



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102460764 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080023919. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 06. 02

H01L 51/50 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2009-133020 2009. 06. 02 JP

2010-125639 2010. 06. 01 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/059368 2010. 06. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02010/140629 JA 2010. 12. 09

(71) 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

(72) 发明人 山名正人 山木健之 矢部裕城

中村将启

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 金世煜 苗堃

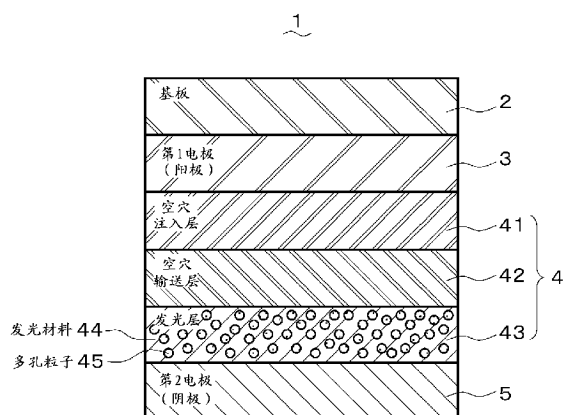
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 2 页

(54) 发明名称

有机电致发光元件

(57) 摘要

提高有机电致发光元件的光提取效率。有机电致发光元件 (1) 依次层叠有基板 (2)、第 1 电极 (3)、有机层 (4) 和第 2 电极 (5)。有机层 (4) 包含发光层 (43), 发光层 (43) 是在发光材料 (44) 中混合多孔粒子 (45) 而形成的。



1. 一种有机电致发光元件,其特征在于,依次层叠有基板、第 1 电极、包含发光层的有机层、以及第 2 电极,

所述发光层是在发光材料中混合多孔粒子而形成的。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述发光层的折射率低于 1.6。

3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述多孔粒子是多孔二氧化硅粒子。

4. 如权利要求 3 所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述多孔二氧化硅粒子是介孔二氧化硅粒子。

5. 如权利要求 4 所述的有机电致发光元件,其特征在于,在所述介孔二氧化硅粒子的内部等间隔地配置有孔径 2nm 以上的多个介孔。

6. 如权利要求 4 所述的有机电致发光元件,其特征在于,在所述介孔二氧化硅粒子的表面具有链烃结构。

7. 如权利要求 4 所述的有机电致发光元件,其特征在于,在所述介孔二氧化硅粒子的表面具有有 π 共轭键的有机官能团。

8. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述多孔粒子的粒径为 10 ~ 100nm。

9. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述发光材料是涂布型材料。

有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及在平板显示器、液晶显示器用背光源、或照明用光源等中使用的有机电致发光元件（以下称为有机 EL 元件）。

背景技术

[0002] 将以往的有机 EL 元件的结构（例如，参照非专利文献 1）示于图 2。该有机 EL 元件 100 在基板 10 上依次层叠有阳极 11、包含空穴输送层 12 和发光层 13 的有机层 14、以及阴极 15。基板 10 中的与阳极 11 相反侧的面与大气 16 相接。如果施加电压，则阳极 11 向发光层 13 注入空穴，阴极 15 向发光层 13 注入电子，这些空穴和电子在发光层 13 内进行复合。于是，通过该复合生成激子，该激子跃迁到基态时释放光子，通过阳极 11 和基板 10 被提取到外部。

[0003] 然而，从折射率高的介质向折射率低的介质运输光时，在其界面基于介质间的折射率由斯内尔定律确定临界角，具有该临界角以上的入射角的光在界面发生全反射，被禁闭于折射率高的介质中，作为导波光而消失。

[0004] 在此，对有机 EL 元件 100 的各层的折射率进行说明。从优异的透明性、强度、低成本、隔气层、耐试剂性和耐热性等的观点出发，基板 10 主要使用玻璃，普通的钠钙玻璃等的折射率为 1.52 左右。

[0005] 由于其优异的透明性和导电性，所以阳极 11 广泛使用在氧化铟中掺杂有氧化锡的氧化铟锡（ITO）或氧化铟锌（IZO）。它们的折射率根据组成、成膜方法、或晶体结构等发生变化，但 ITO 约为 1.7 ~ 2.3，IZO 约为 1.9 ~ 2.4，非常高。

[0006] 对于在有机层 14 中使用的发光材料、电子输送性材料、或空穴输送性材料等的折射率，由于是在其分子结构内含有大量普通苯环的 π 共轭键系材料，所以折射率约为 1.6 ~ 2.0 左右。

[0007] 因此，对于有机 EL 元件 100，各层的折射率的大小关系是：与基板 10 相接的大气 16 < 基板 10 < 有机层 14 < 阳极 11。因此，从有机层 14 内的发光层 13 的发光源 13a 倾斜地大角度地射出的光在阳极 11 与基板 10 的界面、以及基板 10 与大气 16 的界面发生全反射（用虚线箭头表示）。

[0008] 在此，分别将大气 16、基板 10、阳极 11、空穴输送层 12 以及发光层 13 的折射率作为 n_{16} 、 n_{10} 、 n_{11} 、 n_{12} 、 n_{13} 。此外，分别将从发光层 13 向空穴输送层 12、从空穴输送层 12 向阳极 11、从阳极 11 向基板 10、从基板 10 向大气 16 的入射角作为 θ_{13-12} 、 θ_{12-11} 、 θ_{11-10} 、 θ_{10-16} ，将从基板 10 向大气 16 的射出角作为 θ_{16} 。由斯内尔定律，下述的式 1 的关系成立。

[0009] [数学式 1]

$$[0010] \quad n_{13} \sin \theta_{13-12} = n_{12} \sin \theta_{12-11} = n_{11} \sin \theta_{11-10} = n_{10} \sin \theta_{10-16} = n_{16} \sin \theta_{16}$$

[0011] 着眼于发光层 13 与折射率比发光层 13 低的空穴输送层 12、基板 10、大气 16 之间的关系，由上述数学式 1 的数学式选出下述的数学式 2 ~ 4 的数学式。

