



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101783396 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 29

(21) 申请号 201010001824. 2

JP 2007257897 A, 2007. 10. 04,

(22) 申请日 2010. 01. 14

WO 2008094399 A1, 2008. 08. 07,

(30) 优先权数据

审查员 刘颖洁

2009-008708 2009. 01. 19 JP

(73) 专利权人 索尼公司

地址 日本东京

(72) 发明人 神戸江美子 高田一范 鬼岛靖典

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限公司 11290

代理人 陈桂香 武玉琴

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 27/32 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101142170 A, 2008. 03. 12,

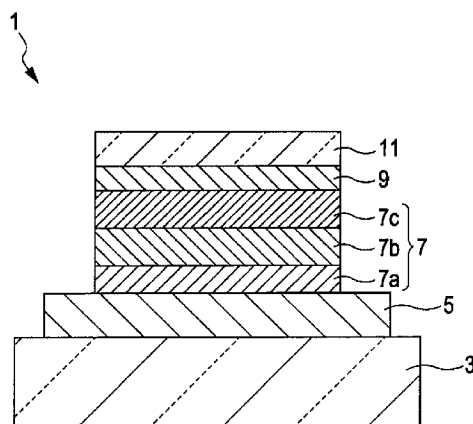
权利要求书2页 说明书17页 附图7页

(54) 发明名称

有机电致发光器件、显示器和电子装置

(57) 摘要

本发明公开了有机电致发光器件、显示器和电子装置。所述有机电致发光器件包括：由杂环化合物构成的电子输运层；由金属材料构成的阴极；以及布置在所述电子输运层与所述阴极之间的过渡金属配合物层。所述显示器和所述电子装置各自包括基板和布置在所述基板上的各个有机电致发光器件。本发明可以提供具有令人满意的寿命特性而不会出现黑斑或亮斑的高可靠性有机电致发光器件。本发明的显示器和电子装置包括能够防止出现黑斑和亮斑的有机电致发光器件，因此提高了长期可靠性和显示特性。



1. 一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包括:

基板;

形成在所述基板上的阳极,其中所述阳极由第一层和布置在所述第一层上的第二层形成,所述第一层由主要含有铝的合金构成,当所述第一层中的辅助成分为使铝稳定的材料时,所述辅助成分含量为总重量的 10wt% 以下;

由杂环化合物构成的电子输运层,所述电子输运层隔着发光层位于所述阳极上方;

阴极,所述阴极具有从所述电子输运层侧依次堆叠作为电子注入层的第一层和作为金属阴极层的第二层而形成的两层结构;以及

布置在所述电子输运层与所述阴极之间以能够提高所述电子输运层与所述阴极之间的附着力的过渡金属配合物层。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其中,构成所述过渡金属配合物层的过渡金属配合物的中心金属具有 2 以上的配位数。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件,其中,所述过渡金属配合物层具有 10nm 以下的厚度。

4. 如权利要求 3 所述的有机电致发光器件,其中,所述过渡金属配合物层具有 2nm 以下的厚度。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件,其中,构成所述电子输运层的所述杂环化合物是含氮的环状化合物。

6. 如权利要求 3 所述的有机电致发光器件,其中,构成所述电子输运层的所述杂环化合物是含氮的环状化合物。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件,其中,所述阴极为半反射半透射型。

8. 如权利要求 3 所述的有机电致发光器件,其中,所述阴极为半反射半透射型。

9. 如权利要求 5 所述的有机电致发光器件,其中,所述阴极为半反射半透射型。

10. 一种显示器,所述显示器包括基板和布置在所述基板上的有机电致发光器件,各个所述有机电致发光器件包括:

基板;

形成在所述基板上的阳极,其中所述阳极由第一层和布置在所述第一层上的第二层形成,所述第一层由主要含有铝的合金构成,当所述第一层中的辅助成分为使铝稳定的材料时,所述辅助成分含量为总重量的 10wt% 以下;

由杂环化合物构成的电子输运层,所述电子输运层隔着发光层位于所述阳极上方;

阴极,所述阴极具有从所述电子输运层侧依次堆叠作为电子注入层的第一层和作为金属阴极层的第二层而形成的两层结构;以及

布置在所述电子输运层与所述阴极之间以能够提高所述电子输运层与所述阴极之间的附着力的过渡金属配合物层。

11. 一种电子装置,所述电子装置包括基板和布置在所述基板上的有机电致发光器件,各个所述有机电致发光器件包括:

基板;

形成在所述基板上的阳极,其中所述阳极由第一层和布置在所述第一层上的第二层形成,所述第一层由主要含有铝的合金构成,当所述第一层中的辅助成分为使铝稳定的材料

时,所述辅助成分含量为总重量的 10wt% 以下;

由杂环化合物构成的电子输运层,所述电子输运层隔着发光层位于所述阳极上方;

阴极,所述阴极具有从所述电子输运层侧依次堆叠作为电子注入层的第一层和作为金属阴极层的第二层而形成的两层结构;以及

布置在所述电子输运层与所述阴极之间的过渡金属配合物层以能够提高所述电子输运层与所述阴极之间的附着力。

有机电致发光器件、显示器和电子装置

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请包含与 2009 年 1 月 19 日向日本专利局提交的日本在先专利申请 JP 2009-008708 的公开内容相关的主题,在此将该在先申请的全部内容以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及有机电致发光器件、显示器和电子装置,具体地,涉及适合于从阴极侧出射光的结构的有机电致发光器件,并涉及包含该有机电致发光器件的各显示器和电子装置。

背景技术

[0004] 利用有机材料的电致发光特性的有机电致发光器件 (organic EL element) 都包括设在阳极与阴极之间且具有发光层 (luminous sublayer) 的有机发光功能层,并且有机电致发光器件作为能够在低电压直流 (DC) 驱动状态下实现高亮度发光的发光器件已经引起了极大关注。在有机电致发光器件中,为了提高发光特性和寿命特性,已经对各种不同的层结构进行了研究。

[0005] 例如,曾经有人提出:通过让电子注入层 (electron-injection layer) 布置在阴极与有机发光功能层之间的界面处,可以提高电子从阴极到发光层的注入效率。曾经有人提出:能够用于电子注入层的材料示例包括:诸如氟化锂 (LiF) 等无机材料,以及羟基喹啉锂配合物 (lithium quinolinol complex, Liq) 等 (见日本专利申请公开公报 No. 2007-173779,第 0048 段)。

[0006] 此外,在有机电致发光器件中,构成有机发光功能层的有机材料容易与水分和氧气发生反应而劣化。因此,利用由诸如氮化硅等无机材料构成的保护膜对整个有机电致发光器件进行覆盖,来防止水分和氧气的渗透。然而,在这种结构中,在保护膜与有机电致发光器件之间容易产生应力。这会导致由于有机发光功能层从阴极上脱离开而引起的寿命特性劣化,并导致出现诸如黑斑和亮斑等故障。

发明内容

[0007] 鉴于上述问题,本发明期望提供一种具有令人满意的寿命特性而不会出现黑斑或亮斑的高可靠性有机电致发光器件,并期望提供使用该有机电致发光器件的显示器和电子装置。

[0008] 本发明的实施例提供了一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包括:由杂环化合物构成的电子输运层;阴极,所述阴极具有从所述电子输运层侧依次堆叠作为电子注入层的第一层和作为金属阴极层的第二层而形成的两层结构;以及布置在所述电子输运层与所述阴极之间以能够提高所述电子输运层与所述阴极之间的附着力的过渡金属配合物层。

[0009] 在具有这种结构的有机电致发光器件中,尽管在电子输运层与阴极之间布置了具有低电子迁移率的过渡金属配合物层,但与不包含过渡金属配合物层的器件相比,其寿命特性是令人满意的,并且防止了黑斑和亮斑的出现。

[0010] 本发明的实施例提供了显示器和电子装置,它们都包括基板和布置在所述基板上的有机电致发光器件,各个所述有机电致发光器件包括:由杂环化合物构成的电子输运层;阴极,所述阴极具有从所述电子输运层侧依次堆叠作为电子注入层的第一层和作为金属阴极层的第二层而形成的两层结构;以及布置在所述电子输运层与所述阴极之间以能够提高所述电子输运层与所述阴极之间的附着力的过渡金属配合物层。

[0011] 如上所述,根据本发明,可以得到寿命特性良好并且能够防止出现黑斑和亮斑的高可靠性有机电致发光器件以及包括这种有机电致发光器件的显示器和电子装置。

[0012] 附图说明

[0013] 图1是本发明实施例的有机电致发光器件的截面图;

[0014] 图2是本发明实施例的显示器的示例性电路结构示意图;

[0015] 图3是本发明实施例的显示器的主要部分的示例性截面图;

[0016] 图4是应用了本发明实施例的呈密封结构的模块化显示器的平面图;

[0017] 图5是应用了本发明实施例的电视机的立体图;

[0018] 图6A和图6B示出了应用了本发明实施例的数码相机,其中图6A是从数码相机的正面看到的该数码相机的立体图,并且图6B是从数码相机的背面看到的该数码相机的立体图;

[0019] 图7是应用了本发明实施例的笔记本型电脑的立体图;

[0020] 图8是应用了本发明实施例的摄像机的立体图;

[0021] 图9A~图9G示出了应用了本发明实施例的诸如手机等便携式终端装置,图9A是该装置处于打开状态时的正视图,图9B是该装置处于打开状态时的侧视图,图9C是该装置处于关闭状态时的正视图,图9D是该装置处于关闭状态时的左视图,图9E是该装置处于关闭状态时的右视图,图9F是该装置处于关闭状态时的俯视图,且图9G是该装置处于关闭状态时的仰视图;以及

[0022] 图10是示出了与过渡金属配合物层的厚度相对应的电流效率和寿命的曲线图。

具体实施方式

[0023] 下面按如下顺序来说明本发明的各实施例:

[0024] 1. 有机电致发光器件的结构;

[0025] 2. 显示器的结构;和

[0026] 3. 电子装置的结构。

[0027] 1. 有机电致发光器件的结构

[0028] 图1是本发明实施例的有机电致发光器件的示意性截面图。该图所示的有机电致发光器件1包括在基板3上依次堆叠的阳极5、有机发光功能层7、过渡金属配合物层9和阴极11。有机发光功能层7例如包括从阳极5侧依次堆叠的空穴注入及输运层7a、发光层7b和电子输运层7c。阴极11被由无机材料构成的保护膜(未图示)覆盖着。

[0029] 本发明的实施例包括将过渡金属配合物层9布置在由杂环化合物构成的电子输

运层 7c 与由金属材料构成的阴极 11 之间的特征。在下文中,具有上述堆叠结构的有机电致发光器件 1 用作顶部出光型器件,在该顶部出光型器件中,光从与基板 3 相对的由金属材料构成的阴极 11 侧出射。下面将从基板 3 侧起依次说明此情况下各层的细节。

