

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09K 11/06  
H05B 33/00



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127778.0

[43] 公开日 2004年3月24日

[11] 公开号 CN 1483784A

[22] 申请日 2003.7.29 [21] 申请号 03127778.0

[30] 优先权

[32] 2002.7.31 [33] JP [31] 222451/2002

[71] 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县厚木市

[72] 发明人 濑尾哲史 山崎宽子

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 11 页 说明书 20 页 附图 4 页

[54] 发明名称 用于电发光元件的材料和使用这种材料的电发光元件

[57] 摘要

提供了一种电发光元件用材料,其中与缓冲层中常用的聚合物材料不同的是,缓冲层可不用水作为溶剂来形成,以及采用这种材料的电发光元件。根据本发明,在包括第一电极(101)、缓冲层(102)、电发光(EL)膜(103)和第二电极(104)的电发光(EL)元件中(如图1A所示),用第一电极(101)上形成的导电材料作为缓冲层(102)。该导电材料包括:在其主链或侧链上带有共轭键的可溶于有机溶剂的聚合物化合物(所谓的共轭聚合物);对于该聚合物化合物具有受体或供体性能的可溶于有机溶剂的化合物。

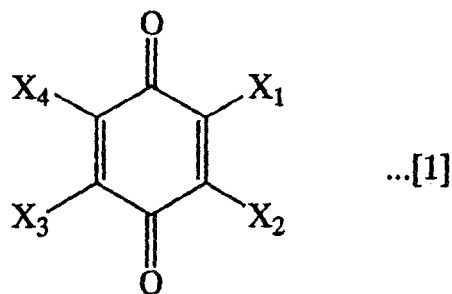
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、电发光元件用材料，包括：

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和

5 以下通式（1）表示的化合物：

[通式 1]



10 (X1 到 X4: 氢原子、卤素原子或氰基)。

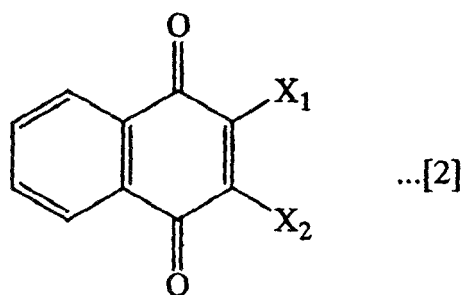
2、电发光元件用材料，包括：

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和

以下通式（2）表示的化合物：

[通式 2]

15

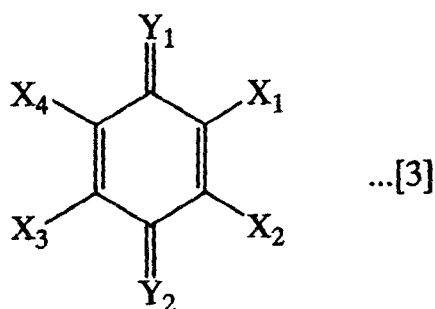


(X1 和 X2: 氢原子、卤素原子或氰基)。

3、电发光元件用材料，包括：

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和

20 以下通式（3）表示的化合物：

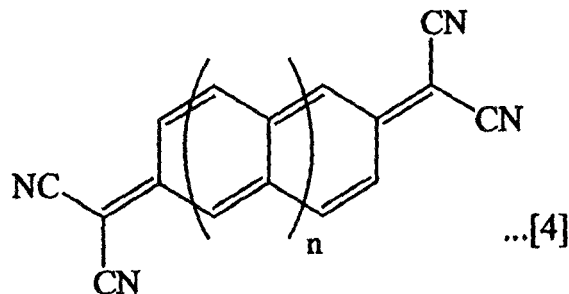


(X1 到 X4: 氢原子、卤素原子或烷基  
Y1 到 Y2: 二氰基亚甲基或氰基亚氨基)



- 5 4、电发光元件用材料, 包括:  
在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物; 和  
以下通式 (4) 表示的化合物:

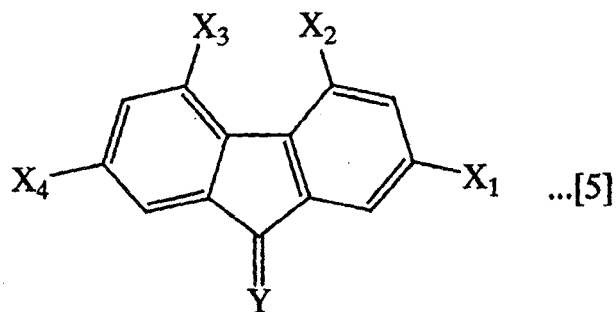
[通式 4]



- 10 (n=1 到 2)。

- 5、电发光元件用材料, 包括:  
在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物; 和  
以下通式 (5) 表示的化合物:

[通式 5]



(X1 到 X4: 氢原子或硝基

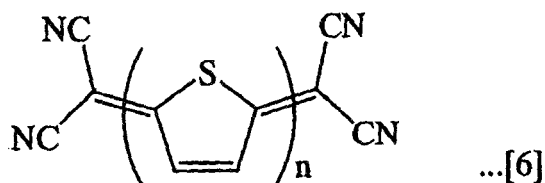
5 Y: 氧原子或二氰基亚甲基)。

6、电发光元件用材料, 包括:

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物; 和  
以下通式 (6) 表示的化合物:

[通式 6]

10



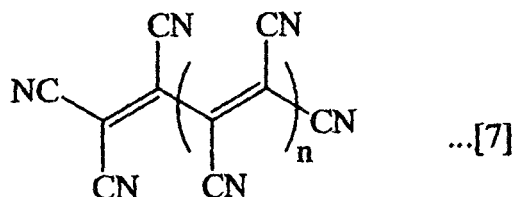
(n=1 到 3)。

7、电发光元件用材料, 包括:

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物; 和  
以下通式 (7) 表示的化合物:

15

[通式 7]



(n=0 到 1)。

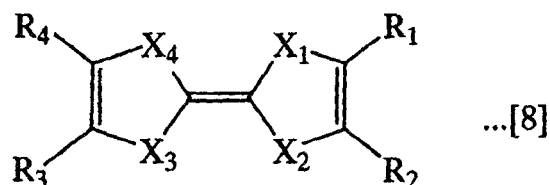
8、电发光元件用材料，包括：

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和

以下通式（8）表示的化合物：

[通式 8]

5



(X1 到 X4: S、Se 或 Te)

R1 到 R4: 氢原子或烷基，或 R1 和 R2，或 R3 和 R4 可互相连接并形成亚烷基链或缩合的环)。

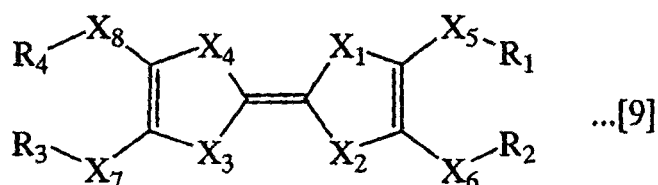
10

9、电发光元件用材料，包括：

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和

以下通式（9）表示的化合物：

[通式 9]



15

(X1 到 X8: S、Se 或 Te)

R1 到 R4: 氢原子或烷基，或 R1 和 R2，或 R3 和 R4 可互相连接并形成亚烷基链或烯属双键)。

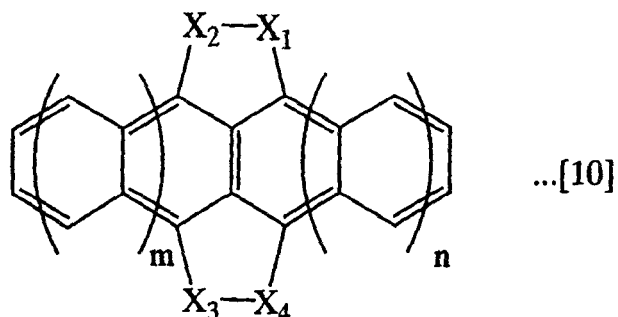
20

10、电发光元件用材料，包括：

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和

以下通式（10）表示的化合物：

[通式 10]



(X1 到 X4: S、Se 或 Te

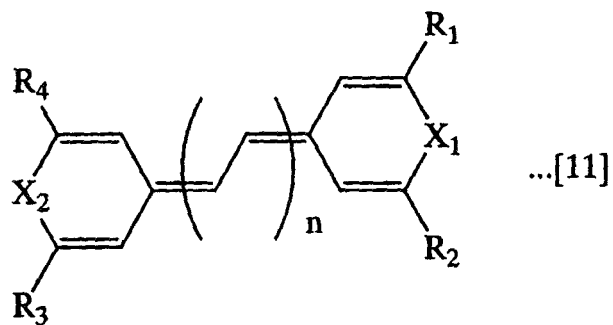
5 n 和 m=0 到 1)。

11、电发光元件用材料, 包括:

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物; 和  
以下通式 (11) 表示的化合物:

[通式 11]

10



(X1 和 X2: S、Se 或 Te

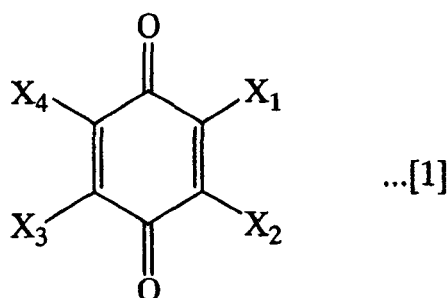
R1 到 R4: 氢原子、烷基、芳基  
n=0 到 1)。

15 12、电发光元件, 包括:

阳极; 缓冲层; 电发光层; 和阴极, 其中缓冲层与阳极接触, 且缓冲层含有电发光元件用材料, 所述材料含有:

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物; 和  
以下通式 (1) 表示的化合物:

[通式 1]



