

[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 99127770.8

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/26 (2006.01)

H05B 33/00 (2006.01)

H05B 33/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年2月27日

[11] 授权公告号 CN 100372144C

[22] 申请日 1999.12.16 [21] 申请号 99127770.8

[30] 优先权

[32] 1998.12.16 [33] JP [31] 357899/1998

[73] 专利权人 城户淳二

地址 日本奈良县

共同专利权人 爱美思公司

[72] 发明人 城户淳二 松本敏男 水上时雄

远藤润 森浩一

[56] 参考文献

EP0855848A2 1998.7.29

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 陈季壮

权利要求书1页 说明书12页 附图3页

[54] 发明名称

有机电致发光器件

[57] 摘要

有机电致发光(EL)器件,包括至少一层位于阴极和阳极之间的由有机化合物构成的发光层,EL器件还包含一层邻接所述阴极的有机层,其中的有机层是电子传递有机化合物和有机金属络合物构成的混合层,该有机金属络合物含有至少一种选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子的物质,阴极由一种金属构成,该金属能在真空中将络合物中的金属离子还原成相应金属。阴极由低成本及稳定的金属材料制成,该材料在EL器件的生产中通常用作布线材料。该EL器件确保电子从阴极射入发光层的能量势垒降低,更低的驱动电压和更高效率及发光度。

1. 一种有机电致发光器件，其包含至少一层位于阴极和与该阴极相对的阳极之间的由有机化合物构成的发光层，其中：

所述电致发光器件还包括一层邻接所述阴极的有机层，所述有机层是电子传送有机化合物和有机金属络合物的混合层，所述有机金属络合物含有至少一种选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子的物质；和

所述阴极含有一种金属，能在真空中将所述混合层中有机金属络合物中的金属离子还原成相应金属。

2. 根据权利要求1的有机电致发光器件，其中所述混合层是所述有机金属络合物与所述电子传送有机化合物共沉积形成的。

3. 根据权利要求1的有机电致发光器件，其中在所述阴极的形成中使用的金属是铝、镉、钛、钇、铈和硅中的任一种。

4. 根据权利要求1的有机电致发光器件，其中在所述阴极的形成中使用的金属是含有铝、镉、钛、钇、铈和硅中至少一种的合金。

有机电致发光器件

本发明涉及一种有机电致发光器件或元件（下文中还称为“有机EL器件”），其可用作例如平面光源或用于显示装置。

最近，其中的发光层即光发射层形成于一种特殊的有机化合物的有机EL器件得到关注。最近的关注起因于这种有机EL器件能实现可低压运行的大面积显示装置。为了得到高效EL器件，如在Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)中报道的Tang等已成功地获得了一种EL器件，该器件具有一种结构，其中具有不同载流子运输特性的有机化合物层层叠从而经由阳极或阴极很均衡地分别引入孔穴和电子。此外，由于有机化合物层的厚度小于或等于2000Å，EL器件可显示出实际应用足够的高发光度和高效率；即在使用电压不超过约10伏特时，大约1000cd/m²的发光度和约1%的外部量子效率。

在这种高效EL器件中，为了降低在从金属电极注入电子的过程中会引起问题的能量势垒，Tang等曾使用低功函的镁(Mg)结合一种本质上被认为是电绝缘物质的有机化合物。然而，由于镁不稳定和易于氧化，以及对有机层表面的附着力差，镁在制成合金后使用。冶制合金是通过蒸汽共沉积或同时蒸发镁和银(Ag)，银相对稳定并对有机层表面有良好附着力。

Toppan Printing Co. (参见：应用物理学，第51届年会(51st periodical meeting, Society of Applied Physics), Preprint 28a-PB-4, p.1040) 和 Pioneer Co. (参见：应用物理学，第54届年会(54th periodical meeting, Society of Applied Physics), Preprint 29p-ZC-15, p.1127) 的研究人员在锂(Li)的使用方面取得了进展，锂具有比镁更低的功函，并且锂与铝合金得到稳定的阴极，从而体现出比使用镁合金的EL装置更低的驱动电压和更高的发光度。此外，如在IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342(1993)中报道，本申请的发明人已发现在EL器件中双层阴极能有效获得低驱动电压，这种双层阴极的生产是将锂(Li)单独沉积在有机化合物层上，层厚约10Å，接着将银(Ag)层叠在沉积的锂层上。

最近，Uniax Co.的Pei等通过用锂盐掺杂在聚合发光层中以降低EL器件

的驱动电压（参见 Science, 269, 1086(1995)）。这种掺杂方法目的是将分散于聚合发光层中的锂盐分离，使锂离子和平衡离子分别分布于阴极和阳极附近，如此保证位于电极附近的聚合物分子在原处掺杂。根据这一方法，由于阳极附近的聚合物被作为供体掺杂剂的锂（即供电子掺杂剂）还原，因而与不含锂掺杂剂的相似方法相反，含有游离阳离子的状态的还原的聚合物，从阴极注入电子的势垒显著降低。

