



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107919441 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201710891045.6

(22)申请日 2017.09.27

(30)优先权数据

2016-198443 2016.10.06 JP

(71)申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 山下和贵 仓田知己 冈本隆章
源千博

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 葛凡

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

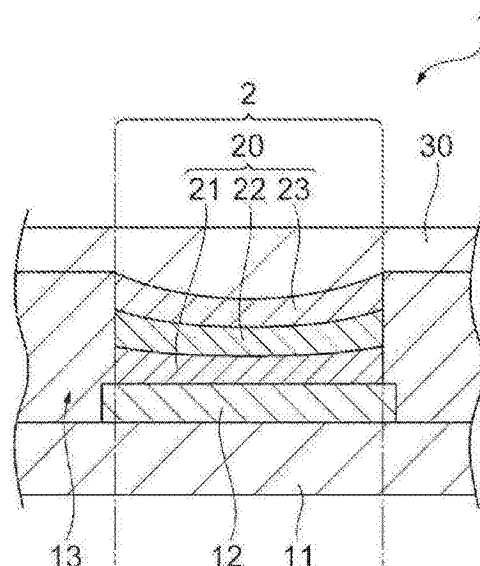
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

有机EL器件、显示元件和有机EL器件的制造方法

(57)摘要

本发明是一种有机EL器件、显示元件和有机EL器件的制造方法。本发明提供寿命得到改善的有机EL器件。本发明的有机EL器件具备：基板、设置于基板上的隔堤、设置于被基板上的隔堤限定的区隔中的阳极、设置于阳极上的功能层、设置于功能层上的具备电子注入性的化合物层、设置于具备电子注入性的化合物层上的金属层、以及设置于金属层上的阴极，功能层具有发光层，金属层为包含还原性金属的合金或包含还原性金属的金属混合物的层。



1. 一种有机电致发光器件,其具备:
基板、
设置于所述基板上的隔堤、
设置于被所述基板上的所述隔堤限定的区隔中的阳极、
设置于所述阳极上的功能层、
设置于所述功能层上的具备电子注入性的化合物层、
设置于所述具备电子注入性的化合物层上的金属层、以及
设置于所述金属层上的阴极,
所述功能层具有发光层,
所述金属层为包含还原性金属的合金或包含还原性金属的金属混合物的层。
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其中,所述具备电子注入性的化合物层包含除Li以外的元素周期表第1族金属元素的氟化物。
3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其中,所述具备电子注入性的化合物层包含NaF。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的有机电致发光器件,其中,所述还原性金属为Mg、Ca或Ba。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的有机电致发光器件,其中,所述具备电子注入性的化合物层具有10nm以下的厚度。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的有机电致发光器件,其中,所述金属层具有10nm以下的厚度。
7. 一种显示元件,其具备权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光器件。
8. 一种有机电致发光器件的制造方法,其为制造权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光器件的方法,其通过喷墨印刷法形成所述功能层。

有机EL器件、显示元件和有机EL器件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机EL器件、显示元件和有机EL器件的制造方法。

背景技术

[0002] 作为有机EL器件,如专利文献1那样,已知通过隔堤(间隔壁)来规定多个像素的器件。这样的有机EL器件中,在各像素内设有有机发光层,使各个像素发出光。像这样被隔堤区隔的有机EL器件已知可以通过喷墨印刷法来制造。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2008/149499号

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 然而,上述那样的有机EL器件存在的问题在于寿命容易变短。

[0008] 本发明鉴于上述课题而进行,其目的在于,提供长寿命的有机EL器件、具备其的显示元件、以及该有机EL器件的制造方法。

[0009] 用于解决问题的手段

[0010] 本发明的有机EL器件具备:基板、设置于基板上的隔堤、设置于被基板上的隔堤限定的区隔中的阳极、设置于阳极上的功能层、设置于功能层上的具备电子注入性的化合物层、设置于具备电子注入性的化合物层上的金属层、以及设置于金属层上的阴极,功能层具有发光层,金属层为包含还原性金属的合金或包含还原性金属的金属混合物的层。

[0011] 上述具备电子注入性的化合物层优选包含除Li以外的元素周期表第1族金属元素的氟化物。

[0012] 上述具备电子注入性的化合物层优选包含NaF。

[0013] 上述还原性金属优选为Mg、Ca或Ba。

[0014] 上述具备电子注入性的化合物层优选具有10nm以下的厚度。

[0015] 上述金属层优选具有10nm以下的厚度。

[0016] 本发明的显示装置具备上述有机EL器件。

[0017] 本发明的有机EL器件的制造方法中,通过喷墨印刷法形成上述功能层。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本发明,可以提供长寿命的有机EL器件、具备其的显示元件、以及该有机EL器件的制造方法。

附图说明

[0020] 图1是从带隔堤的基板侧对本实施方式所述的有机EL器件进行观察时的俯视图。

[0021] 图2是沿着图1的II-II线的截面的部分放大图。

[0022] 附图标记说明

[0023] 1…有机EL器件、2…像素、10…带隔堤的基板、11…基板、12…阳极、13…隔堤、20…有机EL结构部、21…功能层、22…具备电子注入性的化合物层、23…金属层、30…阴极

具体实施方式

[0024] 以下,针对本发明的实施方式,参照附图进行说明。对相同的要素赋予相同的标记。省略重复的说明。附图的尺寸比率不一定与所说明的内容一致。

[0025] 图1所示的有机电致发光(有机EL)器件1为有机EL显示器面板,其具有多个像素2。各像素2为有机EL元件部,其形成于在基板11上形成有隔堤的带隔堤的基板10上的被隔堤限定的区隔中。即,有机EL器件1具有多个有机EL元件部一体地连接而得到的构成。本实施方式中,“像素”是指发出光的最小单位(或最小区域),通过像素2的发光,像素2具有颜色信息。图1中,将像素2用虚线示意性表示。

[0026] 图2是与沿着图1中的II-II线的带隔堤的基板10的截面的部分放大图所对应的附图。如图2所示,本实施方式所述的有机EL器件具备:基板11、设置于基板11上的隔堤13、设置于被隔堤13限定的区隔中的多个阳极12、设置于阳极12上的有机EL结构部20、以及阴极(第2电极)30。有机EL结构部20具备:包含发光层的功能层21;直接设置于功能层21上的具备电子注入性的化合物层22;以及设置于具备电子注入性的化合物层22上的金属层23,其为包含至少1种还原性金属的合金或者包含至少1种还原性金属的金属混合物的层。有机EL器件1可以为顶发射型的器件,也可以为底发射型的器件。以下在没有说明的情况下,针对底发射型、即从带隔堤的基板10侧提取光的情况进行说明。

