

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/54 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510079218.1

[45] 授权公告日 2009年1月14日

[11] 授权公告号 CN 100452478C

[22] 申请日 2005.5.24

[21] 申请号 200510079218.1

[30] 优先权

[32] 2004.5.24 [33] JP [31] 153203/04

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 鬼岛靖典

[56] 参考文献

CN1283074A 2001.2.7

JP10-106749A 1998.4.24

WO00/03565A1 2000.1.20

审查员 白若鸽

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋莉 贾静环

权利要求书4页 说明书24页 附图3页

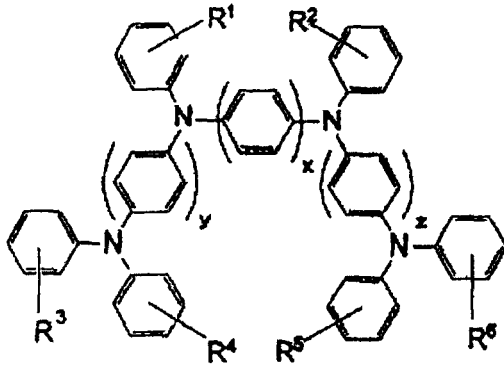
[54] 发明名称

有机电致发光元件以及由此构成的显示装置

[57] 摘要

一种显示装置，其具有阴极、阳极、夹在所述阳极和所述阴极之间的包括至少一层有机光发射层的光发射单元，其中所述光发射单元含有具有良好耐热性和高迁移率的有机材料。在常温下操作的性能上，所述显示装置相当于或优于传统装置，并且所述装置还改善了高温性能并延长了寿命。

1.一种显示装置，其具有阴极、阳极、夹在所述阳极和所述阴极之间的包括至少一层有机光发射层的光发射单元，其中所述光发射单元含有由下列式(1)表示的有机材料：



式(1)

其中， x 表示 4 至 6 的整数， y 和 z 各自表示 1 至 6 的整数， R^1 至 R^6 各自独立地表示 C_{1-6} 烷基和 C_{5-6} 环烷基。

2.权利要求 1 的显示装置，其中光发射单元具有至少空穴传输层或者空穴注入层，所述空穴传输层或者空穴注入层采用由上述式(1)表示的有机材料。

3.权利要求 1 的显示装置，其中光发射单元具有混合物层，所述混合物层含有由上述式(1)表示的有机材料和任意其它有机材料。

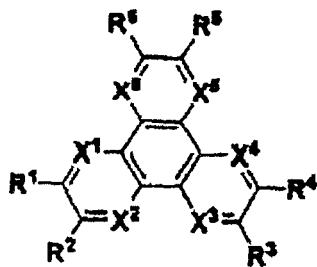
4.权利要求 1 的显示装置，其中多个光发射单元夹在阴极和阳极之间，且电荷产生层夹在光发射单元之间。

5.权利要求 4 的显示装置，其中电荷产生层含有至少碱金属氧化物或碱土金属氧化物。

6.权利要求 5 的显示装置，其中所述显示装置还包含具有酞菁骨架的有机材料的中间阳极层，所述中间阳极层形成在阴极的电荷产生层侧。

7.权利要求 5 的显示装置，其中电荷产生层是绝缘层。

8.权利要求 5 的显示装置，其中电荷产生层含有由下列式(2)表示的有机化合物：



式(2)

其中 R^1 至 R^6 独立地表示选自下面的取代基：氢、卤素、羟基、氨基、芳氨基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代羰基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代羰基酯基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代烷基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代链烯基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代烷氧基、碳原子数不大于 30 的取代或未取代芳基、碳原子数不大于 30 的取代或未取代杂环基团、腈基、硝基、氰基和甲硅烷基，上述基团 R^1 至 R^6 的相邻基团 R^m ， $m = 1$ 至 6 可通过环结构而连接在一起，且 X^1 至 X^6 独立地表示碳或氮原子。

9. 权利要求 8 的显示装置，其中电荷产生层包括在阳极侧含有金属氧化物的界面层和邻接于所述界面层的含有有机化合物的本征电荷产生层。

10. 权利要求 4 的显示装置，其中电荷产生层包括在阳极侧含有至少碱金属氟化物或碱土金属氟化物的界面层。

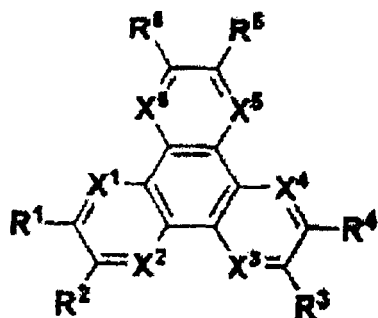
11. 权利要求 10 的显示装置，其中界面层包括具有传导材料的第一层和含有至少碱金属氟化物或碱土金属氟化物的第二层，所述第二层布置在邻近阳极。

12. 权利要求 11 的显示装置，其中第一层含有镁、银和铝的至少任意一种。

13. 权利要求 10 的显示装置，其中电荷产生层包括在阴极侧含有具有酞菁骨架的有机材料的界面层。

14. 权利要求 10 的显示装置，其中电荷产生层是绝缘层。

15. 权利要求 10 的显示装置，其中电荷产生层含有由下列式(2)表示的有机化合物：

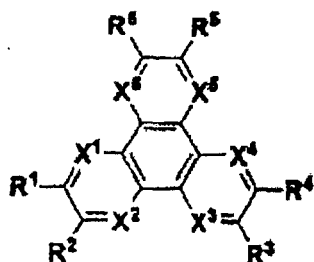


式(2)

其中 R^1 至 R^6 独立地表示选自下列的取代基：氢、卤素、羟基、氨基、芳氨基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代羰基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代羰基酯基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代烷基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代链烯基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代烷氧基、碳原子数不大于 30 的取代或未取代芳基、碳原子数不大于 30 的取代或未取代杂环基团、腈基、硝基、氰基和甲硅烷基，上述基团 R^1 至 R^6 的相邻基团 R^m ， $m = 1$ 至 6 可通过环结构而连接在一起，且 X^1 至 X^6 独立地表示碳或氮原子。

16. 权利要求 15 的显示装置，其中电荷产生层包括邻接于界面层的含有有机化合物的本征电荷产生层。

17. 权利要求 4 的显示装置，其中电荷产生层包括混合物层和本征电荷产生层，所述混合物层被布置在邻近阳极，其中所述混合物层含有至少碱金属或碱土金属和有机材料，所述本征电荷产生层含有由下列式(2)表示的有机化合物：



式(2)

其中 R^1 至 R^6 独立地表示选自下列的取代基：氢、卤素、羟基、氨基、芳氨基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代羰基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代羰基酯基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代烷基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代链烯基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代

烷氧基、碳原子数不大于 30 的取代或未取代芳基、碳原子数不大于 30 的取代或未取代杂环基团、腈基、硝基、氰基和甲硅烷基，上述基团 R^1 至 R^6 的相邻基团 R^m ， $m = 1$ 至 6 可通过环结构而连接在一起，且 X^1 至 X^6 独立地表示碳或氮原子。

18. 权利要求 17 的显示装置，其中电荷产生层包括在阳极侧含有至少碱金属氟化物或碱土金属氟化物的界面层。

19. 权利要求 17 的显示装置，其中电荷产生层包括在阴极侧含有具有酞菁骨架的有机材料的界面层。

有机电致发光元件以及由此构成的显示装置

背景技术

本发明涉及一种用于彩色显示等的显示装置，更具体地涉及一种含有有机层的光发射显示器。

鉴于它们显著的特征诸如能够用低直流电压驱动、薄的形式和自发光性质，近来对有机电致发光装置进行了越来越多的研究。

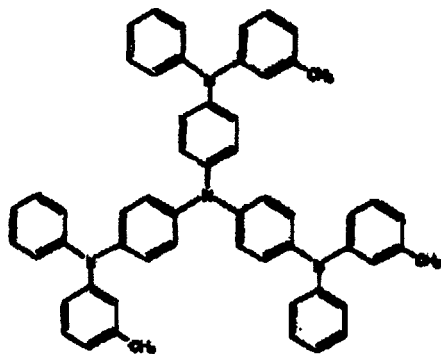
图6中显示了基于有机电致发光的传统显示装置。该显示装置1包括：依次叠置的衬底2、阳极3、有机层4、阴极5。阳极3是由ITO(氧化铟锡)构成的透明电极。有机层4是由依次叠置的空穴注入层4a，空穴传输层4b和传输电子的发射层4c组成。在这种装置中，从阴极注入的电子和从阳极注入的空穴在发射层4c中重新结合，从而使得光经过衬底2发射出来。另一种类型的显示装置由依次叠置的衬底、阴极5、有机层4和阳极3组成。

上述的显示装置有以下问题亟待解决：延长寿命和改善可靠性。显示装置的寿命通常由初始损耗(包括亮度损失)和后来的逐渐损耗决定。换句话说，要延长显示装置的寿命，重要的是要降低初始损耗和后来的逐渐损耗的速率。

