



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03811685.5

[43] 公开日 2005 年 8 月 17 日

[11] 公开号 CN 1656857A

[22] 申请日 2003.5.21 [21] 申请号 03811685.5
 [30] 优先权
 [32] 2002.5.22 [33] JP [31] 148211/2002
 [86] 国际申请 PCT/JP2003/006324 2003.5.21
 [87] 国际公布 WO2003/098976 日 2003.11.27
 [85] 进入国家阶段日期 2004.11.22
 [71] 申请人 富士电机控股株式会社
 地址 日本神奈川崎市
 [72] 发明人 铃木键

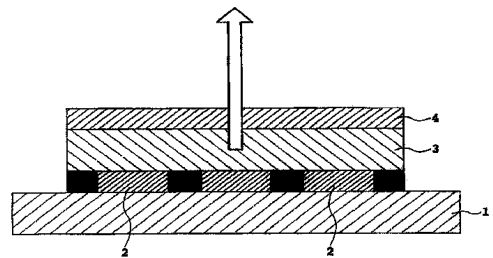
[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
 代理人 龙 淳

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 有机 EL 发光元件

[57] 摘要

提供了一种有机 EL 发光元件，包含：基板，在基板上形成的具有反射功能的薄膜，有机 EL 发光层和上部电极；具有所述反射功能的薄膜由非晶合金构成。该发光元件具有有反射功能、对晶体管的遮光功能和电极功能、而且表面凹凸小的反射膜。



1、一种有机 EL 发光元件，包含：基板，在基板上形成的具有反射功能的薄膜，有机 EL 发光层和上部电极，

其特征为，具有所述反射功能的薄膜由非晶合金构成。

5

2、如权利要求 1 所述的有机 EL 发光元件，其特征为，所述非晶合金为金属—磷的合金，

所述金属为从过渡金属中选择的 1 种或多种金属，

所述金属-磷合金含有 10~50 原子%的磷。

10

3、如权利要求 1 所述的有机 EL 发光元件，其特征为，所述非晶合金为金属—硼的合金，

所述金属为从过渡金属中选择的 1 种或多种金属，

所述金属-硼合金含有 10~50 原子%的硼。

15

4、如权利要求 1 所述的有机 EL 发光元件，其特征为，所述非晶合金为金属—镧族元素的合金，

所述金属为从过渡金属中选择的 1 种或多种金属，

所述金属-镧族元素合金含有 10~50 原子%的镧族元素。

20

5、如权利要求 1 所述的有机 EL 发光元件，其特征为，

构成所述非晶合金的元素的原子半径比： r/R ($R>r$) 小于等于 0.9。

25

有机 EL 发光元件

技术领域

- 5 本发明涉及有机 EL（电致发光）发光元件的结构及其制法。

背景技术

一般的有机 EL 发光元件中，在玻璃基板上设置透明电极，在其上再设置有机 EL 发光层。另外，为了增大向外部取出光的量，在背面使用铝或银形成兼有反射膜和电极功能的层，从玻璃面取出光。

10 另一方面，作为在显示器等上应用发光元件情况下的有力的驱动方法，试图使用多晶硅 TFT。使用这种 TFT 驱动，也与现有型式同样，为从 TFT 基板侧取出光的方法。由于必需在发光部的间隙中设置晶体管，存在 TFT 元件面积受限制的问题。

15 考虑到这点，提出了将晶体管扩宽至发光部区域，在基板的相反一侧取出光的方法（顶部发射方式）。

当采用这种方法时，必需在 TFT 基板上制造同时兼有反射功能和对晶体管的遮光功能的反射膜。另外，还希望该反射膜同时具有作为电极的功能。

20 在该反射膜上制造有机 EL 发光层时的问题是，反射膜表面的凹凸。有机 EL 发光层整体厚度约为 200nm 左右很薄，其中，电场集中的电子输送层为 30nm 左右，非常薄。因此，当制造元件的表面凹凸大时，引起电场集中，元件短路形成不能发光部分（黑点）。

