

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 14/00

H05B 33/00



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99104852.0

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1222634C

[22] 申请日 1999.4.8 [21] 申请号 99104852.0

[30] 优先权

[32] 1998.4.8 [33] JP [31] 96220/1998

[32] 1998.4.9 [33] JP [31] 114123/1998

[32] 1998.9.10 [33] JP [31] 257275/1998

[71] 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 中村浩昭 细川地潮 东海林弘

福冈贤一

审查员 高天柱

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

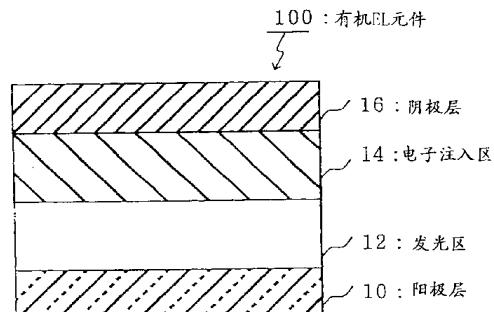
代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 36 页 附图 10 页

[54] 发明名称 有机场致发光元件

[57] 摘要

谋求有机 EL 元件发光辉度的提高及长寿命化。具有阴极层 16、电子注入区 14、发光区 12 及阳极层 10 依次层叠结构的有机 EL 元件中，在电子注入区 14，含有碳及氢组成的芳环化合物、或碳、氢及氧组成的芳环化合物，和还原性掺杂剂，电子注入区的电子亲和力值在 1.8 – 3.6eV 范围内，或在电子注入区 14，含有电子传递性化合物和功函数 2.9eV 以下的还原性掺杂剂，电子注入区的电子亲和力值在 1.8 – 3.6eV 范围内。



-
1. 一种有机场致发光元件，其特征在于在具有至少将阳极层、发光区、电子注入区及阴极层顺次层叠结构的有机场致发光元件中，上述电子注入区含有不含氮原子的芳环化合物和还原性掺杂剂，且该电子注入区的电子亲和力值在 $1.8 - 3.6\text{eV}$ 范围内。
- 5 2. 按权利要求 1 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述电子注入区的玻璃化温度值在 100°C 以上。
3. 按权利要求 1 或 2 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述芳环化合物含有从蒽、芴、菲、芘、菲、蒽、四氢蒽、红荧烯、联三苯、
10 联四苯、联六苯及三邻亚苯中选择的至少一种芳环所形成的基团。
4. 按权利要求 1 或 2 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述芳环化合物含有从苯乙烯基取代的芳环、二苯乙烯基取代的芳环及三苯乙
烯基取代的芳环中选择的至少一种芳环所形成的基团。
5. 按权利要求 1 或 2 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述还
15 原性掺杂剂是从碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属氧化物、碱金属卤化物、碱土金属氧化物、碱土金属卤化物、稀土金属氧化物或稀土金
属卤化物中选择的至少一种物质。
6. 按权利要求 1 或 2 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述还
原性掺杂剂的功函数值在 3.0eV 以下。
- 20 7. 按权利要求 1 或 2 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述还
原性掺杂剂是从 Li、Na、K、Rb 及 Cs 中选择的至少一种碱金属。
8. 按权利要求 1 或 2 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述电
子注入区的能隙禁带宽度值在 2.7eV 以上。
9. 按权利要求 1 或 2 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述芳
25 环化合物和还原性掺杂剂的添加比例值按摩尔比在 $1:20 \sim 20:1$ 的范围
内。
10. 按权利要求 1 或 2 所述的有机场致发光元件，其特征在于在上
述发光区和上述电子注入区中，含有同一种类的不含氮原子的芳环化合
物。
- 30 11. 按权利要求 1 或 2 所述的有机场致发光元件，其特征在于在上
述阴极层和上述电子注入区之间及上述阳极层和上述发光区之间，或在
任一方设置含有电子注入性材料的界面层。

12. 一种有机场致发光元件，其特征在于在具有至少将阳极层、发光区、电子注入区及阴极层依次层叠结构的有机场致发光元件中，上述电子注入区含有电子传递性化合物和功函数 2.9eV 以下的还原性掺杂剂，且该电子注入区的电子亲和力值在 1.8 - 3.6eV 范围内。
- 5 13. 按权利要求 12 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述还原性掺杂剂是从 Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr 及 Ba 中选择的至少一种碱金属或碱土金属。
14. 按权利要求 12 或 13 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述电子传递性化合物含有含氮杂环化合物。
- 10 15. 按权利要求 14 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述含氮杂环化合物是从含氮络合物、喹啉衍生物、喹喔啉衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑衍生物及三唑衍生物中选择的至少一种化合物。
- 15 16. 按权利要求 12 或 13 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述电子传递性化合物和还原性掺杂剂的添加比例值按摩尔比在 1:20 ~ 20:1 的范围内。
17. 按权利要求 12 或 13 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述电子注入区的玻璃化温度值在 100℃ 以上。
18. 按权利要求 12 或 13 所述的有机场致发光元件，其特征在于上述发光区和上述电子注入区中含有同一种类的电子传递性化合物。
- 20 19. 按权利要求 12 或 13 所述的有机场致发光元件，其特征在于在上述阴极层和上述电子注入区之间及上述阳极层和上述发光区之间，或在任一方设置含有空穴注入性材料的界面层。

有机场致发光元件

技术领域

本发明涉及一种有机场致发光元件(以下也称“有机EL元件”).
5 更具体地, 本发明涉及一种适用于民用及工业用显示仪器(显示器)或
印刷机头(プリンターヘッド)光源等的有机EL元件.

背景技术

文献1“特开平4-297076号公报”介绍了一例现有有机EL元件.
这篇文献1所介绍的有机EL元件60如图7所示, 在阴极层58和透明
10 电极-阳极层50之间, 组成一个夹持三层有机膜52、54及56的有机
膜叠层. 在三层有机膜中, 在与阴极层58相接的第一有机膜52上, 掺
杂有杂质, 另一方面, 在与阳极层50相接的第二有机膜54上掺杂有受
体杂质. 这种受体杂质所用的是CN基取代化合物及苯醌类化合物(如
15 氧醌). 而第一有机膜52和第二有机膜所夹持的第三有机膜为发光层
56. 这个发光层56用第1及第2有机膜52及54将载体封在里面. 因
此, 这种有机EL元件60, 在低驱动电压下, 可以获得高发光辉度(发
光效率).

文献2“Digest of Thechnical Papers(技术报摘要) SID'97,
20 p. 775, 1997”介绍了现有的又一例有机EL元件. 文献2所介绍的有机
EL元件的电子传递层(电子输送层)由在8-羟基喹啉铝络合物(Alq
络合物)中添加Li的材料构成.

但是, 在文献1所介绍的有机EL元件中, 作为受体杂质所用的CN
基取代化合物和苯醌化合物, 虽是电子传递(输送)特性优异的物质,
但其受体性强, 其电子亲和力值高达3.7ev以上. 从而, 这些受体杂质
25 有与构成发光区的化合物反应, 容易形成电荷移动络合物(电荷移动
体)或激发络合物(エキシブレックス)的倾向. 因此, 存在有机EL
元件发光辉度低, 寿命短的问题.

文献1所介绍的有机EL元件中, 掺杂施体杂质的第一有机层的电
子亲和力和发光层电子亲和力的差值高达0.5ev以上. 因此, 存在容易
造成发光层与第一有机层的接合为封塞(ブロッキング)接合, 从第一
30 有机层向发光层的电子注入不良, 结果, 有机EL元件的发光效率进一
步降低的问题.

文献2所介绍的有机EL元件中, Alq络合物含有氮原子, 这种Alq

络合物与 Li 化合物构成的电子传递层虽是电子传递特性优异的物质，但也存在着容易形成电荷移动络合物或激发络合物，且驱动电压高的倾向。因而，与文献 1 所介绍的有机 EL 元件一样，存在着有机 EL 元件的发光辉度容易降低，寿命短的问题。

发明内容

5 本发明的发明人通过对上述问题的深入研究发现，在电子注入区无论使用不含氮原子的芳环化合物，还是使用含氮原子的芳环化合物，由于与特定的还原性掺杂剂组合使用，可以降低有机 EL 元件的驱动电压，提高发光辉度，同时谋求长寿命化。即本发明的目的在于提供一种驱动电压低、发光辉度高、同时寿命长的有机 EL 元件。

10 附图说明

图 1 是第一及第二实施方案的有机 EL 元件的剖面图。

图 2 是第三实施方案的有机 EL 元件的剖面图。

图 3 是第四实施方案的有机 EL 元件的剖面图。

图 4 是第五实施方案的有机 EL 元件的剖面图。

15 图 5 是实施例 1 的有机 EL 元件的剖面图。

图 6 是实施例 2 的有机 EL 元件的剖面图。

图 7 是第六实施方案的真空蒸镀装置的立体图。

图 8 是第六实施方案的真空蒸镀装置的剖面图。

图 9 是基底测定点说明图。

20 图 10 是以往的有机 EL 元件的剖面图。

10 阴极层

12 发光区

14 电子注入区

16 阳阴层

25 18 空穴注入传递层

18a 空穴注入层

18b 空穴传递层

20 第 1 界面层

22 玻璃基底

30 24 第 2 界面层

30	基底
50	阴极
52	第1有机膜
54	第2有机膜
5	56 第3有机膜、发光区
	58 阳极
	60 有机EL元件
	100、102、102a、104、104a、106 有机EL元件
	201 真空蒸镀装置
10	203 基底
	210 真空槽
	211 基底夹具
	212 蒸镀源
	213 转动轴部
15	213A 转动轴线
	214 马达
	221 假想圆。

具体实施方式

根据本发明的有机EL元件的形态(第一发明)，其特征在于具有至少阳极层、发光区、电子注入区及阴极层依次层叠的结构，电子注入区含有不含氮原子的芳环化合物和还原性掺杂剂，且电子注入区的电子亲和力值在1.8～3.6ev范围内。

这样的电子注入区，由于使用不含氮原子芳环化合物，可以获得优异的电子注入性，同时也可以抑制与相邻的发光区构成材料反应。即，不含氮原子的芳环化合物是由碳和氢组成的芳环化合物、或碳、氢和氧组成的芳环化合物构成的，不含有含氮芳环或吸电子基(如：-CN基、-NO₂基、氨基、亚胺基)之类的含氮基团。从而，可以有效地抑制电子注入区和发光区的界面产生发光效率低的电荷移动络合物或激发络合物。

由于电子注入区同时含有不含氮原子的芳环化合物和还原性掺杂剂，可以有效地还原带有不含氮原子芳环化合物的芳环，成为阴离子状

态。因而，可以更有效地防止发光效率低的电荷移动络合物或激发络合物的产生，谋求有机EL元件发光辉度的提高和长寿命化。

进一步，由于限制电子注入区的电子亲和力，可以获得优异的电子注入性，同时可以抑制在电子注入区和发光区的界面上电荷移动络合物或激发络合物产生，进一步也可以抑制电子注入区与发光区的封塞接合的产生。因而，可以进一步谋求有机EL元件发光辉度的提高和长寿命化。

在构成第一发明的有机EL元件时，电子注入区的玻璃化温度值优选在100℃以上。

这样，由于电子注入区的玻璃化温度在100℃以上，有机EL元件

的耐热温度可以在例如 85 °C 以上。因而，由于发光时从电流注入层至发光区的电流注入产生焦耳热，故电子注入区短时间被损坏的倾向减小，可以进一步谋求有机 EL 元件的长寿命化。

在构成第一发明的有机 EL 元件时，芳环化合物最好含有从蒽、芴、5 花、芘、菲、䓛、四氢蒽、红荧烯、联三苯（ターフェニレン）、联四苯（クオーターフェニレン）、联六苯（セクシフェニレン）及三邻亚苯中选择的至少一种芳环所形成的基团。

在构成第一发明的有机 EL 元件时，芳环化合物最好含有从苯乙烯基取代的芳环、二苯乙烯基取代的芳环及三苯乙烯基取代的芳环中选择的至少一种芳环所形成的基团。
10

在构成第一发明的有机 EL 元件时，还原性掺杂剂最好是从碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属氧化物、碱金属卤化物、碱土金属氧化物、碱土金属卤化物、稀土金属氧化物或稀土金属卤化物中选择的至少一种物质。
15

在构成第一发明的有机 EL 元件时，还原性掺杂剂的功函数值最好在 3.0ev 以下。

这样，由于使用功函数值在特定值以下的还原性掺杂剂，使还原能力充分发挥，可以谋求驱动电压的降低，发光辉度的提高和长寿命化。

在构成第一发明的有机 EL 元件时，还原性掺杂剂最好是从 Li、
20 Na、K、Rb 及 Cs 中选择的至少一种碱金属。

这些还原性掺杂剂还原能力特别高，较少量添加，就可获得有机 EL 元件发光辉度的提高，例如高达 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 以上（外加电压 7V）值，并可长寿命化，例如获得 1000 小时以上的寿命。

