

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05B 33/22 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480013849.7

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100551188C

[22] 申请日 2004.4.28

[21] 申请号 200480013849.7

[30] 优先权

[32] 2003.5.20 [33] JP [31] 141973/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/006183 2004.4.28

[87] 国际公布 WO2004/105445 日 2004.12.2

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.21

[73] 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 川村久幸

[56] 参考文献

JP2000-268971A 2000.9.29

JP8-102360A 1996.4.16

审查员 陈 彬

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱 丹

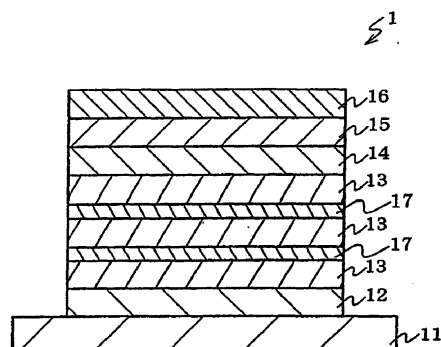
权利要求书 1 页 说明书 30 页 附图 1 页

[54] 发明名称

有机电致发光元件及显示装置

[57] 摘要

一种有机电致发光元件(1)，其具有形成一对电极的阳极(12)和阴极(16)及被夹持在电极之间的由有机化合物形成的发光层(14)，在阳极(12)或阴极(16)的其中至少一方与发光层(14)之间存在由有机化合物形成的电荷输送层(13)，而且电荷输送层(13)通过介入无机化合物层(17)形成为层叠结构。这种有机电致发光元件(1)不仅具有厚膜结构还能以低电压完成驱动。



1、一种有机电致发光元件，其具有形成一对电极的阳极和阴极、以及由被所述电极夹持的有机化合物形成的发光层，在所述阳极或阴极的其中至少一方与发光层之间存在由有机化合物形成的电荷输送层，所述电荷输送层的膜厚为  $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ ，而且所述电荷输送层形成为通过介入无机化合物层而层叠的结构，所述无机化合物层含有 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir 或 Pt 的氧化物、硫化物、氧族（硫属）元素化合物、卤化物、氮化物、磷化物。

2、根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中，在所述阳极与发光层之间存在作为电荷输送层的空穴输送层，所述空穴输送层形成为通过介入无机化合物层而层叠的结构。

3、根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中，在所述阴极与发光层之间存在作为电荷输送层的电子输送层，所述电子输送层形成为通过介入无机化合物而层叠的结构。

4、根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中，所述无机化合物为氧化钒、氧化锰、氧化镍、氧化钼、氧化钨、氧化铌、硫化镉、硫化钼、碘化铜或溴化银。

5、根据权利要求 4 所述的有机电致发光元件，其中，所述电荷输送层中存在的无机化合物层还含有至少一种元素周期表中 1~2 族的元素。

6、一种显示装置，具有含权利要求 1 所述的有机电致发光元件而组成的显示画面。

## 有机电致发光元件及显示装置

### 技术领域

本发明涉及一种有机电致发光元件，具体地讲涉及一种以电荷输送层通过介入无机化合物而进行层叠化为特征的有机电致发光元件。

### 背景技术

利用电场发光的电致发光元件（以下将电致发光简称为“EL”），由于自身发光而视觉辨认度高，而且由于完全是固体元件，具有耐冲击性优良的优点，因此以其作为各种显示装置的发光元件的利用而引人注目。

作为这种电致发光元件，有发光材料中使用无机化合物的无机 EL 元件和使用有机化合物的有机 EL 元件，其中特别是有机 EL 元件，除了可以大幅降低施加电压外，由于其容易彩色化、消耗电力小、而且有面发光的可能，因此目前作为换代产品正在进行开发。

这种有机电致发光元件的构成，以阳极/发光层/阴极的构成为基础，再适当设置空穴注入·输送层和电子注入层，例如已知的有阳极/空穴注入·输送层/发光层/阴极、或阳极/空穴注入·输送层/发光层/电子注入层/阴极的构成。

这里的空穴注入·输送层具有由阳极注入空穴后将空穴向有机发光层输送的功能，而且，空穴注入层和空穴输送层有时也可分别制作。电子注入层具有由阴极注入电子后将电子向有机发光层输送的功能。另外，有机发光层具有接受电子和空穴的注入的功能、和通过空穴和电子的复合而发光的功能。

由于夹持在电极之间的薄膜是只有 100~1000nm 的超薄膜，有机电致发光元件可以在数 V~数十 V 的低电压下获得高辉度的发光。

另一方面，由于是这样的超薄膜，会受基板和电极的极其细微的突起物的影响，发生短路或者产生像素缺陷的情况比较多，成为实用上的一大

问题。

为了避免这一问题，已知有使夹持在电极间的有机化合物层变成厚膜的方法，但这会使驱动电压增高，因此有人发表了不使电压升高而使有机电致发光元件厚膜化的技术。

例如，发表了通过使胺化合物分散于高分子并添加氧化物来掺杂之后经涂布形成有机电致发光元件的空穴输送层的技术（例如，参照谷口彬雄著“低驱动电压厚膜有机电致发光元件”、M&BE Vol. 10, No. 1 (1999) p. 20-28）。

但众所周知，采用涂布法时薄膜中会存在残留溶剂，并且该溶剂会与有机电致发光元件的电极发生反应而产生缺陷。

另外还有使可蒸镀的氧化物和胺化合物一起进行蒸镀，形成同样的空穴输送层的方法（例如，参照特开 2000-315580 号公报）。

但氧化性的掺杂剂会伴随元件的驱动而扩散，给发光层造成影响的情况比较多，不利于得到长寿命的有机电致发光元件。

## 发明内容

鉴于上述问题，本发明的目的在于提供一种具有厚膜结构且可实现低电压驱动的有机电致发光元件。

为了解决这一问题而进行研究的过程中，本发明人发现通过借入无机化合物层将电荷输送层制成层叠结构，既可具有厚膜结构又能实现低电压驱动，从而完成了本发明。

根据本发明，提供了以下有机电致发光元件等。

- 1、一种有机电致发光元件，具有形成一对电极的阳极和阴极、以及由夹持于上述电极的由有机化合物形成的发光层，其中在上述阳极或阴极的其中至少一方与发光层之间存在由有机化合物形成的电荷输送层，而且上述电荷输送层具有通过介入无机化合物层而层叠的结构。
- 2、1 记载的有机电致发光元件，其中，在上述阳极与发光层之间作为电荷输送层存在空穴输送层，上述空穴输送层具有通过介入无机化合物层而层叠的结构。
- 3、1 记载的有机电致发光元件，其中，在上述阴极与发光层之间作为电荷

输送层存在电子输送层，上述电子输送层具有通过介入无机化合物层而层叠的结构。

4、1~3 中的任何一项记载的有机电致发光元件，其中，上述无机化合物层含有至少一种元素周期表中 3~12 族的元素。

5、4 记载的有机电致发光元件，其中，上述空穴输送层中存在的无机化合物层还含有至少一种元素周期表中 1~2 族的元素。

6、具有含 1~5 中的任何一项记载的有机电致发光元件而成的显示画面的显示装置。

本发明的有机电致发光元件，与已知的结构相配合，能够用于民用 TV、大型显示器、手机用显示画面等各种显示装置的画面。

## 附图说明

图 1 是本发明实施方式之一的有机电致发光元件的截面图。

## 具体实施方式

以下对本发明进行详细的说明。

本发明的有机电致发光元件，至少具有一对电极和被夹持在电极之间的由有机化合物组成的发光层。在至少任一个电极和发光层之间存在由有机化合物组成的电荷输送层，而且这一电荷输送层具有通过介入无机化合物层而层叠的结构。

在此，电荷输送层是指由具有将空穴或电子从电极输送到发光层的功能的有机化合物形成的层，例如，有空穴输送层、空穴注入层、电子输送层、电子注入层等。

图 1 为本发明实施方式之一的有机电致发光元件的截面图。

有机电致发光元件 1 具有在基板 11 上按照阳极 12、空穴输送层（电荷输送层）13、发光层 14、电子输送层（电荷输送层）15 及阴极 16 的顺序这些层被依次层叠的结构，空穴输送层（电荷输送层）13 为通过介入无

机化合物层 17 层叠的结构。

基板 11 为支撑有机电致发光元件的基板。阳极 12 担当着将空穴注入至空穴输送层 13 或发光层 14 的作用。空穴输送层 13 为协助向发光层的空穴注入并输送到发光区域的层。阴极 16 担当着将电子注入到电子输送层 15 或发光层 14 的作用。电子输送层 15 为协助向发光层 14 的电子注入的层。发光层 14 主要提供电子和空穴复合的场所，并使之有发光。

有机电致发光元件 1 中空穴输送层 13 具有通过无机化合物层 17 层叠的结构。

通过使电荷输送层即空穴输送层厚膜化，可以防止元件的短路、像素缺陷。但以往一般的由单层形成空穴输送层的情况下，由于随空穴输送层膜厚的加厚该元件的驱动电压急剧上升，因此将空穴输送层形成为厚膜的方式受到了限制。

另一方面，如本发明，通过使空穴输送层 13 形成介入无机化合物层 17 而层叠的结构，可以抑制伴随空穴输送层 13 膜厚的增加而产生的驱动电压的上升。因此，可以使其厚度比由单层形成的空穴输送层 13 更厚，更有效地防止有机电致发光元件的短路、像素缺陷。

而且，本实施方式中，可以只有空穴输送层 13 通过无机化合物层 17 形成层叠结构，也可以是空穴输送层 13 及电子输送层 15 双方均形成上述的层叠结构，还可以是只有电子输送层 15 形成层叠结构。

另外，在本实施方式中，空穴输送层 13 的层叠数为 3，但并不限于此。空穴输送层 13 的层叠数优选为 2~10 层。空穴输送层 13，各层可以是不同的，也可以是相同的。

