



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104737625 B

(45)授权公告日 2016.11.16

(21)申请号 201380052077.7

(22)申请日 2013.09.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104737625 A

(43)申请公布日 2015.06.24

(30)优先权数据
2012-225750 2012.10.11 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.04.03

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/075279 2013.09.19

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/057782 JA 2014.04.17

(73)专利权人 株式会社日本有机雷特显示器
地址 日本东京

(72)发明人 今井利明 吉永祯彦

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 田喜庆 梁韬

(51)Int.Cl.

H05B 33/12(2006.01)

G09F 9/30(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H05B 33/10(2006.01)

(56)对比文件

JP 2008112875 A, 2008.05.15,

JP 2008112875 A, 2008.05.15,

JP 2012079631 A, 2012.04.19,

JP 2003151775 A, 2003.05.23,

JP 2007060854 A, 2007.03.08,

CN 102217113 A, 2011.10.12,

CN 101370331 A, 2009.02.18,

CN 102034934 A, 2011.04.27,

JP 2003077673 A, 2003.03.14,

US 2005121689 A1, 2005.06.09,

审查员 杨斌

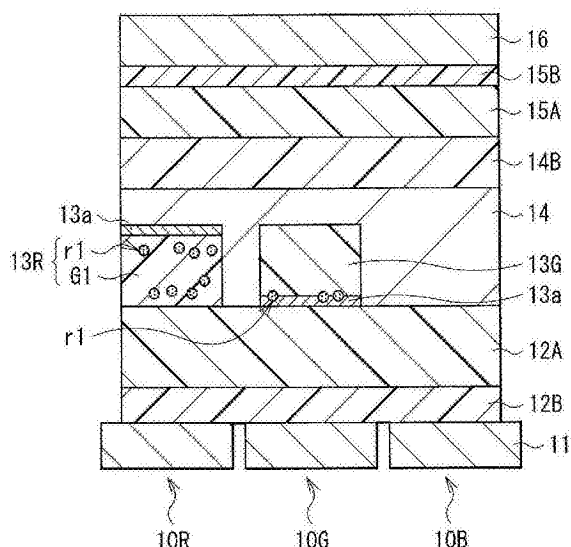
权利要求书2页 说明书20页 附图12页

(54)发明名称

有机EL显示单元、其制造方法、油墨以及电子设备

(57)摘要

一种有机EL显示单元,其包括第一有机EL器件和第二有机EL器件,该第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层,并且该第二有机EL器件包括发出波长短于第一颜色光的第二颜色光的第二发光层。所述第一发光层包括作为主体材料的不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光的高分子材料,并且包括作为掺杂剂的发出第一颜色光的低分子量材料或高分子材料。



1. 一种有机EL显示单元,其包含:

第一有机EL器件和第二有机EL器件,所述第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层,并且所述第二有机EL器件包括发出波长短于所述第一颜色光的第二颜色光的第二发光层,

其中,

所述第一发光层包括作为主体材料的不发出所述第一颜色光或不主要发出所述第一颜色光的高分子材料,并且包括作为掺杂剂的发出所述第一颜色光的低分子量材料或高分子材料;

所述第二发光层在与所述第二发光层的上方和下方的其它层之一的界面附近包括作为所述第一发光层的掺杂剂的所述低分子量材料。

2. 根据权利要求1所述的有机EL显示单元,其中,所述高分子材料是发出所述第二颜色光的材料。

3. 根据权利要求2所述的有机EL显示单元,其中

所述第一发光层是发出红光作为所述第一颜色光的红色发光层,并且

所述第二发光层是发出绿光作为所述第二颜色光的绿色发光层。

4. 根据权利要求3所述的有机EL显示单元,进一步包含包括发出蓝光的蓝色发光层的第三有机EL器件,

其中,所述红色发光层和所述绿色发光层被提供用于相应器件,并且

所述蓝色发光层被提供为所述第一有机EL器件、所述第二有机EL器件和所述第三有机EL器件的共同层。

5. 根据权利要求4所述有机EL显示单元,其中,在所述红色发光层和所述蓝色发光层之间以及在所述绿色发光层和所述蓝色发光层之间提供有具有空穴输送特性的连接层。

6. 根据权利要求2所述的有机EL显示单元,其中

所述第一发光层是发出红光作为所述第一颜色光的红色发光层,且

所述第二发光层是发出蓝光作为所述第二颜色光的蓝色发光层。

7. 根据权利要求2所述的有机EL显示单元,其中

所述第一发光层是发出绿光作为所述第一颜色光的绿色发光层,且

所述第二发光层是发出蓝光作为所述第二颜色光的蓝色发光层。

8. 根据权利要求2所述的有机EL显示单元,其中,所述第一发光层是发出黄光作为所述第一颜色光的黄色发光层。

9. 根据权利要求1所述的有机EL显示单元,其中,所述高分子材料是树枝状分子或聚合物。

10. 根据权利要求1所述的有机EL显示单元,其中,所述高分子材料是增粘剂。

11. 一种制造有机EL显示单元的方法,所述有机EL显示单元包括第一有机EL器件和第二有机EL器件,所述第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层,并且所述第二有机EL器件包括发出波长短于所述第一颜色光的第二颜色光的第二发光层,所述方法包含:

使用作为主体材料的高分子材料和作为掺杂剂的低分子量材料或高分子材料形成所述第一发光层,所述高分子材料不发出所述第一颜色光或不主要发出所述第一颜色光,并且所述低分子量材料或所述高分子材料发出所述第一颜色光;

所述第二发光层在与所述第二发光层的上方和下方的其它层之一的界面附近包括作为所述第一发光层的掺杂剂的所述低分子量材料。

12. 根据权利要求11所述的制造有机EL显示单元的方法, 其中, 所述第一发光层和所述第二发光层是通过反向胶版印刷来形成的。

13. 根据权利要求12所述的制造有机EL显示单元的方法, 其中, 所述高分子材料是发出所述第二颜色光的材料。

14. 根据权利要求13所述的制造有机EL显示单元的方法, 其中
所述第一发光层是发出红光作为所述第一颜色光的红色发光层, 且
所述第二发光层是发出绿光作为所述第二颜色光的绿色发光层。

15. 根据权利要求14所述的制造有机EL显示单元的方法, 进一步包含: 在所述红色发光层和绿色发光层形成之后, 通过蒸发法形成发出蓝光的蓝色发光层的步骤。

16. 根据权利要求11所述的制造有机EL显示单元的方法, 其中, 所述高分子材料是增粘剂。

17. 一种用于形成有机EL显示单元的第一发光层的油墨, 所述有机EL显示单元包括第一有机EL器件和第二有机EL器件, 所述第一有机EL器件包括发出第一颜色光的所述第一发光层, 并且所述第二有机EL器件包括发出波长短于所述第一颜色光的第二颜色光的第二发光层, 所述油墨包括:

作为主体材料的不发出所述第一颜色光或不主要发出所述第一颜色光的高分子材料以及作为掺杂剂的发出所述第一颜色光的低分子量材料或高分子材料;

作为所述第一发光层的掺杂剂的所述低分子量材料, 其中, 所述低分子量材料设置在所述第二发光层在与所述第二发光层的上方和下方的其它层之一的界面附近。

18. 一种电子设备, 其设置有有机EL显示单元, 所述有机EL显示单元包含:

第一有机EL器件和第二有机EL器件, 所述第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层, 并且所述第二有机EL器件包括发出波长短于所述第一颜色光的第二颜色光的第二发光层,

其中,

所述第一发光层包括作为主体材料的不发出所述第一颜色光或不主要发出所述第一颜色光的高分子材料, 并且包括作为掺杂剂的发出所述第一颜色光的低分子量材料或高分子材料;

所述第二发光层在与所述第二发光层的上方和下方的其它层之一的界面附近包括作为所述第一发光层的掺杂剂的所述低分子量材料。

有机EL显示单元、其制造方法、油墨以及电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及利用有机电致发光(EL)现象而发光的有机EL显示单元、其制造方法、油墨以及电子设备。

背景技术

[0002] 随着信息和通讯产业的发展有所加快,需求具有高性能的显示器装置。特别地,有机EL器件作为下一代显示装置已经受到关注,作为自发光型显示装置,其不仅具有宽视角和优异的对比度的优点,还具有响应速度快的优点。

[0003] 将在有机EL器件中构成发光层等的有机薄膜大致分为低分子量材料和高分子材料,并且作为形成这些有机薄膜的方法,在使用低分子量材料的情况下,采用了干法,如真空蒸发法。另一方面,在使用高分子材料的情况下,采用了湿法(涂布法),如旋涂、喷墨印刷法、喷嘴涂布、凸版印刷、反向胶版印刷和激光转印。

[0004] 在上述的湿法中,作为激光转印,其为接触转印系统,例如,公开了使用具有凹凸的施主膜的技术(参见PTL 1)。但是,在这种转印系统中,在施主膜的凹凸上形成有机薄膜;因此,难于确保有机薄膜的膜厚度的均匀性。

[0005] 另一方面,例如,在PTL 2中描述的反向胶版印刷已经受到关注,因为在反向胶版印刷中,通过以具有均匀膜厚的有机薄膜来涂布用于转印的毯(blanket,毡),从而能够进行成膜精度高和高清晰度的印刷。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] PTL 1:日本未审查专利申请公开号2006-216563

[0009] PTL 2:日本未审查专利申请公开号2004-186111

发明内容

[0010] 例如,在上述膜形成技术的反向胶版印刷中,使用版在毯上形成转印刷用的图案。因此,在为各个像素图案化形成不同颜色的光的发光层的情况下,会产生下列问题。即,在染料已被版带走的区域中,染料残留在毯的表面上,并且这种残留的染料附着在非图案区域(相邻像素等)。这种残留的染料会引起的混色或发光效率退化,由此导致显示品质的劣化。

[0011] 因此,期望提供一种有机EL显示单元、其制造方法、油墨以及电子设备,所述有机EL显示单元在图案化形成发出不同波长的颜色光的多个发光层时通过抑制混色而提高显示品质。

[0012] 根据本发明实施方式的有机EL显示单元,其包括:第一有机EL器件和第二有机EL器件,所述第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层,且所述第二有机EL器件包括发出波长比第一颜色光短的第二颜色光的第二发光层,其中所述第一发光层包括作为主体材料(host material)的不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光的高分子材料并且

包括作为掺杂剂的发出第一颜色光的低分子量材料或高分子材料。

[0013] 应当注意的是,希望所述低分子量材料是例如重均分子量为50000以下的单体。

[0014] 在根据本发明实施方式的有机EL显示单元中,第一发光层包括作为主体材料的不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光的高分子材料并且包括作为掺杂剂的发出第一颜色光的低分子量材料或高分子材料。因此,例如,在通过反向胶版印刷来形成第一发光层的情况下,在第二有机EL器件中,第一颜色光与第二颜色光的混色得到抑制。

[0015] 根据本发明的实施方式的制造有机EL显示单元的方法,所述有机EL显示单元包括第一有机EL器件和第二有机EL器件,所述第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层,且所述第二有机EL器件包括发出波长比第一颜色光短的第二颜色光的第二发光层,该方法包括:使用作为主体材料的高分子材料和作为掺杂剂的低分子量材料或高分子材料来形成第一发光层,所述高分子材料不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光,并且所述低分子量材料或高分子材料发出第一颜色光。

[0016] 在根据本发明实施方式的制造有机EL显示单元的方法中,当形成第一发光层时,将不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光的高分子材料用作主体材料,并且将发出第一颜色光的低分子量材料或高分子材料用作掺杂剂。因此,例如,在通过反向胶版印刷来形成第一发光层的情况下,能够制造其中在第二有机EL器件中第一颜色光和第二颜色光的混色得到抑制的有机EL显示单元。

[0017] 根据本发明实施方式的用于形成有机EL显示单元的第一发光层的油墨,所述有机EL显示单元包括第一有机EL器件和第二有机EL器件,所述第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层,并且所述第二有机EL器件包括发出波长比第一颜色光短的第二颜色光的第二发光层,所述油墨包括:作为主体材料的不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光的高分子材料、和作为掺杂剂的发出第一颜色光的低分子量材料或高分子材料。

[0018] 根据本发明实施方式的电子设备,其包括根据本发明实施方式的上述有机EL显示单元。

[0019] 根据本发明实施方式的有机EL显示单元及其制造方法以及电子设备,所述第一发光层包括作为主体材料的不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光的高分子材料并且包括作为掺杂剂的发出第一颜色光的低分子量材料或高分子材料。因此,例如,在通过反向胶版印刷来形成第一发光层的情况下,在第二有机EL器件中,第一颜色光和第二颜色光的混色得到了抑制。因此,在图案化形成发出不同波长的颜色光的多个发光层的情况下,抑制了混色,由此提高了显示品质。

[0020] 根据本发明实施方式的油墨,包括不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光的高分子材料作为主体材料,并且包括发出第一颜色光的低分子量材料或高分子材料作为掺杂剂;因此,在使用所述油墨来形成第一发光层的情况下,在第二有机EL器件中,第一颜色光和第二颜色光的混色得到了抑制。因此,在图案化形成发出不同波长的颜色光的多个发光层时,混色得到了抑制,由此提高了显示品质。

附图说明

[0021] [图1]图1为示出根据本发明第一实施方式的有机EL显示单元的整体构造的简图。

[0022] [图2]图2为示出图1中示出的像素驱动电路的例子的简图。

- [0023] [图3]图3为示出图1中示出的有机EL显示单元的构造的剖视图。
- [0024] [图4]图4为以工序顺序示出制造图1中示出的有机EL显示单元的方法的剖视图。
- [0025] [图5A]图5A是示出图4之后的工序的剖视图。
- [0026] [图5B]图5B是示出图5A之后的工序的剖视图。
- [0027] [图6A]图6A是用于说明图5A中示出的工序的示意图。
- [0028] [图6B]图6B是示出图6A之后的工序的剖视图。
- [0029] [图7A]图7A是示出图6B之后的工序的剖视图。
- [0030] [图7B]图7B是示出图7A之后的工序的剖视图。
- [0031] [图7C]图7C是示出图7B之后的工序的剖视图。
- [0032] [图8A]图8A是示出图7C之后的工序的剖视图。
- [0033] [图8B]图8B是示出图8A之后的工序的剖视图。
- [0034] [图8C]图8C是示出图8B之后的工序的剖视图。
- [0035] [图9]图9是示出实施例和比较例的G发光强度的特性图。
- [0036] [图10]图10是示出实施例和比较例的G发光强度的特性图。
- [0037] [图11]图11是示出R掺杂剂与高分子发光材料G1的比率和G发光强度之间的关系特性图。
- [0038] [图12]图12是示出本发明第二实施方式的有机EL显示单元的构造的剖视图。
- [0039] [图13A]图13A是示出上述实施方式的有机EL显示单元的应用例1的外观的透视图。
- [0040] [图13B]图13B是示出上述实施方式的有机EL显示单元的应用例1的外观的透视图。
- [0041] [图14]图14是示出上述实施方式的有机EL显示单元的应用例2的外观的透视图。
- [0042] [图15A]图15A是示出从应用例3的前侧看到的外观的透视图。
- [0043] [图15B]图15B是示出从应用例3的背侧看到的外观的透视图。
- [0044] [图16]图16是示出应用例4的外观的透视图。
- [0045] [图17]图17是示出应用例5的外观的透视图。
- [0046] [图18A]图18A是应用例6关闭状态下的正视图、左侧视图、右侧视图、俯视图和底视图。
- [0047] [图18B]图18B是应用例6打开状态下的正视图和侧视图。

