



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102456711 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201110334653. X

H01L 51/56 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 10. 28

C09K 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-249205 2010. 11. 05 JP

(71) 申请人 索尼公司

地址 日本东京

(72) 发明人 松元寿树 吉永祯彦

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理
有限责任公司 11290

代理人 梁兴龙 武玉琴

(51) Int. Cl.

H01L 27/32 (2006. 01)

H01L 51/52 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

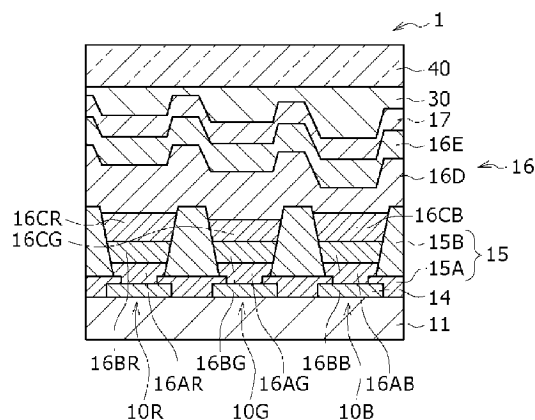
权利要求书 3 页 说明书 63 页 附图 7 页

(54) 发明名称

有机电致发光显示装置及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有机电致发光显示装置及其制造方法。所述有机电致发光显示装置包括：基板；在所述基板上对应于多个有机电致发光元件中的每一个形成的多个下电极；在所述下电极上对应于所述有机电致发光元件中的每一个形成的并且具有空穴注入性或空穴输送性中的至少一种特性的多个空穴注入/输送层；在所述空穴注入/输送层上对应于所述有机电致发光元件中的每一个形成的并且含有低分子材料的多个有机发光层；在所述有机发光层的整个表面上形成的并且具有电子注入性或电子输送性中的至少一种特性的电子注入/输送层；和在所述电子注入/输送层上形成的上电极。所述有机电致发光显示装置表现出改善的发光效率和延长的寿命。



1. 一种有机电致发光显示装置,其包括:

基板;

在所述基板上对应于多个有机电致发光元件中的每一个形成的多个下电极;

在所述下电极上对应于所述有机电致发光元件中的每一个形成的并且具有空穴注入性或空穴输送性中的至少一种特性的多个空穴注入/输送层;

在所述空穴注入/输送层上对应于所述有机电致发光元件中的每一个形成的并且含有低分子材料的多个有机发光层;

在所述有机发光层的整个表面上形成的并且具有电子注入性或电子输送性中的至少一种特性的电子注入/输送层;和

在所述电子注入/输送层上形成的上电极。

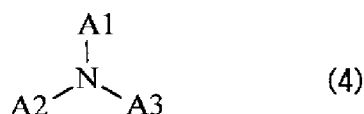
2. 如权利要求1所述的有机电致发光显示装置,还包括:

在所述有机发光层和所述电子注入/输送层之间形成的并且具有空穴阻挡性的空穴阻挡层。

3. 如权利要求1所述的有机电致发光显示装置,其中所述有机发光层含有所述低分子材料和聚合物材料,并且所述低分子材料是分子量不小于300且不大于10,000的化合物。

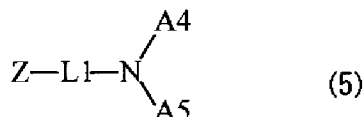
4. 如权利要求3所述的有机电致发光显示装置,其中所述有机发光层中包含的所述聚合物材料和所述低分子材料其分子量之比不小于10。

5. 如权利要求1所述的有机电致发光显示装置,其中所述低分子材料是下式(4)代表的化合物:



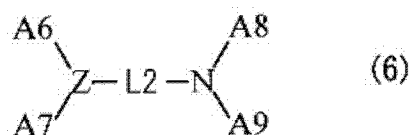
其中A1~A3每一个代表芳香族烃基、杂环基或其衍生物。

6. 如权利要求1所述的有机电致发光显示装置,其中所述低分子材料是下式(5)代表的除了式(4)所代表化合物之外的化合物:



其中Z代表含氮烃基或其衍生物;L1代表由1~4个芳香族环连接在一起形成的二价基团或其衍生物;和A4和A5每一个代表芳香族烃基或芳香族杂环基或其衍生物,条件是A4和A5当连接在一起时可以形成环状结构。

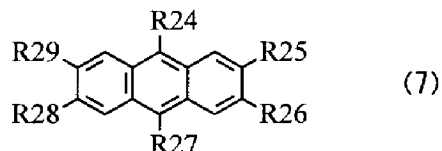
7. 如权利要求1所述的有机电致发光显示装置,其中所述低分子材料是下式(6)代表的除了式(4)所代表化合物之外的化合物:



其中L2代表由2~6个芳香族环连接在一起形成的二价基团或其衍生物;和A6~A9每一个代表芳香族烃基或杂环基或由它们的1~10个衍生物连接在一起形成的基团。

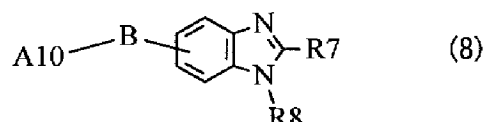
8. 如权利要求1所述的有机电致发光显示装置,其中所述低分子材料是下式(7)代表

的化合物：



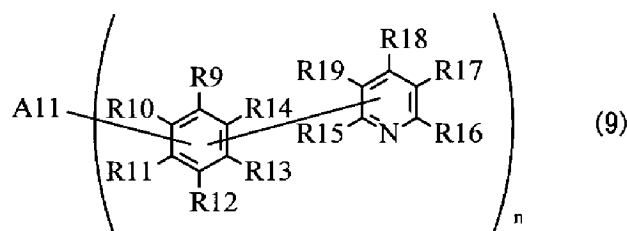
其中 R24 ~ R29 每一个代表氢原子、卤原子、羟基、氰基、硝基、碳原子数 20 以下的具有羰基的基团、具有羰基酯基团的基团、烷基、烯基、烷氧基或其衍生物、碳原子数 30 以下的具有甲硅烷基的基团、具有芳基的基团、具有杂环基的基团、具有氨基的基团或其衍生物。

9. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述低分子材料是下式 (8) 代表的化合物：



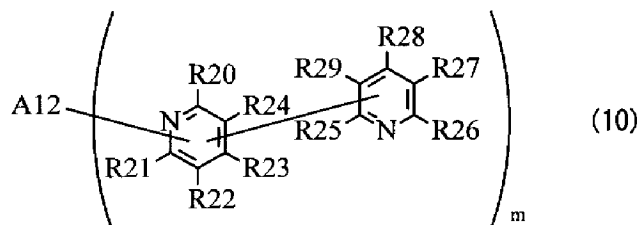
其中 A10 代表氢原子、卤原子、C₁₋₂₀ 烷基、具有通过稠合 3 ~ 40 个芳香族环形成的多环芳香族烃基的 C₆₋₆₀ 烃基、含氮杂环基或其衍生物；B 代表单键、二价芳香族环基或其衍生物；和 R7 和 R8 每一个独立地代表氢原子、卤原子、C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₆₀ 芳香族烃基、含氮杂环基、C₁₋₂₀ 烷氧基或其衍生物。

10. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述低分子材料是下式 (9) 代表的化合物：



其中 A11 代表通过稠合 2 ~ 5 个芳香族环形成的 n 价基团,通常是通过稠合 3 个芳香族环形成的 n 价并苯系芳香族环或其衍生物；R9 ~ R14 每一个独立地代表氢原子、卤原子或者与 A11 或 R15 ~ R19 中任一个连接的自由价；R15 ~ R19 每一个独立地代表氢原子、卤原子或者与 R9 ~ R14 中任一个连接的自由价；和 n 是 2 以上的整数,并且 n 个吡啶基苯基可以相同或不同。

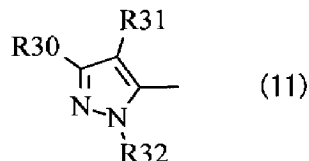
11. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述低分子材料是下式 (10) 代表的化合物：



其中 A12 代表通过稠合 2 ~ 5 个芳香族环形成的 m 价基团,通常是通过稠合 3 个芳香族环形成的 m 价并苯系芳香族环或其衍生物；R20 ~ R24 每一个独立地代表氢原子、卤原子或者与 A12 或 R25 ~ R29 中任一个连接的自由价；R25 ~ R29 每一个独立地代表氢原子、卤原子或者与 R20 ~ R24 中任一个连接的自由价；和 m 是 2 以上的整数,并且 m 个联吡啶基可

以相同或不同。

12. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述低分子材料是下式 (11) 代表的化合物:



其中 R30 ~ R32 每一个代表氢原子、通过稠合 1 ~ 3 个芳香族环形成的芳香族烃基或其衍生物、通过稠合 1 ~ 3 个具有 C₁₋₆ 烷基的芳香族环形成的芳香族烃基或其衍生物或者通过稠合 1 ~ 3 个具有 C₆₋₁₂ 芳香族烃基的芳香族环形成的芳香族烃基或其衍生物。

13. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述低分子材料是含有选自铍、硼、锌、镉、镁、金、银、钪、铂、铝、钆、钇、铈、钕、钐、铕和铱中的至少一种元素作为能够形成配合物的金属元素的材料。

14. 如权利要求 2 所述的有机电致发光显示装置,其中所述空穴阻挡层由电子迁移率不小于 $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 且不大于 $1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的化合物形成。

15. 如权利要求 2 所述的有机电致发光显示装置,其中所述空穴阻挡层在最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道之间的能隙不小于 3.0 且不大于 3.8。

16. 如权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光显示装置,其中所述有机电致发光元件是红色有机电致发光元件、绿色有机电致发光元件、蓝色电致发光元件、黄色有机电致发光元件或白色有机电致发光元件中的至少一种。

17. 一种制造有机电致发光显示装置的方法,包括:

在基板上对应于各有机电致发光元件形成下电极;

通过涂布法在所述下电极上对应于所述各有机电致发光元件形成空穴注入/输送层,所述空穴注入/输送层具有空穴注入性或空穴输送性中的至少一种特性;

通过涂布法在所述空穴注入/输送层上对应于所述各有机电致发光元件形成含有低分子材料的多个有机发光层;

通过气相沉积法在所述有机发光层的整个表面上形成电子注入/输送层,所述电子注入/输送层具有电子注入性或电子输送性中的至少一种特性;和

在所述电子注入/输送层的整个表面上形成上电极。

18. 如权利要求 17 所述的制造有机电致发光显示装置的方法,还包括:

在所述有机发光层和所述电子注入/输送层之间形成具有空穴阻挡性的空穴阻挡层。

19. 如权利要求 17 所述的制造有机电致发光显示装置的方法,其中使用排出法、印刷法或喷雾法作为所述涂布法。

有机电致发光显示装置及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请包含于 2010 年 11 月 5 日向日本专利局提交的日本在先专利申请 JP 2010-249205 相关的主题,在此将该日本专利申请的全部内容以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种有机电致发光 (EL) 显示装置及其制造方法,其中有机 EL 显示装置基于有机电致发光原理来发光。

背景技术

[0004] 随着信息通信行业的加速发展,需要更高性能的下一代显示装置。预期满足这种需求的一种产品是具有宽视角、高对比度和短响应时间的自发光型有机 EL 元件。

[0005] 有机 EL 元件具有由低分子材料或聚合物材料 (高分子材料) 形成的发光层和其他层。已知的是,在大多数情况下,低分子材料表现出比聚合物材料更高的发光效率和更长的寿命。

[0006] 作为有机 EL 元件组成部分的有机膜通过干式法或湿式法形成。适用于低分子材料的干式法包括真空气相沉积等。适用于聚合物材料的湿式法包括诸如旋转涂布、喷墨涂布或喷嘴涂布等涂布法以及诸如柔性版印刷和胶版印刷等印刷法。

[0007] 真空气相沉积的优点在于:不需要将有机薄膜的形成材料溶解在溶剂中的步骤,并且也不需要成膜后去除溶剂的步骤。不幸的是,这种优点被利用金属掩模图案化的困难以及生产设备的高成本抵消。这种困难和高制造成本不利于大型面板。换句话说,真空气相沉积的缺点在于难以应用于批量生产的大型基板。解决该问题的一种受关注方式是容易适用于制造大显示面板的涂布法。

[0008] 喷墨涂布代表的涂布法初始意图形成由彼此叠置的空穴注入层、发光层和阴极构成的层叠结构。空穴注入层由诸如聚-3,4-亚乙基二氧基噻吩 (PEDOP) 和聚苯乙烯磺酸 (PSS) 等材料形成。发光层通过涂布能够发出各种颜色光的材料形成。阴极由铝等形成,并且碱金属插在其下面。然后,通过插入由聚合物材料形成的额外层 (称作夹层) 来改进这种初始的层叠结构。夹层一般用于抑制来自 PEDOT 和 PSS 的劣化因素并控制空穴注入。换句话说,这种改进的层叠结构由阳极、空穴输送层、夹层、发光层、电子注入层和阴极构成。前四层一般通过涂布法形成,后两层通过气相沉积法形成。

[0009] 上述现有层叠结构由于通过电子注入层直接从阴极注入电子到发光层中而存在问题。第一个问题是由于发光层和阴极之间的直接接触而发生猝灭。为避免猝灭,必须使发光层很厚,从而使得实际发光位置距阴极有一定距离。这导致驱动电压增大。第二个问题是由于所有颜色而言发光效率缺乏均匀性并且寿命降低 (这使器件特性恶化)。其原因解释如下。通过主要由碱金属和碱土金属及其无机化合物 (如 LiF、MgF₂、NaF、MgAg、MgO、Li₂O₃、SrF₂、Ca、Ba、BaO 和 Cs) 中任一种构成的电子注入层来控制电子从阴极向发光层的直接注入。在三色 (红色、绿色和蓝色) 构成显示的情况下,由于难以形成单独具有不同颜色

的电子注入层,因此选择前述材料中的一种来形成所有三种颜色的共用层。不幸的是,最佳材料随着应用的各种颜色而不同,并且不可能使一种材料对所有三种颜色都表现出最佳特性。

[0010] 日本专利申请未审查公开 No. 2006-344869(下面称作专利文献 1) 研发了一种有机 EL 元件来解决该问题。该有机 EL 元件由阴极、电子注入层、电子输送层和发光层构成。通过真空沉积从能够输送电子的材料形成电子输送层。该有机 EL 元件的新颖之处在于,在电子输送层和阴极之间设置由上述材料之一形成的电子注入层。

[0011] 然而,专利文献 1 中公开的有机 EL 元件其缺点在于,发光效率低并且由于向发光层的电子注入不足而使寿命短。

发明内容

[0012] 鉴于上述问题,完成了本发明。期望提供一种有机 EL 显示装置及其制造方法,所述有机 EL 显示装置尽管其驱动电压降低但表现出改善的发光效率和延长的寿命。

[0013] 根据本发明实施方案的有机 EL 显示装置由以下构成要素 (A) ~ (E) 构成。

[0014] (A) 基板和在所述基板上对应于各有机 EL 元件形成的下电极。

[0015] (B) 在所述下电极上对应于所述各有机 EL 元件形成的空穴注入 / 输送层,其具有空穴注入性或空穴输送性中的至少一种特性。

[0016] (C) 在所述空穴注入 / 输送层上对应于所述各有机 EL 元件形成的并且含有低分子材料的有机发光层。

[0017] (D) 在所述有机发光层的整个表面上形成的电子注入 / 输送层,其具有电子注入性或电子输送性中的至少一种特性。

[0018] (E) 在所述电子注入 / 输送层上形成的上电极。

[0019] 根据本发明实施方案的有机 EL 显示装置通过包括以下步骤 (A) ~ (E) 的方法制造。

[0020] (A) 在基板上对应于各有机 EL 元件形成下电极。

[0021] (B) 通过涂布法在所述下电极上对应于所述各有机 EL 元件形成空穴注入 / 输送层,所述空穴注入 / 输送层具有空穴注入性或空穴输送性中的至少一种特性。

[0022] (C) 通过涂布法在所述空穴注入 / 输送层上对应于所述各有机 EL 元件形成含有低分子材料的多个有机发光层。

[0023] (D) 通过气相沉积法在所述有机发光层的整个表面上形成电子注入 / 输送层,所述电子注入 / 输送层具有电子注入性或电子输送性中的至少一种特性。

[0024] (E) 在所述电子注入 / 输送层的整个表面上形成上电极。

[0025] 根据本发明实施方案的有机 EL 显示装置及其制造方法由于各色有机发光层中加入有低分子材料,因而从上电极向有机发光层的电子注入效率提高。

[0026] 在根据本发明实施方案的有机 EL 显示装置及其制造方法中,各色发光层加入有低分子材料,从而从上电极向有机发光层的电子注入效率提高。结果,注入到发光层的电子量增大,从而发光效率提高,寿命延长。

附图说明

- [0027] 图 1 是显示根据本发明第一实施方案的有机 EL 显示装置的结构示意图；
- [0028] 图 2 是显示图 1 所示的像素驱动电路的一个例子的示意图；
- [0029] 图 3 是显示图 1 所示的显示区域的结构剖面图；
- [0030] 图 4 是显示制造图 1 所示的有机 EL 显示装置的方法的流程图；
- [0031] 图 5A ~ 5G 是代表图 4 所示的制造方法的步骤顺序的剖面图；
- [0032] 图 6 是显示根据本发明第二实施方案的有机 EL 显示装置的结构剖面图；
- [0033] 图 7 是显示制造图 6 所示的有机 EL 显示装置的方法的流程图；
- [0034] 图 8 是显示包括根据上述实施方案的显示装置的模块的示意性平面图；
- [0035] 图 9 是显示作为根据上述实施方案的显示装置的应用例 1 的设备的外观立体图；
- [0036] 图 10A 是显示作为应用例 2 的设备的从前侧看的外观立体图，图 10B 是显示作为应用例 2 的设备的从后侧看的外观立体图；
- [0037] 图 11 是显示作为应用例 3 的设备的外观立体图；
- [0038] 图 12 是显示作为应用例 4 的设备的外观立体图；和
- [0039] 图 13A ~ 13G 是显示作为应用例 5 的设备的示意图，其中，图 13A 是打开状态的前视图，图 13B 是打开状态的前视图，图 13C 是关闭状态的前视图，图 13D 是左视图，图 13E 是右视图，图 13F 是俯视图，图 13G 是仰视图。

具体实施方式

[0040] 下面参照附图按以下顺序详细说明本发明的各实施方案：

[0041] 1. 第一实施方案（在各色发光层上形成电子注入 / 输送层的有机 EL 显示装置）

[0042] 2. 第二实施方案（在各色发光层和电子注入 / 输送层之间形成空穴阻挡层的有机 EL 显示装置）

[0043] （第一实施方案）

[0044] 图 1 显示根据本发明第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 的结构。有机 EL 显示装置 1 被设计用作有机 EL 电视机。它由基板 11 和形成于基板上的显示区域 110 构成。显示区域 110 包括以矩阵形式配置的红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B。后面将要详细说明这些有机 EL 元件。沿着显示区域 110 的两侧设置有用作画面显示的驱动器的信号线驱动电路 120 和扫描线驱动电路 130。

[0045] 在显示区域 110 中设置有像素驱动电路 140，图 2 显示了一个像素驱动电路 140。像素驱动电路 140 是形成在后面将要说明的下电极 14 下方的有源型驱动电路。每个像素驱动电路 140 由驱动晶体管 Tr1、写入晶体管 Tr2、位于驱动晶体管 Tr1 和写入晶体管 Tr2 之间的电容器（保持电容）Cs 以及位于第一电源线（Vcc）和第二电源线（GND）之间并串联连接至驱动晶体管 Tr1 的红色有机 EL 元件 10R（或绿色有机 EL 元件 10G 或蓝色有机 EL 元件 10B）构成。驱动晶体管 Tr1 和写入晶体管 Tr2 均是普通的薄膜晶体管（TFT）。这些晶体管可以逆交错结构（底栅型）或以交错结构（顶栅型）配置，但不限于此。

[0046] 像素驱动电路 140 具有沿列方向布置的信号线 120A 和沿行方向布置的扫描线 130A。各信号线 120A 与各扫描线 130A 之间的交叉点对应于红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 或蓝色有机 EL 元件 10B 中的一个（用作子像素）。各信号线 120A 连接至信号线驱动电路 120，使得信号线驱动电路 120 通过信号线 120A 将图像信号供给写入晶体管

Tr2 的源极。同样,各扫描线 130A 连接至扫描线驱动电路 130,使得扫描线驱动电路 130 通过扫描线 130A 将扫描信号供给写入晶体管 Tr2 的栅极。

[0047] 显示区域 110 还具有以矩阵形式依次布置的发红光的红色有机 EL 元件 10R、发绿光的绿色有机 EL 元件 10G 和发蓝光的蓝色有机 EL 元件 10B。彼此相邻的红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的组合构成一个像素。

[0048] 图 3 示出显示区域 110 的剖面结构。红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 均由向上顺次叠置的基板 11、像素驱动电路 140 的驱动晶体管 Tr1(未图示)、平坦化绝缘膜(未图示)、作为阳极的下电极 14、隔壁 15、有机层 16 和作为阴极的上电极 17 构成。有机层 16 包括后面将要说明的发光层 16C(红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB)。

[0049] 红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 覆盖有保护层 30。保护层 30 完全被密封基板 40 覆盖,其间设置有粘合层(未图示)。粘合层由热固型树脂或紫外线固化性树脂制成。按此方式,将整个组件完全密封。

[0050] 基板 11 是支撑体,在它的一个表面上排列形成有红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B。基板 11 可以由石英、玻璃、金属箔或者膜或片形式的塑料制成的任何已知的基板。石英或玻璃的基板是优选的。塑料基板的适合材料包括诸如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等甲基丙烯酸树脂、诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)等聚酯以及聚碳酸酯树脂。这些塑料需要进行表面涂布或需要进行表面处理,以降低它们的透水性和透气性。

[0051] 下电极 14 形成在基板 11 上,分别对应于红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B。此外,下电极 14 的厚度为 10nm ~ 1000nm(在层叠方向上测量)。它由诸如铬(Cr)、金(Au)、铂(Pt)、镍(Ni)、铜(Cu)、钨(W)和银(Ag)等金属中的任一种(或其合金)形成。此外,下电极 14 可以具有由金属或合金制成的膜以及铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(InZnO)或氧化锌(ZnO)与铝的合金制成的透明导电膜构成的层叠结构。应指出,在将下电极 14 用作阳极的情况下,它优选由具有高空穴注入性的材料制成。然而,也可以从具有表面氧化膜或者由于功函数小而造成空穴注入势垒问题的任何材料(如铝合金)形成下电极 14,只要能够设置适当的空穴注入层 16A。

[0052] 隔壁 15 确保下电极 14 与上电极 17 之间的绝缘,并将发光区域分割成期望形状。此外,在后面将要说明的制造过程中,隔壁 15 也用作在喷墨涂布或喷嘴涂布时各层的隔壁。隔壁 15 由下隔壁 15A 和上隔壁 15B 构成,下隔壁 15A 由诸如 SiO₂ 等无机绝缘材料制成,上隔壁 15B 由诸如聚苯并噁唑或聚酰亚胺(均为正型感光性的)等感光性树脂制成。隔壁 15 具有对应于发光区域的开口。应指出,有机层 16 和上电极 17 不仅可以形成于开口上,而且可以形成于隔壁 15 上;然而,光仅从隔壁 15 的开口处发出。

[0053] 红色有机 EL 元件 10R 的有机层 16 由从下电极 14 向上顺次叠置的空穴注入层 16AR、空穴输送层 16BR、红色发光层 16CR、电子输送层 16D 和电子注入层 16E 构成。绿色有机 EL 元件 10G 的有机层 16 由从下电极 14 向上顺次叠置的空穴注入层 16AG、空穴输送层 16BG、绿色发光层 16CG、电子输送层 16D 和电子注入层 16E 构成。蓝色有机 EL 元件 10B 的有机层 16 由从下电极 14 向上顺次叠置的空穴注入层 16AB、空穴输送层 16BB、蓝色发光层 16CB、电子输送层 16D 和电子注入层 16E 构成。前述层中的电子输送层 16D 和电子注入层

16E 形成红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的共用层。

[0054] 空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 用于提高向发光层 16CR、16CG 和 16CB 的空穴注入效率。它们也用作防止漏光的缓冲层。它们分别设置于红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的下电极 14 上。

[0055] 空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的厚度优选为 5nm ~ 10nm, 更优选 8nm ~ 50nm。它们可以由与邻接的电极和层兼容的任何材料形成。这种材料的代表性例子包括聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚苯乙炔、聚噻吩乙炔、聚喹啉、聚喹喔啉和其衍生物; 导电性聚合物, 例如在主链或支链中具有芳香族胺结构的那些; 以及金属酞菁 (如铜酞菁) 和碳。

[0056] 用于空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的聚合物材料其重均分子量 (Mw) 应为 10,000 ~ 300,000, 优选 50,000 ~ 200,000。聚合物材料可以用分子量为 2,000 ~ 10,000 的低聚物代替。如果空穴注入层由分子量小于 50,000 的聚合物材料形成, 则在形成空穴输送层和后续层时, 空穴注入层可能会溶解。另一方面, 分子量大于 300,000 的聚合物材料将发生凝胶化, 从而导致成膜困难。

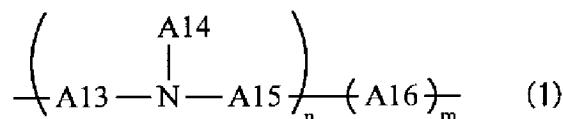
[0057] 用于空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的导电性聚合物材料通常包括聚苯胺、低聚苯胺和诸如聚 (3,4-亚乙基二氧基噻吩) (PEDOT) 等聚二氧噻吩。额外例子包括 H. C. Starck Inc. 的 Nafion (商标) 和 Liquion (商标) (溶液形式)、Nissan Chemical Industries, Ltd. 的 EL-Source (商标) 以及 Soken Chemical & Engineering Co., Ltd. 的作为导电性聚合物的 Berazol (商标)。

[0058] 红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 分别设置有空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB, 用于提高向红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的空穴输送效率。空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 分别形成于红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 上。

[0059] 例如, 取决于元件的整体结构, 空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 的厚度为 10nm ~ 200nm, 优选 15nm ~ 150nm。它们可以由各种在溶剂中可溶解的聚合物发光材料形成, 如聚乙烯基咔唑、聚芴、聚苯胺、聚硅烷和其衍生物; 在主链或侧链上具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物; 聚噻吩和其衍生物; 和聚吡咯。

[0060] 其他优选的聚合物材料是下式 (1) 代表的并在有机溶剂中可溶解的那些。它们用于提供对分别在下上设置的空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 以及发光层 16CR、16CG 和 16CB 具有良好粘合性的空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB。

[0061]



[0062] (其中 A13 ~ A16 每一个代表具有 1 ~ 10 个芳香族烃基或其衍生物的基团或者具有 1 ~ 15 个杂环基或其衍生物的基团; n 和 m 每一个代表 0 ~ 10,000 的整数, 并且 n+m 是 10 ~ 20,000 的整数。)

[0063] 通过以任意顺序排列 n 和 m 表示的部分, 聚合物材料可以是任意的无规聚合物、交替共聚物、周期共聚物或嵌段共聚物。此外, n 和 m 的值优选为 5 ~ 5,000 的整数, 更优选 10 ~ 3,000 的整数, 并且 (n+m) 之和是 10 ~ 10,000 的整数, 更优选 20 ~ 6,000 的整数。

[0064] 在上式 (1) 代表的化合物中, A13 ~ A16 代表的芳香族烃基的具体示例包括苯、苄、萘、蒽和其衍生物; 苯乙炔衍生物; 和苯乙烯基衍生物。杂环基的具体示例包括噻吩、吡啶、吡咯、呋唑和其衍生物。

[0065] 上式 (1) 代表的化合物中的基团 A13 ~ A16 可以具有取代基。在这种情况下, 该取代基可以是 C₁₋₁₂ 直链或支链烷基或烯基, 代表性例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、乙烯基和烯丙基。

