

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利申请公布说明书

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

H05B 33/22 (2006.01)

[21] 申请号 200580002011.2

[43] 公开日 2007年2月7日

[11] 公开号 CN 1910961A

[22] 申请日 2005.2.15

[21] 申请号 200580002011.2

[30] 优先权

[32] 2004.3.24 [33] JP [31] 086905/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/002266 2005.2.15

[87] 国际公布 WO2005/091685 日 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.6

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 岩隈俊裕 松浦正英 山本弘志

川村久幸 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

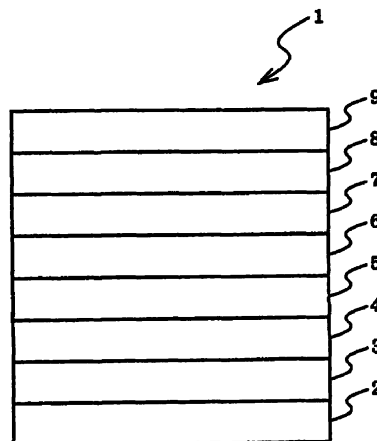
权利要求书1页 说明书38页 附图1页

[54] 发明名称

有机电致发光元件以及显示装置

[57] 摘要

本发明提供一种有机 EL 元件，其依次至少层叠阳极(2)、第一发光层(5)、空穴阻挡层(6)、第二发光层(7)、和阴极(9)而成，第一发光层(5)和第二发光层(7)均由空穴输送性材料构成。该有机 EL 元件的发光效率高且色度变化少。



1. 一种有机电致发光元件，  
依次至少层叠阳极、第一发光层、空穴阻挡层、第二发光层、和阴极而成，  
所述第一发光层和所述第二发光层均由空穴输送性材料构成。
2. 如权利要求1所述的有机电致发光元件，其中，  
所述第一发光层和所述第二发光层的空穴迁移率均为  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上。
3. 如权利要求1所述的有机电致发光元件，其中，  
所述空穴阻挡层的电离势比所述第一发光层的电离势大  $0.2\text{eV}$  以上。
4. 如权利要求1所述的有机电致发光元件，其中，  
所述空穴阻挡层的亲和性水平和所述第一发光层的亲和性水平之差为  $0.2\text{eV}$  以下。
5. 如权利要求1所述的有机电致发光元件，其中，  
所述空穴阻挡层的亲和性水平和所述第二发光层的亲和性水平之差为  $0.2\text{eV}$  以下。
6. 如权利要求1所述的有机电致发光元件，其中，  
所述第一发光层为蓝色系发光层。
7. 如权利要求1所述的有机电致发光元件，其中，  
所述第二发光层为黄色~红色系发光层。
8. 如权利要求1所述的有机电致发光元件，其中，  
所述第一发光层为黄色~红色系发光层。
9. 如权利要求1所述的有机电致发光元件，其中，  
所述第二发光层为蓝色系发光层。
10. 如权利要求1所述的有机电致发光元件，  
所述发光元件发白色光。
11. 一种显示装置，其中，  
包含权利要求1~10中任意一项所述的有机电致发光元件。

## 有机电致发光元件以及显示装置

### 技术领域

本发明涉及有机电致发光元件（下面，简称为“有机 EL 元件”），特别涉及白色系有机 EL 元件。

### 背景技术

近年来，因为白色系有机 EL 元件能够在单色显示装置、背光灯等的照明以及使用了滤色器的全色显示装置等中使用，对该元件的研发非常活跃。白色系有机 EL 元件的色度变化不仅会损坏作为制品的质量，而且例如在与滤色器组合的全色显示器中，会成为引起色再现性下降的原因，所以要求提供色度变化少的白色系有机 EL 元件。

至今，通过有机 EL 元件得到白色发光的方法已被大量公开。就这些方法而言，只通过一种发光材料得到白色的方法较少，通常是在一个有机 EL 元件中使 2 种或 3 种的发光材料同时发光。例如，当使用 3 种发光材料时，利用与光的三原色对应的红、蓝、绿的发光组合，形成为白色，但问题是，难以进行色度控制，重复再现性差。

另一方面，当使用 2 种发光材料时，选择蓝色系和与其成为互补色的黄色～红色系的发光材料，大多数情况下是黄色～红色系的发光增强，容易引起色度变化。例如，如特开 2001—52870 号公报的参考例 1 和 2 所示，以往的白色系有机 EL 元件具有蓝色容易减弱、色度变化的问题。

另外，通过在发光层中同时掺杂蓝色系掺杂剂和黄色～红色系掺杂剂并调节其掺杂比也可得到白色发光，但此时，除了红色容易增强之外，能量容易从蓝色向红色移动，容易成为带红色的白色。因此，为了得到白色，需要非常稀薄地掺杂黄色～红色系掺杂剂，仍存在再现性难的问题。

进而，还有人提出了在与发光层相邻的空穴输送层中掺杂黄色～红色系材料的方法。在该方法中，因为难以将电子注入到空穴输送层中，即

使掺杂发光容易偏离的黄色~红色系掺杂剂,也不会发出强红色光。由此,存在下述优点,即容易取得用于得到白色发光的蓝色系发光和黄色~红色系发光的平衡,发光效率也出色,寿命也长。但是,在该方法中,由于能量移动的距离依赖性问题的,还存在所谓连续驱动时或高温保存时的色度变化大的重大问题。

本发明人等认为,色度变化的原因在于,被激发的红色发光的分子集中于空穴输送层侧界面,所以经劣化电子和空穴(hole)的平衡遭到破坏后,只要向界面的集中程度稍有一点变化,虽然蓝色发光不会发生大变化,但红色发光就会发生很大变化。

另外,在将发光层分为2层的类型中,包括将阳极侧发光层作为黄色~红色系发光层、将阴极侧作为蓝色系发光层的层叠型。此时,在效率方面出色,但为了得到白色,需抑制黄色~红色系发光,所以与蓝色系发光层相比,需要使黄色~红色系发光层的膜厚变薄,或者降低掺杂浓度,存在元件制作困难的问题。具体而言,如果黄色~红色系发光层的膜厚达不到1~2nm左右,则大多情况下难以成为白色发光。其膜厚是与通常的低分子系有机EL元件的分子尺寸同等水平的厚度,所以极难控制。

另一方面,通过使发光层的发光区域容易偏离的阳极侧的发光层作为蓝色系发光层,可消除容易向红色偏光的趋势,即使使黄色~红色系发光层的膜厚为10~30nm左右,也能得到白色发光,驱动时的色度变化也较少,但如果考虑到实用性,还是需要色度变化更小、更稳定的白色系有机EL元件。

另外,近年来,通过使用2个磷光型的发光层,在发光层之间层叠阻滞激发子的层,实现了高效率的白色发光(参照《アプライド フィジックス レターズ》、2003年、第83卷、P2459)。但是,在该例中,激发子的阻滞层尽管对空穴的阻滞有效,但因为亲和性水平大,所以会成为电子陷阱,导致元件的驱动电压升高,因此需要使用像PEDOT·PSS(聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸))之类的能明显降低电压的空穴注入材料。

## 发明内容

本发明的目的在于,提供发光效率高且色度变化少的有机 EL 元件。

为了解决上述课题,本发明人等进行了潜心研究,结果发现,通过在2个发光层之间设置空穴阻挡层,在发光层和空穴阻挡层的界面上发光,可使对发光区域的控制更加简便,进而可以得到具有高发光效率且色度变化少的有机 EL 元件,从而完成了本发明。

根据本发明,可以提供以下的有机 EL 元件和显示装置。

1. 依次至少层叠阳极、第一发光层、空穴阻挡层、第二发光层、和阴极而成的有机 EL 元件,且上述第一发光层和上述第二发光层均由空穴输送性材料构成。

2. 就1中记载的有机 EL 元件而言,上述第一发光层和上述第二发光层的空穴迁移率均为  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上。

3. 就1或2中记载的有机 EL 元件而言,上述空穴阻挡层的电离势比上述第一发光层的电离势大  $0.2\text{eV}$  以上。

4. 就1~3中记载的任意有机 EL 元件而言,上述空穴阻挡层的亲和性水平(亲和势, affinity level)和上述第一发光层的亲和性水平之差为  $0.2\text{eV}$  以下。

5. 就1~4中记载的任意有机 EL 元件而言,上述空穴阻挡层的亲和性水平和上述第二发光层的亲和性水平之差为  $0.2\text{eV}$  以下。

6. 就1~5中记载的任意有机 EL 元件而言,上述第一发光层为蓝色系发光层。

7. 就1~6中记载的任意有机 EL 元件而言,上述第二发光层为黄色~红色系发光层。

8. 就1~5中记载的任意有机 EL 元件而言,上述第一发光层为黄色~红色系发光层。

9. 就1~5和8中记载的任意有机 EL 元件而言,上述第二发光层为蓝色系发光层。

10. 就1~9中记载的任意有机 EL 元件而言,其进行白色发光。

11. 含有1~10中记载的任意有机 EL 元件而构成的显示装置。

根据本发明,可以提供发光效率高且色度变化少的有机 EL 元件,尤其是白色系有机 EL 元件。

## 附图说明

图 1 是表示实施方式 1 的有机 EL 元件的构成的图。

图 2 是实施方式 1 的第一发光层、空穴阻挡层、第二发光层、电子输送层的能级图。

## 具体实施方式

### 实施方式 1

图 1 是表示本发明的一个实施方式的有机 EL 元件的构成的图，图 2 是该有机 EL 元件的第一发光层、空穴阻挡层、第二发光层、电子输送层的能级图。

如图 1 所示，有机 EL 元件 1 具有层叠了阳极 2、空穴注入层 3、空穴输送层 4、第一发光层 5、空穴阻挡层 6、第二发光层 7、电子输送层 8 和阴极 9 的结构。第一发光层 5 和第二发光层 7 都是由空穴输送性材料构成的。具体而言，第一发光层 5 含有第一主体材料和第一掺杂剂，第二发光层 7 含有第二主体材料和第二掺杂剂，该第一主体材料和第二主体材料都是空穴输送性材料。

