



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101800241 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

(21) 申请号 201010113444.8

H01L 51/56(2006.01)

(22) 申请日 2010.02.03

(30) 优先权数据

2009-022609 2009.02.03 JP

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 森裕行 细田英正 足田政宪

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

H01L 27/32(2006.01)

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 21/84(2006.01)

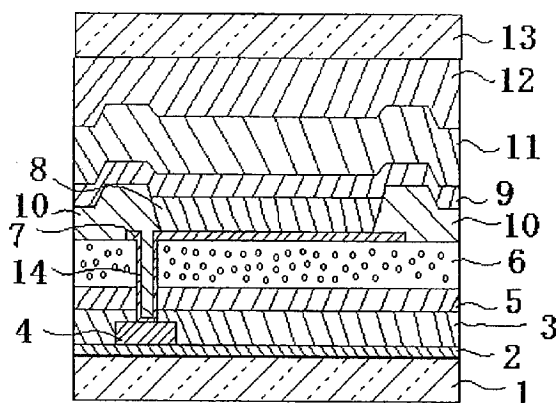
权利要求书 1 页 说明书 32 页 附图 3 页

(54) 发明名称

有机电致发光显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种有机电致发光显示装置,其包括:有机电致发光元件,所述有机电致发光元件包括透明电极、对电极和被安置在所述透明电极和所述对电极之间的有机化合物层,所述有机化合物层包括发光层;和含细粒层,所述含细粒层被布置在从所述发光层发射的光的光程上并且与所述透明电极相邻,其中所述含细粒层含有有机树脂材料和细粒,所述有机树脂材料的折射率等于或低于所述透明电极的折射率,所述细粒的折射率高于所述有机树脂材料的折射率并且重量平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,并且所述含细粒层的厚度为 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。



1. 一种有机电致发光显示装置,所述有机电致发光显示装置包括:

有机电致发光元件,所述有机电致发光元件包括透明电极、对电极和被安置在所述透明电极和所述对电极之间的有机化合物层,所述有机化合物层包括发光层,和

含细粒层,所述含细粒层被布置在从所述发光层发射的光的光程上并且与所述透明电极相邻,

其中所述含细粒层含有有机树脂材料和细粒,所述有机树脂材料的折射率等于或低于所述透明电极的折射率,所述细粒的折射率高于所述有机树脂材料的折射率并且重量平均粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$,并且所述含细粒层的厚度为 $2\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中在所述含细粒层中的所述细粒是初级粒子。

3. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述含细粒层还包含细粒分散剂。

4. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其还包括:反射片,所述反射片被设置在所述含细粒层的与安置有所述透明电极的表面相反的表面;夹层绝缘层,所述夹层绝缘层被设置在所述反射片的与所述含细粒层相邻的表面相反的表面;和基板,所述基板被设置在所述夹层绝缘层的与所述反射片相邻的表面相反的表面。

5. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其还包括基板,所述基板被设置在所述含细粒层的与安置有所述透明电极的表面相反的表面。

6. 根据权利要求 4 所述的有机电致发光显示装置,其还包括被设置在钝化层上的有机薄膜晶体管。

7. 根据权利要求 6 所述的有机电致发光显示装置,其中所述有机电致发光显示装置的驱动器系统是薄膜晶体管驱动器。

8. 根据权利要求 6 所述的有机电致发光显示装置,其中在所述含细粒层中,形成用于连接所述透明电极和所述有机薄膜晶体管的接触孔。

有机电致发光显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光显示装置。

背景技术

[0002] 有机电致发光显示装置（有机 EL 显示装置）是自发光型显示装置，并且用于显示和照明。与常规的 CRT 和 LCD 相比，有机 EL 显示器具有可见度高并且没有视角依赖性的这些显示性能的优点，并且还具有显示装置可以变得更轻和更薄的优点。同时，有机 EL 照明除能够实现更轻和更薄的装置以外，还具有通过使用挠性基板实现具有迄今还未实现的形状的照明器材的可能性的优点。

[0003] 有机电致发光显示装置具有如上所述的优良特性，但是包括发光层在内的构成显示装置的各层的折射率高于空气的折射率。例如，在有机电致发光显示装置中，有机薄膜层如发光层具有 1.6 至 2.1 的折射率。因此，发射光容易在界面全反射，并且光提取效率小于 20%。因此，大部分光损失。

[0004] 作为提高光提取效率的对策，例如，提出了下列方法：其中安置透明层以邻近在光提取表面侧的透明电极和与在透明层的光提取表面附近或在透明层内部的显著地引起光的反射和散射角干扰的区域的方法（例如，参见日本专利申请公开（JP-A）2004-296429）；其中在从发光层发射的光从有机物质层传播到光透射性绝缘层的光程上，安置细粒分散在基材中的细粒分散层的方法（例如，参见日本专利申请公开（JP-A）2006-107744）；在防止有机 EL 元件的界面全反射的位置形成衍射光栅或波带片的方法（例如，参见日本专利（JP-B）2991183）；以及其中在光透射性基板和光透射性电极之间安置光学单元，所述光学单元被构造使得在光在光透射性基板和光透射性电极之间的界面全反射的角度范围内，在光透射性电极上的至少一部分入射光被散射和 / 或衍射而通过光透射性基板出去，而进入光透射性基板和光透射性电极的入射光被弱散射和 / 或透射而通过光透射性基板出去的方法（例如，参见日本专利申请公开（JP-A）2006-54197）。

[0005] 然而，在 JP-A 2004-296429 公开的方法中，为了提高光散射效率，必需使引起光反射和散射角的干扰的区域的厚度变厚，因此难以在该区域内产生孔，从而不能将该方法用于有机电致发光显示装置。

[0006] 在 JP-A2006-107744 公开的方法中，细粒分散层具有薄的厚度，并且其中所含的细粒具有大的直径，因此导致差的光散射效率，并且细粒容易聚集，从而在细粒分散层的表面中导致大尺寸凹部 / 凸部，这导致图像渗出和图像模糊的发生。而且，在 JP-A 2006-107744 中公开的方法具有制备过程复杂的问题。

[0007] 在 JP-B 2991183 和 JP-A 2006-54197 中公开的方法引起光提取效率仍然不足的问题。

发明内容

[0008] 本发明旨在解决相关技术中的上述问题并且旨在达到下列目的。具体地，本发明

的一个目的是提供一种能够提高光提取效率并且减少图像渗出的有机电致发光显示装置。

[0009] 用于解决上述问题的手段如下：

[0010] <1> 一种有机电致发光显示装置，所述有机电致发光显示装置包括：

[0011] 有机电致发光元件，所述有机电致发光元件包括透明电极、对电极和被安置在所述透明电极和所述对电极之间的有机化合物层，所述有机化合物层包括发光层，和

[0012] 含细粒层，所述含细粒层被布置在从所述发光层发射的光的光程上并且与所述透明电极相邻，

[0013] 其中所述含细粒层含有有机树脂材料和细粒，所述有机树脂材料的折射率等于或低于所述透明电极的折射率，所述细粒的折射率高于所述有机树脂材料的折射率并且重量平均粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ ，并且所述含细粒层的厚度为 $2\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 。

[0014] 在根据 <1> 所述的有机电致发光显示装置中，当光通过含细粒层时，从发光层发射的光被散射。

[0015] <2> 根据 <1> 所述的有机电致发光显示装置，其中在所述含细粒层中的所述细粒是初级粒子。

[0016] <3> 根据 <1> 和 <2> 中任一项所述的有机电致发光显示装置，其中所述含细粒层还包含细粒分散剂。

[0017] <4> 根据 <1> 至 <3> 中任一项所述的有机电致发光显示装置，其还包括：反射片，所述反射片被设置在所述含细粒层的与安置有所述透明电极的表面相反的表面；夹层绝缘层，所述夹层绝缘层被设置在所述反射片的与所述含细粒层相邻的表面相反的表面；和基板，所述基板被设置在所述夹层绝缘层的与所述反射片相邻的表面相反的表面。

[0018] 根据 <4> 所述的有机电致发光显示装置采用了顶部发射型构造，其中从发光层发射的光通过透明电极，已经通过透明电极的光通过含细粒层，已经通过含细粒层的光在反射片的表面被反射，在反射片的表面的反射光然后通过含细粒层，然后已经通过含细粒层的光通过透明电极。

[0019] <5> 根据 <1> 至 <3> 中任一项所述的有机电致发光显示装置，其还包括基板，所述基板被设置在所述含细粒层的与安置有所述透明电极的表面相反的表面。

[0020] 根据 <5> 所述的有机电致发光显示装置采用了底部发射型构造，其中从发光层发射的光通过透明电极，已经通过透明电极的光通过含细粒层，已经通过含细粒层的光通过基板。

[0021] <6> 根据 <4> 至 <5> 中任一项所述的有机电致发光显示装置，其还包括被设置在钝化层上的有机薄膜晶体管。

[0022] <7> 根据 <6> 所述的有机电致发光显示装置，其中所述有机电致发光显示装置的驱动器系统是薄膜晶体管驱动器。

[0023] <8> 根据 <6> 和 <7> 中一项所述的有机电致发光显示装置，其中在所述含细粒层中，形成用于连接所述透明电极和所述有机薄膜晶体管的接触孔。

[0024] 根据本发明，可以解决相关技术中的问题，并且提供一种能够提高光提取效率并且减少图像渗出的有机电致发光显示装置。

附图说明

- [0025] 图 1 是示出顶部发射型有机电致发光显示装置的构造的一个实例的图。
- [0026] 图 2 是示出底部发射型有机电致发光显示装置的构造的一个实例的图。
- [0027] 图 3A 是示出制造用于有机 EL 显示装置的 TFT 基板的方法的一个实例的图（第一步骤）。
- [0028] 图 3B 是示出制造用于有机 EL 显示装置的 TFT 基板的方法的一个实例的图（第二步骤）。
- [0029] 图 3C 是示出制造用于有机 EL 显示装置的 TFT 基板的方法的一个实例的图（第三步骤）。
- [0030] 图 3D 是示出制造用于有机 EL 显示装置的 TFT 基板的方法的一个实例的图（第四步骤）。
- [0031] 图 4 是示出顶部发射型有机电致发光显示装置中的用于有机 EL 显示装置的 TFT 基板的一个实例的图。
- [0032] 图 5 是示出底部发射型有机电致发光显示装置中的用于有机 EL 显示装置的 TFT 基板的一个实例的图。

具体实施方式

- [0033] 下面,将详细描述根据本发明的有机电致发光显示装置。
- [0034] （有机电致发光显示装置）
- [0035] 有机电致发光显示装置至少包括有机 EL 元件和含细粒层,并且根据需要还包括其它部件。
- [0036] 〈有机 EL 元件〉
- [0037] 有机 EL 元件具有阴极、阳极（透明电极和对电极）和在两个电极之间有机化合物层,该有机化合物层包括发光层（有机发光层）。根据发光元件的性能,用于阳极和阴极的电极中的至少一个优选是透明的。
- [0038] 作为层压的有机化合物层的构造,优选其中在从阳极侧观察时,空穴传输层、有机发光层和电子传输层以此顺序层叠的方面。层压的有机化合物层还包括在空穴传输层和阳极之间的空穴注入层和 / 或在有机发光层和电子传输层之间的电子传输中间层。另外,可以在有机发光层和空穴传输层之间安置空穴传输中间层。类似地,可以在阴极和电子传输层之间安置电子注入层。
- [0039] 应指出这些层中的每一个可以具有多个第二层。
- [0040] 有机发光层对应发光层,而阳极和阴极以及除有机发光层以外的各层分别对应上述其它部件。
- [0041] 构成有机化合物层的层的每一个可以通过选自以下方法中的任何方法有利地形成:干法成膜法如气相沉积和溅射;转印法、印刷法、涂布法、喷墨法和喷涂法。
- [0042] 《阳极》
- [0043] 阳极通常足以具有将空穴供给至有机化合物层的电极的功能。阳极的形状、结构和尺寸不受特别限制,并且这些阳极可以根据发光元件的预期应用和目的从已知的电极材料中任意地选择。如上所述,阳极是以透明阳极的形式提供的。

[0044] 阳极材料的优选实例包括金属、合金、导电化合物和这些材料的混合物。阳极材料的具体实例包括掺杂有铟、氟等的锡氧化物 (ATO、FTO) ;导电金属氧化物如氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化锡铟 (ITO) 和氧化锌铟 (IZO) ;金属如金、银、铬和镍,这些金属与导电金属氧化物的混合物和层压体;无机导电材料如碘化铜和硫化铜;有机导电材料如聚苯胺、聚噻吩和聚吡咯以及这些有机导电材料与 ITO 的层压体等。在这些材料之中,优选的是导电金属氧化物,并且出于生产率、高电导率、透明度等的观点,特别优选 ITO。

[0045] 考虑到构成阳极的材料合适性,可以通过任意地选自以下方法中的方法在基板上形成阳极:湿法型方法如印刷法和涂布法;物理方法如真空气相沉积法、溅射法和离子电镀法;和化学方法如 CVD 法和等离子体 CVD 法。例如,如果选择 ITO 作为阳极材料,则可以根据直流或高频溅射法、真空气相沉积法、离子电镀法等形成阳极。

[0046] 在有机 EL 元件中,要形成的阳极的位置不受特别限制,并且可以根据发光元件的预期应用和目的在任意处形成阳极。然而,优选在基板上形成阳极。在这种情况下,阳极可以在基板的一侧的整个表面上形成或者可以在基板的一部分上形成。

[0047] 在阳极的形成中,阳极的图案化可以通过化学蚀刻如光刻进行,可以通过使用激光器等物理蚀刻进行,可以通过在叠加的掩模上的真空气相沉积或溅射进行,或者可以使用剥离 (lift-off) 方法或印刷法。

[0048] 阳极的厚度可以根据构成阳极的材料任意地选择,并且不能明确地被限定。但是,它通常为约 10nm 至约 50 μm ,优选 50nm 至 20 μm 。