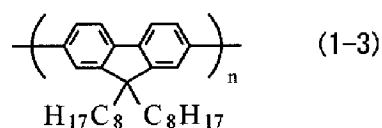
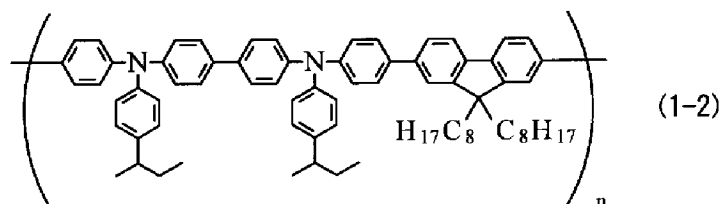
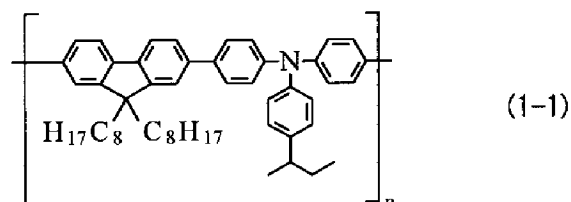
[0066] 上式 (1) 代表的化合物的代表性但非限制性例子包括下式 (1-1) ~ (1-3) 代表的那些化合物。它们的化学名称如下。

[0067] 式 (1-1): 聚 [(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基))二苯基胺)] (TFB)

[0068] 式 (1-2): 聚 [(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-交替共-(N,N'-双{4-丁基苯基}-联苯胺-N,N'-{1,4-二亚苯基})]

[0069] 式 (1-3): 聚 [(9,9-二辛基芴-2,7-二基)] (PF0)

[0070]

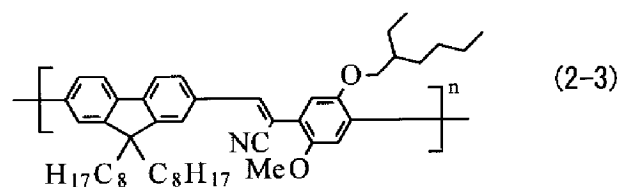
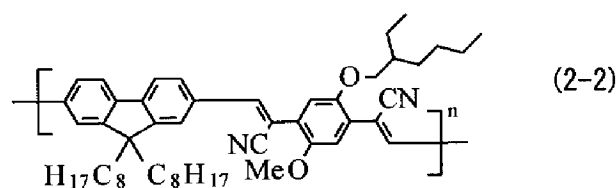
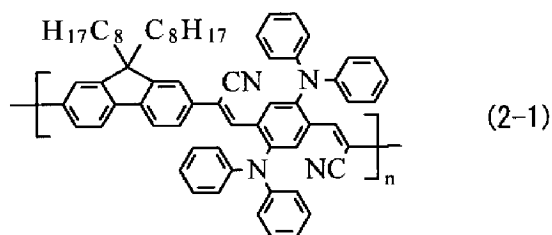


[0071] 红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 是其中在电场存在下电子和空穴发生再结合而发光的位置。取决于元件的整体结构, 每个发光层的厚度为 10nm ~ 200nm, 优选 15nm ~ 150nm。它们由添加有低分子材料的聚合物发光材料形成, 其中低分子材料优选是单体或由 2 ~ 10 个单体构成的低聚物, 并且重均分子量不超过 10,000。(该分子量不是排除材料的指标。)

[0072] 如后面将会详细说明的那样, 可以通过涂布法形成红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB, 例如喷墨技术。通过使用聚合物材料和低分子材料溶解在至少一种有机溶剂中而形成的溶液, 来实现涂布, 所述的有机溶剂例如是甲苯、二甲苯、苯甲醚、环己酮、均三甲苯 (1,3,5-三甲基苯)、偏三甲苯 (1,2,4-三甲基苯)、二氢苯并呋喃、1,2,3,4-四甲基苯、萘满、环己基苯、1-甲基萘、对甲氧基苯甲醇、二甲基萘、3-甲基联苯、4-甲基联苯、3-异丙基联苯和单异丙基萘。

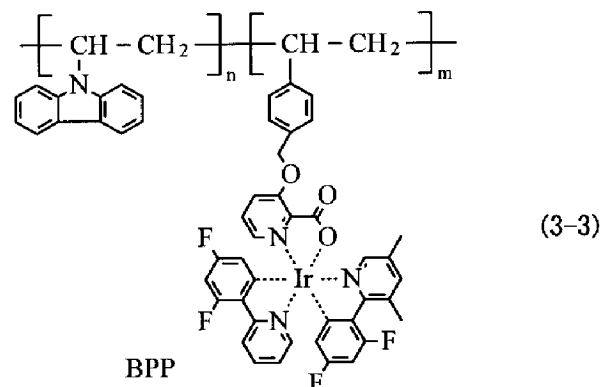
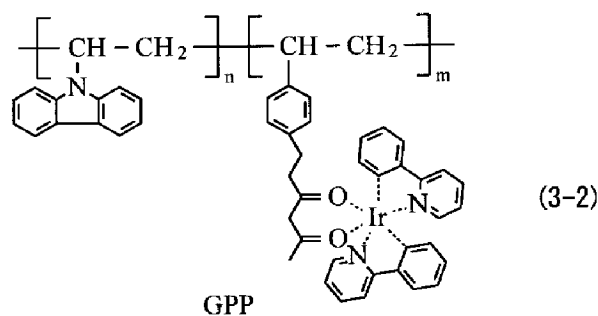
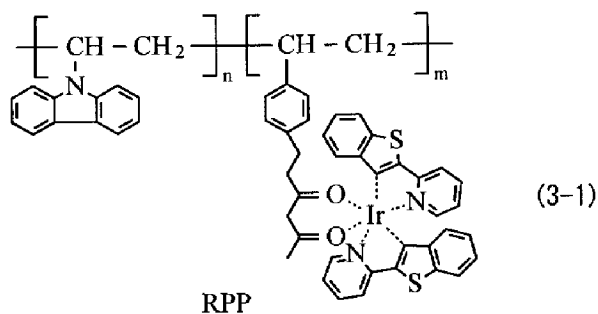
[0073] 构成红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的聚合物材料 (发光) 包括例如能够发光的聚茚衍生物、聚苯乙炔衍生物、聚苯撑衍生物、聚乙烯基呋唑衍生物和聚噻吩衍生物。根据本实施方案, 红色发光层 16CR 由下式 (2-1) 代表的 ADS111RE (商标) 形成, 绿色发光层 16CG 由下式 (2-2) 代表的 ADS109GE (商标) 形成, 蓝色发光层 16CB 由下式 (2-3) 代表的 ADS136BE (商标) 形成, 所有这些产品均可得自 American Dye Source Inc.。这些发光层依赖于单线态激子发光。本实施方案中使用的聚合物材料不仅包括共轭聚合物, 而且包括悬挂形的非共轭聚合物或混合有染料的非共轭聚合物。其还包括近年来研发的树枝状聚合物型发光材料, 它由中心分子和被称为树枝化基元的侧链构成。前述聚合物材料可以具有任何不受限制的取代基, 用于在需要将电子和 / 或空穴输送到下式 (2-1)、(2-2) 和 (2-3) 所示的主骨架。根据本实施方案的红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 可以从单线态激子或三线态激子或二者发光。

[0074]



[0075] 上述那些之外的其他发光材料包括以下例示的芳香烃化合物和杂环化合物。例如, 葱、萘、菲、芘、并四苯、晕苯、蒽、荧光黄、茈、酞并茈、萘并茈、紫环酮、酞并紫环酮、萘并紫环酮、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、香豆素噁二唑、硫利达嗪、二苯并噁唑啉、双苯乙烯基化合物、吡嗪、环戊二烯、喹啉金属配合物、氨基喹啉金属配合物、苯并喹啉金属配合物、亚胺、二苯基乙烯、乙烯基葱、二氨基呋唑、吡喃、噻喃、聚甲炔、部花青、咪唑螯合的 oxinoid 化合物、喹吖啶酮和红荧烯。额外例子包括伴随三重激态的含有铱金属配合物等的那些化合物。前述例子不是限制性的。能够在三重激态发光的聚合物发光材料包括例如分别由下式 (3-1)、(3-2) 和 (3-3) 代表的 RPP、GPP 和 BPP。这些化合物经磷光现象分别发出红色光、绿色光和蓝色光。

[0076]



[0077] 构成红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的聚合物材料优选添加有低分子材料,用于提高从电子输送层 16D 向红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的空穴和电子注入效率。其原理将在下面进行说明。

[0078] 如果红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 仅由适于它们的聚合物材料形成并且用由低分子材料形成的电子输送层 16D 覆盖,则红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 与电子输送层 16D 之间的能级存在很大差异。这造成从电子输送层 16D 向红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的空穴或电子注入效率非常低,结果,由聚合物材料形成的发光层不能表现出它们的固有特性。希望通过将能够减小红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 与电子输送层 16D 之间能级差异的低分子材料(单体或低聚物)添加到红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 中来提高空穴或电子注入效率。这里,将考虑 (A) 红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的最高占据分子轨道 (HOMO) 能级和最低未占据分子轨道 (LUMO) 能级以及电子输送层 16D 的 HOMO 能级和 LUMO 能级与 (B) 将要加到红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 中的低分子材料的 HOMO 能级和 LUMO 能级之间的关系。具体而言,低分子材料选自以下那些化合物:具有比红色发光层 16CR 或绿色发光层 16CG 的 LUMO 更深的值及具有比电子输送层 16D 的 LUMO 更浅的值,并且还具有比红色发光层 16CR、

绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的 HOMO 更深的值及具有比电子输送层 16D 的 HOMO 更浅的值。

[0079] 然而,将要用于红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的材料不必受限上述 HOMO 和 LUMO 的值。在空穴阻挡层 26F(后述)设置在红色发光层 26CR、绿色发光层 26CG 和蓝色发光层 26CB 与电子输送层 26D 之间的情况下也是如此。具体而言,能够进行电子输送的空穴阻挡层 26F 可以具有比红色发光层 26CR、绿色发光层 26CG 和蓝色发光层 26CB 的低分子材料更浅的 LUMO。此外,将要加到发光层 26C 中的低分子材料不限于一种;能级不同的材料可以混合使用,从而确保平稳的空穴或电子输送。

[0080] 将要加到红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 中的低分子材料代表基本上单一分子量的任何化合物,但是排除通过连续重复相同或相似反应而从低分子化合物生成的任何高分子量的聚合物或缩合物。此外,这种低分子材料即使在被加热时也以基本上单独的分子形式存在(没有分子间的连接)。这种低分子材料的重均分子量(Mw)优选不超过 10,000,使得聚合物材料和低分子材料之间的分子量之比不小于 10。分子量小于 10,000 的材料与较高分子量(例如 50,000)的材料相比是更优选的,因为具有小分子量的材料具有多种特性,并且易于对空穴或电子迁移率、带隙以及在溶剂中的溶解度进行调节。低分子材料的加入量使得红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 中使用的聚合物材料与低分子材料的混合比按重量计为 20 : 1 ~ 1 : 1。在混合比小于 20 : 1 时,低分子材料不能完全发挥其效果。在混合比大于 1 : 1 时,聚合物材料不能发挥其作为发光材料的效果。

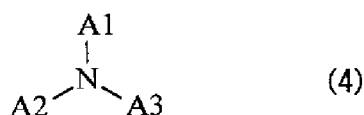
[0081] 如上所述,将低分子材料加到红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 中允许容易地调节空穴和电子的载流子平衡。如果没有这种效果,则由于形成后面将要说明的电子输送层 16D,电子注入性(向红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB)和空穴输送性将降低。前述效果提高了红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的发光效率,延长了寿命,并且减小了驱动电压。

[0082] 所述的低分子化合物包括例如联苯胺、苯乙烯胺、三苯胺、吡啉、苯并菲、氮杂苯并菲、四氰基对苯醌二甲烷、三唑、咪唑、噁二唑、聚芳基烷、苯二胺、芳胺、噁唑、噻吩、茚、茚酮、脞、二苯乙烯和它们的衍生物。额外例子包括杂环共轭单体或低聚物,如聚硅烷化合物、乙烯基吡啶化合物、噻吩化合物和苯胺化合物。

[0083] 它们具体但非限制性例子包括 α -萘基苯基苯二胺、金属四苯基吡啉、金属萘酞菁、六氰基氮杂苯并菲、7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(TCNQ)、7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氟对苯二醌二甲烷(F4-TCNQ)、四氰基-4,4,4'-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺、N,N,N',N'-四(对甲苯基)对苯二胺、N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯、N-苯基吡啶、4,4'-二(对甲苯基氨基)二苯乙烯、聚对苯乙炔、聚噻吩乙炔和聚(2,2'-噻吩基吡咯)。

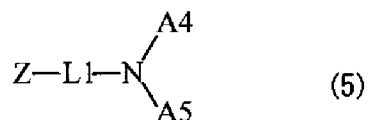
[0084] 低分子材料的更优选例子是下式(4)~(6)代表的那些。

[0085]



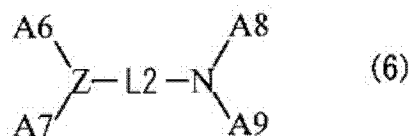
[0086] (其中 A1 ~ A3 代表芳香族烃基、杂环基或其衍生物。)

[0087]



[0088] (其中 Z 代表含氮烃基或其衍生物; L1 代表由 1 ~ 4 个芳香族环连接在一起形成的二价基团或其衍生物; 和 A4 和 A5 每一个代表芳香族烃基或芳香族杂环基或其衍生物, 条件是 A4 和 A5 当连接在一起时可以形成环状结构。)

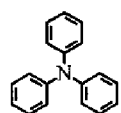
[0089]



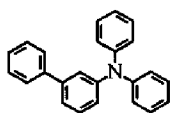
[0090] (其中 L2 代表由 2 ~ 6 个芳香族环连接在一起形成的二价基团或其衍生物; 和 A6 ~ A9 每一个代表芳香族烃基或杂环基或由它们的 1 ~ 10 个衍生物连接在一起形成的基团。)

[0091] 式 (4) 代表的化合物由下式 (4-1) ~ (4-48) 代表的那些例示。

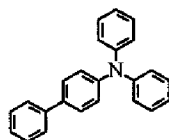
[0092]



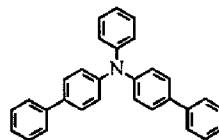
(4-1)



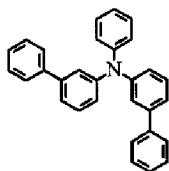
(4-2)



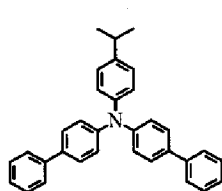
(4-3)



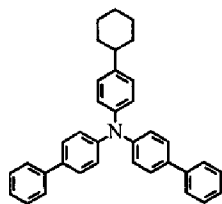
(4-4)



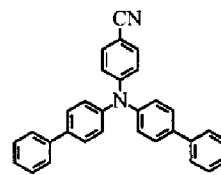
(4-5)



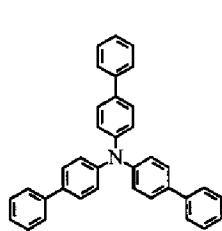
(4-6)



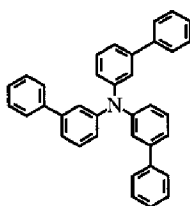
(4-7)



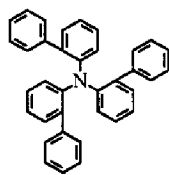
(4-8)



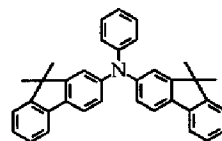
(4-9)



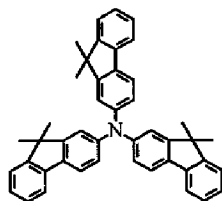
(4-10)



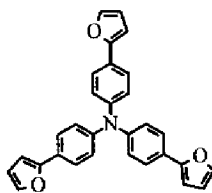
(4-11)



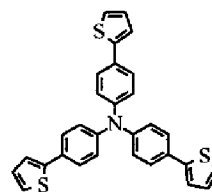
(4-12)



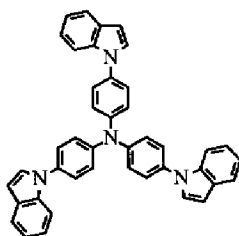
(4-13)



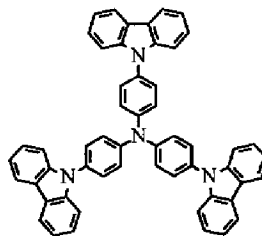
(4-14)



(4-15)

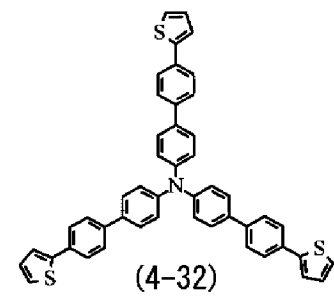
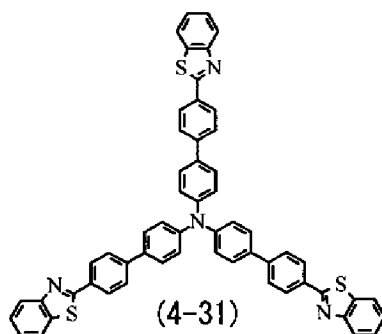
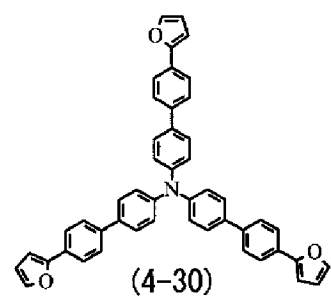
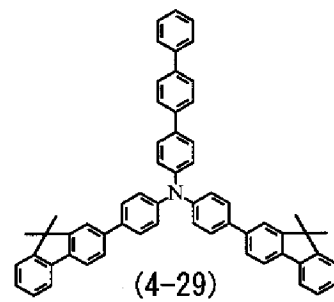
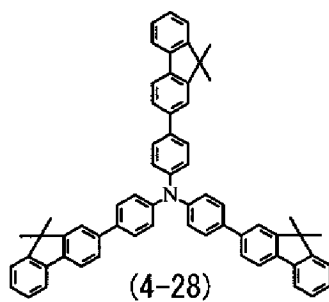
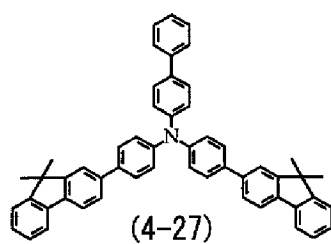
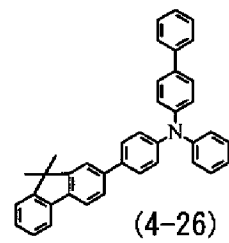
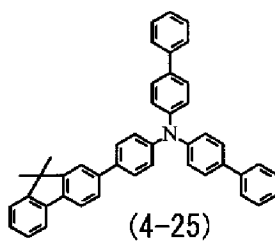
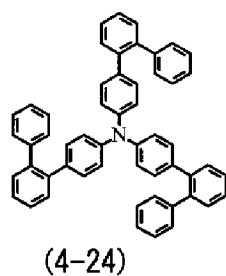
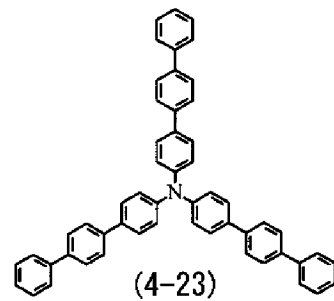
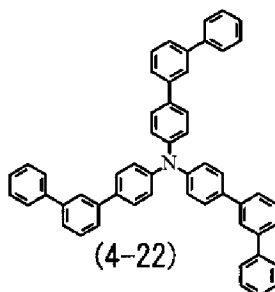
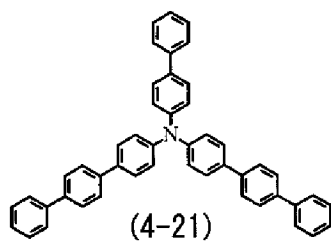
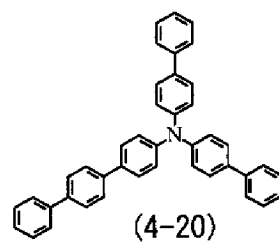
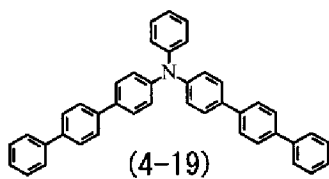
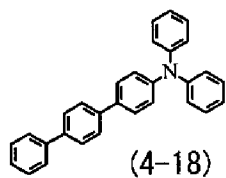


(4-16)

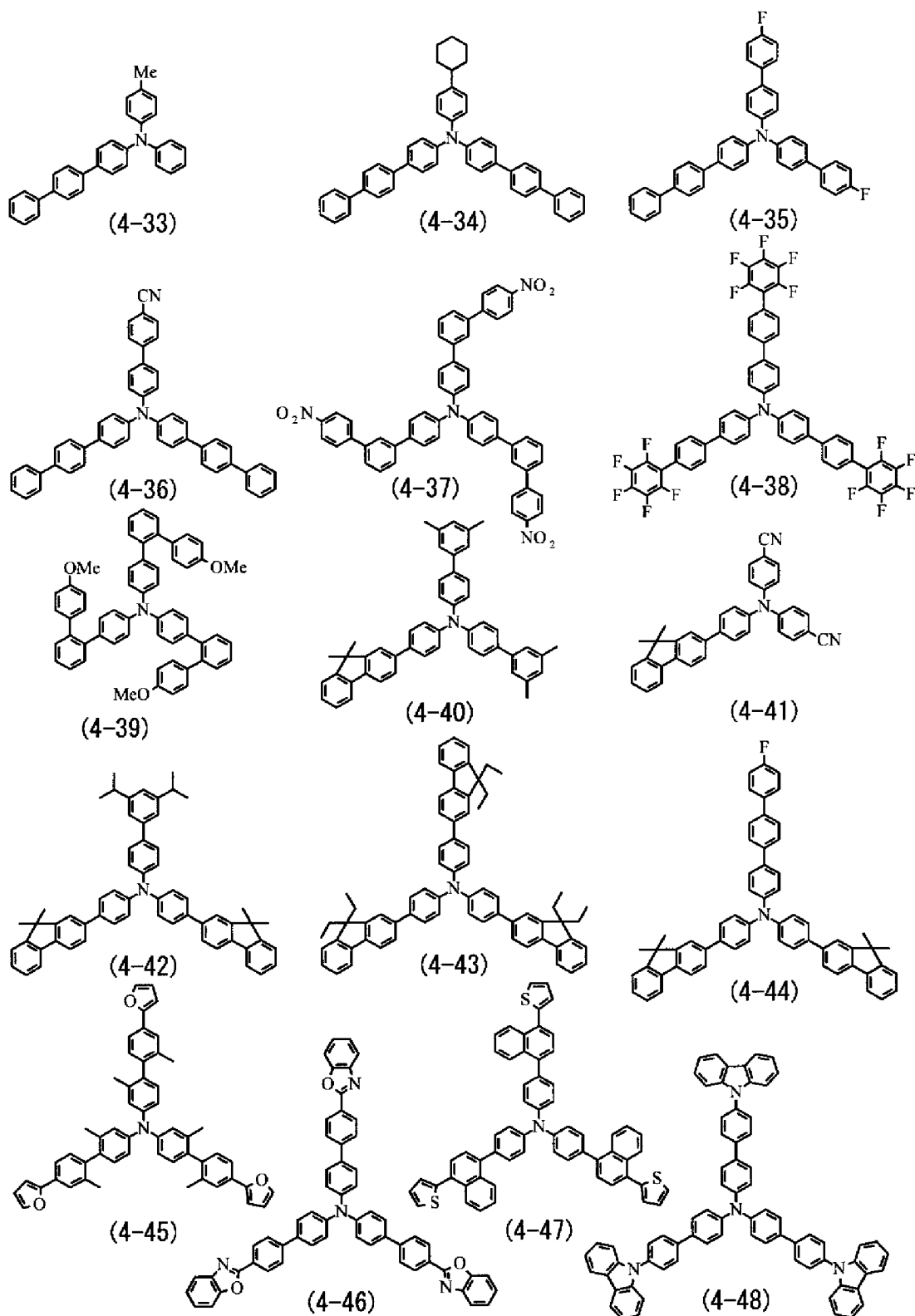


(4-17)

[0093]

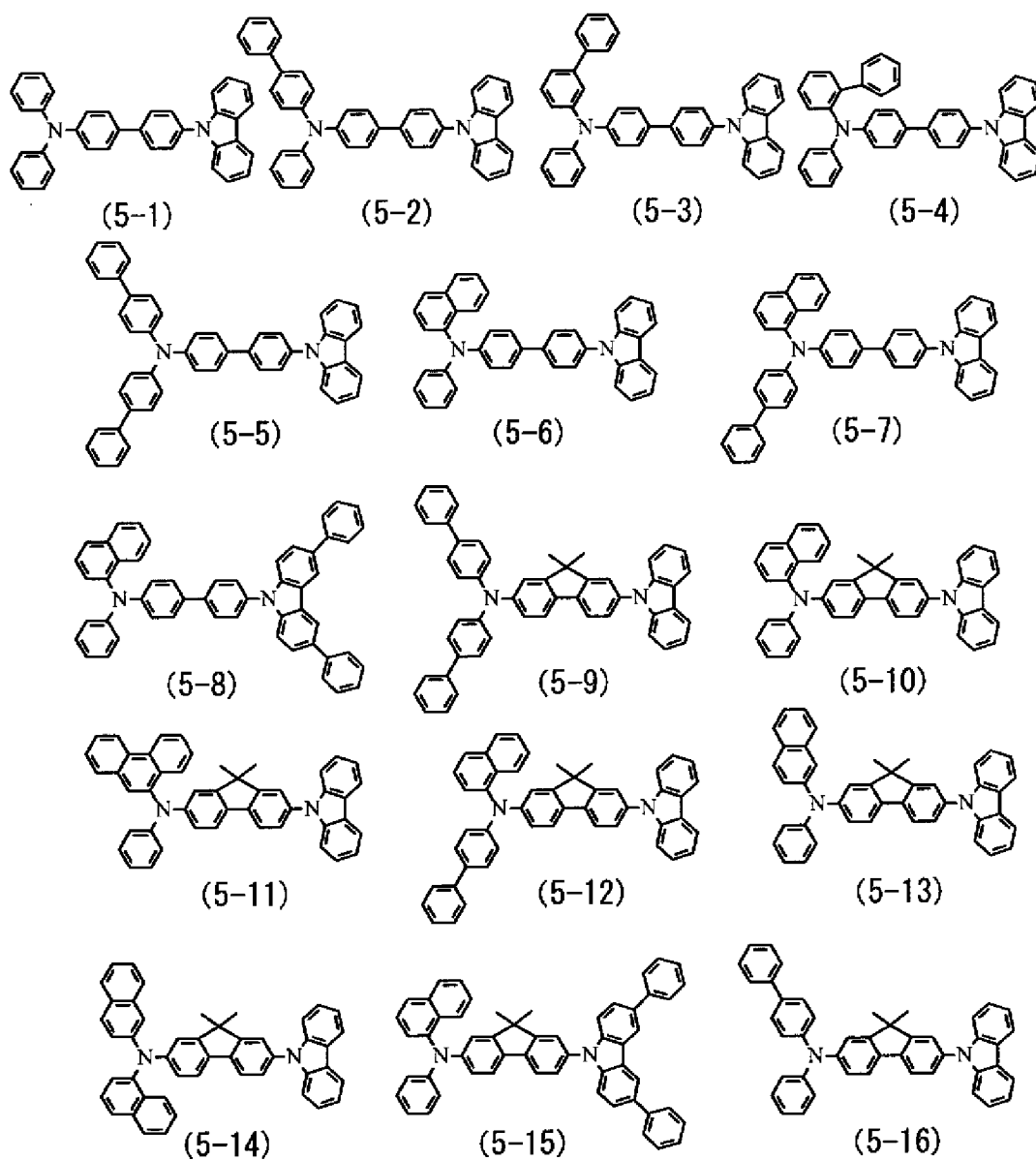


[0094]

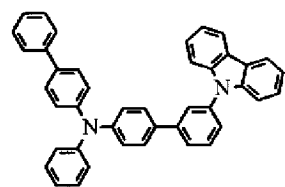


[0095] 式 (5) 代表的化合物由下式 (5-1) ~ (5-166) 代表的那些例示。应指出, 与 L1 连接的含氮烃基可以是呋唑基团、吡唑基团或咪唑基团。

