

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H05B 33/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480019027.X

[43] 公开日 2006年8月9日

[11] 公开号 CN 1817063A

[22] 申请日 2004.6.16
[21] 申请号 200480019027.X
[30] 优先权
 [32] 2003.7.2 [33] JP [31] 190630/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2004/008456 2004.6.16
[87] 国际公布 WO2005/009087 日 2005.1.27
[85] 进入国家阶段日期 2006.1.4
[71] 申请人 出光兴产株式会社
 地址 日本国东京都
[72] 发明人 福冈贤一 细川地潮

[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

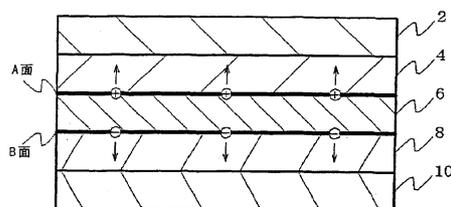
权利要求书5页 说明书41页 附图1页

[54] 发明名称

有机电致发光元件以及使用它的显示装置

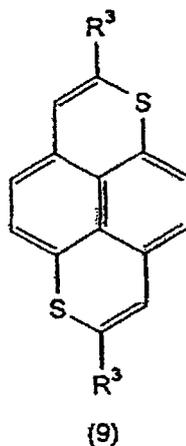
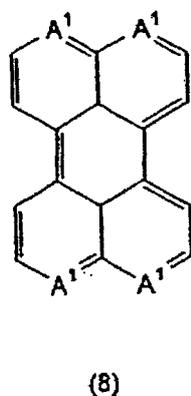
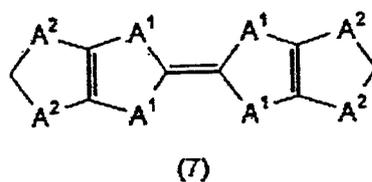
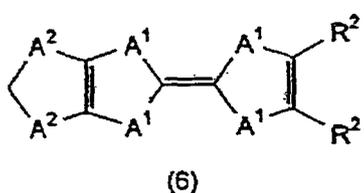
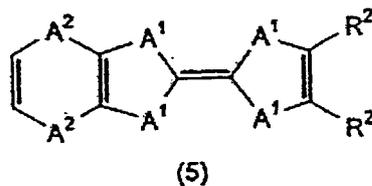
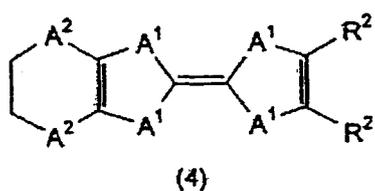
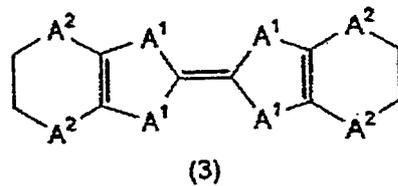
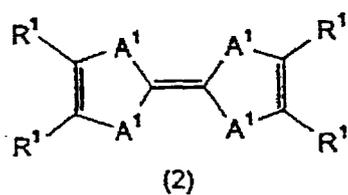
[57] 摘要

本发明提供一种有机电致发光元件，其中在阳极(10)和阴极(2)之间具有至少2层以上的发光层(4)、(8)，中间电极层(6)介于所述发光层(4)、(8)之间，所述中间电极层(6)是单层、或由多个层构成的层叠体，该中间电极层(6)中至少有一层是由显示 $0.001 \sim 10000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率的半导体性材料构成的。本发明的有机电致发光元件和使用该元件的显示装置效率高且寿命长。



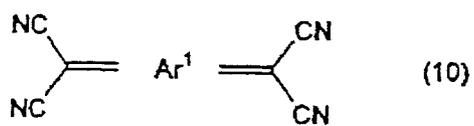
1. 一种有机电致发光元件，其中在阳极和阴极之间具有至少 2 层发光层，上述发光层之间介入有中间电极层，上述中间电极层是单层、或由多层构成的层叠体，该中间电极层中的至少一层是由显示 $0.001\sim 10000\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的电阻率的半导体性材料构成的层。
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中，所述半导体性材料是硫属化物。
3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中，所述半导体性材料由硫属化物和碱金属构成。
4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中，所述半导体性材料是导电性氧化物。
5. 如权利要求 4 所述的有机电致发光元件，其中，所述导电性氧化物包含过渡金属。
6. 如权利要求 5 所述的有机电致发光元件，其中，包含所述过渡金属的导电性氧化物是从 NbO_x 、 LaO_x 、 NdO_x 、 SmO_x 、 EuO_x 、 MoO_x 、 ReO_x 、 WO_x 、 OsO_x 、 IrO_x 、 PtO_x 中选择的至少一种氧化物，其中 $x=0.2\sim 5$ 。
7. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中，所述半导体性材料由作为含有过渡金属的导电性氧化物的接受体成分、和作为碱金属和/或碱土金属的给予体成分构成。
8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光元件，其中，所述接受体成分是从 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 、 Er_xNbO_3 、 La_xTiO_3 、 Sr_xVO_3 、 Ca_xCrO_3 、 Sr_xCrO_3 、 A_xMoO_3 、 AV_2O_5 中选择的至少一种氧化物，其中 $A=\text{K}$ 、 Cs 、 Rb 、 Sr 、 Na 、 Li 、 Ca ， $x=0.2\sim 5$ 。
9. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中，所述半导体性材料是下述通式 (1) 所示的导电性有机自由基盐，
$$\text{D}_y\text{A}_z \quad (1)$$
式中，D 是给予体性的分子或原子，A 是接受体性的分子或原子，y 是 1~5 的整数，z 是 1~5 的整数。

10. 如权利要求 9 所述的有机电致发光元件, 其中, 所述 D 是下述通式 (2) ~ (9) 所示的分子,

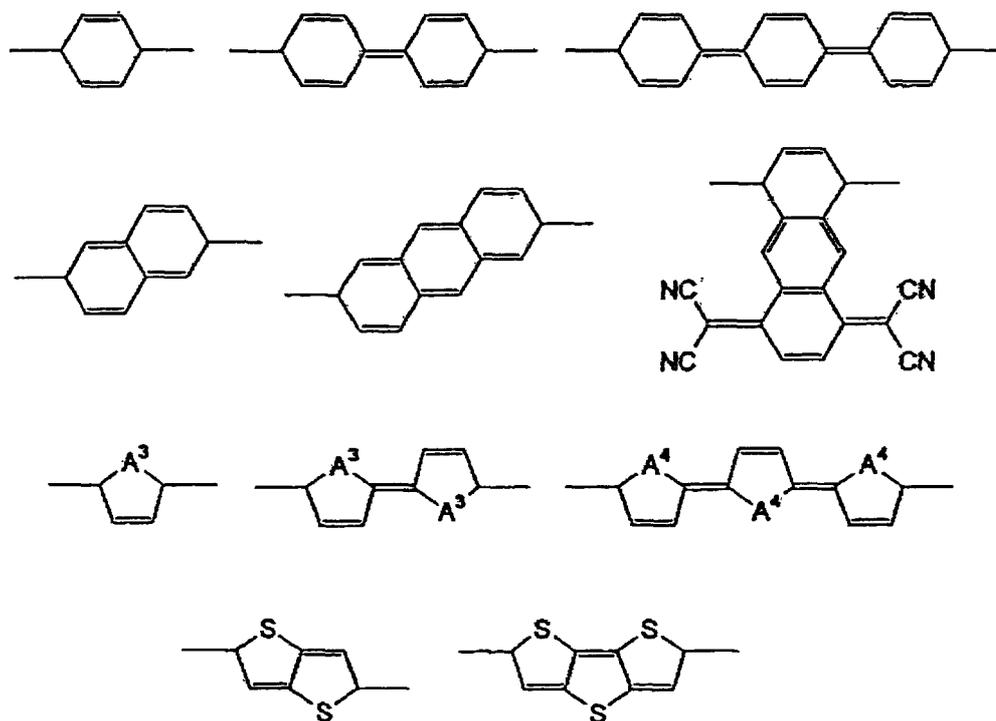


式中, A^1 是碳原子、硫原子、硒原子或碲原子, A^2 是碳原子、硫原子、硒原子、碲原子或氧原子, R^1 是氢原子或碳原子数为 1~50 的烷基, R^2 是碳原子数为 1~50 的烷基或碳原子数为 1~50 的硫代烷基, R^3 是氢原子、碳原子数为 1~50 的硫代烷基或碳原子数为 1~50 的硒代烷基, 它们相互独立。

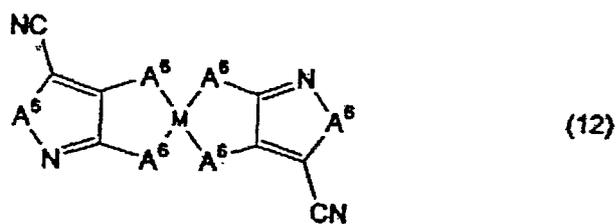
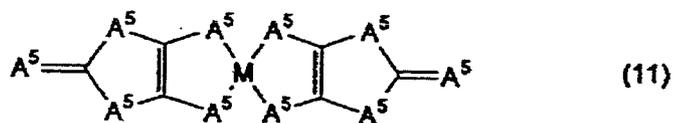
11. 如权利要求 9 所述的有机电致发光元件, 其中, 所述 A 是下述通式 (10) ~ (13) 所示的分子,

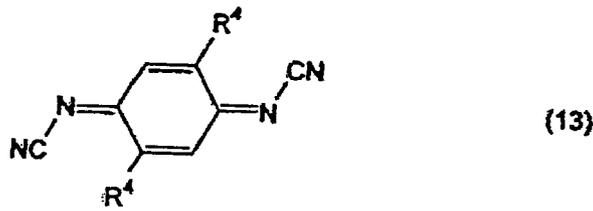


式中，Ar¹ 是可以由卤素取代的下式所示的有机基团，



其中，A³ 是氧原子、硫原子或硒原子，A⁴ 是硫原子或硒原子，它们相互独立，





式中， A^5 是碳原子、硫原子、硒原子、碲原子或氧原子， A^6 是碳原子、硫原子、硒原子或碲原子， M 是镍原子、钯原子、铂原子或锌原子， R^4 是氢原子、卤原子、碳原子数为 1~50 的烷基，或碳原子数为 1~50 的烷氧基，它们相互独立。

12. 如权利要求 11 所述的有机电致发光元件，其中，所述的 D 是碱金属或碱土金属。

13. 一种有机电致发光元件，其中在阳极和阴极之间具有至少 1 层发光层，所述阴极含有至少一种金属氧化物，所述阴极的透光率为 80% 以上。

14. 如权利要求 13 所述的有机电致发光元件，其中，在所述阴极上具有由透明性物质构成的密封膜，所述密封膜的面积大于所述阴极和阳极重叠的发光区域的面积。

15. 如权利要求 14 所述的有机电致发光元件，其中，所述透明性物质是从 Si、Ge、Mg、Ta、Ti、Zn、Sn、In、Pb 和 Bi 中选择的至少一种元素的氧化物、氮化物或氮氧化物。

16. 如权利要求 14 所述的有机电致发光元件，其中，所述透明性物质是从 Mo、V、Cr、W、Ni、Co、Mn、Ir、Pt、Pd、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er 和 Yb 中选择的至少一种元素的氧化物、氮化物或氮氧化物。

17. 如权利要求 13 所述的有机电致发光元件，其中，所述阴极中的给予体成分含量为 2~20wt%。

18. 一种有机电致发光元件，其中在阳极和阴极之间具有 1 层以上的发光层，在所述阳极和至少一个发光层之间、以及所述阴极和至少一个发光层之间介入有双极性电荷注入层。

19. 如权利要求 18 所述的有机电致发光元件，其中，

所述双极性电荷注入层由至少一种给予体成分、和至少一种接受体成分构成。

20. 如权利要求 19 所述的有机电致发光元件，其中，所述接受体成分是过渡金属的氧化物或氮化物。

21. 如权利要求 19 所述的有机电致发光元件，其中，所述给予体成分是碱金属和/或碱土金属。

22. 如权利要求 18 所述的有机电致发光元件，其中，所述双极性电荷注入层由从 Cs、Li、Na 和 K 中选择的至少一种元素的单质，和从 MoO_x 、 VO_x 、 ReO_x 、 RuO_x 、 WO_x 、 ZnO_x 、 TiO_x 、 CuO_x 中选择的至少一种氧化物的混合物构成，其中 $x=0.5\sim 5$ 。

23. 如权利要求 22 所述的有机电致发光元件，其中，所述单质的含量为 2~20wt%。

24. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其中，所述半导体材料的电阻率为 $0.001\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且不到 $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。

25. 一种有机电致发光元件，其中在阳极和阴极之间具有 1 层以上的发光层，所述阴极含有至少一种给予体成分、至少一种由金属氧化物构成的接受体成分，所述阴极的透光率是 80% 以上。

26. 如权利要求 1~12 和 24 中任意一项所述的有机电致发光元件，其中，所述中间电极层由所述双极性电荷注入层构成。

27. 如权利要求 18~23 和 25 中任意一项所述的有机电致发光元件，其中，所述阳极或所述阴极与双极性电荷注入层相同。

28. 一种显示装置，具有包含权利要求 1~25 中任意一项所述的有机电致发光元件的显示画面。

有机电致发光元件以及使用它的显示装置

技术领域

本发明涉及高效有机电致发光元件（有机 EL 元件）以及使用它的显示装置。

背景技术

有机电致发光元件作为高效发光器件近年来得到了迅速的发展。该有机 EL 元件由于是电流型元件，所以具有能获得高亮度发光的优点。但是，另一方面，由于是电流型元件，在其亮度高的情况下电流会增大，存在由布线的电阻引发的耗电量增大的缺点。

