

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410080503.0

[51] Int. Cl.

H01L 51/54 (2006.01)

H05B 33/20 (2006.01)

H05B 33/26 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100466331C

[22] 申请日 2004.9.30

[21] 申请号 200410080503.0

[30] 优先权

[32] 2003.10.17 [33] JP [31] 2003-358402

[73] 专利权人 城户淳二

地址 日本山形县

共同专利权人 罗姆股份有限公司

三菱重工株式会社

[72] 发明人 城户淳二 松本敏男 仲田壮志

川村宪史

[56] 参考文献

US5925980A 1999.7.20

CN1447629A 2003.10.8

审查员 李 莹

[74] 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司

代理人 徐金国 陈 红

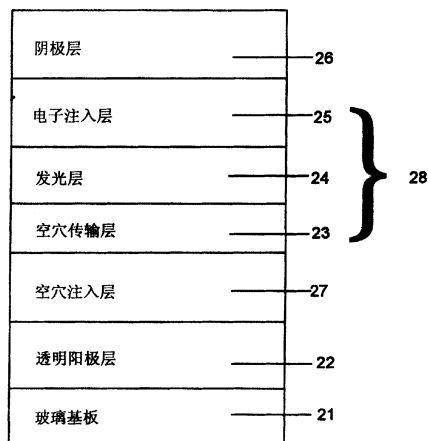
权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 32 页

[54] 发明名称

有机电致发光器件

[57] 摘要

一种有机电致发光器件，包括阳极层、与阳极层相对的阴极层、靠近阳极层的空穴注入层和包含至少一发光层或者具有至少一发光层的至少一发光单元的、位于阳极层和阴极层之间的有机层。其中阳极层和阴极层中至少一层是透明的。空穴注入层包括由金属氧化物和有机化合物组成的混合层。该混合层通过金属氧化物和有机化合物共同沉积形成。



1、一种有机电致发光器件，包括：

一阳极层；

一相对阳极层的阴极层；以及

位于阳极层和阴极层之间的各层，所述各层包括邻近阳极层的一空穴注入层和包含至少一发光层或者具有至少一发光层的发光单元的一有机层；

其中，所述阳极层和阴极层中至少一层是透明的；

其中，所述空穴注入层包括一由金属氧化物和有机化合物组成的一混合层；以及

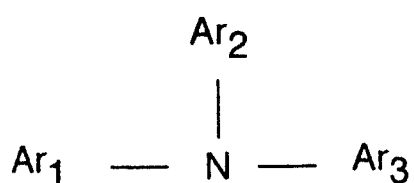
其中，所述混合层由金属氧化物和有机化合物共同沉积形成。

2、按照权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述混合层中的有机化合物的电离能小于 5.7eV 并且具有空穴传输特性，

其中，所述混合层包含一由有机化合物中的游离阳离子和金属氧化物中的游离阴离子构成的电荷转移络合物，该电荷转移络合物由金属氧化物和有机化合物之间的氧化还原反应产生；以及

其中，所述电荷转移络合物中的游离阳离子在向有机电致发光器件施加电压时向阴极层移动，从而将空穴注入到发光层。

3、按照权利要求 2 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述有机化合物包含芳基胺化合物，其通式为 (I)：



其中 Ar1、Ar2 和 Ar3 分别代表可取代的芳烃基。

4、按照权利要求 2 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述有机化合物包括酞菁衍生物在内的卟啉化合物。

5、按照权利要求 3 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述有机化合物是一种玻璃态转变温度不小于 90℃ 的芳基胺化合物。

6、按照权利要求 5 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述用作有

机化合物的芳基胺化合物包括  $\alpha$ -NPD、2-TNATA、螺-TAD 和螺-NPB 中之一。

7、按照权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述金属氧化物包括  $V_2O_5$  和  $Re_2O_7$  中之一。

8、按照权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述有机电致发光器件包括一基板，在所述基板上依次层叠所述阳极层、所述空穴注入层、所述包含发光层的有机层以及所述阴极层。

9、按照权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述有机电致发光器件包括一基板，在所述基板上依次层叠所述阴极层、所述包含发光层的有机层、所述空穴注入层以及所述阳极层。

10、按照权利要求 8 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述空穴注入层中的金属氧化物和有机化合物的混合的摩尔比从阳极层到包含发光层的有机层连续地变化。

11、按照权利要求 9 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述空穴注入层中的金属氧化物和有机化合物的混合的摩尔比从阳极层到包含发光层的有机层连续地变化。

12、按照权利要求 8 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述空穴注入层中的金属氧化物和有机化合物的混合的摩尔比从阳极层到包含发光层的有机层不连续地变化。

13、按照权利要求 9 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述空穴注入层中的金属氧化物和有机化合物的混合的摩尔比从阳极层到包含发光层的有机层不连续地变化。

14、按照权利要求 9 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述阳极层采用溅射方法形成，并且混合层用作缓冲层以降低有机电致发光器件在溅射过程中的损害。

15、按照权利要求 14 所述的有机电致发光器件，其特征在于，在所述溅射方法中采用的溅射器件包括一对以一定间隔相对设置的靶、能够向每一靶的前部周边反射电子的反射电极以及能够在每一靶的周边部分附近形成平行磁场的磁场产生介质，所述磁场的一部分平行于靶的周边部分。

16、按照权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述金属氧化物使用以下方法之一蒸发：电阻加热蒸镀方法、电子束蒸镀方法以及激光束

蒸镀方法。

17、按照权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述金属氧化物和有机化合物构成的混合层所形成的空穴注入层的电阻率不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$  并小于  $1.0 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 。

## 有机电致发光器件

### 技术领域

本发明涉及一种有机电致发光器件（以下简称为有机 EL 器件），其可以用作平面光源或显示设备。

### 背景技术

由于具有由有机化合物形成的发光层的有机 EL 器件可以保证在低驱动电压下在较大面积上显示图像，引起了一定关注。为了显著提高有机 EL 器件的效率，Eastman Kodak 公司的 Tang 等人在 Appl. Phys. Lett., 51,913 (1987) 中，成功地获得了一种能够在实用中表现出高亮度和足够效率的 EL 器件，即，在施加的电压不大于 10V 的情况下，亮度可达  $1000\text{cd/m}^2$ ，外部量子效率达到 1%，这种 EL 设备包含将具有不同载流子传输特性的有机化合层堆叠而形成的结构，从而能够从阳极层和阴极层分别引入均衡的空穴和电子，有机化合层的厚度控制在 2000Å 以内。

在开发这种高效 EL 器件的过程中，从阴极层引入电子和从阳极层引入空穴到 EL 器件的有机层时不产生能垒的技术的重要性得到了公认。在前述 Tang 等人，为了减少引发在从金属电极引入电子到通常为电绝缘材料的有机化合物时可能产生问题的能垒，采用了具有低功函（3.6 eV； $1\text{ eV}=1.60218\times 10^{-19}\text{J}$ ）的镁（Mg）。这里的功函以 CRC 化学和物理手册 64 版中的数据为依据。然而，由于镁易氧化且不稳定，同时不易附着在有机材料的表面，Tang 等人建议采用镁与银的合金（Ag：功函为 4.6eV），由于银相对稳定，从而有较高功函以及在有机材料表面上较好的附着性。镁和银共同沉积形成合金。参考 Kodak 有关有机 EL 器件的专利，其中详细记载了直到 Tang 等人为止开发镁合金应用的历程。

参考 Kodak 专利，Kodak 早期公告的专利，如专利号为 Nos.4356429 和 4539507 的美国专利称：包括 Al、In、Ag、Sn、Pb、Mg 和 Mn 等低功函的金属可以应用于有机 EL 器件的阴极层的形成中。即，这些专利中低功函金属不

是根据它的功函数定义的。最近授权的 Kodak 专利,如专利号为 Nos.4885211、4720432 和 5059862 的美国专利称,所需的驱动电压可以随着应用到阴极层的金属的功函数的降低而降低。此外,还公开了低功函数金属被定义为功函数低于 4.0eV 的金属,任何功函数大于 4.0eV 的金属可以和功函数小于 4.0eV 的化学性质不稳定的低功函数金属形成合金,从而使所产生的合金阴极层具有一定的化学稳定性。

稳定金属是指具有更高功函数的第二金属 (second metal),其中可选的金属包括 Al、Ag、Sn 和 Pb,它们在前引述的 Kodak 专利中被描述为低功函数金属。在早期和后期的专利中,公开内容中的不一致性表明了,Kodak 公司的专利发明是在早期开发的重复错误和试验的基础上得出的。此外,在前述 Kodak 专利中,公开了具有最低功函数的碱性金属,应该从候选阴极金属中被去除,尽管原则上它们具有出色的性能。这是因为它们在取得 EL 器件的稳定驱动时具有过高的活性。

另一方面,Toppan Printing 公司(参照应用物理协会第 51 次期会,预印稿 28a-PB-4, p.1040)以及 Pioneer 公司的研究人员(参照应用物理协会第 54 次期会,预印稿 29p-ZC-15, p.1127)提出了如果采用功函数低于镁 (Mg) 的碱金属锂 (Li; 功函数: 2.9eV),其未在 Kodak 专利权利要求中提出,并和铝 (Al; 功函数: 4.2eV) 形成合金,以形成一稳定的电子注入阴极层,与那些采用 Mg-Ag 合金的 EL 器件相比,其可以在 EL 器件中取得较低的驱动电压和较高的发射亮度。此外,如在 IEEE Trans. Electron Devices, 40, 1342 (1993) 中所述,本发明的发明人发现,通过在有机化合层上只沉积厚度约为 10Å 的很薄的锂 (Li),并在沉积 Li 的层上堆叠银 (Ag) 形成双层阴极层,可以有效地在 EL 器件中实现低驱动电压。

此外,近期,本发明的发明者成功地发现,如在 Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 2886, "SID97DIGEST, p.775"、公开号为 No.10-270171 的日本未审查的公开专利申请 (Kokai) 以及在相应的美国专利 No.6,013,384 中所述,在 EL 器件中,如果一种碱性金属如锂、一种碱土金属如锶或者稀土金属如钐被掺杂在靠近阴极层的一个有机层中而不是将其掺杂在阴极层的金属中,驱动电压可以被降低。其原因是由于电极附近的有机层中的有机分子在金属掺杂的作用下转化成相应的游离阴离子,从而在很大程度上降低了从阴极层注入电子的能垒级。这种情况下,即使采用功函数大于 4.0eV 的较高功函数金属,如铝,作为阴极层的

金属,也可以降低 EL 器件的驱动电压。此外,在公开号为 No.2002-332567 的日本未审查的公开专利申请(Kokai)中进一步证实,具有较高功函,通常被用于形成阳极层并被认为形成阴极层不够理想的电极材料如 ITO,可以用作阴极材料,以提供可驱动的发光装置。

此外,本发明的发明人在公开号为 Nos. 11-233262 和 2000-182774 的日本未审查的公开专利申请(Kokai)中提出了有机 EL 器件。这些 EL 器件的特点在于,与阴极邻接的部分有机层由包括选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子中的至少一种金属离子的有机金属络合物形成,或者由有机金属络合物和电子传输有机化合物构成的混合层形成,阴极层由包含热还原金属的电极材料构成,这种热还原金属能够在真空下将混合层的有机金属络合物中所含的碱金属离子、碱土金属离子和稀有土金属离子还原为相应的金属(参照第十届有机和无机电致发光国际研讨会, p.61、Jpn. J. Appl., phys., Vol., 38(1999) L1348, Part 2, 11 月 15 日第 No. 11B, 参考 12、Jpn. J. Appl., Phys., Vol. 41 (2002) pp.L800)。

在具有上述结构的电子注入层中,在真空下蒸镀例如铝和锆的热还原金属时,热还原金属可以被汽化为原子状态,即,在活性状态下,沉积在有机金属络合物上,从而将络合物中的金属离子还原成相应的金属态,并析出被还原的金属。进而,还原并被析出的金属可以引起其附近的电子传输有机化合物发生原位掺杂和还原(这里发生的还原是指由路易斯定义的还原,从而接收电子)。因此,在上述的直接金属掺杂过程中,电子传输有机化合物可以被转化为游离阴离子。即,根据这种方法,选择铝,并不是由于其在传统方法中的功函等级,而是由于其在真空条件下的热还原能力。此外,还观测并报告了一种有关含低功函金属离子如碱金属离子的无机化合物的类似现象(参照 Appl. Phys. Lett., Vol. 70, p.152 (1997) 和 IEEE Trans. Electron Devices, Vol.44, No. 8, p.1245 (1997))。

从上述对电子注入技术的历史描述可以看出,在有机 EL 器件的开发中,一直试图改进电子注入电极和改进在阴极层表面形成电子注入层的方法。这样,EL 器件的发光效率可以显著提高,同时,EL 器件也可能以低电压驱动。因此,目前,在制造有机 EL 器件的过程中,电子注入技术被认为在提高 EL 器件性能方面起着十分重要的作用。

此外, 为了空穴注入到有机层, 氧化铟锡 (ITO) 作为具有相对高功函的透明氧化电极材料被广泛应用于有机 EL 器件的阳极层的形成中。ITO 已经被广泛应用于液晶显示器件的制造中, 在这种情况下, 可以说, 象 ITO 这样的透明电极适用于 EL 器件, 是一种幸运的意外结果, 因为 ITO 由于它的较高的功函, 是相对适合于将空穴注入到有机层的一种材料, 而且, 众所周知在 EL 器件中光以平面方式引出。此外, 由于大规模制造的 LCD 工业中使用涂覆 ITO 的玻璃基板, 所以 ITO 可以容易地获得。

而且, Eastman Kodak 公司的 Tang 等人通过在阳极层和空穴传输有机化合物间插入一层厚度不超过 200Å 的铜酞菁 (下述简称为 CuPc), 进一步提高了有机层和阳极层的相容性, 从而使得 EL 器件可以在低电压下更稳定地运行 (参照上面引用的 Kodak 专利)。此外, Pioneer 公司的一些研究人员通过采用大阪大学的 Shirota 等人提出的使用星爆式芳基胺化合物也取得了相似的结果 (参照 Appl. Phys. Lett., 64, 807 (1994))。CuPc 和星爆式芳基胺化合物的电离能 ( $I_p$ ) 都比 ITO 的小, 它们的空穴迁移率相对更高, 由于界面相容性改善加上低电压驱动的特性, 从而它们可以提高 EL 器件在连续驱动下的稳定性。

此外, Toyota CRDL 公司的一些研究人员提出了一种有机 EL 器件, 将功函大于 ITO 的如氧化钒 ( $VO_x$ )、氧化钌 ( $RuO_x$ ) 或氧化钼 ( $MoO_x$ ) 的金属氧化物, 以 50 到 300Å 的厚度溅射到 ITO 层上, 从而降低在空穴从 ITO 层 (阳极层) 向有机层 (参见日本专利 No. 2824411) 注入时产生的能垒。在这种 EL 器件中, 驱动电压与只采用 ITO 的装置相比可以显著降低。

类似的, 如早期公开的日本专利申请 Nos. 10-49771、11-251067 (对应的美国专利 No.6423429B2) 以及 2001-244079 (对应的美国专利 No.6589673B1) 中所述, 本发明的受让人在适当地选择路易斯酸化化合物和有机空穴传输化合物, 并以适宜的比例混合通过共沉积法形成空穴注入层的情况下, 成功地提高了 EL 器件在空穴从阳极注入时的空穴注入性能。(参照 Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41 (2002) L358)。

在这种 EL 器件中, 由于适合作为有机化合物氧化剂的路易斯酸化化合物被掺杂于靠近阳极层的有机化合物层中, 在氧化状态下, 有机化合物保持为分子, 从而在空穴注入时降低能垒, 因此, 与现有技术 EL 器件相比, 可以保证进一步降低 EL 器件的驱动电压。此外, 如果有机化合物和路易斯酸化化合物的适当



的结合物用于这种化学掺杂层中,与现有技术中仅仅由未掺杂的有机化合物组成的层相比,即使这种涂层的厚度增加到微米级,也能避免驱动电压增大。这样就能去除 EL 器件中层厚对驱动电压的影响(参见日本聚合物协会第 47 次期会预印稿 47 卷 No.9, p.1940 (1998)。另外,正如在公开号 2001-244079 日本未审查的公开专利申请中所公开的,上述路易斯酸掺杂层可用于调整 EL 器件中光径的长度,从而使掺杂层成为发射光谱剖面的控制层,用于提高显示图像的色彩纯度。

关于上述空穴注入技术,其优点和缺点概述如下:首先,本发明的受让人提出的这种加入路易斯酸化合物的空穴注入层具有其他空穴注入层所不具有的特点,例如,由于空穴注入层的低电阻率,EL 器件的驱动电压不随空穴注入层厚度的增大而明显增大。这种空穴注入层被认为是现有的最有效的空穴注入层。另一方面,多数路易斯酸化合物通常是化学不稳定的,因此其存储稳定性很差。再者,本发明的发明人发现这种路易斯酸化合物会少量降低 EL 器件的电流效率(或量子效率)。同样地,本发明的发明人发现在电极层形成过程中,这种空穴注入层不能用作降低过程损耗的缓冲层。Tang 等人提出的空穴注入层使用一种具有小电离能的有机化合物,能够改善与阳极层的相容性,但是由于应用层厚的上限,EL 器件层的设计(包括层厚)不能无限变化。

同样地,Toyota CRDL 公司提出的阳极层上具有较大功函的金属氧化物的层结构,由于金属氧化物的低透光系数而受到应用层厚的限制,以及几乎所有举例说明的化合物都受到只能采用溅射方法沉积的局限。

无论如何,本发明的空穴注入层至今尚未被提出,它的特点在于,由于空穴注入层的低电阻率,驱动电压不受层厚的影响,能够保持高电流效率(或量子效率),除了作为空穴注入层的功能外,在电极层形成过程中还具有作为降低过程损耗层的性能或功能。

## 发明内容

本发明是根据现有技术 EL 器件中的上述问题提出的。本发明的目的是通过减少 EL 器件中的空穴从阳极层注入到有机化合物层的过程中产生的能垒来降低 EL 器件的驱动电压,同时,与其它现有各种类型的有机层相比,按照本发明以新的方式引入 EL 器件的空穴注入层具有低几个等级的电阻率,可调节

空穴注入层的层厚而基本上不受它的上限限制，在不增大驱动电压的情况下，大大降低了阴极层与阳极层之间电流短路的危险。

此外，本发明的另一目的是提供一种空穴注入层，它是一种金属氧化物和有机化合物构成的混合层，作为一种屏障以降低由于在使用溅射方法形成电极的过程中产生的高能粒子所造成的各种损害。

此外，本发明的发明人提出一种具有新结构的有机 EL 器件，这种新结构不同于现有技术中的 EL 器件的结构。这种 EL 器件的特点在于两个或者更多的发光单元，它们相当于现有技术装置中夹在阴极层与阳极层之间的层的一部分，用一个称为“电荷发生层”的层隔开，电荷发生层可以在施加电压时产生空穴和电子，从而在 EL 器件中获得多束同步的光束，而在现有技术的器件中，需要由两台或更多台 EL 器件串联才能得到。

在上述的 EL 器件中，当被置于阴极层或阳极层附近时，电荷发生层可以作为电子注入层或者空穴注入层。这是因为电荷发生层在靠近发光元件并被置于阴极层一侧时可作为空穴注入层。电荷发生层在靠近发光元件并被置于阳极层一侧时又可作为电子注入层。因此，本发明利用这种电荷发生层靠近阳极层的结构，实现 EL 器件的低电压和稳定驱动。

此外，本发明还提供了一种无需考虑电极（本发明的阳极层）功函的 EL 器件，尽管这种功函在现有技术的 EL 器件中被认为是一重要的控制驱动电压和发光效率的因素。换句话说，本发明能够拓宽构成 EL 器件中阳极层的电极材料的选择范围。据此，在本发明的 EL 器件中，任何电极材料只要具有导电性能都能用来构成阳极层。本领域的技术人员通常都知道，如果电极由功函低于 ITO（大约 5.0eV）的金属形成，例如功函为 4.2eV 的铝，会使 EL 器件的驱动电压增大，并损害 EL 器件的驱动稳定性。

另一方面，在本发明 EL 器件中，当上述混合层用作靠近阳极层的空穴注入层时，施加电压时，在无能垒也不考虑所用电极材料的类型情况下，空穴可以被引入包含发光层的有机结构。这是因为混合层中的芳胺以及其他有机分子已经处于一种游离阳离子状态。

所述金属氧化物优选地使用电阻加热蒸镀方法、电子束蒸镀方法和激光束蒸镀方法中的一种方法蒸发。

溅射方法采用的溅射装置为对向靶溅射系统，其包括一对以一定间隔相对

设置的靶、能够向每一靶的前部周边反射电子的反射电极以及能够在每一靶的周边部分附近形成平行磁场的磁场产生介质,所述磁场的一部分平行于靶的周边部分。

本发明也考虑到了这些情况,因此,本发明提出了在靠近阳极层具有新颖结构的空穴注入层,能够降低空穴从阳极层注入过程中产生的能垒,从而获得一种具有低电压驱动和驱动稳定的有机 EL 器件。

## 附图说明

图 1 示出了空穴注入层的示意图,阐明电荷转移络合物(charge transfer complex)的形成和施加电压时空穴的转移;

图 2 示出了单独使用芳基胺化合物、2-TNATA、 $\alpha$ -NPD、螺-TAD 或螺-NPB、或者金属氧化物、 $V_2O_5$ (五氧化二钒)、以及每一种芳基胺化合物与五氧化二钒的混合层得到的吸收光谱。

