



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510088559.5

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100512580C

[22] 申请日 2005.8.4

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[21] 申请号 200510088559.5

代理人 刘维升 邹雪梅

[30] 优先权

[32] 2004.8.4 [33] JP [31] 227734/04

[73] 专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 熊木大介 濑尾哲史

[56] 参考文献

CN1620212A 2005.5.25

US6674098B1 2004.1.6

US6172459B1 2001.1.9

CN1447629A 2003.10.8

审查员 王 鹏

权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图 23 页

[54] 发明名称

发光元件、显示器件及电子器具

[57] 摘要

本发明提供一种具有驱动电压比较低的结构的发光元件和驱动电压随时间升高少的发光元件。另外，本发明提供一种驱动电压和驱动电压随时间升高小并且可耐长期使用的显示器件。发光元件中接触电极的层是含 P-型半导体的层或空穴发生层，例如，含具有电子接受性质的材料的有机化合物层。发光层被夹在空穴发生层之间，并且电子发生层被夹在发光层与阳极侧空穴发生层之间。

1. 一种发光元件，包含：

阳极和阴极；

第一层，在阳极之上并与其接触，所述第一层发生空穴；

第二层，介于阳极与阴极之间，所述第二层发生空穴并接触阴极；

第三层，介于第一层与第二层之间，所述第三层包括发光材料；以及

第四层，介于第二层和第三层之间，所述第四层发生电子；

其中所述第一层和第二层包含氧化钒、氧化钼、氧化钴和氧化镍中的一种。

2. 一种发光元件，包含：

阳极和阴极；

第一层，在阳极之上并与其接触，所述第一层包括第一 P-型半导体金属氧化物；

第二层，在阴极之上并与其接触，所述第二层包括第二 P-型半导体金属氧化物；

第三层，介于第一层与第二层之间，所述第三层包括发光材料；以及

第四层，介于第二层和第三层之间，所述第四层包括 N-型半导体材料。

3. 一种发光元件，包含：

阳极和阴极；

第一层，在阳极之上并与其接触，所述第一层包括 P-型半导体金属氧化物；

第二层，在阴极之上并与其接触，所述第二层包括 P-型半导体金属氧化物；

第三层，介于第一层与第二层之间，所述第三层包括发光材

料;以及

第四层，介于第二层和第三层之间，所述第四层包括N-型半导体材料。

4. 权利要求2的发光元件，

其中第一P-型半导体金属氧化物和第二P-型半导体金属氧化物每一种是至少一种选自氧化钒、氧化钼、氧化钴和氧化镍的化合物。

5. 权利要求3的发光元件，

其中P-型半导体金属氧化物是至少一种选自氧化钒、氧化钼、氧化钴和氧化镍的化合物。

6. 权利要求2的发光元件，

其中N-型半导体材料是N-型半导体金属氧化物。

7. 权利要求3的发光元件，

其中N-型半导体材料是N-型半导体金属氧化物。

8. 权利要求2的发光元件，

其中N-型半导体材料是至少一种选自氧化锌、硫化锌、硒化锌和氧化钛的化合物。

9. 权利要求3的发光元件，

其中N-型半导体材料是至少一种选自氧化锌、硫化锌、硒化锌和氧化钛的化合物。

10. 一种发光元件，包含：

阳极和阴极；

第一层，介于阳极与阴极之间，所述第一层包括具有空穴运输性质的第一有机化合物和具有，对第一有机化合物而言，电子接受性质的第一材料；

第二层，介于阳极与阴极之间，所述第二层包括具有空穴运输性质的第二有机化合物和具有，对第二有机化合物而言，电子接受性质的第二材料；

第三层，介于第一层与第二层之间，所述第三层包括发光材料;以及

第四层，介于第二层和第三层之间，所述第四层包括具有电子运输性质的第四有机化合物和具有对于第四有机化合物而言给予电子性质的第三材料；

其中所述第二层与阴极接触。