因此，为了解决这样的问题，至今提出了各种提高电流效率的改良方案。

例如有，通过层叠多个有机 EL 元件来叠加各个有机 EL 元件的发光光之后再取出，来提高电流效率的技术。例如，在美国专利第 5932895 号说明书中公开了叠置 RGB 元件的方法。但是，该方法中并不能提高发光效率，另外，还公开了通过层叠多个元件而获得高的效率的方法（参照特开平 11-312585 号公报、特开平 11-312584 号公报、特开 2003-45676 号公报）。但是，这些都不具有足够长的寿命。

因此，目前在有机 EL 元件的高效率化方面还存在较多有待解决的问题。

发明内容

本发明是鉴于上述情况而提出的，其目的在于，提供效率高且寿命长的有机 EL 元件和使用该元件的显示装置。

为了达到上述目的，本发明人进行了潜心研究，结果发现如果在有机 EL 元件的发光层之间设置由显示特定的电阻率的半导体性材料构成的中

间电极层就可以达到上述的目的，从而完成了本发明。

根据本发明，可以提供以下的有机电致发光元件等。

1.一种有机电致发光元件，其中在阳极和阴极之间具有至少 2 层以上的发光层，中间电极层介于上述发光层之间，

上述中间电极层是单一层、或由多层构成的层叠体，该中间电极层中至少有一层由显示 $0.001 \sim 10000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率的半导体性材料构成。

2.所述半导体性材料是硫属化物 (chalcogenide) 的 1 中所述的有机电致发光元件。

3.所述半导体性材料由硫属化物和碱金属构成的 1 中所述的有机电致发光元件。

4.所述半导体性材料是导电性氧化物的 1 中所述的有机电致发光元件。

5.所述导电性氧化物包含过渡金属的 4 中所述的有机电致发光元件。

6.所述包含过渡金属的导电性氧化物是从 NbO_x 、 LaO_x 、 NdO_x 、 SmO_x 、 EuO_x 、 MoO_x 、 ReO_x 、 WO_x 、 OsO_x 、 IrO_x 、 PtO_x ($x=0.2 \sim 5$) 中选择的至少一种氧化物的 5 中所述的有机电致发光元件。

7.所述半导体性材料由作为含有过渡金属的导电性氧化物的接受体成分、和作为碱金属和/或碱土金属的给予体成分构成的 1 中所述的有机电致发光元件。

8.所述接受体成分是从 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 、 Er_xNbO_3 、 La_xTiO_3 、 Sr_xVO_3 、 Ca_xCrO_3 、 Sr_xCrO_3 、 A_xMoO_3 、 AV_2O_5 ($\text{A}=\text{K}$ 、 Cs 、 Rb 、 Sr 、 Na 、 Li 、 Ca) ($x=0.2 \sim 5$) 中选择的至少一种氧化物的 7 中所述的有机电致发光元件。

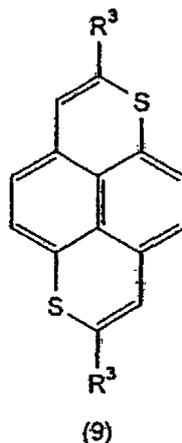
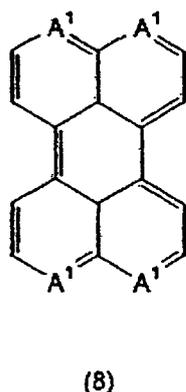
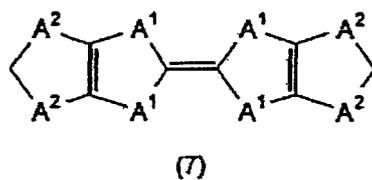
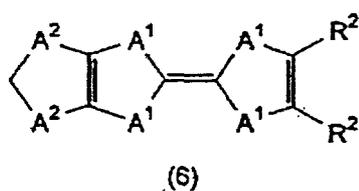
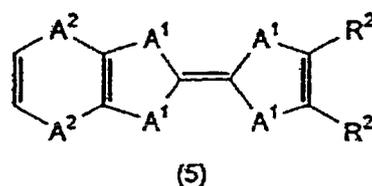
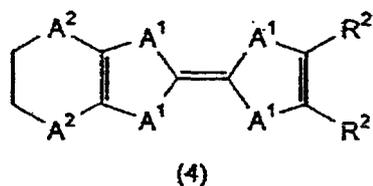
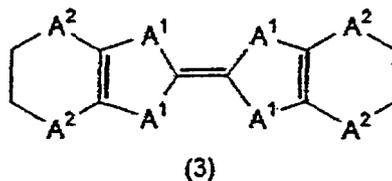
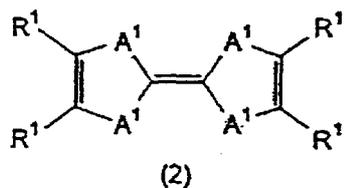
9.所述半导体性材料是由下述通式 (1) 所示的导电性有机自由基盐的 1 中所述的有机电致发光元件。



[式中，D 是给予体性的分子或原子，A 是接受体性的分子或原子，y 是 1~5 的整数，z 是 1~5 的整数。]

10.所述 D 是由下述通式 (2) ~ (9) 所示的分子的 9 中所述的有机电致发光元件。

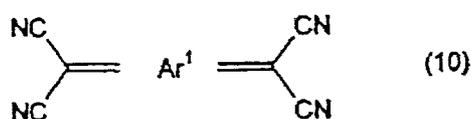
[化 1]



[式中, A^1 是碳原子、硫原子、硒原子或碲原子, A^2 是碳原子、硫原子、硒原子、碲原子或氧原子, R^1 是氢原子或碳原子数为 1~50 的烷基, R^2 是碳原子数为 1~50 的烷基或碳原子数为 1~50 的硫代烷基, R^3 是氢原子、碳原子数为 1~50 的硫代烷基或碳原子数为 1~50 的硒代烷基, 而且它们相互独立。]

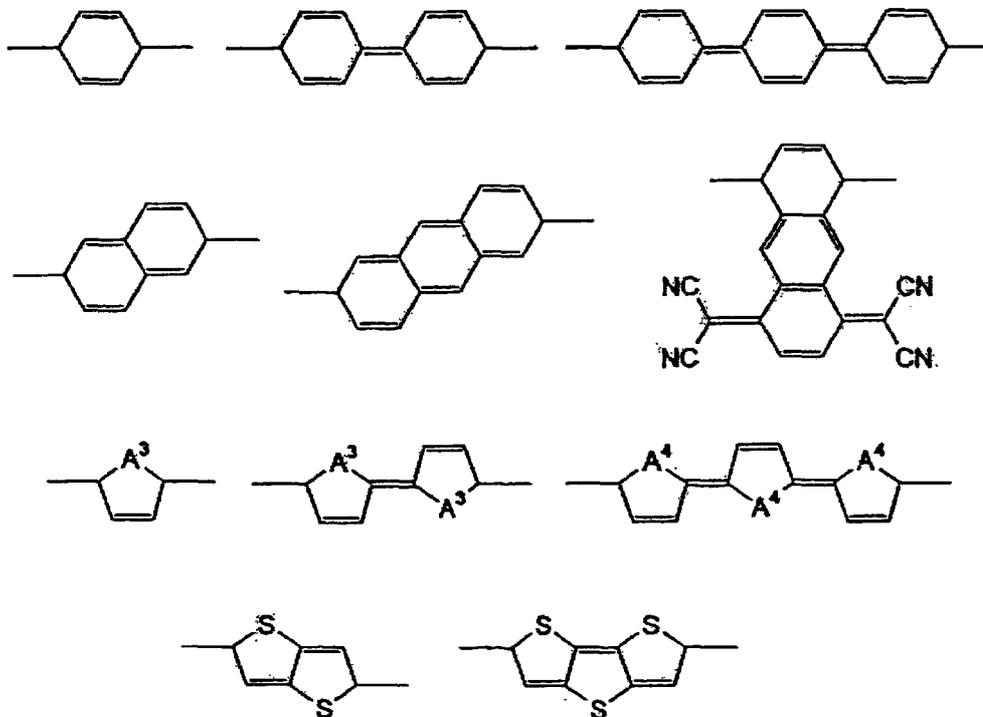
11. 所述 A 是用下述通式 (10) ~ (13) 所示的分子的 9 或 10 中所述的有机电致发光元件。

[化 2]

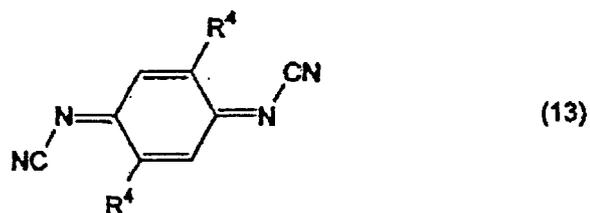
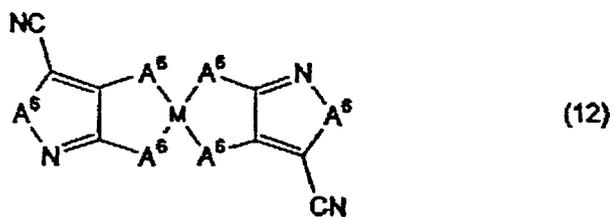
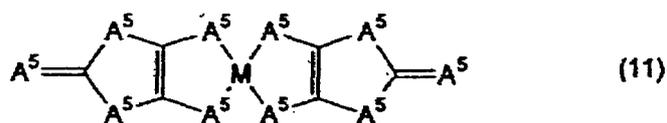


[式中, Ar^1 是可以由卤素取代的由[化 3]表示的有机基团 (A^3 是氧原子、硫原子或硒原子, A^4 是硫原子或硒原子, 而且它们相互独立)。]

[化 3]



[化 4]



[式中, A^5 是碳原子、硫原子、硒原子、碲原子或氧原子, A^6 是碳原子、硫原子、硒原子或碲原子, M 是镍原子、钯原子、铂原子或锌原子, R^4 是氢原子、卤原子、碳原子数为 1~50 的烷基, 或碳原子数为 1~50 的烷氧基, 它们相互独立。]

12.所述 D 是碱金属或碱土金属的 11 中所述的有机电致发光元件。

13.一种有机电致发光元件,其中在阳极和阴极之间具有至少 1 层以上的发光层,

所述阴极含有至少一种金属氧化物, 所述阴极的透光率为 80% 以上。

14.在所述阴极上具有由透明性物质构成的密封膜且所述密封膜的面积比所述阴极和阳极重叠而成的发光区域的面积大的 13 中所述的有机电致发光元件。

15.所述透明性物质是从 Si、Ge、Mg、Ta、Ti、Zn、Sn、In、Pb 和 Bi 中选择的至少一种元素的氧化物、氮化物或氮氧化物的 14 中所述的有机电致发光元件。

16.所述透明性物质是从 Mo、V、Cr、W、Ni、Co、Mn、Ir、Pt、Pd、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er 和 Yb 中选择的至少一种元素的氧化物、氮化物或氮氧化物的 14 中所述的有机电致发光元件。

17.所述阴极中的给予体成分含量为 2~20wt% 的 13-16 中的任一有机电致发光元件。

18.一种有机电致发光元件,其中在阳极和阴极之间具有 1 层以上的发光层, 并且所述阳极和至少一个发光层之间、以及所述阴极和至少一个发光层之间介入有双极性电荷注入层。

19.所述双极性电荷注入层由至少一种给予体成分、和至少一种接受体成分构成的 18 所述的有机电致发光元件。

20.所述接受体成分是过渡金属的氧化物或氮化物的 19 所述的有机电致发光元件。

21.所述给予体成分是碱金属和/或碱土金属的 19 或 20 所述的有机电致发光元件。

22.所述双极性电荷注入层由从 Cs、Li、Na 和 K 中选择的至少一种元素的单质, 和从 MoO_x 、 VO_x 、 ReO_x 、 RuO_x 、 WO_x 、 ZnO_x 、 TiO_x 、 CuO_x

($x=0.5\sim 5$) 中选择的至少一种氧化物的混合物构成的 18-21 中的任一有机电致发光元件。

23. 所述单质的含量为 2~20wt% 的 22 所述的有机电致发光元件。

24. 所述半导体材料的电阻率为 $0.001\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且不到 $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的 1 所述的有机电致发光元件。

25. 一种有机电致发光元件, 其中在阳极和阴极之间具有至少 1 层以上的发光层,

所述阴极含有至少一种给予体成分、和至少一种由金属氧化物构成的接受体成分, 且所述阴极的透光率是 80% 以上。

26. 所述中间电极层由所述双极性电荷注入层构成的 1-12 及 24 中所述的任一有机电致发光元件。

27. 所述阳极或所述阴极与双极性电荷注入层相同的 18-23 及 25、26 中所述的任一有机电致发光元件。

28. 一种显示装置, 具有包含 1-27 中所述的任一有机电致发光元件的显示画面。

附图说明

图 1 是表示中间电极层的功能的图。

具体实施方式

下面, 对本发明的有机 EL 元件 (A) ~ (C) 进行说明。

有机 EL 元件 (A): 在阳极和阴极之间至少具有 2 层以上的发光层, 中间电极层介于发光层之间, 中间电极层是单层、或由多层构成的层叠体, 该中间电极层的至少一层由显示 $0.001\sim 10000\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率的半导体性材料构成;

