



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101164178 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 11

(21) 申请号 200680013230. 5

(22) 申请日 2006. 04. 20

(30) 优先权数据

126883/2005 2005. 04. 25 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 10. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/308797 2006. 04. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02006/115283 EN 2006. 11. 02

(73) 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小山珠美

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

H01L 51/56(2006. 01)

H01L 27/32(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 03/041452 A1, 2003. 05. 15, 说明书第 10 页第 6-15 行.

CN 1429053 A, 2003. 07. 09, 说明书第 5 页第 1 行-第 6 页第 28 行, 第 10 页第 20-30 行, 图 3、5.

A. HOZUMI etc.. Preparation of transparent water-repellent films by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapour deposition. Journal of Materials Science Vol. 32. 1997, 4253.

审查员 白若鸽

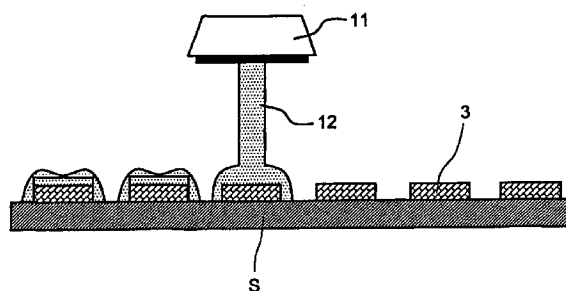
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 9 页

(54) 发明名称

制造显示装置的方法和显示器件

(57) 摘要

本发明提供一种制造有机电致发光装置的方法, 包括: 将含有机电致发光化合物的组合物施加到多个电极上以在每个电极上形成有机电致发光层, 其中其上施加有该组合物的基材是其中电极之间的部分和 / 或该电极表面已经进行了防水处理的基材。通过使用这一方法, 可以避免由于绝缘层的存在引起的设备变坏和性能降低, 而绝缘层在施加聚合物发光化合物的常规方法中对于各聚合物发光化合物的隔离来说是必不可少的。



1. 一种制造有机电致发光装置的方法,包括:将含有机电致发光化合物的组合物施加到多个电极上以在每个电极上形成有机电致发光层,其中其上施加有该组合物的基材是其中电极之间的部分和/或该电极表面已经进行了防水处理的基材,其中该防水处理包括形成具有 0.2-30nm 的厚度的防水薄膜,其中在其上形成了防水薄膜的多个电极周围,设置从该基材表面测量具有 0-500nm 的厚度并且从该电极的顶面观察具有 0-30° 的角度的绝缘层。

2. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法,其中该有机电致发光层是含有聚合物有机电致发光化合物的层。

3. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法,其中该形成防水薄膜的方法在该基材表面上形成氟化物薄膜的处理。

4. 根据权利要求 3 的制造有机电致发光装置的方法,其中该氟化物薄膜通过使用基于碳氟化合物的化合物作为反应气体进行等离子体处理形成。

5. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法,其中该防水薄膜的表面粗糙度以 Ra 值表示是 1nm 或更小。

6. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法,其中该防水薄膜的表面凸起的高度为 10nm 或更小。

7. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法,其中使用气态有机化合物通过高频等离子方法作为有机薄膜形成该防水薄膜。

8. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法,其中在用高频等离子体处理所述电极的阳极表面之后,对所形成的薄膜进行最优化处理从而变成防水薄膜,其中所述最优化处理选自使用溶剂进行的洗涤处理、各种气氛下进行的退火处理、离子注入以及辐射处理。

9. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法,其中在用高频等离子体处理所述电极的阳极表面之后,通过高频等离子方法使用气态有机化合物形成薄膜,然后对该薄膜进行最优化处理从而变成防水薄膜,其中所述最优化处理选自使用溶剂进行的洗涤处理、各种气氛下进行的退火处理、离子注入以及辐射处理。

10. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法,其中该形成该防水薄膜的方法包括通过溅射处理该基材表面从而形成 SiO₂ 薄膜。

11. 根据权利要求 8 或 9 的制造有机电致发光装置的方法,其中所述用高频等离子体处理所述电极的阳极表面在含有选自由氧气、氩气和碳氟化合物组成的组中的一种或多种的气体中进行。

12. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法,其中水相对于该防水薄膜的接触角是 30° 或更大。

13. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法,其中通过凸版印刷、凹版印刷、模版印刷或非平版印刷方法将该包含该有机电致发光化合物的组合物施加到所述多个电极上。

14. 根据权利要求 13 的制造有机电致发光装置的方法,其中用喷墨法通过非平版印刷施加该包含该有机电致发光化合物的组合物。

15. 根据权利要求 13 的制造有机电致发光装置的方法,其中通过喷嘴涂覆法施加该包

含该有机电致发光化合物的组合物。

16. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法, 其中该有机电致发光化合物是磷光聚合物。

17. 根据权利要求 1 的制造有机电致发光装置的方法, 其中该有机电致发光化合物是荧光聚合物或非共轭磷光聚合物。

18. 一种通过权利要求 1-17 中任一项描述的方法制造的有机电致发光装置。

19. 一种包括权利要求 18 中描述的有机电致发光装置的电子仪器。

制造显示装置的方法和显示器件

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是基于 35U. S. C. 第 111(a) 条提交的申请, 根据 35U. S. C. 第 119(e) (1) 条, 要求根据 35U. S. C. 第 111(b) 条于 2005 年 5 月 4 日提交的美国临时申请序列 No. 60/677, 415 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种制造有机电致发光显示装置的方法、通过该方法制造的有机电致发光显示装置和使用该显示装置的电子设备。更具体地说, 本发明涉及一种制造有机电致发光显示装置的方法, 包括在多个电极的每一个上形成有机电致发光层以制造由相应的多个有机电致发光元件组成的显示装置, 其中使用具有已经经受防水处理的该电极之间的部分和/或该电极表面的基材和在该电极上形成该有机电致发光层(发光层), 并且进一步涉及通过该方法制造的有机电致发光显示装置和使用该显示装置的电子设备。

背景技术

[0004] 最近有机电致发光装置已引起人们的注意, 因为其在将来有望实现具有极其小的厚度、轻重量、小尺寸、低功耗等的显示装置。该有机电致发光装置有望在将来被广泛应用。特别地, 该装置与低温多晶硅薄膜晶体管的组合实现厚度、重量和尺寸的进一步降低。由低温多晶硅薄膜晶体管驱动的有机电致发光装置可以是理想的装置之一 (T. Shimoda、M. Kimura 等人, Proc. Asia Display 98, 217(1998), M. Kimura 等人, IEEE Trans. Elec. Dev., 待出版)。

[0005] 制造有机电致发光元件的方法的实例包括真空法和液相法。通常, 真空法如沉积法或溅射法被用于制造低分子有机电致发光元件(在本说明书中, 将构成显示板的每个像素称为有机电致发光元件)。

[0006] 另一方面, 凸版印刷、凹版印刷、模版印刷或非平版印刷方法被用于生产高分子有机电致发光元件。在非平版印刷方法中使用液相方法如旋涂法、刮涂法、喷墨法或喷嘴涂敷法。特别地, 其中成膜和用于独立涂色的构图可以同时进行的喷墨法据称是有利的。

[0007] 在喷墨法(其是通过涂覆在单个基材上作为图案形成性能彼此不同的薄膜的方法)中, 有必要在像素之间提供绝缘层作为元件分离结构, 以防止薄膜材料在基材上变得互相混合以及排出的液体材料流入与目标区域相邻的错误的像素中的问题(参见 JP-A-2002-305077)。

[0008] 本文所使用的术语“绝缘层”是指插在像素之间的用于将各个像素的有机电致发光元件分离的结构。

[0009] 然而, 包括形成该绝缘层的制造有机电致发光装置的方法具有下述缺点。

[0010] 图 1 示出了如 Proc. Asia Display 98, 217(1998), IEEE Trans. Elec. Dev. 中描述的包括作为绝缘层的第一绝缘层和第二绝缘层的常规有机电致发光装置的剖面图, 图 2(a)-2(d) 示出了制造该装置的方法(步骤)。

[0011] 这一常规实例的有机电致发光装置包括阳极 3 上的第一绝缘层 1 和第二绝缘层 2。在形成该第一绝缘层 1 和第二绝缘层 2 之后,通过喷墨方法等由根据每层想要获得的颜色而不同的化合物形成有机电致发光层 4。然后,在层 4 上形成阴极薄膜 5,由此完成有机电致发光装置。

[0012] 通过适当的表面处理控制该第二绝缘层 2 使其防液,从而在将该有机电致发光层 4 施加到每个像素上时,可以防止颜色互相混合。

[0013] 然而,控制该第二绝缘层 2 使其防液(其导致在该第二绝缘层 2 的边缘周围产生有机电致发光层 4 的较薄区域 6),引起均匀成膜困难。

[0014] 当阳极 3 和阴极 5 存在于这一区域 6 时,则发生短路,结果漏电流显著增加。鉴于上述情况,提供第一绝缘层 1 以便在第二绝缘层 2 的边缘周围不发生短路。

[0015] 在图 2 中示出的方法中,阳极 3 由 ITO 形成,第一绝缘层 1 通过硅酸乙酯(四乙氧基硅烷:TEOS)的等离子增强的化学蒸气沉积法(PECVD)由 SiO_2 形成,第二绝缘层 2 通过旋涂方法由聚酰亚胺形成。

[0016] 在这一常规实例中,在由 ITO 形成的阳极 3 上形成该第一绝缘层 1(图 2(a))。然后,用这样的方式进行构图,即在阳极 3 上预定发光的位置设置开口(图 2(b))。接下来,通过液相方法形成第二绝缘层 2(图 2(c))。用这样的方式进行构图,即在阳极 3 上预定发光的位置设置开口(图 2(d))。

[0017] 如可从图 2 中看出,因为使用具有显著较大厚度的薄膜作为该第一绝缘层 1,所以在第一绝缘层 1 的开口部分上的第二绝缘层 2 的部分比其它部分要厚得多。

[0018] 因此,在对第二绝缘层 2 进行蚀刻时,根据薄的部分设置蚀刻时间可能引起在厚的部分产生蚀刻残留物。图 2(d) 中的参考数字 7 表示这样在开口部分产生的蚀刻残留物。此外,根据厚的部分设置蚀刻时间可能引起在薄的部分产生大的侧蚀部分。

[0019] 此外,因为第一绝缘层 1 通过真空法形成,所以第一绝缘层 1 的表面是不平的。也就是说,根据在下面存在或不存在阳极 3,在该表面上存在起伏。另外,对应于该表面的起伏,存在第二绝缘层 2 厚度的非均匀性。由于厚度的非均匀性可能产生第二绝缘层 2 的蚀刻残留物。图 2(d) 中的参考数字 8 表示这样在不均匀表面上产生的蚀刻残留物。例如,当试图从该不均匀表面上完全除去蚀刻残留物 8 时,可能在任何其它部位产生大的侧蚀。因此,由于蚀刻残留物或表面不均匀产生的有机电致发光装置的性能降低是个大问题。

[0020] 此外,为了提高有机电致发光(EL)元件的发光性能,除了有机电致发光化合物将在其上形成薄膜的表面的清洁度和不规则性之外,必须根据该有机电致发光化合物将功函数等控制在最佳值(JP 2004-63210 A)。因此,需要这样的程序,如:液体洗涤将在其上施加该有机电致发光化合物的表面的步骤,或通过氧等离子体处理除去杂质如附着于基材表面的有机物质的步骤。然而,完全洗涤其上存在上述绝缘层的基材表面或均匀地进行表面处理是极其困难的(JP 2001-126867A)。