最近，本申请的发明人还发现通过将碱金属如锂等、碱土金属如锶等、稀土金属如钐等掺杂进邻接阴极电极的有机层中可降低 EL 器件的驱动电压（参见 SID97, Digest, p. 775）。人们相信能够获得这种驱动电压的降低是因为从阴极射出电子的势垒由于向邻接电极的有机层掺杂金属产生的游离阴离子状态而显著降低。

然而，由于电极的氧化或其他原因，器件的退化能导致上述 EL 器件使用镁或锂合金为电极材料。此外，使用这种合金电极的缺点在于限制了适合于电极的电极材料的选择，这是因为使用的电极材料必需同时满足作为布线材料的功能的需要。而且，当锂层的厚度超过 20Å，上述由本发明人研制的双层电极不能用作阴极（参见 IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342(1993)），因为当锂层以定制约 10Å 的显著降低厚度沉积时难于控制层厚，上述双层电极还有低再现性的缺陷。此外，在 Pei 等发展的原处掺杂方法中，将锂盐加入发光层中引起它们在电场中离解，关于离解离子到具有控制速度的电极闭合端附近的传送时间有问题，因而导致器件的反应速度显著降低。

而且，在包括了在有机层中掺杂作为掺杂剂的金属的方法中，在有机层的形成过程中必须精确控制掺杂剂的浓度，因为掺杂浓度可能影响得到的器件的性能。

本发明是为了解决现有技术 EL 器件的上述问题，本发明的目的之一是按照一种简单和可靠的方法降低从阴极射电子入有机化合物层的能量势垒从而在不考虑阴极材料的功函的情况下保证 EL 器件的低驱动电压。

本发明的另一目的是提供一种能保证令人满意的特性的器件（有机 EL 器件），该器件的特性类似或优于那些使用上述合金作电极材料而得到的，即使是只使用现有技术中常用作布线材料的铝或其他低成本稳定金属作为阴极材料。

为了实现上述目的，提供一种有机电致发光器件，该器件包括至少一层由有机化合物构成的发光层，该发光层位于阴极和与阴极相对的阳极之间。电致发光器件还包括邻接阴极电极的有机层，有机层是电子传送有机化合物和含有至少一种选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子成分的有机金属络合物的混合层。阴极包括一种能在真空中将混合层有机金属络合物中的金属离子还原成相应金属的金属。

混合层优选是由有机金属络合物和电子传送有机化合物共沉积形成的。

形成阴极中使用的金属优选是铝、锆、钛、钇、铈和硅中任一种。

形成阴极中使用的金属优选是含有铝、锆、钛、钇、铈和硅中至少一种的合金。

上述阴极金属和金属合金都有高熔点，并且在真空下能将有机金属络合物中的金属离子还原成相应金属。

通常一些碱金属、碱土金属和稀土金属比高熔点金属如铝具有更高的饱和蒸汽压，因此任何含有这种碱金属等的化合物能被高熔点金属如铝、硅、锆等还原。例如，众所周知氧化钙能被铝还原形成释放出的金属钙（参见：化学手册，“应用化学 I 部”，日本化学会编 (Chemical Handbook, “Applied Chemistry Section I”, edited by the Chemical Society of Japan), Maruzen Co., p. 369) 以及氧化铷和氧化铯（参见：金属手册，日本化学会编 (Metal Handbook, edited by the Japan Institute of Metals), Maruzen Co., pp. 88-89) 能被铝分别还原成释放出的金属铷和铯。

有机 EL 器件中的金属电极的生产是在不超过 10^{-5} 托的真空下进行，通过金属的熔化和挥发将原子金属沉积在基体上。因此，当将原子态的热还原金属如铝、硅、锆等施加到碱金属、碱土金属或稀土金属上时，上述真空下的还原反应导致从相应的金属化合物中产生还原的和释放出的金属。在这一还原过程中，如果电子注入层是由包括有机金属络合物和电子传送有机化合物的混合层构成的，通过还原和释放有机金属络合物产生的碱金属、碱土金属或稀土金属能有效还原邻接的电子传送有机化合物，因而形成了金属掺杂层。

如果要还原的碱金属、碱土金属或稀土金属化合物是无机化合物如氧化物、氟化物等，有时难于使这种金属与电子传送有机化合物共沉积形成有机层，因为无机化合物由于其高稳定性具有高蒸发温度。而且，由于无机化合物

