

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510099232.8

[51] Int. Cl.

H05B 33/26 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

G22C 21/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[43] 公开日 2006年3月15日

[11] 公开号 CN 1747615A

[22] 申请日 2005.9.7

[21] 申请号 200510099232.8

[30] 优先权

[32] 2004.9.7 [33] JP [31] 259405/04

[71] 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 松田英介 山田弘和

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书2页 说明书10页 附图3页

[54] 发明名称

有机电致发光器件和显示装置

[57] 摘要

一种有机电致发光器件，包括至少具有提供于阳极和阴极之间的发光层的有机层，其中所述阳极具有至少一层由含铝合金构成的层，该合金的主要成分是铝，并且包含至少一种功函数低于主要成分低的元素作为次要成分。该器件相对便宜，具有高可靠性，并且能够减少因异常析出或迁移而引起的断路。

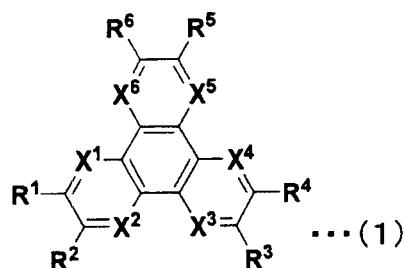
1. 一种有机电致发光器件，其包括有机层，该有机层至少具有提供于阳极和阴极之间的发光层，其中所述阳极包括第一层，该第一层由以铝为主要成分的合金构成，且该合金包含至少一种其功函数低于主要成分的元素作为次要成分。

2. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件，其中所述次要成分的含量为 10 重量%或更少。

3. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件，其中所述次要成分包含至少一种镧系元素。

4. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件，其中所述阳极在有机层一侧还包括由所述合金的氧化物构成的第二层。

5. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件，其中与阳极接触的有机层的层中包含下面式(1)所示的材料：



20 式中 $R^1 \sim R^6$ 均独立地代表选自下列的取代基：氢原子，卤原子，羟基，氨基，芳氨基，具有 20 个或更少碳原子的取代或未取代的羰基，具有 20 个或更少碳原子的取代或未取代的羰基酯基，具有 20 个或更少碳原子的取代或未取代的烷基，具有 20 个或更少碳原子的取代或未取代的链烯基，具有 20 个或更少碳原子的取代或未取代的烷氧基，具有 30 个或更少碳原子的取代或未取代的芳基，具有 30 个或更少碳原子的取代或未取代的杂环基，腈基，氰基，硝基，或甲硅烷基，其中邻近的 R^m ($m=1 \sim 5$) 可以通过环状结构彼此连接， $X^1 \sim X^6$ 均独立地表示碳原子或氮原子。

25 6. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件，其中所述阳极是光反射的，所述阴极是光透射的，而且来自发光层的光主要从阴极向外发射。

7. 一种多个有机电致发光器件依据电流供给量而发光的显示装置，其中所述有机电致发光器件包括至少具有提供于阳极和阴极之间的发光层的有机层，所述阳极具有由以铝为主要成分的合金构成的第一层，且该合金包含至少一种其功函数低于主要成分的元素作为次要成分。

5

接着,在具有例如图5所示结构的有机电致发光器件101中,位于衬底102一侧的阳极103用作反射电极,阴极105用作透明或半透明电极。然后,为了有效地从阴极105侧取出所发射的光,必需用高反射率材料构成阳极103。

- 5 对于构成阳极103的材料,例如建议使用银(Ag)或含银的合金(参考JP-A Nos. 2003-77681和2003-234193)。而且,JP-A No. 2003-234193还提出使用包含铜(Cu)、钯(Pd)、金(Au)、镍(Ni)或铂(Pt)作为次要金属成分的铝(Al)合金。

发明内容

- 10 然而,使用银或含银的合金作为阳极导致各种问题,如异常析出(hillocks)的产生引起的短路,或者在驱动、特别是在高温下驱动有机电致发光器件时的迁移引起的导线断路。

15 附带地,在用铝(Al)合金作阳极的情况下,高功函金属(铜、钯、金、铂等)的含量高达约20~30%,以补偿铝较小的功函数。此时,钯、金和铂属于贵金属,增加成本。