[0027] 基板11可以为对可见光(波长为400nm~800nm的光)而言具有透光性的板状的透明构件。基板11为支承阳极12和隔堤13的支承体。基板11的厚度的例子为30 μ m以上且1100 μ m以下。基板11可以为例如玻璃基板和硅基板等刚性基板,也可以为塑料基板和高分子膜等挠性基板。通过使用挠性基板,有机EL器件1能够具有挠性。

[0028] 基板11可以预先形成有用于驱动各像素2的电路。基板11可以预先形成有例如TFT(薄膜晶体管,Thin Film Transistor)、电容器等。

[0029] 多个阳极12在基板11的表面上设置于与各像素2相对应的区域上。阳极12的俯视形状(从基板11的板厚方向观察到的形状)的例子可以举出矩形和正方形之类的四边形和其他多边形。阳极12的俯视形状可以为圆形或椭圆形。

[0030] 阳极12可以使用包含金属氧化物、金属硫化物和金属等的薄膜,具体而言,可以使用包含氧化铟、氧化锌、氧化锡、铟锡氧化物(Indium Tin Oxide:简称ITO)、铟锌氧化物(Indium Zinc Oxide:简称IZO)、金、铂、银和铜等的薄膜。如本实施方式中主要说明的那样,有机EL器件1从带隔堤的基板10侧射出光时,使用显示出透光性的阳极12。

[0031] 阳极12的厚度可以考虑到透光性、电导率等来适当决定。阳极12的厚度为例如10nm~10 μ m、优选为20nm~1 μ m、进一步优选为50nm~500nm。

[0032] 在一个实施方式中,在阳极12与基板11之间可以设置由绝缘层等构成的层。绝缘层等层也可以被视为基板11的一部分。

[0033] 如图2所示那样,隔堤13设置于各阳极12的周围。隔堤13也可以跨相邻的阳极12之间设置。隔堤13的一部分可以覆盖阳极12的周缘部。隔堤13是区隔像素2或像素区域2a的间

隔壁。即,隔堤13以具有将在基板11的表面11a上预先设定的像素区域2a进行区隔的开口那样的图案而设置于基板11上。本实施方式中,如图1所示那样,多个像素2以二维排列配置,因此在基板11上设置格子状的隔堤13。

[0034] 隔堤13的材料例子为树脂。隔堤13为例如包含疏液剂的感光性树脂组合物的固化物。作为疏液剂的例子,可以举出含有氟树脂的疏液剂。在被隔堤13限定的区隔上,如后述那样,通过涂布法形成包含发光层的功能层。因此,通常在被隔堤13限定的区隔上利用涂布法形成功能层时,隔堤13以具有能够适合形成该功能层的特性(例如润湿性)的方式形成。

[0035] 隔堤13的形状和其配置可以根据像素2的数量和分辨率等有机EL器件1的规格、制造的容易性等来适当设定。例如,图2中,担当被隔堤13确定的区隔的侧面与基板11的表面实质上垂直。然而,上述侧面也可以以与表面成锐角的方式倾斜,还可以以成钝角的方式倾斜。侧面与基板11的表面为锐角时,隔堤13的形状以正锥型的方式而已知,侧面与基板11的表面为钝角时,隔堤13的形状以倒锥型的方式而已知。隔堤13的厚度(高度)的例子为 $0.3\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 左右。

[0036] 上述带隔堤的基板10可以例如通过在基板11上作为预先形成像素的区域而设定的多个区域上形成阳极12后再形成隔堤13从而制造。

[0037] 阳极12可以通过蒸镀法或涂布法形成。作为蒸镀法的例子,可以举出真空蒸镀法、离子束蒸镀法、溅射法、离子镀法等,通过溅射法形成时,在基板11上形成包含阳极12的材料的层后,将该层图案化成多个阳极12的图案即可。通过涂布法形成阳极12时,将包含阳极12的材料的涂布液以与多个阳极12相对应的图案涂布在基板上而形成涂布膜后,使涂布膜干燥,从而可以形成。或者,可以将包含阳极12的材料的涂布膜形成于基板11上并干燥后,图案化成多个阳极12的图案。

[0038] 在阳极12的形成中利用涂布法时,作为涂布法的例子,可以举出喷墨印刷法,除此之外,还可以使用公知的涂布法,例如狭缝涂布法、微凹版涂布法、凹版涂布法、棒涂法、辊涂法、线棒涂布法、喷涂法、丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法和喷嘴印刷法等。包含阳极12的材料的涂布液的溶剂只要是能够溶解阳极12的材料的溶剂即可。

[0039] 隔堤13例如利用涂布法形成。具体而言,可以通过将包含隔堤13的材料的涂布液涂布于形成有阳极12的基板11而形成涂布膜并干燥后,将该涂布膜图案化成规定的图案来形成。作为涂布法的例子,可以举出旋涂法、狭缝涂布法等。包含隔堤13的涂布液的溶剂只要是能够溶解隔堤13的材料的溶剂即可。

[0040] 如图2所示那样,多个有机EL结构部20在带隔堤的基板10中设置于由隔堤13和阳极12形成的凹部内。功能层21除发光层以外,还可以具有空穴注入层和空穴传输层。具有空穴注入层和空穴传输层时,它们从阳极侧依次层叠。

[0041] 空穴注入层为具有改善从阳极12向发光层注入空穴的空穴注入效率的功能的层。空穴注入层的材料可以使用公知的空穴注入材料。作为空穴注入材料的例子,可以举出氧化钒、氧化钼、氧化钨和氧化铝等氧化物;苯基胺化合物、星爆型胺化合物、酞菁化合物、无定型碳、聚苯胺和聚亚乙基二氧基噻吩(PEDOT)等聚噻吩衍生物。

[0042] 空穴注入层的厚度根据所使用的材料而最佳值不同,可以考虑所要求的特性和层的形成容易性等来适当决定。空穴注入层的厚度为例如 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 、优选为 $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 、进一

步优选为5nm~200nm。

[0043] 空穴注入层根据需要按照像素2的种类、即红色像素、绿色像素和蓝色像素用不同的材料或厚度来设置。从空穴注入层的形成步骤的简易性的观点出发,可以以相同材料、相同厚度形成所有的空穴注入层。

