



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110265555 A

(43)申请公布日 2019.09.20

(21)申请号 201910184028.8

(22)申请日 2019.03.12

(30)优先权数据

10-2018-0028836 2018.03.12 KR

(71)申请人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

(72)发明人 金泰豪 金星祐 张银珠 丁大荣

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 金拟粲 王华芹

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页 附图12页

(54)发明名称

电致发光器件和包括其的显示装置

(57)摘要

公开了电致发光器件和包括其的显示装置。所述电致发光器件包括彼此面对的第一电极和第二电极、设置在所述第一电极和所述第二电极之间并且包括多个发光颗粒的发射层、设置在所述第一电极和所述发射层之间的空穴传输层、以及设置在所述发射层和所述第二电极之间的电子传输层,其中所述电子传输层包括设置在所述发射层上并且包含多个无机纳米颗粒的无机层和直接设置在所述无机层的在与所述发射层相反的侧上的上表面的至少一部分上的有机层,其中所述有机层的功函高于所述无机层的功函。

1. 电致发光器件,其包括彼此面对的第一电极和第二电极;
设置在所述第一电极和所述第二电极之间并且包括多个发光颗粒的发射层;
设置在所述第一电极和所述发射层之间的空穴传输层;以及
设置在所述发射层和所述第二电极之间的电子传输层,
其中所述电子传输层包括设置在所述发射层上并且包含多个无机纳米颗粒的无机层;和
直接设置在所述无机层的在与所述发射层相反的侧上的上表面的至少一部分上的有机层,
其中所述有机层的功函高于所述无机层的功函。
2. 如权利要求1所述的电致发光器件,其中所述有机层完全覆盖所述无机层的在所述无机层和所述第二电极之间的表面。
3. 如权利要求1所述的电致发光器件,其中所述有机层具有-2.8eV至-1.8eV的最低未占分子轨道能级。
4. 如权利要求1所述的电致发光器件,其中所述有机层具有 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ - $10^{-1}\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 的电子迁移率。
5. 如权利要求1所述的电致发光器件,其中所述无机纳米颗粒包括ZnO、TiO₂、ZrO₂、SnO₂、WO₃、Ta₂O₃、或其组合。
6. 如权利要求1所述的电致发光器件,其中所述无机纳米颗粒的平均颗粒直径小于或等于150nm。
7. 如权利要求1所述的电致发光器件,其中所述无机层作为包括所述多个无机纳米颗粒的簇层设置在所述发射层上。
8. 如权利要求7所述的电致发光器件,其中所述簇层直接设置在所述发射层上。
9. 如权利要求7所述的电致发光器件,其中所述簇层的所述表面包括表面区域,所述表面区域具有两个或更多个各自包括所述无机纳米颗粒的晶粒,其中在相邻晶粒之间形成晶界,和所述有机层填充所述晶界的至少一部分。
10. 如权利要求1所述的电致发光器件,其中所述有机层包括有机半导体化合物,所述有机半导体化合物为基于喹诺酮的化合物、基于三嗪的化合物、基于喹啉的化合物、基于三唑的化合物、基于蔡的化合物、或其组合。
11. 如权利要求10所述的电致发光器件,其中所述有机层包括至少两种不同的有机半导体化合物。
12. 如权利要求11所述的电致发光器件,其中所述有机层包括彼此不同的第一有机半导体化合物和第二有机半导体化合物,和所述有机层中的所述第一有机半导体化合物和所述第二有机半导体化合物的重量比为3:7-7:3。
13. 如权利要求1所述的电致发光器件,其中所述有机层的平均厚度为2nm-20nm。
14. 如权利要求1所述的电致发光器件,其中所述无机层和所述有机层交替地堆叠两次或更多次。

15. 如权利要求1所述的电致发光器件,其中所述多个发光颗粒包括量子点。

16. 如权利要求15所述的电致发光器件,其中所述量子点包括:不包括Cd的II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、IV族元素或化合物、I-III-VI族化合物、不包括Cd的I-II-IV-VI族化合物、或其组合。

17. 如权利要求15所述的电致发光器件,其中所述量子点具有芯-壳结构。

18. 如权利要求1所述的电致发光器件,其中所述电子传输层不具有电致发光。

19. 显示装置,其包括如权利要求1-18任一项所述的电致发光器件。

电致发光器件和包括其的显示装置

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年3月12日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2018-0028836的优先权和权益,将其全部内容引入本文作为参考。

技术领域

[0003] 公开电致发光器件和包括其的显示装置。

背景技术

[0004] 量子点为显示出量子限制效应的具有约几纳米至几百纳米的颗粒尺寸的纳米晶体半导体材料。与常用的荧光粉(phosphor)相比,量子点在更窄的波长区域中产生更强的光。量子点在被激发的电子从导带跃迁至价带时发射光,并且即使在相同的材料中,波长也取决于颗粒尺寸而改变。由于对于量子点而言,颗粒尺寸越小,所发射的光的波长越短,因此它们可通过调节尺寸而获得在合乎需要的波长区域中的光。

[0005] 由于可通过改变量子点的尺寸而发射合乎需要的颜色,而无需在发射层中使用其它材料(例如有机材料)来发射其它颜色的光,因此与包括磷光和/或荧光材料的发射层相比,包括量子点的发射层以及包括其的各种各样的电子器件通常可节约生产成本。

[0006] 包括量子点的发射层的发光效率由量子点的外量子效率、电荷载流子的平衡、光提取效率等决定。因此,当应用包括量子点的发射层作为电致发光层时,需要改善电荷载流子的平衡和光提取效率并且需要将泄漏电流最小化以改善发射层的发光效率。

发明内容

[0007] 提供能够在改善发射层的电荷载流子平衡和光提取效率的同时将泄漏电流最小化的电致发光器件。

[0008] 根据一种实施方式,电致发光器件包括彼此面对的第一电极和第二电极;设置在所述第一电极和所述第二电极之间并且包括多个发光颗粒的发射层;设置在所述第一电极和所述发射层之间的空穴传输层;以及设置在所述发射层和所述第二电极之间的电子传输层,其中所述电子传输层包括设置在所述发射层上并且包含多个无机纳米颗粒的无机层;和直接设置在所述无机层上并且具有比所述无机层高的功函的有机层。

[0009] 所述有机层可完全覆盖所述无机层的与其靠近所述发射层的表面相反的表面(即,所述无机层的远离所述发射层的表面,下文中,称为上表面)。

[0010] 所述有机层可具有约-2.8eV至约-1.8eV的LUMO(最低未占分子轨道)能级。

[0011] 所述有机层可具有约 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 至约 $10^{-1}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的电子迁移率。

[0012] 所述无机纳米颗粒可包括ZnO、TiO₂、ZrO₂、SnO₂、WO₃、Ta₂O₃、或其组合。

[0013] 所述无机纳米颗粒的平均颗粒直径可小于或等于约100nm。

[0014] 所述无机层可包括由所述无机纳米颗粒组成的簇(cluster)层。

[0015] 所述簇层可直接设置在所述发射层上。

[0016] 所述簇层的与其接触所述发射层的表面相反的表面(即,所述簇层的远离所述发射层的表面,下文中称为上表面)可包括由所述无机纳米颗粒组成的两个或更多个晶粒(grain)和在相邻晶粒之间形成的晶界,和所述有机层可填充所述晶界的至少一部分。

[0017] 所述有机层可包括基于喹诺酮的化合物、基于三嗪的化合物、基于喹啉的化合物、基于三唑的化合物、基于萘的化合物、或其组合。

[0018] 所述有机层可包括至少两种不同的有机半导体化合物。

[0019] 所述有机层可包括彼此不同的第一有机半导体化合物和第二有机半导体化合物并且所述有机层中的所述第一有机半导体化合物和所述第二有机半导体化合物的重量比可为约3:7-约7:3。

[0020] 所述有机层的平均厚度可为约2nm-约20nm。

[0021] 所述无机层和所述有机层可交替地堆叠两次或更多次。

[0022] 所述发光颗粒可包括量子点。

[0023] 所述量子点可包括:不包括Cd的II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、IV族元素或化合物、I-III-VI族化合物、不包括Cd的I-II-IV-VI族化合物、或其组合。

[0024] 所述量子点可具有芯-壳结构。

[0025] 所述电子传输层可不具有电致发光性质。

[0026] 根据另一实施方式,显示装置包括所述电致发光器件。

[0027] 可提供通过改善发射层的电荷载流子平衡和光提取效率并且同时将泄漏电流最小化而具有优异的驱动特性和寿命特性的电致发光器件和包括其的显示装置。

附图说明

[0028] 图1为根据实施方式的电致发光器件的示意性横截面图,

[0029] 图2为显示根据实施方式的电致发光器件的无机层的上表面的显微镜图像,

[0030] 图3为显示使用Zygo干涉仪测量的根据实施方式的电致发光器件的无机层的上表面三维形态(形貌)图像和取决于位置的高度偏差的图,

[0031] 图4为根据实施方式的电致发光器件的能带图,

[0032] 图5-7为显示根据实施例1和对比例1-3的电致发光器件的I-V-L特性的图;分别地,图5显示电压-电流密度,图6显示电压-亮度,且图7显示亮度-外量子效率(EQE),

[0033] 图8为显示根据实施例1和对比例1-3的电致发光器件的电压-电流密度关系的图,

[0034] 图9为根据实施例2、对比例1、和对比例2的电致发光器件的时间-亮度图,

[0035] 图10-12为显示根据实施例3和对比例4的电致发光器件的I-V-L特性的图;分别地,图10显示电压-电流密度,图11显示电压-亮度,且图12显示亮度-外量子效率,和

[0036] 图13为根据实施例3和对比例4的电致发光器件的电压-电流密度图。

具体实施方式

[0037] 将在下文中详细地描述本公开内容的实例实施方式,并且其可由具有相关领域中的普通知识的人员容易地进行。然而,本公开内容可以许多不同的形式体现,并且将不被解释为限于本文中阐述的实例实施方式。

