



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101728416 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200910178478. 2

CN 1407837 A, 2003. 04. 02,

(22) 申请日 2009. 10. 10

US 2005/0112403 A1, 2005. 05. 26,

(30) 优先权数据

2008-264427 2008. 10. 10 JP

2009-222633 2009. 09. 28 JP

Akira. Photophysical Properties of Highly Luminescent Copper(I) Halide. 《Inorganic Chemistry》. 2007, 第 46 卷 (第 6 期), 第 1992 页至第 2001 页.

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号

审查员 王翠

(72) 发明人 盐原悟 森俊文 怒健一

铃木幸一 坪山明

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

(51) Int. Cl.

H01L 27/32 (2006. 01)

H01L 51/52 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2004-241374 A, 2004. 08. 26,

US 2006/0063030 A1, 2006. 03. 23,

CN 1849719 A, 2006. 10. 18,

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 2 页

(54) 发明名称

有机电致发光显示装置

(57) 摘要

一种有机电致发光显示装置, 其具有有机电致发光器件, 各所述有机电致发光器件的颜色再现性优异并具有高发射效率, 其中, 绿色有机电致发光器件各自具有迟滞荧光材料和微腔, 和各器件的空穴输送层具有与各蓝色有机电致发光器件的空穴输送层相同的厚度。

1. 一种有机电致发光显示装置,其包括:

红色有机电致发光器件;

绿色有机电致发光器件;和

蓝色有机电致发光器件,

各电致发光器件用作像素,并具有一对电极、空穴输送层和发光层,

其中:

各所述绿色有机电致发光器件在该对电极间具有微腔;

设置所述绿色有机电致发光器件与所述蓝色有机电致发光器件的空穴输送层,使得所述层具有相同厚度,并且对于所述器件是通用的;

在各所述绿色有机电致发光器件的该对电极间设置的层中,具有最大厚度的层包括所述发光层;

各所述绿色有机电致发光器件的发光层具有大于各所述绿色有机电致发光器件的空穴输送层的厚度;

各所述绿色有机电致发光器件的发光层具有 10 至 30wt% 的迟滞荧光材料;和

在蓝色发光层中蓝色荧光材料与用作主体发光材料的 CBP 的重量比为 1 : 9,在绿色发光层中绿色荧光材料与用作主体发光材料的 CBP 的重量比为 1 : 4,在红色发光层中红色磷光材料与用作主体发光材料的 CBP 的重量比为 1 : 9。

有机电致发光显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光 (EL) 显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,强有力地进行了各自利用有机 EL 器件的有机 EL 显示装置的研究和开发。

[0003] 各有机 EL 显示装置均具有多个红色有机 EL 器件、多个绿色有机 EL 器件和多个蓝色有机 EL 器件,和所述器件各自独立地起到像素的作用以进行发光和不发光。结果,各装置均可显示全色图像。

[0004] 各有机 EL 器件均具有一对电极和由在电极之间设置的有机化合物形成的发光层。所述发光层具有作为主体或作为例如具有小重量比的客体材料的荧光发光材料或磷光发光材料。

[0005] 已经开发了用于各种颜色的有机 EL 器件,以能够在低电压下驱动。在开发时,将用于各种颜色的有机 EL 器件中的层结构设计为:可防止各颜色的有机 EL 器件之间的驱动电压差变大;和用于任意发光颜色的器件均能够在低电压下被驱动。

[0006] 尽管已进行荧光发光材料或磷光发光材料的开发,但日本专利申请特开 2004-241374 记载了在有机 EL 器件中使用迟滞荧光材料。

[0007] 荧光发光材料理论上难于显示出 100% 的内量子效率。另一方面,磷光发光材料理论上可显示出 100% 的内量子效率。

[0008] 然而,在具有其中将磷光发光材料作为客体材料引入主体材料中的发光层的有机 EL 器件情况下,与发光层具有发射与由磷光发光材料发射的光相同颜色光的荧光发光材料的情况相比,不能促进主体材料带隙的扩大。

[0009] 当要发射一定颜色的光时,磷光发光材料的最低激发三重态 T1 必须处于与所述颜色相对应的能级。磷光发光材料的最低激发单重态 S1 高于 T1。另外,具有磷光发光材料的主体材料的 T1 高于所述磷光发光材料的 T1,和主体材料的 S1 高于该主体材料的 T1。

[0010] 在发射与上述相同颜色的光的荧光发光材料的情况下,对应于所述颜色的激发态不是 T1 而是 S1。即,当荧光发光材料与磷光发光材料发射相同颜色的光时,荧光发光材料的 S1 低于磷光发光材料的 S1。因此,当发光层具有作为客体材料的磷光发光材料时,不能使主体材料的 S1 高于在发光层具有所述荧光发光材料的情况下的 S1。结果,不能扩大主体材料的带隙。

[0011] 以下步骤在载流子(电子或空穴)由邻近发光层的层向发光层移动中起到重要作用:发光层与邻接层之间的能垒不会扩大。当主体材料的带隙扩大时,主体材料的最高占据分子轨道(HOMO)或最低未占据分子轨道(LUMO)开始不同于邻接层的 HOMO 或 LUMO。结果势垒变高。

[0012] 在此情况下,需要以下步骤:选择用于邻接层的最佳材料,或合成新型化合物,以用作用于该层的材料。另外,在此情况下,必须考虑由电极注入的载流子大或小的程度。结果,必须重新设计有机 EL 器件的层结构以免刮擦。

[0013] 另外,日本专利申请特开 2004-241374 描述了迟滞荧光材料。该迟滞荧光材料在 520nm 至 750nm 范围内显示出强的迟滞荧光光谱和强的磷光光谱,以及图中实际显示的发射波长由具有超过 550nm 的最大发射波长的峰和具有超过 600nm 的最大发射波长的峰形成。即,基于颜色纯度的观点,所述迟滞荧光材料不是发射基色光如绿色或蓝色光的发光材料。

发明内容

[0014] 因此,本发明提供一种有机电致发光显示装置,包括:红色有机电致发光器件;绿色有机电致发光器件;和蓝色有机电致发光器件,各电致发光器件均用作像素并具有一对电极、空穴输送层和发光层,其中各绿色有机电致发光器件的发光层具有迟滞荧光材料;各绿色有机电致发光器件在该对电极间具有微腔;和设置所述绿色有机电致发光器件与蓝色有机电致发光器件的空穴输送层,以致所述层具有相同的厚度,并对于所述器件是通用(common)的。