图 3 示出了使用  $\alpha$ -NPD 和  $Re_2O_7$ (七氧化二铼)的混合层得到的吸收光谱;

图 4 示出了一参照例中有机 EL 器件的层结构示意图;

图 5 示出了实施例 1 中有机 EL 器件的层结构示意图;

图 6 示出了实施例 2 中有机 EL 器件的层结构示意图;

图 7 示出了参照例、实施例 1 和 2 中有机 EL 器件的电流密度( $mA/cm^2$ )与驱动电压(V)的特征曲线图;

图 8 示出了参照例、实施例 1 和 2 中有机 EL 器件的亮度( $cd/m^2$ )与驱动电压(V)的特征曲线图;

图 9 示出了参照例、实施例 1 和 2 中有机 EL 器件的电流效率( $cd/A$ )与电流密度( $mA/cm^2$ )的特征曲线图;

图 10 示出了参照例、实施例 1 和 2 中有机 EL 器件的能效( $lm/W$ )与亮度( $cd/m^2$ )的特征曲线图;

图 11 示出了参照例、实施例 1 和 2 中有机 EL 器件的发光光谱;

图 12 示出了实施例 3 中有机 EL 器件的层结构示意图;

图 13 示出了实施例 3 中有机 EL 器件的电流密度( $mA/cm^2$ )与驱动电压(V)的特征曲线图;

图 14 示出了实施例 3 中有机 EL 器件的亮度 ( $\text{cd/m}^2$ ) 与驱动电压 (V) 的特征曲线图;

图 15 示出了实施例 3 中有机 EL 器件的电流效率 ( $\text{cd/A}$ ) 与电流密度 ( $\text{mA/cm}^2$ ) 的特征曲线图;

图 16 示出了实施例 3 中有机 EL 器件的能效 ( $\text{lm/W}$ ) 与亮度 ( $\text{cd/m}^2$ ) 的特征曲线图;

图 17 示出了实施例 3 中有机 EL 器件的发光光谱;

图 18 示出了实施例 4 中有机 EL 器件的层结构示意图;

图 19 示出了实施例 4 中有机 EL 器件的电流密度 ( $\text{mA/cm}^2$ ) 与驱动电压 (V) 的特征曲线图;

图 20 示出了实施例 4 中有机 EL 器件的亮度 ( $\text{cd/m}^2$ ) 与驱动电压 (V) 的特征曲线图;

图 21 示出了实施例 4 中有机 EL 器件的电流效率 ( $\text{cd/A}$ ) 与电流密度 ( $\text{mA/cm}^2$ ) 的特征曲线图;

图 22 示出了实施例 4 中有机 EL 器件的能效 ( $\text{lm/W}$ ) 与亮度 ( $\text{cd/m}^2$ ) 的特征曲线图;

图 23 示出了实施例 4 中有机 EL 器件的发光光谱;

图 24 示出了实施例 5 中有机 EL 器件的层结构示意图;

图 25 示出了实施例 5 中有机 EL 器件的电流密度 ( $\text{mA/cm}^2$ ) 与驱动电压 (V) 的特征曲线图;

图 26 示出了实施例 5 中有机 EL 器件的亮度 ( $\text{cd/m}^2$ ) 与驱动电压 (V) 的特征曲线图;

图 27 示出了实施例 5 中有机 EL 器件的电流效率 ( $\text{cd/A}$ ) 与电流密度 ( $\text{mA/cm}^2$ ) 的特征曲线图;

图 28 示出了实施例 5 中有机 EL 器件的能效 ( $\text{lm/W}$ ) 与亮度 ( $\text{cd/m}^2$ ) 的特征曲线图;

图 29 示出了实施例 5 中有机 EL 器件的发光光谱;

图 30 示出了用来测量电阻率的带有夹层结构的器件平面图;

图 31 示出了图 30 中 EL 器件沿 A—A 线提取的截面图;

图 32 示出了用于测量电阻率的具有共面排列结构的器件的平面图;

图 33 示出了图 32 中 EL 器件沿 B—B 提取的截面图；

图 34 示出了参照例中有机 EL 器件的电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 与电场 ( $\text{V}/\text{cm}$ ) 的特征曲线图；以及

图 35 示出了共同沉积层中  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\alpha$ -NPD 的混合比 (摩尔比) 与电阻率的关系曲线图。

### 具体实施方式

图 1 示出了按照本发明实施例的有机 EL 器件的结构示意图。图示的 EL 器件的特点在于，夹在阳极层 (阳极) 1 和包含发光层的有机结构 2 之间的空穴注入层 3，具有由金属氧化物和有机化合物混合层形成的一发光层，这两种化合物相互作用发生氧化还原反应，从而形成电荷转移络合物，其具有活性阳离子和游离阴离子。即，混合层可以作为空穴注入层，因为混合层中的游离阳离子 (空穴) 在 EL 器件上施加的电压作用下，沿 EL 器件的阴极层 (阴极) 方向移动。

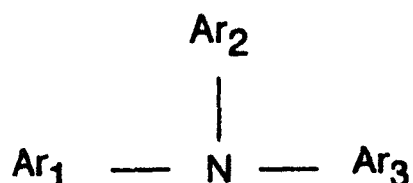
即，在基于所述实施例的有机 EL 器件中，空穴注入层 3 包括：

(a) 具有低于  $5.7\text{eV}$  电离能和显示空穴传输性能的有机化合物，即，供电子特性；以及

(b) 具有能与有机化合物 (a) 发生氧化还原反应的金属氧化物，从而在有机化合物 (a) 和金属氧化物 (b) 的氧化还原反应下形成电荷转移络合物。

一般地，希望供电子有机化合物 (a) 的电离能小于  $5.7\text{eV}$ ，因为这样的小电离能可以使有机化合物容易地转变为游离阳离子状态。当电离能为  $5.7\text{eV}$  或更高时，化合物 (a) 和金属氧化物 (b) 之间的氧化还原反应将不易产生，也不易于形成本发明的电荷转移络合物。

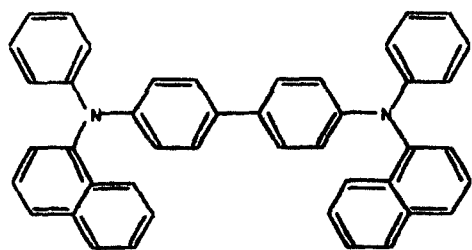
更具体地，有机化合物 (a) 为芳基胺化合物，此芳基胺化合物优选地为由以下结构式 (I) 表示的芳基胺化合物：



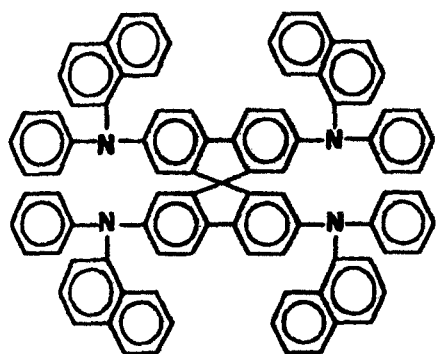
其中的 Ar1、Ar2 以及 Ar3 分别代表一可被任意取代的芳烃基。

上述芳基胺化合物的例子包括但不限于在公开号为 (Kokai) Nos.6-25659、6-203963、6-215874、7-145116、7-224012、7-157473、8-48656、7-126226、7-188130、8-40995、8-40996、8-40997、7-126625、7-101911 和 7-97355 的日本未审查的公开专利申请 (Kokai) 中所公开的芳基胺化合物。

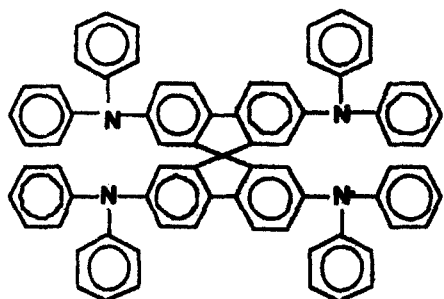
可选的芳基胺化合物的典型例子包括: N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基苯、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二氨基联苯、2,2-双(4-二-对-甲苯基氨基苯基)丙烷、N,N,N',N'-四-对-甲苯基-4,4'-二氨基联苯、双(4-二-对-甲苯基氨基苯基)甲苯、N,N'-二苯基-N,N'-二(4-甲氧基苯基)-4,4'-二氨基联苯、N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-双(二苯基氨基)四苯、4-N,N-二苯基氨基-(2-二苯乙烯基)苯、3-甲氧基-4'-N,N-二苯基氨基苈苯、N-苯吡啶、1,1-双(4-二-对-三氨基苯基)环己胺、1,1-双(4-二-对-三氨基苯基)-4-苯基环己烷、双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)甲苯、N,N,N-三(对-甲苯基)胺、4-(二-对-甲苯基氨基)-4'-[4-(二-对-甲苯基氨基)苯乙烯基]苈、N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯、N-苯吡啶、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]-对-三联苯、4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯、4,4'-双[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯、1,5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘、4,4'-双[N-(9-蒽基)-N-苯基氨基]联苯、4,4'-双[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]-对-三联苯、4,4'-双[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯、4,4'-双[N-(8-荧噻吩甲基)-N-苯基氨基]联苯、4,4'-双[N-(2-茈基)-N-苯基氨基]联苯、4,4'-双[N-(2-茈基)-N-苯基氨基]联苯、4,4'-双[N-(1-晕苯基)-N-苯基氨基]联苯、2,6-双(二-对-甲苯基氨基)萘、2,6-双[二-(1-萘基)氨基]萘、2,6-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘、4,4'-双[N,N-二(2-萘基)氨基]三联苯、4,4'-双[N-苯基-N-[4-(1-萘基)苯基]氨基]联苯、4,4'-双[N-苯基-N-(2-茈基)氨基]联苯、2,6-双[N,N-二(2-萘基)氨基]茈、4,4'-双(N,N-二-对-甲苯基氨基)三联苯、双(N-1-萘基)(N-2-萘基)胺,由下述结构式(II)表示的4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯( $\alpha$ -NPD):



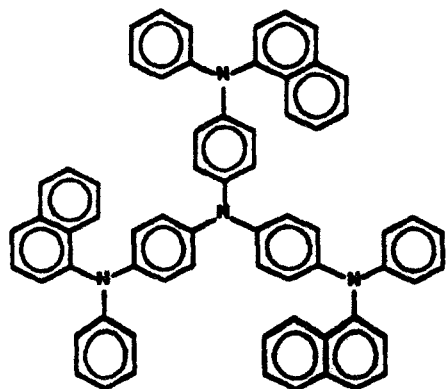
由下述结构式 (III) 表示的螺-NPD:



由下述结构式 (IV) 表示的螺-TAD:



由下述的结构式 (V) 表示的 2-TNATA



以及其他。此外，所有应用在传统有机 EL 器件中的公知的芳基胺化合物，都可以适用于本发明。

此外，从 EL 器件的热稳定性的观点看，应用于本发明的芳基胺化合物优选地为玻璃态转变温度不低于 90°C 的芳基胺化合物。

需要注意的是，前述关于公式 (II) 到 (V) 的芳基胺化合物，为玻璃态转变温度不低于 90°C 的芳基胺化合物。

此外，包含酞菁衍生物的卟啉化合物，可以用作与本发明的金属氧化物混合的有机化合物。

另外，在按照所述实施例的有机 EL 器件中，最适合的放置在靠近阳极层的空穴注入层包括一由芳基胺化合物 (a) 和金属氧化物 (b) 形成的混合层，其可以通过金属氧化物 (b) 和芳基胺化合物 (a) 发生氧化还原反应形成电荷转移络合物。

另外，在前述本发明的实施例中，两种用来形成空穴注入层的化合物是否通过化合物之间的氧化还原反应形成电荷转移络合物，可以通过比较每种化合物和它们的混合物的吸收光谱来确定。化合物的吸收光谱可以通过采用分光分析设备（吸收光谱分析）进行测量。参见图 2，两种化合物（前述的芳基胺化合物和金属氧化物），根据它们的吸收光谱绘出，从图中可以看出，芳基胺化合物和金属氧化物，当单独使用时，其吸收光谱都不能在接近 800 至 2000nm 的 IR 区产生吸收光谱峰值，但是这些化合物的混合层的吸收光谱可以在接近 800 至 2000nm IR 区间产生明显的吸收光谱峰值。这些结果证明，电荷转移络合物是通过氧化还原反应在混合层产生的，同时伴有两种化合物之间的电子转移。

关于图 2 和图 3 中示出的混合层的吸收光谱，每个混合层的吸收光谱并不是每种组成混合层的化合物的吸收光谱的简单叠加，每种混合物的吸收光谱表现出在 800—2000nm 的靠近 IR 区间的第三和/或新的峰值。本发明的发明者研究并发现，在混合层发生的氧化还原反应，有助于在施加电压时 EL 器件中电极的电荷注入，从而，可以降低 EL 器件的驱动电压。

在前述按照本发明的 EL 器件的实施例中，构成 EL 器件的层根据层的形成顺序进行层叠，这一点与传统的有机 EL 器件相似。即，在玻璃基板上，阳极层、空穴注入层、包括发光层和阴极层的有机结构顺序层叠。阴极层可以采



用如电阻加热蒸镀或溅射的层形成方法由金属或 ITO 形成。这种情况下，如在后面的实施例 3 中所述，铝沉积在基板上形成阳极层，接着形成本发明的混合层作为空穴注入层，最后沉积 ITO 形成透明阴极，从而获得具有光从形成层的表面（ITO 面）引出的向上发射结构的 EL 器件。通常，铝（Al）由于其功函数值较低，被认为不适合用于空穴注入电极的形成。但是，按照本发明，如果将建议的混合层作为空穴注入层，它将出人意料地可以消除如铝那样具有低功函数的金属的限制问题。

相反地，按照本发明的另一实施例，组成有机 EL 器件的层可以根据与传统有机 EL 器件相反的层的形成顺序层叠。即，在基板上，按照阴极层、包括发光层和阴极层的有机结构、空穴注入层和阳极层的顺序层叠。在形成空穴注入层之后，阳极层可以采用如电阻加热蒸镀或溅射的层形成方法由金属或 ITO 形成。在这种情况下，本发明的空穴注入层（混合层）在阳极层的形成过程中可以作为减小损坏层，特别地是在阳极层通过溅射工艺形成为透明 ITO 层时。事实上，空穴注入层作为减小损坏层的有效功能将在后面的实施例 5 中阐明。

此外，在日本专利申请 No.2001-142672 所附说明书中，本发明的发明人提出透明和导电的 ITO 层作为阴极层可以通过溅射方法形成在掺杂金属电子注入层上，以减少有机层的损坏。

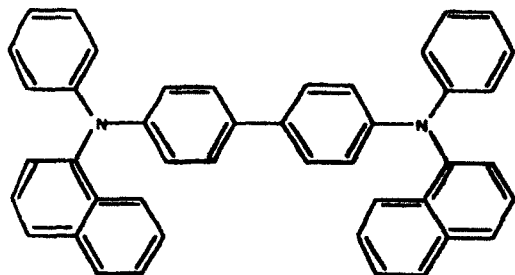
## 实施例

下面将进一步结合实施例阐明本发明。应该注意，本发明并不局限于这些实施例。在下面的实施例中，有机化合物、金属氧化物、金属和透明 ITO 电极层的形成，是通过采用 Anelva 公司的蒸镀装置和 FTS 公司的溅射装置完成的。对蒸镀材料的沉积速度和沉积层的厚度的控制是由采用加装在 ULVAC 的“CRTM-8000”蒸镀装置上带石英振荡器的厚度监控器实现的。在层形成后，为了判断实际的层厚，采用 Tencor 公司的“P10”针式步进测量仪，对于有机 EL 器件的特性，通过采用 KEITHLEY 的光源测量仪“2400”和 TOPCON 的亮度测量仪进行测试。将直流电压以每 2 秒 0.2 伏特的速度逐步增加，施加到 EL 器件，以在每次电压增加后 1 秒测量亮度和电流。此外，EL 器件的光谱通过在恒定电流驱动下，采用 HAMAMATSU PHOTONICS 公司的“PMA-11”光学多通道分析仪进行测量。

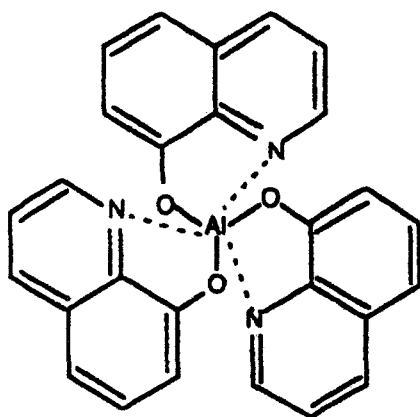
### 参照例

在此参照例中，将介绍具有如图4的层叠结构的现有技术的有机EL器件的制造。

玻璃基板11上涂覆一方块电阻为 $10\Omega/\square$ 的ITO（氧化铟锡；Nippon玻璃板有限公司制造）作为透明阳极层12。由下述结构式（II）表示的，具有空穴传输特性（电子特性）的Alpha（ $\alpha$ ）-NPD：

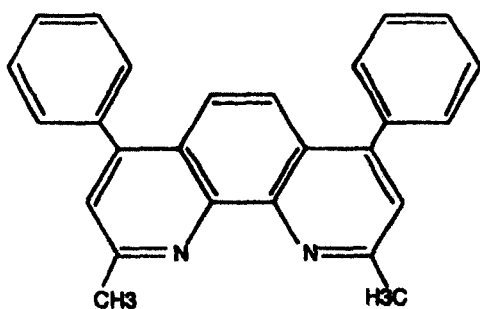


在大约 $10^{-6}$ Torr的真空下以大约 $2\text{\AA}/\text{秒}$ 的沉积速度沉积在涂覆有ITO的玻璃基板11上，以形成具有厚度约为 $600\text{\AA}$ 的空穴传输层13。接着，由下述结构式（VI）表示的三（8-喹诺啉）铝络合物（以下简称为“Alq”）：



该铝络合物在与应用到形成空穴传输层的相同的真空蒸镀条件下沉积在空穴传输层13上，形成厚度为大约 $400\text{\AA}$ 的发光层14。

其后，其由下述结构式（VII）表示的7-二苯基-1,10-菲罗啉（以下简称为“BCP”）：



和碱金属，铯 (Cs)，以 BCP:Cs 为 4: 1 的摩尔比共同沉积，在发光层 14 上形成厚度约为 300Å 的电子注入层（金属掺杂层/低阻电子传输层）15。需要注意的是，本发明的发明人在公告号为 No.10-270171 的日本未审查公开专利申请 (Kokai) 中已经公开了这种电子注入层的形成。所产生的电子注入层 15 与空穴传输层 13 和发光层 14 一起，形成包括发光层的有机结构 18。

在形成电子注入层 15 后，铝 (Al) 以约 10Å/秒的沉积速度沉积，形成厚度约为 1000Å 的阴极层（阴极/阴电极）16。从而得到具有 0.2cm(长)×0.2cm (宽) 的正方形发光区域的有机 EL 器件。

在本参照例中的有机 EL 器件中，直流电压施加在透明阳极层 (ITO) 12 和阴极层 (Al) 16 之间，并测量从发光层 (Alq) 14 发出的绿光的亮度。其结果以空白圆形标记 (○) 在图 7 至图 10 中绘出，其中图 7 为电流密度 (mA/cm<sup>2</sup>) — 电压 (V) 的特征曲线图，图 8 为有机 EL 器件的亮度 (cd/m<sup>2</sup>) — 驱动电压 (V) 的特征曲线图，图 9 为有机 EL 器件的电流效率 (cd/A) — 电流密度 (mA/cm<sup>2</sup>) 的特征曲线图，图 10 为有机 EL 器件的能效 (lm/W) 与亮度 (cd/m<sup>2</sup>) 的特征曲线图。需要注意的是，图 7 到图 10 中都包括本参照例和下列的实施例（实施例 1 和实施例 2）的结果。此外，在本参照例中，EL 器件产生的发光光谱用粗线示于图 11 中。

#### 实施例 1

在本实施例中，制造具有图 5 所示的层结构的有机 EL 器件。

玻璃基板 21 表面涂覆一种方块电阻约为 10Ω /□的 ITO (铟-锡氧化物; Nippon 玻璃板公司制造) 作为透明阳极层 (阳极层) 22。—金属氧化物, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 和一具有空穴传输特性的有机化合物, α-NPD, 以摩尔比 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: α-NPD 大约 4: 1 共同沉积在涂覆有 ITO 的玻璃基板 21 上，形成厚度约为 100Å 的混合层 27 作为空穴注入层。

其后,空穴传输层( $\alpha$ -NPD)23、发光层(Alq)24、电子注入层(金属掺杂层、低阻电子传输层)25和阴极层(阴极)26按上述参照例中EL器件的方法依次层叠。注意,包含发光层的有机结构28由空穴传输层23、发光层24和电子注入层25组成。

在本实施例的有机EL器件中,在透明阳极层(ITO)22和阴极层(Al)26之间施加直流电压,测量从发光层(Alq)24发出的绿光亮度。其结果在图7至图10中用空白方块符号( $\square$ )绘出。此外,本实施例制造的EL器件的发光光谱在图11中用点线绘制。

## 实施例2

在本实施例中,制造具有图6所示的层结构的有机EL器件。

玻璃基板31表面涂覆一方块电阻大约为 $10\Omega/\square$ 的ITO(氧化铟-锡;Nippon玻璃板公司制造)作为透明阳极层32。一金属氧化物, $V_2O_5$ ,和一具有空穴传输特性的有机化合物, $\alpha$ -NPD,以摩尔比 $V_2O_5$ : $\alpha$ -NPD大约4:1共同沉积在涂覆有ITO的玻璃基板31上,形成厚度约1000Å的混合层37作为本发明的空穴注入层。