25 因此，在制造高品质的顶部发射方式的有机 EL 元件时，形成兼有反射功能，对晶体管的遮光功能和电极功能、而且表面凹凸小的反射膜很重要。

另外，在不采用 TFT 的有源矩阵驱动，而进行无源矩阵驱动的有机 EL 发光元件中，如上所述，使用极薄的有机 EL 发光层。因此，在进行无源矩阵驱动的情况下，形成表面凹凸小的反射膜很重要。

发明内容

为了解决上述问题，利用将具有形成非晶形相的特定元素比的合金形成膜作为反射膜得到表面凹凸小的反射膜表面。

5 本发明的实施方式 1 的有机 EL 发光元件预先在制造元件的面上，形成具有反射功能的薄膜，在其上制造发光部。在这样的有机发光元件中，其特征为，具有上述反射功能的薄膜由非晶合金构成。

附图说明

图 1 为本发明的有机 EL 发光元件的概略截面图；

10 图 2 为比较实施例 1~3 的有机 EL 发光元件的电流电压特性的图形；

图 3 为实施例 1~3 的有机 EL 发光元件的逆偏压耐压的直方图。

具体实施方式

15 以下，详细说明本发明的有机 EL 发光元件。本发明的有机 EL 发光元件如图 1 所示。有机 EL 发光件包含：基板 1，在基板上形成、具有反射功能的薄膜 2，有机 EL 发光层 3 和上部电极 4。

利用 AFM 测定在玻璃基板上蒸镀一般作为反射膜用的 3nm 和 100nm Al 时的表面区域（2 μ m 见方）的结果表示在表 1 中。

20 根据表 1 可判定，随着 Al 成长，表面凹凸增加。

表 1 Al 薄膜的表面粗糙度

	表面平均粗糙度(nm)	峰至谷 (nm)
玻璃	0.21	3.06
Al (3nm) /玻璃	0.88	11.74
Al (100nm) /玻璃	2.74	38.85

25 这样，随着膜成长，凹凸增加的理由认为是由于 Al 容易结晶。即：到达基板表面的 Al 可在表面某些区域上比较自由的移动（表面迁移）。在这个过程中，当有吸附电位大的地方时，在此的滞留时间长，结果，该部分的成膜速度快，成为出现凹凸的原因。该吸附电位大的部分，在单体金属的情况下，为结晶性高的部分。

实际上，当拍摄 Al 薄膜断面 TEM 象时，可看出结晶性不好的双晶（晶体和晶体之间）部的膜厚薄。

如果没有这种滞留时间的面内不均匀，则可得到平坦的金属面。作为这种方法，有二种方法。一种方法是使反射膜 2 成长作为完全的单晶。但是，由于为了作为完全的单晶成长，必需有普通的外延成长，
5 在考虑应用于在玻璃或有机膜上构成元件的有机 EL 发光元件中的情况下，不现实。第二种方法是使反射膜 2 成长作为完全的非晶相。在作为非晶形相成长的情况下，由于不产生吸附电位大的部分，因此可形成平坦的膜。

10 作为非晶相成长的原材料，使用合金是现实的。由于合金形成非晶形相，构成合金的元素的混合焓为负，而且构成元素的原子半径比 r/R （其中 $R > r$ ）在 0.9 及其以下，优选在 0.85 及其以下。作为这种组合，可以使用 1) 过渡金属—磷合金 2)，过渡金属—硼合金和 3) 过渡金属—镧族元素合金。在本说明书中，所谓过渡金属是指除了镧族
15 元素和镧系列以外的周期表第 3 族～第 12 族的元素（例如，拿周期表的第 4 周期来说为 SC～Zn 元素）。另外，在本说明书中，所谓镧族元素是指原子号码 57（La）～71（Lu）的元素。

