



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101851499 B

(45) 授权公告日 2014.09.24

(21) 申请号 201010142556.6

C09K 11/66 (2006.01)

(22) 申请日 2005.12.02

C09K 11/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

2004-353452 2004.12.06 JP

C09K 11/02 (2006.01)

2004-353450 2004.12.06 JP

H01L 51/50 (2006.01)

2004-353449 2004.12.06 JP

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

200580047804.6 2005.12.02

(56) 对比文件

CN 1447629 A, 2003.10.08,

CN 1447629 A, 2003.10.08,

(73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所

审查员 张丹

地址 日本神奈川县厚木市

(72) 发明人 濑尾哲史 下垣智子 安部宽子

高须贵子 野村亮二

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 林毅斌

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C09K 11/69 (2006.01)

C09K 11/67 (2006.01)

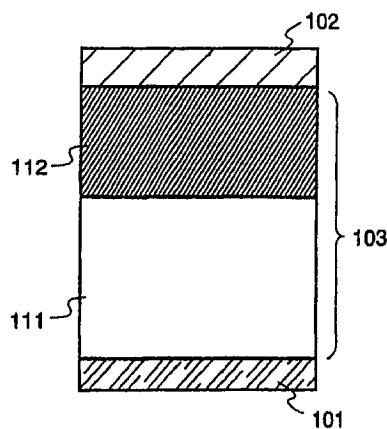
权利要求书1页 说明书49页 附图28页

(54) 发明名称

复合材料、使用所述复合化合物的发光元件
和发光器件以及所述发光元件的制造方法

(57) 摘要

本发明提供了一种具有高传导性的复合材料、使用所述复合材料的发光元件和发光器件。此外，本发明提供了一种适于大量生产的发光元件的制造方法。本发明的发光元件包含在一对电极之间包含发光物质的层。包含发光物质的层含有包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的复合材料。由于本发明的发光元件包含通过有机化合物和无机化合物组合制成的复合材料，因此其载流子注入性能、载流子传输性能和传导性优异，因此，可降低驱动电压。



1. 一种发光元件,所述发光元件包含:

在底材上的阴极和阳极;和

夹在所述阴极和所述阳极之间的第一层和第二层,其中所述第一层含有具有芳基胺骨架的有机化合物、粘合剂物质和选自氧化钛、氧化钒、氧化钼、氧化钨和氧化铼的无机化合物;

其中所述第二层包含发光物质,和

其中所述有机化合物是:

4,4',4'' - 三 (N, N- 二苯基氨基) 三苯基胺;

4,4',4'' - 三 [N-(3- 甲基苯基)-N- 苯基氨基] 三苯基胺;

1,3,5- 三 [N, N- 二 (3- 甲基苯基) 氨基] 苯;

N, N' - 二苯基 -N, N' - 二 -(3- 甲基苯基)-1,1' - 联苯 -4,4' - 二胺;

4,4' - 二 [N-(1- 萍基)-N- 苯基氨基] 联苯;

4,4' - 二 {N-(4-[N, N- 二 (3- 甲基苯基) 氨基] 苯基)-N- 苯基氨基} 联苯;或

4,4',4'' - 三 (N- 吲唑基) 三苯基胺。

2. 权利要求 1 的发光元件,

其中,所述第一层与所述阳极接触。

3. 权利要求 1 的发光元件,还包含在所述第二层和所述阴极之间的第三层和第四层,

其中,所述第三层包含具有电子传输性能的物质和对所述具有电子传输性能的物质显示给电子性能的物质,和

其中所述第四层包含有机化合物和选自氧化钛、氧化钒、氧化钼、氧化钨和氧化铼的无机化合物。

4. 一种发光元件的制造方法,所述方法包含以下步骤:

形成第一电极;

在所述第一电极上通过湿法形成包含具有芳基胺骨架的有机化合物、粘合剂物质和选自氧化钛、氧化钒、氧化钼、氧化钨和氧化铼的无机化合物的第一层,

在所述第一层上形成包含发光物质的第二层;和

在所述第二层上形成第二电极,

其中所述有机化合物是:

4,4',4'' - 三 (N, N- 二苯基氨基) 三苯基胺;

4,4',4'' - 三 [N-(3- 甲基苯基)-N- 苯基氨基] 三苯基胺;

1,3,5- 三 [N, N- 二 (3- 甲基苯基) 氨基] 苯;

N, N' - 二苯基 -N, N' - 二 -(3- 甲基苯基)-1,1' - 联苯 -4,4' - 二胺;

4,4' - 二 [N-(1- 萍基)-N- 苯基氨基] 联苯;

4,4' - 二 {N-(4-[N, N- 二 (3- 甲基苯基) 氨基] 苯基)-N- 苯基氨基} 联苯;或

4,4',4'' - 三 (N- 吲唑基) 三苯基胺。

5. 权利要求 4 的制造方法,其中所述第二层与所述第一层接触。

6. 权利要求 4 的制造方法,所述方法还包含以下步骤:

在所述第二层上形成且与其接触的第三层,所述第三层包含具有电子输送性能的物质和对所述具有电子输送性能的物质显示给电子性能的第二无机化合物。

复合材料、使用所述复合化合物的发光元件和发光器件以及所述发光元件的制造方法

[0001] 本申请是以下申请的分案申请：申请日：2005年12月2日；申请号：200580047804.6 (PCT/JP2005/022602)；发明名称：“包含有机化合物和无机化合物的复合材料、使用所述复合化合物的发光元件和发光器件以及所述发光元件的制造方法”。

[0002] 技术领域

[0003] 本发明涉及一种包含有机化合物和无机化合物的复合材料。此外，本发明涉及一种具有包括在一对电极之间的发光物质的层的发光元件及其制造方法。此外，本发明涉及一种使用发光元件的发光器件。

[0004] 背景技术

[0005] 使用发光材料的发光元件具有薄、重量轻、响应速度快、低直流电压驱动低等特点，预期可用于下一代平板显示器。比起常规的液晶显示器，认为其中发光元件以矩阵排列的发光器件的优势在于视角宽和可见度好。

[0006] 发光元件的基本结构为其中包含发光有机化合物的层位于一对电极之间的结构。通过对元件施加电压，将来自电极对中的一个电极的电子和来自另一个电极的空穴传输至发光层，使得电流流动。电子和空穴（即载流子）复合，因此，发光有机化合物被激发。发光有机化合物从激发态返回至基态，从而发光。

[0007] 应注意的是，有机化合物产生的激发态可为单线态激发态或三线态激发态，由单线态激发态发光称为荧光，由三线态激发态发光称为磷光。

[0008] 由于这种发光元件通常使用厚度为约亚微级的薄膜形成，因此很大的优点在于可制造薄且重量轻的发光元件。此外，由于注入载流子后发光耗时微秒级以下，因此响应速度非常快也是其特点之一。此外，由于在几伏至几十伏的直流电压下能获得足够的发光，因此能耗较低。从这些优点来看，发光元件作为用于下一代平板显示器的元件引起了人们极大的关注。更具体地讲，利用薄、重量轻等特点，预期所述发光元件可用于移动器件等。

[0009] 例如当这种发光元件用于移动器件等时，需要能耗低，因此，需要进一步降低驱动电压已成必需。出于这种原因，以各种方式设计电子注入层和空穴注入层。

[0010] 例如有报道称，使用通过共蒸发有机化合物和碱金属盐或碱金属氧化物形成的层作为电子注入层降低驱动电压（参考文献1：日本特开H10-270172）。

[0011] 此外，有报道称，使用具有芳基胺骨架的高分子量化合物和受电子化合物组合的层作为空穴注入层降低驱动电压（参考文献2：日本特开2000-150169）。认为通过使用具有芳基胺骨架的高分子量化合物和受电子化合物的组合发生电荷传输，因此，降低驱动电压。

[0012] 此外，还有报道称，使用类似于参考文献2的观点的空穴注入层获得的发光元件可在低电压下操作，即使当厚度达650nm时也是如此（参考文献3：Asuka Yamamori及其他三人，Applied Physics Letters，第72卷，第17期，第2147-2149页（1998））。报道了这种材料的传导性优异。

[0013] 但是，在参考文献1中公开的电子注入层仅可通过真空蒸发法形成。由于难以随底材大小的增加而改变，因此真空蒸发法不适用于大量生产。

[0014] 由于在参考文献 2 和 3 中公开的空穴注入层通过湿法形成,因此易随底材大小的增加而改变。但是,高酸性化合物用作受电子化合物,因此,存在例如腐蚀电极的问题。此外,用于参考文献 2 和 3 的锑化合物毒性高。因此,担心锑化合物会对环境或人身体有不利的影响,因此,不适于工业应用。

发明内容

[0015] 鉴于以上问题,本发明的一个目标为提供一种高传导性复合材料、使用所述复合材料的发光元件及发光器件。此外,本发明的另一个目标为提供一种适于大量生产的发光元件的制造方法。

[0016] 本发明人发现通过湿法形成包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的复合材料可实现上述目标。

[0017] 在本发明中,当通过湿法形成薄膜,和在有机化合物为低分子量化合物的情况下,考虑到薄膜品质,本发明的复合材料还包含用作粘合剂(下文中称为粘合剂物质)的材料。此外,在有机化合物为高分子量化合物的情况下(在本说明书中,高分子量化合物的种类包括具有中等分子量的化合物,例如低聚物或树状大分子),本发明的复合材料还可包含粘合剂物质,但是,这不是必需的。

[0018] 换言之,本发明的一种结构为一种包含有机化合物、粘合剂物质和对有机化合物显示给电子性能的无机化合物的复合材料。

[0019] 本发明的另一种结构为一种包含高分子量化合物的有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的复合材料。

[0020] 注意到,在本发明的复合材料中,优选粘合剂物质为聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯或酚醛树脂。此外,优选有机化合物含有一个或多个吡啶骨架、咪唑骨架、三唑骨架、噁二唑骨架、噻二唑骨架、噁唑骨架和噻唑骨架。优选无机化合物为包含碱金属或碱土金属的氧化物,更具体地讲,一种或多种氧化锂、氧化钙和氧化钡。

[0021] 上述碱金属或碱土金属的氧化物可包含羟基。

[0022] 此外,使用本发明的上述复合材料的发光元件也是本发明的一种模式。应注意,包含本发明的复合材料的层的位置使得所述层与发光元件的电极接触,从而降低发光元件的驱动电压。或者其中包含本发明的复合材料的层和产生空穴的层堆叠的结构的位置使得所述结构与发光元件的电极接触,从而降低发光元件的驱动电压。

[0023] 本发明的一种结构为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件,其中包含发光物质的层包含有机化合物、粘合剂物质和对有机化合物显示给电子性能的无机化合物。

[0024] 本发明的另一种结构为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件,其中包括在包含发光物质的层中且与电极对的一个电极接触的层包含有机化合物、粘合剂物质和对有机化合物显示给电子性能的无机化合物。

[0025] 本发明的另一种结构为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件,其中包含发光物质的层包括彼此顺序堆叠的第一层、第二层和第三层;其中第一层包含发光物质;其中第二层包含有机化合物、粘合剂物质和对有机化合物显示给电子性能的无机化合物;和其中第三层包含产生空穴的材料。

[0026] 本发明的另一种结构为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件，其中包含发光物质的层包含为高分子量化合物的有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物。

[0027] 本发明的另一种结构为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件，其中包括在包含发光物质的层中且与电极对的一个电极接触的层包含为高分子量化合物的有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物。

[0028] 本发明的另一种结构为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件，其中包含发光物质的层包括彼此顺序堆叠的第一层、第二层和第三层；其中第一层包含发光物质；其中第二层包含为高分子量化合物的有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物；和其中第三层包含产生空穴的材料。

[0029] 在如上所述的本发明的发光元件中，优选粘合剂物质为聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯或酚醛树脂。此外，有机化合物含有一个或多个吡啶骨架、咪唑骨架、三唑骨架、噁二唑骨架、噻二唑骨架、噁唑骨架和噻唑骨架。此外，优选无机化合物为包含碱金属或碱土金属的氧化物，更具体地讲，优选一种或多种氧化锂、氧化钙和氧化钡。

[0030] 此外，具有上述发光元件的发光器件也是本发明的一种模式。注意到本发明的发光元件的种类包括图像显示器和使用发光元件的发光器。此外，与发光元件相连的具有连接器的模块，例如柔性印刷电路 (FPC)、TAB (TAPE Automated Bonding) 带或 TCP (Tape Carrier Package)；具有在 TAB 带或 TCP 末端提供的印刷接线板的模块；和具有通过 COG (Chip On Glass) 方法直接安装在发光元件上的 IC (集成电路) 的模块，均包括在发光器件的种类中。

[0031] 本发明的发光元件的制造方法基于新的观点，也是本发明的一种模式。本发明的一个特征为通过湿法形成包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的层。此外，可考虑其中在第一电极上形成层的方法和其中在第二电极上形成层的另一种方法。

[0032] 因此，本发明的一个方面为一种发光元件的制造方法，所述方法包括以下步骤：在第一电极上形成包含发光物质的第一层；在第一层上通过湿法形成包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的第二层；和在第二层上形成第二电极。

[0033] 本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法，所述方法包括以下步骤：在第二电极上通过湿法形成包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的第二层；在第二层上形成包含发光物质的第一层；和在第一层上形成第一电极。

[0034] 本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法，所述方法包括以下步骤：在第一电极上形成包含发光物质的第一层；通过湿法形成包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的第二层；在第二层上形成产生空穴的第三层；和在第三层上形成第二电极。

[0035] 本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法，所述方法包括以下步骤：在第二电极上形成产生空穴的第三层；在第三层上通过湿法形成包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的第二层；在第二层上形成包含发光物质的第一层；和在第一层上形成第一电极。

[0036] 在上述发光元件的制造方法中,可通过涂覆包含金属醇盐和有机化合物的溶液,随后烘焙形成第二层。这时优选使用水进行水解,因此,通过涂覆所述溶液形成的薄膜可暴露于水蒸汽中,随后烘焙。

[0037] 因此,本发明的一个方面为一种发光元件的制造方法,其中形成第二层的步骤为涂覆金属醇盐和有机化合物的溶液,随后烘焙的步骤;或涂覆包含金属醇盐和有机化合物的溶液,暴露于水蒸汽中,随后烘焙的步骤。

[0038] 在上述使用金属醇盐的方法中,所述溶液还可包含稳定剂以防止沉淀。优选 β -二酮作为稳定剂,例如乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯或苯甲酰基丙酮。此外,所述溶液还可包含水以促进金属醇盐水解。所述溶液还可包含粘合剂物质。优选聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯或酚醛树脂作为粘合剂物质。

[0039] 此外,在本发明的发光元件的制造方法中,优选有机化合物含有一个或多个吡啶骨架、咪唑骨架、三唑骨架、噁二唑骨架、噻二唑骨架、噁唑骨架和噻唑骨架。

[0040] 此外,按照本发明的发光元件的制造方法,由金属醇盐形成具有强给电子性能的金属氧化物。因此,优选金属为碱金属或碱土金属。更具体地讲,优选锂、钙和钡。

[0041] 本发明人发现通过向发光元件涂覆包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的复合材料可实现上述目标。更具体地讲,本发明人发现当制造发光元件时,通过使用湿法形成复合材料可实现各目标。应注意,包含复合材料的层的位置使得所述层与发光元件的电极接触,从而降低发光元件的驱动电压。或者其中包含本发明的复合材料的层和包含产生电子的材料的层堆叠的结构的位置使得所述结构与发光元件的电极接触,从而降低发光元件的驱动电压。

[0042] 在本发明中,在有机化合物为低分子量化合物的情况下,当通过湿法形成薄膜时,考虑到薄膜品质,复合材料还包含用作粘合剂(下文中称为粘合剂物质)的材料。此外,在有机化合物为高分子量化合物的情况下(在本说明书中,高分子量化合物的种类包括具有中等分子量的化合物,例如低聚物或树状大分子),复合材料还可包含粘合剂物质,但是,这不是必需的。

[0043] 因此,本发明的一个方面为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件,其中所述包含发光物质的层包含有机化合物、粘合剂物质和对有机化合物显示受电子性能的无机化合物。

[0044] 此外,本发明的另一个方面为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件,其中包括在包含发光物质的层中且与电极对的一个电极接触的层包含有机化合物、粘合剂物质和对有机化合物显示受电子性能的无机化合物。

[0045] 本发明的另一个方面为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件,其中包含发光物质的层包括彼此顺序堆叠的第一层、第二层、第三层和第四层;其中第一层包含含有有机化合物、粘合剂物质和对有机化合物显示受电子性能的无机化合物的复合材料;其中第二层包含发光物质;其中第三层包含产生电子的材料;其中第四层包含产生空穴的材料。注意到可使用本发明的复合材料形成第四层。

[0046] 本发明的另一个方面为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件,其中包含发光物质的层包括彼此顺序堆叠的第一层、第二层、第三层和第四层;其中第一层包含产生空穴的材料;其中第二层包含发光物质;其中第三层包含产生电子的材料;其中

第四层包含含有有机化合物、粘合剂物质和对有机化合物显示受电子性能的无机化合物的复合材料。

[0047] 本发明的另一个方面为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件，其中包含发光物质的层包含高分子量化合物和对有机化合物显示受电子性能的无机化合物。

[0048] 本发明的另一个方面为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件，其中包括在包含发光物质的层中且与电极对的一个电极接触的层包含为高分子量化合物的有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物。

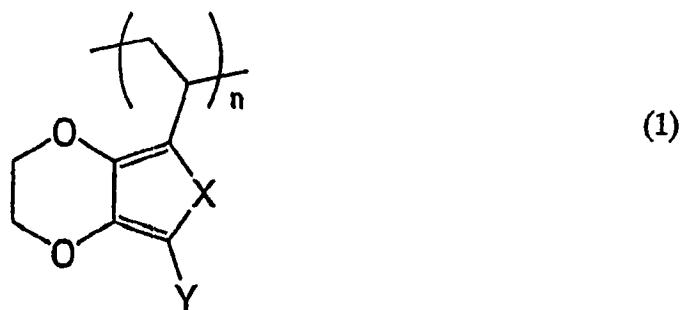
[0049] 本发明的另一个方面为一种发光元件，所述发光元件包含：在一对电极之间包含发光物质的层，其中包含发光物质的层包括彼此顺序堆叠的第一层、第二层、第三层和第四层；其中第一层包含具有为高分子量化合物的有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的复合材料；其中第二层包含发光物质；其中第三层包含产生电子的材料；其中第四层包含产生空穴的材料。注意到这时可使用本发明的复合材料形成第四层。

[0050] 本发明的另一个方面为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件，其中包含发光物质的层包括彼此顺序堆叠的第一层、第二层、第三层和第四层；其中第一层包含产生空穴的材料；其中第二层包含发光物质；其中第三层包含产生电子的材料；其中第四层包含具有为高分子量化合物的有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的复合材料。

[0051] 在本发明的上述发光元件中，优选粘合剂物质为聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯或酚醛树脂。

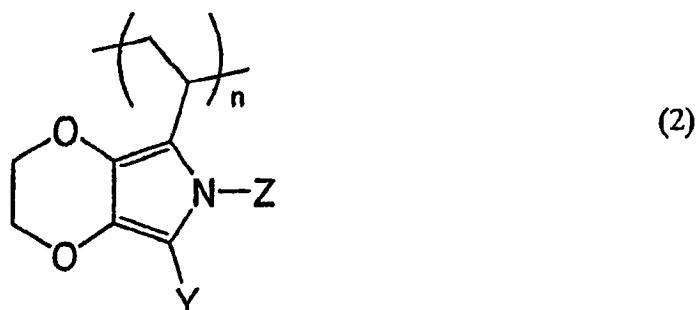
[0052] 优选有机化合物具有芳基胺骨架。或者优选有机化合物为通式(1)-(10)表示的高分子量化合物中的任一种。

[0053]



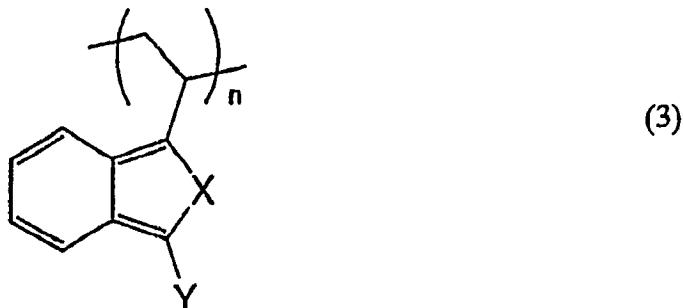
[0054] 其中 X 表示氧原子 (O) 或硫原子 (S)。Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。n 为 2 以上的整数。

[0055]



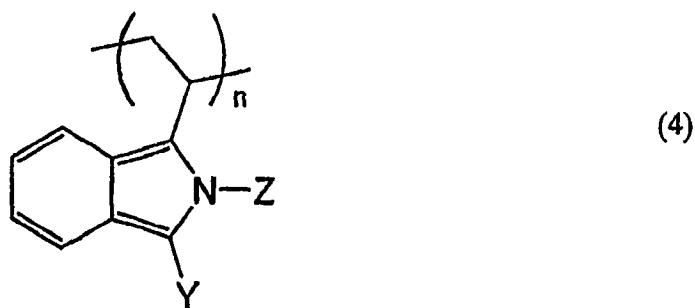
[0056] 其中 Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。Z 表示氢原子、烷基和取代或未取代的芳基中的一种。n 为 2 以上的整数。

[0057]



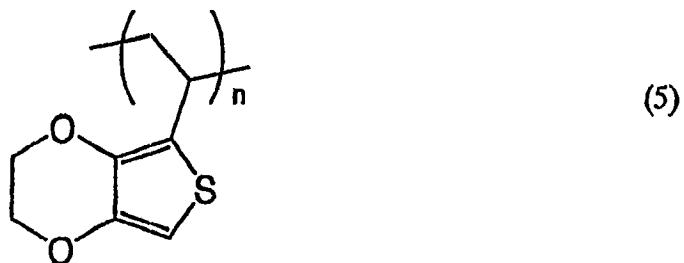
[0058] 其中 X 表示氧原子 (O) 或硫原子 (S)。Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。n 为 2 以上的整数。

[0059]



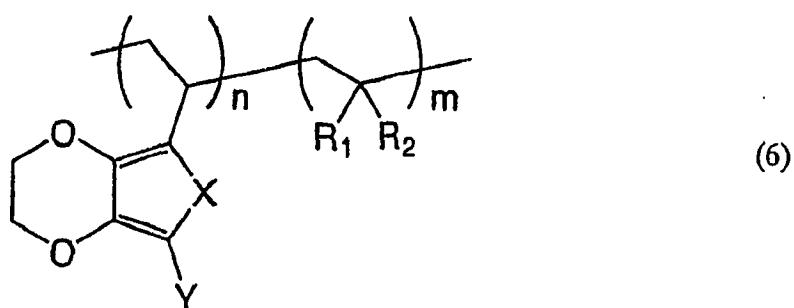
[0060] 其中 Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。Z 表示氢原子、烷基和取代或未取代的芳基中的一种。n 为 2 以上的整数。

[0061]



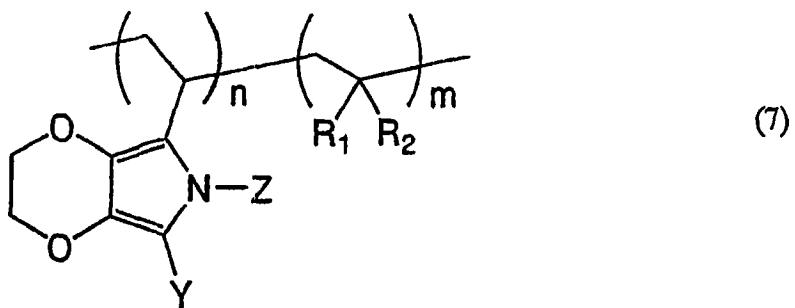
[0062] 其中 n 为 2 以上的整数。

[0063]



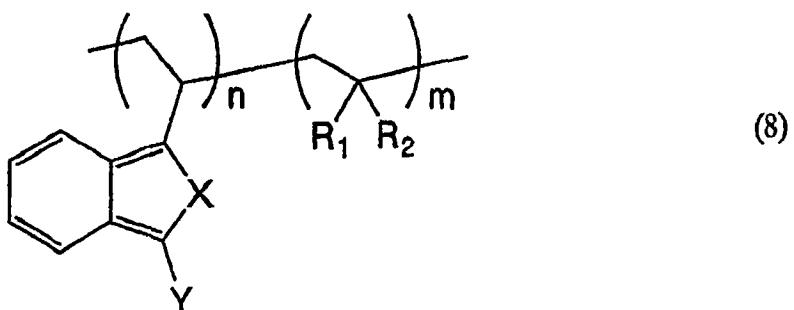
[0064] 其中 x 表示氧原子 (O) 或硫原子 (S)。Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。R₁ 表示氢原子或烷基。R₂ 表示取代或未取代的芳基、酯基、氰基、酰氨基、烷氧基、羟基羰基 (oxycarbonyl) 烷基或二芳基氨基。n 和 m 独立为 1 以上的整数。

[0065]



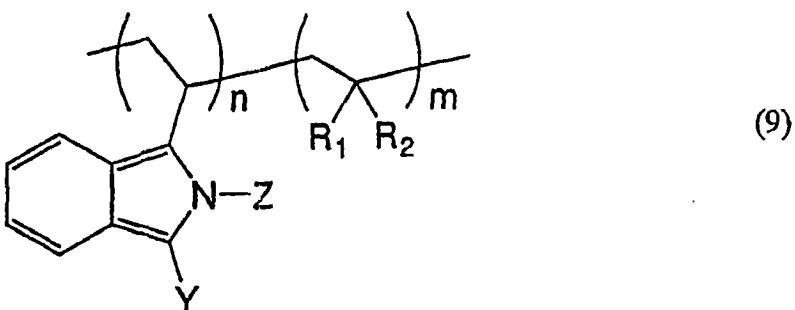
[0066] 其中 Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。Z 表示氢原子、烷基和取代或未取代的芳基中的一种。R₁ 表示氢原子或烷基。R₂ 表示取代或未取代的芳基、酯基、氰基、酰氨基、烷氧基、羟基羰基烷基或二芳基氨基。n 和 m 独立为 1 以上的整数。

[0067]



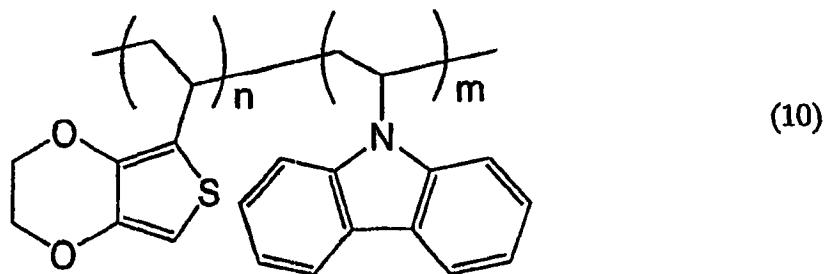
[0068] 其中 X 表示氧原子 (O) 或硫原子 (S)。Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。R₁ 表示氢原子或烷基。R₂ 表示取代或未取代的芳基、酯基、氰基、酰氨基、烷氧基、羟基羰基烷基或二芳基氨基。n 和 m 独立为 1 以上的整数。

[0069]



[0070] 其中 Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。Z 表示氢原子、烷基和取代或未取代的芳基中的一种。R₁ 表示氢原子或烷基。R₂ 表示取代或未取代的芳基、酯基、氰基、酰氨基、烷氧基、羟基羰基烷基或二芳基氨基。n 和 m 独立为 1 以上的整数。

[0071]



[0072] 其中 n 和 m 独立为 1 以上的整数。

[0073] 此外,在本发明的上述发光元件中,优选无机化合物为包含过渡金属的氧化物,更具体地讲,优选二氧化钛、氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化铼和氧化钌。

[0074] 此外,具有上述发光元件的发光器件也是本发明的一种模式。注意到本发明的发光元件的种类包括图像显示器和使用发光元件的发光器。此外,与发光元件相连的具有连接器的模块,例如柔性印刷电路 (FPC)、TAB (TAPE Automated Bonding) 带或 TCP (Tape Carrier Package);具有在 TAB 带或 TCP 末端提供的印刷接线板的模块;和具有通过 COG (Chip On Glass) 方法直接安装在发光元件上的 IC (集成电路) 的模块,均包括在发光器件的种类中。

[0075] 本发明的发光元件的制造方法基于新的观点,也是本发明的一种模式。本发明的一个特征为通过湿法形成包含复合材料的层,所述复合材料包含上述有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物。还可考虑其中在第一电极上形成层的方法和其中在第二电极上形成层的另一种方法。

[0076] 本发明的一个方面为一种发光元件的制造方法,所述方法包括以下步骤:在第一电极上通过湿法形成包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的第一层;在第一层上形成包含发光物质的第二层;和在第二层上形成第二电极。

[0077] 本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法,所述方法包括以下步骤:在第二电极上形成包含发光物质的第二层;在第二层上通过湿法形成包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的第一层;和在第一层上形成第一电极。

[0078] 本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法,所述方法包括以下步骤:在第一电极上通过湿法形成包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的第一层;在第一层上形成包含发光物质的第二层;在第二层上形成包含产生电子的材料的第三层;在第三层上形成包含产生空穴的材料的第四层;和在第四层上形成第二电极。应注意,可与第一层一样,通过湿法形成第四层,或者可通过另一种方法例如蒸发法形成。

[0079] 本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法,所述方法包括以下步骤:在第二电极上形成包含产生空穴的材料的第四层;在第四层上形成包含产生电子的材料的第三层;在第三层上形成包含发光物质的第二层;在第二层上通过湿法形成包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的第一层;和在第一层上形成第一电极。应注意,可与第一层一样,通过湿法形成第四层,或者可通过另一种方法例如蒸发法形成。

[0080] 本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法所述方法包括以下步骤:在第一电极上形成包含产生空穴的材料的第一层;在第一层上形成包含发光物质的第二层;在第二层上形成包含产生电子的材料的第三层;在第三层上通过湿法形成包含有机化合物和对

所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的第四层；和在第四层上形成第二电极。应注意，可与第四层一样，通过湿法形成第一层，或者可通过另一种方法例如蒸发法形成。

[0081] 本发明的另一种结构为一种发光元件的制造方法，所述方法包括以下步骤：在第二电极上通过湿法形成包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的第四层；在第四层上形成包含产生电子的材料的第三层；在第三层上形成包含发光物质的第二层；在第二层上形成包含产生空穴的材料的第一层；和在第一层上形成第一电极。应注意，可与第四层一样，通过湿法形成第一层，或者可通过另一种方法例如蒸发法形成。

[0082] 在上述发光元件的制造方法中，可通过涂覆包含金属醇盐和有机化合物的溶液，随后烘焙形成第一层和第四层。这时优选使用水进行水解，因此，通过涂覆所述溶液形成的薄膜可暴露于水蒸汽中，随后烘焙。

[0083] 因此，本发明的一个方面为一种发光元件的制造方法，其中形成第一层的步骤为涂覆金属醇盐和有机化合物的溶液，随后烘焙的步骤；或涂覆金属醇盐和有机化合物的溶液，暴露于水蒸汽中，随后烘焙的步骤。

[0084] 因此，本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法，其中形成第四层的步骤为涂覆金属醇盐和有机化合物的溶液，随后烘焙的步骤；或涂覆金属醇盐和有机化合物的溶液，暴露于水蒸汽中，随后烘焙的步骤。

[0085] 在上述使用金属醇盐的方法中，所述溶液还可包含稳定剂以防止沉淀。优选 β -二酮作为稳定剂，例如乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯或苯甲酰基丙酮。同样，所述溶液还可包含水以促进金属醇盐水解。

[0086] 此外，可通过使用金属氢氧化物以及通过使用金属醇盐作为原料形成第一层和第四层。在这种情况下，具有使得沉淀难以发生，并且使得形成氧化物的反应易发生，且无需进行水解的有利效果。

[0087] 因此，本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法，其中形成第一层的步骤为其中涂覆包含有机化合物和通过抗絮凝金属氢氧化物制得的溶胶的溶液，随后烘焙的步骤。

[0088] 本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法，其中形成第四层的步骤为其中涂覆包含有机化合物和通过抗絮凝金属氢氧化物制得的溶胶的溶液，随后烘焙的步骤。

[0089] 在上述本发明的发光元件的制造方法中，所述溶液还可包含粘合剂物质。优选粘合剂物质为聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯或酚醛树脂。

[0090] 在上述发光元件的制造方法中，优选有机化合物具有芳基胺骨架。或者有机化合物为上述通式(1)-(10)表示的高分子量化合物中的任一种。

[0091] 通过本发明的发光元件的制造方法，由第一金属醇盐或通过抗絮凝制得的第一金属氢氧化物形成具有强受电子性能的金属氧化物。因此，在上述发光元件的制造方法中，优选金属为过渡金属。更具体地讲，优选钛、钒、钼、钨、铼或钌。

[0092] 本发明人发现通过形成具有如下结构的发光元件可实现上述目标，其中包含发光物质的层夹在第一复合材料和第二复合材料之间，所述第一复合材料包含第一有机化合物和对所述第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物，所述第二复合材料包含第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物。更具体地讲，本

