

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710092166.0

[51] Int. Cl.

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 17 日

[11] 公开号 CN 101055924A

[22] 申请日 2007.4.2

[21] 申请号 200710092166.0

[30] 优先权

[32] 2006.4.3 [33] JP [31] 2006-102556

[71] 申请人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

共同申请人 大电株式会社 九州电力株式会社

[72] 发明人 牧浦理惠 奥山智幸 川濑健夫

纳户光治 林田刚 后藤康之

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 李贵亮

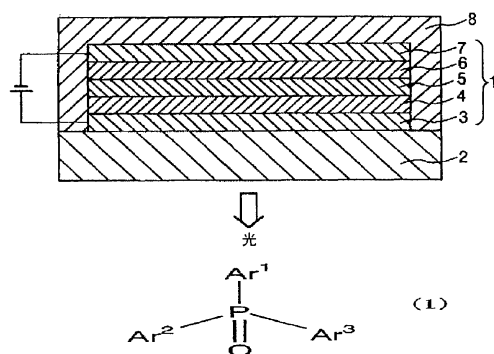
权利要求书 6 页 说明书 38 页 附图 4 页

[54] 发明名称

有机无机复合半导体材料、液态材料、有机发光元件、有机发光元件的制造方法、发光装置

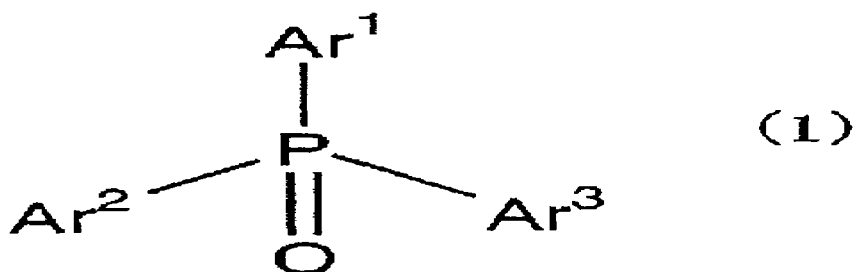
[57] 摘要

本发明提供电子注入性和电子输送性高的有机无机复合半导体材料、将这种有机无机复合半导体材料溶解于溶剂中的液态材料、使用这种有机无机复合半导体材料的发光效率和耐久性出色的有机发光元件、可以高生产率地制造这种有机发光元件的制造方法、具备这种有机发光元件的可靠性高的发光装置及电子设备。有机发光元件 1 层叠有阳极 3、阴极 7、在阳极 3 与阴极 7 之间从阳极 3 侧依次为空穴输送层 4、有机发光层 5、电子输送层 6，电子输送层 6 的特征在于，以含有上述通式(1)，(式中，Ar¹、Ar²和 Ar³彼此独立，表示可以具有取代基的芳香族环基)表示的化合物和碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种的金属离子的材料为主材料构成。



1. 一种有机无机复合半导体材料，其特征在于，
以含有下述通式（1）

[化 1]



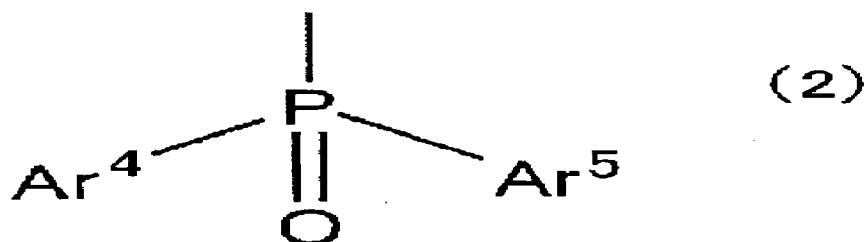
（式中，Ar¹、Ar²和Ar³彼此独立，表示可以具有取代基的芳香族环基）

表示的化合物、和选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种金属离子的材料为主材料构成。

2. 根据权利要求1所述的有机无机复合半导体材料，其中，
由所述通式（1）表示的化合物的Ar¹、Ar²和Ar³是具有取代基的苯基。

3. 根据权利要求1或2所述的有机无机复合半导体材料，其中，
由所述通式（1）表示的化合物的Ar¹、Ar²和Ar³的取代基是由下述通式（2）

[化 2]



（式中，Ar⁴和Ar⁵彼此独立，表示可以具有取代基的芳香族环基）
表示的基团。

4. 根据权利要求3所述的有机无机复合半导体材料，其中，
由所述通式（2）表示的取代基的 Ar^4 和 Ar^5 为苯基。

5. 根据权利要求1~4中任意一项所述的有机无机复合半导体材料，
其中，

所述有机无机复合半导体材料中的由所述通式（1）表示的化合物与
所述金属离子的量比在将由所述通式（1）表示的化合物中含有的 $\text{P}=\text{O}$ 键
的数目设为 $A[\text{个}]$ 、将所述金属离子的数目设为 $B[\text{个}]$ 时， B/A 为 0.05 以
上。

6. 根据权利要求1~5中任意一项所述的有机无机复合半导体材料，
其中，

所述有机无机复合半导体材料中的由所述通式（1）表示的化合物与
所述金属离子的量比在将由所述通式（1）表示的化合物中含有的 $\text{P}=\text{O}$ 键
的数目设为 $A[\text{个}]$ 、将所述金属离子的数目设为 $B[\text{个}]$ 时， B/A 为 0.2 以
上。

7. 一种有机发光元件，其特征在于，包括：

阳极；

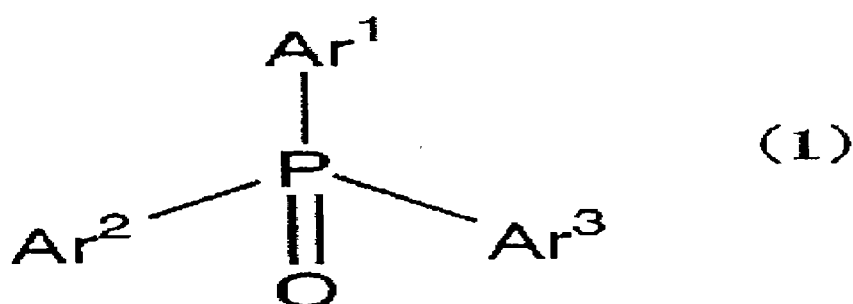
在该阳极的一面侧设置的有机发光层；

在该有机发光层上设置的电子输送层；

在该电子输送层的与所述有机发光层相反的一侧设置的阴极，

所述电子输送层以含有下述通式（1）

[化 3]



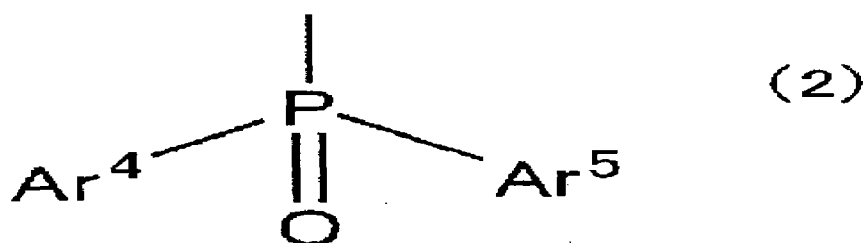
（式中， Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 彼此独立，表示可以具有取代基的芳香族环
基）

表示的化合物、和选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种金属离子的材料为主材料构成。

8. 根据权利要求7所述的有机发光元件, 其中,
由所述通式(1)表示的化合物的 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 是具有取代基的苯基。

9. 根据权利要求7或8所述的有机发光元件, 其中,
由所述通式(1)表示的化合物的 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 的取代基是由下述通式(2)

[化4]



(式中, Ar^4 和 Ar^5 彼此独立, 表示可以具有取代基的芳香族环基) 表示的基团。

10. 根据权利要求9所述的有机发光元件, 其中,
由所述通式(2)表示的取代基的 Ar^4 和 Ar^5 为苯基。

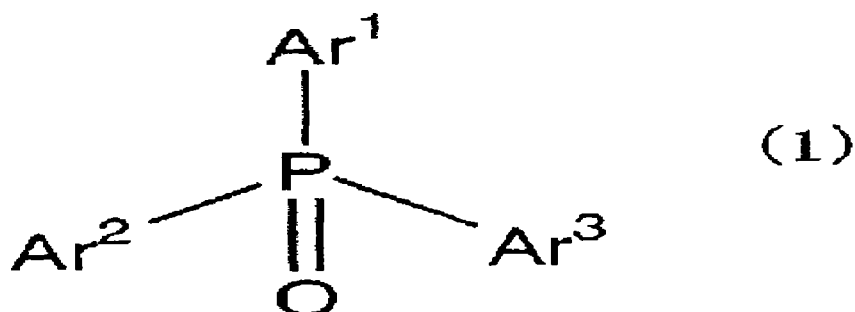
11. 根据权利要求7~10中任意一项所述的有机发光元件, 其中,
所述有机无机复合半导体材料中的由所述通式(1)表示的化合物与
所述金属离子的量比在将由所述通式(1)表示的化合物中含有的 $\text{P}=\text{O}$ 键
的数目设为 A[个]、将所述金属离子的数目设为 B[个]时, B/A 为 0.05 以
上。

12. 根据权利要求7~10中任意一项所述的有机发光元件, 其中,
所述有机无机复合半导体材料中的由所述通式(1)表示的化合物与
所述金属离子的量比在将由所述通式(1)表示的化合物中含有的 $\text{P}=\text{O}$ 键
的数目设为 A[个]、将所述金属离子的数目设为 B[个]时, B/A 为 0.2 以
上。

13. 一种液态材料, 其特征在于, 包含:

下述通式 (1)

[化 5]



(式中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 彼此独立, 表示可以具有取代基的芳香族环基)

表示的化合物; 具有选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种金属离子的金属化合物; 和溶剂。

14. 根据权利要求 13 所述的液态材料, 其中,

所述溶剂难以将所述有机发光层溶胀或溶解。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的液态材料, 其中,

所述溶剂为质子型极性溶剂。

16. 根据权利要求 13~15 中任意一项所述的液态材料, 其中,

所述溶剂以水及醇类中的至少一种为主成分。

17. 根据权利要求 16 所述的液态材料, 其中,

所述醇类为碳原子数为 1~7 的一元醇。

18. 根据权利要求 13~17 中任意一项所述的液态材料, 其中,

所述金属化合物以金属盐、金属配位化合物及金属醇盐中的至少一种为主成分。

19. 根据权利要求 13~18 中任意一项所述的液态材料, 其中,

将含有由所述通式 (1) 表示的化合物的第一溶液、和含有所述金属化合物的第二溶液混合, 配制所述液态材料。

20. 根据权利要求 13~19 中任意一项所述的液态材料, 其中,

以在将由所述通式 (1) 表示的化合物中含有的 $\text{P}=\text{O}$ 键的数目设为

A[个]、将所述金属离子的数目设为 B[个]时，B/A 为 0.05 以上的方式，配制所述液态材料。

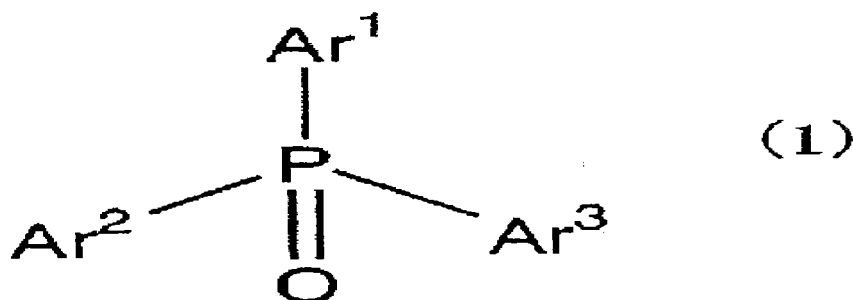
21. 根据权利要求 13~19 中任意一项所述的液态材料，其中，

以在将由所述通式 (1) 表示的化合物中含有的 P=O 键的数目设为 A[个]、将所述金属离子的数目设为 B[个]时，B/A 为 0.2 以上的方式，配制所述液态材料。

22. 一种有机发光元件的制造方法，该有机发光元件包括：阳极、在该阳极的一面侧设置的有机发光层、在该有机发光层上设置的电子输送层、在该电子输送层的与所述有机发光层相反的一侧设置的阴极，所述有机发光元件的制造方法的特征在于，包括：

配制包含由下述通式 (1)

[化 6]



(式中，Ar¹、Ar²和 Ar³彼此独立，表示可以具有取代基的芳香族环基)

表示的化合物、金属化合物、和溶剂的液态材料的第一工序，其中所述金属化合物具有选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种金属离子；

在所述有机发光层上供给所述液态材料之后，将其干燥，形成所述电子输送层的第二工序；

在该电子输送层的与所述有机发光层相反的一侧形成所述阴极的第三工序。

23. 根据权利要求 22 所述的有机发光元件的制造方法，其中，

所述溶剂难以将所述有机发光层溶胀或溶解。

24. 根据权利要求 22 或 23 所述的有机发光元件的制造方法, 其中, 所述溶剂为质子型极性溶剂。

25. 根据权利要求 24 所述的有机发光元件的制造方法, 其中, 所述质子型极性溶剂以水及醇类中的至少一种为主成分。

26. 根据权利要求 25 所述的有机发光元件的制造方法, 其中, 所述醇类为碳原子数为 1~7 的一元醇。

27. 根据权利要求 22~26 中任意一项所述的有机发光元件的制造方法, 其中,

所述金属化合物以金属盐、金属配位化合物及金属醇盐中的至少一种为主成分。

28. 根据权利要求 22~27 中任意一项所述的有机发光元件的制造方法, 其中,

将含有由所述通式 (1) 表示的化合物的第一溶液、和含有所述金属化合物的第二溶液混合, 配制所述液态材料。

29. 根据权利要求 22~28 中任意一项所述的有机发光元件的制造方法, 其中,

以在将由所述通式 (1) 表示的化合物中含有的 $P=O$ 键的数目设为 A [个]、将所述金属离子的数目设为 B [个]时, B/A 为 0.05 以上的方式, 配制所述液态材料。

30. 根据权利要求 22~28 中任意一项所述的有机发光元件的制造方法, 其中,

以在将由所述通式 (1) 表示的化合物中含有的 $P=O$ 键的数目设为 A [个]、将所述金属离子的数目设为 B [个]时, B/A 为 0.2 以上的方式, 配制所述液态材料。

31. 一种发光装置, 其特征在于,
具备权利要求 7~12 中任意一项所述的有机发光元件。

32. 一种电子设备, 其特征在于,
具备权利要求 31 所述的发光装置。

有机无机复合半导体材料、液态材料、有机发光元件、有机发光元件的制造方法、发光装置

技术领域

本发明涉及有机无机复合半导体材料、液态材料、有机发光元件、有机发光元件的制造方法、发光装置及电子设备。

背景技术

使用有机半导体材料或有机半导体材料与有机无机复合半导体材料的有机半导体元件，包括有机发光元件、有机晶体管、有机太阳能电池等。

其中，发光性有机层（有机电致发光层）被设置在阴极与阳极之间的有机电致发光（EL）元件，与无机 EL 元件相比，可以大幅度降低施加电压，可以制作多彩的发光色的元件。

