



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102082240 A

(43) 申请公布日 2011.06.01

(21) 申请号 201010538388.2

H01L 51/54 (2006.01)

(22) 申请日 2010.11.09

H01L 27/32 (2006.01)

(30) 优先权数据

2009-261354 2009.11.16 JP

(71) 申请人 索尼公司

地址 日本 东京

(72) 发明人 尾花良哲 肥后智之

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司  
11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

H01L 51/56 (2006.01)

B05D 1/02 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

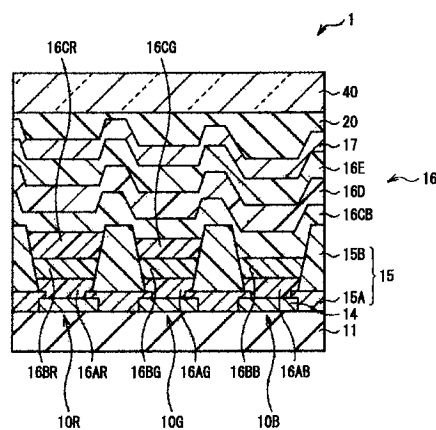
权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图 10 页

### (54) 发明名称

制造有机 EL 显示单元的方法和有机 EL 显示单元

### (57) 摘要

本发明提供了制造有机 EL 显示单元的方法和能够提高蓝色的发光效率和寿命的有机 EL 显示单元。在下部电极上形成了空穴注入层。对于红色有机 EL 器件和绿色有机 EL 器件,形成了由聚合物材料制成的空穴传输层、红色发光层和绿色发光层。在蓝色有机 EL 器件的空穴注入层上形成了由低分子材料制成的空穴传输层。在红色发光层、绿色发光层和用于蓝色有机 EL 器件的空穴传输层上形成了由低分子材料制成的蓝色发光层。在蓝色发光层上顺次地形成了电子传输层、电子注入层和上部电极。



1. 一种制造有机 EL 显示单元的方法,包括以下步骤:

在基板上形成分别用于红色有机 EL 器件、绿色有机 EL 器件和蓝色有机 EL 器件的下部电极;

通过涂覆方法在所述下部电极上形成分别用于所述红色有机 EL 器件、所述绿色有机 EL 器件和所述蓝色有机 EL 器件的空穴注入层;

通过涂覆方法在所述空穴注入层上形成分别用于所述红色有机 EL 器件和所述绿色有机 EL 器件的由聚合物材料制成的空穴传输层;

通过涂覆方法在用于所述红色有机 EL 器件的所述空穴传输层上形成由聚合物材料制成的红色发光层;

通过涂覆方法在用于所述绿色有机 EL 器件的所述空穴传输层上形成由聚合物材料制成的绿色发光层;

通过涂覆方法在所述蓝色有机 EL 器件的所述空穴注入层上形成由低分子材料制成的空穴传输层;

通过蒸镀方法在所述红色发光层、所述绿色发光层和用于所述蓝色有机 EL 器件的所述空穴传输层的整个区域上形成由低分子材料制成的蓝色发光层;以及

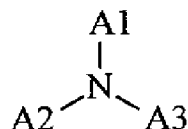
在所述蓝色发光层的整个区域上顺序地形成电子传输层、电子注入层和上部电极。

2. 根据权利要求 1 所述的制造有机 EL 显示单元的方法,其中,将喷墨方法或喷嘴涂覆方法用作所述涂覆方法。

3. 根据权利要求 1 所述的制造有机 EL 显示单元的方法,其中,所述蓝色有机 EL 器件的所述空穴传输层由通过在化学式 1 中示出的通式 1 所表示的有机材料制成,

化学式 1

通式 1



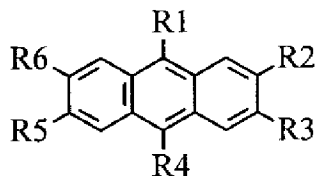
其中,通式 1 中的 A1 ~ A3 分别独立地表示取代或非取代芳基或者取代或非取代杂环基。

4. 根据权利要求 1 所述的制造有机 EL 显示单元的方法,其中,所述蓝色发光层由通过在化学式 2 中示出的通式 2 所表示的化

合物制成,

化学式 2

通式 2



其中,通式 2 中的 R1 ~ R6 分别独立地表示氢、卤素、羟基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代羰基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代羰基酯基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代烷基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代链烯基、具有 20 个以下碳原子的

取代或非取代烷氧基、氰基、硝基、具有 30 个以下碳原子的取代或非取代甲硅烷基、具有 30 个以下碳原子的取代或非取代芳基、具有 30 个以下碳原子的取代或非取代杂环基或者具有 30 个以下碳原子的取代或非取代氨基。

5. 根据权利要求 4 所述的制造有机 EL 显示单元的方法,其中,所述空穴注入层由聚苯胺和 / 或齐聚苯胺材料制成。

6. 根据权利要求 5 所述的制造有机 EL 显示单元的方法,其中,在其中主要成分为氮,氧含量比率在 0.1ppm ~ 100ppm 并包括两端点的范围内,并且露点在 -80 摄氏度 ~ -40 摄氏度并包括两端点值的范围内的气氛中,执行形成所述红色有机 EL 器件和所述绿色有机 EL 器件的所述空穴传输层的步骤、形成所述红色发光层的步骤、形成所述绿色发光层的步骤、形成所述蓝色有机 EL 器件的所述空穴传输层的步骤。

7. 根据权利要求 6 所述的制造有机 EL 显示单元的方法,其中,形成所述红色有机 EL 器件和所述绿色有机 EL 器件的所述空穴传输层的步骤、形成所述红色发光层的步骤、形成所述绿色发光层的步骤、形成所述蓝色有机 EL 器件的所述空穴传输层的步骤包括:

涂覆构成所述空穴传输层、所述红色发光层或者所述绿色发光层的包含有机材料和溶剂的溶液或含有分散介质的分散液的步骤,

通过干燥以去除所述溶剂或所述分散介质来形成所述空穴传输层、所述红色发光层或所述绿色发光层的步骤,以及在 50 摄氏度 ~ 150 摄氏度且包括两端点值的范围内的温度下加热所述空穴传输层、所述红色发光层或所述绿色发光层的步骤。

8. 一种有机 EL 显示单元,包括:

下部电极,被设置在基板上分别用于红色有机 EL 器件、绿色有机 EL 器件和蓝色有机 EL 器件;

空穴注入层,被设置在所述下部电极上分别用于所述红色有机 EL 器件、所述绿色有机 EL 器件和所述蓝色有机 EL 器件;

由聚合物材料制成的空穴传输层,被设置在所述空穴注入层上分别用于所述红色有机 EL 器件和所述绿色有机 EL 器件;

由聚合物材料制成的红色发光层,被设置在用于所述红色有机 EL 器件的所述空穴传输层上;

由聚合物材料制成的绿色发光层,被设置在用于所述绿色有机 EL 器件的所述空穴传输层上;

由低分子材料制成的空穴传输层,被设置在所述蓝色有机 EL 器件的所述空穴注入层上;

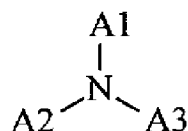
由低分子材料制成的蓝色发光层,被设置在所述红色发光层、所述绿色发光层和用于所述蓝色有机 EL 器件的所述空穴传输层的整个区域上;以及

电子传输层、电子注入层和上部电极,被顺次地设置在所述蓝色发光层的整个区域上。

9. 根据权利要求 8 所述的有机 EL 显示单元,其中,所述蓝色有机 EL 器件的所述空穴传输层由通过在化学式 3 中示出的通式 1 所表示的有机材料制成,

化学式 3

通式 1

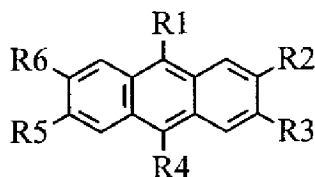


其中,通式 1 中的 A1 ~ A3 分别独立地表示取代或非取代芳基或者取代或非取代杂环基。

10. 根据权利要求 8 所述的有机 EL 显示单元,其中,所述蓝色发光层由通过在化学式 4 中示出的通式 2 所表示的化合物制成,

化学式 4

通式 2



其中,通式 2 中的 R1 ~ R6 分别并且独立地表示氢、卤素、羟基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代羰基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代羰基酯基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代烷基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代链烯基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代烷氧基、氰基、硝基、具有 30 个以下碳原子的取代或非取代甲硅烷基、具有 30 个以下碳原子的取代或非取代芳基、具有 30 个以下碳原子的取代或非取代杂环基或者具有 30 个以下碳原子的取代或非取代氨基。

11. 根据权利要求 10 所述的有机 EL 显示单元,其中,所述空穴注入层由聚苯胺和 / 或齐聚苯胺材料制成。

## 制造有机 EL 显示单元的方法和有机 EL 显示单元

### 技术领域

[0001] 本发明涉及制造通过使用有机电致发光 (EL) 现象来发光的有机 EL 显示单元的方法和有机 EL 显示单元。

### 背景技术

[0002] 随着信息通信产业的加速发展,需要一种具有高性能的显示器件。具体地,作为下一代显示器件,有机 EL 器件已经受到关注。作为自发光型显示器件,有机 EL 器件具有视角宽且对比度良好的优点。另外,有机 EL 器件具有响应时间短的优点。

[0003] 形成有机 EL 器件的发光层等被大致地分为低分子材料和聚合物材料。一般地,已知的是低分子材料提供更高的发光效率并具有更长的寿命。特别地,低分子材料提供了用于蓝色的更高性能。

[0004] 此外,关于形成有机 EL 器件的有机膜的方法,通过诸如真空蒸镀方法 (vacuum evaporation method) 的干式法来形成低分子材料,而通过诸如旋涂、喷墨方法和喷嘴涂覆的湿式法来形成聚合物材料。

[0005] 干式法的优点在于有机薄膜层的形成材料不需要在溶剂中溶解,并且不需要在形成膜之后去除溶剂。然而,真空蒸镀方法具有如下缺点。即,具体地,很难进行通过使用金属掩模的分离涂覆 (separate coating)。具体地,在形成大的面板时,真空蒸镀方法导致高的设备制造成本,其不可应用于大屏幕基板,并且不适用于大规模生产。

[0006] 因此,湿式法已受到关注,其优点在于通过喷墨方法和喷嘴涂覆方法可以比较容易地实现大的显示屏幕面积。

### 发明内容

[0007] 然而,由于蓝色发光材料没有表现出良好的发光亮度和很好的寿命,并且还不实用,所以通过诸如喷墨方法和喷嘴涂覆方法的涂覆方法进行图案化是很困难的。

[0008] 因此,在日本专利第 4062352 号和日本专利第 3899566 号中,公开了如下的制造方法。在该制造方法中,通过喷墨方法来形成红色有机发光层和绿色有机发光层,而通过蒸镀来形成蓝色有机发光层。在日本专利第 4062352 号和日本专利第 3899566 号的制造方法中,通过蒸镀方法使用高实用性的低分子材料来形成蓝色发光层。因此,成本降低,并且实现大器件的可能性很大。然而,考虑到实用性,蓝色像素的发光效率和寿命仍不足。

[0009] 鉴于前述缺点,在本发明中,期望提供一种制造有机 EL 显示单元的方法和一种能够提高蓝色的发光效率和寿命的有机 EL 显示单元。

[0010] 根据本发明的实施方式,提供了一种制造有机 EL 显示单元的方法,其包括以下步骤:在基板上形成分别用于红色有机 EL 器件、绿色有机 EL 器件和蓝色有机 EL 器件的下部电极;通过涂覆方法在下部电极上形成分别用于红色有机 EL 器件、绿色有机 EL 器件和蓝色有机 EL 器件的空穴注入层;通过涂覆方法在空穴注入层上形成分别用于红色有机 EL 器件和绿色有机 EL 器件的由聚合物材料制成的空穴传输层;通过涂覆方法在用于红色有机 EL

器件的空穴传输层上形成由聚合物材料制成的红色发光层；通过涂覆方法在用于绿色有机 EL 器件的空穴传输层上形成由聚合物材料制成的绿色发光层；通过涂覆方法在蓝色有机 EL 器件的空穴注入层上形成由低分子材料制成的空穴传输层；通过蒸镀方法在红色发光层、绿色发光层和用于蓝色有机 EL 器件的空穴传输层的整个区域上形成由低分子材料制成的蓝色发光层；以及在蓝色发光层的整个区域上顺次地形成电子传输层、电子注入层和上部电极。

[0011] 根据本发明的实施方式，提供了一种有机 EL 显示单元，其包括：下部电极，被设置在基板上分别用于红色有机 EL 器件、绿色有机 EL 器件和蓝色有机 EL 器件；空穴注入层，被设置在下部电极上分别用于红色有机 EL 器件、绿色有机 EL 器件和蓝色有机 EL 器件；由聚合物材料制成的空穴传输层，被设置在空穴注入层上分别用于红色有机 EL 器件和绿色有机 EL 器件；由聚合物材料制成的红色发光层，被设置在用于红色有机 EL 器件的空穴传输层上；由聚合物材料制成的绿色发光层，被设置在用于绿色有机 EL 器件的空穴传输层上；由低分子材料制成的空穴传输层，被设置在用于蓝色有机 EL 器件的空穴注入层上；由低分子材料制成的蓝色发光层，被设置在红色发光层、绿色发光层和用于蓝色有机 EL 器件的空穴传输层的整个区域上；以及电子传输层、电子注入层和上部电极，顺次地设置在蓝色发光层的整个区域上。

[0012] 在本发明实施方式的有机 EL 显示单元中，用于蓝色有机 EL 器件的空穴传输层由低分子材料制成。因此，改善了由低分子材料所制成的蓝色发光层的界面状态，从而提高了蓝色的发光效率和寿命。

[0013] 根据本发明实施方式的制造有机 EL 显示单元的方法和本发明的实施方式的有机 EL 显示单元，通过涂覆方法在蓝色有机 EL 器件的空穴注入层上形成由低分子材料制成的空穴传输层。因此，能够改善与由低分子材料制成的蓝色发光层的界面状态，从而能够提高蓝色的发光效率和寿命。因此，在设置有红色有机 EL 器件、绿色有机 EL 器件和蓝色有机 EL 器件的彩色有机 EL 显示单元中，进一步提高了发光效率和寿命。

[0014] 从以下描述中，本发明的其他和另外的目的、特征和优点将更加充分地显现。

## 附图说明

[0015] 图 1 是示出了根据本发明实施方式的有机 EL 显示单元的结构示意图。

[0016] 图 2 是示出了图 1 中所示的像素驱动电路的实例的示意图。

[0017] 图 3 是示出了图 1 中所示的显示区域的结构截面图。

[0018] 图 4 是示出了制造图 1 中所示的有机 EL 显示单元的方法的流程图。

[0019] 图 5A ~ 图 5C 是以步骤顺序示出了图 4 中所示的制造方法的截面图。

[0020] 图 6A ~ 图 6C 是示出了在图 5A ~ 图 5C 之后的步骤的截面图。

[0021] 图 7A ~ 图 7C 是示出了在图 6A ~ 图 6C 之后的步骤的截面图。

[0022] 图 8 是示出了包括前述实施方式的显示单元的模块的示意性结构的平面图。

[0023] 图 9 是示出了前述实施方式的显示单元的第一应用实例的外观的透视图。

[0024] 图 10A 是示出了从第二应用实例的正面看到的外观的透视图，并且图 10B 是示出了从第二应用实例的背面看到的外观的透视图。

[0025] 图 11 是示出了第三应用实例的外观的透视图。

[0026] 图 12 是示出了第四应用实例的外观的透视图。

[0027] 图 13A 是第五应用实例在打开时的正视图,图 13B 是其侧视图,图 13C 是第五应用实例在闭合时的正视图,图 13D 是其左侧视图,图 13E 是其右侧视图,图 13F 是其俯视图,而图 13G 是其仰视图。

[0028] 图 14 是示出了实例的结果的示图。

[0029] 图 15 是示出了实例的结果的示图。

## 具体实施方式

[0030] 下文中,将参考附图详细地描述本发明的实施方式。

[0031] 图 1 示出了根据本发明实施方式的有机 EL 显示单元的结构。该有机 EL 显示单元被用作有机 EL 电视器件等。在该有机 EL 显示单元中,例如,作为显示区域 110,后述的多个红色有机 EL 器件 10R、多个绿色有机 EL 器件 10G 和多个蓝色有机 EL 器件 10B 以矩阵状态配置在基板 11 上。在显示区域 110 的外围上设置有作为用于显示视频的驱动器的信号线驱动电路 120 和扫描线驱动电路 130。

[0032] 在显示区域 110 中,设置有像素驱动电路 140。图 2 示出了像素驱动电路 140 的实例。像素驱动电路 140 是在低于后述的下部电极 14 的层中所形成的有源驱动电路。换言之,像素驱动电路 140 具有驱动晶体管 Tr1、写入晶体管 Tr2、在晶体管 Tr1 和 Tr2 之间的电容器(保持容量)Cs 以及在第一电源线(Vcc)和第二电源线(GND)之间串联连接至驱动晶体管 Tr1 的红色有机 EL 器件 10R(或绿色有机 EL 器件 10G,或蓝色有机 EL 器件 10B)。驱动晶体管 Tr1 和写入晶体管 Tr2 由普通薄膜晶体管(TFT)组成。其结构没有特别限制,例如,其可以为反交错结构(inversely staggered structure)(所谓的底栅型)或者交错结构(staggered structure)(顶栅型)。

