



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821539. X

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100565960C

[22] 申请日 2003.4.2 [21] 申请号 03821539. X

[86] 国际申请 PCT/JP2003/004225 2003.4.2

[87] 国际公布 WO2004/091262 日 2004.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.10

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 板井雄一郎

[56] 参考文献

JP2000 - 30868A 2000.1.28

JP2002 - 313553A 2002.10.25

JP2000 - 196140A 2000.7.14

JP2002 - 507830A 2002.3.12

JP2002 - 175887A 2002.6.21

审查员 张 月

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 高龙鑫 张龙哺

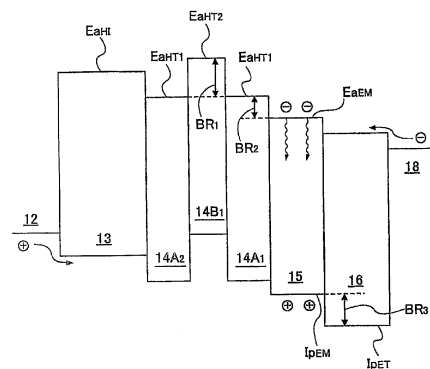
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 8 页

[54] 发明名称

有机电致发光元件和有机电致发光显示器

[57] 摘要

有机 EL 元件 (10) 包括基板 (11)、以及在基板 (11) 上依次形成的正极 (12)、空穴注入层 (13)、电子传输抑制叠层体 (14)、发光层 (15)、电子传输层 (16) 和负极 (18)，其中空穴注入层 (13) 由受主掺杂的空穴传输材料构成，电子传输抑制叠层体 (14) 从发光层 (15) 一侧朝空穴注入层 (13) 依次形成第 1 电子传输抑制层 (14A<sub>1</sub>)、第 2 电子传输抑制层 (14B<sub>1</sub>)、第 1 电子传输抑制层 (14A<sub>2</sub>)。通过在空穴注入层 (13) 中掺杂受主提高了导电性，并且依靠第 1 和第 2 电子传输抑制层 (14A<sub>1</sub>、14B<sub>1</sub>) 确保将电子限制在发光层 (15) 中以及使第 1 和第 2 电子传输抑制层 (14A<sub>1</sub>、14B<sub>1</sub>) 薄膜化来防止空穴电流的流动受到阻碍。从而可提高发光效率以及延长寿命。



1. 一种有机电致发光元件，具有正极、在该正极上方形成的负极、形成在该正极和负极之间且含有有机发光材料的发光层，其特征在于，还具有：空穴注入层，其在正极上由含有受主的空穴传输材料构成，

电子传输抑制叠层体，其在空穴注入层与发光层之间由多个载流子传输层构成，并对从发光层流向空穴注入层的电子形成能量垒，上述多个载流子传输层由空穴传输材料构成；

上述电子传输抑制叠层体是由与发光层正极侧相邻的第 1 载流子传输层、与上述第 1 载流子传输层的正极侧相邻的第 2 载流子传输层、与上述第 2 载流子传输层的正极侧相邻的第 3 载流子传输层和与上述第 3 载流子传输层的正极侧相邻的另外的第 1 载流子传输层配置而成的叠层体，

它们的电子亲和力具有下式 (5) 的关系：

$$E_{a_{HT1}} > E_{a_{HT2}} > E_{a_{HT3}} \cdots (5)$$

在式 (5) 中， $E_{a_{HT1}}$  为第 1 载流子传输层、其他的第 1 载流子传输层以及另外的第 1 载流子传输层的电子亲和力， $E_{a_{HT2}}$  为第 2 载流子传输层的电子亲和力， $E_{a_{HT3}}$  为第 3 载流子传输层的电子亲和力。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其特征在于，

上述第 1 载流子传输层的电子亲和力与发光层的电子亲和力具有下式 (2) 的关系：

$$E_{a_{HT1}} < E_{a_{EM}} \cdots (2)$$

在式 (2) 中， $E_{a_{HT1}}$  为第 1 载流子传输层的电子亲和力， $E_{a_{EM}}$  为发光层的电子亲和力。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其特征在于，

与上述空穴注入层的负极侧相邻的第 1 载流子传输层或第 2 载流子传输层的电子亲和力，与上述空穴注入层的电子亲和力具有下式 (3) 的关系：

$$E_{a_{HT}} > E_{a_{HI}} \cdots (3)$$

在式 (3) 中， $E_{a_{HT}}$  为与空穴注入层的负极侧相邻的第 1 或第 2 载流子传输层的电子亲和力， $E_{a_{HI}}$  为空穴注入层的电子亲和力。

4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件，其特征在于，

在上述发光层与负极之间还包括电子传输层，

上述电子传输层的电离能和上述发光层的电离能具有下式(4)的关系:

$$I_{PEM} < I_{PET} \quad \cdots \quad (4)$$

在式(4)中,  $I_{PEM}$  是发光层的电离能,  $I_{PET}$  是电子传输层的电离能。

5. 如权利要求1所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 第1载流子传输层的膜厚大于或等于第2载流子传输层的膜厚。

6. 如权利要求1所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 第1载流子传输层的膜厚以及第2载流子传输层的膜厚在2nm~50nm的范围内。

7. 如权利要求1所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 上述空穴注入层中的受主的含量在0.05vol%~2vol%的范围内。

8. 如权利要求1所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 上述第1载流子传输层以及第2载流子传输层中的任一个由与上述空穴注入层的空穴传输材料相同的材料制成。

9. 如权利要求1所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 在上述正极和空穴注入层之间还具有其他的空穴注入层, 上述其他的空穴注入层由空穴传输材料构成。

10. 一种具有权利要求1~9中任一项所述的有机电致发光元件的有机电致发光显示器。

## 有机电致发光元件和有机电致发光显示器

### 技术领域

本发明一般涉及光电元件以及使用光电元件的平板显示器，特别是涉及有机电致发光元件以及有机电致发光显示器。

### 背景技术

近年来，市场的需求正在从以往的大型、重量的 CRT（阴极射线管）显示器逐渐向薄型、轻量的平板显示器转移。作为平板显示器，液晶显示器和等离子体显示器已经实用化，并作为家用电视显示器、个人电脑监视器等实用化。

最近，作为第二代的平板显示器，电致发光显示器（以下称为“EL 显示器”）、特别是有机电致发光显示器正受到瞩目。构成有机 EL 显示器的有机 EL 元件，自将空穴传输层和电子传输层各自的有机薄膜进行层叠的叠层型元件的报告（C.W.Tang and S.A.VanSlyke, Applied Physics Letters vol.51, 913(1987)）以来，作为在 10V 以下的低电压进行发光的大面积发光元件倍受关注、并广泛地得到研究。