在构成第一发明的有机 EL 元件时，电子注入区的能隙禁带宽度值
25 最好在 2.7ev 以上。

这样，由于电子注入区的能隙禁带宽度变大，可以有效防止空穴在电子注入区的移动。因而，可以避免电子注入区自身发光。

在构成第一发明的有机 EL 元件时，芳环化合物和还原性掺杂剂的添加比例值最好在 1:20 ~ 20:1（摩尔比）范围内。
30

芳环化合物和还原性掺杂剂的添加比如在此范围之外，存在有机 EL 元件的发光辉度降低，寿命缩短的倾向。

在构成第一发明的有机 EL 元件时，发光区和电子注入区最好含有

不含氮原子的同一种类芳环化合物。

这样，在两层中由于含有同一种类的芳环化合物，可获得优异的密合性，电子可顺利地从电子注入区移动至发光区，同时可使机械强度提高。

5 在构成第一发明的有机 EL 元件或构成后述的第二发明的有机 EL 元件时，阴极层和电子注入区之间及阳极层和发光区之间，或在任一方最好设置界面层。

这样，由于设置界面层，可以使发光辉度和半衰寿命值显著提高。

根据本发明的另一个有机 EL 元件的形态（第二发明），其特征在于具有至少阳极层、发光区、电子注入区及阴极层依次层叠结构，电子注入区含有电子传递性化合物和功函数为 2.9ev 以下的还原性掺杂剂，且电子注入区的电子亲和力值在 1.8 ~ 3.6ev 范围内。

15 这样，在电子注入区中，由于含有功函数有特定值的还原性掺杂剂，既使在电子传递性化合物被氧化的情况下，也可有效地还原成阴离子状态。因而，可有效地防止电荷移动络合物或激发络合物的产生，谋求有机 EL 元件驱动电压降低，发光辉度提高和长寿命化。即在第二发明中，因为还原性掺杂剂的还原能力高，不同于第一发明，存在在电子传递性化合物中即使含有含氮原子芳环和含吸电子基之类含氨基（氮原子），也可以抑制和发光区的构成材料反应的优点。

20 这样，由于限制电子注入区的电子亲和力，在电子注入区和发光区界面上，可以抑制电荷移动络合物或激发络合物产生，同时也可以抑制电子注入区和发光区封塞接合的产生。因而，可以进一步谋求有机 EL 元件发光辉度的提高和长寿命化。

25 在构成第二发明的有机 EL 元件时，还原性掺杂剂最好是从 Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr 及 Ba 中选择的至少一种碱金属或碱土金属。

这些还原性掺杂剂比 Li 还原能力高，较少量添加就可获得有机 EL 元件发光辉度的提高，例如，高达 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 以上（外加电压 7V）值，并可长寿命化，例如，获得 1000 小时以上的半衰寿命。

30 在构成第二发明的有机 EL 元件时，电子传递性化合物最好含有含氮杂环化合物。

因为含氮杂环化合物电子传递性优异，电子注入性进一步提高。

在构成第二发明的有机 EL 元件时，含氮杂环化合物最好是从含氮

络合物、喹啉衍生物、喹喔啉衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑衍生物及三唑衍生物中选择的至少一种化合物。

在构成第二发明的有机EL元件时，电子传递性化合物和还原性掺杂剂的添加比例值最好在1:20~20:1(摩尔比)范围内。

5 电子传递化合物和还原性掺杂剂的添加比如在此范围之外，存在有机EL元件发光辉度降低、寿命缩短的倾向。

在构成第二发明的有机EL元件时，电子注入区的玻璃化温度值最好在100℃以上。

这样，由于限定电子注入区的玻璃化温度，可以提高有机EL元件10的耐热温度，谋求有机EL元件的长寿命化。

在构成第二发明的有机EL元件时，发光区和电子注入区最好使用同一种类的电子传递性化合物。

这样，由于两层含有同一种类的电子传递性化合物，可以获得优异的密合性，电子可以顺利地从电子注入区移动至发光区，同时可以提高15机械强度。

下面，参照附图说明本发明的实施方案。而所参照的附图只不过是在可以理解本发明的程度上简略表示各构成成分的大小、形状及配置关系。因而，本发明并非局限于图例。附图中有时省略表示剖面的剖面线。

实施方案1

20 首先，参照图1说明本发明的有机EL元件的第一实施方案。图1是有机EL元件100的剖面图。表示具有阳极层10、发光区12、电子注入区14和阴极层16依次层叠在基底上(未图示)的结构。

以下，重点说明第一实施方案的特征部分电子注入区14。因而，对其它构成部分如阳极层10、发光区12及阴极层16等的构成及制法25只做简单说明，未言及部分，可采用有机EL元件领域中一般公知的构成和制法。

(1). 电子注入区

(芳环化合物)

第一实施方案的电子注入区含有不含氮原子的芳环化合物，即由碳30(C)和氢(H)组成的芳环化合物，或由碳(C)、氢(H)和氧(O)组成的芳环化合物。而由碳和氢组成的芳环化合物与由碳、氢和氧组成的芳环化合物，既可以分别单独使用，又可以组合使用。

在此，作为适宜的不含氮原子的芳环化合物，可以列举含有从例如：蒽、芴、菲、芘、菲、蒽、四氢蒽、红荧烯、联三苯、联四苯、联六苯、三邻亚苯、茈、晕苯（コロネル）、二苯基蒽、苯并〔a〕蒽、及联二苯中选择的至少一种芳环所形成基团的化合物。

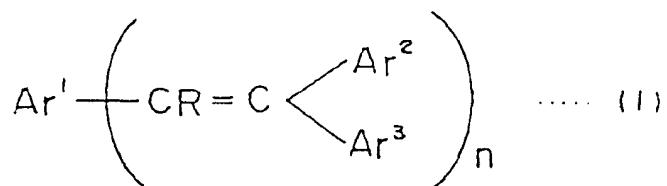
5 不含氮原子的芳环化合物，最好含有这些芳环中的，三个以上环缩合的芳环，例如蒽等。这样，由于含有三个以上环缩合的芳环，电子移动性高，可以提高有机EL元件的发光辉度和快速响应性。

不含氮原子的芳环化合物，如含有苯乙烯基取代的芳环、二苯乙烯基取代的芳环或三苯乙烯基取代的芳环所形成的基团更好。

10 这样，由于含有苯乙烯基取代的芳环，可以进一步提高有机EL元件的发光辉度和寿命。

在此，作为含有苯乙烯基取代基团的芳环化合物，宜用例如下述（1）式所示结构式表示的化合物。

15



上述（1）式中，n 表示缩合数， $n = 1 \sim 4$ 。R 是氢原子或者是20 碳原子数 6 ~ 40 的芳基（芳环）。 Ar^1 是碳原子数 6 ~ 40 的芳基， Ar^2 和 Ar^3 分别是氢原子或者碳原子数 6 ~ 40 的芳基。于是 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 至少一个是芳基。更希望这个芳基是由三个以上环缩合或联接的。

含有二苯乙烯基取代基团的芳环化合物，宜使用例如下述（2）式所示的结构式表示的化合物。

25



在上述（2）式中，L 是碳原子数 6 ~ 30 的亚芳基。作为这种亚芳基是例如苯、联亚苯基、亚萘基及亚蒽基（アントラセンディール），30 优选亚芳基结构是单结晶。

作为 Ar^4 及 Ar^5 ，希望是例如：二苯基蒽、二苯芘。

上述（1）式或（2）式所示的化合物，优先用取代基进一步取代。

作为这样的取代基希望是例如：碳原子数1～30的烷基、碳原子数1～30的烷氧基、碳原子数6～30的芳基烷基、二芳基氨基、N-烷基咔唑基或N-苯基咔唑基。由于这些取代基的取代，可以有效抑制发光效率低的络合物的产生。

5 还原性掺杂剂

第一实施方案的电子注入区特征在于含有还原性掺杂剂。在此，还原性掺杂剂被定义为，芳环化合物被氧化时，能将其还原的物质。因而，还原性掺杂剂，只要有一定的还原性，并不被特殊限制，具体地优选是从碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属氧化物、碱金属卤化物、碱土金属氧化物、碱土金属卤化物、稀土金属氧化物或稀土金属卤化物中选择的至少一种物质。
10

作为适宜的碱金属，可以列举如：Li（锂、功函数：2.93ev）、Na（钠、功函数：2.36ev）、K（钾、功函数：2.3ev）、Rb（铷、功函数：2.16ev）及Cs（铯、功函数：1.95ev）。而括弧内的功函数值是根据化学便览（基础编II，p 493，日本化学会编）所记载。
15

作为适宜的碱土金属，可以列举如：Ca（钙、功函数：2.9ev）、Mg（镁、功函数：3.66ev）、Ba（钡、功函数：2.52ev）及Sr（锶、功函数：2.0～2.5ev）。而锶的功函数值是根据半导体物理（Physics of semiconductor device）（N.Y. ワイロ - 1969年，p 366）记载。
20

作为适宜的稀土金属，可以列举如：Yb（镱、功函数：2.6ev）、Eu（铕、功函数：2.5ev）、Gd（钆、功函数：3.1ev）及En（铒、功函数：2.5ev）。

作为适宜的碱金属氧化物，可以列举如：Li₂O、LiO及NaO。

作为适宜的碱土金属氧化物，可以列举如：CaO、BaO、SrO、
25 BeO及MgO。

作为适宜的碱金属卤化物，可以列举如：LiF、NaF及KF之类的氟化物之外，还可以列举如：LiCl、KCl及NaCl。

作为适宜的碱土金属卤化物，可以列举如：CaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂及BeF₂之类的氟化物、和氟化物之外的卤化物。

30 作为适宜的还原性掺杂剂，也可以列举碱金属络合的芳香族化合物。这种碱金属络合的芳香族化合物可以用例如：下述(3)式所示的结构式表示。



- - - - - (3)

上述(3)式中A表示碱金属。 Ar^6 是碳原子数10~40的芳香族化合物。作为以(3)式表示的芳香族化合物,可以列举如:葱、萘、二
5 苯基葱、联三苯、联四苯、サンクフェニル、联六苯及它们的衍生物。

下面,说明电子注入区还原性掺杂剂的添加量。以构成电子注入区材料总和为100%(重量)时,还原性掺杂剂的添加量值宜在0.01~50%(重量)的范围内。还原性掺杂剂的添加量如不足0.01%(重量),存在有机EL元件的发光辉度降低,寿命缩短的倾向。而还原性掺杂剂的添加量如超过50%(重量),相反,也有发光辉度降低、寿命缩短的倾向。
10

因而,从发光辉度和寿命的平衡优选观点来看,还原性掺杂剂的添加量值最好在0.2~20%(重量)范围内。

关于还原性掺杂剂的添加量,芳环化合物和还原性掺杂剂的添加比例值优选在1:20~20:1(摩尔比)范围内。电子传递性化合物和还原性掺杂剂的添加比例如在此范围之外,存在有机EL元件的发光辉度降低、寿命缩短的倾向。
15

因而,芳环化合物和还原性掺杂剂的添加比例值优选在1:10~10:1(摩尔比)范围内,在1:5~5:1范围内则更好。
20

电子亲和力

第一实施方案中。电子注入区的电子亲和力值宜在1.8~3.6ev范围内。电子亲和力值如不足1.8ev,有导致电子注入性降低、驱动电压上升、发光效率降低的倾向。相反,如电子亲和力值超过3.6ev,容易产生发光效率低的络合物,能有效地抑制封塞接合的产生。
25

因而,电子注入区的电子亲和力值优选在1.9~3.0ev范围内,在2.0~2.5ev范围内更好。

电子注入区和发光区的电子亲和力之差值优选在1.2ev以下,在0.5ev以下则更好。这种电子亲和力之差越小,由电子注入区至发光区的电子注入越容易,能够获得有快速响应可能性的有机EL元件。
30

玻璃化温度

第一实施方案中,电子注入区的玻璃化温度(玻璃化转变温度)值优选在100℃以上,在105~200℃范围内则更好。

这样，由于限制电子注入区的玻璃化温度，有机EL元件100的耐热温度可容易达到85℃以上。因而，发光时即使从电流注入层向发光区注入电流产生焦耳热，电子注入区在短时间内被损坏的倾向也减小，可以谋求有机EL元件的长寿命化。

5 电子注入区的玻璃化温度，可以通过对于构成电子注入区的成分，用示差扫描型热量仪(DSC)，在氮气中，升温速度10℃/分的条件下加热所得的比热变化曲线，从比热变化点求得。这一点，在其它的实施方案和实施例也同样。

能隙禁带宽度

10 第一实施方案电子注入区的能隙禁带宽度(band gap energy)值优选在2.7ev以上，在3.0ev以上则更好。

这样，如果能隙禁带宽度值大于所定值例如2.7ev以上，就可以减小空穴越过发光区向电子注入区移动。因而，空穴和电子的再结合效率上升，有机EL元件的发光辉度提高，同时，可以避免电子注入区自身15 发光。

电子注入区的结构

第一实施方案电子注入区的结构并无特殊限制，不限于单层结构，例如，双层结构或三层结构也可以。而电子注入区的厚度也并无特殊限制，例如，优选在0.1nm～1μm范围内，在1～50nm范围内则更好。

20 电子注入区的形成方法

下面，说明电子注入区的形成方法。电子注入区的形成方法，并无特殊限制，只要能形成具有一定厚度均匀的薄膜层即可。例如：可以应用蒸镀法、旋转镀法、浇涛法和LB法等公知的方法。

不含氮原子的芳环化合物和还原性掺杂剂优选同时蒸镀，这种蒸镀25 方法在第六实施方案详述。

优选使电子注入区和发光区的形成方法一致。例如，发光区用蒸镀法形成时，电子注入区也优选用蒸镀法形成。这样用同一方法形成膜，因为可以连续形成电子注入区和发光区膜，有利于谋求设备的简化和缩短时间。因减少了电子注入区和发光区被氧化的机会，所以使提高有机30 EL元件的发光辉度成为可能。

