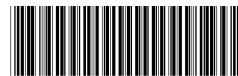


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102655164 A

(43) 申请公布日 2012.09.05

(21) 申请号 201210048148.3

(22) 申请日 2012.02.28

### (30) 优先权数据

2011-048353 2011.03.04 JP

(71) 申请人 索尼公司

地址 日本东京

(72) 发明人 吉永禎彦 松元寿树 肥后智之

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理  
有限责任公司 11290

代理人 梁兴龙 武玉琴

(51) Int. Cl.

H01L 27/32 (2006.01)

H01L 51/50 (2006, 01)

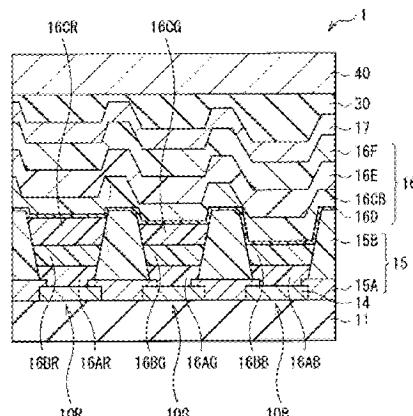
权利要求书 2 页 说明书 81 页 附图 10 页

(54) 发明名称

## 有机电致发光显示装置及其制造方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种能够在未改变色度的情况下增强发光效率的有机EL显示装置及其制造方法。该有机EL显示装置包括：在基板上对应于蓝色的第一有机EL元件和其他色的第二有机EL元件设置的下电极；在该下电极上对应于第一有机EL元件和第二有机EL元件设置的空穴注入/输送层；在第二有机EL元件用的空穴注入/输送层上设置的其他色的第二有机发光层；在第二有机发光层和第一有机EL元件用的空穴注入/输送层的整个表面上设置的由低分子材料制成的连接层；在该连接层的整个表面上设置的蓝色的第一有机发光层；和在第一有机发光层的整个表面上顺次设置的电子注入/输送层和上电极。



## 1. 一种有机电致发光显示装置，包括：

在基板上对应于蓝色的第一有机电致发光元件和其他色的第二有机电致发光元件设置的下电极；

在所述下电极上对应于第一有机电致发光元件和第二有机电致发光元件设置的空穴注入 / 输送层，所述空穴注入 / 输送层具有空穴注入和空穴输送中的至少一种特性；

在第二有机电致发光元件用的空穴注入 / 输送层上设置的其他色的第二有机发光层；

在第二有机发光层和第一有机电致发光元件用的空穴注入 / 输送层的整个表面上设置的由低分子材料制成的连接层；

在所述连接层的整个表面上设置的蓝色的第一有机发光层；和

在第一有机发光层的整个表面上顺次设置的电子注入 / 输送层和上电极，所述电子注入 / 输送层具有电子注入和电子输送中的至少一种特性。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置，其中第二有机发光层含有磷光发光性的邻位金属化配合物或卟啉配合物。

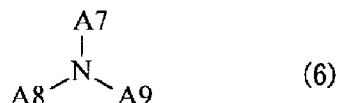
3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光显示装置，其中所述邻位金属化配合物的中心金属是铱 (Ir)、铂 (Pt) 或钯 (Pd) 中的至少一种。

4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置，其中所述连接层的三重激励态比第二有机发光层的三重激励态高 0.1eV 以上。

5. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置，其中所述连接层的基态和所述空穴注入 / 输送层的基态之间的能差等于或小于 0.4eV。

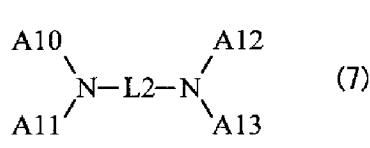
6. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置，其中所述连接层含有含氮杂环化合物。

7. 如权利要求 6 所述的有机电致发光显示装置，其中所述含氮杂环化合物是通式 (6) 代表的化合物：



其中 A7 ~ A9 是芳香族烃基、杂环基或其衍生物。

8. 如权利要求 6 所述的有机电致发光显示装置，其中所述含氮杂环化合物是通式 (7) 代表的化合物：



其中 L2 是 2 ~ 6 个二价芳香族环基连接在一起形成的基团或其衍生物，具体而言，2 ~ 6 个二价芳香族环连接在一起形成的二价基团或其衍生物，和 A10 ~ A13 是 1 ~ 10 个芳香族烃基或杂环基或它们的衍生物连接在一起形成的基团。

9. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置，其中所述电子注入 / 输送层的迁移率为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

10. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置，其中所述的其他色的第二有机电致

发光元件是红色有机电致发光元件、绿色有机电致发光元件或黄色有机电致发光元件中的至少一种。

11. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置, 其中所述空穴注入 / 输送层在第一有机电致发光元件和第二有机电致发光元件的下电极的整个表面上设置作为共用层。

12. 一种制造有机电致发光显示装置的方法, 包括 :

在基板上对应于蓝色的第一有机电致发光元件和其他色的第二有机电致发光元件形成下电极 ;

通过涂布法在所述下电极上对应于第一有机电致发光元件和第二有机电致发光元件形成空穴注入 / 输送层, 所述空穴注入 / 输送层具有空穴注入和空穴输送中的至少一种特性 ;

通过涂布法在第二有机电致发光元件用的空穴注入 / 输送层上形成其他色的第二有机发光层 ;

通过蒸发法在第二有机发光层和第一有机电致发光元件用的空穴注入 / 输送层的整个表面上形成由低分子材料制成的连接层 ;

通过蒸发法在所述连接层的整个表面上形成蓝色的第一有机发光层 ; 和

在第一有机发光层的整个表面上顺次形成电子注入 / 输送层和上电极, 所述电子注入 / 输送层具有电子注入和电子输送中的至少一种特性。

13. 如权利要求 12 所述的制造有机电致发光显示装置的方法, 其中所述空穴注入 / 输送层通过涂布法在第一有机电致发光元件和第二有机电致发光元件的下电极上形成作为共用层。

14. 如权利要求 12 所述的制造有机电致发光显示装置的方法, 其中通过适宜地利用作为涂布法的旋转涂布法、喷墨法、喷嘴涂布法、狭缝涂布法、印刷法和喷雾法中的任一种方法涂布形成所述空穴注入 / 输送层和第二有机发光层。

15. 如权利要求 14 所述的制造有机电致发光显示装置的方法, 其中所述印刷法是排出法或版法。

16. 如权利要求 12 所述的制造有机电致发光显示装置的方法, 其中通过适宜地利用金属掩模法或激光转写法涂布形成所述空穴注入 / 输送层和第二有机发光层。

## 有机电致发光显示装置及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本发明包含于 2011 年 3 月 4 日向日本专利局提交的日本在先专利申请 JP 2011-048353 相关的主题，在此将该日本专利申请的全部内容以引用的方式并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及一种有机电致发光 (EL) 显示装置及其制造方法，其中有机 EL 显示装置利用有机 EL 现象发光。

### 背景技术

[0004] 随着信息和通信行业的加速发展，需要更高性能的显示元件。特别地，作为下一代显示装置引起人们关注的有机 EL 元件在自发光型显示装置中不仅具有宽视角和优良对比度的优点，而且具有响应时间快的优点。

[0005] 构成有机 EL 元件的发光层等中使用的材料大体上分为低分子材料和高分子材料。一般地，已知的是，低分子材料表现出比高分子材料高的发光效率和长的寿命。特别地，蓝色发光的性能被认为在低分子材料中很高。

[0006] 此外，在低分子材料的情况下，一般通过诸如真空蒸发法等干式法（蒸发法）沉积有机膜。另一方面，在高分子材料的情况下，通过诸如旋转涂布法、喷墨法或喷嘴涂布法等湿式法（涂布法）或者诸如柔性版印刷法和胶版印刷法等印刷法沉积有机膜。

[0007] 真空蒸发法的优点在于：不需要将有机薄膜的形成材料溶解在溶剂中，并且也不需要在沉积完成后去除溶剂的步骤。然而，真空蒸发的缺点在于：由于难以适宜地使用金属掩模进行沉积并且尤其是在制造大型面板时的设备和制造成本很高，因此真空蒸发难以应用于大屏幕基板并且真空蒸发也难以用于大规模生产。因此，比较容易用于显示屏大面积化的涂布法引起了人们关注。

[0008] 近年来，已经探索了通过湿式法沉积可溶性低分子材料的方法。此外，在这种情况下，已经报道了在红色和绿色发光层中表现出高发光效率和寿命特性的发光层中使用的材料。这种技术例如记载于非专利文献 IMID/IDMC/ASIA DISPLAY 2010 DIGEST 159 中。然而，在通过湿式法沉积的蓝色发光层中，发光亮度和寿命特性都很低，而与低分子材料和高分子材料的种类无关。特别地，利用湿式法的图案化被认为很难。

[0009] 针对这种情况，研发了一种显示装置，其中在通过上述涂布法或使用诸如激光等光照射的转写法经图案化获得的红色发光层和绿色发光层的上部，通过真空蒸发法形成蓝色发光层和后续层。这种结构的使用使得不需要进行蓝色发光层的图案化，因而大型化的可能性变高。

[0010] 另一方面，有机 EL 元件的额外改善点包括发光效率。最近，已经报道了使用磷光材料作为发光材料的有机 EL 元件。磷光材料的内部量子效率为 75% 以上，理论上其值接近 100%。因此，预期使用磷光材料能够获得具有高效率和低能耗的有机 EL 元件。例如，日本专利未审查公开 No. 2006-140434 中公开了一种显示装置，其中蓝色发光层在含有磷光发

光性材料并对应于各元件设置的发光层的上部作为共用层形成。

[0011] 然而，上述日本专利未审查公开 No. 2006-140434 中公开的有机 EL 元件其问题在于含有磷光发光性材料的发光层的发光效率实际上降低，并且由于电流密度依赖性的原因色度会发生变化。

## 发明内容

[0012] 为了解决上述问题，完成了本发明，因而期望提供一种有机 EL 显示装置及其制造方法，所述有机 EL 显示装置能够在未改变色度的情况下增强发光效率。

[0013] 为了实现上述目的，根据本发明的实施方案，提供一种有机 EL 显示装置，包括：

[0014] 在基板上对应于蓝色的第一有机 EL 元件和其他色的第二有机 EL 元件设置的下电极；

[0015] 在所述下电极上对应于第一有机 EL 元件和第二有机 EL 元件设置的空穴注入 / 输送层，所述空穴注入 / 输送层具有空穴注入和空穴输送中的至少一种特性；

[0016] 在第二有机 EL 元件用的空穴注入 / 输送层上设置的其他色的第二有机发光层；

[0017] 在第二有机发光层和第一有机 EL 元件用的空穴注入 / 输送层的整个表面上设置的由低分子材料制成的连接层；

[0018] 在所述连接层的整个表面上设置的蓝色的第一有机发光层；和

[0019] 在第一有机发光层的整个表面上顺次设置的电子注入 / 输送层和上电极，所述电子注入 / 输送层具有电子注入和电子输送中的至少一种特性。

[0020] 在根据本发明实施方案的有机 EL 显示装置中，在蓝色的第一有机发光层和其他色的第二有机发光层之间设置由低分子材料制成的连接层使得各有机发光层中的能量得以保持。

[0021] 根据本发明的另一个实施方案，提供一种制造有机 EL 显示装置的方法，包括：

[0022] 在基板上对应于蓝色的第一有机 EL 元件和其他色的第二有机 EL 元件形成下电极；

[0023] 通过涂布法在所述下电极上对应于第一有机 EL 元件和第二有机 EL 元件形成空穴注入 / 输送层，所述空穴注入 / 输送层具有空穴注入和空穴输送中的至少一种特性；

[0024] 通过涂布法在第二有机 EL 元件用的空穴注入 / 输送层上形成其他色的第二有机发光层；

[0025] 通过蒸发法在第二有机发光层和第一有机 EL 元件用的空穴注入 / 输送层的整个表面上形成由低分子材料制成的连接层；

[0026] 通过蒸发法在所述连接层的整个表面上形成蓝色的第一有机发光层；和

[0027] 在第一有机发光层的整个表面上顺次形成电子注入 / 输送层和上电极，所述电子注入 / 输送层具有电子注入和电子输送中的至少一种特性。

[0028] 如上所述，根据本发明，由于在蓝色的第一有机发光层和其他色的第二有机发光层之间设置由低分子材料制成的连接层，所以各有机发光层中的能量得以保持。结果，发光效率增强，并且因电流密度依赖性造成的色度变化被抑制，从而增强了色纯度。

## 附图说明

- [0029] 图 1 是显示根据本发明第一实施方案的有机 EL 显示装置的结构的方块图；  
[0030] 图 2 是显示图 1 所示的像素驱动电路的一部分结构的电路图；  
[0031] 图 3 是显示图 1 所示的显示区域的结构的剖面图；  
[0032] 图 4 是显示在本发明的各层中三重态能隙关系的图表；  
[0033] 图 5 是说明制造图 1 所示的有机 EL 显示装置的方法的流程图；  
[0034] 图 6A ~ 6J 是显示图 5 所示的制造方法的步骤顺序的剖面图；  
[0035] 图 7 是显示根据本发明第一实施方案变型的有机 EL 显示装置的结构的剖面图；  
[0036] 图 8 是显示根据本发明第二实施方案的有机 EL 显示装置的结构的剖面图；  
[0037] 图 9 是显示根据本发明第三实施方案的有机 EL 显示装置的结构的剖面图；  
[0038] 图 10 是显示在各种电子设备中包括图 1 所示的有机 EL 显示装置的模块式显示装置的平面图；  
[0039] 图 11 是显示作为使用图 1 所示的有机 EL 显示装置的应用例 1 的电视机的立体图；  
[0040] 图 12A 和图 12B 是显示作为使用图 1 所示的有机 EL 显示装置的应用例 2 的数码相机的立体图，图 12A 是前侧视图，图 12B 是后侧视图；  
[0041] 图 13 是显示作为使用图 1 所示的有机 EL 显示装置的应用例 3 的笔记本个人电脑的立体图；  
[0042] 图 14 是显示作为使用图 1 所示的有机 EL 显示装置的应用例 4 的摄像机的立体图；和  
[0043] 图 15A ~ 15G 是显示作为使用图 1 所示的有机 EL 显示装置的应用例 5 的手机的示图，其中，图 15A 是打开状态的前视图，图 15B 是打开状态的侧视图，图 15C 是关闭状态的前视图，图 15D 是关闭状态的左视图，图 15E 是关闭状态的右视图，图 15F 是关闭状态的俯视图，15G 是关闭状态的仰视图。

## 具体实施方式

- [0044] 下面参照附图详细说明本发明的各实施方案。  
[0045] 应指出，下面按以下顺序进行说明：  
[0046] 1. 第一实施方案；  
[0047] (包括利用印刷法从磷光发光性低分子材料形成的第二发光层的有机 EL 显示装置)  
[0048] 整体结构  
[0049] 制造方法  
[0050] 2. 第一实施方案的变型；  
[0051] (利用印刷法之外的方法形成的第二发光层的有机 EL 显示装置)  
[0052] 3. 第二实施方案；  
[0053] (包括从磷光发光性低分子材料和高分子材料形成的第二发光层的有机 EL 显示装置)  
[0054] 4. 第三实施方案；和  
[0055] (包括从磷光发光性低分子材料形成的第二发光层的有机 EL 显示装置)

[0056] 5. 应用例。

[0057] 1. 第一实施方案

[0058] 图 1 是显示根据本发明第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 的结构的方块图。有机 EL 显示装置 1 用在有机 EL 电视机等中。例如,在有机 EL 显示装置 1 中,后面将要说明的多个红色有机 EL 元件 10R、多个绿色有机 EL 元件 10G 和多个蓝色有机 EL 元件 10B 以矩阵形式配置在基板 11 上的显示区域 110 中。在显示区域 110 的周边,设置有作为画面显示的驱动器的信号线驱动电路 120 和扫描线驱动电路 130。

[0059] 在显示区域 110 中设置有像素驱动电路 140。图 2 是显示像素驱动电路 140 的一部分结构的电路图。像素驱动电路 140 是形成在后面将要说明的下电极 14 下层中的有源型驱动电路。也就是说,像素驱动电路 140 包括驱动晶体管 Tr1、写入晶体管 Tr2、位于驱动晶体管 Tr1 和写入晶体管 Tr2 之间的电容器 (保持电容) Cs 以及位于第一电源线 (Vcc) 和第二电源线 (GND) 之间并串联连接至驱动晶体管 Tr1 的红色有机 EL 元件 10R(或绿色有机 EL 元件 10G 或蓝色有机 EL 元件 10B)。驱动晶体管 Tr1 和写入晶体管 Tr2 均由普通的薄膜晶体管 (TFT) 构成。驱动晶体管 Tr1 和写入晶体管 Tr2 的结构都可以是反交错结构 (被称作底栅型) 或者可以是交错结构 (顶栅型),因而没有特殊限制。

[0060] 在像素驱动电路 140 中,多根信号线 120A 沿列方向布置,多根扫描线 130A 沿行方向布置。各信号线 120A 与各扫描线 130A 之间的交叉点对应于红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 中的任一个 (子像素)。各信号线 120A 连接至信号线驱动电路 120。因此,从信号线驱动电路 120 通过信号线 120A 分别将图像信号供给到写入晶体管 Tr2 的源极。各扫描线 130A 连接至扫描线驱动电路 130。因此,从扫描线驱动电路 130 通过扫描线 130A 分别将扫描信号顺次供给到写入晶体管 Tr2 的栅极。

[0061] 此外,在显示区域 110 中整体以矩阵形式顺次布置发红色光的红色有机 EL 元件 10R、发绿色光的绿色有机 EL 元件 10G 和发蓝色光的蓝色有机 EL 元件 10B。应指出,彼此相邻的红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的组合构成一个像素。

[0062] 图 3 示出图 1 所示的显示区域 110 的一部分的剖面结构。红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 均具有以下结构:其中从基板 11 侧经由上述像素驱动电路 140 的驱动晶体管 Tr1 和平坦化绝缘膜 (未图示) 顺次层叠作为阳极的下电极 14、隔壁 15、包括后面将要说明的发光层 16C(红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB) 的有机层 16 和作为阴极的上电极 17。

[0063] 红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 均覆盖有保护层 30,并且通过在保护层 30 的整个表面上利用由热固性树脂或紫外线固化性树脂等制成的粘合层贴合由玻璃等制成的密封基板 40 进行完全密封。

[0064] 基板 11 是支撑体,其中在它的一个主表面侧上排列形成有红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B,它可以是已知的基板。例如,石英、玻璃、金属箔、由树指制成的膜或片等可以用作基板 11。特别地,石英或玻璃的基板是优选的。在基板 11 由树脂制成的情况下,其材料包括诸如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等甲基丙烯酸树脂类、诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 或聚萘二甲酸丁二醇酯 (PBN) 等聚酯类或者聚碳酸酯树脂等。然而,需要形成层叠结构或进行表面处理,以降低透

水性和透气性。

[0065] 下电极 14 在基板 11 上对应于红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 形成。下电极 14 在层叠方向上的厚度（下面简称为“厚度”）例如为 10 ~ 1000nm。下电极 14 的材料包括诸如铬 (Cr)、金 (Au)、铂 (Pt)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、钨 (W) 或银 (Ag) 等金属元素的单质或其合金。此外，下电极 14 可以具有由这些金属元素中任一种的单质或其合金制成的金属膜以及铟锡氧化物 (ITO)、铟锌氧化物 (InZnO) 或氧化锌 (ZnO) 与铝 (Al) 的合金等制成的透明导电膜构成的层叠结构。应指出，当将下电极 14 用作阳极时，下电极 14 优选由具有高的空穴注入性的材料制成。然而，即使在其中表面氧化膜的存在以及由于功函数小造成的空穴注入势垒成为问题的铝 (Al) 合金等材料中，通过设置适当的空穴注入层 16A，从而也能够用作下电极 14。

[0066] 隔壁 15 被设置以确保下电极 14 与上电极 17 之间的绝缘性，并使发光区域成为期望形状。此外，在后面将要说明的制造过程中，隔壁 15 也用作在利用喷墨法或喷嘴涂布法等进行涂布时的隔壁。隔壁 15 例如具有在下隔壁 15A 上的上隔壁 15B，上隔壁 15B 由诸如正型感光性的聚苯并噁唑或正型感光性的聚酰亚胺等感光性树脂制成，下隔壁 15A 由诸如  $\text{SiO}_2$  等无机绝缘材料制成。隔壁 15 中设有对应于发光区域的开口。应指出，尽管有机层 16 和上电极 17 不仅可以形成在开口上，而且可以形成在隔壁 15 上，但是发光仅在隔壁 15 的开口中产生。

[0067] 红色有机 EL 元件 10R 的有机层 16 例如具有以下结构：其中从下电极 14 侧顺次层叠空穴注入层 16AR、空穴输送层 16BR、红色发光层 16CR、连接层 16D、蓝色发光层 16CB、电子输送层 16E 和电子注入层 16F。绿色有机 EL 元件 10G 的有机层 16 例如具有以下结构：其中从下电极 14 侧顺次层叠空穴注入层 16AG、空穴输送层 16BG、绿色发光层 16CG、连接层 16D、蓝色发光层 16CB、电子输送层 16E 和电子注入层 16F。蓝色有机 EL 元件 10B 的有机层 16 例如具有以下结构：其中从下电极 14 侧顺次层叠空穴注入层 16AB、空穴输送层 16BB、连接层 16D、蓝色发光层 16CB、电子输送层 16E 和电子注入层 16F。在这些层中，连接层 16D、蓝色发光层 16CB、电子输送层 16E 和电子注入层 16F 被设置作为红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的共用层。

[0068] 空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 是用于提高向发光层 16CR、16CG 和 16CB 的空穴注入效率并防止漏光的缓冲层。此外，空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 分别设置于红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的下电极 14 上。

[0069] 空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的厚度例如优选为 5 ~ 100nm，更优选 8 ~ 50nm。可以根据与电极及邻接层的材料的关系适当地选择构成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的材料。因此，构成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的材料包括聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚苯乙炔、聚噻吩乙炔、聚喹啉、聚喹喔啉和其衍生物、导电性高分子材料（如在主链或支链中含有芳香族胺结构的聚合物）、金属酞菁（如铜酞菁）和碳等。

[0070] 当在空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 中使用的材料是高分子材料时，高分子材料的重均分子量 ( $M_w$ ) 为 5,000 ~ 300,000，特别地，优选约 10,000 ~ 200,000。此外，尽管可以使用分子量为约 2,000 ~ 10,000 的低聚物，但是当  $M_w$  小于 5,000 时，具有在形成空穴输送层和后续层时空穴注入层会溶解的可能性。此外，当  $M_w$  超过 300,000 时，具有材料会凝胶化的可能性，从而导致成膜困难。

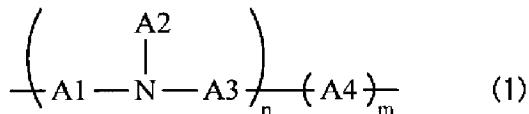
[0071] 用作构成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的材料的典型导电性高分子材料例如包括聚苯胺、低聚苯胺和诸如聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)等聚二氧噻吩。除此之外，典型的导电性高分子材料包括以 H. C. Stark Ltd. 制造的 Nafion(注册商标)市售的聚合物或以 Liquion(注册商标)市售的聚合物(溶液形式)、NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 制造的 ELsource(注册商标)以及 Soken Chemical & Engineering Co., Ltd. 制造的作为导电性高分子的 Berazol(注册商标)，等等。

[0072] 红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 分别设置有空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB，用于提高向红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的空穴输送效率。空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 在空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 上分别对应于红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 形成。

[0073] 尽管取决于元件的整体结构，但是空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 的厚度均例如优选为 10 ~ 200nm，更优选 15 ~ 150nm。可以在有机溶剂中溶解的发光材料(例如，聚乙烯基咔唑、聚芴、聚苯胺、聚硅烷或其衍生物、在主链或侧链中具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物、聚噻吩和其衍生物及聚吡咯等)可以用作构成空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 的高分子材料。

[0074] 更优选地，可以举出的高分子材料是：提供对分别在下上接触的空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 以及发光层 16CR、16CG 和 16CB 具有优异粘合性的空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB，具有在有机溶剂中能够溶解的性质，并由以下通式(1)代表：

[0075]



[0076] 其中 A1 ~ A4 每一个是 1 ~ 10 个芳香族烃基或其 1 ~ 10 个衍生物彼此连接在一起形成的基团或者 1 ~ 15 个杂环基或其 1 ~ 15 个衍生物彼此连接在一起形成的基团；n 和 m 每一个是 0 ~ 10,000 的整数，并且 (n+m) 是 10 ~ 20,000 的整数。

[0077] 此外，n 部和 m 部的排列顺序是任意的，并且例如可以是无规聚合物、交替共聚物、周期共聚物和嵌段共聚物。此外，n 和 m 每一个优选是 5 ~ 5,000 的整数，更优选 10 ~ 3,000 的整数。此外，(n+m) 优选是 10 ~ 10,000 的整数，更优选 20 ~ 6,000 的整数。

[0078] 此外，在通式(1)代表的化合物中，A1 ~ A4 代表的芳香族烃基的具体例子例如包括苯、芴、萘、蒽或其衍生物；苯乙炔衍生物；和苯乙烯基衍生物等。此外，杂环基的具体例子例如包括噻吩、吡啶、吡咯、咔唑或其衍生物。

[0079] 此外，在通式(1)代表的化合物中的 A1 ~ A4 具有取代基的情况下，该取代基例如是碳数 1 ~ 12 的直链或支链烷基或烯基。具体而言，该取代基优选是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、乙烯基或烯丙基等。

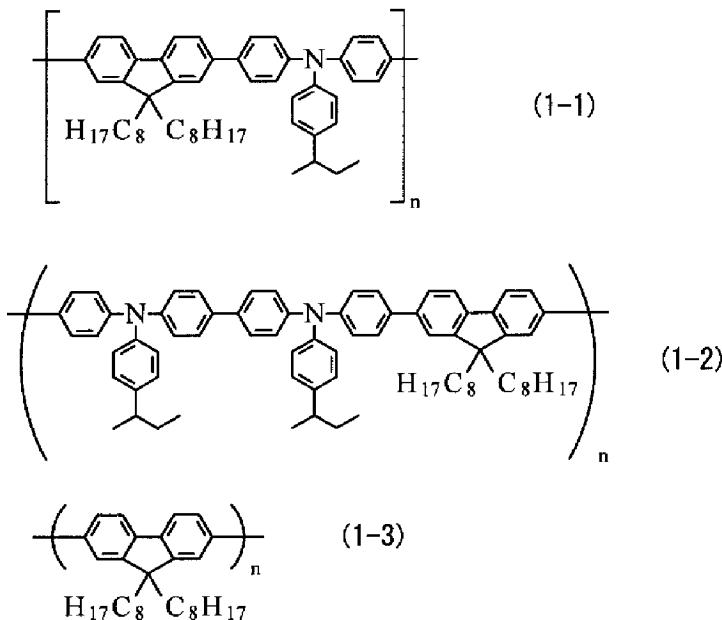
[0080] 尽管作为通式(1)代表的化合物的具体例子，例如以下结构式(1-1) ~ (1-3)代表的化合物是优选的，但是本发明不限于此：

[0081] 聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基))二苯基胺)](TFB，结构式(1-1))；

[0082] 聚 [(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-交替共-(N,N'-双{4-丁基苯基}-联苯胺 N,N'-{1,4-二亚苯基})] (结构式 (1-2)) ;和

[0083] 聚 [(9,9-二辛基芴-2,7-二基)] (PF0, 结构式 (1-3))。

[0084]



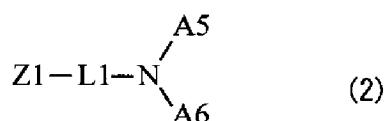
[0085] 应指出,在第一实施方案中,通过涂布法形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB、空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 以及红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG。为此,通过在上述各层的形成完成之后的热处理等而被交联并在溶剂中不溶解的化合物被要求用作空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 以及空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB。

[0086] 在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 中,通过施加电场,电子和空穴彼此再结合,从而发光。尽管取决于元件的整体结构,但是优选地,红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 每一个的厚度例如为 10 ~ 200nm,更优选 15 ~ 150nm。红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 均由发荧光的低分子材料形成。过去使用的荧光材料直接从激励态(即,单重态)返回到基态,从而发光。由于高能量的原因,单重态是不稳定的,因此寿命短。另一方面,磷光发光性材料从单重态经由略微稳定的中间态(即,三重态)返回到基态。由于三重态是从单重态迁移到的状态,因此磷光的寿命比荧光的长。

[0087] 应指出,这里,低分子材料是指除了通过在链反应中重复低分子化合物的相同或相似反应而生成的由高分子量的聚合物或缩合物的分子构成的化合物之外的并且分子量基本上单一的有机材料。此外,在上述低分子材料中,不会由于加热在分子之间产生新的化学键,因此上述低分子材料以单分子形式存在。这种低分子材料的重均分子量 ( $M_w$ ) 优选等于或小于 10,000。

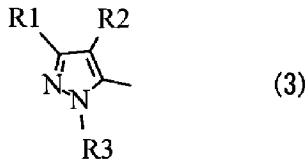
[0088] 具体而言,构成红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的材料包括含有磷光性掺杂剂的由以下通式 (2) 和 (3) 代表的磷光性主体材料:

[0089]



[0090] 其中 Z1 是含氮烃基或其衍生物, L1 是 1 ~ 4 个二价芳香族环基连接在一起形成的基团或其衍生物, 具体而言, 1 ~ 4 个芳香族环连接在一起形成的二价基团或其衍生物, 和 A5 和 A6 是芳香族烃基或芳香族杂环基或其衍生物, 但是 A5 和 A6 可以彼此连接形成环状结构, 和

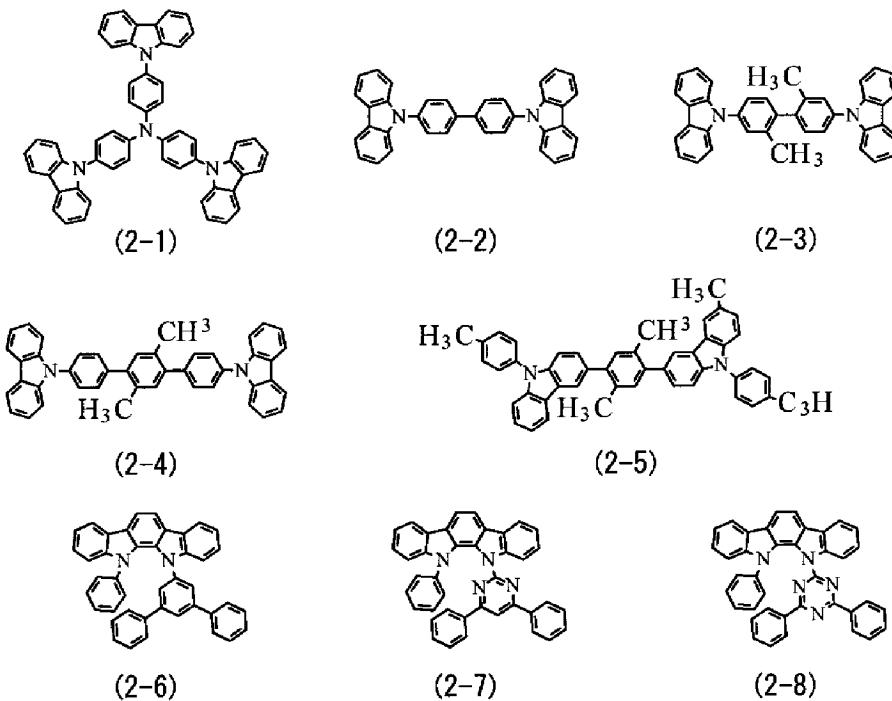
[0091]



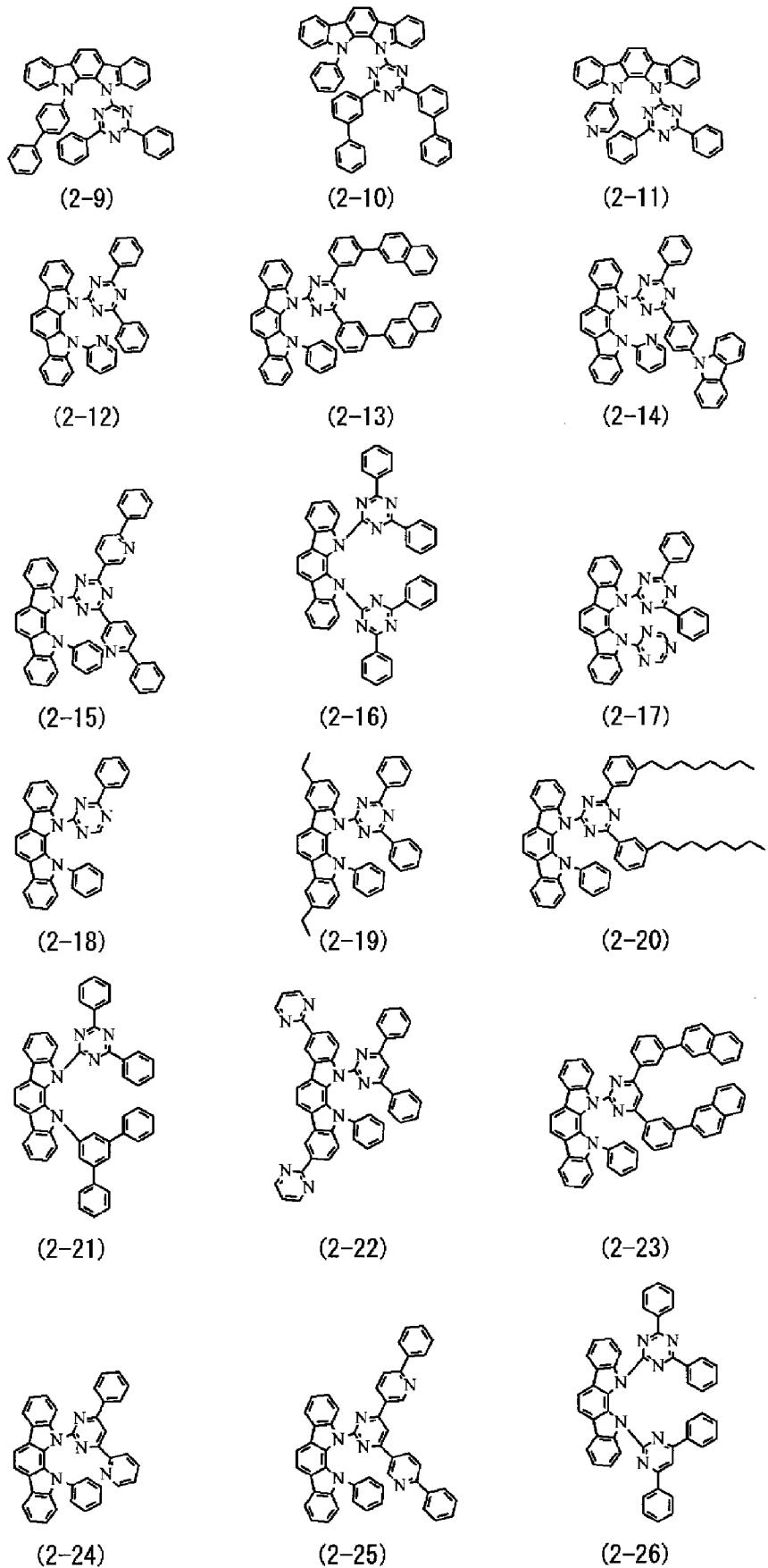
[0092] 其中 R1 ~ R3 独立地是氢原子、1 ~ 3 个芳香族环缩合在一起形成的芳香族烃基或其衍生物、具有碳数 1 ~ 6 的烃基的 1 ~ 3 个芳香族环缩合在一起形成的芳香族烃基或其衍生物、或具有碳数 6 ~ 12 的芳香族烃基的 1 ~ 3 个芳香族环缩合在一起形成的芳香族烃基或其衍生物。

[0093] 通式 (2) 代表的化合物的具体例子包括以下结构式 (2-1) ~ (2-96) 代表的化合物。应指出, 尽管这里具有咔唑基团和吲哚基团的化合物例如被显示作为与 L1 连接的含氮烃基, 但是本发明不限于此。例如, 可以使用咪唑基团。

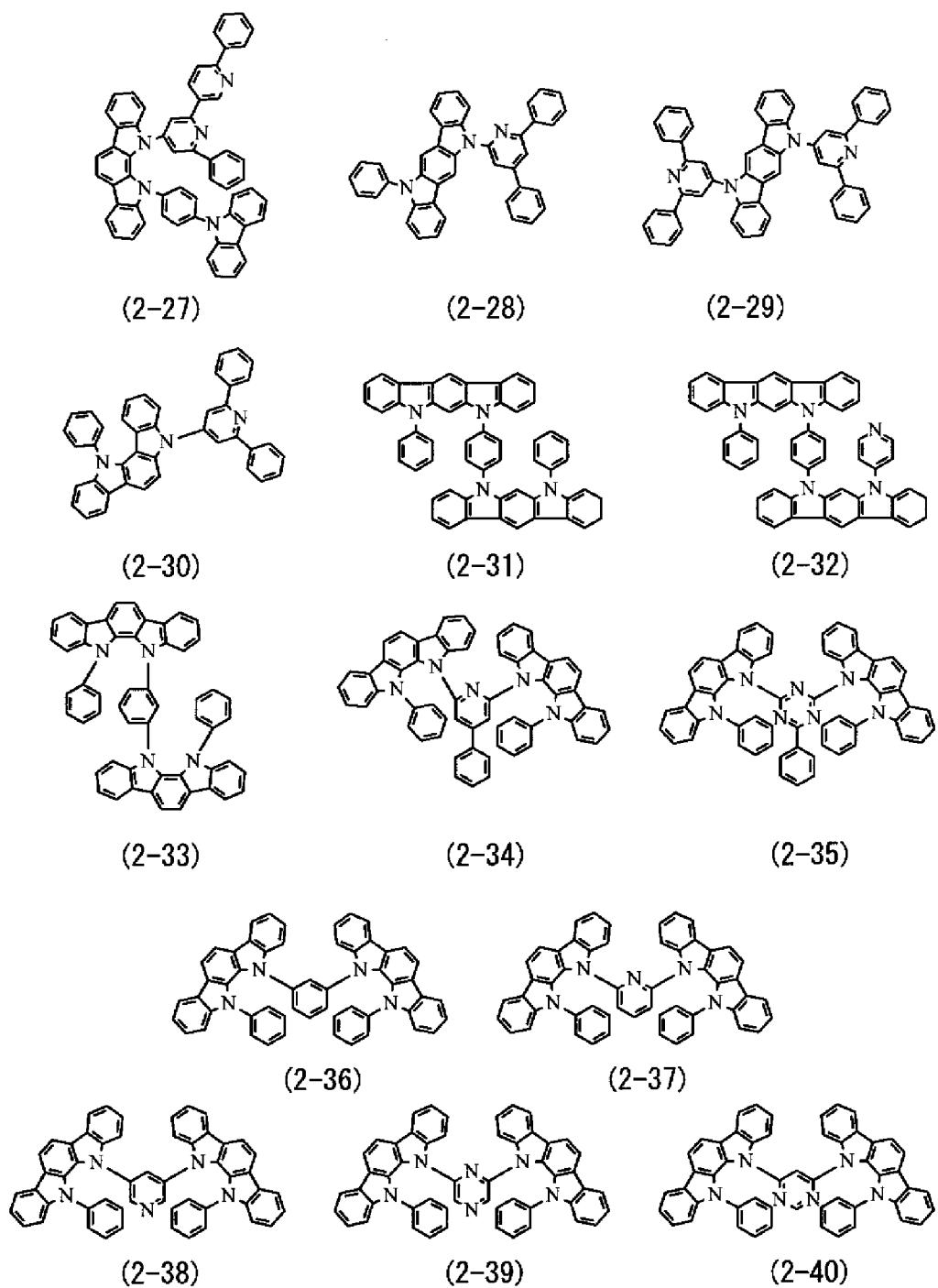
[0094]



