

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610094275.1

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100574547C

[22] 申请日 2006.6.28

[21] 申请号 200610094275.1

[30] 优先权

[32] 2005.6.30 [33] JP [31] 2005-193215

[73] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 浜田祐次 桥本治寿 井寄将博

西村和树 奥本健二 中井正也

[56] 参考文献

WO2005027586A1 2005.3.24

CN1628491A 2005.6.15

审查员 梁忠益

[74] 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

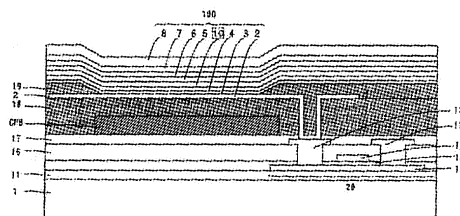
权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 3 页

[54] 发明名称

有机电致发光元件和包括该元件的显示装置
或发光装置

[57] 摘要

本发明提供一种长寿命的有机电致发光元件。为了达成本目的，在包括阳极和阴极之间含有有机材料的发光层的有机电致发光元件中，在所述阳极和所述发光层之间，设置有为了将从所述阳极注入的空穴向着所述发光层输送的空穴输送层。同时，在该空穴输送层和所述发光层之间，设置有具有低于该空穴输送层和所述发光层的各最低空分子轨道的能量级的最低空分子轨道的能量级的中间层。



1.一种有机电致发光元件,包括在阳极和阴极之间含有有机材料的发光层,其特征在于,具有:

在所述阳极和所述发光层之间设置的空穴输送层,

在该空穴输送层和所述发光层之间设置的中间层,

该中间层具有低于所述空穴输送层和所述发光层的各最低空分子轨道的能量级的最低空分子轨道的能量级,

所述发光层的最高被占有分子轨道的能量级与所述中间层的最低空分子轨道的能量级之差在 1.5eV 以内。

2.如权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其特征在于,

在所述阳极和空穴输送层之间还设有空穴注入层

该空穴注入层将来自所述阳极的空穴注入空穴输送层,

所述空穴输送层的最高被占有分子轨道的能量级与所述空穴注入层的最低空分子轨道的能量级之差在 1.5eV 以内。

3.如权利要求 2 所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述中间层和所述空穴注入层由相同的材料构成。

4.一种显示装置,使用一个以上权利要求 1 所述的有机电致发光元件。

5.一种发光装置,使用一个以上权利要求 1 所述的有机电致发光元件。

有机电致发光元件和包括该元件的显示装置或发光装置

技术领域

本发明涉及有机电致发光元件和包括该元件的显示装置或发光装置。

背景技术

近年来，伴随着信息机器的多样化，与一般使用的 CRT（阴极射线管）相比，对耗电比较少的平面显示元件的需求日益高涨。作为这样的平面显示元件，具有高效、薄型、重量轻、视角依存性低等特征的有机电致发光元件（下面简称为有机 EL 元件）引人注目。

现在一般的有机 EL 元件都具有叠层结构，此结构是在作为阳极的空穴注入电极和作为阴极的电子注入电极之间，依次形成用来输送从阳极注入的空穴的空穴输送层，使由空穴输送层输送的空穴与电子再结合进行发光的发光层，和从阴极向发光层输送电子的电子输送层（参照比如专利文献 1）。

【专利文献 1】日本特开 2004-179142 号公报

在具有如上所述结构的有机 EL 元件中，由于通过发光层中的电子和空穴再结合而产生规定波长的光，为了得到足够的发光亮度，希望从阴极给予发光层的电子和从阳极给予发光层的空穴要足够多。

但是，当给予发光层的电子过多时，由于在发光层中产生不再结合的剩余电子，当这样的剩余电子到达空穴输送层中时，会有该电子对构成空穴输送层的有机材料产生恶劣影响的危险。

例如，在有机 EL 元件中，一般使用三芳基胺衍生物等的胺衍生物作为从阳极注入的空穴进行输送的空穴输送层材料，但在使用胺衍生物的情况下，由于电子作用于胺的氮原子上破坏分子结构，会造成空穴输送能力的劣化，造成有机 EL 元件的寿命降低等问题。

发明内容

本发明的目的在于延长有机 EL 元件和包括该元件的显示装置或发光装置的寿命。

在阳极和阴极之间具有含有有机材料的发光层的有机电致发光元件，其特征在于，在阳极和上述发光层之间设置有空穴输送层，在空穴输送层和发光层之间设置有中间层，中间层具有低于空穴输送层和发光层的各最低空分子轨道的能量级的最低空分子轨道的能量级。

上述的有机电致发光元件中，没有特别限制，依次设置有阳极、促进空穴输送的空穴输送层、中间层、发光层和阴极。由此，在驱动有机电致发光元件时，从阴极向发光层注入电子，从阳极向发光层注入空穴。结果通过电子和空穴在发光层中再结合使发光层发光。

在此情况下，中间层的最低空分子轨道（LUMO：Lowest Unoccupied Molecular Orbital），其具有低于空穴输送层和发光层的 LUMO 的能级。由此，在中间层内，将通过发光层的剩余电子捕获在中间层内。结果能够减少向空穴输送层移动的电子，抑制空穴输送层的劣化，延长有机电致发光元件的寿命。

其中，发光层的最高被占有分子轨道（HOMO：Highest Occupied Molecular Orbital）的能量级和上述中间层的 LUMO 能量级的差值在 1.5eV 之内。

在此情况下，由于中间层的 LUMO 能量级和与该中间层相邻的发光层的 HOMO 能量级之差很小，中间层从发光层吸引电子，在该发光层中产生空穴。此空穴与发光层内的电子再结合，使发光层发光。从而在提高发光效率的同时，由于促进了空穴和电子在发光层中再结合，可以减少剩余电子自身，还有助于抑制空穴输送层的劣化。

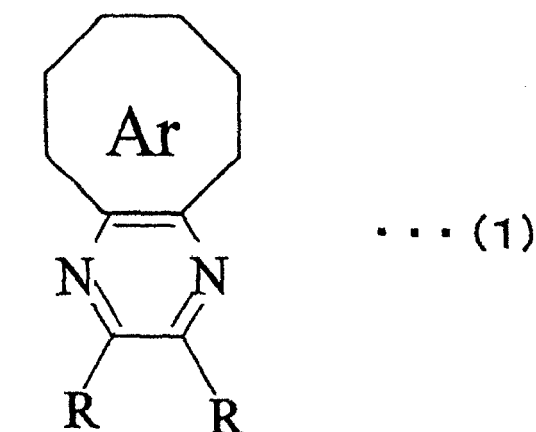
此外，在阳极和空穴输送层之间，设有空穴注入层，空穴注入层将来自阳极的空穴注入空穴输送层，空穴输送层的 HOMO 能量级与上述空穴注入层的 LUMO 能量级之差在大约 1.5eV 以内。

由于空穴注入层的 LUMO 能量级与空穴输送层的 HOMO 能量级之差比较小，空穴注入层从空穴输送层中吸引电子，使该空穴输送层中产生空穴。在本发明的有机电致发光元件中的电场使该空穴向发光层移动，与发光层内的电子再结合，使发光层发光。因此，可提高发光效率，由于剩余电子自身减少有助于抑制空穴输送层的劣化。

再者，中间层和空穴注入层优选由同样的材料构成。

在此情况下，作为中间层和空穴注入层，没有必要准备各自的材料，所以就减少了材料的种类，此外，中间层和空穴注入层可以分别兼用各自的成膜装置。因此，有助于降低制造成本。

其特征在于，包含阳极、含有胺衍生物的空穴输送层、发光层、电子输送层、和设置在空穴输送层和发光层之间的中间层，该中间层至少含有具有如通式（1）所示分子结构的吡嗪衍生物。

