



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106654049 A

(43)申请公布日 2017. 05. 10

(21)申请号 201611241763.0

(22)申请日 2016.12.29

(71)申请人 上海天马有机发光显示技术有限公司

地址 200120 上海市浦东新区龙东大道
6111号1幢509室

申请人 天马微电子股份有限公司

(72)发明人 王湘成 任泓扬 何为 滨田
牛晶华 柳晨

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋 侯桂丽

(51)Int. Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

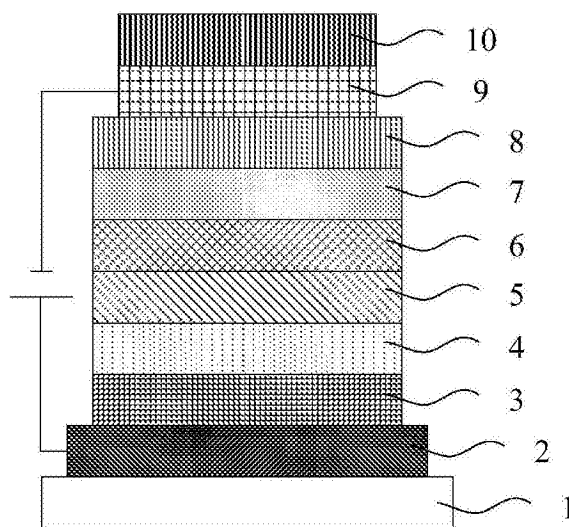
权利要求书3页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

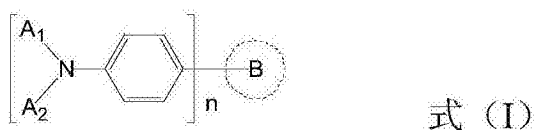
覆盖层、包括所述覆盖层的OLED显示面板和
电子设备

(57)摘要

本发明涉及一种设置于OLED显示面板阴极之上的覆盖层,所述覆盖层的材料包括具有式(I)结构的含N化合物。本发明采用适合用于蒸镀方式的有机小分子作为覆盖层,具有实用可行性;所述覆盖层材料的分子为对称的分子结构,有利于分子的股则排布,可以提高成膜稳定性和光学性能,此外采用含有唑类苯并共轭结构的三胺衍生物,材料一般吸收区在紫外波段,对可见光吸收系数小;本发明采用的覆盖层材料在430~650nm波长范围内的折射率呈递减趋势,高波段与低波段之间的差值越小,即对R/G/B三色的折射率变化小,降低对R/G/B的出光效率影响偏差,在panel上具有实用性。



1. 一种设置于OLED显示面板阴极之上的覆盖层,其特征在于,所述覆盖层的材料包括具有式(I)结构的含N化合物:

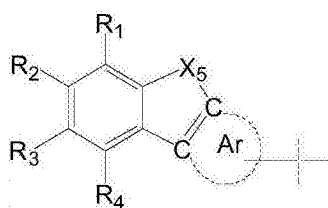


式(I)中,n为大于等于2的整数;

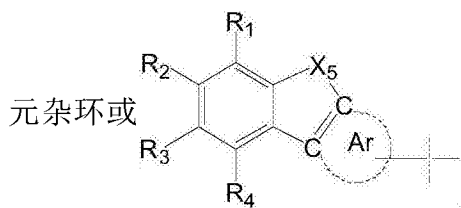
B为不存在,或选自具有至少2个断键的取代或未取代的C5~C10的环烷基、取代或未取代的C6~C30的芳香基中的任意一种;

当B不存在时,n为2;

A₁、A₂均各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1~C6的链状烷基、取代或未取代的C2~C6的链状烯烃基、取代或未取代的C5~C10的环烷基、取代或未取代的C6~C30的芳香基、取代或未取代的C2~C30杂环芳香基、取代或未取代的苯丙五元杂环或



中的任意一种,且A₁、A₂中至少有一个选自取代或未取代的苯丙五



元杂环或

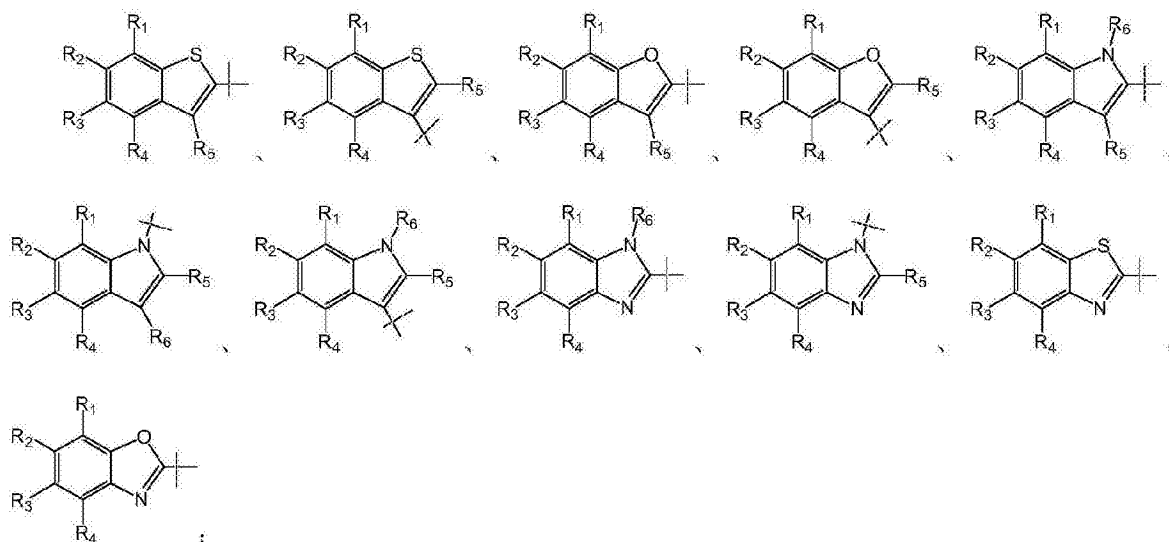
X₅选自氧原子、硫原子或 中的任意1种;Ar选自

键接于五元环碳碳双键的取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多芳香族中的任意一种。

2. 如权利要求1所述的覆盖层,其特征在于,n为大于等于2的偶数。

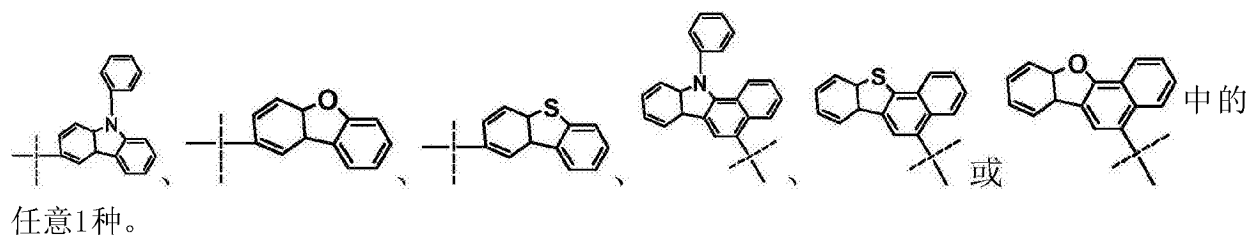
3. 如权利要求1所述的覆盖层,其特征在于,B为不存在或取代或未取代的C6~C30的芳香基中的任意一种。

4. 如权利要求1所述的覆盖层,其特征在于,所述取代或未取代的苯丙五元杂环选自如下结构中的任意一个:



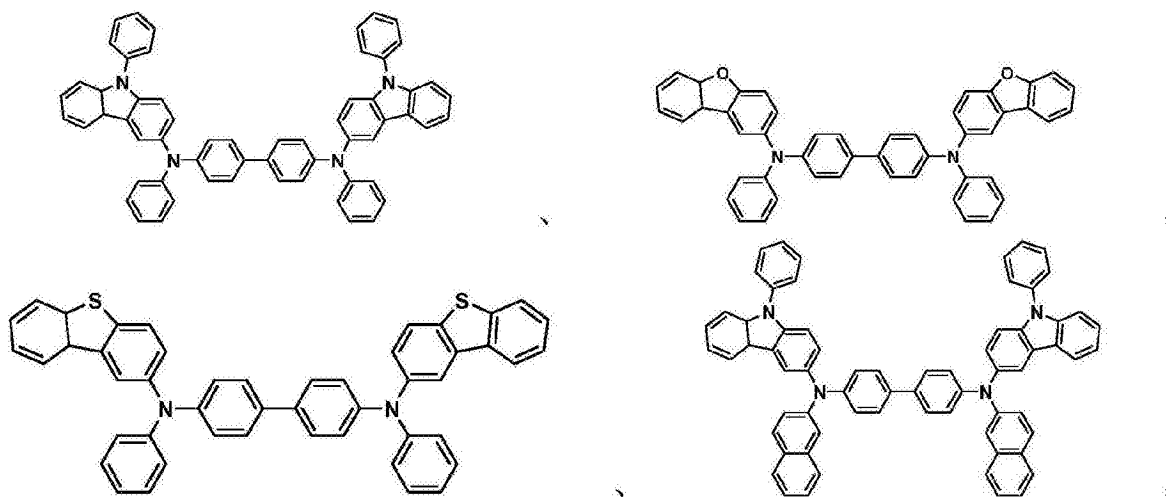
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 均各自独立的选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1~C6的链状烷基、取代或未取代的C2~C6的链状烯基、取代或未取代的C5~C10的环烷基、取代或未取代的C6~C30的芳香基、取代或未取代的C2~C30杂环芳香基中的任意一种。

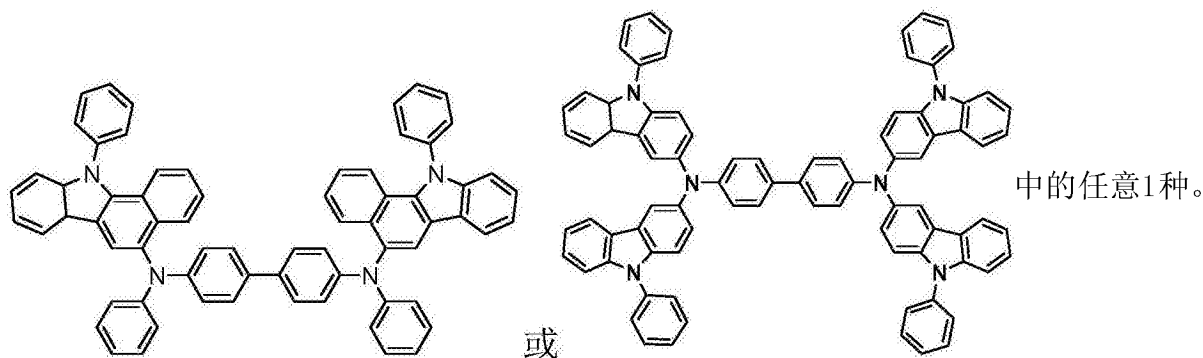
5. 如权利要求1所述的覆盖层，其特征在于， A_1 、 A_2 中至少有一个选自



任意1种。

6. 如权利要求1所述的覆盖层，其特征在于，所述化合物包括：





7. 如权利要求1所述的覆盖层,其特征在于,所述覆盖层的折射率 n 需要满足如下条件:
450~650nm波长之间的折射率 $n_{450\sim 650\text{nm}} > 1.75$,且450~650nm波长之间的消光系数在0.1以下;

450nm的折射率和530nm的折射率之差 $n_{450\text{nm}} - n_{530\text{nm}} < 0.2$;

510nm的折射率和620nm的折射率之差 $n_{510\text{nm}} - n_{620\text{nm}} < 0.1$ 。

8. 如权利要求1所述的覆盖层,其特征在于,所述覆盖层的厚度为40~100nm。

9. 如权利要求1所述的覆盖层,其特征在于,所述覆盖层形成于所述OLED显示面板的半透明阴极远离基板一侧之后,能够使覆盖层和半透明阴极形成的叠层对450~650nm之间的光透过率 $\geq 65\%$ 。

10. 如权利要求1所述的覆盖层,其特征在于,所述半透明阴极材料选自金属银、镁银合金、银镍合金中的任意1种或至少2种,且所述半透明阴极材料中银元素的含量大于80wt%。

11. 一种OLED显示面板,其特征在于,包括由下到上基板、阳极、有机叠层、阴极和覆盖层,所述阴极为半透明阴极;

所述覆盖层为权利要求1~10之一所述的覆盖层。

12. 如权利要求11所述的OLED显示面板,其特征在于,所述有机叠层至少包括发光层,所述发光层包括蓝色发光颜色像素区域、绿色发光颜色像素区域、红色发光颜色像素区域中的任意1种或至少2种的组合。

13. 如权利要求11所述的OLED显示面板,其特征在于,所述绿色发光颜色像素区域和红色发光颜色像素区域采用磷光材料;

所述蓝色发光颜色像素区域采用荧光材料。

14. 如权利要求12所述的OLED显示面板,其特征在于,所述有机叠层还包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层中的任意1种或至少2种的组合。

15. 如权利要求11所述的OLED显示面板,其特征在于,所述有机叠层和覆盖层通过蒸镀、溅射、旋涂、浸渍、离子镀的方式形成。

16. 一种电子设备,其特征在于,包括权利要求11~15之一所述的OLED显示面板。

覆盖层、包括所述覆盖层的OLED显示面板和电子设备

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光材料领域,涉及一种覆盖层(capping layer)、包括所述覆盖层的OLED显示面板和电子设备,尤其涉及一类覆盖层材料与阴极材料的组合搭配及其在有机电致发光器件中的应用。

背景技术

[0002] 顶发射OLED电致发光装置中为了让光从装置顶部发出,在有机层两侧采用了全反射阳极和半透金属阴极。而常用的阴极金属材料为铝、镁、银、铯等金属或其合金。当发出的光以一定角度从有机层到阴极时,由于膜层折射率的不同,有一部分光会发生全反射,这样就只有一部分光被利用了。为了增加顶发射电致发光装置的出光率,有文献报道在半透阴极上增加一层高折射率的材料(结构如图1所示)可以提高光利用率,此技术称为CPL技术。

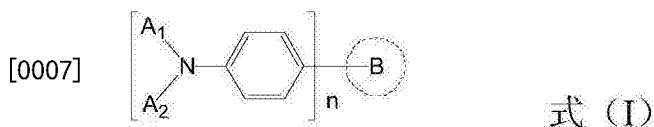
[0003] IBM在磷光顶发射器件的阴极上用ZnSe作覆盖层,当膜层厚度一定,使光学穿透度降至最低时,提高了器件的微腔效应,将器件的出光效率提高至1.7倍。ZnSe虽然光学性能很好,但是作为无机物,热稳定太好,熔点可达到1100℃,用蒸镀成膜的方式有困难,并不适用于常用的器件制作条件,在panel上的可用性就更低了。