[0038] 在附图中,为了清楚,放大了层、膜、面板、区域等的厚度。在整个说明书中相同的

附图标记表示相同的元件。将理解,当一个元件例如层、膜、区域、或基板被称为“在”另外的元件“上”时,其可直接在所述另外的元件上或者还可存在中间元件。相反,当一个元件被称为“直接在”另外的元件“上”时,不存在中间元件。

[0039] 在实施方式中,对于各种颗粒的尺寸或颗粒直径,尽管它们可通过测量而计算(numerize)以显示一组的平均尺寸,但是通常使用的方法包括显示分布的最大值的众数直径、与积分分布曲线的中心值对应的中值直径、多种的平均直径(数量平均、长度平均、面积平均、质量平均、体积平均等)、等等。除非特别另外提及,否则在本文中平均尺寸或平均颗粒直径意指数均尺寸或数均直径,并且它是通过测量D50(在50%的分布率的位置处的颗粒直径)。

[0040] 如本文中使用的,“族”可指周期表的族。

[0041] 如本文中使用的,“II族”可指IIA族和IIB族,并且II族金属的实例可为Cd、Zn、Hg、和Mg,但不限于此。

[0042] 如本文中使用的,“不包括Cd的II族金属”可指除了Cd之外的II族金属,例如Zn、Hg、Mg等。

[0043] 如本文中使用的,“III族”可指IIIA族和IIIB族,并且III族金属的实例可为Al、In、Ga、和Tl,但不限于此。

[0044] 如本文中使用的,“IV族”可指IVA族和IVB族,并且IV族金属的实例可为Si、Ge、和Sn,但不限于此。如本文中使用的,“金属”可包括半金属例如Si。

[0045] 如本文中使用的,“I族”可指IA族和IB族,并且实例可包括Li、Na、K、Ru、和Cs,但不限于此。

[0046] 如本文中使用的,“V族”可指VA族,并且实例可包括氮、磷、砷、锑、和铋,但不限于此。

[0047] 如本文中使用的,“VI族”可指VIA族,并且实例可包括硫、硒、和碲,但不限于此。

[0048] 在下文中,功函(WF)、最高占据分子轨道(HOMO)能级、和最低未占分子轨道(LUMO)能级是作为距离真空能级(即,0电子伏(eV))的绝对值表示的。另外,当功函、HOMO能级、或LUMO能级被称为“深的”、“高的”、或“大的”时,功函或HOMO能级具有较大的距离真空能级(0eV)的绝对值,而当功函、HOMO能级、或LUMO能级为“浅的”、“低的”、或“小的”时,功函或HOMO能级具有较小的距离真空能级(0eV)的绝对值。

[0049] 首先,参照图1,描述根据实施方式的电致发光器件的示意性结构。

[0050] 图1为根据实施方式的电致发光器件的示意性横截面图。

[0051] 根据实施方式的电致发光器件10包括彼此面对的第一电极110和第二电极160、设置在第一电极110和第二电极160之间并且包括多个发光颗粒141的发射层140、设置在第一电极110和发射层140之间的空穴传输层130、以及设置在发射层140和第二电极160之间的电子传输层150。

[0052] 根据实施方式的电致发光器件10通过第一电极110和第二电极160向包括发光颗粒141的发射层140供应电流并且导致发光颗粒141的电致发光以产生光。电致发光器件10可根据发射层140的发光颗粒141的材料、尺寸、或精细结构而产生在不同波长区域中的光。

[0053] 在一种实施方式中,第一电极110可直接连接至驱动电源,因此可起到使电流流动至发射层140的作用。第一电极110可包括在至少可见光波长区域中具有光透射性的材料,

但不限于此。第一电极110可包括在红外或紫外(UV)波长区域中具有光透射性的材料。例如,第一电极110可由光学透明的材料制成。

[0054] 在一种实施方式中,第一电极110可包括氧化钼、氧化钨、氧化钒、氧化铌、氧化铈、氧化钽、氧化钛、氧化锌、氧化镍、氧化铜、氧化钴、氧化锰、氧化铬、氧化铟、或其组合。

[0055] 同时,在一种实施方式中,第一电极110可设置在基板100上,如图1中所示。基板100可为透明的绝缘基板或者可由延性材料制成。基板100可包括玻璃或者具有大于约150℃的玻璃化转变温度(Tg)的膜形式的聚合物材料。例如,其可包括基于COC(环烯烃共聚物)或COP(环烯烃均聚物)的材料。

[0056] 在一种实施方式中,基板100支持被第一电极110和第二电极160夹在中间的空穴传输层130、发射层140、和电子传输层150。然而,根据实施方式的电致发光器件10的第一电极110不一定设置在基板100上,并且视需要,所述基板可设置在第二电极160上或者可被省略。

[0057] 第二电极160包括光学透明的材料并且可起到将在稍后将描述的发射层140中产生的光透射的光透射电极的作用。在一种实施方式中,第二电极160可包括选自如下的至少一种:银(Ag)、铝(Al)、铜(Cu)、金(Au)、及其合金、氧化钼、氧化钨、氧化钒、氧化铌、氧化铈、氧化钽、氧化钛、氧化锌、氧化镍、氧化铜、氧化钴、氧化锰、氧化铬、氧化铟、或其组合。

[0058] 第一电极110和第二电极160各自可通过如下形成:通过例如溅射的方法在基板100或稍后描述的有机层153上沉积用于形成电极的材料。

[0059] 发射层140可包括多个发光颗粒141。发射层140可通过如下形成:将其中分散有多个发光颗粒141的树脂施加在稍后描述的空穴传输层130上并且将其固化。

[0060] 发射层140为如下场所:在其中通过从第一电极110和第二电极160供应的电流而传输的电子和空穴复合以产生激子,并且所产生的激子从激发态跃迁至基态以发射与发光颗粒141的尺寸对应的波长的光。

[0061] 在实施方式中,发光颗粒141可包括量子点。

[0062] 所述量子点通过量子限制效应而具有不连续的能带隙。即,当发射层140包括量子点作为发光颗粒141时,发射层140可产生具有优异的颜色再现性和色纯度的光。

[0063] 在实施方式中,所述量子点的材料没有特别限制并且可使用已知的或者可商购获得的量子点。例如,所述量子点可包括:不包括Cd的II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、IV族元素或化合物、I-III-VI族化合物、不包括Cd的I-II-IV-VI族化合物、或其组合。根据实施方式的量子点可为非镉基量子点。这样,当所述量子点由非镉基材料构成时,其与常规的镉基量子点相比没有毒性并且因此不危险且是环境友好的。

[0064] 所述II-VI族化合物可选自:选自ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、HgS、HgSe、HgTe、MgSe、MgS、及其混合物的二元化合物;选自ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、MgZnSe、MgZnS、及其混合物的三元化合物;和选自HgZnTeS、HgZnSeS、HgZnSeTe、HgZnSTe、及其混合物的四元化合物。所述II-VI族化合物可进一步包括III族金属。

[0065] 所述III-V族化合物可选自:选自GaN、GaP、GaAs、GaSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、InN、InP、InAs、InSb、及其混合物的二元化合物;选自GaNP、GaNAs、GaNSb、GaPAs、GaPSb、AlNP、AlNAs、AlNSb、AlPAs、AlPSb、InNP、InNAs、InNSb、InPAs、InPSb、InZnP、及其混合物的三元化

合物；和选自GaAlNP、GaAlNAs、GaAlNSb、GaAlPAs、GaAlPSb、GaInNP、GaInNAs、GaInNSb、GaInPAs、GaInPSb、InAlNP、InAlNAs、InAlNSb、InAlPAs、InAlPSb、及其混合物的四元化合物。所述III-V族化合物可进一步包括II族金属(例如InZnP)。

[0066] 所述IV-VI族化合物可选自：选自SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe、及其混合物的二元化合物；选自SnSeS、SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbS、SnPbSe、SnPbTe、及其混合物的三元化合物；和选自SnPbSSe、SnPbSeTe、SnPbSTe、及其混合物的四元化合物。所述I-III-VI族化合物的实例可为CuInSe₂、CuInS₂、CuInGaSe、和CuInGaS，但不限于此。所述I-II-IV-VI族化合物的实例可为CuZnSnSe和CuZnSnS，但不限于此。所述IV族元素或化合物的实例可为选自Si、Ge、及其混合物的单质；和选自SiC、SiGe、及其混合物的二元化合物。

[0067] 所述二元化合物、三元化合物或四元化合物分别在所述颗粒中以均匀的浓度存在或者在相同的颗粒中以局部不同的浓度存在。

[0068] 根据一种实施方式，所述量子点可具有包括一个半导体纳米晶体芯和包围所述芯的另一半导体纳米晶体壳的芯-壳结构。所述芯和所述壳可具有其中所述壳的一种或多种元素的浓度朝着所述芯降低的浓度梯度。此外，所述量子点可具有一个半导体纳米晶体芯和包围所述芯的多层壳。此处，所述多层壳结构具有两个或更多个壳的结构并且各壳可具有单一组成(成分)或者合金或者可具有浓度梯度。

[0069] 当根据实施方式的量子点具有芯-壳结构时，所述壳的材料组成具有比所述芯的能带隙大的能带隙，这可呈现有效的量子限制效应。然而，实施方式不限于此。同时，在所述多层壳中，离所述芯较远的壳可具有比更靠近所述芯的壳高的能带隙并且所述量子点可发射紫外(UV)至红外波长范围的光。

[0070] 所述量子点可具有大于或等于约10%例如大于或等于约30%、大于或等于约50%、大于或等于约60%、大于或等于约70%、大于或等于约90%、或者甚至100%的外量子效率(EQE)。

[0071] 在显示器中，所述量子点可具有相对窄的发光光谱以改善色纯度或颜色再现性。所述量子点可具有例如小于或等于约45nm、小于或等于约40nm、或者小于或等于或者约30nm的波长谱的半宽度(FWHM)。在所述范围内，器件的色纯度或颜色再现性可改善。

[0072] 所述量子点可具有约1nm-约100nm的平均颗粒直径(对于非球形形状的颗粒，最长的尺寸)。例如，所述量子点可具有约1nm-约20nm例如约2nm(或者约3nm)-约15nm的平均颗粒直径。