5 (X1 到 X4: 氢原子、卤素原子或氰基)。

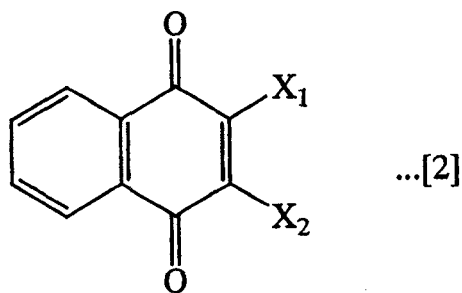
13、电发光元件, 包括:

阳极; 缓冲层; 电发光层; 和阴极, 其中缓冲层与阳极接触, 且缓冲层含有电发光元件用材料, 所述材料含有:

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物; 和

10 以下通式 (2) 表示的化合物:

[通式 2]



15 (X1 和 X2: 氢原子、卤素原子或氰基)。

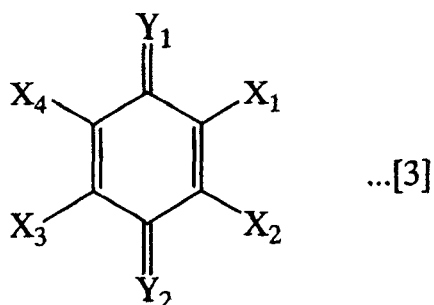
14、电发光元件, 包括:

阳极; 缓冲层; 电发光层; 和阴极, 其中缓冲层与阳极接触, 且缓冲层含有电发光元件用材料, 所述材料含有:

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物; 和

20 以下通式 (3) 表示的化合物:

[通式 3]



- (X1 到 X4: 氢原子、卤素原子或烷基  
 5 Y1 到 Y2: 二氰基亚甲基或氰基亚氨基)

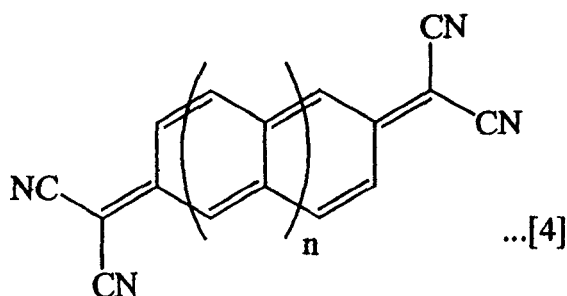


15、电发光元件，包括：

- 阳极；缓冲层；电发光层；和阴极，其中缓冲层与阳极接触，且缓冲层含  
 10 有电发光元件用材料，所述材料含有：

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和  
 以下通式（4）表示的化合物：

[通式 4]



15

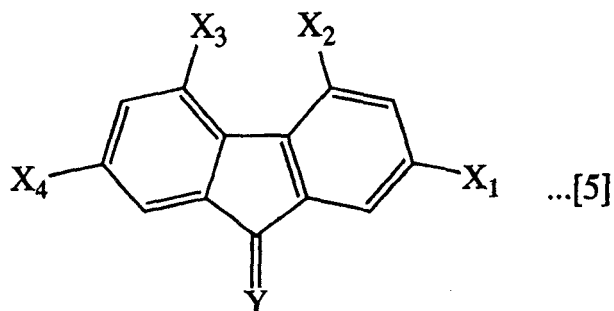
(n=1 到 2)。

16、电发光元件，包括：

- 阳极；缓冲层；电发光层；和阴极，其中缓冲层与阳极接触，且缓冲层含  
 有电发光元件用材料，所述材料含有：

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和  
以下通式（5）表示的化合物：

[通式 5]



5

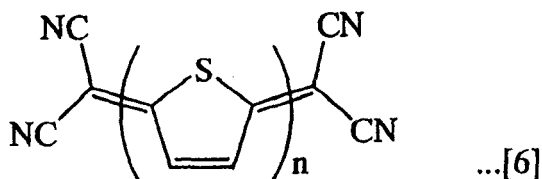
(X1 到 X4: 氢原子或硝基  
Y: 氧原子或二氰基亚甲基)。

17、电发光元件，包括：

阳极；缓冲层；电发光层；和阴极，其中缓冲层与阳极接触，且缓冲层含  
10 有电发光元件用材料，所述材料含有：

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和  
以下通式（6）表示的化合物：

[通式 6]



15

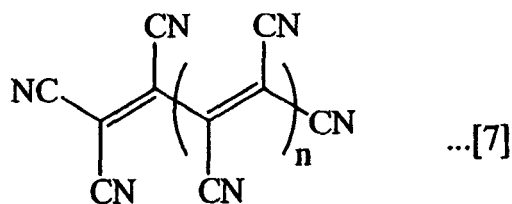
(n=1 到 3)。

18、电发光元件，包括：

阳极；缓冲层；电发光层；和阴极，其中缓冲层与阳极接触，且缓冲层含  
有电发光元件用材料，所述材料含有：

20 在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和  
以下通式（7）表示的化合物：

[通式 7]



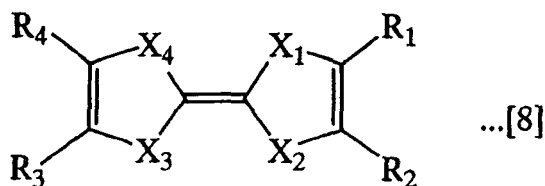
(n=0 到 1)。

5 19、电发光元件，包括：

阳极；缓冲层；电发光层；和阴极，其中缓冲层与阴极接触，且缓冲层含有电发光元件用材料，所述材料含有：

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和  
以下通式 (8) 表示的化合物：

10 [通式 8]



(X1 到 X4: S、Se 或 Te

R1 到 R4: 氢原子或烷基，或 R1 和 R2，或 R3 和 R4 可互相连接并形成亚烷基链或缩合的环)。

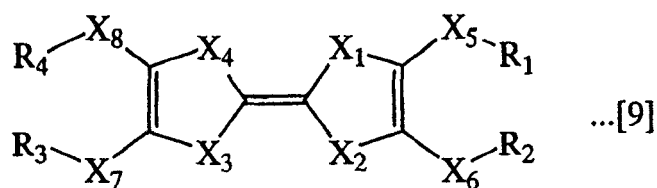
15 20、电发光元件，包括：

阳极；缓冲层；电发光层；和阴极，其中缓冲层与阴极接触，且缓冲层含有电发光元件用材料，所述材料含有：

在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物；和  
以下通式 (9) 表示的化合物：

20

[通式 9]



(X1 到 X8: S、Se 或 Te

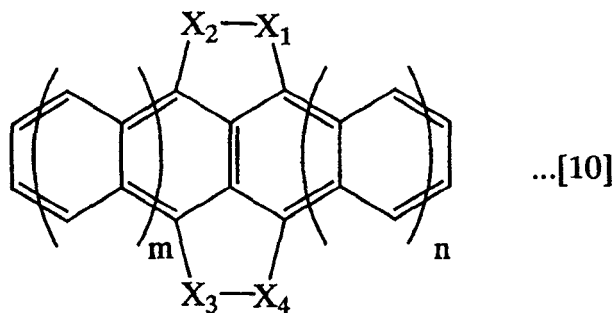
- 5 R1 到 R4: 氢原子或烷基, 或 R1 和 R2, 或 R3 和 R4 可互相连接并形成亚烷基链或烯属双键)。

21、电发光元件, 包括:

阳极; 缓冲层; 电发光层; 和阴极, 其中缓冲层与阴极接触, 且缓冲层含有电发光元件用材料, 所述材料含有:

- 10 在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物; 和以下通式 (10) 表示的化合物:

[通式 10]



- 15 (X1 到 X4: S、Se 或 Te

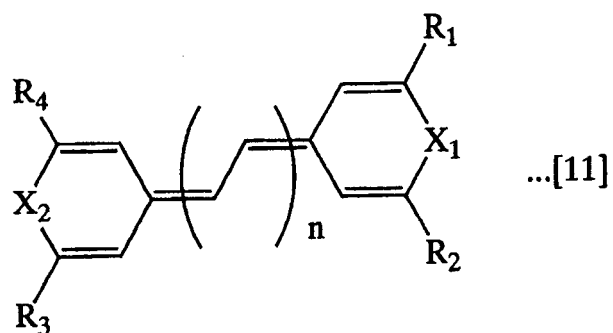
n 和 m=0 到 1)。

22、电发光元件, 包括:

阳极; 缓冲层; 电发光层; 和阴极, 其中缓冲层与阴极接触, 且缓冲层含有电发光元件用材料, 所述材料含有:

- 20 在其主链和侧链的至少一个上含有共轭键的聚合物化合物; 和以下通式 (11) 表示的化合物:

[通式 11]



(X1 和 X2: S、Se 或 Te

5 R1 到 R4: 氢原子、烷基、芳基  
n=0 到 1)。

23、根据权利要求 1 到 22 的任何一个的电发光元件用材料，其中在其主链或侧链上含有共轭键的聚合物化合物具有氧化还原性能。

10 24、根据权利要求 1 到 22 的任何一个的电发光元件用材料，其中在其主链或侧链上含有共轭键的聚合物化合物包括翠绿亚胺基聚苯胺。

## 用于电发光元件的材料和 使用这种材料的电发光元件

5

### 技术领域

本发明涉及能通过在元件上施加电场而发出荧光或磷光的电发光 (EL) 元件, 其中在一对电极之间形成含有有机化合物的膜 (以下称为电发光 (EL) 膜)。具体说, 本发明涉及在元件的一部分中使用导电性聚合物材料 (用于电  
10 发光元件的材料) 的电发光元件。

### 背景技术

迄今为止, 一直期望能有其中磷光体由具有诸如自发光、薄和轻、能高速响应和直流低压驱动的特性的材料制成的电发光元件应用于下一代平板显示器, 尤其是便携式装置的平版显示器中。而且, 其中的电发光元件以矩阵形式  
15 排布的发光器件提供宽视角。因此, 这种发光器件被认为在可见度上是传统液晶显示器件的一种超越。

