



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102714902 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201180006067. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 01. 13

H05B 33/26 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 61/12 (2006. 01)

2010-007301 2010. 01. 15 JP

H01L 51/50 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 07. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/050444 2011. 01. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02011/087058 JA 2011. 07. 21

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 山内掌吾

(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 蒋亭

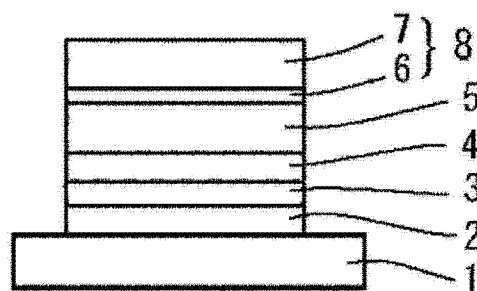
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 1 页

(54) 发明名称

高分子发光元件

(57) 摘要

本发明的课题是对于高分子发光元件提高以低电压驱动时的亮度。课题的解决方法是一种高分子发光元件,其是具有阴极、阳极、以及位于该阴极与该阳极之间的含有高分子化合物的功能层和含有有机高分子发光化合物的发光层的高分子发光元件,该阴极自该发光层侧起依次具有第1电极层及第2电极层,该第1电极层包含第1材料和第2材料,该第1材料是包含选自由氟化钠、氟化钾、氟化铯、氟化铷及碱金属的碳酸化物组成的组中的1种以上的化合物的材料,该第2材料是对该第1材料发挥还原作用的物质。



1. 一种高分子发光元件,其是具有阴极、阳极、以及位于该阴极与该阳极之间的含有高分子化合物的功能层和含有有机高分子发光化合物的发光层的高分子发光元件,

该阴极自该发光层侧起依次具有第 1 电极层及第 2 电极层,

该第 1 电极层包含第 1 材料和第 2 材料,

该第 1 材料是包含选自由氟化钠、氟化钾、氟化铯、氟化铷及碱金属的碳酸化物组成的组中的 1 种以上的化合物的材料,

该第 2 材料是对该第 1 材料发挥还原作用的物质。

2. 根据权利要求 1 所述的高分子发光元件,其中,所述第 1 电极层由第 1 材料和第 2 材料构成。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的高分子发光元件,其中,所述第 1 材料是氟化钠或氟化钾,所述第 2 材料是镁、钙或铝。

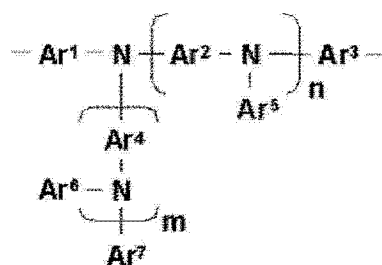
4. 根据权利要求 3 所述的高分子发光元件,其中,所述第 1 材料是氟化钠,所述第 2 材料是镁。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的高分子发光元件,其中,所述第 1 材料是碳酸钠或碳酸钾,所述第 2 材料是镁、钙或铝。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的高分子发光元件,其中,所述第 2 材料的摩尔数相对于所述第 1 电极层中所含的全部材料的摩尔数的总计的比例大于 0.20 且为 0.60 以下。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的高分子发光元件,其中,所述功能层包含具有下式所示的重复单元的高分子化合物,

[化学式 1]



(1)

式中, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 彼此相同或不同,表示可具有取代基的亚芳基或可具有取代基的 2 价杂环基, Ar^5 、 Ar^6 及 Ar^7 表示可具有取代基的芳基或可具有取代基的 1 价杂环基, n 及 m 彼此相同或不同,表示 0 或 1, n 为 0 时, Ar^1 中所含的碳原子与 Ar^3 中所含的碳原子直接键合、或也可以借助氧原子或硫原子而键合。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的高分子发光元件,其中,所述第 2 电极层包含银。

高分子发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子发光元件,尤其涉及以低电压驱动时的发光亮度高的高分子发光元件。

背景技术

[0002] 有机发光元件是具有阴极、阳极、和配置在该阴极及该阳极之间的含有有机发光化合物的层而构成的元件。在有机发光元件中,在有机发光化合物中,由阴极供给的电子与由阳极供给的空穴结合,通过该结合而产生发光。然后,由此产生的能量作为光被取出到元件的外部。

[0003] 作为有机发光元件的例子,已知有上述有机发光化合物是有机高分子发光化合物的元件(以下,称为“高分子发光元件”)。高分子发光元件由于可以通过湿式涂布而简便地形成发光层,所以对于谋求大面积化和低成本化是有利的。

[0004] 在有机发光元件的领域,降低驱动电压,另外提高发光亮度成为课题,为了解决该课题,提高电子向含有有机发光化合物的层中的注入效率是有效的。

[0005] 一直以来,以使电子易于注入到发光层中为目的,研究了阴极的各种结构。例如,专利文献1中记载了将用于有机发光元件的阴极制成具有金属化合物层及金属层的2层结构。作为金属化合物,采用氟化锂,作为金属,采用铝。

[0006] 此外,专利文献2中记载了具有碱金属或碱土金属的金属化合物与还原剂进行还原反应而形成的还原反应部、和设置在该还原反应部上的透明导电膜的阴极。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平10-74586号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2004-311403

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 然而,使用这些以往的阴极结构的高分子发光元件尤其存在以低电压驱动时的发光亮度不充分的问题。

[0013] 本发明的目的在于提供以低电压驱动时显示较高的发光亮度的高分子发光元件。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 即,本发明提供一种高分子发光元件,其是具有阴极、阳极、以及位于该阴极与该阳极之间的含有高分子化合物的功能层和含有有机高分子发光化合物的发光层的高分子发光元件,

[0016] 该阴极自该发光层侧起依次具有第1电极层及第2电极层,

[0017] 该第1电极层包含第1材料和第2材料,

[0018] 该第1材料是包含选自氟化钠、氟化钾、氟化铯、氟化铷及碱金属的碳酸化物组

成的组中的 1 种以上的化合物的材料,

[0019] 该第 2 材料是对该第 1 材料发挥还原作用的物质。

[0020] 在某一方式中,所述第 1 电极层由第 1 材料和第 2 材料形成。

[0021] 在某一方式中,所述第 1 材料是氟化钠或氟化钾,所述第 2 材料是镁、钙或铝。

[0022] 在某一方式中,所述第 1 材料是氟化钠,所述第 2 材料是镁。

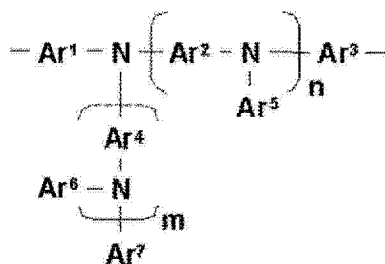
[0023] 在某一方式中,所述第 1 材料是碳酸钠或碳酸钾,所述第 2 材料是镁、钙或铝。

[0024] 在某一方式中,所述第2材料的摩尔数相对于所述第1电极层中所含的全部材料的摩尔数的总计的比例大于0.20且为0.60以下。

[0025] 在某一方式中,所述功能层是包含具有下式所示的重复单元的高分子化合物。

[0026] [化学式 1]

[0027]



(1)

[0028] (式中, Ar¹、Ar²、Ar³ 及 Ar⁴ 彼此相同或不同, 表示可具有取代基的亚芳基或可具有取代基的 2 价杂环基, Ar⁵、Ar⁶ 及 Ar⁷ 表示可具有取代基的芳基或可具有取代基的 1 价杂环基, n 及 m 彼此相同或不同, 表示 0 或 1。n 为 0 时, Ar¹ 中所含的碳原子与 Ar³ 中所含的碳原子直接键合、或借助氧原子或硫原子而键合。)