[0033] 在像素驱动电路 140 中,多条信号线 120A 配置在列方向上,并且多条扫描线 130A 配置在行方向上。每条信号线 120A 和每条扫描线 130A 之间的每个交叉部对应于红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B(子像素)中的一个。每条信号线 120A 连接至信号线驱动电路 120。图像信号通过信号线 120A 从信号线驱动电路 120 被提供给写入晶体管 Tr2 的源电极。每条扫描线 130A 连接至扫描线驱动电路 130。扫描信号通过扫描线 130A 从扫描线驱动电路 130 被顺次地提供给写入晶体管 Tr2 的栅电极。

[0034] 此外,在显示区域 110 中,产生红光的红色有机 EL 器件 10R、产生绿光的绿色有机 EL 器件 10G 和产生蓝光的蓝色有机 EL 器件 10B 作为整体以矩阵状态被顺次地配置。彼此相邻的红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 的组合构成了一个像素。

[0035] 图 3 示出了图 1 中所示的显示区域 110 的截面结构。红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 分别具有以下结构,其中,从基板 11 侧依次层叠作为正极的下部电极 14、分隔壁(dividing wall)15、包括后述发光层 16C 的有机层 16 以及作为负极的上部电极 17,前述像素驱动电路 140 的驱动晶体管 Tr1 和平面绝缘膜(planarizing insulating film)(未示出)介于它们之间。

[0036] 上述的红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 均涂覆有保护层 20。此外,由玻璃等制成的密封基板 40 通过在其和保护层 20 之间的诸如热固

化树脂和紫外线固化树脂的粘合层（未示出）而粘结至保护层的整个区域，从而，密封了红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B。

[0037] 基板 11 是在主面侧配置有红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 的支撑体。基板 11 可以为已知基板，并且例如由石英、玻璃、金属箔、树脂模、树脂片等制成。具体地，石英和玻璃是优选的。树脂的实例包括由聚甲基丙烯酸甲酯（polymethyl methacrylate, PMMA）所代表的甲基丙烯酸树脂、诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯（polyethylene terephthalate, PET）、聚萘二甲酸乙二醇酯（polyethylene naphthalate, PEN）和聚丁烯萘亚甲基（polybutylene naphthalate, PBN）以及聚碳酸酯树脂。应该提供防止渗水性和渗气性的层压结构和表面处理。

[0038] 下部电极 14 被设置在基板 11 上，分别用于红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B。例如，下部电极 14 在层压方向上的厚度（下文中，简单地称作厚度）为 10nm ~ 1000nm（包括两端点值）。下部电极 14 的材料实例包括诸如铬（Cr）、金（Au）、铂（Pt）、镍（Ni）、铜（Cu）、钨（W）以及银（Ag）的金属元素的单质或合金。此外，下部电极 14 可以具有由前述金属元素的单质或合金制成的金属膜和例如通过由铟和锡的氧化物（ITO）/InZnO（氧化铟锌）/氧化锌（ZnO）以及铝（Al）所组成的合金而构成的透明导电膜的层压结构。在将下部电极 14 用作正极的情况下，期望下部电极 14 由具有高电子空穴注入特性的材料制成。如果设置了合适的电子空穴注入层，则可以使用具有由于表面上的氧化膜的存在以及小的功函数而导致的空穴注入势垒的缺点的材料（诸如铝（Al）合金）作为下部电极 14。

[0039] 分隔壁 15 用来确保下部电极 14 和上部电极 17 之间的绝缘，并获得发光区域的所需形状。另外，分隔壁 15 在后述的制造步骤中还用作利用喷墨方法或喷嘴涂覆方法进行涂覆时的分隔壁。分隔壁 15 在由诸如 SiO<sub>2</sub> 的无机绝缘材料所制成的下部分隔壁 15A 上，具有由诸如正型感光性聚苯恶唑和正型感光性聚酰亚胺的感光性树脂所制成的上部分隔壁 15B。分隔壁 15 设置有对应于发光区域的开口。有机层 16 和上部电极 17 不仅可以设置在开口中，而且可以设置在分隔壁 15 上。然而，开口仅是发射光的分隔壁 15 的开口。

[0040] 红色有机 EL 器件 10R 的有机层 16 例如具有其中空穴注入层 16AR、空穴传输层 16BR、红色发光层 16CR、蓝色发光层 16CB、电子传输层 16D 以及电子注入层 16E 从下部电极 14 侧顺次地层叠的结构。绿色有机 EL 器件 10G 的有机层 16 例如具有其中空穴注入层 16AG、空穴传输层 16BG、绿色发光层 16CG、蓝色发光层 16CB、电子传输层 16D 以及电子注入层 16E 从下部电极 14 侧顺次地层叠的结构。蓝色有机 EL 器件 10B 的有机层 16 例如具有空穴注入层 16AB、空穴传输层 16BB、蓝色发光层 16CB、电子传输层 16D 以及电子注入层 16E 从下部电极 14 侧顺次地层叠的结构。在所述的层中，蓝色发光层 16CB、电子传输层 16D 和电子注入层 16E 作为用于红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 的共用层而设置。

[0041] 空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 用来提高空穴注入效率并且用作缓冲层以防止泄漏。分别用于红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 设置在下部电极 14 上。

[0042] 优选地，空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的厚度例如为 5nm ~ 100nm（包括两端点值），并且更优选地厚度为 8nm ~ 50nm（包括两端点值）。空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB



的组成材料可以根据与其相邻的电极和层的材料的关系而适当地选择。其实例包括聚苯胺及其衍生物、聚噻吩 (polythiophene) 及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚苯亚乙烯 (polyphenylene vinylene) 及其衍生物、聚噻吩乙烯 (polythienylene vinylene) 及其衍生物、聚喹啉 (polyquinoline) 及其衍生物、聚喹喔啉 (polyquinoxaline) 及其衍生物、诸如在主链或者侧链中包括芳族胺结构 (aromatic aminestructure) 的聚合物的导电聚合物、金属酞菁 (铜酞菁等) 以及碳。在用于空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的材料为聚合物材料的情况下,聚合物的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 优选地为 2000 ~ 10000 (包括两端点值) 以作为齐聚物或者在 10000 ~ 300000 (包括两端点值) 的范围内。具体地,聚合物的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 优选地为 5000 ~ 200000 (包括两端点值)。如果  $M_w$  小于 5000,则存在在形成空穴传输层或在形成空穴传输层之后而形成各层时溶解空穴注入层的可能性。此外,如果  $M_w$  超过 300000,则存在材料被胶凝并且膜形成变困难的可能性。

[0043] 用作空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的组成材料的典型导电聚合物的实例包括聚苯胺和 / 或齐聚苯胺和诸如聚 (3,4-乙撑二氧噻吩) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT) 的聚二氧噻吩 (polydioxothiophene)。其实例包括由 H. C. starck 所制造的名为 Nafion (商标) 的商用聚合物、处于溶解状态的名为 Liquion (商标) 的聚合物、由 Nissan Chemical Industries, Ltd. 制造的 EL source (商标) 以及由 Soken Chemical&Engineering Co., Ltd. 制造的作为导电聚合物的 Berazol (商标)。

[0044] 红色有机 EL 器件 10R 和绿色有机 EL 器件 10G 的空穴传输层 16BR 和 16BG 用来提高红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的空穴传输效率。空穴传输层 16BR 和 16BG 分别设置在用于红色有机 EL 器件 10R 和绿色有机 EL 器件 10G 的空穴注入层 16AR 和 16AG 上。

[0045] 尽管厚度取决于器件整体结构,但空穴传输层 16BR 和 16BG 的厚度例如优选地为 10nm ~ 200nm (包括两端点值),并且更优选地为 15nm ~ 150nm (包括两端点值)。组成空穴传输层 16BR 和 16BG 的聚合物材料的实例包括可溶于有机溶剂中的发光材料,诸如聚乙炔吡唑及其衍生物、聚芴及其衍生物、聚苯胺及其衍生物、聚硅烷及其衍生物、在主链或者侧链中具有芳族胺结构的聚硅氧烷衍生物、聚噻吩及其衍生物以及聚吡咯。

[0046] 聚合材料的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 优选地为 50000 ~ 300000 (包括两端值),并且具体地,优选地为 100000 ~ 200000 (包括两端点值)。如果  $M_w$  小于 50000,则存在这样的可能性,即,在形成发光层时,聚合物材料中的低分子成分脱落,并且在空穴注入层和空穴传输层中产生圆点,从而可能降低有机 EL 器件的初始性能并使器件可能劣化。同时,如果  $M_w$  超过 300000,则存在材料被胶凝并且膜形成变困难的可能性。重量平均分子量 ( $M_w$ ) 是这样的一个值,该值是通过使用作为溶剂的四氢呋喃利用凝胶渗透色谱 (GPC) 来寻找重量平均分子量作为聚苯乙烯的减少量而获得的。

[0047] 红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 用来通过施加电场由电子 - 空穴复合而产生光。尽管厚度取决于器件整体结构,但红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的厚度例如为 10nm ~ 200nm (包括两端点值),并且优选地,厚度为 15nm ~ 150nm (包括两端点值)。组成红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的聚合物发光材料的实例包括聚芴聚合物衍生物、(聚)对亚苯基亚乙烯基衍生物 (paraphenylenevinylene derivative)、聚亚苯基衍生物、聚乙烯吡唑衍生物、聚噻吩衍生物、二萘嵌苯色素、香豆素色素、若丹明色素以及通过将有

机 EL 材料掺杂在所述聚合物中所获得的材料。例如,可以使用通过掺杂红荧烯、二萘嵌苯、9,10 二苯基蒽 (9,10diphenylanthracene)、四苯丁二烯、尼罗红 (nile red) 以及香豆素 6 所获得的物质。

[0048] 蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 用来提高蓝色发光层 16CB 的空穴传输效率。空穴传输层 16BB 被设置在空穴注入层 16AB 上。尽管厚度取决于器件整体结构,但空穴传输层 16BB 的厚度优选地为 10nm ~ 200nm(包括两端点值),并且更优选地,厚度为 15nm ~ 150nm(包括两端点值)。

[0049] 空穴传输层 16BB 包含低分子材料。因此,在有机 EL 显示单元中,能够提高蓝色的发光效率和寿命。低分子材料是除了一种物质以外并实质上具有单一分子量的化合物,该物质由通过低分子化合物的相同或相似反应的链状重复(chain-like repetition)所生成的高分子量聚合体或者缩合体分子构成。此外,该低分子材料通过加热实质上在分子之间没有生成新化学键,而是其作为单分子存在。

[0050] 空穴传输层 16BB 的材料的具体实例包括石油醚(benzine)、苯乙烯氨(styrylamine)、三苯胺、吡啉、苯并菲、氮杂三亚苯(azatriphenylene)、四氰基对苯醌二甲烷(tetracyanoquinodimethane)、三唑、咪唑、恶二唑、聚芳基链烷(polyaryllkane)、苯二胺、芳基胺、恶唑(oxazole)、蒽、茚酮、脲、芪、其衍生物,以及诸如聚硅烷化合物、乙烯基吡唑化合物、噻吩化合物和苯胺化合物的杂环共轭单体/低聚体/聚合体。

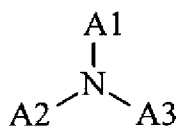
[0051] 空穴传输层 16BB 的材料的具体实例包括  $\alpha$ -萘苯基苯二胺( $\alpha$ -naphthylphenylphenylenediamine)、吡啉、金属四苯基吡啉、金属萘酞菁、六氰基氮杂三苯(hexacyanoazatriphenylene)、7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, TCNQ)、7,7,8,8-四氰-2,3,5,6-四氟二甲基对苯醌(7,7,8,8-tetracyano-2,3,5,6-tetrafluoroquinodimethane, F4-TCNQ)、四氰 4,4,4-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺(tetracyano4,4,4-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine)、N,N,N'-N'-四羟(p-甲苯基)p-对苯二胺(N,N,N'-N'-tetrakis(p-tolyl)p-phenylenediamine)、N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基双联苯(N,N,N',N'-tetraphenyl-4,4'-diaminobiphenyl)、N-苯基吡唑、4-二-p-对甲苯基氨基芪(4-di-p-tolylaminostylbene)、聚(对亚苯基亚乙烯)(poly(paraphenylenevinylene))、聚(噻吩亚乙烯)(poly(thiophenevinylene))以及聚(2,2'-噻吩基吡咯)(poly(2,2'-thienylpyrrol))。然而,空穴传输层 16BB 的材料不限于此。

[0052] 由使用通过在如下化学式 1 中示出的如下通式 1 表示的有机材料构成的材料是更优选的。

[0053] 化学式 1

[0054] 通式 1

[0055]



[0056] 在通式 1 中,A1 ~ A3 分别独立地表示取代或非取代芳基,或者取代或非取代杂环

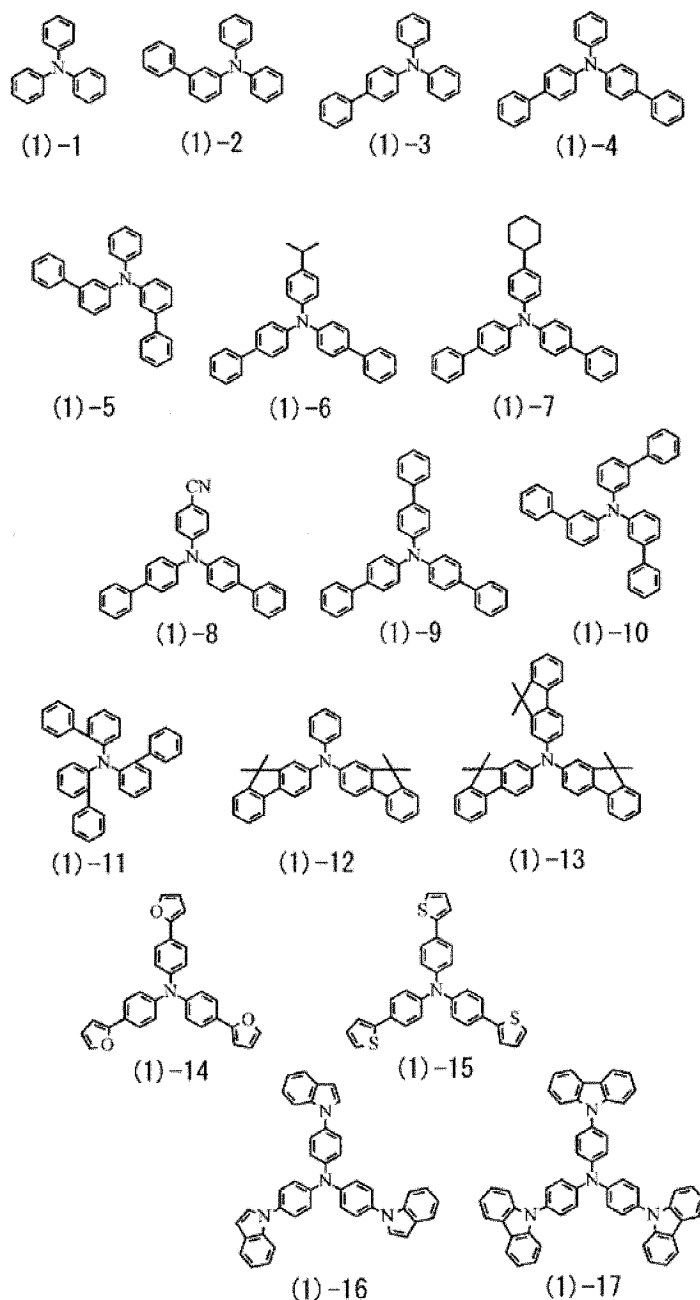
基。此外, A1 ~ A3 可以具有其中分别通过共轭键连接多个环的扩展结构, 但 A1 ~ A3 优选地具有总计 30 个以下的碳原子。此外, 结合至芳基或杂环基的取代基的实例包括氢、卤素、羟基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代羰基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代羰基酯基 (carbonylester group)、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代烷基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代链烯基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代烷氧基、氰基、硝基以及具有 30 个以下碳原子的取代或非取代氨基。

[0057] 这种有机材料的具体实例包括在以下化学式 2 ~ 化学式 5 中所示的化合物 1(1) ~ 1(60)。

[0058] 化学式 2

[0059] 化合物 1(1) ~ 1(17)