[0030] 基板

[0031] 基板 3 用作在其主表面上布置着有机电致发光器件 1 的支撑体,并且可以是现有技术的基板。基板的示例包括:由石英、玻璃或树脂制成的膜和板;以及金属箔等。在这些材料中,优选石英和玻璃。在使用树脂的情况下,树脂的示例包括:诸如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等甲基丙烯酸树脂;诸如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 和聚萘二甲酸丁二酯 (PBN) 等聚酯;聚碳酸酯树脂等。必须制造成堆叠结构或者进行表面处理来抑制水分和气体的渗透。此外,在使用从顶部出射光的顶部出光型结构的情况下,基板可以不是透光性的。例如,可以使用 Si 基板。在使用有源器件的情况下,可以在 Si 基板上直接制造出该有源器件。

[0032] 阳极

[0033] 为了有效地注入空穴,阳极 5 由具有高功函数 (work function) 的电极材料在真空状态下形成。该材料的示例包括:诸如铝 (Al)、铬 (Cr)、钼 (Mo)、钨 (W)、铜 (Cu)、银 (Ag) 或金 (Au) 等金属;上述金属的合金;上述金属的氧化物或上述合金的氧化物;氧化锡 (SnO_2) 与锑 (Sb) 的合金;铟锡氧化物 (ITO);铟锌氧化物 (InZnO);氧化锌 (ZnO) 与铝 (Al) 的合金,等等。此外,上述金属的氧化物及上述合金的氧化物可以被单独使用或者可以被组合起来混合使用。

[0034] 阳极 5 可以具有包括第一层和布置在该第一层上的第二层的堆叠结构,该第一层具有良好的光反射性,该第二层具有透光性和高的功函数。

[0035] 第一层优选由主要含有铝的合金构成。该合金的辅助成分可以含有至少一种具有比作为主要成分的铝的功函数相对较低的功函数的元素。优选将镧系元素作为上述辅助成分。尽管镧系元素的功函数不高,但将该元素掺入到阳极中可以提高阳极的稳定性并能够保证阳极的高空穴注入能力。上述辅助成分除了含有镧系元素之外,还可以含有诸如硅 (Si)、铜 (Cu) 等元素。

[0036] 当上述辅助成分例如是能够使铝稳定的 Nd、Ni 或 Ti 时,构成上述第一层的铝合金层的辅助成分含量优选为总重量的约 10wt% 以下。在此情况下,在有机电致发光器件的制造过程中能够保持铝合金层的稳定,并维持铝合金层的反射率。此外,可以实现处理精确度和化学稳定性。另外,可以提高阳极 5 的导电性并且提高阳极 5 对基板 3 的附着性。

[0037] 例如,上述第二层由选自如下材料的至少一种材料构成:铝合金氧化物、氧化钼、氧化锆、氧化铬和氧化钽。例如,在上述第二层是含有作为辅助成分的镧系元素的铝合金氧化物层(包含自然氧化物膜)的情况下,由于镧系元素的氧化物的高透射率,因而该含有镧系元素的第二层具有良好的透射率。因此,可以维持第一层的表面上的高反射率。上述第二层可以是例如由铟锡氧化物 (ITO) 或者铟锌氧化物 (IZO) 构成的透光性导电层。该导电层能够提高阳极 5 的电子注入特性。

[0038] 可以在阳极 5 的与基板 3 相邻的那个表面上布置有能够提高阳极 5 与基板 3 之间的附着性的导电层。这种导电层的示例可以是例如由 ITO 或 IZO 等构成的透光性导电层。

[0039] 在包含有机电致发光器件 1 的显示器是有源矩阵显示器的情况下,阳极 5 被图形

化地形成于各像素中并与布置在基板 3 上的驱动薄膜晶体管连接。此外,阳极 5 被绝缘膜(未图示)覆盖着,并通过该绝缘膜的开口使各像素中的阳极 5 的表面暴露出来。

[0040] 空穴注入及运输层

[0041] 空穴注入及运输层 7a 被配置成能够增大向发光层 7b 的空穴注入效率。空穴注入及运输层 7a 可以具有将空穴运输层堆叠在空穴注入层上而形成的结构。各个上述空穴运输层和空穴注入层可具有堆叠结构。构成上述空穴注入及运输层的材料示例包括:苯、苯乙炔胺、三苯胺、卟啉、苯并[9,10]菲、氮杂苯并[9,10]菲、四氰基醌二甲烷、三唑、咪唑、噁二唑、聚芳烷(polyaryllalkane)、苯二胺、芳胺、噻唑、噻吩、茚、芴、蒽及它们的衍生物;聚硅烷化合物;诸如乙烯基吡唑化合物、噻吩化合物或苯胺化合物等共轭杂环化合物的单体、低聚体及聚合物。

[0042] 用于空穴注入及运输层 7a 的材料的具体示例包括但不限于: α -萘基苯基苯二胺(α -naphthylphenylphenylenediamine)、卟啉、金属四苯基卟啉、金属酞菁、六氰基氮杂苯并[9,10]菲、7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, TCNQ)、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基-对苯二醌二甲烷(7,7,8,8-tetracyano-2,3,5,6-tetrafluoroquinodimethane, F4-TCNQ)、四氰基 4,4',4''-三(3-甲基苯基-苯基氨基)三苯胺(tetracyano-4,4,4'-tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine)、N,N,N',N'-四(对甲苯基)-对苯二胺、N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯、N-苯基吡唑、4-二对甲苯基氨基茈、聚(对亚苯基-1,2-亚乙烯基)(poly(paraphenylenevinylene))、聚(噻吩-1,2-亚乙烯基)(poly(thiophene vinylene))、聚(2,2'-噻吩基吡咯)。

[0043] 发光层

[0044] 发光层 7b 是在向阳极 5 和阴极 11 施加电压的期间从阳极 5 侧注入的空穴与从阴极 11 侧注入的电子进行复合的区域。在本实施例中,可以使用从现有技术所用的各种材料中选择的任何材料。发光材料的示例可以是具有良好的薄膜形成性的化合物,例如:稠环芳烃;诸如苯并噻唑、苯并噻吩或苯并咪唑等荧光增亮剂(fluorescent brightening agent);金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物(metal chelated oxinoid compound);二乙烯基苯化合物(distyrylbenzene compound)等。稠环芳烃的示例包括蒽、萘、菲、芘、蒎、含有茈骨架的稠环发光物质、含有大约八个稠环的其它稠环发光物质等。特别地,可以使用 1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯、4,4'-(2,2-二苯乙炔基)联苯等。上述发光层可以是由从这些发光材料中选择的至少一种材料构成的单层。可替代地,上述发光层可以堆叠在由与上述材料不同的化合物构成的另一发光层上。

[0045] 电子运输层

[0046] 电子运输层 7c 被配置成向发光层 7b 输送电子。根据本发明的实施例,具体地,电子运输层 7c 由杂环化合物构成,该杂环化合物是以氮作为构成杂环的杂原子的含氮环状化合物。该含氮环状化合物的示例包括喹啉、菲咯啉、吡嗪、三唑、噻唑、噁二唑、苯并咪唑及它们的衍生物以及它们的金属配合物。

[0047] 它们的具体示例包括由下面化学式 1-1 中的化合物(N-1)~化合物(N-13)表示的苯并咪唑衍生物、由下面化学式 1-2 中的化合物(N-14)表示的三(8-羟基喹啉)铝(简称为“Alq3”)、由下面化学式 1-2 中的化合物(N-15)~化合物(N-22)表示的 1,10-菲咯

啉衍生物。此外,它们的示例包括吡啶衍生物和茈衍生物。

[0048] 过渡金属配合物层

[0049] 过渡金属配合物层 9 是由以过渡金属作为中心金属的金属配合物构成的薄膜。该中心金属具有 2 以上的配位数。能够用作中心金属的过渡金属的示例包括:第一行过渡金属(3d 过渡元素)、第二行过渡金属(4d 过渡元素)和第三行过渡金属(4f 过渡元素)。过渡金属配合物层 9 优选具有 10nm 以下的厚度,并且更优选具有 2nm 以下的厚度。通过布置具有这种小厚度的过渡金属配合物层 9 来维持从阴极 11 注入到有机发光功能层 7 中的电子的数量是很重要的。

