



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102024913 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 201010509915. 7

(56) 对比文件

(22) 申请日 2003. 03. 27

JP 平 10-172756 A, 1998. 06. 26,

(30) 优先权数据

GB 2350479 A, 2000. 11. 29,

96704/2002 2002. 03. 29 JP

JP 2002-56968 A, 2002. 02. 22,

(62) 分案原申请数据

JP 平 11-329742 A, 1999. 11. 30,

03811030. X 2003. 03. 27

JP 平 11-329742 A, 1999. 11. 30,

(73) 专利权人 三星显示有限公司

审查员 刘颖洁

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 东口达 石川仁志 小田敦

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 余朦 王艳春

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006. 01)

H01L 27/32(2006. 01)

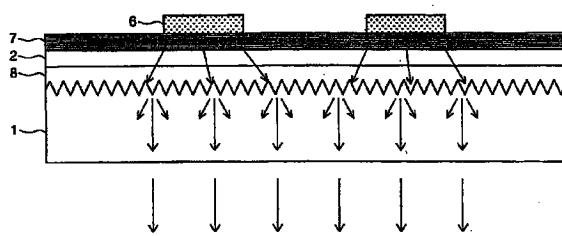
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 2 页

(54) 发明名称

发光器件、其制备方法和使用该器件的显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种发光二极管及其制备方法，以及使用该发光二极管的显示装置，其中发光二极管至少包括一种载在可透射光的基底上的高折射率层；一种有机电致发光(EL)元件，是由介于在高折射率层形成的透明的第一电极和第二电极之间的一层有机薄膜层或多层有机薄膜层形成的，并且高折射率层的折射率高于发光层的折射率或者折射率为1.65或更高，而且高折射率层和可透射光的基底之间的界面被粗糙化，使得其中心线平均粗糙度为0.01μm-0.6μm，结果防止了漏光且出光效率更高。



1. 一种发光二极管,包括:在可透射光的基底上的高折射率层;和由介于透明的第一电极和第二电极之间的一层有机薄膜层或多层有机薄膜层形成的有机电致发光(EL)元件,其中,高折射率层的折射率至少为1.65,并且高折射率层和可透射光的基底之间界面的中心线平均粗糙度为0.01μm-0.6μm,并且其中可透射光的基底和高折射率层之间界面的展开面积比至少为1.02。
2. 如权利要求1所要求的发光二极管,其中由Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>形成高折射率层。
3. 如权利要求1所要求的发光二极管,其中可透射光的基底由多层可透射光层形成,并且与高折射率层接触的可透射光层的折射率低于其余的可透射光层的折射率。
4. 如权利要求3所要求的发光二极管,其中与高折射率层接触的可透射光层是由多孔硅形成的。
5. 如权利要求1所要求的发光二极管,其中高折射率层和可透射光的基底之间界面是通过相对于可透射光的基底的背溅射法而形成的。
6. 如权利要求1所要求的发光二极管,其中高折射率层的厚度为0.4μm-2μm。
7. 一种显示装置,其中布置多个权利要求1至6中任何之一所要求的发光二极管。
8. 一种发光二极管,包括:在可透射光的基底上的高折射率层;和由介于透明的第一电极和第二电极之间的一层有机薄膜层或多层有机薄膜层形成的有机电致发光(EL)元件,其中,高折射率层的折射率高于发光层的折射率,并且高折射率层和可透射光的基底之间界面的中心线平均粗糙度为0.01μm-0.6μm,并且其中可透射光的基底和高折射率层之间界面的展开面积比至少为1.02。
9. 如权利要求8所要求的发光二极管,其中由Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>形成高折射率层。
10. 如权利要求8所要求的发光二极管,其中可透射光的基底由多层可透射光层形成,并且与高折射率层接触的可透射光层的折射率低于其余的可透射光层的折射率。
11. 如权利要求10所要求的发光二极管,其中与高折射率层接触的可透射光层是由多孔硅形成的。
12. 如权利要求8所要求的发光二极管,其中高折射率层和可透射光的基底之间界面是通过相对于可透射光的基底的背溅射法而形成的。
13. 如权利要求8所要求的发光二极管,其中高折射率层的厚度为0.4μm-2μm。
14. 一种显示装置,其中布置多个权利要求8至13中任何之一所要求的发光二极管。

## 发光器件、其制备方法和使用该器件的显示装置

[0001] 本申请是申请日为 2003 年 03 月 27 日的、题为“发光器件、其制备方法和使用该器件的显示装置”的第 03811030.X 号申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种有机电致发光(有机 EL)元件,更特别是,涉及一种具有优良的出光效率的发光二极管,使得有机 EL 元件发出的光不会泄漏到有机 EL 元件的相邻区域,和使用该发光二极管的显示装置。

### 背景技术

[0003] 有机 EL 元件是一种发光元件,其原理是,当被施加电场时,荧光材料通过由阳极注入的空穴和由阴极注入的电子的结合能而发光。EASTMANKODAK 公司的 C. W. Tang 和 S. A. VanSlyke 在 Applied Physics Letters, Vol. 51, pp. 913(1987) 报道了使用层叠装置的低电压驱动的有机 EL 元件之后,已经对由有机材料组成的有机 EL 元件进行了研究。

[0004] Tang 等在玻璃基底上使用三(8-羟基喹啉)铝作为发光层以及三苯基二胺衍生物作为空穴传输层来制备有机 EL 元件。这种层叠类型结构的优点在于可以提高空穴注入发光层的效率,通过阻挡从阴极注入电子可以提高由复合产生激子的效率,并且可以捕获发光层产生的激子。对于上述有机 EL 元件的结构而言,由空穴传输(注入)层和可传输空穴的发光层组成的两层类型,或者由空穴传输(注入)层、发光层和电子传输(注入)层组成的三层类型在本领域是众所周知的。

[0005] 为了提高层叠类型元件中注入的电子和空穴的复合效率,对元件结构或其形成方法进行了研究。

[0006] 然而,由于当载流子被复合时取决于自旋统计,所以有机 EL 元件中产生单重态的几率受到限制,导致发光几率有一个上限。预计该上限的值约为 25%。此外,由于有机 EL 元件中发光体的折射率,入射角大于临界角的光被全反射,结果光可以不从基底发出去。当发光体的折射率为 1.6 时,预计只有 20% 的总发射光是有效的,因而能量转换效率不可避免地变低,即使加入单重态产生的几率,总的能最转换效率被限制为约 5% ( $0.25 \times 0.2 = 0.05$ ) , Tsutsui Tetsuo 在“有机电致发光装置的现象和发展趋势”, Monthly Display, Vol. 1, No. 3, PP. 11, September (1995) 中对此作出了报道。在发光几率非常有限的有机 EL 元件中,上述低的出光效率导致能量转换效率受到强烈且不利的影响而降低。

[0007] 关于提高出光效率的技术,已提出使用发光二极管的几个建议,该发光二极管具有与现有技术中有机 EL 元件的同样结构。例如日本专利公开号 1988-314795 公开了一种在具有聚焦性能的基底上形成透镜以提高效率的方法,这对于有大发射区的装置来说是有效的,不过,难以在诸如点阵显示装置(其每一象素区都是精细的)的装置中形成具有聚焦性能的透镜。此外,日本专利公开号 1987-172691 公开了一种通过引入平坦层形成反-折射层的方法,该平坦层的介质折射率介于玻璃基底和发光层之间,这提高了向前方向的出光效率,不过可能不能有效防止全反射。因此,对于具有较低折射率的有机 EL 元件是无效