[0073] 此外，所述量子点颗粒的形状可为本领域中的通常形状并且因此可没有特别限制。例如，所述量子点颗粒可具有球形、椭圆形、四面体、棱锥、立方八面体、圆柱形、多面体、多臂、或立方体形状，并且可为纳米颗粒、纳米管、纳米线、纳米纤维、纳米片、或其组合。所述量子点可具有任意横截面形状。

[0074] 所述量子点可为可商购获得的或者可以任意方法合成。例如，几纳米尺寸的量子点可根据湿法化学工艺合成。在湿法化学工艺中，前体在有机溶剂中反应以生长晶体颗粒，并且所述有机溶剂或配体化合物可配位到所述量子点的表面，从而控制所述晶体的生长。所述有机溶剂和所述配体化合物的实例是已知的。配位在所述量子点的表面上的有机溶剂可影响器件的稳定性，并且因此，可通过如下将未配位在所述纳米晶体的表面上的过量的有机材料除去：将其倒入过量的非溶剂中，并且将所得混合物离心。所述非溶剂的实例可为

丙酮、乙醇、甲醇等,但不限于此。在除去过量的有机材料之后,配位在所述量子点的表面上的有机材料的量可为基于所述量子点的重量的小于或等于约50%重量例如小于或等于约30重量%、小于或等于约20重量%、或者小于或等于约10重量%。所述有机材料可包括配体化合物、有机溶剂、或其组合。

[0075] 所述量子点可具有例如结合至其表面的具有疏水性部分的有机配体。在一种实施方式中,所述具有疏水性部分的有机配体可为 RCOOH 、 RNH_2 、 R_2NH 、 R_3N 、 RSH 、 R_3PO 、 R_3P 、 ROH 、 RCOOR' 、 $\text{RPO}(\text{OH})_2$ 、 R_2POOH (其中, R 和 R' 独立地为 C_5 - C_{24} 烷基、 C_5 - C_{24} 烯基、 C_5 - C_{20} 脂环族基团、或者 C_6 - C_{20} 芳基)、聚合物型有机配体、或其组合。所述有机配体可为单官能团有机配体并且所述官能团可结合至所述量子点的表面。

[0076] 在一种实施方式中,空穴传输层130可设置在第一电极110和发射层140之间。空穴传输层130可将空穴传输到发射层140中。

[0077] 根据实施方式的电致发光器件10可进一步包括在空穴传输层130和第一电极110之间的空穴注入层120。空穴注入层120将空穴供应至空穴传输层130。

[0078] 空穴注入层120和空穴传输层130各自可包括例如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(磺苯乙烯)(PEDOT:PSS)、聚(9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺)(TFB)、多芳基胺、聚(N-乙烯基咔唑)、聚苯胺、聚吡咯、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-联苯胺(TPD)、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯(α -NPD)、m-MTDATA(4,4,4''-三[苯基(间-甲苯基)氨基]三苯基胺)、4,4',4''-三(N-咔唑基)-三苯基胺(TCTA)、1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、及其组合,但不限于此。根据电致发光器件10的内部能级,可应用不同半导体材料、或其组合。

[0079] 根据实施方式的空穴注入层120和空穴传输层130可通过如下形成:将可商购获得的溶液型材料涂布在第一电极110上,然后将其固化,但不限于此。

[0080] 在一种实施方式中,电子传输层150设置在发射层140和第二电极160之间并且将电子传输到发射层140中。

[0081] 根据实施方式的电子传输层150可由不因电场而发射光的非发光性电荷传输材料构成。由此,根据实施方式的电致发光器件10的内部发光在发射层140中、而不是在电子传输层150中发生。

[0082] 根据实施方式的电子传输层150可包括形成于发射层140上并且包括多个无机纳米颗粒152(即,两个或更多个无机纳米颗粒)的无机层151和在与发射层140相反的侧上直接形成的有机层153。

[0083] 如图1中所示,无机层151可直接形成于发射层140上。

[0084] 无机层151可包括多个无机纳米颗粒152并且所述多个无机纳米颗粒152可彼此附聚以形成簇层。在一种实施方式中,无机层151可为由多个无机纳米颗粒152组成的簇层。

[0085] 在其中所述由多个无机纳米颗粒152组成的簇层直接在发射层140上的情况下,可防止在发射层140中产生的电荷交换激子的非发射猝灭,并且可改善发射层140的亮度。

[0086] 根据实施方式的无机纳米颗粒152可包括包含 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 WO_3 、 Ta_2O_3 、或其组合的无机氧化物纳米颗粒,但不限于此。

[0087] 在其中所述簇层由例如无机氧化物纳米颗粒制成的情况下,包括非镉量子点的发射层140在所述器件的驱动期间由于内部热产生而产生大量的电荷交换激子,并且所产生

的电荷交换激子可通过所述簇层而在与所述簇层的界面上发射俄歇电子而没有非发射猝灭。所发射的俄歇电子可通过与空穴在发射层140中复合而发射光,电致发光器件10在高亮度区域中的滚降可被最小化。

[0088] 另一方面,根据实施方式的无机纳米颗粒152的平均颗粒直径(对于非球形形状的颗粒,直径意味着最长的尺寸)可例如小于或等于约150nm、小于或等于约140nm、小于或等于约130nm、小于或等于约120nm、小于或等于约110nm、小于或等于约100nm、小于或等于约90nm、小于或等于约80nm、小于或等于约70nm、小于或等于约60nm、小于或等于约50nm、小于或等于约40nm、小于或等于约30nm、小于或等于约20nm、或者小于或等于约10nm且例如大于或等于约1nm、大于或等于约2nm、大于或等于约3nm、大于或等于约4nm、或者大于或等于约5nm。

[0089] 当如上所述,无机层151为由多个无机纳米颗粒152组成的簇层时,其电子迁移率比通常的无机半导体膜或有机半导体膜的电子迁移率高得多。因此,通过无机层151所采用的簇层,可改善所述非辐射量子点的发光稳定性和亮度。

[0090] 此外,根据实施方式的簇层的平均厚度可例如小于或等于约100nm、小于或等于约90nm、小于或等于约80nm、小于或等于约70nm、小于或等于约60nm、小于或等于约50nm、或者小于或等于约40nm且例如大于或等于约10nm、大于或等于约15nm、大于或等于约20nm、大于或等于约25nm、或者大于或等于约30nm。

[0091] 当无机纳米颗粒152的平均颗粒直径和所述簇层的平均厚度在以上范围内时,无机层151可呈现出优异的电子迁移率。

[0092] 图2为显示根据实施方式的电致发光器件的无机层的上表面的显微镜图像并且图3为显示使用Zygo干涉仪测量的根据实施方式的电致发光器件的无机层的上表面三维形态图像和取决于位置的高度偏差的图。

[0093] 图2和3对应于其中通过使具有3nm的平均颗粒直径的ZnO纳米颗粒附聚而形成具有约40nm的厚度的簇层的情况。

[0094] 首先,参照图2,可看到,所述簇层的表面包括由无机纳米颗粒152组成的两个或更多个晶粒和在相邻晶粒之间形成的晶界。

[0095] 此外,参照图3的显示所述簇层的表面轮廓图像中所示出的直线部分的表面粗糙度曲线的图,所述簇层的表面的峰谷(PV)值为16.343nm并且通过均方根(rms)方法计算的均方根粗糙度(Rq)为1.914nm。

[0096] 因此,现在参照图1,根据实施方式的簇层的表面区域151a可呈现出不均匀的表面形态,其可由在表面区域151a中的无机纳米颗粒152a的不均匀的附聚、在表面区域151a中的无机纳米颗粒152a的颗粒尺寸变化、无机纳米颗粒152a从簇层的脱离、它们的组合等等引起,这导致在表面区域151a中的晶界的存在。在一些实施方式中,簇层的上表面包括表面区域151a,表面区域151a具有两个或更多个各自包括无机纳米颗粒的晶粒,其中在相邻的晶粒之间形成晶界。在表面区域151a中的无机纳米颗粒可包括无机纳米颗粒152a。换句话说,无机纳米颗粒152a为未包括在簇层中的所述多个纳米颗粒的无机纳米颗粒。

[0097] 另一方面,根据一种实施方式,有机层153直接形成于无机层151的至少一部分上。有机层153可通过在无机纳米颗粒152的簇层上的沉积过程等形成。

[0098] 有机层153为由有机半导体化合物组成的层并且可包括导电性的单分子的分子、

具有共轭结构的低分子有机材料、或其组合。形成有机层153的有机半导体化合物的具体实例可为基于喹诺酮的化合物、基于三嗪的化合物、基于喹啉的化合物、基于三唑的化合物、基于萘的化合物、或其组合,但不限于此。在一些实施方式中,所述有机半导体化合物可为基于氧化膦的化合物(NET-218,Novaled Electron Transport material 218,得自Novaled)、基于膦酰基苯酚的化合物(NDN-87,Novaled Dopant n-side material 87,得自Novaled)、或其组合。

[0099] 有机层153可由具有比无机层151的功函高的功函的有机半导体化合物组成。因此,有机层153可起到反对电子从第二电极160移动至无机层151的能垒的作用。

[0100] 有机层153的LUMO(最低未占分子轨道)能级可为例如约-2.8eV至约-1.8eV、约-2.7eV至约-1.8eV、约-2.6eV至约-1.8eV、约-2.5eV至约-1.8eV、约-2.4eV至约-1.8eV、约-2.3eV至约-1.8eV、或者约-2.2eV至约-1.8eV。

[0101] 另一方面,有机层153可具有例如大于或等于约 $10^{-4}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 或者大于或等于约 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 且例如小于或等于约 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 或者小于或等于约 $10^{-1}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的电子迁移率。

[0102] 根据实施方式的有机层153完全覆盖无机层151的上表面,使得无机层151可不朝向第二电极160暴露,如图1中所示。换句话说,有机层153设置在无机层151的整个上表面上并且与无机层151的整个上表面接触。因此,有机层153填充在与其接触的簇层的表面处、上、或中(即,在表面区域151a中在无机纳米颗粒152a之间)形成的晶界的至少一部分或全部。