有鉴于此,本发明旨在提供一种成本较低的阳极,其具有工艺耐久性(process durability)同时又保持作为反射电极的反射特性,进而得到具有高可靠性的有机电致发光器件和显示装置。

- 20 根据本发明的实施方案,提供一种有机电致发光器件,其包括至少具有提供于阳极和阴极之间的发光层的有机层,该阳极具有包含以铝为主要成分的铝合金的第一层,且所述合金包含至少一种功函低于主要成分的元素作为次要成分。

25 而且,根据本发明的另一个实施方案,提供一种其中多个有机电致发光器件依据电流供给量而发光的显示装置,其中所述有机电致发光器件具有至少包含提供于阳极和阴极之间的发光层的有机层,该阳极具有包含以铝为主要成分的合金的第一层,且该合金包含至少一种功函低于主要成分的元素作为次要成分。

- 30 在本发明的一个实施方案中,由于器件包含具有高反射率的铝作为主要成分和功函低于主要成分的元素作为次要成分,所以可以得到具有高反射率的、稳定的和成本较低的阳极。换言之,以铝作为主要成分,可以防止生产过程中或在驱动状态下异常析出或者迁移的发生,并且可以防止因异常析出

或者迁移而导致的阳极短路和导线断路。而且,通过添加至少一种功函数低于主要成分的元素作为次要成分,可以提高铝合金的稳定性。因此,本发明可以具有高可靠性的有机电致发光器件和显示装置。

5

附图说明

图 1 为根据本发明实施方案的有机电致发光器件的结构剖视图;

图 2 为实施例 1 的阳极反射率图;

图 3 为实施例 1 和对比例 2 的有机电致发光器件的驱动时间-相对亮度关系图;

10 图 4 为实施例 1 和对比例 2 的有机电致发光器件的驱动时间-驱动电压关系图; 及

图 5 为根据现存的实施方案的有机电致发光器件结构的剖视图。

具体实施方式

15 图 1 为根据本发明实施方案的有机电致发光器件的结构实施例的剖视图。图中所示的有机电致发光器件 11 具有位于衬底 12 上的阳极 13, 堆叠在阳极 13 上的有机层 14, 及位于有机层 14 上的阴极 15。

现将对具有顶面发光系统的有机电致发光器件的结构进行说明, 其中当从阳极 13 注入的空穴和来自电荷产生层 15 的电子在发光层 14c 中结合时所形成的发射光, 从与衬底 12 相对的阴极 15 一侧取出。

20 首先, 从透明衬底如玻璃、硅衬底或者另外的薄膜状柔软衬底等中, 恰当地选用其上放置有机电致发光器件 11 的衬底 12。而且, 在利用该有机电致发光器件 11 构成的显示装置的驱动系统为有源矩阵系统的情况下, 使用其中 TFT 位于每个象素上的 TFT 衬底作为衬底 12。在这种显示装置的结构中, 具有顶面光发射系统的有机电致发光器件 11 是利用 TFT 驱动的。

25 阳极 13 具有包含以铝为主要成分的合金的第一层, 其中该第一层包含至少一种功函数低于主要成分的元素作为次要成分。作为次要成分, 优选镧系元素。镧系元素的功函数不大, 但加入该元素可以提高阳极的稳定性并满足阳极的空穴注入性质。除了镧系元素外, 所述次要成分还可以包括其它元素如硅(Si)和铜(Cu)。

30 铝合金层中的次要金属成分的含量优选为约 10 wt%或更少。这可以保

持阳极稳定，同时使铝合金在有机电致发光器件的制造过程中保持反射率，而且还可以提高制造精密度和化学稳定性。此外，阳极 13 的电导率及其对衬底 12 的附着力也是令人满意的。

再者，阳极 13 在铝合金与有机层 14 接触的一侧还可以具有透光率优异的第二层。该第二层可以包括，例如，铝合金层的氧化物层、钼氧化物、锆氧化物、铬氧化物和钽氧化物中的至少一种。在第二层是铝合金的氧化物层(包括自发的氧化物薄膜)且次要成分包含镧系元素的情况下，由于镧系元素的氧化物具有高透光率，所以在包含铝合金的层的表面可以保持高反射率。