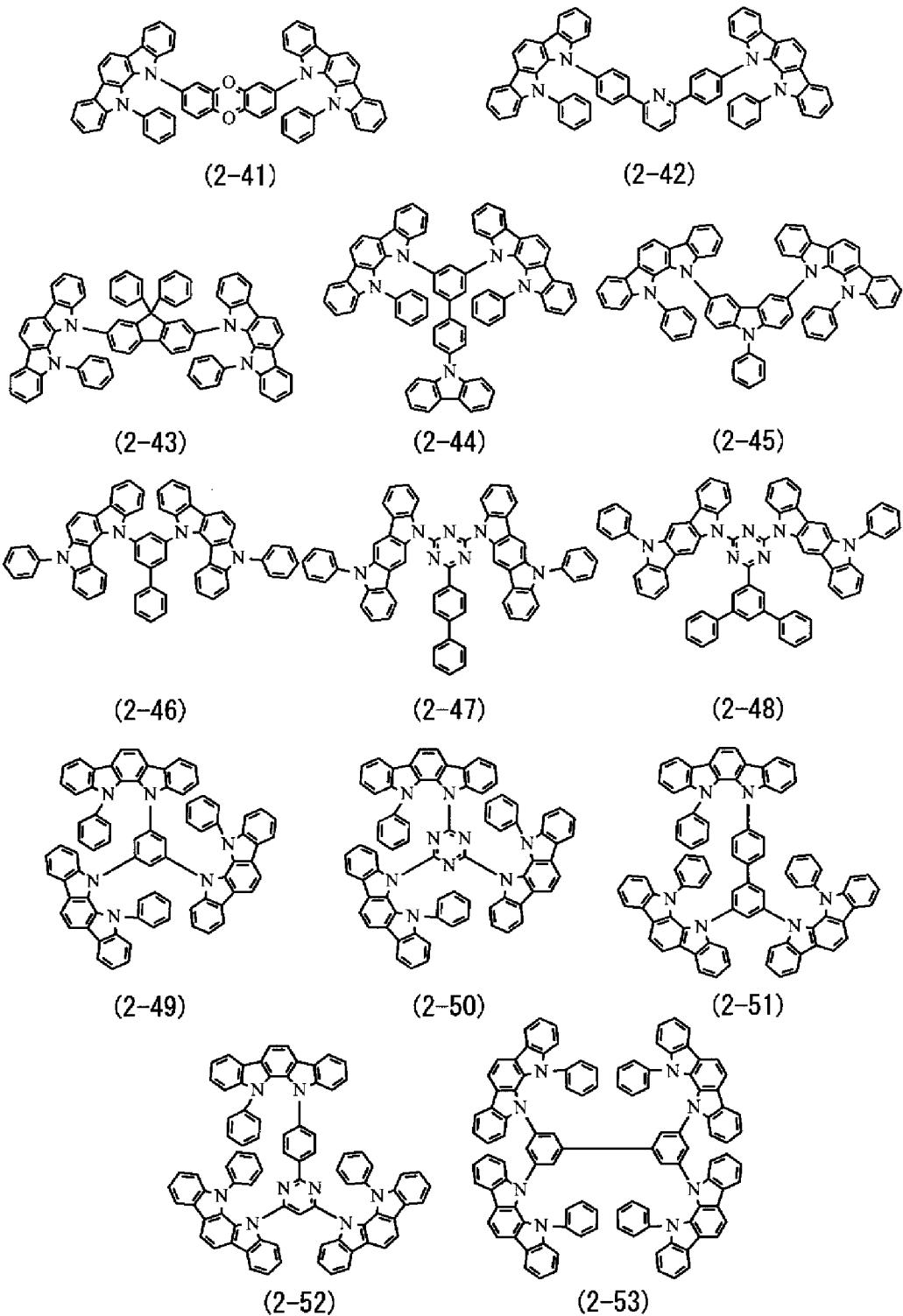
[0095]



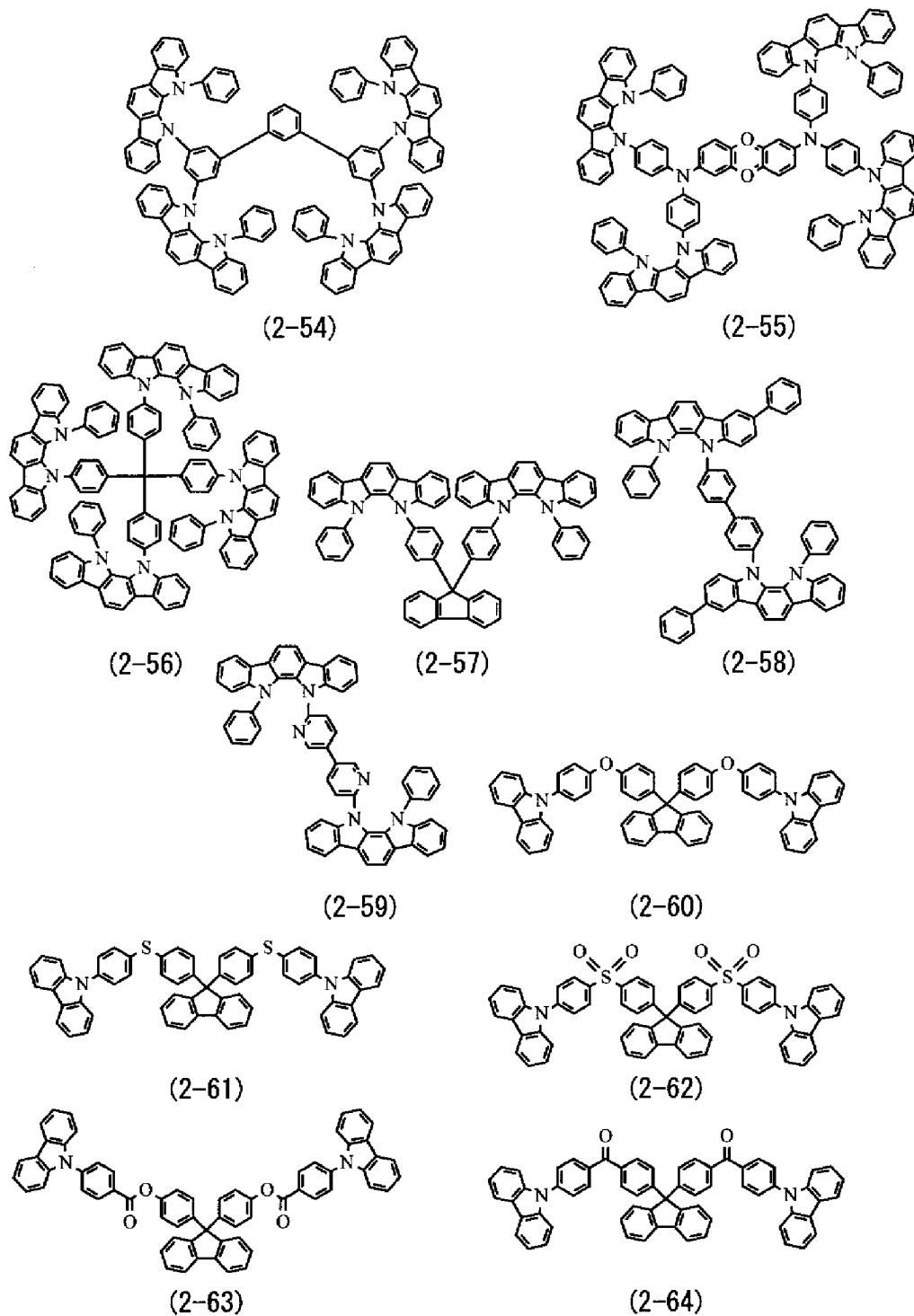
[0096]



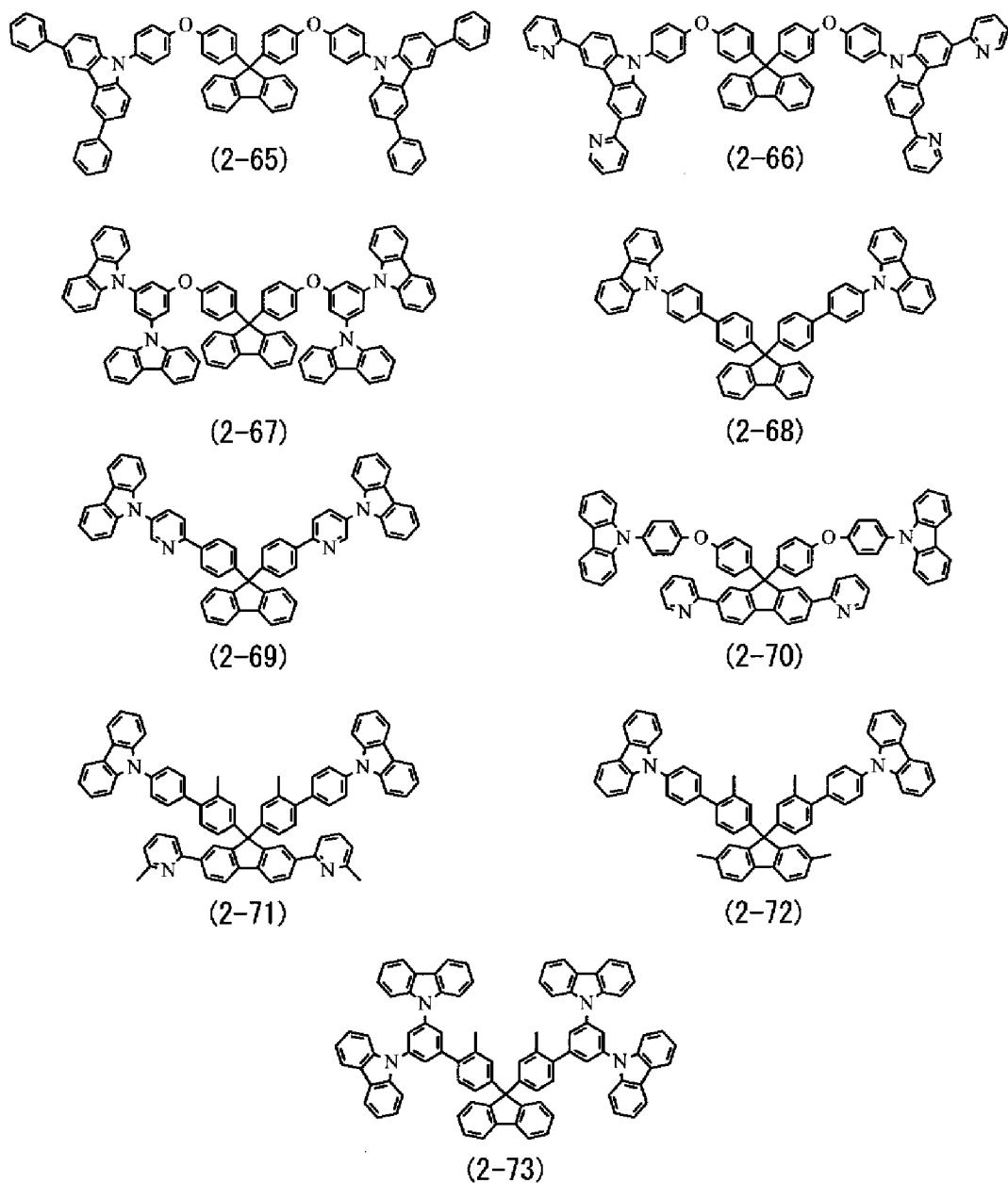
[0097]



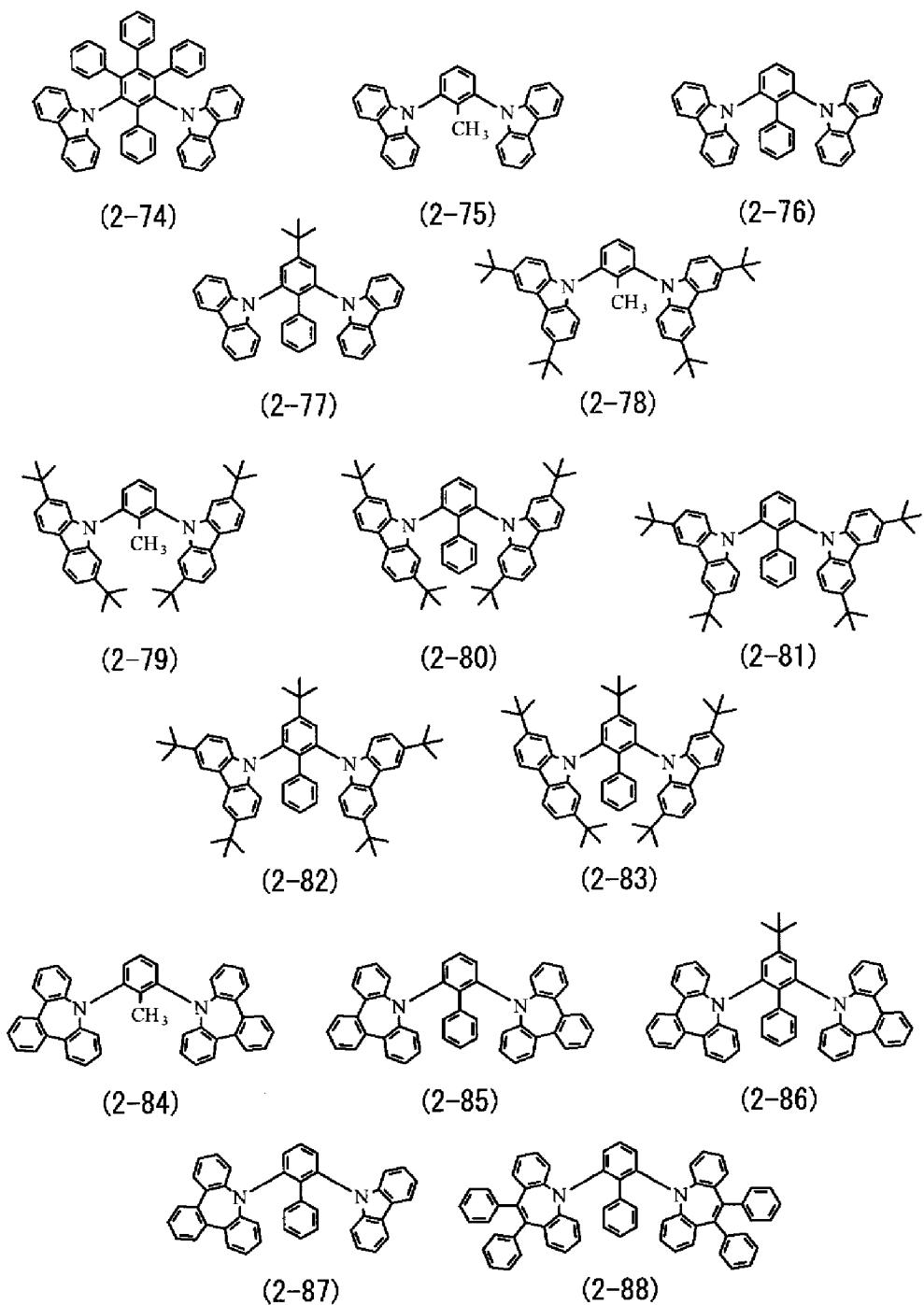
[0098]



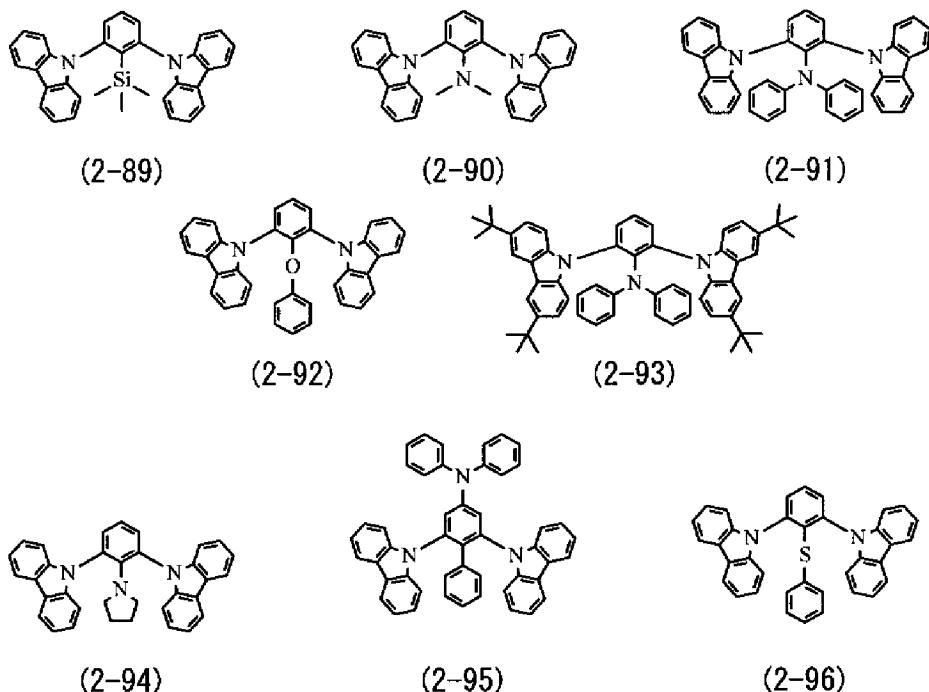
[0099]



[0100]

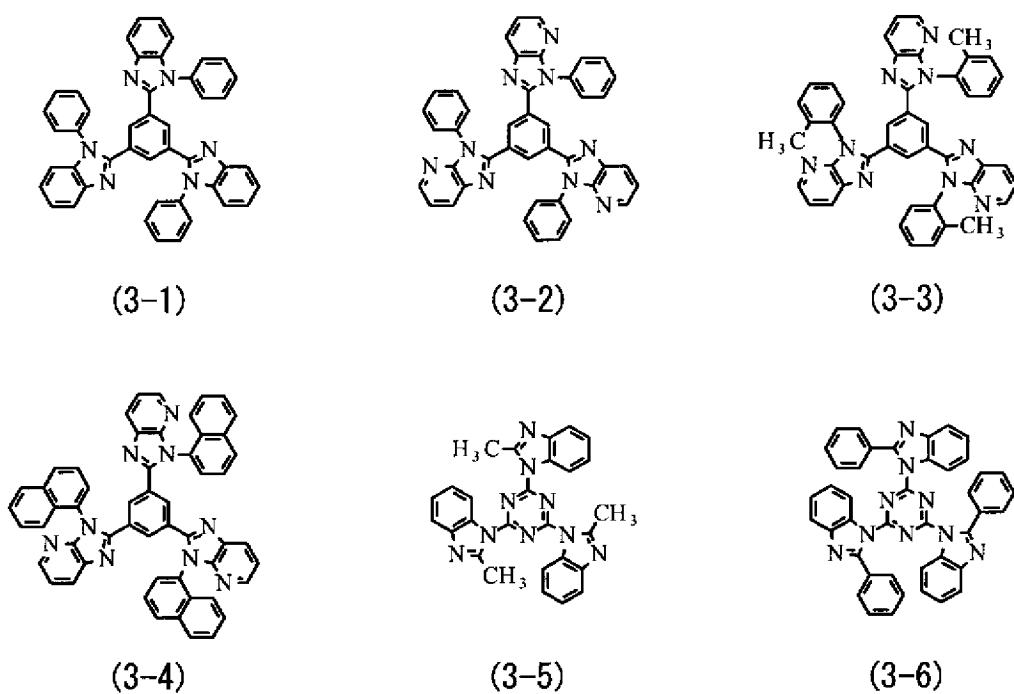


[0101]

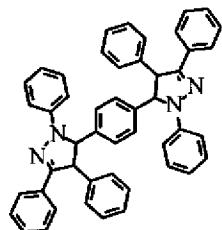


[0102] 通式 (3) 代表的化合物的具体例子包括以下结构式 (3-1) ~ (3-11) 等代表的化合物：

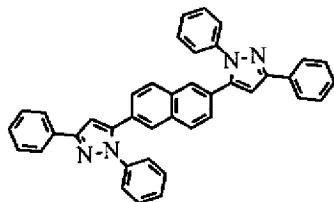
[0103]



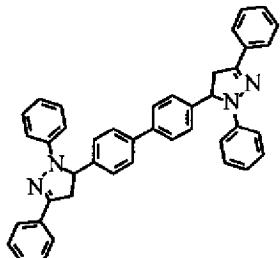
[0104]



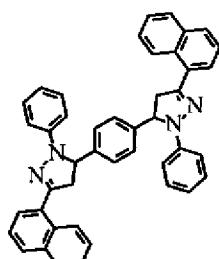
(3-7)



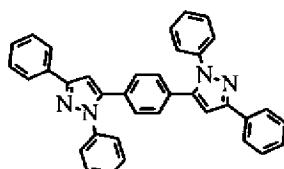
(3-8)



(3-9)



(3-10)

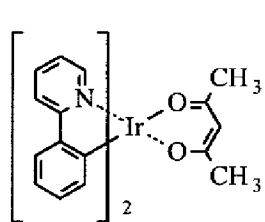


(3-11)

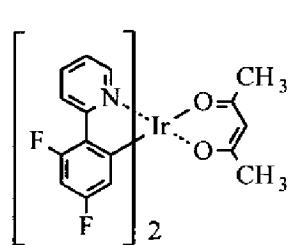
[0105] 磷光性主体材料的掺杂剂包括磷光性金属配合物，具体而言，邻位金属化的金属配合物或卟啉金属配合物。选自元素周期表第7~11族的金属优先用作中心金属，例如，钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、铼(Re)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)和金(Au)。应指出，可以使用上述掺杂剂中的一种或两种以上。此外，可以组合使用中心金属彼此不同的掺杂剂。

[0106] 尽管邻位金属化的金属配合物例如包括以下结构式(4-1)~(4-12)代表的化合物，但是本发明不限于此。

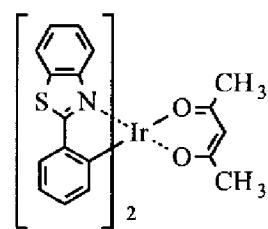
[0107]



(4-1)

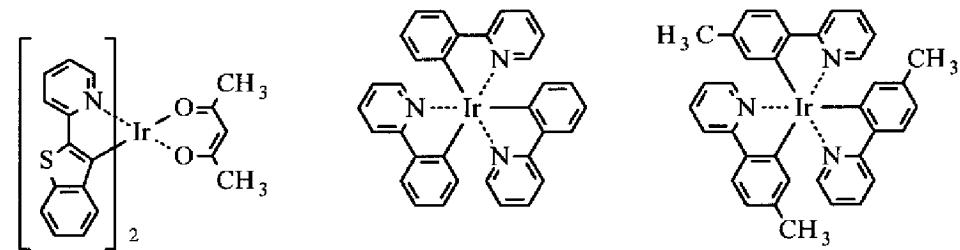


(4-2)



(4-3)

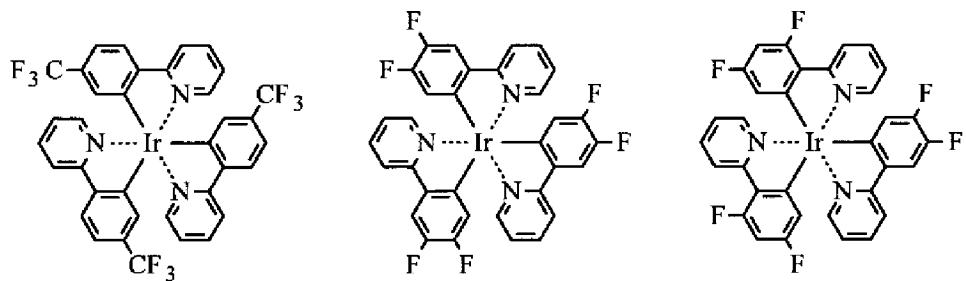
[0108]



(4-4)

(4-5)

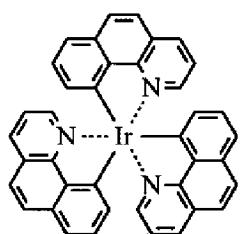
(4-6)



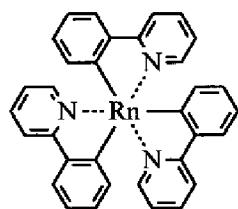
(4-7)

(4-8)

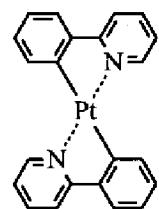
(4-9)



(4-10)



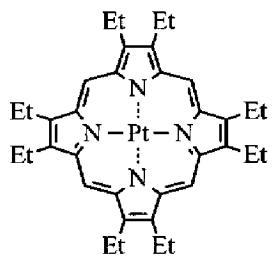
(4-11)



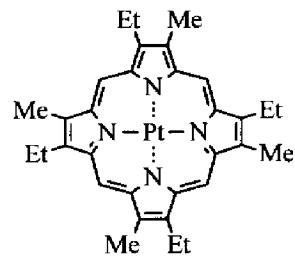
(4-12)

[0109] 尽管卟啉金属配合物例如包括以下结构式 (5-1) ~ (5-7) 代表的化合物,但是本发明不限于此。

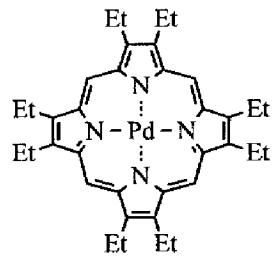
[0110]



(5-1)

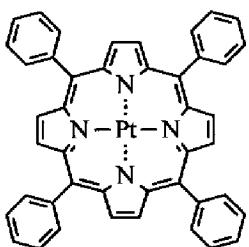


(5-2)

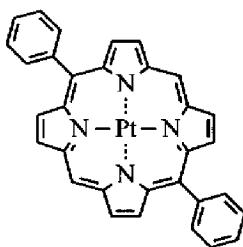


(5-3)

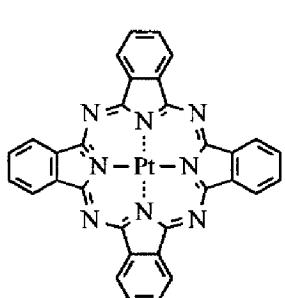
[0111]



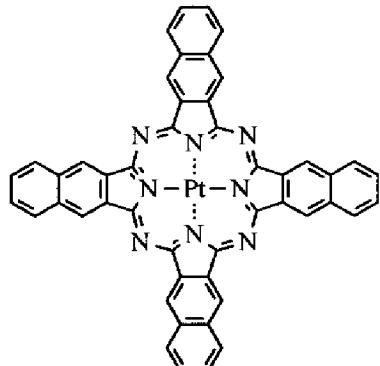
(5-4)



(5-5)



(5-6)



(5-7)

[0112] 连接层 16D 被设置以将在上述红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 内形成的三重激子限制在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 内，并增大向蓝色发光层 16CB 的空穴注入效率。连接层 16D 被设置作为在红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色有机 EL 元件 10B 用的空穴输送层 16BB 的整个表面上的共用层。尽管取决于元件的整体结构，但是共用连接层 16D 的厚度例如优选为 1 ~ 30nm，更优选 1 ~ 15nm。

[0113] 对于构成共用连接层 16D 的材料具有以下条件。首先,构成连接层 16D 的材料的激励三重能量比红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的激励三重能量高很多。具体而言,如图 4 所示,连接层 16D 的三重激励态 (TIH) 优选比红色发光层 16CR 的三重激励态和绿色发光层 16CG 的三重激励态 (T1E) (图 4 中仅示出绿色发光层 16CG) 高 0.1eV 以上。结果,可防止在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 中产生的三重激子扩散进入蓝色发光层 16CB,从而高效率地获得磷光发光。应指出,红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 均由主体材料(主体基质)和客体材料(磷光发射体)的混合物形成。这里所述的红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的三重激励态是指具有上述材料的发光部的材料的三重激励态。其次,连接层 16D 具有高的空穴输送性,以增大向蓝色发光层 16CB 的空穴注入效率,并防止在蓝色有机 EL 元件 10B 用的空穴输送层 16BB 和连接层 16D 之间产生大的空穴注入势垒。具体而言,连接层 16D 的基态 (SOH) 和空穴输送层 16BB 的基态 (S0I) 之间的能差设置为 0.4eV 以下,从而可以保持向蓝色发光层 16CB 的空穴注入效率。

[0114] 此外,低分子材料,特别是单体,优先选用作连接层 16D 的材料,因为利用蒸发法形成连接层 16D。其原因是由于诸如低聚物或高分子材料等聚合的分子在蒸发中恐怕会分解。应指出,还可以通过混合分子量彼此不同的两种以上材料或者层叠分子量彼此不同的两种以上材料来形成连接层 16D 的低分子材料。

[0115] 连接层 16D 中使用的低分子材料例如包括结构式 (2-1) ~ (2-96) 和结构式 (3-1) ~ (3-11) 代表的磷光性主体材料。此外,还可以使用上述磷光性主体材料之外的任

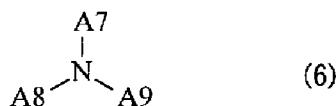
何磷光性主体材料。然而,尽管一般而言许多磷光性主体材料能级(T1能级)很高,但优选的是具有高电子输送性的任何材料除外。然而,即使在具有高电子输送性的材料的情况下,通过与具有高空穴输送性的材料混合或者通过层叠适合的层也可以使用这种材料。

[0116] 除此之外,联苯胺、苯乙烯胺、三苯胺、卟啉、苯并菲、氮杂苯并菲、四氰基对苯醌二甲烷、三唑、咪唑、噁二唑、聚芳基烷、苯二胺、芳胺、噁唑、蒽、芴酮、腙、二苯乙烯或其衍生物、或者杂环共轭系单体或低聚物(如乙烯基咔唑系化合物、噻吩系化合物或苯胺系化合物)例如可以用作连接层16D中使用的磷光性主体材料以外的低分子材料。

[0117] 此外,尽管具体材料包括卟啉、金属四苯基卟啉、金属萘酞菁、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-苯基咔唑和4-二-对甲苯基氨基二苯乙烯等,但是本发明不限于此。

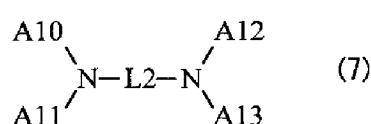
[0118] 更优选地,举出以下通式(6)和(7)代表的低分子材料:

[0119]



[0120] 其中A7~A9是芳香族烃基、杂环基或其衍生物,和

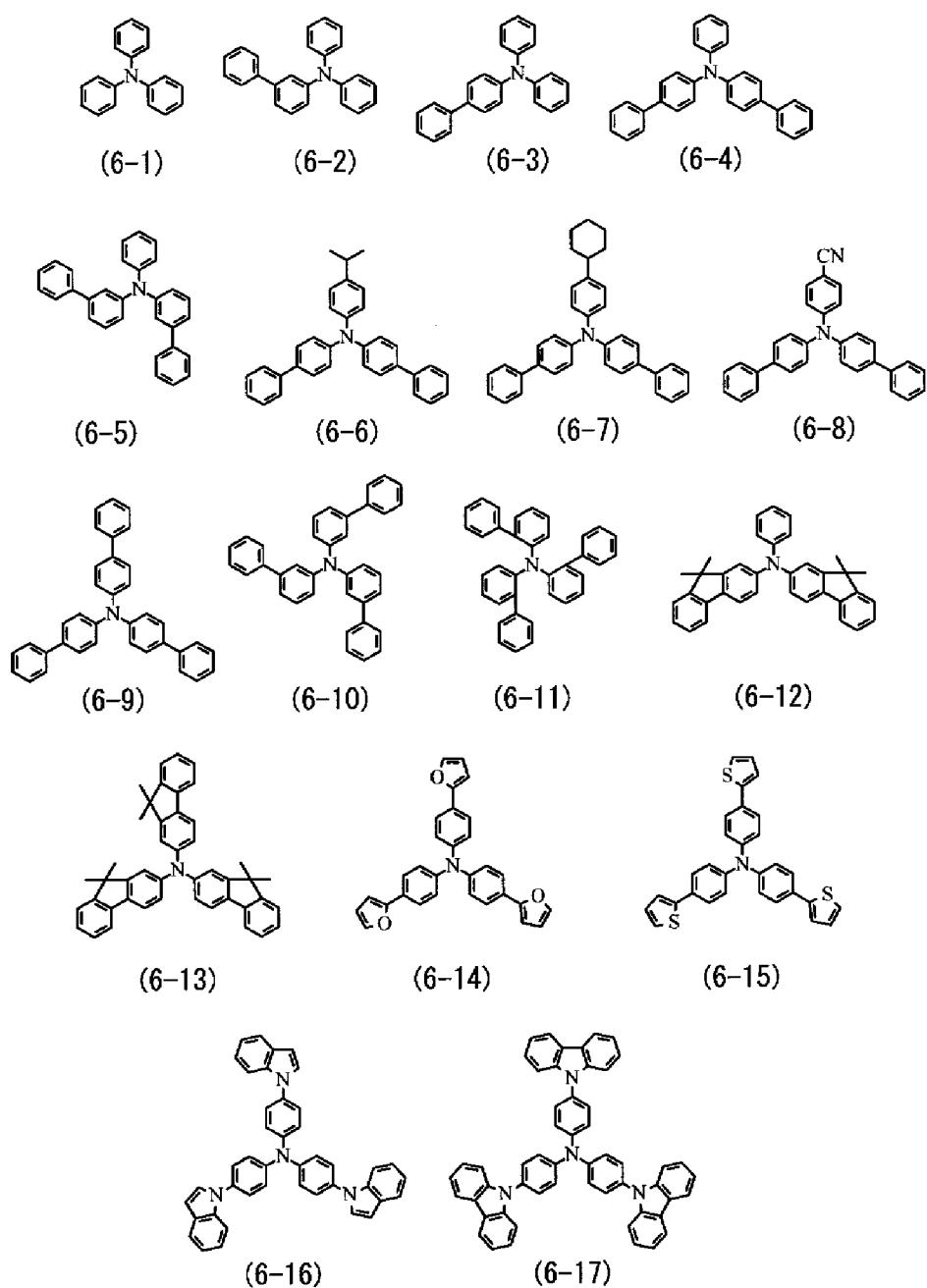
[0121]



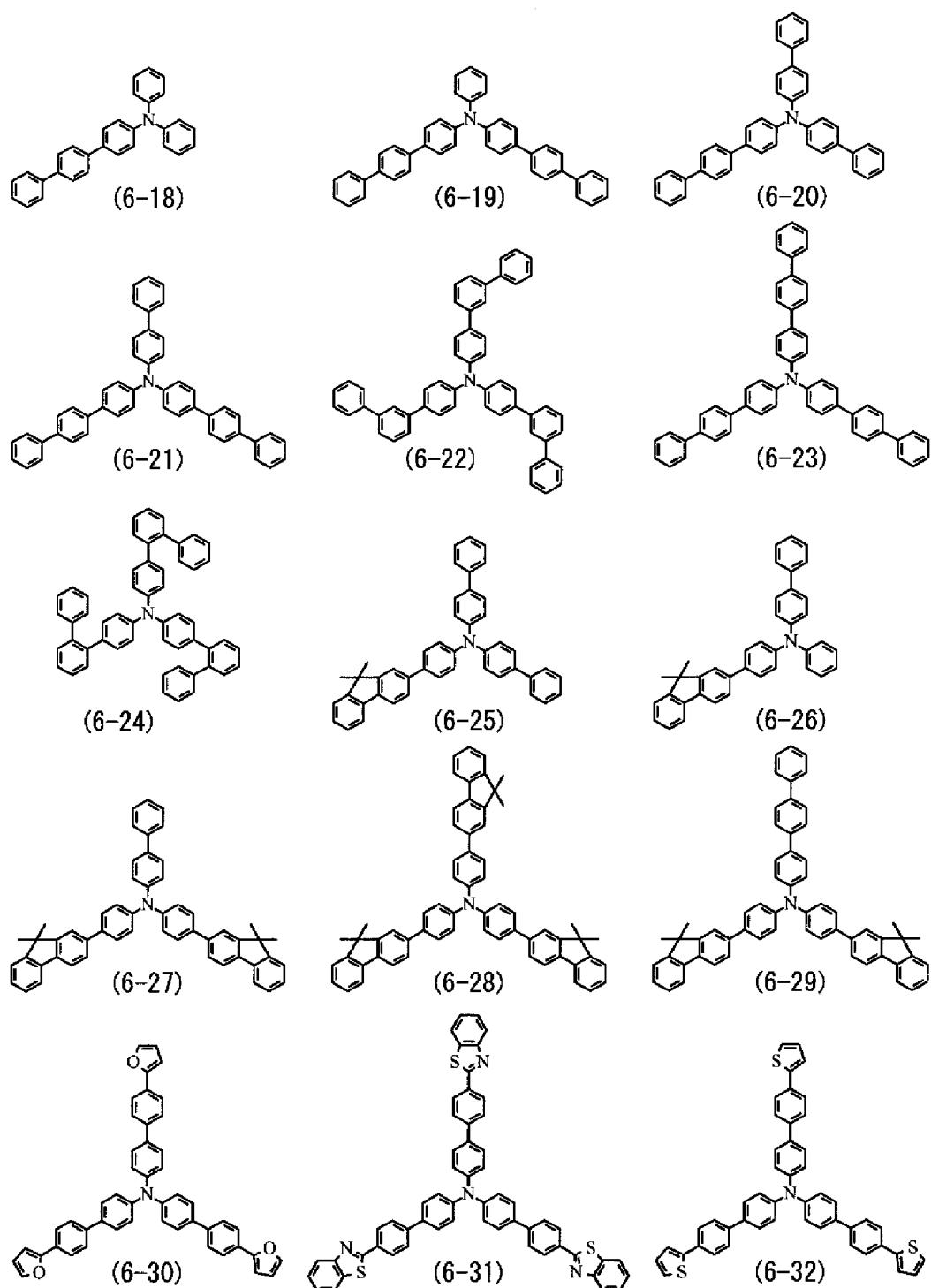
[0122] 其中L2是2~6个二价芳香族环基连接在一起形成的基团或其衍生物,具体而言,2~6个二价芳香族环连接在一起形成的二价基团或其衍生物,和A10~A13是1~10个芳香族烃基或杂环基或它们的衍生物连接在一起形成的基团。