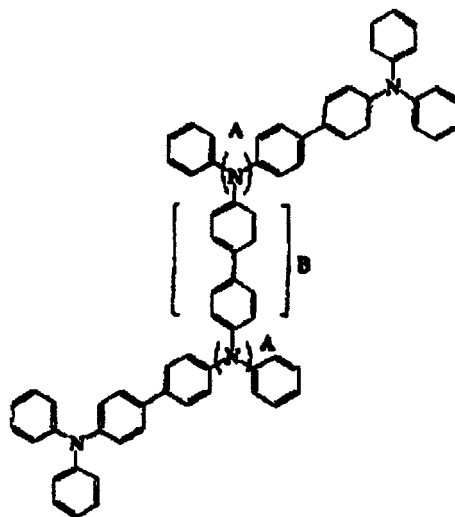
另外，为了改善显示装置的可靠性，理想的是对空穴和电子重新结合的区域进行拓宽，以使得能在宽区域内产生激发子。然而，在实际的装置中，发射往往被局限于空穴传输层和发射层间的界面。这是导致长期损耗的可能原因之一。因此考虑到，减少长期损耗的有效途径是防止光发射材料随着时间产生局部损耗。实际上，已有报道称如果用空穴传输材料对电子传输发射层进行掺杂，绿色光发射装置可大大改善其可靠性。(参见应用物理学(Applied Physics Letters)，第75卷，第2期，第172-174页(1999)和应用物理学(Applied Physics Letters)，第80卷，第5期，第725-727页(2002))。

已有报道称如果空穴注入层和空穴传输层由四苯基联苯胺化合物、三苯胺三聚物或联苯胺二聚物构成，则装置可具有热稳定性的空穴传输能力。(参见日本专利未审公开号第平7-126615)。这些有机材料的例子包括由下列

结构式(1)表示的星裂状(starburst)的胺骨架和由下列结构式(2)表示的三苯胺四聚物。



结构式(1)



结构式(2)

发明内容

由前述可显而易见的是，具有长寿命的新的实用显示装置(有机 EL)的开发不仅仅需要高性能的材料，还需要复杂的结构。

下面列出了满足有机 EL 需求的可想得到的材料。

- (1)具有大的电子迁移率或者大的空穴迁移率的电子传输材料。
- (2)具有足够迁移率的发射材料。
- (3)对单色发射材料最佳的电荷传输材料。
- (4)具有良好耐热性(或者有高的玻璃化转变点 Tg)的材料。
- (5)非结晶或者几乎不可结晶的材料。
- (6)可被提纯至高等级的材料。

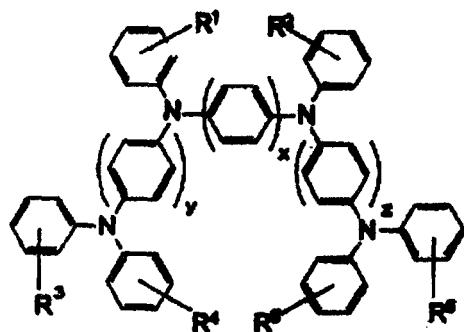
在上述的性能中，高的玻璃化转变点对改善热稳定性是重要的。有机 EL 在发射期间通过激发子进行热钝化。因此，高的耐热性对存储和驱动是重要的。

改善耐热性的一种方法是将刚性骨架引入分子中或者提高分子量。但这样的结果通常对迁移率是不利的。本发明人发现由结构式(1)表示的星裂状的胺骨架和由结构式(2)表示的三苯胺四聚物具有定位于该分子中特定氮原子上的电子密度分布。

由结构式(1)或结构式(2)表示的耐热性空穴注入材料或者空穴传输材料都具有大骨架并包含多个三苯胺单元。然而，由于上述的定域电子密度分布，当它们被结合到装置中时，增加了驱动电压并容易损耗。

本发明的目的是提供一种新的显示装置，由于所述有机材料具有良好的耐热性和高迁移率，因此对于常温操作性能而言，该装置相当或者优于传统装置，并且改善了高温性能并延长了寿命。

本发明涉及一种显示装置，其具有阴极、阳极、夹在阳极和阴极之间的包括至少一层有机光发射层的光发射单元，其中光发射单元含有由下列式(1)表示的有机材料。



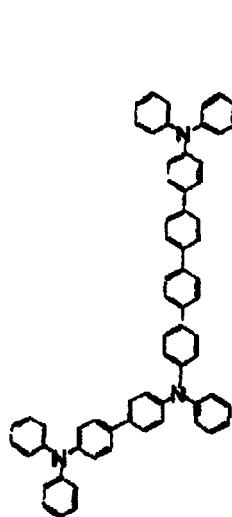
式(1)

(其中， x 表示 4 至 6 的整数， y 和 z 各自表示 1 至 6 的整数， R^1 至 R^6 各自独立地表示 C_{1-6} 烷基和 C_{5-6} 环烷基。)

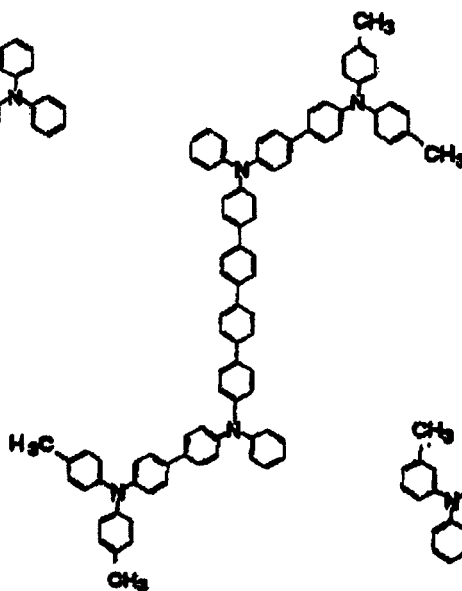
由式(1)表示的有机材料具有由下列结构式(3)至(5)表示的典型结构。

结构式

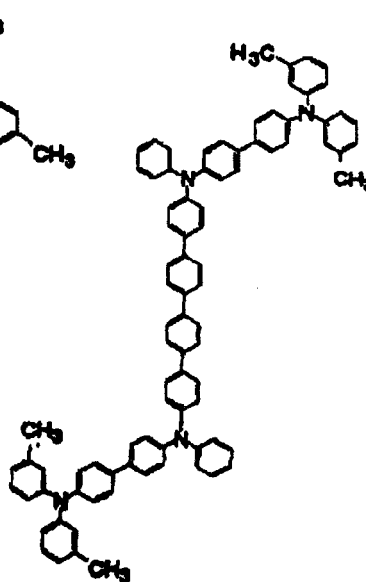
(3)



(4)



(5)



结构式(2)表示的材料被构造成使得：在部分(B)末端的两个三苯胺骨架彼此没有充分扭曲，电子密度集中在另两个末端上的三苯胺骨架中。因此在结构式(2)中的部分(A)是不活泼的，且在部分(A)中的三苯胺骨架不能有效地起到空穴传输单元的作用。

相反，具有由式(1)表示的骨架的有机材料是三苯胺四聚物，其具有良好的耐热性。而且，式(1)中的 x 值不小于 4，在两个末端的两个三苯胺骨架以足够的角度彼此充分地扭曲。结果是电子密度均等地分布在两个三苯胺骨架和末端三苯胺骨架上。因此，由式(1)表示的有机材料具有均匀分布在四个三苯胺骨架上的电子密度，四个三苯胺骨架均起到空穴传输单元作用。上述有机材料使得显示装置在空穴传输性能方面得到改善。顺便提一句，如果式(1)中的 x 、 y 和 z 的值不大于 6 时，其可用于通过气相沉积形成薄膜。

依照本发明，由式(1)表示的有机材料通常优选被用于形成空穴传输层或者空穴注入层并排列在发射单元中。换句话说，发射单元应优选具有由上述式(1)表示的有机材料制成的空穴传输层或者空穴注入层。

如上所述，就诸如常温下减小的驱动电压和延长寿命的性能而言，本发明的显示装置相当或者优于传统装置。该效果归因于具有高耐热性(由于是三苯胺四聚物)并表现出良好空穴传输性能(由于电子密度在该分子中所有三苯胺骨架上都均匀分布)的有机材料。

附图说明

图 1 是表示第一实施方案显示装置结构的截面图。

图 2 是表示第二实施方案显示装置结构的截面图。

图 3 是表示第三实施方案显示装置结构的截面图。

图 4 是表示第四实施方案显示装置结构的截面图。

图 5 是表示实施例 1 和比较例 1 中显示装置的相对亮度随时间变化的曲线图。

图 6 是传统显示装置的截面图。

具体实施方式

下面将参考附图更详细地说明本发明每一实施方案的显示装置。

第一实施方案

图1是第一实施方案的显示装置结构的截面图。显示装置10包括依次叠置的衬底12、阳极13、具有有机层的发射单元14以及阴极16。

下面将涉及顶部发射类型的显示装置，其经过阴极16(与衬底2相对)发射光。从阳极13注入的空穴和从阴极16注入的电子在发射单元14重新结合导致了光发射。

显示装置10具有可选自透明玻璃衬底、硅衬底或者柔性膜状衬底的衬底12。在显示装置11形成为有源矩阵类型显示装置的情况下，衬底12可以是具有用于单个像素TFT的TFT衬底。

