



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104946006 B

(45) 授权公告日 2022.01.04

(21) 申请号 201510125132.1

(22) 申请日 2015.03.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104946006 A

(43) 申请公布日 2015.09.30

(30) 优先权数据
2014-059704 2014.03.24 JP

(73) 专利权人 精工爱普生株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 渡边昭太郎

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
代理人 田喜庆

(51) Int.Cl.

G09D 11/033 (2014.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103360862 A, 2013.10.23

US 2013069020 A1, 2013.03.21

审查员 刘琥

权利要求书1页 说明书26页 附图7页

(54) 发明名称

功能层形成用油墨、发光元件的制造方法、
发光装置、电子设备

(57) 摘要

本发明提供干燥・固化后能够形成截面形状大致平坦的功能层的功能层形成用油墨、使用该功能层形成用油墨的发光元件的制造方法、发光装置、电子设备。本发明的功能层形成用油墨含有作为溶质的第1成分和作为溶质的良溶剂的第2成分,上述第2成分选自含有2个以上的芳环的芳香族烃、芳香族二元醇醚、脂肪族二元醇醚、脂肪族乙酸酯、脂肪族酯中的至少1种,且沸点为280℃~350℃。

1. 一种功能层形成用油墨,其特征在于,含有作为溶质的第1成分,且作为溶剂仅含有第2成分,所述第2成分为所述第1成分的良好溶剂,
所述第2成分为脂肪族酯,且沸点为280℃~350℃。
2. 根据权利要求1所述的功能层形成用油墨,其特征在于,所述第2成分的粘度为10cp~40cp。
3. 根据权利要求1所述的功能层形成用油墨,其特征在于,所述第2成分是三乙二醇双(2-乙基己酸酯)。
4. 一种发光元件的制造方法,其特征在于,是一对电极间夹有功能层的发光元件的制造方法,所述功能层包含发光层,该制造方法具备:
第1工序,在基板上以包围膜形成区域的方式形成表面为拒液性的隔壁,所述膜形成区域包含所述一对电极中的一个电极,
第2工序,在所述膜形成区域涂布权利要求1~3中任一项所述的功能层形成用油墨,和第3工序,将涂布的所述功能层形成用油墨干燥·固化,
所述功能层形成用油墨的所述第1成分是有有机半导体材料。
5. 根据权利要求4所述的发光元件的制造方法,其特征在于,所述第1成分是高分子和/或低分子的有机半导体材料。
6. 根据权利要求4或5所述的发光元件的制造方法,其特征在于,所述第3工序包括减压干燥工序。
7. 一种发光装置,其特征在于,具备使用权利要求4~6中任一项所述的发光元件的制造方法制造的发光元件。
8. 根据权利要求7所述的发光装置,其特征在于,所述发光元件是顶部发光型。
9. 一种电子设备,其特征在于,具备权利要求7或8所述的发光装置。

功能层形成用油墨、发光元件的制造方法、发光装置、电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及功能层形成用油墨、使用该功能层形成用油墨的发光元件的制造方法、发光装置、电子设备。

背景技术

[0002] 近年来,作为形成滤色器的着色层(过滤层)、有机电致发光元件的发光层、有机薄膜晶体管的半导体层等功能层的方法,开发了使用液相工艺的方法。液相工艺中喷墨法(也被称为液滴喷出法)作为能够将规定量的油墨(溶液)以液滴的形式从油墨喷头高精度地涂布在所希望的位置的方法而备受瞩目。

[0003] 另一方面,喷墨法中使用的油墨(溶液)一旦因干燥导致固体成分在油墨喷头的喷嘴析出则引起喷嘴的堵塞,发生液滴的着落位置散乱、或者从喷嘴喷出的液滴的喷出量不一致等的喷出不良。因此,寻求一种不易发生喷出不良的油墨(溶液)。另外,由于是通过将油墨(溶液)涂布后干燥来形成功能层(功能膜),所以要求能够对基板等被涂布物在所希望的区域进行均匀地涂布。

[0004] 例如,专利文献1中,公开了一种非晶膜形成用油墨组合物,含有有机材料的溶解度为0.5wt%以上的第1溶剂和由有机材料的溶解度为0.1wt%以下且沸点为120℃以上的醇化合物构成的第2溶剂,第1溶剂的沸点比第2溶剂的沸点高。根据专利文献1,记载了该非晶膜形成用油墨组合物适合于喷墨法。

[0005] 另外,例如,专利文献2中,公开了一种涂布液,其含有混合溶剂和功能材料,混合溶剂含有第一溶剂和其它的溶剂,所述第一溶剂由具有2个以上的芳环且具有对称结构的化合物构成。若使用该涂液,则在喷墨法中不易发生喷嘴的堵塞,能够实现稳定的喷出。

[0006] 另外,例如,专利文献3中,公开了一种有机半导体的溶液,其含有至少1种作为有机半导体的良溶剂的有机溶剂A和至少1种作为有机半导体的不良溶剂的有机溶剂B,有机溶剂A的沸点比有机溶剂B的沸点高。根据该溶液,干燥时有机半导体材料不易凝聚析出,能够进行均质的成膜,能够形成具有稳定的电特性的有机半导体。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利第4616596号公报

[0010] 专利文献2:日本专利第4707658号公报

[0011] 专利文献3:日本专利第5019454号公报

发明内容

[0012] 然而,上述喷墨法中,如果向由隔壁围起的膜形成区域填充油墨,并在油墨沾染隔壁的侧壁的状态下进行干燥·固化,则产生固化后的功能层的膜厚在隔壁侧比中央部厚的现象。另外,有时由于干燥过程中的油墨中的溶质的移动状态导致中央部的膜厚比其它部

分厚。即，存在因膜形成区域内膜厚变动而难以得到截面形状平坦的功能层这样的课题。

[0013] 例如，功能层包含发光层时，一旦膜厚变动则会产生亮度不均、发光色的颜色不均等。

[0014] 本发明是为了解决上述课题的至少一部份而进行的，能够通过以下的方式或者应用例来实现。

[0015] [应用例]

[0016] 本应用例涉及的功能层形成用油墨，其特征在于，含有作为溶质的第1成分和作为上述第1成分的良好溶剂的第2成分，上述第2成分选自含有2个以上的芳环的芳香族烃、芳香族二元醇醚、脂肪族二元醇醚、脂肪族乙酸酯、脂肪族酯中的至少1种，且沸点为280℃～350℃。

[0017] 根据本应用例，使用喷墨法（液滴喷出法）将功能层形成用油墨涂布在由隔壁围起的膜形成区域使其干燥时，与选择沸点低于280℃的有机溶剂作为第2成分的情况相比，由于功能层形成用油墨的粘度变高而功能层形成用油墨的流动性降低，所以功能层形成用油墨不易沾染隔壁，且第2成分的干燥缓慢进行。因此，能够提供干燥后能够形成膜形成区域的截面形状较平坦的功能层的功能层形成用油墨。

[0018] 上述应用例记载的功能层形成用油墨中，优选还含有作为上述第1成分的良好溶剂的第3成分，上述第3成分选自芳香族烃、芳香族醚、脂肪族醚中的至少1种，且沸点为200℃～300℃，含有上述第2成分和上述第3成分的混合溶剂中的上述第2成分的比例为10wt%以上。

[0019] 根据该构成，通过进一步含有第3成分，能够抑制油墨的流动性并调整粘度而形成适合喷墨法（液滴喷出法）的功能层形成用油墨。

[0020] 上述应用例记载的功能层形成用油墨中，优选上述第2成分的沸点比上述第3成分的沸点高，且上述第2成分与上述第3成分的沸点的差为50℃以上。

[0021] 根据该构成，由于第2成分与第3成分的沸点的差为50℃以上，所以在功能层形成用油墨的干燥过程中，即便第3成分先蒸发在膜形成区域也能够残留作为第1成分的良好溶剂的第2成分，能够确保流平性。也就是说，在膜形成区域能够实现截面形状更平坦的功能层。

[0022] 上述应用例记载的功能层形成用油墨中，优选上述第2成分的粘度为10cp～40cp。

[0023] 根据该构成，能够提供抑制功能层形成用油墨的流动性并适合喷墨法（液滴喷出法）的粘度的功能层形成用油墨。

[0024] 上述应用例记载的功能层形成用油墨中，优选上述第2成分的粘度为10cp～40cp，上述第3成分的粘度低于10cp。

[0025] 根据该构成，能够提供抑制功能层形成用油墨的流动性并且粘度调整成更适合喷墨法（液滴喷出法）的状态的功能层形成用油墨。

[0026] [应用例]

[0027] 本应用例涉及的发光元件的制造方法，其特征在于，是一对电极间夹有功能层的发光元件的制造方法，上述功能层包含发光层，该制造方法具备：第1工序，在基板上以包围膜形成区域的方式形成表面为拒液性的隔壁，上述膜形成区域包含上述一对电极中的一个电极；第2工序，在上述膜形成区域涂布上述应用例记载的功能层形成用油墨；和第3工序，将涂布的上述功能层形成用油墨干燥・固化，上述功能层形成用油墨的上述第1成分是有

机半导体材料。

[0028] 根据本应用例,通过使用上述应用例记载的功能层形成用油墨,能够形成膜形成区域的截面形状较平坦的功能层,因此能够制造亮度不均、发光色不均少的发光元件。

[0029] 上述应用例记载的发光元件的制造方法,其特征在于,上述第1成分是高分子和/或低分子的有机半导体材料。

[0030] 由于本发明的功能层形成用油墨在干燥后能够形成较平坦的截面形状的功能层,所以作为溶质的第1成分即使是高分子和/或低分子的有机半导体材料,也能够形成反映各材料特征的功能层。

[0031] 上述应用例记载的发光元件的制造方法中,优选上述第3工序包括减压干燥工序。

[0032] 根据该方法,通过对功能层形成用油墨进行减压干燥,由于与例如加热干燥相比溶剂的干燥均匀地进行,所以不易产生干燥不均引起的膜厚不均,能够形成截面形状更平坦的功能层。

[0033] [应用例]

[0034] 本应用例涉及的发光装置,其特征在于,具备使用上述应用例记载的发光元件的制造方法制造的发光元件。

[0035] 根据本应用例,由于具备亮度不均、发光色不均少的发光元件,所以能够提供具有优异的发光特性(显示特性)的发光装置。

[0036] 上述应用例记载的发光装置,其特征在于,上述发光元件是顶部发光型。

[0037] 功能层的截面形状的不一致引起的亮度不均、发光色不均对于顶部发光型而言比底部发射型更易凸显。因此,若将本发明用于顶部发光型的发光元件,则能够提供具有比以往优异的发光特性的顶部发光型的发光元件。

[0038] [应用例]

[0039] 本应用例涉及的电子设备,其特征在于,具备上述应用例记载的发光装置。

[0040] 根据本应用例,能够提供具备具有优异的发光特性(显示特性)的发光装置的电子设备。

附图说明

[0041] 图1是表示发光装置的构成的简要俯视图。

[0042] 图2是表示有机电致发光元件的构成的示意截面图。

[0043] 图3中(a)~(d)是表示有机EL元件的制造方法的简要截面图。

[0044] 图4是用于说明功能层的膜平坦性的评价方法的图。

[0045] 图5(a)是表示实施例1~实施例6、比较例1~比较例7的功能层形成用油墨的组成和评价结果的表,图5(b)是表示实施例7~实施例12、比较例8~比较例14的功能层形成用油墨的组成和评价结果的表。

[0046] 图6中(a)~(d)是表示实施例13~实施例31、比较例15~比较例19的功能层形成用油墨的组成和评价结果的表。

[0047] 图7中(e)~(g)是表示实施例32~实施例35、比较例20~比较例33的功能层形成用油墨的组成和评价结果的表。

[0048] 图8(a)是表示作为电子设备的一个例子的笔记本电脑的简图,图8(b)是表示作为

电子设备的一个例子的平板电视(TV)的简图。

具体实施方式

[0049] 以下,根据附图对将本发明具体化的实施方式进行说明。应予说明,为了使说明的部分成为可识别的状态,使用的附图被适当地放大或缩小来表示。

[0050] (第1实施方式)

[0051] <发光装置>

[0052] 首先,参照图1和图2对本实施方式的发光装置进行说明。图1是表示发光装置的构成的简要俯视图,图2是表示有机电致发光元件的构成的示意截面图。

[0053] 如图1所示,本实施方式的发光装置100具有元件基板101,该元件基板101是配置有可得到红色(R)、绿色(G)、蓝色(B)发光(发光色)的子像素110R、110G、110B的基板。各子像素110R、110G、110B大致为矩形,在元件基板101的显示区域E呈矩阵状配置。以下,也将子像素110R、110G、110B统称为子像素110。相同发光色的子像素110在图上沿垂直方向(列向或子像素110的长边方向)排列,不同发光色的子像素110在图上沿水平方向(行向或子像素110的短边方向)按R、G、B的顺序排列。即,不同发光色的子像素110R、110G、110B以所谓条纹方式配置。应予说明,子像素110R、110G、110B的平面形状和配置不限于于此。另外,大致矩形除正方形、长方形以外,还包括角部变圆的四边形、相对的2边呈圆弧状的四边形。