具体实施方式

[0048] 以下将参照附图按下列顺序来详细说明本发明的一些实施方式。

[0049] 1. 第一实施方式(一种有机EL显示单元的例子,其中通过反向胶版印刷来形成红色发光层(R低分子量材料和高分子发光材料G1)和绿色发光层并且通过真空蒸发法来形成蓝色发光层)

[0050] 2. 第二实施方式(一种有机EL显示单元的例子,其中通过反向胶版印刷来形成红色发光层(R低分子量材料和增粘剂)和绿色发光层并且通过真空蒸发法来形成蓝色发光层)

[0051] 3. 应用例1~6(电子设备的例子)

[0052] (第一实施方式)

[0053] 图1示出了根据本发明第一实施方式的有机EL显示单元的构造。这种有机EL显示单元被用作有机EL电视等,并且可以例如通过在基板110上以矩阵的方式布置下文描述的多个有机EL器件10R、多个有机EL器件10G和多个有机EL器件10B来配置显示区域110A。在显示区域110A的周围提供作为图像显示用驱动器的信号线驱动电路120和扫描线驱动电路130。

[0054] 在显示区域110A中提供有像素驱动电路140。图2示出了像素驱动电路140的一个例子。像素驱动电路140是形成在下文描述的下部电极11的下面的有源驱动电路。换言之,像素驱动电路140包括驱动晶体管Tr1、写入晶体管Tr2、位于这些晶体管Tr1和Tr2之间的电容器(保持电容)Cs以及串联连接至第一电源线(Vcc)和第二电源线(GND)之间的驱动晶体管Tr1的有机EL器件10R(或有机EL器件10G或有机EL器件10B)。驱动晶体管Tr1和写入晶体管Tr2各自由典型的薄膜晶体管(TFT)构成,并且可以具有例如倒置交错式构造(所谓的底栅型)或交错式构造(顶栅型)。

[0055] 在像素驱动电路140中,沿列的方向布置有多个信号线120A,并且沿行的方向布置有多个扫描线130A。每条信号线120A和每条扫描线130A的交叉点对应于有机EL器件10R、10G和10B(子像素)中的一个。各信号线120A被连接到信号线驱动电路120,并且通过信号线120A将图像信号从信号线驱动电路120供给到写入晶体管Tr2的源电极。各扫描线130A被连接到扫描线驱动电路130,并且通过扫描线130A将扫描信号顺序地从扫描线驱动电路130供给到写入晶体管Tr2的栅电极。

[0056] 另外,在显示区域110中,产生红光的有机EL器件10R(第一有机EL器件)、产生绿光的有机EL器件10G(第二有机EL器件)和产生蓝光的有机EL器件10B总体上布置成矩阵。相邻的有机EL器件10R、10G和10B的组合构成一个像素。

[0057] 图3示出了图1中示出的有机EL显示单元的剖面构造。在有机EL器件10R、10G和10B的每一个中,从基板110(图3中未示出)侧将作为阳极的下部电极11、空穴注入层(HIL)12B和空穴输送层(HTL)12A以这种顺序进行层压。在有机EL器件10R中,红色发光层13R(第一发光层)图案化形成在空穴输送层12A上,并且在有机EL器件10G中,绿色发光层13G(第二发光层)图案化形成在空穴输送层12A上。形成连接层(HCL)14以覆盖空穴输送层12A、红色发光层13R和绿色发光层13G,并且蓝色发光层14B、电子输送层15A、电子注入层15B和作为阴极的上部电极16以这种顺序层压在连接层14上。如在下文中将详细说明的,在这个实施方式中,可以通过例如反向胶版印刷来图案化形成红色发光层13R和绿色发光层13G,并且可以通过例如真空蒸发法来形成蓝色发光层14B。换言之,为每个器件区域(每个像素)提供有位于下部电极11和上部电极16之间的有机层的红色发光层13R和绿色发光层13G,而其它层提供为各器件区域的共同层。

[0058] 应当注意的是,虽然未示出,这些有机EL器件10R、10G和10B涂布有保护层,并且进一步使用由热固性树脂、紫外线可固化树脂等制成的粘合层将由玻璃等制成的密封基板粘合在保护层上以密封有机EL器件10R、10G和10B。

[0059] 基板110是一个支持体,其一个主表面上以阵列的方式形成有有机EL器件10R、10G和10B,并且可以是公知的基板,并且例如可以使用石英、玻璃、金属箔、由树脂制成的薄膜或片等。特别是可以优选石英和玻璃,并且在基板是由树脂制成的情况下,作为基板的材

料,可以采用以聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)为代表的甲基丙烯酸酯树脂类、聚酯类(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))、聚碳酸酯树脂等;但是需要具有抑制透水性和透气性的层压构造或进行表面处理。

[0060] 为每个有机EL器件10R、10G和10B(对于每个像素)提供了下部电极11。例如,下部电极11可以具有10nm~1000nm在层压方向上的厚度(下文中简称为“厚度”),并且可以包括金属元素(如铬(Cr)、金(Au)、铂(Pt)、镍(Ni)、铜(Cu)、钨(W)或银(Ag))的单质或合金。另外,下部电极11可以具有由金属元素的单质或合金制得的金属膜与由铟和锡的氧化物(1TO)、InZnO(氧化铟锌)、氧化锌(ZnO)和铝(Al)的合金等制得的透明导电膜的层压构造。应当注意的是,在将下部电极用作阳极的情况下,期望的是下部电极11由具有高空穴注入特性的材料制得。但是,即使是由于其表面上存在氧化膜或小功函数而产生了空穴注入势垒问题的材料(例如铝(Al)合金),通过提供适合的空穴注入层也能够被用作下部电极11。

[0061] 配置空穴注入层12B以增强向各发光层(红色发光层13R、绿光发光层13G和蓝光发光层14B)的空穴注入效率,并且是配置用于防止泄漏的缓冲层。空穴注入层12B的材料可以根据电极或相邻层的材料来进行适当地选择,空穴注入层12B的材料的例子可以包括聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚亚苯基亚乙烯(polyphenylene vinylene)、聚亚噻吩亚乙烯(polythienylene vinylene)、聚喹啉、聚喹喔啉、和它们的衍生物、导电性高分子(例如在主链或侧链中包括芳族胺结构的聚合物)、金属酞菁(如铜酞菁)和碳。

[0062] 在用于空穴注入层12B的材料是高分子材料的情况下,该高分子材料的重均分子量(Mw)可以处于10000~300000的范围内,并且可以优选地处于约5000~约200000的范围内。另外,可以使用重均分子量为约2000~约10000的低聚物;但是,在Mw低于5000的情况下,在形成空穴输送层以及形成空穴输送层之后的层时,空穴注入层可能会溶解。另外,当Mw超过300000时,材料可能凝胶化,从而造成难以成膜。

[0063] 用作空穴注入层12B的材料的典型导电性高分子的例子可以包括聚二氧噻吩,如聚苯胺、苯胺低聚物和聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)。此外,可以使用由H.C.Starck GmbH以Nafion(商标)市售的聚合物以及由Nissan Chemical Industries,Ltd.制造的以Liquion(商标)、ELsource(商标)的商品名市售的溶解状态的聚合物、由Soken Chemical&Engineering Co.,Ltd.制造的称为Verazol(商标)的导电性高分子等。空穴注入层12B的厚度取决于整个器件的构造,但是可以处于5nm~100nm的范围。

[0064] 配置空穴输送层12A以增强向各发光层(红色发光层13R、绿光发光层13G和蓝光发光层14B)的空穴输送效率。作为形成空穴输送层12A的高分子材料,可以使用可溶于有机溶剂的发光材料,例如聚乙烯基咔唑、聚芴、聚苯胺、聚硅烷、或它们的衍生物、在侧链或主链中具有芳族胺的聚硅氧烷衍生物、或聚噻吩或其衍生物、聚吡咯等。更具体的,可以优选聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基))二苯胺)](TFB,表达式(1-1))、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-alt-共-(N,N'-双{4-丁基苯基}-联苯胺N,N'-{1,4-二亚苯基})](表达式(1-2))或聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)](PFO,表达式(1-3)),但高分子材料并不限于此。

[0065] 作为用于空穴输送层12A的材料的高分子材料的重均分子量(Mw)可以优选地处于50000~300000的范围内,并且可以特别优选处于100000~200000的范围内。在Mw低于50000的情况下,当形成发光层时,高分子材料中的低分子量成分丢失,由此在空穴注入层

12B及空穴输送层12A中产生点;有机EL器件的初始性能可能会下降或会造成器件的劣化。另一方面,在Mw超过300000的情况下,材料凝胶化;因此,可能难以成膜。应当注意的是,重均分子量(Mw)是通过凝胶渗透色谱法(GPC)以四氢呋喃作为溶剂使用聚苯乙烯标准来确定的值。空穴输送层12A的厚度取决于整个器件的构造,但是可以处于10nm~200nm的范围。

[0066] (红色发光层13R)

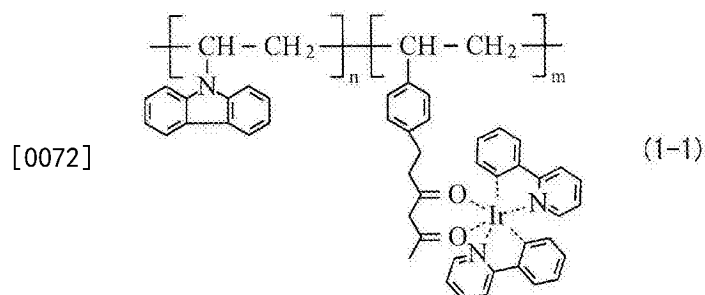
[0067] 配置红色发光层13R以响应于施加的电场通过电子和空穴的复合而产生光。红色发光层13R的厚度取决于整个器件的构造,但是可以处于10nm~200nm的范围。这种红色发光层13R包括作为主体材料(基底材料)的不发出(或不主要发出,以下相同)红光(第一颜色光)的高分子材料,并且包括作为掺杂剂的发出红光的低分子量材料。在这种情况下,低分子量材料可以优选单体或低聚物(其中二至十个单体彼此键合,重均分子量为50000以下)。但是,不是一定排除重均分子量超过上述范围的低分子量材料。

[0068] 在红色发光层13R中作为主体材料而包括的高分子材料可以是,例如,发出比红光(例如波长620~750nm)更短波长(更高能量)的颜料光的高分子材料。在该实施方式中,作为此种高分子材料,例如,可以使用发出在500~550nm的波长范围内具有光谱峰的颜色光(绿光)的高分子材料(高分子发光材料G1)。通过此种构造,能够通过所谓的降频转换来发出低能量的红光(使用绿光作为激发光,发出能量低于绿光的红光)。

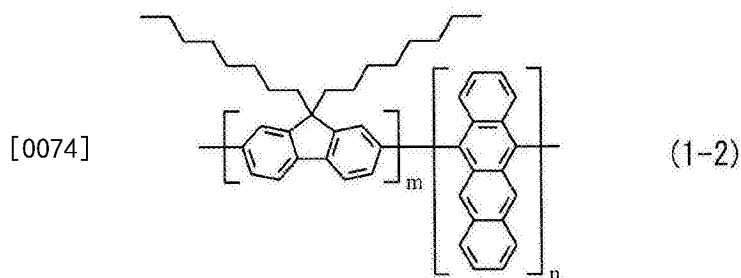
[0069] 高分子发光材料G1的例子可以包括聚茚类聚合物衍生物、(聚)对亚苯基亚乙烯基衍生物、聚亚苯基衍生物、聚乙烯吡啶衍生物、聚噻吩衍生物、和*ci*-二苯并呋喃衍生物。例如,期望这种高分子发光材料G1是在核心中包括三(2-苯基吡啶)铱(III)的树枝状分子(dendrimer)或具有此种树状结构的高分子材料。例如,在树枝状分子的树突(dendron)或末端基团中可以包括苯基吡啶基、亚苯基、亚乙基、或茚基。通过改变侧链中的铱(Ir)络合物的配体可以改变高分子发光材料G1的发光波长。

[0070] 作为此种高分子发光材料G1的例子,例如,可以采用由以下一般表达式(1-1)表示的GPP或由以下一般表达式(1-2)表示的PNDOF。GPP是绿色磷光发光材料,但除了磷光发光基团之外,GPP还可以在聚乙烯主链骨架的侧链中包括空穴输送基团(例如,HMTPD)或电子输送基团(例如,TBPhB)。

[0071] [化学式1]

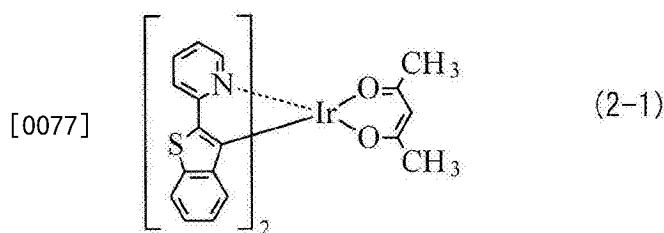


[0073] [化学式2]