[0004] 有人使用一些常用的OLED有机材料作为覆盖层,如CBP或者三(8-羟基喹啉)铝(AlQ_3)。CBP和 AlQ_3 在可见光的范围内折射率为1.7至2.0,虽然可以起到一定的提高器件出光效率的作用,但是1.7的折射率使得覆盖层的效果一般。而且 AlQ_3 在蓝光波段有一定吸收,降低蓝光器件出光效率且影响色坐标,使得蓝光色纯度不够。

[0005] 现有技术CN104380842A,阴极均采用Mg、Ag、Al、Ca等常用阴极金属材料,并没有做特殊的限定。但是当阴极和覆盖层的透过率偏低时,即使有覆盖层,器件的出光效率同样也不理想。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种设置于OLED显示面板阴极之上的覆盖层,所述覆盖层的材料包括具有式(I)结构的含N化合物:

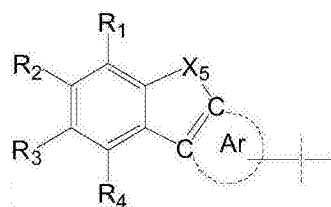


[0008] 式(I)中,n为大于等于2的整数;

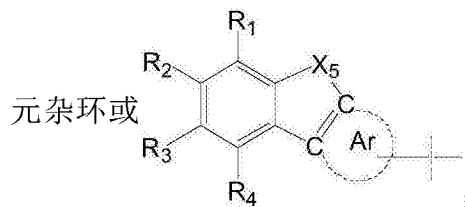
[0009] B为不存在,或选自具有至少2个断键的取代或未取代的C5~C10的环烷基、取代或未取代的C6~C30的芳香基中的任意一种;

[0010] 当B不存在时,n为2;

[0011] A_1 、 A_2 均各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1~C6的链状烷基、取代或未取代的C2~C6的链状烯烃基、取代或未取代的C5~C10的环烷基、取代或未取代的C6~C30的芳香基、取代或未取代的C2~C30杂环芳香基、取代或未取代的苯丙五元杂环或

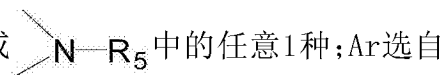


中的任意一种,且A₁、A₂中至少有一个选自取代或未取代的苯丙五



元杂环或

X₅选自氧原子、硫原子或



中的任一种;Ar选自

键接于五元环碳碳双键的取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多芳香族中的任意一种。

[0012] 本发明的目的之二是提供一种OLED显示面板,包括由下到上基板、阳极、有机叠层、阴极和覆盖层,所述阴极为半透明阴极;所述覆盖层为目的之一所述的覆盖层。

[0013] 本发明目的之三是提供一种电子设备,包括目的之二所述的OLED显示面板。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0015] (1) 本发明采用适合用于蒸镀方式的有机小分子作为覆盖层,具有实用可行性;所述覆盖层材料的分子为对称的分子结构,有利于分子的股则排布,可以提高成膜稳定性和光学性能,此外采用含有咪唑类苯并共轭结构的三胺衍生物,材料一般吸收区在紫外波段,对可见光吸收系数小;

[0016] (2) 本发明采用的覆盖层材料在430~650nm波长范围内的折射率呈递减趋势,高波段与低波段之间的差值越小,即对R/G/B三色的折射率变化小,降低对R/G/B的出光效率影响偏差,在panel上具有实用性。

[0017] (3) 本发明采用所述覆盖层与阴极组合,能够获得较好的透光性,确保器件的整体出光效率。

附图说明

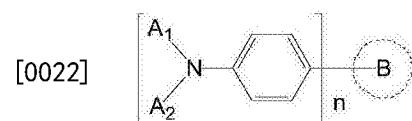
[0018] 图1是OLED显示面板S1的结构示意图;

[0019] 图2为实施例1、对比例2和对比例3所述覆盖层的折射率波长的对应图。

具体实施方式

[0020] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0021] 在一个具体实施方式中,本发明提供了一种设置于OLED显示面板阴极之上的覆盖层,所述覆盖层的材料包括具有式(I)结构的含N化合物:



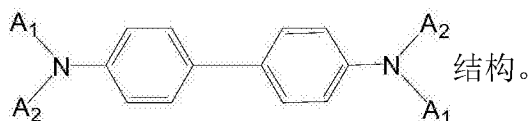
式 (I)

[0023] 式(I)中,n为大于等于2的整数;

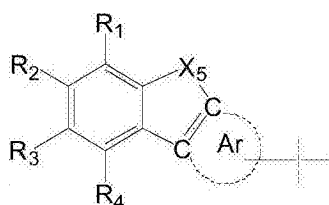
[0024] B为不存在,或选自具有至少2个断键的取代或未取代的C5~C10的环烷基、取代或

未取代的C6~C30的芳香基中的任意一种；

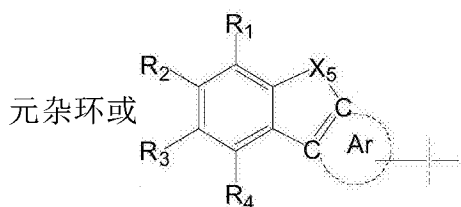
[0025] 当B不存在时，n为2；此时是两个对称连接的含氮苯基，具有



[0026] A₁、A₂均各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1~C6的链状烷基、取代或未取代的C2~C6的链状烯烃基、取代或未取代的C5~C10的环烷基、取代或未取代的C6~C30的芳香基、取代或未取代的C2~C30杂环芳香基取代或未取代的苯丙五元杂环或



中的任意一种，且A₁、A₂中至少有一个选自取代或未取代的苯丙五



元杂环或

X₅选自氧原子、硫原子或  N-R₅中的任意1种；Ar选自

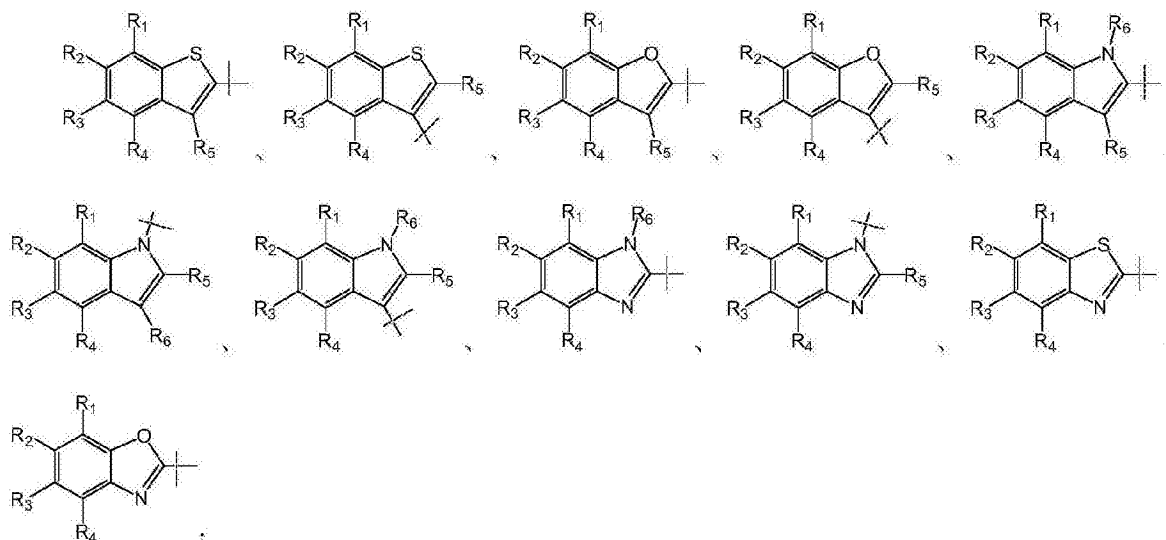
键接于五元环碳碳双键的取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香族杂环基、取代或未取代的稠合多芳香族中的任意一种。

