



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101765930 A

(43) 申请公布日 2010.06.30

(21) 申请号 200880101267.2 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2008.08.01 *H01L 51/50*(2006.01)
(30) 优先权数据 *H05B 33/10*(2006.01)
2007-210451 2007.08.10 JP
(85) PCT申请进入国家阶段日
2010.01.29
(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2008/063846 2008.08.01
(87) PCT申请的公布数据
W02009/022555 JA 2009.02.19
(71) 申请人 住友化学株式会社
地址 日本国东京都
(72) 发明人 森岛进一
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 朱丹

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

有机电致发光元件、制造方法以及涂布液

(57) 摘要

本发明提供一种容易制造,且发光特性及使用寿命特性良好的有机 EL 元件、其制造方法及制造其所用的材料。本发明的有机 EL 元件具有阳极、发光层、阴极、以及设置于阳极与发光层之间或发光层与阴极之间的金属氧化物层,该金属氧化物层是将含金属氧化物及溶剂的溶液涂布于构成元件的其它层上而形成的。本发明还提供制造所述有机 EL 元件时使用的涂布液。

1. 一种有机电致发光元件,其中,
所述有机电致发光元件具有阳极、发光层、阴极、以及设置于所述阳极与所述发光层之间或者所述发光层与所述阴极之间的金属氧化物层,
所述金属氧化物层是将含有金属氧化物及溶剂的溶液涂布于构成元件的其它层上而形成的层。
2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其中,
所述金属氧化物层为空穴注入层,或者所述金属氧化物层与所述发光层或空穴注入层直接接触而设置。
3. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其中,
所述金属氧化物层的可见光透射率为 50% 以上。
4. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其中,
所述金属氧化物从钼氧化物、钒氧化物、钨氧化物及这些氧化物的混合物中选择。
5. 一种制造方法,其是制造权利要求 1 所述的有机电致发光元件的方法,其中,
包括将所述溶液涂布于所述构成元件的其它层上的工序。
6. 根据权利要求 5 所述的制造方法,其中,
所述涂布是通过旋涂法、浇注法、毛细管涂布法或印刷法来进行的。
7. 一种涂布液,其是用于制作权利要求 1 所述的有机电致发光元件中的金属氧化物层的涂布液,其中,
所述涂布液含有金属氧化物及溶剂。

有机电致发光元件、制造方法以及涂布液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光元件（以下常简称有机EL元件）、其制造方法、以及制造其所用的涂布液。

背景技术

[0002] 与无机EL元件相比，有机EL元件具有可以低电压驱动、高亮度、可容易获得多色发光等各种优点，因此可以获得更高性能的元件，迄今为止对其已进行了各种研究。尤其是关于构成元件的各层材料，已有多种试验报告。

[0003] 特别是研究了使用金属氧化物作为电子注入层或空穴注入层等。例如，专利文献1揭示了在电子注入电极上设置氧化钼等无机氧化物层，以作为高效率的电子注入层。

[0004] 这种金属氧化物层通常是以真空蒸镀等需高真空度环境的工艺来制作，而执行这种工艺需要昂贵的制造设备及繁杂的操作。因此，需要一种在实施上较先前的无机氧化物层制作方法（即真空蒸镀等）更简便，且可获得在提高亮度及延长发光寿命等效果上与以先前方法制作的金属氧化物相同或更高于此的金属氧化物的方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种容易制造且发光特性及使用寿命特性佳的有机EL元件、其制造方法及制造其所用的材料。

[0006] 本发明者等人鉴于上述事实而进行了深入研究，意外发现如将金属氧化物配成溶液进行涂布，即可容易地制作能够提高有机EL元件的发光特性及使用寿命特性的金属氧化物层，从而完成了本发明。

[0007] 即，本发明提供了下述方案。

[0008] [1] 一种有机电致发光元件，其具有阳极、发光层、阴极、以及设置于所述阳极与所述发光层之间或所述发光层与所述阴极之间的金属氧化物层，所述金属氧化物层是将含金属氧化物及溶剂的溶液涂布于构成元件的其它层上而形成的层。

[0009] [2] 如[1]所述的有机电致发光元件，其中，所述金属氧化物层为空穴注入层，或者直接与所述发光层或空穴注入层接触而被设置。

[0010] [3] 如[1]或[2]所述的有机电致发光元件，其中，所述金属氧化物层的可见光透射率为50%以上。

[0011] [4] 如[1]～[3]中任一项所述的有机电致发光元件，其中，所述金属氧化物选自钼氧化物、钒氧化物、钨氧化物及它们的混合物中。

[0012] [5] 一种制造方法，其用以制造如[1]～[4]中任一项所述的有机电致发光元件，包括将所述溶液涂布于构成所述元件的其它层上的工序。

[0013] [6] 如[5]所述的制造方法，其中，所述涂布是以旋涂法、浇注法、毛细管涂布法或印刷法来进行的。

[0014] [7] 一种涂布液，其用来制作如[1]～[4]中任一项所述的有机电致发光元件中的

金属氧化物层,其含有金属氧化物及溶剂。

[0015] 本发明的有机 EL 元件可容易地设置高品质的无机氧化物层,因此容易制造,且发光特性及使用寿命特性良好,而适合用作作为背光灯的面状光源、平板显示器等装置。

