

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01L 51/50 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880005107.8

[43] 公开日 2009年12月23日

[11] 公开号 CN 101611505A

[22] 申请日 2008.2.6

[21] 申请号 200880005107.8

[30] 优先权

[32] 2007.2.19 [33] JP [31] 038600/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/051924 2008.2.6

[87] 国际公布 WO2008/102644 日 2008.8.28

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.14

[71] 申请人 大日本印刷株式会社

地址 日本国东京都

共同申请人 财团法人山形县产业技术振兴机构

[72] 发明人 饭泉安广 小田敦 城户淳二  
森利隆

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司

代理人 李贵亮

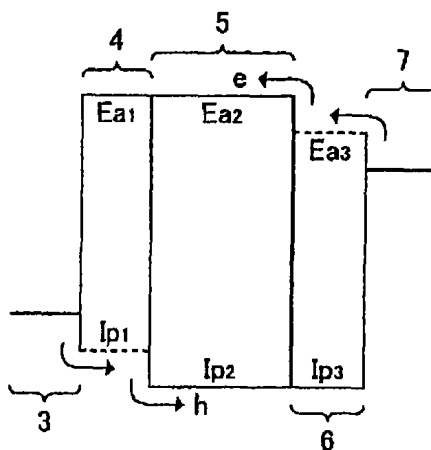
权利要求书 3 页 说明书 57 页 附图 13 页

[54] 发明名称

有机电致发光元件

[57] 摘要

本发明的目的在于提供不具有防止空穴和电子向对电极渗透的层、且效率高、寿命长的有机 EL 元件。本发明通过提供具有如下特征的有机 EL 元件来实现上述目的，该有机 EL 元件具有阳极和形成于上述阳极上的空穴注入输送层、形成于上述空穴注入输送层上的发光层、形成于上述发光层上的电子注入输送层、形成于上述电子注入输送层上的阴极，当上述发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ ，上述电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时， $I_{p2} \geq I_{p3}$ ，且当上述空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ ，上述发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$  时， $E_{a1} \geq E_{a2}$ 。



1. 一种有机电致发光元件，其特征在于，

具有阳极和形成于所述阳极上的空穴注入输送层、形成于所述空穴注入输送层上的发光层、形成于所述发光层上的电子注入输送层和形成于所述电子注入输送层上的阴极，

当所述发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ ，所述电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时， $I_{p2} \geq I_{p3}$ ，且当所述空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ ，所述发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$  时， $E_{a1} \geq E_{a2}$ 。

2. 一种有机电致发光元件，其特征在于，

在对置的阳极和阴极之间具有多个依次层叠有空穴注入输送层、发光层和电子注入输送层的发光单元，在相邻的所述发光单元间形成有电荷发光层，

当所述发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ ，所述电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时， $I_{p2} \geq I_{p3}$ ，且当所述空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ ，所述发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$  时， $E_{a1} \geq E_{a2}$ 。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的有机电致发光元件，其特征在于，

当所述空穴注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p1}$  时， $I_{p1} < I_{p2}$ 。

4. 根据权利要求 1~权利要求 3 中任一项所述的有机电致发光元件，其特征在于，

当所述电子注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a3}$  时， $E_{a2} < E_{a3}$ 。

5. 根据权利要求 1 至权利要求 4 中任一项所述的有机电致发光元件，其特征在于，

所述空穴注入输送层和所述电子注入输送层含有能输送空穴和电子的双极性材料。

6. 根据权利要求 5 所述的有机电致发光元件，其特征在于，

所述空穴注入输送层中含有的双极性材料与所述电子注入输送层中

含有的双极性材料相同。

7. 根据权利要求 5 或权利要求 6 所述的有机电致发光元件，其特征在于，

所述发光层含有能输送空穴和电子的双极性材料。

8. 根据权利要求 7 所述的有机电致发光元件，其特征在于，

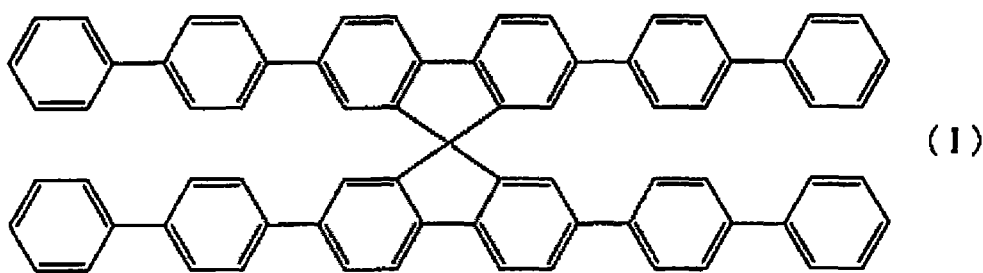
所述空穴注入输送层中含有的双极性材料与所述电子注入输送层中含有的双极性材料、所述发光层中含有的双极性材料相同。

9. 根据权利要求 5 至权利要求 8 中任一项所述的有机电致发光元件，其特征在于，

所述双极性材料为联苯乙烯基芳烃衍生物、多芳香族化合物、芳香族缩环化合物类、咪唑衍生物或杂环化合物。

10. 根据权利要求 9 所述的有机电致发光元件，其特征在于，

所述双极性材料为 4, 4'-双(2, 2-二苯基-乙烯-1-基)联苯(DPVBi)、螺-4, 4'-双(2, 2-二苯基-乙烯-1-基)联苯(spiro-DPVBi)、4, 4'-双(咪唑-9-基)联苯(CBP)、2, 2', 7, 7'-四(咪唑-9-基)-9, 9'-螺联苸(spiro-CBP)、4, 4''-二(N-咪唑基)-2', 3', 5', 6'-四苯基-对三联苯(CzTT)、1, 3-双(咪唑-9-基)-苯(m-CP)、3-叔丁基-9, 10-二(萘-2-基)蒽(TBADN)或下述式(I)表示的化合物，



11. 根据权利要求 1 至权利要求 10 中任一项所述的有机电致发光元件，其特征在于，

所述空穴注入输送层至少在与所述阳极的界面、或至少在与所述阳极及所述电荷发生层的界面具有空穴注入输送层用有机化合物与氧化性掺杂物混合而成的区域，且所述电子注入输送层至少在与所述阴极的界面、或至少在与所述阴极及所述电荷发生层的界面具有电子注入输送层用有机化合物与还原性掺杂物混合而成的区域。

12. 根据权利要求 11 所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 所述氧化性掺杂物是金属氧化物。

13. 根据权利要求 12 所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 所述金属氧化物为  $\text{MoO}_3$  或  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。

14. 根据权利要求 11 所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 所述还原性掺杂物是金属、金属化合物或有机金属络合物中的任何一种。

15. 根据权利要求 14 所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 所述金属、金属化合物或有机金属络合物含有功函数为  $4.2\text{eV}$  以下的、选自碱金属、碱土类金属以及包含稀土类金属的过渡金属中的至少 1 种金属。

16. 根据权利要求 1 至权利要求 15 中任一项所述的有机电致发光元件, 其特征在于,

在所述空穴注入输送层与所述发光层之间形成第 2 空穴注入输送层, 当所述第 2 空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a4}$  时,  $E_{a1} \geq E_{a4} \geq E_{a2}$ , 且当所述第 2 空穴注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p4}$  时,  $I_{p1} < I_{p4} < I_{p2}$ 。

17. 根据权利要求 1 至权利要求 16 中任一项所述的有机电致发光元件, 其特征在于,

在所述电子注入输送层与所述发光层之间形成第 2 电子注入输送层, 当所述第 2 电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p5}$  时,  $I_{p2} \geq I_{p5} \geq I_{p3}$ , 且当所述第 2 电子注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a5}$  时,  $E_{a2} < E_{a5} < E_{a3}$ 。

18. 根据权利要求 1 至权利要求 17 中任一项所述的有机电致发光元件, 其特征在于,

所述发光层含有主体材料和发光掺杂物, 所述发光层中的所述发光掺杂物的浓度有分布。

19. 根据权利要求 1 至权利要求 18 中任一项所述的有机电致发光元件, 其特征在于,

所述发光层含有主体材料和 2 种以上的发光掺杂物。

## 有机电致发光元件

### 技术领域

本发明涉及在阳极和阴极之间具有依次层叠有空穴注入输送层、发光层和电子注入输送层的结构的有机电致发光元件。

### 背景技术

有机电致发光（以下有时将电致发光简称为 EL）元件为了实现长寿命和高效率，通常采取如下结构：使用具有空穴或电子的注入功能、输送功能、阻挡功能的材料层叠多层得到的多层结构。另外，在具有多层结构的有机 EL 元件中，为了有效地将空穴和电子封入发光层内，通常在电极和发光层之间设置能防止空穴或电子向对电极侧穿透的阻挡层。

但是，在具有多层结构的有机 EL 元件中，由于驱动过程中在各层界面会产生劣化，因此发光效率可能会降低，或元件劣化导致亮度降低。尤其是在设置了阻挡层的有机 EL 元件中，电荷易蓄积于界面，因此在界面上易出现劣化，有亮度劣化的危险。

为了抑制驱动过程中各层界面产生劣化，提出了在空穴注入输送层或电子注入输送层中使用的材料上下功夫的方法。

例如在专利文献 1 中公开了：为改善阳极的空穴注入性和阴极的电子注入性，由有机化合物和氧化性掺杂物、或有机化合物和还原性掺杂物、或有机化合物和导电性微粒来构成有机半导体层（空穴注入输送层或电子注入输送层）。

但是，专利文献 1 中记载的有机 EL 元件由于在有机半导体层（空穴注入输送层或电子注入输送层）与有机发光层之间设有无机电荷屏蔽层（阻挡层），因此如上所述存在发光效率下降或元件劣化的危险。

另外，例如在专利文献 2 中公开了如下方法：为了降低从阳极向有机化合物层（空穴注入输送层）注入空穴时的能量势垒，在与阳极接触的有机化合物层中掺杂受电子性掺杂物。此外，例如在专利文献 3 和专利文献

4 中公开了如下方法：为了降低从阴极向有机化合物层（电子注入输送层）注入电子时的能量势垒，在与阴极接触的有机化合物层中掺杂供电子性掺杂物。

专利文献 1：日本专利特开 2000-315581 号公报

专利文献 2：日本专利特开平 11-251067 号公报

专利文献 3：日本专利特开平 10-270171 号公报

专利文献 4：日本专利特开平 10-270172 号公报

## 发明内容

但是，为了有效地抑制发光效率的下降和元件的劣化，仅降低从阳极注入空穴时的能量势垒或从阴极注入电子时的能量势垒并不充分，认为制成不具有防止空穴和电子向对电极穿透的层的元件结构是有效的元件结构。

本发明是鉴于上述情况而完成的发明，目的在于提供不具有防止空穴和电子向对电极穿透的层且效率高寿命长的有机 EL 元件。

本发明者鉴于上述情况进行了潜心研究，结果发现：将电子注入输送层的构成材料的电离能和空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力分别相对于发光层的构成材料的电离能和电子亲和力，设定成不会防止空穴和电子向对电极穿透的方式，适当选择空穴注入输送层、电子注入输送层以及发光层中分别使用的材料，进一步将元件构成最佳化，得到与现有有机 EL 元件相比效率高且寿命长的有机 EL 元件，从而完成了本发明。

这里，电子亲和力用基态的分子的能量  $E(0)$  与带负电荷的阴离子状态的能量  $E(-)$  之差来表示，将其记为  $A$ 。在气体状态（单一分子）时，加  $g$ ，记为  $A_g$ ，在固体状态（非晶性）时加  $s$ ，记为  $A_s$ 。

另外，电离能用基态的分子的能量  $E(0)$  与带正电荷的阳离子状态的能量  $E(+)$  之差来表示，将其记为  $I$ 。与上述同样，在气体状态（单一分子）时，加  $g$ ，记为  $I_g$ ，在固体状态（非晶性）时加  $s$ ，记为  $I_s$ 。

在气体状态（单一分子）时，电子亲和力  $A_g$  用  $A_g = E(0) - E(-)$  表示，电离能用  $I_g = E(+)$  -  $E(0)$  表示。

气体状态时，很难通过实验来求  $A_g$ 、 $I_g$ ，但可以用分子轨道法计算求

得。例如，采用分子轨道计算软件 Gaussian03,根据 B3LYP 法，采用基函数系 6-31g (d)，使中性状态下的分子结构最佳化，对该结构，在电荷为正、负、中性 3 轨道，根据 B3LYP 法，用 6-311g++ (d, p) 进行能量计算，求出上述阳离子状态的能量  $E(+)$ 、基态的能量  $E(0)$  以及阴离子状态的能量  $E(-)$ 。另外，当该分子含有重原子时，相对于该原子，可以用 ECP 来计算。例如在结构最佳化中采用 LANL2DZ，在能量计算中采用 SBKJCVTZ 等。

在蒸镀膜这样的固体状态时，若固体中的一个分子带电荷，则会引起其周围分子发生电介质极化。由该周围分子产生的诱导偶极引起的电场再作用于原来带电荷的分子，因此受到该程度的电位即电势的偏移。该能量通常被称为分级能  $P$ 。因此，电离能和电子亲和力的固体状态和气体（单分子）状态之差与该  $P$  一致。固体状态的电离能  $I_s$  由各材料的单体薄膜的光电子能谱或光电子发射光能谱得到的测定值来求得。根据该值，正电荷受到的分级能  $P_+$  可由  $I_g$  减去  $I_s$  得到的值来求出。结晶的情况下，正电荷受到的分级能  $P_+$  和负电荷受到的分级能  $P_-$  根据其对象性的不同而存在差异。另一方面，非晶性的情况下，由于各分子的取向无规，因此正电荷受到的分级能  $P_+$  和负电荷受到的分级能  $P_-$  无论针对空穴还是针对电子，作为一次近似，均为相同的值，因此可以认为  $P_+=P_-$ 。

据报道， $A_s$  可以利用逆光电子能谱通过实验来求出等，但难以定量。在本发明中，利用测定的  $I_s$  和通过计算求得的  $I_g$  来求  $P_+$ ，利用上述  $P_+=P_-$  的关系，以  $A_s=I_g+P_-$  来推测  $A_s$ 。

图 1 表示一个例子的 3-叔丁基-9, 10-二(萘-2-基)蒹 (TBADN) 的能带图。通过上述量子化学计算来求气体状态（单一分子）时的电子亲和力  $A_g$  (0.82eV) 和电离能  $I_g$  (6.56eV)， $I_s$  (5.6eV) 通过光量子收率分光装置、理研计器 AC-2 来求出，根据该差， $P_+=P_-=0.96eV$ ，求出  $A_s=1.78eV$ 。在本发明中，如上所述来推测  $A_s$  的值。

本发明提供一种有机电致发光元件，其特征在于，具有阳极和形成于上述阳极上的空穴注入输送层、形成于上述空穴注入输送层上的发光层、形成于上述发光层上的电子注入输送层、形成于上述电子注入输送层上的阴极，当上述发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ ，上述电子注入输送层的

构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时,  $I_{p2} \geq I_{p3}$ , 且当上述空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ , 上述发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$  时,  $E_{a1} \geq E_{a2}$ 。

根据本发明, 由于电子注入输送层和发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2} \geq I_{p3}$ , 且空穴注入输送层和发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1} \geq E_{a2}$ , 因此电荷不会蓄积于驱动过程中的空穴注入输送层、发光层以及电子注入输送层的各层的界面, 能抑制劣化, 能制成效率高且寿命长的有机 EL 元件。

本发明还提供一种有机电致发光元件, 其特征在于, 在对置的阳极和阴极之间具有多个依次层叠有空穴注入输送层和发光层和电子注入输送层的发光单元, 在相邻的上述发光单元间形成电荷发光层, 当上述发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ , 上述电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时,  $I_{p2} \geq I_{p3}$ , 且当上述空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ , 上述发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$  时,  $E_{a1} \geq E_{a2}$ 。

根据本发明, 如上所述由于电子注入输送层和发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2} \geq I_{p3}$ , 且空穴注入输送层和发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1} \geq E_{a2}$ , 因而能抑制驱动过程中的空穴注入输送层、发光层以及电子注入输送层各层的界面的劣化。另外, 由于在阳极与阴极之间借助电荷发生层形成多个发光单元, 因此能在保持较低电流密度的条件下实现高亮度。因此, 能制成效率高、亮度高、寿命长的有机 EL 元件。