发明人发现当制造发光元件时,可通过使用湿法形成第一和第二复合材料实现本发明各目标。

[0093] 在本发明中,当通过湿法形成薄膜时,考虑到薄膜品质,在第一有机化合物或第二有机化合物为低分子量化合物的情况下,第一有机化合物或第二有机化合物还包含用作粘合剂(下文中称为粘合剂物质)的材料。此外,在第一有机化合物或第二有机化合物为高分子量化合物的情况下(在本说明书中,高分子量化合物的种类包括具有中等分子量的化合物,例如低聚物或树状大分子),第一有机化合物或第二有机化合物还可包含粘合剂物质,但是,这不是必需的。

[0094] 因此,本发明的一个方面为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件;其中包含发光物质的层包括顺序堆叠的第一层、第二层和第三层;其中第一层包含含有第一有机化合物、第一粘合剂物质和对第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物的第一复合材料;其中第二层包含发光物质;和其中第三层包含含有第二有机化合物、第二粘合剂物质和对第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的第二复合材料。

[0095] 本发明的另一个方面为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件;其中包含发光物质的层包括顺序堆叠的第一层、第二层和第三层;其中第一层包含含有为高分子量化合物的第一有机化合物和对所述第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物的第一复合材料;其中第二层包含发光物质;其中第三层包含含有第二有机化合物、第二粘合剂物质和对第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的第二复合材料。

[0096] 本发明的另一个方面为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件;其中包含发光物质的层包括顺序堆叠的第一层、第二层和第三层;其中第一层包含含有第一有机化合物、粘合剂物质和对第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物的第一复合材料;其中第二层包含发光物质;其中第三层包含含有为高分子量化合物的第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的第二复合材料。

[0097] 本发明的另一个方面为一种包括在一对电极之间包含发光物质的层的发光元件;其中包含发光物质的层包括顺序堆叠的第一层、第二层和第三层;其中第一层包含含有为高分子量化合物的第一有机化合物和对所述第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物的第一复合材料;其中第二层包含发光物质;其中第三层包含含有为高分子量化合物的第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的第二复合材料。

[0098] 此处,优选粘合剂物质为聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯或酚醛树脂。优选第一有机化合物为具有芳基胺骨架的化合物。优选第二有机化合物含有一个或多个吡啶骨架、咪唑骨架、三唑骨架、噁二唑骨架、噻二唑骨架、噁唑骨架和噻唑骨架。

[0099] 需要第一无机化合物具有高度受电子性能,因此,优选为包含过渡金属的氧化物。更具体地讲,优选二氧化钛、氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化铼和氧化钌。

[0100] 另一方面,需要第二无机化合物具有强给电子性能,因此,优选为包含碱金属或碱土金属的氧化物。更具体地讲,优选氧化锂、氧化钙和氧化钡。

[0101] 上述包含过渡金属的氧化物或包含碱金属或碱土金属的氧化物可包含羟基。

[0102] 关于本发明的上述发光元件,具有如下结构的发光元件也是本发明的一种模式,

其中包含发光物质的层还包括与第三层接触的第四层,使用包含第三有机化合物和对所述第三有机化合物显示受电子性能的第三无机化合物的第三复合材料形成第四层。

[0103] 在这种情况下,优选第三有机化合物具有芳基胺骨架。优选第三无机化合物为包含过渡金属的氧化物。例如优选二氧化钛、氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化铼和氧化钌。

[0104] 此外,具有上述发光元件的发光器件也是本发明的一种模式。注意到本发明的发光元件的种类包括图像显示器和使用发光元件的发光器。此外,与发光元件相连的具有连接器的模块,例如柔性印刷电路(FPC)、TAB(TAPE Automated Bonding)带或TCP(Tape Carrier Package);具有在TAB带或TCP末端提供的印刷接线板的模块;和通过COG(Chip On Glass)方法具有直接安装在发光元件上的IC(集成电路)的模块,均包括在发光器件的种类中。

[0105] 此外,本发明的发光元件的制造方法也基于新观点,也是本发明的一种模式。本发明的一个特征为通过湿法形成第一层和第三层。同样,可考虑其中在第一电极上形成层的方法和其中在第二电极上形成层的方法。

[0106] 因此,本发明的一个方面为一种发光元件的制造方法,所述方法包括以下步骤:在第一电极上通过湿法形成包含第一有机化合物和对所述第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物的第一层;在第一层上形成包含发光物质的第二层;在第二层上通过湿法形成包含第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的第三层;和在第三层上形成第二电极。

[0107] 此外,本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法,所述方法包括以下步骤:在第二电极上通过湿法形成包含第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的第三层;在第三层上形成包含发光物质的第二层;在第二层上通过湿法形成包含第一有机化合物和对所述第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物的第一层;和在第一层上形成第一电极。

[0108] 此外,本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法,所述方法包括以下步骤:在第一电极上通过湿法形成包含第一有机化合物和对所述第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物的第一层;在第一层上形成包含发光物质的第二层;在第二层上通过湿法形成包含第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的第三层;在第三层上形成包含第三有机化合物和对所述第三有机化合物显示受电子性能的第三无机化合物的第四层;和在第四层上形成第二电极。

[0109] 此外,本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法,所述方法包括以下步骤:在第二电极上形成包含第三有机化合物和对所述第三有机化合物显示受电子性能的第三无机化合物的第四层;在第四层上通过湿法形成包含第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的第三层;在第三层上形成包含发光物质的第二层;在第二层上通过湿法形成包含第一有机化合物和对所述第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物的第一层;和在第一层上形成第一电极。

[0110] 可类似于第一层通过湿法或通过另一种方法例如蒸发法形成第四层。

[0111] 在上述发光元件的制造方法中,可通过涂覆包含金属醇盐和有机化合物的溶液,随后烘焙形成第一和第三层。这时优选使用水进行水解,因此,通过涂覆所述溶液形成的薄膜可暴露于水蒸汽中,随后烘焙。当使用湿法时,可采用与第一层相同的方式形成第四层。

[0112] 因此,本发明的一个方面为一种发光元件的制造方法,其中形成第一层的步骤为其中涂覆包含第一金属醇盐和第一有机化合物的溶液,随后烘焙的步骤或其中涂覆包含第一金属醇盐和第一有机化合物的溶液,暴露于水蒸汽中,随后烘焙的步骤。

[0113] 本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法,其中形成第三层的步骤为其中涂覆包含第二醇盐和第二有机化合物的溶液,随后烘焙的步骤,或其中涂覆包含第二醇盐和第二有机化合物的溶液,暴露于水蒸汽中,随后烘焙的步骤。

[0114] 本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法,其中形成第四层的步骤为其中涂覆包含第三金属醇盐和第三有机化合物的第三溶液,随后烘焙的步骤,或其中涂覆包含第三金属醇盐和第三有机化合物的第三溶液,暴露于水蒸汽中,随后烘焙的步骤。

[0115] 在如上所述的使用金属醇盐的方法中,第一、第二和第三溶液还可包含稳定剂以防止沉淀。优选 β - 二酮作为稳定剂,例如乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯或苯甲酰基丙酮。此外,第一、第二和第三溶液还可包含水以促进金属醇盐水解。

[0116] 此外,可使用金属氢氧化物代替使用金属醇盐形成第一层和第四层。在这种情况下,具有使得沉淀难以发生,并且使得形成氧化物的反应易发生,而无需进行水解的有利效果。

[0117] 因此,本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法,其中形成第一层的步骤为其中涂覆包含第一有机化合物和通过抗絮凝第一金属氢氧化物制得的溶胶的第一溶液,随后烘焙的步骤。

[0118] 此外,本发明的另一个方面为一种发光元件的制造方法,其中形成第四层的步骤为其中涂覆包含第三有机化合物和通过抗絮凝第三 金属氢氧化物制得的溶胶的第三溶液,随后烘焙的步骤。

[0119] 如上所述,通过湿法,使用金属醇盐或金属氢氧化物可形成上述第一、第三和第四层。

[0120] 在上述发光元件的制造方法中,第一、第二和第三溶液还可包含粘合剂物质。优选粘合剂物质为聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯或酚醛树脂。

[0121] 优选第一有机化合物为具有芳基胺骨架的化合物。优选第二有机化合物含有一个或多个吡啶骨架、咪唑骨架、三唑骨架、噁二唑骨架、噻二唑骨架、噁唑骨架和噻唑骨架。

[0122] 通过本发明的发光元件的制造方法,使用通过抗絮凝制得的第一金属氢氧化物和第一金属醇盐形成具有强受电子性能的金属氧化物。因此,优选第一金属为过渡金属。更具体地讲,优选钛、钒、钼、钨、铼和钌。

[0123] 另一方面,通过本发明的发光元件的制造方法,使用第二金属醇盐可形成具有强给电子性能的金属氧化物。因此,优选第二金属为碱金属或碱土金属。更具体地讲,优选锂、钙和钡。

[0124] 包含有机化合物和无机化合物的本发明的复合材料具有良好的传导性。本发明的复合材料还具有优异的载流子注入性能和载流子传输性能。

[0125] 由于本发明的发光元件包含含有有机化合物和无机化合物的复合材料,因此具有优异的载流子注入性能、载流子传输性能和传导性。因此,可降低发光元件的驱动电压。

[0126] 在含有本发明的发光元件的发光器件中,可在低电压下驱动发光元件。因此,可降低能耗。

[0127] 可通过湿法形成本发明的发光元件。因此,可随底材大小的增加而改变且适于大量生产。

[0128] 由于本发明的发光元件使用腐蚀性和有害性较小的材料,因此对环境和人身体的影响小。因此,适于大量生产。

[0129] 附图概述

[0130] 在附图中:

[0131] 图 1 说明一种本发明的发光元件;

[0132] 图 2 说明一种本发明的发光元件;

[0133] 图 3A-3C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0134] 图 4A-4C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0135] 图 5 说明一种本发明的发光元件;

[0136] 图 6A-6C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0137] 图 7A-7C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0138] 图 8 说明一种本发明的发光元件;

[0139] 图 9 说明一种本发明的发光元件;

[0140] 图 10A-10C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0141] 图 11A-11C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0142] 图 12 说明一种本发明的发光元件;

[0143] 图 13A-13C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0144] 图 14A-14C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0145] 图 15 说明一种本发明的发光元件;

[0146] 图 16 说明一种本发明的发光元件;

[0147] 图 17A-17C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0148] 图 18A-18C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0149] 图 19A-19C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0150] 图 20A-20C 各自说明一种本发明的发光元件;

[0151] 图 21 说明一种发光器件;

[0152] 图 22A 和 22B 各自说明一种发光器件;

[0153] 图 23A-23E 各自说明一种电子器件;

[0154] 图 24 图示实施例 2 和比较实施例 1 所示的发光元件的电压 - 发光特性;

[0155] 图 25 图示实施例 3 和比较实施例 2 所示的发光元件的电压 - 电流特性;

[0156] 图 26A 和 26B 各自图示实施例 4 和比较实施例 3 所示的发光元件的电压 - 电流特性;和

[0157] 图 27A 和 27B 各自图示实施例 5 和比较实施例 4 所示的发光元件的吸收谱图。

具体实施方式

[0158] 下文中参考附图描述本发明的实施方案模式。可采用许多不同的模式实施本发明,本领域技术人员易理解的是,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,可采用各种方式改变本文公开的模式和细节。应注意到,本发明不应理解为局限于以下给出的实施方案模

式的说明。

[0159] 就本发明的发光元件的一对电极而言,当施加的电压使得其中一个电极的电位高于另一个电极的电位时发光。这时,具有较高的电位的电极称为阳极电极,具有较低的电位的另一个电极称为阴极电极。

[0160] 在本说明书中,湿法为其中涂覆液体以形成薄膜的方法。

[0161] 实施方案模式 1

[0162] 将描述本发明的一种复合材料。复合材料为包含有机化合物和无机化合物组合的材料。

[0163] 通过有机化合物和无机化合物之间产生相互作用,以产生载流子,来提高本发明的复合材料的传导性。该实施方案模式描述了产生电子作为载流子的情况。

[0164] 用于产生电子的复合材料为包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的复合材料。采用这种组合,电子从无机化合物移动至有机化合物中,从而产生电子作为载流子。由于产生的电子,可得到高传导性。

[0165] 优选电子传输性能优异的材料作为用于产生电子的复合材料的本发明的有机化合物。优选使用含有吡啶骨架、咪唑骨架、三唑骨架、噁二唑骨架、噁唑骨架或噻唑骨架的有机化合物。更具体地讲,可使用三(8-喹啉酚根)合铝(Alq_3) ;三(4-甲基-8-喹啉酚根)合铝(Almq_3) ;二(10-苯并[h]-喹啉酚根)合铍(BeBq_2) ;二(2-甲基-8-喹啉酚根)·(4-苯基酚根)合铝(BAIq) ;二[2-(2'-羟基苯基)-苯并噁唑(benzoxazolato)]合锌(Zn(BOX)_2) ;二[2-(2'-羟基苯基)-苯并噻唑(benzothiazolato)]合锌(Zn(BTZ)_2) ;红菲绕啉(BPhen)、浴铜灵(BCP)、2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD) ;1,3-二[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(0XD-7) ;2,2',2''-(1,3,5-苯三基)-三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(TPBI) ;3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ) ;和3-(4-联苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(p-EtTAZ) ;和聚(4-乙烯基吡啶)(PVPy) 等。但是,本发明不局限于这些物质。

[0166] 优选使用包含碱金属或碱土金属的氧化物作为包含在产生电子的复合材料中的无机化合物。更具体地讲,优选使用一种或多种氧化锂、氧化钙和氧化钡。还可使用包含这些氧化物的骨架的复合氧化物。包含碱金属或碱土金属的氧化物可包含羟基。

[0167] 由于使用包含碱金属或碱土金属的氧化物,在这种金属氧化物和吡啶骨架等之间进行电子传输,从而产生电子作为载流子。由于在内部产生电子,因此在施加电场时可得到高传导性。

[0168] 本发明的复合材料可采用各种状态形式,例如其中有机化合物为基体而无机化合物分散其中的状态、其中无机化合物为基体而有机化合物分散其中的状态或其中包含几乎相同量的有机化合物和无机化合物且互相相连的状态。在任何一种状态下,由于在有机化合物和无机化合物之间进行电子传输,可得的优异的电子注入性能、电子传输性能和高传导性。

[0169] 当使用产生电子的复合材料形成薄膜时,可加入用作粘合剂(粘合剂物质)的材料以改善薄膜品质。更具体地讲,在使用低分子量化合物(更具体地讲,分子量为 500 以下的化合物)作为有机化合物的情况下,考虑到薄膜品质,需要粘合剂物质。不必说,当高分子量化合物用作有机化合物时,可加入粘合剂物质。可使用聚乙烯醇(PVA)、聚甲基丙烯酸

甲酯 (PMMA)、聚碳酸酯 (PC)、酚醛树脂等作为粘合剂物质。

[0170] 实施方案模式 2

[0171] 实施方案模式 2 将描述一种实施方案模式 1 所示的产生电子的复合材料的制造方法。

[0172] 金属醇盐用作用于形成无机化合物的组分。如实施方案模式 1 中所述, 优选包含碱金属或碱土金属的氧化物用作无机化合物。优选碱金属或碱土金属作为金属, 更具体地讲, 优选锂、钙或钡。注意到在使用复合氧化物作为无机化合物的情况下, 可加入另一种金属醇盐。换言之, 在例如使用包含氧化铝骨架的复合氧化物的情况下, 还可加入铝醇盐, 例如三异丙醇铝。

[0173] 通过向其中金属醇盐溶解于适当的溶剂的溶液中加入水和螯合剂例如 β - 二酮作为稳定剂制备溶胶。可使用例如四氢呋喃 (THF)、乙腈、二氯甲烷、二氯乙烷或这些溶剂的混合溶剂以及低级醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和仲丁醇作为溶剂。但是, 本发明不局限于此。

[0174] 作为可用作稳定剂的化合物的例子有 β - 二酮, 例如乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯, 苯甲酰基丙酮。提供稳定剂是为防止在溶胶内沉淀, 但是, 这不是必需的。此外, 由于加入水仅仅是为了控制醇盐的反应进程, 因此水也不是必需的。

[0175] 随后将有机化合物 (或有机化合物的溶液) 与已制备的溶胶混合, 搅拌, 制得包含金属醇盐和有机化合物的第一溶液。随后, 通过涂覆和烘焙所述溶液, 可形成薄膜形式的本发明的产生电子的复合材料。可采用湿法作为涂覆溶液的方法, 例如溶液流延法、浸涂法、旋涂法、辊涂法、刮涂法、绕线棒涂布法、喷涂法、喷墨法、丝网印刷法和凹版印刷法。但是, 本发明不局限于这些方法。

[0176] 应注意到, 在加入粘合剂物质的情况下, 可预先向第一溶液中加入粘合剂物质。实施方案模式 1 中所述的物质可用作粘合剂物质。

[0177] 实施方案模式 3

[0178] 实施方案模式 3 将描述一种通过不同于实施方案模式 2 的另一种方法形成薄膜形式的产生电子的复合材料的方法。

[0179] 金属醇盐用作用于形成无机化合物的组分。如实施方案模式 1 中所述, 优选使用包含碱金属或碱土金属的氧化物。优选碱金属或碱土金属作为金属, 更具体地讲, 优选锂、钙或钡。注意到在使用复合氧化物作为无机化合物的情况下, 可加入另一种金属醇盐。换言之, 在例如使用包含氧化铝骨架的复合氧化物的情况下, 还可加入铝醇盐, 例如三异丙醇铝。

[0180] 通过将金属醇盐和有机化合物溶解于适当的溶剂中, 随后搅拌制得包含金属醇盐和有机化合物的第一溶液。可例如使用 THF、乙腈、二氯甲烷、二氯乙烷或这些溶剂的混合溶剂以及低级醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和仲丁醇作为溶剂。但是, 本发明不局限于此。

[0181] 随后, 通过涂布, 暴露于水蒸汽中, 随后烘焙, 可形成薄膜形式的本发明的复合材料。可采用湿法作为涂覆溶液的方法, 例如溶液流延法、浸涂法、旋涂法、辊涂法、刮涂法、绕线棒涂布法、喷涂法、喷墨法、丝网印刷法和凹版印刷法。但是, 本发明不局限于这些方法。

[0182] 由于在涂覆后将溶液暴露于水蒸汽中, 因此金属醇盐发生水解反应。随后烘焙, 使

得进行聚合或交联反应。或者可照射微波代替烘焙，使得可进行聚合或交联反应。此外，烘焙和照射微波可一起进行，使得可进行聚合或交联反应。

[0183] 应注意到，在加入粘合剂物质的情况下，可预先向第一溶液中加入粘合剂物质。实施方案模式 1 中所述的物质可用作粘合剂物质。

[0184] 在该实施方案模式中，在实施方案模式 2 中所述的稳定剂例如 β -二酮可加至包含金属醇盐和有机化合物的第一溶液中。通过加入稳定剂，可抑制由于空气中的湿气等而产生的金属氧化物多核沉淀。如果在暴露于水蒸汽中之前，在不含湿气的环境中进行制造过程，则不必需要稳定剂。

[0185] 实施方案模式 4

[0186] 实施方案模式 4 将描述一种使用本发明的复合材料制造的发光元件。

[0187] 图 1 说明一种本发明的发光元件。包含发光物质的层 103 夹在第一电极 101 和第二电极 102 之间。包含发光物质的层具有其中第一层 111 和第二层 112 堆叠的结构。该实施方案模式描述了第一电极 101 用作阳极，第二电极 102 用作阴极的情况。

[0188] 现说明第二层 112。第二层 112 为向第一层 111 传输电子的层，优选使用实施方案模式 1 所示的产生电子的复合材料形成。产生电子的复合材料包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物。在有机化合物和无机化合物之间发生电子传输，从而产生大量的电子作为载流子。因此，具有优异的电子注入性能和电子传输性能。因此，通过使用本发明的产生电子的复合材料可降低发光元件的驱动电压。应注意到，由于包含这种产生电子的复合材料的第二层 112 具有优异的电子注入性能和电子传输性能，优选在接近阴极而非发光层的位置形成第二层 112。该实施方案模式将描述一种第二层 112 与用作阴极的第二电极 102 接触的情况。

[0189] 本发明的复合材料传导性好。因此，第二层 112 可较厚，而不会引起驱动电压升高，且可防止灰尘等引起的元件短路。

[0190] 由于上述复合材料包含无机化合物，因此可提高发光元件的耐热性。

[0191] 第一层 111 为具有发光作用的层。第一层 111 可具有单层或多层。除了发光层以外，例如各种功能层如电子注入层、电子传输层、空穴阻断层、空穴传输层和空穴注入层可自由组合。此外，已知的材料可用于第一层 111，且可使用低分子量材料和高分子量材料。应注意到，可使用包含一部分无机化合物的有机化合物材料以及仅为有机化合物的材料作为用于形成第一层 111 的材料。由于第一层 111 还包含无机化合物，因此可提供耐热性提高更多的有利效果。

[0192] 在该实施方案模式中，由于第二层 112 用作电子注入层，因此不需要在第一层 111 中提供电子注入层。

[0193] 已知的材料可用作用于形成空穴注入层的空穴注入材料。更具体地讲，优选金属氧化物，例如氧化钼、氧化钒、氧化钌和氧化铝。或者在使用有机化合物的情况下，卟啉类化合物是有效的，可使用酞菁 (H_2-PC)、铜酞菁 ($CuPc$) 等。此外，可使用化学掺杂的聚合物传导化合物，例如可使用掺杂聚苯乙烯磺酸 (PSS) 或聚苯胺 (PAni) 等的聚亚乙二氧基噻吩 (PEDOT)。可使用其中将具有芳族胺骨架的有机化合物与对有机化合物显示受电子性能的化合物混合的复合材料，所述有机化合物例如 4,4',4''-三 (N,N-二苯基-氨基)-三苯基胺 (TDATA)；4,4',4''-三 [N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基] 三苯基胺 (MTDATA)；1,3,

5-三[N,N-二(3-甲基苯基)氨基]苯(m-MTDAB);N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD);4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB);4,4'-二{N-(4-[N,N-二(3-甲基苯基)氨基]苯基)-N-苯基氨基}联苯(DNTPD);4,4',4"-三(N-咔唑基)三苯基胺(TCTA);或聚(4-乙烯基三苯基胺)(PVTPA)。在这种情况下,优选包含过渡金属的氧化物作为具有受电子性能的化合物,例如氧化钼、氧化钒、氧化铼、氧化钨或氧化钌。

[0194] 已知的材料可用作用于形成空穴传输层的空穴传输材料。芳族胺化合物(即具有苯环-氮键的化合物)用作一种优选的材料。可使用星型(star burst)芳族胺化合物,例如4,4'-二[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-联苯(TPD);或其衍生物,例如4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯(NPB);4,4',4"-三(N,N-二苯基-氨基)-三苯基胺(TDATA);4,4',4"-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-三苯基胺(MTADATA)作为广泛使用的材料。

[0195] 发光层包含发光物质。本文中的发光物质为具有优异的发光效率和能发射预定波长的光的物质。尽管不特别局限发光层,但优选发光层为将发光物质分散在使用比具有发光性能的物质具有更大能带宽度的物质形成的层中。该层可防止从具有发光性能的物质发出的光由于具有发光性能的物质浓缩(concentration)而猝灭。此外,能带宽度表示LUMO水平和HOMO水平之间的能带宽度。

[0196] 形成发光层的具有发光性能的物质不受特别限制。可使用具有优异的发光效率,可发射具有预定发射波长的光的物质。为了发红光,例如可使用最大发射光谱为600-680nm的以下物质:4-二氰基亚甲基-2-异丙基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-9-基)乙烯基]-4H-吡喃(DCJTI);4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-9-基)乙烯基]-4H-吡喃(DCJT);4-二氰基亚甲基-2-叔丁基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-9-基)乙烯基]-4H-吡喃(DCJTB);periflathene;2,5-二氰基-1,4-二[2-(10-甲氧基-1,1,7,7-四甲基久洛尼定-9-基)乙烯基]苯等。为了发绿光,可使用最大发射光谱为500-550nm的物质,例如N,N'-二甲基喹吖啶酮(DMQd)、香豆素6、香豆素545T和三(8-喹啉酚根)合铝(Alq₃)。为了发蓝光,可使用最大发射光谱为420-500nm的以下物质:9,10-二(2-萘基)-叔丁基蒽(t-BuDNA);9,9'-联蒽;9,10-二苯基蒽(DPA);9,10-二(2-萘基)蒽(DNA);二(2-甲基-8-喹啉酚根)-(4-苯基酚根)合镓(BGaq);二(2-甲基-8-喹啉酚根)•(4-苯基酚根)合铝(BAlq);等。除了上述荧光物质以外,还可使用以下磷光物质作为具有发光性能的物质:二[2-(3,5-二(三氟甲基)苯基)吡啶-N,C^{2'}](吡啶甲酸根)合铱(III)(Ir(CF₃ppy)₂(pic));二[2-(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'}](乙酰丙酮根)合铱(III)(FIR(acac));二[2-(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'}](吡啶甲酸根)合铱(III)(FIr(pic));三(2-苯基吡啶-N,C^{2'})合铱(Ir(ppy)₃);等。

[0197] 用于分散发光物质的物质不受特别限制。例如可使用蒽衍生物,例如9,10-二(2-萘基)-2-叔丁基蒽(t-BuDNA);咔唑衍生物,例如4,4'-二(N-咔唑基)联苯(CBP);金属络合物,例如二[2-(2-羟基苯基)吡啶]合锌(Znpp₂);和二[2-(2-羟基苯基)苯并噁唑]合锌(ZnBOX);等。

[0198] 可使用已知的材料作为用于形成电子传输层的具有电子传输性能的材料。更具体地讲,可使用典型的金属络合物,例如三(8-喹啉酚根)合铝(Alq₃);三(4-甲基-8-喹啉

酚根)合铝(Almq_3) ;二(10-苯并[h]-喹啉酚根)合铍(BeBq_2) ;二(2-甲基-8-喹啉酚根)·(4-苯基酚根)合铝(BAIq) ;二[2-(2-羟基苯基)-苯并噁唑]合锌(Zn(BOX)_2) ;和二[2-(2-羟基苯基)-苯并噁唑]合锌(Zn(BTZ)_2)。此外,优选使用烃化合物,例如9,10-二苯基蒽和4,4' -二(2,2-二苯基乙烯基)联苯。此外,可使用三唑衍生物,例如3-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑;菲咯啉衍生物,例如红菲咯啉和浴铜灵。

[0199] 可使用已知的材料作为用于形成电子注入层的具有电子注入性能的材料。更具体地讲,优选碱金属盐和碱土金属盐,例如氟化钙、氟化锂、氧化锂和氯化锂。或者可使用其中加入给电子化合物(例如锂)的具有电子传输性能的材料的层,例如三(8-喹啉酚根)合铝(Alq_3)和浴铜灵(BCP)等。

[0200] 在该实施方案模式中,仅向发光层中加入参与发光的掺杂剂,仅观察到从掺杂剂发光。但是,可例如将具有不同发光的掺杂剂加至电子传输层或空穴传输层。当从发光层发射的光的颜色和从加至另一层的掺杂剂发射的光的颜色互补时,可发白光。

[0201] 通过变化第一电极101和第二电极102的种类,在该实施方案模式的发光元件中存在不同的变体。各变体的示意图示于图3A-3C和图4A-4C。此外,用于图1的编号也用于图3A-3C和图4A-4C。此外,编号100表示用于支撑本发明的发光元件的底材。

[0202] 图3A-3C各自说明其中包括在包含发光物质的层103中的第一层111和第二层112在底材100上以该顺序堆叠的实施例。在这种情况下,如图3A所示,当使用具有透光性能的材料形成第一电极101和使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第二电极102时,可通过底材100发光。同样,如图3B所示,当使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第一电极101和使用具有透光性能的材料形成第二电极102时,可通过与底材100相对的一侧发光。此外,如图3C所示,当第一电极101和第二电极102均使用具有透光性能的材料形成时,可在底材100和与底材相对的一侧发光。

[0203] 图4A-4C各自说明其中包括在包含发光物质的层103中的第二层112和第一层111在底材100上以该顺序堆叠的实施例。在这种情况下,如图4A所示,当使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第一电极101和使用具有透光性能的材料形成第二电极102时,可通过底材100发光。如图4B所示,当使用具有透光性能的材料形成第一电极101和使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第二电极102时,可通过与底材100相对的一侧发光。此外,如图4C所示,当第一电极101和第二电极102均使用具有透光性能的材料形成时,可在底材100和与底材相对的一侧发光。

[0204] 在该实施方案模式的发光元件中,由于第二层112包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物,因此第二层112具有极优异的电子注入和传输性能。因此,即使当第二层112的厚度增加时,也可抑制驱动电压升高。因此,可防止发光元件短路,同时抑制驱动电压升高。此外,为了通过光学设计改善色彩纯度,可自由设定第二层112的厚度。

[0205] 此外,如图3A-3C所示,当首先在第一电极101上顺序形成第一层111和第二层112,随后通过溅射在其上形成第二电极102时,可避免破坏其中存在发光物质的第一层111。

[0206] 实施方案模式5

[0207] 虽然实施方案模式 4 描述了包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的层与阴极接触的情况,但实施方案模式 5 将描述一种包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的层存在于阴极和发光层之间,且不与阴极接触的情况。

[0208] 本发明的发光元件结构的一个实施例示于图 2。包含发光物质的层 303 夹在第一电极 301 和第二电极 302 之间。包含发光物质的层 303 包括其中第一层 311、第二层 312 和第三层 313 以该顺序堆叠的结构。该实施方案模式描述了第一电极 301 用作阳极,第二电极 302 用作阴极的情况。

[0209] 第一层 311 用于发光。在实施方案模式 4 中所述的第一层 111 的相同结构可用于第一层 311。

[0210] 第二层 312 为包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的层。第二层 312 可具有与实施方案模式 4 所示的第二层 112 相同的结构。

[0211] 第三层 313 为用于注入电子的层。已知的材料可形成用于形成电子注入层的电子注入材料。更具体地讲,可使用实施方案模式 4 所示的电子注入材料。

[0212] 采用上述结构,即使当第二层 312 变厚时,也可抑制驱动电压升高。因此,可抑制驱动电压升高,可防止元件短路,且通过光学设计可实现色彩纯度。

[0213] 实施方案模式 6

[0214] 参考图 5,实施方案模式 6 将描述一种具有不同于实施方案模式 4 和 5 所示结构的发光元件。

[0215] 图 5 显示本发明的一个发光元件的结构的一个实施例。包含发光物质的层 203 夹在第一电极 201 和第二电极 202 之间。包含发光物质的层 203 包括其中第一层 211、第二层 212 和第三层 213 以该顺序堆叠的结构。该实施方案模式描述了一种第一电极 201 用作阳极,第二电极 202 用作阴极的情况。

[0216] 如下操作该实施方案模式的发光元件。当施加电压使得第一电极 201 的电位高于第二电极 202 的电位时,从第三层 213 将空穴注入第二电极 202 中,同时从第二层 212 将电子注入第一层 211。同样,从第一电极 201 将空穴注入第一层 211。从第一电极 201 注入的空穴和 从第二层 212 注入的电子在第一层 211 中复合,使得发光物质被激发。当从激发态返回至基态时,发光物质发光。

[0217] 第一电极 201、第二电极 202、第一层 211 和第二层 212 可分别与实施方案模式 1 中的第一电极 101、第二电极 102、第一层 111 和第二层 112 具有相同的结构。换言之,可使用已知的材料形成第一电极,第一层 211 包含发光物质,第二层 212 包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物。

[0218] 第三层 213 为产生空穴的层。例如优选使用包含芳族胺化合物和对芳族胺化合物显示受电子性能的物质的层作为产生空穴的层。此处,芳族胺化合物为具有芳基胺骨架的物质。在这些芳族胺化合物中,特别优选在其骨架中包含三苯基胺且分子量为 400 以上的物质。此外,在其骨架中包含三苯基胺的芳族胺化合物中,特别优选在其骨架中包含稠合芳环例如萘基的芳族胺。使用在其骨架中包含三苯基胺和稠合芳环的芳族胺化合物,提高发光元件的耐热性。例如可使用芳族胺化合物,例如 4,4' - 二 [N-(1- 萘基) -N- 苯基氨基] 联苯 (α -NPD) ;4,4' - 二 [N-(3- 甲基苯基)] -N- 苯基氨基] 联苯 (TPD) ;4,4' ,4" - 三

(N,N-二苯基氨基)三苯基胺 (TDATA) ;4,4',4'' -三 [N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基] 三苯基胺 (MTDATA) ;和 4,4' -二 {N-[4-(N,N-二-间-甲苯基氨基)苯基]-N-苯基氨基联苯} (DNTPD) ;1,3,5-三 [N,N-二(间-甲苯基)氨基] 苯 (m-MTDAB) ;4,4',4'' -三 (N-咔唑基)-三苯基胺 (TCTA) ;2,3-二 (4-二苯基氨基苯基) 喹喔啉 (TPAQn) ;2,2',3,3' -四 (4-二苯基氨基苯基)-6,6' -二喹喔啉 (D-TriPhAQn) ;2,3-二 {4-[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]苯基}-二苯并 [f, h] 喹喔啉 (NPADiBzQn) ;等。同样,对芳族胺化合物具有受电子性能的物质不受特别限制。例如可使用二氧化钛、氧化钼、氧化钒、氧化钨、氧化铼、氧化钌、氧化铬、氧化锆、氧化铪、氧化钽、氧化银、7,7,8,8-四氰基醌二甲烷 (qainodinrethane) (TCNQ)、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷 (F4-TCNQ) 等。优选第三层 213 包含对芳族胺化合物显示受电子性能的物质,使得摩尔比率(即对芳族胺化合物显示受电子性能的物质 / 芳族胺化合物)值为 0.5-2。

