

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480039888.4

[43] 公开日 2007 年 1 月 24 日

[11] 公开号 CN 1902296A

[22] 申请日 2004.11.5

[21] 申请号 200480039888.4

[30] 优先权

[32] 2003.11.7 [33] JP [31] 377905/2003

[32] 2004.8.31 [33] JP [31] 252263/2004

[32] 2004.10.29 [33] JP [31] 315487/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/016794 2004.11.5

[87] 国际公布 WO2005/044942 日 2005.5.19

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.5

[71] 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 植田尚之 高田一范

[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

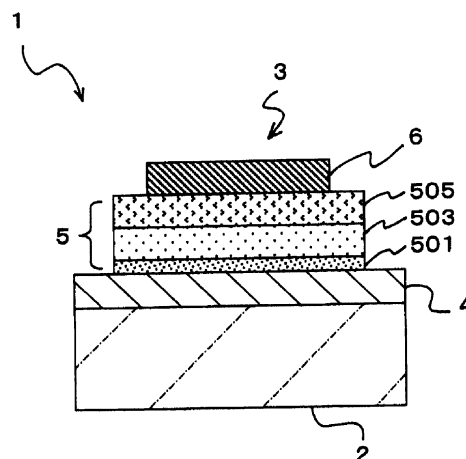
权利要求书 5 页 说明书 19 页 附图 1 页

[54] 发明名称

有机电致发光器件和显示装置

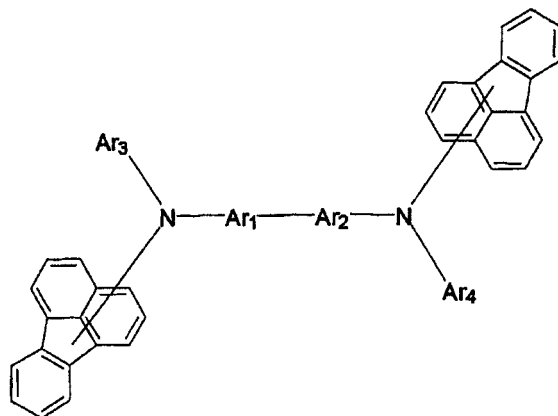
[57] 摘要

一种有机电致发光器件，其特征在于具有含有荧蒹衍生物的发光层(503)并发射绿光。该荧蒹衍生物作为客体引入到发光层中，通过使用荧光光谱与荧蒹衍生物吸收光谱重叠的有机材料，如，芳基蒹衍生物作为主体材料，该有机电致发光器件发射绿光，并具有令人满意地优异的发光效率和高色纯度和更高的可靠性。



1. 一种有机电致发光器件，具有在阳极和阴极之间插入的发光层，其特征在于：

所述的发光层含有由下面通式(1)代表的荧蒹衍生物并发射绿光：



通式(1)

其中，在通式(1)中，两个荧蒹的各取代部位可分别独立地被氢、等于或少于6个碳原子的烷基、等于或少于6个碳原子的烷氧基或等于或少于12个碳原子的芳基取代，

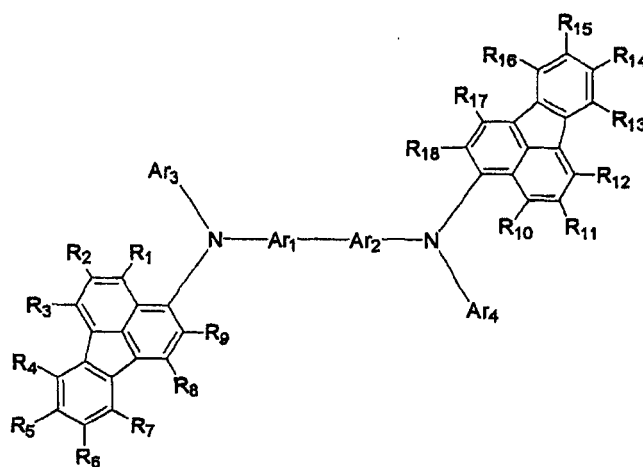
Ar_1 和 Ar_2 各自独立地代表等于或少于22个碳原子的亚芳基，

Ar_3 和 Ar_4 各自独立地代表等于或少于16个碳原子的芳基，

在每个芳基和每个亚芳基中，一个氢或多个氢可以被等于或少于6个碳原子的烷基或烷氧基替代。

2. 权利要求1所述的有机电致发光器件，其特征在于：

所述荧蒹衍生物由下面通式(2)代表：



通式(2)

在通式(2)中,两个茋蒽中每个取代基 $R_1 \sim R_{18}$ 独立地代表氢,等于或小于6个碳原子的烷基,等于或小于6个碳原子的烷氧基或等于或小于12个碳原子的芳基,和

在每个芳基中,一个氢或多个氢可以被等于或少于6个碳原子的烷基或烷氧基替代。

3. 权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于:

在通式(1)中, Ar_1 和 Ar_2 各自独立地代表等于或少于14个碳原子的亚芳基,

在通式(1)中, Ar_3 和 Ar_4 各自独立地代表等于或少于14个碳原子的芳基。

4. 权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于:

茋蒽衍生物中每个芳基和亚芳基衍生自苯、萘、蒽、和联苯中的任意一种。

5. 权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于:

所述发光层中茋蒽衍生物浓度低于50%体积。

6. 权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于:

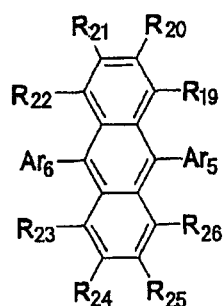
所述发光层含有荧光光谱与该茋蒽衍生物的吸收光谱重叠的有机材料。

7. 权利要求6所述的有机电致发光器件,其特征在于:

所述的荧光光谱与该茋蒽衍生物的吸收光谱重叠的有机材料包括芳基茋蒽衍生物。

8. 权利要求7所述的有机电致发光器件,其特征在于:

所述的芳基茋蒽衍生物由下面通式(3)代表:



通式(3)

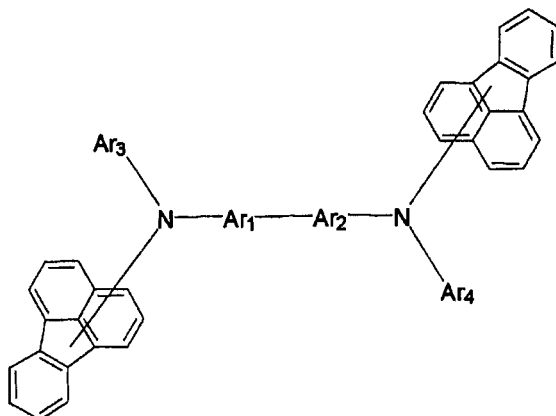
其中通式(3)中,每个 $R_{19} \sim R_{26}$ 独立地代表氢、或具有等于或少于6个碳原子的烷基或烷氧基,

Ar_5 和 Ar_6 各自独立地代表具有等于或少于60个碳原子的芳基或环集合芳基,和

在每个芳基或每个环集合芳基中，一个氢或多个氢可被等于或少于12个碳原子的烷基或烷氧基，或具有等于或少于60个碳原子的取代或未取代的乙烯基代替。

9. 一种具有多个有机电致发光器件的显示装置，所述的器件在阳极和阴极之间至少插入发光层并排列在衬底上，其特征在于：

所述的发光层含有由下面通式(1)代表的荧蒹衍生物：



通式(1)

