

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610004653.2

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 6 日

[11] 公开号 CN 1828967A

[22] 申请日 2006.1.27

[21] 申请号 200610004653.2

[30] 优先权

[32] 2005. 1. 27 [33] JP [31] 2005 - 019015

[71] 申请人 奥博特瑞克斯株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 中村伸宏 門前和博 原田是伴
大谷新樹

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 周承泽

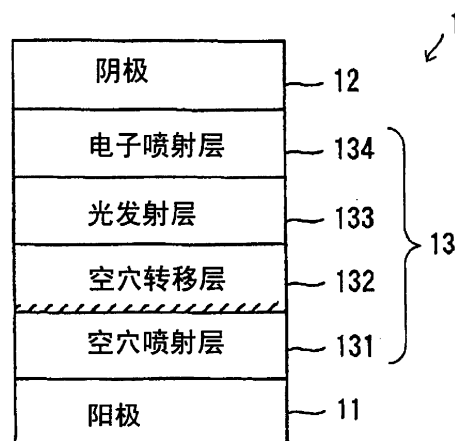
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 5 页

[54] 发明名称

有机 EL 元件、其制造方法及有机 EL 显示板

[57] 摘要

提供了一种有机 EL 元件，它能够防止所施加的膜的膜厚度分布所导致的色度不均匀，具有优良的显示质量，可降低驱动电压并具有层间电路耐受性。根据本发明一个实施方式的有机 EL 元件，包括阳极 11、阴极 12 和有机 EL 层 13。有机 EL 层包括空穴注射层 131 和空穴转移层 132。空穴注射层包含有机薄膜形成分子和能氧化该有机薄膜形成分子的掺杂剂，掺杂剂相对于标准氢电极的还原电位为 0.5 - 0.85V，空穴转移层的电离电势为 8.5×10^{-19} 或更低。



1. 一种有机 EL 元件, 该元件包括:
阳极、阴极、以及位于所述阳极和阴极之间的有机 EL 层;
所述有机 EL 层包括与所述阳极接触的第一有机薄膜和与所述第一有机薄膜接触的第二有机薄膜;
所述第一有机薄膜包含有机薄膜形成分子和使所述有机薄膜形成分子氧化的掺杂剂, 所述掺杂剂相对于标准氢电极的还原电位为 0.5-0.85V;
所述第二有机薄膜的电离电势为 8.5×10^{-19} J 或更低。
2. 如权利要求 1 所述的有机 EL 元件, 其特征在于, 所述第一有机薄膜的有机薄膜形成分子的电离电势比所述第二有机薄膜的低 3.2×10^{-20} J 或更多。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的有机 EL 元件, 其特征在于, 所述第一有机薄膜的载流子浓度为 5×10^{18} (1/cm³) 或更高。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的有机 EL 元件, 其特征在于, 所述第一有机薄膜的有机薄膜形成分子是水不溶性的。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的有机 EL 元件, 其特征在于, 所述第一有机薄膜的有机薄膜形成分子的分子量为 1000 或更高。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的有机 EL 元件, 其特征在于, 所述第一有机薄膜中的掺杂剂包含有机酸。
7. 如权利要求 6 所述的有机 EL 元件, 其特征在于, 所述第一有机薄膜中的掺杂剂包含苯磺酸衍生物。
8. 如权利要求 1 或 2 所述的有机 EL 元件, 其特征在于, 所述第一有机薄膜中的掺杂剂的分子量为 10000 或更低。
9. 如权利要求 1 或 2 所述的有机 EL 元件, 其特征在于, 所述第一有机薄膜包括一薄膜, 所述薄膜是通过施加含有所述有机薄膜形成分子和掺杂剂的液体而设置的。
10. 一种有机 EL 显示装置, 它包含多个权利要求 1 或 2 的有机 EL 元件。
11. 一种制造有机 EL 元件的方法, 所述方法包括在基片上设置阳极, 设置与所述阳极接触的有机 EL 层, 以及设置与所述有机 EL 层接触的阴极;
设置所述有机 EL 层的步骤包括:
在所述阳极上施加液体以设置与所述阳极接触的第一有机薄膜, 所述液体包

含有机薄膜形成分子和使所述有机薄膜形成分子氧化的掺杂剂；

设置与所述第一有机薄膜接触的第二有机薄膜；

所述第一有机薄膜中的掺杂剂相对于标准氢电极的还原电位为 0.5-0.85V；

所述第二有机薄膜的电离电势为 8.5×10^{-19} 或更低。

有机 EL 元件、其制造方法及有机 EL 显示板

技术领域

本发明涉及有机 EL (电致发光) 元件, 其制造方法以及有机 EL 显示板, 尤其涉及有机 EL 元件中有机 EL 层的组成。

背景技术

近年来, 对使用有机 EL 元件的有机 EL 显示板进行了许多研究和探索。预期有机 EL 显示板将成为下一代的显示板, 因为它比液晶显示板观察角范围更宽, 且响应更快, 并且因为有了各种光发射性能的有机物质。有机 EL 显示板中使用的有机 EL 元件包括阳极、面对阳极的阴极和位于阳极和阴极之间的有机 EL 层。通常, 阳极、有机 EL 层和阴极从基片表面上依次层合起来。

有机 EL 层为单层结构或多层结构。当有机 EL 层为多层结构时, 有机 EL 层包括有机薄膜如有机光发射层, 空穴注射层和空穴转移层。有机 EL 元件是电流驱动的显示元件, 当对位于阳极和阴极之间的有机 EL 层供电时, 它自身发射光。阳极、有机 EL 层和阴极相互重叠的位置作为显示像素。

当将有机材料层合至基片上的电极上时, 在某些情况下, 有机材料真空淀积形成有机薄膜。在汽相沉积有机材料成为薄膜时, 若该有机薄膜下面的电极具有附着于上面的外来材料, 或其表面上形成有凸起或凹陷, 由于这种外来材料、凸起或凹陷的存在会产生不良影响, 不能形成所需状态的有机薄膜。

已知湿施加法(以下称为施加法)能用来解决这一问题。该施加法包括将形成各自有机薄膜的有机材料分别分散或溶解于各相应的液体中, 以各自的溶液形式施加各自的有机材料, 覆盖所述外来材料、凸起、凹陷等, 因而使有机薄膜形成所需状态。例如, JP-A-2001-351779 第 0012-0017 段指出, 通过施加法能形成至少一种有机薄膜。

施加法的例子有胶版印刷法、凸版印刷法和掩蔽喷射法。在胶版印刷法和凸版印刷法中, 只在某些区域形成薄膜, 该薄膜由含有分散或溶解在溶剂中的有机材料的溶液形成。在掩蔽喷射法中, 设置有例如玻璃掩模或金属掩模, 该掩模具有符合于所需印刷区域的一些镂空区域, 然后喷射含有分散或溶解其中的有机材料的