[0123] 通式(6)代表的化合物的具体例子包括以下结构式(6-1)~(6-48)等:

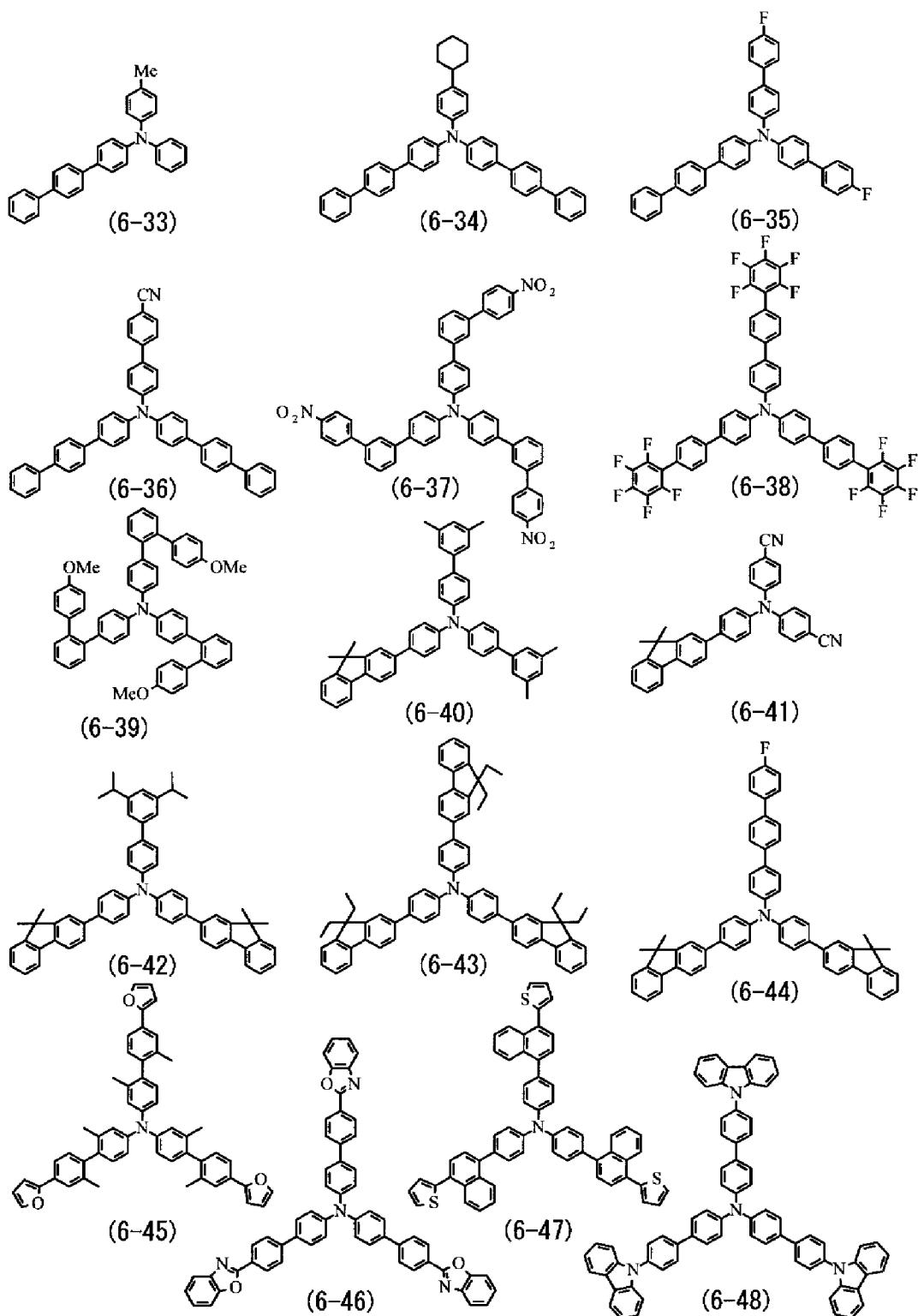
[0124]



[0125]



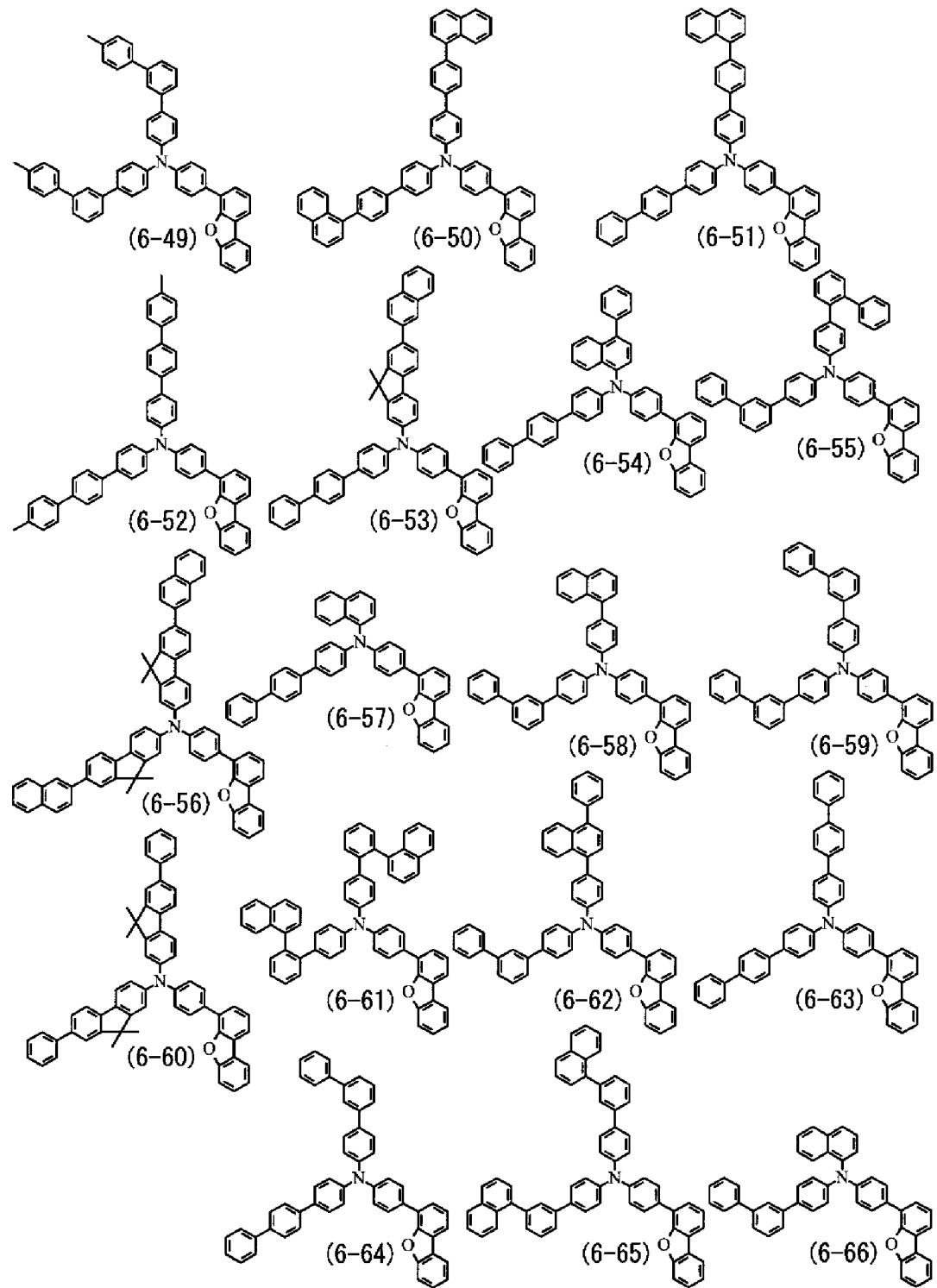
[0126]



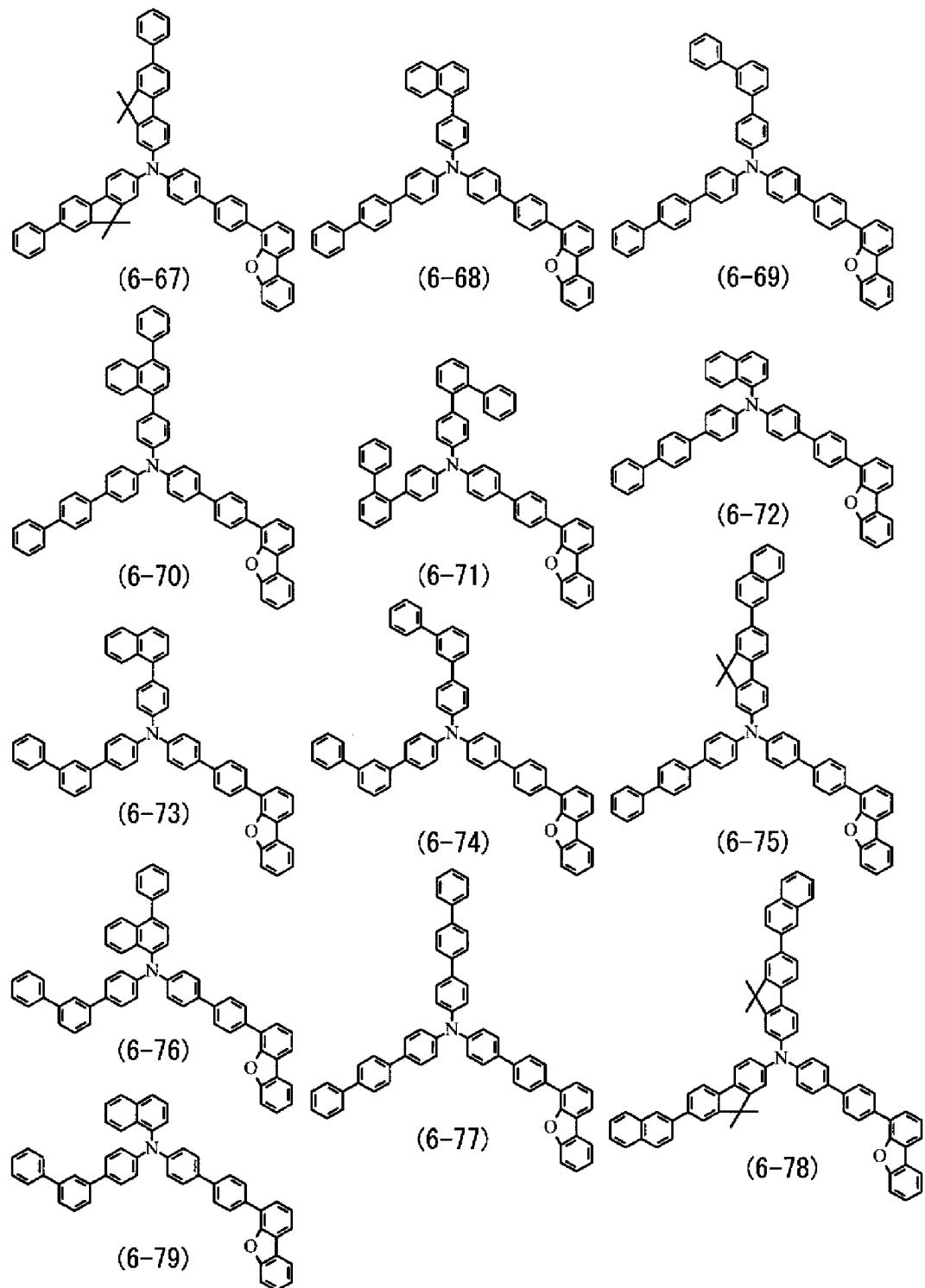
[0127] 此外，在通式 (6) 代表的化合物中，优选的是使用含有具有二苯并呋喃结构的芳基和具有咔唑结构的芳基的胺化合物。这些胺化合物中的每一种具有大的单重激励能级和三重激励能级，因此可以有效地阻断蓝色发光层 16CB 的电子。为此，由于发光效率增大并且向空穴输送层 16BB 的电子注入被抑制，所以寿命特性增强。此外，红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的三重激子被限制在高的三重激励能级，从而提高了发光效率。

[0128] 含有具有二苯并呋喃结构的芳基和具有咔唑结构的芳基的胺化合物的具体例子包括例如以下结构式 (6-49) ~ (6-323) 等代表的化合物：

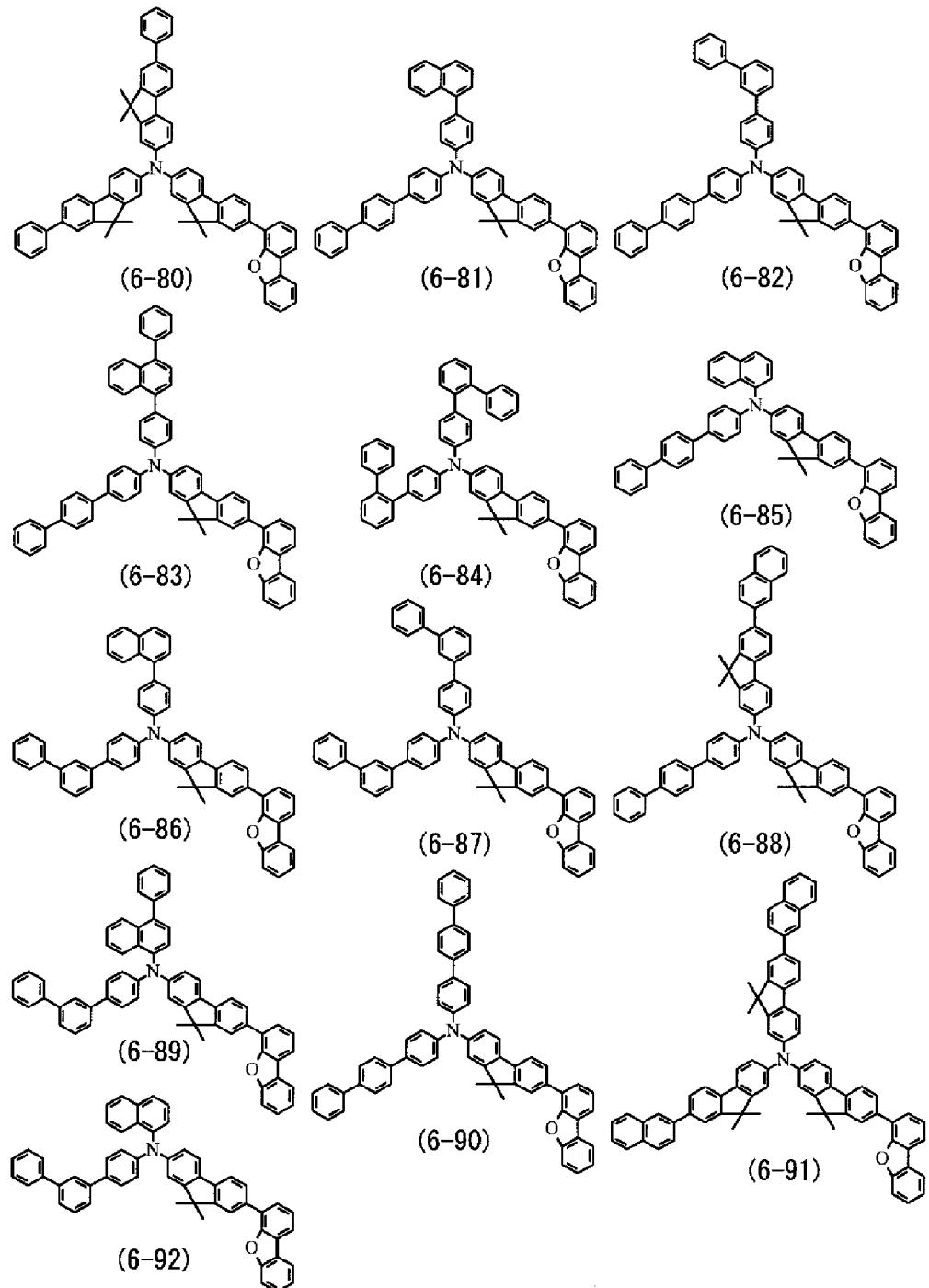
[0129]



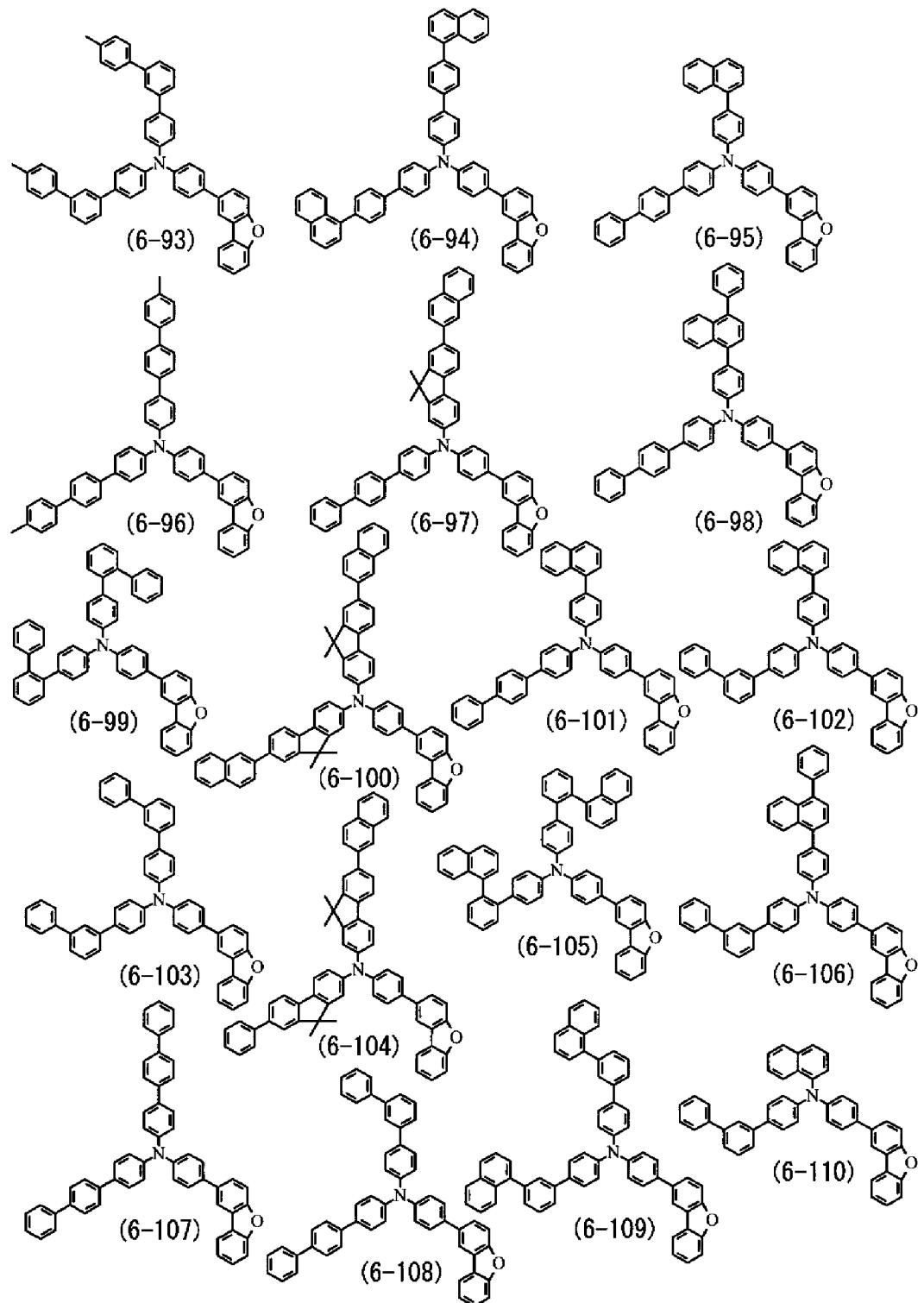
[0130]



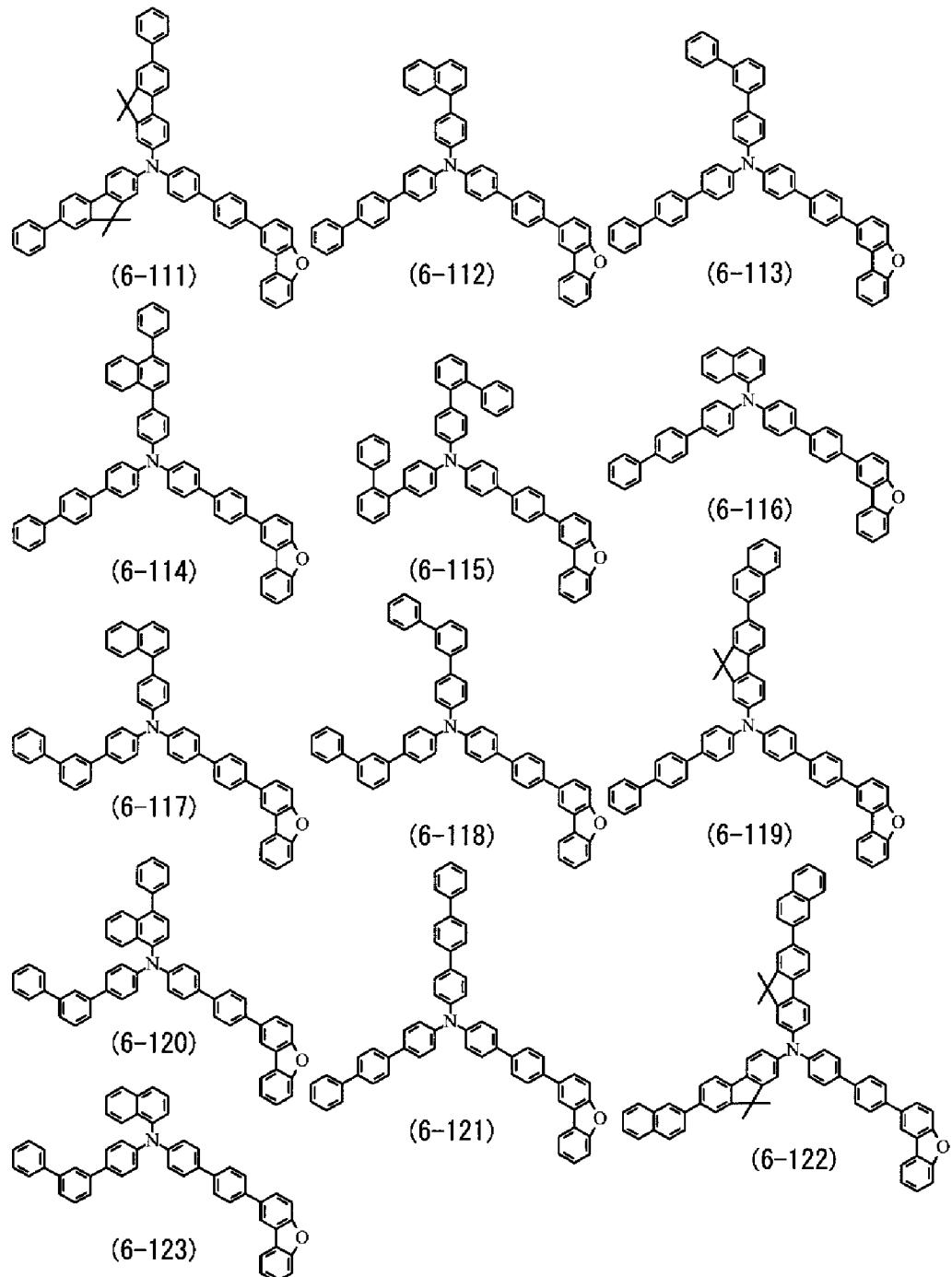
[0131]



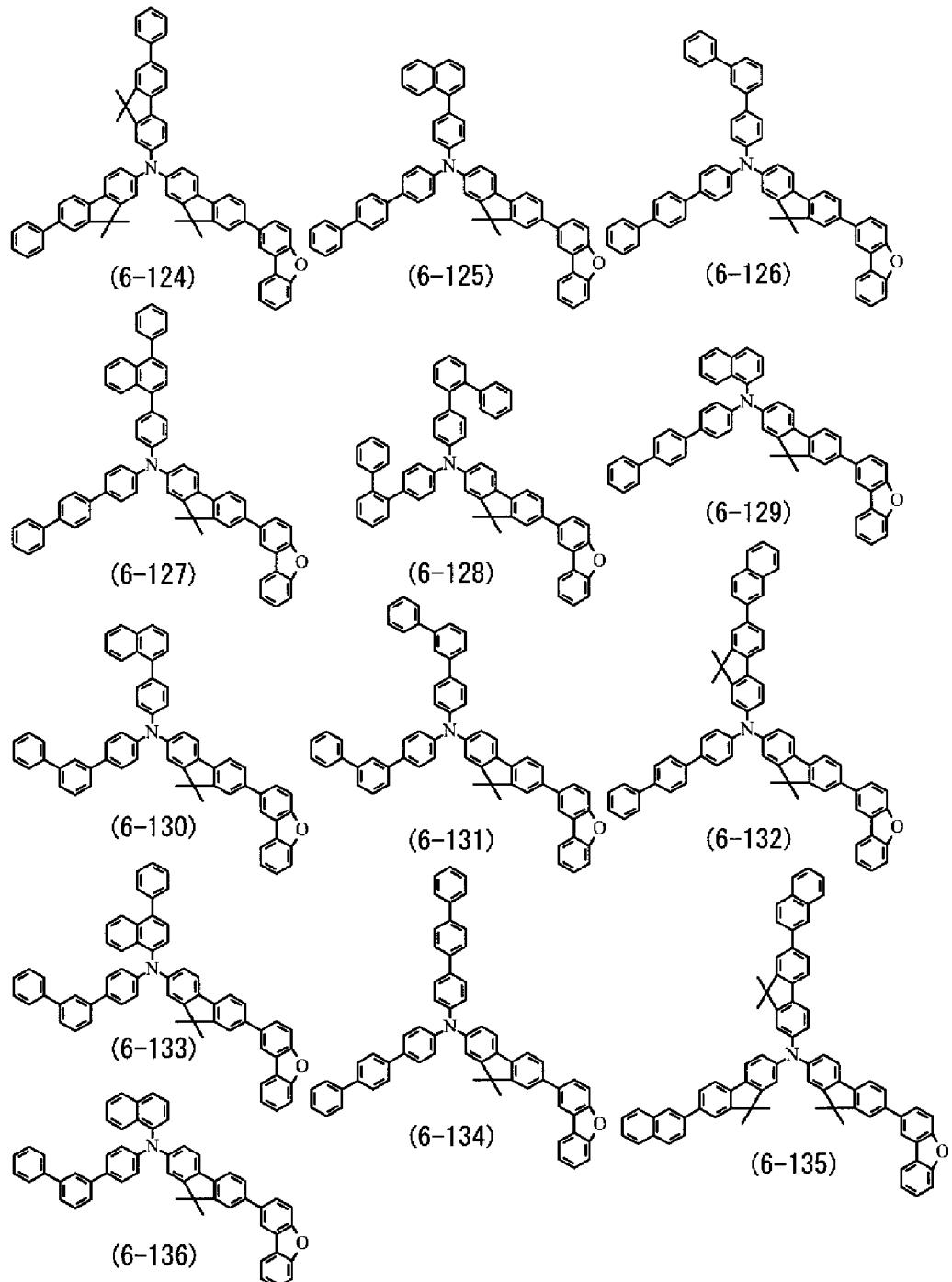
[0132]



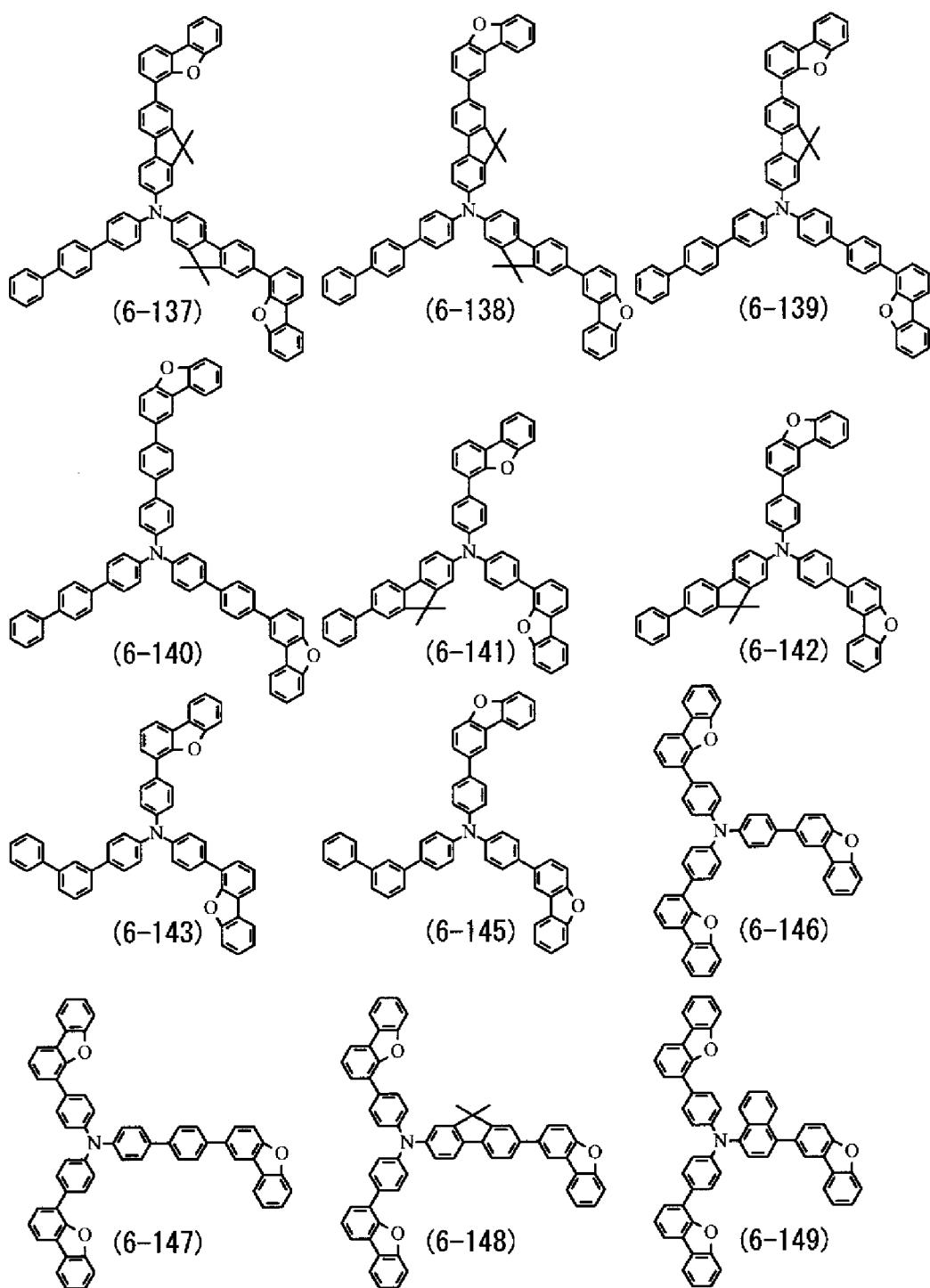
[0133]



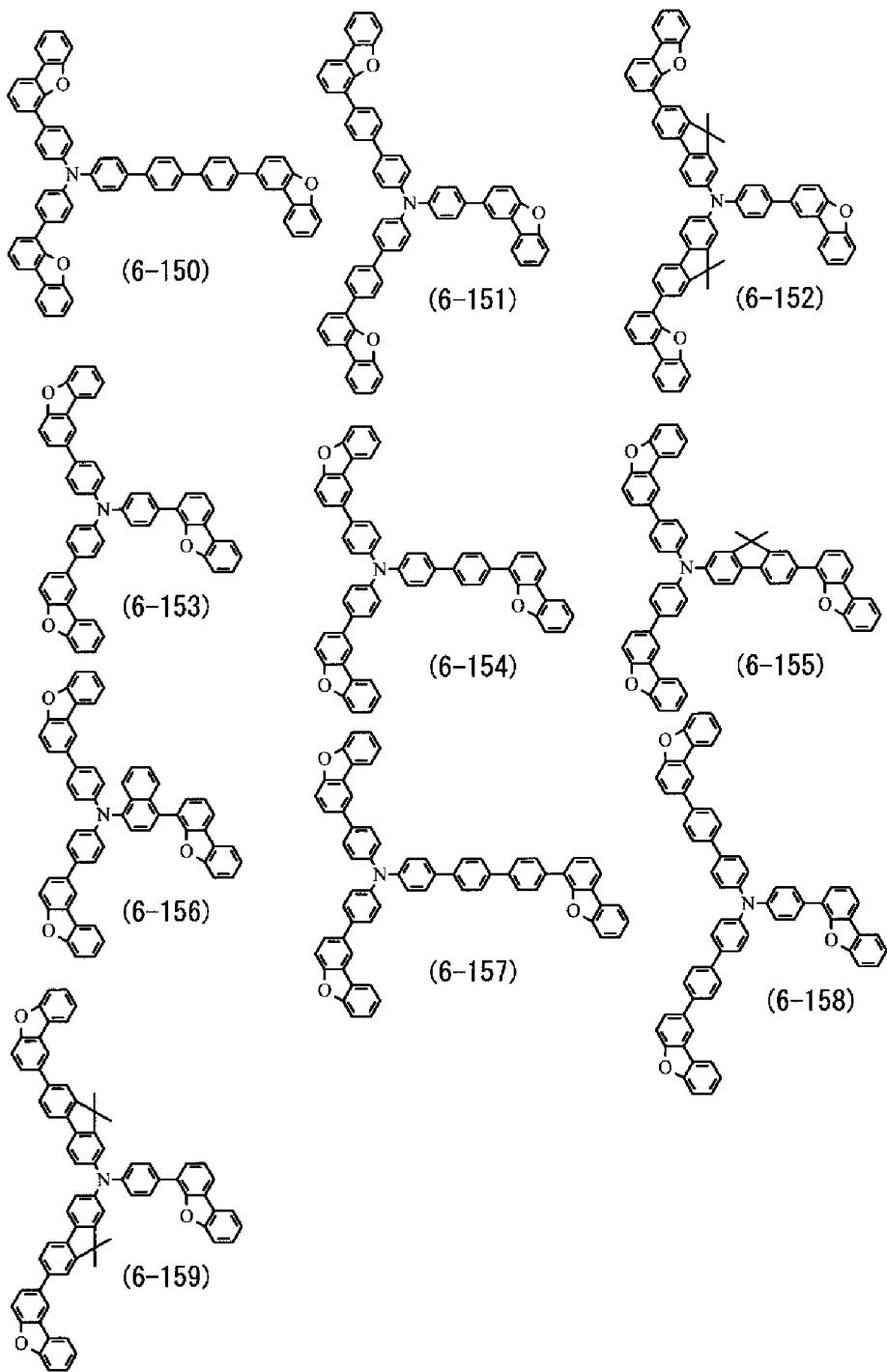
[0134]



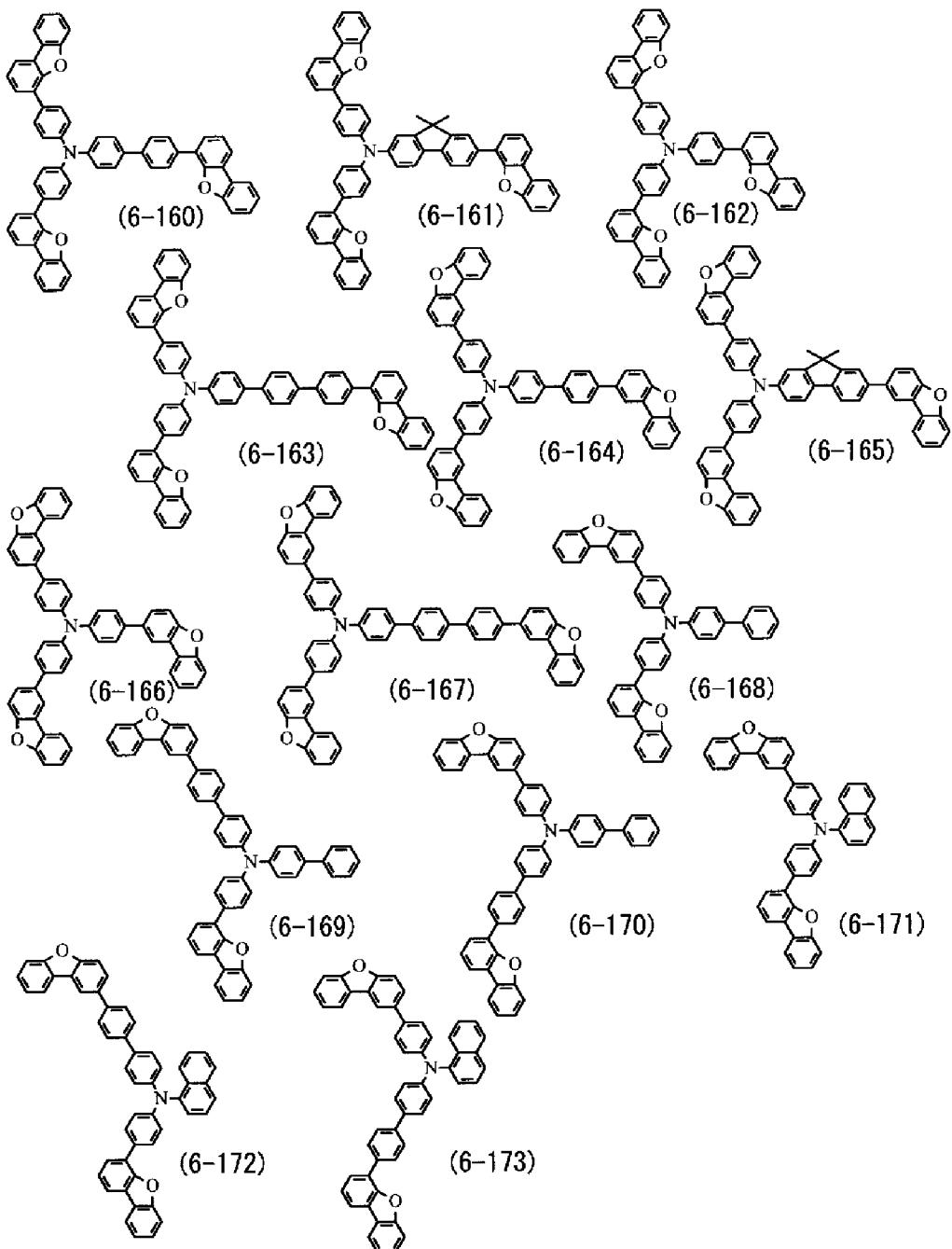
[0135]