目前，为了得到更高性能的有机 EL 元件，提议有在阴极与发光性有机层（发光层）之间或阳极与有机发光层之间设置各种层的器件结构，研究工作正在被活跃地进行。

这种层之一包括在阴极与有机发光层之间设置的电子输送层或进一步在电子输送层与阴极之间设置的电子注入层，但这种电子输送层或电子注入层的性能由于极大地受器件特性支配，所以急待对其进行改良。

例如，在专利文献 1 中，提出了通过共蒸镀电子输送层的有机化合物和含有作为功函数低的金属的碱金属的金属化合物，通过在电子输送层中混入金属化合物，来改善电子注入层的特性的结构。

但是，这种结构的电子注入层最终的目的是降低驱动电压、提高发光效率，难以改善耐久性。

另外，通过真空蒸镀法成膜电子注入层，所以需要大规模设备，难以精密地调整同时蒸镀 2 种以上的材料时的蒸镀速度，生产率较差。

专利文献 1：特开 2005—63910 号公报

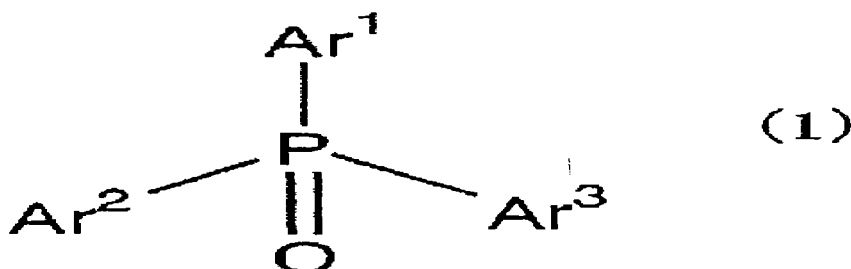
发明内容

本发明的目的在于提供电子注入性和电子输送性高的有机无机复合半导体材料、将这种有机无机复合半导体材料溶解于溶剂中的液态材料、使用这种有机无机复合半导体材料的发光效率和耐久性出色的有机发光元件、可以高生产率地制造这种有机发光元件的制造方法、具备这种有机发光元件的可靠性高的发光装置及电子设备。

通过下述本发明可以实现这样的目的。

本发明的有机无机复合半导体材料，其特征在于，
以含有下述通式（1）

[化 1]



（式中， Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 彼此独立，表示可以具有取代基的芳香族环基）

表示的化合物、和选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种金属离子的材料为主材料构成。

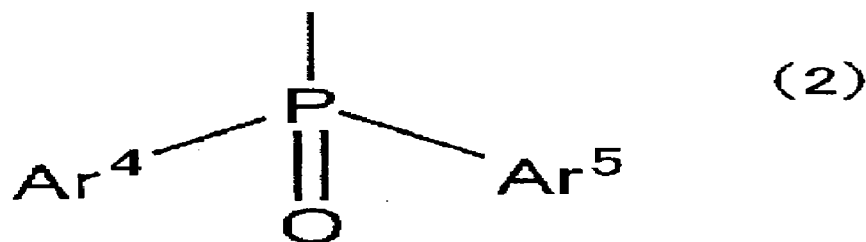
这样，可以得到电子注入性、电子输送性高，耐久性和高寿命出色的有机无机复合半导体材料。

本发明的有机无机复合半导体材料，优选由所述通式（1）表示的化合物的 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 为具有取代基的苯基。

这样，可以得到电子注入性和电子输送性更高、耐久性和高寿命更出色的有机无机复合半导体材料。

本发明的有机无机复合半导体材料，优选由所述通式（1）表示的化合物的 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 的取代基是由下述通式（2）

[化 2]



(式中, Ar^4 和 Ar^5 彼此独立, 表示可以具有取代基的芳香族环基) 表示的基团。

这样, 可以得到电子注入性和电子输送性进一步更高、耐久性和高寿命进一步出色的有机无机复合半导体材料。

本发明的有机无机复合半导体材料, 优选由所述通式 (2) 表示的取代基的 Ar^4 和 Ar^5 为苯基。

这样, 可以得到电子注入性和电子输送性进一步更高、耐久性和高寿命进一步更出色的有机无机复合半导体材料。

本发明的有机无机复合半导体材料, 所述有机无机复合半导体材料中的由所述通式 (1) 表示的化合物与所述金属离子的量比在将由所述通式 (1) 表示的化合物中含有的 $\text{P}=\text{O}$ 键的数目设为 A [个]、将所述金属离子的数目设为 B [个]时, B/A 为 0.05 以上。

这样, 可以得到电子注入性和电子输送性进一步更高、耐久性和高寿命进一步更出色的有机无机复合半导体材料。

本发明的有机无机复合半导体材料, 所述有机无机复合半导体材料中的由所述通式 (1) 表示的化合物与所述金属离子的量比在将由所述通式 (1) 表示的化合物中含有的 $\text{P}=\text{O}$ 键的数目设为 A [个]、将所述金属离子的数目设为 B [个]时, B/A 为 0.2 以上。

这样, 可以得到电子注入性和电子输送性进一步更高、耐久性和高寿命进一步更出色的有机无机复合半导体材料。

本发明的有机发光元件, 其特征在于, 包括:

阳极;

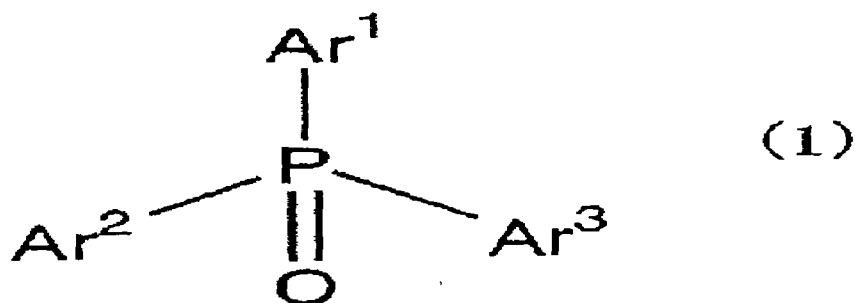
在该阳极的一面侧设置的有机发光层;

在该有机发光层上设置的电子输送层;

在该电子输送层的与所述有机发光层相反的一侧设置的阴极,

所述电子输送层以含有下述通式 (1)

[化 3]



(式中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 彼此独立, 表示可以具有取代基的芳香族环基)

表示的化合物、和选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种金属离子的材料为主材料构成。

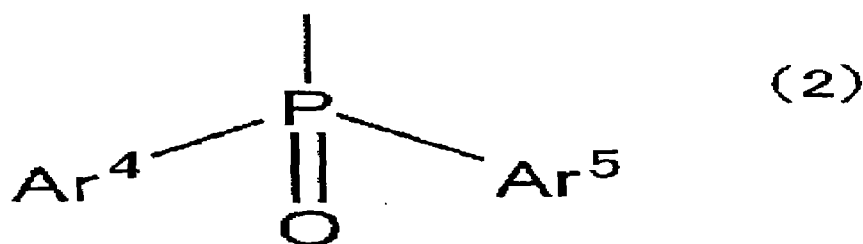
这样, 可以得到发光效率、耐久性和高寿命出色, 电子注入性和电子输送性出色的有机发光元件。

本发明的有机发光元件, 优选由所述通式 (1) 表示的化合物的 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 为具有取代基的苯基。

这样, 可以得到高发光效率、耐久性和高寿命更出色, 电子注入性和电子输送性更出色的有机发光元件。

本发明的有机发光元件, 优选由所述通式 (1) 表示的化合物的 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 的取代基是由下述通式 (2)

[化 4]



(式中, Ar^4 和 Ar^5 彼此独立, 表示可以具有取代基的芳香族环基) 表示的基团。

这样,可以得到高发光效率、耐久性和高寿命进一步更出色,电子注入性和电子输送性进一步更出色的有机发光元件。

本发明的有机发光元件,优选由所述通式(2)表示的取代基的 Ar^4 和 Ar^5 为苯基。

这样,可以得到高发光效率、耐久性和高寿命进一步更出色,电子注入性和电子输送性进一步更出色的有机发光元件。

本发明的有机发光元件,所述有机无机复合半导体材料中的由所述通式(1)表示的化合物与所述金属离子的量比在将由所述通式(1)表示的化合物中含有的 $\text{P}=\text{O}$ 键的数目设为 $A[\text{个}]$ 、将所述金属离子的数目设为 $B[\text{个}]$ 时, B/A 为 0.05 以上。

这样,可以提高电子输送性、改善元件的耐久性。

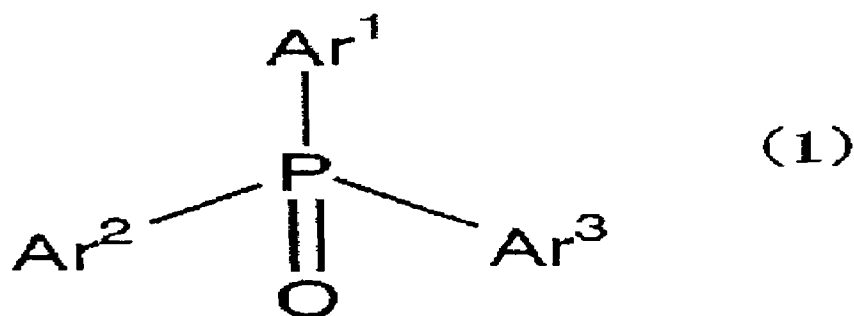
本发明的有机发光元件,述有机无机复合半导体材料中的由所述通式(1)表示的化合物与所述金属离子的量比在将由所述通式(1)表示的化合物中含有的 $\text{P}=\text{O}$ 键的数目设为 $A[\text{个}]$ 、将所述金属离子的数目设为 $B[\text{个}]$ 时, B/A 为 0.2 以上。

这样,可以进一步提高电子输送性、改善元件的耐久性,可以得到高发光效率、耐久性和高寿命进一步更出色,电子注入性和电子输送性进一步更出色的有机发光元件。

本发明的液态材料,其特征在于,包含:

下述通式(1)

[化 5]



(式中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 彼此独立,表示可以具有取代基的芳香族环

基。)

表示的化合物；具有选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种金属离子的金属化合物；和溶剂。

这样，可以得到用于效率和耐久性出色的有机半导体元件的制造、生产率出色的液态材料。

本发明的液态材料，优选所述溶剂难以将所述有机发光层溶胀或溶解。

这样，用于有机半导体元件时，可以防止有机半导体薄膜的变质·劣化或膜厚极端变薄，结果，可以得到用于高效率和耐久性出色的有机半导体元件的制造、生产率进一步出色的液态材料。

本发明的液态材料，优选所述溶剂为质子型极性溶剂。

这样，可以防止效率的低下，结果，可以得到用于高效率和耐久性进一步更出色的有机半导体元件的制造、生产率进一步更出色的液态材料。

本发明的液态材料，优选所述溶剂以水及醇类中的至少一种为主成分。

这样，可以可靠地从金属化合物离解金属离子，液态材料的配制变得容易，结果，可以得到用于高效率和耐久性进一步更出色的有机半导体元件的制造、生产率进一步更出色的液态材料。

本发明的液态材料，优选所述醇类为碳原子数1~7的一元醇。

这样的碳原子数的一元醇，对于金属化合物的溶解性高，结果，可以得到用于高效率和耐久性进一步更出色的有机半导体元件的制造、生产率进一步更出色的液态材料。

本发明的液态材料，优选所述金属化合物以金属盐、金属配位化合物及金属醇盐内的至少一种为主成分。

由于这些金属化合物容易离解金属离子，所以，结果，可以得到用于高效率和耐久性进一步更出色的有机半导体元件的制造、生产率进一步更出色的液态材料。

本发明的液态材料，优选混合含有由所述通式(1)表示的化合物的第一溶液和含有所述金属化合物的第二溶液，配制所述液态材料。

这样，容易配制含有有机物和金属化合物的液态材料，结果，可以得

到用于高效率 and 耐久性进一步更出色的有机半导体元件的制造、生产率进一步更出色的液态材料。

本发明的液态材料，以在将由所述通式（1）表示的化合物中含有的 P=O 键的数目设为 A[个]、将所述金属离子的数目设为 B[个]时，B/A 为 0.05 以上的方式，配制所述液态材料。

这样，可以得到用于高效率 and 耐久性进一步更出色的有机半导体元件的制造、生产率进一步更出色的液态材料。

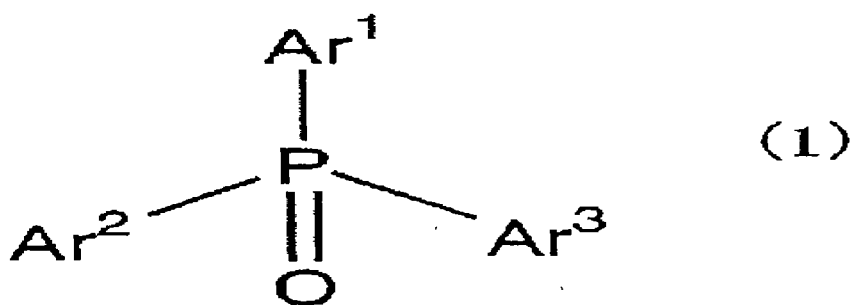
本发明的液态材料，以在将由所述通式（1）表示的化合物中含有的 P=O 键的数目设为 A[个]、将所述金属离子的数目设为 B[个]时，B/A 为 0.2 以上的方式，配制所述液态材料。

这样，可以得到用于高效率、耐久性和高寿命进一步更出色的有机半导体元件的制造、生产率进一步更出色的液态材料。

本发明的有机发光元件的制造方法，该有机发光元件包括：阳极、在该阳极的一面侧设置的有机发光层、在该有机发光层上设置的电子输送层、在该电子输送层的与所述有机发光层相反的一侧设置的阴极，所述有机发光元件的制造方法的特征在于，包括：

配制包含由下述通式（1）

[化 6]



（式中，Ar¹、Ar² 和 Ar³ 彼此独立，表示可以具有取代基的芳香族环基）

表示的化合物、金属化合物、和溶剂的液态材料的第一工序，其中所述金属化合物具有选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种金属离子；

在所述有机发光层上供给所述液态材料之后，将其干燥，形成所述电子输送层的第二工序；

在该电子输送层的与所述有机发光层相反的一侧形成所述阴极的第三工序。

这样，可以高生产率地制造发光效率和耐久性出色、电子注入性和电子输送性高的有机发光元件

本发明的有机发光元件的制造方法，优选所述溶剂难以将所述有机发光层溶胀或溶解。

这样，可以防止有机发光层的发光材料的变质・劣化或有机发光层的膜厚极端变薄，结果，可以生产率进一步更高地制造高发光效率和耐久性进一步更出色的、电子注入性和电子输送性进一步更高的有机发光元件。

本发明的有机发光元件的制造方法，优选所述溶剂为质子型极性溶剂。

这样，可以防止发光效率的低下，可以高生产率地制造有机发光元件。

本发明的有机发光元件的制造方法，优选所述质子型极性溶剂以水及醇类中的至少一种为主成分。

这样，可以可靠地从金属化合物离解金属离子，液态材料的配制变得容易，结果，可以生产率进一步更高地制造高发光效率和耐久性进一步更出色的、电子注入性和电子输送性进一步更高的有机发光元件。