同样，无机化合物层 17 的层叠数为 2，但也并不限于此。无机化合物层 17 的层叠数优选为 1~9 层。

无机化合物层 17 形成二层以上的情况下，各层可以是相同的，也可以是不同的。

无机化合物层 17 的膜厚可以在数 nm~数十 nm 的范围选择。具体为 1~20nm，优选为 1~10nm。

另外，空穴输送层 13 的膜厚优选在 5nm~5 $\mu$ m 的范围适当选择，特别优选为 5nm~100nm 的范围。

将电子输送层 15 通过介入无机化合物层 17 形成为层叠结构时,优选与空穴输送层 13 的结构相同的膜厚·层叠数。

在本发明中,无机化合物层优选为至少含一种周期表中 3~12 族的元素的无机化合物层。

本发明中的周期表指的是长周期型周期表。

具体指的是,Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt 等的氧化物、硫化物、氧族(硫属)元素化合物、卤化物、氮化物、磷化物等。

优选为氧化钒、氧化锰、氧化镍、氧化钼、氧化钨、氧化铌、硫化镉、硫化钼、硫化锌、碘化铜、溴化银等。

这些无机化合物可以单独使用一种,也可以两种以上配合使用。

无机化合物层更优选至少含一种周期表中 1~2 族的元素。

具体指的是 Li、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba 等,以及它们的氧化物、硫化物、氧族(硫属)元素化合物、卤化物、氮化物、磷化物等。

优选为锂、氟化锂、氧化锂、钠、氟化钠、氯化钠、氟化镁、氧化镁、钙、铯、氧化铯、氟化铯、碘化铯、氧化钡、氯化钡等。

这些无机化合物,可以单独使用一种,也可以两种以上配合使用。

以下就有机电致发光元件的结构及各构件加以说明。

#### (1) 有机电致发光元件的结构

作为有机电致发光元件的结构,可以列举

- ①阳极/空穴输送区/发光层/阴极
- ②阳极/发光层/电子输送区/阴极
- ③阳极/空穴输送区/发光层/电子输送区/阴极
- ④阳极/空穴输送区/发光层/附着改善层/阴极
- ⑤阳极/绝缘层/空穴输送区/发光层/电子输送区/阴极
- ⑥阳极/空穴输送区/发光层/电子输送区/绝缘层/阴极
- ⑦阳极/无机半导体层/绝缘层/空穴输送区/发光层/绝缘层/阴极
- ⑧阳极/绝缘层/空穴输送区/发光层/电子输送区/绝缘层/阴极

等。这些结构在基板上形成。

其中通常优选使用③⑤⑥的结构。

而且本发明并不仅限于这些。

另外，空穴输送区至少含 1 层空穴输送层或通过介入上述无机化合物层层叠的空穴输送层，根据需要还可以有空穴注入层等。

电子输送区至少含一层电子输送层或通过介入上述无机化合物层层叠形成的电子输送层，根据需要还可以有电子注入层等。

## (2) 透光性基板

本发明的有机电致发光元件在透明性的基板上制成。这里所说的透明性基板是指支撑有机电致发光元件的基板，优选为 400~700nm 可见光的透过率在 50% 以上的平滑的基板。

具体可以列举玻璃板、聚合物板等。作为玻璃板，可以特别列举碱石灰玻璃、含钡·锶玻璃、铅玻璃、铝硅酸玻璃、硼硅酸玻璃、钡硼硅酸玻璃、石英等。另外作为聚合物板，可以列举聚碳酸酯、聚丙烯酸系树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚硫化物、聚砜类等。

另外，上述结构是发光层所发的光从基板侧流出的元件的情况，但不限于此，光也可以从基板的反面流出。此时基板也可以是不透明的。

## (3) 阳极

有机薄膜电致发光元件的阳极担当着将空穴注入到空穴输送层或发光层的作用，具有 4.5eV 以上的功函数是有效的。

作为用于本发明的阳极材料的具体例子，可举出氧化铟锡合金 (ITO)、氧化锡 (NESA)、金、银、铂、铜等。

阳极可以通过将这些电极物质以蒸镀法和溅射法形成薄膜来制作。

发光层所发的光由阳极流出时，优选阳极对发光的透过率大于 10%。另外，阳极的薄片电阻优选为数百  $\Omega/\square$  以下。阳极的膜厚根据材料有所不同，通常为 10nm~1  $\mu\text{m}$ ，优选为 10~200nm 的范围。

## (4) 发光层

有机电致发光元件的发光层具有下列功能。即

①注入功能：外加电场时可以通过阳极或空穴注入层注入空穴，通过阴极或电子注入层注入电子的功能。

②输送功能：用电场力移动所注入的电荷（电子和空穴）的功能。

③发光功能：提供电子和空穴复合的场所，使其与发光相关。



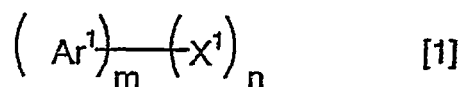
但是，空穴的注入和电子的注入其难易可以不同，以空穴和电子的移动度表示的输送能力可大可小，优选使其中任何一方的电荷移动。

作为形成发光层的方法，例如可以适用蒸镀法、旋转涂布法、LB法等已知的方法。发光层特别优选为分子沉积膜。

这里所说的分子沉积膜是由气态材料化合物沉着形成的薄膜或由溶液态或液相态的材料化合物经固体化形成的膜，通常这样的分子沉积膜的凝聚结构、多元结构不同于通过LB法形成的薄膜（分子累积膜），可以根据由此引起的不同功能加以区别。

另外，如特开昭 57-51781 号公报所公开，可以通过将树脂等粘结剂和材料化合物溶于溶剂形成溶液后，由旋转涂布法使其薄膜化来形成发光层。

作为用于发光层的材料，可以使用已知的长寿命的发光材料，但理想的是使用式[1]所示的材料作为发光材料。



（式中， $\text{Ar}^1$ 为环碳原子数 6~50 的芳香族环， $\text{X}^1$ 为取代基。 $m$ 为 1~5 的整数， $n$ 为 0~6 的整数。另外， $m \geq 2$  时， $\text{Ar}^1$ 可以相同也可以不同， $n \geq 2$  时， $\text{X}^1$ 可以相同也可以不同。优选  $m$  为 1~2、 $n$  为 0~4。）

作为  $\text{Ar}^1$  芳香族环的具体例子，可以列举苯环、萘环、蒽环、亚联苯基环、甘菊环、茈烯环、芴环、菲环、荧蒽环、醋菲烯环、9,10-苯并菲环、芘环、屈（chrysene）环、并四苯环、苝环、二萘嵌苯环、戊芬环、戊省环、四亚苯环、己芬环、并六苯环、玉红省环、六苯并苯环、三萘环等。

优选为苯环、萘环、蒽环、茈烯环、芴环、菲环、荧蒽环、9,10-苯并菲环、芘环、屈环、二萘嵌苯环、三萘环等。

尤其优选为苯环、萘环、蒽环、芴环、菲环、荧蒽环、芘环、屈环、二萘嵌苯环等。

$\text{X}^1$  的具体例子为取代或非取代的环碳原子数为 6~50 的芳香族基，取

代或非取代的环原子数为 5~50 的芳香族杂环基, 取代或非取代的碳原子数为 1~50 的烷基, 取代或非取代的碳原子数为 1~50 的烷氧基, 取代或非取代的碳原子数为 1~50 的芳烷基, 取代或非取代的环原子数为 5~50 的芳氧基, 取代或非取代的环原子数为 5~50 的芳硫基, 取代或非取代的碳原子数为 1~50 的羧基, 取代或非取代的苯乙烯基、卤素基、氰基、硝基、羟基等。

作为取代或非取代的环碳原子数为 6~50 的芳香族基的例子, 可以列举苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、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、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、p-联三苯-4-基、p-联三苯-3-基、p-联三苯-2-基、m-联三苯-4-基、m-联三苯-3-基、m-联三苯-2-基、o-甲苯基、m-甲苯基、p-甲苯基、p-t-丁苯基、p-(2-苯丙基) 苯基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-蒎基、4'-甲基联苯基、4''-t-丁基-p-联三苯-4-基、2-苄基、9, 9-二甲基-2-苄基、3-茚基等。

优选列举为苯基、1-萘基、2-萘基、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、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、o-甲苯基、m-甲苯基、p-甲苯基、p-t-丁苯基、2-苄基、9, 9-二甲基-2-苄基、3-茚基等。

作为取代或非取代的环碳原子数为 5~50 的芳香族杂环基的例子, 可以列举 1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡嗪基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、1-异吡啶基、2-异吡啶基、3-异吡啶基、4-异吡啶基、5-异吡啶基、6-异吡啶基、7-异吡啶基、2-咪唑基、3-咪唑基、2-苯并咪唑基、3-苯并咪唑基、4-苯并咪唑基、5-苯并咪唑基、6-苯并咪唑基、7-苯并咪唑基、1-异苯并咪唑基、3-异苯并咪唑基、4-异苯并咪唑基、5-异苯并咪唑基、6-异苯并咪唑基、7-异苯并咪唑基、喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、1-咔唑基、2-咔唑基、3-咔