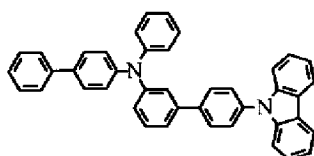
[0096]



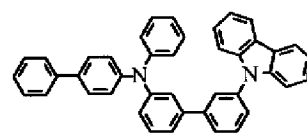
[0097]



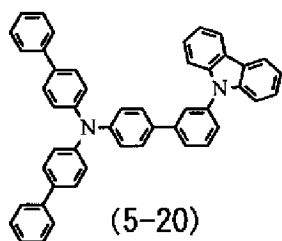
(5-17)



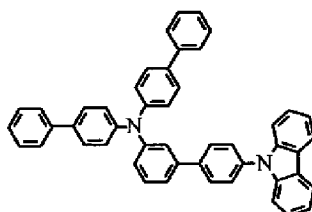
(5-18)



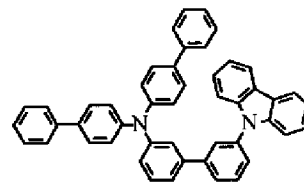
(5-19)



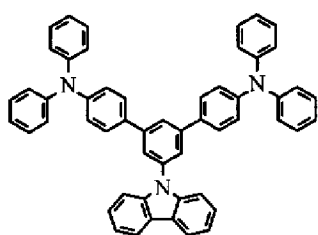
(5-20)



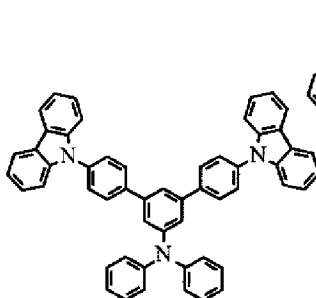
(5-21)



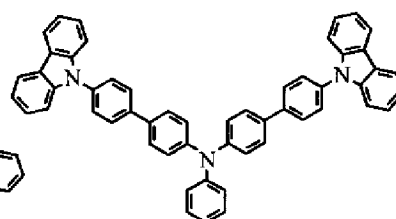
(5-22)



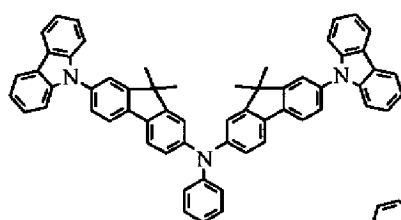
(5-23)



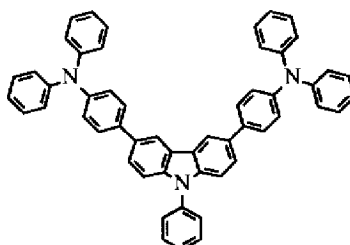
(5-24)



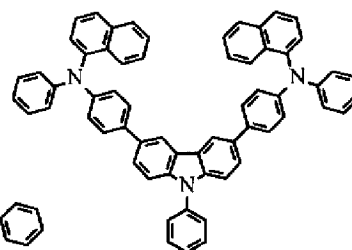
(5-25)



(5-26)

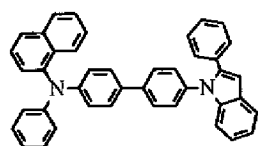


(5-27)

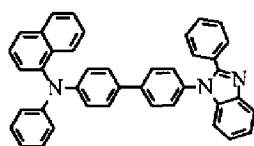


(5-28)

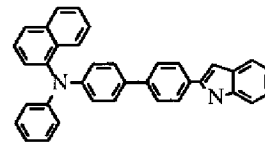
[0098]



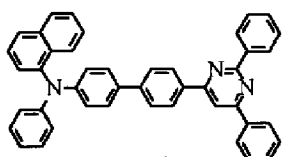
(5-29)



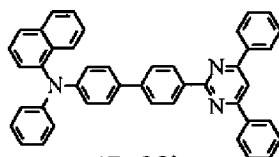
(5-30)



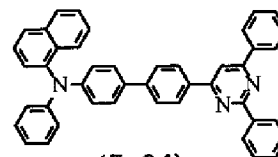
(5-31)



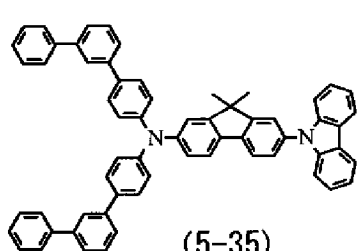
(5-32)



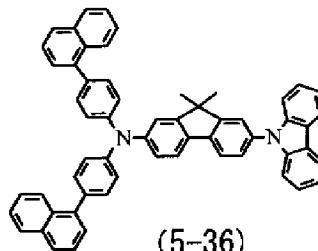
(5-33)



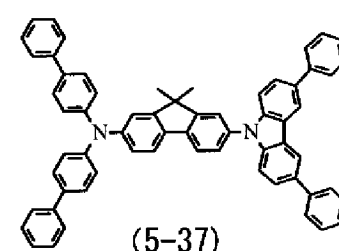
(5-34)



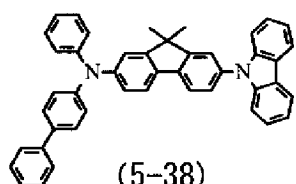
(5-35)



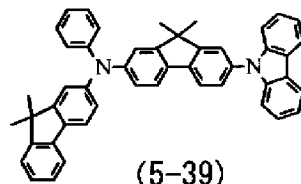
(5-36)



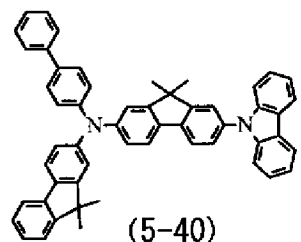
(5-37)



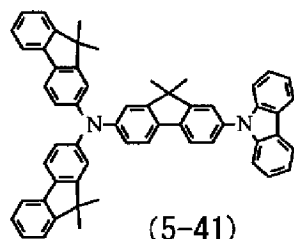
(5-38)



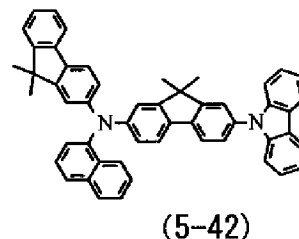
(5-39)



(5-40)

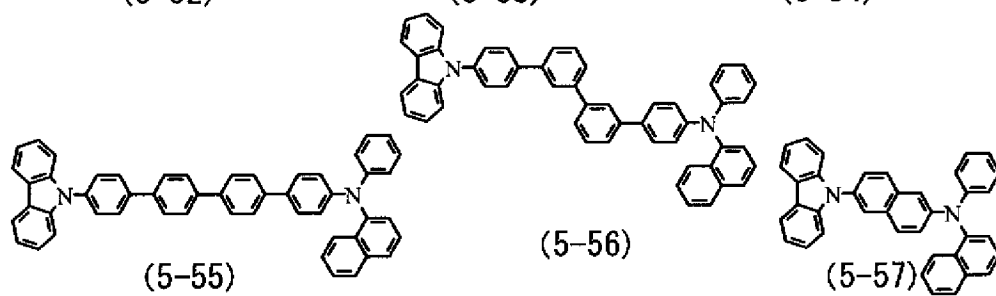
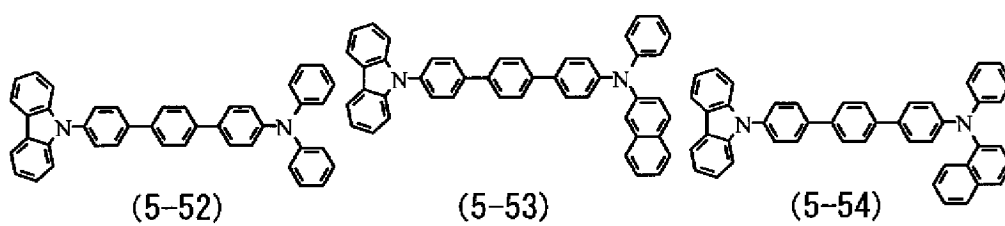
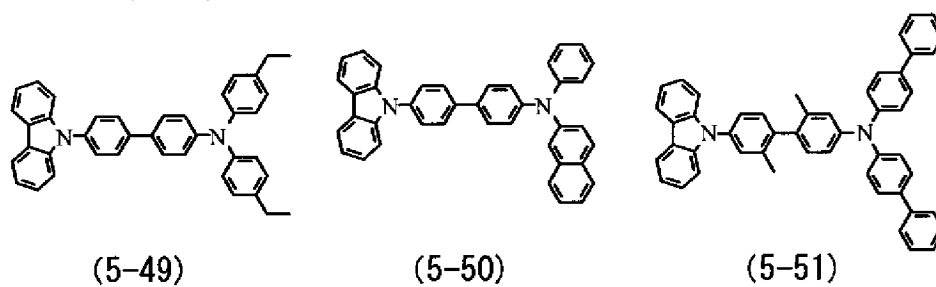
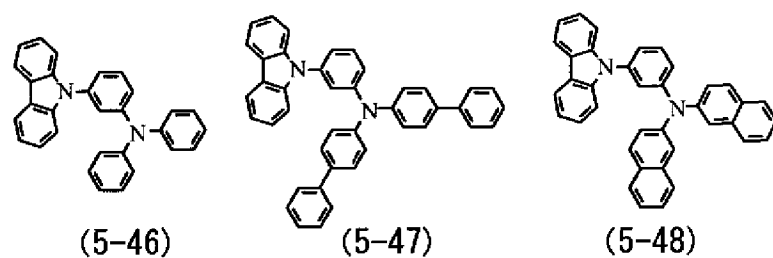
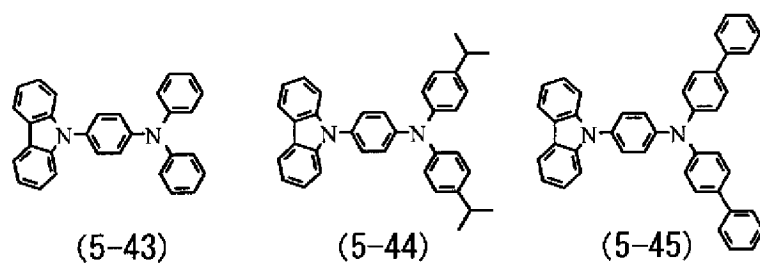


(5-41)

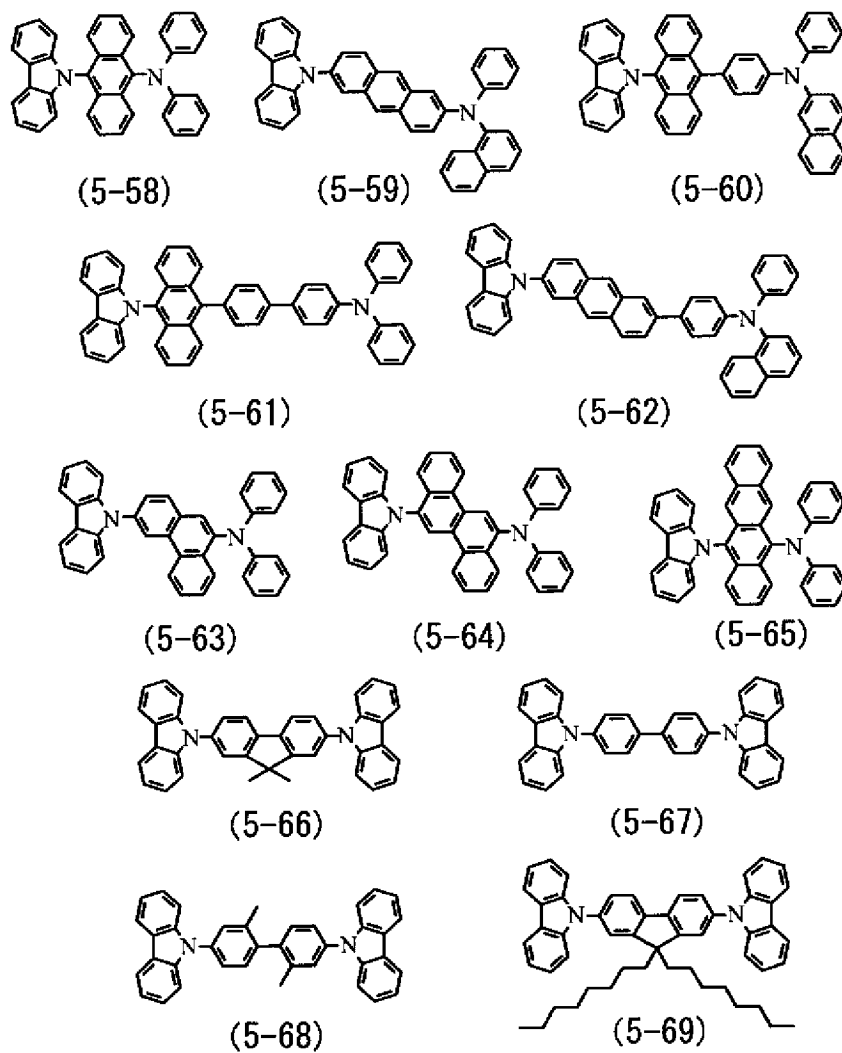


(5-42)

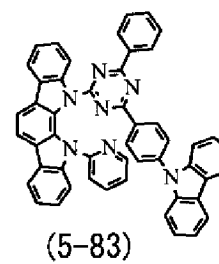
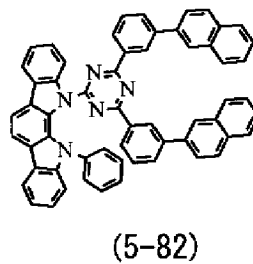
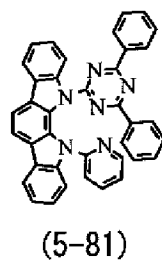
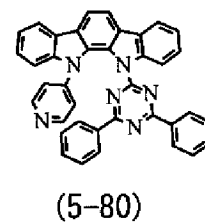
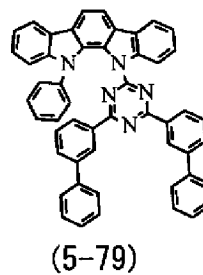
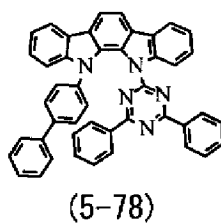
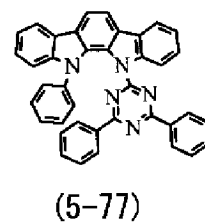
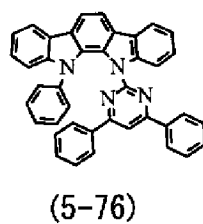
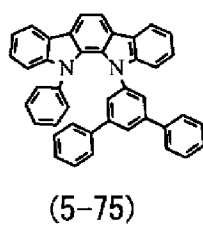
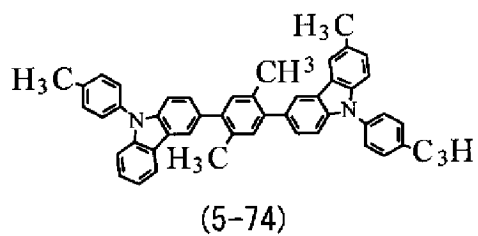
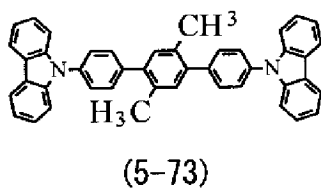
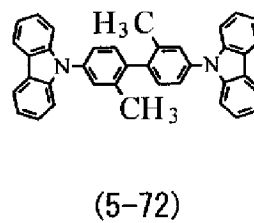
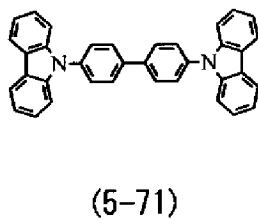
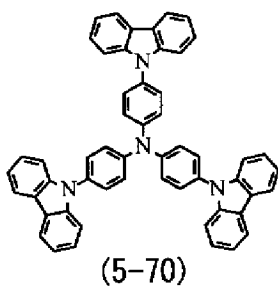
[0099]



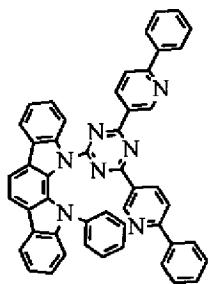
[0100]



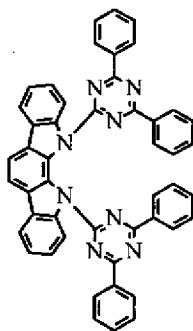
[0101]



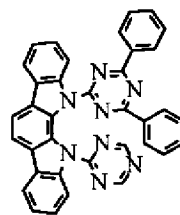
[0102]



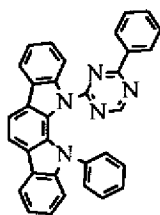
(5-84)



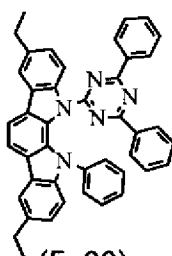
(5-85)



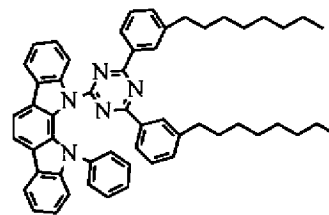
(5-86)



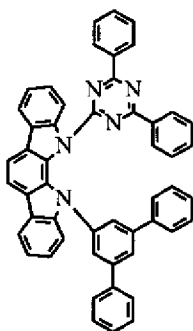
(5-87)



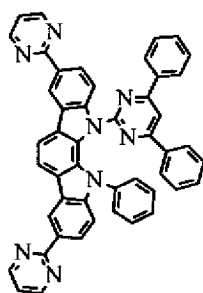
(5-88)



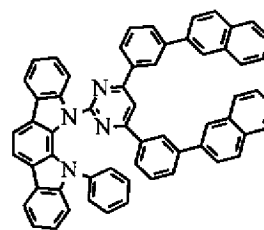
(5-89)



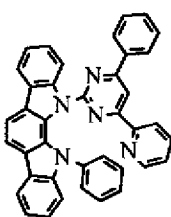
(5-90)



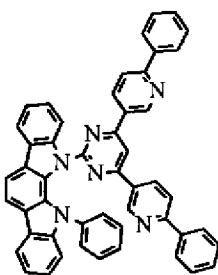
(5-91)



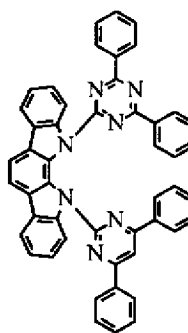
(5-92)



(5-93)

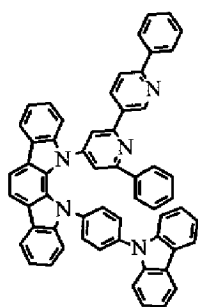


(5-94)

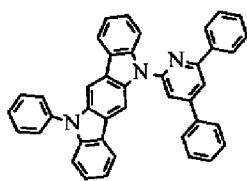


(5-95)

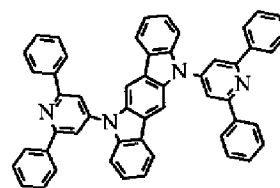
[0103]



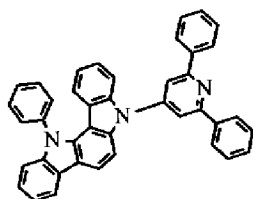
(5-96)



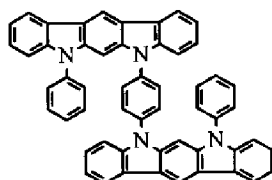
(5-97)



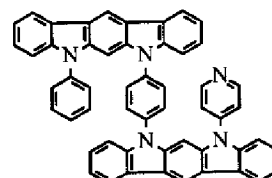
(5-98)



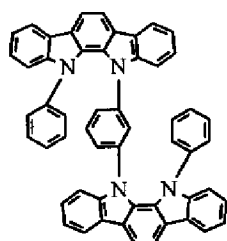
(5-99)



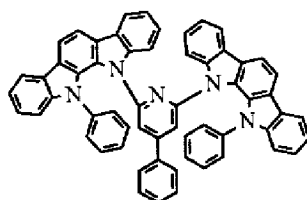
(5-100)



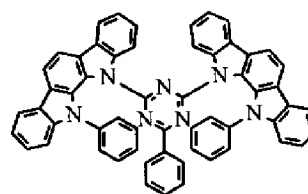
(5-101)



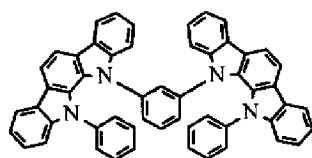
(5-102)



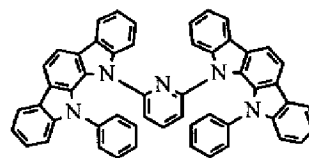
(5-103)



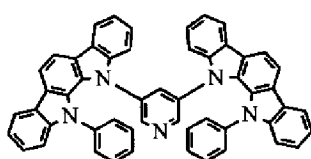
(5-104)



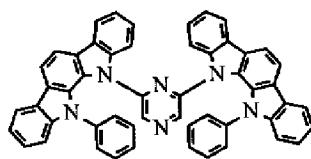
(5-105)



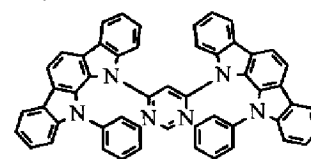
(5-106)



(5-107)

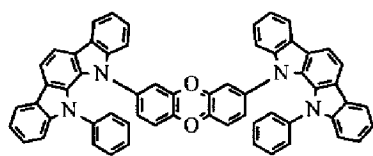


(5-108)

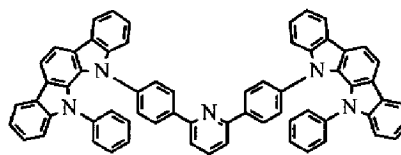


(5-109)

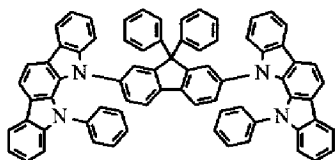
[0104]



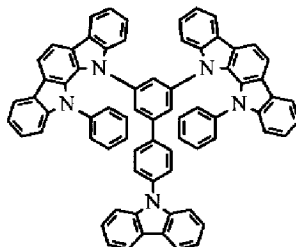
(5-110)



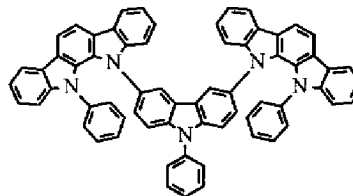
(5-111)



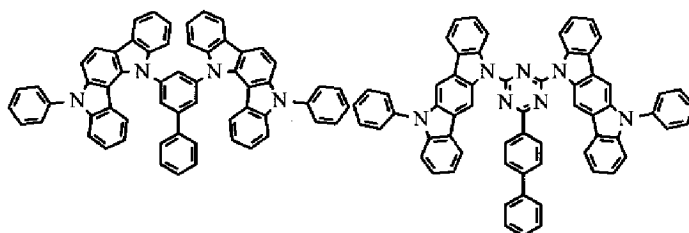
(5-112)



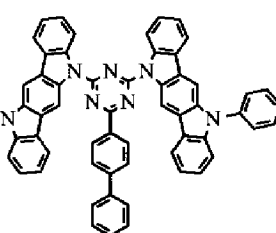
(5-113)



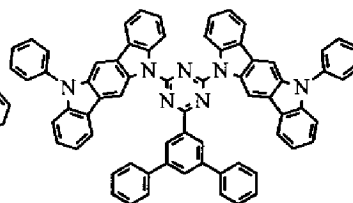
(5-114)



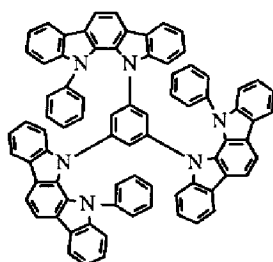
(5-115)



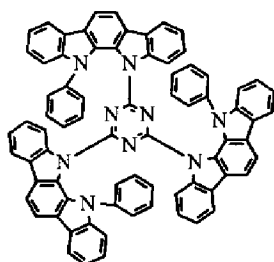
(5-116)



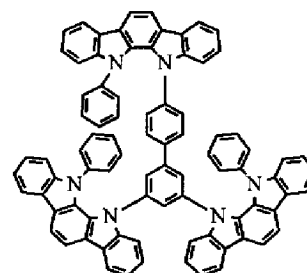
(5-117)



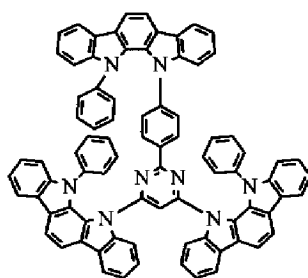
(5-118)



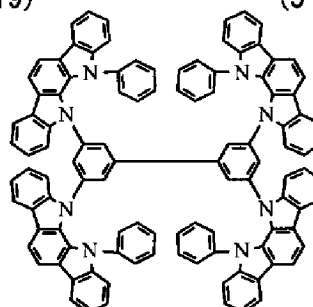
(5-119)



(5-120)

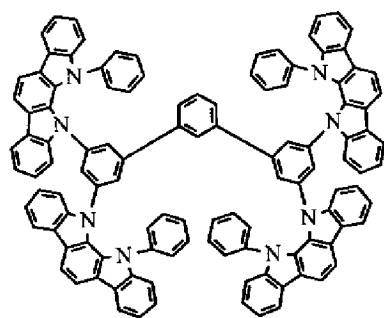


(5-121)

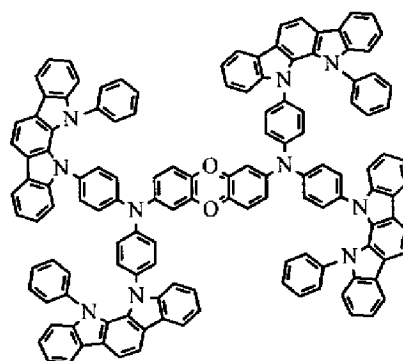


(5-122)

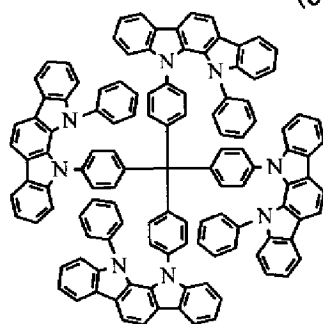
[0105]



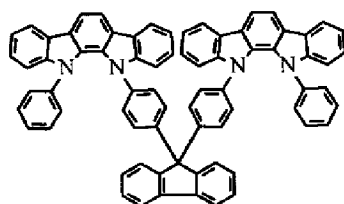
(5-123)



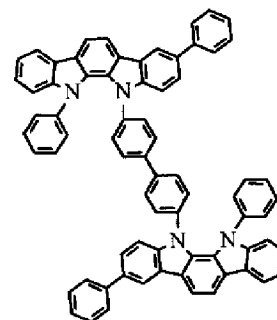
(5-124)



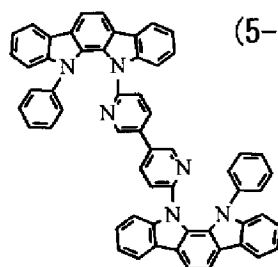
(5-125)



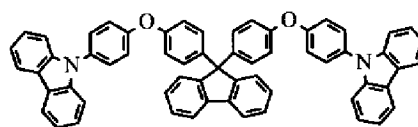
(5-126)



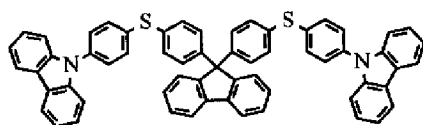
(5-127)



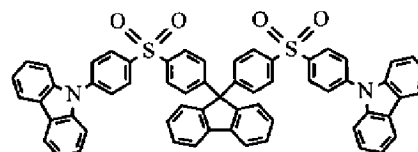
(5-128)



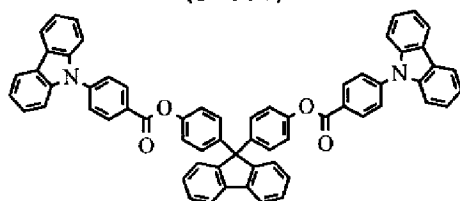
(5-129)