上述发明中, 当上述空穴注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p1}$  时, 优选  $I_{p1} < I_{p2}$ 。这是因为通过在从空穴注入输送层向发光层输送空穴的过程中存在多多少少的能量势垒, 因而能控制空穴注入发光层, 提高发光效率。

在本发明中, 当上述电子注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a3}$  时, 优选  $E_{a2} < E_{a3}$ 。这是因为通过在从电子注入输送层向发光层输送电子的过程中存在多多少少的能量势垒, 因而能控制电子注入发光层, 提高发光效率。

在本发明中, 上述空穴注入输送层和上述电子注入输送层优选含有能输送空穴和电子的双极性材料。这是因为通过在空穴注入输送层和电子注入输送层中使用双极性材料, 能有效地抑制驱动过程中的空穴注入输送

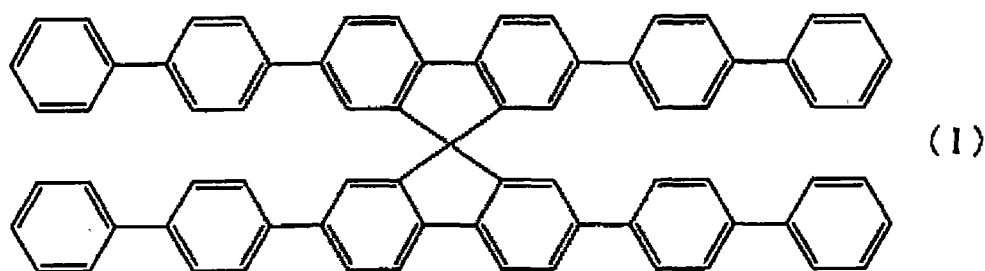


层、发光层以及电子注入输送层的界面的劣化。

上述情况下，上述空穴注入输送层中含有的双极性材料与上述电子注入输送层中含有的双极性材料最好相同。这是因为若它们的双极性材料相同，则即使空穴穿透电子注入输送层，或电子穿透空穴注入输送层，这些层也不易劣化。

上述情况下，上述发光层可以含有能输送空穴和电子的双极性材料。此时，上述空穴注入输送层中含有的双极性材料和上述电子注入输送层中含有的双极性材料、上述发光层中含有的双极性材料最好相同。如上所述，若它们的双极性材料相同，则即使空穴穿透电子注入输送层，或电子穿透空穴注入输送层，这些层也不易劣化。

在本发明中，上述双极性材料优选为联苯乙烯基芳烃衍生物、多芳香族化合物、芳香族缩环化合物类、咪唑衍生物或杂环化合物。此时，上述双极性材料更优选为4,4'-双(2,2-二苯基-乙烯-1-基)联苯(DPVBi)、螺-4,4'-双(2,2-二苯基-乙烯-1-基)联苯(spiro-DPVBi)、4,4'-双(咪唑-9-基)联苯(CBP)、2,2',7,7'-四(咪唑-9-基)-9,9'-螺联芴(spiro-CBP)、4,4''-二(N-咪唑基)-2',3',5',6'-四苯基-对三联苯(CzTT)、1,3-双(咪唑-9-基)-苯(m-CP)、3-叔丁基-9,10-二(萘-2-基)蒽(TBADN)或下述式(I)表示的化合物。



在本发明中，优选上述空穴注入输送层至少在与上述阳极的界面、或至少在与上述阳极及上述电荷发生层的界面具有空穴注入输送层用有机化合物与氧化性掺杂物混合而成的区域，且上述电子注入输送层至少在与上述阴极的界面、或至少在上所述阴极及上述电荷发生层的界面具有电子注入输送层用有机化合物与还原性掺杂物混合而成的区域。这是因为由此能减少从阳极向空穴注入输送层注入空穴的阻碍以及从阴极向电子注入输送层注入电子的阻碍，能降低驱动电压。

在上述情况下，上述氧化性掺杂物优选为金属氧化物。此时，上述金属氧化物更优选为  $\text{MoO}_3$  或  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。

在上述情况下，上述还原性掺杂物优选为金属、金属化合物或有机金属络合物中的任一种。此时，上述金属、金属化合物或有机金属络合物更优选含有功函数为  $4.2\text{eV}$  以下的、选自碱金属、碱土类金属以及包含稀土金属的过渡金属中的至少 1 种金属。这是因为，通过将它们掺入电子注入输送层用有机化合物，能得到良好的电子注入特性。

在本发明中，可以在上述空穴注入输送层与上述发光层之间形成第 2 空穴注入输送层，此时优选当上述第 2 空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a4}$  时， $E_{a1} \geq E_{a4} \geq E_{a2}$ ，且当上述第 2 空穴注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p4}$  时， $I_{p1} < I_{p4} < I_{p2}$ 。这是因为通过使  $E_{a1} \geq E_{a4} \geq E_{a2}$ ，能抑制驱动过程中的空穴注入输送层、第 2 空穴注入输送层以及发光层界面的劣化。另外，通过以  $I_{p1} < I_{p4} < I_{p2}$  的方式在空穴注入输送层和发光层之间形成第 2 空穴注入输送层，能从空穴注入输送层借助第 2 空穴注入输送层向发光层顺利地输送空穴。

在本发明中，可以在上述电子注入输送层与上述发光层之间形成第 2 电子注入输送层，此时优选当上述第 2 电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p5}$  时， $I_{p2} \geq I_{p5} \geq I_{p3}$ ，且当上述第 2 电子注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a5}$  时， $E_{a2} < E_{a5} < E_{a3}$ 。这是因为通过使  $I_{p2} \geq I_{p5} \geq I_{p3}$ ，能抑制驱动过程中的空穴注入输送层、第 2 空穴注入输送层以及发光层界面的劣化。另外，通过以  $E_{a2} < E_{a5} < E_{a3}$  的方式在电子注入输送层和发光层之间形成第 2 电子注入输送层，能从电子注入输送层借助第 2 电子注入输送层向发光层顺利地输送电子。

此外在本发明中，优选上述发光层含有主体材料和发光掺杂物，上述发光层中的上述发光掺杂物的浓度有分布。这是因为通过使发光掺杂物浓度存在分布，能使注入发光层的空穴和电子达到平衡。

在本发明中，上述发光层还可以含有主体材料和 2 种以上的发光掺杂物。这是因为例如通过含有与电子相比更易输送空穴的发光掺杂物和与空穴相比更易输送电子的发光掺杂物，能使注入发光层的空穴和电子达到平衡。另外，例如通过进一步含有激发能介于主体材料和发光掺杂物的激发

能中间的发光掺杂物，能顺利地引起能量移动。

根据本发明，通过使电子注入输送层和发光层的构成材料的电离能以及空穴注入输送层和发光层的构成材料的电子亲和力为规定的关系，可达到如下效果：能抑制驱动过程中的空穴注入输送层、发光层以及电子注入输送层的各层的界面的劣化，实现高效率，得到稳定的寿命特性。

## 附图说明

- 图 1 是表示用于说明电离能和电子亲和力的能带图的模式图。
- 图 2 是表示本发明的有机 EL 元件的一个例子的概略剖视图。
- 图 3 是表示本发明的有机 EL 元件的能带图的一个例子的模式图。
- 图 4 是表示本发明的有机 EL 元件的能带图的其他例子的模式图。
- 图 5 是表示本发明的有机 EL 元件的其他例子的概略剖视图。
- 图 6 是表示本发明的有机 EL 元件的能带图的一个例子的模式图。
- 图 7 是表示本发明的有机 EL 元件的能带图的另一例子的模式图。
- 图 8 是表示本发明的有机 EL 元件的其他例子的概略剖视图。
- 图 9 是表示本发明的有机 EL 元件的动作原理的说明图。
- 图 10 是表示本发明的有机 EL 元件的能带图的其他例子的模式图。
- 图 11 是表示本发明的有机 EL 元件的其他例子的概略剖视图。
- 图 12 是表示本发明的有机 EL 元件的能带图的其他例子的模式图。
- 图 13 是表示实施例 1 和比较例 1 的亮度-电压特性的图。
- 图 14 是表示实施例 1 和比较例 1 的发光效率-电流密度特性的图。
- 图 15 是表示实施例 1~实施例 3 的亮度-电压特性的图。
- 图 16 是表示实施例 1~实施例 3 的发光效率-电流密度特性的图。
- 图 17 是表示实施例 4 的亮度-电压特性的图。
- 图 18 是表示实施例 4 的发光效率-电流密度特性的图。
- 图 19 是表示实施例 4 的寿命特性的图。
- 图 20 是表示实施例 1、实施例 5 的亮度-电压特性的图。
- 图 21 是表示实施例 1、实施例 5 的发光效率-电流密度特性的图。
- 图 22 是表示实施例 1、实施例 5 的寿命特性的图。
- 图 23 是表示实施例 6~实施例 9 的亮度-电压特性的图。

图 24 是表示实施例 6~实施例 9 的发光效率-电流密度特性的图。

图 25 是表示实施例 10 的亮度-电压特性的图。

图 26 是表示实施例 10 的发光效率-电流密度特性的图。

图 27 是表示实施例 10 的寿命特性的图。

(符号说明)

- 1...有机 EL 元件
- 2...基板
- 3...阳极
- 4...空穴注入输送层
- 5...发光层
- 6...电子注入输送层
- 7...阴极
- 8...第 2 空穴注入输送层
- 9...第 2 电子注入输送层
- 10a、10b、10c...发光单元
- 11、11a、11b...电荷发生层

## 具体实施方式

以下,对本发明的有机 EL 元件进行详细说明。

本发明的有机 EL 元件可以根据层构成而分为 2 种实施方式。以下,分别对各实施方式进行说明。

### I.第 1 实施方式

本发明的有机 EL 元件的第 1 实施方式的特征在于,具有阳极和形成于上述阳极上的空穴注入输送层、形成于上述空穴注入输送层上的发光层、形成于上述发光层上的电子注入输送层、形成于上述电子注入输送层上的阴极,当上述发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ ,上述电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时,  $I_{p2} \geq I_{p3}$ ,且当上述空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ ,上述发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$  时,  $E_{a1} \geq E_{a2}$ 。

参照附图来说明本实施方式的有机 EL 元件。

图 2 是表示本实施方式的有机 EL 元件的一个例子的概略剖视图，图 3 和图 4 分别是表示图 2 所示的有机 EL 元件的能带图 (Band diagram) 的一个例子的模式图。

如图 2 所示，有机 EL 元件 1 是通过在基板 2 上依次层叠阳极 3 和空穴注入输送层 4、发光层 5、电子注入输送层 6、阴极 7 而形成的元件。

在该有机 EL 元件中，当空穴注入输送层 4 的电离能为  $I_{p1}$ 、发光层 5 的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ 、电子注入输送层 6 的构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时，可以如图 3 所示那样  $I_{p1} < I_{p2} = I_{p3}$ ，也可以如图 4 所示那样  $I_{p1} = I_{p2} = I_{p3}$ ，还可以是未图示的  $I_{p2} > I_{p1}$ 、 $I_{p2} > I_{p3}$ 。另外，当空穴注入输送层 4 的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ 、发光层 5 的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$ 、电子注入输送层 6 的构成材料的电子亲和力为  $E_{a3}$  时，可以如图 3 所示那样  $E_{a1} = E_{a2} < E_{a3}$ ，也可以如图 4 所示那样  $E_{a1} = E_{a2} = E_{a3}$ ，还可以是未图示的  $E_{a1} > E_{a2}$ 、 $E_{a3} > E_{a2}$ 。

通常，在这种有机 EL 元件中，由于  $I_{p2} \geq I_{p3}$ 、 $E_{a1} \geq E_{a2}$ ，因此很难在发光层内高效地引起电荷再结合而生成激发状态使其放射失活，据推测，由于发光效率下降，且空穴和电子向对电极渗透，电子注入空穴注入输送层，空穴注入电子注入输送层，从而导致寿命特性下降。但在本发明中，由于电子注入输送层和发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2} \geq I_{p3}$ ，且空穴注入输送层和发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1} \geq E_{a2}$ ，因此虽然会引起空穴和电子向对电极渗透，但由于空穴和电子在阳极和阴极间被顺利输送，因而能抑制驱动中的空穴注入输送层、发光层以及电子注入输送层各层的界面的劣化。另外，由于空穴和电子被顺利输送使发光层内整体空穴和电子再结合，因此空穴和电子的再结合效率也不会显著下降。因此，通过适当选择空穴注入输送层、电子注入输送层以及发光层中分别使用的材料，使电子注入输送层和发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2} \geq I_{p3}$ ，且空穴注入输送层和发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1} \geq E_{a2}$ ，能够实现高效率，得到非常稳定的寿命特性。

图 5 是表示本实施方式的有机 EL 元件的一个例子的概略剖视图，图 6 和图 7 是分别表示图 5 所示的有机 EL 元件的能带图的一个例子的模式图。

本发明如图 5 所示,可以在空穴注入输送层 4 与发光层 5 之间形成第 2 空穴注入输送层 8,还可以在电子注入输送层 6 与发光层 5 之间形成第 2 电子注入输送层 9。

在该有机 EL 元件中,当空穴注入输送层 4 的电离能为  $I_{p1}$ 、第 2 空穴注入输送层 8 的电离能为  $I_{p4}$ 、发光层 5 的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ 、电子注入输送层 6 的构成材料的电离能为  $I_{p3}$ 、第 2 电子注入输送层 9 的构成材料的电离能为  $I_{p5}$  时,可以如图 6 所示那样  $I_{p2} > I_{p4} > I_{p1}$ 、 $I_{p2} > I_{p5} > I_{p3}$ ,也可以如图 7 所示那样  $I_{p2} > I_{p4} > I_{p1}$ 、 $I_{p2} = I_{p5} = I_{p3}$ 。另外,当空穴注入输送层 4 的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ 、第 2 空穴注入输送层 8 的构成材料的电子亲和力为  $E_{a4}$ 、发光层 5 的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$ 、电子注入输送层 6 的构成材料的电子亲和力为  $E_{a3}$ 、第 2 电子注入输送层 9 的构成材料的电子亲和力为  $E_{a5}$  时,可以如图 6 所示那样  $E_{a1} > E_{a4} > E_{a2}$ 、 $E_{a3} > E_{a5} > E_{a2}$ ,也可以如图 7 所示那样  $E_{a1} = E_{a4} = E_{a2}$ 、 $E_{a3} > E_{a5} > E_{a2}$ 。

在这种有机 EL 元件中,由于电子注入输送层、第 2 电子注入输送层以及发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2} \geq I_{p5} \geq I_{p3}$ ,且空穴注入输送层、第 2 空穴注入输送层以及发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1} \geq E_{a4} \geq E_{a2}$ ,因此与上述情况同样,能抑制驱动中的空穴注入输送层、第 2 空穴注入输送层、发光层、第 2 电子注入输送层以及电子注入输送层各层的界面的劣化。因而能得到效率高且寿命长的有机 EL 元件。

当发光层的构成材料的带隙能 (band gap energy) 较大、空穴注入输送层的构成材料的电离能  $I_{p1}$  与发光层的构成材料的电离能  $I_{p2}$  之差较大时,通过在空穴注入输送层与发光层之间形成第 2 空穴注入输送层并使  $I_{p1} < I_{p4} < I_{p2}$ ,能从空穴注入输送层借助第 2 空穴注入输送层向发光层顺利地输送空穴。

另一方面,当发光层的构成材料的带隙能较大、电子注入输送层的构成材料的电子亲和力  $E_{a3}$  与发光层的构成材料的电子亲和力  $E_{a2}$  之差较大时,通过在电子注入输送层与发光层之间形成第 2 电子注入输送层并使  $E_{a2} < E_{a5} < E_{a3}$ ,能从电子注入输送层借助第 2 电子注入输送层向发光层顺利地输送电子。