具体实施方式

[0016] 本发明的有机 EL 元件具有阳极、发光层及阴极,还可以在上述阳极与上述发光层之间及 / 或上述发光层与上述阴极之间具有其它层,这些层中至少一层具有作为必要构成要素的金属氧化物层。

[0017] 构成上述金属氧化物层的金属氧化物的较佳例为钼氧化物、钒氧化物、钨氧化物及这些氧化物的混合物,其中特佳的是钼氧化物。钼氧化物中较佳的是三氧化钼 (MoO_3)。另外,钒氧化物中较佳的是五氧化二钒 (V_2O_5)。钨氧化物中较佳的是三氧化钨 (WO_3)。在以本发明中规定工序使 MoO_3 成膜时,虽然成膜后的金属氧化物层有时无法保持钼与氧的组成比,但即便如此本发明也可适用。另外,构成金属氧化物层的金属氧化物可为一种,也可为两种以上。

[0018] 上述金属氧化物层含有上述金属氧化物等,较佳是实质上由上述金属氧化物等形成。更具体而言,金属氧化物层以单层成膜时,构成层的物质总量中的金属氧化物所占比例较佳是 98wt% 以上,更佳是 99wt% 以上,再更佳是 99.9wt% 以上。

[0019] 上述金属氧化物层较佳是空穴注入层,或者与发光层或空穴注入层直接接触而配置。更具体而言,较佳是

[0020] (i) 与阳极及空穴传输层接触而配置

[0021] (ii) 与阳极及电子阻挡层接触而配置

[0022] (iii) 与空穴注入层及发光层接触而配置

[0023] (iv) 与空穴注入层及电子阻挡层接触而配置

[0024] (v) 与阳极及发光层接触而配置中的任一种。在采底部发光结构时,更佳的是 (i) 或 (ii),其中上述金属氧化物层通常起空穴注入层的作用。在采顶部发光结构时,更佳的是 (iii) 或 (iv),其中上述金属氧化物层通常起空穴传输层的作用。

[0025] 上述金属氧化物层的可见光透射率较佳是 50% 以上、100% 以下。通过具有 50% 以上、100% 以下的可见光透射率,可适用于透过上述金属氧化物层发光类型的有机 EL 元件。可见光透射率更佳是 70% 以上、100% 以下,由此从发光层更内部获取光,从而提高有机 EL 元件的发光效率。

[0026] 上述金属氧化物层的厚度并无特别限定,较佳是 10nm ~ 50nm。

[0027] 本发明的有机 EL 元件中,上述金属氧化物层是将含金属氧化物及溶剂的溶液涂布于构成元件的其它层上而形成的。

[0028] 上述溶剂可为水、有机溶剂及其混合物,较佳是水,特佳是超纯水。所谓超纯水是指 25℃ 下导电率为 $0.06 \mu\text{S} \cdot \text{cm}$ 以下的水。或者,上述溶剂也可以是水及有机溶剂的混合物,其含有作为有机溶剂的甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇等醇类。

[0029] 上述溶液中的金属氧化物浓度并无特别限定,可为 0.01wt% 至涂布温度下的饱和浓度,特佳是涂布温度下的饱和浓度。具体而言,例如可在溶剂中放入饱和量以上的金属氧

化物,再取走上清液或过滤除去沉淀,即可获得饱和浓度的溶液。

[0030] 上述溶液除了含有金属氧化物及溶剂外,也可含有其它成分。具体而言,可含有低分子有机化合物、高分子有机化合物等。

[0031] 上述溶液的涂布方法例如可以使用旋涂法、浇注法 (casting)、微凹版涂布法、凹版涂布法、棒 (bar) 涂法、辊涂法、线棒 (wire bar) 涂布法、浸涂法、狭缝涂布法、毛细管涂布法、喷涂法、喷嘴涂布法等涂布法,也可使用凹版印刷法、网版印刷法、柔性印刷法、胶版印刷法、反转印刷法、喷墨印刷法等印刷法。其中较佳的是旋涂法、浇注法、毛细管涂布法及印刷法。就容易形成图案的观点而言,更佳的是凹版印刷法、网版印刷法、柔性印刷法、胶版印刷法、反转印刷法、喷墨印刷法等印刷法。作为涂布对象的“构成元件的其它层”,可以是构成有机 EL 元件的任一层,可依据制造工序及所得有机 EL 元件的层叠结构适当选择。例如,可在设置于基板上的阳极或阴极层上进行涂布,得到与电极直接接触的金属氧化物层。或者,在基板上设置电极后,在电极上设置一层以上的发光层、电荷注入层、电荷传输层或电荷阻挡层等其它层,再于其上进行涂布,而得与该层直接接触的金属氧化物层。

[0032] 进行上述涂布后,可依需要进行自然干燥以使溶剂挥发、层固化等工序而得金属氧化物层。此固化操作可经加热处理而进行。具体而言,例如可于 80 ~ 150°C 下进行 1 ~ 20 分钟的加热处理。

[0033] 所层叠的金属氧化物层,可直接进行构成元件的其它层的层叠工序,或视需要对金属氧化物层进行 UV-O₃ 处理、固化后进行的加热处理、空气暴露等其它工序,之后再行构成元件的其它层的层叠工序,从而完成有机 EL 元件。