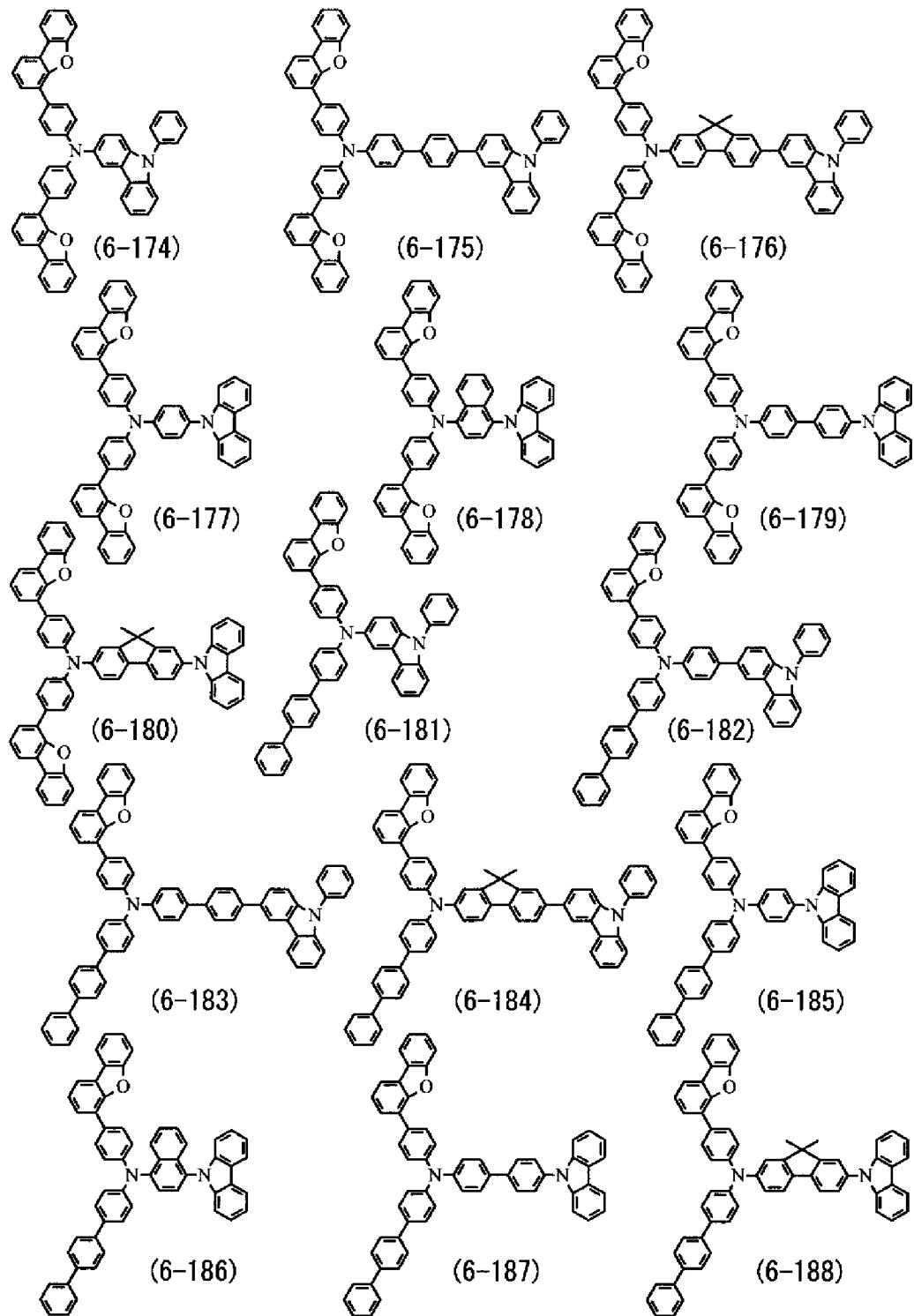
[0136]



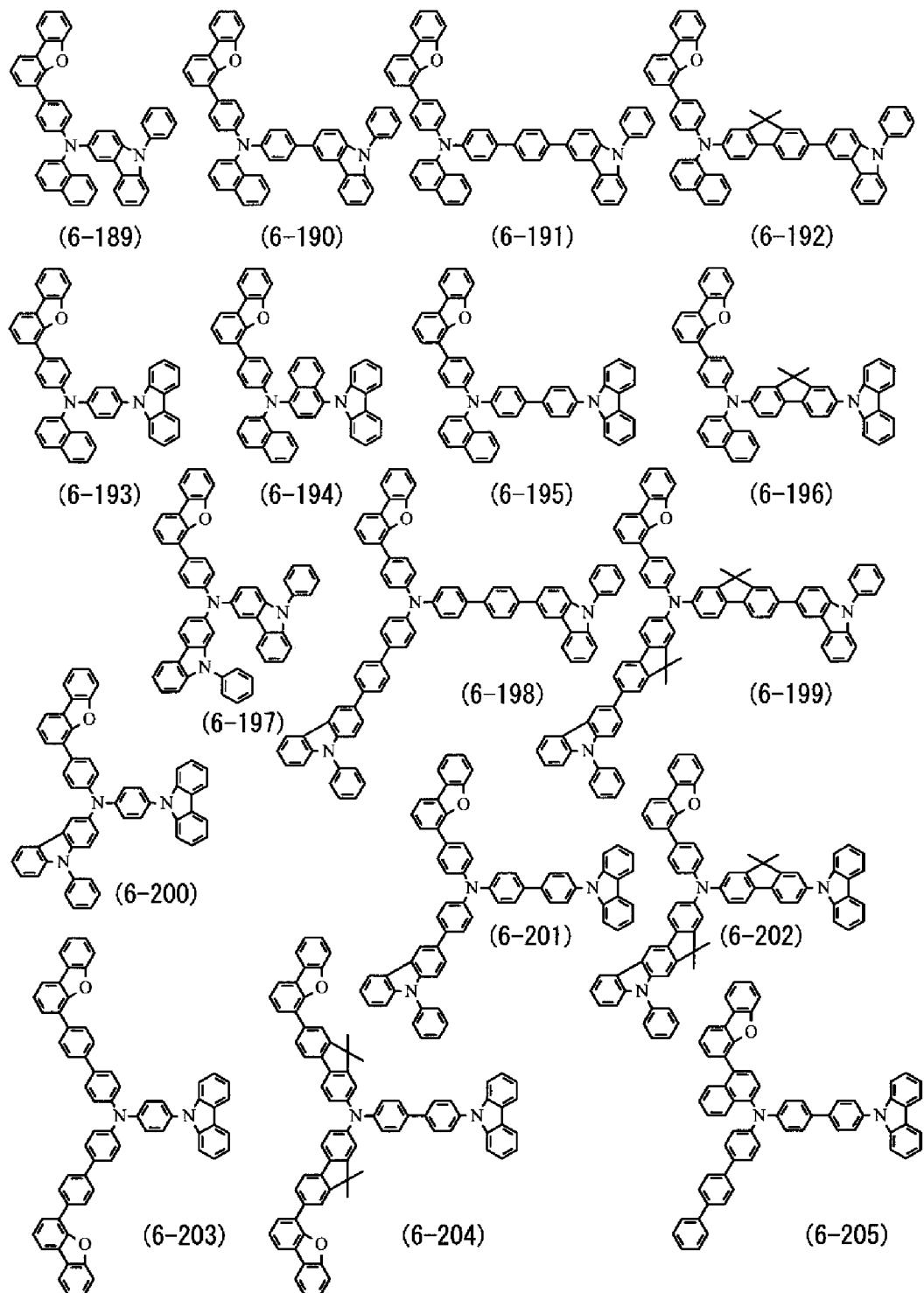
[0137]



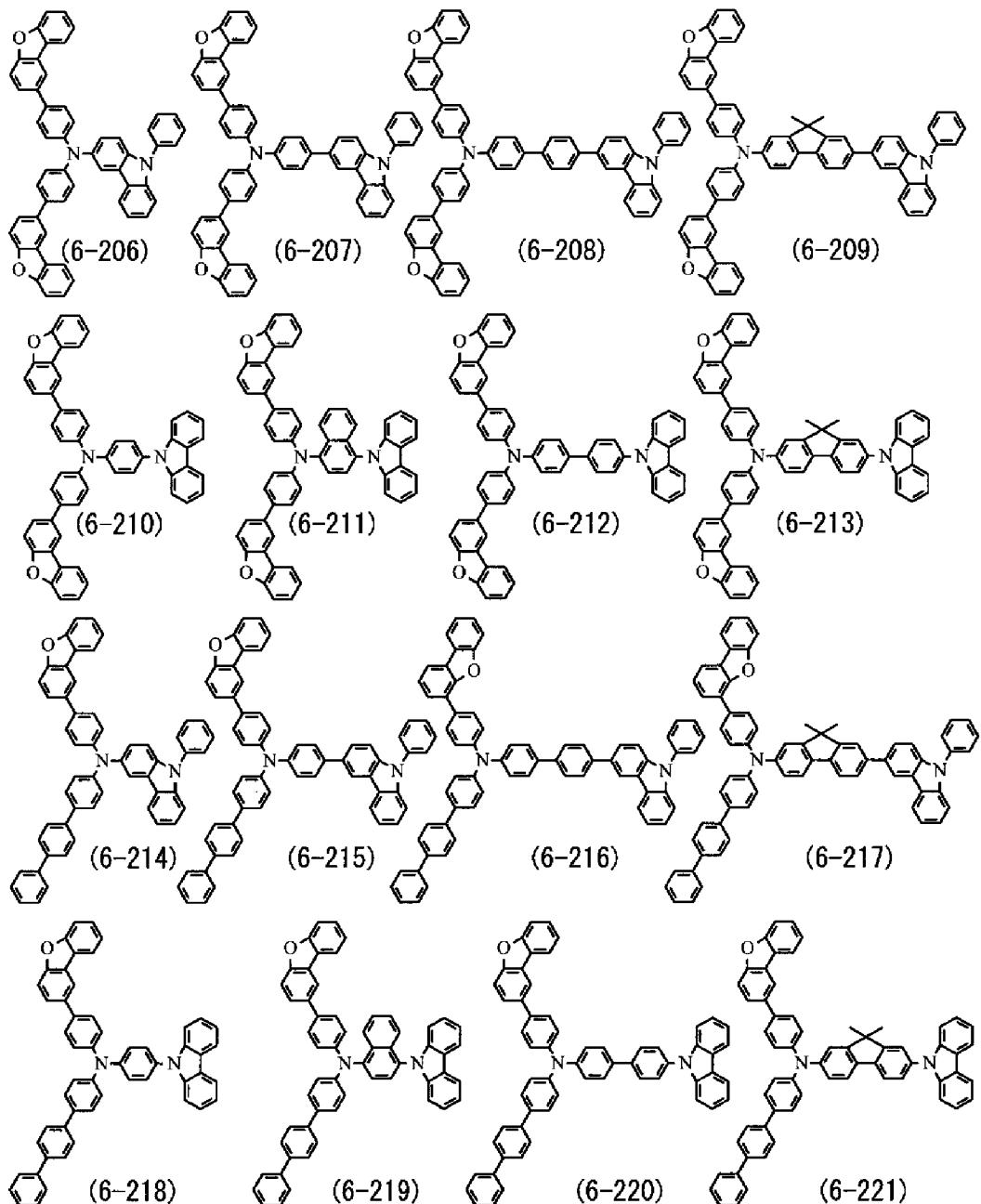
[0138]



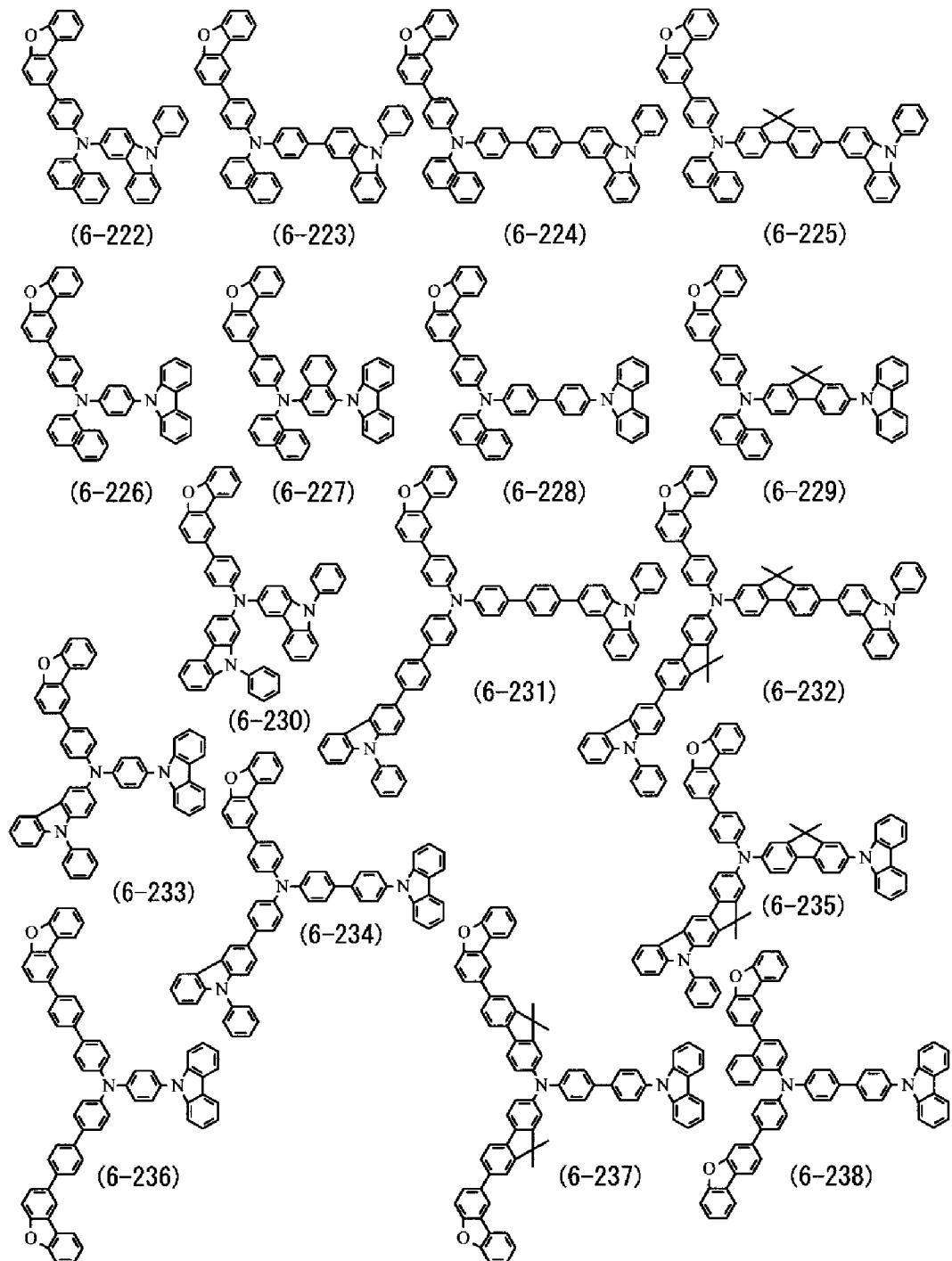
[0139]



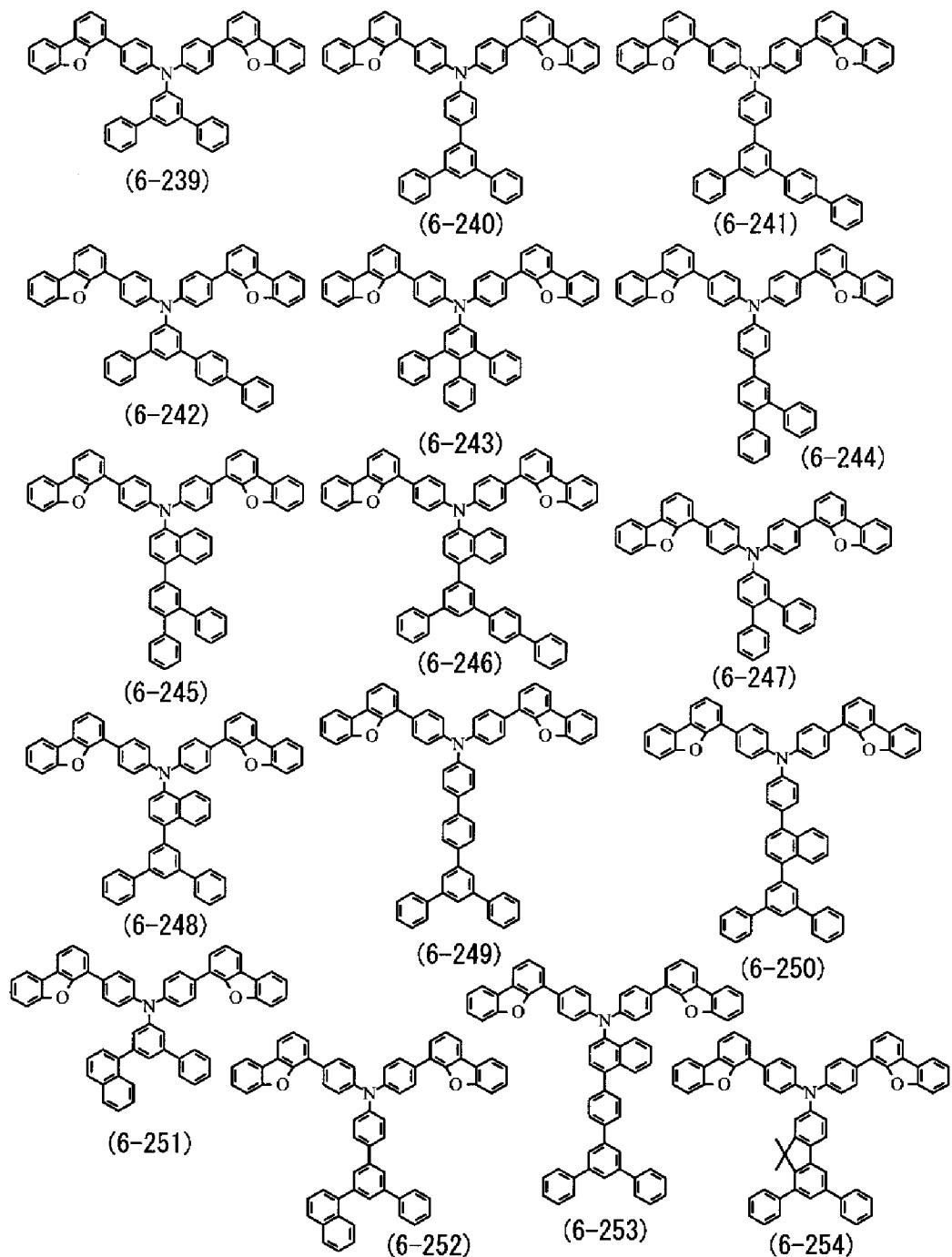
[0140]



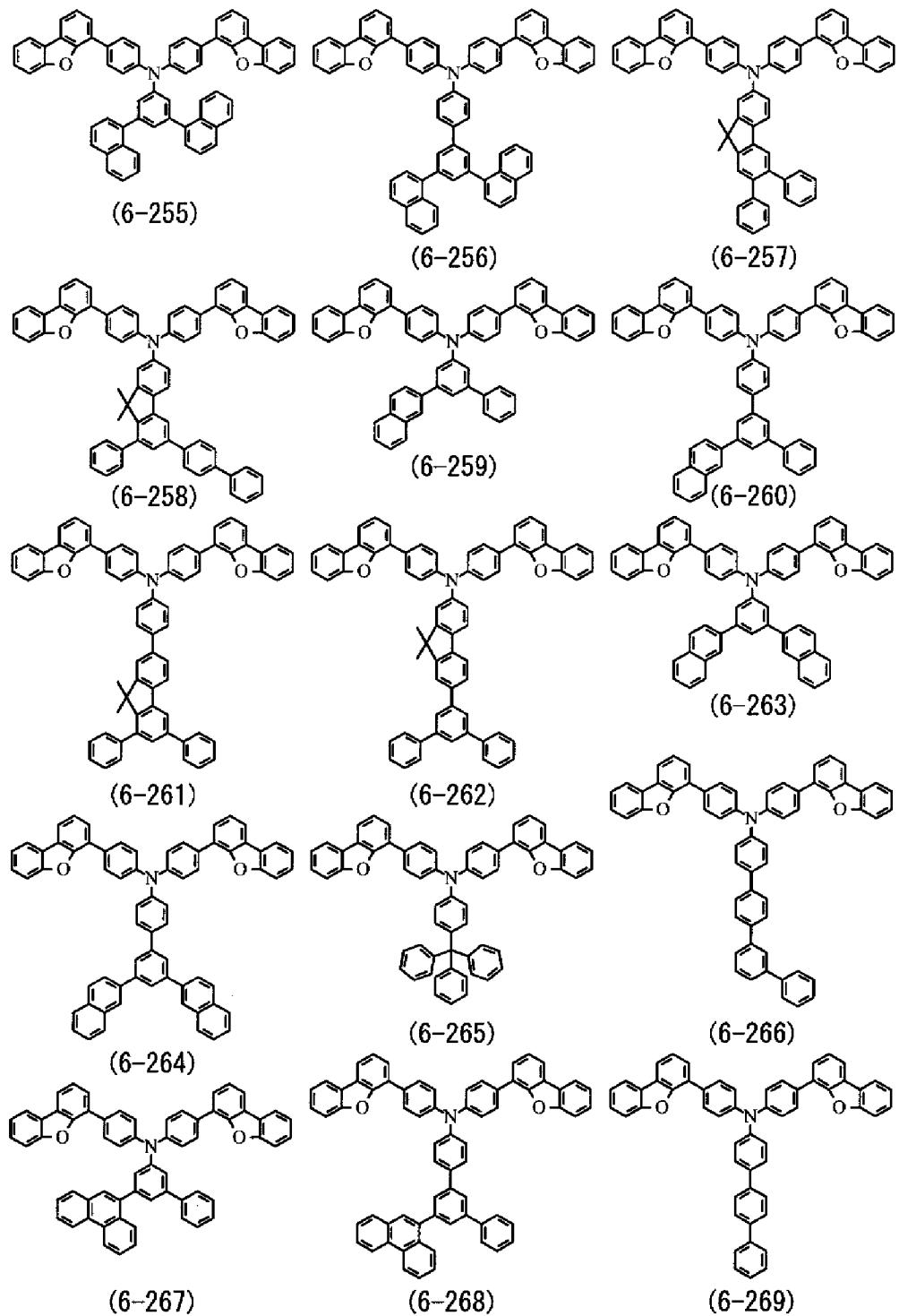
[0141]



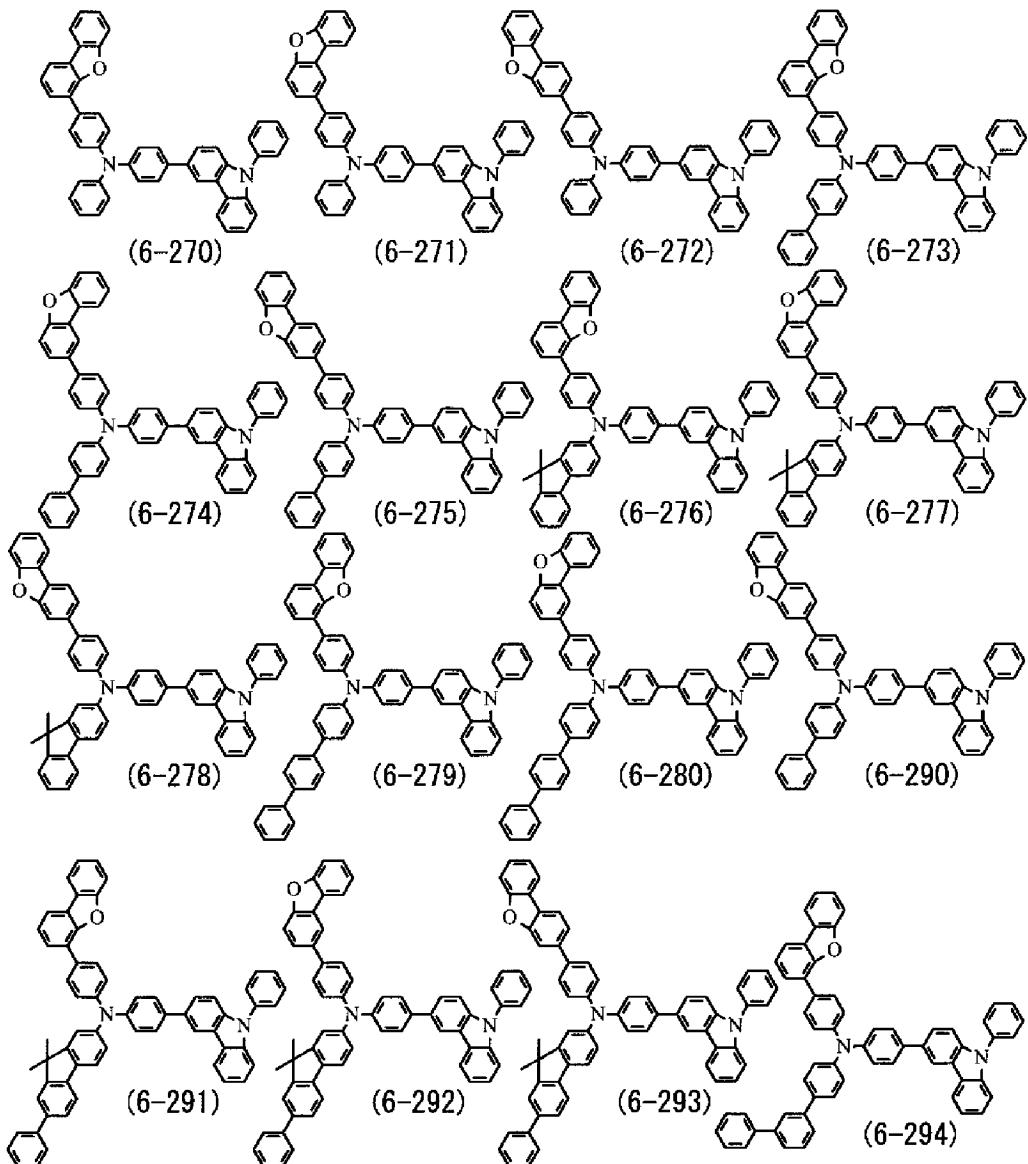
[0142]



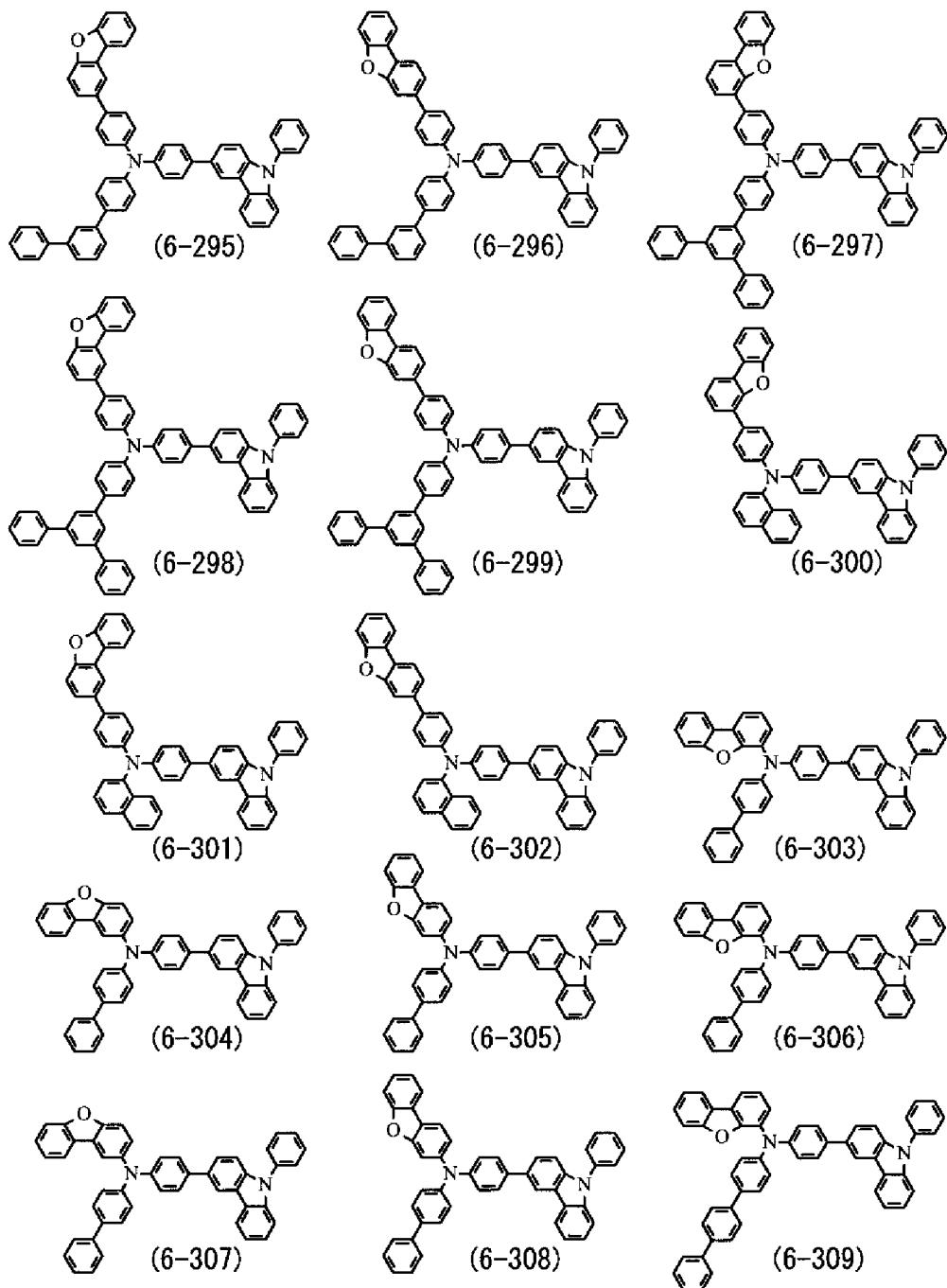
[0143]



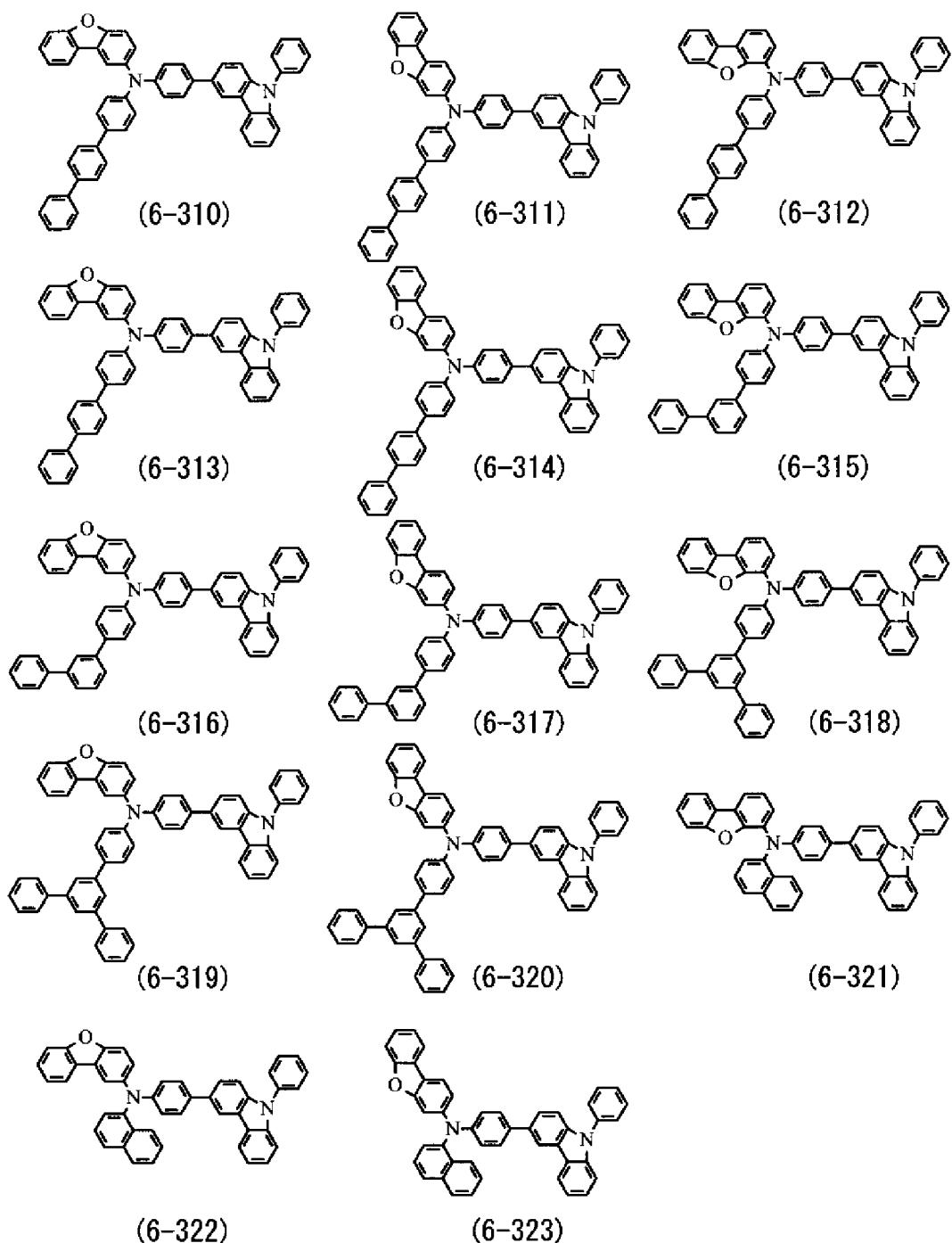
[0144]



[0145]

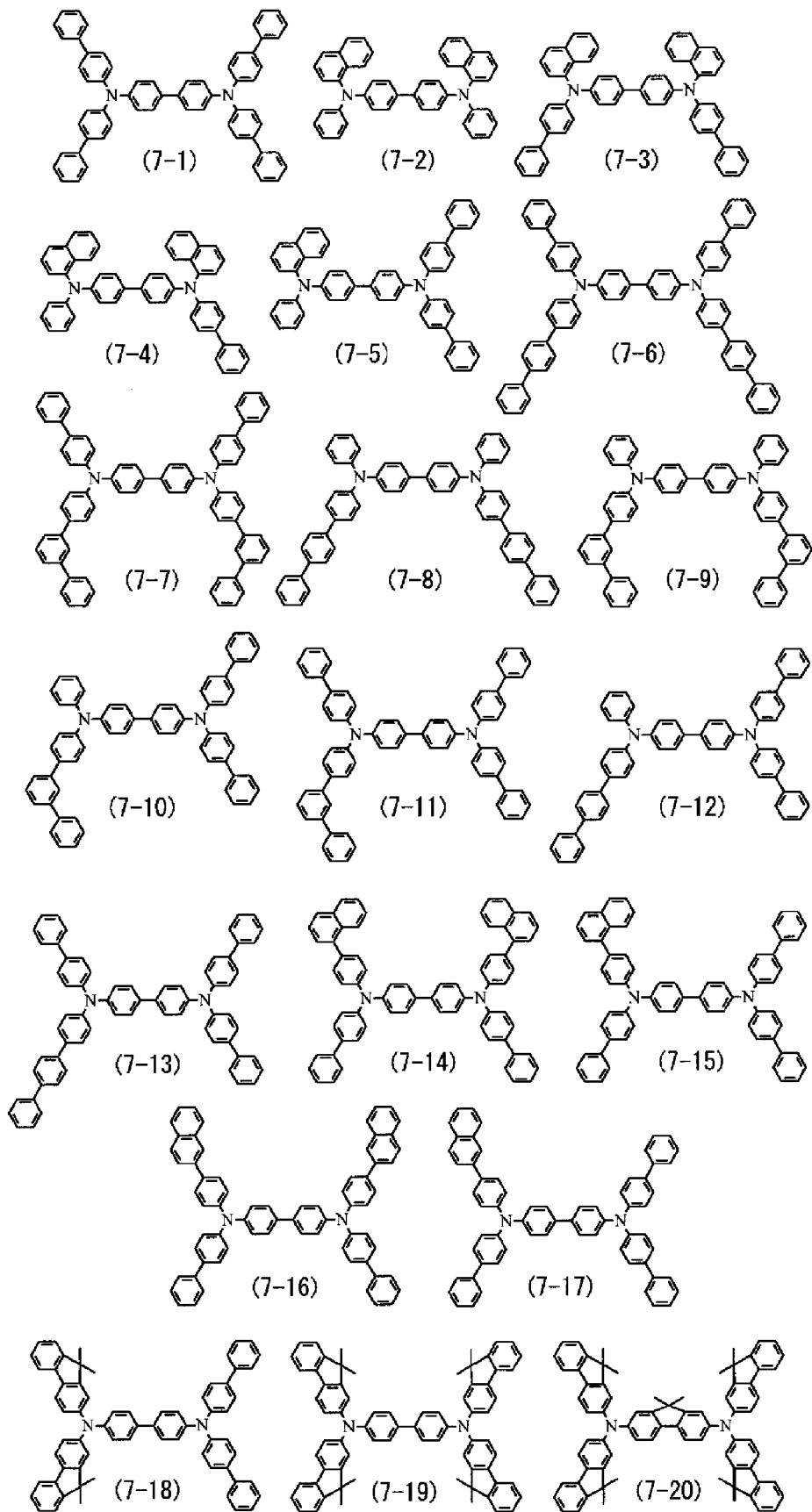


[0146]

