

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/26 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99105976. X

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100372143C

[22] 申请日 1999. 2. 15 [21] 申请号 99105976. X

[30] 优先权

[32] 1998. 2. 17 [33] JP [31] 34599/98

[73] 专利权人 城户淳二

地址 日本奈良

共同专利权人 爱美思株式会社

[72] 发明人 城户淳二 松本敏男 水上时雄

远藤润

[56] 参考文献

US5458977A 1995. 10. 17

JP9272865A 1997. 10. 21

审查员 郭永菊

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 杜京英

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称

有机场致发光装置

[57] 摘要

一种有机场致发光(EL)装置,它包括:至少一层由有机化合物构成的发光层,该发光层位于阴极电极和与阴极电极相对的阳极电极之间;以及一层位置与阴极电极毗邻的有机层,其中所述的有机层由有机配位化合物构成,这种有机配位化合物包含选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子之中的至少一种离子,并且阴极电极由一种金属构成,它可以在真空中将包含在配位化合物中的金属离子还原为相应的金属。该阴极电极可以采用众所周知的作为导线材料的廉价而稳定的金属来制作。这种 EL 装置保证了由阴极电极向发光层注入电子时的低能垒,低驱动电压,高效率和高亮度。

1. 一种有机场致发光装置，该装置包括：
至少一层由有机化合物构成的发光层，该发光层位于阴极电极和与阴极电极相对的阳极电极之间；以及
一层位置与所述的阴极电极毗邻的有机层，
其中，所述的有机层由有机配位化合物构成，这种有机配位化合物包含选自碱金属离子，碱土金属离子和稀土金属离子之中的至少一种离子，并且
所述的阴极电极包括一种金属，它可以在真空中将包含在所述配位化合物中的金属离子还原为相应的金属。
2. 根据权利要求1所述的有机场致发光装置，其特征在于用于所述的阴极电极的金属是铝、锆、钛、钇、铈和硅中的任意一种。
3. 根据权利要求1所述的有机场致发光装置，其特征在于用于所述的阴极电极的金属是含有铝、锆、钛、钇、铈和硅之中至少一种的合金。

有机场致发光装置

本发明涉及一种有机场致发光装置或器件（以下还可以称之为“有机 EL 装置”），十分有益的是，这种有机场致发光装置或器件可以用作平面光源或者用于显示装置中。

由于有特定有机化合物形成的发光层，即能发射光线的层的场致发光装置可以在低电压驱动的条件下确保大面积显示装置的正常工作，所以引起了人们对这种有机场致发光装置的关注。为了获得高效的 EL 装置，如在 Appl. Phys. Lett. , 51, 913 (1987) 中报道的那样，Tang 等人成功地制造出具有以下这样一种结构的 EL 装置，在这种结构中具有不同载流子传递特性的有机化合物层被叠置，从而分别从阴极和阳极均衡地诱导出空穴和电子。此外，由于有机化合物层的厚度小于或等于 2,000Å，所以这种 EL 装置在实际应用中显示出很高的发光率和充分的效率，也就是说，按照所加电压不大于大约 10 伏的条件，发光密度大约为 1,000 cd/m²，量子效率大约为 1%。

在上述高效 EL 装置中，为了减少在从金属电极中注入电子时可能引起问题的能垒，Tang 等将具有低逸出功的镁 (Mg) 与基本上被视为电绝缘材料的有机化合物结合使用。然而，由于镁易于被氧化并且是不稳定的，而且还显示出它对有机层表面的附着力极差，所以在将镁合金化，例如通过使之与相对稳定的且对有机层表面附着力很强的银 (Ag) 共沉积之后，再使用镁。

另一方面，Toppan Printing Co. 的研究人员（应用物理学会第 51 次例会，预印本 28a-PB-4, p.1004）（cf, 51st, periodical meeting, Society of Applied Physics, Preprint 28a-PB-4, p.1004）和 Pioneer Co. 的研究人员（应用物理学会第 54 次例会，预印本 29p-ZC-15, p.1227）（cf, 54st, periodical meeting, Society of Applied Physics, Preprint 29p-ZC-15, p.1227）在锂 (Li) 的应用方面业已取得一些进展，锂具有比镁更低的逸出功，使锂与铝 (Al) 形成合金以便获得稳定的阴极，同使用镁合金的 EL 装置相比较，借此可以应用较低的驱动电压和较高的亮度。此外，如在 IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993) 中所报道的那样，本申请的发明人业已发现，通过单独在有机化合物层上沉积一层大约 10Å 的厚度极小的锂 (Li)

并接着将银 (Ag) 叠置在这样沉积得到的 Li 层上所形成的两层结构的阴极, 对于在 EL 装置中实现低驱动电压是有效的。

近年来, Uniax Co. 的 Pei 等曾尝试通过在聚合物发光层中掺杂锂 (Li) 盐的方式减小 EL 装置的驱动电压 (参见 Science, 269, 1086 (1995))。这种掺杂方法的目的是离解分散在聚合物发光层中的锂盐, 以便于将锂离子和反离子分别分布在阴极附近和阳极附近, 这样就保证了就地对位于这两个电极附近的有机物分子的掺杂。根据这种方法, 因为阳极附近的聚合物由于使用锂作为施主掺杂剂, 例如给电子掺杂剂, 而被还原, 并且被还原的聚合物以阴离子的形式被包含在其中, 所以, 与包括非锂掺杂在内的方法相比较, 可以明显地减少由阴极注入电子的势垒。

最近, 本申请的发明人业已发现, 通过对毗邻阴极电极的有机层掺杂碱金属 (例如锂和类似金属), 碱土金属 (例如铯和类似金属) 以及稀土金属 (例如钐和类似金属) 的方式可以减小 EL 装置的驱动电压 (参见 SID 97, Digest, p. 775)。据信之所以可以这样地使驱动电压减小, 就是因为在通过掺杂金属而形成的毗邻电极有机物层中的阴离子状态可以显著地降低由阴极电极注入电子的势垒。

然而, 在上述使用 Mg 或 Li 的合金作为电极材料的 EL 装置中, 由于电极的氧化和其他原因, 势必使该装置的性能退化。此外, 使用由这样的合金制作的电极在选择适合做电极的材料方面受到限制, 这是由于所要使用的电极材料还必须同时满足作为导线材料的要求。进一步讲, 由本发明人研制的上述双层阴极在锂层厚度不小于大约 20\AA 时不能用做阴极 (参见 IEEE Trans. Electron Device, 40, 1342 (1993)), 并且还要受到在该装置的生产中再现性低的问题的困扰, 这是因为在按照大约 10\AA 数量级这样显著减小的厚度掺杂锂层时, 对层厚度的控制极为困难。更进一步讲, 在由 Pei 等人研究出的将锂盐加到发光层中使它们在电场中离解的就地掺杂法中, 还存在离解出的离子到达电极附近的迁移时间问题, 由于离子的迁移速度受到控制从而使装置的响应速度受到明显的延迟。