电发光元件的发光机理如下。在电发光元件中, 电发光膜夹在一对电极 (阴极和阳极) 之间。当电极上施加电压时, 从阴极发射的电子与从阳极发射的空穴在电发光膜中的发光中心处复合, 从而形成受激分子。因此, 可以假设当受  
20 激分子回到基态时, 能量的释放就导致发射光。已知有两个不同的激发态, 单激发态和三激发态。电发光可以由这两种激发态产生。

在将这种发光器件用于便携式装置时, 要求低能耗。因此, 降低电发光元件的驱动电压就是提出的重要挑战。

按照惯例, 作为降低驱动电压的技术之一, 已尝试在电极与电发光膜之间的边界表面上形成缓冲层。该缓冲层可以是低分子量材料或高分子量材料 (即  
25 聚合物材料)。在采用低分子量材料的情况下, 更具体地说, 已报导了可在电发光膜与阳极之间的边界表面上形成采用以铜酞菁 (Cu-Pc) 和 m-MTDATA 为代表的称为星芒 (starburst) 胺的高分子量芳基胺的缓冲层 (文献 1: Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami 和  
30 K. Imai, Appl. Phys. Lett., 65, pp.807(1994))。此外, 这些材料每一种都具有

比形成阳极的电极材料的功函高的 HOMO 能级，因而能使空穴发射屏障降低。

此外，在采用聚合物材料的情况下，用聚乙烯二氧噻吩（PEDOT）作为电发光膜与阳极之间的边界表面的缓冲层已作为实施例报导（文献 2：J. M. Bharathan 和 Y. Yang: Appl. Phys. Lett., 72, pp.2660(1998)）。而且通常将 PEDOT  
5 与聚苯乙烯磺酸盐（PSS）掺杂，从而表现出能实现导电聚合物功能的导电性。

此外，在采用聚合物材料的情况下，在电极上形成了由与电极有大的接触面积的导电聚合物制成的缓冲层。从而能使通过缓冲层在电极上形成的发光层的附着力增加，可提高空穴发射效率，以降低驱动电压。

此外，最近还报导了一种方法，包括通过起路易斯酸作用的无机材料在作为  
10 聚合物材料提供的三苯胺衍生物上的作用形成自由阳离子，以制备导电性提高的层，用于与电极的边界表面中（文献 3：A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama 和 Y. Taniguchi, Appl. Phys. Lett., 72, pp.2147-2149(1998)）。

与低分子量材料比较，聚合物材料容易进行高耐热性处理。因此，聚合物材料是形成缓冲层的优选材料。在用 PEDOT 作为这种聚合物材料的情况下，  
15 用有机磺酸作为掺杂剂，以获得导电性，使得用水作为溶剂成为必不可少的条件。

然而，我们知道，水的存在一般会明显损坏电发光元件。为了提高电发光元件的可靠性，要求制备采用聚合物材料的缓冲层，而无需水作为溶剂。

此外，为了提供导电性聚合物材料，有一种采用无机材料作为掺杂剂的方法，如上所述。然而此时在工业上是不理想的，因为需要使用对环境有害的诸如锑（Sb）的材料。  
20

#### 发明内容

本发明的一个目的是提供一种用于电发光元件（以下称为 EL 元件）的对环境无害的材料，该材料的缓冲层可不用水作为溶剂来形成，且该材料与缓冲  
25 层常用的聚合物材料不同。本发明的另一个目的是提供一种电发光元件，它能够通过使用电发光元件的材料而改善从电极的载流子发射性能，除提高了元件的可靠性外，还同时降低了元件的驱动电压。

为了解决上述问题，如图 1A 所示，在包括第一电极 101、缓冲层 102、电发光（EL）膜 103 和第二电极 104 的电发光（EL）元件中，本发明的发明  
30 人已发现了使用一种新颖的导电材料作为第一电极 101 上形成的缓冲层 102。

该导电材料包括：可溶于有机溶剂的聚合物化合物（所谓的共轭聚合物化合物），在其主链或侧链上有共轭键；以及可溶于有机溶剂的化合物，它对于该聚合物化合物有受体或供体性能。

制备本发明的缓冲层 102 的特征在于，用 nonprotic 或中性化合物作为具有受体或供体性能的可溶于有机溶剂的化合物。此外，共轭聚合物化合物可以是能溶解在有机溶剂中的任何化合物。具体而言，优选的是采用氧化还原聚合物（氧化-还原聚合物），通过掺入受体化合物或供体化合物，能形成具有高的阳极空穴发射性能的缓冲层，或形成具有高的阴极电子发射性能的缓冲层。

此外，可溶于有机溶剂的、在其主链或侧链上有共轭键的上述聚合物化合物（共轭聚合物）包括其中的重复结构单元数（聚合度）为约 2—20 的低级聚合物（低聚物）。

此处，在本发明的缓冲层 102 中产生的反应示于图 1B。当缓冲层 102 由共轭聚合物与受体化合物（图中简写为受体）构成时，该受体化合物从共轭聚合物中拉出电子。结果使共轭聚合物相当于载流子（空穴）。此时，就是说，与缓冲层 102 接触的电极变成了阳极。另一方面，当缓冲层 102 由共轭聚合物与供体化合物（图中简写为供体）构成时，该供体化合物给共轭聚合物提供电子。结果使共轭聚合物相当于载流子（电子）。此时，就是说，与缓冲层 102 接触的电极变成了阴极。

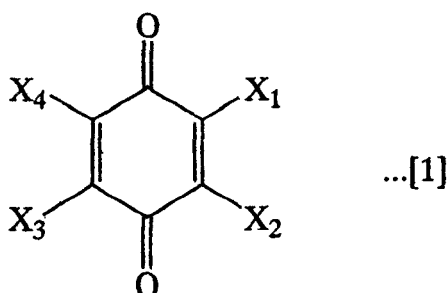
图 1C 是说明缓冲层 102 由共轭聚合物与受体化合物构成的的情况的示意图。在这种情况下，第一电极（阳极）101 从共轭聚合物中存在的受体能级(acceptor level)拉出电子，同时通过发射到缓冲层 102 中而给受体能级带来空穴。此外，发射的空穴迁移到缓冲层 102 中的 HOMO 能级。随后空穴迁移到电发光膜 103 中的 HOMO 能级。在此情况下，空穴从第一电极 101 到缓冲层 102 的迁移在很小的能级差下发生，使这种迁移很容易发生。此外，与从第一电极 101 直接发射比较，当已发射的空穴从受体能级迁移到电发光膜 103 中的 HOMO 能级时，能级差得到释放。因此，可提高第一电极的空穴发射性能。

图 1D 是说明缓冲层 102 由共轭聚合物与供体化合物构成的的情况的示意图。在这种情况下，电子从第一电极（阴极）101 发射到共轭聚合物中存在的供体能级。此外，已发射电子迁移到缓冲层 102 中的 LUMO 能级。随后电子迁移到电发光膜 103 中的 LUMO 能级。在此情况下，电子从第一电极 101 到

缓冲层 102 的迁移在很小的能级差下发生，使这种迁移很容易发生。此外，与从第一电极 101 直接发射比较，当已发射电子从缓冲层 102 中的 LUMO 能级迁移到电发光膜 103 中的 LUMO 能级时，能级差得到释放。因此，可提高第一电极 101 的电子发射性能。

- 5 根据本发明的结构，提供了用于电发光元件的材料，包括以下的结合：在主链或侧链上带有共轭键的聚合物化合物；和至少一种选自具有受体性能的并分别用以下通式 (1) 到 (7) 表示的化合物。

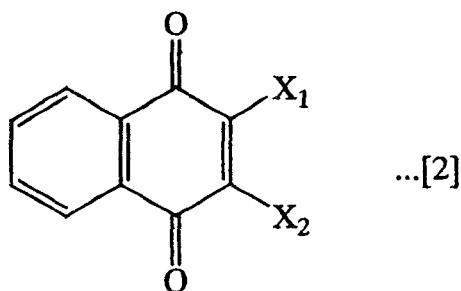
[通式 1]



10

(X1 到 X4: 氢原子、卤素原子或氰基)

[通式 2]

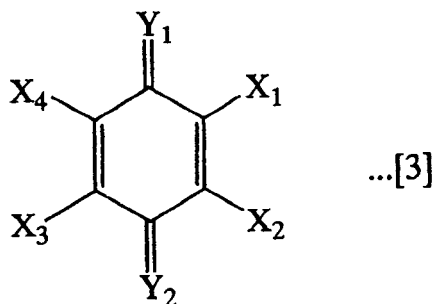


15

(X1 和 X2: 氢原子、卤素原子或氰基)

20

[通式3]

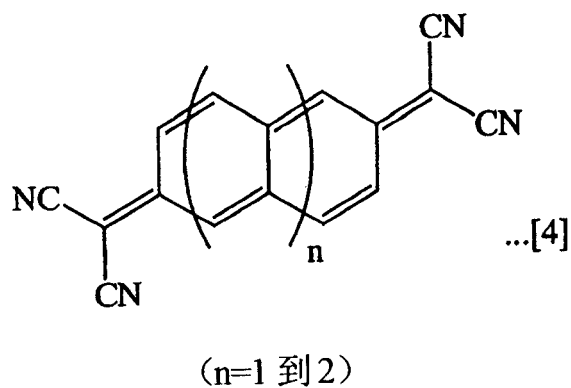


(X1 到 X4: 氢原子、卤素原子或烷基  
Y1 到 Y2: 二氰基亚甲基或氰基亚氨基)