[0034] 上述 UV-O₃ 处理是以 1 ~ 100mW/cm² 的强度照射 5 秒 ~ 30 分钟的紫外光,于臭氧浓度 0.001 ~ 99% 的环境下进行处理。上述固化后进行的加热处理可于 50 ~ 350°C、1 ~ 120 分钟的条件下进行。上述空气暴露可于湿度 40 ~ 95%、温度 20 ~ 50°C 的空气中放置 1 ~ 20 天而进行。

[0035] 本发明的有机 EL 元件的层结构更具体地说明如下。

[0036] 本发明的有机 EL 元件除必需具有阳极、发光层及阴极外,还可在阳极与发光层之间及 / 或发光层与阴极之间具有其它层。

[0037] 设置于阴极与发光层之间的层例如为电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层等。当设置电子注入层及电子传输层两者时,靠近阴极的层为电子注入层,靠近发光层的层则为电子传输层。

[0038] 电子注入层具有提高来自阴极的电子注入效率的功能,电子传输层则具有改善从阴极、电子注入层或较靠近阴极的电子传输层向发光层的电子传输的功能。并且,当电子注入层或电子传输层具有阻碍空穴传输的功能时,其兼作空穴阻挡层。

[0039] 为判断是否有阻碍空穴传输的功能,例如可制作仅流通空穴电流的元件,由其电流值的减少来确认阻碍效果。

[0040] 设置于阳极与发光层之间的层例如为空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层等。当设置空穴注入层及空穴传输层两者时,靠近阳极的层为空穴注入层,靠近发光层的层为空穴传输层。

[0041] 空穴注入层具有提高来自阳极的空穴注入效率的功能,空穴传输层则有改善从阳极、空穴注入层或较靠近阳极的空穴传输层向发光层的空穴传输的功能。并且,当空穴注入

层或空穴传输层具有阻碍电子传输的功能时,其兼作电子阻挡层。

[0042] 为判断是否有阻碍电子传输的功能,例如可制作仅流通电子电流的元件,并由其电流值的减少来确认阻碍效果。

[0043] 在本发明的有机 EL 元件中,发光层通常设置一层,但并不限于此,也可设置两层以上,此时该两层以上的发光层可以直接接触而层叠,也可于层间设置本发明中所用的金属氧化物层等。

[0044] 另外,电子注入层及空穴注入层统称为电荷注入层,而电子传输层及空穴传输层则统称为电荷传输层。

[0045] 更具体而言,本发明的有机 EL 元件可具有下述层结构中的任一种:

[0046] a) 阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 阴极

[0047] b) 阳极 / 发光层 / 电子传输层 / 阴极

[0048] c) 阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 阴极

[0049] d) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 阴极

[0050] e) 阳极 / 发光层 / 电荷注入层 / 阴极

[0051] f) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 电荷注入层 / 阴极

[0052] g) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 阴极

[0053] h) 阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 电荷注入层 / 阴极

[0054] i) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电荷注入层 / 阴极

[0055] j) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 电荷传输层 / 阴极

[0056] k) 阳极 / 发光层 / 电子传输层 / 电荷注入层 / 阴极

[0057] l) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 电子传输层 / 电荷注入层 / 阴极

[0058] m) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电荷传输层 / 阴极

[0059] n) 阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 电荷注入层 / 阴极

[0060] o) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 电荷注入层 / 阴极

[0061] (此处,“/”表示以各层邻接而被层叠,以下相同)。

[0062] 在上述层结构的各例中,上述金属氧化物层设置为电荷注入层、空穴传输层、电子传输层及电荷注入层中的至少一层。

[0063] 再者,本发明的有机 EL 元件也可具有两层以上发光层。

[0064] 具有 2 层发光层的有机 EL 元件的具体例为具有

[0065] p) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 电荷注入层 / 电极 / 电荷注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 电荷注入层 / 阴极的层结构的有机 EL 元件。

[0066] 此外,有三层以上发光层的有机 EL 元件的具体例为,具有以电极 / 电荷注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 电荷注入层为一个重复单元(以下称“重复单元 A”)的

[0067] q) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 电荷注入层 / 重复单元 A / 重复单元 A... / 阴极

[0068] 这种含两层以上重复单元 A 的层结构的有机 EL 元件。

[0069] 在上述层结构 p 及 q 中,可视需要省略阳极、阴极、发光层以外的各层。

[0070] 其中,电极是通过施加电场而产生空穴及电子的层。构成电极的材料例如为氧化钒、氧化铟锡、氧化钼等。

[0071] 在上述层结构 p 及 q 的各例中,上述金属氧化物层设置为电荷注入层、空穴传输层及电极中的至少一层。

[0072] 本发明的有机 EL 元件还可具有基板,并在基板上配置上述各层。本发明的有机 EL 元件还可具有夹持上述各层而设置在基板相反侧的密封构件。具有基板及上述层结构的有机 EL 元件,通常在阳极侧具有基板,但本发明并不限于此,也可在阳极及阴极的任一侧具有基板。