[0219] 如图 5 所示,采用上述结构,当对发光元件施加电压时,在第二层 212 和第三层 213 之间的界面附近传输电子,使得产生电子和空穴。第二层 212 向第一层 211 传输电子,同时,第三层 213 向第二电极 202 传输空穴。也就是说,第二层 212 和第三层 213 组合用作产生载流子的层。同样,可认为第三层 213 用于向第二电极 202 传输空穴。此外,当另一个第一层和另一个第二层也在第三层 213 和第二电极 202 之间堆叠时,可形成多光子发光元件。

[0220] 此外,由于第二层 212 包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物,因此第二层 212 具有极强的电子注入和传输性能。因此,即使当第二层 212 的厚度增加时,也可抑制驱动电压升高。因此,在该实施方案模式的发光元件中,由于可提高第二层 212 的厚度,可有效防止发光元件短路。此外,为了通过光学设计改善色彩纯度,可自由设定第二层 212 的厚度。

[0221] 此外,在该实施方案模式的发光元件中,通过改变第一电极 201 和第二电极 202 的种类,在发光元件中存在许多变体。各变体的示意图示于图 6A-6C 和图 7A-7C。用于图 5 的编号也用于图 6A-6C 和图 7A-7C。编号 200 表示用于支撑本发明的发光元件的底材。

[0222] 图 6A-6C 各自说明其中包含发光物质的层 203 包括在底材 200 上以该顺序堆叠的第一层 211、第二层 212 和第三层 213 的实施例。在这种情况下,如图 6A 所示,当使用具有透光性能的材料形成第一电极 201 和使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第二电极 202 时,可通过底材 200 发光。如图 6B 所示,当使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第一电极 201 和使用具有透光性能的材料形成第二电极 202 时,可通过与底材 200 相对的一侧发光。此外,如图 6C 所示,当第一电极 201 和第二电极 202 均使用具有透光性能的材料形成时,可通过底材 200 和与底材相对的一侧发光。

[0223] 图 7A-7C 各自说明其中包含发光物质的层 203 包括在底材 200 上以该顺序堆叠的第三层 213、第二层 212 和第一层 211 的实施例。在这种情况下,如图 7A 所示,当使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第一电极 201 和使用具有透光性能的物质形成第二电极 202 时,可通过底材 200 发光。如图 7B 所示,当使用具有透光性能的材料形成第一电极 201 和使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第二电极 202 时,可通过与底材 200 相对的一侧发光。此外,如图 7C 所示,当第一电极 201 和第二电极 202 均使用具有透光性能的材料形成时,可通过底材 200 和与底材 200 相对的一侧发光。

[0224] 实施方案模式 7

[0225] 实施方案模式 7 将描述一种实施方案模式 4 所示的发光元件的制造方法。

[0226] 首先形成第一电极 101。可采用已知的方法, 使用已知的材料形成第一电极 101。

[0227] 接着形成第一层 111。可采用已知的方法, 使用已知的材料形成第一层 111。在使用可随底材大小的增加而改变的湿法的情况下, 包括在包含发光物质的层 103 中的所有的层可通过湿法形成, 因此, 湿法适于大量生产。例如可通过湿法形成发光物质, 例如聚 (2, 5- 二己氧基 (dihexoxy)-1,4- 亚苯基亚乙烯基) (MEH-PPV)。

[0228] 随后形成第二层 112。可采用实施方案模式 2 和 3 所示的任何方法形成第二层 112。实施方案模式 2 和 3 所示的方法均为湿法, 因此, 各种方法在底材大小增加时也适合。

[0229] 可采用已知的方法, 使用已知的材料形成第二电极 102。

[0230] 根据上述方法, 可制造本发明的发光元件。由于用于形成第二层 112 的本发明的发光元件的制造方法为湿法, 因此该方法可随底材大小的增加而改变且适于大量生产。更具体地讲, 当第一层 111 也是通过湿法, 使用已知的聚合物发光材料等形成时, 包括在包含发光物质 的层 103 中的所有的层可通过湿法形成。因此, 本发明可易随底材大小的增加而改变, 且适于大量生产。

[0231] 应注意到, 该实施方案模式描述了从第一电极 101 一侧 (在第一电极上) 形成发光元件的方法。但是, 可通过从第二电极 102 一侧 (在第二电极上) 堆叠各层形成发光元件。

[0232] 实施方案模式 8

[0233] 实施方案模式 8 将描述一种本发明的发光元件。本发明的发光元件在一对电极之间包含发光物质和复合材料。注意到复合材料为包含有机化合物和无机化合物组合的材料。

[0234] 图 8 说明了本发明的发光元件的结构的一个实施例。包含发光物质的层 1103 夹在第一电极 1101 和第二电极 1102 之间。该实施方案模式描述了第一电极 1101 用作阳极, 第二电极 1102 用作阴极的情况。

[0235] 包含发光物质的层 1103 具有其中第一层 1111 和第二层 1112 堆叠的结构。

[0236] 第一层 1111 为向第二层 1112 传输空穴的层, 包含产生空穴的复合材料。产生空穴的复合材料包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的组合。在有机化合物和无机化合物之间发生电子传输, 从而产生大量的空穴。因此, 具有优异的空穴注入性能和空穴传输性能。因此, 通过使用产生空穴的复合材料, 可降低发光元件的驱动电压。应注意到, 由于包含这种产生空穴的复合材料的第一层 1111 具有优异的空穴注入性能和空穴传输性能, 因此优选在接近阳极而非发光层的位置形成第一层 1111。该实施方案模式将描述提供的第一层 1111 与用作阳极的第一电极 1101 接触的情况。

[0237] 优选具有优异的传输产生的空穴的性能的物质作为包含在产生空穴的复合材料中的有机化合物, 更具体地讲, 优选具有芳基胺化合物的有机化合物。更具体地讲, 例如可使用 4,4',4'' - 三 (N, N- 二苯基氨基) 三苯基胺 (TDATA) ; 4,4',4'' - 三 [N-(3- 甲基苯基)-N- 苯基氨基] 三苯基胺 (MTDATA) ; 1,3,5- 三 [N, N- 二 (3- 甲基苯基) 氨基] 苯 (m-MTDAB) ; N,N' - 二苯基-N,N' - 二-(3- 甲基苯基)-1,1' - 联苯-4,4' - 二胺 (TPD) ; 4,4' - 二 [N-(1- 萘基)-N- 苯基氨基] 联苯 (NPB) ; 4,4' - 二 {N-(4-[N, N- 二 (3- 甲基苯基) 氨基] 苯基)-N- 苯基氨基} 联苯 (DNTPD) ; 4,4',4'' - 三 (N- 吡唑基) 三苯基胺

(TCTA) ;或聚 (4- 乙烯基三苯基胺) (PVTPA) ;聚 (N- 乙烯基咔唑) (PVK) ;等。但是,本发明不局限于这些材料。

[0238] 优选使用包含过渡金属的氧化物作为包含在产生空穴的复合材料中的无机化合物。更具体地讲,优选一种或多种二氧化钛、氧化钼、氧化钒、氧化铼、氧化钨或氧化钌。此外,可使用包含上述氧化物骨架的复合氧化物。包含过渡金属的氧化物可含有羟基。

[0239] 使用包含过渡金属的氧化物,在包含过渡金属的氧化物和芳基胺骨架中的氮之间进行电子传输,从而产生空穴。空穴存在于内部,因此,当施加电场时可得到高传导性。

[0240] 上述复合材料具有高传导性,因此,当薄膜厚度增加时可抑制驱动电压升高。因此,由于可使第一层 1111 具一定厚度而不会引起驱动电压升高,可抑制由于灰尘等引起元件短路。

[0241] 此外,上述复合材料包含无机化合物,因此,可提高发光元件的耐热性。

[0242] 第一层 1111 可采用各种状态形式,例如其中有机化合物为基体而无机化合物分散其中的状态、其中无机化合物为基体而有机化合物分散其中的状态或其中包含几乎相同量的有机化合物和无机化合物且互相相连的状态。在任何一种状态下,由于在有机化合物和无机化合物之间进行电子传输,可得到优异的空穴注入性能、空穴传输性能和高传导性。

[0243] 当使用产生空穴的复合材料形成薄膜时,可加入用作粘合剂(粘合剂物质)的材料,以提高薄膜品质。更具体地讲,在使用低分子量化合物(更具体地讲,分子量为 500 以下的化合物)作为有机化合物的情况下,考虑到薄膜品质,需要粘合剂物质。不必说,当使用高分子量化合物时,可加入粘合剂物质。可使用聚乙烯醇 (PVA)、聚甲基丙 烯酸甲酯 (PMMA)、聚碳酸酯 (PC)、酚醛树脂等作为粘合剂物质。

[0244] 第二层 1112 为具有发光作用的层。第二层 1112 可具有单层或多层。除了发光层以外,例如各种功能层如电子注入层、电子传输层、空穴阻断层、空穴传输层和空穴注入层可自由组合。此外,已知的材料可用于第二层 1112,且可使用低分子量化合物和高分子量化合物。应注意到,可使用包含一部分无机化合物的有机化合物材料以及仅包含有机化合物材料的材料作为用于形成第二层 1112 的材料。通过使第二层 1112 包含无机化合物,可提供耐热性进一步得到提高的有利效果。

[0245] 在该实施方案模式中,由于第一层 1111 用作空穴注入层,因此在第二层 1112 中不需要提供空穴注入层。

[0246] 已知的材料可用作用于形成空穴注入层的空穴注入材料。更具体地讲,优选金属氧化物,例如氧化钼、氧化钒、氧化钌和氧化铝。或者在使用有机化合物的情况下,卟啉类化合物是有效的,可使用酞菁 (H_2Pc)、铜酞菁 ($CuPc$) 等。此外,可使用化学掺杂的聚合物传导化合物,例如可使用掺杂聚苯乙烯磺酸 (PSS)、聚苯胺 (PAni) 等的聚亚乙二氧基噻吩 (PEDOT)。

[0247] 已知的材料可用作用于形成空穴传输层的空穴传输材料。芳族胺化合物(具有苯环和氮键合的化合物)作为一种优选的材料。作为广泛使用的材料的例子有星型芳族胺化合物,例如 4,4' - 二 [N-(3- 甲基苯基)-N- 苯基- 氨基]- 联苯 (TPD) 或其衍生物,例如 4,4' - 二 [N-(1- 萘基)-N- 苯基- 氨基] 联苯 (NPB)、4,4',4'' - 三 (N, N- 二苯基- 氨基)- 三苯基胺 (TDATA) ;和 4,4',4'' - 三 [N-(3- 甲基苯基)-N- 苯基- 氨基]- 三苯基胺 (MTDATA)。

[0248] 发光层包含发光物质。本文中的发光物质为具有优异的发光效率和能发射预定波长的光的物质。尽管发光层不受特别限制,但优选发光层为将发光物质分散在使用比具有发光性能的物质具有更大能带宽度的物质形成的层中。该层可防止从具有发光性能的物质发出的光 由于具有发光性能的物质浓缩而猝灭。此外,能带宽度表示 LUMO 水平和 HOMO 水平之间的能带宽度。

[0249] 用于形成发光层的具有发光性能的物质不受特别限制。可使用具有优异的发光效率,可发射具有预定发射波长的光的物质。为了发红光,例如可使用最大发射光谱为 600–680nm 的以下物质:4- 二氰基亚甲基 -2- 异丙基 -6-[2-(1,1,7,7- 四甲基久洛尼定 -9- 基) 乙烯基]-4H- 吡喃 (DCJTI) ;4- 二氰基亚甲基 -2- 甲基 -6-[2-(1,1,7,7- 四甲基久洛尼定 -9- 基) 乙烯基]-4H- 吡喃 (DCJT) ;4- 二氰基亚甲基 -2- 叔丁基 -6-[2-(1,1,7,7- 四甲基久洛尼定 -9- 基) 乙烯基]-4H- 吡喃 (DCJTB) ;periflanthene ;2,5- 二氰基 -1,4- 二 [2-(10- 甲氧基 -1,1,7,7- 四甲基久洛尼定 -9- 基) 乙烯基] 苯;等。为了发绿光,可使用最大发射光谱为 500–550nm 的物质,例如 N, N' - 二甲基喹吖啶酮 (DMQd) 、香豆素 6、香豆素 545T 和三 (8- 喹啉酚根) 合铝 (Alq₃) 。为了发蓝光,可使用最大发射光谱为 420–500nm 的以下物质:9,10- 二 (2- 萍基) - 叔丁基蒽 (t-BuDNA) ;9,9' - 联蒽 ;9,10- 二苯基蒽 (DPA) ;9,10- 二 (2- 萍基) 葸 (DNA) ;二 (2- 甲基 -8- 喹啉酚根) -(4- 苯基酚根) 合镓 (BGaq) ;二 (2- 甲基 -8- 喹啉酚根) • (4- 苯基酚根) 合铝 (BA1q) ;等。除了上述荧光物质以外,可使用以下磷光物质作为具有发光性能的物质:二 [2-(3,5- 二 (三氟甲基) 苯基) 吡啶 -N,C^{2'}] (吡啶甲酸根) 合铱 (III) (Ir(CF₃ppy)₂(pic)) ;二 [2-(4,6- 二氟苯基) 吡啶 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮根) 合铱 (III) (FIr(acac)) ;二 [2-(4,6- 二氟苯基) 吡啶 -N, C^{2'}] (吡啶甲酸根) 合铱 (III) (FIr(pic)) ;三 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'}) 合铱 (Ir(ppy)₃) ;等。

[0250] 用于分散发光物质的物质不受特别限制。例如可使用蒽衍生物,例如 9,10- 二 (2- 萍基) -2- 叔丁基蒽 (t-BuDNA) ;咔唑衍生物,例如 4,4' - 二 (N- 咪唑基) 联苯 (CBP) ;金属络合物,例如二 [2-(2- 羟基苯基) 吡啶] 合锌 (Znpp₂) ;和二 [2-(2- 羟基苯基) 苯并噁唑] 合锌 (ZnBOX) ;等。

[0251] 可使用已知的材料作为用于形成电子传输层的具有电子传输性能的材料。更具体地讲,可使用典型的金属络合物,例如三 (8- 喹啉酚根) 合铝 (Alq₃) ;三 (4- 甲基 -8- 喹啉酚根) 合铝 (Almq₃) ;二 (10- 苯并 [h]- 喹啉酚根) 合铍 (BeBq₂) ;二 (2- 甲基 -8- 喹啉酚根) • (4- 苯基酚根) 合铝 (BA1q) ;二 [2-(2- 羟基苯基) - 苯并噁唑] 合锌 (Zn(BOX)₂) ;和二 [2-(2- 羟基苯基) - 苯并噻唑] 合锌 (Zn(BTZ)₂) 。此外,还优选烃化合物,例如 9,10- 二苯基蒽或 4,4' - 二 (2,2- 二苯基乙烯基) 联苯。此外,可使用三唑衍生物,例如 3-(4- 叔丁基苯基) -4-(4- 乙基苯基) -5-(4- 联苯基) -1,2,4- 三唑 ;菲咯啉衍生物,例如红菲咯啉或浴铜灵。

[0252] 可使用已知的材料作为用于形成电子注入层的具有电子注入性能的材料。更具体地讲,优选碱金属盐和碱土金属盐,例如氟化钙、氟化锂、氧化锂和氯化锂。或者可使用其中加入给电子化合物 (例如锂) 的具有电子传输性能的材料的层,例如三 (8- 喹啉酚根) 合铝 (Alq₃) 或浴铜灵 (BCP) 。

[0253] 在该实施方案模式中,仅向发光层中加入参与发光的掺杂剂,仅观察到从掺杂剂

发光。但是,可例如将具有不同发光的掺杂剂加至电子传输层或空穴传输层。当从发光层发射的光的颜色和从加至另一层的掺杂剂发射的光的颜色互补时,可发白光。

[0254] 通过改变第一电极 1101 和第二电极 1102 的种类,在该实施方案模式的发光元件中存在不同的变体。各变体的示意图示于图 10A-10C 和图 11A-11C。此外,用于图 8 的编号也用于图 10A-10C 和图 11A-11C。此外,编号 1100 表示用于支撑本发明的发光元件的底材。

[0255] 图 10A-10C 各自说明其中包括在包含发光物质的层 1103 中的第一层 1111 和第二层 1112 在底材 1100 上以该顺序堆叠的实施例。在这种情况下,如图 10A 所示,当使用具有透光性能的材料形成第一电极 1101 和使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第二电极 1102 时,可通过底材 1100 发光。同样,如图 10B 所示,当使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第一电极 1101 和使用具有透光性能的材料形成第二电极 1102 时,可通过与底材 1100 相对的一侧发光。此外,如图 10C 所示,当第一电极 1101 和第二电极 1102 均使用具有透光性能的材料形成时,可通过底材 1100 和与底材 1100 相对的一侧发光。

[0256] 图 11A-11C 各自说明其中包括在包含发光物质的层 1103 中的第二层 1112 和第一层 1111 在底材 1100 上以该顺序堆叠的实施例。在这种情况下,如图 11A 所示,当使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第一电极 1101 和使用具有透光性能的材料形成第二电极 1102 时,可通过底材 1100 发光。如图 11B 所示,当使用具有透光性能的材料形成第一电极 1101 和使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第二电极 1102 时,可通过与底材 1100 相对的一侧发光。此外,如图 11C 所示,当第一电极 1101 和第二电极 1102 均使用具有透光性能的材料形成时,可通过底材 1100 和与底材 1100 相对的一侧发光。

[0257] 在该实施方案模式的发光元件中,由于第一层 1111 包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物,因此第一层 1111 具有极优异的空穴注入和传输性能。因此,即使当第一层 1111 的厚度增加时,也可抑制驱动电压升高。因此,可防止发光元件短路,同时抑制驱动电压升高。此外,为了通过光学设计改善色彩纯度,可自由设定第一层 1111 的厚度。

[0258] 此外,如图 11A-11C 所示,当首先在第二电极 1102 上顺序形成第二层 1112 和第一层 1111,随后通过溅射在其上形成第一电极 1101 时,可避免破坏包含发光物质的第二层 1112。

[0259] 由于本发明的发光元件使用腐蚀性和有害性较小的材料,因此对环境和人身体的影响小。

[0260] 实施方案模式 9

[0261] 实施方案模式 9 将描述一种形成实施方案模式 8 所示的产生空穴的复合材料的薄膜的方法。

[0262] 金属醇盐用作用于形成无机化合物的组分。如实施方案模式 8 中所述,优选包含过渡金属的氧化物用作无机化合物。优选过渡金属作为金属,更具体地讲,优选钛、钒、钼、钨、铼和钌。注意到在使用复合氧化物作为无机化合物的情况下,可加入另一种金属醇盐。换言之,例如在使用包含氧化铝骨架的复合氧化物的情况下,还可加入铝醇盐,例如三异丙

醇铝。

[0263] 通过向其中金属醇盐溶解于适当的溶剂的溶液中加入水和螯合剂（例如 β - 二酮）作为稳定剂制备溶胶。例如可使用 THF、乙腈、二氯甲烷、二氯乙烷或这些溶剂的混合溶剂以及低级醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和仲丁醇作为溶剂。但是，本发明不局限于此。

[0264] 作为可用作稳定剂的化合物的例子有 β - 二酮，例如乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯和苯甲酰基丙酮。但是，提供稳定剂仅仅是为了防止在溶胶内沉淀，因此，其不是必需的。

[0265] 由于金属醇盐通常具有二价至六价，因此优选待加入的水量为金属醇盐当量的 2 倍以上和 6 倍以下。但是，由于水用于控制金属醇盐的反应进程，因此水不是必需的。

[0266] 随后将有机化合物的溶液与已制备的溶胶混合，搅拌，制得包含金属醇盐和有机化合物的溶液。随后，通过涂覆和烘焙所述溶液，可形成薄膜形式的本发明的复合材料。可采用湿法作为涂覆溶液的方法，例如溶液流延法、浸涂法、旋涂法、辊涂法、刮涂法、绕线棒涂布法、喷涂法、喷墨法、丝网印刷法和凹版印刷法。但是，本发明不局限于这些方法。

[0267] 应注意到，在加入粘合剂物质的情况下，可预先向第一溶液中加入粘合剂物质。在实施方案模式 8 中所述的物质可用作粘合剂物质。

[0268] 实施方案模式 10

[0269] 实施方案模式 10 将描述一种通过不同于实施方案模式 9 的另一种方法形成薄膜形式的产生空穴的复合材料的方法。

[0270] 金属醇盐用作用于形成无机化合物的组分。如实施方案模式 8 中所述的，优选包含过渡金属的氧化物用作无机化合物。优选过渡金属作为金属，更具体地讲，优选钛、钒、钼、钨、铼和钌。注意到在 使用复合氧化物作为无机化合物的情况下，还可加入另一种金属醇盐。换言之，在例如使用包含氧化铝骨架的复合氧化物的情况下，还可加入铝醇盐，例如三异丙醇铝。

[0271] 将金属醇盐和有机化合物溶解于适当的溶剂中，随后搅拌，制得包含金属醇盐和有机化合物的第一溶液。可例如使用 THF、乙腈、二氯甲烷、二氯乙烷或这些溶剂的混合溶剂以及低级醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和仲丁醇作为溶剂。但是，本发明不局限于此。

[0272] 随后，通过涂覆所述溶液，暴露于水蒸汽中，随后烘焙，可制得本发明的复合材料。可采用湿法作为涂覆溶液的方法，例如溶液流延法、浸涂法、旋涂法、辊涂法、刮涂法、绕线棒涂布法、喷涂法、喷墨法、丝网印刷法和凹版印刷法。但是，本发明不局限于这些方法。

[0273] 由于在涂覆后将所述溶液暴露于水蒸汽中，金属醇盐发生水解反应。随后烘焙，使得进行聚合或交联反应。或者可进行照射微波代替烘焙，使得可进行聚合或交联反应。此外，烘焙和照射微波可一起进行，使得可进行聚合或交联反应。

[0274] 应注意到，在加入粘合剂物质的情况下，可预先向所述溶液中加入粘合剂物质。在实施方案模式 8 中所述的物质可用作粘合剂物质。

[0275] 在该实施方案模式中，可将稳定剂加至包含金属醇盐和有机化合物的溶液，例如实施方案模式 9 中所述的 β - 二酮。通过加入稳定剂，可抑制由于空气中的湿气等所造成的金属氢氧化物多核沉淀。如果在暴露于水蒸汽中之前，在不含湿气的环境中进行制造过

程,则不需要稳定剂。

[0276] 实施方案模式 11

[0277] 实施方案模式 11 将描述一种通过不同于实施方案模式 9 和 10 的另一种方法形成薄膜形式的产生空穴的复合材料的方法。

[0278] 作为形成无机化合物的组分,将氨水滴加至包含金属的酸性盐的 水溶液中,得到金属氢氧化物多核沉淀。注意到,在涂覆复合氧化物作为无机化合物的情况下,还可加入另一种金属盐。换言之,当涂覆包含氧化铝骨架的复合氧化物时,还可加入铝盐,例如氯化铝。

[0279] 向待回流的制得的沉淀中加入酸例如乙酸,随后抗絮凝,制得溶胶。将有机化合物的溶液(或有机化合物)加至制得的溶胶中,随后搅拌。因此,可得到包含通过抗絮凝金属氢氧化物制得的溶胶和有机化合物的第一溶液。随后,通过涂覆和烘焙所述溶液,可形成薄膜形式的本发明的第一复合材料。可采用湿法作为涂覆溶液的方法,例如溶液流延法、浸涂法、旋涂法、辊涂法、刮涂法、绕线棒涂布法、喷涂法、喷墨法、丝网印刷法和凹版印刷法。但是,本发明不局限于这些方法。

[0280] 应注意到,在加入粘合剂物质的情况下,可预先向所述溶液中加入粘合剂物质。实施方案模式 8 中所述的物质可用作粘合剂物质。

[0281] 实施方案模式 12

[0282] 实施方案模式 12 将描述一种实施方案模式 8 所示的发光元件的制造方法。

[0283] 首先形成第一电极 1101。可采用已知的方法,使用已知的材料形成第一电极 1101。更具体地讲,优选使用金属化合物,例如氧化锡铟(ITO)、包含硅的氧化锡铟(ITSO)、包含 2-20% 重量的氧化锌的氧化铟(IZO)或氮化钛;金属,例如 Cr、W、Zn、Pt、Al 或 Ag;或其合金等。例如可使用其中加入 1-20% 重量的氧化锌的氧化铟以通过溅射法形成氧化铟-氧化锌(IZO)作为目标。此外,可使用其中加入 0.5-5% 重量的氧化钨和 0.1-1% 重量的氧化锌的氧化铟以通过溅射法可形成包含氧化钨和氧化锌的氧化铟-氧化锌(IWZO)作为目标。

[0284] 接着形成第一层 1111。可采用实施方案模式 9-11 所示的任一种方法形成第一层 1111。实施方案模式 9-11 所示的方法均为湿法,因此,可随底材大小的增加而改变。

[0285] 随后,形成第二层 1112。可采用已知的方法,使用已知的材料 形成第二层 1112。当通过湿法形成第二层 1112 时,包括在包含发光物质的层 1103 中的所有的层可通过湿法形成,因此,可随底材大小的增加而改变。因此,使用湿法的制造方法适于大量生产。例如可通过湿法形成功能发光物质,例如聚(2,5-二己氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基)(MEH-PPV)。

[0286] 可采用已知的方法,使用已知的材料形成第二电极 1102。更具体地讲,可使用上述第一电极 1101 所述的材料。第一电极 1101 和第二电极 1102 中的一个或二者可具有透光性能。

[0287] 根据上述方法,可制造本发明的发光元件。由于本发明的发光元件的制造方法可通过湿法形成第一层 1111,可随底材大小的增加而改变且适于大量生产。更具体地讲,当第二层 1112 也是使用已知的聚合物发光材料等通过湿法形成时,包括在包含发光物质的层 1103 中的所有的层可通过湿法形成,因此,可随底材大小的增加而改变。因此,使用湿法的制造方法适于大量生产。

[0288] 该实施方案模式描述了一种从第一电极 1101 一侧(在第一电极 1101 上)形成元件的方法。但是,可通过从第二电极 1102 一侧(在第二电极 1102 上)顺序形成各层来形

成发光元件。

[0289] 实施方案模式 13

[0290] 虽然实施方案模式 8 描述了包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的层与阳极接触的情况,实施方案模式 13 将描述一种包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的层存在于阳极和发光层之间,且不与阳极接触的情况。

[0291] 本发明的发光元件结构的一个实施例示于图 9。包含发光物质的层 1303 夹在第一电极 1301 和第二电极 1302 之间。包含发光物质的层 1303 包括其中第一层 1311、第二层 1312 和第三层 1313 以该顺序堆叠的结构。该实施方案模式描述了第一电极 1301 用作阳极,第二电极 1302 用作阴极的情况。

[0292] 第一层 1311 为用于注入空穴的层。已知的材料可形成作为用于形成空穴注入层的空穴注入材料。更具体地讲,可使用实施方案模式 8 所示的空穴注入材料。

[0293] 第二层 1312 为包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物的层。第二层 1312 可具有与实施方案模式 8 所示的第一层相同的结构。

[0294] 第三层 1313 用于发光。与在实施方案模式 8 中所述的第二层 1112 相同的结构可用于第三层 1313。

[0295] 采用上述结构,即使当第二层 1312 变厚时,也可抑制驱动电压升高。因此,可抑制驱动电压升高,可防止元件短路,且通过光学设计可实现色彩纯度。

[0296] 实施方案模式 14

[0297] 参考图 12,图 12 说明具有不同于实施方案模式 8 所示的结构的发光元件结构的一个实施例。

[0298] 图 12 以实施例的方式说明本发明的发光元件的结构。包含发光物质的层 1203 夹在第一电极 1201 和第二电极 1202 之间。包含发光物质的层 1203 包括其中第一层 1211、第二层 1212、第三层 1213 和第四层 1214 以该顺序堆叠的结构。该实施方案模式描述了第一电极 1201 用作阳极,第二电极 1202 用作阴极的情况。

[0299] 如下操作该实施方案模式的发光元件。当施加电压使得第一电极 1201 的电位高于第二电极 1202 的电位时,从第四层 1214 将空穴注入第二电极 1202,同时从第三层 1213 将电子注入第二层 1212。同样,从第一电极 1201 将空穴注入第一层 1211,随后从第一层 1211 注入第二层 1212。从第一层 1211 注入的空穴和从第三层 1213 注入的电子在第二层 1212 中复合,使得发光物质被激发。当从激发态返回至基态时发光物质发光。

[0300] 第一电极 1201、第二电极 1202、第一层 1211 和第二层 1212 可分别具有与实施方案模式 8 中的第一电极 1101、第二电极 1102、第一层 1111 和第二层 1112 相同的结构。换言之,可使用已知的材料形成第一电极,第一层 1211 包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物,第二层 1212 包含发光物质。

[0301] 第三层 1213 包含对于产生电子具有给电子水平的材料。包含电子传输物质和对所述物质显示给电子性能的物质的层可作为该层。本文中电子传输物质为具有传输电子而非空穴性能的物质。电子传输物质不受特别限制,例如可使用 2-(4- 联苯基)-5-(4- 叔丁基苯基)-1,3,4- 噻二唑 (PBD) ;1,3- 二 [5-(对- 叔丁基苯基)-1,3,4- 噻二唑-2- 基] 苯 (OXD-7) ;3-(4- 叔丁基苯基)-4- 苯基-5-(4- 联苯基)-1,2,4- 三唑 (TAZ) ;和 3-(4- 叔丁

基苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(p-EtTAZ)；红菲绕啉(BPhen)、浴铜灵(BCP)；等，以及金属络合物，例如三(8-喹啉酚根)合铝(Alq₃)；三(4-甲基-8-喹啉酚根)合铝(Almq₃)；二(10-苯并[h]-喹啉酚根)合铍(BeBq₂)；二(2-甲基-8-喹啉酚根)·(4-苯基酚根)合铝(BAlq)；二[2-(2-羟基苯基)-苯并噁唑]合锌(Zn(BOX)₂)；和二[2-(2-羟基苯基)-苯并噁唑]合锌(Zn(BTZ)₂)。此外，对电子传输物质显示给电子性能的物质不受特别限制，例如可使用碱金属例如锂和铯、碱土金属例如镁和钙、稀土金属例如铒和镱等。此外，可使用选自碱金属氧化物或碱土金属氧化物的物质作为对电子传输物质显示给电子性能的物质，例如氧化锂(Li₂O)、氧化钙(CaO)、氧化钠(Na₂O)、氧化钾(K₂O)和氧化镁(MgO)。注意到由于碱金属氧化物、碱土金属氧化物等活性差，因此易处理。此外，第二层312可为形成n-型半导体的层，例如氧化锌、硫化锌、硒化锌、氧化锡或二氧化钛。

[0302] 第四层1214包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物。因此，可使用在实施方案模式8中所述的无机化合物作为包含在第四层中的无机化合物。但是，包含在第四层1214中的无机化合物可与包含在第一层1211中的无机化合物相同或与包含在第一层1211中的无机化合物不同。

[0303] 如图12所示，采用这种结构，通过施加电压在第三层1213和第四层1214之间的界面附近进行电子传输，产生电子和空穴。随后，第三层1213将电子传输至第二层1112，同时，第四层1214将空穴传输至第二电极1102。换言之，第三层1213和第四层1214的组合用作产生载流子的层。此外，可认为第四层1214用于将空穴传输至第二电极1102。应注意，在第四层1214和第二电极1202之间再堆叠另一个第二层和另一个第三层还可制得多光子型发光元件。

[0304] 由于第一层1211或第四层1214包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物，因此第一层1211或第四层1214具有极优异的空穴注入和传输性能。因此，即使当第一层1211的厚度增加时，也可抑制驱动电压升高。因此，在本发明的发光元件中，第二层1212的相对一侧可具有发光作用，即可使第二层1212的第一电极一侧和第二电极一侧极厚。换言之，第一电极和第二电极之间的距离可加大。因此，可防止发光元件短路。此外，为了通过光学设计改善色彩纯度，可自由设定第二层1212的第一电极一侧和第二电极一侧的厚度。此外，在形成包含发光层1203的层后，通过溅射形成第一电极1201或第二电极1202的情况下，可避免破坏包含发光物质的第二层1212。此外，通过使用相同的材料形成第一层1211和第四层1214，使用相同的材料形成的层位于包含发光物质的层1203的相对一侧，即其第一电极一侧和第二电极一侧。因此，可预期能够抑制应力应变。

[0305] 此外，在该实施方案模式的发光元件中，通过变化第一电极1201和第二电极1202的种类，在发光元件中存在许多变体。各变体的示意图示于图13A-13C和图14A-14C。用于图12的编号也用于图13A-13C和图14A-14C。编号1200表示用于支撑本发明的发光元件的底材。