[0012] [数学式 2]

$$[0013] \quad n_{13} \sin \theta_{13-12} = n_{12} \sin \theta_{12-11}$$

[0014] [数学式 3]

$$[0015] \quad n_{13} \sin \theta_{13-12} = n_{10} \sin \theta_{10-16}$$

[0016] [数学式 4]

$$[0017] \quad n_{13} \sin \theta_{13-12} = n_{16} \sin \theta_{16}$$

[0018] 基于上述数学式 2 ~ 4 的数学式,从发光层 13 看的空穴输送层 12、基板 10 以及大气 16 的各临界角 θ_{c12} 、 θ_{c10} 、 θ_{c16} 由下述的数学式 5 ~ 7 的数学式求出。

[0019] [数学式 5]

$$[0020] \quad \theta_{c12} = \sin^{-1} \left(\frac{n_{12}}{n_{13}} \right)$$

[0021] [数学式 6]

$$[0022] \quad \theta_{c10} = \sin^{-1} \left(\frac{n_{10}}{n_{13}} \right)$$

[0023] [数学式 7]

$$[0024] \quad \theta_{c16} = \sin^{-1} \left(\frac{n_{16}}{n_{13}} \right)$$

[0025] 若在上述数学式 5 ~ 7 的数学式中代入例如 $n_{13} = 1.8$ 、 $n_{12} = 1.6$ 、 $n_{10} = 1.52$ 、 $n_{16} = 1.0$, 则临界角 θ_{c12} 、 θ_{c10} 、 θ_{c16} 分别为 63° 、 58° 、 34° 。从发光层 13 的发光源 13a 以上述角度以上射出的光被禁闭在发光层 13、阳极 11 或基板 10 中而成为损耗光。因此,有机 EL 元件 100 的光提取效率下降,外部量子效率降低。光提取效率是在发光层中产生的光子、与这些光子中到达任意层或释放到大气中的光子的比例。外部量子效率是到达任意层或释放到大气中的光子相对于在发光层中进行复合的电子的数目的比例。外部量子效率通过上述的光提取效率乘以内部量子效率而得到。内部量子效率是生成的光子相对于在发光层中进行复合的电子的数目的比例。

[0026] 作为减少上述的损耗光的方法,考虑有降低发光层 13 的折射率 n_{13} , 由此使临界角增大的方法。在非专利文献 1 中,作为该方法,公开了在采用 MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene], 聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)对苯乙炔]) 形成的发光层 13 中混合 SiO_2 的技术。 SiO_2 的折射率为 1.6, 由于低于 MEH-PPV, 所以通过混合 SiO_2 粒子, 发光层 13 的折射率降低, 量子效率改善到 1.45 倍。

[0027] 然而,即使混合折射率为 1.6 的 SiO_2 粒子,发光层 13 的折射率也无法低于 1.6, 仍高于基板 10 的折射率 $n_{10} = 1.52$ 以及大气 16 的折射率 $n_{16} = 1.0$ 。因此,被禁闭于阳极 11 和基板 10 中而损耗的光仍然很多。由此,需要进一步降低发光层 13 的折射率、使光提取效率提高。

[0028] 在先技术文献

[0029] 非专利文献

[0030] 非专利文献 1: Carter, S. A. et al, "Enhanced luminance in polymer composite

light emitting devices,” Applied Physics Letters, 1997, 71 (9), p. 1145

发明内容

[0031] 本发明是为了解决上述现有问题而完成的,其目的在于提供能够实现光提取效率的提高了的有机电致发光元件。

[0032] 本发明的电致发光元件其特征在于,依次层叠有基板、第 1 电极、包含发光层的有机层、以及第 2 电极,所述发光层是在发光材料中混合多孔粒子而形成的。

[0033] 对于该有机电致发光元件,优选所述发光层的折射率低于 1.6。

[0034] 对于该有机电致发光元件,优选所述多孔粒子是多孔二氧化硅粒子。

[0035] 对于该有机电致发光元件,优选所述多孔二氧化硅粒子是介孔二氧化硅(メソポーラスシリカ)纳米粒子。

[0036] 对于该有机电致发光元件,优选在所述介孔二氧化硅纳米粒子的内部等间隔地配置有孔径 2nm 以上的多个介孔(メソ孔)。

[0037] 对于该有机电致发光元件,优选在所述介孔二氧化硅纳米粒子的表面具有链烃结构。

[0038] 对于该有机电致发光元件,优选在所述介孔二氧化硅纳米粒子的表面具有有 π 共轭键的有机官能团。

[0039] 对于该有机电致发光元件,优选所述多孔粒子的粒径为 10 ~ 100nm。

[0040] 对于该有机电致发光元件,优选所述发光材料为涂布型材料。

[0041] 根据本发明的有机电致发光元件,发光层由于混入有低折射率的多孔粒子而折射率下降,所以能够使存在于自发光层向外部的光路中的各界面的临界角增大。因此,能够减少在这些界面发生全反射而损耗的光,能够提高光提取效率。

附图说明

[0042] 图 1 是本发明一种实施方式的有机 EL 元件的截面图。

[0043] 图 2 是以往的有机 EL 元件的截面图。

[0044] 图 3 是对本发明的实施例 1 中的介孔二氧化硅粒子进行 TEM 观察而得的照片。

[0045] 图 4 是表示本发明的实施例 1 ~ 实施例 3 中的介孔二氧化硅粒子的红外线吸收光谱的图。

具体实施方式

[0046] 以下,参照附图说明本发明一种实施方式的有机 EL 元件。图 1 示出本实施方式的有机 EL 元件的构成。有机 EL 元件 1 是在基板 2 上从第 1 电极 3 侧依次层叠有第 1 电极 3、有机层 4 和第 2 电极 5。第 1 电极 3 是光透射性的阳极。有机层 4 从第 1 电极 3 侧依次具有空穴注入层 41、空穴输送层 42 和发光层 43。发光层 43 是在发光材料 44 中混合多孔粒子 45 而形成的。第 2 电极 5 是光反射性的阴极。发光层 43 与第 2 电极 5 之间可以进一步层叠空穴阻挡层、电子输送层、电子注入层。对有机 EL 元件 1 施加电压时,第 1 电极 3 向发光层 43 注入空穴,第 2 电极 5 向发光层 43 注入电子。这些空穴和电子在发光层 43 内进行结合。通过该结合生成激子,通过激子跃迁到基态而发光,该光通过第 1 电极 3 和基板 2 被