有机 EL 元件 (B): 在阳极和阴极之间具有至少 1 层以上的发光层, 阴极含有至少一种给予体成分、和至少一种由金属氧化物构成的接受体成分, 其透光率是 80% 以上;

有机 EL 元件 (C): 在阳极和阴极之间具有 1 层以上的发光层, 双极性电荷注入层介于阳极和至少一个发光层之间, 还介于阴极和至少一个发

光层之间。

首先，对本发明的有机 EL 元件 (A) 进行说明。

[中间电极层]

本发明的有机 EL 元件 (A) 中，在阳极和阴极之间具有至少 2 层以上的发光层，中间电极层介于这些发光层之间，所述的中间电极层由显示 $0.001 \sim 10000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率的半导体性材料构成。

由于中间电极层由显示上述电阻率的半导体材料构成，所以可以产生电子和空穴这两者。因此，可以向位于中间电极层两侧的两个任一发光层提供足够的载流子 (carrier)。

即，如图 1 所示，中间电极层 6 从与阴极 2 侧的发光层 4 接触的 A 面注入空穴，从与阳极 10 侧的发光层 8 接触的 B 面注入电子。

因为这样的中间电极层与发光层及其他有机层的粘附性良好，所以本发明的有机 EL 元件与以往的元件相比，可以使元件寿命更长。

作为中间电极层的材料，如果电阻率过小，容易出现漏电，如果电阻率过大，在驱动时电压会上升，所以优选显示 $0.001 \sim 10000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率的半导体性材料。特别优选 $0.01 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外，由于在薄膜状态下可以发挥功能，如果过厚会导致驱动电压的上升，因此膜厚优选为 $0.1 \sim 100 \text{nm}$ 。

构成中间电极层的材料，只要是显示上述电阻率的半导体性材料，就没有特别限制。但优选导电性氧化物或导电性有机自由基盐。

作为导电性氧化物，更优选含过渡金属的氧化物，例如可以举出从 NbO_x 、 LaO_x 、 NdO_x 、 SmO_x 、 EuO_x 、 MoO_x 、 ReO_x 、 WO_x 、 OsO_x 、 IrO_x 、 PtO_x ($x=0.2 \sim 5$) 中选择的至少一种氧化物。

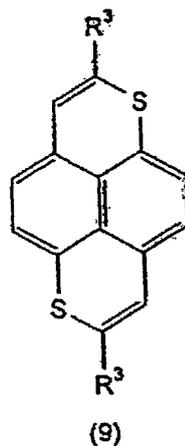
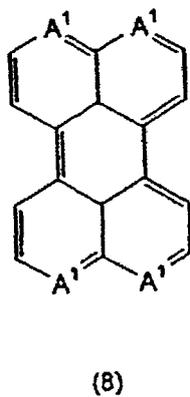
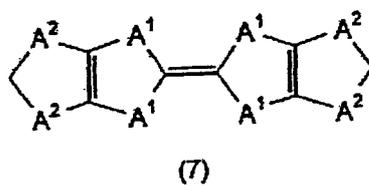
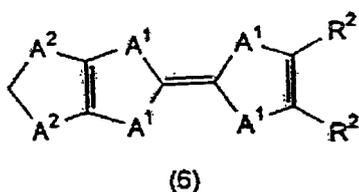
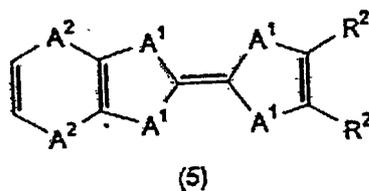
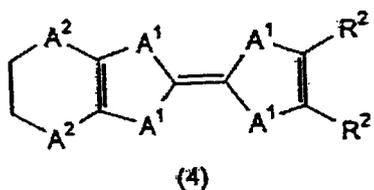
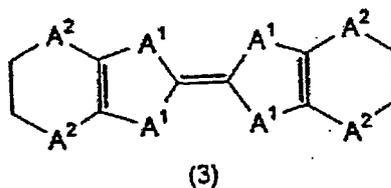
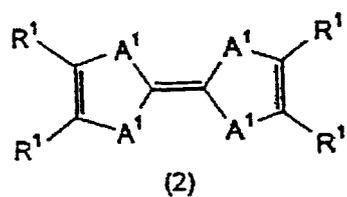
另外，作为优选的导电性有机自由基盐，可以举出用下述通式 (1) 表示的物质。



[式中，D 是给予体性的分子或原子，A 是受体性的分子或原子，y 是 1~5 的整数，z 是 1~5 的整数。]

在上述通式 (1) 中，D 优选为由下述通式 (2) ~ (9) 所示的分子。

[化 5]



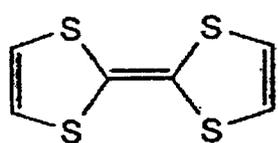
[式中, A^1 是碳原子、硫原子、硒原子或碲原子, A^2 是碳原子、硫原子、硒原子、碲原子或氧原子, R^1 是氢原子或碳原子数为 1~50 的烷基, R^2 是碳原子数为 1~50 的烷基或碳原子数为 1~50 的硫代烷基, R^3 是氢原子、碳原子数为 1~50 的硫代烷基或碳原子数为 1~50 的硒代烷基, 它们相互独立。]

在 $R^1 \sim R^3$ 中, 作为碳原子数为 1~50 的烷基, 可以举出甲基、乙基、

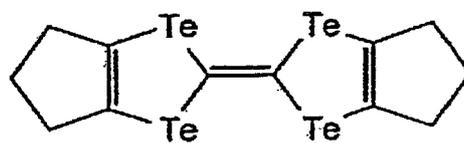
丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟基异丁基、1, 2-二羟基乙基、1, 3-二羟基异丙基、2, 3-二羟基-叔丁基、1, 2, 3-三羟基丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1, 2-二氯乙基、1, 3-二氯异丙基、2, 3-二氯-叔丁基、1, 2, 3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1, 2-二溴乙基、1, 3-二溴异丙基、2, 3-二溴-叔丁基、1, 2, 3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1, 2-二碘乙基、1, 3-二碘异丙基、2, 3-二碘-叔丁基、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-叔丁基、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-叔丁基、1, 2, 3-三氰基丙基、硝基甲基、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-叔丁基、1, 2, 3-三硝基丙基、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。另外, 作为碳原子数为 1~50 的硫代烷基、碳原子数为 1~50 的硒代烷基, 可以分别举出在上述烷基上结合了硫原子、硒原子的基团。

作为用上述通式 (2) ~ (9) 表示的分子的具体例子, 可以举出 TTT (四硫代丁省, tetrathiotetracene)、TPBP (tetraphenylbipyranylidene)、和下述的化合物。

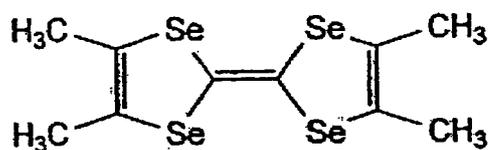
[化 6]



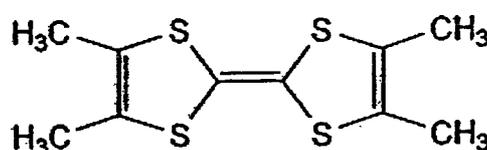
TTF



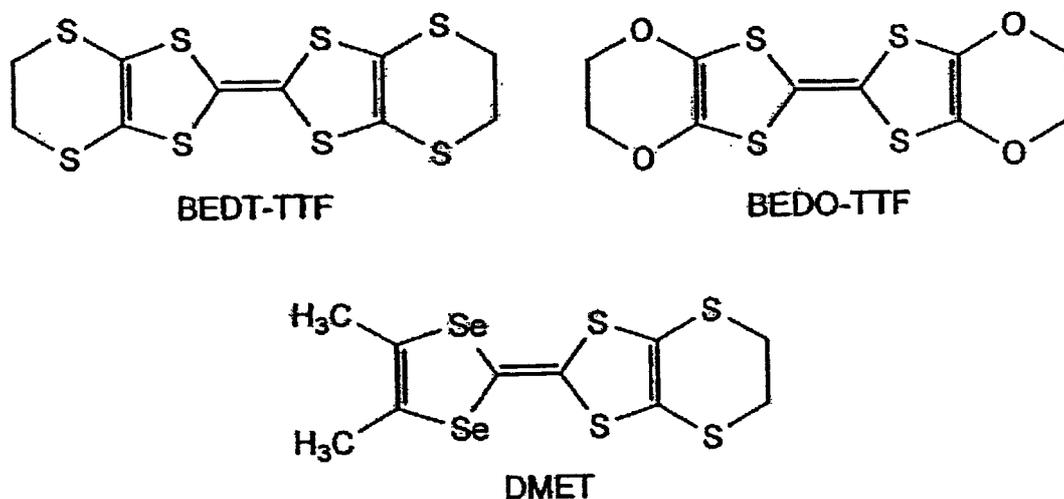
HMTTeF



TMTSF



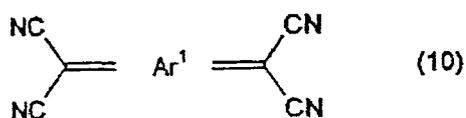
TMTTF



另外，作为 D，也优选 Li、K、Na、Rb、Cs 等碱金属，Ca 等碱土金属，La、NH₄ 等。如果在 A 为有机材料时组合这些，则更理想。

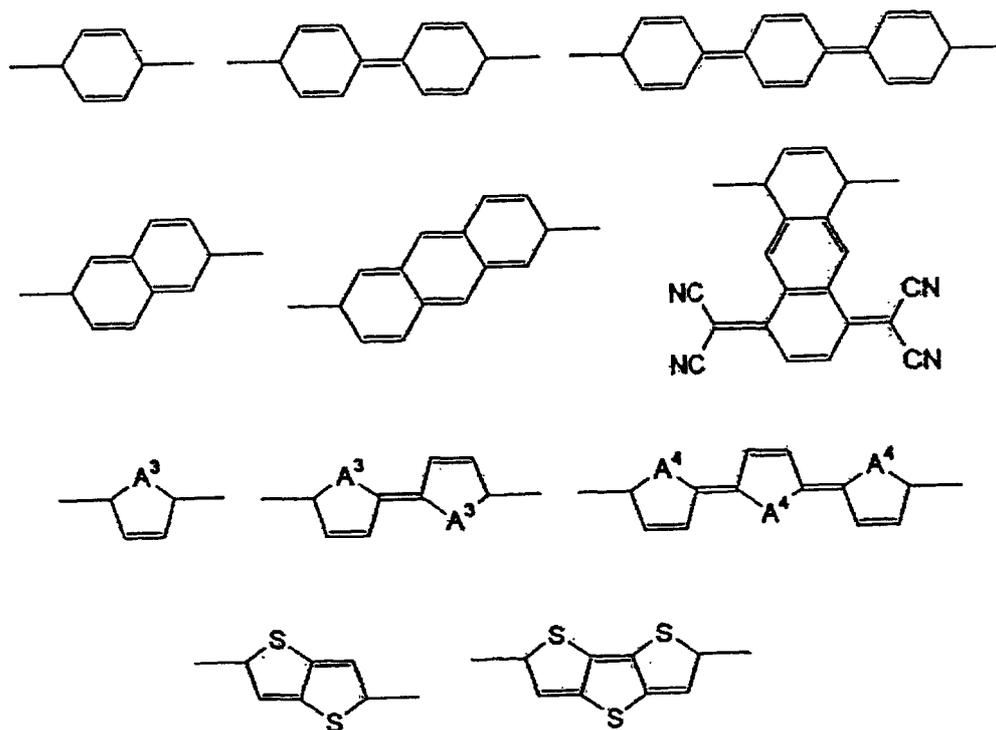
在上述通式 (1) 中，A 优选为用下述通式 (10) ~ (13) 表示的分子。

[化 7]

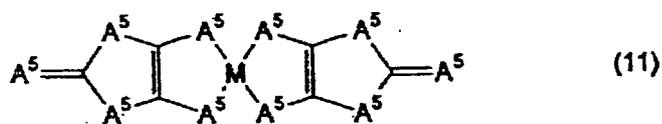


[式中，Ar¹ 是可以由卤素取代的[化 8]所示的有机基团 (A³ 是氧原子、硫原子或硒原子，A⁴ 是硫原子或硒原子它们相互独立)。]

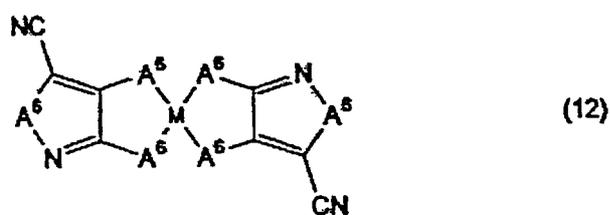
[化 8]



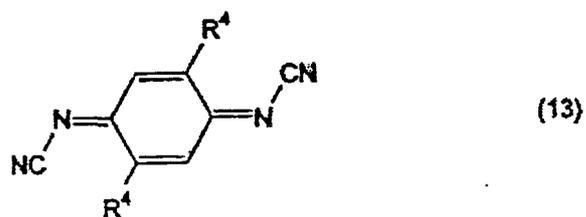
[化 9]



(11)



(12)



(13)