[0306] 图13A-13C各自说明其中包含发光物质的层1203包括在底材1200上以该顺序堆叠的第一层1211、第二层1212、第三层1213和第四层1214的实施例。在这种情况下，如图13A所示，当使用具有透光性能的材料形成第一电极1201和使用具有遮光性能(更具体地讲，反光性能)的材料形成第二电极1202时，可通过底材1200发光。如图13B所示，当使用具有遮光性能(更具体地讲，反光性能)的材料形成第一电极1201和使用具有透光性能

的材料形成第二电极 1202 时,可通过与底材 1200 相对的一侧发光。此外,如图 13C 所示,当第一电极 1201 和第二电极 1202 均使用具有透光性能的材料形成时,可通过底材 1200 和与底材相对的一侧发光。

[0307] 图 14A-14C 各自说明其中包含发光物质的层 1203 包括在底材 1200 上以该顺序堆叠的第四层 1214、第三层 1213、第二层 1212 和第一层 1211 的实施例。在这种情况下,如图 14A 所示,当使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第一电极 1201 和使用具有透光性能的物质形成第二电极 1202 时,可通过底材 1200 发光。如图 14B 所示,当使用具有透光性能的材料形成第一电极 1201 和使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第二电极 1202 时,可通过底材 1200 相对的一侧发光。此外,如图 14C 所示,当第一电极 1201 和第二电极 1202 均使用具有透光性能的材料形成时,可通过底材 1200 和与底材 1200 相对的一侧发光。

[0308] 当形成在该实施方案模式中发光元件时,可根据实施方案模式 12 中所示的方法形成。换言之,可采用已知的方法形成第一电极 1201、第二电极 1202、第二层 1212 和第三层 1213,可适当地采用实施方案模式 9-12 中所述的任一种方法形成第一层 1211 和第四层 1214。可通过另一种方法,例如蒸发法形成第四层 1214。

[0309] 此外,当使用本发明的复合材料通过湿法形成第四层 1214 时,可通过已知的方法,例如蒸发法形成第一层 1211。此外,在通过湿法形成第四层 1214 的情况下,不需要第一层 1211。

[0310] 在形成第一电极 1201 后,可顺序形成第一层 1211、第二层 1212、第三层 1213 和第四层 1214,随后可形成第二电极 1202。或者在首先形成第二电极 1202 后,可顺序形成第四层 1214、第三层 1213、第二层 1212 和第一层 1211,随后可形成第一电极。

[0311] 此外,第一层 1211 可包含对于产生电子具有给电子水平的材料,第三层 1213 包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物,第四层 1214 包含对于产生电子具有给电子水平的材料。在这种情况下,由于第三层 1213 包含有机化合物和对所述有机化合物显示受电子性能的无机化合物,因此具有优异的空穴传输性能。因此,可降低发光元件的驱动电压。此外,为了通过光学设计提高色彩纯度,可自由设定第三层 1213。

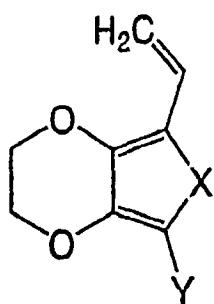
[0312] 实施方案模式 15

[0313] 实施方案模式 15 将详细描述一种包含在本发明的产生空穴的复合材料中的有机化合物。

[0314] 可使用任何低分子量化合物、中等分子量化合物和高分子量化合物作为包含在本发明的产生空穴的复合材料中的有机化合物,只要各自为具有芳基胺骨架的有机化合物即可。在该实施方案模式中,描述为包含在本发明的产生空穴的复合材料中的有机化合物的高分子量化合物。

[0315] 以下通式或结构式 (11)-(15) 表示的含有乙烯基单体的高分子量化合物作为所述高分子量化合物。

[0316]



(11)

[0317] 其中 X 表示氧原子 (O) 或硫原子 (S)。Y 表示任何氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。

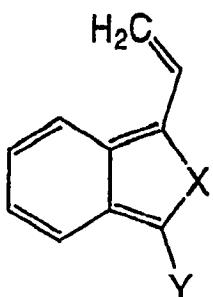
[0318]



(12)

[0319] 其中 Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。Z 表示氢原子、烷基和取代或未取代的芳基中的一种。

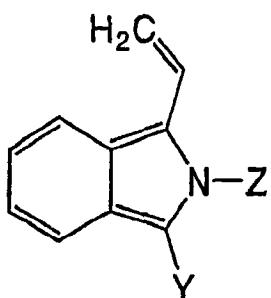
[0320]



(13)

[0321] 其中 X 表示氧原子 (O) 或硫原子 (S)。Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。

[0322]



(14)

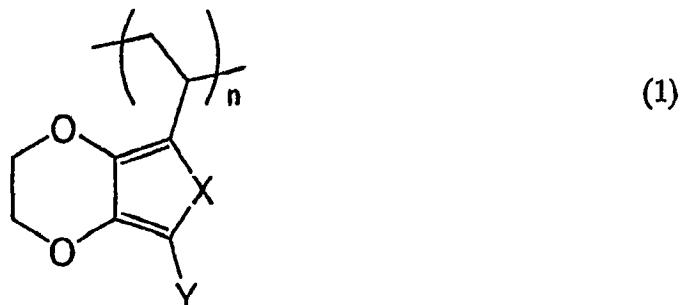
[0323] 其中 Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。Z 表示氢原子、烷基或取代或未取代的芳基。

[0324]



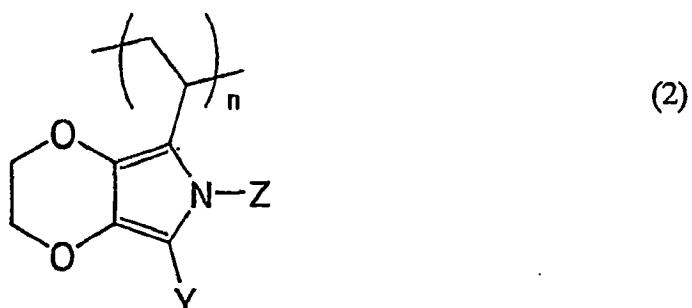
[0325] 更具体地讲, 可使用为以下通式或结构式 (1)–(5) 表示的聚合物的高分子量化合物。

[0326]



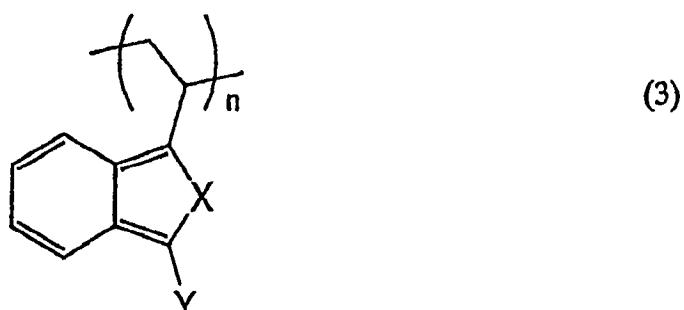
[0327] 其中 X 表示氧原子 (O) 或硫原子 (S)。Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。n 为 2 以上的整数。

[0328]



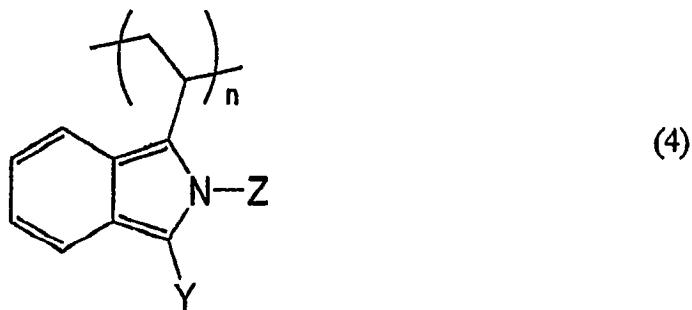
[0329] 其中 Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。Z 表示氢原子、烷基和取代或未取代的芳基中的一种。n 为 2 以上的整数。

[0330]



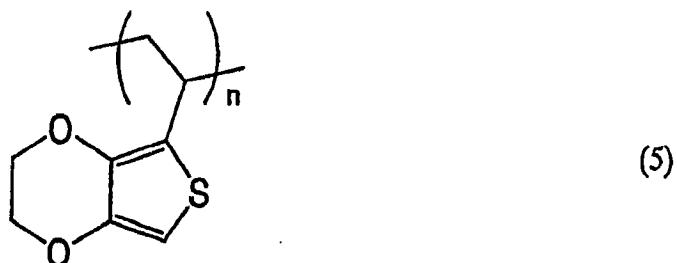
[0331] 其中 X 表示氧原子 (O) 或硫原子 (S)。Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。n 为 2 以上的整数。

[0332]



[0333] 其中 Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。Z 表示氢原子、烷基和取代或未取代的芳基中的一种。n 为 2 以上的整数。

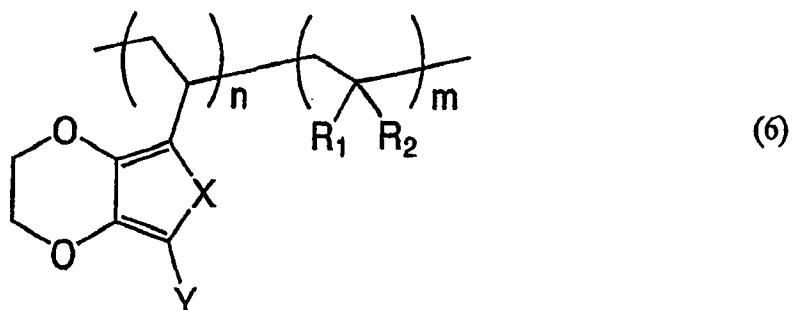
[0334]



[0335] 其中 n 为 2 以上的整数。

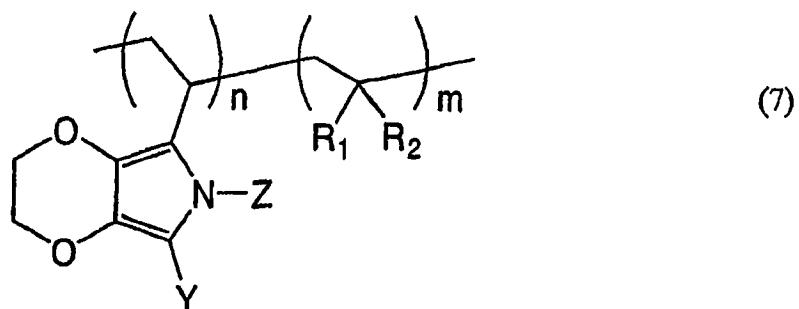
[0336] 此外, 可使用为以下通式或结构式 (6)–(10) 表示的共聚物的高分子量化合物。

[0337]



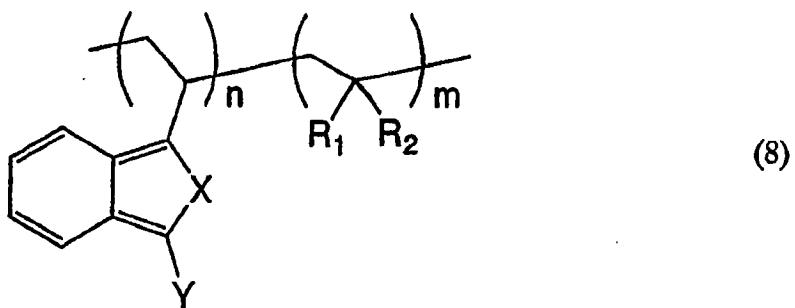
[0338] 其中 X 表示氧原子 (O) 或硫原子 (S)。Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。R₁ 表示氢原子或烷基。R₂ 表示取代或未取代的芳基、酯基、氰基、酰氨基、烷氧基、羟基羰基烷基或二芳基氨基。n 和 m 独立为 1 以上的整数。

[0339]



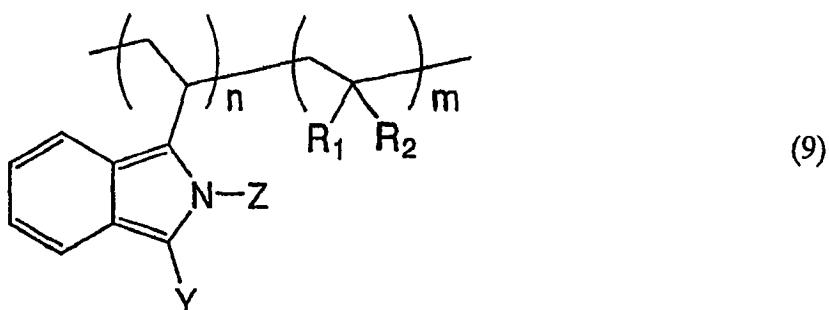
[0340] 其中 Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。Z 表示氢原子、烷基和取代或未取代的芳基中的一种。R₁ 表示氢原子或烷基。R₂ 表示取代或未取代的芳基、酯基、氰基、酰氨基、烷氧基、羟基羰基烷基或二芳基氨基。n 和 m 独立为 1 以上的整数。

[0341]



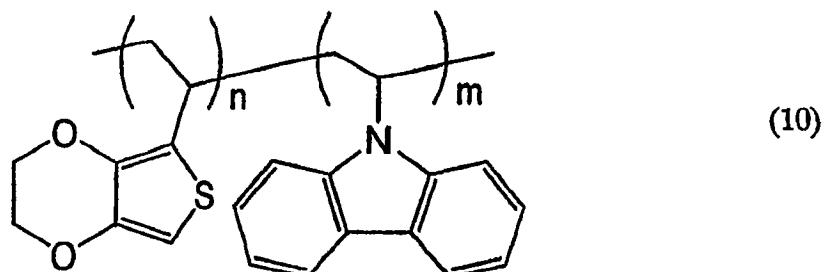
[0342] 其中 X 表示氧原子 (O) 或硫原子 (S)。Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。R₁ 表示氢原子或烷基。R₂ 表示取代或未取代的芳基、酯基、氰基、酰氨基、烷氧基、羟基羰基烷基或二芳基氨基。n 和 m 独立为 1 以上的整数。

[0343]



[0344] 其中 Y 表示氢原子、烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。Z 表示氢原子、烷基或取代或未取代的芳基。R₁ 表示氢原子或烷基。R₂ 表示取代或未取代的芳基、酯基、氰基、酰氨基、烷 氧基、羟基羰基烷基或二芳基氨基。n 和 m 独立为 1 以上的整数。

[0345]



[0346] 其中 n 和 m 独立为 1 以上的整数。

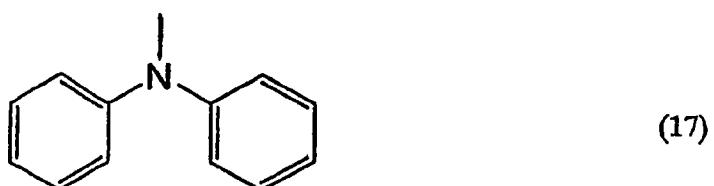
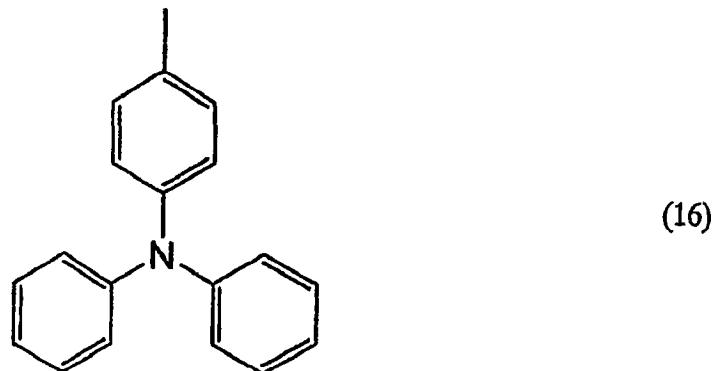
[0347] 在以上通式或结构式 (11)–(15) 表示的乙烯基单体中, 用于聚合的乙烯基 (与芳族取代基例如噻吩或呋喃骨架共轭) 在聚合中活化。此外, 由于噻吩环、呋喃骨架和吡咯环为具有过剩电子的杂芳环, 因此乙烯基具有改进的电子密度。因此, 以上通式或结构式 (11)–(15) 表示的乙烯基单体易通过自由基聚合或阳离子聚合得到聚合物。此外, 在以上通式 (11)–(14) 表示的乙烯基单体中, 通过使式中的 Y 为取代基而非氢原子来增加溶解度, 例如使 Y 为烷基、芳基或含有烷基或芳基作为取代基的甲硅烷基。

[0348] 此外, 在通式或结构式 (1)–(5) 表示的聚合物中, 从改进耐热性的角度, 优选 n 为 10 以上的整数。此外, 在通式或结构式 (6)–(10) 表示的共聚物中, 从改进耐热性的角度, 优选 n 和 m 的总和为 10 以上的整数 (但是, n 为 1 以上的整数)。

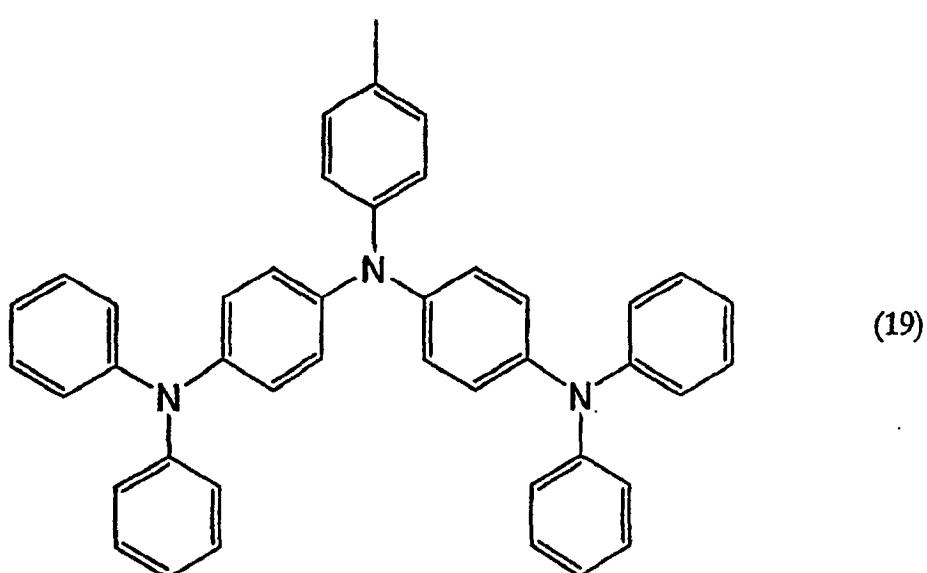
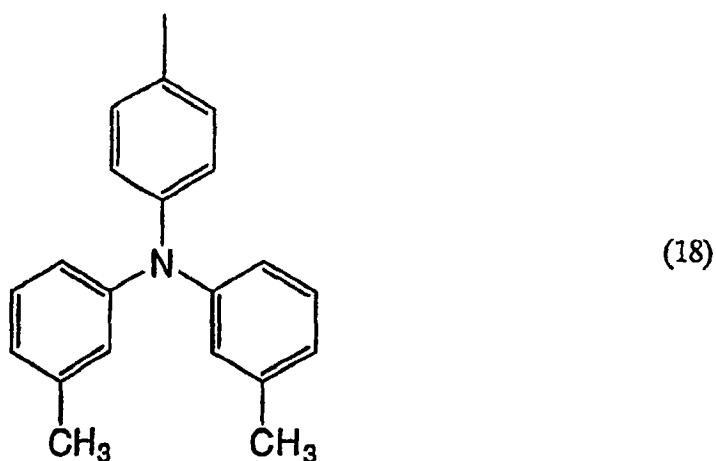
[0349] 在结构式 (10) 表示的共聚物中, 可使用具有芳基胺作为侧链的材料, 而非乙烯

基咔唑。例如可引用通式 (8) 表示的共聚物，其中该物质中 R_1 为氢原子， R_2 为以下结构式 (16)、(17)、(18) 和 (19) 中的任一项表示的物质。

[0350]



[0351]



[0352] 实施方案模式 16

[0353] 将说明一种本发明的发光元件。本发明的发光元件在一对电极之间包含发光物质和复合材料。复合材料为通过有机化合物和无机化合物组合制成的材料。

[0354] 图 15 为说明本发明的一种发光元件的结构的一个实施例。在发光元件中，包含发光物质的层 2103 位于第一电极 2101 和第二电极 2102 之间。包含发光物质的层 2103 的结构为第一层 2111、第二层 2112 和第三层 2113 的堆叠结构。该实施方案模式说明当第一电极 2101 用作阳极，第二电极 2102 用作阴极的情况。

[0355] 第一层 2111 用于向第二层 2112 传输空穴，且包含产生空穴的第一复合材料。该产生空穴的第一复合材料通过第一有机化合物和对所述第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物组合制成。通过在第一有机化合物和第一无机化合物之间传输电子，产生大量的空穴。出于这种原因，具有优异的空穴注入性能和空穴传输性能。因此，通过使用产生空穴的第一复合材料，可降低发光元件的驱动电压。

[0356] 希望使用具有优异的传输产生的空穴的性能的化合物作为包含在产生空穴的第一复合材料中的第一有机化合物，优选使用具有芳基胺骨架的有机化合物。更具体地讲，

可使用有机化合物,例如 4,4',4'' - 三 (N, N- 二苯基氨基) 三苯基胺 (TDATA) ;4,4',4'' - 三 [N- (3- 甲基苯基)-N- 苯基氨基] 三苯基胺 (MTDATA) ;1,3,5- 三 [N,N- 二 (3- 甲基苯基) 氨基] 苯 (m-MTDAB) ;N,N' - 二苯基-N,N' - 二 (3- 甲基苯基)-1,1' - 联苯-4,4' - 二胺 (TPD) ;4,4' - 二 [N-(1- 苯基)-N- 苯基氨基] 联苯 (NPB) ;4,4' - 二 (N- {4-[N,N- 二 (3- 甲基苯基) 氨基] 苯基}-N- 苯基氨基) 联苯 (DNTPD) ;4,4',4'' - 三 (N- 吡唑基) 三苯基胺 (TCTA) ;聚 (4- 乙烯基三苯基胺) (PVTPA) ;和聚 (N- 乙烯基吡唑) (PVK),但不局限于这些有机化合物。

[0357] 优选使用包含过渡金属的氧化物作为包含在产生空穴的第一复合材料中的第一无机化合物。更具体地讲,优选使用一种或多种二氧化钛、氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化铼或氧化钌。还可为包含这些氧化物骨架的复合氧化物。此外,包含过渡金属的氧化物可含有羟基。

[0358] 通过使用包含过渡金属的氧化物,在包含过渡金属的氧化物和芳基胺骨架的氮之间传输电子,可产生空穴。由于空穴在内部产生,因此当施加电场时可得到高传导性。

[0359] 同样,由于第一复合材料具有高传导性,即使当厚度增加时,也可抑制驱动电压升高。因此,由于可增加第一层 2111 的厚度而不会提高驱动电压,可抑制由于不希望的颗粒、灰尘等引起发光元件短路。

[0360] 此外,由于第一复合材料包含无机化合物,因此可改进发光元件的耐热性。

[0361] 顺便说说,第一层 2111 可采用各种状态形式,例如其中第一有机化合物为基体而第一无机化合物分散其中的状态、其中第一无机化合物为基体而第一有机化合物分散其中的状态或其中包含几乎相同量的第一有机化合物和第一无机化合物且互相相连的状态。但是,无论何种状态,在第一有机化合物和第一无机化合物之间传输电子,可得到优异的空穴注入和空穴传输性能以及高传导性。

[0362] 此外,当使用产生空穴的第一化合物材料形成薄膜时,为了改善薄膜的品质,可加入用作粘合剂(粘合剂物质)的材料。更具体地讲,当使用低分子量化合物(更具体地讲,分子量为 500 以下的化合物)作为第一有机化合物时,为了薄膜的品质,可需要粘合剂物质。不必说,当使用高分子量化合物时,也可加入粘合剂物质。可使用聚乙烯醇 (PVA)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚碳酸酯 (PC)、酚醛树脂等作为粘合剂物质。

[0363] 现在将说明第三层 2113。第三层 2113 用于将电子传输至第二层 2112,且包含产生电子的第二复合材料。通过第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物组合制成产生电子的第二复合材料。通过在第二有机化合物和第二无机化合物之间传输电子,产生大量的电子。出于这种原因,具有优异的电子注入性能和电子传输性能。因此,通过使用产生电子的第二复合材料,可降低发光元件的驱动电压。

[0364] 希望具有优异的传输产生的电子的性能的材料作为包含在产生电子的第二复合材料中的第二有机化合物,优选使用含有吡啶骨架、咪唑骨架、三唑骨架、噁二唑骨架、噁唑骨架或噻唑骨架的有机化合物。更具体地讲,可使用有机化合物,例如三 (8- 喹啉酚根) 合铝 (Alq_3) ;三 (4- 甲基-8- 喹啉酚根) 合铝 ($Almq_3$) ;二 (10- 苯并 [h] 喹啉酚根) 合铍 ($BeBq_2$) ;二 (2- 甲基-8- 喹啉酚根) • (4- 苯基酚根) 合铝 ($BA1q$) ;二 [2-(2' - 羟基苯基) 苯并噁唑] 合锌 ($Zn(BOX)_2$) ;二 [2-(2' - 羟基苯基) 苯并噻唑] 合锌 ($Zn(BTZ)_2$) ;红菲绕啉 (BPhen) ;浴铜灵 (BCP) ;2-(4- 联苯基)-5-(4- 叔丁基苯基)-1,3,4- 噁二唑 (PBD) ;

1,3-二[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(0XD-7);2,2',2''-(1,3,5-苯三基)-三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(TPBI);3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ);3-(4-联苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(p-EtTAZ);和聚(4-乙烯基吡啶)(PVPy),但不局限于这些有机化合物。

[0365] 优选使用包含碱金属或碱土金属的氧化物作为包含在产生电子的第二复合材料中的第二无机化合物。更具体地讲,优选使用一种或多种氧化锂、氧化钙和氧化钡。还可使用包含这些氧化物骨架的复合氧化物。此外,包含碱金属或碱土金属的氧化物可含有羟基。

[0366] 通过使用包含碱金属或碱土金属的氧化物,在包含碱金属或碱土金属的氧化物和吡啶骨架等之间传输电子,可产生电子。由于电子在内部产生,当施加电场时可得到高传导性。

[0367] 同样,由于第二复合材料具有高传导性,即使当厚度增加时,也可抑制驱动电压升高。因此,由于可增加第三层2113的厚度而不会提高驱动电压,可抑制不希望的颗粒、灰尘等引起的发光元件短路。

[0368] 此外,由于第二复合材料包含无机化合物,因此可改进发光元件的耐热性。

[0369] 顺便说说,第三层2113可采用各种状态形式,例如其中第二有机化合物为基体和第二无机化合物分散其中的状态、其中第二无机化合物为基体和第二有机化合物分散其中的状态或其中包含几乎相同量的第二有机化合物和第二无机化合物且互相相连的状态。,但是,无论何种状态在第二有机化合物和第二无机化合物之间传输电子,可得到优异的电子注入和电子传输性能以及高传导性。

[0370] 此外,当使用产生电子的第二化合物材料形成薄膜时,为了改善薄膜的品质,可加入用作粘合剂(粘合剂物质)的材料。当使用低分子量化合物(更具体地讲,化合物分子量为500以下)作为第二有机化合物时,为了薄膜的品质,可需要粘合剂物质。不必说,当使用高分子量化合物作为第二有机化合物时,也可加入粘合剂物质。可使用聚乙烯醇(PVA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、酚醛树脂等作为粘合剂物质。

[0371] 第二层2112用于发光,只要该层包含至少一种发光物质即可接受。可使用已知的材料作为发光物质。此外,除了发光物质以外,另一种材料也可包含在第二层2112中。例如采用与第一层2111或第三层2113相同的方式,可包含无机化合物以及具有发光性能的有机化合物。由于第二层也具有包含无机化合物的结构,因此可得到改进耐热性的效果。

[0372] 在该实施方案模式中说明的发光元件中,第一层2111或第三层2113具有极强的载流子注入和载流子传输性能。还具有高传导性。因此,该实施方案模式的发光元件可抑制驱动电压升高,且具有发光作用的第二层和第一电极之间的层以及具有发光作用的第二层和第二电极之间的层可变厚。换言之,可使得第一电极和第二电极之间的距离变宽,且可防止发光元件短路。

[0373] 在形成包含发光物质的层2103后,通过溅射形成第一电极2101或第二电极2102的情况下,可降低对包含发光物质的第二层2112的破坏。

[0374] 由于即使第一层2111或第三层2113的薄膜厚度增加时,也可抑制驱动电压升高,因此可自由设定第一层2111和第三层2113的薄膜厚度,且可改进从第二层2112的光提取效率。同样,可设定第一层2111和第三层2113的薄膜厚度,以改善从第二层2112发光的色彩纯度。

[0375] 此外,由于本发明的发光元件含有低毒性和有害影响的材料,因此可降低对环境和人身体的影响。

[0376] 通过改变第一电极 2101 或第二电极 2102 的类型,在该实施方案模式的发光元件中存在许多变体。这些变体示于图 17A-17C 和 18A-18C 的示意图。用于图 15 的编号也用于图 17A-17C 和 18A-18C。同样,编号 2100 表示支撑本发明的发光元件的底材。

[0377] 图 17A-17C 为其中包含发光物质的层 2103 具有其中第一层 2111、第二层 2112 和第三层 2113 在底材 2100 上顺序形成的结构的实施例。如图 17A 所示,由于第一电极 2101 具有透光性能,第二电极 2102 具有遮光性能(更具体地讲,反光性能),因此通过底材 2100 发光。同样,如图 17B 所示,由于第一电极 2101 具有遮光性能(更具体地讲,反光性能),第二电极 2102 具有透光性能,因此从与底材 2100 相对的一侧发光。此外,如图 17C 所示,由于第一电极 2101 和第二电极 2102 均具有透光性能,因此从与发光元件相对的一侧,即底材 2100 一侧和与底材 2100 相对的一侧发光。

[0378] 图 18A-18C 为其中包含发光物质的层 2103 具有其中第三层 2113、第二层 2112 和第一层 2111 在底材 2100 上以该顺序形成的结构的实施例。如所示图 18A,当第一电极 2101 具有遮光性能(更具体地讲,反光性能),和当第二电极 2102 具有透光性能时,从底材 2100 一侧提取光。同样,如图 18B 所示,当第一电极 2101 具有透光性能,和当第二电极 2102 具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)时,从与底材 2100 相对的一侧提取光。此外,如图 18C 所示,当第一电极 2101 和第二电极 2102 均具有透光性能,可从与发光元件相对的一侧,即底材 2100 一侧和与底材 2100 相对的一侧发光。

[0379] 实施方案模式 17

[0380] 实施方案模式 17 将描述一种实施方案模式 16 所示的发光元件的制造方法。

[0381] 首先形成第一电极 2101。可采用已知的方法,使用已知的材料形成第一电极 2101。更具体地讲,优选使用金属化合物,例如氧化锡铟(ITO)、包含硅的氧化锡铟(ITSO)、包含 2-20% 重量的氧化锌的氧化铟(IZO)、氮化钛;金属,例如 Cr、W、Zn、Pt、Al 或 Ag;或其合金等。例如可使用其中加入 1-20% 重量的氧化锌的氧化铟以通过溅射法形成氧化铟-氧化锌(IZO)。此外,可使用其中加入 0.5-5% 重量的氧化钨和 0.1-1% 重量的氧化锌的氧化铟以通过溅射法可形成包含氧化钨和氧化锌的氧化铟-氧化锌(IWZO)。

[0382] 接着形成第一层 2111。可采用实施方案模式 9-11 所示的任一种方法形成第一层 2111。实施方案模式 9-11 所示的方法均为湿法,因此,可随底材大小的增加而改变。

[0383] 随后,形成第二层 2112。可采用已知的方法,使用已知的材料形成第二层 2112。当通过湿法形成第二层 2112 时,可随底材大小的增加而改变,包括在包含发光物质的层 2103 中的所有层可通过湿法形成。因此,使用湿法的制造方法适于大量生产。例如可通过湿法形成发光物质,例如聚(2,5-二己氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基)(MEH-PPV)。

[0384] 随后形成第三层 2113。可通过实施方案模式 2 和 3 所示的任一种方法形成第三层 2113。由于实施方案模式 2 和 3 所示的方法均为湿法,因此,可随底材大小的增加而改变。

[0385] 可采用已知的方法,使用已知的材料形成第二电极 2102。更具体地讲,可使用上述第一电极 2101 所述的材料。第一电极 2101 和第二电极 2102 中的一个或二者可具有透光性能。

[0386] 根据上述方法,可制造本发明的发光元件。由于本发明的发光元件的制造方法可

通过湿法形成第一层 2111 和第三层 2113,因此可随底材大小的增加而改变且适于大量生产。更具体地讲,当第二层 2112 也是使用已知的聚合物发光材料等通过湿法形成时,在包含发光物质的层 2103 中的所有的层可通过湿法形成,因此,可随底材大小的增加而改变。因此,本发明适于大量生产。

[0387] 在该实施方案模式中,描述了一种由第一电极 2101 一侧(在第一电极上 2101)形成层的方法。但是,可通过从第二电极 2102 一侧(在第二电极上 2102)顺序形成各层来形成发光元件。也就是说,可通过首先形成第二电极 2102,顺序形成第三层 2113、第二层 2112 和第一层 2111,随后形成第一电极 2101 来形成本发明的发光元件。