### 背景技术

叠层型的有机 EL 元件具有正极/空穴传输层/发光层/电子传输层/负极的基本结构。，例如在上述 Tang and VanSlyke 的 2 层型元件的情况下，其中发光层也能兼有电子传输层功能的结构。在正极中，使用金（Au）和氧化锡（ $\text{SnO}_2$ ）、铟锡氧化物（ITO）等功函数的大的电极材料。此外，在负极上使用具有朝电子传输层的电子注入势垒小的低的功函数的金属 Li、Mg 及其合金 Al-Li、Mg-Ag 等。

至今由于使用各种各样的有机 EL 元件的结构以及有机材料，所以使用初期在发光电压为 10V 时，能获得辉度为  $1000\text{cd/m}^2$  的程度。然而，在有机

EL 元件连续驱动の場合，随着时间变化，观测到发光辉度的降低以及驱动电压的上升，最终造成短路。

作为其原因，人们认为有机 EL 元件的劣化是在有机材料的时效中结晶化及其所伴随着的有机层内的空间电荷的累积、以及由于根据一定方向施加的电场引起的感应极化导致有机分子的极化以及元件的电学性质的变化、或由于电极的氧化等导致的劣化。另外，认为在功率消耗大的場合，能量的损失部分引起热的变化，加快了有机材料的劣化。因此，为达到寿命长的目的，希望能尽可能地用低电流、低功率来获得高的发光辉度、实现高效率的元件。

因此，作为其高效率化的手段，尝试通过从材料方面的研究以及 EL 元件的驱动方法来提高耐久性。例如，如特开平 6-36877 号公报所公开的那样，提出了一种方法：通过反复进行 2 种有机层交替的层叠形成例如具有井型势能的能带发光层，使在第一层发光层中不再结合的电子和空穴在第二层发光层中再结合，从而通过增加发光的机会来提高发光效率。然而，在此结构中，由于有机层的高电阻特性，而成为各有机层的电压降低以及焦耳热的产生的原因，并最终导致有机 EL 元件的发光效率和寿命的降低。

为了解决此问题，如特开平 4-297076 号公报中所公开的那样，提出了在空穴传输层中通过掺杂受主来提高导电性。

在这种場合虽然能提高导电性并能增加空穴电流量和电子电流量，但是由于不能充分地进行载流子的限制，引起功率消耗的增加、发光效率和寿命的降低的问题。在此认为，一般由于受主的电子亲和力的大小比空穴注入传输层的材料还要大，而使完成将电子限制在发光层中的任务的在空穴传输层和发光层的界面上能量阻挡势垒的作用变小，不能更有效地将电子限制在发光层中，发光效率降低。

作为解决此问题的手段，如特开 2000-196140 号公报中所公开的那样，提出了一种通过在发光层和空穴传输层之间形成用于限制电子的电子注入抑制层来提高发光效率的方法。尽管甚至在空穴传输层和发光层直接接触的場合，形成电子注入抑制层时也能抑制发光效率的降低，但仍存在电子通过电子注入抑制层的问题。存在因在通过增加电子注入抑制层的厚度能抑制电子的同时却抑制了空穴的流动而最终导致辉度的降低的问题，并且不能获得充分满足 EL 特性的元件。

## 专利文献 1：特开 2000-196140 号公报

### 发明内容

因此，本发明的课题概括为：为解决上述问题，提供一种新颖并且有用的有机电致发光元件以及有机电致发光显示器。

本发明更具体的课题是提供一种发光效率优良、在长期间内保持高的发光效率的、寿命长的有机电致发光元件。

根据本发明的一个观点，提供一种有机电致发光元件，该有机电致发光元件具有正极、在该正极上方形成的负极、在该正极和负极之间形成的含有有机发光材料的发光层，其特征在于；具有在正极上含有空穴传输材料和受主的空穴注入层；以及在空穴注入层和发光层之间具有由多个载流子传输层构成并形成对从发光层流向空穴注入层的电子的能垒的电子传输抑制叠层体。

一种有机电致发光元件，具有正极、在该正极上方形成的负极、形成在该正极和负极之间且含有有机发光材料的发光层，其特征在于，还具有：空穴注入层，其在正极上由含有受主的空穴传输材料构成，电子传输抑制叠层体，其在空穴注入层与发光层之间由多个载流子传输层构成，并对从发光层流向空穴注入层的电子形成能量垒，上述多个载流子传输层由空穴传输材料构成；上述电子传输抑制叠层体是由与发光层正极侧相邻的第 1 载流子传输层、与上述第 1 载流子传输层的正极侧相邻的第 2 载流子传输层、与上述第 2 载流子传输层的正极侧相邻的第 3 载流子传输层和与上述第 3 载流子传输层的正极侧相邻的另外的第 1 载流子传输层配置而成的叠层体，

它们的电子亲和力具有下式 (5) 的关系：

$$E_{aHT1} > E_{aHT2} > E_{aHT3} \cdots (5)$$

在式 (5) 中， $E_{aHT1}$  为第 1 载流子传输层、其他的第 1 载流子传输层以及另外的第 1 载流子传输层的电子亲和力， $E_{aHT2}$  为第 2 载流子传输层的电子亲和力， $E_{aHT3}$  为第 3 载流子传输层的电子亲和力。

根据本发明，由于设置由含有受主的空穴传输材料形成的空穴注入层，提高了空穴注入层的导电性，通过设置阻挡电子从发光层向空穴注入层流入并通过多个载流子传输层形成能量势垒的电子传输抑制叠层体，抑制由于空

穴注入层的高导电性引起的从发光层流向空穴注入层的电子电流量的增加。由此，提高了导电性、并通过多个载流子传输层在确保将电子限制在发光层的同时，将各个载流子传输层薄膜化来防止对空穴流动的阻碍。从而能获得发光效率的提高，进而可延长寿命。

上述电子传输抑制叠层体，由在发光层的正极侧相邻第1载流子传输层、和在上述第1载流子传输层的正极侧相邻的第2载流子传输层以此顺序交替重复配置形成，电子亲和力具有下式（1）的关系：

$$E_{aHT1} > E_{aHT2} \quad \dots \quad (1)$$

这里，式（1）中， $E_{aHT1}$  为第1载流子传输层的电子亲和力， $E_{aHT2}$  为第2载流子传输层的电子亲和力，在第1载流子传输层和第2载流子传输层的界面中，由于设置对于电子的能量阻挡势垒，因此能够抑制从发光层流向空穴注入层的电子电流。而且，电子亲和力表示为构成载流子传输层等的材料的导体的下端的能量与真空能级的能量的差值（正值）。

