



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101167196 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 31

(21) 申请号 200680010458. 9

C07C 211/54 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 01. 26

C08F 12/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 12/28 (2006. 01)

024542/2005 2005. 01. 31 JP

C09K 11/06 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007. 09. 28

CN 1407635 A, 2003. 04. 02, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

US 2004/0004433 A1, 说明书 [0035] [0036]

PCT/JP2006/301709 2006. 01. 26

[0053] [0054] 段.

(87) PCT申请的公布数据

JP 2004-221063 A, 2004. 08. 05, 全文.

W02006/080553 EN 2006. 08. 03

审查员 白若鸽

(73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 铃木恒德 野村亮二 川上祥子

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘冬 林森

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

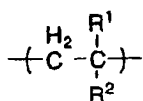
权利要求书 1 页 说明书 37 页 附图 14 页

(54) 发明名称

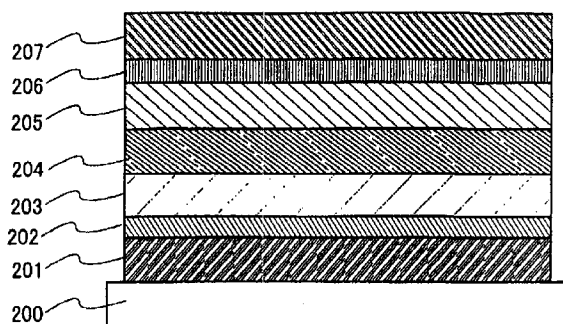
空穴注入材料、发光元件用材料、发光元件、
有机化合物、单体和单体混合物

(57) 摘要

本发明的目的是提供发光元件用材料或具有足够的空穴注入性质的空穴注入高分子量材料而不使用具有受电子性质的掺杂剂。能达到此目的的本发明的一种材料具有下式 (1) 所代表的重复单元。在式 (1) 中, R1 代表氢、烷基、氰基或烷氧基, R2 代表芳基。所述材料的电离电位为 4. 9eV 或以上和 5. 4eV 或以下。



(1)



1. 一种空穴注入材料,所述空穴注入材料包含:
具有下面的通式 (1) 所代表的重复单元的聚合物:



其中 R^1 代表烷基、氰基或烷氧基,

其中 R^2 代表芳基,

其中所述聚合物的电离电位为 4.9eV 以上和 5.4eV 以下,并且

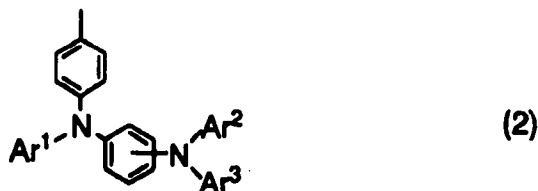
其中所述 R^2 代表的芳基具有给电子取代基。

2. 权利要求 1 的空穴注入材料,其中所述给电子取代基根据 Hammett 规则的取代基常数 σ 为 -2.1 以上和 0.15 以下。

3. 权利要求 1 的空穴注入材料,其中式 R^2 所代表的芳基为含二芳基氨基的芳基。

4. 权利要求 1 的空穴注入材料,

其中 R^2 代表下式 (2) 所代表的基团,和



其中 Ar^1 - Ar^3 各代表含 6-14 个碳原子的芳基。

5. 权利要求 1 的空穴注入材料,其中所述聚合物为线形聚合物。

6. 权利要求 1 的空穴注入材料,其中所述聚合物为聚 {4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯乙烯}。

7. 权利要求 1 的空穴注入材料,其中所述聚合物的数均分子量为 2000 以上和 500000 以下。

8. 权利要求 1 的空穴注入材料,其中所述聚合物的数均分子量为 10000 以上和 100000 以下。

9. 一种发光元件,所述发光元件包括:

第一电极;

第二电极;和

在所述第一电极和第二电极之间的空穴注入层,所述空穴注入层由具有下面的通式

(1) 所代表的重复单元的聚合物组成:



其中 R^1 代表烷基、氰基或烷氧基,

其中 R^2 代表芳基,

其中所述聚合物的电离电位为 4.9eV 以上和 5.4eV 以下,并且

其中所述 R^2 代表的芳基具有给电子取代基。

空穴注入材料、发光元件用材料、发光元件、有机化合物、单体和 单体混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可使电流流经其处而发光的发光元件用材料,特别是具有空穴注入性质的材料,更特别是发光元件用的具有空穴注入性质的高分子量化合物材料(也称聚合物)。

[0002] 近年来,使用由有机材料形成的发光元件的发光器件或显示器的发展很活跃。通过在一对电极间夹入有机化合物来制造发光元件。与液晶显示器件不同,发光元件自身发射光而不需要光源如背光。此外,元件自身非常薄。因此,发光元件在薄的轻质显示器的制造中非常有利。

[0003] 在发光元件的发光机理中,据说自阴极注入的电子与自阳极注入的空穴在有机化合物的发光中心复合形成分子激子,当回到基态时分子激子释放能量而发光。单重激发态和三重激发态通称激发态,据认为,光发射可通过任一激发态获得。

[0004] 夹在电极间的有机化合物层常具有层叠结构。层叠结构的典型实例为功能分开的层叠结构,其中,空穴传输层、发光层和电子传输层的薄膜顺序层叠。通过在用作阳极的电极一侧上放置高度空穴传输材料的层和在阴极侧上放置高度电子传输材料的层,并且在其中夹上电子与空穴在其中复合的发光层,电子和空穴可高效地迁移。此外,电子和空穴的复合概率可增加。由于这样的结构获得非常高的发射效率,故目前研究和开发的大多数发光显示器件均采用这种结构(例如参考文献1:Chihaya Adachi and three others, Japanese Journal of Applied Physics, 27 卷,第2期,1988, L269-L271 页)。

[0005] 作为另一种结构,给出其中空穴注入层插在电极和空穴传输层之间的结构;或其中电子注入层插在电极和电子传输层之间的结构。在各结构中,具有优良的空穴注入性质的材料或具有优良电子注入性质的材料用于上述结构。注意可使用含具有两个或多个相邻层的功能的层的层叠结构。

[0006] 虽然含有机化合物的层通常具有如上所述的层叠结构,但其可为单层或混合层。此外,发光层可掺杂以荧光颜料等。

[0007] 已经开发出专门针对各功能的材料。就可用作空穴注入层的材料而言,已提出了各种材料如低分子量材料和高分子量材料(例如参考文献2:日本特开 2000-150169 和参考文献3:英国专利 2334959)。

[0008] 具体而言,高分子量材料可在ITO表面上通过方法如旋涂法或喷墨法形成,这是高分子量材料的一个特征。尤其是,喷墨法是发光元件制造中的重要技术,因为通过喷墨法,可通过控制液滴附着在基材上的位置而形成所需的微图案,且喷墨法可在低成本下简单进行。

[0009] 发明公开

[0010] 被称为空穴注入材料的聚亚乙二氧基噻吩(PEDOT)或聚苯胺高分子量材料需要与酸组分如聚苯乙烯磺酸盐(PSS)一起使用,参考文献2中所述的材料需要与卤化铯一起使用。酸组分和卤化铯被称为具有受电子性质的掺杂剂。酸组分和卤化铯在工业上是不优

选的,因为前者可能腐蚀元件电极而使制造的产品可靠性差,而后者采用了非常有毒的铟。除此之外可使用另外的掺杂剂;毋庸置疑,优选发光元件的制造中待使用的材料种类的数量较少。

[0011] 另一方面,具有受电子性质的这类掺杂剂未用于参考文献 3 中所述的材料。但由于需要高达 28V 的电压来驱动用该材料形成的发光元件,因此难以说参考文献 3 的材料具有足够的空穴注入性质。

[0012] 因此,本发明的目的是提供发光元件的材料或具有足够的空穴注入性质的空穴注入材料而不使用具有受电子性质的掺杂剂。

[0013] 此外,本发明的另一目的是提供发光元件用高分子量材料或具有足够的空穴注入性质的空穴注入高分子量材料而不使用具有受电子性质的掺杂剂。

[0014] 此外,本发明的另一目的是提供成为合成发光元件的高分子量材料或具有足够的空穴注入性质的空穴注入高分子量材料的单体的有机化合物而不使用具有受电子性质的掺杂剂。

[0015] 此外,本发明的另一目的是提供发光元件用材料或具有足够的空穴注入性质并能抑制由这样的材料形成的发光元件的像素缺陷的空穴注入材料而不使用具有受电子性质的掺杂剂。

[0016] 此外,蒸发法形成的发光元件具有材料利用率低的问题。

[0017] 鉴于上述问题,除上面所述的目的外,本发明的另一目的是提供可使用材料利用率高的成膜法的发光元件用材料或空穴注入材料。

[0018] 此外,本发明的另一目的是提供初始缺陷少、可在低电压下驱动的发光元件。

[0019] 按本发明,可获得上述目的的一种材料是空穴注入材料,其为具有下面的通式所代表的重复单元的聚合物。

[0020]



[0021] 在该通式中, R^1 代表氢、烷基、氰基或烷氧基, R^2 代表芳基。所述聚合物的电离电位为 4.9eV 或以上和 5.4eV 或以下。

[0022] 本发明的另一结构为其中上面的结构通式中 R^2 所代表的芳基含供电子取代基的空穴注入材料。注意,优选所述供电子取代基的根据 Hammett 规则的取代基常数 σ 为 -2.1 或以上和 0.15 或以下。

[0023] 此外,本发明的另一结构为其中上面的结构通式中 R^2 所代表的芳基含二芳基氨基的空穴注入材料。

[0024] 本发明的另一材料为包含具有下面的通式 (1) 所代表的重复单元的聚合物的空穴注入材料:

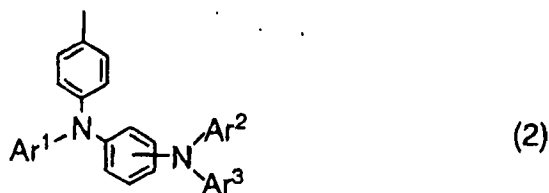
[0025]



[0026] 其中 R^1 代表氢、烷基、氰基或烷氧基；和

[0027] 其中 R^2 代表下式 (2) 所代表的基团：

[0028]



[0029] 其中 Ar^1-Ar^3 各代表含 6-14 个碳原子的芳基,其可是取代或未取代的。

[0030] 本发明的另一材料为包含具有下面的通式 (1) 所代表的重复单元的线形聚合物的空穴注入材料：

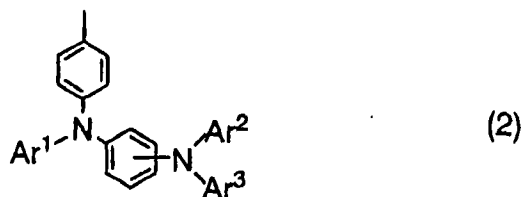
[0031]



[0032] 其中 R^1 代表氢、烷基、氰基或烷氧基；和

[0033] 其中 R^2 代表下式 (2) 所代表的基团：

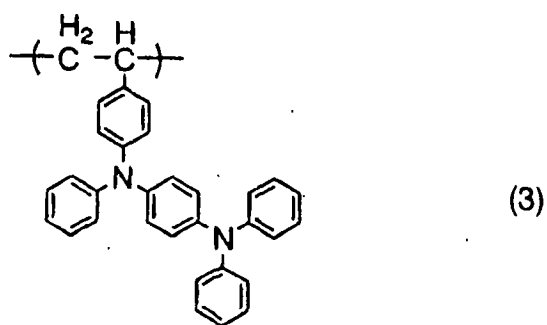
[0034]



[0035] 其中 Ar^1-Ar^3 各代表含 6-14 个碳原子的芳基,其可是取代或未取代的。

[0036] 本发明的另一材料为包含具有下面的通式 (3) 所代表的重复单元的聚合物的空穴注入材料：

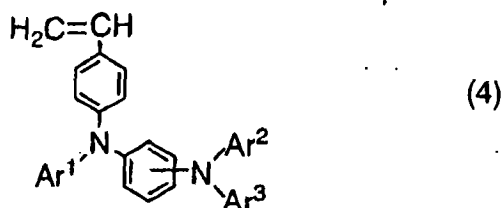
[0037]



[0038] 所述空穴注入材料的数均分子量优选为 2000 或以上和 500000 或以下,更优选数均分子量为 10000 或以上和 100000 或以下。此外,各材料均可具有支链,且端基可为任何基团。

[0039] 本发明的另一结构为下面的通式 (4) 所代表的有机化合物,

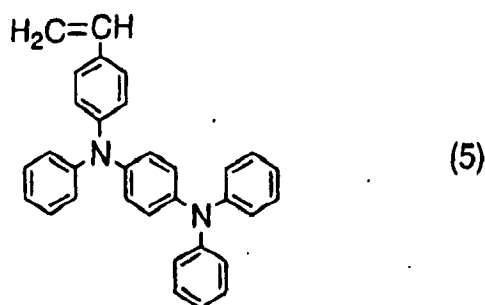
[0040]



[0041] 其中 Ar¹-Ar³ 各代表含 6-14 个碳原子的芳基,其可是取代或未取代的。

[0042] 本发明的另一结构为下面的通式 (5) 所代表的有机化合物,

[0043]



[0044] 本发明的空穴注入材料为发光元件用材料或具有足够的空穴注入性质的空穴注入材料而不使用具有受电子性质的掺杂剂。

[0045] 此外,本发明的空穴注入材料为发光元件用高分子量材料或具有足够的空穴注入性质的空穴注入高分子量材料而不使用具有受电子性质的掺杂剂。

[0046] 使用本发明的有机化合物可合成发光元件用高分子量材料或具有足够的空穴注入性质的空穴注入高分子量材料而不使用具有受电子性质的掺杂剂。

[0047] 此外,通过使用本发明的空穴注入材料,除上述效果外,还可使用材料利用率高的成膜法用于发光材料用材料或空穴注入材料。

[0048] 用本发明的空穴注入材料制造的本发明的发光元件为具有有利的特性的发光元件,其可在较低的成本下形成,因为在空穴注入层的形成中可使用提供良好的材料利用率的喷墨法所代表的液滴释放法等制造方法。

[0049] 附图简述

[0050] 在附图中:

[0051] 图 1 示意了本发明的一个方面的发光元件;

[0052] 图 2A-2E 各示意了本发明的一个方面的发光元件的制造步骤;

[0053] 图 3A-3C 各示意了本发明的一个方面的发光元件的制造步骤;

[0054] 图 4A 和 4B 各示意了作为例子的显示器件的结构;

[0055] 图 5A 和 5B 示意了本发明的一个方面的发光器件的顶视图和剖视图;

[0056] 图 6A-6E 各示意了可应用本发明的电子器件;

[0057] 图 7A-7C 各示意了作为例子的显示器件的结构;

[0058] 图 8A-8F 各示意了显示器件的像素电路的例子;

[0059] 图 9 示意了显示器件的保护电路的例子;

[0060] 图 10 为 4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯甲醛的 NMR 谱;

[0061] 图 11 为 4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯乙烯的 NMR 谱;

[0062] 图 12 为 {4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯乙烯} 的 NMR 谱;

[0063] 图 13 示意了 PStDPA 薄膜的吸收谱；

[0064] 图 14 示意了使用 PStDPA 作为空穴注入层的元件的电流 - 电压曲线；和

[0065] 图 15 示意了使用 PStDPA 作为空穴注入层的元件的发光性质。

[0066] 实施本发明的最佳方式

[0067] 下面将参考附图对本发明的实施方式加以描述。本发明可以多种不同的方式实施，且本领域技术人员容易理解，在不偏离本发明的精神和范围下，本文中所公开的方式和细节可以多种方式加以改变。应指出，本发明不应理解为限制于下面将要给出的实施方式的描述。

[0068] 对于本发明的发光元件的电极对，当施加电压使其一电极的电位高于另一电极的电位时，光将发射。此时，具有较高电位的一电极被称为用作阳极的电极，具有较低电位的另一电极被称为用作阴极的电极。

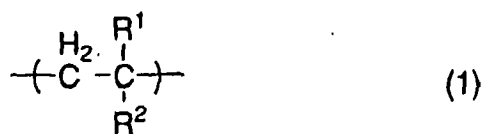
[0069] 在本发明中，除非另有指出，否则空穴传输层为用具有空穴传输性质而非电子传输性质的物质形成的层且其位置较发光层更靠近用作阳极的电极。电子传输层为用具有电子传输性质而非空穴传输性质的物质形成的层且其位置较发光层更靠近用作阴极的电极。此外，空穴注入层为提供以与用作阳极的电极接触的层且其由从电极注入空穴的空穴注入势垒小的材料形成，电子注入层为提供以与用作阴极的电极接触的层且其由从电极注入电子的电子注入势垒小的材料形成。相邻层可为具有相邻层的功能的一层。此外，发光层可具有所述层的任何功能。

[0070] 实施方式 1

[0071] 将描述本发明的一种方式。

[0072] 本发明的空穴注入材料为具有下面的通式 (1) 所代表的重复单元的聚合物。在式 (1) 中， R^1 代表氢、烷基、氰基或烷氧基， R^2 代表芳基。在具有这样的结构的聚合物中，电离电位为 4.9eV 或以上和 5.4eV 或以下的聚合物为可平稳地从金属接受空穴并可有利地用作空穴注入材料的聚合物。

[0073]

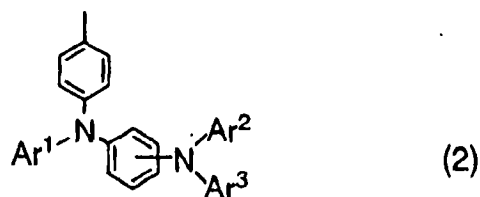


[0074] 在该通式中， R^2 所代表的芳基优选具有供电子取代基并优选根据 Hammett 规则的所述供电子取代基的取代基常数 σ 为 -2.1 或以上和 0.15 或以下。这是因为在这种情况下其可有利地用作空穴注入材料而不使用供电子掺杂剂。

[0075] 通式中 R^2 所代表的芳基优选具有二芳基氨基的芳基以获得可优选用作特别是空穴注入材料而不使用具有供电子性质的掺杂剂的聚合物。

[0076] 具体而言，由下面的通式 (2) 所代表的具有二芳基氨基的芳基是特别优选的。

[0077]

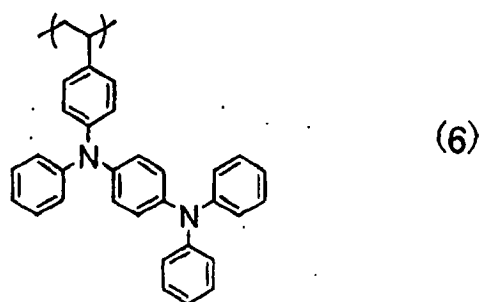


[0078] 在上面的通式中, $\text{Ar}^1\text{-Ar}^3$ 独立地代表含 6-14 个碳原子的芳基, 所述芳基可是取代或未取代的。 Ar^2 和 Ar^3 可彼此缩合。

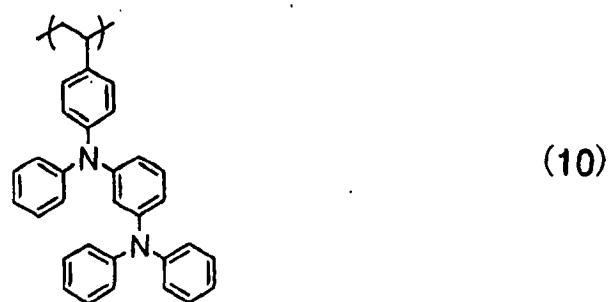
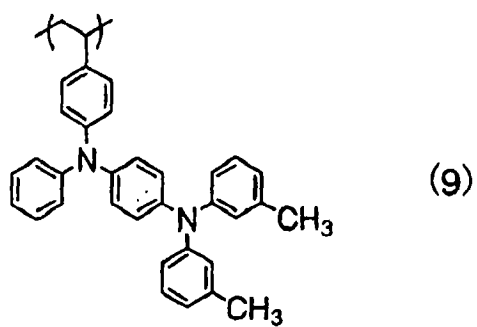
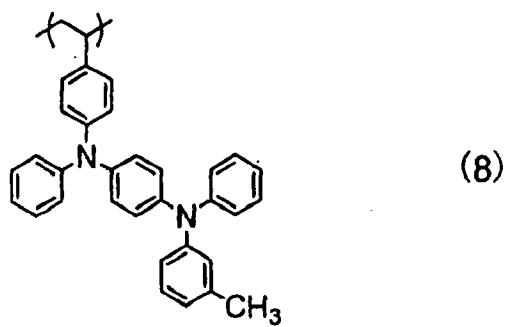
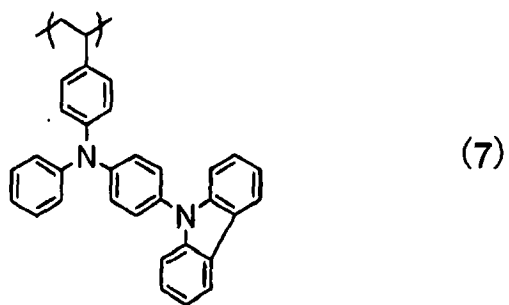
[0079] 具有这样的结构的聚合物可为电离电位为 4.9eV 或以上和 5.4eV 或以下并可平稳地从金属接受空穴的聚合物。其可有利地用作空穴注入材料。