[0029] 在某一方式中,所述第2电极层包含银。

[0030] 发明效果

[0031] 本发明的高分子发光元件由于开始发光的驱动电压低,在以低电压驱动时也以高亮度发光,所以在工业上非常有用。

附图说明

[0032] 图1是表示作为本发明的一个实施方式的有机电致发光元件（有机EL元件）的结构示意剖面图。

具体实施方式

[0033] 1. 元件的结构

[0034] 本发明的高分子发光元件具有阴极、阳极、和位于该阴极与该阳极之间的含有有机高分子发光化合物的发光层。并且,在该阴极与该阳极之间进一步具有含有高分子化合物的至少一个功能层。

[0035] 作为功能层,可列举出空穴注入层、空穴输送层、电子注入层、电子输送层、空穴阻挡层、中间层等。例如,从降低以 1000cd/m^2 的亮度发光时的驱动电压的观点、及延长亮度半衰寿命的观点出发,高分子发光元件优选在阳极与发光层之间具有功能层,其功能层更优

选为空穴输送层。这种情况下,空穴输送层中所含的空穴输送化合物优选为具有式(1)所示的重复单元的有机高分子化合物。

[0036] 本发明的高分子发光元件如上所述具有阴极及阳极,在它们之间至少具有功能层及发光层,但除此之外还可以具备任意的构成要素。

[0037] 例如,在功能层为空穴输送层的情况下,在阳极与空穴输送层之间可以具有空穴注入层,进而,在发光层与空穴注入层(存在空穴注入层的情况下)或阳极(不存在空穴注入层的情况下)之间可以具有中间层。

[0038] 另一方面,在阴极与发光层之间可以具有电子注入层,进而,在发光层与电子注入层(存在电子注入层的情况下)或阴极(不存在电子注入层的情况下)之间可以具有电子输送层、或空穴阻挡层、或电子输送层及空穴阻挡层这两者。

[0039] 这里,阳极是向空穴注入层、空穴输送层、中间层、发光层等中供给空穴的构件,阴极是向电子注入层、电子输送层、空穴阻挡层、发光层等中供给电子的构件。

[0040] 发光层是指具有以下功能的层:在施加电场时,可以从与阳极侧邻接的层注入空穴,可以从与阴极侧邻接的层注入电子的功能;利用电场的力使注入的电荷(电子和空穴)移动的功能;以及提供电子与空穴结合的场所,将其与发光联系起来的功能。

[0041] 电子注入层是指具有从阴极注入电子的功能的层。电子输送层是指具有输送电子的功能、阻挡从阳极注入的空穴的功能中的任一功能的层。

[0042] 此外,空穴阻挡层是指主要具有阻挡从阳极注入的空穴的功能、进而根据需从阴极注入电子的功能、输送电子的功能中的任一功能的层。

[0043] 空穴注入层是指具有从阳极注入空穴的功能的层。空穴输送层是指具有输送空穴的功能、向发光层供给空穴的功能、阻挡从阴极注入的电子的功能中的任一功能的层。此外,中间层具有从阳极注入空穴的功能、输送空穴的功能、向发光层供给空穴的功能、阻挡从阴极注入的电子的功能中的至少1个以上,通常与发光层邻接配置,且具有隔离发光层与阳极、或发光层与空穴注入层或空穴输送层的作用。

[0044] 另外,将电子输送层和空穴输送层总称为电荷输送层。此外,将电子注入层和空穴注入层总称为电荷注入层。

[0045] 本发明的高分子发光元件还具有作为通常任意的构成要素的基板,可以制成在所述基板的面上设置所述阴极、阳极、功能层及发光层、以及根据需要的其它任意的构成要素的构成。

[0046] 作为本发明的高分子发光元件的一个形态,通常在基板上设置阳极,作为其上层层叠功能层及发光层,进而作为其上层层叠阴极。作为变形例,也可以在基板上设置阴极,将阳极作为功能层及发光层的上层设置。

[0047] 此外,作为其它的变形例,可以从基板侧出射光的所谓底部发光(bottom emission)型、从基板的相反侧出射光的所谓顶部发光型、或两面采光出射型中的任一类型的高分子发光元件。进而,作为其它的变形例,可以设置任意的保护膜、缓冲膜、反射层等具有其它功能的层。高分子发光元件进而被密封膜、或密封基板覆盖,形成高分子发光元件与外部气体阻断的高分子发光装置。

[0048] 例如,本发明的高分子发光元件可以具有下述的层构成(a),或者,也可以具有从层构成(a)中省略了空穴注入层、空穴输送层、中间层、空穴阻挡层、电子输送层、电子注入

层的 1 层以上的层构成。此外,在本发明的高分子发光元件中,功能层作为空穴注入层、空穴输送层、中间层、空穴阻挡层、电子输送层或电子注入层中的任意 1 层发挥功能。

[0049] (a) 阳极-空穴注入层-(空穴输送层和/或中间层)-发光层-(空穴阻挡层和/或电子输送层)-电子注入层-阴极

[0050] 这里,符号“-”表示记于其左右的两层邻接而层叠。

[0051] “(空穴输送层和/或中间层)”表示仅由空穴输送层构成的层、仅由中间层构成的层、空穴输送层-中间层的层构成、中间层-空穴输送层的层构成、或其它的分别包括 1 层以上空穴输送层及中间层的任意的层构成。

[0052] “(空穴阻挡层和/或电子输送层)”表示仅由空穴阻挡层构成的层、仅由电子输送层构成的层、空穴阻挡层-电子输送层的层构成、电子输送层-空穴阻挡层的层构成、或其它的分别包括 1 层以上空穴阻挡层及电子输送层的任意的层构成。在以下的层构成的说明中也同样。

[0053] 进而,本发明的高分子发光元件可以在 1 个层叠结构中具有 2 层发光层。这种情况下,高分子发光元件可以具有下述的层构成(b),或者,也可以具有从层构成(b)中省略了空穴注入层、空穴输送层、中间层、空穴阻挡层、电子输送层、电子注入层、电极的 1 层以上的层构成。

[0054] (b) 阳极-空穴注入层-(空穴输送层和/或中间层)-发光层-(空穴阻挡层和/或电子输送层)-电子注入层-电极-空穴注入层-(空穴输送层和/或中间层)-发光层-(空穴阻挡层和/或电子输送层)-电子注入层-阴极

[0055] 进而,本发明的高分子发光元件可以在 1 个层叠结构中具有 3 层以上的发光层。这种情况下,高分子发光元件也可以具有下述的层构成(c),或者,也可以具有从层构成(c)中省略了空穴注入层、空穴输送层、中间层、空穴阻挡层、电子输送层、电子注入层、电极的 1 层以上的层构成。

[0056] (c) 阳极-空穴注入层-(空穴输送层和/或中间层)-发光层-(空穴阻挡层和/或电子输送层)-电子注入层-重复单元 A-重复单元 A...-阴极

[0057] 这里,“重复单元 A”表示电极-空穴注入层-(空穴输送层和/或中间层)-发光层-(空穴阻挡层和/或电子输送层)-电子注入层的层构成的单元。

[0058] 作为本发明的高分子发光元件的优选的层构成的具体例子,可列举出下述的层构成。

[0059] (e) 阳极-空穴输送层-发光层-阴极

[0060] (f) 阳极-发光层-电子输送层-阴极

[0061] (g) 阳极-空穴输送层-发光层-电子输送层-阴极

[0062] 此外,关于这些结构的各个结构,还例示出在发光层与阳极之间与发光层邻接地设置中间层的结构作为优选的层构成。即,可例示出以下的(d')~(g')的结构。