而且, 对于包括用金属作为掺杂剂在有机层中进行掺杂在内的方法来说, 由于掺杂浓度可以影响所得到的装置的性能, 所以, 在形成有机层的过程中有必要精确地控制掺杂剂的浓度。

本发明业已被用来解决了已有技术的 EL 装置中存在的上述问题, 因此, 本

发明的一个目的就是根据一个简单而又可靠的方法降低由阴极电极向有机化合物层中注入电子的能垒，从而保证低电压驱动而不必考虑阴极材料的逸出功。

本发明的另一个目的是提供一种装置（有机场致发光装置），在单独采用在已有技术中通常用作导线材料的铝或其他低成本稳定的金属作为阴极材料的情况下，这种装置可以确保获得令人满意的性能，这类似于或者高于使用上述合金作为电极材料所得到的性能。

根据本发明，以上目的可以借助于这样一种有机场致发光（EL）装置来实现，该装置包括：

至少一层由有机化合物构成的发光层，该发光层位于阴极电极和与阴极电极相对的阳极电极之间；以及

一层位置与阴极电极毗邻的有机层，

其中所述的有机层由有机配位化合物构成，这种有机配位化合物包含选自碱金属离子，碱土金属离子和稀土金属离子之中的至少一种，并且

阴极电极包括一种金属，它可以在真空中将包含在配位化合物中的金属离子还原为相应的金属。

就可以在真空中将包含在配位化合物中的的金属离子还原为相应的金属来说，用于形成阴极电极的金属不限于特定的一种，比较可取的是这种金属例如包括铝（Al）、锆（Zr）、钛（Ti）、钇（Y）、钪（Sc）、和硅（Si）。这些金属在形成阴极电极时可以单独使用，或者可以使用包含以上所述的 Al、Zr、Ti、Y、Sc 和 Si 之中的一种或多种的它们的合金。

以上所述的阴极材料和它们的合金具有很高的熔点，并且可以在真空条件下将有机金属配位化合物中的金属离子还原成为相应的金属。

众所周知，通常碱金属，碱土金属和稀土金属之中的某一些可以显示出它们具有比高熔点金属例如铝更高的饱和蒸气压，因此，任何含有这种碱金属和类似金属的化合物都可以用高熔点的金属，例如铝、硅、锆等还原。例如，众所周知，氧化钙可以用铝还原成为游离的金属钙（参见由日本化学会编辑的化学手册，应用化学部分 I “Applied Chemistry Section I”，Maruzen Co.，p. 369），氧化铷和氧化铯（参见由日本金属研究所（the Japan Institute of Metals）编辑的金属手册，Maruzen Co.，pp. 88-89）也可以用铝还原，分别形成游离的金属铷和铯。

有机 EL 装置中的金属电极的生产是在不超过 10^{-5} 毫米汞柱的真空度下进行，在金属熔融和蒸发下将原子态的金属沉积在一个基底上。因此，当可在原子态下热还原的金属，例如，铝、硅、锗等被涂覆到碱金属，碱土金属或稀土金属上时，在真空中进行上述还原反应，从而由相应金属化合物产生被还原的和游离的金属。在这种还原过程中，如果所使用的化合物是有机金属化合物（金属配位化合物），那么该化合物本身可以被游离的金属掺杂（被还原），如果该化合物的层很薄并且不超过 100\AA ，那么该游离金属可以对有机化合物的毗邻层起作用，从而以其很强的还原能力还原相邻两层之间的界面区域中的有机化合物。

如果待还原的碱金属，碱土金属或稀土金属是无机化合物，例如它们的氧化物、氟化物或其他化合物，那么由于这些无机化合物具有良好的稳定性而具有很高的蒸发温度，有时要将它们的金属沉积在有机层上是很困难的。此外，这些无机化合物只能在受到高度限制的、最大为 20\AA 的层厚的条件下进行沉积（参见 IEEE Trans. Electron Device., 44, 1245 (1997)）。

换句话说，本发明是建立在以上这些发现的基础上，并且为了降低蒸发温度同时获得良好的层形成性能，有机金属复合物形式的碱金属，碱土金属或稀土金属化合物被用于取代那些无机化合物。选择和使用适合的配位体化合物作为有机金属复合物，以便能够为所得到的装置提供包括电子传送性能和空穴传送性能在内的载流传送性能，从而提供了一种优点，这就是同使用无机化合物相比较，与金属化合物层的厚度有关的限制本身可以被放宽。

如上所述，根据本发明，与阴极电极毗邻的有机层（电子注入层）是由包含选自碱金属离子，碱土金属离子和稀土金属离子之中的至少一种离子的一种有机金属配位化合物构成的并且同时采用可在真空中将包含在作为构成有机层材料的金属配位化合物中的金属离子还原成金属的金属作为形成阴极电极的材料。这样，根据本发明，由于阴极金属在真空中的很强的还原能力，有机层的有机金属配位化合物的金属被释放出来，而后，用释放出的金属将有机化合物还原。这样，本发明业已成功地降低了电子注入势垒，从而减小了这些装置的驱动电压。

在本发明的实施过程中，用于形成毗邻阴极金属的有机化合物层的有机金属配位化合物，就它含有碱金属离子，碱土金属离子和稀土金属离子之中的至少一种金属离子作为其中的金属离子这一点来说，不限于特定的一种。作为金

属配位化合物的配位体化合物，尽管不限于以下所述的这些化合物，但是最好能使用这些化合物，所述的化合物包括：羟基喹啉、苯并羟基喹啉、吡啶酚（acrydinol）、菲啶酚（phenanthridinol）、羟基苯基噻唑、羟基苯基噻唑、羟基二芳基噻二唑、羟基二芳基二唑、羟基苯基吡啶、羟基苯基苯并咪唑、羟基苯并三唑、hydroxyfurfurane、联吡啶、菲咯啉、酞菁、卟啉、环戊二烯、 β -二酮、偶氮甲碱以及它们的衍生物。

借助于以下参照附图所作的说明本发明将得到更为清楚的理解，在这些附图中：

图 1 是用于说明根据本发明的一个优选实施例的有机 EL 装置的叠层结构的横剖视图；

图 2 是用于显示根据本发明的有机 EL 装置和对照的有机 EL 装置的偏压和亮度之间的关系的曲线；以及

图 3 是用于显示根据本发明的有机 EL 装置和对照的有机 EL 装置的电流密度和亮度之间的关系的曲线。

在下文中，将参照本发明的一些优选的实施例对本发明做进一步的说明。

图 1 是用于说明根据本发明的一个优选实施例的有机 EL 装置被简化了的横剖视图。玻璃基板（透明基底）1，在它的表面上按照以下顺序叠置：构成阳极电极的透明电极 2、具有空穴传送性能的空穴传送层 3、发光层 4、有机化合物层 5 和构成阴极电极的反电极 6。在这些构成元件（层）之中，玻璃基板（透明基底）1、透明电极 2、空穴传送层 3 和发光层 4 是已知的元件，而有机化合物层 5 和反电极 6 它们每一个都具有本发明所提出的特定性能。

