



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106816552 A

(43)申请公布日 2017.06.09

(21)申请号 201710123686.7

(22)申请日 2017.03.03

(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

(72)发明人 刘营 王湘成 任泓扬 滨田
何为 柳晨 李洁

(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 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

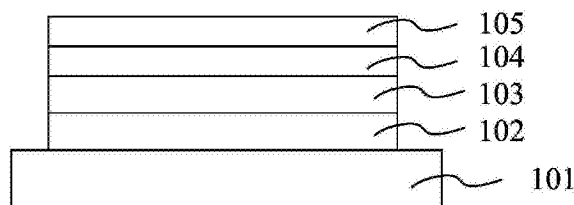
权利要求书3页 说明书15页 附图4页

(54)发明名称

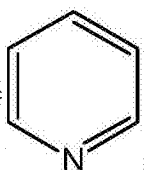
一种OLED显示面板及含有其的电子设备

(57)摘要

本发明涉及一种OLED显示面板,包含第一电极和第二电极,所述第一电极和第二电极之间设置有发光层和第一辅助发光层,所述第一辅助发光层设置于所述发光层和所述第二电极之间,所述第一辅助发光层至少包括第一电子型辅助发光层,所述第一电子型辅助发光层包括主体材料和掺杂在所述主体材料中的金属元素;所述主体材料具有至少一个吡啶基,和与至少一个所述吡啶基共轭连接的芳香基团;所述主体材料的玻璃化转变温度 $\geq 90^{\circ}\text{C}$ 。本发明提供的第一电子型辅助发光层能够提高电子的传输速率,提高电子注入和传输的能力,从而利用这种方法提高有机光电装置的发光效率和寿命并使其电压降低。

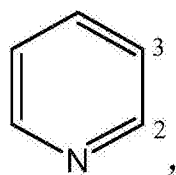


1. 一种OLED显示面板, 包含第一电极和第二电极, 所述第一电极和第二电极之间设置有发光层和第一辅助发光层, 所述第一辅助发光层设置于所述发光层和所述第二电极之间, 所述第一辅助发光层至少包括第一电子型辅助发光层, 所述第一电子型辅助发光层包括主体材料和掺杂在所述主体材料中的金属元素;

所述主体材料具有至少一个吡啶基  和与至少一个所述吡啶基共轭连接的芳香基团;

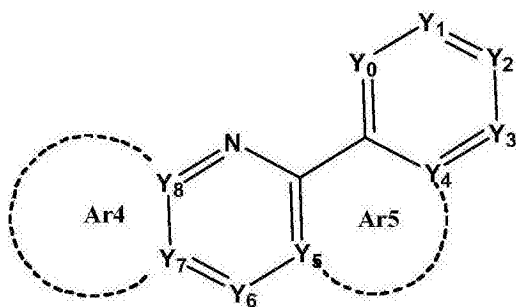
所述主体材料的玻璃化转变温度 $\geq 90^{\circ}\text{C}$ 。

2. 如权利要求1所述的OLED显示面板, 其特征在于, 所述主体材料具有至少一个吡啶基



以及与至少一个所述吡啶基共用2位和3位碳原子的共轭环。

3. 如权利要求1所述的OLED显示面板, 其特征在于, 所述主体材料具有式(A)的结构:



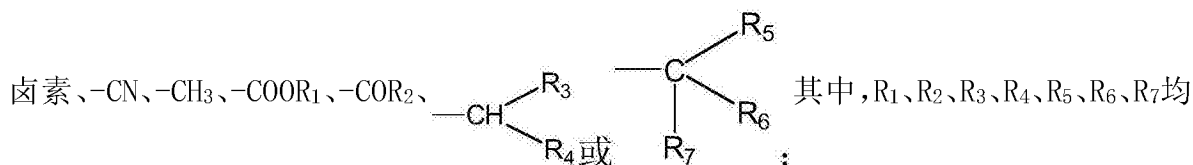
式 (A);

式(A)中, Y_0 选自N或未取代的 $-\text{CH}$;

Y_6 选自具有如下取代基的C:

取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}20$ 的烷基、取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}20$ 的杂烷基、取代或未取代的 $\text{C}6\sim\text{C}40$ 的芳基、取代或未取代的 $\text{C}5\sim\text{C}40$ 杂芳基;

$Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_7, Y_8$ 独立地任选为N、未取代的C或具有如下取代基的C中的任意1种:



各自独立地任选自取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}20$ 的烷基、取代或未取代的 $\text{C}3\sim\text{C}20$ 的环烷基、取代或未取代的 $\text{C}6\sim\text{C}40$ 芳基、取代或未取代的 $\text{C}5\sim\text{C}40$ 杂芳基、取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}20$ 的烷氧基、取代或未取代的 $\text{C}6\sim\text{C}40$ 芳氧基中的任意1种;

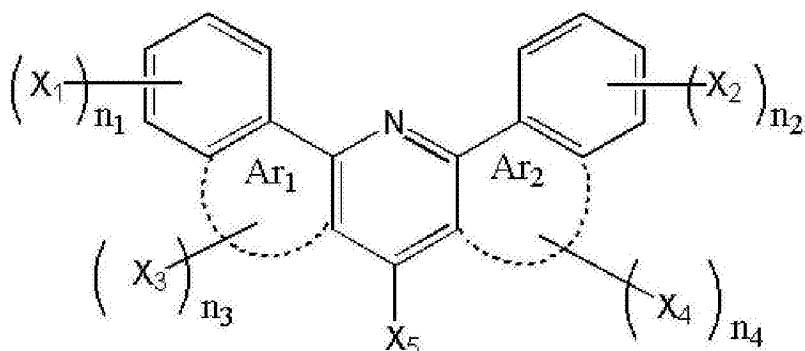
Ar_5 选自不存在或选自任意的取代或未取代的共轭环;

Ar_4 选自不存在或选自任意的取代或未取代的共轭环。

4. 如权利要求3所述的OLED显示面板, 其特征在于, 式(A)中, Y_6 选自具有如下取代基的C: 取代或未取代的苯基、取代或未取代的二联苯基、取代或未取代的三联苯基、取代或未取

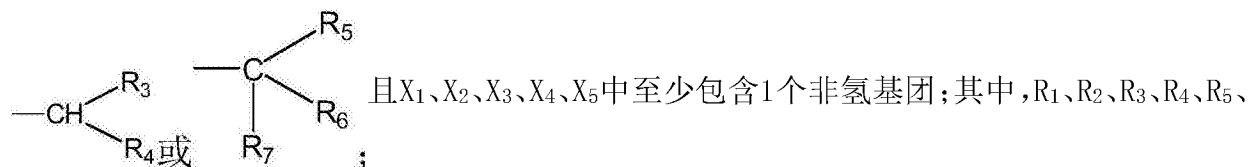
代的四联苯基、取代或未取代的五联苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的苯并芘基中的任意1种。

5. 如权利要求1所述的OLED显示面板,其特征在于,所述主体材料具有式(I)的结构:



式 (I);

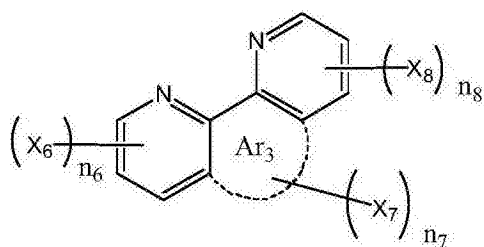
式(I)中, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 均各自独立地选自氢、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOR}_1$ 、 $-\text{COR}_2$ 、



n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 均各自独立地选自大于等于0的正整数;

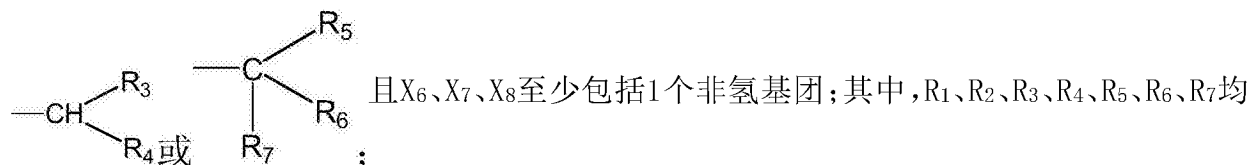
Ar_1 和 Ar_2 均各自独立的选自取代或未取代的具有芳香性的五元环,或者取代或未取代的具有芳香性的六元环。

6. 如权利要求1所述的OLED显示面板,其特征在于,所述主体材料具有式(II)的结构:



式 (II);

式(II)中, X_6 、 X_7 、 X_8 均各自独立地选自氢、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOR}_1$ 、 $-\text{COR}_2$ 、



各自独立地任选自取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}20$ 的烷基、取代或未取代的 $\text{C}3\sim\text{C}20$ 的环烷基、取代或未取代的 $\text{C}6\sim\text{C}40$ 芳基、取代或未取代的 $\text{C}5\sim\text{C}40$ 杂芳基、取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}20$ 的烷氧基、取代或未取代的 $\text{C}6\sim\text{C}40$ 芳氧基中的任意1种;

n_8 、 n_6 、 n_7 均各自独立地选自大于等于0的正整数;

Ar_3 选自不存在、取代或未取代的具有芳香性的五元环,或者取代或未取代的具有芳香

性的六元环。

7. 如权利要求1所述的OLED显示面板,其特征在于,所述主体材料的玻璃化转变温度 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ 。