[0073] 为使本发明的有机 EL 元件放出来自发光层的光,通常可使发光层任一侧的层全部透明。具体而言,例如对于具有基板/阳极/电荷注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电荷注入层/阴极/密封构件这种结构的有机 EL 元件,可以使基板、阳极、电荷注入层及空穴传输层全部透明,成为所谓的底部发光型元件,或者使电子传输层、电荷注入层、阴极及密封构件全部透明,成为所谓的顶部发光型元件。另外,对于具有基板/阴极/电荷注入层/电子传输层/发光层/空穴传输层/电荷注入层/阳极/密封构件这种结构的有机 EL 元件,可以使基板、阴极、电荷注入层及电子传输层全部透明,成为所谓的底部发光型元件,或者使空穴传输层、电荷注入层、阳极及密封构件全部透明,成为所谓的顶部发光型元件。此处所谓透明,较佳是指从发光层放出光的层为止的可见光透射率为 40%以上。对于要求在紫外区域或红外区域发光的元件,该区域的光透射率较佳是 40%以上。

[0074] 又为提高本发明的有机 EL 元件中与电极的密着性及从电极的电荷注入,还可与电极邻接设置上述电荷注入层或膜厚 2nm 以下的绝缘层,并且为了提高界面的密着性或防止混合等,也可在电荷传输层或发光层的界面插入较薄的缓冲层。

[0075] 层叠的各层的顺序、数目及各层的厚度,可以根据发光效率及元件使用寿命作适当设定。

[0076] 构成本发明的有机 EL 元件的各层的材料及形成方法更具体地说明如下。

[0077] < 基板 >

[0078] 构成本发明的有机 EL 元件的基板,只要是在形成电极、形成有机物层时不变化即可,例如为玻璃、塑料、高分子膜、硅基板、以及这些材料的层叠物等。上述基板可以是市售的,或可通过公知方法制造而得。

[0079] < 阳极 >

[0080] 本发明的有机 EL 元件的阳极如使用透明或半透明的电极,即可构成透过阳极发光的元件,所以较佳。该透明或半透明电极可使用导电率高的金属氧化物、金属硫化物或金属薄膜,较佳使用透射率高者,并根据所使用的有机层作适当选择。具体而言,例如可使用包含氧化铟、氧化锌、氧化锡、以及三者的复合物(即氧化铟锡 ITO 或氧化铟锌)等的导电玻璃制作的膜(NESA 等),或者金、铂、银、铜等,其中较佳的是 ITO、氧化铟锌、氧化锡。制作方法例如为真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、电镀法等。阳极也可使用聚苯胺或其衍生物、聚噻吩(polythiophene)或其衍生物等有机透明导电膜。

[0081] 阳极也可使用反射光的材料,其较佳是功函数 3.0eV 以上的金属、金属氧化物、金属硫化物。

[0082] 阳极的膜厚可依照光透射性及导电率作适当选择,例如为 10nm ~ 10 μ m,较佳的

是 20nm ~ 1 μm, 更佳的是 50nm ~ 500nm。

[0083] < 空穴注入层 >

[0084] 空穴注入层可设置于阳极与空穴传输层之间, 或阳极与发光层之间。在本发明的较佳形态中, 可以使用上述金属氧化物层作为空穴注入层。

[0085] 在本发明的有机 EL 元件中, 当上述金属氧化物层作为空穴注入层以外的层时, 形成空穴注入层的材料例如为苯基胺系、星爆型 (starburst) 胺系、酞菁系, 氧化钒、氧化钽、氧化铌、氧化钨、氧化钼、氧化钨、氧化铝等氧化物, 非晶碳、聚苯胺、聚噻吩衍生物等。

[0086] < 空穴传输层 >

[0087] 空穴传输层可以使用上述金属氧化物层, 除此之外构成空穴传输层的材料例如有: 聚乙烯基咪唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、在支链或主链具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物、吡啶啉衍生物、芳基胺衍生物、芪衍生物 (stilbene derivatives)、三苯基二胺衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚芳基胺或其衍生物、聚吡咯或其衍生物、聚(对亚苯基亚乙烯基) 或其衍生物或者聚(2,5-亚噻吩基亚乙烯基) (Poly(2,5-thienylene vinylene)) 或其衍生物等。

[0088] 其中, 空穴传输层所使用的空穴传输材料较佳是聚乙烯基咪唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、在支链或主链具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚芳基胺或其衍生物、聚(对亚苯基亚乙烯基) 或其衍生物或者聚(2,5-亚噻吩基亚乙烯基) 或其衍生物等高分子空穴传输材料, 更佳的是聚乙烯基咪唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、在支链或主链具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物。在使用低分子空穴传输材料时, 较佳的是将其分散于高分子粘合剂中而使用。

[0089] 空穴传输层的成膜方法并无限制, 在使用低分子空穴传输材料时, 例如可利用其与高分子粘合剂的混合溶液而成膜的方法。另外, 在使用高分子空穴传输材料时, 例如可利用溶液成膜的方法。

[0090] 利用溶液成膜时所使用的溶剂只要可溶解空穴传输材料即可, 并无特别限制。该溶剂的例子有: 氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等氯系溶剂, 四氢呋喃等醚系溶剂, 甲苯、二甲苯等芳香烃系溶剂, 丙酮、甲乙酮等酮系溶剂, 乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纤剂乙酸酯等酯系溶剂。

[0091] 利用溶液成膜的方法的例子有: 使用溶液的旋涂法、浇注法、微凹版涂布法、凹版涂布法、棒涂法、辊涂法、线棒涂布法、浸涂法、狭缝涂布法、毛细管涂布法、喷涂法、喷嘴涂布法等涂布法, 以及凹版印刷法、网版印刷法、柔性印刷法、胶版印刷法、反转印刷法、喷墨印刷法等印刷法, 等等涂布法。就容易形成图案的观点而言, 较佳的是凹版印刷法、网版印刷法、柔性印刷法、胶版印刷法、反转印刷法及喷墨印刷法等印刷法。