[0080] 对于上面的通式 (1) 所代表的本发明的空穴注入材料, 下面给出了代表性的实例。本发明的空穴注入材料不限于该实例。

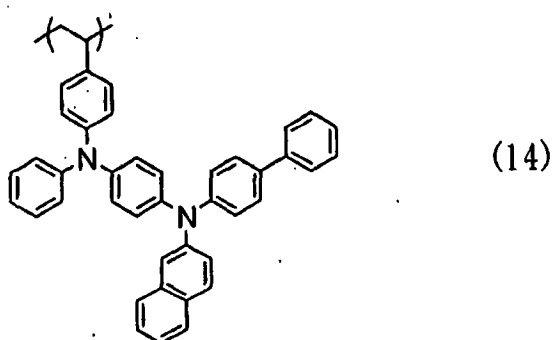
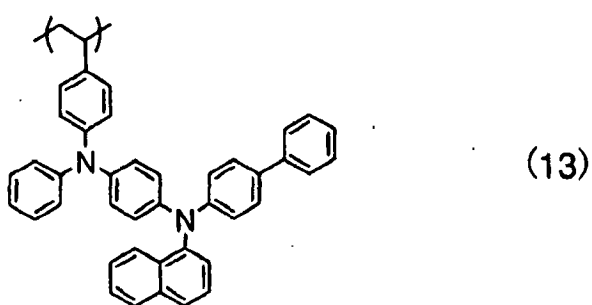
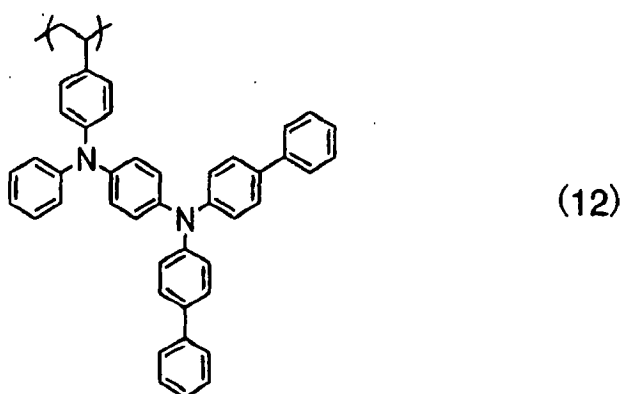
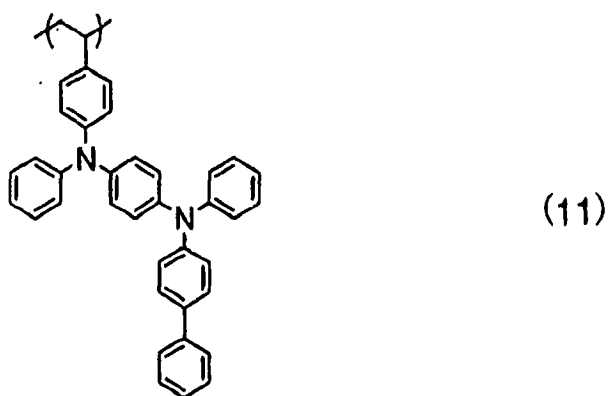
[0081]



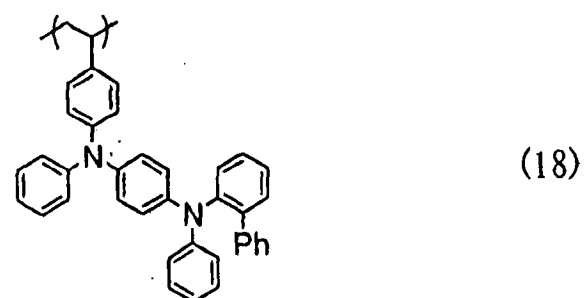
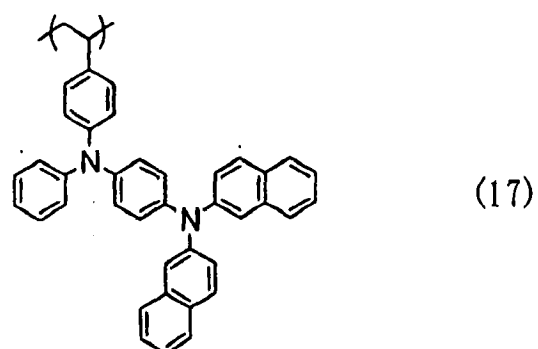
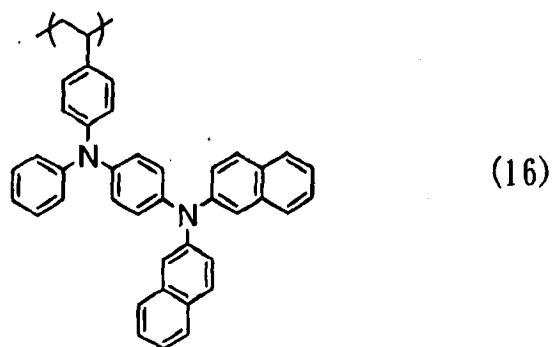
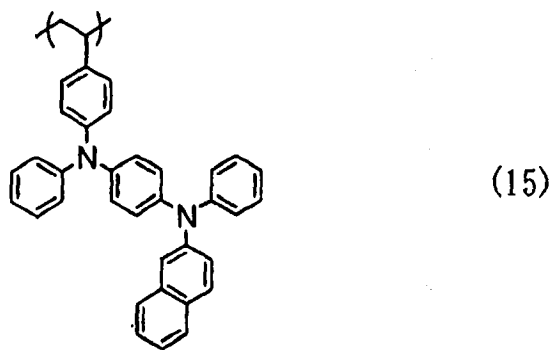
[0082]



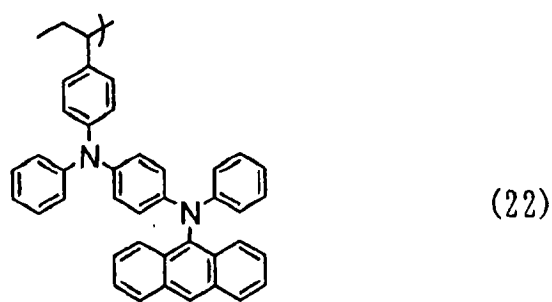
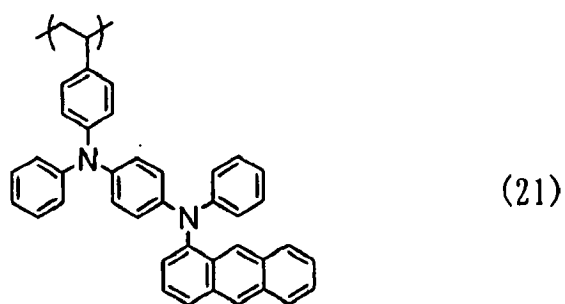
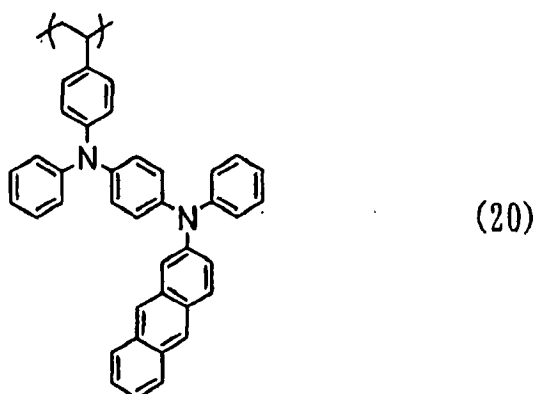
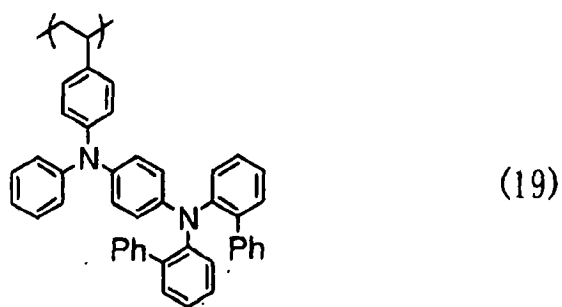
[0083]



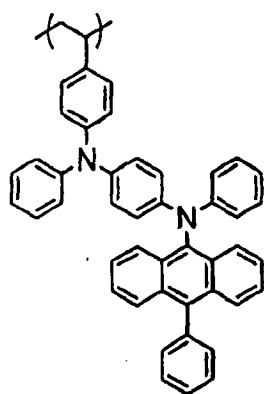
[0084]



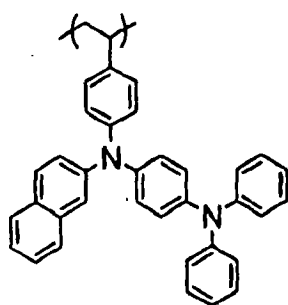
[0085]



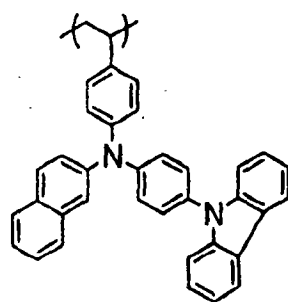
[0086]



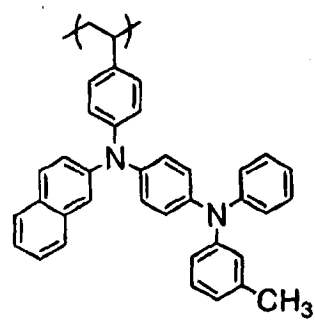
(23)



(24)

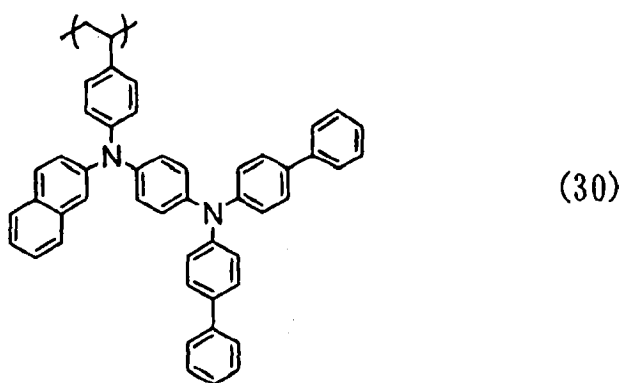
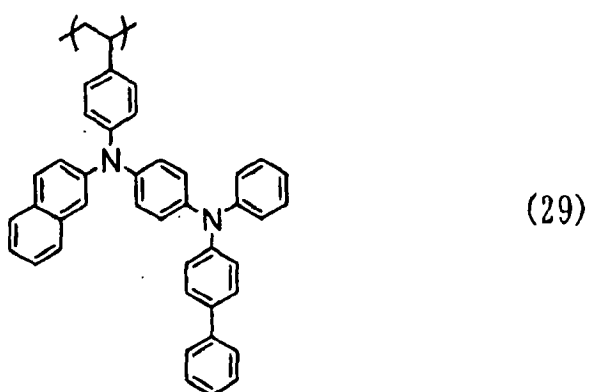
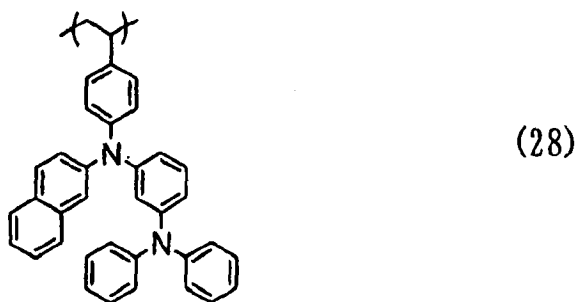
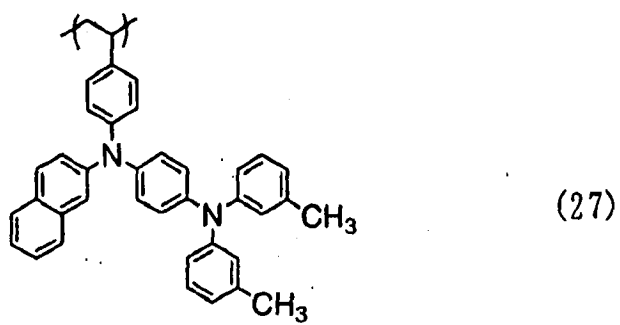


(25)

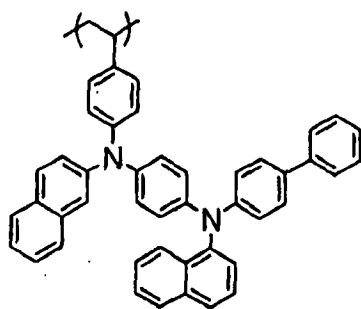


(26)

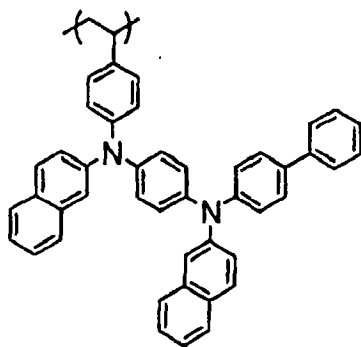
[0087]



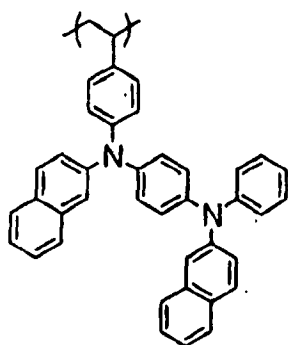
[0088]



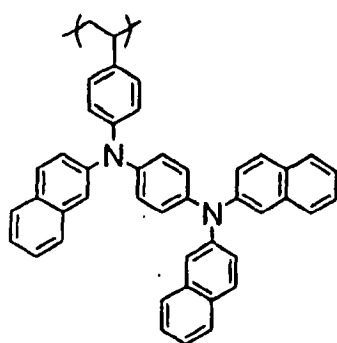
(31)



(32)

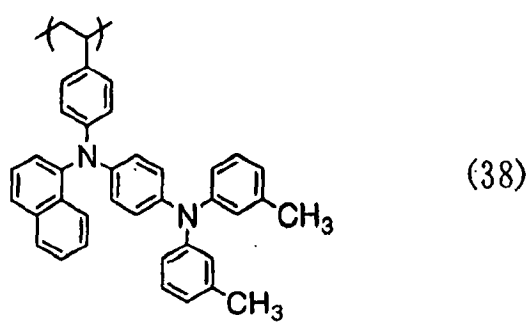
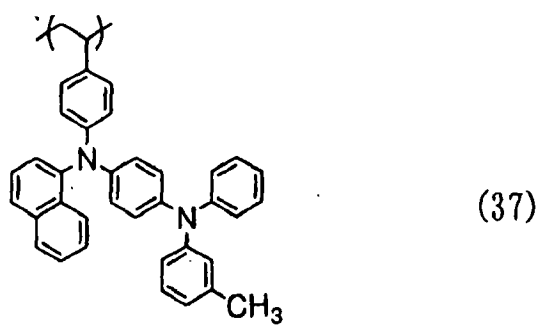
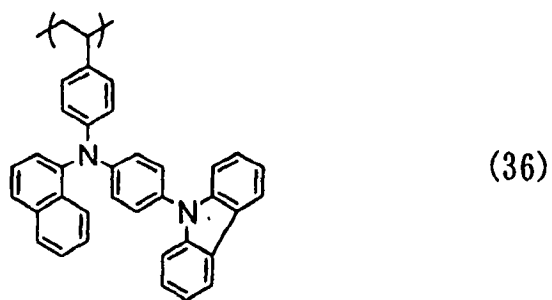
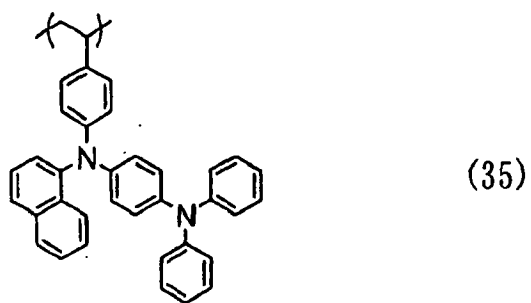


(33)

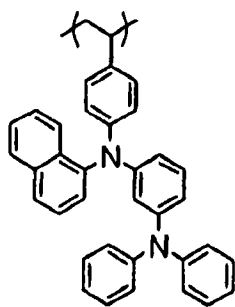


(34)

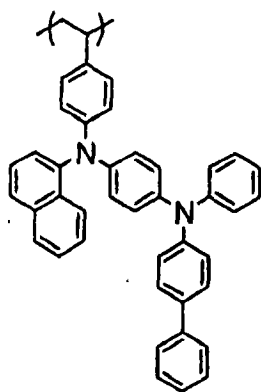
[0089]



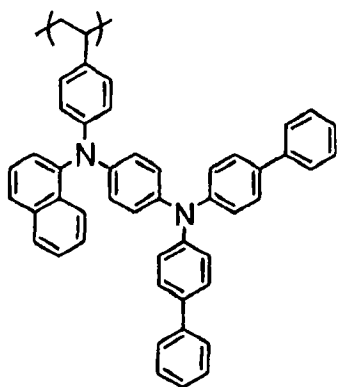
[0090]



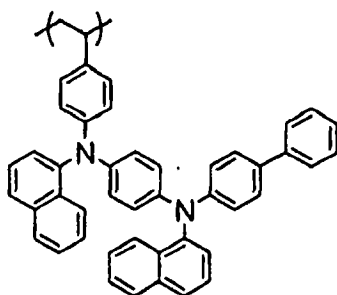
(39)



(40)

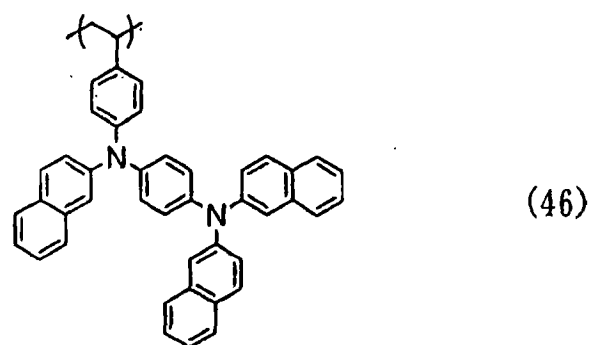
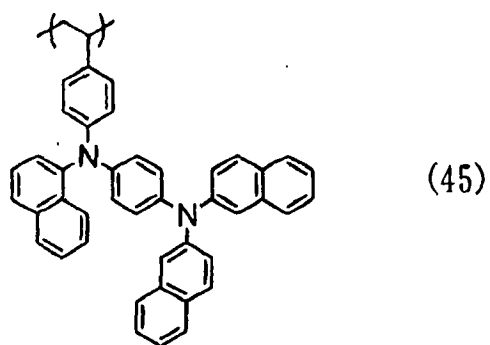
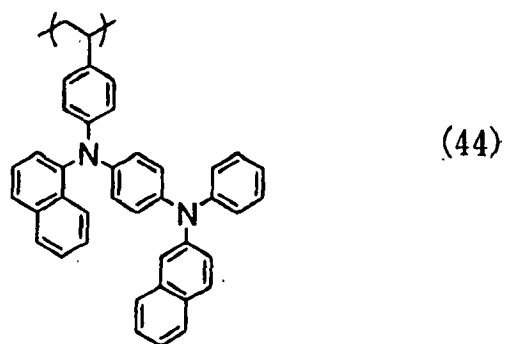
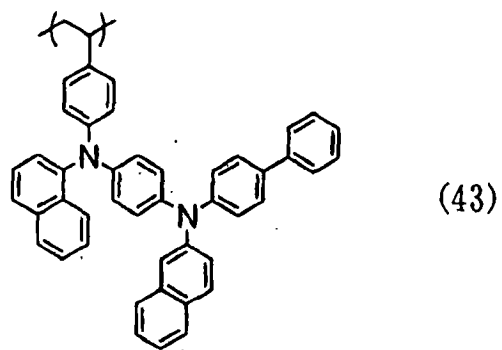