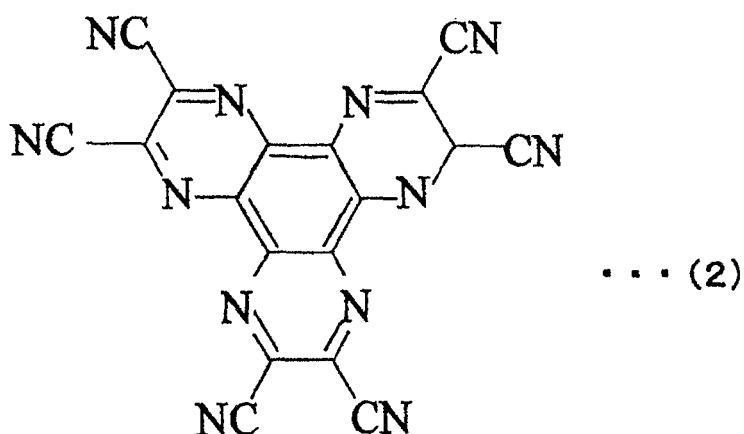


Pyradine 衍生物

Ar: 芳基

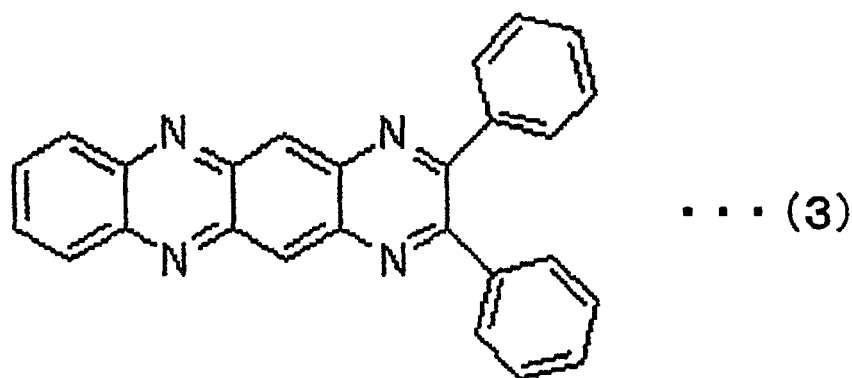
R: $-H$, $-C_nH_{2n+1}$ ($n=1\sim10$)
 $-OC_nH_{2n+1}$ ($n=1\sim10$),
 $-N(C_nH_{2n+1})_2$ ($n=1\sim10$),
 $-X$ ($X=F, Cl, Br, I$), $-CN$,

此外，上述吡嗪衍生物至少含有具有通式（2）表示的分子结构材料。



具有用通式 (2) 表示分子结构的材料, 由于其 LUMO 的能量级比较低, 在将其作为中间层使用的情况下, 能够将中间层的 LUMO 设定在低于空穴输送层和发光层的 LUMO 的能级上。由此, 在中间层内, 通过发光层的电子被捕捉。可减少从发光层通过中间层移动到空穴输送层的电子。其结果, 减少了由这样的电子使含有胺衍生物的空穴输送层劣化, 延长了有机电致发光元件的寿命。

其特征在于, 包括阳极、含有胺衍生物的空穴输送层、发光层、电子输送层、和空穴输送层和发光层之间的中间层, 该中间层至少含有具有通式 (3) 所示的分子结构的材料。



由于具有用通式 (3) 表示分子结构的吡嗪衍生物, 其 LUMO 的能量级较低, 所以在使用其作为中间层的情况下, 能够将中间层的 LUMO 设定在低于空穴输送层和发光层 LUMO 的能级上。由此, 可在中间层内捕获通过发光层的电子。由此就能够减少从发光层通过中间层向空穴输送层移动的电子。结果就减少了由这样的电子造成的含有

胺衍生物的空穴输送层的劣化，延长了有机电致发光元件的寿命。

此外，使用一个以上上述有机电致发光元件，可以构成显示装置。此时，发光层的 HOMO 能量级与中间层的 LUMO 能量级的差在大约 1.5eV 以内。

此外，使用一个以上上述有机电致发光元件，可以构成发光装置。此时，发光层的 HOMO 能量级与中间层的 LUMO 能量级的差在大约 1.5eV 以内。

附图说明

图 1 是示意性地表示本发明一个实施方式的有机 EL 元件的截面图。

图 2 是用来说明在中间层 10 的 LUMO 能级低于空穴输送层 4 和橙色发光层 5 主材的 LUMO 能级的情况下，电子和空穴移动情况的图。

图 3 是示意性地表示本发明另一个实施方式的有机 EL 元件的截面图。

具体实施方式

下面参照附图说明本发明的有机电致发光元件（下面称为有机 EL 元件）和包括其的显示装置或发光装置。

图 1 是表示构成包括实施方式的有机 EL 元件的显示装置一个像素的有机 EL 元件的截面图。

如图 1 所示，在由玻璃或塑料等构成的透明基板 1 上，形成由例如二氧化硅（ SiO_2 ）构成的层和由氮化硅（ SiN_x ）构成的层的叠层膜 11。

在一部分叠层膜 11 上形成 TFT（薄膜晶体管）20。TFT20 由通道区域 12、漏电极 13d、源电极 13s、栅氧化膜 14 和栅电极 15 构成。

例如，在一部分叠层膜 11 上，形成由多晶硅等形成的通道区域 12。在通道区域 12 上形成漏电极 13d 和源电极 13s。在通道区域 12 上形成栅氧化膜 14。在栅氧化膜 14 上形成栅电极 15。

TFT20 的漏电极 13d 与后述的阳极 2 连接，TFT20 的源电极 13s 与电源线（未图示）连接。

在栅氧化膜 14 上以覆盖栅电极 15 的方式形成第一层间绝缘膜 16。在第一层间绝缘膜 16 上以覆盖漏电极 13d 和源电极 13s 的方式形成第二层间绝缘膜 17。栅电极 15 与电极（未图示）连接。

栅氧化膜 14 例如具有由氮化硅形成的层和二氧化硅形成的叠层结构。此外，第一层间绝缘膜 16 具有由例如二氧化硅形成的层和由氮化硅形成的层构成的叠层结构，第二层间绝缘膜 17 由例如氮化硅构成。

在第二层间绝缘膜 17 上，分别形成红色滤色层 CFR、绿色滤色层 CFG 和蓝色滤色层 CFB。红色滤色层 CFR，能够透过红色波长区域的光，绿色滤色层 CFG 能够通过绿色的波长区域的光，蓝色滤色层 CFB 能够透过蓝色的波长区域的光。其中，在图 1 中，显示出蓝色滤色层 CFB。该蓝色滤色层 CFB，优选透过 70% 以上，更优选透过 80% 以上 400nm~530nm 的波长区域的光。

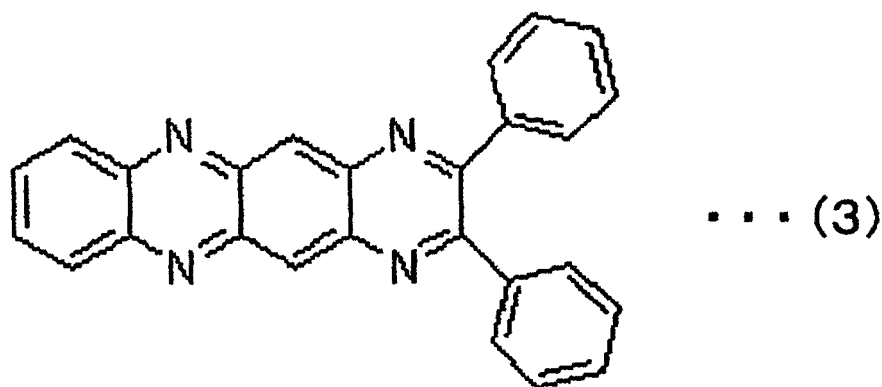
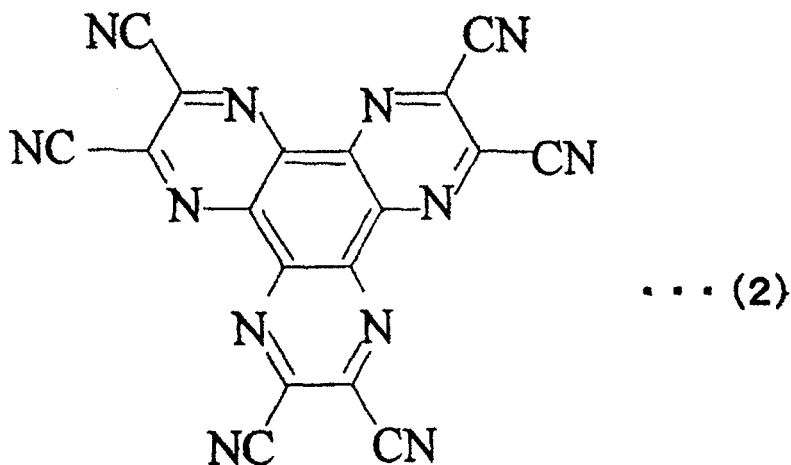
在第二层间绝缘膜 17 上，形成由例如丙烯酸树脂形成的第一平坦化层 18，使之覆盖红色滤色层 CFR、绿色滤色层 CFG 和蓝色滤色层 CFB。

在第一平坦化层 18 上形成有机 EL 元件 100。该有机 EL 元件 100，依次包括作为阳极的阳极 2、空穴注入层 3、空穴输送层 4、橙色发光层 5、蓝色发光层 6、电子输送层 7 和作为阴极的阴极 8。在空穴输送层 4 和橙色发光层 5 之间，设有中间层 10。在第一平坦化层 18 上，在各个像素上形成阳极 2，在像素之间的区域内以覆盖阳极 2 周边部的方式形成绝缘性的第二平坦化层 19。其中，阳极 2，使用由例如氧化铟锡（ITO）等透明金属氧化膜和通过等离子体 CVD 法（等离子体化学气相沉积法）形成的 CF_x （氟化碳）构成的双层结构。