[0050] 构成过渡金属配合物层 9 的过渡金属配合物的具体示例包括在下面化学式 2-1 及化学式 2-2 中说明的化合物(A-1)~化合物(A-19)。

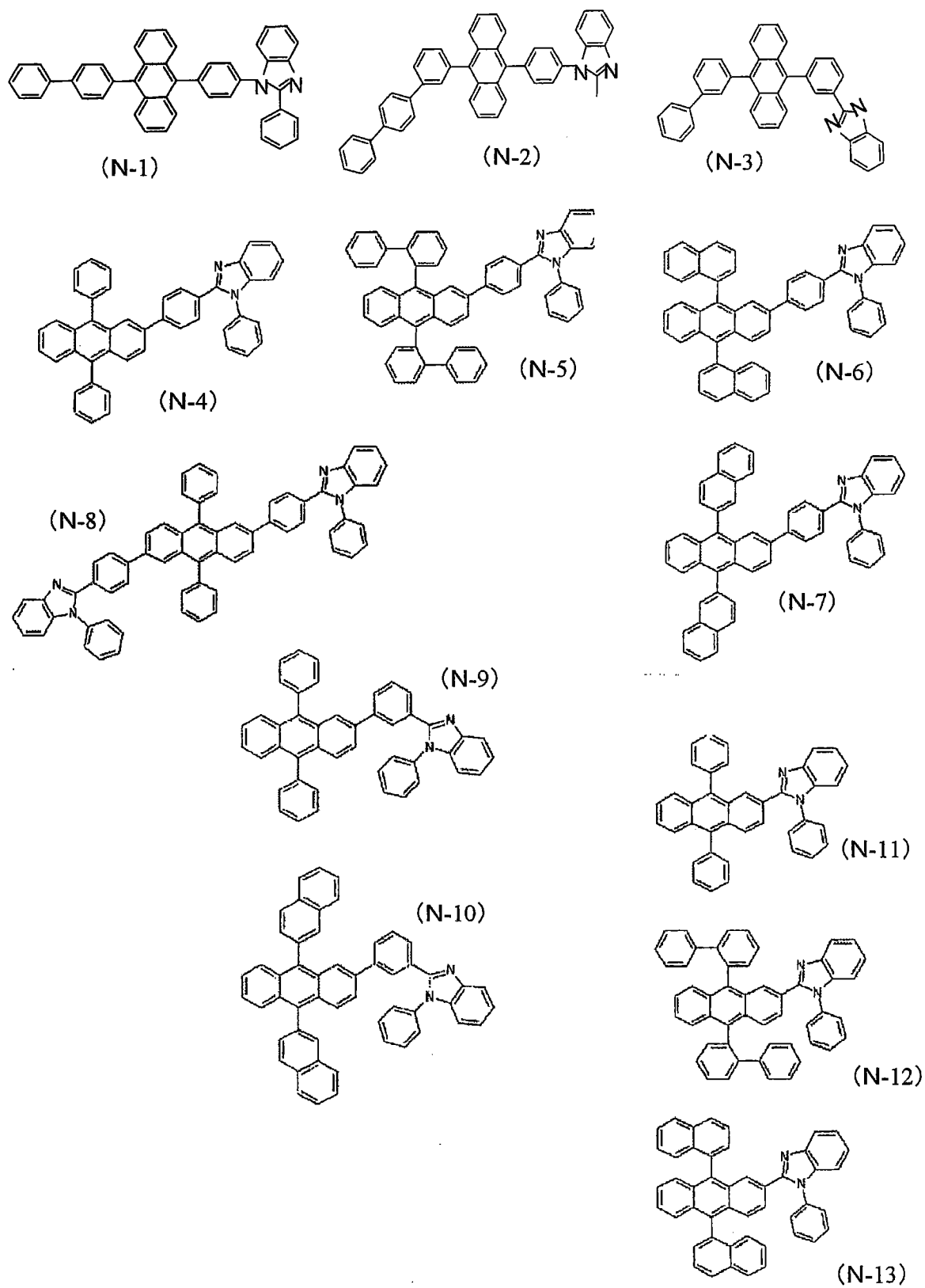
[0051] 阴极

[0052] 阴极 11 由金属材料构成并具有透光性。在有机电致发光器件 1 具有谐振结构的情况下,阴极 11 是半反射半透射型的。这使得从发光层 7b 发出的光以良好的色纯度(color purity)出射。

[0053] 阴极 11 可具有从有机发光功能层 7 侧依次堆叠作为电子注入层的第一层和作为金属阴极层的第二层而形成的两层结构。可替代地,阴极 11 可具有仅有金属阴极层的单层结构。优选地,从延长寿命的观点来看,阴极 11 具有仅有金属阴极层的单层结构。

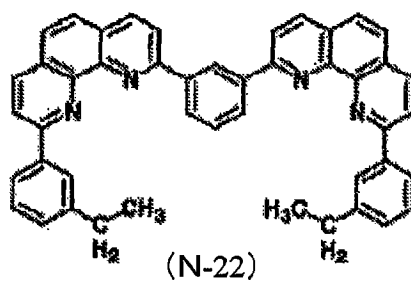
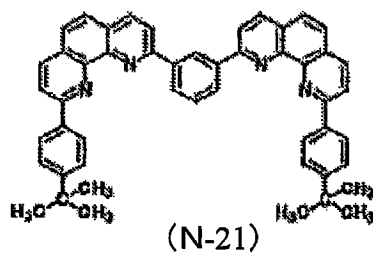
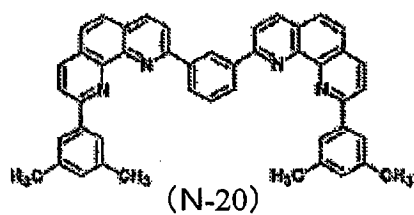
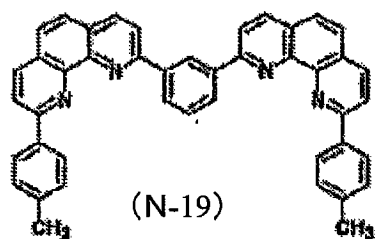
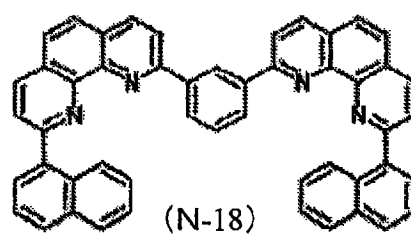
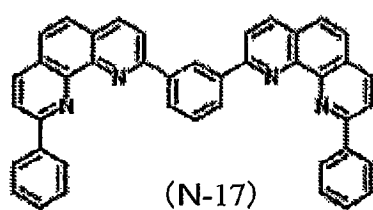
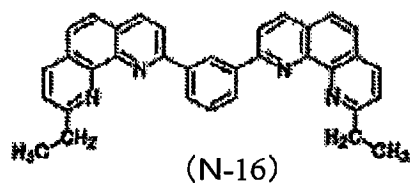
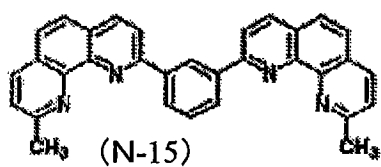
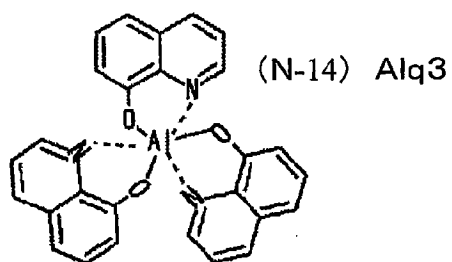
[0054] 化学式 1-1

[0055]



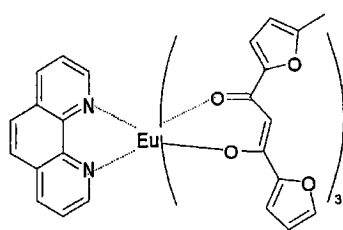
[0056] 化学式 1-2

[0057]

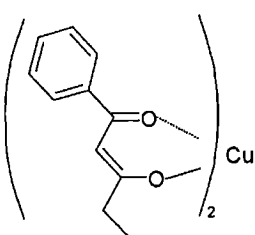


[0058] 化学式 2-1

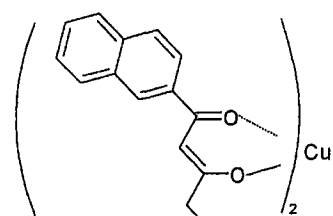
[0059]



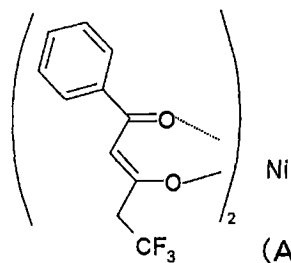
(A-1)



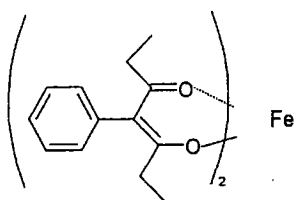
(A-2)



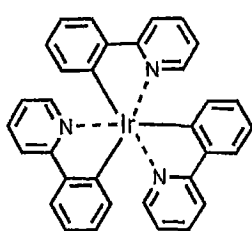
(A-3)



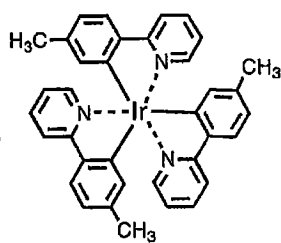
(A-4)



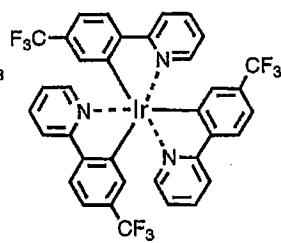
(A-5)



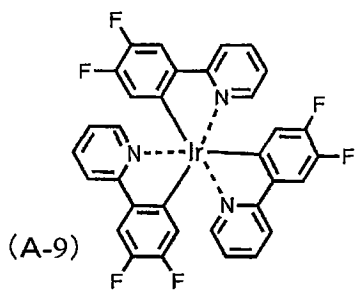
(A-6)



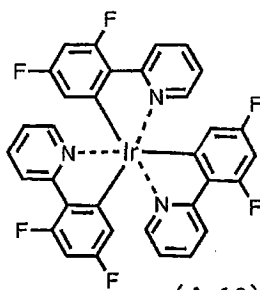
(A-7)



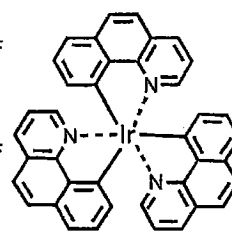
(A-8)



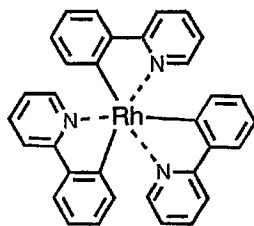
(A-9)



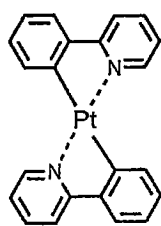
(A-10)



(A-11)



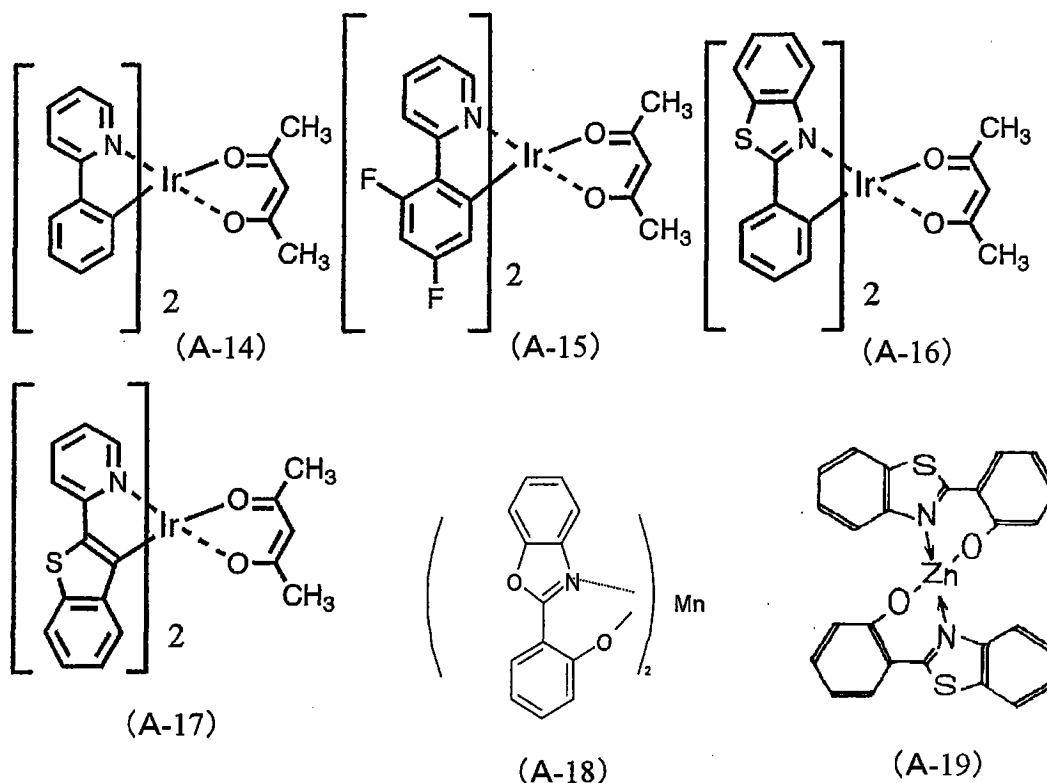
(A-12)