在这里，“空穴输送性”是指通过公知的光电流法观测到基于空穴输送的过电流的性质。

第一发光层 5 和第二发光层 7 的空穴迁移率优选都为  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上，更优选都为  $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上。

另外，空穴迁移率可以通过飞行时间（Time of Flight）法等进行测定。当通过飞行时间法测定迁移率时，例如，可以使用オプテル公司制的 TOF-301 等。

图 2 表示有机 EL 元件的第一发光层 5、空穴阻挡层 6、第二发光层 7、电子输送层 8 的能级，在该图中，上边的水平表示电子的亲合性水平，下边表示电离势。在能级图中，下方表示更大的值。

空穴阻挡层 6 的电离势优选比第一发光层 5 的电离势大  $0.2\text{eV}$  以上。另外，空穴阻挡层 6 的亲合性水平、与第一发光层 5、第二发光层 7 的亲合性水平之差优选为  $0.2\text{eV}$  以下。因此，在图 2 中，空穴阻挡层 6 的亲

性水平比第一发光层 5 以及第二发光层 7 的亲合性水平更大，但也有其大小关系相反的情况。

在图 2 中，从阳极 2（未图示）通过空穴注入层 3（未图示）、空穴输送层 4（未图示）而输送的空穴被注入到第一发光层 5 中，但因为空穴阻挡层 6 成为势垒，所以局部存在于空穴阻挡层 6 附近 X 处。但是，空穴的一部分超过空穴阻挡层 6 并移动至第二发光层 7。该移动过来的空穴几乎都不从第二发光层 7 移动至电子输送层 8，局部存在于第二发光层 7 附近 Y 处。另一方面，从阴极（未图示）通过电子输送层 8 而输送的电子被注入到第二发光层 7。该被注入的电子与局部存在于空穴阻挡层 6 附近 X 处和第二发光层 7 附近 Y 处的空穴发生复合。因此，第一发光层 5、第二发光层 7 尤其在 X、Y 区域进行发光。

该元件 1 在阳极 2 和阴极 9 之间含有 2 个发光层 5、7，在该 2 个发光层之间设置有空穴阻挡层 6，所以可以形成为容易控制 2 种发光且更稳定的有机 EL 元件。

在该元件 1 中，通过组合 2 个发光层，可以发出各种发光色。特别是当使第一发光层 5 为蓝色系发光层、使第二发光层 7 为黄色～红色系发光层时，或者当使第一发光层 5 为黄色～红色系发光层、使第二发光层 7 为蓝色系发光层时，可以得到白色发光。优选使第一发光层 5 为黄色～红色系发光层、使第二发光层 7 为蓝色系发光层。

如此，包括蓝色系发光层和黄色～红色系发光层这两层发光层，进而该 2 个发光层之间设置有空穴阻挡层的元件，可成为色度变化少的白色系有机 EL 元件。

另外，通过将亲合性水平与发光层的亲合性水平接近的材料用于空穴阻挡层，可以以高效率使其自发光。

当如此制作白色系有机 EL 元件时，可以在发光层 5、7 和空穴阻挡层 6 的界面发光，因此能够在用于获得白色的蓝色系发光和黄色～红色系发光之间达到良好平衡。其结果，不需要使任一发光层的膜厚极薄，或使掺杂浓度极稀，使 2 个发光层稳定发光，所以色度变化将会减少。

该有机 EL 元件具有实用性的发光效率，所以可以适当地用于信息显示设备、车载显示设备、照明器具等。

如上所述，本发明的有机 EL 元件是依次层叠阳极、第一发光层、空穴阻挡层、第二发光层和阴极而构成的。空穴阻挡层可以是多层。在本发明中，可以使其他有机层或无机层介于阳极和第一发光层之间、或者第二发光层与阴极之间。介入层只要可以输送电子和空穴、具有透光性就没有特别限制。

作为本发明的适合的白色系有机 EL 元件例子，可以举出如下所示的构成。

- 阳极/蓝色系发光层（第一发光层）/空穴阻挡层/黄色～红色系发光层（第二发光层）/阴极

- 阳极/黄色～红色系发光层（第一发光层）/空穴阻挡层/蓝色系发光层（第二发光层）/阴极

- 阳极/空穴输送层/蓝色系发光层（第一发光层）/空穴阻挡层/黄色～红色系发光层（第二发光层）/阴极

- 阳极/空穴输送层/黄色～红色系发光层（第一发光层）/空穴阻挡层/蓝色系发光层（第二发光层）/阴极

- 阳极/空穴输送层/蓝色系发光层（第一发光层）/空穴阻挡层/黄色～红色系发光层（第二发光层）/电子输送层/阴极

- 阳极/空穴输送层/黄色～红色系发光层（第一发光层）/空穴阻挡层/蓝色系发光层（第二发光层）/电子输送层/阴极

- 阳极/空穴注入层/空穴输送层/蓝色系发光层（第一发光层）/空穴阻挡层/黄色～红色系发光层（第二发光层）/电子输送层/阴极

- 阳极/空穴注入层/空穴输送层/黄色～红色系发光层（第一发光层）/空穴阻挡层/蓝色系发光层（第二发光层）/电子输送层/阴极

- 阳极/空穴注入层/空穴输送层/蓝色系发光层（第一发光层）/空穴阻挡层/黄色～红色系发光层（第二发光层）/电子输送层/电子注入层/阴极

- 阳极/空穴注入层/空穴输送层/黄色～红色系发光层（第一发光层）/空穴阻挡层/蓝色系发光层（第二发光层）/电子输送层/电子注入层/阴极

下面，以作为本发明的特征部分的蓝色系发光层和黄色～红色系发光层、空穴阻挡层为中心进行说明。关于其他有机层、无机化合物层、阳极、阴极等的构成或制法，能够采取一般的构成，所以将简化说明。

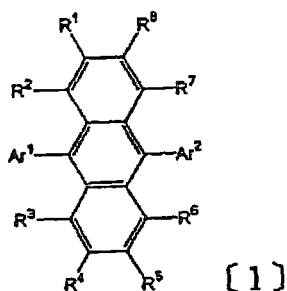
## 1. 发光层

### (1) 蓝色系发光层

蓝色系发光层优选为最大发光波长是 450~500nm 的发光层，由空穴输送性的主体材料和蓝色系掺杂剂构成。主体材料优选为苯乙烯基衍生物、亚芳基衍生物或芳香族胺。苯乙烯基衍生物特别优选是从二苯乙烯基衍生物、三苯乙烯基衍生物、四苯乙烯基衍生物和苯乙烯胺衍生物中选择的至少一种。亚芳基衍生物特别优选为蒽衍生物，还特别优选含有芳基蒽骨架的化合物。芳香族胺优选为具有 2~4 个被芳香族取代的氮原子的化合物，特别优选具有 2~4 个被芳香族取代的氮原子且至少具有 1 个烯基的化合物。

作为上述苯乙烯基衍生物和蒽衍生物，例如可以举出用下述通式 [1]~[6] 表示的化合物；作为上述芳香胺，例如可以举出用下述通式 [7]~[8] 表示的化合物。

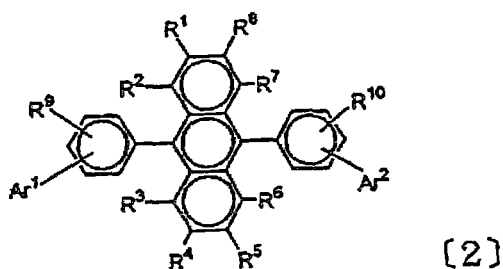
[化 1]



[式中，R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup> 各自独立地表示氢原子、卤原子、氰基、硝基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳氧基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数为 7~30 的芳基烷基、取代或未取代的碳原子数为 5~30 的单环基、取代或未取代的碳原子数为 10~30 的缩合多环基、或者取代或未取代的碳原子数为 5~30 的杂环基。Ar<sup>1</sup> 和 Ar<sup>2</sup> 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基、取代或未取代的烯基，

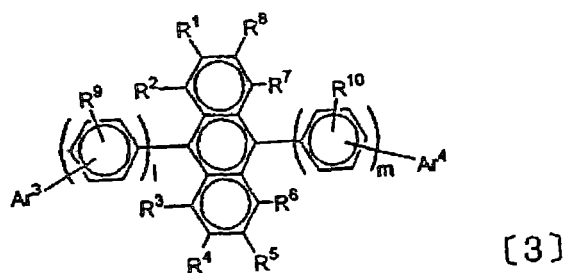
取代基，是取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳氧基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基烷基、取代或未取代的碳原子数为 5~30 的单环基、取代或未取代的碳原子数为 10~30 的缩合多环基、或者取代或未取代的碳原子数为 5~30 的杂环基。]

[化 2]



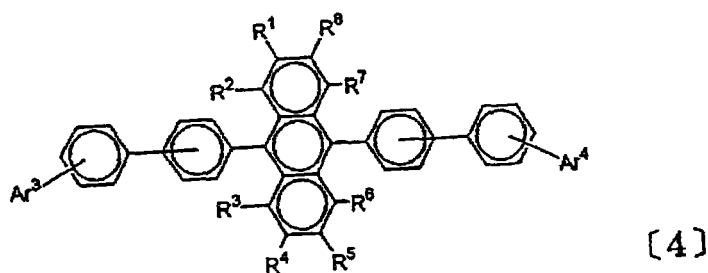
[式中，R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>各自独立地表示氢原子、卤原子、氰基、硝基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳氧基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数为 7~30 的芳基烷基、取代或未取代的碳原子数为 5~30 的单环基、取代或未取代的碳原子数为 10~30 的缩合多环基、或者取代或未取代的碳原子数为 5~30 的杂环基。Ar<sup>1</sup>和 Ar<sup>2</sup>各自独立地表示取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基、取代或未取代的烯基，取代基，是取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳氧基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基烷基、取代或未取代的碳原子数为 5~30 的单环基、取代或未取代的碳原子数为 10~30 的缩合多环基、或者取代或未取代的碳原子数为 5~30 的杂环基。]