而且，第二层还可以是诸如 ITO(氧化铟锡)或 IZO(氧化铟锌)的透明的导电层。该导电层可以提高阳极的电子注入性能。

另一方面，阳极 13 还可以在与衬底 11 接触的一侧的铝合金层提供导电层，以提高阳极 13 与衬底 12 之间的附着力。导电层包括例如由 ITO 或 IZO 构成的透明导电层。

当利用有机电致发光器件 11 构成的显示装置的驱动系统是有源矩阵系统时，阳极 13 在每个布置有 TFT 的象素上成图。然后，将图中未示出的绝缘薄膜布置到阳极 13 的顶层，并通过绝缘薄膜的开口，露出每个象素的阳极 13 的表面。

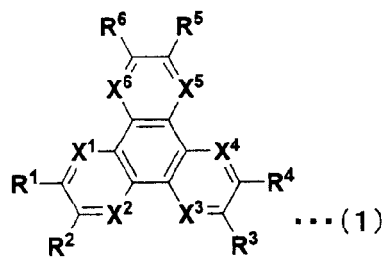
下面将描述有机层 14。有机层 14 是通过在阳极 13 的一侧依次堆叠空穴注入层 14a、空穴迁移层 14b、发光层 14c 和电子迁移层 14d 而形成的。每一层均具有例如，通过真空沉积方法或其它方法如旋涂法形成的有机层。

在上述层的每一层中，可以使用用于空穴迁移层 14b、发光层 14c 和电子迁移层 14d 的常见材料。

例如，空穴迁移层 14b 可以使用诸如联苯胺衍生物、苯乙烯基胺衍生物、三苯甲烷衍生物及脞衍生物等空穴迁移材料。而且，发光层 14c 还可以是有机薄膜，该有机薄膜包含少量的有机物如二萘嵌苯衍生物、香豆素衍生物、吡喃染料及三苯胺衍生物。在此情况下，其可以通过将少量分子共-气相沉积到构成发光层 14c 的材料上而形成。

对于与阳极 13 接触的空穴注入层 14a，可以依据构成阳极 13 的材料选择适当的材料。

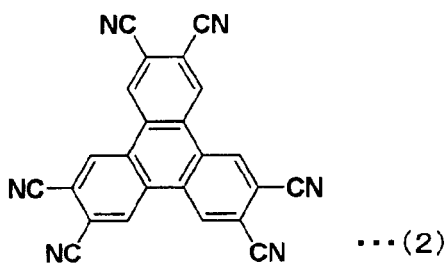
例如，当有机层 14 一侧的阳极 13 的边界包括上述的铝合金层或铝合金层氧化物层时，空穴迁移层 14a 可以由下面式(1)所示的化合物构成：



5 式中 $R^1 \sim R^6$ 均独立地代表选自下列的取代基：氢原子，卤原子，羟基，氨基，芳氨基，具有 20 个或更少碳原子的取代或未取代的羰基，具有 20 个或更少碳原子的取代或未取代的羰基酯基，具有 20 个或更少碳原子的取代或未取代的烷基，具有 20 个或更少碳原子的取代或未取代的链烯基，具有 20 个或更少碳原子的取代或未取代的烷氧基，具有 30 个或更少碳原子的取代或未取代的芳基，具有 30 个或更少碳原子的取代或未取代的杂环基，腈基，氰基，硝基，或者甲硅烷基，且邻近的 R^m ($m=1 \sim 5$) 可以通过环状结构彼此连接，及 $X^1 \sim X^6$ 各自独立地代表碳原子或氮原子。

10 该化合物的具体实例包括下面式(2)所示的材料。通过利用式(1)的化合物构成空穴迁移层 14a，可以充分地注入空穴，即使在阳极 13 的功函数不大的情况下。

15



20 构成空穴迁移层 14a 的式(1)所示化合物的具体实例不仅限于式(2)所示的结构，也可以是式(1)中 $R^1 \sim R^6$ 部分和 $X^1 \sim X^6$ 部分独立地被作为式(1)已经描述过的取代基取代的那些化合物。

