



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103460805 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201280017022. 8

H01L 51/50(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 09

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2011-080910 2011. 03. 31 JP

US 2006/0220534 A1, 2006. 10. 05,

US 2006/0220534 A1, 2006. 10. 05,

CN 1947469 A, 2007. 04. 11,

CN 101055923 A, 2007. 10. 17,

US 2006/0240277 A1, 2006. 10. 26,

WO 2011/010696 A1, 2011. 01. 27,

JP 特开 2007-179933 A, 2007. 07. 12,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/056143 2012. 03. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/132842 JA 2012. 10. 04

审查员 汪红姣

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 井出伸弘 伊藤宜弘 辻博也

铃鹿裕子

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 谭邦会

(51) Int. Cl.

H05B 33/12(2006. 01)

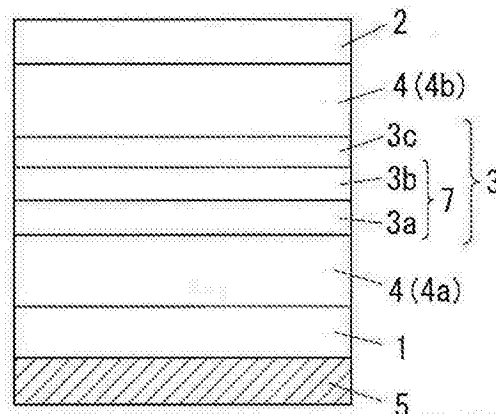
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

有机电致发光元件

(57) 摘要

提供一种在长期耐久性和寿命的特性方面优良的有机电致发光元件。该有机电致发光元件具有以下结构,其中由中间层3形成的多个发光层4插入正极1和负极2之间。中间层3具有混合层3a、第一层3b和空穴注入层3c,这些层按此顺序从正极1至负极2形成,混合层3a含有供电子物质和传输电子的有机材料,并且第一层3b由电子传输材料制成。第一层3b的厚度为0.2至2.0nm的范围。空穴注入层3c由接受电子的有机材料组成。



1. 一种有机电致发光元件,其具有以下结构,其中通过中间层形成的多个发光层插入正极和负极之间,

其中:

所述中间层具有混合层、第一层和空穴注入层,这些层按此顺序从所述正极至所述负极形成,所述混合层含有供电子物质和传输电子的有机材料,并且所述第一层由传输电子的有机材料制成;

所述第一层的厚度在 0.2 至 20nm 的范围;

所述空穴注入层由接受电子的有机材料组成;

所述供电子物质包括金属锂;

所述混合层是金属锂和所述传输电子的有机材料的混合膜;和

所述混合膜通过真空蒸发器由共气相沉积形成。

2. 权利要求 1 的有机电致发光元件,其中

所述接受电子的有机材料是 1, 4, 5, 8, 9, 11- 六氮杂苯并菲 - 六腈。

3. 权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件,其还包括由插入所述正极和所述混合层之间的传输电子的有机材料制成的第二层,

其中在所述混合层中含有的传输电子的有机材料,形成第一层的传输电子的有机材料和形成第二层的传输电子的有机材料是相同的材料。

4. 一种有机电致发光元件,其具有以下结构,其中通过中间层形成的多个发光层插入正极和负极之间,

其中:

所述中间层具有电子注入层和空穴注入层,这些层按此顺序从正极至负极形成;

所述电子注入层含有供电子物质和传输电子的有机材料;

所述电子注入层包含第二层、混合层和第一层,这些层按此顺序从正极至负极形成,所述第二层由所述传输电子的有机材料形成,所述混合层包含所述供电子物质和所述传输电子的有机材料,和所述第一层由所述电子传输的有机材料形成;

所述供电子物质包括金属锂;

所述混合层是金属锂和传输电子的有机材料的混合膜;和

所述混合膜通过真空蒸发器由共气相沉积形成;并且

当所述供电子物质和所述传输电子的有机材料的含量分别设为 C1 和 C2 时,对于所述中间层,朝向中心区的 C1/C2 的值比分别邻近正极和负极的位于末端部的 C1/C2 的值更大。

有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光元件,其可用于照明应用的光源、液晶显示器、平板显示器等的背光。

背景技术

[0002] 有机发光元件(所谓的有机电致发光元件)的已知实例是具有作为正极的透明电极、传输空穴层、发光层(有机发光层)、电子注入层和作为负极的电极的元件,这些电极按此顺序在透明衬底的表面上堆叠。当在正极和负极之间施加电压时,通过电子注入层注入发光层的电子和通过传输空穴层注入发光层的空穴彼此再结合,该再结合在发光层中发光,发光层中产生的光透过透明电极和透明衬底向外传播。

[0003] 该有机电致发光元件的特征,例如在于它是自发光的,并且该元件显示相对高效率的发光特性,并且使得可发射各种色调的光。特别地,非常期望可将它们用作显示装置,例如平板显示器中的光发射器,或用作光源,例如液晶显示器和照明设备的背光,并且它们中的一些已经可商购。

[0004] 该有机电致发光元件在亮度和寿命之间存在取舍(trade off)。因此,正在进行对有机电致发光元件的深入开发,即便在光的亮度增加以获得更明亮图像和/或获得更亮的光时,该有机电致发光元件也应保持其寿命不受影响。特别地,已提出一种有机电致发光元件,其中多个发光层插入正极和负极之间,并且所述发光层被电连接(参见例如专利文件1-6)。

[0005] 图4显示该有机电致发光元件结构的实例。在作为正极1的电极和作为负极2的电极之间形成多个发光层4a和4b。多个发光层4a和4b堆叠,使得中间层3插入相邻的发光层4a和4b之间。将该层合结构设置在透明衬底5的表面上。正极1形成为透光电极,而负极2形成为反射光电极。在发光层4a和4b的两侧上形成的电子注入层和传输空穴层未示于图4中。