好的电绝缘性,未被还原的无机化合物的剩余分子可以提高EL器件的驱动电压。

在本发明中,使用的碱金属、碱土金属或稀土金属化合物是其有机金属络合物,而不是其无机化合物。有机金属络合物和电子传送有机化合物共沉积和混合形成混合层。生成的混合层进一步被用特殊的电极材料造成的阴极覆盖,这种电极材料含有一种能在真空中还原有机金属络合物中的金属离子的金属。这样,基于阴极金属在真空中的高还原力,能从混合层中的有机金属络合物中还原和释放金属,然后邻接的电子传送有机化合物被释放出的金属还原。这样本发明的发明人成功地减小了电子注入势垒,从而降低了装置的驱动电压。

实际上,在电子注入层的形成中使用的有机金属络合物并不限于特殊的化合物。然而,下面的是优选使用的金属离子:碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子中至少一种金属离子。作为金属络合物的配体化合物,尽管它们并不限于下述化合物,但羟基喹啉、苯并羟基喹啉、丙烯酰重氮硝基酚、菲啶醇、羟苯基噁唑、羟苯基噻唑、羟基二芳基噁二唑、羟基二芳基噻二唑、羟基苯基吡啶、羟基苯基苯并咪唑、羟苯并三唑、羟基呋喃硼烷(hydroxyfurborane)、联吡啶、菲咯啉、酞菁、卟啉、环戊二烯、 β -二酮、偶氮甲碱和它们的衍生物是优选使用的。

从下文参考附图所作的描述中可使本发明得到更清楚的理解,其中:

图1是横断面视图,说明了根据本发明优选实施例的有机EL器件的层叠结构。

图2是曲线图,表明本发明实施例1中的有机EL器件和对比实施例1的有机EL器件的偏压和发光度间的关系。

图3是曲线图,表明本发明实施例2中的有机EL器件和对比实施例2的有机EL器件的电流密度和发光度间的关系。

图1是简化的横断面视图,说明了根据本发明的一个优选实施例的有机EL器件。玻璃基体(透明基体)1包括在其表面以下列顺序层叠了:透明电极2构成阳极,具有孔穴传送性能的孔穴传送层3,发光层4,电子注入层(也称为“混合层”或“有机层”)5和阴极(背面电极)6。在上述器件组成部分(层)中,玻璃基体(透明)基体1,透明电极2,孔穴传送层3和发光层4

是本领域已知的组成部分。然而，电子注入层（混合层）5和阴极6都有本发明述及的特殊特征。

除了EL器件的已说明的层叠结构，本发明的有机EL器件可包括其他层叠结构如：阳极、发光层、电子注入层（混合层）和阴极；阳极、孔穴传送层、发光层、电子注入层（混合层）和阴极；阳极、孔穴传送层、发光层、电子传送层、电子注入层（混合层）和阴极；阳极、孔穴注入层、孔穴传送层、发光层、电子注入层（混合层）和阴极；阳极、孔穴注入层、孔穴传送层、发光层、电子传送层、电子注入层（混合层）和阴极。本发明的有机EL器件可具有任何需要的层叠结构，只要电子注入层（混合层）5和阴极6的结合能满足本发明的上述需要。

电子注入层（混合层）5的形成可通过使用形成薄膜的任何希望的方法来进行，包括例如汽相沉积法或喷涂法。除了这些方法，如果可用涂布溶液形成电子注入层，电子注入层5可使用任何希望的涂布方法如旋涂法、浸涂法或喷墨印刷法形成于涂布溶液。

此外，阴极6的形成可使用汽相沉积法和喷涂法来进行；然而，需要时也可使用其他方法，只要该方法是基于在真空中形成膜。

在有机EL器件的生产中，在电子注入层（混合层），在发光层和电子传送层的形成中用作电子传送有机化合物的有机化合物并不限于特殊的化合物。然而，合适的有机化合物的典型实例包括多环化合物如对三联苯和四联苯及其衍生物；稠和多环烃化合物如萘、并四苯、嵌二萘、六苯并苯、蒽、蒽、二苯基蒽、萘并萘和菲以及它们的衍生物；稠和杂环化合物如菲咯啉、红菲绕啉、菲啉、吡啉、喹啉、喹喔啉、吩嗪等，以及它们的衍生物；和荧光素、二萘嵌苯、邻苯二甲二萘嵌苯、萘并二萘嵌苯、茚酮(perynone)、酞菁(phthaloperynone)、萘茚酮(naphthaloperynone)、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、噁二唑、醛连氮、二苯并噁唑啉、联苯乙烯、吡嗪、环戊二烯、8-羟基喹啉、氨基喹啉、亚胺、二苯乙烯、乙烯蒽、二氨基吡啉、吡喃、硫代吡喃、聚甲炔、卟花青、喹吡啉酮和红烯，以及它们的衍生物。