根据本发明的其他方面的观点，提供具有上述任一种有机电致发光元件

的有机电致发光显示器。根据本发明，能够实现具有高的发光效率和长的寿命的有机电致发光显示器。

## 附图说明

图 1 是根据本发明第 1 实施方式的有机 EL 元件的剖面图。

图 2 是根据第 1 实施方式的有机 EL 元件的能量图。

图 3 是根据本发明的第 1 实施方式的变形例的有机 EL 元件的剖面图。

图 4 是用于说明求能量间隙的方法的图。

图 5 是用于说明求电离能的方法的图。

图 6 是表示根据实施例和比较例的有机 EL 元件中使用的电子传输抑制层、空穴注入层以及发光层特性值的图。

图 7 是表示根据第 1 实施例以及第 1~第 3 比较例的有机 EL 元件的主要部分的构成层以及评价结果的图。

图 8 是根据本发明的第 2 实施方式的有机 EL 显示器的分解透视图。

符号的说明：10，20…有机电致发光元件、11…基板、12…正极、13…空穴注入层、14，24…电子传输抑制叠层体、14A，24A…第 1 电子传输抑制层、14B，24B…第 2 电子传输抑制层、15…发光层、16…电子传输层、18…负极、30…有机电致发光显示器

## 具体实施方式

下面，参照附图说明根据本发明的实施方式的有机 EL 元件。

### （第 1 实施方式）

图 1 是根据本发明的实施方式的有机 EL 元件的剖面图。图 2 是图 1 所示本发明的实施方式的有机 EL 元件的能量图。图 2 中  $E_a$  表示电子亲和力、 $E_g$  表示能量间隙、 $I_p$  表示电离能。参照图 1 和图 2，本实施方式的有机 EL 元件 10 形成为包括基板 11、以及在基板 11 上依次形成的正极 12、空穴注入层 13、电子传输抑制叠层体 14、发光层 15、电子传输层 16 和负极 18 的结构。

本发明的有机 EL 元件 10 的空穴注入层 13 具有由已掺杂受主的空穴传



输材料形成的结构。空穴注入层 13 是例如在作为空穴传输材料的 2-TNATA (4, 4', 4''-3(2-萘基苯胺)三苯胺) 中添加作为受主的金属卤化物、卤素、铂族元素等的金属无机材料和具有氰基和硝基的有机材料而形成。

具体地说, 作为空穴传输材料可以使用公知的材料。另外, 作为优选的受主, 可以例举作为金属卤化物的  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{AsF}_6$  等、作为卤素的 Cl、Br、I 等、作为铂族元素等金属的 Au、Pt、W、Ir 等。另外, 作为优选的受主, 可以例举作为具有氰基的有机材料的 TCNQ (7, 7, 8, 8, 四氰基对醌基二甲烷)、F4-TCNQ (2, 3, 5, 6, -四氟-7, 7, 8, 8, 四氰基对醌基二甲烷)、TCNE (四氰乙烯) 等、作为具有硝基的有机材料的 TNF (三硝基芴酮)、DNF (二硝基芴酮) 等。其中, 更优选 TCNQ、F4-TCNQ、TCNE、TNF 以及 DNF。

在空穴注入层 13 中的受主的含量设定为相对于空穴传输材料(100vol%) 为 0.01 vol%~2.0 vol%, 优选为 0.05 vol%~1.0 vol%。若不到 0.01 vol%, 则不能提高导电性, 若超过 2.0 vol%, 则最终导致电流量的增加以及消耗功率的增加。特别是在使用 F4-TCNQ 作为受主的场合, 受主的含量优选为 0.05 vol%~1.0 vol%。

空穴注入层 13 可以采用真空蒸镀法、CVD 法、溅射法等真空处理法、或旋涂法、印刷法等湿处理法来形成。

本发明的有机 EL 元件在空穴注入层 13 和发光层 15 之间设置电子传输抑制层叠体 14。电子传输抑制层叠体 14 通过从发光层 15 一侧朝空穴注入层 13 依次层叠第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub>、第 2 电子传输抑制层 14B<sub>1</sub>、第 1 电子传输抑制层 14A<sub>2</sub> 而形成。第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub>、14A<sub>2</sub> 以及第 2 电子传输抑制层 14B<sub>1</sub> 由空穴传输材料构成, 并以能形成阻挡电子从发光层 15 侧向空穴注入层 13 流入的能量势垒的方式配置。

第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub>、14A<sub>2</sub> 以及第 2 电子传输抑制层 14B<sub>1</sub> 优选具有下述式 (1) 所表示的关系:

$$E_{a\text{HT}1} > E_{a\text{HT}2} \quad \cdots (1)$$

这里,  $E_{a\text{HT}1}$  为第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub>、14A<sub>2</sub> 的电子亲和力,  $E_{a\text{HT}2}$  为第 2 电子传输抑制层 14B<sub>1</sub> 的电子亲和力, 由于在两个第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub>、14A<sub>2</sub> 之间形成电子亲和力的大小比第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub>、14A<sub>2</sub>

大的第 2 电子传输抑制层 14B<sub>1</sub>，所以在从第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub> 向第 2 电子传输抑制层 14B<sub>1</sub> 的界面上可以形成阻挡电子流入的能量势垒 BR<sub>1</sub>。从而减少了从发光层 15 向空穴注入层 13 的电子电流流量。

此外，发光层 15 和第 1 电子传输抑制层更优选地具有下述式 (2) 所表示的关系：

$$E_{aHT1} < E_{aEM} \quad \dots \quad (2)$$

这里， $E_{aEM}$  为发光层 15 的电子亲和力， $E_{aHT1}$  为第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub> 的电子亲和力。即使在发光层 15 与第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub> 之间的界面上也形成能量势垒 BR<sub>2</sub>，将电子限制在发光层 15 中。但是，第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub> 只有 1 层，越过能量势垒 BR<sub>2</sub> 的电子的几率很大，此外，为降低所述的几率，尽管可以使第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub> 的厚度比原来的厚度更厚一些，但从电压降大以及形成的耐久性的观点出发这并不可取。并且还成为使空穴电子电流流量降低的原因。因此，由于在发光层 15 的正极侧设置由多个第 1 以及第 2 电子传输抑制层形构成并具有多个能量势垒 BR<sub>1</sub>、BR<sub>2</sub> 的电子传输抑制叠层体 14，所以能够有效地抑制从发光层 15 流向空穴注入层 13 的电子电流流量，能增加在发光层 15 中的空间电子密度并提高发光效率。

下面，说明根据本实施方式的有机 EL 元件的具体结构。

基板 11，例如可以使用玻璃、石英等透明性绝缘基板；Si 等半导体基板；PET 和 PEN 等膜；或 PVA 等树脂基板。此外，可以在这些基板上将控制有机 EL 元件开关的 TFT（薄膜晶体管）形成为矩阵状。基板 11 的厚度可以根据这些基板的材料进行适当选择，大约为 0.1mm~10mm。