此空穴注入层 3，由例如在下述通式（2）中表示的六氮杂苯并菲六腈（下面简称为 HAT-CN6: Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile）等有机材料构成。此外，也可以使用例如在下面通式（3）中所示的 2,3-二苯基-1,4,6,11-四氮杂丁省（下面简称为 DTN: 2,3-Diphenyl-1,4,6,11-Tetraaz-Naphtacene）等的有机材料。

HAT-CN6 的 LUMO 能级（下面 LUMO 能级用绝对值表示）是 4.4eV，HOMO 能级（下面 HOMO 能级用绝对值表示）是 7.0eV。此外，DTN 的 LUMO 能级是 3.9eV，而其 HOMO 能级是 6.5eV。由于

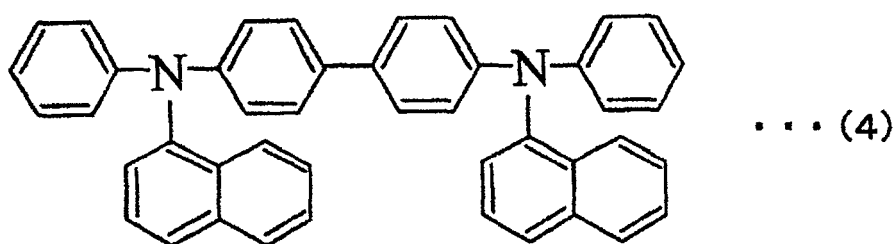
LUMO 能级和 HOMO 能级都用绝对值表示，所以 LUMO、HOMO 的能量值小就表示能量级高。



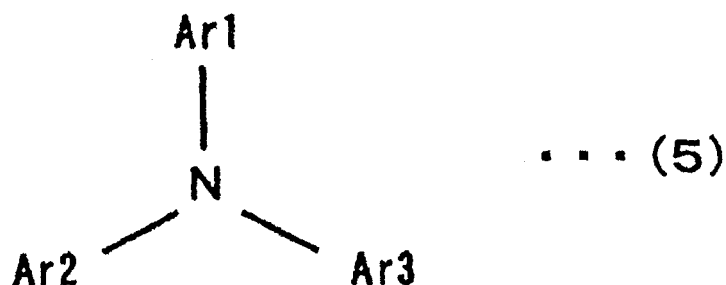
在空穴注入层 3 上，依次形成空穴输送层 4、中间层 10、橙色发光层 5、蓝色发光层 6 和电子输送层 7。再者，在该电子输送层 7 上，形成例如由铝等形成的作为阴极的阴极 8。

空穴输送层 4，例如使用在如下通式 (4) 中表示的 N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺（下面简称为 NPB：N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-benzidine）等胺衍生物。以该 NPB 为代表的胺衍生物，当接受电子时，其分子结构变得非常不稳定，导致空穴输送能力变差。

NPB 的 LUMO 能级是 2.6eV，HOMO 能级是 5.4eV。其中，LUMO 能量值越小，其能量级越高。



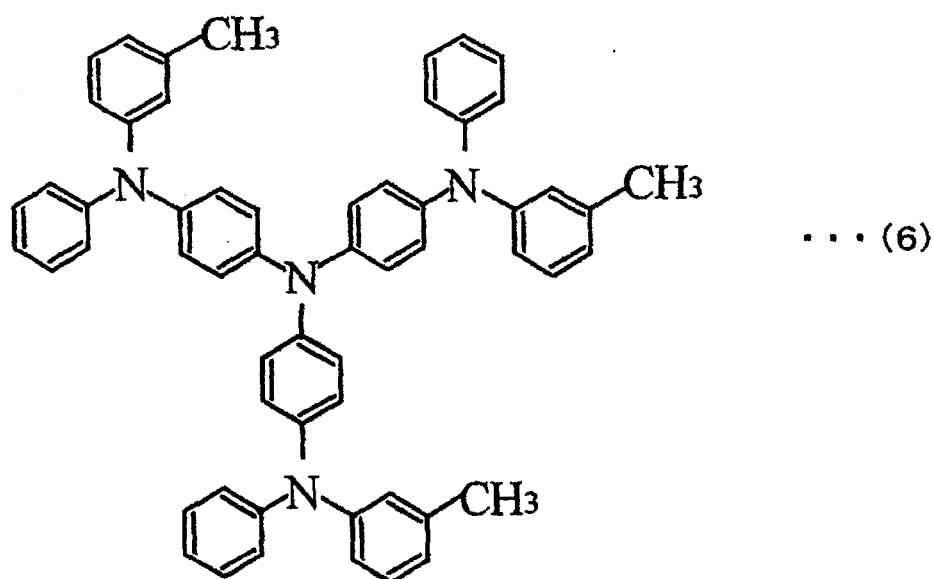
在本实施方式中，在空穴输送层 4 上，可以使用上述以 NPB 为代表的用如下通式 (5) 表示的胺衍生物。



在通式 (5) 中，Ar1~Ar3 表示芳香族取代基，彼此可以相同，也可以不同。

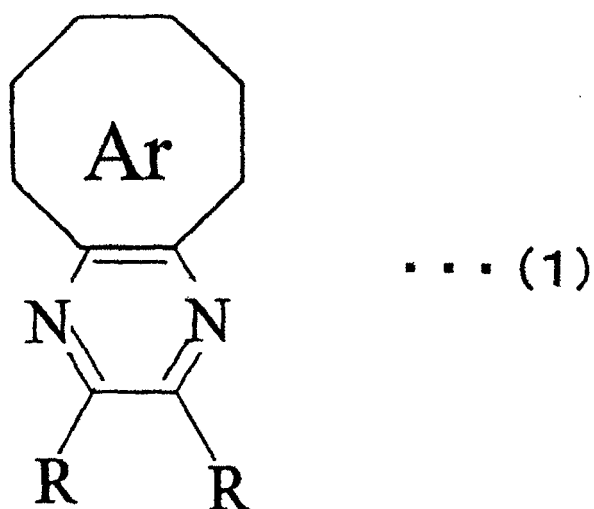
此外，在本实施方式中，空穴输送层 4，可由例如在下面通式 (6) 中表示的 4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺（下面简称为 MTDATA：4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine）等有机材料构成。

MTDATA 的 LUMO 能级是 2.5eV，HOMO 能级是 5.0eV。



中间层 10 的材料, LUMO 能级优选低于在空穴输送层 4 中使用的含有胺衍生物材料的 LUMO 能级, 此外还优选低于在发光层 (橙色发光层 5) 中使用的材料的 LUMO 能级。

在本实施方式中, 中间层 10 是例如具有如下通式 (1) 所示分子结构的吡嗪衍生物, 优选使用与上述空穴注入层相同的 HAT-CN6 或 DTN。



Pyradine 衍生物

Ar: 芳基

R: $-H$, $-C_nH_{2n+1}$ ($n=1 \sim 10$),
 $-OC_nH_{2n+1}$ ($n=1 \sim 10$),
 $-N(C_nH_{2n+1})_2$ ($n=1 \sim 10$),
 $-X$ ($X=F, Cl, Br, I$), $-CN$,

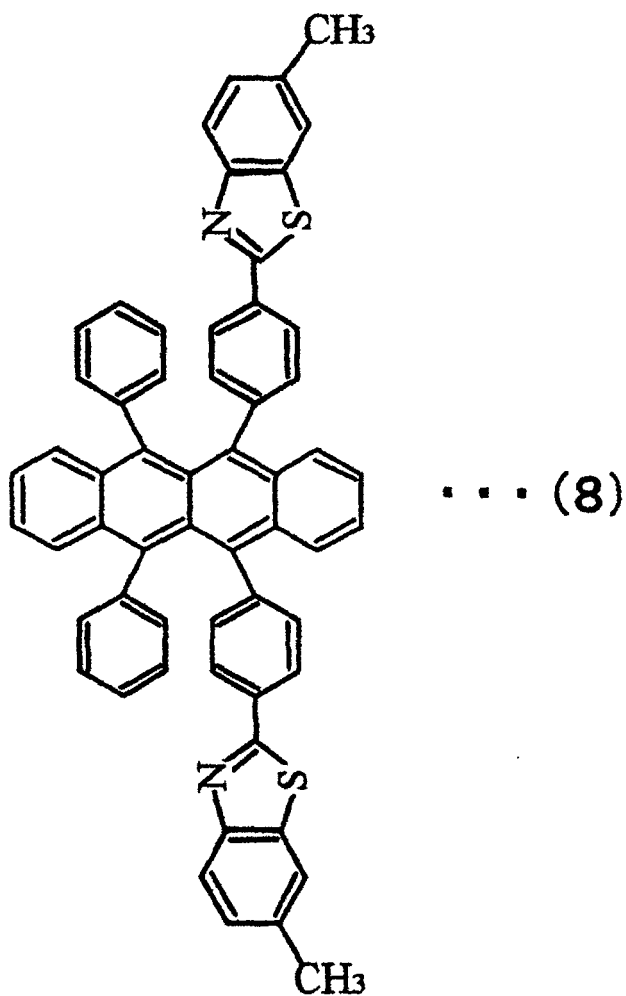
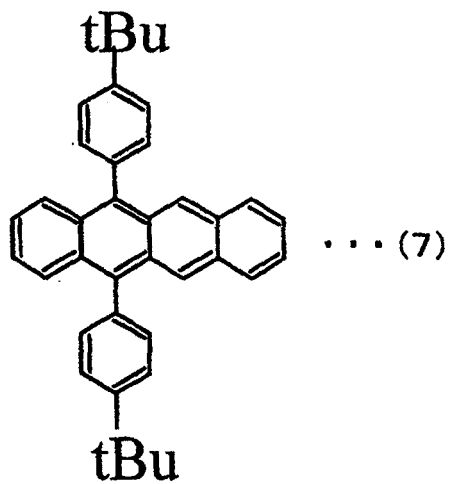
HAT-CN6 的 LUMO 能级是 4.4eV, HOMO 能级是 7.0eV。此外, DTN 的 LUMO 能级是 3.9eV, HOMO 能级是 6.5eV。