此外，当阳极 13 位于有机层 14 一侧的边界包括含有 ITO、IZO、钼氧化物、锆氧化物、铬氧化物和钽氧化物中的至少一种的层时，空穴迁移层 14a 除了通式(1)的化合物之外还可以包含作为空穴注入材料常用的化合物如具

有芳胺骨架的那些化合物。

在上述的有机层 14 中, 构成该层的层 14a 至 14d 中的每一层还可以具有其它功能。例如, 发光层 14c 一方面可以是还充当电子迁移层 14d 的电子迁移发光层, 另一方面, 可以是还充当空穴迁移层 14c 的空穴迁移发光层。

5 而且, 层 14a 至 14d 中的每一层均可以具有堆叠结构。例如, 发光层 14c 可以具有由蓝发光层、绿发光层和红发光层组成的堆叠结构, 以构成发白光的有机电致发光器件。

接着, 阴极 15 可以具有其中与有机层 14 接触的层是利用具有小功函数的材料构成的并与具有良好透光率的结构。对于该结构, 阴极 15 可以具有
10 通过例如在阳极 13 的一侧依次堆叠第一层 15a 和第二层 15b, 并且根据具体情况进一步堆叠第三层(未示出)而形成的结构。

第一层 15a 包括具有小功函数和良好透光率的材料。该材料的实例包括碱金属氧化物如 Li_2O 、 Cs_2O 、 LiF 或 CaF_2 , 碱金属氟化物, 碱土金属氧化物, 碱土金属氟化物。而且, 第二层 15b 包括具有透光性和良好导电性的材料,
15 如薄膜 MgAg 电极或 Ca 电极。具体地, 当有机电致发光器件 11 为顶面发光器件, 即该器件在阳极 13 和阴极 15 之间振荡并取出所发射的光的空腔结构时, 第二层 15b 是利用半透射反射材料如 Mg-Ag 构成的。而且, 任选进一步堆叠的第三层形成密封电极, 以抑制电极的退化。

上述的第一层 15a、第二层 15b 和第三层可以通过诸如真空沉积, 溅射
20 或等离子体 CVD 等方法形成。而且, 当具有有机电致发光器件的显示装置的驱动系统是有源矩阵系统时, 阴极 15 可以覆盖衬底 12 的固体薄膜的状态形成, 使衬底 12 通过覆盖阳极 13 和有机层 14 的周边的绝缘膜(图中未示出)与阳极 13 绝缘, 并用作每个象素的公共电极。

用于本发明实施方案的有机电致发光器件不限于使用 TFT 衬底的有源
25 矩阵型显示装置所用的有机电致发光器件, 其也可以用作无源系统显示装置的有机电致发光器件, 并且可以提供相同的作用。

在上述实施方案中, 已经对利用衬底 12 作为阳极 13 并从位于对侧的阴极 15 发出光发射的"顶面光发射型"的情况进行了说明。然而, 本发明也适用于"透射型"有机电致发光器件, 其用透明材料形成衬底 12 并在与由透明
30 材料构成的衬底 12 侧相反的方向上堆叠参考图 1 说明的堆叠结构, 及利用阳极 13 作为上电极。并且在此情况下, 可以得到同样的效果。

而且,在该实施方案中所述的本发明的有机电致发光器件,也可以应用于通过堆叠多个有机层单元而形成的堆叠型有机电致发光器件,每个有机层均具有发光层(发光单元)。这里提到的堆叠型具有也称为多光子发射器件(MPE器件)的结构,其可以是其中绝缘电荷产生层隔离每个光发射单元的有机电致发光器件,例如,在JP-A No. 2003-272860中所述。

[实施例]

下面将描述本发明具体实施例和及其对比例的有机电致发光器件制备方法,并评价其结果。

10 <实施例 1 至 7>

在实施例 1 至 7 中,具有图 1 所示结构的有机电致发光器件按照上述实施方案形成。在各实施例中,用于阳极 13 和空穴注入层 14a 的各种材料和堆叠结构如下面的表 1 所示。首先说明实施例 1 至 7 的有机电致发光器件 11 的制造方法。