5

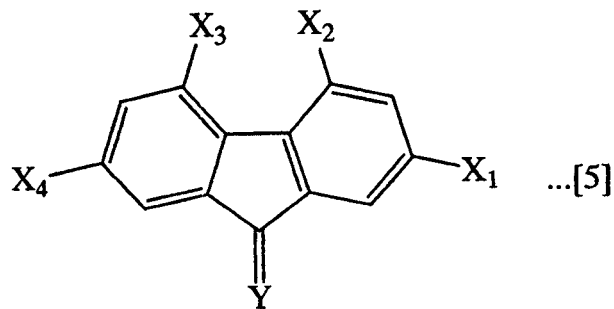


[通式4]



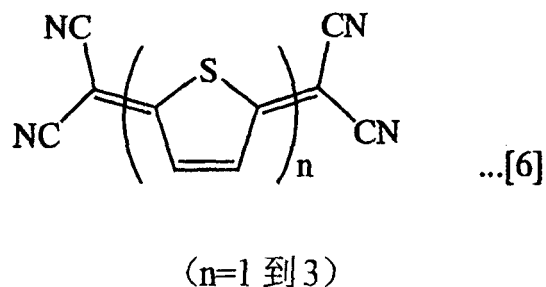
10

[通式5]

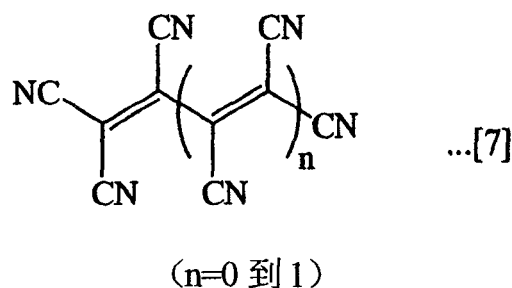


(X1 到 X4: 氢原子或硝基  
Y: 氧原子或二氰基亚甲基)

[通式6]

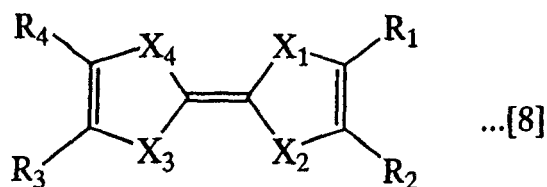


5 [通式7]



- 10 根据本发明的另一种结构, 提供了用于电发光元件的材料, 包括以下的结合: 在主链或侧链上带有共轭键的聚合物化合物; 和至少一种选自具有供体性能的并分别用以下通式 (8) 到 (11) 表示的化合物。

[通式8]



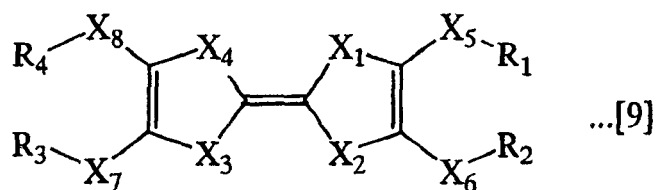
15

(X1 到 X4: S、Se 或 Te)

R1 到 R4: 氢原子或烷基, 或 R1 和 R2, 或 R3 和 R4 可互相连接并形成亚烷基链或缩合的环)

20

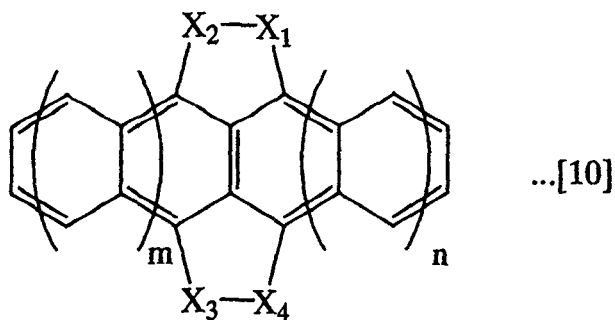
[通式9]



(X1 到 X8: S、Se 或 Te)

R1 到 R4: 氢原子或烷基, 或 R1 和 R2, 或 R3 和 R4 可互相连接并形成亚烷基链或烯属双键)

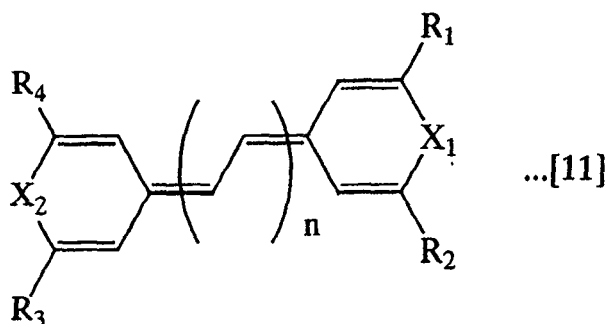
[通式10]



(X1 到 X4: S、Se 或 Te)

10 n 和 m=0 到 1)

[通式11]



(X1 和 X2: S、Se 或 Te)

15 R1 到 R4: 氢原子、烷基、芳基  
n=0 到 1)

根据本发明的另一种结构，提供了一种带有阳极、缓冲层、电发光层和阴极的电发光元件，其中与阳极接触形成的缓冲层由用于电发光元件的材料构成，且该材料包括以下的结合：在其主链或侧链上共轭的聚合物化合物；和至少一种选自具有受体性能并分别用以上通式（1）到（7）表示的化合物。

- 5 根据本发明的另一种结构，提供了一种带有阳极、缓冲层、电发光层和阴极的电发光元件，其中与阴极接触形成的缓冲层由用于电发光元件的材料构成，且该材料包括以下的结合：在其主链或侧链上共轭的聚合物化合物；和至少一种选自具有供体性能并分别用以上通式（8）到（11）表示的化合物。

#### 附图说明

- 10 在附图中：

图 1A 到 1D 是说明根据本发明的电发光（EL）元件的构造示意图；

图 2A 和 2B 是说明根据本发明在阳极侧具有缓冲层的电发光（EL）元件的构造示意图；

- 15 图 3A 和 3B 是说明根据本发明在阴极侧具有缓冲层的电发光（EL）元件的构造示意图；和

图 4 是说明对电发光元件的电特性的测量的曲线图。

#### 具体实施方式

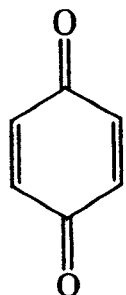
以下将参考附图描述本发明的优选实施方式。

#### [实施方式 1]

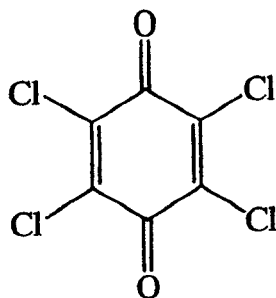
- 20 现在参考附图 2A 和 2B，表示根据本发明实施方式 1 的电发光（EL）元件。在这种情况下，缓冲层 202 在第一电极 201 上形成。此外，在缓冲层 202 上，依次形成了电发光（EL）膜 203 和第二电极 204。正如在本说明书中的“发明内容”中已提及的，本发明具有其缓冲层 202 包括以下的结合的特征：在其主链或侧链上共轭的聚合物化合物（以下称为共轭聚合物）；和至少一种选自  
25 具有受体性能的化合物，包括：通式（1）表示的对苯醌衍生物；通式（2）表示的萘醌衍生物；通式（3）表示的四氰基醌二甲烷衍生物或二氰基醌二亚胺；通式（4）表示的化合物；通式（5）表示的化合物；通式（6）表示的化合物；和通式（7）表示的化合物。

- 30 此外，具有受体性能并由通式（1）到（7）表示的化合物的具体实例分别用以下化学式（A1）到（A8）表示。

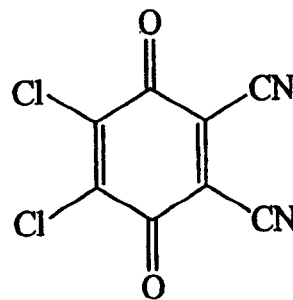
(A1: 苯醌衍生物)



对苯醌



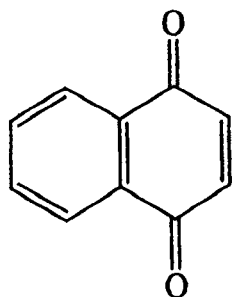
氯醌



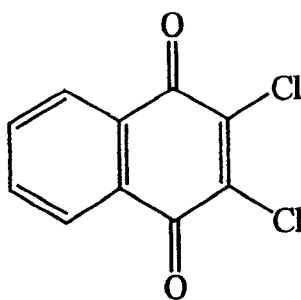
DDQ

(A2: 萘醌衍生物)

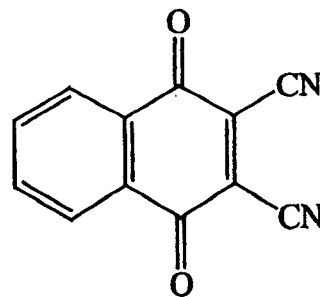
5



萘醌

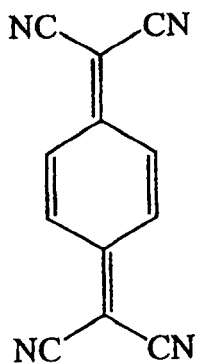


2,3-二氯萘醌

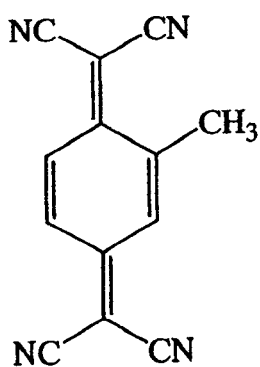
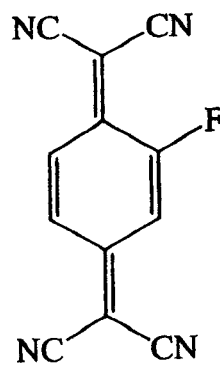