[化 3]



[式中,  $R^1 \sim R^{10}$  各自独立地表示氢原子、卤原子、氰基、硝基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳氧基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数为 7~30 的芳基烷基、取代或未取代的碳原子数为 5~30 的单环基、取代或未取代的碳原子数为 10~30 的缩合多环基、或者取代或未取代的碳原子数为 5~30 的杂环基。Ar<sup>3</sup> 和 Ar<sup>4</sup> 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基、取代或未取代的烯基, 取代基, 是取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳氧基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基烷基、取代或未取代的碳原子数为 5~30 的单环基、取代或未取代的碳原子数为 10~30 的缩合多环基、取代或未取代的碳原子数为 5~30 的杂环基、或者取代或未取代的碳原子数为 4~40 的烯基。l 为 1~3, m 为 1~3, 且  $l+m \geq 2$ 。]

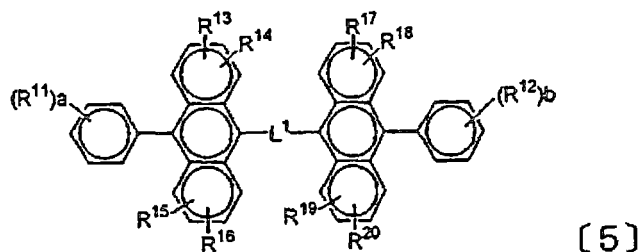
[化 4]



[式中,  $R^1 \sim R^8$  各自独立地表示氢原子、卤原子、氰基、硝基、取

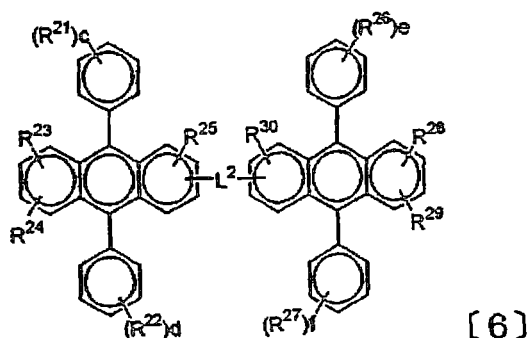
代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳氧基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数为 7~30 的芳基烷基、取代或未取代的碳原子数为 5~30 的单环基、取代或未取代的碳原子数为 10~30 的缩合多环基、或者取代或未取代的碳原子数为 5~30 的杂环基。Ar<sup>3</sup> 和 Ar<sup>4</sup> 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基、取代或未取代的烯基，取代基，是取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷氧基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳氧基、取代或未取代的碳原子数为 1~20 的烷硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳硫基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基烷基、取代或未取代的碳原子数为 5~30 的单环基、取代或未取代的碳原子数为 10~30 的缩合多环基、取代或未取代的碳原子数为 5~30 的杂环基、或者取代或未取代的碳原子数为 4~40 的烯基。]

[化 5]



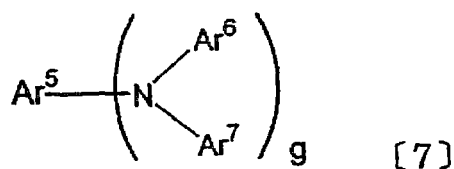
[式中，R<sup>11</sup>~R<sup>20</sup> 各自独立地表示氢原子、烯基、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、芳氨基或可以有取代基的杂环基，a 和 b 分别表示 1~5 的整数，当它们为 2 以上时，各个 R<sup>11</sup>、或各个 R<sup>12</sup> 可以相同，也可以不同，各个 R<sup>11</sup> 或各个 R<sup>12</sup> 可以相结合而形成环，另外，R<sup>13</sup> 和 R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup> 和 R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup> 和 R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup> 和 R<sup>20</sup> 可以相互结合形成环。L<sup>1</sup> 表示单键或—O—、—S—、—N(R)—(R 是烷基或可以有取代基的芳基) 或亚芳基。]

[化 6]



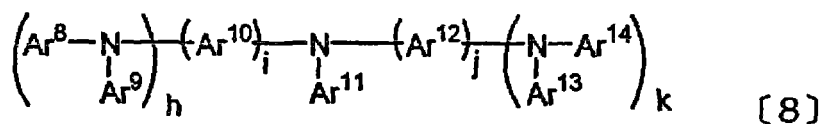
[式中,  $R^{21} \sim R^{30}$  各自独立地表示氢原子、烯基、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、芳氨基或可以有取代基的杂环基,  $c$ 、 $d$ 、 $e$  和  $f$  分别表示 1~5 的整数, 当它们为 2 以上时, 各个  $R^{21}$ 、各个  $R^{22}$ 、各个  $R^{26}$  或各个  $R^{27}$  可以相同, 也可以不同, 各个  $R^{21}$ 、各个  $R^{22}$ 、各个  $R^{26}$  或各个  $R^{27}$  可以相结合形成环, 另外;  $R^{23}$  和  $R^{24}$ 、 $R^{28}$  和  $R^{29}$  可以相互结合形成环。  $L^2$  表示单键或  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$  ( $R$  是烷基或可以有取代基的芳基) 或亚芳基。]

[化 7]



[式中,  $Ar^5$ 、 $Ar^6$  和  $Ar^7$  各自独立地表示碳原子数为 6~40 的取代或未取代的一价的芳香族基或苯乙烯基,  $g$  表示 1~4 的整数。]

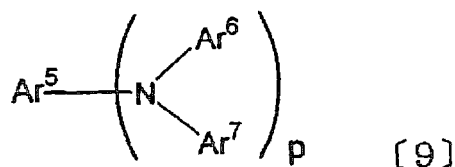
[化 8]



[式中,  $\text{Ar}^8$ 、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{13}$  和  $\text{Ar}^{14}$  各自独立地表示碳原子数为 6~40 的取代或未取代的一价的芳香族基或苯乙烯基,  $\text{Ar}^{10}$  和  $\text{Ar}^{12}$  各自独立地表示碳原子数为 6~40 的取代或未取代的二价的芳香族基或亚苯乙烯基,  $h$  和  $k$  分别是 0~2 的整数,  $i$  和  $j$  分别是 0~3 的整数。]

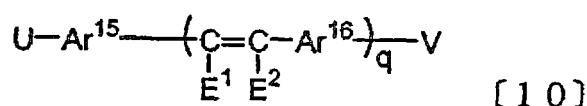
蓝色系掺杂剂优选是苯乙烯胺、胺取代苯乙烯基化合物或含缩合芳香族环化合物。此时, 蓝色系掺杂剂可以由不同的多种化合物构成。作为上述苯乙烯胺和胺取代苯乙烯基化合物, 例如可以举出用下述通式[9]~[10]表示的化合物; 作为上述含缩合芳香族环化合物, 例如可以举出用下述通式[11]表示的化合物。

[化 9]



[式中,  $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$  和  $\text{Ar}^7$  各自独立地表示碳原子数为 6~40 的取代或未取代的芳香族基或苯乙烯基,  $p$  表示 1~3 的整数。]

[化 10]



[式中,  $\text{Ar}^{15}$  和  $\text{Ar}^{16}$  各自独立地表示碳原子数为 6~30 的亚芳基,  $\text{E}^1$  和  $\text{E}^2$  相互独立, 表示碳原子数为 6~30 的芳基或烷基、氢原子或氰基,  $q$  表示 1~3 的整数。U 和/或 V 是含有氨基的取代基。]

该氨基优选为芳氨基。

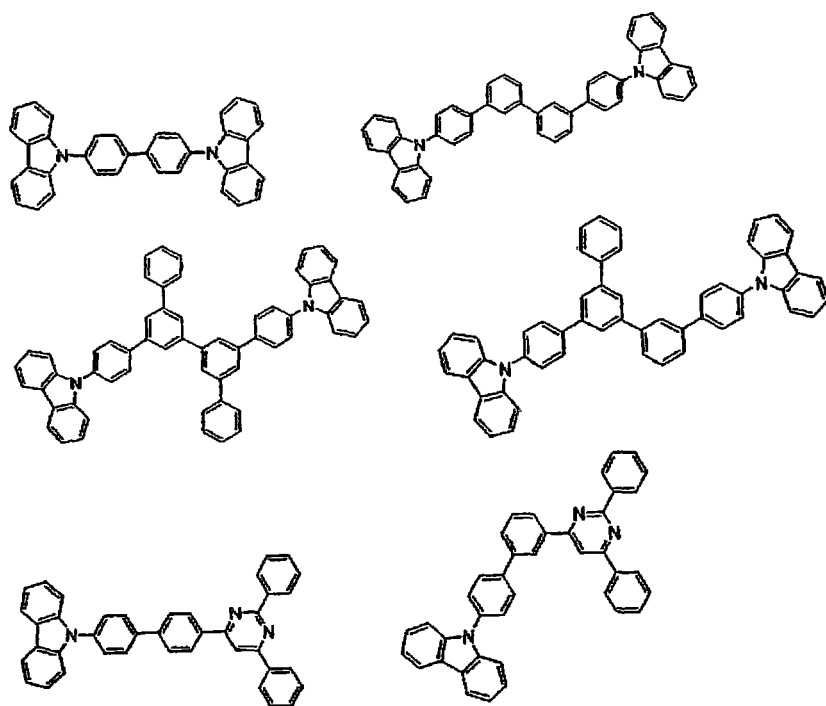
[化 11]



[式中, A 表示碳原子数为 1~16 的烷基或烷氧基、碳原子数为 6~30 的取代或未取代的芳基、碳原子数为 6~30 的取代或未取代的烷氨基、或碳原子数为 6~30 的取代或未取代的芳氨基, B 表示碳原子数为 10~40 的缩合芳香族环基, r 表示 1~4 的整数。]