提取到外部。

[0047] 基板 2 由透明玻璃板、透明塑料膜或透明塑料板等构成。透明玻璃使用钠钙玻璃或无碱玻璃等。透明塑料使用聚酯树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂或氟系树脂等。基板 2 可以是混合有铅等重金属的透明玻璃板。基板 2 的折射率例如为 1.52 左右。

[0048] 第 1 电极 3 是用于向发光层 43 注入空穴的电极，由功函数例如大约 4eV（电子伏特）以上、透光率例如大约 70% 以上的电极材料构成。该电极材料可以由 CuI、ITO（铟-锡氧化物）、SnO₂、ZnO、IZO（铟-锌氧化物）、GZO（镓-锌氧化物）、PEDOT 或聚苯胺等导电性高分子、或者在这些物质中掺杂有受体（アクセプタ）的导电性高分子形成。第 1 电极 3 可以是分散配置有金等金属、合金、或碳纳米管等导电性材料的透明片。第 1 电极 3 的片电阻优选是数百 $\Omega/\square$ 以下，特别优选 100 $\Omega/\square$ 以下。为了使透光率和片电阻等为上述特性，虽然第 1 电极 3 的膜厚也取决于电极材料，但可设定在 500nm 以下、优选设定在 10 ~ 200nm 的范围。

[0049] 空穴注入层 41 由铜酞菁（CuPc）等低分子量的有机化合物、或聚乙撑二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸（PEDOT-PSS）等高分子材料等构成。

[0050] 空穴输送层 42 由以 4,4'-双[N-(萘基)-N-苯基-氨基]联苯（ α -NPD）、N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺（TPD）、2-TNATA、4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)三苯胺（MTDATA）、4,4'-N,N'-二咔唑联苯（CBP）、螺-NPD、螺-TPD、螺-TAD、TNB 等为代表例的三芳基胺系化合物、含有咔唑基的胺化合物、或含有茚衍生物的胺化合物等构成。

[0051] 空穴注入层 41 和空穴输送层 42 可以采用蒸镀法或转印法等干式工艺而成膜，也可以采用旋涂、喷涂、模涂或凹版印刷等涂布法而成膜。

[0052] 发光层 43 的发光材料 44 是涂布型材料，发光层 43 是在发光材料 44 中预先混合多孔粒子 45 并通过旋涂、喷涂、模涂或凹版印刷等涂布法而成膜。

[0053] 发光材料 44 例如是蒽、萘、苝、并四苯、六苯并苯、花、酞并花（フタロペリレン）、萘并花（ナフタロペリレン）、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、香豆素、噻二唑、双（苯并噻唑啉）、双（苯乙炔）、环戊二烯、喹啉金属配合物、三（8-羟基喹啉）铝配合物（Alq₃）、三（4-甲基-8-喹啉）铝配合物、三（5-苯基-8-喹啉）铝配合物、氨基喹啉金属配合物、苯并喹啉金属配合物、三（对三联苯-4-基）胺、1-芳基-2,5-二（2-噻吩基）吡咯衍生物、吡喃、喹吖啶酮、红荧烯、二苯乙烯基苯衍生物、二苯乙烯基亚芳基衍生物、二苯乙烯基胺衍生物、MEH-PPV、或各种荧光材料、或者从这些物质中适当选择的材料的混合物等。上述的各种材料是荧光发光材料，但发光材料 44 也可以是磷光发光材料等从自旋多重态跃迁到基态而发光的材料、或分子内的一部分具有由此材料形成的部位的化合物。

[0054] 多孔粒子 45 是多孔二氧化硅粒子，使用介孔二氧化硅作为多孔二氧化硅。也可以使用中空二氧化硅、纳米多孔二氧化硅作为多孔二氧化硅。多孔粒子 45 的材料不限于多孔二氧化硅，也可以是其他金属氧化物等。

[0055] 多孔粒子 45 由于在粒子内的空隙中包含空气而折射率低。多孔粒子 45 的空隙率优选尽可能地高。在此，将由多孔粒子 45 的空隙率 [%] 和多孔粒子 45 的材料的折射率求出多孔粒子 45 的折射率的数学式示于下述数学式 8。

[0056] [数学式 8]

[0057] 多孔粒子的折射率 = (多孔粒子材料的折射率) × (1 - 空隙率 / 100) + 空隙率 / 100

[0058] 如上述数学式 8 的数学式所示, 为了降低多孔粒子 45 的折射率, 需要提高多孔粒子 45 的空隙率。

[0059] 作为多孔材料的介孔二氧化硅由于与中空二氧化硅相比能够使空隙率提高, 所以能够降低折射率。介孔二氧化硅粒子由于能够保持空隙率地控制粒径, 因此优选。进而具有通过在粒子表面形成有机结构而提高在其他材料中的分散性的特征, 因此特别优选。介孔二氧化硅的表面的有机结构是碳原子数为 3 以上的链烃结构或具有 π 共轭键的有机官能团等。作为碳原子数为 3 以上的链烃结构, 可以举出饱和烃、不饱和烃和组合它们而成的结构, 可以是直链状也可以是分支结构, 可以在结构的一部分结合环状烃结构或氮、氧等原子。作为具有 π 共轭键的有机官能团, 只要是有机官能团内的 π 电子能够非定域化的有机官能团则无特别限定, 可以举出苯基、萘基、苯乙烯基、具有茚结构的官能团之类的芳基及其衍生物。此外, 在粒子表面具有与发光材料 44 所含的有机官能团相同的官能团也容易提高粒子的分散性, 所以特别优选。

[0060] 当发光层 43 的厚度为数十 nm ~ 数百 nm 时, 多孔粒子 45 的平均粒径为大约 10 ~ 100nm。平均粒径根据发光层 43 的厚度而确定。