2,3-二氰基萘醌

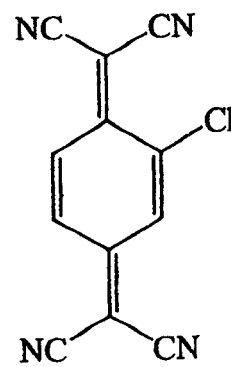
(A3: 四氰基醌二甲烷衍生物)



TCNQ

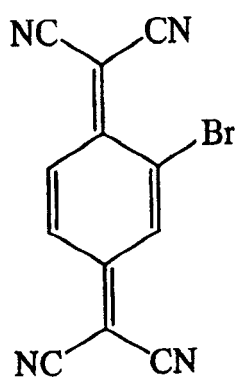
TCNQ-CH<sub>3</sub>

TCNQ-F

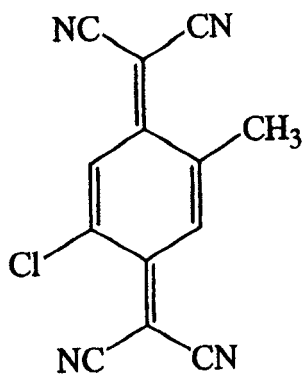
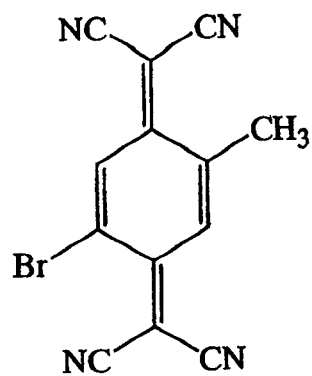
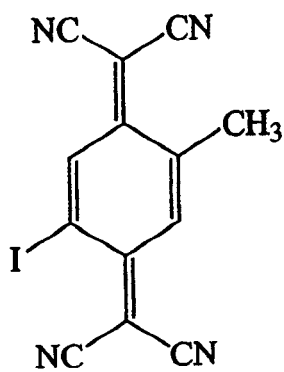
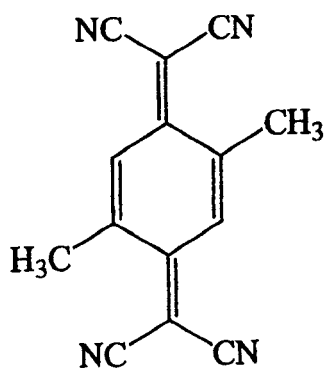
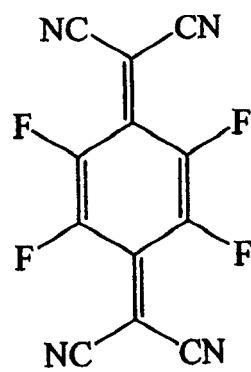
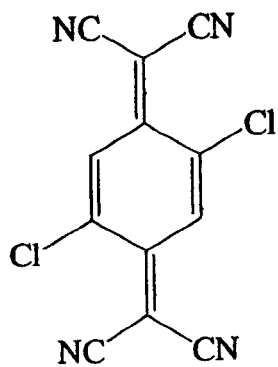
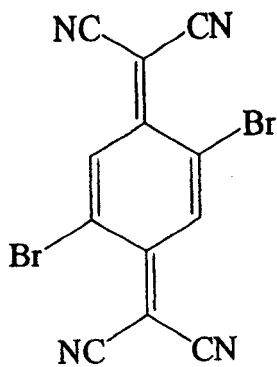
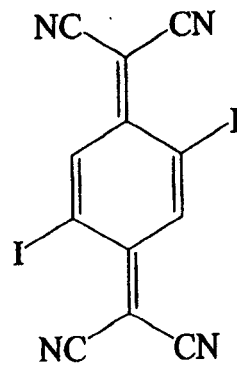


TCNQ-Cl

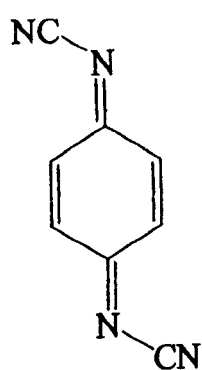
10



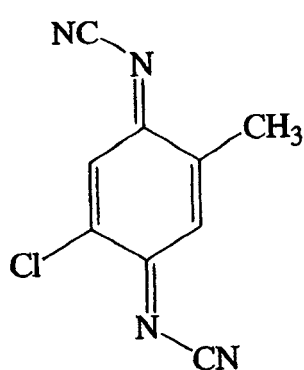
TCNQ-Br

TCNQ-ClCH<sub>3</sub>TCNQ-BrCH<sub>3</sub>TCNQ-ICH<sub>3</sub>TCNQ-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TCNQ-F<sub>4</sub>TCNQ-Cl<sub>2</sub>TCNQ-Br<sub>2</sub>TCNQ-I<sub>2</sub>

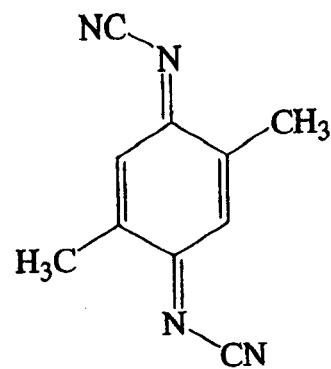
(A4: 二氰基醌二亚胺衍生物)



DCNQI

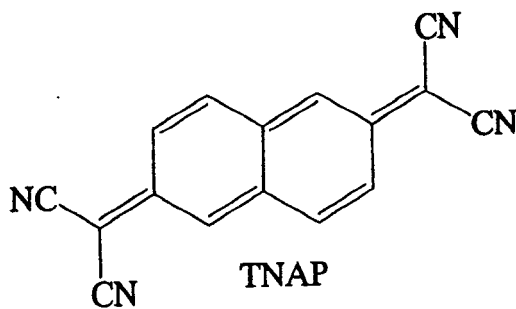


MeCl-DCNQI

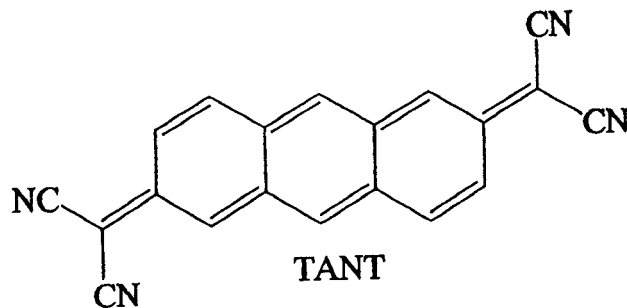


DMe-DCNQI

(A5)

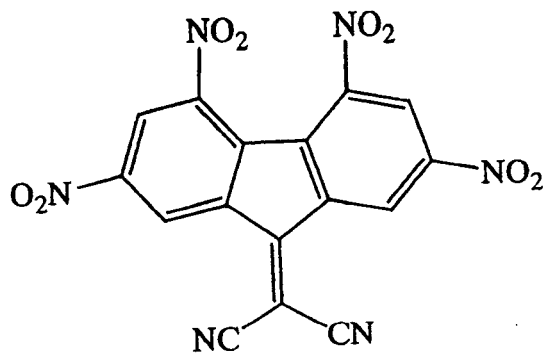


TNAP

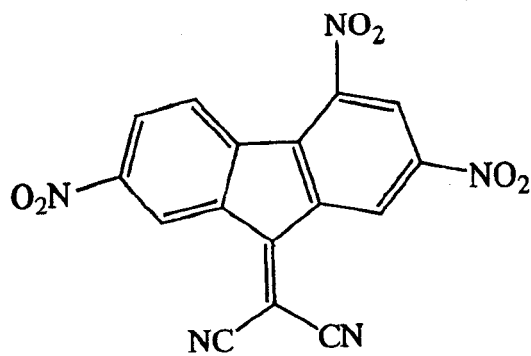


TANT

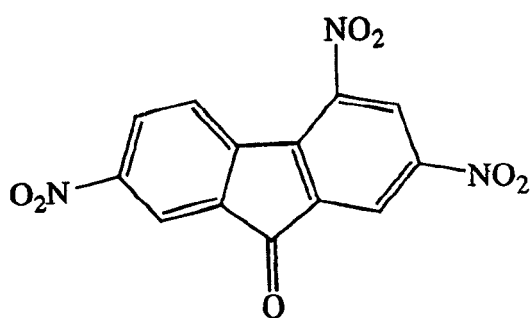
(A6)



2-(2,4,5,7-四硝基亚芬-9-基)-丙二腈

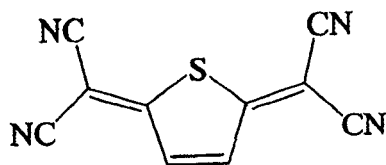


DTF

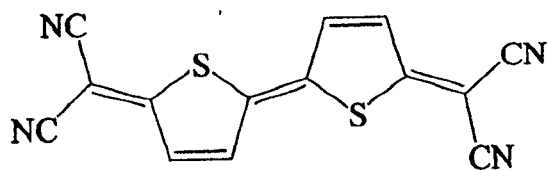


TNF

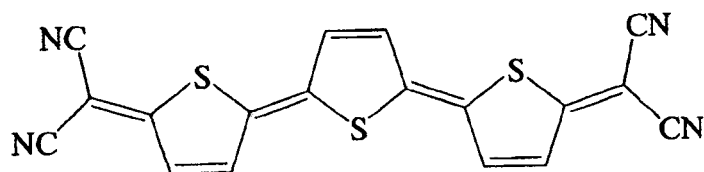
(A7)