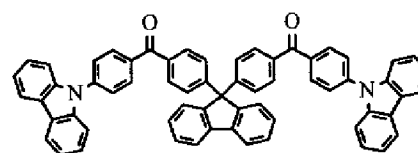
(5-130)



(5-131)

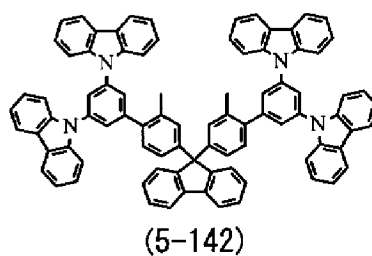
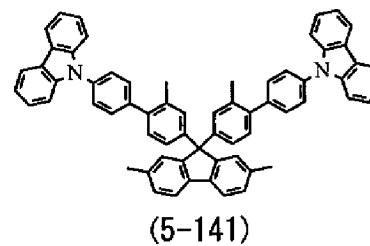
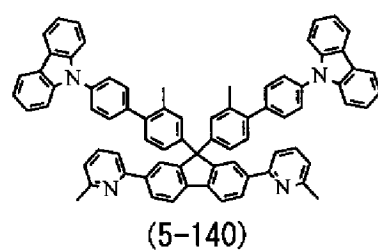
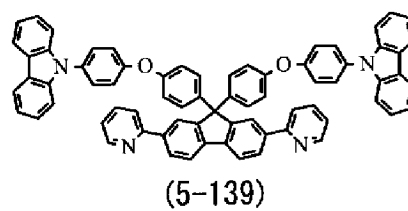
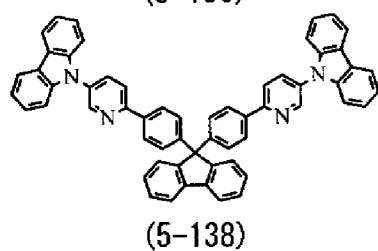
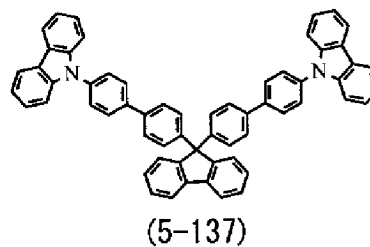
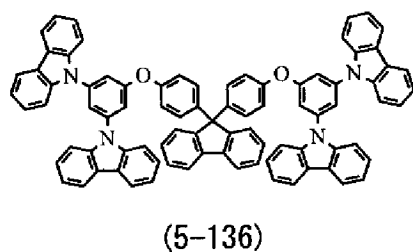
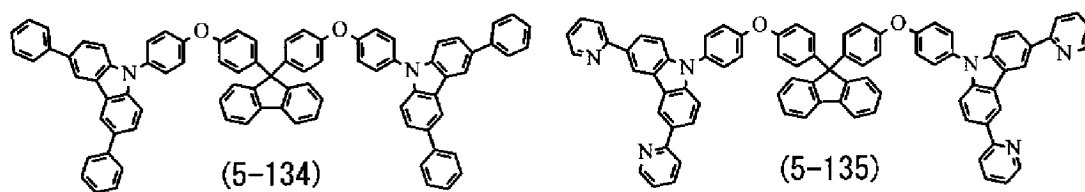


(5-132)

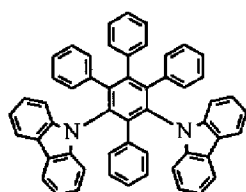


(5-133)

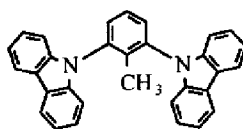
[0106]



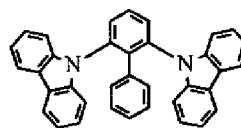
[0107]



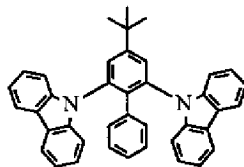
(5-143)



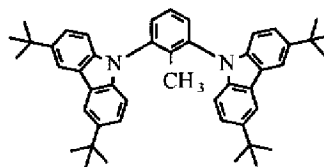
(5-144)



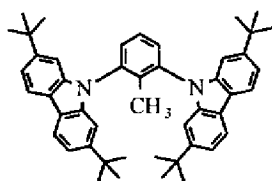
(5-145)



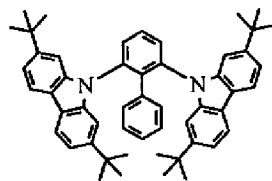
(5-146)



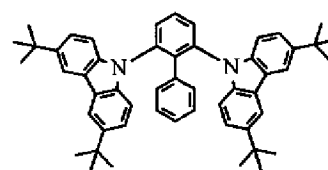
(5-147)



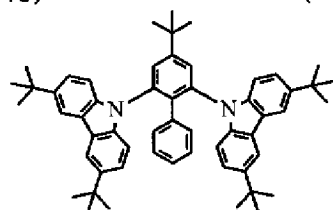
(5-148)



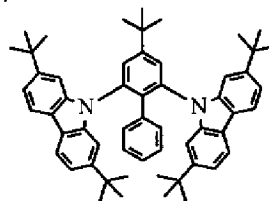
(5-149)



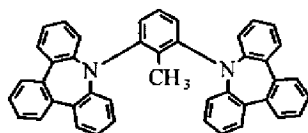
(5-150)



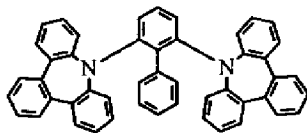
(5-151)



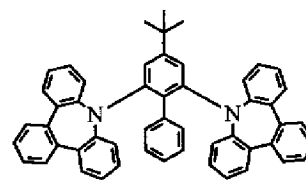
(5-152)



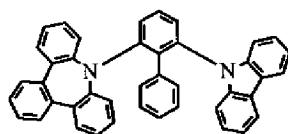
(5-153)



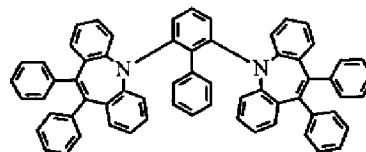
(5-154)



(5-155)

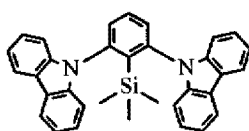


(5-156)

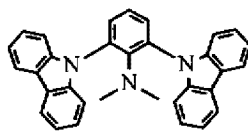


(5-157)

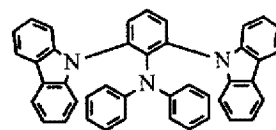
[0108]



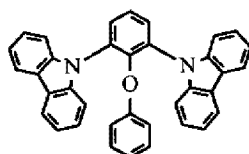
(5-159)



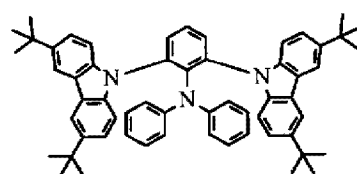
(5-160)



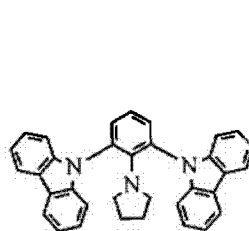
(5-161)



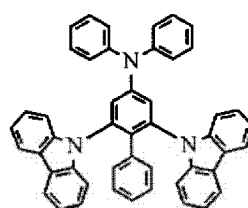
(5-162)



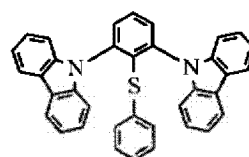
(5-163)



(5-164)



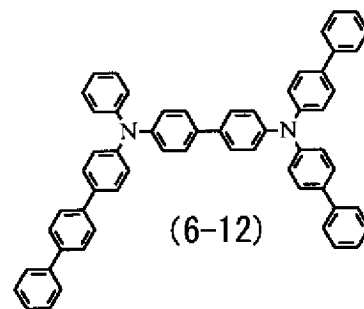
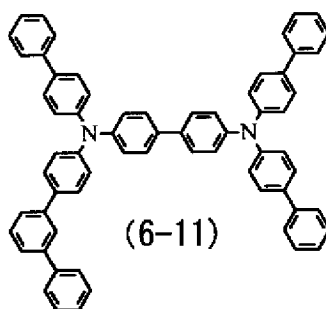
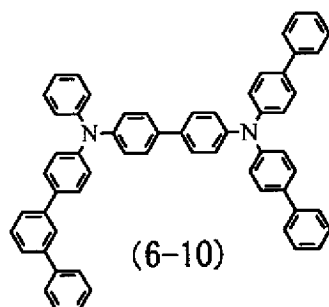
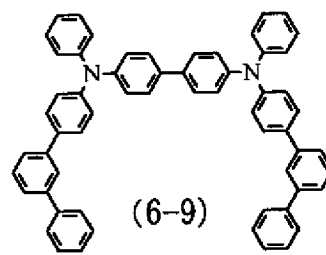
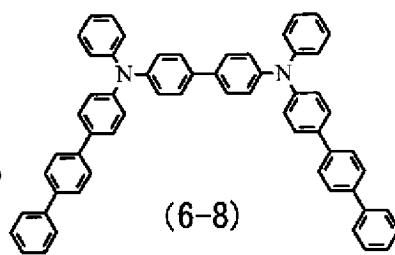
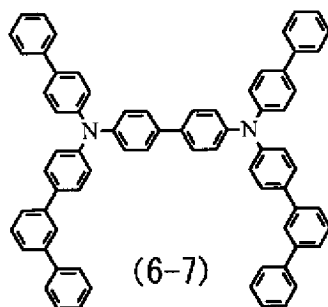
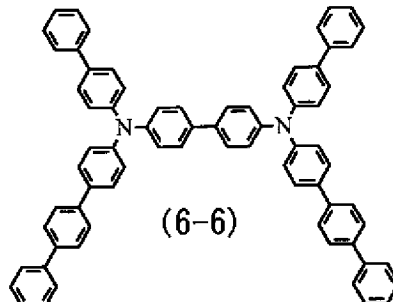
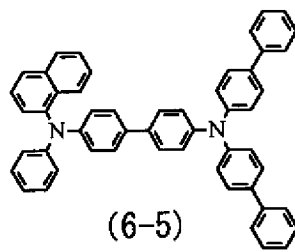
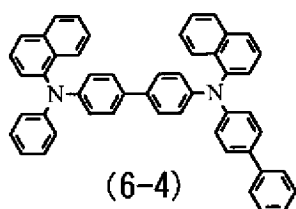
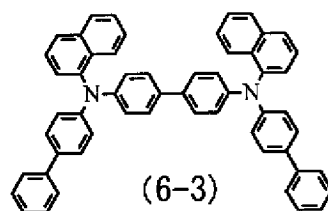
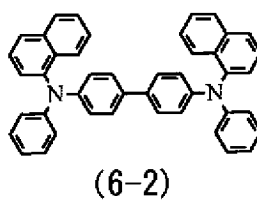
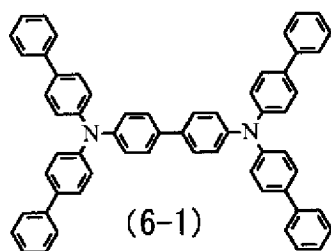
(5-165)



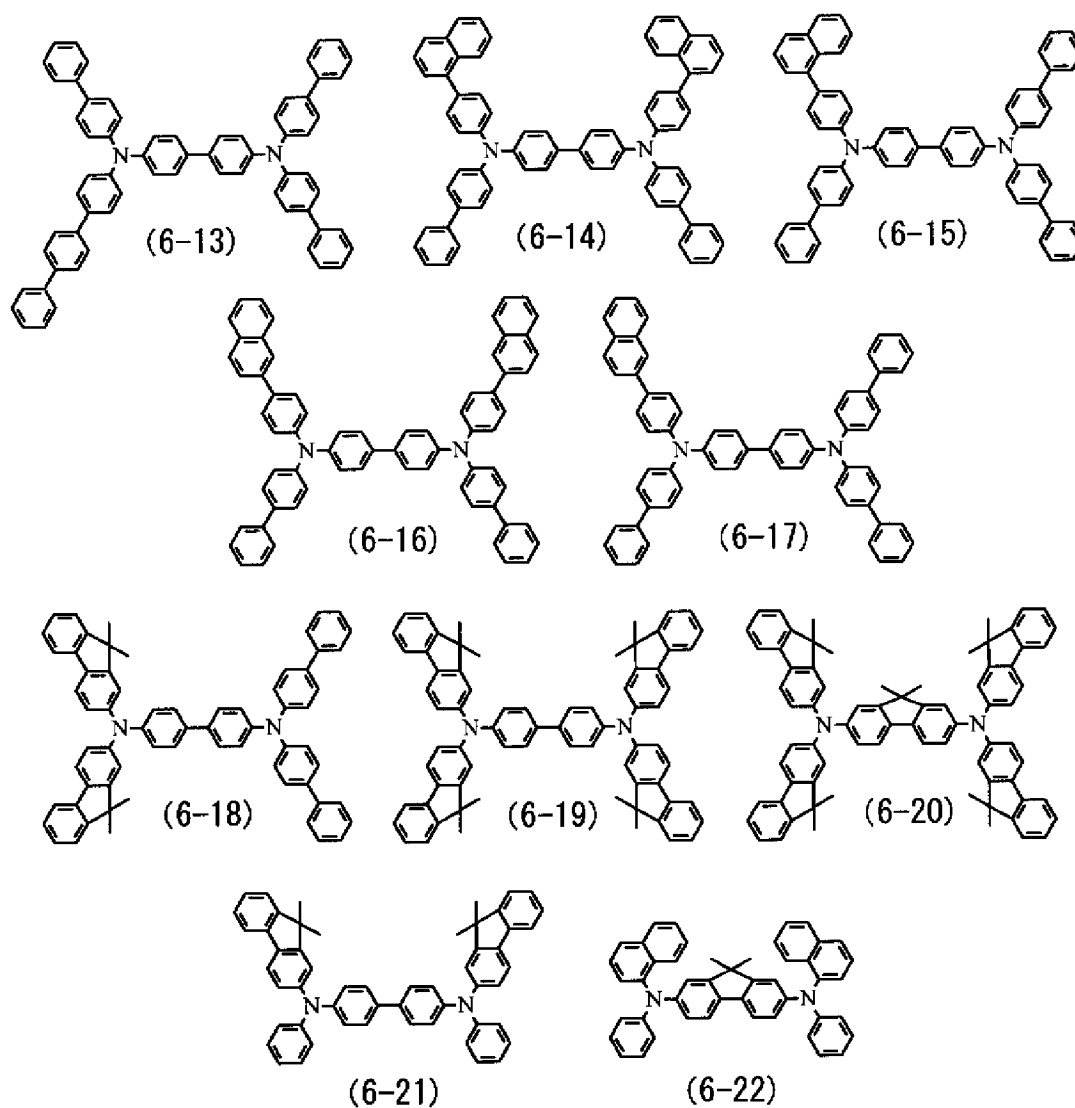
(5-166)

[0109] 式 (6) 代表的化合物由下式 (6-1) ~ (6-45) 代表的那些例示。

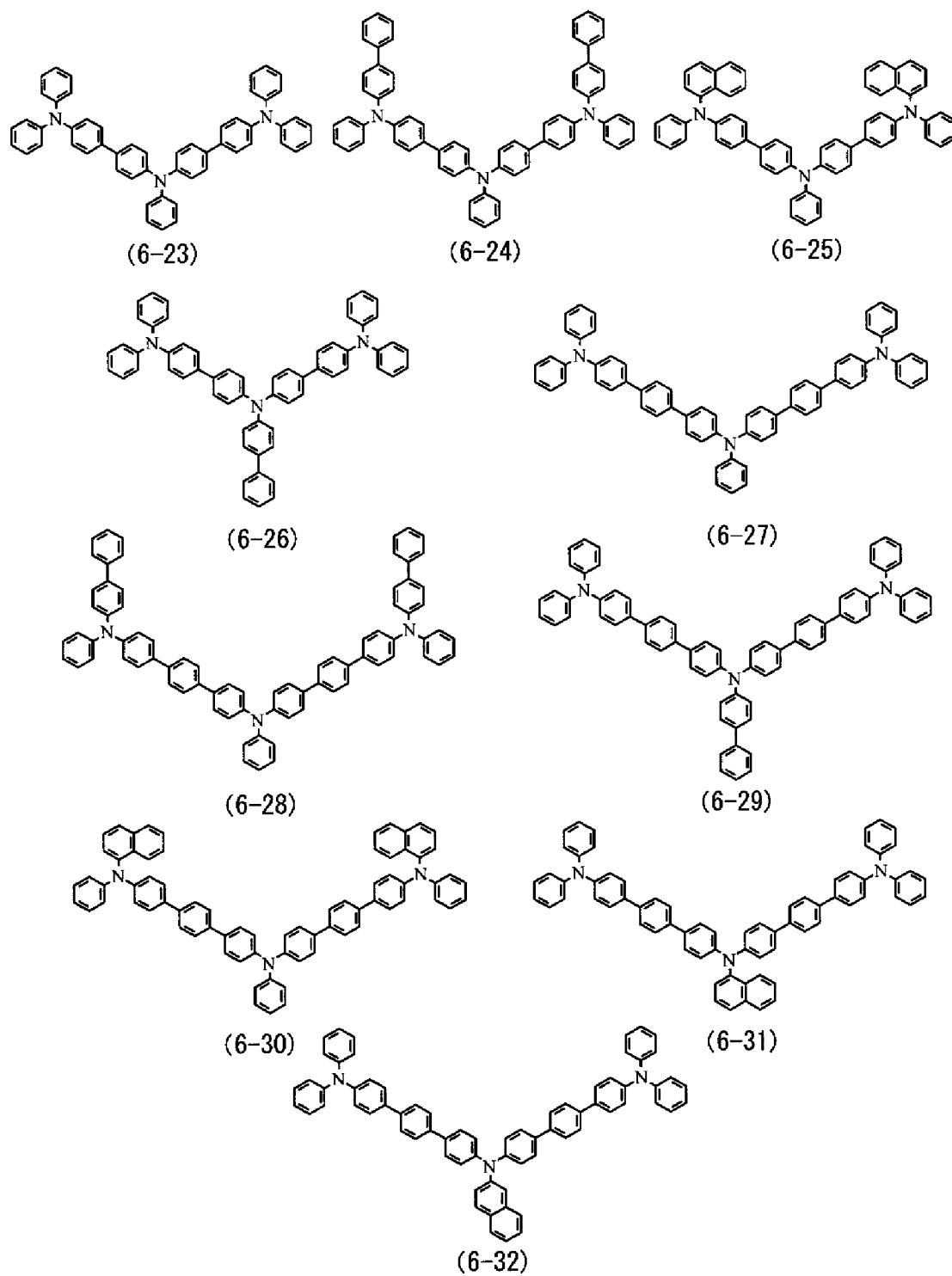
[0110]



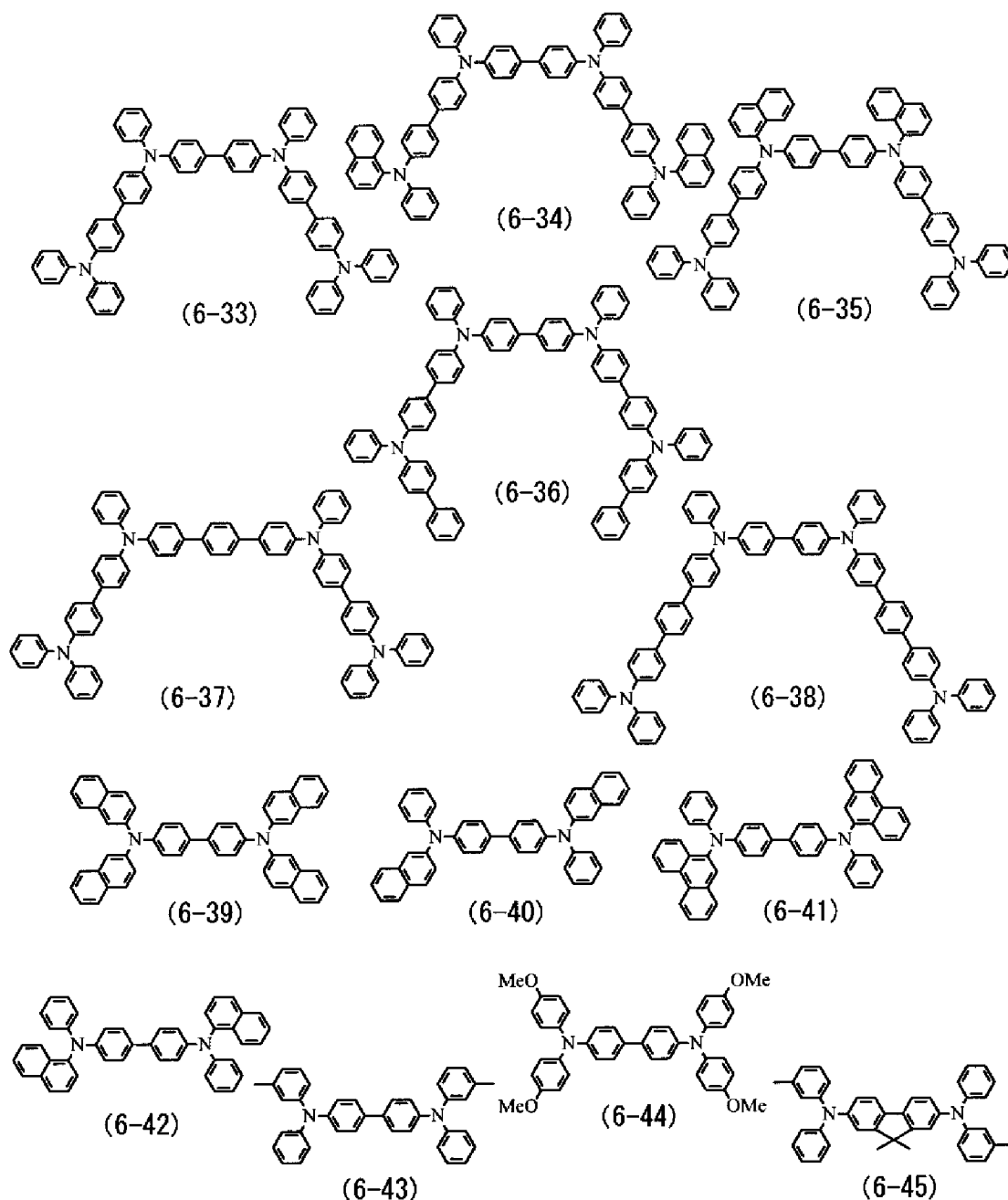
[0111]



[0112]

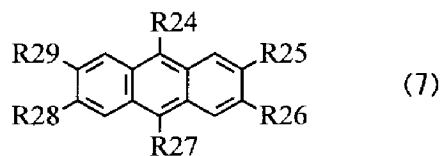


[0113]



[0114] 将要加到红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 中的低分子化合物包括式 (7) 代表的那些,但不限于此。

[0115]



[0116] (其中 R24 ~ R29 每一个代表氢原子、卤原子、羟基、碳原子数 20 以下的烷基、烯基、具有羰基的基团、具有羰基酯基团的基团、具有烷氧基的基团、具有氰基的基团、具有硝基的基团、其衍生物、碳原子数 30 以下的具有甲硅烷基的基团、具有芳基的基团、具有杂环基的基团、具有氨基的基团或其衍生物。)

[0117] 如上所述,式 (7) 代表的化合物具有包含芳基的基团 R24 ~ R29。它们由以下基

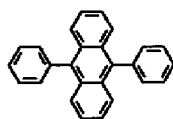
团例示：苯基、1-萘基、2-萘基、苧基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-并四苯基、2-并四苯基、9-并四苯基、1-芘基、2-芘基、4-芘基、1-蒽基(chrysenyl)、6-蒽基、2-荧蒎基、3-荧蒎基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、o-甲苯基、m-甲苯基、p-甲苯基和 p-叔丁基苯基。

[0118] 如上所述，式 (7) 代表的化合物具有包含杂环基的基团 R24 ~ R29。杂环基是含有氧原子 (O)、氮原子 (N) 或硫原子 (S) 作为杂原子的 5 元或 6 元芳香族环。下面例示的是 C₂₋₂₀ 稠合多环芳香族基团，例如，噻吩基、呋喃基、吡咯基、吡啶基、喹啉基、喹喔啉基、咪唑并吡啶基和苯并噻唑基。它们的代表性例子包括 1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、1-异吡啶基、2-异吡啶基、3-异吡啶基、4-异吡啶基、5-异吡啶基、6-异吡啶基、7-异吡啶基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、4-苯并呋喃基、5-苯并呋喃基、6-苯并呋喃基、7-苯并呋喃基、1-异苯并呋喃基、3-异苯并呋喃基、4-异苯并呋喃基、5-异苯并呋喃基、6-异苯并呋喃基、7-异苯并呋喃基、喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基、4-咪唑基、9-咪唑基、1-菲啶基、2-菲啶基、3-菲啶基、4-菲啶基、6-菲啶基、7-菲啶基、8-菲啶基、9-菲啶基、10-菲啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基和 9-吡啶基。

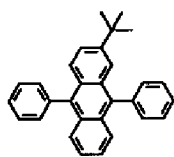
[0119] 在式 (7) 中，具有氨基的基团 R24 ~ R29 包括烷基氨基、芳基氨基和芳烷基氨基。这些基团应该优选具有 C₁₋₆ 脂肪族烃基和 / 或 C₁₋₄ 芳香族环基，如二甲基氨基、二乙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基、二甲苯基氨基、二联苯基氨基和二萘基氨基。上述取代基可以形成由两个以上取代基构成的稠合环，或者可以包括其衍生物。

[0120] 式 (7) 代表的化合物一般由式 (7-1) ~ (7-51) 代表的那些例示。

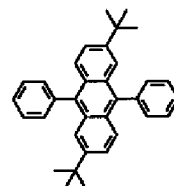
[0121]



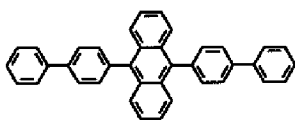
(7-1)



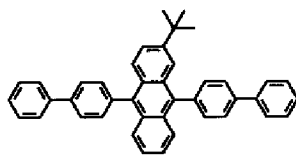
(7-2)



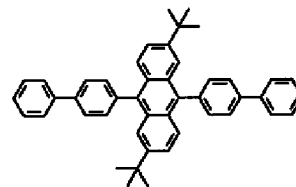
(7-3)



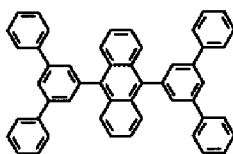
(7-4)



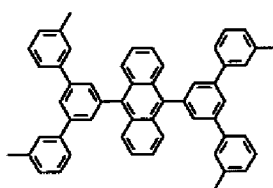
(7-5)



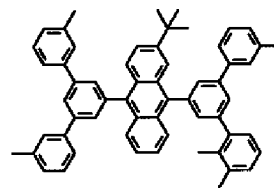
(7-6)



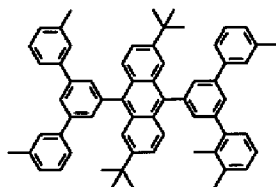
(7-7)



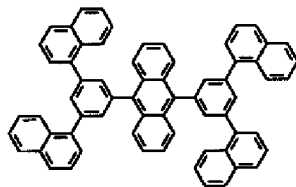
(7-8)



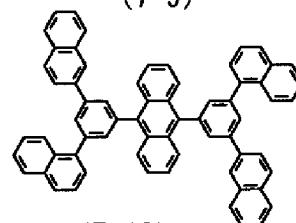
(7-9)



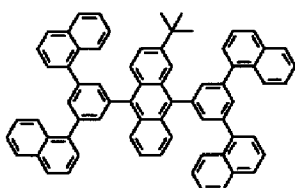
(7-10)



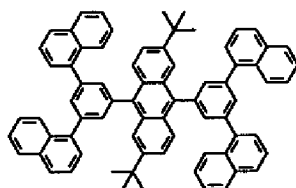
(7-11)



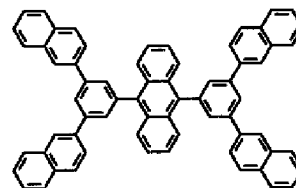
(7-12)



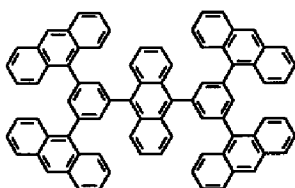
(7-13)