15

[表 1]

	阳极 13	阳极的反射率(450 nm)	空穴注入层 14a	(a)发光效率(6 V)	(b)短路数目
实施例 1	Al-Nd	90%或更大	式(2)	4.2cd/A	-
实施例 2	Al-Ni-Nd	"	"	4.1cd/A	-
实施例 3	Al-Nd/ITO	85%或更大	"	3.7cd/A	3/10(N)
实施例 4	Al-Nd/IZO	"	2-TNATA	3.6cd/A	-
实施例 5	Al-Nd/TaO	"	式(2)	3.6cd/A	-
实施例 6	ITO/Al-Nd/ITO	80%或更大	2-TNATA	3.7cd/A	-
实施例 7	IZO/Al-Nd/IZO	"	"	3.5cd/A	-
对比例 1	Ag-Pd-Cu/ITO	85%	式(2)	3.8cd/A	9/10(N)
对比例 2	Ag-Pd-Cu	95%或更大	"	4.4cd/A	-

2-TNATA: 4,4',4"-三(2-萘基苯基氨基)三苯胺

首先,在每个实施例中,各阳极 13 均形成于尺寸为 30 mm × 30 mm 的玻璃板衬底 12 上。

在实施例 1 和 2 中,阳极 13 是利用包含钕(Nd)作为至少一种镧系元素和镍(Ni)的铝合金层形成的。如表 1 所示,在实施例 1 中形成 Al-Nd(10%)层,在实施例 2 中形成 Al-Ni(4%)-Nd(3%)层。各层均具有 120 nm 的薄膜厚度。具有每一单层的阳极 13 对于波长为 450 nm 的光的反射率分别为 90%或更

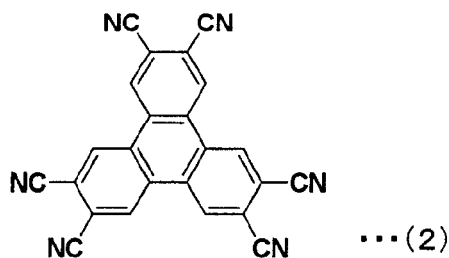
大。而且，图2示出了实施例1的通常具有Al-Nd层的阳极13的波长-反射率图。如图所示，可以证实，实施例1的阳极13在宽范围的波长内表现出良好的反射率。这与实施例2的阳极13相同。

在实施例3至5中，形成具有两层结构的阳极13，其中每个透明导电层形成在作为铝合金层(厚度：120 nm)而用于实施例1中的Al-Nd层上。如表1所示，实施例4中的ITO层(薄膜厚度：10 nm)，实施例5中的IZO层(薄膜厚度：10 nm)，及实施例6中的TaO层(薄膜厚度：1 nm)，均形成在Al-Nd层上作为透明导电层。每个阳极13对波长为450 nm的光的反射率分别为85%或更大，这证实，其与实施例1的阳极13的方式一样，表现出在宽的波长范围内具有良好的反射率。

在实施例6至7中，通过将在实施例1中用作铝合金层Al-Nd层(薄膜厚度：120 nm)放置在两个透明导电层之间，形成具有三层结构的阳极13。如表1所示，在实施例6中形成ITO层，在实施例7中形成IZO层，每层均为透明的导电层。然后，在实施例6和7中，将下层的透明导电薄膜的厚度设置为20 nm，同时将上层的透明导电薄膜的厚度设置为10 nm。每个阳极13对波长为450 nm的光的反射率均为85%，这可以证实，其在宽波长范围内与实施例1中的阳极13相似，具有令人满意的反射率。

在形成具有上述实施例1至7中每个实施例的结构阳极13之后，通过SiO₂气相沉积制得用于有机电致发光器件的单元(cell)，在该有机电致发光器件中，除了尺寸为2 mm × 2 mm的发光区域外的其它部分用绝缘薄膜(未示出)遮蔽。