的,但对于具有高折射率的有机 EL 元件是有效的。

[0008] 此外,日本专利公开号 2000-231985 公开一种用来减少与基底的有机 EL 元件不相接触的平面上发生全反射的方法,是通过使用平面具有散射光功能的技术,不过其效果并不明显,因为在有机 EL 元件和通常使用的玻璃基底之间的界面上的全反射光的比例高。

[0009] 此外,使用具有这种光散射功能的基底来制备其中布置有多个有机 EL 元件的发光二极管时,有机 EL 元件发出的光到达与元件邻接的象素区,这导致光被泄漏,甚至在不发光的象素处都可以观察到。日本专利公开号 1999-8070 公开了一种在基底和有机 EL 元件之间形成黑掩模和光散射层的技术,以解决漏光问题。

[0010] 不过,一些光被黑掩模吸收,结果出光效率进一步降低。

[0011] 因此,用来提高使用有机 EL 元件的发光二极管的出光效率和防止其漏光的方法并不是足够的,而且上述问题不可避免地必须被克服,以使有机 EL 元件获得实际应用。

## 发明内容

[0012] 因此本发明的目的是,通过防止发光二极管的漏光和提高使用有机 EL 元件的出光效率,从而提供高性能的发光二极管和显示装置。

[0013] 根据本发明的权利要求 1,提供一种发光二极管,至少包括在可透射光的基底上的高折射率层;和由介于透明的第一电极和第二电极之间的一层有机薄膜层或多层有机薄膜层形成的有机电致发光(EL)元件,其中,高折射率层的折射率为 1.65 或更高,而且高折射率层和可透射光的基底之间界面的中心线平均粗糙度为 0.01 μ m-0.6 μ m。

[0014] 根据本发明的权利要求 2,提供一种发光二极管,至少包括在可透射光的基底上的高折射率层;和由介于透明的第一电极和第二电极之间的一层有机薄膜层或多层有机薄膜层形成的有机电致发光(EL)元件,其中,高折射率层的折射率高于发光层的折射率,而且高折射率层和可透射光的基底之间界面的中心线平均粗糙度为 0.01 μ m-0.6 μ m。

[0015] 根据如权利要求 1 所要求的权利要求 3,可透射光的基底和高折射率层之间界面的展开面积比为 1.02 或更高。

[0016] 根据如权利要求 2 所要求的权利要求 4,可透射光的基底和高折射率层之间界面的展开面积比为 1.02 或更高。

[0017] 根据如权利要求 1 或 3 所要求的权利要求 5,由 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形成高折射率层。

[0018] 根据如权利要求 2 或 4 所要求的权利要求 6,由 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形成高折射率层。

[0019] 根据如权利要求 1、3 和 5 任何之一所要求的权利要求 7,由多层可透射光层形成可透射光的基底,并且与高折射率层接触的可透射光层的折射率低于其余的可透射光层的折射率。

[0020] 根据如权利要求 2、4 和 6 任何之一所要求的权利要求 8,由多层可透射光层形成可透射光的基底,并且与高折射率层接触的可透射光层的折射率低于其余的可透射光层的折射率。

[0021] 根据如权利要求 7 所要求的权利要求 9,与高折射率层接触的可透射光层是由多孔硅形成的。

[0022] 根据如权利要求 8 所要求的权利要求 10,与高折射率层接触的可透射光层是由多孔硅形成的。

[0023] 根据如权利要求 1、3、5、7 和 9 任何之一所要求的权利要求 11，高折射率层和可透射光的基底之间界面是通过相对于可透射光的基底的背溅射法而形成的。

[0024] 根据如权利要求 2、4、6、8 和 10 任何之一所要求的权利要求 12，高折射率层和可透射光的基底之间界面是通过相对于可透射光的基底的背溅射法而形成的。

[0025] 根据如权利要求 1、3、5、7 和 9 任何之一所要求的权利要求 13，高折射率层和可透射光的基底之间的界面被形成，使得其成为在可透射光的基底上有覆盖率为 1 或更少的薄膜层，然后蚀刻具有薄膜层的基底。

[0026] 根据如权利要求 2、4、6、8 和 10 任何之一所要求的权利要求 14，高折射率层和可透射光的基底之间的界面被形成，使得其成为在可透射光的基底上有覆盖率为 1 或更少的薄膜层，然后蚀刻具有薄膜层的基底。

[0027] 根据如权利要求 1、3、5、7、9、11 和 13 任何之一所要求的权利要求 15，高折射率层的厚度为  $0.4 \mu m - 2 \mu m$ 。

[0028] 根据如权利要求 2、4、6、8、10、12 和 14 任何之一所要求的权利要求 16，高折射率层的厚度为  $0.4 \mu m - 2 \mu m$ 。

[0029] 根据如权利要求 1、3、5、7、9、11、13 和 15 任何之一所要求的权利要求 17，提供一种其中布置有多层发光二极管的显示装置。

[0030] 根据如权利要求 2、4、6、8、10、12、14 和 16 任何之一所要求的权利要求 18，提供一种其中布置有多层发光二极管的显示装置。

## 附图说明

[0031] 通过参考附图详细描述的优选实施方案，本发明的以上及其他特征和优点对于本领域的普通技术人员来说将是更明显的，其中：

[0032] 图 1 是本发明的发光二极管的横剖面图；

[0033] 图 2 是用于本发明的有机 EL 元件的横剖面图；

[0034] 图 3 是用于本发明的有机 EL 元件的横剖面图；

[0035] 图 4 是用于本发明的有机 EL 元件的横剖面图；

[0036] 图 5 是用于本发明的有机 EL 元件的横剖面图；和

[0037] 图 6 是用于本发明的有机 EL 元件的横剖面图。

[0038] 此外，标记 1 表示可透射光的基底。标记 2 表示第一电极。标记 3 表示空穴传输层。标记 4 表示发光层。标记 5 表示电子传输层。标记 6 表示第二电极。标记 7 表示有机薄膜层（例如空穴传输层 3、发光层 4、电子传输层 5）。标记 8 表示高折射率层。标记 9 表示低折射率的可透射光的层。

## 具体实施方式

[0039] 以下参考表示本发明优选实施方案的附图更全面地描述本发明。然而本发明可以以不同的方式实施，而不应被解释为是对这里提出的实施方案的限制。

[0040] 本发明的发明人认真研究了在使用有机 EL 元件的发光二极管中出现的上述问题，并发现漏光可以被抑制以提高出光效率，这是通过在可透射光的基底上形成高折射率层，使得其折射率高于有机 EL 元件发光层的折射率，或者折射率的值高于 1.65，形成有机

EL 元件,高折射率层和可透射光的基底之间界面的中心线平均粗糙度为  $0.01 \mu m$ - $0.6 \mu m$ 。

[0041] 此外,他们发现,通过使高折射率层的厚度为  $0.4 \mu m$ - $2 \mu m$ ,并且界面的展开面积比为 1.02 或更高,漏光可以被进一步抑制,以得到出光效率提高的发光二极管。

[0042] 在此情况下,展开面积比是指由  $S_2/S_1$  得到的值,其中  $S_1$  表示可透射光的基底上粗糙部分被投射到可透射光的基底上的面积,  $S_2$  表示可透射光的基底上粗糙部分的表面积。

[0043] 此外,他们发现,通过用多层可透射光的层形成可透射光的基底,和使与高折射率层接触的可透射光的层的折射率小于其余可透射光的层的折射率,漏光可以被进一步抑制,以得到出光效率提高的发光二极管。