[0054] 在子像素110R设有作为得到红色(R)发光的发光元件的有机电致发光(EL)元件。同样,在子像素110G设有得到绿色(G)发光的有机EL元件,在子像素110B设有得到蓝色(B)发光的有机EL元件。

[0055] 这样的发光装置100以得到不同发光色的3个子像素110R、110G、110B为一个显示像素单位,各子像素110R、110G、110B受电控制。由此能够全彩色显示。

[0056] 在各子像素110R、110G、110B设有图2所示的作为发光元件的有机EL元件130。

[0057] 有机EL元件130具有设置在元件基板101上的反射层102、绝缘膜103、像素电极104、对置电极105和设置在像素电极104与对置电极105之间的包含由有机薄膜构成的发光层133的功能层136。

[0058] 像素电极104作为阳极发挥功能,设置于每个子像素110R、110G、110B,例如使用ITO(Indium Tin Oxide)等透明导电膜形成。

[0059] 设置在像素电极104的下层的反射层102将透过具有透光性的像素电极104的从功能层136发出的光再次向像素电极104侧反射。反射层102使用具有反光性的例如铝(Al)、银(Ag)等金属或其合金等形成。因此,为了防止反射层102与像素电极104之间的电短路,设置覆盖反射层102的绝缘膜103。绝缘膜103使用例如氧化硅、氮化硅或氮氧化硅等形成。

[0060] 功能层136从像素电极104侧依次层叠有空穴注入层131、空穴输送层132、发光层133、电子输送层134、电子注入层135。尤其是发光层133根据发光色选择构成材料,但这里无论发光色为何种都统称为发光层133。应予说明,功能层136的构成不限于于此,除这些层以外,还可以具备控制载流子(空穴、电子)的移动的中间层等。

[0061] 对置电极105作为阴极发挥功能,作为子像素110R、110G、110B共用的共用电极设置,例如,使用Al(铝)、Ag(银)与Mg(镁)的合金等形成。

[0062] 从作为阳极的像素电极104侧向发光层133注入作为载流子的空穴,从作为阴极的

对置电极105侧向发光层133注入作为载流子的电子。在发光层133中利用被注入的空穴和电子形成激子(exciton;空穴和电子因库仑力相互束缚的状态),激子(exciton)消灭时(空穴和电子再次结合时)能量的一部分成为荧光、磷光被释放。

[0063] 发光装置100中,如果以具有透光性的方式构成对置电极105,则由于具有反射层102,所以从发光层133发出的光能够从对置电极105侧射出。这样的发光方式被称为顶部发射方式。另外,如果取消反射层102,以具有反光性的方式构成对置电极105,则也可以形成从发光层133发出的光从元件基板101侧射出的底部发射方式。在本实施方式中,使发光装置100为顶部发射方式,进行以下的说明。应予说明,本实施方式的发光装置100是有源驱动型的发光装置,元件基板101具备能够分别独立地驱动各子像素110R、110G、110B的有机EL元件130的像素电路。像素电路由于可以采用公知的构成,所以图2中省略像素电路的图示。

[0064] 本实施方式中发光装置100具有隔壁106,该隔壁106与各子像素110R、110G、110B的有机EL元件130的像素电极104的外缘重合,并且在像素电极104上构成开口部106a。

[0065] 本实施方式中对于有机EL元件130的功能层136,构成功能层136的空穴注入层131、空穴输送层132、发光层133中至少1层用液相工艺形成。液相工艺是将含有构成各层的成分和溶剂的溶液(功能层形成用油墨)涂布在由隔壁106围起的作为膜形成区域的开口部106a并使其干燥而形成各层的方法。为了以所希望的膜厚形成各层,需要将规定量的功能层形成用油墨高精度地涂布在开口部106a,在本实施方式中,采用喷墨法(液滴喷出法)作为液相工艺。

[0066] 尤其是顶部发射方式的发光装置100中,优选构成功能层136的各层的截面形状平坦。本实施方式的功能层形成用油墨成为以各层的截面形状平坦的方式在开口部106a涂布功能层形成用油墨并使其干燥时功能层形成用油墨不易沾染隔壁106的侧壁的溶剂的构成。功能层形成用油墨的详细构成在后面叙述。

[0067] <发光元件的制造方法>

[0068] 接下来,参照图3对作为本实施方式的发光元件的有机EL元件的制造方法进行具体说明。图3(a)~(d)是表示有机EL元件的制造方法的简要截面图。应予说明,如上所述,由于驱动控制有机EL元件130的像素电路、反射层102、像素电极104的形成方法可以采用公知的方法,所以在此对隔壁形成工序以后的工序进行说明。

[0069] 本实施方式的有机EL元件130的制造方法具有隔壁形成工序(步骤S1)、表面处理工序(步骤S2)、功能层形成工序(步骤S3)和对置电极形成工序(步骤S4)。

[0070] 在步骤S1的隔壁形成工序中,如图3(a)所示,在形成有反射层102和像素电极104的元件基板101上以 $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 的厚度涂布含有对例如功能层形成用油墨显示拒液性的拒液材料的感光性树脂材料并将其干燥而形成感光性树脂层。作为涂布方法,可举出转印法、狭缝式涂布法等。作为拒液材料,可举出氟化合物、硅氧烷系化合物。作为感光性树脂材料,可举出负性的多官能丙烯酸树脂。使用与子像素110的形状对应的曝光用掩模对制成的感光性树脂层进行曝光·显影,形成与像素电极104的外缘重合并且在像素电极104上构成开口部106a的隔壁106。然后,进入步骤S2。

[0071] 在步骤S2的表面处理工序中,对形成有隔壁106的元件基板101实施表面处理。表面处理工序是为了除去像素电极104的表面的隔壁残渣等废物而进行的,目的是在下一个

工序中用喷墨法(液滴喷出法)形成构成功能层136的空穴注入层131、空穴输送层132、发光层133时,含有功能层形成材料的功能层形成用油墨均匀地润湿扩展在由隔壁106围起的开口部106a。作为表面处理方法,在本实施方式中实施准分子UV(紫外线)处理。应予说明,表面处理方法不限于准分子UV处理,只要能够清洁像素电极104的表面即可,例如可以进行利用溶剂的清洗·干燥工序。另外,只要像素电极104的表面为清洁的状态,就可以不实施表面处理工序。应予说明,在本实施方式中,使用含有拒液材料的感光性树脂材料形成隔壁106,但不限于此,也可以在使用不含拒液材料的感光性树脂材料形成隔壁106后,进行如下的表面处理,即,在步骤S2中,实施使用氟系的处理气体的例如等离子体处理对隔壁106的表面赋予拒液性,其后,实施以氧为处理气体的等离子体处理使像素电极104的表面亲液化。然后,进入步骤S3。

[0072] 在步骤S3的功能层形成工序中,首先,如图3(b)所示,在开口部106a涂布含有空穴注入材料(第1成分)的作为功能层形成用油墨的空穴注入层形成用油墨50。空穴注入层形成用油墨50的涂布方法采用将空穴注入层形成用油墨50从油墨喷头20的喷嘴21以液滴D形式喷出的喷墨法(液滴喷出法)。从油墨喷头20喷出的液滴D的喷出量可以单位p1控制,将规定量除以液滴D的喷出量而得的数量的液滴D喷出到开口部106a。喷出的空穴注入层形成用油墨50因与隔壁106的表面张力而在开口部106a隆起,但不会溢出。换言之,以成为不会从开口部106a溢出的程度的规定量的方式,预先调整空穴注入层形成用油墨50中的空穴注入材料(第1成分)的浓度。然后,进入干燥工序。

[0073] 在干燥工序中,例如采用将涂布有空穴注入层形成用油墨50的元件基板101在减压下放置,使溶剂从空穴注入层形成用油墨50蒸发进行干燥的减压干燥(减压干燥工序)。其后,通过在大气压下实施加热处理使其固化,如图3(c)所示形成空穴注入层131。空穴注入层131鉴于后面叙述的空穴注入材料的选择、与功能层136中的其它层的关系不一定限定于此,以大约20nm~150nm的膜厚形成。

[0074] 接下来,使用含有空穴输送材料(第1成分)的作为功能层形成用油墨的空穴输送层形成用油墨60形成空穴输送层132。空穴输送层132的形成方法与空穴注入层131同样地也采用喷墨法(液滴喷出法)进行。即,将规定量的空穴输送层形成用油墨60从油墨喷头20的喷嘴21以液滴D形式向开口部106a喷出。然后,对涂布在开口部106a的空穴输送层形成用油墨60进行减压干燥。其后,通过在氮气等非活性气体气氛下实施加热处理而形成空穴输送层132。空穴输送层132鉴于后面叙述的空穴输送材料的选择、与功能层136中的其它层的关系不一定限定于此,以大约20nm的膜厚形成。

[0075] 接下来,使用含有发光层形成材料(第1成分)的作为功能层形成用油墨的发光层形成用油墨70形成发光层133。发光层133的形成方法与空穴注入层131同样地也采用喷墨法(液滴喷出法)进行。即,将规定量的发光层形成用油墨70从油墨喷头20的喷嘴21以液滴D形式向开口部106a喷出。然后,对涂布于开口部106a的发光层形成用油墨70进行减压干燥。其后,通过在氮气等非活性气体气氛下实施加热处理而形成发光层133。发光层133鉴于后面叙述的发光层形成材料的选择、与功能层136中的其它层的关系不一定限定于此,以大约30nm~80nm的膜厚形成。

[0076] 接下来,覆盖发光层133地形成电子输送层134。作为构成电子输送层134的电子输送材料,没有特别限定,为了能够利用真空蒸镀法等气相工艺形成,例如,可举出BA1q、1,3,

5-三(5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑)(OXD-1)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)、2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-噁二唑(PBD)、3-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、4,4'-双(1,1-双-二苯基乙烯基)联苯(DPVBi)、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噁二唑(BND)、4,4'-双(1,1-双(4-甲基苯基)乙烯基)联苯(DTVBi)、2,5-双(4-联苯基)-1,3,4-噁二唑(BBD)等。

[0077] 另外,可举出三(8-羟基喹啉)铝(Alq3)、噁二唑衍生物、噁唑衍生物、菲咯啉衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、苯醌衍生物、萘醌衍生物、蒽醌衍生物、四氰基蒽醌二甲烷衍生物、芴衍生物、二苯基二氰基乙烯衍生物、联苯醌衍生物、羟基喹啉衍生物等。可以使用它们中的1种或者组合2种以上使用。

[0078] 电子输送层134鉴于上述电子输送材料的选择、与功能层136中的其它层的关系不一定限定于此,以大约20nm~40nm的膜厚形成。由此,能够将从作为阴极的对置电极105注入的电子恰当地输送到发光层133。

[0079] 接下来,覆盖电子输送层134地形成电子注入层135。作为构成电子注入层135的电子注入材料,没有特别限定,为了能够利用真空蒸镀法等气相工艺形成,例如,可举出碱金属化合物、碱土金属化合物。

[0080] 作为碱金属化合物,例如,可举出LiF、Li₂CO₃、LiCl、NaF、Na₂CO₃、NaCl、CsF、Cs₂CO₃、CsCl等碱金属盐。另外,作为碱土金属化合物,例如,可举出CaF₂、CaCO₃、SrF₂、SrCO₃、BaF₂、BaCO₃等碱土金属盐。可以使用这些碱金属化合物、碱土金属化合物中的1种或者组合2种以上使用。

[0081] 电子注入层135的膜厚没有特别限定,优选为0.01nm~10nm左右,更优选为0.1nm~5nm左右。由此,能够从作为阴极的对置电极105向电子输送层134高效地注入电子。

[0082] 接下来,覆盖电子注入层135地形成作为阴极的对置电极105。作为对置电极105的构成材料,优选使用功函数小的材料,且为了能够利用真空蒸镀法等气相工艺形成,例如,使用Li、Mg、Ca、Sr、La、Ce、Er、Eu、Sc、Y、Yb、Ag、Cu、Al、Cs、Rb、Au或者含有它们的合金等,可以使用其中的1种或者组合2种以上(例如,多层的层叠体等)使用。

[0083] 尤其是像本实施方式这样发光装置100为顶部发射方式的情况,作为对置电极105的构成材料,优选使用Mg、Al、Ag、Au等金属或者MgAg、MgAl、MgAu、AlAg等合金。通过使用这样的金属或者合金,能够维持对置电极105的透光性,并且实现对置电极105的电子注入效率和稳定性的提高。

[0084] 顶部发射方式中的对置电极105的膜厚没有特别限定,优选为1nm~50nm左右,更优选为5nm~20nm左右。

[0085] 应予说明,发光装置100为底部发射方式时,对置电极105不要求透光性。因此,例如,优选使用Al、Ag、AlAg、AlNd等金属或者合金。通过使用这样的金属或者合金作为对置电极105的构成材料,能够实现对置电极105的电子注入效率和稳定性的提高。