溶液。在后一种情况中，将各溶液分散在一气相介质如氮气中，或通过使用双流体喷嘴等，将各溶液进行喷射。

施加法中使用的有机材料的各种例子包括聚对苯乙烯(PPV)、聚噻吩和聚吡咯。另一方面，有一种技术，是掺入氧化剂以产生空穴，为的是改善使用这种有机材料所形成的薄膜的导电性。氧化剂的例子包括路易斯酸、质子酸、过渡金属化合物、电解质盐和卤素化合物。

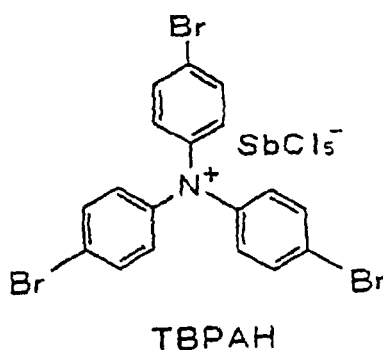
施加法设置的有机薄膜的形成和性能可参见例如“有机EL材料技术”(Organic EL material Technique)第5章，Yoshiharu SATOH 编，CMC press 出版，2004年5月。根据该非专利文献，使用足够的聚合物有机材料和掺杂剂，不仅能够防止由于施加法提供的表面光滑性而导致的元件电极的短路，而且能够降低元件的驱动电压。

然而，当有机EL元件含有水汽时，水汽会在有机EL元件中扩散，形成非发光区域，或者在某些情况下，有机EL元件中的水汽可引起发光度的降低，降低显示质量。

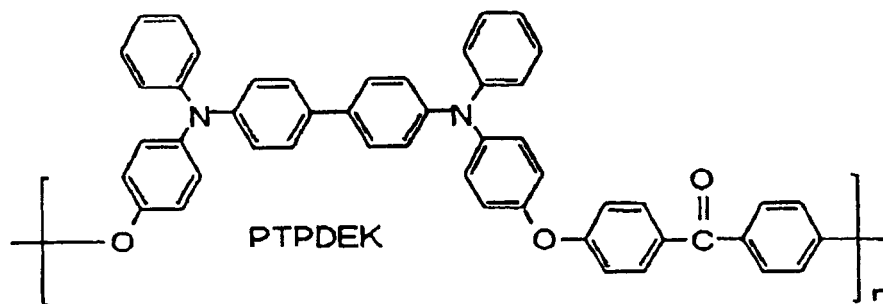
用作氧化剂的掺杂剂应具有足够的氧化性，能氧化所施加的有机材料，且具有水汽吸收性随氧化性的增加而增加的趋势。因此，优选使用水汽吸收性低的掺杂剂，即掺杂剂氧化性要低，以避免有机EL元件中水汽导致的不良影响。这种水汽吸收性低的掺杂剂包括有机酸，例如苯磺酸和甲苯磺酸。

然而，本发明者发现，当使用上述水汽吸收性低的掺杂剂时，所施加膜的厚度分布上的显示不均匀性变得明显。在这方面，下面将进行详细的解释。首先，安排ITO作为阳极，采用喷射法形成PTPDEK层(化学式2表示)，此时使用TBPAH(化学式1表示)作为掺杂剂。在PTPDEK层上，用PPD(化学式3表示)作为空穴转移层。

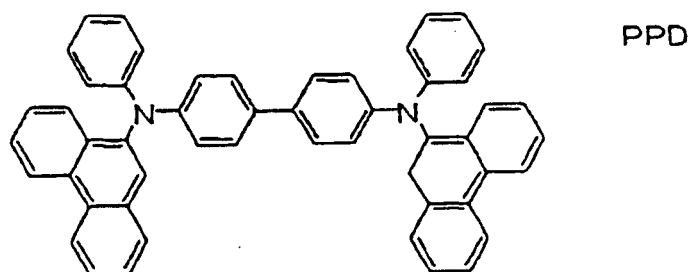
化学式1:



化学式 2:



化学式 3:



在这种情况下,虽然 PTPDEK 层薄膜厚度分布上的显示非均匀性不明显,但是发光寿命变短。猜测原因之一是由于 TPBAH 的高水汽吸收性。虽然 TPBAH 的电离电势高达 $9.6 \times 10^{-19} \text{J}$ (6eV),但 TPBAH 的水汽吸收性高。认为是因为所施加的膜含有许多残留的水汽,所以 Alq_3 的激发态发生了淬灭。

其次,制造一种类似的有机 EL 元件,掺杂剂从上述 TPBAH 改为磺基水杨酸,磺基水杨酸的水汽吸收性低,能降低所施加的膜中残留水汽的量。测定了元件发光寿命的降低情况,发现与使用 TPBAH 的元件相比,改善了发光寿命。

然而发现使用磺基水杨酸的元件,其所施加的膜的厚度分布上的色度不均匀。此外,还发现与上述使用 TPBAH 作为掺杂剂的元件相比,该元件的驱动电压增加。色度的不均匀性使得所施加的膜厚的地方较暗而所施加的膜薄的地方较亮。从这点看来,可以认为是因为施加法产生的膜的电阻由于某种原因而增强,所以可见色度不均匀变得明显。

如上所述,希望通过施加法增大层间短路的耐受性。

另一方面,如果使用具有高氧化性的掺杂剂以降低有机 EL 元件的驱动电压,则形成一个非发光区域,或者由于元件中含有的水汽使得发光寿命降低。相反,如果使用具有低氧化性的掺杂剂,厚度分布上的显示不均匀性变得明显,即使可抑制非发光区域的形成或抑制发光寿命的降低。

发明内容

基于上述情况提出了本发明。一个目的是改善有机 EL 元件的层间短路耐受性，防止非发光区域的形成或发光寿命的降低，降低驱动电压并抑制显示不均匀性。

发明者们进行了研究和开发，发现通过用作有机多层薄膜的有机材料、掺杂剂和位于有机多层薄膜上的有机材料的组合，可避免色度不均匀性。发明者们还发现，可以降低有机 EL 元件的驱动电压，得到具有较好层间短路耐受性的有机 EL 元件。

根据本发明的第一方面，提供了一种有机 EL 元件，该有机 EL 元件包括阳极、阴极、位于阳极和阴极之间的有机 EL 层；有机 EL 层包括与阳极接触的第一有机薄膜、与第一有机薄膜接触的第二有机薄膜；第一有机薄膜包含有机薄膜形成分子和能氧化有机薄膜形成分子的掺杂剂，掺杂剂相对于标准氢电极的还原电位为 0.5-0.85V；第二有机薄膜的电离电势为 $8.5 \times 10^{-19} \text{J}$ 或更低。第二有机薄膜与第一有机薄膜界面上的分子可被低氧化性的掺杂剂所氧化，从而降低第一有机薄膜和第二有机薄膜之间的势垒。因为使用这种低氧化性的掺杂剂可防止有机 EL 元件中的水汽所导致的不良影响，并且因为第二有机薄膜包含低电离电势的材料。

根据本发明的第二方面，在第一方面所述的有机 EL 元件中，第一有机薄膜的有机薄膜形成分子的电离电势比第二有机薄膜的电离电势低 $3.2 \times 10^{-20} \text{J}$ 或更多。因此，可以明显提高由阳极的空穴注射能力。