(2). 发光区

构成材料

作为发光区的构成材料所用的有机发光材料优选兼备以下三种机能。

(a)、电荷的注入机能：在外加电场时，可从阳极或空穴注入层注入空穴，也可以从阴极层或电子注入区注入电子的机能。

5 (b)、传递机能：电场力使注入的空穴或电子移动的机能。

(c)、发光机能：提供电子和空穴的再结合场所，使它们持续发光的机能。

但是，未必上述 (a) ~ (c) 各机能全部兼备，例如，空穴的注入传递性大于电子的注入传递性的优异材料中，也有作为有机发光材料 10 的理想材料。本发明的目的之一就是降低促进电子向发光区移动的电压。

作为这样的有机发光材料，恰好可以列举苯并噻唑类、苯并咪唑类及苯并恶唑类等荧光增白剂，或以苯乙烯基苯类化合物、8 - 羟基喹啉衍生物为配位基的金属络合物。

15 以二苯乙烯亚芳基为骨架的有机发光材料，如：4,4 - 双 (2,2 - 二苯乙烯基) 联二苯等为基质，在该基质内掺入从蓝色到红色的强荧光色素，例如，香豆素或与基质同样的荧光色素，形成的材料也适于用作有机发光材料。

从可以获得优异密合性，电子可以顺利地从电子注入区移动至发光 20 区，同时可以使机械强度提高的观点来看，优选使发光区的构成材料和电子注入区的构成材料部分地一致，在两区使用同一种类的不含氮原子的芳环化合物。

在发光区和电子注入区，同一种类的芳环化合物，优选占各层的 50 % (重量) 以上， 60 % (重量) 以上更好。

25 形成方法

下面，说明发光区的形成方法。例如，可以应用蒸镀法、旋转镀法、浇铸法和 LB 法等公知的方法。

如上所述，电子注入区和发光区优选采用同一方法形成，例如，电子注入区用蒸镀法制膜时，发光区也宜用蒸镀法制膜。

30 发光区优选为分子堆积膜，即气相状态的材料化合物沉积所形成的薄膜，和溶液状态或液相状态的材料化合物固化所形成的膜。通常，这种分子堆积膜与由 LB 法所形成的薄膜 (分子累积膜)，可以根据凝聚

结构（凝集構造）和高次结构（高次構造）的不同，及起因于其机能的不同来区分。进一步，树脂等的粘合剂和有机发光材料溶解在溶剂中配成溶液后，用旋转镀法等将其薄膜化，也可以形成发光区。

发光区的膜厚

5 这样形成的发光区的膜厚并非特殊限制，根据情况可以适当选择，优选在 $5\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ 范围内。如发光区膜厚不足 5nm ，有发光辉度降低的倾向，而如发光区膜厚超过 $5\mu\text{m}$ ，有外加电压值升高的倾向。因而，发光区膜厚值在 $10\text{nm} \sim 3\mu\text{m}$ 的范围内更好，在 $20\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 范围内则最好。

10 (3) 电极

阳极层

作为阳极层，宜使用功函数大的（例如：4.0ev 以上）金属、合金、导电性化合物或它们的混合物。具体地可以一种单独或二种以上组合使用氧化铟锡（ITO）、铟铜、锡、氧化锌、金、铂和钯等。

15 阳极层的厚度值也并非特殊限制，宜在 $10 \sim 1000\text{nm}$ 范围内，在 $10 \sim 200\text{nm}$ 范围内则更好。

进一步，关于阳极层，为了能够在外部有效地接收发光区发射的光，优选实质上是透明的，更具体地，透光率值优选在 10 % 以上。

阴极层

20 在阴极层，优选使用功函数小的（例如：小于 4.0ev）金属、合金、导电性化合物或它们的混合物。具体地可以一种单独或两种以上组合使用镁、铝、铟、锂、钠和银等。

阴极层的厚度值也并无特殊限制，优选在 $10 \sim 1000\text{nm}$ 范围内，在 $10 \sim 200\text{nm}$ 范围内则更好。

25 (4). 其它

虽图 1 未表示，为了防止水分、氧气侵入有机 EL 元件，也优选设置包覆元件全部的密封层。

作为适宜的密封材料可以列举：含有四氟乙烯和至少一种共聚单体的单体混合物共聚所得的共聚物；共聚主链中含有环状结构的含氟共聚物；聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚脲、聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚二氯二氟乙烯、或氯三氟乙烯与二氯二氟乙烯的共聚物；吸收率 1 % 以上的吸水性物质；吸水率 0.1 % 以下的防湿性物

质；In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等金属；MgO、SiO、SiO₂、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O、Y₂O₃、TiO₂等金属氧化物；MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等金属氟化物；全氟烷烃、全氟胺、全氟聚醚等液态氟化碳；以及将吸附水分和氧气的吸附剂分散在该液态氟化碳中的组合物等。

密封层形成时，可以采用真空蒸镀法、旋转镀法、溅射法、浇铸法、MBE（分子射线取向生长）法、纤维束离子珠（クラスターイオンビーム）蒸镀法、离子镀法、等离子体聚合法（高频激励离子镀法）、反应性溅射法、等离子体CVD法、激光CVD法、热CVD法、气源CVD法等。

<第二实施方案>

下面，说明本发明的有机EL元件的第二实施方案。第二实施方案与第一实施方案同样。如图1所示，具有阳极层10、发光区12、电子注入区14及阴极层16依次层叠在基底上（未图示）的结构。

第二实施方案与第一实施方案的不同点在于电子注入区14由电子传递性化合物和功函数2.9ev以下的还原性掺杂剂构成。因而，以下说明是针对电子传递性化合物和功函数为2.9ev以下的还原性掺杂剂的重点说明，其它构成，可以采用与第一实施方案同样的构成和有机EL元件领域中公知的构成。

20 电子传递性化合物

第二实施方案的电子注入区中，作为电子传递性化合物，既可以与第一实施方案一样，含有不含氮原子的芳环化合物，也可含有，含含氮杂环化合物的有机化合物（也简称含氮杂环化合物）。

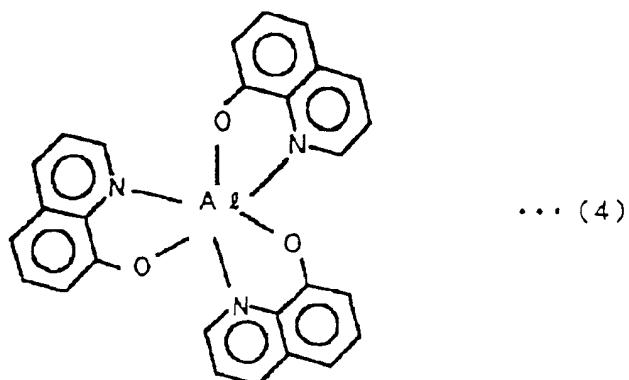
即，在第二实施方案中，与第一实施方案不同，因为特意使用还原性高的还原性掺杂剂，故如果是具有将从阴极注入的电子传递至发光区机能的化合物，可以广泛使用，即使作为电子传递性化合物使用了含氮杂环化合物，也可以有效地抑制与发光区材料反应。因而，可以有效地防止在电子注入区电荷移动络合物或激发络合物的产生，谋求有机EL元件发光辉度的提高和长寿命化。

30 在此，电子注入区使用的含氮杂环化合物被定义为含有含氮原子杂环的化合物，具体可以列举含氮络合物和含氮杂环化合物。因为含氮络合物和含氮杂环化合物，电子亲和力大，为2.7ev以上，电荷移动度也

快，为 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{V.S}$ 以上。

这里，作为适宜的含氮络合物可以列举以8-羟基喹啉衍生物为配位基的金属络合物，例如，如下述(4)式所示的三(8-羟基喹啉)铝络合物、三(5,7-二氯-8-羟基喹啉)铝络合物、三(5,7-二溴-8-羟基喹啉)铝络合物、三(2-甲基-8-羟基喹啉)铝络合物、三(5-甲基-8-羟基喹啉)铝络合物、三(8-羟基喹啉)锌络合物、三(8-羟基喹啉)锢络合物、三(8-羟基喹啉)镁络合物、三(8-羟基喹啉)铜络合物、三(8-羟基喹啉)钙络合物、三(8-羟基喹啉)锡络合物、三(8-羟基喹啉)镓络合物及三(8-羟基喹啉)铅络合物等的单独一种或二种以上组合。

15



20

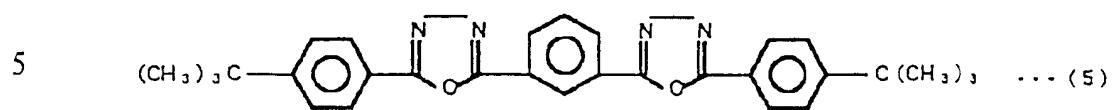
而含氮络合物中，作为适宜的酞菁衍生物，可以列举如：无金属酞菁、酞菁铜、酞菁锂、酞菁镁、酞菁铅、酞菁钛、酞菁镓及酞菁氧化铜等的单独一种或二种以上组合。

25

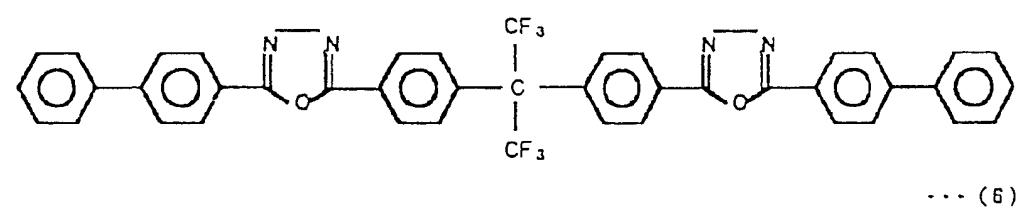
作为适宜的含氮杂环化合物，可以列举从恶二唑衍生物、噻二唑衍生物、三唑衍生物、喹喔啉衍生物及喹啉衍生物中选择的至少一种化合物。

这其中，优选的恶二唑衍生物的代表例如下述(5)式和(6)式、优选的噻二唑衍生物的代表例如下述(7)式、优选的三唑衍生物的代表例如下述(8)式、喹喔啉衍生物的代表例如下述(9)式及喹啉衍生物的代表例如下述(10)式分别表示。

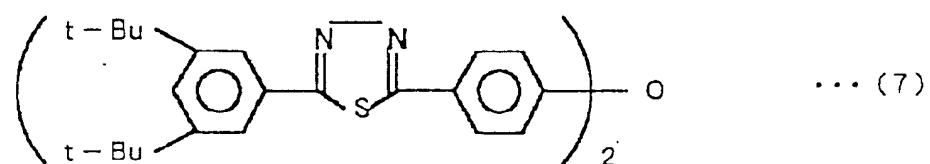
30



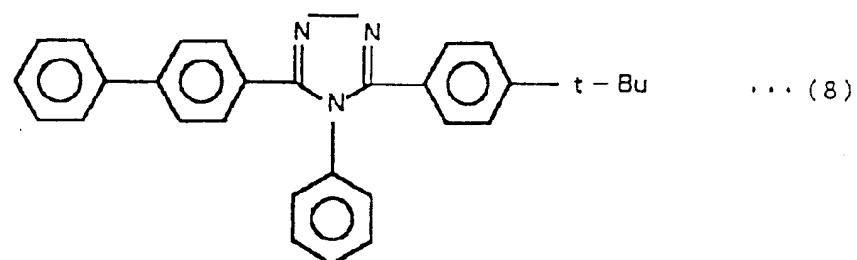
10



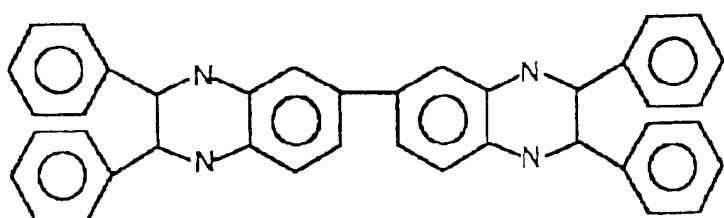
20



25



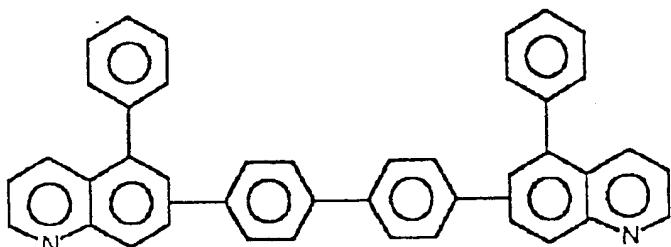
5



... (9)

10

15



... (10)

进一步，也优选使用蒽酮衍生物、フレオレニリメタン衍生物、碳化二亚胺和萘花等杂环四羧酸酐、或者特开昭59-194393号作为发光区材料所介绍的电子传递性化合物。

20

功函数2.9ev以下的还原性掺杂剂

第二实施方案电子注入区含有功函数2.9ev以下的还原性掺杂剂。在此，将功函数2.9ev以下的还原性掺杂剂定义为，功函数2.9ev以下，且电子传递性化合物已被氧化时，也能进行一定程度还原的物质。因而，功函数如为2.9ev以下，第一实施方案中列举的还原性掺杂剂，即从碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属氧化物、碱金属卤化物、碱土金属氧化物、碱土金属卤化物、稀土金属氧化物或稀土金属卤化物中选择的至少一种物质可以适宜使用。

25

更具体地，作为功函数2.9ev以下的适宜的还原性掺杂剂，可以列举从Na（功函数：2.36ev）、K（功函数：2.28ev）、Rb（功函数：2.16ev）及Cs（功函数：1.95ev）中选择的至少一种碱金属、或从Ca（功函数：2.9ev）、Sr（功函数：2.0～2.5ev）及Ba（功函数：2.52ev）中选择的至少一种碱土金属。