[0063] (d') 阳极-中间层-发光层-阴极

[0064] (e') 阳极-空穴输送层-中间层-发光层-阴极

[0065] (f') 阳极-中间层-发光层-电子输送层-阴极

[0066] (g') 阳极-空穴输送层-中间层-发光层-电子输送层-阴极

[0067] 本发明中,作为设置有电荷注入层(电子注入层、空穴注入层)的高分子发光元

件,可列举出与阴极邻接地设置有电荷注入层的高分子发光元件、与阳极邻接地设置有电荷注入层的高分子发光元件。具体而言,例如,可列举出以下的(h)~(s)的结构。

[0068] (h) 阳极-电荷注入层-发光层-阴极

[0069] (i) 阳极-发光层-电荷注入层-阴极

[0070] (j) 阳极-电荷注入层-发光层-电荷注入层-阴极

[0071] (k) 阳极-电荷注入层-空穴输送层-发光层-阴极

[0072] (l) 阳极-空穴输送层-发光层-电荷注入层-阴极

[0073] (m) 阳极-电荷注入层-空穴输送层-发光层-电荷注入层-阴极

[0074] (n) 阳极-电荷注入层-发光层-电子输送层-阴极

[0075] (o) 阳极-发光层-电子输送层-电荷注入层-阴极

[0076] (p) 阳极-电荷注入层-发光层-电子输送层-电荷注入层-阴极

[0077] (q) 阳极-电荷注入层-空穴输送层-发光层-电子输送层-阴极

[0078] (r) 阳极-空穴输送层-发光层-电子输送层-电荷注入层-阴极

[0079] (s) 阳极-电荷注入层-空穴输送层-发光层-电子输送层-电荷注入层-阴极

[0080] 此外,与(d')~(g')类似地,关于这些结构的各个结构,还例示出在发光层与阳极之间与发光层邻接地设置有中间层的结构作为优选的层构成。另外,在这种情况下,中间层还兼作空穴注入层和/或空穴输送层。

[0081] 本发明的高分子发光元件中,为了提高与电极的密合性或改善由电极注入电荷(即空穴或电子)的性能,还可以与电极邻接地具有绝缘层,此外,为了提高界面的密合性或防止混合等,还可以在电荷输送层(即空穴输送层或电子输送层)或发光层的界面插入薄的缓冲层。

[0082] 关于所层叠的层的顺序或数目、及各层的厚度,可以考虑发光效率或元件寿命而适当决定。

[0083] 2. 构成元件的各层的材料

[0084] 接着,对构成本发明的高分子发光元件的各层的材料及形成方法更具体地进行说明。

[0085] < 阴极 >

[0086] 本发明中,阴极直接或者借助任意的层设置在所述发光层上。所述阴极由至少2层以上的多层构成。本说明书中,有时从接近发光层的侧起依次称为第1电极层、第2电极层、第3电极层(包括3层以上的情况)。

[0087] 本发明中,第1电极层包含第1材料和第2材料。该第1电极的材料是氟化钠、氟化钾、氟化铯、氟化铷或碱金属的碳酸化物,该第2材料是对该第1材料发挥还原作用的物质。

[0088] 这里,材料间的还原作用的有无及程度例如可以由化合物间的键裂能(ΔrH°)预估。即,在第1电极层中所含的第1材料与第1电极层中所含的第2材料的还原反应中, ΔrH° 为正数时,可以说第2材料对第1材料发挥还原作用(还原能)。即使 ΔrH° 为负数时,当其绝对值小于20kJ/mol时,在真空蒸镀法等阴极成膜工艺中成为热活性的第2材料对于第1材料也可发挥还原作用(还原能)。键裂能例如可以参照电气化学便览第5版(丸善、2000)、热力学数据库 MALT(科学技术社、1992)求出。

[0089] 作为第 1 电极层中所含的碱金属氟化物的具体例子,可列举出选自由氟化钠 (NaF)、氟化钾 (KF)、氟化铷 (RbF)、氟化铯 (CsF)、及它们的混合物组成的组中的材料。其中,从制造工序的稳定性的观点出发,优选 NaF、KF。

[0090] 作为第 1 电极层中所含的碱金属碳酸化物的具体例子,可列举出选自由碳酸钠 (Na_2CO_3)、碳酸钾 (K_2CO_3)、碳酸铷 (Rb_2CO_3)、碳酸铯 (Cs_2CO_3)、及它们的混合物组成的组中的材料。其中,从制造工序的稳定性的观点出发,优选 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 。

[0091] 作为第 1 电极层中所含的发挥还原作用的物质的具体例子,可列举出镁 (Mg)、钙 (Ca)、铝 (Al)。其中,从制造工序的稳定性的观点出发,优选 Mg。

[0092] 作为构成第 1 电极层的第 1 材料和第 2 材料的组合,可列举出 NaF:Mg、NaF:Ca、NaF:Al、 Na_2CO_3 :Mg、 Na_2CO_3 :Ca、 Na_2CO_3 :Al、KF:Mg、KF:Ca、KF:Al、 K_2CO_3 :Mg、 K_2CO_3 :Ca、 K_2CO_3 :Al 等。这些组合当中,左侧记载的材料为第 1 材料,右侧记载的材料为第 2 材料。此外,记号“:”意味着混合物。这些组合当中,从制造工序的稳定性的观点出发,优选 NaF:Mg。

[0093] 关于第 1 材料与第 2 材料的混合比率,从驱动电压的观点出发,第 2 材料相对于第 1 材料和第 2 材料的总计的摩尔比例 (Dr) 优选满足下式:

[0094] [数学式 1]

[0095] $20\% < \text{Dr} \leq 60\%$

[0096] 更优选满足下式:

[0097] [数学式 2]

[0098] $30\% \leq \text{Dr} \leq 40\%$

[0099] 若 Dr 超出该范围,则由于第 1 材料没有被充分还原,所以有时在以低电压驱动时不能以高亮度发光。

[0100] 本发明的阴极中,在所述第 1 电极层上层叠有第 2 电极层。第 2 电极层含有导电性化合物,在第 2 电极层上也可以进一步层叠含有导电性化合物的层。作为第 2 电极层中所含的导电性化合物、及有时层叠在第 2 电极层上的层中所含的导电性化合物的具体例子,可列举出金、银、铜、铝、铬、锡、铅、镍、钛等低电阻金属及包含这些金属的合金、氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡 (ITO)、氧化铟锌 (IZO)、氧化钼等导电性金属氧化物、以及这些导电性金属氧化物与金属的混合物等。第 2 电极层及层叠在第 2 电极层上的层中所含的导电性化合物优选光吸收率低。从光吸收率低的观点出发,作为第 2 电极层中所含的导电性化合物、及层叠在第 2 电极层上的层中所含的导电性化合物,优选银、ITO。层叠在第 2 电极层上的层中所含的导电性化合物可以与第 2 电极层中所含的导电性化合物相同,也可以不同。第 2 电极层、及层叠在第 2 电极层上的含有导电性化合物的层可以分别以不显著损害导电性的量含有导电性化合物以外的物质、例如有机物,但其含量的上限通常为电极层的方块电阻达到约 $10 \Omega / \square$ 以下的值。

[0101] 阴极的制作方法没有特别限定,可以利用公知的方法。作为公知的方法,可例示出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法。阴极使用金属、金属的氧化物、氟化物、碳酸化物时,多采用真空蒸镀法,阴极使用高沸点的金属氧化物、金属复合氧化物或氧化铟锡 (ITO) 等导电性金属氧化物时,多采用溅射法、离子镀法。将混合有不同材料的组合物成膜而形成阴极时,采用共蒸镀法、溅射法、离子镀法等。特别是将混合有低分子有机物和金属、金属的氧化物、金属的氟化物或金属的碳酸化物的组合物成膜而形成阴极时,优选采用共蒸镀法。