其中，在通式(1)中，两个荧蒹的各取代部位可独立地被氢、等于或少于6个碳原子的烷基、等于或少于6个碳原子的烷氧基或等于或少于12个碳原子的芳基取代，

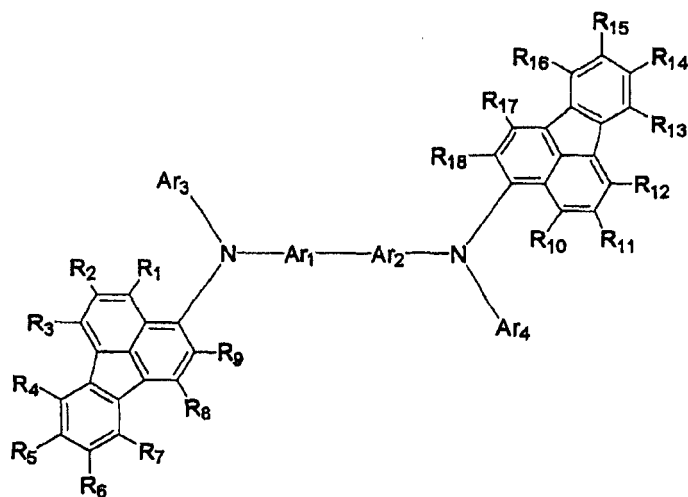
Ar_1 和 Ar_2 各自独立地代表等于或少于22个碳原子的亚芳基，

Ar_3 和 Ar_4 各自独立地代表等于或少于16个碳原子的芳基，

在每个芳基和每个亚芳基中，一个氢或多个氢可以被等于或少于6个碳原子的烷基或烷氧基替代。

10. 权利要求9所述的显示装置，其特征在于：

所述的荧蒹衍生物由下面通式(2)代表：



通式(2)

其中,在通式(2)中,在两个茋蒽中每个取代基 $R_1 \sim R_{18}$ 独立地代表氢,等于或小于6个碳原子的烷基,等于或小于6个碳原子的烷氧基或等于或小于12个碳原子的芳基,和

在每个芳基中,一个氢或多个氢可以被等于或少于6个碳原子的烷基或烷氧基替代。

11. 权利要求9所述的显示装置,其特征在于:

在通式(1)中, Ar_1 和 Ar_2 各自独立地代表等于或少于14个碳原子的亚芳基,

在通式(1)中, Ar_3 和 Ar_4 各自独立地代表等于或少于14个碳原子的芳基。

12. 权利要求11所述的显示装置,其特征在于:

茋蒽衍生物中每个芳基和亚芳基衍生自苯、萘、蒽、和联苯中的任意一种。

13. 权利要求9所述的显示装置,其特征在于:

所述发光层中茋蒽衍生物的浓度低于50%体积。

14. 权利要求9所述的显示装置,其特征在于:

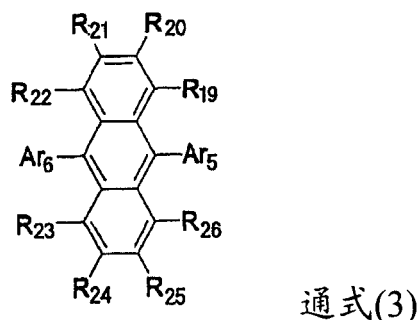
所述发光层含有荧光光谱与所述茋蒽衍生物的吸收光谱重叠的有机材料。

15. 权利要求14所述的显示装置,其特征在于:

所述的荧光光谱与茋蒽衍生物的吸收光谱重叠的有机材料包含芳基茋蒽衍生物。

16. 权利要求15所述的显示装置,其特征在于:

所述的芳基茋蒽衍生物由下面通式(3)代表:



其中通式(3)中,每个 $R_{19} \sim R_{26}$ 独立地代表氢、或等于或少于6个碳原子的烷基或烷氧基,

Ar_5 和 Ar_6 各自独立地代表等于或少于60个碳原子的芳基或环集合芳基,和

在每个芳基或每个环集合芳基中，一个氢或多个氢可被等于或少于12个碳原子的烷基或烷氧基，或具有等于或少于60个碳原子的取代或未取代的乙烯基代替。

17. 权利要求9所述的显示装置，其特征在于：

所述有机电致发光器件在多个像素的一部分中作为绿色发射器件形成。

有机电致发光器件和显示装置

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光器件和一种显示装置。更特别地,本发明涉及一种发射绿光的有机电致发光器件及其使用它的显示装置。

背景技术

1987年,伊斯曼柯达公司的Tang 等人提出一种具有无定形发光层的堆叠结构的有机薄膜电致发光器件,该器件可以在低电压下驱动并发射高亮度的光,其后,关于使用有机电致发光器件作为阴极射线管(CRT)的替代物的显示装置作了大量的研究和进展。有机电致发光器件是一种自发射型显示器件,该器件具有在阳极和阴极之间插入的包括有机材料的发光层,并且使用有机电致发光器件的显示装置使得平板显示能够在低功耗下工作。

在这样的显示装置中,为了实现全色显示,具有高发光效率和高色纯度以及高可靠性的三原色(红,绿,和蓝)发光材料的使用是必不可少的。在这些三原色发光材料中,自从上面提及的Tang等人的论文以来,已对发射绿光的材料进行最全面的研究,并已对改进材料的发光效率提出了各种方法。

例如,已经提出具有发光层的器件结构,该发光层使用含有香豆素衍生物,喹吡二酮衍生物,或吡喃衍生物的发光材料作为客体材料(掺杂剂)加入到作为主体材料的Alq3中{参见J. Appl. Phys. (1989), vol. 65, p. 3,610}。对于含有用DMQA (N,N'-二甲基喹吡二酮)掺杂的Alq3发光层结构的器件,已报道获得发光效率为 6~8 Cd/A和半衰期为 7,000~8,000 h (初始亮度: 约1,400 Cd/m²)的器件{参见Appl. Phys. Lett. (1997), vol. 70, p. 1,665}。

已提出了具有铱(Ir)络合物作为掺杂剂的发光层的磷光器件{参见Appl. Phys. Lett. (1999), vol. 75, p. 5}。具体地,作为掺杂剂和作为主体,已对Ir(ppy)₃ {三[2-(2-吡啶基)苯基-C,N]-铱; 三(2-苯基吡啶)铱 (III)}和CBP{4,4'-双(咔唑-9-基)联苯}的结合进行了广泛的研究,已报道发光效率高达20~40

Cd/A, 已报道获得发光效率为19 Cd/A和半衰期为4,000 h (初始亮度: 1,000 Cd/m²) {参见Appl. Phys. Lett. (2002), vol. 81, p. 162}。

而且, 已公开使用芳基胺化合物的器件, 已报道发光效率约2~6 Cd/A和半衰期至多为700 h (初始亮度: 300 Cd/m²) (参见日本专利申请公开号No. HEI8-199162)。

