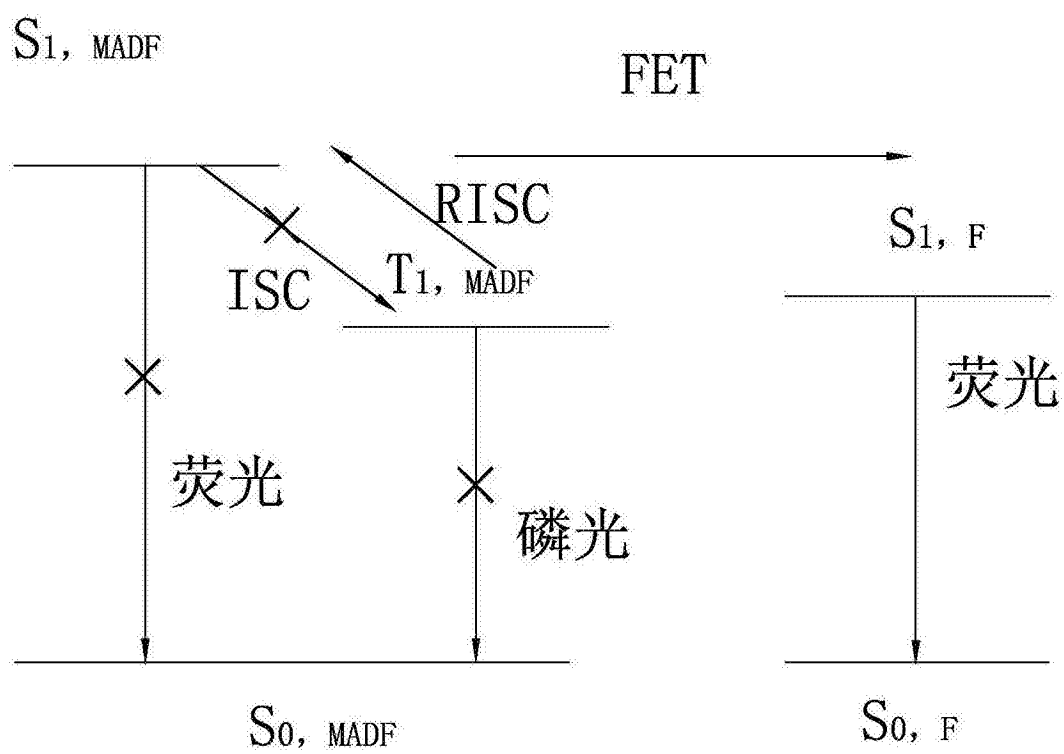


图4

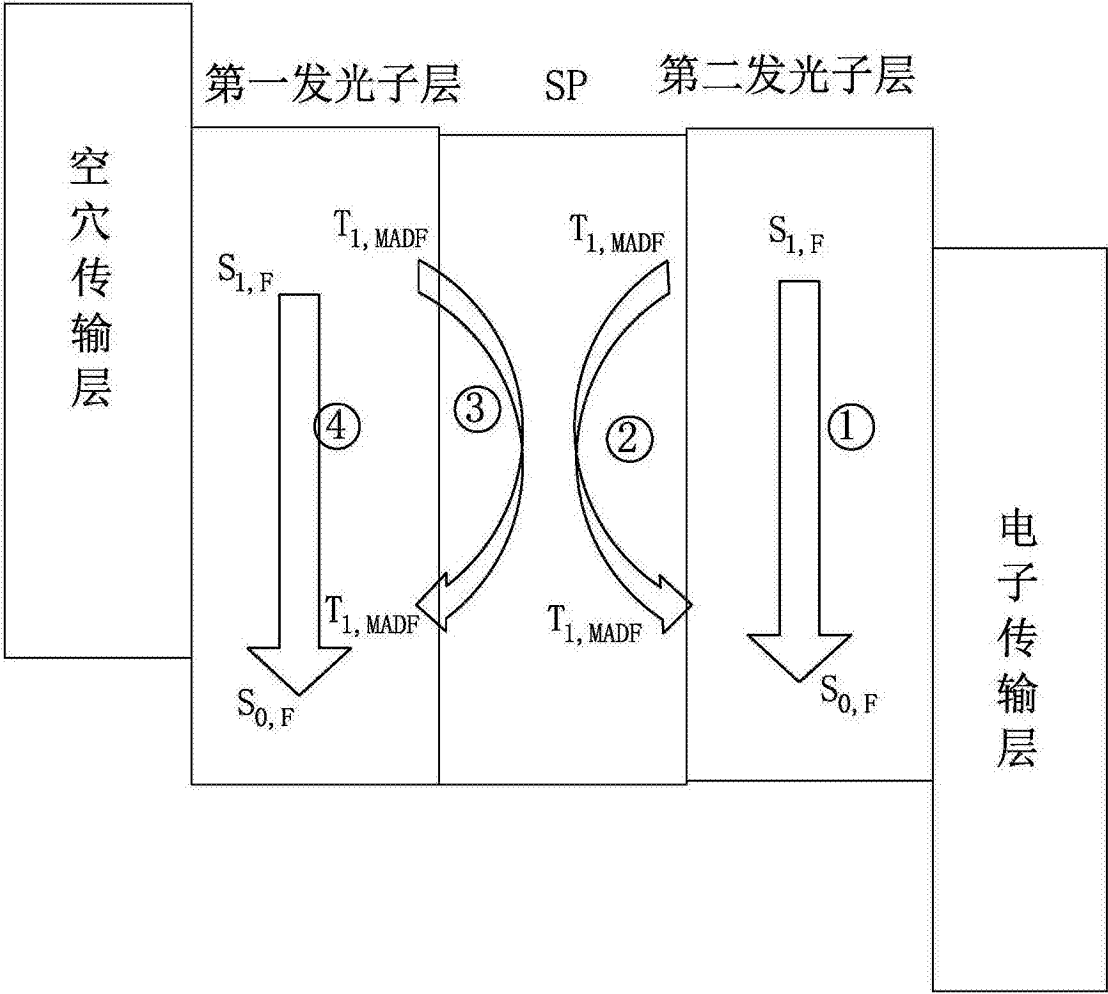


图5

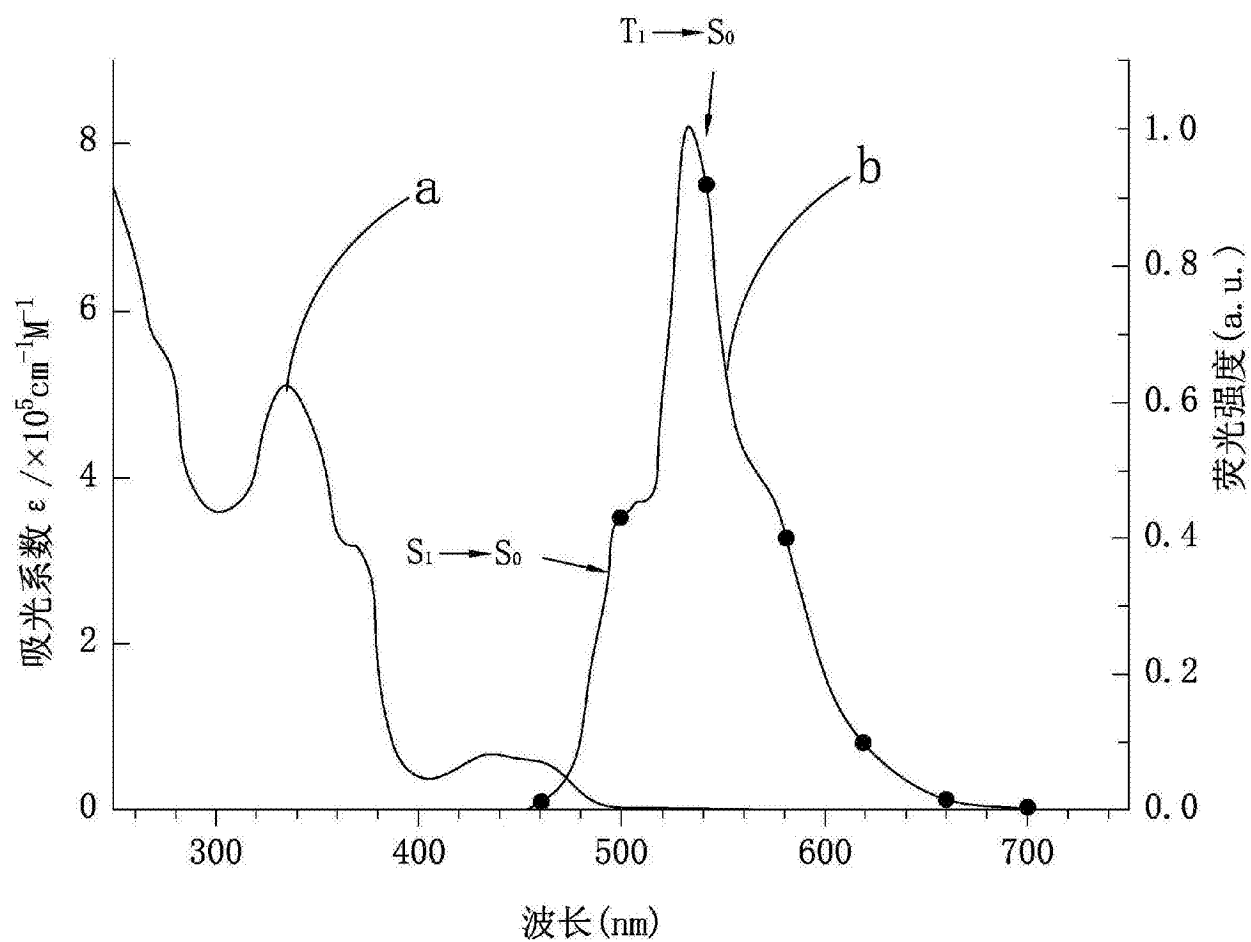


图6