11. 一种发光元件，包含：

阳极和阴极；

第一层，介于阳极与阴极之间，所述第一层包括具有空穴运输性质的第一有机化合物和具有，对第一有机化合物而言，电子接受性质的第一材料；

第二层，介于阳极与阴极之间，所述第二层包括具有空穴运输性质的第一有机化合物和具有，对第一有机化合物而言，电子接受性质的第一材料；

第三层，介于第一层与第二层之间，所述第三层包括发光材料；以及

第四层，介于第二层和第三层之间，所述第四层包括具有电子运输性质的第二有机化合物和具有对于第二有机化合物而言给予电子的性质的第二材料；

其中所述第二层与阴极接触。

12. 权利要求 10 的发光元件，

其中第三材料包括碱金属、碱土金属和稀土金属之一。

13. 权利要求 11 的发光元件，

其中第二材料包括碱金属、碱土金属和稀土金属之一。

14. 权利要求 10 的发光元件，

其中第一材料和第二材料每一个是 P-型金属氧化物。

15. 权利要求 11 的发光元件，

其中第一材料是 P-型金属氧化物。

---

## 发光元件、显示器件及电子器具

### 技术领域

本发明涉及由两个电极之间夹着含发光材料的薄膜组成并通过施加电流发光的发光元件。再有，本发明涉及采用该发光元件的显示器件和电子器具。

### 背景技术

采用自发光式，即，当施加电流时本身能发光，的薄膜发光元件的显示器已取得广泛发展。

此种薄膜发光元件通过将电极连接到采用有机化合物和无机化合物之一或二者成形的单层或多层薄膜上并加上电流，便能发光。此种薄膜发光元件预计将减少能耗、占据空间较小和增加可见度，因此其市场预计还将进一步扩展。

现已能够通过将发光元件每一层的功能细分，制成多层结构元件从而制造出比以往发光效率更高的元件(例如，参见参考文献 1:《应用物理通讯》，卷 51，第 12 期，913-915(1987)，C.W. Tang 等人)。

一种具有多层结构的薄膜发光元件具有发光层合体，被夹在阳极和阴极之间。该发光层合体包含空穴注入层、空穴运输层、发光层、电子运输层、电子注入层等。在这些层当中，空穴注入层、空穴运输层、电子运输层和电子注入层不总是使用，具体取决于元件结构。

如上所述发光层合体中的空穴注入层是通过选用一种能比较容易地从金属电极向主要含有机化合物的层中注入空穴的材料成形的。发光层合体中的电子运输层则是选用电子运输性能优异的材料制成的。因此，发光层合体中每一层是通过选用在各自功能上优异的材料成形的。

然而，能比较容易地从电极向主要含有机化合物的材料注入电子的材料，或者能以规定或更高迁移率运输电子的主要含有机化合物的材料非常有限。正如从对材料的限制清楚地看出的，电子从电极注入到主要含有机化合物的层中，本来是很少发生的。这会导致驱动电压随时间急剧升高。

## 发明内容

据此，本发明的目的是提供一种发光元件，其具有驱动电压随时间增加得很少的结构。

另外，本发明的目的是提供一种显示器件，它具有驱动电压低并且驱动电压随时间增加得少以及能耐受长期使用。

按照本发明，在发光元件中接触电极的层是空穴发生层，例如，含有P-型半导体的层或者含有具有电子接受性质的材料的有机化合物层，而发光层则夹在空穴发生层之间，电子发生层成形在阴极侧空穴发生层与发光层之间。这能使得上的驱动电压随时间的增加得少。

一种具有本发明结构之一的发光元件，其包含：一对电极，包括阳极和阴极，用于发生空穴的第一层和第二层，含发光材料的第三层，以及用于发生电子的第四层，其中第三层被夹在第一层和第二层之间，后二层设在二电极之间，其中第四层设在第三层和第二层之间，且其中第二层接触阴极。

一种具有本发明结构之一的发光元件，其包含：一对电极，包括阳极和阴极，包含P-型半导体的第一层和第二层，含发光材料的第三层，以及包含N-型半导体的第四层，其中第三层被夹在第一层和第二层之间，后二层设在二电极之间，其中第四层设在第三层和第二层之间，且其中第二层接触阴极。

一种具有另一种本发明结构的发光元件，其包含：一对电极，包括阳极和阴极，包含第一有机化合物和具有，对第一有机化合物而言，电子接受性质的材料的第一层和第二层，含发光材料的第三层，以及包含第二有机化合物和具有对于第二有机化合物而言电子给予性质的材料的第四层，其中第三层被夹在第一层和第二层之间，后二层设在二电极之间，其中第四层设在第三层和第二层之间，且其中第二层接触阴极。