[0061] 作为多孔粒子 45 的介孔二氧化硅粒子由于具有上述粒径, 所以也被称为介孔二氧化硅纳米粒子或介孔二氧化硅微粒。介孔二氧化硅粒子在内部具有孔径 2nm 以上的多个介孔。粒子内的介孔大多在配置上具有规则性, 大多排列在等间隔的二维六角形上。介孔二氧化硅粒子的空隙率在本发明中应用与圆柱状介孔的柱方向垂直的平面的空隙率。对介孔二氧化硅粒子进行 X 射线衍射测定而得到的主峰是 100 面。计算出的面间隔 d_{100} 的 $2/\sqrt{3}$ 倍是相邻的介孔的中心间的距离。此外, 将采用氮吸附法得到的细孔径分布的峰值作为介孔径。若考虑介孔排列的对称性, 则介孔二氧化硅粒子的空隙率是介孔的截面积相对于相邻的介孔中心间的距离的一半成为对边距离的六角形的面积的比例。作为多孔粒子 45 的介孔二氧化硅粒子的空隙率在这样的测定中为大约 20% 以上, 优选 25% 以上。

[0062] 介孔二氧化硅纳米粒子的制造方法无特别限定, 在粒子表面具有有机官能团、具有二维六角形结构的介孔的介孔二氧化硅纳米粒子例如可以采用非专利文献 Chem. Mater. 22, pp. 12-14 (2010) 所示的方法得到。表面活性剂在水中将含有疏水部的添加物提取到表面活性剂的疏水部并形成胶束, 胶束进行规则排列。添加硅醇盐并使用碱催化剂使之进行水解反应, 则二氧化硅骨架以包覆胶束外侧的方式形成为粒子状, 生成表面活性剂复合二氧化硅粒子。进而通过使用含有氨基丙基等有机官能团的硅醇盐能够在粒子上形成有机官能团。通过从表面活性剂复合二氧化硅粒子中除去表面活性剂的胶束, 保持胶束的形状作为细孔残留, 从而制作介孔二氧化硅纳米粒子。胶束的除去优选利用酸、醇进行提取, 利用酸进行提取时若使用六甲基二硅氧烷, 则与提取的同时能够将粒子表面硅烷基化而赋予甲基。进而通过使用 1,3-二苯基四甲基二硅氧烷、1,3-二正辛基四甲基二硅氧烷等具有有机官能团的硅氧烷来代替六甲基二硅氧烷, 能够在粒子表面形成任意的有机官能团。进而, 只要在粒子表面具有硅烷醇基、氨基、环氧基、乙烯基等反应性官能团, 则可以介由反应性有机官能团在介孔二氧化硅纳米粒子上结合需要的有机官能团。

[0063] 发光层 43 通过在作为发光层 43 基底层空穴输送层 42 上层叠预先在发光材料中混合多孔粒子 45 而成的物质而形成。也可以在空穴输送层 42 上预先形成介孔二氧化硅

膜之后,通过层叠发光材料来形成发光层 43。此外,也可以在空穴输送层 42 上层叠某膜厚的发光材料 44 之后,形成介孔二氧化硅膜,进而层叠发光材料 44 而形成混合有介孔二氧化硅的发光层 43。预先层叠好的发光材料 44 的膜厚越薄越好,例如为大约 20nm 以下。

[0064] 发光层 43 的折射率优选低于 1.6。发光层 43 的折射率的调整通过发光材料 44 的选择、或多孔粒子 45 的材料的选择或者空隙率的调整等来进行。

[0065] 第 2 电极 5 是用于向发光层 43 注入电子的电极,功函数例如为大约 5eV 以下。第 2 电极 5 可以是将来自发光层 43 的光向基板 2 方向反射的具有光反射性的光反射性电极,也可以是透过上述光的光透射性电极。第 2 电极 5 为光反射性电极时,其反射率例如为大约 80% 以上,优选 90% 以上。第 2 电极 5 为光透射性电极时,其透光率例如为大约 70% 以上。

[0066] 第 2 电极 5 的电极材料是金属、合金、或导电性化合物、或者它们的混合物。具体的电极材料是碱金属、碱金属的卤化物、碱金属的氧化物、或碱土金属、或者它们与其他金属的合金,例如钠、钠-钾合金、锂、镁、镁-银混合物、镁-铟混合物、铝-锂合金、Al/LiF 混合物等。铝、银 (Ag)、金 (Au)、铂 (Pt)、Al/Al₂O₃ 混合物等也可以作为电极材料使用。电极材料还可以是将碱金属的氧化物、碱金属的卤化物、或金属氧化物作为第 2 电极 5 的基底并在其上层叠 1 层以上金属等导电材料而成的材料。所层叠的导电材料是碱金属 /Al、碱金属的卤化物 / 碱土金属 /Al、碱金属的氧化物 /Al 等。在第 2 电极 5 的与有机层 4 的界面附近,可以掺杂有锂、钠、铯或钙等碱金属、或者碱土金属。第 2 电极 5 具有光透射性时,采用 ITO 或 IZO 等透明电极在基板 6 上形成。第 2 电极 5 具有光反射性时,可以采用透明电极和光反射层的组合来形成。

[0067] 各电极 3、5 分别采用真空蒸镀法、溅射法或涂布等并由上述的电气材料形成薄膜。为了将各电极 3、5 的透光率等各种特性设定成上述范围,可根据材料设定各电极 3、5 的膜厚,例如设定成大约 500nm 以下。膜厚优选在大约 10 ~ 200nm 的范围内。各电极 3、5 的片电阻为数百 $\Omega/\square$ 以下,优选为大约 100 $\Omega/\square$ 以下。

[0068] 将作为本发明的实施例的有机 EL 元件 1 制作 4 种,将作为比较例的有机 EL 元件制作 2 种。

[0069] 实施例 1

[0070] 基板 2 是厚度为 0.7mm 的无碱玻璃板 (No. 1737、Corning 制)。首先,在该基板 2 上使用 ITO 靶 (东曹制) 进行溅射,形成厚度为 150nm 的 ITO 层。将该带 ITO 层的基板 2 在 Ar 气环境下、于 200℃ 进行约 1 小时退火处理,形成由 ITO 制成的片电阻为 18 $\Omega/\square$ 的第 1 电极 3。第 1 电极 3 在波长 550nm 处的折射率采用光学式薄膜测定系统 (SCI 公司制“FilmTek”) 测定,为 2.1。