其后,空穴传输层( $\alpha$ -NPD)33、发光层(Alq)34、电子注入层(金属掺杂层)35和阴极层(阴极)36按上述参照例中EL器件的方法依次层叠。注意,含有发光层的有机结构38由空穴传输层33、发光层34和电子注入层35组成。在本实施例的有机EL器件中,在透明阳极层(ITO)32和阴极层(Al)36之间施加直流电压,测量从发光层(Alq)34发出的绿光亮度。其结果在图7至图10中用空白三角形符号( $\Delta$ )绘出。此外,本实施例制造的EL器件的发光光谱在图11中用细线绘制。

参照图7至图10所示的数据可以看出实施例1和2与参照例制造的EL器件的对比关系。

(1)与参照例中没有空穴注入层的EL器件相比,实施例1和2中带有空穴注入层的EL器件显示了较低的驱动电压(图7)和较高的亮度最大值(图8和图10)。

(2)如图9所示,实施例1和2中的EL器件与参照例中的EL器件相比,在高电流密度的区域(电流密度约 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 的区域)内的电流效率不发生明显降低,从而确保EL器件的高可靠性。

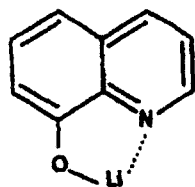
(3) 在实施例 1 和 2 中的 EL 器件中, 尽管如上所述增加了空穴注入层的厚度, 但是 EL 器件的驱动电压没有增大, 而且当使用较厚的空穴注入层(如实施例 2 所示)时, 在较低的电压下能够获得更为理想的电流密度(图 7)。

(4) 对于发光光谱, 可以看到如果 EL 器件中引入的空穴注入层具有 1000Å 的较大厚度, 发射光谱的峰向波长较大方向移动(图 11), 这是由于光的干涉效应。据此, 本发明的空穴注入层能够用来控制色调。与实施例 1 相比, 实施例 2 中 EL 器件的电流效率值较低, 这可被认为是光的干涉效应。

### 实施例 3

在本实施例中, 制造具有图 12 所示的向上发射结构的有机 EL 器件。将铝 (Al; 功函约 4.2eV) 在约  $10^{-6}$ Torr (1Torr=133.32Pa) (以下所有的沉积过程均在相同的条件下进行) 以约 10Å/秒的沉积速度沉积于玻璃基板 41 的表面形成厚度约 1000Å 的阳极层 42。一金属氧化物,  $V_2O_5$ , 和一具有空穴传输特性的有机化合物,  $\alpha$ -NPD, 以摩尔比  $V_2O_5$ :  $\alpha$ -NPD 大约 4: 1 共同沉积在阳极层 42 上, 形成厚度约 100Å 的混合层 47 作为本发明的空穴注入层。其后,  $\alpha$ -NPD 以约 2Å/秒的沉积速度沉积于空穴注入层 47 表面以形成厚度约为 600Å 的空穴传输层 43。随后, 在与形成空穴传输层 43 相同的蒸镀条件下, 在空穴传输层 43 上沉积 Alq 以形成厚度约为 600Å 的发光层 44。

此后, 为了在发光层 44 上形成本发明的发明人在公开号为 No.11-233262 的日本未审查公开专利申请 (Kokai) 中公开的电子注入层 45, 由如下结构式 (VIII) 表示的 (8-喹诺啉) 锂络合物 (以下简称为 “Liq”):



沉积约 10Å 的厚度, 接着沉积厚度约 15Å 的铝 (Al), 通过热还原反应形成电子注入层。注意, 包含发光层的有机结构 48 由空穴传输层 43、发光层 44 和电子注入层 45 构成。其后, ITO 以大约 4Å/秒的沉积速度, 采用本发明的发明人在公开号为 No.2001-142627 的日本未审查公开专利申请 (Kokai) 中公开的溅射方法形成厚度约为 1000Å 的透明阴极层 46。这样制造的 EL 器件具有

0.2cm 宽、0.2cm 长的正方形发光区域。

在本实施例中的有机 EL 器件中，在阳极层 (Al) 42 和透明阴极层 (ITO) 46 之间施加直流电压，测量从发光层 (Alq) 44 发出的绿光亮度。其结果如图 13 至图 16 所示，其中图 13 表示 EL 器件的电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )—电压 (V) 特征曲线图，图 14 表示 EL 器件的亮度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )—驱动电压 (V) 特征曲线图，图 15 表示 EL 器件的电流效率 ( $\text{cd}/\text{A}$ )—电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 特征曲线图，图 16 表示 EL 器件的能效 ( $\text{lm}/\text{W}$ ) 与亮度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 特征曲线图。此外，本实施例制造的 EL 器件的发光光谱如图 17 所示。

如图 14 所示，在本实施例的 EL 器件中测得的最大亮度值在约  $25,000\text{cd}/\text{m}^2$  以上，而它的电流效率也与参照例和实施例 1 中的 EL 器件的测量结果相当(图 15 和 16)。由此可见，即使阳极层是由相对 ITO ( $5.0\text{eV}$ ) 较低的功函金属如 Al ( $4.2\text{eV}$ ) 构成，本发明的空穴注入层依然能够确保有效。

#### 实施例 4

在本实施例中，制造具有图 18 所示的层结构的有机 EL 器件。注意本实施例制造的 EL 器件具有与传统有机 EL 器件相反的层结构。即，透明阴极层、包含发光层的有机结构、空穴注入层和阳极层在基板上依次层叠。玻璃基板 51 表面涂覆有方块电阻大约为  $10\Omega/\square$  的 ITO (氧化铟-锡; Nippon 玻璃板公司制造)作为透明阴极层 56。其后，将 BCP 和 Cs 以约 4: 1 的摩尔比共同沉积在涂覆有 ITO 的玻璃基板 51 上，形成厚度约  $100\text{\AA}$  的混合层作为电子注入层(金属掺杂层) 55。

此后，将 Alq 蒸镀在电子注入层 55 上形成厚度约为  $600\text{\AA}$  的发光层 54。在形成发光层 54 后，将  $\alpha$ -NPD 沉积在层 54 上形成厚度约为  $600\text{\AA}$  的空穴传输层 53。然后，一金属氧化物， $\text{V}_2\text{O}_5$ ，和一具有空穴传输特性的有机化合物， $\alpha$ -NPD，以 4: 1 的摩尔比共同沉积在空穴传输层 53 上，形成厚度约为  $100\text{\AA}$  的空穴注入层。接着，将铝 (Al) 以约  $10\text{\AA}/\text{秒}$  的沉积速度形成厚度约为  $1000\text{\AA}$  ( $1\text{\AA}=1\times 10^{-10}\text{m}$ ) 的阳极层 52。由此得到具有 0.2cm 宽、0.2cm 长的正方形发光区域的 EL 器件。注意到，在 EL 器件中，包含发光层的有机结构 58 由空穴传输层 53、发光层 54 和电子注入层 55 构成。

本实施例中的有机 EL 器件中，阳极层 (Al) 52 和透明阴极层 (ITO) 56 之间施加直流电压，测量从发光层 (Alq) 44 发出的绿光的亮度。其结果如图

19至图22所示,其中图19表示EL器件的电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )—电压(V)特征曲线图,图20表示EL器件的亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )—驱动电压(V)特征曲线图,图21表示EL器件的电流效率( $\text{cd}/\text{A}$ )—电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )特征曲线图,图22表示EL器件的能效( $\text{lm}/\text{W}$ )与亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )特征曲线图。此外,本实施例中制造的EL器件的发光光谱如图23所示。

如图20所示,在本实施例的EL器件中测得的最大亮度值约 $20,000\text{cd}/\text{m}^2$ ,而它的电流效率也几乎与参照例和实施例1中的EL器件测量结果相当(图21和22)。由此可见,即使构成EL器件的各层以与常规有机EL器件相反的次序层叠,空穴注入层在阳极层最终形成之前形成,以及采用相对低功函的金属如铝构成阳极,本发明的有机EL器件依然是有效的EL器件。

#### 实施例5

在本实施例中,制造具有图24所示的层结构的有机EL器件。注意本实施例制造的EL器件具有与常规有机EL器件相反的层结构,即,透明阴极层、包含发光层的有机结构、空穴注入层和透明阳极层在基板上依次层叠。玻璃基板61表面涂覆有一方块电阻大约为 $10\Omega/\square$ 的ITO(氧化铟-锡;Nippon玻璃板公司制造)作为透明阴极层66。然后,将BCP和Cs以约4:1的摩尔比共同沉积在涂覆有ITO的玻璃基板61上,形成厚度约 $100\text{\AA}$ 的混合层作为电子注入层65。

此后,将Alq蒸镀在电子注入层65上形成厚度约为 $600\text{\AA}$ 的发光层64。在形成发光层64后,将 $\alpha$ -NPD沉积在层64上形成厚度约为 $600\text{\AA}$ 的空穴传输层63。然后,一金属氧化物, $\text{V}_2\text{O}_5$ ,和一具有空穴传输特性的有机化合物, $\alpha$ -NPD,以4:1的摩尔比共同沉积在空穴传输层63上,形成厚度约为 $100\text{\AA}$ 的空穴注入层67。注意在EL器件中,包含发光层的有机结构68由空穴传输层63、发光层64和电子注入层65构成。然后,采用溅射法以约 $4\text{\AA}/\text{秒}$ 的沉积速度将ITO沉积形成厚度约为 $1000\text{\AA}$ 的透明阳极层(阳极层)62。由此得到具有 $0.2\text{cm}$ 宽、 $0.2\text{cm}$ 长的正方形发光区域的EL器件。

在本实施例中的有机EL器件中,在透明阴极层(ITO)66和透明阳极层62之间施加直流电压,测量从发光层(Alq)64发出的绿光亮度。其结果如图25至图28所示,其中图25表示EL器件的电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )—电压(V)特征曲线图,图26表示EL器件的亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )—驱动电压(V)特征曲线

图, 图 27 表示 EL 器件的电流效率 ( $\text{cd/A}$ )—电流密度 ( $\text{mA/cm}^2$ ) 特征曲线图, 图 28 表示 EL 器件的能效 ( $\text{lm/W}$ ) 与亮度 ( $\text{cd/m}^2$ ) 特征曲线图。在这些图中, EL 器件的玻璃基板一侧的测量结果用空白圆圈 (O) 绘制, EL 器件叠层表面一侧的测量结果用黑色圆圈 (●) 绘制。此外, 在图 29 中, 在 EL 器件的玻璃基板一侧测量的发光光谱用实线绘制, 在 EL 器件叠层表面一侧测量的发光光谱用点线绘制。

本实施例制造的 EL 器件是透明发光器件, 在它的玻璃基板一侧和叠层表面一侧 (透明阳极层一侧) 都能测得发光。但是, 如图 29 所示, 由于上面所述的光的干涉效应, 从 EL 器件的这些侧面发出的光线所得到的发光光谱互不相同。

此外, 在本实施例的 EL 器件中, 构成 EL 器件的各层以与常规有机 EL 器件相反的次序层叠, 空穴注入层在阳极层最终形成之前形成。因此, 包含发光层的有机结构 68 凭借空穴注入层 67 的保护而免受在工序中产生的高能粒子的损害, 例如在形成透明阳极层 62 的过程中用到的 ITO-溅射工序。这样, 有机结构 68 能够减少由于这种工序而产生的各种损害。由此可见, 空穴注入层 67 能有效地作为一个减损层。

在按照本发明的有机 EL 器件中, EL 器件可以具有两个或者更多的用电荷发生层隔开的发光单元 (EL 器件包含一个层结构, 这个层叠部分夹在阴极层和阳极层之间, 例如: 对应于发光单元的“(阳极)/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子注入层/(阴极)”、“空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子注入层”)。在这种层结构中, 电荷发生层在施加电压时可以作为电子产生层或者空穴产生层。这样, 发光单元可以同时发光, 就象是将两台或者更多台 EL 装置串联起来工作。也就是说, 电荷发生层由于靠近发光单元并且位于其中的阴极层一侧而可以作为空穴注入层, 又由于靠近发光单元并且位于其中的阳极层一侧而可以作为电子注入层。

#### 测试例

在该测试例中, 按照本发明的空穴注入层的电阻率 ( $\Omega\text{cm}$ ) 被测量用作参考。测量是根据测量样本的电阻率的值 (范围) 采用两种不同的方法进行的。

第一种测量方法 (夹层方法) 适用于具有相对较大电阻率的测量样本, 该测量方法可以通过使用电极将蒸镀层夹在中间 (图 15 和 16 所示的具有多层叠



合结构的电阻率测量装置)的方法执行。使用该方法,通过测量施加的电压(V)以及样本沉积层的层厚(cm),即两电极之间的距离,获得电场 E (V/cm),然后再测量电流值(A)以及电流流经区域的截面积( $\text{cm}^2$ )获得电流密度(A/ $\text{cm}^2$ ),最后,电场 E 与电流密度之间的比值就是测量样本的电阻率。换句话说,电阻率通过下面的公式计算:

$$(\Omega\text{cm}) = (V/\text{cm}) / (A/\text{cm}^2)$$

该测量例中使用的电阻率测量装置通过在具有大约 2mm 宽的 ITO (或 Al) 电极 101 上以期望的厚度沉积测量样本(要测量的材料)103 形成。最后,以与 ITO 电极 101 垂直交叉的方式沉积铝电极 102 (与前面的铝电极同样大约 2mm 宽)。

第二种测量方法(共平面排列方法)适用于具有相对较小电阻率的测量样本,测量步骤通过采用具有共平面排列结构的电阻率测量装置进行。即,如图 32 和图 33 所示,准备一在同一平面沉积有作为阳极层 201 和阴极层 202 的电极的基板 200。阳极层 201 和阴极层 202 以 L (cm) 的距离相距沉积。之后,沉积测量样本材料,通过限定沉积区并具有宽度为 W (cm) 的开口的金属掩模,在基板 200 上形成具有预先设定的厚度 t (cm) 的测量样本沉积层 203。在这种方法中,测量样本的电场 E (V/cm) 通过用电极之间的距离 L(cm)除施加的电压(V)进行计算,电流密度(A/ $\text{cm}^2$ )通过采用电流流经的横截面区域(在本例中为  $W \times t$  ( $\text{cm}^2$ ))除测量的电流值(A)进行计算。根据测量值,测量样本的电阻率( $\Omega\text{cm}$ )可以用前述的关于第一种测量方法(夹层法)的公式计算出。

这里采用的测量样本为 ITO (透明电极材料)、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\alpha$ -NPD 的共同沉积层【 $\text{V}_2\text{O}_5$ :  $\alpha$ -NPD=4:1、1:1 和 1:2 (三种不同的摩尔比)】、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和 2-TNATA 的共同沉积层【 $\text{V}_2\text{O}_5$ :2-TNATA=4:1(摩尔比)】、Cs 和 BCP 的共同沉积层【Cs: BCP=1: 1 (摩尔比), 本发明的电子注入层】、 $\alpha$ -NPD 和 Alq<sub>3</sub>。其中 ITO、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\alpha$ -NPD 的共同沉积层、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和 2-TNATA 的共同沉积层的电阻率通过采用具有共平面排列结构的测量装置测量,而 Cs 和 BCP 的共同沉积层、 $\alpha$ -NPD 和 Alq<sub>3</sub> 的共同沉积层的电阻率,通过采用具有多层叠合结构的测量装置测量。此外,对于  $\alpha$ -NPD,为使电荷在欧姆条件下从电极注入,电阻率的测量在  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\alpha$ -NPD 的共同沉积层形成后进行,即,本发明的空穴注

入层，在每个电极附近相对较薄、厚度约为  $50\text{\AA}$  的区域，夹入一  $1000\text{\AA}$  厚的  $\alpha$ -NPD 层。此外， $\text{V}_2\text{O}_5$  的电阻率通过采用共平面排列方法和夹层法两种方法测量，以保证任何测量方法都能获得一致的电阻率。

由图 34 绘制的结果计算出的电阻率如下：

(1) 采用共平面排列方法测量：

—○—：ITO

$$4.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm};$$

—●—： $\text{V}_2\text{O}_5$

$$7.2 \times 10^4 \Omega\text{cm};$$

—▲—： $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\alpha$ -NPD=4: 1 的共同沉积层

$$2.0 \times 10^3 \Omega\text{cm};$$

—◇—： $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\alpha$ -NPD=1: 1 的共同沉积层

$$3.6 \times 10^4 \Omega\text{cm};$$

—+—： $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\alpha$ -NPD=1: 2 的共同沉积层

$$2.9 \times 10^5 \Omega\text{cm}; \text{ 和}$$

—□—： $\text{V}_2\text{O}_5$  和 2-TNATA=4: 1 的共同沉积层

$$5.8 \times 10^3 \Omega\text{cm}.$$

(2) 采用夹层法测量

—△—：ITO/ $\text{V}_2\text{O}_5$ /Al

$$2.8 \times 10^5 \Omega\text{cm};$$

—☆—：ITO/Cs:BCP/Al

$$1.7 \times 10^5 \Omega\text{cm};$$

—▼—：ITO/ALq<sub>3</sub>/Al

$$4.8 \times 10^{13} \Omega\text{cm};$$

—★—：ITO/ $\alpha$ -NPD/Al

$$1.5 \times 10^{13} \Omega\text{cm}; \text{ 以及}$$

—■—：ITO/ $\text{V}_2\text{O}_5$ :  $\alpha$ -NPD ( $50\text{\AA}$ ) /  $\alpha$ -NPD( $1000\text{\AA}$ ) /  $\text{V}_2\text{O}_5$ :  $\alpha$ -NPD ( $50\text{\AA}$ )  
Al

$$8.0 \times 10^8 \Omega\text{cm};$$

从这些结果可以看出，包含  $\text{V}_2\text{O}_5$  的空穴注入层的电阻率在  $1.0 \times 10^3 \Omega\text{cm}$

到  $1.0 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$  之间。

如图 35 所示, 根据上述实施例的空穴注入层具有金属氧化物和有机化合物的混合层, 由于混合了这两种化合物, 空穴注入层具有单独使用这两种化合物之一所不具有的低电阻率。此外, 这一事实表明, 空穴注入层包括电子传输产生的氧化还原反应, 从而证明空穴注入层可以有效降低驱动电压, 提高 EL 器件的效率。

需要注意的是, 在以上的本发明的实施例中, 空穴注入层的厚度虽并没有特别的限制, 但优选的是 5Å 或更厚。在空穴注入层中, 它的厚度没有上限, 因为芳基胺化合物处于游离阳离子状态, 其在即使没有向器件施加电场时, 也可作为空穴注入层中的内部电荷。另外, 即使空穴注入层的厚度增加, 由于它的低电阻率, 空穴注入层也不会引起 EL 器件电压的增加, 因此, 当电极之间的距离延伸至大于传统有机 EL 器件时, 空穴注入层可以有效地降低 EL 器件短路的危险。从而, 按照本发明的有机 EL 器件即使电极间的层的总厚度升高到不小于 2000Å, 也可以与传统有机 EL 器件一样在低电压下运行。

从上述对本发明的详细介绍可以看出, 根据本发明, 有机 EL 装置的驱动电压可以通过空穴在阳极层向有机化合物层注入时降低能垒而降低, 同时, 阴极层和阳极层之间发生短路的危险通过控制空穴注入层的厚度可以显著降低。此外, 由金属氧化物和有机化合物组成的空穴注入层, 可以作为缓冲层, 以降低由在采用溅射方法形成电极时引起的高能微粒所造成的损害。此外, 还可以通过将空穴注入层置于靠近阳极层, 取得 EL 器件的低压驱动和稳定驱动。另外, 由于在现有技术中, 往往是控制驱动电压和发光效率的一个因素的电极 (阳极层) 的功函数可以忽略, 所以有可能在制造 EL 器件时选用多种制造阳极的材料。另一方面, 当混合层作为靠近阳极层的空穴注入层, 由于用在混合层形成的有机分子, 如芳基胺, 已经处于游离阳离子状态, 所以不管采用何种阳极材料, 都可以将空穴注入到包括发光层的有机结构中, 而不受施加电压时产生的能垒的影响。