另外, 作为蓝色系发光层, 也可以使用含有磷光发光性掺杂剂的发光层。此时, 主体材料优选为含有咪唑环的化合物。具体例如下所示。

[化 12]



作为主体化合物的其他具体例子, 可以举出三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基链烷衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腓衍生物、茈衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯胺化合物、芳香族二亚甲基系化合物、卟啉系化合物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、二苯基苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳化二亚胺衍生物、亚苄基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、萘蒽等杂环四羧酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物或以金属酞菁、苯并噁唑或苯并噻唑为配位体的金属络合物所代表的各种金

属络合物聚硅烷系化合物、聚(N-乙烯基吡啶)衍生物、苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩等导电性高分子低聚物、聚噻吩衍生物、聚亚苯基衍生物、聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚苄衍生物等高分子化合物等。主体化合物可以单独使用，还可以并用2种以上。

磷光发光性掺杂剂是可以由三重态激发子发光的化合物。就其种类而言，只要由三重态激发子发光就没有特别限制，但具体优选为含有Ir、Ru、Pd、Pt、Os、或Re原子的金属络合物，其中，优选卟啉金属络合物或原金属(orthometal)化金属络合物。作为卟啉金属络合物，优选卟啉铂络合物。作为形成原金属化金属络合物的配位体，有各种物质，但作为优选的配位体，可以举出2-苯基吡啶衍生物、7,8-苯并喹啉衍生物、2-(2-噻吩基)吡啶衍生物、2-(1-萘基)吡啶衍生物、2-苯基喹啉衍生物等。这些衍生物根据需要可以具有取代基。作为蓝色系掺杂剂特别优选氟化物、已导入三氟甲基的物质。进而，作为辅助配位体，可以具有乙酰丙酮化物、苦味酸等的上述配位体以外的配位体。磷光发光性掺杂剂可以单独使用，还可以并用2种以上。

作为磷光发光性掺杂剂在蓝色系发光层中的含量，没有特别限制，可以根据目的适当选择，但优选为0.1~70质量%，更优选为1~30质量%。如果磷光发光性掺杂剂的含量不到0.1质量%，有时无法充分发挥添加的效果，当超过70质量%时，有时由于所谓浓度消光的现象，会降低元件性能。

在蓝色系发光层中，根据需要可以含有空穴输送材料、电子输送材料、聚合物粘合剂。

蓝色系发光层的膜厚优选为5~50nm，更优选为7~50nm，最优选为10~50nm，当不到5nm时，难以形成发光层，所以有时难以进行色度的调节，当超过50nm时，有时驱动电压升高。

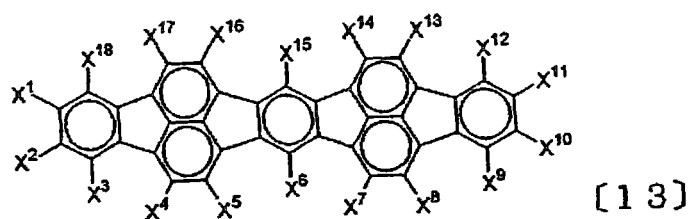
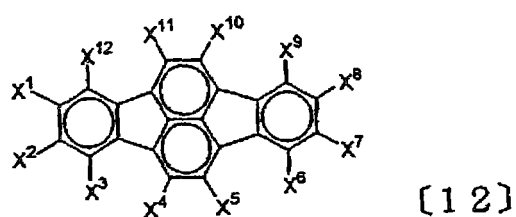
## (2) 黄色~红色系发光层

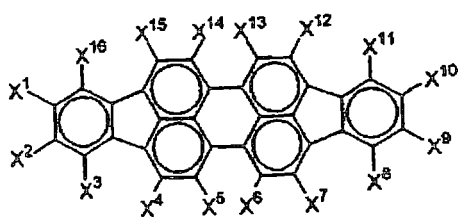
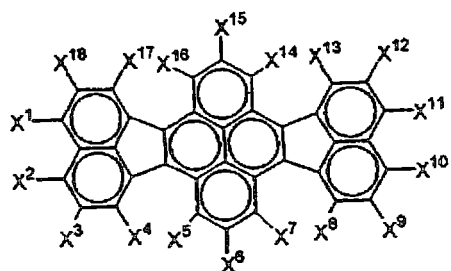
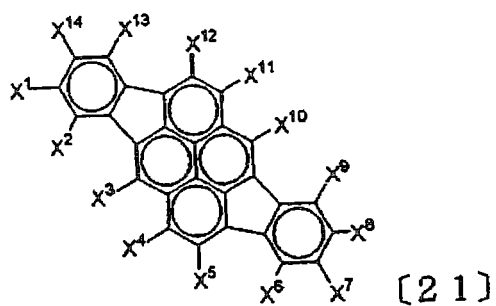
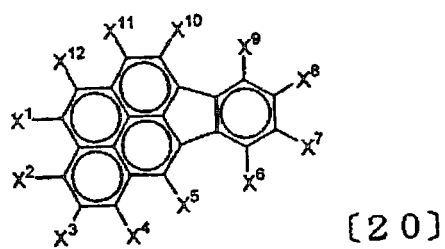
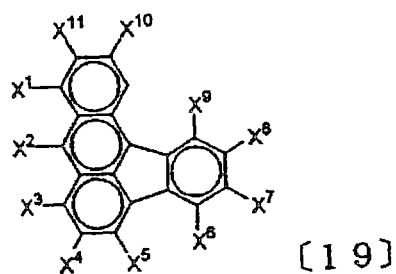
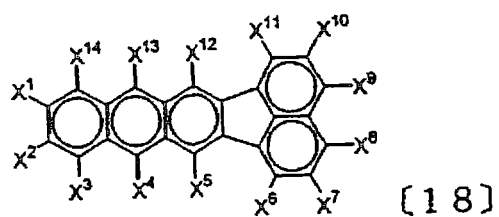
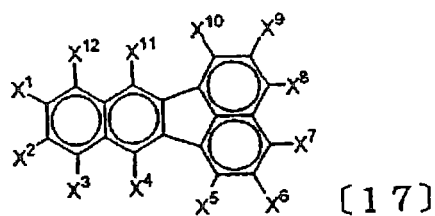
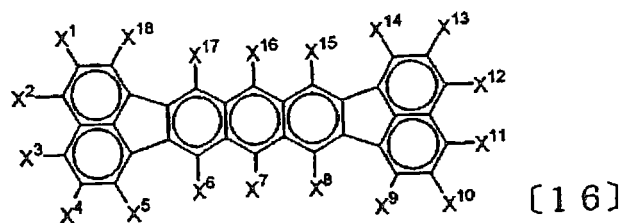
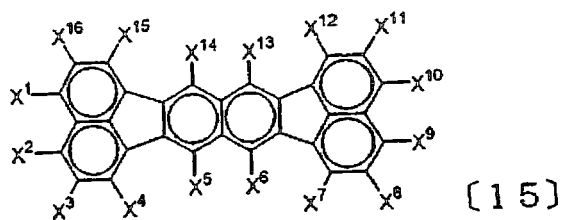
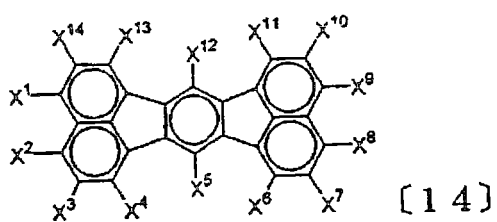
黄色~红色系发光层优选为最大发光波长是540~700nm的发光层，由空穴输送性的主体材料、和黄色~红色系掺杂剂构成。主体材料优选为苯乙烯基衍生物、蒽衍生物、芳香族胺、8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物。作为苯乙烯基衍生物、蒽衍生物、芳香族胺的具体例子，可

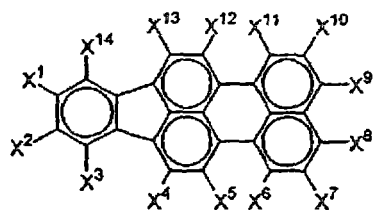
以将在蓝色系发光层中使用的主体材料用于黄色~红色系发光层。作为 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物的具体例子,可以使用含有噻星(通常为 8-羟基喹啉)的螯合物的金属螯合噻星类化合物、例如三(8-羟基喹啉)铝。当使用蒽衍生物作为主体材料时,用于蓝色系发光层和黄色~红色系发光层的主体材料可以相同,也可以不同。当使用苯乙烯基衍生物或芳香族胺之类的空穴输送性的化合物作为主体材料时,用于蓝色系发光层和黄色~红色系发光层的主体材料优选互不相同。

黄色~红色系掺杂剂可以使用具有至少一个蒽骨架或茈骨架的荧光性化合物,例如,可以举出用下述通式[12]~[28]表示的化合物。

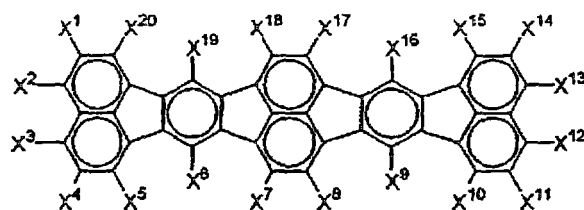
[化 13]



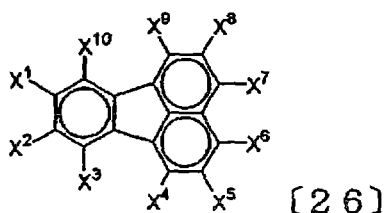




[24]



[25]

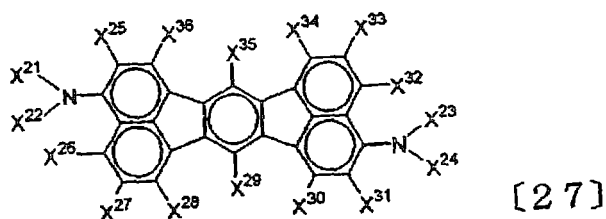


[26]