[0092] 混合用高分子粘合剂较佳是对电荷传输阻碍极小者, 且适合使用对可见光的吸收不强。该高分子粘合剂的例子有聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚硅氧烷等。

[0093] 空穴传输层的膜厚的最佳值随使用材料不同而异, 以使驱动电压及发光效率成为适度值为目标作选择即可, 但至少必须是不产生针孔 (pinhole) 的厚度, 若过厚则元件的驱动电压变高而欠佳。因此, 空穴传输层的膜厚例如为 1nm ~ 1 μm, 较佳的是 2nm ~ 500nm, 更佳的是 5nm ~ 200nm。

[0094] < 发光层 >

[0095] 本发明中发光层较佳是有机发光层,通常含有主要发出荧光或磷光的有机物(低分子化合物及高分子化合物)。另外,也可含有掺杂材料。形成可在本发明中使用的发光层的材料有以下的发光性材料。

[0096] 色素系材料

[0097] 色素类材料例如为环五胺(Cyclopentamine)或其衍生物、四苯基丁二烯或其衍生物、三苯基胺或其衍生物、噁二唑(oxadiazole)或其衍生物、吡唑并喹啉(pyrazoloquinoline)或其衍生物、二苯乙烯基苯或其衍生物、二苯乙烯基芳烃(distyrylarylene)或其衍生物、吡咯(pyrrole)或其衍生物、噻吩环化合物(thiophene ring compounds)、吡啶环化合物(pyridine ring compounds)、紫环酮(perinone)或其衍生物、茈(perylene)或其衍生物、寡聚噻吩(oligothiophene)或其衍生物、三延胡索酰胺(トリフマニルアミン)或其衍生物、噁二唑二聚物、吡唑啉二聚物(pyrazolinedimer)、喹吡啶酮或其衍生物、香豆素或其衍生物、红荧烯(rubrene)或其衍生物、斯夸琳(squalium)或其衍生物、卟啉或其衍生物、苯乙烯系色素、并四苯(tetracene)或其衍生物、吡唑酮(pyrazolone)或其衍生物、十环烯(decacyclene)、吩噻嗪酮(phenoxazone)等。

[0098] 金属络合物系材料

[0099] 金属络合物系材料例如可列举:铱络合物及铂络合物等具有自三重激发态的发光金属络合物、羟基喹啉铝络合物(alumi-quinolinol complex)、苯并羟基喹啉铍络合物(beryllium-benzoquinolinol complex)、苯并噁唑基锌络合物、苯并噻唑基锌络合物、偶氮甲基锌络合物、卟啉锌络合物、钕络合物等;进而可列举:中心金属具有铝(Al)、锌(Zn)、铍(Be)等或铽(Tb)、铕(Eu)、镝(Dy)等稀土金属,配位基具有噁二唑、噻二唑(thiadiazole)、苯基吡啶、苯基苯并咪唑、喹啉结构等的金属络合物等。

[0100] 高分子系材料

[0101] 高分子系材料可列举:聚对亚苯基亚乙烯基或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚对亚苯基(poly(paraphenylene))或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、聚乙炔或其衍生物、聚茈或其衍生物、聚乙烯基咪唑或其衍生物、以及将上述色素系材料或金属络合物系材料高分子化而成的高分子系材料等。

[0102] 上述发光性材料中,发出蓝色光的材料例如可列举:二苯乙烯基芳烃衍生物、噁二唑衍生物以及它们的聚合物,聚乙烯基咪唑衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚茈衍生物等。其中,较好的是高分子材料的聚乙烯基咪唑衍生物、聚对亚苯基衍生物或聚茈衍生物等。

[0103] 另外,发出绿色光的材料例如可列举:喹吡啶酮衍生物、香豆素衍生物以及它们的聚合物,聚对亚苯基亚乙烯基衍生物、聚茈衍生物等。其中,较好的是高分子材料的聚对亚苯基亚乙烯基衍生物、聚茈衍生物等。

[0104] 另外,发出红色光的材料例如可列举:香豆素衍生物、噻吩环化合物以及它们的聚合物,聚对亚苯基亚乙烯基衍生物、聚噻吩衍生物、聚茈衍生物等。其中,较好的是高分子材料的聚对亚苯基亚乙烯基衍生物、聚噻吩衍生物、聚茈衍生物等。

[0105] 掺杂材料

[0106] 为了使发光层的发光效率提高或改变发光波长等目的,可添加掺杂剂。此掺杂剂之例为:茈衍生物、香豆素衍生物、红荧烯衍生物(rubrenederivatives)、喹吡啶

酮衍生物、斯夸琳衍生物 (squalium derivatives)、卟啉衍生物、苯乙烯系色素、并四苯衍生物 (tetracene derivatives)、吡唑酮衍生物 (pyrazolone derivatives)、十环烯 (decacyclene)、吩噁嗪酮 (phenoxazone) 等。另外,此种发光层的厚度通常约 2 ~ 200nm。