其中，尤适宜的还原性掺杂剂是从 K、Rb 及 Cs 中选择的至少一种碱金属，更适宜的是 Rb 或 Cs，最适宜的是 Cs。这些碱金属，还原能力特别强，而电子注入区较少量添加，就可以谋求有机 EL 元件发光辉度的提高和长寿命化。

5 作为功函数 2.9ev 以下的还原性掺杂剂，也优选使用这些碱金属两种以上的组合，特别优选的是含 Cs 的组合，例如：Cs 和 Na、Cs 和 K、Cs 和 Rb 或 Cs 和 Na、K 的组合。含 Cs 的组合，可以有效发挥还原能力，向电子注入区添加，可以谋求有机 EL 元件发光辉度提高和长寿命化。

10 下面，说明功函数 2.9ev 以下的还原性掺杂剂的添加量。这种还原性掺杂剂的添加量与第一实施方案同样，对于构成电子注入区材料，优选在 0.1 ~ 50 % (重量) 范围内，在 1 ~ 20 % (重量) 范围内则更好。

15 关于功函数 2.9ev 以下的还原性掺杂剂的添加量，电子传递性化合物和还原性掺杂剂的添加比例优选在 1:20 ~ 20:1 (摩尔比) 范围内。电子传递性化合物和还原性掺杂剂的添加比例如在这个范围之外，存在有机 EL 元件的发光辉度降低，寿命缩短的倾向。

因而，电子传递性化合物和还原性掺杂剂的添加比例优选在 1:10 ~ 10:1 (摩尔比)，在 1:5 ~ 5:1 范围内则更好，在 1:3 ~ 3:1 范围内最理想。

20 电子亲和力

第二实施方案的电子注入区的电子亲和力值与第一实施方案一样，优选在 1.8 ~ 3.6ev 范围内，在 1.9 ~ 3.0ev 范围内则更好，在 2.0 ~ 2.5ev 范围内则最好。电子亲和力值如在这个范围之外，容易产生发光效率低的络合物，有难以抑制封塞接合产生的倾向。

25 电子注入区的电子亲和力可以根据构成电子注入区的电子传递性化合物，还原性掺杂剂的种类或混合比例等的改变，适宜调节。

在第二实施方案的电子注入区中，也和第一实施方案一样，电子注入区的电子亲和力与发光区的电子亲和力之差值，优选在 0.5ev 以下，在 0.2ev 以下则更好。因为，这种电子亲和力之差越小，从电子注入区向发光区的电子注入越容易，能够获得有快速响应可能性的有机 EL 元件。

玻璃化温度

第二实施方案电子注入区的玻璃化温度，也与第一实施方案一样，在100℃以上较好，在105～200℃范围内则更好。

<第3实施方案>

5 下面，参照图2，说明本发明的第三实施方案。图2是第三实施方案的有机EL元件102的剖面图，具有阳极层10、空穴注入传递层18、发光区12、电子注入区14及阴极层16依次层叠的结构。

10 这种有机EL元件102，在阳极层10和发光区12之间，插入空穴注入传递层，除此之外，具有和第一及第二实施方案的有机EL元件100同样的结构。

因而，以下的说明，就针对第三实施方案特征部分—空穴注入传递层18，其它部分如电子注入区14等，可以取与第1或第2实施方案同样的构成。

15 第三实施方案的空穴注入传递层18，实质上与空穴注入层同样，具有顺利注入空穴的机能，另外，也具有有效传递被注入的空穴的机能。因而，通过设置空穴注入传递层18，空穴的注入及向发光区的移动变易，有机EL元件的快速响应成为可能。

20 在此，空穴注入传递层18，可以用有机材料或无机材料形成。作为优选的有机材料，可以列举如：二胺化合物、含二胺低聚物和噻吩低聚物。而作为优选的无机材料，可以列举如：非晶硅(α -Si)、 α -SiC、微晶硅(μ C-Si)、 μ C-SiC、II-VI族化合物、III-V族化合物、非晶碳、结晶碳和金刚石。

空穴传递层18，不限于单层结构，例如，双层结构或三层结构也可以。

25 空穴传递层18的厚度，并无特别限制，例如，优选在0.5nm～5μm范围内。

<第4实施方案>

下面，参照图3，说明本发明的第四实施方案。图3是第3实施方案有机EL元件104的剖面图，具有阳极层10、空穴注入传递层18、发光区12、电子注入区14、第一界面层20及阴极层16依次层叠的结构。

这种有机EL元件，在电子注入区14和阴极层16之间插入第一界

面层 20，除此之外，与第三实施方案的有机 EL 元件 102 具有同样的结构。

因而，以下说明就针对第四实施方案的特征部分 - 第一界面层，其它构成部分，可以为与第一~三实施方案同样的构成或一般有机 EL 元件领域公知的构成。
5

第四实施方案第一界面层，具有提高电子注入性的机能。因而，设置第一界面层，电子的注入及向发光区的移动变易，有机 EL 元件的快速响应成为可能。

在此，第一界面层采用有电子注入性的材料，例如：碱金属化合物、
10 碱土金属化合物、非晶体含碱金属的或含碱金属的微晶体较好。

更具体地，作为优选的碱金属化合物，可以列举如：LiF、Li₂O、LiO 及 LiCl。而作为优选的碱土金属化合物，可以列举如：BaO、SrO、MgO、MgF₂、SrCl₂。

第一界面层，不限于单层结构，例如，双层结构多层结构也可以。
15 进一步，第一界面层的厚度也并无特别限制，例如，优选在 0.1nm ~ 10μm 范围内。

<第 5 实施方案>

下面，参照图 4，说明本发明的第五实施方案。图 4 是第五实施方案有机 EL 元件 106 的剖面图，具有阳极层 10、第二界面层 24、空穴
20 注入传递层 18、发光区 12、电子注入区 14 及阴极层 16 依次层叠的结
构。

这种有机 EL 元件 106，在阳极层 16 和空穴注入传递层 18 之间，
插入第二界面层 24，除此之外，与第三实施方案的有机 EL 元件 102
具有同样的结构。因而，以下的说明，就针对第 4 实施方案的特征部分
25 - 阳极层 16 和空穴注入传递层 18 之间所设置的第二界面层 24，其它
构成部分，可以为与第一~四方案同样的构成或一般有机 EL 元件领域
公知的构成。

第五实施方案的第二界面层 24 具有提高来自阳极 16 的空穴注入
性的机能。因而，设置第二界面层，空穴的注入及向发光区的移动变易，
30 有机 EL 元件的快速响应成为可能。

在此，作为第二界面层的构成材料，可以采用聚苯胺、非晶碳或酞
菁类等。第二界面层不限于单层结构，例如，双层结构多层结构也可以。

第二界面层的厚度也并无特别限制，例如，在 $0.5\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ 范围内较好。

<第6实施方案>

下面，参照图7～9，说明本发明的第6实施方案。第6实施方案
5 可以均化电子注入区等即使在大面积的条件下的构成材料的组成比，降低有机EL元件的驱动电压的偏差，谋求寿命的均一化，同时，提供可节省空间的可行的有机EL元件的制造方法。

即，一种有机EL元件用薄膜层的蒸镀方法，以采用图7和图8所示的真空蒸镀装置201为例，从而向基底203所配置的多个蒸镀源212A
10 ~ 212E，使不同的蒸镀材料同时蒸发制膜。其特征在于在基底203上设定旋转轴线213A，使该基底203自转，将蒸镀源212A ~ 212E分别配置在离开基底203的转动轴线213A的位置上，一边使基底203自转，一边进行蒸镀。

在此，图7及图8所示的真空蒸镀装置201，包括真空槽210，设置在真空槽210内的上部的，如固定基底203的基底夹具211，和配置在此基底夹具211下方的收容蒸镀材料的多个(6个)蒸镀源212A ~ 212F构成。此真空槽210通过排气手段(未图示)使内部维持在所设定的减压状态。蒸镀源的数量，图形上所示6个，但并不限于此，5个以下也可以或7个以上也可以。

20 在真空槽210内，基底夹具211具备支撑基底203边缘部位的支撑件212，以保持基底203水平。为使基底203转动(自转)，在基底夹具211上方的中心部位，垂直方向上设立转动轴213。在转动轴213上，连接作为旋转扰动装置的马达214，由于马达214的转动，基底夹具211所夹持的基底203与该基底夹具211同时，以转动轴213为转动中心自转。即在基底203中心垂直方向上设置转动轴213的转动轴线213A。
25

下面具体说明采用这种结构的真空蒸镀装置201在基底203上成膜电子注入区14的方法。

首先，请看图7及图8所示的平面正方形基底203，将这个基底203安装在基底夹具211的支撑件212上，并保持水平。这一点如图8所示，
30 加剖面线的部件是基底203，基底203保持水平状态。

在此，成膜电子注入区14时，在假想圆221上，将电子传递性化合物和电子注入性材料分别装入相邻的两个蒸镀源212B及212C后，

通过排气手段，将真空槽 210 内，减压至所设定的真空度，例如， 1.0×10^{-4} Pa。

然后，加热蒸镀源 212B 和 212C，以各蒸镀源 212B 和 212C 使电子传递性化合物及还原性掺杂剂分别同时蒸发，同时，使马达 214 旋转 5 扰动，使基底 203 围绕转动轴线 213A，按所定速度，例如 1 ~ 100r.p.m 转动。这样，一边使基底 203 自转，一边共蒸镀电子传递性化合物及还原性掺杂剂成膜电子注入区 14。

这时，如图 8 所示，因为蒸镀源 212B 及 212C 被设置在从基底 203 的转动轴线 213A，水平方向上偏离所定距离 M 的位置，所以，通过基底 10 203 的转动，可以使电子传递性化合物及还原性掺杂剂至基底 203 的入射角度有规律性变化。

因而，可以将蒸镀材料均匀附着在基底 203 上，这样能够可靠地制膜，在电子注入区 14 的膜面内，形成蒸镀材料的组成比均一，例如浓度波动 $\pm 10\%$ （换算成摩尔）的薄膜层。

15 通过实施这样的蒸镀，即使基底 203 不公转也可以，所以不需要相应空间或设备，可以在最小限度的空间内，经济地进行制膜。所谓使基底公转，就是围绕基底以外的转动轴转动，与自转相比，需较大空间。

在实施第六实施方案的制造方法时，并非特殊限定基底 203 的形状，例如，如图 7 及图 8 所示，基底 203 是矩形平板时，沿着这个基底 20 203 的转动轴线 213A 为中心的假想圆 221 的圆周，配置多个蒸镀源 212A ~ 212E，设假想圆 221 半径为 M，基底 203 的一边长度为 L 时，希望满足 $M > L/2$ 。在基底 203 的边长各不相同的场合，设最长的边为 L。

25 通过这样的构成，可以使从多个蒸镀源 212A ~ 212E 对基底 203 的蒸发材料的入射角度相互一致，所以，能够更容易控制蒸发材料的组成比。

通过这样的构成，因为蒸发材料对基底 203 以一定的入射角度蒸发，不垂直入射，可以进一步提高膜面内组成比的均匀性。

在实施第六实施方案的制造方法时，如图 7 所示，多个蒸镀源 212A ~ 212E，在以基底 203 转动轴线 213A 为中心的假想圆 221 的圆周上配置的方法，当以均匀的组成比制作，如本发明的电子传递性化合物和还原性添加剂这样，两种以上的材料组成的混合层时，希望将它们的蒸镀源设置在相互接近的位置。而组成比在厚度方向上不同时，希望

设置在相互离开的位置。例如，设蒸镀源数为 n 时，将蒸镀源离开圆心，按 $360^\circ/n$ 的角度配置即可。

下面，更详细地说明由第六实施方案的制造方法所制膜的薄膜层的均一性。例如，作为电子传递性化合物用 Alq，作为还原性掺杂剂用 Cs，
5 一边将图 9 所示的基底 203 以 5r.p.m 自转，一边将厚度约 1000\AA （设定值）的薄膜层以下条件同时蒸镀。

Alq 的蒸镀速度：0.2nm/s

Cs 的蒸镀速度：0.03nm/s

Alq/Cs 的膜厚： 1000\AA （设定值）

10 下面，在图 9 所示的玻璃基底 203 的测定点（4A ~ 4M），将所得的薄膜层的膜厚，用触针式膜厚仪测定，同时，用 X 射线光电分光仪（ESCA）测定相应的 Cs/Al 的组成比。图 9 所示玻璃基底 203 上的测定点（4A ~ 4M）是将基底 203 表面预先分成 16 等分，画边长 P 为 50mm 的正方形方格，取这些方格的任意角（13 点）所得结果如表 1
15 所示。

表 1

测定点	膜厚 (4 Å)	Cs/Al(-)
4A	1053	1.0
4B	1035	1.0
4C	1047	1.0
4D	1088	1.1
4E	1091	1.0
4F	1093	1.1
4G	1082	1.1
4H	1075	1.0
4I	1082	1.1
4J	1065	1.1
4K	1010	1.0
4L	1008	1.0
4M	1025	1.0

相反，不让 203 转动，与第六实施方案的制造方法同样，形成厚度约 1000 Å (设定值) 的薄膜层。蒸镀条件如上所述。然后，测定所得薄膜层的测定点 (4A ~ 4M) 的膜厚及 Cs/Al 的组成比，结果如表 2 所示。

表 2

测定点	膜厚 (4 Å)	Cs/Al(-)
4A	895	0.6
4B	941	1.1
4C	884	1.1
4D	911	0.7
4E	922	1.1
4F	1022	0.8
4G	919	1.2
4H	1015	1.3
4I	1067	0.7
4J	908	1.2
4K	895	0.5
4L	920	1.0
4M	950	1.1