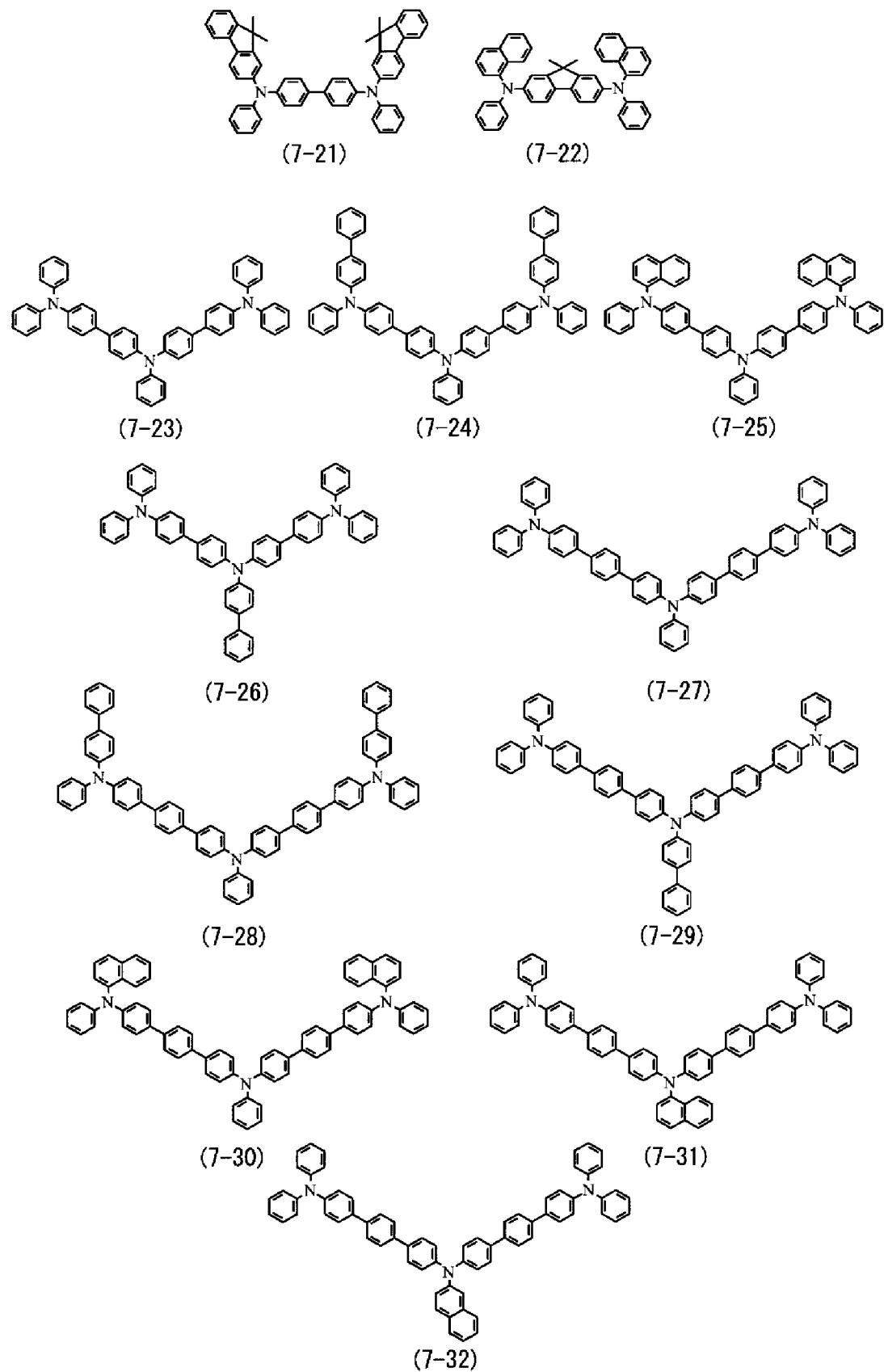


[0147] 通式(7)代表的化合物的具体例子包括以下结构式(7-1)~(7-45)等代表的化合物：

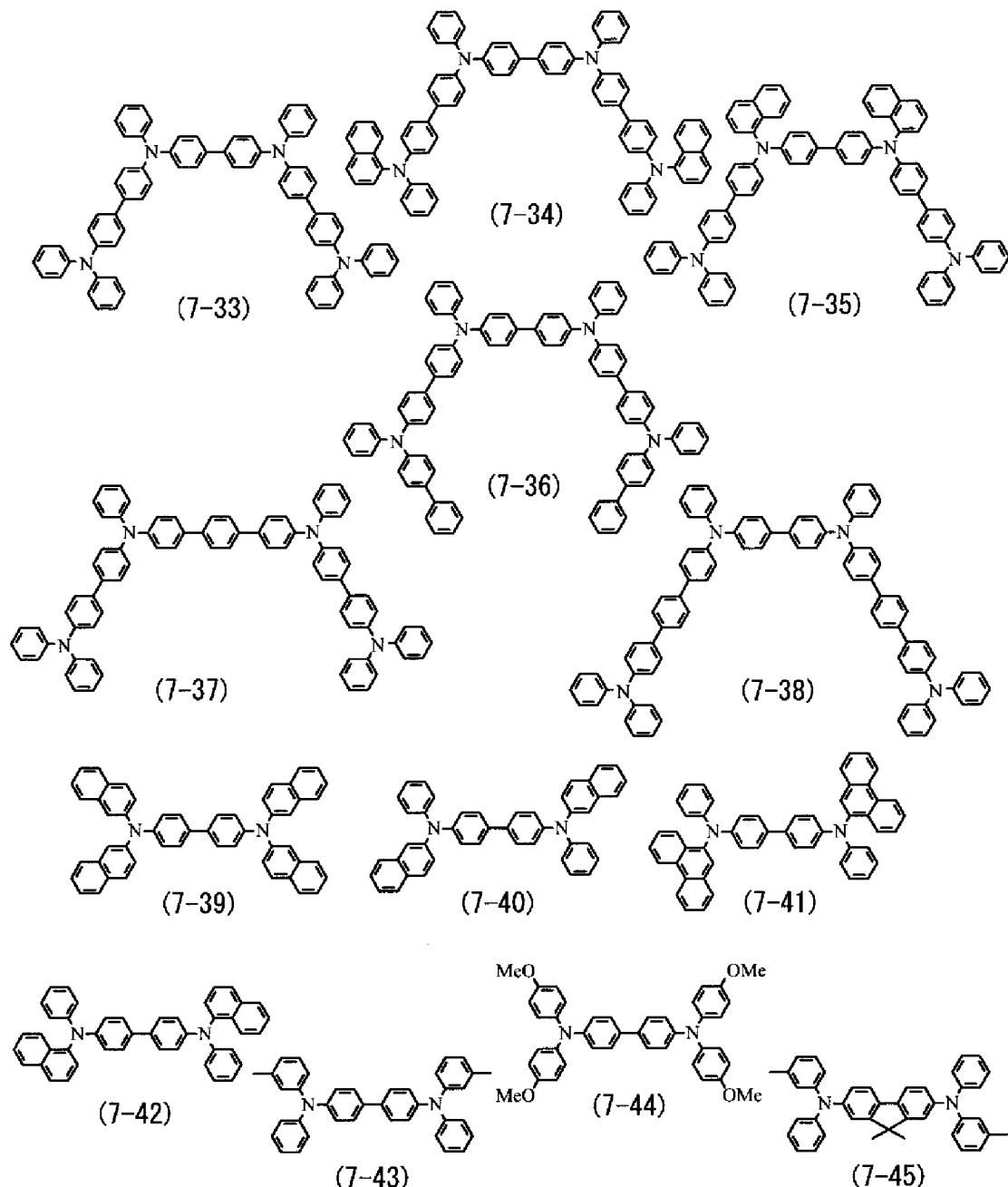
[0148]



[0149]

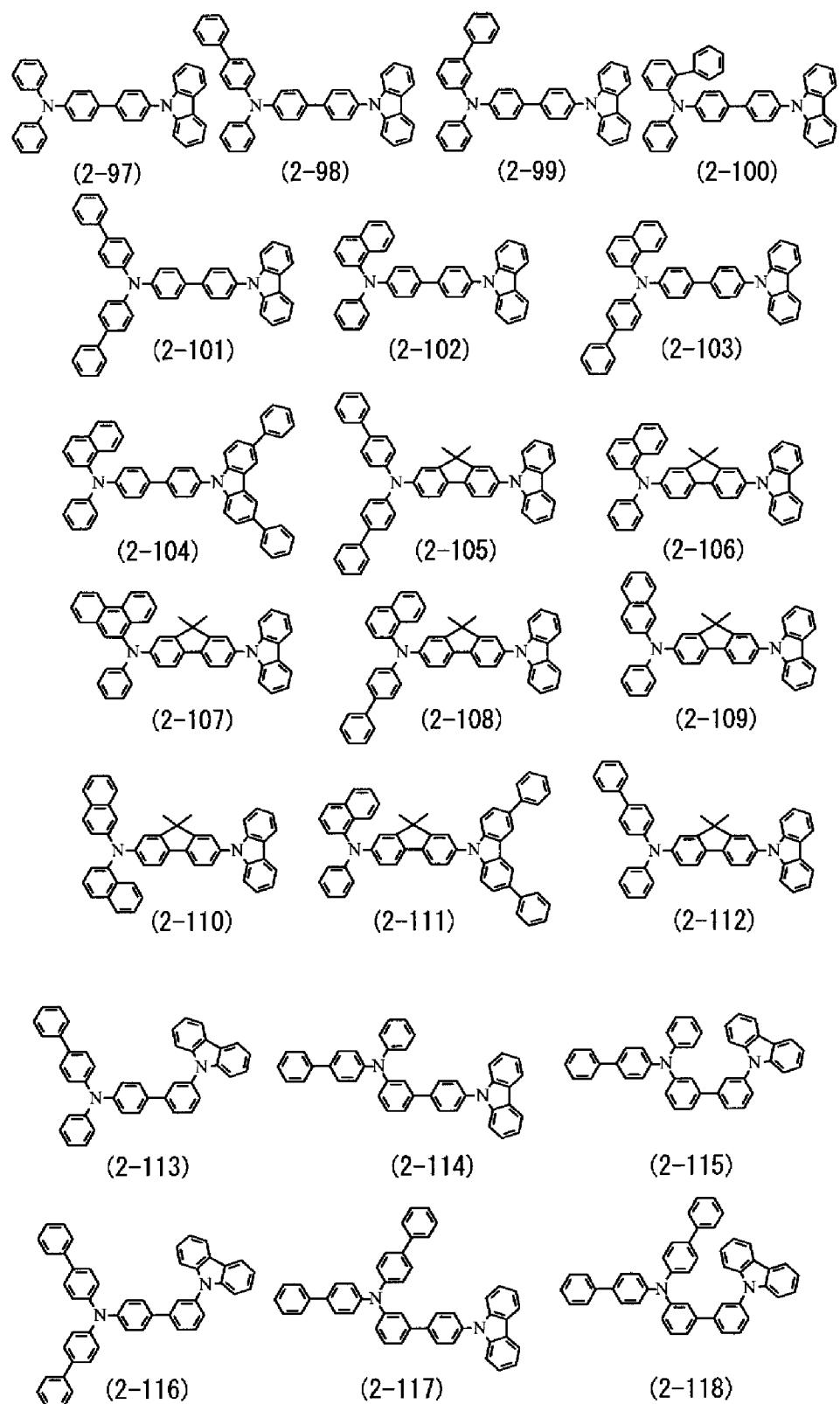


[0150]

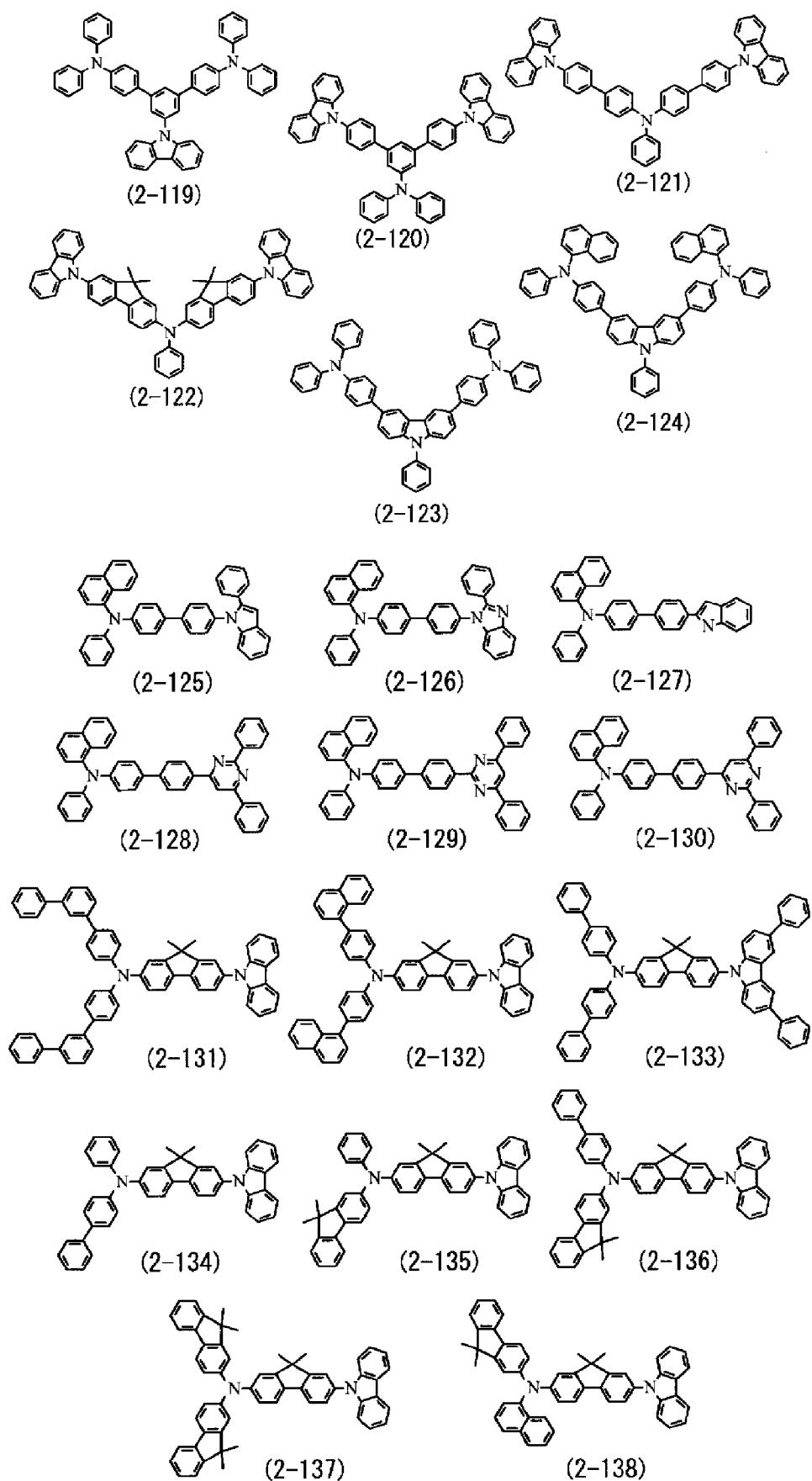


[0151] 此外,除了结构式(2-1)~(2-96)代表的磷光性主体材料之外,还可以使用上述通式(2)代表的以下结构式(2-97)~(2-166)等代表的化合物。应指出,尽管具有咔唑基团和吲哚基团的化合物例如被举出作为与L1连接的含氮烃基,但是本发明不限于此。例如,咪唑基团可以用作与L1连接的含氮烃基。

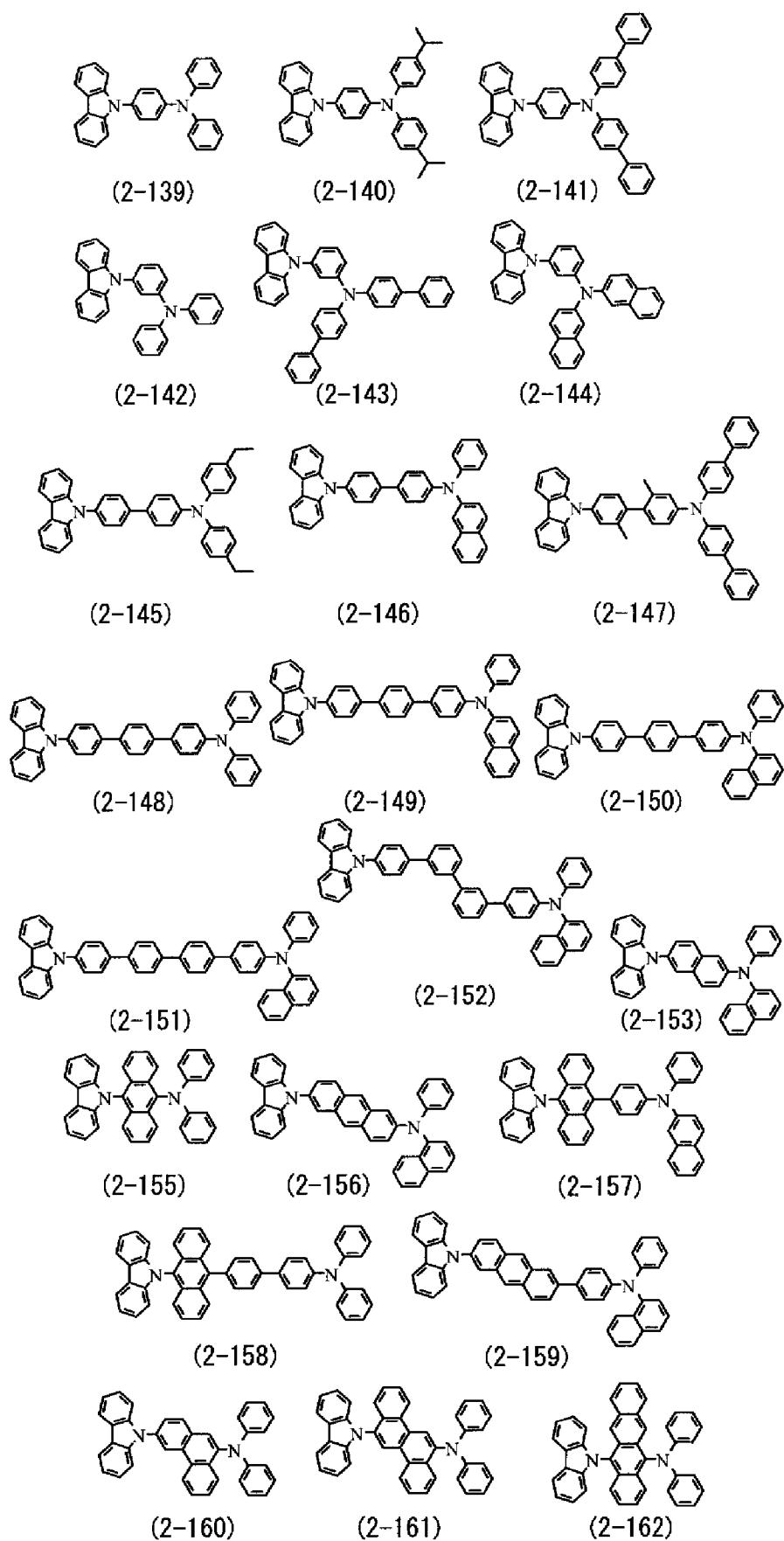
[0152]



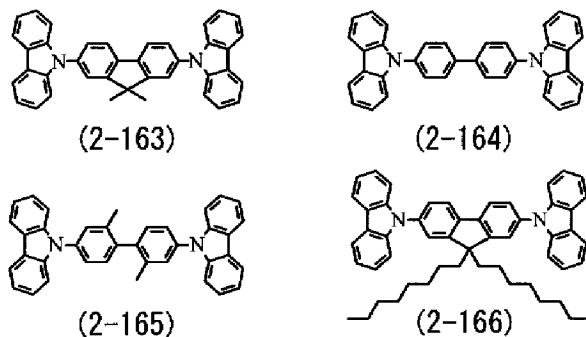
[0153]



[0154]



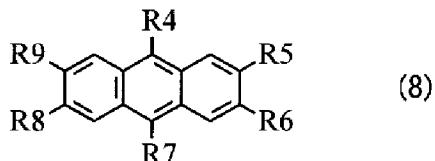
[0155]



[0156] 在蓝色发光层 16CB 中，通过施加电场，电子和空穴彼此再结合，从而蓝色发光层 16CB 发光。因此，蓝色发光层 16CB 设置在连接层 16D 的整个表面上。蓝色发光层 16CB 具有与作为主体材料的蒽化合物掺杂的蓝色或绿色荧光性染料的客体材料，从而发出蓝色光或绿色光。

[0157] 特别地，对于构成蓝色发光层 16CB 的主体材料，通式 (8) 代表的化合物优选用作主体材料：

[0158]



[0159] 其中 R4 ~ R9 是氢原子、卤原子、羟基、碳数 20 以下的烷基、烯基、具有羰基的基团、具有羰基酯基团的基团、具有烷氧基的基团、具有氰基的基团、具有硝基的基团、其衍生物、碳数 30 以下的具有甲硅烷基的基团、具有芳基的基团、具有杂环基的基团、具有氨基的基团或其衍生物。

[0160] 通式 (8) 代表的化合物中 R4 ~ R9 代表的具有芳基的基团例如包括苯基、1- 萍基、2- 萍基、芴基、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- 芘基 (chryseny1)、6- 芘基、2- 芸蒽基、3- 芸蒽基、2- 联苯基、3- 联苯基、4- 联苯基、o- 甲苯基、m- 甲苯基、p- 甲苯基和 p- 叔丁基苯基等。

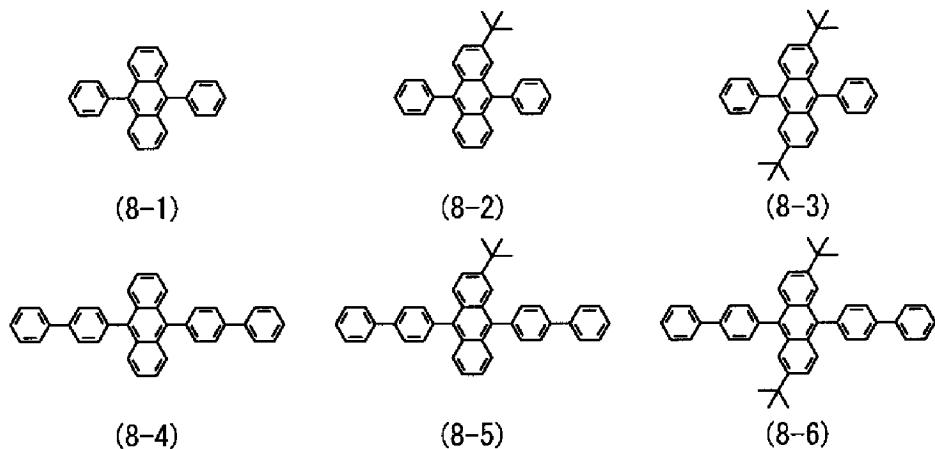
[0161] 此外，R4 ~ R9 代表的具有杂环基的基团包括含有氧原子 (O)、氮原子 (N) 和硫原子 (S) 作为杂原子的 5 元或 6 元芳香族环基：碳数 2 ~ 20 的稠合多环芳香族环基。这种杂环基例如包括噻吩基、呋喃基、吡咯基、吡啶基、喹啉基、喹喔啉基、咪唑并吡啶基和苯并噻唑基。代表性杂环基包括 1- 吡咯基、2- 吡咯基、3- 吡咯基、吡嗪基、2- 吡啶基、3- 吡啶基、4- 吡啶基、1- 呋喃基、2- 呋喃基、3- 呋喃基、4- 呋喃基、5- 呋喃基、6- 呋喃基、7- 呋喃基、1- 异呋喃基、2- 异呋喃基、3- 异呋喃基、4- 异呋喃基、5- 异呋喃基、6- 异呋喃基、7- 异呋喃基、2- 糠偶酰基、3- 糠偶酰基、2- 苯并呋喃基、3- 苟并呋喃基、4- 苟并呋喃基、5- 苟并呋喃基、6- 苟并呋喃基、7- 苟并呋喃基、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、8- 噻吩基、1- 异噻吩基、3- 异噻吩基、4- 异噻吩基、5- 异噻吩基、6- 噻吩基、7- 噻吩基、8- 噻吩基、1- 异喹啉基、3- 异喹啉基、4- 异喹啉基、5- 异喹啉基、6- 喹啉基、1- 咪唑基、2- 咪唑基、3- 咪唑基、4- 咪唑基、5- 咪唑基、6- 咪唑基、1- 菲啶基、2- 菲啶基、3- 菲啶基、4- 菲啶基。

基、6- 菲啶基、7- 菲啶基、8- 菲啶基、9- 菲啶基、10- 菲啶基、1- 吲啶基、2- 吲啶基、3- 吲啶基、4- 吲啶基和 9- 吲啶基等。

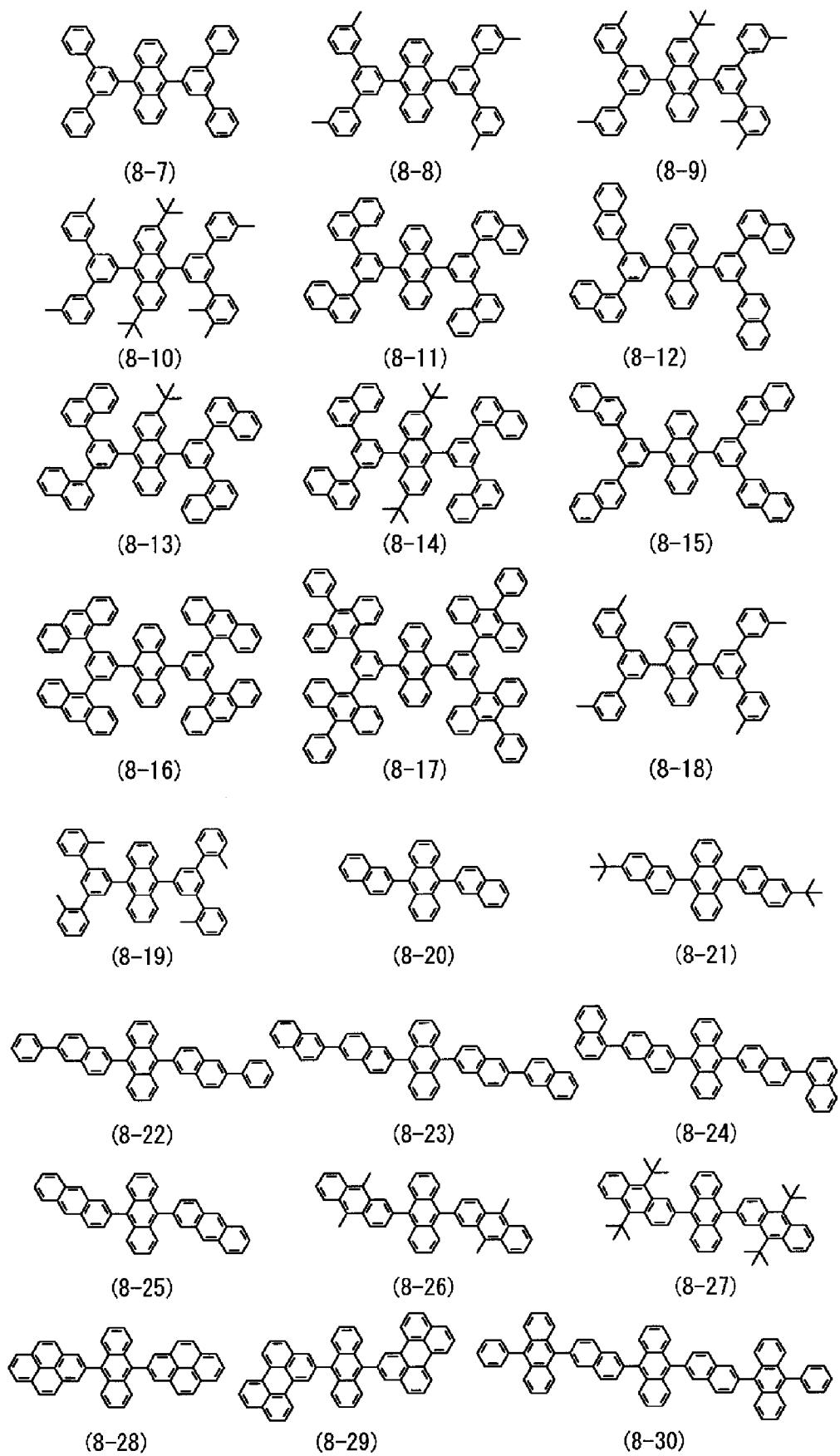
[0162] R4 ~ R9 代表的具有氨基的基团可以是烷基氨基、芳基氨基和芳烷基氨基等中的任一种。这些基团优选具有碳数 1 ~ 6 的脂肪族烃基和 / 或 1 ~ 4 个芳香族环基。这种基团包括二甲基氨基、二乙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基、二甲苯基氨基、二联苯基氨基和二萘基氨基。应指出，上述取代基可以形成由两个以上取代基构成的稠合环，或者可以是其衍生物。

[0163] 通式 (8) 代表的化合物的具体例子包括以下结构式 (8-1) ~ (8-51) 等代表的化合物：

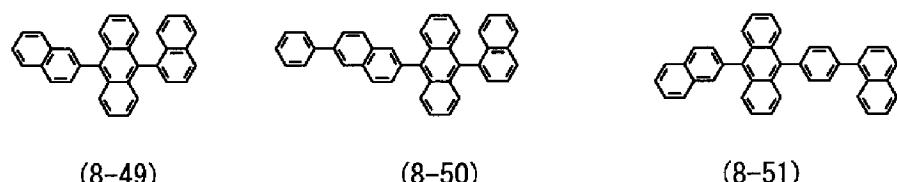
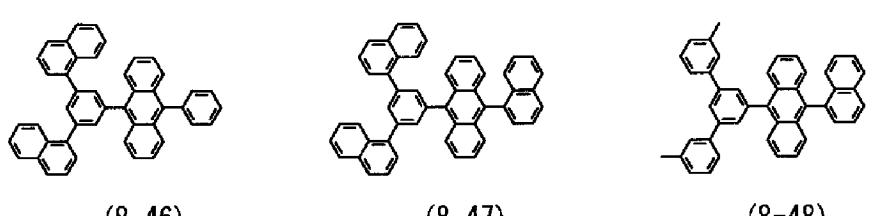
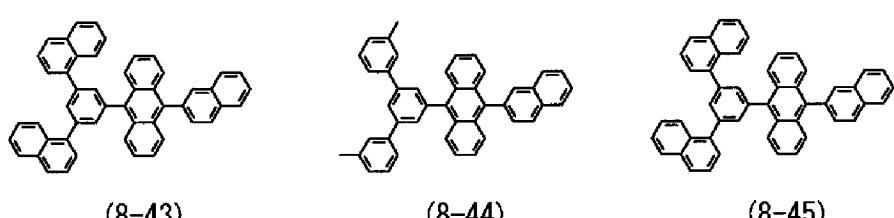
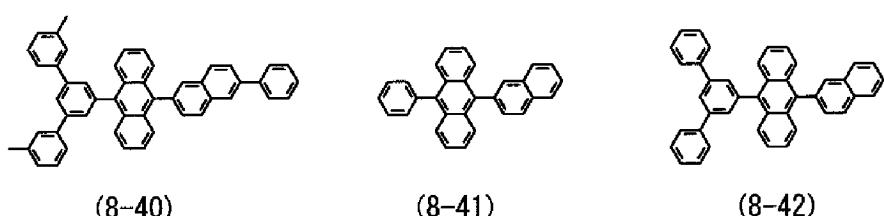
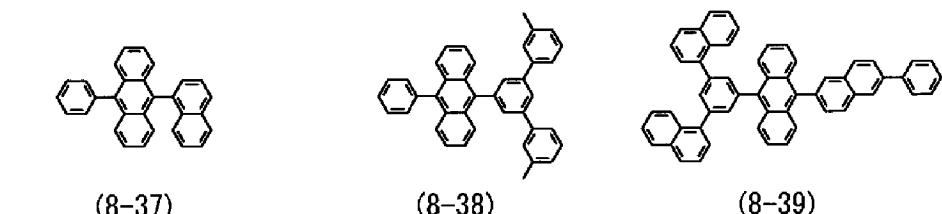
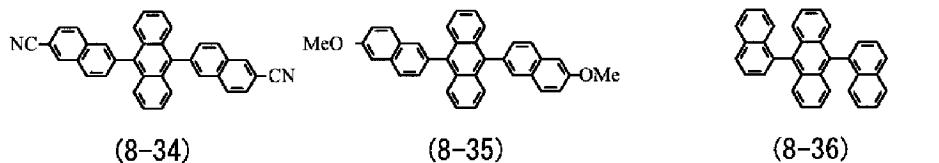
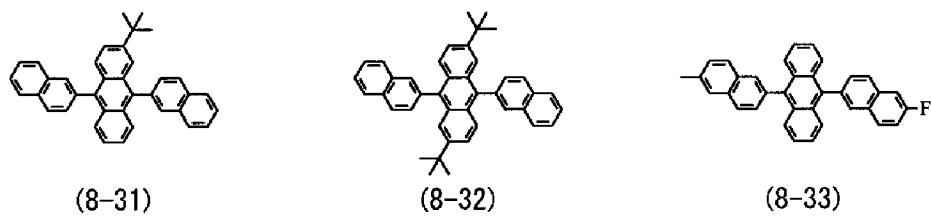
[0164]



[0165]



[0166]



[0167] 另一方面，具有高发光效率的低分子荧光材料或有机发光材料（如磷光染料或金属配合物）等用作构成蓝色发光层 16CB 的发光性客体材料。

[0168] 这里，蓝色发光性客体材料是指在发光波长范围约 400 ~ 490nm 的范围内具有峰值的化合物。诸如萘衍生物、蒽衍生物、并四苯衍生物、苯乙烯胺衍生物或双（吖嗪基）亚甲基硼配合物等有机材料用作这种化合物。特别地，优选地，这类化合物选自氨基萘衍生物、

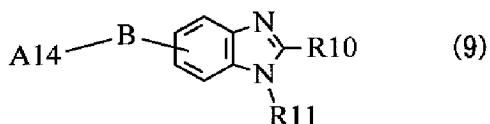
氨基蒽衍生物、氨基䓛衍生物、氨基芘衍生物、苯乙烯胺衍生物和双(吖嗪基)亚甲基硼配物。应指出,蓝色发光层中使用的材料不限于上述荧光材料,还可以使用磷光。在这种情况下,由于上述连接层 16D 是蓝色发光层 16CB 的空穴输送层,因此上述连接层 16D 优选被构造为具有比蓝色发光层 16CB 更高的三重能量。

[0169] 电子输送层 16E 被设置以提高向红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色发光层 16CB 的电子输送效率,并且在蓝色发光层 16CB 的整个表面上作为共用层形成。尽管取决于元件的整体结构,但是例如电子输送层 16E 的厚度优选为 5 ~ 300nm,更优选 10 ~ 170nm。

[0170] 具有优异电子输送能力的有机材料优选作为电子输送层 16E 的材料。向发光层(特别是,红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG)的电子输送效率提高,从而可以抑制红色有机 EL 元件 10R 和绿色有机 EL 元件 10G 由于后面将要说明的电场强度而引起的发光色的变化。具体而言,电子迁移率  $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs} \sim 1.0 \times 10^{-1}\text{cm}^2/\text{Vs}$  的含氮杂环衍生物可以用作这种有机材料。

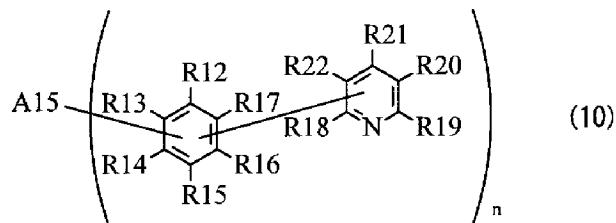
[0171] 尽管更具体的材料包括分别由以下通式 (9) ~ (11) 代表的苯并咪唑衍生物(通式 (9))、吡啶基苯基衍生物(通式 (10))和联吡啶衍生物(通式 (11)),但是本发明不限于此:

[0172]



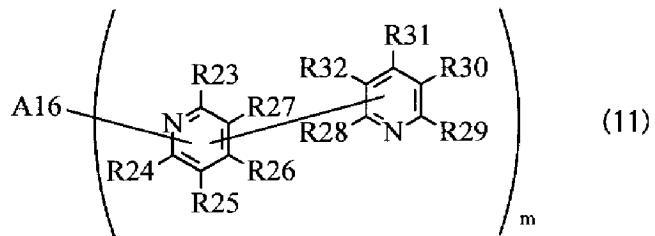
[0173] 其中 A14 是氢原子、卤原子、碳数 1 ~ 20 的烷基、具有 3 ~ 40 个芳香族环缩合在一起形成的多环芳香族烃基的碳数 6 ~ 60 的烃基、含氮杂环基或其衍生物;B 是单键、二价芳香族环基或其衍生物;和 R10 和 R11 独立地是氢原子、卤原子、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 6 ~ 60 的芳香族烃基、含氮杂环基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基或其衍生物,

[0174]



[0175] 其中 A15 是 2 ~ 5 个芳香族环缩合在一起形成的 n 价基团或其衍生物,具体而言,3 个芳香族环缩合在一起形成的 n 价并苯系芳香族环基或其衍生物;R12 ~ R17 独立地是氢原子、卤原子或者与 A15 或 R18 ~ R22 中任一个连接的自由原子价;R18 ~ R22 独立地是氢原子、卤原子或者与 R12 ~ R17 中任一个连接的自由原子价;n 是 2 以上的整数;和 n 个吡啶基苯基可以彼此相同或彼此不同,和

[0176]



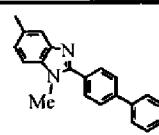
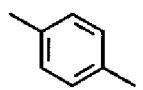
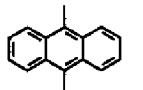
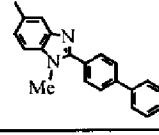
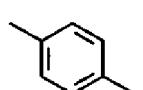
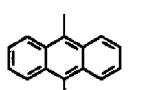
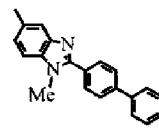
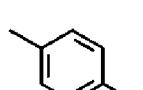
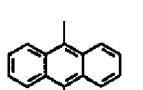
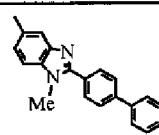
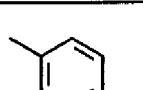
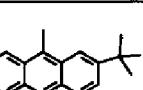
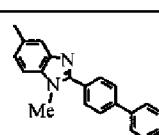
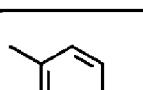
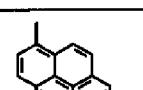
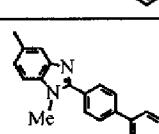
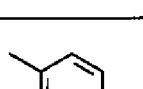
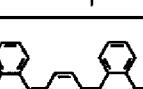
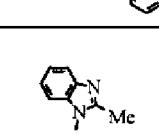
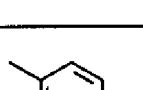
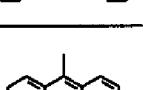
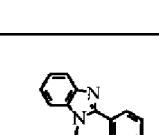
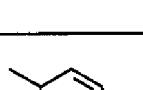
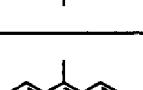
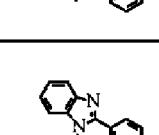
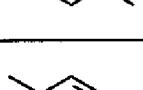
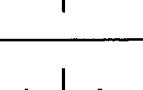
[0177] 其中 A16 是 2 ~ 5 个芳香族环缩合在一起形成的  $m$  价基团或其衍生物, 具体而言, 3 个芳香族环缩合在一起形成的  $m$  价并苯系芳香族环基或其衍生物; R23 ~ R27 独立地是氢原子、卤原子或者与 A16 或 R28 ~ R32 中任一个连接的自由原子价; R28 ~ R32 独立地是氢原子、卤原子或者与 R23 ~ R27 中任一个连接的自由原子价;  $m$  是 2 以上的整数; 和  $m$  个联吡啶基可以彼此相同或彼此不同。

[0178] 通式 (9) 代表的化合物的具体例子包括以下结构式 (9-1) ~ (9-49) 代表的化合物。应指出, Ar( $\alpha$ ) 对应于通式 (9) 中的含有 R10 和 R11 的苯并咪唑骨架, B 对应于通式 (9) 中的 B。此外, Ar(1) 和 Ar(2) 对应于通式 (9) 中的 R10 和 R11, 并且 Ar(1) 和 Ar(2) 以 Ar(1) 和 Ar(2) 的顺序结合到 B。