[0107] < 发光层的成膜方法 >

[0108] 含有机物的发光层的成膜方法,可以使用在基体上或上方涂布含发光材料的溶液的方法、真空蒸镀法、转印法等。用于溶液成膜法的溶剂的具体例有,与以上述溶液形成空穴传输层时使空穴传输材料溶解的溶剂相同的溶剂。

[0109] 在基体上或上方涂布含发光材料的溶液的方法例如为:旋涂法、浇注法、微凹版涂布法、凹版涂布法、棒涂法、辊涂法、线棒涂布法、浸涂法、狭缝涂布法、毛细管涂布法、喷涂法、喷嘴涂布法等涂布法,以及凹版印刷法、网版印刷法、柔性印刷法、胶版印刷法、反转印刷法、喷墨印刷法等印刷法。就容易形成图案及容易区分多种颜色的观点而言,较佳的是凹版印刷法、网版印刷法、柔性印刷法、胶版印刷法、反转印刷法、喷墨印刷法等印刷法。并且,在使用升华性低分子化合物时,可以使用真空蒸镀法。再者,利用激光进行转印或热转印,由此仅在所需位置形成发光层的方法也可使用。

[0110] < 电子传输层 >

[0111] 电子传输层可使用上述金属氧化物层,在除此之外的情况下作为构成电子传输层的材料可以使用公知的材料,例如有噁二唑衍生物、蒽醌二甲烷或其衍生物、苯醌或其衍生物、萘醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物、四氰基蒽醌二甲烷或其衍生物、芴酮衍生物、二苯基二氰基亚乙基或其衍生物、联对苯醌或其衍生物、或者 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物、聚喹啉或其衍生物、聚喹啉或其衍生物、聚芴或其衍生物等。

[0112] 上述化合物中较佳的是噁二唑衍生物、苯醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物或者 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物、聚喹啉或其衍生物、聚喹啉或其衍生物、聚芴或其衍生物,更佳的是 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、苯醌、蒽醌、三(8-羟基喹啉)铝、聚喹啉。

[0113] 电子传输层的成膜法并无特别限制,使用低分子电子传输材料时例如可用粉末真空蒸镀法或者以溶液或熔融状态成膜的方法,使用高分子电子传输材料时例如可用以溶液或熔融状态成膜的方法。在以溶液或熔融状态成膜时,也可并用高分子粘合剂。以溶液形成电子传输层的方法,例如有与上述以溶液形成空穴传输层的方法相同的成膜法。

[0114] 电子传输层的膜厚的最适值因其材料不同而异,以使驱动电压及发光效率成为适度值为目标作选择即可,但至少必须是不产生针孔的厚度,若过厚则元件的驱动电压变高而欠佳。因此,电子传输层的膜厚例如为 1nm ~ 1 μm,较佳的是 2nm ~ 500nm,更佳的是 5nm ~ 200nm。

[0115] < 电子注入层 >

[0116] 电子注入层设置于电子传输层与阴极之间,或者发光层与阴极之间。电子注入层可使用上述金属氧化物层,在除此之外的情况下,作为电子注入层依照发光层的种类,可举出碱金属或碱土金属,或者含有一种以上的上述金属的合金,或者上述金属的氧化物、卤化物及碳氧化物,或者上述物质的混合物等。碱金属及其氧化物、卤化物、碳氧化物的示例包括:锂、钠、钾、铷、铯、氧化锂、氟化锂、氧化钠、氟化钠、氧化钾、氟化钾、氧化铷、氟化铷、氧化铯、氟化铯、碳酸锂等。另外,碱土金属及其氧化物、卤化物、碳氧化物的示例包括:镁、钙、

钡、锶、氧化镁、氟化镁、氧化钙、氟化钙、氧化钡、氟化钡、氧化锶、氟化锶、碳酸镁等。电子注入层也可作为两层以上的层叠物，其具体例为 LiF/Ca 等。电子注入层可以蒸镀法、溅射法、印刷法等方法形成。电子注入层的膜厚较佳的是 1nm ~ 1 μm 左右。

[0117] < 阴极材料 >

[0118] 本发明的有机 EL 元件中使用的阴极材料，较佳是功函数小且容易向发光层注入电子的材料及 / 或导电率高的材料及 / 或可见光反射率高的材料。金属中可以使用碱金属或碱土金属、过渡金属或 III-A 族金属。例如可使用锂、钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡、铝、铟、钒、锌、钇、铪、铈、钐、铊、镱、镱等金属，或者上述金属中两种以上的合金，或者上述金属及合金中的一种以上与金、银、铂、铜、锰、钛、钴、镍、钨、锡中的一种以上的合金，或者石墨或石墨层间化合物等。合金的示例为镁银合金、镁钨合金、镁铝合金、钨银合金、锂铝合金、锂镁合金、锂钨合金、钙铝合金等。另外，可使用透明导电性电极作为阴极，例如可使用导电性金属氧化物或导电性有机物等。导电性金属氧化物的具体例为，氧化铟、氧化锌、氧化锡、以及这些氧化物的复合物（即氧化铟锡 ITO 或氧化铟锌 IZO），导电性有机物例如可使用聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物等有机透明导电膜。另外，阴极也可作为两层以上的层叠结构。另外，电子注入层有时也用作阴极。