8. 如权利要求1所述的OLED显示面板,其特征在于,所述金属元素包括碱金属元素、碱土金属元素和稀土金属元素。

9. 如权利要求1所述的OLED显示面板,其特征在于,所述金属元素包括铯、镁、锂、铯和钙中的任意1种或至少2种的组合。

10. 如权利要求1所述的OLED显示面板,其特征在于,所述第一电子型辅助发光层中,掺杂金属元素与主体材料的体积比为0.1~10%。

11. 如权利要求1所述的OLED显示面板,其特征在于,所述第一电子型辅助发光层中,掺杂金属元素与主体材料的体积比为0.5~5%。

12. 如权利要求1所述的OLED显示面板,其特征在于,所述发光层包括蓝光发光单元、绿光发光单元、红光发光单元、黄光发光单元和白光发光单元中的任意1种或至少2种的组合。

13. 如权利要求12所述的OLED显示面板,其特征在于,所述绿光发光单元和红光发光单元的发光材料为磷光材料;

所述蓝光发光单元的发光材料为荧光材料。

14. 如权利要求12所述的OLED显示面板,其特征在于,所述蓝光发光单元、绿光发光单元、红光发光单元均各自独立地选自主体材料和客体材料掺杂的方式。

15. 如权利要求14所述的OLED显示面板,其特征在于,所述红光发光单元的主体材料为1种或2种;绿光发光单元的主体材料为2种或2种以上;蓝光发光单元的主体材料为1种或者2种。

16. 如权利要求1所述的OLED显示面板,其特征在于,还包括设置于所述第一电极和所述发光层之间的第二辅助发光层。

17. 如权利要求1所述的OLED显示面板,其特征在于,所述第二电极采用镁银合金、银金属、银铯合金和银稀土金属合金中的任意1种。

18. 一种电子设备,其特征在于,包括权利要求1-17之一所述的OLED显示面板。

一种OLED显示面板及含有其的电子设备

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光领域,具体涉及一种OLED显示面板及含有其的电子设备。

背景技术

[0002] 随着信息化时代的来临,常规阴极射线管(CRT)显示器正在被平板显示器取代,目前使用的最多的平板显示器之一为液晶显示器(LCD),LCD具有功耗低且轻质的特点,但是由于LCD并不能自发光,因此在对比度、视角和面积和尺寸方面存在技术局限。有机发光二极管(OLED)具有自发光、广视角、反应时间短、高发光效率、广色域、低工作电压、面板薄、可制作大尺寸与可绕曲的显示器的特性,因此备受关注。

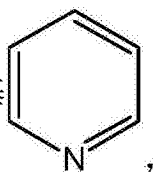
[0003] 现有OLED显示装置(如图1),主要包括基板、形成于基板上的发光单元由透明的阳极7,合金组成的阴极1及夹在阳极7和阴极1之间的一系列有机薄层组成,有机薄层一般按照功能划分,从阳极一侧开始一般包括空穴注入层(HIL)6、空穴传输层(HTL)5、电子传输层(ETL)3、电子注入层(EIL)2,根据需求一些装置还包括空穴阻挡层(HBL)和电子阻挡层(EBL)。

[0004] 大部分有机材料的电子传导速率远小于空穴传导速率,所以找到ETL的电子移动率和HTM的空穴移动率相当,并且其他条件都满足,能提升其效率降低电压的ETL一直是业界研究的重点之一。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种OLED显示面板,包含第一电极和第二电极,所述第一电极和第二电极之间设置有发光层和第一辅助发光层,所述第一辅助发光层设置于所述发光层和所述第二电极之间,所述第一辅助发光层至少包括第一电子型辅助发光层,所述第一电子型辅助发光层包括主体材料和掺杂在所述主体材料中的稀土金属元素;

[0006] 所述主体材料具有至少一个吡啶基



和与至少一个所述吡啶基共轭连接

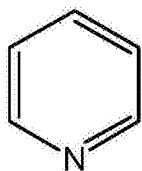
的芳香基团;

[0007] 所述主体材料的玻璃化转变温度 $\geq 90^{\circ}\text{C}$ 。

[0008] 本发明目的之二是提供一种电子设备,包括目的之一所述的OLED显示面板。

[0009] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0010] 本发明选用特定的主体掺杂材料,并将所述主体掺杂材料与金属元素,以主客体掺杂的方式得到电子型辅助发光层,获得一种电子传导速率与空穴传导速率平衡的电子型辅助发光层,提高了器件发光效率,降低了电压;所述主体材料具有至少一个吡啶基



和与至少一个吡啶基共轭连接的芳香基团,其所含有的氮元素和形成的共轭 π 键

电子云能够将结合的金属元素的电子的出现区域扩大,从而提高电子的传输速率,提高电子注入和传输的能力,从而利用这种方法提高有机光电装置的发光效率和寿命并使其电压降低。

[0011] 此外,90℃以上的玻璃化转变温度能够减少OLED器件在工作时的衰变,提高器件的稳定性。

附图说明

[0012] 图1是现有的OLED显示装置的结构示意图;

[0013] 图2是本发明具体实施方式提供的一种OLED显示面板的剖面结构示意图;

[0014] 图3是本发明具体实施方式提供的一种OLED显示面板的剖面结构示意图;

[0015] 图4是式(I)结构的原理示意图;

[0016] 图5是式(II)结构的原理示意图;

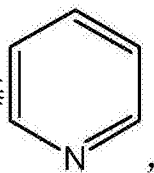
[0017] 图6为本发明实施例提供的一种电子设备的结构示意图;

[0018] 图7是本发明性能测试时各实施例和对比例中OLED显示面板的剖面结构示意图。

具体实施方式

[0019] 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。

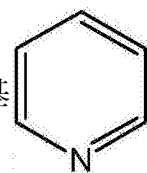
[0020] 在一个具体实施方式中,本发明提供了一种OLED显示面板,参见图2,包括基板101,以及设置于基板101之上的第一电极102和第二电极105。其中第一电极102和第二电极105之间设置有发光层103和第一辅助发光层104,所述第一辅助发光层104设置于发光层103和第二电极105之间。第一辅助发光层104至少包括第一电子型辅助发光层。第一电子型辅助发光层包括主体材料和掺杂在主体材料中的金属元素。



[0021] 主体材料具有至少一个吡啶基和与至少一个吡啶基共轭连接的芳香基

团;

[0022] 主体材料的玻璃化转变温度 $\geq 90^\circ\text{C}$,例如91℃、92℃、94℃、97℃、99℃、101℃、105℃、108℃、113℃、115℃、118℃等。



[0023] 本发明选用特定的主体掺杂材料,主体材料具有至少一个吡啶基和与

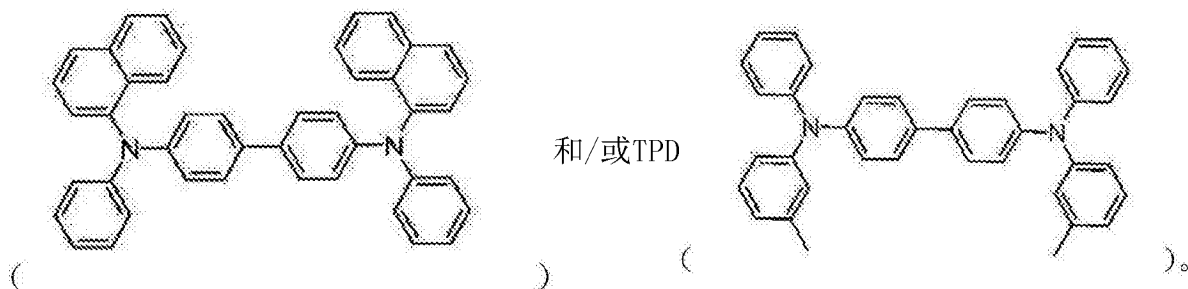
至少一个吡啶基共轭连接的芳香基团,吡啶基上的氮原子与金属元素的外层电子形成电子

云,在吡啶环和共轭环大 π 键的作用下,扩大了电子的出现区域的范围,提高了电子的传输速率,提高电子注入和传输的能力,从而利用这种方法提高有机光电装置的发光效率和寿命并使其电压降低。

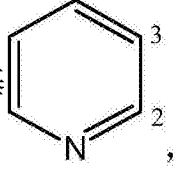
[0024] 此外,90℃以上的玻璃化转变温度能够保证材料在镀膜过程中不易结晶,保证器件的稳定性,成模性好,减少OLED器件在工作时的衰变,提高器件的稳定性。示例性地,具有120℃以上的玻璃化转变温度的主体结构的较高的刚性,在镀膜过程中不容易结晶,成模性好,能够减少OLED器件在工作时的衰变,提高器件的稳定性。

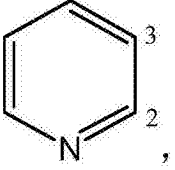
[0025] 需要说明的是,第一辅助发光层104可以具有多层结构,除第一电子型辅助发光层起到电子传输作用之外,还可以包括电子注入层及空穴阻挡层。第一电子型辅助发光层在一个图2所示实施方式中可以理解为电子传输层。

[0026] 在又一个具体实施方式中,参见图3,OLED显示面板示例性的具有图3的结构,包括基板201,设置于基板201之上的第一电极202,顺序叠层于第一电极202之上的第二辅助发光层206、发光层203、第一辅助发光层204和第二电极205。发光层203远离第一辅助发光层204一侧设置的第二辅助发光层206,起到空穴注入和/或空穴传输的作用。第二辅助发光层206可以具有多层结构,可以包括空穴注入层、空穴传输层和电子阻挡层。第二辅助发光层206中的空穴注入层示例性的包括氧化钼、氧化钒、氧化钨、氧化钨、氧化锰等,还可以包括酞菁系化合物,例如酞菁、酞菁酮等,还可以包括高分子材料,例如聚(乙烯二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)等。第二辅助发光层206中的空穴传输层示例性的可以选择NPB