然后，在阳极13上形成空穴注入层14a。在此情况下，厚度为15 nm的空穴注入层14a在实施例1至3和5中是通过气相沉积下面式(2)所示的材料形成的，而在实施例4、6和7中则是通过气相沉积2-TNATA(4,4',4''-三[2-萘基苯基氨基]三苯胺)形成的，每个实施例中均形成气相沉积薄膜(气相沉积速度为0.2~0.4 nm)，如表1所示。



然后, 作为空穴迁移层 14b, 形成厚度为 15 nm 的 α -NPD (α -萘基苯基二胺)(气相沉积速度: 0.2~0.4 nm/sec)。

- 5 而且, 通过下列方法沉积发光层 14c: 利用 ADN(葱二萘)作为基质(host), 同时利用 BD-052x(商品名, Idemitsu Kosan 有限公司制造的产品)作为掺杂剂, 并通过真空气相沉积法沉积总薄膜厚度为 32 nm 的材料, 使得每个实施例中掺杂剂的含量按薄膜厚度比计为 5%。

然后, 气相沉积 18 nm 的 Alq3(8-羟基喹啉铝)作为电子迁移层 14d。

- 10 在形成有机层 14(其具有通过将空穴注入层 14a 堆叠到电子迁移层 14d 上而形成的结构)之后, 通过真空气相沉积法(气相沉积速度为 0.01 nm/sec)形成厚度为约 0.3 nm 的 LiF 作为阴极 15 的第一层 15a, 接着通过真空气相沉积法形成厚度为 10 nm 的 MgAg 作为第二层 15b。由此, 在有机层 14 上布置具有两层结构的阴极 15。

- 15 进而得到实施例 1 至 7 的有机电致发光器件 11。

<对比例 1>

- 在对比例 1 和 2 中, 按上述实施例 1 至 7 的制备有机电致发光器件的方法, 制备有机电致发光器件, 每个器件具有利用银合金代替铝合金的阳极。换言之, 在对比例 1 中, 两层结构的阳极 13 通过形成 Ag-Pd-Cu 层的实施例
20 和形成 ITO 层的实施例中的方法来布置。而且, 在对比例 2 中, 布置具有包含 Ag-Pd-Cu 的单层结构的阳极 13。此外, 作为空穴注入层 14a, 使用类似于实施例 1 中的式(2)化合物等。

<评价结果-1>

- 25 对于得自上述实施例 1 至 7 以及对比例 1 和 2 的有机电致发光器件, 测量发光效率, 与发光效率(a)相关联的测量结果示于表 1 中。有机电致发光器件的发光效率(cd/A)是在施以 6V 电压时测量的值。

实施例 1 和 2 的结果证实, 即使阳极仅由包含铝以及功函数小于铝的元

素的合金层构成，空穴和电子也可以在有机层 14 内的发光层 14c 中结合而发光。而且，该阳极 13 的形成，使得可以提供高达 90%或更大的反射率，此外，该结果还证实，可以将发光层 14 中所发射的光有效取出至外部。

<评价结果-2>

- 5 将具有实施例 3 和对比例 1 之结构的有机电致发光器件均制造 10 个，并比较在 80°C 高温下驱动 300 小时的情况下的短路数目。与短路数目(b)相关联的结果示于表 1 中。

从阳极是由银合金构成的对比例 1 的有机电致发光器件的结果中可以看出，由于在高温下驱动，10 个器件中有 9 个发生了短路。相反，在阳极是由铝合金构成的实施例 3 的有机电致发光器件中，经受高温驱动的 10 个器件中有 3 个器件发生短路。从而证实了，利用铝合金可以改善阳极的耐热性。

<评价结果-3>

图 3 示出了具有实施例 1 和对比例 2 之结构的有机电致发光器件的驱动时间(工作时间)-(相对亮度)关系的测量结果。而且，图 4 示出了上述器件的
15 工作时间-驱动电压关系的测量结果。

这些结果证实，与阳极包含银合金层的对比例 2 的有机电致发光器件相比，在阳极包含铝合金层的实施例 1 的有机电致发光器件中，相对亮度随着驱动时间的下降和驱动电压随着驱动时间的增加得到抑制。