[0015] 根据本发明,由于各绿色有机 EL 器件为利用迟滞荧光材料,并可为低驱动电压的有机 EL 器件,因此可提供消耗低电能的有机 EL 显示装置。由于器件中微腔的以下效果:由迟滞荧光材料发射的光的发射光谱带宽变窄,各绿色有机 EL 器件可发射具有高颜色纯度的光。此外,在本发明中,特别是除红色有机 EL 器件外的绿色有机 EL 器件和蓝色有机 EL 器件中,所述绿色有机 EL 器件和蓝色有机 EL 器件可设置有具有厚度相同的空穴输送层。

[0016] 参考附图通过以下示例性实施方案的描述,本发明的其它特征将变得显而易见。

附图说明

[0017] 图 1 为说明各发光过程的概念图。

[0018] 图 2 为说明本发明有机 EL 器件截面的示意图。

[0019] 图 3 为说明本发明有机 EL 显示装置的截面的示意图。

具体实施方式

[0020] 现根据附图详细地描述本发明的优选实施方案。

[0021] 根据本发明的有机电致发光显示装置包括:红色有机电致发光器件;绿色有机电致发光器件;和蓝色有机电致发光器件,所述各电致发光器件用作像素并具有一对电极、空穴输送层和发光层,其中各绿色有机电致发光器件的发光层具有迟滞荧光材料;各绿色有机电致发光器件在该对电极间具有微腔;和设置绿色有机电致发光器件和蓝色有机电致发光器件的空穴输送层,以致所述层具有相同厚度并对于所述器件是通用的。

[0022] 在本发明中,将迟滞荧光材料用于具有高发射能的各绿色有机 EL 器件。结果,获得以下事实:所述材料与空穴输送层用化合物的 HOMO 之间的势垒窄于在使用磷光发光材料的情况下的势垒。结果,可降低驱动电压,如此即使当增加发光层的厚度时,也能防止驱动电压显著升高。另外,各绿色有机 EL 器件的微腔可通过使得发光层厚度在该对电极间设置的有机化合物层中为最大来获得。因此,改进了各绿色有机 EL 器件的光提取效率。此外,在制造蓝色有机 EL 器件的空穴输送层的同时,可制造各绿色有机 EL 器件的空穴输送层,以使得其每一个具有与各蓝色有机 EL 器件的空穴输送层相同的厚度。结果,简化了该装置的

生产工艺。另外,作为结果,可设置空穴输送层,使得具有对于发射具有比绿光波长短的蓝光的各蓝色有机 EL 器件最佳的小厚度。

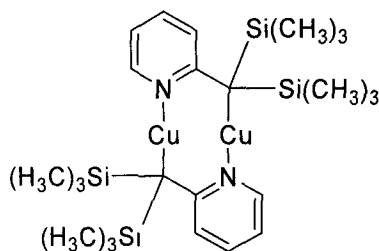
[0023] 本发明的迟滞荧光材料为热激发型迟滞荧光材料。热激发型迟滞荧光参考图 1 描述。首先,描述图中的附图标记。附图标记 101 表示最低激发单重态 (S_1);102,基态 (S_0);103,最低激发三重态;104, S_1 态的能量 ($E_g^{S_1}$);105, T_1 态的能量 ($E_g^{T_1}$);106,系间窜跃 (system crossing);107,迟滞荧光;和 108,磷光。

[0024] 图 1 为说明迟滞荧光发光过程的示意图。通过载流子复合产生的激子归类为处于位于激发单重态 S_1 (101) 的激子,和处于激发三重态 T_1 (103) 的激子。 S_1 (101) 中的激子可直接发光。另一方面,在一般有机化合物中,由于 T_1 中的激子经历了热失活,因而,该激子并不有助于光发射。然而,迟滞荧光材料如化合物 1 或 2 具有以下迟滞荧光 (107) 的发射路径 (emission path): T_1 (103) 发生系间窜跃 (106),至 S_1 (101);和 S_1 (101) 发生跃迁至基态 S_0 (102)。因而,由于迟滞荧光材料能够使得此前无助于发光的 T_1 (103) 中的激子发光,因此可预期迟滞荧光材料的使用能够提供具有可与磷光材料相当的极高的内量子效率的有机 EL 器件。

[0025] 迟滞荧光材料的实例包括铜配合物、铂配合物和钯配合物。示出作为迟滞荧光材料实例的化合物 1 和 2。

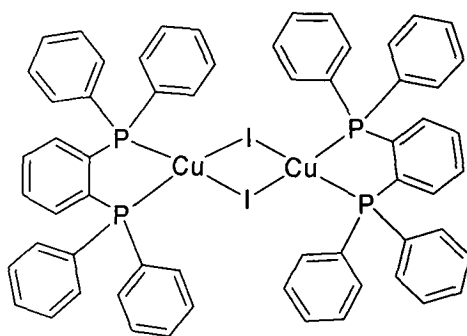
[0026] 化合物 1

[0027]



[0028] 化合物 2

[0029]



[0030] 此处, S_1 (101) 与 S_0 (102) 之间的能量差由 $E_g^{S_1}$ (104) 表示,和 T_1 (103) 与 S_0 (102) 之间的能量差用 $E_g^{T_1}$ (105) 表示。 $E_g^{T_1}$ (105) 通过交换积分处在比 $E_g^{S_1}$ (104) 能量低的状态。

[0031] 此处,考虑用于具有相同能量的光发射的各迟滞荧光材料和磷光材料的 S_1 (101)。当 S_1 (101) 直接用作迟滞荧光 (107) 的发射能级 (emission level) 时,磷光 (108) 的发射能级为 T_1 (103)。从而,磷光材料的 S_1 (101) 位于高于磷光发射能级的能级。即使当迟滞荧光材料和磷光材料显示相同的发射颜色时,仍然产生以下较大差异:迟滞荧光材料的 S_1 (101) 和 T_1 (103) 均位于比相应的磷光材料的能级低的能级。

[0032] 当有机 EL 器件中发光材料的 $E_g^{S_1}$ (104) 较小时, $E_g^{S_1}$ 与用于阳极或阴极的电极选出功之间的能量差、空穴输送层的 HOMO 或电子输送层的 LUMO 变小, 因此空穴注入的势垒和电子注入的势垒变小。结果, 有机 EL 器件的驱动电压降低。因此, 在相同发射波长下, 迟滞荧光材料的各 $E_g^{S_1}$ (104) 和 $E_g^{T_1}$ (105) 小于相应的磷光材料的各 $E_g^{S_1}$ (104) 和 $E_g^{T_1}$ (105), 因此, 空穴注入的势垒和电子注入的势垒变小。结果, 有机 EL 器件的驱动电压降低。因此, 使用迟滞荧光材料能够使得有机 EL 器件的发光层厚度增加至驱动电压不显著升高的程度。因此, 可在很宽范围内设计发光层厚度。