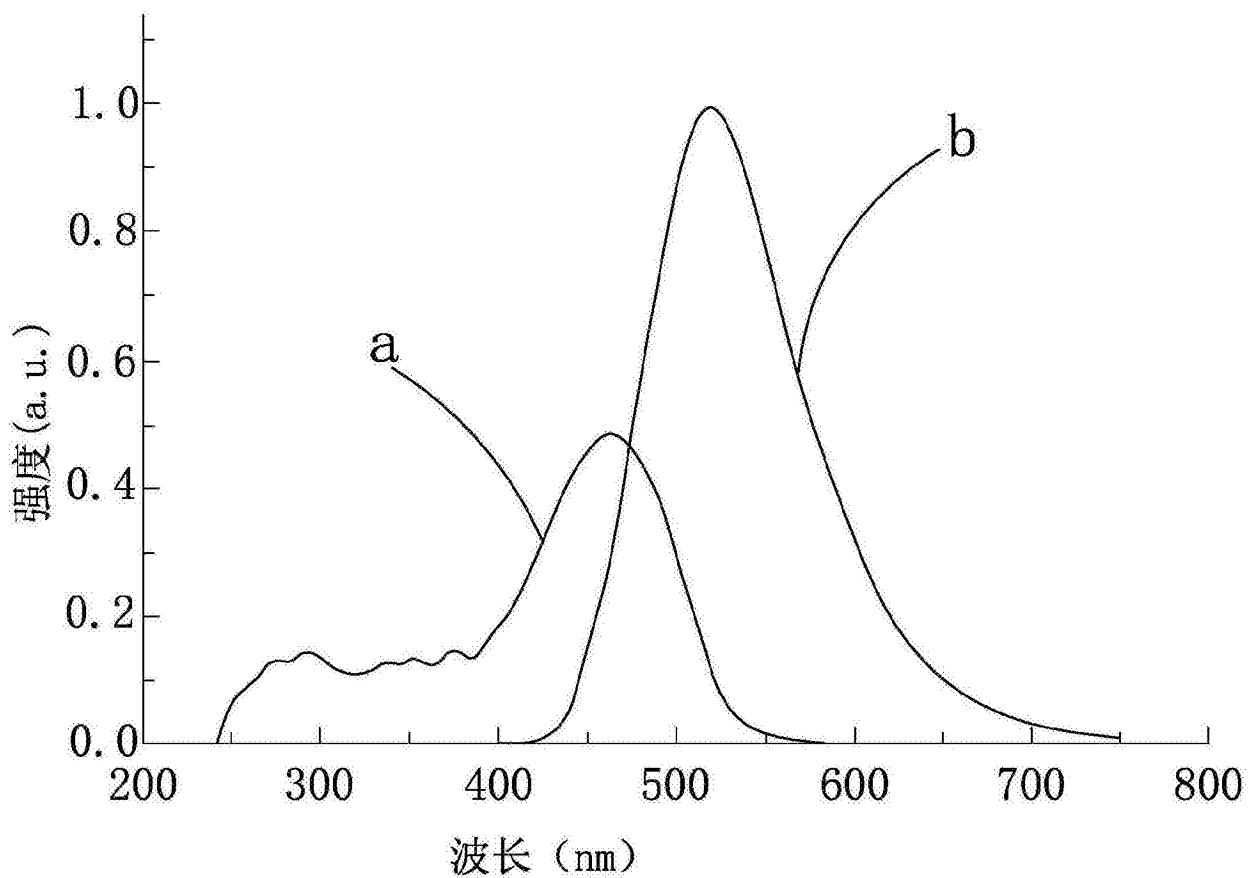


图7

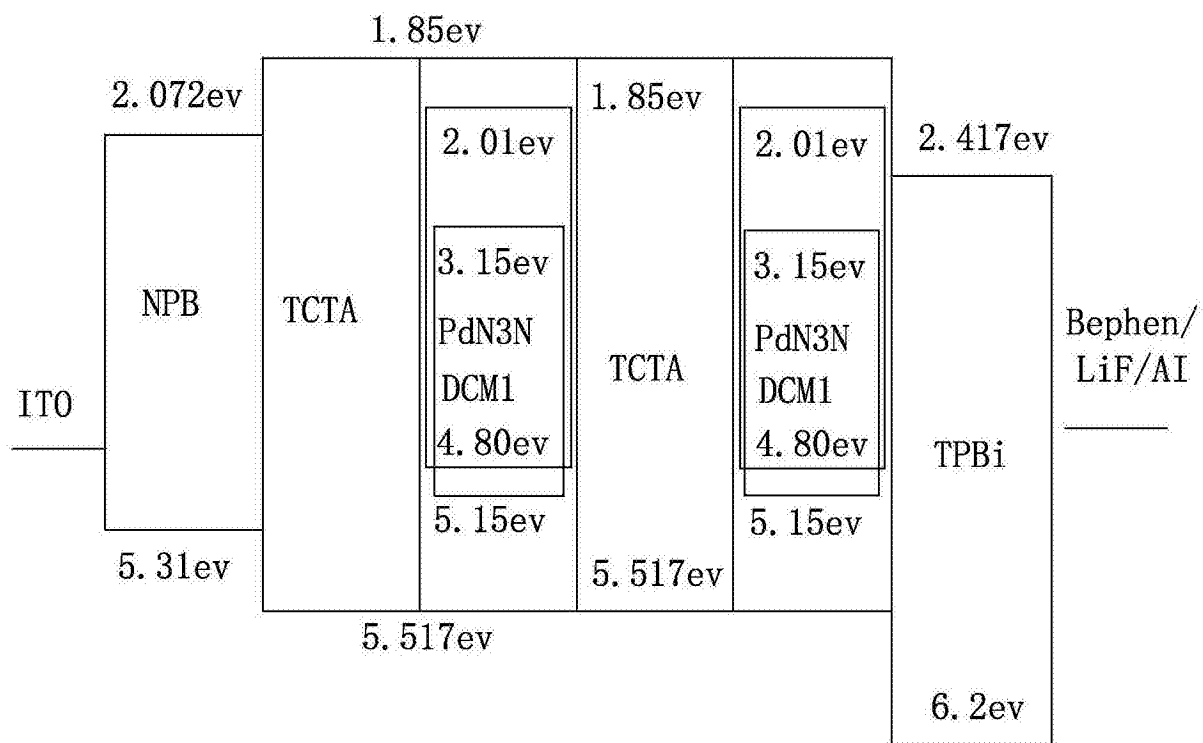


图8

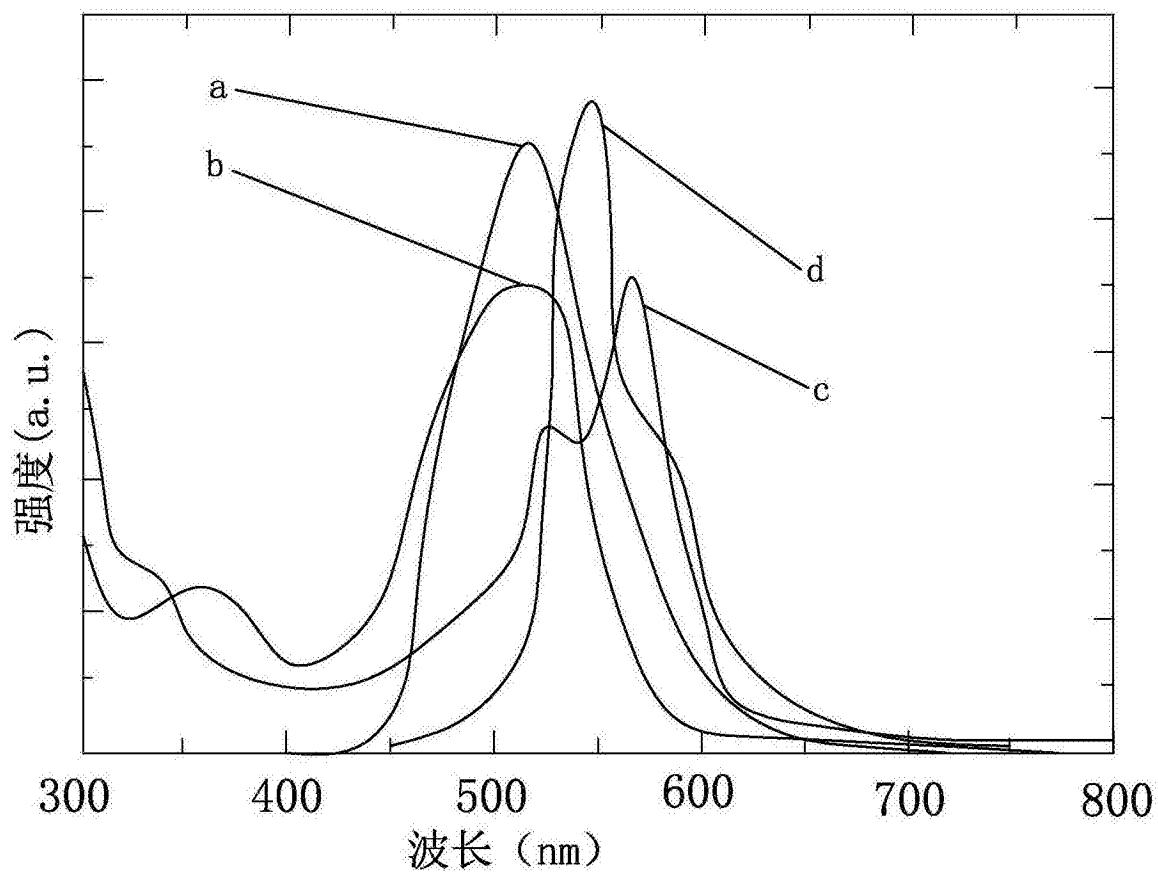


图9

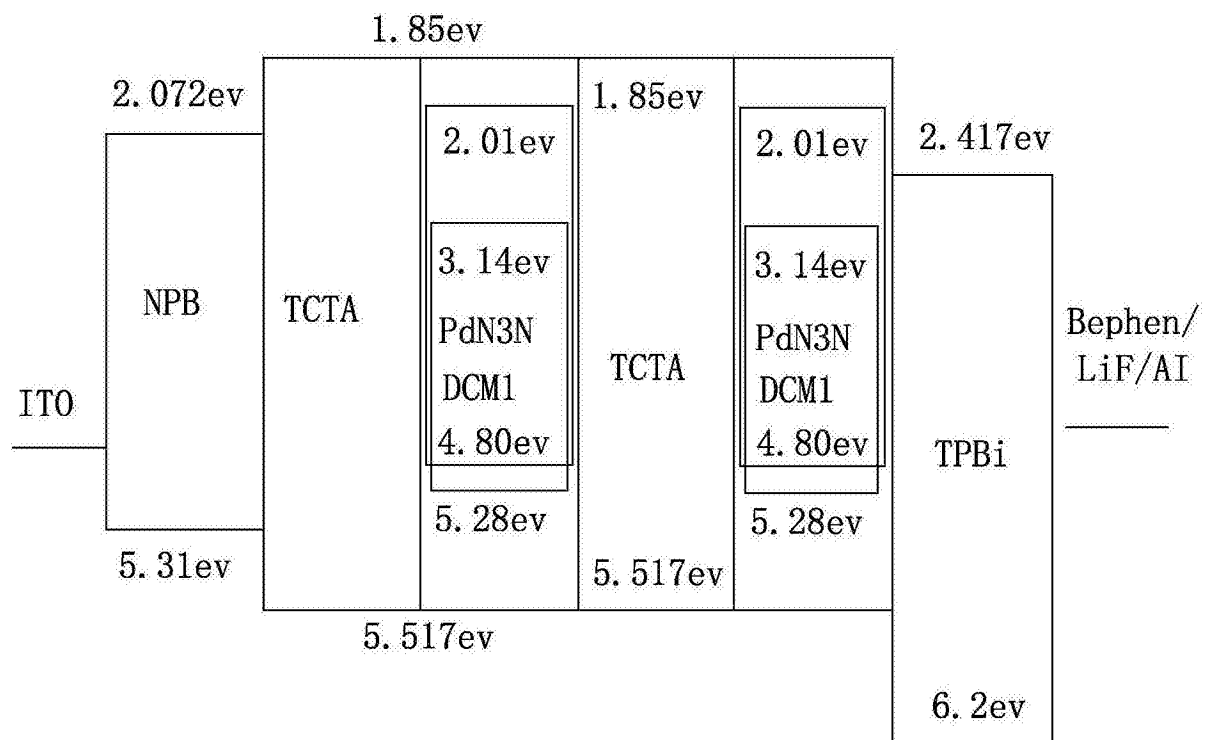