本发明的有机发光元件的制造方法，优选所述醇类为碳原子数 1~7 的一元醇。

这样的碳原子数的一元醇，对于金属化合物的溶解性高，结果，可以生产率进一步更高地制造高发光效率和耐久性进一步更出色的、电子注入性和电子输送性进一步更高的有机发光元件。

本发明的有机发光元件的制造方法，优选所述金属化合物以金属盐、金属配位化合物及金属醇盐中的至少一种为主成分。

由于这些金属化合物容易离解金属离子，所以，结果，可以生产率进一步更高地制造高效率和耐久性出色的、电子注入性和电子输送性高的有机发光元件。

本发明的有机发光元件的制造方法，优选混合含有由所述通式(1)

表示的化合物的第一溶液和含有所述金属化合物的第二溶液，配制所述液态材料。

这样，容易配制含有有机物和金属化合物的溶液材料，结果，可以生产率进一步更高地制造高发光效率和耐久性进一步更出色的、电子注入性和电子输送性进一步更高的有机发光元件。

本发明的有机发光元件的制造方法，以在将由所述通式(1)表示的化合物中含有的 $P=O$ 键的数目设为 A [个]、将所述金属离子的数目设为 B [个]时， B/A 为 0.05 以上的方式，配制所述液态材料。

这样，可以生产率进一步更高地制造高发光效率和耐久性进一步更出色的、电子注入性和电子输送性进一步更高的有机发光元件。

本发明的有机发光元件的制造方法，以在将由所述通式(1)表示的化合物中含有的 $P=O$ 键的数目设为 A [个]、将所述金属离子的数目设为 B [个]时， B/A 为 0.2 以上的方式，配制所述液态材料。

这样，可以生产率进一步更高地制造高发光效率和耐久性进一步更出色的、电子注入性和电子输送性进一步更高的有机发光元件。

本发明的发光装置，其特征在于，具备本发明的有机发光元件。

这样，可以得到可靠性高的发光装置。

本发明的电子设备，其特征在于，具备本发明的发光装置。

这样，可以得到可靠性高的电子设备。

附图说明

图 1 是以示意性表示本发明的有机发光元件的实施方式的纵截面的图。

图 2 是表示适用本发明的发光装置的显示装置的实施方式的纵截面图。

图 3 是表示适用本发明的电子设备的移动型(或笔记本型)的个人电脑的构成的立体图。

图 4 是表示适用本发明的电子设备的携带电话(也包括 PHS)的构成的立体图。

图 5 是表示适用本发明的电子设备的数码静态照相机的构成的立体

图。

图中, 1—有机发光元件, 2—基板, 3—阳极, 4—空穴输送层, 5—有机发光层, 6—电子输送层, 7—阴极, 8—密封构件, 10—显示装置, 20—基体, 21—基板, 22—电路部, 23—保护层, 24—驱动用 TFT, 241—半导体层, 242—栅绝缘层, 243—栅电极, 244—源电极, 245—漏电极, 25—第一层间绝缘层, 26—第二层间绝缘层, 27—布线, 31—第一隔壁部, 32—第二隔壁部, 1100—个人电脑, 1102—键盘, 1104—主体部, 1106—显示单元, 1200—便携式电话, 1202—操作按钮, 1204—受话口, 1206—送话口, 1300—数码静态照相机, 1302—机箱(主体), 1304—受光单元, 1306—快门按钮, 1308—电路基板, 1312—视频信号输出端子, 1314—数据通信用输入出端子, 1430—电视监视器, 1440—个人电脑。

具体实施方式

以下对本发明的有机无机复合半导体材料、含有有机无机复合半导体的液态材料、有机发光元件、有机发光元件的制造方法、发光装置及电子设备的优选实施方式进行说明, 附图显示有机发光元件、发光装置及电子设备。

图1是模式地表示本发明的有机发光元件的实施方式的纵截面的图。此外, 以下, 为了便于说明, 图1中的上侧为“上”、下侧为“下”, 进行说明。

图1所示的有机发光元件(有机电致发光元件)1是层叠在基板2上设置的阳极3、阴极7、在阳极3与阴极7之间从阳极3侧依次为空穴输送层4、有机发光层5、电子输送层6而成的元件, 其整体用密封构件8密封。

基板2是成为有机发光元件1的支撑体的构件。由于本实施方式的有机发光元件1是从基板2侧取出光的结构(底部散发型), 所以实际上基板2及阳极3分别为透明(无色透明、着色透明或半透明)。

作为基板2的构成材料, 例如可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、环烯烃聚合物、聚酰胺、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯之类的树脂材料或石英玻璃、钠玻璃之类

的玻璃材料等，可以使用其中的1种或组合2种以上。

对这样的基板2的平均厚度没有特别限定，优选为0.1~30mm左右，更优选为0.1~10mm左右。

此外，有机发光元件1为从基板2的相反侧取出光的结构（顶部散发型）的情况下，基板2可以使用透明基板及不透明基板的任意一种。

作为不透明基板，例如可以举出用氧化铝之类的陶瓷材料构成的基板、在不锈钢之类的金属基板的表面上形成氧化膜（绝缘膜）的基板、用树脂材料构成的基板等。

阳极3是向后述的空穴输送层4中注入空穴的电极。作为该阳极3的构成材料，优选使用功函数大、导电性出色的材料。

作为阳极3的构成材料，例如可以举出ITO（氧化铟锡）、IZO（氧化铟锌）、 In_3O_3 、 SnO_2 、含Sb的 SnO_2 、含Al的 ZnO 等氧化物，Au、Pt、Ag、Cu或含这些的合金等，可以使用其中的1种或组合2种以上。

另一方面，阴极7是向后述的电子输送层6注入电子的电极，被设置于电子输送层6的与有机发光层5的相反侧。作为该阴极7的构成材料，优选使用功函数小的材料。

作为阴极7的构成材料，例如可以举出Li、Mg、Ca、Sr、La、Ce、Er、Eu、Sc、Y、Yb、Ag、Cu、Al、Cs、Rb或含这些的合金等，可以使用其中的1种或组合（例如多层的层叠体等）2种以上。

特别是在使用合金作为阴极7的构成材料的情况下，优选使用含Ag、Al、Cu等稳定的金属元素的合金，具体而言，MgAg、AlLi、CuLi等合金。通过使用这样的合金作为阴极7的构成材料，可以实现阴极7的电子注入效率和稳定性的提高。

对这样的阴极7的平均厚度没有特别限定，优选为100~10000nm左右，更优选为200~500nm左右。

在为顶部散发型的情况下，使功函数小的材料或含有它们的合金为5~20nm左右，使其具有透过性，进而以100~500nm左右的厚度在其上面形成ITO等透过性高的导电材料。

此外，本实施方式的有机发光元件1由于是底部散发型，所以对阴极7没有特别要求光透过性。

在阳极 3 上设置空穴输送层 4。该空穴输送层 4 具有将从阳极 3 注入的空穴输送到有机发光层 5 的功能。

作为空穴输送层 4 的构成材料,例如可以举出酞菁、铜酞菁(CuPc)、铁酞菁之类的金属或无金属酞菁系化合物,聚芳基胺、茱一芳基胺共聚物、茱一双噻吩共聚物、聚(N-乙基基吡唑)、聚乙基基茱、聚乙基基噻吩、聚烷基噻吩、聚己基噻吩、聚(对亚苯基亚乙基)、聚亚噻吩基(チニレン)亚乙基、茱甲醛树脂、乙基吡唑甲醛树脂或其衍生物等,可以使用其中的 1 种或组合 2 种以上。

另外,上述化合物也可以作为与其他化合物的混合物使用。作为一例,可以举出聚(3,4-亚乙二氧基噻吩/苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)等作为含聚噻吩的混合物。

对这样的空穴输送层 4 的平均厚度没有特别限定,优选为 10~150nm 左右,更优选为 50~100nm 左右。

在空穴输送层 4 上,即阳极 3 的一面侧,设置有机发光层 5。向该有机发光层 5,分别从后述的电子输送层 6 供给(注入)电子,或从上述空穴输送层 4 供给(注入)空穴。接着,在有机发光层 5 内,空穴与电子复合,利用该复合时放出的能量产生激子(激子),在激子恢复到基底状态时放出能量(荧光或磷光)(发光)。

作为发光层 5 的构成材料,可以举出苯并噻二唑之类的噻二唑系化合物,1,3,5-三[(3-苯基-6-三氟甲基)噻喔啉-2-酰基]苯(TPQ1)、1,3,5-三[{3-(4-叔丁基苯基)-6-三氟甲基}噻喔啉-2-酰基]苯(TPQ2)之类的苯系化合物,酞菁、铜酞菁(CuPc)、铁酞菁之类的金属或非金属酞菁系化合物,三(8-羟基噻啉酸酯)铝(Alq₃)、三(フックトリス)(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)₃)之类的低分子系的构成材料,这些可以使用 1 种或组合 2 种。

对这样的有机发光层 5 的平均厚度没有特别限定,优选为 10~150nm 左右,更优选为 50~100nm 左右。

在有机发光层 5 上设置电子输送层 6。该电子输送层 6 具有将从阴极 7 注入的电子输送到有机发光层 5 的功能。

在本发明中,该电子输送层 6 的结构(特别是构成的有机无机复合半

导体材料) 有特征。对于该点(特征), 后面详述。

对这样的电子输送层 6 的平均厚度没有特别限定, 优选为 1~100nm 左右, 更优选为 10~50nm 左右。

密封构件 8 设置为覆盖有机发光元件 1 (阳极 3、空穴输送层 4、有机发光层 5、电子输送层 6 及阴极 7), 具有密封这些构件, 阻挡氧或水分的功能。通过设置密封构件 8, 可以得到提高有机发光元件 1 的可靠性或防止变质·劣化(提高耐久性)等效果。

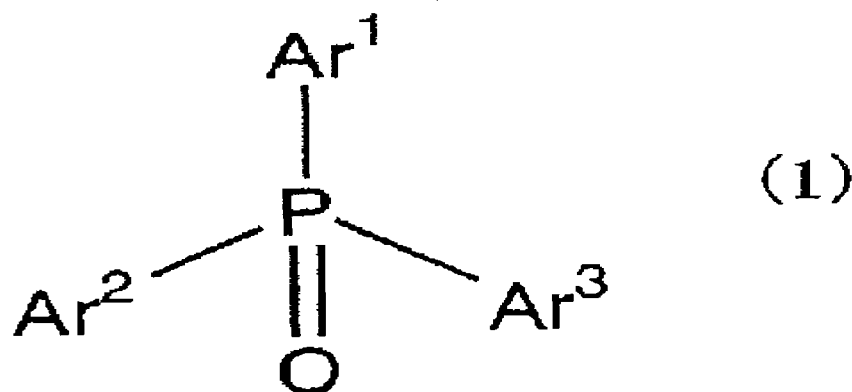
作为密封构件 8 的构成材料, 例如可以举出 Al、Au、Cr、Nb、Ta、Ti 或含有它们的合金、氧化硅、各种树脂材料等。此外, 使用具有导电性的材料作为密封材料 8 的构成材料时, 为了防止短路, 优选根据需要在密封构件 8 与有机发光元件 1 之间设置绝缘膜。

另外, 密封构件 8 作为平板状, 也可以使其与基板 2 对置, 在它们之间用例如热固化性树脂等密封材料密封。

进而, 本发明人为了提高在含有磷原子的有机化合物为主材料的电子输送层 6 中的电子输送特性和使用该电子输送层 6 制作的有机发光元件 1 的特性及耐久性, 反复进行了潜心研究。

结果发现, 通过向下述通式 (1)

[化 7]



(式中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 彼此独立, 表示可以具有取代基的芳香族环基。)

表示的化合物为主材料的电子输送层 6 中, 混入碱金属离子、碱土类金属离子或稀土类金属离子作为金属离子, 可以提高有机发光元件 1 的发

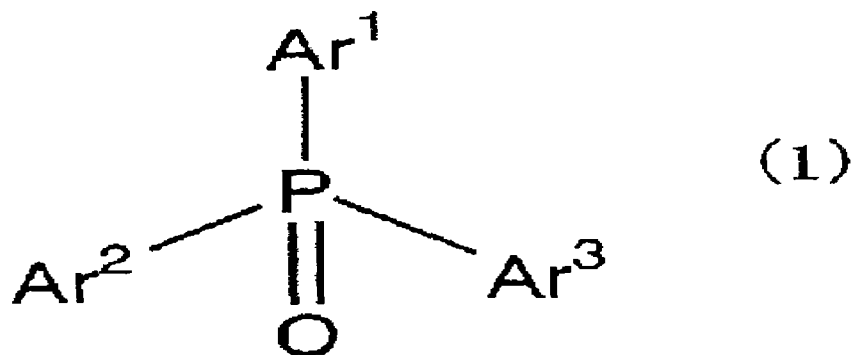
光特性（发光亮度的上升、驱动电压的降低、发光效率的提高等）及耐久性。

推测该发光效率的上升及驱动电压的降低是由如下所述的主要原因引起产生的。即，第一，在利用真空蒸镀法等电子输送层 6 上制作阴极 7 时，通过使电子输送层 6 的与阴极 7 的界面附近存在的上述金属离子还原成中性的功函数低的金属状态，来提高从阴极 7 向电子输送层 6 注入电子的效率；第二，金属离子在通式（1）表示的化合物中含有的磷原子之间，通过产生化学相互作用（例如离子键、配位键等），有机化合物的能量能级发生相对变化，即 HOMO（最高占有分子轨道）与 LUMO（最低非占有分子轨道）变为相对低的能级。所以，电子输送层 6 与阴极 7 的界面上的电子注入势垒变小，从阴极 7 向电子输送层 6 的电子注入效率提高，可以更有效地向有机发光层 5 进行电子注入。结果，产生发光亮度的上升、驱动电压的降低。

另外，还推测可能性很大的提高发光效率的主要原因在于，如上所述，通过降低 HOMO 能级，抑制未复合的空穴被送至阴极 7，空穴在电子输送层 6 的与有机发光层 5 的界面上有效地蓄积，结果，该蓄积的空穴再次赋予复合。

另一方面，推测通过在通式（1）表示的化合物与金属离子之间产生化学相互作用，抑制金属离子向有机发光层 5 的扩散，抑制金属离子引起的消光，进而，通过利用上述化学相互作用来稳定有机化合物的结构，在输送电子（交接）时，抑制立体结构变形等的变化等在驱动时的电子输送层 6 的稳定化，是可能性很大的提高耐久性的主要原因。

本发明正是基于这种见解而提出的，其特征在于，以含有下述通式（1）
[化 8]



(式中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 彼此独立, 表示可以具有取代基的芳香族环基。)

表示的化合物和选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种金属离子的材料为主材料构成。

用通式(1)表示的化合物具有磷原子, 所以电负性适度地高, 在通式(1)表示的化合物的结构中, 可以使电子向该原子侧若干偏向。所以, 可以提高通式(1)表示的化合物与金属离子之间的化学相互作用, 结果, 可以使通式(1)表示的化合物的结构更稳定化, 从而抑制金属离子的扩散。另外, 该原子的键级适度地高, 所以具有与金属离子相互作用的不对称电子, 而且与其他元素容易形成键。