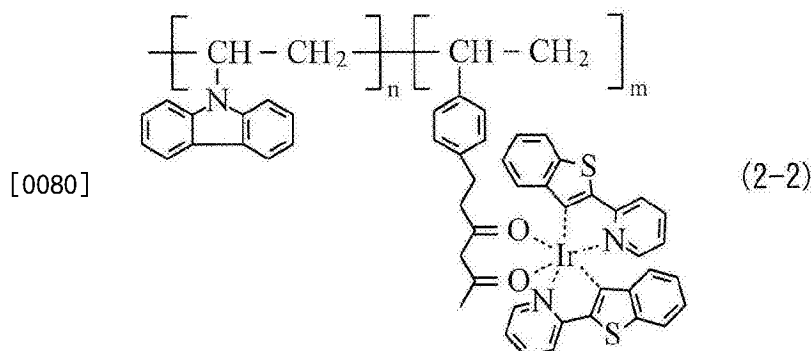
[0075] 在红色发光层13R中作为掺杂剂而包括的低分子量材料(低分子量发光材料r1)的例子可以是具有红色磷光发光性的低分子量材料。更具体地,例如,可以采用由以下一般表达式(2-1)表示的双(2-(2'-苯并[4,5-a]噻吩基)吡啶酸-N,C3')乙酰乙酸铱(Btp1r)。

[0076] [化学式3]

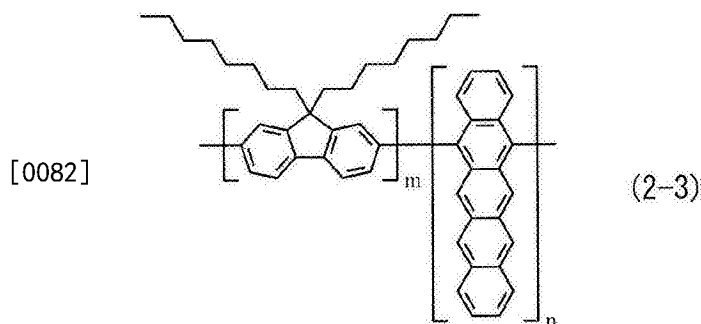


[0078] 应当注意的是,此外,低分子量发光材料r1可以是例如尼罗红(Nile red)、DCM或DJCT。但是,为了高效率的获得红色荧光,低分子量发光材料r1期望是上述1r络合物。另外,只要低分子量发光材料r1具有红色磷光特性,所述低分子量发光材料r1不一定局限于低分子量材料,并且可以采用由以下一般表达式(2-2)表示的RPP以及由以下一般表达式(2-3)表示的PPDOF。

[0079] [化学式4]



[0081] [化学式5]



[0083] 如下文将详细说明的,上述红色发光层13R(和绿色发光层13G)可以通过例如反向

胶版印刷来形成。在印刷中,可以使用例如一种或多种有机溶剂溶解上述高分子发光材料G1和低分子量发光材料r1,所述有机溶剂为例如甲苯、二甲苯、苯甲醚、环己酮、均三甲基苯(1,3,5-三甲基苯)、假枯烯(1,2,4-三甲基苯)、二氢苯并呋喃、1,2,3,4-四甲基苯、四氢化萘、环己基苯、1-甲基萘、对茴香基醇、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。在红色发光层13R的反向胶版印刷中,可以通过例如旋涂等将它们的混合溶液(即,包括高分子发光材料G1、低分子量发光材料r1和有机溶剂的油墨(下文中称为“R油墨”))涂布到毯上。

[0084] 在这种情况下,掺杂剂材料在主体材料中的掺杂浓度(下文中简称为“掺杂浓度”)就效率方面而言期望的是10wt%以下。当掺杂浓度大于10wt%时,由于相互作用而使得相邻的三重态激发子变为无效;因此,难以获得充足的效率。

[0085] 然而,在本实施方式的R油墨中,主体材料是高分子发光材料G1;因此,当低分子量发光材料r1的掺杂浓度太低时,G发光比R发光强,光的颜色可能变成例如CIE-xy色度图中色坐标(0.47,0.50)位置的橙色。在这种情况下,在实际测量的G光谱强度中,低分子量发光材料r1在红色发光层13R中的浓度被降低至所述R油墨中的浓度的约1/5。另外发现,在低分子量发光材料r1在红色发光层13R中的浓度为4wt%以上时,能够抑制G发光。因此,期望R油墨中低分子量发光材料r1的浓度为20wt%以上。如下文将描述的,在低分子量发光材料r1的浓度为30wt%以上的情况下,例如,能够获得色坐标(0.60,0.39)和14.2cd/A的红色。

[0086] 应当注意的是,低分子量材料(单体或低聚物)是指除了由低分子量化合物通过相同或类似反应的链状重复产生的具有高分子量的聚合物或缩合物的分子构成的化合物之外的、实质上单一分子量的材料。另外,在低分子量材料中,通过加热不会在分子之间产生新的化学键,并且低分子量材料作为单个分子存在。此种低分子量材料的重均分子量(Mw)优选地可以为50000以下。

[0087] 另外,在代替低分子量发光材料r1而使用上述R高分子发光材料的情况下,R磷光基团的数量相对于重量而言较小;因此,期望R高分子发光材料在R油墨中的浓度比使用低分子量材料情况下的浓度高,并且期望例如为30wt%以上。

[0088] 另外,红色发光层13R可包括以下低分子量材料作为低分子量空穴输送材料、低分子量主体材料或螺环(spiro)类材料。例如,可以采用苯、苯乙烯基胺、三苯胺、卟啉、苯并菲(triphenylene)、氮杂苯并菲、四氰基醌二甲烷、三唑、咪唑、噁二唑、聚芳基烷烃、苯二胺、芳基胺、噁唑、葱、茚酮、茛、芪(stilbene)、或它们的衍生物、或杂环共轭单体或低聚物(如聚硅烷类化合物、乙烯基呋唑类化合物、噻吩类化合物或苯胺类化合物)。

[0089] 作为具体的材料,可以采用 α -萘基苯基苯二胺、卟啉、金属四苯基卟啉、金属酞菁、六氰基氮杂苯并菲、7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(TCNQ)、7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氰基醌二甲烷(F4-TCNQ)、四氰基4,4,4'-三(3-甲基苯基苯氨基)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-苯基呋唑、4-二对甲苯基氨基芪、聚(对亚苯基亚乙烯基)、聚(噻吩亚乙烯基)、聚(2,2'-噻吩基吡咯)等;但是,具体材料并不限于此。

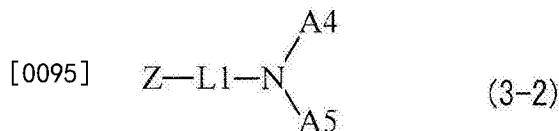
[0090] 优选地,可以使用由以下表达式(3-1)至(3-3)表示的低分子量材料。

[0091] [化学式6]



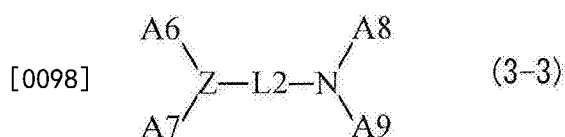
[0093] (A1~A3各自为芳香族烃基、杂环基、或它们的衍生物。)

[0094] [化学式7]



[0096] (Z是含氮烃基或其衍生物。L1是通过键合一至四个二价芳环基团形成的基团(更具体地为其中一至四个芳环彼此连接的二价基团)、或其衍生物。A4和A5各自为芳香族烃基或芳香族杂环基、或它们的衍生物。但是,A4和A5可以相互键合形成环状结构。)

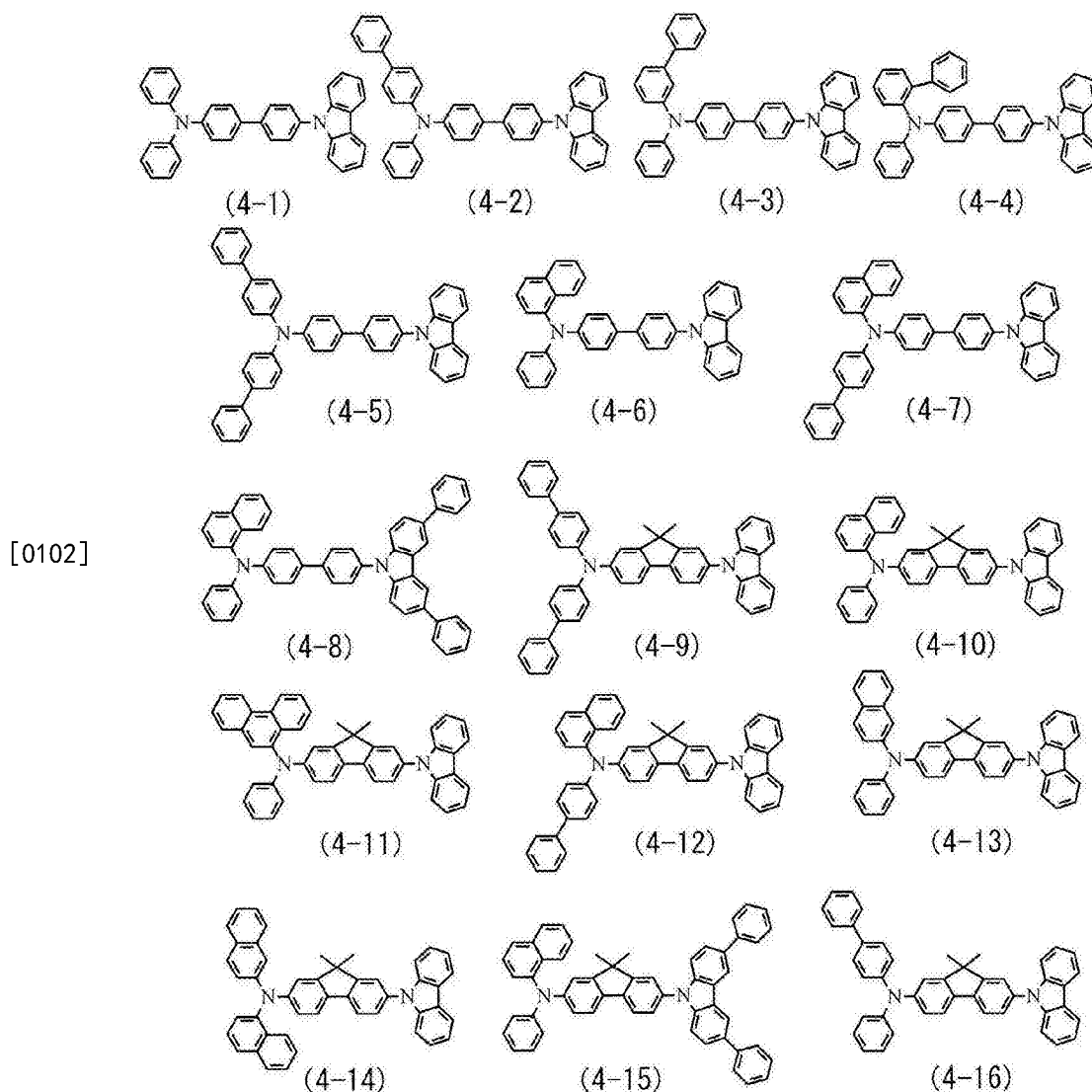
[0097] [化学式8]



[0099] (L2是通过键合二至六个二价芳环基团形成的基团。更具体地,L2是通过将二至六个芳环彼此连接形成的二价基团、或其衍生物。A6至A9各自为通过键合一至十个芳香族烃基、一至十个杂环基团、或一至十个它们的衍生物形成的基团。)

[0100] 另外,在红色发光层13R中,作为G淬灭剂,可以添加具有处于绿色发光聚合物的T1能级(level)和红色发光聚合物的T1能级之间的T1能级的空穴输送低分子量材料。此种低分子量材料的例子可以包括由以下一般表达式(4-1)至(4-16)表示的胺类低分子量材料。

[0101] [化学式9]



[0103] (绿色发光层13G)

[0104] 配置绿色发光层13G以响应于施加的电场通过电子和空穴的复合而产生绿光。绿色发光层13G的厚度取决于整个器件构造,但可以处于10nm~200nm的范围。绿色发光层13G包括发出绿光的高分子发光材料或低分子量发光材料或两者。作为在绿色发光层13G中使用高分子发光材料,可以采用与上述高分子发光材料G1类似的材料。例如,可以采用聚茈类聚合物衍生物、(聚)对亚苯基亚乙烯基衍生物、聚亚苯基衍生物、聚乙烯基吡啶衍生物、聚噻吩衍生物、或ci-二苯并呋喃衍生物。期望高分子发光材料作为聚合物进行交联,但是可以是具有5000以上分子量的树枝状分子或为具有此种树状结构的高分子材料。另外,可以通过改变侧链中的铈(1r)络合物的配体来改变绿色发光层13G中高分子发光材料的发光波长。

[0105] 与上述红色发光层13R一样,绿色发光层13G也可以包括由上述表达式(3-1)至(3-3)表示的低分子量材料;但是,期望不包括胺类低分子量材料作为G淬灭剂。

[0106] 绿色发光层13G与之上或之下的另一层的界面附近(在本例中,与空穴输运层12A的界面附近),形成有包括硅氧烷等的薄膜层13a,并且附着红色发光层13R中包括的低分子量发光材料r1。所述薄膜层13a和低分子量发光材料r1是在后述的反向胶版印刷中在有机

EL器件10G的器件区域中形成的(作为反向胶版印刷的痕迹)。

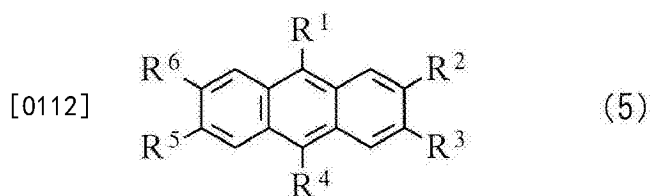
[0107] (连接层14)

[0108] 由于连接层14可以通过例如真空蒸发法来形成,优选连接层14由低分子量材料(特别是,单体)制成。这是因为,聚合分子(如低聚物或高分子材料)在蒸镀过程中可能被分解。应当注意的是,在连接层14中,可以使用两种以上具有不同分子量的低分子量材料的混合物,或者可以层压两种以上低分子量材料。应当注意的是,这种连接层14的厚度期望是1nm以上,并且相应地能够提高蓝色发光层14B的性能。

[0109] (蓝色发光层14B)

[0110] 配置蓝色发光层14B以响应于施加的电场通过电子和空穴的复合而产生蓝光。在该实施方式中,在蓝色发光层14B中,使用蓝色或绿色荧光染料作为客体材料掺杂作为主体材料的蒽化合物,并且蓝色发光层14B产生蓝色或绿色发光。作为主体材料,优选使用以下一般表达式(5)表示的蒽衍生物作为主体材料。