正极 12 是在基板 11 上根据蒸镀法和溅射法由 Al 等导电材料形成，从空穴注入性的观点出发，优选使用功函数大的 Au、Cr 等。但是，在从正极侧发射光的场合，正极则由 ITO 和 IZO（铟-锌-氧化物）等透明材料来形成。

空穴注入层 13 以及第 1 电子传输抑制层 14A、第 2 电子传输抑制层 14B 的空穴传输材料，使用 HOMO 高、即电离能小的材料。作为有代表性的物质，例举酞菁铜（CuPc）、星爆型胺的 m-MTDATA、2-TNATA、TPD、 $\alpha$ -NPD 等。

而且，从使空穴电流流量增加的观点出发，第 1 电子传输抑制层 14A 和第 2 电子传输抑制层 14B 的电离能，优选大致相等。通过形成对于空穴的能量

阻挡势垒低，能不阻碍空穴电流的流动并抑制电子电流量。

另外，在空穴注入层 13 和正极 12 之间，也可以设置不含有额外的受主的其他空穴注入层。其他的空穴注入层与空穴注入层 13 相比更薄，由具有与正极 12 的功函数的大小几乎相等的电离能的材料构成。能使空穴电流容易地流动。

发光层 15，使用 Alq3（3（8-羟基喹啉）铝）、Znq2、Balq2 等金属络合物系材料、PZ10、EM2 等色素系材料。此外，还可以使用在 Alq3 等主材料中掺杂红荧烯、TPB 等色素后形成的物质。

电子传输层 16，可以使用 8-羟基喹啉的金属螯合物、金属硫代（チオキシノイド）化合物、噁二唑金属螯合物、三嗪、4, 4'-二（2, 2-联苯乙烯基）联苯等。8-羟基喹啉的金属螯合物中优选举出，Alq3、Balq（二（8-羟基喹啉基）-（4-苯基苯酚基）铝）、二 PBD 等。此外，在金属硫代（チオキシノイド）化合物中优选举出二（8-喹啉チオラート）锌、二（8-喹啉硫盐（チオラート）镉）、二（8-喹啉硫盐（チオラート）镓）、三（8-喹啉硫盐（チオラート）铟）等。另外，在噁二唑金属螯合物中优选举出二[2-（2-羟基苯基）-5-苯基-1, 3, 4-噁二唑]锌、二[2-（2-羟基苯基）-5-苯基-1, 3, 4-噁二唑]铍、二[2-（2-羟基苯基）-5-（1-萘基）-1, 3, 4-噁二唑]锌、二[2-（2-羟基苯基）-5-（1-萘基）-1, 3, 4-噁二唑]铍等。

在负极 18 中，使用功函数小、Li 等金属和其合金 Mg-Ag、Al-Li 等。此外，也可以使用导入 LiF/Al 等金属氟化物等的电子注入层的负极。

如图 2 所示，电子由发光层 15 向空穴注入层 13 流动。而且，在第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub> 和第 2 电子传输抑制层 14B<sub>1</sub> 的界面上通过 2 层的电子亲和力的差  $E_{aHT1}-E_{aHT2}$  而形成能量势垒 BR<sub>1</sub>。借此阻碍电子的流动并抑制电子电流量，从而将电子限制在发光层 15 中。并在发光层 15 和第 1 电子传输抑制层 14A<sub>1</sub> 的界面上，通过这两层的电子亲和力的差  $E_{aEM}-E_{aHT1}$  形成能量势垒 BR<sub>2</sub>。由此进一步将电子限制在发光层 15 中。从而能增加发光层 15 的空间电子密度并增加与空穴再结合几率。

在本实施方式的有机 EL 元件中，与发光层 15 的负极 18 侧相邻的电子传输层 16 和发光层 15 的电离能的关系优选地具有下式（4）的关系。

$$I_{PEM} < I_{PET} \quad \dots \quad (4)$$

这里，式（4）中， $I_{PEM}$  是发光层 15 的电离能， $I_{PET}$  是电子传输层的电离能，电离能表示为价电子能级（价电子带的上端的能量）与真空能级的差（正值）。通过把阻挡空穴的能量势垒  $BR_3$  设置在发光层 15 的负极 18 侧可以把空穴限制在发光层 15 中。可以通过增加空间空穴密度增加与电子的再结合几率。

图 3 是根据本实施方式变形例的有机 EL 元件的剖面图。图中，与前述说明部分相对应部分附加同一参考标记并省略说明。

参照图 3，本变形例的有机 EL 元件 20 形成为包括基板 11、以及在基板 11 上依次形成的正极 12、空穴注入层 13、电子传输抑制叠层体 14、发光层 15、电子传输层 16 和负极 18 的结构。电子传输抑制叠层体 24，从发光层 15 侧向空穴注入层 13，由从第 1 组的第 1 电子传输抑制层  $24A_1$  以及第 2 电子传输抑制层  $24B_1$  到第 N 组的第 1 电子传输抑制层  $24A_N$  以及第 2 电子传输抑制层  $24B_N$  构成。这里，层叠的组数 N 为 2 以上的整数，第 N 组也可以只形成第 1 电子传输抑制层  $24A_N$ 。

层叠的组数 N 越大，第 1 电子传输抑制层 24A 以及第 2 电子传输抑制层 24B 的厚度就设定得越薄。电子传输抑制层 24 的整体厚度优选设定为 150nm 到 500nm。如果大于 500nm 电阻就变大，不能使电流充分地流动，并且，如果施加高电压，最终将缩短有机 EL 元件 20 的寿命。此外，如果小于 150nm，就不能充分抑制从发光层 15 侧流向空穴注入层 13 的电子电流。

特别是，将第 1 电子传输抑制层 24A 以及第 2 电子传输抑制层 24B 的厚度设定为 2nm~50nm，优选的为 2nm~20nm。通过将第 1 电子传输抑制层 24A 以及第 2 电子传输抑制层 24B 薄膜化，将电子限制在发光层 15 中，同时能防止对空穴流动的阻碍。

根据本变形例，由于将电子传输抑制叠层体 24 设置为多个第 1 电子传输抑制层 24A 以及第 2 电子传输抑制层 24B 形成的组，通过形成多个对于电子的能量势垒，能确保抑制电子从发光层 15 流向空穴注入层 13 同时能防止对空穴流动的阻碍。

而且，在根据上述第 1 实施方式以及变形例的有机 EL 元件 10、20 中，电子传输抑制叠层体 14、15 由 2 种电子传输抑制层构成，也可以由 3 种以上的电子传输抑制层构成。例如通过使用加在第 1 电子传输抑制层以及第 2