[0033] 本发明中使用的迟滞荧光材料的发光过程基于材料的发光特性可称作迟滞荧光 (107)。从本发明中使用的能够迟滞荧光的化合物发射的光具有以下特征:

[0034] (1) 室温 (298K) 下的发光寿命处于 10^{-6} sec 水平;

[0035] (2) 室温 (298K) 下的发射波长短于在低温 (77K) 下的发射波长;

[0036] (3) 室温 (298K) 下的发光寿命远短于低温 (77K) 下的发光寿命; 和

[0037] (4) 发光强度随温度升高而增加。

[0038] 在常规荧光和磷光 (108) 的情况下, 室温下的发射波长与低温下的发射波长的比较显示, 所述波长是彼此相同的, 或低温下的发射波长较低。相反, 在迟滞荧光 (107) 情况下, 低温下发射波长大于室温下发射波长。这是因为以下原因: 尽管在室温下观察到源自单重态的发光, 但源自比 S_1 (101) 能量低的状态的 T_1 (103) 的发光出现在低温下。此处使用的术语“发射波长”是指最大发射波长或开始发光时的波长。

[0039] 另外, 在常规荧光情况下, 由于源自 S_1 (101) 的发光出现, 发光寿命的数量级为 10^{-9} sec。相反, 在涉及 T_1 (103) 发光的磷光 (108) 的情况下, 发光寿命通常在 10^{-6} sec 至 10^{-3} sec 范围内。类似地, 在迟滞荧光 (107) 的情况下, 由于涉及 T_1 (103) 发光, 因此发光寿命的数量级为 10^{-6} sec。本发明中使用的迟滞荧光材料在固态或溶液状态下具有 0.1 微秒以上至小于 1 毫秒的发光寿命。

[0040] 关于发光寿命, 各迟滞荧光 (107) 和磷光 (108) 的发光寿命均处于约 10^{-6} sec 的水平; 然而, 在迟滞荧光 (107) 的情况下, 低温下的发光寿命远大于室温下的发光寿命。例如, 当假设在低温下非辐射失活受到抑制时, 在考虑具有室温下的量子产率为 0.1 的磷光发光化合物的情况下, 低温下的发光寿命最多为室温下的发光寿命的十倍。在迟滞荧光的情况下, 由于发光在低温和室温下由不同激发态发生, 发光寿命强烈地依赖于温度。室温下由 S_1 (101) 发光, 而在低温下由 T_1 (103) 发光。因此, 低温下的迟滞荧光的发光寿命为室温下的迟滞荧光发光寿命的十倍以上; 根据化合物的类型, 可观察到前者比后者长两个以上数量级。当所述材料为固态或溶液态时, 本发明中使用的发光材料的发光寿命显示以下特性: 低温下的发光寿命为室温下的发光寿命的 10 倍以上, 更特别地为 50 倍以上, 或更加特别地为 100 倍以上。

[0041] 另外, 在磷光 (108) 的情况下, 非辐射失活速率随温度升高而增加, 因此发光强度下降。相反, 在迟滞荧光 (107) 的情况下, 发光强度随温度升高而增加。这是因为以下原因: 由于外部温度能量, 发生由 T_1 (103) 向 S_1 (101) 的系间窜跃 (106) 的概率增加, 因此, T_1 (103) 激子进行向 S_1 (101) 的系间窜跃 (106), 以能够容易地发光。

[0042] 因此, 具有小 $E_g^{S_1}$ (104) 的迟滞荧光材料显示高效率。然而, 小 $E_g^{S_1}$ (104) 通过以下步骤实现: S_1 (101) 和 T_1 (103) 各自处于电荷可移动状态, 所以交换积分变得极小。因此, 此

处所述的迟滞荧光 (107) 通常主要由具有电荷移动性质的激发态发光。通常,源自电荷移动状态的发射光谱具有以下特征:光谱趋于很宽。因此,当将源自包含迟滞荧光材料的有机 EL 器件的光发射用于显示装置时,优选同时设置能够调节例如发射光谱宽度或发射峰的单元。

[0043] 根据本发明的有机 EL 器件均具有一对由阳极和阴极形成的电极、在电极间设置的发光层和在阳极侧设置以与发光层接触的空穴输送层。除上述层外,每个器件均可在该对电极间具有空穴注入层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子输送层或电子注入层,和所述层仅适宜地设置。

[0044] 图 2 说明了该实施方案中有机 EL 器件结构的实例。在图中,有机 EL 器件由上部电极、下部电极和有机功能层形成。图 2 中,附图标记 201 表示基板;202,阳极(反射电极);203,有机功能层;204,阴极(反射电极);205,反射层;206,透明导电膜;207,空穴输送层;208,发光层;209,电子输送层;210,保护层;和 211,封装玻璃。

[0045] 图 2 说明以下结构作为实例:下部电极作为阳极的反射电极,和上部电极作为阴极的半透明电极。

[0046] 在微腔的形成中,有机层侧上的上部电极与下部电极的界面各自为反射面。由于从一个电极提取光,发光器件电极的组合为反射电极与半透明电极组合;其中哪个电极位于上部或下部可根据光提取面和器件结构任意确定。例如,该实施方案示出其中由基板 201 的相对侧上的半透明电极提取发射的光的顶部发光器件;本发明还适用于底部发光型器件。

[0047] 此处,反射电极 202 由反射层 205 和透明导电膜 206 形成。

[0048] 反射层 205 满足以下条件:所述层与透明导电膜 206 之间的界面处的反射率为至少 50%,或优选 80%以上。尽管对所述层的材料没有特别限制,但使用例如金属如银 (Ag)、铝 (Al) 或铬 (Cr) 或任意一种所述金属的合金。另外,具有高选出功的金 (Au)、铂 (Pt) 或钨 (W) 等是同时产生高空穴注入性和高反射率的有效电极用材料。

[0049] 可使用氧化物导电膜,或具体地,例如由氧化铟和氧化锡形成的化合物膜 (ITO) 或由氧化铟和氧化锌形成的化合物膜 (IZO),作为透明导电膜 206。所述透明导电膜可视需要引入。引入透明导电膜的情况是例如由反射层向有机功能层注入载流子的势垒降低的情况,调节器件中光程距离的情况,或反射层由绝缘部件如介电多层膜形成的情况。

[0050] 此处使用的术语“透明”是指透明导电膜 206 具有 80%以上至 100%以下的透射率的状态;更具体地,基于抑制因多次反射导致的由发光层发射的光衰减的观点,所述膜具有期望地 0.05 以下,优选 0.01 以下的消光系数 k 。