除了所述那些层的叠层结构之外，本发明的有机 EL 装置还可以具有其他一些叠层结构，例如阳极/发光层/有机物层/阴极，阳极/空穴传送层/发光层/有机物层/阴极，阳极/空穴传送层/发光层/电子传送层/有机物层/阴极，阳极/空穴注入层/发光层/有机物层/阴极，阳极/空穴注入层/空穴传送层/发光层/有机物层/阴极，阳极/空穴注入层/空穴传送层/发光层/电子传送层/有机物层/阴极以及其他的一些层结构。对于本发明的有机 EL 装置来说，它可以具有任何所希望的叠层结构，只要包括在其中的有机层 5 和阴极电极 6 的组合可以满足以上所述的本发明的要求就可以了。

形成有机物层 5 可以使用任何所需要的用于形成薄膜的方法，例如其中包

括蒸气沉积法和溅射法。除去这些方法之外，如果有机物层可以由涂层溶液形成，那么有机物层 5 可以使用任何所要求的涂覆方法，例如旋涂法和浸涂法，由涂层溶液形成。

此外，阴极电极 6 的形成可以利用蒸气沉积法和溅射法来完成，然而，如果需要的话，还可以使用任何其他的方法，只要这些方法是建立在真空成膜的基础之上。

在本发明有机 EL 装置的生产中，可以用于形成发光层和电子传送层的有机化合物不限于特定化合物。适合的有机化合物的典型例子包括多环化合物，例如对-三联苯和四联苯以及它们的衍生物；缩合多环化合物，例如对-三联苯和四联苯，以及它们的衍生物；缩合多环碳氢化合物，例如萘、并四苯、芘、蒽、屈、蒽、二苯基蒽、并四苯 (naphthacene) 和菲，以及它们的衍生物；缩合杂环化合物，例如菲咯啉、红菲绕啉、菲啉、吡啉、喹啉、喹喔啉、吩嗪，以及它们的衍生物；还有荧光素、芘 (perylene)、酞并芘 (phthaloperylene)、萘并芘 (naphthaloperylene)、周因酮 (perynone)、酞并周因酮 (phthaloperynone)、萘并周因酮 (naphthaloperynone)、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、噁二唑、醛连氮、二苯并噁唑、二苯乙烯 (bisstyryl)、吡嗪、环戊二烯、8-羟基喹啉、氨基喹啉、亚胺、二苯基乙烯、乙烯基蒽、二氨基吡啉、吡喃、噻喃、聚甲炔、卟花青、喹丫啉酮和红荧烯，以及它们的衍生物。

除了这些化合物之外，还可以适当地使用在日本未经审查的专利申请公开 (Patent Publication (Kokai)) 63-295695、8-22557、8-81472、5-9470 和 5-17764 所描述过的金属螯合配位化合物作为有机化合物。在这些金属螯合配位化合物中，特别适合使用的是金属螯合 oxanoide 化合物，例如至少含有一种 8-羟基喹啉衍生物 (8-quinolinolato) 作为它的配位体的金属配位化合物，例如：三 (8-羟基喹啉) 铝、二 (8-羟基喹啉) 镁、二 [苯并 (f) -8-羟基喹啉] 锌、二 (2-甲基-8-羟基喹啉) 铝、三 (8-羟基喹啉) 铜、三 (5-甲基-8-羟基喹啉) 铝、8-羟基喹啉锂、三 (5-氯-8-羟基喹啉) 镓和二 (5-氯-8-羟基喹啉) 钙，以及它们的衍生物。

此外，在形成发光层和电子传送层时还优选使用以下这些化合物：在日本专利公开 5-202011、7-179394、7-278124 和 7-228579 中所公开的噁二唑，在日本专利公开 7-157473 中所公开的三嗪，在日本专利公开 6-203963 中所

公开的芪衍生物和二苯乙烯基亚芳基 (distyrylarylene) 衍生物, 在日本专利公开 6-132080 和 6-88072 中所公开的苯乙烯基衍生物和在日本专利公开 6-100857 和 6-207170 中所公开的二烯烃衍生物。

进一步讲, 还可以使用荧光增白剂, 例如苯并噁唑、苯并噻唑和苯并咪唑作为有机化合物, 例如它包括在日本专利公开 59-194393 中所公开的那些化合物。荧光增白剂的典型的例子包括被列入以下各类的荧光增白剂, 这几类化合物包括: 苯并噁唑类, 例如 2,5-二(5,7-二-叔-戊基-2-苯并噁唑基)-1,3,4-噻二唑, 4,4'-二(5,7-二-叔-戊基-2-苯并噁唑基)芪, 4,4'-二[5,7-二(2-甲基-2-丁基)-2-苯并噁唑基]芪, 2,5-二(5,7-二-叔-戊基-2-苯并噁唑基)噻吩, 2,5-二[5-(α,α -二甲基苄基)-2-苯并噁唑基]噻吩, 2,5-二[5,7-二(2-甲基-2-丁基)-2-苯并噁唑基]-3,4-二苯基噻吩, 2,5-二(5-甲基-2-苯并噁唑基)噻吩, 4,4'-二(2-苯并噁唑基)联苯, 5-甲基-2-[2-[4-(5-甲基-2-苯并噁唑基)苯基]乙烯基]苯并噁唑和 2-[2-(4-氯苯基)乙烯基]萘并(1,2-d)噁唑; 苯并噻唑类, 例如 2,2'-(对亚苯基二亚乙烯基)-二苯并噻唑; 以及苯并咪唑类, 例如 2-[2-[4-(2-苯并咪唑基)苯基]乙烯基]苯并咪唑和 2-[2-(4-羧基苯基)乙烯基]苯并咪唑。

关于二苯乙烯基苯化合物, 例如可以使用在欧洲专利 EP373, 582 中所公开的化合物。典型的二苯乙烯基苯化合物的例子包括 1,4-二(2-甲基苯乙烯基)苯, 1,4-二(3-甲基苯乙烯基)苯, 1,4-二(4-甲基苯乙烯基)苯, 二苯乙烯基苯, 1,4-二(2-乙基苯乙烯基)苯, 1,4-二(3-乙基苯乙烯基)苯, 1,4-二(2-甲基苯乙烯基)-2-甲基苯和 1,4-二(2-甲基苯乙烯基)-2-乙基苯。

更进一步讲, 在形成发光层和电子传送层时还可以使用在日本专利申请公开 2-252793 中所公开的二苯乙烯基吡嗪衍生物。二苯乙烯基吡嗪衍生物的典型的例子包括 2,5-二(4-甲基苯乙烯基)吡嗪, 2,5-二(4-乙基苯乙烯基)吡嗪, 2,5-二[2-(1-萘基)乙烯基]吡嗪, 2,5-二(4-甲氧基苯乙烯基)吡嗪, 2,5-二[2-(4-联苯基)乙烯基]吡嗪和 2,5-二[2-(1-茈基)乙烯基]吡嗪。