在此, 通式(1)中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 彼此独立, 表示可以具有取代基的芳香族环基。

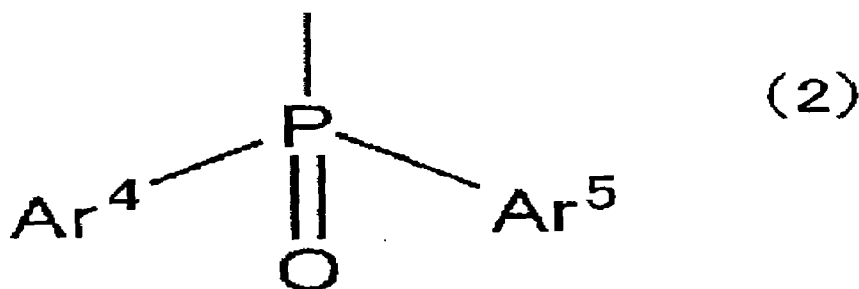
对芳香族环基的碳原子数没有特别限定, 优选为 2~20, 更优选为 2~15。

具体而言, 可以举出苯环(苯基)等单环式芳香族烃基、噻吩环、三嗪环、呋喃环、吡嗪环、吡啶环、噻唑环、咪唑环、嘧啶环等单环式杂环基, 萘环、蒽环等缩合多环式芳香族烃基, 噻吩并(chieno)[3, 2-b]呋喃环等缩合多环式杂环基, 联苯环、三联苯环等环集合式芳香族烃基, 联噻吩环、双环呋喃环等环集合式杂环基, 吡啶环、异喹啉环、吲哚环、咔唑环、咔啉环、喹啉环、氧芴、肉桂环、硫茛环、1, 10-菲绕啉环、吩噻嗪环、嘌呤环、苯并呋喃环、西龙(シロール)环等芳香族环与杂环的组合构成的基团。其中, 特别优选苯环(苯基)。这样, 可以使通式(1)

表示的化合物的结构更稳定,可以提供发光效率、耐久性和寿命出色的电子注入性和电子输送层出色的有机发光元件 1。

作为可以与这种芳香族环基结合的取代基,可以举出烷基、卤原子、氰基、硝基、氨基、芳基、二芳基氧磷基、烷氧基或下述通式 (2)

[化 9]



(式中, Ar^4 和 Ar^5 彼此独立,表示,可以具有取代基的芳香族环基)表示的基团等。

这些取代基中,优选通式 (2) 表示的化合物。这样,可以提供发光效率、耐久性和寿命出色,电子注入性和电子输送性出色的有机发光元件 1。

对烷基的碳原子数没有特别限定,优选为 1~20,更优选为 1~10。具体而言,可以举出甲基、乙基、丁基、己基等。另外,还可以与该取代基结合的苯环的碳原子一起,相互形成取代或无取代的芳香环。这样,可以使通式 (1) 表示的化合物的结构更稳定。此外,作为该芳香环被取代的情况下的取代基,可以举出烷基、烷氧基、卤原子、氰基、硝基、氨基、芳基及二芳基氧磷基等。

作为卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

作为芳基,可以举出苯基、萘基、联苯基、菲基、联三苯基、芘基等芳香族烃基,它们可以无取代或被取代。此外,作为被取代时的取代基,可以举出烷基、烷氧基、卤原子、氰基、硝基、氨基、芳基及二芳基氧磷基等。

二芳基氧磷基的芳基与上述芳基相同。

对烷氧基的碳原子数没有特别限定,优选为 1~20,更优选为 1~10。

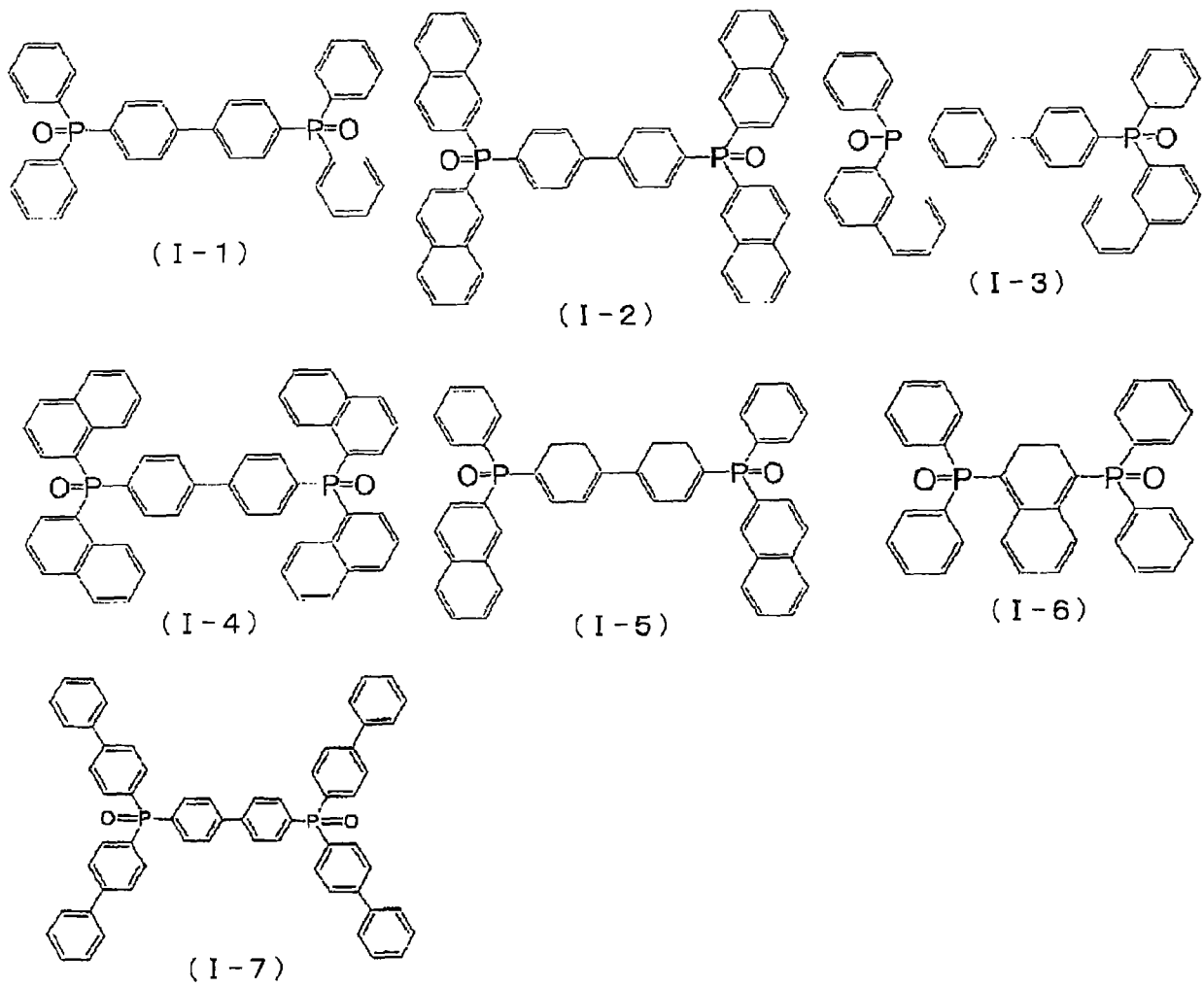
具体而言，可以举出甲氧基、乙氧基、丁氧基、苯氧基等。这样，可以使通式（1）表示的化合物的结构更稳定。

通式（2）中的 Ar^4 和 Ar^5 的芳香族环基、可以取代芳香族环基的取代基与在上述 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中说明的基团相同，特别优选苯基。这样，可以使通式（1）表示的化合物的结构更稳定，可以提供发光效率、耐久性和寿命出色，电子注入性和电子输送性出色的有机发光元件 1。

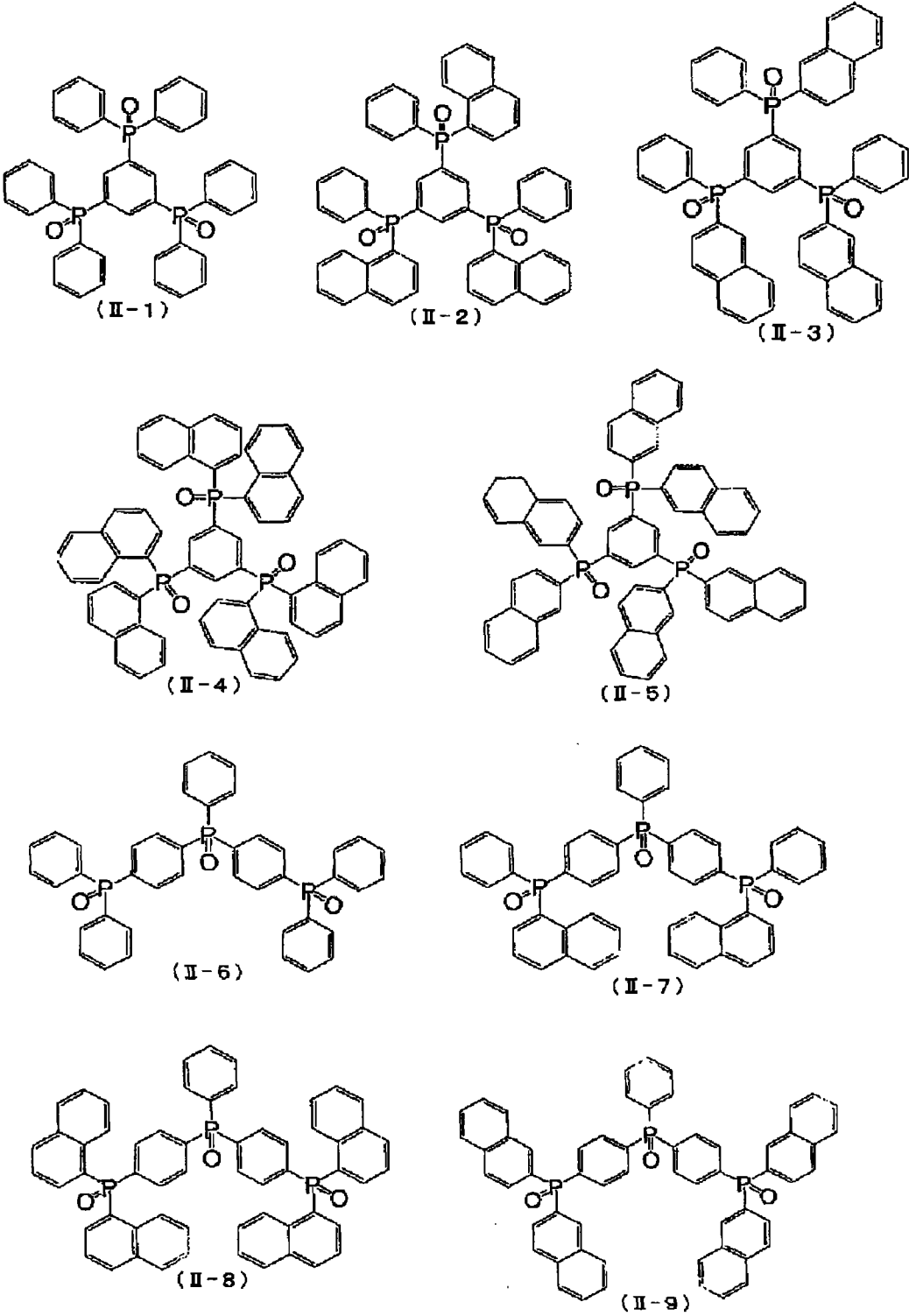
以下组合以上说明的通式（1）表示的化合物的 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 芳香族环基及可以取代这些的取代基，显示通式（1）表示的化合物的具体例。此外，以下的具体例只是代表性的例子，本发明不被这些例子所特别限定。

（I）：具有 1 个通式（2）表示的取代基的化合物

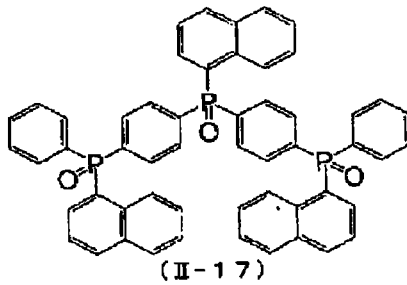
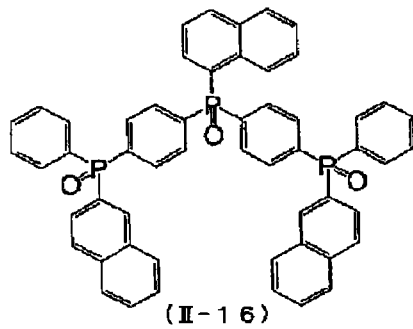
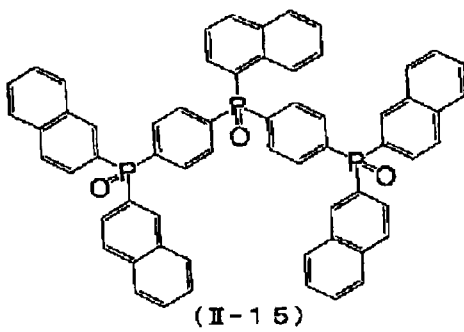
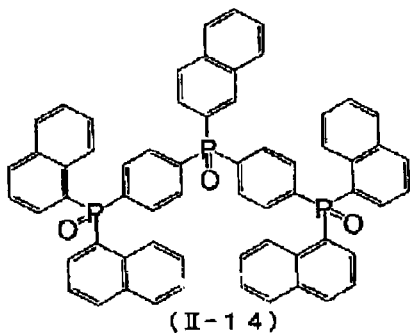
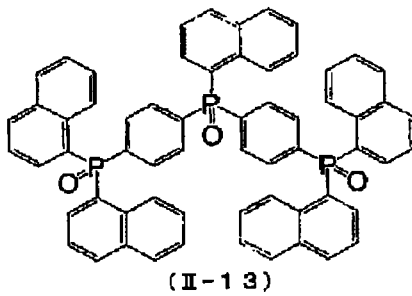
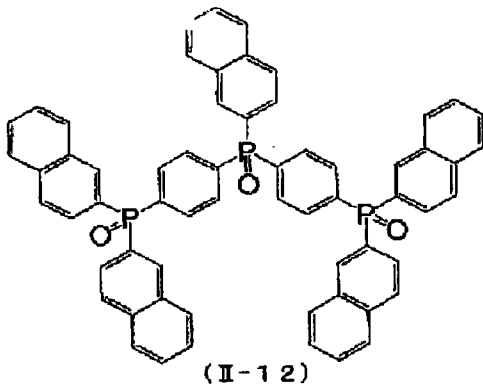
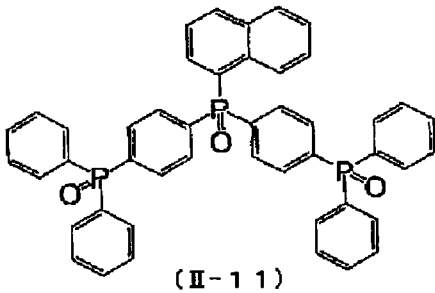
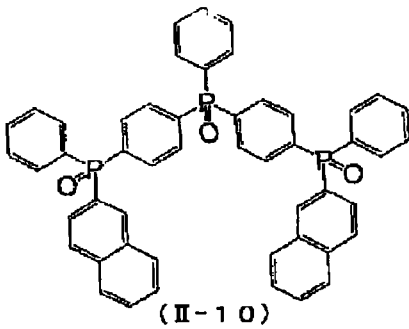
[化 10]