[0071] 接着,采用旋涂机,以膜厚为 30nm 的方式在第 1 电极 3 上涂布聚乙撑二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸 (PEDOT-PSS) (H. C. Starck 公司制“BaytronP AI4083”、PEDOT : PSS = 1 : 6),在约 150℃ 烧制 10 分钟,得到空穴注入层 41。空穴注入层 41 在波长 550nm 处的折射率与第 1 电极 3 同样地测定,为 1.55。

[0072] 形成空穴注入层 41 后,采用旋涂机,以膜厚为 12nm 的方式在空穴注入层 41 上涂布将 TFB (Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl))diphenylamine)], 聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基))二

苯胺)]](American Dye Source, Inc. 制“Hole Transport Polymer ADS259BE”)溶解于 THF 溶剂而成的溶液,由此制作 TFB 被膜。然后,将其在 200℃烧制 10 分钟,由此得到空穴输送层 42。空穴输送层 42 在波长 550nm 处的折射率是 1.64。

[0073] 接着,采用旋涂机,以膜厚为 20nm 的方式在空穴输送层 42 上涂布将作为发光材料 44 的红色高分子(American Dye Source, Inc. 制“Light Emitting polymer ADS111RE”)溶解于 THF 溶剂而成的溶液,将其在 100℃烧制 10 分钟。在其上涂布预先制好的使作为多孔粒子 45 的介孔二氧化硅粒子分散于丁醇而成的溶液,进而,采用旋涂机以整体膜厚为 100nm 的方式涂布红色高分子 ADS111RE,将其在 100℃烧制 10 分钟,得到发光层 43。发光层 43 在波长 550nm 处的折射率为 1.55。

[0074] 最后,采用真空蒸镀法,在发光层 43 上将 Ba 以 5nm 成膜、将铝以 80nm 的厚度成膜,制作第 2 电极 5,得到有机 EL 元件 1。

[0075] 对实施例 1 中的作为多孔粒子 45 的介孔二氧化硅粒子的制作进行说明。在安装有冷却管、搅拌机、温度计的拆分式烧瓶中,混合 H₂O :120g、25% NH₃ 水溶液 :5.4g、乙二醇 :20g、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) :1.2g、1,3,5-三甲基苯(TMB) :1.58g(物质量比 TMB/CTAB = 4)、TEOS :1.29g、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷 :0.23g,在 60℃搅拌 4 小时,由此得到表面活性剂复合二氧化硅粒子。

[0076] 接着,混合异丙醇 :30g、5N-HCl :60g、六甲基二硅氧烷 :26g,在 72℃进行搅拌,添加表面活性剂复合二氧化硅粒子的合成反应液,搅拌并回流 30 分钟。通过以上的操作,从表面活性剂复合二氧化硅粒子中提取出表面活性剂 CTAB 和含有疏水部的添加物 TMB,得到粒子表面被三甲基硅烷基化的介孔二氧化硅粒子。

[0077] 将三甲基硅烷基化后的溶液以 20000rpm、20 分钟进行离心分离后,除去液体。在沉淀的固相中加入乙醇,用振荡机在乙醇中振荡粒子,由此清洗介孔二氧化硅粒子。以 20000rpm、20 分钟进行离心分离,除去液体,得到介孔二氧化硅粒子。

[0078] 在所制作的介孔二氧化硅粒子 0.2g 中加入丁醇 3.8g,用振荡机使之再分散,结果得到分散于丁醇中的介孔二氧化硅粒子。介孔二氧化硅粒子的粒径约为 50nm。

[0079] 实施例 2

[0080] 除作为多孔粒子 45 的介孔二氧化硅粒子的制作方法以外,与实施例 1 同样地得到实施例 2 的有机 EL 元件 1。该有机 EL 元件 1 中的发光层 43 在波长 550nm 处的折射率为 1.51。

[0081] 对实施例 2 中的作为多孔粒子 45 的介孔二氧化硅粒子的制作进行说明。首先,与实施例 1 同样地得到表面活性剂复合二氧化硅粒子。

[0082] 接着,混合异丙醇 :30g、5N-HCl :60g、1,3-二正辛基四甲基二硅氧烷 :57.4g,在 72℃进行搅拌,添加表面活性剂复合二氧化硅粒子的合成反应液,搅拌并回流 30 分钟。通过以上的操作,从表面活性剂复合二氧化硅粒子中提取出表面活性剂和含有疏水部的添加物,得到在粒子表面形成有甲基和碳原子数为 8 的烃即辛基的介孔二氧化硅粒子。

[0083] 由所制作的介孔二氧化硅粒子,与实施例 1 同样地得到分散于丁醇中的介孔二氧化硅粒子。介孔二氧化硅粒子的粒径约为 50nm。

[0084] 实施例 3

[0085] 采用旋涂机,以膜厚为 100nm 的方式在空穴输送层 42 上涂布将红色高分子

(American Dye Source, Inc. 制“Light Emitting PolymerADS111RE”)与预先制作的介孔二氧化硅粒子按照重量比 1 : 1 溶解于 THF 溶剂而成的溶液。将其在 100℃烧制 10 分钟,由此得到发光层 43。除此以外,与实施例 1 同样地得到有机 EL 元件 1。该有机 EL 元件 1 中的发光层 43 在波长 550nm 处的折射率为 1.51。

[0086] 对实施例 3 中的介孔二氧化硅粒子的制作进行说明。首先,与实施例 1 同样地得到表面活性剂复合二氧化硅粒子。

[0087] 接着,混合异丙醇 :30g、5N-HCl :60g、1,3-二苯基四甲基二硅氧烷 :45.8g,在 72℃进行搅拌,添加表面活性剂复合二氧化硅粒子的合成反应液,搅拌并回流 30 分钟。通过以上的操作,从表面活性剂复合二氧化硅粒子中提取出表面活性剂和含有疏水部的添加物,得到在粒子表面形成有苯基和甲基的介孔二氧化硅粒子。