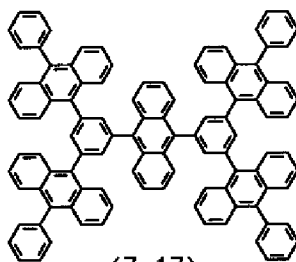
(7-14)



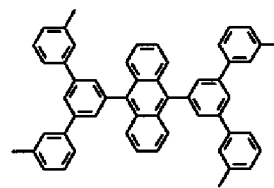
(7-15)



(7-16)

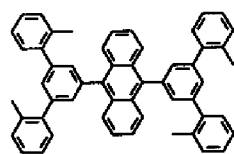


(7-17)

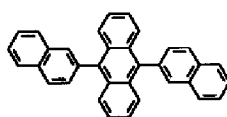


(7-18)

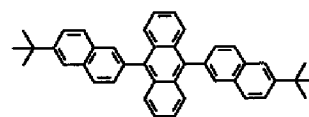
[0122]



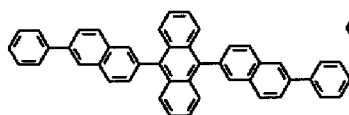
(7-19)



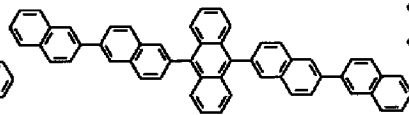
(7-20)



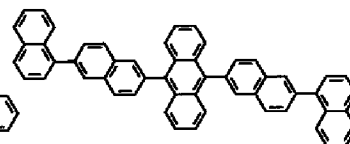
(7-21)



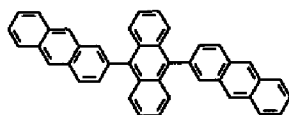
(7-22)



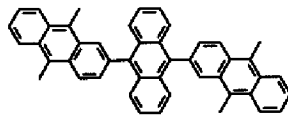
(7-23)



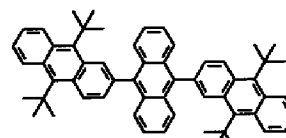
(7-24)



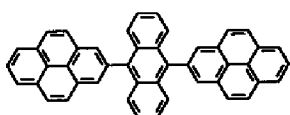
(7-25)



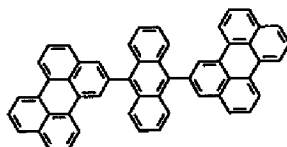
(7-26)



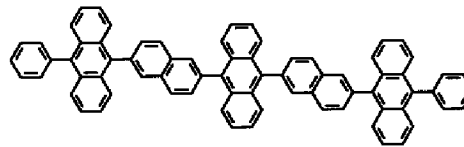
(7-27)



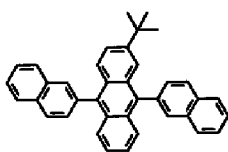
(7-28)



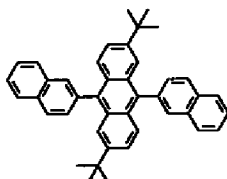
(7-29)



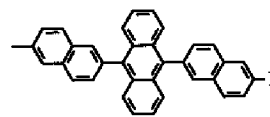
(7-30)



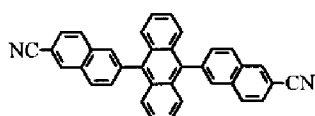
(7-31)



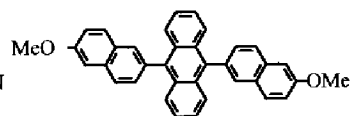
(7-32)



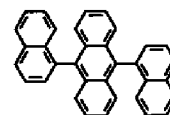
(7-33)



(7-34)

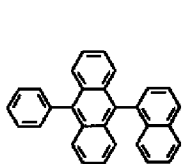


(7-35)

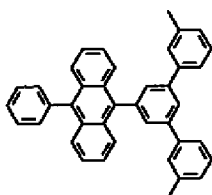


(7-36)

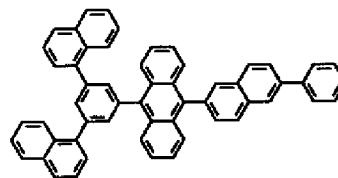
[0123]



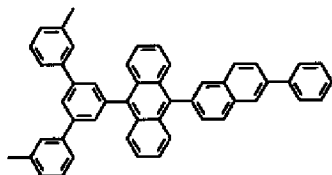
(7-37)



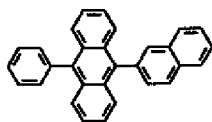
(7-38)



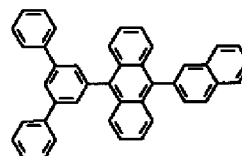
(7-39)



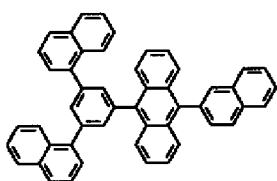
(7-40)



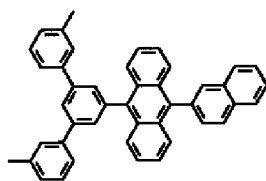
(7-41)



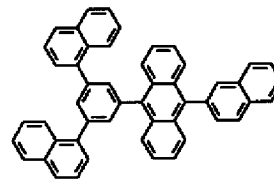
(7-42)



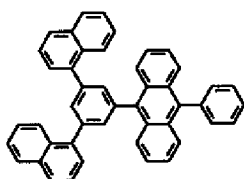
(7-43)



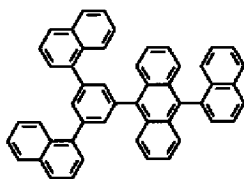
(7-44)



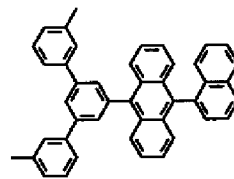
(7-45)



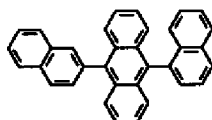
(7-46)



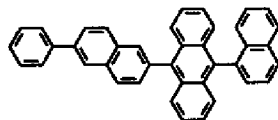
(7-47)



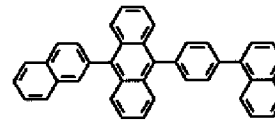
(7-48)



(7-49)



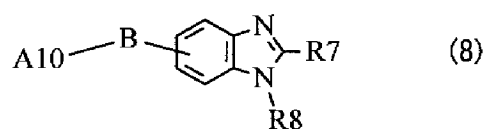
(7-50)



(7-51)

[0124] 此外,将要加到红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 中的低分子化合物包括能够进行电子输送的那些。它们的代表性但非限制性例子是分别由下式 (8)、(9) 和 (10) 代表的苯并咪唑衍生物、吡啶基苯基衍生物和联吡啶衍生物。

[0125]

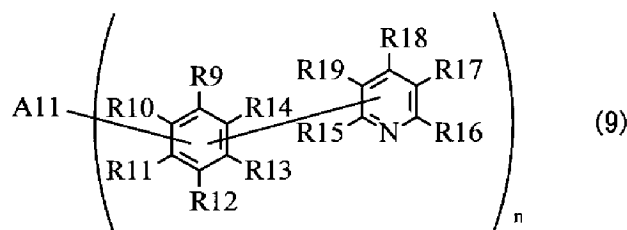


(8)

[0126] (其中 A10 代表氢原子、卤原子、C₁₋₂₀ 烷基、具有通过稠合 3 ~ 40 个芳香族环形成的多环芳香族烃基的 C₆₋₆₀ 烃基、含氮杂环基或其衍生物;B 代表单键、二价芳香族环基或其衍生物;和 R7 和 R8 每一个独立地代表氢原子、卤原子、C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₆₀ 芳香族烃基、含氮杂

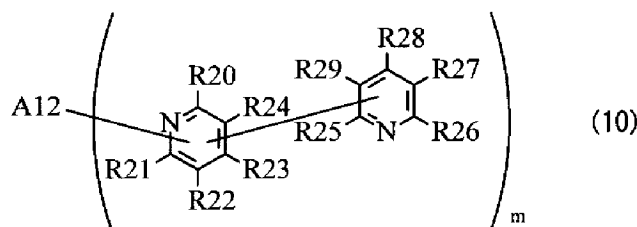
环基、 C_{1-20} 烷氧基或其衍生物。)

[0127]



[0128] (其中 A11 代表通过稠合 2 ~ 5 个芳香族环形成的 n 价基团 (通常是通过稠合 3 个芳香族环形成的 n 价并苯系芳香族环或其衍生物); R9 ~ R14 每一个独立地代表氢原子、卤原子或者与 A11 或 R15 ~ R19 中任一个连接的自由价; R15 ~ R19 每一个独立地代表氢原子、卤原子或者与 R9 ~ R14 中任一个连接的自由价; 和 n 是 2 以上的整数。n 个吡啶基苯基可以相同或不同。)

[0129]



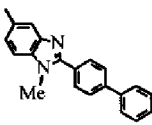
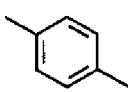
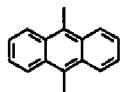
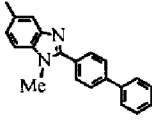
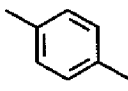
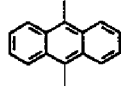
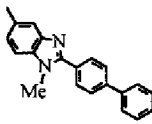
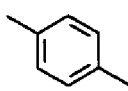
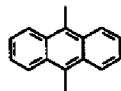
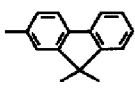
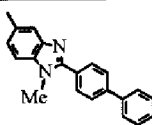
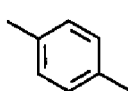
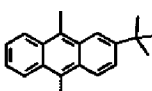
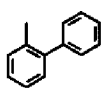
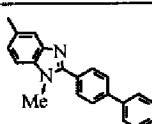
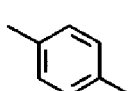
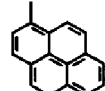
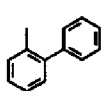
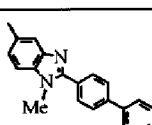
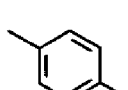
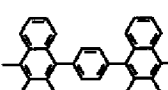
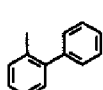
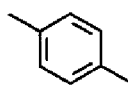
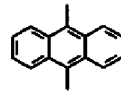
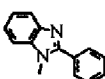
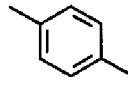
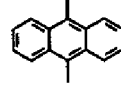
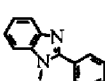
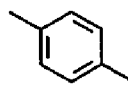
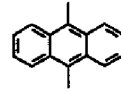
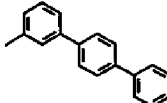
[0130] (其中 A12 代表通过稠合 2 ~ 5 个芳香族环形成的 m 价基团 (通常是通过稠合 3 个芳香族环形成的 m 价并苯系芳香族环或其衍生物); R20 ~ R24 每一个独立地代表氢原子、卤原子或者与 A12 或 R25 ~ R29 中任一个连接的自由价; R25 ~ R29 每一个独立地代表氢原子、卤原子或者与 R20 ~ R24 中任一个连接的自由价; 和 m 是 2 以上的整数。m 个联吡啶基可以相同或不同。)

[0131] 式 (8) 代表的化合物一般由下式 (8-1) ~ (8-49) 代表的那些例示。在式 (8-1) ~ (8-43) 中, Ar(α) 对应于式 (8) 中的含有 R7 和 R8 的苯并咪唑骨架, B 对应于式 (8) 中的 B。此外, Ar(1) 和 Ar(2) 对应于式 (8) 中的 A10, 并且它们以 Ar(1) 和 Ar(2) 的顺序结合到 B。

[0132]

	Ar (α)	B	Ar (1)	Ar (2)
(8-1)				
(8-2)				
(8-3)				
(8-4)				
(8-5)				
(8-6)				
(8-7)				
(8-8)				

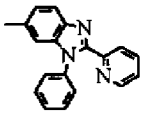
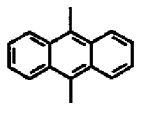
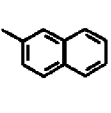
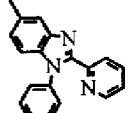
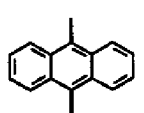
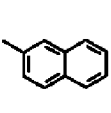
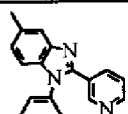
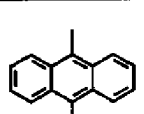
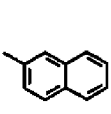
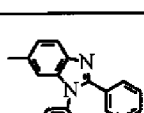
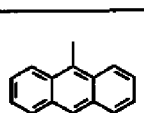
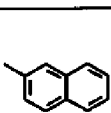
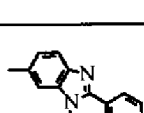
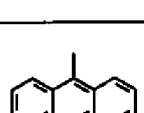
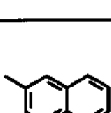
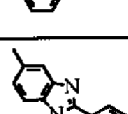
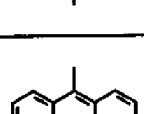
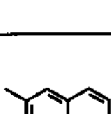
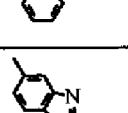
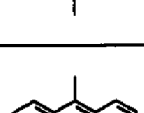
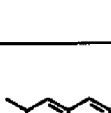
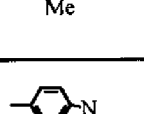
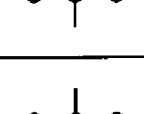
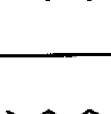
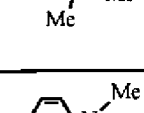
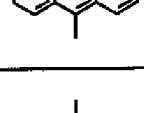
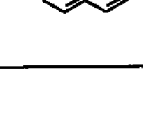
[0133]

	Ar (α)	B	Ar (1)	Ar (2)
(8-9)				
(8-10)				
(8-11)				
(8-12)				
(8-13)				
(8-14)				
(8-15)				
(8-16)				
(8-17)				

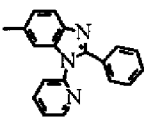
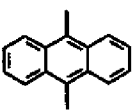
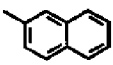
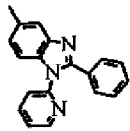
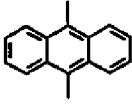
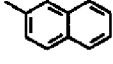
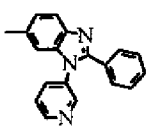
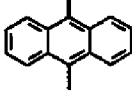
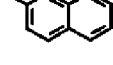
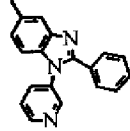
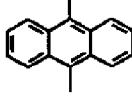
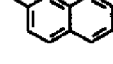
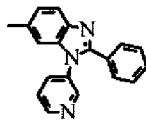
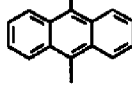
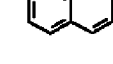
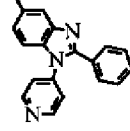
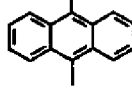
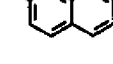
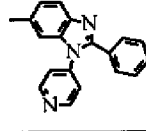
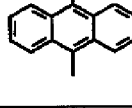
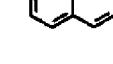
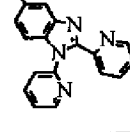
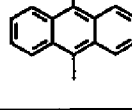
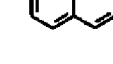
[0134]

	Ar (α)	B	Ar (1)	Ar (2)
(8-18)		—		
(8-19)		—		
(8-20)		—		
(8-21)		—		
(8-22)		—		
(8-23)		—		
(8-24)		—		
(8-25)		—		
(8-26)		—		

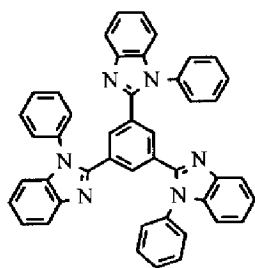
[0135]

	Ar (α)	B	Ar (1)	Ar (2)
(8-27)		—		
(8-28)		—		
(8-29)		—		
(8-30)		—		
(8-31)		—		
(8-32)		—		
(8-33)		—		
(8-34)		—		
(8-35)		—		

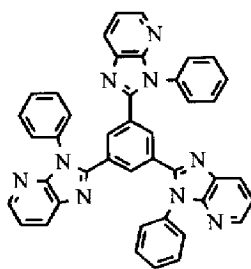
[0136]

	Ar (α)	B	Ar (1)	Ar (2)
(8-36)		—		
(8-37)		—		
(8-38)		—		
(8-39)		—		
(8-40)		—		
(8-41)		—		
(8-42)		—		
(8-43)		—		

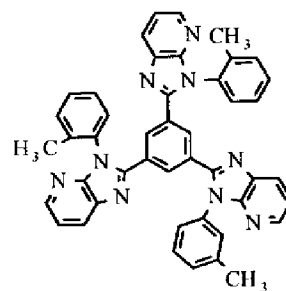
[0137]



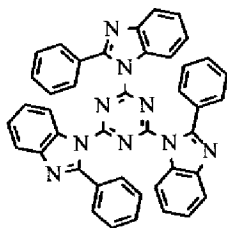
(8-44)



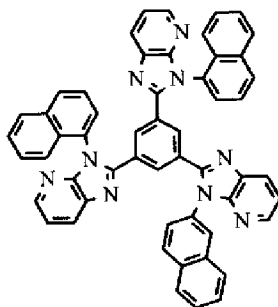
(8-45)



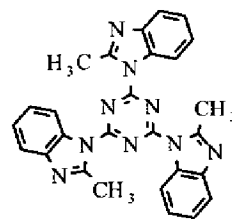
(8-46)



(8-47)



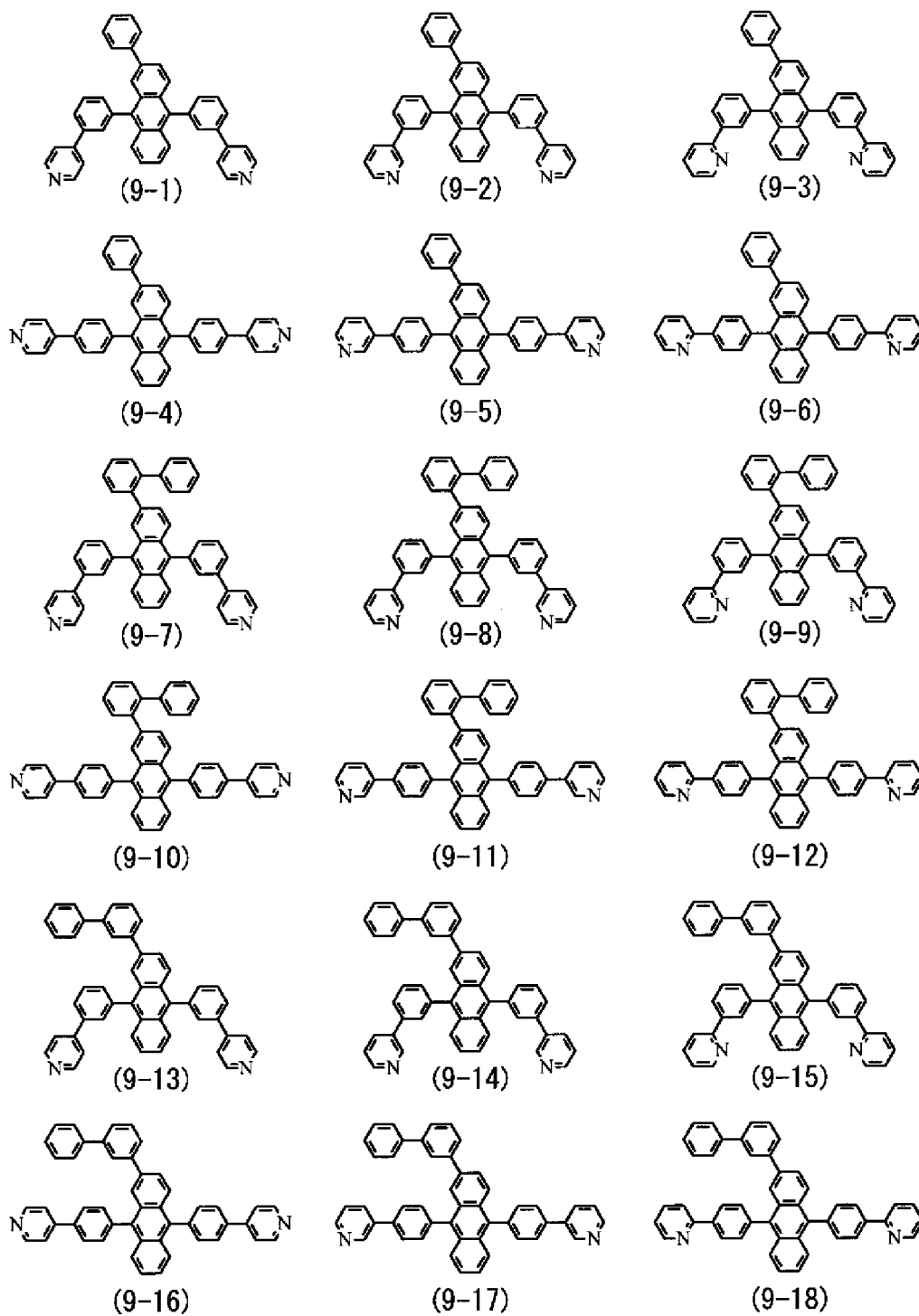
(8-48)



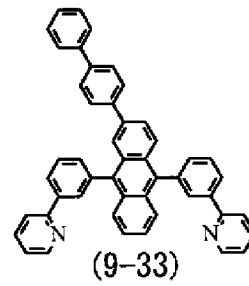
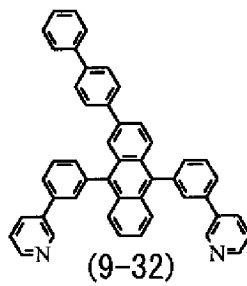
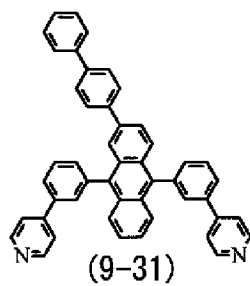
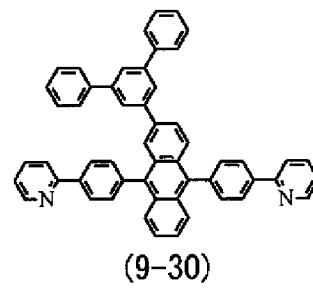
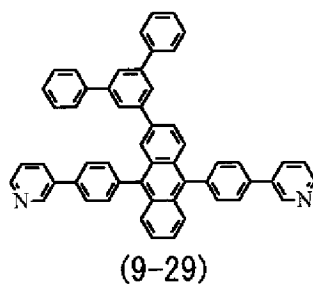
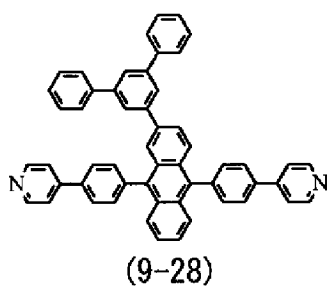
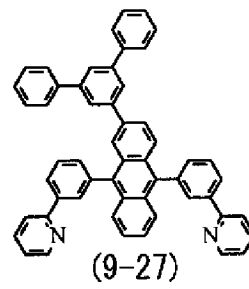
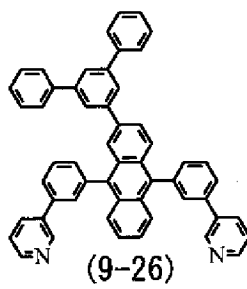
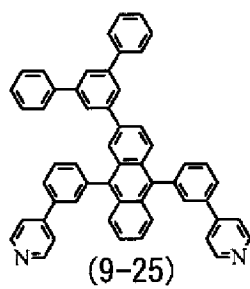
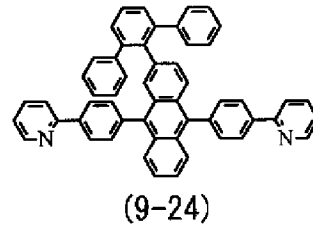
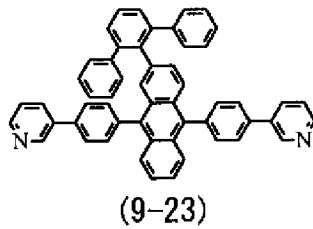
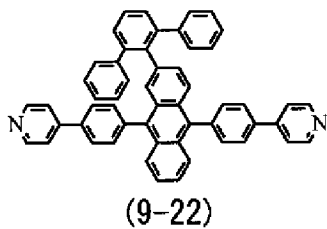
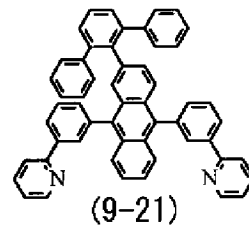
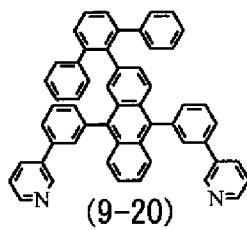
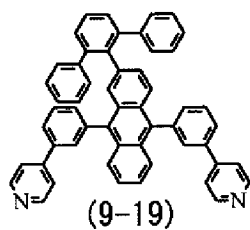
(8-49)

[0138] 式(9)代表的化合物一般由下式(9-1)～(9-81)代表的那些例示。

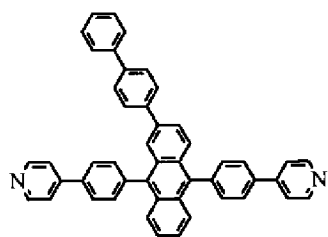
[0139]



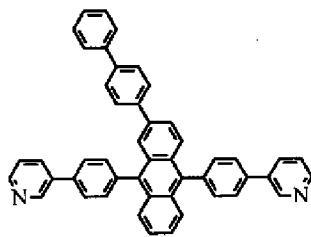
[0140]



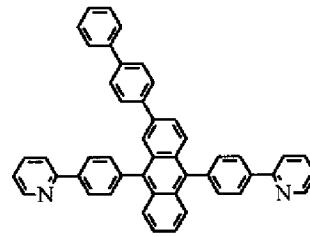
[0141]



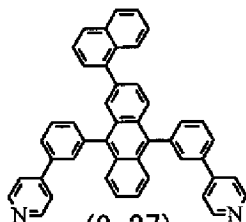
(9-34)



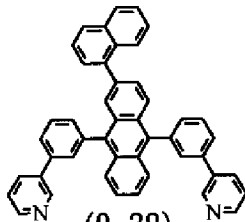
(9-35)



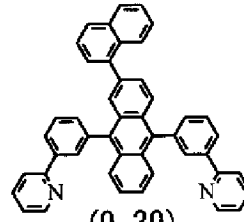
(9-36)



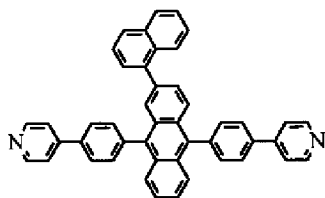
(9-37)



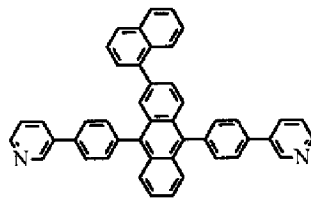
(9-38)



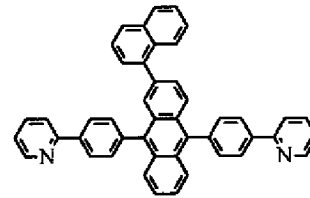
(9-39)



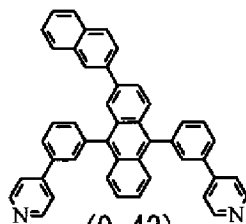
(9-40)



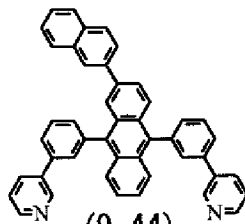
(9-41)



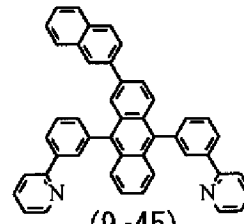
(9-42)



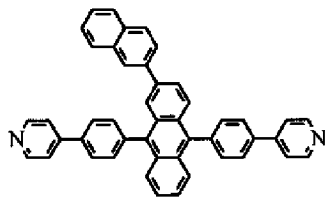
(9-43)



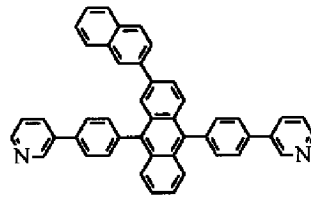
(9-44)