[0111] [化学式10]



[0113] 但是,在上述一般表达式(5)中,R1至R6独立地为氢、卤素、羟基、具有20个以下碳原子的取代或未取代的羰基、具有20个以下碳原子的取代或未取代的羰基酯基、具有20个以下碳原子的取代或未取代的烷基、具有20个以下碳原子的取代或未取代的烯基、具有20个以下碳原子的取代或未取代的烷氧基、氰基、硝基、具有30个以下碳原子的取代或未取代的甲硅烷基、具有30个以下碳原子的取代或未取代的芳基、具有30个以下碳原子的取代或未取代的杂环基、或具有30个以下碳原子的取代或未取代的氨基。

[0114] 芳基的例子可以包括苯基、1-萘基、2-萘基、苊基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、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-屈基(chrysenyl group)、6-屈基、2-荧蒽基、3-荧蒽基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基和对叔丁基苯基。

[0115] 杂环基团的例子可以包括含有O、N和S作为杂原子的五元或六元环的芳香族杂环基团、或具有2~20个碳原子的稠合多环芳香族杂环基团。另外,芳香族杂环基团和稠合多环芳香族杂环基团的例子可以包括噻吩基、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。代表性的例子可包括1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡嗪基、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。

[0116] 氨基可以是任何烷基氨基、芳基氨基、芳烷基氨基等。它们可以优选地包括总共具有1~6个碳原子的脂肪族基团和/或一至四个芳香族碳环。这类基团可包括二甲基氨基、二乙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基、二甲苯基氨基、双联二苯基氨基和二萘基氨基。

[0117] 应当注意的是,两种或更多种上述取代基可以形成稠环或可以进一步包括取代基团。

[0118] 作为包括在蓝色发光层14B中的发光客体材料,可以使用具有高发光效率的材料(例如低分子量荧光或磷光染料),并且可以进一步使用有机发光材料(例如金属络合物)。在本文中使用的蓝色发光客体材料是指在约400nm至约490nm的发光波长范围具有峰值的化合物。作为此种化合物,可以使用有机材料,例如萘衍生物、蒽衍生物、并四苯衍生物、苯乙炔基胺衍生物和双(吡嗪基)亚甲基硼络合物。特别地,蓝色发光客体材料可以优选的选自氨基萘衍生物、氨基蒽衍生物、氨基屈衍生物、氨基芘衍生物、苯乙炔基胺衍生物和双(吡嗪基)亚甲基硼络合物。更具体地,例如,可以采用混合有2.5wt%4,4'-双[2-{4-(N,N-二苯基氨基)苯基}乙炔基]联苯(DPAVB)的材料。

[0119] 配置电子输送层15A以增强向红色发光层13R、绿光发光层13G和蓝光发光层14B的电子输送效率,并且其在蓝色发光层14B的整个表面上提供为共同层。电子输送层15A的材料例子可以包括喹啉、茈(perylene)、菲咯啉(phenanthroline)、双苯乙炔、吡嗪、三唑、噁唑、富勒烯、噁二唑、茚酮、及它们的衍生物和金属络合物。更具体地,可以采用三(8-羟基喹啉)铝(简称Alq3)、蒽、萘、菲、芘、蒽、茈、茚二烯、香豆素、C60、吡啶、芘、1,10-菲咯啉、或它们的衍生物、或金属络合物。

[0120] 配置电子注入层15B以增强电子注入效率,并且在电子输送层15A的整个表面上提供为共同层。作为电子注入层15B的材料,例如,可以使用作为锂(Li)的氧化物的氧化锂(Li₂O)、作为铯(Cs)的复合氧化物的碳酸铯(Cs₂CO₃)、以及氧化物和复合氧化物的混合物。另外,电子注入层15B并不限于此种材料,并且例如,碱土金属(如钙(Ca)和钡(Ba))、锂、碱金属(如铯)、具有小功函数的金属(如铟(In)和镁(Mg))、以及这些金属的氧化物、复合氧化物、氟化物等可以以单质形式或这些金属、这些氧化物、这些复合氧化物及这些氟化物的混合物或合金的形式来使用,从而增强稳定性。

[0121] 上部电极16可以具有例如2nm~15nm的厚度,并且可以由金属导电膜构成。更具体地,可以采用Al、Mg、Ca或Na的合金。特别地,优选镁和银的合金(Mg-Ag合金),因为这种合金的薄膜具有电导性和小吸收。Mg-Ag合金中镁和银之间的比率没有特别地限制;但是,期望的是所述比率以膜厚比计处于Mg:Ag=20:1~1:1的范围内。另外,上部电极16的材料可以为Al和Li的合金(Al-Li合金)。

[0122] 另外,上部电极16可以由包括有机发光材料(例如铝喹啉络合物、苯乙炔基胺衍生物或酞菁衍生物)的混合物层构成。在这种情况下,上部电极16可以独立地包括具有透光性的层(如MgAg)作为第三层。应当注意的是,上部电极16用作有机EL器件10R、10G和10B的共同电极。

[0123] 应当注意的是,形成在上部电极16上的保护层(未示出)可以具有例如2~3μm的厚度,并且可以由绝缘材料或导电材料中的一种来制成。作为绝缘材料,优选无机非晶绝缘材

料,例如非晶硅(α -Si)、非晶碳化硅(α -SiC)、非晶氮化硅(α -Si_{1-x}N_x)、非晶质碳(α -C)等。此类无机非晶绝缘材料不形成晶粒;因此,无机非晶绝缘材料具有低的水渗透性,并形成良好的保护膜。另外,密封基板由对由有机EL器件10R、10G和10B产生的光透明的材料(例如玻璃)制成,并且例如,可以给密封基板提供滤色器和遮光膜(均未示出)。因此,通过提取由有机EL器件10R、10G和10B各自产生的颜色光并且吸收外部光的反射光等来改善对比度。

[0124] 例如,这种有机EL显示单元可以如下进行制造。

[0125] 图4至图5B以工序顺序示出了制造上述有机EL显示单元的方法。首先,虽然未示出,在由上述材料制成的基板110上形成包括驱动晶体管Tr1的像素驱动电路140,并且提供由例如光敏树脂制成的平坦化绝缘膜(未示出)。之后,形成用于各个有机EL器件10R、10G和10B的器件区域10r1、10g1和10b1的下部电极11。随后,在形成了下部电极11的基板110的表面上进行氧等离子体处理,以去除粘附在表面上的污染物如有机物,由此提高润湿性。

[0126] 其次,如图4中所示出的,通过例如旋涂使用空穴注入层12B(例如,Nissan Chemical Industries.Ltd.制造的ELsource或ND1501)覆盖下部电极11,并且在空气中使用热板在220℃的温度下将空穴注入层12B加热1小时以进行热固化。随后,通过例如旋涂来涂布空穴输送层12A(TFB),并且在氮气中使用热板在180℃的温度下加热1小时以进行热固化。

[0127] 然后,通过反向胶版印刷(reverse offset printing)在空穴输送层12A上图案化形成红色发光层13R和绿色发光层13G。红色发光层13R和绿色发光层13G的形成顺序没有具体的限制;但是,在本实施方式中,采用将红色发光层13R作为第一颜色形成并将绿色发光层13G作为第二颜色形成的情形作为例子。

[0128] 首先,如图5A所示,通过反向胶版印刷在空穴输送层12A的器件区域10r1上形成红色发光层13R(高分子发光材料G1和低分子量发光材料r1)。图6A至图8C示意性地示出了反向胶版印刷的具体工序。

[0129] 更具体地,制备由硅(例如Fujikura Rubber Ltd.(STD700))制得的毯60,并且使毯60的表面膨胀。通过使用旋涂法使用例如包括空穴输送材料(如硅氧烷)的溶液涂布毯60的整个表面。由此,毯60的表面层变为膨胀状态,并且使毯60的该表面维持在适中湿度,因此在以下转移过程中能够有利成膜。随后,如图6A所示,将上述R油墨(例如,通过向高分子发光材料G1中加入30wt%低分子量发光材料r1(Btplr)并且将所得物溶解在二甲苯中)滴加在毯60的整个表面上。此后(例如,1分钟之后),如图6B所示,例如,以例如3000rpm²/s旋转毯60以进行旋涂。

[0130] 随后,在毯60上红色发光层13R的形成印刷图案层(印刷图案层13r1)。更具体地,第一,如图7A所示,布置具有对应于器件区域10r1的凹陷部分的凹版61和毯60的油墨D1r的层以彼此面对,并且如图7B所示,将凹版60对压在毯60上的油墨D1r的层上,并且通过辊等加压。此后,如图7C所示的,将毯60从凹版61上剥离,将油墨D1r的层上的不必要部分(D1r')转移到凹版61的突出部分上,从而从毯60上去除(取走)。由此,在毯60上形成了对应于红色发光层13R的器件区域10的印刷图案13r1。应当注意的是,在图中示出了线性图案;但是,只要图案与TFT像素排列一致,图案的形状并不限于线性图案。

[0131] 随后,将毯60上的红色发光层13R的印刷图案层13r1转印到基板110侧。更具体地,首先,如图8A所示,将在其上已经形成有空穴注入层12B和空穴输送层12A的基板110与毯60

彼此面对。此时,更具体地,如图8A右图中所示的,在转印之前,未被凹版61去掉的残余部分Xr形成在除了印刷图案层13r1之外的毯60的表面的区域上。这种残余部分Xr可能包括例如空穴输送材料(例如硅氧烷)和低分子量发光材料r1,并且通过与印刷图案层13r一起转印而被转印至其它器件区域(例如,器件区域10g1)。

[0132] 此后,对准基板110和印刷图案层13r1,并且如图8B所示,将毯60的印刷图案层13r1对压在基板110上。随后,通过从基板110上剥离毯60在基板110上图案化形成红色发光层13R(图8C)。另外,此时,虽然图8C中未示出,形成在毯60上的残余部分Xr同时也被转印到基板110上。

[0133] 此后,如图5B所示,与上述红色发光层13R的情形一样,通过反向胶版印刷在器件区域10g1中形成绿色发光层13G。应当注意的是,作为在此时使用的油墨,例如,可以使用通过在二甲苯中溶解在核心中包括上述三(2-苯基吡啶)铱(III)的树枝状分子型高分子材料而制备的油墨。

[0134] 此后,例如,在氮气气氛下使用热板在130℃下将已经通过转印在其上形成有红色发光层13R和绿色发光层13G的基板110加热30分钟,以进行热固化。

[0135] 此后,通过例如真空蒸发法在红色发光层13R和绿色发光层13G上形成由上述材料等制成的连接层14、蓝色发光层14B和电子输送层15A。作为蓝色发光层14B,例如,以95:5的重量比共蒸发ADN(9,10-二(2-萘基)蒽)和蓝色掺杂剂。作为电子输送层15A,例如,通过真空蒸发法以15nm的厚度形成Alq3(8-羟基喹啉铝)的膜。作为电子注入层15B,例如,可以形成厚度为0.3nm的LiF膜。

[0136] 此后,通过例如真空蒸发法或溅射法在电子注入层15B上形成上部电极16。作为上部电极16,例如,可以将铝蒸发至150nm。随后,通过例如蒸发法或CVD法形成由上述材料制成的保护膜,然后使用粘合层将提供有滤色器等的密封基板粘合至保护层上。由此,可形成图3中示出的有机EL显示单元。

[0137] 在本实施方式的有机EL显示单元中,红色发光层13R包括作为主体材料的不发出红光的高分子材料(高分子发光材料G1),并且包括作为掺杂剂的发出红光的低分子量材料(低分子量发光材料r1)。因此,在有机EL器件10R中,通过所谓的降频转换(down-conversion)获得了红色发光。

[0138] 另一方面,在通过例如反向胶版印刷形成此种红色发光层13R的情况下,由于毯上的残余物导致的对其它像素混色是一个问题。但是,在本实施方式中,在用于形成红色发光层13R的油墨D1r中,发出绿光的高分子发光材料G1的浓度高于发出红光的低分子量材料r1的浓度。因此,在有机EL器件10G中,即使在转印了上述染料残余物(残余部分Xr)的情况下,与使用由红色发光高分子材料制成的油墨的情况相比,降低了粘附的红色染料的量,从而降低了红光的影响。另外,通过利用降频转换而允许将高分子发光材料G1用作主体材料,并在油墨D1r中保持了反向胶版印刷所需的粘度的同时,能够抑制油墨D1r对绿色发光层13G的影响。

[0139] 因此,在本实施方式中,即使在通过反向胶版印刷来形成红色发光层13R的情况下,也抑制了红色向绿色发光层13G的混色。因此,在有机EL显示单元中,当图案化形成发射不同波长的颜色光的发光层时,能够抑制混色,由此提高了显示品质。

[0140] (实施例1)

[0141] 现在,作为实施例1,形成了上述有机EL器件10R和10G,当测量有机EL器件10G的xy色度和发光强度时,未观察到红光向绿色发光层13G中的混色,并且能够获得(0.31,0.64)的xy色度坐标和30cd/A的效率。另外,如图9所示,在600nm波长下的光谱强度为0.015,并且在光谱中未观察到次峰。另外,在红色发光层13R中,能够获得(0.60,0.39)和14cd/A的红色。应当注意的是,作为用于形成红色发光层13R的油墨,使用了通过将高分子发光材料G1中的30wt%浓度的低分子量发光材料r1(BtpIr)加入到在核心中包括三(2-苯基吡啶)铱(III)的树枝状分子型高分子材料中并且将所得物溶解于二甲苯中而制备的油墨。另外,作为用于形成绿色发光层13G的油墨,使用了通过将核心中包括三(2-苯基吡啶)铱(III)的树枝状分子型高分子材料溶解于二甲苯中制备的油墨。

[0142] (比较例)

[0143] 作为上述实施例1的比较例,当使用通过将高分子发光材料(RPP)溶解于二甲苯中制备的油墨作为R油墨来进行反向胶版印刷时,观察到了红光向绿色发光层中的混色,并且获得了(0.33,0.62)的xy色度坐标和29cd/A的效率。另外,如图9所示,在600nm波长下的光谱强度为0.02,并且观察到了次峰。另外,在红色发光层中,获得了(0.62,0.34)和15cd/A。

[0144] (实施例2)