[0051] 半透明反射电极 204 由金属元素的单质或合金形成。所述金属材料具有大的消光系数 k ,因此在光透过电极时,由于光吸收,降低了透射光的量。为了能够从半透明反射电极中有效提取光,必须抑制光吸收。因此,优选选择具有小的实部折射率的材料。能够实现该目标的金属材料例如为银、铝、镁、钙、钠或金。

[0052] 图 2 中,有机功能层 203 由三层,例如空穴输送层 207、发光层 208 和电子输送层 209 形成,但仅发光层就足够;可选地,有机功能层可由多层如二或四层形成。

[0053] 尽管发光层 208 可仅由例如迟滞荧光发光材料形成,但基于所述器件的发光效率和驱动寿命的观点,延迟荧光材料优选用作发光掺杂剂。该层掺杂有发光掺杂剂的浓度没

有特别限定,优选为 5 至 50wt%,更优选 10 至 30wt%。在此情况下,术语“发光层”是指包含发光掺杂剂的层。

[0054] 尽管空穴输送层 207 和电子输送层 209 均不仅具有输送功能,而且还具有作为从电极的电荷注入层的功能,但可新设置独立的注入层或输送层。可选地,可新设置具有例如电荷阻挡功能或防止激子扩散功能的层作为邻近发光层的层。

[0055] 在该器件中,微腔在如下定义的两个反射面之间形成:将在基板 201 上的反射电极 202 与空穴输送层 207 之间的界面,或基板上反射层 205 与透明导电膜 206 之间的界面,和基板上的半透明电极 204 与电子注入层 209 之间的界面定义为反射面。上部电极与下部电极之间有机功能层的光程距离由 L 表示,共振波长由 λ 表示,目视观察从所述器件发出的光的角度由 θ (将观察者在与器件直接相对的位置处目视观察光的情况下的角度定义为 0°) 表示,和干涉次数 (order) 用 m 表示。另外,在发射的光在各电极处反射时的相位移之和用 Φ (rad) 表示的情况下,当各参数满足由〈式 1〉表示的关系时,可利用基于共振效果的增强。

[0056] 〈式 1〉

$$[0057] \quad \frac{2L \cos \theta}{\lambda} + \frac{\phi}{2\pi} = m \quad (m = 1, 2, 3, \dots)$$

[0058] 其中,光程距离 L 为上部电极与下部电极之间的有机功能层的光学厚度 (= 折射率 (n) \times 厚度 (d)) 的总和 (= $n_1d_1+n_2d_2+\dots$)。应该指出的是,当发出的光在各电极处实际反射时,相位移之和 Φ 根据形成反射界面的电极材料与有机材料的组合而改变。

[0059] 各发光颜色的峰波长例如如下:对于红色为 600 至 680nm,对于绿色为 500nm 至 560nm,和对于蓝色为 430 至 490nm。因此,在具有相同干涉次数的微腔情况下,R、G 和 B 色可按照如下降低发射波长的顺序配置: $R > G > B$ 。因此,对于由器件的叠层层厚度确定的光程距离,以下顺序是适宜的: $R > G > B$ 。

[0060] 尽管是否发生增强取决于设定的 m 值,但当反射表面间的距离过长时,不会发生由于共振引起的增强。从而,反射面间的距离必须为相干距离。具体地说,两个反射面间的距离优选为 $5 \mu\text{m}$ 以下,或更优选 $1 \mu\text{m}$ 以下。

[0061] 当实施该构成时,式 1 中的 m 优选为 1 以上至小于 7,或更优选为 1 或 2。其原因如下:当 m 为 7 以上时,各有机膜的厚度为约 $1 \mu\text{m}$,因而开始出现驱动所述器件的电压升高的效果。

[0062] 设置有微腔的器件具有使对应于所述微腔的共振波长的光增强并将其提取至外部的结构。通常,为获得具有高的峰强度的窄光谱,优选使得内部发射峰的峰波长和共振波长 (通过共振使得所述光最大程度增强的波长) 彼此一致。

[0063] 由于迟滞荧光材料的发射光谱通常具有较宽的半宽度,因此期望所述器件的内部发射光谱波长与共振波长相互偏离。在此情况下,基于改进色度的观点,将共振波长设定为可使得相对于内部发射峰波长改进色度。例如,可将共振波长设定为比内部发射峰波长更长。

[0064] 由此,可实现显示高效率 and 优异色度的器件。

[0065] 如上所述,在相同发射波长下,迟滞荧光材料具有比磷光材料更小的带隙。从而,与采用具有与所述迟滞荧光材料相同发射波长的磷光材料的构成的情况相比,不需要提高

例如形成发光层 208 的主体材料或任意其它助掺杂剂材料的带隙。因此,将空穴或电子平稳地注入采用迟滞荧光材料的发光层中。从而,在发光层中采用迟滞荧光材料有利于驱动所述器件的电压下降。在由采用迟滞荧光材料的发光层形成的有机 EL 器件情况下,即使当增大发光层厚度时,驱动电压的升高也很小。

[0066] 增大发光层厚度是满足作为共振条件的由式 1 表示的条件的一个可行方法。为降低驱动所述器件的电压,或增大发光层厚度,优选引入大量作为发光掺杂剂的迟滞荧光材料。发光层中掺杂发光掺杂剂的浓度优选为 5 至 50wt%,或更优选 10 至 30wt%。

[0067] 接着,将参考图 3 描述本发明的显示装置。

[0068] 所述显示装置的器件由以下形成:反射层 301;透明电极层 302;有机功能层 303;作为阴极的半透明反射电极 304;空穴输送层 305 和 306;蓝色发光层 307;绿色发光层 308;红色发光层 309;和电子输送层 310 和 311。在此实施方案中,迟滞荧光材料为用于绿色发光层的发光掺杂剂。同样存在用于任意其它发光颜色的迟滞荧光材料,采用迟滞荧光材料的发光层不特别限于绿色发光层。

[0069] 在用于各种颜色的器件中,调节例如透明导电层 302、空穴输送层 305 和 306 以及电子输送层 310 和 311 的厚度,以使得可满足对于 R、G 或 B 颜色的共振条件。

[0070] 通常,在安装有 R、G 和 B 有机 EL 器件的显示面板的情况下,由于按照用于各 R、G 和 B 颜色的像素进行使用掩膜的蒸发,因此以下步骤导致用于显示装置的生产工艺复杂化:改变例如用于各种颜色的透明导电层 302、空穴输送层 305 和 306 以及电子输送层 310 和 311 的光学厚度。