[0006] 在该构造中,中间层3被插入多个发光层4a和4b之间,以便其彼此可以电连接。当在正极和负极之间施加电压时,多个发光层4a和4b同时发光,犹如它们彼此被串联连接。因为在该情况下,从有机电致发光元件发射的光是从各发光层4a和4b发射的光的总和。因此,当提供恒定电流时,该有机电致发光元件中的亮度比常规的有机电致发光元件中的亮度更高。因此,可以解决亮度和寿命之间的取舍问题。

[0007] 中间层3的已知常用构造的实例包括例如(1)BCP:Cs/V₂O₅、(2)BCP:Cs/NPD:V₂O₅、(3)Li络合物和Al的原位反应产物、(4)Alq:Li/ITO/传输空穴材料、(5)混合的金属-有机层、(6)碱金属氧化物和碱土金属氧化物、(7)N-掺杂层/金属氧化物层/P-掺杂层的层合体等。在上式中,符号“:”是指两种材料的混合物,而符号“/”是指前者 and 后者两种组分的层合体。

[0008] 现有技术文件

[0009] 专利文献

- [0010] 专利文件 1 :JP2003-272860A
[0011] 专利文件 2 :JP2005-135600A
[0012] 专利文件 3 :JP2006-332048A
[0013] 专利文件 4 :JP2006-173550A
[0014] 专利文件 5 :JP2006-49393A
[0015] 专利文件 6 :JP2004-281371A

发明内容

[0016] 本发明要解决的问题

[0017] 然而,如上所述,分隔多个发光层的中间层的安装可能引起操作电压增大和不希望的电压增大,并且还可能导致缺陷,例如因膜品质劣化所致的短路。

[0018] 特别地,在类型(1)的中间层的情况下,存在因 V_2O_5 层的品质差所致的短路导致的缺陷的顾虑。

[0019] 此外,在类型(2)的情况下,可能的问题为由两个层之间的副反应导致的电压增大。例如,据报道,路易斯酸分子与电子传输材料反应,并且碱金属与作为路易斯碱的传输空穴材料反应,引起操作电压增大(参见“Multiphoton organic EL devices for illumination,”meeting of Research Group on Electrical and Electronic Properties of Polymer and Organics, Society of Polymer Science, 2005年12月9日)。

[0020] 还有,在类型(3)的情况下,有时存在的问题是用于获得原位反应产物的Li络合物的有机配体组分对元件特性发挥不利影响。

[0021] 还有,在类型(4)的情况下,从作为中间层的ITO向传输空穴材料注入空穴并非始终有利,这有时引起操作电压和元件特性的问题。此外,因为ITO的比电阻较小,电荷可能在ITO表面上迁移至不期待发射的位置,引起从并非期待的发光区域的发光。

[0022] 另外,在类型(5)的情况下,因为中间层通过混合有机物质与包括金属化合物如金属氧化物的金属来制备,所以中间层的热稳定性劣化,因此尤其在施加大电流时中间层降解已有顾虑。

[0023] 另外,在类型(6)的情况下,含有碱金属或碱土金属的金属氧化物的中间层的性能不完全足够好。因此,实际上需要使用除含有碱金属或碱土金属的金属氧化物之外的一层物质,当其层合时,会使得中间层的结构更加复杂,并使得难以制造该层。

[0024] 在类型(7)的情况下,公开了形成用于防止金属氧化物扩散的层,以防止中间层内的P和N掺杂物互相扩散。然而,就OLED设计的观点而言,仅由金属氧化物制成的层作为中间层的安装等同于添加折射率高于OLED中主要有机物质的组分。在该情况下,在中间区域形成折射率的不连续性大(差异为0.2或更大),就光学观点而言,这将会引起因折射率差异所致的光学干涉增大,并因此使得难以设计光学器件。因此,该系统从发射特性,例如发光效率而言是不理想的。

[0025] 此外,在类型(1)和(4)的情况下,尤其当有机电致发光装置为大面积装置时,存在中间层周围的缺陷可能被构成中间层的膜内的应力放大的可能性。

[0026] 如上所述,具有通过中间层层合的多个发光层的有机电致发光元件存在各种问题,例如耐久性和寿命,并且,目前对于克服这些问题的中间层存在需求。

[0027] 鉴于上述问题,本发明旨在提供一种有机电致发光元件,其具有改进的中间层,因此在长期耐久性和寿命的特性方面优良。

[0028] 解决该方法

[0029] 根据本发明的有机电致发光元件是结构为通过中间层形成的多个发光层插入正极和负极之间的有机电致发光元件。中间层具有混合层、第一层和空穴注入层,这些层按此顺序从正极至负极形成。混合层含有供电子物质和传输电子的有机材料。第一层由传输电子的有机材料制成。第一层的厚度在 0.2-20nm 的范围;并且空穴注入层由接受电子的有机材料构成。

[0030] 该接受电子的有机材料优选为 1,4,5,8,9,11-六氮杂苯并菲-六腈(1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile)。

[0031] 所述有机电致发光元件还优选包括第二层,其由形成于正极和混合层之间的传输电子的有机材料制成。在混合层中含有传输电子的有机材料,并且形成第一层的传输电子的有机材料和形成第二层的传输电子的有机材料为相同的材料。

[0032] 另外,根据本发明的有机电致发光元件是结构为通过中间层形成的多个发光层插入正极和负极之间的有机电致发光元件。中间层具有电子注入层和空穴注入层,这些层按此顺序从正极至负极形成。电子注入层含有供电子物质和传输电子的有机材料。当供电子物质和传输电子的有机材料的含量分别设为 C1 和 C2 时,对于中间层,靠近中心区的 C1/C2 的值比分别邻近正极和负极的端部的值更大。