除了这些有机化合物，在日本未审专利公开出版(Kokai)号63-295695, 8-22557, 8-81472, 5-9470和5-17764中公开的金属整合的络合物适合用作有机化合物。在这些金属整合的络合物中，金属整合的环氧乙烷

(oxanoide)化合物适合使用,如含有作为其配位体,选自下组的至少一种成分
的金属络合物。该组包括例如8-羟基喹啉盐如三(8-羟基喹啉合)铝,双(8-羟
基喹啉合)镁,双[苯并(f)-8-羟基喹啉合]锌,双(2-甲基-8-羟基喹啉合)铝,
三(8-羟基喹啉合)铜,三(5-甲基-8-羟基喹啉合)铝,8-羟基喹啉合锂,三(5-
氯-8-羟基喹啉合)镓和双(5-氯-8-羟基喹啉合)钙以及它们的衍生物。

此外,公开于日本专利公开号5-202011,7-179394,7-278124和7-228579
的噁二唑,公开于日本专利公开号7-157473的三嗪,公开于日本专利公开号
6-203963的芪衍生物和二苯乙烯基亚芳基衍生物,公开于日本专利公开号6-
132080和6-88072中的苯乙烯基衍生物,以及公开于日本专利公开号6-100857
和6-207170中的二烯烃衍生物优选用于发光层和电子传送层的形成。

此外,荧光增白剂如苯并噁唑、苯并噻唑和苯并咪唑可用作有机化合物,
并且包括,例如,公开于日本专利公开号59-194393中的那些荧光增白剂。荧
光增白剂的典型实例包括按照苯并噁唑基团分类的荧光增白剂如2,5-双(5,7-
二叔-戊基-2-苯并噁唑基)-1,3,4-噻二唑,4,4'-双(5,7-叔-戊基-2-苯并噁
唑基)芪,4,4'-双[5,7-二(2-甲基-2-丁基)-2-苯并噁唑基]芪,2,5-双(5,7-
二叔-戊基-2-苯并噁唑基)噻吩,2,5-双(5-(α,α -二甲基苯甲基)-2-苯并噁
唑基)噻吩,2,5-双(5,7-二(2-甲基-2-丁基)-2-苯并噁唑基)-3,4-二苯基噻
吩,2,5-双(5-甲基-2-苯并噁唑基)噻吩,4,4'-双(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(1,2-d)噁唑;按照苯并噻唑的基团分类如2,2'-(对-亚苯基
二丙炔亚基)-二苯并噻唑;和按照苯并咪唑基团分类如2-[2-[4-(2-苯并咪
唑基)苯基]乙烯基]苯并咪唑和2-[2-(4-羧苯基)乙烯基]苯并咪唑。

作为联苯乙烯苯化合物,例如公开于欧洲专利EP373582中的化合物可以使
用。联苯乙烯苯化合物的典型实例包括1,4-双(2-甲基苯乙烯基)苯,1,4-双
(3-甲基苯乙烯基)苯,1,4-双(4-甲基苯乙烯基)苯,联苯乙烯基苯,1,4-双(2-
乙基苯乙烯基)苯,1,4-双(3-乙基苯乙烯基)苯,1,4-双(2-甲基苯乙烯基)-2-
甲基苯和1,4-双(2-甲基苯乙烯基)-2-乙基苯。

此外,公开于日本专利公开号JP2-252793中的联苯乙烯吡嗪衍生物也可用
于发光层和电子传送层的形成。联苯乙烯吡嗪衍生物的典型实例包括2,5-双
(4-甲基苯乙烯基)吡嗪,2,5-双(4-乙基苯乙烯基)吡嗪,2,5-双[2-(1-萘基)

乙烯基)]吡嗪, 2,5-双(4-甲氧基苯乙烯基)吡嗪, 2,5-双[2-(4-二苯基)乙烯基]吡嗪和 2,5-双[2-(1-萘基)乙烯基]吡嗪。

此外, 公开于欧洲专利 EP388768 和日本专利公开号 JP3-231970 的二次甲基(dimethylidene)衍生物也可用作发光层和电子传送层的材料。二次甲基衍生物的典型实例包括 1,4-亚苯基二次甲基, 4,4'-亚苯基二次甲基, 2,5-亚二甲苯基二次甲基, 2,6-次萘基二次甲基, 1,4-亚联苯基二次甲基, 1,4-对-对亚苯基二次甲基, 9,10-蒽二次甲基, 4,4'-(2,2-二叔丁基苯乙烯)联苯和 4,4'-(2,2-二苯乙烯)联苯, 以及它们的衍生物; 公开于日本专利公开号 JP6-49079 和 6-293778 中的硅胺衍生物; 公开于日本专利公开号 6-279322 和 6-279323 中的多官能团苯乙烯基化合物; 公开于日本专利公开号 JP6-107648 和 6-92947 中的噁二唑; 公开于日本专利公开号 JP6-206865 中的蒽化合物; 公开于日本专利公开号 JP6-145146 中的氧鎗衍生物; 公开于日本专利公开号 JP4-96990 中的四苯基丁二烯化合物; 和公开于日本专利公开号 JP3-296595 中的有机三官能化合物; 以及公开于日本专利公开号 JP2-191694 中的香豆素衍生物; 公开于日本专利公开号 JP2-196885 中的茚衍生物; 公开于日本专利公开号 JP2-255789 中的萘衍生物; 公开于日本专利公开号 JP2-289676 和 2-88689 中的酞菁茚酮衍生物; 和公开于日本专利公开号 JP2-250292 中的苯乙烯基胺衍生物。