对上述的本发明的实施例可以做一些明显的变化, 这些变化属于本发明要求保护的范围内。应该注意的是, 包含在此的所有描述都是示例性的, 并不限制本发明的领域。

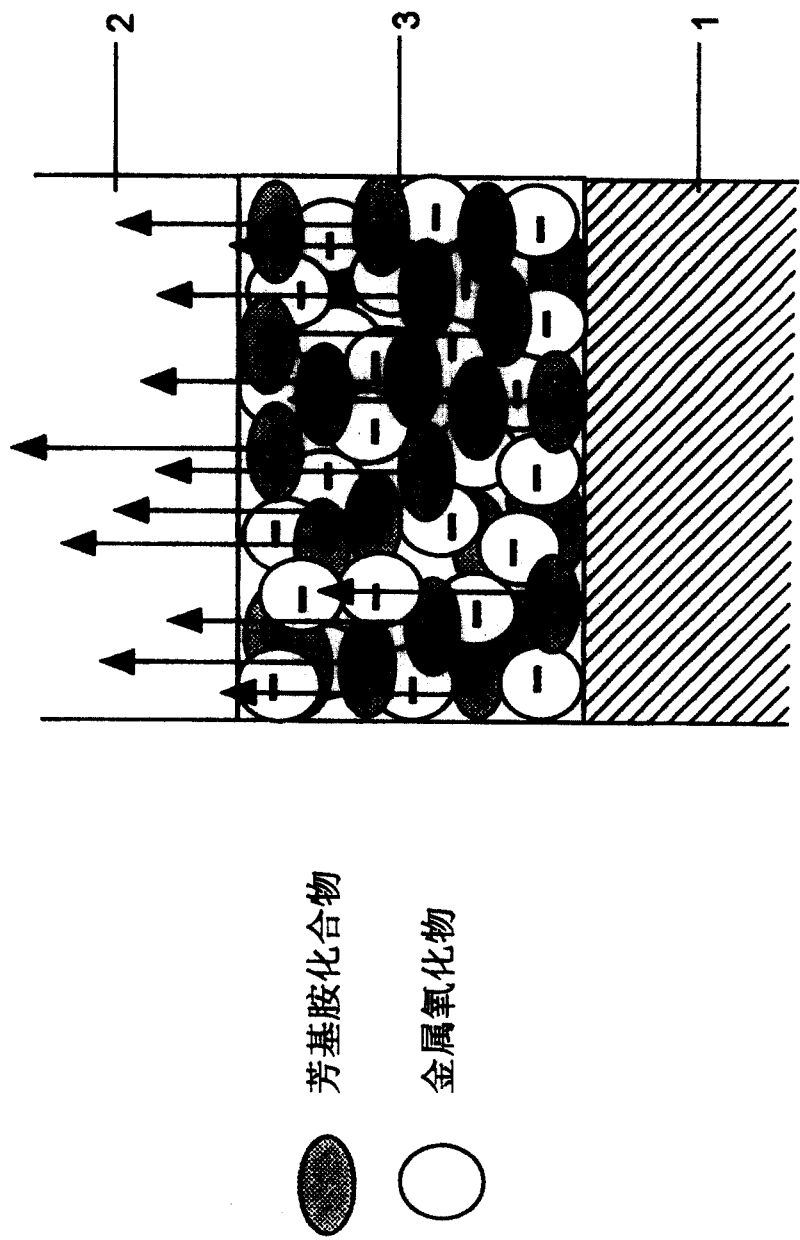


图 1

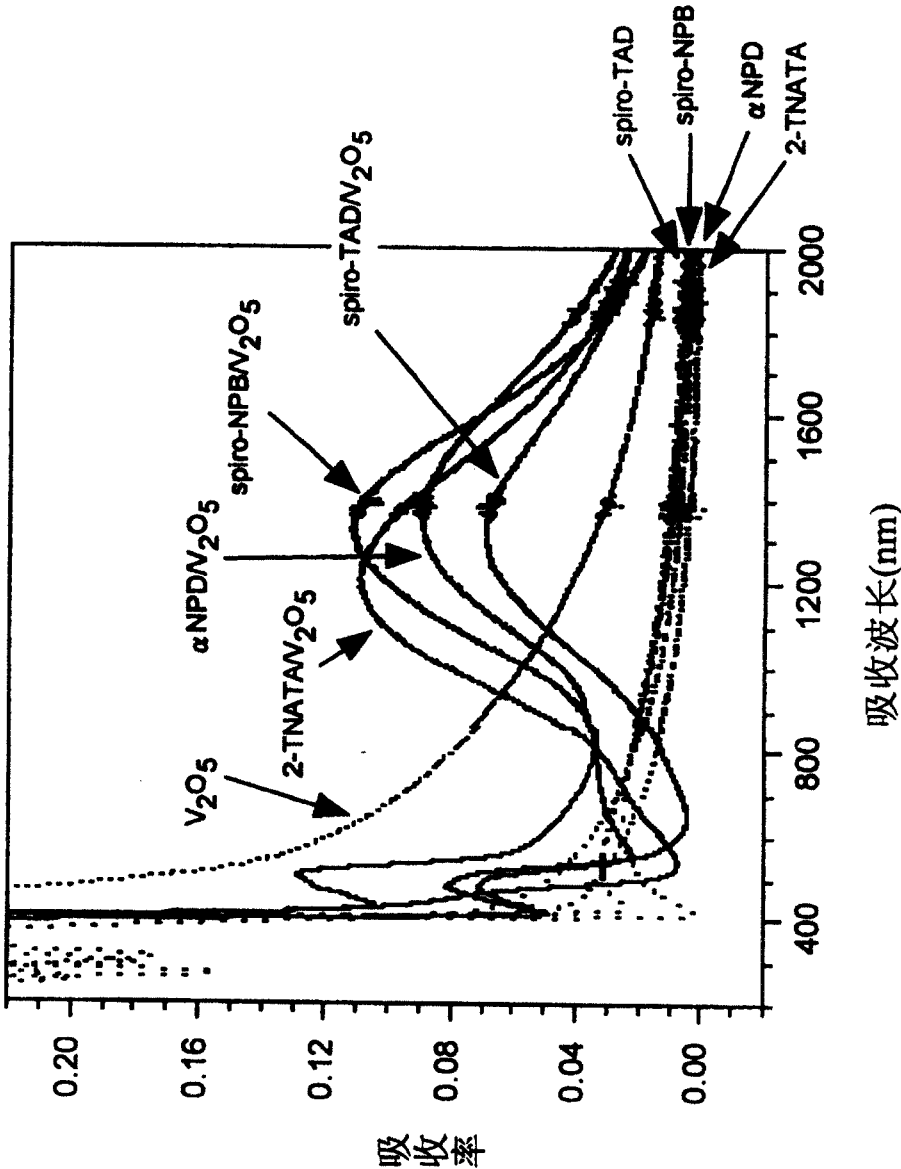


图 2

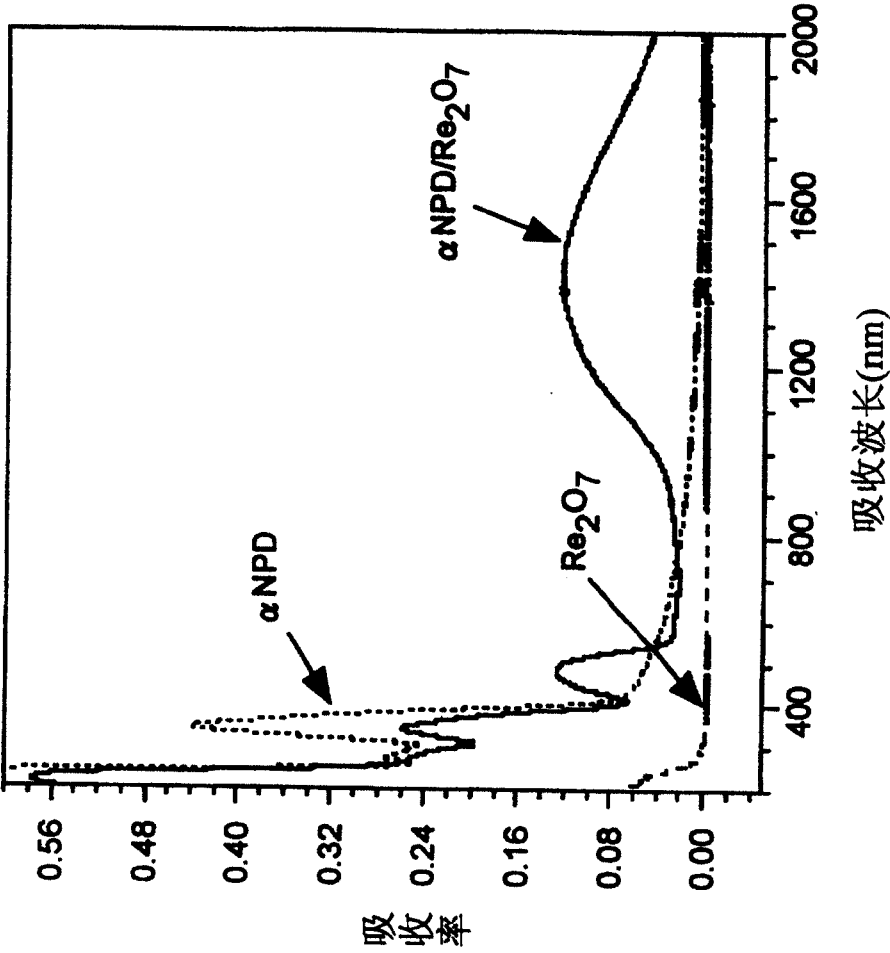


图 3

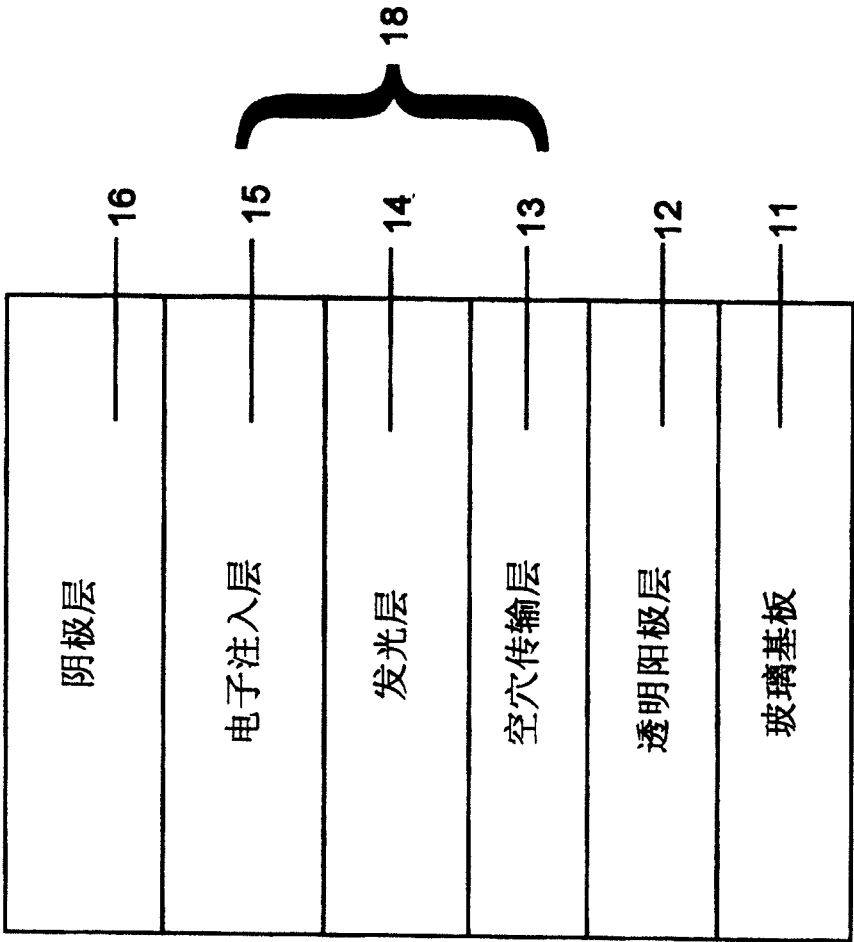


图 4

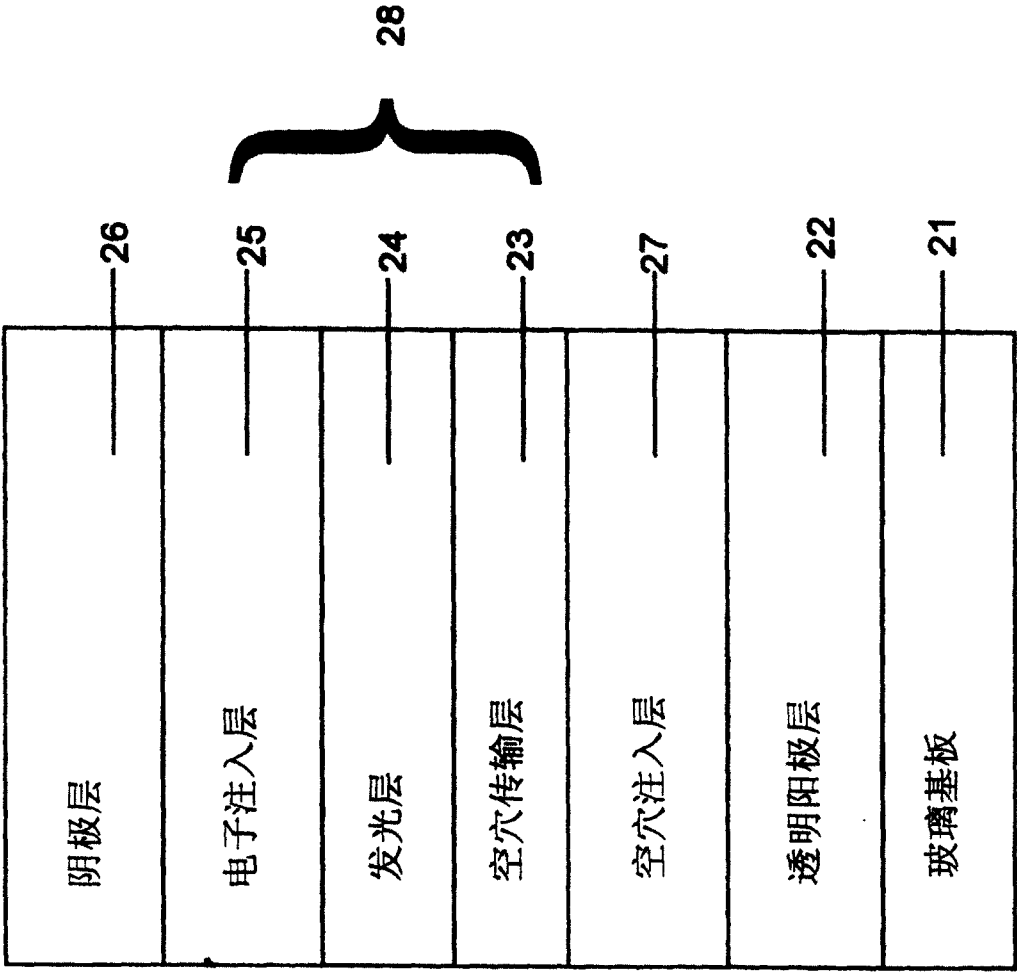


图 5



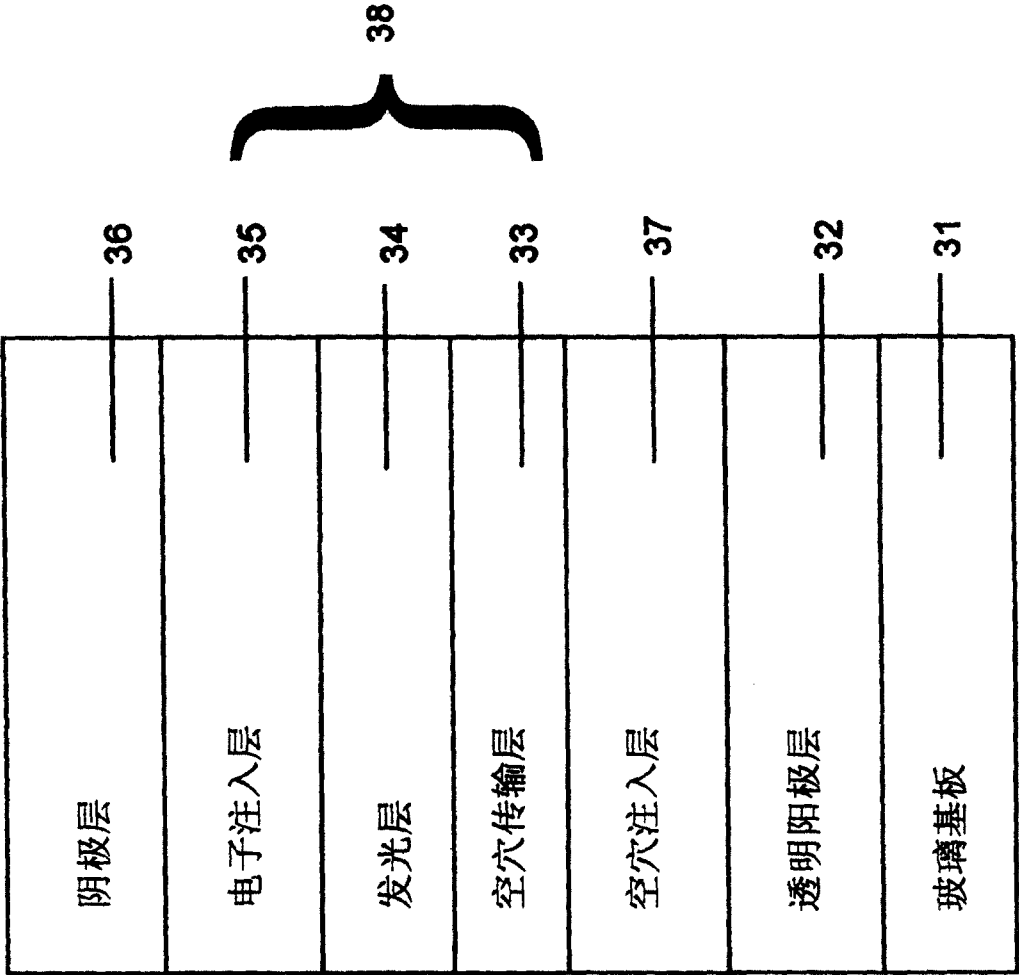