[0021] 虽然绝缘层的形成具有这样的缺点但是仍然必须制造具有绝缘层的有机电致发光装置的原因是,因为使用聚合物有机电致发光化合物的常规有机电致发光装置基本上具有由阳极/空穴注入层/有机电致发光层/阴极组成的层状结构,这样的有机电致发光装置只有经制造包括插在阳极和有机电致发光层之间的空穴注入层才能投入实际应用(JP 2000-516760 A)。

[0022] 可以使用任何种类的化合物用于该空穴注入层,只要该化合物具有有效地将空穴从该阳极注入到该有机电致发光层的功能即可。常规上已广泛使用水溶性导电聚合物(BAYTRON(注册商标),由 Starck Vitec. Co. 制造)。将用于空穴注入层的化合物的一个要求是该空穴注入层必须不能溶于将要施加到该空穴注入层上的有机电致发光化合物。

[0023] 此外,因为将有机电致发光化合物溶于有机溶剂然后进行施加,所以优选空穴注入层不溶于有机溶剂(即,水溶性的)。

[0024] 换言之,在其中通过有机电致发光化合物制造需要空穴注入层的有机电致发光装置的方法中,有必要将水溶性空穴注入层首先施加到阳极的表面上。如果该阳极的表面是防水的,则该空穴注入层受到排斥,不能施加。

[0025] 因此,有必要控制其上形成空穴注入层的电极表面上的一部分为亲水性的,并且还有必要形成图案以便在没有形成空穴注入层的电极之间的部分上形成堤坝状防水绝缘层。因此,绝缘层的形成通常是必不可少的。

发明内容

[0026] 因此,本发明的目的是提供用于制造稳定和高性能的有机电致发光装置的方法,其中没有形成损害为提高该有机电致发光装置的性能所必需的元件表面清洁度和平滑度的绝缘层,或形成与常规绝缘层相比薄得多的绝缘层。

[0027] 本发明的发明人已经进行了广泛研究以达到上述目的。结果,他们已经发现可以施加聚合物有机电致发光化合物而不需形成在施加该化合物以形成薄膜时通常必需的绝缘层或形成的绝缘层具有比常规绝缘层小得多的厚度,并且发现了可以避免由于绝缘层引起的装置性能降低的有机电致发光装置的生产方法。

[0028] 也就是说,本发明人已经发现,通过在基材表面上形成防水薄膜而赋予包含有机电致发光化合物的层将被施加于其上的基材表面以防水性,使得在即使没有形成绝缘层或在非常薄的绝缘层的情况下能够通过将有机电致发光化合物层构图形成薄膜,并且基于该发现,进一步找出制造具有良好的有机电致发光性能的有机电致发光装置的方法,从而实现本发明。

[0029] 本发明由以下各项构成。

[0030] 1. 一种制造有机电致发光装置的方法,其包括:将含有有机电致发光化合物的组合物施加到多个电极上以在每个电极上形成有机电致发光层,其中其上施加有该组合物的基材是其中电极之间的部分和/或该电极表面已经进行了防水处理的基材。

[0031] 2. 根据上述 1 的制造有机电致发光装置的方法,其中该防水处理包括形成防水薄膜。

[0032] 3. 根据上述 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中该防水薄膜具有 0.2-30nm 的厚度。

[0033] 4. 根据上述 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中以从该电极的顶面观察 0-80° 的角度,在多个电极中的每一个周围设置从该基材表面测量厚度为 0-3000nm 的绝缘层。

[0034] 5. 根据上述 4 的制造有机电致发光装置的方法,其中在其上形成了防水薄膜的多个电极周围,设置从该基材表面测量具有 0-500nm 的厚度并且从该电极的顶面观察具有

0-30° 的角度的绝缘层。

[0035] 6. 根据上述 1 或 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中该有机电致发光层是含有聚合物有机电致发光化合物的层。

[0036] 7. 根据上述 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中该形成防水薄膜的方法是在该基材表面上形成氟化物薄膜的处理。

[0037] 8. 根据上述 7 的制造有机电致发光装置的方法,其中该氟化物薄膜通过使用基于碳氟化合物的化合物作为反应气体进行等离子体处理形成。

[0038] 9. 根据上述 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中该防水薄膜的表面粗糙度以 Ra 值表示为 1nm 或更小。

[0039] 10. 根据上述 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中该防水薄膜的表面凸起的高度为 10nm 或更小。

[0040] 11. 根据上述 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中使用气态有机化合物通过高频 (RF) 等离子方法作为有机薄膜形成该防水薄膜。

[0041] 12. 根据上述 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中在用高频等离子体处理该阳极 (表面) 之后,对所形成的薄膜进行最优化处理从而变成防水薄膜。

[0042] 13. 根据上述 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中在用高频等离子体处理该阳极 (表面) 之后,通过高频 (RF) 等离子方法使用气态有机化合物形成薄膜,然后对该薄膜进行最优化处理从而变成防水薄膜。

[0043] 14. 根据上述 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中形成该防水薄膜的方法包括通过溅射处理该基材表面从而形成 SiO₂ 薄膜。

[0044] 15. 根据上述 12 或 13 的制造有机电致发光装置的方法,其中该最优化处理是使用溶剂进行洗涤处理。

[0045] 16. 根据上述 12 或 13 的制造有机电致发光装置的方法,其中该高频 (RF) 等离子方法在含有选自氧气、氩气和碳氟化合物组成的组中的一种或多种的气体中进行。

[0046] 17. 根据上述 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中水相对于该防水薄膜的接触角是 30° 或更大。

[0047] 18. 根据上述 1 或 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中通过凸版印刷、凹版印刷、模版印刷或非平版印刷方法将该包含该有机电致发光化合物的组合物施加到所述多个电极上。

[0048] 19. 根据上述 18 的制造有机电致发光装置的方法,其中用喷墨法通过非平版印刷施加该包含该有机电致发光化合物的组合物。

[0049] 20. 根据上述 18 的制造有机电致发光装置的方法,其中通过喷嘴涂覆法施加该包含该有机电致发光化合物的组合物。

[0050] 21. 根据上述 1 或 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中该有机电致发光化合物是磷光聚合物。

[0051] 22. 根据上述 1 或 2 的制造有机电致发光装置的方法,其中该有机电致发光化合物是荧光聚合物或非共轭磷光聚合物。

[0052] 23. 一种通过上述 1-22 中任一项描述的方法制造的有机电致发光装置。

[0053] 24. 一种用于有机电致发光装置的基材,其通过上述 1-22 中任一项描述的方法中

包括的工艺制造。

[0054] 25. 一种包括上述 23 中描述的有机电致发光装置的电子仪器。

[0055] 26. 根据上述 25 的电子仪器,其是表面发射光源,装置、设备发光装置或内部或外部附件的背灯。

[0056] 根据本发明的制造方法,即使在阳极基材表面上没有形成绝缘层或在该基材表面上形成的绝缘层极其薄的情况下也可以施加有机电致发光化合物,从而使得可以制造稳定和高性能的有机电致发光装置。

附图说明

[0057] 图 1 是具有第一绝缘层和第二绝缘层的常规有机电致发光装置的剖面图。

[0058] 图 2(a)-2(d) 示出了制造图 1 中示出的有机电致发光装置的方法(工艺)。

[0059] 图 3 是将用于根据本发明的有机电致发光装置的基材的示意性剖面图。

[0060] 图 4 是显示根据本发明的有机电致发光装置的制造方法(包括通过喷墨法施加电致发光层)的剖面图。

[0061] 图 5 是通过本发明方法获得的基材的一部分的示意性剖面图,该方法包括通过使用经受防水处理的基材施加有机电致发光化合物。

[0062] 图 6 是通过本发明的方法制造的有机电致发光装置的一部分的示意性剖面图。

[0063] 图 7 是将用于根据常规方法的有机电致发光装置的基材的示意性剖面图。

[0064] 图 8 是通过常规方法(对比例)将有机电致发光化合物施加到其上的基材的一部分的示意性剖面图,该常规方法包括使用未经受防水处理的基材。

[0065] 图 9 是显示根据本发明的绝缘层的结构的剖面图。

[0066] 图 10 是显示根据本发明的有机电致发光装置的制造方法(包括通过喷嘴涂敷法施加电致发光层)的示意性剖面图。

[0067] 图 11 是显示在该有机电致发光装置的制造过程中通过喷嘴涂敷法施加电致发光化合物的方法的示意图。

[0068] 图 12 是显示通过常规方法将有机电致发光化合物施加到其上的基材的一部分的示意性剖面图。

[0069] 图 13 是通过常规方法制造的有机电致发光装置的一部分的示意性剖面图。

[0070] 图 14 显示了由通过本发明的生产方法和常规生产方法制造的有机电致发光装置(实施例的装置 B 和对比例的装置 C)获得的发射光谱。

[0071] 图 15 是显示通过本发明的生产方法和常规生产方法制造的每个有机电致发光元件(实施例的装置 B 和对比例的装置 C)的耐久性的曲线图。

[0072] 图 16 是通过光致发光(PL)显微镜获得的、显示在参考实施例 2 中制造的阳极基材 2A 的表面状态的图像。

[0073] 图 17 是通过光致发光(PL)显微镜获得的、显示在参考实施例 2 中制造的阳极基材 2B 的表面状态的图像。

[0074] 图 18 显示了对参考实施例 2 中制造的阳极基材 2B 的表面构型的表面轮廓仪测量的结果。

[0075] 图 19 是在实施例 2 中制造的阳极基材 2C 的示意性剖面图。

[0076] 图 20 是在对比例 2 中制造的有机电致发光装置 2C 的发光照片。

[0077] 本发明的最佳实施方式

[0078] 以下,将参照在此附上的附图(图 3-20)更详细地描述本发明。

[0079] 根据本发明制造有机电致发光装置的方法是这样的方法,其中如下制造有机电致发光装置:将有机电致发光化合物施加到具有通过在表面上形成防水薄膜等调节为防水性的表面的基材上,从而优选通过喷嘴涂覆法形成具有预定图案形状的薄膜。

[0080] 《有机电致发光装置的构造》

[0081] 首先,将描述有机电致发光装置的构造。作为第一步骤,在平板基材(图 8 中的 S)的表面上由阳极材料形成薄膜(3)。在此,作为本文所使用的基材的实例,可以提及玻璃基材,然而该基材不限于此。可以使用任何绝缘基材,只要该基材相对于发射材料的发射波长是透明的。或者,该基材可以是具有薄膜晶体管(TFT)的基材。也可以使用已知的柔性材料例如透明塑料如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚碳酸酯。

[0082] 《阳极》

[0083] 作为将在该基材上作为阳极形成的薄膜,最常使用的是导电和光学透明的层如ITO(氧化铟锡)。当通过该基材观察到有机光发射时,该阳极和该基材的光学透明性是必不可少的。然而,在其中有机光发射是顶部发射的应用中,即,通过上部电极观察到有机光发射,则该阳极的透明性不是必需的。在此情况下,可以将合适的和任意地选择的材料如功函数为 4.1eV 或更大的金属或金属化合物用于该阳极。

[0084] 例如,可以结合使用金、镍、锰、铈、钼、钨、铂等,或者可以单独使用它们中的每一种。该阳极可以选自由金属的氧化物、氮化物、硒化物和硫化物组成的组。此外,上述任一种在具有良好的光学透明性的 ITO 表面上形成厚度为 1-3nm 的薄膜以便不损害光学透明性的金属也可以用作该阳极。使任一种该金属形成阳极材料表面上的薄膜的可利用的方法的实例包括电子束沉积法、溅射法、化学反应法、涂敷法和真空沉积法。该阳极的厚度优选为 2-300nm。