[0033] 发明的有益技术效果

[0034] 根据本发明,可抑制含有供电子物质和传输电子的有机材料的混合层与空穴注入层直接反应,并且抑制混合层和空穴注入层之间界面的混合和在操作期间层间材料的扩散。因此,可获得在长期耐久性和寿命的特性方面性能优良的有机电致发光元件。

附图说明

[0035] 图 1 所示为本发明的一个实施方案中的有机电致发光元件的层结构的示意性剖视图。

[0036] 图 2 所示为本发明的另一个实施方案中的有机电致发光元件的层结构的示意性剖视图。

[0037] 图 3(a) 和 3(b) 所示为一个实施例中制备的有机电致发光元件的示意性构造。图 3(a) 为俯视图,而图 3(b) 为沿图 3(a) 中 A-A' 线截取的剖视图。

[0038] 图 4 所示为常规有机电致发光元件的一个实例的所示层结构的示意性剖视图。

具体实施方式

[0039] 以下将描述本发明的有利实施方案。

[0040] 图 1 显示根据本发明的有机电致发光元件的层结构,其中发光层(也称为有机发光层)4 和中间层 3 形成于作为正极 1 的电极和作为负极 2 的电极之间。发光层 4 包括多个发光层 4a 和 4b,所述多个发光层 4a 和 4b 以正极 1 和负极 2 堆叠的方向堆叠,并且中间层 3 插入相邻的发光层 4a 和 4b 之间。另外,一个电极(图 1 中的正极 1)设置在透明衬底 5 的表面上。在该实施方案中,正极 1 形成透光电极,而负极 2 形成反光电极。

[0041] 虽然在图 1 所示的实施方案中,两个发光层 4a 和 4b 通过中间层 3 形成为发光层 4,但可堆叠一个或多个额外的发光层 4,同时在其间插入一个或多个额外的中间层 3。堆叠的发光层 4 的数量并无特别限制,但是,层数的增加引起光学和电子元件设计的复杂度增加。因此,堆叠的发光层 4 的数量优选为 5 或更少。类似于常用的有机电致发光元件、中间层以及(如需要)空穴注入层、传输空穴层、电子传输层、电子注入层等(这些层未示于图 1 中)可形成于发光层 4a 或 4b 和正极 1 或负极 2 之间。

[0042] 如图 1 所示,在根据本发明的有机电致发光元件中,中间层 3 由混合层 3a、传输电子的有机材料的第一层 3b 和空穴注入层 3c 构成,这些层以此顺序从正极 1 至负极 2 形成。

[0043] 如上所述,混合层 3a 为含有供电子物质和传输电子的有机材料的层,其具有注入电子的功能。

[0044] 混合层 3a 中所含的供电子物质并无特别限制,但是,例如可使用具有 3.7eV 或更小的功函数的金属。它们的典型实例包括 JP2009-521109A 等中所述的碱金属、碱土金属和稀土金属,例如铯、锂、钠、镁、钾、铷、钐、铈和铍、苝、TTF(四硫富瓦烯)、TTT(四硫萘并萘, tetrathionaphthacene)、四(1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶)二钨(II)。

[0045] 混合层 3a 中所含传输电子的有机材料包括例如 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)、三(8-羟基喹啉合)铝络合物(Alq₃)、双(2-甲基-8-喹啉)-4-(苯基苯酚合)铝络合物(BAlq)、菲咯啉衍生物、吡啶衍生物、四嗪衍生物、噁二唑衍生物等。

[0046] 混合层 3a 的厚度并无特别限制,但优选为 0.5 至 20nm。当厚度处于上述范围时,混合层 3a 充分地显示其功能。

[0047] 混合层 3a 中供电子物质的含量相对于整个混合层 3a 优选为 5 至 50 摩尔%,而传输电子的有机材料的含量相对于整个混合层 3a 优选为 95 至 50 摩尔%。当所述含量处于上述范围时,其可以更有效地抑制下述的混合层 3a 和空穴注入层 3c 之间的直接反应。还可以更有效地在操作期间抑制混合层 3a 和空穴注入层 3c 之间界面的混合和各层之间材料的扩散。

[0048] 混合层 3a 所含的供电子物质可以在整个混合层 3a 中几乎均匀地混合,或可以在混合层 3a 的特殊区域中混合或层合,例如邻近 3a 的中间区域的区域或邻近与传输电子的有机材料的第一层 3b 的界面相邻的区域。可以在这些构造中产生混合层 3a 的性质,其是作为根据本发明的中间层 3 所需要的,由供电子物质和构成混合层 3a 的传输电子的有机材料之间的相互作用表达。

[0049] 用于第一层 3b 的传输电子的有机材料的实例包括对混合层 3a 中所含的传输电子的有机材料所述的那些。

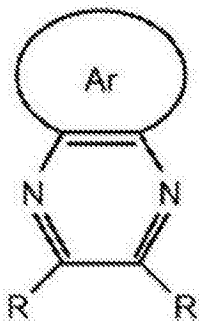
[0050] 第一层 3b(其为传输电子层)的厚度为 0.2 至 20nm。当第一层 3b 的厚度处于上述范围时,可以抑制混合层 3a 和空穴注入层 3c 之间的直接反应,并且在操作期间抑制层 3a 和 3c 之间界面的混合和层间材料的扩散。因此,可以获得在长期耐久性和寿命的特性方面优良的有机电致发光元件,并且尤其通过更严格地控制厚度而获得具有较低操作电压和在长期耐久性和寿命的特性方面优良的有机电致发光元件。第一层 3b 的厚度更优选为 0.5 至 5nm,特别优选为 2 至 5nm。

[0051] 另一方面,空穴注入层 3c 优选仅由接受电子的有机材料(也称为路易斯酸)制

成。空穴注入层 3c 中的接受电子的有机材料并无特别限制,但可能例如是 [式 1] 的结构式表示的吡嗪衍生物。

[0052] [式 1]