此外, 任何在现有技术的有机 EL 器件的生产中常规的已知化合物适合在本发明的有机 EL 器件生产中用作有机化合物。

在孔穴注入层、孔穴传送层和孔穴传送发光层的形成中使用的芳基胺化合物, 尽管并不限于这些, 优选包括公开于日本专利公开号 JP6-25659, 6-203963, 6-215874, 7-145116, 7-224012, 7-157473, 8-48656, 7-126226, 7-188130, 8-40995, 8-40996, 8-40997, 7-126225, 7-101911 和 7-97355 中的化合物。合适的芳基胺化合物的典型实例包括, 例如, N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基苯基, 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)苯甲烷, 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)四苯基, 4-N,N-二苯基氨基-(2-二苯基乙烯基)苯, 3-甲氧基

-4'-N,N-二苯基氨基二苯乙烯, N-苯基吡啶, 1,1-双(4-二-对-三氨基苯基)环己烷, 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)苯甲烷, N,N,N-三(对-甲苯基)胺, 4-(二-对-甲苯基氨基)-4'-[4-(二-对-苯甲基氨基)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, 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-氟蒽基)-N-苯基氨基]联苯, 4,4'-双[N-(2-茈萘基)-N-苯基氨基]联苯, 4,4'-双[N-(2-二萘嵌苯基)-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-苯甲基氨基)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-茈萘基)氨基]联苯, 2,6-双[N,N-二-(2-萘基)氨基]芴, 4,4'-双(N,N-二-对-甲苯基氨基)三联苯和双(N-1-萘基)(N-2-萘基)胺。需要时, 现有技术中有机EL器件的生产中常规的任何已知芳基胺化合物也适合使用。

此外, 在孔穴注入层、孔穴传送层和孔穴传送发光层的形成中, 上述有机化合物在这种有机化合物的聚合物或聚合产品中的分散体可用作层形成物质。而且, 通常所说的“ π -共轭聚合物”如聚对亚乙烯基苯及其衍生物, 孔穴传送非共轭聚合物, 典型的聚(N-乙烯基吡啶), 和聚硅烷的 σ -共轭聚合物可用作层形成物质。

沉积在ITO(氧化铟-锡)电极(阳极)上的孔穴注入层物质并不限于特定物质; 然而, 金属酞菁如铜酞菁以及非金属酞菁, 碳膜和导电聚合物如聚苯胺优选用于形成孔穴注入层。换句话说, 可通过上述芳基胺化合物与作为氧化剂的路易斯酸反应产生游离阳离子而形成孔穴注入层。

可从上面的详细说明和附加实施例中看出, 根据本发明, 由于邻接阴极的有机层(电子注入层)是由含有碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子中至少一种的有机金属络合物和电子传送有机化合物构成的混合层; 此外, 构成阴极的金属能在真空中还原构成有机层的金属络合物中的金属离子; 因此在有

机 EL 器件的生产中使用低成本和稳定金属作为阴极材料成为可能, 所说的低成本和稳定的金属通常在 EL 器件和本领域其他类似器件中用作布线材料。

除了这些与众不同的优点, 生产具有降低的电子注入势垒, 能在低驱动电压下高效和高发光度的运行的 EL 器件成为可能。因此, 本发明的 EL 器件在实际应用中能具有高效用, 并确保它们有效用作显示设备和光源等。