此外, 还可以使用在欧洲专利 EP388768 和日本专利申请公开 3-231970 中所公开的二甲川(dimethylidene)衍生物作为发光层和电子传送层材料。二甲川衍生物的典型例子包括 1,4-亚苯基二甲川, 4,4'-亚苯基二甲川, 2,5-苯二甲基二甲川, 2,6-亚萘基二甲川, 1,4-联亚苯基二甲川, 1,4-对-亚苯基二甲川, 9,10-蒽二基二甲川, 4,4'-(2,2-二-叔-丁基苯基乙烯基)联苯和 4,4'-

(2,2-二苯基乙烯基)联苯, 以及它们的衍生物; 在日本专利申请公开 6-49079 和 6-293778 中所公开的硅烷胺衍生物; 在日本专利申请公开 6-279322 和 6-279323 中所公开的多官能团苯乙烯基化合物; 在日本专利申请公开 6-107648 和 6-92947 中所公开的那些噁二唑衍生物; 在日本专利申请公开 6-206865 中所公开的那些蒽化合物; 在日本专利申请公开 6-145146 中所公开的那些 oxynate 衍生物; 在日本专利申请公开 4-96990 中所公开的那些四苯基丁二烯化合物; 在日本专利申请公开 3-296595 中所公开的那些有机三官能化合物; 在日本专利申请公开 2-191694 中所公开的那些香豆素衍生物; 在日本专利申请公开 2-196885 中所公开的那些茈衍生物; 在日本专利申请公开 2-255789 中所公开的那些萘衍生物; 在日本专利申请公开 2-289676 和 2-88689 中所公开的那些酞并周因酮衍生物; 以及在日本专利申请公开 2-250292 中所公开的那些苯乙烯胺衍生物。

此外, 在本发明的有机 EL 装置的生产中, 如果需要的话, 还可以适当地使用在已有技术的有机 EL 装置生产中通常使用的任何已知的化合物。用于形成空穴注入层、空穴传送层和空穴传送发光层的芳胺化合物, 尽管对它们没有限制, 但是最好包括在日本专利申请公开 6-25659, 6-203963, 6-215874, 7-145116, 7-224012, 7-157473, 8-48656, 7-126226, 7-188130, 8-40995, 8-40996, 8-40997, 7-126225, 7-101991, 和 7-97355 中所公开的那些化合物。适用的芳胺化合物的典型的例子包括 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, 2,2-二(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, 二(4-二-对-甲苯基氨基苯基)苯基甲烷, N,N'-二苯基-N,N'-二(4-甲氧苯基)-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'-二(二苯基氨基)四联苯, 4-N,N-二苯基氨基-(2-二苯基乙烯基)苯, 3-甲氧基-4'-N,N-二苯基氨基苯乙烯基苯, N-苯基吡唑, 1,1-二(4-二-对-三氨基苯基)环己烷, 1,1-二(4-二-对-三氨基苯基)-4-苯基环己烷, 二(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)苯基甲烷, 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]芪, N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯, N-苯基吡唑, 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯, 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]-对-三联苯, 4,4'-二[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯, 4,4'-二[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯, 1,5-二[N-(1-萘基)-

N-苯基氨基]萘, 4,4'-二[N-(9-蒎基)-N-苯基氨基]联苯, 4,4'-二[N-(1-蒎基)-N-苯基氨基]-对-三联苯, 4,4'-二[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯, 4,4'-二[N-(8-荧蒎基)-N-苯基氨基]联苯, 4,4'-二[N-(2-茛基)-N-苯基氨基]联苯, 4,4'-二[N-(2-茛基)-N-苯基氨基]联苯, 4,4'-二[N-(1-蒎基)-N-苯基氨基]联苯, 2,6-二(二-对-甲苯基氨基)萘, 2,6-二[二-(1-萘基)氨基]萘, 2,6-二[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘, 4,4'-二[N,N-二(2-萘基)氨基]三联苯, 4,4'-二{N-苯基-N-[4-(1-萘基)苯基]氨基}联苯, 4,4'-二[N-苯基-N-(2-茛基)氨基]联苯, 2,6-二[N,N-二(2-萘基)氨基]茛, 4,4'-二(N,N-二-对-甲苯基氨基)三联苯和二(N-1-萘基)(N-2-萘基)胺。此外, 如果需要, 还可以适当地使用在现有技术的有机 EL 装置的生产时常用的任何众所周知的芳胺化合物。

此外, 在形成空穴注入层, 空穴传送层和传送空穴的发光层时, 可以将上述有机化合物在聚合物中的分散液或者这些有机化合物的聚合产物用做成层材料。此外, 还可以将所谓的“ π -共轭聚合物”, 例如聚对亚苯基乙烯 (polyparaphenylene vinylene) 及其衍生物, 传送空穴的非共轭聚合物, 典型的聚(N-乙烯基吡啶)和聚硅烷的 σ -共轭聚合物用做成层材料。

准备沉积在 ITO (铟-锡氧化物) 电极上的空穴注入层的材料不限于特定的一种, 然而, 在形成空穴注入层时最好能使用金属酞菁, 例如铜酞菁以及非金属酞菁, 碳膜和导电聚合物, 例如聚苯胺。或者可以通过使上述芳胺化合物和作为氧化剂的路易斯酸反应产生自由基正离子的方式来形成空穴注入层。

如根据本发明从以上详细的说明和所附的实例中所了解到的那样, 因为与阴极毗邻的有机物层是由包含选自碱金属离子, 碱土金属离子和稀土金属离子之中的至少一种离子的一种有机金属配位化合物构成的并且该阴极是用可以在真空中将构成有机层的金属配位化合物中的金属离子还原成金属的金属制成的, 因此在生产有机 EL 装置时, 可以利用在已有技术装置中通常作为导线材料的低成本而稳定的金属作为阴极材料。

除了这个显著的优点之外, 根据本发明, 可以生产出低电子注入势垒和低驱动电压以及高效率和高亮度的 EL 装置。因此, 本发明的 EL 装置在实际应用中显示出很高的实用性, 确保它可以有效地用作显示装置、光源和其他设施。