衬底12具有阳极13(作为底部电极)，其由在有效空穴注入的真空度下具有大功函的材料制成。上述材料的例子包括铬(Cr)、金(Au)、氧化锡(SnO₂)和锑(Sb)的合金、氧化锌(ZnO)和铝(Al)的合金、以及这些金属或合金的氧化物，其单独或互相结合使用。

顶部发射类型的显示装置11应具有由高反射材料制成的阳极13，以致于其可通过干扰和反射有效地发射光。上述材料的例子包括Al和Ag。这些阳极的高反射材料层可涂覆一层具有大功函的透明电极材料(如ITO)，这可增加电荷注入效率。

在显示装置11被用作有源矩阵类型的显示装置时，阳极13为具有TFT的每个像素布图。在阳极13上形成绝缘薄膜(未示出)，所述薄膜具有开口，通过这些开口使用于像素的阳极13表面暴露。

发射单元14由在阳极13上向上依次叠置的空穴注入层14a、空穴传输层14b、发射层14c和电子传输层14d组成。这些层是通过真空沉积或者诸如旋涂法的其它方法形成的有机层。

至少空穴注入层14a或者空穴传输层14b由上述式(1)表示的有机材料制成。这些有机材料可具有上述结构式(3)至(5)表示的结构。还可具有其它结构。

式(1)表示的有机材料可与其它有机材料相混合，而所得混合物可放置在发射单元中。换句话说，发射单元14可具有式(1)表示的有机材料与其它有机材料的混合物组成的层。其它有机材料优选的例子是空穴传输性能优异的三苯胺二聚物(通常为 α -NPD)。

在空穴注入层14a由式(1)表示的有机材料制成的情况下，空穴传输层

14b可由诸如三苯胺二聚物(通常为 α -NPD)的有机材料制成。

发射层14c可以是含有少量诸如茈萜生物、香豆素生物、吡喃染料和三苯胺生物的有机物质的薄有机膜。在这种情况下,发射层13c由基础材料和辅助材料共淀积而形成。

每一有机层(例如空穴注入层14a和空穴传输层14b)可由一层以上的层组成。

层14a至14d的每一层可具有附加的功能;例如,发射层14c也可起到电子传输层14d的作用,或者发射层14c也可起到空穴传输层14b的作用。而且,每层可有层压结构。例如,发射层14c可以是由蓝光发射部分、绿光发射部分和红光发射部分组成的白光发射单元。

阴极16由在阳极13上向上依次叠置的两层(16a和16b)或者三层(16a、16b和16c)组成。

第一层16a由具有小功函的高度透明的材料制成。上述材料的例子包括氧化锂和硅酸锂(Li_2O 和 Li_2SiO_3)、氧化铯和碳酸铯(Cs_2O 和 Cs_2CO_3),以及这些氧化物的混合物。第一层16a的材料不限于上面提到的物质。它们包括诸如钙(Ca)和钡(Ba)的碱土金属、诸如锂(Li)和铯(Cs)的碱金属,以及诸如铟(In)、镁(Mg)和银(Ag)的具有小功函的金属。它们通常以上述的形式、或者稳定的氟化物或氧化物(如单质或者混合物)的形式或者稳定合金的形式被使用。

第二层16b是由MgAg或Al制成。半透明和反射性的MgAg薄膜适合用于空腔结构的顶部发射元件的阳极16,所述薄膜被设计成使得发射的光可经受阳极13和阴极16之间的共振。这样,在第二层16b的界面和阳极13的界面间发生光反射(为了空腔效应)。

第三层16c由可防止电极损耗的透明镧系元素氧化物制成。第三层还起到密封电极的作用,允许发射的光通过。

第一至第三层(16a至16c)可通过真空淀积、溅射法或者等离子CVD形成。在显示装置被用于有源矩阵类型的显示装置时,阴极16在衬底12的整个表面上形成,以使得其可用于对单个像素的普通电极。通过绝缘层(未示出)覆盖阳极13的外围和也通过发射单元14的层压膜来使阴极16与阳极13相绝缘。

上述的阴极16具有三层的结构;然而,其可被不同地形成。也就是说,

阴极可以由第二层 16b 单独组成,或者具有在第一层 16a 和第二层 16b 之间的 ITO 的附加透明层。层结构的选择取决于所需要的装置的结构。

如上述那样构造的显示装置 10 具有空穴注入层 14a 和空穴传输层 14, 它们中至少一层由上述式(1)表示的有机材料制成。因此,通过空穴注入层 14a 和空穴传输层 14b, 所述显示装置改善了空穴传输性能。该有机材料为三苯胺四聚物,具有良好的耐热性。因此,对性能(在常温下用低电压驱动的能力)和延长寿命而言,显示装置 10 相当于或者优于传统装置。

第二实施方案

图 2 是表示第二实施方案显示装置结构的截面图。对与图 1 中示出的显示装置相同的组成部分给出了相同的符号。

示于图 2 中的显示装置 11 是由多个发射单元堆叠而成的叠层类型装置。它包括衬底 12、阳极 13、多个发射单元 14-1、14-2……(本实施例中有两个单元)、保持在发射单元之间的电荷产生层 15 和阴极 16。

在显示装置 11 中,衬底 12、阳极 13 和阴极 16 与第一实施方案中显示装置 10 的相同。每一个发射单元 14-1 和 14-2 与第一实施方案中显示装置 10 的发射单元 14 相同。也就是说,发射单元包括由上述式(1)表示的有机材料制成的空穴注入层 14a 和空穴传输层 14b。发射单元 14-1 和 14-2 可以为相同或者不同的结构。例如,发射单元 14-1 可由用于橙光发射元件的有机材料制成,发射单元 14-2 可由用于蓝光发射元件的有机材料制成。所得的显示装置将发射出白光。

放置在发射单元 14-1 和发射单元 14-2 之间的电荷产生层 15 应当优选含有至少碱金属氧化物或碱土金属氧化物。

电荷产生层 15 应当优选由界面层 15a 和本征电荷产生层 15b 构成,其从阳极 13 向上堆叠。顺便提及,界面层 15a 对发射单元 14-1 来说基本上起到阴极的作用。因此,界面层 15a 在后文中是指中间阴极层 15a。中间阴极层 15a 应由至少碱金属氧化物或碱土金属氧化物制成。

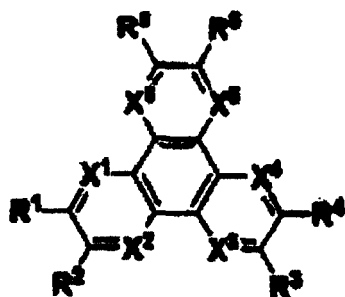
与中间阴极层 15a 相接触的本征电荷产生层 15b 可由 V_2O_5 (在日本专利未审公开号 2003-45676 和 2003-272860 中提到 V_2O_5 可用于电荷产生层)制成,或者可由下面提到的一种有机化合物制成。

中间阴极层 15a 可由选自碱金属(复合)氧化物或碱土金属(复合)氧化物的任意一种或多种物质制成,例如偏硼酸盐、四硼酸盐、锆酸盐、钼酸盐、

铈酸盐、硅酸盐、钽酸盐、钛酸盐、钒酸盐、钨酸盐、锆酸盐、碳酸盐、草酸盐、亚铬酸盐、铬酸盐、重铬酸盐、铁酸盐、亚硒酸盐、硒酸盐、锡酸盐、亚碲酸盐、碲酸盐和铋酸盐(bismathate)。