[0049] 阳极的电阻值优选为 $10^3 \Omega / \text{平方}$ 以下,更优选为 $10^2 \Omega / \text{平方}$ 以下。当阳极透明时,它是无色和透明的,或者可以是有色和透明的。为了收集来自透明阳极侧的光,阳极的透射率优选为 60% 以上,更优选为 70% 以上。

[0050] 与透明阳极相关的详细描述在 Yutaka Sawada 监督的 Tomei Denkyoku-Makuno Shintenkai (透明导电膜的新开发 (New Developments of transparent Electroconductive films)) "CMC Publishing Co., Ltd. (1999) 中被找到,并且其中的描述可以适用于本发明。当使用低耐热性的塑料基板时,优选在 150°C 以下的低温用 ITO 或 IZO 形成的透明阳极膜。

[0051] 《阴极》

[0052] 阴极通常足以具有将电子注入至有机化合物层中的电极的功能。阴极的形状、结构和尺寸不受特别限制,并且这些阴极可以根据发光元件的预期应用和目的从已知的电极材料中任意地选择。

[0053] 构成阴极的材料优选实例包括金属、合金、导电化合物和这些材料的混合物。阴极材料的具体实例包括碱金属 (例如 Li、Na、K、Cs 等)、碱土金属 (例如 Mg、Ca 等) 和稀土金属如金、银、铅、铝、钠-钾合金、锂-铝合金、镁-银合金、铟和镱。这些材料可以单独使用,但是,出于同时实现稳定性和电子注入性能的观点,可以优选组合使用两种以上的材料。

[0054] 在这些之中,作为构成阴极的材料,根据电子注入性能优选碱金属和碱土金属,并且主要含有铝的材料由于它们的优异储存稳定性是优选的。

[0055] 主要含有铝的材料是指单独的铝、铝与 0.01 质量%至 10 质量%的碱金属或碱土金属的合金,或者这些的混合物 (例如,锂-铝合金、镁-铝合金,等)。

[0056] 在日本专利申请公开 (JP-A) 2-15595 和 5-121172 中详细公开了阴极材料,并且可

以在本发明中使用其中所述的材料。

[0057] 阴极可以通过已知的方法形成,而不受特别限制。例如,考虑到构成阴极的材料合适性,可以通过任意地选自以下方法中的方法在基板上形成阴极:湿法型方法如印刷法和涂布法;物理方法如真空气相沉积法、溅射法和离子电镀法;和化学方法如 CVD 法和等离子体 CVD 法。例如,在选择金属作为阴极材料的情况下,可以通过溅射法等使用一种材料形成阴极,或者使用两种以上的材料同时或者依次形成阴极。

[0058] 在阴极的形成中,阴极的图案化可以通过化学蚀刻如光刻进行,可以通过使用激光器等物理蚀刻进行,可以通过在叠加的掩模上的真空气相沉积或溅射进行,或者可以使用剥离方法或印刷法。

[0059] 要形成的阴极的位置不受特别限制,并且在本发明中可以在任意处形成阴极。阴极可以在有机化合物层的整个表面上形成或者可以在其一部分上形成。

[0060] 由碱金属或碱土金属的氟化物或者氧化物组成的电介质层可以以 0.1nm 至 5nm 的厚度插入到阴极和有机层之间。电介质层可以被认为是电子注入层的类型。电介质层可以通过例如真空沉积法、溅射法、离子电镀法等形成。

[0061] 阴极的厚度可以根据构成阴极的材料任选地选择,并且不能明确地被限定。但是,它通常为约 10nm 至约 5 μm ,优选 50nm 至 1 μm 。

[0062] 阴极可以是透明或者不透明的。透明阴极可以通过以 1nm 至 10nm 的厚度形成阴极材料的膜,并且在其上进一步层压透明导电材料如 ITO 和 IZO 而形成。

[0063] 《有机化合物层》

[0064] 有机 EL 元件具有至少一个包括有机发光层的有机化合物层。作为与有机发光层不同的有机化合物层,示例的是空穴传输层、电子传输层、空穴阻挡层、电子阻挡层、空穴注入层、电子注入层等。

[0065] 在本发明的有机 EL 元件中,构成一个或多个有机化合物层的各层可以通过干膜形成法如气相沉积法和溅射法;湿法型涂布法、转印法、印刷法和喷墨法中的任一种适当地形成。

[0066] <<< 有机发光层 >>>

[0067] 发光层是具有在施加电场时接受来自阳极、空穴注入层或空穴传输层的空穴的功能和接受来自阴极、电子注入层或电子传输层的电子的功能并且提供空穴和电子复合从而发光的场所的层。

[0068] 有机发光层可以由单独的发光材料组成,或者可以由含有主体(host)材料和发光掺杂剂的混合层组成。发光掺杂剂可以是荧光发光材料或磷光发光材料,或者可以是其两种以上。主体材料优选是电荷传输材料。主体材料可以是其一种或者两种以上,并且例如,它可以是电子传输主体材料与空穴传输主体材料组成的混合层。有机发光层还可以含有不具有电荷传输性能的非发光材料。

[0069] 有机发光层可以是单层或者可以由两层以上组成,并且各层可以以不同的发光颜色发光。

[0070] 对于发光掺杂剂,磷光发光材料和荧光发光材料两者均可以被用作掺杂剂(磷光发光掺杂剂、荧光发光掺杂剂)。

[0071] 有机发光层可以含有两种以上的发光掺杂剂以提高色纯度并且以扩展发光波长

范围。出于驱动耐久性的观点,参照相对主体化合物的电离电势差 (ΔI_p) 和相对主体化合物的电子亲和势差 (ΔE_a),发光掺杂剂优选是进一步满足 $1.2\text{eV} > \Delta I_p > 0.2\text{eV}$ 和 / 或 $1.2\text{eV} > \Delta E_a > 0.2\text{eV}$ 的关系的掺杂剂。

[0072] 磷光发光掺杂剂不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。例如,示例的是含有过渡金属原子或镧系元素原子的配合物。

[0073] 过渡金属原子不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择,但是,优选的过渡金属是钪,铈,钇,钆,铈,铉,铈,金,银,铜和铂;更优选铈,铈和铂,特别优选铈和铂。

[0074] 镧系元素原子不受特别限制，并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括镧，铈，镨，钕，钐，钆，铽，镱，铥，钫，铪，铌，钼，锆，铟和铊。在这些之中，优选钕，钐和钆。

[0075] 作为配合物的配体,示例的是在以下文献中描述的配体:G.Wilkinson 著的、由 Pergamon Press Ltd 出版(1987)的“综合配位化学(Comprehensive Coordination Chemistry)”,H.Yersin 著的、由 Springer-Verlag Co 在 1987 年出版的“配位化合物的光化学和光物理(Photochemistry and Photophysics of Coordinating Ion Compounds)”,和 Akio Yamamoto 著的、由 Shokabo Publishing Co., Ltd. 在 1982 年出版的“Yuhki Kinzoku Kagaku-Kiso To Ouyou(有机金属化学-器件和应用(Organic Metal Chemistry-Devices and Applications))”。

[0076] 配体的具体优选实例包括卤素配体（优选为氯配体）；芳香族碳环配体（例如，环戊二烯基阴离子，苯阴离子，或萘基阴离子等，这些配体优选具有 5 至 30 个碳原子，更优选具有 6 至 30 个碳原子，还更优选具有 6 至 20 个碳原子，特别优选具有 6 至 12 个碳原子）；含氮杂环配体（例如，苯基吡啶，苯并喹啉，羟基喹啉，联吡啶，菲咯啉等，这些配体优选具有 5 至 30 个碳原子，更优选具有 6 至 30 个碳原子，还更优选具有 6 至 20 个碳原子，特别优选具有 6 至 12 个碳原子）；二酮配体（例如，乙酰丙酮等），羧酸配体（例如，乙酸配体等，这些配体优选具有 2 至 30 个碳原子，更优选具有 2 至 20 个碳原子，特别优选 2 至 16 个碳原子）；醇盐配体（例如，酚盐配体等，这些配体优选具有 1 至 30 个碳原子，更优选具有 1 至 20 个碳原子，还更优选为 6 至 20 个碳原子）；甲硅烷氧基配体（例如，三甲代甲硅烷基氧基配体，二甲基-叔丁基甲硅烷氧基配体，三苯基甲硅烷氧基配体等，这些配体优选具有 3 至 40 个碳原子，更优选具有 3 至 30 个碳原子，特别优选 3 至 20 个碳原子）；一氧化碳配体，异硝酰基（isonitryl）配体，和氰基配体，磷配体（例如，三苯基膦配体等，这些配体优选具有 3 至 40 个碳原子，更优选具有 3 至 30 个碳原子，还更优选具有 3 至 20 个碳原子，特别优选 6 至 20 个碳原子）；硫醇盐配体（例如，苯基硫醇盐配体等，这些配体优选具有 1 至 30 个碳原子，更优选具有 1 至 20 个碳原子，还更优选具有 6 至 20 个碳原子）；氧化膦配体（例如，三苯基氧化膦配体等，这些配体优选具有 3 至 30 个碳原子，更优选具有 8 至 30 个碳原子，还更优选具有 18 至 30 个碳原子），更优选含氮杂环配体。

[0077] 配合物可以在化合物中具有一个过渡金属原子,或者可以具有两个以上的过渡金属原子,即,可以是所谓的双核配合物。配合物可以同时含有不同的两种以上的金属原子。

[0078] 作为发光掺杂剂,示例的是在以下文献中描述的磷光发光化合物:US6303238B1、US 6097147、W000/57676、W000/70655、W001/08230、W001/39234A2、W001/41512A1、W002/02714A2、W002/15645A1、W002/44189A1、W005/19373A2、日本专利申请公开(JP-A)2001-247859、2002-302671、2002-117978、2003-133074、2002-235076、

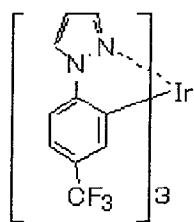
2003-123982、2002-170684、EP 1211257、日本专利申请公开 (JP-A) 2002-226495、2002-234894、2001-247859、2001-298470、2002-173674、2002-203678、2002-203679、2004-357791、2006-256999、2007-19462、2007-84635 和 2007-96259。在这些磷光发光化合物之中,优选的是 Ir 配合物, Pt 配合物, Cu 配合物, Re 配合物, W 配合物, Rh 配合物, Ru 配合物, Pd 配合物, Os 配合物, Eu 配合物, Tb 配合物, Gd 配合物, Dy 配合物和 Ce 配合物;并且更优选的是 Ir 配合物, Pt 配合物和 Re 配合物。在这些中,还更优选的是各自具有至少一个形成金属-碳键,金属-氮键,金属-氧键或金属-硫键的配体的 Ir 配合物, Pt 配合物和 Re 配合物。特别优选的是各自包含三齿以上的多齿配体的 Ir 配合物, Pt 配合物和 Re 配合物。

[0079] 荧光发光掺杂剂不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括苯并噁唑,苯并咪唑,苯并噻唑,苯乙烯基苯,聚苯,二苯基丁二烯,四苯基丁二烯,萘酰亚胺,香豆素,吡喃,紫环酮 (perinone),噻二唑,醛连氮,吡嗪 (pyrazine),环戊二烯,双苯乙烯基蒽,喹吖啶酮,吡咯并吡啶,噻二唑并吡啶,苯乙烯基胺,芳香族二次甲基化合物,芳香族稠合多环化合物 (蒽,菲咯啉,芘,花,红荧烯,并五苯等),由 8-羟基喹啉的金属配合物代表的各种金属配合物,吡咯亚甲基 (pyrromethene) 配合物和稀土配合物;聚合物化合物如聚噻吩,聚亚苯基 (polyphenylene),聚亚苯基亚乙烯基 (polyphenylene vinylene);有机硅烷,以及它们的衍生物。

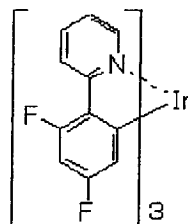
[0080] 发光掺杂剂的实例包括由下列结构式中的每一个表示的化合物,但是不限于此。

[0081]

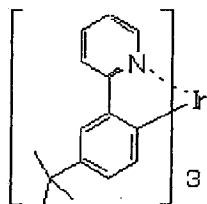
D-1



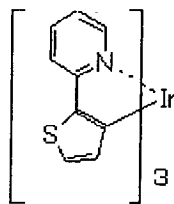
D-2



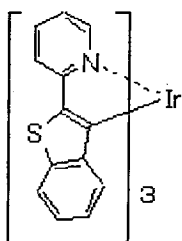
D-3



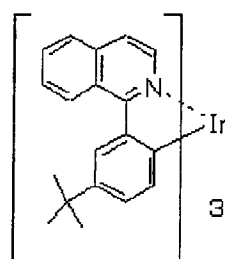
D-4



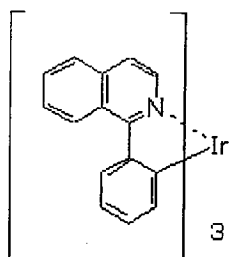
D-5



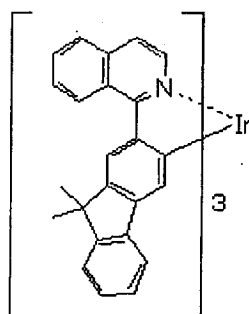
D-6



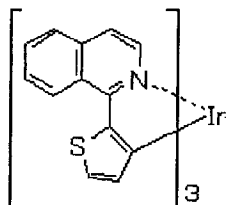
D-7



D-8

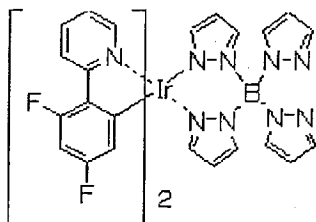


D-9

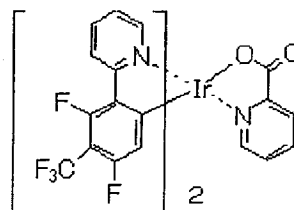


[0082]

