



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105390618 B

(45)授权公告日 2019.09.06

(21)申请号 201510514649.X

(22)申请日 2015.08.20

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105390618 A

(43)申请公布日 2016.03.09

(30)优先权数据  
10-2014-0109197 2014.08.21 KR  
10-2015-0099984 2015.07.14 KR

(73)专利权人 三星显示有限公司  
地址 韩国京畿道

(72)发明人 金东赞 金元钟 金应道 徐东揆  
林多慧 任相薰 秋昌雄

(74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理  
有限责任公司 11204  
代理人 王达佐 何可

(51)Int.Cl.  
H01L 51/50(2006.01)  
H01L 51/52(2006.01)  
H01L 27/32(2006.01)

(56)对比文件  
US 2013/0313527 A1,2013.11.28,说明书  
第0026-0075段,附图1、3.  
US 2013/0313527 A1,2013.11.28,说明书  
第0026-0075段,附图1、3.  
TW 200917893 A,2009.04.16,说明书第7页  
第3段-第27页倒数第1段.  
TW 200917893 A,2009.04.16,说明书第7页  
第3段-第27页倒数第1段.  
CN 102655164 A,2012.09.05,说明书第  
0062-0146段,附图3.  
US 2010/0148158 A1,2010.06.17,全文.

审查员 丁萍

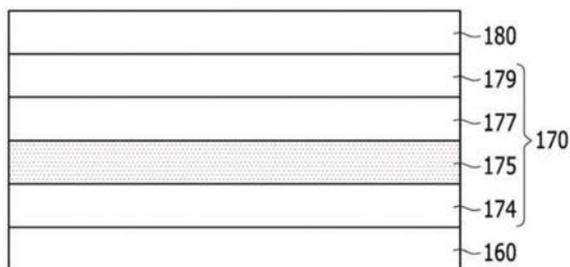
权利要求书3页 说明书21页 附图6页

(54)发明名称

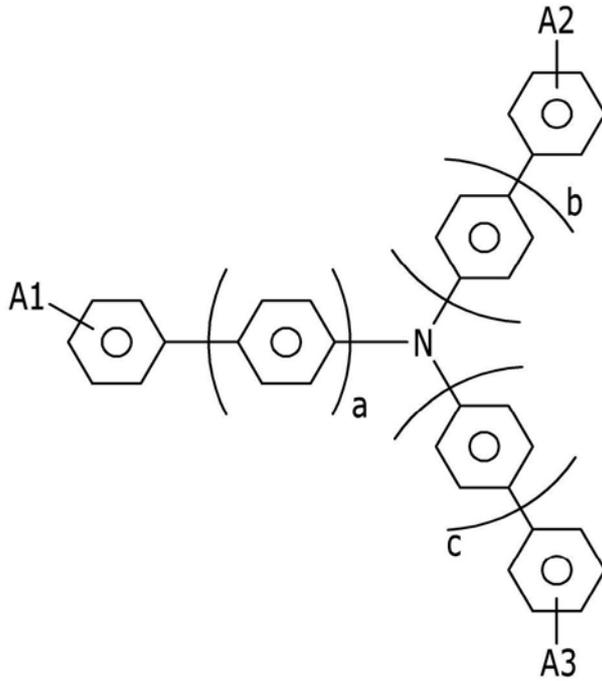
有机发光二极管

(57)摘要

本申请涉及有机发光二极管,所述有机发光二极管包括第一电极;朝向所述第一电极的第二电极,所述第二电极包含镁;在所述第一电极与所述第二电极之间的发射层;以及在所述第二电极与所述发射层之间的电子注入层,所述电子注入层包含含有具有不同极性的第一组分和第二组分的偶极材料,所述偶极材料包含卤化物,并且在所述第二电极中包含的镁的含量为10体积%至40体积%。



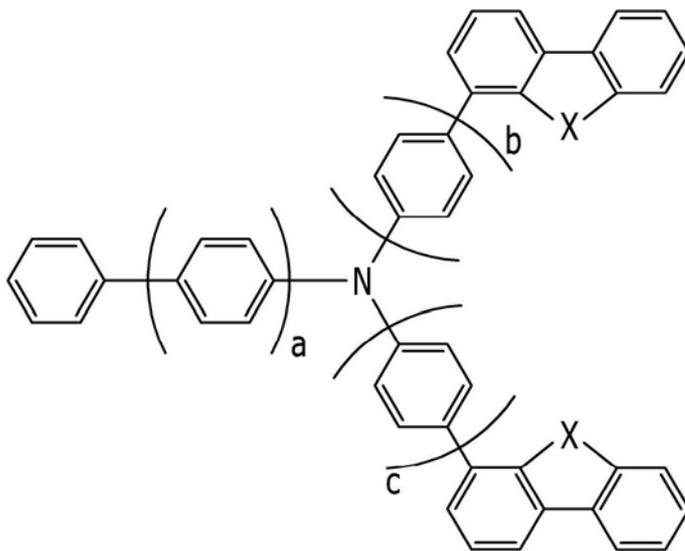
1. 有机发光二极管,其包括:  
第一电极;  
朝向所述第一电极的第二电极,所述第二电极包含镁;  
在所述第一电极与所述第二电极之间的发射层;以及  
在所述第二电极与所述发射层之间的电子注入层,  
所述电子注入层包含偶极材料和镱,以及  
所述偶极材料包含LiI、NaI、KI、RbI、CsI和FrI中的一种或多种,  
其中所述第二电极包含银-镁,并且  
在所述第二电极中包含的镁的含量为10体积%至40体积%。
2. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中:  
所述第二电极的厚度为  $50 \text{ \AA}$  至  $150 \text{ \AA}$ 。
3. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述电子注入层通过共沉积包含LiI、NaI、KI、RbI、CsI、FrI之一的偶极材料和镱而形成。
4. 如权利要求3所述的有机发光二极管,其中:  
所述电子注入层还包含功函为4.0eV或小于4.0eV的金属,  
所述电子注入层还包含相对介电常数为10或大于10的氧化物,以及  
所述电子注入层通过共沉积所述偶极材料、所述功函为4.0eV或小于4.0eV的金属,和所述相对介电常数为10或大于10的氧化物中的两种或两种以上而形成。
5. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其还包括:  
在所述发射层与所述电子注入层之间的电子传输层;以及  
在所述发射层与所述第一电极之间的空穴传输层,  
其中所述空穴传输层和所述电子传输层各自包含有机材料。
6. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中:  
所述发射层包括红色发射层、绿色发射层和蓝色发射层,以及  
所述发射层还包括在所述蓝色发射层的下端的辅助层。
7. 如权利要求6所述的有机发光二极管,其还包括:  
在所述红色发射层的下端的红色共振辅助层,以及  
在所述绿色发射层的下端的绿色共振辅助层。
8. 如权利要求6所述的有机发光二极管,其中所述辅助层包含由化学式1表示的化合物:



化学式 1,

其中“A1”、“A2”和“A3”各自为H、烷基、芳基、咪唑基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基或联苯基,并且“a”、“b”和“c”各自为0至4的整数。

9.如权利要求6所述的有机发光二极管,其中所述辅助层包含由化学式2表示的化合物:



化学式 2,

其中“a”、“b”和“c”各自为0至3的整数,“X”选自O、N和S,并且对X所选择的元素彼此相同或不同。

10.有机发光二极管,其包括:

第一电极;

朝向所述第一电极的第二电极;

在所述第一电极与所述第二电极之间的发射层;

在所述第一电极与所述第二电极之间的空穴传输区;以及

在所述第二电极与所述发射层之间的电子注入层，  
所述电子注入层包含偶极材料和镜，  
所述偶极材料包含LiI、NaI、KI、RbI、CsI和FrI中的一种或多种，以及  
所述空穴传输区包括包含电荷产生材料的掺杂层，  
其中所述第二电极包含银-镁，并且在所述第二电极中包含的镁的含量为10体积%至40体积%。

11. 如权利要求10所述的有机发光二极管，其中所述掺杂层与所述第一电极与所述空穴传输区之间的界面相邻。

12. 如权利要求11所述的有机发光二极管，其中所述电荷产生材料包含p-掺杂剂。

13. 如权利要求12所述的有机发光二极管，其中所述p-掺杂剂包括苯醌衍生物、金属氧化物和含氰基的化合物中的一种或多种。

14. 如权利要求13所述的有机发光二极管，其中：

所述空穴传输区包括空穴注入层和空穴传输层中的至少一种，以及  
在所述掺杂层中包含的p-掺杂剂的含量为4体积%或小于4体积%。

15. 如权利要求10所述的有机发光二极管，其中所述电子注入层通过共沉积包含LiI、NaI、KI、RbI、CsI、FrI之一的偶极材料和镜而形成。

## 有机发光二极管

### 技术领域

[0001] 提供了有机发光二极管以及包含该有机发光二极管的有机发光显示装置。

### 背景技术

[0002] 轻质且薄的个人电脑和电视机设备可能需要轻质且薄的显示装置,并且满足此类需求的平板显示器可以替代阴极射线管(CRT)。液晶显示器(LCD)是无源显示装置,需要额外的背光作为光源,并且LCD可以表现出慢的响应时间和窄的视角。

### 发明内容

[0003] 实施方案可以通过提供有机发光二极管来实现,所述有机发光二极管包括第一电极;朝向所述第一电极的第二电极,所述第二电极包含镁;在所述第一电极与所述第二电极之间的发射层;以及在所述第二电极与所述发射层之间的电子注入层,所述电子注入层包含含有具有不同极性的第一组分和第二组分的偶极材料,所述偶极材料包含卤化物,并且在所述第二电极中包含的镁的含量为10体积%至40体积%。

[0004] 所述第二电极可以包含银(Ag)-镁(Mg),并且所述第二电极的厚度可以为 50 Å 至 150 Å。

[0005] 所述第一组分可以包含碱金属、碱土金属、稀土金属和过渡金属中的一种或多种。

[0006] 所述偶极材料可以包含LiI、NaI、KI、RbI、CsI和FrI中的一种或多种。

[0007] 所述电子注入层还可以包含功函为4.0eV或小于4.0eV的金属,并且所述金属可以包括Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Ce、Sm、Eu、Gd、La、Nd、Tb、Lu、Mg、Yb和其合金中的一种或多种。