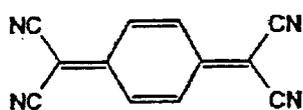
[式中, A^5 是碳原子、硫原子、硒原子、碲原子或氧原子, A^6 是碳原子、硫原子、硒原子或碲原子, M 是镍原子、钯原子、铂原子或锌原子,

R^4 是氢原子、卤原子、碳原子数为 1~50 的烷基，或碳原子数为 1~50 的烷氧基，它们相互独立。]

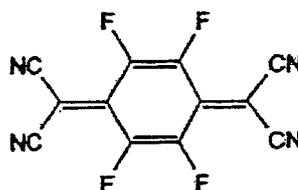
在 R^4 中，碳原子数为 1~50 的烷基与上述相同。另外，作为卤素，可以举出氯、溴等；作为碳原子数为 1~50 的烷氧基，可以举出在上述烷基上键合了氧原子的基团。

作为用上述通式 (10) ~ (13) 表示的分子的具体例子，可以举出以下所示的有机材料。

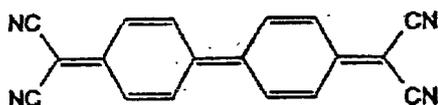
[化 10]



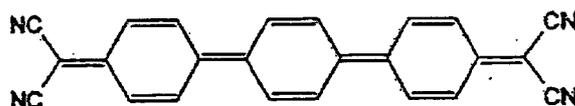
TCNQ



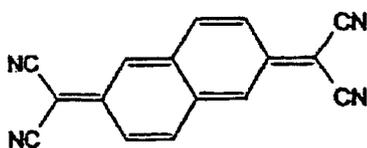
TCNQ-4F



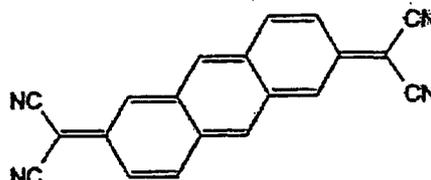
TCNDQ



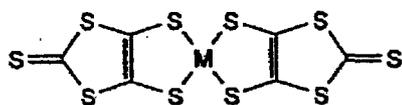
TCNTQ



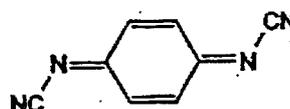
TNAP



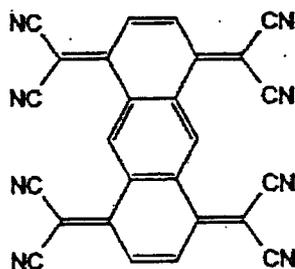
TNAT



M(dmit)₂



DCNQI



OCNAQ

另外, 作为 A, 也优选 TaF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 ReO_4 、 ClO_4 、 BF_4 、 $\text{Au}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CN})_4$ 、 CoCl_4 、 CoBr 、 I_3 、 I_2Br 、 IBr_2 、 AuI_2 、 AuBr_2 、 Cu_5I_6 、 CuCl_4 、 $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 、 FeCl_4 、 FeBr_4 、 MnCl_4 、 $\text{KHg}(\text{SCN})_4$ 、 $\text{Hg}(\text{SCN})_3$ 、 $\text{NH}_4(\text{SCN})_4$ 等。

另外, 半导体性材料优选由作为含有过渡金属的导电性氧化物的接受体成分、作为碱金属和/或碱土金属的给予体成分构成。

这里, 作为接受体成分, 优选使用从 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 、 Er_xNbO_3 、 La_xTiO_3 、 Sr_xVO_3 、 Ca_xCrO_3 、 Sr_xCrO_3 、 A_xMoO_3 、 AV_2O_5 ($\text{A}=\text{K}$ 、 Cs 、 Rb 、 Sr 、 Na 、 Li 、 Ca) ($x=0.2\sim 5$) 中选择的至少一种氧化物。

另外, 作为碱金属、碱土金属, 适合使用与上述相同的物质。

另外, 半导体性材料也优选为硫属化物。作为硫属化物, 优选 ZnSe 、 ZnS 、 TaS 、 TaSe 、 ZnO 等。

进而, 半导体性材料也可以由硫属化物和碱金属构成。作为优选的例子, 可以举出 LiZnSe 、 LiZnSi 、 LiZnO 、 LiInO 等。

在本发明中, 中间电极层可以是单层, 另外, 还可以是由多层 (2 层或 3 层以上) 构成的层叠体。当中间电极层是层叠体时, 其中的至少一层由半导体性材料构成即可。因此, 在本发明中, 可以将中间电极层作成由半导体性材料构成的多层的层叠体。

[发光层]

有机 EL 元件的发光层是兼具以下功能的层。即,

(1) 注入功能: 在外加电场时可以由阳极或者空穴注入层注入空穴, 由阴极或者电子注入层注入电子的功能

(2) 输送功能: 用电场的力使注入的电荷 (电子和空穴) 移动的功能

(3) 发光功能: 提供电子和空穴复合的场所, 并将其贡献于发光的功能

在本发明中, 就发光层而言, 可以在空穴的注入容易程度和电子的注入容易程度上存在差异, 另外, 也可以在用空穴和电子的迁移率表示的输送能力方面存在差异, 而优选移动任一方的电荷。

作为形成发光层的方法，例如可以应用蒸镀法、旋涂法、LB 法等公知的方法。

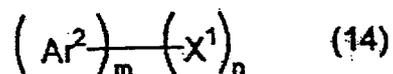
发光层特别优选为分子堆积膜。

这里，分子堆积膜是指由气相状态的材料化合物沉积形成的薄膜、溶液状态或液相状态的材料化合物发生固体化而形成的膜，通常该分子堆积膜和由 LB 法形成的薄膜（分子累积膜），可以通过凝聚结构、高次结构的差异或由此引起的功能的差异来进行区分。

另外，如在特开昭 57-51781 号公报所公开，将树脂等粘合剂和材料化合物溶解于溶剂制成溶液之后，采用旋涂法等使其薄膜化，也可以形成发光层。

用于发光层的基质（host）材料，可以使用作为长寿命的发光材料而公知的材料，优选使用由下述通式（14）所示的材料作为发光材料的基质材料。但是，并不限于下述的材料。

[化 11]



[式中， Ar^2 是环碳原子数为 6~50 的芳香族环， X^1 是取代或者未取代的环碳原子数为 6~60 的芳香族基、取代或者未取代的环原子数为 5~50 的芳香族杂环基、取代或者未取代的碳原子数为 1~50 的烷基、取代或者未取代的碳原子数为 1~50 的烷氧基、取代或者未取代的碳原子数为 1~50 的芳烷基、取代或者未取代的环原子数为 5~50 的芳氧基、取代或者未取代的环原子数为 5~50 的芳硫基、取代或者未取代的碳原子数为 1~50 的羧基、取代或者未取代的苯乙烯基、卤素基、氰基、硝基、羟基， m 是 1~5 的整数， n 是 0~6 的整数。]

作为 Ar^2 的具体例子，可以举出苯环、萘环、蒽环、联苯环、薹环、蒾环、芴环、芘环、菲环、荧蒽环、醋菲烯环、三邻亚苯环、芘环、1,2-苯并菲（chrysene）环、并四苯环、苝环、花环、戊芬环、并五苯环、亚四苯基（tetraphenylene）环、己芬环、并六苯环、玉红省环、晕苯（coronene）

环、联三萜环等。

其中，优选苯环、萘环、蒽环、茈萘环、芴环、菲环、荧蒽环、9，10-一苯并菲环、芘环、1，2-一苯并菲环、花环、联三萜环等。进一步优选苯环、萘环、蒽环、芴环、菲环、荧蒽环、芘环、1，2-一苯并菲环、花环等。

在取代基 X^1 中，作为取代或者未取代的环碳原子数为 6~50 的芳香族基的例子，可以举出苯基、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、对联三苯-4-基、对联三苯-3-基、对联三苯-2-基、间联三苯-4-基、间联三苯-3-基、间联三苯-2-基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、邻叔丁基苯基、对(2-苯基丙基)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''-叔丁基-对三联苯-4-基、2-芴基、9，9-二甲基-2-芴基、3-荧蒽基等。

优选苯基、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、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、对叔丁基苯基、2-芴基、9，9-二甲基-2-芴基、3-荧蒽基等。

作为取代或者未取代的环原子数为 5~50 的芳香族杂环基的例子，可以举出 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-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基、

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-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-呋喃基、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-叔丁基吡咯-4-基、3-(2-苯基丙基)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-叔丁基-1-吡啶基、4-叔丁基-1-吡啶基、2-叔丁基-3-吡啶基、4-叔丁基-3-吡啶基等。

作为取代或者未取代的碳原子数为1~50的烷基的例子,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、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-叔丁基、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-叔丁基、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-叔丁基、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-叔丁基、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-叔丁基、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-叔丁基、1,2,3-三氰基丙基、硝基甲基、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-叔丁基、1,2,3-三硝基丙基、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。

取代或者未取代的碳原子数为1~50的烷氧基是用-OY表示的基团,作为Y的例子,可以举出与上述烷基相同的基团。

作为取代或者未取代的碳原子数为1~50的芳烷基的例子,可以举出苄基、1-苄乙基、2-苄乙基、1-苄基异丙基、2-苄基异丙基、苄基叔丁基、 α -萘甲基、1- α -萘乙基、2- α -萘乙基、1- α -萘异丙基、2- α -萘异丙基、 β -萘甲基、1- β -萘乙基、2- β -萘乙基、1- β -萘异丙基、2- β -萘异丙基、1-吡咯基甲基、2-(1-吡咯基)乙基、对甲基苄基、间甲基苄基、邻甲基苄基、对氯苄基、间氯苄基、邻氯苄基、对溴苄基、间溴苄基、邻溴苄基、对碘苄基、间碘苄基、邻碘苄基、对羟基苄基、间羟基苄基、邻羟基苄基、对氨基苄基、间氨基苄基、邻氨基苄基、对硝基苄基、间硝基苄基、邻硝基苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1-羟基-2-苄基异丙基、1-氯-2-苄基异丙基等。

作为取代或者未取代的环原子数为 5~50 的芳氧基、取代或者未取代的环原子数为 5~50 的芳硫基,分别由 $-OY'$ 、 $-SY''$ 表示。作为 Y' 和 Y'' 的例子,可以举出与上述芳香族基团和芳香族杂环基团相同的基团。

取代或未取代的碳原子数为 1~50 的羧基可用 $-COOY'''$ 表示。作为 Y''' 的例子,可以举出与上述 Y 相同的基团。

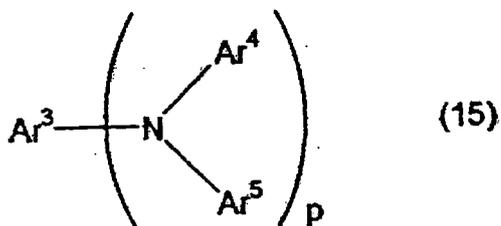
作为取代或者未取代的苯乙烯基的例子,可以举出 2-苯基-1-乙烯基、2,2-二苯基-1-乙烯基、1,2,2-三苯基-1-乙烯基等。

作为卤素基的例子,可以举出氟、氯、溴、碘等。

m 优选为 1~2 的整数, n 优选为 0~4 的整数。另外,当 $m \geq 2$ 时,多个 Ar^2 可以彼此相同或不同。另外,当 $n \geq 2$ 时,多个 X^1 可以彼此相同或不同。

另外,也可以向发光层中添加掺杂剂。作为掺杂剂可以分别使用作为寿命长的发光材料而公知的物质,优选将用下述通式[15]表示的材料用作发光材料的掺杂材料。但是,未必限于下述材料。

[化 12]



[式中, $Ar^3 \sim Ar^5$ 是取代或未取代的环碳原子数为 6~50 的芳香族基团、或者、取代或未取代的苯乙烯基, p 是 1~4 的整数。]

在取代基 $Ar^3 \sim Ar^5$ 中,作为取代或未取代的环碳原子数为 6~50 的芳香族基团、或者、取代或未取代的苯乙烯基的例子,可以举出与上述通式(14)的 X^1 相同的基团。

另外,当 $p \geq 2$ 时,多个 Ar^4 、 Ar^5 可以彼此相同,也可以彼此不同。

[阳极]

有机薄膜 EL 元件的阳极担负着将空穴注入到空穴输送层或者发光层的任务,在具有 4.5eV 以上的功函数的情况下效果较好。作为用于本发明的阳极材料的具体例子,可以适当使用氧化铟锡合金(ITO)、氧化锌锡合

金 (IZO)、氧化锡 (NESA)、金、银、铂、铜等。

阳极可以通过将这些电极物质用蒸镀法或喷射法等方法形成为薄膜来制作。

在本发明中,当从阳极取出源自发光层的发射光时,优选阳极相对于发射光的透射比大于 10%。另外,阳极的薄片电阻优选为数百 Ω/\square 以下。阳极的膜厚也根据材料的不同而不同,但是通常在 10nm~1 μm 、优选在 10~200nm 的范围内选择。

[阴极]

作为阴极,可以使用将功函数小 (4eV 以下) 的金属、合金、导电性化合物和它们的混合物用作电极物质的材料。作为这样的电极物质的具体例子,可以举出钠、钠-钾合金、镁、锂、镁-银合金、铝/氧化铝、铯、钙、铝-锂合金、铟、稀土金属、碱硫属化物、碱土硫属化物等。