[0102] 本发明的高分子发光元件中,使用阴极作为透光性电极时,第2电极层及层叠在第2电极层上的层的可见光透射率优选为40%以上,更优选为50%以上。这样的可见光透射率通过使用氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化钼等透明的导电性金属氧化物、或者使用金、银、铜、铝、铬、锡、铅等低电阻金属及含有这些金属的合金作为第2电极层及层叠在第2电极层上的层中所含的导电性化合物,并将第2电极层及层叠在第2电极层上的层的膜厚设定为30nm以下来达成。

[0103] 此外,以提高阴极侧的光透射率为目的,还可以在阴极的最外层上设置防反射层。作为防反射层中所用的材料,优选折射率(n)为1.8~3.0左右的材料,例如可列举出ZnS、ZnSe、 WO_3 。防反射层的膜厚根据材料的组合而异,通常为10nm~150nm的范围。

[0104] <基板>

[0105] 构成本发明的高分子发光元件的基板材料只要是在形成电极且形成有机物的层时不会发生化学性变化即可,例如可使用玻璃、塑料、高分子薄膜、金属薄膜、硅基板、将它们层叠而成的构件等。作为所述基板,可以获得市售的基板,或通过公知的方法来制造。

[0106] 在本发明的高分子发光元件构成显示器装置的像素时,可以在该基板上设置像素驱动用的电路,也可以在该驱动电路上设置平坦化膜。在设置平坦化膜的情况下,该平坦化膜的中心线平均粗糙度(Ra)优选满足下式:

[0107] [数学式3]

[0108] $Ra < 10nm$

[0109] Ra可以基于日本工业规格JIS的JIS-B0601-2001,并参考JIS-B0651至JIS-B0656及JIS-B0671-1等进行测量。

[0110] <阳极>

[0111] 在构成本发明的高分子发光元件的阳极中,从对空穴注入层、空穴输送层、中间层、发光层等中使用的有机半导体材料的空穴供给性的观点出发,所述阳极的发光层侧表面的功函数优选为4.0eV以上。

[0112] 阳极的材料中可以使用金属、合金、金属氧化物、金属硫化物等导电性化合物、或它们的混合物等。具体而言,可列举出氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化钼等导电性金属氧化物、或金、银、铬、镍等金属、以及这些导电性金属氧化物与金属的混合物等。

[0113] 所述阳极可以是由这些材料的1种或2种以上形成的单层结构,也可以是由同一组成或不同组成的多个层形成的多层结构。在多层结构的情况下,更优选将功函数为4.0eV以上的材料用于发光层侧的最表面层。

[0114] 作为阳极的制作方法,可以没有特别限定地利用公知的方法,可列举出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、镀敷法等。

[0115] 阳极的膜厚通常为10nm~10 μm ,优选为50nm~500nm。此外,从防止短路等电连接的不良的观点出发,阳极的发光层侧表面的中心线平均粗糙度(Ra)优选满足下式:

[0116] [数学式4]

[0117] $Ra < 10nm$

[0118] 更优选满足下式:

[0119] [数学式5]

[0120] $Ra < 5nm$

[0121] 进而,在该阳极通过上述方法制作后,有时用 UV 臭氧、硅烷偶联剂、含有 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷等受电子性化合物的溶液等实施表面处理。通过表面处理,与邻接于该阳极的层的电连接得到改善。

[0122] 在本发明的高分子发光元件中使用阳极作为光反射电极时,所述阳极优选具有组合了由高光反射性金属形成的光反射层和含有具有 4.0eV 以上的功函数的材料的高功函数材料层的多层结构。

[0123] 作为这样的阳极的具体的构成例,可例示出:

[0124] (i) Ag-MoO₃

[0125] (ii) (Ag-Pd-Cu 合金)-(ITO 和 / 或 IZO)

[0126] (iii) (Al-Nd 合金)-(ITO 和 / 或 IZO)

[0127] (v) (Mo-Cr 合金)-(ITO 和 / 或 IZO)

[0128] (v) (Ag-Pd-Cu 合金)-(ITO 和 / 或 IZO)-MoO₃ 等。

[0129] 为了得到充分的光反射率,Al、Ag、Al 合金、Ag 合金、Cr 合金等高光反射性金属层的膜厚优选为 50nm 以上,更优选为 80nm 以上。ITO、IZO、MoO₃ 等高功函数材料层的膜厚通常为 5nm ~ 500nm 的范围。

[0130] < 空穴注入层 >

[0131] 在本发明的高分子发光元件中,作为形成空穴注入层的材料,可列举出唑啉衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基链烷衍生物、吡啶衍生物、吡啶酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、星型胺、酞菁衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二次甲基系化合物、卟啉系化合物、聚硅烷系化合物、聚(N-乙烯基唑啉)衍生物、有机硅烷衍生物、及包含它们的聚合物。此外,可列举出氧化钒、氧化钽、氧化钨、氧化钼、氧化钨、氧化铝等导电性金属氧化物、聚苯胺、苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩等导电性高分子及低聚物、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)·聚苯乙烯磺酸、聚吡咯等有机导电性材料及包含它们的聚合物、无定形碳。进而,还可以优选使用四氰基醌二甲烷衍生物(例如 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷)、1,4-萘醌衍生物、联苯醌衍生物、聚硝基化合物等接受性有机化合物、十八烷基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂。

[0132] 所述材料可以是单一成分,或者也可以是由多种成分组成的组合物。此外,所述空穴注入层可以由所述材料的 1 种或 2 种以上形成的单层结构,也可以是由同一组成或不同组成的多个层形成的多层结构。此外,作为可以在空穴输送层或中间层中使用的材料列记的材料也可以在空穴注入层中使用。

[0133] 作为空穴注入层的制作方法,没有特别限定,可以利用公知的方法。在无机化合物材料的情况下,可列举出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等,在低分子有机材料的情况下,可列举出真空蒸镀法、激光转印或热转印等转印法、利用由溶液成膜的方法(可以使用与高分子粘合剂的混合溶液)等。此外,高分子有机材料中,可例示出利用由溶液成膜的方法。

[0134] 空穴注入材料为吡啶衍生物、芳基胺衍生物、芪衍生物、三苯基二胺衍生物等低分子化合物的情况下,可以采用真空蒸镀法来形成空穴注入层。

[0135] 此外,还可以使用分散高分子化合物粘合剂和这些低分子空穴注入化合物而成的

混合溶液将空穴注入层成膜。作为所混合的高分子化合物粘合剂,优选不会极度阻碍电荷输送的化合物,此外,优选使用对可见光的吸收不强的化合物。具体而言,可例示出聚(N-乙炔基吡唑)、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚(对亚苯基亚乙炔基)或其衍生物、聚(2,5-亚噻吩基亚乙炔基)或其衍生物、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。

[0136] 作为用于由溶液成膜的溶剂,只要是溶解空穴注入材料的溶剂就没有特别限制。作为该溶剂,可例示出水、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、二甲苯等芳香族烃系溶剂、丙酮、甲乙酮等酮系溶剂、醋酸乙酯、醋酸丁酯、乙基溶纤剂乙酸酯等酯系溶剂。

[137] 作为由溶液成膜的方法,可以采用由溶液的旋涂法、流延法、微凹版涂布法、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、凹版印刷法、丝网印刷法、柔性版印刷法、胶版印刷法、反转印刷法、喷墨打印法等印刷法等涂布法。从容易形成图案的方面考虑,优选凹版印刷法、丝网印刷法、柔性版印刷法、胶版印刷法、反转印刷法、喷墨打印法等印刷法或喷嘴涂布法。

[0138] 在继空穴注入层之后形成空穴输送层、中间层、发光层等有机化合物层的情况下，特别是通过涂布法来形成这两个层的情况下，有时之前涂布的层溶解于之后涂布的层的溶液中所含的溶剂中而无法制作层叠结构。