[0085] 《防水层》

[0086] 在本发明中,使用已经历防水处理以便该电极之间的部分和/或该电极表面可以防水的基材。通过对电极之间的部分进行防水处理,不需要堤坝状的绝缘层,此外,通过对该电极的表面进行防水处理,不需要空穴注入层。使用该电极之间的部分或该电极表面已经受防水处理的基材的方法包括在本发明的范围内,然而优选对该电极之间的部分和该电极表面两者都进行防水处理。

[0087] 将通过参照使用 ITO 作为阳极的实施例对防水处理进行说明。

[0088] 在基材上形成的 ITO 薄膜利用光刻技术通过构图成各自具有预定形状的电极而形成。因此,在该基材表面上形成多个 ITO 电极,每个 ITO 电极具有其上将施加具有各自颜色的有机电致发光化合物的形状。

[0089] 接下来,进行表面处理以赋予其上已形成 ITO 的基材表面防水性。通常,形成防水薄膜(以下,有时称为“防水层”)。用于形成防水薄膜的方法的实例可以大致分为其中将材料溶于溶剂并施加到该基材上的湿法处理方法和干法处理方法如高频等离子体处理、溅射处理、电晕处理、UV 臭氧辐射处理、真空沉积法、激光传写法和氧等离子体处理。在任一情况下,可以使用广泛使用的单个方法或可以组合使用它们中的两种或更多种。

[0090] 这样形成的防水薄膜优选具有 0.2-30nm,更优选 0.2-10nm 的厚度。形成该薄膜的有机物质的组合物和化学结构没有特别限制。然而,要求该有机物质在形成该薄膜后具有合适的防水性,这能够为将层压在其上的发光化合物提供合适的厚度和合适的涂层形状。另外,该有机物质的性能的实例包括:不被层压在其上的发光化合物涂层溶解的性能,在涂敷步骤中不会由于物理影响而分散开或扩散的性能,与该发光化合物良好的粘附性和合适的电离电势。可以使用任何赋予该阳极基材那些性能的化合物。

[0091] 作为与该发光化合物具有良好的粘附性的化合物的实例,优选具有与该发光化合物具有强相互作用的部分结构的化合物。该化合物理想地以合适的方式包含尤其是其中可以预期具有疏水性相互作用的芳香环、烷基链、氟等作为该部分结构。该化合物不必是有机物质,可以使用无机物质如金属氟化物和金属氧化物。此外,其中将含硅的化合物如 SiO_2 溅射到金属表面上从而形成薄膜的方法也是有效的。

[0092] 此外,该防水薄膜的合适的电离电势(取决于将使用的有机电致发光化合物的种类)优选为 4.5-6.0eV,更优选为 4.8-5.5eV。

[0093] 在其中通过湿法形成该防水薄膜的情形下,在通过旋涂法、浇铸法、微凹版涂敷法、凹版涂敷法、棒涂法、辊涂法、绕线棒涂法、浸涂法、喷涂法、丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法和喷墨印刷法形成薄膜后,进行最优化处理。也就是说,可以通过用能够溶解该发光化合物的组分的溶剂洗涤表面获得该薄膜以提高或改变该薄膜的性能。用溶剂洗涤的步骤可通过与该防水薄膜的涂敷步骤中类似的方法如旋涂法、喷墨法和浸渍方法进行。换言之,可以通过用溶剂洗涤表面预先除去在将发光化合物新层压到该防水薄膜上的步骤中可能分散或扩散的组分。另外,在该防水薄膜完全覆盖该基材表面上的凹槽和凸起之后,控制用溶剂洗涤该薄膜表面的频率不仅能够去除该薄膜表面上存在的松散组分,而且能够实现具有表面平滑度的防水薄膜。此外,通过用溶剂处理该薄膜表面,可以控制表面能。基于该薄膜刚刚形成之后的状态,通过进行洗涤处理,水接触角度从 5° 变化到 140° 。因此,可以根据待层压的发光化合物的极性调节表面能。此外,通过在各种气氛下对该薄膜进行退火处理,离子注入,辐射处理如 UV 辐射和 UV 臭氧辐射或另外的用氧气、氮气或氢气进行的等离子体处理可以获得同样的效果。

[0094] 对待用于上述形成该薄膜的湿法的化合物没有特别限制,只要该化合物对阳极表面和在其上形成的层中包含的发光化合物两者都具有良好粘附性。然而,优选使用通常已使用的常规阳极缓冲物。该化合物的实例包括导电聚合物如 PEDOT(聚(3,4)-乙撑二氧噻吩)和聚苯乙烯磺酸的混合物)和 PANI(聚苯胺和聚苯乙烯磺酸的混合物)。此外,可将有机溶剂如甲苯和异丙醇添加到该导电聚合物中。该导电聚合物可以包含第三组分如表面活性剂。该表面活性剂的实例是包含选自由烷基、烷基芳基、氟烷基、烷基硅氧烷基、硫酸盐、磺酸盐、羧酸酯、酰胺、甜菜碱结构和季铵基组成的组的基团的表面活性剂。也可以使用非离子型氟化物表面活性剂。

[0095] 也可以通过干法处理方法如高频(RF)等离子体处理形成防水薄膜。特别地,根据包括对有机物质气体施加辉光放电从而在固体层上将该有机物质气体沉积为固体的射频等离子体处理,可以获得粘附性优异并具有高耐久性的薄膜。例如,可以如下在基材上形成由碳氟化合物构成的薄膜:使气态碳氟化合物在 RF 等离子体中进行辉光放电;和使基材与该碳氟化合物接触。通过在 RF 设备室中对气态碳氟化合物进行等离子体处理,可以形成碳

氟化合物薄膜。该气态碳氟化合物可以选自由 CF_4 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 CHF_3 、 C_2F_4 和 C_4F_8 组成的组。

[0096] 可以通过以适当的功率水平在设备室中施加（输出）射频（RF）电压产生等离子体。反应温度根据参数如输出、气体流速和处理时间而变化。优选通过在该设备室中设置温度调节功能元件以用具有良好再现性的合适方式调节薄膜厚度。在其上形成这样制备的薄膜，尤其是包含氟化物的薄膜的阳极基材表面的接触角可以被控制在 30° - 170° 的范围内。该接触角优选为 40° - 150° ，或者更优选 60° - 120° ，以便可以较好地随后施加有机电致发光化合物的步骤。因此，制造了可以用具有各自颜色的有机电致发光化合物涂覆的阳极基材。

[0097] 当通过其中使用高频等离子体处理的干法处理方法形成该防水薄膜时，可以通过控制等离子体产生的条件来蚀刻阳极表面。也就是说，通过高频等离子体处理，通过蚀刻阳极表面的作用使阳极表面平滑可以在膜形成的同时进行。如上所述，例如，可以通过溅射将硅化合物形成薄膜。

[0098] 可与通过上述涂敷方法的任一种获得的防水薄膜类似地最优化这样获得的薄膜。也就是说，通过进一步表面处理可提高或改变薄膜的特性，从而变得更加合适。具体来说，通过用溶剂洗涤该薄膜表面，可将表面平滑度和薄膜厚度调整到适当的范围内，并且可以提高薄膜的耐久性。在此，术语“薄膜的平滑度”是指表面粗糙度（Ra 值）为 1nm 或更小并且薄膜表面上存在的凸起的高度为 10nm 或更小的状态。“合适的薄膜厚度”是指 0.2-30nm 的厚度范围。类似地，薄膜的表面能也可以进行调节。此外，通过在各种气氛下的退火处理；离子注入，辐射处理如 UV 辐照和 UV 臭氧辐照；或者用氧气、氮气、或氢气进行另外的等离子体处理，可获得同样的效果。

[0099] 必要时，在形成该防水薄膜之前，通过对其上将形成该防水薄膜的阳极表面进行预处理，可以改进该防水薄膜的性能（对阳极基材的粘附性、经整理的表面的平滑度、空穴注入阻挡的减轻等）。预处理方法的实例包括射频等离子体处理，溅射处理，电晕处理、UV 臭氧处理和氧等离子体处理。

[0100] 《绝缘层》

[0101] 在本发明中，在电极之间形成绝缘层（术语“绝缘层”是指除了通过上述防水处理形成的防水薄膜以外的绝缘层）是不必要的。然而，可以提供绝缘层。如上所述，在像素之间提供绝缘层以隔离各像素的电致发光元件。在本发明的电致发光装置中，为了保持基材的清洁度，绝缘层的厚度比常规装置中的厚度要小得多。具体来说，由基材表面测量的厚度优选为 0-500nm，特别优选为 0-200nm。0nm 的厚度是指没有绝缘层。

[0102] 如图 9(a) 所示，绝缘层从边缘降至阳极的斜面越温和，则越是优选的。在此情况下，优选的角度为 $0-30^\circ$ ，特别优选为 $2-10^\circ$ 。在此，角度 0° 是指其中该绝缘层在相同的高度上与 ITO 接触的情形，如图 9(b) 所示，从而完全覆盖 ITO 的侧表面。如图 9(c) 所示，ITO 条纹之间的间隔可以用绝缘层填充为一体 (en suite)。

[0103] 因此，优选的是，在本发明的电致发光装置中，使用比常规电致发光装置中的绝缘层薄得多的绝缘层。在常规技术中，如果没有具有足够高度的绝缘层，则不能进行发光层的涂覆。另一方面，在本发明中，通过在基材表面上提供防水薄膜，可以有利地进行涂覆以形成发光层。

[0104] 用于形成绝缘层的化合物的实例包括 CnFn 和 SiO_2 。

[0105] 《形成有机电致发光化合物层的步骤》

[0106] 将描述在阳极基材上形成有机电致发光化合物的步骤。用于形成本发明的有机电致发光装置的有机电致发光层的有机电致发光化合物的实例包括在 Hiroshi Omori : Applied Phys. , 第 70 卷, 第 12 版, 1419-1425 页 (2001) 中描述的低分子发光化合物和高分子发光化合物。在那些之中, 能够简化制造装置的工艺的高分子发光化合物是优选的, 并且优选磷光化合物, 因为其具有高的发光效率。因此, 特别地, 更优选磷光聚合物。

[0107] 对于将用作本发明的有机电致发光元件的发光层的磷光聚合物的结构 没有特别限制, 只要该化合物是在室温下发射磷光的聚合物。聚合物结构的具体实例包括各自使用共轭聚合物结构如聚(对苯)、聚(对苯撑乙烯)、聚芴、聚噻吩、聚苯胺、聚吡咯和聚吡啶中的任一种作为骨架并具有与该骨架键接的磷光位点(其代表性的实例包括稍后描述的过渡金属络合物或稀土金属络合物的一价或二价基团)的聚合物结构。在那些聚合物结构的每一种中, 磷光位点可被引入到主链或侧链中。

[0108] 该磷光聚合物的聚合物结构的其它实例包括各自使用非共轭聚合物结构如聚乙烯咔唑、聚硅烷和聚三苯胺中的任一种作为骨架并且具有与该骨架键接的磷光位点的聚合物结构。在那些聚合物结构的每一种中, 磷光位点可被引入到主链或侧链中。

[0109] 该磷光聚合物的聚合物结构的又一实例包括各自具有磷光位点的枝状体。在此情况下, 磷光位点可被引入枝状体的中心核上、支化部分或端部。

[0110] 在上述聚合物结构中, 磷光从与共轭或非共轭骨架键接的磷光位点射出。或者, 该共轭或非共轭的骨架本身可以发射磷光。

[0111] 使用非共轭聚合物结构作为骨架并且具有与该骨架键接的磷光位点的聚合物(以下称作非共轭磷光聚合物)是优选用于本发明的有机电致发光元件的磷光聚合物, 原因在于在材料设计中具有高度的自由性, 可以较容易地获得磷光, 该聚合物可以容易地合成并且该聚合物在溶剂中具有高的溶解度从而使得能够容易地制造涂覆溶液。