唑基、4-咪唑基、9-咪唑基、1-菲啶基、2-菲啶基、3-菲啶基、4-菲啶基、6-菲啶基、7-菲啶基、8-菲啶基、9-菲啶基、10-菲啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、9-吡啶基、1, 7-菲绕啉-2-基、1, 7-菲绕啉-3-基、1, 7-菲绕啉-4-基、1, 7-菲绕啉-5-基、1, 7-菲绕啉-6-基、1, 7-菲绕啉-8-基、1, 7-菲绕啉-9-基、1, 7-菲绕啉-10-基、1, 8-菲绕啉-2-基、1, 8-菲绕啉-3-基、1, 8-菲绕啉-4-基、1, 8-菲绕啉-5-基、1, 8-菲绕啉-6-基、1, 8-菲绕啉-7-基、1, 8-菲绕啉-9-基、1, 8-菲绕啉-10-基、1, 9-菲绕啉-2-基、1, 9-菲绕啉-3-基、1, 9-菲绕啉-4-基、1, 9-菲绕啉-5-基、1, 9-菲绕啉-6-基、1, 9-菲绕啉-7-基、1, 9-菲绕啉-8-基、1, 9-菲绕啉-10-基、1, 10-菲绕啉-2-基、1, 10-菲绕啉-3-基、1, 10-菲绕啉-4-基、1, 10-菲绕啉-5-基、2, 9-菲绕啉-1-基、2, 9-菲绕啉-3-基、2, 9-菲绕啉-4-基、2, 9-菲绕啉-5-基、2, 9-菲绕啉-6-基、2, 9-菲绕啉-7-基、2, 9-菲绕啉-8-基、2, 9-菲绕啉-10-基、2, 8-菲绕啉-1-基、2, 8-菲绕啉-3-基、2, 8-菲绕啉-4-基、2, 8-菲绕啉-5-基、2, 8-菲绕啉-6-基、2, 8-菲绕啉-7-基、2, 8-菲绕啉-9-基、2, 8-菲绕啉-10-基、2, 7-菲绕啉-1-基、2, 7-菲绕啉-3-基、2, 7-菲绕啉-4-基、2, 7-菲绕啉-5-基、2, 7-菲绕啉-6-基、2, 7-菲绕啉-8-基、2, 7-菲绕啉-9-基、2, 7-菲绕啉-10-基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、10-吩噻嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、10-吩噻嗪基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、2-噻二唑基、5-噻二唑基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-甲基吡咯-1-基、2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-t-丁基吡咯-4-基、3-(2-苯丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-吡啶基、4-甲基-1-吡啶基、2-甲基-3-吡啶基、4-甲基-3-吡啶基、2-t-丁基-1-吡啶基、4-t-丁基-1-吡啶基、2-t-丁基-3-吡啶基、4-t-丁基-3-吡啶基等。

作为取代或非取代的碳原子数 1~50 的烷基的例子，可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、n-丁基、s-丁基、异丁基、t-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟异丁基、1,

2-二羟乙基、1, 3-二羟异丙基、2, 3-二羟基-t-丁基、1, 2, 3-三羟丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1, 2-二氯乙基、1, 3-二氯异丙基、2, 3-二氯-t-丁基、1, 2, 3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1, 2-二溴乙基、1, 3-二溴异丙基、2, 3-二溴-t-丁基、1, 2, 3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1, 2-二碘乙基、1, 3-二碘异丙基、2, 3-二碘-t-丁基、1, 2, 3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1, 2-二氨基乙基、1, 3-二氨基异丙基、2, 3-二氨基-t-丁基、1, 2, 3-三氨基丙基、氰甲基、1-氰乙基、2-氰乙基、2-氰异丁基、1, 2-二氰乙基、1, 3-二氰异丙基、2, 3-二氰-t-丁基、1, 2, 3-三氰丙基、硝甲基、1-硝乙基、2-硝乙基、2-硝异丁基、1, 2-二硝乙基、1, 3-二硝异丙基、2, 3-二硝-t-丁基、1, 2, 3-三硝丙基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、1-降冰片基、2-降冰片基等。

取代或非取代的碳原子数为 1~50 的烷氧基是以 -OY 表示的基团, 作为 Y 的例子, 可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、n-丁基、s-丁基、异丁基、t-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、羟甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、2-羟基异丁基、1, 2-二羟基乙基、1, 3-二羟基异丙基、2, 3-二羟基-t-丁基、1, 2, 3-三羟基丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1, 2-二氯乙基、1, 3-二氯异丙基、2, 3-二氯-t-丁基、1, 2, 3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1, 2-二溴乙基、1, 3-二溴异丙基、2, 3-二溴-t-丁基、1, 2, 3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1, 2-二碘乙基、1, 3-二碘异丙基、2, 3-二碘-t-丁基、1, 2, 3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1, 2-二氨基乙基、1, 3-二氨基异丙基、2, 3-二氨基-t-丁基、1, 2, 3-三氨基丙基、氰基甲基、1-氰基乙基、2-氰基乙基、2-氰基异丁基、1, 2-二氰基乙基、1, 3-二氰基异丙基、2, 3-二氰基-t-丁基、1, 2, 3-三氰基丙基、硝甲基、1-硝基乙基、2-硝基乙基、2-硝基异丁基、1, 2-二硝基乙基、1, 3-二硝基异丙基、2, 3-二硝基-t-丁基、1, 2, 3-三硝基丙基等。

作为取代或非取代的碳原子数为 1~50 的芳烷基的例子, 可以列举苄

基、1-苯乙基、2-苯乙基、1-苯基异丙基、2-苯基异丙基、苯基-t-丁基、 $\alpha$ -萘基甲基、1- $\alpha$ -萘基乙基、2- $\alpha$ -萘基乙基、1- $\alpha$ -萘基异丙基、2- $\alpha$ -萘基异丙基、 $\beta$ -萘基甲基、1- $\beta$ -萘基乙基、2- $\beta$ -萘基乙基、1- $\beta$ -萘基异丙基、2- $\beta$ -萘基异丙基、1-吡咯基甲基、2-(1-吡咯基)乙基、p-甲基苄基、m-甲基苄基、o-甲基苄基、p-氯苄基、m-氯苄基、o-氯苄基、p-溴苄基、m-溴苄基、o-溴苄基、p-碘苄基、m-碘苄基、o-碘苄基、p-羟基苄基、m-羟基苄基、o-羟基苄基、p-氨基苄基、m-氨基苄基、o-氨基苄基、p-硝基苄基、m-硝基苄基、o-硝基苄基、p-氰基苄基、m-氰基苄基、o-氰基苄基、1-羟基-2-苯基异丙基、1-氯-2-苯基异丙基等。

取代或非取代的环原子数为5~50的芳氧基以-OY'表示,作为Y'的例子,可以列举苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、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、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、p-联三苯-4-基、p-联三苯-3-基、p-联三苯-2-基、m-联三苯-4-基、m-联三苯-3-基、m-联三苯-2-基、o-甲苯基、m-甲苯基、p-甲苯基、p-t-丁苯基、p-(2-苯丙基)苯基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-蒎基、4'-甲基联苯基、4''-t-丁基-p-联三苯-4-基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡嗪基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、1-异吡啶基、3-异吡啶基、4-异吡啶基、5-异吡啶基、6-异吡啶基、7-异吡啶基、2-咪唑基、3-咪唑基、2-苯并咪唑基、3-苯并咪唑基、4-苯并咪唑基、5-苯并咪唑基、6-苯并咪唑基、7-苯并咪唑基、1-异苯并咪唑基、3-异苯并咪唑基、4-异苯并咪唑基、5-异苯并咪唑基、6-异苯并咪唑基、7-异苯并咪唑基、2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、1-咔唑基、2-咔唑基、3-咔唑基、4-咔唑基、1-菲啶基、2-菲啶基、3-菲啶基、4-菲啶基、6-菲啶基、7-菲啶基、8-菲啶基、9-菲啶基、10-菲啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、9-吡啶基、1,7-菲绕啉-2-基、1,7-菲绕啉-3-基、1,7-菲绕啉-4-基、1,7-菲绕啉-5-基、1,7-菲绕啉-6-基、1,7-菲绕啉-8-

基、1, 7-菲绕啉-9-基、1, 7-菲绕啉-10-基、1, 8-菲绕啉-2-基、1, 8-菲绕啉-3-基、1, 8-菲绕啉-4-基、1, 8-菲绕啉-5-基、1, 8-菲绕啉-6-基、1, 8-菲绕啉-7-基、1, 8-菲绕啉-9-基、1, 8-菲绕啉-10-基、1, 9-菲绕啉-2-基、1, 9-菲绕啉-3-基、1, 9-菲绕啉-4-基、1, 9-菲绕啉-5-基、1, 9-菲绕啉-6-基、1, 9-菲绕啉-7-基、1, 9-菲绕啉-8-基、1, 9-菲绕啉-10-基、1, 10-菲绕啉-2-基、1, 10-菲绕啉-3-基、1, 10-菲绕啉-4-基、1, 10-菲绕啉-5-基、2, 9-菲绕啉-1-基、2, 9-菲绕啉-3-基、2, 9-菲绕啉-4-基、2, 9-菲绕啉-5-基、2, 9-菲绕啉-6-基、2, 9-菲绕啉-7-基、2, 9-菲绕啉-8-基、2, 9-菲绕啉-10-基、2, 8-菲绕啉-1-基、2, 8-菲绕啉-3-基、2, 8-菲绕啉-4-基、2, 8-菲绕啉-5-基、2, 8-菲绕啉-6-基、2, 8-菲绕啉-7-基、2, 8-菲绕啉-9-基、2, 8-菲绕啉-10-基、2, 7-菲绕啉-1-基、2, 7-菲绕啉-3-基、2, 7-菲绕啉-4-基、2, 7-菲绕啉-5-基、2, 7-菲绕啉-6-基、2, 7-菲绕啉-8-基、2, 7-菲绕啉-9-基、2, 7-菲绕啉-10-基、1-吩噻基、2-吩噻基、1-吩噻基、2-吩噻基、3-吩噻基、4-吩噻基、1-吩噻基、2-吩噻基、3-吩噻基、4-吩噻基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-呋咱基、2-噁噁基、3-噁噁基、2-甲基吡咯-1-基、2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-t-丁基吡咯-4-基、3-(2-苯丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-吡啶基、4-甲基-1-吡啶基、2-甲基-3-吡啶基、4-甲基-3-吡啶基、2-t-丁基-1-吡啶基、4-t-丁基-1-吡啶基、2-t-丁基-3-吡啶基、4-t-丁基-3-吡啶基等。

取代或非取代的环原子数为 5~50 的芳硫基以—SY'' 表示, 作为 Y'' 的例子, 可以列举苯基、1-萘基、2-萘基、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、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、p-联三苯-4-基、p-联三苯-3-基、p-联三苯-2-基、m-联三苯-4-基、m-联三苯-3-基、m-联三苯-2-基、o-甲苯基、m-甲苯基、p-甲苯基、p-t-丁苯基、p-(2-苯丙基)苯基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-蒽基、4'-甲基联苯基、4''-t-丁基-p-联三苯-4-基、2-吡咯基、3-吡咯