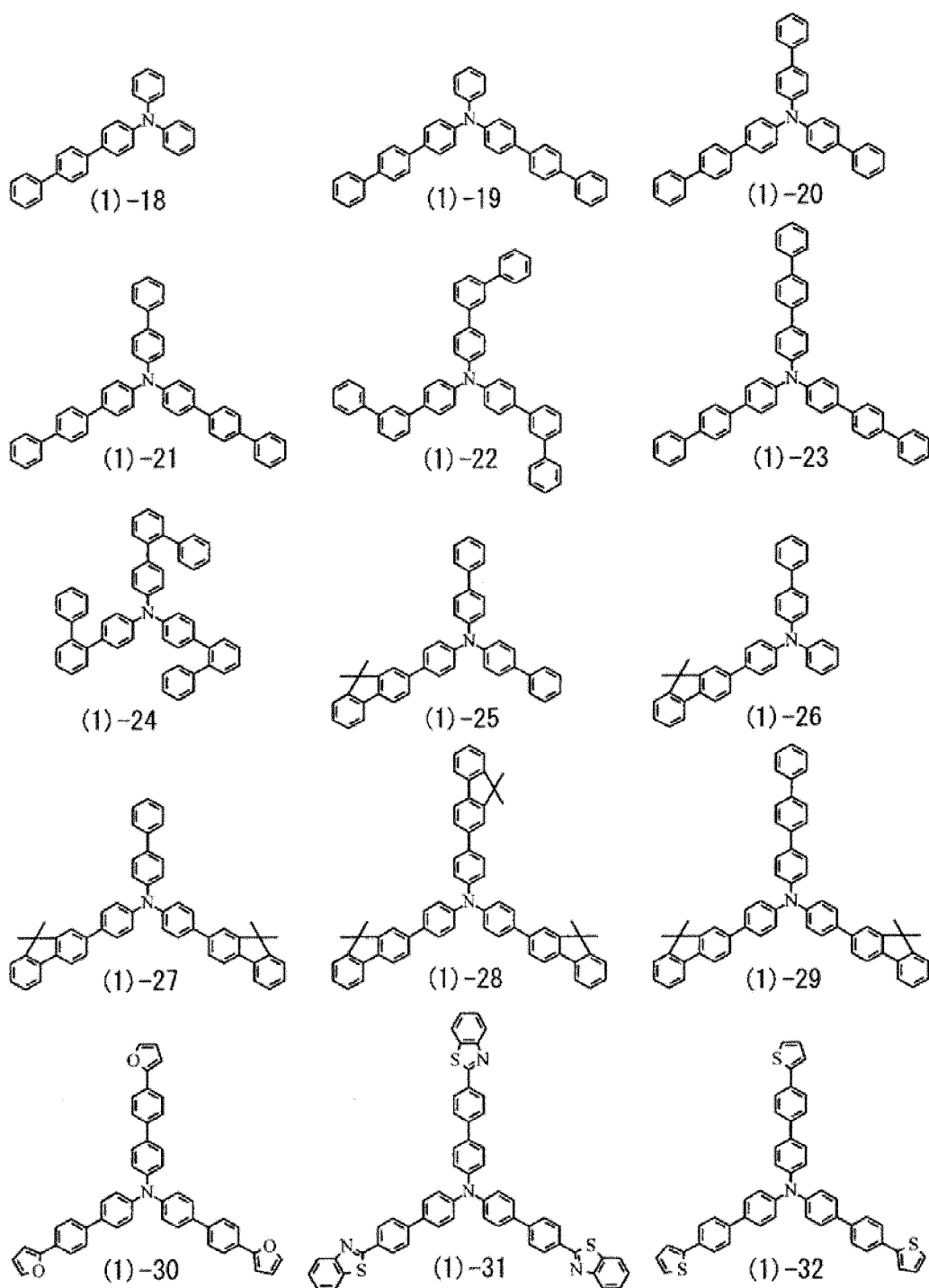
[0060]



[0061] 化学式 3

[0062] 化合物 1(18) ~ 1(32)

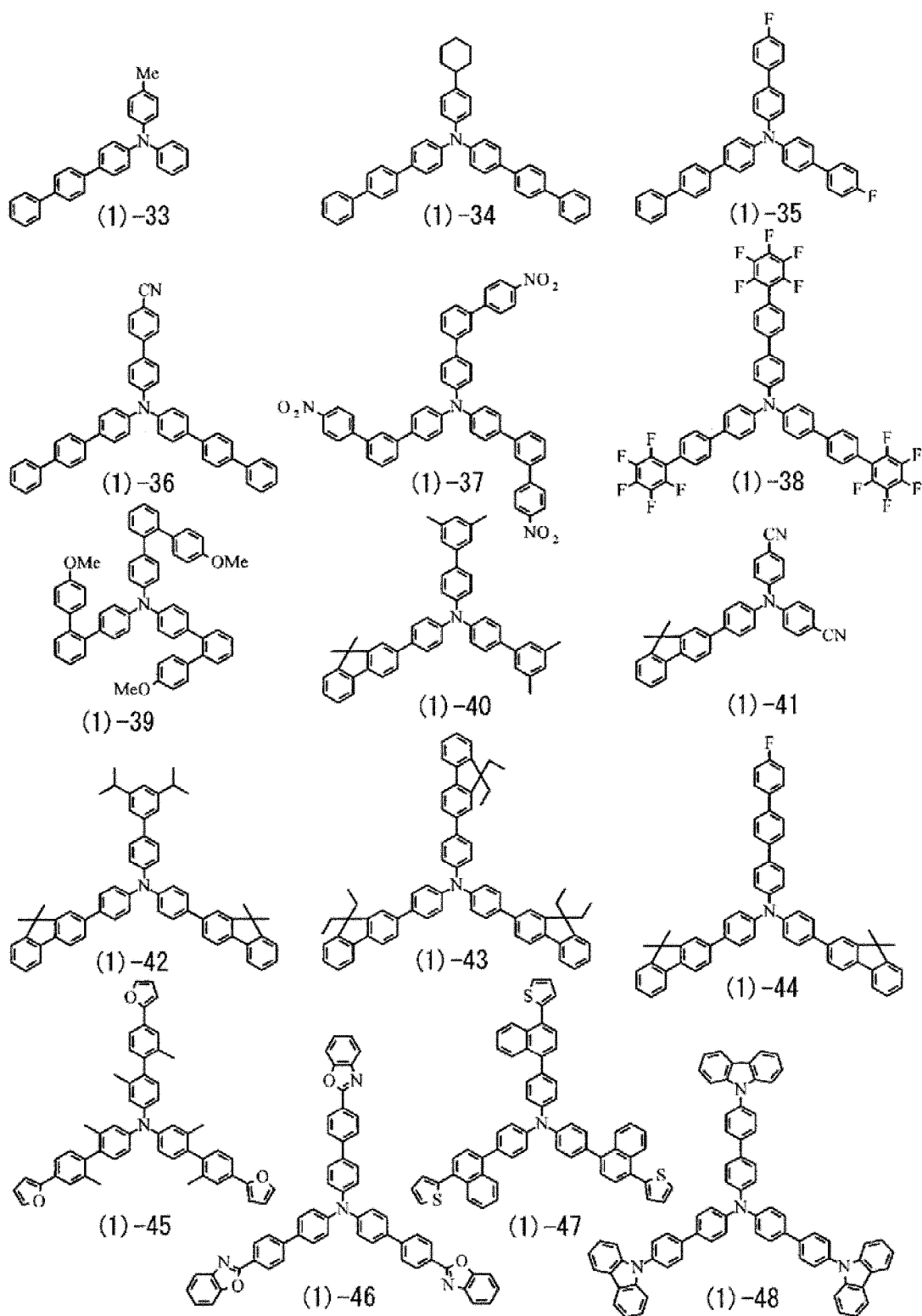
[0063]



[0064] 化学式 4

[0065] 化合物 1(33) ~ 1(48)

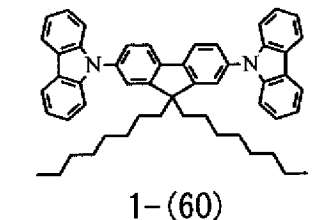
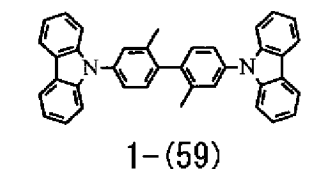
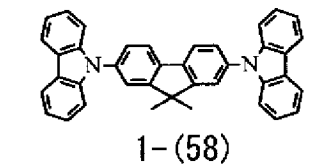
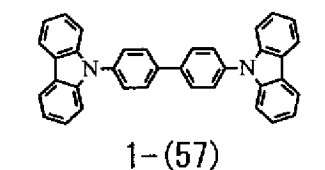
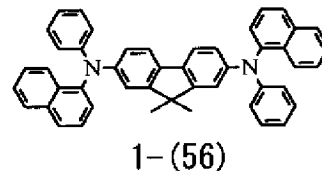
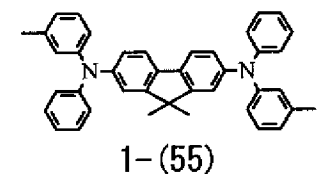
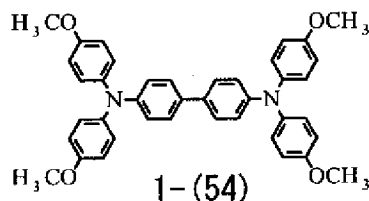
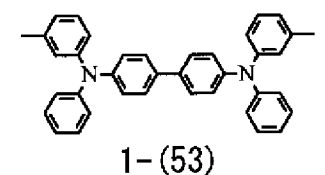
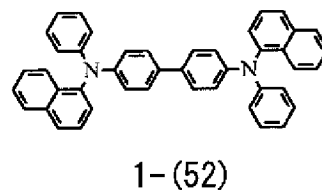
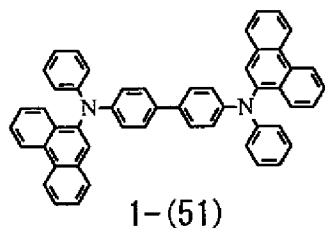
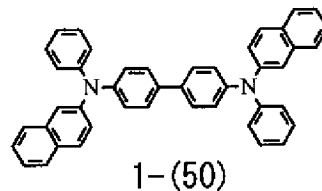
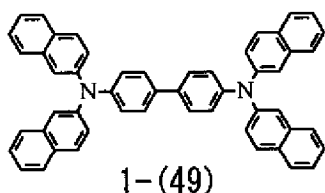
[0066]



[0067] 化学式 5

[0068] 化合物 1 (49) ~ 1 (60)

[0069]



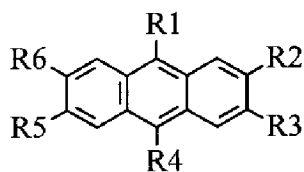
[0070] 蓝色发光层 16CB 用来通过施加电场由电子-空穴复合而产生光。蓝色发光层 16CB 设置在红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和用于蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的整个区域上作为共用层。蓝色发光层 16CB 被构造为使得通过使用作为施主材料的蒽化合物来掺杂蓝色或绿色荧光性色素的受主材料。蓝色发光层 16CB 发射蓝光或绿光。

[0071] 组成蓝色发光层 16CB 的施主材料优选地为由以下化学式 6 中所示的通式 2 所表示的蒽衍生物。

[0072] 化学式 6

[0073] 通式 2

[0074]



[0075] 在通式 2 中, R1 ~ R6 分别独立地表示氢、卤素、羟基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代羰基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代羰基酯基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代烷基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代链烯基、具有 20 个以下碳原子的取代或非取代烷氧基、氰基、硝基、具有 30 个以下碳原子的取代或非取代甲硅烷基、具有 30 个以下碳原子的取代或非取代芳基、具有 30 个以下碳原子的取代或非取代杂环基或者具有 30 个以下碳原子的取代或非取代氨基。

[0076] 由通式 2 中的 R1 ~ R6 所表示的芳基的实例包括苯基、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-丁省基 (1-naphthacenyl group)、2-丁省基、9-丁省基、1-芘基、2-芘基、4-芘基、1-烯基 (1-crycenyl)、6-烯基、2-荧乙炔基、3-荧乙炔基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、邻甲苯基 (o-tolyl group)、间甲苯基 (m-tolyl group)、对甲苯基 (p-tolyl group) 以及 4-叔丁基苯基 (p-t-butylphenyl group)。

[0077] 由通式 2 中的 R1 ~ R6 所表示的杂环基的实例包括包含 O、N、和 S 作为杂原子的五元环或六元环芳杂环基以及具有 2 ~ 20 个碳原子的稠多环芳杂环基。此外, 芳杂环基和稠多环芳杂环基的实例包括噻吩基、呋喃基、吡咯基、吡啶基、喹啉基、喹喔啉基、咪唑并吡啶 (imidazopyridyl group) 以及苯并噻唑基。其代表性实例包括 1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡啶基 (pyridinyl group)、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基、4-咪唑基、5-咪唑基、6-咪唑基、7-咪唑基、1-异咪唑基、2-异咪唑基、3-异咪唑基、4-异咪唑基、5-异咪唑基、6-异咪唑基、7-异咪唑基、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 (1-isobenzofuranyl group)、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-咔唑基、2-咔唑基、3-咔唑基、4-咔唑基、9-咔唑基、1-菲啶基 (1-phenanthridinyl group)、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 (1-acridinyl group)、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基以及 9-吡啶基。

[0078] 由 R1 ~ R6 所表示的氨基可以为烷基氨基、芳氨基和芳烷基氨基中的任一种。这些基团优选地具有脂肪碳环 (具有总计 1 ~ 6 个的碳原子) 和 / 或单环 ~ 四环的芳碳环。其实例包括二甲氨基 (dimethylamino group)、二乙氨基 (diethylamino group)、二丁氨基 (dibutylamino group)、二苯氨基 (diphenylamino group)、二氨基 (ditritylamino group)、二联苯氨基 (bisbiphenyl amino group) 以及二萘氨基 (dinaphthylamino group)。

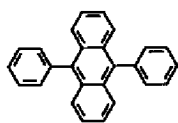
[0079] 两个或多个前述取代基可以形成稠环, 并且可以进一步具有取代基。

[0080] 化合物的具体实例包括在以下化学式 7 ~ 化学式 9 中所示的化合物 2(1) ~ 2(51)。

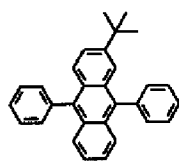
[0081] 化学式 7

[0082] 化合物 2(1) ~ 2(18)

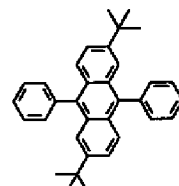
[0083]



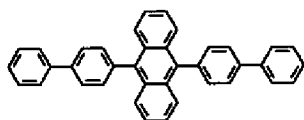
(2)-1



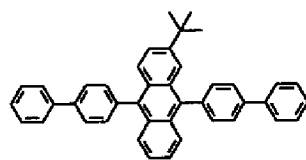
(2)-2



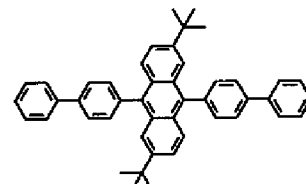
(2)-3



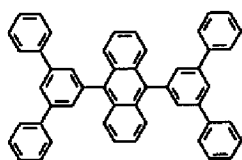
(2)-4



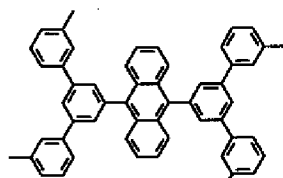
(2)-5



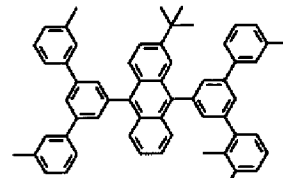
(2)-6



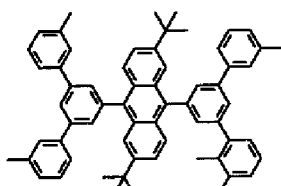
(2)-7



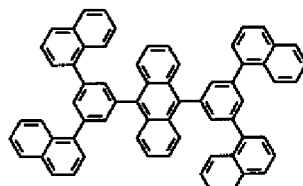
(2)-8



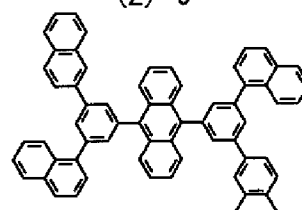
(2)-9



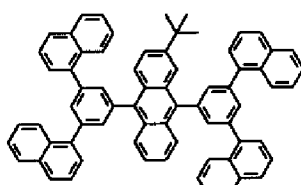
(2)-10



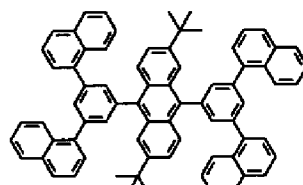
(2)-11



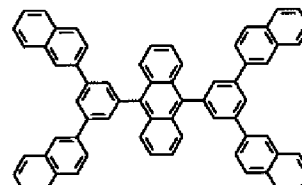
(2)-12



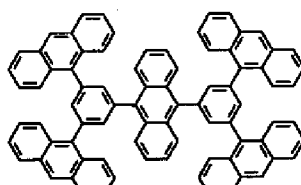
(2)-13



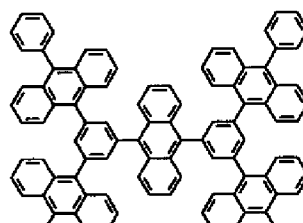
(2)-14



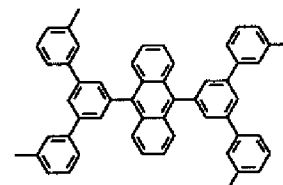
(2)-15



(2)-16



(2)-17



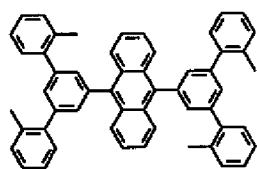
(2)-18

[0084] 化学式 8

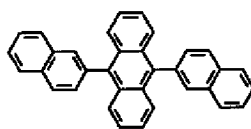
[0085] 化合物 2(19) ~ 2(36)

[0086]