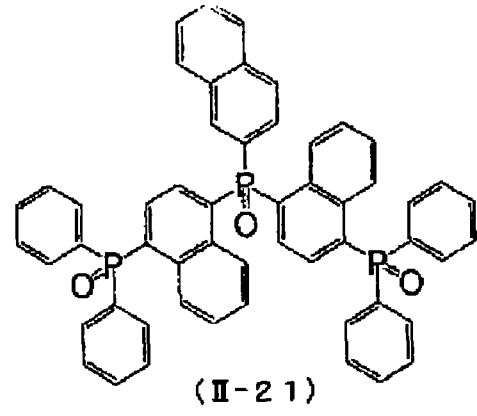
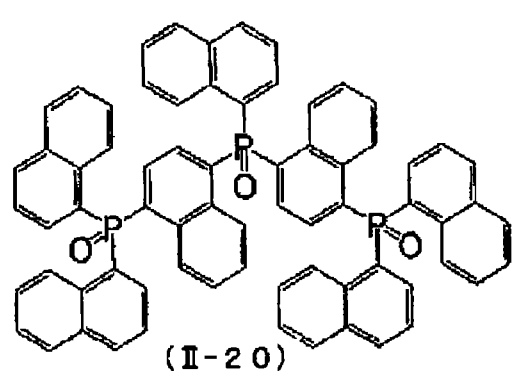
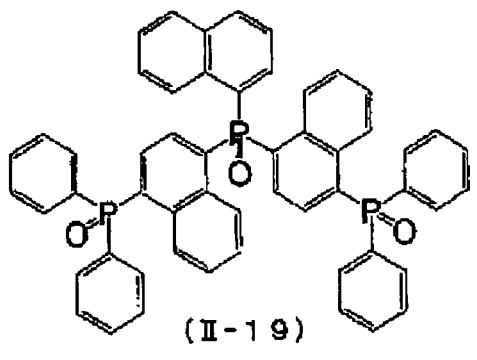
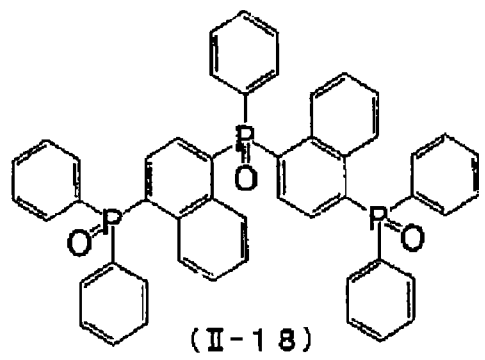
(II): 具有 2 个通式 (2) 表示的取代基的化合物
[化 11-A]



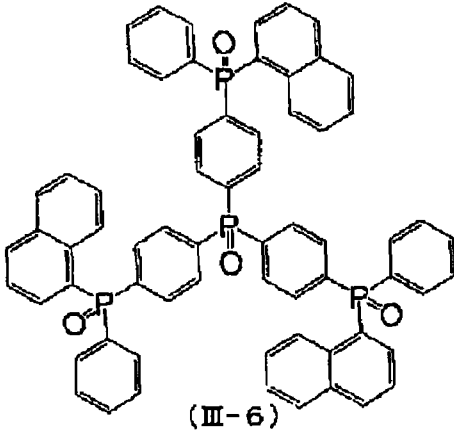
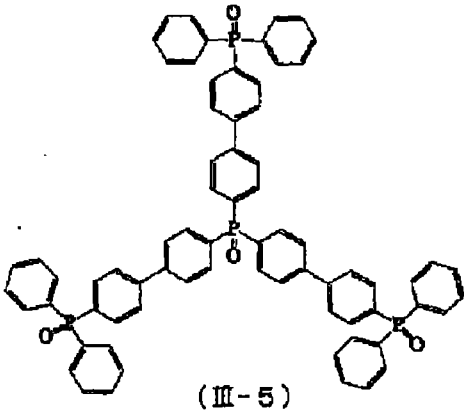
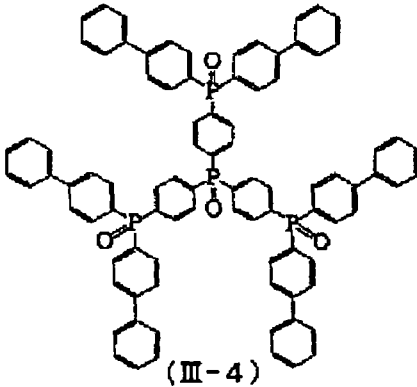
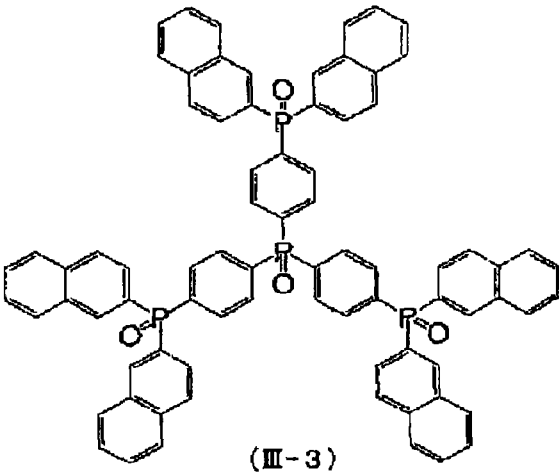
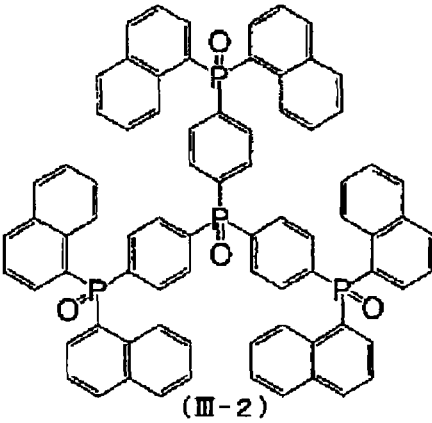
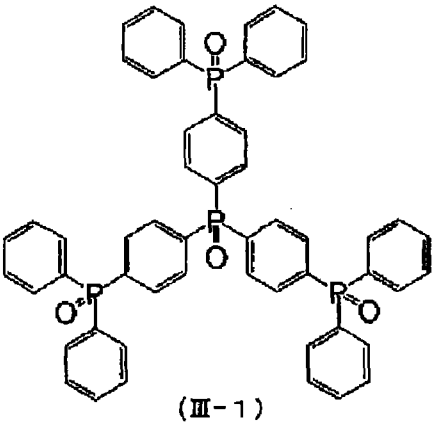
[化 11-B]



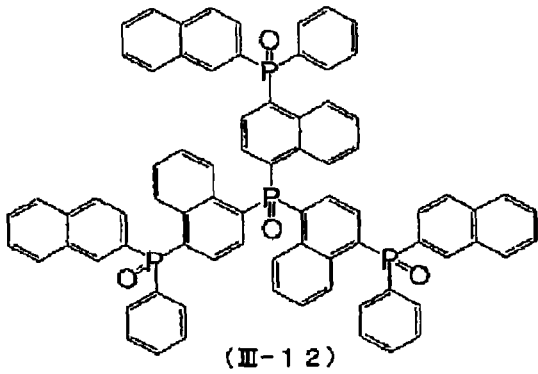
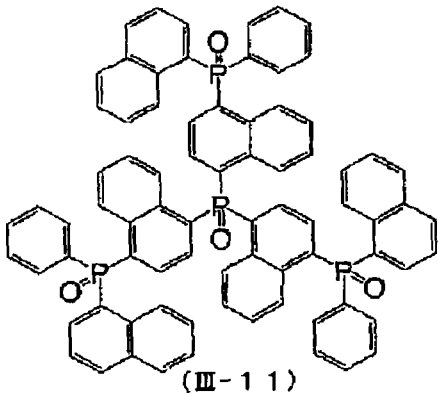
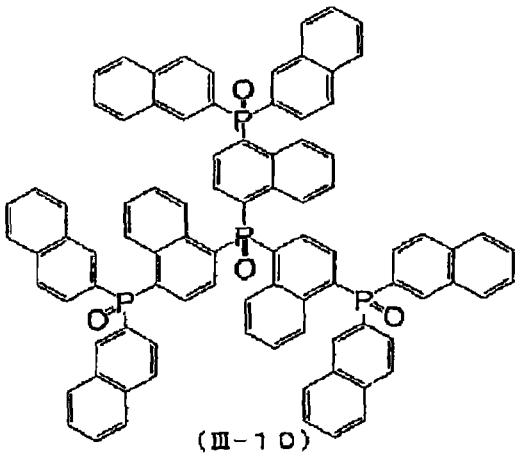
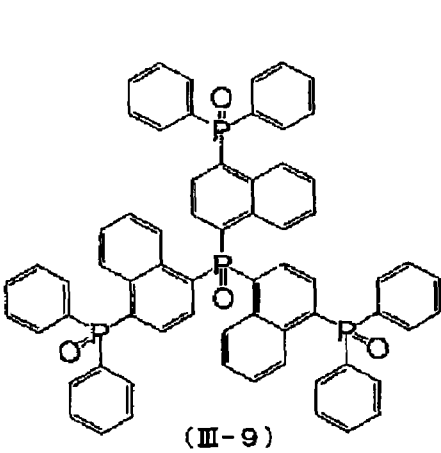
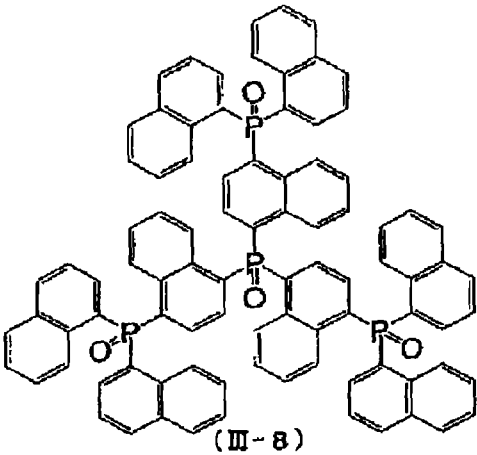
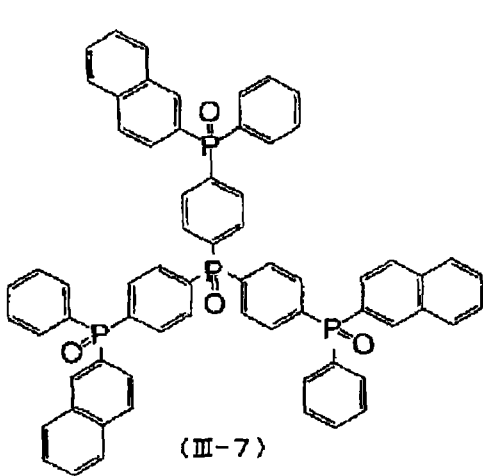
[化 11-C]



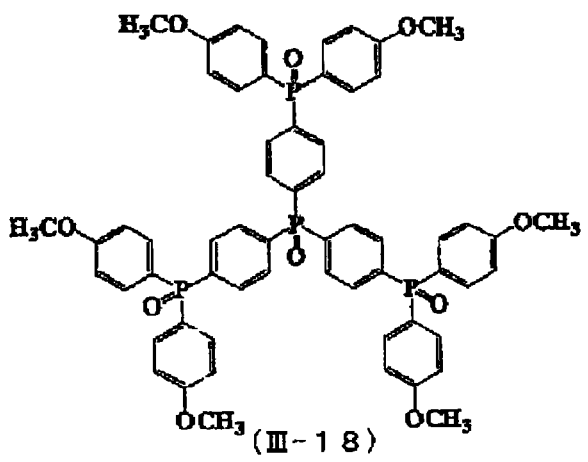
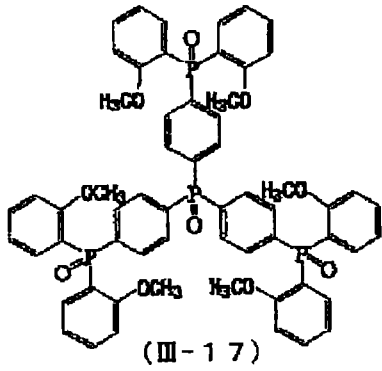
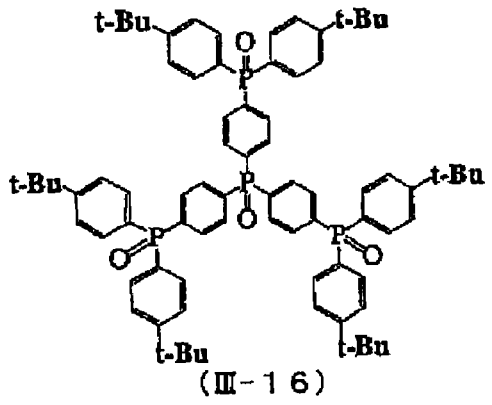
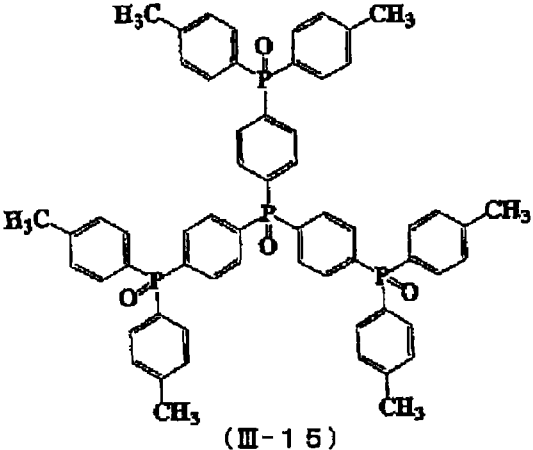
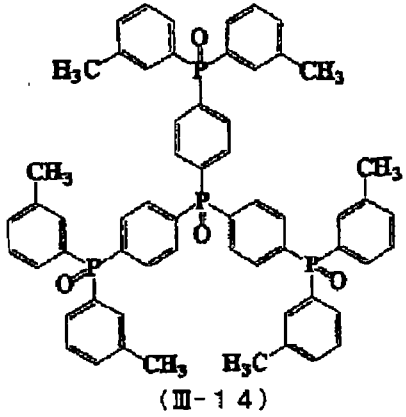
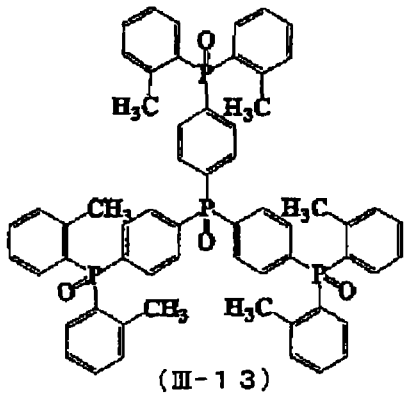
(III): 具有 3 个通式 (2) 表示的取代基的化合物