在一种具有本发明结构的发光元件中，驱动电压随时间的增加可以抑制。

另外，可提供一种显示器件，其中驱动电压随时间增加少并且能耐长期使用。

## 附图说明

在附图中：

图 1 显示一种本发明发光元件；  
图 2 显示一种本发明发光元件；  
图 3 显示一种本发明发光元件；  
图 4 显示一种本发明发光元件；  
图 5A ~ 5E 显示一种制造本发明薄膜发光元件的方法；  
图 6A ~ 6C 显示一种制造本发明薄膜发光元件的方法；  
图 7A 和 7B 显示本发明显示器件的结构的例子；  
图 8A 和 8B 是本发明发光器件的俯视图和断面视图；  
图 9A ~ 9E 显示本发明适用的电子器具的例子；  
图 10A ~ 10C 显示本发明显示器件的结构的例子；  
图 11A ~ 11F 显示本发明显示器件的象素电路的例子；  
图 12 显示本发明显示器件的保护电路的例子；  
图 13 是显示实施方案 1 中的元件的电压-亮度特性的曲线图；  
图 14 是显示实施方案 1 中的元件的电压-电流特性的曲线图；  
图 15 是显示实施方案 2 中的元件的电压-亮度特性的曲线图；  
图 16 是显示实施方案 2 中的元件的电流密度-亮度特性的曲线图；  
图 17 是显示实施方案 2 中的元件的电压-电流特性的曲线图；  
图 18 是显示实施方案 2 中的元件的电压随时间变化的曲线图；  
图 19 是显示实施方案 2 中的元件的亮度随时间变化的曲线图；  
图 20 是显示实施方案 3 中的元件的电压-亮度特性的曲线图；  
图 21 是显示实施方案 3 中的元件的电压-电流特性的曲线图；  
图 22A ~ 22C 显示包含  $\alpha$ -NPD 和氧化钼的复杂材料的吸收光谱；  
图 23A ~ 23C 显示包含 DNTPD 和氧化钼的复杂材料的吸收光谱；  
图 24 是显示光学距离和电流效率之间的关系的图；以及  
图 25 是显示光学距离和发光光谱的图。

### 具体实施方式

下面将结合附图描述实施模式和实施方案。然而，鉴于本发明可按照多种不同模式实施，因此本领域技术人员应懂得，这些模式和细节可以修改而仍不偏离本发明的范围。因此，本发明不应视为局限于关于下面实施模式和实施方案的描述。

#### [实施模式 1]

本实施模式参考着图 1 和 2 描述本发明发光元件的结构。在本发

明发光元件中，包含发光材料的发光层 104 与电子发生层 105 叠摞，发光层 104 和电子发生层 105 被夹在第一空穴发生层 102 和第二空穴发生层 103 之间。第一空穴发生层 102 和第二空穴发生层 103 进而被夹在阳极 101 和阴极 106 之间，并叠摞到绝缘体 100 如基材或绝缘薄膜上。在绝缘体 100 如基材或绝缘薄膜上，阳极 101、第一空穴发生层 102、发光层 104、电子发生层 105、第二空穴发生层 103 以及阴极 106 依次叠摞(图 1)。替代地，该顺序可以是反过来:阴极 106、第二空穴发生层 103、电子发生层 105、发光层 104、第一空穴发生层 102 和阳极 101 依次叠摞(图 2)。

第一空穴发生层 102 和第二空穴发生层 103 可用不同材料或相同材料成形。例如，采用一种既包含空穴运输材料又包含能接受来自空穴运输材料的电子的电子接受材料的层、P-型半导体层或者含 P-型半导体的层。作为空穴运输材料，例如，可采用芳族胺化合物(具有苯环与氮的键)、酞菁(略作 H<sub>2</sub>Pc)，或者酞菁化合物如酞菁铜(略作 CuPc)或者氧钒基酞菁(略作 VOPc)。芳族胺化合物例如是 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯(略作  $\alpha$ -NPD)、4,4' -双[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-联苯(略作 TPD)、4,4',4"-三(N,N-二苯基-氨基)-三苯基胺(略作 TDATA)、4,4',4"-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]三苯基胺(略作 MTDATA)、4,4' -双(N-(4-(N,N-二-间甲苯基氨基)苯基)-N-苯基氨基)联苯(略作 DNTPD)、1,3,5-三[N,N-二(间甲苯基)氨基]苯(略作 m-MTDAB)或者 4,4',4"-三(N-咔唑基)三苯基胺(略作 TCTA)。作为可从空穴运输材料接收电子的电子接受材料，例如，可举出氧化钒、氧化钼、7,7,8,8-四氟基奎诺二甲烷(tetracyanoquinodimethane)(略作 TCNQ)、2,3-二氟基萘醌(naphtoquinone)(略作 DCNNQ)、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氟基奎诺二甲烷(略作 F<sub>4</sub>-TCNQ)等。电子接受材料应选择那些符合与空穴运输材料的组合地接收电子的材料。另外，金属氧化物如氧化钼、氧化钒、氧化钌、氧化钴、氧化镍或氧化铜可用作 P-型半导体。