这些结果表明，采用第六实施方案的制造方法时，所得到的薄膜层在基底 203 上的测定点 (4A ~ 4M)，膜厚在 1008 ~ 1091 Å 范围内厚度极均匀，且 Cs / Al 的组成比 (摩尔比) 在 1.0 ~ 1.10(-)范围内极均匀。

相反，采用不同与第六实施方案的制造方法时，在基底 203 的测定点 (4A ~ 4M)，膜厚值在 884 ~ 1067 Å 范围内，Cs / Al 的组成比值在 0.6 ~ 1.2 (-)范围内。

以上说明的实施方案，是针对特定条件构成的例子，说明本发明，而这些实施方案，可以进行种种变更。例如，上述实施方案中，可以将发光区和电子注入区分别设置，也可以将发光区和电子注入区合并成一层。在阳极层和阴极层之间也可以任意插入适宜层。

15 实施例 1

下面，一边参照图 5 及图 7、8，一边说明本发明的实施例 1。

图 5 所示实施例 1 的有机 EL 元件 102a 的结构，相当于图 2 所示的第三实施方案有机 EL 元件 102 的结构。只是在实施例 1 的有机 EL 元件 102a 中，空穴注入传递层 18 由依次层叠的空穴注入层 18a 和空穴传递层 18b 构成，这一点与第三实施方案的有机 EL 元件 102 不同。

5 (1) . 有机 EL 元件的制造准备

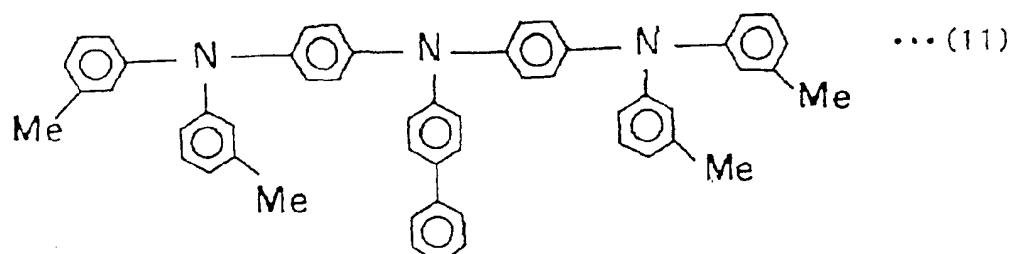
在制造实施例 1 的有机 EL 元件 102a 时，首先在厚度 1.1mm，长 200mm 和宽 200mm 的透明玻璃基底 22 上，形成作为阳极层 10 的 ITO 透明电极膜。然后，将此玻璃基底 10 与阳极层 10 并作基底 30（图 7 及图 8 中的 203）。再将此基底 30 用异丙醇超声波清洗，在 N₂（氮气）气中干燥后，用 UV（紫外线）及臭氧洗 10 分钟。

然后，如图 8 所示，将基底 30 装在真空装置 201 中的真空槽 210 的基底夹具 211 上，同时将构成空穴注入层 18a 的空穴注入性有机物（HI - 1），构成空穴传递层 18b 的空穴注入性传递有机物（HT - 1）、构成电子注入区及发光区的不含氮原子芳环化合物（EM - 1），构成电子注入区的还原性掺杂剂（Li）、构成阴极的金属（Al）分别装入蒸镀源 212A、212B、212C、212D 和 212E 中。

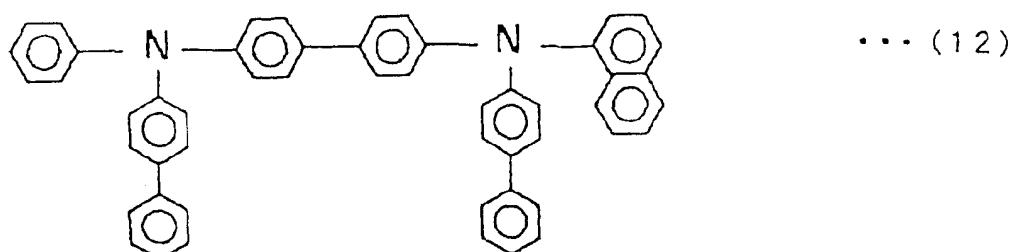
(11) 式表示的 HI - 1、(12) 式表示的 HT - 1 及 (13) 式表示的 EM - 1 的结构式分别如下所示。EM - 1 的玻璃化温度是 105 °C，含有它的电子注入区的电子亲和力是 2.8eV。

20

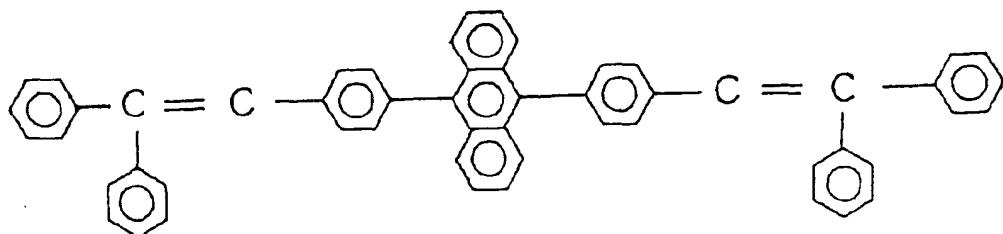
25



30



5



... (13)

(2) 、有机EL元件的制造

然后将真空槽 210 内减压至 5×10^{-5} Pa 以下的真空度，在基底 30
10 的阳极层 10 上，将空穴注入层 18a、空穴传递层 18b、发光区 12、
电子注入区 14 及阴极层 16 按此次序依次层叠，得到有机 EL 元件
102a。在制作有机 EL 元件 102a 时，以空穴注入层 18 的形成到阴极层
16 的形成之间，真空状态一次也没有破坏。

更具体地，在下述条件下从蒸镀源 212A 蒸发 HI - 1，在阳极层
15 10 上蒸镀空穴注入层 18a，然后从蒸镀源 212B 蒸发 HT - 1，在空穴
注入层 18a 上，蒸镀空穴传递层 18b。在这些蒸镀中，基底 30 无特别
加热或冷却。

HI - 1 的蒸镀速度：0.1 ~ 0.3nm/s

HI - 1 的膜厚：60nm

20 HI - 1 的蒸镀速度：0.1 ~ 0.3nm/s

HI - 1 的膜厚：20nm

然后，从蒸镀源 212C，将作为有机发光材料的 EM - 1，在与空
穴注入层 18a 制膜时同样的条件下蒸发，在空穴传递层 18b 上蒸镀有
机发光区 12。

25 EM - 1 的蒸镀速度：0.1 ~ 0.3nm/s

EM - 1 的膜厚：40nm

然后。在以下条件下以蒸镀源 212C 及蒸镀源 212D，同时分别蒸
发 EM - 1 及 Li，在有机发光区 12 上制作电子注入区 14。

EM - 1 的蒸镀速度：0.1 ~ 0.3nm/s

30 Li 的蒸镀速度：0.05 ~ 0.01nm/s

EM - 1/Li 的膜厚：20nm

同时蒸镀时，延用实施方案六所示的方法。即蒸镀源 212C 及

212D，分别设置在从基底30（203）的转动轴线213A水平方向上偏
离30mm位置上，在此状态加热，分别使EM-1及Li从各自的蒸镀
源212B及212C同时蒸发，同时，使马达214旋转扰动，一边使基底
203沿转动轴线213A以5r.p.m.自转，一边成膜电子注入区14。

5 最后，在以下条件下，从蒸镀源212D蒸发Al，在电子注入区14
上蒸镀阴极层16。

Al的蒸镀速度：1nm/s

Al的膜厚：200nm

（3）、有机EL元件的评价

10 将所得的有机EL元件102a的阴极层16作负（-）电极，阳极层
10作正（+）电极，在两极间外加7V的直流电压。这时的电流密度
如下述表1所示，为 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，此时的辉度为 $40\text{cd}/\text{cm}^2$ ，发光颜色
为蓝色。

15 此元件102a的半衰寿命为1000小时。所谓半衰寿命是指辉度变
至最大辉度一半所需要的时间。例如，在实施例1中，辉度从最大辉
度 $40\text{cd}/\text{cm}^2$ 变至其半值 $20\text{cd}/\text{cm}^2$ 所需要的时间。所得的结果分别如表
3所示。

20

25

30

表 3

实施例	发光区	电子注入区		电流密度 (mA/cm ²)	发光辉度 (cd/cm ²)	电子亲和力 (eV)	半衰寿命 (Hrs)
		材料	摩尔比				
1	EM-1	EM-1/Li	1/1	1	40	2.8	1000
2	EM-1	EM-1/Ca	1/1	1.2	50	2.8	1500
3	EM-1	EM-1/Na	1/1	1	60	2.8	1600
4	EM-1	EM-1/K	1/1.3	4	146	2.2	1800
5	EM-1	EM-1/Cs	1/1	40	1000	2.0	2500
6	EM-1	EM-1/Cs	1/1.5	38	1300	2.0	3000
7	EM-1	EM-1/Cs	1/4.0	25	1100	2.0	1700
8	EM-1	EM-1/Cs/Na	1/1/0.5	40	1000	2.0	2500
9	EM-1	DFAD/Li	1/1	1.5	60	2.8	1800
10	EM-1	Alq/Cs	1/1	25	500	2.0	2500
11	Alq	Alq/Na	2/1	3	200	2.3	3000
12	EM-1	H1/Cs	1/1	5	700	2.5	1000
13	EM-1	H2/Sr	1/1	1.5	200	2.6	2000

实施例 2

下面，说明本发明的实施例 2。实施例 2 的有机 EL 元件的结构与 5 实施例 1 的有机 EL 元件 102a 的结构相同，与实施例 1 同样制造。只是在实施例 2 中，在电子注入区，作为还原性掺杂剂添加金属 Ca (钙)，取代金属 Li。

在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的 10 电流密度如上述表 3 所示，为 1.2mA/cm²，辉度为 50cd/ m²。实施例 2 的有机 EL 元件的半衰寿命是 1500 小时。所得结果分别如表 3 所示。

实施例 3

下面，说明本发明的实施例 3。实施例 3 的有机 EL 元件的结构与 15 实施例 1 的有机 EL 元件 102a 的结构相同，与实施例 1 同样制造。只

是在实施例 3 中，在电子注入区，作为还原性掺杂剂添加金属 Na（钠），取代金属 Li。

在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的电流密度如上述表 3 所示，为 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，辉度为 $60\text{cd}/\text{m}^2$ 。实施例 3
5 的有机 EL 元件的半衰寿命是 1600 小时。所得结果分别如表 3 所示。

实施例 4

下面，说明本发明的实施例 4。实施例 4 的有机 EL 元件的结构与实施例 1 的有机 EL 元件 102a 的结构相同，与实施例 1 同样制造。只是在实施例 4 中，在电子注入区，作为还原性掺杂剂，以相对 EM - 1
10 1 摩尔添加金属 K（钾）1.3 摩尔，取代金属 Li。

在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的电流密度如上述表 3 所示，为 $4.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，发光辉度为 $146\text{cd}/\text{m}^2$ 。实施例 4 的有机 EL 元件的半衰寿命是 1800 小时。所得结果分别如表 3 所示。

15 实施例 5 ~ 7

下面，说明本发明的实施例 5 ~ 7。实施例 5 ~ 7 的有机 EL 元件的结构与实施例 1 的有机 EL 元件 102a 的结构相同，与实施例 1 同样制造。只是在实施例 5 ~ 7 中，在电子注入区，作为还原性掺杂剂，以相对 EM - 1
20 1 摩尔，分别添加金属 Cs（铯）1 摩尔（实施例 5），1.5 摩尔（实施例 5）、4.0 摩尔（实施例 7），取代金属 Li。

在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的电流密度在实施例 5 中是 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 、在实施例 6 中是 $38\text{mA}/\text{cm}^2$ 、在实施例 7 中是 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 。可以看出在研究范围内，金属 Cs 的添加量越少，电流密度多少越有些增高的倾向。

25 这时的发光辉度，在实施例 5 中是 $1000\text{cd}/\text{cm}^2$ 、在实施例 6 中是 $1300\text{cd}/\text{cm}^2$ 、在实施例 7 中是 $1100\text{cd}/\text{cm}^2$ 。

有机 EL 元件的半衰寿命，在实施例 5 中是 2500 小时，在实施例 6 中是 3000 小时，在实施例 7 中是 1700 小时。

实施例 8

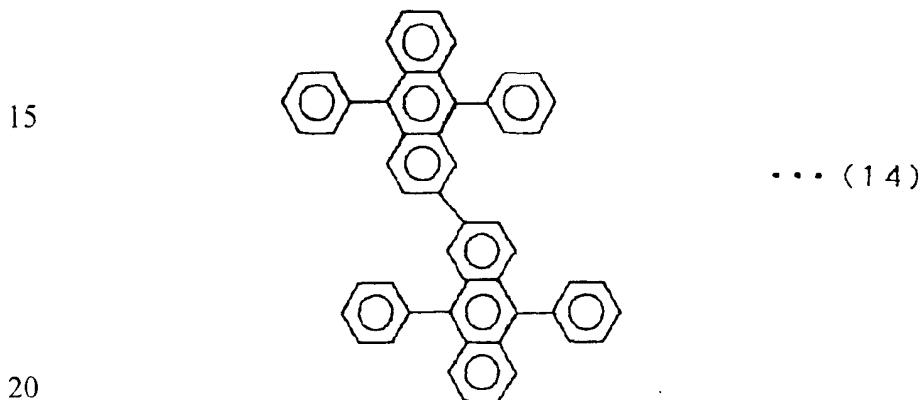
30 下面，说明本发明的实施例 8。实施例 8 的有机 EL 元件的结构与实施例 1 的有机 EL 元件 102a 的结构相同，与实施例 1 同样制造。只是在实施例 8 中，在电子注入区，作为还原性掺杂剂，以分别相对 EM