[0071] 然而,在本发明中,当与任意其它有机层相比,增加包含所述迟滞荧光材料的器件的发光层厚度时,可增大厚度,以满足微腔条件。采用空穴输送层厚度或电子输送层厚度调节的光学厚度通过增大包含迟滞荧光材料的发光层 308 厚度来弥补。因此,至少 B 和 G 像素的空穴输送层 305 可设置有通用的厚度。该实施方案采用了使得 G 像素的发光层厚度最大的构成,其中 G 像素的空穴输送层 305 的厚度与 B 像素的相同。上述意指 G 像素和 R 像素可同样地设置有通用的空穴输送层。

[0072] 关于其中需要防止光提取效率下降的蓝色像素,不仅微腔条件,而且沿朝向反射电极路径的光学干涉也要考虑。从而,当将通用空穴输送层 305 设置于蓝色和绿色像素的器件结构时,优选使得蓝色像素的发光位置与反射电极之间的光学干涉适合于最佳条件。由此,设置通用空穴输送层能够使得绿色像素通过发光层厚度调节来满足微腔效率,而未降低蓝色像素性能。

[0073] 根据本发明的有机 EL 显示装置只需满足以下条件:在基板的面内设置多个红色有机 EL 器件、多个绿色有机 EL 器件和多个蓝色有机 EL 器件,和所述各器件均形成像素。

[0074] 用于各种颜色的有机 EL 器件对于每行可通过信号线连接,或对于每列可通过信息线连接。

[0075] 可将用于各种颜色的有机 EL 器件各自连接至 TFT,以控制器件的亮度。

[0076] 根据本发明的有机 EL 显示装置中,各红色、绿色和蓝色有机 EL 器件可以是其中通过其基板将光提取至外部的所谓底部发光型,或可以是其中将光不经基板提取至外部的所谓顶部发光型。

[0077] 根据本发明的有机 EL 显示装置适用于任何实施方案而不受限定,只要所述显示

装置用于例如电视机或个人计算机用显示装置,或具有显示图像用单元的仪器即可。例如,其上安装有本发明显示装置的便携式显示装置是允许的。可选地,本发明的显示装置可用于电子成像设备如数码相机或便携式电话的显示单元。

[0078] (绿色有机 EL 器件实施例 1)

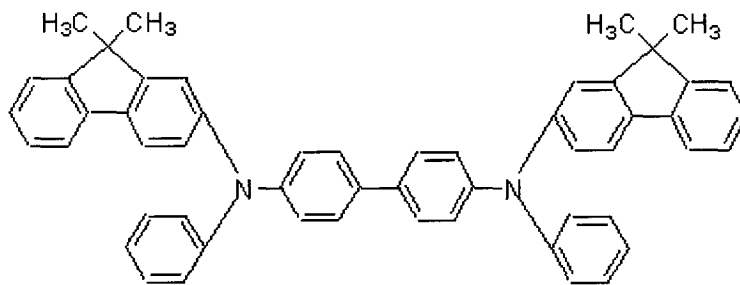
[0079] 在本实施例中,如下所述生产具有图 2 所示构成的绿色有机 EL 器件。

[0080] 将银合金 (AgCuNd) 通过溅射法图案化为具有 100nm 厚度的膜,以用作作为支承构件的玻璃基板上的反射电极。此外,形成 IZO,并通过溅射法使之图案化为具有 10nm 厚度的膜,以用作透明电极。由此,形成阳极。

[0081] 接着,通过如下步骤设置有机功能层。

[0082] 将 PF01 (化合物 3) 通过真空蒸发形成为具有 15nm 厚度的膜,以用作空穴输送层。蒸发期间的真空度为 5×10^{-5} Pa。

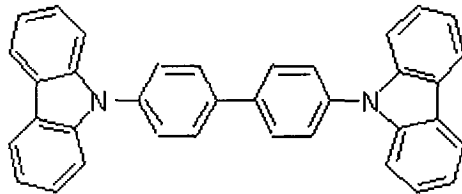
[0083]



[0084] PF01

[0085] 接着,将用作主体材料的 CBP (化合物 4) 和用作发光掺杂剂材料的化合物 1 通过共蒸发 (在重量比 9 : 1 下),形成为具有 42nm 厚度的膜,以用作发光层。蒸发期间的真空度为 5×10^{-5} Pa。

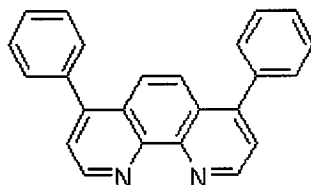
[0086]



[0087] CBP

[0088] 通过真空蒸发将 Bphen (化合物 5) 形成为具有 10nm 厚度的膜,以用作电子输送层。蒸发期间的真空度为 5×10^{-5} Pa。

[0089]



[0090] Bphen

[0091] 此外,将 Bphen 和 Cs_2CO_3 通过共蒸发 (在重量比 9 : 1 下),形成为具有 14nm 厚度的膜,以用作电子输送层。蒸发期间的真空度为 5×10^{-5} Pa。。

[0092] 通过真空蒸发,将银 (Ag) 形成为具有 15nm 厚度的膜,以用作阴极。蒸发期间的真

空度为 8×10^{-5} Pa。

[0093] 将其上已经形成了包含阴极的膜的基板转移至溅射装置中。然后,将氮氧化硅形成为具有 1,500nm 厚度的膜,以用作保护层。由此,得到所述有机 EL 器件。

[0094] 通过如下方法评价有机 EL 器件。使用 DC 恒电流电源 (ADCCORPORATION 制造,商品名 :R6243) 作为驱动电源。将亮度计 (TOPCON CORPORATION 制造,商品名 :BM-7 FAST) 用于亮度测量。将即时多重测光系统 (MCPD-7000,OtsukaElectronics Co.,Ltd. 制造) 用于 CIE 色度测量。评价本实施例中生产的有机 EL 器件的 CIE 色度、驱动电压和在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 亮度下的发射效率的值。

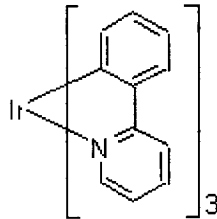
[0095] 当使在本实施例中生产的有机 EL 器件在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 亮度下发光时,所述器件发射具有根据 CIE 比色体系的色度坐标 (x,y) 为 (0.22,0.70) 的绿色光。此时,驱动电压为 4V,该器件显示 $22\text{cd}/\text{A}$ 的发射效率。在本实施例中得到的有机 EL 器件具有如下特征:本实施例中得到的器件在比驱动比较例 1 中得到的器件的电压低的电压下驱动,在本实施例中得到的器件的色度比在比较例 1 中得到的器件的色度更好。

[0096] (比较例 1)