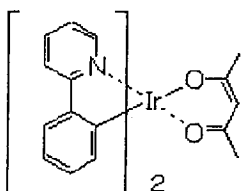
D-10



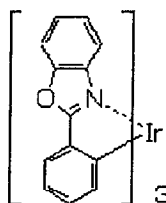
D-11



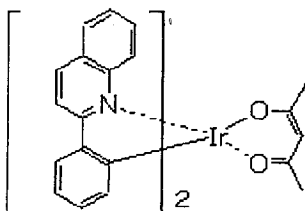
D-12



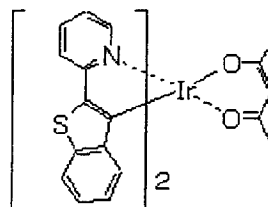
D-13



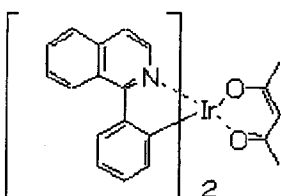
D-14



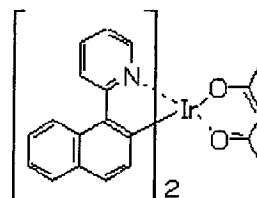
D-15



D-16

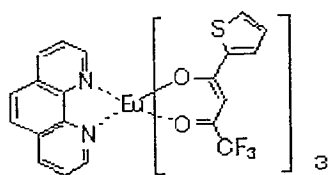


D-17

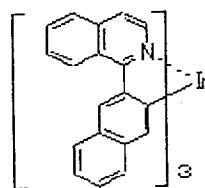


[0083]

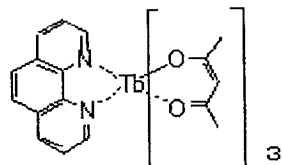
D-18



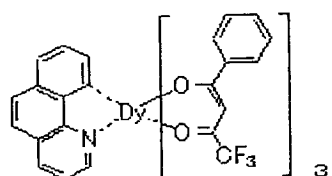
D-19



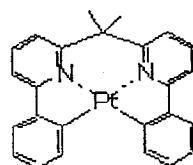
D-20



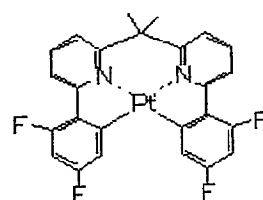
D-21



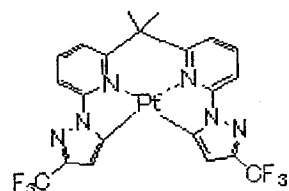
D-22



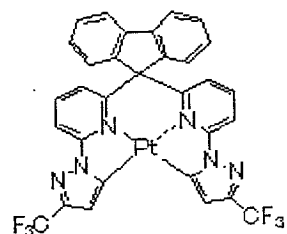
D-23



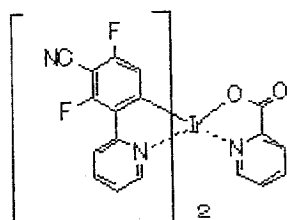
D-24



D-25

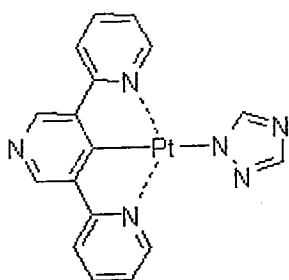


D-26

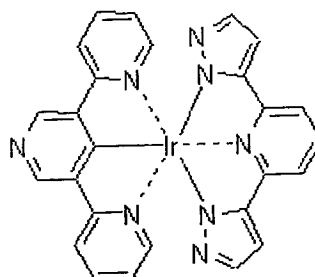


[0084]

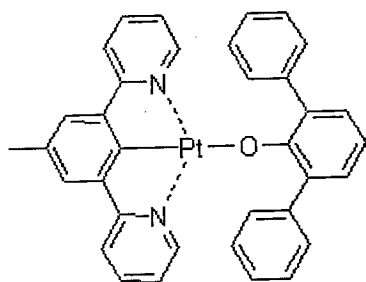
D-27



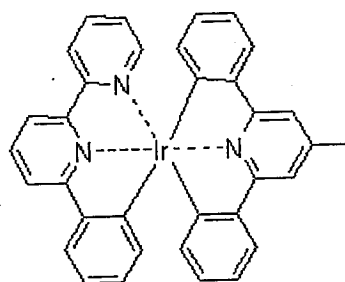
D-28



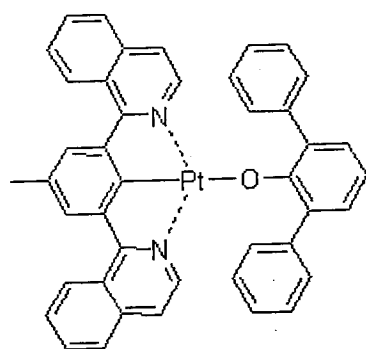
D-29



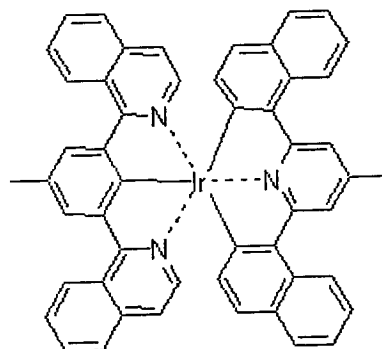
D-30



D-31

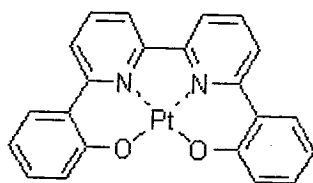


D-32

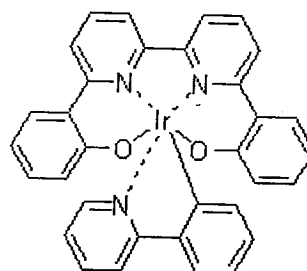


[0085]

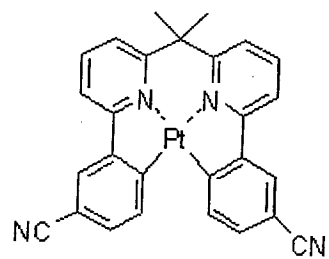
D-33



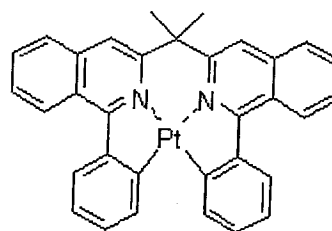
D-34



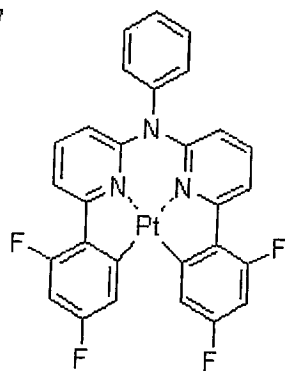
D-35



D-36

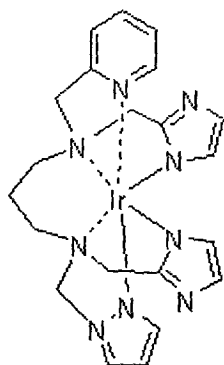


D-37

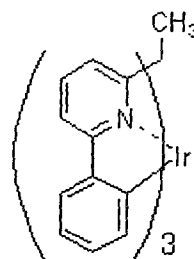


[0086]

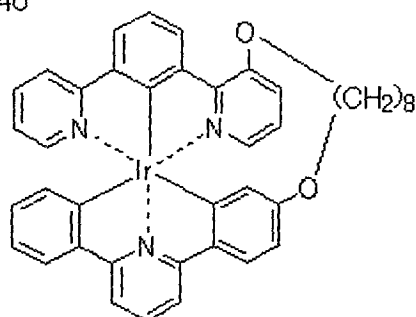
D-38



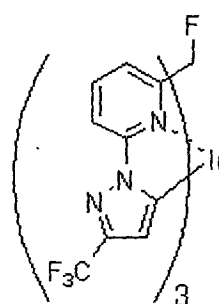
D-39



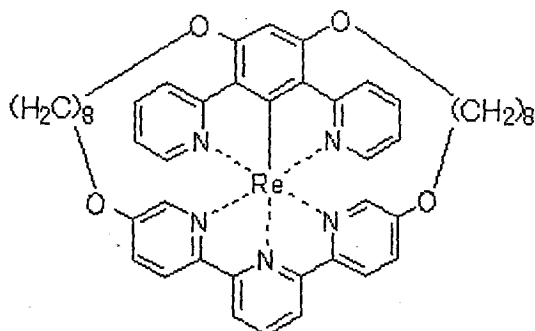
D-40



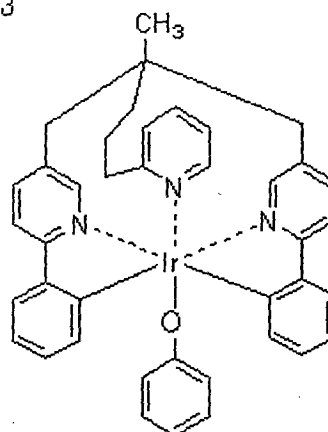
D-41



D-42



D-43



[0087] 相对于形成有机发光层的化合物的总质量,在有机发光层中的发光掺杂剂的含量通常为 0.1 质量%至 50 质量%。但是,出于耐久性和外部量子效率的观点,优选其以 1 质量%至 50 质量%的量含有,更优选其以 2 质量%至 40 质量%的量含有。

[0088] 有机发光层的厚度不受特别限制,但是通常地,它优选为 2nm 至 500nm。出于外部量子效率的观点,它更优选为 3nm 至 200nm,特别优选 5nm 至 100nm。

[0089] 作为主体材料,可以使用空穴传输性能优良的空穴传输主体材料(另外,可以被称为“空穴传输主体”)以及电子传输性能优良电子传输主体化合物(另外,可以被称为“电子传输主体”)。

[0090] 在有机发光层中的空穴传输主体的具体实例包括下列材料:吡咯,吡啶,吡嗪,氮

杂吡啶,氮杂呋唑,三唑,噁唑,噁二唑,吡唑,咪唑,噻吩,聚芳基烷烃,吡啶啉,吡啶啉酮,苯二胺,芳基胺,氨基取代的查耳酮,苯乙烯基蒽,茚酮,脞,芪,硅氮烷,芳香族叔胺化合物,苯乙烯基胺化合物,芳香族二次甲基化合物,卟啉化合物,聚硅烷化合物,聚(N-乙烯基呋唑),苯胺共聚物,导电高分子低聚物如噻吩低聚物,聚噻吩等,有机硅烷,碳膜,它们的衍生物。

[0091] 空穴传输主体优选为吡啶衍生物,呋唑衍生物,芳香族叔胺化合物或噻吩衍生物,更优选为在其分子中具有呋唑基的化合物,特别优选为在其分子中具有叔丁基取代的呋唑基的化合物。

[0092] 出于提高耐久性并且降低驱动电压的观点,在有机发光层中的电子传输主体优选具有 2.5eV 至 3.5eV,更优选 2.6eV 至 3.4eV,特别优选 2.8eV 至 3.3eV 的电子亲和势 E_a ,并且出于提高耐久性并且降低驱动电压的观点,在有机发光层中的电子传输主体优选具有 5.7eV 至 7.5eV,更优选为 5.8eV 至 7.0eV,特别优选 5.9eV 至 6.5eV 的电离电势 I_p 。

[0093] 这些电子传输主体的具体实例包括吡啶,噻吩,三嗪,咪唑,吡唑,三唑,噁唑,噁二唑,茚酮,蒽醌二甲烷,蒽酮,二苯基醌,硫代吡喃二氧化物,碳二亚胺,亚茚基甲烷,二苯乙烯基吡嗪,氟取代的芳香族化合物,萘、茛等的杂环四酸酐,酞菁,它们的衍生物(其可以与另一个环形成稠合环),以及由 8-羟基喹啉衍生物的金属配合物代表的各种金属配合物,金属酞菁以及具有苯并噁唑或苯并噻唑作为配体的金属配合物。

[0094] 电子传输主体的优选实例是金属配合物,唑(azole)衍生物(苯并咪唑衍生物,咪唑并吡啶衍生物等)和吡嗪衍生物(吡啶衍生物,噻吩衍生物,三嗪衍生物等)。出于耐久性的观点,在这些之中,更优选的是金属配合物化合物。作为金属配合物化合物,更优选含有具有至少一个与金属配位的氮原子、氧原子或硫原子的配体的金属配合物。

[0095] 尽管在金属配合物中的金属离子不受特别限制,但是优选铍离子,镁离子,铝离子,镓离子,锌离子,铟离子,锡离子,铂离子或钨离子;更优选的是铍离子,铝离子,镓离子,锌离子,铂离子或钨离子;并且进一步优选的是铝离子,锌离子,铂离子或钨离子。

[0096] 尽管存在上述金属配合物中含有的各种熟知的配体,但是其实例包括 H. Yersin 著的、由 Springer-Verlag Co. 在 1987 年出版的在“配位化合物的光化学和光物理(Photochemistry and Photoysics of CoordinationCompound)” ;Akio Yamamoto 著的、由 Shokabo Publishing Co., Ltd 在 1982 年出版的“YUHKI KINZOKU KAGAKU-KISOTO OUYOU(有机金属化学-原理和应用(Organometallic Chemistry--Fundamental and Application))”等中描述的配体。

[0097] 作为配体,优选的是含氮杂环配体(优选具有 1 至 30 个碳原子,更优选具有 2 至 20 个碳原子,特别优选具有 3 至 15 个碳原子)。配体可以是单齿配体或双齿以上的配体,但是优选双齿配体至六齿配体,并且还优选单齿配体与双齿至六齿配体的混合配体。