[0027] 有机发光显示面板的第一辅助发光层、发光层及第二辅助发光层一般都会通过蒸镀方式形成,还可以通过溅射、旋涂、浸渍、离子镀等已知的成膜方法获得。由于电子和空穴分别从第一电极和第二电极注入到有机发光显示面板的发光材料层,并且当其中注入的电子和空穴复合的激子从激发态跃迁到基态时,有机发光显示面板发光。

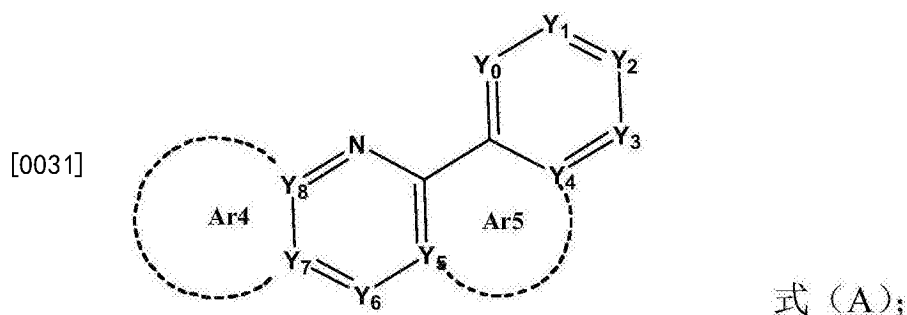
[0028] 在一个具体实施方式中,主体材料具有至少一个吡啶基,以及至少一个所述吡啶基共用2位和3位碳原子的共轭环。

[0029] 当主体材料具有至少一个吡啶基,以及至少一个吡啶基共用2位和3

位碳原子的共轭环时,由于吡啶基和共轭环通过2位和3位共用一个键,因此较单键连接,具有更大的电子云排布面积,能够为电子的传输提供更快的传输通道,进一步提高电子的传

输速率,提高电子注入和传输的能力。

[0030] 在一个具体实施方式中,主体材料具有式(A)的结构:

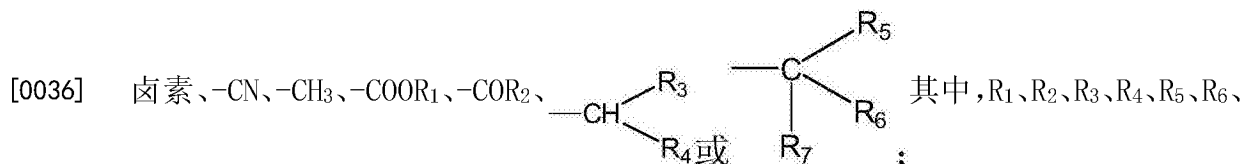


[0032] 式(A)中,Y₀选自N或未取代的-CH;

[0033] Y₆选自具有如下取代基的C:

[0034] 取代或未取代的C₁~C₂₀的烷基、取代或未取代的C₁~C₂₀的杂烷基、取代或未取代的C₆~C₄₀的芳基、取代或未取代的C₅~C₄₀杂芳基;

[0035] Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅、Y₇、Y₈独立地任选为N、未取代的C或具有如下取代基的C中的任意1种:



R₇均各自独立地任选自取代或未取代的C₁~C₂₀的烷基、取代或未取代的C₃~C₂₀的环烷基、取代或未取代的C₆~C₄₀芳基、取代或未取代的C₅~C₄₀杂芳基、取代或未取代的C₁~C₂₀的烷氧基、取代或未取代的C₆~C₄₀芳氧基中的任意1种;

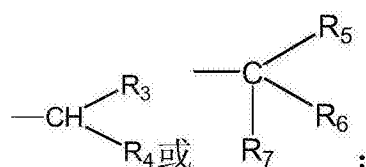
[0037] Ar₅选自不存在或选自任意的取代或未取代的共轭环;

[0038] Ar₄选自不存在或选自任意的取代或未取代的共轭环。

[0039] 式(A)提供的化合物中Y₆具有取代基,能够增大分子量,起到提高材料的玻璃化转变温度的作用。此外,在式(A)中,氮原子和Y₀共同与金属原子作用,进一步扩展了金属原子的电子的出现范围,使得电子能够在更大的范围内活动,作为主体材料使用时,提高了电子的注入和传输能力。

[0040] 可选地,本发明所述共轭环(如Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄或Ar₅等)示例性的包括取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的吡咯基、取代或未取代的呋喃基、取代或未取代的噻吩基、取代或未取代的噻唑基和取代或未取代的咪唑基中的任意1种。

[0041] 可选地,在式A中,取代的共轭环的取代基包括:卤素、-CN、-CH₃、-COOR₁、-COR₂、



[0042] 其中,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆和R₇均各自独立地任选自取代或未取代的C₁~C₂₀的烷基、取代或未取代的C₃~C₂₀的环烷基、取代或未取代的C₆~C₄₀芳基、取代或未取代的C₅~C₄₀杂芳基、取代或未取代的C₁~C₂₀的烷氧基、取代或未取代的C₆~C₄₀芳氧基中的任意1种。

[0043] 取代或未取代的C1~C20的烷基示例性的包括甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、正庚基、环辛基、壬基、十六烷基、十八烷基、二十烷基等。

[0044] 取代或未取代的C3~C20的环烷基示例性的包括环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一基、环十二基、环十五基等。

[0045] 取代或未取代的C6~C40芳基示例性的包括苯基、甲苯基、乙苯基、二甲苯基、二联苯基、三联苯基、萘基、苯并苊基、苊基、蒽基等。

[0046] 取代或未取代的C5~C40杂芳基示例性的包括吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、噻唑基、咪唑基、茚基、苯丙吡啶基、甲基吡啶基、乙基呋喃基等。

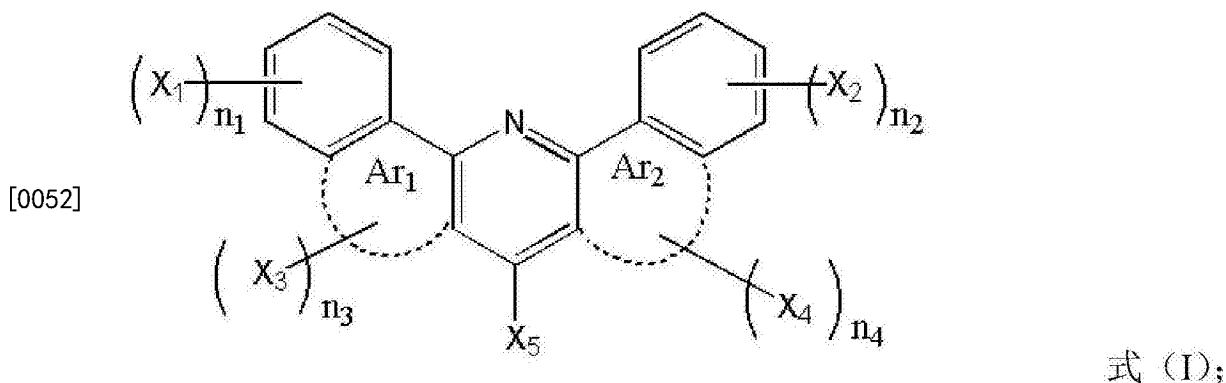
[0047] 取代或未取代的C1~C20的烷氧基示例性的包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、新戊氧基、正己氧基、正庚氧基、环辛氧基、壬氧基、十六烷氧基、十八烷氧基、二十烷氧基等。

[0048] 取代或未取代的C6~C40芳氧基示例性的包括苯氧基、甲苯氧基、乙苯氧基、二甲苯氧基、二联苯氧基、三联苯氧基、萘氧基、苯并芘氧基、芘氧基、蒽氧基、吡啶氧基、吡咯氧基、呋喃氧基、噻吩氧基、噻唑氧基、咪唑氧基、茚氧基、苯丙吡啶氧基、甲基吡啶氧基、乙基呋喃氧基等。

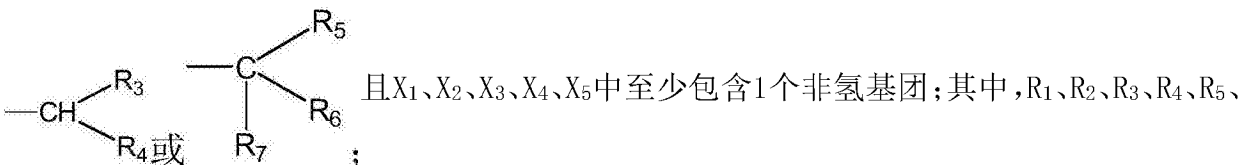
[0049] 在一个具体实施方式中,式(A)中,Y₆选自具有如下取代基的C:取代或未取代的C₁₀~C₄₀的芳基、取代或未取代的C₁₀~C₄₀杂芳基。

[0050] 在一个可选的具体实施方式中,式(A)中,Y₆选自具有如下取代基的C:取代或未取代的苯基、取代或未取代的二联苯基、取代或未取代的三联苯基、取代或未取代的四联苯基、取代或未取代的五联苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的苯并芘基中的任意1种。Y₆选择所述范围时,除了能够获得较大的分子量,得到较高的玻璃化转变温度,还可以增大 π 键,增加自由电子的出现范围,提高电子的注入和传输能力,提高器件的发光效率和寿命,降低电压。