作为电子发生层 105，可采用既包含电子运输材料又包含能给电子运输材料提供电子的电子给予材料的层、N-型半导体层或含 N-型半导体的层。作为电子运输材料，例如可使用下列材料:具有喹啉主链或苯并喹啉主链的金属络合物，例如，三-(8-喹啉醇(quinolinolato))铝(略

作  $\text{Alq}_3$ )、三(4-甲基-8-喹啉醇)铝(略作  $\text{Almq}_3$ )、双(10-羟基苯并[h]-喹啉醇)铍(略作  $\text{BeBq}_2$ )，或者双(2-甲基-8-喹啉醇)-4-苯基苯酚(phenolato)-铝(略作  $\text{BAIq}$ )。此外，具有噁唑或噻唑配体的金属络合物如双[2-(2-羟基苯基)苯并噁唑氧基(benzoxazolate)]锌(略作  $\text{Zn(BOX)}_2$ )或双[2-(2-羟基苯基)苯并噻唑氧基]锌(略作  $\text{Zn(BTZ)}_2$ )可以使用。除了金属络合物之外，还可使用 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(略作 PBD)、1,3-双[5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(略作 OXD-7)、3-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(略作 TAZ)、3-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(略作 p-EtTAZ)、红菲绕啉(略作 BPhen)、浴铜灵(略作 BCP)等。作为可给予电子运输材料电子的电子给予材料，例如，可采用碱金属如锂或铯、镁、碱土金属如钙，或者稀土金属如铒或钇。可给予电子的电子给予材料应根据与电子运输材料的组合来选择。另外，金属化合物如金属氧化物，也可用作 N-型半导体，例如，氧化锌、硫化锌、硒化锌、氧化钛等。

含发光材料的发光层 104 分为两种类型。其一是这样一层，其中作为发光中心的发光材料扩散在由一种禁带宽度比发光材料宽的材料形成的层中。另一类型是由发光材料组成的层。前者的结构是优选的，因为难以发生浓缩猝灭。作为要成为发光中心的发光材料，可采用以下材料:4-二氟基亚甲基-2-甲基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-9-久洛尼定基(julolidyl))乙烯基]-4H-吡喃(略作 DCJT);4-二氟基亚甲基-2-叔丁基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-9-久洛尼定基)乙烯基]-4H-吡喃;periflanthene;2,5-二氟基-1,4-双[2-(10-甲氧基-1,1,7,7-四甲基-9-久洛尼定基)乙烯基]苯;N,N'-二甲基喹吖啶酮(略作 DMQd)、香豆素 6、香豆素 545T、三(8-喹啉醇)铝(略作  $\text{Alq}_3$ )、9,9'-二蒽基、9,10-二苯基蒽(略作 DPA)、9,10-双(2-萘基)蒽(略作 DNA)、2,5,8,11-四叔丁基菲(略作 TBP)或诸如此类。作为要当形成在其中扩散发光材料的工况中的基材的材料，可采用下面的材料:蒽衍生物如 9,10-二(2-萘基)-2-叔丁基蒽(略作 t-BuDNA)，咔唑衍生物如 4,4' -双(N-咔唑基)联苯(略作 CBP)或金属络合物如三(8-喹啉醇)铝(略作  $\text{Alq}_3$ )、三(4-甲基-8-喹啉醇)铝(略作  $\text{Almq}_3$ )、双(10-羟基苯并[h]-喹啉醇)铍(略作  $\text{BeBq}_2$ )、双(2-甲基-8-喹啉醇)-4-苯基苯酚-铝(略作  $\text{BAIq}$ )、双[2-(2-羟基苯基)吡啶醇(pyridinato)]锌(略作  $\text{Znpp}_2$ )或双[2-(2-羟基苯基)苯并噁唑氧基]锌(略作  $\text{ZnBOX}$ )。作为可单独构成发光