根据本发明的第三方面，在第一或第二方面所述的有机 EL 元件中，第一有机薄膜的载流子(carrier)浓度为 $5 \times 10^{18} (1/\text{cm}^3)$ 或更高。由于这种载流子浓度，可以充分降低第一有机薄膜和第二有机薄膜之间的势垒，并有效提供抑制色度不均匀性和降低驱动电压的作用。

根据本发明的第四方面，在第一至第三方面所述的有机 EL 元件中，第一有机薄膜的有机薄膜形成分子是水不溶性的。因此，可以抑制薄膜中含有的水汽的量。

根据本发明的第五方面，在第一至第四方面所述的有机 EL 元件中，第一有机薄膜的有机薄膜形成分子的分子量为 1000 或更高。因此，可以降低薄膜厚度的不均匀性，并改善阳极涂覆的不均匀性。

根据本发明的第六方面，在第一至第五方面中任一方面所述的有机 EL 元件中，第一有机薄膜的掺杂剂是有机酸。有机酸作为低水汽吸收掺杂剂而有效。根据本发明的第七方面，在第六方面所述的有机 EL 元件中，第一有机薄膜的掺杂剂是苯磺酸衍生物。优选这种磺酸衍生物材料，因为它同时具有氧化性和低水汽吸收性。

根据本发明的第八方面,在第一至第七方面中任一方面所述的有机 EL 元件中,第一有机薄膜的掺杂剂的分子量为 10000 或更低。使用这种掺杂剂,可大大扩展溶剂的选择范围。

根据本发明的第九方面,在第一至第八方面中任一方面所述的有机 EL 元件中,第一有机薄膜是施加含有有机薄膜形成分子和掺杂剂的液体形成的薄膜。根据一种本发明的第十方面,提供一种有机 EL 显示板,该显示板具有许多如第一至第九方面所述的有机 EL 元件。

根据本发明的第十一方面,提供制造有机 EL 元件的方法,包括在基片上设置阳极,设置与阳极接触的有机 EL 层,并设置与有机 EL 层接触的阴极;设置有机 EL 层的步骤包括在阳极上施加一种液体,形成与阳极接触的第一有机薄膜,该液体包含有机薄膜形成分子和能氧化有机薄膜形成分子的掺杂剂;设置与第一有机薄膜接触的第二有机薄膜;第一有机薄膜的掺杂剂相对于标准氢电极的还原电位为 0.5-0.85V;第二有机薄膜的电离电势为 8.5×10^{-19} 或更低。

根据本发明,可以得到有机 EL 元件,它结合了高的显示质量、低的驱动电压和层间短路耐受性的优点。

附图说明

结合附图并参考以下具体描述可以对本发明和许多伴随的优点有个更完整的理解,其中:

图 1 是根据本发明一个实施方式的有机 EL 元件的截面图;

图 2 是基片的典型实施例和根据本发明实施方式的有机 EL 显示板的顶视示意图;

图 3 是沿图 2 中的 A-A 线得到的一部分有机 EL 显示板的截面图;

图 4 是根据本发明一个实施方式制造有机 EL 显示板的方法流程图;和

图 5 是根据本发明一个实施方式制造有机 EL 显示板的方法流程图。

具体实施方式

现将描述本发明的实施方式。以下描述是为了阐明本发明的实施方式,但本发明并不受限于下面的实施方式。

图 1 是截面示意图,显示该实施方式的有机 EL(电致发光)元件结构的典型例子。有机 EL 元件具有层合结构,它包括阳极 11、面对阳极的阴极 12、和位

于阳极 11 和阴极 12 之间的有机 EL 层 13。阳极 11 是由 ITO 或类似物构成的透明导电膜。阴极 12 是金属材料，如铝。

有机 EL 层 13 具有多层结构，它包括许多层合的薄膜。在图 1 所述的典型例子中，有机 EL 层具有四层结构，从阳极 11 侧开始依次为空穴注射层 131、空穴转移层 132、光发射层 133 和电子注射层 134。空穴注射层 131 是与阳极 11 接触的第一有机薄膜的一个例子，空穴转移层 132 是与第一有机薄膜接触的第二有机薄膜的一个例子。

空穴注射层 131 是有机薄膜，该有机薄膜可通过施加法如喷射法设置在阳极 11 上。此施加法是将有机材料分散或溶解在液体中而将有机材料施加成为所需有机薄膜的一种技术。施加法可用来在阳极 11 上覆盖一种外来材料、凸起、凹陷等，因而能避免薄膜有机 EL 元件中层间短路的形成。也可使用除喷射法以外的其它施加法。

施加法中可使用的有机材料可广义地分为水溶性(或水可分散性)材料和可溶解在有机溶剂中的水不溶性材料。当空穴注射层 131 是水溶性有机材料时，带入该有机薄膜中水汽的量就增加，容易引起不良影响，如亮度降低。由于这个原因，优选空穴注射层 131 用的有机材料是水不溶性的。这样，可抑制有机薄膜中的水汽含量，防止有机 EL 元件 1 中水汽所导致的非发光区域的形成和亮度降低。

并且优选空穴注射层 131 中的有机薄膜形成分子是分子量为 1000 及以上的聚合物。当采用施加法设置空穴注射层 131 时，可使用小分子量的有机材料。然而，使用上述分子量的有机材料，可很大程度减少薄膜厚度不均匀性的发生，对阳极 11 上的不均匀具有优良的覆盖性，并可以更有效地避免层间短路的发生。

虽然一般通过真空淀积来设置空穴转移层 132 及其下面的各层，设计恰当时也可通过施加法设置这些层。电子注射层 134 可以是，例如 LiF。电子转移层可位于光发射层 133 和电子注射层 134 之间，与光发射层 133 分开。不存在对光发射层 133 材料的具体限制。光发射层可一是，例如，三(8-喹啉酯)铝(Alq_3)和香豆素 6 用作客体化合物的荧光染料。

现在将详细描述空穴注射层 131 和空穴转移层 132。空穴注射层 131 可降低从阳极 11 的空穴注射势垒，降低驱动电压。本实施方式的空穴注射层 131 包含有机薄膜形成分子和氧化该分子的掺杂剂。掺杂剂将一些有机薄膜形成分子氧化，一化学方式产生空穴，因而提高空穴注射层 131 的导电性。

在本实施方式中，将空穴注射层 131 中掺杂剂控制在其相对于标准氢电极的

还原电位为 0.5-0.85V。此外,将空穴传递至光发射层 133 的空穴转移层 132 的电离电势控制为 8.5×10^{-19} (5.3eV) 及以下。掺杂剂的水汽吸收性随其氧化性的增加而增大。当作为掺杂剂氧化性指标的还原电位为 0.85V 及以下时,可降低通过掺杂剂的水汽吸收而保留在空穴注射层 131 中的水汽的量,有效抑制有机 EL 元件 1 中非发光区域的形成和亮度的降低。

有些包含在空穴注射层 131 中的掺杂剂,存在于与空穴注射层接触的空穴转移层 132 的界面上。当掺杂剂氧化空穴转移材料时,在靠近空穴注射层 131 的空穴转移层 132 的界面中产生空穴。