[0051] 在一个可选具体实施方式中,所述主体材料具有式(I)的结构:



[0053] 式(I)中, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 均各自独立地选自氢、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOR}_1$ 、 $-\text{COR}_2$ 、



R₆、R₇均各自独立地任选自取代或未取代的C₁~C₂₀的烷基、取代或未取代的C₃~C₂₀的环烷

基、取代或未取代的C6~C40芳基、取代或未取代的C5~C40杂芳基、取代或未取代的C1~C20的烷氧基、取代或未取代的C6~C40芳氧基中的任意1种；

[0054] n_1, n_2, n_3, n_4 均各自独立地选自大于等于0的正整数；

[0055] Ar_1 和 Ar_2 均各自独立的选自取代或未取代的具有芳香性的五元环,或者取代或未取代的具有芳香性的六元环。

[0056] Ar_1 (Ar_2) 选自“取代或未取代的具有芳香性的五元环”的意思是指吡啶基和苯基之间并有取代或未取代的具有芳香性的五元环。

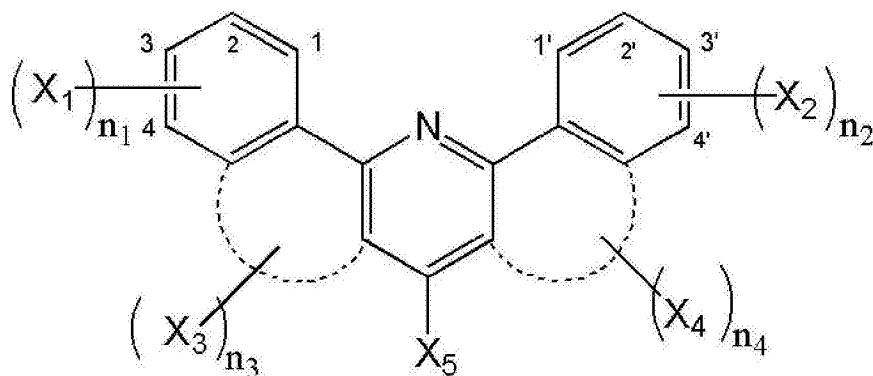
[0057] Ar_1 (Ar_2) 选自“取代或未取代的具有芳香性的六元环”的意思是指吡啶基和苯基之间并有取代或未取代的具有芳香性的六元环。

[0058] 在式(I)中,从左至右至少具有苯环-芳香环-吡啶环-芳香环-苯环的结构,且在吡啶环氮原子一侧形成U形的大 π 键结构,所述U形的大 π 键结构能够较好的与金属元素结合,金属元素能够位于U形结构的内部,自由电子更大程度的与式(I)结构的大 π 键作用,呈现更广的电子出现范围,提高电子的传输和注入效率,提高有机光电装置的发光效率和寿命并使其电压降低,所述原理的示意图如图4所示。此外,式(I)的结构中 X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 中至少包含1个非氢取代基,能够获得较高的玻璃化转变温度。

[0059] 作为可选技术方案,本发明式(I)中, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 中至少包含一个选自如下范围的取代基:取代或未取代的苯基、取代或未取代的二联苯基、取代或未取代的三联苯基、取代或未取代的四联苯基、取代或未取代的五联苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的苯并芘基中的任意1种。上述范围除了能够获得较大的分子量,得到较高的玻璃化转变温度,还可以增大 π 键,增加自由电子的出现范围,提高电子的注入和传输能力,提高器件的发光效率和寿命,降低电压。

[0060] 对于式(I)的结构,U形的大 π 键对于电子的注入和传输具有有益的效果,而在式(I)中,如下式(I')所示结构的1位和1'位优选不具有取代基,如果1位和1'位具有取代基,尤其是具有位阻较大的取代基,容易造成对U形的大 π 键内腔的阻碍,妨碍金属原子与U形的大 π 键的结合。同样的理由,对于式(I')所示结构的2位和2'位也优选不具有取代基,或者具有位阻较小的取代基,如甲基、乙基等。

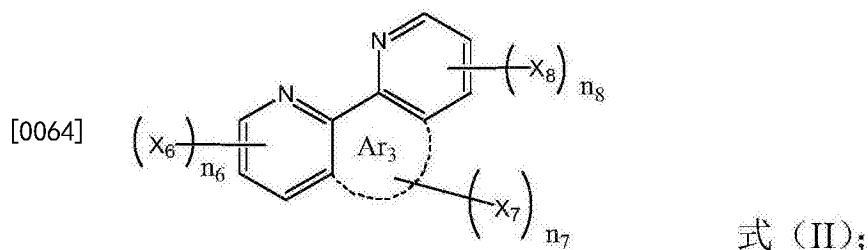
[0061]



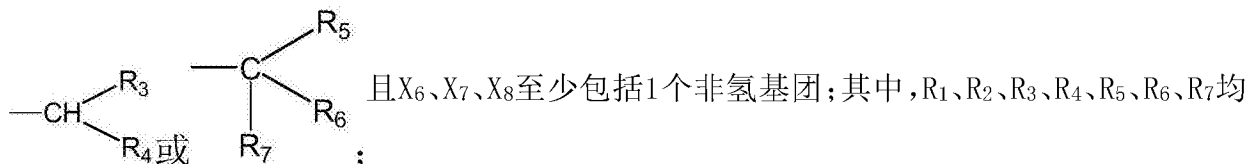
式(I');

[0062] 在式(I')中, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, n_1, n_2, n_3, n_4, Ar_1$ 和 Ar_2 具有与式(I)相同的解释。

[0063] 在另一个可选具体实施方式中,主体材料具有式(II)的结构:



[0065] 式 (II) 中, X_6 、 X_7 、 X_8 均各自独立地选自氢、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOR}_1$ 、 $-\text{COR}_2$ 、



各自独立地任选自取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}20$ 的烷基、取代或未取代的 $\text{C}3\sim\text{C}20$ 的环烷基、取代或未取代的 $\text{C}6\sim\text{C}40$ 芳基、取代或未取代的 $\text{C}5\sim\text{C}40$ 杂芳基、取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}20$ 的烷氧基、取代或未取代的 $\text{C}6\sim\text{C}40$ 芳氧基中的任意 1 种;

[0066] n_8 、 n_6 、 n_7 均各自独立地选自大于等于 0 的正整数;

[0067] Ar_3 选自不存在、取代或未取代的具有芳香性的五元环, 或者取代或未取代的具有芳香性的六元环。

[0068] Ar_3 “不存在”的意思是指, 式 (II) 的两个吡啶基以单键的形式连接。

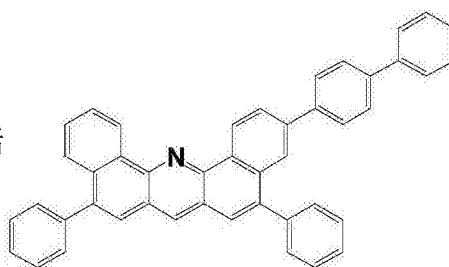
[0069] Ar_3 选自“取代或未取代的具有芳香性的五元环”的意思是指, 式 (II) 的两个吡啶基之间并有一个取代或未取代的具有芳香性的五元环。