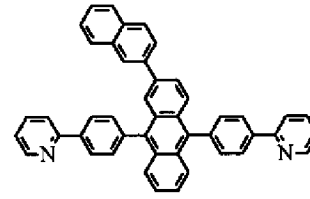
(9-45)



(9-46)

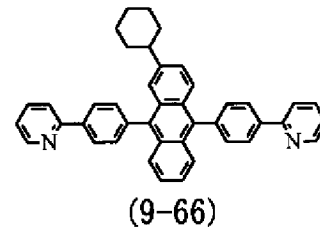
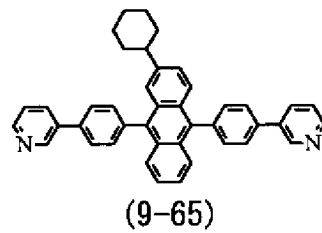
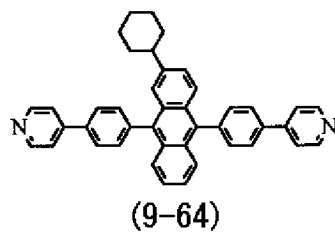
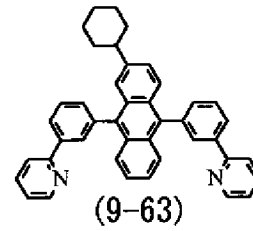
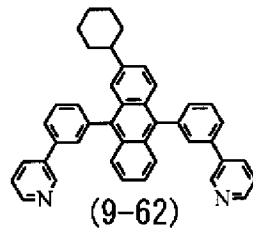
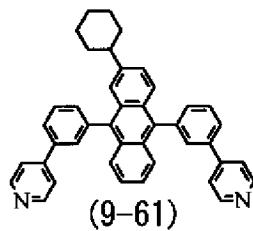
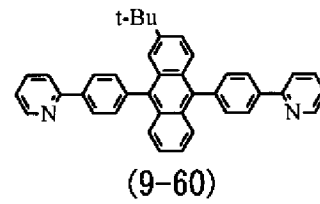
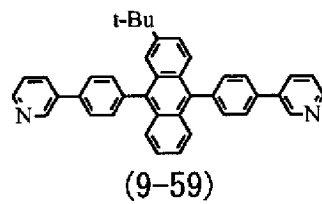
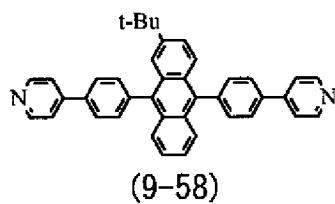
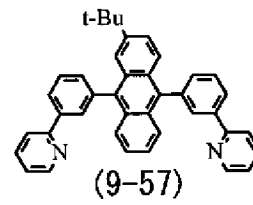
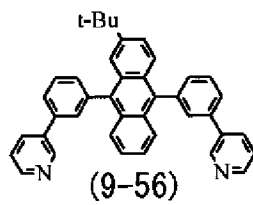
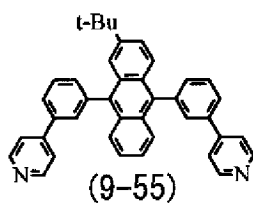
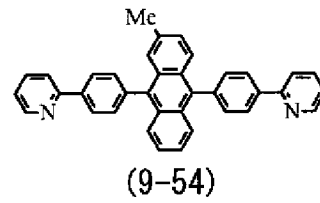
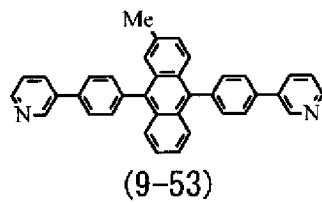
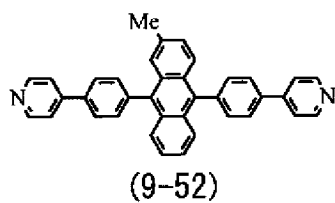
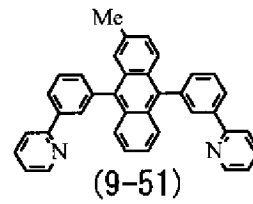
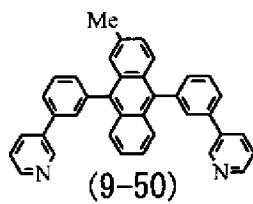
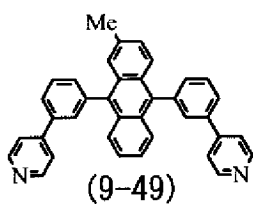


(9-47)

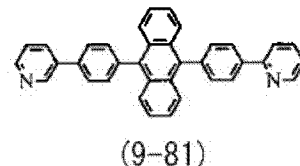
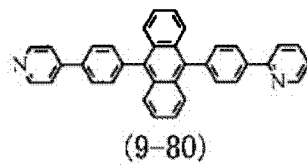
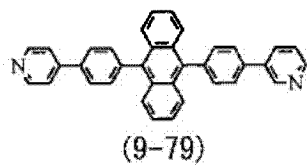
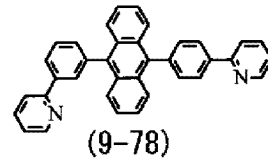
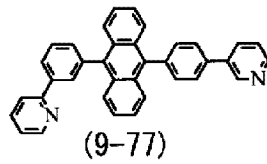
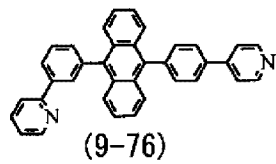
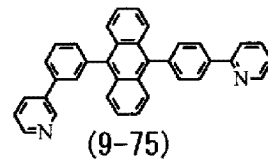
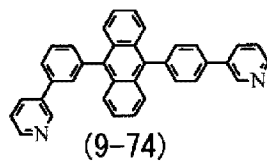
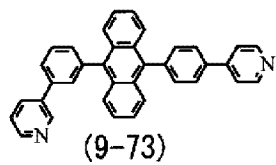
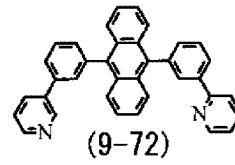
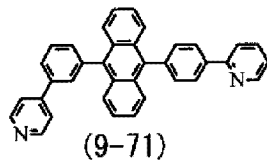
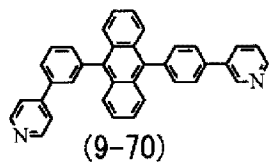
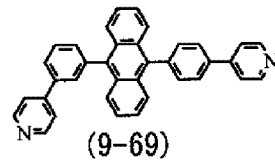
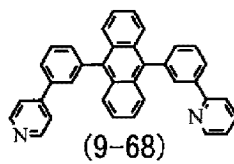
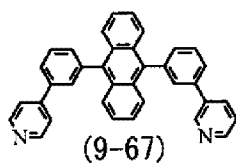


(9-48)

[0142]

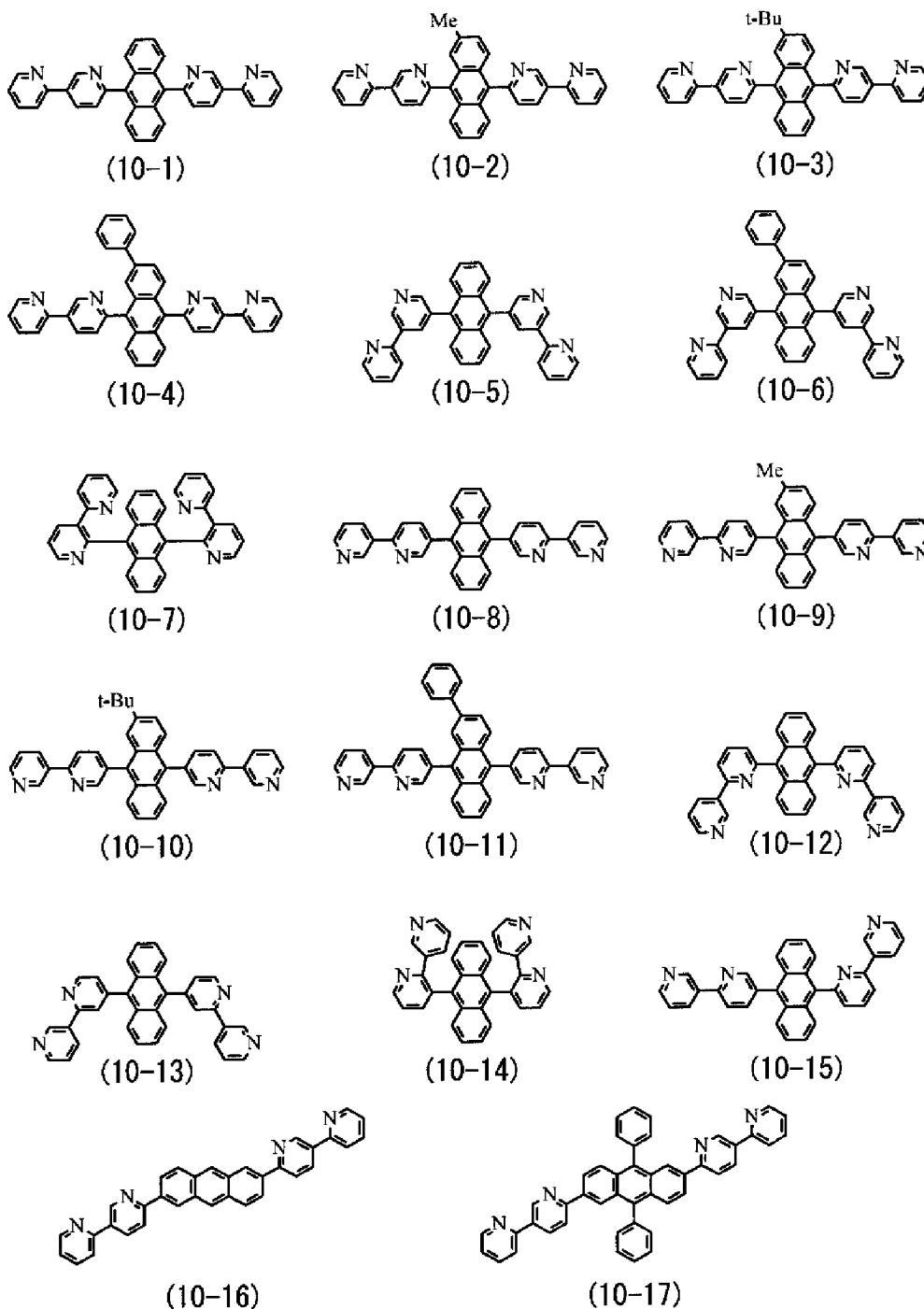


[0143]



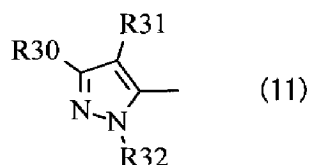
[0144] 代表的化合物式 (10) 一般由下式 (10-1) ~ (10-17) 代表的那些例示。

[0145]



[0146] 此外,除了上式 (8) ~ (10) 代表的那些化合物之外,将要加到红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 中的低分子化合物还包括下式 (11) 代表的吡唑衍生物。

[0147]

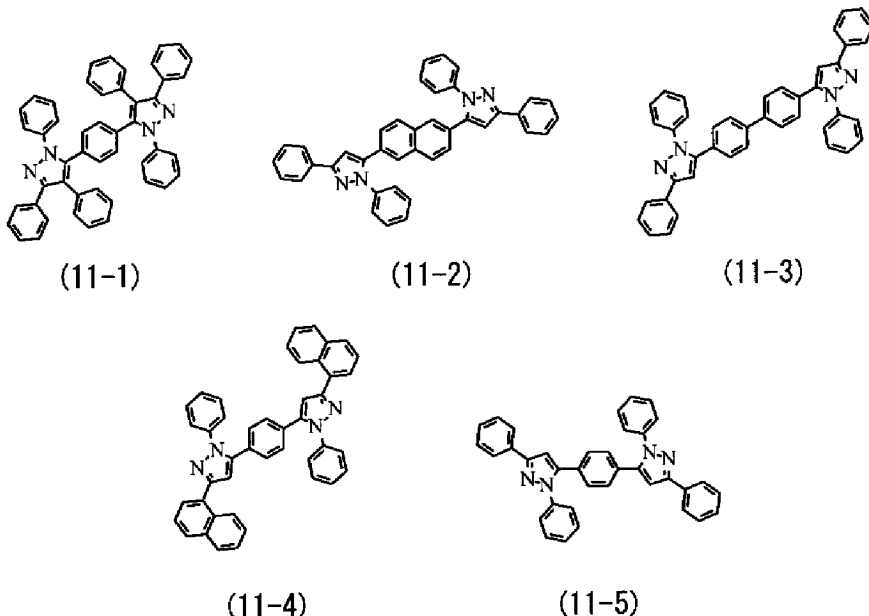


[0148] (其中 R30 ~ R32 每一个代表氢原子、通过稠合 1 ~ 3 个芳香族环形成的芳香族烃基或其衍生物、通过稠合 1 ~ 3 个具有 C₁₋₆ 烃基的芳香族环形成的芳香族烃基或其衍生物或者通过稠合 1 ~ 3 个具有 C₆₋₁₂ 芳香族烃基的芳香族环形成的芳香族烃基或其衍生物。)

[0149] 在式 (11) 代表的化合物中, R30 ~ R32 代表的芳香族烃基包括但不限于苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、2,4,5-三甲基苯基、4-乙基苯基、4-叔丁基苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基和 9-菲基。应指出, R30 ~ R32 可以相同或不同。

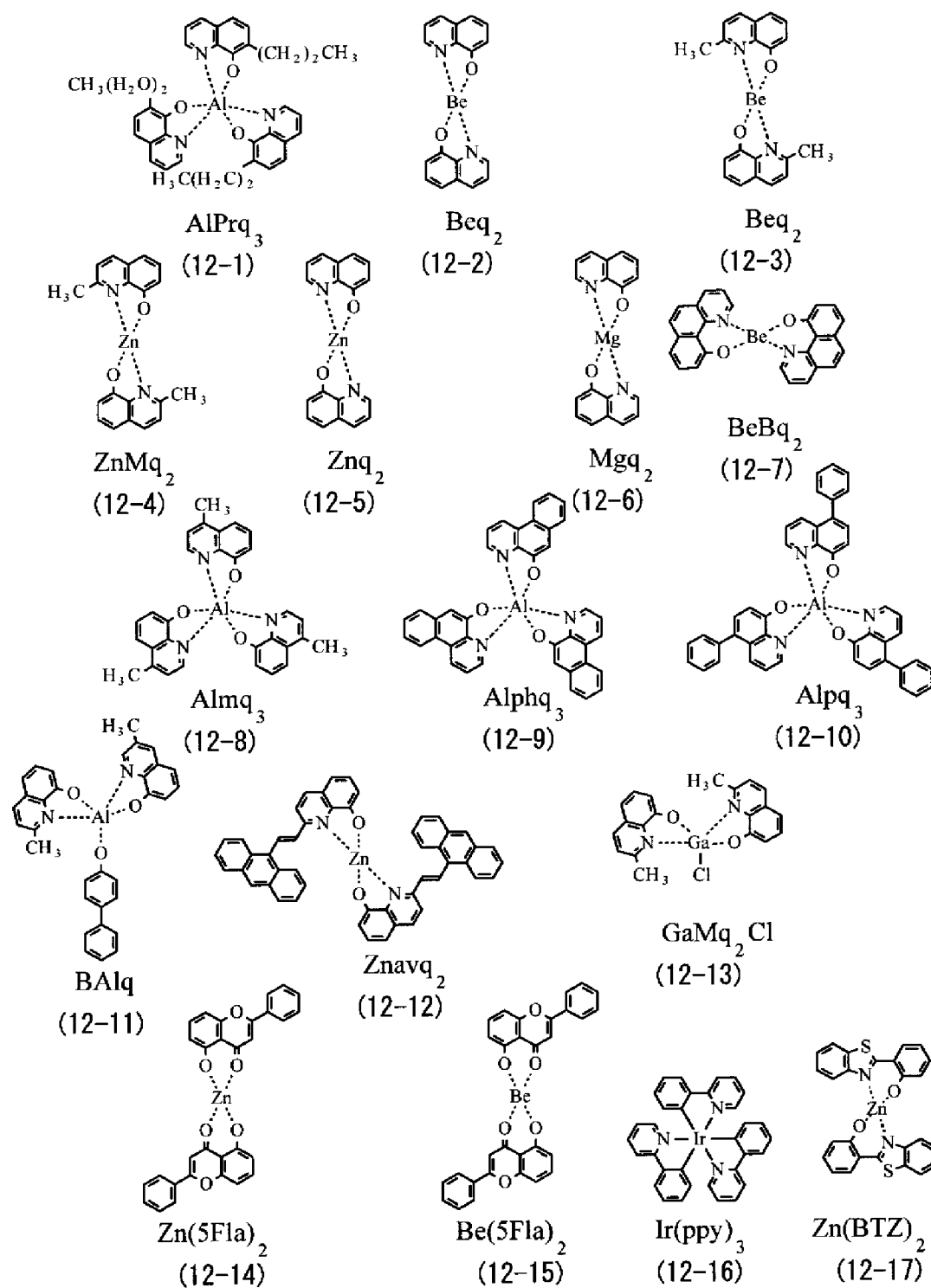
[0150] 式 (11) 代表的化合物一般由在同一分子中具有 2 个或 3 个吡唑结构的下式 (11-1) ~ (11-5) 代表的那些例示。

[0151]

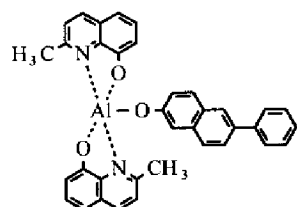


[0152] 低分子化合物可以用任何磷光材料代替,如含有选自铍 (Be)、硼 (B)、锌 (Zn)、镉 (Cd)、镁 (Mg)、金 (Au)、银 (Ag)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、铝 (Al)、钆 (Ga)、钇 (Y)、钪 (Sc)、钌 (Ru)、铑 (Rh)、锇 (Os) 和铱 (Ir) 的至少一种金属元素的金属配合物。这种金属配合物的代表性但非限制性例子由下式 (12-1) ~ (12-29) 代表。

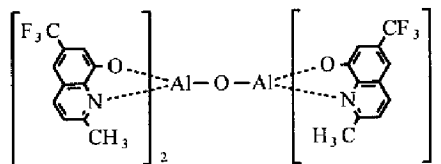
[0153]



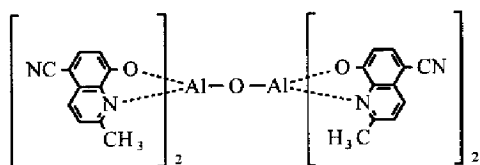
[0154]



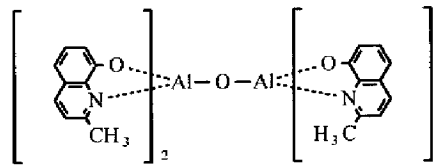
(12-18)



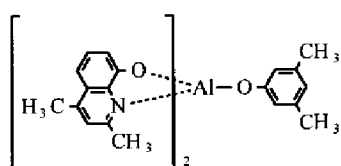
(12-19)



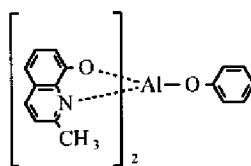
(12-20)



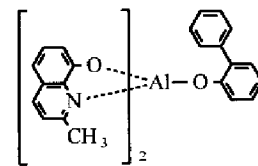
(12-21)



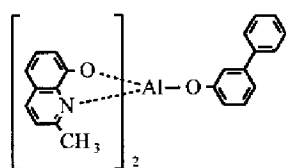
(12-22)



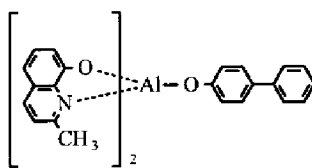
(12-23)



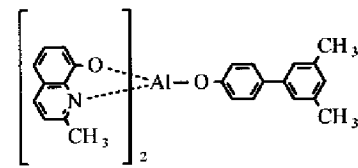
(12-24)



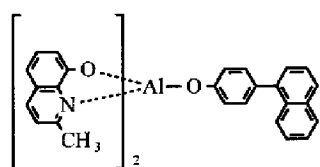
(12-25)



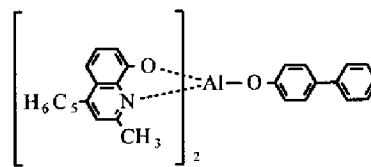
(12-26)



(12-27)



(12-28)



(12-29)

[0155] 将要加到红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 中的低分子材料不限于一种材料。可以混合使用多于一种的材料。

[0156] 电子输送层 16D 用于提高向红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的电子输送效率,并且形成在这些层的整个表面上作为共用层。例如,取决于元件的整体结构,电子输送层 16D 的厚度为 5nm ~ 300nm,优选 10nm ~ 170nm。

[0157] 电子输送层 16D 优选由具有良好电子输送性的有机材料形成。向发光层 16C 的电子输送效率提高可防止红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 由于后面将要说明的电场强度而引起的发光色的变化。有机材料的例子是电子迁移率不小于 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 且不大于 $1.0 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 的含氮杂环衍生物。

[0158] 电子输送层 16D 用的有机材料不限于一种材料。多于一种的材料可以混合在一起使用或者以叠层的形式单独使用。此外,可以将上述化合物用于后面将要说明的电子注入

层 16E。

[0159] 电子注入层 16E 用于提高电子注入效率,并且形成在电子输送层 16D 的整个表面上作为共用层。电子注入层 16E 可以由氧化锂 (Li_2O)、碳酸铯 (Cs_2CO_3) 或其混合物形成。额外例子包括诸如钙 (Ca) 和钡 (Ba) 等碱土金属、诸如锂 (Li) 和铯 (Cs) 等碱金属以及诸如铟 (In) 和镁 (Mg) 等功函数小的金属。这些金属可以单独使用或者为改善稳定性而以合金、氧化物、复合氧化物或氟化物的形式混合使用。还可以使用作为电子输送层 16D 的材料的上述式 (8-1) ~ (11-5) 代表的有机化合物。

[0160] 上电极 17 是厚度 $2\text{nm} \sim 15\text{nm}$ 的金属导电膜。导电金属是 Al、Mg、Ca 或 Na 的合金。镁与银的合金 (Mg-Ag 合金) 由于在薄膜形式时的良好导电性和低光吸收而是优选的。Mg-Ag 合金中的镁与银的比率没有特别限制。换算为膜厚度的优选 Mg/Ag 之比为 $20/1 \sim 1/1$ 。此外,上电极 17 可以由 Al 与 Li 的合金 (Al-Li 合金) 形成。

[0161] 此外,上电极 17 可以是由含有诸如喹啉铝络合物、苯乙烯胺衍生物和酞菁衍生物等有机发光材料的混合物形成的层。在这种情况下,上电极 17 可以具有能够透光的 MgAg 的额外层。应指出,在有源矩阵驱动型有机 EL 显示装置的情况下,上电极 17 形成在基板 11 的整个表面上 (膜状),使得其通过有机层 16 和隔壁 15 与下电极 14 绝缘,并且用作红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的共用电极。

[0162] 保护层 30 具有例如 $2 \sim 3\mu\text{m}$ 的厚度,可以由绝缘材料或导电材料形成。绝缘材料可以是无机非晶绝缘材料,例如非晶硅 (a-Si)、非晶碳化硅 (a-SiC)、非晶氮化硅 ($\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x$) 或非晶碳 (a-C)。这样的无机非晶绝缘材料因为不形成晶粒,所以其形成具有低透水性的良好保护层。

[0163] 密封基板 40 位于红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的上电极 17 侧。密封基板 40 与粘合层 (未图示) 一起将红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 密封。在通过密封基板向上发光的顶部发光型有机 EL 显示装置的情况下,密封基板 40 由诸如玻璃等对于由红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 产生的光透明的材料形成。密封基板 40 设置有滤色器和作为黑矩阵的遮光膜 (均未图示),从而允许由红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 产生的光射出,并吸收由红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 以及其下排列的配线所反射的外部光,从而改善对比度。在通过下电极向下发光的底部发光型有机 EL 显示装置的情况下,密封基板 40 与可见光的透过性没有关系。

[0164] 滤色器由分别配置在红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 上的红色滤色器、绿色滤色器和蓝色滤色器 (均未图示) 构成。红色滤色器、绿色滤色器和蓝色滤色器以矩形形状并排紧密形成。红色滤色器、绿色滤色器和蓝色滤色器由混合有颜料的塑料树脂制成。通过选择适宜的颜料可以增大或减小波长在或不在红色、绿色或蓝色波长内的目标光的透光性。

[0165] 滤色器具有高透光率的波长范围与从共振器结构发出的光的光谱的峰值波长 λ 一致。结果,在入射到密封基板 40 的外部光中,只有波长等于目标光的光谱的峰值波长 λ 的那部分光能够通过滤色器,而阻止其余波长的外部光进入红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B。

[0166] 遮光膜是混合有黑色着色剂的光学密度不小于 1 的黑色树脂膜或者是利用薄膜干涉的薄膜滤光器。出于经济的原因,黑色树脂膜是优选的。薄膜滤光器是由金属、金属氮化物或金属氧化物的薄膜构成的叠层,并且利用薄膜产生的干涉使光减弱。代表性例子是由铬 (Cr) 和氧化铬 (III) (Cr_2O_3) 相互叠置形成的叠层。

[0167] 可以通过以下方式来制造有机 EL 显示装置 1。

[0168] 根据图 4 所示的流程图制造有机 EL 显示装置。图 5A ~ 5G 显示制造方法的顺序步骤。第一步,从由上述材料制备基板 11 开始,在其上形成包括驱动晶体管 Tr1 的像素驱动电路 140,并且形成感光性树脂的平坦化绝缘膜 (未图示)。

[0169] (形成下电极 14 的步骤)

[0170] 在步骤 S101 中,如图 5A 所示,在基板 11 的整个表面上涂布由 ITO 制成的透明导电膜,然后使该透明导电膜图案化,以分别形成红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的下电极 14。在该步骤中,下电极 14 通过平坦化绝缘膜 (未图示) 中形成的接触孔 (未图示) 与驱动晶体管 Tr1 的漏极导通。

[0171] (形成隔壁 15 的步骤)

[0172] 在步骤 S102 中,如图 5A 所示,通过 CVD (化学气相沉积) 法在平坦化绝缘膜 (未图示) 和下电极 14 上涂布诸如 SiO_2 等无机绝缘材料,并且利用光刻技术和蚀刻技术使得到的膜图案化,从而形成下隔壁 15A。

[0173] 然后,如图 5A 所示,用由上述感光性材料制成的上隔壁 15B 覆盖下隔壁 15A。上隔壁 15B 被形成成为包围像素的发光区域。按此方式,在步骤 S102 中获得由上隔壁 15A 和下隔壁 15B 构成的隔壁 15。

[0174] 在形成隔壁 15 之后,对基板 11 的形成有下电极 14 和隔壁 15 的那侧进行氧等离子体处理,从而去除基板表面上的污染物 (有机物),以改善润湿性。具体而言,在约 70 ~ 80°C 下加热基板 11,然后在大气压力下进行氧等离子体处理。

[0175] (进行防水处理的步骤)

[0176] 在步骤 S103 中,在进行等离子体处理之后,进行防水处理,从而降低上隔壁 15B 的上表面和侧表面的润湿性。具体而言,在大气压力下使用四氟甲烷 (CF_4) 的等离子体处理,然后冷却至室温。按此方式,降低上隔壁 15B 的上表面和侧表面的润湿性。

[0177] 应指出,尽管下电极 14 的露出部和下隔壁 15A 略微受到 CF_4 等离子体处理的影响,但是由于它们的构成材料 (ITO 和 SiO_2) 与氟不兼容,因此仍然保持通过氧等离子体处理而改善的润湿性。

[0178] (形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的步骤)

[0179] 在进行防水处理后的步骤 S104 中,如图 5B 所示,在由上隔壁 15B 包围的区域内,通过旋转涂布法或液滴排出涂布法等从上述材料形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB。特别地,为精确分配材料,优选使用作为液滴排出涂布法的喷墨涂布或喷嘴涂布。

[0180] 为形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB,通过喷墨涂布法向下电极 14 的露出部上涂布聚苯胺或聚噻吩等的溶液或分散液,然后,进行加热干燥。