在下文中, 将参照下列例子对本发明做进一步的说明, 不过应注意本发明并不限于这些例子。

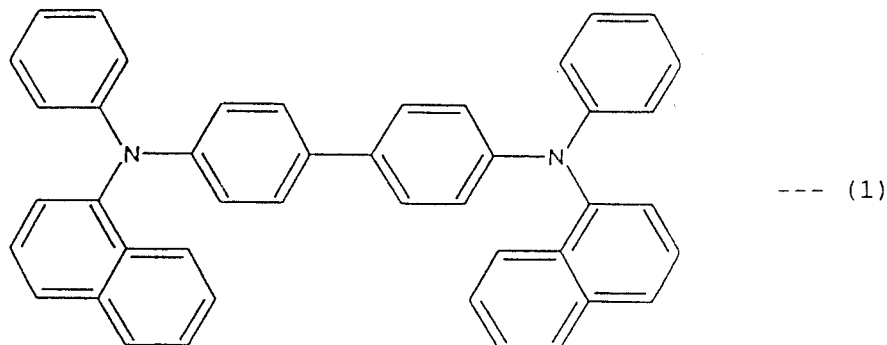
在下列这些例子中，完成有机化合物的蒸气沉积和金属的蒸气沉积都是利用由 Shinkuu Kikou Co. 生产的蒸气沉积装置“VPC-400”来进行的。确定沉积层的厚度是利用由 Sloan Co. 生产的轮廓测定仪“DekTak3ST”。

进一步讲，确定有机 EL 装置的特性是利用由 Keithley & Co. 生产的光源仪 2400 和由 Topcon Co. 生产的亮度计“BM-8”来进行的。按照每 2 秒 1 伏特的增长速率将直流电压逐步加到具有 ITO 阳极和铝 (Al) 阴极的 EL 装置上，由每次增压完成算起 1 秒钟后测定亮度和电流。利用由 Hamamatsu Photonics Co. 生产的恒流驱动的光学多通道分析仪 PMA-10 测定 EL 谱。

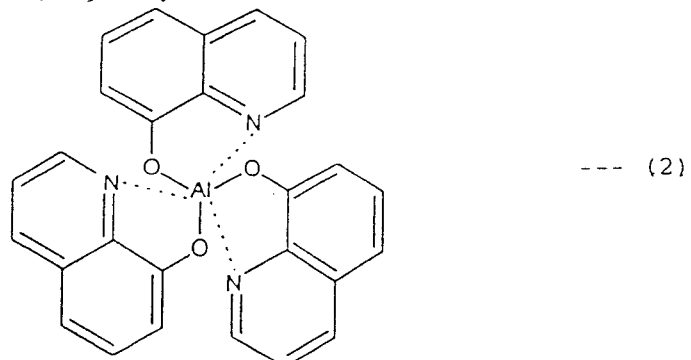
实施例 1:

具有图 1 所示叠层结构的有机 EL 装置是根据本发明生产的。

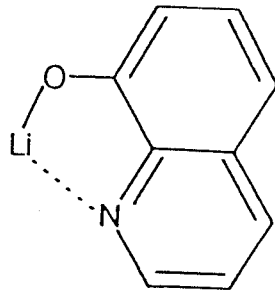
用薄片电阻率为大约 $25 \Omega/\square$ 的 ITO (铟-锡氧化物) 层 (由 Sanyo Shinku Co. 生产的电子束沉积产品) 涂覆玻璃基板 1, 形成透明阳极电极 2。在大约 10^{-6} 毫米汞柱压力和大约 $2\text{\AA}/\text{秒}$ 沉积速度的真空蒸气沉积条件下, 将由下式 (1) 表示的具有空穴传送性能的阿尔法 (α) - NPD 沉积到涂覆有 ITO 的玻璃基板 1 上, 形成厚度大约为 500\AA 的空穴传送层 3。



接下去, 将下式 (2) 表示的可以显示出绿色光的三 (8-羟基喹啉) 铝配位化合物 (以下简称“Alq”) 在与以上所述沉积空穴传送层 3 相同的真空蒸气沉积条件下沉积在空穴传送层 3 上, 形成厚度大约为 700\AA 的发光层 4。



在形成发光层 4 后, 在大约 10^{-6} 毫米汞柱压力和大约 $1\text{\AA}/\text{秒}$ 沉积速度条件下, 将用下式 (3) 表示的一(8-羟基喹啉) 锂配位化合物 (以下简称“Li_q”) 沉积在发光层 4 上, 形成厚度大约为 10\AA 的有机物层 (电子注入层) 5。



--- (3)

最后, 按照大约 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 的沉积速度将铝沉积在有机物层 5 上形成厚度大约为 1000\AA 的反电极 6 作为阴极。这样就得到了具有尺寸大约为 0.5cm (长) \times 0.5cm (宽) 的正方形发光区域的有机 EL 装置。

在所获得的有机 EL 装置中, 将直流电压加到阳极电极 (ITO) 2 和阴极电极 (Al) 6 之间, 测定由发光层 (Alq) 4 发出的绿光的亮度。结果用圆圈绘在显示偏压和 EL 装置的亮度之间的关系图 2 和显示电流密度和 EL 装置的亮度之间的关系图 3 上。这些结果表明在所加的 14 伏特的偏压下可以获得最大的亮度, 大约为 $27000\text{ cd}/\text{m}^2$ 。电流密度测得大约为 $333\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。在所加偏压大约为 8.5 伏特的条件下可以获得大约 $1000\text{ cd}/\text{m}^2$ 的亮度。

对照例 1:

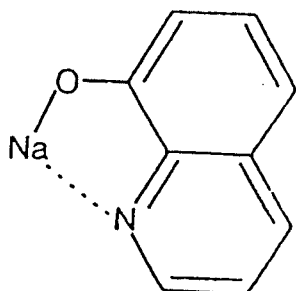
重复实施例 1 的程序, 只是为了比较起见从有机 EL 装置中省略了有机物层 (电子注入层)。也就是说, 首先将 α -NPD 沉积到涂覆有 ITO 的玻璃基板上, 形成厚度大约为 500\AA 的空穴传送层, 接下去在与沉积空穴传送层相同的真空沉积条件下沉积 Alq, 形成厚度大约为 700\AA 的发光 Alq 层。而后, 按照大约 1000\AA 的厚度在发光 Alq 层上沉积铝 (Al), 形成阴极电极。这样就得到了有机 EL 装置。

在所获得的有机 EL 装置中, 如实施例 1 中那样测定由发光 Alq 层发出的绿色光的发光率。结果用三角形标记绘在图 2 和图 3 中。这些结果显示在施加 16 伏特偏压下最多只能得到 $1600\text{ cd}/\text{m}^2$ 亮度, 而得到 $1000\text{ cd}/\text{m}^2$ 亮度需要施

加大约 14.5 伏特的电压。从这些结果可知，对于本发明有机 EL 装置至关重要的有机层的存在，对于降低 EL 装置的驱动电压来说是非常有效的。

实施例 2

重复实施例 1 的程序，只是首先将 α -NPD 沉积到涂覆有 ITO 的玻璃基板 1 上，形成厚度大约为 500Å 的空穴传送层 3，接下去真空沉积 Alq，形成厚度大约为 700Å 的发光 Alq 层。而后，在大约 10^{-6} 毫米汞柱压力和大约 1Å/秒沉积速度条件下，将用下式 (4) 表示的单 (8-羟基喹啉) 钠配位化合物 (以下简称“Naq”) 沉积在发光层 4 上，形成厚度大约为 10Å 的有机物层 (电子注入层) 5。