[0179]

|       | Ar ( $\alpha$ ) | B | Ar (1) | Ar (2) |
|-------|-----------------|---|--------|--------|
| (9-1) |                 |   |        |        |
| (9-2) |                 |   |        |        |
| (9-3) |                 |   |        |        |
| (9-4) |                 |   |        |        |
| (9-5) |                 |   |        |        |
| (9-6) |                 |   |        |        |
| (9-7) |                 |   |        |        |
| (9-8) |                 |   |        |        |

[0180]

|        | Ar ( $\alpha$ )   | B   | Ar (1)   | Ar (2)  |
|--------|---|---|--|---|
| (9-9)  |    |    |    |    |
| (9-10) |    |    |    |    |
| (9-11) |    |    |    |    |
| (9-12) |    |    |    |    |
| (9-13) |    |    |    |    |
| (9-14) |   |   |   |   |
| (9-15) |  |  |  |  |
| (9-16) |  |  |  |  |
| (9-17) |  |  |  |  |

[0181]

|        | Ar ( $\alpha$ ) | B | Ar (1) | Ar (2) |
|--------|-----------------|---|--------|--------|
| (9-18) |                 | / |        |        |
| (9-19) |                 | / |        |        |
| (9-20) |                 | / |        |        |
| (9-21) |                 | / |        |        |
| (9-22) |                 | / |        |        |
| (9-23) |                 | / |        |        |
| (9-24) |                 | / |        |        |
| (9-25) |                 | / |        |        |
| (9-26) |                 | / |        |        |

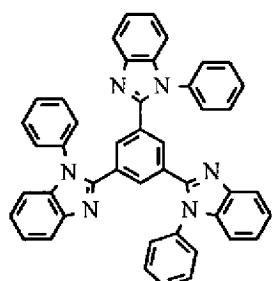
[0182]

|        | Ar ( $\alpha$ ) | B | Ar (1) | Ar (2) |
|--------|-----------------|---|--------|--------|
| (9-27) |                 | - |        |        |
| (9-28) |                 | - |        |        |
| (9-29) |                 | - |        |        |
| (9-30) |                 | - |        |        |
| (9-31) |                 | - |        |        |
| (9-32) |                 | - |        |        |
| (9-33) |                 | - |        |        |
| (9-34) |                 | - |        |        |
| (9-35) |                 | - |        |        |

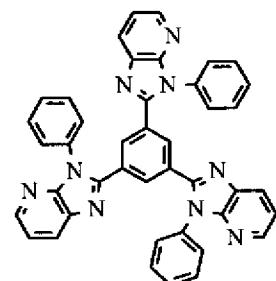
[0183]

|        | $\text{Ar}(\alpha)$ | B | $\text{Ar}(1)$ | $\text{Ar}(2)$ |
|--------|---------------------|---|----------------|----------------|
| (9-36) |                     | - |                |                |
| (9-37) |                     | - |                |                |
| (9-38) |                     | - |                |                |
| (9-39) |                     | - |                |                |
| (9-40) |                     | - |                |                |
| (9-41) |                     | - |                |                |
| (9-42) |                     | - |                |                |
| (9-43) |                     | - |                |                |

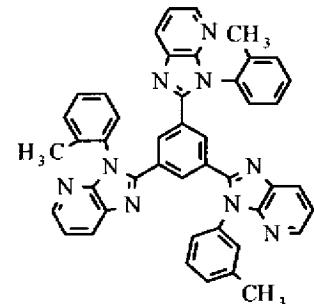
[0184]



(9-44)

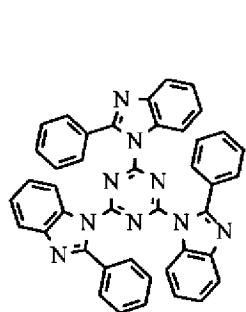


(9-45)

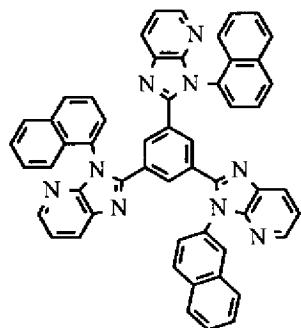


(9-46)

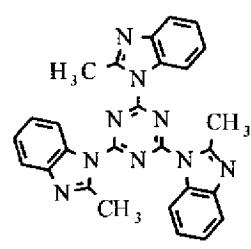
[0185]



(9-47)



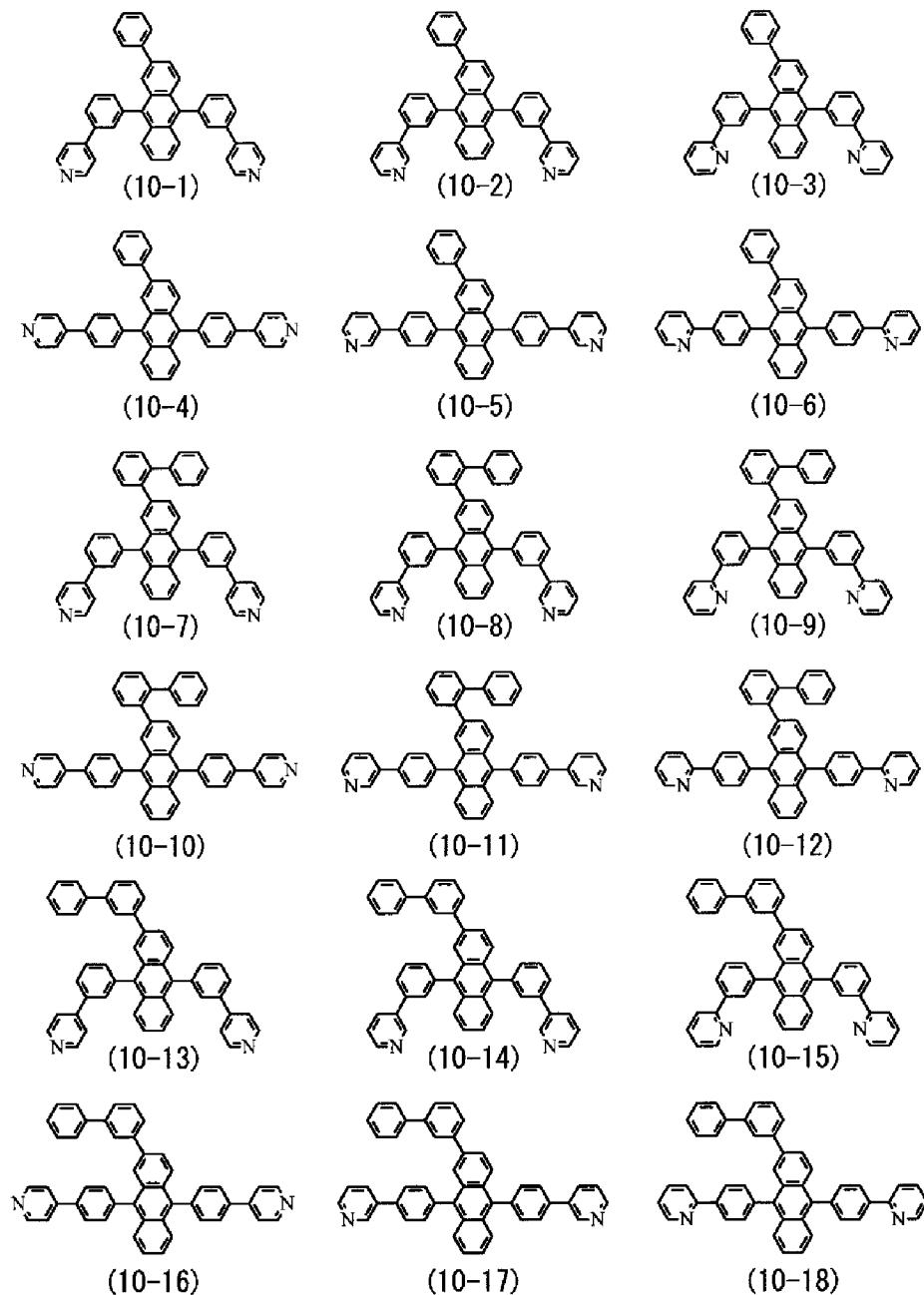
(9-48)



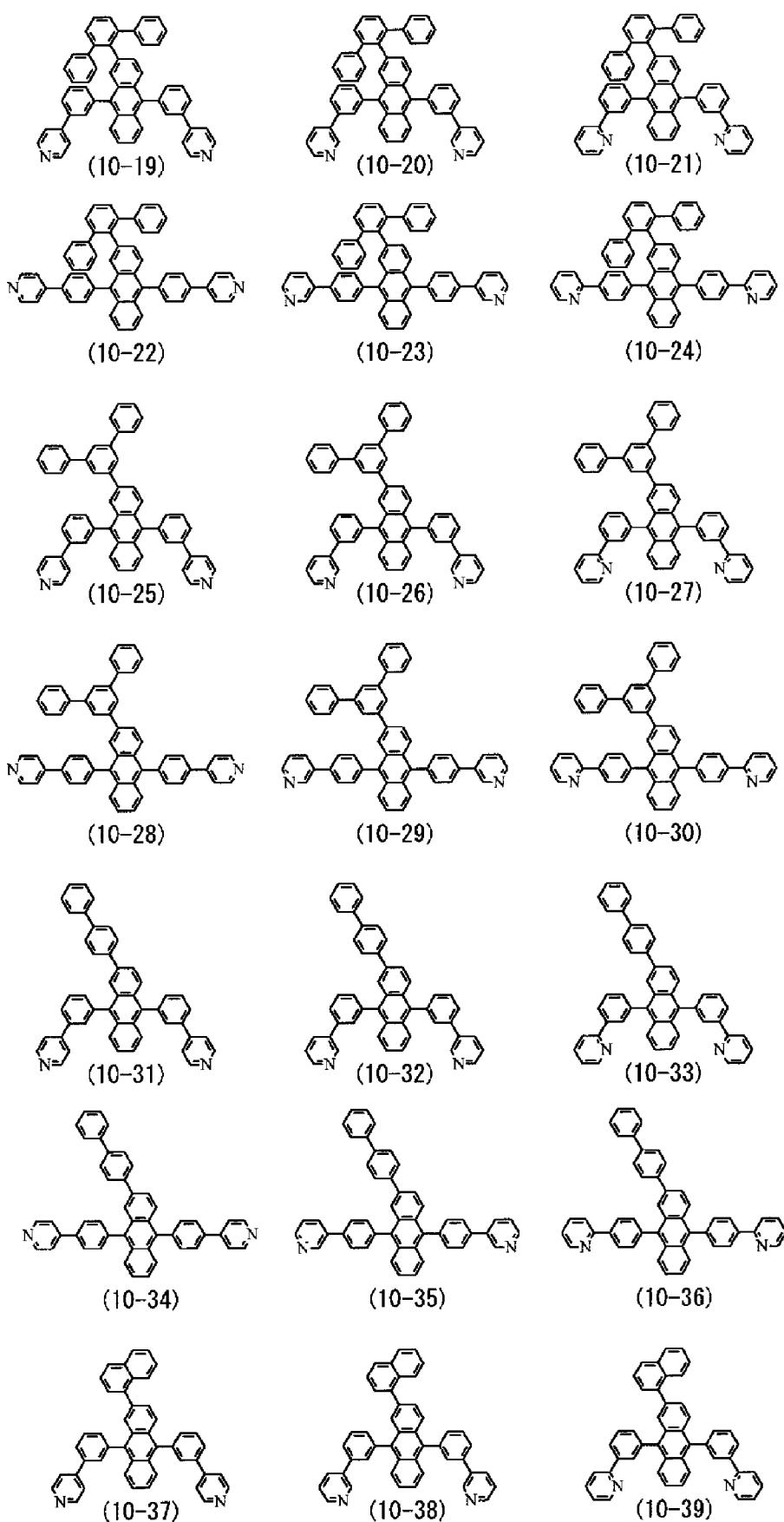
(9-49)

[0186] 通式 (10) 代表的化合物的具体例子包括以下结构式 (10-1) ~ (10-81) 等代表的化合物：

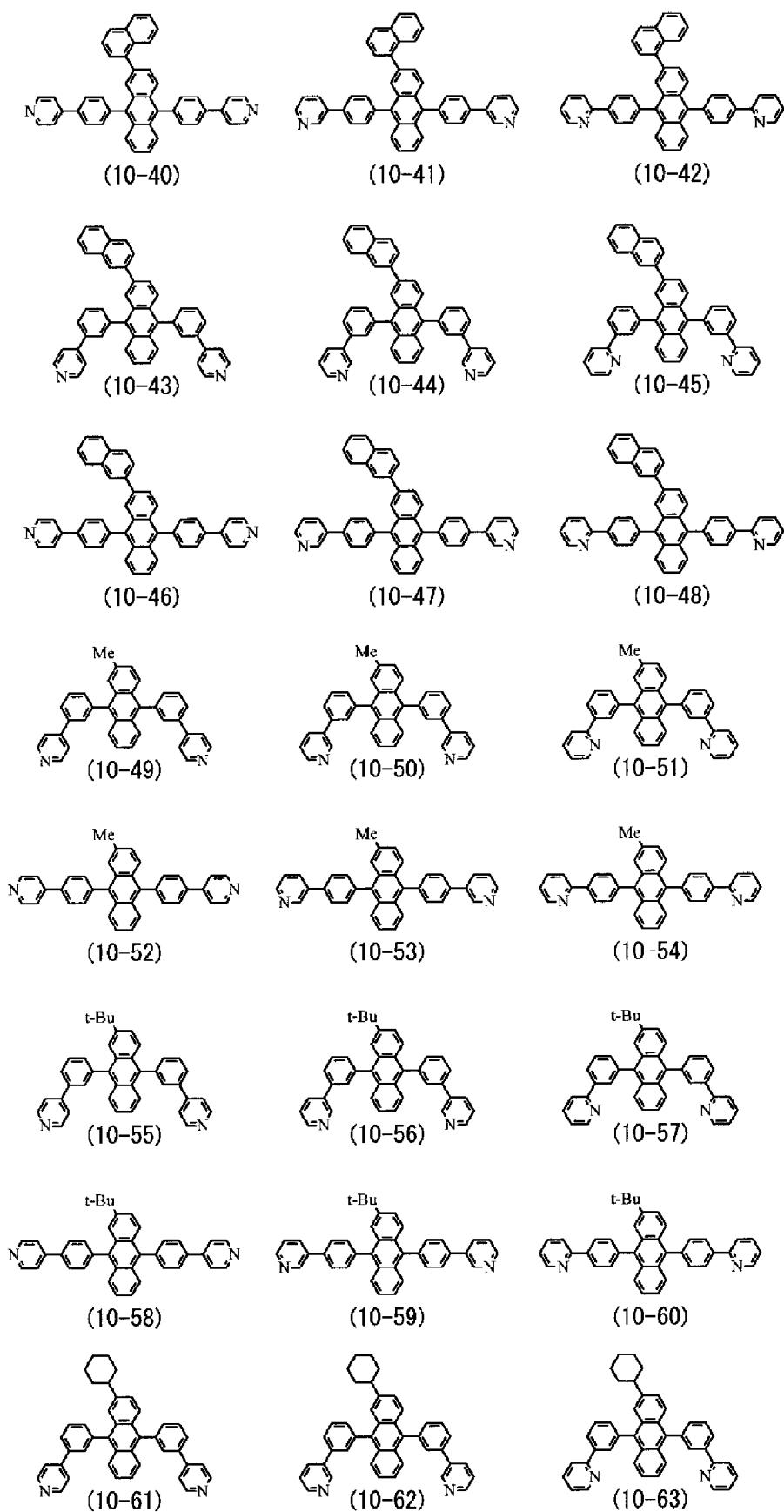
[0187]



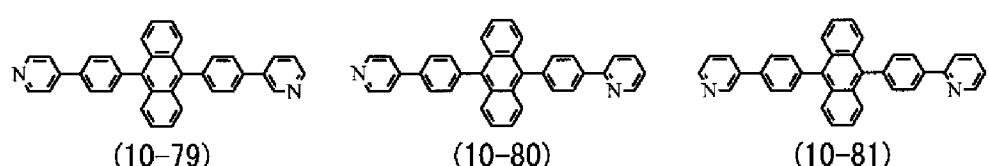
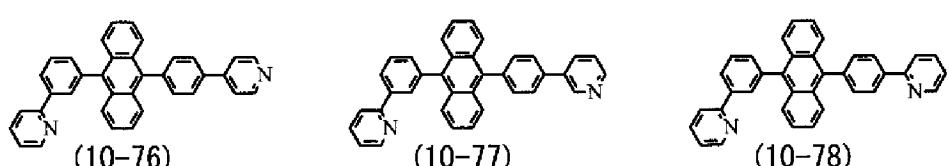
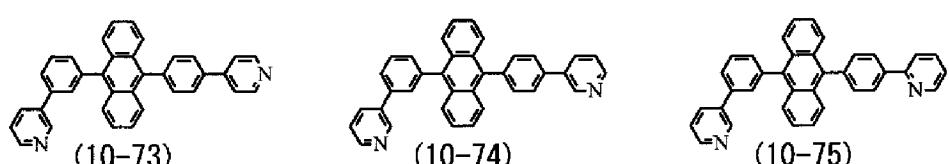
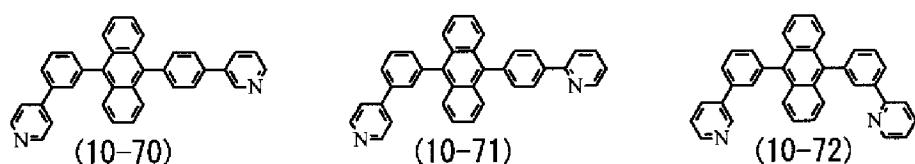
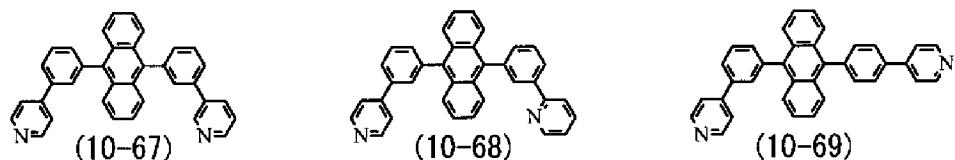
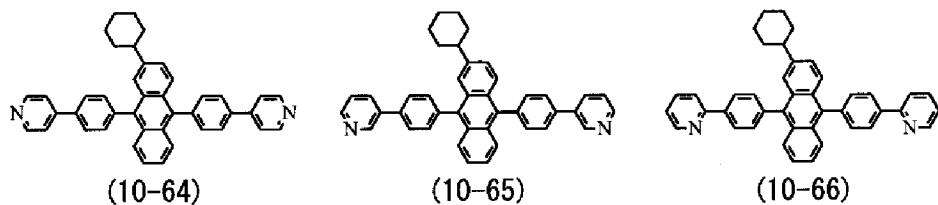
[0188]



[0189]

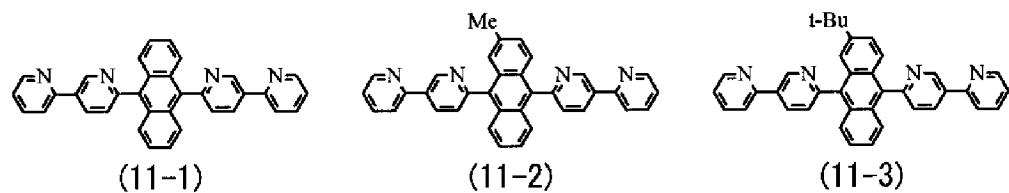


[0190]

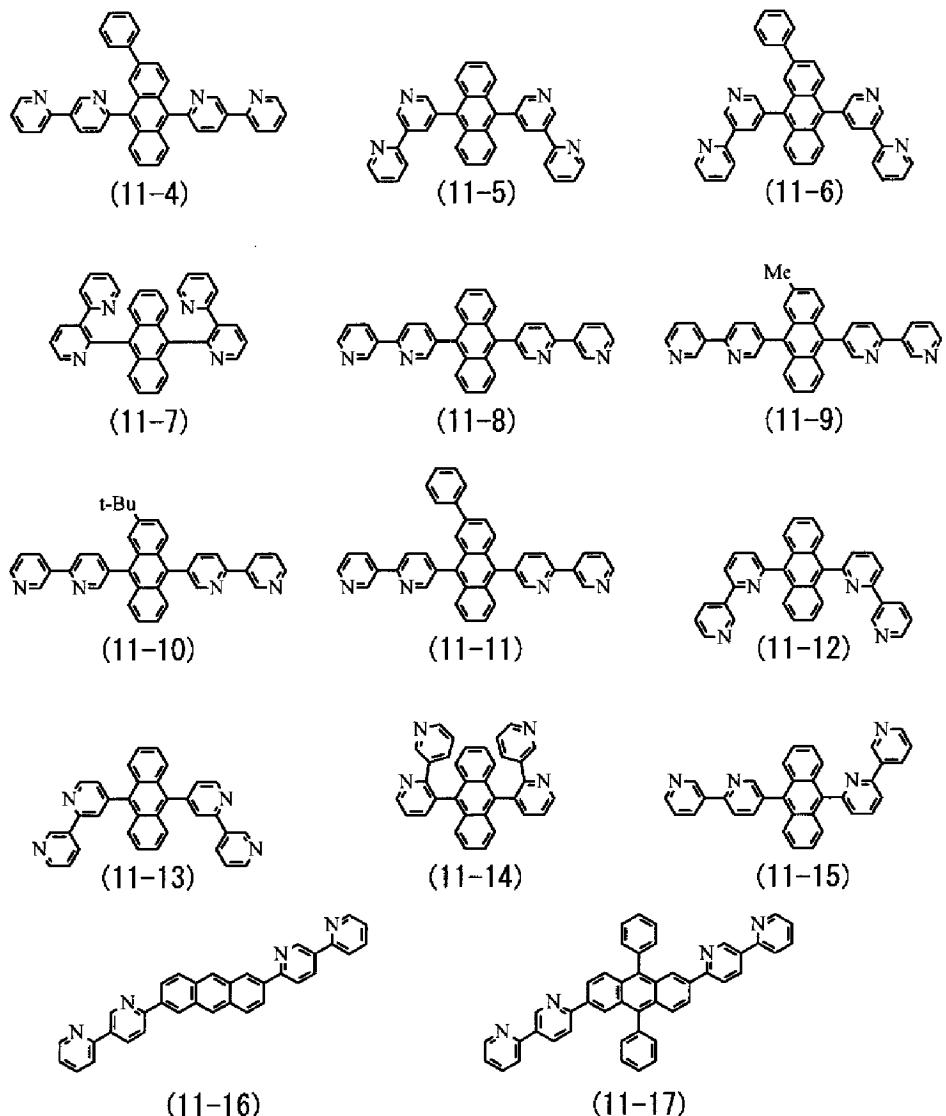


[0191] 此外,通式(11)代表的化合物的具体例子包括以下结构式(11-1)~(11-17)等代表的化合物:

[0192]



[0193]



[0194] 应指出，尽管上述化合物中具有蒽骨架的化合物优选作为电子输送层 16E 中使用的有机材料，但是本发明不限于此。例如，可以使用包括茋骨架或蒄骨架来代替蒽骨架的苯并咪唑衍生物、吡啶基苯基衍生物或联吡啶基衍生物。此外，不仅一种有机材料可以用在电子输送层 16E 中，而且在电子输送层 16E 中可以使用多种有机材料彼此混合或彼此层叠的有机材料。此外，上述化合物可以用在后面将要说明的电子注入层 16F 中。

[0195] 电子注入层 16F 被设置以提高电子注入效率，并且在电子输送层 16E 的整个表面上作为共用层形成。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 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) 或上述氧化物和复合氧化物的混合物例如可以用作电子注入层 16F 的材料。此外，电子注入层 16F 不限于这些材料。也就是说，例如，诸如钙 (Ca) 或钡 (Ba) 等碱土金属、诸如锂 (Li) 或铯 (Cs) 等碱金属、诸如铟 (In) 或镁 (Mg) 等功函数小的金属、或者这些金属中任一种金属的氧化物、复合氧化物或氟化物等可以单一物质的形式使用，或者为了使电子注入层 16F 的材料的稳定性提高而以这些金属、氧化物、复合氧化物或氟化物的混合物或合金的形式使用。此外，可以使用作为电子输送层 16E 的材料的通式 (6) ~ (8) 代表的任何有机材料。

[0196] 上电极 17 的厚度例如为 2 ~ 150nm，并且由金属导电膜制成。具体而言，导电金属

膜含有 Al、Mg、Ca 或 Na 的合金。特别地,镁与银的合金 (Mg-Ag 合金) 由于在薄膜中具有导电性和低吸收而优选作为上电极 17 的材料。尽管 Mg-Ag 合金中的镁与银的比率没有特别限制,但是该比例按厚度比优选为 Mg : Ag = 20 : 1 ~ 1 : 1。此外,上电极 17 的材料也可以是 Al 与 Li 的合金 (Al-Li 合金)。

[0197] 此外,上电极 17 的材料可以是由含有诸如喹啉铝配合物、苯乙烯胺衍生物或酞菁衍生物等有机发光材料的混合物形成的层。在这种情况下,上电极 17 可以具有由 MgAg 制成的能够透光的层作为第三层。应指出,在有源矩阵驱动方式的情况下,上电极 17 以固态膜状形成在基板 11 上,使得其通过有机层 16 和隔壁 15 与下电极 14 绝缘。此外,上电极 17 作为红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的共用电极形成。

[0198] 保护层 30 的厚度例如为 2 ~ 3 μm,并且可以由绝缘材料或导电材料形成。无机非晶绝缘材料,例如非晶硅 ( $\alpha$ -Si)、非晶碳化硅 ( $\alpha$ -SiC)、非晶氮化硅 ( $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>) 或非晶碳 ( $\alpha$ -C) 等,优选作为绝缘材料。由于这种无机非晶绝缘材料不构成晶粒,所以其透水性低并因而成为优异的保护膜。

[0199] 密封基板 40 位于红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的上电极 17 侧。此外,密封基板 40 与粘合层 (未图示) 一起将红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 密封。在通过密封基板向上发光的顶部发光型有机 EL 显示装置的情况下,密封基板 40 由诸如玻璃等对于从红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 发出的光透明的材料形成。密封基板 40 例如设置有滤色器 (未图示) 和作为黑矩阵的遮光膜 (未图示)。因此,密封基板 40 使由红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 产生的光射出,并吸收由红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 以及其间的配线所反射的外部光,从而改善对比度。应指出,其中上电极 17 是反射电极且射出从透明下电极 14 产生的光的结构不限于此。例如,保护层 30 和密封基板 40 可以分别由不透明材料制成。在这种情况下,滤色器和作为黑矩阵的遮光膜形成在下电极 14 侧的像素驱动电路 140 上,从而可以获得与上述相同的效果。

[0200] 滤色器包括顺次配置而分别与红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 对应的红色滤色器、绿色滤色器和蓝色滤色器 (均未图示)。红色滤色器、绿色滤色器和蓝色滤色器例如具有矩形形状并且其间没有间隙地形成。红色滤色器、绿色滤色器和蓝色滤色器由混合有颜料的树脂制成。因此,通过选择颜料,可以调节红色滤色器、绿色滤色器和蓝色滤色器,使得在目标红色、绿色或蓝色的波长区域的透光率变高,在其他波长区域的透光率变低。

[0201] 此外,滤色器中高透光率的波长范围与从共振器结构 MC1 射出的目标光的光谱的峰值波长  $\lambda$  一致。结果,在从密封基板 40 入射的外部光中,只有波长等于射出的目标光的光谱的峰值波长  $\lambda$  的外部光能够通过滤色器。此外,具有其他波长的外部光被防止进入 R、G 和 B 的有机 EL 元件 10R、10G 和 10B。

[0202] 遮光膜例如由混合有黑色着色剂的光学密度为 1 以上的黑色树脂膜构成或者由利用薄膜干涉的薄膜滤色器构成。特别地,遮光滤色器优选由黑色树脂膜构成,因为遮光滤色器可以低成本地容易地形成。薄膜滤色器例如通过层叠由金属、金属氮化物或金属氧化物形成的一层或多层薄膜形成,并且利用薄膜干涉使光衰减。具体而言,薄膜滤色器包括由

铬(Cr)和氧化铬(III)(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)交替层叠形成的薄膜滤色器。

[0203] 有机EL显示装置例如可以通过以下方式来制造。

[0204] 图5示出制造有机EL显示装置的方法的流程图。图6A～6J示出制造方法的顺序步骤。首先，在由上述材料制成的基板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制成的平坦化绝缘膜(未图示)。

[0205] (形成下电极14的步骤)

[0206] 接下来，在基板11的整个表面上形成例如由ITO制成的透明导电膜。此外，使该透明导电膜图案化，从而如图6A所示，形成分别对应于红色有机EL元件10R、绿色有机EL元件10G和蓝色有机EL元件10B的下电极14(步骤S101)。在这种情况下，下电极14通过平坦化绝缘膜(未图示)的接触孔(未图示)与驱动晶体管Tr1的漏极导通。

[0207] (形成隔壁15的步骤)

[0208] 接下来，相似地，如图6A所示，通过例如化学气相沉积(CVD)法在下电极14和平坦化绝缘膜(未图示)上沉积诸如SiO<sub>2</sub>等无机绝缘材料。此外，利用光刻技术和蚀刻技术使无机绝缘材料图案化，从而形成下隔壁15A。

[0209] 其后，相似地，如图6A所示，在下隔壁15A的预定位置中形成由上述感光性树脂制成的上隔壁15B，具体而言，在包围像素的发光区域的位置。结果，形成包括上隔壁15A和下隔壁15B的隔壁15(步骤S102)。

[0210] 在形成隔壁15之后，对基板11的形成有下电极14和隔壁15的那侧表面进行氧等离子体处理，去除附着在表面上的诸如有机物等污染物，从而提高润湿性。具体而言，在预定温度下，例如在约70～80℃下，加热基板11。接下来，在大气压力下使用氧气作为反应气体对基板11进行等离子体处理(O<sub>2</sub>等离子体处理)。

[0211] (进行斥水处理的步骤)

[0212] 在进行等离子体处理之后，进行斥水处理(步骤S103)，从而尤其是降低上隔壁15B的上表面和侧表面的润湿性。具体而言，在大气压力下使用四氟甲烷作为反应气体进行等离子体处理(CF<sub>4</sub>等离子体处理)。其后，将等离子体处理的加热冷却至室温，以对上隔壁15B的上表面和侧表面进行斥水处理，从而降低上隔壁15B的上表面和侧表面的润湿性。

[0213] 应指出，尽管下电极14的露出面和下隔壁15A略微受到CF<sub>4</sub>等离子体处理的影响，但是由于作为下电极14的材料的ITO和作为构成下隔壁15A的材料的SiO<sub>2</sub>等对氟的亲和力差，因此通过氧等离子体处理而润湿性改善的表面的润湿性保持原样。

[0214] (形成空穴注入层16AR、16AG和16AB的步骤)

[0215] 在进行斥水处理之后，如图6B所示，在由上隔壁15B包围的区域内，形成由上述材料制成的空穴注入层16AR、16AG和16AB(步骤S104)。通过诸如旋转涂布法或液滴排出法等涂布法形成空穴注入层16AR、16AG和16AB。特别地，当在上隔壁15B所包围的区域中选择性地布置空穴注入层16AR、16AG和16AB的形成材料时，优选使用作为液滴排出法的喷墨法或喷嘴涂布法。应指出，当空穴注入层16AR、16AG和16AB被形成为具有相同厚度时，通过狭缝涂布法等分别在各区域内一起涂布材料，从而可以减少步骤数量。

[0216] 具体而言，通过例如喷墨法在下电极14的露出面上布置作为空穴注入层16AR、16AG和16AB形成材料的聚苯胺或聚噻吩等的溶液或分散液。其后，进行热处理(干燥处理)，从而形成空穴注入层16AR、16AG和16AB。

[0217] 在热处理中,在溶剂或分散介质干燥之后,在高温下进行加热。在使用聚苯胺或聚噻吩等的导电性高分子的情况下,大气气氛或氧气气氛是优选的。其原因是由于氧气使导电性高分子氧化而容易表现出导电性。

[0218] 加热温度优选为150~300℃,更优选180~250℃。尽管取决于加热温度和气氛,但是加热时间优选为约5~300分钟,更优选10~240分钟。干燥完成后的膜厚度优选为5~100nm,更优选8~50nm。

[0219] (形成空穴输送层16BR、16BG和16BB的步骤)

[0220] 在空穴注入层16AR、16AG和16AB的形成完成之后,如图6C所示,分别形成对应于红色有机EL元件10R和绿色有机EL元件10G的含有上述高分子材料的空穴输送层16BR和16BG(步骤S105)。通过诸如旋转涂布法或液滴排出法等涂布法形成空穴输送层16BR和空穴输送层16BG。特别地,由于需要在由上隔壁15B所包围的区域中选择性地布置空穴输送层16BR和16BG的形成材料,所以优选利用作为液滴排出法的喷墨法或喷嘴涂布法。

[0221] 具体而言,通过例如喷墨法,在空穴注入层16AR和16AG的露出面上布置作为空穴输送层16BR和16BG形成材料的高分子聚合物和低分子材料的混合溶液或分散液。其后,进行热处理(干燥处理),从而形成红色有机EL元件10R和绿色有机EL元件10G的空穴输送层16BR和16BG。

[0222] 在热处理中,在溶剂或分散介质干燥之后,在高温下进行加热。含有氮气(N<sub>2</sub>)作为主要成分的气氛优选作为涂布气氛或用于干燥和加热溶剂的气氛。如果存在氧气和水分,则可能会降低制得的有机EL显示装置的发光效率和寿命。特别地,由于在加热步骤中氧气或水分的影响很大,因此需要注意。氧气浓度优选为0.1~100ppm,更优选0.1~50ppm。当氧气浓度大于100ppm时,形成的薄膜的界面可能被污染,因而得到的有机EL显示装置的发光效率和寿命降低。此外,当氧气浓度小于0.1ppm时,尽管元件特性方面没有问题,但是在现实的大规模生产过程中,用于保持氧气浓度小于0.1ppm的气氛的设备成本变大。

[0223] 此外,关于水分,露点例如优选为-80℃~-40℃。此外,露点更优选等于或小于-50℃,再更优选-80℃~-60℃。当存在露点高于-40℃的水分时,形成的薄膜的界面可能被污染,因而得到的有机EL显示装置的发光效率和寿命降低。此外,在水分的露点低于-80℃的情况下,尽管元件特性方面没有问题,但是在现实的大规模生产过程中,用于保持露点低于-80℃的气氛的设备成本变大。

[0224] 加热温度优选为100~230℃,更优选100~200℃。加热温度至少低于在形成空穴注入层16AR、16AG和16AB时的温度。尽管取决于温度和气氛,但是加热时间优选为约5~300分钟,更优选10~240分钟。尽管取决于元件的整体结构,但是干燥完成后的膜厚度优选为10~200nm,更优选15~150nm。

[0225] (形成红色发光层16CR和绿色发光层16CG的步骤)

[0226] 在红色有机EL元件10R和绿色有机EL元件10G的空穴输送层16BR和16BG的形成完成之后,如图6D所示,在红色有机EL元件10R的空穴输送层16BR上形成由含有上述磷光性掺杂剂的磷光性主体材料制成的红色发光层16CR。此外,在绿色有机EL元件10G的空穴输送层16BG上形成由含有上述磷光性掺杂剂的磷光性主体材料制成的绿色发光层16CG(步骤S106)。通过诸如旋转涂布法或液滴排出法等涂布法形成红色发光层16CR和绿色发光层16CG。特别地,由于需要在由上隔壁15B所包围的区域中选择性地布置红色发光

层 16CR 和绿色发光层 16CG 的形成材料,所以优选利用作为液滴排出法的喷墨法或喷嘴涂布法。

[0227] 具体而言,通过例如喷墨法,在空穴输送层 16BR 和 16BG 的露出面上布置作为红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 形成材料的磷光性主体材料溶解在溶剂中得到的混合溶液或分散液,在该溶剂中二甲苯和环己基苯以 2 : 8 的比例相互混合,使得磷光性主体材料例如掺杂有 1wt% 的磷光性掺杂剂。其后,通过与在上述形成红色有机 EL 元件 10R 和绿色有机 EL 元件 10G 的空穴输送层 16BR 和 16BG 的过程中所述的热处理(干燥处理)相同的方法和条件进行热处理,从而形成红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG。

[0228] (形成蓝色有机 EL 元件 10B 的空穴输送层 16BB 的步骤)

[0229] 在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的形成完成之后,如图 6E 所示,在蓝色有机 EL 元件 10B 的空穴注入层 16AB 上形成由上述低分子材料制成的空穴输送层 16BB(步骤 S107)。通过诸如旋转涂布法或液滴排出法等涂布法形成空穴输送层 16BB。特别地,由于需要在由上隔壁 15B 所包围的区域中选择性地布置空穴输送层 16BB 的形成材料,所以优选利用作为液滴排出法的喷墨法或喷嘴涂布法。

[0230] 具体而言,通过例如喷墨法,在空穴注入层 16AB 的露出面上布置作为空穴输送层 16BB 形成材料的低分子材料的溶液或分散液。其后,通过与在上述形成红色有机 EL 元件 10R 和绿色有机 EL 元件 10G 的空穴输送层 16BR 和 16BG 的过程中所述的热处理(干燥处理)相同的方法和条件进行热处理,从而形成空穴输送层 16BB。

[0231] (关于步骤的顺序)

[0232] 可以按任何顺序进行红色有机 EL 元件 10R 和绿色有机 EL 元件 10G 的空穴输送层 16BR 和 16BG 的形成步骤、蓝色有机 EL 元件 10B 的空穴输送层 16BB 的形成步骤以及红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的形成步骤。然而,需要至少预先形成待形成的层在其上展开的下层,并且需要在加热步骤和干燥步骤中进行加热步骤。此外,需要在加热步骤中的温度至少等于或低于前一步骤中的温度下进行涂布。例如,在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的加热温度为 130°C 并且蓝色有机 EL 元件 10B 的空穴输送层 16BB 的加热温度也为 130°C 时,可以进行红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的涂布,而未进行干燥。然后,在进行蓝色有机 EL 元件 10B 的空穴输送层 16BB 的涂布后,可以进行干燥和加热红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色有机 EL 元件 10B 的空穴输送层 16BB 的步骤。

[0233] 应指出,当空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 由相同材料制成并被形成为具有均匀厚度时,如上所述,通过狭缝涂布法等在各区域内的整个表面上一起形成作为共用层的空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB。结果,可以减少步骤数量。具体而言,通过诸如狭缝涂布法等涂布法,在空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 的整个表面上形成作为共用层的空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 之后,通过与在上述形成红色有机 EL 元件 10R 和绿色有机 EL 元件 10G 的空穴输送层 16BR 和 16BG 的过程中所述的热处理(干燥处理)相同的方法和条件进行热处理。其后,如上所述,形成红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG。

[0234] 此外,在上述各步骤中,干燥步骤和加热步骤优选分开进行。其原因是由于在干燥步骤中,涂布的湿膜极易于流动,因此容易引起膜不均匀性。优选的干燥步骤利用在常压下均匀进行真空干燥的方法。此外,优选在干燥过程中没有风吹过下进行干燥。在加热步骤中,在某种程度上蒸发掉溶剂以降低流动性,从而获得硬化膜。通过从该状态缓慢地加热