在使用过渡金属—磷合金作为反射膜 2 的情况下，该合金可以含有 10～50 原子%、优选为 12～30 原子%的磷。在使用过渡金属—硼合金作为反射膜 2 的情况下，该合金可含有 10～50 原子%的、优选为 12～
20 30 原子%的硼。或者，在使用过渡金属—镧族元素合金作为反射膜 2 的情况下，该合金含有 10～50%原子%的、优选为 25～50 原子%的镧族元素。

另外，使用一种元素作为过渡金属也可以，使用二种以上的元素
25 也可以。在本发明中，优选，过渡金属含有 Ni、Cr、Pt、Ir、Rh、Pd、Ru，特别优选的是 Ni 和 Cr。

本发明的反射膜 2，过渡金属含量越多，反射率越高。过渡金属的最优含量与其他所希望的特性有关，技术人员容易决定。

30 本发明反射膜 2。可用蒸镀，溅射等方法在基板上形成，所用的基板可以为已形成驱动用 TFT 的 TFT 基板。另外，在形成无源矩阵驱动的元件的情况下，可以使用玻璃基板，塑料基板等。

本发明的反射膜 2 的厚度为 20nm 及其以上优选为 70~150nm。通过具有这种厚度可以实现良好的反射性和对 TFT 的遮光性（使用 TFT 的情况下）。

另外，本发明的反射膜 2 由于是具有导电性的合金所以可作为有机 EL 发光元件的下部电极。在作为下部电极使用的情况下，可在反射膜 2 上设置可提高载流子向有机层的注入效率的层。例如，在使用反射膜 2 作为阳极的情况下，可设置功函数大的材料的层而提高空穴的注入效率，作为功函数大的材料，可以使用 ITO、IZO 等导电性金属的氧化物。相反，在使用反射膜 2 作为阴极的下，设置功函数小的材料的层可以提高电子的注入效率，作为功函数小的材料，可以使用选自锂、钠等碱金属、钾、钙、镁、铯等碱土类金属、或它们的氟化物等的电子注入性的金属、与其他金属的合金或化合物。用于提高这些载流子注入效率的层的厚度在 10nm 及其以下足够。

在以上这样形成的反射膜 2 上形成有机 EL 发光层 3。在本发明的有机 EL 发光元件中，有机 EL 发光层 3 至少含有有机发光层，根据需要，可有插入空穴注入层、空穴输送层和/或电子注入层的结构。具体地，采用由下述的层结构构成。

- (1) 有机发光层
- (2) 空穴注入层/有机发光层
- (3) 有机发光层/电子注入层
- (4) 空穴注入层/有机发光层/电子注入层
- (5) 空穴注入层/空穴输送层/有机发光层/电子注入层。

作为上述各层的材料，可使用公知的材料。为了得到从蓝色至蓝绿色的发光，有机发光层中优选使用苯并噻唑系、苯并咪唑系、苯并恶唑系等荧光增白剂、金属螯合化氧翁化合物、苯乙烯基苯化合物、芳香族亚二甲基（aromatic dimethyldene）系化合物等。另外，作为电子注入层可以使用喹啉衍生物（例如，使 8-喹啉醇成为配位体的有机金属错体）、恶二唑衍生物、二苯嵌苯衍生物、吡啶衍生物、嘧啶衍生物、喹喔啉衍生物、二苯基苯醌衍生物、硝基置换芴衍生物（nitro-substituted fluorene）等。

其次，在有机 EL 发光层 3 上形成上部电极 4。在将反射膜 2 作为

阳极使用的情况下，上部电极 4 为阴极；相反，在将反射膜 2 作为阴极用的情况下，上部电极 4 为阳极。在本发明的元件中，由于通过上部电极 4 取出光，上部电极 4 必需为透明的。因此，作为本发明的上部电极 4，优选为 ITO、IZO 等透明导电性氧化物。另外，在使用上部电极 4 中作为阴极的情况下，在透明导电性氧化物和有机 EL 发光层 3 之间，设定功函数小的材料的层，可提高电子注入效率。作为这时的功函数小的材料可以使用锂、钠等碱金属，钾、钙、镁、锶等碱土类金属或由它们的氟化物组成的电子注入性金属、与其他金属的合金或化合物。为了提高电子注入效率，10nm 及其以下厚度的功函数小的材料层已足够，而且，从维持必要的透明性观点来看也优选。