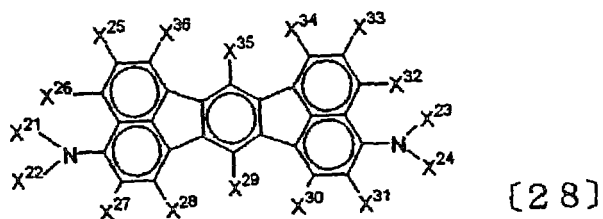
[式中,  $X^1 \sim X^{20}$  各自独立地表示氢原子, 直链、支链或环状的碳原子数为 1~20 的烷基, 直链、支链或环状的碳原子数为 1~20 的烷氧基, 取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基, 取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳氧基, 取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基氨基, 取代或未取代的碳原子数为 1~30 的烷基氨基, 取代或未取代的碳原子数为 7~30 的芳基烷基氨基, 取代或未取代的碳原子数为 8~30 的烯基; 相邻的取代基和  $X^1 \sim X^{20}$  可以相结合形成环状结构。当相邻的取代基是芳基时, 取代基可以相同。]

另外, 通式[12]~[26]的化合物优选含有氨基或烯基。

[化 14]



[27]



[28]

[式中,  $X^{21} \sim X^{24}$  各自独立地表示碳原子数为 1~20 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基,  $X^{21}$  及  $X^{22}$  和/或  $X^{23}$  及  $X^{24}$  可以借助碳—碳键或—O—、—S—相结合。 $X^{25} \sim X^{36}$  是氢原子, 直链、支链或环状的碳原子数为 1~20 的烷基, 直链、支链或环状的碳原子数为 1~20 的烷氧基, 取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基, 取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳氧基, 取代或未取代的碳原子数为 6~30 的芳基氨基, 取代或未取代的碳原子数为 1~30 的烷基氨基, 取代或未取代的碳原子数为 7~30 的芳基烷基氨基, 取代或未取代的碳原子数为 8~30 的烯基; 相邻的取代基和  $X^{25} \sim X^{36}$  可以相结合形成环状结构。]

各式中的取代基  $X^{25} \sim X^{36}$  中优选至少有一个含有胺或烯基。

另外, 具有荧蒽骨架的荧光性化合物优选含有电子给予性基团, 以得到高效率 and 长寿命。优选的电子给予性基团为取代或未取代的芳基氨基。进而, 具有荧蒽骨架的荧光性化合物优选有 5 个以上的稠环, 特别优选为 6 个以上。这是因为, 荧光性化合物显示出 540~700nm 的荧光峰波长, 所以能够形成色纯度更高的白色光。

另外, 作为黄色~红色系发光层, 可以使用已添加磷光发光性掺杂剂的发光层。此时的主体材料优选为含有咪唑环的化合物, 可以使用在蓝色系发光层中使用的化合物。

磷光发光性掺杂剂是可以由三重态激发子发光的化合物, 只要能由三重态激发子进行发光, 就没有特别限制。优选为含有 Ir、Ru、Pd、Pt、Os、或 Re 原子的金属络合物, 其中, 优选卟啉金属络合物或原金属化金属络合物。作为形成原金属化金属络合物的配位体, 有各种物质, 但作为优选的配位体, 可以举出 2-苯基吡啶衍生物、7, 8-苯并喹啉衍生物、2-(2-噻吩基)吡啶衍生物、2-(1-萘基)吡啶衍生物、2-苯基喹啉衍生物等。这些衍生物根据需要可以具有取代基。作为黄色~红色系掺杂剂特别优选 2-苯基喹啉衍生物、2-(2-噻吩基)吡啶衍生物等。进而, 作为辅助配位体, 可以具有乙酰丙酮化物、苦味酸等的上述配位体以外的配位体。

就磷光发光性掺杂剂在黄色~红色系发光层中的含量而言, 可以根据目的适当选择, 优选为 0.1~70 质量%, 更优选为 1~30 质量%。如果

磷光发光性掺杂剂的含量不到 0.1 质量%，有时无法充分发挥添加效果，当超过 70 质量%时，有时所谓浓度消光的现象变得显著，元件性能下降。

黄色~红色系发光层的膜厚优选为 10~50nm，更优选为 20~50nm，最优选为 30~50nm，当不到 10nm 时，发光效率有时降低，当超过 50nm 时，有时驱动电压升高。

## 2. 空穴阻挡层

空穴阻挡层是限制空穴从第一发光层向第二发光层注入且对来自各发光层的发光量进行调节的层。

就空穴阻挡层而言，只要是电离势大于第一发光层的化合物，就可以使用各种有机化合物、无机化合物。

作为具体的空穴阻挡层的材料，可以举出含有含氮杂环的化合物或金属络合物等。作为含有含氮杂环的化合物，可以举出噁二唑衍生物、三唑衍生物、菲绕啉衍生物、8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物等。

空穴阻挡层的膜厚优选为 1~30nm，更优选为 1~20nm，当超过 30nm 时，有时驱动电压升高。另一方面，当不到 1nm 时，有时无法限制空穴的注入。

## 3. 其他有机层

### (1) 第一有机层

可以在阳极和第一发光层之间作为第一有机层设置空穴注入层、空穴输送层或有机半导体层等。空穴注入层或空穴输送层是有助于将空穴注入到发光层中并输送至发光区域的层，空穴迁移率大，电离势较小，通常为 5.5eV 以下。空穴注入层的设置目的在于，缓和能级的急剧变化等、即调节能级。作为这样的空穴注入层或空穴输送层，优选可利用较低的电场强度将空穴输送到发光层的材料，进一步优选空穴的迁移率在例如施加  $10^4 \sim 10^6 \text{V/cm}$  的电场时至少为  $10^{-6} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$  的材料。作为形成空穴注入层或空穴输送层的材料，可以从以往在光传导材料中常用作空穴的电荷输送材料的材料、或在有机 EL 元件的空穴注入层中使用的公知的材料中选择任意材料使用。

作为这样的空穴注入层或空穴输送层的形成材料，具体而言，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）、氨基取代查尔酮衍生物（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）、苄酮衍生物（参考特开昭 54—110837 号公报等）、腺衍生物（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。

作为空穴注入层或空穴输送层的材料,可以使用上述的物质,但也可以使用卟啉(ポルフィリン)化合物(公开于特开昭 63-295695 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)、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、例如 4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯,另外,还可以举出在特开平 4-308688 号公报中记载的三个三苯胺单元被连接成星爆(star burst)型的 4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)三苯胺等。此外,除了作为发光层的材料示出的上述芳香族二亚甲基系化合物之外,p 型 Si、p 型 SiC 等无机化合物也可以用作空穴注入层或空穴输送层的材料。

该空穴注入层或空穴输送层可以由上述材料的 1 种或 2 种以上形成的一个层构成,另外,还可以是层叠由与空穴注入层或空穴输送层不同的化合物形成的空穴注入层或空穴输送层的层。

对空穴注入层或空穴输送层的膜厚没有特别限制,但优选为 20~200nm。

有机半导体层是帮助空穴注入到发光层或者电子注入到发光层的层,适合的是具有  $10^{-10}$ 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(dendrimer)等导电性树枝状聚合物等。

对有机半导体层的膜厚没有特别限制,优选为 10~1000nm。

## (2) 第二有机层

可以在阴极和第二发光层之间作为第二有机层设置电子注入层或电子输送层等。电子注入层或电子输送层是有助于将电子注入到发光层中的层，电子迁移率大。电子注入层的设置目的在于，缓和能级的急剧变化等、即调节能级。

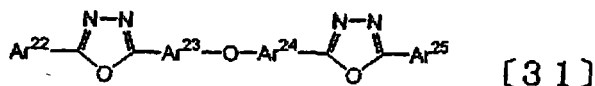
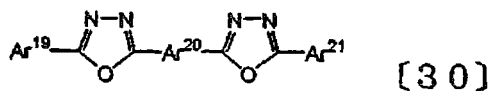
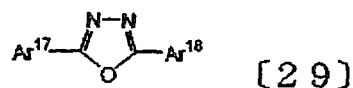
电子输送层膜厚可从数 nm~数 $\mu\text{m}$  适当选择，但优选在施加  $10^4\sim 10^6\text{V/cm}$  的电场时电子迁移率为  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上的层。另外，电子迁移率可以采用与空穴迁移率相同的方法进行测定。

作为用于电子注入层或电子输送层的材料，适合使用 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物、噁二唑衍生物。

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，可以使用含有喔星（通常为 8-羟基喹啉）的螯合物的金属螯合喔星类化合物、例如在发光材料的项目中记载的三（8-羟基喹啉）铝（Alq）。

另一方面，作为噁二唑衍生物，可以举出用下述通式[29]~[31]表示的电子传送化合物。

[化 15]



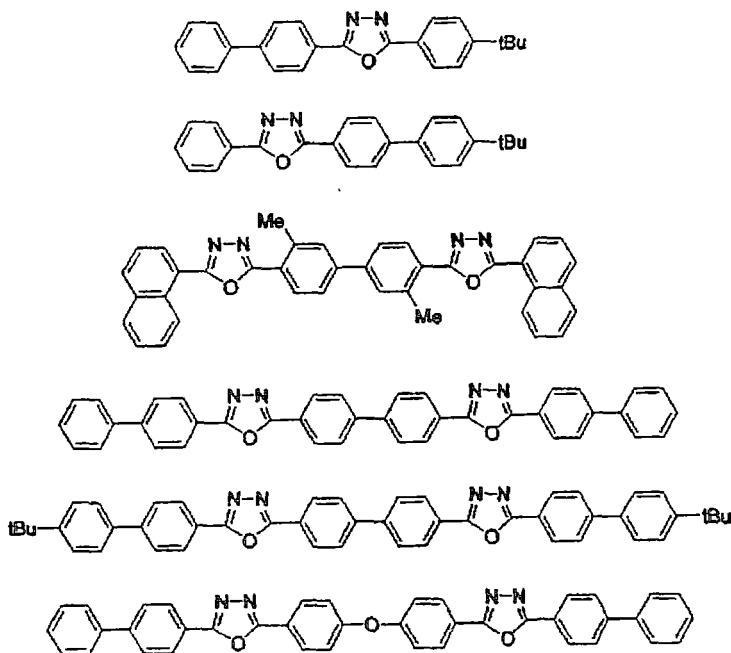
（式中， $\text{Ar}^{17}$ 、 $\text{Ar}^{18}$ 、 $\text{Ar}^{19}$ 、 $\text{Ar}^{21}$ 、 $\text{Ar}^{22}$ 、 $\text{Ar}^{23}$  分别表示取代或未取代的芳基，可以彼此相同，还可以各不相同。另外， $\text{Ar}^{20}$ 、 $\text{Ar}^{23}$ 、 $\text{Ar}^{24}$  分别表示取代或未取代的亚芳基，可以彼此相同，还可以各不相同）。