实施例

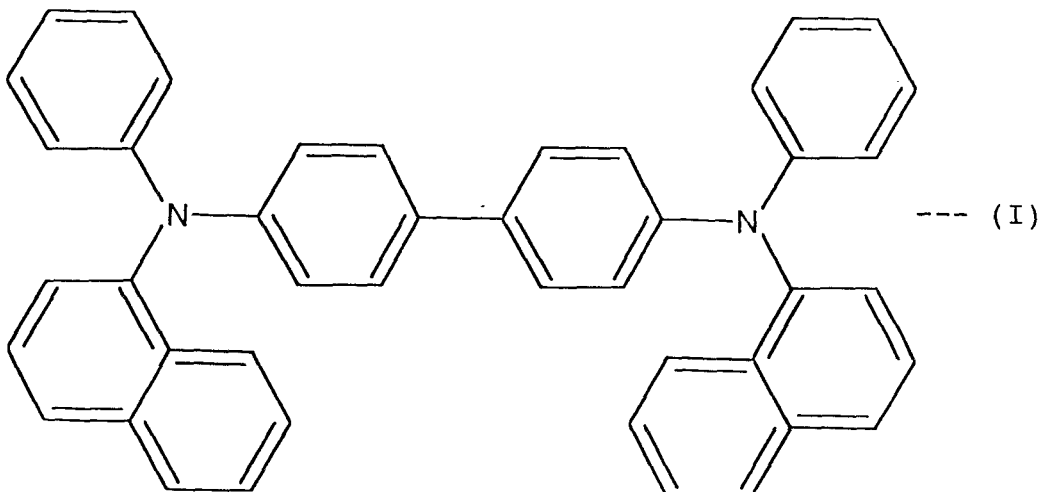
本发明将根据下列实施例得到进一步说明, 但应当注意到, 本发明并不限于这些实施例。

在下列实施例中, 有机化合物和金属的汽相沉积的进行是通过使用汽相沉积装置“VPC-400”(可从 Shinkuu Kikou Co. 得到)。沉积层厚度的测定是使用表面光度仪“DekTak3ST”(可从 Sloan Co. 得到)。此外, 有机 EL 器件的特性曲线的测定可使用源测量仪“2400”(可从 Keithley & Co. 得到), 以及亮度计“BM-8”(可从 Topcon Co. 得到)。向有 ITO 阳极和铝(Al)阴极的 EL 器件以 1 伏特/2 秒的增加速度逐步施加直流电, 并在每次电压增加结束后过 1 秒后测定发光度和电流。EL 谱的测定可使用稳定电流驱动的光学多道分析器“PMA-10”(可从 Hamamatsu Photonics Co. 得到)。

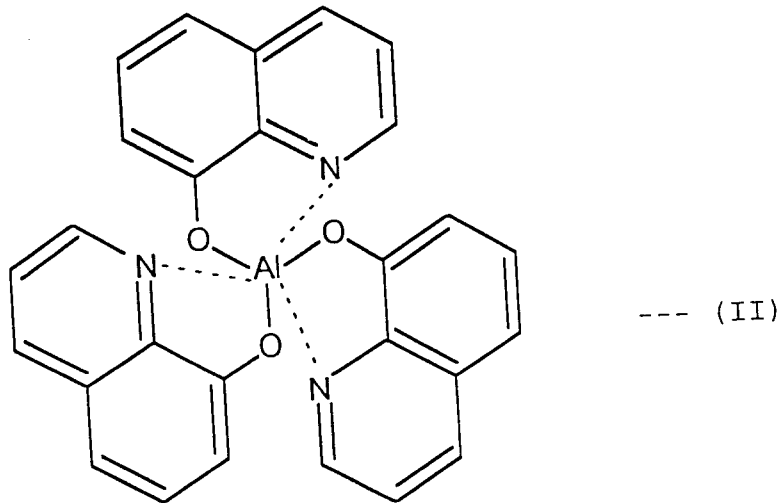
实施例 1:

根据本发明生产图 1 所示具有层叠结构的有机 EL 器件。

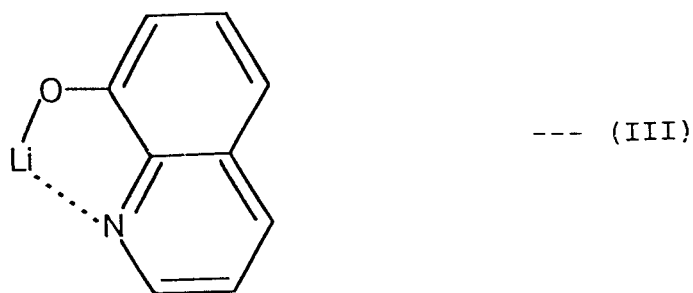
用薄膜电阻为 $25\Omega/\square$ 的 ITO(氧化铟-锡)层(作为溅射沉积产品可从 Sanyo Shinku Co. 购买)涂布玻璃基体 1, 形成透明阳极 2。下式(I)代表的具有孔穴传送性能的 α -NPD, 在 10^{-6} 托和 $2\text{\AA}/\text{sec}$ 的真空汽相沉积条件下, 沉积在 ITO-涂布的玻璃基体 1 上, 形成了层厚 500\AA 的孔穴传送层 3。



此后, 具有绿色荧光、下式(II)代表的三(8-喹诺啉)铝络合物(下文称为“Alq”)在与上述孔穴传送层3的沉积相同的汽相沉积条件下, 沉积在孔穴传送层3上, 形成层厚650Å的发光层4。