[0027] 优选地，n为大于等于2的偶数，例如4、6、8、10、12等。n代表的是基团B上取代的含氮苯基的个数，偶数个的含氮苯基能够更好的使得式(I)结构的含N化合物呈对称性，更有利于形成折射率高、R/G/B波段的光吸收少且稳定性高的capping layer材料，提高有机电致发光装置的出光效率。

[0028] 在一个优选具体实施方式中，B为不存在或取代或未取代的C6~C30的芳香基中的任意一种。

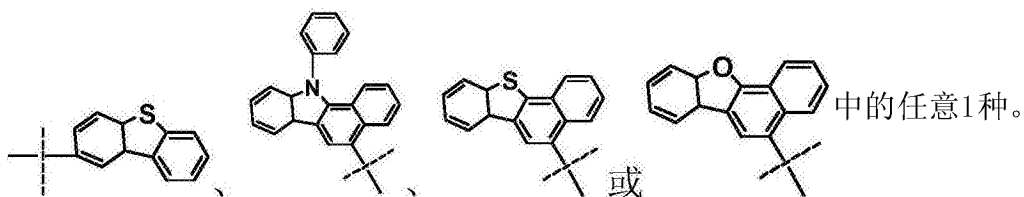
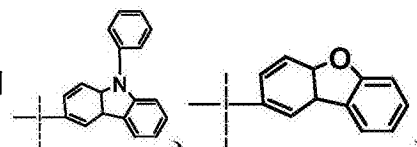
[0029] 在一个优选具体实施方式中，所述取代或未取代的苯丙五元杂环选自如下结构中的任意一个：

[0030]



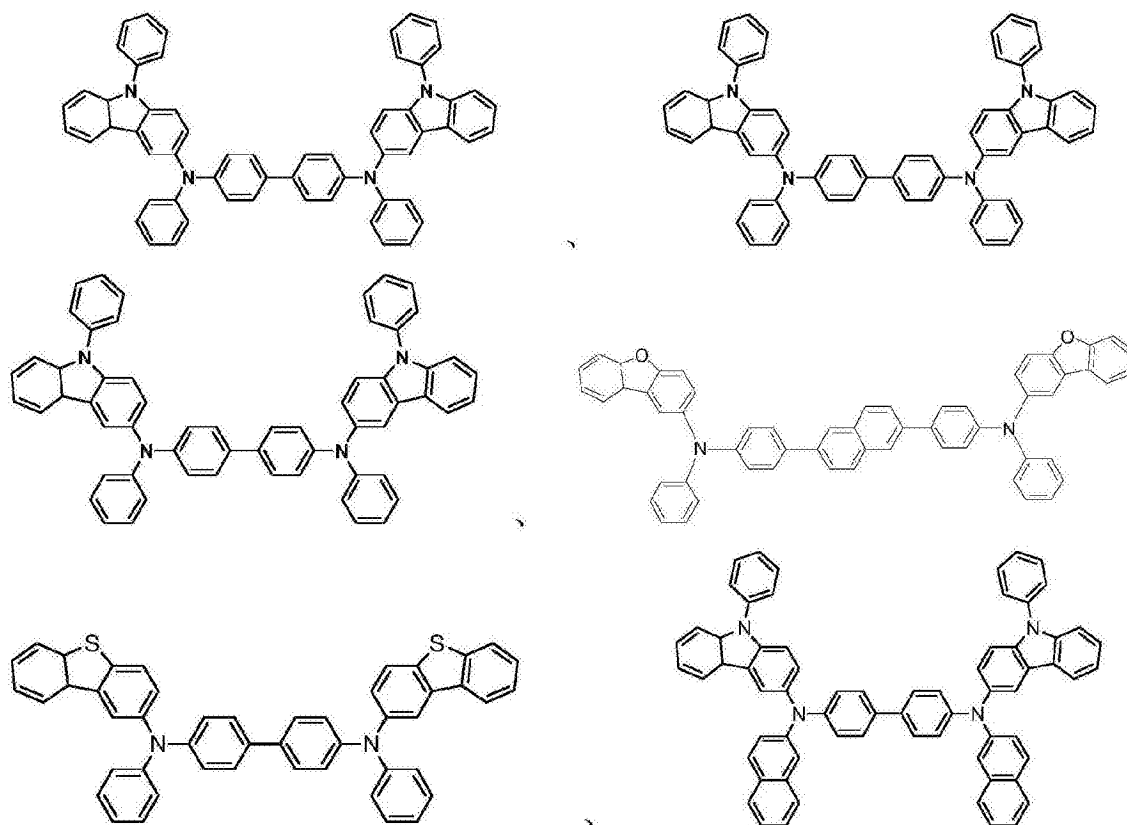
[0031] R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆均各自独立的选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1~C6的链状烷基、取代或未取代的C2~C6的链状烯基、取代或未取代的C5~C10的环烷基、取代或未取代的C6~C30的芳香基、取代或未取代的C2~C30杂环芳香基中的任意一种。

[0032] 在一个具体实施方式中, A₁、A₂中至少有一个选自

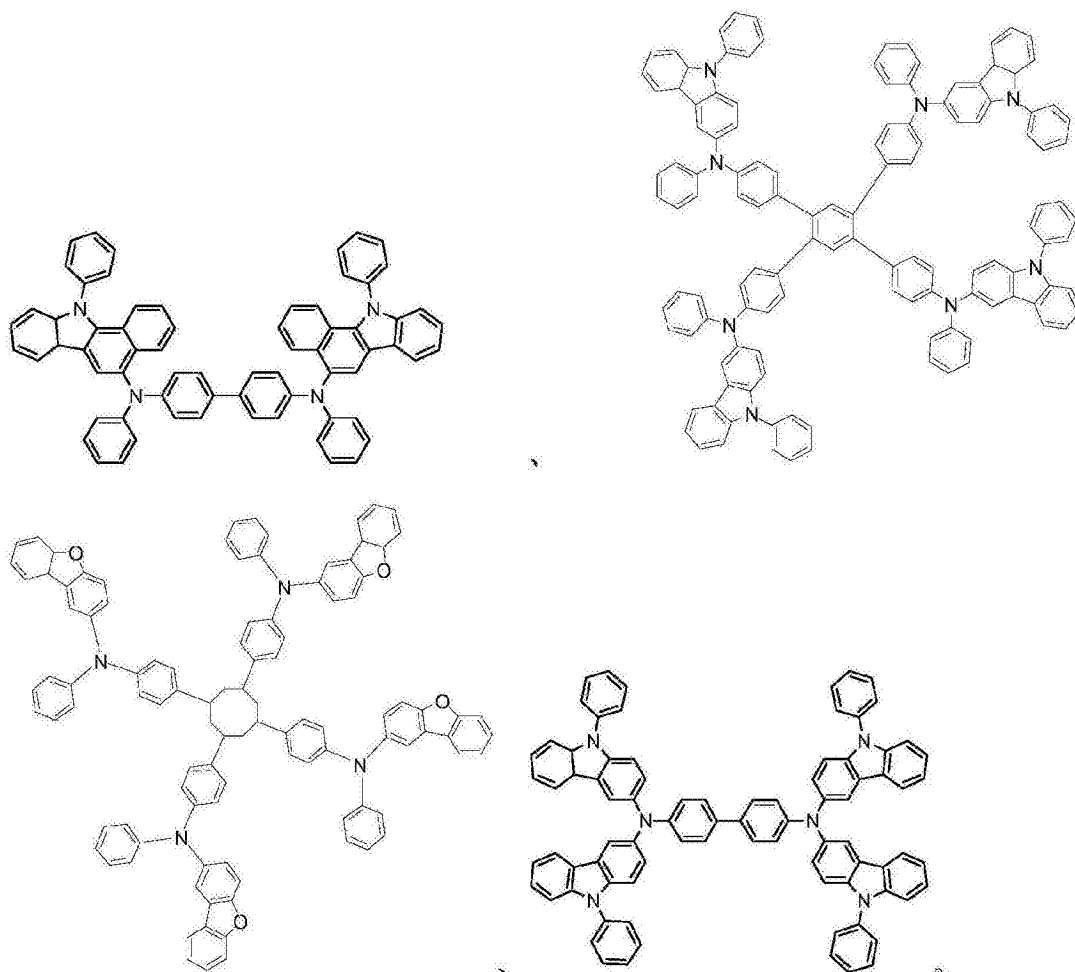


[0033] 示例性地, 本发明所述具有式(I)结构的含N化合物包括如下结构:

[0034]

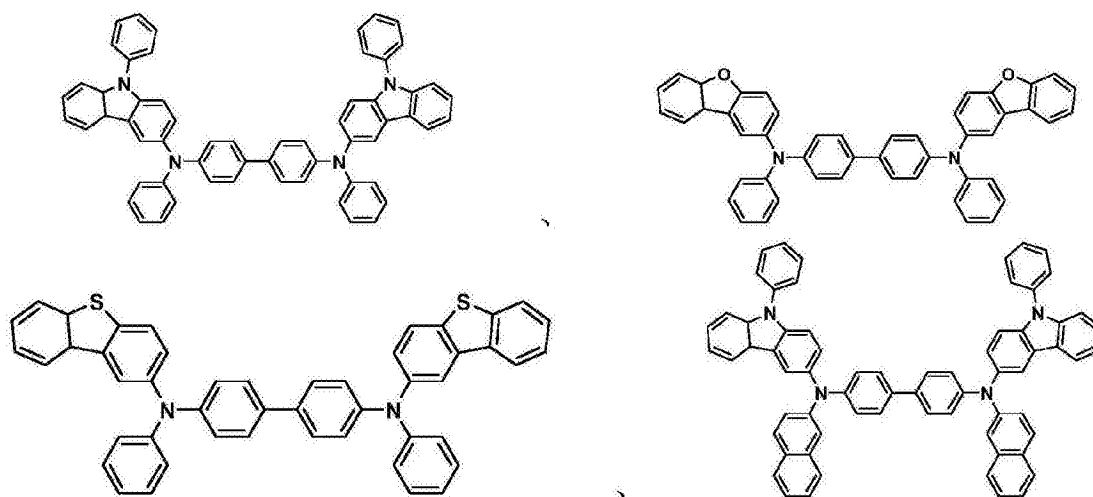


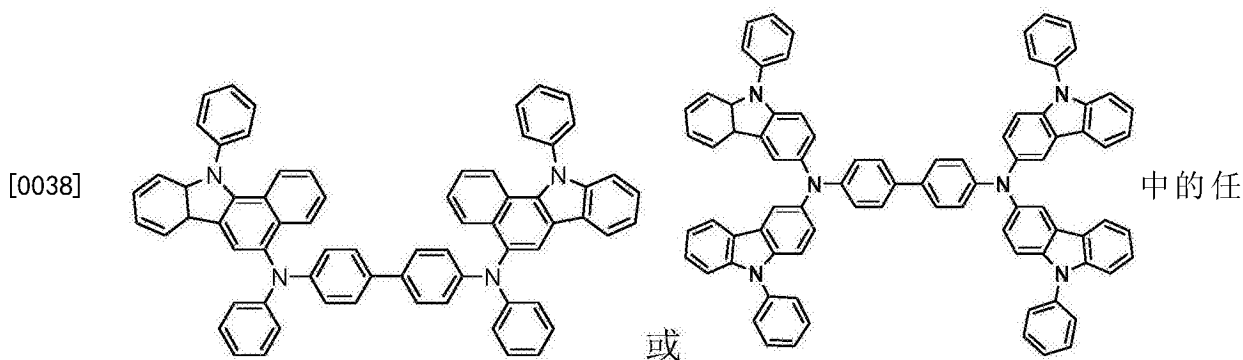
[0035]



[0036] 在一个具体实施方式中,所述化合物包括:

[0037]





意1种。

[0039] 优选地,所述覆盖层的折射率 n 需要满足如下条件:

[0040] 450~650nm波长之间的折射率 $n_{450\sim 650\text{nm}} > 1.75$,且450~650nm波长之间的消光系数在0.1以下;

[0041] 450nm的折射率和530nm的折射率之差 $n_{450\text{nm}} - n_{530\text{nm}} < 0.2$;

[0042] 510nm的折射率和620nm的折射率之差 $n_{510\text{nm}} - n_{620\text{nm}} < 0.1$ 。

[0043] 满足所述覆盖层折射率 n 的要求的材料,能够进一步实现器件的高发光效率,同时红光、绿光、蓝光出光效率和视角更为均衡效果。

[0044] 在一个具体实施方式中,所述覆盖层的厚度为40~100nm,例如42nm、44nm、47nm、48nm、50nm、55nm、57nm、59nm、62nm、64nm、67nm、68nm、70nm、75nm、77nm、79nm、82nm、84nm、87nm、88nm、90nm、95nm、97nm、99nm等。

[0045] 在一个具体实施方式中,所述覆盖层形成于所述OLED显示面板的半透明阴极远离基板一侧之后,能够使覆盖层和半透明阴极形成的叠层对450~650nm之间的光透过率 $\geq 65\%$,例如68%、69%、73%、77%、79%、83%、88%、93%等。

[0046] 在一个具体实施方式中,所述半透明阴极材料选自金属银、镁银合金、银镍合金中的任意1种或至少2种,且所述半透明阴极材料中银元素的含量大于80wt%,例如82wt%、86wt%、88wt%、92wt%、96wt%等。

[0047] 本发明在一个具体实施方式中还提供了一种OLED显示面板,包括由下到上基板、阳极、有机叠层、阴极和覆盖层,所述阴极为半透明阴极;

[0048] 所述覆盖层为如前所述的覆盖层。

[0049] 在一个可选地具体实施方式中,所述有机叠层至少包括发光层,所述发光层包括蓝色发光颜色像素区域B、绿色发光颜色像素区域G、红色发光颜色像素区域R中的任意1种或至少2种的组合。

[0050] 优选地,本发明实施例提供的有机发光显示面板的像素区域包括三基色,分别为红色发光颜色像素区域R、绿色发光颜色像素区域G和蓝色发光颜色像素区域B。

[0051] 可选地,所述发光层的发光材料层包括主体材料和掺杂物。其中,红色发光颜色像素区域R的发光材料和/或蓝色发光颜色像素区域B的发光材料可以采用一种或两种主体材料;绿色发光颜色像素区域G的发光材料可以采用至少两种主体材料。另外,发光材料的掺杂物可以包括磷光或荧光材料,例如红色发光颜色像素区域R和绿色发光颜色像素区域G的发光材料的掺杂物为磷光材料;蓝色发光颜色像素区域B的发光材料的掺杂物为荧光材料,但是不限于此。

[0052] 作为优选具体实施方式,所述绿色发光颜色像素区域G和红色发光颜色像素区R域采用磷光材料;