在本发明中,由于未设置以往的阻挡层,因此认为很难如上所述那样

使空穴和电子在发光层内高效地再结合。因此，为了提高发光效率，使元件构成最佳化是有效方法。例如通过（1）使发光层的膜厚较厚、（2）使  $I_{p1} < I_{p2}$ 、（3）使  $E_{a2} < E_{a3}$ 、（4）当发光层含有主体材料和发光掺杂物时使主体材料的带隙内含有发光掺杂物的带隙、（5）当发光层含有主体材料和发光掺杂物时使发光层中的发光掺杂物的浓度有分布、（6）形成第2空穴注入输送层、（7）形成第2电子注入输送层等，能提高发光效率。

以下，对本实施方式的有机 EL 元件中的各构成进行说明。

### 1. 电离能和电子亲和力

在本发明中，当发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ ，电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时， $I_{p2} \geq I_{p3}$ ，且当空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ ，发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$  时， $E_{a1} \geq E_{a2}$ 。

另外，各层的构成材料的电离能是指，当各层由单一材料构成时，为该材料的电离能，当各层由主体材料和掺杂物构成时，指主体材料的电离能。同样地，各层的构成材料的电子亲和力是指，当各层由单一材料构成时，为该材料的电子亲和力，当各层由主体材料和掺杂物构成时，指主体材料的电子亲和力。

关于发光层和电子注入输送层的构成材料的电离能的关系，当发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ 、电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时，只要  $I_{p2} \geq I_{p3}$  即可，其中优选  $I_{p2} > I_{p3}$ 。这是因为若  $I_{p2} > I_{p3}$  且  $E_{a2} < E_{a3}$ ，则能使发光层的构成材料的带隙能较大，因此例如在发光层含有主体材料和发光掺杂物的情况下，为了提高发光效率，易于按主体材料和发光掺杂物的电离能以及电子亲和力满足规定关系的方式来选择主体材料和发光掺杂物。

当  $I_{p2} > I_{p3}$  时，作为  $I_{p2}$  与  $I_{p3}$  之差，根据发光层和电子注入输送层的构成材料的不同而各异，具体而言优选为 0.2eV 以上。

关于空穴注入输送层以及发光层的构成材料的电离能的关系，当空穴注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p1}$ 、发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$  时，通常  $I_{p1} \leq I_{p2}$ 。其中，优选  $I_{p1} < I_{p2}$ 。这是因为在从空穴注入输送层到发光层的空穴输送过程中存在多多少少的能量势垒，因而能控制空穴的注入，提高发光效率。

当  $I_{p1} < I_{p2}$  时, 作为  $I_{p1}$  与  $I_{p2}$  之差, 根据空穴注入输送层和发光层的构成材料的不同而各异, 具体而言优选为  $0.2\text{eV}$  以上。

另外, 即使在  $I_{p1}$  与  $I_{p2}$  之差较大的情况下, 只要使驱动电压较高, 也能将空穴从空穴注入输送层输送到发光层。

关于空穴注入输送层和发光层的构成材料的电子亲和力的关系, 当空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ 、发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$  时, 只要  $E_{a1} \geq E_{a2}$  即可, 其中优选  $E_{a1} > E_{a2}$ 。这是因为若  $E_{a1} > E_{a2}$  且  $I_{p1} < I_{p2}$ , 则能使发光层的构成材料的带隙能较大, 因此例如在发光层含有主体材料和发光掺杂物的情况下, 为了提高发光效率, 易于按主体材料和发光掺杂物的电离能以及电子亲和力满足规定关系的方式来选择主体材料和发光掺杂物。

当  $E_{a1} > E_{a2}$  时, 作为  $E_{a1}$  与  $E_{a2}$  之差, 根据空穴注入输送层和发光层的构成材料的不同而各异, 具体而言优选为  $0.2\text{eV}$  以上。

关于发光层以及电子注入输送层的构成材料的电子亲和力的关系, 当发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$ 、电子注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a3}$  时, 通常  $E_{a2} \leq E_{a3}$ 。其中, 优选  $E_{a2} < E_{a3}$ 。这是因为在从电子注入输送层到发光层的电子输送过程中存在多多少少的能量势垒, 因而能控制电子的注入, 提高发光效率。

当  $E_{a2} < E_{a3}$  时, 作为  $E_{a2}$  与  $E_{a3}$  之差, 根据发光层和电子注入输送层的构成材料的不同而各异, 具体而言优选为  $0.2\text{eV}$  以上。

另外, 即使在  $E_{a2}$  与  $E_{a3}$  之差较大的情况下, 只要使驱动电压较高, 也能将电子从电子注入输送层输送到发光层。

当在空穴注入输送层与发光层之间形成有第 2 空穴注入输送层时, 关于空穴注入输送层、第 2 空穴注入输送层以及发光层的电子亲和力的关系, 当空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ 、第 2 空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a4}$ 、发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$  时, 优选  $E_{a1} \geq E_{a4} \geq E_{a2}$ 。这是因为, 由此能抑制驱动中的空穴注入输送层、第 2 空穴注入输送层以及发光层各层的界面的劣化。

当在空穴注入输送层与发光层之间形成有第 2 空穴注入输送层时, 关于空穴注入输送层、第 2 空穴注入输送层以及发光层的电离能的关系, 当



空穴注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p1}$ 、第 2 空穴注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p4}$ 、发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$  时，通常  $I_{p1} \leq I_{p4} \leq I_{p2}$ 。其中，优选  $I_{p1} < I_{p4} < I_{p2}$ 。这是因为，当  $I_{p1}$  与  $I_{p2}$  之差较大时，难以将空穴从空穴注入输送层输送到发光层，通过在空穴注入输送层与发光层之间形成第 2 空穴注入输送层并使  $I_{p1} < I_{p4} < I_{p2}$ ，能从空穴注入输送层向发光层借助第 2 空穴注入输送层顺利地输送空穴。另外，在从空穴注入输送层到第 2 空穴注入输送层的空穴输送过程中、以及在从第 2 空穴注入输送层到发光层的空穴输送过程中存在多多少少的能量势垒，因而能控制空穴的注入，提高发光效率。

当  $I_{p1} < I_{p4} < I_{p2}$  时，作为  $I_{p1}$  与  $I_{p4}$  之差以及  $I_{p4}$  与  $I_{p2}$  之差，根据空穴注入输送层、第 2 空穴注入输送层以及发光层的构成材料的不同而各异，具体而言优选分别为 0.2eV 以上，更优选在 0.2eV~0.5eV 的范围内。

当在电子注入输送层与发光层之间形成有第 2 电子注入输送层时，关于电子注入输送层、第 2 电子注入输送层以及发光层的电离能的关系，当发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ 、第 2 电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p5}$ 、电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时，优选  $I_{p2} \geq I_{p5} \geq I_{p3}$ 。由此，能抑制驱动过程中的电子注入输送层、第 2 电子注入输送层以及发光层的各层的界面的劣化。

当在电子注入输送层与发光层之间形成有第 2 电子注入输送层时，关于电子注入输送层、第 2 电子注入输送层以及发光层的电子亲和力的关系，当发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$ 、第 2 电子注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a5}$ 、电子注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a3}$  时，通常  $E_{a2} \leq E_{a5} \leq E_{a3}$ 。其中，优选  $E_{a2} < E_{a5} < E_{a3}$ 。这是因为，当  $E_{a2}$  与  $E_{a3}$  之差较大时，难以将电子从电子注入输送层输送到发光层，但通过在电子注入输送层与发光层之间形成第 2 电子注入输送层并使  $E_{a2} < E_{a5} < E_{a3}$ ，能从电子注入输送层向发光层借助第 2 电子注入输送层顺利地输送电子。另外，在从电子注入输送层到第 2 电子注入输送层的电子输送过程中、以及在从第 2 电子注入输送层到发光层的电子输送过程中存在多多少少的能量势垒，因而能控制电子的注入，提高发光效率。

当  $E_{a2} < E_{a5} < E_{a3}$  时，作为  $E_{a2}$  与  $E_{a5}$  之差以及  $E_{a5}$  与  $E_{a3}$  之差，根据电

子注入输送层、第2电子注入输送层以及发光层的构成材料的不同而各异，具体而言优选分别为0.2eV以上，更优选在0.2eV~0.5eV的范围内。

另外，各层的构成材料的电离能和电子亲和力如下所述来获得。

首先，利用分子轨道计算软件 Gaussian03，算出上述构成材料的单分子的电离能和电子亲和力。具体而言，采用分子轨道计算软件 Gaussian03，在 B3LYP/6-31g(d) 水平下使中性状态下的结构最佳化，对电荷为正、负、中性的3轨道，在 B3LYP/6-311g++(d, p) 水平下进行能量计算，取它们的差，即可求出单分子的电离能和电子亲和力。

接着，利用真空蒸镀膜法将上述构成材料成膜，采用 UPS(紫外光电子分光)或(株)理研计器制作所制造的紫外光电子分光计测仪 AC-2 或 AC-3 来求出该蒸镀膜的电离能。然后，从单分子的电子亲和力减去单分子的电离能与蒸镀膜的电离能之差，算出蒸镀膜的电子亲和力。通常，电离能和电子亲和力在单分子和固体的情况下显示不同的值，这是由固体的分级能之差引起的。固体的分级能无论是不管是针对空穴还是针对电子，作为一次近似时，为相同的值。因此，通过取单分子的电离能与固体的电离能之差来求出针对空穴的分级能，通过从单分子的电子亲和力减去该针对空穴的分级能的值，能推测固体的电子亲和力。

另外，关于蒸镀膜的电离能和电子亲和力，测定误差为±0.1eV左右。

如此得到的蒸镀膜的电离能和电子亲和力作为各层的构成材料的电离能和电子亲和力。

## 2.空穴注入输送层

本发明使用的空穴注入输送层形成于阳极和发光层之间，具有将空穴从阳极稳定地注入或输送到发光层的功能。

作为空穴注入输送层，可以是具有空穴注入功能的空穴注入层以及具有空穴输送功能的空穴输送层中的任一种，或者也可以是具有空穴注入功能和空穴输送功能这两种功能的单一的层。

作为空穴注入输送层的构成材料，只要是能将从阳极注入的空穴稳定地输送到发光层内的材料即可，没有特殊限制，除在上述发光层的发光材料中例示的化合物以外，还可以使用芳基胺类、星型胺类、酞菁类、氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化铝等氧化物、无定形碳、聚苯胺、聚噻吩、聚

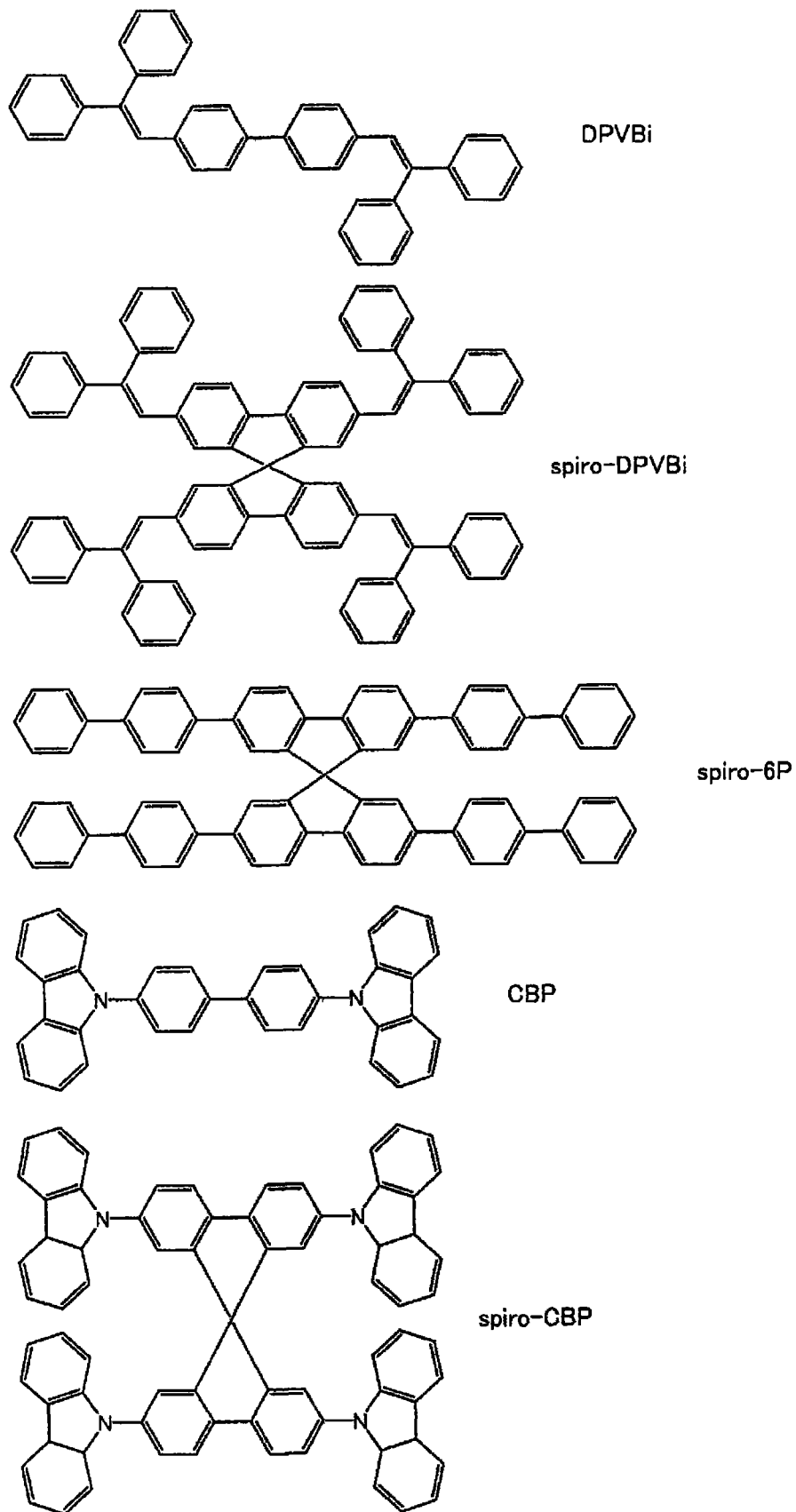
对苯乙炔等导电性高分子以及它们的衍生物。聚苯胺、聚噻吩、聚对苯乙炔等导电性高分子以及它们的衍生物可以掺杂酸。具体而言，可以列举 N, N'-双(萘-1-基)-N, N'-双(苯基)-对二氨基联苯( $\alpha$ -NPD)、4, 4, 4'-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺(MTDATA)、聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸(PEDOT/PSS)、聚乙烯咔唑(PVCz)等。

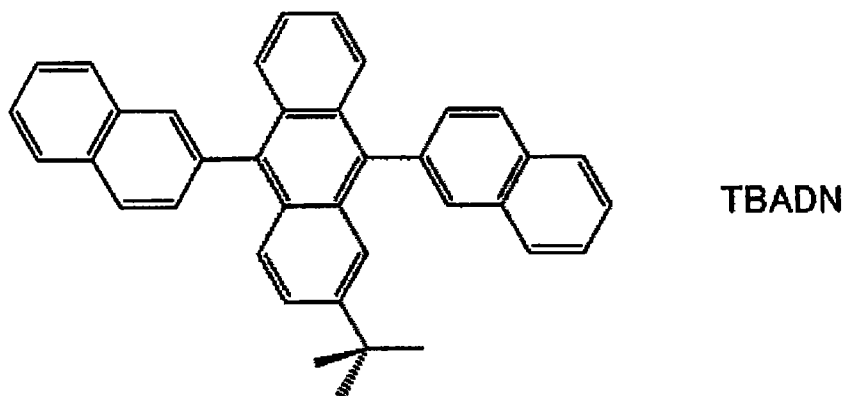
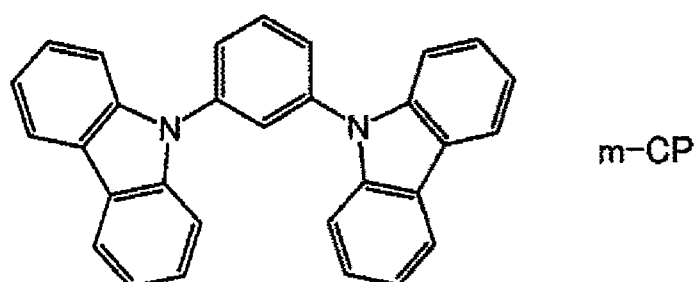
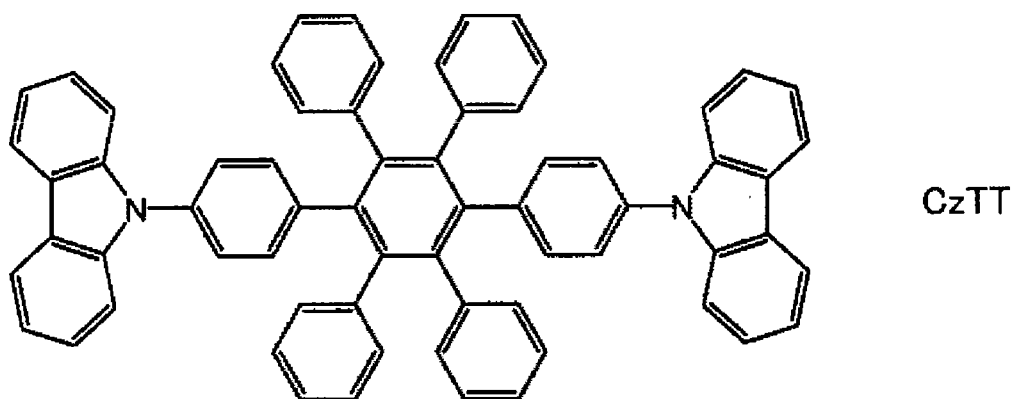
其中，空穴注入输送层的构成材料优选为能输送空穴和电子的双极性材料。