[0145] 另外,以与上述实施例1类似的方式测量了有机EL器件10G的xy色度和发光强度,不同之处在于通过将20wt%的聚合物磷光掺杂剂(RPP)加入到与上述实施例1中的类似的高分子发光材料G1中并且将所得物溶解于二甲苯中而制备的油墨被用作R油墨。作为结果,未观察到红光向绿色发光层13G中的混色,并且获得(0.31,0.64)的xy色度坐标和30cd/A的效率。另外,如图10中所示,在600nm波长处的光谱强度为0.015并且在光谱中几乎没有观察到次峰。另外,在红色发光层13R中,能够获得(0.60,0.39)和13cd/A的红色。应当注意的是,在图10中,还示出了实施例1与比较例的结果。此外,发现,与使用R聚合物掺杂剂的实施例2相比,在使用R低分子量掺杂剂的上述实施例1中,在600nm波长周围的光谱强度降低了。这是因为,与在界面附近存在双极型R高分子材料如RPP的情形相比,当R低分子量材料存在于与空穴输运层12A的界面附近时,对于红光的复合率被降低。因此,在实施例1中,红光的混色比实施例2中更加受到抑制。

[0146] (实施例3)

[0147] 此外,以类似于上述实施例1的方式测量了有机EL器件10G的xy色度和发光强度,不同之处在于通过将27wt%的红色低分子量磷光掺杂剂(BtpIr)和由上述一般表达式(4-2)表示的化合物加入到与上述实施例1中的相似的高分子发光材料G1中并且将所得物溶解于二甲苯中而制备的油墨被用作R油墨。作为结果,未观察到红光向绿色发光层13G中的混色,并且能够获得(0.31,0.64)的xy色度坐标和30cd/A的效率。另外,在600nm波长下的光谱强度为0.015,并且在光谱中未观察到次峰。另外,在红色发光层13R中,能够获得(0.61,0.37)和14cd/A的红色。

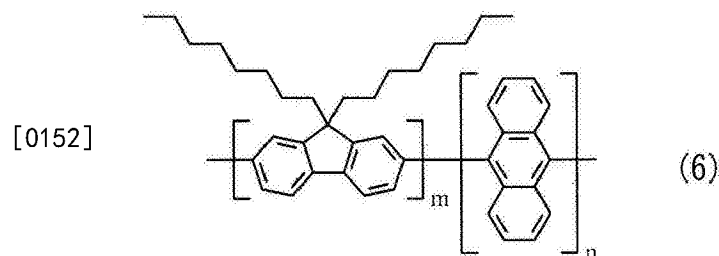
[0148] (实施例4)

[0149] 另一方面,根据预期的用途,在包括高分子发光材料G1和低分子量发光材料r1的R油墨中,适合的R掺杂剂浓度(低分子量发光材料r1在G1中的混合比)是不同的。例如,通过旋涂法形成膜的情形与如本实施方式那样的通过反向胶版印刷来形成膜的情形之间,R掺杂剂浓度的适合范围是不相同的。现在,作为实施例4-1,调节旋涂用R油墨

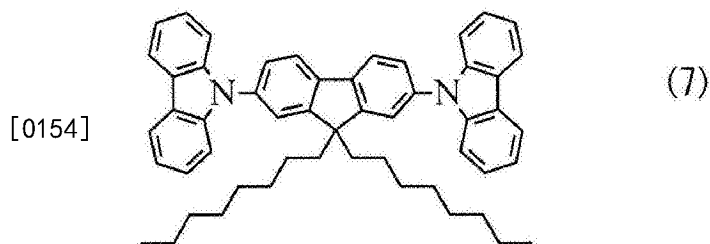
(为了方便起见,R油墨I₁),并且测量使用这种R油墨I₁形成的红色发光层中的G光的峰强度。这时,R油墨I₁的R掺杂剂浓度改变为1%、2%和10%。此外,作为实施例4-2,调节了反向胶版印刷用R油墨(为了方便起见,R油墨I₂),并且测量使用这种R油墨I₂形成的红色发光层的G光的峰强度。这时,R油墨I₂的R掺杂剂浓度变为10%、27%和30%。图11中示出了这些结果的一些。应当注意的是,括号中标注的比例表示各R油墨I₁及I₂中,高分子发光材料G1(类似于实施例1中高分子材料)和低分子量发光材料r1(BtpIr)之间的体积比(G1:r1)。作为结果,第一,在使用旋涂用R油墨I₁的实施例4-1中,当R掺杂剂浓度为1%时,峰强度为0.06,并且当R掺杂剂浓度为2%时,峰强度为0.03。从这些结果发现,当R掺杂剂浓度为约3%以上时,可以将G发光降低至接近0(零)。实际上,经确认,当R掺杂剂浓度为10%时,峰强度为0。另一方面,在使用反向胶版印刷用R油墨I₂的实施例4-2中,即使R掺杂剂浓度为10%,峰强度也为约0.03;因此,为了降低G发光的影响,可能期望的是R掺杂剂浓度为20%(是10%的两倍)以上。实际上,虽然在图11中未示出,经确认,当R掺杂剂浓度为27%时,峰强度为约0.01,并且当R掺杂剂浓度为30%时,峰强度为0。因此,R油墨中适合的R掺杂剂浓度取决于形成方法,并且可能期望的是,在用于反向胶版印刷的R油墨中的R掺杂剂浓度比在用于旋涂的R油墨中的高。另外,在本实施方式中,例示了主要通过反向胶版印刷来形成各颜色发光层的情况;但是,可以通过其它方法来形成各颜色发光层,例如,通过适当地设定R掺杂剂浓度的涂布方法,如旋涂。换言之,本实施方式中描述的R油墨(本发明中的“油墨”)不仅适用于反向胶版印刷,也适用于其它膜形成方法。

[0150] 应当注意的是,在上述第一实施方式中,在红色发光层13R中,发出绿光的高分子发光材料G1是主体材料;但是,只要主体材料在组合中引起降频转换,主体材料就不限于此。例如,红色发光层13R可以包括由以下一般表达式(6)表示的蓝色发光高分子材料(PADOF)作为主体材料以替代高分子发光材料G1。另外,绿色发光层13G可以包括作为主体材料的由一般表达式(6)表示的蓝色发光高分子材料并且可以包括作为掺杂剂的由以下一般表达式(7)表示的绿色发光低分子量材料。即使在这种情况下,也能够抑制在通过反向脱胶版印刷形成绿色发光层13G的情形中由绿色染料粘附至有机EL器件10B的器件区域中而引起的绿光向蓝色发光层的混色。此外,可以采用以黄色发光层替代红色发光层13R的构造。例如,这种黄色发光层可以包括作为掺杂剂的由以下一般表达式(8)表示的黄色发光低分子量材料,即双(2-苯基苯并噻唑(phenylbenzothiozolato)-N,C2)乙酰丙酮化铱(Bt₂Ir(acac))。

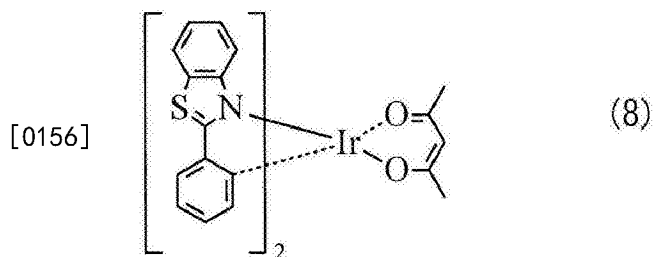
[0151] [化学式11]



[0153] [化学式12]



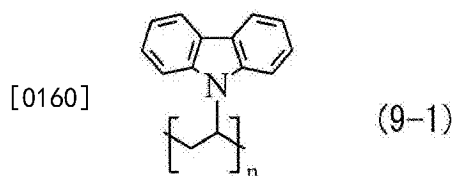
[0155] [化学式13]



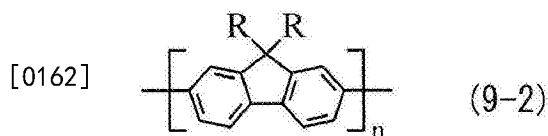
[0157] (第二实施方式)

[0158] 如上述第一实施方式一样,相同的组分由相同的标号表示,并且不再进一步描述。虽然未示出根据本发明第二实施方式的有机EL显示单元的构造,但是与第一实施方式一样,例如可以在基板110上以矩阵的方式布置多个有机EL器件10R、10G和10B以形成显示区域。在显示区域中提供有像素驱动电路。图12示出了第二实施方式中有机EL单元的剖面构造。在上述第一实施方式中,在红色发光层13R中,作为不发出红光的高分子材料,例示了发出绿光的高分子发光材料G1;但是,作为用于红色发光层13R的主体材料的高分子材料可以是所谓的增粘剂。增粘剂的例子可以包括由以下一般表达式(9-1)至(9-3)表示的高分子材料。因此,用于红色发光层13R(或绿色发光层13G)的高分子材料可以是不具有磷光特性的高分子材料。

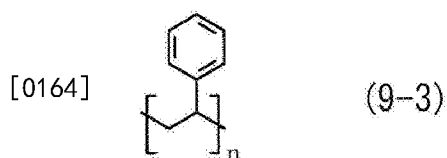
[0159] [化学式14]



[0161] [化学式15]



[0163] [化学式16]



[0165] (应用例)

[0166] 以下将说明在上述实施方式中描述的有机EL显示单元的应用例。上述实施方式

有机EL显示单元适用于将从外部输入的图像信号或内部产生的图像信号作为图像或图片显示的任何领域的电子设备的显示单元,例如电视机、数码相机、笔记本个人计算机、便携式终端设备如蜂窝电话、和摄像机。

[0167] 图13A和图13B示出了智能手机的外观。这种智能手机可以包括例如显示部110(有机EL显示单元)、非显示部(外壳)120、和操作部130。如图13A所示,操作部130可以设置在非显示部120的正表面上,或者如图13B所示,可以设置在非显示部120的顶表面。

[0168] 图14示出了电视机的外观构造。这种电视机可以包括例如图像显示屏部200(显示单元1),该图像显示屏部200包括正面板210和滤光玻璃220。

[0169] 图15A和图15B示出了分别从数字静态照相机的前侧和背侧看到的外观构造。这种数字静态照相机可以包括例如用于闪光的发光部310、显示部320(有机EL显示单元)、菜单开关330和快门按钮340。

[0170] 图16示出了笔记本个人计算机的外观构造。这种个人计算机可以包括例如主体410、用于输入字符等操作的键盘420、以及显示图像的显示部430(有机EL显示单元)。

[0171] 图17示出了摄像机的外观构造。这种摄像机可以包括例如主体部510、提供在主体部510的前侧表面并用于拍摄对象的图像的镜头520、拍摄启动和停止开关530、以及显示部540(有机EL显示单元)。

[0172] 图18A和图18B示出了蜂窝电话的外观构造。这种蜂窝电话可以具有如下构造,其中例如顶侧外壳610和底侧外壳620通过连接部(铰链部)630连接在一起,并且蜂窝电话可以包括显示器640(显示单元1)、子显示器650、闪光灯660和照相机670。

[0173] 虽然参照实施方式以及实施例描述了本发明,但是本发明并不限于此,并且可以进行各种改变。例如,在上述实施方式等中,作为本发明的油墨,作为实施例描述了用于反向胶版印刷的油墨;但是,本发明的油墨并不限于此,并且可适用于可能在某种颜色的像素(上述实施例中的G像素)粘附另一种颜色的油墨(上述实施例中的R油墨)的其它各种方法(涂布法或印刷法)。同样地,在本发明的有机EL显示单元、制造所述有机EL显示单元的方法以及电子设备中,第一发光层并不局限于通过反向胶版印刷形成的层。

[0174] 另外,各层的材料和厚度、形成各层的方法和条件都不限于上述实施方式及实施例中描述的那些,并且各层可以通过任何其它方法在任何其它条件下由任何其它材料以任何其它厚度来制得。

[0175] 此外,在上述实施方式中,描述了有源矩阵显示单元的情形;但是,本发明也适用于无源矩阵显示单元。此外,用于有源矩阵驱动的像素驱动电路的构造并不限于上述实施方式中描述的那些,并且如果需要,可以进一步包括电容器件或晶体管。在这种情况下,根据像素驱动电路的变形例,除了上述的信号线驱动电路120和上述扫描线驱动电路130之外,还可以包括必要的驱动电路。

[0176] 应当注意的是,本发明允许具有下列配置。

[0177] (1)一种有机EL显示单元,其包括:

[0178] 第一有机EL器件和第二有机EL器件,该第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层,并且该第二有机EL器件包括发出波长短于第一颜色光的第二颜色光的第二发光层,

[0179] 其中,该第一发光层包括作为主体材料的不发出第一颜色光或不主要发出第一颜

色光的高分子材料,并且包括作为掺杂剂的发出第一颜色光的低分子量材料或高分子材料。

[0180] (2)根据(1)所述的有机EL显示单元,其中所述高分子材料是发出第二颜色光的材料。

[0181] (3)根据(2)所述的有机EL显示单元,其中,

[0182] 所述第一发光层是发出红光作为第一颜色光的红色发光层,并且

[0183] 所述第二发光层是发出绿光作为第二颜色光的绿色发光层。

[0184] (4)根据(3)所述的有机EL显示单元,进一步包括第三有机EL器件,该第三有机EL器件包括发出蓝光的蓝色发光层,

[0185] 其中,为相应器件提供了所述红色发光层和所述绿色发光层,并且

[0186] 所述蓝色发光层提供为第一有机EL器件、第二有机EL器件和第三有机EL器件的公共层。

[0187] (5)根据(4)所述的有机EL显示单元,其中在红色发光层和蓝色发光层之间以及在绿色发光层和蓝色发光层之间提供有具有空穴传输性的连接层。

[0188] (6)根据(2)所述的有机EL显示单元,其中

[0189] 所述第一发光层是发出红光作为第一颜色光的红色发光层,并且

[0190] 所述第二发光层是发出蓝光作为第二颜色光的蓝色发光层。

[0191] (7)根据(2)所述的有机EL显示单元,其中

[0192] 所述第一发光层是发出绿光作为第一颜色光的绿色发光层,并且

[0193] 所述第二发光层是发出蓝光作为第二颜色光的蓝色发光层。

[0194] (8)根据(2)所述的有机EL显示单元,其中所述第一发光层是发出黄光作为第一颜色光的黄色发光层。

[0195] (9)根据(1)~(8)任一项所述的有机EL显示单元,其中所述高分子材料是树枝状分子或聚合物。

[0196] (10)根据(1)~(9)任一项所述的有机EL显示单元,其中所述第二发光层在与该第二发光层的上方和下方的其它层之一的界面附近包括作为第一发光层的掺杂剂的低分子量材料。