[0103] 另一方面,有机层153可填充在与其接触的簇层的表面上的通过无机纳米颗粒152a的脱离或不均匀附聚而产生的裂纹或空隙的一部分或全部。在一些实施方式中,有机层153设置在无机层151的上表面上使得在所述上表面上的基本上所有的裂纹、空隙、晶界等被有机层153的有机半导体化合物填充或者包括有机层153的有机半导体化合物。

[0104] 有机层153的厚度可取决于有机层153的电子迁移率、功函等而多样地设计。其可薄到足以至少将电子通过隧穿而传输至无机层151,同时其可厚到足以填充在无机层151的表面上的晶界、裂纹、和空隙并且不是暴露、而是覆盖无机层151。

[0105] 在一种实施方式中,有机层153的厚度可例如小于或等于约20nm、小于或等于约18nm、小于或等于约16nm、小于或等于约14nm、小于或等于约12nm、小于或等于约10nm、小于或等于约8nm、小于或等于约6nm、或者小于或等于约4nm且例如大于或等于约2nm、大于或等于约2.5nm、或者大于或等于约3nm。

[0106] 由于有机层153具有比无机层151高的功函,因此用于传输电子的驱动电压与单独地使用所述无机层作为电子传输层的情况相比可有少许增加。然而,当根据实施方式的有机层153具有在所述范围内的LUMO能级和电子迁移率并且此外具有被调节在所述范围内的厚度时,由于能带弯曲和隧穿效应,驱动电压和电子迁移率可被调节至具有合适的水平。

[0107] 另一方面,有机层153可包括至少两种不同的有机半导体化合物。根据实施方式的有机层153可以共沉积至少两种不同的有机半导体化合物的方法等形成。

[0108] 例如,当使用所述有机半导体化合物的任一种时,由于在所述有机半导体化合物的形成期间在无机层151的表面上的不平坦形态,形成了多个岛状的中间体,并且因此,有机层153可具有大的厚度偏差。另一方面,当使用至少两种不同的有机半导体化合物时,有

机层153可具有相对小的厚度偏差。

[0109] 此外,有机层153可包括两种不同的有机半导体化合物(第一有机半导体化合物和第二有机半导体化合物)。

[0110] 此处,有机层153中的第一有机半导体化合物和第二有机半导体化合物可取决于各有机半导体化合物的材料而以多种重量比使用,其中可调节所述重量比以使岛状中间体的形成最少(小)化。

[0111] 在一种实施方式中,有机层153中的第一有机半导体和第二有机半导体可例如具有约2:8-约8:2、约3:7-约7:3、约4:6-约6:4、或者约5:5的重量比。

[0112] 另一方面,无机层151和有机层153可在发射层140上交替地堆叠两次或更多次。换言之,电子传输层150可包括至少两个由无机层151和有机层153构成的堆单元。这样,通过考虑第一电极110、第二电极160、空穴注入层120、空穴传输层130、和发射层140的各能级、它们的能级差异等,可调节交替堆叠无机层151和有机层153的数量以适当地保持电致发光器件中的电荷载流子平衡。

[0113] 另一方面,当将所述由无机纳米颗粒组成的簇层施加至包括量子点的发射层时,可保证在高亮度下的器件效率,但是由于在所述簇层的表面上的裂纹、空隙、晶界等可例如起到电流的泄漏路径的作用,因此来自所述泄漏路径的泄漏电流可使在低电压下和在低亮度区域中的器件效率恶化。

[0114] 然而,根据实施方式的电致发光器件10包括填充在所述簇层的表面上的裂纹、空隙、晶界等的有机层153,并且因此由于所述簇层所致的泄漏电流的产生可被最小化。

[0115] 根据实施方式的电致发光器件10可进一步包括在第二电极160和电子传输层150之间的电子注入层(未示出)并且可进一步包括在第二电极160和所述电子注入层(未示出)之间或者在所述电子注入层(未示出)和电子传输层150之间的电子阻挡层(未示出)。然而,实施方式不限于此,并且为了将电致发光器件10的电荷载流子平衡保持为合适的水平,可省略所述电子注入层(未示出)和所述电子阻挡层(未示出)。

[0116] 下文中,参照图4,说明根据实施方式的电致发光器件的驱动原理。

[0117] 图4为显示根据实施方式的电致发光器件的能带图。

[0118] 根据实施方式的电致发光器件10包括量子点作为发光颗粒141,并且因此,由其形成的发射层140具有与通常的有机发光二极管的能级不同的能级。

[0119] 具体地,通常的电致发光器件随着LUMO能级而将电子顺序地从电极通过电子传输层向发射层传输,但是根据实施方式的电致发光器件10具有拥有比无机层151的LUMO能级高的LUMO能级并且因此起到高能垒作用的有机层153。因此,根据实施方式的电子传输层150具有由作为由无机纳米颗粒形成的簇层的无机层151和覆盖无机层151的有机层153构成的混杂结构。

[0120] 在一种实施方式中,当所述由无机纳米颗粒形成的簇层形成于包括量子点的发射层140的表面上时,该簇层具有相对于在空穴注入层(HIL) 120和空穴传输层(HTL) 130之间的空穴迁移率高得多的电子迁移率,并且由于所述簇层的不平坦的表面形态,可产生泄漏电流。

[0121] 因此,在一种实施方式中,可形成具有比所述簇层的功函高的功函的有机层153以覆盖所述簇层的表面以将从所述簇层产生的泄漏电流最小化。此外,有机层153,如图4中所

示,同时起到一种能垒的作用并且因此可将电子传输层150的整个电子迁移率调节为合适的水平且因此改善电荷载流子平衡。

[0122] 如上所述,根据实施方式的电致发光器件10包括具有非常高的电子迁移率并且使包括量子点的发射层140的发光效率改善的无机层151、和使由于无机层151的表面形态所致的泄漏电流最小化并且同时将电子传输层150的整个电子迁移率调节为合适的水平的有机层153,并且因此,电子传输层150具有无机层151/有机层153的混杂堆叠结构。

[0123] 因此,根据实施方式的电致发光器件10可使发射层的电荷载流子平衡和光提取效率改善并且还使泄漏电流最小化,且因此显示出优异的驱动特性和寿命特性。

[0124] 下面描述包括电致发光器件10的根据实施方式的显示装置。

[0125] 根据实施方式的显示装置包括基板,形成于所述基板上的驱动电路,以及设置在所述驱动电路上的以预定的间隔彼此间隔开的第一电致发光器件、第二电致发光器件、和第三电致发光器件。

[0126] 所述第一至第三电致发光器件具有与电致发光器件10相同的结构,但是从各量子点发射的光的波长可彼此不同。

[0127] 在一种实施方式中,所述第一电致发光器件为发射红色光的红色器件,所述第二电致发光器件为发射绿色光的绿色器件,和所述第三电致发光器件为发射蓝色光的蓝色器件。换言之,所述第一至第三电致发光器件可为所述显示装置中的分别表现出红色、绿色、和蓝色的像素。

[0128] 然而,实施方式不必局限于此,而是所述第一至第三电致发光器件可分别表现出品红色、黄色、青色,或者可表现出其它颜色。

[0129] 所述第一至第三电致发光器件之一可为电致发光器件10。例如,所述显示装置中的显示蓝色的电致发光器件为电致发光器件10并且显示红色和绿色的电致发光器件可包括由有机层或无机层构成或者包括有机层和无机层两者的电子传输层,条件是有机层直接形成于所述发射层上。替代地,所述第一至第三电致发光器件之一可为电致发光器件10并且其余的可为包括荧光材料或磷光材料代替作为发光颗粒的量子点的电致发光器件。

[0130] 所述基板可为透明的绝缘基板或者可由延性材料制成。所述基板可包括玻璃或者具有大于约150℃的玻璃化转变温度(Tg)的膜形式的聚合物材料。例如,其包括基于COC(环烯烃共聚物)或COP(环烯烃均聚物)的材料。

[0131] 所述驱动电路设置在所述基板上并且独立地连接至所述第一至第三电致发光器件的每一个。所述驱动电路可包括:包括扫描线、数据线、驱动电源线、公共电源线等的至少一组线,至少两个连接至所述线并且与一个有机发光二极管对应的薄膜晶体管(TFT),和至少一个电容器等等。所述驱动电路可具有各种各样的已知结构。

[0132] 如上所述,根据实施方式的显示装置可在没有单独的光源例如背光单元的情况下显示具有改善的色纯度和颜色再现性的图像,并且特别地可呈现出改善的驱动特性和寿命特性。

[0133] 下文中,参照实施例更详细地说明实施方式。然而,这些实施例是示例性的,并且本公开内容不限于此。

[0134] 实施例1

[0135] 在玻璃基板上沉积ITO层作为第一电极(阳极),并且通过使用溶液工艺在其上分

别地和顺序地形成PEDOT:PSS层(空穴注入层)和聚(9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺)(TFB)聚合物层(空穴传输层)。随后,通过如下在其上形成蓝色发射层:涂布分散在有机溶剂中的蓝色量子点(ZnTeSe)并且将它在氮气气氛下在80℃热处理30分钟。

[0136] 另一方面,将具有3nm的平均颗粒直径的ZnO颗粒洗涤三次,然后在所述蓝色发射层上形成为具有约40nm的厚度的ZnO簇层(无机层)。

[0137] 随后,在所述ZnO簇层的表面上,以 0.5 Å/s - 1.0 Å/s 的沉积速率形成包括有机化合物1(基于氧化磷的化合物,NET218,Novaled Electron Transport material 218,得自Novaled)的有机化合物1层至2nm-20nm厚,且在其上沉积A1层作为第二电极(阴极)以制造根据实施例1的电致发光器件。

[0138] 实施例2

[0139] 根据与实施例1相同的方法制造电致发光器件,除了如下之外:共沉积重量比为1:1的有机化合物1和有机化合物2(基于磷酰基苯酚的化合物,Novaled Co.,NDN87,Novaled Dopant n-side material 87)以形成有机化合物1:有机化合物2共混层代替有机化合物1层。