[0053]

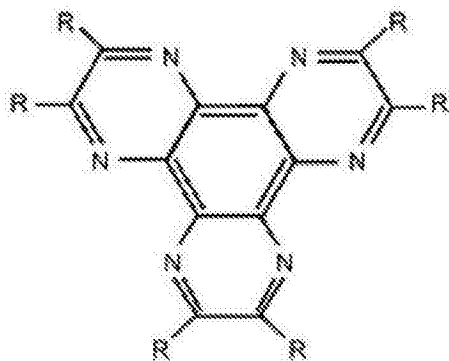


[0054] (其中, Ar 表示芳基, 并且 R 表示氢原子、碳数为 1 至 10 的烷基、烷氧基或二烷基氨基、F、Cl、Br、I 或 CN)。

[0055] 空穴注入层的接受电子的物质特别是由 [式 2] 的结构式表示的六氮杂苯并菲衍生物。

[0056] [式 2]

[0057]



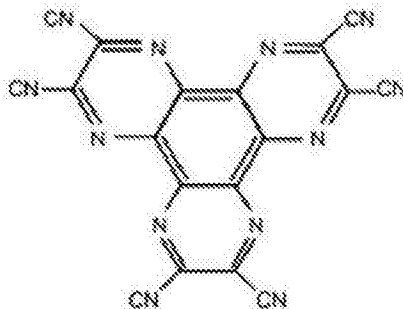
[0058] (其中, R 表示氢原子、碳数为 1 至 10 的烷基、烷氧基或二烷基氨基、F、Cl、Br、I 或 CN)。

[0059] 空穴注入层 3c 的厚度并无特别限制,但优选地选自约 0.5 至 20nm 的范围,因为当厚度处于上述范围时,可以确保并适当地调节空穴注入效率。

[0060] 当形成第一层 3b 的传输电子的有机材料的 LUMO1 与形成空穴注入层 3c 的接受电子的有机材料的 LUMO2 之间的差值的绝对值 ($|LUMO1-LUMO2|$ 为绝对值) 较小时,可以更有效地将空穴注入层 3c 提供的电子传输至混合层 3a。因此, $|LUMO1-LUMO2|$ 的值优选为 1.5eV 或更小,特别优选 0.8eV 或更小。就上述观点而言,例如 BCP (LUMO: -3.2eV) 的第一层 3b 和例如 [式 3] 的结构式表示的 1, 4, 5, 8, 9, 11-六氮杂苯并菲-六腈 (LUMO: -4.0eV) 的空穴注入层 3c 的组合是特别优选的,因为 $|LUMO1-LUMO2|$ 的值较小。

[0061] [式 3]

[0062]



[0063] 如上所述,在具有混合层 3a、第一层 3b 和空穴注入层 3c 的中间层 3 的制备中,首先将含有供电子物质和传输电子的有机材料的混合层 3a 形成于发光层 4(多个发光层 4 之一)上,并且邻近正极 1。由传输电子的有机材料制成的第一层 3b 随后形成于混合层 3a 的表面上,并且由空穴注入材料制成的空穴注入层 3c 另外形成于第一层 3b 的表面上。用于形成混合层 3a、第一层 3b 和空穴注入层 3c 的方法并无特别限制,但真空沉积法是优选的,因为其使得可高精度地控制厚度。例如当电子传输层形成于发光层 4 的表面上时,中间层 3 形成于发光层 4 上,而电子传输层插入中间层 3 和发光层 4 之间。

[0064] 已知用于有机电致发光元件材料的任何材料可用作发光层 4 的材料。其实例包括但不限于葱、萘、苝、并四苯、六苯并苯、苝、酞并苝 (phthaloperylene)、萘并苝 (naphthaloperylene)、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、香豆素、噁二唑、双苯并噁唑啉、二苯乙烯基、环戊二烯、喹啉金属络合物、三(8-羟基喹啉合)铝络合物(Alq_3)、三(4-甲基-8-喹啉合)铝络合物、三(5-苯基-8-喹啉合)铝络合物、氨基喹啉金属络合物、苯并喹啉金属络合物、三-(对三联苯基-4-基)胺、1-芳基-2,5-二(2-噻吩基)吡咯衍生物、吡喃、喹吡啉酮、红荧烯、二苯乙烯基苯衍生物、二苯乙烯基亚芳基衍生物、二苯乙烯基胺衍生物、各种荧光着色剂、上述那些材料及它们的衍生物。当将它们充分组合时可以使用选自这些化合物的发光材料。除了如上述那些荧光化合物之外,还可以有利地使用从自旋多重态发射光的材料,例如发射磷光的磷光材料、以及分子中含有该单元的化合物。该材料的有机层可以通过干法,例如气相沉积、或转移方法、或湿法,例如旋涂、喷涂、模具涂布或凹版印刷来形成。在图 1 所示的实施方案中,多个发光层 4a 和 4b 可由相同的材料或不同的材料制成。

[0065] 发光层 4 的厚度并无特别限制,但优选为 0.5 至 20nm。

[0066] 已常用的材料可以原样用于构成图 1 的有机电致发光元件的其他组件,即支撑层合元件、正极 1、负极 2 等的衬底 5。

[0067] 特别地,如果需要衬底 5 透光,则衬底 5 由透光材料制成。在该情况下,衬底 5 可以是透明和无色的、略带色或不透明的,例如毛玻璃。衬底的实例包括透明玻璃板,例如钠钙玻璃和非碱性玻璃、以及通过任何方法由树脂,例如聚酯、聚烯烃、聚酰胺和环氧树脂、氟树脂等制备的塑料膜和板。另外,还可使用通过将折射率不同的颗粒、粉末或泡沫加入衬底 5,或通过在表面上设置形状来制备的具有光漫射作用的衬底 5。当不透过衬底 5 发射光时,可不使衬底 5 透光。可以使用任何的衬底 5,只要元件发射特性、寿命特性和其他特性不受损害。特别地,可使用高导热性的衬底 5 用于抑制在操作期间产生的热量导致的元件温度的上升。