[0097] 以与绿色有机 EL 器件实施例 1 相同的方式生产器件;条件是:在发光层形成时,使用如下所示的磷光材料 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (化合物 6) 作为发光掺杂剂材料,和通过溅射法形成作为透明导电膜的 IZO 电极,并用作阴极。

[0098] 化合物 6

[0099]



[0100] 当使在本比较例中生产的有机 EL 器件在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 亮度下发光时,所述器件发射具有根据 CIE 比色体系的色度坐标 (x,y) 为 (0.33,0.67) 的绿色光。此时,驱动电压为 8V,和该器件显示 $16\text{cd}/\text{A}$ 的发射效率。

[0101] (绿色有机 EL 器件实施例 2)

[0102] 将银合金 (AgCuNd) 通过溅射法图案化为具有 100nm 厚度的膜,以用作作为支承构件的玻璃基板上的反射电极。此外,将 ITO 通过溅射法图案化为具有 77nm 厚度的膜,以用作透明电极。由此,形成阳极。

[0103] 接着,通过如下步骤设置有机功能层。

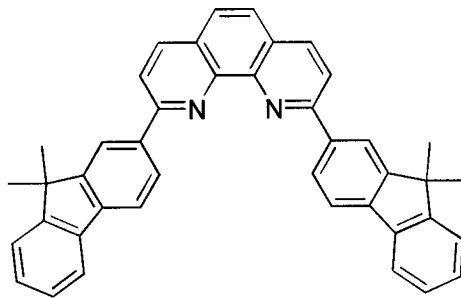
[0104] 将 PF01 通过真空蒸发形成为具有 35nm 厚度的膜,以用作空穴输送层。蒸发期间的真空度为 5×10^{-5} Pa。

[0105] 接着,将用作主体材料的 CBP (化合物 4) 和用作发光掺杂剂材料的化合物 1 通过共蒸发 (在重量比 4 : 1 下) 形成为具有 105nm 厚度的膜,以用作发光层。蒸发期间的真空度为 5×10^{-5} Pa。

[0106] 通过真空蒸发将化合物 7 形成为具有 20nm 厚度的膜,以用作空穴输送层。蒸发期间的真空度为 5×10^{-5} Pa。

[0107] 化合物 7

[0108]



[0109] 此外,将化合物 7 和 Cs_2CO_3 通过共蒸发(在重量比 9 : 1 下),形成为具有 60nm 厚度的膜,以用作电子输送层。蒸发期间的真空度为 $5 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。

[0110] 通过真空蒸发将银 (Ag) 形成为具有 15nm 厚度的膜,以用作阴极。蒸发期间的真空度为 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

[0111] 将其上已经形成了包含阴极的膜的基板转移至溅射装置中。然后,将氮氧化硅形成为具有 1,500nm 厚度的膜,以用作保护层。由此,得到所述有机 EL 器件。

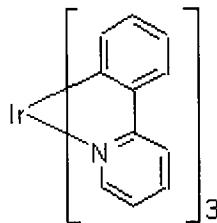
[0112] 当使在本实施例中生产的有机 EL 器件在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 亮度下发光时,所述器件发射具有根据 CIE 比色体系的色度坐标 (x, y) 为 (0.22, 0.70) 的绿色光。此时,驱动电压 4.5V,该器件显示 $20\text{cd}/\text{A}$ 的发射效率。在本实施例中得到的有机 EL 器件具有如下特征:本实施例中得到的器件在比驱动比较例 2 中得到的器件的电压更低的电压下驱动。

[0113] (比较例 2)

[0114] 以与绿色有机 EL 器件实施例 2 相同的方式生产器件;条件是使用如下所示的磷光材料 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (化合物 6) 作为发光掺杂剂材料,和通过溅射法形成透明 IZO 电极,并代替银 (Ag) 电极用作阴极。

[0115] 化合物 6

[0116]



[0117] 当使在本比较例中生产的有机 EL 器件在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 亮度下发光时,所述器件发射具有根据 CIE 比色体系的色度坐标 (x, y) 为 (0.33, 0.63) 的绿色光。此时,驱动电压为 10V,该器件显示 $10\text{cd}/\text{A}$ 的发射效率。

[0118] (有机 EL 显示装置的生产例)

[0119] 通过以下方法生产由三种颜色有机 EL 器件即红色 (R)、绿色 (G) 和蓝色 (B) 有机 EL 器件形成的有机 EL 显示装置。生产所述显示装置,以使得满足以下条件:其中有机 EL 器件作为像素放置的面板部分的面板尺寸为对角宽 3 英寸;像素数为 QVGA 型,其中纵向排列 240 个像素,和横向排列 320 个像素;各种颜色像素的开口率 (aperture ratio),即,用于各种颜色的有机 EL 器件的总面积与面板部分面积之比为 30%。

[0120] 首先,在作为支承构件的玻璃基板上形成由低温多晶硅形成的 TFT 驱动回路,和

在该回路上形成由丙烯酸类树脂形成的平坦化膜。将银合金 (AgCuNd) 通过溅射法在所述膜上图案化成具有 100nm 厚度的反射电极。此外,将作为透明电极的 ITO 形成为具有 77nm 厚度的膜,并通过溅射法图案化,从而形成阳极。此外,采用丙烯酸类树脂形成器件分离膜。由此,生产阳极侧透明电极基板。将所述基板用异丙醇进行超声清洗并煮沸洗涤,然后干燥。此后,将该基板进行 UV/ 臭氧清洗,然后通过真空蒸发将有机化合物和阴极材料形成为膜。

[0121] 接着,通过以下步骤设置有机功能层。

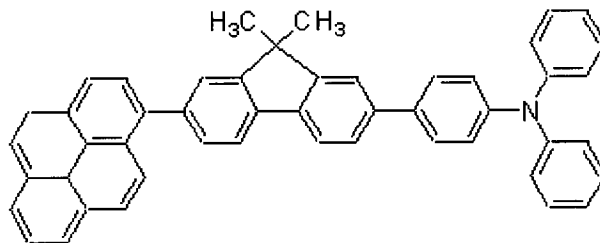
[0122] 通过真空蒸发将 PF01 形成为膜,以用作空穴输送层,从而使得空穴输送层可起到对于 B 和 G 像素部具有 35nm 厚度和对于各红色像素具有 170nm 厚度的通用层的作用。蒸发期间,真空度为 5×10^{-5} Pa。此时,为了可以简化所述装置的生产工艺,同时进行用于各 B 像素部的空穴输送层的形成与用于各 G 像素部的空穴输送层的形成。应注意,当 B 和 G 像素部相互邻近时,空穴输送层可跨过所述像素形成,特别地,甚至是在器件分离膜上形成。