因此,空穴可降低空穴注射层 131 和空穴转移层 132 之间的势垒,从而降低空穴注射层膜厚度的差异所导致的元件电阻的差异。同时,也可增加空穴转移层 132 中的载流子浓度,以降低整个有机 EL 元件的电阻至较低水平。然而,掺杂剂的氧化性较低时,掺杂剂不能有效氧化空穴转移材料,导致显示的不均匀,这种不均匀是由于空穴注射层 131 的膜厚的差异所导致的元件电阻的差异而引起的。

如上所述,在根据本实施方式的有机 EL 元件 1 中,将作为第一有机薄膜的空穴注射层 131 中的掺杂剂的还原电位控制为 0.5V 及以上,空穴转移层 132 的电离电势控制为 8.5×10^{-19} J (5.3eV) 及以下。这样,空穴转移层 132 和空穴注射层 131 之间界面上的分子能被即使氧化性低的掺杂剂氧化,从而降低空穴注射层 131 和空穴转移层之间的势垒。因此,即使使用低氧化性的掺杂剂,也可降低空穴转移层 132 界面中的电阻差异,减少显示不均匀的产生。如果空穴转移层的界面中存在电阻差异,可导致这种显示不均匀。

由于掺杂剂的还原电位较低(氧化性较低),空穴注射层的水汽吸收性也较低。然而,如果掺杂剂的氧化性太低,则不能氧化存在于空穴注射层中以及空穴转移层和空穴注射层之间界面上的有机分子。由此可见,掺杂剂相对于标准氢电极的还原电位优选为 0.6-0.85V,更优选为 0.6-0.75V。

空穴注射层 131 中的掺杂剂优选是水汽吸收性低的有机酸,以便抑制有机 EL 元件 1 中的水汽所导致的不良作用。作为有机酸,掺杂剂材料尤其优选的是磺酸衍生物,因为磺酸衍生物在平衡的氧化性和水汽吸收性方面性质优异。由于掺杂剂的分子量较小,所以溶剂的选择范围较宽。由此可见,空穴注射层中掺杂剂的分子量优选为 10000 及以下,更优选 1000 及以下。

空穴注射层 131 中有机薄膜形成分子的电离电势优选比空穴转移层 132 的电离电势低 3.2×10^{-20} J (0.2eV) 或更多。将空穴注射层 131 的电离电势降低至这一

水平,可明显改善从阳极 11 的注射能力。当空穴注射层 131 中的电离电势降低时,空穴转移层 132 和空穴注射层之间势垒通常增大。然而,在本实施方式中,包含在空穴注射层 131 中的掺杂剂将空穴转移层 312 与空穴注射层的界面中的分子(见图 1 中的阴影部分)氧化,从而降低势垒。这样,可以提高整个空穴注射层 131 和空穴转移层中的空穴注射能力。

空穴注射层 131 中的载流子浓度优选为 $5 \times 10^{18} (1/\text{cm}^3)$ 及以上。当载流子浓度设定为 $5 \times 10^{18} (1/\text{cm}^3)$ 及以上时,空穴注射层 131 和空穴转移层 132 之间的势垒显著降低,能更有效地显示抑制显示不均匀性和降低驱动电压的作用。

如上所述,使用施加法设置与阳极 11 接触的空穴注射层 131,可以提高层间短路耐受性。使空穴注射层 131 含有较低氧化性的掺杂剂,不仅可以降低驱动电压而且可以防止有机 EL 元件的显示质量因残留水汽而降低。即使使用氧化性低的掺杂剂,通过选择电离电势低的有机薄膜形成分子作为位于空穴注射层 131 上的空穴转移材料,可以减少空穴转移层 132 的界面中电阻差异的发生,并防止电阻差异所导致的显示不均匀性。虽然解释了具有四层结构的有机 EL 层 13 的情况,但是本发明有机 EL 元件并不限于这种结构。

参考附图 2 和 3,现将描述使用本发明有机 EL 元件 1 的有机 EL 显示板。图 2 是顶视示意图,显示一个元件基片具有本实施方式的有机 EL 显示板时的结构。图 3 是沿图 2 中的 A-A 线得到的有机 EL 显示板 100 的部分截面图。如图 2 所示,本实施方式的有机 EL 显示板 100 包括:对应于阳极 11 的阳极线(以下称为阳极线 11)、阳极补充线 2、对应于阴极 12 的阴极线(以下称为阴极线 12)、阴极补充线 4、绝缘膜 6、绝缘膜中形成的开口 5、阴极隔离件 7、接触孔 8 和基片 10。如图 3 所示,有机 EL 显示板 100 还包括有机 EL 层 13、干燥剂 22、反基片 20 和密封件 23。

基片 20 可以是非碱玻璃基片(例如,Asahi Glass Company,Limited 制造的商品名为“AN100”的市售产品)或碱玻璃基片(例如,Asahi Glass Company,Limited 制造的商品名为“AS”的市售产品)。虽然对基片 10 的厚度没有限制,优选使用厚度(例如)0.7-1.1mm 的基片。

基片 10 上具有多个阳极线 11,相互平行延伸,如图 2 所示。阳极线 11 优选是例如 ITO。在阳极线 11 的边缘部分,阳极补充线 2 与阳极线 11 分别电连通。设置阳极补充线,使其从与阳极线 11 的连接部分向基片的边缘部分延伸。也就是说,以与阳极 11 相同的数目设置阳极补充线。设置阳极补充线,使其象阳极线 11 那样相互平行。

各阳极补充线 2 用作金属垫,通过靠近基片 10 边缘部分的一个部分上的各向异性导电膜(以下称为 ACF),与外电线如 FPC(柔性印刷电路板)或 TCP(Tape Career Package)连接。这样,通过阳极补充线 2 从外面的驱动电路给阳极线 11 供电。

基片上还具有多个阴极线 12,相互平行延伸并垂直于阳极线 11,如图 2 所示。阴极线 12 通常是铝或铝合金。阴极线可包含碱金属,例如 Li、Ag、Ca、Mg、Y、In 或含有至少一种所述金属的合金。阴极线还可以是透明导电膜。调节阴极线的厚度约为 50-300nm。

在阴极线 12 的边缘部分,通过接触孔 7,阴极补充线 4 分别与阴极线 12 电连通。设置阴极补充线,使其从阴极线 12 的边缘部分向基片的边缘部分延伸。也就是说,以与阴极 12 相同的数目设置阴极补充线。设置阴极补充线,使其象阴极线 12 那样相互平行。各阴极补充线 4 用作金属垫,在靠近上面具有阴极补充线的基片 10 的边缘部分的一个部分上,与外电线如 FPC 或 TCP 连接,如阳极补充线 2 一样。形成的接触孔的尺寸为,例如, $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ 。

上述阴极补充线 4 和上述阳极补充线 2 可以是具有多层结构或单层结构的金属膜。例如,这两种补充线都可具有这样的多层结构,从基片 10 一面依次层合上 Mo/Nb 层、Al 层和 Mo/Nb 层。