该阴极可以通过蒸镀或溅射等方法使这些电极物质形成为薄膜来制作。

在本发明中,当从阴极取出源自发光层的发射光时,优选阴极相对于发射光的透射比大于 10%。

另外,作为阴极的薄片电阻优选为数百 Ω/\square 以下。膜厚通常在 10nm~1 μm 、优选为 50~200nm。

接着,对本发明的有机 EL 元件 (B) 进行说明。另外,阳极和发光层因为与有机 EL 元件 (A) 相同,所以省略其说明。

[上取出构成]

有机 EL 元件 (B) 具有从阴极取出发射光的结构。当用 TFT (THIN FILM TEANSISTOR) 起动有机 EL 元件时,如果采用在通常的元件中使用的基板取出方式,则存在如下问题:由于上的 TFT 等,数值孔径小,无法得到作为显示器所足够大的亮度。为此,就光的取出方法而言,较为有效的是从基板的相反侧即阴极侧取出的技术,而不是通常的从基板侧取出的方式。

但是,如果如上所述地改变取出光的方向,需要在取出方向上配置透明的电极。在有机 EL 元件中,通常使用 ITO 作为透明电极,而若要得到良好的 ITO 膜,必须使基板温度在 200°C 以上。但是,由于有机 EL 元件

是由有机物构成的，在 200℃下会因层结构的变化等而导致元件的劣化。为此，无法将 ITO 用作光取出侧的电极。

因此，本发明人将阴极构成为如下。

[阴极]

有机 EL 元件 (B) 的阴极包括至少一种给予体成分、至少一种由金属氧化物构成的接受体成分。

这里，作为给予体成分，例如可以举出碱金属、碱土金属等；作为接受体成分，例如可以举出过渡金属氧化物等。

由给予体成分和金属氧化物的接受体成分构成的材料，因为作为阴极可以有效地注入电子，而且透过率高，所以在从阴极取出光的构成中效果出色。例如，如果只含给予体成分，则即使作为阴极具有出色的电子注入功能，有时其透明性也有可能较差。另外，金属氧化物虽然透明，但不具有作为阴极的功能。因此，通过以最佳浓度混合两者，可同时具备透明性和电子注入性。为了确保透明性，金属氧化物优选更多，优选为 50wt% 以上。另外，当给予体成分过少时，无法注入电子，因此优选为 2~20wt%。另外，膜厚优选在 0.1nm~10 μ m 的范围内，但若要发挥薄膜的功能，使电流流过，膜厚特别优选为 0.5nm~1 μ m。

另一方面，将 LiF/Al 层叠而作为阴极使用的方法，在本领域中是广泛使用的。但是，即使层叠 LiF 和 ITO，也不能发挥阴极的功能，所以效率低。另外，虽然可通过作成 LiF/Al/ITO 来发挥阴极的功能，但因为使用金属铝，即使使 Al 的膜厚变薄，也会在很大程度上发生由 Al 的反射导致的干涉效果的影响。为此，需要透明性更高的阴极。

当将金属氧化物作为阴极时，如果为了减小电阻而增加膜厚，则有可能使透过率降低。此时，通过与辅助布线组合使用，可以降低在向像素提供电流的经路上产生的电阻。

另外，本发明中作为阴极使用的是金属氧化物，所以稳定性出色，连续驱动的半衰寿命也得到了延长。

[透过率]

就有机 EL 元件 (B) 而言，阴极的透光率为 80% 以上，优选为 90% 以上。这里，透过率至少涉及有机 EL 元件的发光成分的波长区域的光，

表示入射光和透过光的强度之比。透过率越高，越透明，发光效率越不会降低，所以优选。

另外，若要提高光取出效率，各层的折射率和膜厚的设计非常重要。即使是单层的透明材料，通过层叠，也可使之在界面发生反射等。

[密封膜]

有机 EL 元件 (B) 中，优选在阴极上具有由透明性物质构成的密封膜，该密封膜的面积比阴极和阳极重叠的发光区域的面积大。

密封膜的任务主要是避免大气中含有的水分或氧与有机 EL 元件接触。因此，越不会使氧或水分透过越优选。氧透过率越少越优选，但特别优选为 $0.01\text{ml/m}^2/\text{day}$ 以下。水分透过率越少越优选，但特别优选为 $0.01\text{ml/m}^2/\text{day}$ 以下。

作为构成密封膜的透明性物质，具体地说，特别优选 Si、Ge、Mg、Ta、Ti、Zn、Sn、In、Pb、Bi 的氧化物，氮化物或氮氧化物。另外，也优选 Mo、V、Cr、W、Ni、Co、Mn、Ir、Pt、Pd、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Yb 的氧化物、氮化物或氮氧化物。

当密封膜的膜厚过薄时，无法得到足够的密封效果，当与元件的膜厚相比过厚时，有时由于密封膜的应力会使元件发生泄漏。因此，优选 $10\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ ，特别优选 $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 。作为成膜方法特别优选真空蒸镀、喷溅法、EB 法、CVD 法、涂布法等，但特别优选真空蒸镀法或喷溅法。

另外，密封方法没有必要限制成只用密封膜进行，可以与其他方法组合使用。具体地说，透明的密封罐或密封板可以使用玻璃、石英等无机透明材料，或聚碳酸酯、聚氟乙烯、聚乙烯等透明塑料。

接着，对本发明的有机 EL 元件 (C) 进行说明。其中，因为阴极、阳极和发光层与有机 EL 元件 (A) 相同，所以省略说明。

[双极性电荷注入层]

双极性电荷注入层是可以将空穴和电子都注入到发光层的材料。通常，注入电子和空穴的特性完全不同，当不层叠单一的物质而使用单层时，可以同时产生电子和空穴的材料是金属。在由电子的能级构成的能带中有费米能，所以电子可被非常小的能量激发，大量产生室温下被热激发的电

子。因此，金属可以大量产生电子和空穴。但是，通常的有机物在电子和空穴的能级之间存在数 eV 的能量差，若要使金属的费米能与电子和空穴中某一个的能级对应时，与另一方的能级的能量差会变大。因此，金属相对于通常的有机物来说，不适合用作双极性电荷注入层。

但是，只要使用双极性电荷注入层，即使在发光层的两侧用相同的材料夹持，也能够得到足够的发光效率。双极性电荷注入层的具体电子结构目前还不清楚，但本发明人等发现，虽然使用了完全相同的材料，但空穴和电子都可以有效地注入。如果没有双极性，则在空穴注入和电子注入中使用相同的材料时，电子和空穴之一会过量，导致电流效率的下降。

作为这样的材料，优选含有给予体成分和接受体成分。更为具体地说，作为接受体成分，优选过渡金属的氧化物或氮化物，作为给予体成分，优选碱金属和/或碱土金属。更优选为从 Cs、Li、Na 和 K 中选择的至少一种元素的单质，和从 MoO_x 、 VO_x 、 ReO_x 、 RuO_x 、 WO_x 、 ZnO_x 、 TiO_x 、 CuO_x 、 $(x=0.5\sim 5)$ 中选择的至少一种氧化物的混合物。就给予体成分和接受体成分的混合比而言，只要具有双极性就没有特别限制，但优选给予体成分占 2~20wt%。

另外，双极性电荷注入层优选在光学性方面是透明的。膜厚优选为 0.1nm~10 μm ，但为了发挥薄膜功能并使电流流过，膜厚特别优选为 0.5nm~1 μm 。

在本发明中，可以将该双极性电荷注入层用作有机 EL 元件 (A) 的中间电极层。另外，也可以用作有机 EL 元件 (C) 的阴极或阳极。

接着，对本发明的有机 EL 元件 (A)~(C) 中的其他构成进行说明。

[空穴注入 / 输送层]

空穴注入 / 输送层是辅助空穴注入到发光层并输送至发光领域的层，空穴迁移率大，电离能通常为 5.5eV 以下，比较小。作为这样的空穴注入 / 输送层，优选在较低的电场强度下将空穴输送至发光层的材料，而且空穴的迁移率优选在施加例如 $10^4\sim 10^6\text{V/cm}$ 的电场时至少为 $10^{-4}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ 。

作为形成空穴注入 / 输送层的材料，只要是具有上述优选的性质的物质，就没有特别的限制，可以从以往在光传导材料中通常用作空穴的电荷输送材料的材料、或用于 EL 元件的空穴注入层的公知的材料中选择任意

的材料而使用。

作为具体例子,例如可以举出三唑衍生物(参考美国专利 3112197 号说明书等)、噁二唑衍生物(参考美国专利 3189447 号说明书等)、咪唑衍生物(参考特公昭 37-16096 号公报等)、聚芳基烷烃衍生物(参考美国专利 3615402 号说明书、美国专利第 3820989 号说明书、美国专利第 3542544 号说明书、特公昭 45-555 号公报、特公昭 51-10983 号公报、特开昭 51-93224 号公报、特开昭 55-17105 号公报、特开昭 56-4148 号公报、特开昭 55-108667 号公报、特开昭 55-156953 号公报、特开昭 56-36656 号公报等)、吡唑啉衍生物以及吡唑啉酮衍生物(参考美国专利第 3180729 号说明书、美国专利第 4278746 号说明书、特开昭 55-88064 号公报、特开昭 55-88065 号公报、特开昭 49-105537 号公报、特开昭 55-51086 号公报、特开昭 56-80051 号公报、特开昭 56-88141 号公报、特开昭 57-45545 号公报、特开昭 54-112637 号公报、特开昭 55-74546 号公报等)、苯二胺衍生物(参考美国专利第 3615404 号说明书、特公昭 51-10105 号公报、特公昭 46-3712 号公报、特公昭 47-25336 号公报、特开昭 54-53435 号公报、特开昭 54-110536 号公报、特开昭 54-119925 号公报等)、芳基胺衍生物(参考美国专利第 3567450 号说明书、美国专利第 3180703 号说明书、美国专利第 3240597 号说明书、美国专利第 3658520 号说明书、美国专利第 4232103 号说明书、美国专利第 4175961 号说明书、美国专利第 4012376 号说明书、特公昭 49-35702 号公报、特公昭 39-27577 号公报、特开昭 55-144250 号公报、特开昭 56-119132 号公报、特开昭 56-22437 号公报、西德专利第 1110518 号说明书等)、氨基取代查耳酮衍生物(参考美国专利第 3526501 号说明书等)、噁唑衍生物(公开于美国专利第 3257203 号说明书等中的化合物)、苯乙烯葱衍生物(参考特开昭 56-46234 号公报等)、茚酮衍生物(参考特开昭 54-110837 号公报等)、臞衍生物(参考美国专利第 3717462 号说明书、特开昭 54-59143 号公报、特开昭 55-52063 号公报、特开昭 55-52064 号公报、特开昭 55-46760 号公报、特开昭 55-85495 号公报、特开昭 57-11350 号公报、特开昭 57-148749 号公报、特开平 2-311591 号公报等)、芪衍生物(参考特开昭 61-210363 号公报、特开昭第 61-228451 号公报、特

开昭 61-14642 号公报、特开昭 61-72255 号公报、特开昭 62-47646 号公报、特开昭 62-36674 号公报、特开昭 62-10652 号公报、特开昭 62-30255 号公报、特开昭 60-93455 号公报、特开昭 60-94462 号公报、特开昭 60-174749 号公报、特开昭 60-175052 号公报等)、硅氮烷 (silazane) 衍生物 (美国专利第 4950950 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)、公开于特开平 1-211399 号公报的导电性高分子低聚物 (特别是噻吩低聚物) 等。

作为空穴注入层的材料,除了上述的物质,还可以使用卟啉 (ポルフィリン) 化合物 (公开于特开昭 63-2956965 号公报等中的化合物)、芳香族叔胺化合物和苯乙烯胺化合物 (参考美国专利第 4127412 号说明书、特开昭 53-27033 号公报、特开昭 54-58445 号公报、特开昭 54-149634 号公报、特开昭 54-64299 号公报、特开昭 55-79450 号公报、特开昭 55-144250 号公报、特开昭 56-119132 号公报、特开昭 61-295558 号公报、特开昭 61-98353 号公报、特开昭 63-295695 号公报等),特别优选使用芳香族叔胺化合物。

另外,还可以举出在美国专利第 5061569 号中记载的在分子内具有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 (NPD), 还可以举出在特开平 4-308688 号公报中记载的三苯胺单元被连接成三个星爆 (star burst) 型的 4, 4', 4''-三(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)三苯胺 (MTDATA) 等。

此外,作为发光层的材料,除了上述的芳香族二次甲基系化合物之外,p 型 Si、p 型 SiC 等无机化合物也可以用作空穴注入层的材料。

空穴注入 / 输送层可以通过对上述化合物用例如真空蒸镀法、旋涂法、浇注法、LB 法等公知的方法进行薄膜化而形成。对空穴注入 / 输送层的膜厚没有特别的限制,但是通常为 5nm~5 μ m。该空穴注入 / 输送层可以由上述材料中的一种或者二种以上组成的一层构成,或者也可以是由与上述空穴注入 / 输送层不同种的化合物组成的空穴注入 / 输送层层叠而成的层。

[有机半导体层]

有机半导体层是帮助空穴向发光层的注入或者电子向发光层的注入

的层，适合使用具有 10^{-10} S/cm 以上的电导率的层。作为这种有机半导体层的材料，可以使用含噻吩低聚物或在特开平 8-193191 号公报中公开的含芳基胺低聚物等导电性低聚物、含芳基胺树枝状聚合物（デンドリマー）等导电性树枝状聚合物等。

[电子注入层和电子输送层]