[0044] 图 1 和图 2 是本发明发光二极管的横剖面图。常规的有机 EL 元件中,由于在有机 EL 元件和基底之间以及基底和空气之间两个界面的损失,发光层发出的光只有约 20% 被有效发出。可以在第一透明电极和可透射光的基底之间形成折射率高于 1.65 或折射率高于发光层折射率的高折射率层,这降低了由于有机 EL 元件中的捕获而造成光损失的比例,而且向高折射率层发出更多的光,不过,由于在高折射率层和可透射光的基底之间以及可透射光的基底和空气之间界面损失的光比例增加,所以总出光效率没有改变。

[0045] 可使高折射率层和可透射光的基底之间的界面粗糙化,使光从界面的几个方向发出和反射,这可以降低未从高折射率层向可透射光的基底发出的光的比例,然而,由于可透射光的基底和空气之间界面的光损失比例增加,这种各向同性的散射仍不但导致降低的出光率而且导致向相邻象素的漏光。

[0046] 在此情况下,当使高折射率层和可透射光的基底之间界面粗糙化,以使中心线平均粗糙度为  $0.01 \mu m$  到  $0.6 \mu m$  时,从高折射率层向可透射光的基底引入的光中,在可透射光的基底的基底平面法线方向传播的光的比例增加。向可透射光的基底法线方向传播的光成分在可透射光的基底和空气之间界面上不被反射,而是进入空气中,这样可降低在高折射率层和可透射光的基底之间界面上损失的光,并可提高出光率。此外,当在可透射光的基底法线方向传播的光成分增加时,则降低了在平行于可透射光的基底平面方向传播的光成分的比例,其增加相邻象素之间的漏光。

[0047] 当可透射光的基底和有机 EL 元件之间未形成高折射率层时,在有机 EL 元件中被捕获的光的比例明显高,结果提高的出光率仍是相同的。此外,借助于可透射光的基底和高折射率层之间界面的为 1.02 或更高的展开面积比,进一步提高了在基底平面的法线方向传播的光的比例,这更有效地抑制了漏光。

[0048] 此外,当形成厚度为  $0.4 \mu m$ - $2.0 \mu m$  的高折射率层时,平行于基底平面方向散射的光可以被抑制在高折射率层内,漏光被有效抑制。而且,当可透射光的基底是由多层层叠的可透射光层组成,并且与高折射率层接触的可透射光层的折射率小于其余可透射光层的折射率时,高折射率层和可透射光的基底之间界面的光损失被进一步减少,在基底平面的法线方向传播光的比例进一步增加,导致更高的出光率。

[0049] 可通过任何技术使高折射率层和可透射光的基底之间的界面粗糙化,例如,背溅射法,或者一种用来形成覆盖率为 1 或更少的薄膜层,并使用同样的掩模进行蚀刻的方法,根据可透射光的基底的不同可使用这些方法,由此在诸如 CVD 或真空沉积  $Si_3N_4$  层的真空工艺过程中形成高折射率层,并且在连续的真空工艺中形成这样的界面,从而低成本地得到

该结构。

[0050] 当使用溅射和真空沉积法形成有机EL元件时,可通过连续真空工艺(从可透射光的基底到发光二极管)制备该元件,这进一步增加了简化真空工艺的效果。

[0051] 换言之,本发明涉及如下所述(1)-(10)的发光二极管。

[0052] (1)一种发光二极管,至少包括:在可透射光的基底上的高折射率层;和由介于在高折射率层上形成的透明的第一电极和第二电极之间的一层有机薄膜层或多层有机薄膜层形成的有机电致发光(EL)元件,其中,高折射率层的折射率为1.65或更高,高折射率层和可透射光的基底之间界面的中心线平均粗糙度为0.01μm-0.6μm。

[0053] (2)一种发光二极管,至少包括:在可透射光的基底上的高折射率层;和由介于透明的第一电极和第二电极之间的一层有机薄膜层或多层有机薄膜层形成的有机电致发光(EL)元件,其中,高折射率层的折射率高于发光层的折射率,高折射率层和可透射光的基底之间界面的中心线平均粗糙度为0.01μm-0.6μm。

[0054] (3)在(1)中描述的发光二极管,其中,可透射光的基底和高折射率层之间界面的展开面积比为1.02或更高。

[0055] (4)在(2)中描述的发光二极管,其中,可透射光的基底和高折射率层之间界面的展开面积比为1.02或更高。

[0056] (5)在(1)或(3)中描述的发光二极管,其中,由Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>形成高折射率层。

[0057] (6)在(7)或(9)中描述的发光二极管,其中,由Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>形成高折射率层。

[0058] (7)在(1)、(3)和(5)任何之一中描述的发光二极管,其中,由多层可透射光层形成可透射光的基底,并且与高折射率层接触的可透射光层的折射率低于其余的可透射光层的折射率。

[0059] (8)在(2)、(4)和(6)任何之一中描述的发光二极管,其中,由多层可透射光层形成可透射光的基底,并且与高折射率层接触的可透射光层的折射率低于其余的可透射光层的折射率。

[0060] (9)在(7)中描述的发光二极管,其中,与高折射率层接触的可透射光层是由多孔硅形成的。

[0061] (10)在(8)中描述的发光二极管,其中,与高折射率层接触的可透射光层是由多孔硅形成的。

[0062] (11)在(1)、(3)、(5)、(7)和(9)任何之一中描述的发光二极管,其中,高折射率层和可透射光的基底之间界面是通过相对于可透射光的基底的背溅射法而形成的。

[0063] (12)在(2)、(4)、(6)、(8)和(10)任何之一中描述的发光二极管,其中,高折射率层和可透射光的基底之间界面是通过相对于可透射光的基底的背溅射法而形成的。

[0064] (13)在(1)、(3)、(5)、(7)和(9)任何之一中描述的发光二极管,其中,高折射率层和可透射光的基底之间的界面被形成,使得其成为在可透射光的基底上有覆盖率为1或更少的薄膜层,然后蚀刻具有薄膜层的基底。

[0065] (14)在(2)、(4)、(6)、(8)和(10)任何之一中描述的发光二极管,其中,高折射率层和可透射光的基底之间界面被形成,使得其成为在可透射光的基底上有覆盖率为1或更少的薄膜层,然后蚀刻具有薄膜层的基底。

[0066] (15)在(1)、(3)、(5)、(7)、(9)、(11)和(13)任何之一中描述的发光二极管,其

中,高折射率层的厚度为  $0.4 \mu m - 2 \mu m$ 。

[0067] (16) 在 (2)、(4)、(6)、(8)、(10)、(12) 和 (14) 任何之一中描述的发光二极管,其中,高折射率层的厚度为  $0.4 \mu m - 2 \mu m$ 。

[0068] (17) 提供一种在其中布置有多层 (1)、(3)、(5)、(7)、(9)、(11)、(13) 和 (15) 任何之一中描述的发光二极管的显示装置。(18) 提供一种在其中布置有多层 (2)、(4)、(6)、(8)、(10)、(12)、(14) 和 (16) 任何之一中描述的发光二极管的显示装置