具有开口的绝缘膜 6 位于阳极线 11、阳极补充线 2 和阴极补充线 4 上,部分地覆盖着这些线(见图 2 和图 3)。用作像素的各个开口 5 位于阳极线 11 和阴极线 12 相互交叉的位置,如平面图所示。用作像素的各个开口 5 对应于一个像素区。例如,具有开口的绝缘膜 6 的膜厚度可为 $0.7\mu\text{m}$,用作像素的各个开口 5 的尺寸可为 $300\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$ 。

有机 EL 层 13 位于阳极线 11 和具有开口的绝缘膜 6 上,其构型是嵌在阳极线 11 和阴极线 12 之间,如图 3 所示。一般有机 EL 层 13 的厚度约为 100-300nm。设置有机 EL 层,使其符合图 1 所述情况。例如,有机 EL 层 13 包括空穴注射层 131、空穴转移层 132、光发射层 133 和电子注射层 134,如图 1 所示。空穴注射层 131 包含有机薄膜形成分子和掺杂剂。掺杂剂的还原电位及电离电势符合图 1 所述条件。

设置阴极隔离件 7,使其平行于阳极线 12 延伸,如图 2 所示。阴极隔离件 7 用来使多个阴极线 12 相互在空间隔离,防止阴极线 12 连在一起。阴极隔离件 7 的截面优选为倒锥形。倒锥形表示,离基片 10 的距离越远,隔离件截面形状(从图 2 中 B 的方向所看到的截面形状)的截面宽度(在图 2 中的 B 方向)越宽。这样,在

下述设置阴极线 12 的步骤中，可以容易地空间隔离多个阴极线 12，因为阴极隔离件 7 的侧壁和上升部分位于阴影中。阴极隔离件 7 的尺寸可为，例如，高 $3.4\mu\text{m}$ $\times$ 宽 $10\mu\text{m}$ 。

上述基片 10 通过密封件 23 与反基片 20 连接，用以包封内有有机 EL 层 13 等的空间。进行包密封的是防止有机 EL 层 13 由于空气中的水汽而变质。反基片 20 可以是(例如)厚度为 $0.7\text{--}1.1\text{mm}$ 的玻璃基片。反基片可由与基片 10 相同的材料构成。反基片 20 上具有干燥剂 22，以便与有机 EL 层 13、阳极线 12 等形成一个间隙。也就是说，设置干燥剂 22，为的是与包含阳极线 11、有机 EL 层 13 和阴极线 12 的有机 EL 元件分开。

例如，干燥剂 22 可以是具有一定粘度的粘滞性水汽吸收材料。或者，干燥剂可以是一种有机金属化合物，该化合物与水汽具有高反应性并形成膜形状。干燥剂还可以是无机干燥剂。当干燥剂 22 是粘滞性水汽吸收材料时，可通过将一定量的吸收剂混合在氟化油的惰性液体中，制备该粘滞性水汽吸收材料。或者，可通过将一定量的吸收剂混合在一种惰性凝胶材料，例如氟化凝胶中，来制备该粘滞性水汽吸收材料。

吸收剂可以是具有物理或化学吸收水汽能力的材料，例如，活化铝土、分子筛、氧化钙和氧化钡。制备粘滞性水汽吸收材料，使其具有乳状或凝胶粘度，以防止吸收剂自由流动，将这样制备的粘滞性水汽吸收材料施加在一定位置。

参考图 4 和 5，将叙述制造本发明有机 EL 显示装置的方法。下述方法是制造有机 EL 显示装置的典型实施例。应注意，不背离本发明的精神，也可使用其它方法。图 4 是本发明有机 EL 显示装置制造过程的流程图。

在图 4 中，在步骤 S1 中，将阳极线材料以膜的形式沉积在基片 10 上。例如通过溅射或汽相淀积，将例如是 ITO 的的阳极线材料以膜形式均匀地沉积在基片的整个表面上。

然后，通过步骤 S2 中的光刻步骤和蚀刻步骤，将沉积的阳极线材料成为阳极线 11。例如，使用酚醛树脂作为抗蚀剂，用湿-蚀刻法进行蚀刻步骤。此时使用盐酸和硝酸混合液作为处理液，单乙醇胺和二甲亚砷混合液作为萃取液。

然后，在步骤 3 中，通过溅射或汽相沉积，将补充线材料沉积成膜在阳极线上。补充线材料可以是例如低电阻的金属材料，例如铝或铝合金。例如，从改善与下层的粘着性和抗腐蚀的角度考虑，通过设置由 TiN、Cr、Mo 等构成的屏障层作为铝膜制成的上层或下层，可形成具有多层结构的补充线。例如，通过 DC 溅射法可

形成总厚度为 450nm 的 Mo/Al/Mo 多层结构。

然后，在步骤 S4 中，通过光刻步骤和蚀刻步骤，将上述步骤 S3 中沉积的补充线材料成为阳极补充线 2 和阴极补充线。例如，使用磷酸、醋酸和硝酸的蚀刻混合液，进行湿-蚀刻。按顺序将阳极材料和补充线材料沉积成膜后，补充线材料和阴极材料即可按顺序光刻蚀刻形成。

然后，在步骤 5 中，通过例如旋涂法将绝缘膜材料(如光敏聚酰亚胺)涂覆成膜。

然后，在步骤 6 中，将绝缘膜加工成图案，使得在绝缘膜中形成用作活性区域的各像素的开口 5 和接触孔 8。当使用光敏聚酰亚胺为绝缘膜材料时，进行曝光步骤和显影步骤后进行固化步骤，这样来使绝缘膜 6 加工成图案，使绝缘膜中形成开口 5 和接触孔 8，如图 2 和图 3 所示。

然后，在步骤 7 中，将阴极隔离件材料制备成膜。例如，通过旋涂法将光敏酚醛树脂、光敏丙烯酸树脂等涂覆成膜。

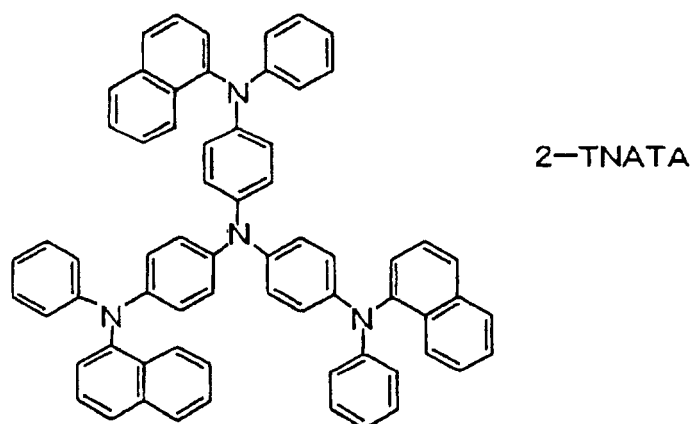
然后，在步骤 8 中，将形成阴极隔离件用的膜加工成图案，使各阴极隔离件 7 设置在相邻的阴极线 17 之间的间隙中，使其平行于阴极线 12，如图 2 所示。阴极隔离件 7 优选为倒锥形截面(图 2 中从 B 方向看到的截面形状)。当使用负性光敏树脂时，在曝光步骤中容易形成这种倒锥形结构，因为阴极隔离件 7 的下部发生的光反应较不充分。