[0181] 干燥步骤后,在氧气中或在大气中进行高温加热,使得诸如聚苯胺或聚噻吩等导电性聚合物材料由于氧化而增强导电性。

[0182] 在该步骤中的加热在 150 ~ 300°C,优选 180 ~ 250°C 下进行,并且取决于加热温

度和气氛,进行 5 ~ 300 分钟,优选 10 ~ 240 分钟,使得干燥后的膜厚度为 5nm ~ 100nm,优选 8nm ~ 50nm。

[0183] (形成空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 的步骤)

[0184] 在图 5C 所示的步骤 S105 中,通过旋转涂布法或液滴排出涂布法分别在步骤 S104 中形成的空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 上形成含有上述聚合物材料的空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB。特别地,为精确分配材料到由上隔壁 15B 包围的区域内,优选使用作为液滴排出涂布法的喷墨涂布或喷嘴涂布。

[0185] 为形成空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB,通过例如喷墨涂布法分别向空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的露出表面上涂布聚合物材料和低分子材料的混合溶液或分散液,然后,进行加热干燥。按此方式,形成红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB。

[0186] 干燥步骤后,进行高温加热。干燥和后续加热优选在主要由氮气 (N_2) 构成并且基本上没有不利于得到的有机 EL 显示装置的发光效率和寿命的氧气和水蒸汽的气氛中进行。在加热步骤中,氧气或水蒸汽的影响很大。氧气浓度为 0.1 ~ 100ppm,优选不超过 50ppm。当氧气浓度大于 100ppm 时,由于在所形成薄膜的界面上的污染,因而得到的有机 EL 显示装置的发光效率和寿命很差。然而,从设备成本的角度来看,在氧气浓度小于 0.1ppm 下进行处理是不切实际的。

[0187] 以露点表达的水蒸汽浓度为 $-80^{\circ}\text{C} \sim -40^{\circ}\text{C}$,优选不超过 -50°C ,更优选不超过 -60°C 。露点大于 -40°C 的水蒸汽会污染所形成薄膜的界面,从而降低得到的有机 EL 显示装置的发光效率和寿命。从设备成本的角度来看,保持露点低于 -80°C 的水蒸汽浓度在批量生产时是不切实际的。

[0188] 在该步骤中的加热温度为 $100 \sim 230^{\circ}\text{C}$,优选 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。加热温度应该低于在形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的步骤中的温度。取决于加热温度和气氛,加热时间为 5 ~ 300 分钟,优选 10 ~ 240 分钟。取决于元件的整体结构,干燥后的膜厚度为 10nm ~ 200nm,优选 15nm ~ 150nm。

[0189] (形成红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的步骤)

[0190] 在图 5D 所示的步骤 S106 中,分别在红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 上从上述聚合物材料和低分子材料的混合物形成红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB。该步骤通过旋转涂布法或液滴排出涂布法进行。具体而言,为精确分配材料到由上隔壁 15B 包围的区域内,优选使用作为液滴排出涂布法的喷墨涂布或喷嘴涂布。

[0191] 为形成红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB,通过例如喷墨涂布法分别向空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 的露出表面上涂布聚合物材料和低分子材料的混合溶液或分散液。该溶液或分散液含有在二甲苯和环己基苯的 2 : 8 混合物中的 1wt% 的溶质。在涂布步骤之后,按与形成红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 的步骤相同方式进行加热处理(干燥)。

[0192] 应指出,在前述各步骤中,干燥和加热应该分开进行,因为在干燥过程中,就在涂布后形成的膜保持高度流动性并且厚度易受影响。优选在常压下没有气流的均匀干燥。干燥步骤后的加热步骤应该通过缓慢加热进行,使得残存的少量溶剂能够从在某种程度上流

动性降低并且硬化的膜完全蒸发。按此方式进行加热允许重新排列发光材料和空穴输送材料的分子。

[0193] (形成电子输送层 16D、电子注入层 16E 和上电极 17 的步骤)

[0194] 在如图 5E、图 5F 和图 5G 所示的步骤 S107、S108 和 S109 中,通过气相沉积分别在之前形成的红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的整个表面上从上述材料相继形成电子输送层 16D、电子注入层 16E 和上电极 17。

[0195] 通过因成膜粒子的小能量而对下层影响最小的气相沉积或 CVD,将上电极 17 用保护层 30 覆盖。例如,可以通过 CVD 在常温下形成非晶氮化硅的保护层 30 ($2 \sim 3 \mu\text{m}$ 厚),使得有机层 16 不会劣化而引起亮度降低,其他条件被适宜地调节成使膜上的应力最小并防止保护层 30 剥落。

[0196] 在不使用掩模的情况下在整个表面上形成电子输送层 16D、电子注入层 16E、上电极 17 和保护层 30。此外,优选在同一成膜装置内连续形成它们,使得在制造过程中它们不会暴露在大气中。因此,可防止大气中的水蒸汽而引起有机层 16 劣化。

[0197] 在与下电极 14 同时形成辅助电极(未图示)的情况下,在形成上电极 17 之前,可以通过激光烧蚀去除形成在辅助电极的整个上表面上的有机层 16,使得上电极 17 直接连接至辅助电极,从而改善接触性。

[0198] 在形成保护层 30 后,将由上述材料形成的密封基板 40 用由上述材料形成的遮光膜覆盖。接下来,通过利用适宜材料旋转涂布密封基板 40,并且通过光刻技术进行图案化,然后烧结,从而在密封基板 40 上顺次形成红色滤色器、绿色滤色器和蓝色滤色器(均未图示)。

[0199] 将保护层 30 用粘合层(未图示)覆盖,密封基板 40 与保护层 30 通过位于它们中间的粘合层贴合。这样,完成了如图 1~3 所示的有机 EL 显示装置 1。

[0200] 有机 EL 显示装置 1 的操作方式是,各像素通过写入晶体管 Tr2 的栅极从扫描线驱动电路 130 接收扫描信号,同时通过写入晶体管 Tr2 从信号线驱动电路 120 供给的图像信号被保持在保持电容 Cs 中。换句话说,响应于保持电容 Cs 中所保持的信号,对驱动晶体管 Tr1 的开/关进行控制。结果,驱动电流 Id 被供给到红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B,从而通过空穴和电子的再结合进行发光。取决于有机 EL 显示装置是底部发光型的还是顶部发光型的,所产生的光分别从下电极 14 和基板 11 射出或者从上电极 17、滤色器(未图示)和密封基板 40 射出。

[0201] 由于在过去的有机 EL 元件中,通过涂布从聚合物材料形成发光层并且通过真空沉积从低分子材料形成电子输送层,因而从电子输送层向各发光层的电子注入效率很低,上述的有机 EL 元件与过去的有机 EL 元件不同。其原因在于,如上所述,在聚合物材料和低分子材料之间存在能级差,并且通过涂布形成的发光层界面受到污染而阻碍电子输送。由于这些缺点,过去的有机 EL 元件发光效率低并且寿命短。低发光效率和短寿命对于有机 EL 显示装置是致命的问题。

[0202] 根据本实施方案的有机 EL 元件与过去的有机 EL 元件不同之处在于,各发光层 16C 加入有低分子材料。这种结构导致发光层 16C 和电子输送层 16D 之间的能级差很小并且从上电极 17 向发光层 16C 的电子注入效率提高。结果,注入到各发光层 16C 的空穴和电子之间的载流子平衡最佳,并且发光效率提高,寿命延长。

[0203] 如上所述,在根据本实施方案的有机 EL 显示装置 1 中,各色发光层 16C 加入有低分子材料,从而改善了从上电极 17 向发光层 16C 的电子注入效率。结果,注入到发光层 16C 的电子量增大,并且没有因形成方法不同所带来的污染而在发光层 16C 和电子输送层 16D 之间的界面上发生的阻碍。即,本实施方案中使用的方法解决了过去通过印刷方法制造有机 EL 元件带来的问题,从而实现了有效的电子注入、有效的发光和延长的寿命。上述实施方案允许制造发光效率改善和寿命延长的有机 EL 显示装置。

[0204] (第二实施方案)

[0205] 下面说明第二实施方案。与第一实施方案相同的构成要素被赋予相同的附图标记,并且不再进行说明。没有附图用于显示出根据本发明第二实施方案的有机 EL 显示装置的整体结构。与第一实施方案同样,根据第二实施方案的有机 EL 显示装置具有显示区域,该显示区域由在基板 11 上以矩阵形式排列的红色有机 EL 元件 20R、绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 构成。在显示区域中设置有像素驱动电路。

[0206] 显示区域中的红色有机 EL 元件 20R、绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 构成矩阵形式,使得彼此相邻的红色有机 EL 元件 20R、绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 的组合构成一个像素。

[0207] 与第一实施方案同样,在显示区域的周边设置有用画面显示的信号线驱动电路和扫描线驱动电路。

[0208] 图 6 示出根据第二实施方案的有机 EL 显示装置 2 的剖面结构。与第一实施方案同样,红色有机 EL 元件 20R、绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 均由向上顺次叠置的基板 11、像素驱动电路的驱动晶体管 Tr1、平坦化绝缘膜(未图示)、作为阳极的下电极 14、隔壁 15、包括后面将要说明的发光层 26C 的有机层 26 和作为阴极的上电极 17 构成。第二实施方案与第一实施方案在基板 11、下电极 14、隔壁 15、上电极 17、保护层 30 和密封基板 40 的结构方面相同(除了有机层 26)。

[0209] 根据第二实施方案的有机 EL 显示装置 2 与第一实施方案的不同之处在于,在红色发光层 26CR、绿色发光层 26CG 和蓝色发光层 26CB 与电子输送层 26D 之间形成有覆盖整个表面的空穴阻挡层 26F。

[0210] 具体而言,与第一实施方案中的红色有机 EL 元件 10R 相似,红色有机 EL 元件 20R 的有机层 26 由从下电极 14 侧向上叠置的空穴注入层 26AR、空穴输送层 26BR、红色发光层 26CR、空穴阻挡层 26F、电子输送层 26D 和电子注入层 26E 构成。绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 也有与上述相同的结构。即,绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 的有机层 26 由从下电极 14 侧向上叠置的空穴注入层 26AG(26AB)、空穴输送层 26BG(26BB)、绿色发光层 26CG(蓝色发光层 26CB)、空穴阻挡层 26F、电子输送层 26D 和电子注入层 26E 构成。在这些层中,空穴阻挡层 26F、电子输送层 26D 和电子注入层 26E 用作红色有机 EL 元件 20R、绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 的共用层。

[0211] 空穴阻挡层 26F 被设计用于防止空穴从发光层 26C 透入电子输送层 26D,从而提高了发光层 26C 中空穴和电子再结合的几率。空穴阻挡层 26F 用作红色发光层 26CR、绿色发光层 26CG 和蓝色发光层 26CB 的共用层。取决于元件的整体结构,空穴阻挡层 26F 的厚度为 1nm ~ 30nm,优选 5nm ~ 10nm。

[0212] 空穴阻挡层 26F 通过气相沉积从诸如单体等低分子材料形成。低聚物和聚合物不

是优选的,因为在气相沉积过程中它们易于分解。可以将分子量不同的多于两种的低分子材料混合使用。

[0213] 用于空穴阻挡层 26F 的低分子材料与用于第一实施方案中的电子输送层 16D 的低分子材料相似。可以是电子迁移率不小于 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 且不大于 $1.0 \times 10^{-1}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的含氮杂环衍生物。代表性例子包括咪唑衍生物[式(5)]、苯并咪唑衍生物[式(8)]、吡啶基苯基衍生物[式(9)]、联吡啶衍生物[式(10)]和吡唑衍生物[式(11)]。优选的材料是其中 HOMO 和 LUMO 之间的能级间隙比电子输送层 26D 的能级间隙大的材料,间隙的代表性值为 $2.8 \sim 3.5$ 。

[0214] 根据图 7 所示的流程图制造有机 EL 显示装置 2。该流程图与第一实施方案的不同之处在于,在步骤 S106 和步骤 S107 之间加入后面将要说明的形成空穴阻挡层 26F 的步骤 S201。

[0215] (形成空穴阻挡层 26F 的步骤)

[0216] 在步骤 S201 中,在之前已经形成的红色发光层 26CR、绿色发光层 26CG 和蓝色发光层 26CB 的整个表面上通过气相沉积从上述低分子材料形成空穴阻挡层 26F(作为共用层)。

[0217] 与在第一实施方案中形成的电子输送层 16D、电子注入层 16E、上电极 17 和保护层 30 的情况同样,不用掩模在整个表面上形成空穴阻挡层 26F。此外,与第一实施方案中的各层 16D、16E、17 和 30 的情况同样,优选在同一成膜装置内连续形成它们,使得在制造过程中它们不会暴露在大气中。因此,可防止大气中的水蒸汽而引起有机层 16 劣化。

[0218] 下面将要说明的额外效果证实了与第一实施方案相比第二实施方案的优点。即,有机 EL 显示装置 2 在各发光层 26CR、26CG 和 26CB 与电子输送层 26D 之间具有从 HOMO 能级与 LUMO 能级之间具有大间隙的材料形成的空穴阻挡层 26F。空穴阻挡层 26F 防止空穴从发光层 26CR、26CG 和 26CB 透入电子输送层 26D,从而提高了发光层 26C 中空穴和电子再结合的几率。这导致在具有规则排列的有机 EL 元件 20R、20G 和 20B 的彩色有机 EL 显示装置中发光效率进一步改善。

[0219] (模块和应用例)

[0220] 根据前述实施方案的有机 EL 显示装置能够应用于各种电子设备领域中,用于从外部进入的画面信号或由内部产生的画面信号显示图像或画面,例如电视机、数码相机、摄像机、笔记本个人电脑和手机。

[0221] (模块)

[0222] 根据前述实施方案的有机 EL 显示装置被用作如图 8 中所示的模块,内置在后面将要说明的应用例 1~5 中列出的各种电子装置和设备中。在该模块中,在基板 11 的一侧上具有从保护层 30 和密封基板 40 露出的区域 210。该露出区域允许配线从信号线驱动电路 120 和扫描线驱动电路 130 延长到外部连接端子(未图示)。该外部连接端子允许通过与其连接的柔性印刷电路(FPC)220 进行信号输入和输出。

[0223] (应用例 1)

[0224] 图 9 是显示应用根据上述实施方案的有机 EL 显示装置的电视机的外观的立体图。该电视机具有由前面板 310 和滤光玻璃 320 构成的画面显示单元 300。画面显示单元 300 由根据上述实施方案的有机 EL 显示装置构成。

[0225] (应用例 2)

[0226] 图 10A 和图 10B 是显示应用根据上述实施方案的有机 EL 显示装置的 数码相机的外观的立体图。该数码相机具有闪光灯 410、显示部 420、菜单键 430 和快门按钮 440。显示部 420 由根据上述实施方案的有机 EL 显示装置构成。

[0227] (应用例 3)

[0228] 图 11 是显示应用根据上述实施方案的有机 EL 显示装置的笔记本个人电脑的外观的立体图。该笔记本个人电脑由主体 510、键盘 520 和用于显示图像的显示部 530 构成。显示部 530 由根据上述实施方案的有机 EL 显示装置构成。

[0229] (应用例 4)

[0230] 图 12 是显示应用根据上述实施方案的有机 EL 显示装置的摄像机的外观的立体图。该摄像机由主体 610、设于主体 610 的前表面上的镜头 620、拍摄开始 / 停止键 630 和显示部 640 构成。显示部 640 由根据上述实施方案的有机 EL 显示装置构成。

[0231] (应用例 5)

[0232] 图 13A ~ 13G 是显示应用根据上述实施方案的有机 EL 显示装置的手机的外观的示图。该手机由借助铰链部 730 连接在一起的上壳体 710 与下壳体 720 构成。该手机具有显示部 740、子显示部 750、图片灯 760 和相机 770。显示部 740 和子显示部 750 由根据上述实施方案的有机 EL 显示装置构成。

[0233] (实施例 1)

[0234] 本实施例阐明在尺寸为 25mm×25mm 的基板 11 上形成红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的方法。

[0235] 基板 11 是玻璃基板 (尺寸为 25mm×25mm)。在步骤 S101 中,用作为下电极 14 的 ITO 透明导电膜 (120nm 厚) 覆盖基板 11。

[0236] 在步骤 S102 中,从无机材料 (通常是 SiO_2) 形成下隔壁 15A,从塑料材料 (通常是聚酰亚胺、丙烯酸树脂或酚醛清漆树脂) 形成上隔壁 15B,从而形成隔壁 15。在步骤 103 中,在等离子体设备中用氟系气体 (通常是 CF_4) 对隔壁 15 进行等离子体处理,使得其表面被进行防水处理。

[0237] 在步骤 S104 中,在大气中通过喷嘴涂布从 ND1501 (聚苯胺, Nissan Chemical Industries, Ltd. 制) 形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB,使得得到的涂膜的厚度为 15nm。涂布步骤后,在 220℃ 的加热板上热固化 30 分钟。

[0238] 在步骤 S105 中,通过喷嘴涂布,用将式 (1-1) 代表的化合物溶解于二甲苯和四氢呋喃 (THF) 的 1 : 2 (重量比) 混合溶剂中生成的 1wt% 溶液涂布空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB,使得在其上形成空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB。红色有机 EL 元件 10R 上的空穴输送层 16BR 为 50nm 厚。绿色有机 EL 元件 10G 上的空穴输送层 16BG 为 30nm 厚。蓝色有机 EL 元件 10B 上的空穴输送层 16BB 为 20nm 厚。减压下,将涂布的基板 11 在 180℃ 下加热 30 分钟,进行溶剂蒸发。

[0239] 在步骤 S106 中,通过喷嘴涂布,用将含有铱配合物的式 (3-1) 代表的聚合物材料 RPP (发红光) 和例如式 (4-23) 代表的低分子材料的 2 : 1 (重量比) 混合物溶解于二甲苯或沸点高于二甲苯的溶剂中生成的溶液或油墨涂布红色有机 EL 元件 10R 的空穴输送层 10BR,形成红色发光层 16CR。进行涂布,形成 60nm 厚的膜。用将式 (3-2) 代表的聚合物材

料 GPP(发绿光)或式(3-3)代表的聚合物材料 BPP(发蓝光)和例如式(4-23)代表的低分子材料的 2 : 1(重量比)混合物溶解于二甲苯或沸点高于二甲苯的溶剂中生成的溶液或油墨分别涂布绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的空穴输送层 16BG 和 16BB,形成绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB。进行涂布,形成 50nm 厚的膜。涂布过程后,减压下,在 130℃下加热 30 分钟,进行溶剂蒸发。

[0240] 然后,将基板 11 放入真空沉积设备中,通过气相沉积形成电子输送层 16D 和额外层。

[0241] 在步骤 S107 中,通过真空沉积,用例如式(8-17)代表的有机材料涂布红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB,形成电子输送层 16D(15nm 厚)。在步骤 S108 中,通过气相沉积从 LiF 形成电子注入层 16E(0.3nm 厚)。在步骤 S109 中,用铝形成上电极 17(100nm 厚)。最后,通过 CVD 法用 SiN 涂布上电极 17,形成保护层 30(3 μm 厚),然后用环氧树脂密封整个表面。将这样获得的红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 组合起来获得全彩色有机 EL 显示装置(实施例 1-1 ~ 1-10)。在比较例 1-1 ~ 1-3 中,按与上述相同方式制造有机 EL 显示装置,除了发光层 16CR、16CG 和 16CB 中未加入低分子材料。

[0242] (实施例 2)

[0243] 本实施例阐明在尺寸为 25mm×25mm 的基板 11 上形成红色有机 EL 元件 20R、绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 的方法。

[0244] 基板 11 是玻璃基板(尺寸为 25mm×25mm)。在步骤 S101 中,用作为下电极 14 的 ITO 透明导电膜(120nm 厚)覆盖基板 11。

[0245] 在步骤 S102 中,从无机材料(通常是 SiO₂)形成下隔壁 15A,从塑料材料(通常是聚酰亚胺、丙烯酸树脂或酚醛清漆树脂)形成上隔壁 15B,从而形成隔壁 15。在步骤 103 中,在等离子体设备中用氟系气体(通常是 CF₄)对隔壁 15 进行等离子体处理,使得其表面被进行防水处理。

[0246] 在步骤 S104 中,在大气中通过喷嘴涂布从 ND1501(聚苯胺, Nissan Chemical Industries, Ltd. 制)形成空穴注入层 26AR、26AG 和 26AB,使得得到的涂膜的厚度为 15nm。涂布步骤后,在 220℃的加热板上热固化 30 分钟。

[0247] 在步骤 S105 中,通过喷嘴涂布,用将式(1-1)代表的化合物溶解于二甲苯和四氢呋喃(THF)的 1 : 2(重量比)混合溶剂中生成的 1wt% 溶液涂布空穴注入层 26AR、26AG 和 26AB,使得在其上形成空穴输送层 26BR、26BG 和 26BB。红色有机 EL 元件 20R 上的空穴输送层 26BR 为 50nm 厚。绿色有机 EL 元件 20G 上的空穴输送层 26BG 为 30nm 厚。蓝色有机 EL 元件 20B 上的空穴输送层 26BB 为 20nm 厚。减压下,将涂布的基板 11 在 180℃下加热 30 分钟,进行溶剂蒸发。

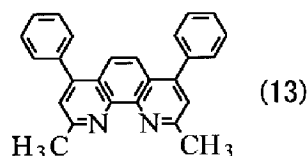
[0248] 在步骤 S106 中,通过喷嘴涂布,用将含有铱配合物的式(3-1)代表的聚合物材料 RPP(发红光)和例如式(4-13)代表的低分子材料的 2 : 1(重量比)混合物溶解于二甲苯或沸点高于二甲苯的溶剂中生成的溶液或油墨涂布红色有机 EL 元件 20R 的空穴输送层 20BR,形成红色发光层 26CR。进行涂布,形成 60nm 厚的膜。用将式(3-2)代表的聚合物材料 GPP(发绿光)或式(3-3)代表的聚合物材料 BPP(发蓝光)和例如式(4-13)代表的低分子材料的 2 : 1(重量比)混合物溶解于二甲苯或沸点高于二甲苯的溶剂中生成的溶液

或油墨分别涂布绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 的空穴输送层 26BG 和 26BB, 形成绿色发光层 26CG 和蓝色发光层 26CB。进行涂布, 形成 50nm 厚的膜。涂布过程后, 减压下, 在 130℃ 下加热 30 分钟, 进行溶剂蒸发。

[0249] 然后, 将基板 11 放入真空沉积设备中, 通过气相沉积形成空穴阻挡层 26F 和额外层。

[0250] 在步骤 S201 中, 通过真空沉积, 从式 (13) 代表的 BCP (其是菲咯啉衍生物或 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉) 形成空穴阻挡层 26F (10nm 厚)。在步骤 S107 中, 通过真空沉积, 用式 (7-17) 代表的有机材料涂布空穴阻挡层 26F, 形成电子输送层 26D (15nm 厚)。在步骤 S108 中, 通过气相沉积从 LiF 形成电子注入层 26E (0.3nm 厚)。在步骤 S109 中, 用铝形成上电极 17 (100nm 厚)。最后, 通过 CVD 法用 SiN 涂布上电极, 形成保护层 30 (3 μm 厚), 然后用环氧树脂密封整个表面。将这样获得的红色有机 EL 元件 20R、绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 组合起来获得全彩色有机 EL 显示装置 (实施例 2-1)。

[0251]



[0252] 对于分别在实施例 1 和 2 中制造的有机 EL 显示装置 1 和 2 测试红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 以及红色有机 EL 元件 20R、绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 的性能, 即, 在电流密度为 10mA/cm² 的恒定电流下的驱动电压 (V)、发光效率 (cd/A) 和色度坐标 (x, y)。也测试在电流密度为 20mA/cm² 下 DC (直流) 驱动后的亮度半衰期 (h)。应指出, 前述测试在 23±0.5℃ 下进行。

[0253] 表 1 显示实施例 1-1 ~ 1-10 和 2 以及比较例 1-1 ~ 1-3 中各层的组成。表 2 显示实施例 1-1 ~ 1-10 和 2 以及比较例 1-1 ~ 1-3 中的测量结果。

[0254]

表 1

	蓝色发光层	绿色发光层	红色发光层	电子输送性空穴阻挡层	电子输送层	电子注入层
	低分子材料	低分子材料	低分子材料			
实施例 1-1	式 4-23	式 4-23	式 4-23	-	式 8-17	LiF
实施例 1-2	式 5-6	式 5-6	式 5-6	-	式 8-17	LiF
实施例 1-3	式 6-4	式 6-4	式 6-4	-	式 8-17	LiF
实施例 1-4	式 7-20	式 7-20	式 7-20	-	式 8-17	LiF
实施例 1-5	式 8-15	式 8-15	式 8-15	-	式 8-17	LiF
实施例 1-6	式 9-4	式 9-4	式 9-4	-	式 8-17	LiF
实施例 1-7	式 10-1	式 10-1	式 10-1	-	式 8-17	LiF
实施例 1-8	式 11-1	式 11-1	式 11-1	-	式 8-17	LiF
实施例 1-9	式 12-11	式 12-11	式 12-11	-	式 8-17	LiF
实施例 1-10	式 5-14	式 5-14	式 5-14	-	式 8-17	LiF
比较例 1-1	-	-	-	-	-	Ba
比较例 1-2	-	-	-	-	Alq3	LiF
比较例 1-3	-	-	-	-	式 8-17	LiF
实施例 2	式 4-13	式 4-13	式 4-13	BCP	式 8-17	LiF

[0255]

表 2

	蓝色有机 EL 元件				绿色有机 EL 元件				红色有机 EL 元件			
	驱动电压 (V)	效率 (cd/A)	色度	亮度半 衰期(h)	驱动电压 (V)	效率 (cd/A)	色度	亮度半 衰期(h)	驱动电压 (V)	效率 (cd/A)	色度	亮度半 衰期(h)
实施例 1-1	4.6	5.9	0.14, 0.16	30	5.5	35.4	0.23, 0.66	70	6.5	13.1	0.64, 0.33	135
实施例 1-2	4.5	6.0	0.14, 0.16	33	5.6	35.7	0.23, 0.66	90	6.4	12.8	0.64, 0.33	125
实施例 1-3	4.6	6.1	0.14, 0.16	27	5.5	35.7	0.23, 0.65	80	6.6	12.9	0.64, 0.33	140
实施例 1-4	4.5	6.0	0.14, 0.16	26	5.5	36.3	0.23, 0.66	80	6.5	12.9	0.64, 0.33	138
实施例 1-5	4.4	6.1	0.14, 0.16	33	5.6	36.0	0.23, 0.66	80	6.5	13.1	0.64, 0.33	109
实施例 1-6	4.4	6.1	0.14, 0.16	30	5.5	36.0	0.23, 0.66	75	6.5	12.9	0.64, 0.33	111
实施例 1-7	4.6	5.9	0.14, 0.16	30	5.6	36.6	0.23, 0.66	80	6.4	12.8	0.64, 0.33	124
实施例 1-8	4.5	5.9	0.14, 0.16	32	5.5	37.0	0.23, 0.66	83	6.5	12.9	0.64, 0.33	128
实施例 1-9	4.4	5.9	0.14, 0.16	28	5.4	36.9	0.23, 0.66	85	6.6	12.6	0.64, 0.33	130
实施例 1-10	4.5	6.2	0.14, 0.16	26	5.5	36.6	0.23, 0.66	85	6.6	12.5	0.64, 0.33	122
比较例 1-1	6.1	5.2	0.14, 0.16	17	7.2	30.2	0.23, 0.65	52	8.2	10.1	0.64, 0.33	70
比较例 1-2	5.5	2.7	0.14, 0.16	5	6.5	20.1	0.23, 0.66	12	7.2	7.4	0.64, 0.33	15
比较例 1-3	5.0	4.0	0.14, 0.16	13	6.1	24.0	0.23, 0.66	30	7.0	9.3	0.64, 0.33	50
实施例 2	4.5	6.5	0.14, 0.16	40	5.6	41.2	0.23, 0.66	125	6.4	14.1	0.64, 0.33	150

[0256] 从表 2 中可以看出以下内容。比较例 1-1 中的样品是现有技术的有机 EL 元件，其具有仅由聚合物材料形成的发光层并且没有电子输送层，而比较例 1-2 中的样品具有由