[0044] 空穴传输层是具有改善从阳极12、空穴注入层或更靠近阳极12的空穴传输层向发光层注入空穴的功能的层。空穴传输层的材料可以使用公知的空穴传输材料。对于空穴传输层的材料的例子,作为空穴传输材料,可以举出聚乙烯基吡唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、侧链或主链具有芳族胺的聚硅氧烷或其衍生物、吡唑啉或其衍生物、芳基胺或其衍生物、芪或其衍生物、三苯基二胺或其衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚芳基胺或其衍生物、聚吡咯或其衍生物、聚(对亚苯基亚乙烯基)或其衍生物、或者聚(2,5-亚噻吩基亚乙烯基)或其衍生物等。此外,还可以举出日本特开2012-144722号公报中公开的空穴传输材料。

[0045] 空穴传输层的厚度根据所使用的材料而最佳值不同,可以适当设定以使得驱动电压和发光效率达到适度的值。空穴传输层的厚度例如为1nm~1 μ m、优选为2nm~500nm、进一步优选为5nm~200nm。

[0046] 空穴传输层根据需要按照像素2的种类、即红色像素、绿色像素和蓝色像素用不同的材料或厚度来设置。从空穴传输层的形成步骤的简易性的观点出发,可以以相同材料、相同厚度形成所有的空穴注入层。

[0047] 发光层可以设置于空穴传输层上。发光层是具有发出规定波长的光的功能的层。发光层通常由主要发出荧光和/或磷光的有机物形成,或者由该有机物与辅助其的掺杂剂等发光材料形成。掺杂剂为了例如提高发光效率或改变发光波长而添加。发光层中包含的有机物可以为低分子化合物,也可以为高分子化合物。作为构成发光层的发光材料,可以举出下述色素系材料、金属络合物系材料、高分子系材料等主要发出荧光和/或磷光的有机物的材料、以及掺杂剂的材料。

[0048] 作为色素系材料,可以举出例如环喷他明或其衍生物、四苯基丁二烯或其衍生物、三苯基胺或其衍生物、噁二唑或其衍生物、吡唑并噻啉或其衍生物、二苯乙烯基苯或其衍生物、二苯乙烯基亚芳基或其衍生物、吡咯或其衍生物、噻吩环化合物、吡啶环化合物、芪酮或其衍生物、芪或其衍生物、低聚噻吩或其衍生物、噁二唑二聚体或其衍生物、吡唑啉二聚体或其衍生物、喹吡啶酮或其衍生物、香豆素或其衍生物等。

[0049] 作为金属络合物系材料,可以举出例如具有Tb、Eu、Dy等稀土类金属或者Al、Zn、Be、Pt、Ir等作为中心金属、且具有噁二唑、噻二唑、苯基吡啶、苯基苯并咪唑、噻啉结构等作为配体的金属络合物。作为金属络合物,可以举出例如铈络合物、铂络合物等具有从三重激发态的发光金属络合物、羟基噻啉铝络合物、苯并羟基噻啉铍络合物、苯并噁唑锌络合物、苯并噻唑锌络合物、偶氮甲基锌络合物、卟啉锌络合物、菲咯啉钨络合物等。

[0050] 作为高分子系材料,可以举出例如聚对亚苯基亚乙烯基或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚对亚苯基或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、聚乙炔或其衍生物、聚茈或其衍生物、聚乙烯基吡唑或其衍生物;将上述色素系材料、金属络合物系材料进行高分子化而得到的材料等。

[0051] 上述发光材料当中,作为发红光的材料(以下称为“红色发光材料”),可以举出香

豆素或其衍生物、噻吩环化合物、以及它们的聚合物、聚对亚苯基亚乙烯基或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚茛或其衍生物等。其中,优选为高分子材料的聚对亚苯基亚乙烯基或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚茛或其衍生物。作为红色发光材料,还可以举出日本特开2011-105701号公报中公开的材料。

[0052] 作为发绿光的材料(以下称为“绿色发光材料”),可以举出喹吖啶酮或其衍生物、香豆素或其衍生物、以及它们的聚合物、聚对亚苯基亚乙烯基或其衍生物、聚茛或其衍生物等。其中,优选为高分子材料的聚对亚苯基亚乙烯基或其衍生物、聚茛或其衍生物。作为绿色发光材料,还可以举出日本特开2012-036388号公报中公开的材料。

[0053] 作为发蓝光的材料(以下称为“蓝色发光材料”),可以举出二苯乙烯基亚芳基或其衍生物、噁二唑或其衍生物、以及它们的聚合物、聚乙烯基咪唑或其衍生物、聚对亚苯基或其衍生物、聚茛或其衍生物等。其中,优选为高分子材料的聚乙烯基咪唑或其衍生物、聚对亚苯基或其衍生物、以及聚茛或其衍生物。作为蓝色发光材料,还可以举出日本特开2012-144722号公报中公开的材料。

[0054] 作为掺杂剂的材料,可以举出例如茛或其衍生物、香豆素或其衍生物、红荧烯或其衍生物、喹吖啶酮或其衍生物、方酸鎗或其衍生物、卟啉或其衍生物、苯乙烯基色素、并四苯或其衍生物、吡啶酮或其衍生物、十环烯或其衍生物、吩噻嗪酮或其衍生物等。

[0055] 在功能层21上,以与功能层21直接接触的方式设有具备电子注入性的化合物层22。具备电子注入性的化合物层22是包含具备电子注入性的化合物的层,其具有改善从阴极30注入电子的电子注入效率的功能。具备电子注入性的化合物可以根据发光层的种类而适当选择最佳化合物。作为具备电子注入性的化合物的例子,可以举出碱金属或碱土金属的氧化物、卤化物、碳酸盐、或者这些化合物的混合物等。作为碱金属的氧化物、卤化物和碳酸盐的例子,可以举出氧化锂、氟化锂、氧化钠、氟化钠、氧化钾、氟化钾、氧化铷、氟化铷、氧化铯、氟化铯、碳酸锂等。此外,作为碱土金属的氧化物、卤化物、碳酸盐的例子,可以举出氧化镁、氟化镁、氧化钙、氟化钙、氧化钡、氟化钡、氧化锶、氟化锶、碳酸镁等。此时,具备电子注入性的化合物层22与隔堤接触。