在这里，作为芳基，可以举出苯基、联苯基、萸基、茛基、茛基等。

另外，作为亚芳基，可以举出亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚蒽基、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。该电子传送化合物优选为具有薄膜形成性的化合物。

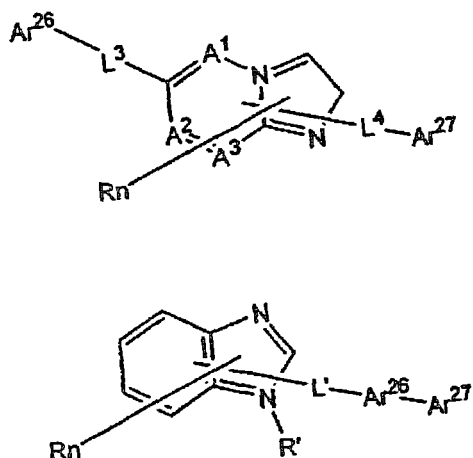
作为电子传送性化合物的具体例子，可以举出下述的化合物。

[化 16]



用下述式表示的含氮杂环衍生物，

[化 17]



(式中,  $A^1 \sim A^3$  是氮原子或者碳原子,  $R$  及  $R'$  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 0~5 的整数, 当  $n$  是 2 以上的整数时, 多个  $R$  也可以彼此相同或者不同。

另外, 也可以通过相邻的多个  $R$  基的彼此相互键合, 形成取代或者未取代的碳环式脂肪族环、或者、取代或者未取代的碳环式芳香族环。

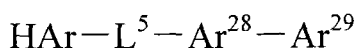
$Ar^{26}$  是可以具有取代基的碳原子数为 6~60 的芳基、可以具有取代基的碳原子数为 3~60 的杂芳基。

$Ar^{27}$  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,  $Ar^{26}$ 、 $Ar^{27}$  中的任何一个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。

$L^3$ 、 $L^4$  合  $L'$  分别是单键、可以具有取代基的碳原子数为 6~60 的稠环、可以具有取代基的碳原子数为 3~60 的杂稠环或者可以具有取代基的亚苄基。)

用下述式表示的含氮杂环衍生物,



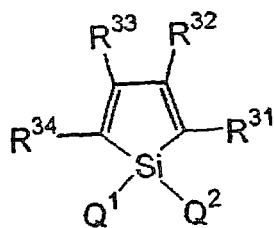
(式中,  $HAr$  是可以具有取代基的碳原子数为 3~40 的含氮杂环,  $L^5$  是单键、可以具有取代基的碳原子数为 6~60 的亚芳基、可以具有取代基的碳原子数为 3~60 的杂亚芳基或者可以具有取代基的亚苄基,

$Ar^{28}$  是可以具有取代基的碳原子数为 6~60 的二价芳香族烃基,

$Ar^{29}$  是可以具有取代基的碳原子数为 6~60 的芳基、或者可以具有取代基的碳原子数为 3~60 的杂芳基。)

由特开平第 09-087616 号公报所示的、使用了用下述式表示的硅杂环戊二烯衍生物的电致发光元件,

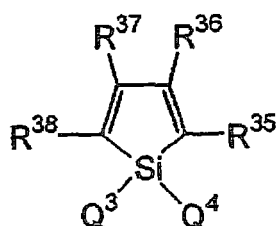
[化 18]



(式中,  $Q^1$  或  $Q^2$  各自独立地表示碳原子数为 1~6 的饱和或者不饱和的烃基、烷氧基、烯氧基、炔氧基、羟基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的杂环或者  $Q^1$  和  $Q^2$  通过键合形成饱和或不饱和的环的结构,  $R^{31} \sim R^{34}$  彼此独立, 是氢原子、卤素、取代或者未取代的碳原子数为 1~6 的烷基、烷氧基、芳氧基、全氟烷基、全氟烷氧基、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、sulfanyl、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缩合的结构。)

在特开平第 09-194487 号公报中所示的用下述式表示的硅杂环戊二烯衍生物,

[化 19]

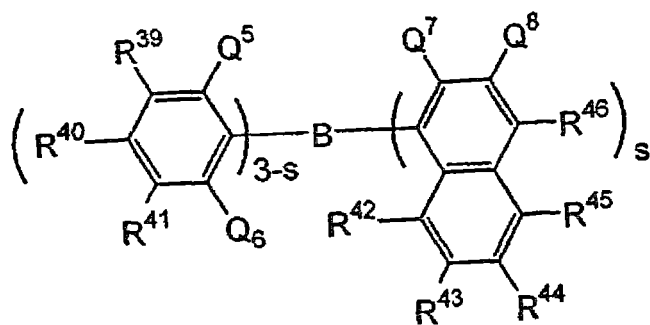


(式中,  $Q^3$  或  $Q^4$  各自独立地表示碳原子数为 1~6 的饱和或者不饱和的烃基、烷氧基、烯氧基、炔氧基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的杂环或者  $Q^3$  和  $Q^4$  通过键合形成饱和或不饱和的环的结构,  $R^{35} \sim$

$R^{38}$ 彼此独立, 是氢、卤素、取代或者未取代的碳原子数为1~6的烷基、烷氧基、芳氧基、全氟烷基、全氟烷氧基、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、sulfanyl、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缩合的结构(其中, 当 $R^{35}$ 和 $R^{38}$ 是苯基时,  $Q^3$ 和 $Q^4$ 不是烷基和苯基, 当 $R^{35}$ 和 $R^{38}$ 是噻嗯基时, 不能同时满足 $Q^3$ 和 $Q^4$ 是一价烃基、 $R^{36}$ 和 $R^{37}$ 是烷基、芳基、烯基或者 $R^{36}$ 和 $R^{37}$ 通过键合形成环的脂肪族基团的条件, 当 $R^{35}$ 和 $R^{38}$ 是甲硅烷基时,  $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 、 $Q^3$ 和 $Q^4$ 彼此独立, 不是碳原子数为1~6的一价烃基或者氢原子, 当由 $R^{35}$ 和 $R^{36}$ 形成苯环进行缩合的结构时,  $Q^3$ 和 $Q^4$ 不是烷基和苯基。))

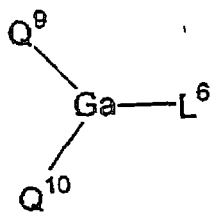
在特再第2000-040586号公报中所示的用下述式表示硼烷衍生物,

[化20]



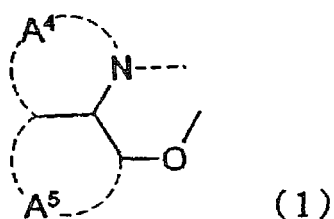
(式中,  $R^{39}$ ~ $R^{46}$ 和 $Q^8$ 彼此独立, 表示氢原子、饱和或者不饱和的烃基、芳香族基、杂环基、取代氨基、取代氧硼基、烷氧基或者芳氧基;  $Q^5$ 、 $Q^6$ 和 $Q^7$ 彼此独立, 表示饱和或者不饱和的烃基、芳香族基、杂环基、取代氨基、烷氧基或者芳氧基;  $Q^7$ 和 $Q^8$ 取代基可以相互结合形成稠环,  $s$ 表示1~3的整数, 当 $s$ 为2以上时,  $Q^7$ 也可以不同。其中, 不包括 $s$ 为1,  $Q^5$ 、 $Q^6$ 和 $R^{40}$ 是甲基,  $R^{46}$ 是氢原子或者取代氧硼基的情况, 以及 $s$ 为3、 $Q^7$ 是甲基的情况。)

在特开平 10-088121 号公报中表示的用下述式表示的化合物，  
[化学式 21]



(式中， $Q^9$ 、 $Q^{10}$  相互独立，表示用下述式 (1) 表示的配位体， $L^6$  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、用  $-OR^{47}$  ( $R^{47}$  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) 或者  $-O-Ga-Q^{11}$  ( $Q^{12}$ ) (其中， $Q^{11}$ 、 $Q^{12}$  与  $Q^9$ 、 $Q^{10}$  同义) 表示的配位体。)

[化学式 22]



(式中，环  $A^4$  和  $A^5$  是可以具有取代基的相互缩合的 6 员芳环结构。)

就该金属络合物而言，作为 n 型半导体的性质较强，电子注入能力大。进而，因为形成络合物时的生成能量也低，所以已形成的金属络合物中的金属和配位体的键合也变得牢固，作为发光材料的荧光量子效率也较大。

如果举出形成上述式的环  $A^4$  和  $A^5$  的取代基的具体例子，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、3-三氟甲基苯基、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、1,1,3,3,3-六氟-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、五氟苯氧基、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；羧基，磺酸基，亚氨基，环戊基、环己基等环烷基；苯基、萘基、联苯基、蒽基、菲基、芴基、芘基等芳基；吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、三嗪基、咪唑基、喹啉基、吡啶基、吡咯烷基、二噁烷基、哌啶基、morpholidinyl、哌嗪基、triathinyl、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、puranyl 基等杂环基等。另外，以上的取代基彼此也可以通过键合形成六元芳环或者杂环。