Alq3 形成的电子输送层。结果,比较例 1-2 的发光效率和寿命与比较例 1-1 相比显著下降。可能的原因是从上电极注入发光层的电子不足。考虑到比较例 1-2 的结果,比较例 1-3 中的样品具有由能够高效电子注入的式 (8-17) 代表的材料代替 Alq3 而形成的电子输送层。结果,发光效率和寿命改善。然而,仍然低于比较例 1-1 中的样品,因为电子输送层根本未产生效果。

[0257] 与比较例 1-1 中的样品相比,实施例 1-1 ~ 1-10 中的样品的发光效率和寿命显著改善。该结果是由于以下事实:低分子材料被加入由聚合物材料形成的各色发光层 16CR、16CG 和 16CB 中。低分子材料降低了从电子输送层 16D(由低分子材料形成)向各色发光层 16CR、16CG 和 16CB 的电子注入势垒。额外效果是驱动电压下降。

[0258] 此外,具有空穴阻挡层 26F 的实施例 2 中的样品实现了发光效率和寿命(为比较例 1-1 中的样品的 2 倍以上)提高。

[0259] 不仅通过实施例 1-1 ~ 1-10 和实施例 2 中使用的低分子材料,而且通过式 (4-1) ~ (12-29) 代表的其他低分子材料,也可以获得上述效果。应指出,在实施例 1-1 ~ 1-10 和实施例 2 中,喷嘴涂布用于形成空穴注入层 16AR、16AG、16AB、26AR、26AG、26AB、空穴输送层 16BR、16BG、16BB、26BR、26BG、26BB、以及发光层 16CR、16CG、16CB、26CR、26CG、26CB;然而,这种涂布法可以用喷墨涂布法、旋转涂布法、狭缝涂布法、胶版印刷法、柔性版印刷法、凹版印刷法和凸版印刷法中的任一种代替。通过微细掩模喷洒有机 EL 材料的喷雾涂布法是形成有机 EL 显示装置的另一种方式,并且能够获得与前述实施例中的样品相同的效果。

[0260] 尽管上面参照第一实施方案和第二实施方案以及实施例说明了本发明,但这些不意图限制本发明的范围。本发明在其范围内可以进行各种变化和修改。

[0261] 上述各层的材料、厚度、形成方法和形成条件不受限制。可以使用任何其他材料、厚度、形成方法和形成条件。

[0262] 在前述实施方案和实施例中,通过将低分子材料加到红色发光层 26CR、绿色发光层 26CG 和蓝色发光层 26CB 中来改善电子注入效率。然而,代替 加入低分子材料,通过在各发光层 26CR、26CG 和 26CB 与电子输送层 26D 之间设置空穴阻挡层 26F,可以获得相同的效果。

[0263] 尽管在前述实施方案和实施例中具体说明了有机 EL 元件 10R、10G 和 10B(或 20R、20G 和 20B) 的结构,但是不必须包括全部描述的层,并且还可以具有额外层。例如,通过在空穴注入层 16A(或 26A)上直接涂布可以形成发光层 16C(或 26C),其间没有形成空穴输送层 16B(或 26B)。

[0264] 在前述实施方案和实施例中,涂布法被用于形成对应的有机 EL 元件 10R、10G 和 10B(或 20R、20G 和 20B) 的红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB(或 26CR、26CG 和 26CB)。该方法可被修改成通过气相沉积在红色发光层 16CR(或 26CR)、绿色发光层 16CG(或 26CG) 和蓝色空穴输送层 16BB(或 26BB) 的整个表面上形成作为共用层的蓝色发光层 16CB(或 26CB)。

[0265] 此外,在前述实施方案和实施例中,电子输送层 16D(或 26D)是由一种材料形成的单层。然而,其可以是由两种以上不同材料形成的复合层或者由不同材料形成的叠层。此外,前述实施方案和实施例意图说明配备有红色、绿色和蓝色有机 EL 元件的显示装置。然

而,本发明适用于包括蓝色有机 EL 元件和黄色有机 EL 元件的显示装置。还适用于发白光的有机 EL 元件。发出的光的颜色没有限制。

[0266] 此外,前述实施方案和实施例意图说明有源矩阵型显示装置。然而,本发明也适用于任何无源矩阵型显示装置。此外,有源矩阵驱动的像素驱动电路可以具有前述实施方案和实施例所述之外的任何其他结构。根据需要,可以具有额外的电容元件和晶体管。在这种情况下,除了上述的信号线驱动电路 120 和扫描线驱动电路 130 之外,像素驱动电路的变化可能需要额外的驱动电路。

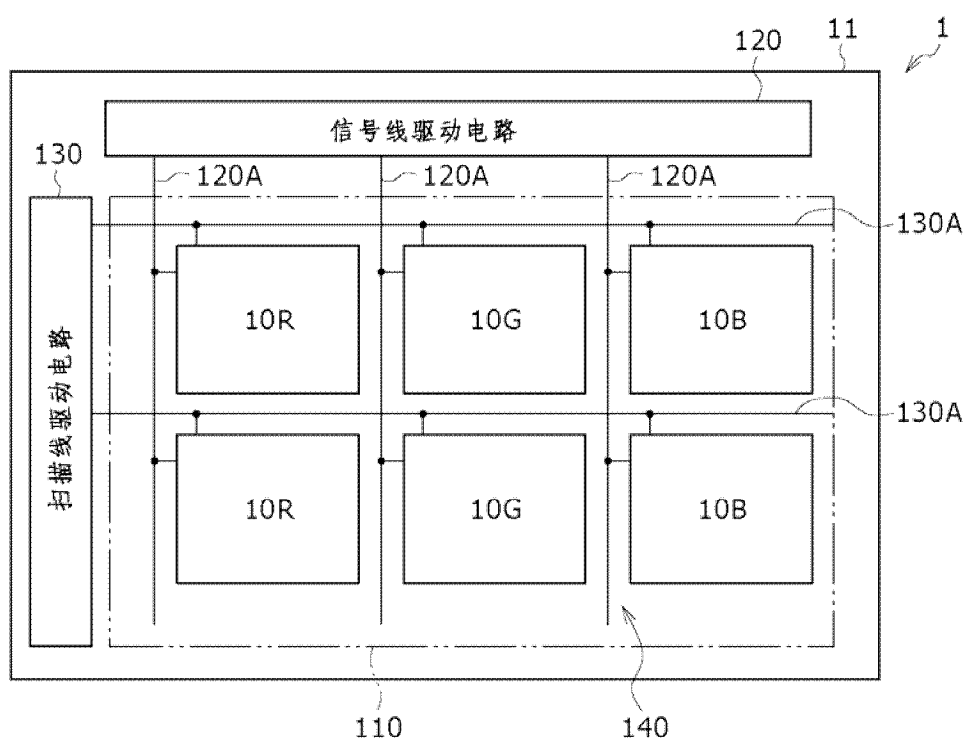


图 1

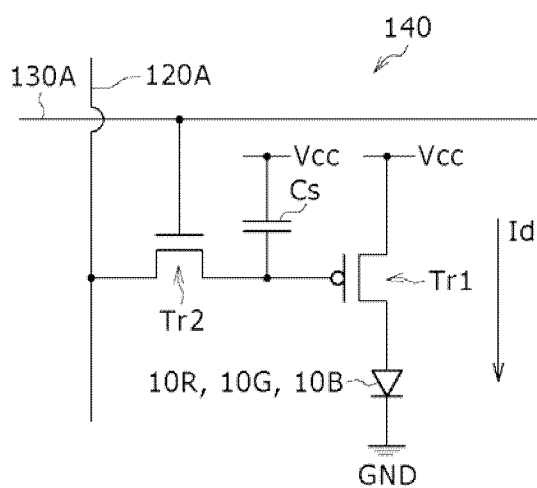


图 2

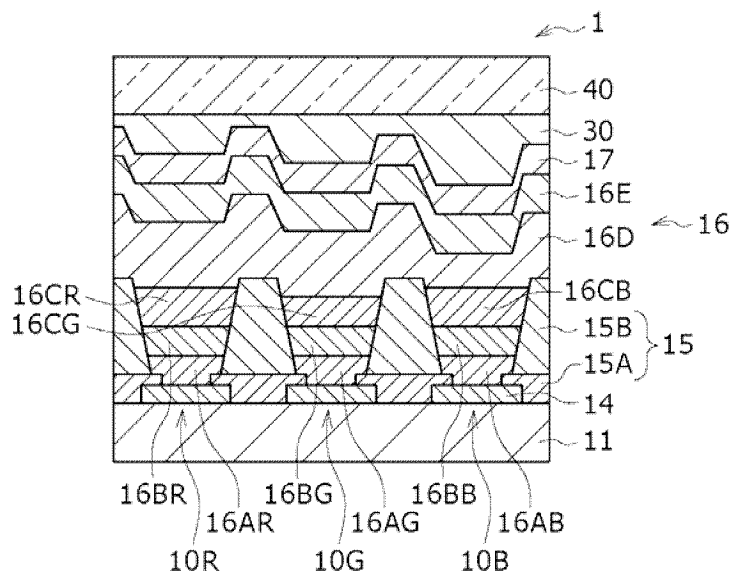


图 3

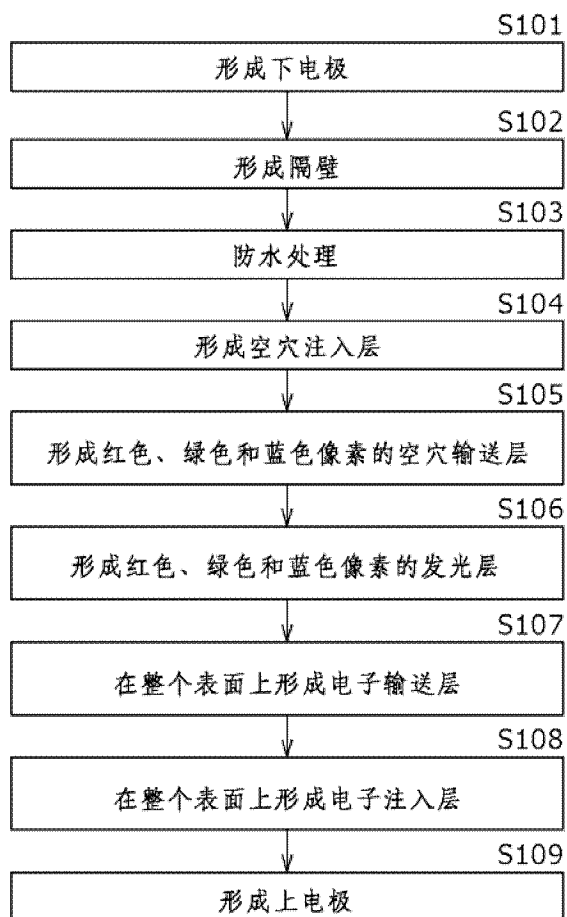


图 4

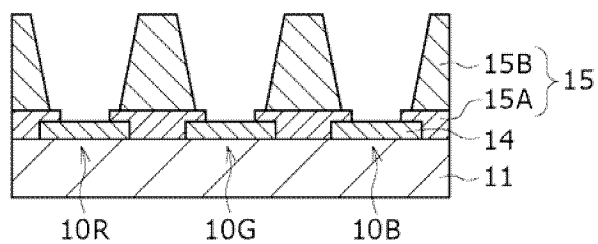


图 5A

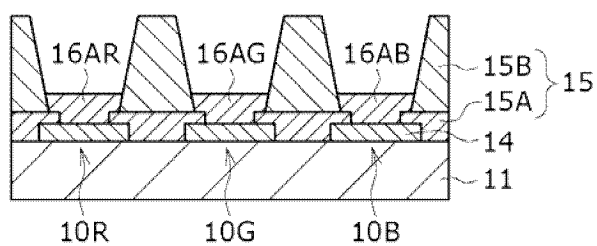


图 5B

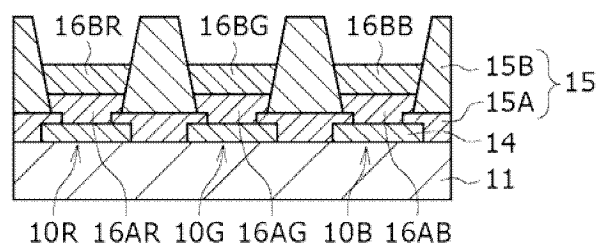


图 5C

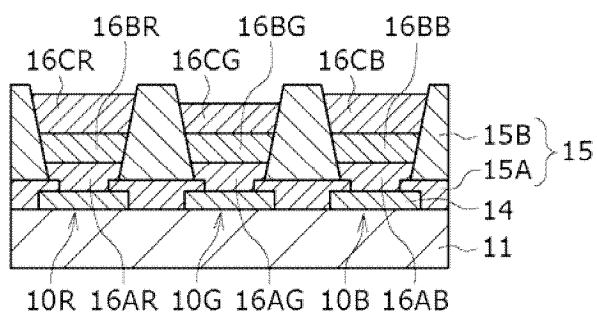


图 5D

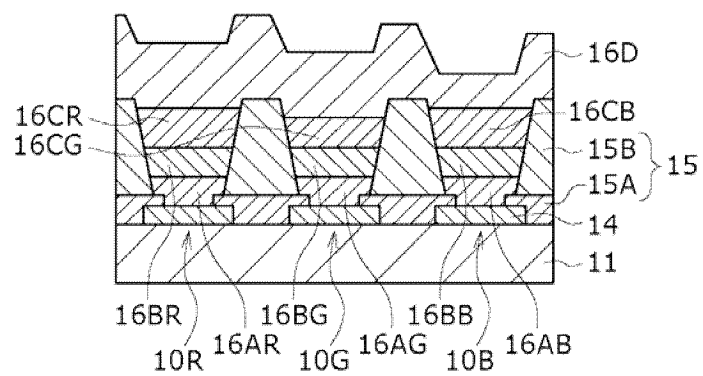


图 5E

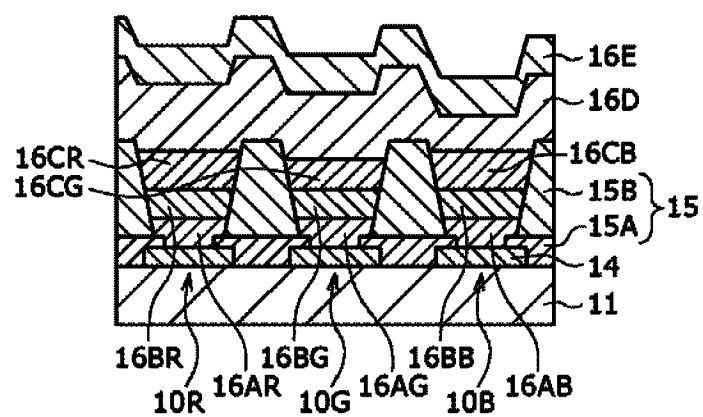


图 5F

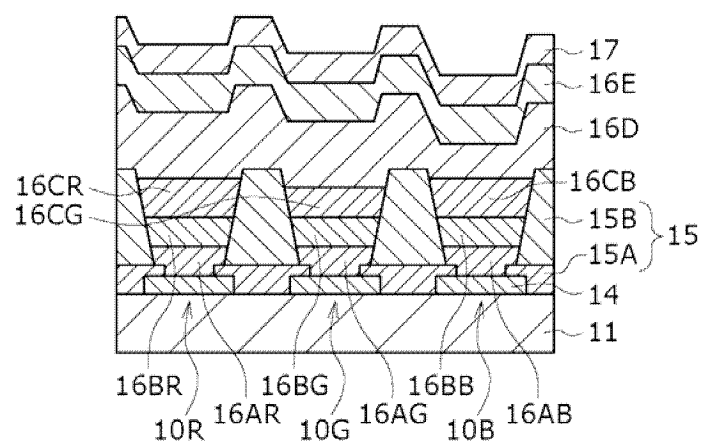


图 5G

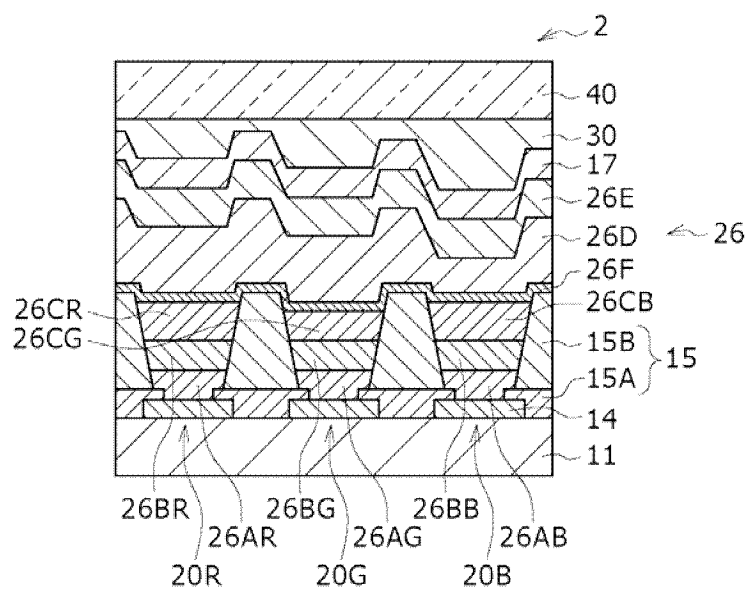


图 6

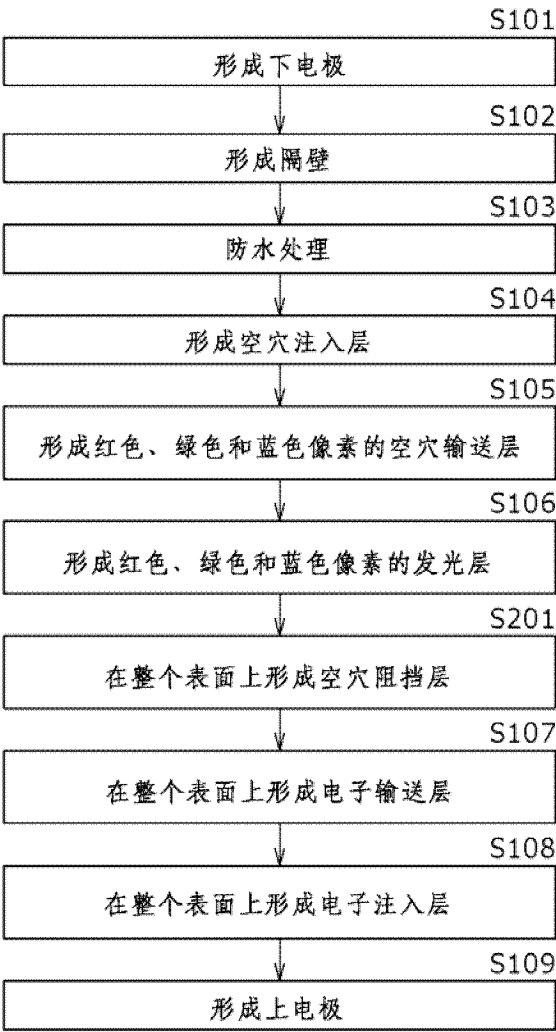


图 7

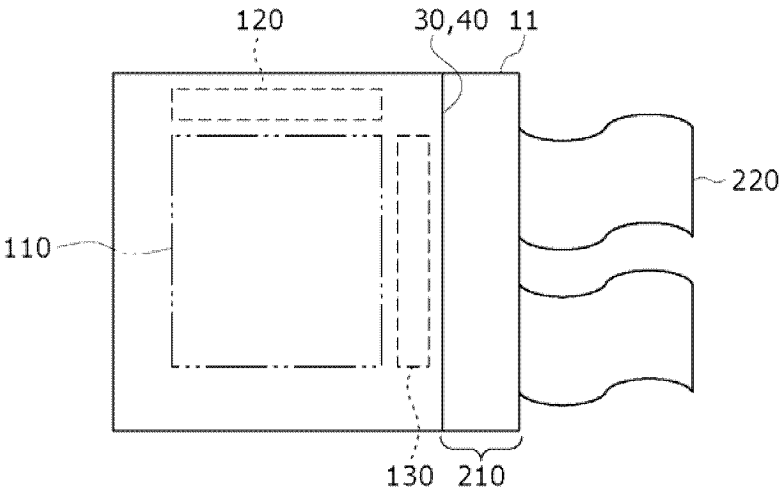


图 8

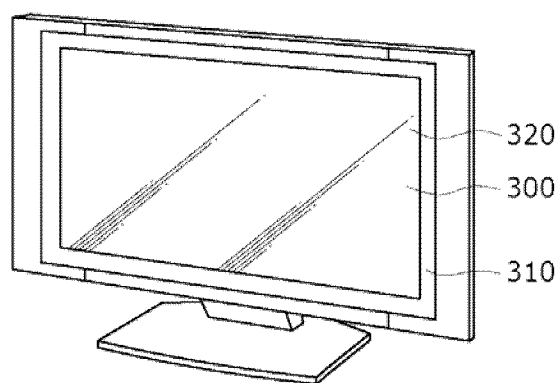


图 9

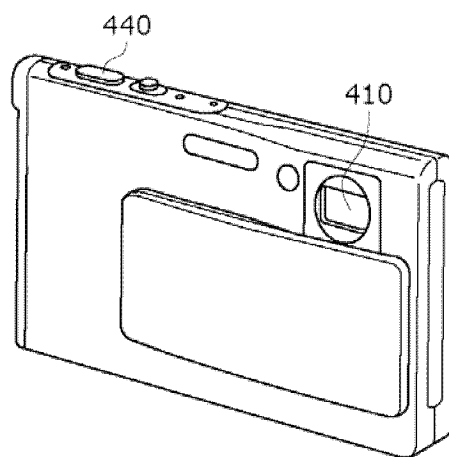


图 10A

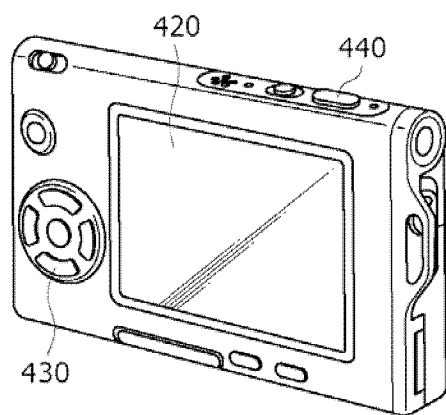


图 10B

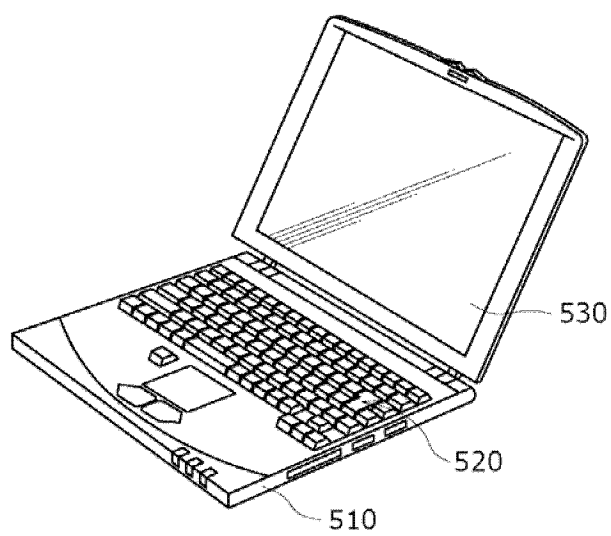


图 11

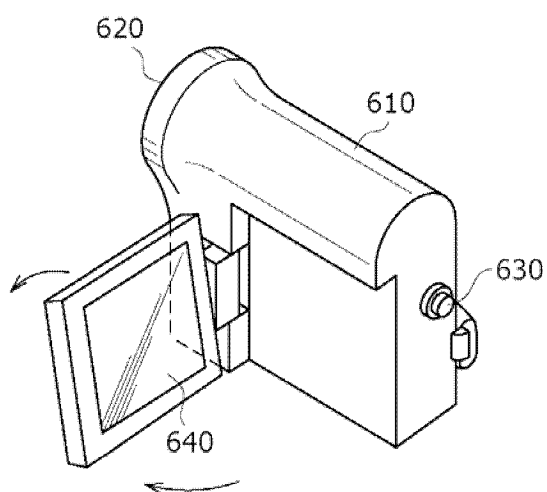


图 12

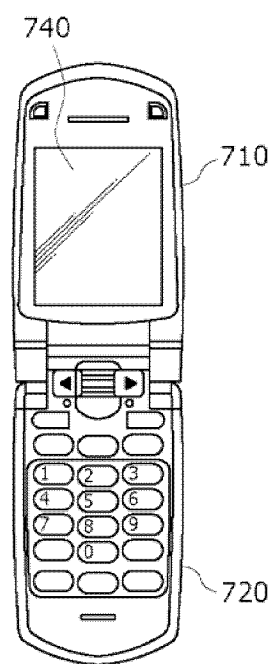


图 13A

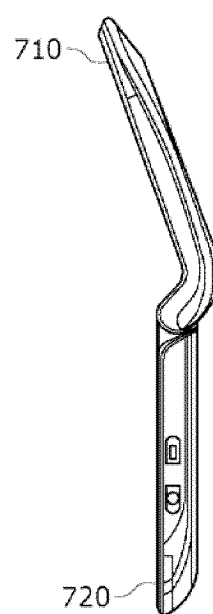


图 13B

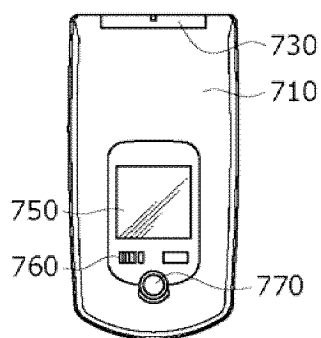


图 13C

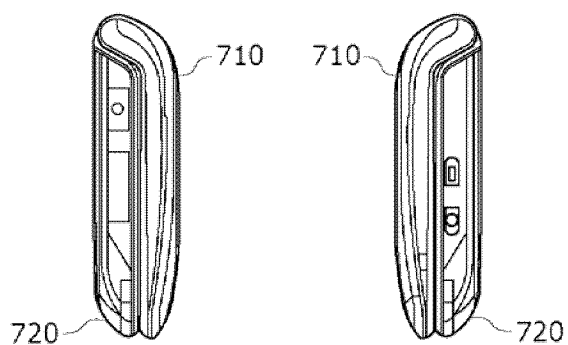


图 13D

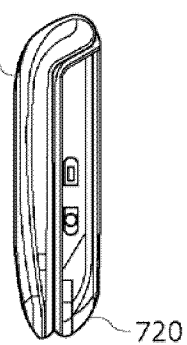


图 13E

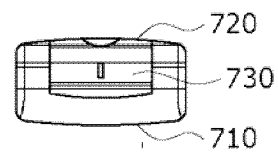


图 13F

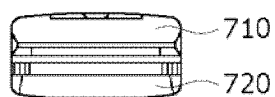


图 13G

专利名称(译)	有机电致发光显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	CN102456711A	公开(公告)日	2012-05-16
申请号	CN201110334653.X	申请日	2011-10-28
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼公司		
当前申请(专利权)人(译)	索尼公司		
[标]发明人	松元寿树 吉永祯彦		
发明人	松元寿树 吉永祯彦		
IPC分类号	H01L27/32 H01L51/52 H01L51/54 H01L51/56 C09K11/06		
CPC分类号	H05B33/10 H01L51/5096 H01L51/5012 H01L51/0052 H01L27/3211 H01L51/0059 H01L27/3246 H01L51/0058		
代理人(译)	梁兴龙 武玉琴		
优先权	2010249205 2010-11-05 JP		
其他公开文献	CN102456711B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种有机电致发光显示装置及其制造方法。所述有机电致发光显示装置包括：基板；在所述基板上对应于多个有机电致发光元件中的每一个形成的多个下电极；在所述下电极上对应于所述有机电致发光元件中的每一个形成的并且具有空穴注入性或空穴输送性中的至少一种特性的多个空穴注入/输送层；在所述空穴注入/输送层上对应于所述有机电致发光元件中的每一个形成的并且含有低分子材料的多个有机发光层；在所述有机发光层的整个表面上形成的并且具有电子注入性或电子输送性中的至少一种特性的电子注入/输送层；和在所述电子注入/输送层上形成的上电极。所述有机电致发光显示装置表现出改善的发光效率和延长的寿命。