- 1 1 摩尔，添加 1.0 摩尔及 0.5 摩尔 Cs 和 Na 的混合物，取代金属 Li。

在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ ，发光辉度为 $1000\text{cd}/\text{cm}^2$ 。实施例 9 的有机 EL 元件的半衰寿命是 2500 小时。所得结果分别如表 3 所示。

实施例 9

下面，说明本发明的实施例 9。实施例 9 的有机 EL 元件的结构与实施例 1 的结构相同。只是在实施例 9 中，作为电子注入区的材料，采用下述（14）式所示的二苯基蒽二聚物（DFAD）代替电子注入区的材料 EM - 1。用 DSC 测定这种情况下的电子注入区的玻璃化温度是 120°C 。电子注入区以外的各层，与实施例 1 具有相同的材料和膜厚。



在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的电流密度为 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，辉度为 $60\text{cd}/\text{cm}^2$ 。实施例 9 的有机 EL 元件的半衰寿命是 1800 小时。所得结果分别如表 3 所示。

实施例 10

下面，说明本发明的实施例 10。实施例 10 的有机 EL 元件的结构与实施例 1 的有机 EL 元件的结构相同。只是在实施例 10 中，作为电子注入区的材料，采用（4）式所示的 Alq 代替 EM - 1 的同时，作为还原性掺杂剂，使用金属 Cs（铯）代替金属 Li，以对 Alq 1 摩尔如 1.0 摩尔的比例添加。这时，用 DSC 测定的电子注入区的玻璃化温度结果是 180°C 。电子注入区以外的各层，与实施例 1 具有相同的材料和膜厚。

在有机EL元件上，与实施例1同样，外加7V直流电压。这时的电流密度为 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ ，辉度为 $500\text{cd}/\text{cm}^2$ 。实施例10的有机EL元件的半衰寿命是2500小时。所得结果分别如表3所示。

实施例11

5 下面，说明本发明的实施例11。实施例11的有机EL元件的结构与实施例1的有机EL元件的结构相同。只是在实施例11中，作为发光区及电子注入区的材料，采用(4)式所示的Alq代替EM-1的同时，作为还原性掺杂剂，使用金属Na(钠)代替金属Li，以对Alq1摩尔为0.5摩尔的比例添加。电子注入区以外的各层，与实施例1具有相同的材料和膜厚。
10

在有机EL元件上，与实施例1同样，外加7V直流电压。这时的电流密度为 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ ，辉度为 $200\text{cd}/\text{cm}^2$ 。实施例11的有机EL元件的半衰寿命是3000小时。所得结果分别如表3所示。

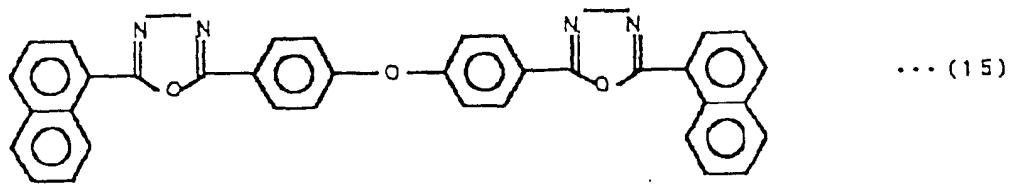
实施例12

15 下面，说明本发明的实施例12。实施例12的有机EL元件的结构与实施例1的有机EL元件的结构相同。只是在实施例12中，作为电子注入区的材料，采用(9)式所示的喹喔啉(キノキキサリ)化合物(H1)代替EM-1，同时作为还原性掺杂剂，使用金属Cs代替金属Li，以对H11摩尔为1.0摩尔的比例添加。这时，用DSC测定的电子注入区的玻璃化温度结果是103℃。电子注入区以外的各层，
20 与实施例1具有相同的材料和膜厚。

在有机EL元件上，与实施例1同样，外加7V直流电压。这时的电流密度为 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，辉度为 $700\text{cd}/\text{cm}^2$ 。实施例12的有机EL元件的半衰寿命是1000小时。所得结果分别如表3所示。

实施例13

25 下面，说明本发明的实施例13。实施例13的有机EL元件的结构与实施例1的有机EL元件的结构相同。只是在实施例13中，对于电子注入区的材料，用下述(15)式所示的噁二唑化合物(H2)代替EM-1，同时作为还原性掺杂剂，使用金属Sr代替金属Li，以对H21摩尔为1.0摩尔的比例添加。这时用DSC测定的电子注入区的玻璃化温度结果是101℃。电子注入区以外的各层，具有与实施例1相同的材料及膜厚。



在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的电流密度为 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，辉度为 $200\text{cd}/\text{cm}^2$ 。实施例 13 的有机 EL 元件的半衰寿命是 2000 小时。所得结果分别如表 3 所示。

10 实施例 14

下面，参照图 6 说明实施例 14。实施例 14 的有机 EL 元件的结构与第四实施方案的有机 EL 元件 104 的结构几乎相同。只是在实施例 14 中，作为第 1 界面层 20，以 0.1nm/s 的蒸镀速度，通过真空蒸镀形成厚度 5 nm 的 BaO（氧化钡）层。第 1 界面层 20 以外的各层，与实施 15 例 1 具有相同的材料和膜厚。

在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的电流密度为 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，辉度为 $140\text{cd}/\text{cm}^2$ 。实施例 5 的有机 EL 元件的半衰寿命是 2500 小时。所得的结果分别如表 4 所示。

由此可知，由于插入第 1 界面层 20，电流密度、辉度及半衰寿命 20 比实施例 1 提高了。

表 4

	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 1
发光区	EM-1	EM-1	EM-1	EM-1
电子注入区/材料	EM-1/Li	EM-1/Li	EM-1/Li	EM-1/Li
电子注入区/摩尔比	1/1	1/1	1/1	1/1
界面层	BaO	LiF	SrO	无
电流密度(mA/cm^2)	2.0	2.2	2.0	1.0
发光辉度(cd/cm^2)	140	150	100	40
电子亲和力(eV)	2.8	2.8	2.8	2.8
半衰寿命(Hrs)	2500	3000	2000	1000

实施例 15

下面，说明本发明的实施例 15。实施例 15 的有机 EL 元件的结构与实施例 14 的结构相同。只是在实施例 15 中，作为第 1 界面层 20，以真空蒸镀所形成的厚度 5nm 的 LiF（氟化锂）层代替 BaO 层。第 1 界面层 20 以外的各层，具有与实施例 1 相同的材料及膜厚。

在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的电流密度为 $2.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，发光辉度为 $150\text{cd}/\text{cm}^2$ 。实施例 15 的有机 EL 元件的半衰寿命是 3000 小时。所得结果分别如表 4 所示。

实施例 16

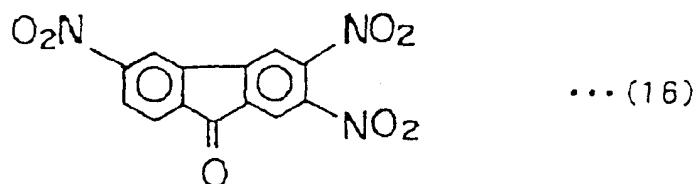
下面，说明本发明的实施例 16。实施例 16 的有机 EL 元件的结构与实施例 14 的有机 EL 元件的结构相同。只是在实施例 16 中，作为第 1 界面层 20，以真空蒸镀所形成的厚度 5nm 的 SrO（氟化锶）层代替 BaO 层。第 1 界面层 20 以外的各层，具有与实施例 1 相同的材料及膜厚。

在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的电流密度为 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，辉度为 $100\text{cd}/\text{cm}^2$ 。实施例 16 的有机 EL 元件的半衰寿命是 2000 小时。所得结果分别如表 4 所示。

比较例 1

下面，说明比较例 1。比较例 1 的有机 EL 元件的结构，与实施例 1 的结构相同。只是在比较例 1 中，作为电子注入区的材料，采用下述（16）式所示的三硝基芴酮（TNF）代替 EM - 1。这时，电子注入区的电子亲和力是 4.1eV。电子注入区以外的各层，具有与实施例 1 相同的材料及膜厚。

25



30 在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的电流密度为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，辉度未能观测到。

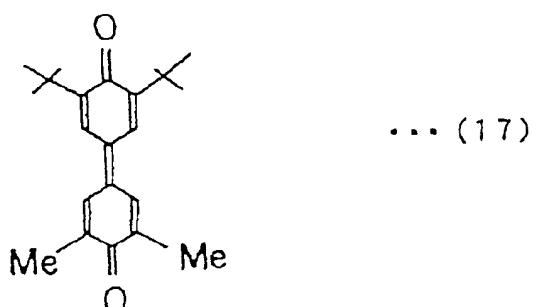
这可以认为是在比较例 1 的有机 EL 元件中，因为电子注入区的电

子亲和力高达 4.1eV ，TNF 与发光区的材料反应形成络合物，或在发光区所生成的激发状态向电子注入区移动失活。

比较例 2

下面，说明比较例 2。比较例 2 的有机 EL 元件的结构与实施例 1 5 的结构相同。只是在比较例 2 中，作为电子注入区的材料，采用下述 (17) 式所示的联对苯醌代替 EM - 1。这时，电子注入区的玻璃化温度是 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。电子注入区以外的各层，具有与实施例 1 相同的材料及膜厚。

10



15

在有机 EL 元件上，与实施例 1 同样，外加 7V 直流电压。这时的电流密度为 0.2mA/cm^2 ，辉度瞬间得到 2cd/m^2 ，立即消失。所得结果分别如表 3 所示。

20

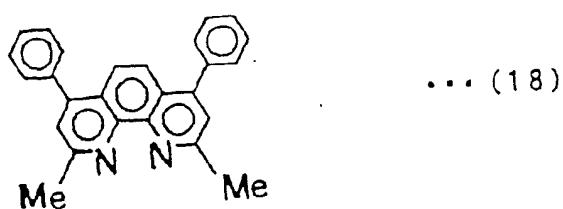
这可以认为是比较例 2 的有机 EL 元件中，电子注入区的材料含有氮原子，玻璃化温度低至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，焦耳热造成电子注入区破坏。

比较例 3

25

下面，说明比较例 3。比较例 3 的有机 EL 元件的结构与实施例 1 的结构相同。只是在比较例 3 中，作为电子注入区材料，采用下述 (18) 式所示的含氮化合物代替 EM - 1。这时，电子注入区的玻璃化温度是 $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。电子注入区以外的各层，具有与实施例 1 相同的材料及膜厚。

30



在有机 EL 元件上，外加 6V 直流电压。这时的电流密度为 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，辉度为 $90\text{cd}/\text{m}^2$ ，但是，有机 EL 元件的半衰寿命仅 200 小时。经观测发光光谱，结果产生发红色光的光谱成分。所得结果分别如表 3 所示。

5 可以认为，比较例 3 所使用的（18）式所示的含氮化合物受体特性强，所以，与发光区的材料相互作用，带来消光的可能性大。也可以认为，分子量 300 以下，玻璃化温度低的化合物，容易与发光区混合，其结果，相互作用带来消光。

如以上详细说明，根据本发明的第一发明，电子注入区含有不含
10 氮原子的芳环化合物和还原性掺杂剂，且由于此电子注入区的电子亲和力值在 $1.8 \sim 3.6\text{eV}$ 范围内，在电子注入区和发光区的界面，可以抑制发光效率低的电荷移动络合物或激发络合物产生，同时，在以电子注入区向发光区注入电子方面上，也可以抑制不适宜的封塞接合的产生。因而，根据本发明，可以谋求发光效率的提高，进一步，可以提供长寿命化的有机 EL 元件。
15

而根据本发明的第二发明，电子注入区含有电子传递性化合物和功函数 2.9eV 以下的还原性掺杂剂，且由于电子注入区的电子亲和力值在 $1.8 \sim 3.6\text{eV}$ 范围内，使用不含氮原子的芳环化合物的场合自不必说，即使使用含氮原子芳环化合物的场合，在电子注入区和发光区的
20 界面，也可以抑制发光效率低的电荷传递络合物或激发络合物产生，同时，在从电子注入区向发光区注入电子方面上，也可以抑制封塞接合的产生。因而，根据第二发明，可以谋求自由度更高的发光效率的提高，进一步，可以提供长寿命化的有机 EL 元件。