[0388] 实施方案模式 18

[0389] 参考图 16,实施方案模式 18 将描述一种具有不同于实施方案模式 16 所示结构的发光元件。

[0390] 图 16 说明本发明的发光元件结构的一个实施例。包含发光物质的层 2203 夹在第一电极 2201 和第二电极 2202 之间。包含发光物质的层 2203 具有其中第一层 2211、第二层 2212、第三层 2213 和第四层 2214 顺序堆叠的结构。在该实施方案模式中,第一电极 2201 用作阳极,第二电极 2202 用作阴极。

[0391] 第一电极 2201、第二电极 2202、第一层 2211、第二层 2212 和第三层 2213 可具有与实施方案模式 16(即图 15)中的相应层的相同结构。换言之,可使用已知的材料形成第一电极,第一层 2211 包含具有第一有机化合物和对所述第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物的复合材料的,第二层 2212 包含发光物质,第三层 2213 包含具有第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的复合材料。在该实施方案模式中的发光元件与在实施方案模式 16 中的发光元件的差别在于在第三层 2213 和第二电极 2202 之间形成第四层 2214。

[0392] 第四层 2214 包含至少一种含有第三有机化合物和对所述第三有机化合物显示受电子性能的第三无机化合物的第三复合材料。因此,可使用在实施方案模式 1 中所述的第一有机化合物作为第三有机化合物,且可使用在实施方案模式 1 中所述的第一无机化合物作为第三无机化合物。但是,第三有机化合物可与第一有机化合物相同或不同,第三无机化合物可与第一无机化合物相同或不同。

[0393] 采用这种结构,如图 16 所示,通过施加电压,在第三层 2213 和第四层 2214 之间的界面附近进行电子传输,产生电子和空穴。随后第三层 2213 将电子传输至第二层 2112,同时,第四层 2214 将空穴传输至第二电极 2102。换言之,第三层 2213 和第四层 2214 的组合用作产生载流子的层。此外,可认为第四层 2214 用于将空穴传输至第二电极 2102。应注意,通过在第四层 2214 和第二电极 2202 之间堆叠另一个第二层和另一个第三层还可制得多光子型发光元件。

[0394] 由于第一层 2211 或第四层 2214 具有极优异的空穴注入和传输性能。因此,在该实施方案模式的发光元件中,可使具有发光作用的第二层的相对一侧(即第二层的第一电极一侧和第二电极一侧)极厚。换言之,第一电极和第二电极之间的距离可变大。因此,可防止发光元件短路。此外,如图 16 所述的实施例,在通过溅射形成第二电极 2202 的情况下,可避免破坏包含发光物质的第二层 2212。此外,通过使用相同的材料形成第一层 2211 和第四层 2214,使用相同的材料形成的层位于包含发光物质的层 2203 的相对一侧,即其第一电

极一侧和第二电极一侧。因此,可预期抑制应力应变。

[0395] 此外,在该实施方案模式的发光元件中,通过变化第一电极 2201 和第二电极 2202 的种类,在发光元件中存在许多变体。各变体的示意图示于图 19A-19C 和图 20A-20C。用于图 16 的编号也用于图 19A-19C 和图 20A-20C。编号 2200 表示用于支撑本发明的发光元件的底材。

[0396] 图 19A-19C 各自说明其中包含发光物质的层 2203 包括在底材 2200 上以该顺序堆叠的第一层 2211、第二层 2212、第三层 2213 和第四层 2214 的实施例。在这种情况下,如图 19A 所示,当使用具有透光性能的材料形成第一电极 2201 和使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第二电极 2202 时,可通过底材 2200 发光。如图 19B 所示,当使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第一电极 2201 和使用具有透光性能的材料形成第二电极 2202 时,可通过与底材 2200 相对的一侧发光。此外,如图 19C 所示,当第一电极 2201 和第二电极 2202 均使用具有透光性能的材料形成时,可通过底材 2200 和与底材相对的一侧发光。

[0397] 图 20A-20C 各自说明其中包含发光物质的层 2203 包括在底材 2200 上以该顺序堆叠的第四层 2214、第三层 2213、第二层 2212 和第一层 2211 的实施例。在这种情况下,如图 20A 所示,当使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第一电极 2201 和使用具有透光性能的物质形成第二电极 2202 时,可通过底材 2200 发光。如图 20B 所示,当使用具有透光性能的材料形成第一电极 2201 和使用具有遮光性能(更具体地讲,反光性能)的材料形成第二电极 2202 时,可通过与底材 2200 相对的一侧发光。此外,如图 20C 所示,当第一电极 2201 和第二电极 2202 均使用具有透光性能的材料形成时,可通过底材 2200 和与底材 2200 相对的一侧发光。

[0398] 当第一层 2211 包含第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的复合材料,第二层 2212 包含发光物质,第三层 2213 包含第一有机化合物和对所述第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物的复合材料,且第四层 2214 包含第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的复合材料时,可得到相同的效果。在这种情况下,第一层 2211 或第四层 2214 具有极强的电子注入性能和极高的电子传输性能。因此,可使第一电极和具有发光作用的第二层之间的层以及第二电极和具有发光作用的第二层之间的层更厚,从而防止发光元件短路。此外,可降低对第二层的破坏。同时,可抑制应力应变。

[0399] 当在该实施方案模式中形成发光元件时,可根据实施方案模式 7 所述的方法形成。换言之,可采用已知的方法形成第一电极 2201、第二电极 2202 和第二层 2212,可适当采用实施方案模式 2、3 和 9-11 所述的任一种方法各自形成第一层 2211、第三层 2213 和第四层 2214。可通过另一种方法,例如蒸发法形成第四层 2214。

[0400] 在形成第一电极 2201 之后,可顺序形成第一层 2211、第二层 2212、第三层 2213 和第四层 2214,随后可形成第二电极 2202。或者在形成第二电极 2202 之后,可顺序形成第四层 2214、第三层 2213、第二层 2212 和第一层 2211,随后可形成第一电极。

[0401] 实施方案模式 19

[0402] 实施方案模式 19 将描述一种含有本发明的发光元件的发光器件。

[0403] 参考图 22A 和 22B,该实施方案模式描述了在其像素部分含有本发明的发光元件

的发光器件。图 22A 为发光器件的俯视图,而图 22B 为在图 22A 中沿着 A-A' 和 B-B' 的横截面图。虚线表示的编号 601 表示驱动电路部分 (源侧驱动电路);602, 像素部分;603, 驱动电路部分 (栅侧驱动电路);604, 密封底材;605, 密封材料;607, 密封材料 605 环绕的空间。

[0404] 编号 608 表示用于传输待输入源侧驱动电路部分 601 和栅侧驱动电路部分 603 的信号和从用作外部输入终端的 FPC (柔性印刷电路) 609 接收信号例如视频信号、时钟信号、开始信号和休止信号的线路。虽然此处仅说明了 FPC, 但印刷接线板 (PWB) 可与该 FPC 相连, 且在本说明书中的发光器件可不仅包括发光器件本身, 还包括含有 FPC 和 / 或与其相连的 PWB 的发光器件。

[0405] 接着, 参考图 22B 描述横截面结构。在元件底材 610 上形成驱动电路部分和像素部分。在该实施方案模式中, 说明为驱动电路部分的源侧驱动电路部分 601 和像素部分 602 的一个像素。

[0406] 在源侧驱动电路部分 601 中, 形成其中 n- 通道 TFT 623 和 p- 通道 TFT 624 组合的 CMOS 电路。此外, 可使用已知的 CMOS 电路、PMOS 电路, 或使用 TFT 的 NMOS 电路形成用于形成驱动电路的 TFT。虽然该实施方案模式说明了在相同的底材上形成像素部分和驱动电路的一个实施例, 但本发明不局限于此, 驱动电路还可在外侧形成, 不是在与像素部分的相同的底材上。

[0407] 由包括开关 TFT 611、电流控制 TFT 612 和与电流控制 TFT 的漏极电相连的第一电极 613 的多个像素形成像素部分 602。形成绝缘体 614, 以覆盖第一电极 613 的末端部分。此处使用正光敏丙烯酸树脂薄膜。

[0408] 为了改善覆盖, 形成的绝缘体 614 具有弯曲的表面, 在其较上或较下端部分具有曲率。例如在使用正光敏丙烯酸用于绝缘体 614 的情况下, 优选仅绝缘体 614 的较上端部分具有弯曲的表面, 曲率半径为 0.2-3 μm 。可使用负型 (通过照射光变得不溶于蚀刻剂) 或正型 (通过照射光变得可溶于蚀刻剂) 形成绝缘体 614。

[0409] 在第一电极 613 上形成包含发光物质的层 616 和第二电极 617。优选使用功函数高的材料形成用作阳极的第一电极 613。例如可使用氧化锡铟 (ITO) 薄膜、包含硅的氧化锡铟薄膜、包含 2-20% 重量的氧化锌 (ZnO) 的氧化铟薄膜、氮化钛薄膜、铬薄膜、钨薄膜、Zn 薄膜、Pt 薄膜的单层; 氮化钛薄膜和主要包含铝的薄膜的堆叠层; 氮化钛薄膜、主要包含铝的薄膜和氮化钛薄膜的三层堆叠结构等。注意到, 当使用堆叠结构时, 线路的电阻低, 可得到有利的电阻接触。

[0410] 包含发光物质的层 616 包含实施方案模式 8 所示的产生载流子的复合材料。更具体地讲, 包含第一有机化合物和对所述第一有机化合物显示受电子性能的第一无机化合物的第一复合材料以及包含第二有机化合物和对所述第二有机化合物显示给电子性能的第二无机化合物的第二复合材料包含在包含发光物质的层 616 中。这些产生载流子的复合材料可通过实施方案模式 2、3 和 9-11 所示的方法形成。由于所述方法均为湿法, 因此, 可随底材大小的增加而改变。当通过湿法形成包括在包含发光物质的层 616 中而非产生载流子的复合材料的层中的其他层时, 包括在包含发光物质的层 616 中的所有的层可通过湿法形成。因此, 适于大量生产。

[0411] 此外, 可使用已知的材料作为可与产生载流子的复合材料组合的材料, 可使用低

分子量化合物、中等分子量（包含低聚物或树状大分子）或高分子量化合物。

[0412] 由于在有机化合物和无机化合物之间进行电子传输，因此实施方案模式 1 所示的产生载流子的复合材料具有优异的载流子注入性能和优异的载流子传输性能。因此，可降低发光元件的驱动电压。

[0413] 优选功函数低的材料作为在包含发光材料的层 616 上形成第二电极（阴极）617 的材料。例如可优选使用 Al、Mg、Li、Ca、合金或化合物例如 MgAg、MgIn、LiF、AlLi、CaF₂ 或氮化钙等。当在包含发光材料的层 616 中产生的光通过第二电极 617 时，可使用厚度薄的薄金属薄膜和透明的传导薄膜（例如 ITO、包含 2-20% 重量的氧化锌的氧化铟、包含硅的氧化锡铟、氧化锌（ZnO）等）的堆叠层作为第二电极（阴极）617。

[0414] 此外，使用密封材料 605，通过粘贴密封底材 604 和元件底材 610，在元件底材 610、密封底材 604 和密封材料 605 环绕的空间 607 内提供发光元件 618。可使用惰性气体（例如氮气或氩气）或密封材料 605 填充空间 607。

[0415] 优选环氧类树脂用于密封材料 605。优选这些材料尽可能不透氧或湿气。可使用由 FRP（玻璃纤维增强塑料）、PVF（聚氟乙烯）、聚酯薄膜、聚酯、丙烯酸类等制成的玻璃底材、石英底材、塑料底材作为用于密封底材 604 的材料。

[0416] 如上所述，可得到含有本发明的发光元件的发光器件。

[0417] 由于本发明的发光元件使用有机化合物和可使用有机化合物传输电子的无机化合物，因此传导性高且可降低驱动电压。因此，可降低能耗。

[0418] 此外，由于包含在本发明的发光元件中的复合材料的传导性高，因此可使包含发光物质的层 616 的厚度较厚而不会提高驱动电压。因此，可抑制由灰尘等引起的元件短路。因此，可提供缺陷少的发光器件。

[0419] 如上所述，在该实施方案模式中描述了使用晶体管控制发光元件驱动的活性发光器件。此外，可使用不提供驱动元件例如晶体管驱动发光元件的无源发光器件。图 21 说明根据本发明制造的无源发光器件的透视图。在图 21 中，在底材 951 上，在电极 952 和电极 956 之间提供包含发光物质的层 955。电极 952 的边缘部分覆盖绝缘层 953。在绝缘层 953 上提供分配层 954。分配层 954 的侧壁倾斜，使得两侧壁之间的距离越靠近底材表面而逐渐变窄。也就是说，分配层 954 短边的横截面为梯形，较低一侧（与绝缘层 953 接触的一侧）比较高一侧（不与绝缘层 953 接触的一侧）短。采用这种方式提供分配层 954，可防止由于静电荷等引起发光元件的缺陷。此外，使用在低驱动电压下操作的本发明的发光元件，对于无源发光器件无源发光器件可在较低能耗下驱动。

[0420] 实施方案模式 20

[0421] 实施方案模式 20 将描述各自使用本发明的发光元件作为其中的一部分形成的包含发光器件的各种电子器件。

[0422] 使用含有本发明的发光元件的发光器件制造的电子器件例如有照相机例如视频照相机或数字照相机、护目镜型显示器、航海体系、声音复制装置（例如汽车音频或音频部件）、计算机、游戏机、移动信息终端（例如移动计算机、手机、便携式游戏机或电子书）、利用记录介质的图像复制装置（例如可复制记录介质例如数字通用磁盘（DVD）且配备能显示图像的显示器的装置）等。这些电子器件具体示于图 23A-23E。

[0423] 图 23A 说明包括外壳 9101、支撑架 9102、显示器部分 9103、扬声器部分 9104、视频

输入终端 9105 等的电视接收机。使用含有本发明的发光元件的发光器件用于显示器部分 9103, 制造本发明的电视接收机。使用本发明的发光器件, 可提供能耗低和显示器部分缺陷少的电视接收机。应注意的是, 电视接收机包含所有型信息显示器, 例如用于计算机、TV 广播接收、广告显示器等的显示器。

[0424] 图 23B 说明包括主体 9201、外壳 9202、显示器部分 9203、键盘 9204、外部连接口 9205、鼠标 9206 等的计算机。通过使用含有本发明的发光元件的发光器件用于显示器部分 9203, 制造本发明的计算机。通过使用本发明的发光器件, 可提供能耗低和显示器部分缺陷少的计算机。

[0425] 图 23C 说明包括主体 9301、显示器部分 9302、手柄 (arm) 部分 9303 等的护目镜型显示器。通过使用含有本发明的发光元件的发光器件用于显示器部分 9302, 制造本发明的护目镜型显示器。通过使用本发明的发光器件, 可提供能耗低和显示器部分缺陷少的护目镜型显示器。

[0426] 图 23D 说明包括主体 9401、外壳 9402、显示器 9403、音频输入部分 9404、音频输出部分 9405、操作键 9406、外部连接口 9407、天线 9408 等的手机。通过使用含有本发明的发光元件的发光器件用于显示器部分 9403, 制造本发明的手机。通过使用本发明的发光器件, 可提供能耗低和显示器部分缺陷少的手机。此外, 通过在显示器部分 9403 显示白色而非黑色, 可抑制能耗。

[0427] 图 23E 说明包括主体 9501、显示器部分 9502、外壳 9503、外部连接口 9504、遥控接收部分 9505、图像接收部分 9506、电池 9507、音频输入部分 9508、操作键 9509、目镜部分 9510 等的照相机。通过使用含有本发明的发光元件的发光器件用于显示器部分 9502, 制造本发明的照相机。通过使用本发明的发光器件, 可提供能耗低和显示器部分缺陷少的照相机。

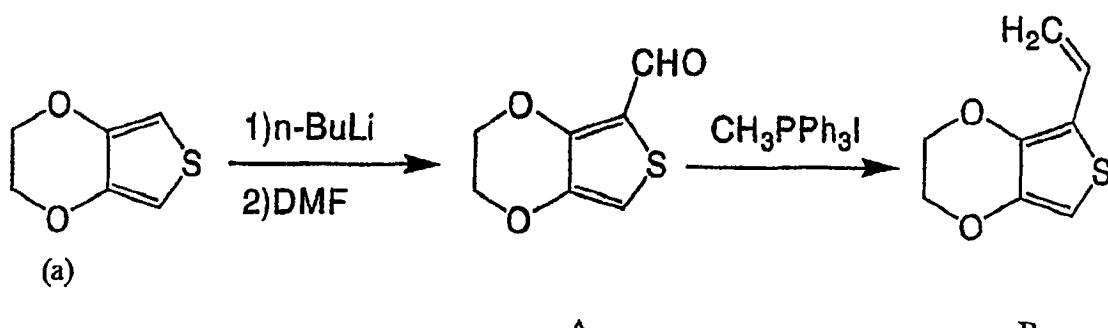
[0428] 如上所述, 含有本发明的发光元件的发光器件可用于极宽的范围, 且发光器件可用于各领域的电子器件。通过使用含有本发明的发光元件的发光器件, 可提供能耗低和缺陷少的电子器件。

[0429] 实施例 1

[0430] 合成实施例 1

[0431] 在本合成实施例中, 将描述结构式 (15) 所示的化合物 2- 乙烯基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩的合成。合成流程 (a) 如下所示。

[0432]



[0433] 在氮气气氛下, 于 -78℃ 下, 将 1.58N 的正丁基锂的己烷溶液 (158ml, 0.1mol) 滴加至 3,4- 亚乙二氧基噻吩 (13.8g, 0.1mol) 的无水四氢呋喃 (130ml) 溶液中。滴加后,

于 -78°C 下搅拌 45 分钟。向该悬浮液中加入无水 DMF (7.3g, 0.1mol) 后, 将反应混合物于 45°C 下加热 2 小时。将约 100ml 的 1N 的 HCl 加至该反应混合物中, 随后再继续搅拌 10 分钟。反应溶液用乙醚萃取, 随后除去乙醚。使用己烷重结晶残余物, 制得 2- 甲酰基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩 (合成流程 (a) 中的化合物 A, 13.21g, 收率 :84%)。

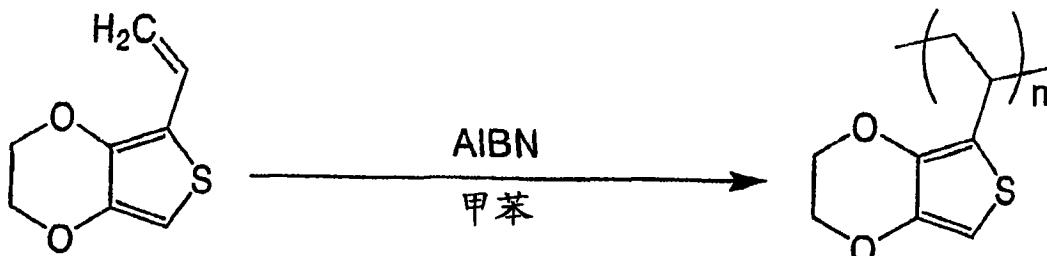
[0434] 在氮气气氛、 -40°C 下, 将 1.58N 的正丁基锂的己烷溶液 (49ml, 78mmol) 滴加至碘化甲基三苯基磷鎗盐 (78mmol) 的无水 THF 溶液中。滴加后, 随后冷却至 -78°C , 将 2- 甲酰基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩 (合成流程 (a) 中的化合物 A) 的无水 THF 溶液 (70ml) 加至该反应混合物。随后, 将反应混合物升至室温, 随后搅拌 24 小时。反应溶液用乙醚萃取, 随后除去乙醚。通过硅胶色谱纯化残余物 (展开剂:己烷 / 乙酸乙酯), 制得结构式 (5) 表示的 2- 乙烯基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩 (合成流程 (a) 中的化合物 B, 6.93g, 收率 :58%)。以下为化合物 B 的 NMR 数据。

[0435] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 6.70 (dd, $J = 11, 18\text{Hz}$, 1H), 6.18 (s, 1H), 5.48 (q, $J = 18\text{Hz}$, 1H), 5.06 (d, $J = 11\text{Hz}$, 1H), 4.18-4.25 (m, 4H).

[0436] 合成实施例 2

[0437] 在本合成实施例中, 将描述结构式 (15) 表示的 2- 乙烯基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩的均聚实施例。合成流程 (b) 如下所示。

[0438]

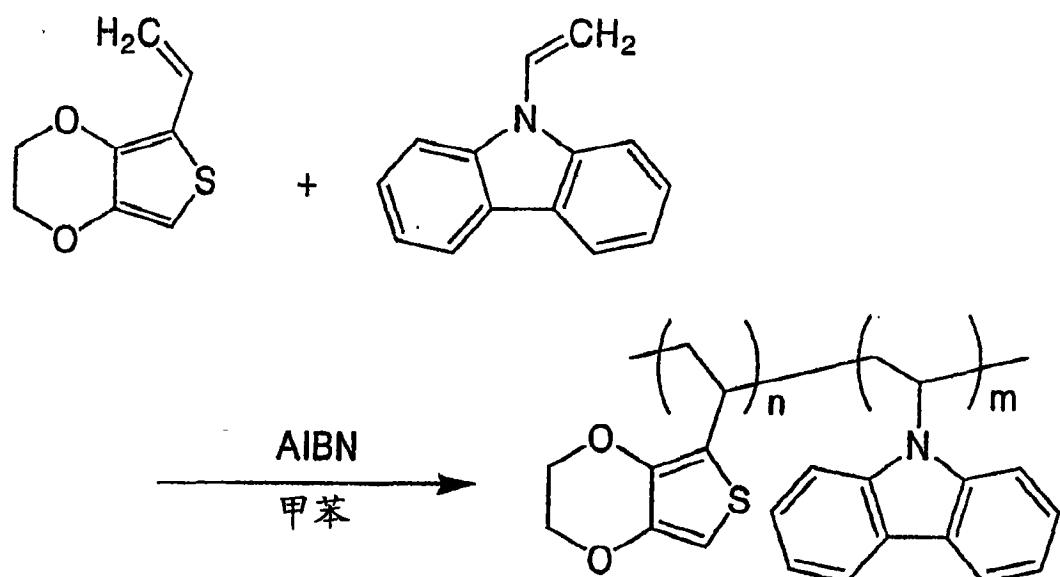


[0439] 在氮气气氛下, 将 2- 乙烯基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩 (1.3g) 溶解于 1ml 甲苯中, 随后向其中加入溶解于 1ml 甲苯中的偶氮二异丁腈 (32.8mg)。反应溶液于 60°C 下放置 24 小时。将反应溶液放置在过量的乙醇中, 随后过滤, 干燥产生的沉淀, 制得相应的聚合物聚 (2- 乙烯基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩)。产量 :50mg (收率 :36%)。该化合物在氮气气氛下的分解温度和玻璃化转变温度分别为 340°C 和 158°C 。电离电位为 5.60eV。

[0440] 合成实施例 3

[0441] 在本合成实施例中, 将描述结构式 (15) 表示的 2- 乙烯基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩与 N- 乙烯基咔唑在溶液中的共聚实施例。合成流程 (c) 如下所示。

[0442]

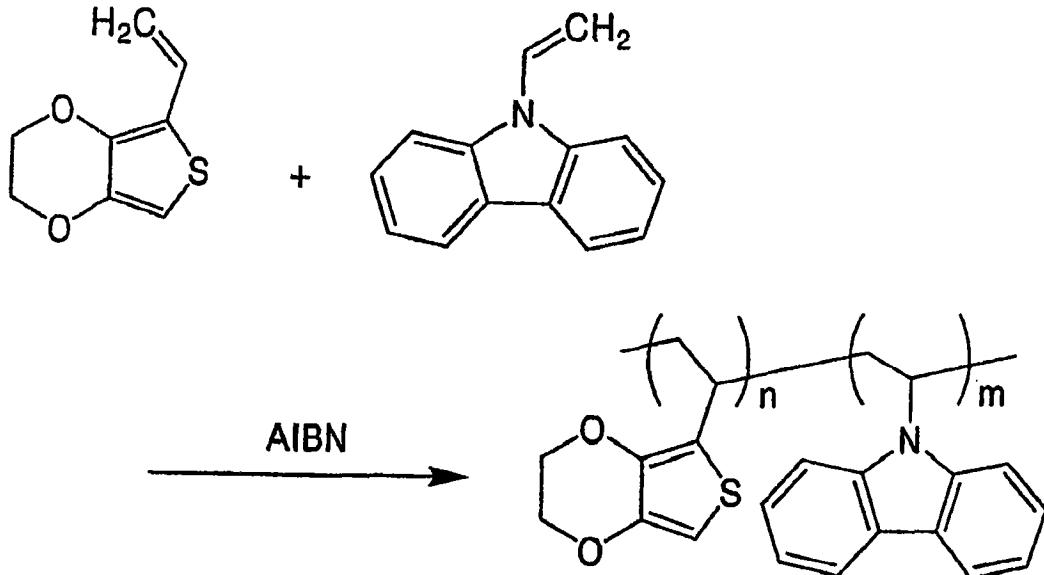


[0443] 在氮气气氛下,将 2- 乙烯基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩 (0.4mmol) 和 N- 乙烯基咔唑 (3.6mmol) 溶解于 1ml 甲苯中,随后向其中加入溶解于 1ml 甲苯中的偶氮二异丁腈 (0.2mmol)。反应溶液于 60℃下放置 24 小时。将反应溶液放置在过量的甲醇中,随后过滤,干燥产生的沉淀,制得通式 (10) 所示的聚合物 (2- 乙烯基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩)-(N- 乙烯基咔唑) 共聚物。产量:79mg(收率:32%)。该共聚物在氮气气氛下 5% 重量损耗温度为 190℃。此外,在差示扫描量热法 (DSC 测定) 中,在该 温度以下未显示玻璃化转变温度。

[0444] 合成实施例 4

[0445] 在本合成实施例中,将描述结构式 (15) 表示的 2- 乙烯基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩与 N- 乙烯基咔唑的本体共聚实施例。合成流程 (d) 如下所示。

[0446]



[0447] 在氮气气氛下,将偶氮二异丁腈 (0.29mmol) 加至 2- 乙烯基 -3,4- 亚乙二氧基噻吩 (0.57mmol) 和 N- 乙烯基咔唑 (5.24mmol) 中,于 80℃下反应 48 小时。使用甲醇再沉淀产生的聚合物,分离通式 (10) 所示的共聚物。产量:230mg(收率:21%)。

[0448] 实施例 2

[0449] 实施例 2 将具体描述一种本发明的发光元件。参考图 8 描述元件结构。

[0450] 制备其上形成 110nm 厚的包含硅的氧化锡铟的玻璃底材。在该实施例中,形成的包含硅的氧化锡铟用作第一电极 1101。

[0451] 制备其中将 0.125g PVK、0.125g TPD 和 0.02g 四异丙醇钛 (IV) 溶解于 25ml 甲苯中的溶液。将该溶液滴在制备的底材上。使用该溶液于 800rpm 下旋涂底材 5 秒,随后于 1200rpm 下旋涂 60 秒。此外,在 50℃ 的空气中烘焙,随后于 50℃ 下真空烘焙 30 分钟,形成复合材料。因此,制得第一层 1111。

[0452] 形成第二层 1112。形成含有空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层的第二层 1112。

[0453] 如上所述,将装备有第一层 1111 的底材固定在真空蒸发装置中的底材支架上,使得装备有第一层的表面在下侧。随后,通过真空蒸发法,使用电阻加热淀积 10nm 厚的 NPB,形成空穴传输层。接着形成其中将香豆素 6 加至 Alq₃ 的发光层。这时,使用其中通过电阻加热同时蒸发 Alq₃ 和香豆素 6 的共蒸发法,调节 Alq₃ 与香豆素 6 的质量比为 1 : 0.003。薄膜厚度为 37.5nm。此外,形成 37.5nm 厚的 Alq₃ 薄膜作为电子传输层,形成 1nm 厚的 CaF₂ 薄膜作为电子注入层。通过真空蒸发法,使用电阻加热形成两种薄膜。

[0454] 如上所述,在形成第二层 1112 之后,淀积 200nm 厚的 Al 作为第二电极 1102。采用这种方式,制得本发明的发光元件。

[0455] 图 24 说明本发明的发光元件的电压 - 亮度特性。如图 24 所示,获得 1000cd/m² 亮度所需的电压为 10.6V。此外,这时的电流效率为 13.0cd/A。

[0456] 比较实施例 1

[0457] 具体说明一个比较实施例,其中使用常规的空穴注入层代替在上述发光元件中的第一层 1111。采用相同的方式,通过制备与实施例 2 所示的溶液相同,但已除去四异丙醇钛 (IV) 的溶液,随后涂覆和烘焙该溶液,制得比较实施例 1 的空穴注入层。此外,第一电极 1101、第二电极 1102 和第二层 1112 与实施例 2 的相同。

[0458] 图 24 还说明比较实施例 1 的发光元件的电压 - 亮度特性。如图 24 所示,获得 1000cd/m² 亮度所需的电压为 11.8V。该电压比实施例 2 的电压高 1V。应注意到,这时的电流效率为 13.6cd/A, 电流效率几乎相同。因此,应理解的是,使用本发明,可降低驱动电压,而不会改变电流效率。

[0459] 实施例 3

[0460] 实施例 3 说明产生空穴的复合材料的电特性测定实施例,其中 4,4' - 二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 (NPB) 用作具有优异的空穴传输性能的有机化合物;聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 用作粘合剂物质;氧化钛 (TiO_x) 用作对有机化合物显示受电子性能的无机化合物。此外,还说明测定其中不包含 TiO_x 的材料的电特性的实施例作为比较实施例。

[0461] 其中将 0.125g PMMA (Mw = 996000)、0.125g (0.21mmol) NPB 和 0.060g (0.21mmol) 为 TiO_x 原料的四异丙醇钛 (IV) 溶解于 25ml 混合溶剂 (其中氯仿和甲苯的溶解比率为 1 : 1) 中,制备涂覆溶液。

[0462] 此外,制备其中形成 2mm² 透明电极 (氧化硅铟锡, ITO) 的底材,随后依次使用丙酮、纯水和乙醇进行超声波漂洗,接着使用已沸腾的乙醇漂洗,最后暴露于 UV 臭氧处理 370 秒。

[0463] 随后将制备的溶液通过 $0.45 \mu\text{m}$ 过滤器, 滴在底材上。使用该溶液于 1000rpm 下旋涂底材 60 秒。将已旋涂的底材和填充纯水的烧杯放置在电加热炉中, 随后于 40℃ 下加热 2 小时, 使用水蒸汽水解。此外, 将填充纯水的烧杯从炉中取出后, 将底材于 120℃ 下烘焙 1.5 小时, 同时通过旋转泵从炉中抽空空气。采用这种方式, 制得使用 NPB、PMMA 和二氧化钛形成的产生空穴的复合材料。薄膜厚度为 100nm。

[0464] 最后, 在形成的复合材料上, 通过真空蒸发法形成 100nm 厚的 Al 电极。制造用于测定电特性的具有如下所示元件结构的单层元件。

[0465] 换言之, 形成透明的电极 (ITSO), 形成由 NPB、PMMA 和二氧化钛形成产生空穴的复合材料 (100nm), 随后形成 Al (100nm), 制造本实施例的发光元件。

[0466] 通过对 ITSO 施加正偏压对如上所述制造的元件进行电压 - 电流特性测定。图 25 说明测定结果。在图 25 中, 水平轴表示电压 (单位: V), 垂直轴表示电流 (单位: mA)。如图 25 所示, 本发明的产生空穴的复合材料具有优异的电压 - 电流特性。更具体地讲, 在 5.8V 下 0.1mA 电流 (即电流密度为 2.5mA/cm^2) 流动, 有足够的用于驱动发光元件的电流流动。

[0467] 比较实施例 2

[0468] 为了比较, 在与实施例 3 相同的底材上形成其中无机化合物 (二氧化钛) 从实施例 3 的材料中除去的材料或仅使用有机化合物 (NPB) 和粘合剂物质 (PMMA) 形成的材料。采用这种方式, 制造比较元件。

[0469] 比较元件的制造方法如下所述。其中将 0.125g PMMA ($M_w = 996000$) 和 0.125g (0.21mmol) NPB 溶解于 25ml 混合溶剂 (其中氯仿和甲苯的溶解比率为 1 : 1) 中, 制备涂覆溶液。

[0470] 随后, 将制备的溶液通过 $0.45 \mu\text{m}$ 过滤器, 随后滴在与实施例 3 相同的底材上。使用该溶液于 620rpm 下旋涂底材 60 秒。将已旋涂的底材放置在电加热炉中, 随后于 120℃ 下加热 1.5 小时, 同时通过旋转泵从炉中抽空空气。薄膜厚度为 100nm。

[0471] 最后, 通过真空蒸发法淀积 100nm 厚的 Al 作为电极。制造具有如下所示元件结构的比较元件。

[0472] 换言之, 形成透明的电极 (ITSO), 形成由 NPB 和 PMMA 形成的材料 (100nm), 随后形成 Al (100nm), 制造比较元件。

[0473] 通过对 ITSO 施加正偏压对比较元件进行电压 - 电流特性测定。图 25 说明比较实施例 2 的测定结果。如图 25 所示, 在比较实施例 2 的比较元件中, 几乎没有电流流动, 直至电压为 2.4V, 与常规的有机化合物的电特性相同, 在 2.4V 以上时电压 - 电流特性上升。此外, 虽然比较元件的厚度与在实施例 3 中制造的元件的厚度相同, 但当施加某一电压时, 在比较元件中流动的电流的量比在实施例 3 中制造的元件少 3-5 位数。