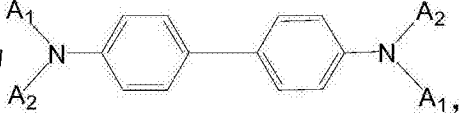
[0053] 所述蓝色发光颜色像素区域采用荧光材料。

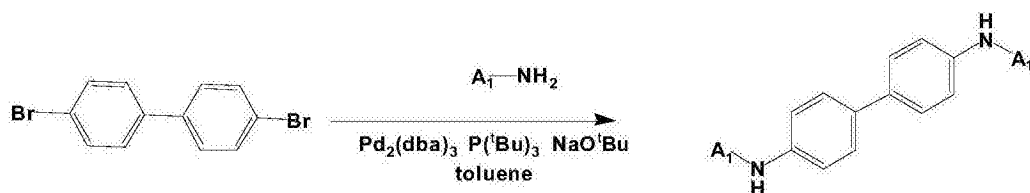
[0054] 作为一个具体实施方式,本发明所述有机叠层还包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层中的任意1种或至少2种的组合。

[0055] 优选地,所述有机叠层和覆盖层通过蒸镀、溅射、旋涂、浸渍、离子镀的方式形成。

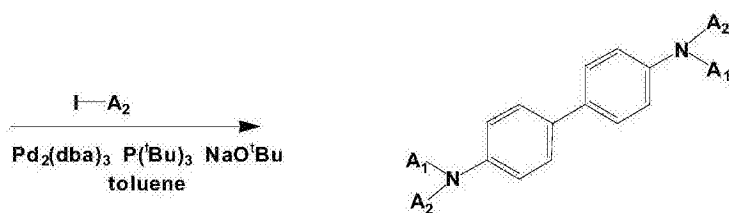
[0056] 作为本发明的一个具体实施方式,还提供了一种电子设备,包括如前所述的所述的OLED显示面板。

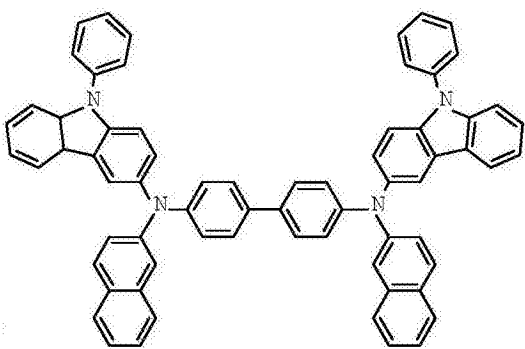
[0057] 本发明提供的式(I)结构的含N化合物,可以通过现有技术合成,具体如下:

[0058] 当B为不存在时, $n=2$, 通式为  可以通过如下方法制备:

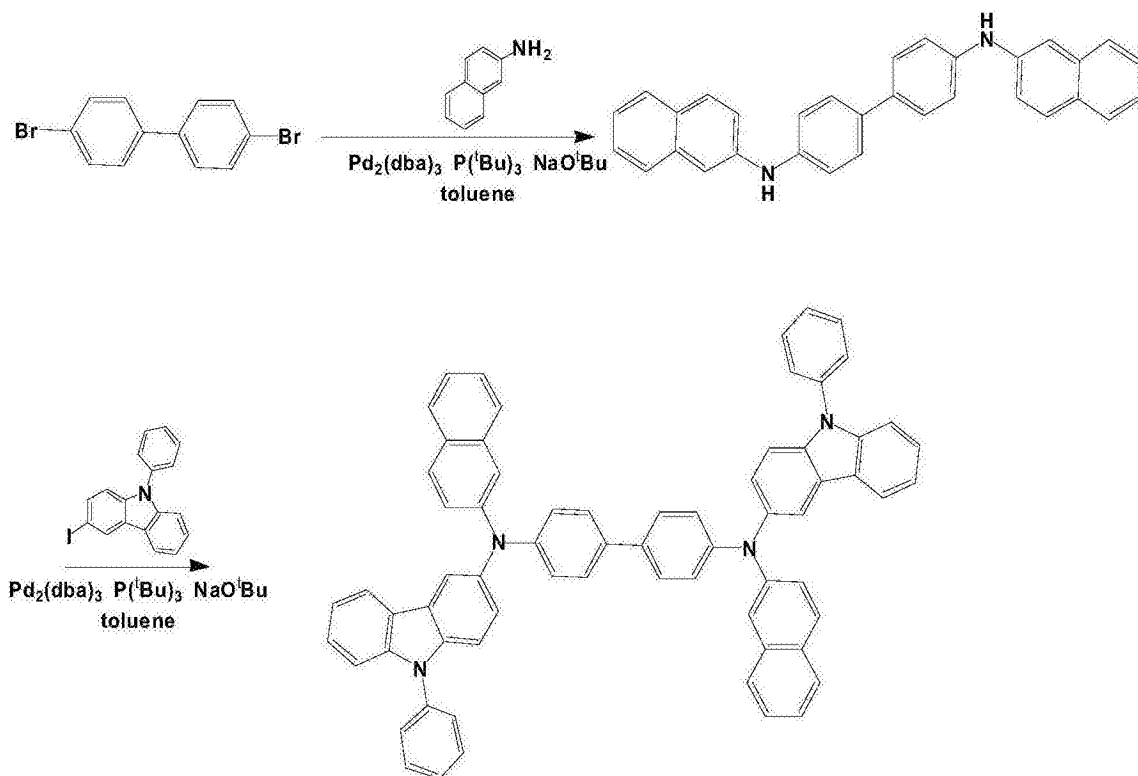


[0059]



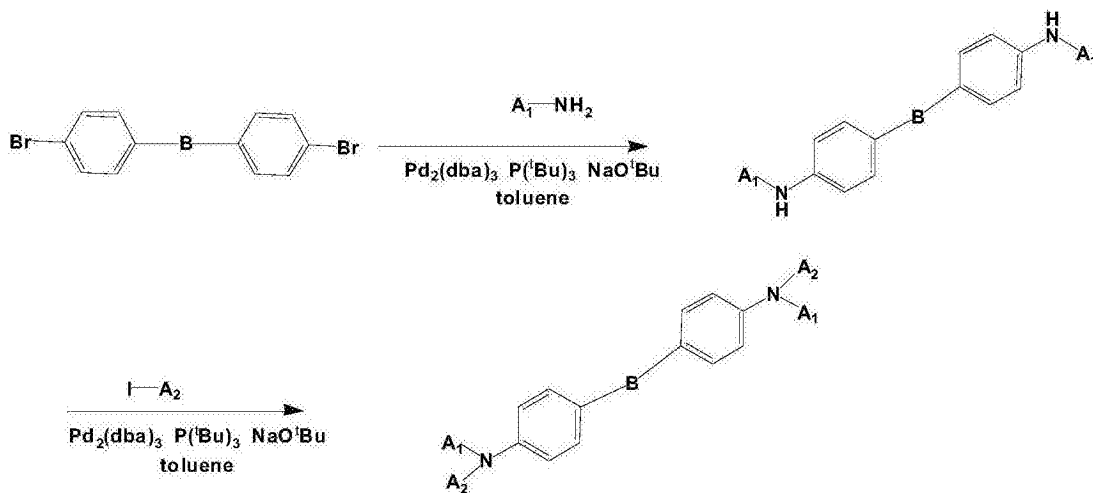
[0060] 示例性的如  的制备方法,包括如下步骤:

[0061]



[0062] 当B选自具有至少2个断键的取代或未取代的C5~C10的环烷基、取代或未取代的C6~C30的芳香基中的任意一种时,可以通过如下方法制备:

[0063]