[0086] 底部发射方式中的对置电极105的膜厚没有特别限定,优选为50nm~1000nm左右,更优选为100nm~500nm左右。

[0087] 如图3(d)所示,对于利用上述制造方法形成的有机EL元件130而言,例如,如果水分、氧等从外部浸入,则功能层136的发光功能受阻,产生发光亮度部分降低、或不发光而形

成的暗点(暗斑)。另外,发光寿命可能变短。因此,为了保护有机EL元件130免受水分、氧等的浸入,优选用密封层(省略图示)覆盖。作为密封层,例如,可以使用水分、氧等的透过性低的氮氧化硅(SiON)等无机绝缘材料。此外,例如可以将透明的玻璃等密封基板介由粘接剂贴合在形成了有机EL元件130的元件基板101上,由此密封有机EL元件130。

[0088] 在上述有机EL元件130的制造方法中,用液相工艺(喷墨法)形成了功能层136中的空穴注入层131、空穴输送层132、发光层133,但只要用液相工艺(喷墨法)形成这些层中的一个即可,其它层可以利用真空蒸镀等气相工艺形成。

[0089] <第1成分>

[0090] 关于空穴注入层131、空穴输送层132、发光层133,对能够在液相工艺或者气相工艺中使用的第1成分的构成材料进行说明。

[0091] [空穴注入材料]

[0092] 作为适合形成上述空穴注入层131的空穴注入材料,例如,可举出聚(3,4-亚乙二氧基噻吩/苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)、PEDOT/PSS/Nafion(注册商标)、聚噻吩及其衍生物、聚苯胺及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、N,N',N''-四苯基-对二氨基苯及其衍生物等高分子的有机半导体材料,可以使用其中的1种或者组合2种以上使用。

[0093] 另外,作为空穴注入材料,例如,可举出酞菁铜(CuPc)、1,1-双[4-(二对甲苯基)氨基苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-二苯基-N,N'-双-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双-(1-萘基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(α -NPD)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)苯基氨基)三苯胺(2-TNATA)、4,4',4''-三(N-咪唑基)三苯胺(TCTA)、1,3,5-三-(N,N-双-(4-甲氧基苯基)氨基苯基)苯(TDAPB)、三(4-咪唑-9-基-苯基)胺(spiro-TAD)、DPPD(DTP)、三对甲苯胺(HTM1)、1,1-双[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷(HTM2)、1,3,5-三(4-吡啶基)-2,4,6-三嗪(TPT1)、三苯胺四聚物(TPTE)等。这些空穴注入材料均是p型的低分子的有机半导体材料。

[0094] [空穴输送材料]

[0095] 作为适合形成上述空穴输送层132的空穴输送材料,例如,可以使用上述的空穴注入材料。另外,除上述空穴注入材料以外,例如,可举出TFB;以聚(9,9-二辛基-芴-共聚-N-(4-丁基苯基)-二苯胺)为代表的三苯胺系聚合物、以聚[N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺]为代表的丁苯胺系聚合物等具有芳基胺骨架的芳香族胺系化合物,芴-联噻吩共聚物这类具有芴骨架的聚芴衍生物(PF)、芴-芳基胺共聚物这类具有芳基胺骨架和芴骨架两者的聚芴衍生物(PF),聚乙烯基咪唑(PVK)、聚乙烯基茈、聚乙烯基蒽、聚噻吩、聚烷基噻吩、聚己基噻吩、聚对苯撑乙炔、聚噻吩乙炔(ポリチニレンビニレン)、茈甲醛树脂、乙基咪唑甲醛树脂或其衍生物等。它们是p型的高分子的有机半导体材料。这样的p型的高分子材料也可以作为与其它的化合物的混合物使用。作为一个例子,作为含聚噻吩的混合物,可举出聚(3,4-亚乙二氧基噻吩/苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)等。

[0096] 发光层133含有作为发光材料的掺杂剂(客体材料)和主体材料。主体材料具有使空穴与电子再次结合而形成激子,同时将该激子的能量转移到发光材料(Forster转移或者Dexter转移)的功能。由空穴与电子再次结合而得的能量导出的光根据发光材料成为荧光和磷光中的一种。以下,举出优选的主体材料和掺杂剂(客体材料)的例子。

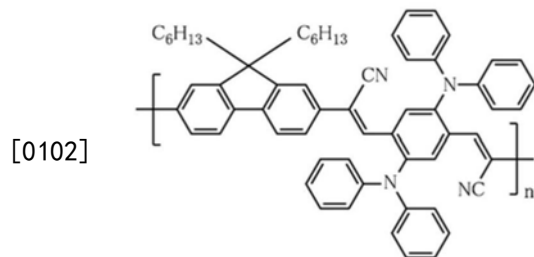
[0097] [主体材料]

[0098] 作为得到红色、绿色、蓝色各色发光的发光层133中共用的主体材料,可举出CBP(4,4'-双(9-二咪唑基)-2,2'-联苯)、BA1q(双-(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯基苯酚)铝)、mCP(N,N-二咪唑基-3,5-苯:CBP衍生物)、CDBP(4,4'-双(9-咪唑基)-2,2'-二甲基-联苯)、DCB(N,N'-二咪唑基-1,4-二亚甲基-苯)、P06(2,7-双(二苯基氧化膦)-9,9-二甲基芴)、SimCP(3,5-双(9-咪唑基)四苯基硅烷)、UGH3(W-双(三苯基甲硅烷基)苯)、TDAPB(1,3,5-三[4-(二苯基氨基)苯基]苯等。这些主体材料是低分子的有机半导体材料。

[0099] [红色发光材料(掺杂剂)]

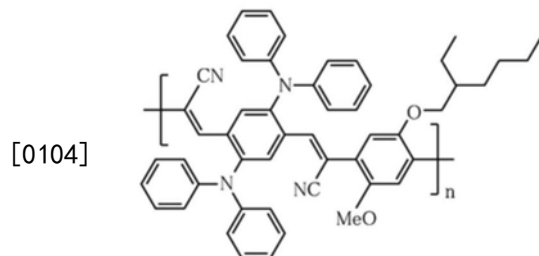
[0100] 作为得到红色发光的掺杂剂(客体材料),可举出Bt2Ir(acac)(双(2-苯基苯并噻唑-N,C2')(乙酰丙酮)合铱(III)、Btp2Ir(acac)(双(2-2'-苯并噻吩)-吡啶-N,C3)(乙酰丙酮)合铱等铱配位化合物,PtOEP(2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉铂(II)等铂配位化合物,通过添加到上述主体材料能够得到红色的磷光。这些客体材料是低分子的有机半导体材料。

[0101] 另一方面作为使用了高分子的有机半导体材料的红色发光材料(掺杂剂),可举出化学式(1)、(2)等芴衍生物。



(1)

[0103] 聚[{9,9-二己基-2,7-双(1-氰基亚乙烯基)亚芴基}-交替共聚-{2,5-双(N,N'-二苯基氨基)-1,4-亚苯基}]



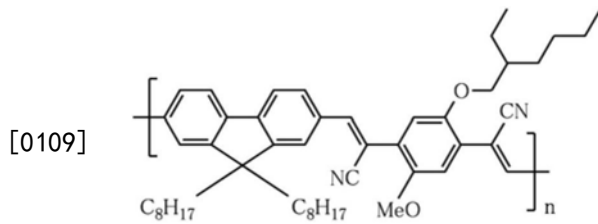
(2)

[0105] 聚[{2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-(1-氰基亚乙烯基亚芴基)}-共聚-{2,5-双(N,N'-二苯基氨基)-1,4-亚苯基}]

[0106] [绿色发光材料(掺杂剂)]

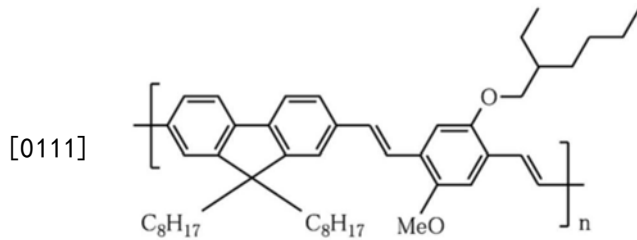
[0107] 作为得到绿色发光的掺杂剂(客体材料),可举出Ir(ppy)₃(面式-三(2-苯基吡啶)铱)、Ppy2Ir(acac)(双(2-苯基-吡啶-N,C2)(乙酰丙酮)合铱等铱配位化合物,通过添加到上述的主体材料能够得到绿色的磷光。这些客体材料是低分子的有机半导体材料。

[0108] 另一方面,作为使用了高分子的有机半导体材料的绿色发光材料(掺杂剂),可举出化学式(3)、(4)等聚对苯撑乙炔衍生物、化学式(5)的二苯基苯衍生物。



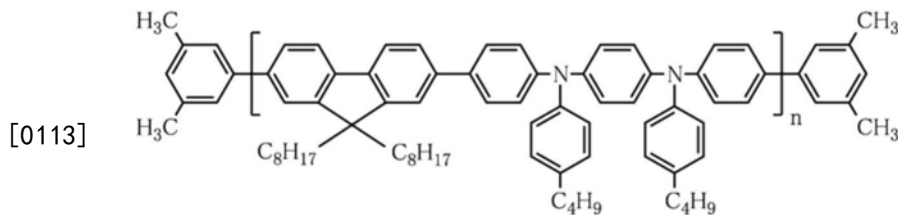
(3)

[0110] 聚[(9,9-二辛基-2,7-双{2-氰基亚乙烯基亚苄基})-交替共聚-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基)]



(4)

[0112] 聚[(9,9-二辛基-2,7-二亚乙烯基亚苄基)-交替共聚-{2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基}]



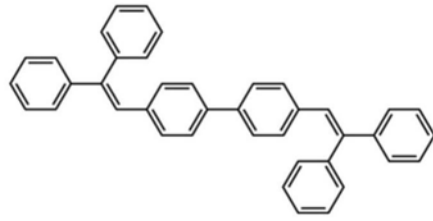
(5)

[0114] 聚[(9,9-二辛基苄-2,7-二基)-共聚-(N,N'-二苯基)-N,N'-二(对丁基苯基)-1,4-二氨基-苯]

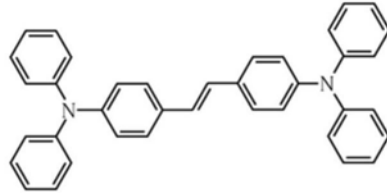
[0115] [蓝色发光材料(掺杂剂)]

[0116] 作为得到蓝色发光的掺杂剂(客体材料),可举出FIrpic(双(4,6-二氟苯基-吡啶-N,C.2.)-吡啶甲酰合铱)、Ir(pmb)3(铱-三(1-苯基-3-甲基苯并咪唑啉-2-叉基-C,C(2)')、FIrN4(双(4,6-二氟苯基吡啶)(5-(吡啶-2-基)-四唑合铱(III))、Firtaz(双(4,6-二氟苯基吡啶)(5-(吡啶-2-基)-1,2,4-三唑合铱(III))等铱配位化合物。这些客体材料是低分子的有机半导体材料。通过将这些掺杂剂(客体材料)添加到上述低分子的主体材料能够得到蓝色的磷光。

[0117] 另外,作为使用了低分子的有机半导体材料的蓝色发光材料(客体材料),优选使用化学式(6)、(7)、(8)、(9)等的苯乙烯基衍生物。另外,作为主体材料,优选使用化学式(10)、(11)、(12)等作为低分子的有机半导体材料的蒽衍生物。

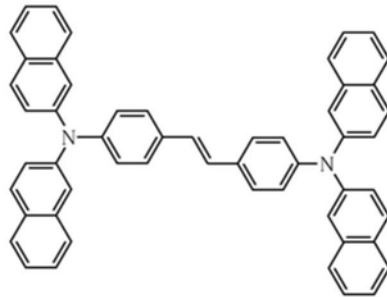


(6)

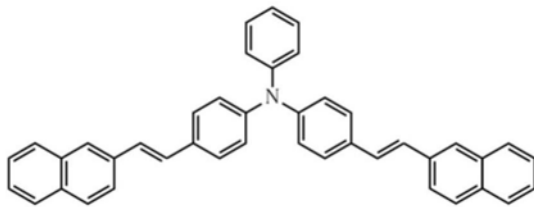


(7)

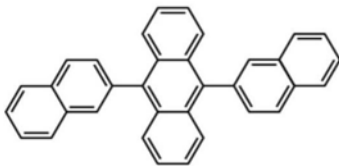
[0118]



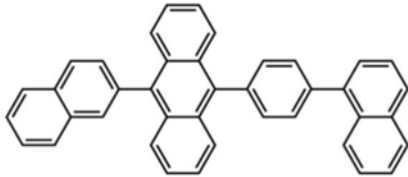
(8)



(9)

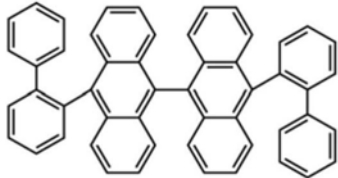


(10)



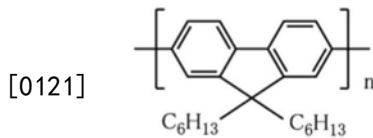
(11)

[0119]



(12)