基、吡嗪基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、1-异吡啶基、3-异吡啶基、4-异吡啶基、5-异吡啶基、6-异吡啶基、7-异吡啶基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、4-苯并呋喃基、5-苯并呋喃基、6-苯并呋喃基、7-苯并呋喃基、1-异苯并呋喃基、3-异苯并呋喃基、4-异苯并呋喃基、5-异苯并呋喃基、6-异苯并呋喃基、7-异苯并呋喃基、2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、1-咔唑基、2-咔唑基、3-咔唑基、4-咔唑基、1-菲啶基、2-菲啶基、3-菲啶基、4-菲啶基、6-菲啶基、7-菲啶基、8-菲啶基、9-菲啶基、10-菲啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、9-吡啶基、1, 7-菲绕啉-2-基、1, 7-菲绕啉-3-基、1, 7-菲绕啉-4-基、1, 7-菲绕啉-5-基、1, 7-菲绕啉-6-基、1, 7-菲绕啉-8-基、1, 7-菲绕啉-9-基、1, 7-菲绕啉-10-基、1, 8-菲绕啉-2-基、1, 8-菲绕啉-3-基、1, 8-菲绕啉-4-基、1, 8-菲绕啉-5-基、1, 8-菲绕啉-6-基、1, 8-菲绕啉-7-基、1, 8-菲绕啉-9-基、1, 8-菲绕啉-10-基、1, 9-菲绕啉-2-基、1, 9-菲绕啉-3-基、1, 9-菲绕啉-4-基、1, 9-菲绕啉-5-基、1, 9-菲绕啉-6-基、1, 9-菲绕啉-7-基、1, 9-菲绕啉-8-基、1, 9-菲绕啉-10-基、1, 10-菲绕啉-2-基、1, 10-菲绕啉-3-基、1, 10-菲绕啉-4-基、1, 10-菲绕啉-5-基、2, 9-菲绕啉-1-基、2, 9-菲绕啉-3-基、2, 9-菲绕啉-4-基、2, 9-菲绕啉-5-基、2, 9-菲绕啉-6-基、2, 9-菲绕啉-7-基、2, 9-菲绕啉-8-基、2, 9-菲绕啉-10-基、2, 8-菲绕啉-1-基、2, 8-菲绕啉-3-基、2, 8-菲绕啉-4-基、2, 8-菲绕啉-5-基、2, 8-菲绕啉-6-基、2, 8-菲绕啉-7-基、2, 8-菲绕啉-9-基、2, 8-菲绕啉-10-基、2, 7-菲绕啉-1-基、2, 7-菲绕啉-3-基、2, 7-菲绕啉-4-基、2, 7-菲绕啉-5-基、2, 7-菲绕啉-6-基、2, 7-菲绕啉-8-基、2, 7-菲绕啉-9-基、2, 7-菲绕啉-10-基、1-吩嗪基、2-吩嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、2-噻二唑基、5-噻二唑基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-甲基吡咯-1-基、2-甲基吡咯-3-基、

2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-*t*-丁基吡咯-4-基、3-(2-苯丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-吡啶基、4-甲基-1-吡啶基、2-甲基-3-吡啶基、4-甲基-3-吡啶基、2-*t*-丁基-1-吡啶基、4-*t*-丁基-1-吡啶基、2-*t*-丁基-3-吡啶基、4-*t*-丁基-3-吡啶基等。

取代或非取代的碳原子数为1~50的羧基以—COOZ表示，作为Z的例子，可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、*n*-丁基、*s*-丁基、异丁基、*t*-丁基、*n*-戊基、*n*-己基、*n*-庚基、*n*-辛基、羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟异丁基、1,2-二羟乙基、1,3-二羟异丙基、2,3-二羟基-*t*-丁基、1,2,3-三羟丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1,2-二氯乙基、1,3-二氯异丙基、2,3-二氯-*t*-丁基、1,2,3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1,2-二溴乙基、1,3-二溴异丙基、2,3-二溴-*t*-丁基、1,2,3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1,2-二碘乙基、1,3-二碘异丙基、2,3-二碘-*t*-丁基、1,2,3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1,2-二氨基乙基、1,3-二氨基异丙基、2,3-二氨基-*t*-丁基、1,2,3-三氨基丙基、氰甲基、1-氰基乙基、2-氰基乙基、2-氰基异丁基、1,2-二氰基乙基、1,3-二氰基异丙基、2,3-二氰基-*t*-丁基、1,2,3-三氰基丙基、硝甲基、1-硝基乙基、2-硝基乙基、2-硝基异丁基、1,2-二硝基乙基、1,3-二硝基异丙基、2,3-二硝基-*t*-丁基、1,2,3-三硝基丙基等。

作为取代或非取代的苯乙烯基的例子，可以列举2-苯基-1-乙烯基、2,2-二苯基-1-乙烯基、1,2,2-三苯基-1-乙烯基等。

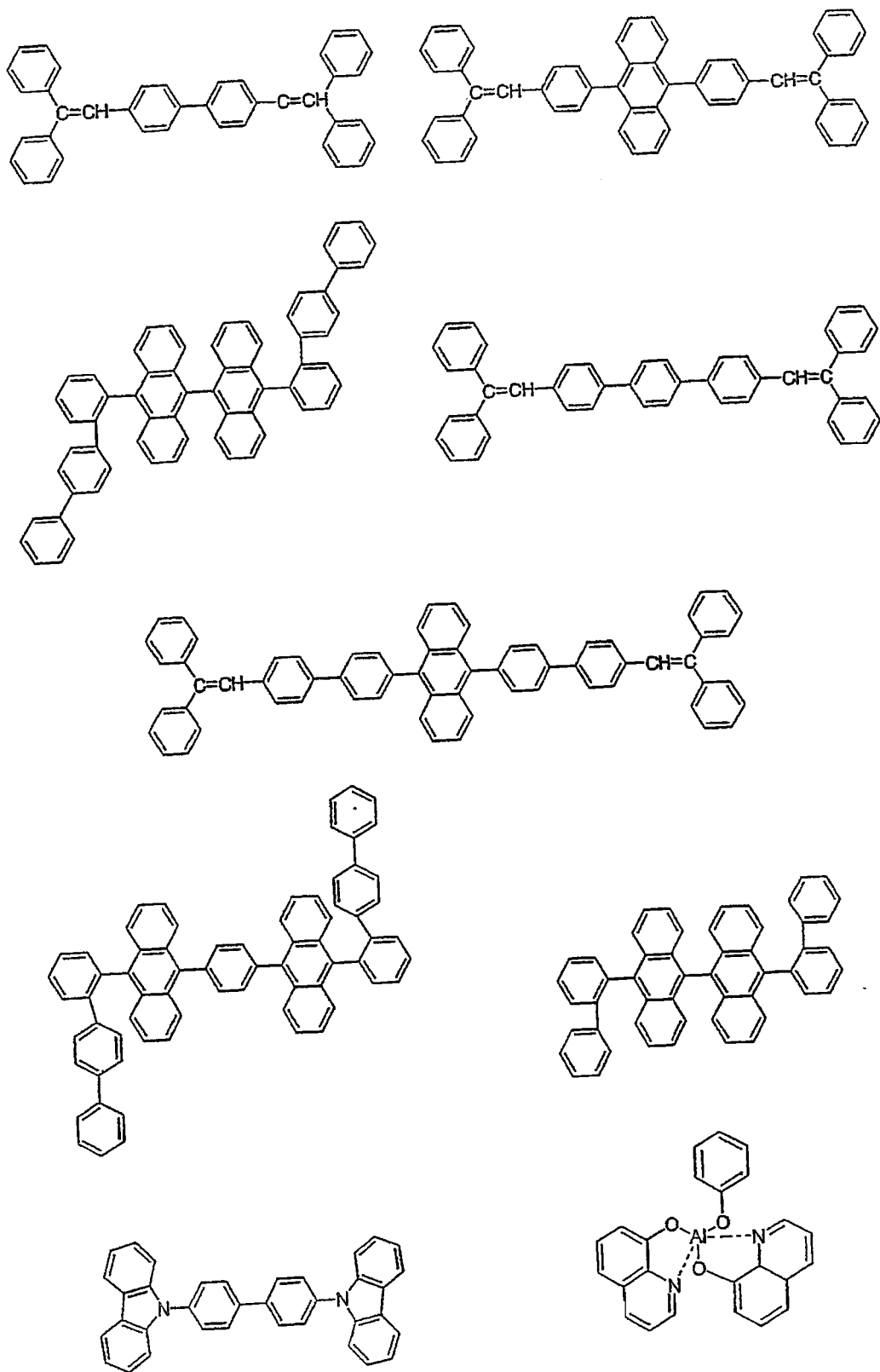
作为卤素基的例子，可以列举氟、氯、溴、碘等。

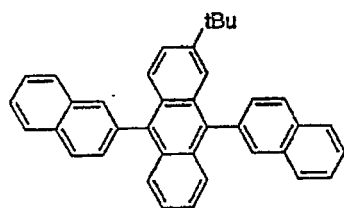
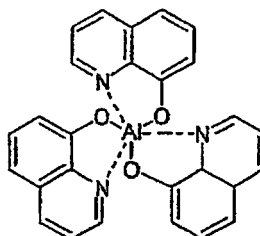
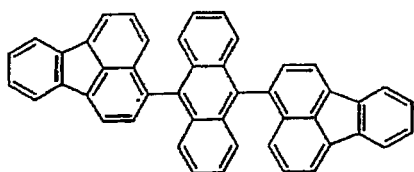
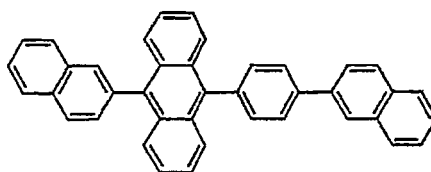
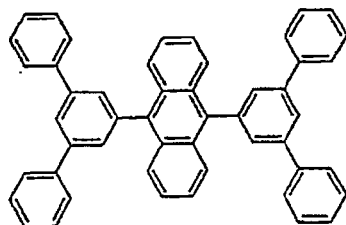
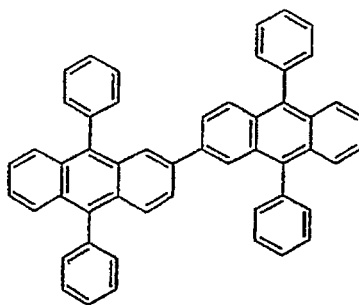
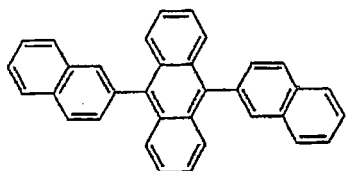
上述化合物的例子如下所示。