[0008] 所述电子注入层可以包含含有碘元素(I)的偶极材料和镱(Yb)。

[0009] 所述电子注入层可以通过共沉积包含LiI、NaI、KI、RbI、CsI、FrI之一的偶极材料和镱(Yb)而形成。

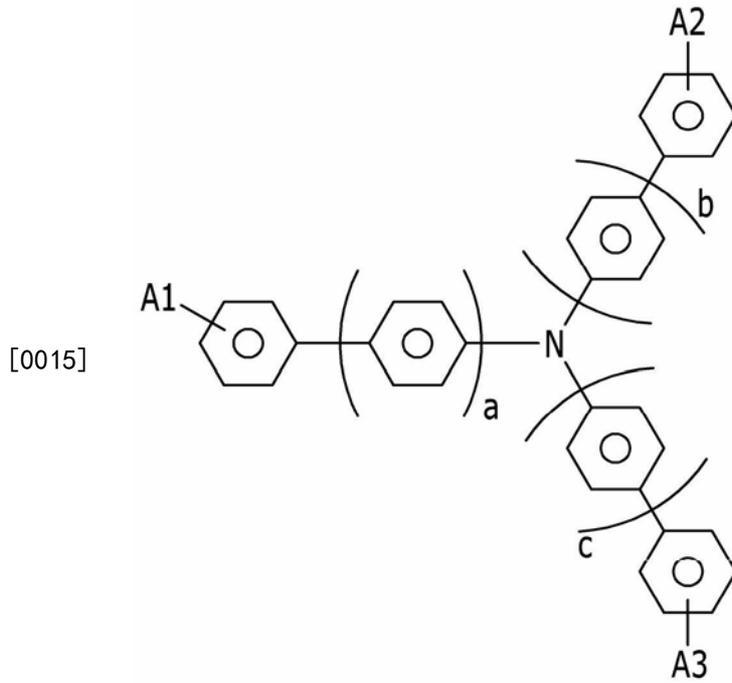
[0010] 所述电子注入层还可以包含相对介电常数为10或大于10的氧化物,并且所述电子注入层可以通过共沉积所述偶极材料、所述功函为4.0eV或小于4.0eV的金属,和所述相对介电常数为10或大于10的氧化物中的两种或两种以上而形成。

[0011] 所述有机发光二极管还可以包括在所述发射层与所述电子注入层之间的电子传输层,以及在所述发射层与所述第一电极之间的空穴传输层。所述空穴传输层和所述电子传输层各自可以包含有机材料。

[0012] 所述发射层可以包括红色发射层、绿色发射层和蓝色发射层,并且所述发射层还可以包括在所述蓝色发射层的下端的辅助层。

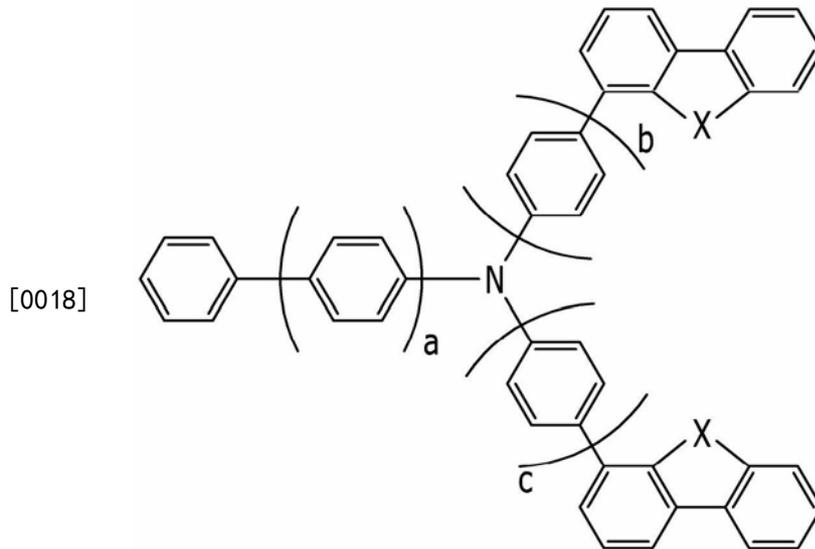
[0013] 所述有机发光二极管还可以包括在所述红色发射层的下端的红色共振辅助层,以及在所述绿色发射层的下端的绿色共振辅助层。

[0014] 所述辅助层可以包含由化学式1表示的化合物:



[0016] 其中“A1”、“A2”和“A3”各自为H、烷基、芳基、咪唑基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基(DBF)或联苯基,并且“a”、“b”和“c”各自为0至4的整数。

[0017] 所述辅助层可以包含由化学式2表示的化合物:



[0019] 其中“a”、“b”和“c”各自为0至3的整数,“X”选自O、N和S,并且对X所选择的元素彼此相同或不同。

[0020] 实施方案可以通过提供有机发光二极管而实现,所述有机发光二极管包括第一电极;朝向所述第一电极的第二电极;在所述第一电极与所述第二电极之间的发射层;在所述第一电极与所述第二电极之间的空穴传输区;以及在所述第二电极与所述发射层之间的电子注入层,所述电子注入层包含含有具有不同极性的第一组分和第二组分的偶极材料,并且所述空穴传输区包括包含电荷产生材料的掺杂层。

[0021] 所述掺杂层可以与所述第一电极与所述空穴传输区之间的界面相邻。

- [0022] 所述电荷产生材料可以包含p-掺杂剂。
- [0023] 所述p-掺杂剂可以包括苯醌衍生物、金属氧化物和含氰基的化合物中的一种或多种。
- [0024] 所述空穴传输区可以包括空穴注入层和空穴传输层中的至少一种,并且所述掺杂层中包含的p-掺杂剂的含量可以为4体积%或小于4体积%。
- [0025] 所述偶极材料可以包含卤化物,并且所述第二电极可以包含银-镁。
- [0026] 在所述第二电极中包含的镁的含量可以为10体积%至40体积%。
- [0027] 所述偶极材料可以包含LiI、NaI、KI、RbI、CsI和FrI中的一种或多种。
- [0028] 所述电子注入层还可以包含功函为4.0eV或小于4.0eV的金属,并且所述金属可以包括Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Ce、Sm、Eu、Gd、La、Nd、Tb、Lu、Mg、Yb和其合金中的一种或多种。
- [0029] 所述电子注入层可以包含含有碘元素(I)的偶极材料和镱(Yb)。
- [0030] 所述电子注入层可以通过共沉积包含LiI、NaI、KI、RbI、CsI、FrI之一的偶极材料和镱(Yb)而形成。

### 附图说明

- [0031] 参考附图,通过详细描述示例性实施方案,特征对于本领域技术人员而言会变得显而易见,其中:
- [0032] 图1示出根据示例性实施方案的有机发光显示装置的横截面视图;
- [0033] 图2示出图1中所示的有机发光二极管的放大的横截面视图;
- [0034] 图3示出图2中所示的有机发光二极管的变型的横截面视图;
- [0035] 图4至图6示出在图2中所示的有机发光二极管中的每一红色像素、绿色像素和蓝色像素中的电压-电流密度的图;
- [0036] 图7示出图2中所示的有机发光二极管的变型的横截面视图;
- [0037] 图8示出图7中所示的有机发光二极管的变型的横截面视图;
- [0038] 图9示出图2中所示的有机发光二极管的变型的横截面视图。
- [0039] 图10示出图2中所示的有机发光二极管的变型的横截面视图;以及
- [0040] 图11示出图2中所示的有机发光二极管的变型的横截面视图。

### 具体实施方式

- [0041] 现在将参考附图在下文中更全面地描述示例实施方案;然而,它们可以以不同的形式实施,并且不应解释为局限于本文所述的实施方案。相反,提供这些实施方案,以使得本公开将全面和完整,并且将向本领域技术人员完整地表达示例性实施。
- [0042] 在附图中,为了清楚,可以放大层、膜、面板、区域等的厚度和尺寸。应理解,当层被称为在另一层或衬底“上”时,其可直接在另一层或衬底上,或还可以存在中介层。此外,应理解,当层被称为在另一层“之下”时,其可以直接处于之下,或还可以存在一个或多个中介层。此外,还应理解,当层被称为在两个层“之间”时,其可以为所述两个层之间的唯一的层,或还可以存在一个或多个中介层。在整个说明书中相同的参考数字指代相同的元件。
- [0043] 本文中,烷基可以是指由直链或支链的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>饱和烃衍生的单价取代基。在某些实

实施方案中,烷基可以是 $C_1-C_{20}$ 烷基。在某些实施方案中,烷基可以是 $C_1-C_{10}$ 烷基。在某些实施方案中,烷基可以是 $C_1-C_6$ 烷基。烷基的非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、戊基、异戊基、己基等。

[0044] 本文中,芳基可以是指由具有至少一个环的 $C_6-C_{30}$ 芳香族不饱和烃衍生的单价取代基。当芳基包含两个或更多个环时,所述环可以经由单键彼此连接或可以彼此稠合。在某些实施方案中,芳基可以是 $C_6-C_{30}$ 芳基。在某些实施方案中,芳基可以是 $C_6-C_{18}$ 芳基。在某些实施方案中,芳基可以是 $C_6-C_{10}$ 芳基。芳基的非限制性实例包括苯基、萘基、菲基和蒽基。

[0045] 图1示出根据示例性实施方案的有机发光显示装置的横截面视图。图2示出图1中所示的有机发光二极管的放大的横截面视图。

[0046] 参考图1和图2,根据示例性实施方案的有机发光显示装置可以包括衬底123、驱动薄膜晶体管130、第一电极160、发光元件层170和第二电极180。第一电极160和第二电极180可以分别为阳极和阴极,或反之亦然。

[0047] 衬底123可以由例如无机材料、有机材料、或硅片制成,所述无机材料例如玻璃,所述有机材料例如聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰胺(PA)、聚醚砜(PES)或其组合。

[0048] 衬底缓冲层126可以在衬底123上形成。衬底缓冲层126可以防止杂质的渗透并使表面平整化。

[0049] 衬底缓冲层126可以由能够执行所述功能的各种材料制成。例如,硅氮化物( $SiN_x$ )层、硅氧化物( $SiO_x$ )层和硅氮氧化物( $SiO_xN_y$ )层中的一种可以用作衬底缓冲层126。在实施方案中,根据衬底123的类型和加工条件可以省略衬底缓冲层126。

[0050] 驱动半导体层137可以在衬底缓冲层126上形成。驱动半导体层137可以由包括多晶硅的材料形成。驱动半导体层137可以包括其中未掺杂杂质(掺杂剂)的沟道区135,以及其中在沟道区135的各侧掺杂杂质的源区134和漏区136。掺杂的离子材料可以为诸如硼(B)的P型杂质,例如 $B_2H_6$ 。杂质根据薄膜晶体管的类型而变化。

[0051] 由硅氮化物( $SiN_x$ )或硅氧化物( $SiO_x$ )制成的栅极绝缘层127可以在驱动半导体层137上形成。包括驱动栅电极133的栅极布线可以在栅极绝缘层127上形成。驱动栅电极133可以形成为与驱动半导体层137的至少一部分(例如沟道区135)重叠。

[0052] 覆盖驱动栅电极133的层间绝缘层128可以在栅极绝缘层127上形成。暴露驱动半导体层137的源区134和漏区136的第一接触孔122a和第二接触孔122b可以分别在栅极绝缘层127和层间绝缘层128中形成。与栅极绝缘层127相同,层间绝缘层128可以通过使用诸如硅氮化物( $SiN_x$ )或硅氧化物( $SiO_x$ )的材料形成。

[0053] 包括驱动源电极131和驱动漏电极132的数据布线可以在层间绝缘层128上形成。驱动源电极131和驱动漏电极132可以分别通过在层间绝缘层128和栅极绝缘层127中形成的第一接触孔122a和第二接触孔122b而与驱动半导体层137的源区134和漏区136连接。

[0054] 可以形成包括驱动半导体层137、驱动栅电极133、驱动源电极131和驱动漏电极132的驱动薄膜晶体管130。可以多样地改变驱动薄膜晶体管130的构造。

[0055] 覆盖数据布线的平整层124可以在层间绝缘层128上形成。平整层124可以去除阶梯并使其平整化,并且可以增加将在其上形成的有机发光元件的发射效率。平整层124可以具有暴露驱动漏电极132的一部分的第三接触孔122c。