[0068] 作为用于将空穴注入有机发光层 4 的电极的正极 1 优选由选自金属、合金、功函数

较高的导电化合物及它们的混合物的电极材料制成。更优选地,使用功函数为 4eV 或更大的电极材料。用于正极 1 的材料的实例包括金属,例如金;CuI、ITO(铟-锡氧化物)、 SnO_2 、ZnO、IZO(铟-锌氧化物)、导电聚合物,例如 PEDOT 和聚苯胺;由例如任意的受体掺杂的导电聚合物;以及导电的透光材料,例如碳纳米管。

[0069] 可以例如通过诸如真空沉积、溅射或涂布的方法在衬底 5 的表面上形成由这些电极材料中的至少一种制成的薄膜来制备正极 1。为了使有机发光层 4 中产生的光透过正极 1 向外传播,正极 1 优选具有 70% 或更大的透光率。为了将正极 1 的特性如透光率和薄层电阻控制在上述范围,正极 1 优选具有数百 Ω/\square 或更小,特别优选为 $100\ \Omega/\square$ 或更小的薄层电阻。正极 1 的厚度优选地选自 500nm 或更小的范围,更优选地选自 10 至 200nm 的范围,尽管其取决于所使用的材料。

[0070] 此外,作为将电子注入有机发光层 4 的电极的负极 2 优选由选自金属、合金或具有低功函数的导电化合物及它们的混合物的电极材料制成。使用具有 5eV 或更小的功函数的电极材料是更优选的。用于负极 2 的电极材料的实例包括碱金属、碱金属卤化物、碱金属氧化物、碱土金属等、以及它们与其他金属的合金,并且其具体实例包括钠、钠-钾合金、锂、镁、镁-银混合物、镁-铟混合物、铝-锂合金和 Al/LiF 混合物。另外,例如还可使用铝和 Al/ Al_2O_3 混合物。此外,碱金属氧化物、碱金属卤化物或金属氧化物可用作负极 2 的底层和其上形成的导电材料,例如金属的一个或多个层。其实例包括碱金属 /Al 层合体、碱金属卤化物 / 碱土金属 /Al 层合体、碱金属氧化物 /Al 层合体等。或者,透明电极如 ITO 或 IZO 可用于从负极 2 的一侧发射光。负极 2 的界面处的有机物层可由碱金属或碱土金属,例如锂、钠、铯或钙掺杂。

[0071] 例如通过诸如真空沉积或溅射的方法形成由这些电极材料中的至少一种制成的薄膜而可制备负极 2。当发光层 4 中产生的光通过正极 1 向外发射时,负极 2 优选具有 10% 或更小的透光率。相反,当负极 2 作为透明电极以使光通过负极 2 向外传播时(或当正极 1 和负极 2 都使光向外传播时),负极 2 优选具有 70% 或更大的透光率。为了控制负极 2 的特性如透光率,在此情况下的负极 2 的厚度通常为 500nm 或更小,优选为 100 至 200nm 的范围,尽管其取决于所使用的材料。

[0072] 在如上所述形成的该有机电致发光元件中,多个发光层 4(4a 和 4b) 堆叠,而中间层 3 插入其间。多个发光层 4 发射光,同时它们通过中间层 3 电连接。因此,可以发射具有高亮度的光。

[0073] 在中间层 3 中,由厚度 0.2 至 20nm 的传输电子的有机材料制成的第一层 3b 插入含有供电子物质和传输电子的有机材料的混合层 3a 与空穴注入层 3c 之间。因此,可以容易地抑制混合层 3a 和空穴注入层 3c 之间的直接反应,并且在操作期间抑制混合层和空穴注入层之间界面的混合和两个层材料的扩散。因此,可能获得在长期耐久性和寿命的特性上优良的有机电致发光元件。相比于使用金属氧化物的情况,在中间层的所有层中使用有机物和不使用金属氧化物是有利的,因为产生的折射率水平无差异,并且还可以降低操作电压。

[0074] 如图 2 所述,根据本发明的有机电致发光元件可另外包括第二层 6,其由在正极 1 和混合层 3a 之间的传输电子的有机材料制成。由传输电子的有机材料制成的第二层 6 可在发光层 4a 之上或之下形成,只要其存在于正极 1 和混合层 3a 之间。特别地,如图 2 所

示,第二层 6 优选插入发光层 4a 和混合层 3a 之间。当混合层 3a 中所含的传输电子的有机材料、第一层 3b 的传输电子的有机材料和第二层 6 的传输电子的有机材料均为相同的材料(物质)时,有机电致发光元件具有进一步改进的长期耐久性和寿命的特性。

[0075] 如果所有传输电子的有机材料是相同的,则在传输电子的有机材料的气相沉积操作中可以减少更换气相沉积源所需的操作次数。如果混合层 3a 的传输电子的有机材料由不同于第一层 3b 和第二层 6 的传输电子的有机材料制成,则在气相沉积法中应该更换气相沉积源。相比之下,如果所有传输电子的有机材料相同,则可以通过气相沉积连续形成传输电子的有机材料的层,并且通过气相沉积仅在某些区域形成供电子材料的层。因此,通过连续气相沉积进行的在线成膜方法(例如 JP 2002-348659 A 中所述方法)的使用使得可制备易于控制的中间层结构,因此适于大量生产。