[0112] 该非共轭磷光聚合物由磷光位点和载流子传输位点构成。根据磷光位点和载流子传输位点的键接情况, 将聚合物结构的典型实例分为以下(1)-(4)种:(1)其中磷光位点和载流子传输位点均存在于聚合物的主链中的结构;(2)其中磷光位点存在于聚合物的侧链中而载流子传输位点存在于聚合物的主链中的结构;(3)其中磷光位点存在于聚合物的主链中而载流子传输位点存在于聚合物的侧链中的结构;和(4)其中磷光位点和载流子传输位点均存在于聚合物的侧链中的结构。

[0113] 此外, 上述聚合物结构可以具有交联结构。或者, 该结构可以是其中空穴传输化合物、电子传输化合物和发光化合物中的每一种独立地存在而不相互键接的单一聚合物(均聚物)结构, 或该聚合物可以通过聚合两种化合物获得的聚合物。另外, 聚合的化合物可以选自以下三种化合物中的一种或多种:空穴传输化合物、电子传输化合物和发光化合物。其它化合物可以是低分子化合物。

[0114] 上述非共轭磷光聚合物可以具有两种或多种磷光位点(其中的每一种可以存在于主链或侧链中)。此外, 该聚合物可以具有两种或多种载流子传输位点(其中的每一种可以存在于主链或侧链中, 或该位点不必与其键接)。

[0115] 上述非共轭磷光聚合物的重均分子量优选为 1,000-1,000,000, 更优选 10,000-500,000。

[0116] 可以使用在室温下发射磷光的化合物的一价基团或这种化合物的具有二价或更高价的多价基团作为上述磷光位点。优选过渡金属络合物或稀土金属络合物的一价或二价基团。用于该过渡金属络合物中的过渡金属的实例包括：周期表中的第一过渡元素系，即，从原子序数为 21 的 Sc 到原子序数为 30 的 Zn；周期表中的第二过渡元素系，即，从原子序数为 39 的 Y 到原子序数为 48 的 Cd；和周期表中的第三过渡元素系，即，从原子序数为 72 的 Hf 到原子序数为 80 的 Hg。此外，用于稀土金属络合物的稀土金属的实例包括周期表中的镧系元素，即，从原子序数为 57 的 La 到原子序数为 71 的 Lu。

[0117] 可以用于过渡金属络合物和稀土金属络合物的配体的实例包括在 G. Wilkinson(Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry* (Plenum Press, 1987) 和 Akio Yamamoto “Yuki Kinzoku Kagaku-Kiso to Oyo (Organic Metal Chemistry-Basis and Application)” (Shokabo, 1982) 中描述的配体。在这些配体中，优选的是卤素配体、含氮杂环配体（如基于苯基吡啶的配体、基于苯并喹啉的配体、基于羟基喹啉的配体、基于联吡啶的配体、基于三联吡啶的配体、基于菲咯啉的配体）、二酮配体（如乙酰丙酮配体或二新戊酰基甲烷配体等）、羧酸配体（如乙酸配体）、磷配体（如基于三苯基磷的配体或基于亚磷酸酯的配体）、一氧化碳配体、异腈配体和氰基配体。一个金属络合物可以包含多个配体。此外，可以使用双核络合物或多核络合物作为金属络合物。

[0118] 作为该载流子传输位点，可使用具有空穴传输特性或电子传输特性中的任一种或者同时具有空穴和电子传输功能的双极性能的一价基团或具有二价或更高价的多价基团。具有空穴传输特性的载流子传输位点的实例包括咔唑、三苯胺和 N, N' - 二苯基 -N, N' - (3- 甲基苯基) -1, 1' - 二苯基 -4, 4' 二胺 (TPD) 的一价或二价基团。此外，具有电子传输特性的载流子传输位点的实例包括：羟基喹啉衍生金属络合物（如三（羟基喹啉）铝 (Alq₃)）、嘧啶二唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物和三嗪衍生物的一价或二价基团；以及硼类化合物。此外，具有双极性能的载流子传输位点的实例包括 4, 4' -N, N' - 二咔唑 - 联苯 (CBP) 的一价或二价基团。

[0119] 本发明的有机电致发光元件中的发光层可以仅由上述磷光聚合物或共轭聚合物形成。或者，为了补充该磷光聚合物或共轭聚合物的载流子传输特性，发光层可以由通过将该磷光聚合物或共轭聚合物与其它载流子传输化合物混合制造的组合物形成。也就是说，在其中该磷光聚合物具有空穴传输特性的情形下，可以混合电子传输化合物。另一方面，在其中该磷光聚合物具有电子传输特性的情形下，可以混合空穴传输化合物。在此，将与该磷光聚合物混合的载流子传输化合物可以是低分子化合物或聚合物。

[0120] 可以与该磷光聚合物混合的低分子空穴传输化合物的实例包括以三苯胺衍生物为典型的已知空穴传输化合物，如：N, N' - 二苯基 -N, N' - (3- 甲基苯基) -1, 1' - 二苯基 -4, 4' 二胺 (TPD)；4, 4' - 二 [N-(1- 萘基) -N- 苯基氨基] 联苯 (α -NPD)；和 4, 4', 4'' - 三 (3- 甲基苯基苯基氨基) 三苯胺 (m-MTDATA)。此外，可以与该磷光聚合物混合的聚合物空穴传输化合物的实例包括通过引入可聚合的官能团而聚合的基于聚乙烯咔唑和三苯胺的低分子化合物，如在 JP 08-157575 A 中公开的具有三苯胺骨架的聚合物。

[0121] 另一方面，可以与该磷光聚合物混合的低分子电子传输化合物的实例包括羟基喹啉衍生金属络合物（如三（羟基喹啉）铝 (Alq₃)）、嘧啶二唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物和三嗪衍生物。此外，可以与该磷光聚合物混合的聚合物电子传输化合物的实例包括上

述通过引入可聚合的官能团而聚合的低分子电子传输化合物,如在 JP 10-1665 A 中公开的聚 PBD。

[0122] 此外,为了改进由所述磷光聚合物形成的薄膜的物理性能等,将不直接参与磷光聚合物的发光特性的聚合物与该磷光聚合物混合以制造组合物,并且该组合物可用作发光化合物。例如,可以混合聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 或聚碳酸酯以赋予获得的薄膜柔韧性。

[0123] 该发光层的厚度优选为 1nm-1 μ m,更优选为 5nm-300nm,再更优选为 10nm-100nm。

[0124] 在本发明的有机电致发光元件中,该电致发光层可以仅由上述发光层构成或可以由空穴传输层和电子传输层的结合构成。

[0125] 构成该空穴传输层的空穴传输化合物的实例包括已知的低分子空穴传输化合物,包括:三苯胺衍生物,如 N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺 (TPD)、4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 (α -NPD) 和 4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺 (m-MTDATA);和聚乙烯咔唑。

[0126] 也可使用高分子空穴传输化合物,其实例包括聚合物,包括:通过引入可聚合的官能团而聚合的基于三苯胺的低分子化合物,如在 JP08-157575A 中公开的具有三苯胺骨架的聚合物;聚(对苯撑乙烯);和聚二烷基苄。那些空穴传输化合物的每一种可以单独使用,或者可以与其它空穴传输化合物一起作为混合物或层压物使用。该空穴传输层的厚度优选为 1nm-5 μ m,更优选为 5nm-1 μ m,再更优选为 10nm-500nm。

[0127] 形成本发明的有机电致发光元件中的电子传输层的电子传输化合物的实例包括已知的低分子电子传输化合物如羟基喹啉衍生金属络合物(如三(羟基喹啉)铝 (Alq₃))、噻二唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物和三嗪衍生物。此外,也可使用高分子电子传输化合物,其实例包括上述通过引入可聚合的官能团而聚合的低分子电子传输化合物,如在 JP 10-1665A 中公开的聚 PBD。那些电子传输化合物的每一种可以单独使用,或者可以与其它电子传输化合物一起作为混合物或层压物使用。该电子传输层的厚度优选为 1nm-5 μ m,更优选为 5nm-1 μ m,或再更优选为 10nm-500nm。

[0128] 上述用于发光层的磷光聚合物、用于空穴传输层的空穴传输化合物和用于电子传输层的电子传输化合物可以各自单独形成各个层,或者每个层可以通过使用聚合物作为粘结剂来形成。用于该目的的聚合物的实例包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚酯、聚砜和聚苯醚。

[0129] 如上所述,在常规技术中,有必要在电极之间提供堤坝状的或比电极表面高的绝缘层。然而,根据本发明,不需提供绝缘层或仅仅通过提供基本上与电极表面同高或低于该电极表面的绝缘层,就可以在有机电致发光层彼此分离的状态下在每个电极上提供有机电致发光层。

[0130] 发光层(和如果有必要的话,空穴传输层和电子传输层)中的每一种可以通过,例如,电阻加热沉积法、电子束沉积法、溅射法、喷墨法、旋涂法、浸涂法、印刷法、喷雾法、分配器法或喷嘴涂敷法形成。电阻加热沉积法和电子束沉积法主要用于低分子化合物的情况下,而喷墨法、旋涂法、喷嘴涂敷法等主要用于聚合物的情况下。

[0131] 因此,本发明主要在通过涂敷法形成像素方面是有效的,此外,在使用低分子沉积法的情况下也是相当有效的,因为可以避免在涉及形成绝缘层的方法中固有的有缺陷像素的产生。

[0132] 在本说明书中, 喷墨法主要包括其中将涂覆溶液以小液滴的形式喷射出的喷墨法和其中将涂覆溶液以液柱的形式喷射出的喷嘴涂敷法。在下文, 具体描述了这些方法。

[0133] 喷墨法是其中将包含材料(在本发明中, 有机电致发光材料)的溶液以细小液滴的形式从设置在连接到涂覆装置上的喷嘴端部的喷嘴孔喷射到基材上从而形成包含该材料的层的方法。

[0134] 图 4 是显示根据本发明的电致发光装置的制造方法(通过喷墨法进行的电致发光层的涂覆工艺)的剖面图。如图 4 所示, 使用喷头部分 11 比基材 S 小的喷墨涂覆机并且将喷头部分 11 放置在基材 S 上方。从设置在该喷头部分 11 的下部的喷嘴 15(喷出孔), 涂覆溶液以小液滴形式高准确度地被喷出, 使得该溶液液滴落在阳极 3 上。落下之后, 根据液滴的体积, 该溶液液滴在阳极上铺展开。通过控制液滴的体积, 液滴可以落下而覆盖该阳极的整个表面。

[0135] 常规上, 这样的喷墨法(其能够容易地使用聚合物作为材料进行精细构造)已经得到广泛的使用。

[0136] 喷嘴涂敷法是其中将含材料(在本发明中, 有机电致发光材料)的溶液从连接到涂覆装置上的喷嘴的端部设置的喷嘴孔连续地喷出并施加到基材上从而形成包含该材料的层的方法。

[0137] 该喷嘴由主体和可以随意连接和除去的端部构件构成。因此, 即使在其中涂覆溶液的流动性根据溶剂的种类或浓度变化或者其中涂覆溶液的最佳喷射率根据基材的宽度等变化的情形下, 通过制造具有不同喷嘴孔径的多种喷嘴端部构件和选择具有适合于涂覆条件的合适的喷嘴孔径的端部构件, 可以通过在如图 10 所示在涂覆溶液 12 以液柱形式保持恒定地喷出的状态下从喷头部分 11 喷射而在基材 S 和阳极 3 上进行均匀涂覆, 而不需以液滴喷出该涂覆溶液且不需不必要地以过大的喷射率喷射该溶液。