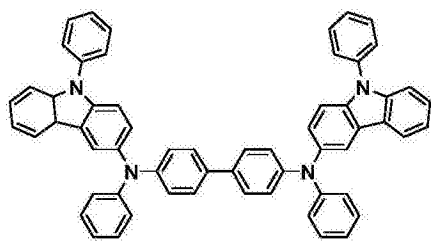


[0064] 实施例

[0065] 实施例1

[0066] 图1提供了一种OLED显示面板S1,由下至上包括如下结构:

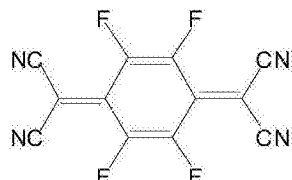
[0067] 基板1、银反射电极(100nm)、ITO电极2(15nm)、第一空穴传输层3(10nm)、第二空穴传输层4(110nm)、发光层6(30nm)、第一电子传输层7(30nm)、第二电子传输层8(5nm)、镁银电极(镁银质量比9:1wt)9(15nm)和覆盖层10,所述覆盖层通过将



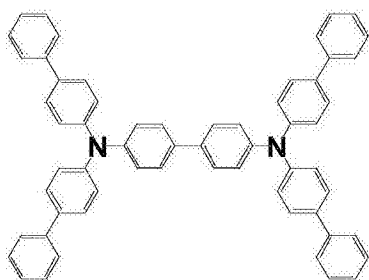
蒸镀得到,覆盖层厚度为70nm,所述覆盖层的折射率

$n_{450\sim 650\text{nm}}$ 为>1.76,450nm的、530nm、620nm的折射率分别为1.84,1.78,1.76;

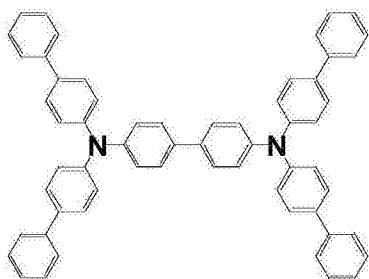
[0068] 所述第一空穴传输层为



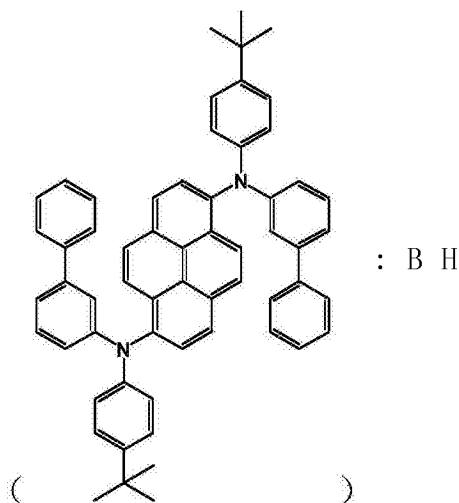
(P型掺杂材料)材料和



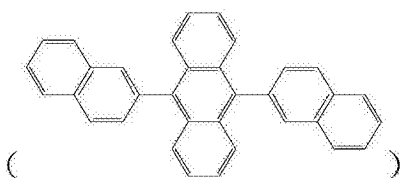
的掺杂,混合比例为5:95(质量比);所述第二空穴传输层为



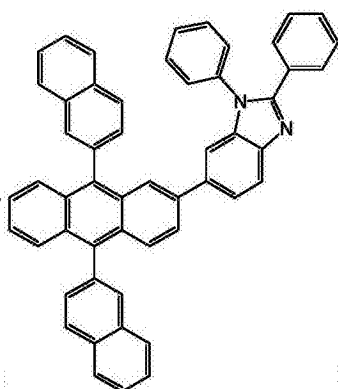
材料;发光层为B D



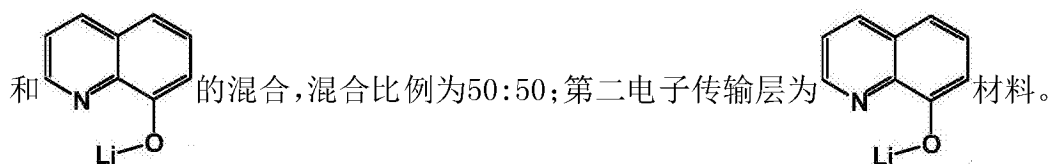
: B H



材料,5:95;第一电子传输层为

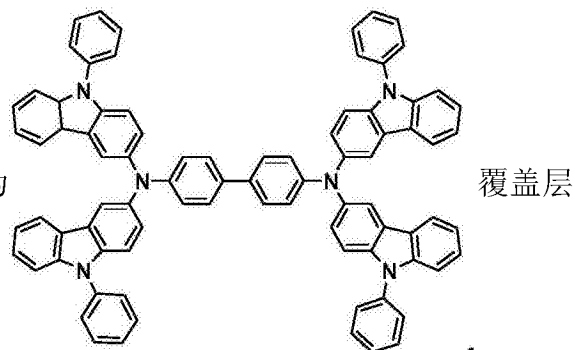


材料



[0069] 实施例2

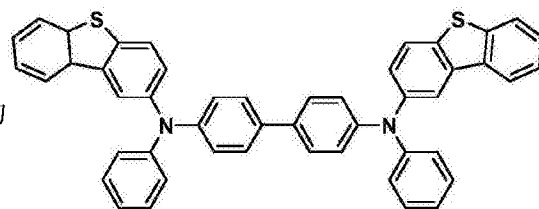
[0070] 与实施例1的区别在于,覆盖层的材料为



厚度为70nm,所述覆盖层的折射率 $n_{450\sim 650\text{nm}}$ 为 >1.8 ,450nm的、530nm、620nm的折射率分别为1.95、1.87、1.82。

[0071] 实施例3

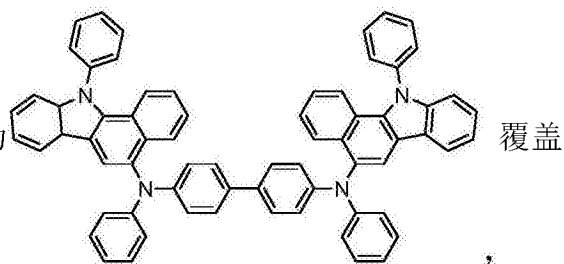
[0072] 与实施例1的区别在于,覆盖层的材料为



覆盖层厚度为70nm,所述覆盖层的折射率 $n_{450\sim 650\text{nm}}$ 为 >1.76 ,450nm的、530nm、620nm的折射率分别为1.88、1.78、1.76。

[0073] 实施例4

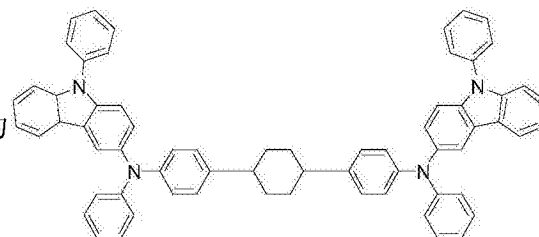
[0074] 与实施例1的区别在于,覆盖层的材料为



层厚度为70nm,所述覆盖层的折射率 $n_{450\sim 650\text{nm}}$ 为 >1.80 ,450nm的、530nm、620nm的折射率分别为1.90、1.85、1.80。

[0075] 实施例5

[0076] 与实施例1的区别在于,覆盖层的材料为



覆盖层厚度为70nm,所述覆盖层的折射率 $n_{450\sim 650\text{nm}}$ 为 >1.75 ,450nm的、530nm、620nm的折射率分别为1.82、1.79、1.76。