另外，双极性材料是指能稳定地输送空穴和电子中的任一种的材料，当使用掺杂了还原性掺杂物的材料来制作电子的单极性器件时，能稳定地输送电子，且当使用掺杂了氧化性掺杂物的材料来制作空穴的单极性器件时能稳定地输送空穴。制作单极性器件时，具体而言，可以采用掺杂了 Cs 或 8-羟基喹啉锂(Liq)作为还原性掺杂物的材料来制作电子的单极性器件，可以采用掺杂了  $V_2O_5$  或  $MoO_3$  作为氧化性掺杂物的材料来制作空穴的单极性器件。

通过在空穴注入输送层中使用这样的双极性材料，能有效地抑制驱动过程中发光层和空穴注入输送层的界面的劣化。

作为双极性材料，例如可以列举联苯乙烯基芳烃衍生物、多芳香族化合物、芳香族缩环化合物类、咔唑衍生物、杂环化合物等。具体而言，可以列举下式表示的 4, 4'-双(2, 2-二苯基-乙烯-1-基)联苯(DPVBi)、螺-4, 4'-双(2, 2-二苯基-乙烯-1-基)联苯(spiro-DPVBi)、螺-6P、4, 4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP)、2, 2', 7, 7'-四(咔唑-9-基)-9, 9'-螺-联芴(spiro-CBP)、4, 4''-双(N-咔唑基)-2', 3', 5', 6'-四苯基-对-三联苯(CzTT)、1, 3-双(咔唑-9-基)-苯(m-CP)、3-叔丁基-9, 10-双(萘-2-基)蒽(TBADN)以及它们的衍生物等。





另外，能证实通过上述方法均可输送空穴和电子的材料都可以作为本发明的双极性材料使用。

当空穴注入输送层和后述的电子注入输送层均含有双极性材料时，空穴注入输送层和电子注入输送层中含有的双极性材料可以相同也可以不同。其中，空穴注入输送层和电子注入输送层中含有的双极性材料优选相同。这是因为，若这些双极性材料相同，则即使空穴穿过电子注入输送层，或电子穿过空穴注入输送层，这些层也不易劣化。另外，当用真空蒸镀法等将这些层成膜时，可以采用共同的蒸镀源，有利于制造工序。

此外，当空穴注入输送层、电子注入输送层以及发光层均含有双极性材料时，空穴注入输送层、电子注入输送层以及发光层中含有的双极性材料可以相同也可以不同。其中，空穴注入输送层、电子注入输送层以及发光层中含有的双极性材料优选相同。这是因为，若这些双极性材料相同，则如上所述那样即使空穴穿过电子注入输送层，或电子穿过空穴注入输送层，这些层也不易劣化。另外，当用真空蒸镀法等将这些层成膜时，可以采用共同的蒸镀源，有利于制造工序。

当上述空穴注入输送层的构成材料为有机材料（空穴注入输送层用有机化合物）时，空穴注入输送层优选至少在与阳极的界面上具有上述空穴注入输送层用有机化合物与氧化性掺杂物混合而成的区域。这是因为，通过空穴注入输送层至少在与阳极的界面上具有空穴注入输送层用有机物与氧化性掺杂物混合而成的区域，使从阳极向空穴注入输送层的空穴注入障碍减小，能降低驱动电压。

在有机 EL 元件中，从阳极到基本上为绝缘物的有机层的空穴注入过程是阳极表面的有机化合物氧化过程、即自由基阳离子状态的形成过程（Phys.Rev.Lett., 14, 229 (1965)）。通过事先在与阳极接触的空穴注入输送层中掺杂将有机化合物氧化的氧化性掺杂物，能减少从阳极注入空穴时的能量势垒。在掺杂了氧化性掺杂物的空穴注入输送层中，由于存在被氧化性掺杂物氧化的状态（即提供了电子的状态）的有机化合物，因此空穴注入能量势垒小，与现有的有机 EL 元件相比，驱动电压下降。

作为氧化性掺杂物，只要具有将空穴注入输送层用有机化合物氧化的性质即可，没有特殊限制，通常采用受电子性化合物。

作为受电子性化合物，可以采用无机物和有机物中的任一种。当受电子性化合物为无机物时，例如可以列举氯化铁、氯化铝、氯化镓、氯化铟、五氯化锑、三氧化钼（ $\text{MoO}_3$ ）、五氧化钒（ $\text{V}_2\text{O}_5$ ）等路易斯酸。当受电子性化合物为有机物时，例如可以列举三硝基苋酮等。

其中，作为受电子性化合物，优选金属氧化物，优选采用  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 。

当空穴注入输送层具有空穴注入输送层用有机化合物与氧化性掺杂物混合而成的区域时，空穴注入输送层只要至少在与阳极的界面上具有上述区域即可，例如可以在空穴注入输送层中均匀地掺杂氧化性掺杂物，也

可以以氧化性掺杂物的含量从发光层侧向阳极侧连续增加的方式来掺杂氧化性掺杂物，还可以仅在空穴注入输送层与阳极的界面上局部掺杂氧化性掺杂物。

空穴注入输送层中的氧化性掺杂物浓度没有特殊限制，优选空穴注入输送层用有机化合物与氧化性掺杂物的摩尔比率为空穴注入输送层用有机化合物：氧化性掺杂物=1：0.1~1：10的范围内。若氧化性掺杂物的比率不足上述范围，则被氧化性掺杂物氧化了的空穴注入输送层用有机化合物的浓度过低，可能得不到足够的掺杂效果。若氧化性掺杂物的比率超出上述范围，则空穴注入输送层中的氧化性掺杂物浓度远远大于空穴注入输送层用有机化合物浓度，被氧化性掺杂物氧化了的空穴注入输送层用有机化合物的浓度极度下降，因此同样有可能得到不充分的掺杂效果。

作为空穴注入输送层的成膜方法，例如可以列举真空蒸镀法、溅射法等干式法、或印刷法、喷墨法、旋涂法、流延法、浸渍法、棒涂法、气刀涂布法、辊涂法、凹版涂布法、柔版印刷法、喷雾涂布法等湿式法等。

其中，作为掺杂了氧化性掺杂物的空穴注入输送层的成膜方法，优选采用使空穴注入输送层用有机化合物与氧化性掺杂物共蒸镀的方法。在该共蒸镀方法中，向坩埚中装入氯化铁、氯化铟等饱和蒸气压较低的氧化性掺杂物，用一般的电阻加热法即可蒸镀。另一方面，常温下蒸气压高并将真空装置内的气压保持在规定的真空度以下的情况下，可以如针阀或质流控制器那样通过控制开口径来控制蒸气压，或制成能独立控制样品保持部温度的结构，通过冷却来控制蒸气压。

作为以氧化性掺杂物的含量从发光层侧向阳极侧连续增加的方式在空穴注入输送层用有机化合物中混合氧化性掺杂物的方法，例如可以采用连续改变上述空穴注入输送层用有机化合物和氧化性掺杂物的蒸镀速度的方法。

关于空穴注入输送层的厚度，只要是能充分发挥从阳极注入空穴、向发光层输送空穴的功能的厚度即可，没有特殊限制，具体可以设定在0.5nm~1000nm左右，其中优选在5nm~500nm范围内。

作为掺杂了氧化性掺杂物的空穴注入输送层的厚度，没有特殊限制，优选为0.5nm以上。掺杂了氧化性掺杂物的空穴注入输送层即使是在无电场

的状态下，空穴注入输送层用有机化合物也以自由基阳离子的状态存在，作为内部电荷运动，因此膜厚没有特殊限制。另外，即使将掺杂了氧化性掺杂物的空穴注入输送层的膜厚较厚，也不会使元件的电压上升，因此通过将阳极和阴极间的距离设定得比通常的有机 EL 元件长，能大幅减少短路的危险性。

### 3.电子注入输送层

本发明使用的电子注入输送层形成于阴极和发光层之间，具有从阴极向发光层稳定地注入或输送电子的功能。

作为电子注入输送层，可以是具有电子注入功能的电子注入层和具有电子输送功能的电子输送层中的任一种，或者也可以是具有电子注入功能和电子输送功能这两种功能的单一的层。

作为电子注入层的构成材料，只要是能使电子稳定地注入发光层内的材料即可，没有特殊限制，除了在上述发光层的发光材料中例示的化合物外，还可以列举 Ba、Ca、Li、Cs、Mg、Sr 等碱金属或碱土类金属的单体、氟化镁、氟化钙、氟化锶、氟化钡、氟化锂、氟化铯等碱金属或碱土类金属的氟化物、铝锂合金等碱金属的合金、氧化镁、氧化锶、氧化铝等金属氧化物、聚甲基丙烯酸甲酯聚苯乙烯磺酸钠等碱金属的有机络合物等。

作为电子输送层的构成材料，只要是能将从阴极注入的电子输送到发光层内的材料即可，没有特殊限制，例如可以列举浴铜灵（BCP）、红菲咯啉（Bpohn）等菲咯啉衍生物、三唑衍生物、噁二唑衍生物、三（8-羟基喹啉）铝（Alq3）等喹啉铝络合物等。

其中，电子注入输送层的构成材料优选为能输送空穴和电子的双极性材料。通过在电子注入输送层中使用双极性材料，能有效地抑制驱动过程中的发光层和电子注入输送层的界面的劣化。

另外，关于双极性材料，在上述空穴注入输送层一项中有记载，因此在此省略说明。

当上述电子注入输送层的构成材料为有机化合物（电子注入输送层用有机化合物）时，电子注入输送层优选至少在与阴极的界面具有上述电子注入输送层用有机化合物与还原性掺杂物混合而成的区域。这是因为电子注入输送层至少在与阴极的界面具有电子注入输送层用有机化合物与还



原性掺杂物混合而成的区域，从阴极向电子注入输送层注入电子的阻碍变小，驱动电压下降。

在有机 EL 元件中，从阴极到基本上为绝缘物的有机层的电子注入过程是阴极表面的有机化合物还原过程、即自由基阴离子状态的形成过程（Phys.Rev.Lett., 14, 229 (1965)）。通过事先在与阴极接触的电子注入输送层中掺杂将有机化合物还原的还原性掺杂物，能减少从阴极注入电子时的能量势垒。在电子注入输送层中，由于存在被还原性掺杂物还原的状态（即接受电子、注入了电子的状态）的有机化合物，因此电子注入能量势垒小，与现有的有机 EL 元件相比，驱动电压下降。此外，阴极可以使用通常作为配线材料使用的稳定的 Al 类金属。

作为还原性掺杂物，只要具有将电子注入输送层用有机化合物还原的性质即可，没有特殊限制，通常采用供电子性化合物。

作为供电子性化合物，优选使用金属（金属单体）、金属化合物或有机金属络合物。作为金属（金属单体）、金属化合物或有机金属络合物，可以列举含有选自碱金属、碱土类金属以及包含稀土金属的过渡金属中的至少 1 种金属的化合物。其中，优选含有功函数为  $4.2\text{eV}$  以下的、选自碱金属、碱土类金属以及包含稀土金属的过渡金属中的至少 1 种金属的化合物。作为这样的金属（金属单体），例如可以列举 Li、Na、K、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Mg、Sm、Gd、Yb、W 等。作为金属化合物，可以列举  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  等金属氧化物、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{RbF}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{RbCl}$ 、 $\text{CsCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$  等金属盐等。作为有机金属络合物，例如可以列举含有 W 的有机金属化合物、8-羟基喹啉锂（Liq）等。其中，优选使用 Cs、Li、Liq。因为它们掺入电子注入输送层用有机化合物中，能得到良好的电子注入特性。

当电子注入输送层具有电子注入输送层用有机化合物与还原性掺杂物混合而成的区域时，电子注入输送层只要至少在与阴极的界面具有上述区域即可，例如可以在电子注入输送层中均匀地掺杂还原性掺杂物，也可以以还原性掺杂物的含量从发光层侧向阴极侧连续增加的方式来掺杂还原性掺杂物，还可以仅在电子注入输送层与阴极的界面上局部掺杂还原性

掺杂物。

电子注入输送层中的还原性掺杂物浓度没有特殊限制，优选 0.1~99 重量%左右。若还原性掺杂物浓度不满上述范围，则被还原性掺杂物还原了的电子注入输送层用有机化合物的浓度过低，可能得不到足够的掺杂效果。若还原性掺杂物浓度超出上述范围，则电子注入输送层中的还原性掺杂物浓度远远大于电子注入输送层用有机化合物浓度，被还原性掺杂物还原了的电子注入输送层用有机化合物的浓度极度下降，因此同样有可能得到不充分的掺杂效果。

作为电子注入输送层的成膜方法，例如可以列举真空蒸镀法、溅射法等干式法、或印刷法、喷墨法、旋涂法、流延法、浸渍法、棒涂法、气刀涂布法、辊涂法、凹版涂布法、柔版印刷法、喷雾涂布法等湿式法等。

其中，作为掺杂了还原性掺杂物的电子注入输送层的成膜方法，优选采用使上述电子注入输送层用有机化合物与还原性掺杂物共蒸镀的方法。

另外，当能通过溶液涂布来形成薄膜时，作为掺杂了还原性掺杂物的电子注入输送层的成膜方法，可以采用旋涂法或浸渍涂布法等。此时，可以将电子注入输送层用有机化合物和还原性掺杂物在惰性聚合物中分散后使用。

作为以还原性掺杂物的含量从发光层侧向阴极侧连续增加的方式在电子注入输送层用有机化合物中混合还原性掺杂物的方法，例如可以采用连续改变上述电子注入输送层用有机化合物和还原性掺杂物的蒸镀速度的方法。

关于电子注入层的厚度，只要是能充分发挥注入电子功能的厚度即可，没有特殊限制。关于电子输送层的厚度，只要是能充分发挥注入电子功能的厚度即可，没有特殊限制。

作为掺杂了还原性掺杂物的电子注入输送层的厚度，没有特殊限制，优选在 0.1nm~300nm 的范围内，更优选在 0.5nm~200nm 的范围内。这是因为，若厚度不满上述范围，则存在于阴极界面附近的、被还原性掺杂物还原的电子注入输送层用有机化合物的量少，因此有可能得不到足够的掺杂效果。若厚度超出上述范围，则电子注入输送层整体的膜厚过厚，有可能导致驱动电压上升。

#### 4.发光层

本发明使用的发光层具有提供电子和空穴再结合的场所并发光的功能。作为发光层的构成材料，可以列举色素类材料、金属络合物类材料、高分子类材料。

作为色素类材料，例如可以列举环戊二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、三苯基胺衍生物、噁二唑衍生物、吡唑并喹啉衍生物、联苯乙烯基苯衍生物、联苯乙烯基芳烯衍生物、噻咯衍生物、噻吩环化合物、吡啶环化合物、紫环酮衍生物、茈衍生物、低聚噻吩衍生物、トリフマニルアミン (triphmanyl amine) 衍生物、香豆素衍生物、噁二唑二聚物、吡唑啉二聚物等。