[0070] Ar_3 选自“取代或未取代的具有芳香性的六元环”的意思是指, 式 (II) 的两个吡啶基之间并有一个取代或未取代的具有芳香性的六元环。

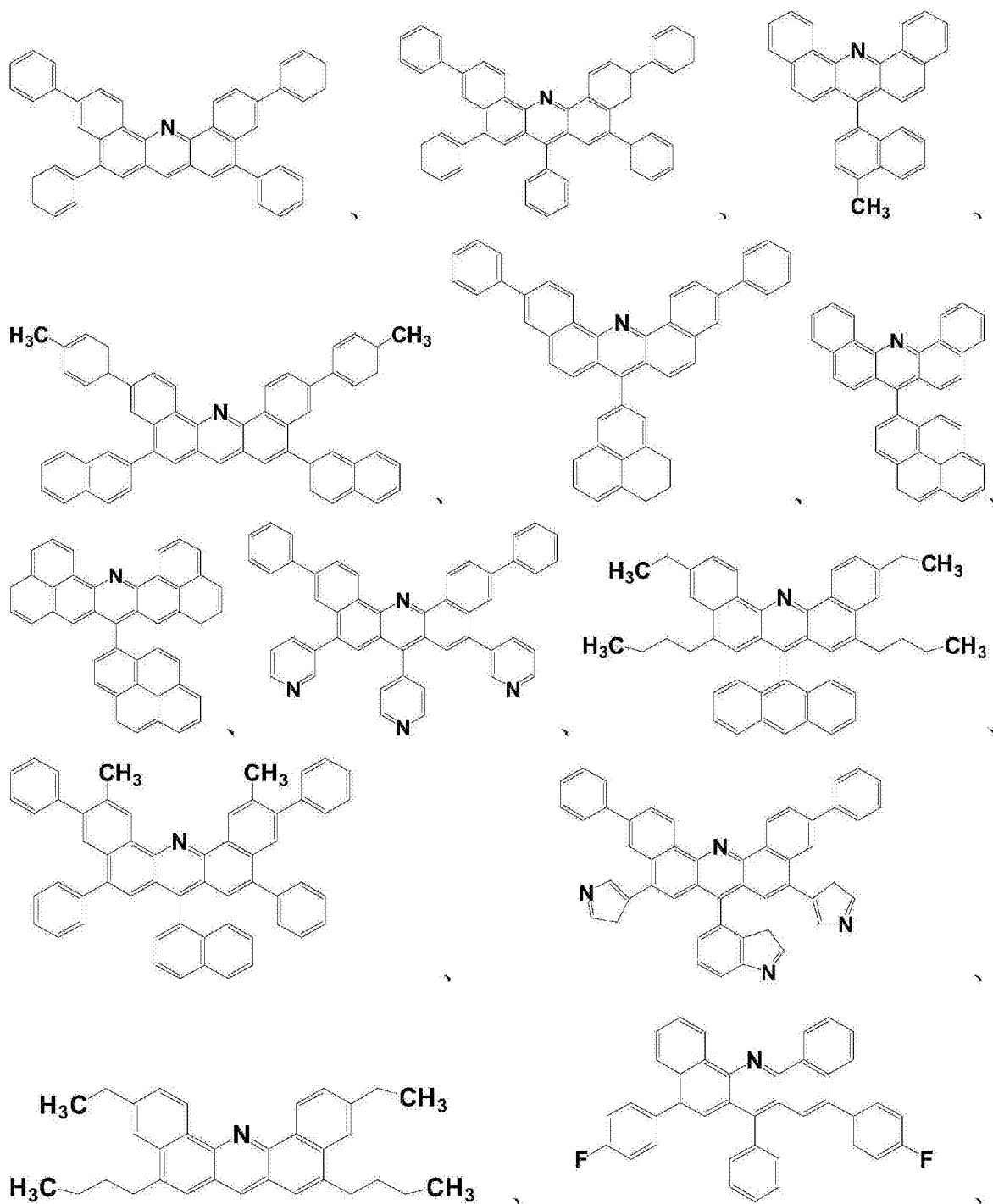
[0071] 在式 (II) 中, 两个吡啶基必然是共轭存在的, 且形成大 π 键, 而这种结构与金属原子结合后, 金属原子的电子能够有多个通路与所述大 π 键结合, 产生电子云, 从而提高了电子注入和传输的速率, 提高有机光电装置的发光效率和寿命并使其电压降低, 上述原理的示意如图 5 所示。此外, 式 (II) 的结构中 X_6 、 X_7 、 X_8 中至少包含 1 个非氢取代基, 能够获得较高的玻璃化转变温度。

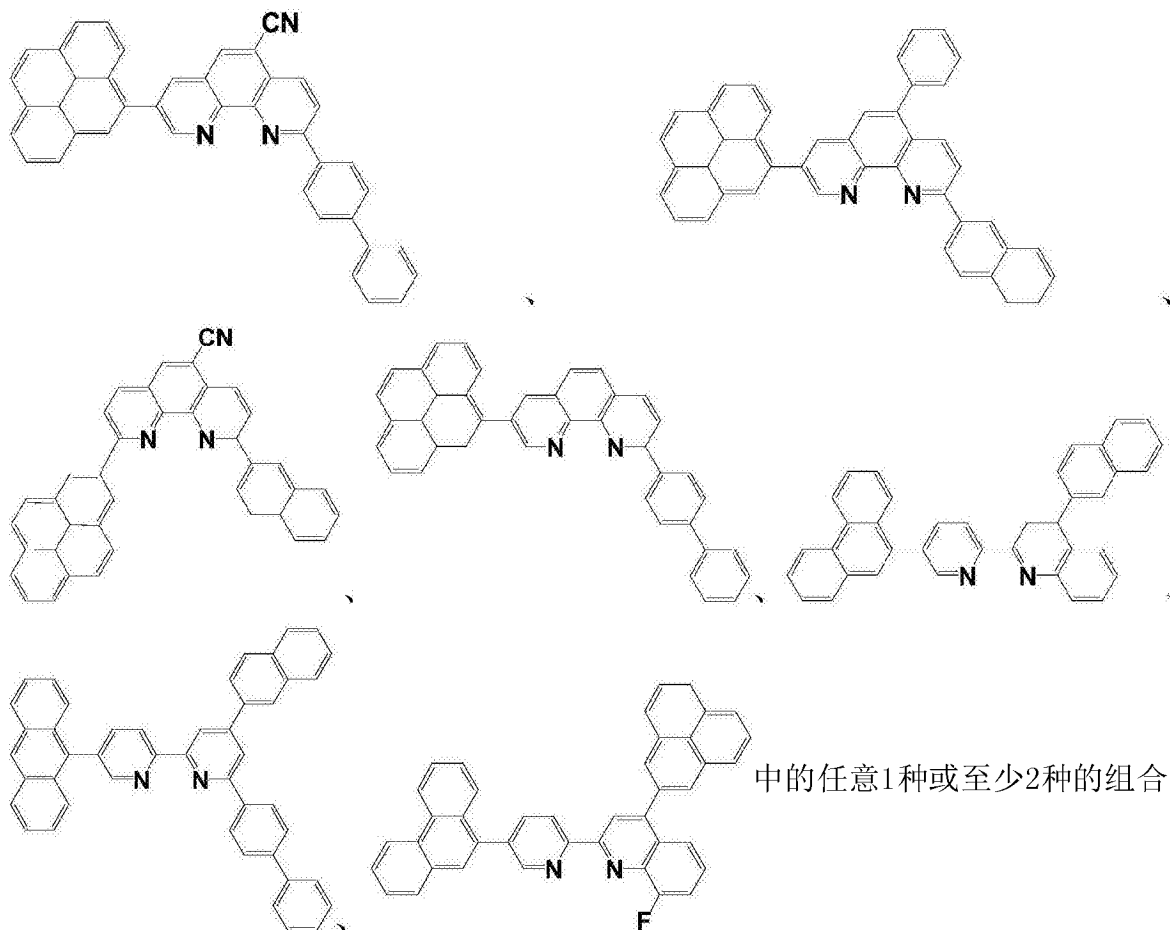
[0072] 作为可选技术方案, 本发明式 (II) 中, X_6 、 X_7 、 X_8 中至少包含一个选自如下范围的取代基: 取代或未取代的苯基、取代或未取代的二联苯基、取代或未取代的三联苯基、取代或未取代的四联苯基、取代或未取代的五联苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的苯并芴基中的任意 1 种。上述范围除了能够获得较大的分子量, 得到较高的玻璃化转变温度, 还可以增大 π 键, 增加自由电子的出现范围, 提高电子的注入和传输能力, 提高器件的发光效率和寿命, 降低电压。

[0073] 示例性地, 主体材料可以包括



[0074]





[0075] 在一个具体实施方式中,本发明金属元素包括碱金属元素、碱土金属元素和稀土金属元素。示例性的,金属元素包括铯、镁、锂、铷和钙中的任意1种或至少2种的组合。可选的,第一电子型辅助发光层中,掺杂金属元素与主体材料的体积比为0.1~10%,例如0.2wt%、0.5wt%、0.7wt%、0.9wt%、1.1wt%、1.4wt%、1.6wt%、1.8wt%、2.3wt%、2.6wt%、2.8wt%、3.3wt%、3.5wt%、3.8wt%、4.5wt%、5.2wt%、6.8wt%、7.2wt%、7.7wt%、8.5wt%、9.5wt%等。具体的,采用0.1~10%的掺杂比例的第一电子型辅助发光层,可以获得较好的电子传输性能,得到具有较高电子迁移率的电子型辅助发光层,从而可以更容易地平衡器件中的电子与空穴传输速率,更容易得到更高效率和更低电压的发光器件。掺杂金属元素与主体材料的体积比小于0.1%,第一电子型辅助发光层的电子迁移率提升并不明显,造成器件方块电阻变大,电压降低不明显;若掺杂金属元素与主体材料的体积比大于10%,金属元素含量过多,容易造成发光层淬熄现象(exciton quenching),从而极大地降低OLED器件的发光效率。淬熄现象指的是与发光层接触的界面含有的金属过多时,发光层中产生的激子容易受到界面处金属的影响,从而造成能量淬灭,使得器件效率不佳。此外,若掺杂金属元素与主体材料的体积比大于10%,金属元素含量过多,也使得过多的金属原子无法与主体材料进行配位,也会影响到既有的吡啶环和共轭环的电子云分布,极大降低电子迁移率,不利于降低器件工作电压以及器件效率的提高。

[0076] 在一个另一个具体实施方式中,第一电子型辅助发光层中,掺杂金属元素与主体材料的体积比为0.5~5%。具体的,采用0.5~5%的掺杂比例的第一电子型辅助发光层,可以获得较好的电子传输性能,从而更容易地平衡器件中的电子与空穴传输速率。

[0077] 本发明第一电极优选至少包含反射性膜和导电透明薄膜。在一个具体实施方式中,所述反射性膜包括银。

[0078] 导电透明薄膜可以选择氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)和二氧化锡中的任意1种或至少2种的组合。