橙色发光层 5, 是以例如 NPB 作为主材, 以如下通式 (7) 中所示的 5,12-二(4-叔丁基苯基)萘 (下面简称为 tBuDPN: 5,12-Bis(4-tert-butylphenyl)-naphthalene) 作为第一掺杂物, 以如下通式 (8) 中所示的 5,12-二(4-(6-甲基苯并噻唑-2-基)苯基)-6,11-二苯基萘 (下面简称为 DBzR: 5,12-Bis(4-(6-methylbenzothiazol-2-yl)phenyl)-6,11-diphenylnaphthalene) 作为第二掺杂物形成。

此外, 作为橙色发光层 5, 也可以以如上所述的 MTDATA 作为主材, 第一和第二掺杂物与上述相同。

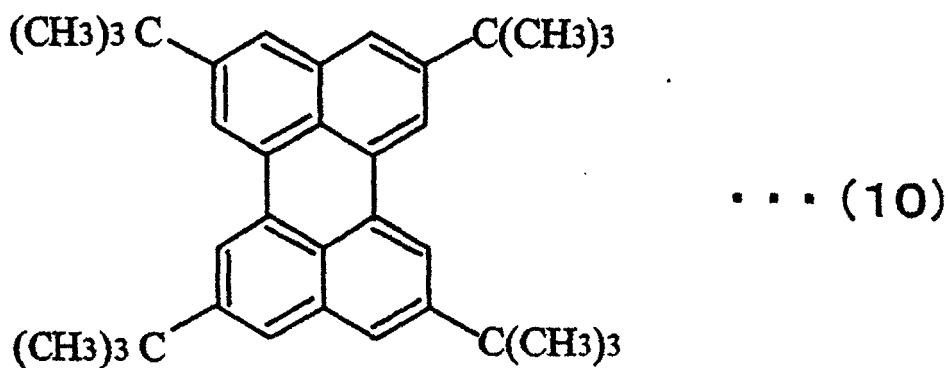
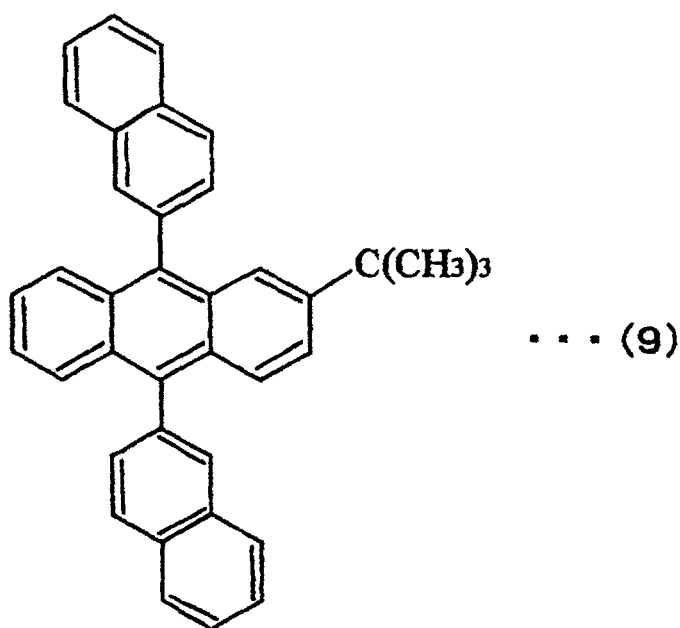
在此情况下, 第二掺杂物的作用是发光, 第一掺杂物的作用是在橙色发光层 5 中输送电子。由于主材 NPB 具有空穴的输送性, 电子输送性小, 为了弥补这一点, 加入了第一掺杂物。由此, 使橙色发光层 5 中的空穴和电子载流子达到平衡, 促进了再结合。橙色发光层 5, 从第二掺杂物中发出其峰值波长大于 500nm, 而小于 650nm 的橙色光。

tBuDPN 的 LUMO 能级是 3.1eV, HOMO 能级是 5.4eV。DBzR 的 LUMO 能级是 3.1eV, HOMO 能级是 5.2eV。



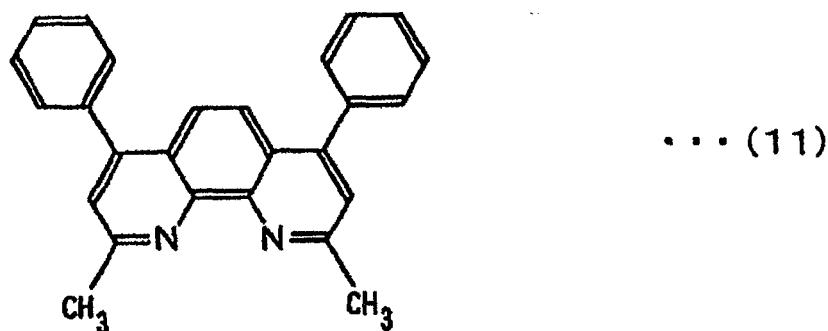
蓝色发光层 6, 是以例如如下通式 (9) 中所示的 2,6-二(叔丁

基)-9,10-二(2-萘基)蒽(下面简称为 TBADN : 2,6-di(t-butyl)-9,10-di(2-naphthyl)anthracene)作为主材,以NPB作为第一掺杂物,以如下通式(10)中所示的1,4,7,10-四叔丁基二萘嵌苯(下面简称为 TBP: 1,4,7,10-tetra-tert-butylperylene)作为第二掺杂物形成。在此情况下,第二掺杂物起着发光的作用,而第一掺杂物起着通过促进载流子输送来辅助第二掺杂物发光的作用。由此,蓝色发光层6发出其峰值波长大于400nm,小于500nm的蓝色光。

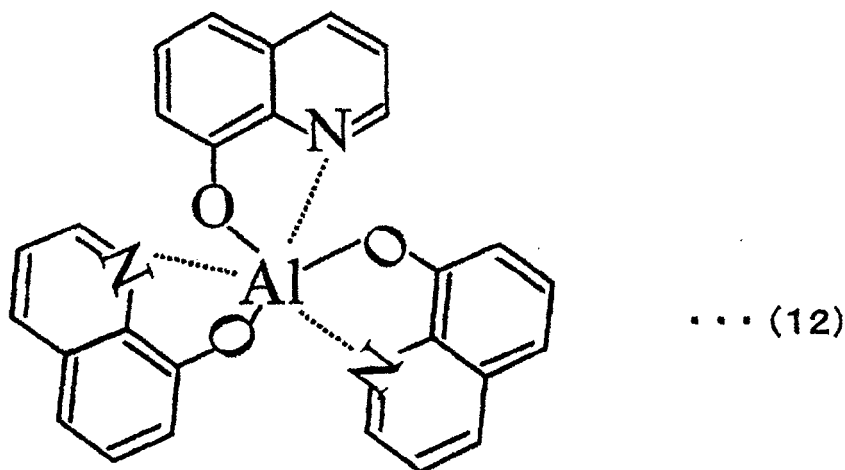


作为电子输送层7,可使用菲咯啉衍生物。例如可以使用如下通式(11)中所示的2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(下面简称为 BCP: 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)。在此情况下,由于BCP

具有较高的电子迁移率，能够更有效地将电子注入蓝色发光层 6 和橙色发光层 5 中。由此降低了驱动电压，减小了有机 EL 元件 100 的电力消耗。



作为电子输送层 7，也可以使用如在下面通式 (12) 中所示的三(8-羟基喹啉铝) (下面简称为 Alq3: tris(8-hydroxyquinolato)aluminum) 或噻二唑衍生物、硅杂环戊二烯 (シロール) 衍生物等其它有机材料。



在上述有机 EL 元件 100 中，通过在阳极 2 和阴极 8 之间施加电压，从阳极 2 注入空穴，从阴极 8 注入电子。空穴通过空穴输送层 4 和中间层 10，被输送到橙色发光层 5 和蓝色发光层 6 中，电子通过电子输送层 7，被输送到蓝色发光层 6 和橙色发光层 5 中，在橙色发光层 5 和蓝色发光层 6 中空穴和电子再结合，使橙色发光层 5 和蓝色发光层 6 发光，结果得到白色光。