(41)

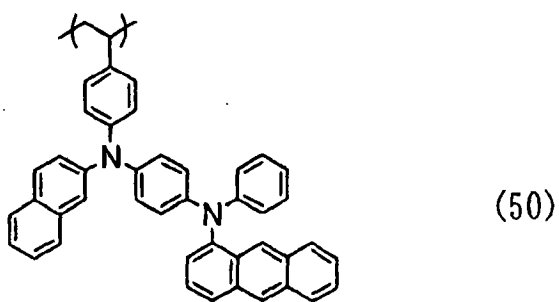
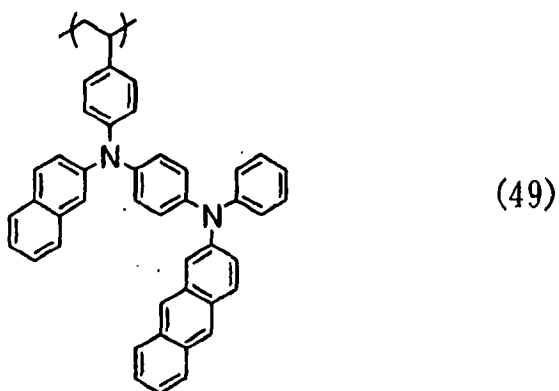
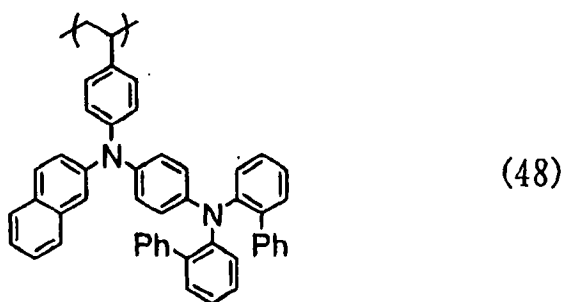
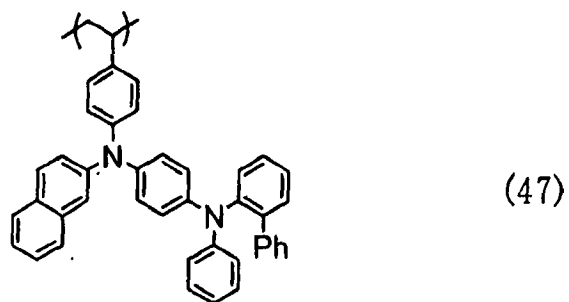


(42)

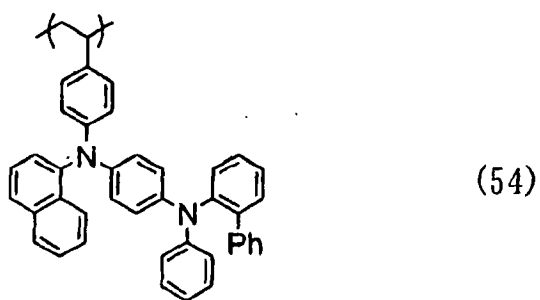
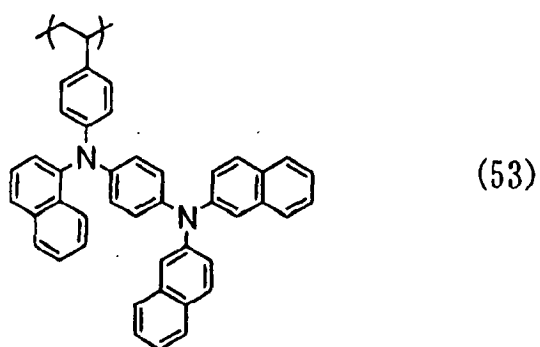
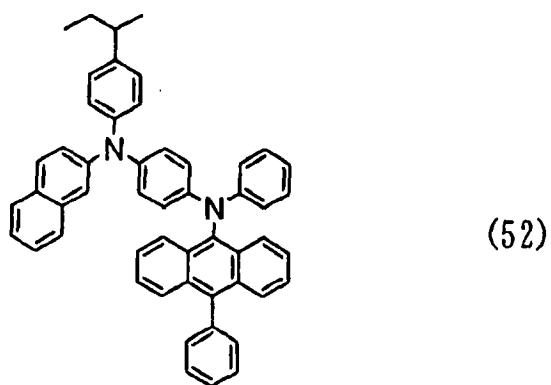
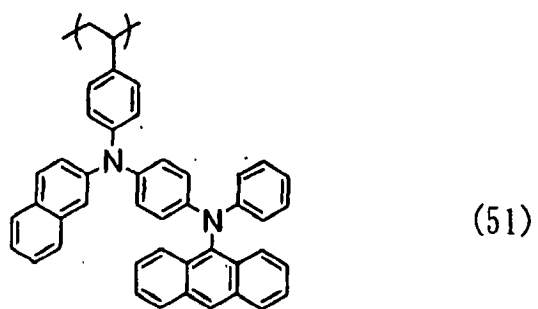
[0091]



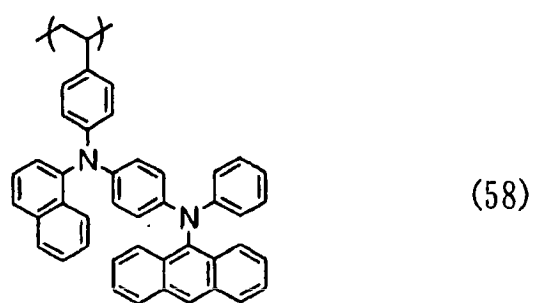
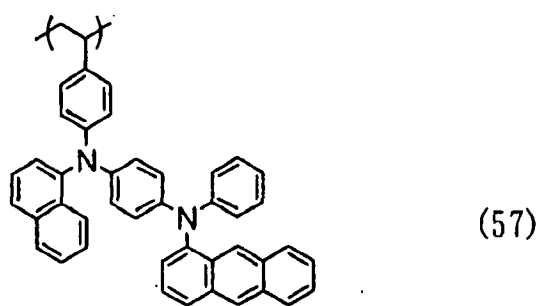
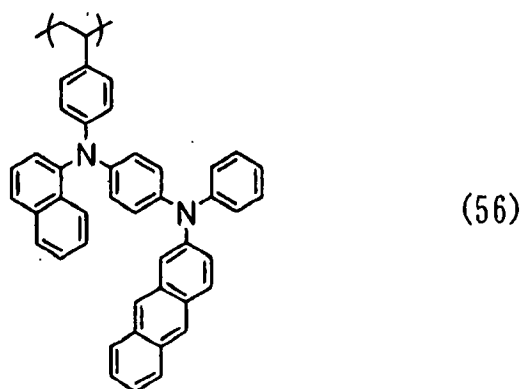
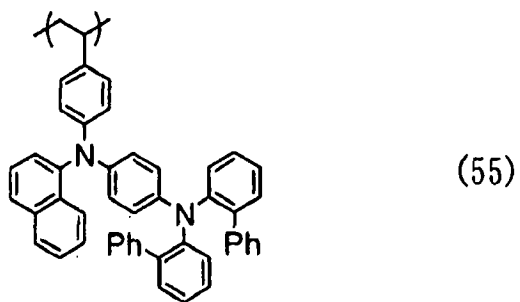
[0092]



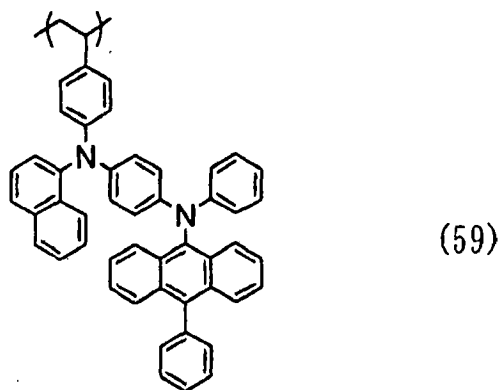
[0093]



[0094]



[0095]



[0096] 对本发明的空穴注入材料的端基没有限制,此外,对其合成方法也没有限制。

[0097] 此外,本发明的空穴注入材料可为其中各分子中混合了两种或多种上面式(2)所代表的基团的材料,或可为其中一分子中混合了两种或多种上面式(2)所代表的基团的共聚物材料。

[0098] 支化程度影响结晶性、密度或刚度;但结晶性、密度或刚度可由使用者根据反应用熟知的方法适当调整,因为其对空穴注入材料的影响较小。

[0099] 聚合物的数均分子量优选在 2000-500000 的范围内,更优选数均分子量为 10000 或以上和 100000 或以下。

[0100] 由这样的聚合物制得的空穴注入材料具有足够的空穴注入性质而不使用具有受电子性质的掺杂剂,且所述空穴注入材料自身可用作形成发光元件的空穴注入层的材料。

[0101] 由这样的聚合物制得的本发明的空穴注入材料被用作形成发光元件的空穴注入层的材料。这样,由于在空穴注入层的形成中可使用如喷墨法所代表的液滴释放法的制造方法,具有有利特性的发光元件可在较低的成本下形成。

[0102] 换句话说,具有有利特性的发光元件可在较低的成本下制造而不腐蚀电极、使用非常有毒的物质或提高驱动电压。

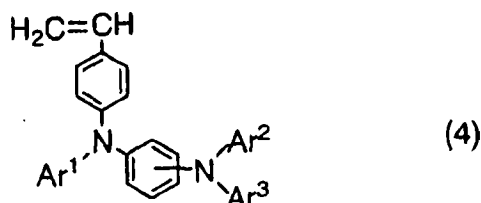
[0103] 此外,由于由这样的聚合物制成的用于发光元件的空穴注入材料可通过喷墨法所代表的液滴释放法形成,故材料利用率可大大提高。

[0104] 实施方式 2

[0105] 下面描述作为本发明的一种方式用于合成如实施方式 1 中所示的本发明空穴注入材料的本发明的单体有机化合物。

[0106] 本发明的单体为下面的通式(4)所代表的有机化合物。式中, Ar^1 - Ar^3 各代表含 6-14 个碳原子的芳基,所述芳基可是取代或未取代的。此外, Ar^2 和 Ar^3 可彼此缩合。

[0107]



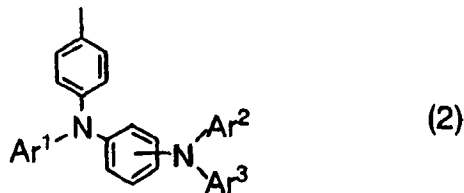
[0108] 通过聚合上面的通式(4)所代表的有机化合物,可合成聚合物的空穴注入材料,其为本发明的一种方式并由下面的通式(1)所代表。

[0109]



[0110] 但,在式中, R^1 代表氢、烷基、氰基或烷氧基, R^2 代表通式 (2) 所代表的基团。

[0111]



[0112] 在上式中, Ar^1 - Ar^3 各代表含 6-14 个碳原子的芳基,所述芳基可是取代或未取代的。此外, Ar^2 和 Ar^3 可彼此缩合。

[0113] 通过以上式 (4) 所代表的本发明的有机化合物作为单体进行聚合,可合成如实施方式 1 中所示的本发明的空穴注入材料,其为具有足够的空穴注入性质而不使用受电子掺杂剂的聚合物并能单独形成发光元件的空穴注入层。

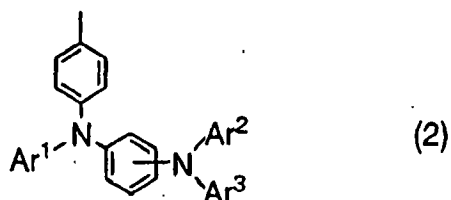
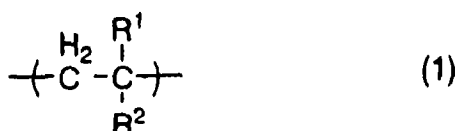
[0114] 此外,通过共聚合上面式 (4) 所示的单体混合物(其为至少两种具有不同结构的有机化合物的混合物),可合成本发明的空穴注入材料,其为含两种或多种上面式 (1) 中的 R^2 所代表的取代基的聚合物。通过共聚合不同种类的单体,可想而知,结晶性、分子量、玻璃化转变温度等的设计可容易地进行。

[0115] 实施方式 3

[0116] 本发明的发光元件将作为本发明的一种方式描述。作为例子,图 1 示意了本发明的发光元件的结构。

[0117] 本发明的发光元件中的空穴注入层由具有下面的通式 (1) 所代表的重复单元的聚合物空穴注入材料形成。在式 (1) 中, R^1 代表氢、烷基、氰基或烷氧基, R^2 代表下面的通式 (2) 所代表的任一基团。

[0118]



[0119] 在上式中, Ar^1 - Ar^3 各代表含 6-14 个碳原子的芳基,所述芳基可是取代或未取代的。此外, Ar^2 和 Ar^3 可彼此缩合。

[0120] 下面将参考图 1 对使用本发明的空穴注入材料作为空穴注入层的发光元件的方式进行描述。

[0121] 图 1 示意了发光元件的结构,其中,包括空穴注入层 202、空穴传输层 203、发光层 204、电子传输层 205 和电子注入层 206 的有机层插在基材 200 上的第一电极 201 和第二电

极 207 之间。空穴注入层 202 含由通式 (1) 和 (3) 及结构式 (6)-(59) 中任一个所代表的本发明的空穴注入材料。

[0122] 在该发光元件中,来自第一电极 201 的空穴被注入到由本发明的空穴注入材料制成的空穴注入层 202 中,空穴与自第二电极 207 注入的电子复合,以致含在发光层 204 中的发光物质被激发。然后,当受激的发光物质回到基态时,光生成并发射。

[0123] 以这种方式,当本发明的空穴注入材料用作空穴注入层 202 时,由于来自第一电极 201 的空穴的注入势垒较小,来自第一电极 201 的空穴被平稳地注入有机层。结果,驱动电压可降低。此外,无需使用供电子掺杂剂如酸组分和卤化铋而没有电极损坏或环境污染的问题。在本实施方式的发光元件中,第一电极 201 用作阳极,第二电极 207 用作阴极。

[0124] 对发光层 204 没有特别的限制;但用作发光层 204 的层一般说来具有两种样式。一样式是在由具有较成为发光中心的发光物质的能隙更大的能隙的材料(基质材料)形成的层中含分散的发光材料的主-宾(host-guest)型层,而另一样式是其中发光层仅由发光材料制成的层。前者是优选的,原因是难以引起浓度猝灭。作为成为发光中心的发光物质,可采用如下物质:4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛里定基(julolidyl)-9-烯基)-4H-吡喃(DCJT)、4-二氰基亚甲基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛里定基-9-烯基)-4H-吡喃、periflanthene、2,5-二氰基-1,4-二(10-甲氧基-1,1,7,7-四甲基久洛里定基-9-烯基)苯、N,N'-二甲基喹吡啶酮(DMQd)、香豆素-6、香豆素-545T、三(8-喹啉酚根)合铝(Alq_3)、9,9'-联蒽、9,10-二苯基蒽(DPA)、9,10-二(2-萘基)蒽(DNA)、2,5,8,11-四叔丁基芘(TBP)等。就形成发光材料分散其中的层来说,可使用如下物质作为成为基质材料的材料:蒽衍生物如 9,10-双(2-萘基)-2-叔丁基蒽(t-BuDNA)、咔唑衍生物如 4,4'-双(N-咔唑基)联苯(CBP)、或金属络合物如三(8-喹啉酚根)合铝(Alq_3)、三(4-甲基-8-喹啉酚根)合铝($Almq_3$)、双(10-苯并[h]-喹啉酚根)合铍($BeBq_2$)、双(2-甲基-8-喹啉酚根)·(4-苯基苯酚根)合铝($BA1q$)、双[2-(2-羟苯基)吡啶合]锌($Znpp_2$)或双[2-(2-羟苯基)苯并_唑根]合锌($ZnBOX$)。作为可构成仅含发光物质的发光层 204 的材料,可使用三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)、9,10-双(2-萘基)蒽(DNA)或双(2-甲基-8-喹啉酚根)·(4-苯基苯酚根)合铝($BA1q$)等。

[0125] 此外,对第一电极 201 没有限制;但第一电极 201 优选由当用作阳极时具有较高功函数的物质形成。具体而言,除氧化铟锡(ITO)外,也可使用含硅的氧化铟锡(ITSO)和含氧化锌的氧化铟(IZO)、金(Au)、铂(Pt)、镍(Ni)、钨(W)、铬(Cr)、钼(Mo)、铁(Fe)、钴(Co)、铜(Cu)、钯(Pd)等。第一电极 201 可通过例如溅射法或蒸发法形成。

[0126] 此外,虽然对第二电极 207 没有特别的限制,但第二电极 207 优选由当第二电极 207 如在本实施方式中一样用作阴极时具有较低功函数的材料形成。具体而言,可使用含铝碱金属或碱土金属如锂(Li)或镁等。第二电极 207 可通过例如溅射法或蒸发法形成。

[0127] 为从外面看到发射光,第一电极 201 和第二电极 207 中的一者或二者为含材料如氧化铟锡的电极或形成成为厚度纳米到数十纳米的电极以透射可见光。

[0128] 此外,不必如图 1 中所示那样在第一电极 201 和发光层 204 之间提供空穴传输层 203。这里,空穴传输层 203 为具有将自第一电极 201 注入的空穴传输到发光层 204 中的功能的层。

[0129] 对空穴传输层 203 没有限制,可使用例如芳胺化合物(即含苯环-氮键的化合

物) 如 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯(α -NPD)、4,4'-双[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-联苯(TPD)、4,4',4''-三(N,N-二苯基-氨基)-三苯胺(TDATA)或 4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-三苯胺(MTDATA)形成的层。

[0130] 此外,空穴传输层 203 可为组合了由上述物质形成的两层或以上的层形成的多层。

[0131] 此外,可如图 1 所示在第二电极 207 和发光层 204 之间提供电子传输层 205 或不提供。这里,电子传输层为具有将自第二电极 207 注入的电子传输到发光层 204 中的功能的层。提供电子传输层 205 的目的是使第二电极 207 远离发光层 204;这样,因金属引起的发光猝灭可被阻止。

[0132] 对电子传输层 205 没有限制,可使用用例如金属络合物包括喹啉骨架或苯并喹啉骨架如三(8-喹啉酚根)合铝(Alq_3)、三(5-甲基-8-喹啉酚根)合铝($Almq_3$)、双(10-苯并[h]-喹啉酚根)合铍($BeBq_2$)或双(2-甲基-8-喹啉酚根)·(4-苯基苯酚)合铝($BA1q$)形成的层。此外,可使用用例如金属络合物包括基于_唑的配体或基于噻唑的配体如双[2-(2-羟苯基)-苯并_唑根]合锌($Zn(BOX)_2$)或双[2-(2-羟苯基)-苯并噻唑并]锌($Zn(BTZ)_2$)形成的层。此外,可使用用 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-_二唑(PBD)、1,3-双[5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-_二唑-2-基]苯(OXD-7)、3-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、3-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(p-EtTAZ)、红菲咯啉(BPhen)、菲咯啉(BCP)等形成的层。

[0133] 此外,电子传输层 205 可为组合了由上述物质形成的两层或以上的层形成的多层。

[0134] 此外,与图 1 中不同,第二电极 207 和电子传输层 205 之间可不必提供电子注入层 206。这里,电子注入层为具有帮助将来自用作阴极的电极的电子注入电子传输层 205 中的功能的层。应指出,当不提供电子传输层时,电子向发光层的注入可通过在用作阴极的电极和发光层之间提供电子注入层得到帮助。

[0135] 对电子注入层 206 没有限制,可使用用例如碱金属或碱土金属的化合物如氟化锂(LiF)、氟化铯(CsF)或氟化钙(CaF_2)形成的层。此外,也可用其中混合了具有高度电子传输能力的材料(如 Alq_3 或 4,4-双(5-甲基苯并_唑-2-基)均二苯乙烯($BzOs$))与碱金属或碱土金属(如镁或锂)的层作为电子注入层 206。