[0197] (11)根据(1)~(10)任一项所述的有机EL显示单元,其中所述高分子材料是增粘剂。

[0198] (12)一种制造有机EL显示单元的方法,所述有机EL显示单元包括第一有机EL器件和第二有机EL器件,该第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层,并且该第二有机EL器件包括发出波长短于第一颜色光的第二颜色光的第二发光层,该方法包括:

[0199] 使用作为主体材料的高分子材料以及作为掺杂剂的低分子量材料或高分子材料来形成第一发光层,所述高分子材料不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光,并且所述低分子量材料或高分子材料发出第一颜色光。

[0200] (13)根据(12)所述的制造有机EL显示单元的方法,其中所述第一发光层和所述第二发光层是通过反向胶版印刷来形成的。

[0201] (14)根据(13)所述的制造有机EL显示单元的方法,其中所述高分子材料是发出第二颜色光的材料。

[0202] (15)根据(14)所述的制造有机EL显示单元的方法,其中

[0203] 所述第一发光层是发出红光作为第一颜色光的红色发光层,且

[0204] 所述第二发光层是发出绿光作为第二颜色光的绿色发光层。

[0205] (16)根据(15)所述的制造有机EL显示单元的方法,在形成了所述绝色发光层和所述绿色发光层之后,进一步包括通过蒸发法形成被配置用于发出蓝光的蓝色发光层的步骤。

[0206] (17)根据(12)~(16)任一项所述的制造有机EL显示单元的方法,其中所述高分子材料是增粘剂。

[0207] (18)一种用于形成有机EL显示单元的第一发光层的油墨,所述有机EL显示单元包括第一有机EL器件和第二有机EL器件,所述第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层,并且所述第二有机EL器件包括发出波长短于第一颜色光的第二颜色光的第二发光层,该油墨包括:

[0208] 作为主体材料的不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光的高分子材料以及作为掺杂剂的发出第一颜色光的低分子量材料或高分子材料。

[0209] (19)一种电子设备,其提供有有机EL显示单元,该有机EL显示单元包括:

[0210] 第一有机EL器件和第二有机EL器件,该第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层,并且该第二有机EL器件包括发出波长短于第一颜色光的第二颜色光的第二发光层,

[0211] 其中,所述第一发光层包括作为主体材料的不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光的高分子材料,并且包括作为掺杂剂的发出第一颜色光的低分子量材料或高分子材料。