如上所述，在基板 1 上形成叠层膜 11、TFT20、第一层间绝缘膜 16、第二层间绝缘膜 17、红色滤色层 CFR、绿色滤色层 CFG 和蓝色滤色层 CFB、第一平坦化层 18、第二平坦化层 19 和有机 EL 元件 100，

由此，完成底部发射结构的有机 EL 装置。

由有机 EL 元件 100 产生的光，通过红色滤色层 CFR、绿色滤色层 CFG 和蓝色滤色层 CFB 以及透明的基板 1，被取到外部。

下面说明在有机 EL 元件 100 驱动时，中间层 10、空穴注入层 3 对移动的电子和空穴的作用。

图 2 是用来说明在中间层 10 的 LUMO 能级低于空穴输送层 4 和橙色发光层 5 主材的 LUMO 能级的情况下，电子和空穴移动情况的图。其中，图 2 表示空穴输送层 4 和橙色发光层 5 的主材是由相同的材料构成，空穴注入层 3 和中间层 10 是由相同的材料构成的情况，但也不一定必须是相同的材料。

如上所述，在中间层 10 和空穴注入层 3 使用 HAT-CN6 的情况下，HAT-CN6 的 HOMO 能级是 7.0eV，LUMO 能级是 4.4eV。

此外，在空穴输送层 4 和橙色发光层 5 的主材使用 NPB 的情况下，NPB 的 LUMO 能级是 2.6eV，HOMO 能级是 5.4eV。

此外，CF_x 的 LUMO 能级在 2.0eV 以下，HOMO 能级在 5.8eV 以上。

在此情况下，如图 2 所示，由于中间层 10 的 LUMO 能级在橙色发光层 5 主材的 LUMO 能级以下，电子从橙色发光层 5 的主材向中间层 10 移动，由于空穴输送层 4 的 LUMO 能级在中间层 10 的 LUMO 能级以上，可以抑制从橙色发光层 5 的主材向中间层 10 移动的电子向空穴输送层 4 的移动，被捕获在中间层 10 中。

此外，通过空穴输送层 4 的空穴，被认为是通过如下的途径。首先，作为第一途径（图 2 中的路径 A），向中间层 10 移动，再向橙色发光层 5 移动，在橙色发光层 5 中与电子再结合。此外，由于中间层 10 是薄膜，作为第二途径（图 2 中的路径 B），由于隧道效应使空穴直接从空穴输送层 4 向橙色发光层 5 移动，在橙色发光层 5 内与电子再结合。再者，作为第三途径，空穴向中间层 10 移动，与被捕获在中间层 10 内的电子再结合而消失。其中，来自橙色发光层 5 主材的电子，即使不与中间层 10 内的空穴再结合，也会通过在中间层 10 中移动而失活。

从而，减少了进入空穴输送层 4 中的电子。结果减弱了空穴输送

层4的劣化，延长了有机EL元件的寿命。

如此，根据本实施方式的有机EL元件100，通过在空穴输送层4和橙色发光层5之间形成如上所述的中间层10，可以延长有机EL元件100的寿命。

此外，作为中间层10使用的HAT-CN6的LUMO能级与作为橙色发光层5主材使用的NPB的HOMO之差比较小，只有1.0eV，认为中间层10就会从相邻的橙色发光层5中吸引电子，使橙色发光层5内产生空穴。从而增大橙色发光层5中的空穴数，增加与电子再结合的概率。

因此，相对橙色发光层5，来自电子注入层7的电子注入量与从空穴注入层3和中间层10注入的空穴量达到很好的平衡，提高了有机EL元件100的发光效率。

另一方面，由于作为空穴注入层3使用的HAT-CN6的LUMO能级与作为空穴输送层4使用的NPB的HOMO能级之差很小，只有1.0eV，认为空穴注入层3会从空穴输送层4中吸引电子，使空穴输送层4内产生空穴（图2中的C）。认为该空穴通过有机EL元件中的电场而向橙色发光层5内移动，与橙色发光层5中的电子再结合而发光。

因此，对于橙色发光层5，来自电子输送层7的电子注入量与从空穴注入层3和中间层10注入的空穴量达到很好的平衡，进一步提高了有机EL元件100的发光效率。

即，在本实施方式的有机EL元件100中，在发光层内电子和空穴以更好的效率再结合，在提高了发光效率的同时，还防止了由于没有再结合的电子造成的空穴输送层4的劣化，从而能够提高寿命。

在上面的叙述中，形成了用来构成作为发光层的白色光源的橙色发光层5和蓝色发光层6，但并不限于此，发光层可以是一种，也可以还含有产生其它波长光的发光层。

其中，在上面的叙述中，说明了包括实施方式的有机EL元件的显示装置的一个像素，而这样的—个像素的尺寸是可以扩大的，能够作为包括这样的像素的发光装置来使用。

包括本实施方式的有机EL元件的显示装置可具有如下的结构。

图3是表示包括另一个实施方式的有机EL元件的显示装置其中—

个像素的有机 EL 元件的截面图。图 3 的显示装置在以下几点上与图 1 的显示装置的结构不同。

在图 3 的显示装置中，与图 2 的显示装置同样，在基板 1 上形成叠层膜 11、TFT20、第一层间绝缘膜 16、第二层间绝缘膜 17、蓝色滤色层 CFB、第一平坦化层 18、第二平坦化层 19 和有机 EL 元件 100。其中，在图 3 中以蓝色滤色层 CFB 为例。

然后，在有机 EL 元件 100 上，通过透明的粘合剂层 23，粘合依次叠层外涂层 22、蓝色滤色层 CFB 和透明的封闭基板 21 形成的叠层体。由此完成了顶部发射结构的显示装置。

利用有机 EL 元件 100 产生的光，通过红色滤色层 CFR、绿色滤色层 CFG、蓝色滤色层 CFB 和透明的封闭基板 21，取出到外部。

在图 3 的显示装置中，基板 1 可以由不透明的材料形成。此外，有机 EL 元件 100 的阳极 2，由例如膜厚大约 50nm 的氧化铟锡 (ITO) 和膜厚大约 100nm 的铝、铬或银层叠形成。在此情况下，阳极 2 将由有机 EL 元件 100 产生的光反射到封闭基板 21 侧。

阴极 8 由透明材料构成。阴极 8 由例如膜厚大约 100nm 的氧化铟锡 (ITO) 和膜厚大约 20nm 的银叠层形成。

外涂层 22 由例如厚度约 $1\mu\text{m}$ 的丙烯酸类树脂形成。红色滤色层 CFR、绿色滤色层 CFG 和蓝色滤色层 CFB 各具有大约 $1\mu\text{m}$ 的厚度。

作为封闭基板 21，可以使用例如由玻璃、二氧化硅 (SiO_2) 构成的层或由氮化硅 (SiN_x) 构成的层。

在图 3 的显示装置中，通过顶部发射结构，TFT20 上的区域也可以作为像素区域使用。即，在图 3 的显示装置中，可以使用比图 2 的蓝色滤色层 CFB 更大的蓝色滤色层 CFB。由此可以使用更宽的区域作为像素区域，因此，提高了显示装置的发光效率。

下面制造实施例和比较例的有机 EL 元件，并测定所制造的有机 EL 元件的发光特性。

(实施例 1)

在实施例 1 中，具有图 1 结构的有机 EL 元件按下述方法制作。

在由玻璃构成的基板 1 上，形成氧化铟锡 (ITO) 层，再通过等离子体 CVD 法在该 ITO 层上形成 CF_x (氟化碳) 层，制成 ITO 层和氟化

碳层的双层结构的阳极 2。在此情况下，在等离子体 CVD 中，等离子体放电时间为 15 秒。

再通过真空蒸镀，在阳极 2 上依次形成空穴注入层 3、空穴输送层 4、中间层 10、橙色发光层 5、蓝色发光层 6 和电子输送层 7。

空穴注入层 3 由膜厚 10nm 的 HAT-CN6 构成。空穴输送层 4 由膜厚 100nm 的 NPB 构成。中间层 10 和空穴注入层 3 相同，由膜厚 10nm 的 HAT-CN6 构成。

橙色发光层 5，具有 30nm 的膜厚，通过在由 NPB 构成的主材中，添加 10 体积%的由 tBuDPN 构成的第一掺杂物和 3 体积%的由 DBzR 构成的第二掺杂物形成。

蓝色发光层 6，具有 40nm 的膜厚，通过在主材中添加 20 体积%的由 NPB 构成的第一掺杂物和 2.5 体积%的由 TBP 构成的第二掺杂物形成。

电子输送层 7，通过将具有电子输送性的材料制成膜厚 10nm 的膜形成。阴极 8 是通过叠层 1nm 的氟化锂 (LiF) 膜和 200nm 的铝膜而形成的双层结构。

(实施例 2)