TCN-T1

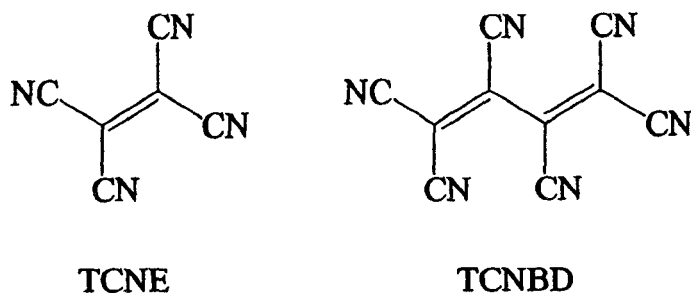


TCN-T2



TCN-T3

(A8)



此外，在实施方式 1 的情况下，由于缓冲层 202 由具有受体性能的材料制成，第一电极 201 可作为阳极。此外，第一电极 201 是起阳极作用的电极，从而可优选的由具有大功函的阳极材料形成。然而，并不是总需要用具有大功函的材料，因为第一电极 201 的空穴发射性能可通过缓冲层 202 的形成得到提高。

然而，为了改善元件特性，用氧化铟锡（ITO）制成的透明导电膜作为阳极材料，以形成第一电极 201（图 2B）。

其次，在第一电极 201 上形成缓冲层 202。缓冲层 202 可用上述材料的结合制备。如图 2B 所示，用翠绿亚胺基聚苯胺（以下称为 EB-PAni）作为共轭聚合物，并用四氰基醌二甲烷（以下称为 TCNQ）作为受体分子。此外，形成膜厚为 20—50nm（优选的 30nm）的缓冲层 202。而且，作为形成缓冲层 202 的方法，可采用涂覆法、旋涂法、喷涂法等。

然后，在缓冲层 202 上形成电发光膜 203。电发光膜 203 可用单一材料形成，或形成由多种材料制成的多层结构。

当形成多层结构的电发光膜 203 时，它可由具有不同作用的层结合构成，例如空穴发射层、空穴传输层、光发射层，和空穴阻隔层（阻隔层）、电子传输层，和电子发射层，使得电发光膜 203 包括具有光发射性能的至少一层。

在实施方式 1 中，如图 2B 所示，电发光膜 203 作为空穴传输层 211 与电子传输层 212 的多层结构形成。具体而言，空穴传输层 211 用 30nm 膜厚的 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-二苯基（以下称为  $\alpha$ -NPD）制备，作为具有空穴传输性能的材料，而电子传输层 212 用 50nm 膜厚的三(8-quinolinolato)铝（以下称为  $Alq_3$ ）制备，作为具有电子传输性能的材料。此外，在这种多层结构的情况下，用于形成电子传输层 212 的  $Alq_3$  具有光发射性能。

然后在电发光膜 203 上形成第二电极 204。此外，用具有小功函的阴极材料（特别是功函为 3.5eV 或更小的材料）制备第二电极 204，以提供起到阴极作用的电极。在本文中，第二电极 204 可作为由单一材料形成的单层结构，或作为由多种材料构成的多层结构来形成。在实施方式 1 中，如图 2B 所示，描述了通过将膜厚 2nm 的氟化锂（LiF）与膜厚 100nm 的铝（Al）层压形成阴极 204。此时，形成具有两种功能的电极就成为可能：采用氟化锂（LiF）的阴极 204 的功函降低和采用铝（Al）使阴极 204 的电导率提高。此外，作为阴极材料，可不加限制地用具有较小功函的公知材料的任何组合来制备电极。

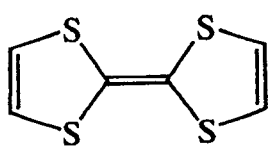
如上所述，不用水作为溶剂的缓冲层可用作为在其主链或侧链上共轭的化合物（以下称为共轭聚合物）与至少一种选自具有受体性能的化合物的结合提供的材料（电发光元件用材料）来制备，所述具有受体性能的化合物包括：通式（1）表示的对苯醌衍生物；通式（2）表示的萘醌衍生物；通式（3）表示的四氰基醌二甲烷衍生物或二氰基醌二亚胺；通式（4）表示的化合物；通式（5）表示的化合物；通式（6）表示的化合物；和通式（7）表示的化合物。此外，由于这种缓冲层的形成能改善由电极（实施方式 1 中的阳极）的载流子（空穴）发射性能，因而可降低电发光元件的驱动电压，同时保持其高可靠性。

#### [实施方式 2]

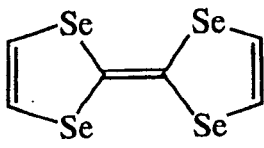
现在参考附图 3A 和 3B，表示根据本发明实施方式 2 的电发光（EL）元件。在这种情况下，在第一电极 301 上形成缓冲层 302。而且在缓冲层 302 上，依次形成了电发光（EL）膜 303 和第二电极 304。本发明的特征在于，缓冲层 302 包括以下的结合：在其主链或侧链上共轭的聚合物化合物（以下称为共轭聚合物）；和至少一种选自具有供体性能的化合物，包括：通式（8）表示的化合物；通式（9）表示的化合物；通式（10）表示的化合物；和通式（11）表示的化合物。

此外，具有供体性能并由通式（8）到（11）表示的化合物的具体实例分别用以下化学式（D1）到（D4）表示。

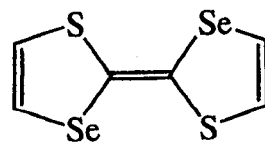
(D1)



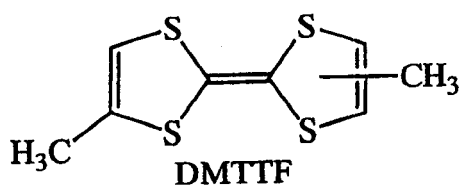
TTF



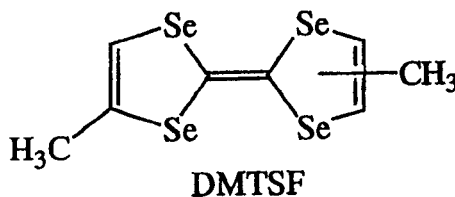
TSF



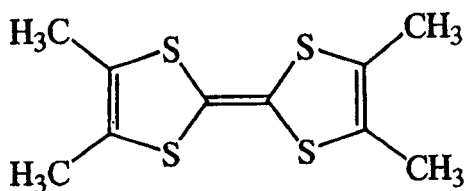
DSDTE



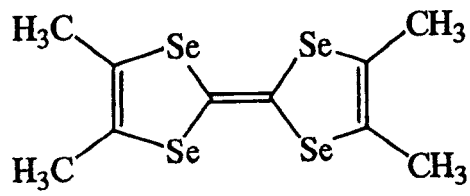
DMTTF



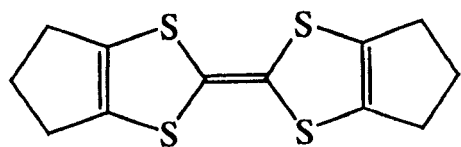
DMTSF



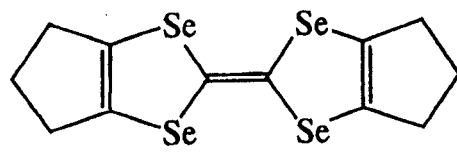
TMTTF



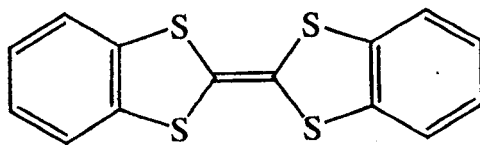
TMTSF



HMTTF



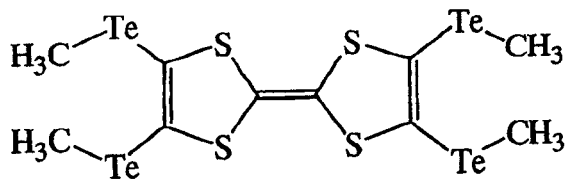
HMTSF



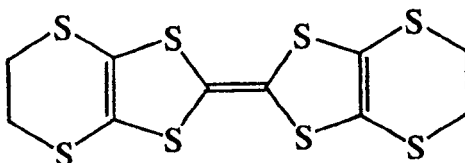
DBTTF

(D2)

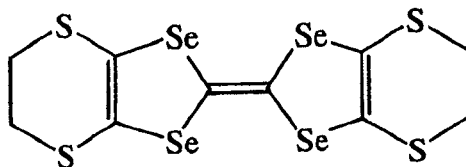
TTeCTTF



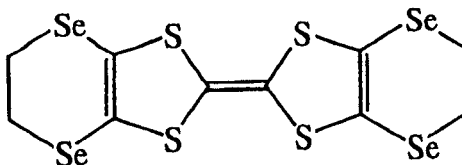
BEDT-TTF



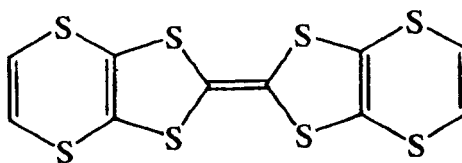
BEDT-TSF



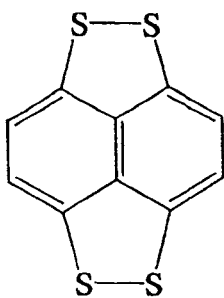
BEDS-TTF



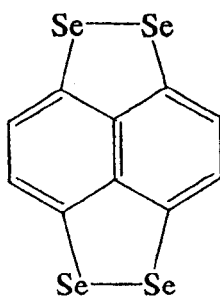
DHBEDT-TTF



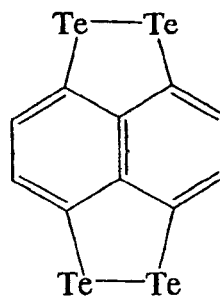
(D3)