[0138] 在根据本发明的电致发光装置的生产方法中, 制备具有一个或多个这样的喷嘴的涂覆机头。如图 11 所示, 将涂覆溶液喷射并施加到该基材上以形成条纹, 并且通过在纵向上(在 X 轴方向上)相对于 ITO 基材移动该涂覆机头, 将电致发光层施加到该 ITO 基材上。

[0139] 当该涂覆机头到达长轴(X 轴)的末端时, 在短轴方向(Y 轴方向)上移动该涂覆机头并且再次沿着该长轴在反方向上移动。通过重复这些操作, 电致发光材料被顺序地施加到该 ITO 基材上。

[0140] 在这一机理中, 例如, 当该 ITO 基材的宽度为 $140\ \mu\text{m}$ 时, 通过选择喷嘴孔径为 $15\ \mu\text{m}$ 的喷嘴端部构件, 即, 通过使用喷嘴孔径小于该基材宽度的喷嘴端部构件, 在将喷嘴和基材定位时可以获得宽的裕度。因此, 可以将含该电致发光材料的涂覆溶液注射到基材上, 而不会对不准基材。

[0141] 该涂覆机可以安装有输入装置和显示装置。通过将涂覆条件输入到输入装置, 根据该输入信息确定合适的喷嘴孔径, 并且通过显示装置显示最佳喷嘴孔径。

[0142] 此外, 该涂覆机可以安装有存储装置。通过储存有关涂覆条件和涂覆条件与合适的喷嘴孔径之间的关系的的信息并且进行设定使得在将涂覆条件输入到输入装置中后通过显示装置显示合适的喷嘴孔径, 选择合适的喷嘴孔径是容易的。

[0143] 为使空穴与电子在发光层中有效重组, 可以布置空穴阻挡层使其与发光层的阴极一侧相邻以抑制空穴穿过发光层。最高占据分子轨道(HOMO)能级比发光化合物的深的化

合物可用于空穴阻挡层,其实例包括三唑衍生物、噁二唑衍生物、菲咯啉衍生物和铝络合物。

[0144] 另外,为了防止激发子被阴极金属钝化,可以布置激发子阻挡层使其与发光层的阴极一侧相邻。可使用具有大于该发光化合物的三重激发能的化合物用于该激发子阻挡层,其实例包括三唑衍生物、菲咯啉衍生物和铝络合物。

[0145] 图 5 示出了如上所述通过在阳极玻璃基材上形成有机电致发光层获得的有机电致发光装置的示意性剖面图的实例。图 12 示出了具有绝缘层并且具有空穴注入层的常规有机电致发光装置。根据本发明,可以对有机电致发光层进行构图而不需形成绝缘层。构图在制造有机电致发光装置中有效的原因主要有三个。

[0146] 第一个原因是调节基材表面的防水性防止施加的有机电致发光化合物不必要地铺展以及防止与相邻图案重叠。第二个原因是构图是其中可以仅通过施加一层有机电致发光化合物而不使用水溶性空穴注入层来发射光的表面处理。第三个原因是当施加的聚合物干燥而形成薄膜时,该涂覆薄膜的边缘部分变得比其它部分厚的强烈趋势是有利的。通过利用所述优点,在 ITO 的边缘部分形成的有机电致发光层可以更厚。

[0147] 《阴极》

[0148] 接下来,将详细地描述要层压到有机电致发光层上的阴极(在图 6 中通过参考数字 5 表示)。作为用于本发明的有机电致发光装置的阴极材料,使用具有低功函数的化学稳定的材料。这种材料的实例包括已知的阴极材料,包括:Al;MgAg 合金;和 Al 与碱金属的合金如 AlLi 或 AlCa。考虑到化学稳定性,功函数优选为 2.9eV 或更大。可以使用电阻加热沉积法、电子束沉积法、溅射法、离子电镀法等作为将那些阴极材料的每一种形成薄膜的方法。阴极的厚度优选为 10nm-1 μ m,或更优选为 50nm-500nm。

[0149] 此外,为了降低从阴极到有机层的电子注入势垒从而提高注入电子的效率,可以在该阴极和与该阴极相邻的有机层之间插入功函数比阴极的功函数低的金属层作为阴极缓冲层。可以用于此目的的具有低功函数的金属的实例包括碱金属(Na、K、Rb 和 Cs)、碱土金属(Sr 和 Ba)和稀土金属(Pr、Sm、Eu 和 Yb)。此外,也可使用功函数比阴极的功函数低的合金或金属化合物。可以使用沉积法、溅射法等作为形成这种阴极缓冲层的方法。该阴极缓冲层的厚度优选为 0.05-50nm,更优选 0.1-20nm,再更优选 0.5-10nm。

[0150] 另外,阴极缓冲层可以作为上述具有低功函数的物质和电子传输化合物的混合物形成。可以使用将用于上述电子传输层的有机化合物作为将在此情况下使用的电子传输化合物。在此情况下可以使用共沉积法作为成膜方法。当可以通过施用溶液形成薄膜时,除根据本发明的喷嘴涂敷法之外,还可以使用各种成膜方法如旋涂法、浸涂法和喷雾法,只要将该溶液施加到整个表面上即可。在此情况下阴极缓冲层的厚度优选为 0.1-100nm,更优选为 0.5-50nm,或再更优选为 1-20nm。

[0151] 图 6 显示了这样完成的有机电致发光装置,图 13 显示了通过常规方法获得的装置。

[0152] 本发明的有机电致发光元件的构造不限于图 5 中示出的实例。装置构造的实例包括这样的元件结构,其中 1) 发光聚合物层/电子传输层,2) 由空穴传输位点和发光位点组成的发光聚合物层/电子传输层,3) 含空穴传输化合物、发光化合物和电子传输化合物的发光聚合物层,4) 含空穴传输化合物和发光化合物的层,和 5) 含发光化合物和电子传输化

合物的层顺序地插在阳极和阴极之间。虽然图 4 中示出的有机电致发光层由单个层组成，但是可以布置两个或多个发光层。在本说明书中，除非另有说明，通过将电子传输位点、空穴传输位点和发光位点中的全部或一种或多种进行聚合获得的化合物，或通过将空穴传输化合物、电子传输化合物和发光化合物中的全部或一种或多种混合获得的化合物称为发光聚合物，由这种化合物形成的层称为发光化合物层。

[0153] 如上所述，本发明涉及一种有机电致发光装置并且还包括配备有此有机电致发光装置的电子设备如表面发射光源，装置、设备、发光设备或内部或外部附件的背灯。

[0154] 实施例

[0155] 以下，将通过实施例和对比例更详细地描述本发明。然而，本发明决不局限于这些实施例的描述。在以下实施例中，为简化说明，材料和由其形成的层缩写如下。

[0156] ITO：氧化铟锡（阳极），

[0157] ELP：磷光聚合物（聚（（二[4-（3,5-二甲基二苯基）]-2,6-二甲基-4-苯乙烯基苯基硼烷-共-N,N,N'-三（3-甲基苯基）-N'-（4-乙烯基苯基）-1,1'-（3,3'-二甲基）二苯基-4,4'-二胺-共-（2-（4-乙烯基苯基）吡啶）双（2-苯基吡啶）铱（III）））

[0158] 参考实施例 1：

[0159] 如图 3 所示，将含有氧化铟锡（ITO）的透明电极（3）以条纹形式在基材 S（以下称该基材为阳极基材）上构图。该阳极基材的 ITO 具有 30 μm 的尺寸和 1,300 埃的高度。像素以 80 μm 的间距连续地布置。

[0160] [对基材的表面处理]

[0161] 首先，用液体洗涤该阳极基材。也就是说，利用可商购的清洁剂对该阳极基材进行超声清洁，然后在流动的超纯水下进行洗涤，从而制备阳极基材 A。该阳极基材 A 相对于水的接触角为 10°。

[0162] 将在液体洗涤之后干燥的阳极基材 A 放入等离子体发生器中。在 1Pa 的内部压力和 150W 的电功率供应下对该 ITO 基材进行辐射氧等离子体处理 30 秒。

[0163] 接下来，将待引入的气体由氧气转换为 CHF_3 气体，控制气体的流速，并将压力设定到 7Pa。以 PE 模式在 300W 的输入电功率下将该基材处理 10 秒钟。处理后的阳极基材显示出防水性，并且具有相对于水的 80° 的接触角。如此制造的具有防水性的阳极基材被定义为阳极基材 B。

[0164] 通过喷墨法将下列溶液（1）-（3）中的每一种施加到基材 A 和基材 B 上，并且观察该溶液向 ITO 外围铺展的情况。

[0165] （1）BAYTRON：通过用 IPA 以 1：1 的比例稀释作为空穴注入化合物的 BAYTRON（聚（3,4-乙撑二氧噻吩）-聚苯乙烯磺酸（由 Bayer Co. 制造））制造的溶液

[0166] （2）ELP-H：如下制造的溶液作为用于形成发光化合物层的涂覆溶液：将 60mg ELP 溶于 1940mg 茴香醚（由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造，超纯）中并使所得溶液过滤通过孔径大小为 0.2 μm 的过滤器

[0167] （3）ELP-L：如下制造的溶液作为用于形成发光化合物层的涂覆溶液：将 30mg ELP 溶于 1970mg 茴香醚（由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造，超纯）中并使所得溶液过滤通过孔径大小为 0.2 μm 的过滤器

[0168] 在施加每种溶液之后，在真空中（1 托）和室温下历经 30 分钟除去溶剂。干燥之

后,用 PL 显微镜观察所获得的每个薄膜的形状。假定图 4 中各自用 13 表示的 ITO 电极之间的距离为 1,表 1 示出了就每种薄膜铺展的距离而言使用溶液 (1)–(3) 的情形之间的对比。

[0169] 表 1

[0170]

	阳极基材 A	阳极基材 B
(1) BAYTRON	2	–0.2
(2) ELP–L	0.6	0.3
(3) ELP–H	0.5	0.3

[0171] 如表 1 所示,在亲水性阳极基材 A 上,所有三种溶液 (1)–(3) 都铺展至与施加到相邻 ITO 阳极上的溶液的边缘接触。特别地,亲水性 BAYTRON(1) 铺展更远至相邻 ITO 阳极的表面,在使用 ELP 的情形下,向四周铺展的倾向在具有低浓度的 ELP–L(2) 中尤其显著。

[0172] 另一方面,在进行过防水处理的阳极基材 B 上,亲水性 BAYTRON(1) 在 ITO 表面上保持球形而没有铺展。在其中施加 ELP 的情形下,薄膜 (2) 和 (3) 的边缘长度均在电极之间的间距范围内,并且两个薄膜都没有与施加到相邻 ITO 条纹上的溶液的边缘接触。

[0173] 实施例 1 和对比例 1

[0174] 图 7 示出了其中在 ITO(3) 在其上被构图的阳极基材 S 上通过光刻法蚀刻聚酰亚胺层形成绝缘层 (14) 的情况。该绝缘层的开度 (opening) 为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。该基材具有那些以 $80\text{ }\mu\text{m}$ 的间距连续布置的像素。用液体洗涤该基材。将用液体洗涤之后干燥的阳极基材放入等离子体产生装置中并在 1Pa 的压力和 50W 的输入电功率下对其进行氧等离子体辐射处理 5 秒钟。