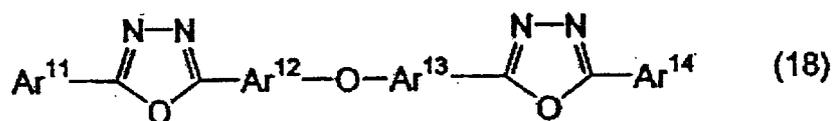
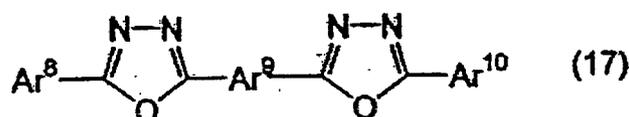
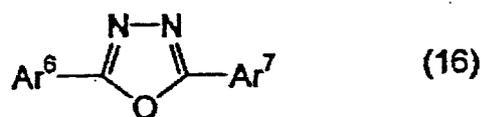
电子注入层和电子输送层是帮助电子向发光层的注入的层，电子迁移率大，另外，附着改善层是在该电子注入层中由与阴极的附着特别好的材料构成的层。

作为这些层的材料，适合的是例如 8-羟基喹啉或者其衍生物的金属络合物。作为具体例子，可以举出含有喔星（oxine）（通常为 8-喹啉醇或 8-羟基喹啉）的螯合物的金属螯合喔星化合物。

下面，举出可以在本发明中使用的电子注入层和电子输送层的材料。

(i) 用下述通式 (16) ~ (18) 表示的噻二唑衍生物

[化 13]

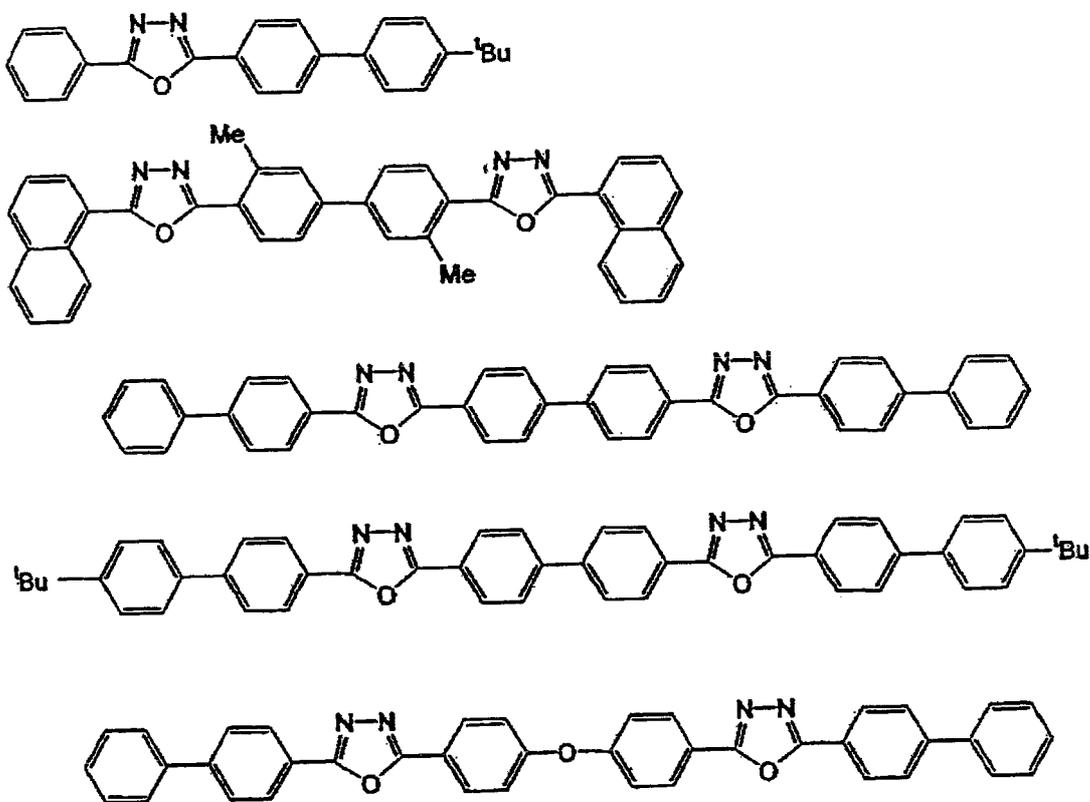


[式中， Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} 、 Ar^{14} 分别表示取代或未取代的芳基，彼此可以相同也可以不同。另外， Ar^9 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} 表示取代或未取代的亚芳基，彼此可以相同也可以不同。]

这里，作为芳基，可以举出苯基、联苯基、萘基、茚基、芘基。作为亚芳基，可以举出亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚萘基、亚茚基、亚芘基等。另外，作为取代基，可以举出碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 1~10 的烷氧基或氰基等。该电子传递化合物优选具有薄膜成形性。

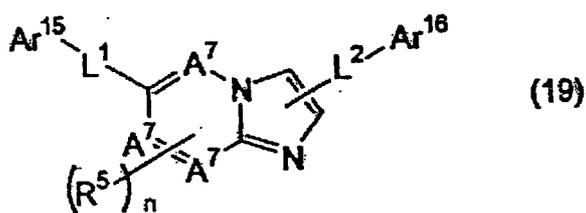
作为上述电子传递性化合物的具体例，可以举出下述的化合物。

[化 14]



(ii) 用下述通式 (19) 表示的含氮杂环衍生物

[化 15]



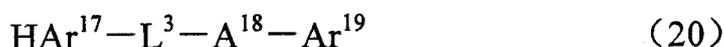
[式中, A⁷ 是氮原子或碳原子, R⁵ 是可以具有取代基的碳原子数为 6~60 的芳基、可以具有取代基的碳原子数为 3~60 的杂芳基、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 1~20 的卤代烷基、碳原子数为 1~20 的烷氧基, n 是 0~4 的整数, 当 n 是 2 以上的整数时, 多个 R⁵ 可以彼此相同, 还可以不同。

另外, 相邻的多个 R⁵ 可以彼此相互结合, 形成取代或未取代的碳环

式脂肪族环、或者、取代或未取代的碳环式芳香族环。

Ar^{15} 是可以具有取代基的碳原子数为 6~60 的芳基、可以具有取代基的碳原子数为 3~60 的杂芳基, Ar^{16} 是氢原子、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 1~20 的卤代烷基、碳原子数为 1~20 的烷氧基、可以具有取代基的碳原子数为 6~60 的芳基、可以具有取代基的碳原子数为 3~60 的杂芳基, (其中, Ar^{15} 、 Ar^{16} 中的任何一方是可以具有取代基的碳原子数为 10~60 的稠环基、可以具有取代基的碳原子数为 3~60 的杂稠环基), L^1 、 L^2 分别是单键、可以具有取代基的碳原子数为 10~60 的稠环基、可以具有取代基的碳原子数为 3~60 的杂稠环基或可以具有取代基的亚苄基。]

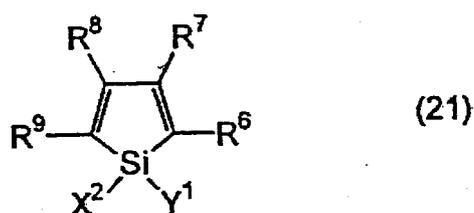
(iii) 用下述通式 (20) 表示的含氮杂环衍生物



[式中, HAr^{17} 是可以具有取代基的碳原子数为 3~40 的含氮杂环, L^3 是单键、可以具有取代基的碳原子数为 6~60 的亚芳基、可以具有取代基的碳原子数为 3~60 的杂亚芳基或可以具有取代基的亚苄基, Ar^{18} 是可以具有取代基的碳原子数为 6~60 的 2 价芳香族烃基, Ar^{19} 是可以具有取代基的碳原子数为 6~60 的芳基、或可以具有取代基的碳原子数为 3~60 的杂芳基。]

(iv) 用下述通式 (21) 表示的硅杂环戊二烯衍生物

[化 16]

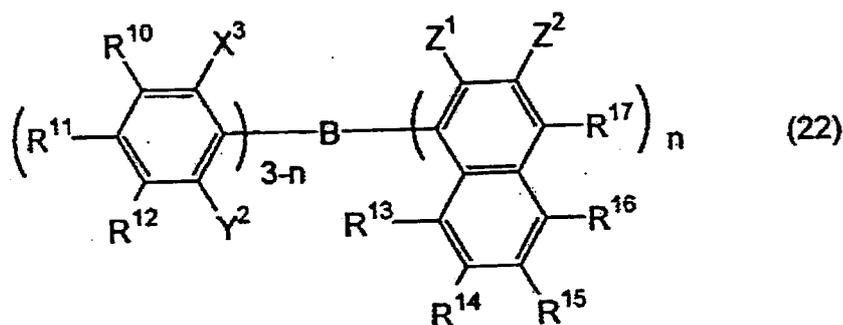


[式中, X^2 和 Y^1 相互独立, 是碳原子数为 1~6 的饱和或不饱和烷基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、羟基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环, 或者 X^2 和 Y^1 相结合而形成饱和或不饱和的环, $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 相互独立, 表示氢、卤素、取代或未取代的碳原子数为 1~6 的烷基、烷氧基、芳氧基、全氟代烷基、全氟代烷氧基、氨基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、偶氮基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、烷氧基羰基氧基、芳氧基羰基氧基、亚磺酰基、磺酰基、氨磺酰基(スルファニル)、

甲硅烷基、氨基甲酰基、芳基、杂环基、烯基、炔基、硝基、甲酰基、亚硝基、甲酰氧基、异氰基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或者氰基或者相邻时取代或者未取代的环进行缩合形成的结构（其中，当 R^6 和 R^9 是苯基时， X^2 和 Y^1 不是烷基和苯基，当 R^6 和 R^9 是噻嗯基时，不同时满足 X^2 和 Y^1 为一价烃基、 R^7 和 R^8 为烷基、芳基、烯基或者 R^7 和 R^8 通过结合形成环的脂肪族基团的条件，当 R^6 和 R^9 是甲硅烷基时， R^7 、 R^8 、 X^2 和 Y^1 彼此独立，不是碳原子数为 1~6 的一价烃基或者氢原子，当 R^6 和 R^7 与苯环进行稠合而成的结构时， X^2 和 Y^1 不是烷基和苯基）。]

(v) 用下述通式 (22) 表示的硼烷衍生物

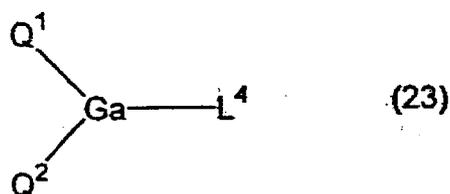
[化 17]



[式中， $R^{10} \sim R^{17}$ 和 Z^2 相互独立，表示氢原子、饱和或不饱和的烃基、芳香族基、杂环基、取代氨基、取代氧硼基、烷氧基或芳氧基， X^3 、 Y^2 和 Z^1 相互独立，表示饱和或不饱和的烃基、芳香族基、杂环基、取代氨基、烷氧基或芳氧基， Z^1 和 Z^2 的取代基可以相互结合而形成稠环， n 表示 1~3 的整数，当 n 为 2 以上时， Z^1 可以不同。其中，不包括 n 是 1 且 X^3 、 Y^2 和 R^{11} 是甲基并且 R^{17} 是氢原子或取代氧硼基的情况；和 n 为 3 且 Z^1 为甲基的情况。]

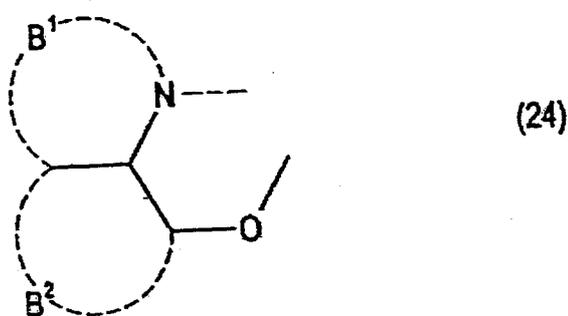
(vi) 用下述通式 (23) 表示的镓 (Ga) 化合物

[化 18]



[式中, $Q^1 \sim Q^2$ 是具有下述式 (24) 的结构 of 的配位基, 有 8-羟基喹啉、2-甲基-8-羟基喹啉等喹啉残基, 但是并不限于这些。L⁴ 表示卤原子、取代或者未取代的烷基、取代或者未取代的环烷基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的杂环基、或者用 -OR (R 是氢原子、取代或者未取代的烷基、取代或者未取代的环烷基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的杂环基、或 -O-Ga-Q³ (Q⁴) (其中, Q³、Q⁴ 与 Q¹、Q² 相同) 表示的基团。]

[化 19]



[式中, 环 B¹ 和 B² 是已相互键合的取代或者未取代的芳环或者杂环结构。]