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,更为具体的是,作为优选的还原性掺杂剂,可以举出选自 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,或选自 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,使其长寿命化。另外,作为功函数为 2.9eV 以下的还原性掺杂剂,还优选这些碱金属的二种以上的组合,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。通过使其组合含有 Cs,可以有效地发挥还原能力,并且通过将其加入电子注入区域,可以改善有机 EL 元件的发光亮度,使其长寿命化。

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。此时,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氧族元素化合物、碱土金属氧族元素化合物、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。电子注入层只要由这些碱金属氧族元素化合物等构成,就可以进一步改善电子注入性,从这一点来看优选。具体地说,作为优选的碱金属氧族元素化合物,可以举出例如  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$  和  $\text{NaO}$ ; 作为优选的碱土金属氧族元素化合物,可以举出例如  $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$  和  $\text{CaSe}$ 。另外,作为优选的碱金属的卤化物,可以举出例如  $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$  和  $\text{NaCl}$  等。另外,作为优选的碱土金属的卤化物,可以举出例如所谓  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{BeF}_2$  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,则可以形成更加均质的薄膜,从而可

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氧族元素化合物、碱土金属氧族元素化合物、碱金属的卤化物和碱土金属的卤化物等。

对电子注入层或电子输送层的膜厚没有限制，氮优选为 1~100nm。

蓝色系发光层或第一有机层优选含有氧化剂。优选的氧化剂，是电子吸引性体或电子接受体。例如，有路易斯酸、各种醌衍生物、二氰基喹啉并二甲烷(dicyanoquinodimethane)衍生物、由芳香族胺和路易斯酸形成的盐类。特别优选的路易斯酸是氯化铁、氯化锑、氯化铝等。

黄色~红色系发光层或第二有机层优选含有还原剂。优选的还原剂，是碱金属、碱土金属、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、稀土类氧化物、碱金属卤化物、碱土金属卤化物、稀土类卤化物、由碱金属和芳香族化合物形成的络合物。特别优选的碱金属为 Cs、Li、Na、K。

#### 4. 无机化合物

可以与阳极和/或阴极相邻而具有无机化合物层。无机化合物层发挥附着改善层的作用。在无机化合物层中使用的优选无机化合物，是碱金属氧化物、碱土金属氧化物、稀土类氧化物、碱金属卤化物、碱土金属卤化物、稀土类卤化物、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{AlO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeO}_x$ 、 $\text{LiO}_x$ 、 $\text{LiON}$ 、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{TiON}$ 、 $\text{TaO}_x$ 、 $\text{TaON}$ 、 $\text{TaN}_x$ 、C 等各种氧化物、氮化物、氮氧化物。作为阳极相邻层的特别优选的成分，可以列举  $\text{SiO}_x$ 、 $\text{AlO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeO}_x$ 、C，这些可以形成稳定的注入界面层。另外，作为阴极相邻层的特别优选的成分，可以列举  $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{NaF}$ 。

对无机化合物层的膜厚没有特别限制，但优选为 0.1nm~100nm。

对含有发光层的各有机层和无机化合物层的形成方法没有特别限制，可以使用例如蒸镀法、旋涂法、浇注法、LB 法等公知的方法。另外，从得到的有机 EL 元件的特性均匀、可以缩短制造时间的角度考虑，电子注入层和发光层优选同一方法形成，例如，在用蒸镀法对电子注入层进行制膜的情况下，发光层也优选蒸镀法制膜。

#### 5. 电极

作为阳极，优选使用功函数大（例如，4.0eV 以上）的金属、合金、

导电性化合物或它们的混合物。具体而言，可以使用铟锡氧化物（ITO）、铟锌氧化物、锡、氧化锌、金、铂、钯等单独一种，或组合2种以上使用。

阳极的膜厚优选为10~1000nm，更优选为10~200nm。

作为阴极，优选使用功函数小（例如，不到4.0eV）的金属、合金、导电性化合物或它们的混合物。具体而言，可以使用镁、铝、铟、锂、钠、银等单独1种，或组合2种以上使用。

阴极的膜厚优选为10~1000nm，更优选为10~200nm。

阳极或阴极中的至少一方优选具有10%以上的透光率值，以便将从发光层发出的光有效地取到外部。

电极可以通过真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、电子束蒸镀法、CVD法、MOCVD法、等离子体CVD法等制造。

### [实施例]

下面，说明本发明的实施例，但是本发明并不限于这些实施例。还有，在各例中得到的有机EL元件用下述的方法进行评价。

(1) 初期性能：用CIE1931色度坐标测定色度，并进行评价。

(2) 发光效率：向元件施加规定的电压，使用ミノルタ制亮度计CS-1000，测定亮度。另外，同时使用ケースレー制电流计，测定电流值。由得到的亮度和电流值计算出发光效率。

(3) 电离势（以下记为IP）：使用理研计器制AC-1，进行测定。

(4) 亲和性水平（以下记为Af）：设为 $Af=IP-Eg$ 。（其中，Eg表示从紫外线可见吸收光谱计算出来的光学能带隙。）

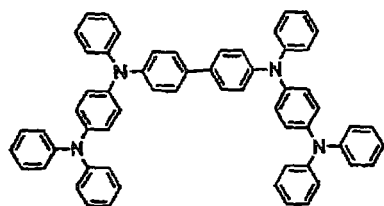
### 实施例1

（有机EL元件的形成）

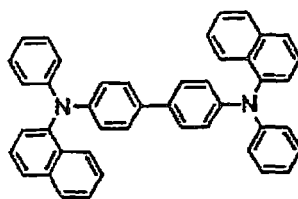
对于25mm×75mm×1.1mm厚的带有ITO透明电极（阳极）的玻璃基板（ジオマテック公司制），在异丙醇中进行超声波洗涤5分钟，然后进行UV臭氧洗涤30分钟。将洗涤后的带有透明电极线的玻璃基板安装在真空蒸镀装置的基板架上，首先，在形成有透明电极线的侧面上，以覆盖上述透明电极的方式，形成膜厚60nm的N，N'-双（N,N'-二苯基-4-氨基苯基）-N，N'-二苯基-4，4'-二氨基-1，1'-联苯膜（以

下简记为“TPD232膜”)。该 TPD232 膜可发挥作为空穴注入层的功能。在 TPD232 膜成膜之后,在该 TPD232 膜上,形成膜厚 20nm 的 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯膜(以下简记为“NPD膜”)。该 NPD 膜可发挥作为空穴输送层的功能。TPD232 和 NPD 的结构如下所示。

[化 23]



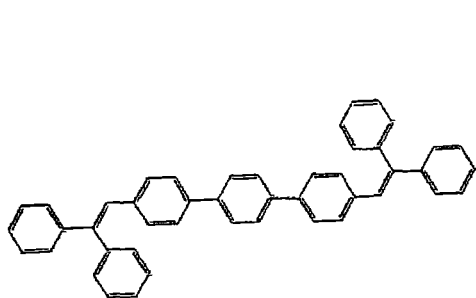
[TPD232]



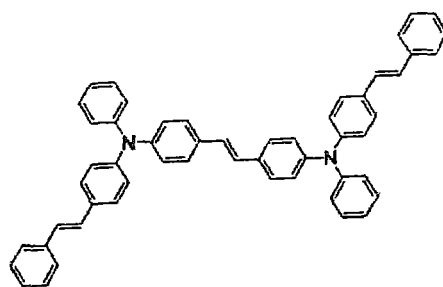
[NPD]

进而,在 NPD 膜成膜之后,以 40:2 的重量比对用式[32]表示的苯乙烯基衍生物和用式[34]表示的 R1(荧光峰波长 545nm)进行蒸镀而成膜,并使其膜厚为 10nm,作为黄色~红色系发光层(第一发光层)。接着,使 PBD 膜成膜并使其膜厚为 5nm。该 PBD 膜可发挥作为空穴阻挡层的功能。接着,以 40:2 的重量比对用式[35]表示的苯乙烯基衍生物和用式[33]表示的 B1 进行蒸镀而成膜,并使其膜厚为 30nm,作为蓝色系发光层(第二发光层)。接着,在该膜上,使膜厚 10nm 的三(8-羟基喹啉)铝膜(简记为“Alq膜”)成膜,并作为电子输送层。此后,对 Li(Li源:サエスゲッター公司制)和 Alq 进行二元蒸镀,形成 10nm 的 Alq:Li 膜,并作为电子注入层。在该 Alq:Li 膜上蒸镀 150nm 的金属 Al 而形成金属阴极,从而形成有机 EL 发光元件。该元件的色度为(0.29, 0.29),得到了白色发光,发光效率也高。

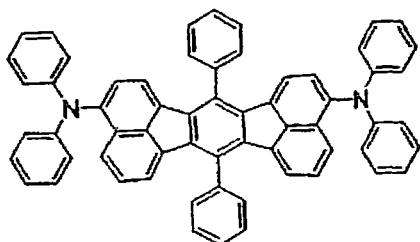
[化 24]



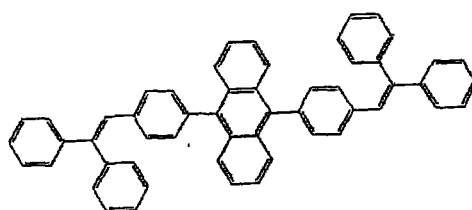
[32]



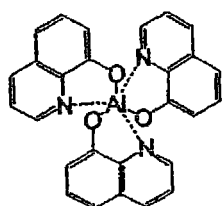
[33]



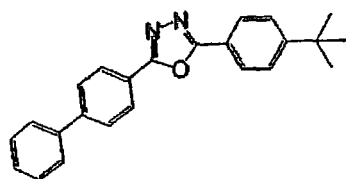
[34]



[35]



[A1q]



[PBD]