形成发光层4后, 由下式(III)表示的单(8-喹诺啉)锂络合物(称为“Liq”, 作为一种有机金属络合物)与Alq(作为一种电子传送有机化合物)以1:1摩尔比(Liq:Alq)在 10^{-6} 托的压力下共沉积在发光层4上, 形成混合层形式的电子注入层5。如此得到的电子注入层层厚50Å。



最后, 铝(Al)以10Å/sec的沉积速度沉积在电子注入层(混合层)5上形成层厚1000Å的阴极6。如此得到平方发光面积0.5cm(长)×0.5cm(宽)的有

机 EL 器件。

在生产出的有机 EL 器件中,在透明电极(ITO)2和阴极(Al)6之间施加直流电,测定发光层(Alq)4的绿色荧光亮度,得到图2中用白点标识的结果。可从标识偏压与 EL 器件发光度间关系的图2中看出施加11伏特的偏压时可达到最高 $27,500\text{cd}/\text{m}^2$ 的高发光度,以及在施加6.5伏特的偏压时可达到 $1,000\text{cd}/\text{m}^2$ 的发光度。

比较实施例1:

重复实施例1的过程生产有机 EL 器件,条件是为了进行比较,电子注入层5只是由上式(III)的有机金属络合物(Liq)形成。也就是首先 α -NPD沉积在ITO-涂布的玻璃基体上,形成层厚 500\AA 的孔穴传送层,然后Alq在与孔穴传送层的相同的真空沉积条件下沉积形成层厚 700\AA 的发光层。而且,来自Liq的层厚 5\AA 的电子注入层以 $1\text{\AA}/\text{sec}$ 的速度沉积。此后,层厚 1000\AA 的铝(Al)沉积在电子注入层(Liq)上形成阴极。如此得到有机 EL 器件。

在生产出的有机 EL 器件中,如实施例1同样测定发光层的绿色荧光发光度结果用黑点标识于图2中。可从图2中看出施加13伏特的偏压时可达到最高 $21,000\text{cd}/\text{m}^2$ 的高发光度,以及在施加9.5伏特的偏压时可达到 $1,000\text{cd}/\text{m}^2$ 的发光度。

因此,图2的结果表明混合层如用于实施例1中的电子注入层5能有效降低 EL 器件的驱动电压。

实施例2:

重复实施例1的过程生产有机 EL 器件,条件是在这个实施例中,首先 α -NPD沉积在ITO-涂布的玻璃基体1上,形成层厚 500\AA 的孔穴传送层3,然后真空沉积Alq形成层厚 400\AA 的发光层4。此后,有机金属络合物(Liq)与电子传送有机化合物(Alq)以1:1(Liq:Alq)的摩尔比共沉积形成层厚 300\AA 的电子注入层(混合层)5。形成电子注入层5后,层厚 $1,000\text{\AA}$ 的铝(Al)沉积在电子注入层5上形成阴极6。

在生产出的有机 EL 器件中,如图3中白点所示,施加14伏特的偏压时可达到最高 $19,000\text{cd}/\text{m}^2$ 的高发光度,以及在施加10伏特的偏压时可达到 $1,000\text{cd}/\text{m}^2$ 的发光度。

可从上述结果与实施例1的比较中看出实施例2的 EL 器件的发光性略差于

实施例 1。然而，尽管电子注入层 5 的厚度在这个实施例中增加了，这种增加不会对该器件的发光性有不利影响。应注意到在实施例 2 中可达到与比较实施例 1 匹敌的发光度。

比较实施例 2:

重复实施例 2 的过程生产有机 EL 器件，条件是为了进行比较，电子注入层仅由无机物、氟化锂(LiF)和电子传递有机化合物(Alq)形成。也就是首先 α -NPD沉积在 ITO-涂布的玻璃基体上，形成层厚 500Å 的孔穴传送层，然后真空沉积 Alq 形成层厚 400Å 的发光层。此后，氟化锂(LiF)和电子传递有机化合物(Alq)以 1:1(LiF:Alq)的摩尔比共沉积形成层厚 300Å 的电子注入层(混合层)。形成电子注入层后，层厚 1,000Å 的铝(Al)沉积在电子注入层上形成阴极。

在生产出的有机 EL 器件中，如图 3 中黑点所示，施加 17 伏特的偏压时只可达到最高 7,300cd/m² 的最大发光度，以及在施加 15.5 伏特的偏压时可达到 1,000cd/m² 的发光度。

上述结果与实施例 2 进行比较，表明与有机金属络合物相比，电绝缘无机化合物如 LiF 能显著降低 EL 器件的发光性，这归因于未还原的 LiF 仍保留在电子注入层(混合层)中。