图 6

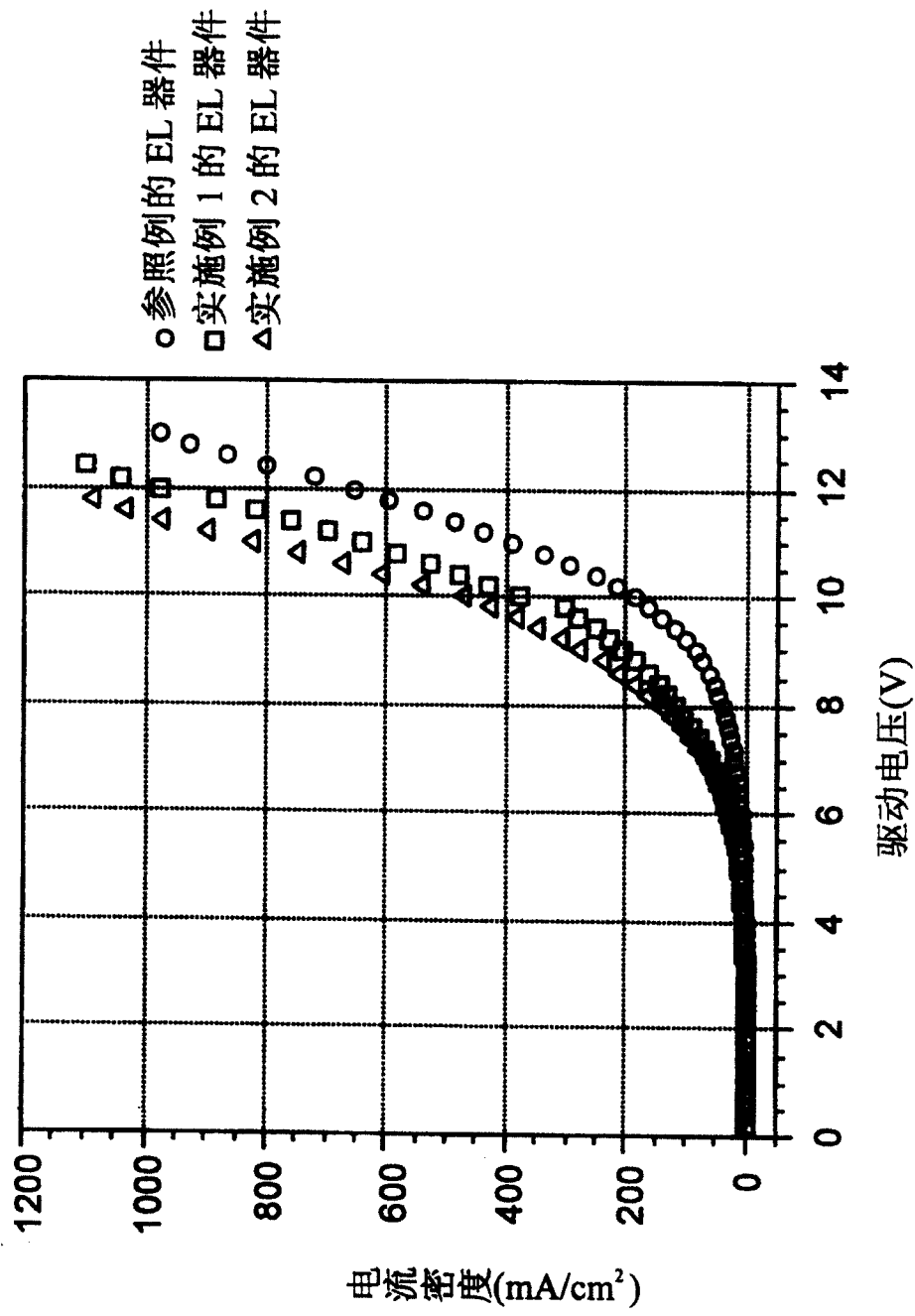


图 7

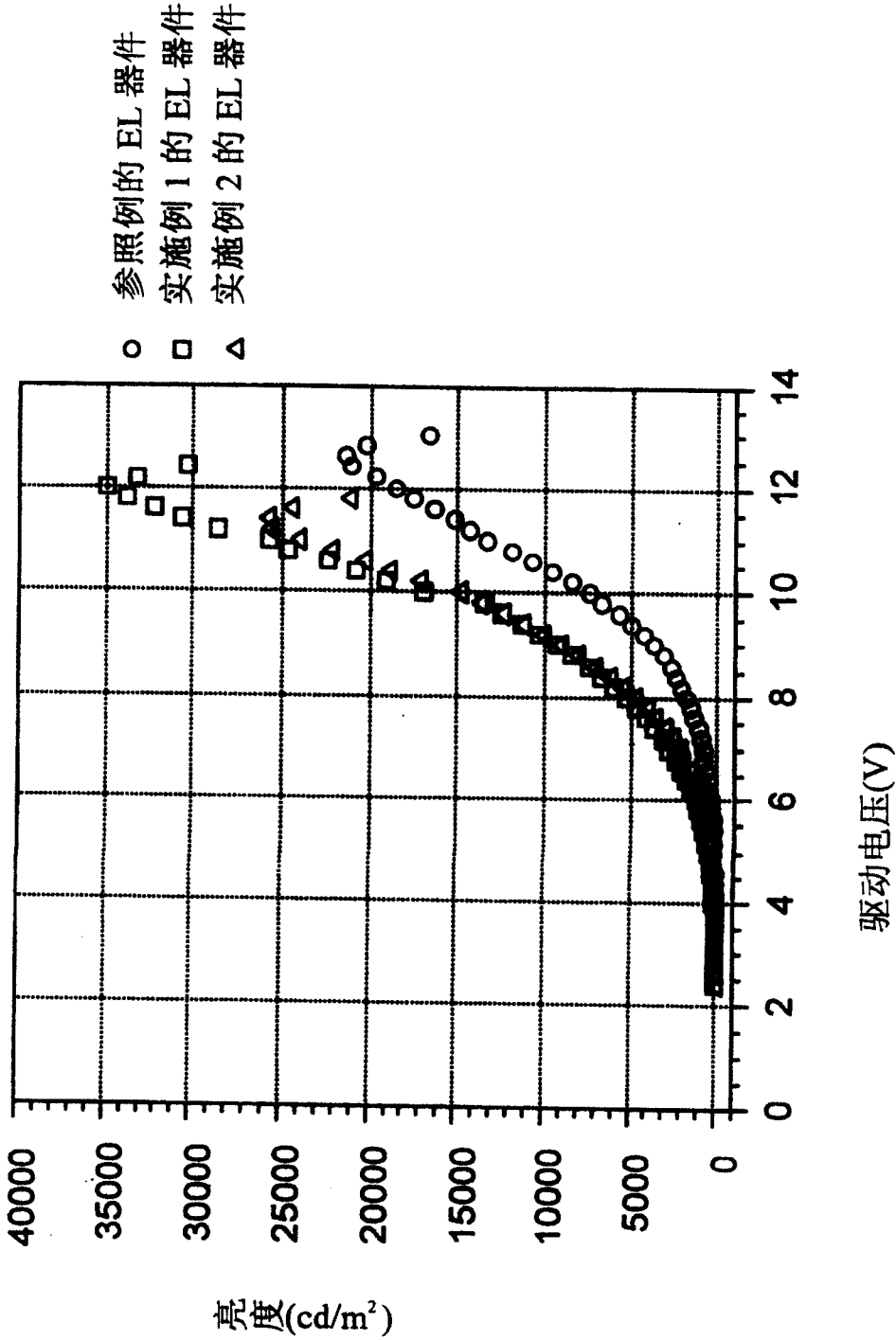


图 8

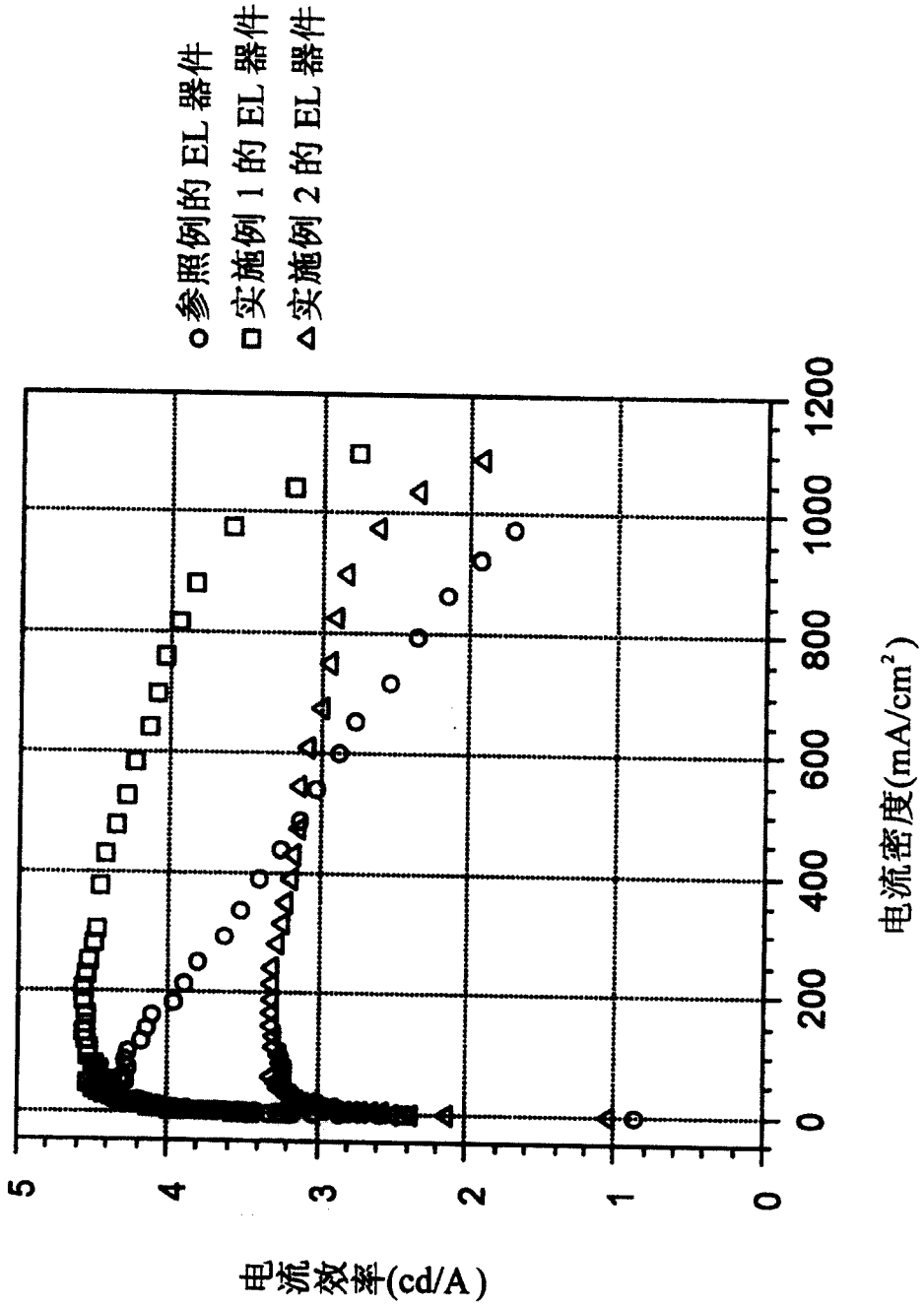


图 9

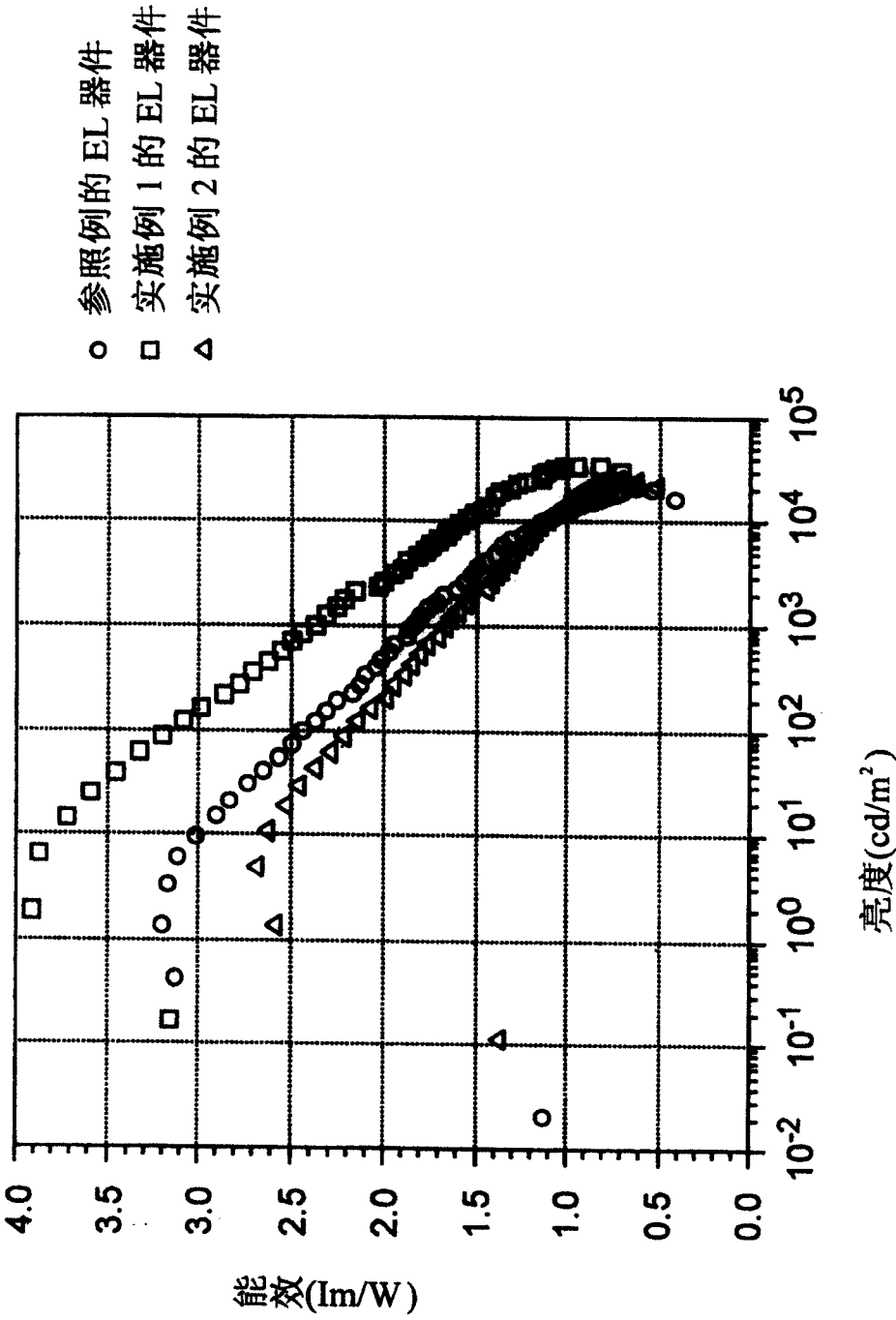


图 10

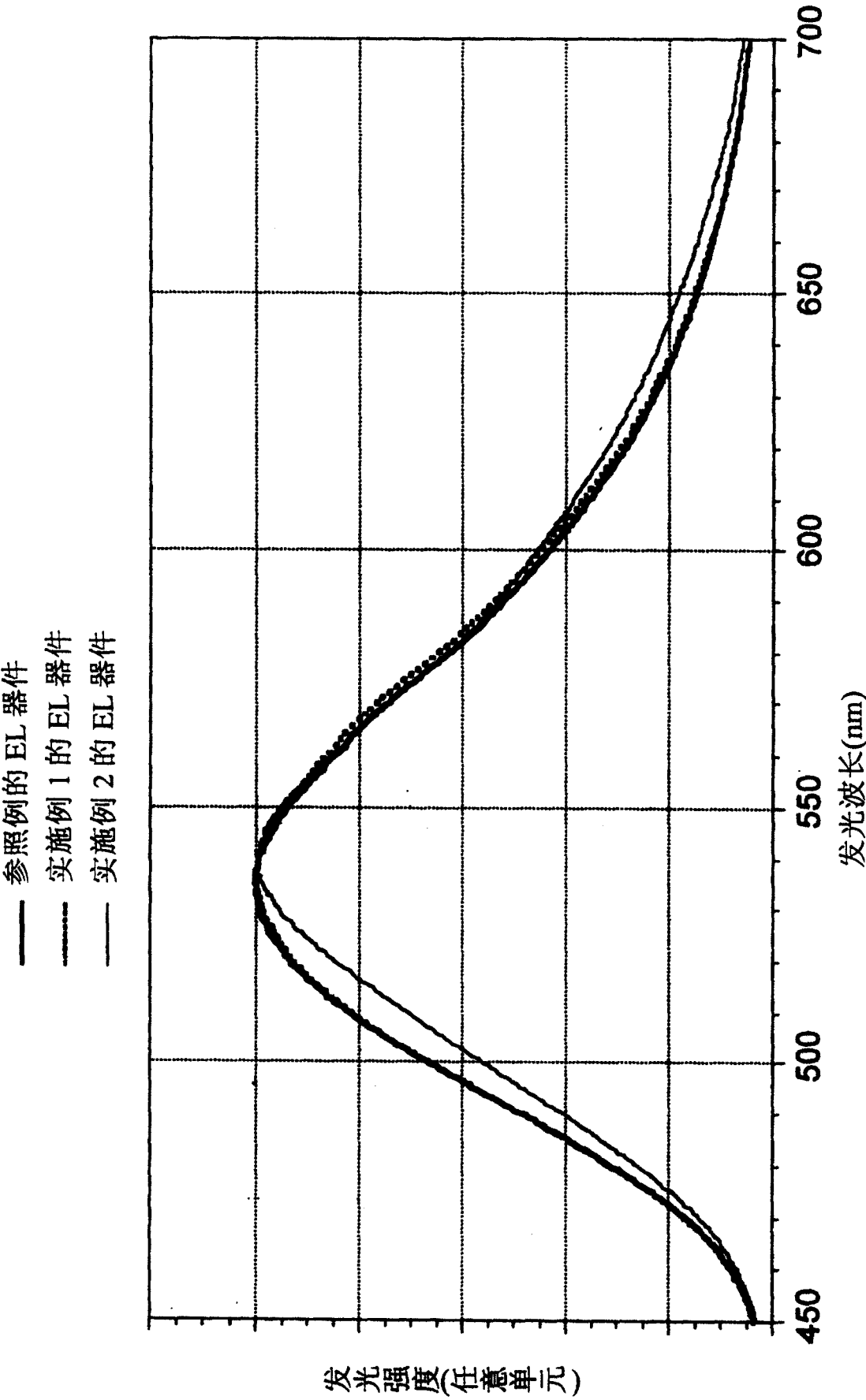


图 11

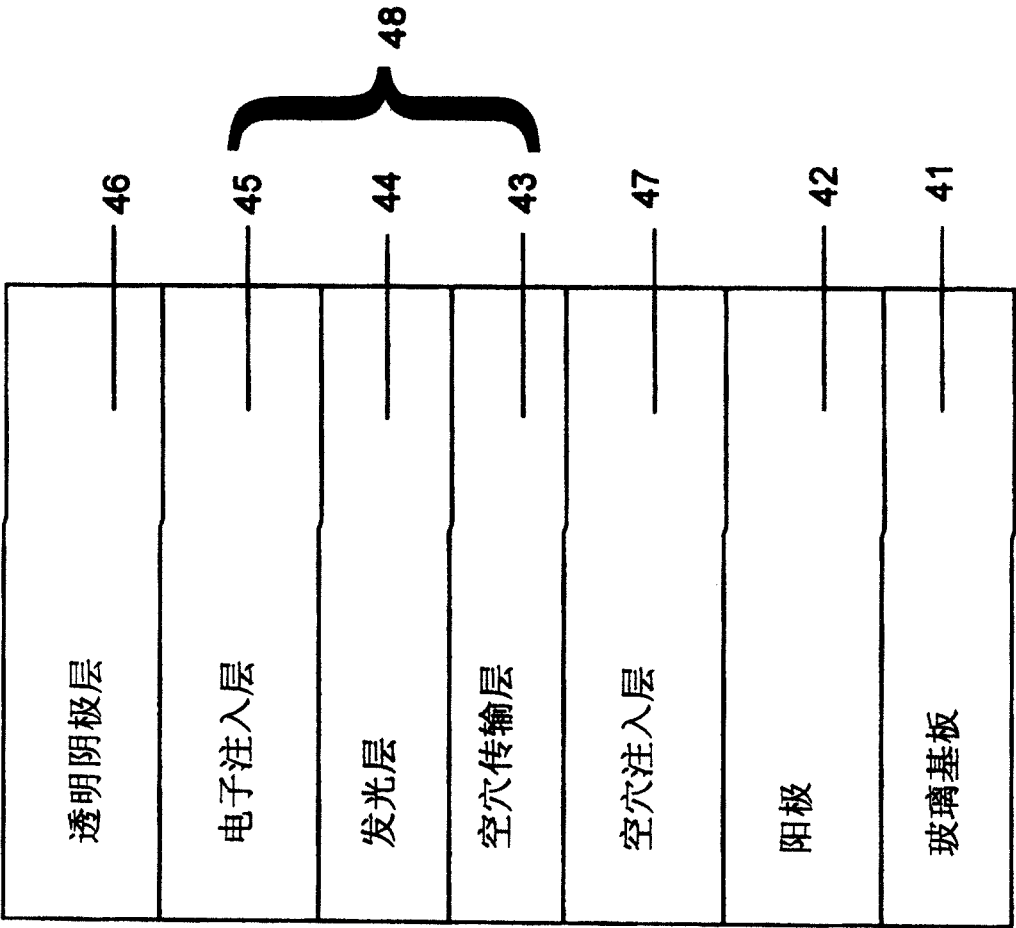


图 12

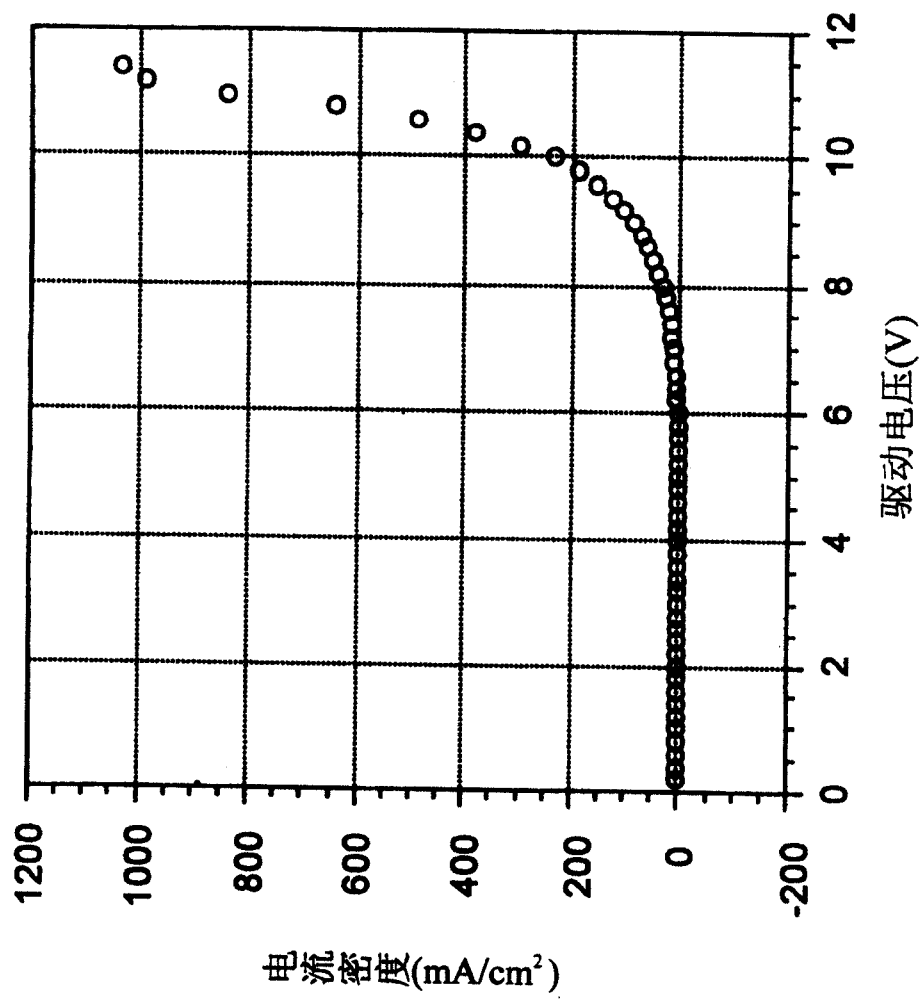


图 13