[0056] 平整层124可以由聚丙烯酸酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂和苯并环丁烯 (BCB) 中的一种或多种材料制成。

[0057] 在实施方案中,可以省略平整层124和层间绝缘层128中之一。

[0058] 有机发光二极管LD的第一电极160(例如像素电极)可以在平整层124上形成。在实施方案中,第一电极160可以为像素电极。例如,有机发光二极管LD可以包括多个像素电极160,其可以分别针对每多个像素而布置。像素电极160可以彼此相间隔。像素电极160可以通过平整层124的第三接触孔122c而连接至驱动漏电极132。

[0059] 具有暴露像素电极160的开口的像素限定层125可以布置在平整层124上。例如,可以在像素限定层125中形成分别对应于像素的多个开口。对于由像素限定层125限定的每一开口,可以形成发光元件层170。因此,可以由像素限定层125限定出其中可以形成每一发光元件层170的像素区。

[0060] 像素电极160可以布置成对应于像素限定层125的开口。在实施方案中,像素电极160不是仅布置在像素限定层125的开口中,也可以布置在像素限定层125之下,以使像素电极160的一部分与像素限定层125重叠。

[0061] 像素限定层125可以由例如诸如聚丙烯酸酯树脂和聚酰亚胺的树脂或基于二氧化硅的无机材料制成。

[0062] 发光元件层170可以在像素电极160上形成。下文将详细地描述发光元件层170的结构。

[0063] 第二电极180(例如公共电极)可以在发光元件层170上形成。在实施方案中,第二电极180可以为公共电极。可以形成包括像素电极160、发光元件层170和公共电极180的有机发光二极管LD。

[0064] 像素电极160和公共电极180各自可以由透明导电材料或者半透反射或反射导电材料制成。根据形成像素电极160和公共电极180的材料类型,有机发光二极管LD可以为顶部发射型、底部发射型或双侧发射型。

[0065] 可以形成覆盖并保护公共电极180的保护层190作为公共电极180上的有机层。

[0066] 薄膜封装层121可以在保护层190上形成。薄膜封装层121可以封装并保护在衬底123上形成的有机发光二极管LD和驱动电路部分以免于受外部环境的影响。

[0067] 薄膜封装层121可以包括可交替层压的有机封装层121a和121c以及无机封装层121b和121d。在图1中,作为实例,可将两个有机封装层121a和121c以及两个无机封装层121b和121d交替地层压以配置薄膜封装层121。

[0068] 在下文中,将参考图2描述根据示例性实施方案的有机发光二极管LD。

[0069] 参考图2,根据本示例性实施方案的有机发光二极管LD(即,图1中示出的X部分)可以包括其中可以依次堆叠第一电极160、空穴传输层174、发射层175、电子传输层177、电子注入层179和第二电极180的结构。

[0070] 第一电极160可以为阳极,可以由选自具有高功函数的材料的材料制成,并且可以使空穴注入变得更容易。第一电极160可以包括透明电极和/或不透明电极。第一电极160可以为透明电极,并且可以通过使用诸如氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)或其组合的导电氧化物形成以具有薄的厚度。第一电极160可以为不透明电极,

并且可以通过使用诸如铝、银和镁的金属形成。

[0071] 第一电极160可以形成为具有包含不同的材料的两层或多于两层的结构。例如,第一电极160可以形成为具有其中可以依次堆叠氧化铟锡(ITO)、银(Ag)和氧化铟锡(ITO)的结构。

[0072] 第一电极160可以通过使用例如溅射法或真空沉积法来形成。

[0073] 空穴传输区可以定位在第一电极160上。空穴传输区可以包括布置在第一电极160与发射层175之间的辅助层。空穴传输区可以包括空穴传输层174和空穴注入层172中的至少一种。在图2的示例性实施方案中示出了其中在空穴传输区中形成空穴传输层174的结构。空穴传输层174可以促进从第一电极160传送的空穴的平稳传输。空穴传输层174可以包含有机材料。例如,空穴传输层174可以由N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二(苯基)联苯胺(NPD)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-联苯(TPD)、s-TAD或4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)-三苯胺(MTDATA)形成。

[0074] 空穴传输层174的厚度可以为15nm至25nm。例如,空穴传输层174的厚度可以为20nm。发射层175可以布置在空穴传输层174上。发射层175可以包含用于显示预定颜色的发光材料。例如,发射层175可以显示例如蓝色、绿色或红色的原色、或其组合。

[0075] 发射层175的厚度可以为10nm至50nm。发射层175可以包含主体和掺杂剂。发射层175可以包含用于发射红光、绿光、蓝光和白光的材料,并且可以通过使用磷光材料或荧光材料而形成。

[0076] 发射层175可以发射红光,可以包含包括咔唑联苯(CBP)或1,3-双(咔唑-9-基)苯(mCP)的主体材料,并且可以由包含掺杂剂的磷光材料形成,所述包含掺杂剂的磷光材料包括例如PIQIr(acac)(双(1-苯基异喹啉)乙酰丙酮铱)、PQIr(acac)(双(1-苯基喹啉)乙酰丙酮铱)、PQIr(三(1-苯基喹啉)铱)和PtOEP(八乙基卟啉铂)中的一种或多种。

[0077] 发射层175可以发射绿光,可以包含包括CBP或mCP的主体材料,并且可以由包含掺杂剂的磷光材料(包括Ir(ppy)<sub>3</sub>(面式(fac)-三(2-苯基吡啶)铱))或包含掺杂剂的荧光材料(包括Alq<sub>3</sub>(三(8-羟基喹啉)铝))形成。

[0078] 发射层175可以发射蓝光,可以包含包括CBP或mCP的主体材料,并且可以由包含掺杂剂的磷光材料(4,6-F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Irpic形成。发射层175可以由荧光材料形成,所述荧光材料包括螺-DPVBi、螺-6P、联苯乙烯基苯(DSB)、联苯乙烯基亚芳基(distyryl arylene,DSA)、基于PF0的聚合物和基于PPV的聚合物中的一种或多种。

[0079] 电子传输区可以定位在发射层175与第二电极180之间。电子传输区可以包含布置在发射层175与第二电极180之间的辅助层。在图2的示例性实施方案中示出其中在电子传输区中形成电子传输层177和电子注入层179的结构。

[0080] 电子传输层177可以布置在发射层175上。电子传输层177可以促进电子从第二电极180至发射层175的传送。电子传输层177可以有助于防止从第一电极160注入的空穴通过发射层175而移动至第二电极180。电子传输层177可以用作空穴阻挡层,并且可以改善空穴和电子在发射层175中的结合。

[0081] 电子传输层177可以包含有机材料。例如,电子传输层177可以由Alq<sub>3</sub>(三(8-羟基喹啉)铝)、PBD、TAZ、TAZ(1,2,4-三唑)、螺-PBD(螺-2-[4-联苯-5-[4-叔丁基苯基]]-1,3,4-噁二唑)和BA1q(8-羟基喹啉铍盐)中的一种或多种形成。

[0082] 电子注入层179可以布置在电子传输层177上。电子注入层179可以改善从第二电极180至电子传输层177的电子注入。在本示例性实施方案中,电子注入层179可以包含通过耦合具有不同极性的第一组分和第二组分而形成的偶极材料。所述第一组分可以为当所述偶极材料被电离时可变成正离子的元素,并且所述第二组分可以为可变成负离子的元素。在本示例性实施方案中,电子注入层179的厚度可以为约  $2 \text{ \AA}$  至  $25 \text{ \AA}$ 。

[0083] 所述偶极材料可以具有高于LiF的偶极矩的偶极矩。例如,LiF的偶极矩可以为6.28德拜,并且在本示例性实施方案中,所述偶极材料的偶极矩可以高于6.28德拜。参考周期表,所述偶极材料的第一组分可以包括碱金属、碱土金属、稀土金属和过渡金属中的一种或多种,并且所述第二组分可以包括卤素。例如,所述第一组分可以包括Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr和Ba中的一种或多种,所述第二组分可以包括F、Cl、Br和I中的一种或多种,并且所述偶极材料可以包括LiI、NaI、KI、RbI、CsI和FrI中的一种或多种。

[0084] 第二电极180可以布置在电子注入层179上。当第二电极180用作阴极时,其可以包含具有低功函的材料以使电子注入变得容易。具有低功函的材料的实例可以包括,例如,金属,诸如镁、钙、钠、钾、钛、铟、铈、锂、钷、铝、银、锡、铅、铯、钡,或其合金;或多层结构物质,例如LiF/Al、LiO<sub>2</sub>/Al、LiF/Ca、LiF/Al和BaF<sub>2</sub>/Ca。第二电极180可以包含Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Ag或Mg-Ag。

[0085] 当前述第二电极180由合金制成时,可以根据沉积源的温度、气氛和真空度控制合金比,并且其可以经选择以具有适当的比值。在本示例性实施方案中,第二电极180可以具有约  $50 \text{ \AA}$  至  $150 \text{ \AA}$  的厚度。如果第二电极180的厚度小于  $50 \text{ \AA}$ ,则难以获得表面电阻。如果其厚度大于  $150 \text{ \AA}$ ,则反射率可能增加,广角分布(WAD)可能受损,并且可能导致侧视时的颜色变化。

[0086] 在本示例性实施方案中,第二电极180可以由AgMg制成,并且第二电极180的Mg含量可以为10体积%至40体积%。

[0087] 第二电极180可以配置为具有两层或多于两层。

[0088] 提供下列实施例和比较例以突出一个或多个实施方案的特征,但应理解,实施例和比较例不应解释为限制实施方案的范围,并且比较例不应解释为在实施方案的范围之外。此外,应理解实施方案不限于在实施例和比较例中描述的特定细节。

[0089] 表1示出当根据示例性实施方案由RbI和CsI制成电子注入层179时的光效率。在表1中,比较例1表明其中电子注入层179为Yb的情形,并且实施例1和实施例2分别表明其中电子注入层179由RbI制成的第一种情形和其中电子注入层179由CsI制成的第二种情形。对应于与电子注入层179相邻的阴极的第二电极180为AgMg,并且在实施例1和实施例2中负电极的Mg含量为约25%。“%”的单位为体积%。在实施例1和实施例2中,电子注入层179形成为具有约  $10 \text{ \AA}$  的厚度。

[0090] 表1

	R 效率	G 效率	B 效率 (CE/y)	W 效率	增量
[0091] 比较例 1	45.8	55.6	106.1	32.1	参考
实施例 1	50.6	60.1	134.5	37.6	17.1%
实施例 2	48.7	59.2	133.0	36.5	13.7%

[0092] 参考表1,与比较例1相比,实施例1和实施例2分别实现改善了17.1%和13.7%的白色效率。

[0093] 表2示出当根据示例性实施方案由RbI制成电子注入层179并且由AgMg制成负电极时蓝色像素的光效率。在表2中,实施例3、实施例4、实施例5和实施例6表明其中阴极的Mg含量分别为10%、20%、30%和40%的情形。“%”的单位为体积%。在实施例3至实施例6中,电子注入层179和负电极分别形成为具有约10 Å和100 Å的厚度。