[0098] 配体的具体实例包括吡嗪配体(例如吡啶配体,联吡啶配体,三联吡啶配体,等);羟基苯基唑配体(例如羟基苯并咪唑配体,羟基苯基苯并噁唑配体,羟基苯基咪唑配体,羟基苯基咪唑并吡啶配体,等);烷氧基配体(例如甲氧基,乙氧基,丁氧基和 2-乙基己氧基配体,并且这些配体优选具有 1 至 30 个碳原子,更优选具有 1 至 20 个碳原子,特别优选具有 1 至 10 个碳原子);芳氧基配体(例如苯氧基,1-萘氧基,2-萘氧基,2,4,6-三甲基苯氧基和 4-联苯氧基配体,并且这些配体优选具有 6 至 30 个碳原子,更优选具有 6 至 20 个碳

原子,特别优选具有 6 至 12 个碳原子)。

[0099] 除上述以外,其具体实例还包括杂芳氧基配体(例如吡啶氧基,吡嗪氧基,嘧啶氧基,喹啉氧基配体等,以及具有优选 1 至 30 个碳原子,更优选 1 至 20 个碳原子并且特别优选 1 至 12 个碳原子的那些);烷硫基配体(例如甲硫基,乙硫基配体等,以及具有优选 1 至 30 个碳原子,更优选 1 至 20 个碳原子,特别优选 1 至 12 个碳原子的那些);芳硫基配体(例如苯硫基配体等,以及具有优选 6 至 30 个碳原子,更优选 6 至 20 个碳原子,特别优选 6 至 12 个碳原子的那些);杂芳硫基配体(例如吡啶硫基,2- 苯并咪唑硫基,2- 苯并噁唑硫基,2- 苯并噻唑硫基配体等,和具有优选 1 至 30 个碳原子,更优选 1 至 20 个碳原子,特别优选 1 至 12 个碳原子的那些);甲硅烷氧基配体(例如三苯基甲硅烷氧基,三乙氧基甲硅烷氧基,三异丙基甲硅烷氧基等,以及具有优选 1 至 30 个碳原子,更优选 3 至 25 个碳原子,特别优选 6 至 20 个碳原子的那些);芳香族烃阴离子配体(例如苯基阴离子,萘基阴离子,蒽基阴离子等,以及具有优选 6 至 30 个碳原子,更优选为 6 至 25 碳原子,特别优选 6 至 20 个碳原子的那些);芳香族杂环阴离子配体(例如吡咯阴离子,吡唑阴离子,三唑阴离子,噁唑阴离子,苯并噁唑阴离子,噻唑阴离子,苯并噻唑阴离子,噻吩阴离子,苯并噻吩阴离子等,以及具有优选 1 至 30 个碳原子,更优选 2 至 25 个碳原子,并且特别优选 2 至 20 个碳原子的那些);以及假吡啶阴离子配体。在这些之中,优选含氮杂环配体,芳氧基配体,杂芳氧基,甲硅烷氧基配体。更优选含氮芳香族杂环配体,芳氧基配体,甲硅烷氧基配体,芳香族烃阴离子配体和芳香族杂环阴离子配体。

[0100] 金属配合物电子传输主体的实例包括在例如日本专利申请公开(JP-A) 2002-235076、2004-214179、2004-221062、2004-221065、2004-221068 和 2004-327313 中所述的化合物。

[0101] 在有机发光层中,考虑到色纯度、外部量子效率和驱动耐久性,在主体材料中的最低三重态激发能(T1) 值优选高于磷光发光材料的 T1 值。

[0102] 主体化合物的量不受特别限制,但是,出于发光效率和驱动电压的观点,相对于形成发光层的化合物的总质量,它优选为 15 质量%至 95 质量%。

[0103] <<< 空穴注入层和空穴传输层 >>>

[0104] 空穴注入层和空穴传输层是起着接受来自阳极或阳极侧的空穴并且将空穴传输至阴极侧的功能的层。在这些层中使用的空穴注入材料和空穴传输材料可以是低分子量化合物或高分子量化合物。

[0105] 具体地,空穴注入层和空穴传输层优选是含有以下物质的层:例如,吡咯衍生物,呋喃衍生物,三唑衍生物,噁唑衍生物,噁二唑衍生物,咪唑衍生物,聚芳基烷烃衍生物,吡啶衍生物,吡啶酮衍生物,苯二胺衍生物,芳基胺衍生物,氨基取代的查耳酮衍生物,苯乙炔基蒽衍生物,茚酮衍生物,腈衍生物,芪衍生物,硅氮烷衍生物,芳香族叔胺化合物,苯乙炔基胺化合物,芳香族二次甲基化合物,酞菁化合物,卟啉化合物,噻吩化合物,有机硅烷衍生物,碳,等。

[0106] 在本发明的有机 EL 元件中,可以将受电子掺杂剂引入到空穴注入层或空穴传输层中。作为被引入到空穴注入层或空穴传输层的受电子掺杂剂,可以使用无机化合物或有机化合物中的任一种或两种,只要该化合物具有受电子性能和氧化有机化合物的性能即可。

[0107] 无机化合物的具体实例包括金属卤化物,如氯化亚铁(II),氯化铝,氯化镓,氯化铟和五氯化铟,以及金属氧化物,如五氧化二钒和三氧化钼。

[0108] 在使用有机化合物的情况下,可以优选使用具有取代基如硝基,卤素,氰基,三氟甲基等的化合物;醌化合物;酸酐化合物;富勒烯类;等。

[0109] 除上述化合物以外,还可以有利地使用在以下专利文件中所述的化合物:如日本专利申请公开(JP-A)6-212153,11-111463,11-251067、2000-196140、2000-286054、2000-315580、2001-102175、2001-160493、2002-252085、2002-56985、2003-157981、2003-217862、2003-229278、2004-342614、2005-72012、2005-166637 和 2005-209643。

[0110] 在这些之中,优选六氰基丁二烯,六氰基苯,四氰基乙烯,四氰基喹啉并二甲烷,四氟四氰基喹啉并二甲烷,对氟醌(p-fluoranyl),对氯醌,对溴醌,对苯醌,2,6-二氯苯醌,2,5-二氯苯醌,1,2,4,5-四氰基苯,1,4-二氰基四氟苯,2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌,对-二硝基苯,间-二硝基苯,邻-二硝基苯,1,4-萘醌,2,3-二氯萘醌,1,3-二硝基萘(1,3-dinitronaphthalene),1,5-二硝基萘,9,10-蒽醌,1,3,6,8-四硝基呋唑,2,4,7-三硝基-9-芴酮,2,3,5,6-四氰基吡啶,或富勒烯 C60。更优选六氰基丁二烯,六氰基苯,四氰基乙烯,四氰基喹啉并二甲烷,四氟四氰基喹啉并二甲烷,对氟醌,对氯醌,对溴醌,2,6-二氯苯醌,2,5-二氯苯醌,2,3-二氯萘醌,1,2,4,5-四氰基苯,2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌,或者 2,3,5,6-四氰基吡啶,并且特别优选四氟四氰基喹啉并二甲烷。

[0111] 这些受电子掺杂剂可以单独或者组合使用。尽管在这些受电子掺杂剂中的用量取决于材料的类型,但是相对于空穴传输层材料,优选 0.01 质量%至 50 质量%,更优选 0.05 质量%至 20 质量%,并且特别优选 0.1 质量%至 10 质量%。

[0112] 出于降低驱动电压的观点,空穴注入层的厚度和空穴传输层的厚度各自优选为 500nm 以下。

[0113] 空穴传输层的厚度优选为 1nm 至 500nm,更优选为 5nm 至 200nm,还更优选为 10nm 至 100nm。空穴注入层的厚度优选为 0.1nm 至 200nm,更优选为 0.5nm 至 100nm,还更优选为 1nm 至 100nm。

[0114] 空穴注入层和空穴传输层可以采取含有上述材料中的一种或者两种以上的单层结构,或者由均匀组成或不均匀组成的多层组成的多层结构。

[0115] <<< 电子注入层和电子传输层 >>>

[0116] 电子注入层和电子传输层是具有接受来自阴极或阴极侧的电子并且将电子传输至阳极侧的功能的层。在这些层中使用的电子注入材料和电子传输材料可以是低分子量化合物或高分子量化合物。

[0117] 具体地,空穴注入层和空穴传输层优选为含有以下物质的层:例如,吡啶衍生物,喹啉衍生物,噻啶衍生物,吡嗪衍生物,酞嗪衍生物,菲咯啉衍生物,三嗪衍生物,三唑衍生物,噁唑衍生物,噁二唑衍生物,咪唑衍生物,芴酮衍生物,蒽醌二甲烷衍生物,蒽酮衍生物,二苯基醌衍生物,硫代吡喃二氧化物衍生物,碳二亚胺衍生物,亚芴基甲烷衍生物,二苯乙烯基吡嗪衍生物,花、萘等的芳香族环状四酸酐,酞菁衍生物,由 8-羟基喹啉衍生物的金属配合物代表的金属配合物,金属酞菁,和含有苯并噁唑或苯并噻唑作为配体的金属配合物,由矽咯(silole)代表的有机硅烷衍生物,等。

[0118] 在本发明的有机 EL 元件中的电子注入层或者电子传输层可以含有给电子掺杂

剂。作为引入到电子注入层或者电子传输层中的给电子掺杂剂,可以使用任何材料,只要它具有给电子性能和还原有机化合物的性能即可,并且优选使用碱金属如 Li,碱土金属如 Mg,包括稀土金属的过渡金属以及还原有机化合物。作为所述材料,特别是,优选使用功函为 4.2eV 以下的金属,并且其具体实例包括 Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Cs, La, Sm, Gd, Yb 等。还原有机化合物的具体实例包括含氮化合物,含硫化合物,含磷化合物等。

[0119] 除上述材料以外,还可以使用在日本专利申请公开 (JP-A)6-212153、2000-196140、2003-68468、2003-229278、2004-342614 等中所述的材料。

[0120] 这些给电子掺杂剂可以单独或者组合使用。给电子掺杂剂的用量根据材料的类型不同,但是相对于电子传输层材料,它优选为 0.1 质量%至 99 质量%,更优选为 1.0 质量%至 80 质量%,特别优选为 2.0 质量%至 70 质量%。

[0121] 出于的观点降低驱动电压,电子注入层的厚度和电子传输层的厚度各自优选为 500nm 以下。

[0122] 电子传输层的厚度优选为 1nm 至 500nm,更优选为 5nm 至 200nm,特别优选为 0nm 至 100nm。电子注入层的厚度优选为 0.1nm 至 200nm,更优选为 0.2nm 至 100nm,特别优选为 0.5nm 至 50nm。

[0123] 电子注入层和电子传输层可以采取含有上述材料中的一种或者两种以上的单层结构,或者由均匀组成或不均匀组成的多层组成的多层结构。

[0124] <<< 空穴阻挡层 >>>

[0125] 空穴阻挡层是具有防止从阳极侧传输至发光层的空穴通过阴极侧的功能的层。可以提供空穴阻挡层作为毗邻阴极侧的发光层的有机化合物层。

[0126] 作为构成空穴阻挡层的化合物,示例的是例如,铝配合物如 BAlq,三唑衍生物和菲咯啉衍生物如 BCP。

[0127] 空穴阻挡层的厚度优选为 1nm 至 500nm,更优选为 5nm 至 200nm,特别优选 10nm 至 100nm。

[0128] 空穴阻挡层可以采取含有上述材料中的一种或者两种以上的单层结构,或者由均匀组成或不均匀组成的多层组成的多层结构。

[0129] <<< 电子阻挡层 >>>

[0130] 电子阻挡层是具有防止从阴极侧传输至发光层的电子通过阳极侧的功能的层。在本发明中,电子阻挡层可以被提供作为毗邻阳极侧的发光层的有机化合物层。

[0131] 作为构成电子阻挡层的化合物,可以使用例如,作为上述空穴传输材料示例的那些。

[0132] 电子阻挡层的厚度优选为 1nm 至 500nm,更优选为 5nm 至 200nm,特别优选 10nm 至 100nm。

[0133] 电子阻挡层可以采取含有上述材料中的一种或者两种以上的单层结构,或者由均匀组成或不均匀组成的多层组成的多层结构。

[0134] 《保护层》

[0135] 整个有机 EL 元件可以被保护层保护。

[0136] 在保护层中包含的材料足以具有防止加速装置的劣化的物质例如水分和氧气进入装置的功能。

[0137] 这些材料的具体实例包括金属如 In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti 和 Ni ;金属氧化物如 MgO, SiO, SiO₂, Al₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃ 和 TiO₂ ;金属氮化物如 SiN_x 和 SiN_xO_y ;金属氟化物如 MgF₂, LiF, AlF₃ 和 CaF₂ ;二氯乙烯与聚乙烯, 聚丙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚酰亚胺, 聚脲, 聚四氟乙烯, 聚氯三氟乙烯, 聚氯三氟乙烯, 聚二氯二氟乙烯, 和 / 或氯三氟乙烯的共聚物 ;通过四氟乙烯与含有至少一种共聚单体的混合物的单体的共聚得到的共聚物, 在其共聚物主链中具有环状结构的含氟共聚物, 吸水系数为 1% 以上的亲水性物质, 以及吸水系数为 0.1% 以下的防水 - 蒸气物质。

[0138] 形成保护层的方法不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。例如, 示例的是真空沉积法, 溅射法, 反应溅射法, MBE (分子束外延) 法, 簇离子束法, 离子电镀法, 等离子体聚合离子法 (高频激发离子 [电镀方法]), 等离子体 CVD 法, 激光 CVD 法, 热 CVD 法, 气源 CVD 法, 涂布法, 印刷法, 以及转印法。