[0175] 接下来,将待引入的气体种类由氧气转换为 CHF_3 气体,控制气体的流速,并将压力设定到 7Pa。以 PE 模式在 300W 的输入电功率下将该基材处理 10 秒钟。当与单独制造的其上带有聚酰亚胺而没有进行防水处理的基材相比,确定处理之后的构成该绝缘层的聚酰亚胺层显示相对于水的 95° 的接触角。

[0176] 如此制造的具有防水绝缘层的阳极基材被定义为阳极基材 C。

[0177] 然后,利用喷墨法将在参考实施例 1 中制造的溶液 (1) 施加到该阳极基材 C 上,并且将该整体在室温下干燥 20 分钟。然后,在无大气条件下在 150°C 下将所得物干燥 1 小时。另外,利用喷墨法将在参考实施例 1 中制造的溶液 (3) 施加并层压在溶液 (1) 的层上。将其上已经形成发光层的阳极基材 C 放入沉积装置中,并以 0.01nm/秒 的沉积速率将钙由蒸气沉积到具有 10nm 的厚度。随后,通过溅射将铝形成厚度为 150nm 的薄膜以用作阴极。最后,将所得物用环氧树脂密封。

[0178] 类似地,通过将在参考实施例 1 中制造的溶液 (3) 施加到在参考实施例 1 中制备的阳极基材 B 上形成发光层之后,形成了阴极。将这样通过分别使用阳极基材 C 和 B 制造的装置分别定义为有机电致发光装置 C 和有机电致发光装置 B。

[0179] 相对于在每种有机电致发光装置上平行制备的 100 个像素,在有机电致发光装置 C 中观察到大约 32 个具有缺陷如短路的像素,在有机电致发光装置 B 中观察到大约 7 个有缺陷的像素。

[0180] 图 14 示出了通过允许有机电致发光装置 C 和 B 中的像素发光获得的发射光谱。如该结果所示,所获得的装置均显示良好的绿光发射。

[0181] 此外,图 15 示出了通过比较有机电致发光装置 C 和 B 中的像素的发光持续时间获得的曲线图。那些结果显示,与使用绝缘层和空穴注入层的有机电致发光装置 C 相比,没有使用绝缘层也没有使用空穴注入层制造的有机电致发光装置 B 有望提供提高的产率和改进的耐久性。

[0182] 参考实施例 2:

[0183] 如图 3 所示,将含有氧化铟锡 (ITO) 的透明电极 (3) 以条纹形式在基材 S(以下称该基材为阳极基材 2) 上构图。该阳极基材 2 上的 ITO 具有 $140\text{ }\mu\text{m}$ 的宽度和 $1,300$ 埃的高度。像素以 $130\text{ }\mu\text{m}$ 的间距连续地布置。

[0184] [对基材的表面处理]

[0185] 首先,用液体洗涤该阳极基材。也就是说,利用可商购的清洁剂对该阳极基材进行超声清洁,然后在流动的超纯水下进行洗涤,从而制造阳极基材 2A。该阳极基材 2A 相对于水的接触角为 10° 。

[0186] 将在液体洗涤之后干燥的阳极基材 2A 放入等离子体发生器中并在 1Pa 的内部压力和 150W 的电功率供应下对其进行辐射氧等离子体处理 30 秒钟。

[0187] 接下来,将待引入的气体由氧气转换为 CHF_3 气体,控制气体的流速,并将压力设定到 7Pa 。以 PE 模式在 300W 的输入电功率下将该基材处理 10 秒钟。处理后的阳极基材显示防水性,并且具有相对于水的 80° 的接触角。如此制造的具有防水性的阳极基材被定义为阳极基材 2B。

[0188] 作为用于形成阳极基材 2A 和阳极基材 2B 上的发光层的涂覆溶液,使用如参考实施例 1 中制造的溶液 (3),即,溶液通过如下制备:将 60mg ELP 溶于 1940mg 茴香醚(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造,超纯)中并使所得溶液过滤通过孔径大小为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的过滤器。通过喷嘴涂敷法将此溶液施加到阳极基材 2A 和阳极基材 2B 上。喷嘴涂覆的条件是喷管直径为 $15\text{ }\mu\text{m}$,流速为 $180\text{ }\mu\text{l/分钟}$,操作速度为 3m/秒 。仅仅在阳极基材 2A 中,每隔一个 ITO 条纹涂覆一个。涂覆后,将该基材在 100°C 下加热干燥 15 分钟,所测量的薄膜厚度为 800 埃。

[0189] 在用形成发光层的溶液涂覆后,将 340nm 的光照射到基材 2A 和 2B 上,从而使得 ELP 发光,并且用 PL 显微镜观察该表面的状态。结果在图 16 和 17 中示出。在阳极基材 2A(图 16) 中,显然 ELP 蔓延至覆盖了相邻的 ITO 电极的表面。另一方面,在阳极基材 2B(图 17) 中,ELP 薄膜可以以良好的直线形成。

[0190] 此外,用表面轮廓仪 (KLA-TENCOR CORPORATION 制造) 在垂直于 ITO 条纹的方向上观察到的涂覆 ELP 后基材 2B 的表面形状的测量结果在图 18 中示出。根据该结果,ELP 薄膜在相邻的 ITO 条纹之间没有彼此重叠并且显然是不相连的。此外,该薄膜在薄膜边缘处更厚,使得可以有望防止边缘部分的短路。

[0191] 实施例 2 和对比例 2:

[0192] 图 19 示出了这样的情况,其中通过在 ITO (3) 在其上被构图的阳极基材 S 上通过光刻法蚀刻聚酰亚胺层在 ITO 电极的两面都形成绝缘层 (14),使得该绝缘层平行于 ITO 形成。

[0193] 该绝缘层的开度为 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。该基材具有以 $80\text{ }\mu\text{m}$ 的间距连续布置的像素。将该基材用液体洗涤并且干燥后,将该基材放入等离子体产生装置中并且在 1Pa 的压力和 50W 的

输入电功率下对其进行氧等离子体辐射处理 5 秒钟。

[0194] 接下来,将待引入的气体种类由氧气转换为 CHF_3 气体,控制气体的流速,并将压力设定到 7Pa。以 PE 模式在 300W 的输入电功率下将该基材处理 10 秒钟。

[0195] 当与单独制造的其上带有聚酰亚胺而没有进行防水处理的基材相比,确定处理之后的构成该绝缘层的聚酰亚胺层显示相对于水的 95° 的接触角。

[0196] 如此制造的具有防水绝缘层的阳极基材被定义为阳极基材 2C。然后,利用喷嘴涂敷法将在参考实施例 1 中制造的溶液 (2) 施加到阳极基材 2C 上。将这样制造的基材 2C 放入沉积装置中,并以 0.01nm/秒的沉积速率沉积钙到具有 10nm 的厚度。随后,通过溅射将铝形成厚度为 150nm 的薄膜以用作阴极。最后,将所得物用环氧树脂密封。

[0197] 类似地,通过将在参考实施例 1 中制造的溶液 (2) 施加到在参考实施例 2 中制造的阳极基材 2B 上形成发光层,从而形成阴极。

[0198] 将使用该阳极基材 2C 和 2B 制造的装置分别定义为有机电致发光装置 2C 和有机电致发光装置 2B。

[0199] 相对于在每种有机电致发光装置上平行制造的 100 个像素,在有机电致发光装置 2C 中,观察到大约 20 个具有缺陷如短路的像素,在有机电致发光装置 2B 中,观察到大约 3 个有缺陷的像素。图 20 是有机电致发光装置 2C 的发光图片,其显示发光部分在宽度上是不均匀的。

[0200] 实施例 3:溅射法的实施例

[0201] 将 ITO 阳极基材放入 DC 溅射装置 (由 Canon ANELVA Corporation 制造) 中并对该基材表面进行溅射 1 分钟。该溅射条件是使用 SiO_2 作为靶材,输入功率为 0.3kw,使用氮气并且溅射压力为 1Pa。将该防水阳极基材定义为阳极基材 3。该基材相对于水的接触角为 70° 。

[0202] 在以和实施例 2 相同的方法用 ELP 涂覆该基材之后,形成了阴极,由此制造有机电致发光装置 3。

[0203] 工业应用性

[0204] 根据本发明的方法,可以无需在阳极基材表面形成绝缘层 (该形成对常规方法来说是必不可少的) 而施加有机电致发光化合物,并因此可以制造稳定和高性能的有机电致发光装置。