[0119] 阴极的膜厚可依照导电率及耐久性作适当选择，例如为 10nm ~ 10 μm，较佳 20nm ~ 1 μm，更佳 50nm ~ 500nm。

[0120] 阴极的制作方法可以使用真空蒸镀法、溅射法、压接金属薄膜的层压法等。

[0121] < 绝缘层 >

[0122] 本发明的有机 EL 元件可任意具有膜厚 2nm 以下的绝缘层，以使电荷注入更为容易。上述绝缘层的材料例如为金属氟化物、金属氧化物、有机绝缘材料等。设有膜厚 2nm 以下的绝缘层的有机 EL 元件，例如是设有与阴极邻接的膜厚 2nm 以下绝缘层的元件，或设有与阳极邻接的膜厚 2nm 以下绝缘层的元件。

[0123] 本发明的有机 EL 元件可用作面光源、分段显示装置、点矩阵 (dotmatrix) 显示装置、液晶显示装置的背光灯等。

[0124] 如欲使用本发明的有机 EL 元件获得面状发光，则使面状的阳极与阴极重合配置即可。并且，为了获得图案状发光，有如下方法：在上述面状发光元件的表面设置设有图案状窗口的掩模、使非发光部的有机物层形成极厚而使其实质上不发光、使阳极或阴极的任一者或两者形成为图案状等方法。利用上述任一方法形成图案，并以可独立开 / 关的方式配置几个电极，即可获得能够显示数字、文字、简单符号等的分段显示元件。再者，为了制成点矩阵元件，使阳极与阴极均形成条状并正交配置即可。利用分别涂布多种发光颜色不同的发光材料的方式，或者使用彩色滤光片或荧光转换滤光片的方式，可进行部分色显示、多色显示等。点矩阵元件可以被动方式驱动，也可与 TFT 等组合而以主动方式驱动。这些显示元件可用作计算机、电视、行动终端机、行动电话、汽车导航、摄影机的取景器 (view finder) 等的显示装置。

[0125] 再者，上述面状发光元件为自发光薄型元件，较佳用作液晶显示装置的背光灯用面状光源，或面状的照明用光源。若使用挠性基板，则也可用作曲面状光源或显示装置。

[0126] 实施例

[0127] 以下将以实施例及比较例对本发明作更详细的说明，但本发明并不限于此。

[0128] < 实施例 1 >

[0129] (1-1 : 涂布液的制备)

[0130] 在超纯水 (比电阻值 $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上) 中添加 MoO_3 粉末 (Aldrich 公司制、纯度 99.99%) 在 23°C 下达饱和量以上, 除去沉淀后即得涂布液。

[0131] (1-2 : 电子阻挡层材料的制备)

[0132] 在具备搅拌桨、挡板、可调整长度的氮气导入管、冷却管及温度计的可分离式烧瓶中, 装入 158.29 重量份的 2,7- 双 (1,3,2- 二氧环戊硼烷 -2- 基) -9,9- 二辛基芴、136.11 重量份的双 (4- 溴苯基) -4-(1- 甲基丙基) 苯胺、27 重量份的三辛基甲基氯化铵 (Henkel 公司制的 Aliquat 336) 及 1800 重量份的甲苯, 一面用氮气导入管导入氮气, 一面于搅拌下升温至 90°C 。添加 0.066 重量份的乙酸钡 (II) 及 0.45 重量份的三 (邻甲苯基) 膦之后, 以 1 个小时滴加 573 重量份的 17.5% 碳酸钠水溶液。滴加结束后, 将氮气导入管抽离液面, 于回流下保温 7 个小时, 然后添加 3.6 重量份的苯基硼酸, 于回流下保温 14 个小时, 之后冷却至室温。除去反应液水层后, 使用甲苯稀释反应液油层, 再利用 3% 乙酸水溶液、离子交换水进行清洗。向分液油层添加 13 重量份的 N,N- 二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物, 并搅拌 4 小时, 然后使其通过活性氧化铝与硅胶的混合柱, 并使甲苯通过柱而清洗柱。混合滤液及洗液后, 滴加甲醇使聚合物沉淀。过滤所得的聚合物沉淀, 再使用甲醇清洗沉淀, 然后以真空干燥机干燥聚合物, 得到 192 重量份的聚合物。以下将得到的聚合物称为高分子化合物 1。通过 GPC 分析法求出高分子化合物 1 的聚苯乙烯换算重均分子量及数均分子量, 聚苯乙烯换算重均分子量为 3.7×10^5 , 数均分子量为 8.9×10^4 。

[0133] (GPC 分析法)

[0134] 聚苯乙烯换算重均分子量及数均分子量是利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 求出的, GPC 校正曲线使用 Polymer Laboratories 公司制造的标准聚苯乙烯制作。待测聚合物以浓度约 0.02wt% 溶解于四氢呋喃中, 再向 GPC 装置中注入 $10\ \mu\text{L}$ 所得溶液。

[0135] GPC 装置使用岛津制作所制 LC-10ADvp, 柱使用两根串联连接的 Polymer Laboratories 公司制造的 PLgel $10\ \mu\text{m}$ MIXED-B 柱 ($300 \times 7.5\text{mm}$), 作为移动相 (mobile phase), 将四氢呋喃于 25°C 下以 $1.0\text{mL}/\text{min}$ 的流速流动。检测器使用 UV 检测器, 测定 228nm 处的吸光度。

[0136] (1-3 : 有机 EL 元件的制作 : MoO_3 层)