应当指出，为了对从绝缘膜中形成的开口 5 暴露的 ITO 膜部分进行表面改性，在下述步骤 S9 之前可插入照射氧等离子或紫外光的步骤。

然后，在步骤 S9 中设置有机 EL 层 13。现参考图 5，在步骤 S91 中，使用施加法设置空穴注射层 131 作为最下层。例如，通过喷射法形成空穴注射层 131。例如，用 PTPDEK(5mg/mL)和对甲苯磺酸(20 重量%)溶解在环己酮中的溶液喷射形成空穴注射层 131。然后，将喷射上去的溶液干燥然后固化，形成空穴注射层 131。

接着，在步骤 S92 中，设置形成有机 EL 层 13 的其它有机层，作为空穴注射层 131 上面的各层。例如，用 2-TNATA(化学式 4 表示)设置空穴转移层 132，膜厚度为 50nm。另外，在步骤 S93 中，通过汽相淀积同时形成光发射层 133 的宿主化合物 Alq(三(8-喹啉酸)铝和客体化合物的荧光染料香豆素 6，以设置光发射层 133(也用作电子转移层)，膜厚度为 60nm。接着，在步骤 S94 中，采用汽相淀积，形成(例如)Lif 作为光发射层 133 的上层得到电子注射层 134，膜厚度为 0.5nm。

化学式 4:



再参考图 4，在步骤 10 中，通过(例如)掩蔽汽相淀积法聚积用来设置阴极线的阴极线材料。

然后，将描述制备包封有机 EL 元件 1 的反基片的步骤。

首先，在步骤 S11 中，通过蚀刻或喷砂，形成干燥剂罩壳部分，以便在反基片 20 上形成一个凹形。

接着，在步骤 S12 中，将由(例如)光阳离子聚合的环氧树脂构成的包封用的密封件 23 施加在带有凹形罩壳部分的反基片的表面上。设置阴极补充线 4 和阳极补充线 2，使其延伸至密封件 23 外，以便在外面连接到下述驱动电路。然后，在步骤 S13 中，设置干燥剂 22。

然后，在步骤 S14 中，将基片 10 和反基片 20 结合到一起。具体地说，使基片 10 和反基片 20 相互排列成行，然后对它们施加压力并用紫外光照射各自的密封件。这样，将其上设置有有机 EL 元件的基片 10 和反基片 20 结合到一起。结果，包封了有机 EL 元件 1。

最后，在步骤 S15 中，装上驱动电路等。将延伸至密封件 23 外的阴极补充线 4 和阳极补充线 2 的边缘部分连接至 ACF，并连接至其上具有驱动电路的 TCP。然后，将有机 EL 显示板 100 固定在外壳上，完成有机 EL 显示装置的制造。

现在，参考实施例将更具体地描述实施方式。但实施例不是为了限制本发明。

实施例 1:

将参考表 1 阐述实施例 1。制造了有机 EL 元件，它具有层合结构，包括阳极、第一有机薄膜(空穴注射层)、第二有机薄膜(空穴转移层)、第三有机薄膜(光发射层)、第四有机薄膜(电子注射层)和阴极。阳极由 150nm 的 ITO 膜构成。使用

PTPDEK (5mg/mL) 和对甲苯磺酸 (20 重量%) 作为掺杂剂在环己酮中的溶液, 通过喷射设置第一有机薄膜(空穴注射层)。第二有机薄膜(空穴转移层)由 50nm 厚度的 2-TNATA 构成。第三有机薄膜(光发射层)由 60nm 厚度的 Alq₃ 构成, 第四有机薄膜(电子注射层)由 0.5nm 膜厚度的 LiF 构成。阴极由 80nm 的铝膜构成。

相对于标准氢电极, 第一有机薄膜对甲苯磺酸的还原电位为 0.75V, 第二有机薄膜 2-TNATA 的电离电势为 8.2×10^{-19} J (5.1eV)。并且, 有机薄膜形成分子 PTPDEK 的电离电势为 8.6×10^{-19} J (5.4eV)。

在上述元件结构的情况下, 未发现任何由色度不均匀或水汽形成的非发光区域。淌度测定 (TOF 方法) 得到的淌度为 10^{-7} cm²/Vs。

在具有 IT0/第一有机薄膜(10nm)/Al 结构的元件的电流-电压特征和上述淌度测定的基础上, 估算出载流子浓度约为 5×10^{18} (1/cm³)。在该值的基础上, 认为 2-TNATA 的 PTPDEK 和对甲苯磺酸掺杂剂层的界面上的 2-TNATA 被氧化, 从而能抑制该元件中的色度不均匀。

此外, 与使用电离电势为 8.6×10^{-19} J (5.4eV) 的 PPD 作为空穴转移层材料的情况相比, 相对于驱动电压, 产生 500mA/cm² 电流所需的电压降低约 2V。

表 1

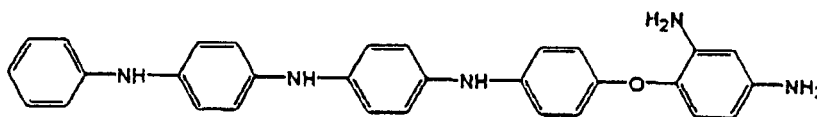
第一有机薄膜	
形成分子	PTPDE 分子量(15000-25000)
掺杂剂	对甲苯磺酸
掺杂剂的还原电位	0.75V
形成分子的电离电势	8.6×10^{-19} J (5.4eV)
载流子浓度	5×10^{18} (1/cm ³)
第二有机薄膜	
形成分子	2-TNATA
电离电势	8.2×10^{-19} J

实施例 2

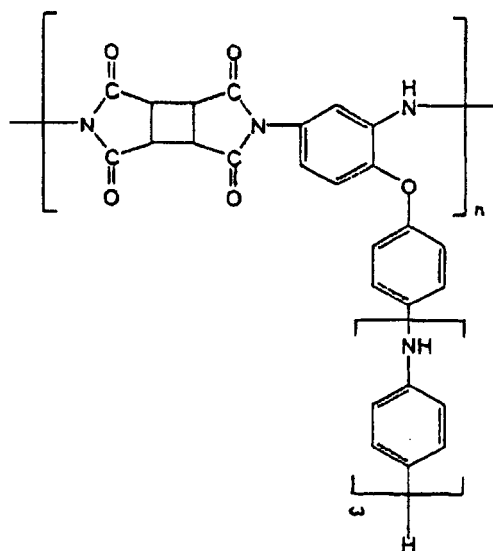
在此实施例中, 制造了有机 EL 元件, 它具有层合结构, 包括阳极、第一有机薄膜(空穴注射层)、第二有机薄膜(空穴转移层)、第三有机薄膜(光发射层)、第四有机薄膜(电子注射层)和阴极。阳极由 150nm 的 IT0 膜构成。设置第一有机薄膜(空