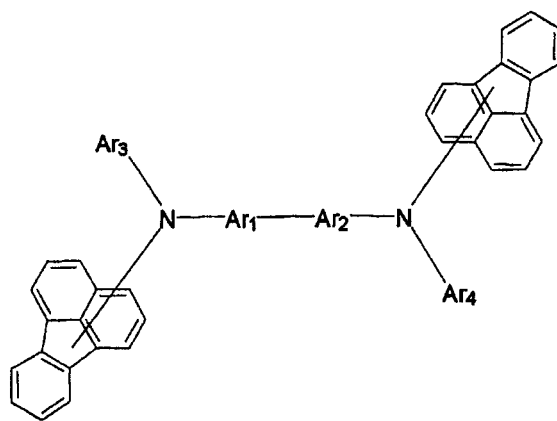
荧蒹化合物及其使用它的器件已经公开(参见日本专利申请公开号No. HEI10-189247和 2002-69044)。

然而, 具有上述结构的有机电致发光器件不能获得作为实现显示装置所必需的10,000 小时或更长的半衰期(初始亮度: 1,000-1,500 Cd/m²), 而且在发光效率和可靠性方面不令人满意。

因此, 本发明的一个任务是提供一种发射绿光的有机电致发光器件, 和使用该有机电致发光器件的显示装置。所述的有机电致发光器件不仅具有令人满意的优异的发光效率和高色的纯度, 而且具有更高的可靠性。

发明内容

为了实现上面的任务, 本发明的有机电致发光器件的特征在于, 具有在阳极和阴极之间插入的发光层的绿光发射器件, 其中该发光层含有由下面通式(1)代表的荧蒹衍生物:



通式(1)

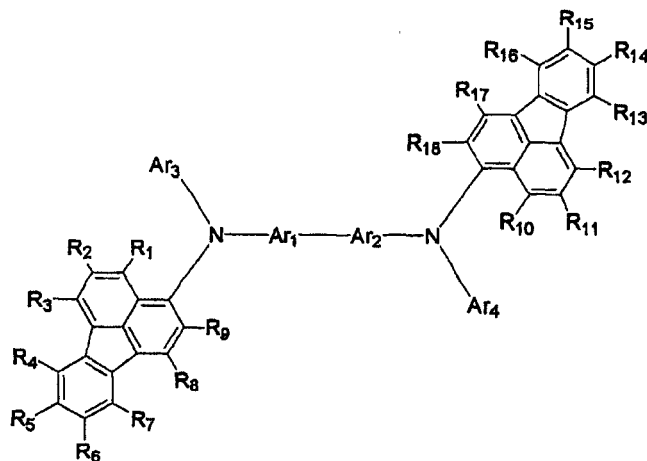
在上面的通式(1)中, 两个荧蒹中的每个独立地被氢、1~6个碳原子的烷基(包括环烷基)、1-6个碳原子的烷氧基或6~12个碳原子的芳基取代。

通式(1)中, Ar₁和Ar₂各自独立地代表独立地代表具有6~22个碳原子的亚芳基。

通式(1)中, Ar₃和Ar₄各自独立地代表具有6~16个碳原子的芳基。

在每个芳基和每个亚芳基中，一个氢或多个氢可以被具有1~6个碳原子的烷基(包括环烷基)或烷氧基代替。

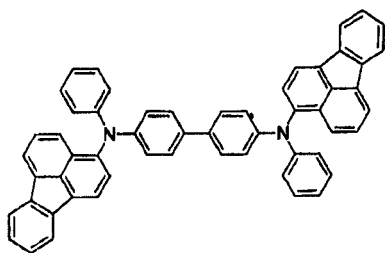
作为通式(1)茆蒽衍生物的实例，可提到下面通式(2)代表的茆蒽衍生物：



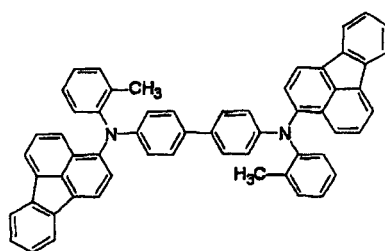
通式(2)

在上面的通式(2)中，在两个茆蒽中每个取代基 $R_1 \sim R_{18}$ 独立地代表氢，具有1-6个碳原子的烷基(包括环烷基)，具有1-6个碳原子的烷氧基或具有6~12个碳原子的芳基。对于上面通式(1)的茆蒽衍生物，茆蒽和氮的连接位点不限于通式(2)中示出的连接位点。

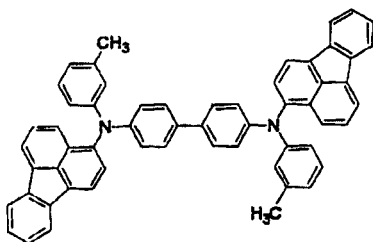
作为由上面通式(1)代表的茆蒽衍生物的具体实例，可提到由下面结构式(F1)代表的化合物，其相应于上面通式(2)中，亚芳基 Ar_1 和 Ar_2 是亚苯基，和芳基 Ar_3 和 Ar_4 是苯基。而且，可提到相应于结构式(F1)的由下面结构式(F2)~(F4)代表的化合物，其中，每个苯基 Ar_3 和 Ar_4 被甲基取代。每个苯基 Ar_3 和 Ar_4 可被两个或多个等于或少于6个碳原子烷基或烷氧基(例如，甲基)取代。



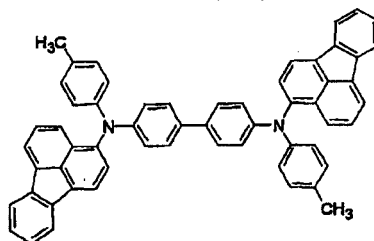
结构式(F1)



结构式(F2)

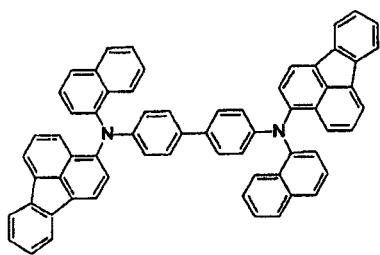


结构式(F3)

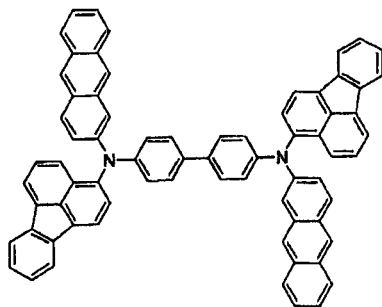


结构式(F4)

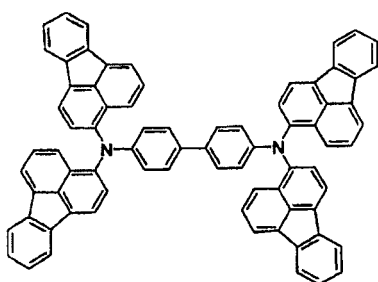
正如在下面的结构式(F5)~(F9)所示出的,在通式(1)中的 Ar_3 和 Ar_4 各自可独立地代表稠环的芳香烃基,该烃基是具有等于或少于16个碳原子(优选等于或少于14个碳原子)的芳基。芳基 Ar_3 和 Ar_4 包括联苯基作为等于或少于16个碳原子(优选等于或少于14个碳原子)的芳基。该联苯基可具有如下面结构式(F9)所示出的末端苯基连接在邻位的结构,或者末端苯基连接在间位或对位的结构。



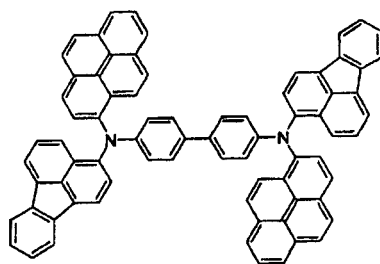
结构式(F5)