在实施例 2 中，除了作为空穴输送层 4 的 NPB 的膜厚是 150nm 以外，都与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

(实施例 3)

在实施例 3 中，除了作为空穴输送层 4 的 NPB 的膜厚为 80nm 以外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

(实施例 4)

在实施例 4 中，除了作为中间层 10 的 HAT-CN6 的膜厚为 5nm 以外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

(实施例 5)

在实施例 5 中，除了作为空穴注入层 3 的 HAT-CN6 的膜厚为 5nm 以外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

(实施例 6)

在实施例 6 中，除了作为中间层 10 的 HAT-CN6 的膜厚为 5nm 以外，与实施例 5 同样，制造有机 EL 元件。

（实施例 7）

在实施例 7 中，除了使用膜厚 3nm 的 BCP 代替膜厚 10nm 的 Alq 作为电子输送层 7 外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

（实施例 8）

在实施例 8 中，除了以膜厚 30nm 的 HAT-CN6 作为空穴注入层 3，以膜厚 30nm 的 HAT-CN6 作为中间层 10 以外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

（实施例 9）

在实施例 9 中，除了以膜厚 50nm 的 HAT-CN6 作为空穴注入层 3，以膜厚 50nm 的 HAT-CN6 作为中间层 10 以外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

（实施例 10）

在实施例 10 中，除了使用 MTDATA 代替 NPB 作为空穴输送层 4，使用 MTDATA 代替 NPB 作为橙色发光层 5 的主材以外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

（实施例 11）

在实施例 11 中，除了不设置空穴注入层 3 以外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

（比较例 1）

在比较例 1 中，除了不设中间层 10 以外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

（比较例 2）

在比较例 2 中，除了不设空穴注入层 3 和中间层 10 以外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

（实施例 12）

在实施例 12 中，除了使用 DTN 代替 HAT-CN6 作为空穴注入层 3，使用与空穴注入层 3 相同的材料 DTN 代替 HAT-CN6 作为中间层 10 以外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

（实施例 13）

在实施例 13 中，除了使用 DTN 代替 HAT-CN6 作为中间层 10 以外，与实施例 1 同样，制造有机 EL 元件。

(实施例 14)

在实施例 14 中,除了使用 DTN 代替 HAT-CN6 作为空穴注入层 3 以外,与实施例 1 同样,制造有机 EL 元件。

(实施例 15)

在实施例 15 中,除了不设橙色发光层 5 以外,与实施例 1 同样制造有机 EL 元件。在该元件的情况下,只有蓝色发光层 6 发光,成为蓝色发光元件。

如上所述的实施例 1 至 15 和比较例 1 至 2 的有机 EL 元件,其空穴注入层 3、空穴输送层 4、中间层 10、橙色发光层 5、蓝色发光层 6 和电子输送层 7 的结构如表 1 所示。在各个材料名称后面的括弧中的数值是各种材料的膜厚(单位 nm)。

表 1

	阳极	空穴注入层	空穴输送层	中间层	橙色发光层	蓝色发光层	电子输送层	阴极
实施例 1	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (10)	NPB(100)	HAT-CN6 (10)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 2	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (10)	NPB(150)	HAT-CN6 (10)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 3	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (10)	NPB(80)	HAT-CN6 (10)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 4	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (10)	NPB(100)	HAT-CN6 (5)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 5	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (5)	NPB(100)	HAT-CN6 (10)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 6	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (5)	NPB(100)	HAT-CN6 (5)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 7	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (10)	NPB(100)	HAT-CN6 (10)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	BCP (3)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 8	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (30)	NPB(100)	HAT-CN6 (30)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 9	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (50)	NPB(100)	HAT-CN6 (50)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 10	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (10)	MTDATA(100)	HAT-CN6 (10)	MTDATA+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 11	ITO/CFx (30)/(1)	无	NPB(100)	HAT-CN6 (10)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 12	ITO/CFx (30)/(1)	DTN (10)	NPB(100)	DTN (10)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 13	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (10)	NPB(100)	DTN (10)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 14	ITO/CFx (30)/(1)	DTN (10)	NPB(100)	HAT-CN6 (10)	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
实施例 15	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (10)	NPB(100)	HAT-CN6 (10)	无	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
比较例 1	ITO/CFx (30)/(1)	HAT-CN6 (10)	NPB(100)	无	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)
比较例 2	ITO/CFx (30)/(1)	无	NPB(100)	无	NPB+10%BuDPN +3.0%DBzR(30)	TBADN+20%NPB +2.5%TBP(40)	Alq (10)	LiF / Al (1)/(200)

然后,在上述各实施例和比较例中使用的材料的 HOMO 能级和 LUMO 能级显示在表 2 中。该表中的 HOMO 能级和 LUMO 能级可以通过在下面说明的循环伏安法(CV 测量法: Cyclic Voltammetry)测量。

首先,对 NPB,使用离子化电位测量装置(理研计器社生产的 AC-2)测量标准材料 NPB 的薄膜的离子化电位。在测定该离子化电位时测量出的 NPB 的离子化电位是 5.4eV。

接着,通过 CV 测定来测量 NPB 的氧化还原电位。NPB 的氧化电位是+0.5V,还原电位是-2.3V。从而计算出 NPB 的 HOMO 能级是 5.4eV, LUMO 能级是 2.6eV ($5.4 - (0.5 + 2.3) = 2.6$)。此外,在其他材料的测定中,例如在 Alq 的情况下,氧化电位是+0.8V,还原电位是-2.0V。从而,在以 NPB 为基准的情况下,Alq 的 HOMO 能级是 5.7eV ($5.4 + (0.8 - 0.5) = 5.7$), LUMO 能级是 2.9eV ($5.7 - (0.8 + 2.0) = 2.9$)。

对于其它材料也同样计算出 HOMO 能级和 LUMO 能级。

其中,由 CV 测定法测定氧化电位和还原电位按照如下方法进行。

氧化电位以二氯甲烷为溶剂,使支持电解质叔丁基高氯酸铵的浓度为 10^{-1} mol/L,在其中加入测定材料配制成试样,使浓度为 10^{-3} mol/L,在大气的测量环境中,在室温下测定。

还原电位以四氢呋喃为溶剂,使支持电解质叔丁基高氯酸铵的浓度为 10^{-1} mol/L,在其中加入测定材料配制成试样,使浓度为 10^{-3} mol/L,在氮气的测量环境中,在室温下测定的。

DTN、HAT-CN6、NPB 和 MTDATA,用上述方法测量 HOMO 能级和 LUMO 能级的结果显示在表 2 中。

表 2

	HOMO(eV)	LUMO(eV)
DTN	6.5	3.9
HAT-CN6	7.0	4.4
NPB	5.4	2.6
MTDATA	5.0	2.5

(评价)

对如上所述制造的实施例 1 至 15 和比较例 1 和 2 的有机 EL 元件,

在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的驱动电压下测量发光效率和寿命的结果显示在表 3 中。其中，寿命是从开始测量时的亮度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ 到降低到一半所需的时间，驱动电压是在有机 EL 元件在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 下测定的驱动电压。

表 3

	发光效率 (cd/A)	寿命 (hr)
实施例 1	13.6	910
实施例 2	13.3	880
实施例 3	14.0	880
实施例 4	13.3	780
实施例 5	13.5	800
实施例 6	13.6	770
实施例 7	13.3	660
实施例 8	13.0	820
实施例 9	12.8	740
实施例 10	13.5	820
实施例 11	12.5	610
实施例 12	12.6	650
实施例 13	12.9	660
实施例 14	13.0	710
实施例 15	10.2	320
比较例 1	11.8	480
比较例 2	11.1	450

下面对照比较例说明实施例的作用效果。

将实施例 1 和比较例 1 进行比较时可以看出，与没有设置中间层 10 的比较例 1 相比，设有 HAT-CN6 作为中间层的实施例 1 的寿命更长。即，直至亮度降低一半所需的时间延长大约 $910/480=190\%$ 。

在实施例 1 中，作为空穴输送层 4 使用的 NPB 的 LUMO 能级是 2.6eV，作为中间层使用的 HAT-CN6 的 LUMO 能级是 4.4eV，而作为与中间层 10 相接触的橙色发光层 5 的主材使用的 NPB 的 LUMO 能级是 2.6eV，中间层 10 的 LUMO 能级要低于空穴输送层 4 和发光层 5 各自的 LUMO 能级。

由于通过设置由具有如此 LUMO 能级的材料构成的中间层 10，使得从橙色发光层 5 流入的电子被中间层 10 捕获，在该中间层 10 中与从空穴输送层 4 移动来的空穴再结合，所以能够防止电子向空穴输送层 4 中移动。据推测从而会抑制由于电子造成的空穴输送层 4 的劣化，延长有机 EL 元件的寿命。

再者，实施例 1 的有机 EL 元件，由于在设置由具有如此 LUMO 能级的材料构成的中间层 10 的同时，还设有空穴注入层 3，所以在与没有空穴注入层 3 的实施例 11 相比较时，可以看出提高了有机 EL 元件的发光效率并延长了寿命。