[0069] <优选实施方案>

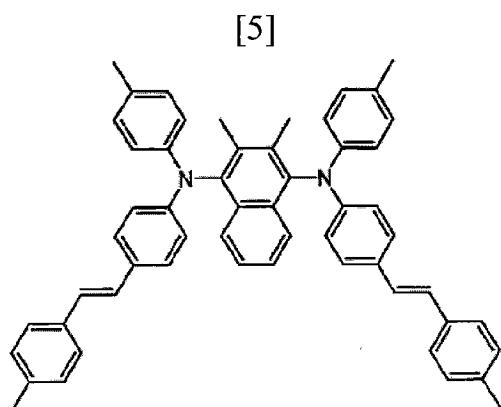
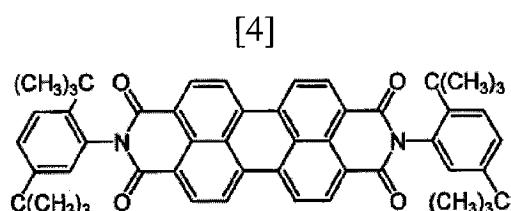
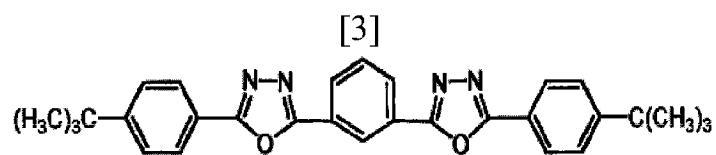
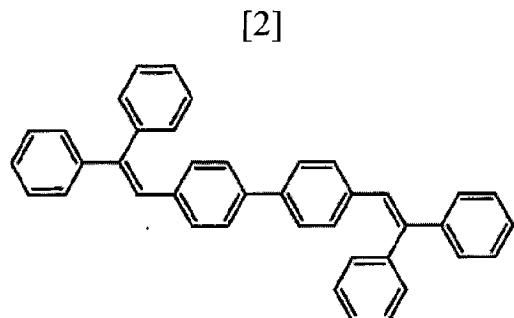
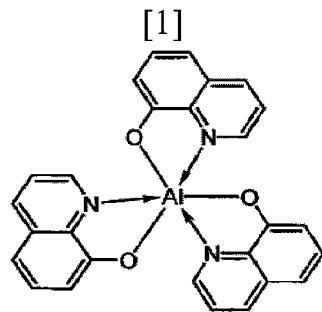
[0070] 本发明有机 EL 元件的装置结构除了其含有一层有机层或多层有机层 (在第一电极和第二电极之间至少包括发光层) 外,没有特别限定。第一和第二电极之一作为阳极,另一个作为阴极。当第一电极是阳极且第二电极是阴极时,如图 3- 图 6 所示的有机 EL 元件的实施例,可使用的结构如①阳极、发光层、阴极,②阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层、阴极,③空穴传输层、发光层、阴极,或④阳极、发光层、电子传输层、阴极。此外,为了提高电荷注入性能、抑制绝缘覆盖率或提高发光效率,可以在有机层之间和有机层电极之间插入由绝缘材料和诸如 LiF、MgF、SiO、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的无机介电材料形成的薄层、由有机层和电极材料或金属形成的复合层、或者诸如聚苯胺、聚乙炔衍生物、聚二乙炔衍生物、聚乙烯基咔唑衍生物、聚对苯基亚乙烯基衍生物的有机高分子薄膜层。

[0071] 任何典型的发光材料可用于本发明使用的发光二极管。

[0072] 举例来说,可使用诸如三 (8- 羟基喹啉 ) 铝配合物 (Alq3) [ 式 1]、双 - 二苯乙烯联苯 (BDPVBi) [ 式 2]、1,3- 双 (p-t- 丁基苯基 -1,3,4-oxadiazol-1-yl) 苯 (OXD-7) [ 式 3]、N,N'- 双 (2,5-di-t- 丁基苯基) 芴四羧酸二酰亚胺 (BPPC) [ 式 4]、1,4- 双 (N-p-tri- N-4-(4- 甲基肉桂基) 苯氨基) 萘 [ 式 5] 的小分子发光材料,或者诸如聚亚苯基乙烯聚合物的高分子发光材料,由下式表示 :

[0073] [ 化合物 1]

[0074]



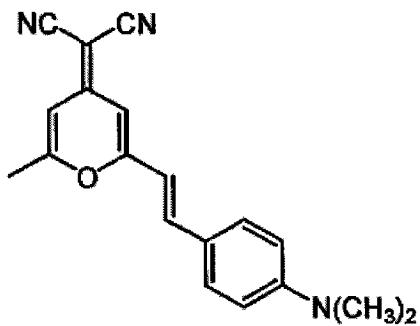
[0075] 此外,可使用掺杂有荧光材料的电荷传输材料作为发光材料。例如,诸如上述 Alq<sub>3</sub> [式 1] 的羟基喹啉金属配合物可掺杂有诸如 4- 二氰基亚甲基 -2- 甲基 -6-(p- 二甲

基氨基肉桂基)-4H-吡喃 (DCM) [式 6]、2,3-喹吖啶酮 [式 7]、3-(2' 苯并噻唑)-7-二乙基氨基香豆素 [式 8] 的喹吖啶酮衍生物, 或者作为电子传输材料的双(2-甲基-羟基喹啉)-4-苯基酚-铝配合物 [式 9] 可掺杂有诸如茈 [式 10] 的缩合多环芳基团, 或者作为空穴传输材料的 4,4'-双(m-三苯基氨基)联苯 (TPD) [式 11] 可掺杂有红荧烯 [式 12]。

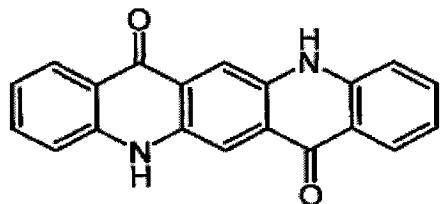
[0076] [化合物 2]

[0077]

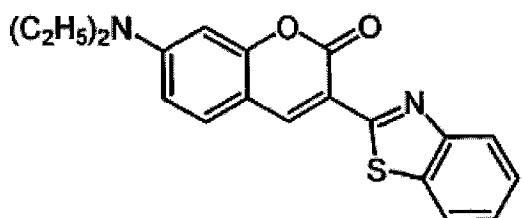
[6]



[7]

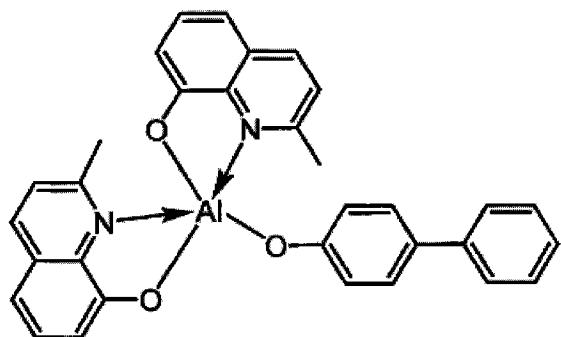


[8]

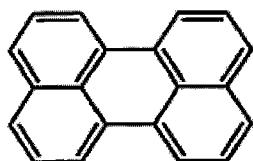


[0078]

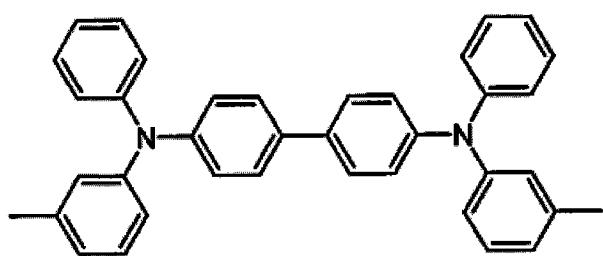
[9]



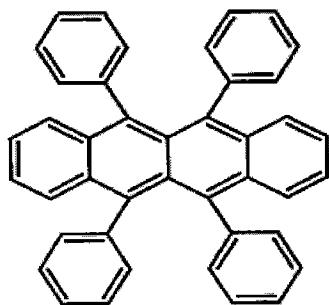
[10]



[11]



[12]