[0139] 在这种情况下,可以采用使下层不溶于该溶剂中的方法。作为使其不溶于溶剂中的方法,可列举出对高分子化合物自身赋予交联基而使其交联的方法、将持有以芳香族双叠氮为代表的具有芳香环的交联基的低分子化合物作为交联剂混合使其交联的方法、将持有以丙烯酸酯基为代表的具有芳香环的交联基的低分子化合物作为交联剂混合使其交联的方法、使下层感光于紫外光而使其不溶于用于制作上层的有机溶剂的方法、对下层进行加热而使其不溶于用于制作上层的有机溶剂的方法等。对下层进行加热时的加热的温度通常为 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 左右,时间通常为 1 分钟 $\sim$ 1 小时左右。

[1040] 此外,作为用交联以外的方法不溶解下层而进行层叠的其它方法,有在相邻的层中使用不同极性的溶液的方法,例如有:下层中使用水溶性的高分子化合物,上层中使用油溶性的高分子化合物,从而即使涂布下层也不会溶解的方法等。

[0141] 作为空穴注入层的膜厚,根据所使用的材料不同而最适值不同,虽然按照驱动电压和发光效率成为适度值的方式选择即可,但至少需要不致产生针孔的厚度,若过厚,则元件的驱动电压变高,不优选。因此,作为该空穴注入层的膜厚,例如为 1nm 至 1 μ m,优选为 2nm ~ 500nm,进一步优选为 10nm ~ 100nm。

[0142] <空穴输送层或中间层>

[0143] 本发明的高分子发光元件中,作为构成空穴输送层或中间层的材料,例如可列举出咪唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基链烷衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二次甲基系化合物、卟啉系化合物、聚硅烷系化合物、聚(N-乙烯基咪唑)衍生物、有机硅烷衍生物、及包含这些结构的高分子化合物。此外,还可列举出苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩等导电性高分子及低聚物、聚吡咯等有机导电性材料。

[0144] 所述材料可以是单一成分,或者也可以是由多种成分组成的组合物。此外,所述空穴输送层及中间层可以是由所述材料的 1 种或 2 种以上形成的单层结构,也可以是由同一组成或不同组成的多个层形成的多层结构。此外,作为可以在空穴注入层中使用的材料列记的材料也可以在空穴注入层中使用。

[0145] 具体而言,可以使用日本特开昭 63-70257、日本特开昭 63-175860、日本特开平 2-135359、日本特开平 2-135361、日本特开平 2-209988、日本特开平 3-37992、日本特开平 3-152184、日本特开平 5-263073、日本特开平 6-1972、W02005/52027、日本特开 2006-295203 等中公开的化合物作为空穴输送层或中间层的材料。其中,优选使用包含含有芳香族叔胺化合物的结构的重复单元的聚合物。

[0146] 这是因为通过组合具有本发明的结构的阴极、和具有包含含有芳香族叔胺化合物的结构的重复单元的高分子化合物的空穴输送层,高分子发光元件在以低电压驱动时也以特别高亮度发光。

[0147] 作为包含芳香族叔胺化合物的结构的重复单元,可列举出上述式 (1) 所示的重复单元。

[0148] 式 (1) 中,芳香环上的氢原子可以被选自卤素原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、烯基、炔基、芳基烯基、芳基炔基、酰基、酰氧基、酰胺基、酸酐亚胺基、亚胺残基、取代氨基、取代甲硅烷基、取代甲硅烷基氧基、取代甲硅烷基硫基、取代甲硅烷基氨基、氰基、硝基、1 价杂环基、杂芳氧基、杂芳硫基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳基烷氧基羰基、杂芳氧基羰基及羧基等中的取代基取代。

[0149] 此外,取代基可以是乙烯基、乙炔基、丁烯基、丙烯酰基、丙烯酸酯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酸酯基、甲基丙烯酰胺基、乙烯基醚基、乙烯基氨基、硅醇基、具有小圆环(例如环丙基、环丁基、环氧基、氧杂环丁烷基、双烯酮基、环硫化物基等)的基团、内酯基、内酰胺基、或含有硅氧烷衍生物的结构基团等交联基。此外,除了上述的基团以外,还可以利用能够形成酯键或酰胺键的基团的组合(例如酯基和氨基、酯基和羟基等)等作为交联基。

[0150] 进而,Ar² 中的碳原子与 Ar³ 中的碳原子可以直接键合、或借助 -O-、-S- 等 2 价的基团而键合。

[0151] 作为亚芳基,可列举出亚苯基等,作为 2 价杂环基,可列举出吡啶二基等,这些基团也可具有取代基。

[0152] 作为芳基,可列举出苯基、萘基等,这些基团也可具有取代基。

[0153] 作为 1 价杂环基,可列举出噻吩基、呋喃基、吡啶基等,这些基团也可具有取代基。

[0154] 作为亚芳基、芳基、2 价杂环基、1 价杂环基可具有的取代基,从高分子化合物的溶解性的观点出发,优选烷基、烷氧基、芳基,更优选烷基。作为烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、戊基、己基、庚基、辛基等。作为烷氧基,可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、仲丁氧基、戊氧基、己氧基、戊氧基、己氧基等。

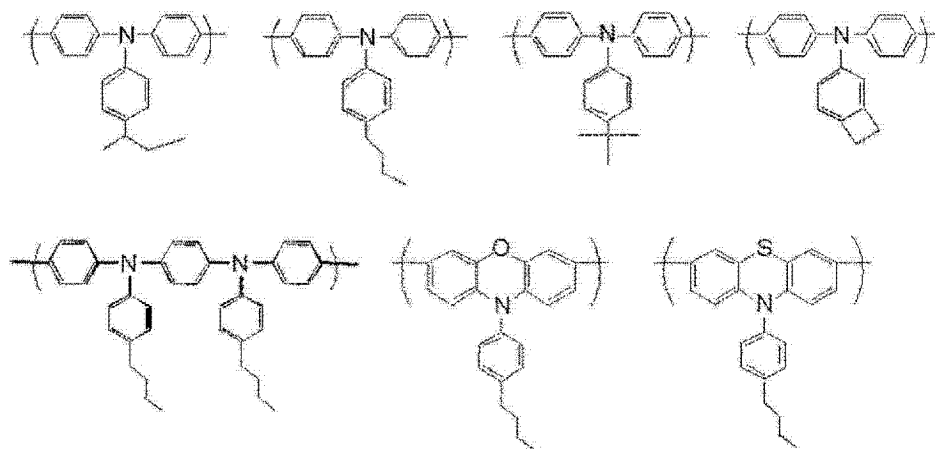
[0155] Ar¹ ~ Ar⁴ 从高分子发光元件的亮度半衰寿命的观点出发,优选为亚芳基,更优选为亚苯基。Ar⁵ ~ Ar⁷ 从高分子发光元件的亮度半衰寿命的观点出发,优选为芳基,更优选为苯基。

[0156] 从容易进行单体的合成的观点出发, m 及 n 优选为 0。

[0157] 作为式 (1) 所示的重复单元的具体例子, 可列举出下述重复单元等。

[0158] [化学式 2]

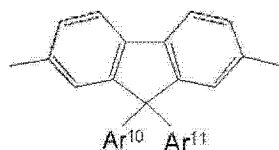
[0159]



[0160] 包含芳香族叔胺化合物的式 (1) 所示的重复单元的聚合物还可以进一步具有其它的重复单元。作为其它的重复单元, 可列举出亚苯基、茆二基等亚芳基, 更优选下式所示的重复单元:

[0161] [化学式 3]

[0162]



(2)