[0139] 《密封》

[0140] 而且, 有机 EL 元件可以完全被密封容器密封。

[0141] 另外, 可以将水分吸收剂或非活性液体包封在密封容器和发光元件之间的空间中。水分吸收剂不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括钡氧化物、钠氧化物、钾氧化物、钙氧化物、硫酸钠、硫酸钙、硫酸镁、五氧化二磷、氯化钙、氯化镁、氯化铜、氟化铯、氟化铷、溴化钙、溴化钡、分子筛、沸石和氧化镁。非活性液体不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括石蜡、流体石蜡、氟溶剂如全氟烷烃、全氟胺和全氟醚 ;氯溶剂和硅氧烷油。

[0142] 另外, 还优选使用在下述树脂密封层中使用的密封方法。

[0143] <<< 树脂密封层 >>>

[0144] 有机 EL 元件优选具有防止有机 EL 元件本身与大气接触并且抑制由氧和水分引起的元件性能的下降的功能。

[0145] 在树脂密封层中使用的树脂材料不受特别限制, 并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括丙烯酸类树脂、环氧树脂、氟树脂、硅树脂、橡胶树脂和酯树脂。根据水分防止能力, 在这些树脂材料之中, 优选的是环氧树脂。在环氧树脂之中, 更优选热固化性环氧树脂和光固化性环氧树脂。

[0146] 用于制备树脂密封层的方法不受特别限制, 并且可以根据预期应用适当地选择。例如, 示例的是涂覆树脂溶液的方法、接触粘合或者热接触粘合树脂片的方法、通过沉积、溅射等进行干法聚合的方法。

[0147] 树脂密封层的厚度优选为 1 μm 至 1mm, 更优选为 5 μm 至 100 μm, 特别优选为 10 μm 至 50 μm。当厚度薄于 1 μm 时, 存在的可能性是无机膜在第二基板附着到其上时被损害。当它厚于 1mm 时, 电致发光元件本身的厚度更厚, 从而可能使有机 EL 元件的作为其特性的薄膜性能下降。

[0148] <<< 密封粘合剂 >>>

[0149] 在密封中使用的密封粘合剂具有防止水分和氧从其远端进入有机 EL 元件的功能。

[0150] 作为用于密封粘合剂的材料, 可以使用用于树脂密封层的相同材料。在所述材料中, 考虑到防止水分, 优选的是环氧粘合剂, 并且更优选的是光固化性粘合剂和热固化性粘

合剂。

[0151] 此外,优选将填料添加到上述材料中。作为加入到密封剂中的填料,优选无机材料如 SiO_2 、 SiO (氧化硅)、 SiON (氧氮化硅)、 SiN (氮化硅)等。通过将填料加入到密封剂中,增加了密封剂的粘度,从而导致工艺适合性和耐湿度性的提高。

[0152] 密封粘合剂可以含有干燥剂。作为干燥剂,优选钡氧化物、钙氧化物、锶氧化物。

[0153] 被加入到密封剂中的干燥剂的量优选为 0.01 质量%至 20 质量%,更优选 0.05 质量%至 15 质量%。当添加量小于 0.01 质量%时,降低了添加干燥剂的效果。当它大于 20 质量%时,不适宜地难以将干燥剂均匀地分散在密封粘合剂中。

[0154] [密封粘合剂的配制]

[0155] • 聚合物的组成和浓度

[0156] 密封粘合剂不受特别限制并且可以使用上述密封粘合剂。例如,作为光固化性环氧基粘合剂,示例的是由 Nagase Chemtech Co. 制备的 XNR5516。将这种密封粘合剂直接加入并且分散在干燥剂中。

[0157] • 厚度

[0158] 密封粘合剂的涂层厚度优选为 $1\mu\text{m}$ 至 1mm 。当涂层厚度薄于 $1\mu\text{m}$ 时,不利地,不能均匀地涂覆密封粘合剂。当它厚于 1mm 时,不利地,允许水分进入有机 EL 元件的内部的泄漏路径变宽。

[0159] 通过分配器等将含有干燥剂的密封粘合剂以任意量涂覆到基板的表面上,并且将第二基板叠加在涂覆的基板上,随后固化,因此可以获得功能元件。

[0160] 《驱动》

[0161] 通过在阳极和阴极之间施加 DC(如果必要,则可以含有 AC 成分)电压(通常为 2 伏特至 15 伏特),或者通过施加 DC 电流,可以获得本发明的有机电致发光元件的光发射。

[0162] 对于有机 EL 元件的驱动方法,在日本专利申请公开(JP-A)2-148687、6-301355、5-29080、7-134558、8-234685、8-241047、日本专利(JP-B)2784615、美国专利 5828429 和 6023308 中公开的驱动方法可以用于本发明。

[0163] 通过各种已知的设计(contrivances),可以提高有机 EL 元件的光提取效率。例如,通过加工基板表面的形状(例如,通过形成细微的凹凸图案),通过控制基板、ITO 层和有机层的折射率,以及通过控制基板、ITO 层和有机层的厚度,可以改善光提取效率并且改善外部量子效率。

[0164] 本发明的有机 EL 元件可以是阳极侧收集光的所谓顶部发射系统的有机 EL 元件。

[0165] 本发明的有机 EL 元件可以采取其中在多个发光层之间安置电荷产生层以提高发光效率的结构。

[0166] 电荷产生层具有在施加电场时产生电荷(空穴和电子)并且将产生的电荷注入到毗邻电荷产生层的层中的功能。

[0167] 作为用于形成电荷产生层的材料,可以使用任何材料,只要它具有上述功能即可,并且电荷产生层可以含有一种化合物或者多种化合物。

[0168] 具体地,该材料可以是具有导电性的材料,可以是具有半导体性的材料如掺杂的有机层,或者可以是具有电绝缘性能的材料,并且该材料的实例包括在日本专利申请公开

(JP-A) 11-329748、2003-272860 和 2004-39617 中公开的材料。

[0169] 更具体地,可以使用透明导电材料如 ITO 和 IZO(氧化锌铟)、富勒烯类如 C60、导电有机材料如低聚噻吩、导电有机材料如金属酞菁、无金属酞菁、金属卟啉和无金属卟啉、金属材料如 Ca、Ag、Al、Mg:Ag 合金、Al:Li 合金和 Mg:Li 合金、空穴传导材料、电子传导材料和这些材料的混合物。

[0170] 作为空穴传导材料,例如,示例的是通过将具有吸电子性能的氧化剂如 F4-TCNQ、TCNQ、FeCl₃ 掺杂到空穴传输有机材料如 2-TNATA 和 NPD、P 型导电材料和 P 型半导体中而得到的材料。作为电子传导材料,例如,示例的是通过将功函低于 4.0eV 的金属或金属化合物掺杂到电子传输有机材料、N 型导电聚合物和 N 型半导体中而得到的材料。作为 N 型半导体,示例的是 N 型 Si、N 型 CdS 和 N 型 ZnS,并且作为 P 型半导体,示例的是 P 型 Si、P 型 CdTe 和 P 型 CuO。

[0171] 此外,还可以使用电绝缘材料如 V₂O₅ 作为电荷产生层。

[0172] 电荷产生层可以是单层、或者多层的层压体。作为多层的层压结构,示例的是具有导电性的材料如透明导电材料或金属材料 and 空穴传导材料或电子传导材料的层压结构的层和具有空穴传导材料和电子传导材料的层压结构的层。

[0173] 通常,优选选择电荷产生层的膜厚度和材料使得可见光透射率为 50% 以上。膜厚度不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。它优选为 0.5nm 至 200nm,更优选 1nm 至 100nm,还更优选 3nm 至 50nm,特别优选为 5nm 至 30nm。

[0174] 电荷产生层的形成方法不受特别限制,并且可以使用有机化合物层的形成方法。

[0175] 在多个发光层的各两个层之间形成电荷产生层,并且电荷产生层的阳极侧和阴极侧可以含有具有将电荷注入到毗邻层中的功能材料。为了提高对毗邻阳极侧的层的电子注入性能,可以将电子注入化合物如 BaO、SrO、Li₂O、LiCl、LiF、MgF₂、MgO、CaF₂ 层压在电荷产生层的阳极侧。

[0176] 除上述描述以外,还可以参考日本专利申请公开 (JP-A) 2003-45676、美国专利 6337492、6107734 和 6872472 选择电荷产生层的材料。

[0177] 有机 EL 元件可以具有共振器结构。例如,通过在透明基板上叠加,有机 EL 元件具有包括折射率不同的多个层压膜的多层膜反射镜、透明或者半透明电极、发光层以及金属电极。从发光层产生的光在作为反射体的多层膜反射镜和金属电极之间重复反射并且共振。

[0178] 作为另一个优选实施方案,透明或者半透明电极和金属电极分别在透明基板上起着反射体的作用,并且从发光层产生的光在它们之间重复反射并且共振。

[0179] 为了形成共振结构,将两个反射体的有效折射率、由反射体之间的各层的折射率和厚度决定的光程调节至最佳值以获得所需的共振波长。在日本专利申请公开 (JP-A) 9-180883 中公开了第一实施方案的情况的表述。在日本专利申请公开 (JP-A) 2004-127795 中公开了第二实施方案的情况的表述。

[0180] < 含细粒层 >

[0181] 将含细粒层布置在从发光层发射的光的光程上并且与透明电极 (例如 ITO 阳极) 相邻。通过将含细粒层布置成与具有高折射率的透明电极 (例如 ITO 阳极) 相邻,可以在透明电极 (例如 ITO 阳极) 和含细粒层之间提供折射率阶梯 (step),从而显著提高光提取

效率。

[0182] 含细粒层至少含有有机树脂材料和细粒,并且根据需要还包含其它的组分。

[0183] 含细粒层不受特别限制,只要它具有 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的厚度即可,并且可以根据预期应用适当地选择。但是,它优选为 $2\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。

[0184] 《有机树脂材料》

[0185] 有机树脂材料不受特别限制,只要它的折射率等于或低于透明电极的折射率即可,并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括折射率各自为 1.7 以下的丙烯酸类树脂、聚酰亚胺树脂和聚苯醚树脂。

[0186] 《细粒》

[0187] 细粒不受特别限制,只要粒子的折射率高于有机树脂材料的折射率即可,并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括无机细粒如氧化锌(折射率:1.9 至 2.0)、氧化铝(折射率:约 1.7)、二氧化钛(TiO_2) (折射率:约 2.6) 和氧化锆(ZrO_2) (折射率:约 2.3);以及有机细粒如三聚氰胺(折射率:约 1.6) 和苯胍胺(折射率:约 1.65)。

[0188] 细粒的重量平均粒径不受特别限制,只要它为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 即可,并且可以根据预期应用适当地选择。但是,它优选为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $2\mu\text{m}$ 。当重量平均粒径小于 $0.5\mu\text{m}$ 时,光提取效率可能有时不足。当它大于 $5\mu\text{m}$ 时,凹部/凸部可能出现在层表面上,从而可能影响 TFT 驱动。相反,在重量平均粒径在该优选范围的情况下,有利的是同时满足光提取效率和 TFT 驱动。

[0189] 细粒优选以初级粒子的形式分散(单分散)于含细粒层中。通过将细粒以初级粒子的形式分散于含细粒层中,可以进一步提高光提取效率并且减少图像渗出。

[0190] 将细粒以初级粒子的形式分散于含细粒层中的方法不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括超声波的辐照,上述细粒分散剂的添加。

[0191] 细粒是否以初级粒子的形式分散可以基于其通过粒度分布计测量的粒度分布检查。当测量的粒度分布仅仅具有一个峰时,它是指细粒以初级粒子的形式分散。当测量的粒度分布具有两个以上的峰时,它是指细粒以次级粒子的形式分散。

[0192] 《其它组分》

[0193] 其它组分不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括细粒分散剂。加入细粒分散剂使得细粒以初级粒子的形式分散于含细粒层中。

[0194] (分散剂)

[0195] 本发明的细粒的分散,优选使用具有阴离子基团的分散剂。作为阴离子基团,具有酸性质子的基团如羧基,磺酸基(磺基),磷酸基(磺酰基)和砒酰胺基或它们的盐是有效的。在这些之中,优选羧基,磺酸基,磷酸基或它们的盐,特别优选羧基和磷酸基。

[0196] 每一个分散剂分子含有的阴离子基团的数量为 1 个以上是足够的。为了提高细粒的分散性,可以在每一个分子分散剂中含有多个阴离子基团。按每一个分子计的阴离子基团数量优选为 2 个以上,更优选为 5 个以上,特别优选 10 个以上。此外,每一个分散剂分子可以含有多种类型的阴离子基团。

[0197] 具有阴离子极性基团的分散剂的具体实例包括“PHOSPHANOL”{PE-510, PE-610, LB-400, EC-6103, RE-410 等,由 Toho Chemical Industry Co., Ltd. 生产},“DISPERBYK”(-110, -111, -116, -140, -161, -162, -163, -164, -170, -171 等,由 Byk Chemie Japan 生产)。

[0198] 优选地,分散剂还包含可交联的或者可聚合的官能团。可交联的或者可聚合的官能团的实例包括能够通过自由基种子进行交联反应/聚合反应的烯键式不饱和基团{例如(甲基)丙烯酰基,芳基,苯乙烯基,乙烯氧基等},可阳离子聚合的基团(环氧基,氧杂环丁烷基,乙烯氧基,等),以及缩聚反应性基团(可水解的甲硅烷基,N-羟甲基,等)。优选具有烯键式不饱和基团的官能团。

[0199] 在本发明中用于分散细粒的分散剂优选为具有阴离子基团和可交联的或者可聚合的官能团的并且在侧链上具有可交联的或者可聚合的官能团的分散剂。

[0200] 在本发明中,分散剂的质量平均分子量(Mw)不受特别限制,但是,优选1,000以上。分散剂的更优选的质量平均分子量(Mw)为2,000至1,000,000,更优选为5,000至200,000,特别优选10,000至100,000。

[0201] 在日本专利申请公开(JP-A)2004-29705的“0109”至“0110”段中描述了在本发明中可以特别优选使用的分散剂的具体化合物。

[0202] 分散剂相对于细粒的用量优选在1质量%至50质量%的范围内,更优选为5质量%至30质量%,最优选为5质量%至20质量%。作为分散剂,可以组合使用两种以上的分散剂。