(A-13)

[0060] 化学式 2-2

[0061]



[0062] 在布置电子注入层的情况下,该电子注入层由具有低功函数和令人满意的透光性的材料构成。能够使用的材料的示例包括:作为锂(Li)的氧化物的氧化锂(Li_2O)、作为铯(Cs)的复合氧化物的碳酸铯(Cs_2CO_3)、上述氧化物与上述复合氧化物的混合物。然而,构成电子注入层的材料不限于此。该材料的示例还包括具有低功函数的金属,例如:诸如钙(Ca)、钡(Ba)等碱土金属;诸如锂、铯、镧(In)、镁(Mg)等碱金属;以及上述这些金属的氧化物、复合氧化物和氟化物。这些材料可以单独使用或者组合起来作为混合物使用。可替代地,这些材料可以以它们的合金而被使用以获得更高级别的安全性。此外,电子注入层不限于上述无机材料,也可由诸如羟基喹啉锂配合物(Liq)等有机材料构成。

[0063] 金属阴极层是由诸如MgAg等透光材料构成的薄膜。金属阴极层可以还含有诸如铝喹啉配合物、苯乙烯胺衍生物或者酞菁衍生物等有机发光材料。在此情况下,可将例如由MgAg构成的透光层进一步设置成第三层。

[0064] 在包括有机电致发光器件1的显示器是有源矩阵显示器的情况下,阴极11在通过有机发光功能层7等与阳极5绝缘的状态下被布置在基板3的上方,并且该阴极11被用作各像素的公共电极。

[0065] 施加给具有上述结构的有机电致发光器件1的电流通常是直流电流。可替代地,可以使用脉冲电流或者交流电流。在器件不被损坏的前提下,电流和电压值不受具体限制。但是,如果考虑有机电致发光器件的电能消耗和寿命,则期望在较低的电能有用地发光。

[0066] 在有机电致发光器件1具有谐振结构的情况下,出射的光在半反射半透射型阴极11的光反射表面与阳极5侧的光反射表面之间进行多重干涉,然后从阴极11侧射出。在此情况下,阳极5侧的光反射表面与阴极11侧的光反射表面之间的光程由所期望射出的光的波长来规定。将各层的厚度确定为能够满足光程。在如上所述的这种顶部出光型有机电致发光器件中,腔体结构的积极使用使得能够提高光向外部出射的效率并使得对发射光谱的控制成为可能。

[0067] 保护膜

[0068] 保护膜（未图示）用作钝化层，其被配置成防止由于例如空气中的水分和氧气而导致的有机材料的劣化。保护膜的示例包括：氮化硅（一般为 Si_3N_4 ）；氧化硅（一般为 SiO_2 ）；氮化硅氧化物（ SiN_xO_y ，组分比满足 $X > Y$ ）；氧氮化硅（ SiO_xN_y ，组分比满足 $X > Y$ ）；主要由碳构成的无机材料，例如类金刚石碳（DLC）和碳纳米管（CN）等。上述各膜优选具有单层结构或者堆叠结构。在这些材料中，优选使用由氮化物构成的保护膜，这是因为，这种保护膜是致密的并且能够极其有效地阻挡对有机电致发光器件 1 起负面影响的水分、氧气和其它杂质。

[0069] 本发明实施例的上述有机电致发光器件 1 包括将过渡金属配合物层 9 布置在电子输运层 7c 与阴极 11 之间的特征。在具有该结构的有机电致发光器件 1 中，如下面示例中所述，可以提高寿命特性并能防止黑斑和亮斑的出现。

[0070] 通常，过渡金属配合物常常被用作空穴输运材料或者发光掺杂剂，并具有低的电子迁移率。然而，过渡金属配合物层 9 起到被配置成用于提高由有机材料构成的电子输运层 7c 与阴极 11 之间的附着力的层的作用。即使在使用由无机材料构成的保护膜覆盖着器件因而在有机电致发光器件 1 中产生了内部应力的情况下，过渡金属配合物层 9 也能够减轻该内部应力。这防止了由金属构成的阴极 11 与有机发光功能层 7 脱离并防止了构成阴极 11 的金属层中的聚合，从而提高了器件的长期操作稳定性。

[0071] 过渡金属配合物层 9 是厚度为 10nm 以下并优选为 2nm 以下的薄膜，并被布置成与电子输运层 7c 相邻，从而防止过多电子的注入，该过多电子的注入会导致有机电致发光器件 1 中的载波不平衡从而缩短寿命。此外，过渡金属配合物层 9 的布置防止了电子输运能力的降低，从而在将效率维持为同等水平的情况下延长了寿命。

[0072] 过渡金属配合物层 9 具有 2 以上的配位数并因此具有一定大小的分子量。因此，在操作中不会出现分子扩散，这抑制了操作中状态的变化并延长了寿命。与之对照地，在现有技术结构中，因为包含被布置在阴极与电子输运层之间的界面处的例如由碱金属或者碱土金属的卤化物或氧化物等构成的层，所以具有低分子量的诸如碱金属等金属容易在操作中扩散，于是，由于操作中状态的变化而导致寿命缩短。

[0073] 在上述实施例中，本发明已经详细说明了使用顶部出光型有机电致发光器件作为有机电致发光器件的示例。然而，本发明实施例的有机电致发光器件不限于应用到顶部出光型有机电致发光器件，而是可广泛地适用于在阳极 5 与阴极 11 之间至少插入有含发光层 7b 的有机发光功能层 7 的结构。因此，本发明实施例适用于从基板 3 依次堆叠有阴极 11、过渡金属配合物层 9、有机发光功能层 7 和阳极 5 的结构，并且也适用于如下的底部出光型（透射型）有机电致发光器件，在该透射型有机电致发光器件中，与基板 3 相邻的电极（用作阴极或者阳极的下部电极）为透明材料且与基板 3 相对的电极（用作阴极或阳极的上部电极）由反射材料构成以使光仅从下部电极侧出射。

[0074] 2. 显示器的结构

[0075] 电路结构

[0076] 图 2 是包括有机电致发光器件 1 的显示器的示例性电路结构示意图。这里，将说明被应用于包括有机电致发光器件 1 的有源矩阵显示器 21 的本发明实施例。

[0077] 如该图所示，在显示器 21 的基板 3 上限制了显示区域 3a 和周边区域 3b。在显示

区域 3a 中,以矩阵形式布置有多条扫描线 23 和多条信号线 24。在扫描线与信号线的各交叉部中的相应交叉部处设有相应像素,由此设置成像素阵列部分。在周边区域 3b 中,设置有被配置成对扫描线 23 进行驱动的扫描线驱动电路 25 和被配置成将与亮度信息对应的视频信号(即,输入信号)供给到信号线 24 的信号线驱动电路 26。

[0078] 布置在扫描线 23 与信号线 24 的交叉部处的像素电路各自包括例如开关薄膜晶体管 Tr1、驱动薄膜晶体管 Tr2、存储电容器 Cs 和具有参照图 1 所述的结构的有机电致发光器件 1。当扫描线驱动电路 25 驱动相应的信号线 24 时,从该相应的信号线 24 供给过来的通过开关薄膜晶体管 Tr1 的视频信号被保持在存储电容器 Cs 内。从驱动薄膜晶体管 Tr2 将响应于该存储信号的电平的电流供给至有机电致发光器件 1,从而使有机电致发光器件 1 以响应于该电流的亮度发光。值得注意的是,驱动薄膜晶体管 Tr2 及存储电容器 Cs 与公共电源线(Vcc)27 连接。

[0079] 上述各像素电路的结构仅仅是个示例。如果需要的话,可在该像素电路中布置有电容元件。此外,可进一步布置有多个晶体管来构成像素电路。另外,可根据像素电路的变型在周边区域 3b 中布置有必要的驱动电路。

[0080] 截面结构

[0081] 图 3 示出了用于说明显示器 21 的显示区域的主要部分的截面图的第一示例。

[0082] 在布置有有机电致发光器件 1 的基板 3 的显示区域中,布置了未图示的驱动晶体管、写晶体管、扫描线和信号线(见图 2),从而构成像素电路。布置有未图示的绝缘膜以覆盖这些组件。

[0083] 作为被覆盖有上述绝缘膜的基板 3 上的有机电致发光器件 1,布置有红光发光元件 1R、绿光发光元件 1G 和蓝光发光元件 1B。各有机电致发光元件 1R、1G 和 1B 具有从与基板 3 相对的侧出射光的顶部出光型结构。

[0084] 对于各元件通过进行图形化来形成各有机电致发光元件 1R、1G 和 1B 的阳极 5。各阳极 5 通过覆盖着基板 3 表面的绝缘膜中所形成的连接孔与相应的像素电路中的驱动晶体管连接。

[0085] 各阳极 5 的周边覆盖有绝缘膜 13。各阳极 5 的中心部从绝缘膜 13 中的开口被暴露出来。并且,在覆盖着相应的阳极 5 的暴露部分的状态下,通过图形化来形成各个有机发光功能层 7。布置有过渡金属配合物层 9 和阴极 11 以作为覆盖着这些有机发光功能层 7 的公共层。如上所述,在覆盖着阴极 11 的状态下,布置有作为钝化层的保护膜 15。可以通过与有机发光功能层 7 相同的方式进行图形化来形成过渡金属配合物层 9。在有机发光功能层 7 中,至少发光层 7b 是通过对各有机电致发光元件 1R、1G 和 1B 进行图形化来形成的。其它层可以被形成作为公共层。

[0086] 构成红光发光元件 1R、绿光发光元件 1G 和蓝光发光元件 1B 的从阳极 5 至阴极 11 的各层能够通过例如真空沉积、离子束方法(EB method)、分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)、溅射或者有机气相沉积(organic vapor phase deposition, OVPD)等干式方法来形成。

[0087] 除了上述方法之外也可以通过湿式方法来形成有机层。湿式方法的示例包括:诸如激光转移方法(laser transfer method)、旋转涂敷(spincoating)、浸渍(dipping)、刮板法(doctor blade method)、喷出涂敷(ejectioncoating)和喷溅涂敷(spray

coating) 等涂敷方法;诸如喷墨方法、胶印 (offset printing)、凸版印刷 (letterpress printing)、凹版印刷 (intaglio printing)、丝网印刷 (screen printing) 和微凹版涂敷 (microgravure coating) 等印刷方法。根据各有机层和各材料的特性,可以组合使用干式方法和湿式方法。