尽管本发明按照特殊方法、材料和实施方案描述了本发明，应理解为本发明并不限于公开的详细资料，而是延伸至权利要求范围内的所有等价物。

图1

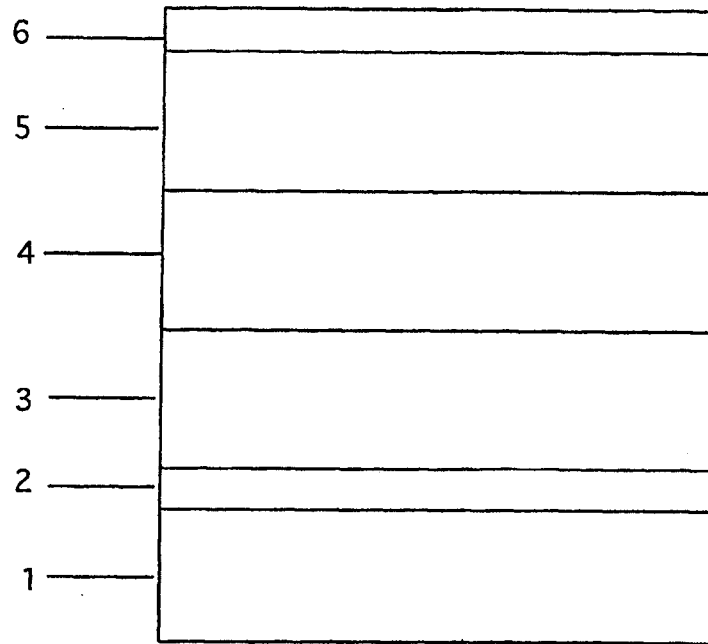


图 2

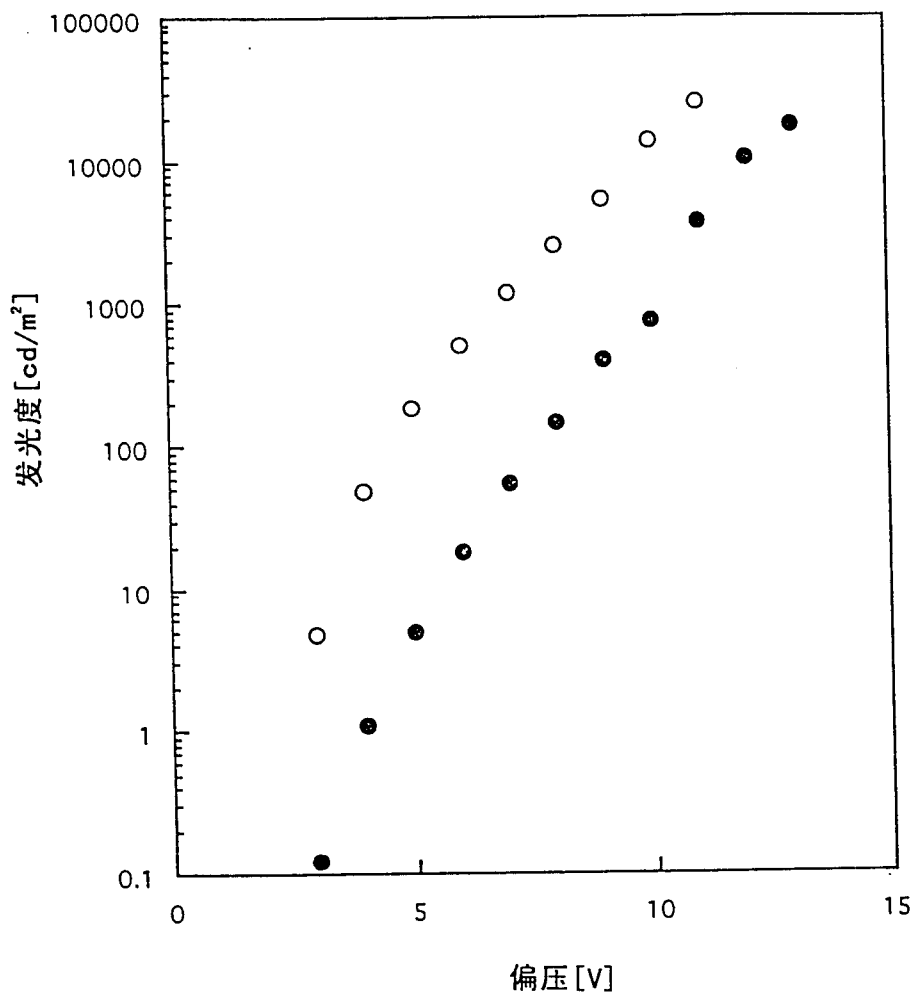


图 3