## 比较例 1

与实施例 1 相同地制作元件。不过，在第一发光层上，使第二发光层成膜，不使空穴阻挡层成膜。该元件的色度为 (0.50, 0.42)，未能得到白色发光，见到了黄色光。

## 比较例 2

与实施例 1 相同地制作元件。不过，在第一发光层上，使第二发光层成膜，不使空穴阻挡层成膜。另外，在第一发光层中使用 B1 代替 R1，在第二发光层中使用 R1 代替 B1。该元件的色度为 (0.28, 0.28)，虽然得到了白色发光，但是发光效率低。

在表 1 中，示出了实施例 1、比较例 1~2 的元件的发光层和空穴阻挡层的 IP 和 Af、色度 (100cd/m<sup>2</sup>时)、发光效率 (100cd/m<sup>2</sup>时)。

表 1

	第一发光层的 IP/Alf (eV)	空穴阻挡层的 IP/Alf (eV)	第二发光层的 IP/Alf (eV)	色度*	发光色	发光效率* (cd/A)
实施例 1	5.9/2.9 (式 32: R1)	6.2/2.9 (PBD)	5.7/2.9 (式 35: B1)	(0.29, 0.29)	白色	9.2
比较例 1	5.9/2.9 (式 32: R1)		5.7/2.9 (式 35: B1)	(0.52, 0.42)	黄色	8.5
比较例 2	5.9/2.9 (式 32: B1)		5.7/2.9 (式 35: R1)	(0.28, 0.28)	白色	6.0

\*: 100cd/m<sup>2</sup>时

## 实施例 2

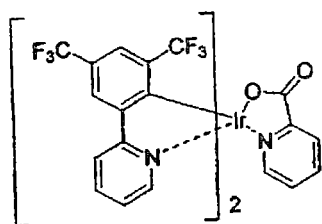
### (有机 EL 元件的形成)

对于 25mm×75mm×1.1mm 厚的带有 ITO 透明电极（阳极）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，首先，在形成有透明电极线的侧面上，以覆盖上述透明电极的方式，形成膜厚 10nm 的 TPD232 膜。该 TPD232 膜可发挥作为空穴注入层的功能。在 TPD232 膜成膜之后，在该 TPD232 膜上，形成膜厚 50nm 的 NPD 膜。该 NPD 膜可发挥作为空穴输送层的功能。

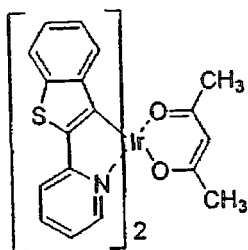
进而，在 NPD 膜成膜之后，以 50:4 的重量比对用式[38]表示的咪唑衍生物和用式[36]表示的铱络合物进行蒸镀而成膜，并使其膜厚为 50nm，作为蓝色系发光层（第一发光层）。接着，使 BCP 成膜并使其膜厚为 5nm。该 BCP 膜可发挥作为空穴阻挡层的功能。接着，以 30:3 的重量比对咪唑衍生物[38]和用式[37]表示的铱络合物进行蒸镀而成膜，并使其膜厚为 30nm，作为黄色～红色系发光层（第二发光层）。接着，在该膜上，使 BAlq 成膜并使其膜厚为 10nm。该 BAlq 膜可发挥作为电子输送层的功能。随后，对 Li（Li 源：サエスゲッター公司制）和 Alq 进行二元蒸镀，形成 10nm 的 Alq:Li 膜，并作为电子注入层。在该 Alq:Li 膜上蒸镀 150nm 的金属 Al 而形成金属阴极，从而形成有机 EL 发光元件。

就该元件而言，在直流电压 11V 下发光亮度为 100cd/m<sup>2</sup>，发光效率为 20.1cd/A，色度为 (0.33, 0.38)，能以非常高的效率得到白色发光。

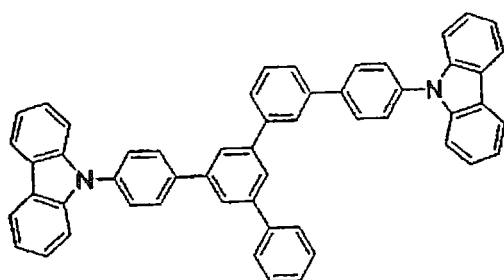
[化 25]



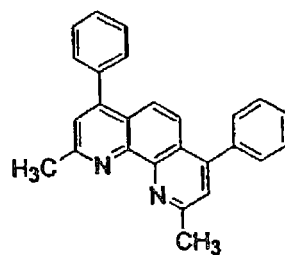
[36]



[37]



[38]



[BCP]

在表 2 中，示出了实施例 2 的元件的发光层和空穴阻挡层的 IP 和 Af、色度 (100cd/m<sup>2</sup> 时)、发光效率 (100cd/m<sup>2</sup> 时)、驱动电压 (100cd/m<sup>2</sup> 时)。

表 2

	第一发光层的 IP/Af (eV)	空穴阻挡层 的IP/Af (eV)	第二发光层的 IP/Af (eV)	色度*	发光色	发光效率* (cd/A)	驱动电压* (V)
实施例 2	5.8/2.6 (式 38: 式 36)	6.2/2.6 (BCP)	5.8/2.6 (式 38: 式 37)	(0.33, 0.38)	白色	20.1	11

\*: 100cd/m<sup>2</sup>时

### 工业上的可利用性

就本发明的有机 EL 元件而言，因为发光效率高且色度变化少，所以可以用于各种显示装置（例如，民用和工业用显示器，具体为移动电话、PDA、导航装置、监视器、TV 等各种单色、全色显示装置）、各种照明（背光灯等）等。

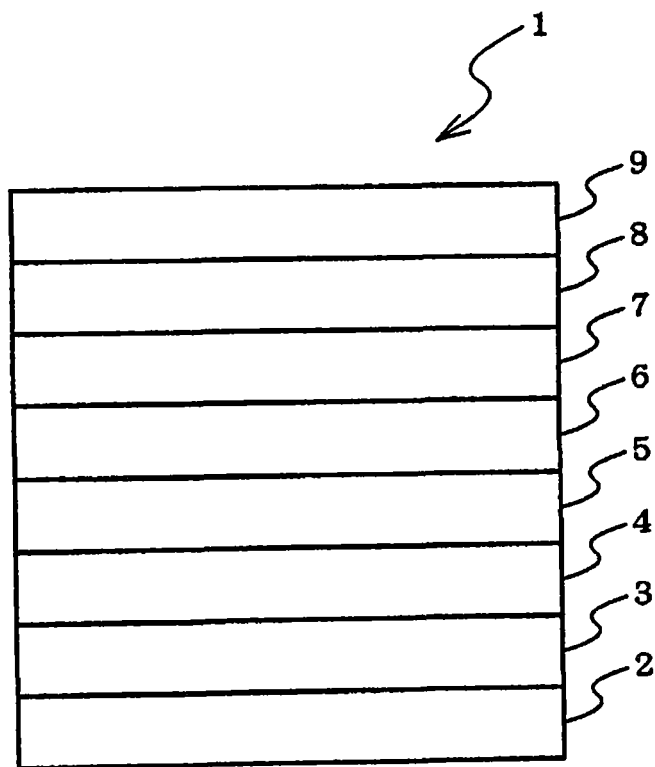


图 1

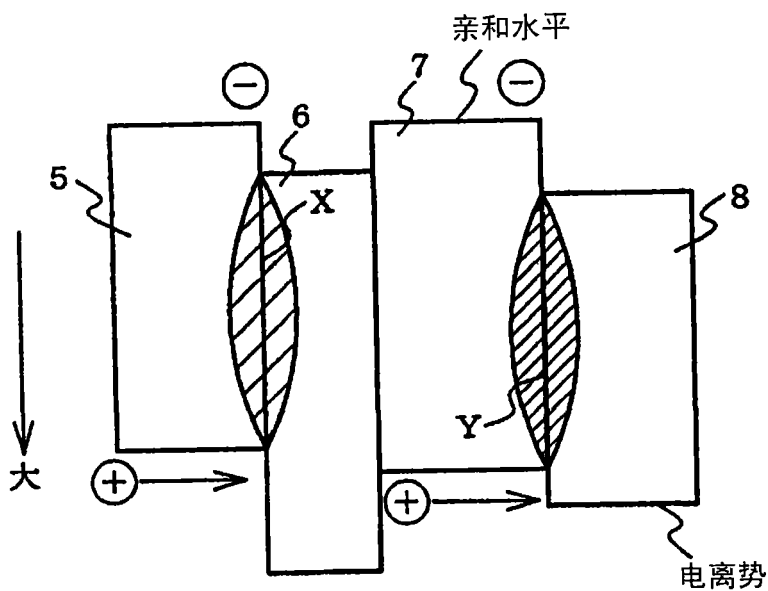


图 2

专利名称(译)	有机电致发光元件以及显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">CN1910961A</a>	公开(公告)日	2007-02-07
申请号	CN200580002011.2	申请日	2005-02-15
[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	岩隈俊裕 松浦正英 山本弘志 川村久幸 细川地潮		
发明人	岩隈俊裕 松浦正英 山本弘志 川村久幸 细川地潮		
IPC分类号	H05B33/14 H05B33/12 H05B33/22 H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0059 C09K11/06 H01L51/5052 H01L51/0085 C09K2211/1011 H01L51/007 H01L51/0056 H01L51/005 C09K2211/1029 C09K2211/1044 H01L51/0081 H01L51/0071 H01L51/5036 H05B33/14 H01L51/0072 H01L51/006		
代理人(译)	朱丹		
优先权	2004086905 2004-03-24 JP		
其他公开文献	CN100471355C		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供一种有机EL元件，其依次至少层叠阳极(2)、第一发光层(5)、空穴阻挡层(6)、第二发光层(7)、和阴极(9)而成，第一发光层(5)和第二发光层(7)均由空穴输送性材料构成。该有机EL元件的发光效率高且色度变化少。