作为金属络合物类材料，可以列举铝喹啉醇络合物、苯并喹啉醇铍络合物、苯并噁唑锌络合物、苯并噻唑锌络合物、偶氮甲基锌络合物、卟啉锌络合物、钼络合物、铈金属络合物、铂金属络合物等、中心金属具有 Al、Zn、Be、Ir、Pt 等或 Tb、Eu、Dy 等稀土金属且配体具有噁二唑、噻二唑、苯基吡啶、苯基苯并咪唑、喹啉结构的金属络合物等。具体而言，可以使用三(8-羟基喹啉)铝(Alq<sub>3</sub>)。

作为高分子类材料，例如可以列举聚对苯乙炔衍生物、聚噻吩衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚硅烷衍生物、聚乙炔衍生物、聚乙烯吡唑衍生物、聚茈酮衍生物、聚茈衍生物、聚喹啉衍生物、聚二烷基茈衍生物、以及它们的共聚物等。另外，还可以列举将上述色素类材料和金属络合物类材料高分子化后得到的高分子。

发光层的构成材料可以是双极性材料。这是因为通过在发光层中使用双极性材料，能有效地抑制驱动过程中的空穴注入输送层、发光层以及电子注入输送层的各层的界面的劣化。

该发光层中使用的双极性材料可以是其自身为荧光发光或磷光发光的发光材料，也可以是掺杂后述发光掺杂物的主体材料。

另外，关于双极性材料，由于在上述空穴注入输送层一项中有记载，因此在此省略说明。

另外，出于提高发光效率、改变发光波长等目的，在发光层中可以添加荧光发光或磷光发光的发光掺杂物。即，发光层可以含有上述色素类材

料、金属络合物类材料、高分子类材料、双极性材料等主体材料和发光掺杂物。

作为发光掺杂物，例如可以列举茛苕生物、香豆素生物、红荧烯生物、喹吖啶酮生物、スクアリウム (squalium) 生物、卟啉生物、苯乙烯基色素、并四苯生物、吡啶生物、十环烯、吩噻嗪酮、喹喔啉生物、咪唑生物、茆生物等。

当发光层含有主体材料和发光掺杂物时，优选主体材料的电子亲和力为  $A_{gh}$ 、发光掺杂物的电子亲和力为  $A_{gd}$  时， $A_{gh} < A_{gd}$ ，且主体材料的电离能为  $I_{gh}$ 、发光掺杂物的电离能为  $I_{gd}$  时， $I_{gh} > I_{gd}$ 。这是因为当主体材料和发光掺杂物的电子亲和力和电离能满足上述关系时，空穴和电子被发光掺杂物捕获，因而能提高发光效率。

这里，构成发光层的主体材料和发光掺杂物的单分子中的电离能和电子亲和力如下来获得。

首先，利用分子轨道计算软件 Gaussian03，算出上述构成材料的单分子的电离能和电子亲和力。具体而言，采用分子轨道计算软件 Gaussian03，在 B3LYP/6-31g(d) 水平下使中性状态下的结构最佳化，对电荷为正、负、中性的 3 轨道，在 B3LYP/6-311g++(d, p) 水平下进行能量计算，取它们的差，即可求出单分子的电离能和电子亲和力。

另外，关于蒸镀膜的电离能和电子亲和力，如上所述只有固体状态下的分级能偏移，但是主体材料和发光掺杂物的情况下，均受到相同的分级能。即，分子水平的电子亲和力  $A_g$  和电离能  $I_g$  的差保持不变，在同一层内具有能量水平。因此，构成发光层的主体材料和发光掺杂物的各电离能和电子亲和力的关系可以用分子水平的电子亲和力  $A_g$  和电离能  $I_g$  的关系来定义。

当发光层含有主体材料和发光掺杂物时，优选发光层中的发光掺杂物的浓度有分布。由此，能控制空穴或电子被发光掺杂物捕获，能得到高效率的元件。

在本发明中，由于未设置防止注入发光层的空穴和电子穿过对电极的阻挡层，因此很难与现有的具有阻挡层的有机 EL 元件同样地实现注入发光层的空穴和电子的平衡。

为此，本发明者进行了各种研究，结果发现通过使发光层中的发光掺杂物的浓度具有分布，发光效率提高。例如，与电子相比，发光掺杂物更容易输送空穴时，空穴的注入存在过剩的倾向，因此通过使发光层中的发光掺杂物的浓度从阴极侧向阳极侧增加地来设置浓度梯度，能使发光效率提高。这可认为是因为通过使发光掺杂物的浓度在阳极侧较高，从阳极注入空穴注入输送层并输送到发光层的空穴在发光层中更多地被发光掺杂物捕获，特别是在阳极侧更多地被发光掺杂物捕获，防止向阴极穿透。另外，例如与空穴相比，发光掺杂物更容易输送电子时，电子的注入存在过剩的倾向，因此通过使发光层中的发光掺杂物的浓度从阳极侧向阴极侧增加来形成浓度梯度，发光效率提高。这可认为是因为通过使发光掺杂物的浓度在阴极侧较高，从阴极注入电子注入输送层并输送到发光层的电子在发光层中更多地被发光掺杂物捕获，特别是在阴极侧更多地被发光掺杂物捕获，防止向阳极穿透。

作为发光层中的发光掺杂物的浓度分布，只要发光掺杂物浓度存在分布即可，例如可以是发光掺杂物浓度具有沿发光层的厚度方向连续变化的浓度梯度，也可以是发光掺杂物浓度相对较高的区域与相对较低的区域混合存在。

当发光掺杂物浓度具有沿发光层的厚度方向连续变化的浓度梯度时，发光掺杂物浓度可以在空穴注入输送层侧较高，也可以在电子注入输送层侧较高，适当选择使空穴和电子的注入达到平衡。例如，当空穴的注入过剩时，为了能在阳极侧将注入的空穴捕获，优选发光掺杂物浓度在空穴注入输送层侧较高。例如当电子的注入过剩时，为了能在阴极侧将注入的电子捕获，优选发光掺杂物浓度在电子注入输送层侧较高。

当发光掺杂物浓度相对较高的区域与相对较低的区域混合存在时，例如可以在空穴注入输送层侧设置发光掺杂物浓度相对较高的区域，而在电子注入输送层侧设置发光掺杂物浓度相对较低的区域，也可以在空穴注入输送层侧设置发光掺杂物浓度相对较低的区域，而在电子注入输送层侧设置发光掺杂物浓度相对较高的区域，发光掺杂物浓度还可以沿发光层的厚度方向周期性变化，适当选择使空穴和电子的注入达到平衡。例如，当空穴注入过剩时，为了能在阳极侧将注入的空穴捕获，优选在空穴注入输送

层侧设置发光掺杂物浓度相对较高的区域，在电子注入输送层侧设置发光掺杂物浓度相对较低的区域。另外，例如当电子注入过剩时，为了能在阴极侧将注入的电子捕获，优选在空穴注入输送层侧设置发光掺杂物浓度相对较低的区域，在电子注入输送层侧设置发光掺杂物浓度相对较高的区域。

此外，发光层可以含有主体材料和2种以上的发光掺杂物。例如，当主体材料和发光掺杂物的激发能之差较大时，通过进一步含有激发能介于主体材料和发光掺杂物的激发能中间的发光掺杂物，能顺利地引起能量移动，能提高发光效率。例如，通过含有与电子相比更易输送空穴的发光掺杂物和与空穴相比更易输送电子的发光掺杂物，能使注入发光层的空穴和电子达到平衡，能提高发光效率。

另外，当发光层含有2种以上发光掺杂物时，各发光掺杂物可以分别发光，也可以只有1种发光。例如当发光层含有第1发光掺杂物和激发能小于主体材料的激发能但大于第1发光掺杂物的激发能的第2发光掺杂物时、发光层含有与电子相比更易输送空穴的第3发光掺杂物和与空穴相比更易输送电子的第4发光掺杂物时等，在任一情况下，根据其发光掺杂物的激发能的大小、分布状态以及浓度，能得到1种或各发光掺杂物的发光。

当发光层含有2种以上的发光掺杂物时，从提高发光效率的观点出发，可以在发光层中含有第1发光掺杂物和激发能小于主体材料的激发能但大于第1发光掺杂物的激发能的第2发光掺杂物，或含有与电子相比更易输送空穴的第3发光掺杂物和与空穴相比更易输送电子的第4发光掺杂物。

当发光层含有第1发光掺杂物和激发能小于主体材料的激发能但大于第1发光掺杂物的激发能的第2发光掺杂物时，作为第1发光掺杂物和第2发光掺杂物，可以从上述发光掺杂物中适当选择使用。例如，当采用发绿色光的Alq3作为主体材料、采用发红色光的DCM作为第1发光掺杂物时，通过采用发黄色光的红荧烯作为第2发光掺杂物，可以按Alq3（主体材料）→红荧烯（第2发光掺杂物）→DCM（第1发光掺杂物）的顺序顺利地引起能量移动。

当发光层含有与电子相比更易输送空穴的第3发光掺杂物和与空穴相比更易输送电子的第4发光掺杂物时，作为第3发光掺杂物和第4发光掺

杂物，可以根据空穴注入输送层和电子注入输送层的构成材料以及发光层的主体材料的组合，从上述发光掺杂物中适当选择使用。例如当空穴注入输送层和电子注入输送层采用 spiro-DPVBi、发光层的主体材料采用 TBADN、发光掺杂物采用红荧烯时，红荧烯即为与电子相比更易输送空穴的发光掺杂物。例如当空穴注入输送层和电子注入输送层采用 spiro-DPVBi、发光层的主体材料采用 TBADN、发光掺杂物采用葱二胺时，葱二胺即为与空穴相比更易输送电子的发光掺杂物。

另外，由主体材料和发光掺杂物构成的发光层是与电子相比更易输送空穴的发光层，还是与空穴相比更易输送电子的发光层，这可以通过评价具有含有主体材料和单一的发光掺杂物的发光层的有机 EL 元件的发光谱的放射图案的角度依存性来确认。即，可以根据发光谱的波长、材料的折射率、有机 EL 元件中从发光层发出光为止的光路长、以及放射图案的角度依存性来确认。

当发光层含有与电子相比更易输送空穴的第 3 发光掺杂物和与空穴相比更易输送电子的第 4 发光掺杂物时，发光层中的第 3 发光掺杂物和第 4 发光掺杂物的浓度优选分别具有沿发光层的厚度方向连续变化的浓度梯度。另外，还优选发光层具有第 3 发光掺杂物和第 4 发光掺杂物的浓度分别相对较高的区域和相对较低的区域。这是因为由此能使注入发光层的空穴和电子达到平衡。

当发光层中的第 3 发光掺杂物和第 4 发光掺杂物的浓度具有浓度梯度时，可以是第 3 发光掺杂物的浓度在空穴注入输送层侧较高，第 4 发光掺杂物的浓度在电子注入输送层侧较高，也可以是第 3 发光掺杂物的浓度在电子注入输送层侧较高，第 4 发光掺杂物的浓度在空穴注入输送层侧较高，还可以是第 3 发光掺杂物的浓度和第 4 发光掺杂物的浓度均在空穴注入输送层侧较高，亦可以是第 3 发光掺杂物的浓度和第 4 发光掺杂物的浓度均在电子注入输送层侧较高。

上述中，优选与电子相比更易输送空穴的第 3 发光掺杂物的浓度在空穴注入输送层侧较高，与空穴相比更易输送电子的第 4 发光掺杂物的浓度在电子注入输送层侧较高。另外，还优选与电子相比更易输送空穴的第 3 发光掺杂物的浓度在电子注入输送层侧较高，与空穴相比更易输送电子的

第4发光掺杂物的浓度在空穴注入输送层侧较高。这是因为由此能有效地获得空穴和电子的注入平衡。

当发光层具有第3发光掺杂物和第4发光掺杂物的浓度分别相对较高的区域和相对较低的区域时，可以在空穴注入输送侧设置第3发光掺杂物浓度相对较高的区域，在电子注入输送层侧设置第3发光掺杂物浓度相对较低的区域，也可以在空穴注入输送侧设置第3发光掺杂物浓度相对较低的区域，在电子注入输送层侧设置第3发光掺杂物浓度相对较高的区域。另外，可以在空穴注入输送侧设置第4发光掺杂物浓度相对较高的区域，在电子注入输送层侧设置第4发光掺杂物浓度相对较低的区域，也可以在空穴注入输送侧设置第4发光掺杂物浓度相对较低的区域，在电子注入输送层侧设置第4发光掺杂物浓度相对较高的区域。

上述中，优选在空穴注入输送侧设置与电子相比更易输送空穴的第3发光掺杂物浓度相对较低的区域，在电子注入输送层侧设置第3发光掺杂物浓度相对较高的区域，并且在空穴注入输送侧设置与空穴相比更易输送电子的第4发光掺杂物浓度相对较高的区域，在电子注入输送层侧设置第4发光掺杂物浓度相对较低的区域。另外，还优选在空穴注入输送侧设置与电子相比更易输送空穴的第3发光掺杂物浓度相对较高的区域，在电子注入输送层侧设置第3发光掺杂物浓度相对较低的区域，并且在空穴注入输送侧设置与空穴相比更易输送电子的第4发光掺杂物浓度相对较低的区域，在电子注入输送层侧设置第4发光掺杂物浓度相对较高的区域。这是因为由此能有效地获得空穴和电子的注入平衡。

作为发光层的厚度，只要是具有提供电子和空穴再结合的场所并发光的功能的厚度即可，没有特殊限制，例如可以设定在1nm~200nm左右。其中，为了通过使发光层的厚度较厚来提高空穴和电子的注入平衡而提高发光效率，发光层的厚度优选在10nm~100nm的范围内，更优选在30nm~80nm的范围内。

作为发光层的成膜方法，例如可以列举真空蒸镀法、溅射法等干式法、或印刷法、喷墨法、旋涂法、流延法、浸渍法、棒涂法、气刀涂布法、辊涂法、凹版涂布法、柔版印刷法、喷雾涂布法等湿式法等。

在将发光层进行图案形成之际，可以利用发光色不同的像素的掩模法



来进行分涂或蒸镀，或者也可以在发光层间形成隔板。作为该隔板的构成材料，可以使用感光性聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂等光固型树脂、或热固型树脂、以及无机材料等。此外，还可以进行使隔板的表面能（润湿性）改变的处理。

此外，作为含有主体材料和发光掺杂物的发光层的成膜方法，优选采用使主体材料和发光掺杂物共蒸镀的方法。

另外，当能通过溶液涂布来形成薄膜时，作为含有主体材料和发光掺杂物的发光层的成膜方法，可以采用旋涂法或浸渍涂布法等。此时，将主体材料和发光掺杂物在惰性聚合物中分散后使用。

使发光层中的发光掺杂物浓度具有分布时，例如可以采用使主体材料和发光掺杂物的蒸镀速度连续或周期性变化的方法。

#### 5.第2空穴注入输送层

在本发明中，可以在空穴注入输送层和发光层之间形成第2空穴注入输送层。此时，空穴注入输送层、第2空穴注入输送层以及发光层的构成材料的电离能和电子亲和力优选满足上述关系。

当在空穴注入输送层和发光层之间形成有第2空穴注入输送层时，通常，空穴注入输送层作为空穴注入层起作用，第2空穴注入输送层作为空穴输送层起作用。

作为第2空穴注入输送层的构成材料，只要是能将从阳极注入的空穴稳定地输送到发光层内的材料即可，没有特殊限制，除了在上述发光层的发光材料中例示的化合物外，还可以列举芳基胺类、星型胺类、酞菁类、氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化铝等氧化物、无定形碳、聚苯胺、聚噻吩、聚对苯乙炔等导电性高分子以及它们的衍生物。聚苯胺、聚噻吩、聚对苯乙炔等导电性高分子以及它们的衍生物可以掺杂酸。具体而言，可以列举N, N'-双(萘-1-基)-N, N'-双(苯基)-对二氨基联苯( $\alpha$ -NPD)、4, 4'-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺(MTDATA)、聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸(PEDOT/PSS)、聚乙烯咔唑(PVCz)等。