[0088] 由所制作的介孔二氧化硅粒子,与实施例 1 同样地得到分散于丁醇中的介孔二氧化硅粒子。介孔二氧化硅粒子的粒径约为 50nm。

[0089] 实施例 4

[0090] 除作为多孔粒子 45 的介孔二氧化硅粒子的制作方法以外,与实施例 1 同样地得到实施例 4 的有机 EL 元件 1。该有机 EL 元件 1 中的发光层 43 在波长 550nm 处的折射率为 1.51。

[0091] 对实施例 4 中的作为多孔粒子 45 的介孔二氧化硅粒子的制作进行说明。首先,与实施例 1 同样地通过离心分离从三甲基硅烷基化后的液体中回收介孔二氧化硅粒子,然后分散到甲苯 10g 中。向该液体中添加含有环氧基的芴 (OGSOL EG200、Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. 制) 2g,在室温下搅拌 12 小时,使环氧基与介孔二氧化硅表面的氨基反应,从而在表面结合芴结构。将反应后的液体离心分离,回收粒子,在 1-丁醇中振荡进行再分散。

[0092] (介孔二氧化硅粒子的评价)

[0093] 将所制作的实施例 1 ~ 4 的介孔二氧化硅粒子干燥,实施透射型电子显微镜观察 (TEM)、氮吸附测定和 FT-IR 测定。

[0094] (TEM 观察)

[0095] 采用 JEM 2000EXII (JEOL 公司制),对实施例 1 的介孔二氧化硅粒子的微细结构进行 TEM 观察。图 3 中示出实施例 1 的 TEM 像。确认介孔形成为二维六角形结构的样子。实施例 2 ~ 4 的介孔二氧化硅粒子也是同样的结果。

[0096] (氮吸附测定)

[0097] 使用 Autosorb-3 (Quantachrome 公司制),测量等温吸附线,采用 BJH 解析法得到细孔径分布。实施例 1 ~ 4 的粒子的细孔径的峰顶 (ピークトップ) 约为 5nm,细孔容量为 1.9cc/g。

[0098] (FT-IR 测定)

[0099] 采用 FT/IR-670Plus (日本分光公司制) 测定装置测定实施例 1 ~ 3 的红外线吸收光谱,确认粒子表面的官能团。图 4 中示出实施例 1 ~ 3 中得到的介孔二氧化硅粒子的红外线吸收光谱。在各个光谱中记载特征吸收。如光谱所示,在实施例 1 中确认了三甲基甲硅烷基 ($\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$);在实施例 2 中,与实施例 1 相比,确认了 CH_2 峰增大,提示辛基存在,同时三甲基甲硅烷基的峰消失,看到 ($\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$),提示形成了辛基和甲基。在实施例 3 中,与实施例 1 相比,确认了苯基,并且三甲基甲硅烷基的峰消失,看到 ($\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$),提示形成

了苯基和甲基。由此确认：利用在分子中含有硅氧烷键的有机硅化合物，可形成在表面具有各种有机官能团的介孔二氧化硅微粒。

[0100] （比较例 1）

[0101] 除在发光层 43 中不混合多孔粒子 45 以外，与实施例 1 同样地得到比较例 1 的有机 EL 元件。该有机 EL 元件，发光层 43 在波长 550nm 处的折射率为 1.67。

[0102] （比较例 2）

[0103] 除将发光层 43 中混合的多孔粒子变成 SiO_2 粒子以外，与实施例 1 同样地得到比较例 2 的有机 EL 元件。该有机 EL 元件中的发光层 43 在波长 550nm 处的折射率为 1.65。

[0104] （评价试验）

[0105] 对于如上所述地制作成的实施例 1～3 和比较例 1、2 的有机 EL 元件 1，进行评价试验。在本评价试验中，各电极 3、5 间流通电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流，使用积分球，计测向大气放射的光。此外，将材质为玻璃的半球透镜介由折射率与玻璃相同的匹配油（マツチングオイル）配置在有机 EL 元件 1 的发光面上，与上述同样地计测，计测从发光层 43 到达基板 2 的光。然后，基于这些计测结果算出大气放射光的外部量子效率和基板到达光的外部量子效率。大气放射光的外部量子效率由向有机 EL 元件 1 供给的电流和大气放射光量算出，基板到达光的外部量子效率由向有机 EL 元件 1 供给的电流和基板到达光量算出。

[0106] 将上述评价试验的结果示于下述表 1。各有机 EL 元件 1 的大气放射光和基板到达光的各外部量子效率以比较例 1 为基准算出。

[0107] [表 1]

	发光层的折射率	外部量子效率比	
		大气放射光	基板到达光
实施例 1	1.55	1.07	1.23
实施例 2	1.51	1.17	1.59
实施例 3	1.51	1.17	1.59
比较例 1	1.67	1.00	1.00
比较例 2	1.65	1.01	1.03

[0109] 如上述表 1 所示，多孔粒子 45 为介孔二氧化硅粒子的实施例 1～4 的有机 EL 元件 1、与不混合多孔粒子 45 的比较例 1 以及多孔粒子 45 为 SiO_2 粒子的比较例 2 相比，外部量子效率高。此外，实施例 2～4 的有机 EL 元件 1 与实施例 1 相比，发光层 43 的折射率低、外部量子效率变高。

[0110] 本实施方式的有机 EL 元件 1，发光层 43 由于混入低折射率的多孔粒子 45 而折射率下降，因此能够使存在于从发光层 43 到外部的光路中的各界面的临界角增大。因此，能够减少在这些界面发生全反射而损耗的光。因此，能够提高向基板 2 和大气的光提取效率，如上述评价试验结果所示，能够提高基板到达光和大气放射光的各外部量子效率。

[0111] 通过使发光层 43 的折射率为 1.6 以下，能够使之低于以往，能够提高有机 EL 元件 1 的光提取效率。

[0112] 此外，通过使多孔粒子 45 为多孔二氧化硅粒子，由于多孔二氧化硅的折射率低，所以能够降低发光层 43 的折射率，能够提高有机 EL 元件 1 的光提取效率。

[0113] 通过使用介孔二氧化硅粒子作为多孔二氧化硅粒子，由于介孔二氧化硅比中空二氧化硅折射率低，所以能够降低发光层 43 的折射率，能够提高有机 EL 元件 1 的光提取效率。