[0120] 作为高分子的蓝色发光材料(掺杂剂),可举出化学式(13)的聚(9,9-二己基芴-2,7-二基)及其衍生物。



[0121]

(13)

[0122] 聚[9,9-二己基芴-2,7-二基]

[0123] 另外,作为得到荧光的发光材料(掺杂剂),可举出Alq₃(8-羟基喹啉)铝、红荧烯、芘、9,10-二苯基蒽、四苯基丁二烯、尼罗红、香豆素6、喹吖啶酮。

[0124] 另外,作为能够得到蓝色的荧光的发光材料(掺杂剂),可举出1,4-双(2-甲基苯乙烯基)苯、1,4-(3-甲基苯乙烯基)苯、1,4-双(2-甲基苯乙烯基)苯、1,4-(3-甲基苯乙烯基)苯、1,4-双(4-甲基苯乙烯基)苯、二苯乙烯基苯、1,4-双(2-乙基苯乙烯基)苯、1,4-双(3-乙基苯乙烯基)苯、1,4-双(2-甲基苯乙烯基)-2-甲基苯等苯乙烯基苯衍生物。这些发光材料均是低分子的有机半导体材料。

[0125] 应予说明,本实施方式中,低分子是指分子量低于1000,高分子是指分子量为1000以上且具有基本骨架重复的结构。

[0126] <功能层形成用油墨>

[0127] 接下来,对本实施方式的功能层形成用油墨的构成进行说明。用液相工艺(喷墨法)形成本实施方式的有机EL元件130的功能层136中的空穴注入层131、空穴输送层132、发光层133时优选的功能层形成用油墨的基本构成如下。

[0128] 功能层形成用油墨含有作为溶质的第1成分和作为第1成分的良溶剂的第2成分而构成,上述第2成分选自含有2个以上的芳环的芳香族烃、芳香族二元醇醚、脂肪族二元醇醚、脂肪族乙酸酯、脂肪族酯中的至少1种,且沸点为280℃~350℃。

[0129] 另外,优选功能层形成用油墨还含有作为第1成分的良溶剂的第3成分,上述第3成分选自芳香族烃、芳香族醚、脂肪族醚中的至少1种,且沸点为200℃~300℃,含有第2成分和第3成分的混合溶剂中的第2成分的比例为10wt%以上。含有第3成分时,优选第2成分的沸点比第3成分的沸点高。换言之,作为第3成分,从上述的芳香族烃、芳香族醚、脂肪族醚中

选择沸点比第2成分的沸点低的物质。

[0130] <第2成分>

[0131] 作为属于沸点(bp)为280℃~350℃的第2成分的含有2个以上的芳环的芳香族烃,可举出异丙基联苯(bp.300℃)、1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷)(bp.333)等。

[0132] 同样作为第2成分的芳香族二元醇醚,可举出乙二醇单苯醚(bp.283℃)等。

[0133] 同样作为第2成分的脂肪族二元醇醚,可举出四乙二醇单丁醚(bp.304℃)。

[0134] 同样作为第2成分的脂肪族乙酸酯,可举出甘油三丁酸酯(bp.305℃)等。

[0135] 同样作为第2成分的脂肪族酯,可举出三乙二醇双(2-乙基己酸酯)(bp.344℃)等。

[0136] <第3成分>

[0137] 作为属于沸点(bp)为200℃~300℃的第3成分的芳香族烃,可举出1,4-二异丙苯(bp.205℃)、环己基苯(bp.236℃)、壬基苯(bp.282℃)、癸基苯(bp.298℃)等。

[0138] 同样作为第3成分的芳香族醚,可举出3-苯氧基甲苯等。

[0139] 同样作为第3成分的脂肪族醚,可举出二乙二醇甲丁醚(bp.210℃)、二乙二醇二丁醚(bp.256℃)等。

[0140] 作为第3成分举出的上述溶剂的沸点越高粘度越低,但粘度均低于10cp。另一方面,作为第2成分举出的上述溶剂比第3成分沸点高,且粘度为10cp以上(参照图5)。作为第2成分举出的上述溶剂的粘度大体上是沸点越高粘度也越高,但是,例如也有相对于沸点为305℃的甘油三丁酸酯(粘度17.5cp),沸点为283℃的乙二醇单苯醚(粘度25.2cp)的粘度高的例子。另外,也有相对于沸点为305℃的甘油三丁酸酯(粘度17.5cp),沸点为344℃的三乙二醇双(2-乙基己酸酯)(粘度15.8cp)的粘度低的例子。

[0141] 作为适合喷墨法(液滴喷出法)的功能层形成用油墨,若考虑从油墨喷头20的喷出性,优选粘度为40cp以下。另一方面,如果功能层形成用油墨的粘度低于10cp,则即便含有作为溶质的第1成分功能层形成用油墨的流动性也高,所以担心涂布在开口部106a时沾染隔壁106的侧壁。另外,如果功能层形成用油墨的流动性高、沸点低,则在功能层形成用油墨的干燥过程中从涂布区域的端部进行干燥的情况下,溶质固定在溶剂先蒸发的部分,在溶剂后蒸发的部分难以残留溶质,容易发生所谓的咖啡渍现象。也就是说,容易发生功能层的膜厚不均。

[0142] 本发明人等开发了适合喷墨法(液滴喷出法)并且不易沾染隔壁106的侧壁而干燥后在由隔壁106围起的开口部106a使截面形状平坦的第2成分的选择、第2成分与第3成分的组合。

[0143] 以下,举出功能层形成用油墨的具体的实施例和比较例,参照图4~图7对功能层形成用油墨的具体的组成和效果进行说明。图4是用于说明功能层的膜平坦性的评价方法的图,图5(a)是表示实施例1~实施例6、比较例1~比较例7的功能层形成用油墨的组成和评价结果的表,图5(b)是表示实施例7~实施例12、比较例8~比较例14的功能层形成用油墨的组成和评价结果的表。图6(a)~(d)是表示实施例13~实施例31、比较例15~比较例19的功能层形成用油墨的组成和评价结果的表,图7(e)~(g)是表示实施例32~实施例35、比较例20~比较例33的功能层形成用油墨的组成和评价结果的表。

[0144] 作为功能层形成用油墨的评价项目,可举出适用于喷墨法(液滴喷出法)的项目、成膜后(干燥后)的功能层的截面形状平坦的项目。在本实施方式中,如图4所示,评价在元

件基板101上由隔壁106围起的包含像素电极104的开口部106a形成空穴注入层(HIL)、空穴输送层(HTL)、发光层(EML)时的各层的膜平坦性。具体而言,对开口部106a的像素电极104上的中央部的功能层的膜厚 t_1 和隔壁106侧的功能层的膜厚 t_2 进行比较来评价膜平坦性。膜平坦性的评价如下: $t_2 \leq 2t_1$ 时评价为◎, $2t_1 < t_2 \leq 3t_1$ 时评价为○, $3t_1 < t_2 \leq 4t_1$ 时评价为△, $4t_1 \leq t_2$ 时评价为×。

[0145] 应予说明,图4是表示俯视时为大致矩形的子像素110(参照图1)的中央部的短边方向的功能层的截面形状的图。开口部106a的短边方向的膜厚分布与开口部106a的长边方向的膜厚分布相比,更容易受到功能层形成用油墨沾染隔壁106的侧壁的影响,因此以短边方向的膜厚分布为评价对象。

[0146] 另外,短边方向的功能层的截面形状不一定限于图4所示的在隔壁106侧沾染而得的凹形。该功能层的截面形状有时也成为凸状、M字状。因此,膜厚 t_1 被定义为在开口部106a的功能层的截面形状中认为膜厚最小的部分的膜厚,膜厚 t_2 被定义为在开口部106a的功能层的截面形状中认为膜厚最大的部分的膜厚。本实施方式中的功能层的膜厚的测定使用触针式高度差计实施。

[0147] 作为功能层形成用油墨的评价项目,可举出第1成分在溶剂中的溶解性。关于溶解性,将第1成分溶解1.5wt%以上的溶剂评价为◎,将第1成分溶解0.5wt%~1.5wt%的溶剂评价为○,将第1成分溶解至0.5wt%的溶剂评价为△,将第1成分不溶的溶剂评价为×。应予说明,本实施方式的功能层形成用油墨的实施例和比较例均使用溶解第1成分的良好溶剂,因此其评价全部为○或◎。在本实施方式中,将第1成分溶解0.5wt%以上的溶剂定义为良好溶剂,将第1成分溶解低于0.5wt%的溶剂定义为不良溶剂。

[0148] 以下,对实施例、比较例的功能层形成用油墨、其构成及评价结果进行说明,在此将功能层形成用油墨简称为“油墨”。

[0149] (实施例1)

[0150] 如图5(a)所示,实施例1的油墨是作为第1成分的高分子的空穴注入材料PVK(聚乙烯基咔唑)在作为第2成分的沸点为283℃的乙二醇单苯醚中溶解约1.2wt%左右而得的空穴注入层形成用油墨。如上述的有机EL元件130的制造方法所述,通过用喷墨法在开口部106a上涂布实施例1的油墨并干燥而形成空穴注入层(HIL)。实施例1的油墨中的第1成分的溶解性为◎。另外,第2成分的乙二醇单苯醚的粘度在室温下为25.2cp(厘泊),能够用喷墨法无问题地以液滴形式喷出实施例1的油墨。干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为○。

[0151] (实施例2)

[0152] 如图5(a)所示,实施例2的油墨使用沸点为300℃且室温下的粘度为10.5cp的异丙基联苯作为第2成分,其它组成与实施例1的油墨相同。实施例2的油墨中的第1成分的溶解性为◎,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出。干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为○。

[0153] (实施例3)

[0154] 如图5(a)所示,实施例3的油墨使用沸点为304℃且室温下的粘度为14.0cp的四乙二醇单丁醚作为第2成分,其它组成与实施例1的油墨相同。实施例3的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出。干燥后得到的空穴注入层

(HIL)的膜平坦性为○。

[0155] (实施例4)

[0156] 如图5(a)所示,实施例4的油墨使用沸点为305℃且室温下的粘度为17.5cp的甘油三丁酸酯作为第2成分,其它组成与实施例1的油墨相同。实施例4的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出。干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为○。

[0157] (实施例5)

[0158] 如图5(a)所示,实施例5的油墨使用沸点为333℃且室温下的粘度为34.1cp的1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷)作为第2成分,其它组成与实施例1的油墨相同。实施例5的油墨中的第1成分的溶解性为◎,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出。干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为◎。

[0159] (实施例6)

[0160] 如图5(a)所示,实施例6的油墨使用沸点为344℃且室温下的粘度为15.8cp的三乙二醇双(2-乙基己酸酯)作为第2成分,其它组成与实施例1的油墨相同。实施例6的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出。干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为○。

[0161] (比较例1)

[0162] 如图5(a)所示,比较例1的油墨使用沸点为210℃且室温下的粘度为2.0cp的二乙二醇甲丁醚作为第2成分,其它组成与实施例1相同。比较例1的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为×。

[0163] (比较例2)

[0164] 如图5(a)所示,比较例2的油墨使用沸点为256℃且室温下的粘度为2.4cp的二乙二醇二丁醚作为第2成分,其它组成与实施例1相同。比较例2的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为×。

[0165] (比较例3)

[0166] 如图5(a)所示,比较例3的油墨使用沸点为205℃且室温下的粘度为1.9cp的1,4-二异丙苯作为第2成分,其它组成与实施例1相同。比较例3的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为×。

[0167] (比较例4)

[0168] 如图5(a)所示,比较例4的油墨使用沸点为236℃且室温下的粘度为2.6cp的环己基苯作为第2成分,其它组成与实施例1相同。比较例4的油墨中的第1成分的溶解性为◎,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为×。

[0169] (比较例5)

[0170] 如图5(a)所示,比较例5的油墨使用沸点为282℃且室温下的粘度为6.0cp的壬基苯作为第2成分,其它组成与实施例1相同。比较例5的油墨中的第1成分的溶解性为◎,另外

能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为×。

[0171] (比较例6)

[0172] 如图5(a)所示,比较例6的油墨使用沸点为298℃且室温下的粘度为8.0cp的癸基苯作为第2成分,其它组成与实施例1相同。比较例6的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为×。

[0173] (比较例7)

[0174] 如图5(a)所示,比较例7的油墨使用沸点为272℃且室温下的粘度为5.8cp的3-苯氧基甲苯作为第2成分,其它组成与实施例1相同。比较例7的油墨中的第1成分的溶解性为◎,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为×。

[0175] 实施例1~实施例6的油墨使用溶解第1成分的良好溶剂作为第2成分,其沸点为280℃~350℃,且粘度为10cp~40cp。因此,油墨的流动性低,不易沾染隔壁106。另外认为由于干燥缓慢地进行,所以干燥后得到具有良好的膜平坦性的空穴注入层(HIL)。

[0176] 与此相对,比较例1~比较例7的油墨虽使用溶解第1成分的良好溶剂作为第2成分,但其沸点低于300℃,且粘度低于10cp。因此,与实施例1~实施例6的油墨相比,认为由于油墨的流动性高,在沾染隔壁106的状态进行干燥,所以空穴注入层(HIL)的膜平坦性降低。