[0094] 表2

	Mg 含量 (体积%)	驱动电压 (V)	B 效率 (坎德拉/安培/年)
[0095] 实施例 3	10	4.2	134.5
实施例 4	20	4.1	153.3
实施例 5	30	4.0	144.6
实施例 6	40	4.0	142.0

[0096] 参考表2,当由AgMg制成的负电极在由RbI制成的电子注入层179上形成时,Mg含量可以被认为是重要的因素。例如,如果Mg的体积%小于约10体积%,则膜稳定性可能受损,并且电子注入可能是困难的。如果体积%大于约40体积%,则电子注入可能过快进行而不能维持与空穴的平衡,并且光效率可能受损。因此,在本示例性实施方案中,在有机发光二极管LD中包括的第二电极180的Mg含量可以为10体积%至40体积%。

[0097] 在根据本示例性实施方案的有机发光二极管LD中,除了偶极材料,电子注入层179可以包含功函为4.0eV或小于4.0eV的金属和/或相对介电常数为10或大于10的氧化物。可以通过共沉积各自具有10或大于10的相对介电常数的氧化物中的至少两种和功函为4.0eV或小于4.0eV的金属来形成电子注入层179。

[0098] 在本示例性实施方案中,功函为4.0eV或小于4.0eV的金属的实例可以包括Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Ce、Sm、Eu、Gd、La、Nd、Tb、Lu、Mg、Yb和其合金中的一种或多种。可以通过共沉积功函为4.0eV或小于4.0eV的金属和偶极材料而以单层形式形成电子注入层179。例如,可以通过共沉积包括RbI的偶极材料和包括Yb的金属来形成电子注入层179。

[0099] 表3示出当根据示例性实施方案通过共沉积掺杂有Yb的RbI形成电子注入层179时的效率。在比较例1中,电子注入层179由Yb制成,并且在实施例7和实施例8中,电子注入层179分别由掺杂有Yb的RbI和掺杂有Yb的CsI制成。与电子注入层179相邻布置的阴极由AgMg

制成,并且实施例7和实施例8中阴极的Mg含量为10体积%。在实施例7和实施例8中,电子注入层179形成为具有10 Å的厚度。

[0100] 表3

	R 效率	G 效率	B 效率 (CE/y)	W 效率	增量
[0101] 比较例 1	45.8	55.6	106.1	32.1	参考
实施例 7	61.3	105.3	155	50.4	57.0 %
实施例 8	55	102	150	48.7	51.7 %

[0102] 参考表3,与比较例1相比,实施例7和实施例8分别实现改善了57.0%和51.7%的白色效率。

[0103] 在本示例性实施方案中,相对介电常数为10或大于10的氧化物的实例可以包括WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种或多种。

[0104] 根据示例性实施方案的有机发光二极管LD可以通过将功函为4.0eV或小于4.0eV的金属和相对介电常数为10或大于10的氧化物的组合选择性添加到与LiF的离解能和偶极矩相比离解能更低且偶极矩更高的偶极材料中而实现更平稳的电子注入和对外部氧化物和水分的强抵抗力。

[0105] 例如,不受理论束缚,认为当向电极的相反端施加电压时,离子连接态的偶极材料可以根据电场在偶极薄膜(例如本示例性实施方案中的电子注入层)中排布为正电荷和负电荷。在电子传输层177与偶极薄膜之间的界面处布置的电子可以与偶极薄膜的偶极材料耦合,并且在偶极薄膜与可用作阴极的第二电极180之间的界面处布置的空穴可以与偶极薄膜的偶极材料耦合。许多盈余电子或空穴,作为电压维持的补偿量,可以存在于电子传输层177与偶极薄膜之间的界面中或存在于偶极薄膜与第二电极180之间的界面中。根据本示例性实施方案的电子注入层179中包含的诸如RbI的材料可以为在没有电场的情况下具有偶极矩的极性分子。偶极矩可以以更大的数存在,并且在界面处与偶极材料耦合的电子或空穴可以以更大的数量存在。因此,更大量的电子或空穴可以存在于界面中。例如,可以通过聚集空穴而带正电荷的有机电子传输层177的界面可以表现为可移除电子的空间,其可以表示电子可移动至其中的许多空的空间。有机电子传输层177的界面的真空水平可以变化(LUMO水平可以降低),并且注入势垒可以降低。功函为4.0eV或小于4.0eV的金属可以例如由于电子供体特性而用作带正电荷的界面,并且电子注入特性可以进一步得到改善。

[0106] 图3示出图2所示的有机发光二极管LD的变型的横截面视图。

[0107] 在本示例性实施方案中,可以调节电子注入层179的厚度以保持通过使用偶极材料形成电子注入层179而得到改善的电子注入特性与可以相对弱化的空穴注入特性之间的平衡。表4示出测量驱动电压和光效率的结果,所述驱动电压和光效率通过将由RbI制成的电子注入层179的厚度变为10 Å、20 Å、30 Å、40 Å和50 Å而改变。由AgMg制成的阴极的Mg含量为约20体积%。

[0108] 表4

[0109]

	驱动电压	光效率
RbI_10/AgMg, 20%	4.1	153.3
RbI_20/AgMg, 20%	4.1	148
RbI_30/AgMg, 20%	4.2	142
RbI_40/AgMg, 20%	4.3	135
RbI_50/AgMg, 20%	4.5	110

[0110] RbI可以用作无机偶极材料或介电材料,并且隧道效应可以用作电子注入机制。如表4中所示,随着RbI的厚度的增加,可以降低电子隧道效应,可以弱化电子注入特性,可以破坏电荷平衡,并且可以导致驱动电压的增加和效率的降低。

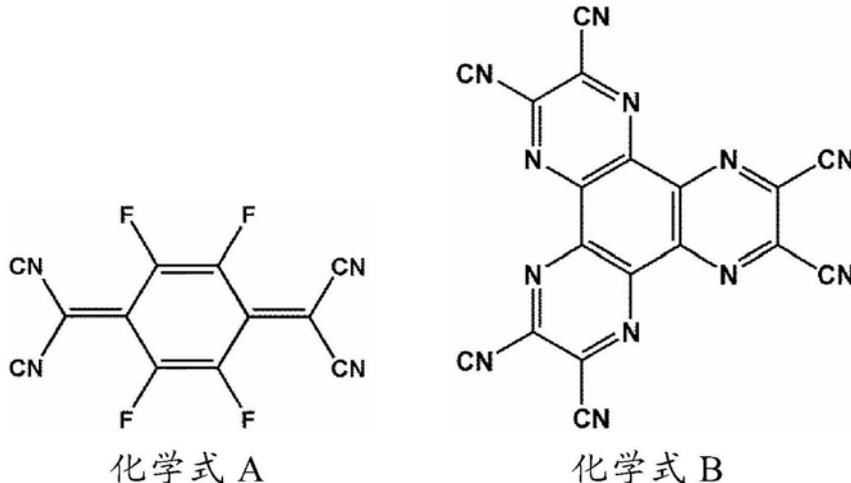
[0111] 根据本示例性实施方案的空穴传输区还可以包含电荷产生材料以改善导电率。这些电荷产生材料可以均匀地或不均匀地分散在空穴传输区中。在本示例性实施方案中,空穴传输区可以接触第一电极160,并且可以掺杂和沉积电荷产生材料与空穴传输区与第一电极160之间的界面相邻。在本示例性实施方案中,因为空穴传输层174接触第一电极160,所以电荷产生材料可以形成为与空穴传输层174与第一电极160之间的界面相邻。参考图3,其中掺杂和沉积电荷产生材料的掺杂层174p布置在朝向第一电极160的空穴传输层174的下端部分。在根据本示例性实施方案的掺杂层174p中包含的p-掺杂剂的含量可以等于或小于约4体积%,例如,可以等于或小于约1体积%。

[0112] 当通过包含偶极材料的电子注入层179的作用而增加光效率时,根据本示例性实施方案的电荷产生材料可以用于改善电子与空穴之间的电荷平衡。

[0113] 在本示例性实施方案中,电荷产生材料可以为p-掺杂剂,例如,p-掺杂剂可以为,例如,苯醌衍生物、金属氧化物和含氰基的化合物中的一种或多种。

[0114] p-掺杂剂的实例可以包括由化学式A表示的苯醌衍生物、金属氧化物和由化学式B表示的化合物中的一种或多种,所述苯醌衍生物例如四氰基苯醌-二甲烷(TCNQ)或四氟-四氰基-1,4-苯并苯醌二甲烷(F4TCNQ),所述金属氧化物例如钨氧化物或钼氧化物。

[0115]



[0116] 当通过使用偶极材料形成电子注入层179而在电子传输区中显著快速地进行电子注入时,电子和空穴的复合可能不在发射层175处进行。因此,电子和空穴的复合可能在电子传输区处进行,并且可以降低效率。在有机发光二极管的前表面共振结构中,其在红色像

素区中的厚度可以是最厚的,并且空穴到达发射层175的距离可以是相对最长的。因此,在红色像素区中,随着p-掺杂剂的含量增加,可以恢复例如由于空穴为相对少数而不能维持的空穴平衡,并且可以改善驱动电压和效率,如表5所示。

[0117] 表5

[0118]

P-掺杂剂含量	驱动电压 (V)	光效率
p-掺杂剂1%	5.5	21.6
p-掺杂剂2%	5.4	25.3
p-掺杂剂3%	4.6	50.2
p-掺杂剂4%	4.5	61.3
p-掺杂剂5%	5.3	23.2

[0119] 根据本示例性实施方案的空穴传输区不但包括空穴传输层还可以包括空穴注入层、缓冲层和电子阻挡层中的一种或多种。空穴注入层可以在空穴传输层上形成。这将稍后参考图7而详细地描述。

[0120] 缓冲层可以用于通过根据由发射层发射的光的波长补偿光学共振距离来增加发光效率。可以包含在空穴传输区中的材料可以用作在缓冲层中包含的材料。电子阻挡层可以用于防止来自空穴传输区(其将稍后描述)的电子注入。

[0121] 图4至图6示出在图2所示的有机发光二极管LD中的每一红色像素、绿色像素和蓝色像素中的电压-电流密度的图。

[0122] 在图4至图6中,在比较实验例1中,电子注入层179由Yb制成,在实验例1中,电子注入层179由RbI制成,并且在实验例7中,电子注入层179由RbI:Yb制成。

[0123] 参考图4至图6,电子注入速率在实验例1和实验例7中提高,其中电子注入层179由RbI或RbI:Yb制成,在这一点上,实验例1和实验例7与比较实验例1相比表现出低阈值电压( $V_{th}$ )和陡的倾角。

[0124] 图7示出图2所示的有机发光二极管LD的变型的横截面视图。

[0125] 例如,图7示出其中可以将空穴注入层172添加到图2的示例性实施方案中的有机发光二极管LD的空穴传输区中的结构。在本示例性实施方案中,空穴注入层172可以布置在空穴传输层174与第一电极160之间。空穴注入层172可以促使空穴从第一电极160更容易地注入空穴传输层174。在本示例性实施方案中,空穴注入层172可以包含偶极材料,其中可以将功函为4.3eV或大于4.3eV的金属或非金属与卤素相结合。在实施方案中,空穴注入层172可以由无机材料或有机材料形成。