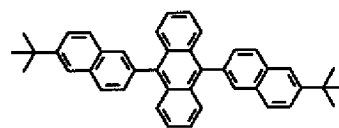




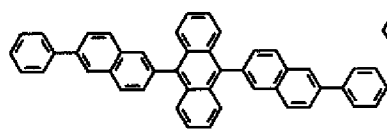
(2)-19



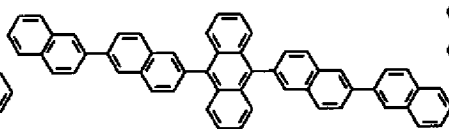
(2)-20



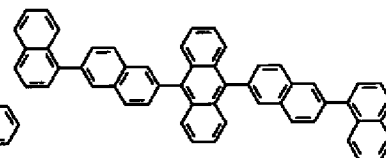
(2)-21



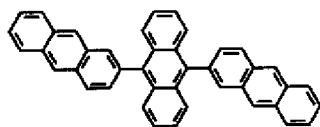
(2)-22



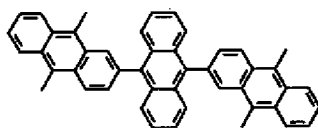
(2)-23



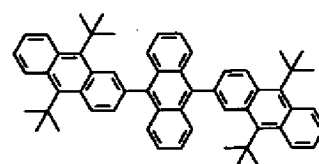
(2)-24



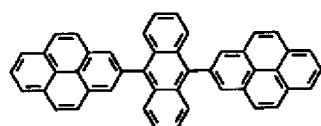
(2)-25



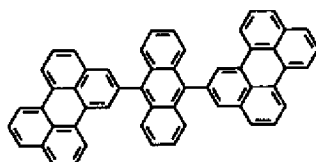
(2)-26



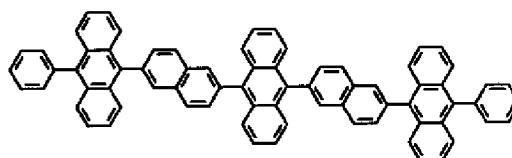
(2)-27



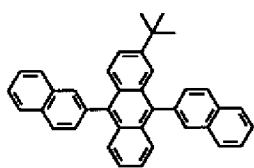
(2)-28



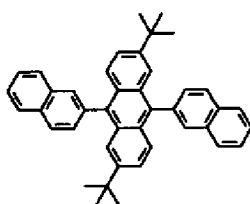
(2)-29



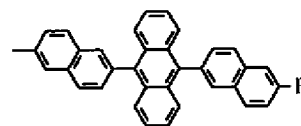
(2)-30



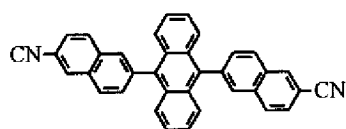
(2)-31



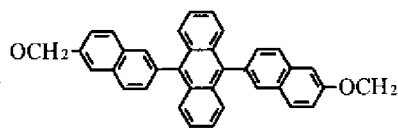
(2)-32



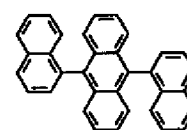
(2)-33



(2)-34



(2)-35

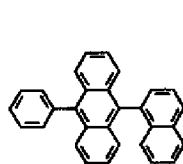


(2)-36

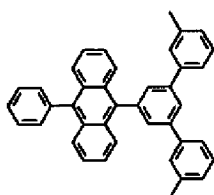
[0087] 化学式 9

[0088] 化合物 2(37) ~ 2(51)

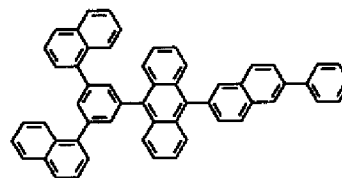
[0089]



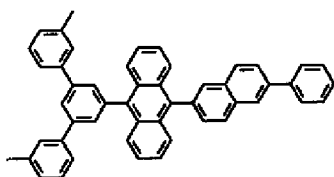
(2)-37



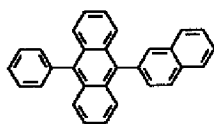
(2)-38



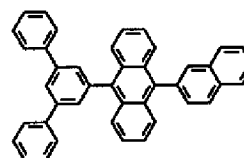
(2)-39



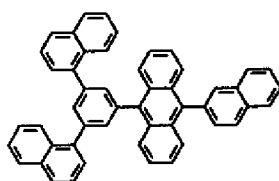
(2)-40



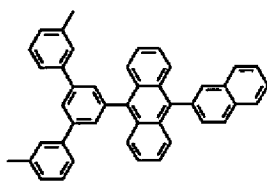
(2)-41



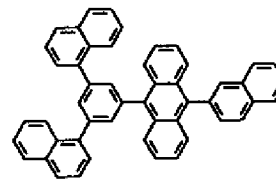
(2)-42



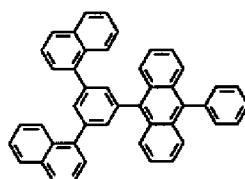
(2)-43



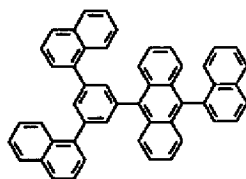
(2)-44



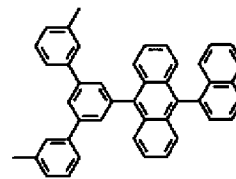
(2)-45



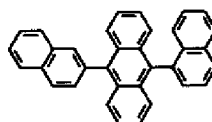
(2)-46



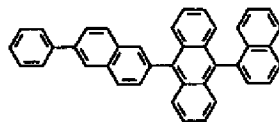
(2)-47



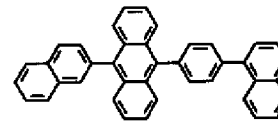
(2)-48



(2)-49



(2)-50



(2)-51

[0090] 同时,作为组成蓝色发光层 16CB 的发光受主材料,可以使用具有高发光效率的材料(诸如低分子荧光材料和磷光色素)或者诸如金属络合物的有机发光材料。

[0091] 蓝色的发光受主材料指的是发光波长范围表现为峰值在约 400nm ~ 490nm 范围内的化合物。作为这种化合物,可以使用诸如萘衍生物、蒽衍生物、并四苯衍生物、苯乙烯氨基衍生物(styrylaminoderivative)、以及双(氮杂苯基)亚甲基硼络合物(bis(azanyl)metheneboron complex)的有机材料。具体地,优选地从萘胺衍生物(aminonaphthalenederivative)、氨基蒽衍生物(aminoanthracenederivative)、氨基屈衍生物、氨基芘衍生物、苯乙烯胺衍生物以及双(氮杂苯基)亚甲基硼络合物中选择该化合物。

[0092] 电子传输层 16D 用来提高红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的电子传输效率。电子传输层 16D 被设置在蓝色发光层 16CB 的整个区域上作为共用层。

电子传输层 16D 的材料实例包括喹啉、二萘嵌苯、菲咯啉、双苯乙烯 (bisstyryl)、嘧啶 (pyradine)、三唑、恶唑 (oxazole)、富勒烯 (fullerene)、恶二唑以及茛酮或者它们的衍生物和金属络合物。其具体实例包括三 (8-羟基喹啉) 铝 (tris(8-hydroxyquinoline) aluminum) (被缩写为 Alq3)、蒽、萘、菲、芘、蒽、二萘嵌苯、丁二烯、香豆素、C60、吡啶、芪、1, 10-菲咯啉以及它们的衍生物和金属络合物。

[0093] 电子注入层 16E 用来提高电子注入效率。电子注入层 16E 被设置在电子传输层 16D 的整个区域上作为共用层。电子注入层 16E 的材料实例包括作为锂 (Li) 的氧化物的氧化锂 ( $\text{Li}_2\text{O}$ )、作为铯 (Cs) 的复合氧化物的碳酸铯 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) 以及氧化物 / 复合氧化物的混合物。此外, 电子注入层 16E 的材料不限于前述材料。例如, 可以使用诸如钙 (Ca) 和钡 (Ba) 的碱土金属、诸如锂和铯的碱金属、具有小功函数的金属 (诸如铟 (In) 和镁 (Mg))、作为单体的这些金属的氧化物 / 复合氧化物 / 氟化物、或者金属 / 氧化物 / 复合氧化物 / 氟化物的混合物 / 合金用于改善稳定性。

[0094] 上部电极 17 的厚度例如为  $3\text{nm} \sim 8\text{nm}$  (包括两端点值), 并由金属导电膜制成。其具体实例包括铝 (Al)、镁 (Mg)、钙 (Ca) 或钠 (Na) 的合金。具体地, 因为 Mg-Ag 合金在薄膜中具有导电性和小吸收性, 所以镁和银的合金 (Mg-Ag 合金) 是优选的。在 Mg-Ag 合金中镁和银的比率没有特别限制, 但是期望 Mg : Ag 的膜厚比在  $20 : 1 \sim 1 : 1$  的范围内。此外, 上部电极 17 的材料可以为铝 (Al) 和锂 (Li) 的合金 (Al-Li 合金)。

[0095] 此外, 上部电极 17 可以为包含诸如铝喹啉络合物、苯乙烯胺衍生物和酞菁衍生物的有机发光材料的混合层。在这种情况下, 上部电极 17 可以进一步独立地具有有光透射性的层 (诸如 MgAg) 作为第三层。在有源矩阵驱动系统的情况下, 上部电极 17 以通过有机层 16 和分隔壁 15 与下部电极 14 绝缘的状态, 而在基板 11 上形成固态膜, 并且其被用于红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 的共用电极。

[0096] 保护膜 20 的厚度例如为  $2\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$  (包括两端点值), 并且可以由绝缘材料和导电材料中的一种制成。绝缘材料的优选实例包括无机非晶绝缘材料, 诸如非晶硅 ( $\alpha\text{-Si}$ )、非晶碳化硅 ( $\alpha\text{-SiC}$ )、非晶氮化硅 ( $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$ ) 和非晶碳 ( $\alpha\text{-C}$ )。这种无机非晶绝缘材料没有构成晶粒, 因此, 其渗水性较低, 从而形成了良好的保护膜。

[0097] 密封基板 40 位于红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 的上部电极 17 侧上。密封基板 40 连同粘合层 (未示出) 一起密封红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B。密封基板 40 由对在红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 中产生的光透明的材料 (诸如玻璃) 制成。密封基板 40 例如设置有滤色片和遮光膜作为黑矩阵 (black matrix) (均未示出), 该黑底提取在红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 中产生的光, 并吸收通过红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 以及它们之间的配线所反射的外部光, 以改善对比度。

[0098] 滤色片具有红色滤色片、绿色滤色片和蓝色滤色片 (均未示出), 它们对应于红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 而顺次地配置。红色滤色片、绿色滤色片和蓝色滤色片例如分别形成为矩形, 其间没有间隙。红色滤色片、绿色滤色片和蓝色滤色片分别由混有色素的树脂制成。通过选择色素进行调节, 以使得在期望的红色、绿色或蓝色波长区域中的光透过率高, 而在其他波长区域中的光透过率低。

[0099] 此外,在滤色片中具有高透过率的波长范围与期望从共振器结构 MC1 中提取的光的光谱的峰值波长  $\lambda$  相一致。因此,在从密封基板 40 进入的外部光中,仅是具有与期望提取的光的光谱的峰值波长  $\lambda$  相等的波长的外部光通过滤色片而传输。具有其他波长的外部光被防止侵入有机 EL 器件 10R、10G 和 10B。

[0100] 遮光膜由其中混合有黑色着色剂并具有 1 以上的光密度的黑色树脂膜或者使用薄膜干涉的薄膜滤色片组成。在前述的组成中,遮光膜优选地由黑色树脂膜组成,因为由此能够便宜且容易地形成该遮光膜。薄膜滤色片通过层叠由金属、金属氮化物或金属氧化物组成的一层或多层薄膜来获得,并且旨在通过使用薄膜干涉来衰减光。薄膜滤色片的具体实例包括其中交替地层叠铬和氧化镉(III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 的滤色片。

[0101] 例如,可以以如下方式来制造有机 EL 显示单元。

[0102] 图 4 示出了制造有机 EL 显示单元的方法的流程。图 5A ~ 图 7C 以步骤顺序示出了制造图 4 中所示的有机 EL 显示单元的方法。首先,在由前述材料制成的基板 11 上形成包括驱动晶体管 Tr1 的像素驱动电路 140,并且设置例如由感光性树脂所制成的平面绝缘膜(未示出)。

[0103] 形成下部电极 14 的步骤

[0104] 接下来,例如,在基板 11 的整个区域上形成例如由 ITO 制成的透明导电膜。将该透明导电膜图案化,因此,如图 5A 所示,为红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 分别形成下部电极 14(步骤 S101)。此时,下部电极 14 通过平面绝缘膜(未示出)的接触孔(未示出)被引导至驱动晶体管 Tr1 的漏电极。

[0105] 形成分隔壁 15 的步骤

[0106] 此后,同样如图 5A 所示,通过例如 CVD(化学气相沉积)方法在下部电极 14 和平面绝缘膜(未示出)上沉积诸如  $\text{SiO}_2$  的无机绝缘材料。通过使用光刻技术和蚀刻技术而将该无机绝缘材料图案化,从而形成下部分隔壁 15A。

[0107] 下文中,同样如图 5A 所示,在下部分隔壁 15A 的给定位置上,更具体地是在围绕像素的发光区域的位置上形成由前述感光性树脂制成的上部分隔壁 15B。从而,形成了由下部分隔壁 15A 和上部分隔壁 15B 组成的分隔壁 15(步骤 S102)。

[0108] 在形成分隔壁 15 之后,通过氧等离子体来处理在基板 11 上形成下部电极 14 和分隔壁 15 的一侧的表面。去除粘结至该表面的诸如有机材料的污染物以改善润湿特性(wetting characteristic)。具体地,例如,将基板 11 加热至 70 摄氏度~80 摄氏度,随后,在大气压力下通过使用氧作为反应气体的等离子体( $\text{O}_2$  等离子体处理)来处理该基板。

[0109] 提供防水处理的步骤

[0110] 在提供等离子体处理之后,提供防水处理(防液处理)(步骤 S103)。因此,特别地,降低了上部分隔壁 15B 的顶面和侧面上的润湿特性。具体地,在大气压力下提供了使用四氟甲烷作为反应气体的等离子体处理( $\text{CF}_4$  等离子体处理)。其后,将由于等离子体处理而被加热的基板 11 冷却至室温。因此,上部分隔壁 15B 的顶面和侧面被处理为具有防液特性,并因此降低了其润湿特性。

[0111] 在  $\text{CF}_4$  等离子体处理中,在一定程度上影响了下部电极 14 和下部分隔壁 15A 的暴露面。然而,作为下部电极 14 的材料的 ITO 和作为下部分隔壁 15A 的组成材料的  $\text{SiO}_2$  等对氟具有低的亲和性。因此,在具有通过氧等离子体处理所改善的润湿特性的表面上,保持

了润湿特性。

[0112] 形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的步骤

[0113] 在提供防水处理之后,如图 5B 所示,在由上部分隔壁 15B 围绕的区域中形成由前述材料制成的空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB(步骤 S104)。空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 通过诸如旋涂方法和液滴排出(droplet discharge)方法的涂覆方法而形成。特别地,由于空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的形成材料应当选择性地设置在由上部分隔壁 15B 所围绕的区域中,所以优选地使用作为液滴排出方法的喷墨方法或喷嘴涂覆方法。

[0114] 具体地,例如,通过喷墨方法,将作为空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的形成材料的聚苯胺、聚噻吩等的溶剂或分散液体设置在下部电极 14 的暴露面上。其后,通过提供热处理(干燥处理),形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB。

[0115] 在热处理中,在高温下干燥并加热溶剂或分散介质。在使用诸如聚苯胺和聚噻吩的导电聚合物的情况下,大气气氛或者氧氛是优选的,由于导电聚合物被氧化,所以很容易表现出导电性。

[0116] 加热温度优选地为 150 摄氏度~300 摄氏度(包括两端点值),并且更优选地为 180 摄氏度~250 摄氏度(包括两端点值)。尽管时间取决于温度和气氛,但加热时间优选地为 5 分钟~300 分钟,并且更优选地为 10 分钟~240 分钟(包括两端点值)。干燥后的膜厚度优选地为 5nm~100nm(包括两端点值),并且更优选地为 8nm~50nm(包括两端点值)。

[0117] 形成红色有机 EL 器件 10R 和绿色有机 EL 器件 10G 的空穴传输层 16BR 和 16BG 的步骤

[0118] 在形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 之后,如图 5C 所示,分别在空穴注入层 16AR 和 16AG 上为红色有机 EL 器件 10R 和绿色有机 EL 器件 10G 形成由前述聚合物材料制成的空穴传输层 16BR 和 16BG(步骤 S105)。空穴传输层 16BR 和 16BG 通过诸如旋涂方法和液滴排出方法的涂覆方法形成。特别地,由于空穴传输层 16BR 和 16BG 的形成材料应当选择性地设置在由上部分隔壁 15B 所围绕的区域中,所以优选地使用作为液滴排出方法的喷墨方法或喷嘴涂覆方法。

[0119] 具体地,例如,通过喷墨方法,将作为空穴传输层 16BR 和 16BG 的形成材料的聚合物的溶液或分散液体设置在空穴注入层 16AR 和 16AG 的暴露面上。其后,通过提供热处理(干燥处理)而形成红色有机 EL 器件 10R 和绿色有机 EL 器件 10G 的空穴传输层 16BR 和 16BG。

[0120] 在热处理中,在高温下干燥并加热溶剂或分散介质。作为执行涂覆并干燥和加热溶剂的气氛,氮( $N_2$ )为主要成分的气氛是优选的。如果存在氧和水分,则存在降低所形成的有机 EL 显示单元的发光效率和寿命的可能性。特别地,在加热步骤中,氧和水分的影响很大,这应当引起注意。氧浓度优选地为 0.1ppm~100ppm(包括两端点值),更优选地为 50ppm 以下。在存在浓度大于 100ppm 的氧的情况下,所形成的薄膜的界面受到污染,因此存在降低所获得的有机 EL 显示单元的发光效率和寿命的可能性。此外,在存在浓度小于 0.1ppm 的氧情况下,尽管器件特性没有受损,但在目前的大规模生产的过程中,用于保持氧浓度小于 0.1ppm 的设备的成本极高。此外,关于水分,例如,露点(dew point)优选地为 -80 摄氏度~-40 摄氏度(包括两端点值),更优选地为 -50 摄氏度以下,更加优选地为 -60 摄