[0056] 从能够进一步延长有机EL器件的寿命的观点出发,构成具备电子注入性的化合物层22的材料优选包含除Li以外的元素周期表第1族金属元素的氟化物,更优选包含NaF。此外,从能够进一步延长有机EL器件的寿命的观点出发,具备电子注入性的化合物层22优选具有10nm以下的厚度、更优选具有2~6nm的厚度。

[0057] 在具备电子注入性的化合物层22上设有金属层23,其为包含还原性金属的合金或包含还原性金属的金属混合物(金属混合物不包括合金)的层。在此,包含还原性金属的合金或包含还原性金属的金属混合物是指仅包含2种以上金属的物质。作为包含还原性金属的合金或包含还原性金属的金属混合物,可以分别包含1种以上的还原性金属和除还原性金属以外的金属,也可以仅包含2种以上的还原性金属。还原性金属是能够将具备电子注入性的化合物层22还原的金属。作为还原性金属,可以举出Li、Na、K、Rb、Mg、Ca、Sr、Ba、Al等,其中优选为Mg、Ca或Ba,更优选为Ba。作为上述合金或金属混合物中包含的除还原性金属以外的金属,只要具备导电性则没有特别限定,可以举出例如Ag等。金属层23中的还原性金属的含量相对于金属层23中包含的金属100at%优选为1at%以上且100at%以下。通过使还原性金属的含量达到上述的范围,能够延长有机EL器件的寿命。此外,作为还原性金属,包

含选自Mg、Ca和Ba中的至少1种金属时,相对于金属层23中包含的金属100at%,该金属的含量优选为0.5at%以上且40at%以下。通过使该金属的含量达到上述的范围,能够延长有机EL器件的寿命。在此,金属层中包含的各金属的含量可以通过使在素玻璃上制作金属层而得到的试验片溶解于王水中,并使用电感耦合等离子体发光分析法来测定。应予说明,金属层23优选直接设置于具备电子注入性的化合物层22上。但是,在具备电子注入性的化合物层上形成仅由1种还原性金属构成的层时,还原性金属因水、氧气等而容易劣化。另一方面,本实施方式中,金属层23为包含还原性金属的合金或包含还原性金属的金属混合物的层,因此含有2种以上的还原性金属、或者含有除还原性金属以外的金属。此时,1种还原性金属中的至少一部分容易被其他金属(除该1种还原性金属以外的还原性金属、或者除还原性金属以外的金属)覆盖,容易抑制该1种还原性金属过剩地在表面露出而因水、氧气等发生劣化。

[0058] 从能够进一步延长有机EL器件的寿命的观点出发,金属层23的厚度优选为10nm以下、更优选为1~6nm。

[0059] 在金属层23上设有阴极30。作为阴极30的材料,优选为功函数小、容易向金属层23注入电子、且电导率高的材料。此外,如本实施方式中说明的那样,有机EL器件1从阳极12侧提取光时,为了使从发光层发射的光被阴极30反射至阳极12侧,作为阴极30的材料,优选为可见光反射率高的材料。阴极30可以使用过渡金属和元素周期表第13族金属等。此外,作为阴极30,可以使用包含导电性金属氧化物和导电性有机物等的透明导电性阴极。

[0060] 阴极30的厚度可以考虑电导率、耐久性而适当设定。阴极30的厚度例如为10nm~10 μ m、优选为20nm~1 μ m、进一步优选为50nm~500nm。

[0061] 本实施方式中,阴极30形成在设有多个像素2的显示区域的整面上。即,阴极30不仅形成于发光层上,也形成于隔堤13上,作为多个像素2共用的阴极30。

[0062] 图1和图2中尽管省略图示,但在有机EL器件1的阴极30上通常设有密封基板。此外,有机EL器件1可以具备例如在有机EL面板显示器面板中具备的公知构成。

[0063] 上述构成的有机EL器件1中,各像素2内的结构、即阳极12、有机EL结构部20和阴极30中的像素区域的部分构成有机EL元件部。因此,有机EL器件1具有被隔堤13分隔的多个有机EL元件部以基板11和阳极12为共用的方式一体连接的构成。

[0064] 接着,针对有机EL器件1的制造方法进行说明。在此,针对准备带隔堤的基板10后的有机EL器件1的制造方法进行说明。有机EL器件1的制造方法具备:在被带隔堤的基板10的隔堤限定的区隔中依次形成包含发光层的功能层21、具备电子注入性的化合物层22、金属层23和阴极30的步骤。以下,针对作为功能层21而依次具备空穴注入层、空穴传输层、发光层的有机EL器件1的制造方法进行说明。

[0065] 具体而言,形成空穴注入层时,在被隔堤和阳极包围的凹部的阳极12上,滴加包含空穴注入材料的涂布液而形成涂布膜后,使涂布膜干燥,由此形成空穴注入层。

[0066] 作为涂布法,可以举出例如喷墨印刷法。但是,只要是能够在上述凹部内形成层的涂布法,则可以使用其他公知的涂布法,例如微凹版涂布法、凹版涂布法、棒涂法、辊涂法、线棒涂布法、喷涂法、丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法和喷嘴印刷法,优选使用丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法和喷嘴印刷法。

[0067] 作为涂布液中使用的溶剂,只要能够溶解空穴注入材料则没有限定,可以举出例

如氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等氯化物溶剂；四氢呋喃等醚溶剂；甲苯、二甲苯等芳族烃溶剂；丙酮、甲乙酮等酮溶剂；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纤剂乙酸酯等酯溶剂；环己基苯、癸基苯、十二烷基苯、二乙基苯、戊基苯、二戊基苯、四氢萘、异丙苯、伞花烃、十氢萘、二乙基苯、三甲基苯、四甲基苯、丁基苯、4-甲基苯甲醚等具有带至少一个以上取代基的苯环的溶剂等。此外，为了良好地溶解空穴注入材料，有时包含极性溶剂。作为极性溶剂，使用常规的溶剂，没有特别的限定，可以举出例如醇类、酮类、二醇酯类、二醇醚类、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮和二甲基亚砷、N-环己基-2-吡咯烷酮等。

[0068] 涂布膜的干燥方法只要能够干燥涂布膜则没有限定，可以举出真空干燥和加热干燥等。

[0069] 接着，形成空穴传输层时，将包含空穴传输材料的涂布液滴加至上述凹部内的空穴注入层上而形成涂布膜后，使涂布膜干燥，由此形成空穴传输层。溶剂和干燥方法的例子可以与空穴注入层的情况相同。