此外，作为中间层 10 使用的 HAT-CN6 的 LUMO 能级是 4.4eV，作为与该中间层 10 相接触的橙色发光层 5 使用的 NPB 的 HOMO 能级是 5.4eV，两者的能量级之差为 1.0eV，由于此值小于 1.5eV，即中间层 10 的 LUMO 能级和橙色发光层的 HOMO 能级比较相近，所以将电子吸引到中间层 10 中，使电子和空穴相分离，在发光层 6 中产生空穴，用来与发光层中的电子再结合，有助于提高发光效率。此时被吸引在中间层 10 中的电子，与如上所述经由发光层的电子一样，被封闭在空穴输送层 4 和橙色发光层 5 的位垒中，结果与中间层 10 中的空穴再结合。由于这样的再结合产生的激发子没有发射而失活。

由此，实施例 1 的有机 EL 元件，其中间层 10 的存在，不仅有能够捕获电子的第一作用，而且产生向橙色发光层 5 提供空穴，促进与电子再结合的第二作用，这两个作用的协同动作，就能够抑制由空穴输送层 4 的电子造成的劣化。即通过第二作用，减少了通过橙色发光

层 5 的电子量，同时还通过第一作用捕获了通过橙色发光层 5 的电子，使之不能移动到空穴输送层，所以就抑制了由于空穴输送层 4 的电子造成的劣化，延长了有机 EL 元件的寿命。当然通过第二作用也有望提高发光效率。

而在实施例 1 的情况下，在空穴输送层 4 中使用的 NPB 的 HOMO 能级是 5.4eV，在空穴注入层 3 中使用的 HAT-CN6 的 LUMO 能级是 4.4eV，两者的能量级差为 1.0eV。由于此值小于 1.5eV，即空穴注入层 3 的 LUMO 能级和空穴输送层 4 的 HOMO 能级很接近，电子被吸引到空穴注入层 3 中，使电子和空穴分离，所以在空穴输送层 4 中产生空穴，该空穴与从阳极 3 注入的空穴相接合，被供给橙色发光层 5，用来与橙色发光层 5 中的电子再结合。与不包括如上所述空穴注入层 3 的实施例 11 的发光效率相比，证实具有上述空穴输送层的实施例 1 的发光效率提高。

下面再说明实施例 1、实施例 4 至实施例 6、实施例 8、实施例 9 的中间层 10 和空穴注入层 3 的膜厚。

实施例 1、实施例 6、实施例 8 和实施例 9，使用的是与空穴输送层 4 相同厚度的 HAT-CN6，在各个实施例中的空穴注入层 3 和中间层 10 的膜厚则不同。可以看出，HAT-CN6 的膜厚，依次为 50nm、5nm、30nm、10nm 的有机 EL 元件的寿命逐渐延长，以 10nm 的寿命最长。

实施例 4、实施例 5 的空穴注入层 3、中间层 10 的膜厚都与实施例 6 不同，其中间层 10、空穴注入层 3 的膜厚与实施例 1 不同。可以看出实施例 4、实施例 5 的有机 EL 元件寿命都比实施例 6 长，但比实施例 1 短。由这些结果可以看出，使用 HAT-CN6 作为空穴注入层 3 和中间层 10 的膜厚，都优选 10nm。

然后，当比较实施例 12 和比较例 2 时，实施例 12 的有机 EL 元件寿命长，可以看出，通过使用 DTN 作为空穴注入层 3 和中间层 10，能够提高有机 EL 元件的寿命。

然后，当比较实施例 13 和比较例 1 时，可以看出，与不设中间层 10 的情况相比，设置由 DTN 构成的中间层 10，使得有机 EL 元件的寿命更长。由此结果可以看出，即使在空穴注入层 3 和中间层 10 由不同材料构成的情况下，也会延长有机 EL 元件的寿命。

同样，当比较实施例 11 和实施例 14 时可以看出，与不设空穴注入层 3 的情况相比，设置由 DTN 构成的空穴注入层 3 的有机 EL 元件寿命更长，由此结果也可以看出，即使在空穴注入层 3 和中间层 10 是由不同吡嗪衍生物构成的材料形成的情况下，也可以延长有机 EL 元件的寿命。

再者，当对实施例 1、实施例 12 至实施例 14 进行比较时，可以看出使用 HAT-CN6 作为空穴注入层 3 和中间层 10 的有机 EL 元件比使用 DTN 的寿命更长。作为空穴输送层 4 和与中间层 10 相接触的橙色发光层 5 主材使用的 NPB 的 HOMO 能级是 5.4eV，作为空穴注入层 3 或中间层 10 使用的 DTN、HAT-CN6 的 LUMO 能级分别是 3.9eV 和 4.4eV。因此，NPB 的 HOMO 能级与 HAT-CN6、DTN 的 LUMO 能级之差分别为 1.0eV 和 1.5eV，由于 HAT-CN6 的 LUMO 能级比 DTN 更接近 NPB 的 HOMO 能级，所以上述第二作用更大，可以认为使用 HAT-CN6 的有机 EL 元件比使用 DTN 的寿命更长。

当比较实施例 1 至实施例 3 时，可以看出作为空穴输送层 4 使用的 NPB 的膜厚为 80nm、100nm 和 150nm 中，使用 100nm 的有机 EL 元件的寿命最长。由此结果可以看出，作为空穴输送层 4 使用的 NPB 的膜厚优选为 100nm。

当比较实施例 10 和比较例 2 时，可以看出即使在使用同样是胺衍生物的 MTDATA 代替 NPB 作为空穴输送层 4 的情况下，设置有 HAT-CN6 构成的空穴注入层 3 和中间层 10，有机 EL 元件的寿命也会更长。

当比较实施例 1 和实施例 10 时可以看出，使用 NPB 作为空穴输送层 4 的有机 EL 元件的寿命更长。由此结果可以看出，作为空穴输送层 4 的材料，更优选 NPB。

如此，根据本发明的有机电致发光元件和包括其的显示装置或发光装置，能够减少侵入空穴输送层的电子，因此，可以抑制空穴输送层的劣化，延长有机电致发光元件的寿命。

本发明的有机电致发光元件和包括其的显示装置或发光装置，并不限于上述实施例，也可以是更换本实施例的构成要素的技术或含有追加、变更的技术，含有全部的等效物。例如，上述的有机电致发光