在上述复合氧化物中， Li_2SiO_3 对于中间阴极层 15a 来说是最理想的。

用于本征电荷产生层 15b 的除了 V_2O_5 之外的其它有机化合物可用下列式(2)表示。

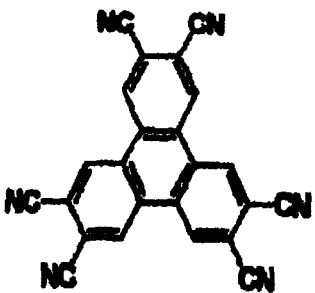
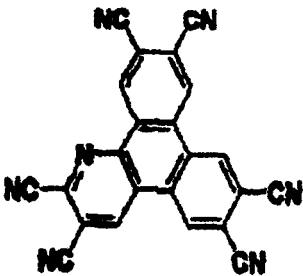
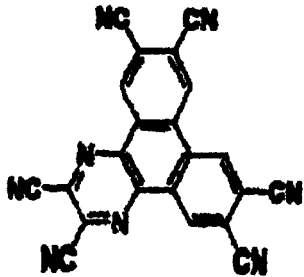
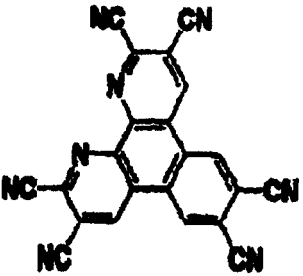
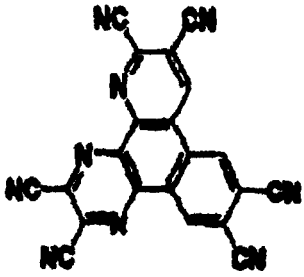
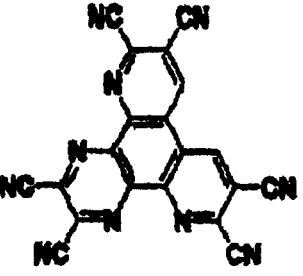
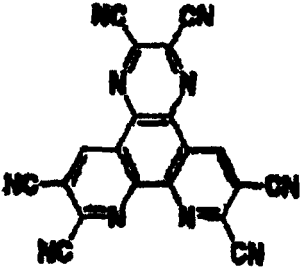
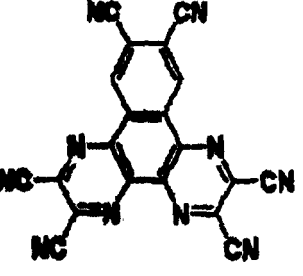
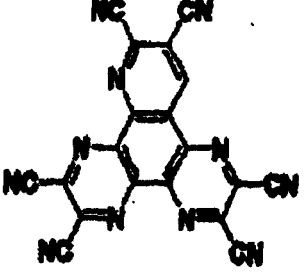
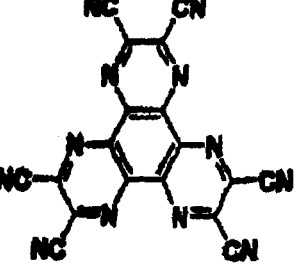


式(2)

(其中 R^1 至 R^6 独立地表示选自下列的取代基：氢、卤素、羟基、氨基、芳氨基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代羰基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代羰基酯基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代烷基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代链烯基、碳原子数不大于 20 的取代或未取代烷氧基、碳原子数不大于 30 的取代或未取代芳基、碳原子数不大于 30 的取代或未取代杂环基团、腈基、硝基和氰基。上述基团(R^1 至 R^6)的相邻基团(R^m , $m = 1$ 至 6)可通过环结构而连接在一起。 X^1 至 X^6 独立地表示碳或氮原子。)

通过在以下表 1 至 7 中示出的结构式(6)-1 至(6)-66 可列举由式(2)表示的有机化合物的例子。在这些结构式中，[Me]表示甲基(CH_3), [Et]表示乙基(C_2H_5)。结构式(6)-61 至(6)-66 包括那些由式(2)表示的有机化合物，其中 R^1 至 R^6 的相邻基团通过环结构而连接在一起。

[表 1]

结构式 (6)-1		结构式 (6)-2	
结构式 (6)-3		结构式 (6)-4	
结构式 (6)-5		结构式 (6)-6	
结构式 (6)-7		结构式 (6)-8	
结构式 (6)-9		结构式 (6)-10	

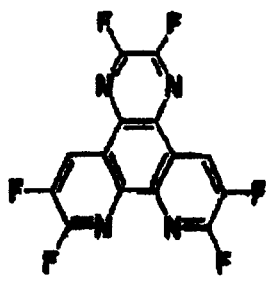
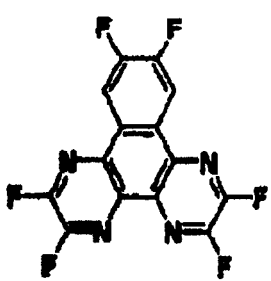
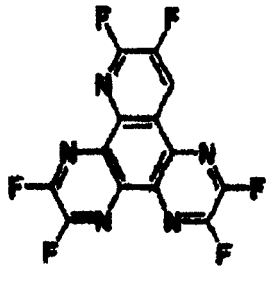
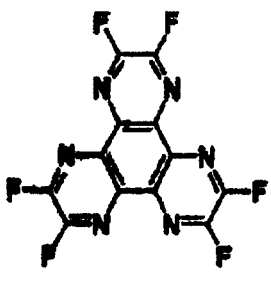
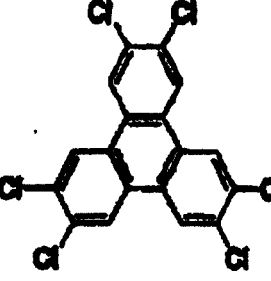
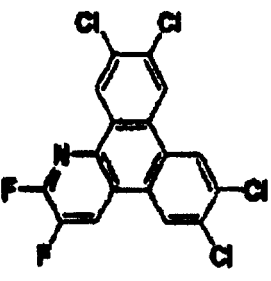
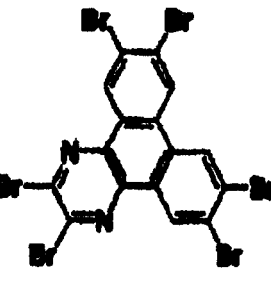
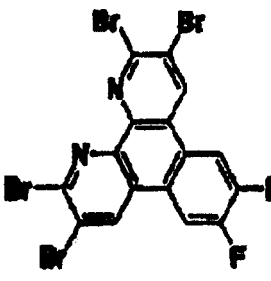
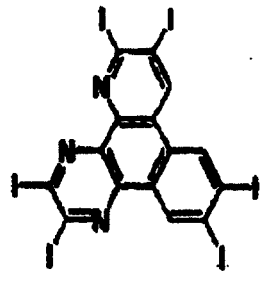
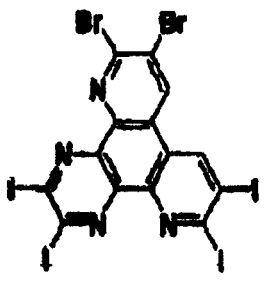
[表 2]

结构式 (6)-11		结构式 (6)-12	
结构式 (6)-13		结构式 (6)-14	
结构式 (6)-15		结构式 (6)-16	
结构式 (6)-17		结构式 (6)-18	
结构式 (6)-19		结构式 (6)-20	

[表 3]

结构式 (6) - 21		结构式 (6) - 22	
结构式 (6) - 23		结构式 (6) - 24	
结构式 (6) - 25		结构式 (6) - 26	
结构式 (6) - 27		结构式 (6) - 28	
结构式 (6) - 29		结构式 (6) - 30	

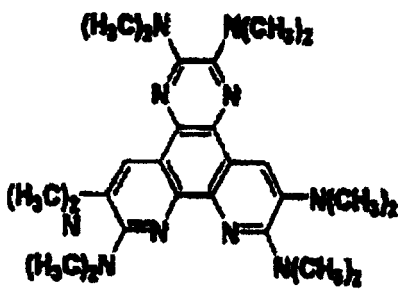
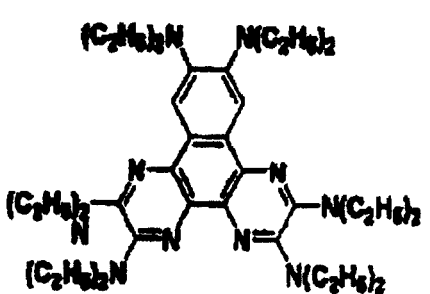
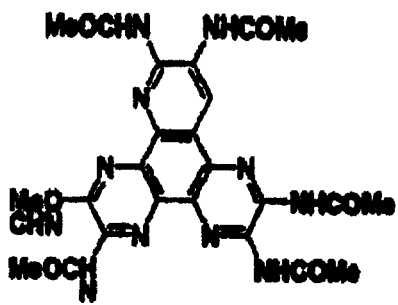
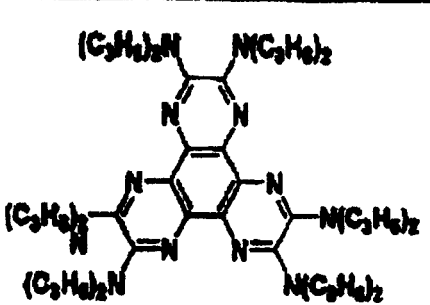
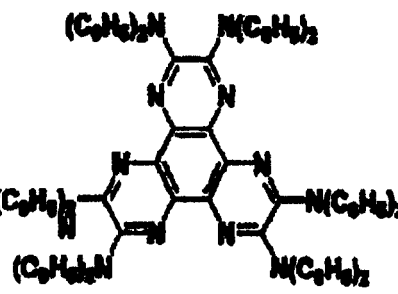
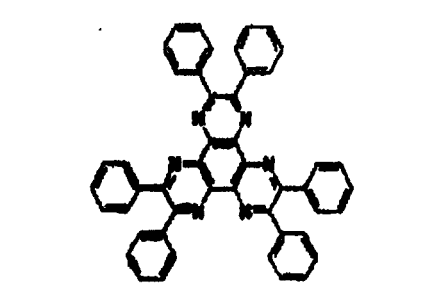
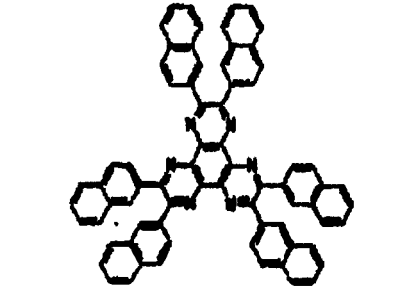
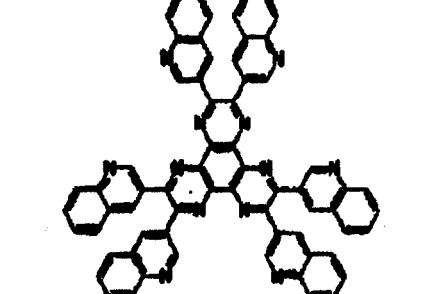
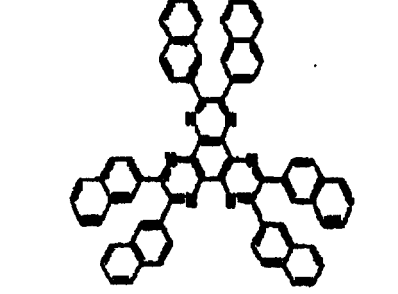
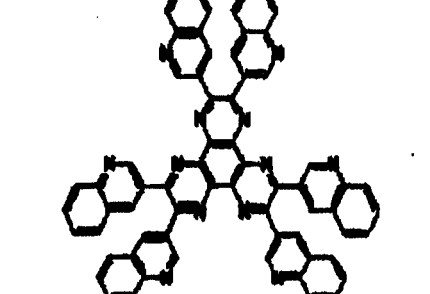
[表 4]