[0114] 介孔二氧化硅粒子通过在内部等间隔地配置有孔径 2nm 以上的多个介孔,能够提高高空隙率、降低折射率。由此,能够降低发光层 43 的折射率,能够提高有机 EL 元件 1 的光提取效率。

[0115] 介孔二氧化硅粒子通过在表面具有链烃结构,粒子相互排斥而能够均匀地分散。

[0116] 此外,发光层 43 的发光材料 44 是在其分子结构内含有大量普通苯环的 π 共轭键系的材料。因此,介孔二氧化硅粒子通过在表面具有 π 共轭系的苯基、苄结构,变得容易与发光材料 44 掺混。

[0117] 此外,由于多孔粒子 45 的粒径为 10 ~ 100nm、不过大,因此能够提高发光层 43 内的多孔粒子 45 的密度,能够进一步降低发光层 43 的折射率。而且,由于粒径也不过小,所以不会因多孔粒子 45 的密度过高而降低发光层 43 的发光量。

[0118] 此外,由于发光材料 44 是涂装型材料,所以能够将多孔粒子 45 预先混合到发光材料 44 中进行成膜。因此,能够避免多孔粒子 45 的密度不均。因此,能够使发光层 43 的折射率均匀,能够避免光不均。

[0119] 应予说明,本发明不限于上述实施方式的构成,可以根据使用目的进行各种变形。例如,有机 EL 元件 1 可以具有多个发光层 43,此时,基板 2 上介由电荷供给层层叠有第 1 电极 3、包含发光层 43 的多个有机层 4,并在其上形成第 2 电极 5。电荷供给层例如可以由 Ag、Au、Al 等金属薄膜,氧化钪、氧化钼、氧化镱或氧化钨等金属氧化物,ITO、IZO、AZO、GZO、ATO 或 SnO_2 等透明导电膜,所谓的 n 型半导体与 p 型半导体的层叠体、金属薄膜或透明导电膜与 n 型半导体和 / 或 p 型半导体的层叠体、n 型半导体与 p 型半导体的混合物、n 型半导体和 / 或 p 型半导体与金属的混合物等形成。n 型半导体或 p 型半导体可以是无机材料,也可以是有机材料,还可以是有机材料与金属的混合物、有机材料与金属氧化物、有机材料与有机系受体 / 供体材料、无机系受体 / 供体材料等中的任一种组合。

[0120] 此外,在一个有机层 4 内可以层叠多个发光层 43。设置多个发光层 43 时,其层叠数无特别限制,由于层数增大则光学性和电气性元件的设计难度增大,所以优选在 5 层以内,特别优选在 3 层以内。此外,发光层 43 也可以采用蒸镀法或转印法等干式工艺进行成膜。

[0121] 此外,有机层 4 可以在发光层 43 上根据需要适当层叠电子注入层、电子输送层、空穴阻挡层、空穴注入层、空穴输送层等有机层来构成。设置电子输送层时,其材料是 Alq_3 等作为电子输送性材料已知的金属配合物、菲咯啉衍生物、吡啶衍生物、四嗪衍生物、或噻二唑衍生物等具有杂环的化合物等,优选电荷输送性高的材料。

[0122] 此外,在有机 EL 元件 1 中,可以使第 1 电极 3 为阴极、使第 2 电极 5 为阳极。

[0123] 符号说明

[0124] 1 有机电致发光元件 (有机 EL 元件)

[0125] 2 基板

[0126] 3 第 1 电极 (阳极)