【化 1 2 - B】



【化 1 2 - C】



相对电子输送层 6 的构成材料，通式 (1) 表示的化合物的含有量优

选为 30~70wt%。

此外，通式(1)表示的化合物可以利用公知的方法例如 WO2005/104628 中记载的方法合成。

另一方面，作为金属离子，可以根据通式(1)表示的化合物的种类，从 Li、Na、K 等碱金属离子，Mg、Ca、Sr 等碱土类金属离子或 Yb、Sc、Y 等稀土类金属离子中适当选择。作为通式(1)表示的化合物，例如在使用上述化 12 (特别是化 13) 表示的化合物的情况下，优选 Li、Cs、Ca、Mg、Yb 之类的金属离子。这些金属离子也可以组合使用 2 种以上。

电子输送层 6 优选以含有通式(1)表示的化合物和选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种的金属离子的材料为主材料，相对电子输送层 6 的构成材料，该材料更优选含有 31~100wt%，最优选含有 50~100wt%。这样，可以提高电子注入性和电子输送性，得到发光效率和耐久性出色的有机发光元件 1。

在电子输送层 6 中，这些通式(1)表示的化合物与金属离子之间的量比，在通式(1)表示的化合物中含有的 P=O 键的数目为 A[个]、金属离子的数目为 B[个]时，B/A 优选为 0.05 以上，更优选为 0.2 以上，最优选为 0.2~1.5 左右。通过是 B/A 在上述范围内，可以使金属离子相对通式(1)表示的化合物不过多过少地存在，可以更可靠地使通式(1)表示的化合物的结构稳定化。另外，可以充分地提高利用金属离子的作用从阴极 7 向电子输送层 6 的注入效率。这样，可以进一步提高电子输送层 6 的特性。进而，在电子输送层 6 中，可以充分地减少在与通式(1)表示的化合物之间不产生化学相互作用的金属离子的数目，可以可靠地防止金属离子向有机发光层 5 扩散。结果，可以很好地防止伴随有机发光元件 1 的时间经过及驱动的发光亮度降低。

构成这样的电子输送层 6 的含有上述通式(1)表示的化合物和选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中至少一种的金属离子的材料，也可以用作有机无机复合半导体材料。

通式(1)表示的化合物的 Ar¹、Ar²和 Ar³、通式(2)表示的化合物的 Ar⁴和 Ar⁵、各取代基、优选实施方式以及碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子、这种材料的含有量，与在上述电子输送层 6 中说明

的相同。

另外，在有机无机复合半导体材料中，这些通式（1）表示的化合物与金属离子之间的量比，在通式（1）表示的化合物中含有的 $P=O$ 键的数目为 A[个]、金属离子的数目为 B[个]时，B/A 的值也与上述电子输送层 6 中说明的相同。

这样的材料由于电子注入性、电子输送性高，耐久性及寿命出色，所以也可以用作各种器件的半导体材料。

另外，通过这些有机无机复合半导体材料中含有溶剂，也可以用作各种液态材料。

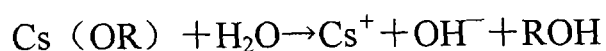
作为该溶剂，优选在用于有机发光元件 1 时难以将有机发光层 5 溶胀或溶解。这样，可以防止发光材料的变质・劣化或有机发光层 5 溶解、膜厚极端地减少。结果，可以防止有机发光元件 1 的发光效率的降低。

另外，还优选容易溶解金属化合物、离解金属离子的溶剂。具体而言，优选使用质子型极性溶剂。

作为质子型极性溶剂，例如可以举出水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、苄醇、二乙二醇一甲醚等一元醇，乙二醇、甘油等多元醇之类的醇类，醋酸、甲酸、（甲基）丙烯酸之类的羧酸类，乙二胺、二乙胺之类的胺类，甲酰胺、N，N-二甲基甲酰胺之类的酰胺类，苯酚、对丁基苯酚之类的酚类，乙酰丙酮、二乙基丙二酸酯之类的活性亚甲基化合物等，可以使用其中的 1 种或组合 2 种以上。

其中，优选以水及醇类中的至少一种为主成分。水或醇类对金属化合物的溶解性高，所以作为质子型极性溶剂，通过使用水及醇类中的至少一种为主成分的溶剂，可以可靠地从金属化合物离解金属离子，液态材料的配制变得容易。

特别是作为醇类，优选为碳原子数 1~7、更优选碳原子数 1~4 的一元醇。从金属化合物的溶解性高的角度出发，优选这样的碳原子数的一元醇。例如，如果将碳酸铯（ Cs_2CO_3 ）作为金属化合物溶解于一元醇（R-OH），通过如下所述的反应，Cs 离子发生离解。



此外，在含有有机无机复合半导体材料的液态材料中，混合通式(1)表示的化合物和金属化合物，其中，通式(1)表示的化合物中含有的 $P=O$ 键的数目 A [个]与金属离子的数目 B [个]之间的关系，与在得到的电子输送层6中，用上述有机无机复合半导体材料中说明的关系相同。

具有选自碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中至少一种的金属离子的金属化合物优选为金属盐、金属配位化合物及金属醇盐。这样，可以得到用于金属离子容易离解、用于高效率 and 耐久性出色的有机半导体元件的制造、生产率进一步更出色的液态材料。这些也可以组合使用2种以上。

此外，金属盐、金属配位化合物及金属醇盐以及它们的含有量在后述的有机发光元件1的制造方法中进行说明。

这样的有机发光元件1例如可以如下所述地制造。此外，与上述已说明的内容重复的事项，省略对其说明。

[1]首先，准备基板2，在该基板2上形成阳极3。

阳极3可以用例如使用等离子CVD、热CVD、激光CVD之类的化学蒸镀法(CVD)，真空蒸镀、溅射、离子镀等干式镀敷法，电镀敷、浸镀、非电解镀层等湿式镀敷法，金属喷镀法、溶胶·凝胶法、MOD法、金属箔的接合等形成。

[2]接着，在阳极3上形成空穴输送层4。

空穴输送层4例如可以在阳极3上供给在溶剂中溶解或在分散介质中分散空穴输送材料而成的空穴输送层形成用材料，然后通过干燥(脱溶剂或脱分散介质)形成。

作为空穴输送层形成用材料的供给方法，例如可以使用旋涂法、浇铸法、微凹板印刷涂敷法、凹板印刷涂敷法、棒涂法、辊涂法、拉丝锭涂敷法、浸涂法、喷涂法、丝网印刷法、橡皮凸版印刷法、胶印印刷法、喷墨印刷法等各种涂布法。通过使用这种涂布法，可以较容易地形成空穴输送层4。

作为空穴输送层形成用材料的配制中使用的溶剂或分散介质，例如可以举出硝酸、硫酸、氨、过氧化氢、水、二硫化碳、四氯化碳、碳酸乙烯等无机溶剂，或甲基乙基甲酮(MEK)、丙酮、二乙基甲酮、甲基异丁酮

(MIBK)、甲基异丙酮(MIPK)、环己醇等酮系溶剂, 甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、二乙二醇(DEG)、甘油等醇系溶剂, 二乙醚、二异丙醚、1, 2-二甲氧基乙烷(DME)、1, 4-二氧杂环乙烷、四氢呋喃(THF)、四氢化吡喃(THP)、苯甲醚、二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、二乙二醇乙醚(卡必醇)等醚系溶剂, 甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、苯基溶纤剂等溶纤剂系溶剂, 己烷、戊烷、庚烷、环己烷等脂肪族烃系溶剂, 甲苯、二甲苯、苯等芳香族烃系溶剂, 吡啶、吡嗪、呋喃、吡咯、噻吩、甲基吡咯烷酮等芳香族杂环化合物系溶剂, N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、N, N-二甲基乙酰胺(DMA)等酰胺系溶剂, 氯苯、二氯甲烷、氯仿、1, 2-二氯乙烷等卤化合物系溶剂, 醋酸乙酯、醋酸甲酯、甲酸乙酯等酯系溶剂, 二甲亚砜(DMSO)、环丁砜等硫化合物系溶剂, 乙腈、丙腈、丙烯腈等硝基系溶剂, 甲酸、醋酸、三氯醋酸、三氟醋酸等有机酸系溶剂之类的各种有机溶剂或含有它们的混合溶剂等。

此外, 干燥例如可以通过在大气压或减压环境中放置、加热处理、惰性气体的吹气等进行。

另外, 在本工序之前, 也可以在阳极3的上面实施氧等离子处理。这样, 可以进行: 向阳极3的上面赋予亲液性; 除去(清洗)附着于阳极3的上面的有机物; 调整阳极3的上面附近的功函数等。

在此, 作为氧等离子处理的条件, 例如优选为等离子功率100~800W左右、氧气流量50~100mL/min左右、被处理构件(阳极3)的输送速度0.5~10mm/sec左右、基板2的温度70~90℃左右。

[3]接着, 在空穴输送层4上(阳极3的一面侧)形成有机发光层5。

有机发光层5例如可以在空穴输送层4上供给在溶剂中溶解或在分散介质中分散空穴输送材料而成的有机发光层形成用材料, 然后通过干燥(脱溶剂或脱分散介质)形成。

有机发光层形成用材料的供给方法及干燥方法与在上述空穴输送层4的形成中说明的相同。

此外, 使用如上所述的发光材料的情况下, 作为用于配制有机发光层形成用材料的溶剂或分散介质, 优选为非极性溶剂, 例如可以举出二甲苯、甲苯、环己基苯、二氢苯并呋喃、三甲苯、四甲苯等芳香族烃系溶剂, 吡

啖、吡嗪、呋喃、吡咯、噻吩、甲基吡咯烷酮等芳香族杂环化合物系溶剂，己烷、戊烷、庚烷、环己烷等脂肪族杂环化合物系溶剂，这些可以单独使用或使用含有它们的混合溶剂。

[4]接着，在有机发光层 5 上形成电子输送层 6。

(a) 第一工序

首先，配制含有如上所述的通式 (1) 表示的化合物和金属离子的有机无机复合半导体的液态材料（液态材料）。

这可以通过如下所述配制，即：混合通式 (1) 表示的化合物、包含碱金属、碱土类金属或稀土类金属中至少一种的金属化合物，和溶剂，使金属离子从金属化合物离解。

另外，也可以分别单独配制通式 (1) 表示的化合物和金属离子的溶液，再混合。即，也可以混合含有通式 (1) 表示的化合物的第一溶液和含有金属化合物的第二溶液来混合。此时，各溶液中使用的溶剂如果不分离、可以混合，也可以为不同溶剂。这样，即使在通式 (1) 表示的化合物与金属化合物相对单一溶剂的溶解性变化很大，难以以需要的量比混合的情况下，也可以配制溶液。

进而，上述任意液态材料的配制方法，上述 B/A 均可以以需要的值，即与在液态材料中说明的值相同的值混合。这样，可以高生产率地制造发光效率及耐久性出色的有机发光元件 1。

金属化合物为具有碱金属离子、碱土类金属离子或稀土类金属离子中的至少一种金属离子的化合物。例如，可以举出 Li、Na、K 等碱金属，Mg、Ca、Sr 等碱土类金属或 Yb、Sc、Y 等稀土类金属，碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐等无机酸盐，醋酸盐、乙酰乙酸盐等有机酸盐以及氯化物、溴化物之类的卤化物等金属盐，甲醇盐、乙醇盐之类的金属醇盐，乙酰丙酮化物之类的具有易脱离的配位基的金属配位化合物等。

更具体而言，可以举出碳酸铯、醋酸铯、氯化铯、乙酰丙酮化铯、碳酸锂、醋酸锂、氯化锂、乙酰丙酮锂、碳酸铯、醋酸铯、氯化铯、乙酰丙酮化铯、碳酸钙、醋酸钙、氯化钙、乙酰丙酮化钙等。

其中，优选以至少一种为主成分，特别是从在大气中比较稳定、容易处理、容易离解金属离子的角度出发，优选醋酸铯、醋酸铯、氯化铯、氯

化铯、氯化钙、乙酰丙酮锂。这样，可以生产率更进一步高地制造高效率及耐久性出色、电子注入性及电子输送性高的有机半导体元件。

相对电子输送层 6 的构成材料，电子输送层 6 中的金属化合物的含有量优选为 1~30wt%。

作为配制含有有机无机复合半导体材料的液态材料的溶剂，优选难以溶胀或溶解有机发光层 5 的溶剂。这样，可以防止发光材料的变质・劣化或有机发光层 5 溶解、膜厚极端地减少。结果，可以防止有机发光元件 1 的发光效率的降低。

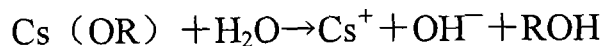
进而，在分别准备该溶剂、通式 (1) 表示的化合物和金属化合物的溶液的情况下，金属化合物的溶液使用的溶剂优选溶解金属化合物容易、离解金属离子的溶剂。

考虑到以上因素的情况下，优选在溶剂中使用质子型极性溶剂。这样，可以防止发光效率的降低，可以生产率高地制造有机发光元件 1。

作为质子型极性溶剂，例如可以举出水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、苄醇、二乙二醇一甲醚等一元醇，乙二醇、甘油等多元醇之类的醇类，醋酸、甲酸、(甲基)丙烯酸之类的羧酸类，乙二胺、二乙胺之类的胺类，甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺之类的酰胺类，苯酚、对丁基苯酚之类的酚类，乙酰丙酮、二乙基丙二酸酯之类的活性亚甲基化合物等，可以使用其中的 1 种或组合 2 种以上。

其中，作为质子型极性溶剂，优选以水及醇类中的至少一种为主成分。水或醇类对金属化合物的溶解性高，所以作为质子型极性溶剂，通过使用水及醇类中的至少一种为主成分的溶剂，可以可靠地从金属化合物离解金属离子，含有有机无机复合半导体材料的液态材料的配制变得容易。

特别是作为醇类，优选为碳原子数 1~7 (更优选碳原子数 1~4) 的一元醇。这样的碳原子数的一元醇，金属化合物的溶解性高。例如，如果将碳酸铯 (Cs_2CO_3) 作为金属化合物溶解于一元醇 (R-OH)，通过如下所述的反应，Cs 离子 (金属离子) 发生离解。



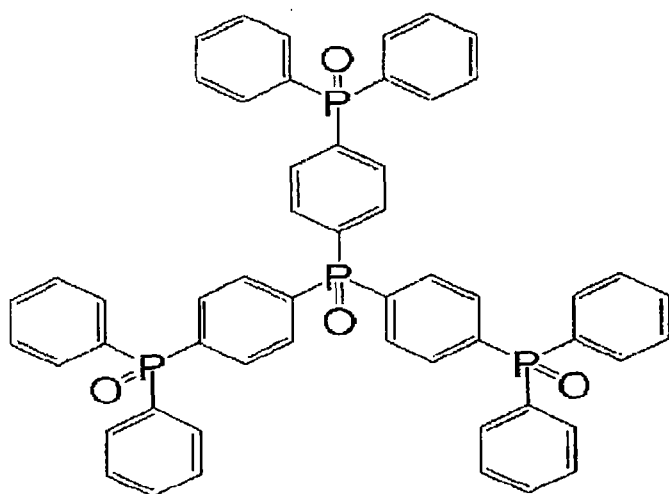
此外，在含有有机无机复合半导体材料的液态材料中，混合通式 (1)