结构式 (6) - 31		结构式 (6) - 32	
结构式 (6) - 33		结构式 (6) - 34	
结构式 (6) - 35		结构式 (6) - 36	
结构式 (6) - 37		结构式 (6) - 38	
结构式 (6) - 39		结构式 (6) - 40	

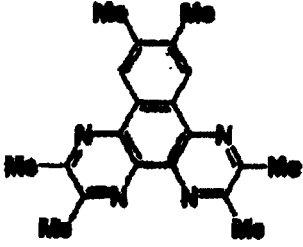
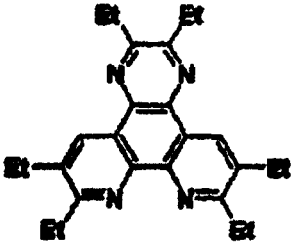
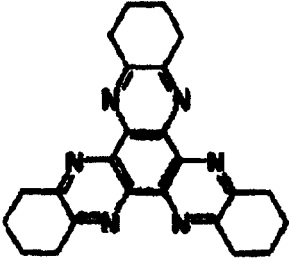
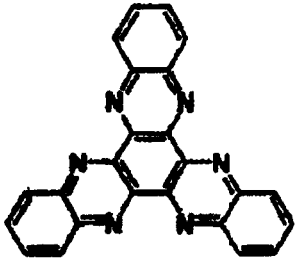
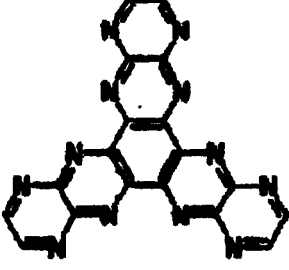
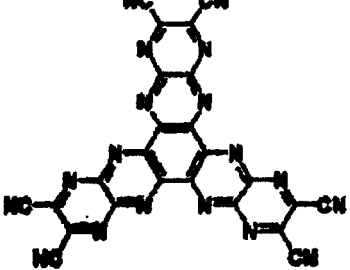
[表 5]

结构式 (6) -41		结构式 (6) -42	
结构式 (6) -43		结构式 (6) -44	
结构式 (6) -45		结构式 (6) -46	
结构式 (6) -47		结构式 (6) -48	
结构式 (6) -49		结构式 (6) -50	

[表 6]

结构式 (6) - 51		结构式 (6) - 52	
结构式 (6) - 53		结构式 (6) - 54	
结构式 (6) - 55		结构式 (6) - 56	
结构式 (6) - 57		结构式 (6) - 58	
结构式 (6) - 59		结构式 (6) - 60	

[表 7]

结构式 (6) - 61		结构式 (6) - 62	
结构式 (6) - 63		结构式 (6) - 64	
结构式 (6) - 65		结构式 (6) - 66	

不是总是有必要将中间阴极层 15a 与本征电荷产生层 15b 明显地分开。中间阴极层 15a 可含有组成本征电荷产生层 15b 的任何材料，反之亦然。

电荷产生层 15 可附加地具有在本征电荷产生层 15b 上的中间阳极层(未示出)。所述中间阳极层由诸如酞菁铜(CuPc)的具有酞菁骨架的有机材料制成。

在电荷产生层 15 的本征电荷产生层 15b 由上述式(2)表示的有机化合物制成的情况下，本征电荷产生层 15b 还可起到空穴注入层 14a 的功能。在此情况下，在发射单元 14-2(靠近阴极 16)中没有必要提供空穴注入层 14a。

如上所述，第二实施方案的显示装置 11 具有发射单元 14-1 和 14-2，其中至少空穴注入层 14a 或空穴传输层 14b 由上述式(1)表示的有机材料制成。这有助于改善发射单元 14-1 和 14-2 中的空穴注入层 14a 和空穴传输层 14b 的空穴传输性能。另外，有机材料是耐热性良好的三苯胺四聚物，叠层型显示装置 11 的耐热性可得到改善。正如第一实施方案的显示装置 10 那样，

就性能(在常温下可用低电压驱动的能力)和延长的寿命而言,显示装置 11 相当或优于传统装置。

第二实施方案的显示装置 11 具有电荷产生层 15,该层的中间阴极层 15a 含有至少碱金属氧化物或碱土金属氧化物。这种结构能实现由电荷产生层 15 至发射单元 14-1(邻近阳极 13)的有效电子注入。由热稳定性的碱金属氧化物或碱土金属氧化物制成的中间阴极层 15a 是热稳定性的,且含有该阴极层的电荷产生层 15 也是热稳定性的。

在邻近阴极 16 的电荷产生层 15 这一侧形成的具有酞菁骨架有机材料的中间阳极层(未示出),可改善由电荷产生层 15 至发射单元 14-2 的空穴注入效率,其中发射单元 14-2 被布置在邻近阴极 16 的电荷产生层 15 这一侧。

根据第二实施方案,具有由有机层组成的发射单元 14-1 和 14-2 的叠层型显示装置 11 可具有改善的亮度以及导致延长的寿命的改善耐环境性(因此改善了长期可靠性)。另外,能够有效地电荷注入的电荷产生层 15 由稳定的材料制成,不必考虑化学计量比。这推动了具有改善的长期可靠性的叠层型显示装置的生产。

即使在电荷产生层 15 的本征电荷产生层 15b 由上述式(2)表示的有机化合物制成的情况下,也能得到与用 V_2O_5 的传统装置相等的高电荷注入效率。在这种情况下,本征电荷产生层也起到空穴注入层的功能,且在比电荷产生层 15 更靠近阴极 16 的发射单元 14-2 中没有必要提供空穴注入层 14a。这样简化了层结构。

第三实施方案

图 3 是表示第三实施方案中显示装置结构的截面图。除了电荷产生层 15'的结构以外,图 3 中示出的显示装置 11'和图 2 中示出的显示装置 11 是相同的,这将在下面详细地说明。

在第三实施方案的显示装置 11'中,电荷产生层 15'包括向上堆叠的界面层 15a'和本征电荷产生层 15b。与第二实施方案的情况一样,界面层 15a'可用作与阳极 13 相接触的发射单元 14-1 的阴极。因此,在下文中界面层 15a'是指中间阴极层 15a'。

电荷产生层 15'特征在于中间阴极层 15a'含有至少碱金属氟化物或碱土金属氟化物。具体地说,中间阴极层 15a'应优选包括向上排列的氟化层 15a-1

和传导材料层 15a-2, 这两层都含有至少碱金属氟化物或碱土金属氟化物。

氟化层 15-1 的碱金属氟化物和碱土金属氟化物可举例为: 氟化锂(LiF)、氟化铯(CsF)和氟化钙(CaF₂)。

传导材料层 15a-2 的材料应含有以单质(例如, Al)或合金(例如, Mg Ag)形式的镁(Mg)、银(Ag)和铝(Al)的至少一种。

与中间阴极层 15a'相接触的本征电荷产生层 15b 可由 V₂O₅ 制成, V₂O₅ 在日本专利未审公开号 2003-45676 和 2003-272860 中提及可用于电荷产生层, 或者可由式(2)表示的一种有机化合物制成。在本征电荷产生层 15b 由式(2)表示的有机化合物制成的情况下, 它也能起到空穴注入层 14a 的功能。在这种情况下, 没有必要在发射单元 14-2(邻近阴极 16)中提供空穴注入层 14a。电荷产生层 15'可附加地具有在本征电荷产生层 15b 上的中间阳极层(未示出)。所述中间阳极层由诸如酞菁铜(CuPc)的具有酞菁骨架的有机材料制成。其结构与第二实施方案中的结构相同。