[0177] 在上述实施例1~实施例6、比较例1~比较例7中,即便分别使用属于低分子的空穴注入材料的上述CuPc、TAPC、TPD、 α -NPD、m-MTDATA、2-TNATA、TCTA、TDAPB、spiro-TAD、DPPD、DTP、HTM1、HTM2、TPT1、TPTE作为第1成分,并用相同的溶剂组成构成油墨,也得到与使用高分子的空穴注入材料的情况同样的膜平坦性的结果。

[0178] 另外,在上述实施例1~实施例6、比较例1~比较例7中,即便使用将作为第1成分的属于高分子空穴输送材料的上述PF、PPV、PMPS、聚[N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺]、TFB分别在第2成分的溶剂中溶解0.5wt%而得的油墨来形成空穴输送层(HTL),也得到与形成空穴注入层(HIL)时同样的膜平坦性的结果。应予说明,空穴输送层(HTL)是在空穴注入层(HIL)上涂布油墨而形成的。这种情况下的空穴注入层(HIL)使用膜平坦性的评价为◎的实施例5的油墨形成。另外,使用TFB形成空穴输送层(HTL)时,在减压干燥后,在氮气氛下于180℃加热1小时对涂布膜进行烧制,利用二甲苯溶剂除去TFB的可溶层而形成由不溶于有机溶剂的TFB构成的空穴输送层(HTL)。

[0179] 另外,上述低分子的空穴注入材料也能够用作空穴输送材料,因此即便使用上述低分子的空穴注入材料作为第1成分在使用了高分子的空穴注入材料的空穴注入层(HIL)上形成空穴输送层(HTL),也还是得到同样的膜平坦性的结果。

[0180] 此外,这些空穴注入层(HIL)、空穴输送层(HTL)可以组合高分子材料和低分子材料形成,这种情况下,认为也得到与上述实施例1~实施例6、比较例1~比较例7同样的膜平坦性的结果。应予说明,由于高分子材料和低分子材料的混合比例取决于功能层中的空穴和电子的载流子平衡,所以没有特别限定,但从稳定的成膜的观点考虑,优选相对于高分子材料和低分子材料的总量含有30wt%以上的高分子材料。

[0181] 接下来,参照图5(b)对以发光层形成材料为第1成分的实施例7~实施例12、比较

例8~比较例14的油墨进行说明。

[0182] (实施例7)

[0183] 如图5(b)所示,实施例7的油墨是将作为第1成分的属于高分子发光层形成材料的聚(9,9-二己基芴-2,7-二基)在作为第2成分的沸点为283℃的乙二醇单苯醚中溶解约1.0wt%左右而得的发光层形成用油墨。如上述的有机EL元件130的制造方法所述,通过用喷墨法在开口部106a涂布实施例7的油墨并干燥而形成发光层(EML)。实施例7的油墨中的第1成分的溶解性为◎。另外,第2成分的乙二醇单苯醚的粘度在室温下为25.2cp(厘泊),能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出。干燥后得到的发光层(EML)的膜平坦性为○。应予说明,发光层(EML)是对在开口部106a层叠形成的空穴注入层(HIL)和空穴输送层(HTL)涂布实施例7的油墨并干燥而形成的。这种情况下的空穴注入层(HIL)是使用上述实施例5的油墨形成的。另外,空穴输送层(HTL)是在上述实施例5的油墨组成中,使用TFB作为第1成分。也就是说,发光层(EML)形成在空穴输送层(HTL)上,且空穴输送层(HTL)层叠在空穴注入层(HIL)上,其中,上述发光层(EML)使用可得到蓝色发光的聚(9,9-二己基芴-2,7-二基)作为发光层形成材料,上述空穴注入层(HIL)使用PVK作为空穴注入材料,上述空穴输送层(HTL)使用TFB作为空穴输送材料。

[0184] (实施例8)

[0185] 如图5(b)所示,实施例8的油墨使用沸点为300℃且室温下的粘度为10.5cp的异丙基联苯作为第2成分,其它组成与实施例7的油墨相同。实施例8的油墨中的第1成分的溶解性为◎,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出。干燥后得到的发光层(EML)的膜平坦性为○。

[0186] (实施例9)

[0187] 如图5(b)所示,实施例9的油墨使用沸点为304℃且室温下的粘度为14.0cp的四乙二醇单丁醚作为第2成分,其它组成与实施例7的油墨相同。实施例9的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出。干燥后得到的发光层(EML)的膜平坦性为○。

[0188] (实施例10)

[0189] 如图5(b)所示,实施例10的油墨使用沸点为305℃且室温下的粘度为17.5cp的甘油三丁酸酯作为第2成分,其它组成与实施例7的油墨相同。实施例10的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出。干燥后得到的发光层(EML)的膜平坦性为○。

[0190] (实施例11)

[0191] 如图5(b)所示,实施例11的油墨使用沸点为333℃且室温下的粘度为34.1cp的1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷)作为第2成分,其它组成与实施例7的油墨相同。实施例11的油墨中的第1成分的溶解性为◎,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出。干燥后得到的发光层(EML)的膜平坦性为◎。

[0192] (实施例12)

[0193] 如图5(b)所示,实施例12的油墨使用沸点为344℃且室温下的粘度为15.8cp的三乙二醇双(2-乙基己酸酯)作为第2成分,其它组成与实施例7的油墨相同。实施例12的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出。干燥后得到的

发光层 (EML) 的膜平坦性为○。

[0194] (比较例8)

[0195] 如图5 (b) 所示,比较例8的油墨使用沸点为210℃且室温下的粘度为2.0cp的二乙二醇甲丁醚作为第2成分,其它组成与实施例7相同。比较例8的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的发光层 (EML) 的膜平坦性为×。

[0196] (比较例9)

[0197] 如图5 (b) 所示,比较例9的油墨使用沸点为256℃且室温下的粘度为2.4cp的二乙二醇二丁醚作为第2成分,其它组成与实施例7相同。比较例9的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的发光层 (EML) 的膜平坦性为×。

[0198] (比较例10)

[0199] 如图5 (b) 所示,比较例10的油墨使用沸点为205℃且室温下的粘度为1.9cp的1,4-二异丙苯作为第2成分,其它组成与实施例7相同。比较例10的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的发光层 (EML) 的膜平坦性为×。

[0200] (比较例11)

[0201] 如图5 (b) 所示,比较例11的油墨使用沸点为236℃且室温下的粘度为2.6cp的环己基苯作为第2成分,其它组成与实施例7相同。比较例11的油墨中的第1成分的溶解性为◎,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的发光层 (EML) 的膜平坦性为×。

[0202] (比较例12)

[0203] 如图5 (b) 所示,比较例12的油墨使用沸点为282℃且室温下的粘度为6.0cp的壬基苯作为第2成分,其它组成与实施例7相同。比较例12的油墨中的第1成分的溶解性为◎,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的发光层 (EML) 的膜平坦性为×。

[0204] (比较例13)

[0205] 如图5 (b) 所示,比较例13的油墨使用沸点为298℃且室温下的粘度为8.0cp的癸基苯作为第2成分,其它组成与实施例7相同。比较例13的油墨中的第1成分的溶解性为○,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的发光层 (EML) 的膜平坦性为×。

[0206] (比较例14)

[0207] 如图5 (b) 所示,比较例14的油墨使用沸点为272℃且室温下的粘度为5.8cp的3-苯氧基甲苯作为第2成分,其它组成与实施例7相同。比较例14的油墨中的第1成分的溶解性为◎,另外能够用喷墨法无问题地以液滴的形式喷出,但是干燥后得到的发光层 (EML) 的膜平坦性为×。

[0208] 实施例7~实施例12的油墨使用溶解第1成分的良好溶剂作为第2成分,其沸点为280℃~350℃,且粘度为10cp~40cp。因此,油墨的流动性低不易污染隔壁106。另外认为由于干燥缓慢地进行,所以干燥后得到具有良好的膜平坦性的发光层 (EML)。

[0209] 与此相对,比较例8~比较例14的油墨虽使用溶解第1成分的良好溶剂作为第2成分,但其沸点低于300℃,且粘度低于10cp。因此,与实施例7~实施例12的油墨相比,认为由于油墨的流动性高,在沾染隔壁106的状态下进行干燥,所以发光层(EML)的膜平坦性降低。

[0210] 在上述实施例7~实施例12、比较例8~比较例14中,即便使用作为第1成分的高分子发光层形成材料例如可得到红色发光的聚[9,9-二己基-2,7-双(1-氰基亚乙烯基)亚苋基]-交替共聚-{2,5-双(N,N'-二苯基氨基)-1,4-亚苯基}、可得到绿色发光的聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共聚-(N,N'-二苯基)-N,N'-二(对丁基苯基)1,4-二氨基-苯]形成发光层(EML),也得到与使用聚(9,9-二己基芴-2,7-二基)的情况同样的膜平坦性的结果。

[0211] 另外,在上述实施例7~实施例12、比较例8~比较例14中,即便使用含有低分子的主体材料和客体材料(掺杂剂)的发光层形成材料作为第1成分来形成发光层(EML),也得到与使用聚(9,9-二己基芴-2,7-二基)的情况同样的膜平坦性的结果。这种情况下,作为低分子的主体材料,如图5(b)所示,可举出CBP、BAIq、mCP、CDBP、DCBP06、SimCP、UGH3、TDAPB。另外,作为低分子的客体材料,可举出作为红色的客体材料的Bt2Ir(acac)、Btp2Ir(acac)、PtOEP,作为绿色的客体材料的Ir(ppy)3、Ppy2Ir(acac),作为蓝色的客体材料的FIrpic、Ir(pmb)3、FIrN4、FIrtaz等的铱化合物、铂化合物。

[0212] 另外,认为即便组合高分子的主体材料和低分子的客体材料(掺杂剂)也得到同样的膜平坦性的结果。应予说明,主体材料可以组合高分子材料和低分子材料。

[0213] 总结上述实施例1~实施例12、比较例1~比较例14的油墨的评价结果,如下。如果作为溶解第1成分的良好溶剂的、沸点为280℃~350℃且粘度为10cp~40cp的第2成分从含有2个以上的芳环的芳香族烃、芳香族二元醇醚、脂肪族二元醇醚、脂肪族乙酸酯、脂肪族酯中选择,则功能层形成用油墨的流动性低不易沾染隔壁106。另外由于干燥缓慢地进行,所以干燥后得到具有良好的膜平坦性的功能层。尤其是使用沸点为300℃以上且粘度为30cp以上的1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷)作为第2成分时,功能层得到良好的膜平坦性。

[0214] 另外,第1成分可以选择高分子和/或低分子的有机半导体材料。

[0215] 应予说明,在上述实施例1~实施例12、比较例1~比较例14中,选择1种溶剂作为第2成分,但不仅限于此。认为沸点为280℃~350℃的第2成分只要从含有2个以上的芳环的芳香族烃、芳香族二元醇醚、脂肪族二元醇醚、脂肪族乙酸酯、脂肪族酯中选择至少1种即可,即便选择多种作为混合溶剂,也得到上述的效果。

[0216] 接下来,参照图6和图7对还含有作为溶解第1成分的良好溶剂的第3成分的功能层形成用油墨的实施例13~实施例35、比较例15~比较例33进行说明。第3成分选自沸点为200℃~300℃的、芳香族烃、芳香族醚、脂肪族醚中的至少1种。另外,由于第2成分和第3成分均选择溶解第1成分的良好溶剂,溶解性没有问题,所以只对膜平坦性进行评价。

[0217] (实施例13)

[0218] 如图6(a)所示,实施例13的油墨是将作为第1成分的高分子的空穴注入材料PVK(聚乙烯基咔唑)在作为第2成分的沸点为283℃的乙二醇单苯醚和作为第3成分的沸点为205℃的1,4-二异丙苯的混合溶剂中溶解约1.2wt%左右而得的空穴注入层形成用油墨。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,其沸点的差为78℃。另外,制备混合溶剂中的第2成分与第3成分的比例(第2成分:第3成分)为10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、80:20、90:10这9个基准的油墨。

[0219] 如上述的有机EL元件130的制造方法所述,通过用喷墨法在开口部106a分别涂布实施例13的上述9个基准的油墨并干燥而形成空穴注入层(HIL)。通过向室温下粘度为25.2cp的乙二醇单苯醚(第2成分)中加入室温下粘度为1.9cp的1,4-二异丙苯(第3成分),能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将实施例13的上述9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。实施例13的上述9个基准的各油墨中,干燥后得到的空穴注入层(HIL)的膜平坦性为○。

[0220] 应予说明,实施例13的情况与实施例1~实施例12同样,作为溶质的第1成分无论是空穴注入层材料、空穴输送层形成材料、发光层形成材料中的任一种还是高分子材料和/或低分子材料的任何组合均得到同样的膜平坦性的结果。以下的实施例和比较例的说明中,第1成分的选择基本上与实施例1~实施例12相同,省略详细说明。因此,以下的说明的功能层是指空穴注入层(HIL)、空穴输送层(HTL)、发光层(EML)中的任一个。