[0137] 基板使用表面经 ITO 薄膜图案化的玻璃基板, 以旋涂法于该 ITO 薄膜上涂布上述 (1-1) 所得的涂布液。基板的转速为 500rpm, 涂布时间为 30 秒钟。使涂膜自然干燥后, 使用浸有纯水或丙酮的棉棒擦拭除去取出电极部及密封区域的涂膜, 并使用加热板, 以 120°C 于空气中对其进行 10 分钟的加热处理, 冷却至室温即得固化的 MoO_3 层。目视观察所得的层并加以评价, 结果具有与下述比较例 1 同等的均匀膜质。

[0138] (1-4 : 有机 EL 元件的制作 : 其它层的制作及密封)

[0139] 其次, 在所得的 MoO_3 层上, 以旋涂法使上述 (1-2) 获得的电子阻挡层材料成膜, 形成膜厚 20nm 的电子阻挡层。接着除去在取出电极部及密封区域成膜的电子阻挡层, 再以加热板于 200°C 下烘烤 20 分钟。

[0140] 其后, 以旋涂法使高分子发光有机材料 (RP158, Sumation 公司制造) 在电子阻挡层上成膜, 形成膜厚 90nm 的发光层, 再除去在取出电极部及密封区域成膜的发光层。

[0141] 此后直到密封为止的工艺皆于真空或氮气中进行,以使工艺中的元件不致曝露于空气中。

[0142] 在真空加热室中,在基板温度约 100℃ 下对基板加热 60 分钟。然后将基板移至蒸镀腔室中,在发光层面上对准阴极掩模,以使在发光部及取出电极部以成膜方式形成阴极。进而,一面使掩模与基板旋转一面蒸镀阴极。阴极蒸镀是以电阻加热法加热钡金属,以约 0.2nm/s 的蒸镀速度蒸镀 5nm 的膜厚,再在该膜上使用电子束蒸镀法,以约 0.2nm/s 的蒸镀速度蒸镀膜厚 150nm 的铝而进行的。

[0143] 然后,将基板与预先在周边涂布有 UV 固化树脂的密封玻璃贴合,在真空中保持后恢复至大气压,再照射紫外光进行固定,制得发光区域 2×2mm 的有机 EL 元件。所得的有机 EL 元件具有玻璃基板 /ITO 膜 /MoO₃ 层 / 电子阻挡层 / 发光层 / 钡层 / 铝层 / 密封玻璃的层结构。

[0144] (1-5 :有机 EL 元件的评价)

[0145] 对制得的元件通电,将发光 10cd/m² 时的电压记录为发光开始电压。又,以亮度 2000cd/m² 的方式通电,测定发光效率的最大值及亮度半衰期,其结果请见表 1。与下述比较例 1 相比,可知其发光效率很高,且发光开始电压较低。

[0146] < 实施例 2 >

[0147] 除了在使 MoO₃ 层成膜时采用浇注法(将涂布液 0.5 吸入至注射器中,并使其在发光区域上流延而进行涂布)代替旋涂法之外,与实施例 1 的(1-1)~(1-3)相同的操作获得固化的 MoO₃ 层。目视观察所得的层并加以评价,结果具有与下述比较例 1 同等的均匀膜质。

[0148] 接着,进行与实施例 1 的(1-4)~(1-5)相同的操作,制作有机 EL 元件并加以评价,其结果请见表 1。与下述比较例 1 相比,可知其发光效率高、发光开始电压低且寿命很长。

[0149] < 比较例 1 >(利用真空蒸镀法于玻璃基板上蒸镀 MoO₃)

[0150] 基板使用与实施例 1 相同的基板,即使用表面经 ITO 薄膜图案化的玻璃基板,并按照下述工序,以真空蒸镀法于该 ITO 薄膜上蒸镀膜厚 10nm 的 MoO₃ 层。

[0151] 使用蒸镀掩模覆盖玻璃基板的具有 ITO 薄膜的一面的一部分,并在蒸镀腔室内使用基板座进行安装。

[0152] 将 MoO₃ 粉末(Aldrich 公司制,纯度 99.99%)装入箱式的升华物用钨盘中,盖上不使材料飞散的开孔的盖子,并设置于蒸镀腔室内。

[0153] 使蒸镀腔室内的真空度为 3×10⁻⁵Pa 以下,使用电阻加热法缓缓加热 MoO₃ 使其充分脱气后用以蒸镀,蒸镀时的真空度为 9×10⁻⁵Pa 以下。膜厚及蒸镀速度是以水晶振子进行实时监控。当 MoO₃ 的蒸镀速度约 0.28nm/s 时打开主挡板,开始在基板成膜。在蒸镀时使基板旋转,以使膜厚变得均匀。将蒸镀速度控制为上述速度进行约 36 秒钟的成膜,得到设有膜厚约 10nm 蒸镀膜的基板。目视观察所得的层并加以评价,结果具有均匀膜质。

[0154] 对所得基板进一步进行与实施例 1 的(1-4)及(1-5)相同的操作,制作有机 EL 元件并加以评价,其结果请见表 1。

[0155] 【表 1】

[0156]

	发光效率 (lm/W)	发光开始电压 (V ;10cd/m ² 下)	亮度半衰期 (小时 ;2000cd/m ² 下)
实施例 1	1.14	3.56	194
实施例 2	0.54	3.98	242
比较例 1	0.52	4.30	209