元件结构、空穴注入层 3、空穴输送层 4 和中间层 10 的材料和膜厚等，
不受说明书记载的限制。

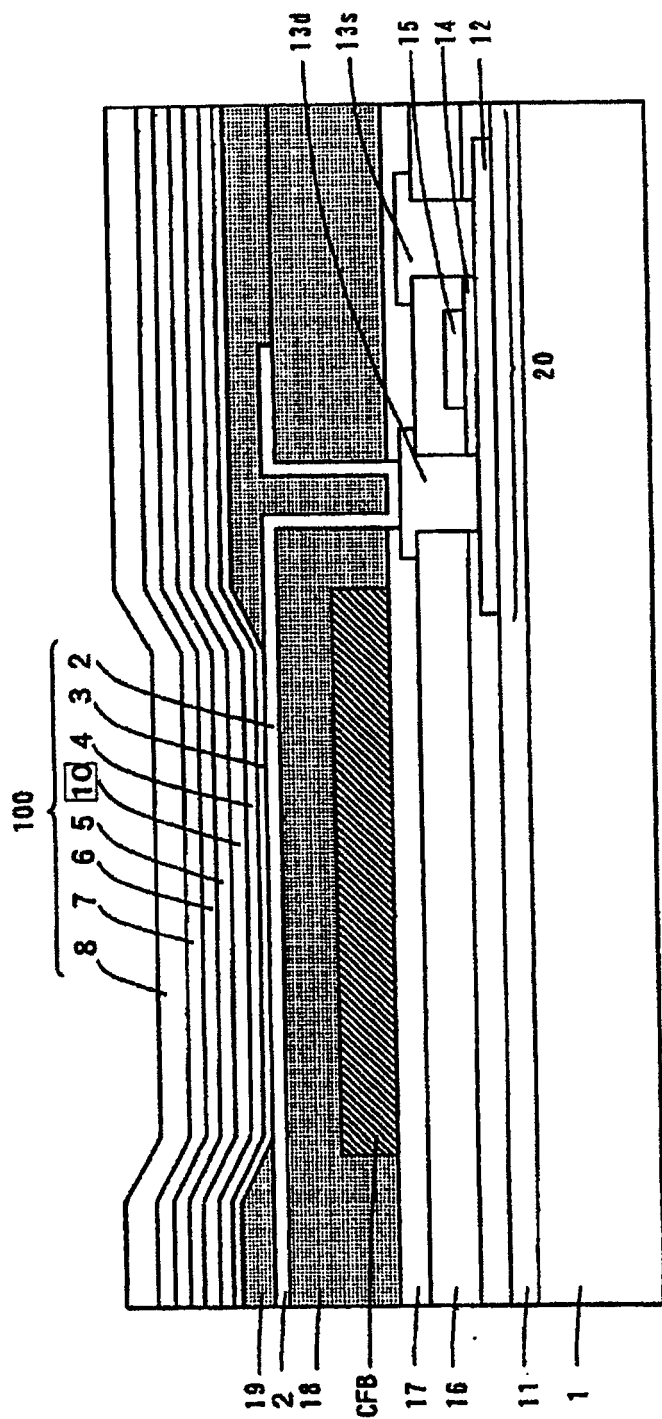


图1

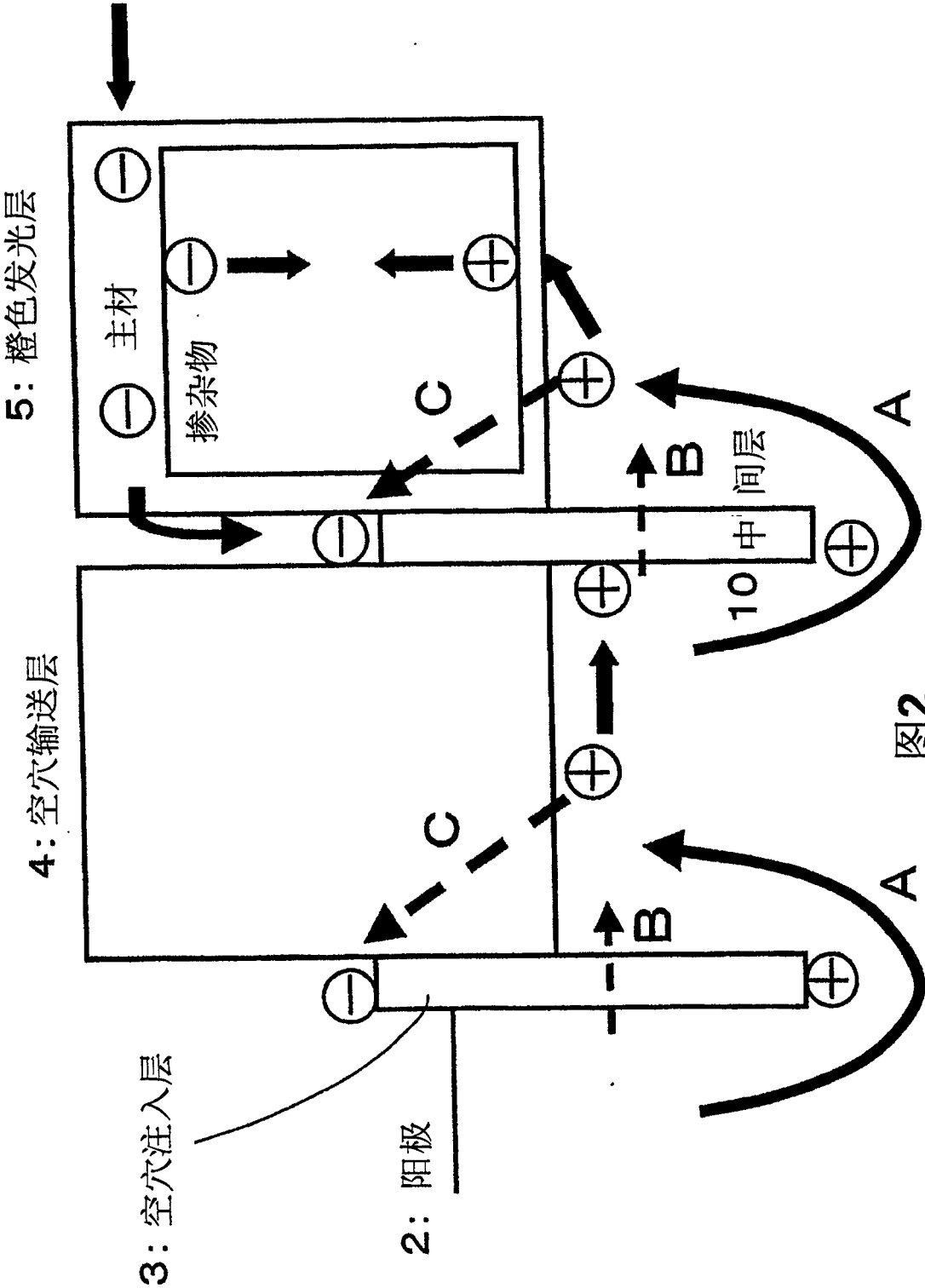


图2

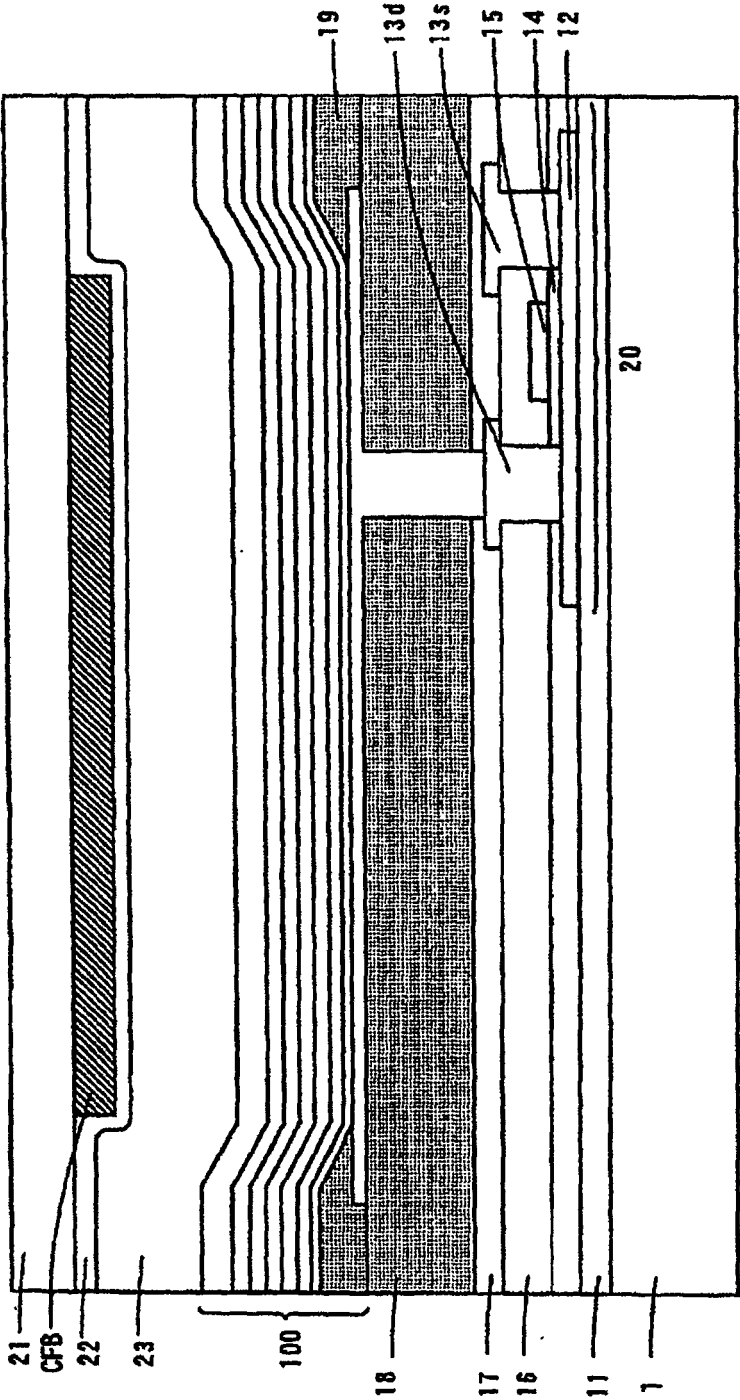


图3

专利名称(译)	有机电致发光元件和包括该元件的显示装置或发光装置		
公开(公告)号	CN100574547C	公开(公告)日	2009-12-23
申请号	CN200610094275.1	申请日	2006-06-28
[标]申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
[标]发明人	浜田祐次 桥本治寿 井寄将博 西村和树 奥本健二 中井正也		
发明人	浜田祐次 桥本治寿 井寄将博 西村和树 奥本健二 中井正也		
IPC分类号	H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0072 C09K2211/1007 H01L51/0059 Y10S428/917 H01L51/0054 H01L51/5096 C09K2211/1037 H01L51/0081 C09K11/06 Y10T428/24942		
优先权	2005193215 2005-06-30 JP		
其他公开文献	CN1893748A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种长寿命的有机电致发光元件。为了达成本目的，在包括阳极和阴极之间含有有机材料的发光层的有机电致发光元件中，在所述阳极和所述发光层之间，设置有为了将从所述阳极注入的空穴向着所述发光层输送的空穴输送层。同时，在该空穴输送层和所述发光层之间，设置有具有低于该空穴输送层和所述发光层的各最低空分子轨道的能量级的最低空分子轨道的能量级的中间层。