[0070] 接着，在空穴传输层上形成发光层。发光层通过涂布法形成。具体而言，将包含应形成发光层的发光材料的涂布液滴加至上述凹部内而形成涂布膜后，使涂布膜干燥，由此形成发光层。

[0071] 作为涂布法，可以例示出喷墨印刷法，还可以利用在空穴注入层的情况中例示出的其他的公知涂布法。涂布液中使用的溶剂只要能够溶解发光材料则没有限定，可以与形成空穴注入层时例示出的溶剂相同。涂布膜的干燥方法与空穴注入层的情况相同，只要能够干燥涂布膜则没有限定，可以举出真空干燥和加热干燥等。

[0072] 接着，在发光层上形成具备电子注入性的化合物层22。作为具备电子注入性的化合物层22的形成方法，可以例示出喷墨印刷法、蒸镀法，还可以利用在空穴注入层的情况中例示出的其他的公知涂布法。作为蒸镀法，可以举出真空蒸镀法、离子束蒸镀法、溅射法、离子镀法。在喷墨印刷法的情况下，将包含应形成具备电子注入性的化合物层22的电子注入材料的涂布液滴加至上述凹部内而形成涂布膜后，使涂布膜干燥，由此形成具备电子注入性的化合物层22。涂布液中使用的溶剂只要能够溶解电子注入材料则没有限定，可以与形成空穴注入层时例示出的溶剂相同。涂布膜的干燥方法与空穴注入层的情况相同，只要能够干燥涂布膜则没有限定，可以举出真空干燥和加热干燥等。

[0073] 接着，在具备电子注入性的化合物层22上形成金属层23。作为金属层23的形成方法，可以通过蒸镀法或涂布法形成。作为蒸镀法，可以举出真空蒸镀法、离子束蒸镀法、溅射法、离子镀法等。应予说明，针对还原性金属层的合金或还原性金属层的金属混合物，可以使用包含2种以上金属的原料来形成，也可以准备多种包含1种金属的原料并使用多种原料来形成。使用多种原料来形成金属层时，将多种原料通过真空蒸镀法进行共蒸镀，由此也可以形成金属层。此时，例如使用Mg、Ca或Ba且使用除Mg、Ca或Ba以外的金属作为原料时，Mg、Ca或Ba的蒸镀速度相对于除Mg、Ca或Ba以外的金属的蒸镀速度之比优选为0.04~1.0、更优选为0.04~0.5、进一步优选为0.05~0.5。

[0074] 接着，在金属层上形成阴极。作为阴极30的形成方法，可以通过蒸镀法或涂布法来形成。通过蒸镀法形成时，可以举出真空蒸镀法、离子束蒸镀法、溅射法、离子镀法等。

[0075] 以上述方式得到的有机EL器件1可以被密封构件密封。此时，密封构件以覆盖有机

EL器件的方式配置。密封构件的材料没有特别限定,可以使用例如玻璃、或者选自铝、铜和铁中的金属、或者包含这些金属中的至少1种的合金。

[0076] 本实施方式的有机EL器件可以适合地用于有机EL显示器、有机EL照明等显示元件。

[0077] 以上,说明了本发明的多种实施方式,但不限于所例示的多种实施方式,意图包括由权利要求书所示的与权利要求书为等同含义和范围内的所有变更。

[0078] 例如,有机EL器件的构成不限于图1和图2中例示的构成。

[0079] 有机EL器件只要在具备电子注入性的化合物层22与阴极30之间具有金属层23即可,所述金属层23为包含至少1种还原性金属的合金或包含至少1种还原性金属的金属混合物的层。示出有机EL元件能够采取的层构成的例子。应予说明,以下说明中,有时还包括第一实施方式和第二实施方式的构成。

[0080] a) 阳极/空穴注入层/发光层/具备电子注入性的化合物层/金属层/阴极

[0081] b) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/具备电子注入性的化合物层/金属层/阴极

[0082] c) 阳极/发光层/具备电子注入性的化合物层/金属层/阴极

[0083] 此外,a)和b)中,空穴注入层和/或空穴传输层具有阻塞电子传输的功能时,这些层有时被称为电子阻挡层。电子阻挡层具有阻塞电子传输的功能可通过例如制作仅流通电子电流的有机EL元件,并根据测定到的电流值的减少来确认阻塞电子传输的效果。应予说明,也可以不同于空穴注入层和/或空穴传输层,而将电子阻挡层设置于阳极与发光层之间。

[0084] 进而,有机EL元件可以具有单层的发光层,也可以具有2层以上的发光层。在上述a)~c)的层构成中的任一者中,将在阳极与阴极之间配置的层叠体记作“结构单元A”时,作为具有2层发光层的有机EL元件的构成,可以举出下述d)所示的层构成。应予说明,存在2个的(结构单元A)的层构成可以彼此相同,也可以不同。

[0085] d) 阳极/(结构单元A)/电荷产生层/(结构单元A)/阴极

[0086] 在此,电荷产生层是指通过施加电场而产生空穴和电子的层。作为电荷产生层,可以举出例如包含氧化钪、铟锡氧化物(Indium Tin Oxide:简称ITO)、氧化钼等的薄膜。

[0087] 将“(结构单元A)/电荷产生层”记作“结构单元B”时,作为具有3层以上发光层的有机EL元件的构成,可以举出下述e)所示的层构成。

[0088] e) 阳极/(结构单元B) x /(结构单元A)/阴极

[0089] 符号“ x ”表示2以上的整数,“(结构单元B) x ”表示将(结构单元B)层叠 x 级而得到的层叠体。此外,存在多个的(结构单元B)的层构成可以相同,也可以不同。

[0090] 也可以使多个发光层直接层叠而不设置电荷产生层,从而构成有机EL元件。

[0091] 至此为止的说明中,说明了将阳极配置于基板侧的例子,但也可以将阴极配置于基板侧。此时,例如在基板上制作a)~e)的各有机EL元件时,在基板上从阴极(各构成a)~e)的右侧)起依次层叠各层即可。

[0092] 实施例

[0093] 以下,基于实施例和比较例对本发明进行进一步具体的说明,但本发明不因以下实施例而受到任何限定。

[0094] [实施例1]