[0203] <其它部件>

[0204] 其它部件不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。例如,示例了基板。

[0205] 《基板》

[0206] 基板不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。但是,它优选为不散射或衰减从一个或多个有机化合物层发射的光的基板。基板的材料的具体实例包括无机材料,例如,氧化钇稳定的氧化锆(YSZ),玻璃等,以及有机材料,如聚酯,例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚邻苯二甲酸丁二醇酯,聚萘二甲酸乙二醇酯等,聚苯乙烯,聚碳酸酯,聚醚砜,聚烯丙基化物(polyallylate),聚酰亚胺,聚环烯烃,降冰片烯树脂,聚(氯三氟乙烯),等。

[0207] 例如,当使用玻璃作为基板时,无碱玻璃优选被用作用于减少离子从玻璃的洗脱的材料。此外,当使用钠钙玻璃时,优选提供阻挡涂层如二氧化硅。在有机材料的情况下,优选使用耐热性,尺寸稳定性,耐溶剂性,电绝缘性和可加工性优异的材料。

[0208] 基板的形状、结构和尺寸不受特别限制,并且这些可以根据发光元件的预期应用和目的任意地选择。通常,基板优选是板状的。基板的结构可以是单层结构或者可以是层压结构,并且可以由单个部件组成或者可以由两个以上部件组成。

[0209] 基板可以是无色和透明的,或者可以是有色和透明的,但是出于不散射或者衰减从有机发光层发射的光的观点,优选使用无色和透明基板。

[0210] 基板可以在前表面或者后表面上安置有水分渗透防止层(气体阻挡层)。

[0211] 作为水分渗透防止层(气体阻挡层)的材料,优选使用无机材料如氮化硅和氧化硅。水分渗透防止层(气体阻挡层)可以通过例如高频溅射法形成。

[0212] 当使用热塑性基板时,如果必要,则还可以提供硬涂层和底涂层。

[0213] 在基板上形成TFT时,钝化层可以作为TFT的基底提供。

[0214] <顶部发射型有机电致发光显示装置>

[0215] 例如,如图1所示,顶部发射型有机电致发光显示装置安置有:玻璃基板1(折射率:约1.5),被安置在玻璃基板1上并且由SiNx, SiON等组成的钝化层2,被安置在钝化层

2 上并且由丙烯酸类树脂等组成的夹层绝缘层 3,被设置在钝化层 2 上并且毗邻夹层绝缘层 3 的有机薄膜晶体管 (TFT)4,被设置在夹层绝缘层 3 上并且由金属如铝和银组成的反射片 5,被安置在反射片 5 上并且含有有机树脂材料 (折射率:约 1.5),细粒 (折射率:高于 1.5) 等的含细粒层 6,被安置在含细粒层 6 上并且由 ITO 等组成的透明电极 (阳极)7 (折射率:约 1.9),被安置在透明电极 (阳极)7 上并且包括发光层等的有机化合物层 8 (折射率:约 1.8),被安置在有机化合物层 8 上并且由铝,银等组成的对电极 (半透射阴极)9,被安置在含细粒层 6 上以毗邻透明电极 (阳极)7、有机化合物层 8 和对电极 (半透射阴极)9 并且由丙烯酸类树脂等组成的堤 (bank)10,被安置在对电极 (半透射阴极)9 上并且由 SiN_x , SiO_n 等组成的密封层 11 (折射率:约 1.75),被安置在密封层 11 上并且由环氧树脂等组成的粘合剂层 12 (折射率:约 1.55),以及被安置在粘合剂层 12 上并且由玻璃等组成的基板 13 (折射率:约 1.5)。

[0216] 夹层绝缘层 3 和含细粒层 6 也起着用于平坦化有机薄膜晶体管 (TFT)4 的平坦化膜的作用。

[0217] 接触孔 14 穿过夹层绝缘层 3,反射片 5 和在含细粒层 6 中形成使得透明电极 (阳极)7 和有机薄膜晶体管 (TFT)4 彼此连接。

[0218] 因为含细粒层 6 具有 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的这样薄的厚度,因此接触孔 14 可以容易地形成,从而使得可以降低制造成本。

[0219] 此外,在含细粒层 6 中含有折射率高于有机树脂材料的折射率的细粒,有机化合物层 8 中从发光层发射的光通过透明电极 (阳极)7 传播并且在反射片 5 的表面反射,并且反射光被散射,从而可以提高光提取效率。

[0220] < 底部发射型有机电致发光显示装置 >

[0221] 例如,如图 2 所示,底部发射型有机电致发光显示装置安置有:玻璃基板 1 (折射率:约 1.5),被安置在玻璃基板 1 上并且由 SiN_x , SiO_n 等组成的钝化层 2,被安置在钝化层 2 上并且由有机树脂材料 (折射率:约 1.5) 和细粒 (折射率:高于 1.5 等) 等组成的含细粒层 6,被安置在含细粒层 6 上并且由 ITO 等组成的透明电极 (阳极)7 (折射率:约 1.9),被安置在透明电极 (阳极)7 上并且包括发光层等的有机化合物层 8 (折射率:约 1.8),被安置在有机化合物层 8 上并且由铝,银等组成的对电极 (阴极)20,被安置在含细粒层 6 上以毗邻透明电极 (阳极)7、有机化合物层 8 和对电极 (阴极)20 并且由丙烯酸类树脂等组成的堤 10,将钝化层 2、含细粒层 6、透明电极 (阳极)7、有机化合物层 8 和对电极 (阴极)20 密封的密封玻璃 21,以及被设置在密封玻璃 21 的内表面以与玻璃基板 1 面对的干燥剂 22。此外,在由密封玻璃 21 密封的密封区域 23 中,引入干燥的氮气。

[0222] 含细粒层 6 还起着用于平坦化有机薄膜晶体管 (TFT)4 的平坦化膜的作用。

[0223] 接触孔 14 在含细粒层 6 中形成使得透明电极 (阳极)7 和有机薄膜晶体管 (TFT)4 彼此连接。

[0224] 因为含细粒层 6 具有 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的这样薄厚度,因此可以容易地形成接触孔 14,从而可以减少制造成本。

[0225] 作为使有机 EL 显示装置全色的方法,例如,如在 Monthly Display,第 33-37 页 (2000 年 7 月) 中所述,在基板上安置与三原色 (蓝色 (B),绿色 (G) 和红色 (R)) 对应的有机 EL 发光元件的三色发光方法,通过滤色器将被用于发白光的有机 EL 元件发射的白色分

成三种颜色的白色方法,以及通过荧光染料层将被用于发蓝光的有机 EL 元件发射的蓝色转换红色 (R) 和绿色 (G) 的颜色转换方法是已知的。

[0226] 此外,通过组合使用能够通过上述方法获得的发光颜色不同的多个有机 EL 元件,可以获得所需的发光颜色的平面光源。例如,示例的是组合蓝色和黄色发光器件的白色发射光源,以及组合蓝色、绿色和红色的发光器件的白色发射光源。

[0227] 实施例

[0228] 下面,将参考具体实施例进一步详细地描述本发明,但是,本发明不限于此。

[0229] (实施例 1)

[0230] < 细粒分散液的制备 >

[0231] 在丙二醇单甲基乙酸酯 (PGMEA) 溶剂中添加氧化锌 (重量平均粒径: $0.8\ \mu\text{m}$, 折射率: 2.0, 由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 生产), 使得粉末量为 30 重量%, 并且在用冰冷却的同时, 通过施加 10 分钟超声波而分散, 以制备分散液。使用富混合物 (rich-mixture) 型粒度分析仪 FPAR-1000 (由 Otsuka Electronics Co., Ltd. 生产) 将所得到的分散液进行分散粒度分布的测量, 并且发现其是峰值为 $1.1\ \mu\text{m}$ 的单分散。

[0232] < 丙烯酸类树脂溶液的制备 >

[0233] 作为丙烯酸类树脂溶液, 制备甲基丙烯酸-甲基丙烯酸苄酯共聚物 (重均分子量: 约 10,000; 甲基丙烯酸-甲基丙烯酸苄酯 = 3 : 7 (摩尔比); 丙烯酸树脂的折射率: 1.53; 固含量: 45%; 溶剂: 丙二醇单甲醚乙酸酯, 由 Fujikura Kasei Co., Ltd. 生产) 的溶液。

[0234] < 含细粒层的制备 >

[0235] 将细粒分散液在搅拌的情况下加入到丙烯酸类树脂溶液中, 并且制备含细粒层形成液体, 使得氧化锌细粒相对于树脂的体积分数为 20%。

[0236] < 有机电致发光显示装置的制造 >

[0237] 在作为绝缘基板 31 的玻璃基板上, 通过 CVD 法形成由 SiO_2 膜组成的缓冲层 32, 通过 CVD 法在缓冲层 32 上沉积多晶硅层, 随后, 通过常用的光蚀刻法形成岛状多晶硅层 33, 以形成层压体 (图 3A)。

[0238] 随后, 在通过 CVD 法在这样的层压体上的整个表面上沉积 SiO_2 膜之后, 通过溅射沉积 AlNd 膜, 然后通过常用的光蚀刻法进行 SiO_2 膜和 AlNd 膜的图案化, 以形成栅极绝缘膜 34 和栅极电极 35 (图 3B)。

[0239] 接着, 例如, 使用栅极电极 35 作为掩模, 通过离子注入, 用磷离子对岛状多晶硅层 33 进行离子注入, 以在岛状多晶硅层 33 中在栅极电极 35 的两侧形成源极区域 36 和漏极区域 37, 而岛状多晶硅层 33 的其余部分是作为沟道层 38 安置的 (图 3C)。

[0240] 接着, 在通过 CVD 法在层压体的整个表面上沉积由 SiN 膜组成的夹层绝缘膜 39 后, 通过常用的光蚀刻法形成接触孔 40 和 41 使其到达源极区域 36 和漏极区域 37 中的每一个 (图 3D)。

[0241] 接着, 在层压体的整个表面上沉积由 Al/Ti/Al 组成的多层导电层, 并且通过常用的光蚀刻法进行图案化以形成源极电极 42 和漏极电极 45, 从而制备用于有机 EL 的 TFT 基板 (图 4)。向这样制备的用于有机 EL 的 TFT 基板上, 通过旋涂涂覆已经制备的丙烯酸类树脂溶液以形成厚度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 的夹层绝缘层, 并且通过溅射在夹层绝缘层上沉积铝以形成厚度为 10nm 的 Al 反射片。

[0242] 此外,通过旋涂将已经制备的含细粒层形成液体涂覆到 A1 反射片上以形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的含细粒层。在含细粒层、A1 反射片和夹层绝缘层中形成接触孔(用于连接有机薄膜晶体管(TFT)和上述 ITO 电极(阳极)),然后在层压体的表面上沉积 ITO(折射率:约 1.9),以形成厚度为 100nm 的 ITO 电极(阳极)。

[0243] 此外,在 ITO 电极(阳极)上,将有机化合物层(空穴注入层,空穴传输层,发光层和电子注入层)以此顺序形成。首先,通过沉积 2-TNATA[4,4',4''-三(2-萘基苯基氨基)三苯基胺]以具有 50nm 的厚度而形成空穴注入层。

[0244] 此外,在空穴注入层上,通过沉积 α -NPD[N, N'-(二萘基苯基氨基)芘]以具有 50nm 的厚度而形成空穴传输层。而且,在空穴传输层上,通过沉积 Alq3[8-羟基喹啉-铝配合物]以具有 50nm 的厚度而形成发光层。最后,在发光层上,通过沉积吡啶衍生物以具有 25nm 的厚度而形成电子注入层。

[0245] 之后,通过沉积将半透射阴极(A1 电极和 Ag 电极)以此顺序形成。

[0246] 首先,通过沉积厚度为 100nm 的铝并且进一步沉积厚度为 100nm 的银,形成 A1 电极。

[0247] 此外,沉积 SiON 以形成厚度为 $25\mu\text{m}$ 的密封层。向密封层上,涂覆光固化型环氧粘合剂以形成厚度为 100nm 的粘合剂层,并且在用于密封的粘合剂层上安置玻璃基板,从而制备顶部发射型有机电致发光显示装置。

[0248] <TFT 驱动的评价>

[0249] 将这样制备的有机电致发光显示装置的所有像素接通,并且评价是否有存在有缺陷的像素。根据下列 5 个等级评价结果:在没有包括有缺陷的像素的情况下评级为“1”;有缺陷的像素与所有像素的比率大于 0%并且小于 5%评级为“2”;有缺陷的像素与所有像素的比率等于或大于 5%并且小于 10%评级为“3”;有缺陷的像素与所有像素的比率等于或大于 10%并且小于 50%评级为“4”;并且有缺陷的像素与所有像素的比率为 50%以上评级为“5”。评价结果显示在表 1 中。

[0250] <总光强度的测量>

[0251] 将配备有光传感器的积分球装置连接至制造的有机电致发光显示装置。然后,对有机 EL 显示装置施加 5V 电压以使其发光,并且测量在其光提取表面发射的总光量。具体地,相互比较相对总光强度(当比较例 1 的上述有机 EL 显示装置的总光量被认为是“1”时的总光强度)。结果显示在表 1 中。

[0252] <图像渗出的评价>

[0253] 使图像和字符显示在制造的有机电致发光显示装置的屏幕上,并且在视觉上观察图像渗出的水平并且根据下列标准评价。评价结果显示在表 1 中。

[0254] 《评价标准》

[0255] ●没有观察到图像渗出:1

[0256] ●几乎没有观察到图像渗出:2

[0257] ●稍微观察到图像渗出:3

[0258] ●观察到图像渗出:4

[0259] ●观察到图像渗出,并且可见度严重降低:5

[0260] (比较例 1)