电子传输抑制层上的第3电子传输抑制层，从发光层15侧向空穴注入层13依次形成第1电子传输抑制层/第2电子传输抑制层/第1电子传输抑制层/第2电子传输抑制层/第3电子传输抑制层/第1电子传输抑制层。把这3种电子传输抑制层的电子亲和力的关系设定为下式(5)的关系。

$$E_{aHT1} > E_{aHT2} > E_{aHT3} \cdots (5)$$

这里，式(5)中， $E_{aHT1}$ 为第1电子传输抑制层的电子亲和力， $E_{aHT2}$ 为第2电子传输抑制层的电子亲和力， $E_{aHT3}$ 为第3电子传输抑制层的电子亲和力。在第1电子传输抑制层/第2电子传输抑制层的界面上增加阻挡电子流动的能量势垒，在第2电子传输抑制层/第3电子传输抑制层的界面上形成能量势垒，由于在电子传输抑制叠层体中形成大不同的能量势垒而能提高对电子流动的抑制性。

此外，与空穴注入层13的负极18侧相邻的第1电子传输抑制层14A或第2电子传输抑制层14B优选具有下式(3)所表示的关系。

$$E_{aHT} > E_{aHI} \cdots (3)$$

这里，式(3)中， $E_{aHT}$ 为与空穴注入层13的负极18侧相邻的第1或第2载流子传输层的电子亲和力， $E_{aHI}$ 为空穴注入层13的电子亲和力。在电子从发光层15侧流向空穴注入层13的时候，通过在发光注入层13前面设置能量势垒，能抑制电子的流动。

此外，在本发明的实施方式中，电子传输抑制层14A、14B、24A、24B、发光层15、电子传输层16等能量间隙、电离能以及电子亲和力通过以下的测定条件和测定方法求得。

为了求出能量间隙 $E_g$ ，而先测定光吸收光谱，然后把光吸收光谱的长波长端的能量作为能量间隙 $E_g$ 。具体的说，在与上述有机EL元件各层的形成条件相同的条件下，单独将测定对象的电子传输层等形成为厚度为50nm程度的薄膜。使用可测定光吸收光谱的分光光度计装置(日立制造公司制，商品名：分光光度计U-4100)在大气中向厚膜照射从紫外线到可视区域的光，测定光吸收光谱(波长依存性)。

图4是表示光吸收光谱的特性图。参照图4，将光吸收光谱的长波长侧的视野的直线部分LN1根据近似直线朝长波长侧向外延长的直线、与背景的直线部分BG1根据近似直线朝短波长侧向外延长的直线的交点CP1的波长

换算成能量作为能量间隙  $E_g$ 。

为了求出电离能  $I_p$ ，而把紫外线光电子分析法测定的光电子放出的阈值能量作为电离能  $I_p$ 。具体地说，使用与在测定能量间隙  $E_g$  中使用的厚膜相同条件下形成的厚膜，使用大气氛围型紫外线光电子分析装置（理研计器公司制，商品名：AC-1），在大气中向薄膜照射紫外线，测定放出的光电子数，从入射紫外线的能量与光电子数之间的关系求得。测定条件为：入射紫外线的能量范围为 3.8~6.2eV，紫外线强度为 20nW。

图 5 是表示光电子数的平方根与入射紫外线的能量的关系的一个例子的特性图。参照图 5，把将特性曲线的上升的直线部分 LN2 根据近似直线朝低能量侧向外延长的直线与根据近似直线朝能量比背景的直线部分高的一侧向外延长的直线的交点 CP2 的能量作为电离能  $I_p$ 。

再根据上述求得的电离能  $I_p$  与能量间隙  $E_g$  的差 ( $E_a = I_p - E_g$ ) 求出电子亲和力  $E_a$ 。

用这些方法可以测定在各个空穴传输材料的能量间隙、电离能以及电子亲和力，并选择构成电子传输抑制叠层体的第 1 以及第 2 电子传输抑制层和发光层的组合。

图 6 是表示构成根据下面说明的本发明的实施例以及未根据本发明的比较例的有机 EL 元件的电子传输抑制层、空穴注入层、以及发光层的能量间隙、电离能、以及电子亲和力的测定值的图。下面说明基于图 6 所表示的测定值完成的实施例以及比较例。

#### [第 1 实施例]

根据本实施例的有机 EL 元件，是由在透明基板上依次由 ITO 正极、空穴注入层、3 层电子传输抑制层形成的电子传输抑制叠层体、发光层、以及负极构成。

把附有 ITO 电极的玻璃基板通过水、丙酮、异丙醇用超声波洗净，将正极表面通过在大气中用 UV 光照射 20 分钟进行 UV 离子化处理。然后使用真空蒸镀装置，设定真空度为  $1 \times 10^{-6}$ Torr、基板温度为 20°C，将 2-TNATA 和 F4-TCNQ 分别以蒸镀速度 0.5nm/s、0.0005nm/s 同时进行蒸镀，并蒸镀至厚度为 120nm 作为空穴注入层。即，设 2-TNATA 为 100vol%，F4-TCNQ 的含量为 0.1vol%。

然后，形成3层的电子传输抑制叠层体。将 $\alpha$ -NPD以0.1nm/s蒸镀速度蒸镀至厚度10nm，接着将2-TNATA以0.1nm/s蒸镀速度蒸镀至厚度10nm、最后将 $\alpha$ -NPD以0.1nm/s蒸镀速度蒸镀至厚度10nm。

以0.1nm/s蒸镀速度蒸镀Alq3至厚度50nm作为发光层。然后在其上面以0.02nm/s蒸镀速度蒸镀Al-Li合金(Li; 0.5质量%)至厚度50nm，由此形成第1实施例所述的有机EL元件。在该元件中，以ITO为正极、Al-Li为负极，当施加6V以上电压时，可观测到绿色的发光。

#### [第1比较例]

除了以蒸镀速度0.5nm/s蒸镀2-TNATA至厚度为130nm作为空穴注入层、以0.1nm/s蒸镀速度蒸镀 $\alpha$ -NPD至厚度20nm来代替形成电子传输抑制叠层体之外，其他与实施例1相同地形成有关第1比较例的有机EL元件。

#### [第2比较例]

除了以蒸镀速度0.5nm/s蒸镀2-TNATA至厚度为10nm、并在其上分别以蒸镀速度0.5nm/s、0.0005nm/s同时进行蒸镀2-TNATA、F4-TCNQ使厚度为120nm作为空穴注入层，以及以0.1nm/s蒸镀速度蒸镀 $\alpha$ -NPD至厚度20nm来代替形成电子传输抑制叠层体之外，其他与实施例1相同地形成有关第2比较例的有机EL元件。

#### [第3比较例]

除了以0.1nm/s蒸镀速度蒸镀 $\alpha$ -NPD至厚度20nm来代替形成电子传输抑制叠层体之外，其他与实施例1相同地形成有关第3比较例的有机EL元件。