[0079] 第二电极示例性的可以选择镁、铝、银中的任意1种或至少2种的组合。

[0080] 在一个具体实施方式中,发光层包括蓝光发光单元、绿光发光单元、红光发光单元、黄光发光单元和白光发光单元中的任意1种或至少2种的组合。本发明实施例中的发光层可以包括主体材料(host)以及客体掺杂材料(dopant)。本领域内技术人员应该理解,发光层中主体材料的含量大于客体掺杂材料,一般的,主体材料HOMO能级绝对值 $|T_{\text{host}}(\text{HOMO})|$ 大于客体掺杂材料的HOMO能级绝对值 $|T_{\text{dopant}}(\text{HOMO})|$,主体材料LUMO能级绝对值 $|T_{\text{host}}(\text{LUMO})|$ 小于客体掺杂材料的LUMO能级绝对值 $|T_{\text{dopant}}(\text{LUMO})|$,主体材料三线态能级 $T_{\text{host}}(\text{S})$ 大于客体掺杂材料三线态能级 $T_{\text{dopant}}(\text{S})$ 。主体材料的三线态激子能量可有效地转移给客体掺杂材料,并且主体材料的发射光谱和客体掺杂材料的吸收光谱能够能量匹配。另外,作为发光层的发光材料可以包括磷光或荧光材料,例如在一个具体实施方式中,可以采用绿光发光单元和红光发光单元的发光材料为磷光材料;蓝光发光单元的发光材料为荧光材料。本发明对发光层的材料不做限定,例如还可以采用非主客体掺杂体系材料或是采用具有热致延迟荧光(TADF, Thermally Activated Delayed Fluorescence)功能的发光材料。

[0081] 在一个具体实施方式中,蓝光发光单元、绿光发光单元、红光发光单元均各自独立地选自主体材料和客体材料掺杂的方式。

[0082] 所谓“均各自独立地”是指,对于蓝光发光单元、绿光发光单元、红光发光单元中,主体材料和客体材料的选择可以相同也可以不同。

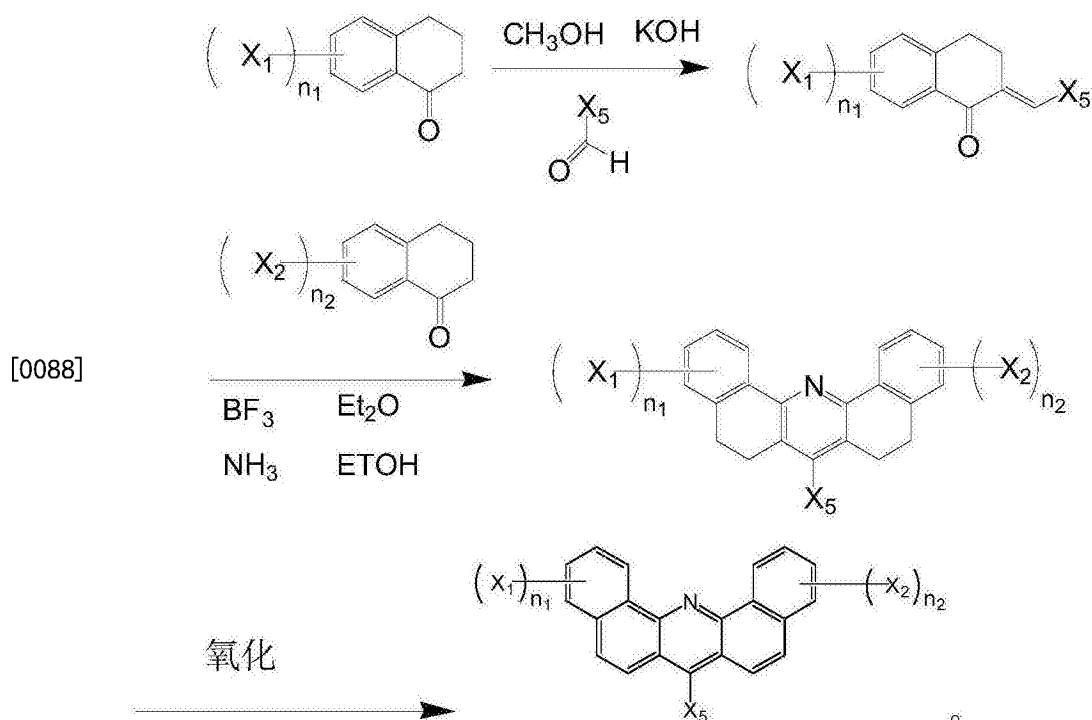
[0083] 在一个具体实施方式中,红光发光单元的主体材料为1种或2种;绿光发光单元的主体材料为2种或2种以上;蓝光发光单元的主体材料为1种或者2种。

[0084] 可选地,本发明中的第二电极可以采用镁银合金、银金属、银钯合金和银稀土金属合金中的任意1种。根据具体产品的需求选择合适的第二电极材料,使不同颜色的发光单元的保持均衡的透过率。

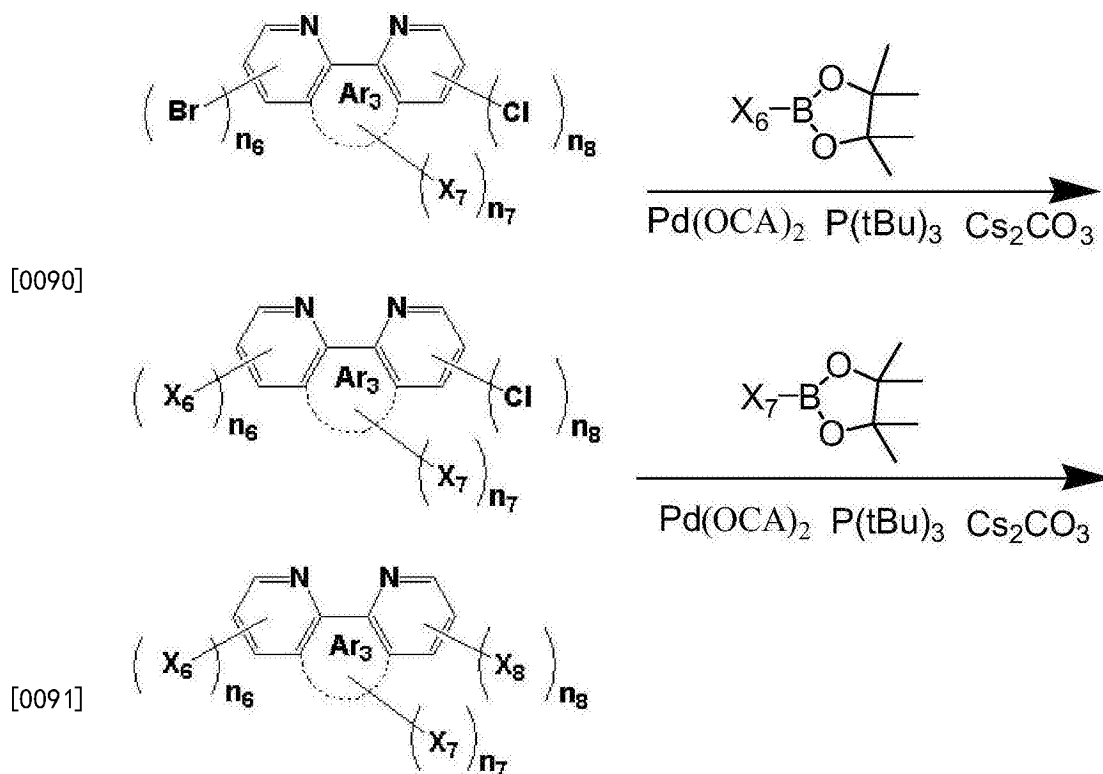
[0085] 本发明还提供了一种电子设备,图6为本发明实施例提供的一种电子设备的结构示意图,如图6所示,所述电子设备包括上述任一实施例所述的OLED显示面板100。电子设备可以为如图6中所示的手机,也可以为电脑、电视机、智能穿戴设备等,本发明实施例对此不作特殊限定。

[0086] 本发明中的主体材料可以通过如下合成方法获得:

[0087] 对于式(I)的结构,合成路线示例性的如下:



[0089] 对于式 (II) 的结构, 合成路线示例性的如下:



[0092] 本发明还对本发明提供的多个实施例以及对比例进行了性能测试, 测试方法:

[0093] (1) 玻璃化转变温度 T_g , 采用差示扫描量热法测量;

[0094] (2) 用 Keithley 2365A 数字纳伏表测试根据测试例以及对比例中制造的有机光电装置在不同电压下的电流, 然后用电流除以发光面积得到有机光电装置的在不同电压下的电流密度。用 KonicaminoIta CS-2000 分光辐射亮度计测试根据测试例以及对比例制作的

有机光电装置在不同电压下的亮度和辐射能流密度。根据有机光电装置在不同电压下的电流密度和亮度,得到在相同电流密度下 ($0.1\text{mA}/\text{cm}^2$) 的电流效率 (Cd/A) 和外量子效率EQE。

[0095] 其中,各实施例和各对比比例的器件结构相同,均如图7所示,包括:基板301,顺序叠层于基板301上的第一电极302、空穴注入层303、空穴传输层304、发光层305、电子传输层306、电子注入层307、第二电极308。图7中的电子传输层306可以理解为上述各实施例中的第一电子型辅助发光层。各实施例和各对比比例中基板301、第一电极302、空穴注入层303、空穴传输层304、发光层305以及第二电极308的厚度和材料也相同。其中,第一电极302采用氧化铟锌材料;