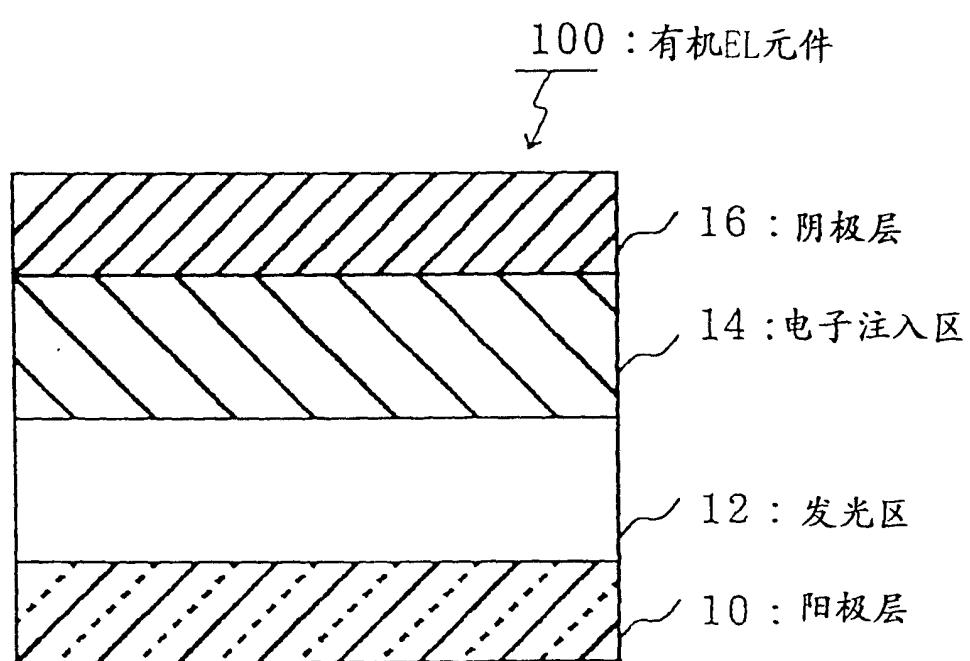


图 1

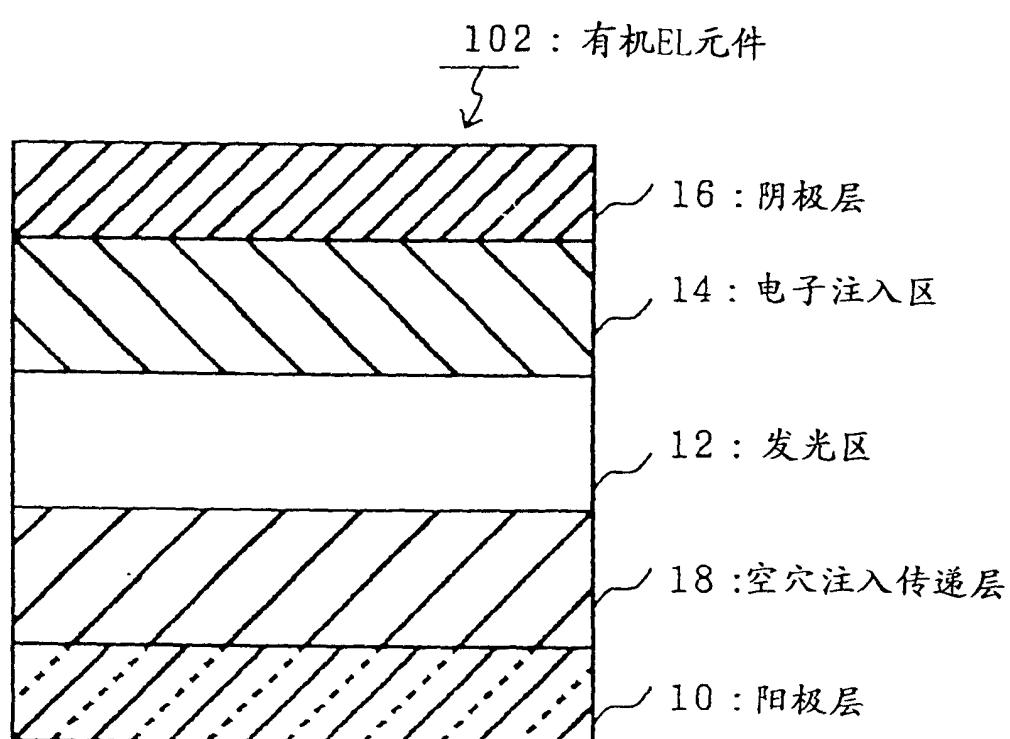


图 2

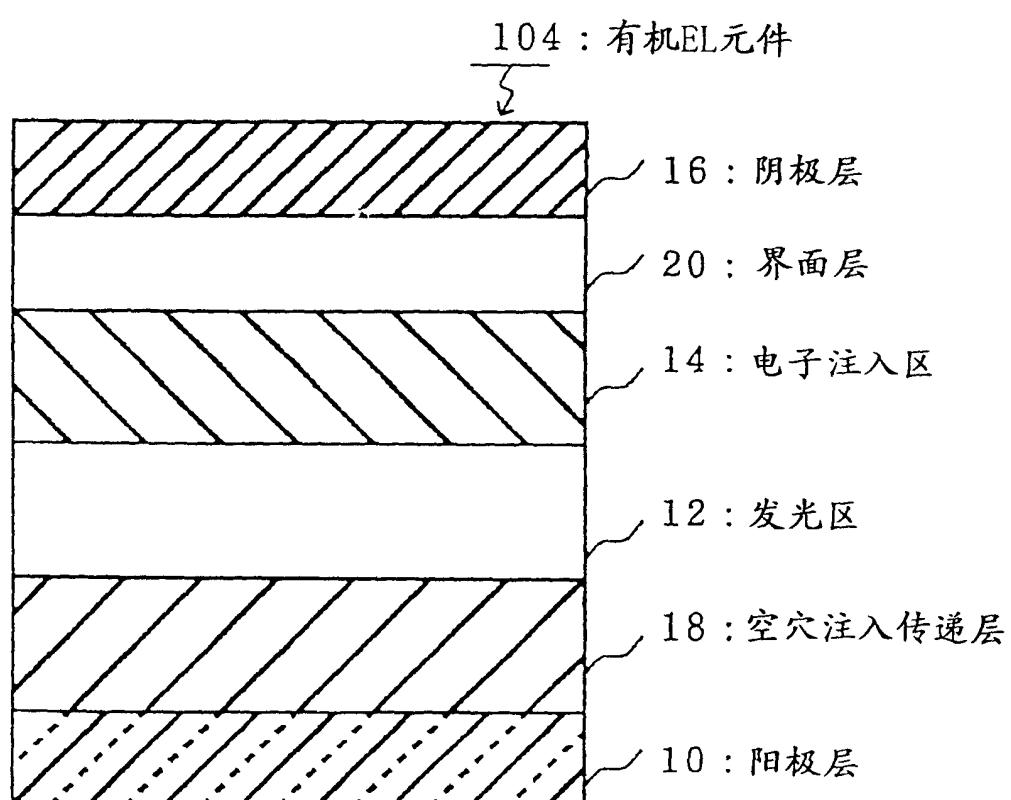


图 3

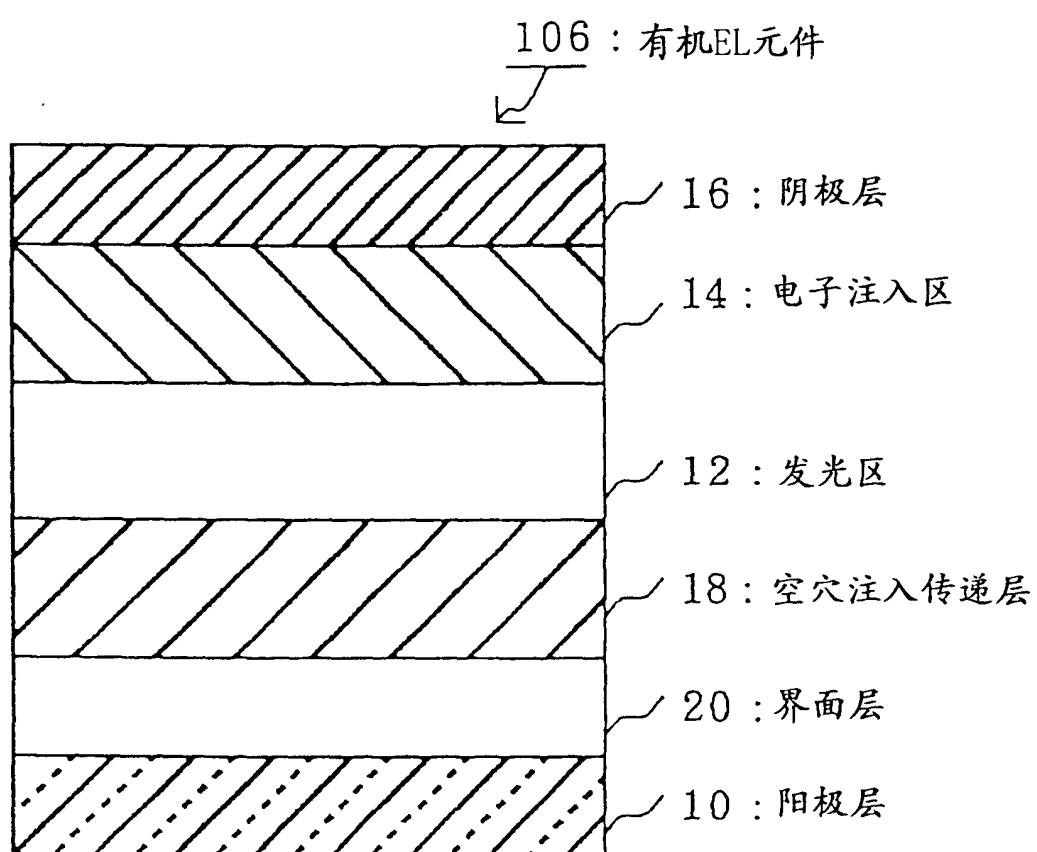


图 4

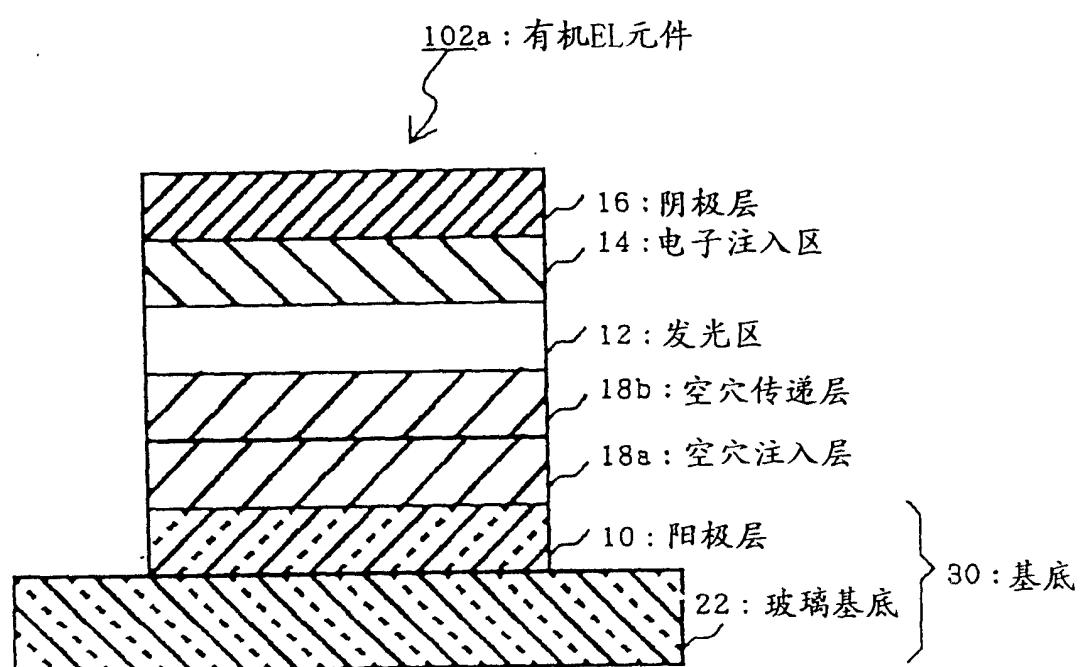


图 5