[0136] 在上述发光元件中,空穴传输层 203、发光层 204、电子传输层 205 和电子注入层 206 中的每一个可通过任何方法如蒸发法、喷墨法或涂布法形成。此外,第一电极 201 和第二电极 207 可通过任何方法如溅射法或蒸发法形成。

[0137] 具有上述结构的发光元件为可在低电压下驱动的发光的元件,由于空穴注入层 202 由本发明的空穴注入材料形成,来自第一电极 201 的空穴的注入势垒小,空穴从第一电极 201 被平稳地注入有机层中。此外,本发明的发光元件不必使用供电子掺杂剂如酸组分和卤化铯作为空穴注入层的材料,因此没有电极损坏或环境污染的问题。此外,由于本发明的发光元件采用本发明的可采用材料利用率高的形成方法形成的空穴注入材料 202 作为空穴注入层 202 的材料,故本发明的发光元件在成本方面具有优势。

[0138] 实施方式 4

[0139] 本实施方式描述本发明的显示器件,其制造方法在图 2A-2E 和 3A-3C 中示意。虽然本实施方式给出的是制造有源矩阵显示器件的例子,但自然,本发明的发光器件也适用于无源矩阵显示器件。

[0140] 首先在基材 50 上形成第一基础绝缘层 51a 和第二基础绝缘层 51b,然后在第二基础绝缘层 51b 上形成半导体层(图 2A)。

[0141] 作为基材 50 的材料,可使用玻璃、石英、塑料(如聚酰亚胺、丙烯酸类、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯或聚醚砜)等。必要时,这些基材可在用 CMP 等抛光后使用。本实施方式中使用玻璃基材。

[0142] 提供第一基础绝缘层 51a 和第二基础绝缘层 51b 的目的是为了阻止基材中会不利地影响半导体膜的特性的元素如碱金属或碱土金属扩散进入半导体层。作为这些基础绝缘层的材料,可使用氧化硅、氮化硅、含氮的氧化硅、含氧的氮化硅等。在本实施方式中,第一基础绝缘层 51a 由氮化硅形成,第二基础绝缘层 51b 由氧化硅形成。虽然在本实施方式中基础绝缘层形成为含第一基础绝缘层 51a 和第二基础绝缘层 51b 的双层结构,但基础绝缘层也可形成为具有单层结构或含两层或以上的层的多层结构。当杂质从基材的扩散不会导致严重问题时,基础绝缘层是不必要的。

[0143] 在本实施方式中,随后形成的半导体层通过用激光束使无定形的硅膜结晶化获得。无定形硅膜采用已知的方法如溅射法、低压 CVD 法或等离子体 CVD 法形成于第二基础绝缘层 51b 上,厚度为 25-100nm(优选 30-60nm)。之后在 500℃下热处理 1 小时以脱水。

[0144] 接着,无定形硅膜用激光照射装置结晶化形成结晶硅膜。在本实施方式中,激光结晶化中使用了准分子激光器。在发射的激光束用光学系统成形为线性束斑后,无定形硅膜受到线性束斑的照射,从而获得结晶硅膜并用作半导体层。

[0145] 或者,无定形硅膜可用其他方法结晶化,如其中结晶化仅通过热处理进行的方法或其中热处理用催化剂元素诱导结晶来进行的方法。作为诱导结晶的元素,可使用镍、铁、钼、锡、铅、钴、铂、铜、金等。与仅用热处理进行结晶化相比,通过使用这样的元素,结晶化可在较低的温度下和较短的时间内进行;因此,对玻璃基材的损伤小。在结晶化仅用热处理进行的情况下,优选使用可耐高温的石英基材作为基材 50。

[0146] 随后根据需要向半导体层中加入小量杂质元素以控制阈值,这就是所谓的沟道掺杂。为获得所需的阈值,通过离子掺杂法等加入表现为 N- 型或 P- 型(如磷或硼)的杂质。

[0147] 之后,如图 2A 中所示,半导体层被图案化为预定的形状以便获得岛状半导体层 52。图案化通过用掩模蚀刻半导体层进行。掩模以这样的方式形成,将光致抗蚀剂施加到半导体层上,将光致抗蚀剂曝光并烘烤,以便具有所需掩模图案的抗蚀剂掩模在半导体层上形成。

[0148] 接着形成门绝缘层 53 以盖住半导体层 52。门绝缘层 53 由含硅的绝缘层通过等离子体 CVD 法或溅射法形成为 40-150nm 的厚度。本实施方式中使用氧化硅。

[0149] 然后在门绝缘层 53 上形成门电极 54。门电极 54 可由选自钽、钨、钛、钼、铝、铜、铬或铌的元素形成,或可由含上述元素为其主要组分的合金材料或化合物材料形成。此外可使用以掺杂了杂质元素如磷的多晶硅膜为代表的半导体膜。Ag-Pd-Cu 合金也可用。

[0150] 虽然在本实施方式中门电极 54 形成为单层,但门电极 54 也可具有含两层或以上的层的多层结构,例如以钨作为下层,以钼作为上层。即便在形成具有多层结构的门电极

时,上述材料也可用。也可适当选择上述材料的组合。门电极 54 通过用光致抗蚀剂形成的掩模进行蚀刻来加工。

[0151] 随后用门电极 54 作为掩模以高浓度向半导体层 52 中加入杂质。通过该步骤,形成含半导体层 52、门绝缘层 53 和门电极 54 的薄膜晶体管 70。

[0152] 薄膜晶体管的制造工艺不受特别限制,并可适当改进以便可生产出具有所需结构的晶体管。

[0153] 虽然本实施方式采用使用通过激光结晶化获得的结晶硅膜的顶门薄膜晶体管,但使用无定形半导体膜的底门型薄膜晶体管也可应用于像素部分。无定形半导体不但可使用硅而且可使用硅锗。在使用硅锗的情况下,锗的浓度优选在约 0.01-4.5% 原子的范围内。

[0154] 此外,在无定形半导体中含直径各为 0.5-20nm 的晶粒的微晶半导体(半无定形半导体)膜也可用。晶体直径为 0.5-20nm 的微晶也称所谓的微晶(μc)。

[0155] 属于半无定形半导体的半无定形硅(也称 SAS)可通过用辉光放电分解硅源气体获得。作为典型的硅源气体,可使用 SiH_4 。此外可使用 Si_2H_6 、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 、 SiF_4 等。通过使用用氢或氢和一种或多种选自氦、氩、氦或氙的稀有气体稀释硅源气体后的硅源气体,SAS 可容易地形成。硅源气体优选以 1 : 10⁻¹ : 1000 的稀释比稀释。通过辉光放电的分解形成膜的反应可在 0.1-133Pa 范围内的压力下进行。形成辉光放电的电能在 1-120MHz 范围内的高频下供给,优选 13-60MHz。基材加热温度优选 300℃ 或以下,优选在 100-250℃ 范围内。

[0156] 这样形成的 SAS 的拉曼光谱移到波数低于 520cm⁻¹ 的一侧。根据 X-射线衍射谱,硅晶格的衍射峰在 (111) 和 (220) 处观察到。氢或卤素作为悬挂键的封端剂以至少 1% 原子加入。作为膜中的杂质元素,空气中的杂质如氧、氮或碳希望为 1×10²⁰cm⁻³ 或以下,具体而言,氧的浓度为 5×10¹⁹/cm³ 或以下,优选 1×10¹⁹/cm³ 或以下。用这种膜制造的 TFT 的电子场效应迁移率为 $\mu = 1-10\text{cm}^2/\text{Vsec}$ 。

[0157] 该 SAS 可在进一步用激光束结晶化后使用。

[0158] 随后用氮化硅形成绝缘膜(含氢膜)59 以盖住门电极 54 和门绝缘层 53。形成绝缘膜(含氢膜)59 后,在 480℃ 下进行约 1 小时的热处理以活化杂质元素和氢化半导体层 52。

[0159] 随后形成第一间层绝缘层 60 以盖住绝缘膜(含氢膜)59。作为形成第一间层绝缘层 60 的材料,优选使用氧化硅、丙烯酸类、聚酰亚胺、硅氧烷、低介电常数材料等。在本实施方式中,第一间层绝缘层以氧化硅膜形成(图 2B)。在本说明书中,硅氧烷为其骨架结构含硅和氧键的材料,且其具有至少含氢(例如烷基或芳基)、氟基的有机基或至少含氢和氟基的有机基作为取代基。

[0160] 接着形成到达半导体层 52 的接触孔。接触孔可通过用抗蚀剂掩模蚀刻直至半导体层 52 暴露出来形成。可采用湿蚀刻或干蚀刻。取决于具体情况,蚀刻可进行一次或多次。当蚀刻进行多次时,湿蚀刻和干蚀刻均可进行(图 2C)。

[0161] 然后形成导电层以盖住接触孔和第一间层绝缘层 60。连接部分 61a、布线 61b 等通过将导电层加工成所需形状形成。该布线可为单层的铝;铜;含铝、碳和镍的合金;含铝、碳和钼的合金等。在本实施方式中,布线形成为多层结构,其中钼、铝、钼以此顺序堆叠。或者,其中钛、铝和钛堆叠的结构或其中钛、氮化钛、铝和钛堆叠的结构也可用(图 2D)。

[0162] 形成第二间层绝缘层 63 以盖住连接部分 61a、布线 61b 和第一间层绝缘层 60。作为第二间层绝缘层 63 的材料,优选具有自流平性的应用膜如丙烯酸类、聚酰亚胺、硅氧烷等的膜。在本实施方式中,第二间层绝缘层 63 由硅氧烷形成(图 2E)。

[0163] 接着可在第二间层绝缘层 63 上用氮化硅等形成绝缘层。做这的目的是为了防止第二间层绝缘层 63 在后面的蚀刻像素电极的步骤中被蚀刻多于必要的量。因此,特别是当像素电极与第二间层绝缘层间的蚀刻率差异较大时,绝缘层是不必要的。接着形成穿透第二间层绝缘层 63 并到达连接部分 61a 的接触孔。

[0164] 接着,在形成透光的导电层以盖住接触孔和第二间层绝缘层 63(或绝缘层)后,透光的导电层经过加工形成薄膜发光元件的第一电极 64。这里,第一电极 64 与连接部分 61a 电接触。

[0165] 作为第一电极 64 的材料,优选使用金属如铝(Al)、银(Ag)、金(Au)、铂(Pt)、镍(Ni)、钨(W)、铬(Cr)、钼(Mo)、铁(Fe)、钴(Co)、铜(Cu)、钯(Pd)、锂(Li)、铯(Cs)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)或钛(Ti)的导电膜;或可用含上述金属的合金;金属的氮化物(如 TiN);金属氧化物如 ITO(氧化铟锡)、含硅 ITO(ITSO)、其中氧化锌(ZnO)混合进氧化铟中的 IZO(氧化铟锌)。

[0166] 此外,自其观察发光的电极可用透光的导电膜形成,除金属氧化物如 ITO、ITSO 和 IZO 外,还使用金属如 Al 或 Ag 的超薄膜。在从第二电极观察发光的情况下,可用具有高反射率的材料(如 Al 或 Ag)作为第一电极。在本实施方式中,ITSO 被用作第一电极 64(图 3A)。

[0167] 接下来形成含有机材料或无机材料的绝缘层以盖住第二间层绝缘层 63(或绝缘层)和第一电极 64。随后对绝缘层加工以便第一电极 64 的一部分裸露出来,从而形成隔板(partition)65。作为隔板 65 的材料,优选使用光敏性的有机材料(如丙烯酸类和聚酰亚胺)。但非光敏性的有机材料或无机材料也可用来形成隔板 65。此外,作为隔板 65 的材料,可用分散剂分散黑色颜料或染料如氮化碳以使隔板 65 变黑成为黑色基体。优选其与第一电极 64 接触的一侧上隔板 65 的端面具有曲率和锥形形状,其中曲率连续变化(图 3B)。

[0168] 接着形成空穴注入层以盖住隔板 65 未盖住的第一电极 64。空穴注入层用任何一种由实施方式 1 中通式(1)和(3)及结构式(6)-(59)所代表的本发明的空穴注入材料形成,且可采用喷墨法施加。然后沉积厚 35nm、重量比为 1 : 0.005 的 Alq_3 和香豆素 6 作为发光层,并沉积厚 10nm 的 Alq_3 作为电子传输层。这样即在第一电极 64 上形成含空穴注入层、发光层和电子传输层的有机层 66。

[0169] 随后形成第二电极 67 以盖住有机层 66。这样可制造出通过把含发光层的有机层 66 夹在第一电极 64 和第二电极 67 之间形成的发光元件,且发光可通过向第一电极施加较第二电极更高的电位获得。作为形成第二电极 67 的材料,可使用与第一电极相同的材料。本实施方式中使用铝作为第二电极。

[0170] 此外,在本实施方式中,空穴注入层形成于第一电极上。但可于第一电极上提供电子传输层以具有反向的层叠结构。在这种情况下,发光可通过使向第一电极施加的电压低于向第二电极施加的电压获得。

[0171] 之后用等离子体 CVD 法形成含氮的氧化硅膜作为第二钝化膜。在使用含氮的氧化硅膜的情形下,用 SiH_4 、 N_2O 或 NH_3 形成的氧氮化硅膜、用 SiH_4 和 N_2O 形成的氧氮化硅膜或用

经 Ar 稀释的 SiH_4 和 N_2O 气体形成的氧氮化硅膜可通过等离子体 CVD 法形成。

[0172] 用 SiH_4 、 N_2O 或 H_2 形成的氧氮化硅氢化物膜可用作第一钝化层。第一钝化层的结构不限于单层结构。第一钝化膜可具有单层结构或使用另外的含硅绝缘层的层叠结构。此外,可形成氮化碳膜和氮化硅膜的多层膜、苯乙烯聚合物、氮化硅膜或金刚石等碳膜的多层膜而非含氮的氧化硅膜。

[0173] 随后进行显示部分的密封以保护发光元件免受加速性能衰减的物质如水的影响。在用相对的基材用于密封时,相对的基材用绝缘密封剂连接并使外部连接部分暴露在外。相对的基材与元件基材间的空间可填充以惰性气体如干燥的氮气,或密封剂可施加到像素部分的整个表面上,其再连接到相对的基材上。密封剂优选使用紫外固化树脂等。密封剂可与干燥剂或用来在基材间保持恒定间隙的颗粒混合。然后通过将挠性的布线基材与外部连接部分连接完成发光器件。

[0174] 这样制造的显示器件的结构例子将参照图 4A 和 4B 描述。应指出,实现相同功能的部分采用相同的参考号,即便这些部分的形状彼此不同,且其描述可被略去。在本实施方式中,具有 LDD 结构的薄膜晶体管 70 通过连接部分 61a 连接到发光元件 93 上。

[0175] 图 4A 示意了其中第一电极 64 由透光的导电膜形成、有机层 66 发射的光从基材 50 侧提取出的结构。此外,参考号 94 代表相对的基材,其用密封剂等形成发光元件 93 后连接于基材 50 上。相对的基材 94 与元件间提供有透光树脂 88 等,并进行密封以便可防止发光元件 93 因受潮而性能衰减。此外,优选树脂 88 是吸湿的。此外,更优选在树脂 88 中分散高度透光的干燥剂 89,因为可进一步抑制受潮效应。

[0176] 图 4B 示意了其中第一电极 64 和第二电极 67 各由透光的导电膜形成且光可通过基材 50 和相对的基材 94 二者提取出的结构。此外,在该结构中,通过在基材 50 和相对的基材 94 的外侧上提供偏振板 90,可阻止屏被看到,从而改进可视性。在偏振板 90 的外侧上优选提供保护膜 91。

[0177] 应指出,本发明具有显示功能的显示器件可使用模拟视频信号或是数字视频信号。在数字视频信号的情形下有由电压形成的视频信号或由电流形成的视频信号。当发光元件发射光时,可存在作为待输入像素的视频信号的恒定的电压信号和恒定的电流信号。在恒定电压视频信号的情形下,向发光元件施加的电压是恒定的或发光元件中流动的电流是恒定的。此外,在恒定电流视频信号的情形下,向发光元件施加的电压是恒定的或发光元件中流动的电流是恒定的。施加到发光元件上的电压是恒定的这种情形称为恒压驱动,而发光元件中流动的电流是恒定的这种情形称为恒流驱动。在恒流驱动中,不管发光元件的电阻如何改变,电流均恒定流过。本发明的发光显示器件和驱动方法均可采用电压驱动方法或电流驱动方法。可使用恒压驱动或恒流驱动。

[0178] 本实施方式可自由地与实施方式 1-3 中所述的适宜结构结合使用。

[0179] 实施方式 5

[0180] 在实施方式 5 中将参照图 5A 和 5B 描述与本发明的一种方式对应的发光元件的面板外观。图 5A 为其中形成于基材上的晶体管和发光元件用密封剂密封于基材和相对的基材 4006 之间的面板的顶视图。图 5B 对应图 5A 的剖视图。面板中的发光元件的结构为实施方式 4 中所描述的结构。

[0181] 提供密封剂 4005 包围住基材 4001 上提供的像素部分 4002、信号线驱动电路 4003

和扫描线驱动电路 4004。此外,相对的基材 4006 提供于像素部分 4002、信号线驱动电路 4003 和扫描线驱动电路 4004 上。因此,像素部分 4002、信号线驱动电路 4003 和扫描线驱动电路 4004 与填充剂 4007 一道由基材 4001、密封剂 4005 和相对的基材 4006 密封。

[0182] 此外,基材 4001 上的像素部分 4002、信号线驱动电路 4003 和扫描线驱动电路 4004 各具有多个薄膜晶体管。图 5B 中示意了信号线驱动电路 4003 中所含的薄膜晶体管 4008 和像素部分 4002 中所含的薄膜晶体管 4010。

[0183] 此外,发光元件 4011 与薄膜晶体管 4010 电连接。

[0184] 此外,引线 4014 对应向像素部分 4002、信号线驱动电路 4003 和扫描线驱动电路 4004 提供信号或电源电压的布线。引线 4014 通过引线 4015a 和 4015b 与接线端子 4016 相连。接线端子 4016 通过 各向异性导电膜 4019 与挠性印刷电路板 (FPC) 4018 的端子电连接。

[0185] 作为填充剂 4007,除惰性气体如氮气或氩气外,还可使用紫外固化树脂和热固化树脂,聚氯乙烯、丙烯酸类、聚酰亚胺、环氧树脂、硅树脂、聚乙烯丁缩醛或醋酸乙烯酯共聚物均可用。

[0186] 应指出,其中形成了具有发光元件的像素部分的面板和其中面板上安装了 IC 的模块包括在本发明的发光器件的范畴内。

[0187] 由于发光元件使用了具有由硅氧烷键形成的骨架的复合材料,故具有本实施方式中所述结构的面板和模块为耐热并耐久的面板和模块。此外,由于骨架的复合材料中还加入了可用具有电子注入或传输性质或空穴注入或传输性质的有机基团迁移电子的材料,因此可提供具有改进的电子注入或传输性质或改进的空穴注入或传输性质并进一步具有改进的导电性的面板和模块。

[0188] 此外,当用具有改进的电子注入或传输性质或改进的空穴注入或传输性质并进一步具有改进的导电性的复合材料在第一电极上形成的功能层厚度为 100nm 或以上时,因第一电极上的尘土等引起的缺陷发生率可得到降低而不引起驱动电压的明显提高。

[0189] 本实施方式可自由地与实施方式 1-4 中所述的适宜结构结合。

[0190] 实施方式 6

[0191] 与如实施方式 5 中所示实例的模块装于一起的各本发明的电子器件包括照相机如摄像机或数字式摄像机;风镜式显示器(头戴式显示器);导航系统;声音重放设备(汽车音响部件等);计算机;游戏机;便携式信息终端(移动式计算机、手机、便携式游戏机、电子书等)和装配有记录介质的图像重现设备(具体而言,装配有显示器、能重现记录介质如数字多功能光碟(DVD)的内容并显示图像的设备)。这些电子器件的具体实例在图 6A-6E 中示出。

[0192] 图 6A 为发光显示器件,如电视机或个人电脑显示器。所示发光显示器件含机架 2001、显示部分 2003、扬声器部分 2004 等。由于显示部分 2003 的发光元件使用了所述发光元件用材料,本发明的发光显示器件为可在低成本下制造的发光显示器件。像素部分优选与偏振板或循环偏振板一起提供以增强对比度。例如,优选在密封基材上按四分之一波长板、半波长板和偏振板的顺序提供膜。此外可在偏振板上提供抗反射膜。