氏度以下。在存在露点高于 -40 摄氏度的水分的情况下,则存在所形成的薄膜的界面被污染的可能性,从而降低了所获得的有机 EL 显示单元的发光效率和寿命。此外,在存在露点低于 -80 摄氏度的水分的情况下,尽管器件特性没有受损,但在目前大规模生产的过程中,用于保持露点低于 -80 摄氏度的设备的成本极高。

[0121] 加热温度优选地为 100 摄氏度~ 230(包括两端点值),更优选地为 100 摄氏度~ 200 摄氏度(包括两端点值)。加热温度优选地至少低于形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的温度。尽管时间取决于温度和气氛,但时间优选地约为 5 分钟~ 300 分钟(包括两端点值),更优选地为 10 分钟~ 240 分钟(包括两端点值)。尽管膜厚度取决于器件的整体结构,但干燥后的膜厚度优选地为 10nm ~ 200nm(包括两端点值),更优选地为 15nm ~ 150nm(包括两端点值)。

[0122] 形成红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的步骤

[0123] 在形成红色有机 EL 器件 10R 和绿色有机 EL 器件 10G 的空穴传输层 16BR 和 16BG 之后,如图 6A 所示,在红色有机 EL 器件的空穴传输层 16BR 上形成由前述聚合物材料制成的红色发光层 16CR。此外,在绿色有机 EL 器件的空穴传输层 16BG 上形成由前述聚合物材料制成的绿色发光层 16CG(步骤 S106)。红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 通过诸如旋涂方法或液滴排出方法的涂覆方法而形成。特别地,由于红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的形成材料应当选择性地设置在由上部分隔壁 15B 所围绕的区域中,所以优选地使用作为液滴排出方法的喷墨方法或喷嘴涂覆方法。

[0124] 具体地,例如,通过喷墨方法,将作为红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的形成材料的聚合物的溶液或分散液体设置在空穴传输层 16BR 和 16BG 的暴露面上。其后,通过提供热处理(干燥处理)来形成红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG。

[0125] 在热处理中,在高温下干燥并加热溶剂或分散介质。作为执行涂覆并干燥和加热溶剂的气氛,氮( $N_2$ )为主要成分的气氛是优选的。如果存在氧和水分,则存在降低所形成的有机 EL 显示单元的发光效率和寿命的可能性。特别地,在加热步骤中,氧和水分的影响很大,这应当引起注意。氧浓度优选地为 0.1ppm ~ 100ppm(包括两端点值),更优选地为 50ppm 以下。在存在浓度大于 100ppm 的氧的情况下,存在所形成的薄膜的界面被污染的可能性,从而降低了所获得的有机 EL 显示单元的发光效率和寿命。此外,在存在浓度小于 0.1ppm 的氧的情况下,尽管器件特性没有受损,但在目前的大规模生产过程中,用于保持气氛浓度小于 0.1ppm 的设备成本极高。此外,关于水分,例如,露点优选地为 -80 摄氏度~ -40 摄氏度(包括两端点值),更优选地为 -50 摄氏度以下,并且更加优选地为 -60 摄氏度以下。在存在露点高于 -40 摄氏度的水分的情况下,所形成的薄膜的界面受到污染,从而存在所获得的有机 EL 显示单元的发光效率和寿命降低的可能性。此外,在存在露点低于 -80 摄氏度的水分的情况下,尽管器件特征没有受损,但在目前大规模生产的过程中,用于保持露点低于 -80 摄氏度的设备的成本极高。

[0126] 加热温度优选地为 100 摄氏度~ 230 摄氏度(包括两端点值),更优选地为 100 摄氏度~ 200 摄氏度(包括两端点值)。加热温度优选地至少低于形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的温度。尽管时间取决于温度和气氛,但时间优选地约为 5 分钟~ 300 分钟(包括两端点值),更优选地为 10 分钟~ 240 分钟(包括两端点值)。尽管膜厚度取决于器件的整体结构,但干燥后的膜厚度优选地为 10nm ~ 200nm(包括两端点值),更优选地为 15nm ~

150nm(包括两端点值)。

[0127] 形成蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的步骤

[0128] 在形成红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 之后,如图 6B 所示,在空穴注入层 16AB 上为蓝色有机发光器件 10B 形成由前述低分子材料制成的空穴传输层 16BB(步骤 S107)。空穴传输层 16BB 通过诸如旋涂方法和液滴排出方法的涂覆方法而形成。特别地,由于空穴传输层 16BB 的形成材料应当选择性地设置在由上部分隔壁 15B 所围绕的区域中,所以优选地使用作为液滴排出方法的喷墨法或喷嘴涂覆法。

[0129] 具体地,例如,通过喷墨方法,将作为空穴传输层 16BB 的形成材料的低分子溶液或低分子分散液体设置在空穴注入层 16AB 的暴露面上。下文中,通过提供热处理(干燥处理)来形成空穴传输层 16BB。

[0130] 在热处理中,在高温下干燥并加热溶剂或者分散介质。作为执行涂覆并且干燥并加热溶剂的气氛,氮( $N_2$ )为主要成分的气氛是优选的。如果存在氧和水分,则存在所形成的有机 EL 显示单元的发光效率和寿命降低的可能性。特别地,在加热步骤中,氧和水分的影响很大,这应当引起注意。优选地,氧浓度为 0.1ppm ~ 100ppm(包括两端点值),更优选地为 50ppm 以下。在存在浓度大于 100ppm 的氧的情况下,存在所形成的薄膜的界面被污染的可能性,从而降低了所获得的有机 EL 显示单元的发光效率和寿命。此外,在存在浓度小于 0.1ppm 的氧的情况下,尽管器件特性没有受损,但在目前大规模生产的过程中,用于保持气氛浓度小于 0.1ppm 的设备成本极高。此外,关于水分,例如,露点优选地为 -80 摄氏度 ~ -40 摄氏度(包括两端点值),更优选地为 -50 摄氏度以下,更加优选地为 -60 摄氏度以下。在存在露点高于 -40 摄氏度的水分的情况下,所形成的薄膜的界面被污染,从而存在所获得的有机 EL 显示单元的发光效率和寿命降低的可能性。此外,在存在露点低于 -80 摄氏度的水分的情况下,尽管器件特性没有受损,但在目前大规模生产的过程中,用于保持露点低于 -80 摄氏度的设备的成本极高。

[0131] 尽管加热温度取决于材料的特性,但加热温度优选地为 100 摄氏度 ~ 230 摄氏度(包括两端点值),更优选地为 100 摄氏度 ~ 200 摄氏度(包括两端点值)。加热温度优选地至少低于形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的温度。此外,如果在远远超过低分子材料的  $T_g$  的温度处继续进行加热,特性则可能被很大程度地降低。尽管时间取决于温度和气氛,但加热时间优选地约为 5 分钟 ~ 300 分钟(包括两端点值),更优选地为 10 分钟 ~ 240 分钟(包括两端点值)。尽管膜厚度取决于器件的整体结构,但干燥后的膜厚度优选地为 10nm ~ 200nm(包括两端点值),更优选地为 15nm ~ 150nm(包括两端点值)。

[0132] 步骤的顺序

[0133] 可以以任何一种顺序来执行形成红色有机 EL 器件 10R 和绿色有机 EL 器件 10G 的空穴传输层 16BR 和 16BG 的步骤、形成蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的步骤、以及形成红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的步骤。然而,先形成其上使要形成的层展开的至少一个基底(base)是必要的,并且各加热和干燥步骤的加热步骤在各步骤之间执行。此外,需要提供涂覆,使得在加热步骤中的温度等于或小于先前步骤中的温度。例如,在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的加热温度为 130 摄氏度并且用于蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的加热温度也为 130 摄氏度的情况下,可以执行红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的涂覆而在不进行干燥的情况下继续执行用于蓝色有机 EL 器件 10B 的空

穴传输层 16BB 的涂覆,随后执行红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和用于蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的干燥和加热步骤。此外,在前述各个步骤中,由于以下原因而优选地将干燥和加热作为分离步骤来执行。在干燥步骤中,所涂覆的湿膜明显容易流动,从而容易产生膜不均匀性。优选的干燥步骤是一种在真空和常压下进行均匀干燥的方法。此外,期望没有风吹的干燥。在加热步骤中,溶剂被蒸镀至某种程度并且流动性降低,膜发生硬化。通过将热量慢慢施加至该硬化膜,则能够去除少量的剩余溶剂,并且能够以分子级重排来提供发光材料和空穴传输层的材料。

[0134] 形成蓝色发光层 16CB 的步骤

[0135] 在形成用于蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB、红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 之后,如图 6C 所示,在红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和用于蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的整个区域上形成由前述低分子材料制成的蓝色发光层 16CB 作为共用层(步骤 S108)。

[0136] 形成电子传输层 16D、电子注入层 16E 和上部电极 17 的步骤

[0137] 在形成蓝色发光层 16CB 之后,如图 7A、图 7B 和图 7C 所示,通过蒸镀方法在蓝色发光层 16CB 的整个区域上形成由前述材料制成的电子传输层 16D、电子注入层 16E 和上部电极 17(步骤 S109、步骤 S110 和步骤 S111)。

[0138] 在形成上部电极 17 之后,如图 3 所示,通过诸如蒸镀方法和 CVD 方法的膜形成方法来形成保护膜 20,在该膜形成方法中,膜形成的粒子的能量小至几乎对基底没有影响的程度。例如,在形成由非晶氮化硅组成的保护膜 20 的情况下,通过 CVD 方法来形成膜厚度为  $2\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$  (包括两端点值) 的膜。此时,期望将膜形成温度设置为常温,以防止由于有机层 16 的劣化而导致亮度降低,并且期望在膜应力为最小值的条件下来执行膜形成,以防止保护层 20 脱落。

[0139] 在没有使用掩模的情况下以完全固态膜的状态形成蓝色发光层 16CB、电子传输层 16D、电子注入层 16E、上部电极 17 以及保护层 20。此外,期望在同一膜形成设备中连续地执行蓝色发光层 16CB、电子传输层 16D、电子注入层 16E、上部电极 17 以及保护层 20 的形成,而不将它们暴露在空气中。因此,防止了由于空气中的水分而导致的有机层 16 的劣化。

[0140] 在形成下部电极 14 的步骤中也形成辅助电极(未示出)的情况下,在上部电极 17 形成之前,可以通过诸如激光消融的方法来去除在辅助电极上以固态膜状态所形成的有机层 16。因此,上部电极 17 能够直接连接至辅助电极,从而改善了接触。

[0141] 在形成保护膜 20 之后,例如,在由前述材料所制成的密封基板 40 上形成由前述材料制成的遮光膜。随后,密封基板 40 通过旋涂方法等而被涂覆有红色滤色片(未示出)的材料。通过光刻技术、焙烧而将该红色滤色片的材料图案化,从而形成了红色滤色片。随后,以与红色滤色片(未示出)相同的方式顺次地形成蓝色滤色片(未示出)和绿色滤色片(未示出)。

[0142] 其后,在保护层 20 上形成粘合层(未示出),从而密封基板 40 和保护层 20 通过其间的粘合层而粘结。因此,完成了在图 1 ~ 图 3 中所示的显示单元。

[0143] 在显示单元中,扫描信号从扫描线驱动电路 130 通过写入晶体管 Tr2 的栅电极被提供给每个像素,而来自信号线驱动电路 120 的图像信号通过写入晶体管 Tr2 而保留在保持容量 Cs 中。换言之,根据保持在保持容量 Cs 中的信号来控制驱动晶体管 Tr1 的导通/截



止,并因此将驱动电流  $I_d$  注入红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B,产生电子-空穴复合,并由此而发射光。光在底部发射的情况下通过下部电极 14 和基板 11 被传输,而在顶部发光的情况下通过上部电极 17、滤色片(未示出)和密封基板 40 被传输,并且被提取。

[0144] 此时,在红色有机 EL 器件 10R 中,设置了红色发光层 16CR 和蓝色发光层 16CB,能量传输(energy transfer)以具有最低能量级的红色来进行,从而红光发射是占主导地位的。在绿色有机 EL 器件 10G 中,设置了绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB,能量传输以具有最低能量级的绿色来进行,从而绿光发射是占主导地位的。在蓝色有机 EL 器件 10B 中,由于仅设置了蓝色发光层 16CB,所以产生了蓝光发射。在这种情况下,用于蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 由低分子材料制成。因此,改善了与由低分子材料制成的蓝色发光层 16CB 的界面状态,从而提高了蓝色的发光效率和寿命。

[0145] 如上所述,在该实施方式中,通过涂覆方法在蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴注入层 16AB 上形成由低分子材料制成的空穴传输层 16BB。因此,能够改善与由低分子材料制成的蓝色发光层 16CB 的界面状态,从而能够提高蓝色的发光效率和寿命。因此,在设置有红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 的彩色有机 EL 显示单元中,进一步提高了发光效率和寿命。另外,能够解决在蒸镀中图案化的困难,并且能够通过印刷处理来实现低成本。

[0146] 模块和应用实例

[0147] 将给出在前述实施方式中所述的有机 EL 显示单元的应用实例的描述。前述实施方式的有机 EL 显示单元能够应用于任何领域中的电子装置(诸如电视装置、数码照相机、笔记本式个人计算机、诸如移动电话的便携式终端装置以及摄像机)的显示单元,用来显示从外部输入的视频信号或者在内部生成的视频信号作为图像或视频。

[0148] 模块

[0149] 例如,将前述实施方式的有机 EL 显示单元作为如图 8 所示的模块结合在诸如后述的第一应用实例~第五应用实例的各种电子装置中。在该模块中,例如,从保护层 20 和密封基板 40 暴露的区域 210 设置在基板 11 的一侧上,并且外部连接端子(未示出)通过延伸信号线驱动电路 120 和扫描线驱动电路 130 的配线而形成在暴露区域 210 中。外部连接端子可以设置有助于输入和输出信号的柔性印刷电路(FPC)220。

[0150] 第一应用实例

[0151] 图 9 是应用前述实施方式的有机 EL 显示单元的电视装置的外观。该电视装置例如具有包括正面板 310 和滤色玻璃 320 的视频显示画面部 300。视频显示画面部 300 由根据前述实施方式的有机 EL 显示单元组成。

[0152] 第二应用实例

[0153] 图 10A 和图 10B 是应用前述实施方式的有机 EL 显示单元的数码照相机的外观。该数码相机例如具有用于闪光的发光部 410、显示部 420、菜单开关 430 以及快门按钮 440。显示部 420 由根据前述实施方式的有机 EL 显示单元组成。

[0154] 第三应用实例

[0155] 图 11 是应用前述实施方式的有机 EL 显示单元的笔记本式个人计算机的外观。该笔记本式个人计算机例如具有主体 510、用于输入字符等的操作的键盘 520 以及用于显示

图像的显示部 530。显示部 530 由根据前述实施方式的有机 EL 显示单元组成。

#### [0156] 第四应用实例

[0157] 图 12 是应用前述实施方式的有机 EL 显示单元的摄像机的外观。该摄像机例如具有主体 610、用于拍摄位于主体 610 的前侧面上的对象的透镜 620、拍摄时的开始 / 停止开关 630 以及显示部 640。显示部 640 由根据前述实施方式的有机 EL 显示单元组成。

#### [0158] 第五应用实例

[0159] 图 13A ~ 图 13G 是应用前述实施方式的有机 EL 显示单元的移动电话的外观。在该移动电话中,例如,上部壳体 710 和下部壳体 720 通过接合部 ( 铰链部 ) 730 而连接。该移动电话具有显示器 740、副显示器 750、画面灯 (picture light) 760 以及照相机 770。显示器 740 或副显示器 750 由根据前述实施方式的有机 EL 显示单元组成。

#### [0160] 实例

[0161] 将给出本发明的具体实例的描述

#### [0162] 实例 1

[0163] 形成尺寸为  $25\text{mm} \times 25\text{mm}$  的基板 11 分别用于红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B。

[0164] 首先,准备玻璃基板 ( $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ ) 作为基板 11。在基板 11 上,形成由厚度为  $120\text{nm}$  的 Ag-Pd-Cu 合金制成的银合金层和由厚度为  $10\text{nm}$  的 ITO 制成的透明导电膜组成的两层结构作为下部电极 14 ( 步骤 S101 )。

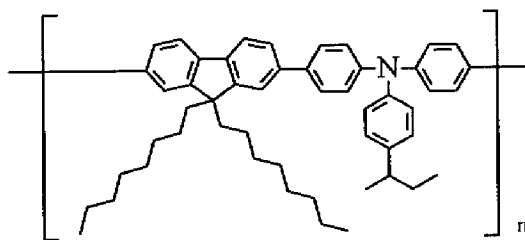
[0165] 随后,作为空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB,在空气中通过旋涂方法涂覆 ND 1501 ( 聚苯胺,由 Nissan Chemical Industries Ltd 制造 ) 以获得  $15\text{nm}$  的厚度,并且以  $220^\circ\text{C}$  在热板上使所得产物热硬化 30 分钟 ( 步骤 S104 )。

[0166] 此后,在  $\text{N}_2$  ( 露点 :  $-60^\circ\text{C}$ , 氧浓度 :  $10\text{ppm}$  ) 中通过旋涂方法用在化学式 10 中示出的结构式 3(1) 所表示的聚合物涂覆空穴注入层 16AR 和 16AG 来作为空穴传输层 16BR 和 16BG。用于红色有机 EL 器件 10R 的空穴传输层 16BR 的厚度为  $100\text{nm}$ ,而用于绿色有机 EL 器件 10G 的空穴传输层 16BG 的厚度为  $90\text{nm}$ 。此后,在  $\text{N}_2$  ( 露点 :  $-60^\circ\text{C}$ , 氧浓度 :  $10\text{ppm}$  ) 中以  $180^\circ\text{C}$  在热板上使所得产物热硬化 60 分钟 ( 步骤 S105 )。