[0077] 对比例1

[0078] 与实施例1的区别在于,不含有覆盖层CPL。

[0079] 对比例2

[0080] 与实施例1的区别在于,采用覆盖层的材料为Alq₃,覆盖层厚度为70nm,所述覆盖层的折射率 $n_{450\sim 650\text{nm}}$ 为 >1.75 ,450nm的、530nm、620nm的折射率分别为1.81,1.78,1.76

[0081] 对比例3

[0082] 与实施例1的区别在于,采用覆盖层的材料为CBP,覆盖层厚度为70nm,所述覆盖层的折射率 $n_{450\sim 650\text{nm}}$ 为 <1.75 ,450nm的、530nm、620nm的折射率分别为1.71,1.69,1.66。

[0083] 性能测试

[0084] 在10mA/cm²下测试OLED显示面板的发光效率,测试结果如表1所示。

[0085] 表1

[0086]

	覆盖层折射率 @450nm	发光效率, cd/A	$\Delta u', v' @ 60^\circ$
实施例 1	1.84	4.2	0.05
实施例 2	1.95	4.7	0.04
实施例 3	1.88	4.5	0.04
实施例 4	1.90	4.5	0.04
实施例 5	1.82	4.2	0.05
对比例 1	1	2.9	0.15
对比例 2	1.76	3.5	0.07
对比例 3	1.71	3.4	0.08

[0087] 图2为实施例1、对比例2和对比例3所述覆盖层的折射率波长的对应图。

[0088] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

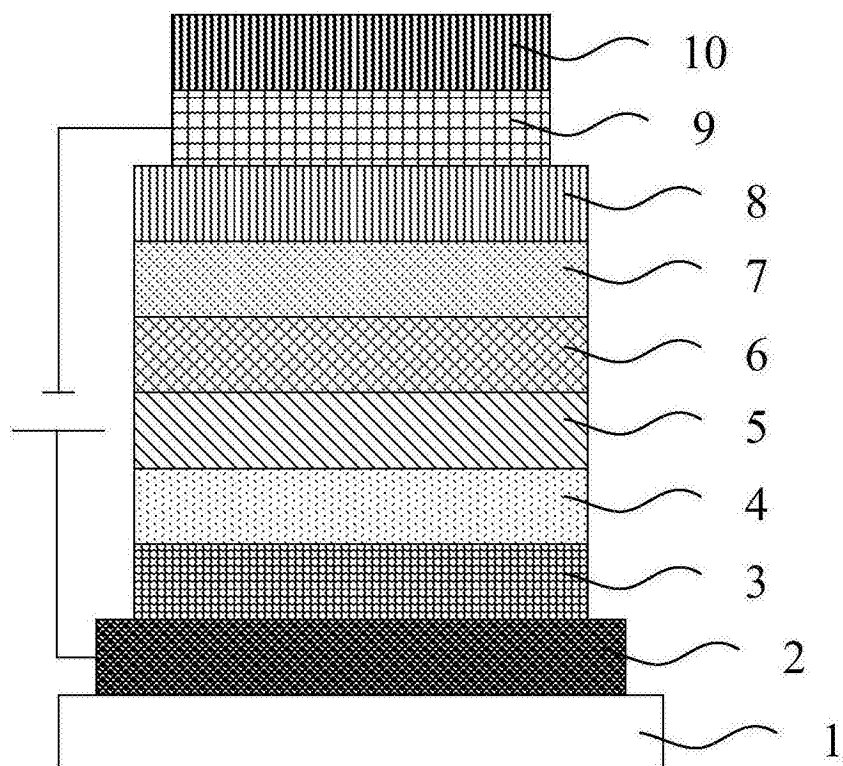


图1

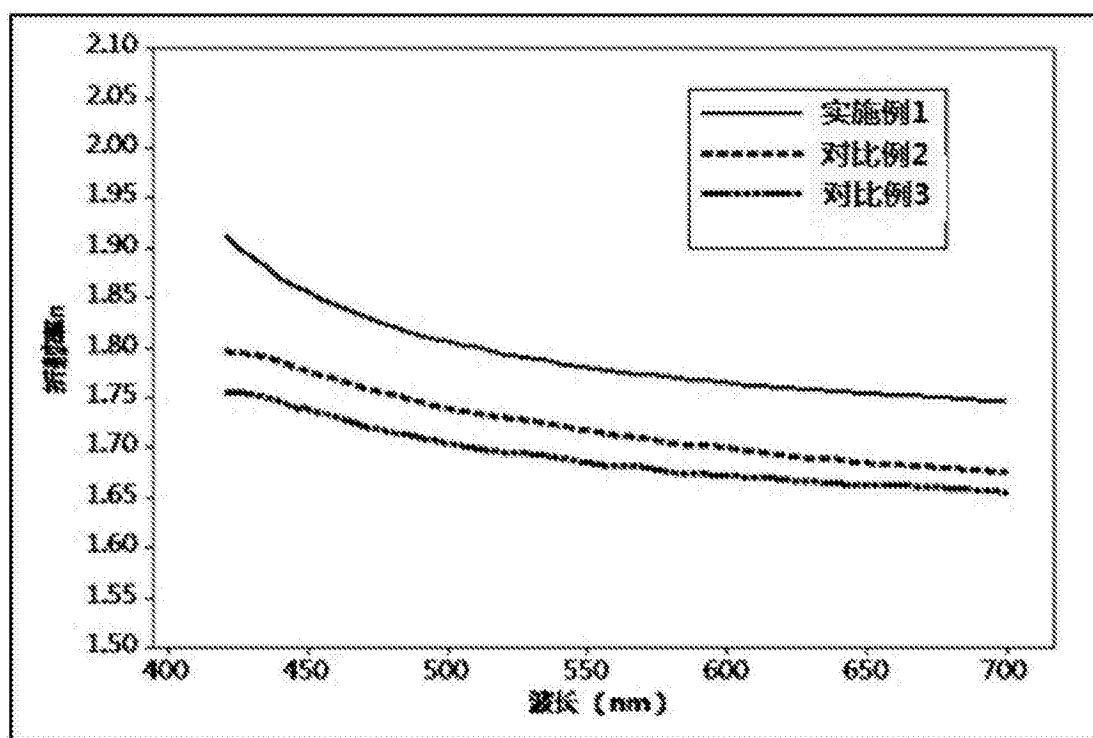


图2

专利名称(译)	覆盖层、包括所述覆盖层的OLED显示面板和电子设备		
公开(公告)号	CN106654049A	公开(公告)日	2017-05-10
申请号	CN201611241763.0	申请日	2016-12-29
[标]申请(专利权)人(译)	上海天马有机发光显示技术有限公司 天马微电子股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海天马有机发光显示技术有限公司 天马微电子股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海天马有机发光显示技术有限公司 天马微电子股份有限公司		
[标]发明人	王湘成 任泓扬 何为 滨田 牛晶华 柳晨		
发明人	王湘成 任泓扬 何为 滨田 牛晶华 柳晨		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/5253 H01L51/5275		
其他公开文献	CN106654049B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种设置于OLED显示面板阴极之上的覆盖层，所述覆盖层的材料包括具有式(I)结构的含N化合物。本发明采用适合用于蒸镀方式的有机小分子作为覆盖层，具有实用可行性；所述覆盖层材料的分子为对称的分子结构，有利于分子的股则排布，可以提高成膜稳定性和光学性能，此外采用含有唑类苯并共轭结构的三胺衍生物，材料一般吸收区在紫外波段，对可见光吸收系数小；本发明采用的覆盖层材料在430～650nm波长范围内的折射率呈递减趋势，高波段与低波段之间的差值越小，即对R/G/B三色的折射率变化小，降低对R/G/B的出光效率影响偏差，在panel上具有实用性。