[0095] 作为实施例1,如图1所示那样,制造在基板上依次层叠阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、具备电子注入性的化合物层、作为包含还原性金属的合金或包含还原性金属的金属混合物(金属混合物不包括合金)的层的金属层、以及阴极而得到的有机EL元件。将实施例1的有机EL元件称为有机EL元件A1。以下,具体说明有机EL元件A1的制造方法。

[0096] <基板和阳极>

[0097] 作为有机EL元件A1的基板,准备玻璃基板。在玻璃基板上,作为阳极,以规定的图案形成ITO薄膜。ITO薄膜通过溅射法形成,其膜厚为45nm。

[0098] 在这样的基板上,使用感光性树脂,通过光刻法形成格子状的隔堤。隔堤的厚度为1.0 μm ,开口部为正锥形状(间隔壁侧面与基板所成的角为锐角)。开口的形状为近似椭圆形状,如图1所示,第一轴方向X的宽度为50 μm ,第二轴方向Y的宽度为200 μm 。

[0099] <空穴注入层>

[0100] 将空穴注入材料通过喷墨印刷法涂布于被ITO薄膜上的隔堤区隔的像素内,由此形成厚度为65nm的涂膜。以下,将实施例1中使用的空穴注入材料称为空穴注入材料 α_1 。在连接有干式泵的真空干燥室内,在调整至10 $^{\circ}\text{C}$ 的温控台上载置基板,减压直至达到约10Pa,从而干燥涂布液。进一步,将台的温度调整至230 $^{\circ}\text{C}$,同时在大气压下进行15分钟烧制,形成空穴注入层。

[0101] <空穴传输层>

[0102] 将溶解有空穴传输材料 α_2 的涂布液通过喷墨法涂布于空穴注入层上,在连接有干式泵的真空干燥室内,在调整至10 $^{\circ}\text{C}$ 的温控台载置基板,减压直至达到约5Pa,从而干燥涂布液,得到膜厚20nm的涂膜。将设有该涂膜的玻璃基板在氮气氛围(非活性氛围)下,利用加热板在190 $^{\circ}\text{C}$ 下加热60分钟而蒸发溶剂后,自然冷却至室温,得到空穴传输层。

[0103] <发光层>

[0104] 将溶解有高分子系材料(主要发射荧光和/或磷光的有机物的材料) α_3 的涂布液通过喷墨印刷法涂布于空穴传输层上,在连接有干式泵的真空干燥室内,在调整至10 $^{\circ}\text{C}$ 的温控台上载置基板,减压直至达到约20Pa,从而干燥涂布液,得到膜厚65nm的涂膜。将设有该涂膜的玻璃基板在氮气氛围(非活性氛围)下,利用加热板在180 $^{\circ}\text{C}$ 下加热10分钟而蒸发溶剂后,自然冷却至室温,得到发光层。

[0105] <具备电子注入性的化合物层>

[0106] 将形成有发光层的玻璃基板转移至蒸镀腔室中,在发光层上形成具备电子注入性的化合物层。具体而言,排气直至蒸镀腔室内的真空度达到 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 以下,通过真空蒸镀法在发光层上形成膜厚3nm的氟化钠(NaF)层。

[0107] <金属层>

[0108] 形成具备电子注入性的化合物层后,在同一蒸镀腔室内在具备电子注入性的化合物层上形成金属层。具体而言,在具备电子注入性的化合物层上,通过真空蒸镀法共蒸镀Ba和Al,形成膜厚为1.7nm且混合有Ba和Al的金属层。Ba和Al的蒸镀速度为:Ba为0.3 $\text{\AA}/\text{s}$ 、Al为0.7 $\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0109] <阴极>

[0110] 形成金属层后,在同一蒸镀腔室内形成阴极。具体而言,在还原性金属层上通过真

空蒸镀法蒸镀Al,形成膜厚为100nm的阴极。

[0111] <密封构件>

[0112] 形成阴极后,在氮气氛围(非活性氛围)下,将所得有机EL元件A1用玻璃密封。

[0113] [实施例2]

[0114] 将实施例2的有机EL元件称为有机EL元件A2。除通过以下方法形成金属层之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件A2。

[0115] <金属层>

[0116] 形成具备电子注入性的化合物层后,在同一蒸镀腔室内在具备电子注入性的化合物层上形成金属层。具体而言,在具备电子注入性的化合物层上,通过真空蒸镀法共蒸镀Ba和Al,形成膜厚为1.7nm且混合有Ba和Al的金属层。Ba和Al的蒸镀速度为:Ba为 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ 、Al为 $0.9\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0117] [实施例3]

[0118] 将实施例3的有机EL元件称为有机EL元件A3。除通过以下方法形成金属层之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件A3。

[0119] <金属层>

[0120] 形成具备电子注入性的化合物层后,在同一蒸镀腔室内在具备电子注入性的化合物层上形成金属层。具体而言,在具备电子注入性的化合物层上,通过真空蒸镀法共蒸镀Ba和Al,形成膜厚为1.7nm且混合有Ba和Al的金属层。Ba和Al的蒸镀速度为:Ba为 $0.04\text{\AA}/\text{s}$ 、Al为 $0.96\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0121] [实施例4]

[0122] 将实施例4的有机EL元件称为有机EL元件A4。除通过以下方法形成具备电子注入性的化合物层之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件A4。

[0123] <具备电子注入性的化合物层>

[0124] 将形成有发光层的玻璃基板转移至蒸镀腔室中,在发光层上形成具备电子注入性的化合物层。具体而言,排气直至蒸镀腔室内的真空度达到 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 以下,通过真空蒸镀法在发光层上形成膜厚4nm的氟化钠(NaF)层。

[0125] [实施例5]

[0126] 将实施例5的有机EL元件称为有机EL元件A5。除通过以下方法形成金属层之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件A5。

[0127] <金属层>

[0128] 形成具备电子注入性的化合物层后,在同一蒸镀腔室内在具备电子注入性的化合物层上形成金属层。具体而言,在具备电子IA176657H

[0129] 注入性的化合物层上,通过真空蒸镀法共蒸镀Ba和Ag,形成膜厚为1.7nm且混合有Ba和Ag的金属层。Ba和Ag的蒸镀速度为:Ba为 $0.29\text{\AA}/\text{s}$ 、Ag为 $0.71\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0130] [实施例6]

[0131] 将实施例6的有机EL元件称为有机EL元件A6。除通过以下方法形成金属层之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件A6。