[0123] 在本实施例中,在各 R 像素部设置的空穴输送层比在任何其它像素部的空穴输送层厚。可选地,例如可采用以下步骤:将形成空穴输送层的材料在整个面板区域上,即,跨越所述像素形成为具有 35nm 厚度的膜,然后使该形成空穴输送层的材料仅在各 R 像素部形成为具有 135nm 厚度的膜,以使得对于各 R 像素部最终设置具有 170nm 厚度的空穴输送层。

[0124] 将用作主体发光材料的 CBP 和用作发光掺杂剂材料的以下所示蓝色荧光材料 (化合物 8) 通过共蒸发 (在重量比 9 : 1 下),形成为具有 45nm 厚度的膜,以用作蓝色发光层。蒸发期间的真空度为 5×10^{-5} Pa。

[0125] 化合物 8

[0126]

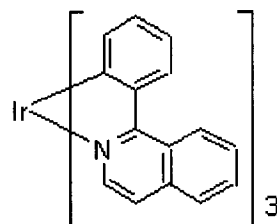


[0127] 将用作主体材料的 CBP 和用作发光掺杂剂材料的化合物 1 通过共蒸发 (在重量比 4 : 1 下),形成为具有 105nm 厚度的膜,以用作绿色发光层。蒸发期间的真空度为 5×10^{-5} Pa。

[0128] 将用作主体材料的 CBP 和用作发光掺杂剂材料的以下所示红色磷光材料 (化合物 9) 通过共蒸发 (在重量比 9 : 1 下),形成为具有 30nm 厚度的膜,以用作红色发光层。蒸发期间的真空度为 5×10^{-5} Pa。

[0129] 化合物 9

[0130]



[0131] 在成膜期间,所述材料分别由蒸汽沉积在具有与发光图案相对应的掩模的相同基板上。由此,得到具有以下特征的有机 EL 器件:具有图 3 所示结构的 R、G 和 B 像素以矩阵样式排列。

[0132] 将化合物 7 通过真空蒸发形成为具有 20nm 厚度的膜,以用作这些发光层上的通用电子输送层,使得所述层可覆盖放置像素部的全部面板区域。此外,将化合物 6 与 Cs_2CO_3 通过共蒸发(在重量比 9:1 下)形成为具有 60nm 厚度的膜。蒸发期间的真空度为 $5 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。

[0133] 将银 (Ag) 形成为具有 15nm 厚度的膜,以用作阴极。

[0134] 此外,将氧氮化硅形成为具有 700nm 厚度的膜,以用作保护膜。由此,获得所述有机 EL 显示装置。

[0135] 以 $200\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度在该有机 EL 显示装置上显示白色时的能耗为 400mW。在各 R、G 和 B 发光像素的 CIE 比色体系中的色度坐标 (x, y) 如下:各 B 像素的坐标为 (0.15, 0.08)、各 G 像素的坐标为 (0.22, 0.67) 和各 R 像素的坐标为 (0.67, 0.31)。所述坐标中 NTSC 比为 93%,由此获得具有优异颜色再现范围的显示装置。

[0136] 在本实施例中,对于空穴输送层和发光层,需要使用掩膜的蒸发,其它层是通用层。因此,对于有机功能层的形成所需要的使用掩膜的蒸发次数为 5 次。在本实施例中,得到具有以下特征的有机 EL 显示装置:所述装置与比较例 3 中得到的装置相比具有更宽的颜色再现范围,并与比较例 3 中得到的装置相比消耗更少能量,以及其通过进行比比较例 4 中更少次数的使用掩膜的蒸发来得到。

[0137] (比较例 3)

[0138] 以与上述有机 EL 显示装置生产例相同的方式生产有机 EL 显示装置;条件是使用化合物 6 作为用于绿色发光层的发光掺杂剂材料,和通过溅射法形成透明 IZO 电极,并代替银 (Ag) 电极用作阴极。

[0139] 以 $200\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度在该有机 EL 显示装置上显示白色时的能耗为 600mW。在各 R、G 和 B 发光像素的 CIE 比色体系中的色度坐标 (x, y) 如下:各 B 像素的坐标为 (0.15, 0.11)、各 G 像素的坐标为 (0.27, 0.65) 和各 R 像素的坐标为 (0.67, 0.31)。所述坐标中 NTSC 比为 80.7%。

[0140] 在本比较例中,对于空穴输送层和发光层,需要使用掩膜的蒸发,其它层是通用层。因此,对于有机功能层的形成所需要的使用掩膜的蒸发次数为 5 次。

[0141] (比较例 4)

[0142] 生产其中将上述有机 EL 显示装置生产例中的有机功能层如下所述改变的显示装置。

[0143] 将 PF01 通过利用掩模的真空蒸发形成为空穴输送层,以使得满足以下条件:各 B 像素上的空穴输送层厚度为 35nm,各 G 像素上的空穴输送层厚度为 95nm,和各 R 像素上的空穴输送层厚度为 170nm。蒸发期间的真空度为 $5 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。

[0144] 将用作主体发光材料的 CBP 和用作发光掺杂剂材料的如上所示蓝色荧光材料(化合物 8)通过共蒸发(在重量比 9:1 下),形成为具有 35nm 厚度的膜,以用作蓝色发光层。蒸发期间的真空度为 $5 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。将用作主体材料的 CBP 和用作发光掺杂剂材料的化合物 1 通过共蒸发(在重量比 9:1 下),形成为具有 45nm 厚度的膜,以用作绿色发光层。蒸发期间的真空度为 $5 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。将用作主体材料的 CBP 和用作发光掺杂剂材料的上述红色磷

光材料（化合物 9）通过共蒸发（在重量比 9 : 1 下），形成为具有 30nm 厚度的膜，以用作红色发光层。蒸发期间的真空度为 5×10^{-5} Pa。

[0145] 以 200cd/m^2 的亮度在该有机 EL 显示装置上显示白色时的能耗为 400mW。在各 R、G 和 B 发光像素的 CIE 比色体系中的色度坐标 (x, y) 如下：各 B 像素的坐标为 (0.15, 0.08)、各 G 像素的坐标为 (0.22, 0.67) 和各 R 像素的坐标为 (0.67, 0.31)。所述坐标中 NTSC 比为 93%，由此得到具有优异颜色再现范围的显示装置。

[0146] 在本比较例中，对于空穴输送层和发光层，需要使用掩膜的蒸发，其它层是通用层。然而，与比较例 3 相比，对于空穴输送层需要增加一次使用掩膜的蒸发。从而，对于有机功能层的形成所需要的使用掩膜的蒸发次数为 6 次。

[0147] 尽管本发明已经参考示例性实施方案进行了描述，但应理解，本发明不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求的范围应按照最宽的解释，以涵盖所有此类改进和等价结构及功能。