其中，第2空穴注入输送层的构成材料优选为双极性材料。通过在第2空穴注入输送层中使用双极性材料，能有效地抑制驱动过程中发光层以及第2空穴注入输送层的界面的劣化。

另外，关于双极性材料，由于在上述空穴注入输送层一项中有记载，因此在此省略说明。

当空穴注入输送层、第2空穴注入输送层、第2电子注入输送层以及电子注入输送层均含有双极性材料时，这些层中含有的双极性材料可以相同也可以不同。此外，当空穴注入输送层、第2空穴注入输送层、第2电子注入输送层、电子注入输送层以及发光层均含有双极性材料时，这些层中含有的双极性材料可以相同也可以不同

另外，关于第2空穴注入输送层的成膜方法和厚度，由于与上述空穴注入输送层相同，因此在此省略说明。

#### 6.第2电子注入输送层

在本发明中，可以在电子注入输送层和发光层之间形成第2电子注入输送层。此时，电子注入输送层、第2电子注入输送层以及发光层的构成材料的电离能和电子亲和力优选满足上述关系。

当在电子注入输送层和发光层之间形成有第2电子注入输送层时，通常，电子注入输送层作为电子注入层起作用，第2电子注入输送层作为电子输送层起作用。

作为第2电子注入输送层的构成材料，只要是能将从阴极注入的电子输送到发光层内的材料即可，没有特殊限制，例如可以列举浴铜灵(BCP)、红菲咯啉(Bphen)等菲咯啉衍生物、三唑衍生物、噁二唑衍生物、三(8-羟基喹啉)铝(Alq3)等喹啉铝络合物等。

其中，第2电子注入输送层的构成材料优选为双极性材料。通过在第2电子注入输送层中使用双极性材料，能有效地抑制驱动过程中的发光层和第2电子注入输送层的界面的劣化。

另外，关于双极性材料，在上述空穴注入输送层一项中有记载，因此在此省略说明。

关于第2电子注入输送层的成膜方法和厚度，由于与上述电子注入输送层相同，因此在此省略说明。

#### 7.阳极

本发明中使用的阳极可以是透明或不透明的，但从阳极侧出光时，必须是透明电极。

对于阳极,为了易于注入空穴,优选使用功函数大的导电性材料。另外,阳极优选电阻尽可能小,通常采用金属材料,也可以使用有机物或无机化合物。具体而言,可以列举氧化锡、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)等。

阳极可以使用一般的电极形成方法来形成,例如可以列举溅射法、真空蒸镀法、离子镀法等。

作为阳极的厚度,可以根据目标的电阻值或可见光透过率以及导电性材料的种类来适当选择。

## 8. 阴极

本发明中使用的阴极可以是透明或不透明的,但当从阴极侧出光时,必须是透明电极。

对于阴极,为了易于注入电子,优选使用功函数小的导电性材料。另外,阴极优选电阻尽可能小,通常采用金属材料,但也可以使用有机物或无机化合物。具体而言,可以列举作为单体的 Al、Cs、Er 等;作为合金的 MgAg、AlLi、AlLi、AlMg、CsTe 等;作为层叠体的 Ca/Al、Mg/Al、Li/Al、Cs/Al、Cs<sub>2</sub>O/Al、LiF/Al、ErF<sub>3</sub>/Al 等。

阴极可以使用一般的电极形成方法来形成,例如可以列举溅射法、真空蒸镀法、离子镀法等。

作为阴极的厚度,可以根据目标的电阻值和可见光线透过率以及导电性材料的种类来适当选择。

## 9. 基板

本发明中的基板是支持上述阳极、空穴注入输送层、发光层、电子注入输送层以及阴极等的支撑物。在阳极或阴极具有规定强度的情况下,阳极或阴极也可以兼作基板,但通常是在具有规定强度的基板上形成阳极或阴极。另外,一般在制造有机 EL 元件时,由于从阳极侧层叠时能稳定地制作有机 EL 元件,因此通常在基板上按阳极、空穴注入输送层、发光层、电子注入输送层以及阴极的顺序层叠。

基板可以是透明或不透明的,但从基板侧出光时,必须是透明基板。作为透明基板,例如可以使用钠钙玻璃、碱玻璃、铅碱玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、二氧化硅玻璃等玻璃基板、可形成薄膜状的树脂基板

等。

## II. 第2实施方式

本发明的有机 EL 元件的第 2 实施方式是指具有在对置的阳极和阴极之间具有多个依次层叠有空穴注入输送层、发光层和电子注入输送层的发光单元、且在邻接的上述发光单元间形成电荷发生层的有机 EL 元件，其特征在于，上述发光层的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ 、上述电子注入输送层的构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时， $I_{p2} \geq I_{p3}$ ，且上述空穴注入输送层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ 、上述发光层的构成材料的电子亲和力为  $E_{a2}$  时， $E_{a1} \geq E_{a2}$ 。

参照附图对本实施方式的有机 EL 元件进行说明。

图 8 是表示本实施方式的有机 EL 元件的一个例子的概略剖视图，图 9 是表示图 8 所示的有机 EL 元件的动作原理的模式图。

如图 8 所示，有机 EL 元件 1 在基板 2 上依次层叠阳极 3、发光单元 10a、电荷发光层 11a、发光单元 10b、电荷发生层 11b、发光单元 10c、阴极 7。即，在阳极和阴极之间，交替反复形成发光单元和电荷发生层。一般在有机 EL 元件中，从阳极侧注入空穴 (h)，从阴极侧注入电子(e)、在发光单元内空穴和电子再结合，生成激发状态而发光。在上述有机 EL 元件中，隔着电荷发生层 11a、11b 层叠 3 个发光单元 10a、10b、10c，如图 9 所示，从阳极 3 侧注入空穴(h)，从阴极 7 侧注入电子(e)，且通过电荷发生层 11a、11b，向阴极 7 方向注入空穴(h)，向阳极 3 方向注入电子(e)，在各发光单元 10a、10b、10c 内发生空穴和电子的再结合，在阳极 3 和阴极 7 之间发生复数的发光。

发光单元 10a、10b、10c 各自从阳极 3 侧开始，按空穴注入输送层 4、发光层 5、电子注入输送层 6 的顺序依次层叠。

空穴注入是指从层的价电子带中脱电子而生成自由基阳离子。从与电荷发生层的阴极侧相接的空穴注入输送层的价电子带中脱去的电子，通过注入与电荷发生层的阳极侧相接的电子注入输送层的导电带而制造出发光性激发状态，得到再利用。在电荷发光层中，通过自由基阴离子状态(电子)和自由基阳离子状态(空穴)在施加电压时各自向阳极方向和阴极方向移动，从而将电子注入到与电荷发生层的阳极侧连接的发光单元，将空穴

注入到与电荷发生层的阴极侧连接的发光单元。即，若在阳极和阴极间施加电压，则在从阳极侧注入空穴、从阴极侧注入电子同时，在电荷发生层产生电子和空穴，从电荷发生层分离，电荷发生层中产生的电子向阳极方向被注入相邻的发光单元，电荷发生层中产生的空穴向阴极方向，被注入相邻的发光单元。接着，这些电子和空穴在发光单元中再结合而产生光。

因此，根据本实施方式，当在阳极和阴极之间施加电压时，各发光单元串联连接并同时发光，能够实现高电流效率。

在具有在阳极和阴极间夹杂单一的发光单元的构成的有机EL元件(以下该项称为单一发光单元的有机EL元件)中，理论上，[光子(数)/秒相对于外部电路测定的电子(数)/秒之比]的量子效率的上限是1(=100%)。相对于此，在本实施方式的有机EL元件中，理论上没有界限。这是因为，如上所述，图9所示的空穴(h)注入是指从发光单元10b、10c的价电子带中脱电子，从与电荷发生层11a、11b的阴极7侧相接的发光单元10b、10c的价电子带脱离的电子，通过各自注入到与电荷发生层11a、11b的阳极3侧的发光单元10a、10b的导电带中，制作出发光激发状态，而得以再利用。因此，隔着电荷发生层层叠而成的各发光单元的量子效率(此时定义为(表面上)通过各发光单元的电子(数)/秒与各发光单元释放的光子(数)/秒的比)的总和作为本实施方式的有机EL元件的量子效率，其值没有上限。

单一发光单元的有机EL元件的亮度与电流密度大致成比例，为了得到高亮度，必然需要高电流密度。另一方面，元件寿命不与驱动电压成反比，而与电流密度成反比，因此高亮度发光辉缩短元件寿命。针对与此，本实施方式的有机EL元件，例如在所希望的电流密度下得到n倍的亮度时，若将在阳极和阴极间存在的相同构成的发光单元作为n个，能在不提高电流密度的前提下实现n倍的亮度。n倍的亮度在不牺牲寿命的前提下即可实现。

此外，在单一发光单元的有机EL元件中，驱动电压的上升会导致电力变换效率(W/W)的降低。针对与此，本实施方式的有机EL元件中，若使阳极和阴极之间存在n个发光单元，则发光开始电压(turn on Voltage)等也大概变为n倍，因此为了得到所希望的亮度的电压也变为大致n倍，量子效率(电流效率)也大致变为n倍，因此原理上电力变换效率(W/W)

不变。

根据本实施方式，由于存在多层发光单元，因此具有能减少元件短路的危险性的优点。单一发光单元的有机 EL 元件由于只有一个发光单元，因此当受到发光单元中存在的针孔等的影响而导致在阳极和阴极之间产生（电）短路时，有可能变成无发光元件。针对与此，本实施方式的有机 EL 元件由于在阳极和阴极之间层叠了多个发光单元而具有厚膜，能减少短路的危险性。此外，即使某一特定的发光单元发生了短路，其他发光单元也能发光，能避免无发光的情况。特别是在恒定电流驱动的情况下，驱动电压只降低与短路的发光单元相应的程度，未短路的发光单元能正常发光。

此外，例如将有机 EL 元件用于单一矩阵构造的显示装置时，由于电流密度的减少，因此与单一发光单元的有机 EL 元件的相比，能使布线电阻引起的电压下降和基板温度上升大幅减少。在该点上，本实施方式的有机 EL 元件具有优势。

例如将有机 EL 元件用于均匀地大面积照射用途，特别是用于照明时，上述特征可以充分有利发挥作用。单一发光单元的有机 EL 元件中，电极材料、特别是以 ITO 等为代表的透明电极材料的比电阻( $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )比金属的比电阻( $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ )高 2 位左右，因此与给电部分的距离越远，施加于发光单元的电压(V)(或电场  $E(\text{V}/\text{cm})$ )越低，结果可能引起给电部分附近和远处的亮度不均(亮度差)。针对与此，如本实施方式的有机 EL 元件那样在得到所希望的亮度时，若能比单一发光单元的有机 EL 元件相比大幅减少电流值，则可以降低电位，从而能够得到大致均匀的大面积发光。

图 10(a)、(b)分别表示图 8 所示的有机 EL 元件中的发光单元的带能图的一个例子的模式图。

在上述有机 EL 元件中，当空穴注入输送层 4 的电离能为  $I_{p1}$ 、发光层 5 的构成材料的电离能为  $I_{p2}$ ，电子注入输送层 6 的构成材料的电离能为  $I_{p3}$  时，可以如图 10(a)所示那样  $I_{p2} > I_{p1}$ 、 $I_{p2} > I_{p3}$ ，也可以如图 10(b)所示那样  $I_{p1} = I_{p2} = I_{p3}$ 。当空穴注入输送层 4 的构成材料的电子亲和力为  $E_{a1}$ 、发光层 5 的构成材料的电子亲和力标记为  $E_{a2}$ 、电子注入输送层 6 的构成材料的电子亲和力为  $E_{a3}$  时，可以如图 10(a)所示那样  $E_{a1} > E_{a2}$ 、 $E_{a3} > E_{a2}$ ，也可以

如图 10(b)所示那样  $Ea_1=Ea_2=Ea_3$ 。

在本发明中,由于电子注入输送层和发光层的构成材料的电离能为  $Ip_2 \geq Ip_3$ , 且空穴注入输送层和发光层的构成材料的电子亲和力为  $Ea_1 \geq Ea_2$ , 因此与上述第 1 实施方式同样,能抑制驱动过程中的空穴注入输送层、发光层和电子注入输送层的各层的界面的劣化。由此,能够得到效率高且寿命长的有机 EL 元件。

在本实施方式中,如图 11 所示那样,可以在空穴注入输送层 4 和发光层 5 之间形成第 2 空穴注入输送层 8,也可以在电子注入输送层 6 和发光层 5 之间形成第 2 电子注入输送层 9。

图 12(a)、(b)分别是表示图 11 所示的有机 EL 元件中的发光单元的能带图的一个例子的模式图。

在上述有机 EL 元件中,当空穴注入输送层 4 的电离能为  $Ip_1$ 、第 2 空穴注入输送层 8 的电离能为  $Ip_4$ 、发光层 5 的构成材料的电离能为  $Ip_2$ 、电子注入输送层 6 的构成材料的电离能为  $Ip_3$ 、第 2 电子注入输送层 9 的构成材料的电离能为  $Ip_5$  时,可以如图 12(a)所示那样  $Ip_2 > Ip_4 > Ip_1$ 、 $Ip_2 > Ip_5 > Ip_3$ ,也可以如图 12(b)所示那样  $Ip_2 > Ip_4 > Ip_1$ 、 $Ip_2 = Ip_5 = Ip_3$ 。另外,当空穴注入输送层 4 的构成材料的电子亲和力为  $Ea_1$ 、第 2 空穴注入输送层 8 的构成材料的电子亲和力为  $Ea_4$ 、发光层 5 的构成材料的电子亲和力为  $Ea_2$ 、电子注入输送层 6 的构成材料的电子亲和力为  $Ea_3$ 、第 2 电子注入输送层 9 的构成材料的电子亲和力为  $Ea_5$  时,可以如图 12(a)所示那样  $Ea_1 > Ea_4 > Ea_2$ 、 $Ea_3 > Ea_5 > Ea_2$ ,也可以如图 12(b)所示那样  $Ea_1 = Ea_4 = Ea_3$ 、 $Ea_3 > Ea_5 > Ea_2$ 。

在这样的有机 EL 元件中,由于电子注入输送层、第 2 电子注入输送层和发光层的构成材料的电离能为  $Ip_2 \geq Ip_5 \geq Ip_3$ , 且空穴注入输送层、第 2 空穴注入输送层和发光层的构成材料的电子亲和力为  $Ea_1 \geq Ea_4 \geq Ea_2$ , 因此与上述情况同样,能抑制驱动过程中的空穴注入输送层、第 2 空穴注入输送层、发光层、第 2 电子注入输送层、以及电子注入输送层的各层的界面的劣化。由此,能够得到效率高且寿命长的有机 EL 元件。

在发光层的构成材料的带隙能较大、空穴注入输送层的构成材料的电离能  $Ip_1$  和发光层的构成材料的电离能  $Ip_2$  之差较大的情况下,通过按  $Ip_1 < Ip_4 < Ip_2$  的方式在空穴注入输送层和发光层之间形成第 2 空穴注入输送

层, 能从空穴注入输送层通过第 2 空穴注入输送层向发光层顺利地输送空穴。

另一方面, 在发光层的构成材料的带隙能较大、电子注入输送层的构成材料的电子亲和力  $E_{a3}$  和发光层的构成材料的电子亲和力  $E_{a2}$  的差较大的情况下, 通过按  $E_{a2} < E_{a5} < E_{a3}$  的方式在电子注入输送层和发光层之间形成第 2 电子注入输送层, 可以从电子注入输送层通过第 2 电子注入输送层向发光层顺利地输送电子。

在本实施形态中, 跳跃分离得存在多个发光位置。目前为止, 在隔着电荷发生层层叠多个发光单元的有机 EL 元件(多光子发射)中, 伴随元件厚度的变厚, 干涉效果变得显著, 产生色调(即发光光谱形状)大幅变化的不良现象。具体而言, 发光光谱形状发生变化, 并且原来的发光峰位置的发光由于显著的干涉效果而被抵消, 结果导致发光效率大幅下降, 产生发光的放射图案的角度依存性。一般来说, 通过控制从发光位置到反射电极的光学膜厚, 能对付由干涉效果产生的不良现象。