如果列举环 B¹ 和 B² 的取代基的具体的例子, 有氯、溴、碘、氟等卤原子; 甲基、乙基、丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、硬脂基、三氯甲基等取代或者未取代的烷基; 苯基、萘基、3-甲基苯基、3-甲氧基苯基、3-氟苯基、3-三氯甲基苯基、3-三氟甲基苯基、3-硝基苯基等取代或者未取代的芳基; 甲氧基、正丁氧基、叔丁氧基、三氯甲氧基、三氟乙氧基、五氟丙氧基、2, 2, 3, 3-四氟丙氧基、1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-丙氧基、6-(全氟乙基)己氧基等取代或者未取代的烷氧基; 苯氧基、对硝基苯氧基、对叔丁基苯氧基、3-氟苯氧基、五氟苯基、3-三氟甲基苯氧基等取代或者未取代的芳氧基; 甲硫基、乙硫基、叔丁基硫基、己基硫基、辛基硫基、三氟甲基硫基等取代或者未取代的烷硫基; 苯硫基、对硝基苯硫基、对叔丁基苯硫基、3-氟苯硫基、五氟苯硫基、3-三氟甲基苯硫基等取代或者未取代的芳硫基; 氰基、硝基、氨基、甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、二丙

基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基等单或二取代氨基；双（乙酰氧基甲基）氨基、双（乙酰氧基乙基）氨基、双（乙酰氧基丙基）氨基、双（乙酰氧基丁基）氨基等酰基氨基；羟基，甲硅烷氧基，酰基，甲基氨基甲酰基、二甲基氨基甲酰基、乙基氨基甲酰基、二乙基氨基甲酰基、丙基氨基甲酰基、丁基氨基甲酰基、苯基氨基甲酰基等氨基甲酰基；羧酸基，磺酸基，亚氨基，环戊烷基、环己基等环烷基；苯基、萘基、联苯基、蒽基、菲基、芴基、茚基等芳基；吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、三嗪基、吡啶基、喹啉基、吡咯烷基、二噁烷基、哌啶基、モルフオリジニル基、哌嗪基、トリアチニル基、咪唑基、咪唑基、苯硫基、噁唑基、噁二唑基、苯并噁唑基、噻唑基、噻二唑基、苯并噻唑基、三唑基、咪唑基、苯并咪唑基、プラニル基等杂环基。另外，以上的取代基之间也可以通过键合形成六员芳环或者杂环。

这种金属络合物，作为 n 型半导体的性能较强，电子注入能力大。进而，形成络合物时的生成能量也低，所以已形成的金属络合物的金属和配位基的键合性也变得牢固，作为发光材料的荧光量子效率也会增大。

在本发明中，也可以进一步在阴极和有机层之间设置由绝缘体或半导体构成的电子注入层。由此，可以有效地防止电流漏泄，改善电子注入性。作为这种绝缘体，优选使用选自碱金属硫属化物、碱土金属硫属化物、碱金属的卤化物和碱土金属的卤化物的至少一种金属化合物。当电子注入层由这些碱金属硫属化物等构成时，可以进一步改善电子注入性，从这一点来看优选。具体地说，作为优选的碱金属硫属化物，可以举出例如 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 和 NaO ；作为优选的碱土金属硫属化物，可以举出例如 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 和 CaSe 。另外，作为优选的碱金属的卤化物，可以举出例如 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 和 NaCl 等。另外，作为优选的碱土金属的卤化物，可以举出例如所谓 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 、 BeF_2 等氟化物、和氟化物以外的卤化物。

作为构成电子输送层的半导体，可以举出含有 Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb 和 Zn 中的至少一种元素的氧化物、氮化物或者氮氧化物等单独一种或者二种以上的组合。另外，构成电子输送层的无机化合物，优选为微晶体或者非晶质的绝缘性薄膜。如果电子输

送层由这些绝缘性薄膜构成，则可以形成均质的薄膜，可以减少黑点等像素缺陷。而且，作为这种无机化合物，可以举出上述的碱金属硫属化物、碱土金属硫属化物、碱金属的卤化物和碱土金属的卤化物等。

在本发明中，可以在输送电子的区域或者阴极和有机层的界面区域含有还原性掺杂剂。在这里，所谓还原性掺杂剂被定义为可以将电子输送性化合物还原的物质。因此，只要是具有一定还原性的物质，就可以使用各种物质。例如，可以适当使用选自碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属的氧化物、碱金属的卤化物、碱土金属的氧化物、碱土金属的卤化物、稀土金属的氧化物或者稀土金属的卤化物、碱金属的有机络合物、碱土金属的有机络合物、稀土金属的有机络合物中的至少一种物质。

另外，更为具体地说，作为优选的还原性掺杂剂，可以举出从 Na（功函数：2.36 eV）、K（功函数：2.28 eV）、Rb（功函数：2.16 eV）和 Cs（功函数：1.95 eV）中的至少一种碱金属，或 Ca（功函数：2.9 eV）、Sr（功函数：2.0~2.5 eV）、以及 Ba（功函数：2.52 eV）中选择的至少一种碱土金属，特别优选功函数为 2.9eV 以下的物质。其中，更加优选的还原性掺杂剂是选自 K、Rb 和 Cs 中的至少一种碱金属，进一步优选 Rb 或 Cs，最优选的是 Cs。这些碱金属的还原能力特别高，通过向电子注入区域添加比较少的量，就可以改善有机 EL 元件的发光亮度，或延长其寿命。另外，作为功函数为 2.9eV 以下的还原性掺杂剂，还优选这些中二种以上碱金属的组合，特别优选含有 Cs 的组合，例如，Cs 和 Na、Cs 和 K、Cs 和 Rb 或者 Cs 和 Na 和 K 的组合。通过使组合中含有 Cs，可以有效地发挥还原能力，并且通过将其添加到电子注入区域中，可以改善有机 EL 元件的发光亮度，或延长其寿命。

[绝缘层]

有机 EL 元件中，因为向超薄膜施加电场，所以容易产生因漏泄或短路产生的像素缺陷。为了防止该缺陷，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，可以举出例如氧化铝、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、氧化钼、氧化钨、氧化钒等。在本发明

中，也可以使用它们的混合物或层叠物。

[透光性基板]

本发明的有机 EL 元件是在透光性的基板上制作的。这里所说的透光性基板是指支撑 EL 元件的基板，优选对 400~700nm 的可见光的透射比为 50% 以上的平滑的基板。

具体地说，可以举出玻璃板、聚合物板等。作为玻璃板，尤其可以举出碱石灰玻璃、含有钡/锶的玻璃、铅玻璃、硅酸铝玻璃、硼硅酸玻璃、钡硼硅酸玻璃、石英等。另外，作为聚合物板，可以举出聚碳酸酯、丙烯酸系、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚硫化物、聚砜等。

[有机 EL 元件的构成]

下面，表示本发明的有机 EL 元件 (A) 的代表性构成例。

- (a) 阳极/发光层/中间电极层/发光层/阴极
- (b) 阳极/空穴注入层/发光层/中间电极层/发光层/阴极
- (c) 阳极/空穴注入层/发光层/中间电极层/空穴注入层/发光层/阴极
- (d) 阳极/发光层/电子注入层/中间电极层/发光层/电子注入层/阴极
- (e) 阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/中间电极层/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极
- (f) 阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子注入层/中间电极层/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子注入层/阴极
- (g) 阳极/空穴注入层/发光层/电子输送层/电子注入层/中间电极层/空穴注入层/发光层/电子输送层/电子注入层/阴极
- (h) 阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/电子注入层/中间电极层/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/电子注入层/阴极
- (i) 阳极/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/电子注入层/中间电极层/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/电子注入层/附着改善层/阴极
- (j) 阳极/绝缘层/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/电

子注入层/中间电极层/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/电子注入层/阴极

(k) 阳极/无机半导体层/绝缘层/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/电子注入层/中间电极层/空穴注入层/空穴输送层/发光层/电子输送层/电子注入层/阴极

[有机 EL 元件的制作例]

可以用上述例示的材料和方法形成阳极、发光层，根据需要形成空穴注入层、中间电极层，再根据需要形成电子注入层，进而形成阴极，由此制作有机 EL 元件。另外，也可以按照由阴极到阳极的、与上述相反的顺序制作有机 EL 元件。

下面，对在透光性基板上顺次设置有阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/中间电极层/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极的上述构成 (e) 的有机 EL 元件的制作例进行说明。

首先，采用蒸镀或喷射等方法，在适当的透光性基板上形成由阳极材料组成的薄膜，并使其膜厚为 $1\ \mu\text{m}$ 以下、优选 $10\sim 200\text{nm}$ 的范围，由此来制作阳极。接着，在该阳极上设置空穴注入层。空穴注入层的形成可以如前所述采用真空蒸镀法、旋涂法、浇注法、LB 法等方法进行，但是从容易获得均质的膜，而且难以产生气孔 (pin hole) 等观点出发，优选真空蒸镀法形成。当用真空蒸镀法形成空穴注入层时，其蒸镀条件根据使用的化合物 (空穴注入层的材料)、作为目标的空穴注入层的晶体结构或复合结构等的不同而不同，但通常优选在蒸镀源温度 $50\sim 450^\circ\text{C}$ 、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 $5\text{nm}\sim 5\ \mu\text{m}$ 的范围内适当选择。

接着，在空穴注入层上设置发光层。发光层的形成也可以通过将上述的有机发光材料用真空蒸镀法、喷溅法、旋涂法、浇注法等方法形成为有机薄膜的方法完成，但是从易于获得均质的膜，而且难以产生气孔等观点出发，优选真空蒸镀法形成。当用真空蒸镀法形成发光层时，其蒸镀条件根据使用的化合物的不同而不同，但是通常可以从与空穴注入层相同的条件范围中进行选择。

然后设置电子注入层。设置电子注入层时，也可以通过将上述的有机

发光材料用真空蒸镀法、喷溅法、旋涂法、浇注法等方法形成为有机薄膜的方法完成，但是从易于获得均质的膜，而且难以产生气孔等观点出发，优选真空蒸镀法形成。当用真空蒸镀法形成发光层时，其蒸镀条件根据使用的化合物的不同而不同，但是通常可以从与空穴注入层相同的条件范围中进行选择。

然后，在该电子注入层上设置中间电极层，进而在中间电极层上设置空穴注入层。这些层和空穴注入层、发光层一样需要得到均质的膜，所以优选通过真空蒸镀法形成。蒸镀条件可以从与空穴注入层、发光层相同的条件范围内进行选择。

接着，与上述相同地使发光层和电子注入层形成为膜。

最后，可以层叠阴极而得到有机 EL 元件。阴极是由金属构成的，所以可以使用蒸镀法、喷溅法。但是，为了避免基底的有机物层在制膜时受损，优选真空蒸镀法。

在本发明中，优选通过一次抽真空（减压状态）连贯地从阳极制作到阴极。

本发明的有机 EL 元件各层的形成方法并不限于上述方法，可以使用以往公知的真空蒸镀法、旋涂法等形成方法。另外，本发明的有机 EL 元件中的有机薄膜层可以通过真空蒸镀法、分子线蒸镀法（MBE 法）形成，也可以利用经过溶解于溶剂中而成的溶液的浸渍、旋涂、浇注、棒涂、辊涂等涂布的公知方法来形成。

对本发明的有机 EL 元件的各有机层的膜厚没有特别的限制，但是通常如果过薄，则易于产生气孔等缺陷，相反如果过厚，则由于需要高的施加电压，效率变差，所以通常优选为数 nm 至 $1\ \mu\text{m}$ 的范围。

另外，当向有机 EL 元件施加直流电压时，如果使阳极带+的极性、阴极带-的极性并施加 5~40V 的电压，则可以观察到发光。另外，在极性相反的情况下，即使施加电压也不会产生电流，完全不会发光。此外，当施加交流电压时，仅在阳极为+的极性、阴极为-的极性时，能观察到均匀的发光。施加的交流电的波形可以是任意的。

本发明的有机 EL 元件，可以用于民用 TV、大型显示器、移动电话用显示画面等各种显示装置的显示画面或照明等用途。

实施例

下面通过实施例进一步详细说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。

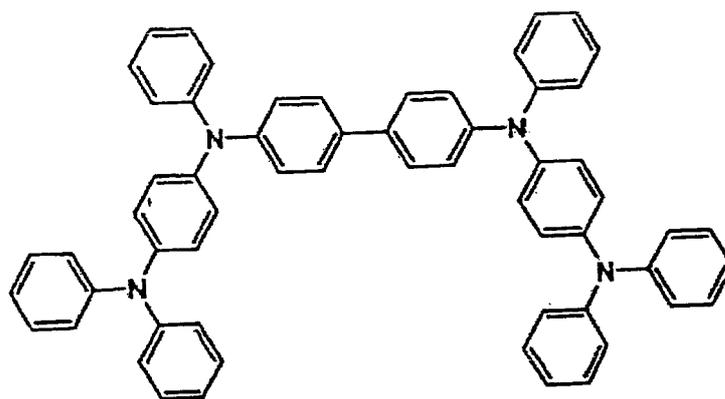
实施例 1

将 25mm×75mm×1.1mm 厚的带有 ITO (膜厚 130nm) 透明电极的玻璃基板 (ジオマテック公司制)，在异丙醇中进行超声波洗涤 5 分钟，然后在电阻为 20MΩm 的蒸馏水中，进行超声波洗涤 5 分钟。接着，在异丙醇中进行超声波洗涤 5 分钟后，取出 ITO 基板并进行干燥。然后，立即用サムコインターナショナル研究所制 UV 臭氧装置，进行 UV 臭氧洗涤 30 分钟。

将洗涤后的带有透明电极线的玻璃基板安装在真空蒸镀装置的基板架上，并抽成真空，达到 1×10^{-5} Pa 的压力。

首先，在形成有透明电极线的一侧面上，在蒸镀速度为 0.1nm/sec 的条件下，以覆盖透明电极的方式，形成膜厚为 60nm 的 N,N'-双 (N,N'-二苯基-4-氨基苯基) -N,N'-二苯基-4,4'-二氨基-1,1'-联苯 (以下记为“TPD232”) 膜。该 TPD232 膜可用作空穴注入层。