#### [0167] 化学式 10

#### [0168] 结构式 3(1)

[0169]



[0170] 在形成空穴传输层 16BR 和 16BG 之后,通过旋涂方法用具有苯并噻二唑作为嵌段 (block) 的茚酮聚芳醚 (fluorenone polyarylene) 材料来涂覆红色有机 EL 器件 10R 的空穴传输层 16BR 来作为红色发光层 16CR,从而具有  $80\text{nm}$  的厚度。此外,通过旋涂方法用具有蒽作为嵌段的茚酮聚芳醚材料来涂覆绿色有机 EL 器件 10G 的空穴传输层 16BG 来作为绿色发光层 16CG,从而具有  $60\text{nm}$  的厚度。随后,在  $\text{N}_2$  ( 露点 :  $-60^\circ\text{C}$ , 氧浓度 :  $10\text{ppm}$  ) 中以

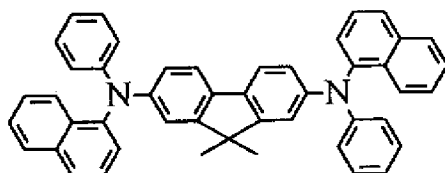
130 摄氏度在热板上使所得产物热硬化 10 分钟（步骤 S106）。

[0171] 在形成红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 之后,通过旋涂方法使用于蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴注入层 16AB 涂覆由在化学公式 11 中示出的结构式 1(56) 所表示的低分子材料来作为空穴传输层 16BB 以获得 50nm 的厚度。此后,在 N<sub>2</sub>(露点: -60 摄氏度,氧浓度: 10ppm) 中以 100 摄氏度在热板上使所得产物加热 60 分钟（步骤 S107）。

[0172] 化学式 11

[0173] 化合物 1(56)

[0174]



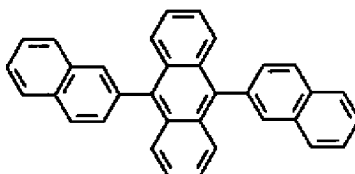
[0175] 在形成空穴传输层 16BB 之后,将其中形成了直到红色发光层 16CR 的多层的用于红色有机 EL 器件 10R 的基板 11、其中形成了直到绿色发光层 16CG 的多层的用于绿色有机 EL 器件 10G 的基板 11、以及其中形成了直到空穴传输层 16BB 的多层的用于蓝色有机 EL 器件 10B 的基板 11 移入真空蒸镀器中,蒸镀在蓝色发光层 16CB 上和之后的各层。

[0176] 首先,作为蓝色发光层 16CB,以 95 : 5 的比率共同蒸镀在化学式 12 中所示的 ADN(9,10-二(2-萘基)蒽)(结构式 2(20))和在化学式 13 中所示的蓝色掺杂物(结构式 103)(步骤 S108)。

[0177] 化学式 12

[0178] 化合物 2(20)

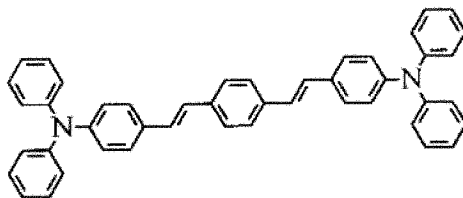
[0179]



[0180] 化学式 13

[0181] 结构式 103

[0182]

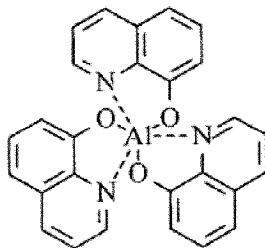


[0183] 在形成蓝色发光层 16CB 之后,通过真空蒸镀方法使化学式 14 中所示的 Alq<sub>3</sub>(8-羟基喹啉铝)(结构式 104) 蒸镀来作为电子传输层 16D(步骤 S109)。随后,再次通过蒸镀方法,形成 LiF 作为电子注入层 16E 以获得 0.3nm 的厚度(步骤 S110),并且形成 Mg-Ag 作为上部电极 17 以获得 10nm 的厚度(步骤 S111)。最后,通过 CVD 方法来形成由 SiN 组成的保护层 20,并且通过使用透明树脂来提供固态密封。将如上所获得的红色有机 EL 器件 10R、绿色有机 EL 器件 10G 和蓝色有机 EL 器件 10B 相结合,从而获得了真彩色有机 EL 显示单元。

[0184] 化学式 14

[0185] 结构式 104

[0186]



[0187] 比较例 1

[0188] 以与实例 1 相同的方式制造有机 EL 显示单元,只是在制造实例 1 中所述的有机 EL 显示单元的工序中,在形成蓝色有机 EL 器件的空穴传输层的步骤中使用了化学式 10 中所示的聚合物材料(结构式 3(1))。

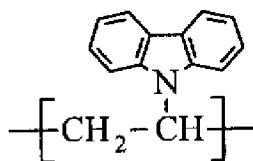
[0189] 比较例 2

[0190] 以与实例 1 相同的方式制造有机 EL 显示单元,只是在形成实例 1 中所述的红色有机 EL 器件和绿色有机 EL 器件的空穴传输层以及蓝色有机 EL 器件的空穴传输层的步骤中,使用了化学式 15 中所示的聚合物材料(结构式 3(2))。

[0191] 化学式 15

[0192] 结构式 3(2)

[0193]



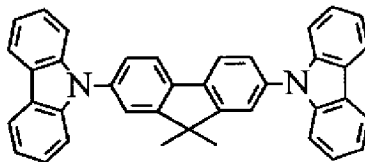
[0194] 实例 2

[0195] 以与实例 1 相同的方式制造有机 EL 显示单元,只是在形成实例 1 中所述的蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的步骤中,使用了化学式 16 中所示的结构式 1(58)。

[0196] 化学式 16

[0197] 化合物 1(58)

[0198]



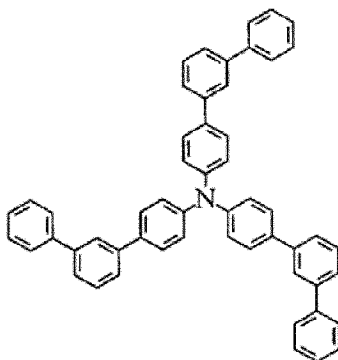
[0199] 实例 3

[0200] 以与实例 1 相同的方式制造有机 EL 显示单元,只是在形成实例 1 中所述的蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的步骤中,使用了化学式 17 中所示的结构式 1(22)。

[0201] 化学式 17

[0202] 结构式 1(22)

[0203]



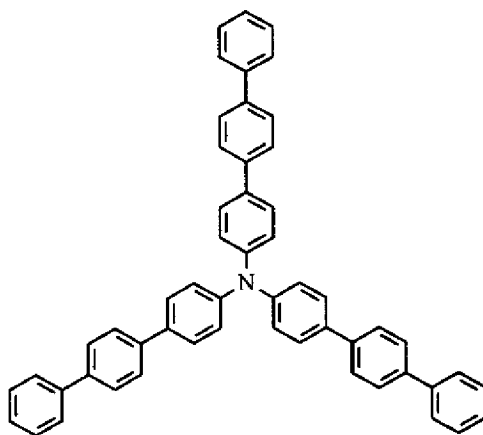
[0204] 实例 4

[0205] 以与实例 1 相同的方式制造有机 EL 显示单元,只是在形成实例 1 中所述的蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的步骤中,使用了化学式 18 中所示的结构式 1 (23)。

[0206] 化学式 18

[0207] 化合物 1 (23)

[0208]



[0209] 实例 5 ~ 实例 9 :加热温度的影响

[0210] 以与实例 1 相同的方式制造有机 EL 显示单元,只是在形成实例 1 中所述的蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 后的加热温度在实例 5 中改变为 50 摄氏度、在实例 6 中改变为 80 摄氏度、在实例 7 中改变为 130 摄氏度、在实例 8 中改变为 150 摄氏度以及在实例 9 中改变为 180 摄氏度。

[0211] 实例 10 ~ 实例 14 :加热过程中露点的影响

[0212] 以与实例 1 相同的方式制造有机 EL 显示单元,只是在形成实例 1 中所述的蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 后的加热步骤中的露点在实例 10 中改变为 -80 摄氏度、在实例 11 中改变为 -70 摄氏度、在实例 12 中改变为 -50 摄氏度、在实例 13 中改变为 -40 摄氏度以及在实例 14 中改变为 -10 摄氏度。

[0213] 实例 15 ~ 实例 18 :加热过程中氧浓度的影响

[0214] 以与实例 1 的相同方式制造有机 EL 显示单元,只是在形成实例 1 中所述的蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 后的加热步骤中的氧浓度在实例 15 中改变为 1000ppm、在实例 16 中改变为 100ppm、在实例 17 中改变为 1ppm 以及在实例 18 中改变为 0.1ppm。

[0215] 评估结果

[0216] 对于所获得的实例 1 ~ 实例 18 以及比较例 1 和比较例 2 的红色有机 EL 器件、绿

色有机 EL 器件和蓝色有机 EL 器件,测量在以  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度驱动过程中的驱动电压 (v)、电流效率 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) 和色度坐标。此外,测量在以  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度的恒流驱动的情况下亮度降低一半的时间。在表 1 ~ 表 5 中示出了这些结果。

[0217]

表 1

实例	发光颜色	空穴传输层	蓝色发光层 (共用层)	蓝色空穴传输层： 加热温度	蓝色空穴传输层： 加热环境露点	蓝色空穴传输层： 加热环境氧浓度	驱动电压 (V)	电流效率 (Cd/A)	色度坐标 (x, y)	加速测试 T90 (h)
实例 1	红色	化合物 3(1)	2(20)/103				8.7	7.5	0.65, 0.32	340 h
	绿色	化合物 3(1)					7.8	7.8	0.20, 0.68	280 h
	蓝色	化合物 1(56)					5.3	7.3	0.15, 0.15	240 h
比较例 1	红色	化合物 3(1)	2(20)/103				8.7	7.5	0.65, 0.32	340 h
	绿色	化合物 3(1)					7.8	7.8	0.20, 0.68	280 h
	蓝色	化合物 3(1)					6.4	3.2	0.15, 0.15	40 h
比较例 2	红色	化合物 3(2)	2(20)/103				8.9	7.0	0.65, 0.32	300 h
	绿色	化合物 3(2)					8.0	7.2	0.20, 0.69	270 h
	蓝色	化合物 3(2)					7.2	4.6	0.18, 0.19	50 h

[0218] 如通过表 1 所显示的,在其中通过低分子材料的涂覆来形成蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的实例 1 中,蓝色的电流效率和寿命比在其中使用聚合物材料的比较例

1 和比较例 2 中更多地得到改善。同时,在比较例 1 和比较例 2 中,蓝色的电流效率和寿命明显劣于其他颜色的电流效率和寿命。

[0219]

表 2

实例	发光颜色	空穴传输层	蓝色发光层 (共用层)	蓝色空穴传输层: 加热温度	蓝色空穴传输层: 加热环境温度露点	蓝色空穴传输层: 加热环境温度浓度	驱动电压 (V)	电流效率 (Cd/A)	色度坐标 (x, y)	加速测试 T90 (h)
实例 1	蓝色	化合物 1(56)	2(20)/103	100 摄氏度	-60 摄氏度	10 ppm	5.3	7.3	0.15, 0.15	240 h
实例 2	蓝色	化合物 1(58)					5.3	7.2	0.15, 0.15	230 h
实例 3	蓝色	化合物 1(22)					5.6	7.1	0.15, 0.15	200 h
实例 4	蓝色	化合物 1(23)					5.2	7.6	0.15, 0.15	260 h



[0220] 如通过表 2 所显示的,在其中将化合物 1(56) 用作蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的低分子材料的实例 1 中、在其中将化合物 1(58) 用作蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的低分子材料的实例 2 中、在其中将化合物 1(22) 用作蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的低分子材料的实例 3 中以及在在其中将化合物 1(23) 用作蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的低分子材料的实例 4 中,蓝色的电流效率和寿命表现出较高的性能。

[0221] 图 14 和图 15 分别示出了通过检测实例 2 和比较例 1 的蓝色有机 EL 器件的发光光谱和寿命所获得的结果。如通过图 14 和图 15 所显示的,在蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 由低分子材料制成的实例 2 中,与使用聚合物材料的比较例 1 相比较,明显提高了蓝色的发光光谱的峰值强度和寿命。

[0222] 换言之,可以发现,在通过低分子材料的涂覆来形成蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 的情况下,能够提高蓝色的发光效率和寿命。

[0223]

表 3

实例	发光 颜色	空穴传 输层	蓝色发 光层 (共用 层)	蓝色空穴 传输层：加 热温度	蓝色空穴传 输层：加热 环境温度 露点	蓝色空穴传 输层：加热 环境温度 浓度	驱动 电压 (V)	电流效 率 (Cd/A)	色度坐标 (x, y)	加速测 试 T90 (h)
实例 5	蓝色	化合物 1(56)	2(20)/ 103	50 摄氏度	-60 摄氏度	10 ppm	5.4	6.2	0.15, 0.15	180 h
实例 6	蓝色			80 摄氏度			5.3	7.3	0.15, 0.15	220 h
实例 1	蓝色			100 摄氏度			5.3	7.3	0.15, 0.15	240 h
实例 7	蓝色			130 摄氏度			5.3	7.2	0.15, 0.15	240 h
实例 8	蓝色			150 摄氏度			5.8	6.5	0.15, 0.15	150 h
实例 9	蓝色			180 摄氏度			6.8	2.1	0.23, 0.20	10 h

[0224] 表 3 示出了通过在涂覆蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 之后的加热步骤中改变加热温度所获得的结果。如通过表 3 所显示的,当温度从 50 摄氏度增大时,提高了

电流效率和寿命。同时,在温度增至 180 摄氏度的实例 9 中,表现出驱动电压增大、电流效率减小并且寿命急剧地降低。换言之,可以发现的是,在 50 摄氏度~150 摄氏度(包括两端点值的范围)的温度下执行加热步骤的情况下,能够提高蓝色的电流效率和寿命。

[0225]

表 4

实例	发光颜色	空穴传输层	蓝色发光层（共用层）	蓝色空穴传输层：加热温度	蓝色空穴传输层：加热环境露点	蓝色空穴传输层：加热环境氧浓度	驱动电压（V）	电流效率（Cd/A）	色度坐标（x, y）	加速测试 T90（h）
实例 10	蓝色	化合物 1(56)	2(20)/103	100 摄氏度	-80 摄氏度	10 ppm	5.3	7.3	0.15, 0.15	240 h
实例 11	蓝色				-70 摄氏度		5.3	7.3	0.15, 0.15	245 h
实例 1	蓝色				-60 摄氏度		5.3	7.3	0.15, 0.15	240 h
实例 12	蓝色				-50 摄氏度		5.3	7.1	0.15, 0.15	220 h
实例 13	蓝色				-40 摄氏度		5.8	6.5	0.15, 0.15	200 h
实例 14	蓝色				-10 摄氏度		7.2	5.4	0.23, 0.20	150 h

[0226] 表 4 示出了通过在涂覆蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 之后的加热步骤中改变环境的露点所获得的结果。如通过表 4 所显示的，效率和寿命在直到改变至约 -40 摄

氏度时仍没有表现出明显的变化,但在 -10 摄氏度处确认了电流效率和寿命的略微减小。换言之,可以发现的是,在环境露点为 -80 摄氏度~ -40 摄氏度(包括两端点值)的情况下,能够提高蓝色的电流效率和寿命。

[0227]

表 5

实例	发光颜色	空穴传输层	蓝色发光层（共用层）	蓝色空穴传输层：加热温度	蓝色空穴传输层：加热环境温度露点	蓝色空穴传输层：氧浓度	驱动电压（V）	电流效率（Cd/A）	色度坐标（x, y）	加速测试 T90（h）
实例 15	蓝色	化合物 1(56)	2(20)/103	100 摄氏度	-60 摄氏度	1000 ppm	7.9	5	0.15, 0.15	90 h
实例 16	蓝色					100 pm	6	6.9	0.15, 0.15	100 h
实例 1	蓝色					10 ppm	5.3	7.3	0.15, 0.15	240 h
实例 17	蓝色					1 ppm	5.2	7.3	0.15, 0.15	240 h
实例 18	蓝色					0.1 ppm	5.2	7.4	0.15, 0.15	245 h

[0228] 表 5 示出了通过在涂覆蓝色有机 EL 器件 10B 的空穴传输层 16BB 之后的加热步骤中改变气氛氧浓度所获得的结果。如通过表 5 所显示的，当氧浓度为 100ppm 以上时，可以确

定电流效率降低和寿命缩短。换言之,可以发现的是,在气氛氧浓度为 0.1ppm~100ppm(包括两端点值)情况下,能够提高蓝色的电流效率和寿命。此外,可以发现气氛氧浓度更优选地在 0.1ppm~10ppm(包括两端点值)。

[0229] 尽管已经参考实施方式和实例描述了本发明,但本发明不限于前述实施方式和前述实例,并且可以进行各种修改。

[0230] 例如,每层的材料、厚度、膜形成方法、膜形成条件等不限于在前述实施方式和前述实例中所述的每层的材料、厚度、膜形成方法、膜形成条件等,而是可以采用其他材料、其他厚度、其他膜形成方法、其他膜形成条件。