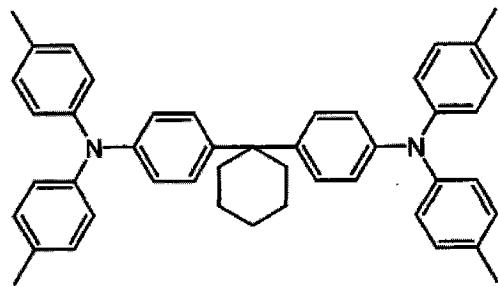
[0079] 任何典型的空穴传输材料可用于本发明使用的空穴传输材料。

[0080] 例如,可使用三苯二胺类型,如双(二(p-tri1)氨基苯基)-1,1-环己烷[式13]、TPD[式11]、N,N'-二苯基-N-N'-双(1-萘基)-1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(NPB)[式14],或者星状放大类型分子[式15-17]。

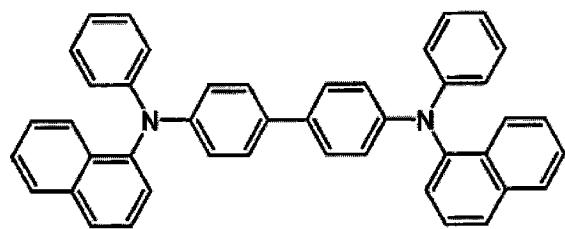
[0081] [化合物3]

[0082]

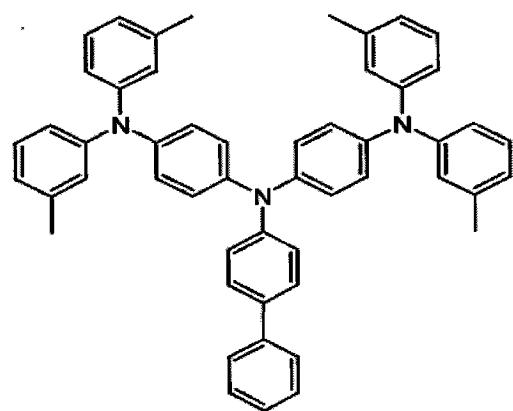
[13]



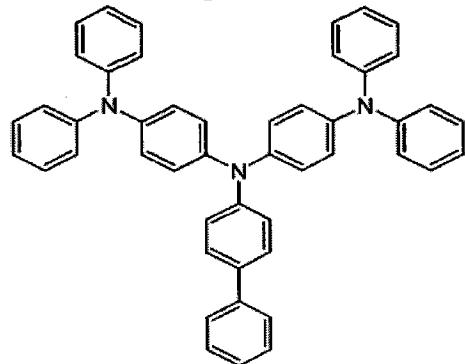
[14]



[15]

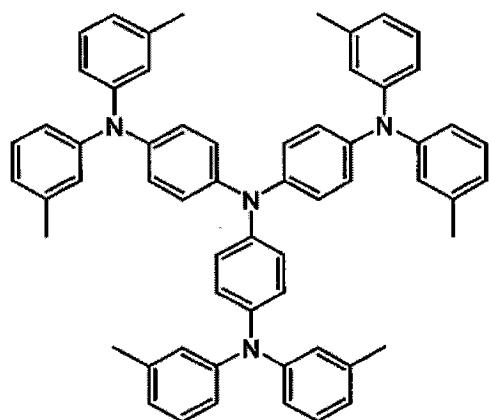


[16]



[0083]

[17]

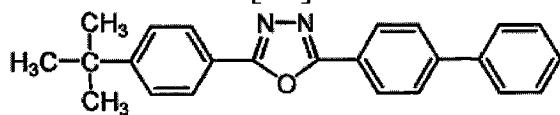


[0084] 用于电子传输材料的任何典型化合物可用于本发明使用的电子传输材料。例如,可使用诸如2-(4-联苯基)-5-(4-t-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(Bu-PBD)[式18]、I0XD-7[式3]、三唑衍生物[式19、20等]的噁二唑衍生物,或者基于羟基喹啉的金属配合物[式1、9、21-24]。

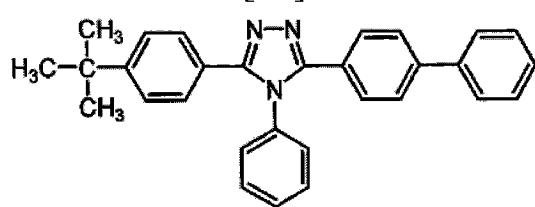
[0085] [化合物4]

[0086]

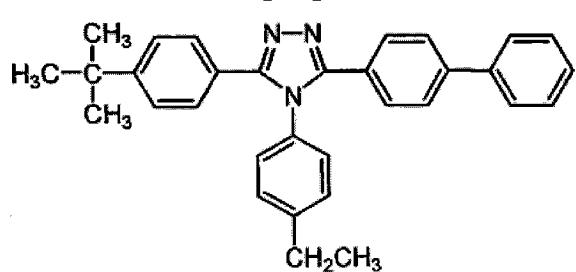
[18]



[19]

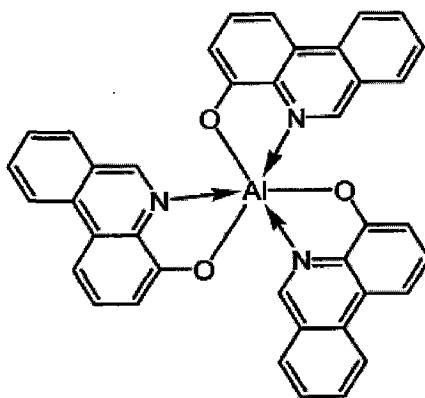


[20]

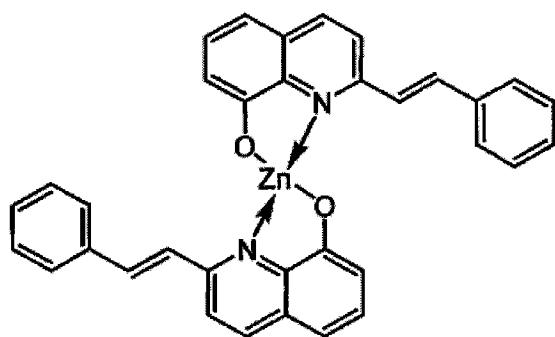


[0087]

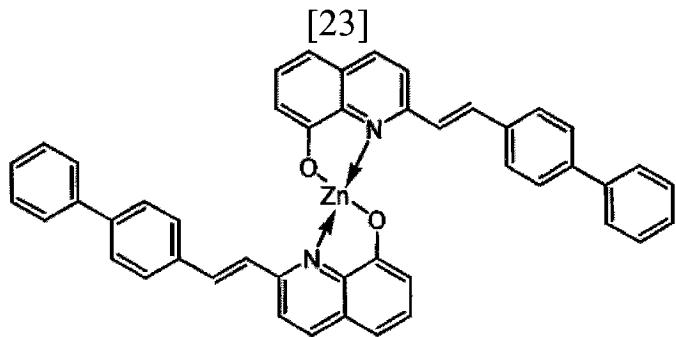
[21]



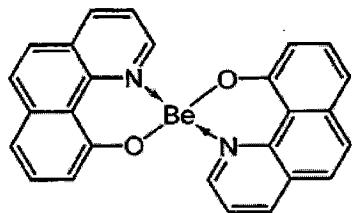
[22]



[23]



[24]



[0088] 有机薄膜EL元件阳极的作用是使空穴注入到空穴传输层，并有效地具有4.5eV或更多的功函。本发明使用的特别实例包括ITO、NESA、Au、Ag、Pt、Cu等。此外，优选阴极具有低的功函，以使电子注入电子传输区或发光层。不过，用于阴极的材料没有特别限定，可包括In、Al、Mg、Mg-In、Mg-Al、Al-Li、Al-Sc-Li、Mg-Ag。