[0132] <金属层>

[0133] 形成具备电子注入性的化合物层后,在同一蒸镀腔室内在具备电子注入性的化合物层上形成金属层。具体而言,在具备电子注入性的化合物层上,通过真空蒸镀法共蒸镀Mg和Al,形成膜厚为3.9nm且混合有Mg和Al的金属层。Mg和Al的蒸镀速度为:Mg为 $0.13\text{\AA}/\text{s}$ 、Al为 $0.87\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0134] [实施例7]

[0135] 将实施例7的有机EL元件称为有机EL元件A7。除通过以下方法形成阴极之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件A7。

[0136] <阴极>

[0137] 形成金属层后,在同一蒸镀腔室内形成阴极。具体而言,在金属层上通过真空蒸镀法蒸镀Ag,形成膜厚为100nm的阴极。

[0138] [实施例8]

[0139] 将实施例8的有机EL元件称为有机EL元件A8。除通过以下方法形成金属层之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件A8。

[0140] <金属层>

[0141] 形成具备电子注入性的化合物层后,在同一蒸镀腔室内在具备电子注入性的化合物层上形成金属层。具体而言,在具备电子注入性的化合物层上,通过真空蒸镀法共蒸镀Mg、Al和Ag,形成膜厚为3.9nm且混合有Mg、Al和Ag的金属层。Mg、Al和Ag的蒸镀速度为:Mg为 $0.13\text{\AA}/\text{s}$ 、Al为 $0.44\text{\AA}/\text{s}$ 、Ag为 $0.43\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0142] [实施例9]

[0143] 将实施例9的有机EL元件称为有机EL元件A9。除通过以下方法形成金属层之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件A9。

[0144] <金属层>

[0145] 形成具备电子注入性的化合物层后,在同一蒸镀腔室内在具备电子注入性的化合物层上形成金属层。具体而言,在具备电子注入性的化合物层上,通过真空蒸镀法共蒸镀Mg和Ag,形成膜厚为3.9nm且混合有Mg和Ag的金属层。Mg和Ag的蒸镀速度为:Mg为 $0.13\text{\AA}/\text{s}$ 、Ag为 $0.87\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0146] [比较例1]

[0147] 将比较例1的有机EL元件称为有机EL元件B1。除不形成金属层之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件B1。

[0148] [比较例2]

[0149] 将比较例2的有机EL元件称为有机EL元件B2。除通过以下方法形成金属层之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件B2。

[0150] <金属层>

[0151] 形成具备电子注入性的化合物层后,在同一蒸镀腔室内在具备电子注入性的化合物层上形成金属层。具体而言,在具备电子注入性的化合物层上,通过真空蒸镀法蒸镀Ba,形成膜厚为1nm的金属层。Ba的蒸镀速度为 $0.3\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0152] [比较例3]

[0153] 将比较例3的有机EL元件称为有机EL元件B3。除通过以下方法形成金属层之外,以

与实施例1相同的方式制造有机EL元件B3。

[0154] <金属层>

[0155] 形成具备电子注入性的化合物层后,在同一蒸镀腔室内在具备电子注入性的化合物层上形成金属层。具体而言,在具备电子注入性的化合物层上,通过真空蒸镀法蒸镀Ba,形成膜厚为2nm的金属层。Ba的蒸镀速度为 $0.3\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0156] [比较例4]

[0157] 将比较例4的有机EL元件称为有机EL元件B4。除通过以下方法形成金属层之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件B4。

[0158] <金属层>

[0159] 形成具备电子注入性的化合物层后,在同一蒸镀腔室内在具备电子注入性的化合物层上形成金属层。具体而言,在具备电子注入性的化合物层上,通过真空蒸镀法蒸镀Mg,形成膜厚为1nm的金属层。Mg的蒸镀速度为 $0.3\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0160] [比较例5]

[0161] 将比较例5的有机EL元件称为有机EL元件B5。除通过以下方法形成金属层之外,以与实施例1相同的方式制造有机EL元件B5。

[0162] <金属层>

[0163] 形成具备电子注入性的化合物层后,在同一蒸镀腔室内在具备电子注入性的化合物层上形成金属层。具体而言,在具备电子注入性的化合物层上,通过真空蒸镀法蒸镀Mg,形成膜厚为3nm的金属层。Mg的蒸镀速度为 $0.3\text{\AA}/\text{s}$ 。

[0164] <元件寿命>

[0165] 驱动以实施例1~8和比较例1~5的方式制造的各个有机EL元件,测定元件寿命。所得结果示于表1。

[0166] 应予说明,元件寿命用将驱动开始时的亮度作为100时自开始驱动起至亮度降低至95为止的时间表示的LT95这一指标进行评价。元件寿命的测定通过以 $8000\text{cd}/\text{cm}^2$ 的初始亮度驱动有机EL元件A1来进行。

[0167] [表1]

[0168]

| | 电子注入层 (厚度/nm) | 第一层 (厚度/nm) | 阴极 (厚度/nm) | 亮度减少5%的时间(小时) 初始亮度: 8000nit |
|------|------------------|----------------|---------------|--------------------------------|
| 实施例1 | NaF (3) | Al+Ba (1.7) | Al (100) | 82 |
| 实施例2 | NaF (3) | Al+Ba (1.7) | Al (100) | 90 |
| 实施例3 | NaF (3) | Al+Ba (1.7) | Al (100) | 55 |
| 实施例4 | NaF (4) | Al+Ba (1.7) | Al (100) | 75 |
| 实施例5 | NaF (3) | Ag+Ba (1.7) | Al (100) | 69 |
| 实施例6 | NaF (3) | Al+Mg (3.9) | Al (100) | 69 |
| 实施例7 | NaF (3) | Al+Ba (1.7) | Ag (100) | 78 |
| 实施例8 | NaF (3) | Al+Ag+Mg (3.9) | Al (100) | 82 |
| 实施例9 | NaF (3) | Ag+Mg (3.9) | Al (100) | 57 |
| 比较例1 | NaF (3) | — | Al (100) | 26 |
| 比较例2 | NaF (3) | Ba (1) | Al (100) | 26 |
| 比较例3 | NaF (3) | Ba (2) | Al (100) | 4 |
| 比较例4 | NaF (3) | Mg (1) | Al (100) | 27 |
| 比较例5 | NaF (3) | Mg (3) | Al (100) | 11 |