[0231] 此外,在前述实施方式和前述实例中,具体给出了有机 EL 器件 10R、10G 和 10B 的结构描述。然而,不需要总是提供所有的层,并且可以进一步提供其他层。

[0232] 此外,在前述实施方式中,已经给出了有源矩阵显示单元的描述。然而,本发明还能够应用于无源矩阵显示单元。此外,用于驱动有源矩阵的像素驱动电路的结构不限于在前述实施方式中所述的结构。如果需要,可以添加容量器件(capacity device)或者晶体管。在这种情况下,根据像素驱动电路的改变,可以添加除前述信号线驱动电路 120 和前述扫描线驱动电路 130 以外的所需驱动电路。

[0233] 本申请包含于 2009 年 11 月 16 日向日本专利局提交的日本优先专利申请 JP 2009-261354 所公开的主题,其全部内容结合于此作为参考。

[0234] 本领域的技术人员应当理解的是,根据设计要求和其它因素,可以进行各种修改、组合、子组合和改进,只要它们包含在本发明的权利要求或其等同替换的范围之内。

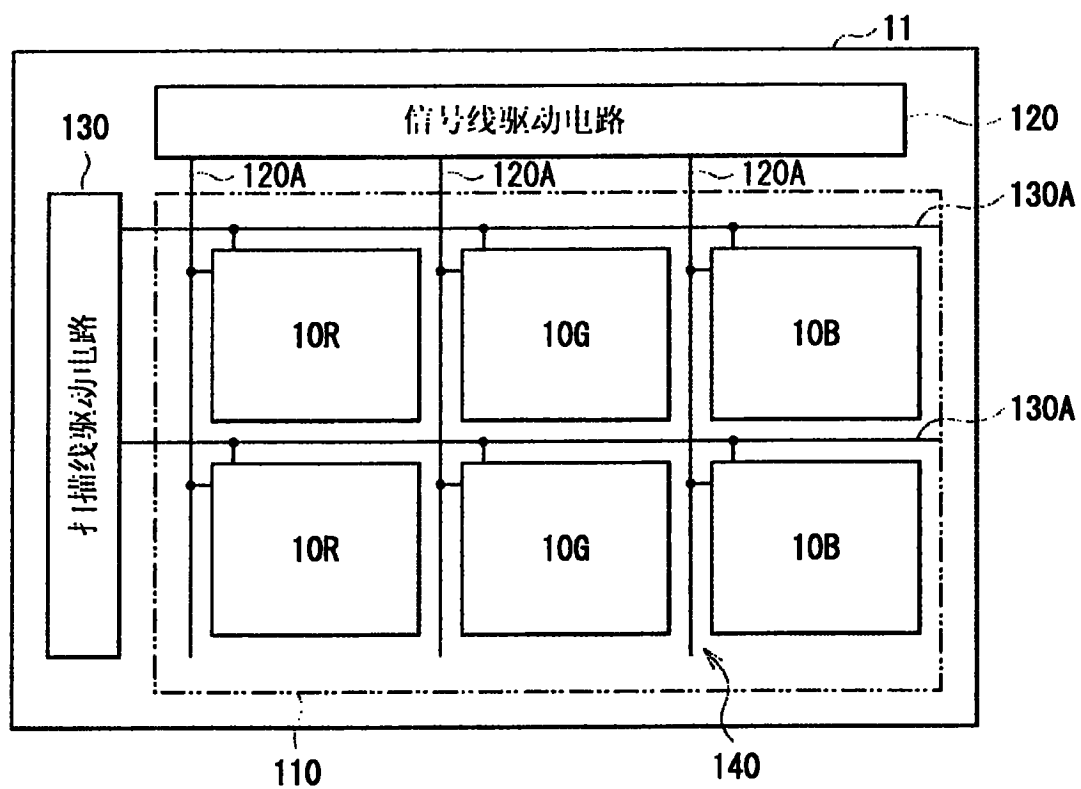


图 1

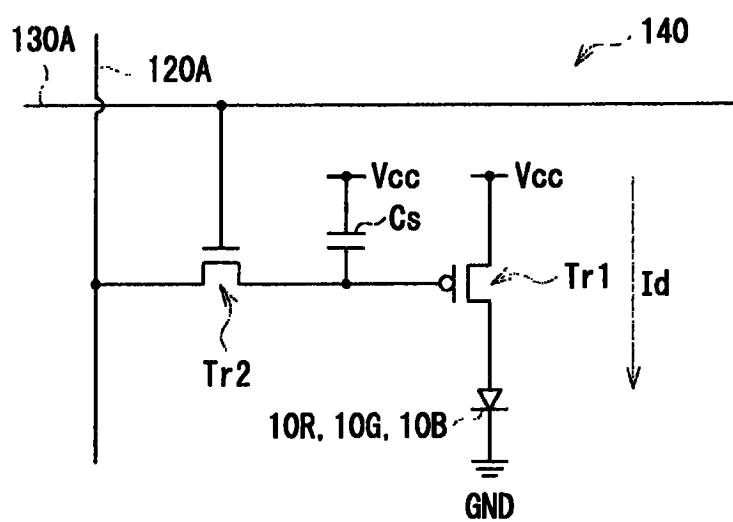


图 2



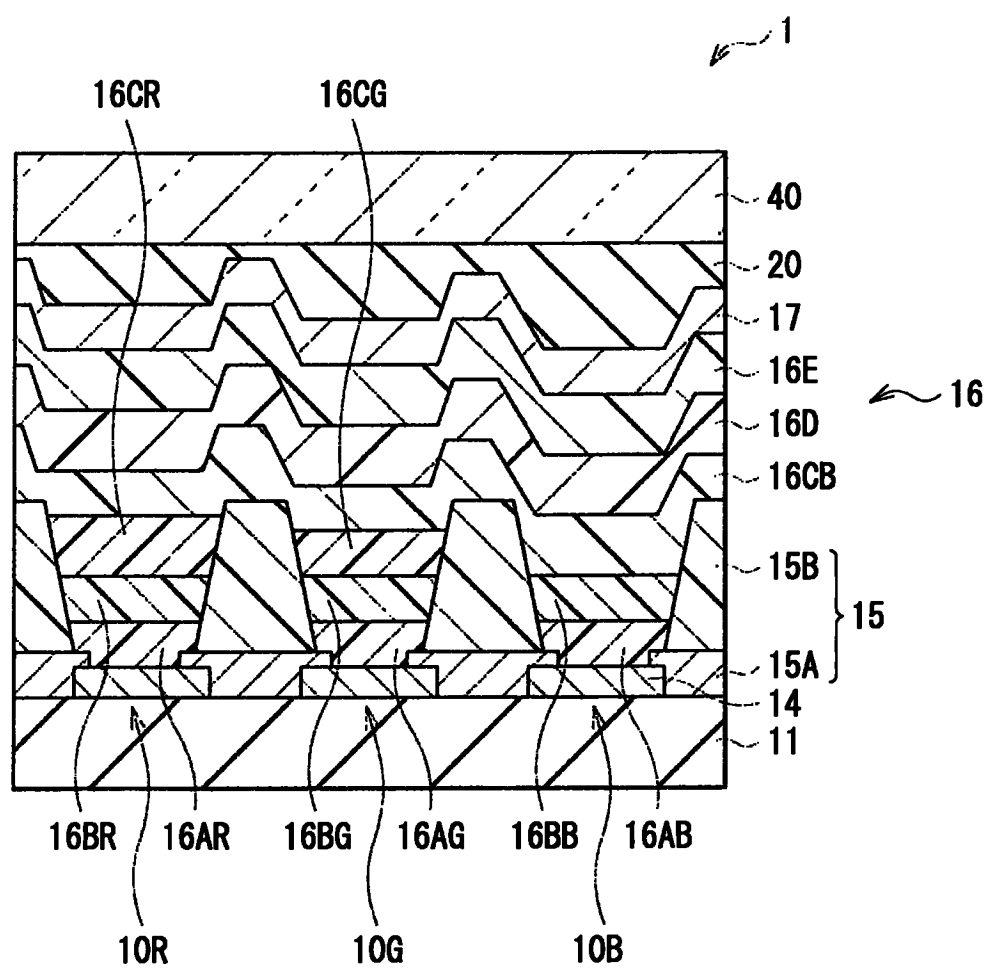


图 3

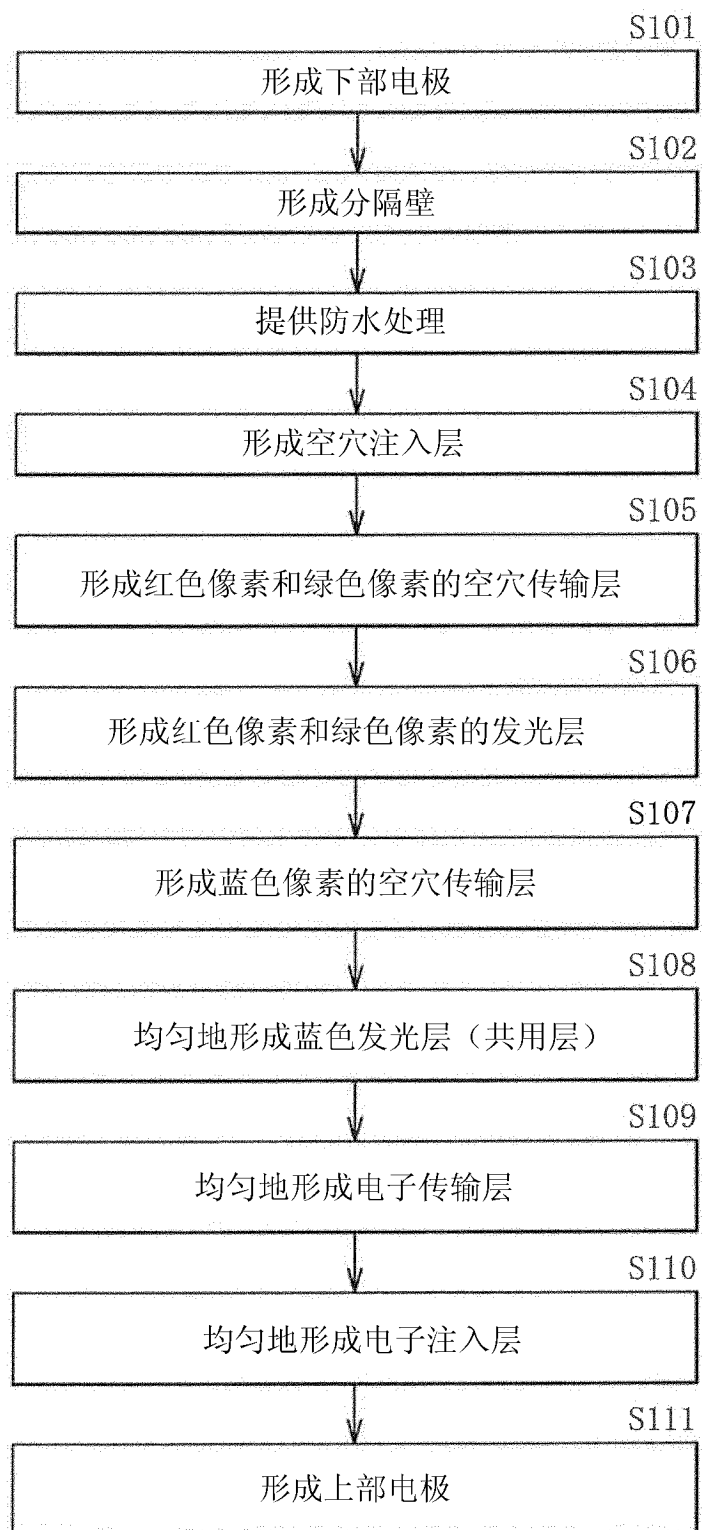


图 4



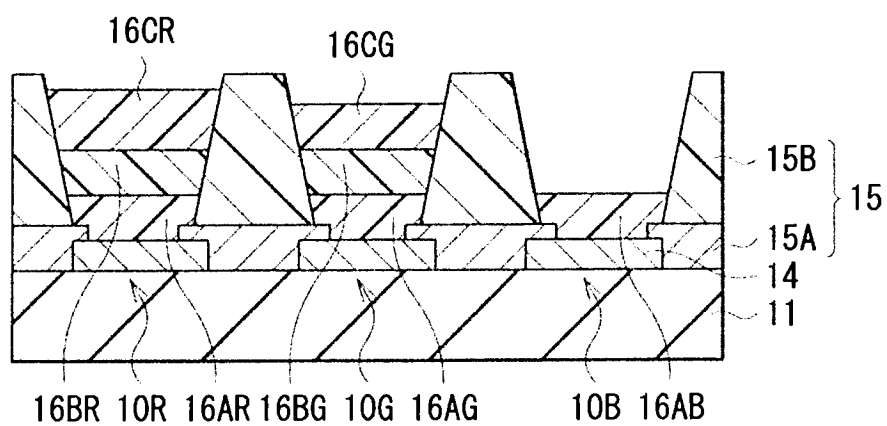


图 6A

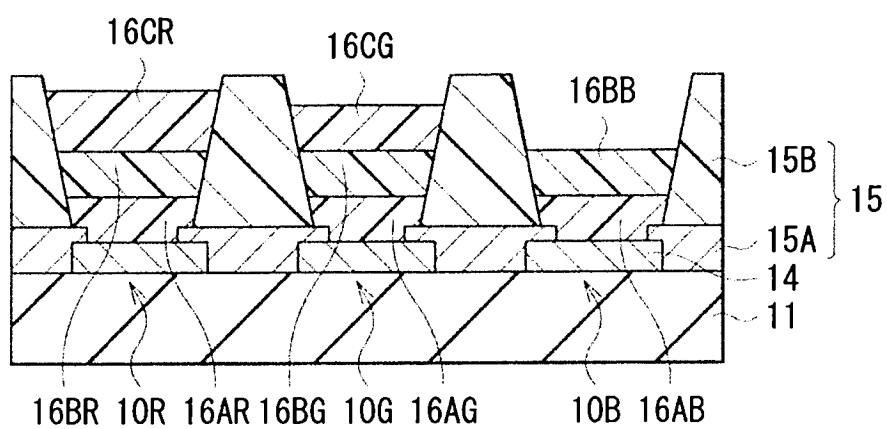


图 6B

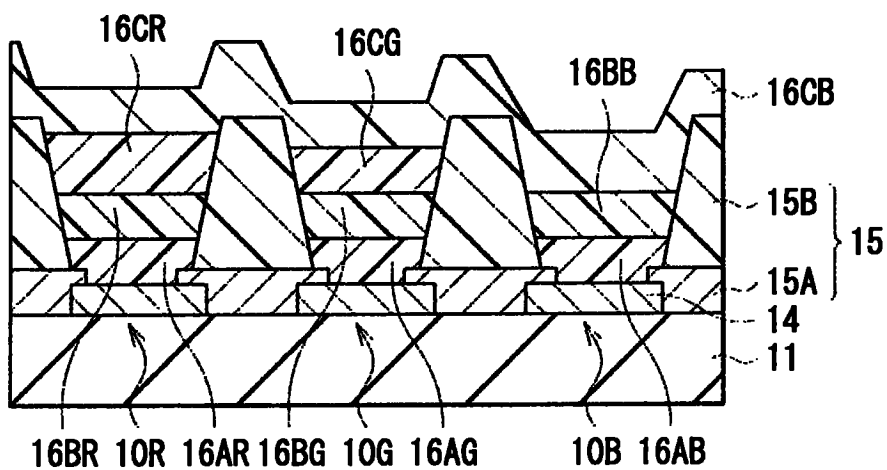


图 6C

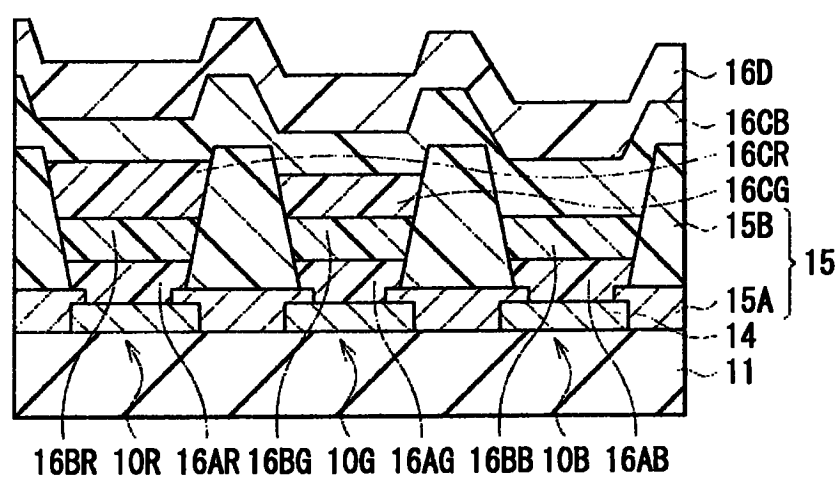


图 7A

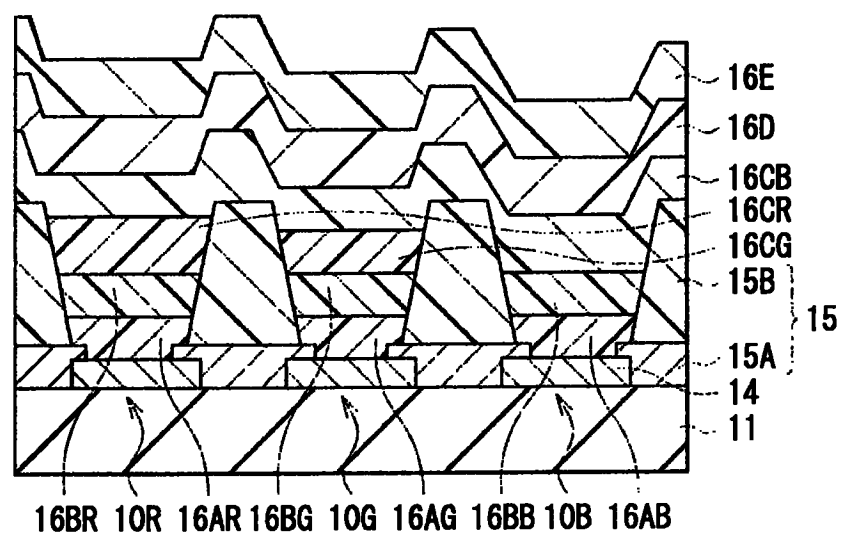


图 7B

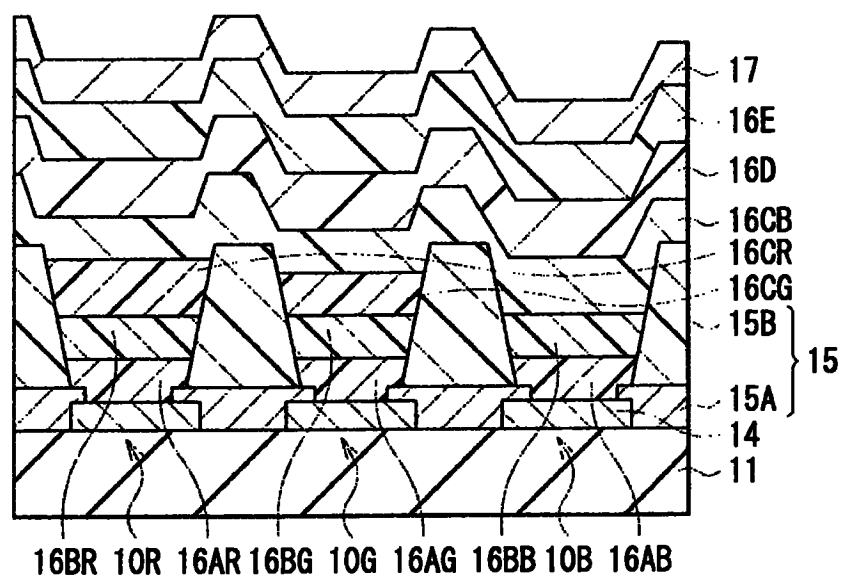


图 7C

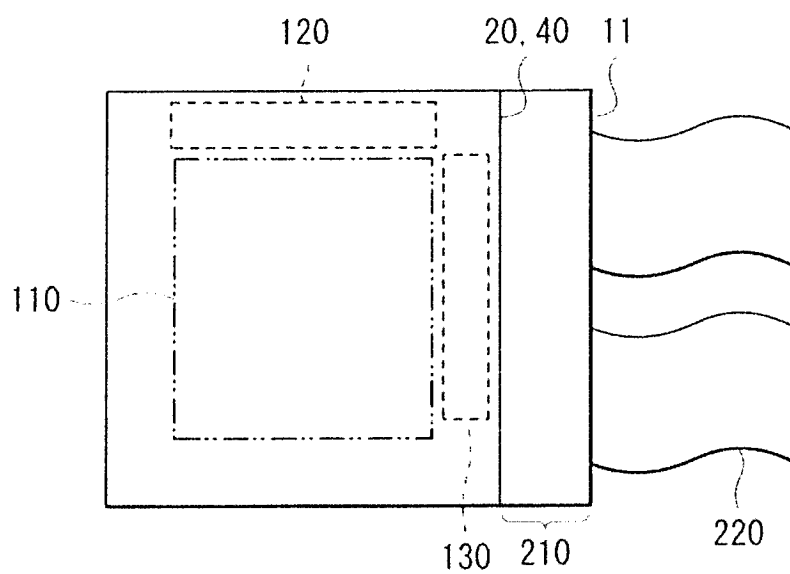


图 8

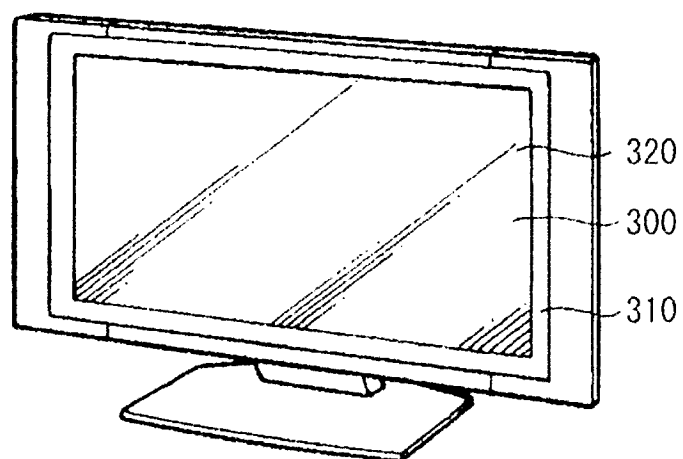


图 9

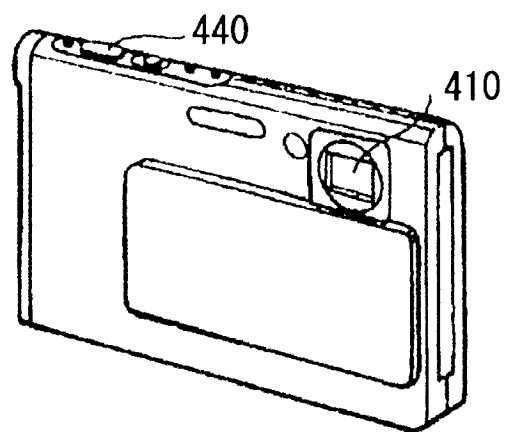


图 10A

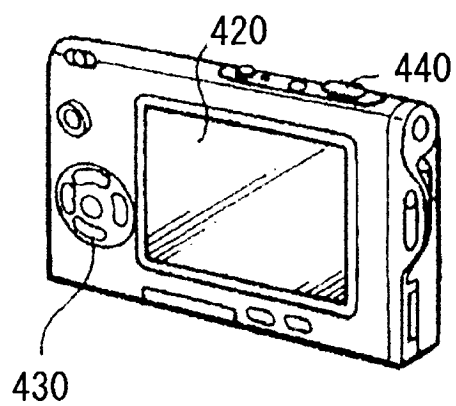


图 10B

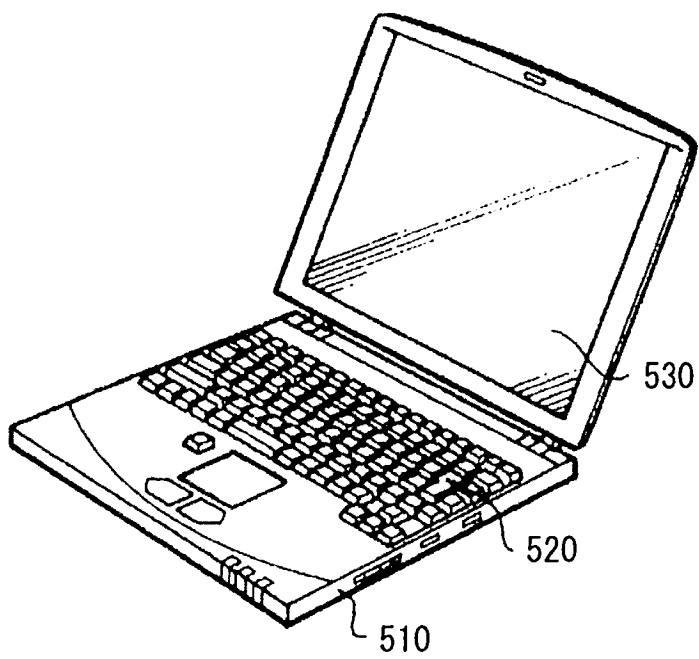


图 11