[0126] 功函为4.3eV或大于4.3eV的金属或非金属可以包括Ag、Au、B、Be、C、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Ir、Mo、Nb、Ni、Os、Pd、Pt、Re、Rh、Ru、Sb、Se、Si、Sn、Ta、Te、Ti、V、W和Zn中的一种或多种。

[0127] 除了前述差异,关于图2进行的描述适用于图7的变型。

[0128] 图8示出图7所示的有机发光二极管LD的变型的横截面视图。

[0129] 根据本示例性实施方案的空穴传输区还可以包含电荷产生材料以改善导电率。这些电荷产生材料可以均匀地或不均匀地分散在空穴传输区中。在本示例性实施方案中,空穴传输区可以接触第一电极160,并且可以掺杂和沉积电荷产生材料以与空穴传输区与第一电极160之间的界面相邻。在本示例性实施方案中,因为空穴传输层174接触第一电极

160,所以电荷产生材料可以形成为与空穴注入层172与第一电极160之间的界面相邻。参考图3,其中掺杂和沉积电荷产生材料的掺杂层172p布置在朝向第一电极160的空穴注入层172的下端部分。在根据本示例性实施方案的掺杂层172p中包含的p-掺杂剂的含量可以等于或小于约4体积%,例如,可以等于或小于约1体积%。

[0130] 当通过包含偶极材料的前述电子注入层的作用而增加光效率时,根据本示例性实施方案的电荷产生材料可以用于改善电子与空穴之间的电荷平衡。

[0131] 根据本示例性实施方案的电荷产生材料的实例可以与图3的示例性实施方案中描述的那些相同。

[0132] 如上所述,根据本示例性实施方案的空穴传输区不但包括空穴传输层还可以包括空穴注入层、缓冲层和电子阻挡层中的一种或多种。

[0133] 缓冲层可以用于通过根据由发射层发射的光的波长补偿光学共振距离来增加发光效率。可以在空穴传输区中包含的材料可以用作在缓冲层中包含的材料。电子阻挡层可以用于防止来自空穴传输区(其将稍后描述)的电子注入。

[0134] 图9示出图2所示的有机发光二极管LD的变型的横截面视图。

[0135] 例如,图9示出与图2的示例性实施方案中的有机发光二极管LD相同的结构,但电子注入层179可以形成为具有两层。在本示例性实施方案中,电子注入层179可以包括第一电子注入层179-1和第二电子注入层179-2。第一电子注入层179-1和第二电子注入层179-2各自可以通过使用包含具有不同极性的第一组分和第二组分的偶极材料、功函为4.0eV或小于4.0eV的金属和相对介电常数为10或大于10的氧化物中的至少一种来形成,或通过共沉积这些材料中的至少两种来形成。第一电子注入层179-1和第二电子注入层179-2可以由相同的材料形成或可以包含不同的材料。

[0136] 除了前述差异,关于图2进行的描述适用于图9的变型。

[0137] 图10示出图2所示的有机发光二极管LD的变型的横截面视图。

[0138] 例如,图10示出与图2的示例性实施方案中的有机发光二极管LD相同的结构,但电子注入层179可以形成为具有三层。在本示例性实施方案中,电子注入层179可以包括第一电子注入层179-1、第二电子注入层179-2和第三电子注入层179-3。第一电子注入层179-1、第二电子注入层179-2和第三电子注入层179-3各自可以通过使用包含具有不同极性的第一组分和第二组分的偶极材料、功函为4.0eV或小于4.0eV的金属和相对介电常数为10或大于10的氧化物中的至少一种来形成,或通过共沉积这些材料中的至少两种来形成。第一电子注入层179-1、第二电子注入层179-2和第三电子注入层179-3可以由相同的材料形成或可以包含不同的材料。

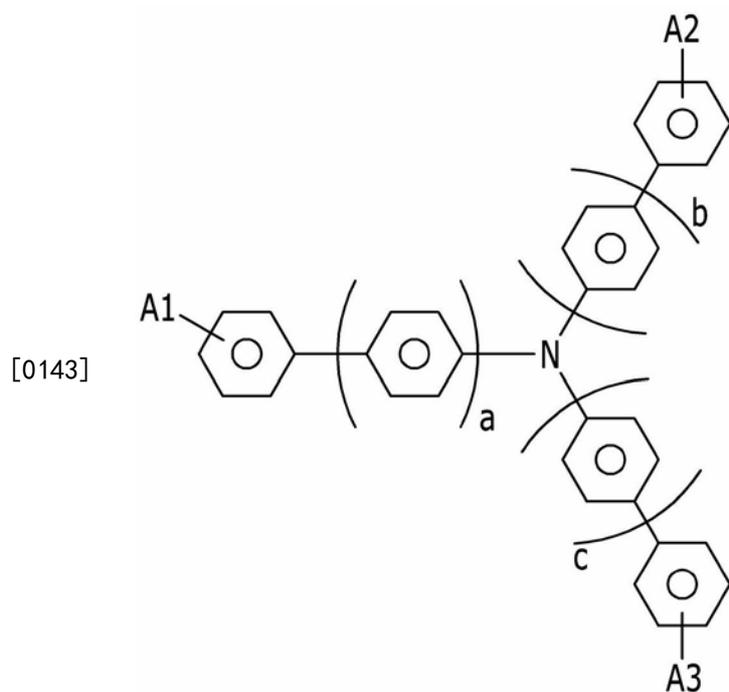
[0139] 除了前述差异,关于图2进行的描述适用于图10的变型。

[0140] 图11示出图2所示的有机发光二极管LD的变型的横截面视图。

[0141] 例如,图11示出在图2的有机发光二极管LD中发射层175的变型。在本示例性实施方案中,发射层175可以包括红色发射层R、绿色发射层G、蓝色发射层B和布置在蓝色发射层B的下端的用于增加蓝色发射层B的效率的辅助层BIL。

[0142] 红色发射层R的厚度可以为约30nm至约50nm,绿色发射层G的厚度可以为约10nm至约30nm,并且蓝色发射层B的厚度可以为约10nm至约30nm。辅助层BIL的厚度可以为约20nm。辅助层BIL可以用于调节空穴电荷平衡,并可以改善蓝色发射层B的效率。辅助层BIL可以包

含由以下化学式1表示的化合物。

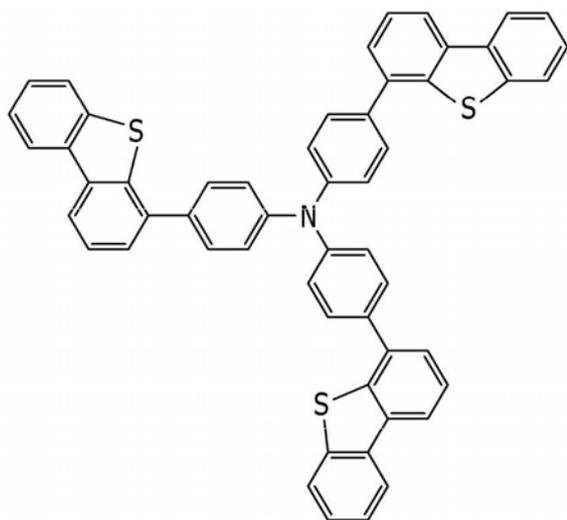


化学式 1

[0144] 在化学式1中，“A1”、“A2”和“A3”各自可以为H、烷基、芳基、咪唑基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基 (DBF) 或联苯基, 并且“a”、“b”和“c”各自可以为0至4的整数。

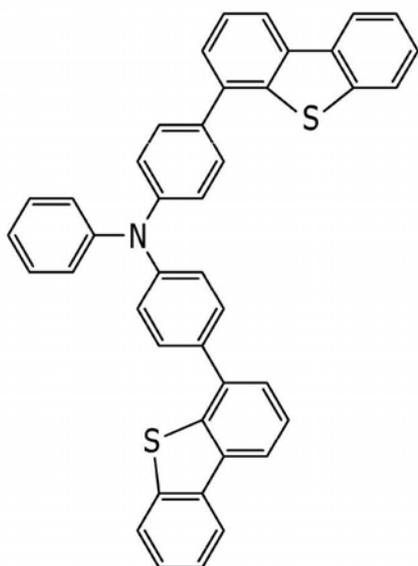
[0145] 由化学式1表示的化合物的实例可以包括由以下化学式1-1、1-2、1-3、1-4、1-5和1-6表示的化合物。



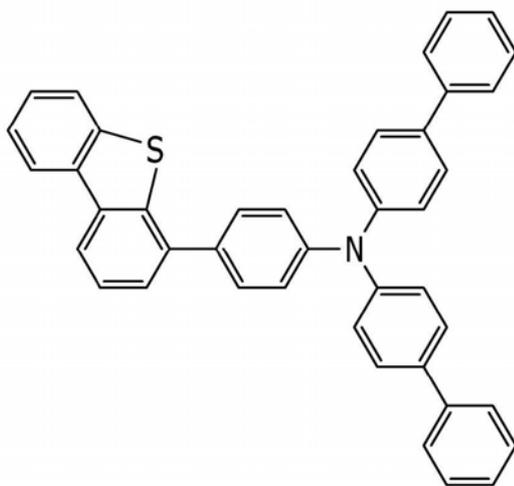


化学式 1-4

[0147]

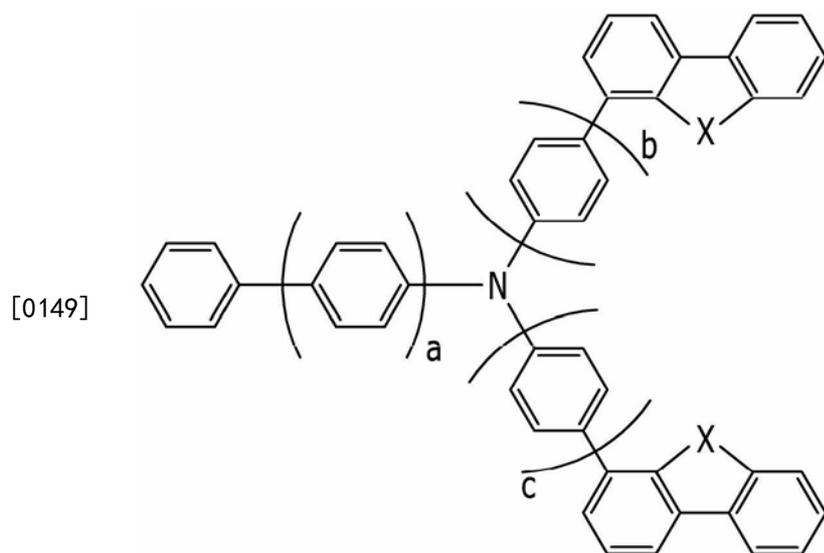


化学式 1-5



化学式 1-6

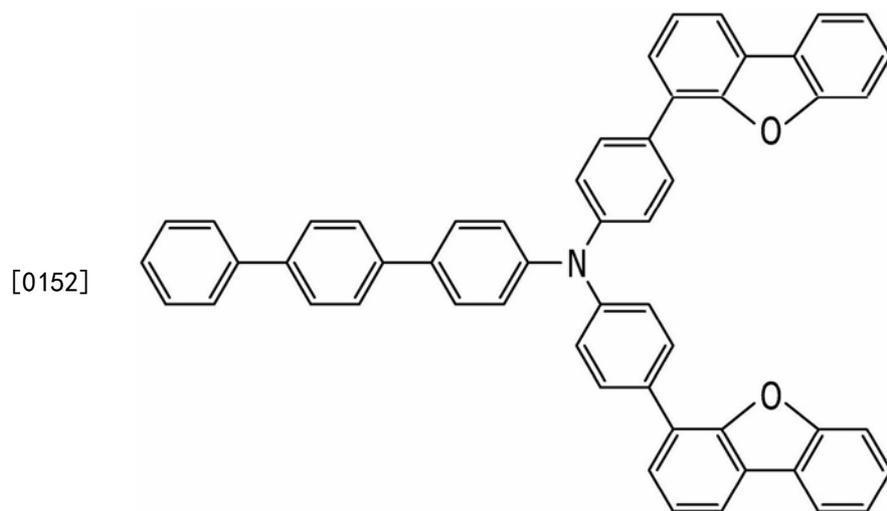
[0148] 根据示例性实施方案,辅助层BIL可以包含由以下化学式2表示的化合物。