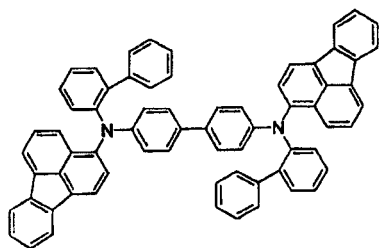
结构式(F6)



结构式(F7)

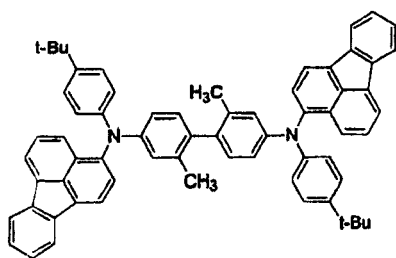


结构式(F8)

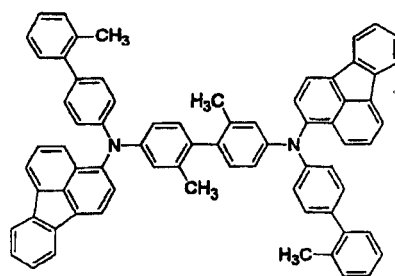


结构式(F9)

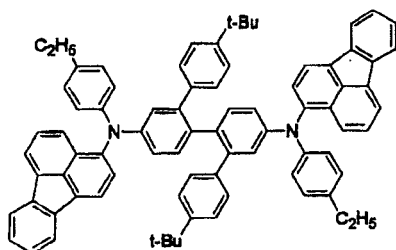
而且,正如在下面的结构式(F10)~(F12)所示出的,在通式(1)中的每个亚芳基 Ar_1 和 Ar_2 ,以及芳基 Ar_3 和 Ar_4 可被等于或少于6个碳原子的烷基取代。每个亚芳基 Ar_1 和 Ar_2 ,以及芳基 Ar_3 和 Ar_4 可被等于或少于6个碳原子的烷氧基取代。每个亚芳基 Ar_1 和 Ar_2 ,以及芳基 Ar_3 和 Ar_4 可被两个或多个上面的基团取代。



结构式(F10)

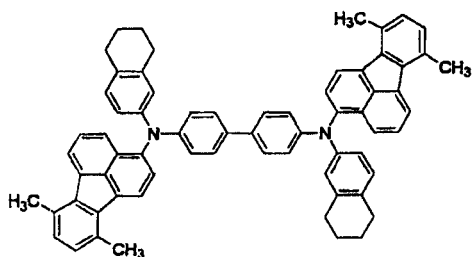


结构式(F11)

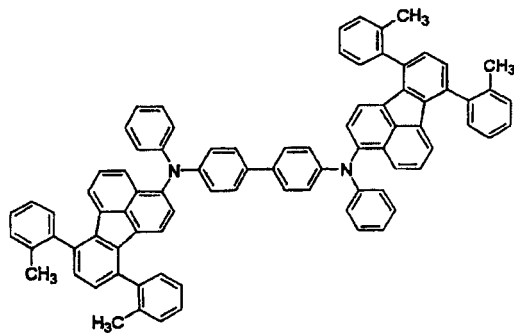


结构式(F12)

作为其它由上面通式(1)代表的荧蒽衍生物的具体实例,可提到由下面的结构式(F13)和(F14)代表的化合物,其中,两个荧蒽中的每个被等于或小于6个碳原子的烷基或等于或小于12个碳原子的芳基取代。两个荧蒽中的每个等于或小于6个碳原子的烷氧基取代。特别地,如下面结构式(F14)中所示出的,当两个荧蒽中的每个被芳基取代时,每个芳基可被等于或小于6个碳原子的烷基(或烷氧基)取代。

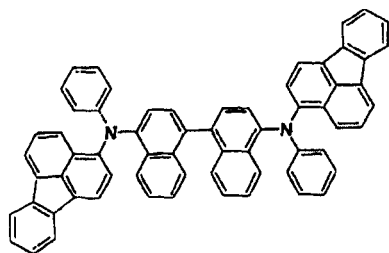


结构式(F13)

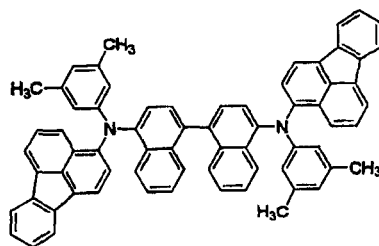


结构式(F14)

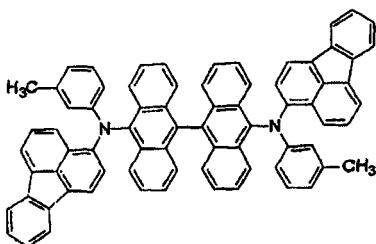
作为另一个由上面通式(1)代表的荧蒽衍生物的具体实例,可提到由下面的结构式(F15)~(F20)代表的化合物,其中每个亚芳基Ar₁和Ar₂为具有等于或小于22个碳原子的稠环芳香烃(优选等于或小于16个碳原子)。



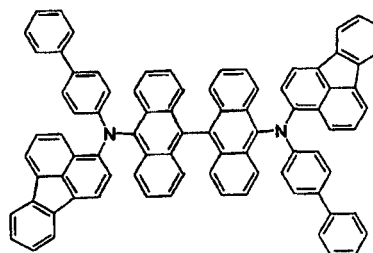
结构式(F15)



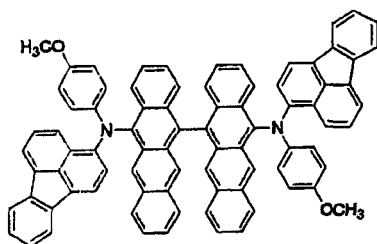
结构式(F16)



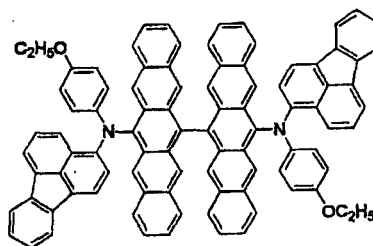
结构式(F17)



结构式(F18)

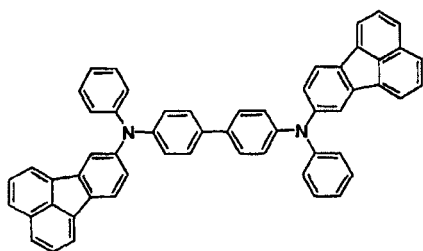


结构式(F19)



结构式(F20)

对于上面通式(1)的荧蒽衍生物, 荧蒽和氮的连接位点不限于在上面的结构式(F1)~(F20)所示出的连接位点, 例如, 可为下面结构式(F21)的连接位点或其它。两个荧蒽可独立地在不同的连接位点键合氮。



结构式(F21)

在本发明有机电致发光器件的发光层中含有的荧蒽衍生物的结构不限于由上面的结构式(F1)~(F21)代表的结构, 可以是能够满足上面通式(1)的任意结构, 例如, 在通式(1)中, Ar_1 和 Ar_2 , 或 Ar_3 和 Ar_4 可为不同的基团。在通式(1)中, 在两个荧蒽中的取代基可彼此不同。