[0193] 图 6B 为手机,其含主体 2101、机架 2102、显示部分 2103、声音输入部分 2104、声音输出部分 2105、操作键 2106、天线 2108 等。由于显示部分 2103 的发光元件使用了实施方

式 1 中所述的发光元件用材料,本发明的手机为可在低成本下制造的手机。

[0194] 图 6C 为计算机,其含主体 2201、机架 2202、显示部分 2203、键盘 2204、外部接线端口 2205、鼠标 2206 等。由于显示部分 2203 的发光元件使用了实施方式 1 中所述的发光元件用材料,本发明的计算机为可在低成本下制造的计算机。在图 6C 中示意了膝上型计算机作为例子。但本发明可应用于台式计算机等。

[0195] 图 6D 为移动式计算机,其含主体 2301、显示部分 2302、开关 2303、操作键 2304、红外端口 2305 等。由于显示部分 2302 的发光元件使用了实施方式 1 中所述的发光元件用材料,本发明的移动式计算机为可在低成本下制造的移动式计算机。

[0196] 图 6E 为便携式游戏机,其含机架 2401、显示部分 2402、扬声器部分 2403、操作键 2404、记录介质插入部分 2405 等。由于显示部分 2402 的发光元件使用了实施方式 1 中所述的发光元件用材料,本发明的便携式游戏机为可在低成本下制造的便携式游戏机。

[0197] 如上所述,本发明的应用范围非常宽,因此,本发明可应用于所有领域中的电子器件。

[0198] 实施方式 7

[0199] 图 7A-7C 分别给出了底部发射、双发射和顶部发射器件的例子。图 7A 和 7B 各示意了用自流平材料形成图 7C 中的第一间层绝缘层 并在相同的间层绝缘层上形成与发光元件的薄膜晶体管和第一电极 64 相连的布线的结构。在图 7A 中,仅发光元件的第一电极 64 用透光材料形成以提供其中光向发光器件的底部发射的底部发射结构。在图 7B 的情形下,能从如图 7B 中所示两侧提取光的双发射发光显示器件可通过使第二电极 67 也使用透光材料如 ITO、ITSO 或 IZO 获得。应指出,厚膜中非光透性的材料如铝或银当厚度较薄时也具有透光性。因此,当第二电极 67 使用足够薄而具有透光性的铝或银膜形成时,也可获得双发射器件。

[0200] 实施方式 8

[0201] 在实施方式 8 中将描述含在实施方式 5 中所述面板或模块中的像素电路和保护电路及其运行。应指出,图 2A-2E 和图 3A-3C 中所示的剖视图对应于驱动 TFT 1403 和发光元件 1405 的剖视图。

[0202] 在图 8A 中所示的像素中,信号线 1410、电源线 1411 和 1412 以纵向布置,而扫描线 1414 以横向布置。像素也含开关 TFT 1401、驱动 TFT 1403、电流控制 TFT 1404、电容器 1402 和发光元件 1405。

[0203] 图 8C 中所示像素基本与图 8A 中所示像素具有相同的结构,不同仅在于 TFT 1403 的门电极连接到横向布置的电源线 1412 上。即图 8A 和 8C 各示意了同一等价的电路图。但当纵向布置电源线 1412 的情形(图 8A)与横向布置电源线 1412 的情形(图 8C)相比较时,电源线各由导电膜在不同的层中形成。在本实施方式中,注意力放在了与各驱动 TFT 1403 的门电极相连的布线上,且图 8A 和 8C 分别进行了示意以指出形成这些布线的层彼此不同。

[0204] 在图 8A 和 8C 中所示的各像素中,驱动 TFT 1403 和电流控制 1404 串联地连接于像素中。优选驱动 TFT 1403 的沟道长度 $L(1403)$ 和沟道宽度 $W(1403)$ 与电流控制 TFT 1404 的沟道长度 $L(1404)$ 和沟道宽度 $W(1404)$ 满足 $L(1403)/W(1403) : L(1404)/W(1404) = 5-6000 : 1$ 。

[0205] 应指出,驱动 TFT 1403 在饱和区运行并起到控制施加到发光元件 1405 上的电流值的作用,而电流控制 TFT 1404 在线性区运行并起到控制供应发光元件 1405 的电流的作用。二个 TFT 优选在制造工艺中具有相同的导电类型,并在本实施方式中作为 N-沟道 TFT 形成。对于驱动 TFT 1403,不但可使用增强模式 TFT 而且可使用耗尽模式 TFT。在具有上述结构的本发明中,电流控制 TFT 1404 在线性区运行。因此,电流控制 TFT 1404 的 V_{gs} 中轻微的波动对施加到发光元件 1405 上的电流值没有影响。即施加到发光元件 1405 上的电流值可由在饱和区运行的驱动 TFT 1403 决定。上述结构因 TFT 特性的不同而使发光元件的亮度不均匀性可得到改善并可提供具有增强的图像质量的显示器件。

[0206] 在图 8A-8D 中所示的各像素中,开关 TFT 1401 控制视频信号向像素的输入。当开关 TFT 1401 打开时,视频信号被输入像素。然后,视频信号的电压被存储在电容器 1402 中。虽然图 8A 和 8C 各示意了其中提供了电容器 1402 的结构,但本发明不限于这样的结构。当栅电容等可覆盖存储视频信号的电容时,电容器 1402 可略去。

[0207] 图 8B 中所示的像素基本与图 8A 的像素结构相同,不同仅在于另外还提供了 TFT 1406 和扫描线 1415。同样,图 8D 中所示的像素基本与图 8C 的像素结构相同,不同仅在于另外还提供了 TFT 1406 和扫描线 1415。

[0208] TFT 1406 的开关 (ON/OFF) 由另外提供的扫描线 1415 控制。当 TFT 1406 打开时,电容器 1402 放出存储的电荷使电流控制 TFT 1404 关闭。即 TFT 1406 的布置可使发光元件 1405 强制性地进入无电流流过其中的状态。因此,TFT 1406 可称为擦除 TFT。因此,在图 8B 和 8D 中所示的结构中,发射周期可立即与写周期同时或在写周期后立即开始而不等待写信号到达所有像素,因此,占空率可得到改善。

[0209] 在图 8E 中所示的像素中,信号线 1410 和电源线 1411 以纵向布置,而扫描线 1414 以横向布置。像素也含开关 TFT 1401、驱动 TFT 1403、电容器 1402 和发光元件 1405。图 8F 中所示的像素基本与图 8E 的像素结构相同,不同仅在于另外还提供了 TFT 1406 和扫描线 1415。在图 8F 中所示的结构中,TFT 1406 的布置也可改善占空率。

[0210] 如上所述,可采用多种像素电路。具体而言,在用无定形的半导体膜形成薄膜晶体管的情形下,优选把驱动 TFT 1403 的半导体膜做得大一些。因此,对于上述像素电路,优选采用其中来自电致发光元件的光经密封基材发射出的顶部发射类型。

[0211] 当由于各像素中均提供了 TFT 而使像素密度增大时,该有源矩阵发光器件可在低电压下驱动,因此被认为是有利的。

[0212] 在本实施方式中描述了其中各像素中均提供了 TFT 的有源矩阵发光器件。但也可形成其中为每一列提供了 TFT 的无源矩阵发光器件。由于不是各像素均提供了 TFT,故无源矩阵发光器件具有高的孔径比 (aperture ratio)。在其中光经发光元件的两侧发射出的发光器件情形下,当使用无源矩阵发光器件时,透射率将增大。

[0213] 由于显示器件中所含发光元件的电极可使用适合于发光元件的结构和所需性能的材料,故还含类似这些像素电路的本发明的显示器件可为具有各种上述特征的发光器件。

[0214] 下面将参照图 8E 中所示的等价电路描述提供了二极管作为扫描线和信号线的保护电路的情形。

[0215] 在图 9 中,像素部分 1500 中提供了开关 TFT 1401 和 1403、电容器 1402 和发光元

件 1405。对于信号线 1410, 提供了二极管 1561 和 1562。二极管 1561 和 1562 以与开关 TFT 1401 和 1403 相同的方式按前述实施方式制造, 且二极管 1561 和 1562 各含门电极、半导体层、源极和漏极等。二极管 1561 和 1562 各通过将门电极与漏极或源极相连而作为二极管运行。

[0216] 与二极管相连的公用电位线 1554 和 1555 形成在与门电极相同的层中。因此, 有必要在门绝缘层中形成接触孔以便其各自与二极管的源极或漏极相连。

[0217] 为扫描线 1414 提供的二极管具有相同的结构。

[0218] 如上所述, 为输入态提供的保护性二极管可按本发明同时形成。应指出, 其中形成保护二极管的位置不限于此, 保护电路可提供于驱动电路和像素之间。

[0219] 由于显示器件的发光元件使用了实施方式 1 中所述发光元件用材料, 因此可制造出具有该保护电路的本发明的显示器件。此外, 通过包含上述结构, 显示器件的可靠性可进一步提高。

[0220] 实施例 1

[0221] 合成实施例

[0222] 作为合成实施例, 将描述聚 {4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯乙烯} (PStDPA) 的合成方法。

[0223] [步骤 1] 描述 N-(4-二苯基氨基)苯基苯胺的合成。

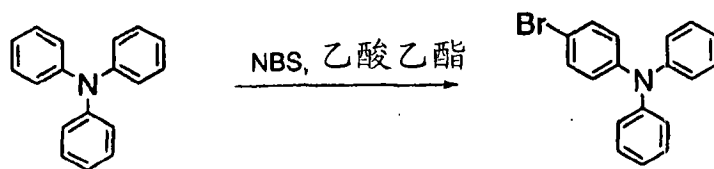
[0224] 在 1000mL 的锥形烧瓶中加入 25.19g (0.102mol) 三苯胺、18.05g (0.102mol) N-溴代琥珀酰亚胺和 400ml 乙酸乙酯, 并在空气中于室温下搅拌过夜 (约 12 小时)。完成反应后, 用饱和碳酸钠水溶液洗涤有机层两次, 然后用乙酸乙酯对水层萃取两次, 再用饱和氯化钠水溶液洗涤乙酸乙酯层和有机层。经硫酸镁干燥、自然过滤和浓缩后, 所得无色固体用乙酸乙酯和己烷重结晶, 得到 22.01g 无色粉状固体, 产率为 66%。经核磁共振 (NMR) 确认, 该无色粉状固体为 N,N-二苯基-N-(4-溴苯基)胺。核磁共振 (NMR) 的测试结果在下面给出。

[0225] 该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 数据如下。

[0226] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.32 (d, 2H, $J = 8.7\text{Hz}$), 7.29-7.23 (m, 4H), 7.08-7.00 (m, 6H), 6.94 (d, 2H, $J = 8.7\text{Hz}$).

[0227] 此外, N,N-二苯基-N-(4-溴苯基)胺的合成线路由下式给出。

[0228]



[0229] 对含 N,N-二苯基-N-(4-溴代苯基)胺 (559mg, 6mmol)、二亚苄基丙酮合钯 ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) (345mg, 0.6mmol)、叔丁醇钠 (t-BuONa) (557mg, 6mmol) 的脱水甲苯溶液 (5mL) 脱气。之后向其中加入苯胺 (559mg, 6mmol) 和三叔丁基膦 ($\text{P}(\text{t-Bu})_3$) (0.37mL, 1.8mmol) 并在氮气氛下于 80°C 搅拌 5 小时。经薄膜色谱法确认, 作为原料的 N,N-二苯基-N-(4-溴苯基)胺已耗尽。之后向其中加入饱和食盐水, 水层用约 100ml 的乙酸乙酯萃取。有机层用硫酸镁脱水并过滤。滤液经浓缩, 然后用硅胶柱提纯 (产率: 42%), 洗脱液为乙酸乙酯和

己烷（乙酸乙酯：己烷 = 1 : 20）。

[0230] 经核磁共振法（NMR）确认，所得固体物质为 N-(4-二苯基氨基)苯基苯胺。

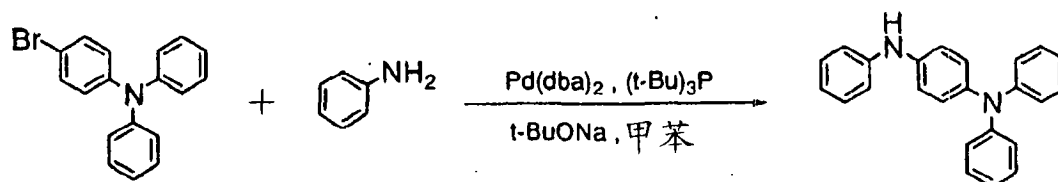
[0231] 该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 如下。

[0232] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3)

[0233] δ ppm : 7.32 (d, 2H, $J = 8.7\text{Hz}$), 7.29–7.23 (m, 5H), 7.08–7.00 (m, 6H), 6.94 (d, 2H, $J = 8.7\text{Hz}$)

[0234] N-(4-二苯基氨基)苯基苯胺的合成线路由下式给出。

[0235]



[0236] [步骤 2]

[0237] 下面描述化合物 4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯甲醛的合成。

[0238] 在氮气下向含 10.0g (29.8mmol) 合成的 N-(4-二苯基氨基)苯基苯胺、2200mg (0.348mmol) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、11.0g (114mmol) $t\text{-BuONa}$ 的 100mL 干燥甲苯悬浮液中加入 4.09g (17.9mmol) 2-(4-溴苯基)-1,3-二氧戊环和 0.3mL 43% 的 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 己烷溶液，并于 80°C 下搅拌 3 小时。

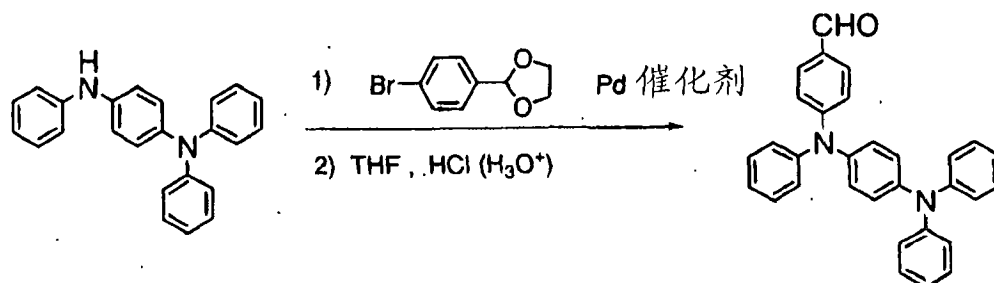
[0239] 反应混合物经 florisil、氧化铝和 Celite₂ 过滤。所得滤液用饱和水溶液洗涤。该有机层用硫酸镁干燥，经过滤并浓缩。将所得黄色固体物质溶解在约 100mL 的四氢呋喃 (THF) 中，然后向溶液中加入约 50mL 3% 的盐酸并在室温下搅拌过夜（约 12 小时）。反应溶液用乙酸乙酯萃取，然后，所得油状粗产物用柱色谱法提纯（展开溶剂为己烷与乙酸乙酯的溶剂混合物），得到 6.76g 黄色固体物质，产率为 86%。经核磁共振法（NMR）确认，所得黄色固体物质为 4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯甲醛。

[0240] 图 10 给出了该化合物的 NMR 谱。此外， $^1\text{H-NMR}$ 如下：

[0241] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ ppm : 9.79 (s, 1H), 7.68 (d, $J = 9.0\text{Hz}$), 6.89–7.40 (m, 23H).

[0242] 此外，4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯甲醛的合成线路由下式给出。

[0243]



[0244] [步骤 3] 下面描述为本发明的有机化合物和单体之一的 4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯甲醛的合成。

[0245] 在氮气下向悬浮于干燥四氢呋喃 (100mL) 中的 9.31g (23.0mmol) 甲基三苯基碘化物的悬浮液中滴加入 15mL 正丁基锂 (1.58mol/L)。滴加后，于 0°C 下搅拌 1 小时。向所得

反应溶液中加入含 6.76g (15.4mmol) 步骤 2 中所合成的 4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯甲醛的干燥的四氢呋喃溶液,并在室温下搅拌过夜(约 12 小时)。

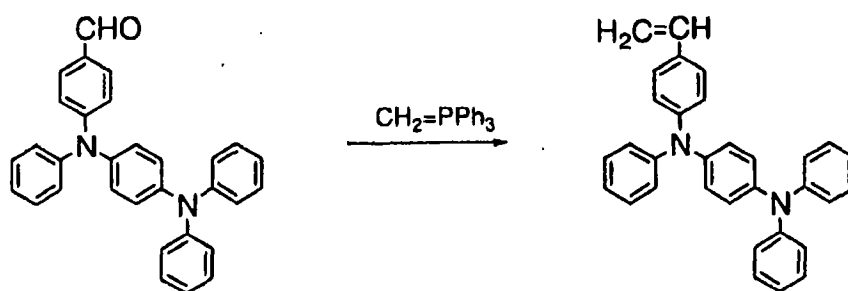
[0246] 在反应混合物经 Celite₂ 过滤后,向其中加入水并用乙酸乙酯萃取有机层。有机层用硫酸镁干燥并经过滤和浓缩,所得残余物在硅胶柱色谱中提纯(展开溶剂为己烷与乙酸乙酯的溶剂混合物),得到 4.54g 浅黄色固体物质,产率为 81%。经核磁共振法(NMR)确认,所得浅黄色固体物质为 4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯乙烯(StDPA)。

[0247] 图 11 给出了该化合物的 NMR 谱。此外,¹H-NMR 如下:

[0248] ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) δ ppm: 6.94-7.30 (m, 23H), 6.64 (dd, 1H, J = 11, 18Hz), 5.62 (dd, J = 18Hz), 5.13 (s, 1H, J = 11Hz)。

[0249] 此外,为本发明的有机化合物和单体之一的 4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯乙烯(StDPA)的合成线路由下式给出。

[0250]



[0251] 下面描述为本发明的空穴注入材料和聚合物之一的聚{4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯乙烯}的合成。

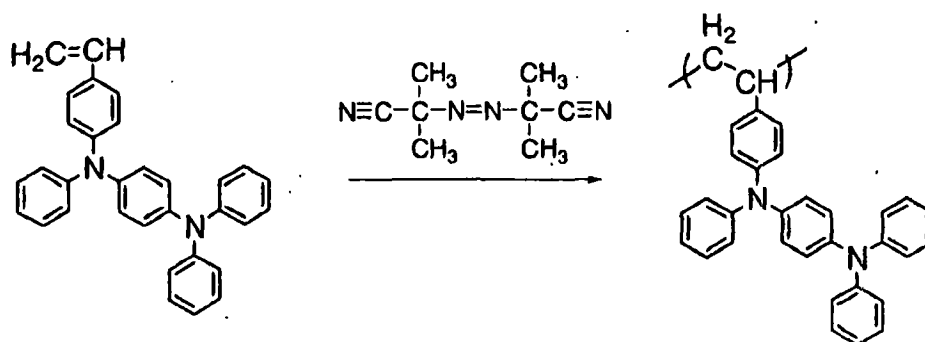
[0252] 将含 4.22g (9.63mmol) 步骤 3 中所合成的 4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯乙烯(StDPA)和 112mg (0.68mmol) 偶氮异丁基腈的干燥甲苯混合物(10mL)脱气。然后加热到 60℃ 并保持 3 天。在乙醚中沉淀反应溶液,过滤收集沉淀出的浅黄色固体物质。减压干燥该浅黄色固体物质,得到 3.41g 浅黄色固体物质,产率为 81%。经核磁共振法(NMR)确认,所得浅黄色固体物质为聚{4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯乙烯}(PStDPA),其为本发明的空穴注入材料和聚合物之一。

[0253] 图 12 给出了该化合物的 ¹H-NMR 谱。此外,¹H-NMR 如下:

[0254] ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.20-2.5 (br, 3H), 6.30-7.40 (br, 23H)。

[0255] 为本发明的空穴注入材料和聚合物之一的聚{4-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基]氨基苯乙烯}(PStDPA)的合成线路由下式给出。

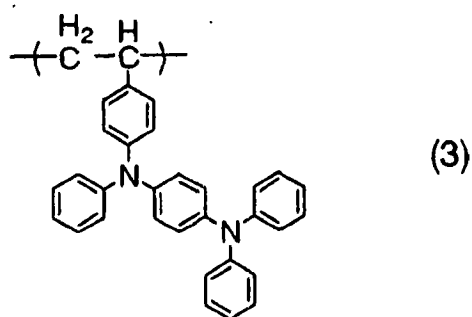
[0256]



[0257] 以这种方式可合成为本发明的空穴注入材料和具有下式所代表的重复单元的线

形聚合物的 PStDPA。

[0258]