[0474] 实施例 4

[0475] 实施例 4 说明产生空穴的复合材料的电特性测定实施例, 其中 $4,4' - \text{二}[\text{N}-(1-\text{萘基})-\text{N}-\text{苯基氨基}] \text{联苯}$ (NPB) 用作具有优异的空穴传输性能的有机化合物; 聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 用作粘合剂物质; 氧化钒 (VO_x) 用作对有机化合物显示受电子性能的无机化合物。

[0476] 其中将 0.25g PMMA ($M_w = 996000$) 和 0.243g (0.41mmol) NPB 溶解于 50ml 其中混合 25ml 氯仿和 25ml 甲苯的混合溶剂中, 制备溶液。将该溶液分成相同的两份 25ml 溶液。

0.051g(0.21mmol) 为 VO_x 原料的三异丙醇钒 (V) 和 0.025g(0.19mmol) 乙酰乙酸乙酯作为稳定剂, 与其中的一份溶液混合, 制得溶液 I。应注意到, 另一份 25ml 溶液为溶液 II (溶液 II 用于实施例 5)。

[0477] 此外, 制备其中含有 2mm^2 透明电极 (氧化硅钢锡, ITO) 的底材, 随后依次使用丙酮、纯水和乙醇进行超声波漂洗, 接着使用沸腾的乙醇漂洗, 最后暴露于 UV 臭氧处理 370 秒。

[0478] 随后将制备的溶液 I 通过 $0.45\mu\text{m}$ 过滤器, 滴在底材上。使用该溶液于 1100rpm 下旋涂底材 (旋转底材) 60 秒。将已旋涂的底材和填充纯水的烧杯放置在电加热炉中, 随后于 40°C 下加热 2 小时, 使用水蒸汽水解。此外, 将填充纯水的烧杯从炉中取出后, 将底材于 120°C 下烘焙 1.5 小时, 同时通过旋转泵从炉中抽空空气。采用这种方式, 制得使用 NPB、PMMA 和氧化钒形成的产生空穴的复合材料。薄膜厚度为 100nm。

[0479] 最后, 在形成的复合材料上, 通过真空蒸发法形成 100nm 厚的 Al 电极。制造用于测定电特性的具有如下所示元件结构的单层元件。

[0480] 换言之, 形成透明的电极 (ITO), 形成由 NPB、PMMA 和氧化钒形成产生空穴的复合材料 (100nm), 随后形成 Al (100nm), 制造本实施例的发光元件。

[0481] 对如上所述制造的元件进行电压 - 电流特性测定。图 26A 说明在对 ITO 施加正偏压的情况下电压 - 电流特性, 换言之, 施加电压, 使得 ITO 为正偏压, 而图 26B 说明在对 ITO 施加反偏压的情况下电压 - 电流特性, 换言之, 施加电压, 使得 ITO 为负偏压。在图 26A 和 26B 中, 水平轴表示电压 (单位: V), 垂直轴表示电流 (单位: mA)。如图 26A 和 26B 所示, 本实施例的产生空穴的复合材料具有优异的电压 - 电流特性。更具体地讲, 在正偏压下, 在低至 0.6V 下有 0.1mA 电流 (即电流密度为 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$) 流动, 有足够的用于驱动发光元件的电流流动。

[0482] 此外, 在正偏压和反偏压两种情况下, 具有几乎相同的电压 - 电流特性。这意味着本发明的产生空穴的复合材料与 ITO 和 Al 均可具有电阻接触。

[0483] 实施例 5

[0484] 为了检查在上述实施例 4 中形成的复合材料 (包含 NPB、PMMA 和氧化钒的复合材料) 具有极优异的电特性的因素, 在实施例 5 中测定吸收光谱。此外, 为了比较, 还测定不包含氧化钒的材料 (即由 NPB 和 PMMA 形成的材料) 的吸收光谱。

[0485] 将在实施例 4 中制备的溶液 I 通过 $0.45\mu\text{m}$ 过滤器, 滴在石英底材上。使用该溶液于 200rpm 下旋涂石英底材 (旋转底材) 2 秒, 随后于 2000rpm 下旋涂 60 秒, 随后于 3000rpm 下旋涂 10 秒。将已旋涂的底材和填充纯水的烧杯放置在电加热炉中, 随后于 40°C 下加热 2 小时, 使用水蒸汽水解。此外, 将填充纯水的烧杯从炉中取出后, 将底材于 120°C 下烘焙 1.5 小时, 同时通过旋转泵从炉中抽空空气。采用这种方式, 在石英底材上制得由 NPB、PMMA 和氧化钒形成的产生空穴的复合材料。

[0486] 比较实施例 3

[0487] 将在实施例 4 中制备的溶液 II 通过 $0.45\mu\text{m}$ 过滤器, 滴在石英底材上。使用该溶液于 200rpm 下旋涂石英底材 (旋转底材) 2 秒, 随后于 2000rpm 下旋涂 60 秒, 随后于 3000rpm 下旋涂 10 秒。将已旋涂的底材放置在电加热炉中, 随后于 120°C 下烘焙 1.5 小时, 同时通过旋转泵从炉中抽空空气。采用这种方式, 在石英底材上制得由 NPB 和 PMMA 形成的

材料。

[0488] 测定在如上所述的实施例 5 中形成的试样和在比较实施例 3 中形成的试样的吸收谱图。获得的结果示于图 27A。此外,图 27A 的放大图示于图 27B。由图 27B 可见,与比较试样相比,本发明的产生空穴的复合材料在 500nm(虚线 A 所示的圆)和 1400nm(虚线 B 所示的圆)附近具有显著的吸收峰。这表明氧化钒从 NPB 吸电子,因此,在本发明的产生空穴的复合材料中制备一种电荷传输络合物。换言之,可认为在 NPB 中产生空穴,对复合材料的高传导性起作用。

[0489] 该申请基于 2004 年 12 月 6 日在日本专利局提交的日本专利申请序列号 2004-353452、2004 年 12 月 6 日在日本专利局提交的日本专利申请序列号 2004-353449 和 2004 年 12 月 6 日在日本专利局提交的日本专利申请序列号 2004-353450,这些申请的全部内容通过引用结合到本文中来。

[0490] 编号注解

[0491] 100 :底材,101 :第一电极,102 :第二电极,103 :包含发光物质的层,111 :第一层,112 :第二层,200 :底材,201 :第一电极,202 :第二电极,203 :包含发光物质的层,211 :第一层,212 :第二层,213 :第三层,301 :第一电极,302 :第二电极,303 :包含发光物质的层,311 :第一层,312 :第二层,313 :第三层,601 :源侧驱动电路部分,602 :像素部分,603 :栅侧驱动电路部分,604 :密封底材,605 :密封材料,607 :空间,608 :线路,609 :FPC(柔性印刷电路),610 :元件底材,611 :开关 TFT,612 :电流控制 TFT,613 :第一电极,614 :绝缘体,616 :包含发光物质的层,617 :第二电极,618 :发光元件,623 :n 通道 TFT,624 :p 通道 TFT,951 :底材,952 :电极,953 :绝缘层,954 :分配层,955 :包含发光物质的层,956 :电极,1100 :底材,1101 :第一电极,1102 :第二电极,1103 :包含发光物质的层,1111 :第一层,1112 :第二层,1200 :底材,1201 :第一电极,1202 :第二电极,1203 :包含发光物质的层,1211 :第一层,1212 :第二层,1213 :第三层,1214 :第四层,1301 :第一电极,1302 :第二电极,1303 :包含发光物质的层,1311 :第一层,1312 :第二层,1313 :第三层,2100 :底材,2101 :第一电极,2102 :第二电极,2103 :包含发光物质的层,2111 :第一层,2112 :第二层,2113 :第三层,2200 :底材,2201 :第一电极,2202 :第二电极,2203 :包含发光物质的层,2211 :第一层,2212 :第二层,2213 :第三层,2214 :第四层,9101 :外壳,9102 :支撑架,9103 :显示器部分,9104 :扬声器部分,9105 :视频输入终端,9201 :主体,9202 :外壳,9203 :显示器部分,9204 :键盘,9205 :外部连接口,9206 :鼠标,9301 :主体,9302 :显示器部分,9003 :手柄部分,9401 :主体,9402 :外壳,9403 :显示器部分,9404 :音频输入终端,9405 :音频输出部分,9406 :操作键,9407 :外部连接口,9408 :天线,9501 :主体,9502 :显示器部分,9503 :外壳,9504 :外部连接口,9505 :遥控接收部分,9506 :图像接收部分,9507 :电池,9508 :音频输入部分,9509 :操作键,9510 :目镜部分。