此外，8-羟基喹啉铝络合物等金属络合物、4,4'-双(咪唑-9-基)-1,1'-联苯等杂环化合物也是适合的。

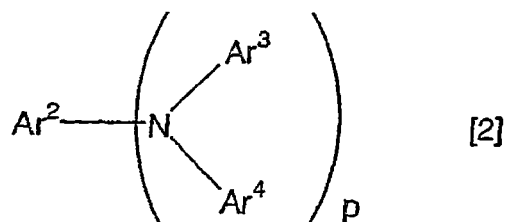
上述化合物的具体例子如下所示。







再向发光层添加少量荧光性化合物作为掺杂剂，可提高发光性能。作为这样的掺杂剂可使用各种长寿命的发光材料中使用公知材料，但优选使用式[2]所示材料作为发光材料的掺杂剂。



(式中  $\text{Ar}^2 \sim \text{Ar}^4$  为取代或非取代的环碳原子数为 6~50 的芳香族基，取代或非取代的苯乙烯基。p 为 1~4 的整数， $p \geq 2$  时， $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  可以相同也可以不同。)

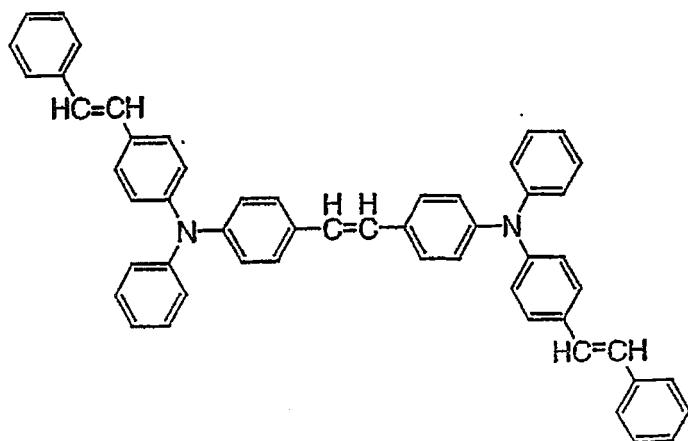
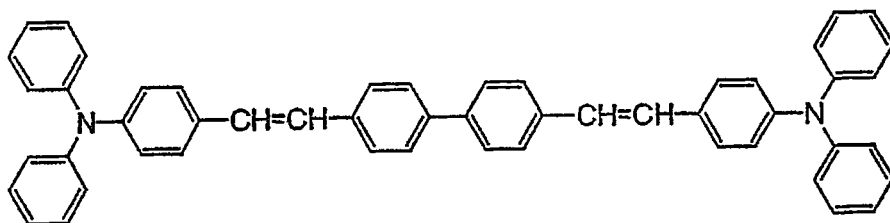
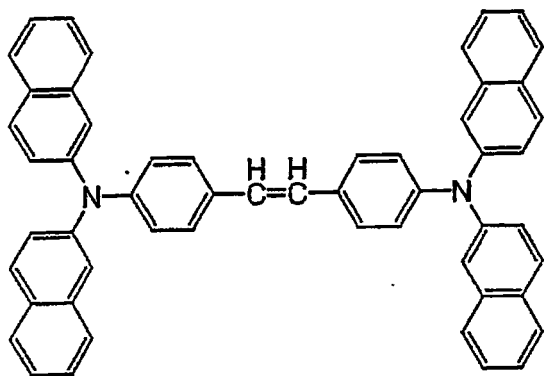
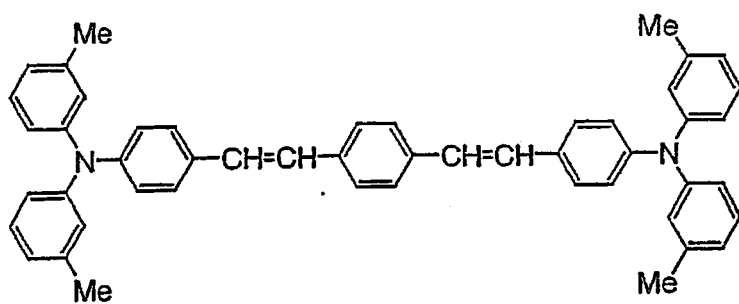
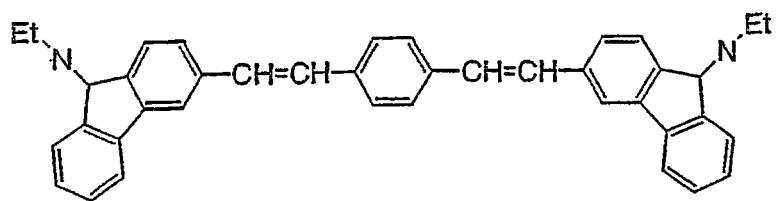
作为取代或非取代的环碳原子数为 6~50 的芳香族基的例子，可以列举苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-并四苯基、2-并四苯基、9-并四苯基、1-芘基、2-芘基、4-芘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、p-联三苯-4-基、p-联三苯-3-基、p-联三苯-2-基、m-联三苯-4-基、m-联三苯-3-基、m-联三苯-2-基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、p-叔丁基苯基、p-(2-苯丙基)苯基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-蒎基、4'-甲基联苯基、4''-t-丁基-p-联三苯-4-基、2-苄基、9,9-二甲基-2-苄基、3-荧蒎基等。

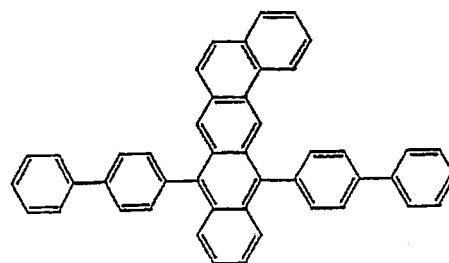
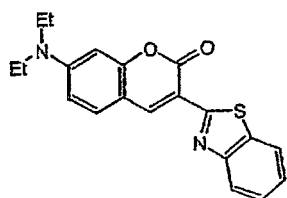
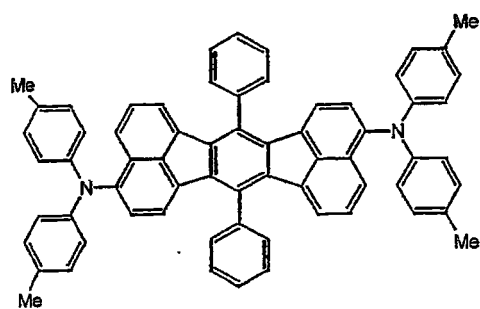
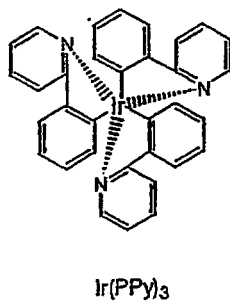
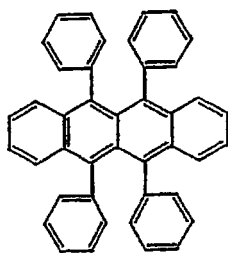
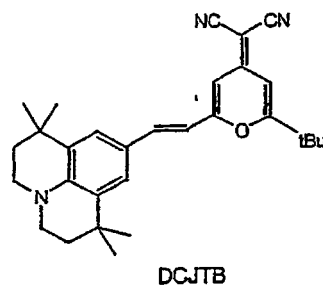
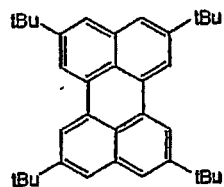
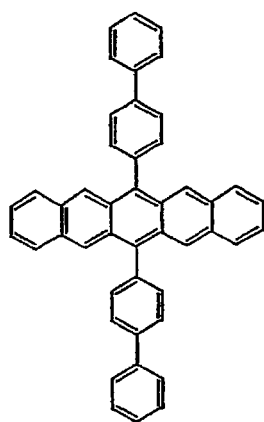
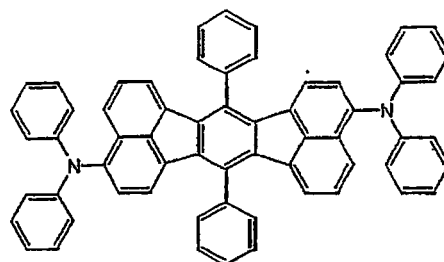
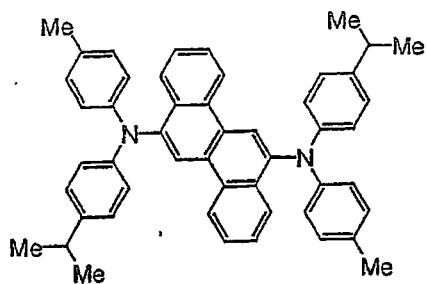
优选列举苯基、1-萘基、2-萘基、9-菲基、1-并四苯基、2-并四苯基、9-并四苯基、1-芘基、2-芘基、4-芘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、o-甲苯基、m-甲苯基、p-甲苯基、p-t-丁基、2-苄基、9,9-二甲基-2-苄基、3-荧蒎基等。

作为取代或非取代的苯乙烯基的例子，可以列举 2-苯基-1-乙烯基、2,2-二苯基-1-乙烯基、1,2,2-三苯基-1-乙烯基等。

此外，也可以添加例如红荧烯之类的缩合芳香族化合物、Ir(ppy)<sub>3</sub>之类的金属络合物、还有如氧杂萘邻酮(香豆素)和 DCJTb 之类的荧光色素。

上述化合物的具体例子如下所示。





### (5) 空穴输送区

空穴输送区至少含有一层空穴输送层或通过上述的无机化合物层层叠形成的空穴输送层, 根据需要还具有空穴注入层。

空穴输送层是协助向发光层的空穴注入并输送到发光区域的层, 其空穴移动度大, 离子化能量通常为 5.5eV 以下, 较小。作为这样的空穴输送层, 优选在非常低的电场强度下将空穴输送到发光层的材料, 同时外加  $10^4 \sim 10^6 \text{V/cm}$  的电场时, 空穴移动度优选为至少  $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 。