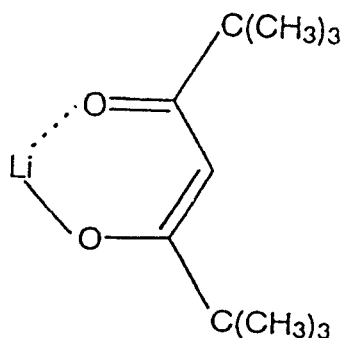
--- (4)

在形成有机物层 5 之后，按照大约 1000Å 的厚度在有机物层 5 上沉积铝 (Al)，形成阴极电极 6。这样就得到了有机 EL 装置。

在所获得的有机 EL 装置中，在施加 13 伏特的偏压和大约 319mA/cm² 的电流密度可以得到大约 31500 cd/m² 的最大亮度。也就是说，在这个实施例中，与上述实施例 1 相比较，可以在低驱动电压下得到大大提高了的亮度。

实施例 3:

重复实施例 1 的程序，只是首先将 α -NPD 沉积到涂覆有 ITO 的玻璃基板 1 上，形成厚度大约为 500Å 的空穴传送层 3，接下去真空沉积 Alq，形成厚度大约为 700Å 的发光层 4。而后，在大约 10^{-6} 毫米汞柱压力和大约 1Å/秒沉积速度条件下，将用下式 (5) 表示的单 (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) (mono(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)) 的锂配位化合物 (以下简称“Li(dpm)”) 沉积在发光层 4 上，形成厚度大约为 10Å 的有机物层 (电子注入层) 5。



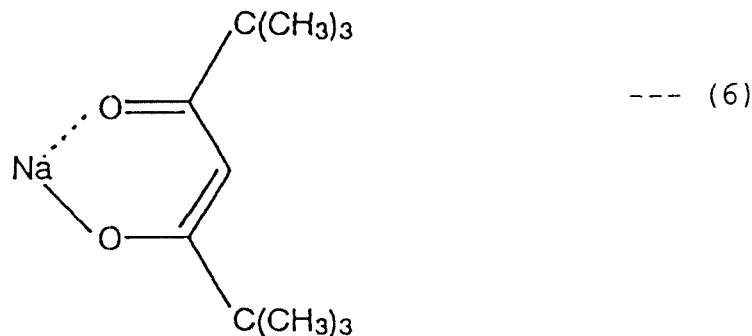
--- (5)

在形成有机物层5之后,以大约1000Å的厚度在有机物层5上沉积铝(Al),形成阴极电极6。这样就得到了有机EL装置。

在所获得的有机EL装置中,在施加15伏特的偏压和大约327mA/cm²的电流密度可以得到大约18000 cd/m²的最大发光率。也就是说,在这个实施例中,与上述实施例1相比较,可以在低驱动电压下得到大大提高了的亮度。

实施例4

重复实施例1的程序,只是首先将α-NPD沉积到涂覆有ITO的玻璃基板1上,形成厚度大约为500Å的空穴传送层3,接下去真空沉积Alq,形成厚度大约为700Å的发光层4。而后,在大约10⁻⁶毫米汞柱压力和大约1Å/秒沉积速度条件下,将用下式(6)表示的单(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)(mono(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)的钠配位化合物(以下简称“Na(dpm)”)沉积在发光层4上,形成厚度大约为10Å的有机物层(电子注入层)5。



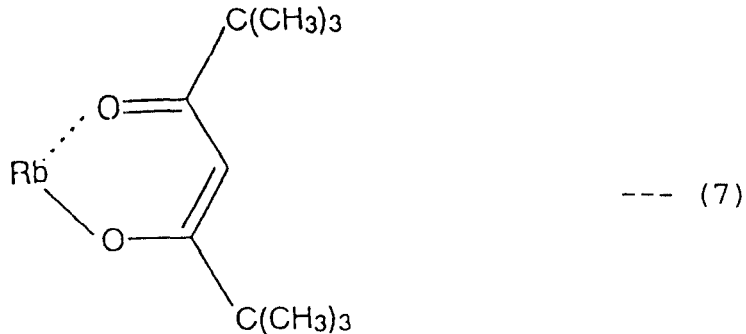
在形成有机物层5之后,以大约1000Å的厚度在有机物层5上沉积铝(Al),形成阴极电极6。这样就得到了有机EL装置。

在所获得的有机EL装置中,在施加14伏特的偏压和大约433mA/cm²的电流密度可以得到大约21000 cd/m²的最大亮度。也就是说,在这个实施例中,与上述实施例1相比较,可以在低驱动电压下得到了大大提高了的发光率。

实施例5

重复实施例1的程序,只是首先将α-NPD沉积到涂覆有ITO的玻璃基板1上,形成厚度大约为500Å的空穴传送层3,接下去真空沉积Alq,形成厚度大约为700Å的发光层4。而后,在大约10⁻⁶毫米汞柱压力和大约1Å/秒沉积速度条件下,将用下式(7)表示的单(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)(mono(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)的铷配位化合物(以

下简称“Rb(dpm)”) 沉积在发光层 4 上, 形成厚度大约为 10Å 的有机物层 (电子注入层) 5.

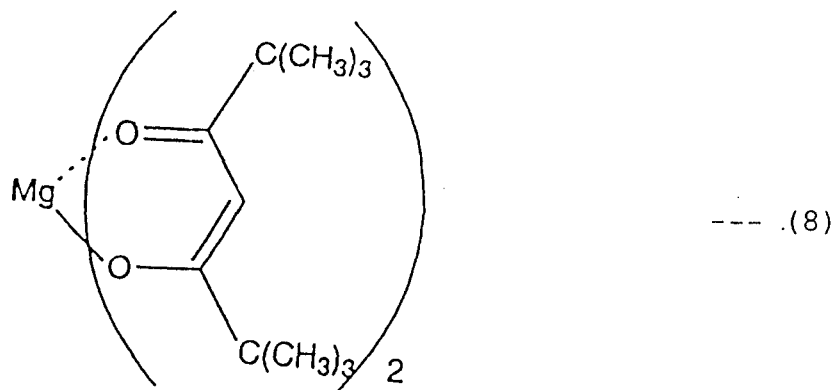


在形成有机物层 5 之后, 以大约 1000Å 的厚度在有机物层 5 上沉积铝(Al), 形成阴极电极 6. 这样就得到了有机 EL 装置.

在所获得的有机 EL 装置中, 在施加 13 伏特的偏压和大约 504mA/cm² 的电流密度可以得到大约 25000 cd/m² 的最大亮度. 也就是说, 在这个实施例中, 与上述实施例 1 相比较, 可以在低驱动电压下得到大大提高了的发光率.