空穴注入层303采用F4-TCNQ 和NPB 共

掺,F4-TCNQ 和NPB 的体积比为1%,空穴注入

层303的厚度为10nm;空穴传输层304采用TAPC 厚度为125nm;发光

层305采用DPVBi 和BCzVBi 共

掺,DPVBi 和 BCzVBi 的

的体积比为5%,发光层305的厚度为25nm;电子传输层306厚度为10nm;电子注入层307厚度为34nm;第二电极308采用Ag,厚度为15nm。实施例和对比比例的区别仅在于述电子传输层304和电子注入层306的材料的选择不同,具体实验设计如表1和表2所示。其中表1为本申请的实施例与各对比比例器件的测试结果,表2为表1中代号与所代表物质对照表。

[0096] 表1:实施例与对比比例器件的测试结果表

[0097]

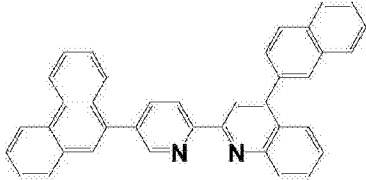
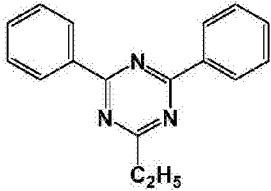
实例	电子注入层	电子传输层	电压/V	EQE/%	E/CIE-y
实施例 1	A2	A2:LiQ(50%)	5.05	5.00%	39
实施例 2	A2	A2:Yb(1%)	3.85	5.38%	44
实施例 3	A2	A2:Yb(3%)	3.78	5.20%	41

[0098]

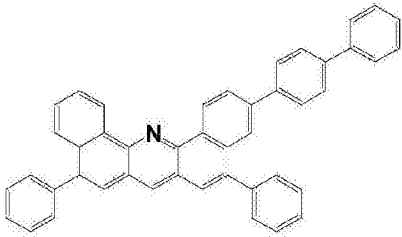
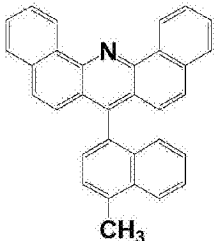
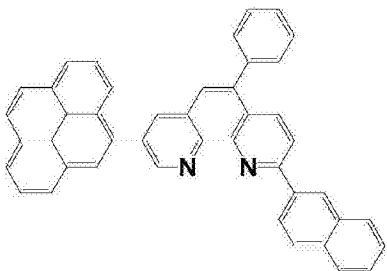
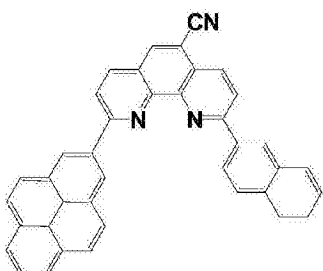
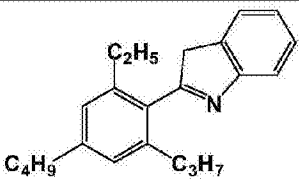
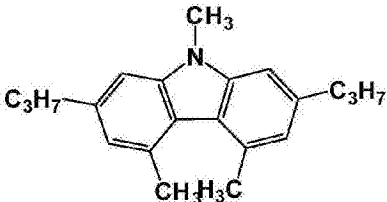
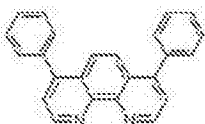
实施例 4	A2	A2:Yb(5%)	3.83	5.15%	41
实施例 5	A2	A2:Yb(10%)	4.00	5.00%	40
实施例 6	A3	A3:Yb(1%)	3.82	5.40%	46
实施例 7	A4	A4:Yb(1%)	3.80	5.34%	43
实施例 8	A5	A5:Yb(1%)	3.58	5.39%	44
实施例 9	A6	A6:Yb(1%)	3.83	4.45%	45
实施例 10	A2	A2:Cs(1%)	3.95	5.40%	46
实施例 11	A2	A2:Ca(10%)	3.85	5.34%	43
实施例 12	A2	A2:Mg(10%)	3.79	5.28%	43
对比例 1	A2	A2	5.82	5.10%	37
对比例 2	B1	B1:LiQ(50%)	6.86	4.50%	30
对比例 3	B1	B1:Yb(1%)	11.51	4.20%	36
对比例 4	C1	C1:LiQ(50%)	6.10	5.00%	29
对比例 5	C1	C1:Yb(1%)	6.70	4.70%	34
对比例 6	D1	D1:LiQ(50%)	5.41	4.60%	33
对比例 7	D1	D1:Yb(1%)	5.05	4.82%	35
对比例 8	E1	E1:Yb(1%)	4.85	5.00%	38

[0099] 表2: 为表1中代号与所代表物质对照表

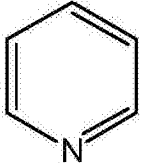
[0100]

代号	物质	代号	物质
A2		D1	

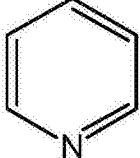
[0101]

A3		LiQ	8-羟基喹啉-锂
A4		Yb	镱
A5		Cs	铯
A6		Ca	钙
B1		Mg	镁
C1		E1	

[0102] 从表1和表2的实施例和对比例可以看出,本发明实施例提供的电子传输层选择具有吡啶环和与之共轭连接的共轭环的主体材料(A1-A6),配合金属元素的方案时(如实施例1-12),能够将电压降至5.05V或者5.05V以下,外量子效率EQE在4.45%以上,E/CIE-y(电流效率/色坐标)均在39以上,尤其是当与金属镱掺杂时,其电压在4.0V以下。反观对比例1,当不掺杂金属元素时,其电压在5.82V,高于实施例1和实施例2的掺杂金属元素的方案。反观对比例2、3和对比例4、5以及对比例6、7,其使用的主体材料B1、C1、D1均不满足本发明所述

“具有至少一个吡啶基  和与至少一个所述吡啶基共轭连接的芳香基团”的要求，

从测试结果上看，相较于实施例，对比例得到的OLED器件的电压较高，外量子效率较低，电流效率与色坐标的比值也不高，可以看出，选择本发明所述的主体材料与金属元素配合，使得器件具有更低的电压，更高的外量子效率EQE和E/CIE-y。反观对比例8，其使用的主体材

料为E1，其具有至少一个吡啶基  和与至少一个所述吡啶基共轭连接的芳香基

团，但是该材料T_g温度在90℃以下，成模性较差，得到的器件的衰变严重，器件稳定性差。从实施例2-5可以看出，金属镱的掺杂量可以选择在0.1%~10%之间，可以将电压降低至4.00V或以下，EQE提高至5.00%或以上，E/CIE-y提高至40或以上。从实施例1-12可以看出，碱金属、碱土金属和稀土金属元素均能够与所述主体材料配合，实现提高有机光电装置的发光效率和寿命并使其电压降低的目的。