层 104 的材料, 可采用三(8-喹啉醇)铝(略作 Alq<sub>3</sub>)、9,10-双(2-萘基)蒽(略作 DNA), 或者双(2-甲基-8-喹啉醇)-4-苯基苯酚-铝(略作 BA1q)或者诸如此类。

发光材料层 104 可成形为单层结构或者多层结构。一个空穴运输层可设在第一空穴发生层 102 与发光层 104 中的里面扩散着发光材料的层之间。另外, 一个电子运输层可设在电子发生层 105 和发光层 104 中的里面扩散着发光材料的层之间。这些层不必设置。替代地, 可仅设空穴运输层和电子运输层之一。该空穴运输层和电子运输层的材料分别与空穴发生层中的空穴运输层的材料和电子发生层中的空穴运输层的那些一致;故在此不再赘述。参见有关那些层的说明。

阳极 101 优先选用金属、合金、导电化合物, 每种都应具有高功函(4.0 eV 或更高的功函), 或者它们的混合物。作为阳极材料的具体例子, 可采用以下材料:ITO(铟锡氧化物)、含硅 ITO、在氧化铟中混入 2~20% 氧化锌(ZnO)的 IZO(铟锌氧化物)、金(Au)、铂(Pt)、镍(Ni)、钨(W)、铬(Cr)、钼(Mo)、铁(Fe)、钴(Co)、铜(Cu)、钯(Pd), 或金属氮化物如 TiN。同时, 作为用于成形阴极 106 的阴极材料, 优先采用金属、合金、导电化合物, 每一种都具有低功函(3.8 eV 或更低的功函), 或者这些的混合物。作为阴极材料的具体例子可采用下列材料:属于周期表中族 1 或 2 的元素;碱金属如 Li 或 Cs、Mg 或碱土金属如 Ca 或 Sr。另外, 含上述元素的合金如 Mg:Ag 或 Al:Li, 含以上元素的化合物如 LiF、CsF 或 CaF<sub>2</sub>, 或含稀土金属的过渡金属也可使用。再有, 含以上元素和另一种金属(包括合金)如 Al、Ag 或 ITO 的多层可以使用。

除了阳极 101、第一空穴发生层 102、发光层 104、电子发生层 105、第二空穴发生层 103 和阴极 106 之外, 发光层可具有空穴注入层 107, 夹在阳极 101 和第一空穴发生层 102 之间(图 3 和 4)。酞菁化合物是空穴注入层 107 的有效材料。例如, 铊菁(略作 H<sub>2</sub>-Pc)、酞菁铜(略作 Cu-Pc)等之类可以使用。

以上的材料只是例子而已, 材料可任技术人员酌定, 只要能够达到本发明的优点。

在具有以上本发明结构的发光元件中, 在外加电压作用下, 空穴从第二空穴发生层 103 注入到第二电极中。另外, 电子从电子发生层 105 注入到发光层 104 中。再有, 空穴从第一空穴发生层 102 注入到

专利名称(译)	发光元件、显示器件及电子器具		
公开(公告)号	<a href="#">CN100512580C</a>	公开(公告)日	2009-07-08
申请号	CN200510088559.5	申请日	2005-08-04
[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	熊木大介 瀬尾哲史		
发明人	熊木大介 瀬尾哲史		
IPC分类号	H05B33/12 H05B33/22 H01L51/50		
CPC分类号	H01L27/3244 H01L51/5052 H01L2251/558 H01L51/5048 H01L51/5076 H01L51/5056 H01L51/506 H01L51/5068 H01L51/5072		
代理人(译)	刘维升		
审查员(译)	王鹏		
优先权	2004227734 2004-08-04 JP		
其他公开文献	CN1735298A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供一种具有驱动电压比较低的结构的发光元件和驱动电压随时间升高少的发光元件。另外，本发明提供一种驱动电压和驱动电压随时间升高少并且可耐长期使用的显示器件。发光元件中接触电极的层是含P-型半导体的层或空穴发生层，例如，含具有电子接受性质的材料的有机化合物层。发光层被夹在空穴发生层之间，并且电子发生层被夹在发光层与阳极侧空穴发生层之间。

$$\sum_{k=1}^m n_k d_k \leq \frac{(2m-1) \lambda}{4} \leq n_1 d_1 + \sum_{k=2}^m n_k d_k$$