但是, 即使通过控制光学膜厚能改善正面亮度, 对于斜面的亮度而言, 由于光路长发生变化, 因此存在由干涉效果导致亮度下降的倾向。

针对与此, 在本实施方式中, 不像原来那样主要在发光层和阻挡层的界面上使空穴与电子再结合, 而是在发光层内全体使空穴与电子再结合, 因此与原来的多光子发射相比较, 能改善发光色的视角依存性。

下面, 对本实施方式的有机 EL 元件中的各构成进行说明。另外, 关于阳极、阴极和基板, 与上述第 1 实施方式中记载的内容一样, 因此这里省略说明。

### 1. 电荷发生层

本实施方式中, 电荷发生层是指具有规定的比电阻的电绝缘性层, 在施加电压时, 具有如下作用: 向元件的阴极方向注入空穴, 向阳极方向注入电子。

电荷发生层优选比电阻为  $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  以上, 更优选为  $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以上。

电荷发生层优选可见光的透过率为 50% 以上。若可见光的透过率未达到上述范围, 则生成的光通过电荷发生层时被吸收, 即使具有多个发光单



元也可能得不到所希望的量子效率(电流效率)。

作为电荷发生层中使用的材料,只要是具有上述比电阻的材料即可,没有特殊限制,可以使用无机物质和有机物质中的任一种。

其中,电荷发生层优选含有通过氧化还原反应能形成由自由基阳离子和自由基阴离子形成的电荷移动络合物的2种不同的物质。在这2种物质间,通过氧化还原反应形成由自由基阳离子和自由基阴离子形成的电荷移动络合物,该电荷移动络合物中的由自由基阳离子(空穴)和自由基阴离子(电子)在施加电压时分别向阴极方向或阳极方向移动,因而可以向与电荷发生层的阴极侧连接的发光单元注入空穴,向与电荷发生层的阳极侧连接的发光单元注入电子。

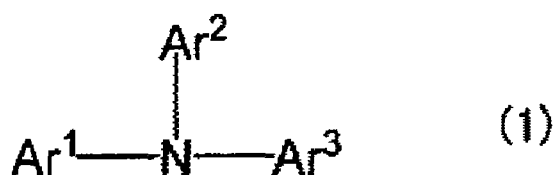
电荷发生层可以是由2种不同的物质分别形成的层层叠而成的层,也可以是含有2种不同物质的单一的层。

作为电荷发生层中使用的2种物质,优选(a)电离能小于 $5.7\text{eV}$ 、具有空穴输送性即供电子性的有机化合物及(b)能与上述(a)的有机化合物通过氧化还原反应形成电荷移动络合物的无机物质或有机物质。优选在该(a)成分和(b)之间通过氧化还原反应形成电荷移动络合物。

另外,关于构成电荷发生层的2种物质能否通过氧化还原反应形成电荷移动络合物,可以用分光分析手段来确认。具体而言,2种物质分别单独在波长 $800\text{nm}\sim 2000\text{nm}$ 的近红外领域里没有表示吸收光谱的峰,但若是2种物质的混合膜,当在波长 $800\text{nm}\sim 2000\text{nm}$ 的近红外领域里表示吸收光谱的峰,则认为在2种物质间明确存在电子移动(或证据),可以确认在2种物质间通过氧化还原反应形成电荷移动络合物。

(a)成分的有机化合物的电离能宜小于 $5.7\text{eV}$ 。这是因为,通常具有供电子性的有机化合物为了容易变成自由基阳离子状态,电离能优选小于 $5.7\text{eV}$ 。另一方面,若(a)成分的有机化合物的电离能为 $5.7\text{eV}$ 以上,则很难和(b)成分的物质引起氧化还原反应,有可能难以形成电荷移动络合物。

作为(a)成分的有机化合物,例如可以列举芳基胺化合物。芳基胺化合物优选具有下述式(1)表示构造。



这里，在上述式中， $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$  分别独立地表示可以具有置换基的芳烃基。

作为这样的芳基胺化合物，例如可以使用日本专利特开 2003-272860 号公报中记载的芳基胺化合物。

关于(b)成分的物质，例如可以列举  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Re}_2\text{O}_7$ 、4F-TCNQ 等。作为(b)成分的物质，还可以是空穴注入输送层中使用的材料。

另外，关于电荷发生层，在日本专利特开 2003-272860 号公报有详细记载。

## 2. 发光单元

本实施方式中的发光单元是在对置的阳极和阴极之间形成多个发光单元、且按照空穴注入输送层、发光层、电子注入输送层的顺序依次层叠而成的。构成发光单元的空穴注入输送层、发光层以及电子注入输送层的各层的构成材料的电离能和电子亲和力满足规定的关系。

在发光单元中，可以在发光层和空穴注入输送层之间形成第 2 空穴注入输送层。此时，优选空穴注入输送层、第 2 空穴注入输送层以及发光层的各层的构成材料的电离能和电子亲和力满足规定的关系。

在发光单元中，还可以在发光层和电子注入输送层之间形成第 2 电子注入输送层。此时，电子注入输送层、第 2 电子注入输送层以及发光层的各层的构成材料的电离能和电子亲和力优选满足规定的关系。

另外，关于发光层、空穴注入输送层、电子注入输送层、第 2 空穴注入输送层及第 2 电子注入输送层，与上述第 1 实施方式中记载的内容同样，因此这里省略说明。

在本实施方式中，通过电荷发生层来层叠多个发光单元。作为发光单元的层叠数，只要是复数即 2 层以上即可，没有特别的限定，例如可以是 3 层、4 层或更多。该发光单元的层叠数优选为能得到高亮度的数。

各发光单元的构成可以相同也可以不同。

例如，可以层叠各自发出红光、绿光及蓝光的3层发光单元。此时，可以产生白光。将这种产生白光的有机EL元件用于照明用途时，可以得到大面积产生的高亮度。

当制成发白光的有机EL元件时，各发光单元的发光强度和色相按它们组合后可以生成白光或近似白光的条件来选择。作为能用于生成可视为白的发光单元，除上述红光、绿光及蓝光的组合以外，还有很多组合，例如可以列举蓝光和黄光、红光和紫光或者绿光和品红光的组合，可以如上所述那样使用各自发出2种颜色的光的2层发光单元来生成白光。使用多种上述组合，也能得到有机EL元件。

利用发出蓝光的有机EL元件，通过色变换方式，可以用于彩色表示装置。目前，生成蓝光的发光材料有寿命短这一不良现象，但本实施方式的有机EL元件由于效率高且寿命长，因此适用于上述彩色表示装置。

另外，本发明并不限于上述实施方式。上述实施方式是例示，具有本发明权利要求书范围内记载的技术思想和实质上相同的构成并达到同样作用效果的方式均包含在本发明的技术范围内。

### 实施例

以下，用实施例和比较例来具体说明本发明。

首先，实施例中使用的材料的电离能和电子亲和力如下述表1所示。

[表 1]

材料	Ig (计算值) (eV)	Ag (计算值) (eV)	Is (测定值) (eV)	As (推测值) (eV)
spiro-DPVBi	6.11	1.29	5.4	2.0
TBADN	6.56	0.82	5.6	1.8
$\alpha$ -NPD	6.04	0.62	5.4	1.3
Alq <sub>3</sub>	6.71	1.01	5.7	2.0
葱二胺	6.054	1.020	-	-
红荧烯	6.098	1.386	-	-
BAlq	6.73	0.93	5.7	1.9
CBP	6.67	0.43	6.3	0.8
spiro-6P	6.44	1.07	5.8	1.7
TBPe	6.56	1.44	-	-
DCJTb	6.31	0.82	-	-
Ir (piq) <sub>3</sub>	6.13	1.06	-	-

另外，表 1 中， $I_g$ 、 $A_g$ 、 $I_s$ 、 $A_s$  如下所述。

$I_g$ : 单分子的电离能

$A_g$ : 单分子的电子亲和力

$I_s$ : 膜的电离能

$A_s$ : 膜的电子亲和力

$I_g$  和  $A_g$  可以用如下方法来求得：用分子轨道计算软件 Gaussian03，在 B3LYP/6-31g (d) 水平下使中性状态下的结构最佳化，在电荷为正、负、中性的 3 轨道下，在 B3LYP/6-311g++ (d, p) 水平下进行能量计算，取它们的差。

$I_s$  可以用如下方法来求得：通过真空蒸镀将材料成膜，对形成的膜，用 UPS (紫外光电子分光)、或 (株) 理研计器制作所制造的紫外光电子分光计测器 AC-2 或 AC-3 来测定电离能。

关于  $A_s$ ， $I_s$  以及  $I_g$  的分级能引起的差针对电子，作为一次近似，取相同的值，因此通过  $A_s = (I_g - I_s) + A_g$  算出的值作为  $A_s$ 。

这里，关于空穴注入层、空穴输送层、发光层、电子输送层、电子注入层的构成材料的电离能  $I_p$  和电子亲和力  $E_a$  的大小关系，如上述第 1 实施方式“1. 电离能和电子亲和力”一项所述，分别采用上述膜的电离能  $I_s$  和膜的电子亲和力  $A_s$ 。另外，关于构成发光层的掺杂材料和主体材料的电离能和电子亲和力的大小关系，如上述第 1 实施方式“4. 发光层”一项所述，分别采用上述单分子的电离能  $I_g$  和单分子的电子亲和力  $A_g$ 。

另外，上述电离能  $I_s$  和电子亲和力  $A_s$  含有  $\pm 0.1\text{eV}$  的测定误差。

#### [实施例 1]

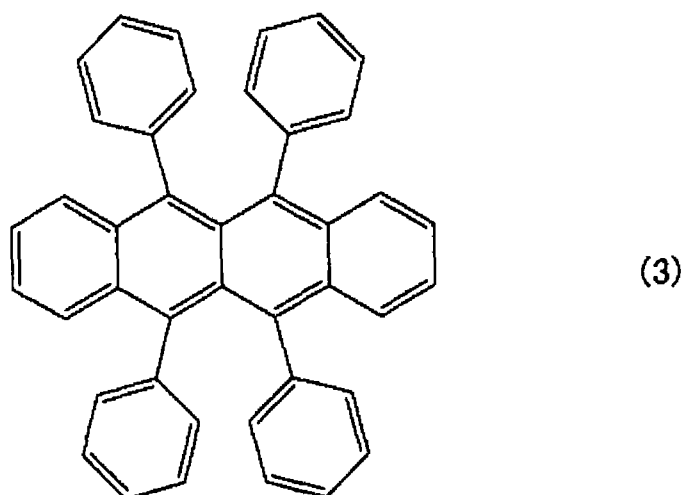
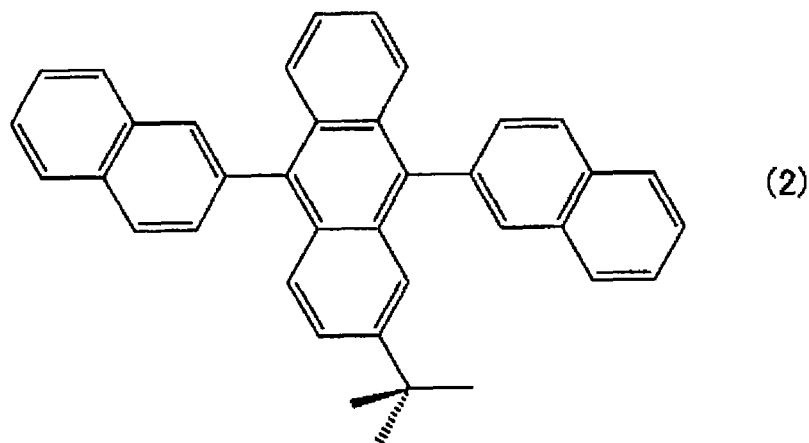
(有机 EL 元件的制作)

首先，在玻璃基板上准备以 2mm 宽的线状将 ITO 图案化得到的 ITO 基板作为阳极。在该 ITO 基板上，将 spiro-DPVBi 和  $\text{MoO}_3$  按重量比 67:33 在真空度  $10^{-5}\text{Pa}$  的条件下，通过共蒸镀，以  $1.5\text{\AA}/\text{sec}$  的蒸镀速度形成总膜厚为 10nm 的膜，形成空穴注入层。

接着，在上述空穴注入层上，将 spiro-DPVBi 在真空度  $10^{-5}\text{Pa}$  的条件下，以  $1.0\text{\AA}/\text{sec}$  的蒸镀速度真空蒸镀形成膜厚为 10nm 的空穴输送层。

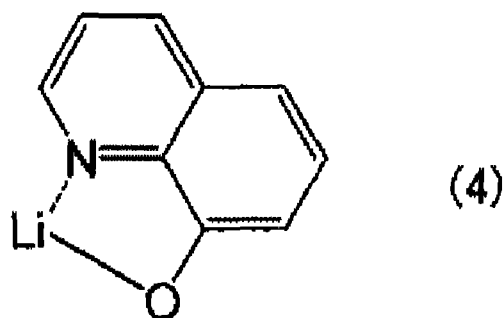
然后，用下述式 (2) 表示的 3-叔丁基-9, 10-二(萘-2-基)蒽 (TBADN)

作为主体材料，使用下述式（3）表示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物，在上述空穴输送层上，将 TBADN 和红荧烯以红荧烯浓度为 1wt%、真空度  $10^{-5}\text{Pa}$  的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  真空蒸镀厚 70nm 的膜，形成发光层。



然后，在上述发光层上，将 spiro-DPVBi 在真空度  $10^{-5}\text{Pa}$  的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  真空蒸镀厚 20nm 的膜，形成电子输送层。

接着，在上述电子输送层上，将 spiro-DPVBi 和下述式（4）表示的 Liq 按重量比 1: 1 在真空度  $10^{-5}\text{Pa}$  的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  共蒸镀厚 12nm 的膜，形成电子注入层。

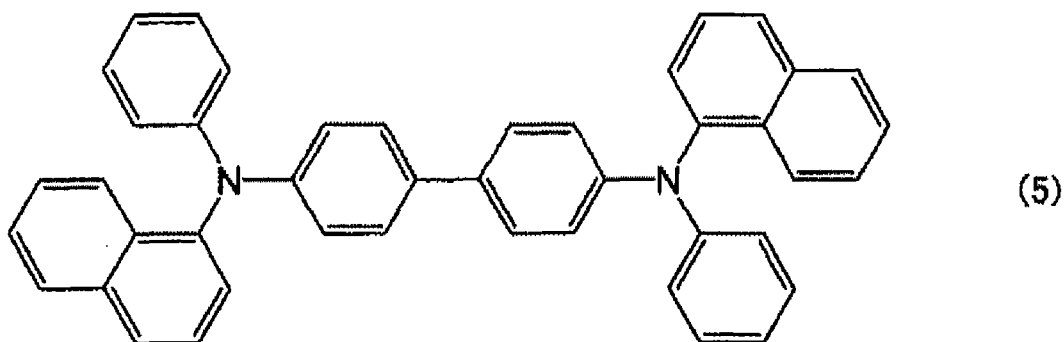


最后，在上述电子注入层上以蒸镀速度  $5\text{\AA}/\text{sec}$  蒸镀厚  $100\text{nm}$  的 Al，作为阴极。

[比较例 1]

(有机 EL 元件的制作)