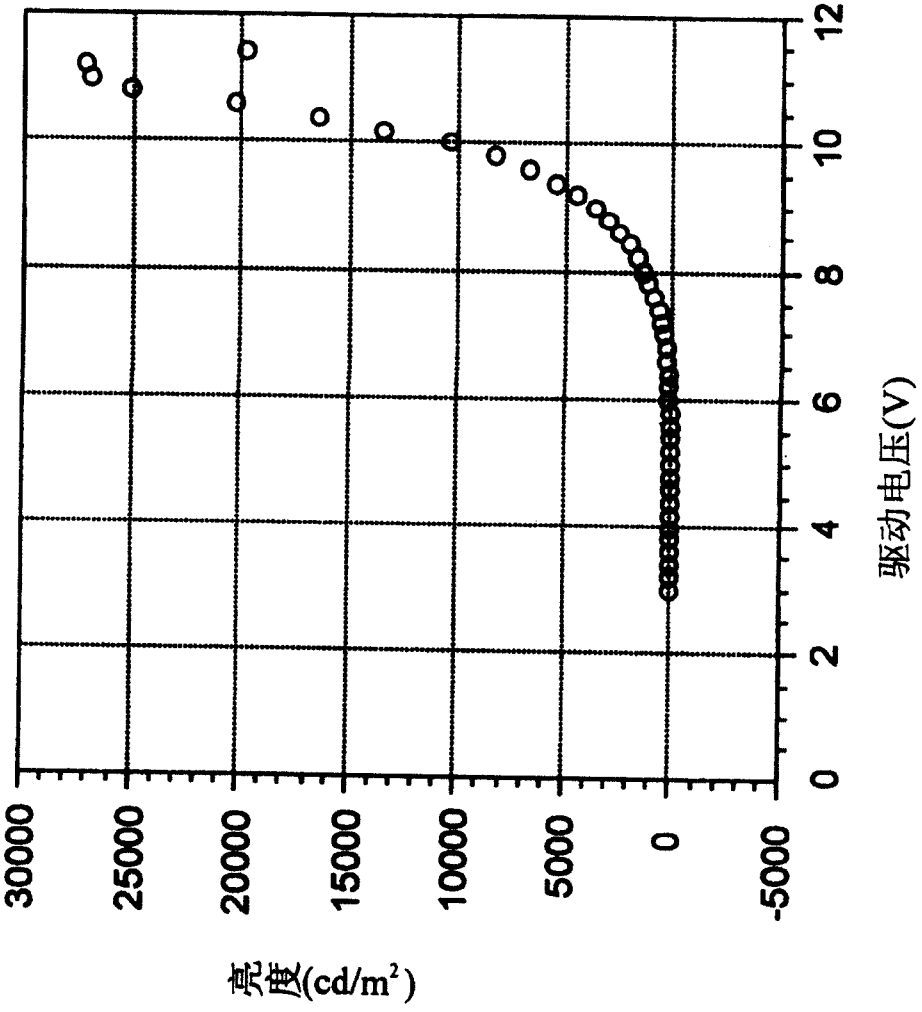


图 14

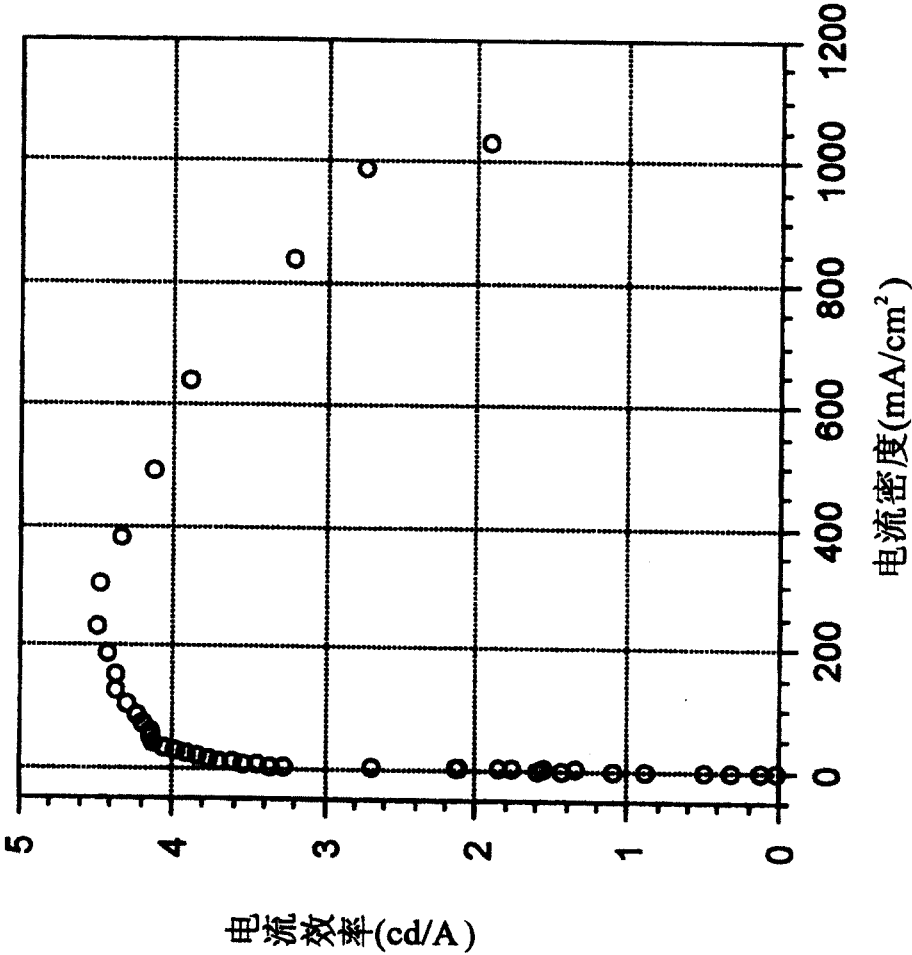


图 15

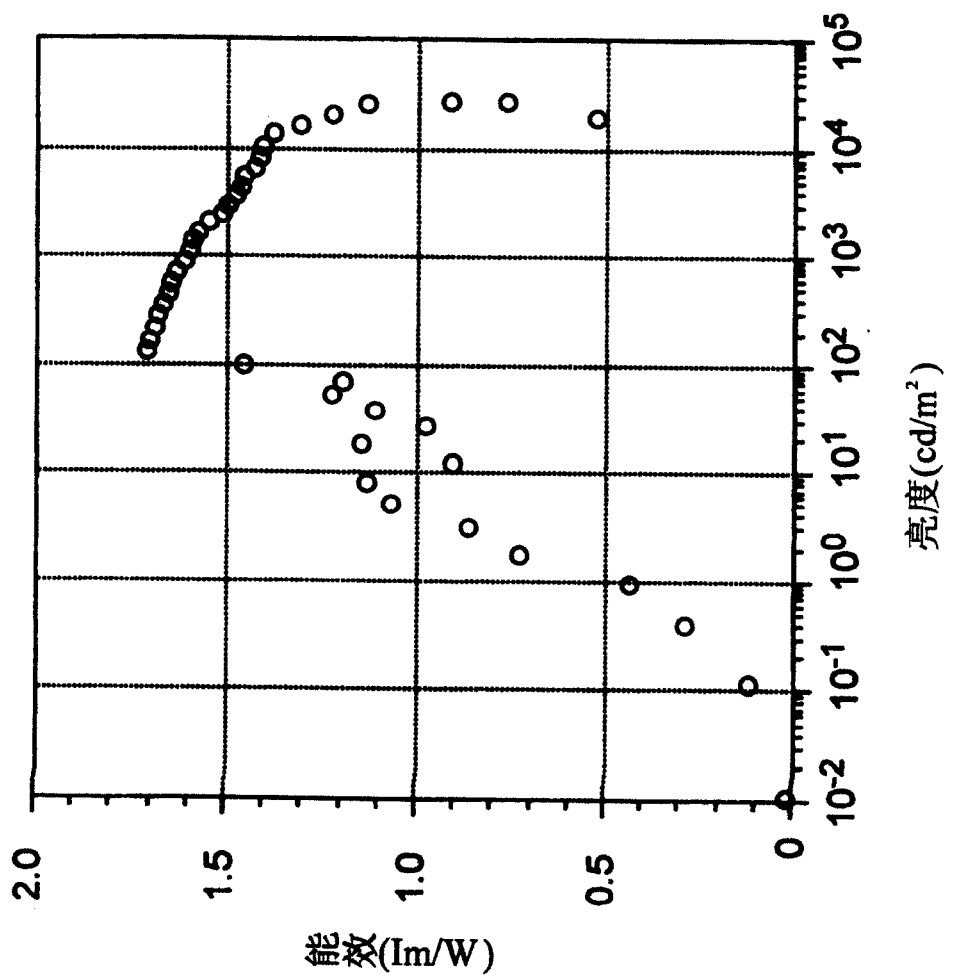


图 16

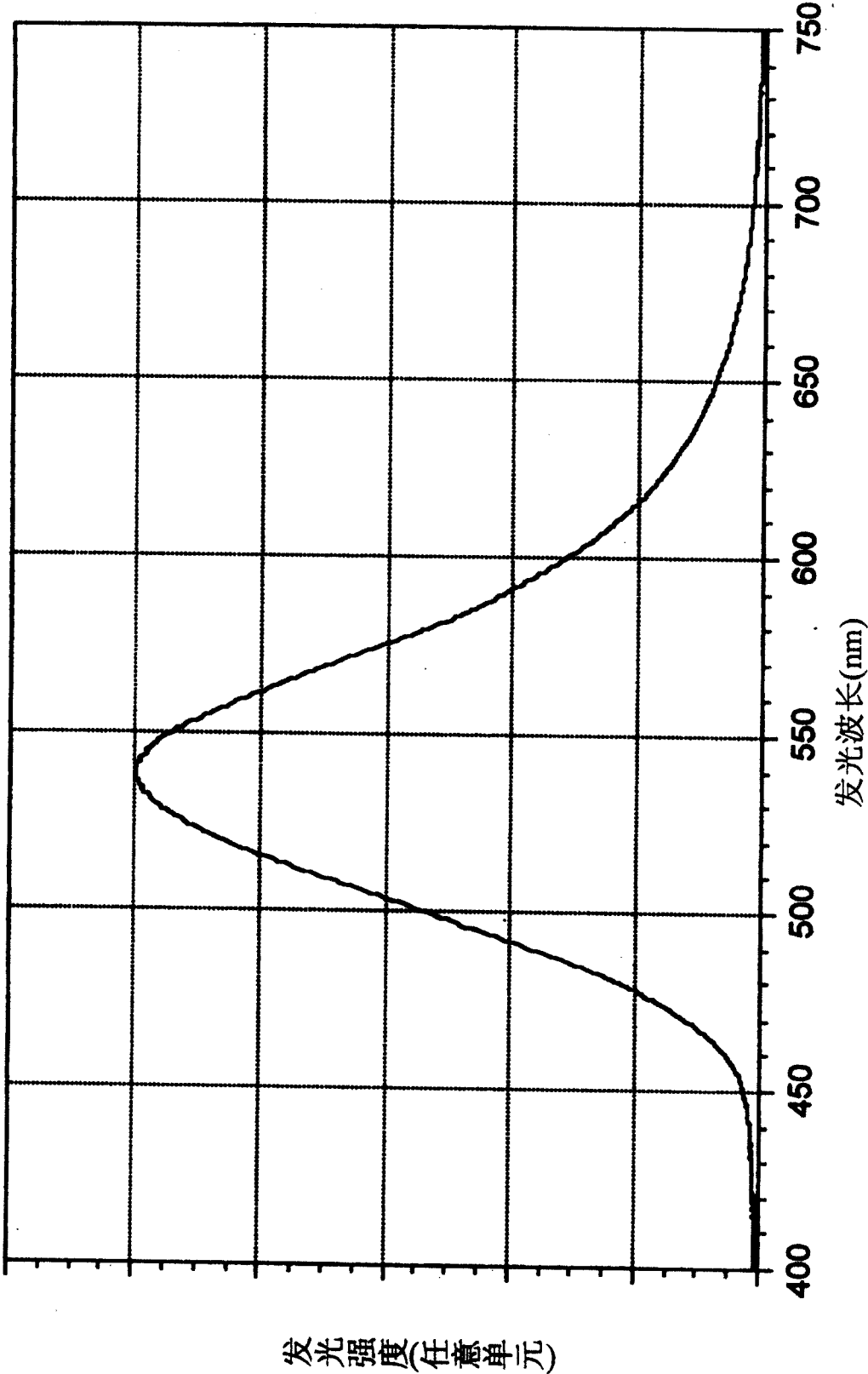


图 17

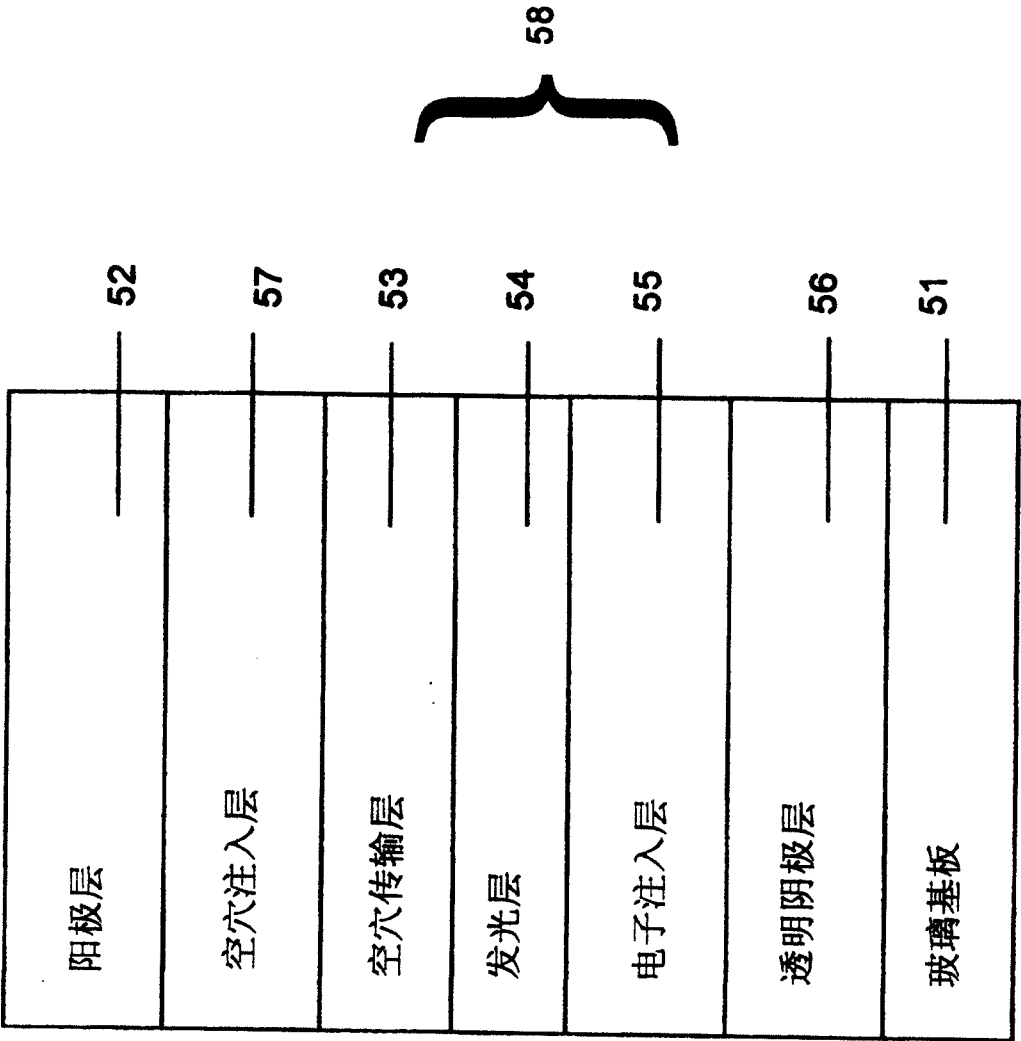


图 18

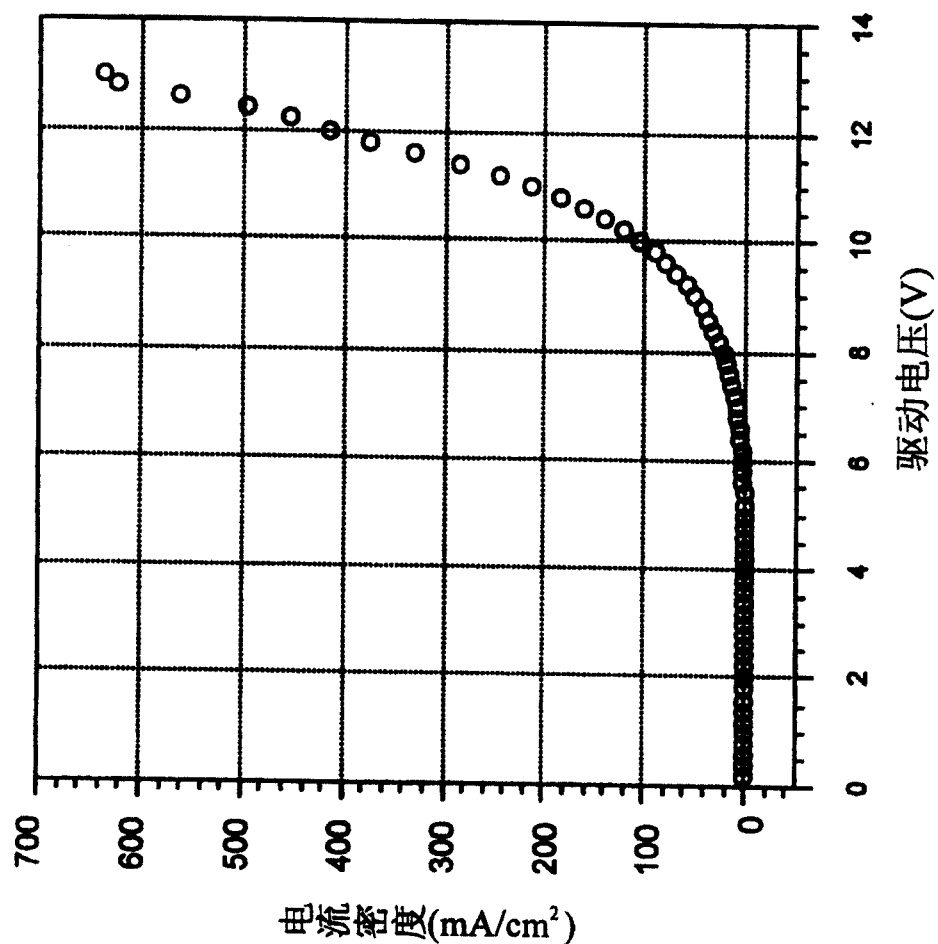


图 19

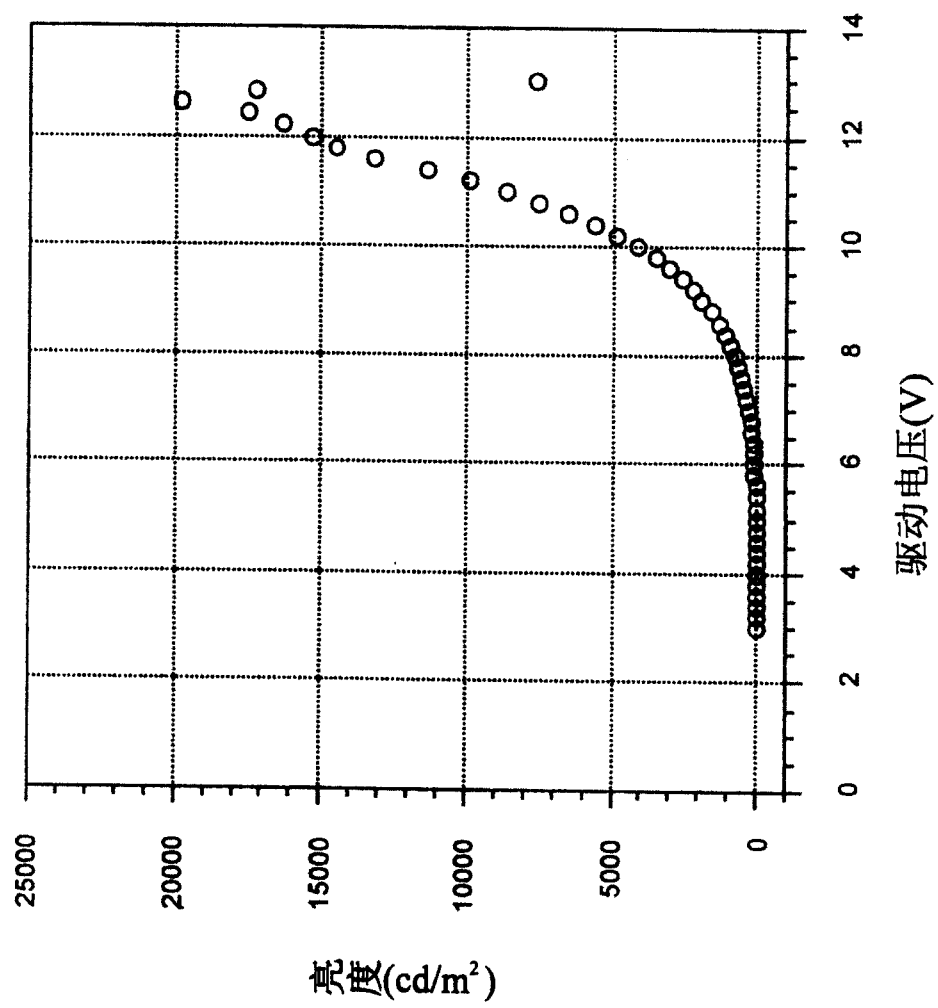


图 20