优选，本发明的有机 EL 元件将上述各构成要素与周围环境隔离密封。作为密封材料要求氧和湿度透过性低、坚牢性高、传热性高等。在通过密封材料从有机 EL 元件取出光的情况下，要求对有机 EL 元件的发光透明。可以使用丙烯酸酯树脂等惯用材料作为密封材料。

本发明的有机 EL 元件就可以如此使用从有机 EL 发光层 3 发出的光，或设置荧光色变换材料层，使从有机 EL 发光层 3 发出的光进行波长变换。荧光色变换材料层可层叠在上部电极 4 上，或层叠在别的透明基板上而形成色变换滤光器，将该色变换滤光器贴合在 EL 元件上也可以。这些层的形成和贴合（包含形成贴合所必要的层）可用惯用方法进行。

本发明的有机 EL 元件可以发出单一的光或发出不同色的多个光，优选是将红、绿、蓝各个发光部，与配列在基体上的色变换滤光器组合，作为显示器使用。在作为显示器使用的情况下，使用 TFT 等的那样的控制元件，进行有源矩阵驱动也可以，或者使用具有在垂直的二个方向上延伸的线图形的上下电极，进行无源矩阵驱动也可以。

以下说明实施例。

（实施例 1~3）

使用具有 Ni_3P 组成的靶作为在玻璃基板上的反射膜，利用溅射法，制造厚度为 100nm 的 Ni_3P 膜（实施例 1）。作为比较利用蒸镀法作出 100nm 的 Al 膜代替 Ni_3P （实施例 3）；和不制造具有反射功能的金属电极，而将无定形的 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ （在 ZnO 的摩尔比为 5%，以后省略 IZO）

制造形成 100nm 的膜（实施例 2）。

为了使功函数与有机 EL 发光层的注入水平一致，用溅射法制造 10nm 的 IZO。在通常的光过程中，使用得出 2mm 线和 2mm 间距的带状图形的掩模，在该电极膜上形成图形，作成反射膜。利用该反射膜
5 作为阳极。然后，在室温下，利用氧等离子体清洗此表面。

用 AFM 测定从以上三种电极表面的凹凸，结果表示在表 2 中。IZO/NiP/玻璃和 IZO/玻璃的表面粗糙度与玻璃的误差范围程度一致，但 IZO/Al/玻璃的凹凸在 10 倍以上。

10 表 2 玻璃基板和各种下部电极的表面粗糙度

实施例		表面平均 粗糙度 (nm)	峰至谷 (nm)
1	IZO (10nm) /NiP(100nm)/玻璃	0.23	3.12
2	IZO(110nm) /玻璃	0.23	3.15
3	IZO(10nm)/Al(100nm)/玻璃	2.85	40.1
	玻璃	0.21	3.06

在阳极上成膜有机 EL 发光层。其结构，作为有机膜有空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子注入层的 4 层结构。将酞菁铜 (CuPc) 层叠 100nm 作为空穴注入层，层叠 4,4' —二[N-(1-萘基)-N-苯基苯胺]联
15 苯 ((α -NPD)) 20nm 作为空穴输送层。另外，层叠 4,4' —二(2,2—联苯乙烯基)联苯 (DPVBi) 30nm 作为发光层，层叠三(8-羟基喹啉)铝 (Alq) 20nm 作为电子注入层。另外在上部透明电极成膜时，为了缓和损坏，形成了 20nm 的酞菁铜 (CuPc) 膜。