作为形成空穴输送层的材料, 只要具有上述优选的性质则没有其它的限制, 可以任意选择使用以往在光传导材料中惯用的空穴的电荷输送材料和用于有机电致发光元件的空穴注入层的已知材料。

作为具体的例子, 可以列举如三唑衍生物 (参照美国特许 3, 112, 197 号说明书)、噁二唑衍生物 (参照美国特许 3, 189, 447 号说明书)、咪唑衍生物 (参照特公昭 37—16096 号公报等)、聚芳基链状烷烃衍生物 (参照美国特许 3, 615, 402 号说明书、同第 3, 820, 989 号说明书、同第 3, 542, 544 号说明书、特公昭 45—555 号公报、同 51—10983 号公报、特开昭 51—93224 号公报、同 55—17105 号公报、同 56—4148 号公报、同 55—108667 号公报、同 55—156953 号公报、同 56—36656 号公报等)、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物 (参照美国特许 3, 180, 729 号说明书、同第 4, 278, 746 号说明书、特开昭 55—88064 号公报、同 55—88065 号公报、同 49—105537 号公报、同 55—51086 号公报、同 56—80051 号公报、同 56—88141 号公报、同 57—45545 号公报、同 54—112637 号公报、同 55—74546 号公报等)、苯二胺衍生物 (参照美国特许第 3, 615, 404 号说明书、特公昭 51—10105 号公报、同 46—3712 号公报、同 47—25336 号公报、特开昭 54—53435 号公报、同 54—110536 号公报、同 54—119925 号公报等)、芳基胺衍生物 (参照美国特许 3, 567, 450 号说明书、同第 3, 180, 703 号说明书、同第 3, 240, 597 号说明书、同第 3, 658, 520 号说明书、同第 4, 232, 103 号说明书、同第 4, 175, 961 号说明书、同第 4, 012, 376 号说明书、特公昭 49—35702 号公报、同 39—27577 号公报、特开昭 55—144250 号公报、同 56—119132 号公报、同 6—22437 号公报、

西德特许 1, 110, 518 号说明书)、氨基取代查耳酮衍生物(参照美国特许第 3, 526, 501 号说明书)、噁唑衍生物(公开于美国特许 3, 257, 203 号说明书等)、苯乙烯基蒽衍生物(参照特开昭 56—46234 号公报等)、9-茚酮衍生物(参照特开昭 54—110837 号公报等)、腈衍生物(参照美国特许第 3, 717, 462 号说明书、特开昭 54—59143 号公报、同 55—52063 号公报、同 55—52064 号公报、同 55—46760 号公报、5—同 85495 号公报、同 57—11350 号公报、同 57—148749 号公报、特开平 2—311591 号公报等)、芪衍生物(参照特开昭 61—210363 号公报、同第 61—228451 号公报、同 61—14642 号公报、同 61—72255 号公报、同 62—47646 号公报、同 62—36674 号公报、同 62—10652 号公报、同 62—30255 号公报、同 60—93455 号公报、同 60—94462 号公报、同 60—174749 号公报、同 60—175052 号公报等)、硅氮烷衍生物(美国特许第 4, 950, 950 号说明书)、聚硅烷系(特开平 2—204996 号公报)、苯胺系共聚物(特开平 2—282263 号公报)、特开平 1—211399 号公报中公开的导电性高分子低聚物(特别是噻吩低聚物)等。

在空穴输送区,为了有助于空穴的注入,还可以另外设置空穴注入层。作为空穴注入层的材料,可以使用与上述空穴输送层相同的材料,优选使用卟啉化合物(特开昭 63—2956965 号公报公开的化合物)、芳香族叔胺化合物及苯乙烯基胺化合物(参照美国特许第 4, 127, 412 号说明书、特开昭 53—27033 号公报、同 54—58445 号公报、同 54—149634 号公报,同 54—64299 号公报、同 55—79450 号公报、同 55—144250 号公报、同 56—119132 号公报、同 61—295558 号公报、同 61—98353 号公报、同 63—295695 号公报等)、特别优选使用芳香族叔胺化合物。

另外还可以列举美国特许第 5, 061, 569 号记载的分子内含两个缩合芳香族环的化合物例如,4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(以下简称 NPD),特开平 4—308688 号公报记载的三个三苯胺单元连接成繁星型的 4,4',4''-三(N-(3-甲基)-N-苯氨基)三苯胺(以下简称 MTDATA)等。

另外,除了芳香族二次甲基系化合物外,还可以使用 p 型 Si、p 型 SiC 等无机化合物作为空穴注入层的材料。

空穴输送层和空穴注入层,可以通过将上述化合物以真空蒸镀法、旋转涂布法、浇铸法、LB法等已知方法进行薄膜化来形成。空穴输送层各层的膜厚没有特别的限定,通常为 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 。该空穴输送层可以由一种或两种以上的上述材料构成,而空穴输送层为两层以上时,也可以由各种不同的化合物构成。

另外,有机半导体层也是空穴输送层的一部分,它是协助向发光层的空穴注入或电子注入的层,最好具有 $10^{-10}\text{S/cm}$ 以上的导电率。作为这样的有机半导体材料,可以使用含噻吩低聚物、特开平8—193191号公报公开的含芳胺低聚物等导电性低聚物、含芳胺树枝状聚合物(デンドリマー)等导电性树枝状聚合物等。

#### (6) 电子输送区

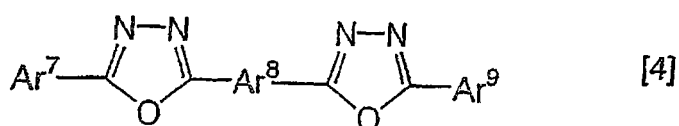
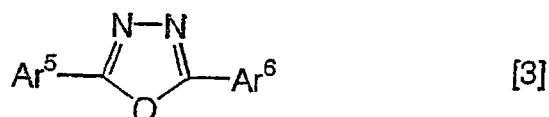
电子输送区至少含一层电子输送层或通过上述无机化合物层层叠形成的电子输送层,必要时也含有电子注入层等。

电子输送层是协助向发光层的电子注入的层,电子移动度大,另外粘附改善层是该电子输送层中由与阴极粘附特别良好的材料形成的层。作为用于电子输送层的材料,8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物是合适的。

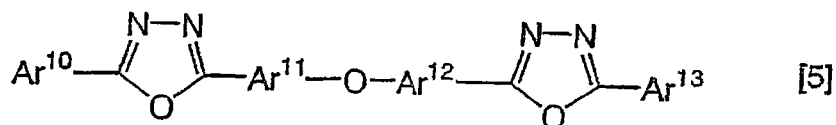
作为上述8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物的具体例子,可以列举含8-羟基喹啉螯合物的金属螯合オキシノイド化合物。

例如,可以使用(8-喹啉并(キノリノラト))铝络合物(Alq)作为电子输送层。

另一方面,作为噻二唑衍生物,可以列举下列[3]~[5]式所示的电子传导性化合物。



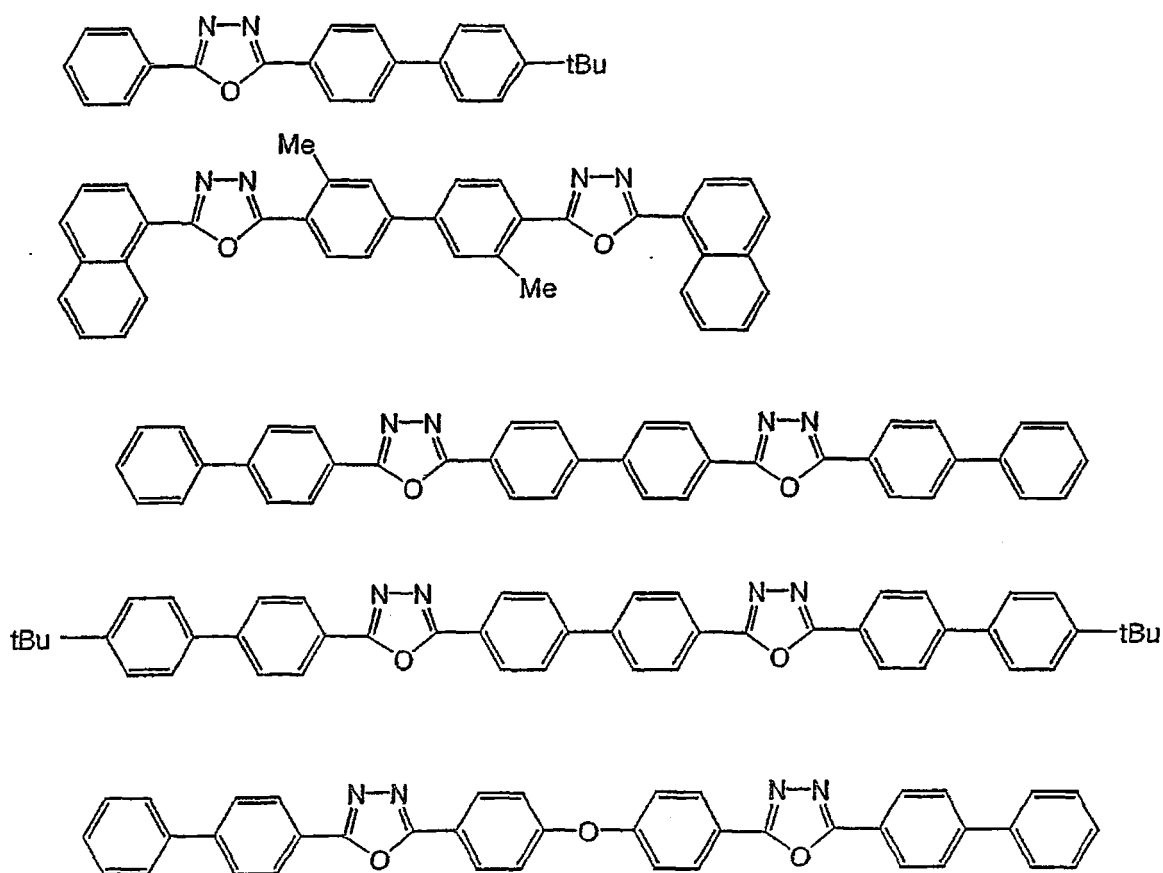




(式中  $\text{Ar}^5$ ,  $\text{Ar}^6$ ,  $\text{Ar}^7$ ,  $\text{Ar}^9$ ,  $\text{Ar}^{10}$ ,  $\text{Ar}^{13}$ , 表示各种取代或非取代的芳基, 它们相互可以是相同的, 也可以是不同的。 $\text{Ar}^8$ ,  $\text{Ar}^{11}$ ,  $\text{Ar}^{12}$  表示取代或非取代的亚芳基, 它们相互可以是相同的, 也可以是不同的。)