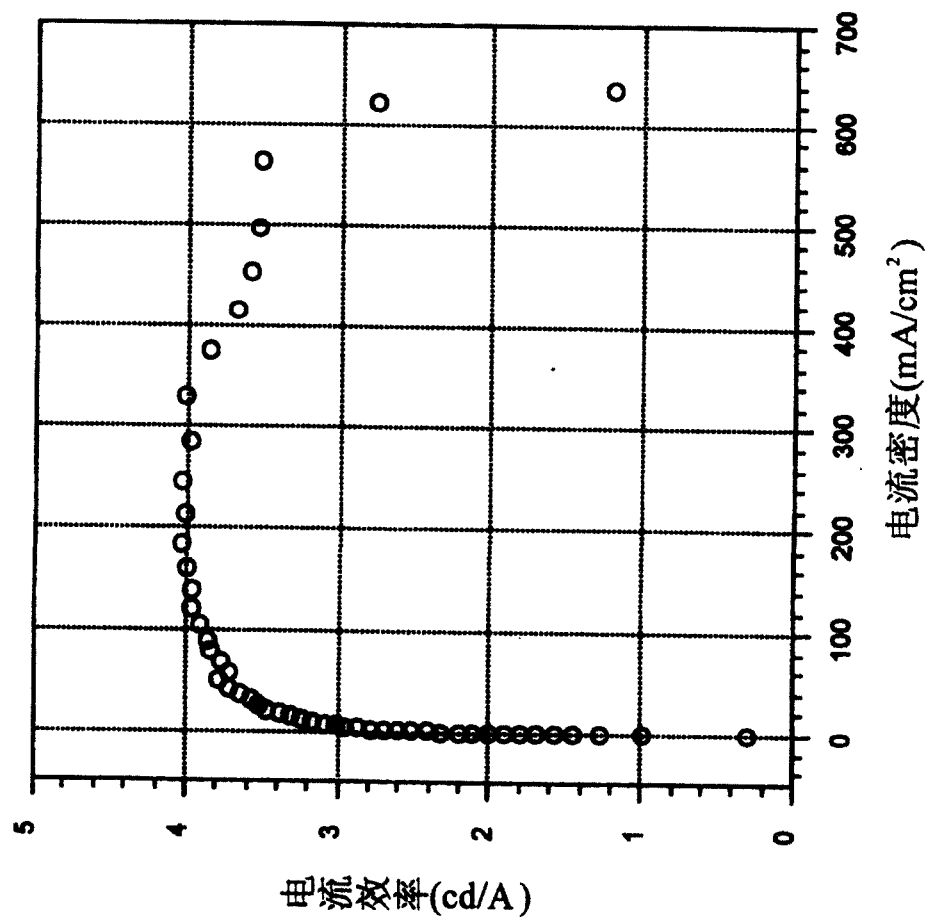


图 21



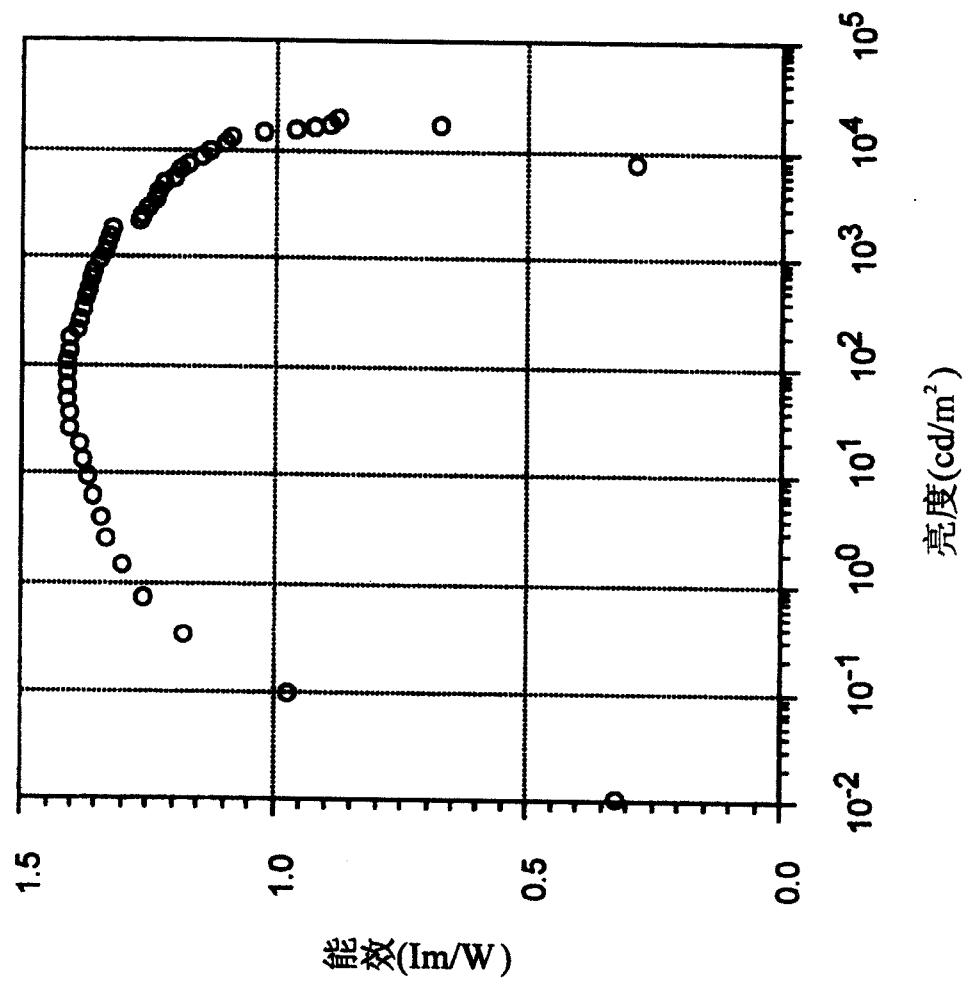


图 22

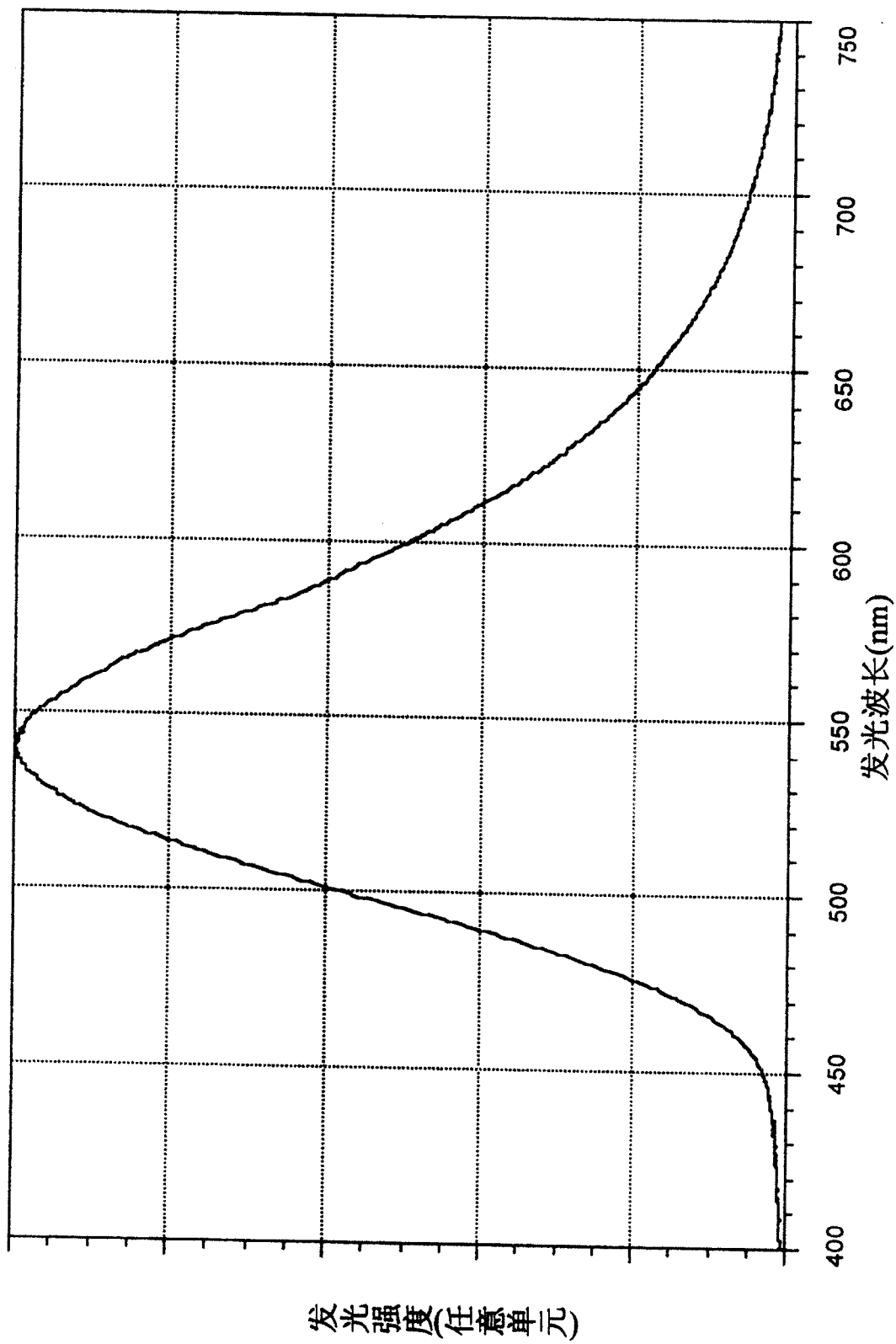


图 23

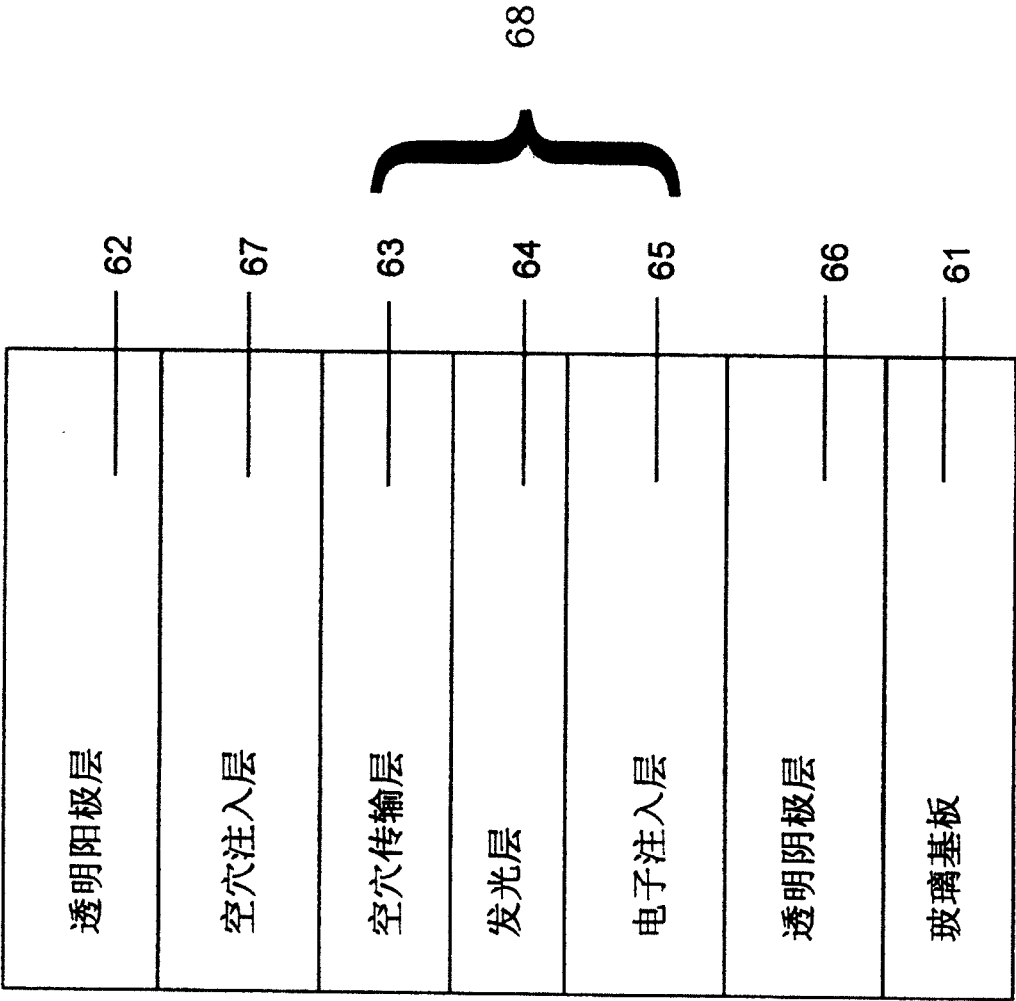


图 24

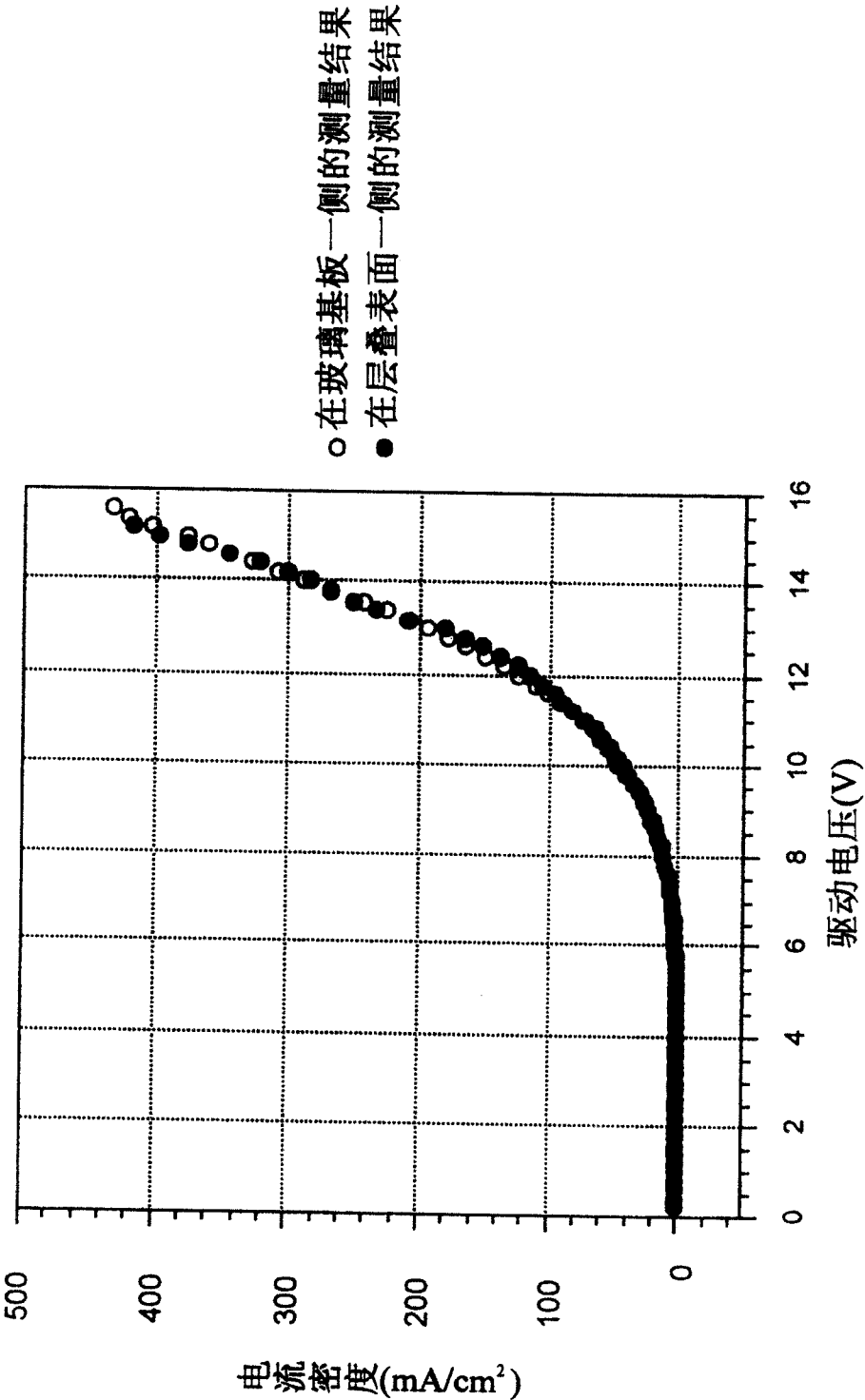


图 25

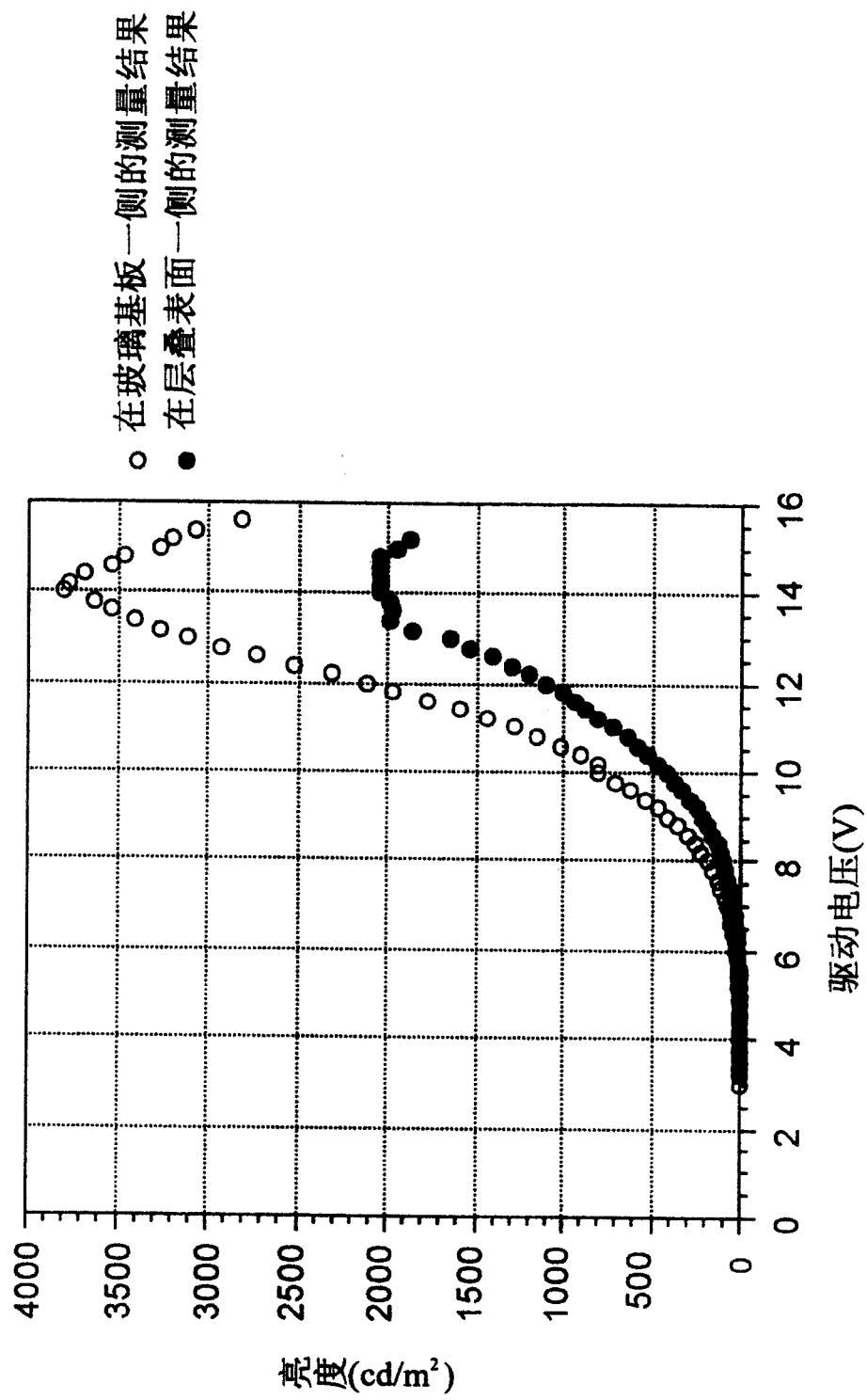


图 26

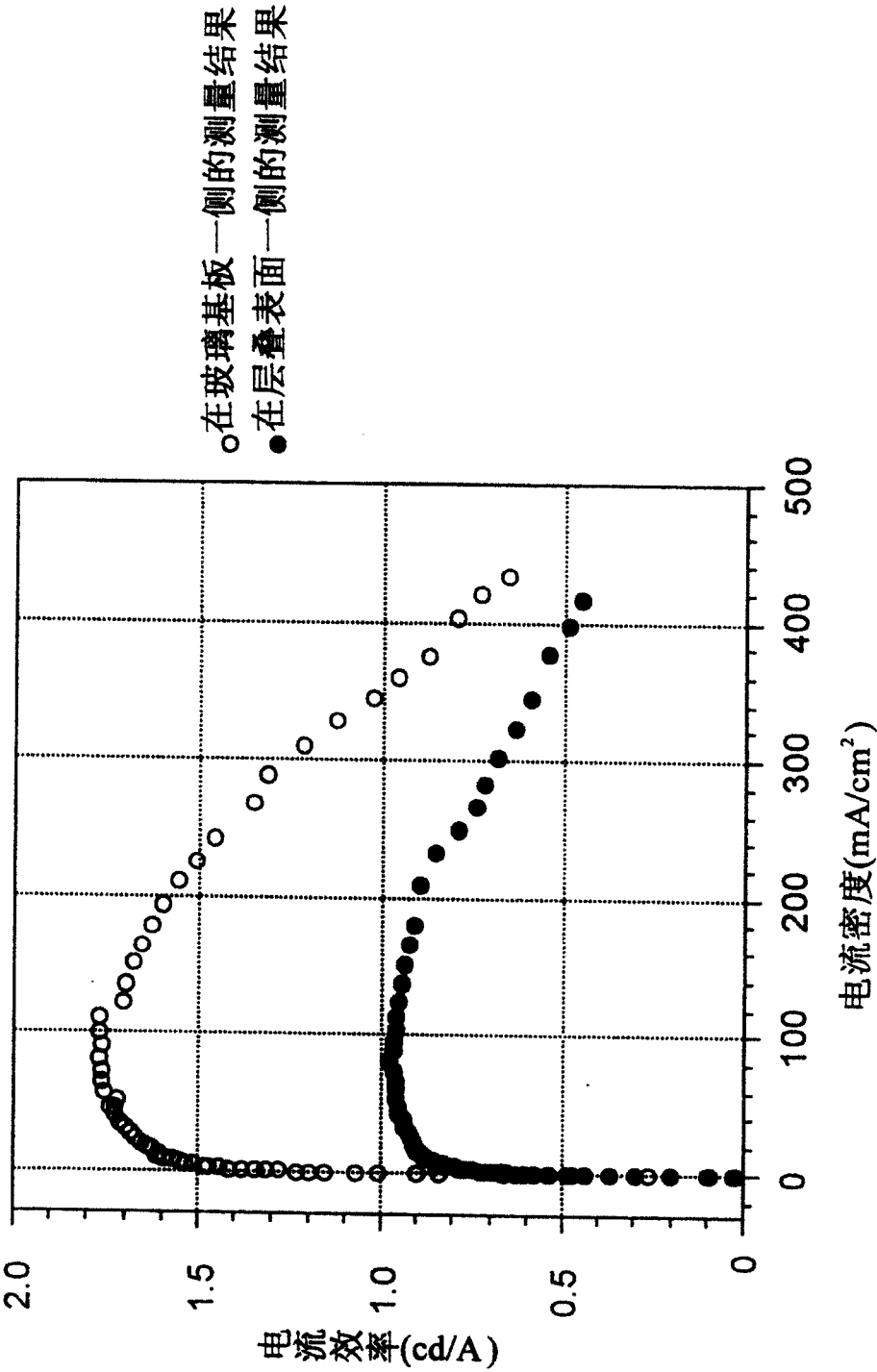


图 27

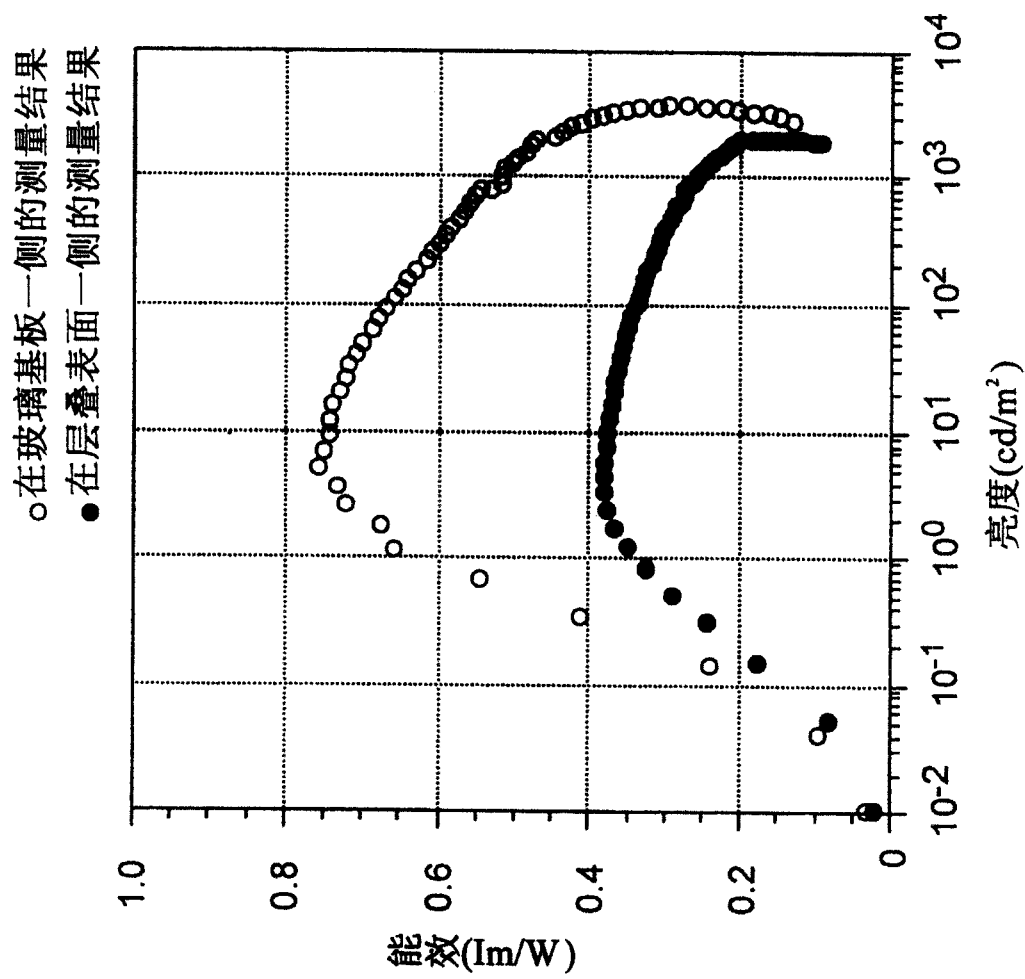