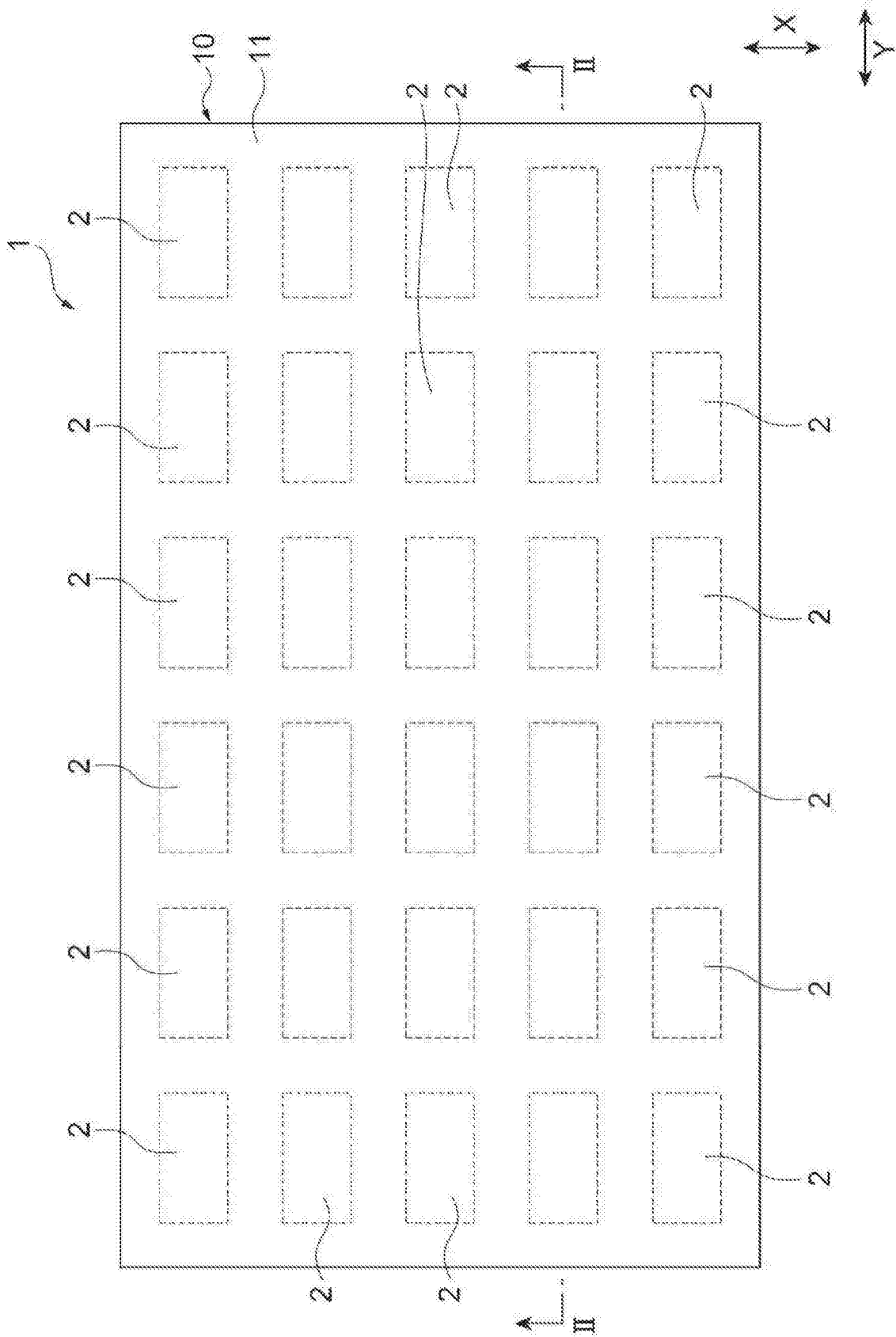


图1

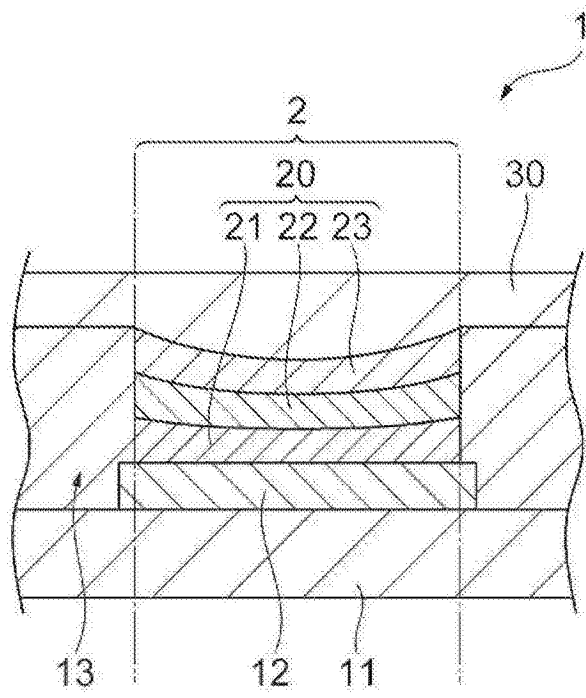


图2

| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 有机EL器件、显示元件和有机EL器件的制造方法 | | |
| 公开(公告)号 | CN107919441A | 公开(公告)日 | 2018-04-17 |
| 申请号 | CN2017110891045.6 | 申请日 | 2017-09-27 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 住友化学有限公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 住友化学有限公司 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 住友化学有限公司 | | |
| [标]发明人 | 山下和贵 仓田知己 冈本隆章 源千博 | | |
| 发明人 | 山下和贵 仓田知己 冈本隆章 源千博 | | |
| IPC分类号 | H01L51/50 H01L51/52 H01L51/56 | | |
| CPC分类号 | H01L51/50 H01L51/5092 H01L51/52 H01L51/56 | | |
| 代理人(译) | 葛凡 | | |
| 优先权 | 2016198443 2016-10-06 JP | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

本发明是一种有机EL器件、显示元件和有机EL器件的制造方法。本发明提供寿命得到改善的有机EL器件。本发明的有机EL器件具备：基板、设置于基板上的隔堤、设置于被基板上的隔堤限定的区隔中的阳极、设置于阳极上的功能层、设置于功能层上的具备电子注入性的化合物层、设置于具备电子注入性的化合物层上的金属层、以及设置于金属层上的阴极，功能层具有发光层，金属层为包含还原性金属的合金或包含还原性金属的金属混合物的层。