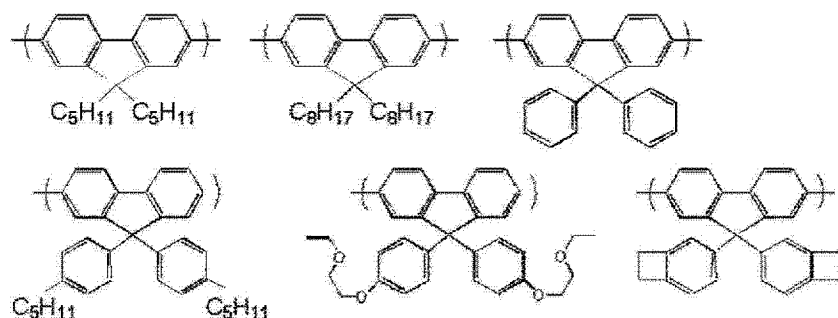
[0163] (式中, Ar^{10} 及 Ar^{11} 彼此相同或不同, 表示烷基、可具有取代基的芳基或可具有取代基的 1 价杂环基。)

[0164] 另外, 具有式 (1) 所示的重复单元的高分子化合物中, 进一步优选包含交联基的高分子化合物。

[0165] 式 (2) 中, 作为芳基、1 价杂环基可具有的取代基, 从高分子化合物的溶解性的观点出发, 优选烷基、烷氧基、芳基, 更优选烷基。作为烷基, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、戊基、己基、庚基、辛基等。作为烷氧基, 可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、仲丁氧基、戊氧基、己氧基、戊氧基、己氧基等。作为芳基, 可列举出苯基、萘基等, 作为 1 价杂环基, 可列举出吡啶基等, 这些基团也可具有取代基。

[0166] 作为式 (2) 所示的重复单元的具体例子, 可列举出下述重复单元等。

[0167]



[0168] 对空穴输送层或中间层的成膜方法没有限制,可列举出与空穴注入层的成膜同样的方法。作为由溶液成膜的方法,可列举出所述的旋涂法、流延法、棒涂法、狭缝涂布法、喷涂法、喷嘴涂布法、凹版印刷法、丝网印刷法、柔性版印刷法、喷墨打印法等印刷法等涂布法,在使用升华性化合物材料的情况下,可列举出真空蒸镀法、转印法等。

[0169] 作为用于由溶液成膜的溶剂的例子,可列举出在空穴注入层的成膜方法中列记的溶剂。

[0170] 在继空穴输送层或中间层之后通过涂布法来形成发光层等有机化合物层时,在下层溶解于之后涂布的层的溶液中所含的溶剂的情况下,可以通过与空穴注入层的成膜方法中的例示同样的方法使下层不溶于该溶剂。

[0171] 空穴输送层或中间层的膜厚根据所使用的材料的不同而最适值不同,只要按照驱动电压和发光效率成为适度值的方式选择即可,至少需要不致产生针孔的厚度,若过厚,则元件的驱动电压变高,不优选。因此,作为该空穴输送层及中间层的膜厚,例如为 1nm 至 1 μ m,优选为 2nm ~ 500nm,进一步优选为 5nm ~ 100nm。

[0172] < 发光层 >

[0173] 本发明的高分子发光元件中,发光层由高分子发光材料形成。作为高分子发光材料,可以优选使用聚茚衍生物、聚对亚苯基亚乙烯基衍生物、聚亚苯基衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚噻吩衍生物、聚二烷基茚、聚茚苯并噻二唑、聚烷基噻吩等共轭系高分子化合物。

[0174] 此外,发光层可以含有花系色素、香豆素系色素、罗丹明系色素等高分子系色素化合物、红荧烯、花、9,10-二苯基蒽、四苯基丁二烯、尼罗红、香豆素 6、喹吖啶酮等低分子系色素化合物。此外,可以含有萘衍生物、蒽或其衍生物、花或其衍生物、聚甲炔系、咕吨系、香豆素系、花青系等色素类、8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物、芳香族胺、四苯基环戊二烯或其衍生物、或四苯基丁二烯或其衍生物、三(2-苯基吡啶)铱等发出磷光的金属络合物。

[0175] 此外,本发明的高分子发光元件所具有的发光层可以由非共轭系高分子化合物[例如,包括聚乙烯基咔唑、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚酯、聚砜、聚苯醚、聚丁二烯、聚(N-乙烯基咔唑)、烃树脂、酮树脂、苯氧基树脂、聚酰胺、乙基纤维素、醋酸乙烯酯、ABS 树脂、聚氨酯、蜜胺树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、环氧树脂、硅树脂、或咔唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基链烷衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二次甲基系化合物、卟啉系化合物、聚硅烷系化合物、聚(N-乙烯基咔唑)衍生物、有机硅烷衍生物的聚合物]和所述有机色素或金属络合物等发光性有机化合物的混合组合物构成。

[0176] 作为这样的高分子化合物的具体例子,可例示出 W097/09394、W098/27136、W099/54385、W000/22027、W001/19834、GB2340304A、GB2348316、US573636、US5741921、US5777070、EP0707020、日本特开平 9-111233、日本特开平 10-324870、日本特开平 2000-80167、日本特开 2001-123156、日本特开 2004-168999、日本特开 2007-162009、“有机 EL 元件的开发和构成材料”(CMC 出版、2006) 中公开的聚芴、其衍生物及共聚物、聚亚芳基、其衍生物及共聚物、聚亚芳基亚乙烯基、其衍生物及共聚物、芳香族胺及其衍生物的(共)聚合物。

[0177] 此外,作为低分子化合物的具体例子,可例示出日本特开昭 57-51781 号、有机薄膜功函数数据集[第 2 版](CMC 出版、2006)、“有机 EL 元件的开发和构成材料”(CMC 出版、2006) 中记载的化合物。

[0178] 所述材料可以是单一成分,或也可以是由多种成分组成的组合物。此外,所述发光层可以是由所述材料的 1 种或 2 种以上形成的单层结构,也可以是由同一组成或不同组成的多个层形成的多层结构。

[0179] 对发光层的成膜方法没有限制,可列举出与空穴注入层的成膜同样的方法。作为由溶液成膜的方法,可列举出旋涂法、流延法、棒涂法、狭缝涂布法、喷涂法、喷嘴涂布法、凹版印刷法、丝网印刷法、柔性版印刷法、喷墨打印法等印刷法等涂布法,在采用升华性化合物材料的情况下,可列举出真空蒸镀法、转印法等。

[0180] 作为用于由溶液成膜的溶剂的例子,可列举出空穴注入层的成膜方法中列记的溶剂。

[0181] 当继发光层之后通过涂布法来形成电子输送层等有机化合物层时,在下层溶解于之后涂布的层的溶液中所含的溶剂的情况下,可以通过与空穴注入层的成膜方法中的例示同样的方法使下层不溶于溶剂。

[0182] 作为发光层的膜厚,根据所使用的材料的不同而最适值不同,只要按照驱动电压和发光效率成为适度值的方式选择即可,但至少需要不致产生针孔的厚度,若过厚,则元件的驱动电压变高,不优选。因此,作为发光层的膜厚,例如为 5nm 至 1 μ m,优选为 10nm ~ 500nm,进一步优选为 30nm ~ 200nm。

[0183] < 电子输送层或空穴阻挡层 >

[0184] 本发明的高分子发光元件中,作为构成电子输送层或空穴阻挡层的材料,可以使用公知的材料,可列举出以三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、芴酮衍生物、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、二苯基二氰基乙烯或其衍生物、联苯醌衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、硫代二氧吡喃衍生物、碳化二亚胺衍生物、亚芴基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、具有萘环或花环等芳香环的四羧酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物或金属酞菁、具有苯并噁唑或苯并噻唑作为配体的金属络合物为代表的各种金属络合物、有机硅烷衍生物等。

[0185] 这些当中,优选三唑衍生物、噁二唑衍生物、苯醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物、或 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物、聚喹啉或其衍生物、聚喹喔啉或其衍生物、聚芴或其衍生物。