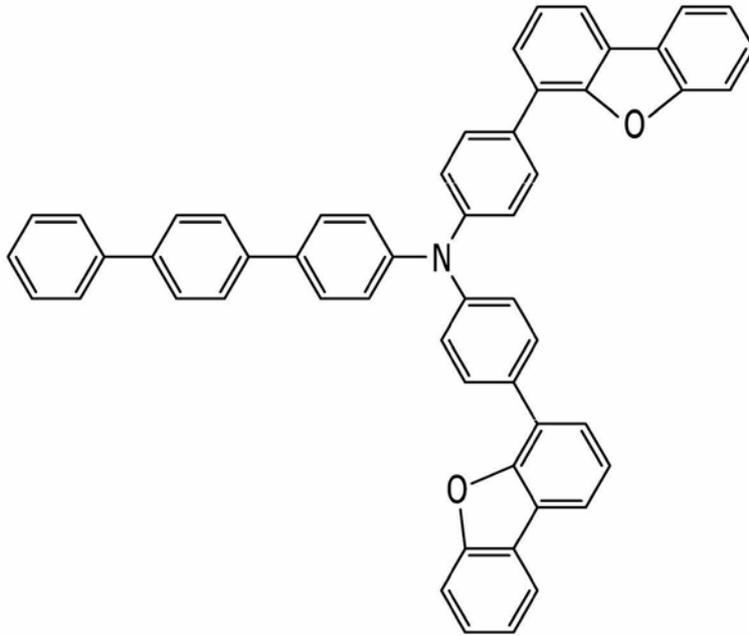
化学式 2

[0150] 在化学式2中，“a”、“b”和“c”各自可以为0至3的整数，“X”可以选自O、N和S，并且对X所选择的元素可以彼此相同或不同。

[0151] 由化学式2表示的化合物的实例可以包括由以下化学式2-1至2-6表示的化合物。

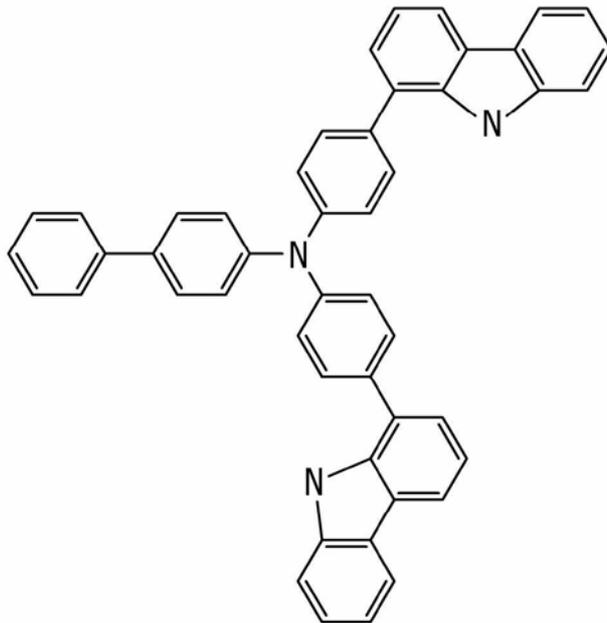


化学式 2-1

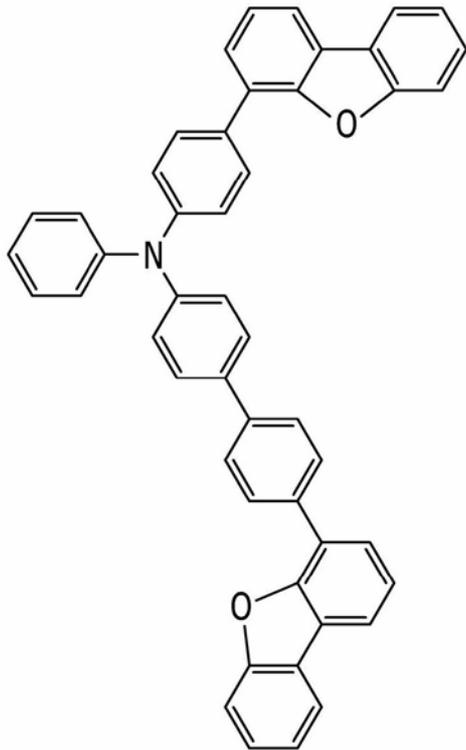


化学式 2-2

[0153]

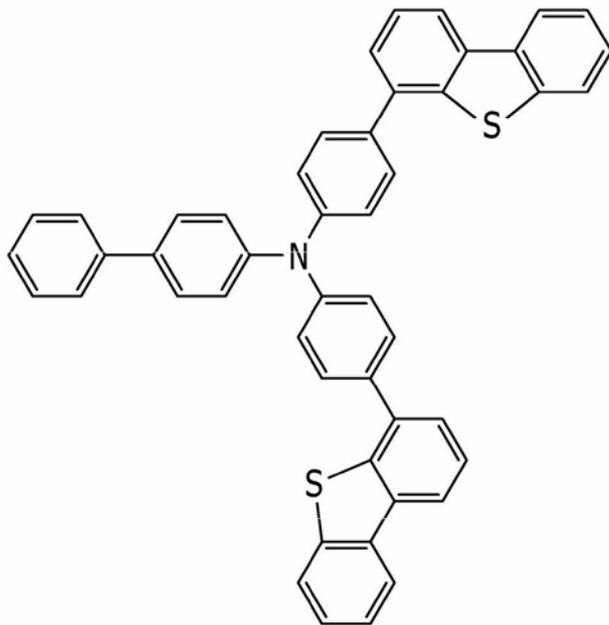


化学式 2-3

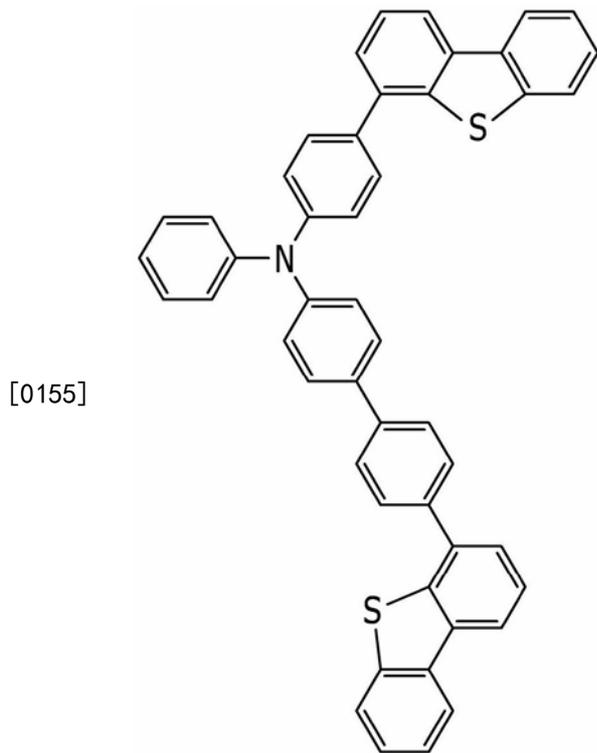


[0154]

化学式 2-4

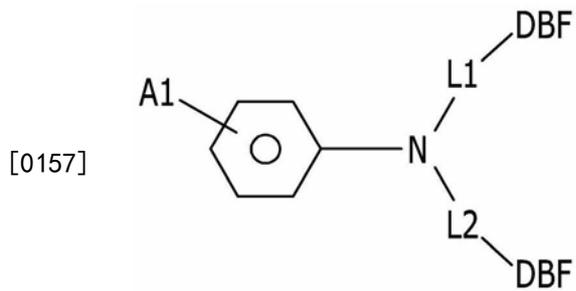


化学式 2-5



化学式 2-6

[0156] 根据示例性实施方案,辅助层BIL可以包含由以下化学式3表示的化合物。



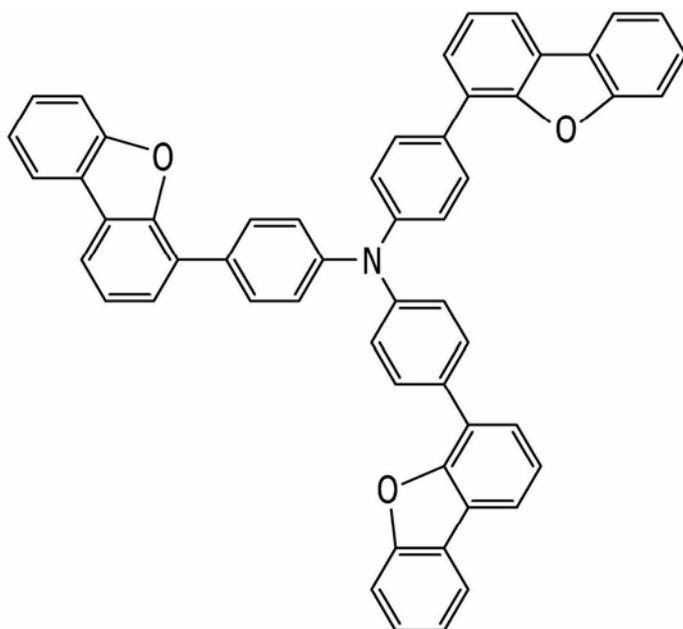
化学式 3

[0158] 在化学式3中,“A1”可以为烷基、芳基、咪唑基、二苯并噻吩基或二苯并呋喃基

(DBF),并且L1和L2各自可以为  $\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_n$  n为0至3的整数。可以用咪唑基或二苯并噻吩

基取代与L1和L2连接的DBF。

[0159] 在下文中,将描述根据示例性实施方案的辅助层BIL的合成方法。作为一个实例,将描述化学式1-1的合成方法。



[0160]

化学式 1-1

[0161] &lt;合成例&gt;

[0162] 在氩气氛下,将6.3g的4-二苯并呋喃硼酸、4.8g的4,4',4''-三溴三苯胺、104mg的四(三苯基膦)钯( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )、48ml的碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )的2M溶液和48ml甲苯放入300ml三颈烧瓶中,并且随后使其在80°C的温度下反应8小时。通过使用甲苯和水来萃取反应液,并且通过使用无水硫酸钠来干燥萃取物。将所得的混合物在减压下浓缩,并将所获得的粗制产物通过柱纯化法精炼,由此获得3.9g黄白色粉末。