[0103] 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。

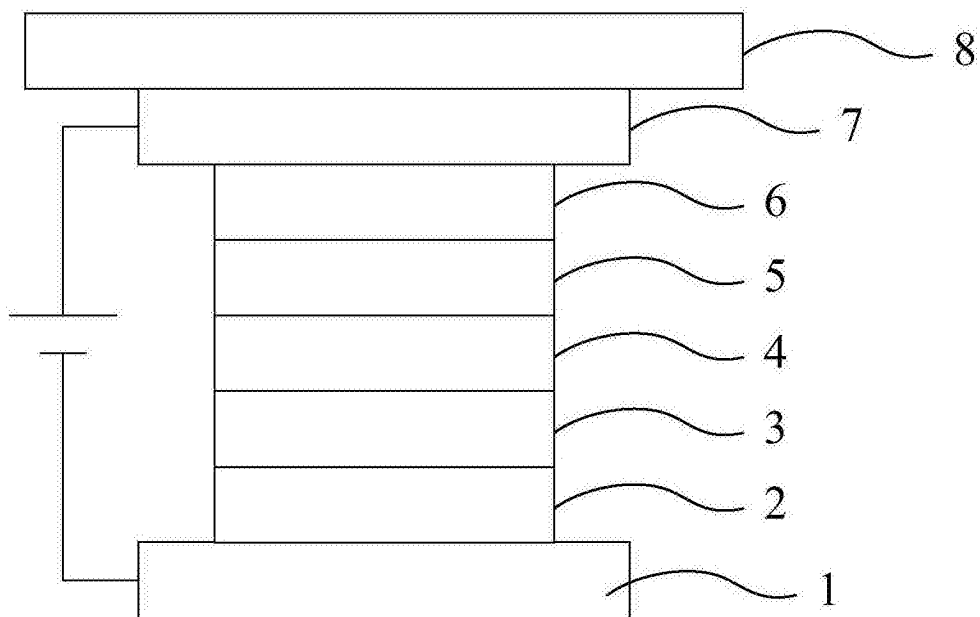


图1

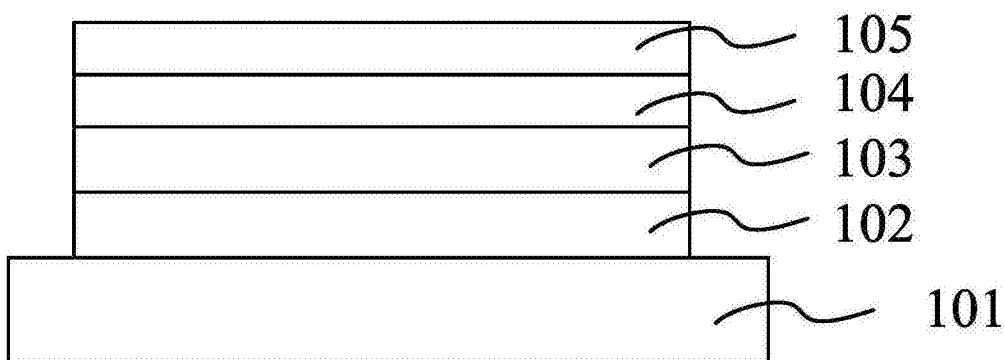


图2

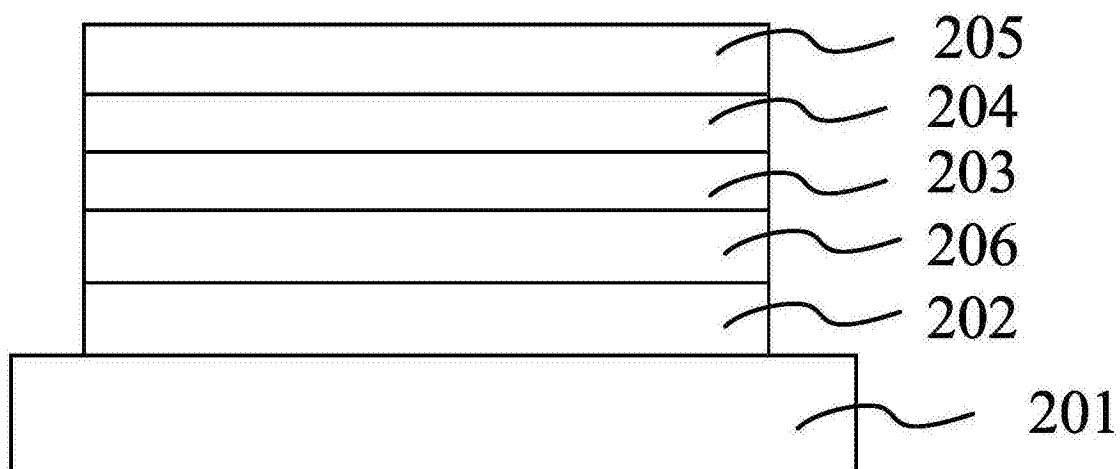


图3

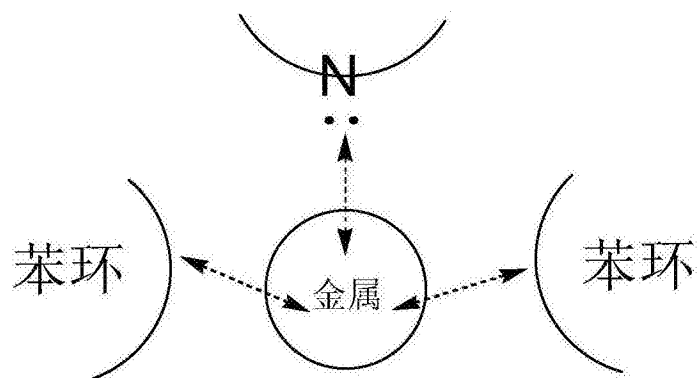


图4

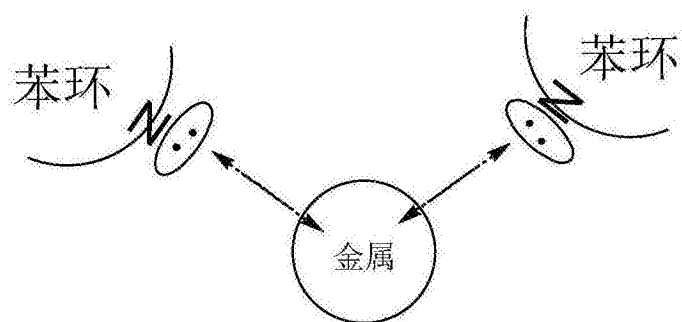


图5

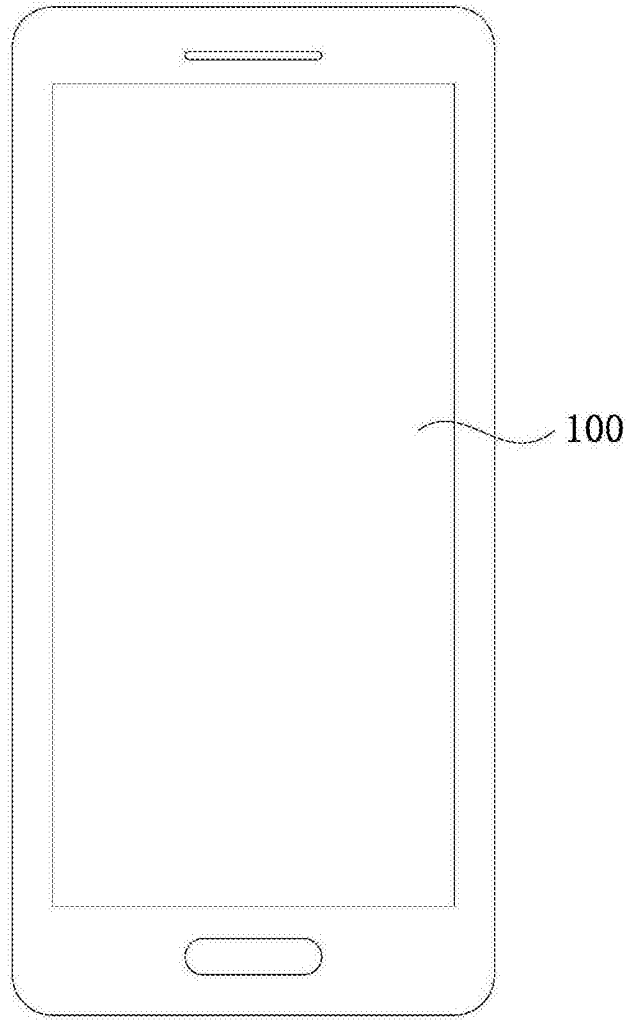


图6

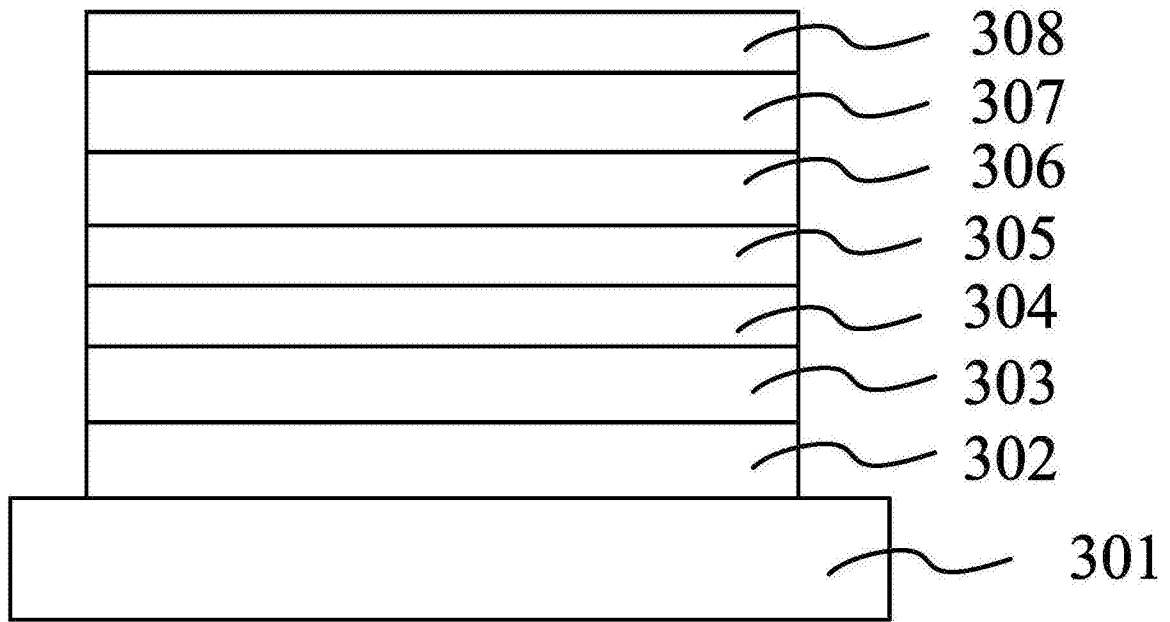


图7

专利名称(译)	一种OLED显示面板及含有其的电子设备		
公开(公告)号	CN106816552A	公开(公告)日	2017-06-09
申请号	CN201710123686.7	申请日	2017-03-03
[标]申请(专利权)人(译)	上海天马有机发光显示技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海天马有机发光显示技术有限公司		
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		
[标]发明人	刘营 王湘成 任泓扬 滨田 何为 柳晨 李洁		
发明人	刘营 王湘成 任泓扬 滨田 何为 柳晨 李洁		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0067 H01L51/5076 H01L51/5092 H01L2251/301 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L27/32 H01L51/5203 H01L51/56		
其他公开文献	CN106816552B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种OLED显示面板，包含第一电极和第二电极，所述第一电极和第二电极之间设置有发光层和第一辅助发光层，所述第一辅助发光层设置于所述发光层和所述第二电极之间，所述第一辅助发光层至少包括第一电子型辅助发光层，所述第一电子型辅助发光层包括主体材料和掺杂在所述主体材料中的金属元素；所述主体材料具有至少一个吡啶基，和与至少一个所述吡啶基共轭连接的芳香基团；所述主体材料的玻璃化转变温度 $\geq 90^{\circ}\text{C}$ 。本发明提供的第一电子型辅助发光层能够提高电子的传输速率，提高电子注入和传输的能力，从而利用这种方法提高有机光电装置的发光效率和寿命并使其电压降低。