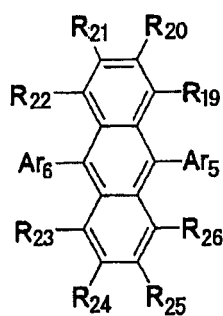
在具有上述结构的发光层的有机电致发光器件中, 由于在发光层中含有由上面通式(1)代表的荧蒹衍生物, 可获得高初始亮度和低衰减率(attenuation rate)的绿波长范围发射光。

在上面通式(1)的荧蒹衍生物中, 尤其是在具有结构式(F1)~(F21)的具体实例中, 如上所述, 通式(1)中每个 Ar_1 和 Ar_2 优选为具有6~14碳原子的亚芳基。每个 Ar_3 和 Ar_4 优选为具有6~14碳原子的芳基。更具体地, 在由通式(1)代表的荧蒹衍生物中, 优选每个芳基和亚芳基衍生自苯、萘、蒽、和联苯的任意一种。

通过限制通式(1)中的 Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , 和 Ar_4 的碳原子数目和共轭环大小的尺寸, 防止发射光的波长范围变窄或变宽。具体地, 通过限制 Ar_3 和 Ar_4 碳原子的数目, 由于通式(1)代表的整个分子的张力, 防止发射光的波长范围变窄。因而, 能够获得在具有高色纯度的绿波长范围发射光。

具有上述结构的荧蒹衍生物引入到发光层中的量低于50%体积, 即作为客体。

具有荧蒹衍生物的发光层含有有机材料, 该有机材料的荧光光谱与荧蒹衍生物的吸收光谱重叠。该有机材料的荧光光谱优选更多地与荧蒹衍生物的吸收光谱重叠, 在此情况下, 有机材料荧光光谱的能量容易传递给荧蒹衍生物, 这样改善了发光效率。有机材料含有由下面通式(3)代表的芳基蒹衍生物:



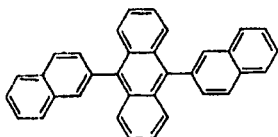
通式(3)

在上面的通式(3)中, R_{19} ~ R_{26} 各自独立地代表氢、或1~6碳原子的烷基(包括环烷基)或烷氧基。

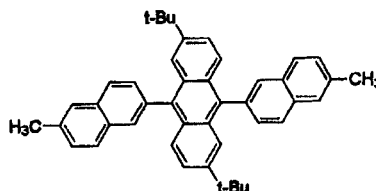
在上面的通式(3)中, Ar_5 和 Ar_6 各自独立地代表6~60个碳原子的芳基或环集合(ring assembly)芳基。所述芳基或环集合亚芳基上的一个氢或多个氢可被1~12个碳原子的烷基(包括环烷基)或烷氧基, 或具有等于或少于60个碳原子

的取代或未取代的乙烯基替代。所述取代的乙烯基是一种相应于乙烯基中部分或所有的氢被烃基，如烷基或芳基替代的基团，且碳原子的总数为60个或更少。

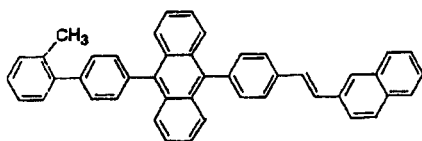
芳基蔥衍生物的具体实例在下面的结构式(A1)~(A13)中示出。



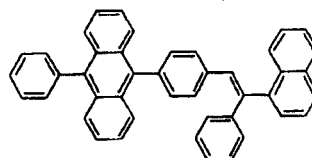
结构式(A1)



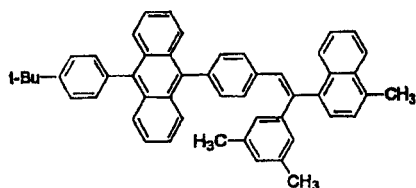
结构式(A2)



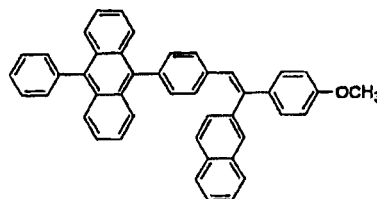
结构式(A3)



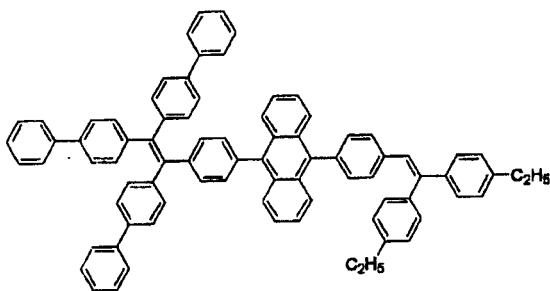
结构式(A4)



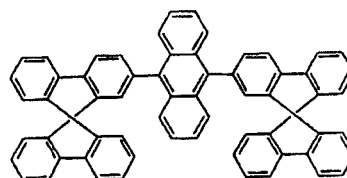
结构式(A5)



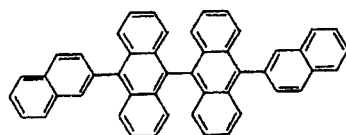
结构式(A6)



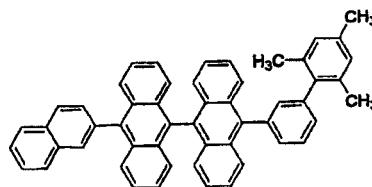
结构式(A7)



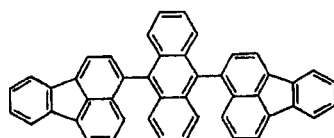
结构式(A8)



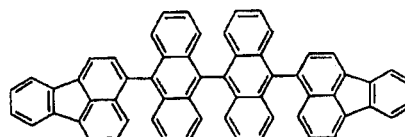
结构式(A9)



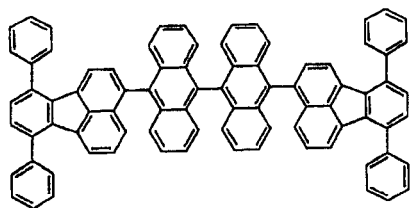
结构式(A10)



结构式(A11)



结构式(A12)



结构式(A13)

在本发明有机电致发光器件的发光层含有的该芳基蒽衍生物的结构不限于由上面结构式(A1)~(A13)代表的结构,可以为满足上面通式(3)结构的任意一种。

本发明也涉及一种显示装置,其含有多个具有在阳极和阴极之间插入的上述发光层的有机电致发光器件,并有序排列在衬底上。

在显示装置中,具有如上所述的高亮度和高色纯度以及低衰减率的有机电致发光器件,用作绿光发射器件以构成显示装置,该器件和红光发射器件以及蓝光发射器件结合使用,确保全色显示具有高的色彩重现性。

如上所述,由于在发光层中含有上面通式(1)代表的芳基蒽衍生物,本发明的有机电致发光器件不仅具有高色纯度和优异的光发射效率,而且具有高初始亮度和低衰减率,因而有可能在绿波长范围获得高可靠性的光发射。

在本发明的显示装置中,有机电致发光器件具有如上所述的高色纯度和高发光效率以及高可靠性作为绿光发射器件,红光发射器件,和蓝光发射器件构成一种能够具有高色彩重现性全色显示的像素。