[0163] 在图11中,可以在红色发射层R下布置红色共振辅助层R',并且可以在绿色发射层G下布置绿色共振辅助层G'。红色共振辅助层R'和绿色共振辅助层G'是为各自的颜色之一(例如红色或绿色)而设置共振的距离(共振距离)的层。在一些实施方案中,不包括蓝色共振辅助层。例如,在与红色发射层R或绿色发射层G相对应的蓝色发射层B和辅助层BIL的下方可以不形成在空穴传输层174与蓝色发射层B和辅助层BIL之间布置的单独的共振辅助层。在一些实施方案中,辅助层BIL可以物理地接触空穴传输层174。

[0164] 尽管在图11中未示出,但可以在第一电极160与空穴传输层174之间形成空穴注入层172,如在关于图7所述的示例性实施方案中一样。

[0165] 除了前述差异,关于图2进行的描述适用于图11的变型。

[0166] 通过总结和回顾,作为显示装置的有机发光显示装置可以具有广视角、出色的对比度和快速的响应时间。有机发光显示装置可以包括用于发光的有机发光二极管,并且在有机发光二极管中,从一个电极注入的电子和从另一电极注入的空穴可以在发射层中彼此结合,可以产生激子,可以从激子输出能量,并且可以发射光。

[0167] 提供了有机发光二极管和包含该有机发光二极管的有机发光显示装置,所述有机发光二极管和所述有机发光显示装置可以表现出高效率 and 长使用寿命。根据示例性实施方案,可以通过形成包含偶极材料的电子注入层来增加发光效率。根据示例性实施方案,可以通过在蓝色发射层下形成辅助层来增加蓝色发射层的发光效率。

[0168] 本文已经公开了示例实施方案,并且尽管使用具体术语,但它们仅应以上位且描述性含义来使用和解释,并且不用于限制的目的。在一些情形中,如自提交本申请起本领域

技术人员所显而易见的,对于特定实施方案描述的特征、特性和/或元件可以单独使用或与对于其他实施方案描述的特征、特性和/或元件组合使用,除非另外具体指明。因此,本领域技术人员应理解在不背离权利要求所述的本发明的精神和范围的情况下,可以进行形式和细节的各种改变。