实施例 6:

重复实施例 1 的程序, 只是首先将α-NPD 沉积到涂覆有 ITO 的玻璃基板 1 上, 形成厚度大约为 500Å 的空穴传送层 3, 接下去真空沉积 Alq, 形成厚度大约为 700Å 的发光层 4. 而后, 在大约 10⁻⁶ 毫米汞柱压力和大约 1Å/秒沉积速度条件下, 将用下式 (8) 表示的二 (2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮) (di(2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato) 的镁配位化合物 (以下简称“Mg(dpm)2”) 沉积在发光层 4 上, 形成厚度大约为 10Å 的有机物层 (电子注入层) 5.



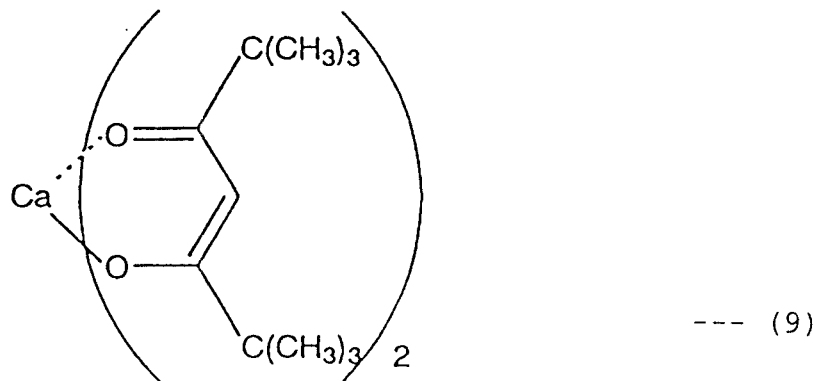
在形成有机物层 5 之后, 按照大约 1000Å 的厚度在有机物层 5 上沉积铝

(A1), 形成阴极电极6. 这样就得到了有机EL装置.

在所获得的有机EL装置中, 在施加17伏特的偏压和大约 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度可以得到大约 $3400\text{cd}/\text{m}^2$ 的最大亮度. 也就是说, 在这个实施例中, 与上述实施例1相比较, 可以在低驱动电压下得到大大提高了的发光率.

实施例7

重复实施例1的程序, 只是首先将 α -NPD沉积到涂覆有ITO的玻璃基板1上, 形成厚度大约为 500\AA 的空穴传送层3, 接下去真空沉积Alq, 形成厚度大约为 700\AA 的发光层4. 而后, 在大约 10^{-6} 毫米汞柱压力和大约 $1\text{\AA}/\text{秒}$ 沉积速度条件下, 将用下式(9)表示的二(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)(di(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)的钙配位化合物(以下简称“Ca(dpm) $_2$ ”)沉积在发光层4上, 形成厚度大约为 10\AA 的有机物层(电子注入层)5.



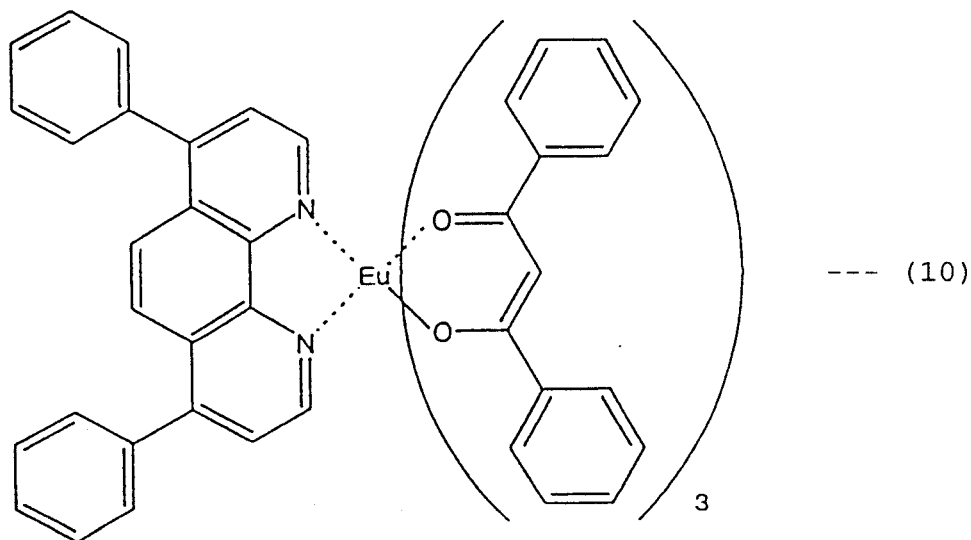
在形成有机物层5之后, 以大约 1000\AA 的厚度在有机物层5上沉积铝(Al), 形成阴极电极6. 这样就得到了有机EL装置.

在所获得的有机EL装置中, 在施加18伏特的偏压和大约 $168\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度可以得到大约 $14300\text{cd}/\text{m}^2$ 的最大亮度. 也就是说, 在这个实施例中, 与上述实施例1相比较, 可以在低驱动电压下得到大大提高了的亮度.

实施例8:

重复实施例1的程序, 只是首先将 α -NPD沉积到涂覆有ITO的玻璃基板1上, 形成厚度大约为 500\AA 的空穴传送层3, 接下去真空沉积Alq, 形成厚度大约为 700\AA 的发光层4. 而后, 在大约 10^{-6} 毫米汞柱压力和大约 $1\text{\AA}/\text{秒}$ 沉积速度条件下, 将用下式(10)表示的三(1,3-苯基-1,3-丙二酮)单(红菲绕啉)(tri(1,3-phenyl-1,3-propanedionato)mono(bathophenanthroline))的铕配位化合物(以下简称“Eu(dpm) $_2$ ”)沉积在发光层4上, 形成厚度大约为

10Å的有机物层(电子注入层) 5.



在形成有机物层5之后,以大约1000Å的厚度在有机物层5上沉积铝(A1),形成阴极电极6。这样就得到了有机EL装置。

在所获得的有机EL装置中,在施加13伏特的偏压和大约230mA/cm²流密度可以得到大约12000 cd/m²的最大亮度。也就是说,在这个实施例中,与上述实施例1相比较,可以在低驱动电压下得到大大提高了的亮度。