[0221] (实施例14)

[0222] 如图6(a)所示,实施例14的油墨相对于实施例13的油墨,使用沸点为300°C的异丙基联苯作为第2成分。其它组成与实施例13相同。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,其沸点的差为95°C。通过向室温下粘度为10.5cp的异丙基联苯(第2成分)中加入室温下粘度为1.9cp的1,4-二异丙苯(第3成分),能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将实施例14的9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。实施例14的9个基准的各油墨中,干燥后得到的功能层的膜平坦性为○。

[0223] (实施例15)

[0224] 如图6(a)所示,实施例15的油墨相对于实施例13的油墨,使用沸点为304°C的四乙二醇单丁醚作为第2成分。其它组成与实施例13相同。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,其沸点的差为99°C。通过向室温下粘度为14.0cp的四乙二醇单丁醚(第2成分)中加入室温下粘度为1.9cp的1,4-二异丙苯(第3成分),能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将实施例15的9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。实施例15的9个基准的各油墨中,干燥后得到的功能层的膜平坦性为○。

[0225] (实施例16)

[0226] 如图6(a)所示,实施例16的油墨相对于实施例13的油墨,使用沸点为305°C的甘油三丁酸酯作为第2成分。其它组成与实施例13相同。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,其沸点的差为100°C。通过向室温下粘度为17.5cp的甘油三丁酸酯(第2成分)中加入室温下粘度为1.9cp的1,4-二异丙苯(第3成分),能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将实施例16的9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。实施例16的9个基准的各油墨中,干燥后得到的功能层的膜平坦性为○。

[0227] (实施例17)

[0228] 如图6(a)所示,实施例17的油墨相对于实施例13的油墨,使用沸点为333°C的1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷)作为第2成分。其它组成与实施例13相同。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,其沸点的差为128°C。通过向室温下粘度为34.1cp的1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷)(第2成分)中加入室温下粘度为1.9cp的1,4-二异丙苯(第3成分),能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将实施例17的9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。实施例17的9个基准的各油墨中,干燥后得到的功能层的膜平坦性为◎。

[0229] (实施例18)

[0230] 如图6(a)所示,实施例18的油墨相对于实施例13的油墨,使用沸点为344℃的三乙二醇双(2-乙基己酸酯)作为第2成分。其它组成与实施例13相同。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,其沸点的差为139℃。通过向室温下粘度为15.8cp的三乙二醇双(2-乙基己酸酯)(第2成分)中加入室温下粘度为1.9cp的1,4-二异丙苯(第3成分),能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将实施例18的9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。实施例18的9个基准的各油墨中,干燥后得到的功能层的膜平坦性为○。

[0231] (实施例19~实施例24)

[0232] 如图6(b)所示,实施例19~实施例24的油墨是在6种第2成分[乙二醇单苯醚(bp.283℃)、异丙基联苯(bp.300℃)、四乙二醇单丁醚(bp.304℃)、甘油三丁酸酯(bp.305℃)、1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷)(bp.333℃)、三乙二醇双(2-乙基己酸酯)(bp.344℃)]分别与作为第3成分的二乙二醇甲丁醚(bp.210℃)的混合溶剂中溶解规定量(wt%)的第1成分而得的。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,其沸点差从实施例19依次为73℃、90℃、94℃、95℃、123℃、134℃。作为第3成分的二乙二醇甲丁醚在室温下的粘度为2.4cp,比第2成分的粘度小,因此通过加入第3成分,能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将实施例19~实施例24中9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。实施例19~实施例22、实施例24各自的9个基准的各油墨中,干燥后得到的功能层的膜平坦性为○。另外,实施例23的9个基准的各油墨中,干燥后得到的功能层的膜平坦性为◎。

[0233] (比较例15)

[0234] 如图6(c)所示,比较例15的油墨相对于上述实施例13,选择沸点为236℃的环己基苯作为第3成分。其它组成与实施例13相同。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,但其沸点差为47℃。作为第3成分的环己基苯在室温下的粘度为2.6cp,比第2成分的粘度小,因此通过加入第3成分,能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将比较例15的9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。然而,功能层的膜平坦性在第2成分:第3成分的比例是10:90、20:80这2个基准时为×,在30:70、40:60、50:50、60:40这4个基准时为△,在70:30、80:20、90:10这3个基准时为○。

[0235] (实施例25~实施例29)

[0236] 如图6(c)所示,实施例25~实施例29的油墨是在5种第2成分[异丙基联苯(bp.300℃)、四乙二醇单丁醚(bp.304℃)、甘油三丁酸酯(bp.305℃)、1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷)(bp.333℃)、三乙二醇双(2-乙基己酸酯)(bp.344℃)]分别与作为第3成分的环己基苯(bp.236℃)的混合溶剂中溶解规定量(wt%)的第1成分而得的。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,其沸点差从实施例25依次为64℃、68℃、69℃、97℃、108℃。作为第3成分的环己基苯在室温下的粘度为2.6cp,比第2成分的粘度小,因此通过加入第3成分,能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将实施例25~实施例29各自中9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。实施例25~实施例27、实施例29各自的9个基准的各油墨中,干燥后得到的功能层的膜平坦性为○。另外,实施例28的9个基准的各油墨中,干燥后得到的功能层的膜平坦性为◎。

[0237] (比较例16~比较例19)

[0238] 如图6(d)所示,比较例16~比较例19的油墨是在4种第2成分[乙二醇单苯醚

(bp. 283℃)、异丙基联苯 (bp. 300℃)、四乙二醇单丁醚 (bp. 304℃)、甘油三丁酸酯 (bp. 305℃)] 分别与作为第3成分的二乙二醇二丁醚 (bp. 256℃) 的混合溶剂中溶解规定量 (wt%) 的第1成分而得的。第2成分的沸点比第3成分的沸点高, 其沸点的差从比较例16依次为27℃、44℃、48℃、49℃。作为第3成分的二乙二醇二丁醚在室温下的粘度为2.4cp, 比第2成分的粘度小, 因此通过加入第3成分, 能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态, 可将比较例16~比较例19各自中9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。另一方面, 功能层的膜平坦性在比较例16中, 在第2成分: 第3成分的比例是10:90、20:80、30:70、40:60、50:50这5个基准时为×, 在60:40、70:30这2个基准时为△, 在80:20、90:10这2个基准时为○。在比较例17~比较例19中, 在第2成分: 第3成分的比例是10:90时为×, 在20:80、30:70、40:60、50:50、60:40这5个基准时为△, 在70:30、80:20、90:10这3个基准时为○。

[0239] (实施例30、实施例31)

[0240] 如图6(d)所示, 实施例30、实施例31的油墨是在2种第2成分[1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷) (bp. 333℃)、三乙二醇双(2-乙基己酸酯) (bp. 344℃)] 分别与作为第3成分的二乙二醇二丁醚 (bp. 256℃) 的混合溶剂中溶解规定量 (wt%) 的第1成分而得的。第2成分的沸点比第3成分的沸点高, 其沸点差在实施例30中为77℃, 在实施例31中为88℃。作为第3成分的二乙二醇二丁醚在室温下的粘度为2.4cp, 比第2成分的粘度小, 因此通过加入第3成分, 能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态, 可将实施例30、实施例31各自中9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。功能层的膜平坦性在实施例30中, 在9个基准的各油墨中为◎。在实施例31中, 同样在9个基准的油墨中为○。

[0241] (比较例20~比较例23)

[0242] 如图7(e)所示, 比较例20~比较例23的油墨是在4种第2成分[乙二醇单苯醚 (bp. 283℃)、异丙基联苯 (bp. 300℃)、四乙二醇单丁醚 (bp. 304℃)、甘油三丁酸酯 (bp. 305℃)] 分别与作为第3成分的3-苯氧基甲苯 (bp. 272℃) 的混合溶剂中溶解规定量 (wt%) 的第1成分而得的。第2成分的沸点比第3成分的沸点高, 其沸点差从比较例20依次为11℃、28℃、32℃、33℃。作为第3成分的3-苯氧基甲苯在室温下的粘度为5.8cp, 比第2成分的粘度小, 因此通过加入第3成分, 能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态, 可将比较例20~比较例23各自中9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。另一方面, 功能层的膜平坦性在比较例20中, 在第2成分: 第3成分的比例是10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、80:20这8个基准时为×, 是10:90时为△。在比较例21~比较例23中, 第2成分: 第3成分的比例是10:90、20:80、30:70这3个基准时为×, 是40:60、50:50、60:40这3个基准时为△, 是70:30、80:20、90:10这3个基准时为○。

[0243] (实施例32、实施例33)

[0244] 如图7(e)所示, 实施例32、实施例33的油墨是在2种第2成分[1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷) (bp. 333℃)、三乙二醇双(2-乙基己酸酯) (bp. 344℃)] 分别与作为第3成分的3-苯氧基甲苯 (bp. 272℃) 的混合溶剂中溶解规定量 (wt%) 的第1成分而得的。第2成分的沸点比第3成分的沸点高, 其沸点差在实施例32中为61℃, 在实施例33中为72℃。作为第3成分的3-苯氧基甲苯在室温下的粘度为5.8cp, 比第2成分的粘度小, 因此通过加入第3成分, 能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态, 可将实施例32、实施例33各自中9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。另一方面, 功能层的膜平坦性在实施例32中, 在9个基准的各

油墨中为◎。在实施例33中,同样在9个基准的油墨中为○。

[0245] (比较例24~比较例27)

[0246] 如图7(f)所示,比较例24~比较例27的油墨是在4种第2成分[乙二醇单苯醚(bp.283℃)、异丙基联苯(bp.300℃)、四乙二醇单丁醚(bp.304℃)、甘油三丁酸酯(bp.305℃)]各自与作为第3成分的壬基苯(bp.282℃)的混合溶剂中溶解规定量(wt%)的第1成分而得的。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,其沸点差从比较例24依次为1℃、18℃、22℃、23℃。作为第3成分的壬基苯在室温下的粘度为6.0cp,比第2成分的粘度小,因此通过加入第3成分,能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将比较例24~比较例27各自中9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。另一方面,功能层的膜平坦性在比较例24中,在第2成分:第3成分的比例是10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、80:20这8个基准时为×,是90:10时为△。在比较例25中,在第2成分:第3成分的比例是10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40这6个基准时为×,是70:30、80:20这2个基准时为△,是90:10时为○。在比较例26、比较例27中,第2成分:第3成分的比例是10:90、20:80、30:70这3个基准时为×,是40:60、50:50、60:40这3个基准时为△,是70:30、80:20、90:10这3个基准时为○。

[0247] (实施例34、实施例35)

[0248] 如图7(f)所示,实施例34、实施例35的油墨是在2种第2成分[1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷)(bp.333℃)、三乙二醇双(2-乙基己酸酯)(bp.344℃)]各自与作为第3成分的壬基苯(bp.282℃)的混合溶剂中溶解规定量(wt%)的第1成分而得的。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,其沸点差在实施例34中为51℃,在实施例35中为62℃。作为第3成分的壬基苯在室温下的粘度为6.0cp,比第2成分的粘度小,因此通过加入第3成分,能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将实施例34、实施例35各自中9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。功能层的膜平坦性在实施例34中,在9个基准的各油墨中为◎。在实施例35中,同样在9个基准的油墨中为○。

[0249] (比较例28~比较例33)

[0250] 如图7(g)所示,比较例28~比较例33的油墨是在6种第2成分[乙二醇单苯醚(bp.283℃)、异丙基联苯(bp.300℃)、四乙二醇单丁醚(bp.304℃)、甘油三丁酸酯(bp.305℃)、1,1-双(3,4-二甲基苯基乙烷)(bp.333℃)、三乙二醇双(2-乙基己酸酯)(bp.344℃)]各自与作为第3成分的癸基苯(bp.298℃)的混合溶剂中溶解规定量(wt%)的第1成分而得的。第2成分的沸点比第3成分的沸点高,其沸点差从比较例28依次为-15℃、2℃、6℃、7℃、35℃、46℃。作为第3成分的癸基苯在室温下的粘度为8.0cp,比第2成分的粘度小,因此通过加入第3成分,能够降低油墨的粘度而成为适合喷墨法的状态,可将比较例28~比较例33各自中9个基准的各油墨无问题地以液滴形式喷出。另一方面,功能层的膜平坦性在比较例28、比较例29中,第2成分:第3成分的比例是10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、80:20这8个基准时为×,是90:10时为△。在比较例30、比较例31中,第2成分:第3成分的比例是10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30这7个基准时为×,是80:20时为△,是90:10时为○。在比较例32中,第2成分:第3成分的比例为10:90时为×,是20:80、30:70、40:60这3个基准时为△,是50:50、60:40这2个基准时为○,是70:30、80:20、90:10这3个基准时为◎。在比较例33中,第2成分:第3成分的比例是10:90时为×,是20:80、30:70、40:60、50:50、60:40这5个基准时为△,是70:30、80:20、90:10这3个基准时为○。