在这些成膜结束后，利用得到在与阳极线垂直的方向上延伸的
20 2mm 线、0.5mm 间距的带状图形的掩模，用溅射法，制造 200nm 的无定形的 In₂O₃: ZnO（在 ZnO 摩尔比为 5%），将它作为阴极。这样，得到具有多个 2mm×2mm 尺寸的像素的有机 EL 发光元件。

图 2 为制造的三种试料的代表性电流电压特性。由于决定三种试料的电流电压特性的有机 EL 发光层的层结构相同，因此特性大致相同。在实施例 3 中，存在从最初发生短路而有异常电流流过的部位（像素）。

在 $0.01\text{A}/\text{cm}^3$ 的电流密度下的发光效率分别为: 实施例 1 为 $10\text{cd}/\text{A}$, 实施例 3 为 $11\text{cd}/\text{A}$, 实施例 2 为 $5\text{cd}/\text{A}$ 。实施例 2 的效率低是因为没有反射膜, 光射出至背面, 如考虑到该部分, 认为三种都是特性大致相同的发光器件。

5 测定绝缘破坏电压作为像素短路的定量指标。在 TFT 驱动的情况下, 由于只施加顺方向的电压, 本来, 通过测定顺方向偏压时流过的过大电流应可看到绝缘破坏, 但因为 S/N 比有问题而不能检测过剩电流。这里, 在逆偏压方向, 在 $1\text{V}/\text{sec}$ 下加电压, 将检测到 $1\mu\text{A}$ 的电流的电压定义为逆偏压耐压, 进行评价。

10 图 3 为分别测定实施例 1~3 的 100 个有机 EL 发光元素的像素, 取逆偏压耐压的频率数分布的图。从该图可看出, 表面凹凸大的实施例 3 (IZO/Al/玻璃) 元件的逆偏压耐压低。这是由于表面凹凸大, 有机发光层的厚度小, 二个电极有接近的部分。实施例 3 的元件的耐压 $0\sim 9\text{V}$ 的 11 个像素中, 5 个完全泄漏, 即使顺方向加电压也完全见不到发光。

15 其次, 研究像素中的微小缺陷。当使电流顺方向流动, 在显微镜下观察像素时, 看到数 $\mu\text{m}\sim$ 数十 μm 不发光的点 (黑点)。在实施例 3 的元件中。在 2mm 见方的像素中, 平均看到大约 20 个左右的黑点, 而在实施例 1 和实施例 2 的元件中, 至多有 2~3 个, 可得到在大部分像素中不存在黑点的良好元件。

20 (实施例 4~8)

在玻璃基板上改变靶、成膜功率、成膜时间, 形成各种反射膜。得到的反射膜膜厚、反射率和表面凹凸表示在表 3 中。

表 3 成膜条件和反射膜特性

实施 例 1	靶组成	成膜 功率 (W)	成膜 时间 (秒)	膜厚 (nm)	反射率 (%)	表面凹凸	
						平均 粗糙度 (nm)	峰至谷 (nm)
4	Ni3P	25	600	124	44.1	0.22	3.1
5	Ni3B	111	212	139	39.4	0.21	3.13
6	Cr3P	95	201	124	56.6	0.23	3.15
7	Cr3B	58	390	126	61.7	0.22	3.12
8	Cr3B	25	393	51.4	62.3	0.2	3
玻璃						0.21	3.06

5 从表 3 中可看出，由非晶合金形成的反射膜具有与基板表面大致相同的平坦性。

产业上利用的可能性

本发明可用于有机 EL 发光元件及其制法。

10 如上所述，采用本发明，利用非晶合金形成反射膜，可得到凹凸少的良好的平面。在其上层叠形成有机 EL 发光层和上部电极的有机 EL 发光元件为短路和黑点很少发生、发光效率好、可靠性高和图象品质高的优良的元件。