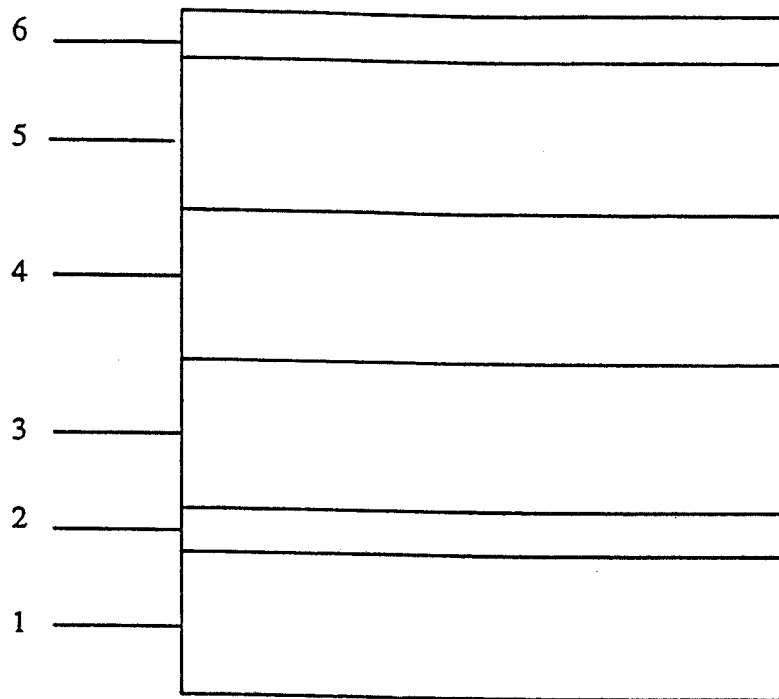


图 1

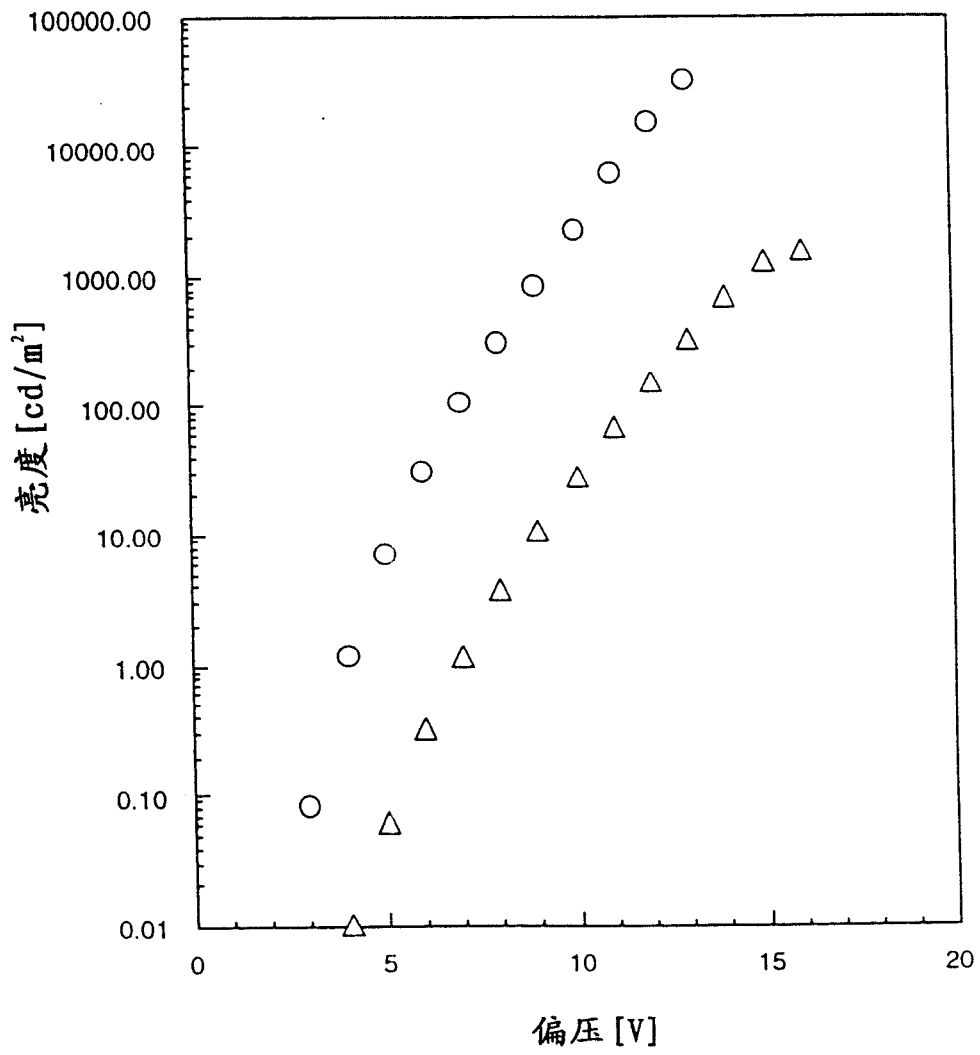


图 2

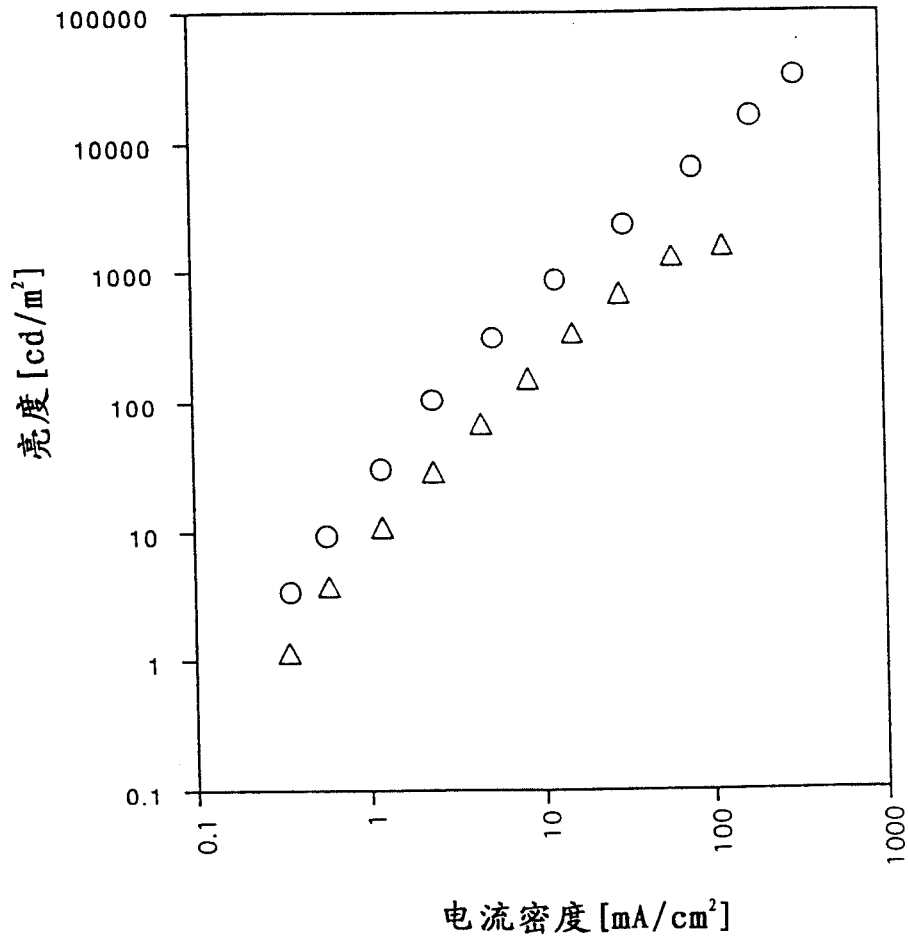


图 3