图10

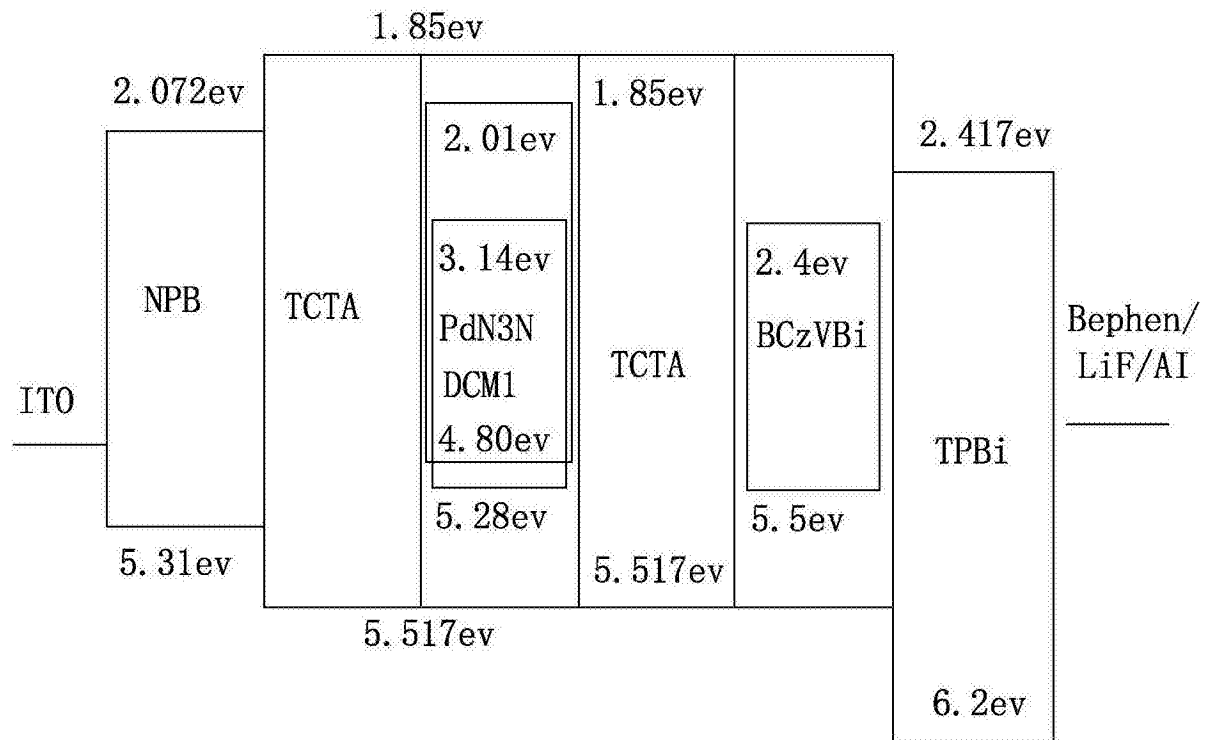


图11

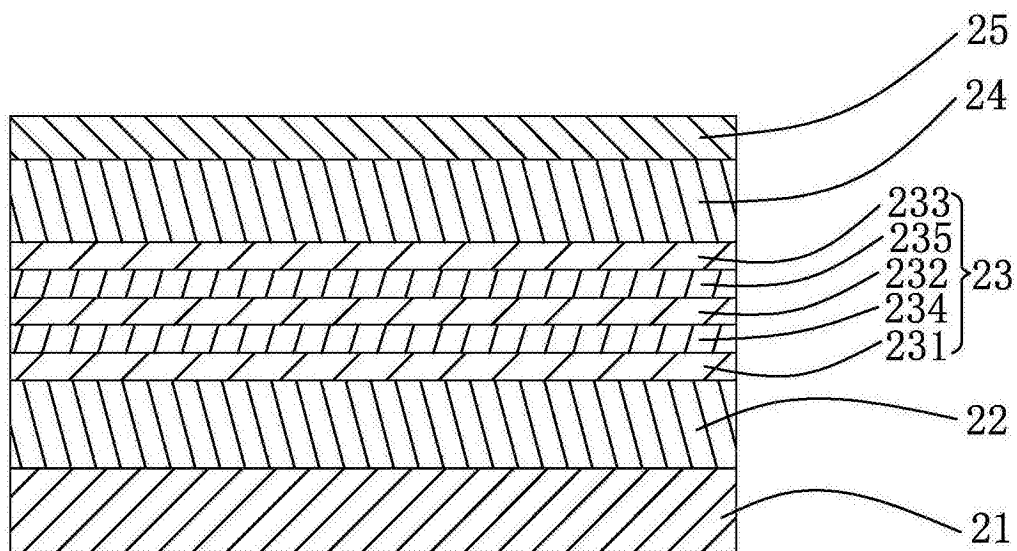
200
~

图12

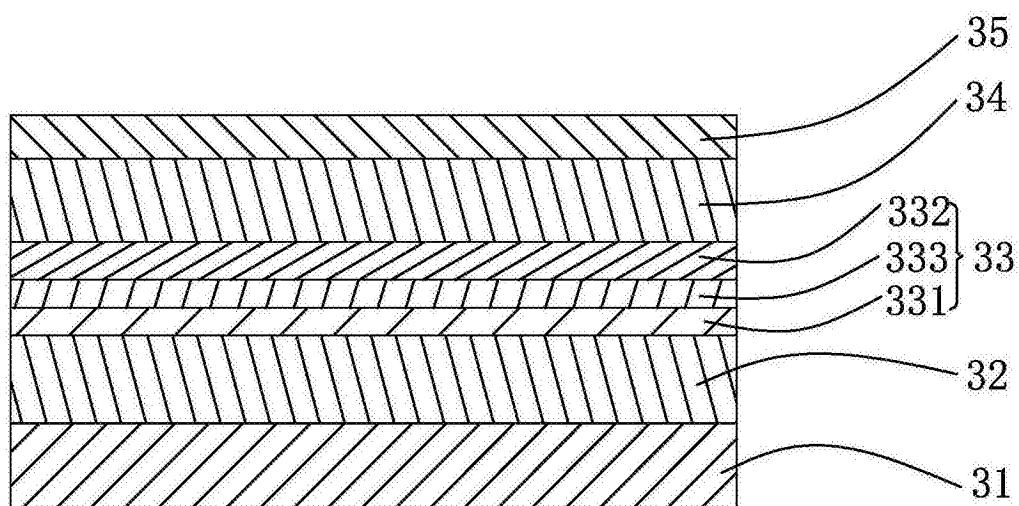
300
~

图13

专利名称(译)	有机发光显示器件		
公开(公告)号	CN106803543A	公开(公告)日	2017-06-06
申请号	CN201710045583.3	申请日	2017-01-20
[标]申请(专利权)人(译)	瑞声科技(南京)有限公司		
申请(专利权)人(译)	瑞声科技(南京)有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	瑞声科技(南京)有限公司		
[标]发明人	谢再锋		
发明人	谢再锋		
IPC分类号	H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5028 H01L51/5012		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种有机发光显示器件。所述有机发光显示器件包括第一导电层、第二导电层、形成于所述第一导电层和所述第二导电层之间的空穴传输部和电子传输部及形成所述空穴传输部和所述电子传输部之间的发光层，其特征在于，所述发光层包括n+1层发光子层及形成于相邻两所述发光子层之间的中间阻隔层，至少其中一所述发光子层由金属辅助延迟荧光敏化剂、主体材料及荧光客体材料掺杂形成，其中n为大于等于1的自然数。本发明提供的有机发光显示器件能将100%的激子能量全部转移给荧光客体材料进行荧光发光，从而提高其发光效率。