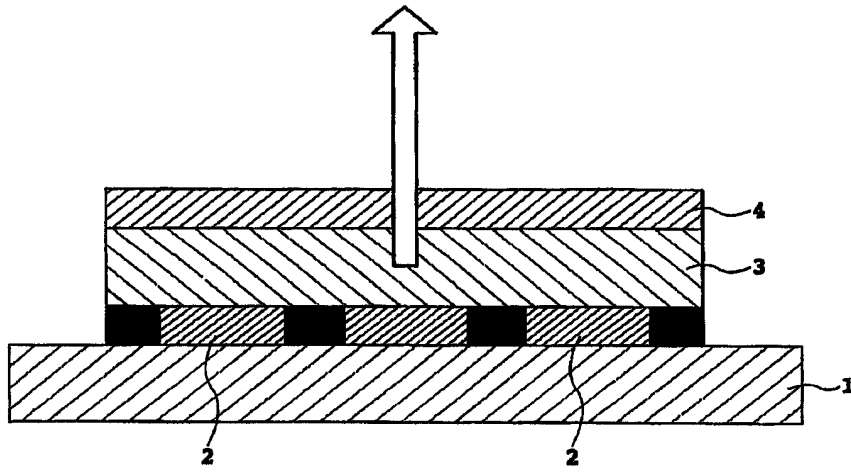


图1

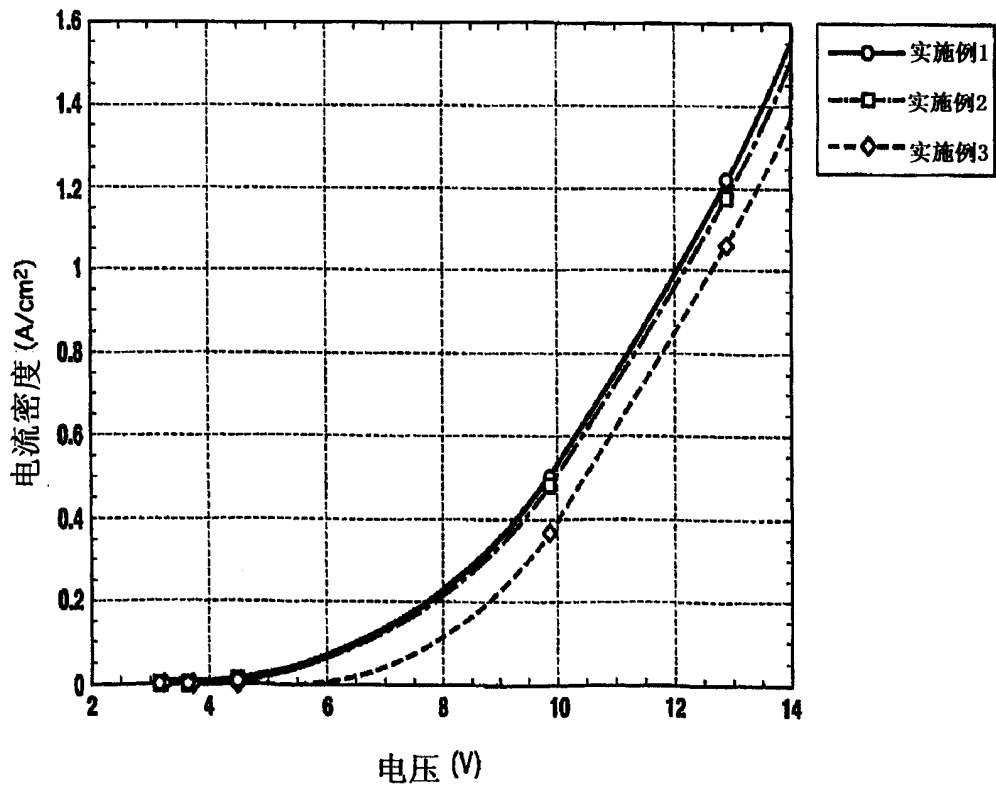