[化 20]

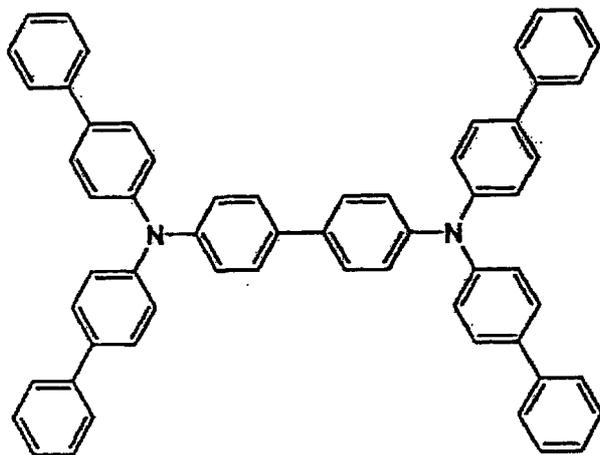


TPD232

接着在形成该 TPD232 膜之后，在该 TPD232 膜上，在蒸镀速度为

0.1nm/sec 的条件下, 形成膜厚为 20nm 的 N,N,N',N'-四(4-联苯基) - 二氨基亚联苯 (以下简记为 "TBDB") 层。该膜可用作空穴输送层。

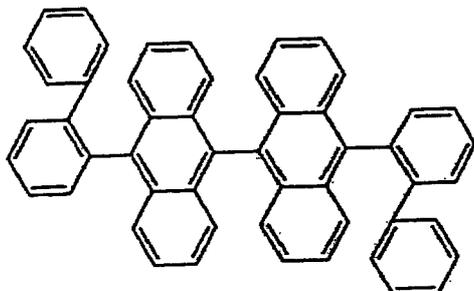
[化 21]



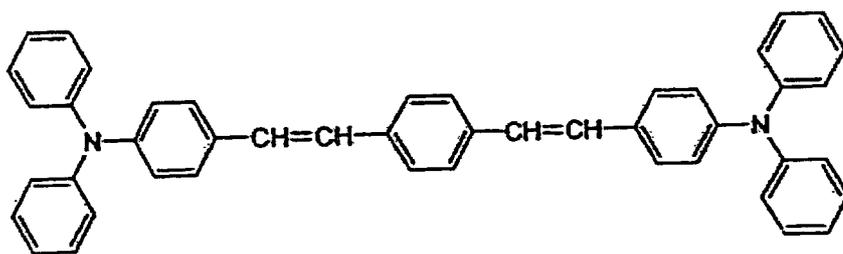
TBDB

进而, 在该 TBDB 层上, 在蒸镀速度为 0.2nm/sec 的条件下, 蒸镀膜厚为 40nm 的基质 (以下, H1) 而成膜。此时, 同时作为发光分子, 以 0.01nm/sec 的蒸镀速度进行了掺杂剂 (以下, D1) 的蒸镀, 该膜可用作发光层。

[化 22]



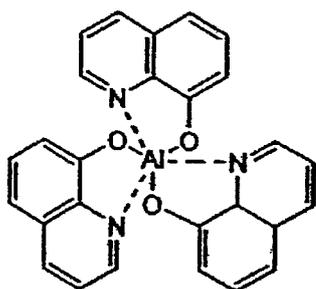
H1



D1

在该膜上, 作为电子注入层, 分别以 0.1nm/sec、0.01nm/sec 的蒸镀速度使 Alq 和 Li 成膜, 其膜厚为 20nm。在其上, 作为中间电极层, 分别以 0.01nm/sec、0.1nm/sec 的蒸镀速度对 Cs 和 MoO_x ($x=2\sim3$) 进行共蒸镀而成膜, 其膜厚为 1nm。

[化 23]



Alq

接着, 与上述相同地按下述顺序形成 TPD232、TBDB、H1 和 D1、Alq 和 Li、Cs 和 MoO_x 、TPD232、TBDB、H1 和 D1、Alq 和 Li 的膜。

进而, 在蒸镀速度为 0.8nm/sec 的条件下蒸镀金属 Al, 形成金属阴极, 从而制作了有机 EL 发光元件。该元件中总计包含 3 层发光层。

接着, 测量该有机 EL 元件的初期性能。其结果, 电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、驱动电压为 15.0V、 $30\text{cd}/\text{A}$ 、 $\text{CIE}_{x,y} = (0.14, 0.25)$ 。

寿命测量是在室温下进行的, 在恒定直流电流的驱动下, 流通与最初的初期亮度为 3000nit 时的电流值相一致的电流, 经连续通电而进行了评价。半衰寿命是初期亮度达到一半时所经过的时间。另外, 半衰时的电压上升是开始驱动时的电压和半衰时的电压之差。

实施例 2

作为中间电极层，分别以 0.01nm/sec、0.1nm/sec 的蒸镀速度对 Cs 和 TCNQ 进行共蒸镀而成膜，其膜厚为 1nm，除此之外，与实施例 1 相同地制作有机 EL 元件，评价性能。结果显示于表 1。

比较例 1

作为中间电极层，通过溅射以 0.4nm/sec 的蒸镀速度形成 ITO 膜，其膜厚为 10nm，除此之外，与实施例 1 相同地制作有机 EL 元件，评价性能。结果显示于表 1。

比较例 2

在形成 TPD232、TBDB、H1 和 D1、Alq 和 Li 膜之后，使 Al 成膜，将层叠次数设为 1 次，除此之外，与实施例 1 相同地制作有机 EL 元件，评价性能。结果显示于表 1。

实施例 3

在实施例 1 中，作为中间电极层，分别以 0.01nm/sec 的蒸镀速度对 Li、An 和 Se 进行共蒸镀而成膜，来代替 Cs 和 MoO_x，其膜厚为 1nm，除此之外，与实施例 1 相同地制作有机 EL 元件，评价性能。结果显示于表 1。

实施例 4

在实施例 1 中，作为电子注入层，仅使 Alq 成膜且膜厚为 20nm，作为中间电极层，以 0.1nm/sec 的蒸镀速度使 CsTe 成膜且膜厚为 1nm，来代替 Cs 和 MoO_x，接着在其上以 0.1nm/sec 的蒸镀速度使 MoO_x (x=2~3) 成膜且膜厚为 5nm，由此形成层叠膜，除了使用上述层叠膜之外，与实施例 1 相同地制作有机 EL 元件，评价性能。结果显示于表 1。

比较例 3

在实施例 1 中，作为中间电极层，以 0.01nm/sec 的蒸镀速度使 V₂O₅ 成膜，来代替 Cs 和 MoO_x，并使其膜厚为 1nm，除此之外，与实施例 1 相同地制作有机 EL 元件，评价性能。结果显示于表 1。

在本比较例中，寿命测量的结果与实施例 1 相比，半衰时的电压上升较大。

实施例 5

与比较例 2 相同地制作有机 EL 元件。但是，基板是 Ag 和 ITO 的层叠体，Ag 的膜厚为 20nm，在 ITO 上以 TPD232、TBDP、H1 和 D1 的顺序与比较例 2 相同地进行成膜，在其上，使 Alq 形成为膜厚为 20nm 的膜，用作电子输送层，在其上以 0.01nm/sec、0.02nm/sec 的蒸镀速度对 Cs 和 MoO₃ 进行共蒸镀，并使膜厚为 1.0nm (Cs: MoO₃=0.3: 0.7, 体积比)，用作阴极。在其上以 0.02nm/sec 的蒸镀速度蒸镀 MoO₃，其膜厚为 100nm。

就得到的元件的初期性能而言，电压为 4.5V，电流密度为 1mA/cm²，亮度为 110nit，色度 (0.16, 0.26)，电流效率为 11cd/A。此时的亮度半衰寿命在 3000nit 的初期亮度下为 2500hr。

比较例 4

以 1.5nm/sec、0.1nm/sec 的蒸镀速度对 Mg 和 Ag 进行共蒸镀，并使膜厚为 1.6nm (Mg: Ag=1.5: 0.1, 体积比)，用作阳极，在其上以 0.4nm/sec 的蒸镀速度使 ITO 成膜且膜厚为 100nm，除此之外，与实施例 5 相同地制作有机 EL 元件。

就得到的元件的初期性能而言，电压为 6.0V，电流密度为 1mA/cm²，亮度为 80nit，色度 (0.16, 0.26)，电流效率为 8cd/A。此时的亮度半衰寿命在 3000nit 初期亮度下为 1200hr。

实施例 6

与比较例 2 相同地制作有机 EL 元件。但是，在 ITO 和 TPD232 之间，以 0.01nm/sec、0.09nm/sec 的蒸镀速度对 Cs 和 MoO₃ 进行共蒸镀，并使膜厚为 1.0nm (Cs: MoO₃=1: 9, 体积比)，用作双极性电荷注入层，并形成 Alq 的单层膜，其膜厚为 20nm，在上述 Alq 和 Al 之间，以 0.01nm/sec、0.09nm/sec 的蒸镀速度对 Cs 和 MoO₃ 进行共蒸镀且膜厚分别为 0.1nm、0.9nm，以此来代替 Alq 和 Li 的共蒸镀层。

就得到的元件的初期性能而言，电压为 4.5V，电流密度为 1mA/cm²，亮度为 110nit，色度 (0.16, 0.26)，电流效率为 11cd/A。此时的亮度半衰寿命在 3000nit 初期亮度下为 2500hr。

表 1

	在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的驱动			在 3000nit 初期亮度下的寿命测量		在反偏压 -5V 下的泄漏电流 (A/cm^2)	中间电极层	中间电极层的电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)
	电压(V)	L/J (cd/A)	CIE _{x,y}	半衰寿命(h)	半衰时的电压升高(V)			
实施例 1	15.0	30	0.14, 0.25	10000	2.5	1×10^{-9}	CsMoO _x	0.1
实施例 2	15.5	28	0.14, 0.24	9000	2.5	1×10^{-9}	CsTCNQ	5.0
比较例 1	15.0	29	0.14, 0.26	3000	5.0	2×10^{-7}	ITO	3×10^{-4}
比较例 2	5.0	10	0.16, 0.26	2000	1.0	5×10^{-9}	无	—
比较例 3	16.0	28	0.16, 0.26	7000	8.0	5×10^{-9}	VO _x	10^5
实施例 3	15.0	30	0.14, 0.25	9000	2.5	2×10^{-9}	LiZnSe	1
实施例 4	13.0	30	0.14, 0.25	9000	2.5	1×10^{-9}	CsTe · M oO _x	0.2
实施例 5	4.5	11	0.16, 0.26	2500	0.8	3×10^{-9}	无	—
比较例 4	6.0	8.0	0.16, 0.26	1200	2.0	1×10^{-6}	无	—
实施例 6	4.5	11	0.16, 0.26	2500	0.9	3×10^{-9}	无	—

工业上的可利用性

根据本发明，可以提供效率高且寿命长的有机 EL 元件和使用该元件的显示装置。

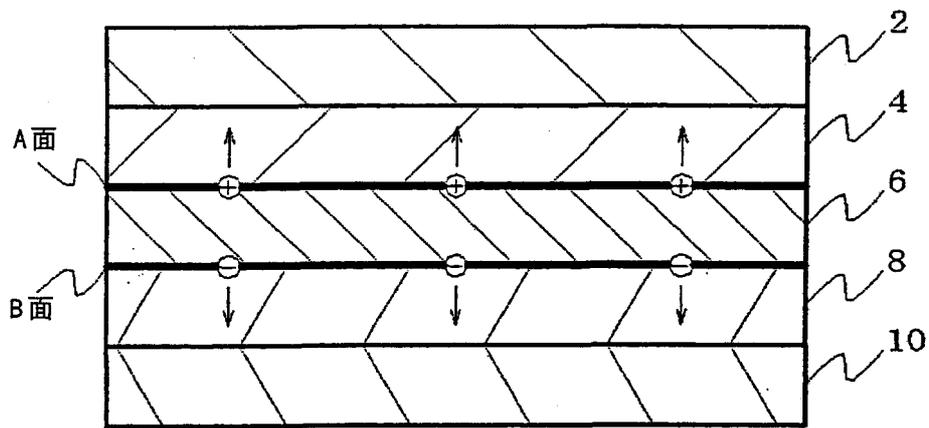


图 1

专利名称(译)	有机电致发光元件以及使用它的显示装置		
公开(公告)号	CN1817063A	公开(公告)日	2006-08-09
申请号	CN200480019027.X	申请日	2004-06-16
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	福冈贤一 细川地潮		
发明人	福冈贤一 细川地潮		
IPC分类号	H05B33/12 H01L51/00 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/0058 H01L51/0051 H01L51/0081 H01L51/0071 H01L51/0068 Y10T428/24818 H01L51/5278 H01L51/0059 H01L51/007		
代理人(译)	朱丹		
优先权	2003190630 2003-07-02 JP		
其他公开文献	CN100591182C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光元件，其中在阳极(10)和阴极(2)之间具有至少2层以上的发光层(4)、(8)，中间电极层(6)介于所述发光层(4)、(8)之间，所述中间电极层(6)是单层、或由多个层构成的层叠体，该中间电极层(6)中至少有一层是由显示 $0.001 \sim 10000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率的半导体性材料构成的。本发明的有机电致发光元件和使用该元件的显示装置效率高且寿命长。