穴注射层)时,首先将 150 重量%的磺基水杨酸作为掺杂剂加入到化学式 A 表示的寡苯胺单元和四羧基二酐中,该混合物溶解在环己酮溶液中,通过溅射法施加该混合液作为所施加的膜。然后, 250℃下烘焙所施加的膜 1 小时,得到化学式 B 表示的有机薄膜形成分子。

化学式 A:



化学式 B:



第二有机薄膜(空穴转移层)由 50nm 膜厚度的 HI406 (Idemitsu Kosan Co., Ltd. 制造)构成。第三有机薄膜(光发射层)由 60nm 膜厚度的 Alq₃ 构成,第四有机薄膜(电子注射层)由 0.5nm 膜厚度的 Lif 构成。阴极由 80nm 厚的铝膜构成。

如表 2 所示,相对于标准氢电极,第一有机薄膜磺基水杨酸的还原电位为 0.75V,第二有机薄膜 HI406 的电离电势为 $8.4 \times 10^{-19} \text{J}$ (5.2eV)。并且,化学式 2 表示的有机薄膜形成分子的电离电势为 $8.2 \times 10^{-19} \text{J}$ (5.1eV)。

在上述元件结构的情况下,未发现任何反映所施加的膜的厚度分布,来自色度不均匀或水汽的非发光区域。淌度测定(TOF 方法)得到的淌度为 $10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

在具有 IT0/第一有机薄膜(10nm)/Al 结构的元件的电流-电压特征和上述淌度测定的基础上,估算出载流子浓度约为 $2 \times 10^{19} (1/\text{cm}^3)$ 。在该值的基础上,估计 HI406 与第一有机薄膜的界面上的 HI406 被氧化,从而抑制了该元件中的色度不均

匀。

此外，与使用电离电势为 $8.6 \times 10^{-19} \text{J}$ (5.4eV) 的 PPD 作为空穴转移层材料的情况相比，关于驱动电压，产生 $500 \text{mA}/\text{cm}^2$ 电流所需的电压降低约 3V。可能的原因是，因为 HI406 作为空穴转移材料的电离电势比 2-TNATA 大 $1.6 \times 10^{-20} \text{J}$ (0.1eV)，提高了对光发射层的空穴注射能力。

表 2

第一有机薄膜	
形成分子	化学式 B 分子量(约 1050)
掺杂剂	磺基水杨酸
掺杂剂的还原电位	0.75V
形成分子的电离电势	$8.2 \times 10^{-19} \text{J}$
载流子浓度	$2 \times 10^{19} (\text{1}/\text{cm}^3)$
第二有机薄膜	
形成分子	HI406
电离电势	$8.2 \times 10^{-19} \text{J}$ (5.2eV)

2005 年 1 月 27 日提交的日本专利申请 2005-019015，包括说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容参考结合于此。