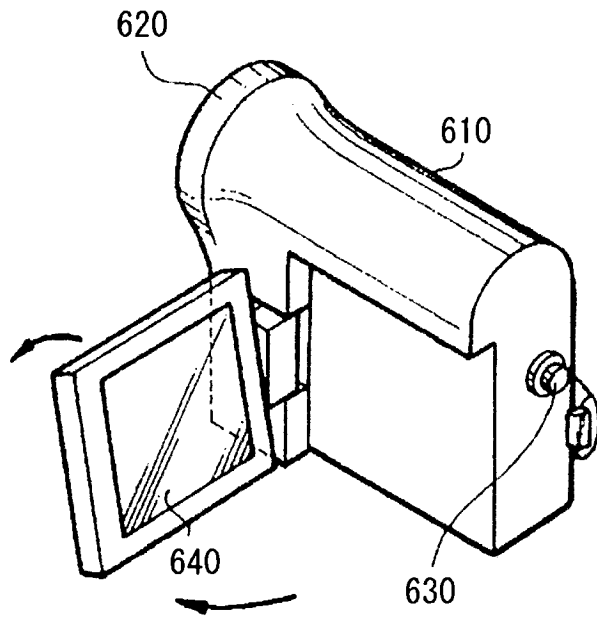


图 12

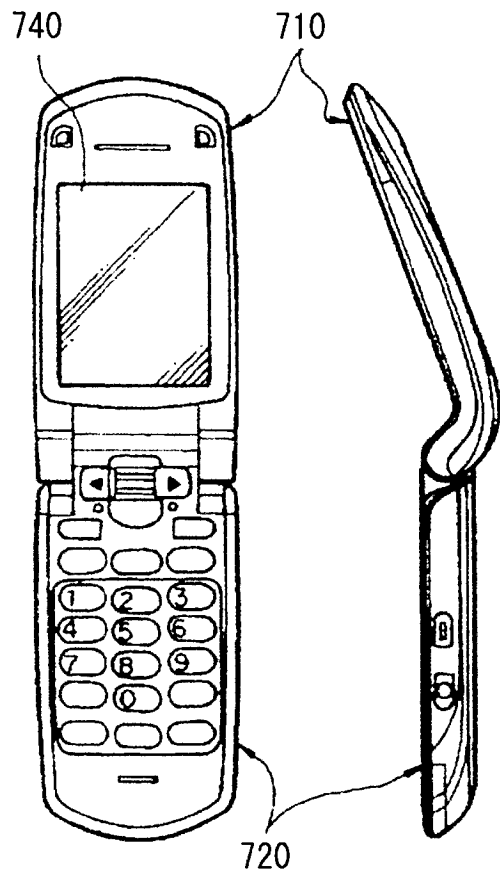


图 13A

图 13B

图 13A 图 13B

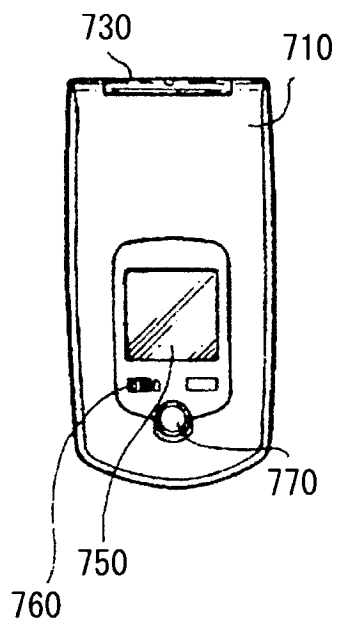


图 13C



图 13D

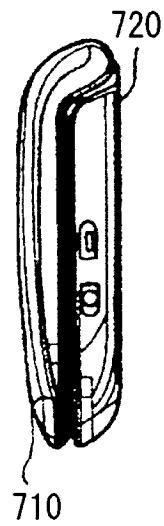


图 13E

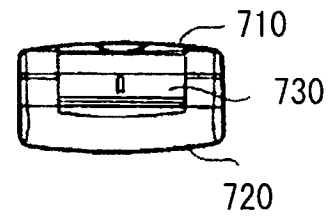


图 13F



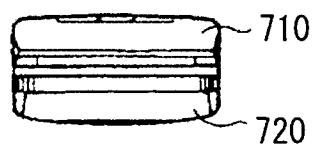


图 13G

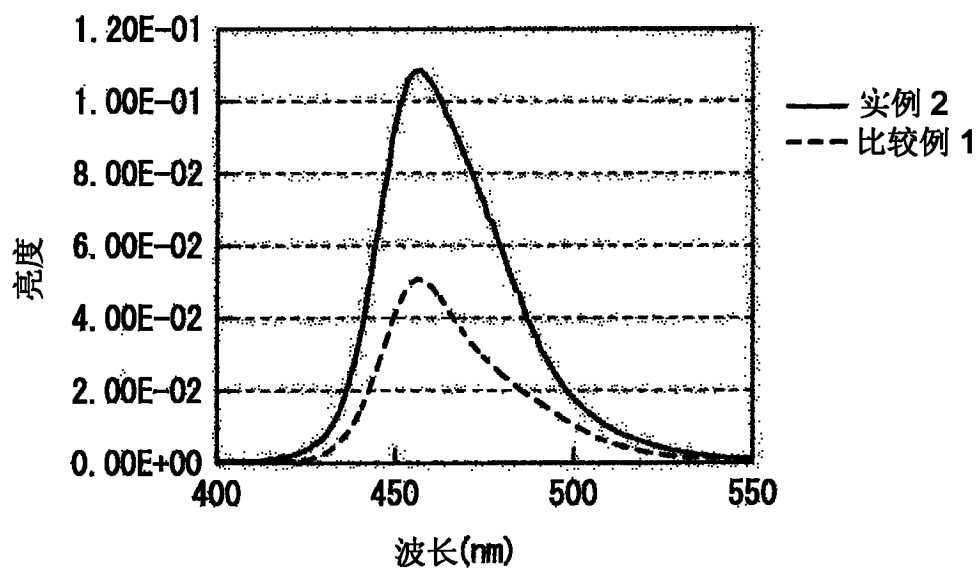


图 14

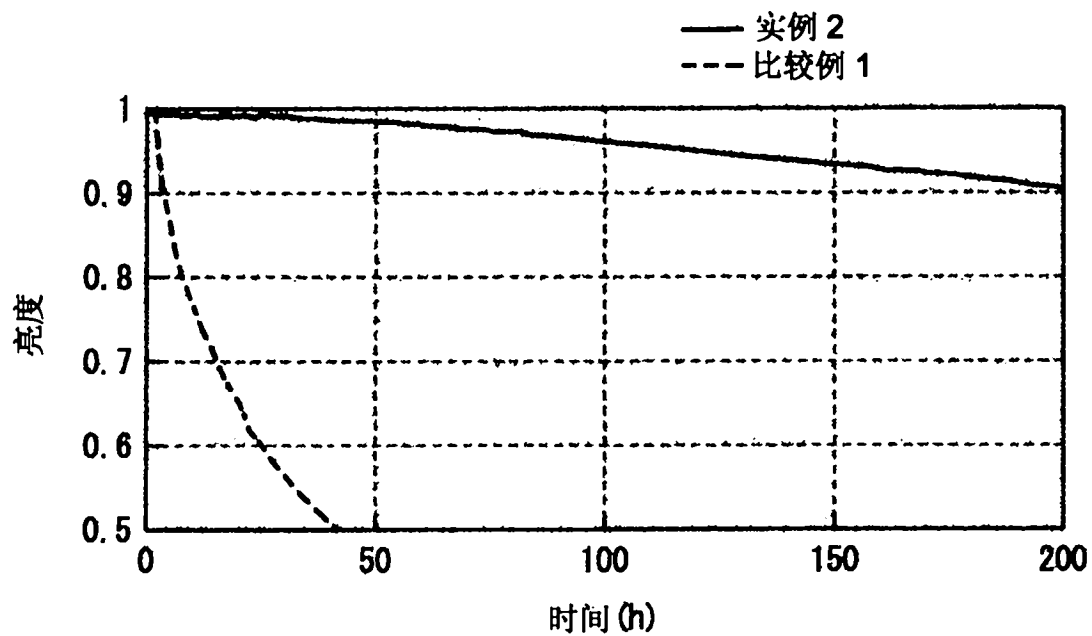


图 15

专利名称(译)	制造有机EL显示单元的方法和有机EL显示单元		
公开(公告)号	<a href="#">CN102082240A</a>	公开(公告)日	2011-06-01
申请号	CN201010538388.2	申请日	2010-11-09
[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	尾花良哲 肥后智之		
发明人	尾花良哲 肥后智之		
IPC分类号	H01L51/56 B05D1/02 B05D7/00 H01L51/50 H01L51/54 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0026 H01L51/5048 H01L51/0043 H01L27/3211 H01L51/0042 H01L51/5012 H01L51/0059 H01L51/0058 H01L51/0081 H01L51/0003		
代理人(译)	余刚		
优先权	2009261354 2009-11-16 JP		
其他公开文献	CN102082240B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

# 摘要(译)

本发明提供了制造有机EL显示单元的方法和能够提高蓝色的发光效率和寿命的有机EL显示单元。在下部电极上形成了空穴注入层。对于红色有机EL器件和绿色有机EL器件，形成了由聚合物材料制成的空穴传输层、红色发光层和绿色发光层。在蓝色有机EL器件的空穴注入层上形成了由低分子材料制成的空穴传输层。在红色发光层、绿色发光层和用于蓝色有机EL器件的空穴传输层上形成了由低分子材料制成的蓝色发光层。在蓝色发光层上顺次地形成了电子传输层、电子注入层和上部电极。