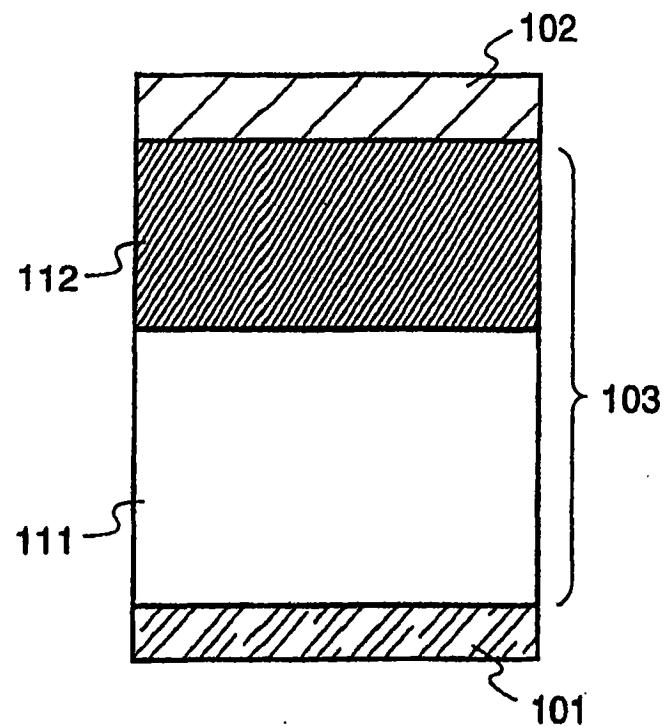


图 1

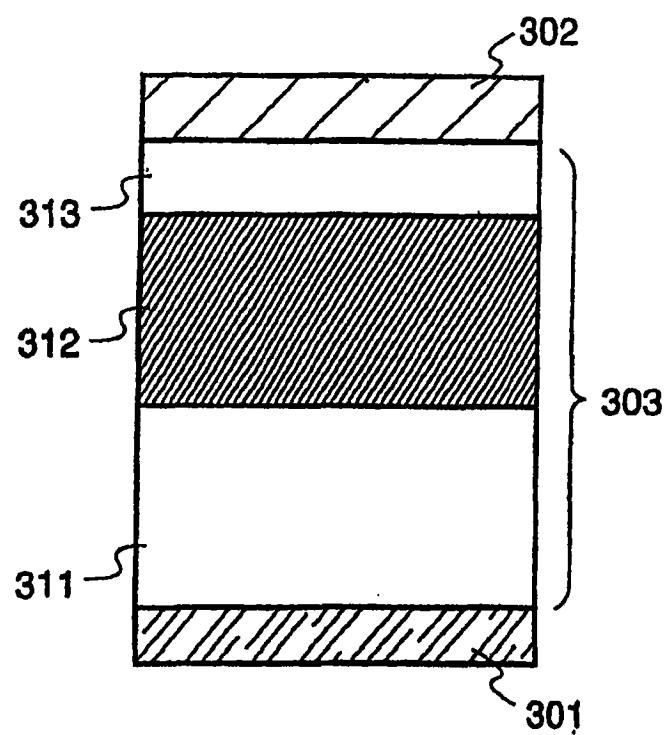


图 2

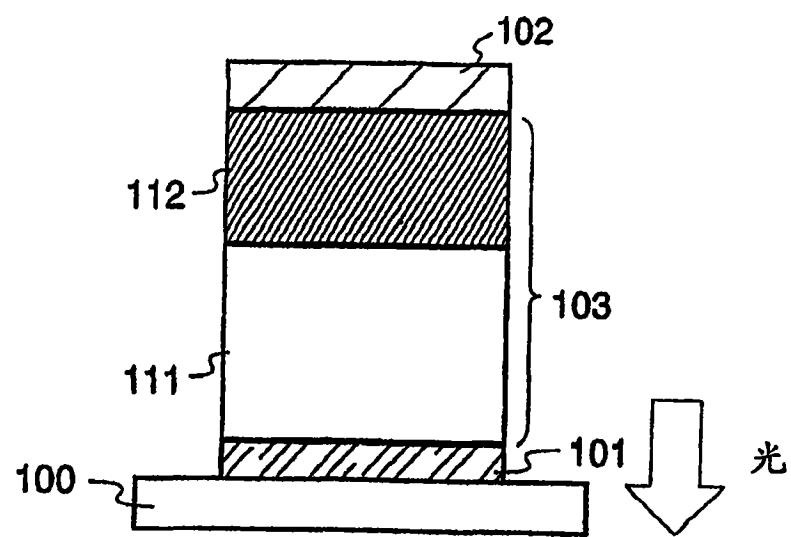


图 3A

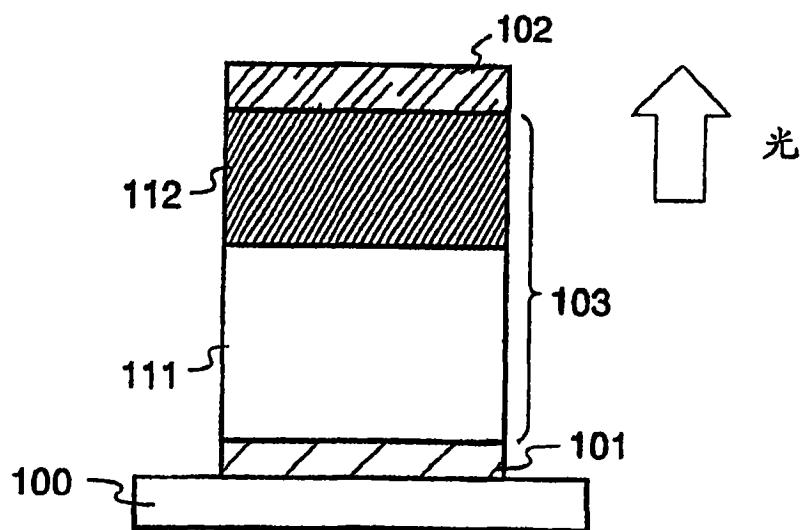


图 3B

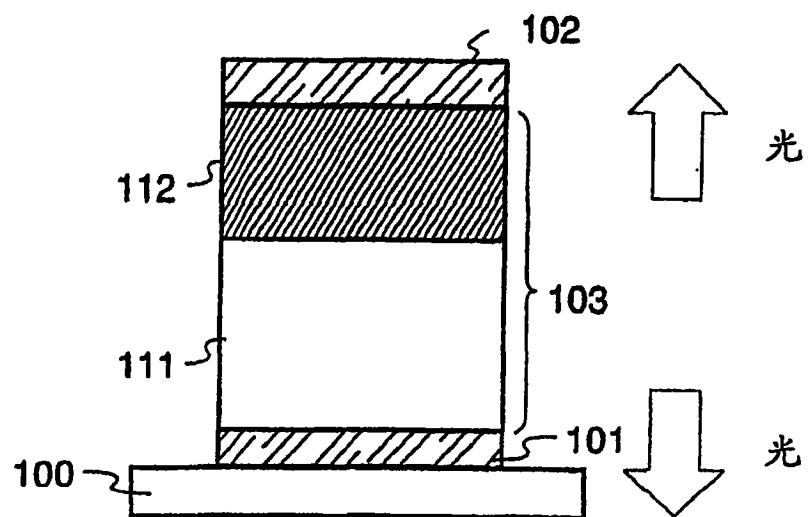


图 3C

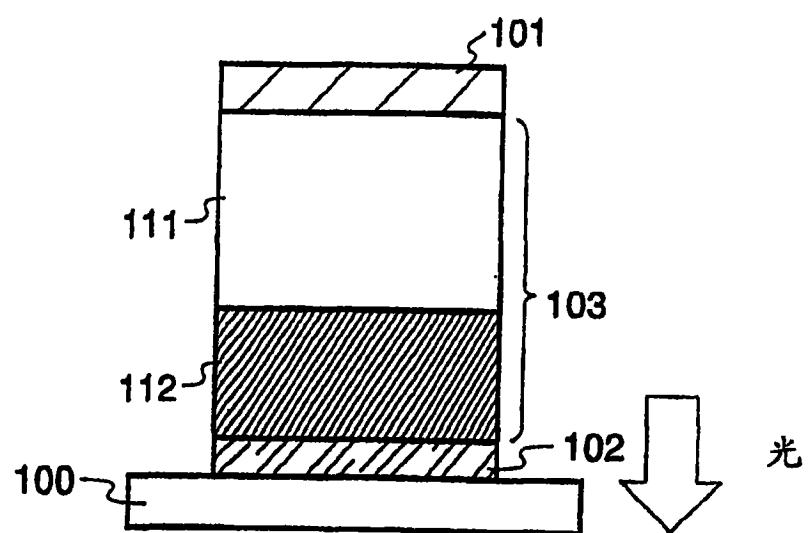


图 4A

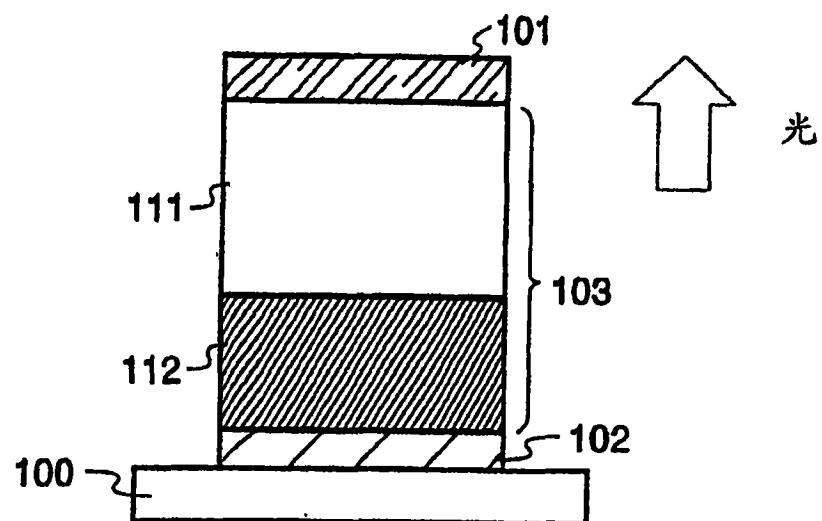


图 4B

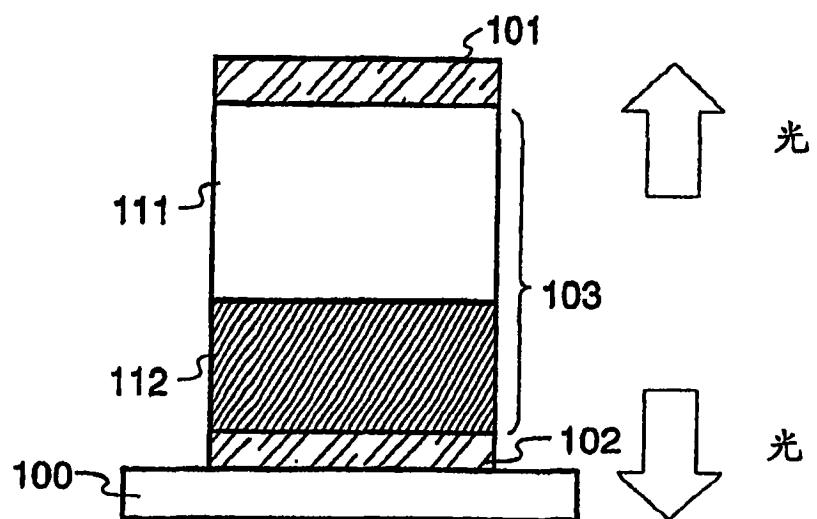


图 4C

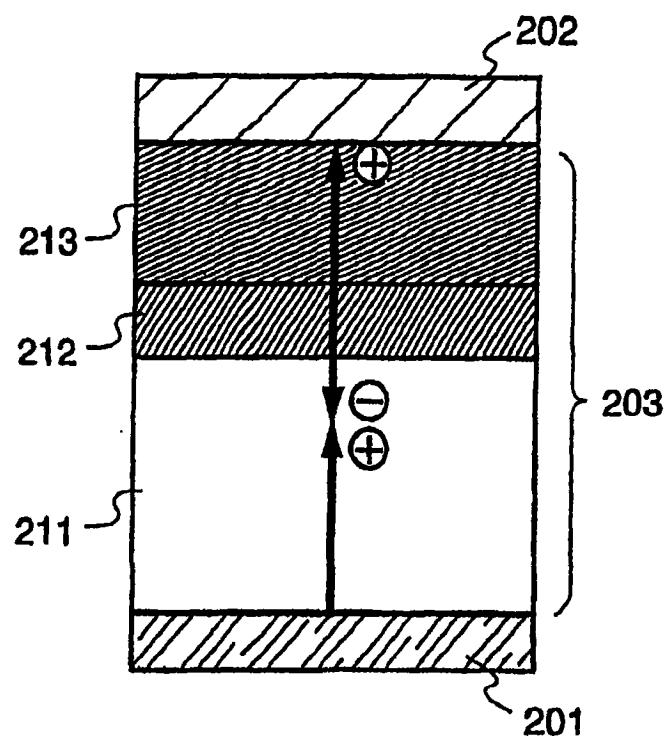


图 5

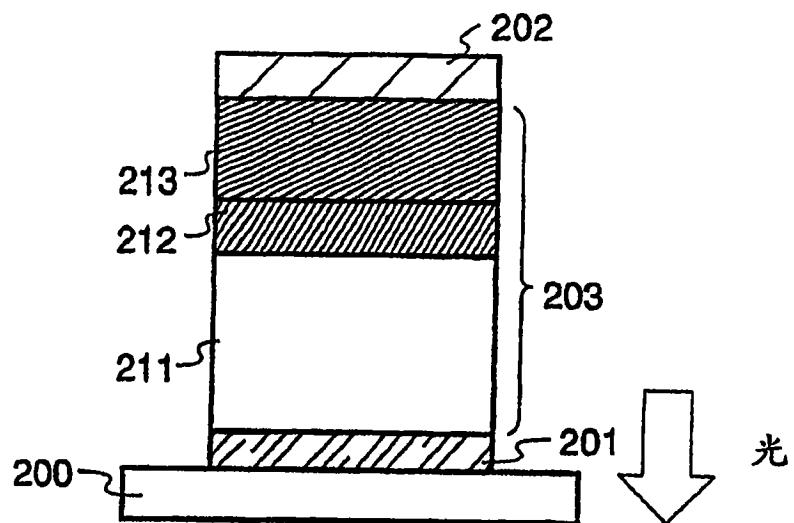


图 6A

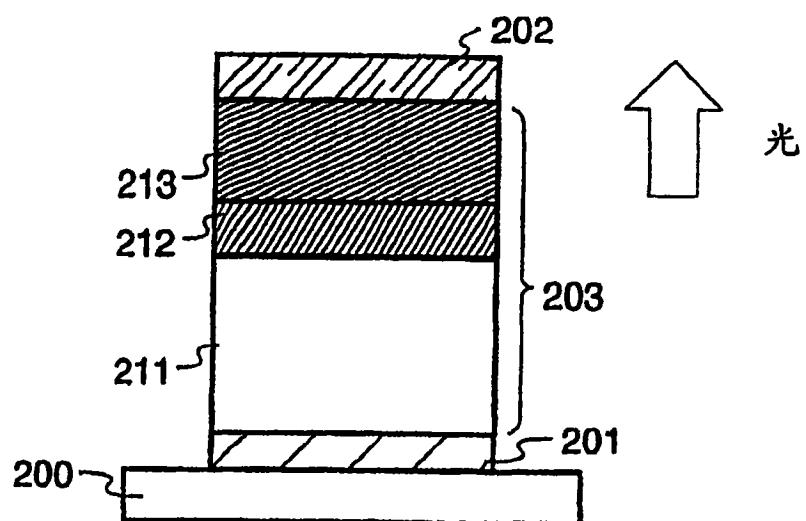


图 6B

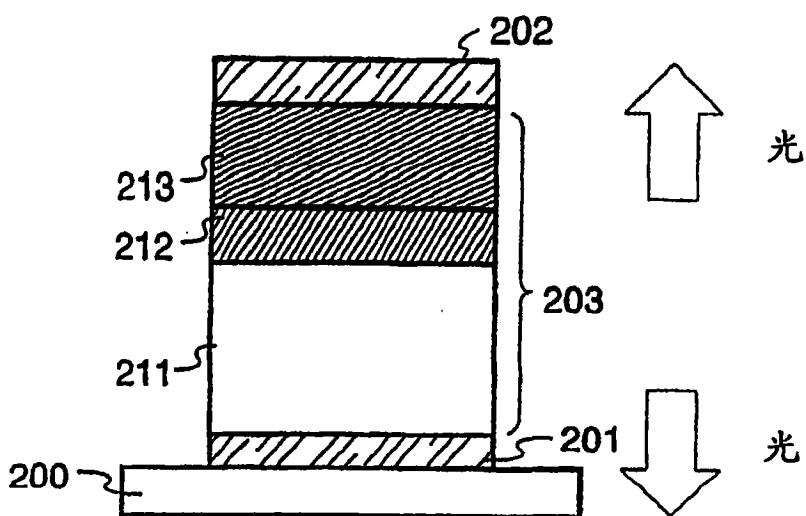


图 6C

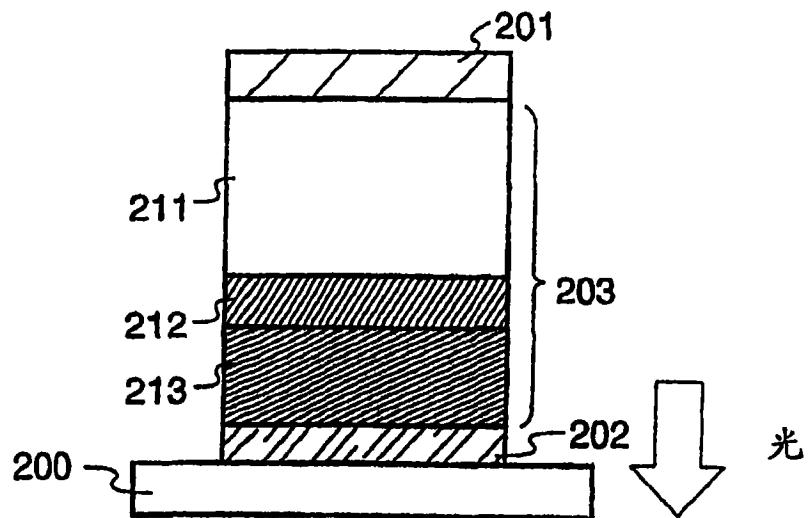


图 7A

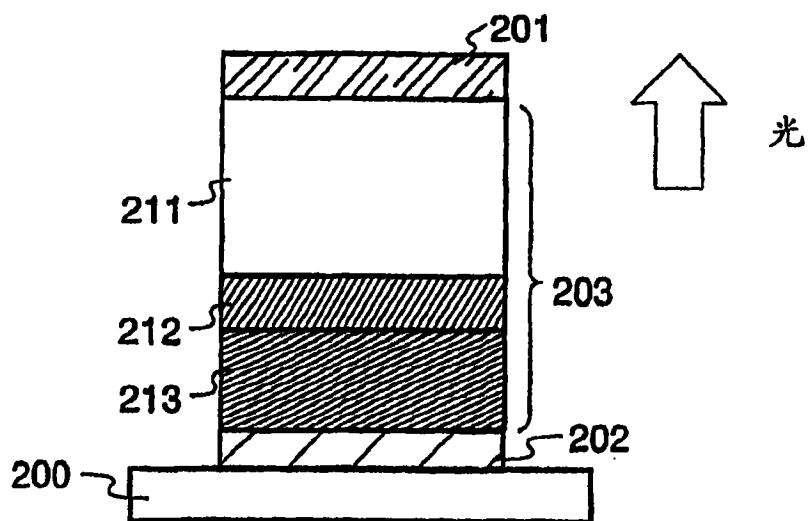


图 7B

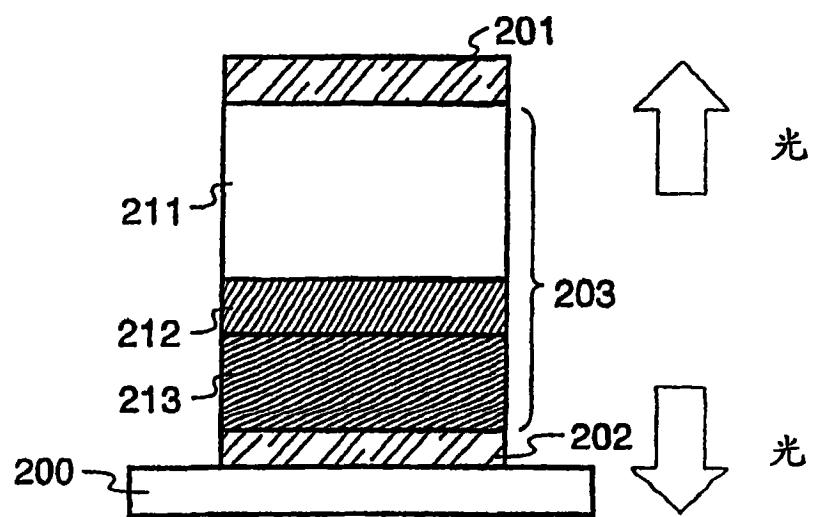


图 7C

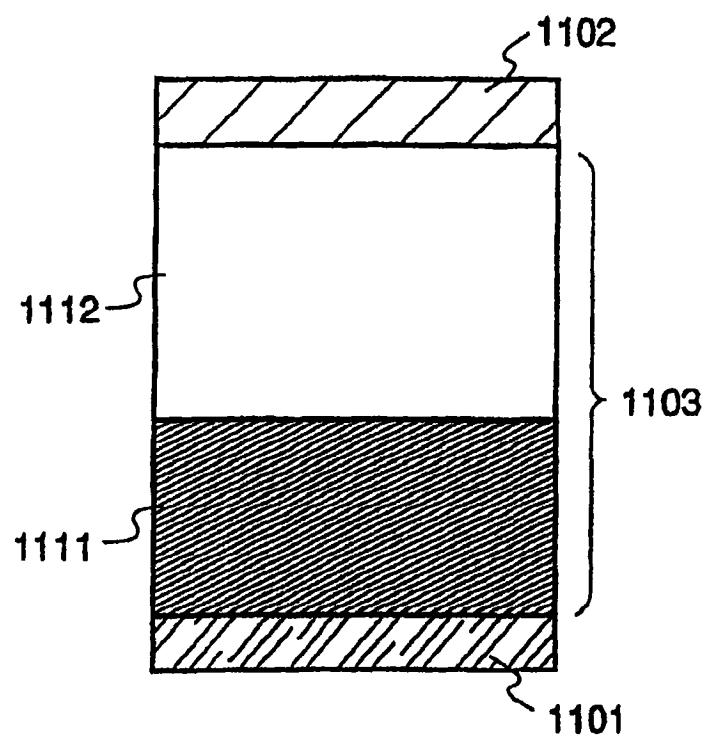


图 8

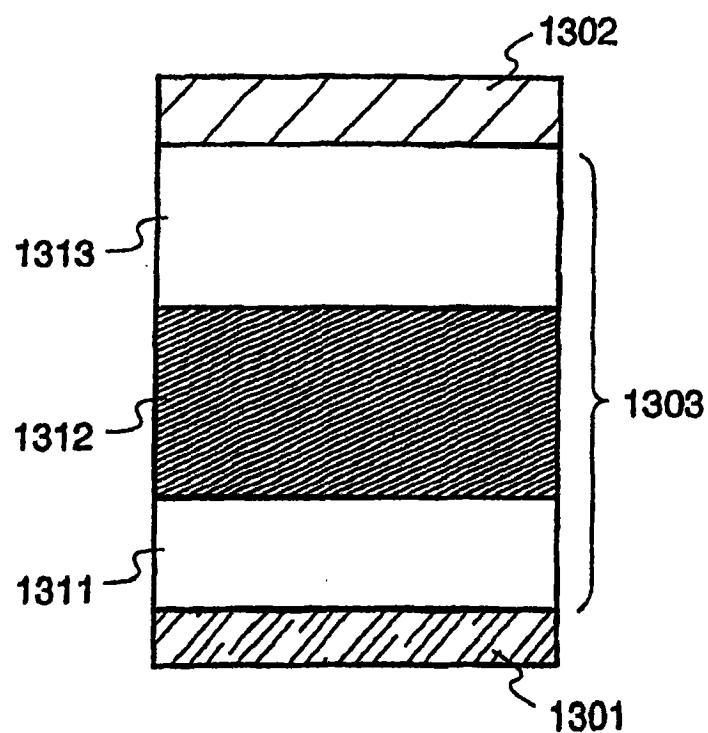


图 9

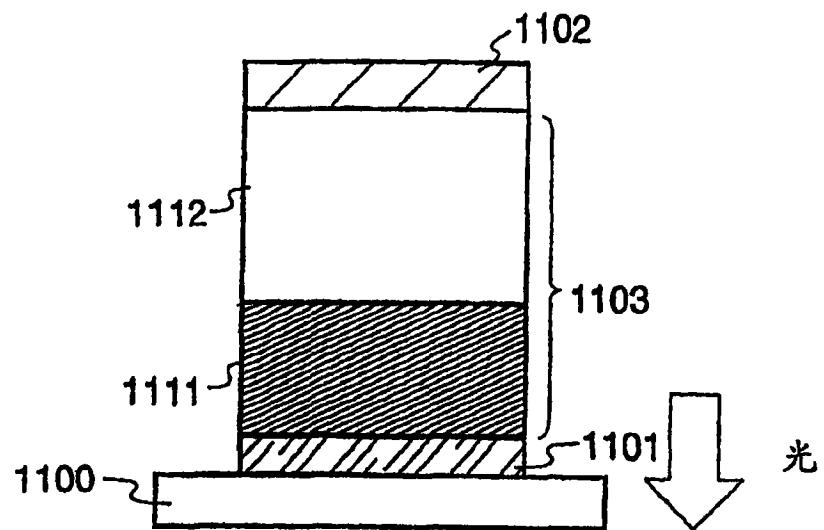


图 10A

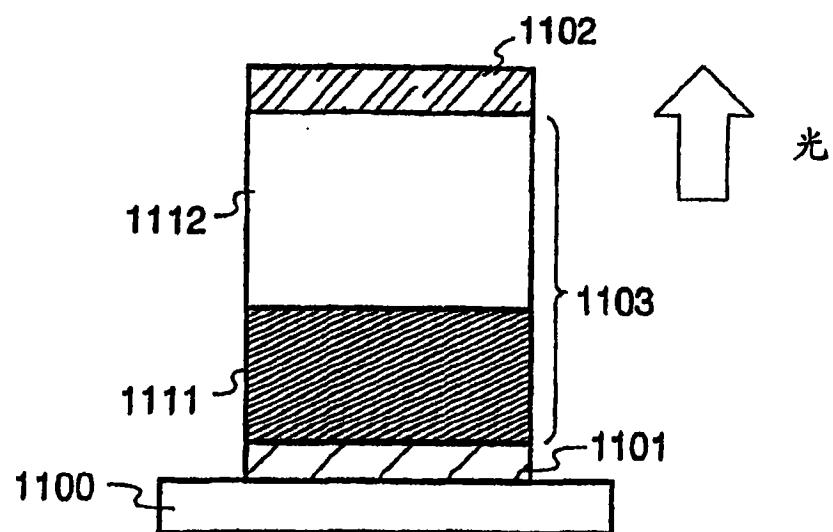


图 10B

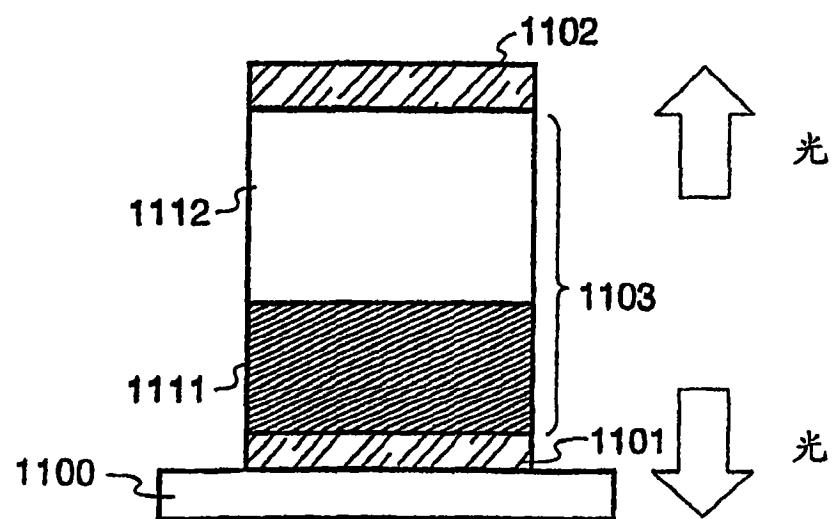


图 10C

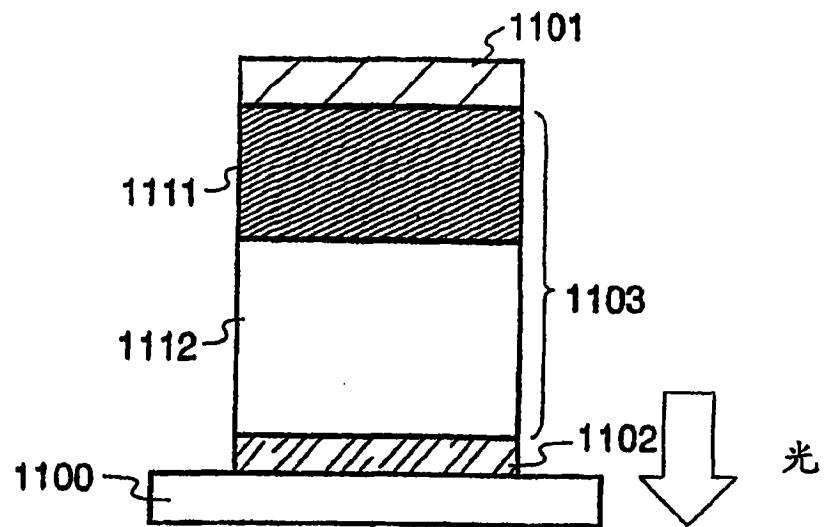


图 11A

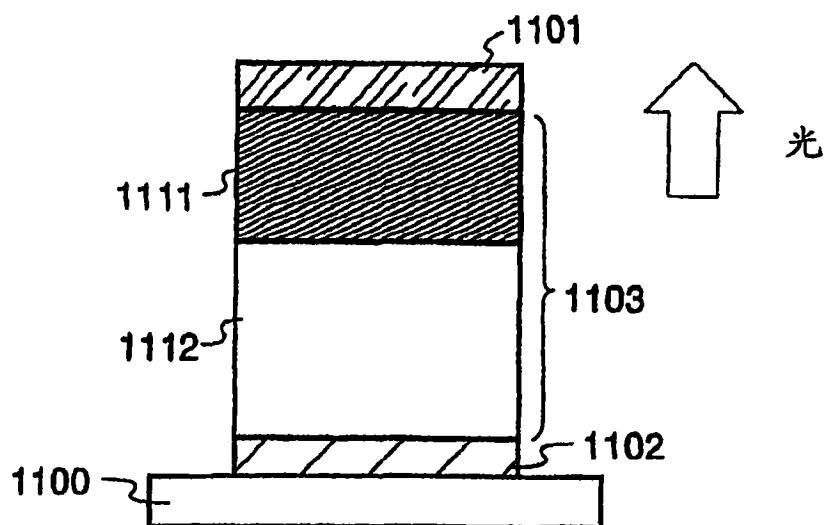


图 11B

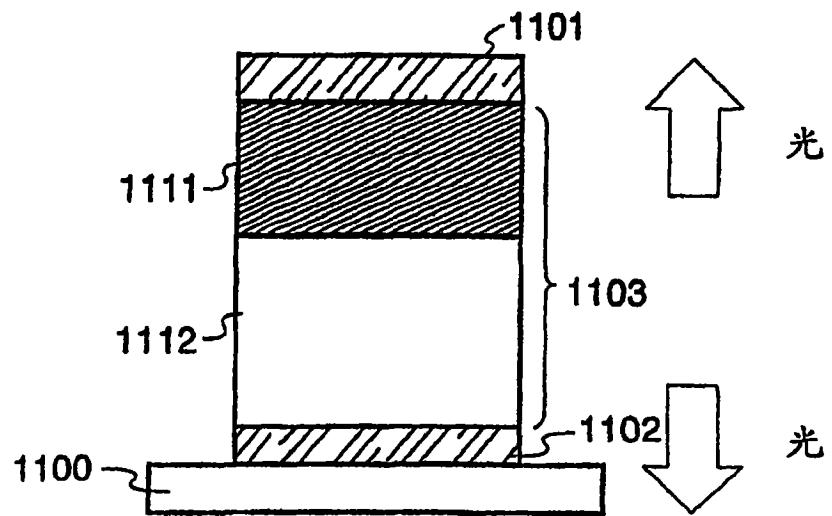


图 11C

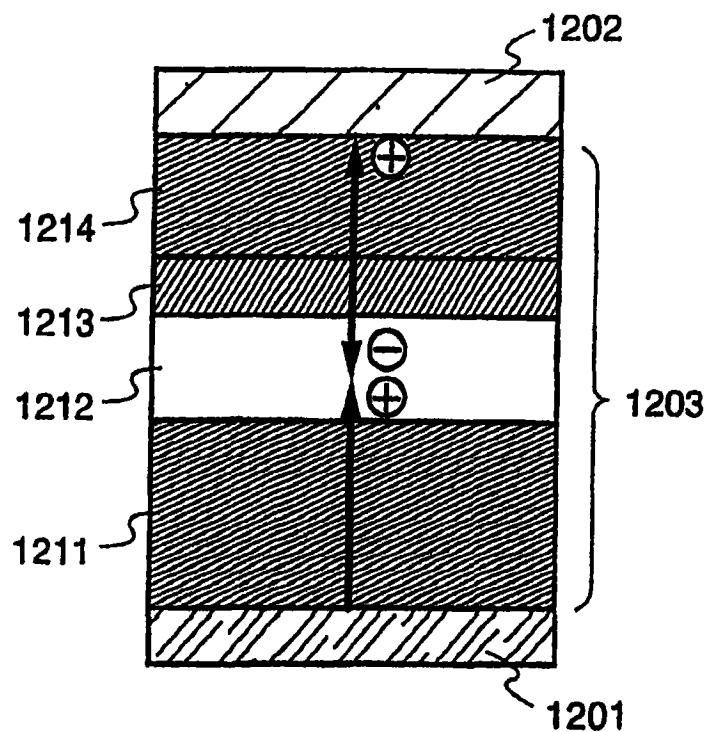


图 12

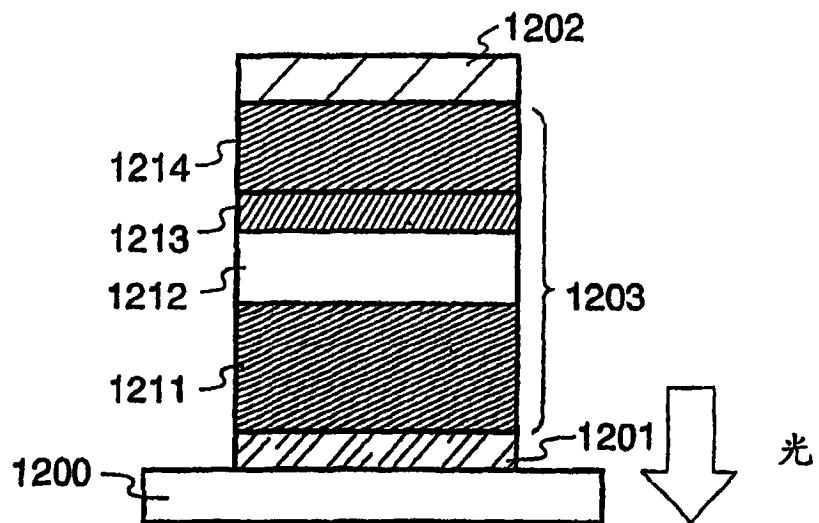


图 13A

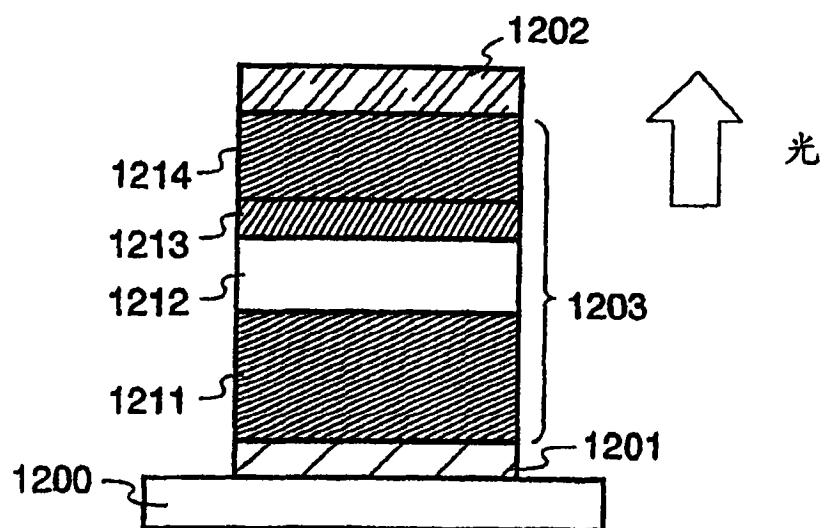


图 13B

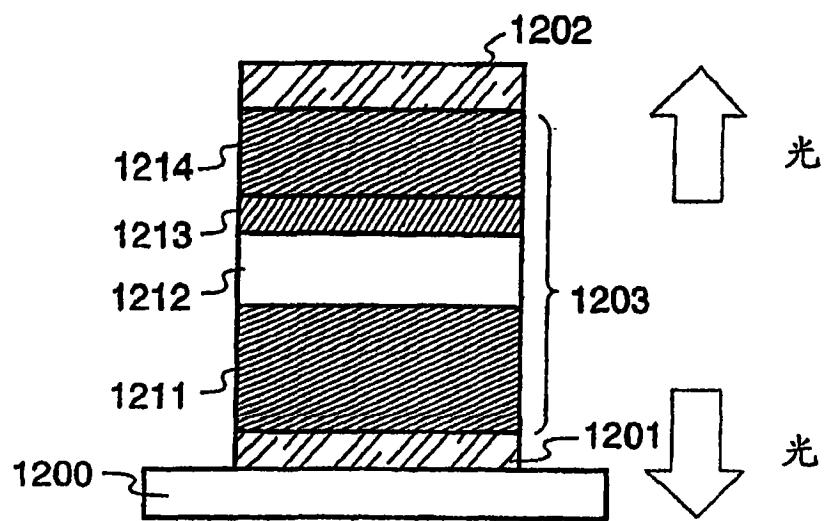


图 13C

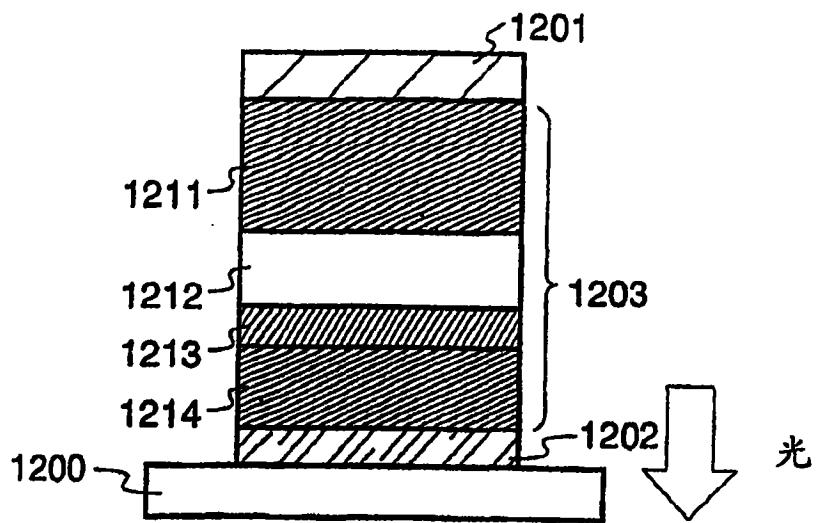


图 14A

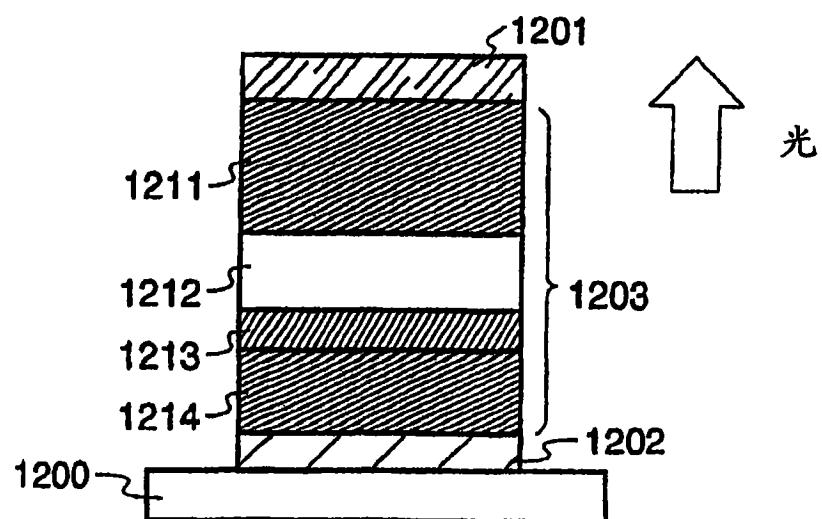


图 14B

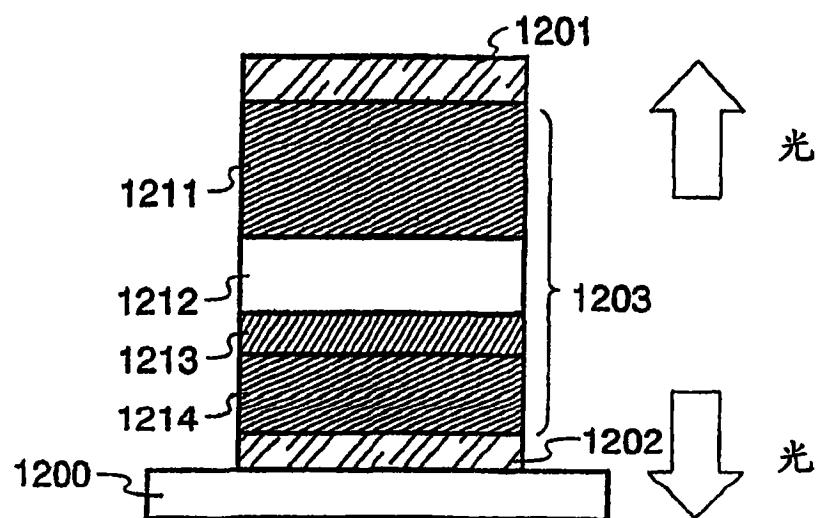


图 14C

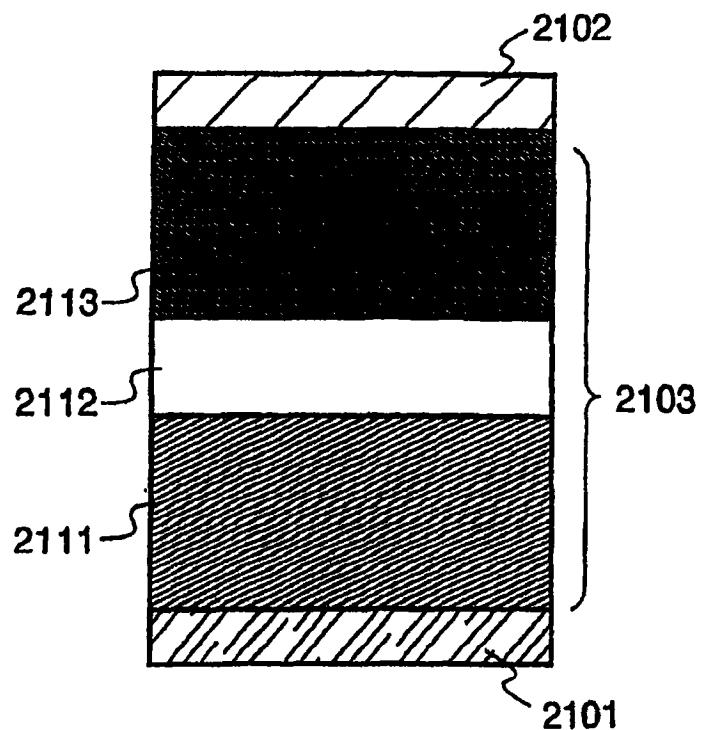


图 15

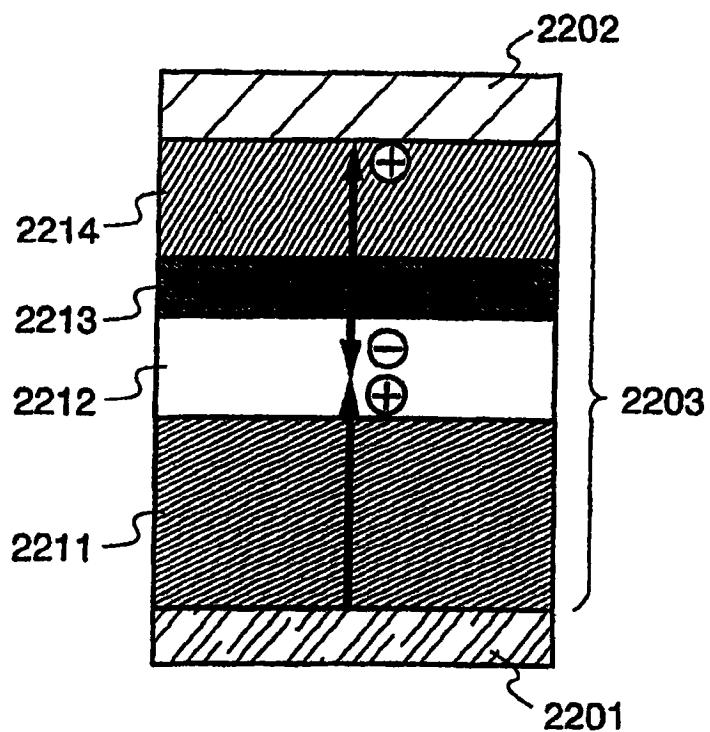


图 16

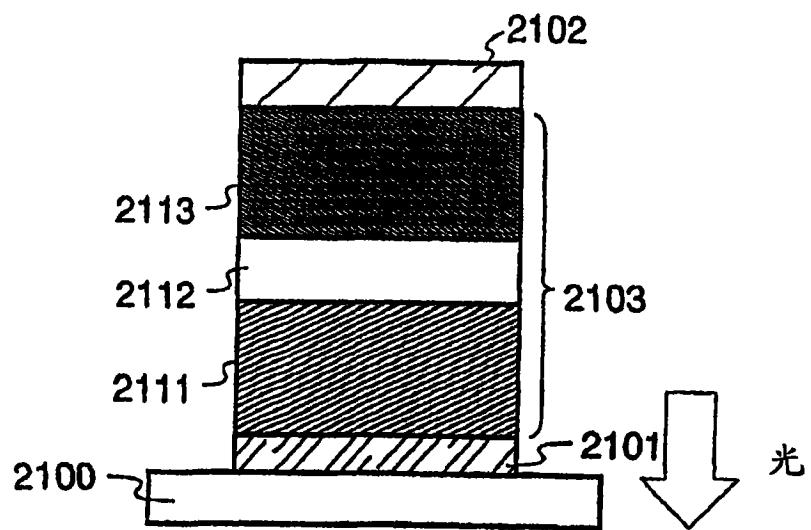


图 17A

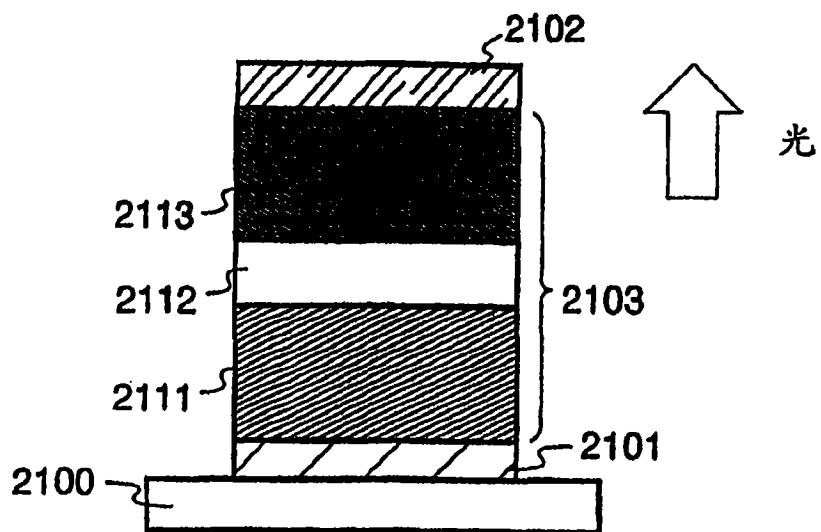


图 17B

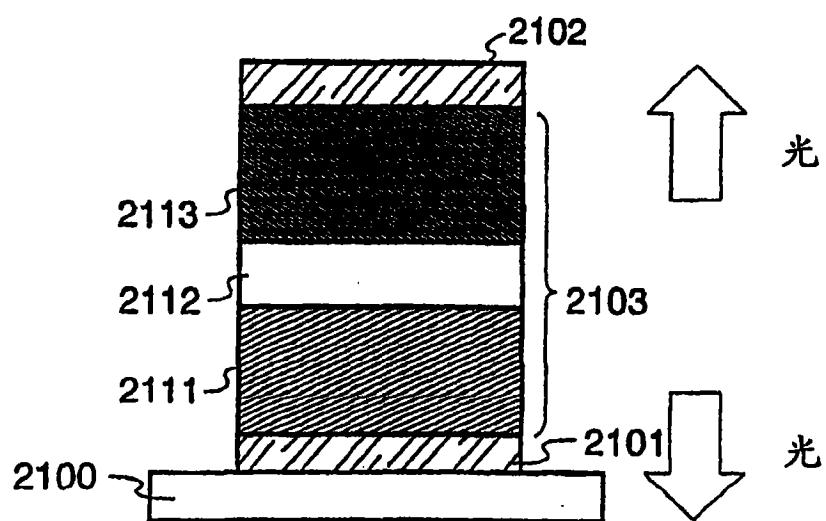


图 17C

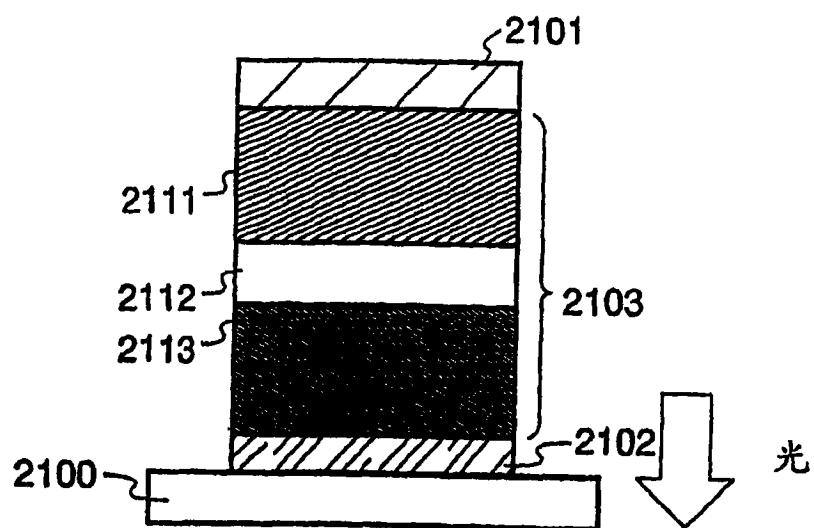


图 18A

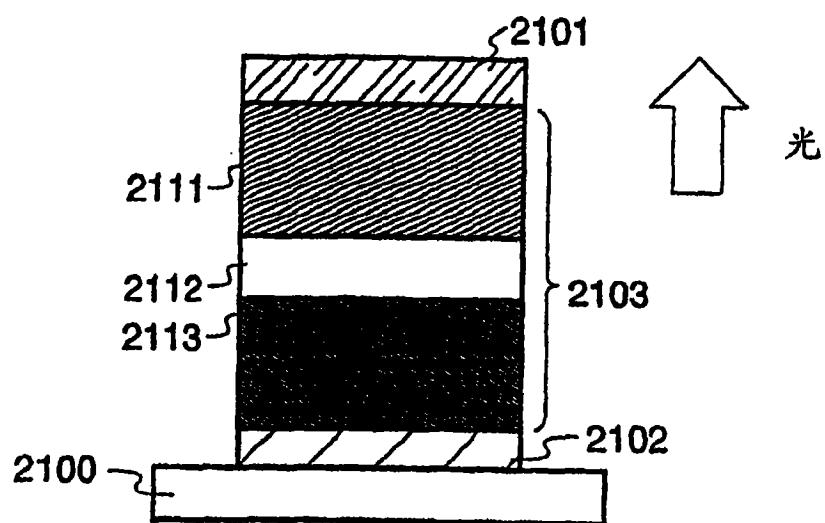


图 18B

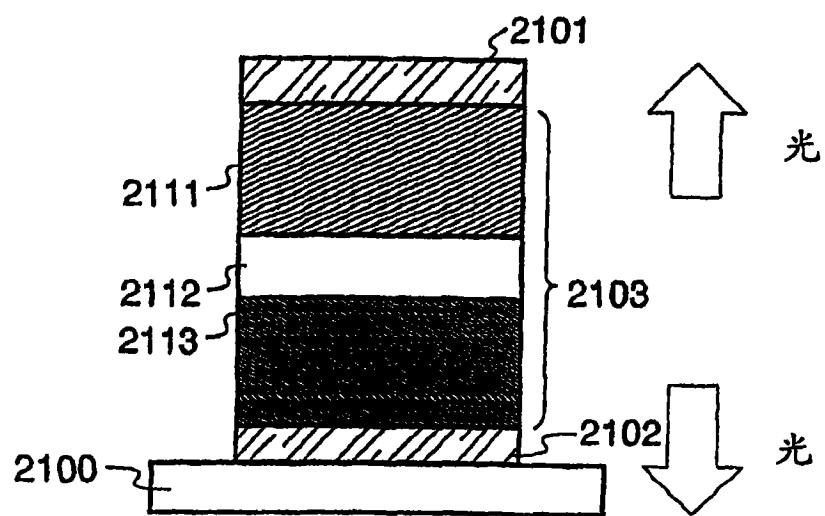


图 18C

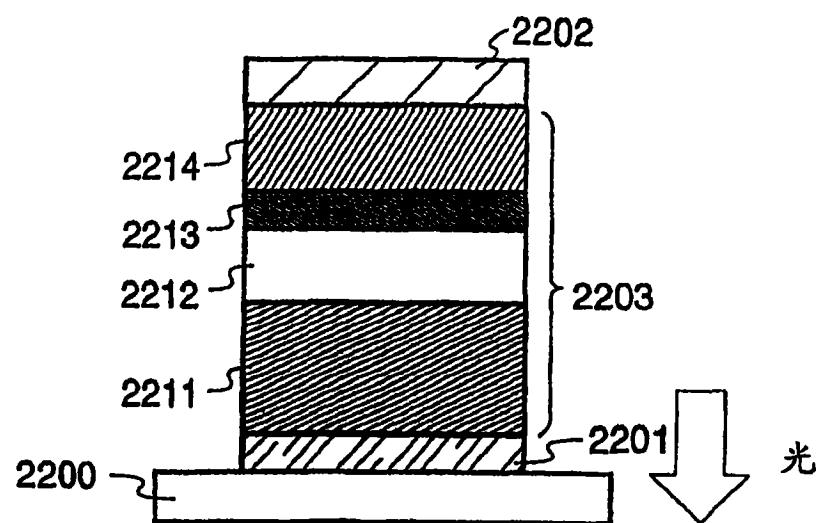