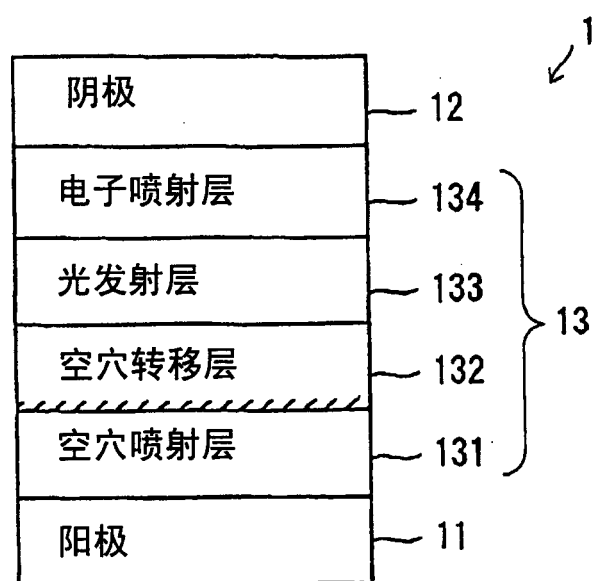


图 1

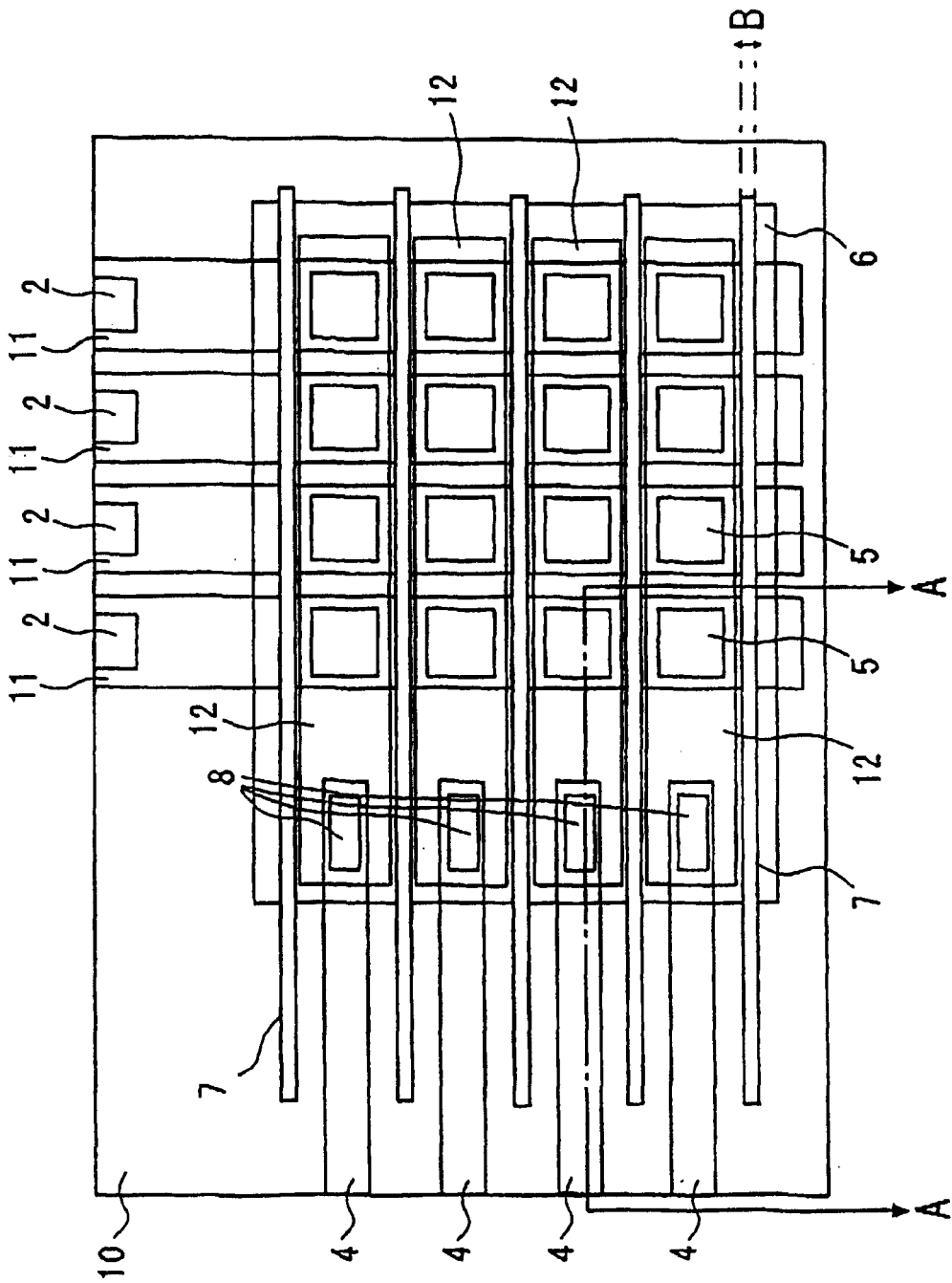


图 2

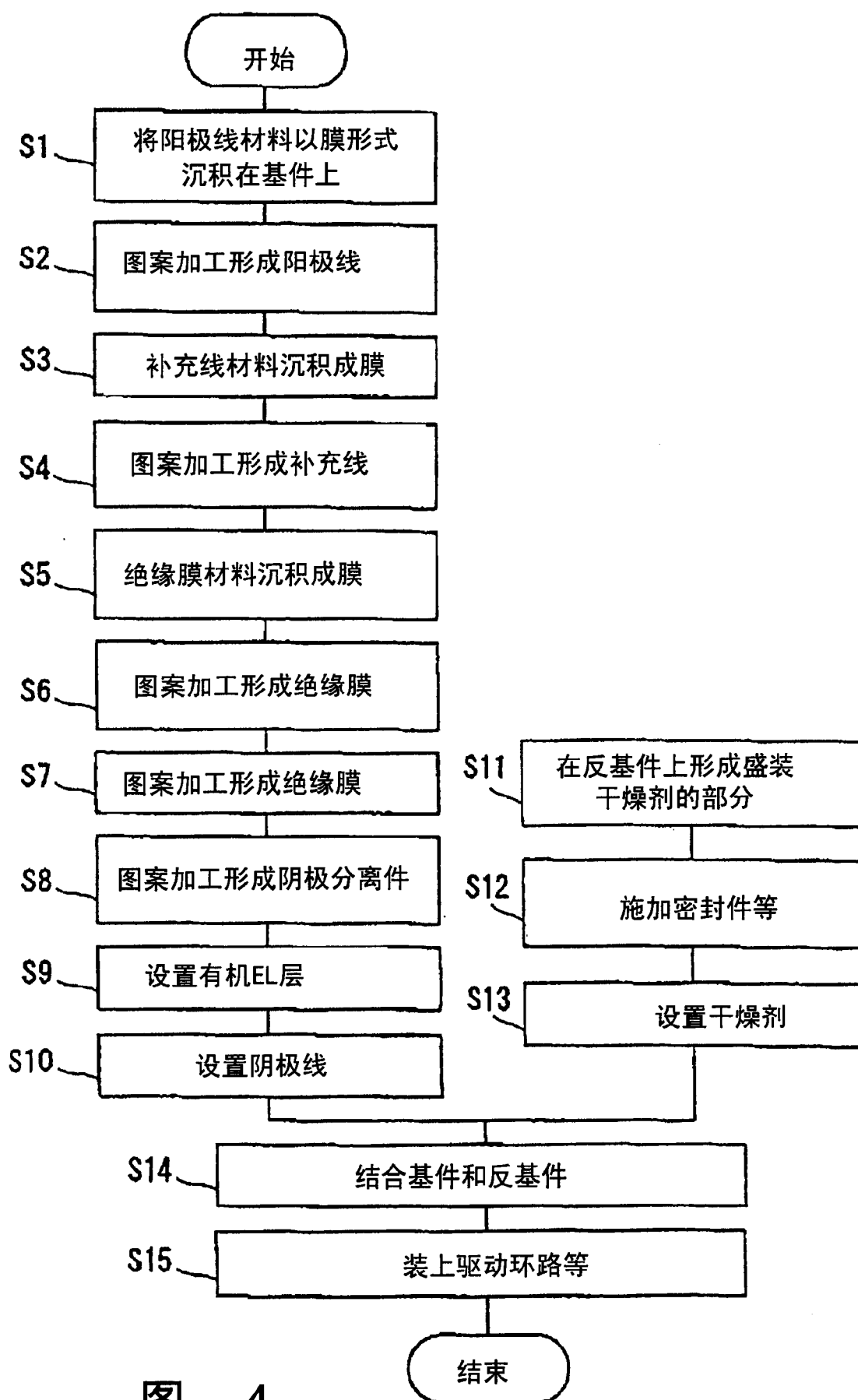


图 4

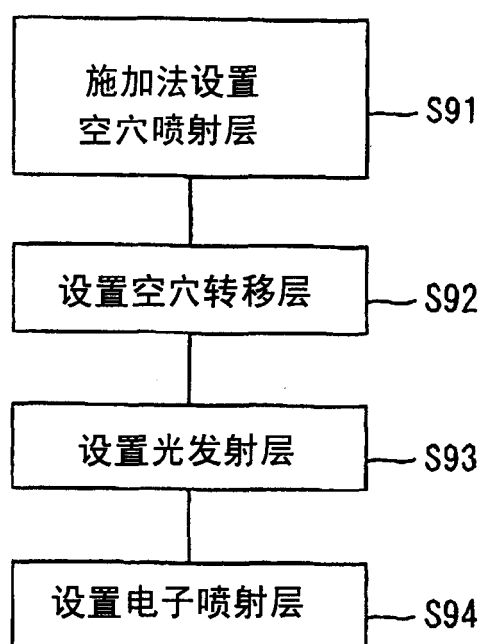


图 5

专利名称(译)	有机EL元件、其制造方法及有机EL显示板		
公开(公告)号	CN1828967A	公开(公告)日	2006-09-06
申请号	CN200610004653.2	申请日	2006-01-27
[标]申请(专利权)人(译)	奥博特瑞克斯株式会社		
申请(专利权)人(译)	奥博特瑞克斯株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	奥博特瑞克斯株式会社		
[标]发明人	中村伸宏 門前和博 原田是伴 大谷新樹		
发明人	中村伸宏 門前和博 原田是伴 大谷新樹		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/52 H01L51/54 H01L51/56 H05B33/14 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5052 H01L51/5048 Y10T428/24942 A01C23/002 A01C23/005 A01M7/0067 B05B1/30 B05B13/04		
代理人(译)	周承泽		
优先权	2005019015 2005-01-27 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供了一种有机EL元件，它能够防止所施加的膜的膜厚度分布所导致的色度不均匀，具有优良的显示质量，可降低驱动电压并具有层间电路耐受性。根据本发明一个实施方式的有机EL元件，包括阳极11、阴极12和有机EL层13。有机EL层包括空穴注射层131和空穴转移层132。空穴注射层包含有机薄膜形成分子和能氧化该有机薄膜形成分子的掺杂剂，掺杂剂相对于标准氢电极的还原电位为0.5 - 0.85V，空穴转移层的电离电势为 8.5×10^{-19} 或更低。