[0076] 根据本发明的有机电致发光元件可具有的构造为其中中间层 3 具有电子注入层 7 和空穴注入层 3c,这些层按此顺序从正极至负极形成,并且电子注入层 7 含有供电子物质和传输电子的有机材料。在该情况下,例如,在图 1 中所示的有机电致发光元件中,混合层 3a 和第一层 3b 对应于电子注入层 7。或者,在图 2 所示有机电致发光元件中,第二层 6、混合层 3a 和第一层 3b 对应于电子注入层 7。因此,如本文所用,电子注入层 7 为包括至少混合层 3a 和第一层 3b 的层,这些层按此顺序从正极至负极形成。

[0077] 当供电子物质和传输电子的有机材料的含量分别设为 C1 和 C2(C1 和 C2 可基于质量或摩尔)时,中心区中的 C1/C2 值比分别在邻近中间层 3 的正极和负极的侧末端区的端部处更大。

[0078] 邻近正极的端部和邻近负极的端部、以及中间层 3 的中心区为下述区域。也就是说,邻近中间层 3 的正极端部为从邻近中间层 3 的正极端面垂直间隔 0 至 0.5nm 的区域,而邻近中间层 3 的负极端部为从邻近中间层 3 的负极端面垂直间隔 0 至 0.5nm 的区域。中间层 3 的中心区为除了分别邻近正极和负极的端部之外的所有区域。

[0079] 当有机电致发光元件具有上述该构造时,可以容易地抑制混合层 3a 和下述的空穴注入层 3c 之间的直接反应。还可以更容易地在操作期间抑制混合层和空穴注入层之间界面的混合和两个层的材料扩散。

[0080] 如果不损害本发明的有利效果,任何构造均可用作根据本发明的有机电致发光元件的其他构造。例如,如上所述,可以在发光层 4a 或 4b 与正极 1 或负极 2 之间按需形成空穴注入层、传输空穴层、电子传输层、电子注入层等,尽管这些层未在图 1 中显示。在该情况下,空穴注入层和电子注入层形成并非中间层 3 的层。

[0081] 当在有机电致发光元件中形成传输空穴层时,用于该层的材料可以例如选自传输空穴化合物。将芳族叔胺化合物有利地用作所述化合物。其典型实例包括芳胺化合物、含咪唑基的胺化合物和含茛苳衍生物的胺化合物,例如 4,4'-双[N-(萘基)-N-苯基-氨基]联苯(α -NPD)、N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TPD)、2-TNATA、4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)-N-苯氨基)三苯基胺(MTDATA)、4,4'-N,N'-二咪唑-联苯(CBP)、螺-NPD、螺-TPD、螺-TAD 和 TNB 等。另外,可以使用任何通常已知的传输空穴材料。

[0082] 或者,当在有机电致发光元件中形成空穴注入层时,用于该层的材料包括类似于那些用于传输空穴层的材料(四氟-四氰基-醌二甲烷(F4-TCNQ)等),并且这些材料可以两种或更多种组合使用。

[0083] 当在发光层 4b 和负极 2 之间、以及在发光层 4a 和正极 1 之间形成该空穴注入层时,从空穴注入层 3c 向传输空穴层注入空穴的效率有所改进,并且经第一层 3b 的耐电荷转移性降低。因此,有机电致发光元件的长期耐久性和寿命的特性进一步改进。而且在该情况下,当 $|LUMO1-LUMO2|$ 的值为 0.8eV 时,改进更加显著。

[0084] 当在有机电致发光元件中形成电子传输层时,用于该层的材料可以选自传输电子的化合物。所述化合物的典型实例包括称为传输电子的材料金属络合物,例如三(8-羟基喹啉合)铝络合物 (Alq3)、以及含杂环的化合物,例如菲咯啉、吡啶、四嗪和噁二唑衍生物等。另外,也可以使用任何通常已知的传输电子的材料。

[0085] 实施例

[0086] 以下,本发明将参照实施例具体描述。

[0087] (实施例 1)

[0088] 首先,如图 3 的图案所示,制备厚度为 0.7mm 的玻璃衬底 5,其载有其上形成作为正极 1 的 ITO 膜,该 ITO 膜厚度为 150nm,宽度为 5mm,并且薄层电阻为约 $10 \Omega / \square$ 。将衬底 5 先用清洁剂、离子交换水和丙酮分别在超声下洗涤 10 分钟,用 IPA(异丙醇)蒸气洗涤,干燥并另外经过 UV/O₃处理。

[0089] 随后将衬底 5 固定在真空蒸发器内,并且在衬底 5 上形成的正极 1 的表面上,通过在 1×10^{-4} Pa 或更低的减压气氛下进行共气相沉积 (co-vapor deposition),形成作为空穴注入层的 4,4'-双[N-(萘基-N-苯基-氨基)联苯 (α -NPD) 和四氟-四氰基-醌二甲烷 (F4-TCNQ) (摩尔比 1:1) 的膜,其厚度为 30nm。接下来,在共气相沉积的产物上通过气相沉积形成作为传输空穴层的厚度为 30nm 的 α -NPD 膜。

[0090] 随后,在传输空穴层上通过共气相沉积形成作为发光层 4a 的 Alq3 和喹吖啶酮 (3 质量%) 的厚度为 30nm 的层。随后,在发光层 4 上形成作为电子传输层的厚度为 60nm 的纯 BCP 膜。

[0091] 中间层 3 按以下方式制备。首先,在电子传输层上形成摩尔比为 1:1 的厚度为 10nm 的 Li 和 BCP 的混合膜,以提供含有供电子物质 (Li) 和传输电子的有机材料 (BCP) 的混合层 3a。

[0092] 随后,在混合层 3a 上形成厚度为 5nm 的 BCP 膜,以提供传输电子的有机材料的第一层 3b。

[0093] 在第一层 3b 上形成作为空穴注入层 3c 的由 [式 3] 表示的 1,4,5,8,9,11-六氮杂苯并菲-六腈 (HAT-CN6) 的膜以提供中间层 3,膜的厚度为 20nm。