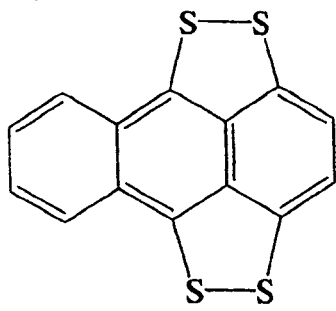
TTN



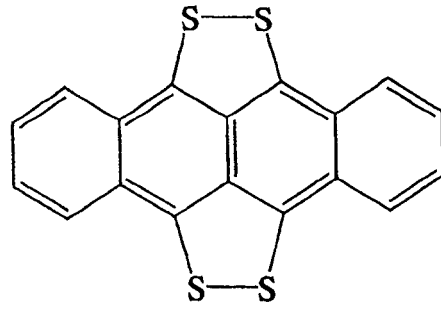
TSN



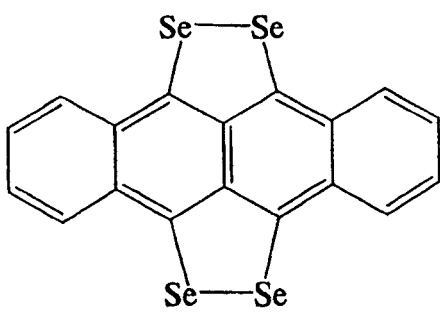
TTeN



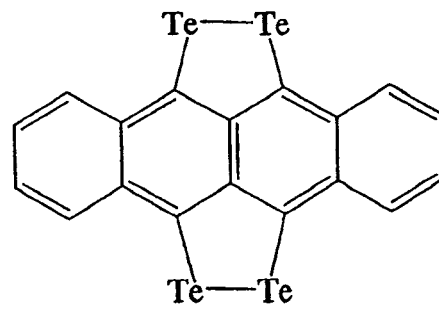
TTA



TTI

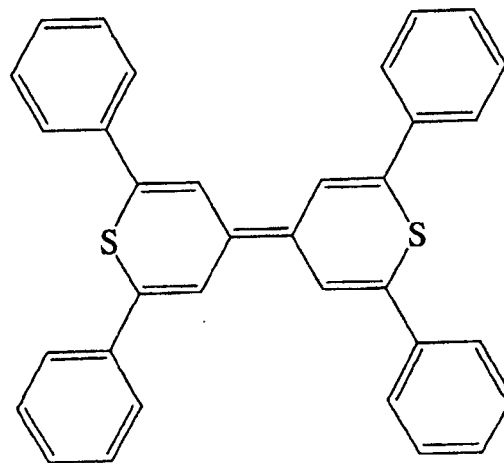


TST

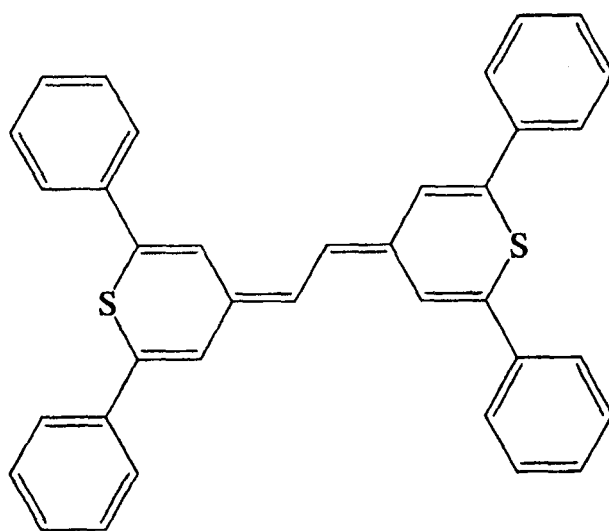


TTeT

(D4)



BTP



而且在实施方式 2 的情况下，由于缓冲层 302 由具有供体性能的材料制成，第一电极 301 可作为阴极。此外，第一电极 301 是起阴极作用的电极，从而可  
5 优选的由具有小功函的阴极材料形成。然而，并不是总需要用具有小功函的材料，因为第一电极 301 的电子发射性能可通过缓冲层 302 的形成得到提高。

然而在这种情况下，形成的约 120nm 厚的铝 (Al) 膜被用作阴极材料，以形成第一电极 301 (图 3B)。

其次，在第一电极 301 上形成缓冲层 302。缓冲层 302 可用上述材料的结  
10 合制备。如图 3B 所示，此处用 EB-PAni 作为共轭聚合物，并用四硫代富瓦烯 (以下称为 TTF) 作为供体聚合物。此外，形成膜厚为 20—50nm (优选的 30nm) 的缓冲层 302。而且，作为形成缓冲层 302 的方法，可采用涂覆法、旋涂法、喷涂法等。

然后，在缓冲层 302 上形成电发光膜 303。电发光膜 303 可用单一材料形  
15 成，或形成由多种材料制成的多层结构。

当形成多层结构的电发光膜 303 时，它可由具有不同作用的层结合构成，例如空穴发射层、空穴传输层、光发射层，和空穴阻隔层 (阻隔层)、电子传输层，和电子发射层，使得电发光膜 303 包括具有光发射性能的至少一层。

在实施方式 2 中，如图 3B 所示，电发光膜 303 作为电子传输层 311、空  
20 穴传输层 312 和空穴发射层 313 的多层结构形成。具体而言，电子传输层 311 用 50nm 膜厚的具有电子传输性能的材料  $Alq_3$  制备；空穴传输层 312 用 30nm

膜厚的具有空穴传输性能的材料 $\alpha$ -NPD 来制备；而空穴发射层 313 用 20nm 膜厚的具有空穴发射性能的材料铜酞菁（以下称为 Cu-Pc）来制备。此外，在这种多层结构的情况下，用于形成电子传输层 311 的  $Alq_3$  具有光发射性能。

然后在电发光膜 303 上形成第二电极 304。此外，用具有大功函的阳极材料（特别是功函为 4.0eV 或更高的材料）制备第二电极 304，以提供起到阳极作用的电极。在本文中，第二电极 304 可作为由单一材料形成的单层结构，或作为由多种材料构成的多层结构来形成。在实施方式 2 中，如图 3B 所示，描述了通过层压膜厚 20nm 的金（Au）形成第二电极 304。此外，作为用作第二电极 304 的阳极材料，可不加限制地用具有较大功函的公知材料的任何组合来制备电极。

如上所述，不用水作为溶剂的缓冲层可用作为在其主链或侧链上共轭的化合物（以下称为共轭聚合物）与至少一种选自具有供体性能的化合物的结合提供的材料（电发光元件用材料）来制备，所述具有供体性能的化合物包括：通式（8）表示的化合物；通式（9）表示的化合物；通式（10）表示的化合物；和通式（11）表示的化合物。此外，由于这种缓冲层的形成能改善由电极（实施方式 2 中的阴极）的载流子（电子）发射性能，因而可降低电发光元件的驱动电压，同时保持其高可靠性。

### [实施方式 3]

在实施方式 3 中，描述了对本发明的电发光元件的电特性的测量。在该实施方式中，用于测量的电发光元件具有这样的结构，其中缓冲层与实施方式 1 中描述的阳极表面接触。

而且为了比较采用本发明的材料的缓冲层的形成的效果与未采用本发明的材料的缓冲层的形成的效果之间的差别，在以下条件下制备了三种不同的电发光元件：（1）不用缓冲层，（2）用 Cu-PC 作为缓冲层，和（3）采用本发明的缓冲层（EB-PAni+TCNQ）。分别测量其特性。

作为以上三种电发光元件，（1）不存在缓冲层时，通过一个接一个地依次层压 ITO(120nm)（阳极）/ $\alpha$ -NPD(50nm)/ $Alq_3$ (50nm)/CaF(2nm)/Al(100nm)（阴极）来制备元件；（2）在用 Cu-Pc 作为缓冲层的情况下，通过一个接一个地依次层压 ITO(120nm)（阳极）/Cu-PC(20nm)（缓冲层）/ $\alpha$ -NPD(30nm)/ $Alq_3$ (50nm)/CaF(2nm) /Al(100nm)（阴极）来制备元件；和（3）在

采用本发明的缓冲层(EB-PAni+TCNQ)的情况下,通过一个接一个地依次层压ITO(120nm)(阳极)/(EB-PAni+TCNQ)(约30nm)(缓冲层)/ $\alpha$ -NPD(30nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm)/CaF(2nm)/Al(100nm)(阴极)来制备元件。

5 测量结果如图4所示。用本发明的缓冲层的电发光元件(3)与其他两种比较,表现出最低的驱动电压。此外可以理解的是,采用本发明的缓冲层的电发光元件(3)的驱动电压低于采用Cu-Pc作为缓冲层的元件(2),因为第(1)项的缓冲层由于用聚合物膜形成而具有导电性(掺入受体)以及平整性,等等。

10 通过采用本发明的电发光元件用材料,与用普通聚合物材料形成缓冲层的情况不同,可形成不用水作为溶剂的缓冲层。而且在用本发明的电发光元件用材料形成的电发光元件中,能改善电极的载流子发射性能,并提高元件的可靠性,同时降低其驱动电压。