本领域的技术人员应该理解，在不脱离所附权利要求书或其等价物的范
20 围内，可以依据设计需要及其它因素对本发明作出各种修改、组合、再组合和变更。

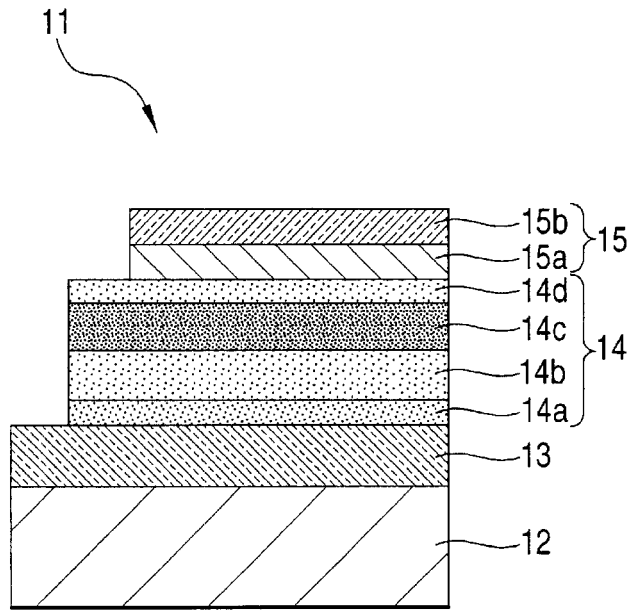


图 1

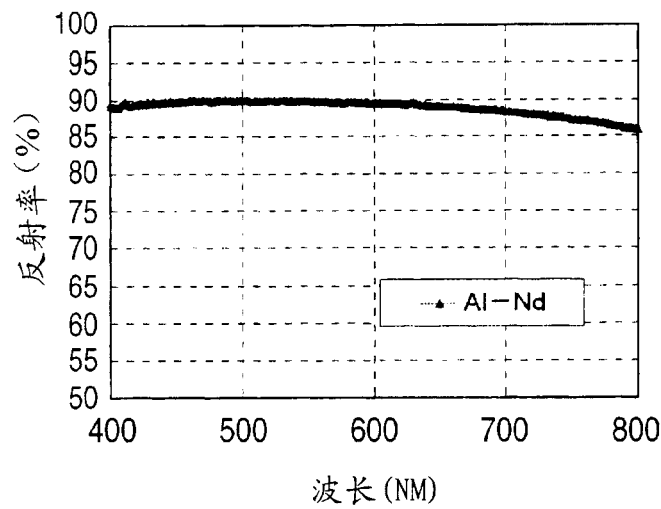


图 2

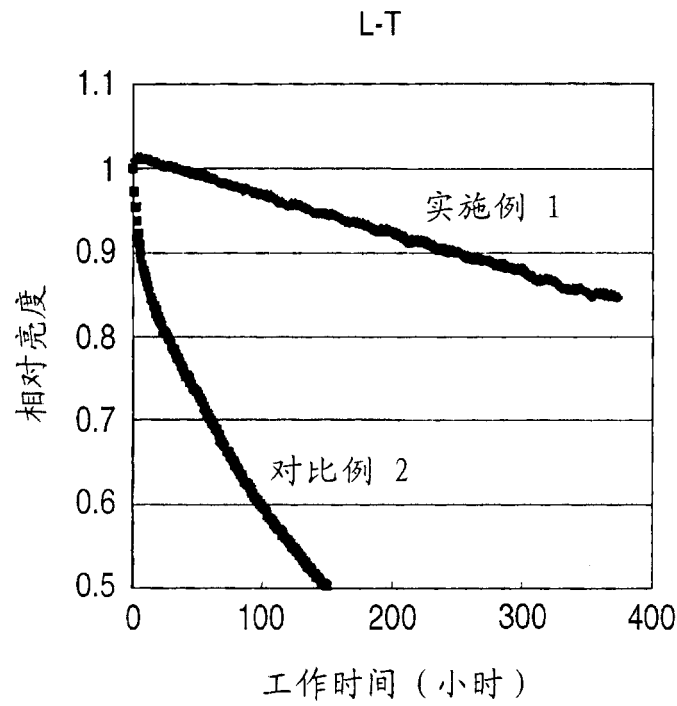


图 3

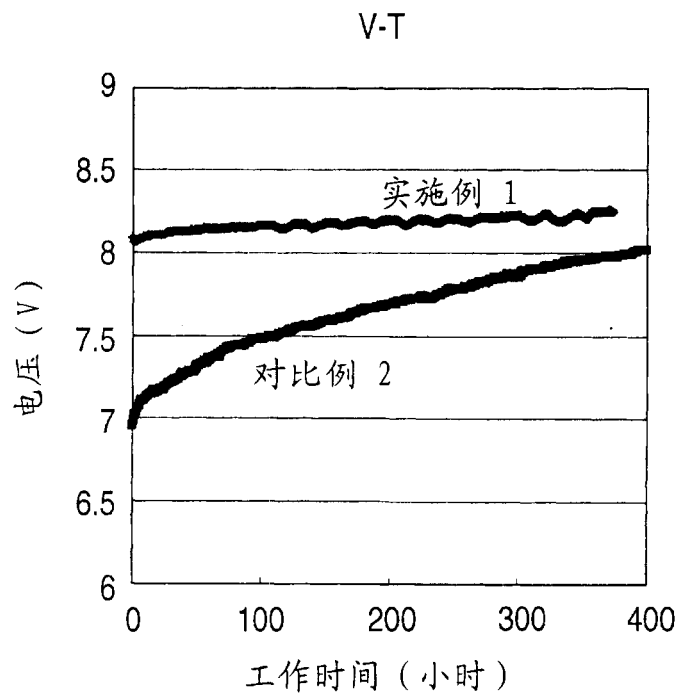


图 4

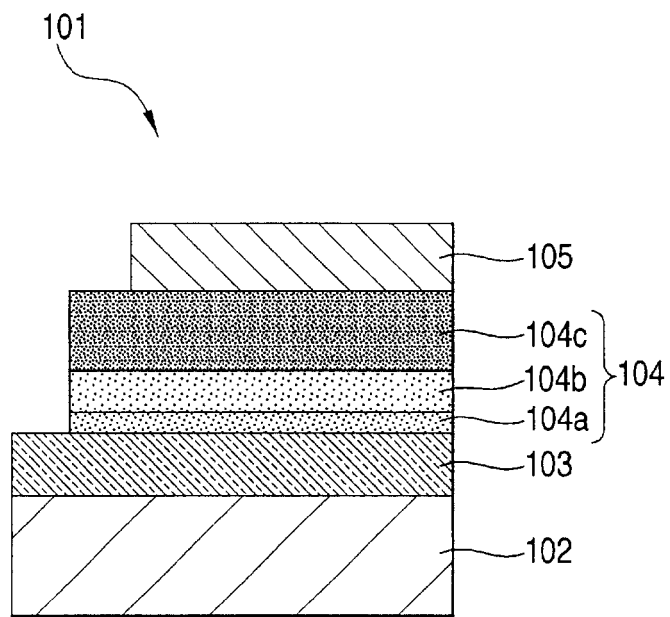


图 5

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示装置		
公开(公告)号	CN1747615A	公开(公告)日	2006-03-15
申请号	CN200510099232.8	申请日	2005-09-07
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	索尼株式会社		
[标]发明人	松田英介 山田弘和		
发明人	松田英介 山田弘和		
IPC分类号	H05B33/26 H05B33/12 H05B33/14 C22C21/00 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/006 H01L2251/5315 Y10S428/917 H05B33/26 H01L51/0054 H01L51/5206 H01L51/5218		
优先权	2004259405 2004-09-07 JP		
其他公开文献	CN100534249C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电致发光器件，包括至少具有提供于阳极和阴极之间的发光层的有机层，其中所述阳极具有至少一层由含铝合金构成的层，该合金的主要成分是铝，并且包含至少一种功函数低于主要成分低的元素作为次要成分。该器件相对便宜，具有高可靠性，并且能够减少因异常析出或迁移而引起的断路。