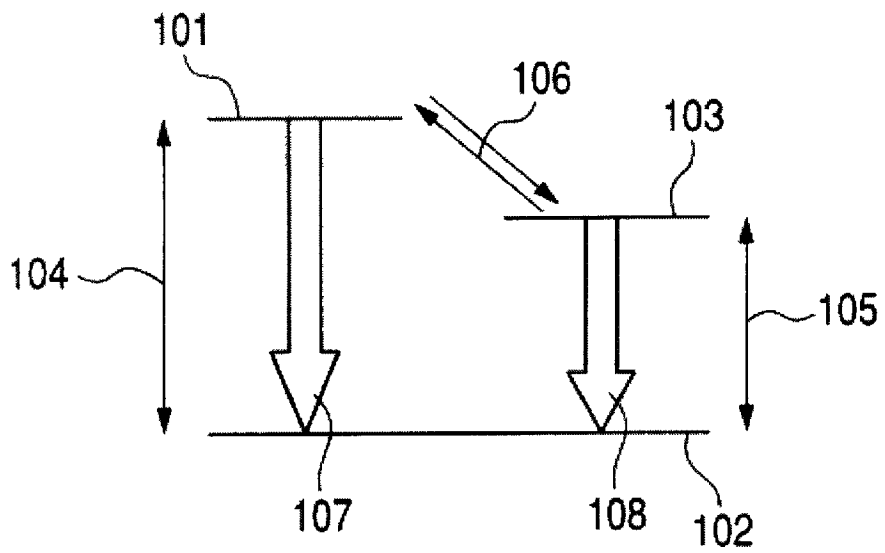


图 1

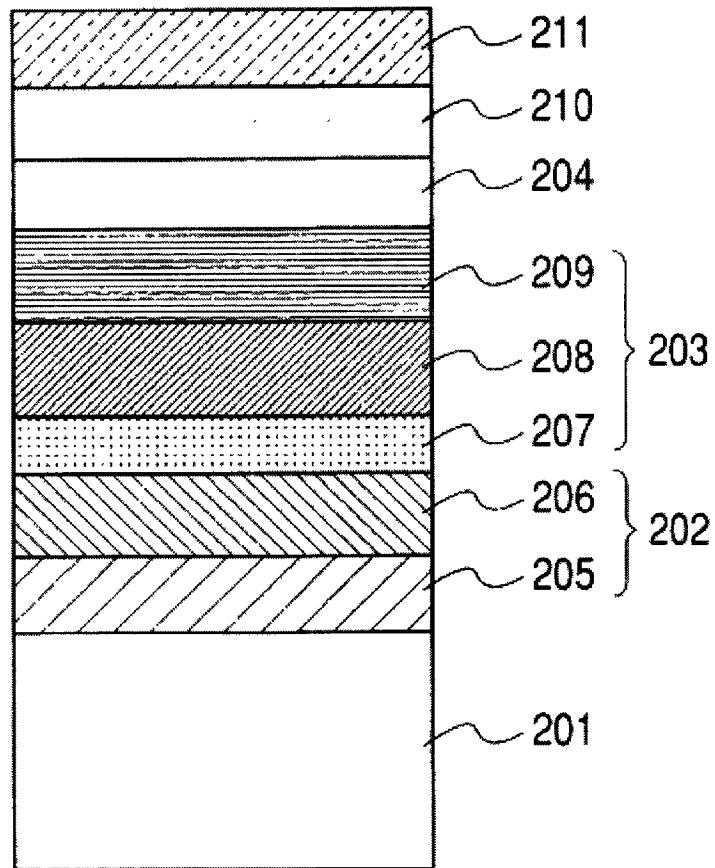


图 2

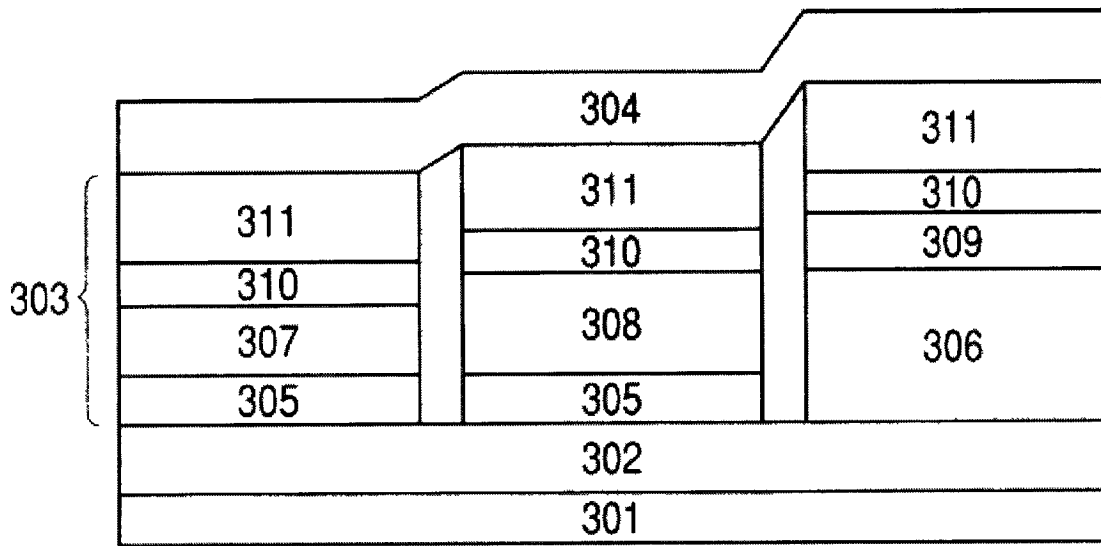


图 3

专利名称(译)	有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	CN101728416B	公开(公告)日	2012-11-14
申请号	CN200910178478.2	申请日	2009-10-10
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
[标]发明人	盐原悟 森俊文 怒健一 铃木幸一 坪山明		
发明人	盐原悟 森俊文 怒健一 铃木幸一 坪山明		
IPC分类号	H01L27/32 H01L51/52 H01L51/54		
CPC分类号	H01L27/3211 H01L51/5265 H01L51/5012 H01L51/5048		
审查员(译)	王翠		
优先权	2008264427 2008-10-10 JP 2009222633 2009-09-28 JP		
其他公开文献	CN101728416A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电致发光显示装置，其具有有机电致发光器件，各所述有机电致发光器件的颜色再现性优异并具有高发射效率，其中，绿色有机电致发光器件各自具有迟滞荧光材料和微腔，和各器件的空穴输送层具有与各蓝色有机电致发光器件的空穴输送层相同的厚度。