[0186] 所述材料可以是单一成分,或也可以是由多种成分组成的组合物。此外,所述电子

输送层及空穴阻挡层可以由所述材料的 1 种或 2 种以上形成的单层结构,也可以是由同一组成或不同组成的多个层形成的多层结构。此外,作为可以在电子注入层中使用的材料列记的材料也可以在电子输送层及空穴阻挡层中使用。

[0187] 对电子输送层或空穴阻挡层的成膜方法没有限制,可列举出与空穴注入层的成膜同样的方法。作为由溶液成膜的方法,可列举出旋涂法、流延法、棒涂法、狭缝涂布法、喷涂法、喷嘴涂布法、凹版印刷法、丝网印刷法、柔性版印刷法、喷墨打印法等印刷法等涂布法,在采用升华性化合物材料的情况下,可列举出真空蒸镀法、转印法等。

[0188] 作为用于由溶液成膜的溶剂的例子,可列举出在空穴注入层的成膜方法中列记的溶剂。

[0189] 在继电子输送层或空穴阻挡层之后通过涂布法来形成电子注入层等有机化合物层时,在下层溶解于之后涂布的层的溶液中所含的溶剂的情况下,可以通过与空穴注入层的成膜方法中的例示同样的方法使下层不溶于溶剂。

[0190] 作为电子输送层或空穴阻挡层的膜厚,根据所使用的材料的不同而最适值不同,只要按照驱动电压和发光效率成为适度值的方式选择即可,但至少需要不致产生针孔的厚度,若过厚,则元件的驱动电压变高,不优选。因此,作为该电子输送层或空穴阻挡层的膜厚,例如 1nm 至 1 μ m,优选为 2nm ~ 500nm,进一步优选为 5nm ~ 100nm。

[0191] < 电子注入层 >

[0192] 本发明的高分子发光元件中,作为构成电子注入层的材料,可以使用公知的材料,可列举出以三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、茚酮衍生物、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、茚酮衍生物、二苯基二氰基乙烯或其衍生物、联苯醌衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、硫代二氧吡喃衍生物、碳化二亚胺衍生物、亚茚基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、萘、茛等芳香环四羧酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物或金属酞菁、具有苯并噁唑或苯并噻唑为配体的金属络合物为代表的各种金属络合物、有机硅烷衍生物等。

[0193] 所述材料可以是单一成分,或也可以是由多种成分组成的组合物。此外,所述电子注入层可以由所述材料的 1 种或 2 种以上形成的单层结构,也可以是由同一组成或不同组成的多个层形成的多层结构。此外,作为可以在电子输送层及空穴阻挡层中使用的材料列记的材料也可以在电子注入层中使用。

[0194] 对电子注入层的成膜方法没有限制,可列举出与空穴注入层的成膜同样的方法。作为由溶液成膜的方法,可列举出旋涂法、流延法、棒涂法、狭缝涂布法、喷涂法、喷嘴涂布法、凹版印刷法、丝网印刷法、柔性版印刷法、喷墨打印法等印刷法等涂布法,在采用升华性化合物材料的情况下,可列举出真空蒸镀法、转印法等。

[0195] 作为用于由溶液成膜的溶剂的例子,可列举出在空穴注入层的成膜方法中列记的溶剂。

[0196] 作为电子注入层的膜厚,根据所使用的材料的不同而最适值不同,只要按照驱动电压和发光效率成为适度值的方式选择即可,但至少需要不致产生针孔的厚度,若过厚,则元件的驱动电压变高,不优选。因此,作为该电子注入层的膜厚,例如为 1nm 至 1 μ m,优选为 2nm ~ 500nm,进一步优选为 5nm ~ 100nm。

[0197] < 绝缘层 >

[0198] 本发明的高分子发光元件可任意具有的膜厚 5nm 以下的绝缘层具有提高与电极的密合性、改善电荷（即空穴或电子）从电极的注入、防止与邻接层的混合等功能。作为上述绝缘层的材料，可列举出金属氟化物、金属氧化物、有机绝缘材料（聚甲基丙烯酸甲酯等）等。作为设置有膜厚 5nm 以下的绝缘层的高分子发光元件，可列举出与阴极邻接地设置有膜厚 5nm 以下的绝缘层的元件、与阳极邻接地设置有膜厚 5nm 以下的绝缘层的元件。

[0199] 3. 元件的制造方法

[0200] 本发明的高分子发光元件的制造方法没有特别限定，可以通过在基板上依次层叠各层来制造。具体而言，可以通过在基板上设置阳极，在其上根据需要设置空穴注入层、空穴输送层、中间层等层，在其上设置发光层，在其上根据需要设置电子输送层、电子注入层等层，进一步在其上层叠阴极来制造。

[0201] 4. 显示器装置

[0202] 本发明的高分子发光显示器装置具备所述本发明的高分子发光元件作为 1 个像素单元。像素单元的排列的形态没有特别限定，可以制成在电视机等显示器装置中通常采用的排列，可以制成多个像素排列在共通的基板上的形态。在本发明的装置中，排列在基板上的像素根据需要可以形成于被堤岸（bank）限制的像素区域内。

[0203] 本发明的装置进而根据需要可以在夹持发光层等的基板的相反侧具有密封构件。此外，进而根据需要可以具有滤色器或荧光转换过滤器等过滤器、像素的驱动所需要的电路及配线等用于构成显示器装置的任意的构成要素。

[0204] 实施例

[0205] 以下，参照实施例及比较例对本发明更详细地进行说明，但本发明并不限于这些。

[0206] 实施例 1

[0207] 图 1 是表示作为本发明的一个实施方式的有机 EL 元件的结构示意剖面图。

[0208] （1-1：空穴注入层的形成）

[0209] 在 ITO 阳极 2 成膜的玻璃基板 1 上，涂布空穴注入层形成用组合物，通过旋涂法得到膜厚 60nm 的涂膜。

[0210] 将设置有该涂膜的基板在 200℃ 下加热 10 分钟，使涂膜不溶化后，自然冷却至室温，得到空穴注入层 3。这里，空穴注入层形成用组合物使用了可由 H. C. Starck-V TECH Ltd.，（株）获得的 PEDOT:PSS 水溶液（聚（3,4-亚乙基二氧噻吩）·聚苯乙烯磺酸、制品名“Baytron”）。

[0211] （1-2：空穴输送层的形成）

[0212] 将空穴输送性高分子化合物及二甲苯以空穴输送性高分子化合物达到 0.7 重量%的比例混合，得到空穴输送层形成用组合物。

[0213] 这里，空穴输送性高分子化合物通过下述方法来合成。即，向装备有回流冷凝器及顶置式搅拌器（Overhead stirrer）的 1 升的三口圆底烧瓶中，添加 2,7-双（1,3,2-二氧硼杂环戊二烯（dioxaborole））-9,9-二（1-辛基）芴（3.863g、7.283mmol）、N,N-二（对溴苯基）-N-（4-（丁烷-2-基）苯基）胺（3.177g、6.919mmol）及二（4-溴苯基）苯并环丁烷胺（156.3mg、0.364mmol）。接着，添加甲基三辛基氯化铵（Aldrich 制“Aliquat336”（注册商标））（2.29g）、接着添加甲苯 50mL。添加 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂（4.9mg）后，将混合物在

105℃的油浴中搅拌 15 分钟。添加碳酸钠水溶液 (2.0M、14mL)，将反应物在 105℃的油浴中搅拌 16.5 小时。接着，添加苯基硼酸 (0.5g)，将反应物搅拌 7 小时。除去水层，将有机层用水 50mL 洗涤。将有机层放回反应烧瓶中，添加二乙基二硫代氨基甲酸钠 0.75g 及水 50mL。将反应物在 85℃的油浴中搅拌 16 小时。除去水层，将有机层用 100mL 的水洗涤 3 次，接着通入到硅胶及碱性氧化铝的柱子中。接着，重复进行 2 次将含有聚合物的甲苯溶液注加到甲醇中使聚合物沉淀的操作，将回收的聚合物在 60℃下真空干燥，得到空穴输送性高分子化合物 4.2g。空穴输送性高分子化合物的聚苯乙烯换算的重均分子量为 124,000，分散 (M_w/M_n) 为 2.8。