图7是表示根据第1实施例以及第1~第3比较例的有机EL元件的主要部分的构成层以及评价结果的图。参照图7，可以看出与第1~第3比较例的有机EL元件相比，第1实施例的有机EL元件的发光效率高。还可以看出第1实施例的有机EL元件与第2和第3比较例相比，发光辉度低，也抑制了电流密度，提高了发光效率。可推测出通过由 $\alpha$ -NPD和2-NATA(电子亲和力的差为0.23eV)构成的电子传输叠层体，可以抑制了从发光层向空穴注入层、电子抑制层的电子电流密度，虽然降低了发光辉度，但因将电子限制在发光层中而提高了与空穴再结合的几率，从而提高了发光效率。

(第2实施方式)

图 8 是根据本发明的第 2 实施方式的有机 EL 显示器的分解透视图。参照图 8, 有机 EL 显示器 30 由玻璃基板 31、在玻璃基板上以带状形成的负极 32、相对于负极 32 垂直并为带状形成电子的正极 34、和在负极 32 与正极 34 之间形成的叠层体 33 等构成。另外, 有机 EL 显示器 30 还由图中未示出的用于驱动施加在负极和正极间的电压的驱动回路、防止暴露在水蒸气等中的密封容器等构成。

有机 EL 显示器 30, 通过将电压施加在所希望区域的负极 32 以及正极 34 上, 就能使所希望的区域发光。有机 EL 显示器 30 的特征是, 正极 34、叠层体 33 以及负极 32 形成的有机 EL 元件是根据上述第 1 或第 2 实施方式所述的有机 EL 元件构成。因此, 能够实现具有高发光效率以及长寿命的有机 EL 显示器。

上述基于本发明优选实施例的详细描述, 并非是将本发明限定于所述的特定的实施方式, 在权利要求范围所记载的本发明的范围中, 也可包括各种各样的变形和修改。

例如, 在本实施方式中, 有机 EL 元件可以通过在基板上从正极侧依次堆叠形成, 也可以从负极侧依次堆叠形成。

#### 工业上利用的可能性

根据本发明, 在有机电致发光元件中, 通过在空穴注入层的空穴传输材料中掺杂受主来提高导电性, 通过在发光层的正极侧设置由多个载流子传输层形成阻挡电子的能量势垒的电子传输抑制叠层体, 能在阻碍从发光层向空穴注入层的电子电流的流动和将电子限制在发光层中的同时, 防止对空穴电流流动的阻碍, 从而能够提供一种发光效率优良、寿命长的有机 EL 元件以及有机 EL 显示器。