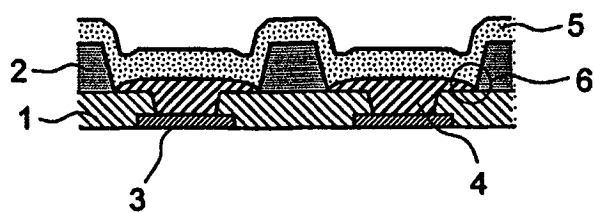


图 1

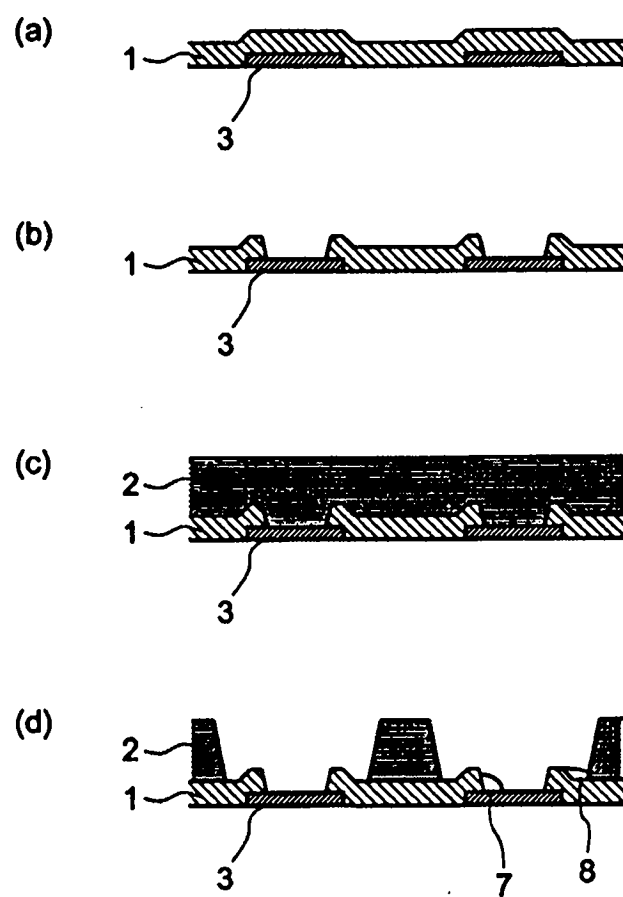


图 2

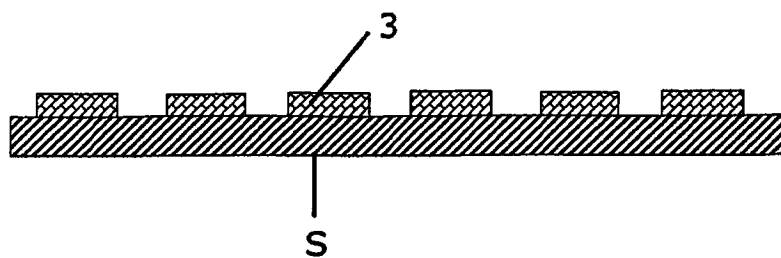


图 3

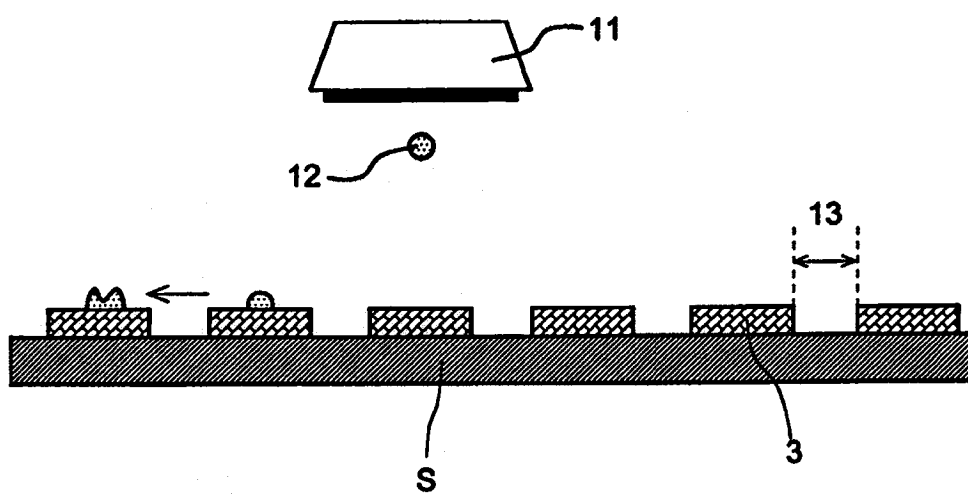


图 4

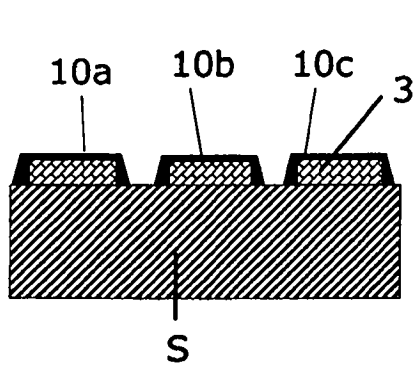


图 5

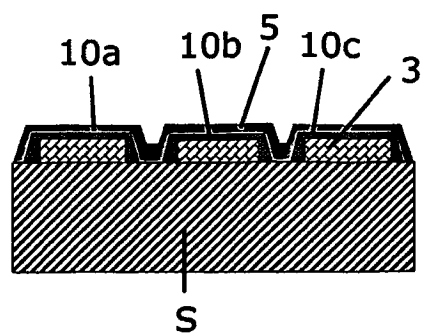


图 6

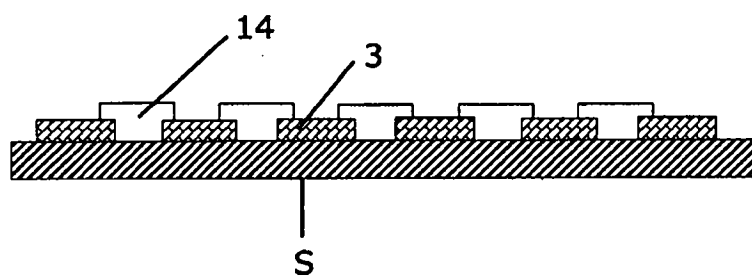


图 7

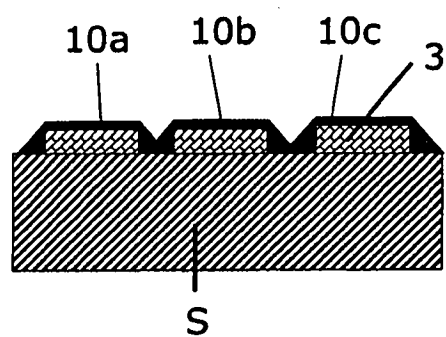


图 8

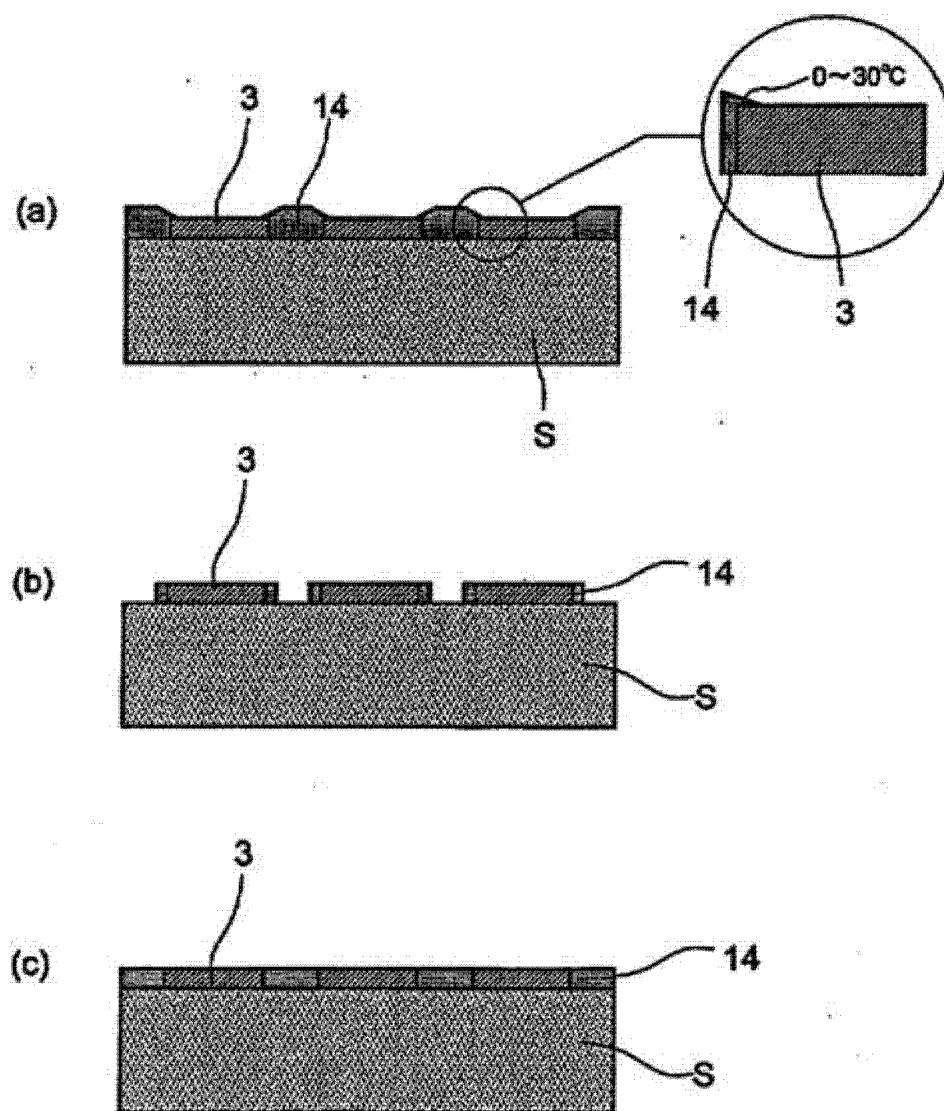


图 9

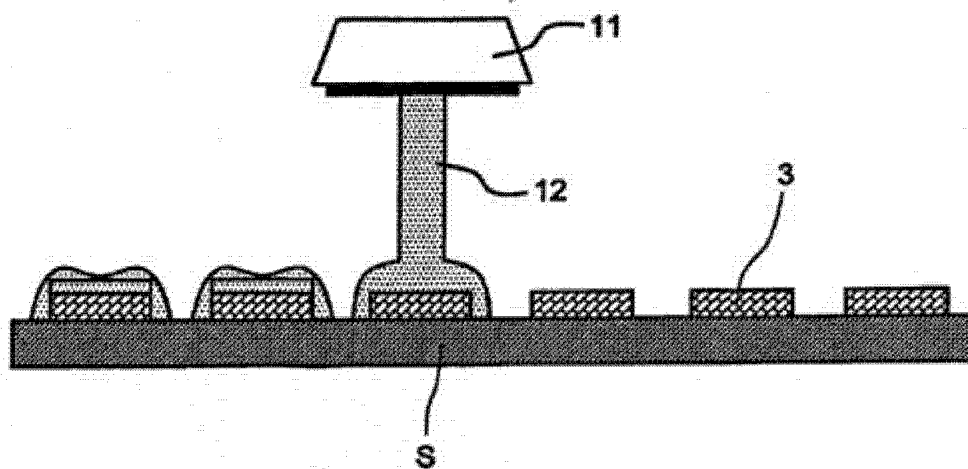


图 10

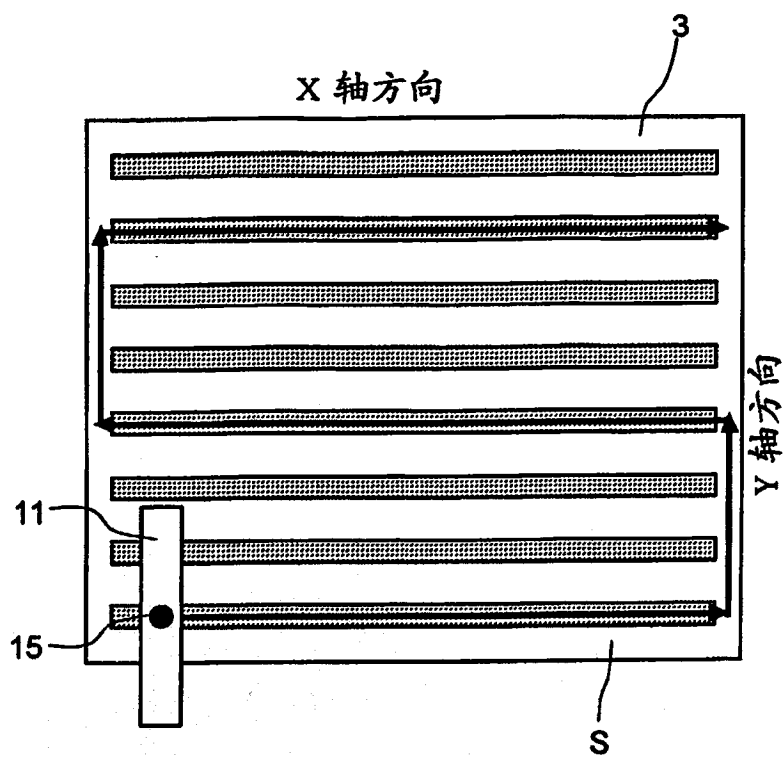


图 11

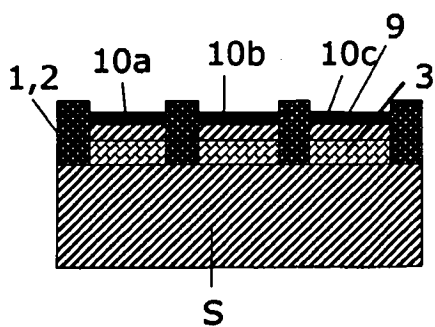


图 12

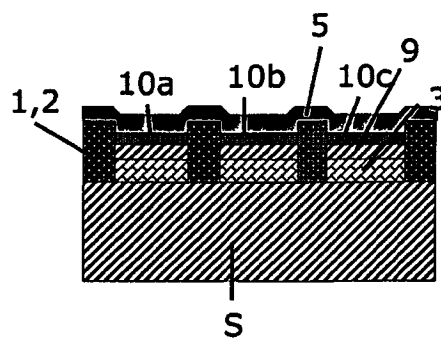


图 13

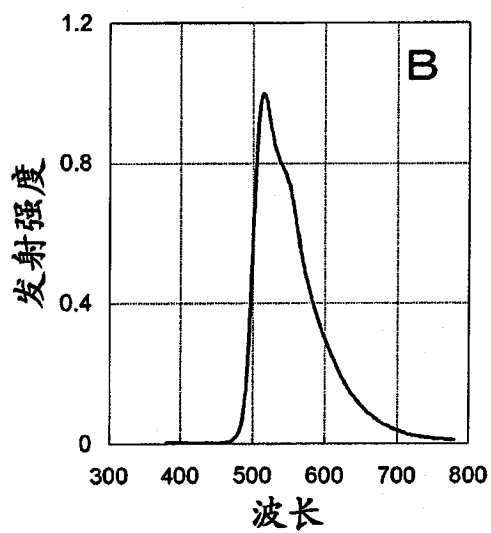
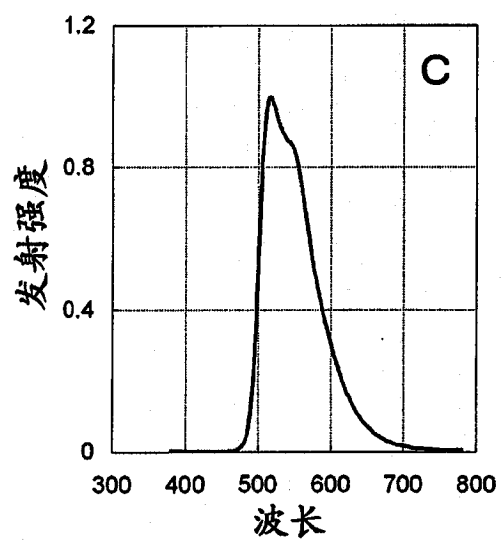