图 19A

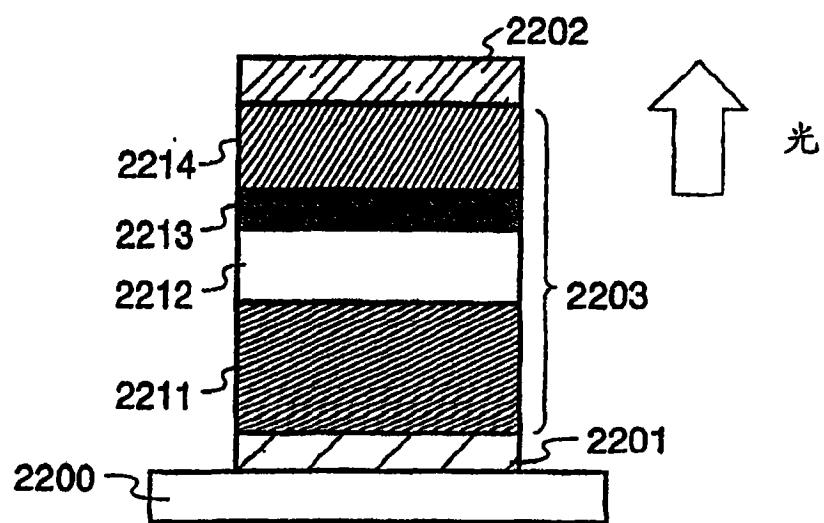


图 19B

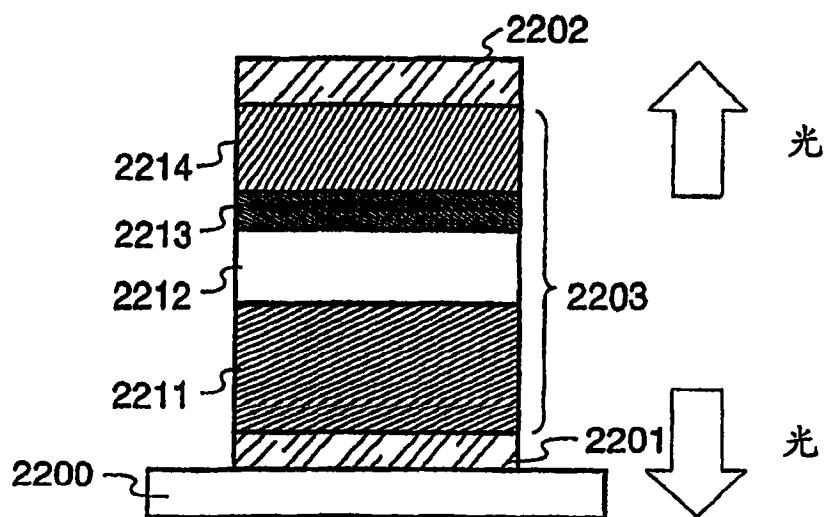


图 19C

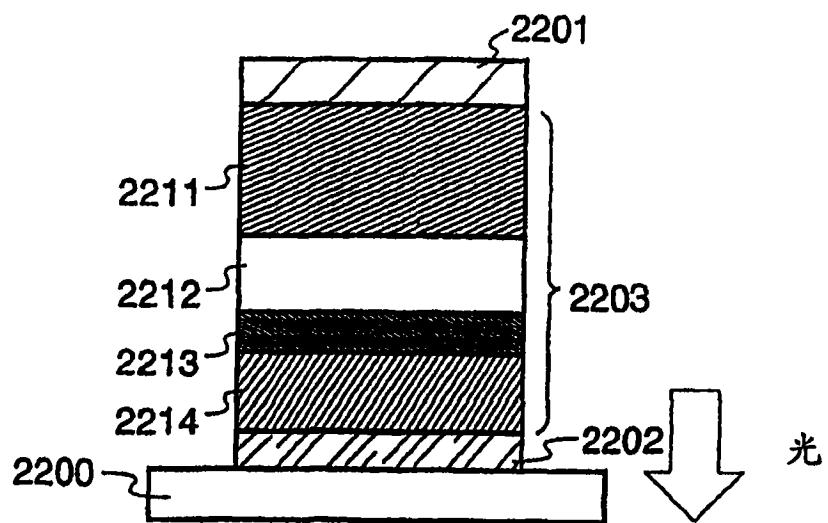


图 20A

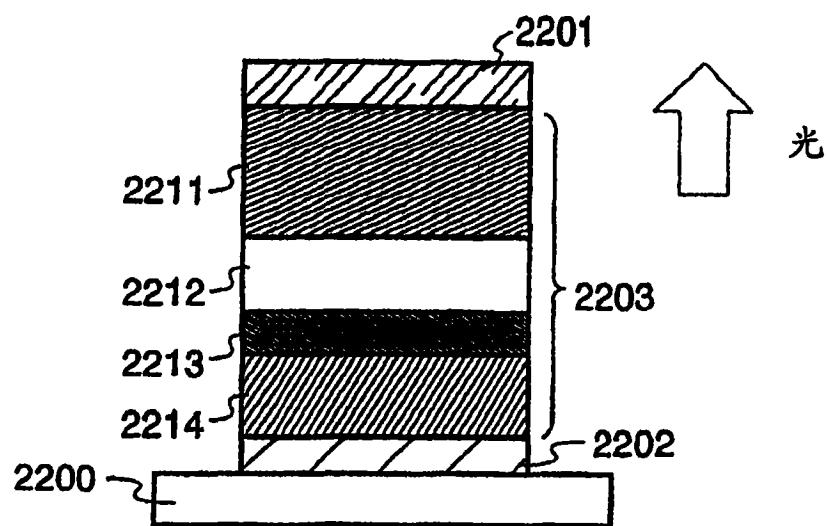


图 20B

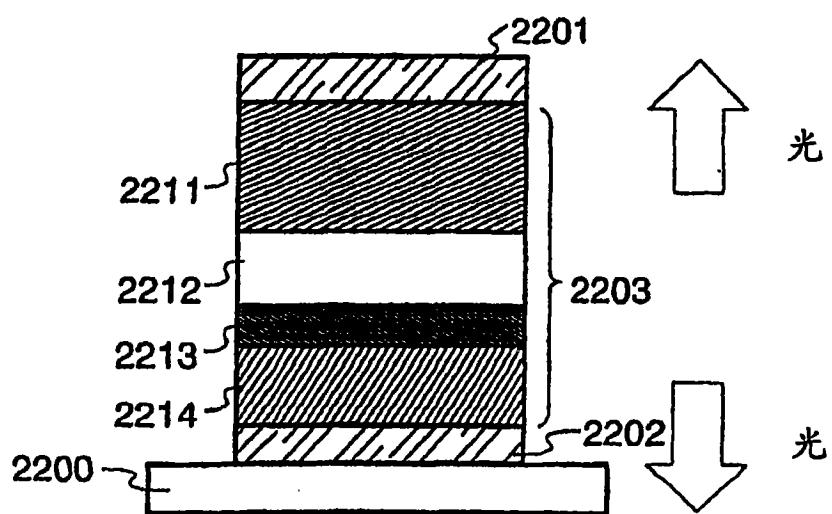


图 20C

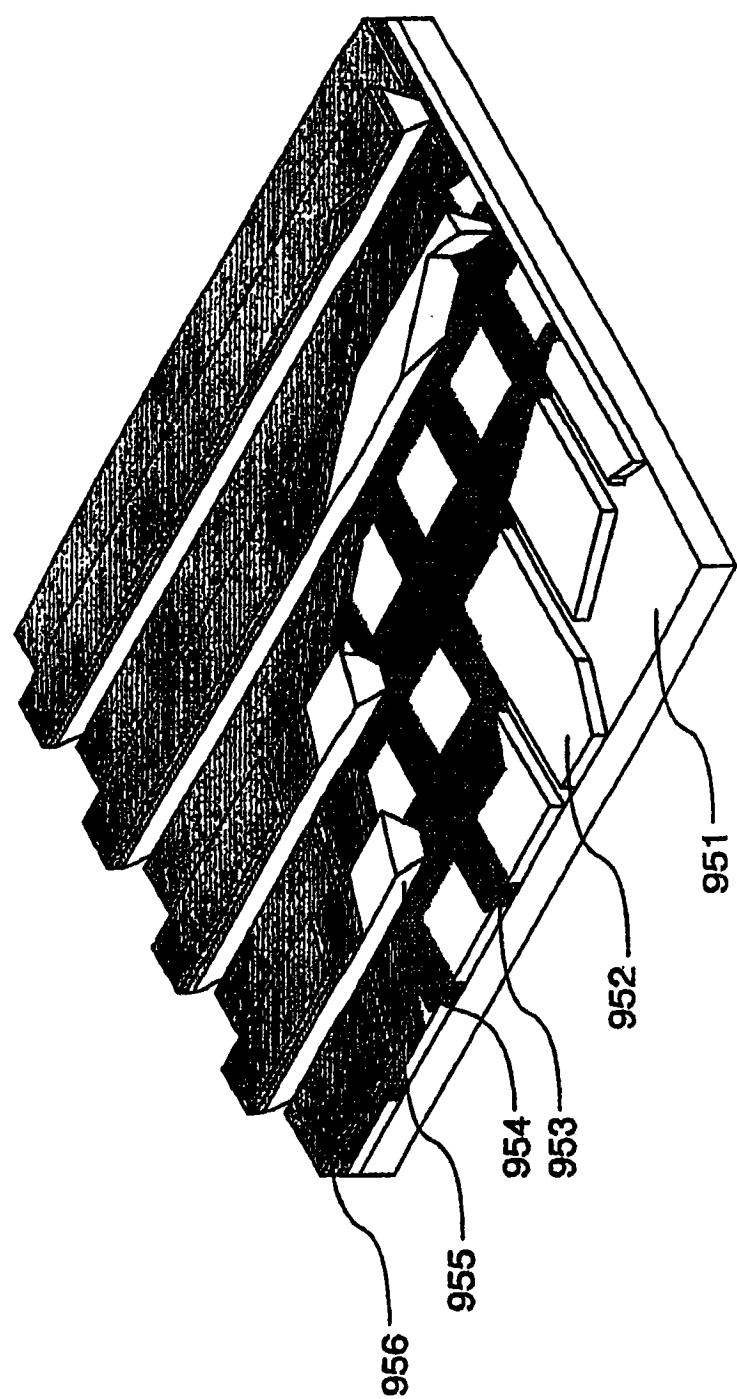


图 21

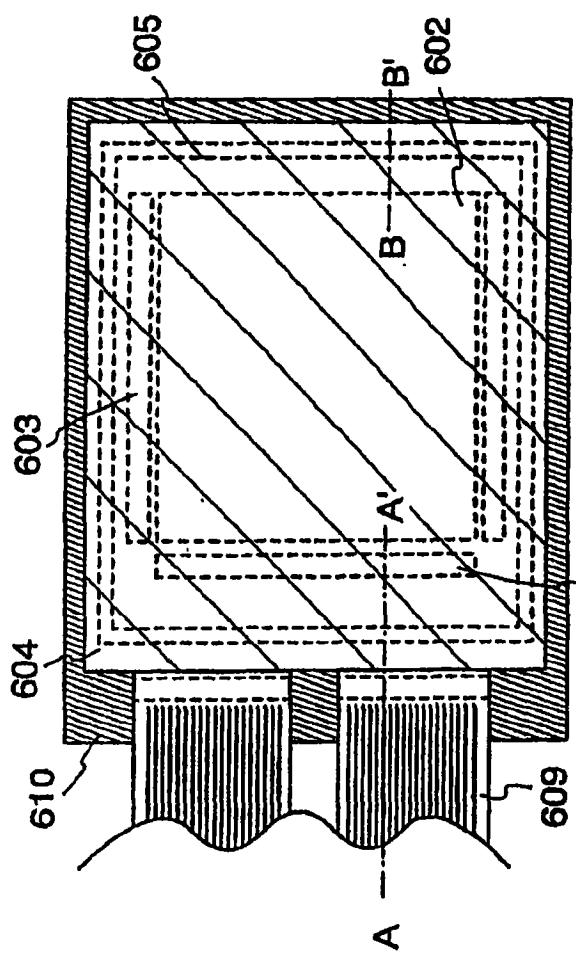
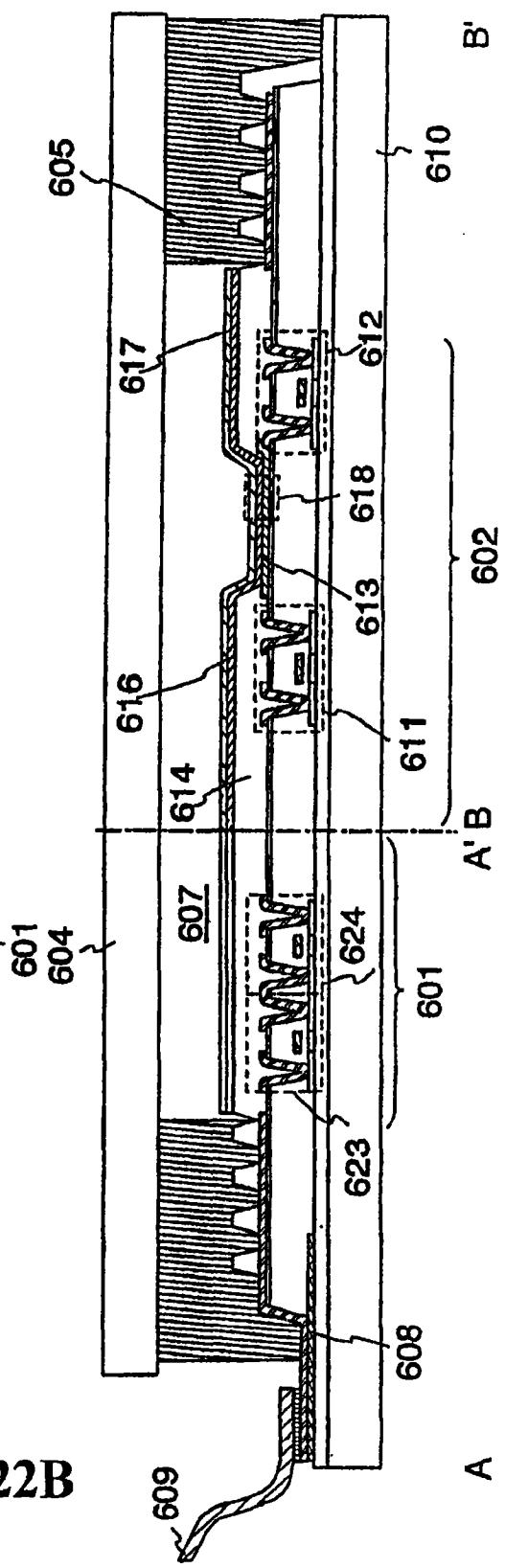


图 22A

图 22B



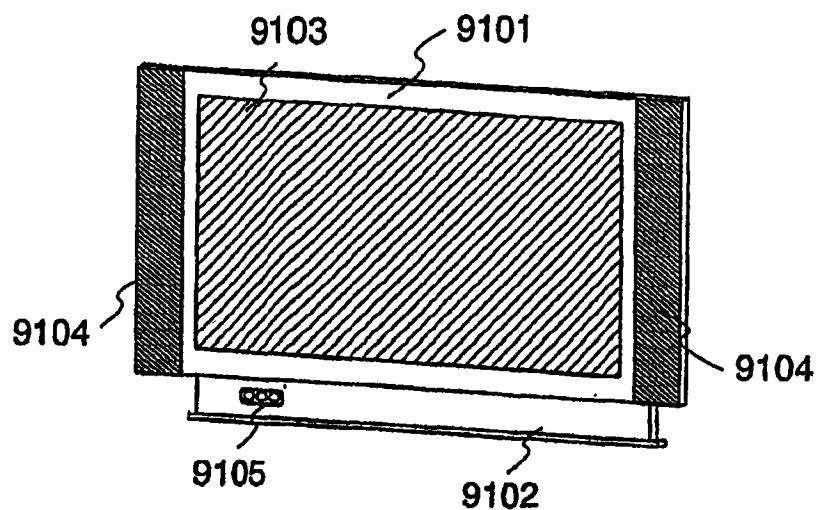


图 23A

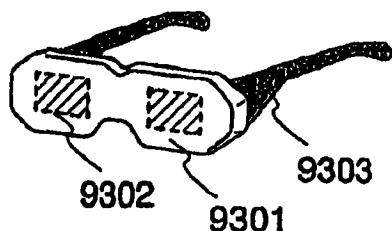
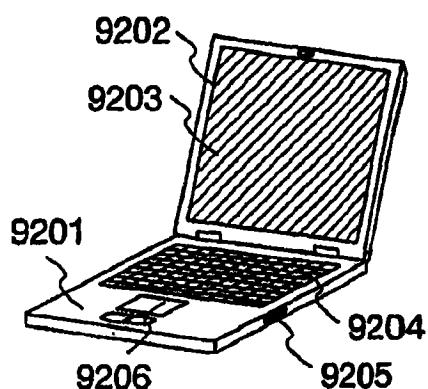


图 23C

图 23B

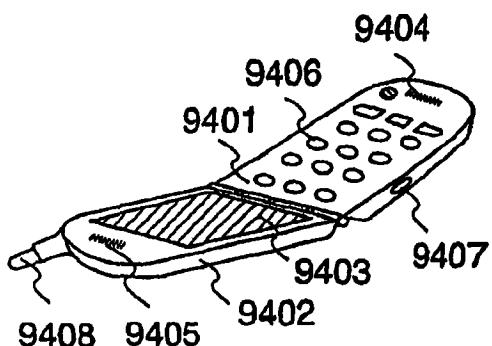


图 23D

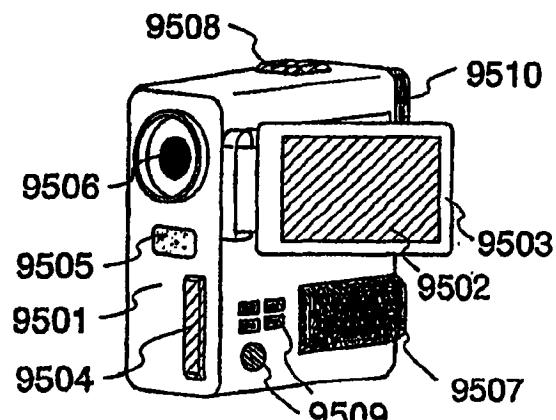


图 23E

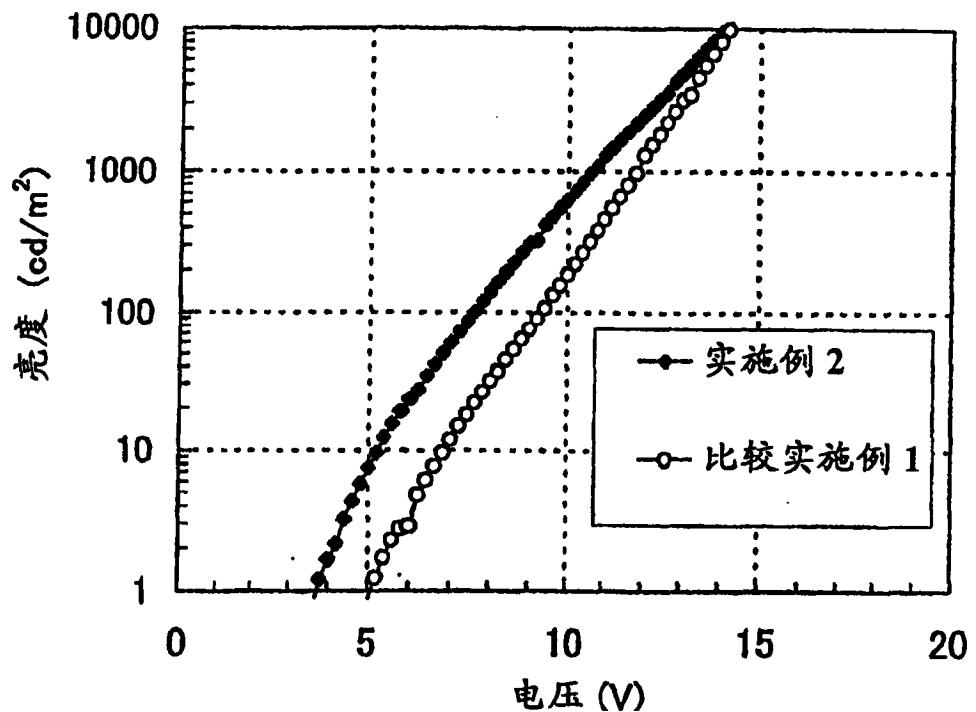


图 24

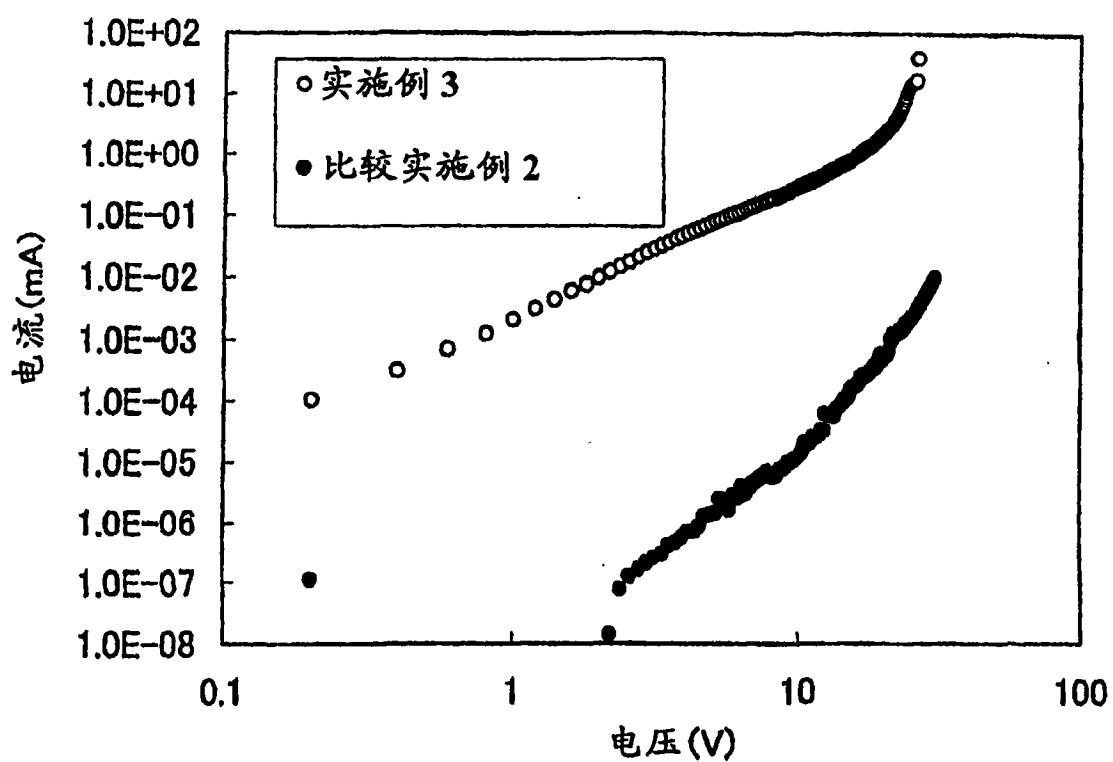


图 25

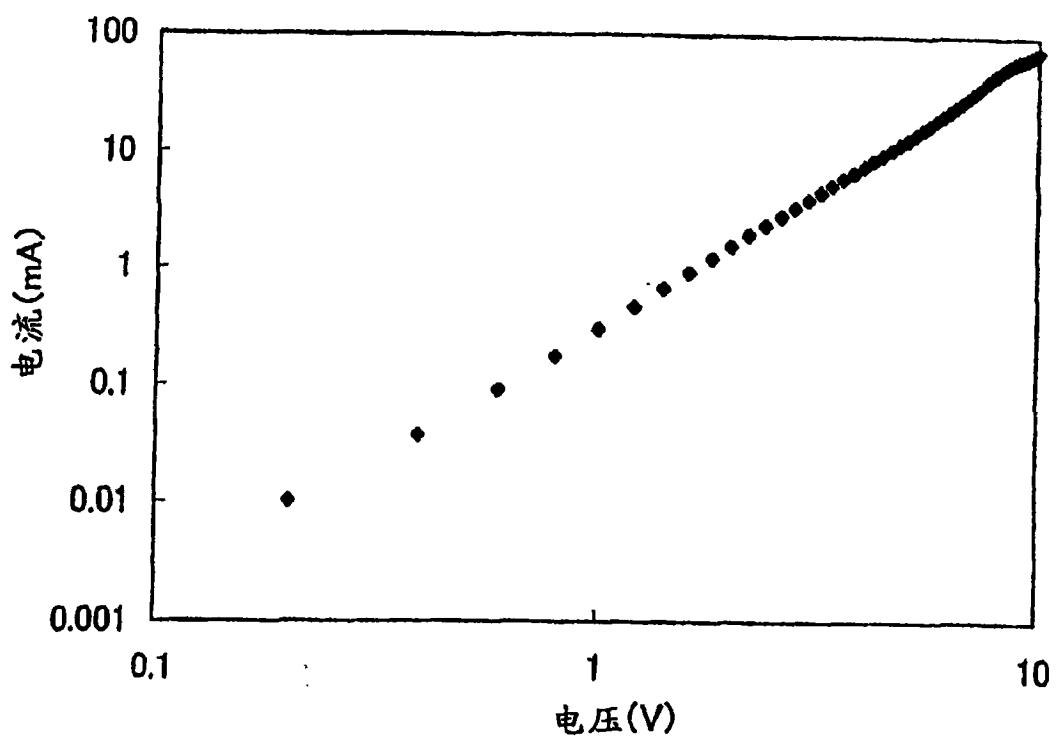


图 26A

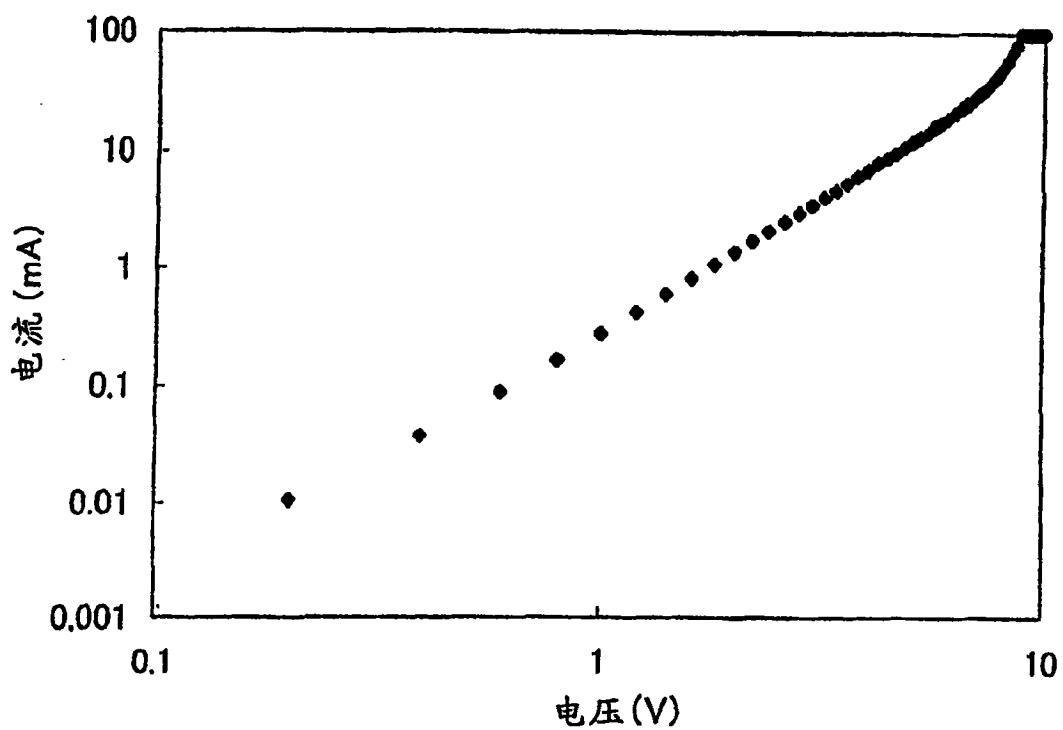


图 26B

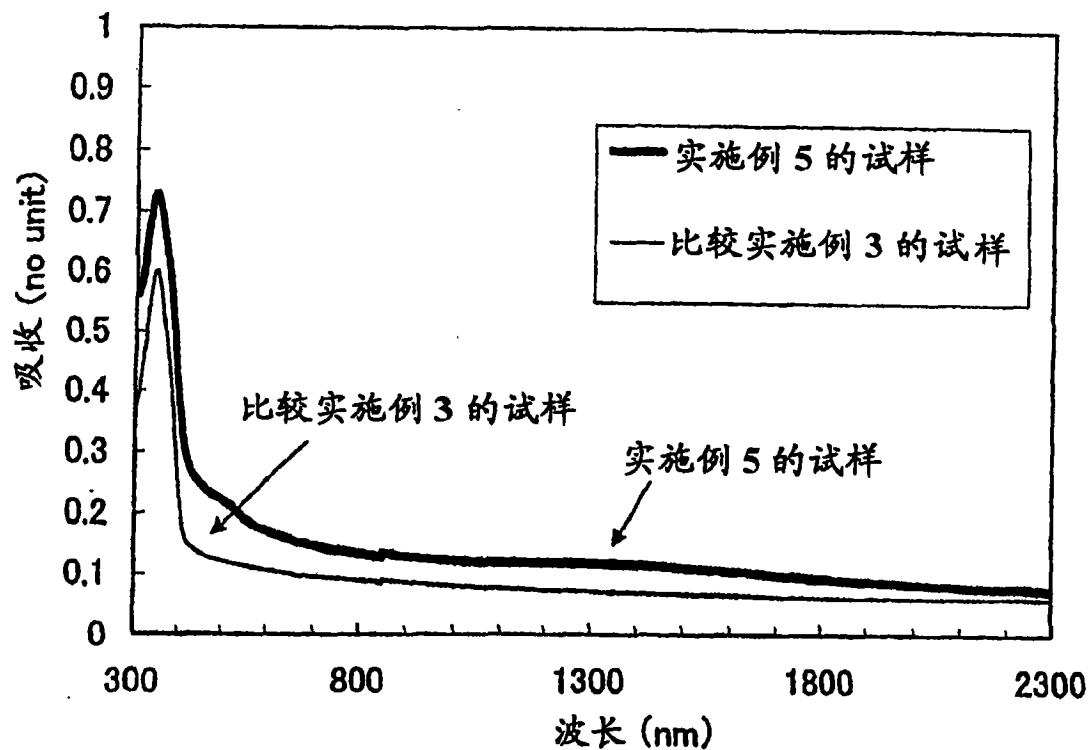


图 27A

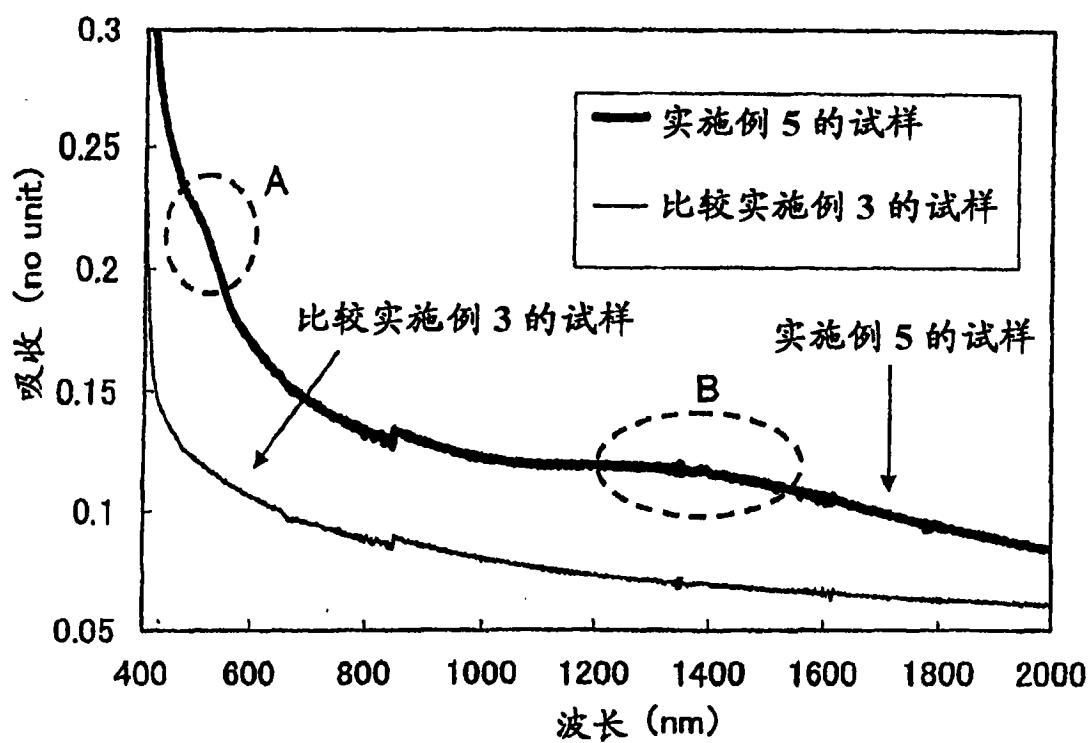


图 27B

专利名称(译)	复合材料、使用所述复合化合物的发光元件和发光器件以及所述发光元件的制造方法		
公开(公告)号	CN101851499B	公开(公告)日	2014-09-24
申请号	CN201010142556.6	申请日	2005-12-02
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社半导体能源研究所		
申请(专利权)人(译)	株式会社半导体能源研究所		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社半导体能源研究所		
[标]发明人	濑尾哲史 下垣智子 安部宽子 高须贵子 野村亮二		
发明人	濑尾哲史 下垣智子 安部宽子 高须贵子 野村亮二		
IPC分类号	C09K11/06 C09K11/69 C09K11/67 C09K11/66 C09K11/08 C09K11/02 H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5052 H01B1/12 C09J133/10 H01L2251/5315 H01L51/0062 H01B1/127 H01L51/0042 H01L51/0035 H01L51/5012 H01L51/0043 H01L51/004		
代理人(译)	林毅斌		
审查员(译)	张丹		
优先权	2004353450 2004-12-06 JP 2004353452 2004-12-06 JP 2004353449 2004-12-06 JP		
其他公开文献	CN101851499A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种具有高传导性的复合材料、使用所述复合材料的发光元件和发光器件。此外，本发明提供了一种适于大量生产的发光元件的制造方法。本发明的发光元件包含在一对电极之间包含发光物质的层。包含发光物质的层含有包含有机化合物和对所述有机化合物显示给电子性能的无机化合物的复合材料。由于本发明的发光元件包含通过有机化合物和无机化合物组合制成的复合材料，因此其载流子注入性能、载流子传输性能和传导性优异，因此，可降低驱动电压。