[0088] 特别地,对于各有机电致发光元件 1R、1G 和 1B 通过例如利用掩模的蒸发沉积或者转移方法进行图形化,来形成有机发光功能层 7 (此外,还形成过渡金属配合物层 9)。

[0089] 已经对应用于有源矩阵显示器的本发明实施例进行了说明。然而,本发明实施例的显示器也适用于无源矩阵显示器。在此情况下,能够得到与上述优点相同的优点。

[0090] 上面说明的本发明实施例的显示器包括如图 4 所示的呈密封结构的模块化显示器。该呈密封结构的模块化显示器的示例是如下的模块化显示器,其中,将密封部分 31 布置成包围住作为像素阵列部分的显示区域 3a,并且使用密封部分 31 作为粘合剂来粘结由透明玻璃等构成的对向部件 (密封基板 33)。透明密封基板 33 可包括滤色器、保护膜和遮光膜。具有显示区域 3a 并用作模块化显示器的基板 3 可包括柔性印制电路板 (flexible printed-circuit board) 35,该柔性印制电路板被配置成从外部将信号供给到显示区域 3a (像素阵列部分) 或者从显示区域 3a (像素阵列部分) 信号供给到外部。

[0091] 显示器 21 具有本发明实施例的上述结构,从而提高了寿命特性。此外,显示器 21 包括能够防止出现黑斑和亮斑的有机电致发光器件 1,从而提高了长期可靠性和显示特性。

[0092] 3. 电子装置的结构

[0093] 上述本发明实施例的显示器能够用于图 5 ~ 图 9G 所示的各种电子装置的显示单元。例如,该显示器适用于所有领域中用于显示被供给过来的视频信号或者内部生成的视频信号的电子装置的显示单元。这些电子装置的示例包括诸如数码相机、笔记本型电脑、手机和摄像机等便携式终端装置。下面说明应用了本发明实施例的各电子装置的示例。

[0094] 图 5 是应用了本发明实施例的电视机的立体图。本应用示例的电视机包括具有前面板 102 和滤光玻璃 103 的显示屏单元 101。本发明实施例的显示器用作显示屏单元 101。

[0095] 图 6A 和图 6B 示出了应用了本发明实施例的数码相机。图 6A 是从前面看到的数码相机的立体图。图 6B 是从背面看到的数码相机的立体图。本应用示例的数码相机包括闪光灯发光单元 111、显示单元 112、菜单开关 113 和快门按钮 114。本发明实施例的显示器用作显示单元 112。

[0096] 图 7 是应用了本发明实施例的笔记本型电脑的立体图。本应用示例的笔记本型电脑包括主体 121、在输入字母等时使用的键盘 122 和用于显示图像的显示单元 123。本发明实施例的显示器用作显示单元 123。

[0097] 图 8 是应用了本发明实施例的摄像机的立体图。本应用示例的摄像机包括主体 131、布置在朝前侧上的物镜 132、拍摄开始 / 停止开关 133 和显示单元 134。本发明实施例的显示器用作显示单元 134。

[0098] 图 9A ~ 图 9G 示出了应用了本发明实施例的诸如手机等便携式终端装置。图 9A 是该装置在打开状态下的正视图。图 9B 是该装置在打开状态下的侧视图。图 9C 是该装置在关闭状态下的正视图。图 9D 是该装置在关闭状态下的左侧视图。图 9E 是该装置在关闭状态下的右侧视图。图 9F 是该装置在关闭状态下的俯视图。图 9G 是该装置在关闭状态下的仰视图。本应用示例的手机包括上部壳体 141、下部壳体 142,连接部 (这里为铰链) 143、显

示器 144、副显示器 145、图片灯 146 和照相机 147。本发明实施例的显示器用于显示器 144 和副显示器 145。

[0099] 示例

[0100] 下面参照图 1 说明用于制造本发明各示例的和各比较例的有机电致发光器件的流程,然后说明这些有机电致发光器件的评估结果。

[0101] 示例 1 ~ 示例 7 和比较例 1 ~ 比较例 9

[0102] 在由玻璃板形成的尺寸为 30mm×30mm 的基板 3 上,依次向上堆叠 190nm 厚度的 Ag 合金层(反射层)和用作阳极 5 的 12.5nm 厚度的透明 ITO 电极,从而形成顶部出光型有机电致发光器件的单元。

[0103] 通过真空沉积方法在 0.2 ~ 0.4nm/sec 的沉积速率下形成 12nm 厚度 m-MTDATA 膜作为有机发光功能层 7 的空穴注入层 7a。m-MTDATA 表示 4,4',4''-三(苯基-间甲苯氨基)三苯胺(4,4',4''-tris(phenyl-m-tolylamino)triphenylamine)。

[0104] 在 0.2 ~ 0.4nm/sec 的沉积速率下形成 12nm 厚度的 α -NPD 膜作为空穴输运层 7a。 α -NPD 表示 N,N'-二苯基-N,N'-双(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine)。

[0105] 形成 30nm 厚度的如下膜作为发光层 7b,该膜包括作为主要材料的 9-(2-萘基)-10-[4-(1-萘基)苯基]蒽,并掺杂有作为蓝光发光掺杂剂化合物的 5% N,N,N',N'-四(2-萘基)-4,4'-二氨基二苯乙烯(N,N,N',N'-tetra(2-naphthyl)-4,4'-diaminostilbene)。

[0106] 如表 1 所示,在示例 1 ~ 示例 7 和比较例 1 ~ 比较例 9 中,电子输运层 7c 由下列化学式 3 中的化合物(N-1) ~ 化合物(N-15) 构成。过渡金属配合物层 9 由由下列化学式 3 中的化合物(A-1) ~ 化合物(A-19) 构成。阴极 11 由该表中所示的材料构成。值得注意的是,在比较例 9 中构成电子注入层的 Liq 是下面所示的锂配合物。

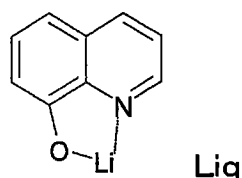
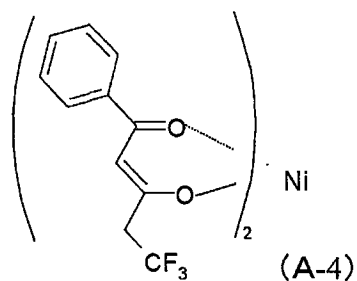
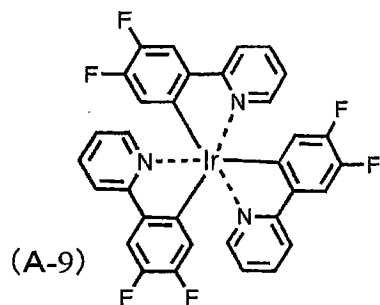
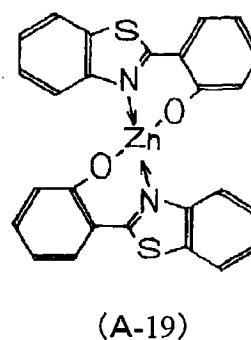
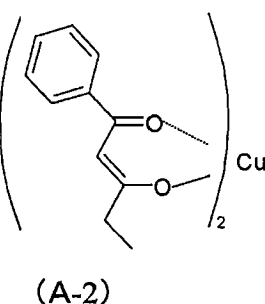
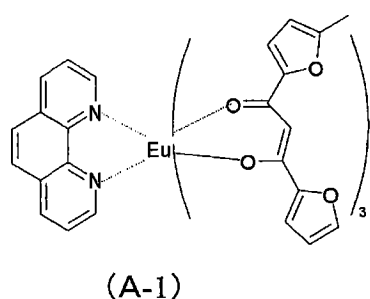
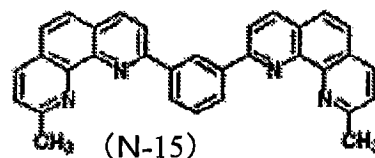
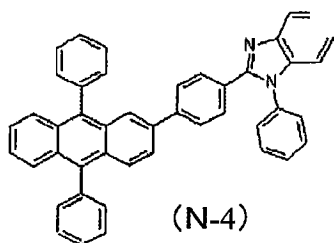
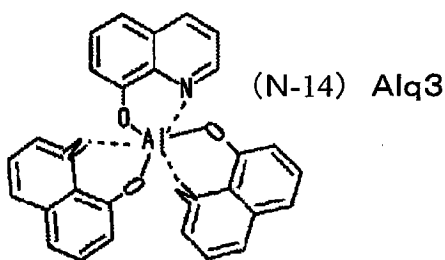
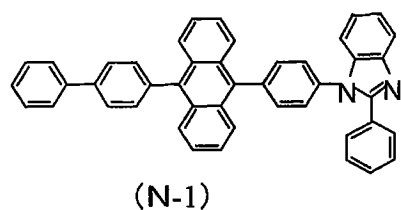
[0107] 表 1

[0108]

	电子 输运层 7c	过渡金属 配合物层 9	阴极 11		效率 (cd/A)	电压 (V)	寿命 (hr)	黑斑	亮斑
			电子 注入层	阴极 金属					
示例 1	化合物(N-1) (14 nm)	化合物(A-1) (1 nm)	无	MgAg (10 nm)	8.6	5.4	2100	无	
示例 2		化合物(A-1) (1 nm)	LiF (1 nm)		8.7	5.2	1600		
示例 3		化合物(A-2) (1 nm)	无		8.4	6.4	2000		
示例 4	化合物(N-1) (10 nm)	化合物(A-2) (5 nm)	LiF (1 nm)		8.4	7.0	1500		
示例 5	化合物(N-4) (14 nm)	化合物(A-19) (1 nm)	无		7.6	5.9	1900		
示例 6	化合物(N-14) Alq3 (13 nm)	化合物(A-9) (2 nm)	LiF (1 nm)		6.1	8.1	1800		
示例 7	化合物(N-15) (14 nm)	化合物(A-4) (1 nm)	无		7.1	4.3	1800		
比较例 1	化合物(N-1) (15 nm)	无	LiF (1 nm)		8.0	5.2	920	35	10
比较例 2	化合物(N-1) (15 nm)		无		7.6	5.5	600	52	53
比较例 3	化合物(N-14) Alq3 (15 nm)		LiF (1 nm)		3.7	8.1	1100	16	10
比较例 4					2.5	17.0	400	80	19
比较例 5	无	化合物(A-1) (15 nm)	无		不发光			不可测量	
比较例 6	化 合 物 (N-14)/(N-15) (5nm)/(10 nm)	无	LiF (1 nm)		3.2	9.0	600	23	60
比较例 7	无	化合物(A-2) (15 nm)	无		不发光			不可测量	
比较例 8		化合物(A-9) (15 nm)			不发光			不可测量	
比较例 9	无	无	Li (15 nm)		6.0	4.5	10	1500	25