附图说明

图1是根据实施方案的有机电致发光器件及其显示装置的结构必要部分的横截面图。

具体实施方式

下文中,本发明的有机电致发光器件及其显示装置的结构将参照所附的附图进行详细说明。图1是本发明有机电致发光器件和使用它的显示装置的概略性的横截面图。

图中示出的显示装置1含有衬底2,和在衬底2上形成的有机电致发光器件3。该有机电致发光器件3含有底部电极4,有机层5,和顶部电极6,其按序堆叠在衬底2上,并具有光从衬底2一侧或从顶部电极6一侧向外发射的结

构。图中，示出有机电致发光器件3形成作为在衬底2上的像素的结构，但该显示装置1含有多个像素，其中多个有机电致发光器件3在每个像素中排列。

然后，组成所述显示装置1的各部分的结构，按照衬底2，底部电极4和顶部电极6，和有机层5的顺序详细地描述。

所述衬底2含有玻璃，硅，或塑料衬底，或在其上形成TFT的TFT(薄膜晶体管)衬底，尤其当所述显示装置1是一种所述光从衬底2一侧向外发射的透射型时，该衬底2含有一种具有光透射特性的材料。

在衬底2上形成的所述底部电极4用作阳极或阴极。图中，示出底部电极4作为阳极的代表性的实施例。

该底部电极4根据显示装置1的驱动系统恰当地形成图案。例如，当所述显示装置1在无源矩阵系统中驱动时，该底部电极4形成，如条状的图案。另一方面，当该显示装置1在有源矩阵系统中驱动时，在所述有源矩阵系统中，每个像素形成TFT，该底部电极4根据每个排列的像素形成图案，并和在每个像素区中形成的TFT通过接触孔(未示出)连接，所述接触孔在覆盖该TFT的中间层绝缘薄膜上形成。

另一方面，在底部电极4上经由有机层5形成的所述顶部电极6，当底部电极4作为阳极时，用作阴极；或者当底部电极4作为阴极时，用作阳极。图中，示出其中顶部电极6作为阴极的实例。

当该显示装置1是无源矩阵系统时，所述顶部电极6形成，如与底部电极4的条状交叉的条状的图案，交叉点对应于有机电致发光器件3。另一方面，当显示装置1是有源矩阵系统时，所述顶部电极6形成一连续的覆盖衬底2表面的薄膜，用作像素的共同电极。当有源矩阵系统作为显示装置1的驱动系统应用时，为了确保有机电致发光器件3的开启比例，希望显示装置是顶部发射型的，使得光从顶部电极6一侧向外发射。

作为组成底部电极4(或顶部电极6)的阳极材料，优选具有尽可能大的功函的材料，例如，镍，银，金，铂，钯，硒，铯，钽，铟，镱，钨，钼，铬，钽，铌，其氧化物或合金，优选氧化锡，ITO，氧化锌，或氧化钛。

另一方面，作为组成顶部电极6(或底部电极4)的阴极材料，优选具有尽可能小的功函，例如，优选镁，钙，铟，锂，铝，银，或其合金。

作为电极材料,其中从该电极向外发射由有机电致发光器件3产生的光,一种具有光透射特性的材料合适地选自上面列举的材料,尤其优选使用在有机电致发光器件3的发射波长范围具有透光率为30%或更高的材料。

例如,当显示装置1是一种透射型时,以至光从衬底2一侧向外发射,具有光透射特性的阳极材料,如ITO,在底部电极4中用作阳极,和具有高反射率的阴极材料,如铝,在顶部电极6中用作阴极。

另一方面,当显示装置1是顶部发射型时,以至光从顶部电极6一侧向外发射,阳极材料,如铬或银合金,在底部电极4中用作阳极,且具有光透射特性的阴极材料,如镁和银(MgAg)的合金,在顶部电极6中用作阴极。优选设计顶部电极6的厚度,以至透光率在绿波长范围约为30%,共振结构在下述的有机层5和底部电极4之间优化以增加发射光的强度。

在底部电极4和顶部电极6之间插入的有机层5含有空穴传输层501,发光层503,和电子传输层505,其从阳极一侧(在图中表示底部电极4一侧)按序堆叠。

在空穴传输层501中,已知材料,如三苯基胺二聚物,三聚物,或四聚物,或星爆式胺,如,NPB{N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺}或TPTE{N,N'-二苯基-N,N'-双[N-(4-甲基苯基)-N-苯基-(4-氨基苯基)]-1,1'-联苯基-4,4'-二胺}可用于形成单层,堆叠层,或混合物。

在空穴传输层501上形成的发光层503是本发明的特性层,作为客体,含有上述用通式(1)和结构式(F1)~(F21)表示的荧蒽衍生物。

该荧蒽衍生物具有高空穴传输特性。为此原因,当发光层中的荧蒽衍生物的浓度为50%体积或更高时,从下述的电子传输层505观察到光发射,降低了发光层503的发光效率。因此,荧蒽衍生物作为客体引入到发光层503中,发光层中的荧蒽衍生物的浓度希望为1~低于50%体积,优选1~20%体积,更优选1~10%体积。

除了上述荧蒽衍生物以外,作为主体,发光层503含有荧光光谱重叠与荧蒽衍生物的吸收光谱的有机材料,即,上述用通式(3)和结构式(A1)~(A13)代表的芳基蒽衍生物。

在发光层503上形成的电子传输层505中,可使用已知材料,如Alq3,噻二唑,三唑,苯并咪唑,或silole衍生物。

上述的结构中，未示出的空穴注入层可以在作为阳极的底部电极4和空穴传输层501之间形成。在空穴注入层上，导电聚合物，如PPV(聚亚苯基亚乙烯基，或已知材料，如铜酞菁，星爆式胺，或三苯胺二聚物，三聚物，或四聚物，在形成单层，堆叠层，或混合物中使用。由于空穴注入效率得到改善，因此更优选形成空穴注入层。

未示出的电子注入层可在电子传输层505和阴极(顶部电极6)之间形成。在电子注入层中，可使用碱金属氧化物，碱金属卤化物，碱土金属氧化物，或碱土金属卤化物，如，氧化锂，氟化锂，碘化铯，或氟化铯。由于电子注入效率得到改善，因此更优选形成电子注入层。

在形成具有上述材料的堆叠结构的有机层5中，可使用通过已知方法合成的有机材料和已知的真空沉积方法或旋涂法。

在具有上述结构的有机电致发光器件3的显示装置1中，为了防止有机电致发光器件3由于空气中的湿度或氧气而退化，希望未示出的含有氟化镁或氮化硅(SiN_x)的密封薄膜在衬底2上形成，因而覆盖该有机电致发光器件3，或者未示出的密封包装放在有机电致发光器件3上，空的部分用干燥的惰性气体填充或真空。

在具有上述结构的有机电致发光器件3的显示装置1中，全色显示可以一种方式实现，以至有机电致发光器件3作为发射绿光的器件和未示出的发射红光的器件以及未示出发射蓝光的器件在各自的像素区形成，所述的三种像素组成子像素，即，一组像素，和多个子像素排列在衬底2上。

由于在发光层503中含有由上面通式(1)代表的荧蒽衍生物和由上面通式(3)代表的芳基蒽衍生物，所述的具有上述结构的有机电致发光器件3可获得绿波长范围的发射光，其是具有优势的，因为不仅具有高发光效率 and 低衰减率，而且具有高可靠性和优异的色纯度。在具有有机电致发光器件3的显示装置1中，该有机电致发光器件3和发射红光的有机电致发光器件以及发射蓝光的有机电致发光器件联合使用，能够实现高色彩重现性的全色显示。