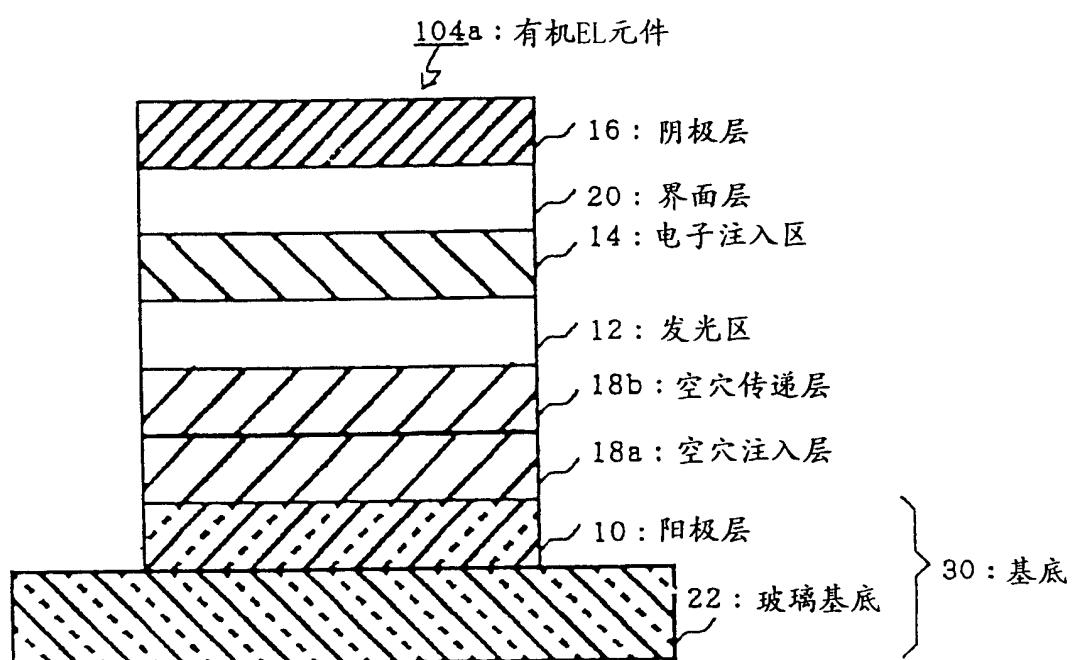


图 6

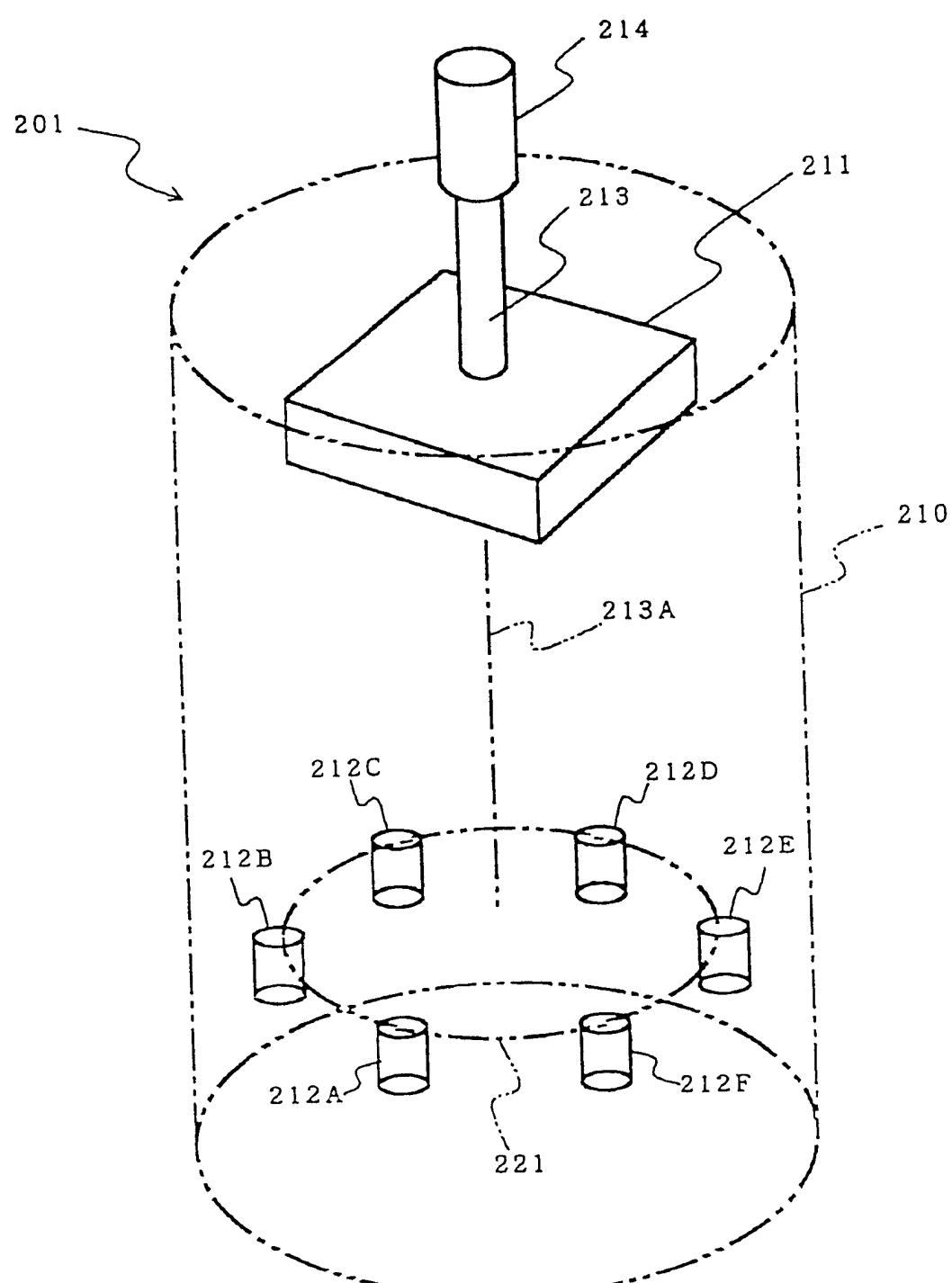


图 7

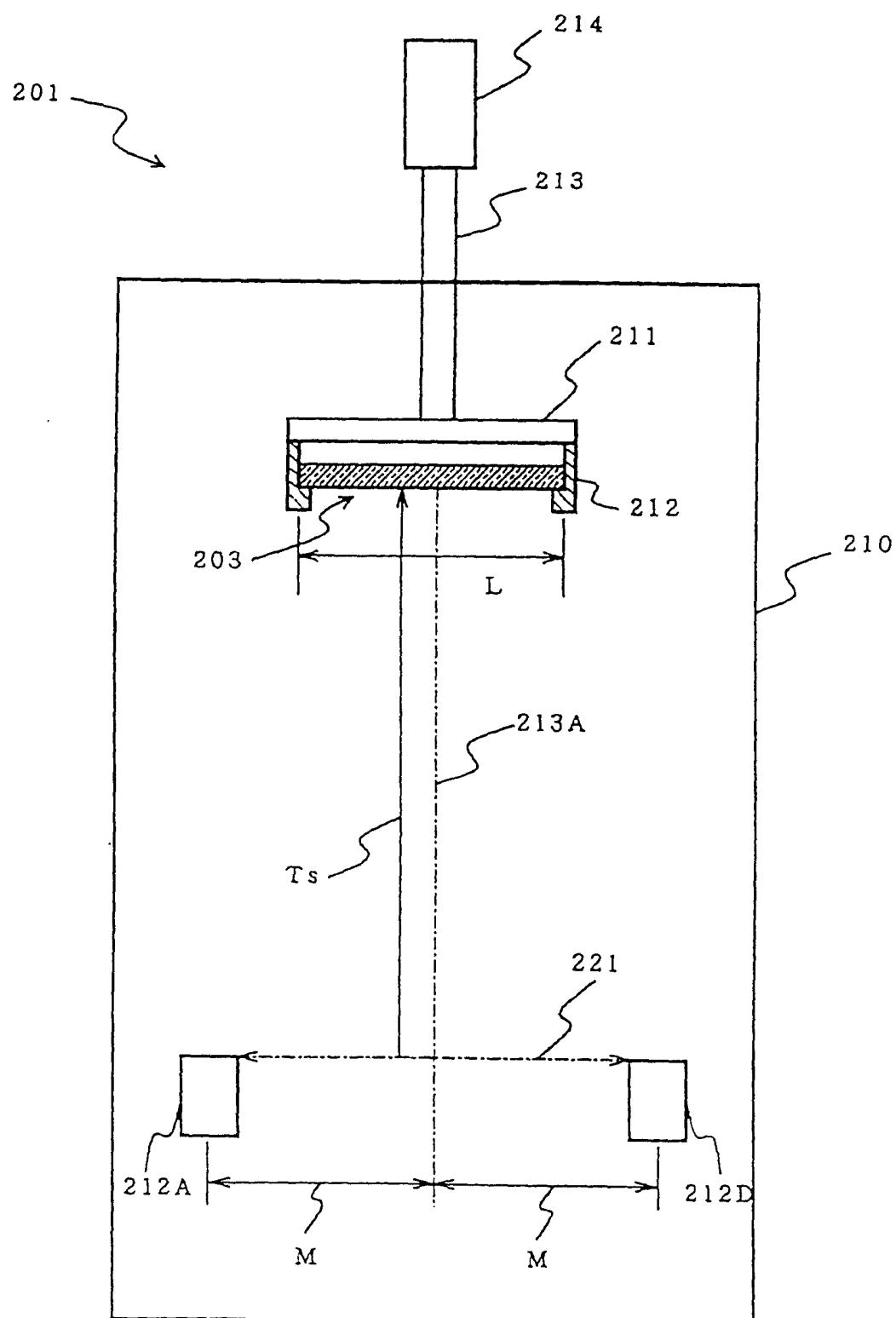


图 8

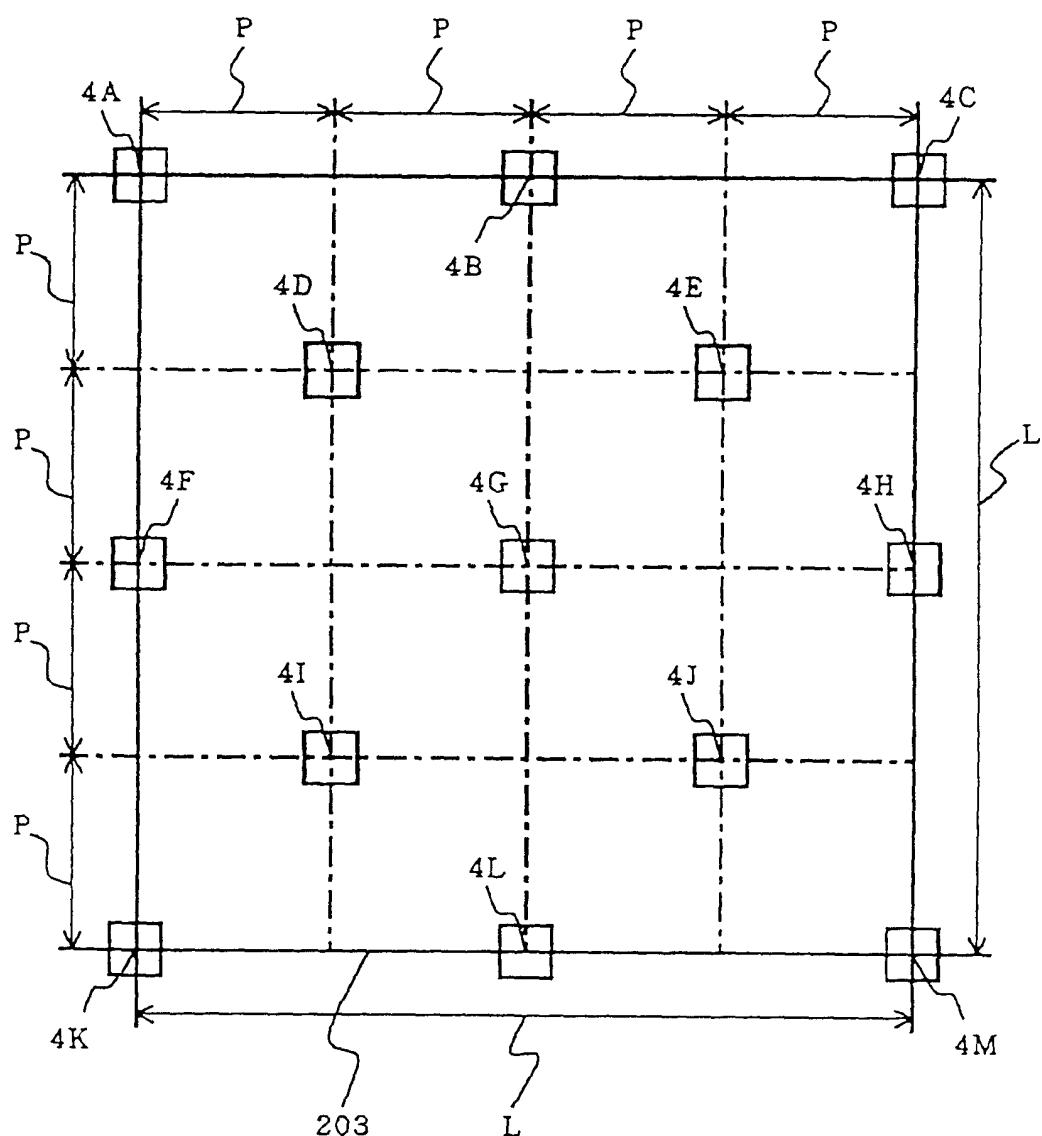


图 9

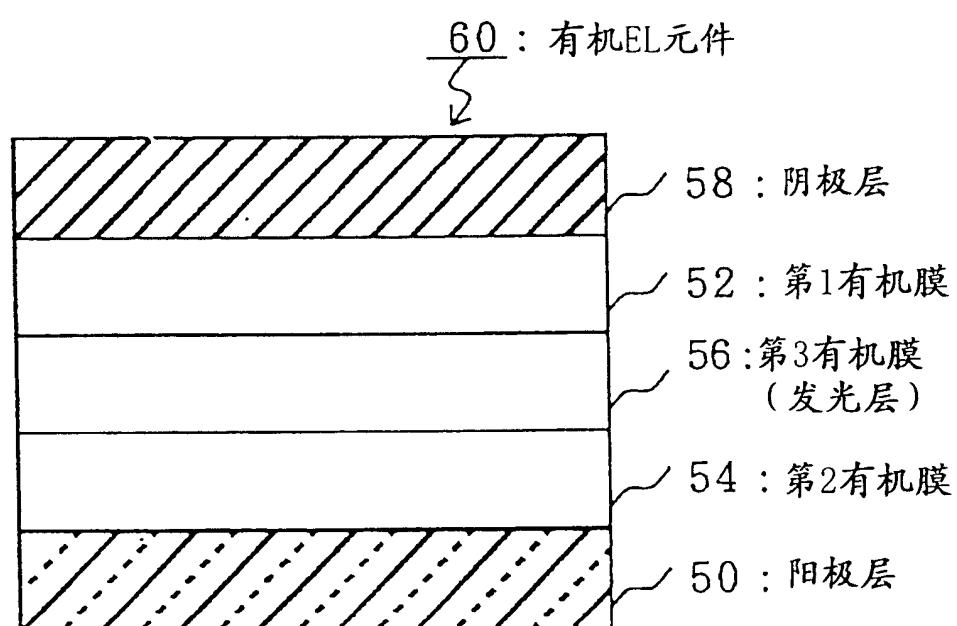


图 10