图2

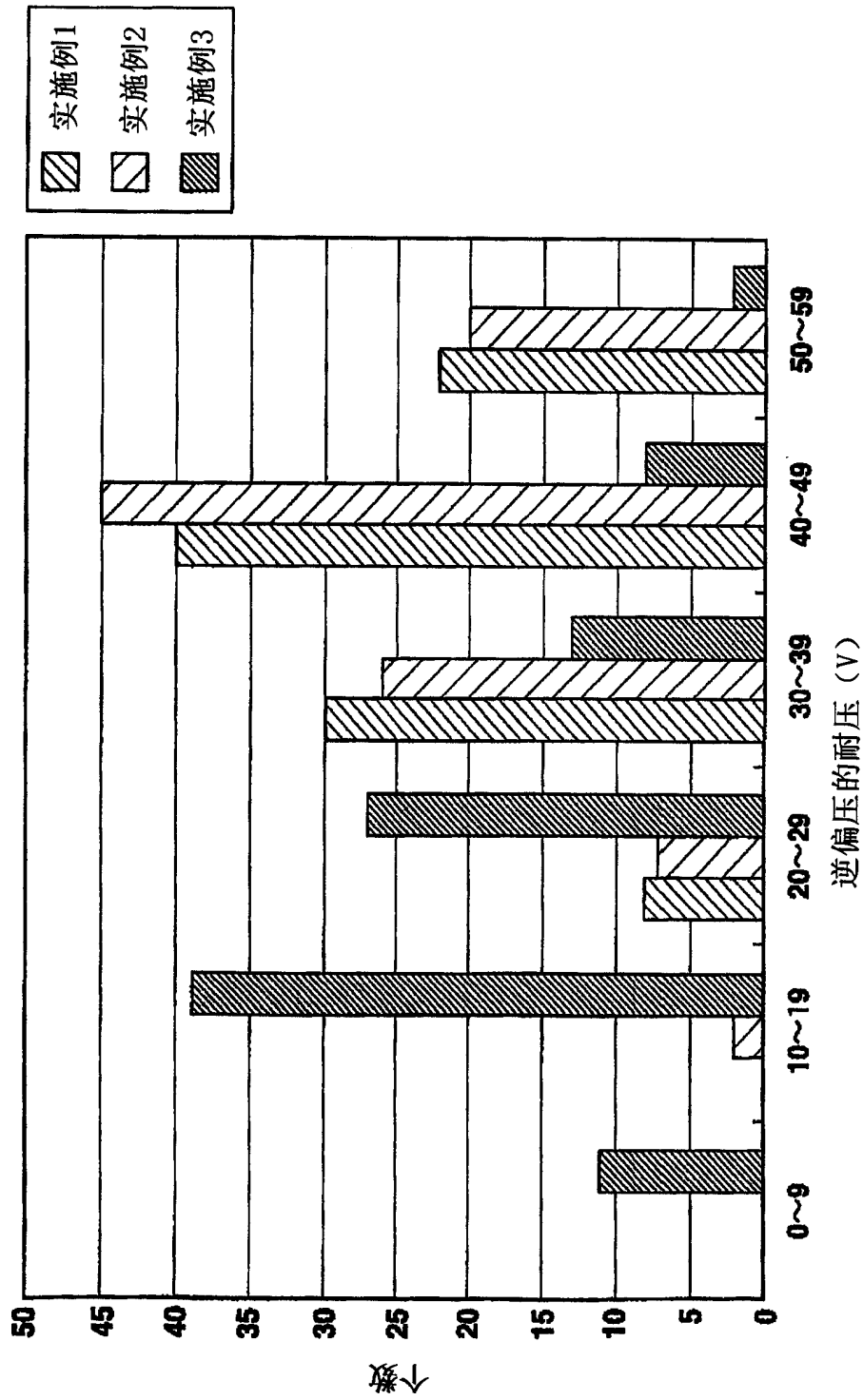


图3