[0140] 实施例3

[0141] 根据与实施例1相同的方法制造电致发光器件,除了如下之外:将ZnO簇层形成为具有20nm的厚度。

[0142] 对比例1

[0143] 根据与实施例1相同的方法制造电致发光器件,除了如下之外:在不形成有机化合物1层的情况下,直接在ZnO簇层上形成A1层。

[0144] 对比例2

[0145] 根据与实施例1相同的方法制造电致发光器件,除了如下之外:通过将具有3nm的平均颗粒直径的ZnO颗粒洗涤两次至三次,然后将其与有机化合物1以20:1的重量比混合而在蓝色发射层上形成有机化合物1:ZnO共混层,然后,在其上沉积A1层。

[0146] 对比例3

[0147] 根据与对比例2相同的方法制造电致发光器件,除了如下之外:通过将ZnO和代替有机化合物1的有机化合物2以20:1的重量比混合而形成ZnO:有机化合物2共混层。

[0148] 对比例4

[0149] 根据与实施例1相同的方法制造电致发光器件,除了如下之外:在不形成有机化合物1层的情况下,直接在ZnO簇层上形成A1层。

[0150] 评价

[0151] 首先,根据实施例1和对比例1-3的电致发光器件的I-V-L特性分别示于图5-7中,并且其J-V特性示于图8中。

[0152] 图5-7为显示根据实施例1和对比例1-3的电致发光器件的I-V-L特性的图;分别地,图5显示电压-电流密度,图6显示电压-亮度,并且图7显示亮度-外量子效率(EQE)。

[0153] 参照图5和6,与对比例1和2相比,实施例1显示出在相同电压下低的电流密度和在相同电压下低的亮度,并且原因是有机化合物1层起到能垒的作用并且使在低电压下的电流密度降低。

[0154] 然而,参照图7,与对比例1-3相比,实施例1在小于或等于约 1000 cd/m^2 的亮度下显

示出非常优异的外量子效率。特别地,实施例1在约 100cd/m^2 的亮度下显示出最优异的外量子效率(约1.7%)。此外,与对比例1-3相比,实施例1显示出在高电压下在高亮度区域中更小的外量子效率降低并且因此显示出稳定的驱动特性。

[0155] 换言之,由于在ZnO簇层上进一步形成有机化合物1层并且因此有机化合物1层起到反对电子从A1层移动至ZnO簇层的能垒的作用,因此实施例1显示出电流密度和亮度的少许降低,但是显示出在低的亮度下非常优异的发光效率。

[0156] 另一方面,与实施例1以及对比例2相比,对比例3显示在相同电压下低的电流密度、在相同电压下低的亮度、和在相同亮度下低的外量子效率,并且预期这些结果取决于有机半导体材料的差异。

[0157] 图8为显示根据实施例1和对比例1-3的电致发光器件的电压-电流密度关系的图。图8为以按对数刻度的y轴显示电流密度的图。

[0158] 参照图8,与仅包括ZnO簇层的对比例1相比,实施例1通过进一步在ZnO簇层的表面上形成有机化合物1层而具有无机-有机混杂堆叠结构并且因此显示出约1000倍的泄漏电流降低效果。

[0159] 另一方面,当关于实施例1的电致发光器件考察相对于波长的电致发光强度时,实施例1的电致发光器件显示出约28nm的窄的半宽度(FWHM)。

[0160] 测量根据实施例2以及对比例1和2的电致发光器件的取决于时间的亮度降低,并且结果示于图9中。

[0161] 图9为根据实施例2、对比例1、和对比例2的电致发光器件的时间-亮度图。

[0162] 参照图9,实施例2的电致发光器件与对比例1和2的那些相比显示出缓慢的亮度降低,并且当将 T_{50} 定义为当电致发光器件显示出相对于初始亮度(100%)的50%的亮度时所消逝的时间时,实施例2显示出1.42小时的最长的 T_{50} ,对比例1显示出0.27小时的 T_{50} ,并且对比例2显示出0.74小时的 T_{50} 。

[0163] 随着由于ZnO簇层的表面形态引起的泄漏路径增加,寿命特性降低,并且因此,与对比例1和2相比,包括覆盖和最小化ZnO簇层的泄漏路径的有机化合物1:有机化合物2共混层的实施例2显示出优异的寿命特性。

[0164] 另一方面,实施例3和对比例4的电致发光器件的I-V-L特性分别示于图10-12中,并且J-V特性示于图13中。

[0165] 图10-12为显示根据实施例3和对比例4的电致发光器件的I-V-L特性的图;分别地,图10显示电压-电流密度,图11显示电压-亮度,并且图12显示亮度-外量子效率。

[0166] 参照图10-12,实施例3由于起到反对电子从A1层移动至ZnO簇层的能垒的作用的有机化合物1层而显示出在相同的电压下稍低的电流密度和在相同的电压下稍低的亮度,但是显示出在小于或等于约 500cd/m^2 的低亮度下非常高的外量子效率、并且特别是在小于或等于约 100cd/m^2 的低亮度下约2.6%的非常高的外量子效率。

[0167] 图13为根据实施例3和对比例4的电致发光器件的电压-电流密度图。图13为以按对数刻度的y轴显示电流密度的图。

[0168] 参照图13,与仅具有ZnO簇层的对比例4相比,进一步在ZnO簇层的表面上具有有机化合物1层的实施例3显示出优异的泄漏电流降低效果。

[0169] 虽然已经关于当前被认为是实践性的实例实施方式的内容描述了本公开内容,但

是将理解,本发明不限于所公开的实施方式。相反,其意图涵盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等同布置。

[0170] <符号说明>

[0171]	10:电致发光器件	100:基板
[0172]	110:第一电极	120:空穴注入层
[0173]	130:空穴传输层	140:发射层
[0174]	141:发光颗粒	150:电子传输层
[0175]	151:无机层	151a:表面区域
[0176]	152:无机纳米颗粒	
[0177]	152a:在表面区域中的无机纳米颗粒	
[0178]	153:有机层	160:第二电极