[0251] 总结上述实施例13~实施例35、比较例15~比较例33的油墨的评价结果,如下。作为溶解第1成分的良好溶剂的、沸点为280℃~350℃且粘度为10cp~40cp的第2成分从含有2个以上的芳环的芳香族烃、芳香族二元醇醚、脂肪族二元醇醚、脂肪族乙酸酯、脂肪族酯中选择至少1种。此外,作为第1成分的良好溶剂的、沸点为200℃~300℃且粘度低于10cp的第3成分从芳香族烃、芳香族醚、脂肪族醚中选择至少1种。含有第2成分和第3成分的混合溶剂中的第2成分的比例为10wt%以上且第2成分与第3成分的沸点的差为50℃以上的功能层形成用油墨与良好溶剂仅为第2成分的情况相比,容易调整成适合喷墨法的粘度。另外,由于功能层形成用油墨的流动性低不易沾染隔壁106,并且干燥缓慢地进行,所以干燥后得到具有良好的膜平坦性的功能层。

[0252] 第1成分可以选择高分子和/或低分子的有机半导体材料。换言之,无论第1成分的大小的如何,都能在开口部106a得到截面形状平坦的功能层。

[0253] 在比较例15~比较例33中,随着由第2成分和第3成分构成的混合溶剂中的第2成分的比例变大膜平坦性的评价变成○、◎。然而,这些油墨组成中,由于第3成分的比例低,所以适合喷墨法的粘度调整的范围变窄,可能限制使用油墨喷头的喷出条件、干燥条件,因此不能说是适当的。

[0254] 应予说明,在上述实施例13~实施例35、比较例15~比较例33中,选择1种溶剂作为第3成分,但不仅限于此。沸点为200℃~300℃的第3成分只要是选自芳香族烃、芳香族醚、脂肪族醚中的至少1种即可,也可以选择多种。认为即便选择多种溶剂作为第3成分而形成含有第2成分的混合溶剂也可得到上述的效果。

[0255] 根据上述第1实施方式,得到以下的效果。

[0256] (1) 本实施方式的功能层形成用油墨含有作为溶质的第1成分和作为第1成分的良好溶剂的第2成分,上述第2成分选自含有2个以上的芳环的芳香族烃、芳香族二元醇醚、脂肪族二元醇醚、脂肪族乙酸酯、脂肪族酯中的至少1种,沸点为280℃~350℃。因此,功能层形成用油墨的流动性低不易沾染隔壁106。另外由于干燥缓慢地进行,所以干燥后得到具有良好的膜平坦性的功能层。另外,作为第1成分的有机半导体材料可以选择高分子和/或低分子中的任一种。换言之,若使用本实施方式的功能层形成用油墨,无论第1成分的种类如何、第1成分为高分子材料还是低分子材料,干燥后均得到具有良好的膜平坦性的功能层。

[0257] (2) 不仅含有第2成分还含有作为第1成分的良好溶剂的第3成分,上述第3成分选自芳香族烃、芳香族醚、脂肪族醚中的至少1种,沸点为200℃~300℃,使含有第2成分和第3成分的混合溶剂中的第2成分的比例为10wt%以上,由此能够提供可将粘度调整成适合喷墨法的状态的功能层形成用油墨。

[0258] 另外,含有第3成分时,优选第2成分的沸点比第3成分的沸点高,且第2成分与第3成分的沸点的差为50℃以上。通过选择这样的第2成分和第3成分,即便干燥过程中第3成分先蒸发第2成分也充分残留,因此干燥缓慢地进行,干燥后得到具有优异的膜平坦性的功能层。

[0259] (3) 根据使用本实施方式的功能层形成用油墨的有机EL元件130的制造方法,能够在由隔壁106围起的开口部106a形成截面形状平坦的功能层136,因此能够减少亮度不均、发光色的颜色不均,形成具有优异的发光特性的有机EL元件130。

[0260] (4) 通过使各子像素110R、110G、110B中分别具备利用本实施方式的有机EL元件

130的制造方法制造的有机EL元件130,能够提供具有优异的显示品质(发光特性)的顶部发射方式的发光装置100。

[0261] (第2实施方式)

[0262] <电子设备>

[0263] 接下来,参照图8对本实施方式的电子设备进行说明。图8(a)是表示作为电子设备的例子之一的笔记本电脑的简图,图8(b)是表示作为电子设备的例子之一的平板电视(TV)的简图。

[0264] 如图8(a)所示,作为电子设备的笔记本电脑1000由具备键盘1002的主体部1001和具备显示部1004的显示单元1003构成,显示单元1003介由铰接结构部可转动地被主体部1001支承。

[0265] 该笔记本电脑1000中,在显示部1004搭载有上述第1实施方式的发光装置100。

[0266] 如图8(b)所示,作为电子设备的平板电视(TV)1100在显示部1101搭载有上述第1实施方式的发光装置100。

[0267] 设置于发光装置100的子像素110R、110G、110B的有机EL元件130,功能层136中的空穴注入层131、空穴输送层132、发光层133中至少1层使用上述第1实施方式的功能层形成用油墨并采用液相工艺(喷墨法)形成。因此,膜厚不均少、暗点、亮点等发光不良也少,所以可高成品率地制造发光装置100。也就是说,能够提供成本性能优异的笔记本电脑1000、平板电视1100。

[0268] 搭载发光装置100的电子设备不限于上述笔记本电脑1000、平板电视1100。例如,可举出智能手机、POS等便携式信息终端、导航装置、浏览器、数码照相机、监视器直视型的录像机等具有显示部的电子设备。

[0269] 本发明不限于上述的实施方式,可以在不违反从权利要求的范围和说明书整体获得的发明的主旨或思想的范围适当地变更,伴随这种变更的功能层形成用油墨和发光元件的制造方法以及发光装置、应用该发光装置的电子设备也都包含在本发明的技术范围。除上述实施方式以外还考虑了各种变形例。以下,举出变形例进行说明。

[0270] (变形例1)

[0271] 发光装置100不限于具有顶部发光型的有机EL元件130作为发光元件,还可以具备底部发射型的有机EL元件130。另外,只要子像素110R、110G、110B中的任一个具备本发明的有机EL元件130即可。例如,子像素110R和子像素110G中可以具备具有使用功能层形成用油墨形成的功能层136的有机EL元件130,子像素110B可以具备具有用气相工艺形成的功能层136的有机EL元件130。

[0272] (变形例2)

[0273] 应用了由多层构成的功能层136中至少1层是利用喷墨法(液滴喷出法)形成的有机EL元件130的发光装置100不限于显示装置。例如,可以是照明装置、使感光物曝光的曝光装置。

[0274] (变形例3)

[0275] 有机EL元件130的制造方法中,在由隔壁106围起的开口部106a涂布功能层形成用油墨的方法不限于喷墨法(液滴喷出法)。例如,可以从喷嘴喷出定量的功能层形成用油墨的分液器(定量喷出装置)。

[0276] (变形例4)

[0277] 可应用本发明的溶剂的组成的功能层形成用油墨不限于在形成包含发光层的功能层136时使用。例如,作为溶质的第1成分可以是构成有机晶体管的半导体层等电路元件形成材料、滤色器中使用的含有颜料的树脂。

[0278] 符号说明

[0279] 20…油墨喷头,21…喷嘴,50…作为功能层形成用油墨的空穴注入层形成用油墨,60…作为功能层形成用油墨的空穴输送层形成用油墨,70…作为功能层形成用油墨的发光层形成用油墨,100…发光装置,101…作为基板的元件基板,102…反射层,104…像素电极,105…对置电极,106…隔壁,106a…作为膜形成区域的开口部,110R、110G、110B…子像素,130…作为发光元件的有机EL元件,131…空穴注入层,132…空穴输送层,133…发光层,134…电子输送层,135…电子注入层,136…功能层,1000…作为电子设备的笔记本电脑,1100…平板电视(TV)。