表示的化合物和金属化合物，其中，通式（1）表示的化合物中含有的 $P=O$ 键的数目 A[个]与金属离子的数目 B[个]之间的关系 B/A 优选为 0.05 以上，更优选为 0.2 以上，最优选为 0.2~1.5。这样，可以生产率更进一步高地制造高效率及耐久性进一步更出色、电子注入性及电子输送性进一步更高的有机半导体元件 1。

例如，对使用下述化 13 所示的化合物作为通式（1）表示的化合物，使用 Cs_2CO_3 作为金属化合物，B/A 为 0.2 的情况进行说明。

化 13 所示的化合物中含有 4 个 $P=O$ 键。与此相对，从 Cs_2CO_3 离解 2 个 Cs 离子。所以，为了使 B/A 为 0.2，相对化 13 所示的化合物 1 摩尔，混合 0.4 摩尔 Cs_2CO_3 即可。

[化 13]



(b) 第二工序

接着，向有机发光层 5 上供给含有已配制的有机无机复合半导体材料的液态材料，然后干燥（脱溶剂）。这样，可以得到用有机无机复合半导体材料构成的电子输送层 6。

含有有机无机复合半导体材料的液态材料的供给方法及干燥方法，与在上述空穴输送层 4 的形成中说明的相同。

[5]接着，在电子输送层 6 上（有机发光层 5 的相反侧）形成阴极 7。

(c) 第三工序

本工序是在电子输送层 6 的与有机发光层 5 相反的一侧形成阴极的工

序。

阴极 7 例如可以使用真空蒸镀法、溅射法、金属箔的接合、金属微粒油墨的涂布及烧成等形成。

经过如上所述的工序，可以单独有机发光元件 1。

最后，套上密封构件 8，来覆盖得到的有机发光元件 1，与基板 2 接合。

利用如上所述的制造方法，在有机层（空穴输送层 4、有机发光层 5、电子输送层 6）的形成、或使用金属微粒的情况下阴极 7 的形成中，不需要真空装置等大规模设备，所以可以削减有机发光元件 1 的制造时间及制造成本。另外，通过适用喷墨法（液滴喷出法），大面积的元件的制作或多色的分涂成为可能。

此外，在本实施方式中，对利用液相过程制造空穴输送层 4 及有机发光层 5 进行了说明，但在本发明中，对应使用的空穴输送材料及发光材料的种类，例如也可以利用真空蒸镀法等气相过程形成这些层。

这样的有机发光元件 1 例如可以用作光源等。另外，通过将多个有机发光元件 1 配置成矩阵状，可以构成显示装置（本发明的发光装置 0。

此外，作为显示装置的驱动方式，没有特别限定，可以为有源矩阵方式、无源矩阵方式的任意一种。

接着，对适用本发明的发光装置的显示装置的一例进行说明。

图 2 是表示适用本发明的发光装置的显示装置的实施方式的纵截面图。

图 2 所示的显示装置 10 由基体 20、在该基体 20 上设置的多个有机发光元件 1 构成。

基体 20 具有基板 21、在该基板 21 上形成的电路部 22。

电路部 22 具有在基板 21 上形成的例如由氧化硅层构成的保护层 23、在该保护层 23 上形成的驱动用 TFT（开关元件）24、第一层间绝缘层 25、和第二层间绝缘层 26。

驱动用 TFT24 具有硅构成的半导体层 241、在半导体层 241 上形成的栅绝缘层 242、在栅绝缘层 242 上形成的栅电极 243、源电极 244、和漏电极 245。

在这样的电路部 22 上,分别对应各驱动用 TFT24 设置有机发光元件 1。另外,邻接的有机发光元件 1 之间被第一隔壁部 31 及第二隔壁部 32 划分。

在本实施方式中,各有机发光元件 1 的阳极 3 构成像素电极,利用布线 27 与各驱动用 TFT24 的漏电极 245 电连接。另外,各有机发光元件 1 的阴极 7 为共用电极。

接着,密封构件(未图示)与基体 20 接合,并覆盖各有机发光元件 1,各有机发光元件 1 被密封。

显示装置 10 也可以为单色显示,通过选择各有机发光元件 1 中使用的发光材料,彩色显示也是可能的。

这样的显示装置 10(本发明的发光装置)可以安装到各种电子设备。

图 3 是表示使用本发明的电子设备的移动型(或笔记本型)个人电脑的构成立体图。

在该图中,个人电脑 1100 由具备键盘 1102 的主体部 1104、具备显示部的显示单元 1106 构成,显示单元 1106 借助枢纽结构部,相对主体部 1104 被可以旋转地支撑。

在该个人电脑 1100 中,具备显示单元 1106 的显示部由前述的显示装置 10 构成。

图 4 是表示适用本发明的电子设备的便携式电话(也包括 PHS)的构成立体图。

在该图中,便携式电话 1200 具备多个操作按钮 1202、受话口 1204 及送话口 1206 的同时,还具备显示部。

在便携式电话 1200 中,该显示部由上述的显示装置 10 构成。

图 5 是表示适用本发明的电子设备的数码静态照相机的构成立体图。其中,该图中,也简单地显示与外部仪器的连接。

在此,通常的照相机利用被摄体的光像使银盐照片胶卷感光,与此相对,数码静态照相机 1300 利用 CCD(电荷偶联器件)等摄像元件对被摄体的光像进行光电转换,产生摄像信号(图像信号)。

在数码静态照相机 1300 中的机身(主体)1302 的背面设置显示部,成为基于利用 CCD 的摄像信号进行显示的结构,发挥作为将被摄体作为

电子图像显示的取景镜功能。

在数码静态照相机 1300 中，该显示部由上述显示装置 10 构成。

机身内部设置电路板 1308。该电路板 1308 设置可以存储（记忆）摄像信号的存储器。

另外，在机身 1302 的正面侧（附图结构中为内面侧），设置含光学透镜（摄像光学系）或 CCD 等的受光单元 1304。

摄影者确认在显示部中显示的被摄体像，按下快门按钮 1306，该时刻的 CCD 的摄像信号被传送・存储到电路板 1308 的存储器中。

另外，在该数码静态照相机 1300 中，在机身 1302 的侧面设置视频信号输出端子 1312 和数据通信用输入出端子 1314。接着，如图所示，分别根据需要，电视监视器 1430 与视频信号输出端子 1312、个人电脑 1440 与数据通信用输入出端子 1314 连接。进而，成为利用规定的操作被存储到电路板 1308 的存储器的摄像信号，被输出到电视监视器 1430、或个人电脑 1440 的结构。

此外，除了图 3 的个人电脑（移动型个人电脑）、图 4 的便携式电话、图 5 的数码静态照相机，本发明的电子设备还可以适用于例如电视机、摄像机、取景器型/监视器型录像机、笔记本型个人电脑、导航仪装置、寻呼机、电子笔记本（也包括带通信功能）、电子字典、台式电子计算机、电子游戏机、文字处理器、工作站、视频电话、防盗用电视监视器、电子双筒望远镜、POS 终端、具备触摸屏的仪器（例如金融机构的自动柜员机、自动贩卖机）、医疗仪器（例如电子体温计、血压计、血糖仪、心电显示装置、超声波诊断装置、内窥镜用显示装置）、鱼群探测机、各种测定仪器、计量仪器类（例如车辆、飞机、船舶的仪器类）、飞行模拟器、其他各种监视器类、投影仪等投射型显示装置等。

以上基于附图的实施方式对本发明的有机无机复合半导体材料、液态材料、有机发光元件、有机发光元件的制造方法、发光装置和电子设备进行了说明，但本发明不限于这些。

例如本发明的有机发光元件也可以在各层之间的至少 1 个设置 1 层以上任意目的的层。

实施例

接着,对本发明的具体实施例进行说明。

1. 有机发光元件的制造

(实施例 1)

<1>首先,准备平均厚度 0.5mm 的透明玻璃基板。

<2>接着,在该基板上,利用溅射法,形成平均厚度 100nm 的 ITO 电极(阳极)。

接着,按照丙酮、2-丙醇的顺序浸渍基板,进行超声波清洗。

<3>接着,在 ITO 电极上,利用旋涂法,涂布聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩/苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)的水分散液,然后在加热到 200℃的热板上,在大气压下干燥 10 分钟,这样,形成平均厚度 60nm 的空穴输送层。

<4>接着,在空穴输送层上,利用旋涂法,涂布溶解了聚乙烯吡唑和发果三(fac tris)(苯基吡啶)铱的氯苯溶液,然后干燥。这样,形成平均厚度 70nm 的有机发光层。

此外,聚乙烯吡唑与发果三(苯基吡啶)铱的配合比,以重量比,为 97:3。

<5>首先,在 2-丙醇中溶解作为金属化合物的碳酸铯(Cs_2CO_3),。接着,在 4,4',4''-三(二苯基氧磷基)-三苯基氧化磷(以下简称为“TPPO-Burst”。)中添加该溶液,然后用 2-丙醇稀释至 TPPO-Burst 的浓度成为 0.5wt%。这样,得到电子输送层形成用材料。

此外,TPPO-Burst 与碳酸铯的配合比,摩尔比为 2:1。即,上述 B/A 成为 0.25。

在有机发光层上,利用旋涂法,涂布该已配制的电子输送层形成用材料,然后在加热至 130℃的热板上,在氮气氛下干燥 10 分钟,这样,形成平均厚度 15nm 的电子输送层。

<6>接着,在电子输送层上,利用真空蒸镀法,形成平均厚度 200nm 的 Al 电极(阴极)。

接着,套上玻璃制的保护盖(密封构件),覆盖形成的各层,利用环氧树脂固定、密封。

(实施例 2)

在上述工序<5>中, TPPO-Burst (化 13 所示的化合物) 与碳酸铯的配合比, 摩尔比为 10:1, 上述 B/A 为 0.05, 除此之外, 与上述实施例 1 相同地制造有机发光元件。

(实施例 3)

在上述工序<5>中, TPPO-Burst (化 13 所示的化合物) 与碳酸铯的配合比, 摩尔比为 5:1, 上述 B/A 为 0.1, 除此之外, 与上述实施例 1 相同地制造有机发光元件。

(实施例 4)

在上述工序<5>中, TPPO-Burst (化 13 所示的化合物) 与碳酸铯的配合比, 摩尔比为 1:1, 上述 B/A 为 0.5, 除此之外, 与上述实施例 1 相同地制造有机发光元件。

(实施例 5)

在上述工序<5>中, TPPO-Burst (化 13 所示的化合物) 与碳酸铯的配合比, 摩尔比为 1:2, 上述 B/A 为 1.0, 除此之外, 与上述实施例 1 相同地制造有机发光元件。

(实施例 6)

在上述工序<5>中, 使用乙酰丙酮锂 (Li (acac)) 作为金属化合物, TPPO-Burst (化 13 所示的化合物) 与乙酰丙酮锂的配合比, 摩尔比为 1:1, 上述 B/A 为 0.25, 除此之外, 与上述实施例 1 相同地制造有机发光元件。

(实施例 7)

在上述工序<5>中, 使用氯化铯作为金属化合物, TPPO-Burst (化 13 所示的化合物) 与氯化铯的配合比, 摩尔比为 1:1, 上述 B/A 为 0.25, 除此之外, 与上述实施例 1 相同地制造有机发光元件。

(实施例 8)

在上述工序<5>中, 使用醋酸铯作为金属化合物, TPPO-Burst (化 13 所示的化合物) 与醋酸铯的配合比, 摩尔比为 1:1, 上述 B/A 为 0.25, 除此之外, 与上述实施例 1 相同地制造有机发光元件。

(实施例 9)

在上述工序<5>中, 使用氯化钙 (CaCl_2) 作为金属化合物, TPPO-

Burst (化 13 所示的化合物) 与氯化钙的配合比, 摩尔比为 1:1, 上述 B/A 为 0.25, 除此之外, 与上述实施例 1 相同地制造有机发光元件。

(实施例 10)

在上述工序<5>中, 使用氯化铕 (YbCl_3) 作为金属化合物, TPPO—Burst (化 13 所示的化合物) 与氯化铕的配合比, 摩尔比为 1:1, 上述 B/A 为 0.25, 除此之外, 与上述实施例 1 相同地制造有机发光元件。

(比较例 1)

在上述工序<5>中, 除了省略配合碳酸铯之外, 与上述实施例 1 相同地制造有机发光元件。

(比较例 2)

在上述工序<5>中, 碳酸铯与 TPPO—Burst (化 13 所示的化合物) 的上述 B/A 为 0.05, 共蒸镀形成电子输送层, 除此之外, 与上述实施例 1 相同地制造有机发光元件。

此外, TPPO—Burst (化 13 所示的化合物) 与碳酸铯的比, 摩尔比为 2: 1。

2. 评价

2-1. 金属离子的存在的确认

在各实施例和各比较例中, 分别在形成 Al 电极之前, 利用 X 射线分光分析法 (XPS 法) 确认存在于电子输送层中的金属的电子状态。

此外, 该 X 射线分光分析法使用 XPS 装置 (PHI 公司制, “Quartera SXM”) 进行。

结果, 在各实施例中的电子输送层中, 均可以确认金属离子的存在。

2-2. 发光效率的评价

对在各实施例及各比较例中制造的有机发光元件, 分别向阳极与阴极之间, 施加来自直流电源的 8V 电压, 测定此时的电流值及亮度。接着, 从这些值求得发光效率 [cd/A]。

2-3. 耐久性的评价

对在各实施例及各比较例中制造的有机发光元件, 分别向阳极与阴极之间, 施加来自直流电源的电压, 进行初期亮度 400Cd/m^2 的定电流驱动。接着, 求得亮度成为初期的一半的期间 (半衰期)。

2-2（发光效率的评价）及 2-3（耐久性的评价）的评价结果显示于下表 1。

表 1

	电子输送层				发光效率 的评价结果 [相对值]	耐久性 的评价结果 [相对值]
	通式 (1) 的化合物	金属化合物	B/A	成膜法		
实施例 1	TPPO-Burst	碳酸铯	0.25	液相	1.5	3.0
实施例 2	TPPO-Burst	碳酸铯	0.05	液相	1.1	1.1
实施例 3	TPPO-Burst	碳酸铯	0.1	液相	1.1	1.2
实施例 4	TPPO-Burst	碳酸铯	0.5	液相	1.5	2.8
实施例 5	TPPO-Burst	碳酸铯	1.0	液相	1.5	2.6
实施例 6	TPPO-Burst	乙酰丙酮锂	0.25	液相	1.3	2.0
实施例 7	TPPO-Burst	氯化铯	0.25	液相	1.8	1.5
实施例 8	TPPO-Burst	醋酸铯	0.25	液相	1.5	1.3
实施例 9	TPPO-Burst	氯化钙	0.25	液相	1.2	1.5
实施例 10	TPPO-Burst	氯化镱	0.25	液相	1.4	1.6
比较例 1	TPPO-Burst	—	0	液相	1	1
比较例 2	TPPO-Burst	碳酸铯	0.05	气相 (共蒸镀)	1	1