第三实施方案的显示装置 11'也具有发射单元 14-1 和 14-2, 其中至少空穴注入层 14a 或空穴传输层 14b 由上述式(1)表示的有机材料制成。因此, 正如第二实施方案的显示装置 11 那样, 就性能(在常温下可用低电压驱动的能力)和延长的寿命而言, 显示装置 11 相当或优于传统装置。

第三实施方案的显示装置 11'具有电荷产生层 15', 该层的中间阴极层 15a'含有至少碱金属氟化物或碱土金属氟化物。这种结构能得到由电荷产生层 15'至发射单元 14-1(邻近阳极 13)的有效电子注入。由热稳定性的碱金属氟化物或碱土金属氟化物制成的中间阴极层 15a'是热稳定性的, 且含有该阴极层的电荷产生层 15'也是热稳定性的。

在中间阴极层 15a'包括含有至少碱金属氟化物或碱土金属氟化物的氟化物层 15a-1 和含有 MgAg(放置在另一层的顶部)的传导材料层 15a-2 的情况下, 中间阴极层 15a'可改善电子注入发射单元 14-1(邻近阳极 13)的效率。

任选的具有邻近阴极 16 的中间阳极层(未示出)的电荷产生层 15'可改善将从电荷产生层 15 向邻近阴极 16 的发射单元 14-2 的空穴注入效率。

正如第二实施方案中情况一样, 第三实施方案的具有由有机层组成的发射单元 14-1 和 14-2 的叠层型显示装置 11'可具有改善的长期可靠性。另外, 可容易地制造这种具有改善的长期可靠性的叠层型显示装置 11'。

即使在电荷产生层 15'的本征电荷产生层 15b 由上述式(2)表示的有机化

合物制成的情况下,也能得到与用 V_2O_5 的传统装置相等的高电荷注入效率。像第二实施方案那样,这样简化了层结构。

第四实施方案

图 4 是表示第四实施方案显示装置结构的截面图。除了电荷产生层 15" 的结构外,图 4 中示出的显示装置 11" 与图 2 中示出的显示装置 11 相同,下面将详细说明。

对于第四实施方案的显示装置 11", 电荷产生层 15" 包括混合物层 15a" 和本征电荷产生层 15b。混合物层 15a" 可用作与阳极 13 相接触的发射单元 14-1 的阴极。因此,在下文中混合物层 15a" 是指中间阴极层 15 a"。

电荷产生层 15" 特征在于中间阴极层(或混合物层)15a" 含有至少碱金属或碱土金属与有机材料的混合物。碱金属或碱土金属的例子包括: 锂(Li)、铯(Cs)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)和钡(Ba)。用于中间阴极层(或混合物层)15a" 的有机材料应优选为具有电子传输能力的 Alq_3 或 ADN。

本征电荷产生层 15b 与中间阴极层(或混合物层)15a" 相接触,层 15b 由式(2)表示的有机化合物制成。

顺便提及地是,中间阴极层 15a" 可以是由氟化物层(未示出)和上述混合物层组成的层压层,其中氟化物层由至少碱金属氟化物或碱土金属氟化物制成。

根据第四实施方案,本征电荷产生层 15b 由式(2)表示的有机化合物制成;因此它也能起到空穴注入层 14a 的功能。在这种情况下,没有必要在发射单元 14-2(邻近阴极 16)中提供空穴注入层 14a。电荷产生层 15" 可附加地具有在本征电荷产生层 15b 上的中间阳极层(未示出)。所述中间阳极层由诸如酞菁铜(CuPc)的具有酞菁骨架的有机材料制成。其结构与第二实施方案中的结构相同。

第四实施方案的显示装置 11" 也具有发射单元 14-1 和 14-2,其中至少空穴注入层 14a 或空穴传输层 14b 由上述式(1)表示的有机材料制成。因此,正如第二实施方案的显示装置 11 那样,就性能(在常温下可用低电压驱动的能力)和延长的寿命而言,显示装置 11" 相当或优于传统装置。

第四实施方案的堆叠型显示装置 11" 具有电荷产生层 15", 它是由混合

物层 15a''组成，其中混合物层 15''由至少碱金属或碱土金属和有机材料组成，并且层 15''被保持在发射单元 14a-1 和 14a-2 之间。这种结构可促进高效电子发射。此外由热稳定性材料制成的电荷产生层 15''是热稳定性的。

正如第二实施方案和第三实施方案中情况一样，第四实施方案的具有由有机层组成的发射单元 14-1 和 14-2 的叠层型显示装置 11'可具有改善的长期可靠性。另外，可容易地制造具有改善的长期可靠性的叠层型显示装置 11'，由上述式(2)表示的有机化合物制成的本征电荷产生层 15b 简化了层结构。

在上述实施方案中已进行说明的本发明的显示装置不仅可应用于具有 TFT 衬底的有源矩阵型显示装置，而且也可应用于无源型显示装置。在两种情况下它们均会产生相同的效果（改善的长期可靠性）。

上述实施方案涉及“顶部发射型”显示装置，该装置被设计为使得光经过与衬底相对的阴极 16 而发射。然而，本发明还可应用于“透射型”显示装置，该装置被设计为使得光经过由透明材料制成的衬底 12 而发射。在参考图 1 至 4 的上述说明的层压结构中，在衬底 12 上的阳极 13 可由诸如 ITO 的具有大功函的透明电极材料制成。在这种情况下，光经过衬底和其相对侧而发射。假如阴极 16 由反射材料制成，则光仅通过衬底 12 而发射。在这种情况下，可用 AuGe、Au 或 Pt 的密封电极来涂覆阴极 16。

参考图 1 至 4 的上述说明的层压结构可以是相反的；也就是说，在透明衬底 12 上以相反顺序布置那些层，以使得阳极 13 为顶部电极。这种方式可构造经过衬底 12 发光的“透射型”显示装置。在这种情况下，假使阳极(顶部电极)13 被透明电极所取代，显示装置也允许光经过衬底 12 和其相对侧发射。

实施例

将参考说明显示装置的制造方法以及还显示它们的评估结果的下列实施例和比较例来描述本发明。

实施例 1 至 3

通过下列方法制造参考图 1 的上述说明来构造的显示装置的样品。每一种显示装置均采用了下列表 8 中示出的材料用于发射单元 14 中空穴传输层 14b。

[表 8]

	发射单元				相对于比较例1的亮度(初始)
	空穴注入层 14a	空穴传输层 14b	发射层 14c	电子传输层 14d	
实施例 1	HI-406	结构式(3)	ADN	Alq ₃	1
实施例 1	HI-406	结构式(4)	ADN	Alq ₃	0.96
实施例 1	HI-406	结构式(5)	ADN	Alq ₃	0.95
比较例 1	HI-406	HT-320	ADN	Alq ₃	1
比较例 2	HI-406	α -NPD	ADN	Alq ₃	0.8

将 30mm 的方形玻璃衬底 12 涂覆用作阳极 13 的 Ag 合金薄膜(约 100nm 厚)。除了 2mm 的方形发射区域外,通过气相淀积在阳极 13 上覆盖 SiO₂ 的绝缘薄膜(未示出)。这样就得到用于有机电致发光元件的单元。

组成第一发射单元 14-1 的空穴注入层 14a(10nm 厚)可由 HI-406(来自 Idemitsu Kosan Co.,Ltd 的产品)通过真空淀积(在 0.2 至 0.4nm/s 的速率下)形成。

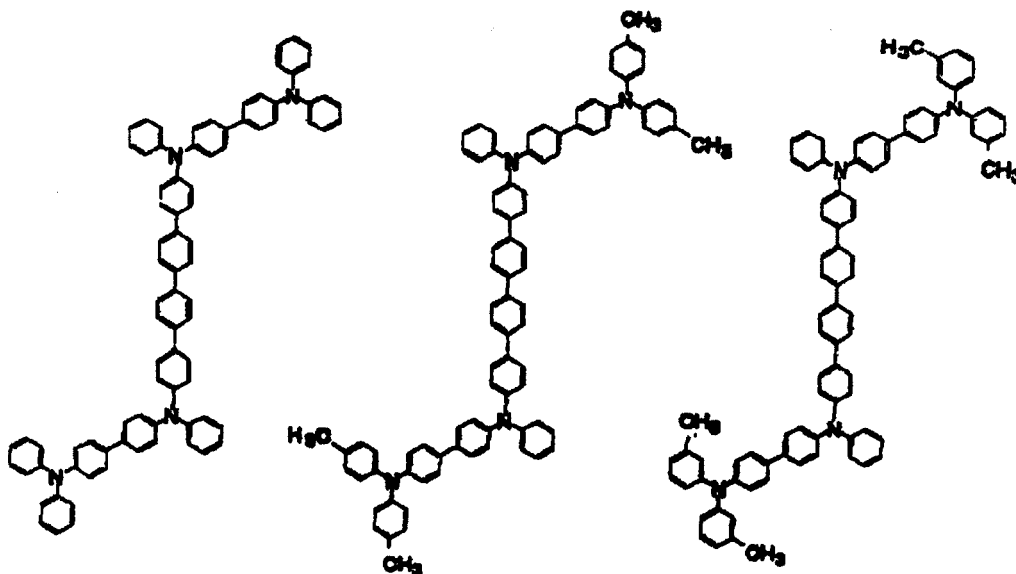
空穴传输层 14b(10nm 厚)可由下列结构式(3)至(5)表示的有机材料中的一种通过真空淀积(在 0.1nm/s 的速率下)形成。