[0094] 随后,通过气相沉积在中间层 3 上形成作为传输空穴层的厚度为 40nm 的 α -NPD 膜,再通过共气相沉积在传输空穴层上形成作为发光层 4b 的厚度为 30nm 的 Alq3 和喹吖啶酮 (7 质量%) 的膜。

[0095] 随后,在发光层 4b 上形成作为电子传输层的厚度 40nm 的纯 BCP 膜,另外,在其上形成摩尔比为 2:1 的厚度为 20nm 的 BCP 和 Li 的膜。

[0096] 随后,如图 3 的图案所示,通过气相沉积、以 0.4nm/s 的气相沉积速率按 5mm 宽和 100nm 厚的形状形成作为负极 2 的铝膜。

[0097] 以此方式,制得具有图 1 所示结构的有机电致发光元件,即,该有机电致发光元件具有两个发光层 4 和在这两个发光层 4 之间形成的中间层 3。空穴注入层、传输空穴层和电

子传输层未在图中显示。

[0098] BCP 具有 -3.2eV 的 LUMO, 而 HAT-CN6(式 3) 具有 -4.0eV 的 LUMO。因此, $|\text{LUMO1}-\text{LUMO2}|$ 的值为 0.8eV 。

[0099] (实施例 2)

[0100] 以类似于实施例 1 的方式制备有机电致发光元件, 不同的是, 在中间层 3 的混合层 3a 的制备中, 首先在电子传输层上形成厚度为 9nm 的 BCP 膜, 并且在其上形成厚度为 1nm 的 Li 膜, 以提供含有供电子物质 (Li) 和传输电子的有机材料 (BCP) 的混合层 3a。

[0101] (对比例 1)

[0102] 按类似于实施例 1 的方式制备有机电致发光元件, 除了不形成传输电子的有机材料的第一层 3b。

[0103] 更具体地讲, 在对比例 1 的中间层 3 的制备中, 直接在混合层 3a 上形成厚度为 20nm 的 HAT-CN6 膜作为空穴注入材料的层 3c, 从而提供中间层 3, 没有在混合层 3a 上形成 BCP 膜。

[0104] (对比例 2)

[0105] 按类似于实施例 2 的方式制备有机电致发光元件, 除了不形成传输电子的有机材料的第一层 3b。

[0106] 更具体地, 在对比例 2 的中间层 3 的制备中, 直接在混合层 3a 上形成厚度为 20nm 的 HAT-CN6 膜作为空穴注入材料的层 3c, 从而提供中间层 3, 而, 没有在混合层 3a 上形成 BCP 膜。

[0107] 向上述实施例和对比例中获得的各有机电致发光元件施加 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流, 并且测定操作电压。还测定了当施加 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流时, 亮度从其初始值降低到初始值 80% 时的时间。结果汇总于表 1 中。

[0108] [表 1]

[0109]

	操作电压	亮度降低到 80% 时的时间
实施例 1	10.2V	200 小时
实施例 2	10.4V	180 小时
对比例 1	10.2V	110 小时
对比例 2	10.6V	70 小时

[0110] 当在相同电流下比较操作电压时, 实施例 1 和 2 的有机电致发光元件具有比对比例 1 和 2 更低的操作电压, 并且如通过亮度降低到 80% 时的时间确定的, 实施例 1 和 2 的有机电致发光元件具有比对比例 1 和 2 更长的寿命。此外, 电流施加后未观察到缺陷。因此, 在实施例 1 和 2 的有机电致发光元件中, 中间层 3 包括由传输电子的有机材料制成的第一层 3b。从而, 可以容易地抑制混合层 3a 和空穴注入层 3c 之间的直接反应。还可以容易地在操作期间抑制混合层 3a 和空穴注入层 3c 之间界面的混合和层材料的扩散。出于这个原因, 它们显示出改进的长期耐久性和寿命的特性。

-
- [0111] 附图标记列表
 - [0112] 1 正极
 - [0113] 2 负极
 - [0114] 3 中间层
 - [0115] 3a 混合层
 - [0116] 3b 第一层
 - [0117] 3c 空穴注入层
 - [0118] 4 发光层
 - [0119] 6 第二层
 - [0120] 7 电子注入层