[0109] 化学式 3

[0110]



[0111] 利用氨 (NH_3) 气和硅烷 (SiH_4) 气体作为源气体 (source gas), 通过等离子体增强型化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 在阴极 11 上形成由氮化硅构成的 $2\mu\text{m}$ 厚度的保护膜。用 UV (紫外线) 固化树脂将玻璃基板粘贴在保护膜上。因此, 制造了顶部出光型有机电致发光器件 1。

[0112] 评估结果

[0113] 对于示例 1 ~ 示例 7 和比较例 1 ~ 比较例 9 中制造出来的各有机电致发光器件来

说,在以电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行驱动的期间对驱动电压 (V) 和电流效率 (cd/A) 进行测量。在恒定电流、温度 50°C 、占空比 25%、电流密度 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 下对负载进行驱动。将初始亮度 1 减少到 0.5 所花费的时间被测量出来作为寿命 (hr)。在 50°C 的温度和 80% 的湿度下保存有机电致发光器件达 200 个小时之后,观测发光表面以测量所出现的黑斑和亮斑 (电流集中点) 的数量。表 1 概括了测量结果。

[0114] 如表 1 所示,示例 1 ~ 示例 7 中的各有机电致发光器件是应用了本发明实施例的有机电致发光器件,并具有将过渡金属配合物层 9 布置在由杂环化合物构成的电子输运层 7c 与由金属材料构成的阴极 11 之间的结构。与之对照地,比较例 1 ~ 比较例 9 中的各有机电致发光器件是未应用本发明实施例的有机电致发光器件。

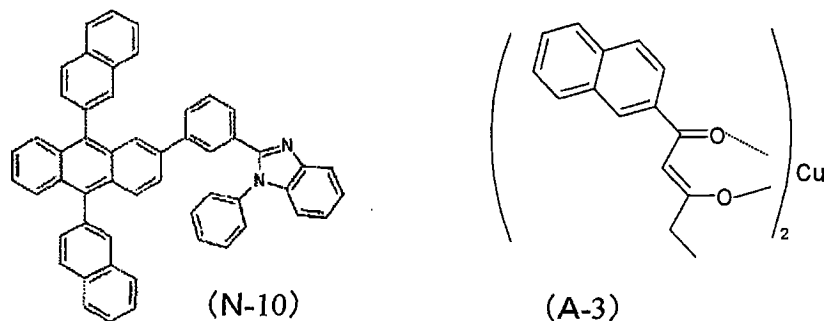
[0115] 从表 1 可清楚地看出,在应用了本发明实施例的有机电致发光器件的示例 1 ~ 示例 7 的全部有机电致发光器件中,驱动电压和电流效率被维持为与未应用本发明实施例的比较例 1 ~ 比较例 9 中驱动电压低且电流效率高的比较例 1 和比较例 2 相同的水平。此外,与比较例 1 ~ 比较例 9 中的有机电致发光器件相比,示例 1 ~ 示例 7 的全部有机电致发光器件具有长寿命,并且防止了黑斑和亮斑的出现。

[0116] 示例 8 ~ 示例 14

[0117] 进行与示例 1 ~ 示例 7 中一样的流程直至形成发光层 7b。形成由下面化学式 4 中的化合物 (N-10) 构成的厚度为 15nm 的电子输运层 7c。形成厚度为 $0.1\text{nm} \sim 25\text{nm}$ 且由下面化学式 4 中的化合物 (A-3) 构成的过渡金属配合物层 9。形成阴极 11,在该阴极中,在 1nm 厚度的氟化锂 (LiF) 膜上堆叠有 12nm 厚度的 MgAg 膜。

[0118] 化学式 4

[0119]



[0120] 像示例 1 ~ 示例 7 中一样,形成保护膜,并且粘结玻璃基板,从而得到顶部出光型有机电致发光器件 1。

[0121] 对于示例 8 ~ 示例 14 中制造出来的各有机电致发光器件,在以电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行驱动的期间对电流效率 (cd/A) 进行测量。在恒定电流、温度 50°C 、占空比 25%、电流密度 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 下对负载进行驱动。将初始亮度 1 减少到 0.5 所花费的时间被测量出来作为寿命 (hr)。

[0122] 表 2 示出了测量结果。图 10 是示出了与过渡金属配合物层的厚度相关的电流效率与寿命之间关系的曲线图。

[0123] 表 2

[0124]

	电子 输运层 7c 化合物 (N-10)	过渡金属 配合物层 9 化合物 (A-3)	阴极 11		效率 (cd/A)	寿命(hr)
			电子注入层 (LiF)	阴极金属 (MgAg)		
示例 8	15 nm	0.1 nm	1 nm	12 nm	8.6	1700
示例 9		0.5 nm			8.6	2000
示例 10		1 nm			8.6	1700
示例 11		2 nm			8.6	1800
示例 12		5 nm			8.2	1700
示例 13		10 nm			7.3	1500
示例 14		25 nm			0.01	0.01

[0125] 如表 2 和图 10 的曲线图所示,通过在电子输运层与阴极之间布置有 10nm 以下厚度的过渡金属配合物层,可以达到 1500 个小时或者更长的半衰期以及 7.0cd/A 以上的电流效率。通过 2nm 以下厚度的过渡金属配合物层,可以达到 1700 个小时或者更长的半衰期以及 8.5cd/A 以上的电流效率。