结构式

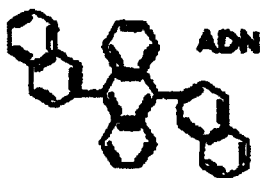
(3)

(4)

(5)

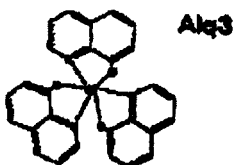


作为发射层 14c (32nm 厚), 通过真空淀积来沉积由结构式(7)表示的作为主体的 ADN 和作为客体的 BD-052x(来自 Idemitsu Kosan Co.,Ltd 的产品)。所述薄膜的厚度相当于总膜厚的 5%。



结构式(7)

最后, 使用由结构式(8)表示的 Alq₃(8-羟基喹啉铝)通过真空淀积来形成电子传输层 14d(18nm 厚)。

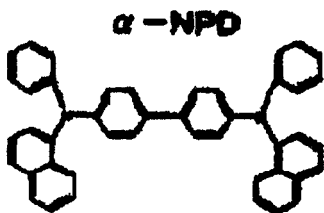


结构式(8)

阴极 16 的第一层 16a(约 0.3nm 厚)由 LiF 通过真空淀积(以约 0.01nm/s 的速率)制得, 接着阴极 16 的第二层 16b(约 10nm 厚)由 MgAg 通过真空淀积制得。这样, 可以得到所需的透射型显示装置, 其被设计为使得光经过衬底 12 发射。

比较例 1 和 2

除了用示于表 8 中的材料代替空穴传输层 14b 的材料之外, 以与实施例 1 至 3 相同的方式制备显示装置的样品。在比较例 1 中, 空穴传输层 14b(10nm 厚)可由 HT-320(来自 Idemitsu Kosan Co.,Ltd 的产品)通过真空淀积(在 0.2 至 0.4nm/s 的速率下)形成。HT-320 是一种有空穴传输能力的材料。在比较例 2 中, 空穴传输层 14b(10nm 厚)可由下列结构式(9)表示的 α -萘基苯基二胺、通过真空淀积(在 0.2 至 0.4nm/s 的速率下)形成。 α -NPD 是一种有空穴传输能力的材料。



结构式(9)

评估结果(1)

对实施例 1 和比较例 1 制造的显示装置样品的亮度随时间的改变进行测试。图 5 显示了测试结果，其中初始亮度为 1 时，用相对亮度对时间作图。在以占空因数为 50 的 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流驱动显示装置。图 5 中的实施例 1 代表可产生相同结果的实施例 1 至 3。

由上述结果注意到：由于空穴传输层 14b 由结构式(3)表示的有机材料(所述有机材料从属于由式(1)表示的有机材料)制成，与比较例 1 相比，实施例 1 中的显示装置更不易于损耗(以及优异的长期可靠性)。还可注意到实施例 1 至 3 中的显示装置在初始亮度上与比较例 1 中的几乎相当。

实施例 4 至 6

按照参考图 2(或图 3)的上述说明构造的显示装置 11(或 11')的样品可通过下列方法而得到。每一种显示装置均采用了下列表 9 中示出的材料用于发射单元 14-1 和 14-2 中的空穴传输层 14b。

[表 9]

	空穴传输层 14b	电荷产生层 15(15')	相对于比较例 3 的亮度(初始)
实施例 4	结构式(3)	Li_2SiO_3 /结构式(6)-10	1
实施例 5	结构式(4)	LiF/MgAg /结构式(6)-10	0.97
实施例 6	结构式(5)	LiF/MgAg /结构式(6)-10	0.96
比较例 6	HT-320	Li_2SiO_3 /结构式(6)-10	1

将 30mm 的方形玻璃衬底 12 涂覆上用作阳极 13 的 ITO 薄膜(约 100nm 厚)。除了 2mm 的方形发射区域外，通过气相淀积在阳极 13 上覆盖 SiO_2 的绝缘薄膜(未示出)。这样就可得到用于有机电致发光元件的单

元。

接着，形成如实施例 1 那样构造的具有空穴传输层 14b 的第一发射单元 14-1。在实施例 4 至 6 中，空穴传输层 14b(15nm 厚)可由分别由结构式(4)、(5)和(6)表示的每一种有机材料制得。空穴注入层 14a(15nm 厚)可由 HI-406 制得。注意到与实施例 1 中的相比，实施例 4 至 6 中的空穴注入层 14a 和空穴传输层 14b 更厚。

然后，由两层或三层亚层组成的电荷产生层 15(15')可由示于表 9 中的材料通过气相淀积而形成。在实施例 4 中，中间阴极层 15a(1.5nm 厚)可由 Li_2SiO_3 制得，而本征电荷产生层 15b 可由示于表 1 中的结构式(6)-10 表示的有机化合物制得。在实施例 5 和 6 中，氟化物层 15a-1 由 LiF 制得，传导层 15a-2 由 MgAg(10:1)制得，而中间阴极层 15a 由 Li_2SiO_3 制得。

在实施例 4 至 6 中，以与形成第一发射单元 14-1 相同的方法形成第二发射单元 14-2。

阴极 16 的第一层 16a(约 0.3nm 厚)可由 LiF 通过真空淀积(以约 0.01nm/s 的速率)制得，接着阴极 16 的第二层 16b(约 10nm 厚)可由 MgAg 通过真空淀积制得，最后阴极 16 的第三层 16c(约 300nm 厚)可由 Al 制得。这样，得到所需的透射型显示装置 11(或 11')，其被设计为使得光经过衬底 12 发射。

比较例 3

制造堆叠型显示装置，其中与比较例 1 中相同的发射单元与夹在它们之间的电荷产生层 15(与实施例 4 中形成的相同)层压。也就是说，除了用于空穴传输层 14b 的由上述结构式(3)表示的有机材料被 HT-320(来自 Idemitsu Kosan Co.,Ltd 的产品)代替以外，重复与实施例 4 中的相同步骤。

评估结果(2)

对实施例 4 至 6 和比较例 3 制造的显示装置样品的亮度随时间的改变进行测试。结果与图 5 中示出的结果几乎相同，其中以初始亮度为 1 时，用相对亮度对时间作图。在具有占空因数 50 的 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流下驱动显示装置。

由上述结果注意到：由于空穴传输层 14b 由上述结构式(3)表示的有机材料(所述有机材料从属于上述由式(1)表示的有机材料)制成，与比较例 3 中的相比，实施例 4 中的堆叠型显示装置更不易于损耗(以及优异的长期可

靠性)。还可由表 9 中注意到：实施例 4 至 6 中的显示装置在初始亮度上与比较例 3 中的几乎相当。

而且，还发现：与实施例 1 至 3 中的显示设备(其中发射单元仅包括一层)相比，实施例 4 至 6 中的堆叠型显示装置(其中发射单元包括两层)在发射效率上要好 1.8 至 1.0 倍。上述结果表明：假使初始亮度相同，则堆叠型装置有助于长期可靠性。