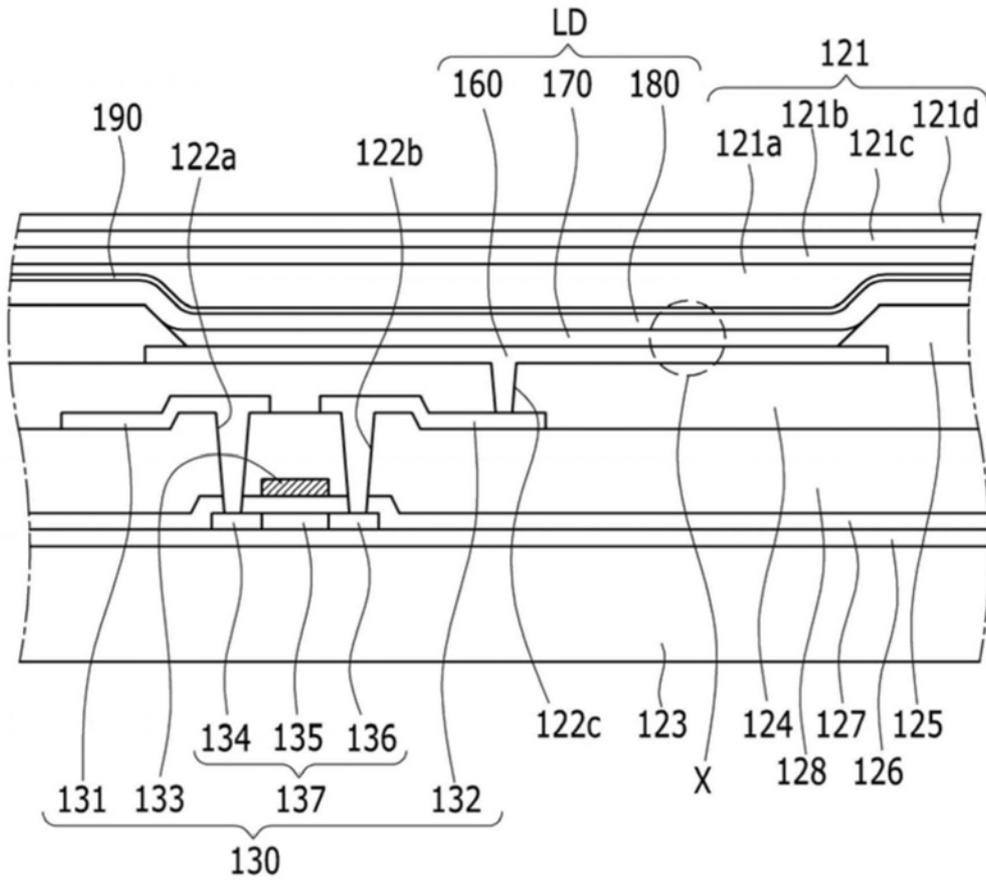


图1

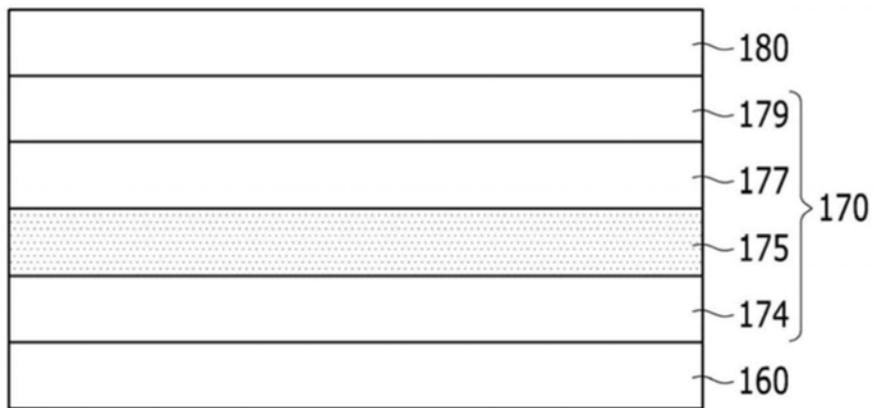


图2

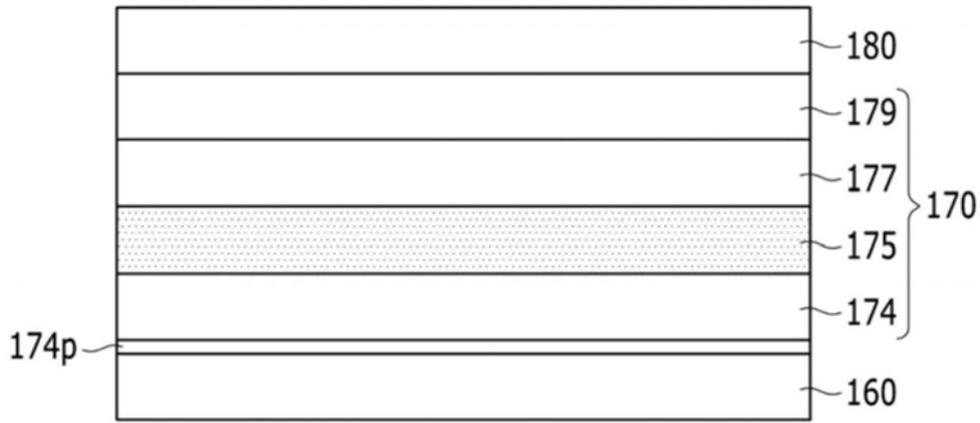


图3

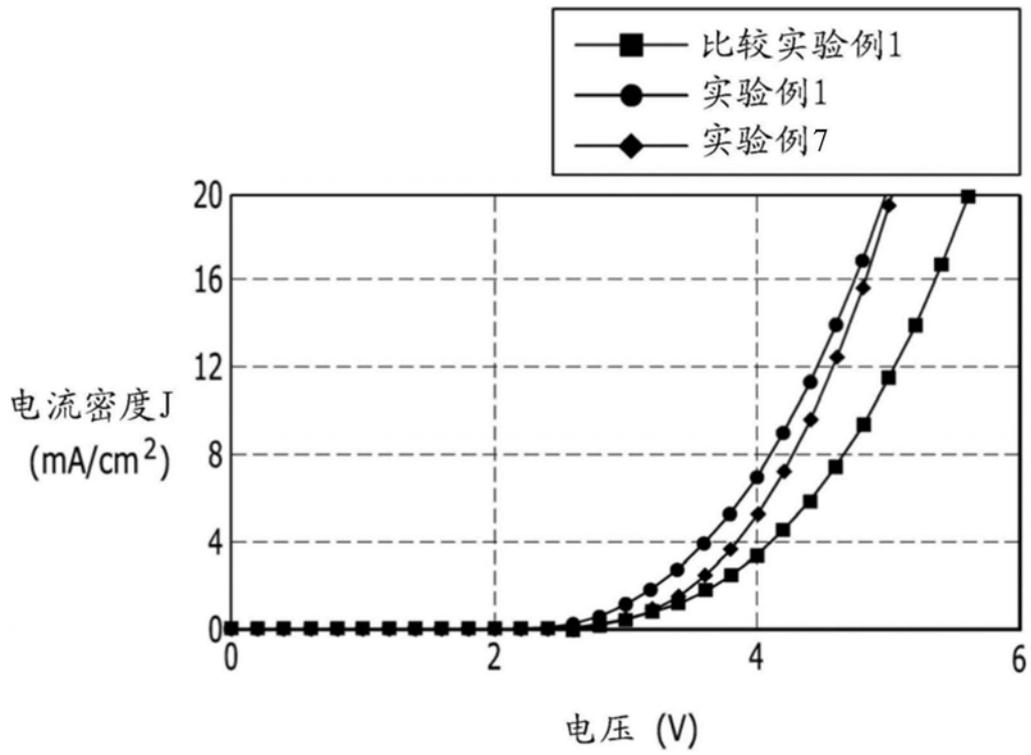


图4

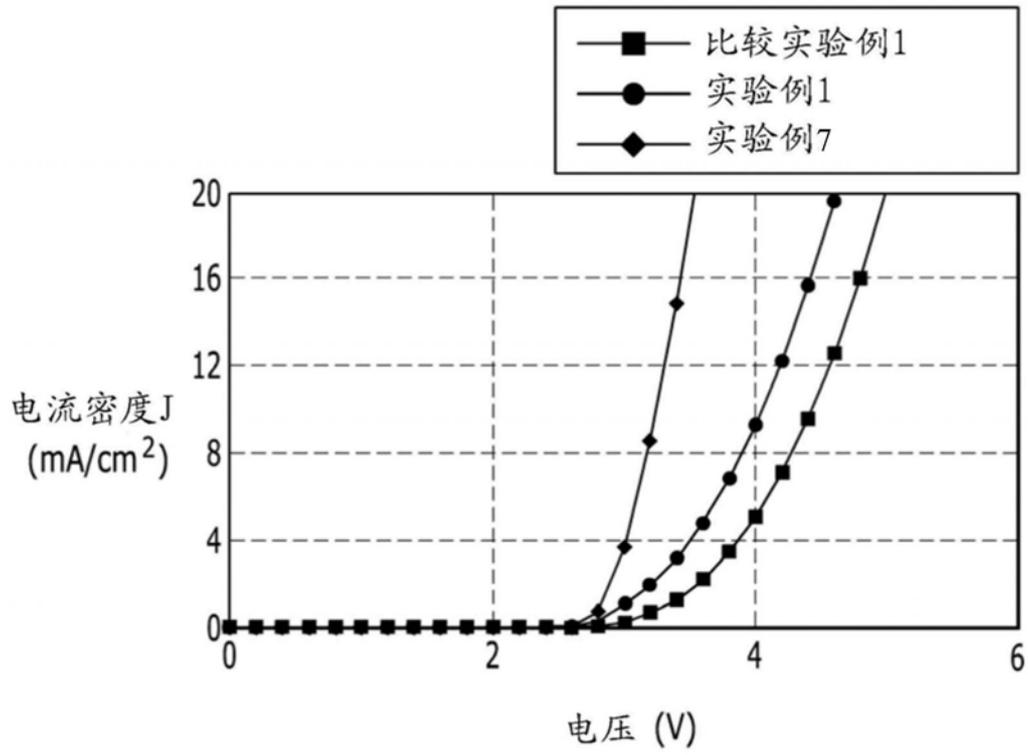


图5

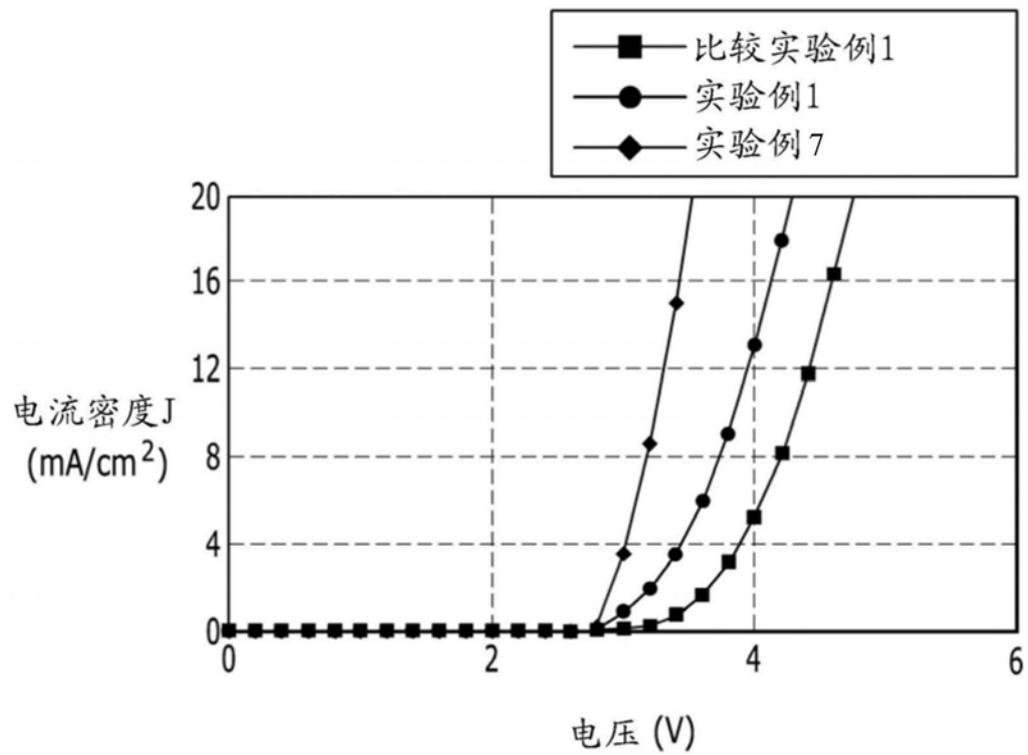


图6

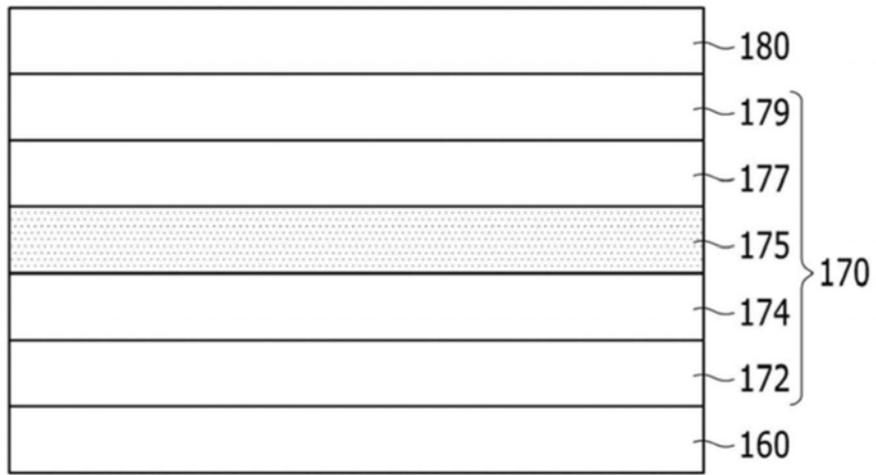


图7

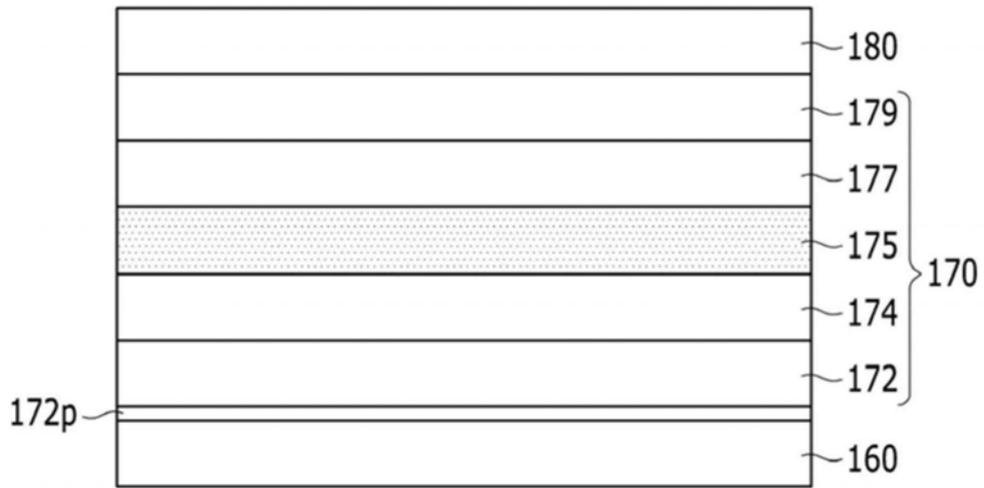


图8

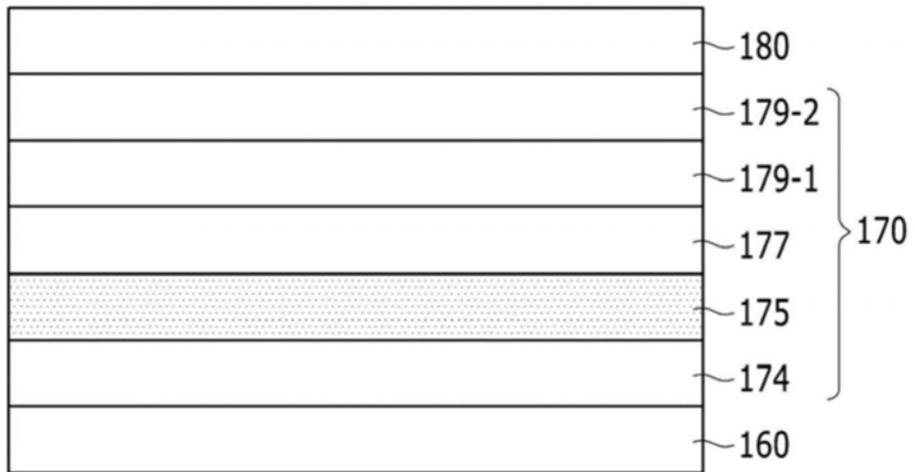


图9

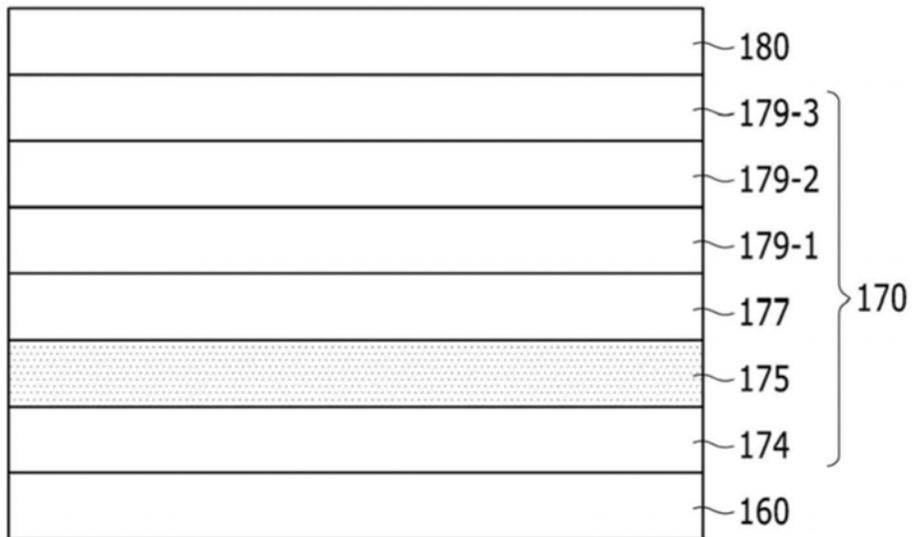


图10

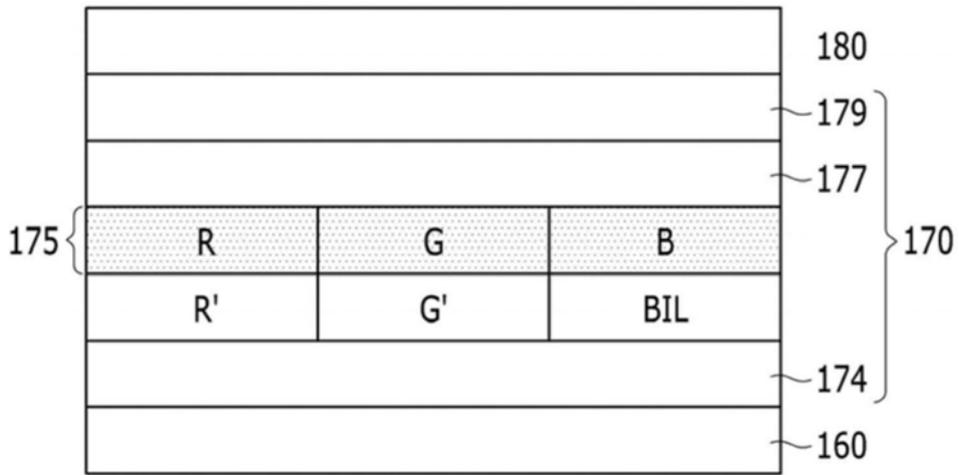


图11