[0126] 本领域技术人员应当理解,依据设计要求和因素,可以在本发明所附的权利要求或其等同物的范围内进行各种修改、组合、次组合及改变。

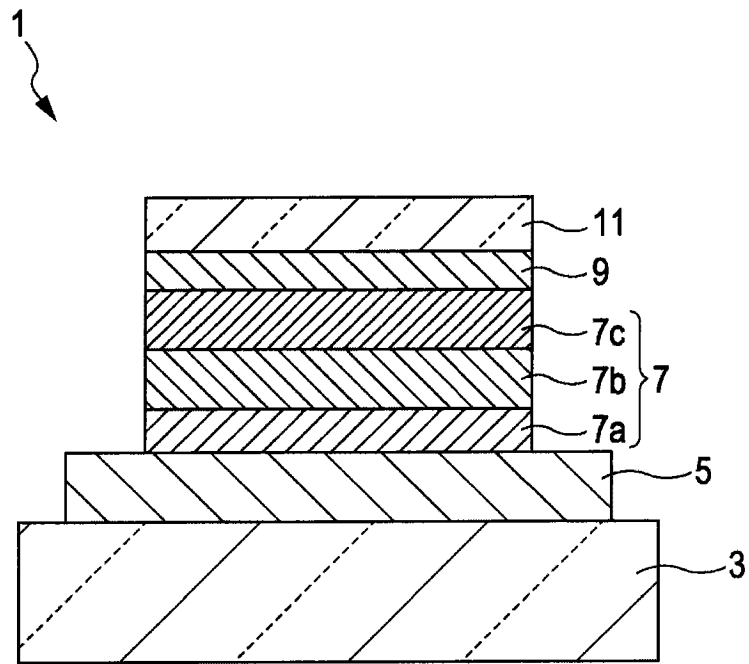


图 1

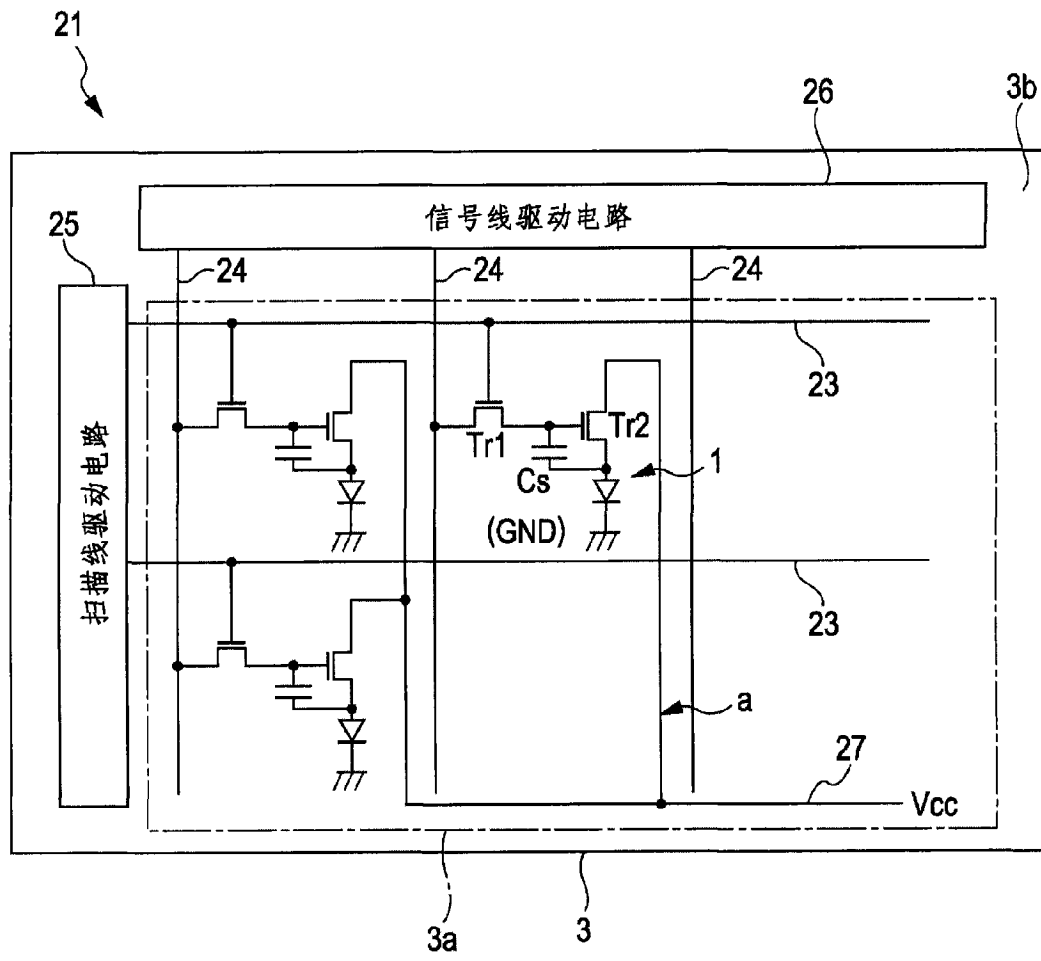


图 2

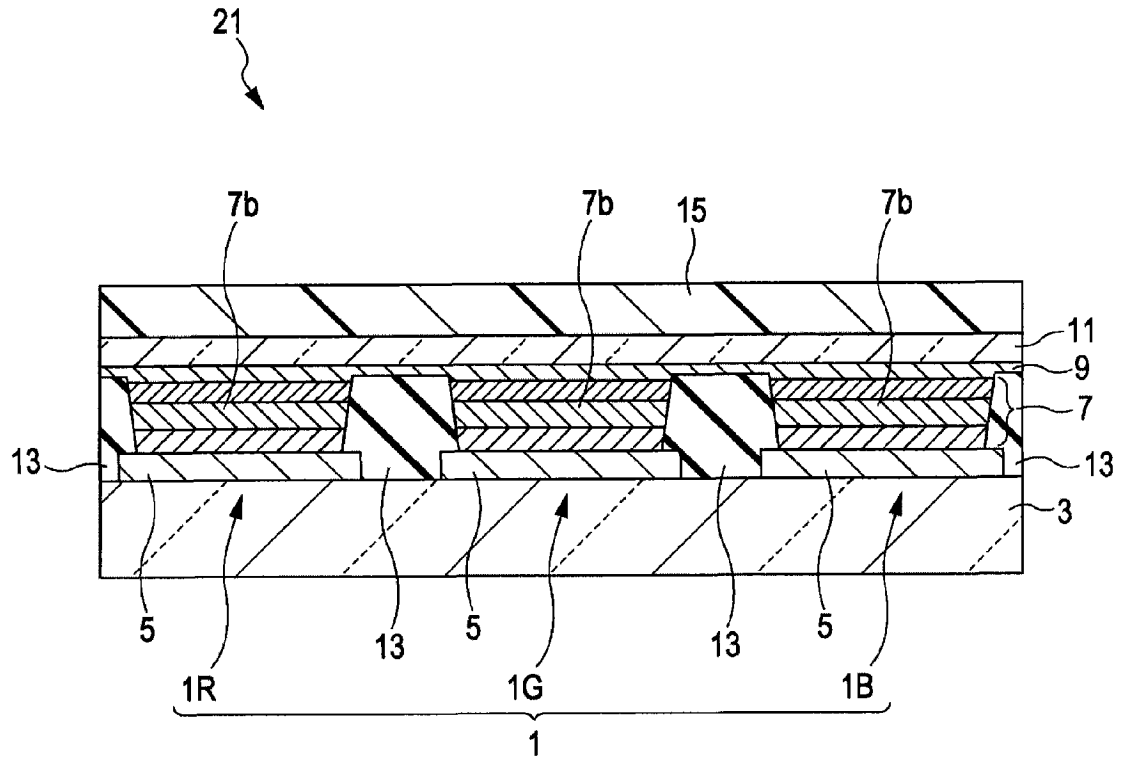


图 3

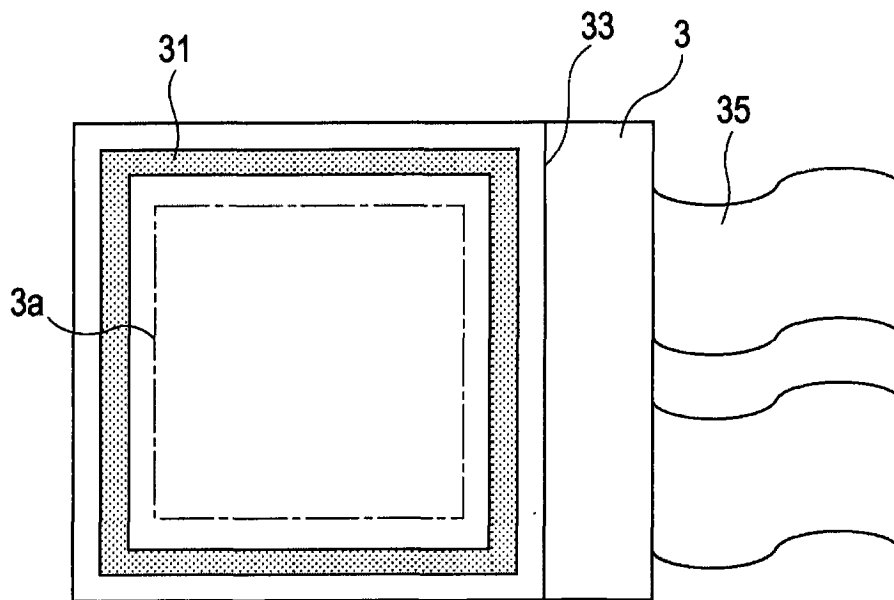


图 4

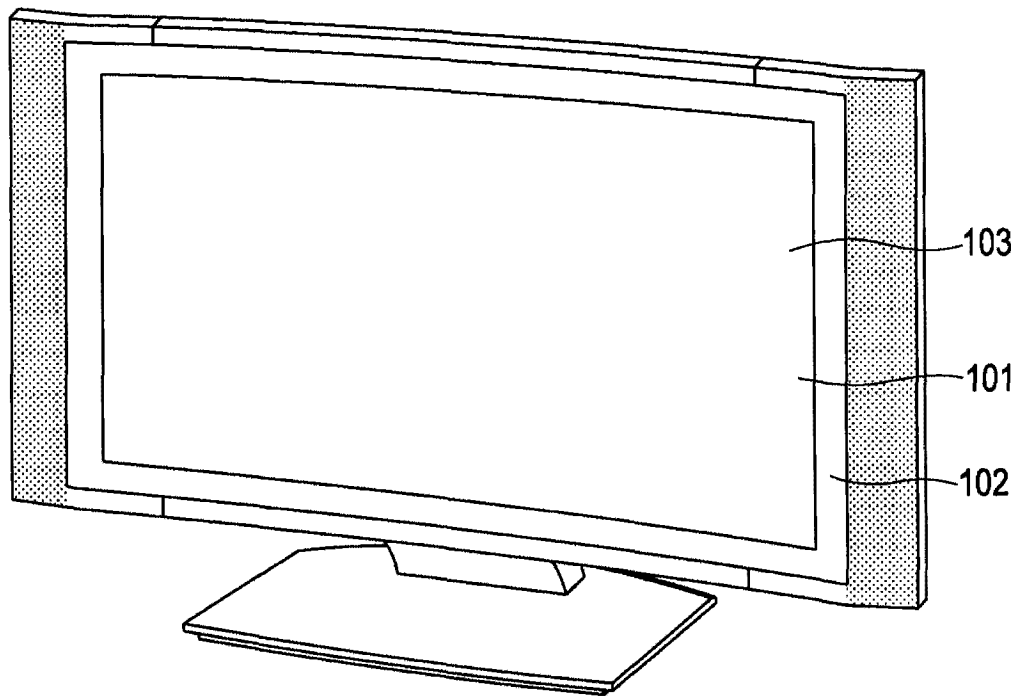


图 5

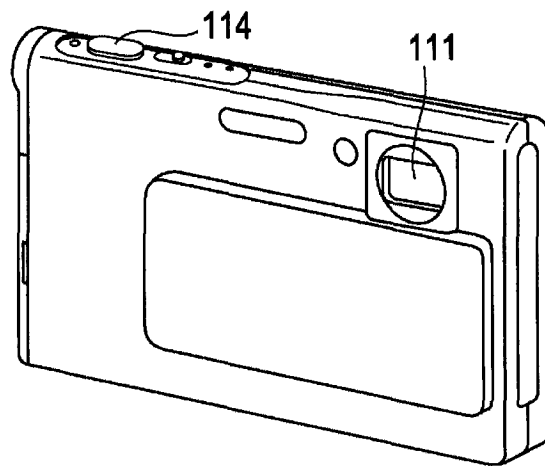


图 6A

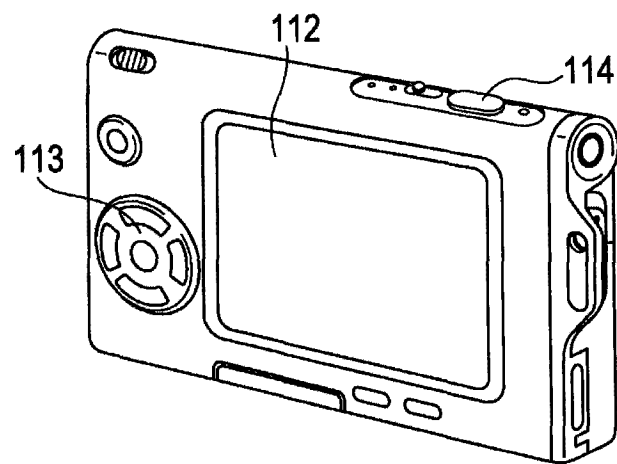


图 6B

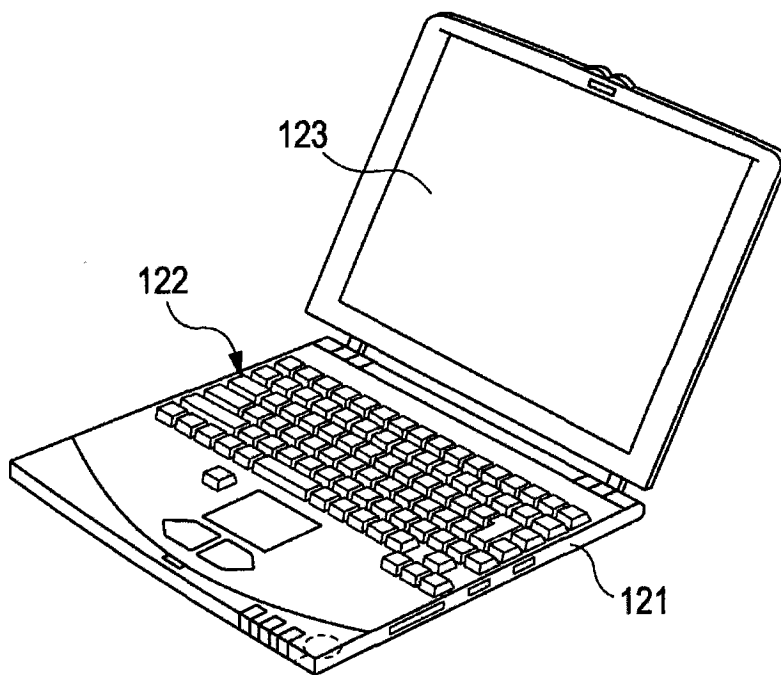


图 7

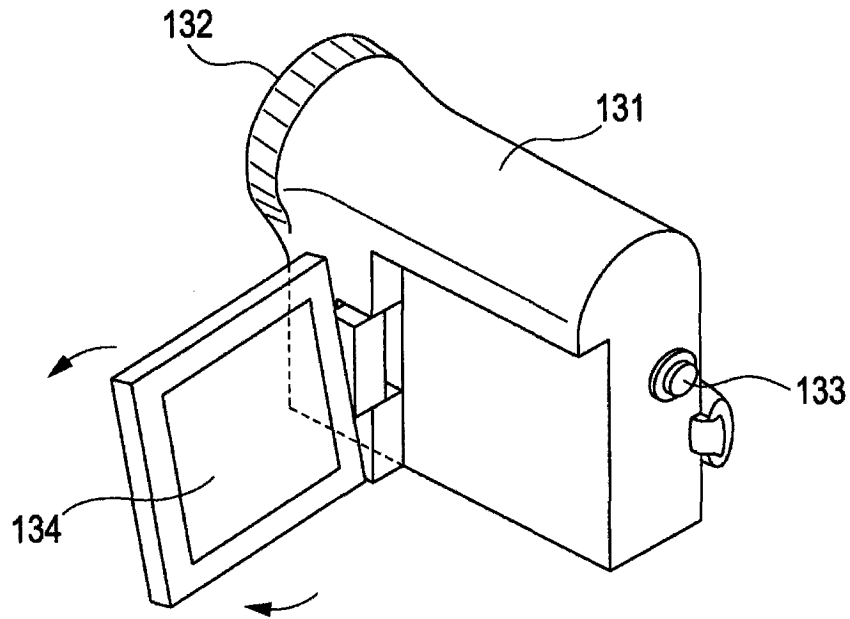


图 8

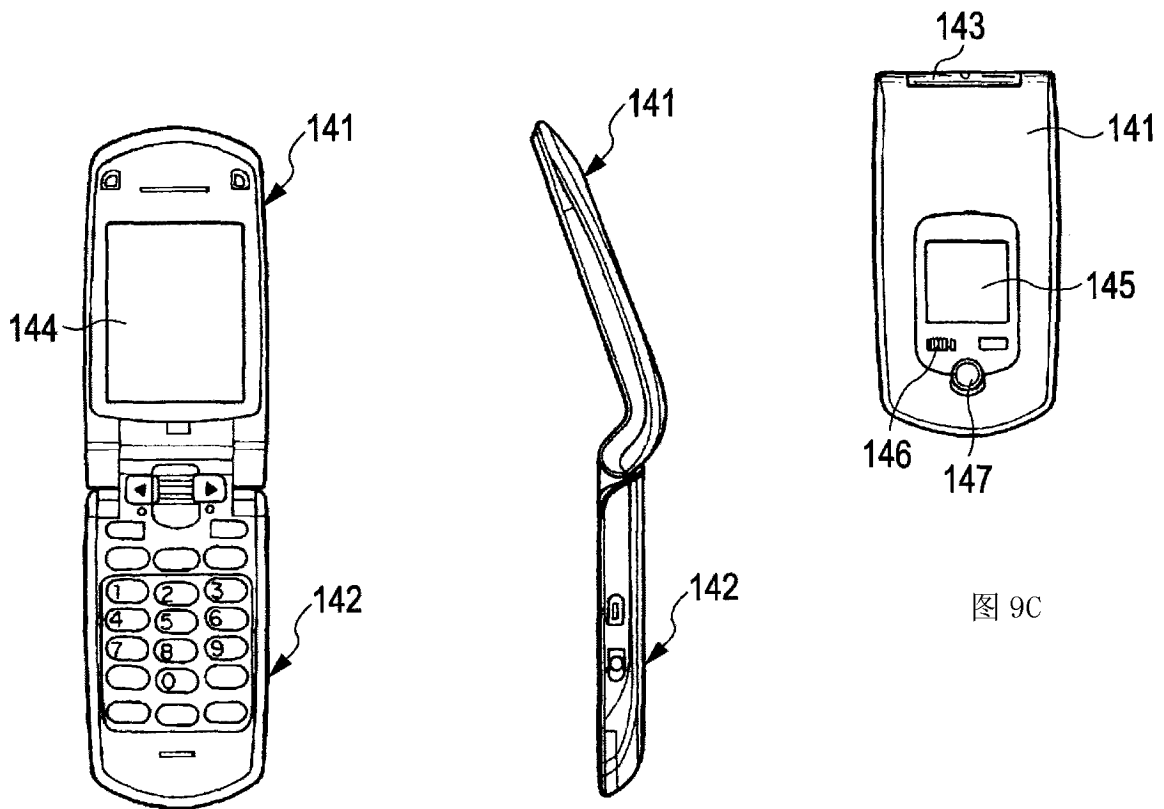


图 9A

图 9B

图 9C

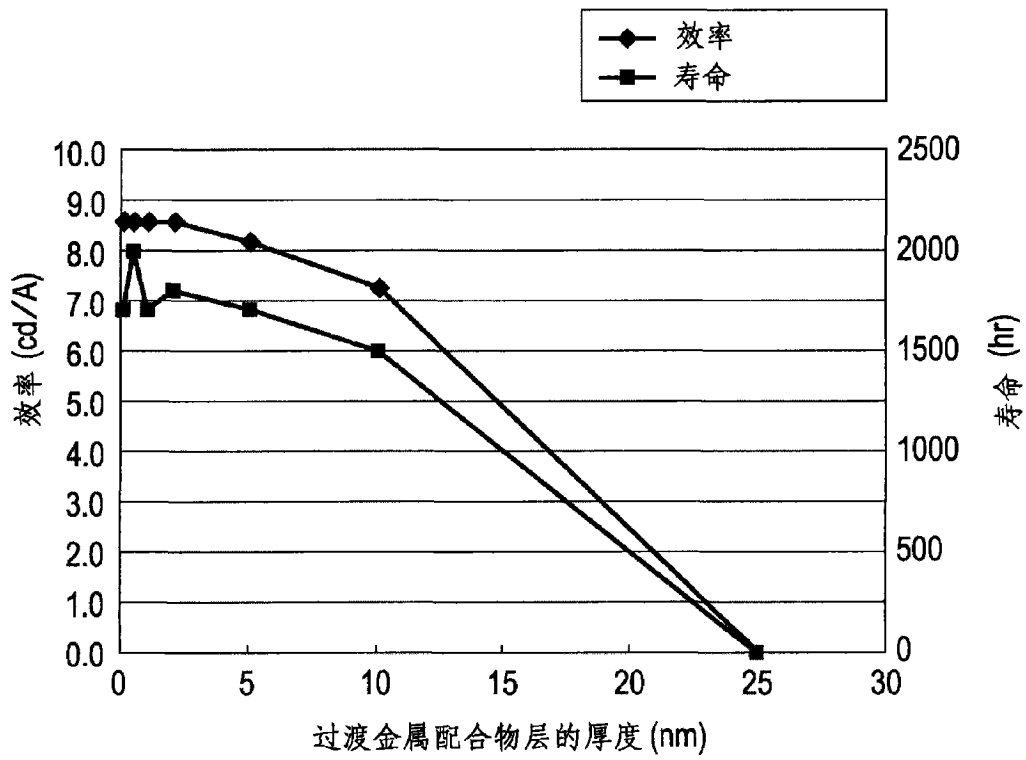
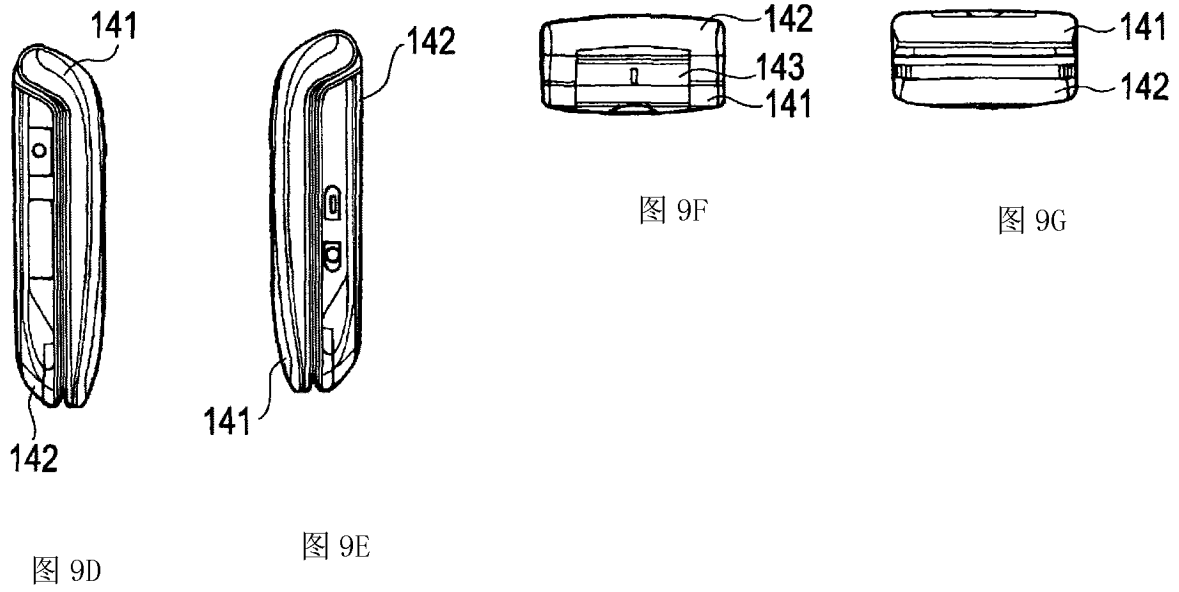


图 10

专利名称(译)	有机电致发光器件、显示器和电子装置		
公开(公告)号	CN101783396B	公开(公告)日	2014-01-29
申请号	CN201010001824.2	申请日	2010-01-14
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼公司		
当前申请(专利权)人(译)	索尼公司		
[标]发明人	神戸江美子 高田一范 鬼岛靖典		
发明人	神戸江美子 高田一范 鬼岛靖典		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/0085 H01L51/0091 H01L51/0083 H01L51/5048 H01L51/50 H01L51/0092 H01L51/0089 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/5092		
代理人(译)	陈桂香 武玉琴		
审查员(译)	刘颖洁		
优先权	2009008708 2009-01-19 JP		
其他公开文献	CN101783396A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了有机电致发光器件、显示器和电子装置。所述有机电致发光器件包括：由杂环化合物构成的电子输运层；由金属材料构成的阴极；以及布置在所述电子输运层与所述阴极之间的过渡金属配合物层。所述显示器和所述电子装置各自包括基板和布置在所述基板上的各个有机电致发光器件。本发明可以提供具有令人满意的寿命特性而不会出现黑斑或亮斑的高可靠性有机电致发光器件。本发明的显示器和电子装置包括能够防止出现黑斑和亮斑的有机电致发光器件，因此提高了长期可靠性和显示特性。