[0212] 本申请要求以2012年10月11日在日本特许厅提交的日本专利申请号2012-225750为基础的优先权,该申请的全部内容在此通过引用并入本文。

[0213] 本领域技术人员应当理解的是,根据设计要求及其它因素,可对本发明做出各种修改、组合、子组合及改动,只要它们处于随附权利要求书或其等同物的范围内即可。

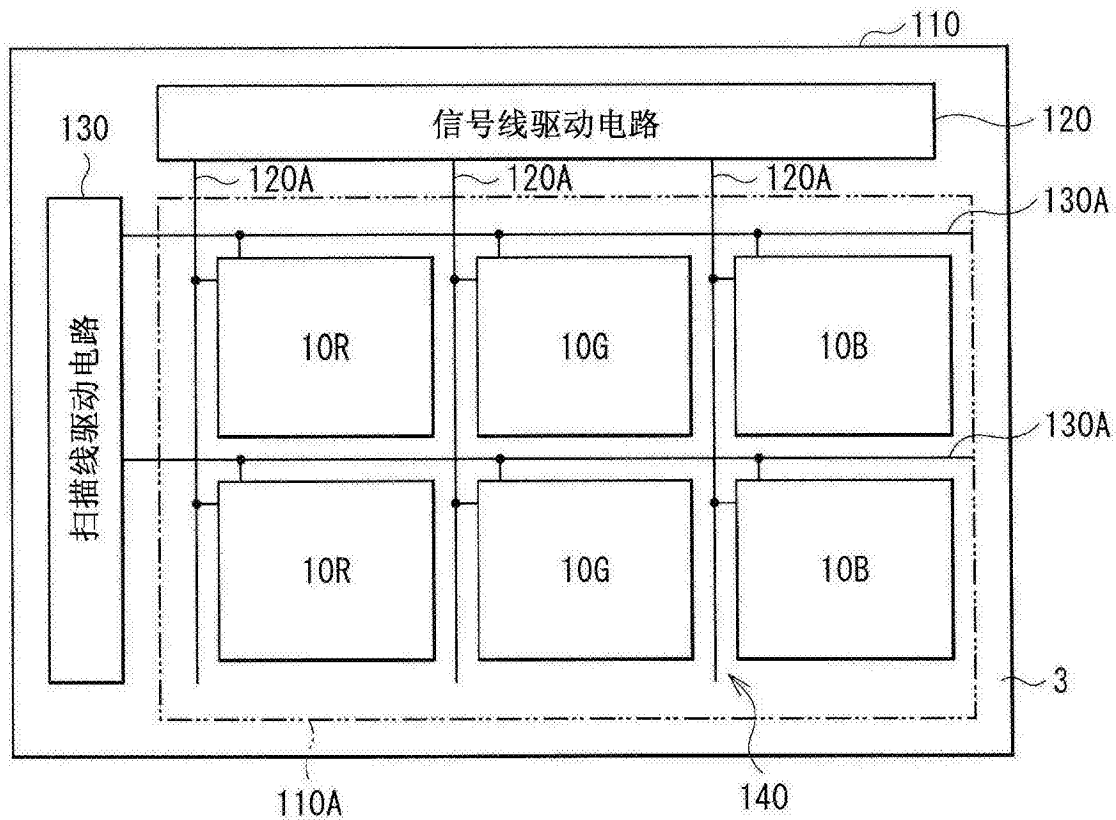


图1

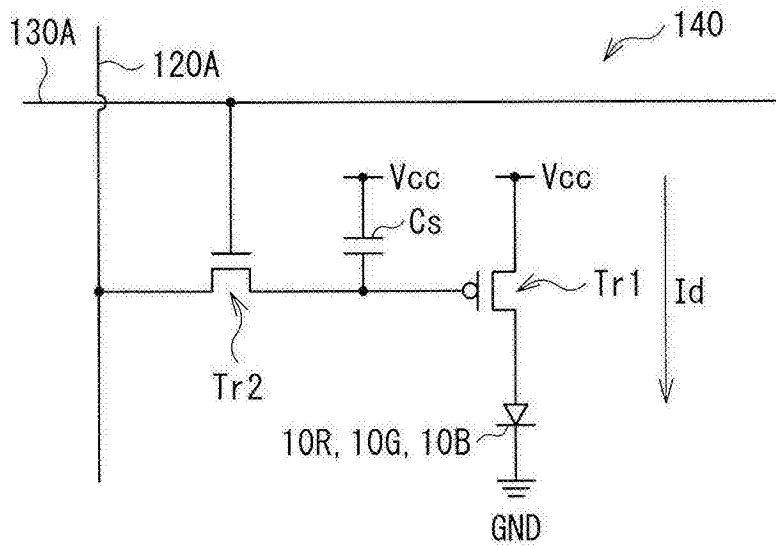


图2

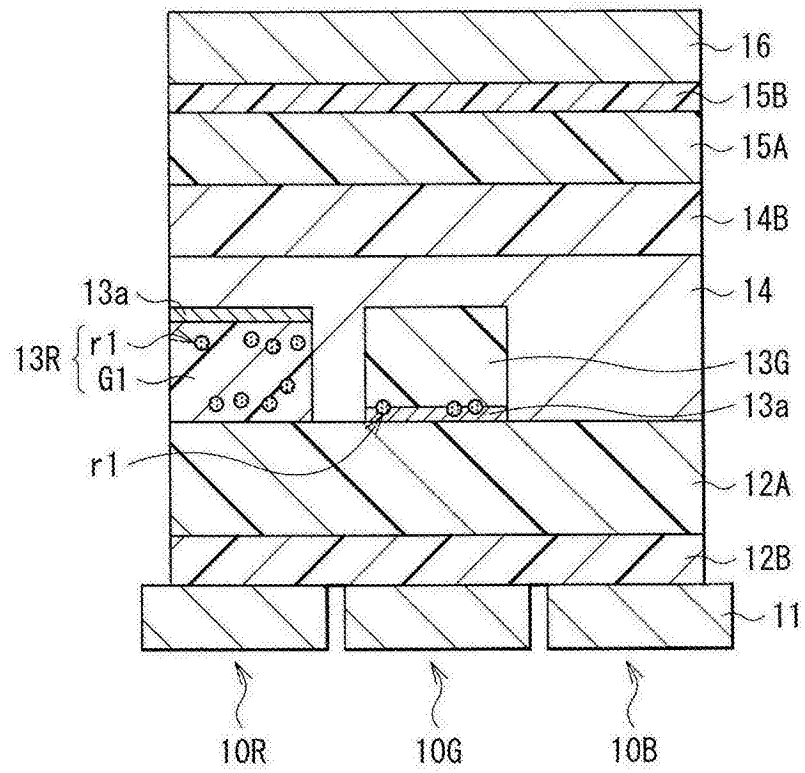


图3

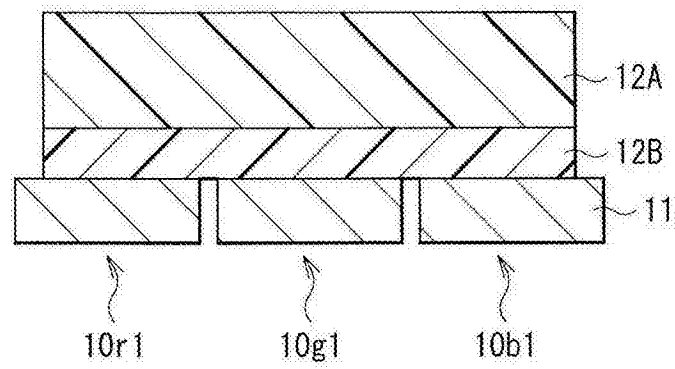


图4

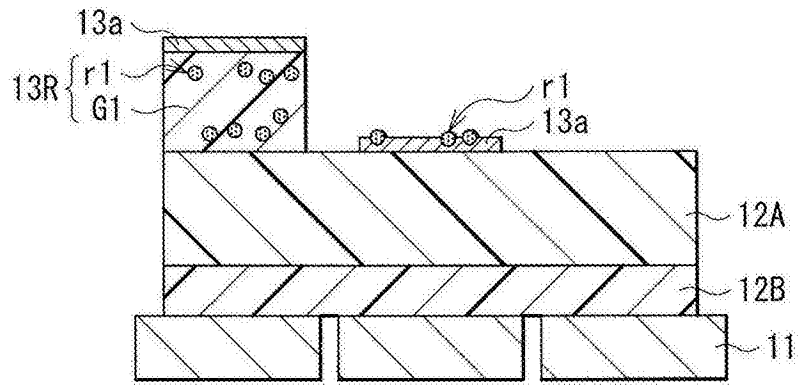


图5A

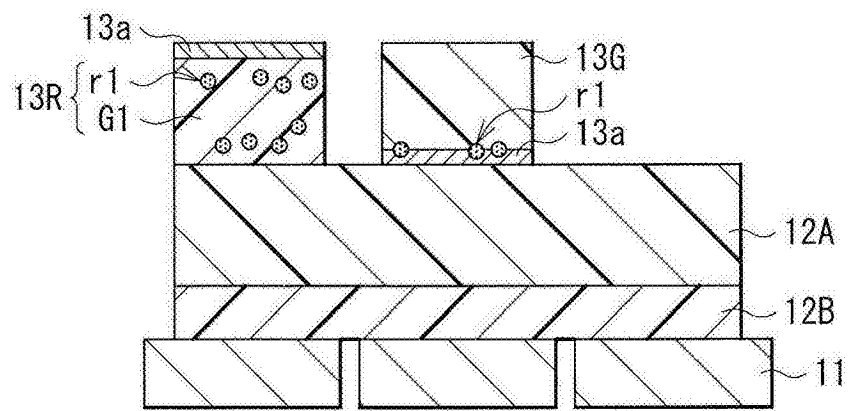


图5B

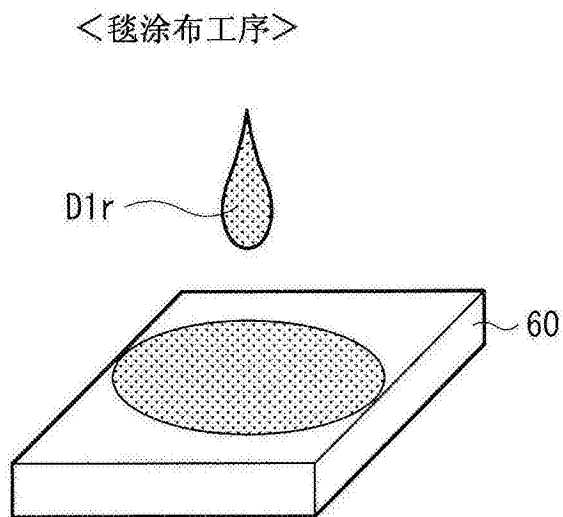


图6A

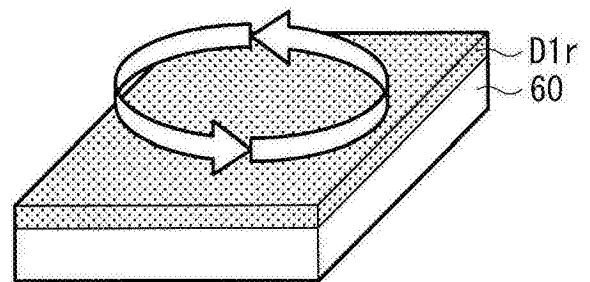


图6B

<印刷图案形成工序>

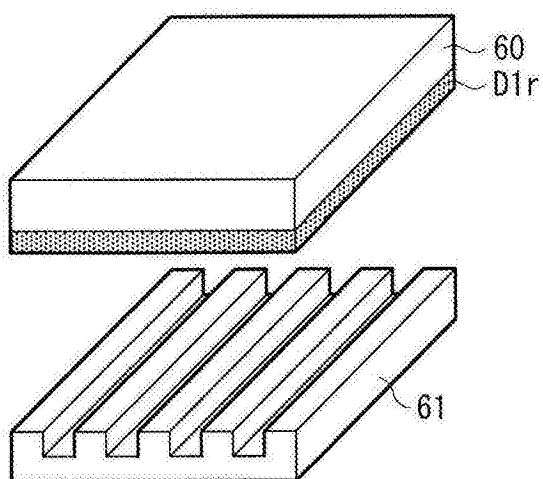


图7A

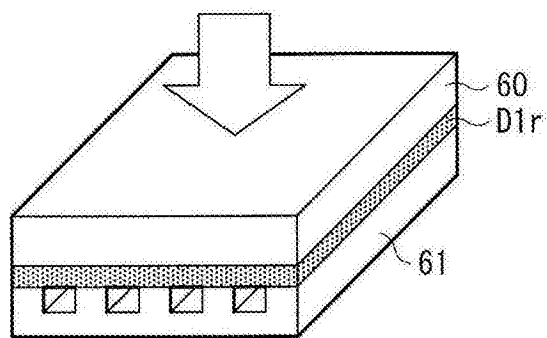


图7B

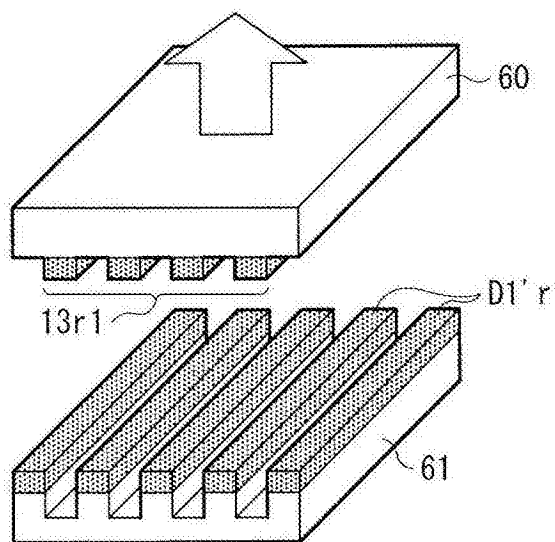


图7C

<转印工序>

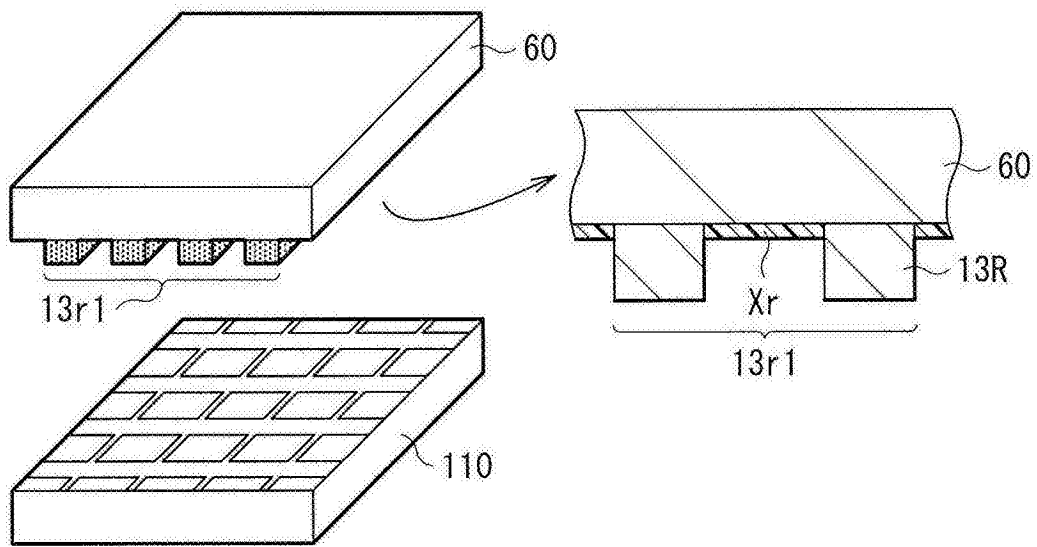


图8A

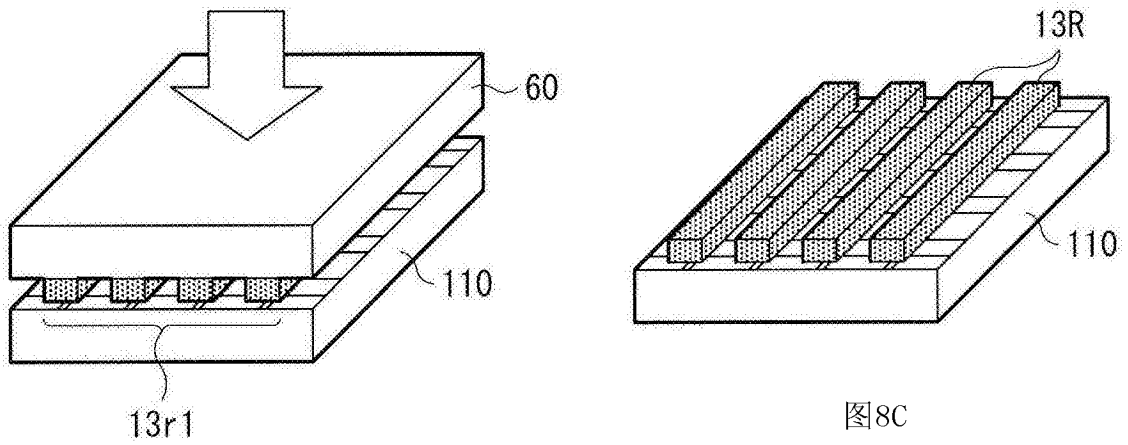


图8B

图8C

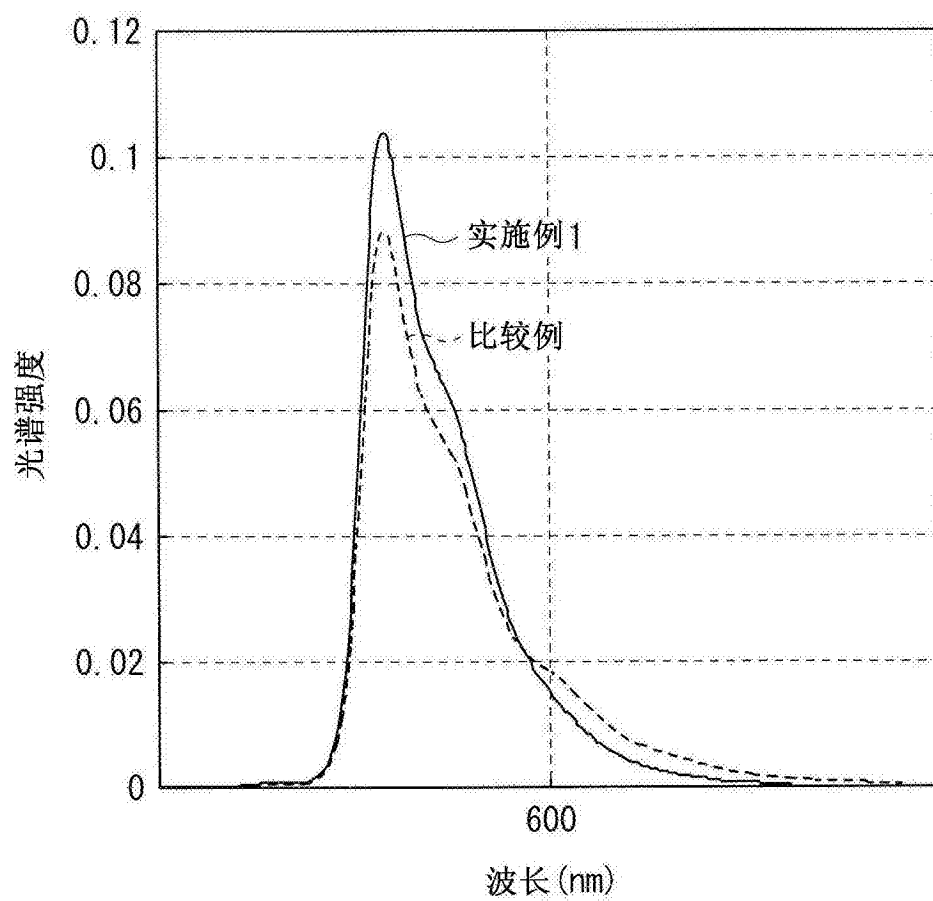


图9

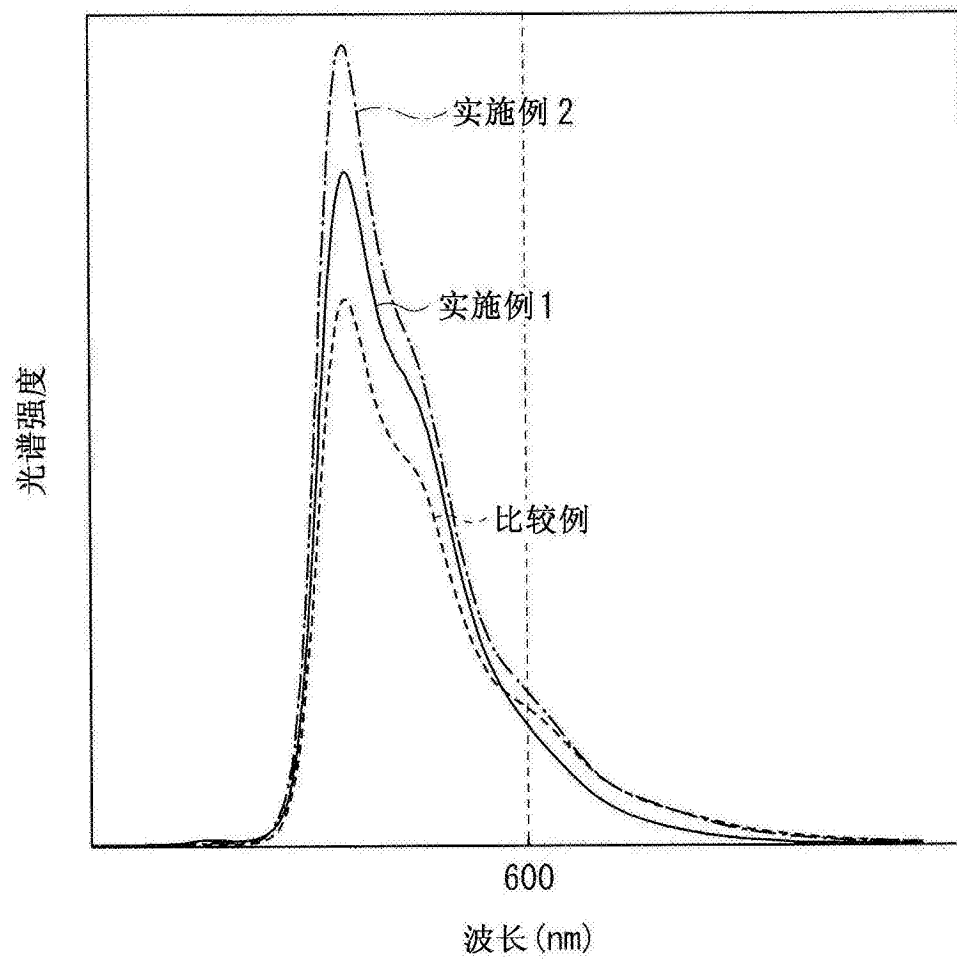


图10

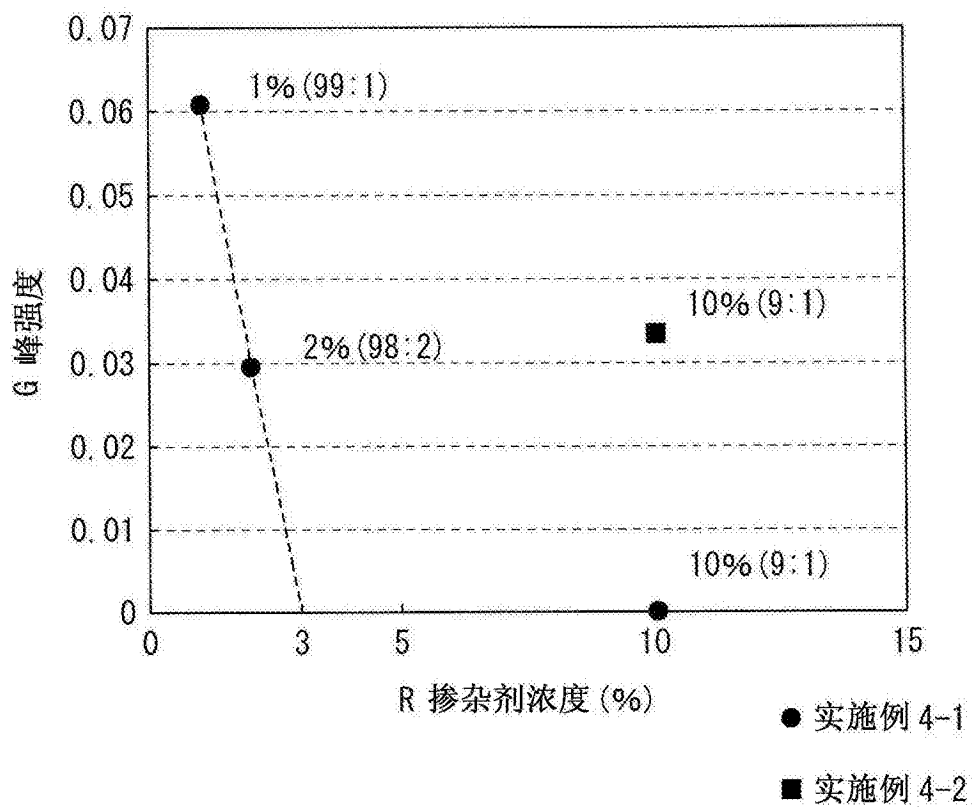


图11

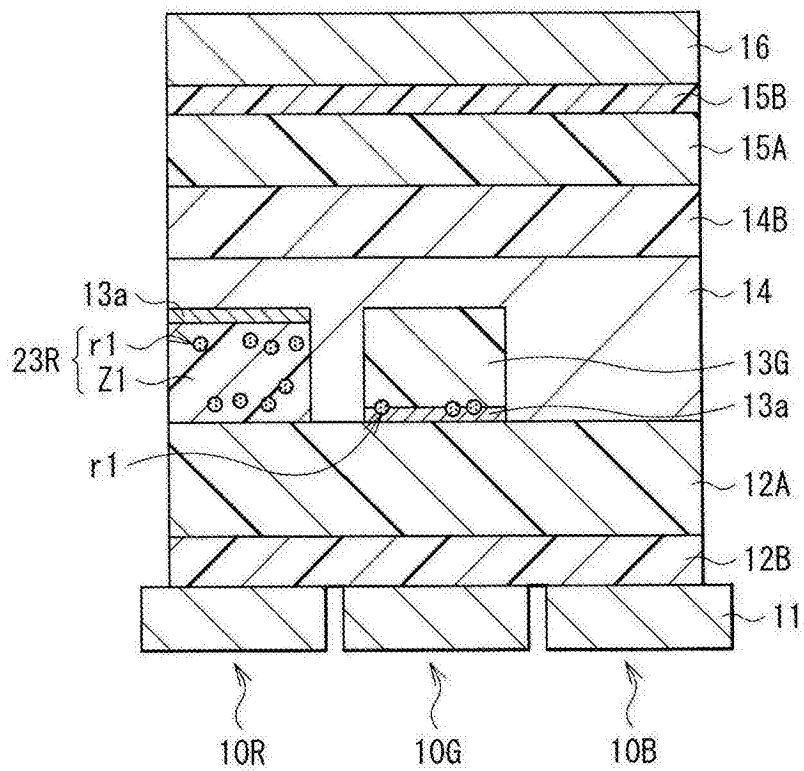


图12

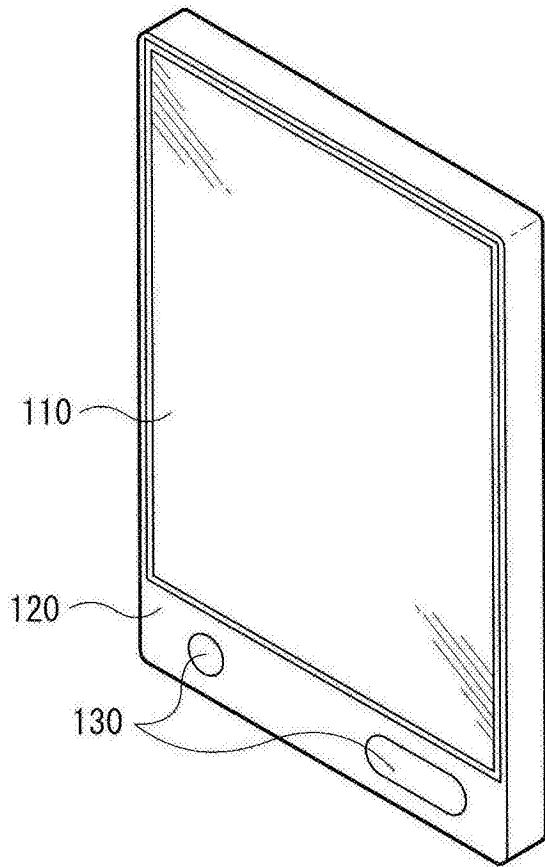


图13A

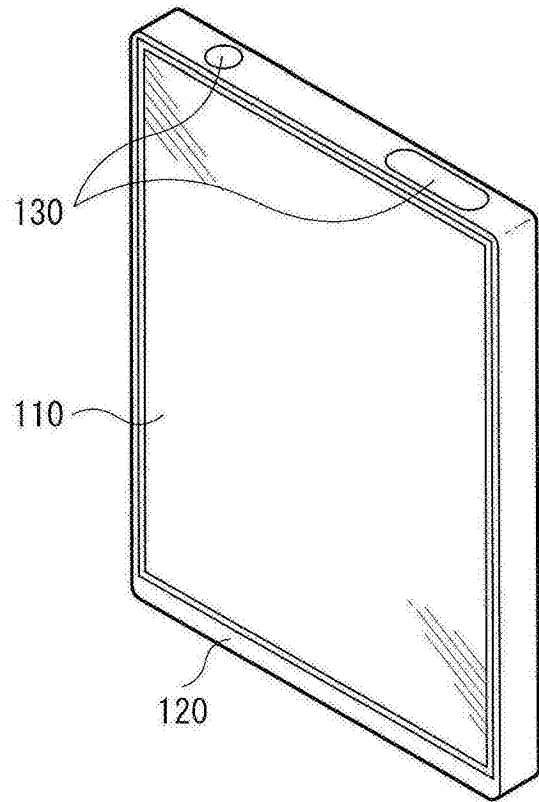


图13B

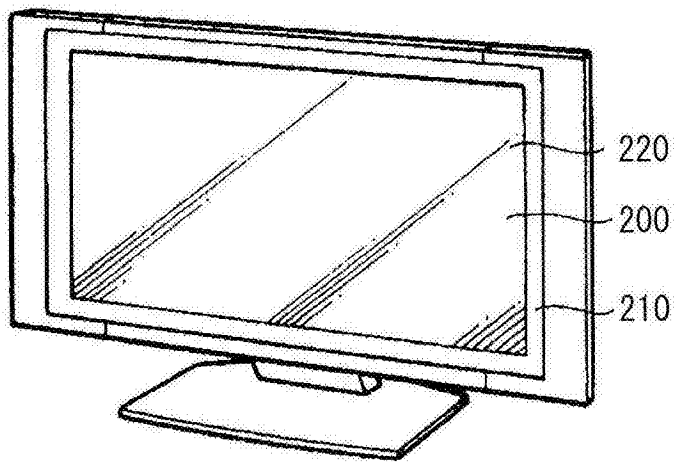


图14