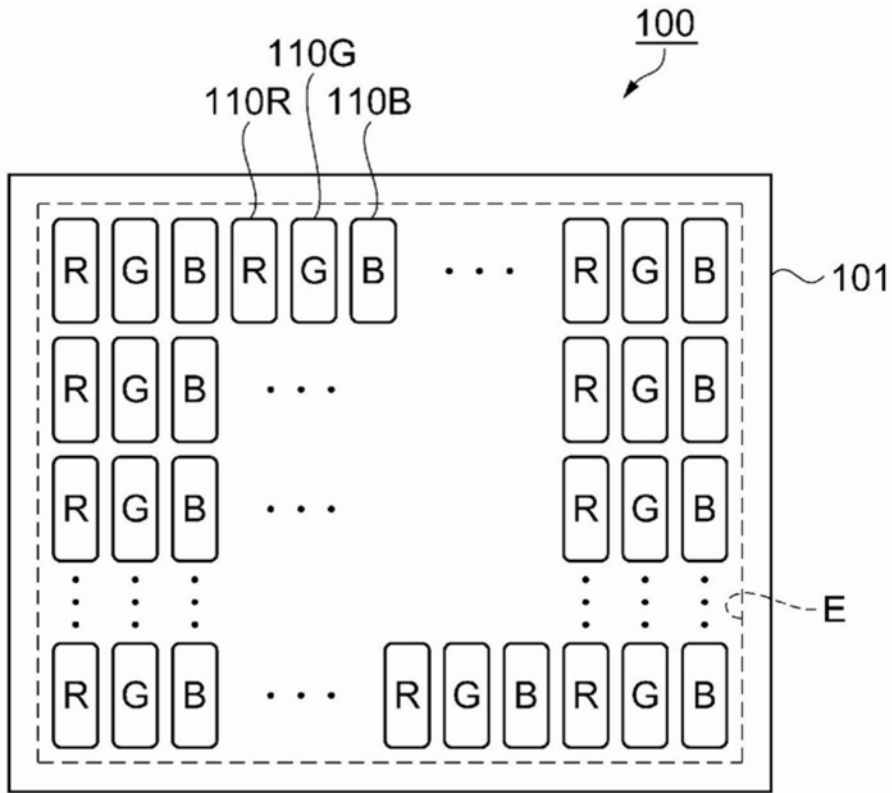


图1

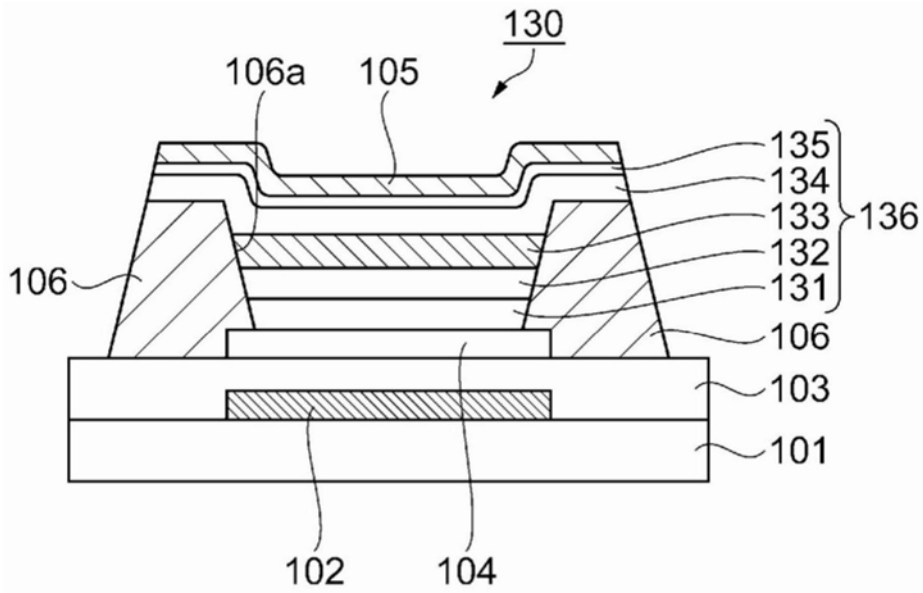


图2

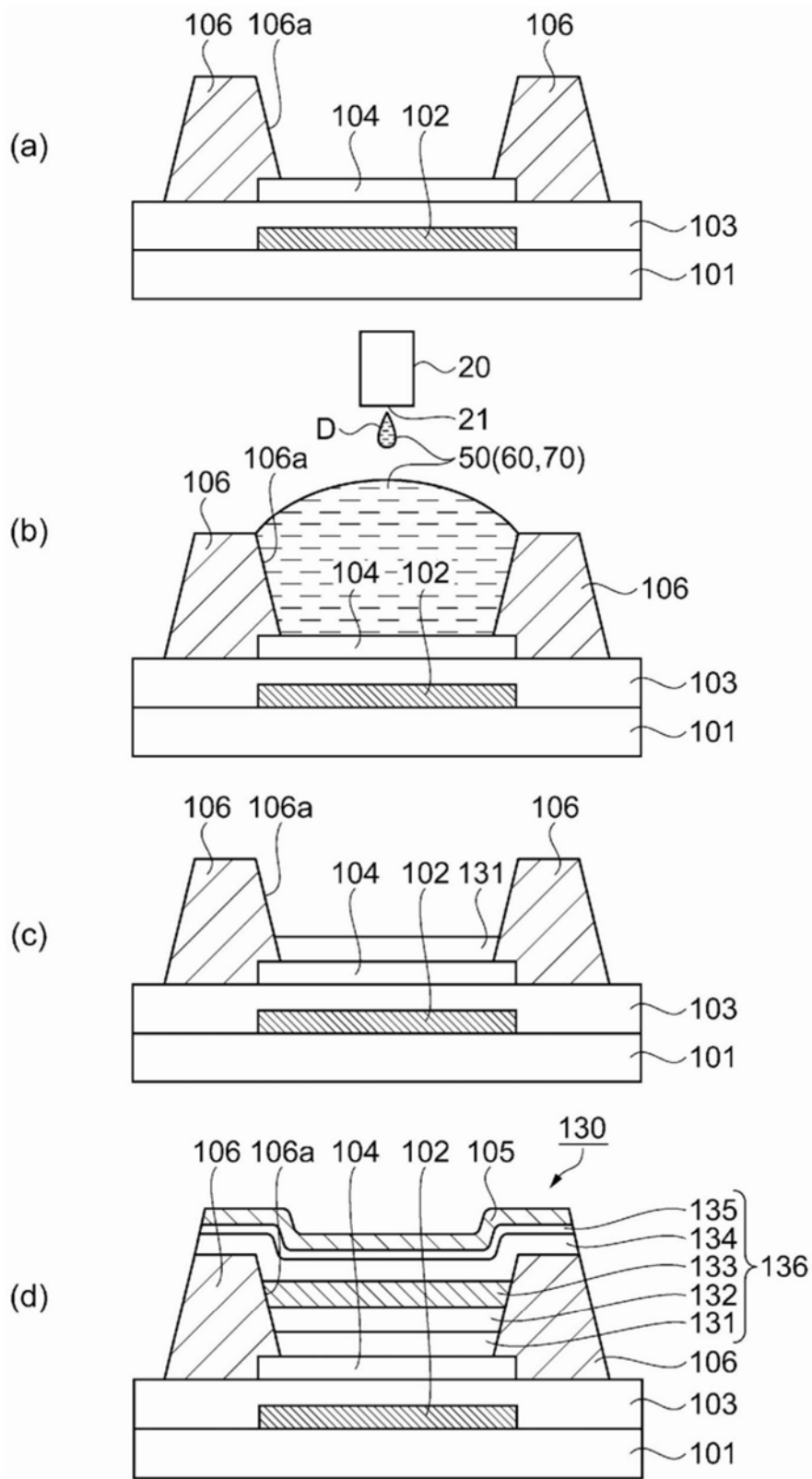


图3

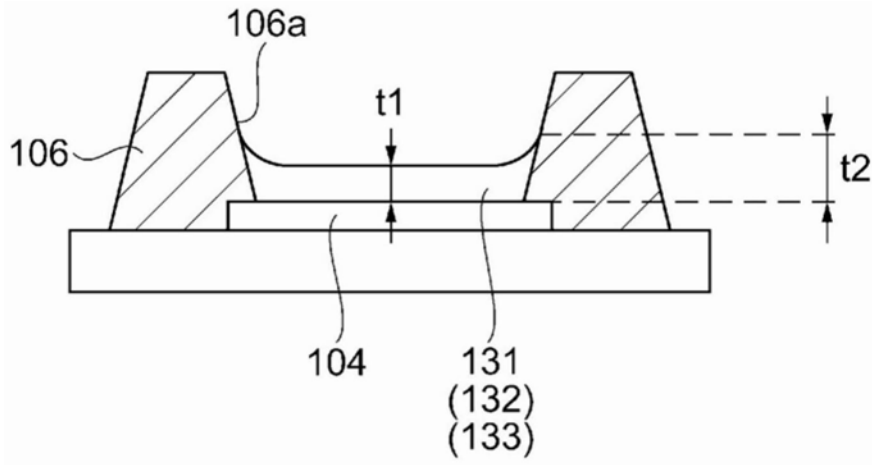


图4

功能层	第1成分(溶质)	第2成分(主溶剂)	bp(°C)	粘度[cp]	溶解性	膜平坦性
HIL,HTL	<高分子> PVK PF PPV PMPS 聚[N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺] TFB <低分子> CuPc,TAPC,TPD, α-NPD,m-MT DATA 2-TNATA,TCTA,TDAPB spiro-TAD, DPPD,DTP HTM1,HTM2,TPT1,TPTE	乙二醇单苯醚	283	25.2	◎	○
		丙丙基联苯	300	10.5	◎	○
		四乙二醇单丁醚	304	14	○	○
		甘油三丁酸酯	305	17.5	○	○
		1,1-双(3,4-二甲苯基苯基乙烷)	333	34.1	◎	◎
		三乙二醇双(2-乙基己酸酯)	344	15.8	○	○
		二乙二醇甲丁醚	210	2	○	×
		二乙二醇二丁醚	256	2.4	○	×
		1,4-二异丙苯	205	1.9	○	×
		环己基苯	236	2.6	◎	×
		壬基苯	282	6	◎	×
		癸基苯	298	8	○	×
		3-苯氧基甲苯	272	5.8	◎	×

(a)

功能层	第1成分(溶质)	第2成分(主溶剂)	bp(°C)	粘度[cp]	溶解性	膜平坦性
EML	<高分子> 聚[(9,9-二己基-2,7-双(1-氧基亚乙基)亚苝基)-交替共聚-(2,5-双(N,N'-二苯基氧基)-1,4-亚苝基)] 聚[(9,9-二己基芴-2,7-二基)共聚-(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共聚-(N,N'-二苯基)-N,N'-二(对丁基苯基)1,4-二氧基-苯] <低分子> <主体> CBP,BAIq,mCP,CDBP,DCBP06,SimCP, UGH3,TDAPB <红色掺杂剂> Bt2Ir(acac),Bip2Ir(acac) PtOEP <绿色掺杂剂> Ir(ppy)3,Ppy2Ir(acac) <蓝色掺杂剂> FIrpic,Ir(pmb)3,FIrN4,Firtaz	乙二醇单苯醚	283	25.2	◎	○
		丙丙基联苯	300	10.5	◎	○
		四乙二醇单丁醚	304	14	○	○
		甘油三丁酸酯	305	17.5	○	○
		1,1-双(3,4-二甲苯基苯基乙烷)	333	34.1	◎	◎
		三乙二醇双(2-乙基己酸酯)	344	15.8	○	○
		二乙二醇甲丁醚	210	2	○	×
		二乙二醇二丁醚	256	2.4	○	×
		1,4-二异丙苯	205	1.9	○	×
		环己基苯	236	2.6	◎	×
		壬基苯	282	6	◎	×
		癸基苯	298	8	○	×
		3-苯氧基甲苯	272	5.8	◎	×

(b)

图5

功能层 HIL HTL EML	混合溶剂 (混合比率: 第2成分: 第3成分 = 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10)		扁平担性												
	第2成分	第3成分	沸点差												
			10:90	20:80	30:70	40:60	50:50	60:40	70:30	80:20	90:10				
	乙二醇单苯醚 (bp. 283)	3-苯氧基甲苯 (bp. 272)	11	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	比较例20
	异丙基联苯 (bp. 300)		28	x	x	x	△	△	△	△	△	△	△	△	比较例21
	四乙二醇单丁醚 (bp. 304)		32	x	x	x	△	△	△	△	△	△	△	△	比较例22
	甘油三丁酸酯 (bp. 305)		33	x	x	x	△	△	△	△	△	△	△	△	比较例23
	1,1-双(3,4-二甲苯基)乙烷 (bp. 333)		61	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	实施例32
	三乙二醇双(2-乙基己酸酯) (bp. 344)		72	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	实施例33

(e)

功能层 HIL HTL EML	混合溶剂 (混合比率: 第2成分: 第3成分 = 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10)		扁平担性												
	第2成分	第3成分	沸点差												
			10:90	20:80	30:70	40:60	50:50	60:40	70:30	80:20	90:10				
	乙二醇单苯醚 (bp. 283)	壬基苯 (bp. 282)	1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	比较例24
	异丙基联苯 (bp. 300)		18	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	比较例25
	四乙二醇单丁醚 (bp. 304)		22	x	x	x	△	△	△	△	△	△	△	△	比较例26
	甘油三丁酸酯 (bp. 305)		23	x	x	x	△	△	△	△	△	△	△	△	比较例27
	1,1-双(3,4-二甲苯基)乙烷 (bp. 333)		51	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	实施例34
	三乙二醇双(2-乙基己酸酯) (bp. 344)		62	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	实施例35

(f)

功能层 HIL HTL EML	混合溶剂 (混合比率: 第2成分: 第3成分 = 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10)		扁平担性													
	第2成分	第3成分	沸点差													
			10:90	20:80	30:70	40:60	50:50	60:40	70:30	80:20	90:10					
	乙二醇单苯醚 (bp. 283)	癸基苯 (bp. 298)	-15	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	比较例28
	异丙基联苯 (bp. 300)		2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	比较例29
	四乙二醇单丁醚 (bp. 304)		6	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	比较例30	
	甘油三丁酸酯 (bp. 305)		7	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	比较例31	
	1,1-双(3,4-二甲苯基)乙烷 (bp. 333)		35	x	x	△	△	△	△	△	△	△	△	△	⊙	比较例32
	三乙二醇双(2-乙基己酸酯) (bp. 344)		46	x	x	△	△	△	△	△	△	△	△	△	○	比较例33

(g)

图7

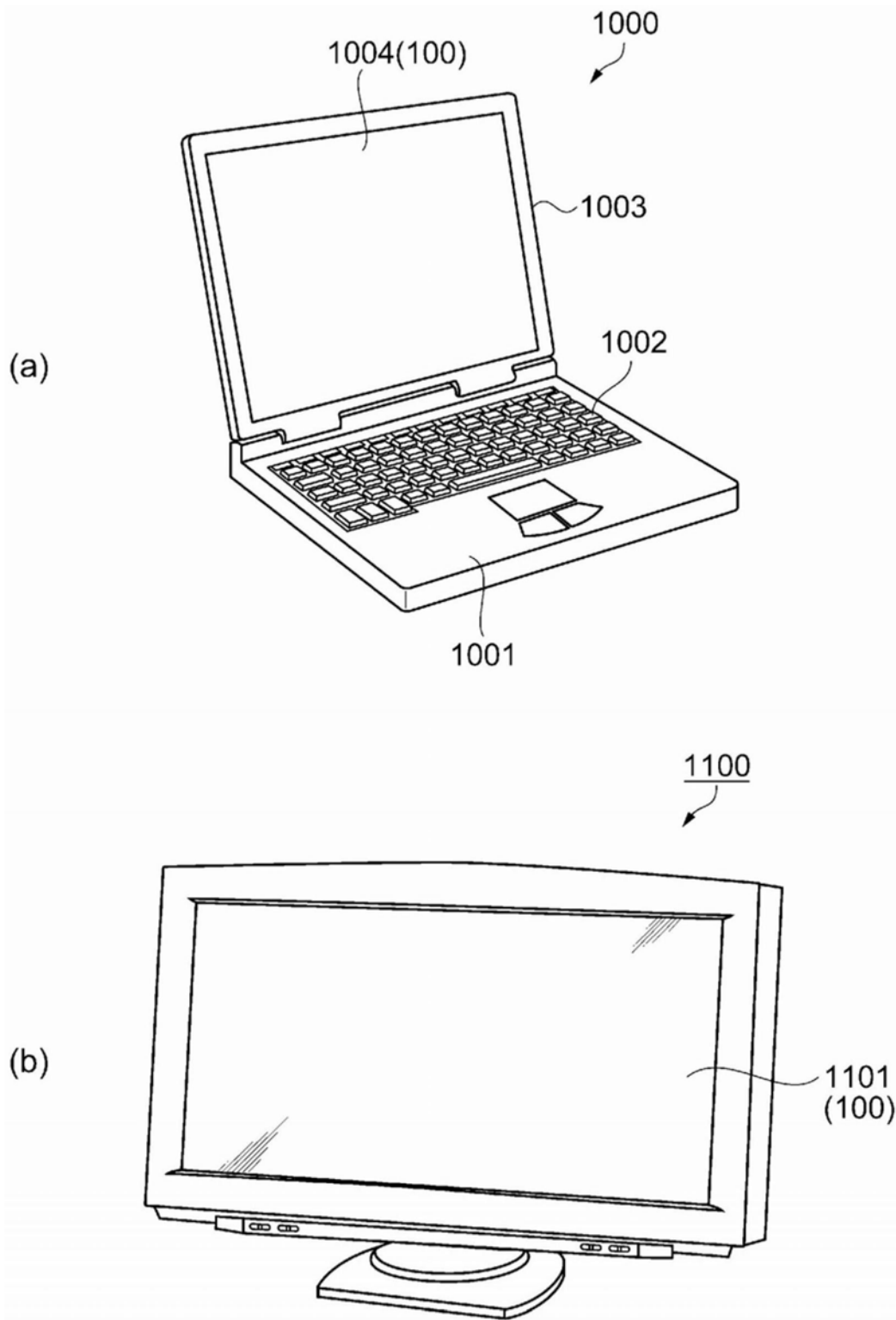


图8