[0127] 4 有机层

[0128] 43 发光层

[0129] 44 发光材料

[0130] 45 多孔粒子

[0131] 5 第 2 电极（阴极）

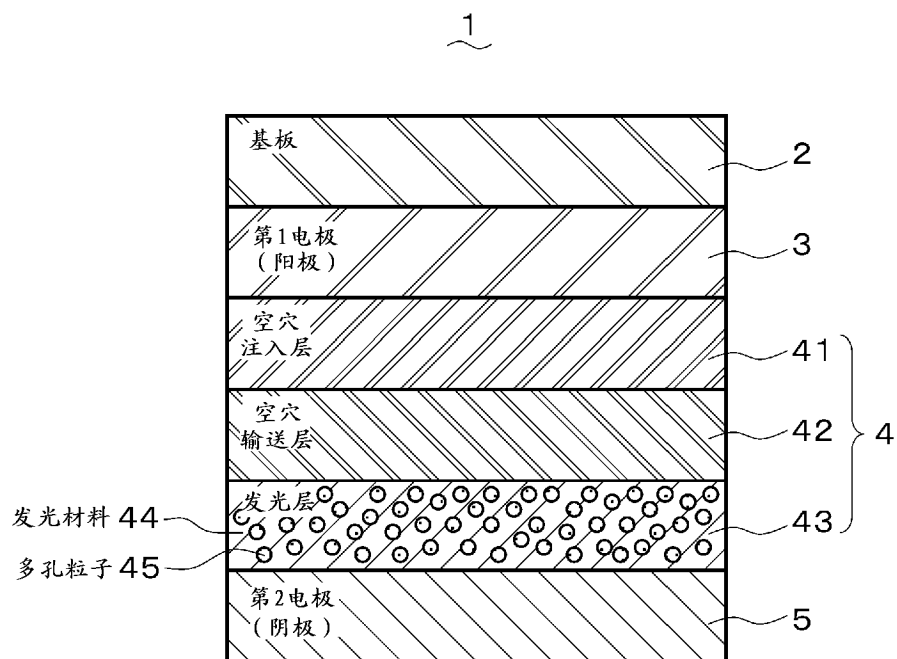


图 1

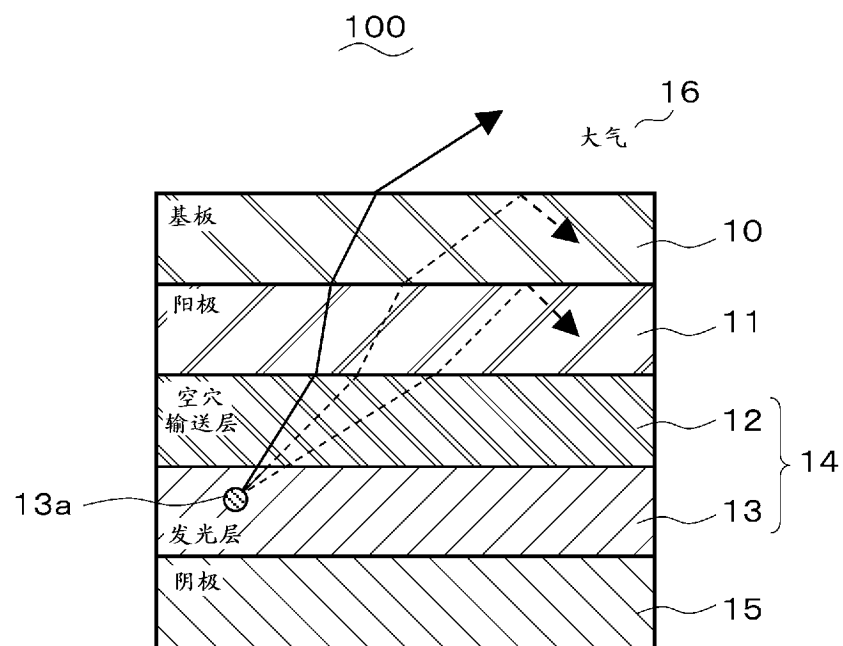


图 2

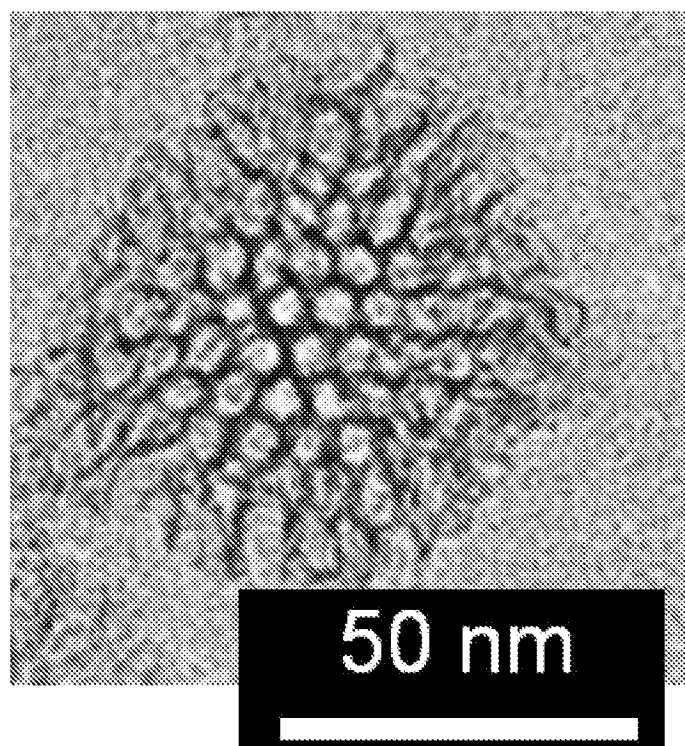


图 3

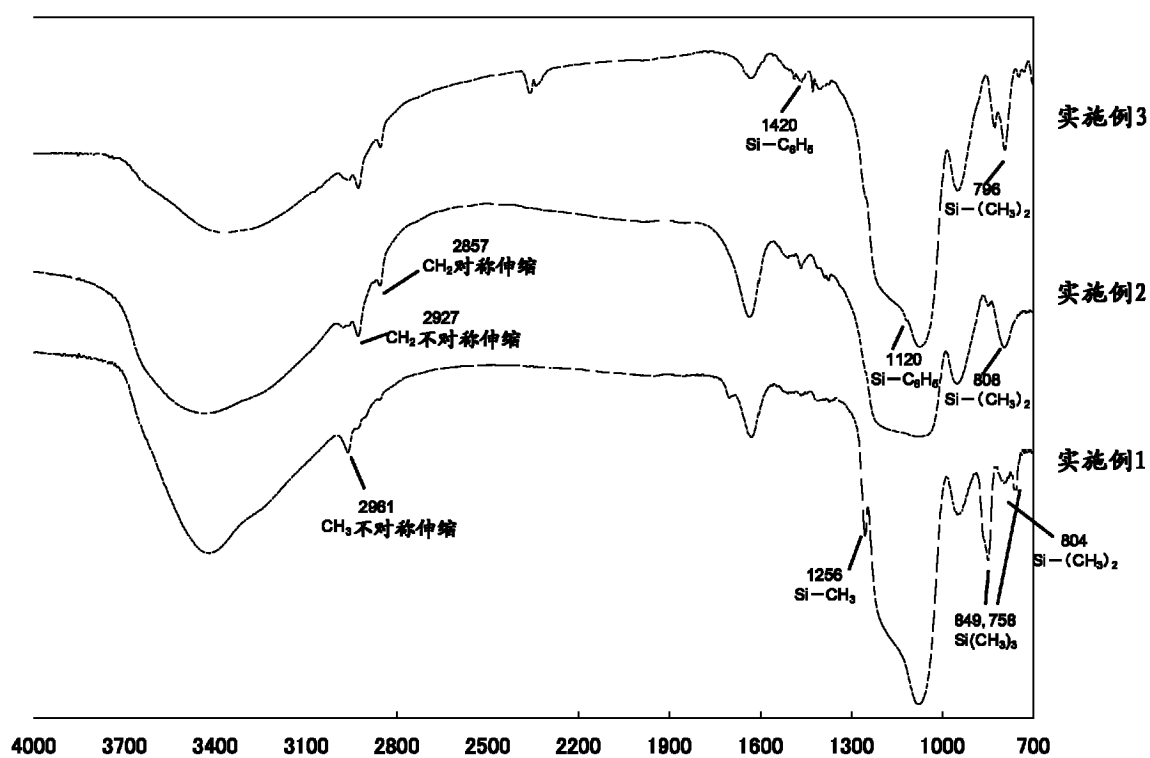


图 4