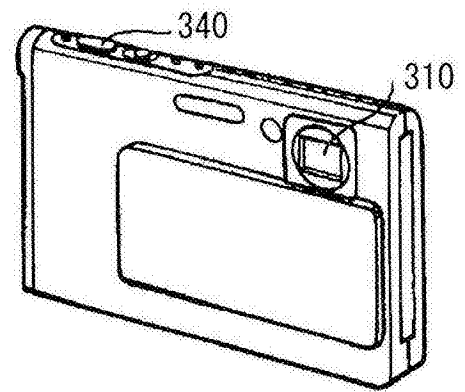


图15A

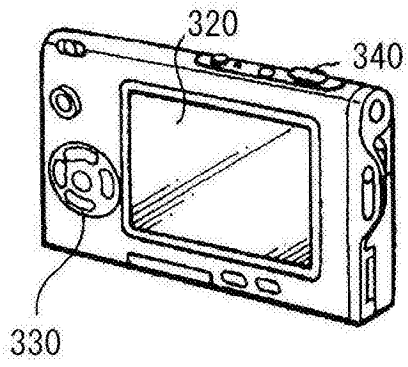


图15B

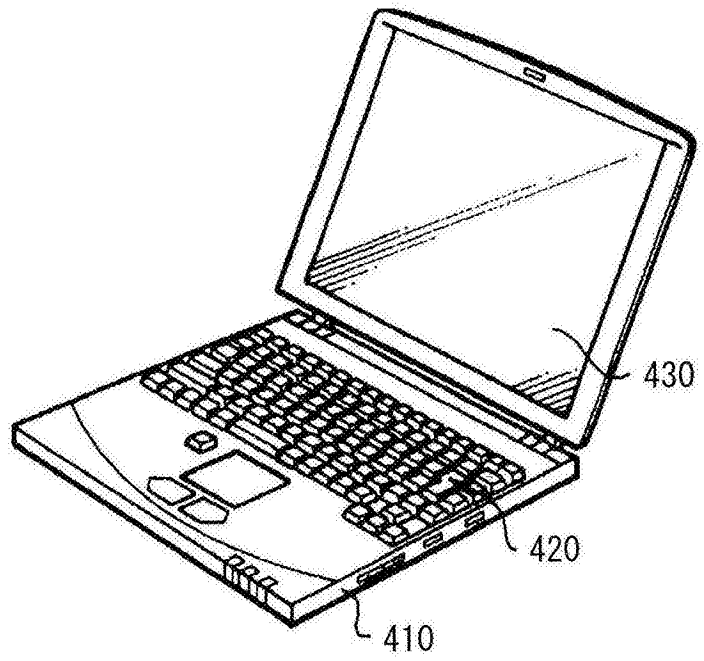


图16

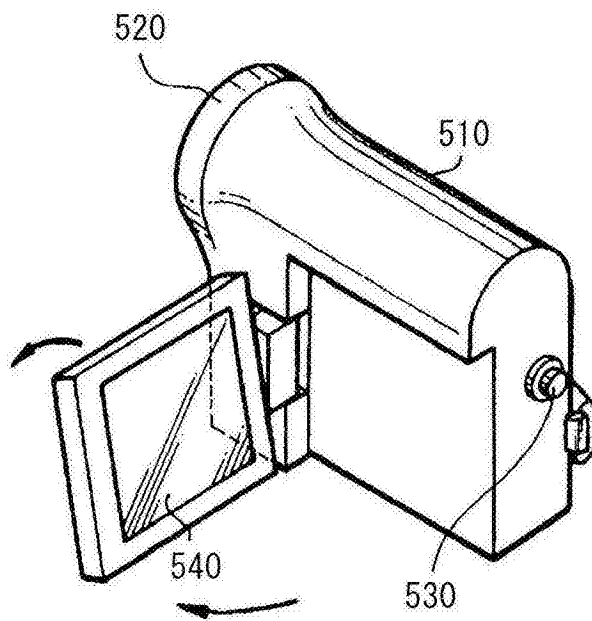


图17

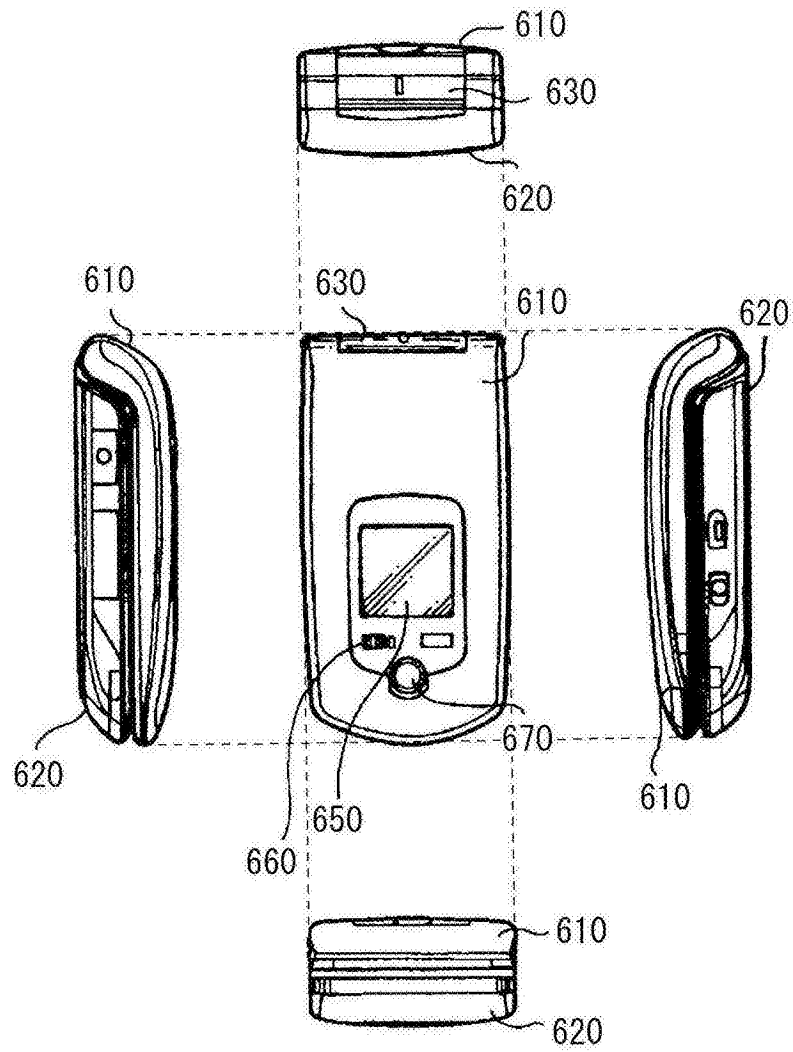


图18A

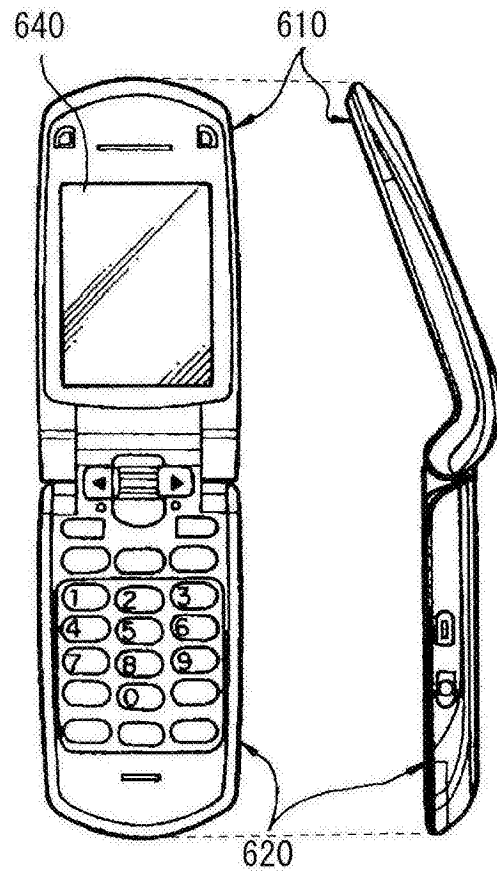


图18B

专利名称(译)	有机EL显示单元、其制造方法、油墨以及电子设备		
公开(公告)号	CN104737625B	公开(公告)日	2016-11-16
申请号	CN201380052077.7	申请日	2013-09-19
[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)	株式会社日本有机雷特显示器		
[标]发明人	今井利明 吉永祯彦		
发明人	今井利明 吉永祯彦		
IPC分类号	H05B33/12 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	C09D11/037 C09D11/106 C09D11/52 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1466 C09K2211/1483 C09K2211/185 H01L27/3211 H01L51/0024 H01L51/003 H01L51/0035 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5024 H01L51/56 H01L27/3206 H01L51/0002 H01L51/5036 H01L2227/323		
代理人(译)	梁韬		
审查员(译)	杨斌		
优先权	2012225750 2012-10-11 JP		
其他公开文献	CN104737625A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机EL显示单元，其包括第一有机EL器件和第二有机EL器件，该第一有机EL器件包括发出第一颜色光的第一发光层，并且该第二有机EL器件包括发出波长短于第一颜色光的第二颜色光的第二发光层。所述第一发光层包括作为主体材料的不发出第一颜色光或不主要发出第一颜色光的高分子材料，并且包括作为掺杂剂的发出第一颜色光的低分子量材料或高分子材料。