[0214] 在上述 (1-1) 得到的空穴注入层上，通过旋涂法涂布空穴输送层形成用组合物，得到膜厚 20nm 的涂膜。将设置有该涂膜的基板在 190℃下加热 20 分钟，使涂膜不溶化后，自然冷却至室温，得到空穴输送层 4。

[0215] (1-3 : 发光层的形成)

[0216] 将发光性高分子化合物及二甲苯以发光性高分子化合物达到 1.3 重量%的比例混合，得到发光层形成用组合物。这里，发光性高分子化合物使用 SUMATION K.K. 制“Lumation BP361” (商品名)。

[0217] 在上述 (1-2) 得到的具有阳极、空穴注入层、及空穴输送层的基板的空穴输送层上，通过旋涂法涂布发光层形成用组合物，得到膜厚 65nm 的涂膜。将设置有该涂膜的基板在 130℃下加热 20 分钟，使溶剂蒸发后，自然冷却至室温，得到发光层 5。

[0218] (1-4 : 阴极的形成)

[0219] 在上述 (1-3) 中得到的具有阳极、空穴注入层、空穴输送层及发光层的基板的发光层上，通过真空蒸镀法将第 1 电极层 6 成膜。第 1 电极层的蒸镀方法是共蒸镀法，蒸镀源使用作为第 1 材料的 NaF 和作为第 2 材料的 Mg。第 1 电极层的膜厚为 4nm。此外，第 1 电极层中的 NaF 与 Mg 的摩尔比 (混合摩尔比) 为 NaF : Mg = 8 : 2。接着连续地将作为第 2 电极层 7 的膜厚 80nm 的 Ag 层成膜，形成阴极 8。

[0220] (1-5 : 密封)

[0221] 将上述 (1-4) 中得到的具有层叠的基板从真空蒸镀装置中取出，在氮气氛下，用密封玻璃及 2 液混合环氧树脂密封 (未显示)，制作高分子发光元件 1。

[0222] (1-6 : 评价)

[0223] 对上述 (1-5) 中得到的元件施加 0V ~ 12V 的电压，测定以 4V 驱动时的亮度、及最大发光效率。进而，在以初期亮度达到 2500cd/m² 的电流通过一定电流的状态下，测定亮度半衰寿命。将结果示于表 1 中。

[0224] 实施例 2

[0225] 除了作为第 1 电极层，将 NaF 与 Mg 的混合摩尔比设定为 NaF : Mg = 2 : 1 以外，与实施例 1 同样地操作，制作高分子发光元件 2，测定以 4V 驱动时的亮度、最大发光效率、亮度半衰寿命。将结果示于表 1 中。

[0226] 实施例 3

[0227] 除了作为第 1 电极层，将 NaF 与 Mg 的混合摩尔比设定为 NaF : Mg = 4 : 6 以外，与实施例 1 同样地操作，制作高分子发光元件 3，测定以 4V 驱动时的亮度、最大发光效率、亮度半衰寿命。将结果示于表 1 中。

[0228] 实施例 4

[0229] 除了作为第 1 电极层,将 NaF 与 Mg 的混合摩尔比设定为 NaF : Mg = 25 : 75 以外,与实施例 1 同样地操作,制作高分子发光元件 4,测定以 4V 驱动时的亮度、最大发光效率、亮度半衰寿命。将结果示于表 1 中。

[0230] 实施例 5

[0231] 除了作为第 1 电极层,蒸镀源使用作为第 1 材料的 Na_2CO_3 和作为第 2 材料的 Mg,将膜厚及混合摩尔比设定为 4nm、 Na_2CO_3 : Mg = 8 : 2 以外,与实施例 1 同样地操作,制作高分子发光元件 5,测定以 4V 驱动时的亮度、最大发光效率、亮度半衰寿命。将结果示于表 1 中。

[0232] 比较例 1

[0233] 除了作为第 1 电极层,蒸镀源使用 LiF 和 Ca,将膜厚及混合摩尔比设定为 4nm、LiF : Ca = 2 : 1 以外,与实施例 1 同样地操作,制作高分子发光元件 6,测定以 4V 驱动时的亮度、最大发光效率、亮度半衰寿命。将结果示于表 1 中。

[0234] 比较例 2

[0235] 除了没有将第 1 电极层制成混合层,蒸镀源仅使用 NaF,将膜厚 4nm 的仅由 NaF 形成的第 1 电极层成膜以外,与实施例 1 同样地操作,制作高分子发光元件 7,测定以 4V 驱动时的亮度、最大发光效率、亮度半衰寿命。将结果示于表 1 中。

[0236] [表 1]

[0237]

		实施例					比较例	
		1	2	3	4	5	1	2
第 1 电极层	第 1 材料	NaF	NaF	NaF	NaF	Na_2CO_3	LiF	NaF
	第 2 材料	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Ca	无
	第 2 材料的量 [mol%]	20	33	60	75	20	33	0
	膜厚 [nm]	4	4	4	4	4	4	4
第 2 电极层	材料	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
	膜厚 [nm]	80	80	80	80	80	80	80
亮度[cd/m ²]		762	1066	624	383	6	不足 5 [※]	不足 5 [※]
最大效率[cd/A]		5.9	6.2	5.5	6.0	3.2	-	-
亮度半衰寿命[h]		18	79	63	35	4	-	-

[0238] ※ 亮度测定限度 = 5cd/m²

[0239] 符号说明

[0240] 1... 玻璃基板、

[0241] 2... ITO 阳极、

[0242] 3... 空穴注入层、

[0243] 4... 空穴输送层、

[0244] 5... 发光层、

[0245] 6... 第 1 电极层、

[0246] 7... 第 2 电极层、

[0247] 8... 阴极。

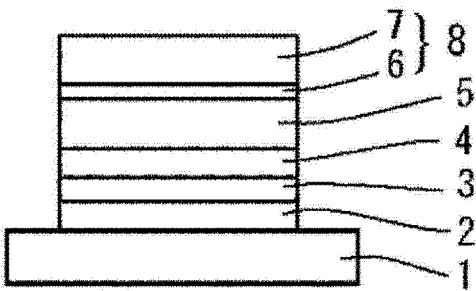


图 1

专利名称(译)	高分子发光元件		
公开(公告)号	CN102714902A	公开(公告)日	2012-10-03
申请号	CN201180006067.0	申请日	2011-01-13
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
[标]发明人	山内掌吾		
发明人	山内掌吾		
IPC分类号	H05B33/26 C08G61/12 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1425 C09K2211/1475 H01L51/5231 C09K11/06 C08G61/12 C09K2211/1483 C08G2261/95 C08G2261/3162 C09K2211/1433 C09K2211/1416 H05B33/26		
优先权	2010007301 2010-01-15 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的课题是对于高分子发光元件提高以低电压驱动时的亮度。课题的解决方法是一种高分子发光元件，其是具有阴极、阳极、以及位于该阴极与该阳极之间的含有高分子化合物的功能层和含有有机高分子发光化合物的发光层的高分子发光元件，该阴极自该发光层侧起依次具有第1电极层及第2电极层，该第1电极层包含第1材料和第2材料，该第1材料是包含选自氟化钠、氟化钾、氟化铯、氟化铷及碱金属的碳酸化物组成的组中的1种以上的化合物的材料，该第2材料是对该第1材料发挥还原作用的物质。