[0259] 所得 PStDPA 的分子量用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。已知在聚苯乙烯转化 (polystyrene conversion) 中的数均分子量为 18000, 重均分子量为 44000。

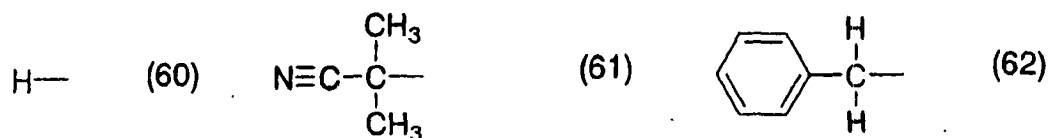
[0260] 然后描述合成的 PStDPA 的热物理性质。

[0261] 合成的 PStDPA 的分解温度在氮气下以 10°C/min 的升温速率用热重-差热分析法测定 (Seiko Instruments 制造的 TG/DTA320)。结果, 失重起始温度为 391°C。

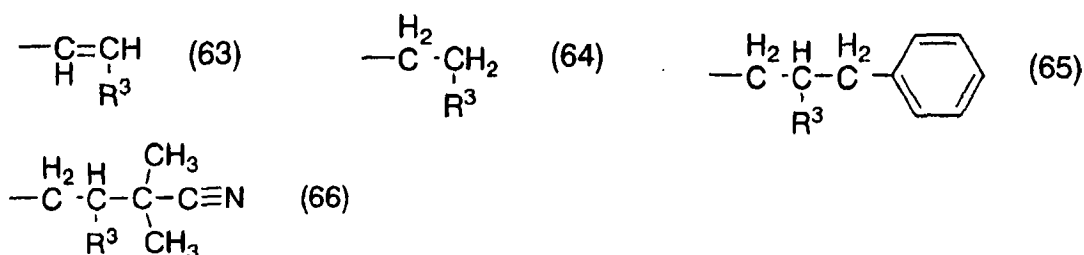
[0262] 此外, 合成的 PStDPA 的玻璃化转变温度用差示扫描量热法测定 (Perkin Elmer Co., Ltd. 制造的 Pyris 1 DSC)。根据测定结果, 发现所得 PStDPA 的玻璃化转变温度为 143°C。

[0263] 对于端基, 通过上述合成方法形成的本发明的材料为在相对端具有独立选自式 (60)-(62) 的基团的材料或在相对端之一中具有选自式 (60)-(62) 的基团而在另一端具有选自式 (63)-(66) 的基团的组合的材料。

[0264]

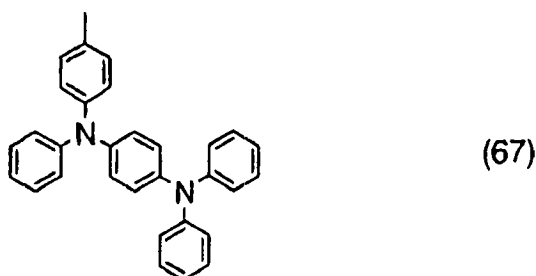


[0265]



[0266] 在上式中, R^3 代表下式所代表的取代基。

[0267]



[0268] 实施例 2

[0269] 实施例 2 给出了实施例 1 中合成的薄膜态的 PStDPA 的电离电位和吸收谱的测定结果。

[0270] PStDPA 的薄膜通过旋涂法形成于玻璃基材上。

[0271] 合成的 PStDPA 薄膜的制作方法在下面详细描述。将 150mgPStDPA 溶解在 30ml 甲苯中。该溶液经 $5\mu\text{m}$ 的过滤器过滤,滤液用来涂布玻璃基材。旋涂涂布按下述进行:在 500rpm 下旋转 2 秒,然后在 600rpm 下旋转 60 秒。然后,涂布了 PStDPA 的玻璃基材于 120°C 下烘烤 1 小时,PStDPA 薄膜即完成。

[0272] 获得的 PStDPA 薄膜的厚度用偏振光椭圆率测量仪(日本的 RoyalPhilips Electronics N.V. 制造的 PZ2000)测定,厚度为 30nm。

[0273] 合成的 PStDPA 薄膜的电离电位和吸收谱用光电子能谱仪(Riken Keiki Co.,Ltd. 制造的 AC-2)和紫外-可见分光光度计(JASCO 公司制造的 V-550)测定。

[0274] 根据测定结果,合成的 PStDPA 薄膜的电离电位为 -5.19eV 。

[0275] 此外,取吸收谱长波长侧吸收边的波长作为能隙以获得 LUMO 能级。LUMO 能级为 -1.89eV 。

[0276] 注意图 13 给出了测量数据 (date)。

[0277] 实施例 3

[0278] 实施例 3 将描述其中 PStDPA 薄膜夹在一对电极之间的元件的电流-电压特性。

[0279] 下面描述测量所用元件的结构。元件形成于玻璃基材上,第一电极(透明电极: ITS0, 110nm)、PStDPA 薄膜(30nm)和第二电极(铝, 150nm)层叠于玻璃基材上。

[0280] 然后详细描述元件的制造方法。

[0281] 第一电极首先形成于玻璃基材上。在该实施例中,第一电极通过溅射法用 ITS0 形成。在本发明中,第一电极的形状为 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 。接着,作为在第一电极上形成 PStDPA 薄膜的预处理,基材表面用多孔树脂(通常由 PVA(聚乙烯醇)、尼龙等制成)洗涤并在 200°C 下加热 1 小时。

[0282] 预处理后,其中于 30ml 甲苯中溶解了 150mg PStDPA 的溶液经 $5\mu\text{m}$ 的过滤器过滤,滤液用来涂布第一电极。旋涂涂布按下述进行:在 500rpm 下旋转 2 秒,然后在 600rpm 下旋转 60 秒。然后,涂布了 PStDPA 的玻璃基材于 120°C 下烘烤 1 小时,PStDPA 薄膜即完成。

[0283] 通过真空蒸发法在 PStDPA 薄膜上沉积 150nm 的铝作为第二电极以完成元件。

[0284] 测定上述方法所制元件的电流-电压特性。图 14 给出了测定结果。在图 14 中,横轴代表电压(单位:V),纵轴代表电流密度(单位: mA/cm^2)。

[0285] 测定用 Keithley Instruments Inc. 制造的 2400 型 Source Meter 进行,方法是施加电压同时使上面所制元件的第一电极用作阳极、第二电极用作阴极。电压以 0.2V 间隔在 0V-20V 范围内施加,测定各电压值的电流值并转化为电流密度。

[0286] 根据测定结果,对于电极间仅具有 PStDPA 薄膜的元件,已知当在 30nm 的厚度中施加 3V 的电压时获得的电流密度为 $11.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外,由于未展现出欧姆电流区域,故认为自第一电极向 PStDPA 薄膜中注入空穴的空穴注入势垒小,载流子注入性质优异。

[0287] 实施例 4

[0288] 在实施例 4 中,图 15 给出了使用 PStDPA 作为空穴注入层的发光元件的发光性质。

在图 15 中,横轴代表亮度 (cd/m^2),纵轴代表电流效率 (cd/A)。

[0289] 测定发光性质所用本实施例中的发光元件形成于玻璃基材上,第一电极(透明电极:ITSO,110nm)、空穴注入层(PStDPA,30nm)、空穴传输层(α -NPD,20nm)、电子传输层和发光层(Alq_3 ,50nm)及第二电极(Al-Li ,50nm)层叠于玻璃基材上。

[0290] 然后描述发光元件的制造方法。第一电极首先形成于玻璃基材上。在该实施例中,第一电极通过溅射法用 ITSO 形成。在本发明中,第一电极的形状为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0291] 接着,作为在第一电极上形成 PStDPA 薄膜的预处理,基材表面用多孔树脂(通常由 PVA(聚乙烯醇)、尼龙等制成)洗涤,在 200°C 下加热 1 小时,并经受 370 秒的 UV 臭氧处理。

[0292] 预处理后,其中于 30ml 甲苯中溶解了 150mg PStDPA 的溶液经 $5\mu\text{m}$ 的过滤器过滤,用滤液通过旋涂法涂布第一电极。旋涂涂布按下述进行:在 500rpm 下旋转 2 秒,然后在 600rpm 下旋转 60 秒。然后,涂布了 PStDPA 的玻璃基材于 120°C 下烘烤 1 小时,PStDPA 薄膜即完成。

[0293] 形成 PStDPA 薄膜后,形成 20nm 厚的 α -NPD 作为空穴传输层,形成 50nm 厚的 Alq_3 作为也用作电子传输层的发光层,其各用电阻加热采用真空蒸发法形成。此外,在形成 Alq_3 后,通过真空蒸发法沉积厚 150nm 的 Al-Li 作为第二电极以完成本发明的发光元件。

[0294] 测定这样形成的发光元件的光发射中的电流效率。此时,测定用 Keithley Instruments Inc. 制造的 2400 型 Source Meter 进行,方法是施加电压同时使第一电极用作阳极、第二电极用作阴极。电压以 0.2V 间隔在 0V-20V 范围内施加,测定各电压值的电流值和亮度。亮度用 Topcon Technohouse 公司制造的彩色亮度计 BM-5A 测定。

[0295] 根据测定结果,使用 PStDPA 作为空穴注入层的发光元件的最大电流效率比为约 $3.7\text{cd}/\text{A}$ 。

[0296] 作为对照实施例,图 15 也示意了用 4,4'-双[N-(4-(N,N-二间甲苯基氨基)苯基)-N-苯基氨基]联苯(DNTPD)作为空穴注入层形成的发光元件的发光性质。

[0297] 测定发光性质所用的作为对照实施例的该实施例发光元件形成于玻璃基材上,第一电极(透明电极:ITSO,110nm)、空穴注入层(DNTPD,30nm)、空穴传输层(α -NPD,20nm)、也用作电子传输层的发光层(Alq_3 ,50nm)及第二电极(Al-Li ,50nm)顺序层叠于玻璃基材上。实施例 4 的发光元件与对照实施例的发光元件间的唯一差别在于空穴传输层的材料。

[0298] 然后描述对照实施例的元件的制造方法。第一电极首先形成于玻璃基材上。在该实施例中,第一电极通过溅射法用 ITSO 形成。在本发明中,第一电极的形状为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0299] 接着,作为在第一电极上形成 DNTPD 薄膜的预处理,基材表面用多孔树脂(通常由 PVA(聚乙烯醇)、尼龙等制成)洗涤,在 200°C 下加热 1 小时,并经受 370 秒的 UV 臭氧处理。

[0300] 预处理后,形成 30nm 厚的 DNTPD 作为空穴注入层,形成 20nm 厚的 α -NPD 作为空穴传输层,形成 50nm 厚的 Alq_3 作为也用作电子传输层的发光层,其各用电阻加热采用真空蒸发法形成。此外,在形成 Alq_3 后,通过真空蒸发法沉积厚 150nm 的 Al-Li 作为第二电极以完成作为本发明的对照实施例的发光元件。

[0301] 以与实施例 4 的元件相同的方式测定这样形成的发光元件。根据测定结果,作为对照实施例的发光元件的最大电流效率比为约 $3.0\text{cd}/\text{A}$ 。

[0302] 根据实施例 4 和对照实施例的结果,证明了使用 PStDPA 作为空穴注入层的发光元件较使用 DNTPD 的发光元件能提供更好的电流效率。

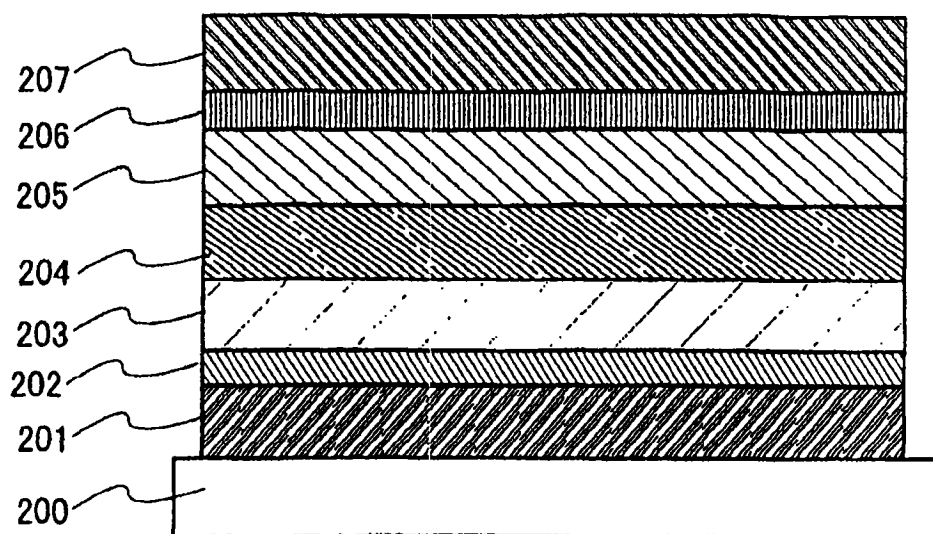


图 1

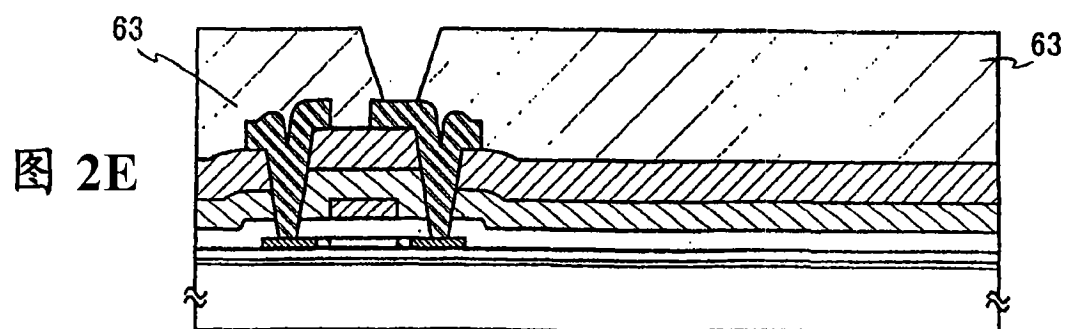
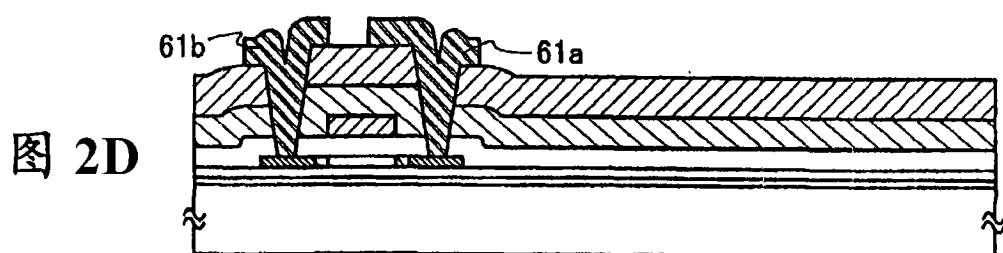
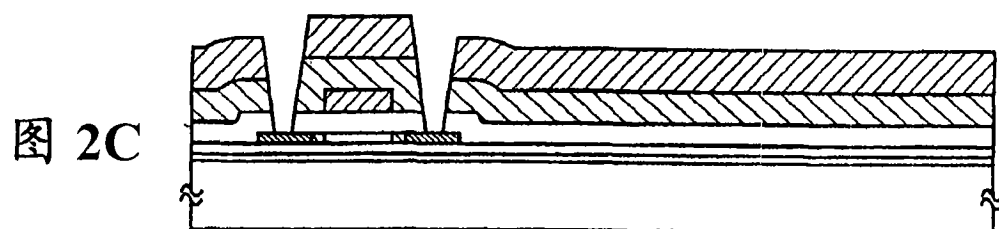
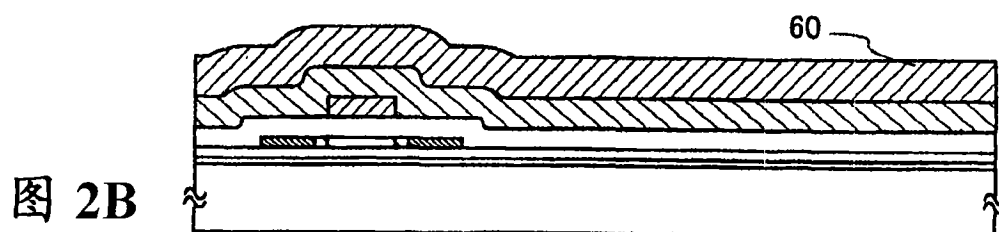
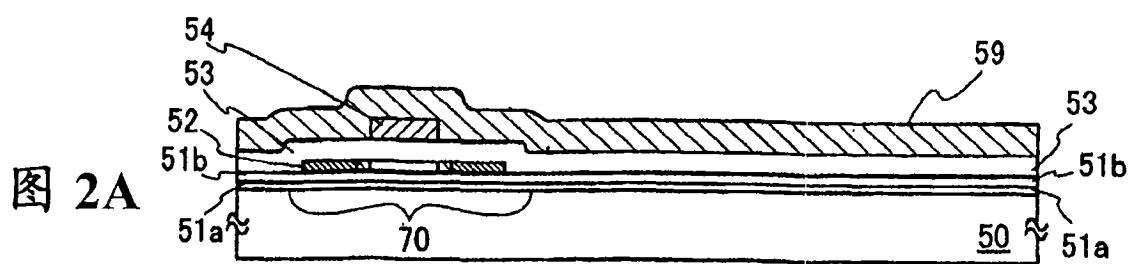