[0261] 以与实施例 1 中相同的方式制造顶部发射型有机电致发光显示装置,不同之处在于

于作为含细粒层形成液体,直接使用在没有添加任何细粒分散液的情况下制备的丙烯酸类树脂溶液代替使用其中添加细粒分散液的丙烯酸类树脂溶液。然后,将得到的有机 EL 显示装置进行 TFT 驱动、总光强度和图像渗出的评价。评价结果显示在表 1 中。

[0262] (实施例 2)

[0263] 以与实施例 1 中相同的方式制造顶部发射型有机电致发光显示装置,不同之处在于使用没有经过 10 分钟超声波分散的多分散细粒分散液(测量的分散粒度分布的峰值: $2.8\mu\text{m}$)代替经过 10 分钟超声波分散的单分散细粒分散液(测量的分散粒度分布的峰值: $1.1\mu\text{m}$)。然后,将得到的有机 EL 显示装置进行 TFT 驱动、总光强度和图像渗出的评价。评价结果显示在表 1 中。

[0264] (实施例 3)

[0265] 以与实施例 1 中相同的方式制造顶部发射型有机电致发光显示装置,不同之处在于使用三聚氰胺(重量平均粒径: $2.0\mu\text{m}$, 折射率: 1.65, 由 Nissan Chemical Industries Ltd. 生产)的细粒分散液(单分散, 测量的分散粒度分布的峰值: $2.3\mu\text{m}$)形成含细粒层形成液体,使得三聚氰胺细粒相对于树脂的体积分数为 15%,并且形成厚度为 $10\mu\text{m}$ 的含细粒层,代替使用氧化锌(重量平均粒径: $0.8\mu\text{m}$, 折射率: 2.0, 由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 生产)的细粒分散液(单分散, 测量的分散粒度分布的峰值: $1.1\mu\text{m}$)形成含细粒层形成液体,使得氧化锌细粒的体积分数为 20%,并且形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的含细粒层。然后,将得到的有机 EL 显示装置进行 TFT 驱动、总光强度和图像渗出的评价。评价结果显示在表 1 中。

[0266] (实施例 4)

[0267] 以与实施例 1 中相同的方式制造顶部发射型有机电致发光显示装置,不同之处在于使用氧化锆(重量平均粒径: $0.6\mu\text{m}$, 折射率: 2.3, 由 Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd. 生产)的细粒分散液(单分散, 测量的分散粒度分布的峰值: $0.7\mu\text{m}$),并且作为丙烯酸类树脂溶液,制备聚酰亚胺树脂溶液(固含量: 45%; 溶剂: 丙二醇单甲醚乙酸酯, 由 Fujikura Kasei Co., Ltd. 生产)以形成含细粒层形成液体使得氧化锆细粒相对于树脂的体积分数为 10%,并且形成厚度为 $2\mu\text{m}$ 的含细粒层,代替使用氧化锌(重量平均粒径: $0.8\mu\text{m}$, 折射率: 2.0, 由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 生产)的细粒分散液(单分散, 测量的分散粒度分布的峰值: $1.1\mu\text{m}$)并且制备甲基丙烯酸-甲基丙烯酸苄酯共聚物(重均分子量: 约 10,000; 甲基丙烯酸-甲基丙烯酸苄酯= 3: 7(摩尔比); 丙烯酸树脂的折射率: 1.53; 固含量: 45%; 溶剂: 丙二醇单甲醚乙酸酯, 由 Fujikura Kasei Co., Ltd. 生产)的溶液作为丙烯酸类树脂溶液以形成含细粒层形成液体,使得氧化锌细粒的体积分数为 20%,并且形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的含细粒层。然后,将得到的有机 EL 显示装置进行 TFT 驱动、总光强度和图像渗出的评价。评价结果显示在表 1 中。

[0268] 注意聚酰亚胺树脂由聚酰亚胺前体得到,并且根据下列程序进行聚酰亚胺前体的合成。

[0269] 在通过将 4,4'-二氨基二苯基醚(DDE)(4.9g)溶解在 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)(40mL)中制备的溶液中,将等摩尔的均苯四甲酸二酐(PMDA)的粉末(5.5g)逐渐地加入并且搅拌约 3 小时,从而获得作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸(PAA)。

[0270] (实施例 5)

[0271] 以与实施例 4 中相同的方式制造顶部发射型有机电致发光显示装置,不同之处在于制备含细粒层形成液体,使得氧化锆细粒相对于树脂的体积分数为 8%,形成厚度为 $1.0\ \mu\text{m}$ 的夹层绝缘层并且形成厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 的含细粒层,代替制备含细粒层形成液体,使得氧化锆细粒相对于树脂的体积分数为 10%,形成厚度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 的夹层绝缘层并且形成厚度为 $2\ \mu\text{m}$ 的含细粒层。然后,将得到的有机 EL 显示装置进行 TFT 驱动、总光强度和图像渗出的评价。评价结果显示在表 1 中。

[0272] (实施例 6)

[0273] 以与实施例 4 中相同的方式制造顶部发射型有机电致发光显示装置,不同之处在于使用苯胍胺(重量平均粒径: $0.55\ \mu\text{m}$,折射率:1.66,由 NipponShokubai Co., Ltd. 生产)的细粒分散液(单分散,测量的分散粒度分布的峰值: $0.55\ \mu\text{m}$)以制备含细粒层形成液体,使得苯胍胺细粒相对于树脂的体积分数为 17%,并且形成厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 的含细粒层,代替使用氧化锆(重量平均粒径: $0.6\ \mu\text{m}$,折射率:2.3,由 Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd. 生产)的细粒分散液(单分散,测量的分散粒度分布的峰值: $0.7\ \mu\text{m}$),使得氧化锆细粒相对于树脂的体积分数为 10%,并且形成厚度为 $2\ \mu\text{m}$ 的含细粒层。然后,将得到的有机 EL 显示装置进行 TFT 驱动、总光强度和图像渗出的评价。评价结果显示在表 2 中。

[0274] (比较例 2)

[0275] 以与实施例 4 中相同的方式制造顶部发射型有机电致发光显示装置,不同之处在于使用二氧化硅(重量平均粒径: $1.0\ \mu\text{m}$,折射率:1.43,由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 生产)的细粒分散液(单分散,测量的分散粒度分布的峰值: $1.0\ \mu\text{m}$)以制备含细粒层形成液体,使得二氧化硅细粒相对于树脂的体积分数为 15%,并且形成厚度为 $4\ \mu\text{m}$ 的含细粒层,代替使用氧化锆(重量平均粒径: $0.6\ \mu\text{m}$,折射率:2.3,由 Daiichi Kigenso Kagaku KogyoCo., Ltd. 生产)的细粒分散液(单分散,测量的分散粒度分布的峰值: $0.7\ \mu\text{m}$),使得氧化锆细粒相对于树脂的体积分数为 10%,并且形成厚度为 $2\ \mu\text{m}$ 的含细粒层。然后,将得到的有机 EL 显示装置进行 TFT 驱动、总光强度和图像渗出的评价。评价结果显示在表 2 中。

[0276] (实施例 7)

[0277] 以与实施例 4 中相同的方式制造底部发射型有机电致发光显示装置,不同之处在于将实施例 4 的有机电致发光显示装置的制备程序改变为下述制备程序并且制备底部发射型有机电致发光显示装置。然后,将得到的有机 EL 显示装置进行 TFT 驱动、总光强度和图像渗出的评价。评价结果显示在表 2 中。

[0278] <有机电致发光显示装置的制造>

[0279] 在被用作绝缘基板 31 的玻璃基板上,通过 CVD 法形成由 SiO_2 膜组成的缓冲层 32,通过 CVD 法在缓冲层 32 上沉积多晶硅层,随后,通过常用的光蚀刻法形成岛状多晶硅层 33 以形成层压体(图 3A)。

[0280] 随后,在通过 CVD 法在这样形成的层压体的整个表面上沉积 SiO_2 膜之后,通过溅射沉积 AlNd 膜,然后通过常用的光蚀刻法进行 SiO_2 膜和 AlNd 膜的图案化以形成栅极绝缘膜 34 和栅极电极 35(图 3B)。

[0281] 接着,例如,使用栅极电极 35 作为掩模通过离子注入,用磷离子对岛状多晶硅层 33 进行离子注入,以在岛状多晶硅层 33 中在栅极电极 35 的两侧形成源极区域 36 和漏极区域 37,而岛状多晶硅层 33 的其余部分是作为沟道层 38 安置的(图 3C)。

[0282] 接着,在通过 CVD 法在层压体的整个表面上沉积由 SiN 膜组成的夹层绝缘膜 39 之后,通过常用的光蚀刻法形成接触孔 40 和 41 使其到达各个源极区域 36 和漏极区域 37(图 3D)。

[0283] 接着,在层压体的整个表面上沉积由 Al/Ti/Al 组成的多层导电层,并且通过常用的光蚀刻法进行图案化以形成源极电极 42 和漏极电极 45,从而制备用于有机 EL 的 TFT 基板(图 5)。在这样制备的用于有机 EL 的 TFT 基板上,通过旋涂涂覆已经制备的含细粒层形成液体以形成厚度为 $2\mu\text{m}$ 的含细粒层。在含细粒层中形成接触孔(用于连接有机薄膜晶体管(TFT)和上述 ITO 电极(阳极)),并且在层压体的表面上沉积 ITO(折射率:约 1.9),以形成厚度为 100nm 的 ITO 电极(阳极)。

[0284] 此外,在 ITO 电极(阳极)上,将有机化合物层(空穴注入层,空穴传输层,发光层和电子注入层)以此顺序形成。首先,通过沉积 2-TNATA[4,4',4''-三(2-萘基苯基氨基)三苯基胺]以具有 50nm 的厚度而形成空穴注入层。此外,在空穴注入层上,通过沉积 α -NPD[N,N'-(二萘基苯基氨基)芘]以具有 50nm 的厚度而形成空穴传输层。而且,在空穴传输层上,通过沉积 Alq3[8-羟基喹啉-铝配合物]以具有 50nm 的厚度而形成发光层。最后,在发光层上,通过沉积吡啶衍生物以具有 25nm 的厚度而形成电子注入层。

[0285] 之后,通过沉积,将阴极(Al 电极和 Ag 电极)以此顺序形成。

[0286] 首先,通过沉积厚度为 100nm 的铝并且进一步沉积厚度为 100nm 的银,形成 Al 电极。

[0287] 此外,安置具有附着到其上的干燥剂的密封玻璃以密封层压体,并且将干燥的氮气引入到密封区域中,从而制备底部发射型有机电致发光显示装置。使用底部发射型有机 EL 显示装置的评价试验结果显示在表 2 中。

[0288] (比较例 3)

[0289] 以与实施例 7 中相同的方式制造底部发射型有机电致发光显示装置,不同之处在于作为含细粒层形成液体,直接使用在没有添加任何细粒分散液的情况下制备的聚酰亚胺树脂溶液代替使用其中添加细粒分散液的聚酰亚胺树脂溶液。然后,将得到的有机 EL 显示装置进行 TFT 驱动、总光强度和图像渗出的评价。评价结果显示在表 2 中。

[0290] (实施例 8)

[0291] 以与实施例 1 中相同的方式制造顶部发射型有机电致发光显示装置,不同之处在于使用二氧化钛(重量平均粒径: $0.5\mu\text{m}$,折射率:2.6,由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 生产)的细粒分散液(单分散,测量的分散粒度分布的峰值: $0.7\mu\text{m}$),制备聚苯醚树脂溶液,制备含细粒层形成液体使得二氧化钛细粒相对于聚苯醚树脂的体积分数为 10%,形成厚度为 $1\mu\text{m}$ 的夹层绝缘层并且形成厚度为 $2\mu\text{m}$ 的含细粒层,代替使用氧化锌(重量平均粒径: $0.8\mu\text{m}$,折射率:2.0,由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 生产)的细粒分散液,制备甲基丙烯酸-甲基丙烯酸苄酯共聚物(重均分子量:约 10,000;甲基丙烯酸-甲基丙烯酸苄酯=3:7(摩尔比);丙烯酸树脂的折射率:1.53;固含量:45%;溶剂:丙二醇单甲醚乙酸酯,由 Fujikura Kasei Co., Ltd. 生产)的溶液作为丙烯酸类树脂溶液,制备含细粒层形成液体,使得氧化锌细粒相对于丙烯酸类树脂的体积分数为 20%,形成厚度为 $0.8\mu\text{m}$ 的夹层绝缘层并且形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的含细粒层。然后,将得到的顶部发射型有机 EL 显示装置进行 TFT 驱动、总光强度和图像渗出的评价。评价结果显示在表 2 中。

[0292] 以下列方式进行聚苯醚树脂溶液的制备。

[0293] 首先,将 3-甲基儿茶酚 (4.96g) 和二氢吡喃 (1.81mL) 溶解在 6.0mL 甲苯中,并且加入 0.025g 对-甲苯磺酸吡啶鎓,同时将反应体系得温度保持在 0℃至 5℃。在将反应体系搅拌几分钟之后,将已经溶解在 2.0mL 甲苯中的 3.62mL 二氢吡喃缓慢地逐滴供应到反应体系中。此外,将 0.025g 对-甲苯磺酸吡啶鎓加入其中,并且将反应体系氮气氛下,于室温搅拌 1 小时。将反应溶液用 60mL 乙醚稀释并且用 0.2%氢氧化钠水溶液洗涤以获得乙醚层。将形成的乙醚层用硫酸钠干燥以蒸馏掉乙醚组分。通过柱色谱法(硅胶,甲苯)纯化其余无色和油性物质,从而产生 2-(四氢吡喃-2-基)氧基-6-甲基苯酚。