图 14

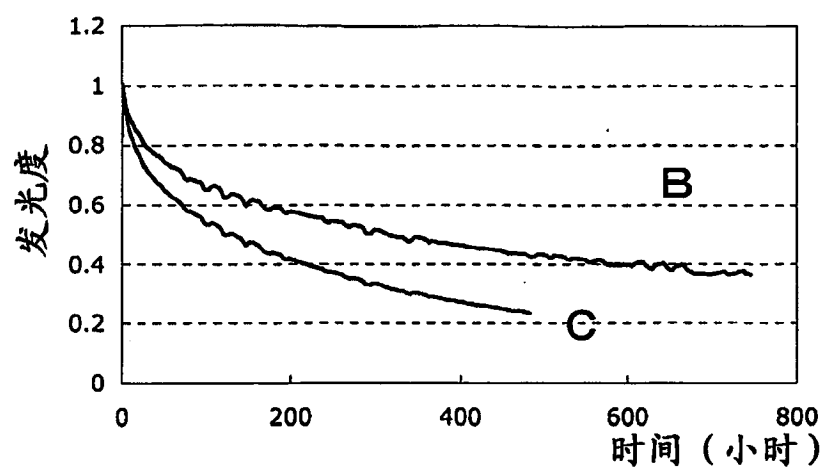


图 15

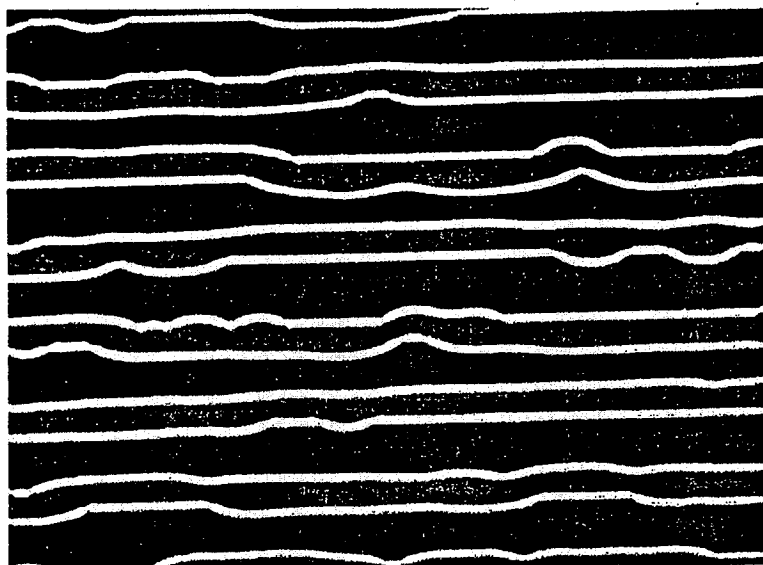


图 16

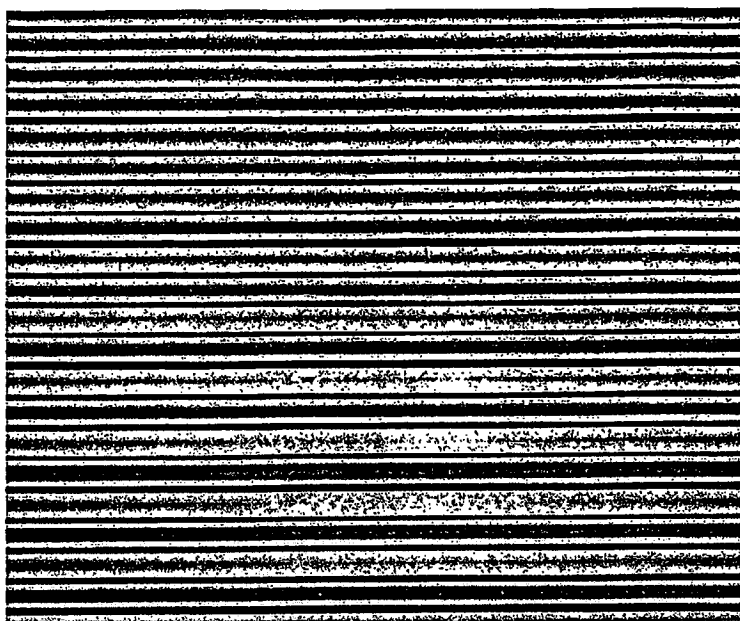


图 17

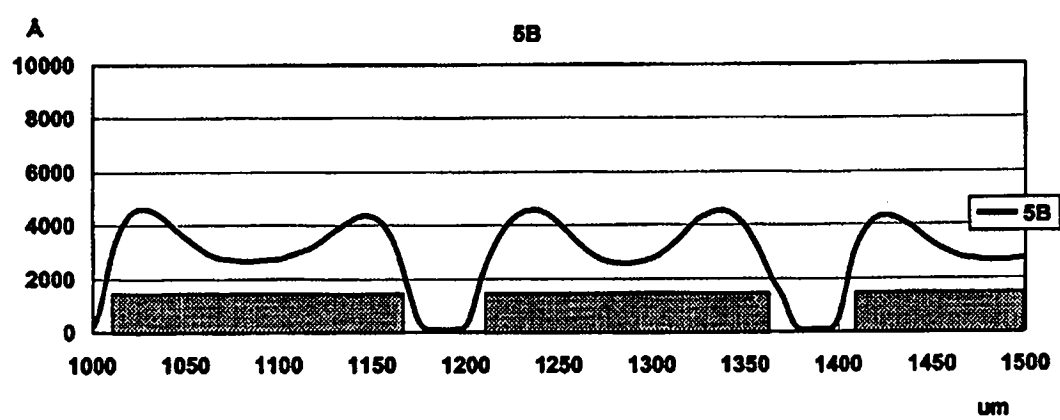


图 18

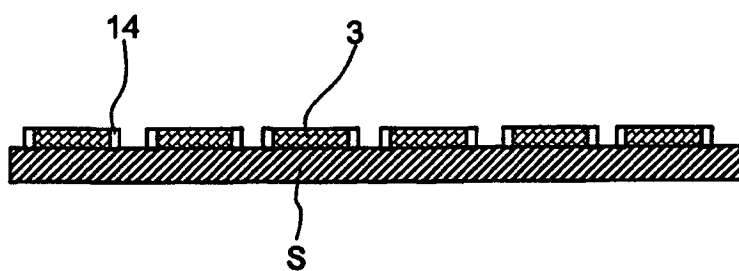


图 19

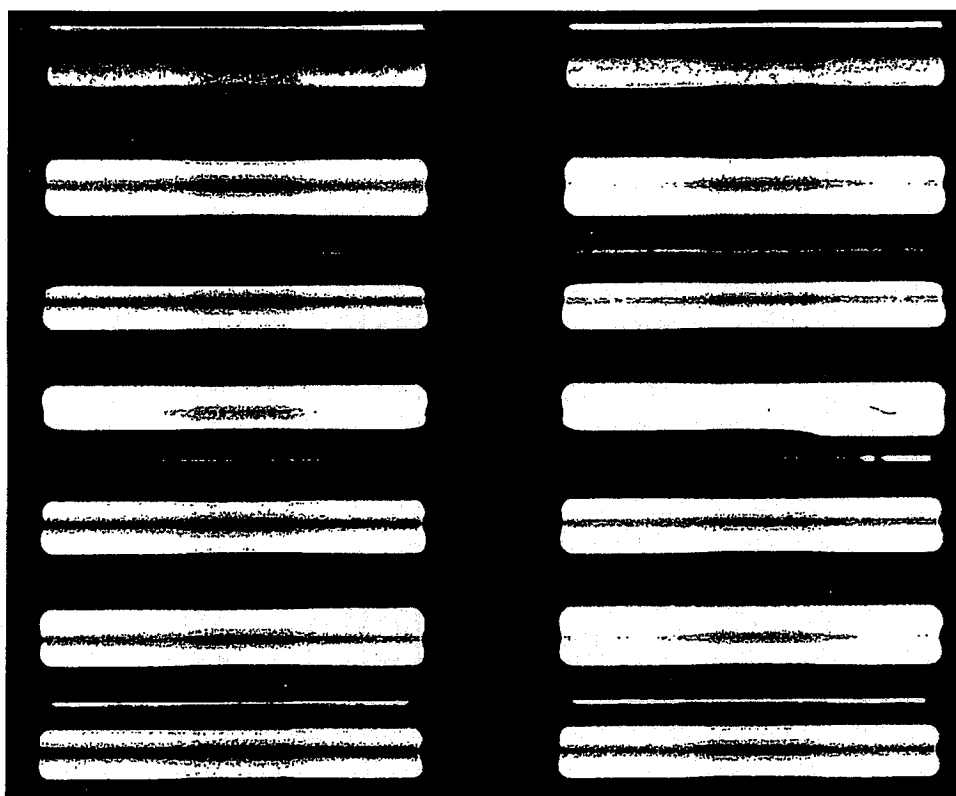


图 20

专利名称(译)	制造显示装置的方法和显示器件		
公开(公告)号	CN101164178B	公开(公告)日	2012-01-11
申请号	CN200680013230.5	申请日	2006-04-20
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	小山珠美		
发明人	小山珠美		
IPC分类号	H01L51/56 H01L27/32		
CPC分类号	H01L21/02164 H01L21/02266 H01L21/32136 H01L21/67126 H01L51/0019 H01L2251/5376		
代理人(译)	刘金辉		
优先权	2005126883 2005-04-25 JP		
其他公开文献	CN101164178A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种制造有机电致发光装置的方法，包括：将含有机电致发光化合物的组合物施加到多个电极上以在每个电极上形成有机电致发光层，其中其上施加有该组合物的基材是其中电极之间的部分和/或该电极表面已经进行了防水处理的基材。通过使用这一方法，可以避免由于绝缘层的存在引起的设备变坏和性能降低，而绝缘层在施加聚合物发光化合物的常规方法中对于各聚合物发光化合物的隔离来说是必不可少的。