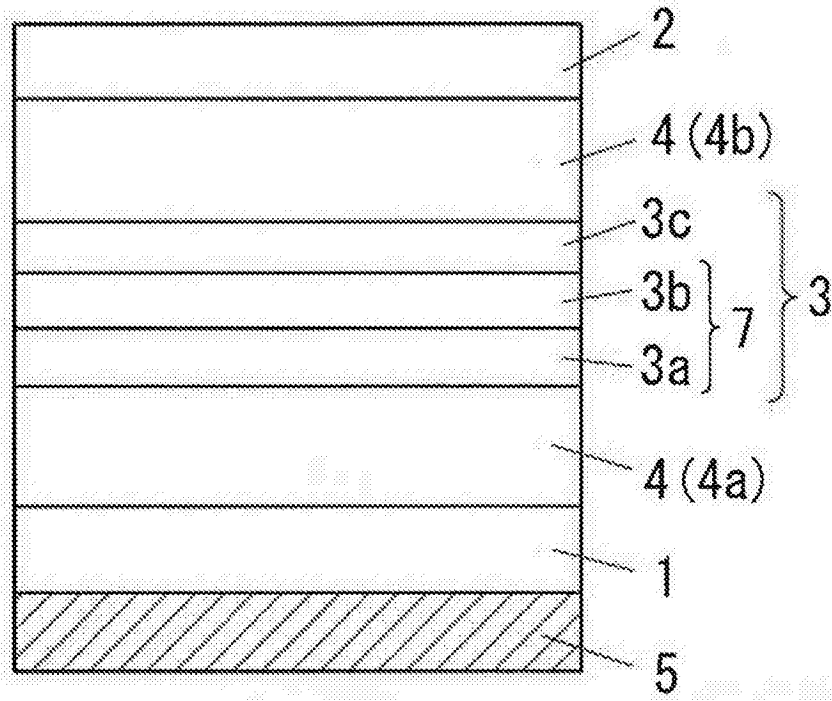


图 1

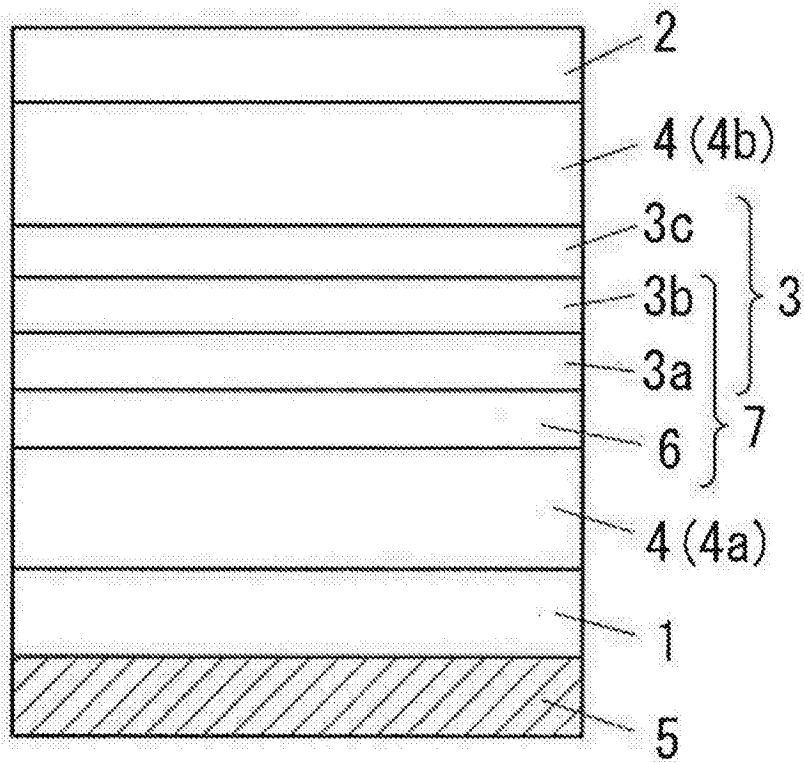


图 2

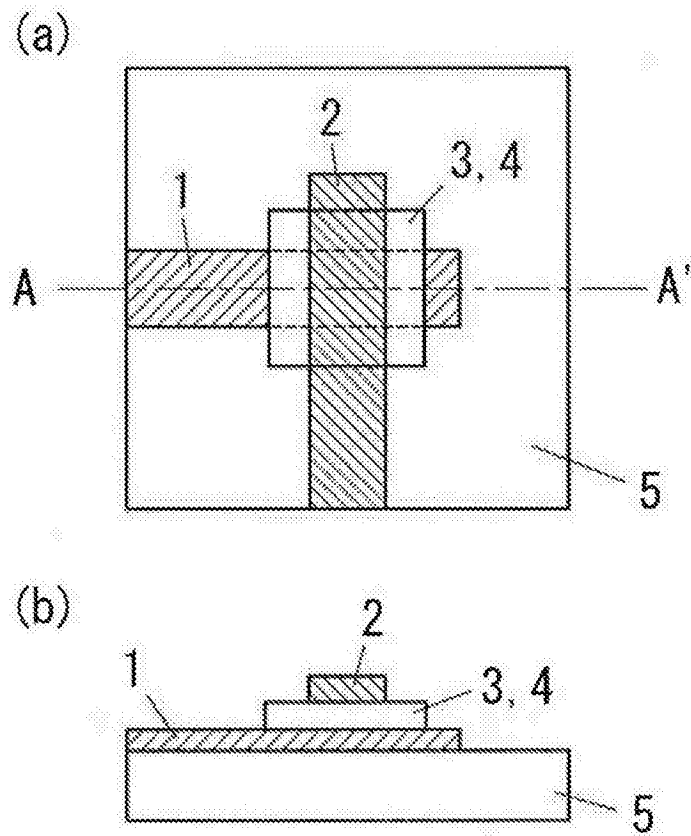


图 3

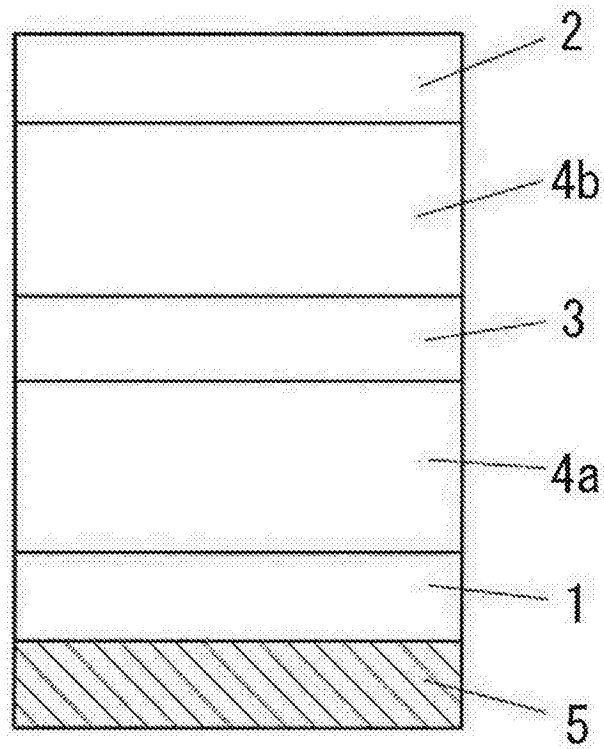


图 4