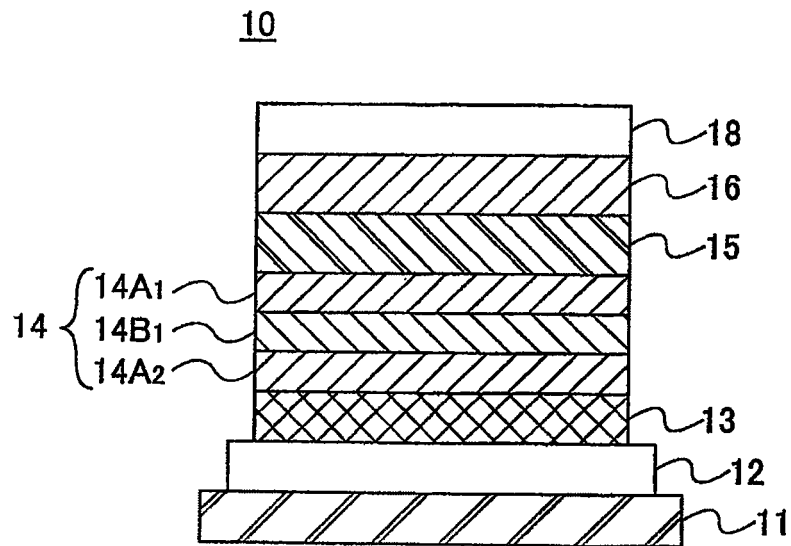


图 1

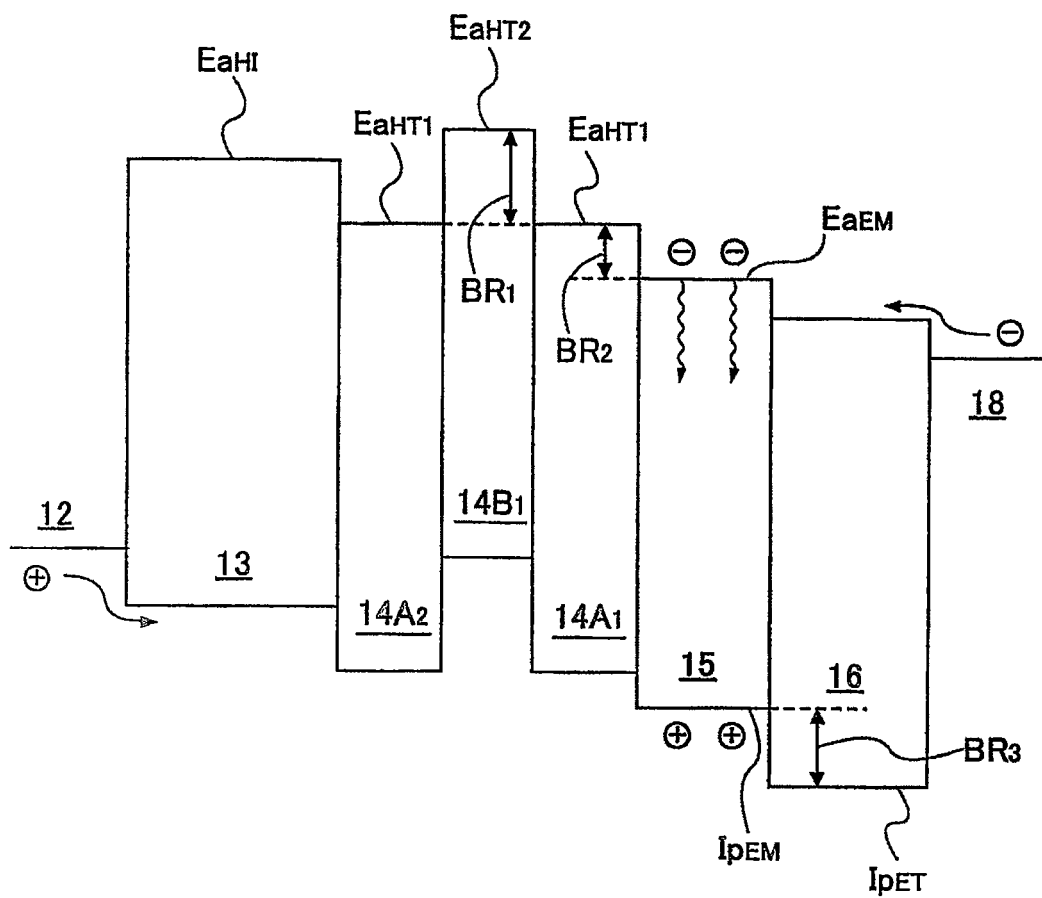


图 2

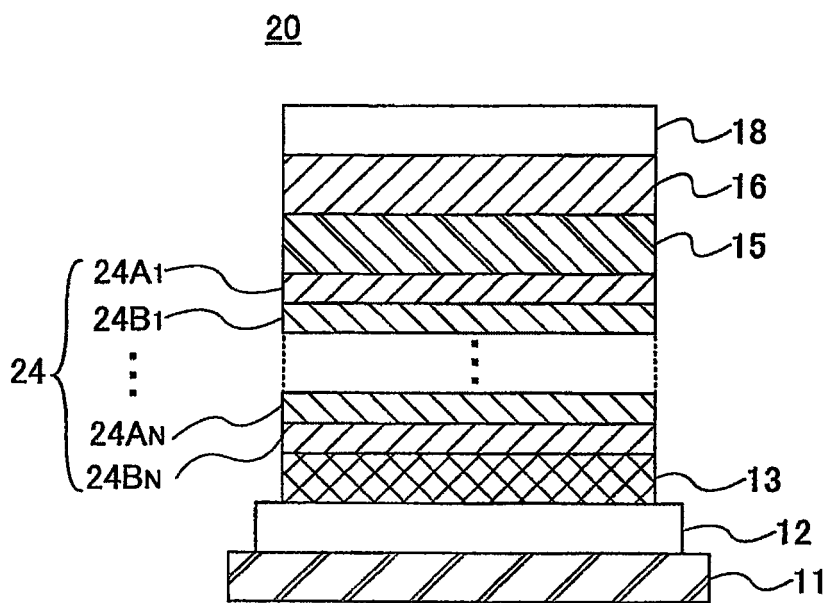


图 3

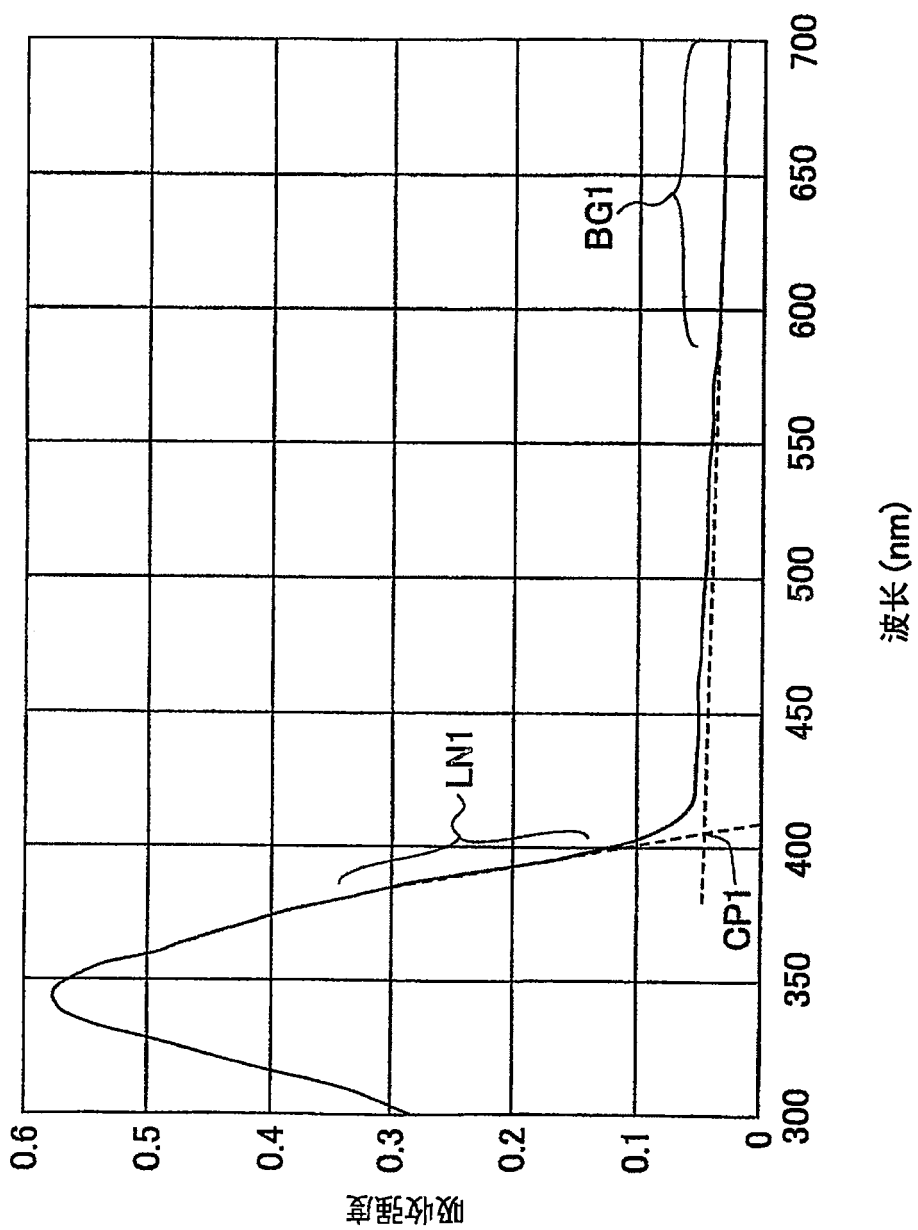


图 4

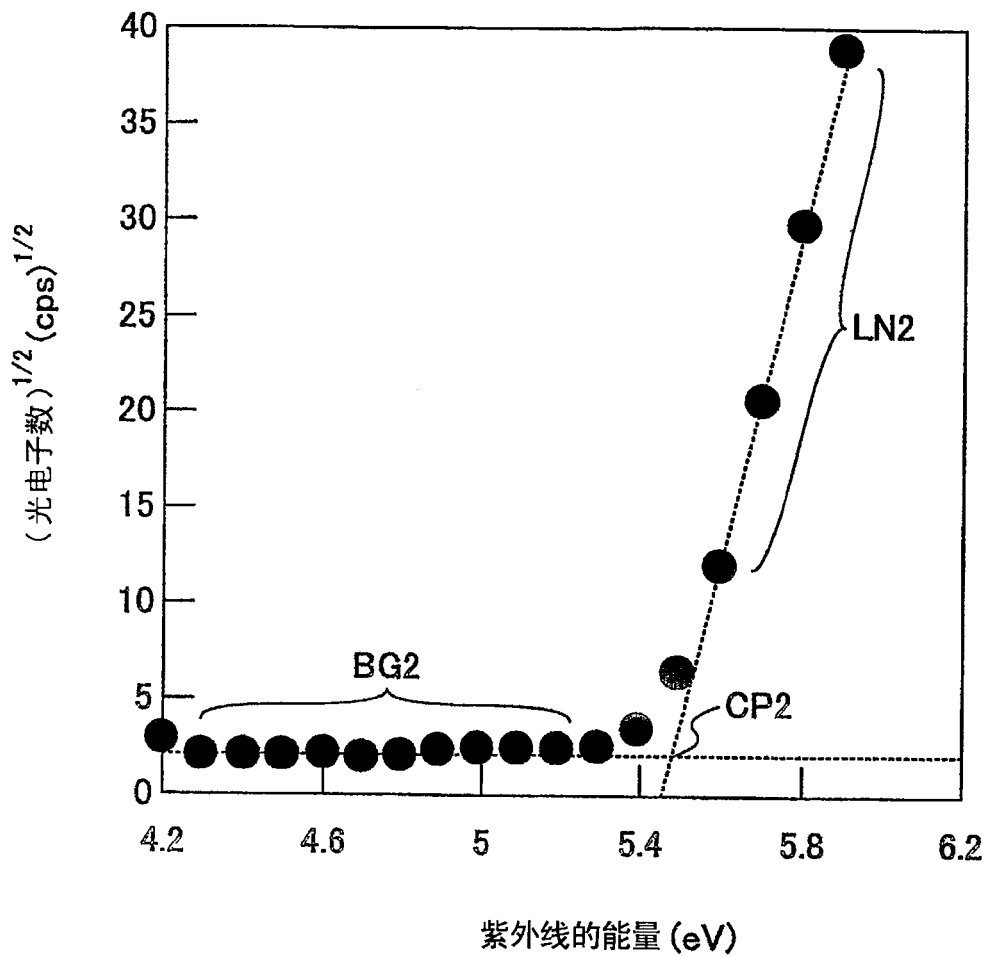


图 5

层的材料	电子亲和力 Ea(eV)	能量间隙 Eg(eV)	离子化势能 Ip(eV)
2-TNATA层	2.19	3.00	5.19
$\alpha$ -NPD层	2.42	3.04	5.46
Alq3层	3.07	2.71	5.78
TYE-704层	2.97	2.76	5.73

图 6

	第1 实施例	第1 比较例	第2 比较例	第3 比较例
电子传输抑制层	$\alpha$ -NPD 2-TNATA $\alpha$ -NPD	$\alpha$ -NPD	$\alpha$ -NPD	$\alpha$ -NPD
空穴注入层	2-TNATA: F4-TCNQ (0.1 vol%)	2-TNATA	2-TNATA: F4-TCNQ (0.1 vol%) 2-TNATA	2-TNATA: F4-TCNQ (0.1 vol%)
电流密度 (A/m <sup>2</sup> )	352.8	105.6	476.7	412.1
发光亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	1203	207	1230	1224
发光效率 (cd/A)	3.41	1.96	2.58	2.97
发光效率 (lm/W)	1.07	0.62	0.81	0.93

图 7

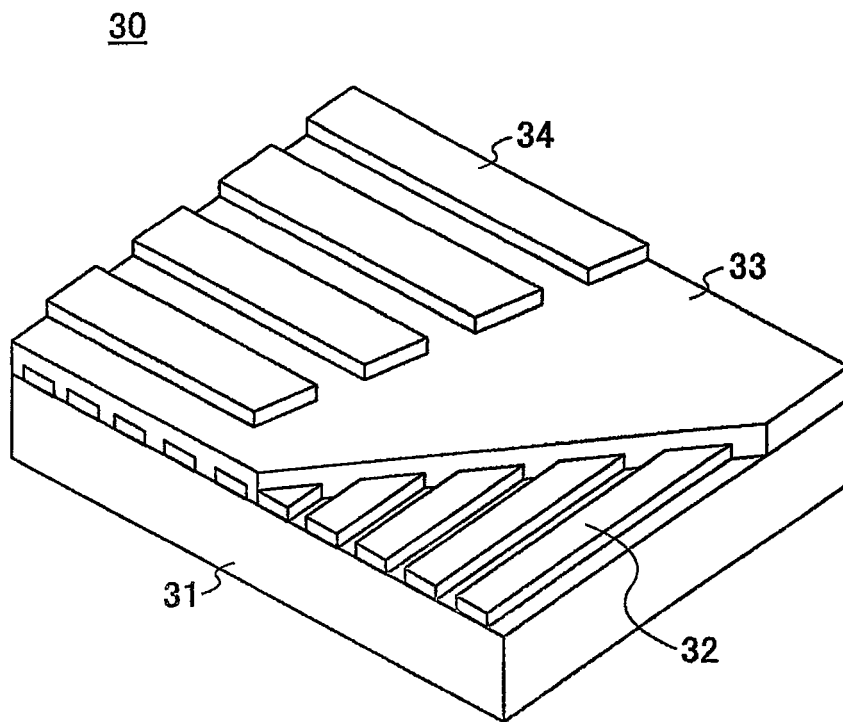


图 8



专利名称(译)	有机电致发光元件和有机电致发光显示器		