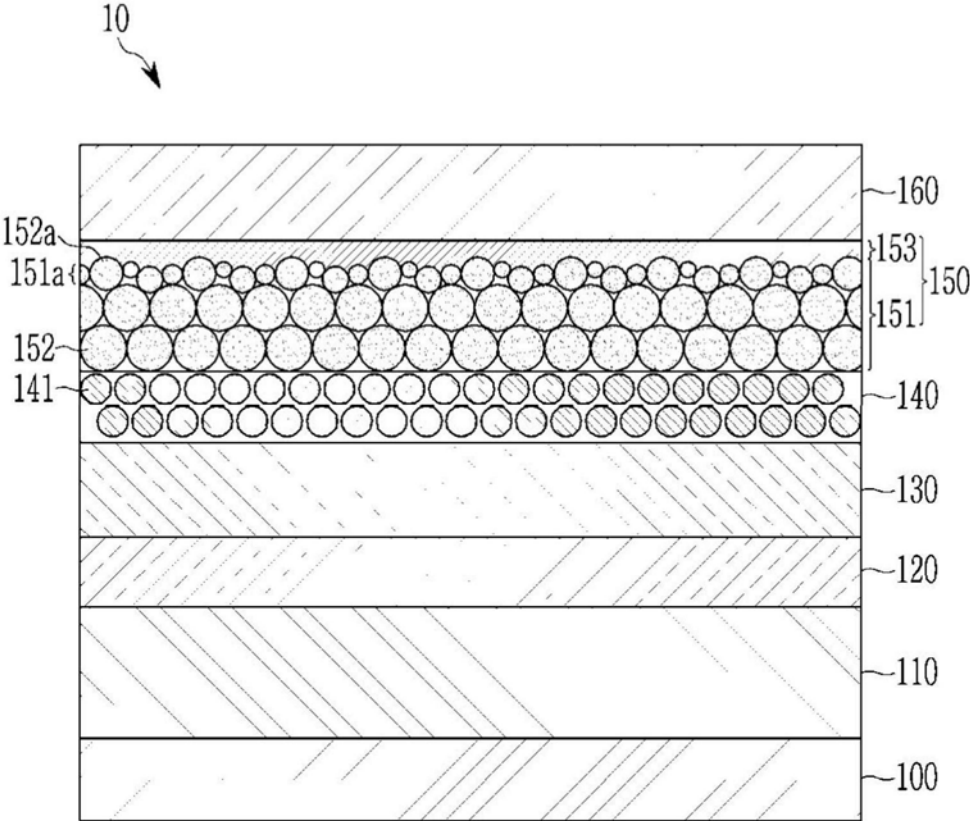


图1

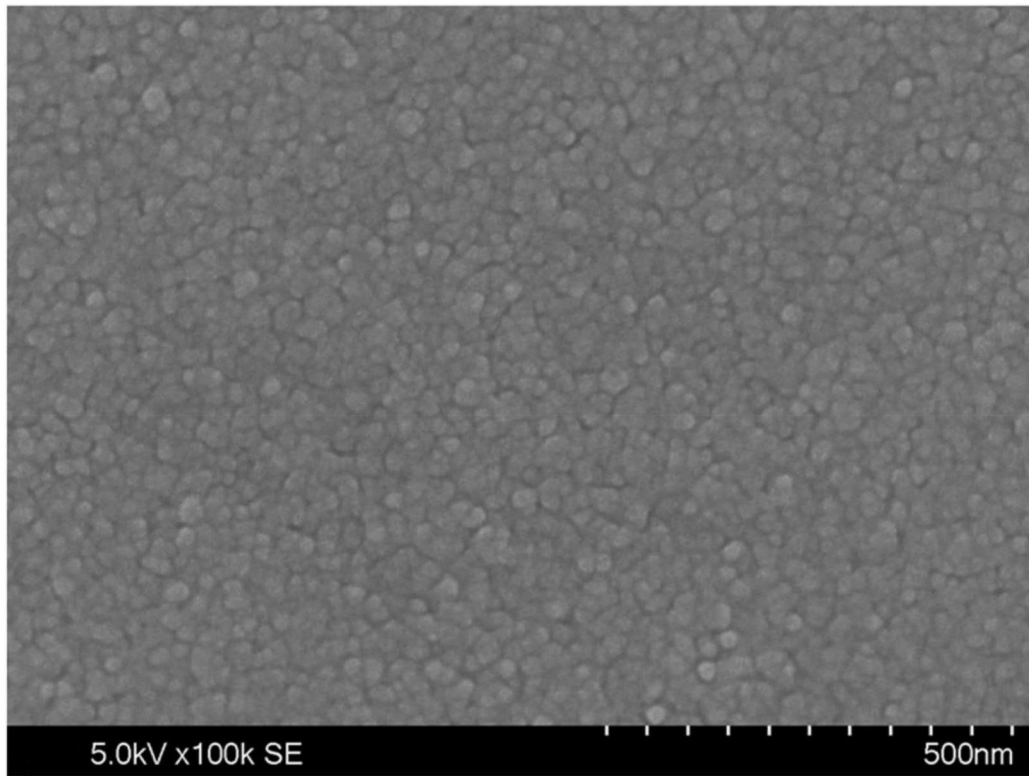


图2

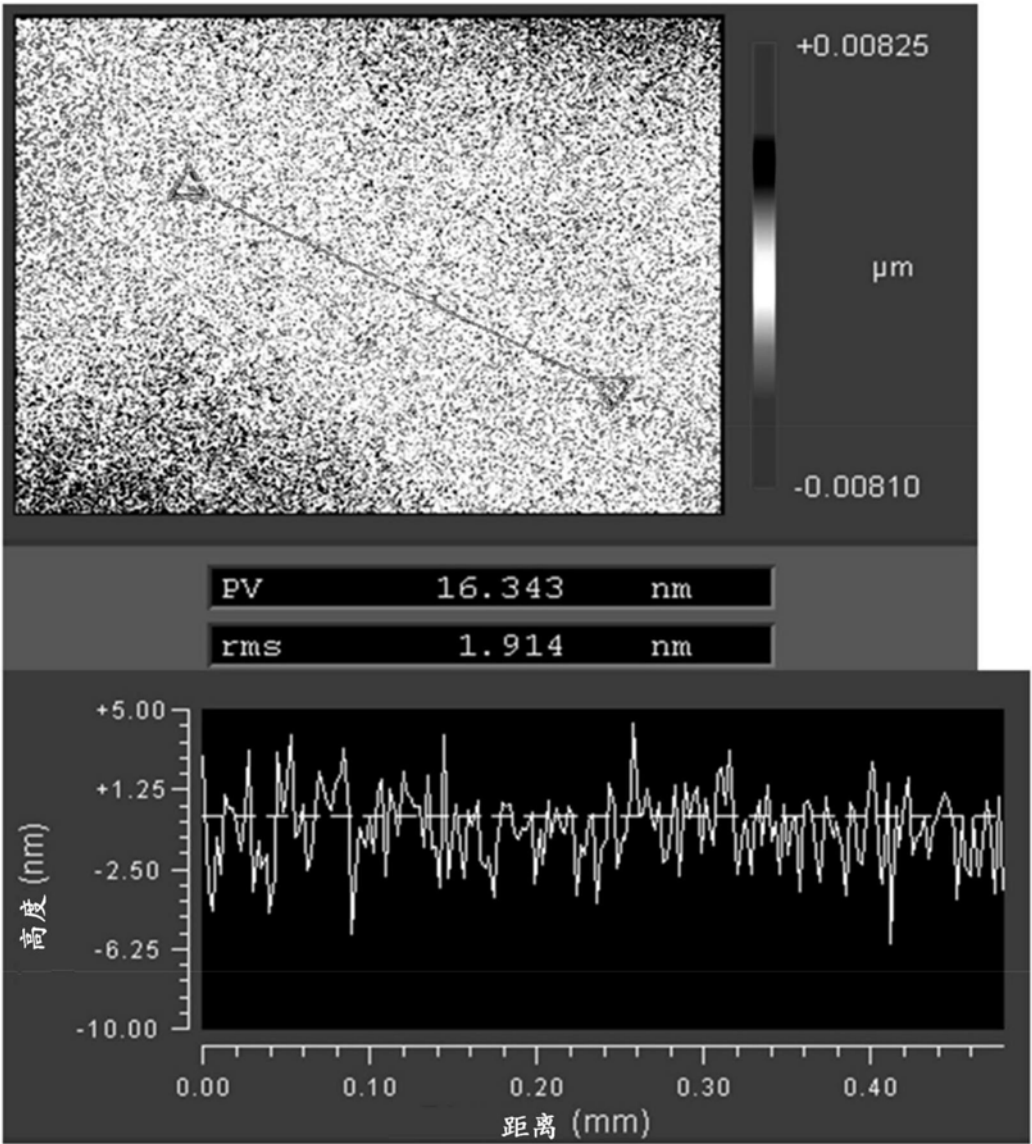


图3

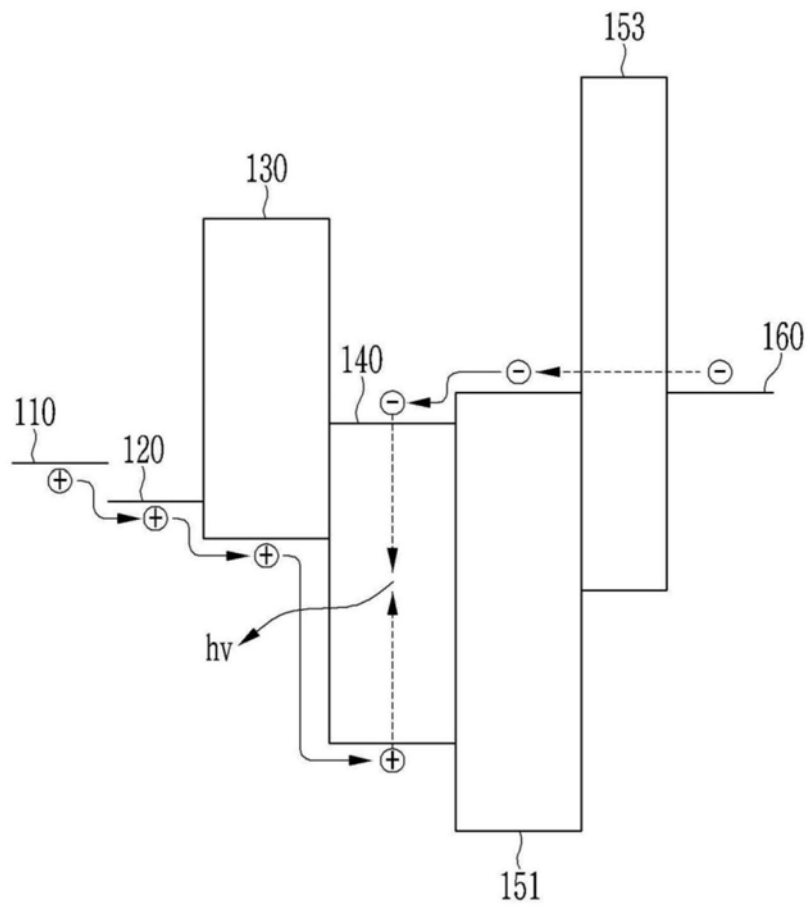


图4

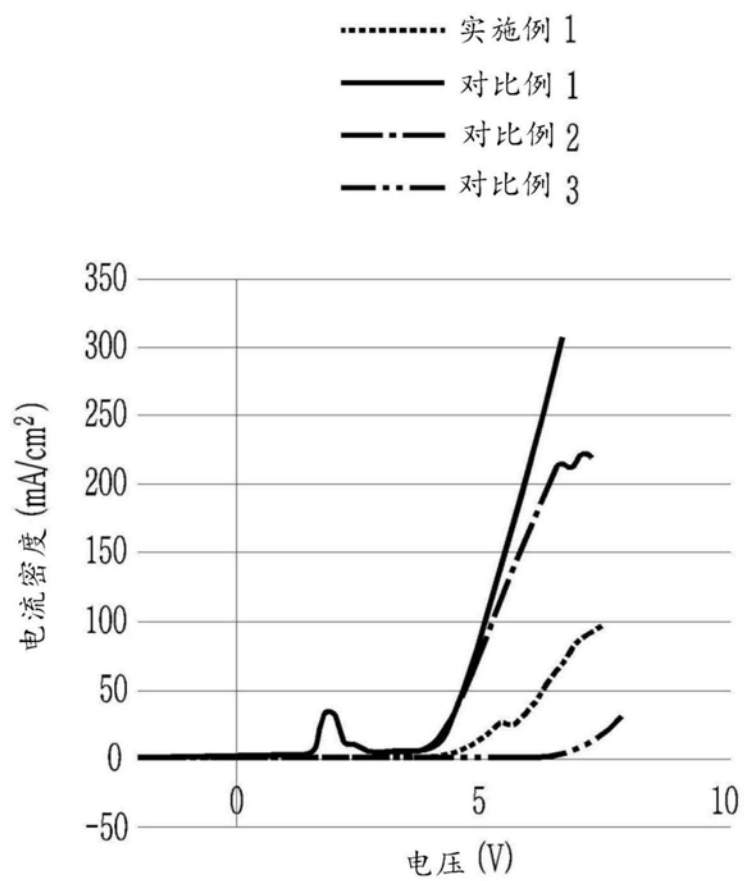


图5

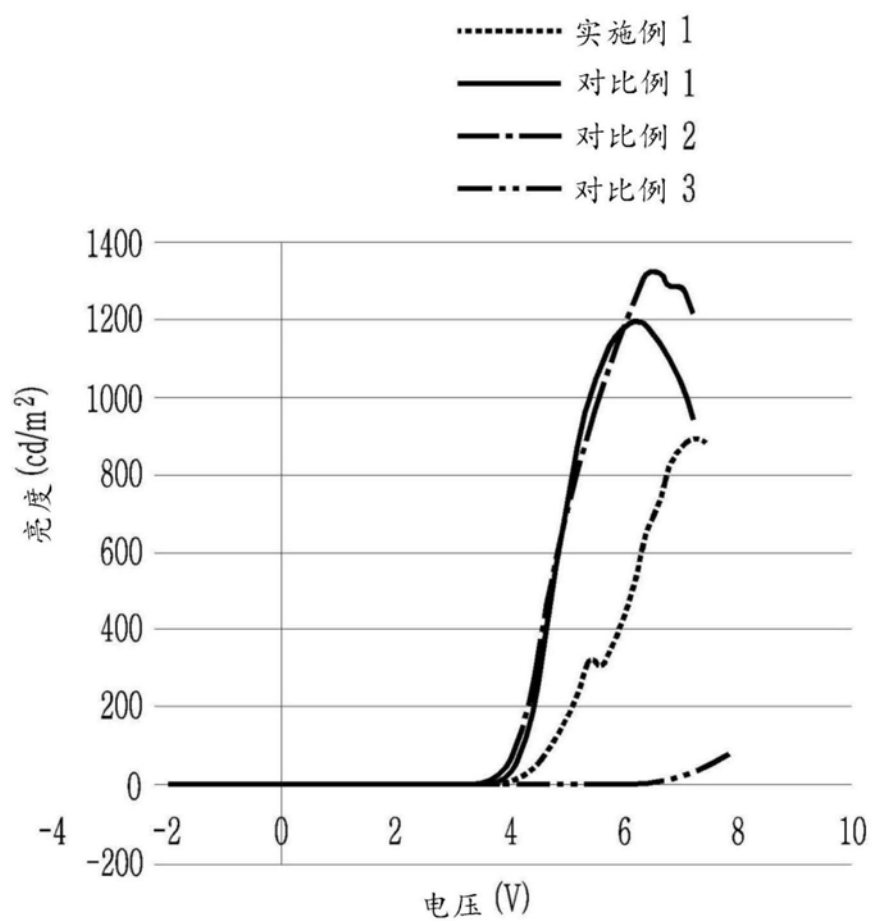


图6

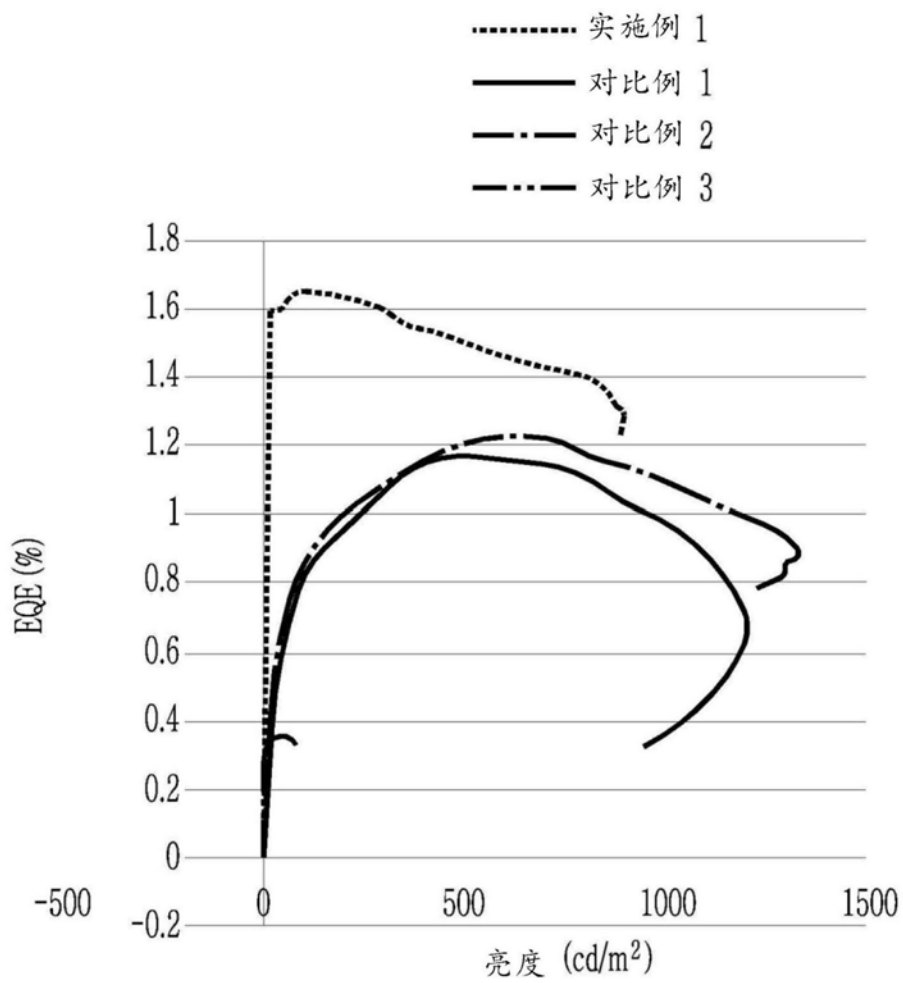


图7

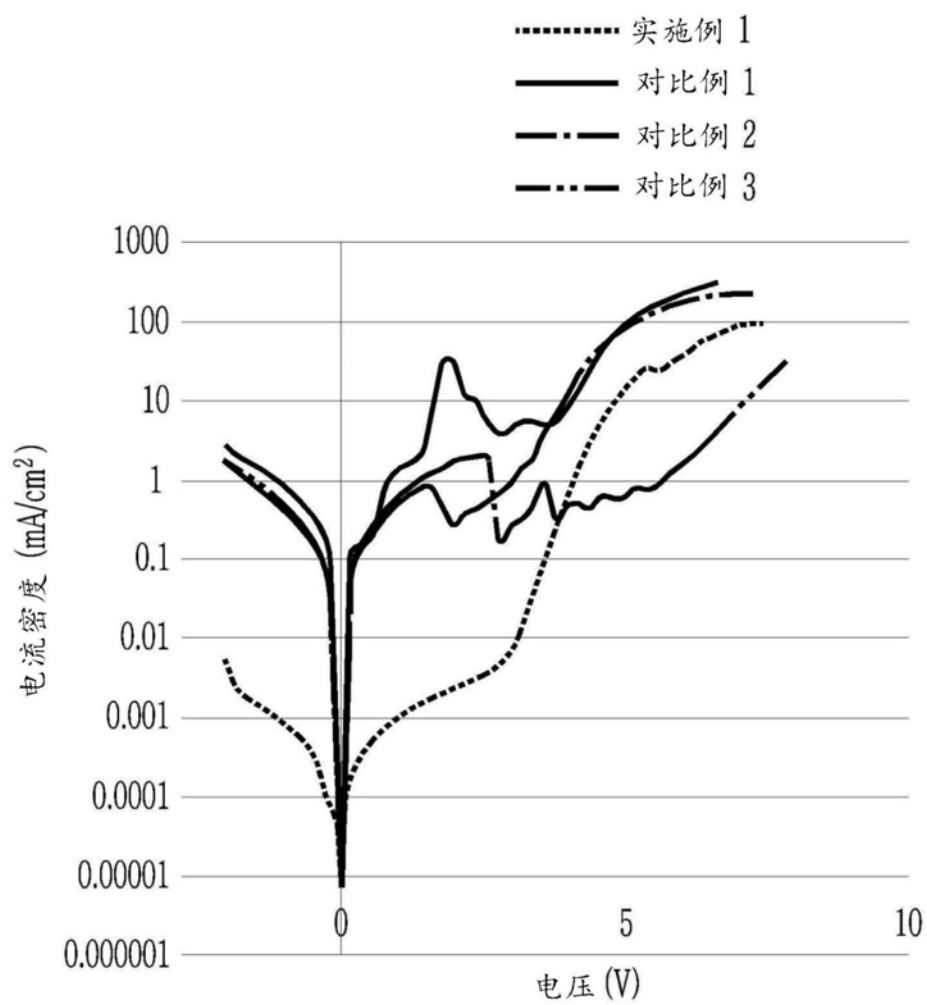


图8

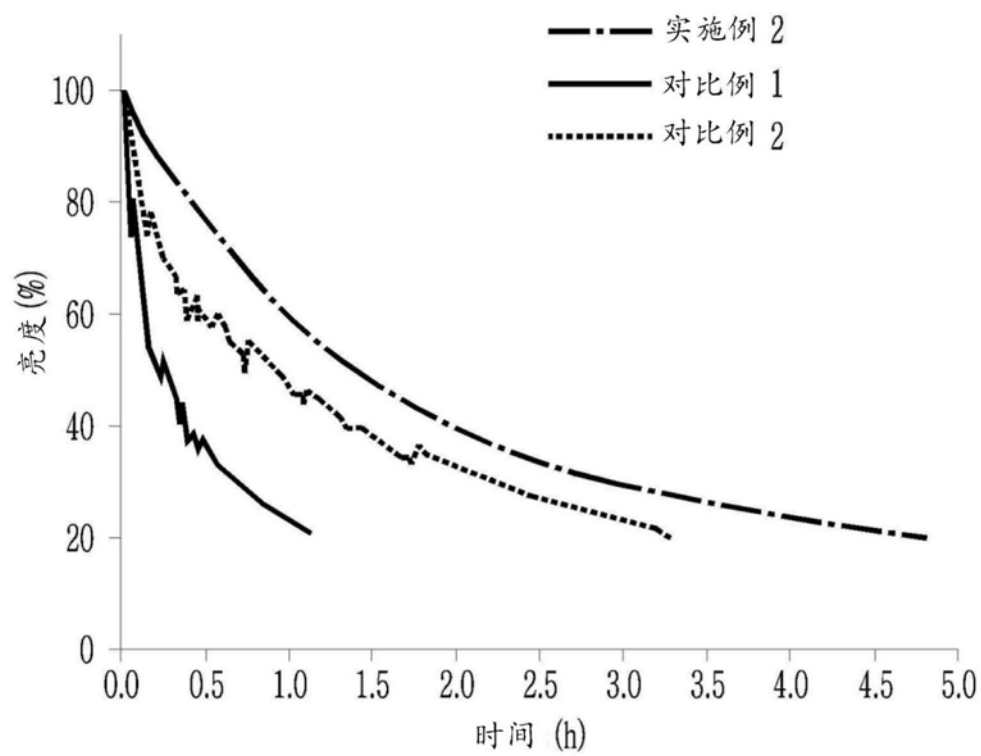


图9