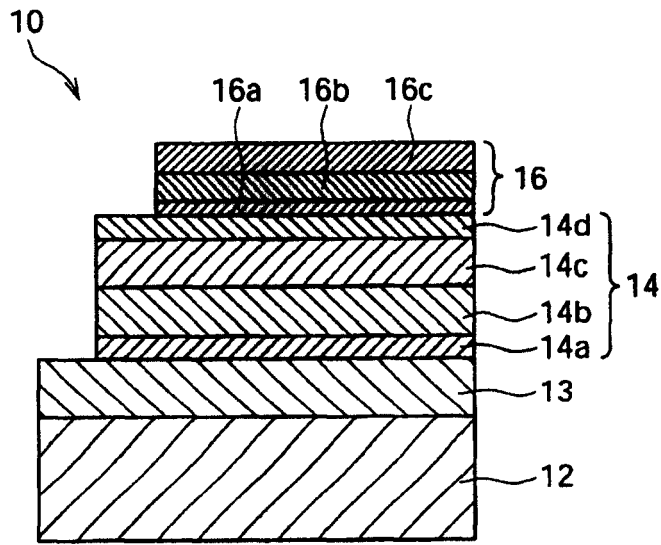


图 1

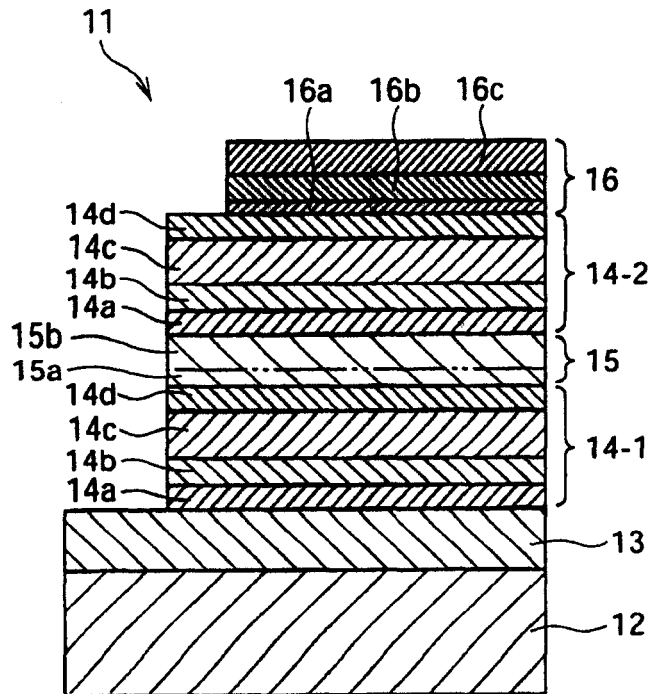


图 2

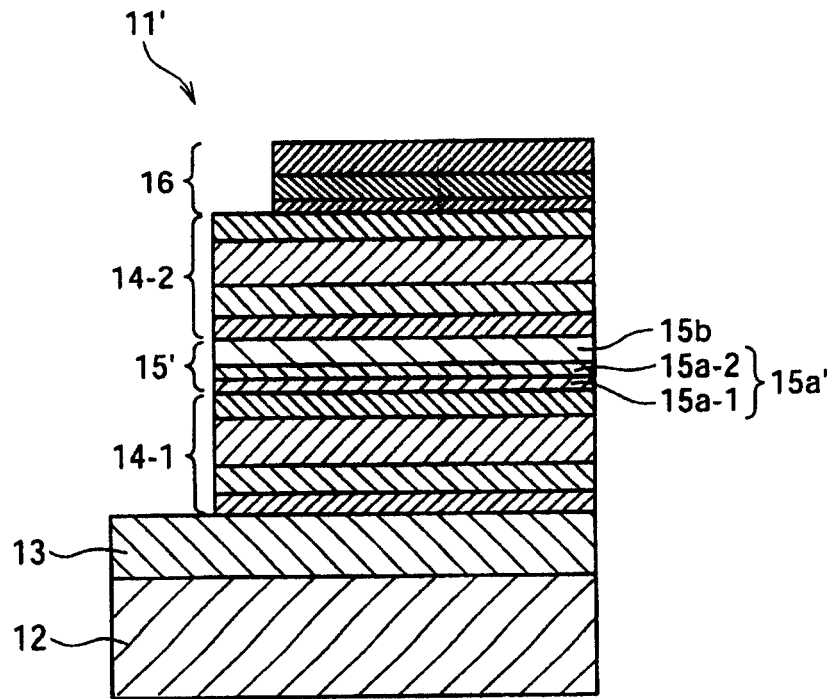


图 3

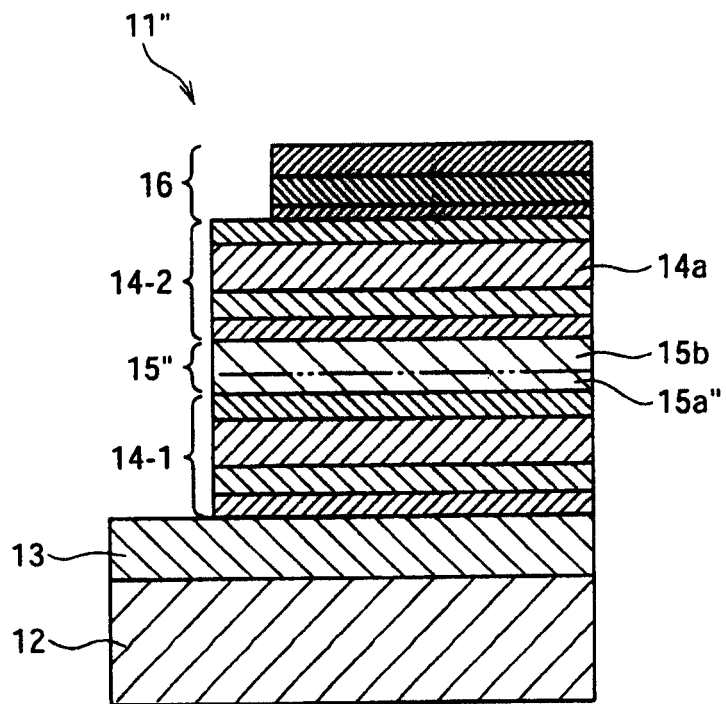


图 4

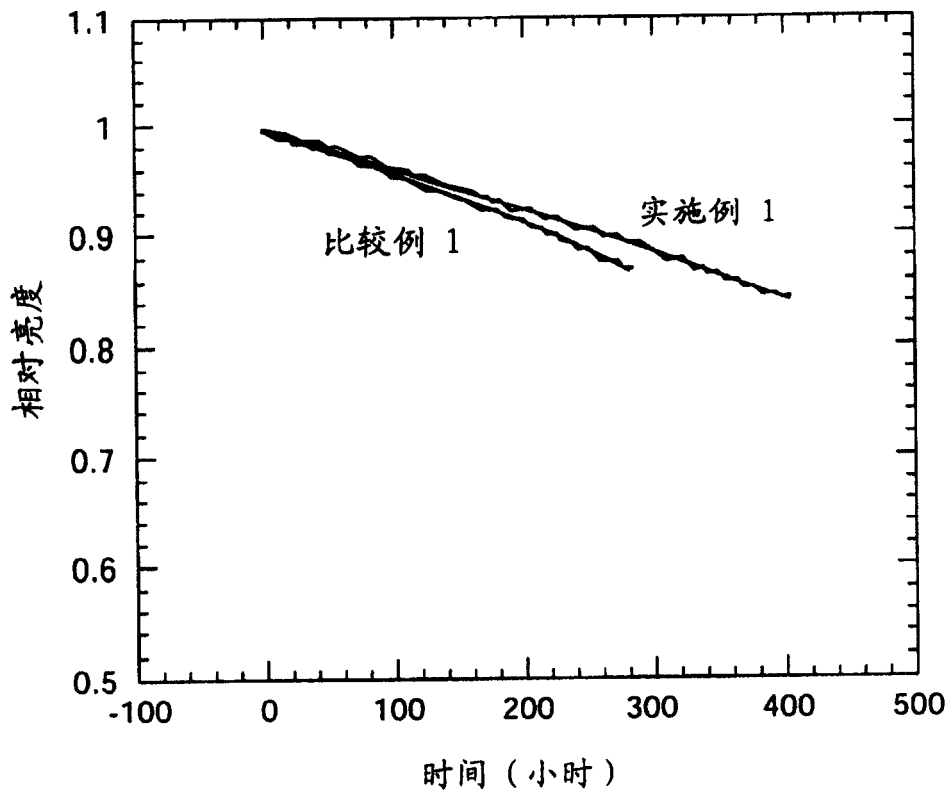


图 5

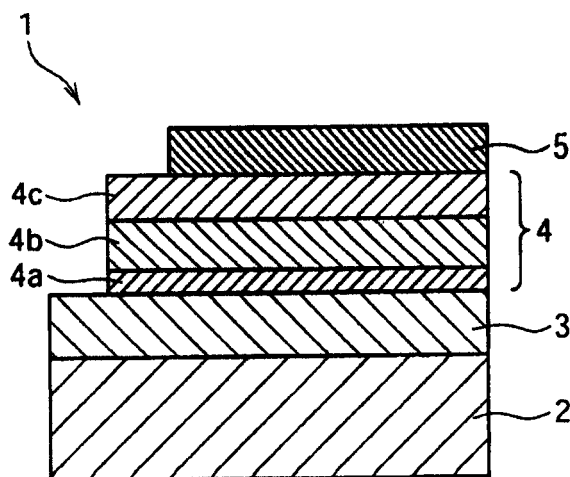


图 6

专利名称(译)	有机电致发光元件以及由此构成的显示装置		
公开(公告)号	CN100452478C	公开(公告)日	2009-01-14
申请号	CN200510079218.1	申请日	2005-05-24
[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	鬼岛靖典		
发明人	鬼岛靖典		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/52 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/006 H01L51/5048 H01L51/0054 H01L51/5088 H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/1014 H01L2251/308 H01L51/5278 H01L51/0059 H01L51/0058 H01L51/0081 Y10S428/917		
代理人(译)	宋莉		
优先权	2004153203 2004-05-24 JP		
其他公开文献	CN1703128A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种显示装置，其具有阴极、阳极、夹在所述阳极和所述阴极之间的包括至少一层有机光发射层的光发射单元，其中所述光发射单元含有具有良好耐热性和高迁移率的有机材料。在常温下操作的性能上，所述显示装置相当于或优于传统装置，并且所述装置还改善了高温性能并延长了寿命。