[0089] 本发明有机 EL 元件各层的形成方法没有特别限定。可使用众所周知的常规方法，如真空蒸发法和旋涂法。含有用于本发明有机 EL 元件的化合物的有机薄膜层可以通过众所周知的方法形成，包括真空蒸发、分子束蒸发 (MBE)、溶剂溶液浸渍、旋涂、浇注、栅涂布或辊式涂布。

[0090] 对有机 EL 元件的发光层、空穴传输层、电子传输层的厚度没有特别限定，不过，太薄时可能出现诸如小孔的缺陷，反之，太厚时需要较高的电压因而降低了效率，因此优选调整其厚度，使之介于几纳米到一微米之间。

[0091] 本发明高折射率层的折射率高于发光层的折射率，或者其折射率大于 1.65。用于该结构的材料可以包括：高折射的光学玻璃，如 FD-11, LaK3、BaF10、LaF2、SF13、SFS1；无机材料，如 ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、蓝宝石玻璃、二氧化钛玻璃、ZnSe、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>；或者含有砜的树脂，代表性地如聚醚砜 (PES) 树脂。

[0092] 此外，对于从有机 EL 元件发出的光具有透射光性质的任何材料都可用作本发明的可透射光的基底和光透射层。例如除玻璃外，可使用由多孔硅或树脂形成的基底。

[0093] 与本发明高折射率层接触的光透射层的折射率小于其余光透射层的折射率，不过，折射率优选为 1.3 或更少。可使用多孔硅作为折射率为 1.3 或更少的透射光层。

[0094] 当可透射光的基底和高折射率层之间界面被粗糙化时，可以由任何方法形成所需的界面形状。例如，可使用抛光法、背溅射法、形成覆盖率为 1 或更少的薄膜层并用该薄膜层作为掩模进行蚀刻的方法、或者利用由本来的多孔硅构成的透射光层的表面规则性的方法。其过程包括：使可透射光的基底粗糙化并在其上形成高折射率层，或者使高折射率层粗糙化并在其上形成可透射光的基底。

[0095] 这些方法中，当用背溅射或干蚀刻法使可透射光的基底粗糙化并在其上通过等离子体 CVD 形成 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 时，每一步骤可以在连续真空条件下进行，这样做的优点是成本低。此外，当用溅射或真空蒸发法形成有机 EL 元件时，整个过程可在真空条件下进行，因而进一步降低了成本。

[0096] 用于形成覆盖率为 1 或更少的薄膜层的材料可以包括诸如 Au、Ag、Ni、Co 的金属及其合金，或者诸如 ITO 的岛形无机材料，其由常用的真空蒸发或溅射等方法形成，或者岛形材料来自用于影印法的典型的抗染剂，其被曝光并显影。

[0097] 蚀刻可使用湿法蚀刻或干法蚀刻，不过，如上所述使用干法蚀刻时，通过将干法蚀刻与其随后的过程结合，可以显著降低成本。

[0098] 以下详细描述本发明的实施例，不过，本发明并不限于下述的实施例。

#### [0099] 实施例 1

[0100] 图 1 表示实施例 1 的发光二极管的结构，在玻璃基底上用 Ar 进行溅射，直到基底表面的中心线平均粗糙度为 0.01 μ m。在其上，用等离子体 CVD 形成 1.2 μ m 厚的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。所得 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层的折射率为 1.98。通过抛光使 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层平面化。在其上，用溅射法形成宽为 80 μ m，间距为 120 μ m 的条形 ITO，使得其薄层电阻为 20 Ω / □，这是第一电极 2。在第一电极 2 上通过真空蒸发用式 14 所示的化合物形成厚为 20nm 的空穴传输层 3。在其上通过真空蒸发用式 1 所示的化合物形成厚为 50nm 的发光层 4。接着，通过真空蒸发用式 18 所示的化合物形成厚为 20nm 的电子传输层 5。使用掩模，通过真空蒸发，形成条形的 Mg-Ag 合金作为宽为 80 μ m，间距为 120 μ m，厚为 200nm 的第二电极 6，使得该条垂直于第一电极的条，结果

制得发光二极管。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 10050cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0101] 实施例 2

[0102] 用与实施例 1 相同的过程制备发光二极管,除了在玻璃基底上采用背溅射法,直到基底表面的中心线平均粗糙度为 0.05 μ m。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 11000cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0103] 实施例 3

[0104] 用与实施例 1 相同的过程制备发光二极管,除了在玻璃基底上采用背溅射法,直到基底表面的中心线平均粗糙度为 0.6 μ m。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 10100cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0105] 实施例 4

[0106] 用与实施例 1 相同的过程制备发光二极管,除了在玻璃基底上采用背溅射法,直到基底表面的中心线平均粗糙度为 0.05 μ m 并直到展开面积比为 1.03。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 12000cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0107] 实施例 5

[0108] 用与实施例 4 相同的过程制备发光二极管,除了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层的厚度为 0.4 μ m。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 10900cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0109] 实施例 6

[0110] 用与实施例 4 相同的过程制备发光二极管,除了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层的厚度为 2 μ m。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 11000cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0111] 实施例 7

[0112] 通过 DC 溅射装置,在电流为 2mA、形成时间为 120 秒条件下,在石英玻璃基底上形成 Au。结束后,在 RF 功率为 100W 和蚀刻时间为 233 秒条件下,用 2.6Pa 压力的 CF<sub>4</sub> 气体进行活性离子蚀刻。蚀刻后,用王水除去 Au。所得玻璃基底表面被粗化,使平均粗糙度为 0.02 μ m 并且展开面积比为 1.25。在其上,通过等离子体 CVD 形成 1 μ m 厚的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。所得 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层的折射率为 1.98。通过抛光使 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层平面化,在其上,用溅射法形成宽为 80 μ m,间距为 120 μ m 的条形的 ITO,使得其薄层电阻为 20 Ω / □,这是第一电极 2。在第一电极 2 上通过真空蒸发出式 14 所示的化合物形成厚为 20nm 的空穴传输层 3。在其上通过真空蒸发出式 1 所示的化合物形成厚为 50nm 的发光层 4。接着,通过真空蒸发出式 18 所示的化合物形成厚为 20nm 的电子传输层 5。然后使用掩模,通过真空蒸发,形成宽为 80 μ m,间距为 120 μ m,厚为 200nm 的条形 Mg-Ag 合金作为第二电极 6,使得该条垂直于第一电极的条,结果制得发光二极管。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 13200cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0113] 实施例 8

[0114] 通过 DC 溅射装置,在电流为 2mA、形成时间为 120 秒条件下,在石英玻璃基底上形成 Au。结束后,在 RF 功率为 100W 和蚀刻时间为 233 秒条件下,用 2.6Pa 压力的 CF<sub>4</sub> 气体进

行活性离子蚀刻。蚀刻后,用王水除去 Au。所得玻璃基底表面被粗糙化,使平均粗糙度为 0.02 μm 并且展开面积比为 1.25。在其上,通过真空蒸发形成 1.8 μm 厚的 ZrO<sub>2</sub>,然后通过抛光使 ZrO<sub>2</sub> 层平面化,在其上形成宽为 80 μm,间距为 120 μm 的条形的 ITO,使得其薄层电阻为 20 Ω / □,这是第一电极 2。在第一电极 2 上通过真空蒸发用式 14 所示的化合物形成厚为 20nm 的空穴传输层 3。在其上通过真空蒸发用式 1 所示的化合物形成厚为 50nm 的发光层 4。接着,通过真空蒸发用式 18 所示的化合物形成厚为 20nm 的电子传输层 5。然后使用掩模,通过真空蒸发,形成宽为 80 μm,间距为 120 μm,厚为 200nm 的条形 Mg-Ag 合金作为第二电极 6,使得该条垂直于第一电极的条,结果制得发光二极管。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 13800cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻像素漏光。