膜,能够除去微量的残存溶剂,并在分子水平上重新排列发光材料和空穴输送层的材料。

[0235] (形成连接层 16D 的步骤)

[0236] 在形成红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 之后,如图 6F 所示,通过蒸发法,在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的整个表面上形成作为共用层的由上述低分子材料制成的连接层 16D(步骤 S108)。

[0237] (形成蓝色发光层 16CB 的步骤)

[0238] 在红色发光层 16CR、绿色发光层 16CG 和蓝色空穴输送层 16BB 的形成完成之后,如图 6G 所示,通过蒸发法,在连接层 16D 的整个表面上形成作为共用层的由上述低分子材料制成的蓝色发光层 16CB(步骤 S109)。

[0239] (形成电子输送层 16E、电子注入层 16F 和上电极 17 的步骤)

[0240] 在蓝色发光层 16CB 的形成完成之后,如图 6H、图 6I 和图 6J 所示,通过蒸发法,在蓝色发光层 16CB 的整个表面上顺次形成由上述材料制成的电子输送层 16E、电子注入层 16F 和上电极 17(步骤 S110、S111 和 S112)。

[0241] 在上电极 17 的形成完成之后,如图 3 所示,通过能够获得能量小到对下层没有影响程度的沉积粒子的沉积方法(如蒸发法或 CVD 法)形成保护层 30。例如,当形成由非晶氮化硅制成的保护层 30 时,通过 CVD 法形成厚度  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  的保护层 30。在这种情况下,为了防止由于有机层 16 的劣化而导致亮度降低,优选地,将沉积温度设定为常温。此外,为了防止保护层 30 的剥落,优选地,在使膜的应力最小的条件下沉积保护层 30。

[0242] 在不使用微细掩模的情况下在整个表面上形成作为固态膜的连接层 16D、蓝色发光层 16CB、电子输送层 16E、电子注入层 16F、上电极 17 和保护层 30。此外,蓝色发光层 16CB、电子输送层 16E、电子注入层 16F、上电极 17 和保护层 30 优选在未暴露于大气中的情况下在同一沉积装置内连续形成。结果,可防止大气中的水分所引起的有机层 16 的劣化。

[0243] 应指出,在与下电极 14 同一步骤中形成辅助电极(未图示)的情况下,在形成上电极 17 之前,可以通过诸如激光烧蚀等技术去除在辅助电极的上部作为固态膜形成的有机层 16。结果,上电极 17 可以直接连接至辅助电极,从而改善了接触性。

[0244] 在保护层 30 的形成完成之后,例如,在由上述材料制成的密封基板 40 上形成由上述材料制成的遮光膜。接下来,通过旋转涂布法等将红色滤色器(未图示)的材料涂布在密封基板 40 上,然后通过光刻技术进行图案化,然后烧结,从而形成红色滤色器。接下来,与红色滤色器(未图示)的情况类似地,顺次形成蓝色滤色器和绿色滤色器(均未图示)。

[0245] 其后,在保护层 30 上形成粘合层(未图示),并且通过粘合层贴合密封基板 40。这样,完成了图 1 ~ 3 所示的有机 EL 显示装置 1。

[0246] 在有机 EL 显示装置 1 中,通过写入晶体管 Tr2 的栅极将扫描信号从扫描线驱动电路 130 供给到各像素。此外,通过写入晶体管 Tr2 从信号线驱动电路 120 供给的图像信号被保持在保持电容 Cs 中。换句话说,响应于保持电容 Cs 中所保持的信号,对驱动晶体管 Tr1 的开 / 关进行控制。结果,驱动电流 Id 注入到红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B,从而通过空穴和电子的再结合进行发光。在底部发光的情况下,光穿过下电极 14 和基板 11 射出。另一方面,在顶部发光的情况下,光穿过上电极 17、滤色器(未图示)和密封基板 40 射出。

[0247] 如前所述,近年来开发了使用内部量子效率比常规用作发光材料的荧光发光材料

更高的磷光材料的有机 EL 显示装置。然而,实际上,不可能利用磷光材料本来具有的内部量子效率,从而造成发光效率下降。这牵涉到上述磷光的发光原理。磷光材料经由能级更低的三重态从单重态返回到基态。为此,为了获得高效率的磷光发光,作为磷光发光层中包含的主体基质的材料以及与磷光发光层邻近的层的材料的激励三重能量均要求比主体基质连同磷光发光层中包含的磷光发射体的激励三重能量更大。

[0248] 一般地,尽管在荧光的主体材料中,激励单重能量 S1BH 比荧光掺杂剂材料的更大,但是激励三重能量 T1BH 不必需比荧光掺杂剂材料的更大。因此,荧光的主体材料不适合作为与磷光发光层邻近的层的材料。例如,下面说明上述日本专利未审查公开 No. 2006-140434 中举出的其中含有蒽衍生物的蓝色发光层在含有磷光发光材料的发光层上部被设置作为共用层的有机 EL 显示装置。由于蒽衍生物的激励三重能量 T1BH 相对较小为约 1.9 eV,因此对于发光波长在 500 ~ 720 nm 的可见光区内的磷光发射体,蒽衍生物不能将激励三重能量限定在发光层内。为此,三重能量扩散进入蓝色发光层,从而磷光发光层的发光效率降低。此外,还造成蓝色发光层中的发光量变化而改变色度的问题。

[0249] 另一方面,在第一实施方案中,由低分子材料制成的连接层 16D 设置在对应于各元件形成的红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 与作为固态膜形成的蓝色发光层 16CB 之间。结果,可防止在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 中被激励的发光材料的激励能量扩散进入邻近层,特别是进入蓝色发光层 16CB,从而允许激励能量保持在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 内。

[0250] 按此方式,在第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 中,连接层 16D 设置在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 与蓝色发光层 16CB 之间。因此,在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 中被激励的发光材料的激励能量被限定在红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 内。结果,红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的发光效率提高。此外,由于可防止能量扩散进入蓝色发光层 16CB,所以可抑制由于蓝色发光层 16CB 中的发光量变化而造成的色度变化,从而增大色纯度。

[0251] 此外,由于连接层 16D 和空穴输送层 16BB 之间的基态能差设置为等于或小于 0.4 eV,所以向蓝色发光层 16CB 的空穴注入效率增大。因此,电流密度依赖性被抑制,并且在低电流时的色度变化被抑制。结果,可以制作其中由于灰阶造成的色再现区域变化被抑制的高清晰度有机 EL 显示装置。

[0252] 下面说明,第一实施方案的变型以及本发明的第二和第三实施方案。应指出,与第一实施方案相同的构成要素被赋予相同的附图标记,并且为简明起见省略了对它们的说明。

## [0253] 2. 变型

[0254] 图 7 是显示根据第一实施方案的变型的有机 EL 显示装置 2 的结构的剖面图。第一实施方案的变型的有机 EL 显示装置 2 与第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 的不同之处在于,通过蒸发法和激光转写法形成红色发光层 26CR 和绿色发光层 26CG。

[0255] 具体而言,形成在对应于红色有机 EL 元件 20R 的区域中具有开口部的掩模,例如,条纹状掩模,并且通过蒸发法沉积红色发光层 26CR。然后,形成在对应于绿色有机 EL 元件 20G 的区域中具有开口部的条纹状掩模,并且通过蒸发法沉积绿色发光层 26CG。应指出,当通过激光转写法等代表的热转写法形成层时,可以使用现有技术中的热转写法。具体而言,

例如,将其上形成转写材料层的转写用基板以及其上预先形成红色有机 EL 元件 20R、绿色有机 EL 元件 20G 和蓝色有机 EL 元件 20B 的空穴输送层 26BR、26BG 和 26BB 的转写接收基板对向配置。然后,通过进行光照射,对应于转写图案形成红色发光层 26CR 和绿色发光层 26CG。

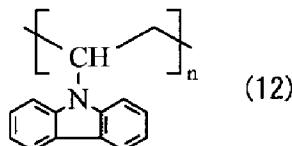
[0256] 在红色发光层 26CR 和绿色发光层 26CG 的形成完成之后,通过与上述第一实施方案中相同的方法形成连接层 16D 和后续层,从而完成与第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 具有相同结构的有机 EL 显示装置 2。

### [0257] 3. 第二实施方案

[0258] 图 8 是显示根据本发明第二实施方案的有机 EL 显示装置 3 的结构的剖面图。第二实施方案的有机 EL 显示装置 3 与第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 的不同之处在于,红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 均由其中磷光发光性低分子材料被加到高分子材料中的混合材料制成。

[0259] 红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 中使用的高分子材料包括不具有发光部的高分子材料。具体而言,例如,以下通式 (12) 代表的聚乙烯基咔唑由于激励三重能级高而是优选的。除此之外,可以使用具有发光部的高分子材料,只要是不会阻碍所添加的低分子材料发光的材料。具体而言,例如,聚芴和其衍生物被举出作为这种高分子材料:

[0260]



[0261] 其中 n 是 10 ~ 5,000 的整数。

[0262] 应指出,当使用不具有发光部的高分子材料时,必需加入磷光发光性掺杂剂。具体而言,举出的有上述第一实施方案中所述的磷光性金属配合物,具体而言,邻位金属化的金属配合物或卟啉金属配合物。尽管举出的有例如结构式 (4-1) ~ (4-12) 和结构式 (5-1) ~ (5-7) 代表的化合物,但是本发明不限于此。

[0263] 此外,下面将要说明通过向构成红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 的高分子材料中加入低分子材料而获得的效果。

[0264] 当由低分子材料制成的连接层 16D 形成在仅由高分子材料构成的红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 的上部时,红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 的能级与连接层 16D 的能级之间的差异很大。为此,连接层 16D 与红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 之间的空穴或电子注入效率非常低,因而,造成如下问题:如上所述,不能充分获得由高分子材料制成的发光层具有的固有特性。在第二实施方案中,为了增强空穴或电子的注入特性,将用于减小红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 的能级与连接层 16D 的能级之间差异的低分子材料(单体或低聚物)添加到红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 中。在这种情况下,将考虑红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 的最高占据分子轨道(HOMO)能级和最低未占据分子轨道(LUMO)能级、连接层 16D 的 HOMO 能级和 LUMO 能级、以及加到红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 中的低分子材料的 HOMO 能级和 LUMO 能级之间的关系。具体而言,以下化合物被选择作为将要加入的低分子材料:具有比红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 的 LUMO 能级更深的值和具有比连接层 16D 的 LUMO 能级更浅的值,并且还具有比红色发光层

36CR 和绿色发光层 36CG 的 HOMO 能级更深的值和具有比连接层 16D 的 HOMO 能级更浅的值。  
[0265] 然而,红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 中使用的材料不必受限于基于上述 HOMO 和 LUMO 的值的基准。此外,红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 混合的低分子材料不必受限于红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 与低分子材料单独混合的情况。也就是说,能级彼此不同的多种材料可以混合使用,从而使空穴和电子输送平稳地进行。

[0266] 加到红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 中的低分子材料是指除了通过在链反应中重复低分子化合物的相同或相似反应而生成的由高分子量的聚合物或缩合物的分子构成的化合物之外的并且分子量基本上单一的有机材料。此外,在上述低分子材料中,不会由于加热在分子之间产生新的化学键,因此上述低分子材料以单分子形式存在。这种低分子材料的重均分子量 ( $M_w$ ) 优选等于或小于 10,000。此外,高分子材料与低分子材料的分子量之比优选等于或大于 10。其原因是由于与具有大分子量的材料(例如,分子量为 50,000 以上的材料)相比,分子量略小的材料具有多种特性,因而易于对空穴或电子的迁移率、带隙或材料在溶剂中的溶解度等进行调节。此外,关于低分子材料的加入量,红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 中使用的高分子材料与低分子材料的混合比按重量比优选设置为等于或大于 20 : 1 且等于或小于 1 : 9。其原因是由于当高分子材料与低分子材料的混合比小于 20 : 1 时,加入低分子材料引起的效果下降。此外,其原因是由于当混合比大于 1 : 9 时,难于获得作为发光材料的高分子材料的特性。

[0267] 如上所述,将低分子材料加到红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 中,从而可以容易地调节空穴和电子之间的载流子平衡。结果,可抑制由低分子材料制成的连接层 16D 与红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 之间的电子注入性降低以及其间的空穴输送性降低。也就是说,可抑制红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B 的发光效率和寿命的降低以及驱动电压的上升。

[0268] 这种低分子材料包括通式 (5) ~ (7) 代表的化合物。

[0269] 在第二实施方案中,使用其中低分子材料被加到红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 中的诸如聚乙烯基咔唑等高分子材料,从而与上述第一实施方案的情况类似地获得具有高发光效率和高色纯度的有机 EL 显示装置。除此之外,第二实施方案使用低分子材料和高分子材料的混合材料,从而与仅使用低分子材料的第一实施方案的情况相比,结晶化被抑制。因此,提供了印刷变容易的效果。

#### [0270] 4. 第三实施方案

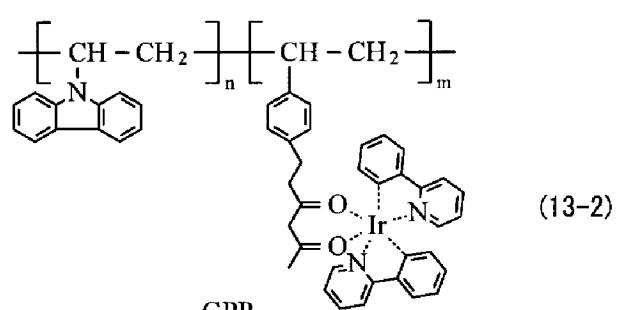
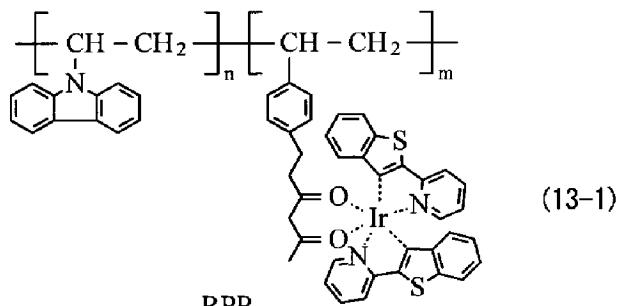
[0271] 图 9 是显示根据本发明第三实施方案的有机 EL 显示装置 4 的结构的剖面图。第三实施方案的有机 EL 显示装置 4 与第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 的不同之处在于,与上述的诸如聚乙烯基咔唑等高分子材料不同,红色发光层 46CR 和绿色发光层 46CG 由含有磷光发光性发光单元的磷光发光性高分子材料制成。

[0272] 构成红色发光层 46CR 和绿色发光层 46CG 的高分子材料(发光单元)例如包括发光性高分子材料,如聚芴系高分子衍生物、聚苯乙炔衍生物、聚苯撑衍生物、聚乙烯基咔唑衍生物和聚噻吩衍生物。应指出,这里使用的高分子材料不仅限于共轭系聚合物,而且还包括悬挂形的非共轭系聚合物及染料混合型的非共轭系聚合物。因此,高分子材料还可以是树枝状聚合物型高分子发光材料,它由在中心配置的核心分子和被称为树枝化基元的侧链构成。树枝状聚合物型高分子发光材料近年来被研发。此外,关于发光部,已知的有从单重

态激子发光的发光部、从三重态激子发光的发光部、或者从单重态激子和三重态激子均发光的发光部。然而，在第三实施方案中，从三重态激子发光的发光部用在红色发光层46CR和绿色发光层46CG中。

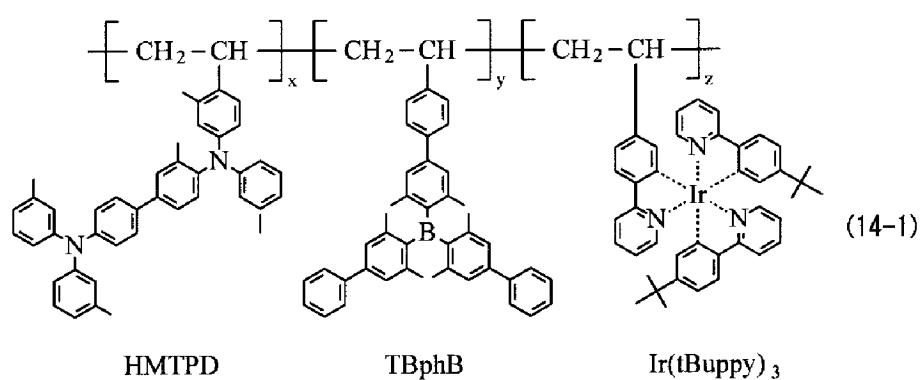
[0273] 尽管关于伴随三重激励态的发光单元,存在含有诸如铱金属配合物等金属配合物的多种化合物,但是也可以使用含有任何其他适合金属作为中心金属的金属配合物。关于从三重激励态发光的高分子发光材料的具体例子,RPP(结构式(13-1))被举出作为红色磷光发光性材料,GPP(结构式(13-2))被举出作为绿色磷光发光性材料。此外,例如,可以举出在聚乙烯基主链骨架中除了磷光发光性基团还具有空穴输送性基团(例如,HMTPD)和电子输送性基团(例如,TBPhB)的PP[Ir(tBuppy)<sub>3</sub>](结构式(14-1)和PP[Ir(ppy)<sub>2</sub>acac](结构式(14-2)):

[0274]

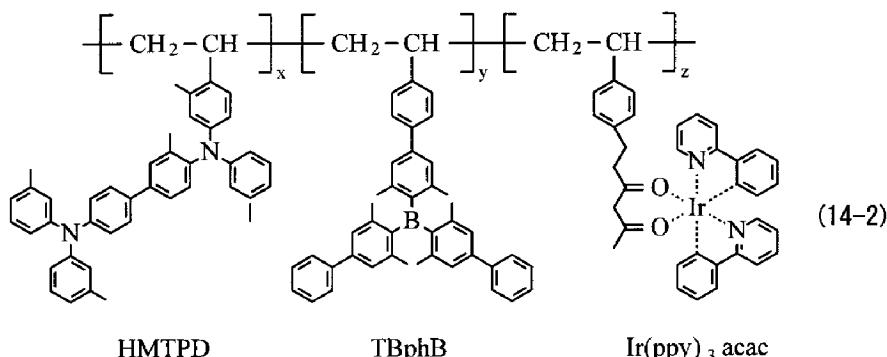


[0275] 其中  $m$  和  $n$  是  $10 \approx 5,000$  的整数，和

[0276]



[0277]



[0278] 其中 x、y 和 z 是 10 ~ 5,000 的整数。

[0279] 此外,如上所述,为了增强空穴和电子之间的载流子平衡的调节,特别是从连接层 16D 到红色发光层 46CR 和绿色发光层 46CG 的电子注入效率,优选的是加入上述通式 (5) ~ (7) 代表的低分子材料。

[0280] 在第三实施方案中,从三重态激子发光的高分子材料用在红色发光层 46CR 和绿色发光层 46CG 中,从而获得与上述第二实施方案中相同的效果。

##### [0281] 5. 模块和应用例

[0282] 下面将说明上述根据本发明第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 的应用例。上述第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 能够应用于所有领域的电子设备的显示装置,其中以图像或视频图像的形式显示从外部输入到电子设备的视频信号或在电子设备内部产生的视频信号。在这种情况下,电子设备包括电视机、数码相机、笔记本个人电脑、诸如手机等移动终端设备和摄像机。

##### [0283] (模块)

[0284] 例如,如图 10 所示,上述第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 作为模块并入到后面将要说明的应用例 1 ~ 5 等中列出的各种电子设备中。在该模块中,在基板 11 的一侧设置从第一实施方案中的保护层 30 和密封基板 40 露出的区域 210,在露出区域 210 中使信号线驱动电路 120 和扫描线驱动电路 130 的配线延伸而形成外部连接端子(未图示)。外部连接端子中可以设置用于信号输入 / 输出的柔性印刷电路(FPC)板 220。

##### [0285] (应用例 1)

[0286] 图 11 是显示作为使用第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 的应用例 1 的电视机的外观立体图。电视机例如包括由前面板 310 和滤光玻璃 320 构成的画面显示屏幕部 300。在这种情况下,画面显示屏幕部 300 由上述第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 构成。

##### [0287] (应用例 2)

[0288] 图 12A 和图 12B 是显示作为使用上述第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 的应用例 2 的数码相机的外观立体图。数码相机例如包括闪光用的发光部 410、显示部 420、菜单开关 430 和快门按钮 440。在这种情况下,显示部 420 由上述第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 构成。

##### [0289] (应用例 3)

[0290] 图 13 是显示作为使用上述第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 的应用例 3 的笔记本个人电脑的外观立体图。笔记本个人电脑例如包括主体 510、在输入文字等时操作的键盘 520 和用于显示图像的显示部 530。在这种情况下,显示部 530 由上述第一实施方案的有机

EL 显示装置 1 构成。

[0291] (应用例 4)

[0292] 图 14 是显示作为使用上述第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 的应用例 4 的摄像机的外观立体图。摄像机例如包括主体部 610、设于主体部的前侧表面上的用于捕获目标图像的镜头 620、在捕获目标图像时操作的开始 / 停止开关 630 和显示部 640。在这种情况下, 显示部 640 由上述第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 构成。

[0293] (应用例 5)

[0294] 图 15A ~ 15G 是显示作为使用上述第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 的应用例 5 的手机的外观示图。手机例如被构造成使得上壳体 710 和下壳体 720 通过连接部 (铰链部) 730 连接在一起。除了上壳体 710、下壳体 720 和连接部 (铰链部) 730 之外, 手机例如包括显示部 740、子显示部 750、画面灯 760 和相机 770。在这种情况下, 在这些构成元件中, 显示部 740 或子显示部 750 由上述第一实施方案的有机 EL 显示装置 1 构成。

[0295] 应该注意, 尽管上述第一实施方案的有机 EL 显示装置被应用到应用例 1 ~ 5, 但是第一实施方案的变型以及第二和第三实施方案的有机 EL 显示装置 2、3 或 4 也可以被应用到应用例 1 ~ 5。

[0296] (实施例 1)

[0297] 在 25mm × 25mm 的基板 11 上形成红色有机 EL 元件 10R、绿色有机 EL 元件 10G 和蓝色有机 EL 元件 10B。

[0298] 首先, 准备作为基板 11 的玻璃基板 (25mm × 25mm), 在基板 11 上形成作为下电极 14 的厚度为 100nm 且由 ITO 制成的透明导电膜 (步骤 S101)。然后, 隔壁 15A 由诸如 SiO<sub>2</sub> 等无机材料形成, 隔壁 15B 由诸如聚酰亚胺、丙烯酸树脂或酚醛清漆树脂等树脂材料形成, 从而形成隔壁 15 (步骤 S102)。接下来, 将隔壁 15 导入包括等离子体电源和电极的装置中, 然后通过使用诸如 CF4 等氟系气体进行等离子体处理, 从而对隔壁 15 的表面进行斥水处理。

[0299] 然后, 为形成空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB, 在大气中通过喷嘴涂布法涂布 ND1501 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 生产的聚苯胺) 至厚度 15nm。然后, 将这样涂布的 ND1501 在 220°C 的加热板上热固化 30 分钟。

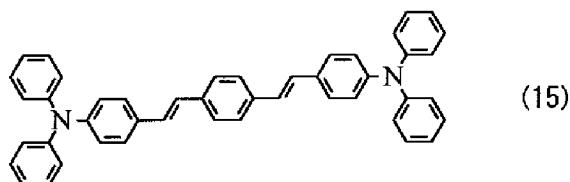
[0300] 其后, 为形成空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB, 通过喷嘴涂布法将其中结构式 (1-1) 代表的化合物以 1wt% 的比例溶解于二甲苯或沸点高于二甲苯的溶剂中形成的溶液涂布在空穴注入层 16AR、16AG 和 16AB 上。关于厚度, 红色有机 EL 元件 10R 用的空穴输送层 16BR 的厚度设置为 50nm, 绿色有机 EL 元件 10G 用的空穴输送层 16BG 的厚度设置为 30nm, 蓝色有机 EL 元件 10B 用的空穴输送层 16BB 的厚度设置为 20nm。接下来, 在气体排出达到其中基板 11 处于负压而真空干燥溶剂的状态下之后, 在 180°C 下进行热处理 30 分钟。

[0301] 然后, 在空穴输送层 16BR、16BG 和 16BB 的形成完成之后, 在红色有机 EL 元件 10R 的空穴输送层 16BR 上形成红色发光层 16CR。具体而言, 例如, 将作为主体材料的结构式 (2-7) 代表的化合物和作为客体材料的结构式 (4-4) 代表的化合物溶解于二甲苯或沸点高于二甲苯的溶剂中, 然后通过喷嘴涂布法涂布印刷至厚度 60nm。此外, 在绿色有机 EL 元件 10G 的空穴输送层 16BG 上形成绿色发光层 16CG。具体而言, 例如, 将作为主体材料的结构式 (2-3) 代表的化合物和作为客体材料的结构式 (4-1) 代表的化合物溶解于二甲苯或沸点

高于二甲苯的溶剂中,然后通过喷嘴涂布法涂布印刷至厚度50nm。然后,在气体排出达到其中基板11处于负压而真空干燥溶剂的状态下之后,在130℃下进行热处理30分钟。

[0302] 接下来,将基板11移到真空蒸发设备中,并通过蒸发形成连接层16D和后续层。首先,为形成连接层16D,通过真空蒸发法将例如结构式(6-22)代表的化合物蒸发至厚度10nm。应指出,当连接层16D形成为具有由两种材料构成的层叠结构时,这两种材料形成为每一种材料具有5nm的厚度,厚度总计为10nm。在共同形成连接层16D之后,将作为蓝色发光层的结构式(8-20)代表的ADN(9,10-二(2-萘基)蒽)和以下通式(15)代表的蓝色掺杂剂以95:5的重量比共蒸发至厚度总计为25nm。为形成电子输送层16E,通过真空蒸发法将例如结构式(9-50)代表的有机材料蒸发至厚度15nm。然后,为形成电子注入层16E,通过蒸发法沉积LiF膜至厚度0.3nm,为形成上电极17,沉积Al膜至厚度100nm。最后,通过CVD法将由SiN制成的保护层30形成为厚度3μm,并用环氧树脂进行固体密封。将这样获得的红色有机EL元件10R、绿色有机EL元件10G和蓝色有机EL元件10B组合起来,从而获得全色有机EL显示装置(实施例1-1~1-4、比较例1-1~1-4)。

[0303]



[0304] 应该注意,除了具有与上述第一实施方案和第一实施方案的变型相似的材料结构并且通过涂布法形成红色发光层16CR和绿色发光层16CG的实施例1-1~1-4和比较例1-1~1-4之外,还通过蒸发法和激光转写法形成作为实施例1-5、比较例1-5和实施例1-6、比较例1-6的有机EL显示装置。此外,制作其中黄色有机EL元件被加到红色、绿色和蓝色有机EL元件中的有机EL显示装置作为实施例1-7。

[0305] 对于实施例1-1~1-7和比较例1-1~1-6,测量在电流密度为10mA/cm<sup>2</sup>的驱动时的发光效率(cd/A)、驱动电压(V)和色度坐标(x,y)。应指出,上述测量在温度被控制在23±0.5℃下的环境中进行。

[0306] 表1显示实施例1-1~1-7和比较例1-1~1-6中的层结构和材料的列表。

[0307] 表2是从实施例1-1~1-7和比较例1-1~1-6获得的测量结果的列表。

## 说 明 书

表 1

|            | 空穴注入层  | 空穴输送层 | 绿色发光层 |          | 红色发光层    |         | 黄色发光层   |      | 连接层             |      | 蓝色共用层           |      | 电子输送层           | 电子注入层 | 电极  |    |
|------------|--------|-------|-------|----------|----------|---------|---------|------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|-------|-----|----|
|            |        |       | 主体材料  | 客体材料     | 主体材料     | 客体材料    | 主体材料    | 客体材料 | 1               | 2    | 主体材料            | 客体材料 |                 |       |     |    |
| 实施例<br>1-1 | ND1501 | 结构式   | 2-3   | 4-1(10%) | 2-7      | 4-4(5%) | -       | -    | 结构式<br>6-22     | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 实施例<br>1-2 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | -    | 结构式<br>6-49     | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 实施例<br>1-3 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | -    | 结构式<br>2-1      | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 实施例<br>1-4 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | -    | 结构式<br>3-10     | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 实施例<br>1-5 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | -    | 结构式<br>6-49     | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 实施例<br>1-6 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | -    | 结构式<br>6-49     | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 实施例<br>1-7 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | -    | 结构式<br>6-49     | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 比较例<br>1-1 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | 2-3  | 结构式<br>4-3(10%) | 6-49 | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 比较例<br>1-2 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | -    | BCP             | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 比较例<br>1-3 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | -    | aNPD            | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 比较例<br>1-4 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | -    | 结构式<br>3-10     | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 比较例<br>1-5 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | -    | -               | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 比较例<br>1-6 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | -    | -               | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |
| 比较例<br>1-7 | ND1501 | 结构式   | 1-1   | 2-3      | 4-1(10%) | 2-7     | 4-4(5%) | 2-3  | 结构式<br>4-3(10%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | -    | 结构式<br>通式14(5%) | 9-50  | LiF | A1 |

表 2

| 蓝色有机 EL 元件 |                |           |               | 绿色有机 EL 元件 |                |           |               | 红色有机 EL 元件 |                |           |               | 黄色有机 EL 元件 |                |           |               |          |
|------------|----------------|-----------|---------------|------------|----------------|-----------|---------------|------------|----------------|-----------|---------------|------------|----------------|-----------|---------------|----------|
|            | 发光效率<br>(cd/A) | 电压<br>(V) | 色度<br>x,y     | 寿命<br>/h   | 发光效率<br>(cd/A) | 电压<br>(V) | 色度<br>x,y     | 寿命<br>/h   | 发光效率<br>(cd/A) | 电压<br>(V) | 色度<br>x,y     | 寿命<br>/h   | 发光效率<br>(cd/A) | 电压<br>(V) | 色度<br>x,y     | 寿命<br>/h |
| 实施例 1-1    | 7.2            | 5.1       | 0.15,<br>0.11 | 80         | 55.6           | 5.8       | 0.26,<br>0.65 | 0.005      | 12.3           | 6.5       | 0.67,<br>0.32 | 0.002      |                |           |               |          |
| 实施例 1-2    | 7.1            | 5.2       | 0.15,<br>0.11 | 120        | 50.2           | 5.8       | 0.26,<br>0.65 | 0.005      | 12.5           | 6.5       | 0.67,<br>0.32 | 0.003      |                |           |               |          |
| 实施例 1-3    | 7.5            | 5.2       | 0.15,<br>0.11 | 110        | 54.3           | 5.8       | 0.26,<br>0.65 | 0.003      | 13.1           | 6.5       | 0.67,<br>0.32 | 0.002      |                |           |               |          |
| 实施例 1-4    | 7.5            | 5.2       | 0.15,<br>0.11 | 80         | 58.5           | 5.8       | 0.26,<br>0.65 | 0.002      | 12.8           | 6.5       | 0.67,<br>0.32 | 0.001      |                |           |               |          |
| 实施例 1-5    | 7.2            | 5.1       | 0.15,<br>0.11 | 130        | 60.5           | 5.1       | 0.26,<br>0.65 | 0.003      | 12.8           | 6.1       | 0.67,<br>0.32 | 0.002      |                |           |               |          |
| 实施例 1-6    | 7.1            | 5.3       | 0.15,<br>0.11 | 110        | 50.8           | 6.1       | 0.26,<br>0.65 | 0.005      | 11.8           | 6.5       | 0.67,<br>0.32 | 0.003      |                |           |               |          |
| 实施例 1-7    | 7.1            | 5.2       | 0.15,<br>0.11 | 120        | 50.2           | 5.8       | 0.26,<br>0.65 | 0.005      | 12.5           | 6.5       | 0.67,<br>0.32 | 0.003      | 65.4           | 5.9       | 0.46,<br>0.54 | 0.003    |
| 比较例 1-1    | 3.1            | 4.9       | 0.15,<br>0.11 | 10         | 32.5           | 5.6       | 0.22,<br>0.57 | 0.012      | 8.7            | 6.5       | 0.62,<br>0.31 | 0.029      |                |           |               |          |
| 比较例 1-2    | 2.1            | 4.9       | 0.12,<br>0.13 | 5          | 35.4           | 5.6       | 0.26,<br>0.64 | 0.007      | 11.5           | 6.5       | 0.67,<br>0.32 | 0.008      |                |           |               |          |
| 比较例 1-3    | 4.5            | 4.9       | 0.15,<br>0.11 | 50         | 30.5           | 5.6       | 0.22,<br>0.56 | 0.039      | 8.7            | 6.5       | 0.61,<br>0.32 | 0.043      |                |           |               |          |
| 比较例 1-4    | 6.4            | 4.9       | 0.15,<br>0.11 | 10         | 45.1           | 5.6       | 0.22,<br>0.55 | 0.028      | 8.6            | 6.5       | 0.58,<br>0.31 | 0.044      |                |           |               |          |
| 比较例 1-5    | 5.1            | 5.3       | 0.15,<br>0.11 | 50         | 50.1           | 6.1       | 0.26,<br>0.65 | 0.008      | 11.2           | 6.5       | 0.67,<br>0.32 | 0.003      |                |           |               |          |
| 比较例 1-6    | 4.1            | 5.3       | 0.15,<br>0.12 | 20         | 41.5           | 6.1       | 0.26,<br>0.65 | 0.009      | 9.8            | 6.5       | 0.67,<br>0.32 | 0.021      |                |           |               |          |
| 比较例 1-7    | 3.1            | 4.9       | 0.15,<br>0.11 | 10         | 32.5           | 5.6       | 0.22,<br>0.57 | 0.012      | 8.7            | 6.5       | 0.62,<br>0.31 | 0.029      | 42.1           | 5.8       | 0.42,<br>0.51 | 0.018    |

[0309]

[0310] 从表 2 中可以看出, 在未设置连接层 16D 的比较例 1-1 中, 对于蓝色有机 EL 元件的发光效率和寿命未获得充分特性。此外, 在绿色有机 EL 元件和红色有机 EL 元件中也未

获得充分的发光效率，并且观察到色度的移动。另一方面，在设置连接层 16D 的实施例 1-1 和 1-2 中，蓝色有机 EL 元件的寿命特性增强比比较例 1-1 的蓝色有机 EL 元件的寿命特性大 8 倍或 10 倍以上。此外，绿色有机 EL 元件和红色有机 EL 元件中的色度变化也被抑制。此外，从实施例 1-3 和 1-4 获得的测量结果可以看出，适合的材料彼此层叠，从而可以使用在单独使用时不能充分用作连接层 16D 的材料。

[0311] 此外，即使在通过蒸发法或激光转写法形成红色发光层 16CR 和绿色发光层 16CG 的实施例 1-5 和 1-6 中，蓝色有机 EL 元件的发光效率和寿命特性也与实施例 1-1 ~ 1-4 同程度地增强。另一方面，在未设置连接层 16D 并且通过蒸发法或激光转写法形成各发光层的比较例 1-5 和 1-6 中，蓝色有机 EL 元件的发光效率和寿命特性仍然很低。从这一事实应该理解，由于连接层 16D 的设置使各有机 EL 元件的元件特性的改善不依赖于各层的制造过程。

[0312] 此外，本发明不仅适用于红色 (R)、绿色 (G) 和蓝色 (B) 的 3- 子像素，而且适用于象实施例 1-7 中那样黄色 (Y) 被加到红色 (R)、绿色 (G) 和蓝色 (B) 中的 4- 子像素。因此，可以改善蓝色有机 EL 元件的发光效率和寿命特性。此外，从表 2 可以理解，连接层 16D 的设置使得与红色有机 EL 元件 10R 和绿色有机 EL 元件 10G 的情况相似地也可以降低黄色有机 EL 元件的色度变化。应指出，在 R、G、B 和 Y 的 4- 子像素的情况下，利用了具有高视感度的 Y，由此可以降低显示系统的能耗。

[0313] ( 实施例 2 和 3 )

[0314] 通过与实施例 1 相同的方法制作与上述第二和第三实施方案具有相同材料组成的有机 EL 显示装置 2 和 3( 实施例 2-1 ~ 2-3、比较例 2-1 和实施例 3-1 ~ 3-3、比较例 3-1 )。表 3 显示实施例 2-1 ~ 2-3 和比较例 2-1 中的层结构和材料的列表。表 4 是通过与实施例 1 相同的测量方法从实施例 2-1 ~ 2-3 和比较例 2-1 获得的测量结果的列表。表 5 显示实施例 3-1 ~ 3-3 和比较例 3-1 中的层结构和材料的列表。表 6 是通过与实施例 1 相同的测量方法从实施例 3-1 ~ 3-3 和比较例 3-1 获得的测量结果的列表。

[0315]

81

表 3

|            | 空穴注入层      | 夹层  | 绿色发光层 |                 |                 | 红色发光层 |                 |                | 连接层     |         | 蓝色共用层                     | 电子输送层 | 电子注入层 | 电极 |
|------------|------------|-----|-------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|----------------|---------|---------|---------------------------|-------|-------|----|
|            |            |     | 高分子材料 | 低分子混合材料         | 客体材料            | 高分子材料 | 低分子混合材料         | 客体材料           | 1       | 2       |                           |       |       |    |
| 实施例<br>2-1 | ND150<br>1 | TFB | 通式12  | 结构式2-3<br>(50%) | 结构式4-1<br>(10%) | 通式12  | 结构式2-7<br>(50%) | 结构式4-4<br>(5%) | 结构式6-22 | -       | 结构式8-20<br>+ 通式14<br>(5%) | 9-50  | LiF   | Al |
| 实施例<br>2-2 | ND150<br>1 | TFB | 通式12  | 结构式2-3<br>(50%) | 结构式4-1<br>(10%) | 通式12  | 结构式2-7<br>(50%) | 结构式4-4<br>(5%) | 结构式6-49 | -       | 结构式8-20<br>+ 通式14<br>(5%) | 9-50  | LiF   | Al |
| 实施例<br>2-3 | ND150<br>1 | TFB | 通式12  | 结构式2-3<br>(50%) | 结构式4-1<br>(10%) | 通式12  | 结构式2-7<br>(50%) | 结构式4-4<br>(5%) | 结构式3-10 | 结构式6-49 | 结构式8-20<br>+ 通式14<br>(5%) | 9-50  | LiF   | Al |
| 比较例<br>2-1 | ND150<br>1 | TFB | 通式12  | 结构式2-3<br>(50%) | 结构式4-1<br>(10%) | 通式12  | 结构式2-7<br>(50%) | 结构式4-4<br>(5%) | 未设置     | -       | 结构式8-20<br>+ 通式14<br>(5%) | 9-50  | LiF   | Al |