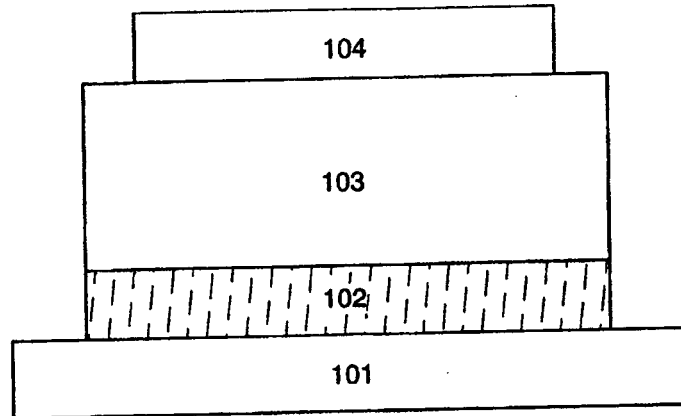


图 1A

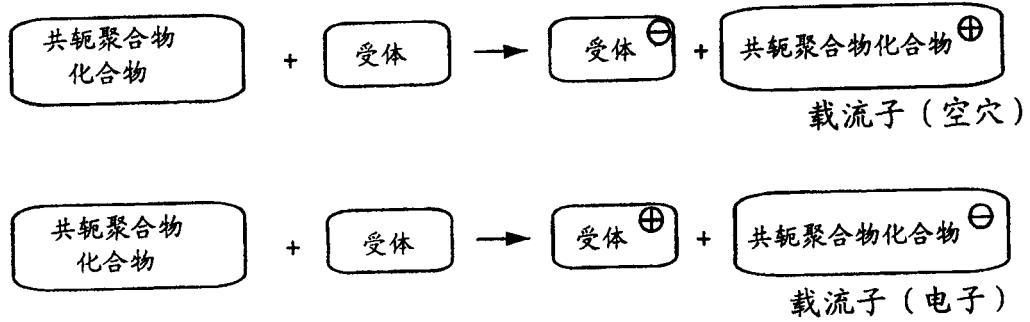


图 1B

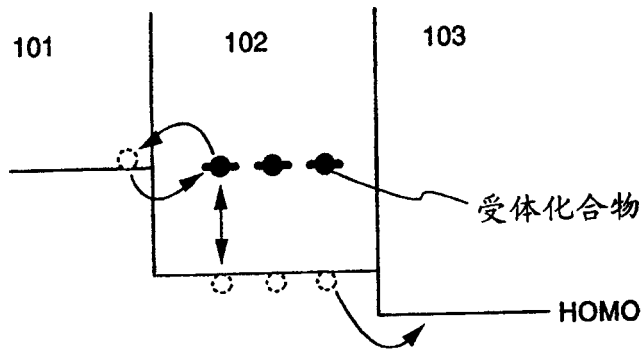


图 1C

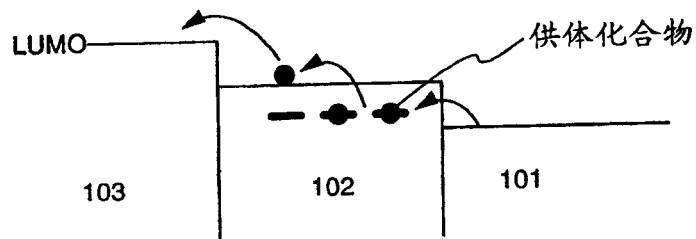


图 1D

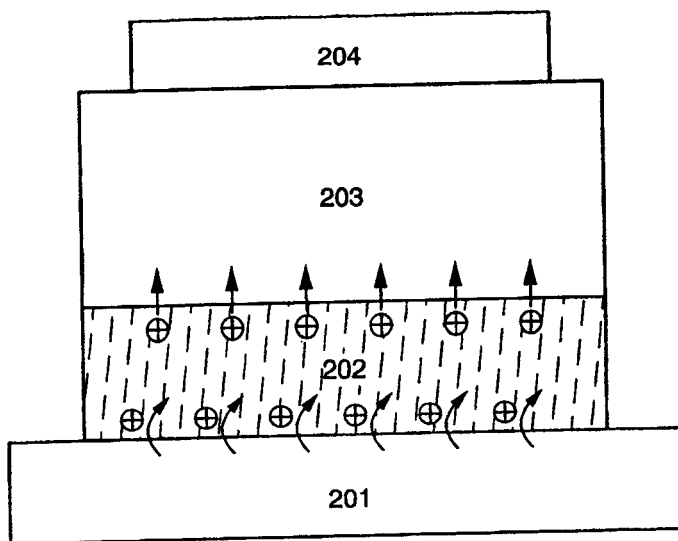


图 2A

203	204	Al (100nm)
		LiF (2nm)
	212	Alq3 (50nm)
	211	$\alpha$ -NPD (30nm)
	202	EB-PAni+TCNQ (30nm)
	201	ITO (120nm)

图 2B

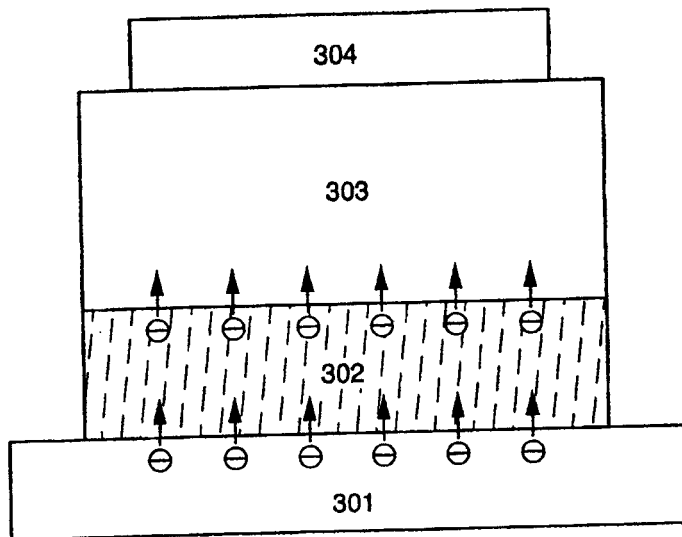
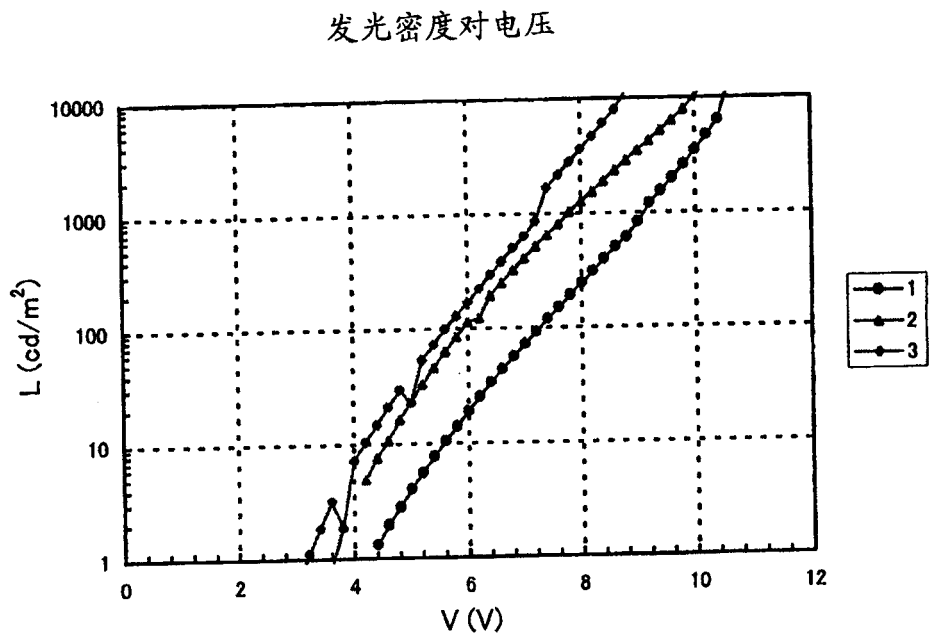


图 3A

303	304	Au (20nm)
	313	Cu-Pc (20nm)
	312	$\alpha$ -NPD (30nm)
	311	Alq3 (50nm)
	302	EB-PAni+TTF (30nm)
	301	Al (120nm)

图 3B



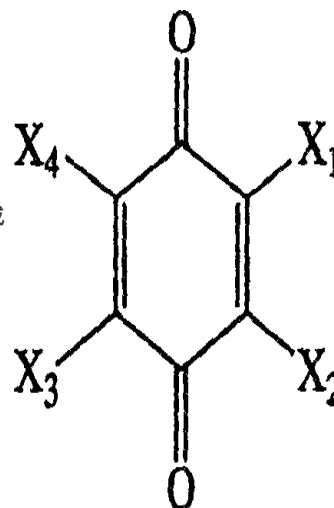
- 1 ITO / NPB / Alq / CaF / Al
- 2 ITO / CuPc / NPB / Alq / CaF / Al
- 3 ITO / PANI(EB)+TCNQ / NPB / Alq / CaF / Al

图 4

专利名称(译)	用于电发光元件的材料和使用这种材料的电发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">CN1483784A</a>	公开(公告)日	2004-03-24
申请号	CN03127778.0	申请日	2003-07-29
[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 山崎宽子		
发明人	濑尾哲史 山崎宽子		
IPC分类号	H01L51/50 B32B9/00 C08K5/08 C08K5/315 C08K5/46 C08L101/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H05B33/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C09K2211/1092 H01L51/002 H01L51/0059 H01L51/0078 H01L51/0051 H01L51/0054 H01L51/0052 H01L51/5092 H01L51/5088 C09K2211/1096 H01L51/0068 C09K11/06 H01L51/0071 H05B33/14 H01L51/0081		
代理人(译)	卢新华		
优先权	2002222451 2002-07-31 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

提供了一种电发光元件用材料，其中与缓冲层中常用的聚合物材料不同的是，缓冲层可不用水作为溶剂来形成，以及采用这种材料的电发光元件。根据本发明，在包括第一电极(101)、缓冲层(102)、电发光(EL)膜(103)和第二电极(104)的电发光(EL)元件中(如图1A所示)，用第一电极(101)上形成的导电材料作为缓冲层(102)。该导电材料包括：在其主链或侧链上带有共轭键的可溶于有机溶剂的聚合物化合物(所谓的共轭聚合物)；对于该聚合物化合物具有受体或供体性能的可溶于有机溶剂的化合物。



...[1]