公开(公告)号	<a href="#">CN100565960C</a>	公开(公告)日	2009-12-02
申请号	CN03821539.X	申请日	2003-04-02
[标]申请(专利权)人(译)	富士通株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士通株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	板井雄一郎		
发明人	板井雄一郎		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/00 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	Y10T428/24942 H01L51/0081 H01L51/5096 H01L51/006 H01L51/0077 H01L51/0059 H01L51/5088 H01L51/0051 H01L51/5048		
代理人(译)	张龙哺		
审查员(译)	张月		
其他公开文献	CN1682572A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

有机EL元件(10)包括基板(11)、以及在基板(11)上依次形成的正极(12)、空穴注入层(13)、电子传输抑制叠层体(14)、发光层(15)、电子传输层(16)和负极(18)，其中空穴注入层(13)由受主掺杂的空穴传输材料构成，电子传输抑制叠层体(14)从发光层(15)一侧朝空穴注入层(13)依次形成第1电子传输抑制层(14A1)、第2电子传输抑制层(14B1)、第1电子传输抑制层(14A2)。通过在空穴注入层(13)中掺杂受主提高了导电性，并且依靠第1和第2电子传输抑制层(14A1、14B1)确保将电子限制在发光层(15)中以及使第1和第2电子传输抑制层(14A1、14B1)薄膜化来防止空穴电流的流动受到阻碍。从而可提高发光效率以及延长寿命。