这里, 作为芳基, 可以列举苯基、联苯基、蒽基、二萘嵌苯基、茚基。作为亚芳基, 可以列举亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚蒽基、亚二萘嵌苯基、亚茚基等。另外作为取代基, 可以列举碳原子数 1~10 的烷基、碳原子数 1~10 的烷氧基或氰基等。这种电子传导性化合物优选为薄膜形成性的材料。

作为上述电子传导性化合物的具体例子, 可以列举下列物质。



本发明的优选方式为在输送电子的区域或阴极和有机层的界面区含有还原性掺杂剂的元件。这里，还原性掺杂剂定义为能够还原电子输送性化合物的物质。因此，只要具有一定的还原性，各种物质均可使用，例如，可以适当使用由碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属氧化物、碱金属卤化物、碱土金属氧化物、碱土金属卤化物、稀土金属氧化物或稀土金属卤化物、碱金属有机络合物、碱土金属有机络合物、稀土金属有机络合物中选择的至少一种物质。

更具体地讲，作为优选的还原性掺杂剂，可以列举特别优选功函数在2.9eV以下的物质，如从Na（功函数2.36eV）、K（功函数2.28eV）、Rb（功函数2.16eV）及Cs（功函数1.95eV）中选择的至少一种碱金属，从Ca（功函数2.9eV）、Sr（功函数2.0~2.5eV）、及Ba（功函数2.52eV）中选择的至少一种碱土金属，。其中，更优选的还原性掺杂剂为从K、Rb及Cs中选择至少一种碱金属，尤其优选为Rb或Cs，最优选为Cs。这些碱金属具有特别高的还原能力，有望通过向电子注入区添加较少量来提高有机电致发光元件的发光辉度或使其长寿命化。

作为功函数2.9eV以下的还原性掺杂剂，优选两种以上这些碱金属的组合，特别是含Cs的组合，例如，优选Cs和Na、Cs和K、Cs和Rb、或Cs和Na及K的组合。通过含有Cs的组合，可以更有效地发挥还原能力，可通过向电子注入区添加来提高有机电致发光原件的发光辉度或延长使用寿命。

在本发明中，可以在阴极和有机层之间再设置由绝缘体或半导体构成的电子注入层。由此可以有效防止电流的泄漏，提高电子注入性。作为这样的绝缘体，优选使用从碱金属氧族（硫属）元素化合物、碱土金属氧族（硫属）元素化合物、碱金属卤化物及碱土金属卤化物中选择的至少一种金属化合物。电子注入层如果是由碱金属氧族（硫属）元素化合物构成的，则能进一步提高电子注入性，因此优选。

具体地讲，作为优选的碱金属氧族（硫属）元素化合物，可以列举 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ 、及 $\text{NaO}$ 、作为优选的碱土金属氧族（硫属）元素化合物，可以列举 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 及 $\text{CaSe}$ 。另外，作为优选的碱金属卤化物，可以列举 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 及 $\text{NaCl}$ 等。作为优选的碱土

金属卤化物，可以列举例如  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  及  $\text{BeF}_2$  等氟化物、氟化物以外的卤化物。

另外，作为构成电子注入层的半导体，可以列举含 Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb 及 Zn 中的至少一种元素的氧化物、氮化物或氮氧化物等的单独一种或两种以上的组合。

此外，构成电子注入层的无机化合物，优选为微晶或非结晶的绝缘性薄膜。电子注入层如果由这些绝缘性薄膜构成，则能形成更均质的薄膜，可以减少暗点等像素缺陷。

作为这样的无机化合物，可以列举上述碱金属氧族（硫属）元素化合物、碱土金属氧族（硫属）元素化合物、碱金属卤化物及碱土金属卤化物等。

#### （7）阴极

作为阴极，可以使用作为电极物质采用功函数小（4eV 以下）的金属、合金、导电性化合物以及它们的混合物的材料。作为这样的电极物质的具体例子，可以列举钠、钠-钾合金、镁、锂、镁-银合金、铝/氧化铝、铝-锂合金、铟、稀土金属等。

阴极可以通过将这些电极物质以蒸镀法和溅射法形成薄膜来制作。

在此，发光层所发光由阴极流出时，优选阴极对的透过率大于 10%。

另外，阴极的薄片电阻优选为数百  $\Omega/\square$  以下，膜厚通常为 10nm~1 $\mu\text{m}$ ，优选为 50~200nm。

#### （8）绝缘层

由于是向超薄膜施加电场，有机电致发光元件容易产生泄漏和短路等像素缺陷。为防止这些，优选在一对电极间插入绝缘性的薄膜层。

作为用于绝缘层的材料，可以列举例如，氧化铝、氟化锂、氧化锂、氟化铯、氧化铯、氧化镁、氟化镁、氧化钙、氟化钙、氮化铝、氧化钛、氧化硅、氧化锗、氮化硅、氮化硼、氧化铝、氧化钨、氧化钼等。

也可以使用这些物质的混合物和层叠物。

#### （9）有机电致发光元件的制作例

可以通过用以上所示材料和方法形成阳极、发光层、作为电荷输送层的空穴输送层及/或电子输送层、根据需要设置的空穴注入层、电子注入

层等后再形成阴极来制作有机电致发光元件。另外，也可以从阴极到阳极的以与上述相反的顺序制作有机电致发光元件。

以下记载了在透光性基板上依次设置阳极/空穴输送层/发光层/电子输送层/阴极的有机电致发光元件（参照图 1）的制作例。

首先，在合适的透光性基板 11 上，通过蒸镀法或溅射法形成  $1\mu\text{m}$  以下、优选为  $10\sim 200\text{nm}$  范围的膜厚的由阳极材料形成的薄膜，从而制成阳极 12。

其次，在阳极 12 上设置空穴输送层 13。

空穴输送层 13 可以通过上述的真空蒸镀法、旋转涂布法、浇铸法、LB 等方法形成，但从容易得到均质的膜而且不容易产生针孔等方面考虑，优选通过真空蒸镀法形成。由真空蒸镀法形成空穴输送层 13 时，其蒸镀条件根据使用的化合物（空穴输送层 13 的材料）、目标空穴输送层 13 的结晶结构和复合结构等有所不同，一般优选在以下范围内适当选择：蒸镀源温度为  $50\sim 450^\circ\text{C}$ 、真空度为  $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{torr}$ 、蒸镀速度为  $0.01\sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度为  $-50\sim 300^\circ\text{C}$ 、膜厚为  $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 。

在该空穴输送层 13 上形成数  $\text{nm}\sim$  数十  $\text{nm}$  的无机化合物层 17。这一无机化合物层 17 可以以各种方法成膜，具体地讲为真空蒸镀法、溅射法、电子射线蒸镀法等。以真空蒸镀法形成无机化合物层 17 时，其蒸镀的条件根据使用的化合物（空穴输送层 13 的材料）、目标空穴输送层 13 的结晶结构和复合结构等有所不同，一般优选在蒸镀源温度  $500\sim 1000^\circ\text{C}$ 、真空度  $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{torr}$ 、蒸镀速度  $0.01\sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度  $-50\sim 300^\circ\text{C}$ 、膜厚  $1\text{nm}\sim 20\text{nm}$  的范围适当选择。

在上述的过程中，通过反复进行空穴输送层 13 和无机化合物层 17 的形成来层叠空穴输送层 13，可以在抑制驱动电压的上升的同时将由空穴输送层 13 和无机化合物层 17 形成的部分厚膜化至数十  $\text{nm}\sim$  数  $\mu\text{m}$ 。空穴输送层 13 的层叠数没有特别的限定，优选为  $2\sim 10$  回。

其次，在空穴输送层 13 上设置发光层 14。形成发光层 14 时也可以使用理想的有机发光材料通过真空蒸镀法、溅射法、旋转涂布法、浇铸法等方法使有机发光材料薄膜化来形成，从容易得到均质的膜而且不容易产生针孔等方面考虑优选采用真空蒸镀法。通过真空蒸镀法形成发光层 14 时，

蒸镀条件根据使用的化合物有所不同，一般可以在与空穴输送层 13 相同的条件范围内选择。

再其次，在该发光层 14 上设置电子输送层 15。与空穴输送层 13 和发光层 14 相同，为了得到均质膜，优选通过真空蒸镀法形成。蒸镀的条件可以在与空穴输送层 13 和发光层 14 相同的条件范围内选择。

与空穴输送层 13 相同，电子输送层 15 也可通过介入无机化合物层 17 形成层叠结构。通过层叠电子输送层 15，可以使由电子输送层 15 和无机化合物层 17 形成的部分的厚度增加至数十 nm～数  $\mu\text{m}$ 。电子输送层 15 的层叠数没有特别的限定，优选为 2～10 回。

最后，可以通过层叠阴极 16 得到有机电致发光元件。阴极 16 由金属构成，可以使用蒸镀法、溅射法。为了避免底材的有机物层在制膜时受到损伤，优选真空蒸镀法。

上述有机电致发光元件 1 的制作，优选抽成真空后一次性地完成从阳极到阴极的制作。

还有，本发明的有机电致发光元件的各层的成型方法没有特别的限制。例如，可以通过已知的真空蒸镀法、分子射线蒸镀法（MBE 法）、或溶于溶剂的溶液浸渍法、旋转涂布法、浇铸法、棒涂法、辊涂法等已知的涂布方法形成。