实施例

下文中，将描述本发明的具体实施例1~14，比较例1~3，和在实施例和比较例中制备的有机电致发光器件的评价结果。

实施例 1

具有厚度为190 nm的ITO透明电极(阳极)的玻璃衬底(ITO衬底), 用中性洗涤剂, 丙酮, 和乙醇进行超声清洗。干燥ITO衬底, 然后在UV/臭氧下处理10分钟。然后, 该ITO衬底固定到沉积机械的衬底支持器上, 然后将沉积室的压力降至 1.4×10^{-4} Pa。

N,N'-二苯基-N,N'-双[4'-{N,N-双(萘-1-基)氨基}-联苯-4-基]对二氨基联苯首先以沉积速率为0.2 nm/sec沉积在ITO透明电极上, 使所述的沉积薄膜具有65 nm的厚度以形成空穴注入传输层。然后, 由上面结构式(A1)代表的9,10-二-(2-萘基)蒽(ADN)作为含有芳基蒽衍生物的主体和由上面结构式(F1)代表的N,N'-二(3-荧蒹基)-N,N'-二(3-苯基)对二氨基联苯作为含有荧蒹衍生物的客户体以总沉积速率约为0.2 nm/sec从各自的沉积源进行共沉积, 以至共沉积薄膜具有35 nm的厚度以形成具有客体浓度为5%体积的发光层。接着, Alq3以沉积速率为0.2 nm/sec沉积, 以至沉积薄膜具有15 nm厚度以形成电子传输层。氟化锂(LiF)沉积在电子传输层上, 以至该沉积薄膜具有0.1 nm的厚度, 进一步地, 镁和银以总沉积速率约为0.4 nm/sec从各自的沉积源进行共沉积(原子比: 95: 5), 以至该沉积薄膜具有70 nm的厚度以形成阴极。这样, 制造了从衬底一侧向外发射光的底部发射型的有机电致发光器件。

实施例2~4

底部发射型的有机电致发光器件根据实施例1中基本上同样的过程分别制造, 除了在发光层结构式(F1)的含有荧蒹衍生物的客户体浓度变成在下面的表1中示出的那些以外, 即, 10%体积(实施例2), 20%体积(实施例3), 或40%体积(实施例4)。

表 1

	客体浓度	主体	亮度 (Cd/m ²)	色坐标	EL _{max} (nm)	电压 (V)	发光效率 (Cd/A)	功效 (lm/W)	100 h后的 衰减率
实施例 1	结构式 (F1): 5%	结构式(A1)	2,210	(0.358, 0.598)	532	5.33	17.68	10.42	10%
实施例 2	同上: 10%	同上	1,940	(0.397, 0.590)	537	4.83	15.52	10.11	14%
实施例 3	同上: 20%	同上	1,570	(0.393, 0.583)	539	4.56	12.56	8.66	14%
实施例 4	同上: 40%	同上	1,090	(0.411, 0.570)	544	4.56	8.72	6.01	18%
比较例 1	香豆素 6: 1%	Alq3	1,225	(0.275, 0.605)	523	5.70	9.80	5.40	25%
比较例2	结构式 (F1): 5%	同上	1,230	(0.437, 0.541)	554	5.34	9.84	5.79	6%

实施例 5	实施例1的共振结构		2,580	(0.285, 0.677)	533	4.96	20.60	13.10	*9%
比较例 3	比较例 1中的共振结构		1,780	(0.250, 0.680)	525	5.00	14.10	8.84	*23%

* 实施例5和比较例3每个的值是1,000小时后的衰减率。

比较例1

透射型有机电致发光器件根据实施例1中基本上同样的过程制造,除了在发光层中包含结构式(F1)的荧蒽衍生物的客体用香豆素6: 3-(2-苯并噻唑基)-7-二乙基氨基香豆素代替,在发光层中包含结构式(A1)的芳基蒽衍生物(ADN)的主体用Alq3代替。客体浓度为1%体积。

比较例2

透射型有机电致发光器件根据实施例1中基本上同样的过程制造,除了在发光层中由结构式(A1)的芳基蒽衍生物(ADN)构成的主体用Alq3代替。客体浓度为5%体积。

结果评价

对于每个在实施例1~4和比较例1和2制造的透射型有机电致发光器件,作出如下评价。每个器件用 12.5 mA/cm^2 的直流驱动以测量光发射特性。而且,衰减率在测量器件在 12.5 mA/cm^2 氮气氛下持续驱动100小时后进行测量。结果在上面的表1中示出。

由表1示出的结果可以看出,在实施例1的有机电致发光器件中,含有荧蒽衍生物{结构式(F1)}和芳基蒽衍生物(ADN){结构式(A1)}的发光层,被证实以电流密度为 12.5 mA/cm^2 的直流驱动,以亮度为 $2,210 \text{ Cd/m}^2$ 发射绿光。驱动电压为5.33 V,发光效率为 17.68 Cd/A ,且功效为 10.42 lm/W 。以电流密度为 12.5 mA/cm^2 氮气流下持续驱动100小时后器件亮度的衰减速率为10%。色坐标为(0.358, 0.598),其特别接近发射绿光RGB的标准,即,(0.300, 0.600),表明以高纯度获得绿光。

实施例2~4的有机电致发光器件中,发光层含有类似的材料,在发光层中荧蒽衍生物{结构式(F1)}的浓度越高,光发射效率越低,或者,衰减率越大,但色坐标落入绿光范围,发光效率为 8.72 Cd/A 或更高,衰减率为18%或更低。

通过比较,在比较例1的有机电致发光器件中,其中发光层由香豆素6和Alq3构成,衰减率高达25%。而且,在比较例2的有机电致发光器件中,发光层中荧蒽衍生物[结构式(F1)]用作客体和Alq3用作主体,与实施例1中的有机电致发光器件那些相比,亮度,光发射效率,和功效每个都低。此外,最大发射波长变宽,表明发射光接近黄色。

实施例5

顶部发射型的有机电致发光器件根据实施例1中基本上同样的过程制造，除了厚度为12.5 nm的ITO透明电极堆叠在厚度为190 nm的Ag合金(反射层)上以形成阳极，各个有机层的厚度调整到下面示出的那些以形成共振结构，和构成阴极上部层的镁和银的共沉积层的厚度改变到12 nm以改善透光率以外。对于各个有机层的厚度，空穴传输注入层为40 nm，发光层为27 nm，电子传输层为15 nm的厚度。

实施例5中的有机电致发光器件，其中发光层是由荧蒹衍生物(FPB)和芳基蒹衍生物(ADN)构成，以与实施例1~4同样的方式用12.5 mA/cm²的直流驱动。结果，证实发射具有亮度为2,580 (Cd/m²)，色坐标为(0.285, 0.677)，和光发射峰为533 nm的绿光。与实施例1~4的那些比较，已经证实由于共振结构，绿色坐标得到改善。驱动电压为4.96 V，发光效率为20.6 (Cd/A)，和功效为13.1 (lm/W)。特别地，通过使用在阳极中具有高反射率的Ag合金(反射层)，可获得高电流功效。而且，已经证实在氮气流下以初始亮度为1,370 (Cd/m²)持续驱动器件1,000小时后，亮度的衰减率低至9%。评价结果也在上面的表1中示出。