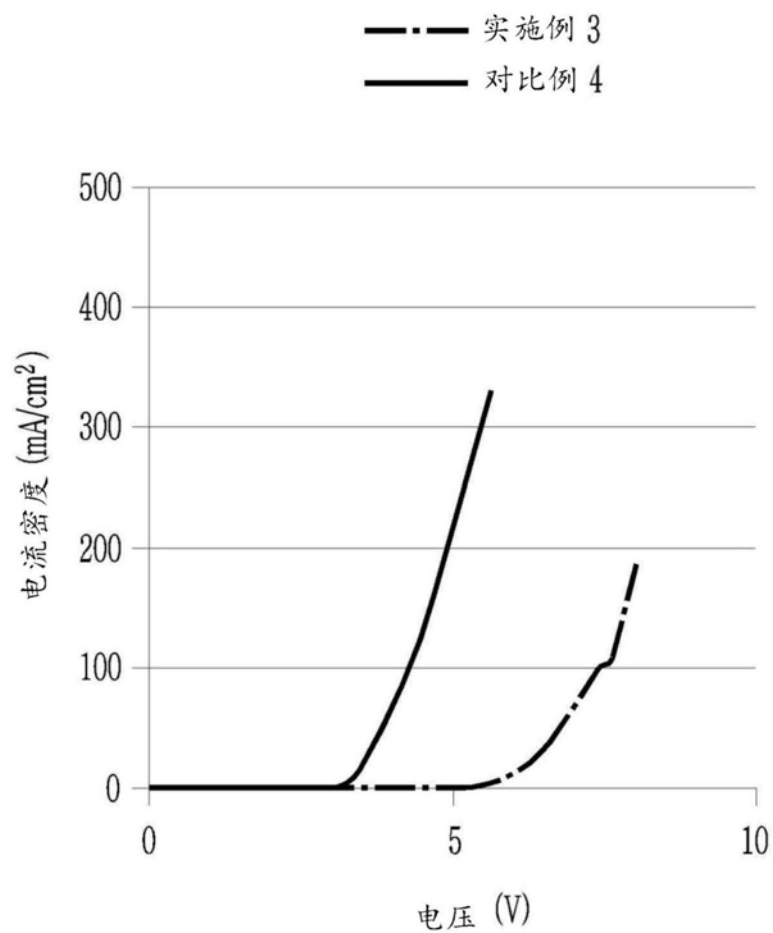


图10

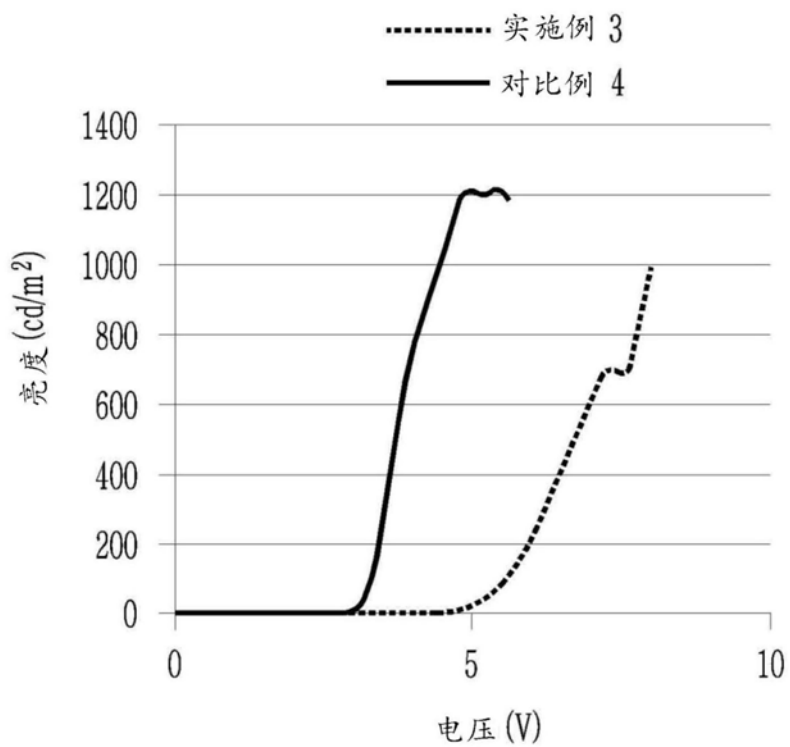


图11

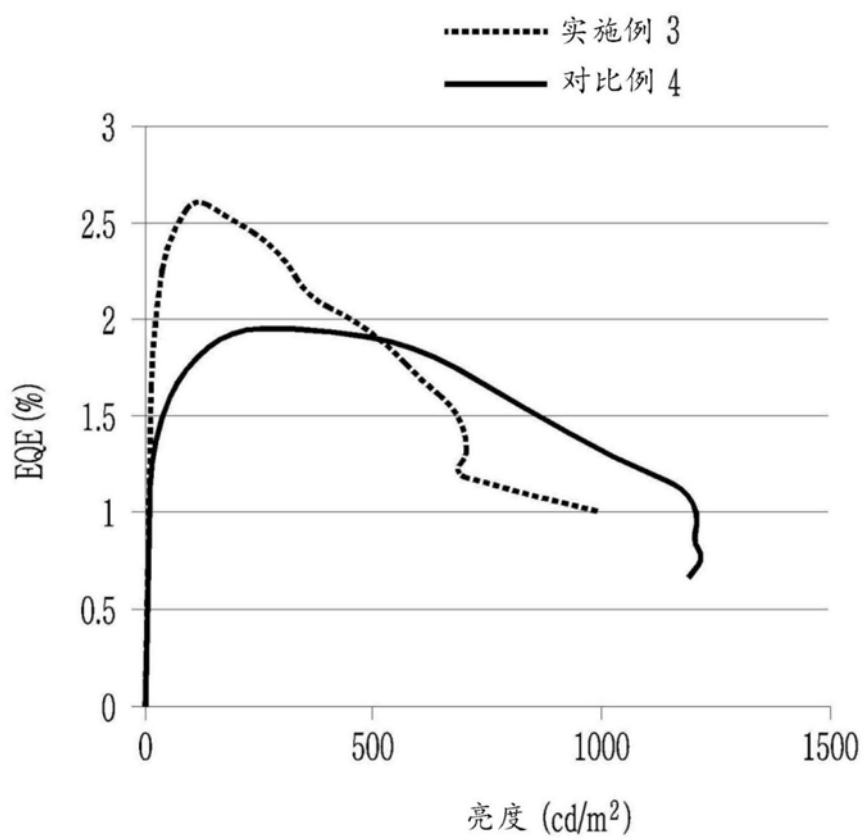


图12

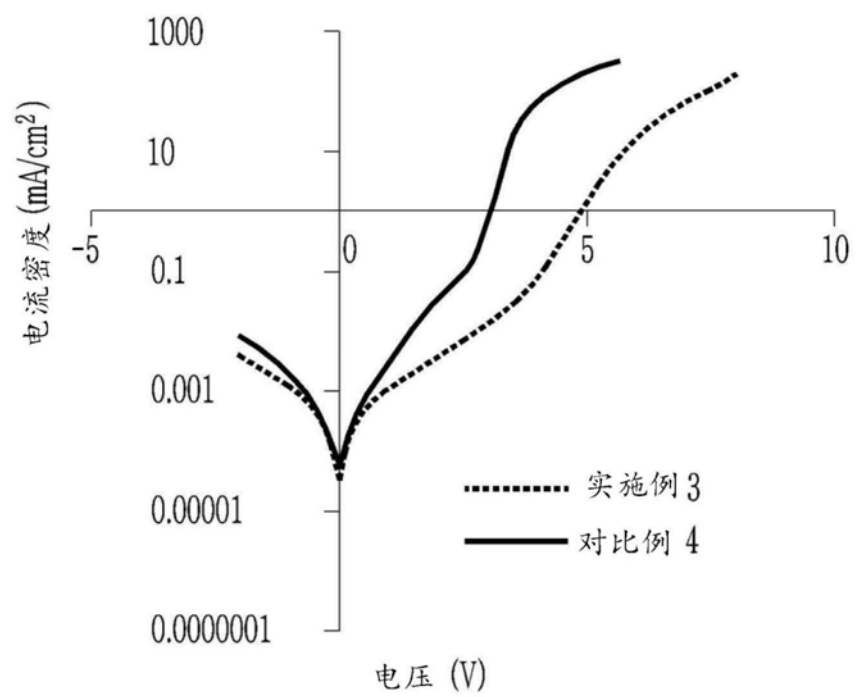


图13

专利名称(译)	电致发光器件和包括其的显示装置		
公开(公告)号	CN110265555A	公开(公告)日	2019-09-20
申请号	CN201910184028.8	申请日	2019-03-12
[标]申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
[标]发明人	金泰豪 金星祐 张银珠 丁大荣		
发明人	金泰豪 金星祐 张银珠 丁大荣		
IPC分类号	H01L51/50 H01L27/32		
CPC分类号	H01L27/32 H01L51/502 H01L51/508 H01L51/0052 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5004 H01L2251/303 H01L2251/5369 H01L2251/552		
代理人(译)	王华芹		
优先权	1020180028836 2018-03-12 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

公开了电致发光器件和包括其的显示装置。所述电致发光器件包括彼此面对的第一电极和第二电极、设置在所述第一电极和所述第二电极之间并且包括多个发光颗粒的发射层、设置在所述第一电极和所述发射层之间的空穴传输层、以及设置在所述发射层和所述第二电极之间的电子传输层，其中所述电子传输层包括设置在所述发射层上并且包含多个无机纳米颗粒的无机层和直接设置在所述无机层的在与所述发射层相反的侧上的上表面的至少一部分上的有机层，其中所述有机层的功函高于所述无机层的功函。