[0115] 实施例 9

[0116] 通过 DC 溅射装置,在 RF 功率为 200W、形成时间为 400 秒条件下,在石英玻璃基底上形成 Co。结束后,在 RF 功率为 100W 和蚀刻时间为 233 秒条件下,用 2.6Pa 压力的 CF<sub>4</sub> 气体进行活性离子蚀刻。蚀刻后,用王水除去 Co。所得玻璃基底表面被粗糙化,使平均粗糙度为 0.04 μm 并且展开面积比为 1.10。在其上,通过等离子体 CVD 形成 1.2 μm 厚的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。通过抛光使 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层平面化,在其上用溅射法形成宽为 80 μm,间距为 120 μm 的条形 ITO,使得其薄层电阻为 20 Ω / □,这是第一电极 2。在第一电极 2 上通过真空蒸发用式 14 所示的化合物形成厚为 20nm 的空穴传输层 3。在其上通过真空蒸发用式 1 所示的化合物形成厚为 50nm 的发光层 4。接着,通过真空蒸发用式 18 所示的化合物形成厚为 20nm 的电子传输层 5。然后使用掩模,通过真空蒸发,形成宽为 80 μm,间距为 120 μm,厚为 200nm 的条形 Mg-Ag 合金作为第二电极 6,使得该条垂直于第一电极的条,结果制得发光二极管。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 13700cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻像素漏光。

[0117] 实施例 10

[0118] 用与实施例 9 相同的过程制备发光二极管,除了是 ITO 而不是 Co,通过 RF 溅射装置,在 RF 输出为 200W、形成时间为 200 秒条件下,被形成在玻璃基底上。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层形成前,将玻璃基底粗糙化,使其平均粗糙度为 0.02 μm,展开面积比为 2.05。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 14000cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻像素漏光。

[0119] 实施例 11

[0120] 用与实施例 9 相同的过程制备发光二极管,除了是 Ag 而不是 Co,通过真空沉积被形成在玻璃基底上,厚为 100 □,并且 1.2 μm 厚的 ZrN 层被用作高折射率层。ZrO<sub>2</sub> 层形成前,将玻璃基底粗糙化,使其平均粗糙度为 0.03 μm,展开面积比为 2.10。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 15000cd/m<sup>2</sup> 发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻像素漏光。

[0121] 实施例 12

[0122] 图 2 表示实施例 12 的发光二极管的结构。混合有乙醇、丁基溶纤剂和硅溶胶(其中从四 etoxy 硅烷、乙醇、和草酸以及粒径为 15nm 的二氧化硅颗粒获得的反应物被分配在甲醇中)的涂层溶液,通过旋转涂布机涂布在玻璃基底上,在 300℃ 温度加热,固化厚度为

1000 □。所得层的折射率为 1.28。对于玻璃基底进行用 Ar 的背溅射,直到基底表面的中心线平均粗糙度为 0.03 μ m。在其上,通过等离子体 CVD 形成 12 μ m 厚的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。所得 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层的折射率为 1.98。通过抛光使 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层平面化,在其上形成宽为 80 μ m,间距为 120 μ m 的条形 ITO,使得其薄层电阻为 20 Ω / □,这是第一电极 2。在第一电极 2 上通过真空蒸发用式 14 所示的化合物形成厚为 20nm 的空穴传输层 3。在其上通过真空蒸发用式 1 所示的化合物形成厚为 50nm 的发光层 4。接着通过真空蒸发用式 18 所示的化合物形成厚为 20nm 的电子传输层 5,。使用掩模,通过真空蒸发,形成宽为 80 μ m,间距为 120 μ m,厚为 200nm 的条形 Mg-Ag 合金作为第二电极 6,使得该条垂直于第一电极的条,结果制得发光二极管。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 15000cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0123] 实施例 13

[0124] 用与实施例 9 相同的过程制备发光二极管,除了是 ZrO<sub>2</sub> 而不是 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层,通过真空沉积被形成在玻璃基底上,厚为 1.2 μ m。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 15300cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0125] 实施例 14

[0126] 混合有乙醇、丁基溶纤剂和硅溶胶(其中从四 etoxy 硅烷、乙醇、和草酸以及粒径为 15nm 的二氧化硅颗粒获得的反应物被分配在甲醇中)的涂层溶液,通过旋转涂布机涂布在玻璃基底上,在 300℃ 温度加热,固化厚度为 1000 □ (即 100nm)。所得层的折射率为 1.28。通过 RF 溅射装置,在 RF 输出为 200W、形成时间为 400 秒条件下,在其上形成 Co。结束后,在 RF 功率为 100W 和蚀刻时间为 80 秒条件下,用 2.6Pa 压力的 CF<sub>4</sub> 气体进行活性离子蚀刻。蚀刻后,用王水除去 Co。所得基底表面被粗糙化,使平均粗糙度为 0.07 μ m 并且展开面积比为 1.15。在其上,通过等离子体 CVD 形成 1.2 μ m 厚的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。所得 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层的折射率为 1.98。通过抛光使 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层平面化,在其上形成宽为 80 μ m,间距为 120 μ m 的条形 ITO,使得其薄层电阻为 20 Ω / □,这是第一电极 2。在第一电极 2 上通过真空蒸发用式 14 所示的化合物形成厚为 20nm 的空穴传输层 3。在其上通过真空蒸发用式 1 所示的化合物形成厚为 50nm 的发光层 4。接着,通过真空蒸发用式 18 所示的化合物形成厚为 20nm 的电子传输层 5。接着使用掩模,通过真空蒸发,形成宽为 80 μ m,间距为 120 μ m,和厚为 200nm 的条形 Mg-Ag 合金作为第二电极 6,使得该条垂直于第一电极的条,结果制得发光二极管。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 15900cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0127] 实施例 15

[0128] 在玻璃基底上用 Ar 进行背溅射,直到基底表面的中心线平均粗糙度为 0.01 μ m。在其上,用等离子体 CVD 形成 1.2 μ m 厚的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。所得 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层的折射率为 1.98。通过抛光使 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层平面化。在其上,用溅射法形成宽为 80 μ m,间距为 120 μ m 的条形 ITO,使得其薄层电阻为 20 Ω / □,这是第一电极 2。在第一电极 2 上通过真空蒸发用式 5 所示的化合物形成厚为 100nm 的发光层 4。接着使用掩模,通过真空蒸发,形成宽为 80 μ m,间距为 120 μ m,厚为 200nm 的条形 Mg-Ag 合金作为第二电极 6,,使得该条垂直于第一电极的条,结果制得发光二极管。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上,结果获得 4050cd/m<sup>2</sup> 的发光度,每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0129] 实施例 16

[0130] 在玻璃基底上用 Ar 进行背溅射, 直到基底表面的中心线平均粗糙度为  $0.01 \mu m$ 。在其上, 用等离子体 CVD 形成  $1.2 \mu m$  厚的  $Si_3N_4$ 。所得  $Si_3N_4$  层的折射率为 1.98。通过抛光使  $Si_3N_4$  层平面化。在其上形成宽为  $80 \mu m$ , 间距为  $120 \mu m$  的条形 ITO, 使得其薄层电阻为  $20 \Omega / \square$ , 这是第一电极 2。在第一电极 2 上通过真空蒸发用式 14 所示的化合物形成厚为  $20nm$  的空穴传输层 3,。在其上通过真空蒸发用式 1 所示的化合物形成厚为  $50nm$  的发光层 4。接着使用掩模, 通过真空蒸发, 形成宽为  $80 \mu m$ , 间距为  $120 \mu m$ , 厚为  $200nm$  的条形 Mg-Ag 合金作为第二电极 6, 使得该条垂直于第一电极的条, 结果制得发光二极管。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上, 结果获得  $8500cd/m^2$  的发光度, 每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0131] 实施例 17