图 3A

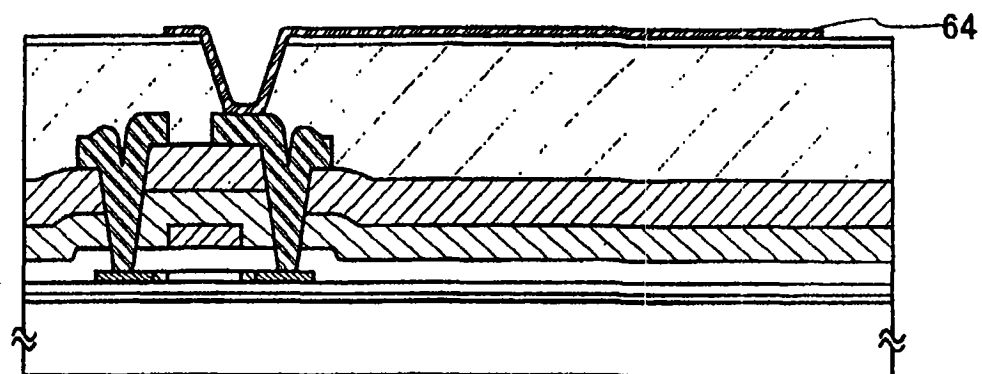


图 3B

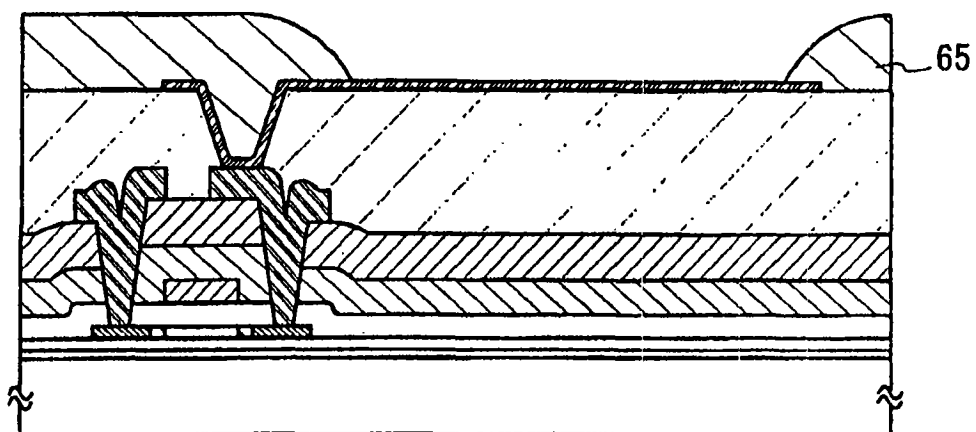


图 3C

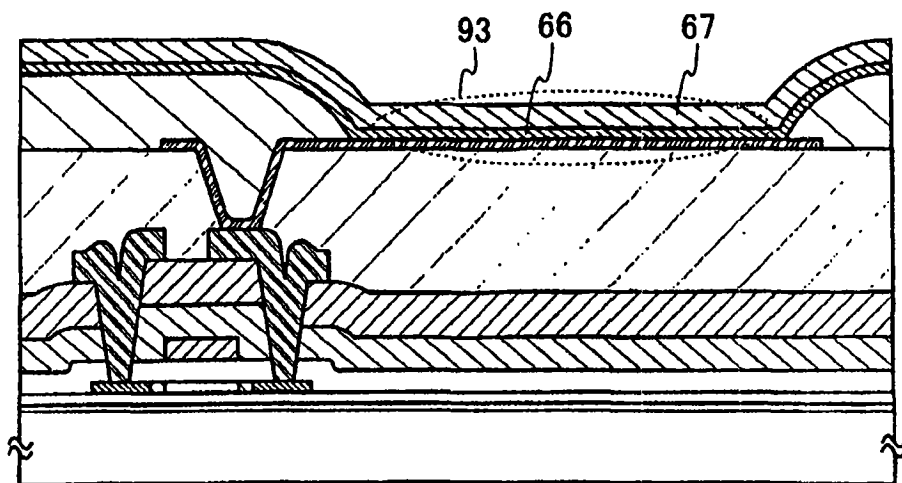


图 4A

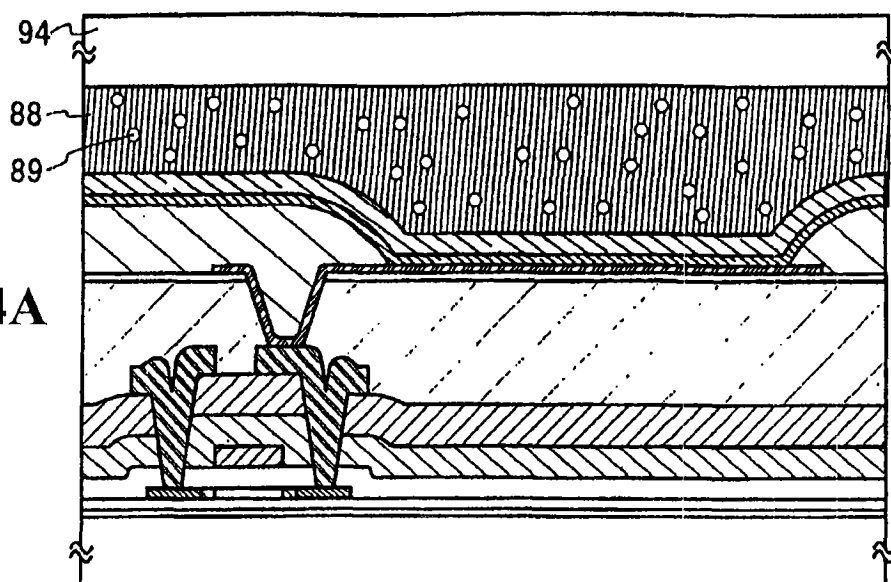


图 4B

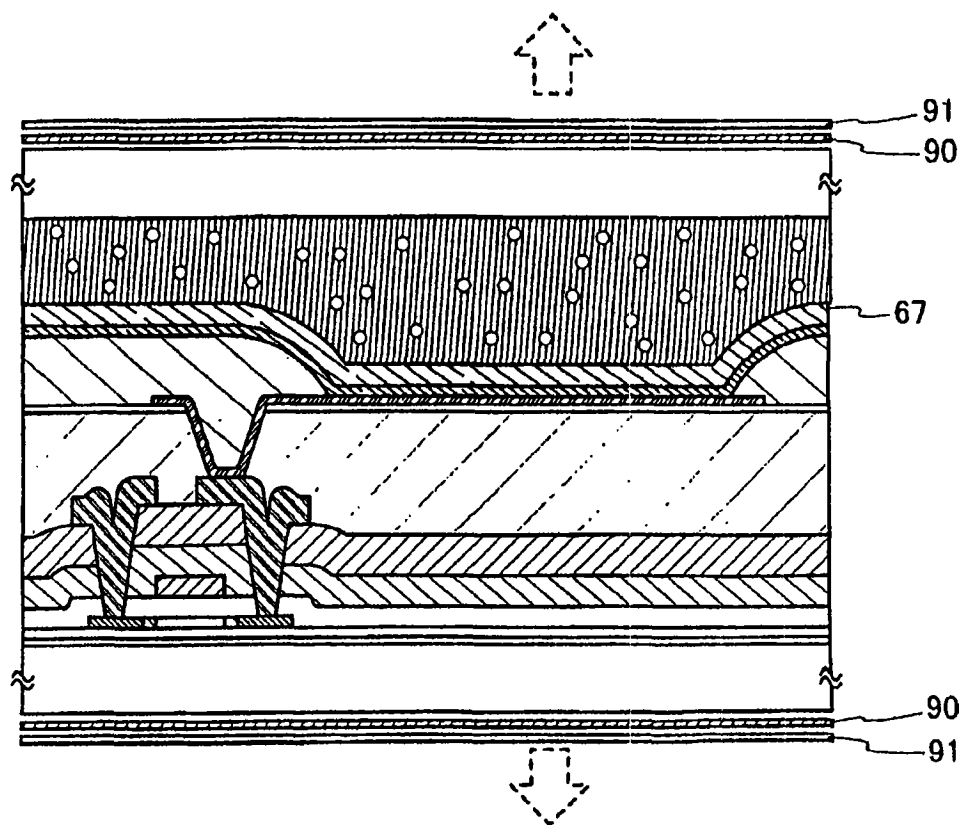


图 5A

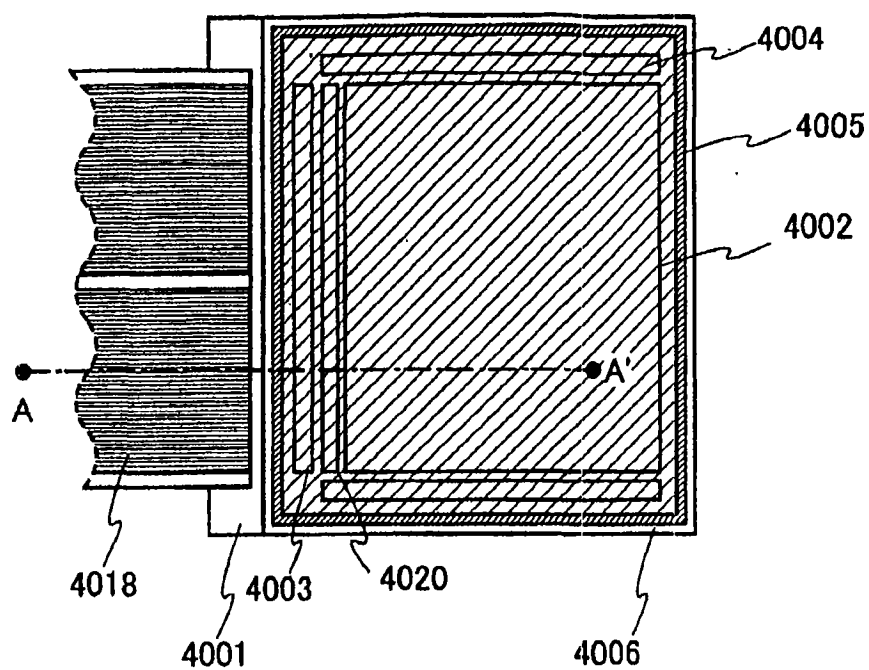
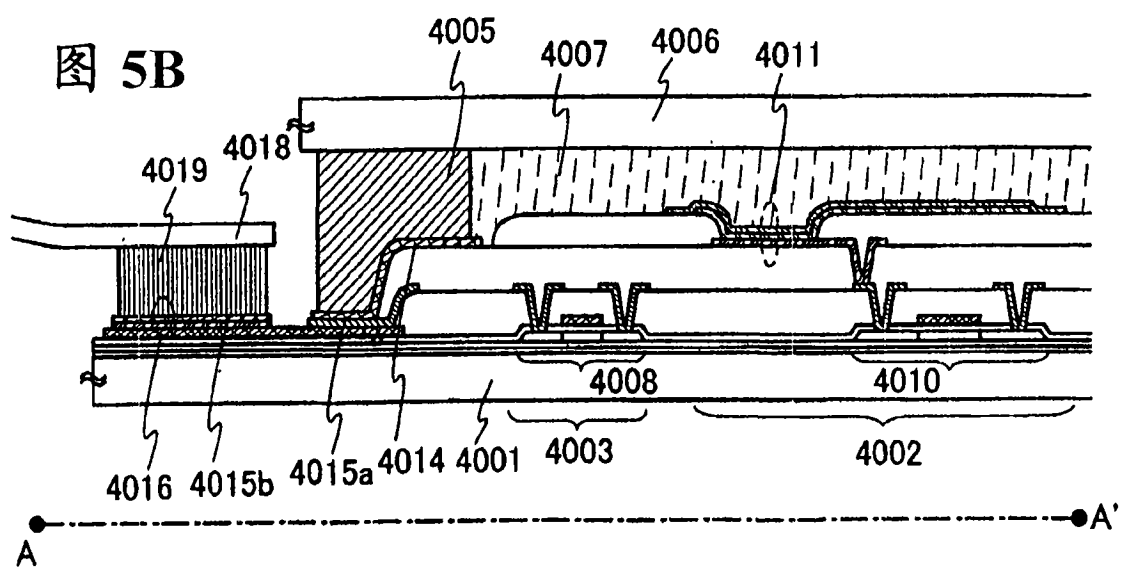
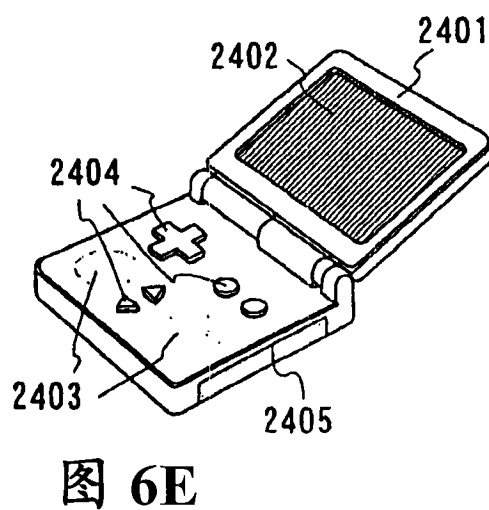
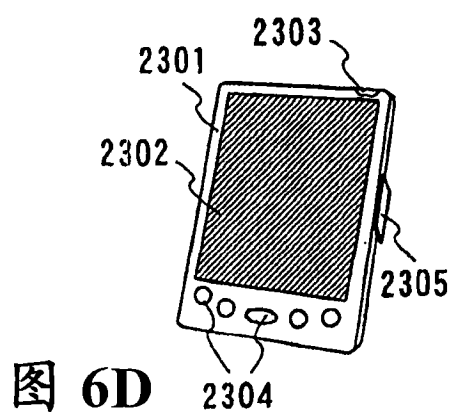
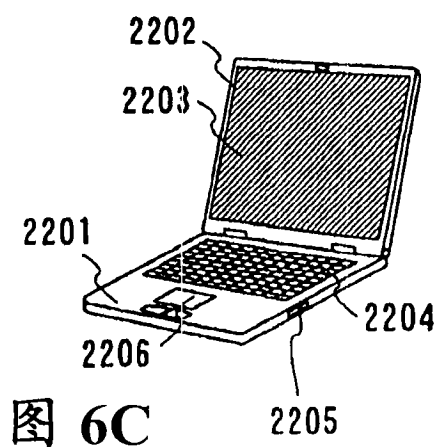
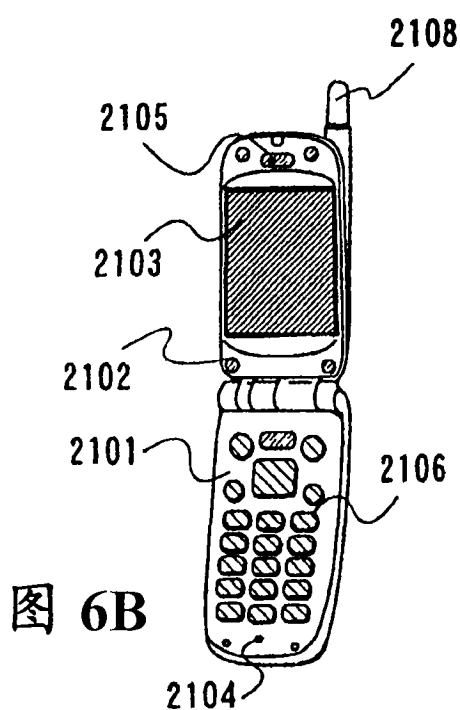
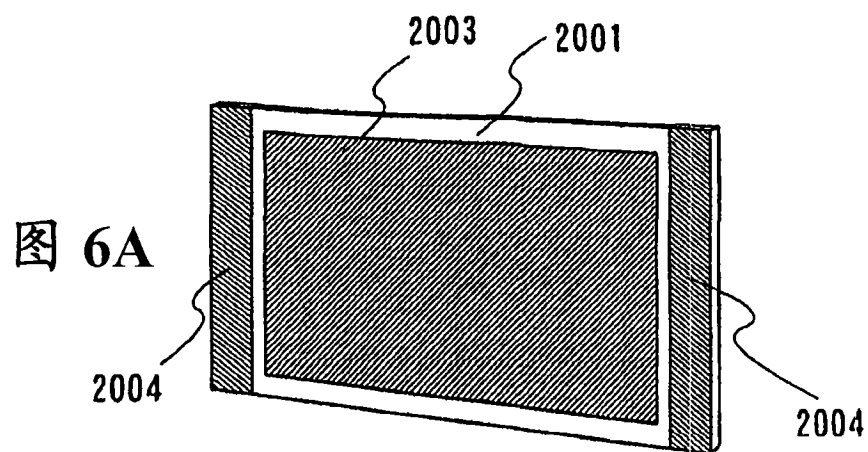


图 5B





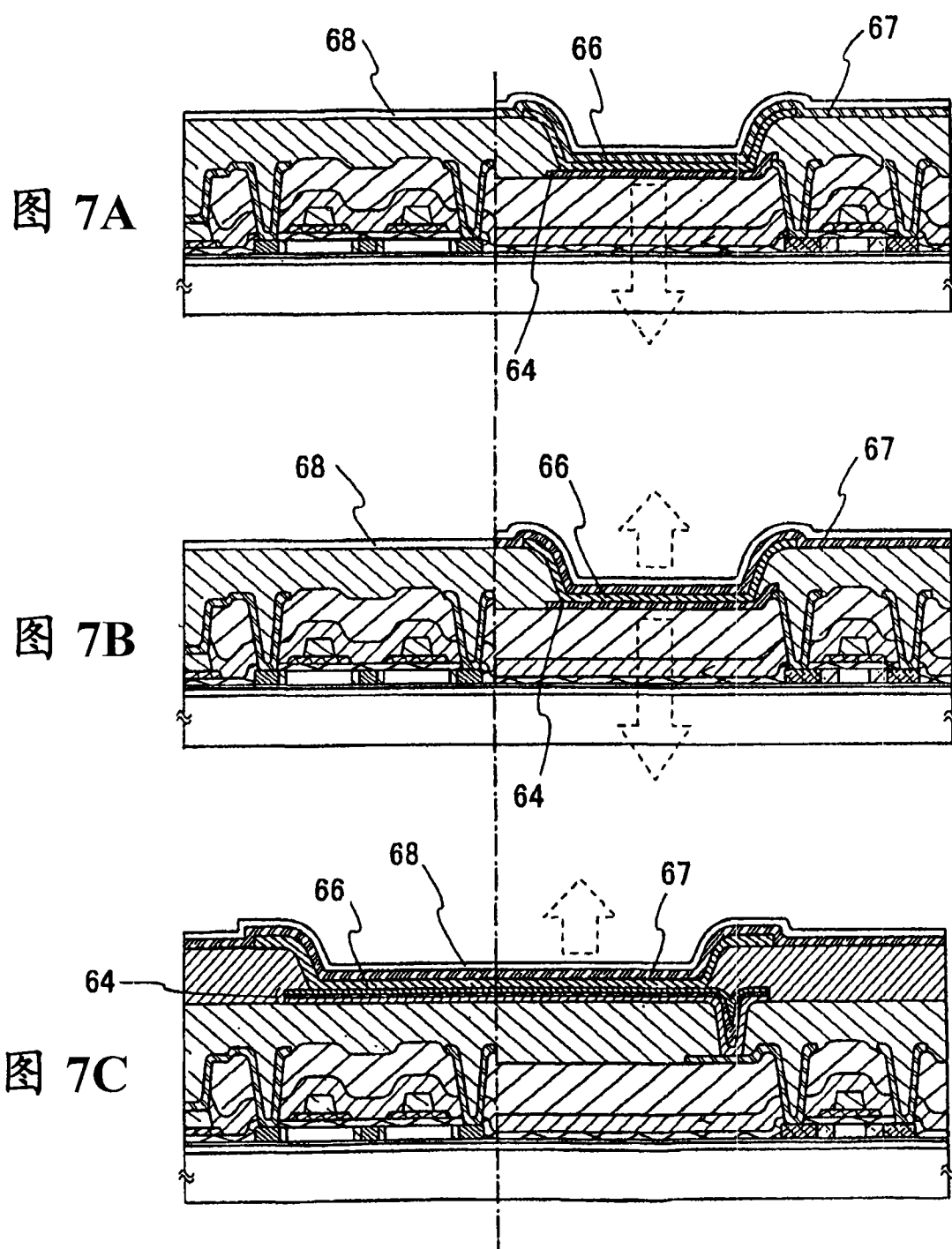


图 8A

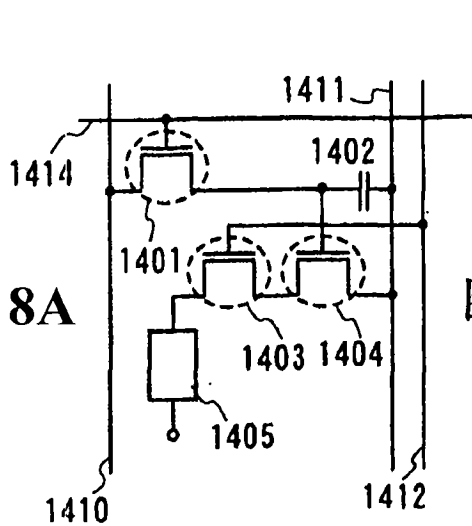


图 8B

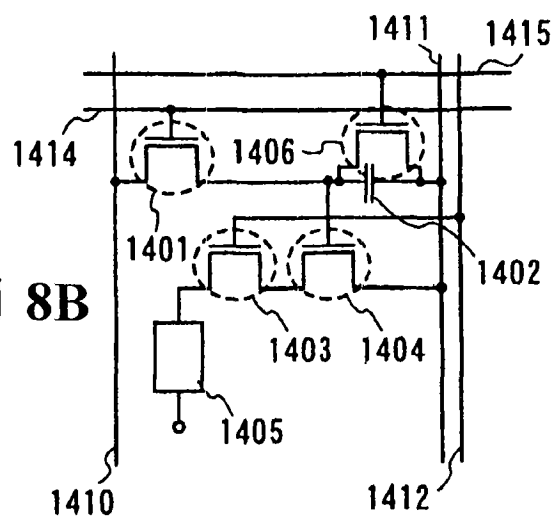


图 8C

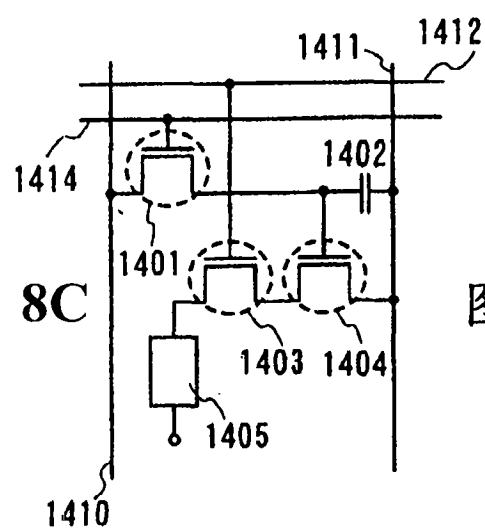


图 8D

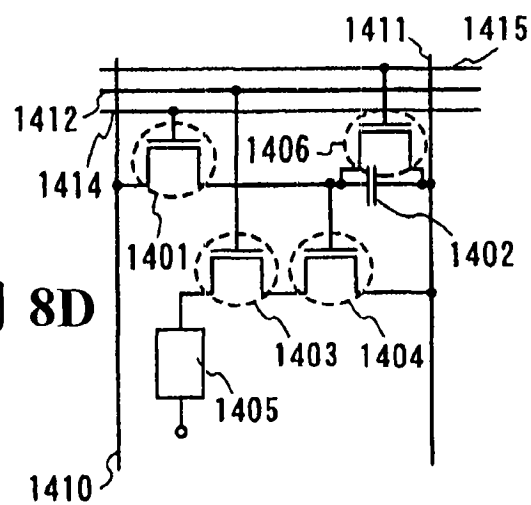


图 8E

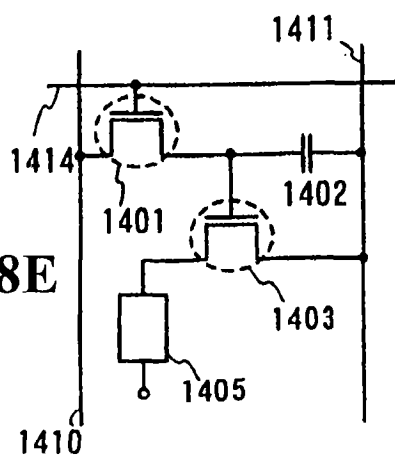
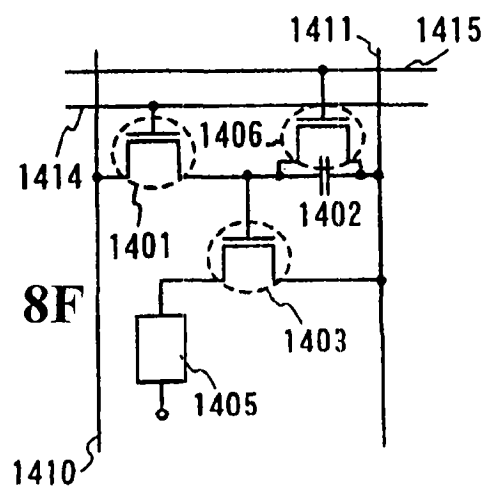