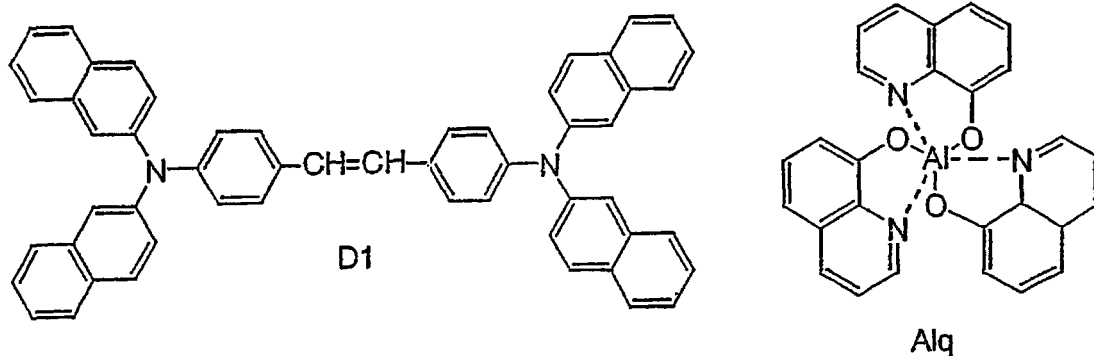
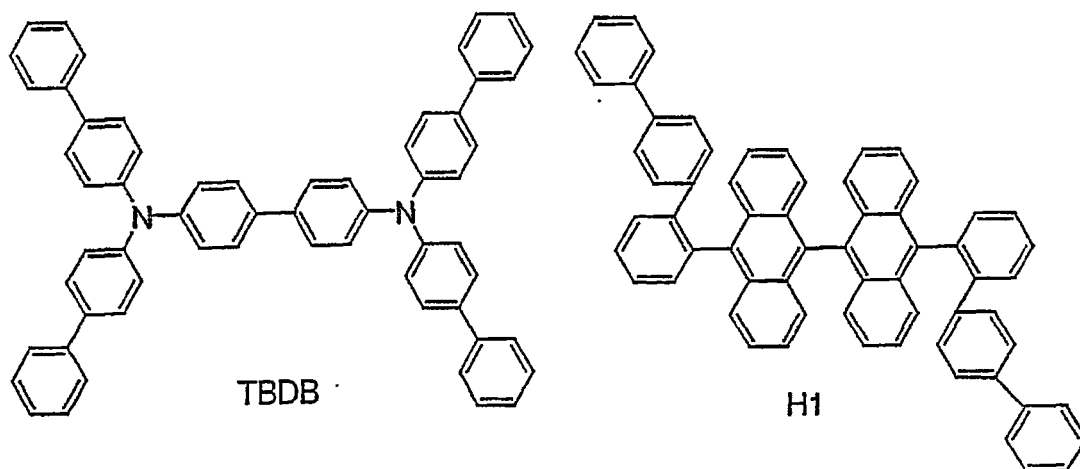
本发明的有机电致发光元件各有机层的膜厚没有特别的限定，一般，膜厚过薄，容易产生针孔等缺陷，相反如果过厚，需要高的外加电压，会降低效率，所以通常优选为数 nm 到  $1\mu\text{m}$  的范围。

此外，对有机电致发光元件外加直流电压时，阳极接+、阴极接-，并外加 5～40V 的电压就能观测到发光。如果加相反极性的电压则没有电流，完全不发光。在外加交流电压的情况下，只有在阳极为+、阴极为-的极性时才能观测到均匀的发光。外加的交流波形可以是任意的。

## [实施例]

以下对本发明的实施例加以详细的说明，但本发明不仅限于这些实施例。

实施例中使用的化合物表示如下。



### 实施例 1

将 25mm×75mm×1.1mm 厚的带有透明电极线的玻璃基板（ジオマテック社制）在异丙醇中进行 5 分钟的超声波清洗后再进行 30 分钟臭氧清洗。

将清洗后的带有透明电极线的玻璃基板安装于真空蒸镀装置的基板支架上，在形成有透明电极线一侧的面上形成膜厚 60nm 的 N, N, N, N'-四(4-联苯基)-二氨基联苯层（以下称 TBDB 层）以覆盖住透明电极。这一膜具有空穴输送层的功能。

形成 TBDB 膜后，用电阻加热板在该 TBDB 膜上将三氧化钼和铯（Cs 源 サエスゲッター社制）共蒸镀 10nm。蒸镀的比率为相对于三氧化钼 10 nm，

铯膜厚为 0.1 nm。这一膜具有无机化合物层的功能。

在此基础上,与先前同样地蒸镀 60 nm 的 TBDB 膜。

其次,在此 TBDB 层上经蒸镀形成膜厚 40nm 的基质(host) H1。同时作为发光分子共蒸镀掺杂剂 D1。此时的蒸镀比为  $H1:D1=20:1$  (重量比)。这一膜具有发光层的功能。

进而,经蒸镀形成膜厚 20nm 的 Alq。其具有电子输送层的功能。

然后,蒸镀 1nm LiF 作为绝缘层。

最后,蒸镀 150nm 厚的金属 Al,形成金属阴极,从而形成有机电致发光元件。

对这一有机电致发光元件,测定以 1,000nit 的辉度发光时的驱动电压,和以 1,000nit 为初期辉度(L0)发光时的半衰期。

将这一有机电致发光元件在 105℃保存 100 小时后,返回室温检查有无电流泄漏。

还有,检查电流泄漏的有无时,通常以相反的极性施加电压,根据有无泄漏电流加以确认。具体地讲,通过施加 5V 相反极性的电压评价泄漏电流的有无。

实施例 1 和以下所示的实施例 2 及比较例 1~3 的测定结果示于表 1。

表 1

	驱动电压 (@1,000nit)	半衰期 (L0=1,000 nit)	有无泄漏
实施例 1	5.8V	1,500h	无泄漏元件
比较例 1	7.5V	1,400h	无泄漏元件
实施例 2	6.3V	1,300h	无泄漏元件
比较例 2	7.8V	1,300h	无泄漏元件
比较例 3	6.6V	1,600h	有泄漏元件

#### 比较例 1

除了不形成无机化合物层以外,与实施例 1 完全相同地制作有机电致发光元件。

对这一有机电致发光元件进行与实施例 1 同样的评价。

#### 实施例 2

在与实施例 1 相同地清洗的带 ITO 透明电极线的玻璃基板的、形成有透明电极线一侧的面上,形成膜厚为 60nm 的 TBDB 层以覆盖上述透明电极。

这一膜具有空穴输送层的功能。

在此基础上，经蒸镀形成膜厚 40nm 的 H1。同时作为发光分子共蒸镀掺杂剂 D1。蒸镀比以重量比计为  $H1:D1=20:1$ 。这一膜具有发光层的功能。

再经蒸镀形成膜厚 20nm 的 Alq。其具有电子输送层的功能。

形成 Alq 膜后，在这一 Alq 膜上使用电阻加热板将三氧化钼和氟化铯共蒸镀 10nm。蒸镀的比率为相对于三氧化钼 10 nm，氟化铯膜厚为 0.1nm。这一膜具有无机化合物层的功能。

再无机化合物层上经蒸镀形成膜厚为 20nm 的 Alq，与实施例 1 相同地形成绝缘层及金属阴极，进而形成有机电致发光元件。

对这一有机电致发光元件进行与实施例 1 同样的评价。

#### 比较例 2

除了不形成无机化合物层以外，与实施例 2 完全相同地制作有机电致发光元件。对这一有机电致发光元件进行与实施例 1 同样的评价。

#### 比较例 3

除了 TBDB 层为一层、膜厚为 60nm 外，与比较例 1 完全相同地制作有机电致发光元件。对这一有机电致发光元件进行与实施例 1 同样的评价。

由上述测定结果可知，无论有无无机化合物层，半衰期没有差别，但是在形成无机化合物层的元件中，无论元件的层厚如何，驱动电压都会下降。

另一方面，在 105℃保存 100 小时后检查有机电致发光元件泄漏的有无时，空穴输送层变薄的比较例 3 的元件产生了泄漏。

根据本发明，可以提供具有厚膜结构且能够实现低电压驱动的有机电致发光元件。



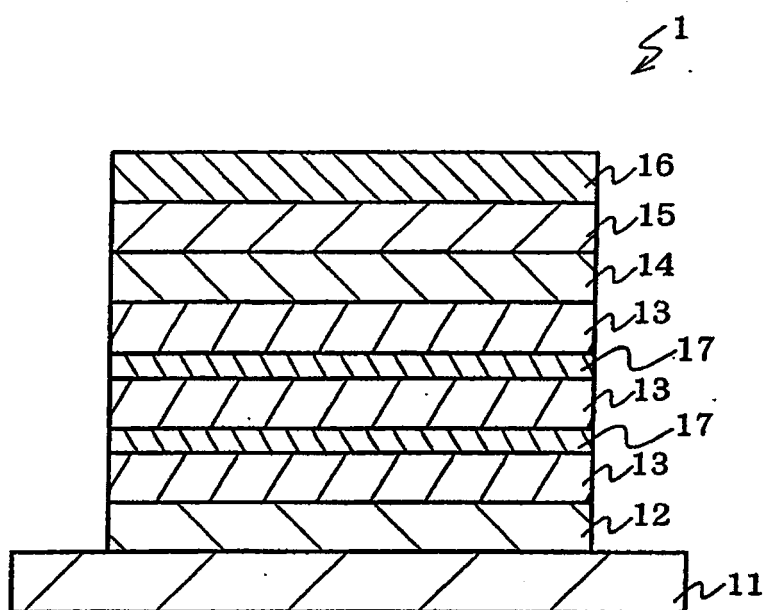


图 1

一种有机电致发光元件(1)，其具有形成一对电极的阳极(12)和阴极(16)及被夹持在电极之间的由有机化合物形成的发光层(14)，在阳极(12)或阴极(16)的其中至少一方与发光层(14)之间存在由有机化合物形成的电荷输送层(13)，而且电荷输送层(13)通过介入无机化合物层(17)形成为层叠结构。这种有机电致发光元件(1)不仅具有厚膜结构还能以低电压完成驱动。