[0132] 在玻璃基底上用 Ar 进行背溅射, 直到基底表面的中心线平均粗糙度为  $0.01 \mu m$ 。在其上, 用等离子体 CVD 形成  $1.2 \mu m$  厚的  $Si_3N_4$ 。所得  $Si_3N_4$  层的折射率为 1.98。通过抛光使  $Si_3N_4$  层平面化。在其上形成宽为  $80 \mu m$ , 间距为  $120 \mu m$  的条形 ITO, 使得其薄层电阻为  $20 \Omega / \square$ , 这是第一电极 2。在第一电极 2 上通过真空蒸发用式 14 所示的化合物形成厚为  $20nm$  的空穴传输层 3。在其上通过真空蒸发用式 1 所示的化合物形成厚为  $50nm$  的发光层 4。接着, 通过真空蒸发用式 18 所示的化合物形成厚为  $20nm$  的电子传输层 4。使用掩模, 通过真空蒸发, 形成宽为  $80 \mu m$ , 间距为  $120 \mu m$ , 厚为  $200nm$  的条形 Mg-Ag 合金作为第二电极 6, 使得该条垂直于第一电极的条, 结果制得发光二极管。10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上, 结果获得  $9050cd/m^2$  的发光度, 每一有机 EL 元件没有向相邻象素漏光。

[0133] 对比实施例 1

[0134] 用与实施例 1 相同的过程制备发光二极管, 除了没有在玻璃基底上进行背溅射。当 10V 的 DC 电压依次施加在发光二极管的每一有机 EL 元件上时, 从每一元件获得  $3000cd/m^2$  的发光度, 不过, 当打开每一象素时, 从与象素相邻的象素区观察到漏光。

[0135] 根据本发明的有机 EL 元件, 可以有效防止漏光以提高出光率, 可以提供具有优良性能的发光二极管和显示装置。

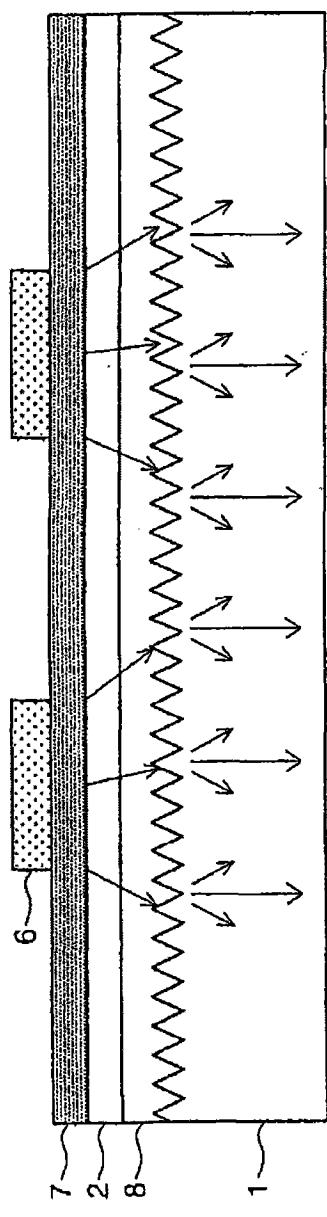


图 1

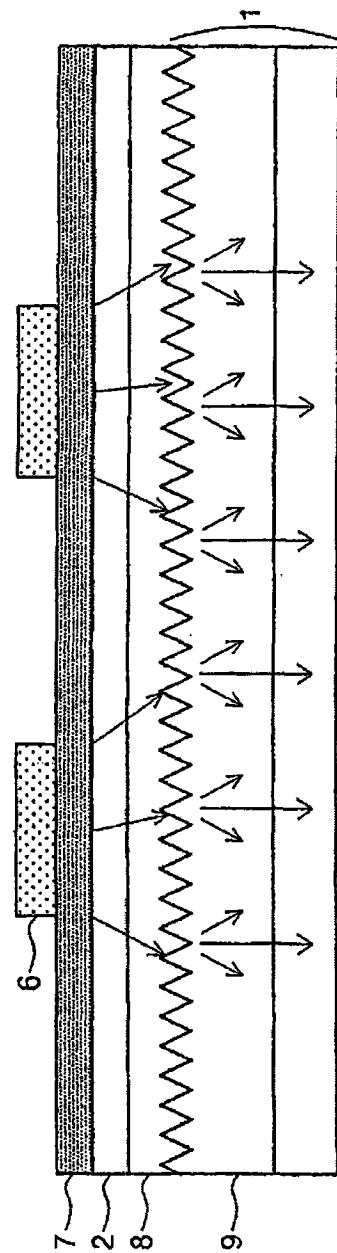


图 2

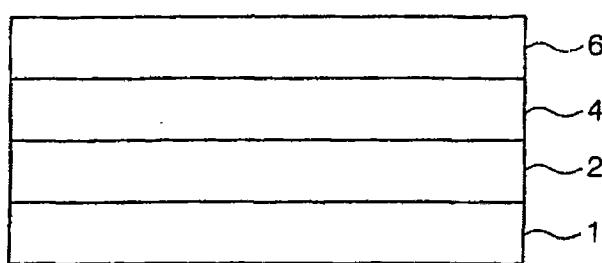


图 3

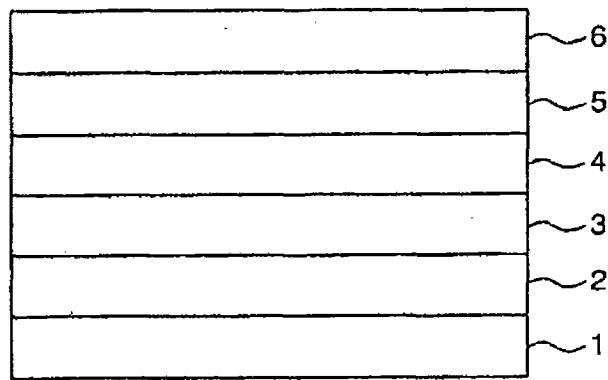


图 4

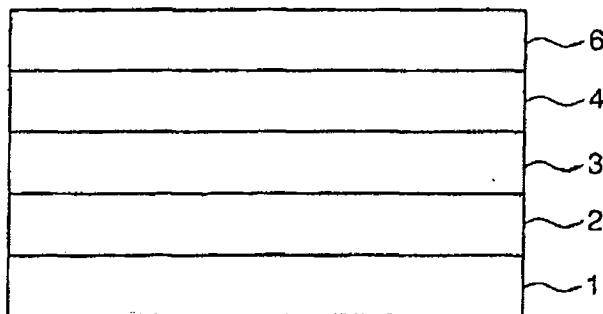


图 5

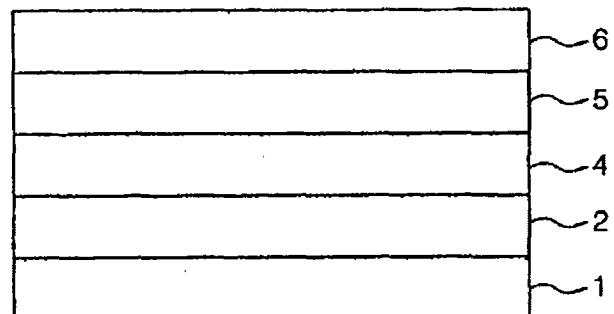


图 6