此外，表 1 中，对于各评价结果，实施例 1~10 分别为在比较例 1 和 2 为“1”时的相对值。

如表 1 所示，在各实施例中制造的有机发光元件均在发光效率及耐久性方面出色。

与此相对，在各比较例中制造的有机发光元件均在本发明的有机发光元件的发光效率及耐久性方面很差。

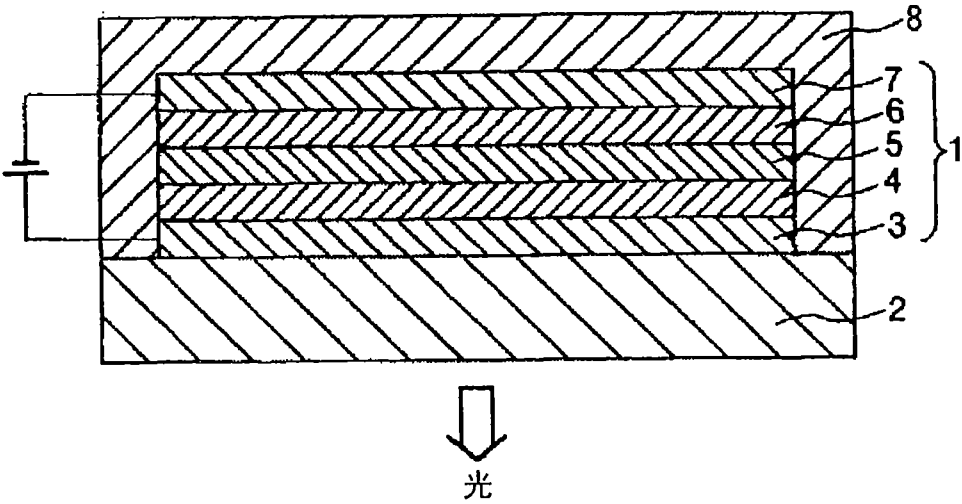
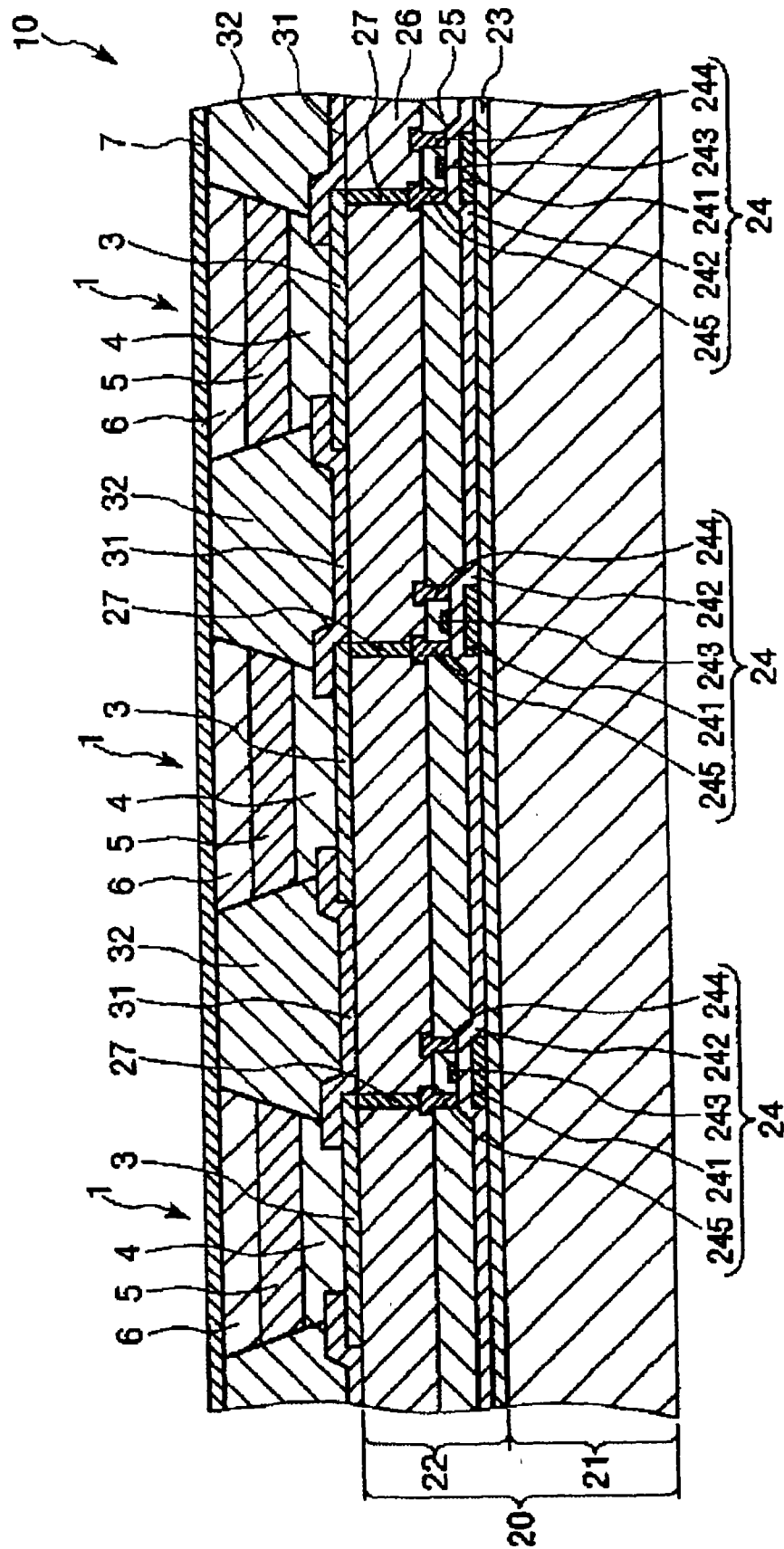


图 1



2

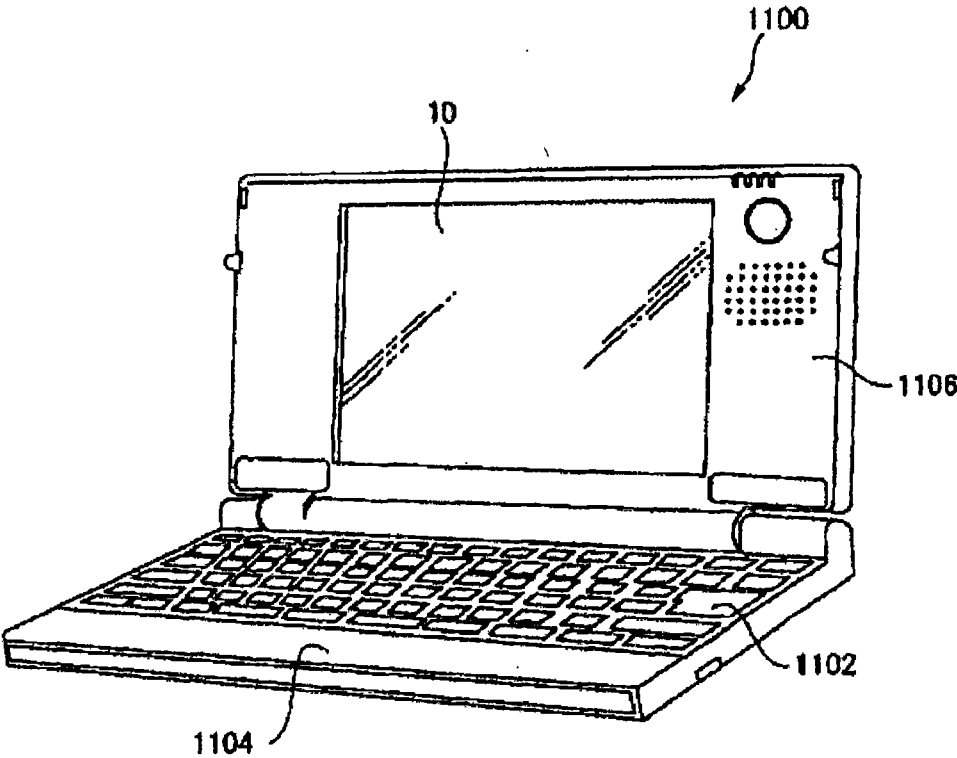


图 3

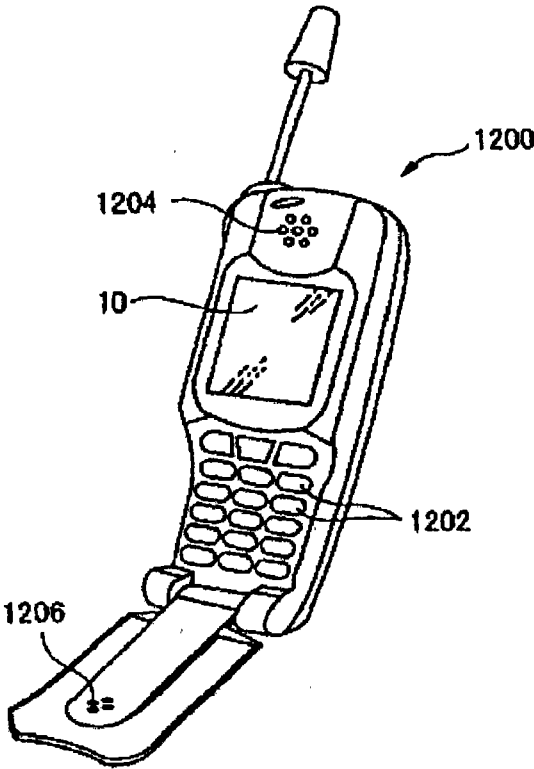


图 4

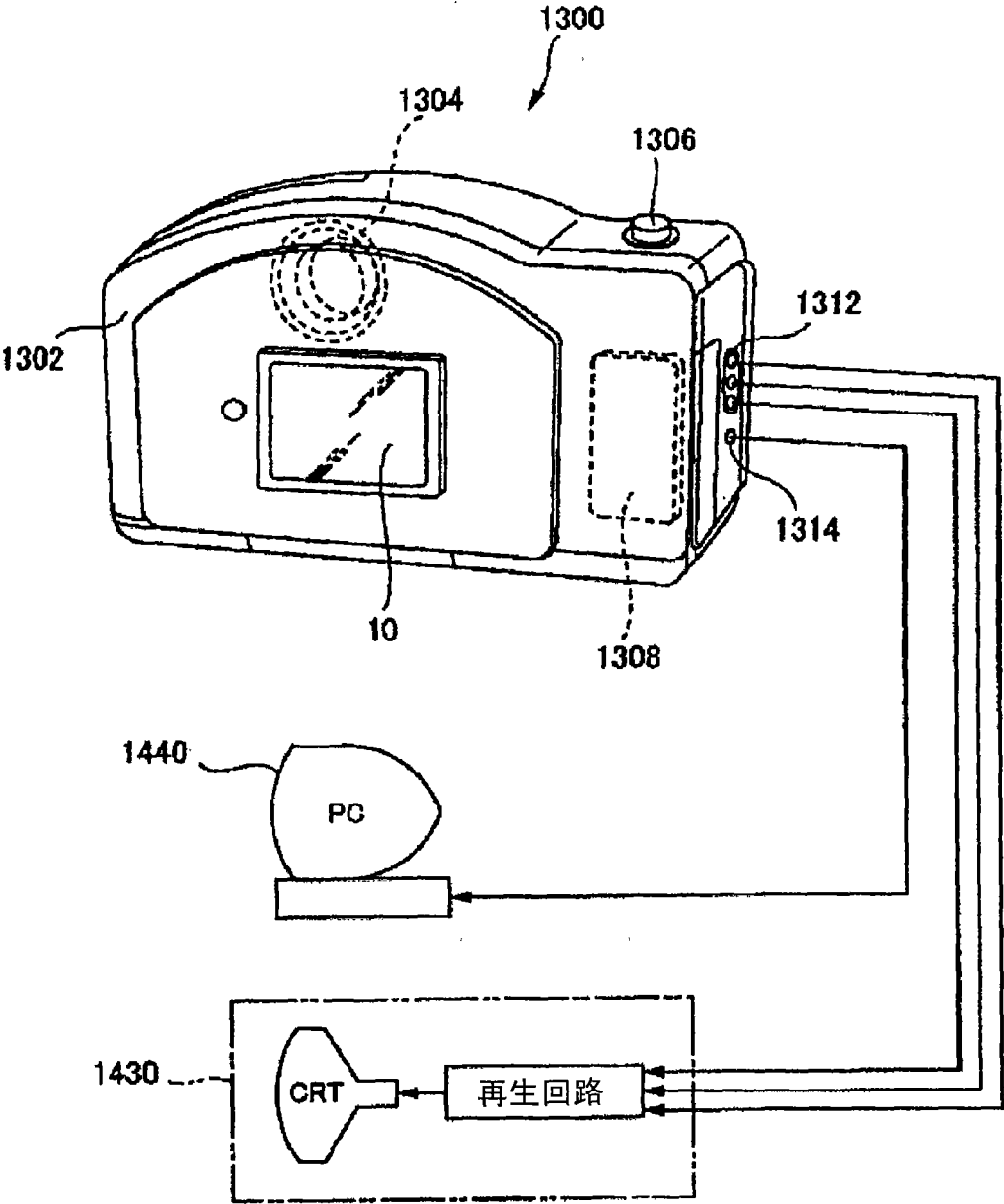


图 5

专利名称(译)	有机无机复合半导体材料、液态材料、有机发光元件、有机发光元件的制造方法、发光装置		
公开(公告)号	CN101055924A	公开(公告)日	2007-10-17
申请号	CN200710092166.0	申请日	2007-04-02
[标]申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社 大电株式会社 九州电力株式会社		
申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社 大电株式会社 九州电力株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社 大电株式会社 九州电力株式会社		
[标]发明人	牧浦理惠 奥山智幸 川濑健夫 纳户光治 林田刚 后藤康之		
发明人	牧浦理惠 奥山智幸 川濑健夫 纳户光治 林田刚 后藤康之		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 H01L51/56 H01L51/00 H05B33/12 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5092		
代理人(译)	李贵亮		
优先权	2006102556 2006-04-03 JP		
其他公开文献	CN101055924B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供电子注入性和电子输送性高的有机无机复合半导体材料、将这种有机无机复合半导体材料溶解于溶剂中的液态材料、使用这种有机无机复合半导体材料的发光效率和耐久性出色的有机发光元件、可以高生产率地制造这种有机发光元件的制造方法、具备这种有机发光元件的可靠性高的发光装置及电子设备。有机发光元件1层叠有阳极3、阴极7、在阳极3与阴极7之间从阳极3侧依次为空穴输送层4、有机发光层5、电子输送层6，电子输送层6的特征在于，以含有上述通式(1)，(式中，Ar1、Ar2和Ar3彼此独立，表示可以具有取代基的芳香族环基)表示的化合物和碱金属离子、碱土类金属离子及稀土类金属离子中的至少一种的金属离子的材料为主材料构成。