[0294] 接着,将 1.0mL 吡啶加入到 0.030g 氯化亚铜中,并且在氮气氛下搅拌以获得亚铜(II)-吡啶配合物溶液。向该种溶液加入总量为 6.0mmol(摩尔比:75:25)的 2-(四氢吡喃-2-基)氧基-6-基苯酚和 2,6-二甲苯酚以及 5.0mL 与甲苯混合的硫酸钠,并且在室温反应 2 小时。在完成反应后,将反应溶液倾倒入甲醇中,并且获得棕色沉降物。将沉降物过滤出,然后溶解在四氢呋喃中。将微量的盐酸加入到沉降物中以进行去保护。此外,将沉降物投入到盐酸水溶液中,并且获得沉降物。然后将沉降物过滤出,并且用水洗涤以获得聚苯醚树脂(重均分子量:23,000,折射率:1.64)。

[0295] 将量为 30 质量份的聚苯醚树脂溶解在 70 质量份环己酮(由 KantoKagaku K. K. 生产)中以制备聚苯醚树脂溶液。

[0296]

表 1

夹层绝缘膜	组成		实施例 1	比较例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
			丙烯酸类树脂	丙烯酸类树脂	丙烯酸类树脂	丙烯酸类树脂	聚酰亚胺树脂	聚酰亚胺树脂
含细粒层	膜厚度	0.8 μm	0.8 μm	0.8 μm	0.8 μm	0.8 μm	0.8 μm	1.0 μm
	树脂	丙烯酸类树脂	丙烯酸类树脂	丙烯酸类树脂	丙烯酸类树脂	丙烯酸类树脂	聚酰亚胺树脂	聚酰亚胺树脂
	树脂的折射率	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.62	1.62
	膜厚度	3 μm	3 μm	3 μm	3 μm	10 μm	2 μm	5 μm
	细粒	氧化锌	氧化锌	氧化锌	氧化锌	三聚氰胺	氧化锆	氧化锆
	折射率 of 细粒	2.0	2.0	2.0	2.0	1.65	2.3	2.3
	细粒的平均粒径	0.8 μm	0.8 μm	0.8 μm	0.8 μm	2.0 μm	0.6 μm	0.6 μm
	细粒的体积分数	20%	20%	20%	20%	15%	10%	8%
	测量的分散粒度分布峰值	1.1 μm	1.1 μm	2.8 μm	2.3 μm	2.3 μm	0.7 μm	0.7 μm
	分散粒度的测量结果	单分散	单分散	多分散	单分散	单分散	单分散	单分散
顶部发射型/底部发射型		顶部	顶部	顶部	顶部	顶部	顶部	顶部
TFT		1	1	2	2	1	1	1
总光强度		1.6	1.0	1.2	1.4	1.7	1.9	1.9
图像渗出的评价		1	1	3	2	1	2	2

[0297]

表 2

夹层绝缘膜	组成		实施例 6	比较例 2	实施例 7	比较例 3	实施例 8
	膜厚度	树脂	聚酰亚胺树脂 0.8 μm	聚酰亚胺树脂 0.8 μm	聚酰亚胺树脂	聚酰亚胺树脂	聚苯醚树脂 1 μm
含细粒层	树脂的折射率		1.62	1.62	1.62	1.62	1.64
	膜厚度		5 μm	4 μm	2 μm	—	2 μm
	细粒		苯胍胺	二氧化硅	氧化锆	—	二氧化钛
	细粒的折射率		1.66	1.43	2.3	—	2.6
	细粒的平均粒径		0.55 μm	1.0 μm	0.6 μm	—	0.5 μm
	细粒的体积分数		17%	15%	10%	—	10%
	测量的分散粒度分布峰数值		0.55 μm	1.0 μm	0.7 μm	—	0.7 μm
	分散粒度的测量结果		单分散	单分散	单分散	—	单分散
	顶部发射型/底部发射型		顶部	顶部	底部	底部	顶部
	TFT		1	1	1	1	1
总光强度			1.3	0.8	1.5	0.9	1.8
图像渗出的评价			2	3	1	1	1

[0298] 显示在表 1 和 2 中的结果表明,与比较例 1 和 3 的有机电致发光显示装置以及比较例 2 的有机电致发光显示装置相比,实施例 1 至 8 的有机电致发光显示装置导致了光提取效率(总光强度)的改善,实施例 1 至 8 的有机电致发光显示装置的含细粒层中的有机

树脂材料的折射率为 1.53 至 1.64, 低于约 1.9 的透明电极 (ITO 阳极) 的折射率, 并且含细粒层中的细粒的折射率为 1.65 至 2.6, 高于 1.53 至 1.64 的有机树脂材料的折射率, 并且在含细粒层中的细粒的重量平均粒径和厚度分别为 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 以及 $2\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$, 在比较例 1 和 3 的有机电致发光显示装置中, 没有安置含细粒层, 而比较例 2 的有机电致发光显示装置的含细粒层中的细粒的折射率低于有机树脂材料的折射率。

[0299] 另外, 发现, 与测量的细粒分散粒度为多分散的实施例 3 的有机电致发光显示装置的光提取效率 (总光强度) 和图像渗出评价结果相比, 测量的细粒分散粒度为单分散的实施例 1、2 和 4 至 8 的有机电致发光显示装置具有更多地改善的光提取效率 (总光强度) 和更有利的图像渗出评价结果。

[0300] 本发明的有机电致发光显示装置能够提高光提取效率, 具有亮度并且对于底部发射型有机电致发光显示装置和顶部发射型有机电致发光显示装置都适宜。它适用于例如有机 EL 照明等。

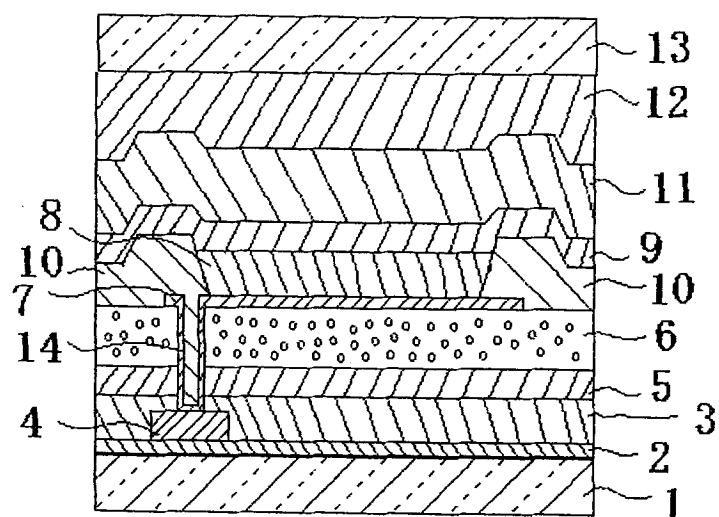


图 1

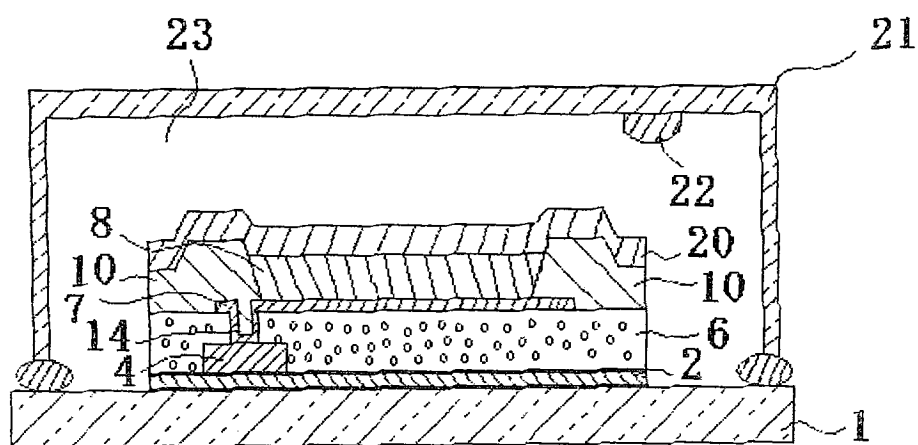


图 2



图 3A

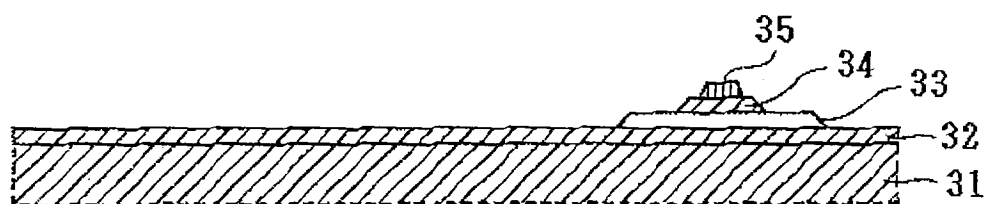


图 3B

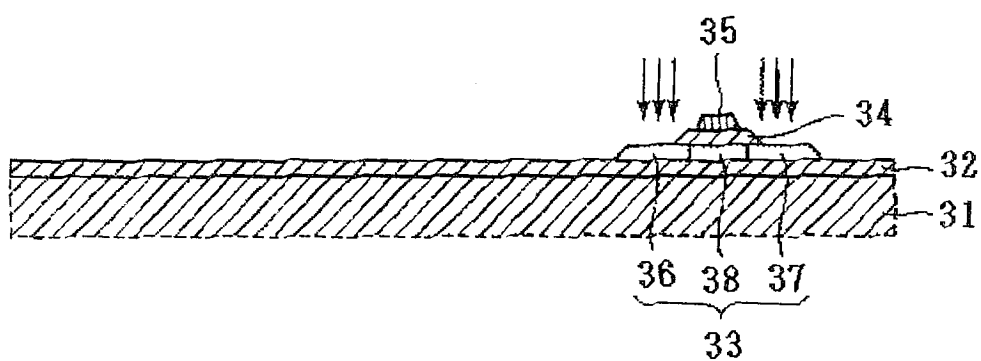


图 3C

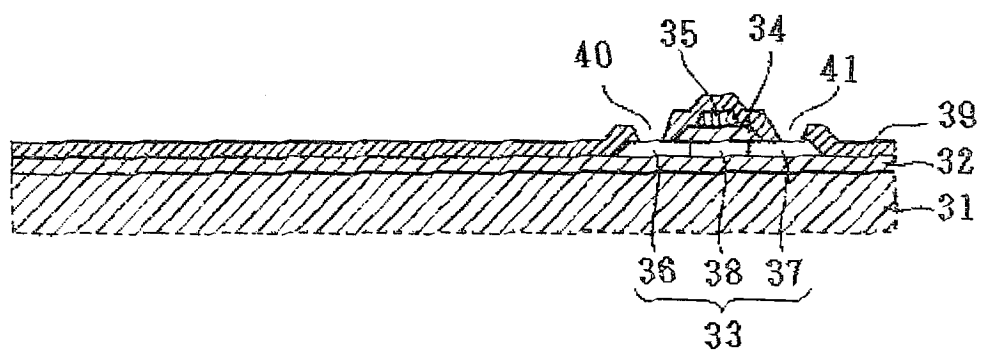


图 3D

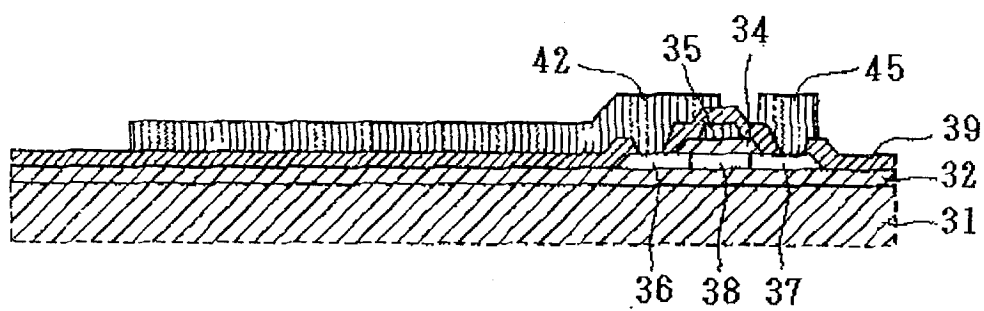


图 4

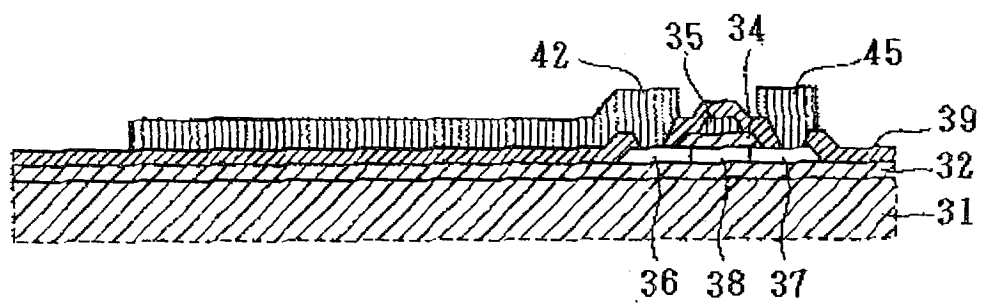


图 5

专利名称(译)	有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	CN101800241A	公开(公告)日	2010-08-11
申请号	CN201010113444.8	申请日	2010-02-03
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	森裕行 细田英正 正田政宪		
发明人	森裕行 细田英正 正田政宪		
IPC分类号	H01L27/32 H01L51/52 H01L51/54 H01L21/84 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5268 H01L51/5271 H01L27/3274		
代理人(译)	陈平		
优先权	2009022609 2009-02-03 JP		
其他公开文献	CN101800241B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光显示装置，其包括：有机电致发光元件，所述有机电致发光元件包括透明电极、对电极和被安置在所述透明电极和所述对电极之间的有机化合物层，所述有机化合物层包括发光层；和含细粒层，所述含细粒层被布置在从所述发光层发射的光的光程上并且与所述透明电极相邻，其中所述含细粒层含有有机树脂材料和细粒，所述有机树脂材料的折射率等于或低于所述透明电极的折射率，所述细粒的折射率高于所述有机树脂材料的折射率并且重量平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ ，并且所述含细粒层的厚度为 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