图 28

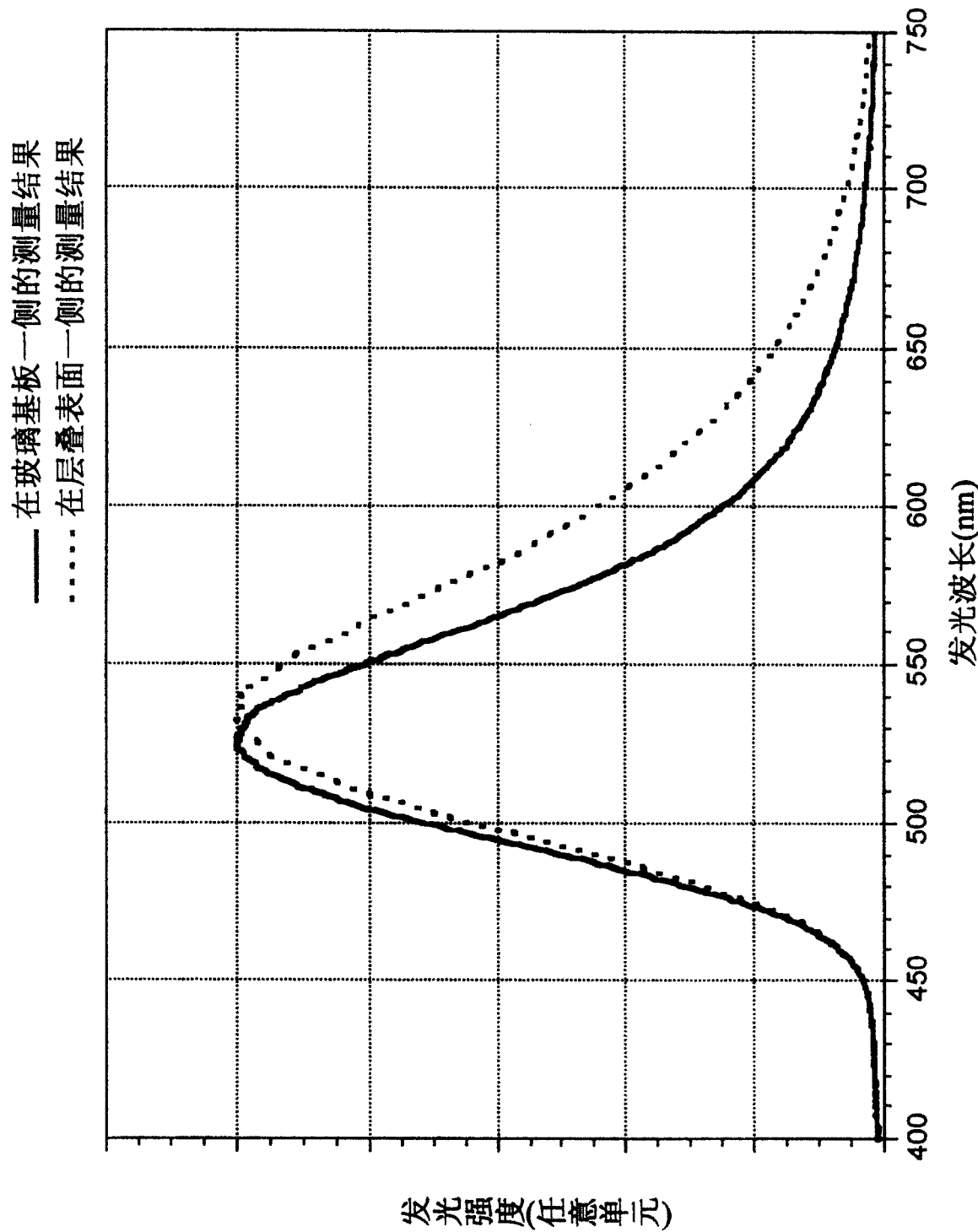


图 29



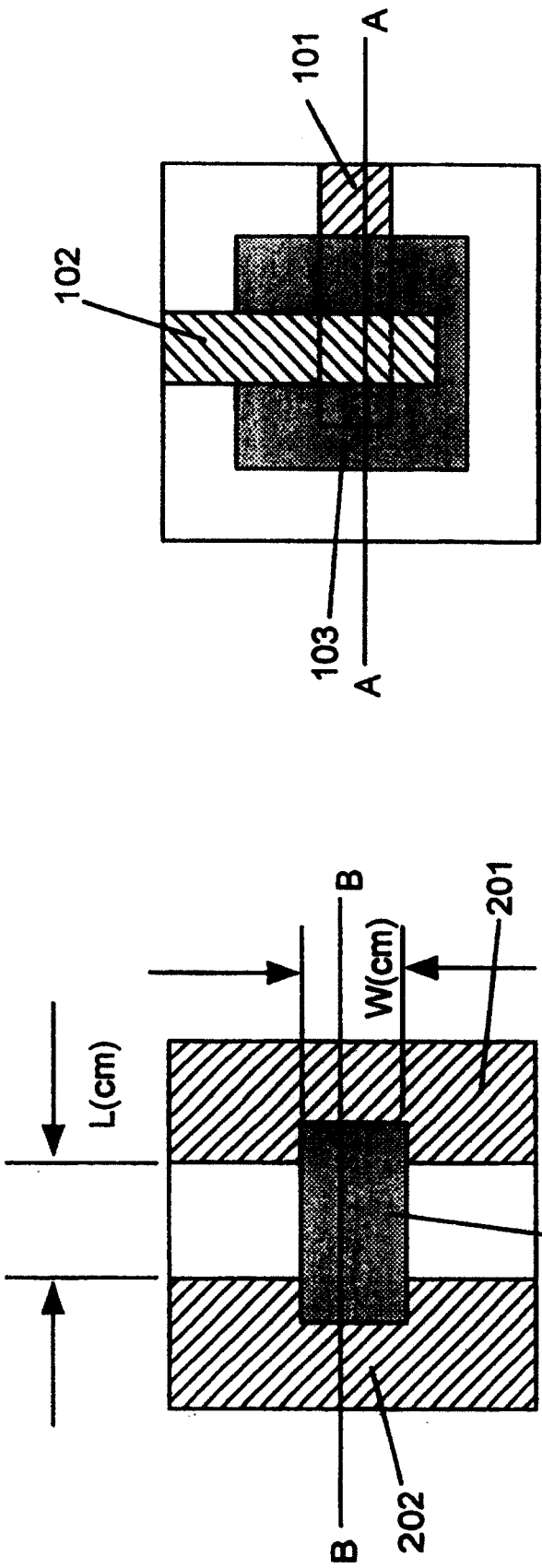


图 30

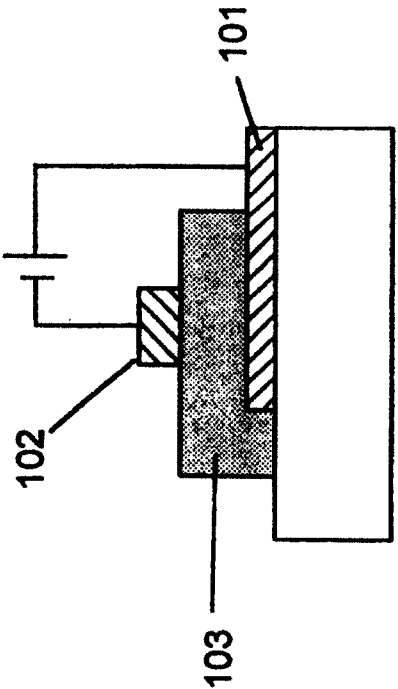


图 31

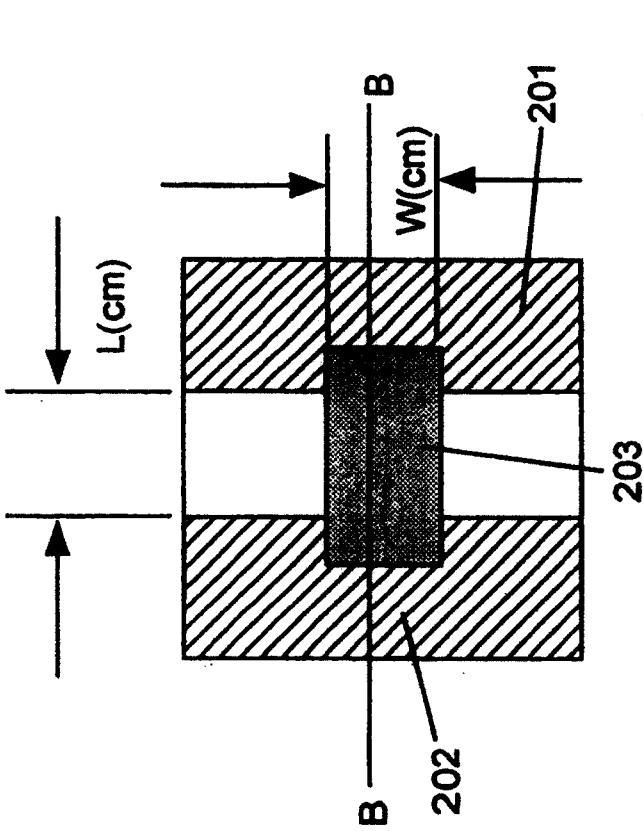


图 32

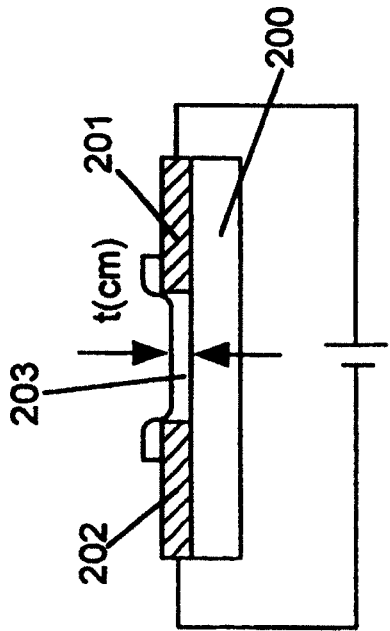


图 33

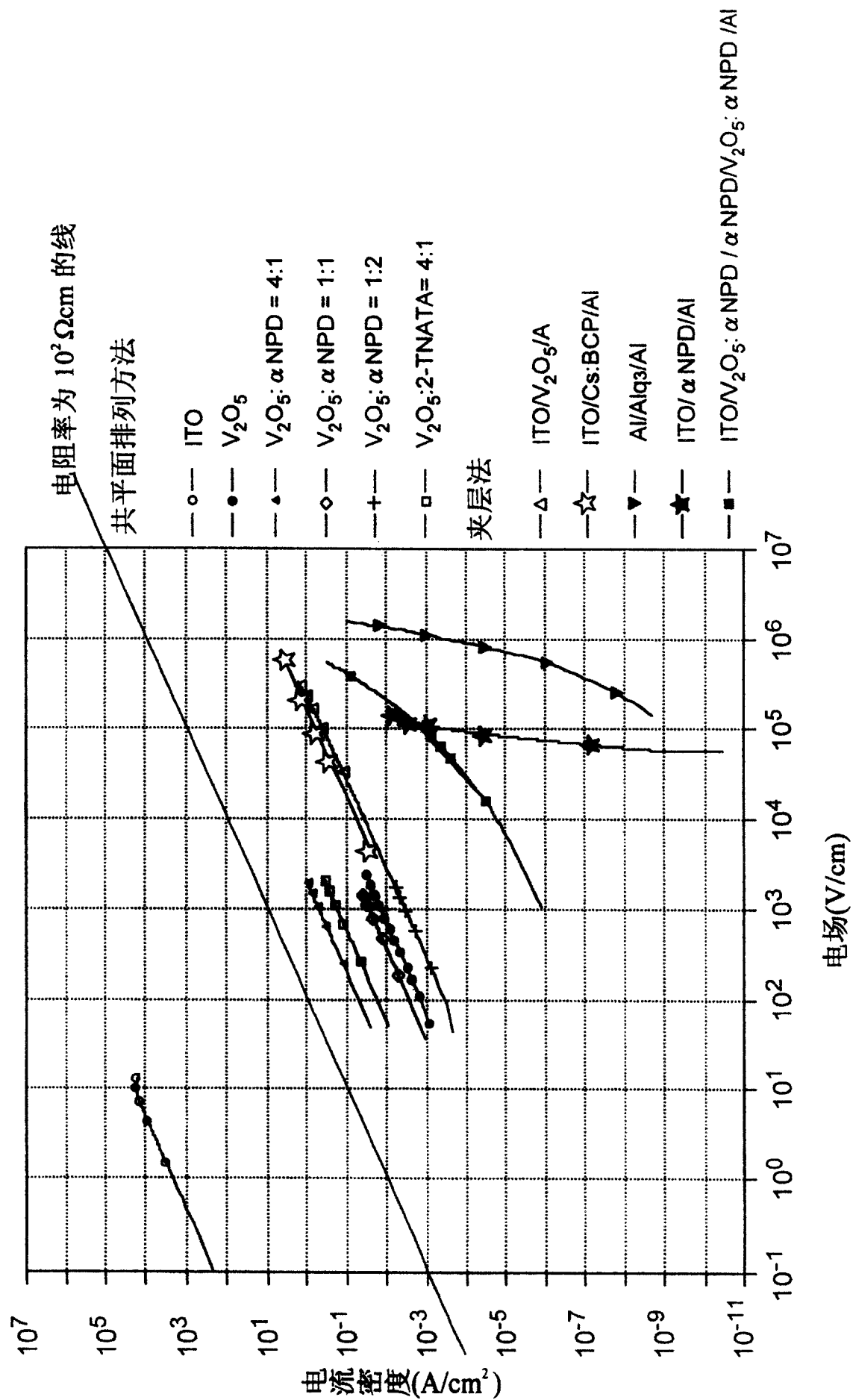


图 34

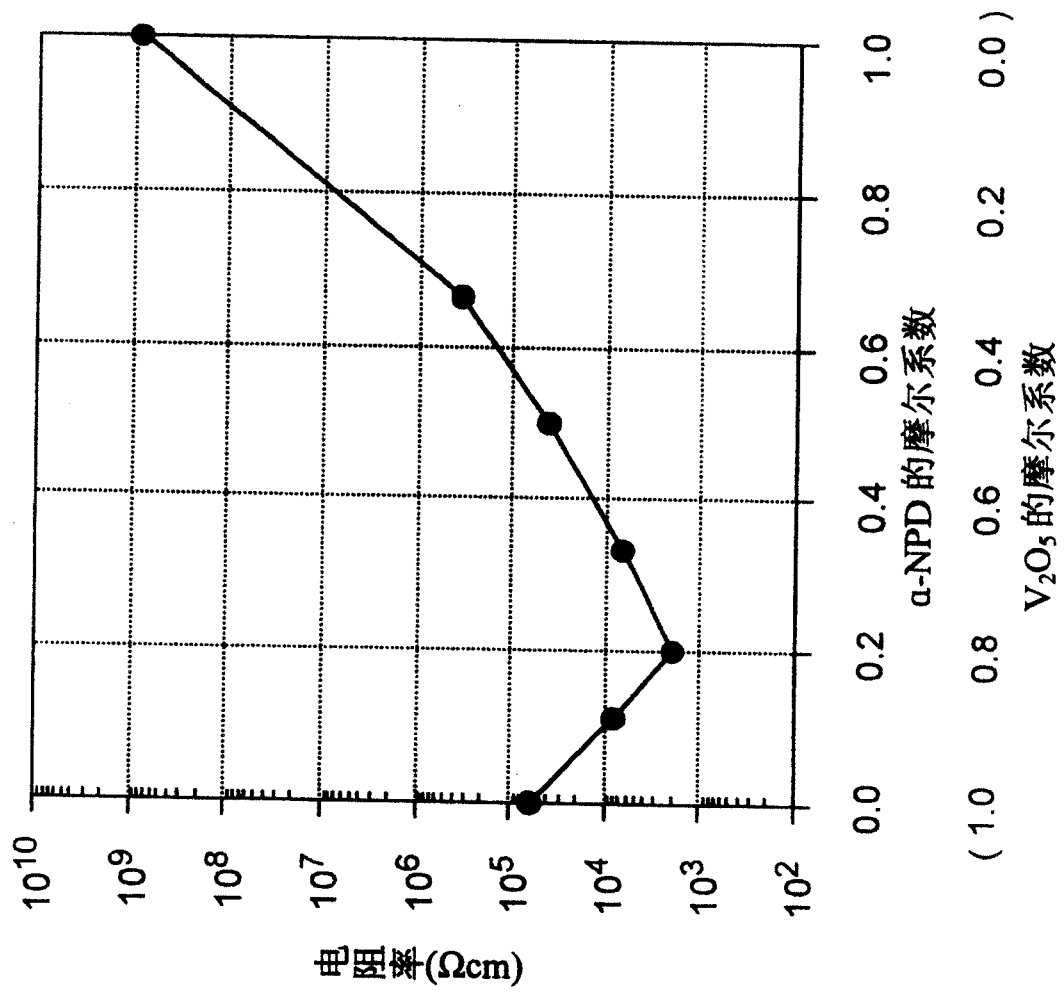


图 35