比较例3

顶部发射型的有机电致发光器件根据实施例5中基本上同样的过程制造，除了在发光层中含有结构式(F1)的荧蒹衍生物的客体，用香豆素6: 3-(2-苯并噻唑基)-7-二乙基氨基香豆素代替，和在发光层中含有结构式(A1)的芳基蒹衍生物(ADN)的主体，用Alq3代替以外。客体浓度为1%体积。

比较例3中的有机电致发光器件，其中发光层含有香豆素6和Alq3，以如上所述同样的方式用12.5 mA/cm²的直流驱动。结果，证实发射具有亮度为1,780 (Cd/m²)，色坐标为(0.25, 0.68)，光发射峰为525 nm的绿光。驱动电压为5.0 V，发光效率为14.1 (Cd/A)，功效为8.84 (lm/W)。已经证实在氮气流下以初始亮度为1,310 (Cd/m²)持续驱动器件1,000小时后，亮度的衰减率高至23%。评价结果也在上面的表1中示出。

实施例6~13

底部发射型的有机电致发光器件根据实施例1中基本上同样的过程分别制造,除了在发光层中作为客体的荧蒽衍生物改变为在下面表2示出结构式的化合物。发光层客体浓度与实施例1中相同,即5%体积。

实施例14

透射型有机电致发光器件根据实施例13中基本上同样的过程制造,除了发光层中的主体改变为结构式(A12)的化合物。

实施例 15

顶部发射型有机电致发光器件根据实施例10实质上同样的过程制造,除了厚度为12.5nm的ITO透明电极堆叠在厚度为190nm的Ag合金(反射层)上以形成阳极,各个有机层的厚度调整到下面示出的那些以形成共振结构,且构成阴极上部层的镁和银的共沉积层的厚度改变到12nm以改善透光率。对于各个有机层的厚度,空穴传输注入层为40nm,发光层为27nm,电子传输层为15 nm的厚度。

表 2

	客体结构式	主体结构式	亮度(Cd/m ²)	色坐标	EL _{max} (nm)	电压(V)	发光效率(Cd/A)	功效(lm/W)	100 h后的衰减率
实施例 1	(F1)	(A1)	2,210	(0.358, 0.598)	532	5.33	17.68	10.42	10%
实施例 6	(F2)	同上	1,890	(0.366, 0.595)	532	6.04	15.12	7.86	8%
实施例 7	(F3)	同上	1,850	(0.359, 0.604)	533	5.66	14.80	8.21	9%
实施例 8	(F4)	同上	1,660	(0.400, 0.572)	541	5.30	13.28	9.43	13%
实施例 9	(F5)	同上	1,860	(0.359, 0.604)	533	5.70	14.88	8.21	9%
实施例 10	(F9)	同上	1,970	(0.331, 0.619)	526	5.80	15.76	8.53	7%
实施例 11	(F15)	同上	839	(0.266, 0.572)	508	5.99	6.72	3.52	17%
实施例 12	(F17)	同上	950	(0.259, 0.621)	514	5.71	7.60	4.18	20%
实施例 13	(F21)	同上	1,470	(0.329, 0.601)	519	5.81	11.76	6.35	18%
实施例 14	(F17)	(A12)	1,030	(0.328, 0.606)	522	5.59	8.24	4.63	19%

实施例 15	实施例10的共振结构(F9)	2,630	(0.235, 0.699)	523	5.11	21.04	12.93	*7%
--------	----------------	-------	----------------	-----	------	-------	-------	-----

* 实施例15的值为1,000小时后的衰减率。

实施例1的结果也在上面的表2中示出。

结果评价

对于实施例6~15中每个制造的底部发射型的有机电致发光器件,作出如下评价。每个器件与实施例1~5以同样的方式用 12.5 mA/cm^2 的直流驱动以测量光发射特性。结果在上面的表2中示出。

由表2示出的结果可以看出,即使在有机电致发光器件中,含有相应于通式(1)具体实例的荧蒽衍生物的结构式和芳基蒽衍生物(ADN){结构式(A1)或结构式(A12)}的发光层,可获得高效率的发射光,最大发射波长证实可获得绿光。

特别地,实施例15的有机电致发光器件,其中发光层含有荧蒽衍生物(FPB)和芳基蒽衍生物(ADN),以与实施例6~14同样的方式用电流密度为 12.5 mA/cm^2 直流驱动。结果,证实发射亮度为 $2,630(\text{Cd/m}^2)$,色坐标为(0.235, 0.699),和光发射峰为523 nm的绿光。该色坐标特别接近绿光发射的NTSC标准,即,(0.210, 0.710),其表明以高纯度获得绿光。驱动电压为5.11 V,发光效率是 $21.04(\text{Cd/A})$,和功效为 $12.93(\text{lm/W})$ 。特别地,通过在阳极使用高反射率的Ag合金(反射层),可获得高电流效率。在氮气流下以初始亮度为 $1,370(\text{Cd/m}^2)$ 持续驱动器件1,000小时后,亮度的衰减率非常低,为7%。

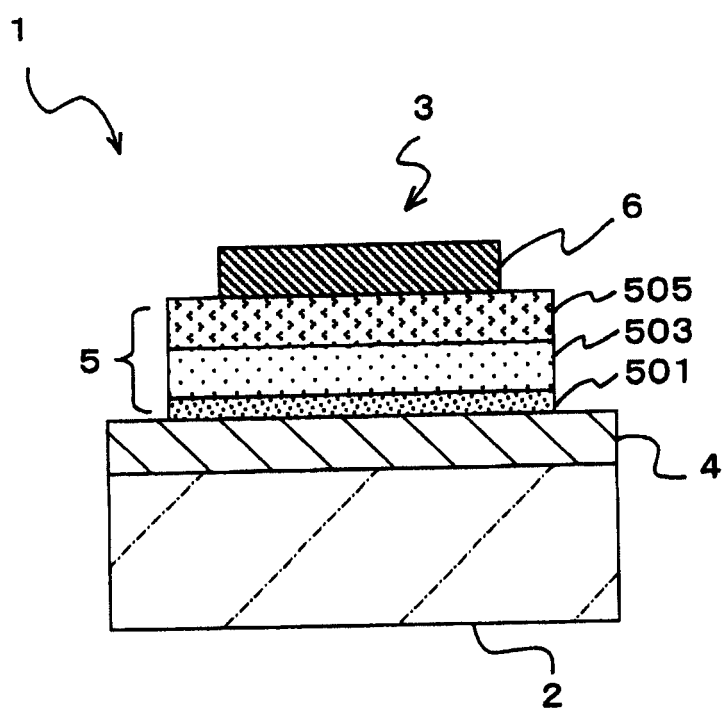


图 1

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示装置		
公开(公告)号	CN1902296A	公开(公告)日	2007-01-24
申请号	CN200480039888.4	申请日	2004-11-05
[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	植田尚之 高田一范		
发明人	植田尚之 高田一范		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	宋莉		
优先权	2003377905 2003-11-07 JP 2004252263 2004-08-31 JP 2004315487 2004-10-29 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电致发光器件，其特征在于具有含有荧蒹衍生物的发光层(503)并发射绿光。该荧蒹衍生物作为客体引入到发光层中，通过使用荧光光谱与荧蒹衍生物吸收光谱重叠的有机材料，如，芳基蒹衍生物作为主体材料，该有机电致发光器件发射绿光，并具有令人满意地优异的发光效率和高色纯度和更高的可靠性。