图 8F



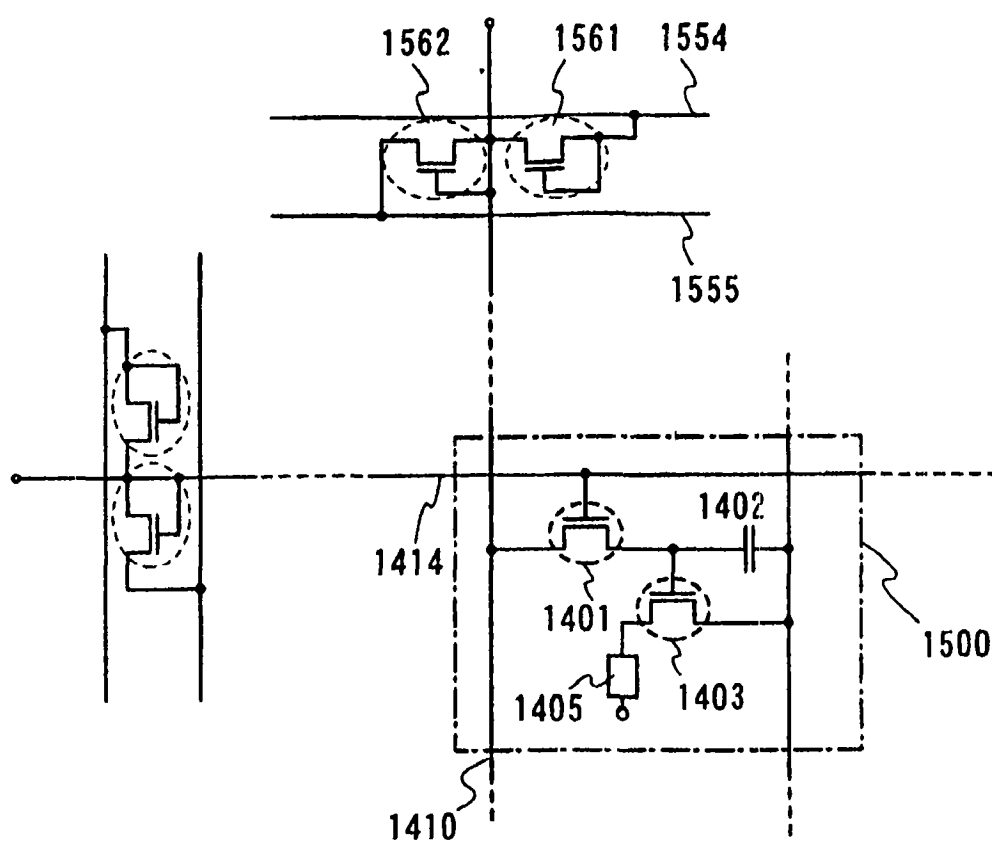


图 9

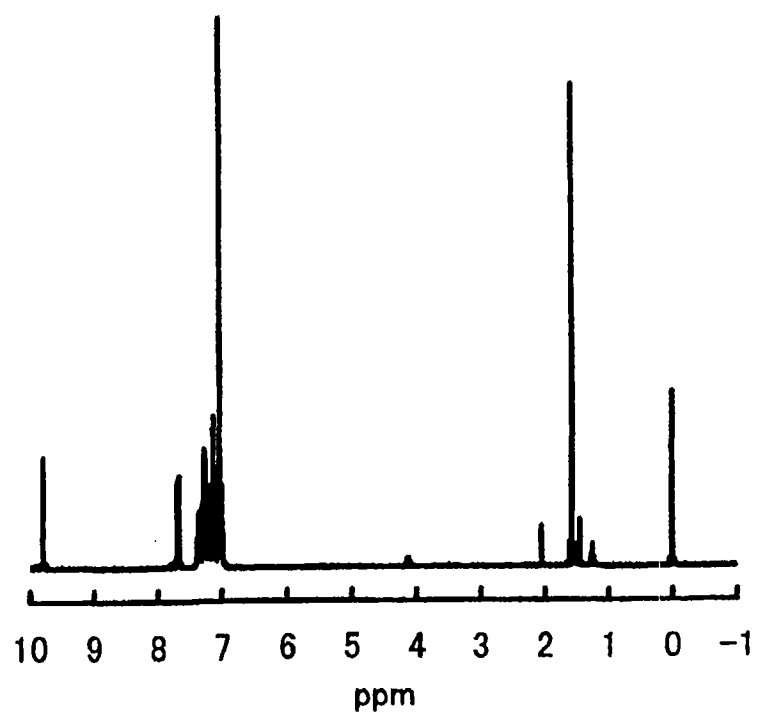


图 10

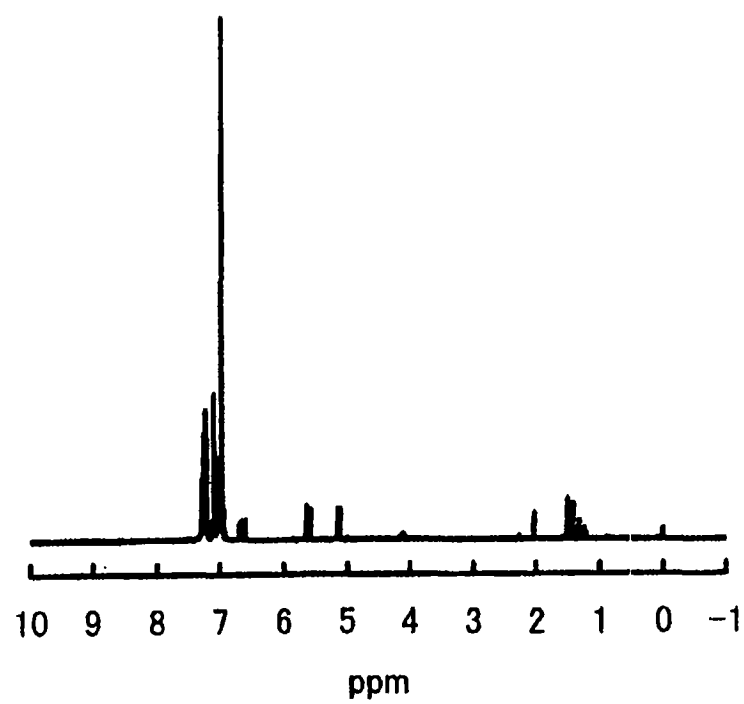


图 11

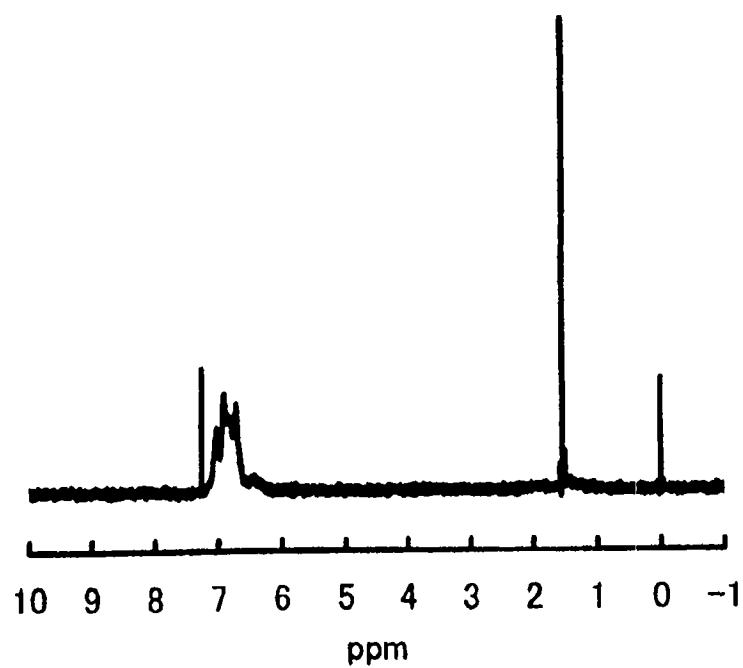


图 12

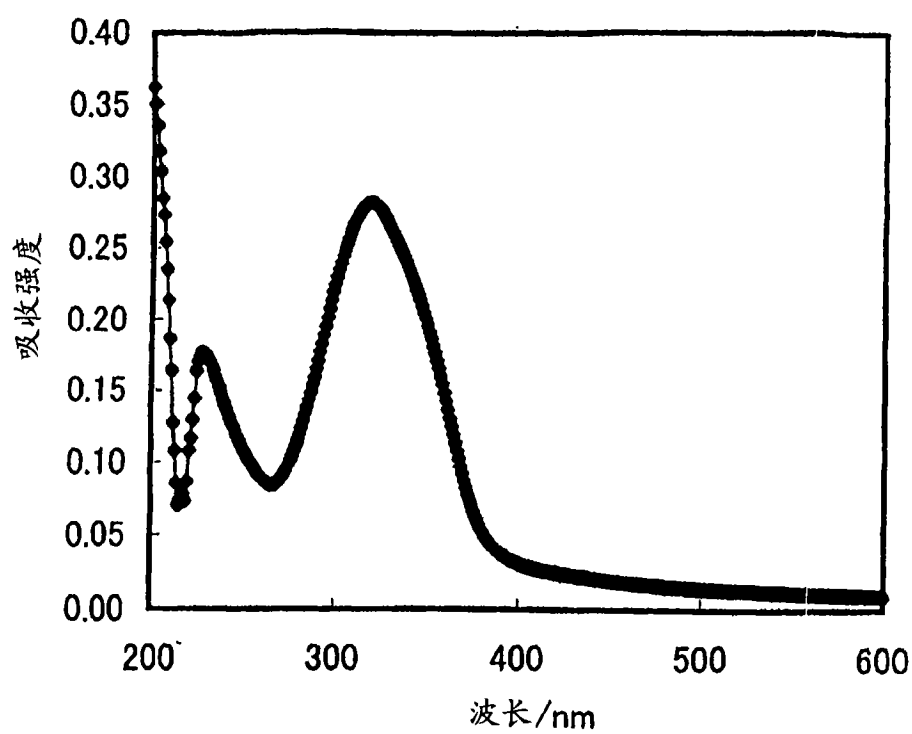


图 13

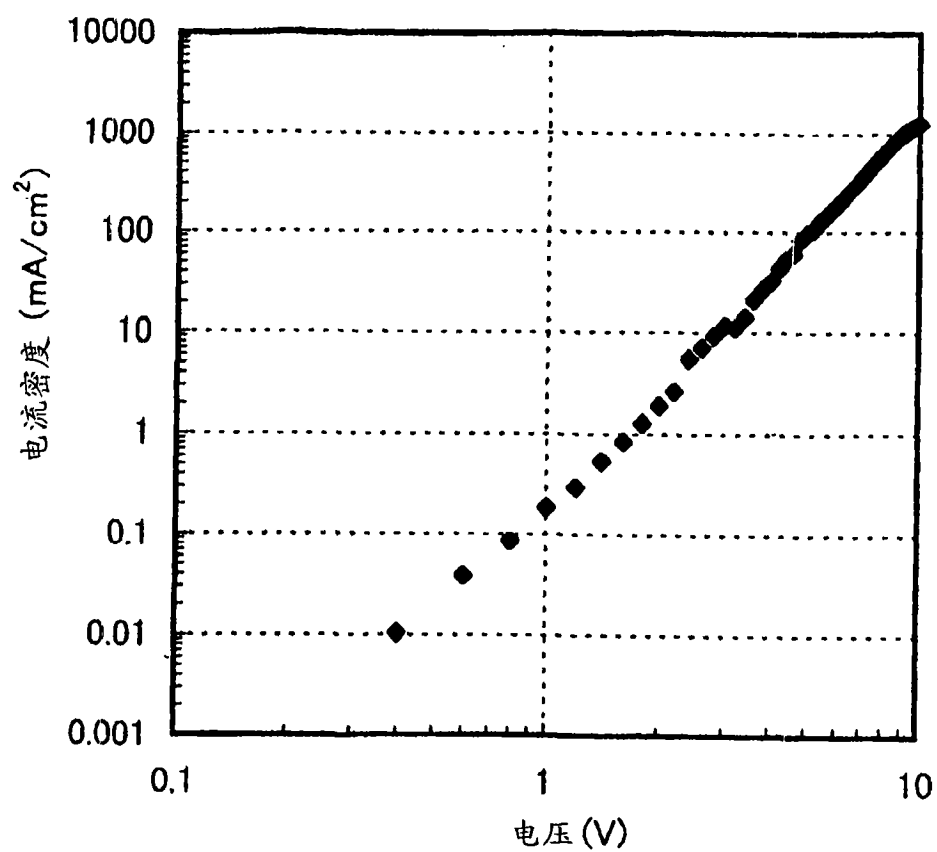


图 14

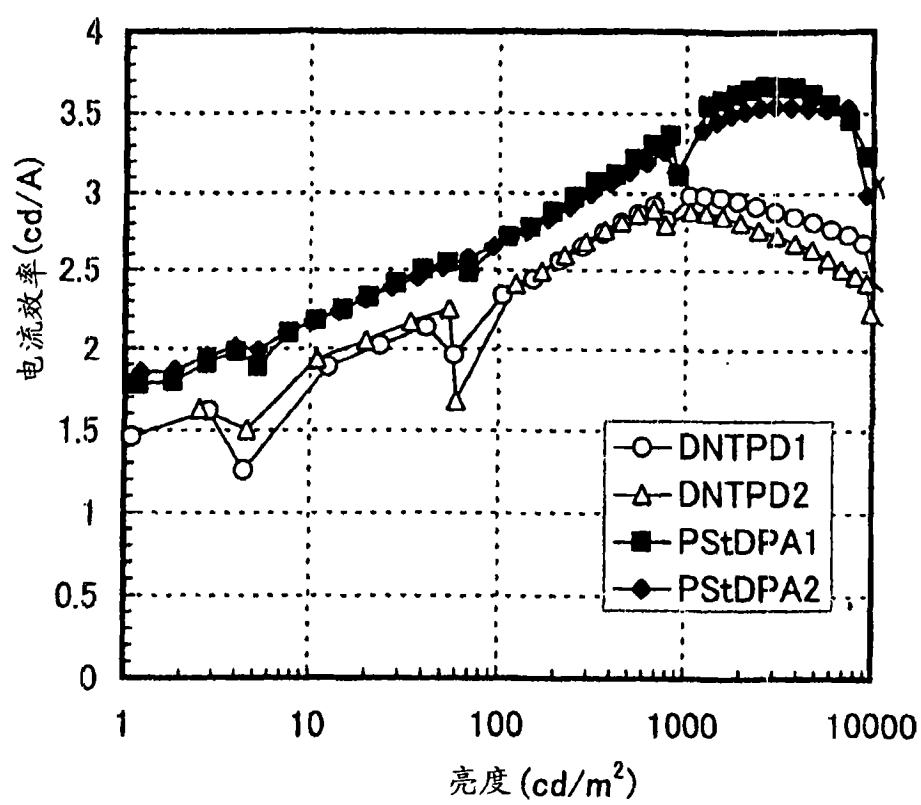


图 15

符号说明

50: 基材, 51a: 基础绝缘层, 51b: 基础绝缘层, 52: 半导体层, 53: 门绝缘层, 54: 门电极, 59: 绝缘膜(含氢膜), 60: 间层绝缘层, 61a: 连接部分, 61b: 布线, 63: 间层绝缘层, 64: 电极, 65: 隔板, 66: 有机层, 67: 电极, 70: 薄膜晶体管, 88: 树脂, 89: 干燥剂, 90: 偏振板, 91: 保护膜, 92: 电极, 93: 发光元件, 94: 相对的基材, 200: 基材, 201: 电极, 202: 空穴注入层, 203: 空穴传输层, 204: 发光层, 205: 电子传输层, 206: 电子注入层, 207: 电极, 1401: 开关 TFT, 1402: 电容器, 1403: 驱动 TFT, 1404: 电流控制 TFT, 1405: 发光元件, 1406: TFT, 1410: 信号线, 1411: 电源线, 1412: 电源线, 1414: 扫描线, 1415: 扫描线, 1500: 像素部分, 1554: 公用电位线, 1555: 公用电位线, 1561: 二极管, 1562: 二极管, 2001: 机架, 2003: 显示部分, 2004: 扬声器部分, 2101: 主体, 2102: 机架, 2103: 显示部分, 2104: 音频输入部分, 2105: 音频输出部分, 2106: 操作键, 2108: 天线, 2201: 主体, 2202: 机架, 2203: 显示部分, 2204: 键盘, 2205: 外部接线端口, 2206: 鼠标, 2301: 主体, 2302: 显示部分, 2303: 开关, 2304: 操作键, 2305: 红外端口, 2401: 机架, 2402: 显示部分, 2403: 扬声器部分, 2404: 操作键, 2405: 记录介质插入部分, 4001: 基材, 4002: 像素部分, 4003: 信号线驱动电路, 4004: 扫描线驱动电路, 4005: 密封剂, 4006: 相对的基材, 4007: 填充剂, 4008: 薄膜晶体管, 4010: 薄膜晶体管, 4011: 发光元件, 4014: 布线, 4015a: 布线, 4015b: 布线, 4016: 接线端子, 4018: 挠性印刷电路(FPC), 4019: 各向异性导电膜。

图 16

专利名称(译)	空穴注入材料、发光元件用材料、发光元件、有机化合物、单体和单体混合物		
公开(公告)号	CN101167196B	公开(公告)日	2012-10-31
申请号	CN200680010458.9	申请日	2006-01-26
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社半导体能源研究所		
申请(专利权)人(译)	株式会社半导体能源研究所		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社半导体能源研究所		
[标]发明人	铃木恒德 野村亮二 川上祥子		
发明人	铃木恒德 野村亮二 川上祥子		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/54 C08F12/08 C08F12/28 C09K11/06		
CPC分类号	C07C211/54 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/5048 C08F112/32 H01L51/004 H01L51/0052 H01L51/5088		
代理人(译)	刘冬 林森		
优先权	2005024542 2005-01-31 JP		
其他公开文献	CN101167196A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的目的是提供发光元件用材料或具有足够的空穴注入性质的空穴注入高分子量材料而不使用具有受电子性质的掺杂剂。能达到此目的的本发明的一种材料具有下式(1)所代表的重复单元。在式(1)中，R1代表氢、烷基、氰基或烷氧基，R2代表芳基。所述材料的电离电位为4.9eV或以上和5.4eV或以下。