表 4

|        | 蓝色有机EL元件       |           |            |          |                | 绿色有机EL元件  |            |          |                |           | 红色有机EL元件   |          |  |  |
|--------|----------------|-----------|------------|----------|----------------|-----------|------------|----------|----------------|-----------|------------|----------|--|--|
|        | 发光效率<br>(cd/A) | 电压<br>(V) | 色度<br>x,y  | 寿命<br>/h | 发光效率<br>(cd/A) | 电压<br>(V) | 色度<br>x,y  | 寿命<br>/h | 发光效率<br>(cd/A) | 电压<br>(V) | 色度<br>x,y  | 寿命<br>/h |  |  |
| 实施例2-1 | 7.2            | 5.1       | 0.15, 0.11 | 80       | 58.5           | 6.5       | 0.26, 0.64 | 0.0033   | 11.5           | 7.3       | 0.67, 0.32 | 0.002    |  |  |
| 实施例2-2 | 7.1            | 5.2       | 0.15, 0.11 | 120      | 60.5           | 6.2       | 0.26, 0.64 | 0.0033   | 12.1           | 7.6       | 0.67, 0.32 | 0.003    |  |  |
| 实施例2-3 | 7.5            | 5.2       | 0.15, 0.11 | 80       | 59.5           | 6.4       | 0.26, 0.65 | 0.0022   | 12.5           | 7.4       | 0.67, 0.32 | 0.002    |  |  |
| 比较例2-1 | 3.1            | 4.9       | 0.15, 0.11 | 10       | 39.5           | 6.9       | 0.22, 0.57 | 0.018    | 8.1            | 7         | 0.59, 0.31 | 0.045    |  |  |

[0316]

表 5

|            | 空穴注入层  | 空穴输送层 | 绿色发光层<br>主体材料 | 低分子混合材料   | 红色发光层       |           | 连接层<br>1    | 连接层<br>2 | 蓝色共用层                    | 电子输送层                    | 电子注入层 | 电极 |
|------------|--------|-------|---------------|-----------|-------------|-----------|-------------|----------|--------------------------|--------------------------|-------|----|
|            |        |       |               |           | 主体材料        | 低分子混合材料   |             |          |                          |                          |       |    |
| 实施例<br>3-1 | ND1501 | TFB   | 结构式<br>13-2   | -         | 结构式<br>13-1 | -         | 结构式<br>6-49 | -        | 结构式 8-20 +<br>通式 14 (5%) | 结构式 8-20 +<br>通式 14 (5%) | LiF   | A1 |
| 实施例<br>3-2 | ND1501 | TFB   | 结构式<br>13-2   | 2-1 (30%) | 结构式<br>13-1 | 4-4 (30%) | 结构式<br>6-49 | -        | 结构式 8-20 +<br>通式 14 (5%) | 结构式 8-20 +<br>通式 14 (5%) | LiF   | A1 |
| 实施例<br>3-3 | ND1501 | TFB   | 结构式<br>13-2   | 2-1 (30%) | 结构式<br>13-1 | 4-4 (30%) | 结构式<br>3-10 | 6-49     | 结构式 8-20 +<br>通式 14 (5%) | 结构式 8-20 +<br>通式 14 (5%) | LiF   | A1 |
| 比较例<br>3-1 | ND1501 | TFB   | 结构式<br>13-2   | -         | 结构式<br>13-1 | -         | 未设置         | -        | 结构式 8-20 +<br>通式 14 (5%) | 结构式 8-20 +<br>通式 14 (5%) | LiF   | A1 |

表 6

|         | 蓝色有机 EL 元件     |           |            |          | 绿色有机 EL 元件     |           |            |          | 红色有机 EL 元件     |           |            |          |
|---------|----------------|-----------|------------|----------|----------------|-----------|------------|----------|----------------|-----------|------------|----------|
|         | 发光效率<br>(cd/A) | 电压<br>(V) | 色度<br>x,y  | 寿命<br>/h | 发光效率<br>(cd/A) | 电压<br>(V) | 色度<br>x,y  | 寿命<br>/h | 发光效率<br>(cd/A) | 电压<br>(V) | 色度<br>x,y  | 寿命<br>/h |
| 实施例 3-1 | 7.1            | 5.2       | 0.15, 0.11 | 120      | 55.4           | 7.8       | 0.27, 0.63 | 0.009    | 9.8            | 8.5       | 0.65, 0.34 | 0.008    |
| 实施例 3-2 | 7.1            | 5.2       | 0.15, 0.11 | 120      | 57.8           | 6.4       | 0.26, 0.64 | 0.003    | 9.5            | 7.8       | 0.65, 0.34 | 0.003    |
| 实施例 3-3 | 7.5            | 5.2       | 0.15, 0.11 | 80       | 59.1           | 6.3       | 0.26, 0.65 | 0.002    | 10.1           | 7.7       | 0.65, 0.34 | 0.002    |
| 比较例 3-1 | 3.1            | 4.9       | 0.15, 0.11 | 10       | 41.5           | 7.7       | 0.22, 0.55 | 0.025    | 7.5            | 8.4       | 0.57, 0.35 | 0.048    |

[0317] 从表 4 可以看出, 即使在红色发光层 36CR 和绿色发光层 36CG 均由磷光发光性低分子材料和高分子材料制成时, 连接层 36D 的设置也导致蓝色有机 EL 元件 30B 的发光效率和寿命特性增强。此外, 红色有机 EL 元件 30R 和绿色有机 EL 元件 30G 的色度变化也被抑

制。

[0318] 此外,从表6可以看出,即使当红色发光层46CR和绿色发光层46CG均由磷光发光性高分子材料制成时,连接层46D的设置也导致蓝色有机EL元件40B的发光效率和寿命特性增强。此外,红色有机EL元件40R和绿色有机EL元件40G的色度变化也被抑制。此外,象实施例3-2和3-3中那样,适合的低分子材料被加到红色发光层46CR和绿色发光层46CG中,由此色度变化可以被进一步抑制,并且低电压化变得可能。

[0319] 如上所述,含有低分子材料的连接层16D、26D、36D、46D设置在红色发光层16CR、26CR、36CR、46CR和绿色发光层16CG、26CG、36CG、46CG与蓝色发光层16CB、26CB、36CB、46CB之间,从而蓝色有机EL元件10B、20B、30B、40B的发光效率和寿命特性增强。此外,在磷光发光性材料用于红色发光层和绿色发光层中的红色有机EL元件10R、20R、30R、40R和绿色有机EL元件10G、20G、30G、40G中,因电流密度依赖性造成的色度变化被抑制,而与磷光发光性材料的种类无关。

[0320] 尽管上面参照第一至第三实施方案以及实施例1~3说明了本发明,但本发明不限于上述实施方案、变型和实施例,因此可以做出各种变化。

[0321] 例如,在上述实施方案、变型和实施例中描述的材料和厚度、或者沉积方法和沉积条件等不受限制,还可以使用其他适合的材料和厚度,或者还可以使用其他适合的沉积方法和沉积条件。

[0322] 此外,尽管在实施例1和2中,低分子材料(单体)用在蓝色空穴输送层16BB中,但是本发明不限于此,因而还可以使用通过聚合获得的低聚物材料或高分子材料。应指出,当低分子材料用在诸如旋转涂布法或喷墨法等涂布法中时,在一些情况下膜厚度的调节范围受到限制,因为一般地,将要涂布的溶液的粘度变小。通过使用分子量增加的低聚物材料或聚合物材料解决了这一问题。

[0323] 此外,在上述第二和第三实施方案以及实施例中,低分子材料加到红色发光层16CR和绿色发光层16CG中,从而增强空穴输送特性。然而,即使在具有承担空穴输送的结构部或取代基的高分子材料用作构成红色发光层16CR和绿色发光层16CG的高分子材料时,也可以获得相同的效果。

[0324] 此外,尽管在上述实施方案和实施例中具体说明了有机EL元件10R、10G和10B的结构,但是不必包括所有的层,还可以包括其他适合的层。例如,蓝色有机EL元件16B的空穴输送层16BB可以省略,连接层16D可以直接设置在空穴注入层16AB上。结果,制造步骤的数量可以减少,并且还可以抑制成本。此外,尽管在上述实施方案和实施例中,描述了包括红色、绿色和黄色有机EL元件作为蓝色有机EL元件以外的有机EL元件的有机EL显示装置,但是除此之外,还可以使用白色有机EL元件。

[0325] 此外,尽管在上述实施方案等中,描述了有源矩阵型显示装置的情况,但是本发明也适用于无源矩阵型显示装置。此外,有源矩阵驱动的像素驱动电路的结构不限于上述实施方案描述的任何结构,因此在需要时还可以加入电容元件和晶体管。在这种情况下,除了上述的信号线驱动电路120和扫描线驱动电路130之外,根据像素驱动电路的变化,可能还加入必要的驱动电路。

[0326] 此外,尽管在上述实施例中,通过涂布法的喷嘴涂布方式形成空穴注入层16AR、16AG和16AB、空穴输送层16BR、16BG和16BB以及红色发光层16CR和绿色发光层16CG,但

是本发明不限于此,因而还可以使用旋转涂布法、喷墨法或狭缝涂布法。此外,例如,可以通过在像素上或各像素间直接绘制所需图案的诸如微量注射法等排出法或者以凸版印刷、柔性版印刷、胶版印刷和凹版印刷为代表的使用版的版法来形成这些层。

[0327] 本领域技术人员应当理解,依据设计要求和其他因素,可以在本发明所附的权利要求或其等同物的范围内进行各种修改、组合、次组合及改变。

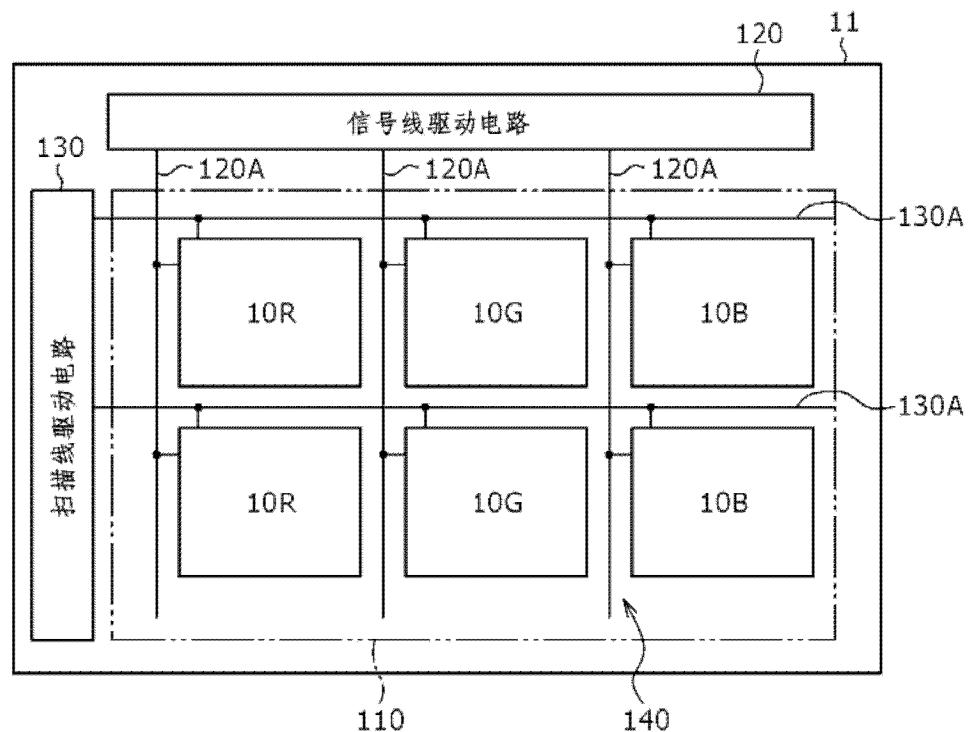


图 1

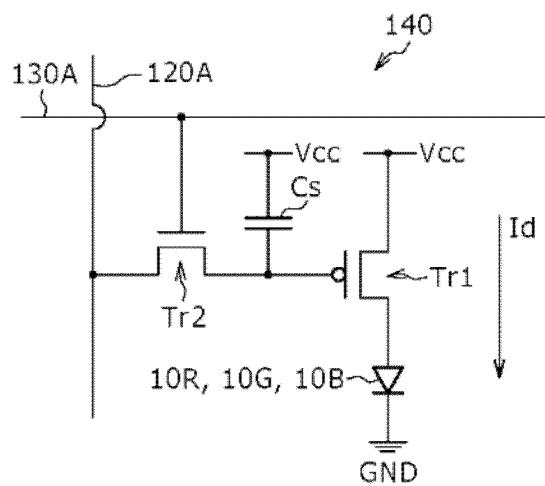


图 2

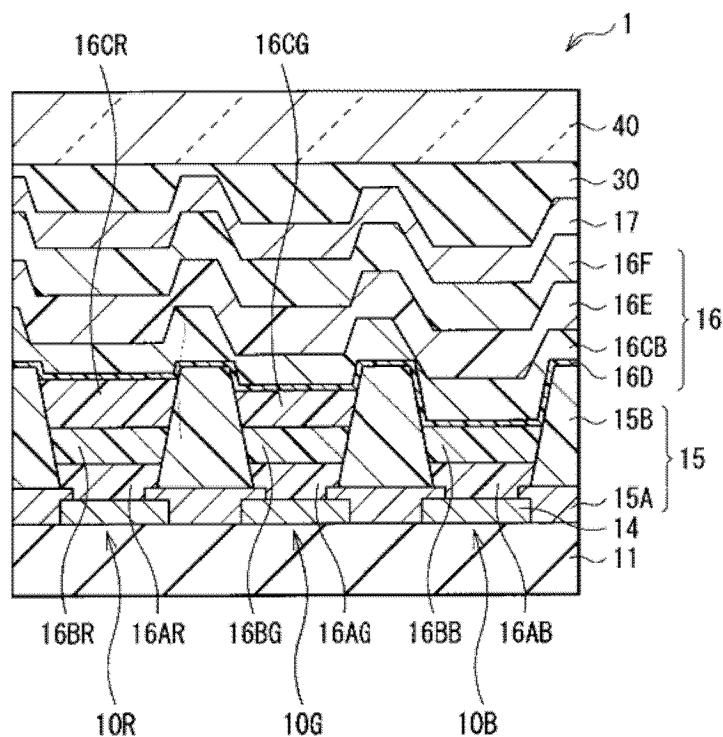


图 3

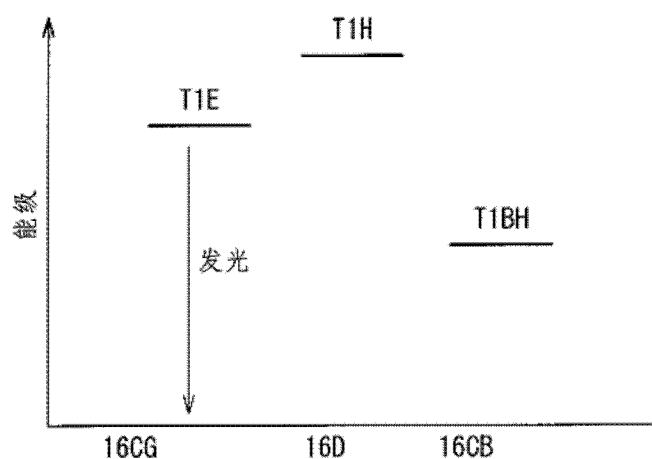


图 4

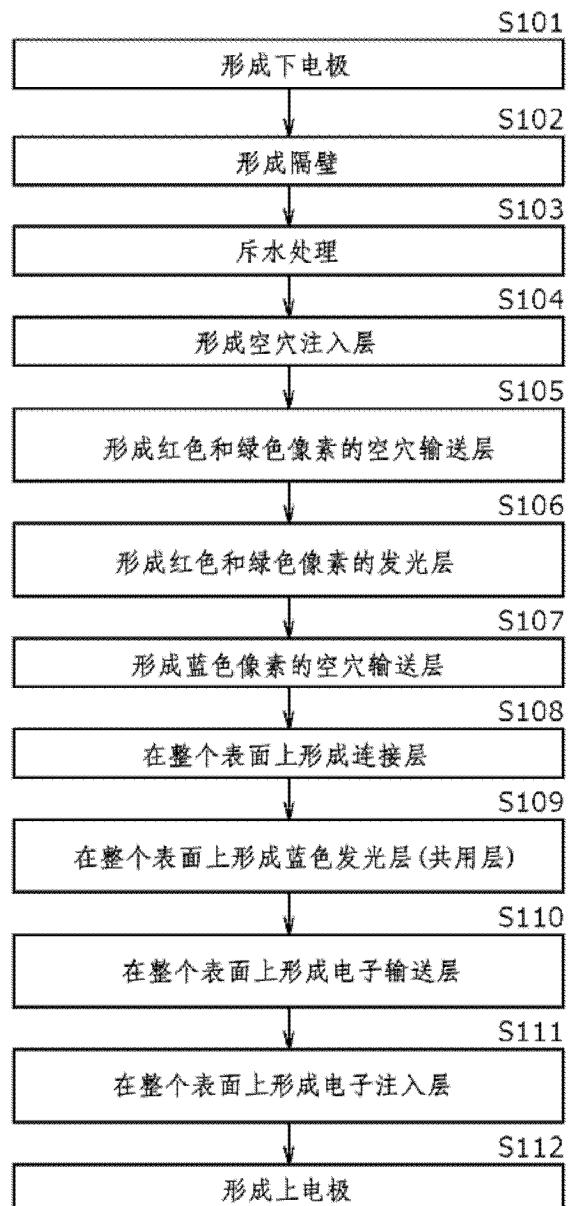


图 5

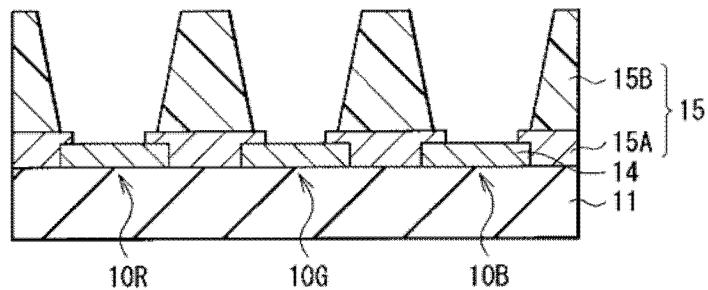


图 6A

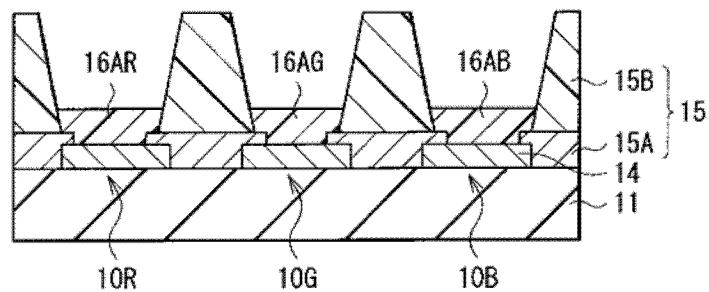


图 6B

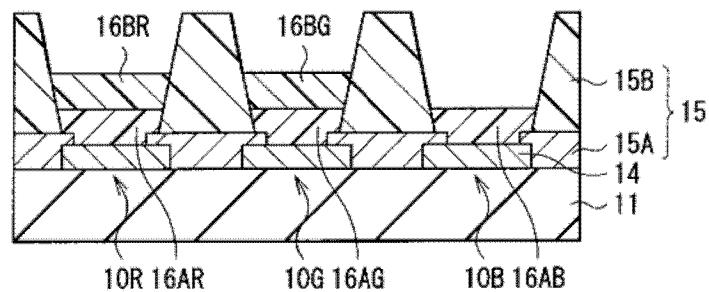


图 6C

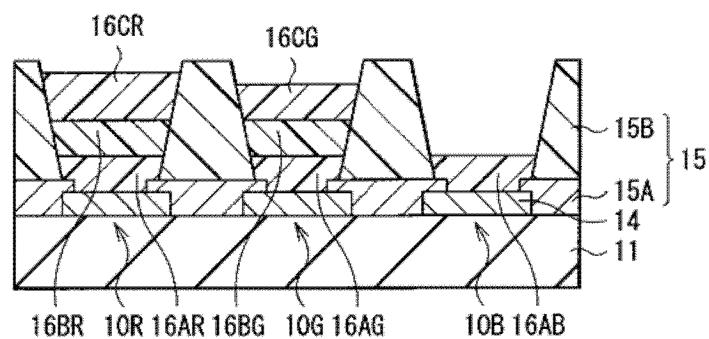


图 6D

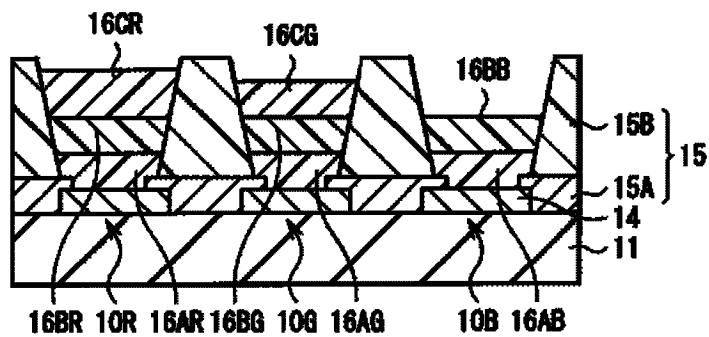


图 6E

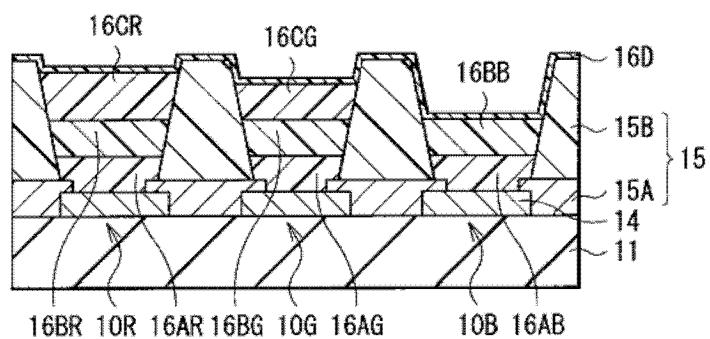


图 6F

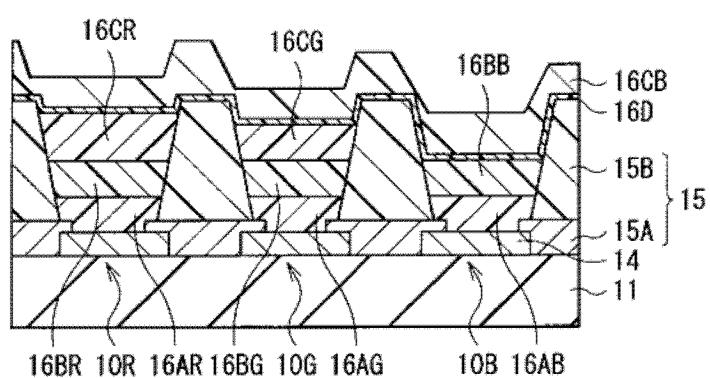


图 6G

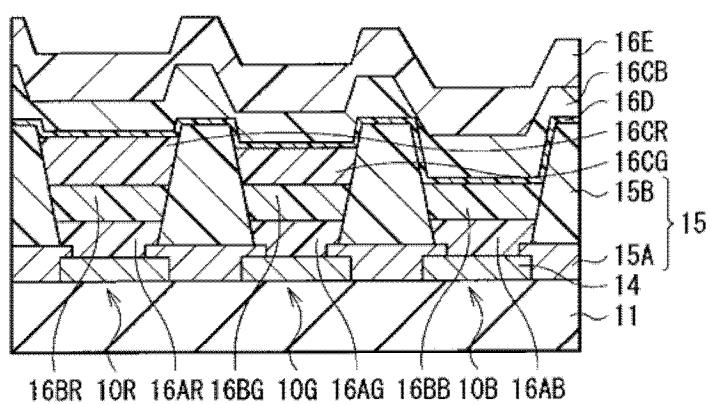


图 6H

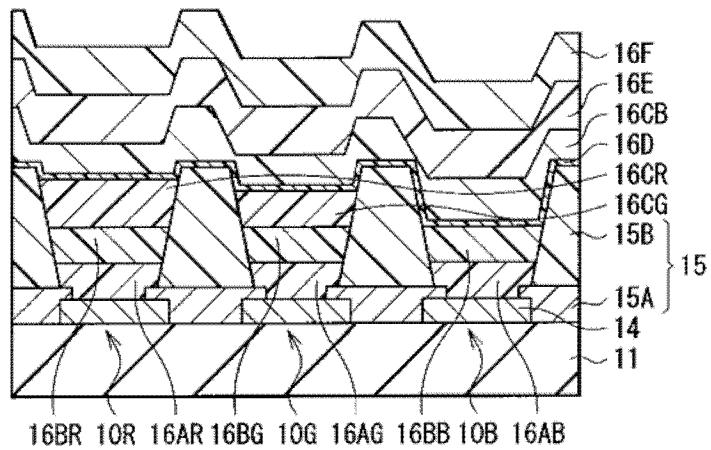


图 6I

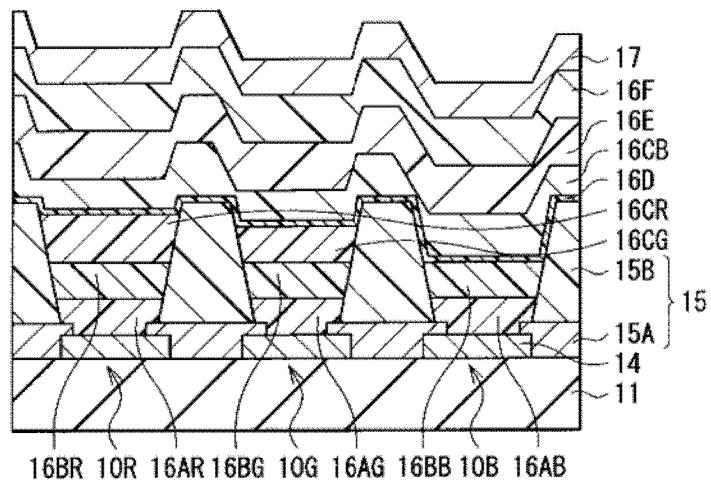


图 6J

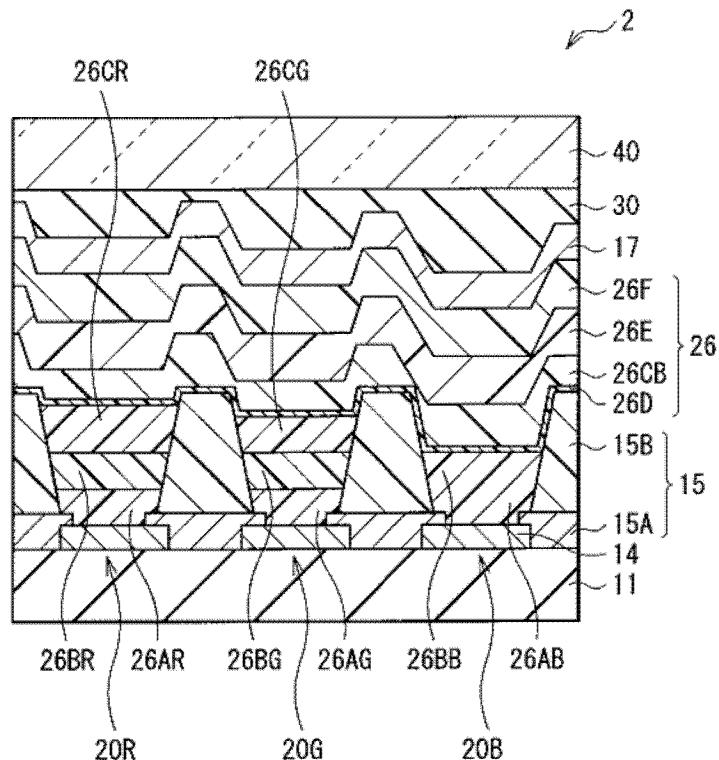


图 7

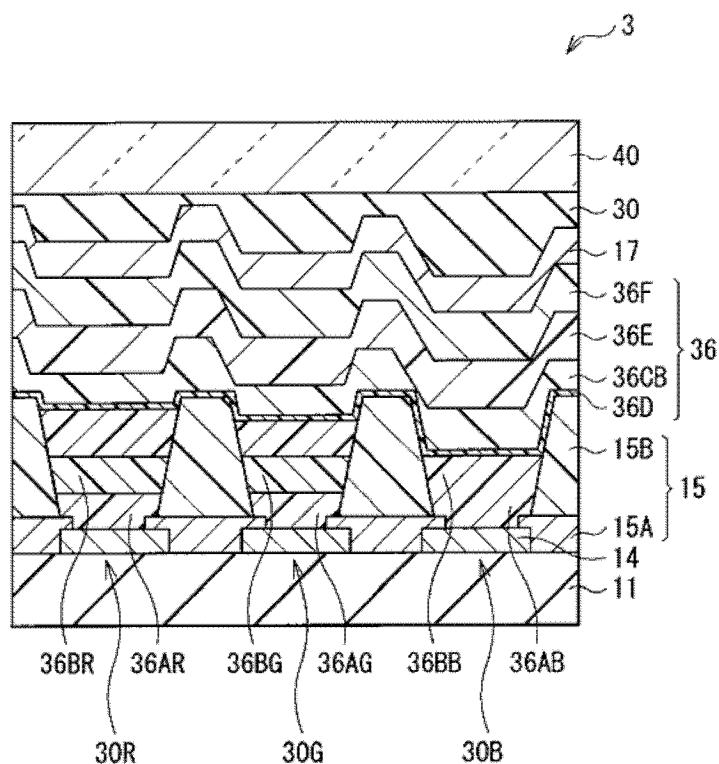


图 8

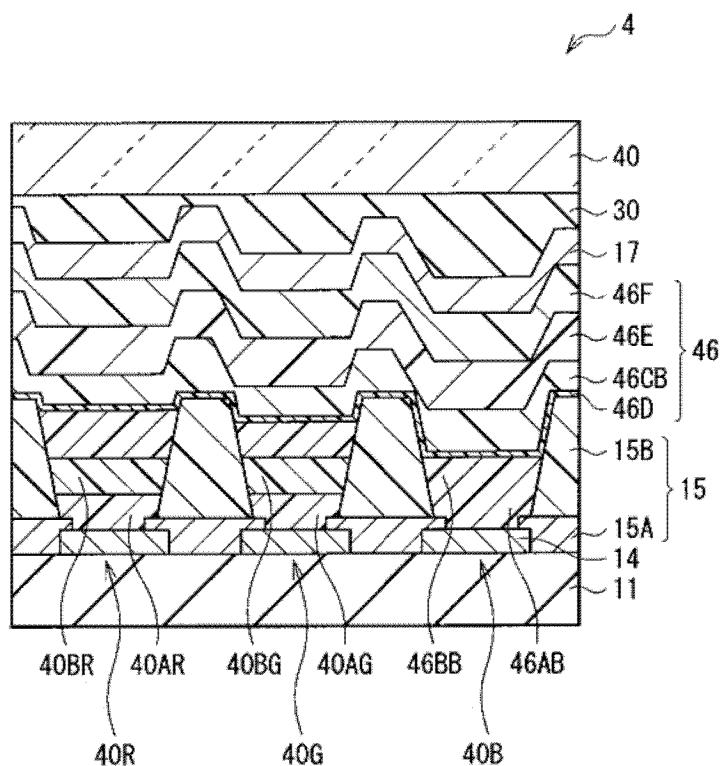


图 9

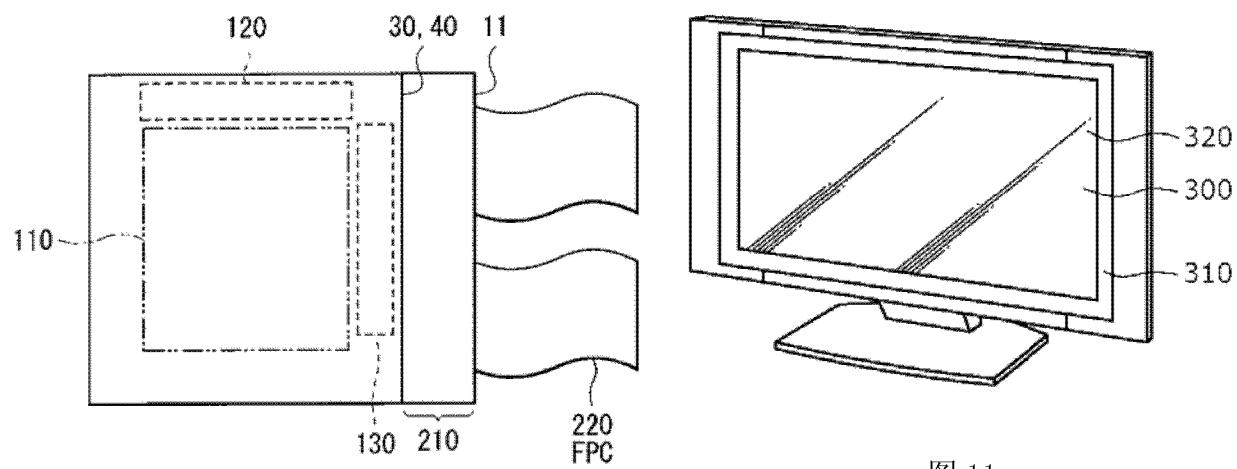


图 10

图 11

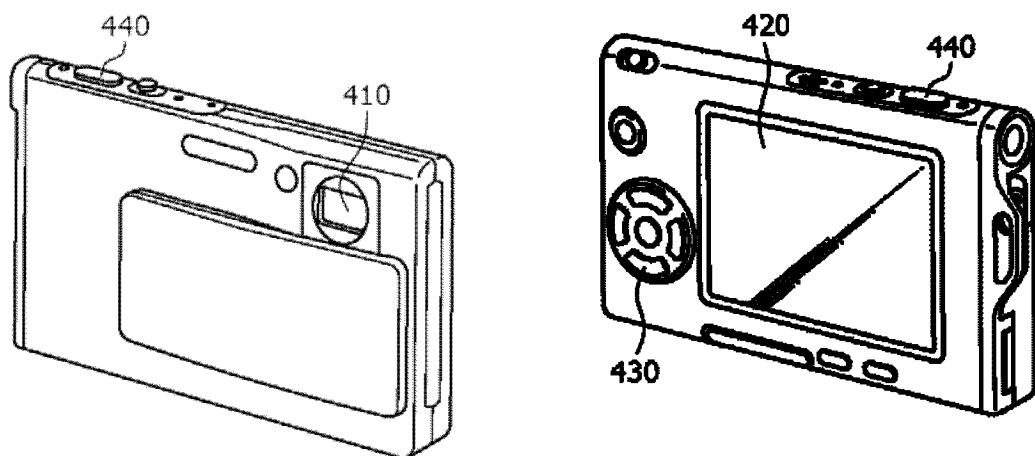


图 12A

图 12B

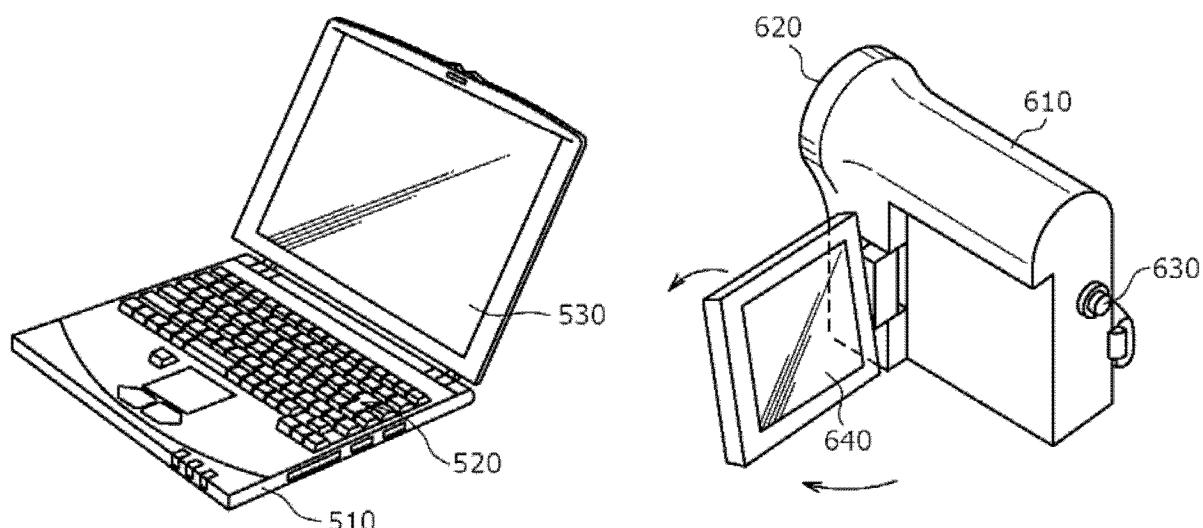


图 13

图 14

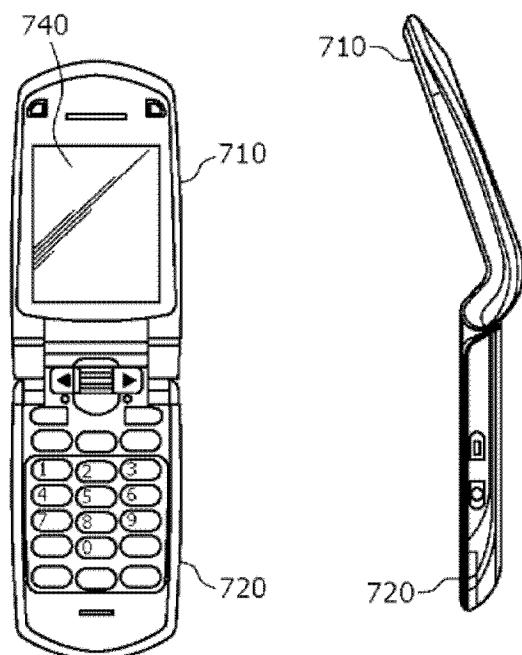


图 15A

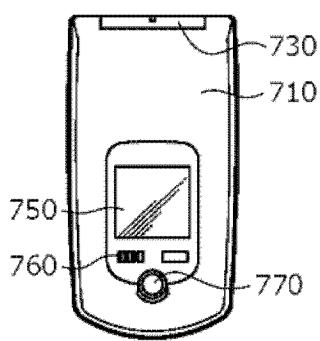


图 15C

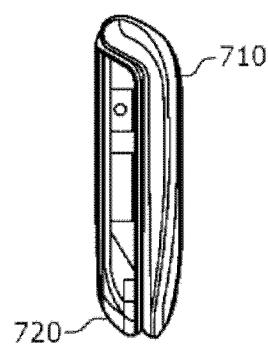


图 15D

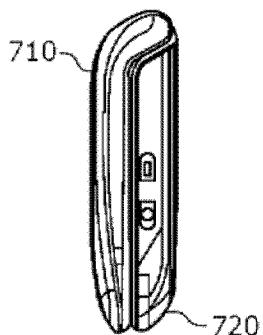


图 15E

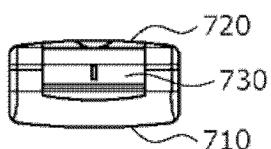


图 15F

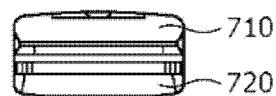


图 15G