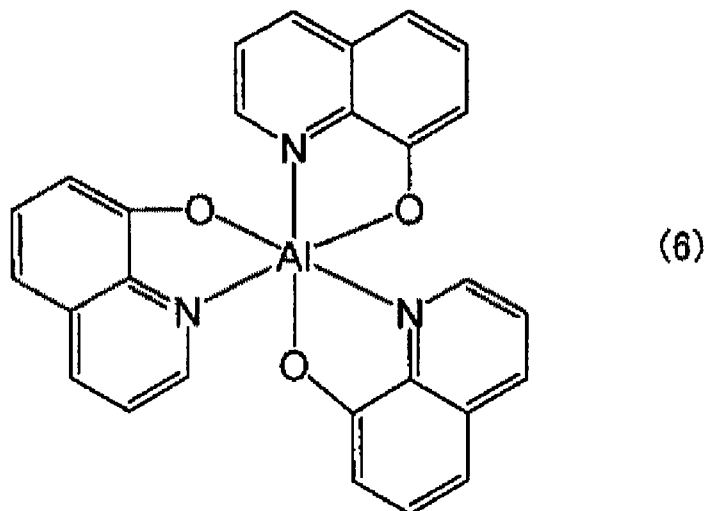
首先，在玻璃基板上准备以  $2\text{mm}$  宽的线状将 ITO 图案化得到的 ITO 基板作为阳极。在该 ITO 基板上，将下述式 (5) 表示的 N, N'-双(萘-1-基)-N, N'-双(苯基)对二氨基联苯 ( $\alpha$ -NPD) 和  $\text{MoO}_3$  按重量比 75: 25 在真空度  $10^{-5}\text{Pa}$  的条件下，通过共蒸镀，以  $1.25\text{\AA}/\text{sec}$  的蒸镀速度形成总膜厚为  $10\text{nm}$  的膜，形成空穴注入层。



接着，在上述空穴注入层上，将上述式 (5) 表示的  $\alpha$ -NPD 在真空度  $10^{-5}\text{Pa}$  的条件下，以  $1.0\text{\AA}/\text{sec}$  的蒸镀速度真空蒸镀形成膜厚为  $20\text{nm}$  的空穴输送层。

然后，用 spiro-DPVBi 作为主体材料，使用上述式 (3) 表示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物，在上述空穴输送层上，将 spiro-DPVBi 和红荧烯以红荧烯浓度为  $1\text{wt}\%$ 、真空度  $10^{-5}\text{Pa}$  的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  真空蒸镀厚  $30\text{nm}$  的膜，形成发光层。

然后，在发光层上，将下述式（6）表示的 Alq<sub>3</sub> 在真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下，以蒸镀速度 1Å/sec 真空蒸镀厚 30nm 的膜，形成电子输送层。



接着，在上述电子输送层上，将上述式（6）表示的 Alq<sub>3</sub> 和上述式（4）表示的 Liq 按重量比 1: 1 在真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下，以蒸镀速度 1Å/sec 共蒸镀厚 12nm 的膜，形成电子注入层。

最后，在上述电子注入层上以蒸镀速度 5Å/sec 蒸镀厚 100nm 的 Al，作为阴极。

（评价）

图 13 所示为实施例 1 和比较例 1 的有机 EL 元件的亮度-电压特性，图 14 所示为发光效率-电流密度特性。

从实施例 1 和比较例 1 的有机 EL 元件观测到由红荧烯发出的黄光。在实施例 1 的有机 EL 元件中，正面亮度的发光效率为 8.4cd/A，由通过观测向所有角度放射的发光得到的光子数和投入的电子数算出外部量子收率，结果为 2.3%。另一方面，在比较例 1 的有机 EL 元件中，虽然亮度-电压特性良好，但正面亮度的发光效率为 4.4cd/A，外部量子收率为 1.2%。关于寿命特性，以 250A/m<sup>2</sup> 的恒定电流密度进行驱动时，在实施例 1 的有机 EL 元件中，维持 3700 小时亮度保持率为 100%以上，亮度减半的推定时间为 10000 小时以上。另一方面，在比较例 1 的有机 EL 元件中，在 2000 小时时亮度减半。

[实施例 2]

（有机 EL 元件的制作）

除了将空穴输送层的膜厚改为 20nm、将发光层的膜厚改为 35nm、将电子注入输送层的膜厚改为 45nm 以外，与实施例 1 同样地制作有机 EL 元件。

### [实施例 3]

(有机 EL 元件的制作)

除了将空穴输送层的膜厚改为 30nm、将发光层的膜厚改为 10nm、将电子注入输送层的膜厚改为 60nm 以外，与实施例 1 同样地制作有机 EL 元件。

(评价)

图 15 所示为实施例 1~实施例 3 的有机 EL 元件的亮度-电压特性，图 16 所示为发光效率-电流密度特性。

将实施例 1~实施例 3 的有机 EL 元件进行比较，关于亮度-电压特性，发光层的膜厚为 35nm 的实施例 2 的有机 EL 元件显示良好的结果，关于发光效率，发光层的膜厚为 70nm 的实施例 1 的有机 EL 元件得到最好的特性。

### [实施例 4]

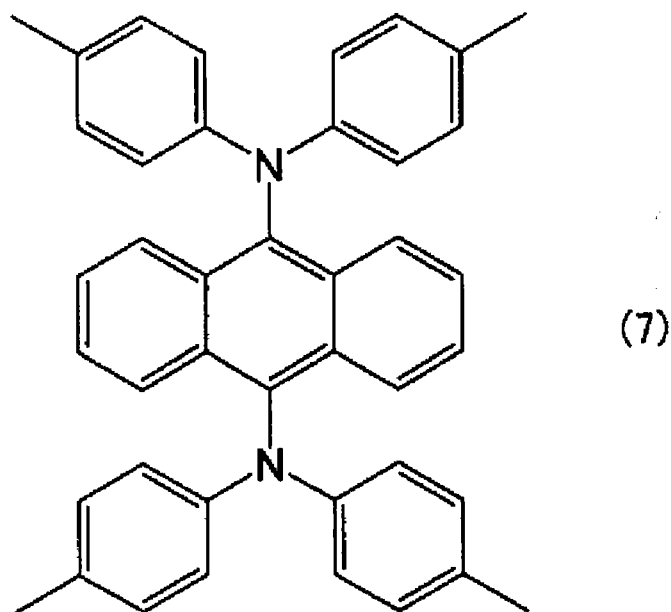
(有机 EL 元件的制作)

首先，在玻璃基板上准备以 2mm 宽的线状将 ITO 图案化得到的 ITO 基板作为阳极。在该 ITO 基板上，将 spiro-DPVBi 和 MoO<sub>3</sub> 按重量比 67:33 在真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下，通过共蒸镀，以 1.5Å/sec 的蒸镀速度形成总膜厚为 10nm 的膜，形成空穴注入层。

接着，在上述空穴注入层上，将 spiro-DPVBi 在真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下，以 1.0Å/sec 的蒸镀速度真空蒸镀形成膜厚为 10nm 的空穴输送层。

然后，用上述式 (2) 表示的 TBADN 作为主体材料，使用下述式 (7) 表示的 N, N, N', N' -四-对-甲苯基-葱-9, 10-二胺 (葱二胺) 作为成为发光中心的发光掺杂物，在上述空穴输送层上，将 TBADN 和葱二胺以葱二胺浓度为 5wt%、真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下，以蒸镀速度 1.1Å/sec 真空蒸镀厚 70nm 的膜，形成发光层。





然后，在上述发光层上，将 spiro-DPVBi 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  真空蒸镀厚  $20\text{nm}$  的膜，形成电子输送层。

接着，将 spiro-DPVBi 和上述式 (4) 表示的 Liq 按重量比 1: 1 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  共蒸镀厚  $12\text{nm}$  的膜，形成电子注入层。

最后，在上述电子注入层上以蒸镀速度  $5\text{\AA}/\text{sec}$  蒸镀厚  $100\text{nm}$  的 Al，作为阴极。

(评价)

图 17 所示为实施例 4 的有机 EL 元件的亮度-电压特性，图 18 所示为发光效率-电流密度特性，图 19 所示为寿命特性。

从实施例 4 的有机 EL 元件观测到由葱二胺发出的绿光。另外，正面亮度的发光效率为  $15\text{cd}/\text{A}$ ，由通过观测向所有角度放射的发光得到的光子数和投入的电子数算出外部量子收率，结果为  $4.6\%$ 。关于寿命特性，在  $250\text{A}/\text{m}^2$  的恒定电流密度下进行测定，推侧亮度减半为止的时间为  $6000$  小时，证实寿命特性良好。

在电子注入输送层侧，预测与实施例 1 不同，形成注入阻挡层，但结果显示发光效率提高。从实施例 4 可知，通过在发光层的主体材料的 Ig、Ag 产生的带隙内存在发光掺杂物的 Ig、Ag，能得到效率高且寿命长的元件。

### [实施例 5]

(有机 EL 元件的制作)

首先, 在玻璃基板上准备以 2mm 宽的线状将 ITO 图案化得到的 ITO 基板作为阳极。在该 ITO 基板上, 将 spiro-DPVBi 和 MoO<sub>3</sub> 按重量比 67:33 在真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下, 通过共蒸镀, 以 1.5Å/sec 的蒸镀速度形成总膜厚为 10nm 的膜, 形成空穴注入层。

接着, 在上述空穴注入层上, 将 spiro-DPVBi 在真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下, 以 1.0Å/sec 的蒸镀速度真空蒸镀形成膜厚为 10nm 的空穴输送层。

然后, 用上述式 (2) 表示的 TBADN 作为主体材料, 使用上述式 (3) 表示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物, 在上述空穴输送层上, 将 TBADN 和红荧烯以红荧烯浓度为 1wt%、真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下, 以蒸镀速度 1Å/sec 真空蒸镀厚 70nm 的膜, 形成发光层。

然后, 在上述发光层上, 将 spiro-DPVBi 在真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下, 以蒸镀速度 1Å/sec 真空蒸镀厚 20nm 的膜, 形成电子输送层。

接着, 在上述电子输送层上, 将 spiro-DPVBi 和上述式 (4) 表示的 Liq 按重量比 1:1 在真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下, 以蒸镀速度 1Å/sec 共蒸镀厚 12nm 的膜, 形成电子注入层。然后, 以蒸镀速度 5Å/sec 蒸镀厚 2nm 的 Al。

接着, 在上述 Al 膜上, 将上述式 (5) 表示的 α-NPD 和 MoO<sub>3</sub> 按重量比 4:1 在真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下, 以蒸镀速度 1.25Å/sec 共蒸镀厚 20nm 的膜, 形成电荷发生层。

接着, 在上述电荷发生层上, 将 spiro-DPVBi 和 MoO<sub>3</sub> 按重量比 67:33 在真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下, 以蒸镀速度 1.5Å/sec 共蒸镀总厚度为 10nm 的膜, 形成空穴注入层。

然后, 在上述空穴注入层上, 将 spiro-DPVBi 在真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下, 以蒸镀速度 1.0Å/sec 真空蒸镀膜厚 18nm 的膜, 形成空穴输送层。

接着, 用上述式 (2) 表示的 TBADN 作为主体材料, 使用上述式 (3) 表示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物, 在上述空穴输送层上, 将 TBADN 和红荧烯以红荧烯浓度为 1wt%、真空度 10<sup>-5</sup>Pa 的条件下, 以蒸镀速度 1Å/sec 真空蒸镀厚 60nm 的膜, 形成发光层。

然后，在上述发光层上，将 spiro-DPVBi 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  真空蒸镀厚 27nm 的膜，形成电子输送层。

接着，在上述电子输送层上，将 spiro-DPVBi 和上述式 (4) 表示的 Liq 按重量比 1: 1 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  共蒸镀膜厚 20nm 的膜。

最后，在上述电子注入层上以蒸镀速度  $5\text{\AA}/\text{sec}$  蒸镀厚 100nm 的 Al 作为阴极。

(评价)

图 20 所示为实施例 1、实施例 5 的有机 EL 元件的亮度-电压特性，图 21 所示为发光效率-电流密度特性，图 22 所示为寿命特性。

从实施例 5 的有机 EL 元件观测到由红荧烯发出的黄光。另外，正面亮度的发光效率为  $16.5\text{cd}/\text{A}$ ，由通过观测向所有角度放射的发光得到的光子数和投入的电子数算出外部量子收率，结果为 5.0%。关于寿命特性，在  $250\text{A}/\text{m}^2$  的恒定电流密度下进行测定，推侧亮度减半为止的时间为 10000 小时以上，证实寿命特性良好。

[实施例 6]

(有机 EL 元件的制作)

首先，在玻璃基板上准备以 2mm 宽的线状将 ITO 图案化得到的 ITO 基板作为阳极。在该 ITO 基板上，将 spiro-DPVBi 和  $\text{MoO}_3$  按重量比 67: 33 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，通过共蒸镀，以  $1.5\text{\AA}/\text{sec}$  的蒸镀速度形成总膜厚为 10nm 的膜，形成空穴注入层。

接着，在上述空穴注入层上，将 spiro-DPVBi 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以  $1.0\text{\AA}/\text{sec}$  的蒸镀速度真空蒸镀形成膜厚为 10nm 的空穴输送层。

然后，用上述式 (2) 表示的 TBADN 作为主体材料，使用上述式 (3) 表示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物，在上述空穴输送层上，在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以 TBADN 蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  将 TBADN 和红荧烯以红荧烯浓度为 1wt% 蒸镀厚 70nm 的膜，形成发光层。

然后，在上述发光层上，将 spiro-DPVBi 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  真空蒸镀厚 20nm 的膜，形成电子输送层。

接着，在上述电子输送层上，将 spiro-DPVBi 和上述式 (4) 表示的

Liq 按重量比 1: 1 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下, 以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  共蒸镀厚 12nm 的膜, 形成电子注入层。

最后, 在上述电子注入层上以蒸镀速度  $5\text{\AA}/\text{sec}$  蒸镀厚 100nm 的 Al 作为阴极。此时, 以与 ITO 线正交且发光区域为 2mm 的方式, 借助硬掩模将 Al 膜形成线状。

#### [实施例 7]

(有机 EL 元件的制作)

按如下操作来形成发光层, 除此以外均与实施例 6 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用上述式 (2) 表示的 TBADN 作为主体材料, 使用上述式 (3) 表示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物, 在上述空穴输送层上, 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下, 以 TBADN 蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$ , 将 TBADN 和红荧烯以红荧烯浓度为 1wt% 来形成厚 30nm 的膜, 然后提高红荧烯的蒸镀速度使红荧烯浓度从 1wt% 上升至 3wt% 的同时, 形成厚 10nm 的膜, 然后使红荧烯浓度为 3wt% 来形成厚 30nm 的膜, 形成发光层。

#### [实施例 8]

(有机 EL 元件的制作)

按如下操作来形成发光层, 除此以外均与实施例 6 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用上述式 (2) 表示的 TBADN 作为主体材料, 使用上述式 (3) 表示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物, 在上述空穴输送层上, 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下, 以 TBADN 蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$ , 将 TBADN 和红荧烯以红荧烯浓度为 3wt% 来形成厚 30nm 的膜, 然后降低红荧烯的蒸镀速度使红荧烯浓度从 3wt% 下降至 1wt% 的同时, 形成厚 10nm 的膜, 然后使红荧烯浓度为 1wt% 来形成厚 30nm 的膜, 形成发光层。

#### [实施例 9]

(有机 EL 元件的制作)

按如下操作来形成发光层, 除此以外均与实施例 6 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用上述式 (2) 表示的 TBADN 作为主体材料, 使用上述式 (3) 表

示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物，在上述空穴输送层上，在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以 TBADN 蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$ ，将 TBADN 和红荧烯以红荧烯浓度为 3wt% 来形成厚 70nm 的膜，形成发光层。

(评价)

图 23 所示为实施例 6~实施例 9 的有机 EL 元件的亮度-电压特性，图 24 所示为发光效率-电流密度特性。另外，表 2 所示为实施例 6~实施例 9 的有机 EL 元件的发光效率、外部量子收率以及寿命。

[表 2]

	红荧烯浓度 (wt%)		发光效率 (cd/A)	外部量子 收率 (%)	寿命 (时间)
	阳极侧	阴极侧			
实施例 6	1	1	8.4	2.3	10000 以上
实施例 7	1	3	8.8	2.5	10000 以上
实施例 8	3	1	9.3	2.8	10000 以上
实施例 9	3	3	9.0	2.5	10000 以上

从实施例 6~实施例 9 的有机 EL 元件观测到由红荧烯发出的黄光。关于寿命特性，在  $250\text{A}/\text{m}^2$  的恒定电流密度下进行驱动时，实施例 6~实施例 8 的有机 EL 元件均维持 3700 小时以上亮度保持率为 100% 以上，亮度减半的推定时间为 10000 小时以上。在实施例 6~实施例 9 中使用的空穴注入输送层、发光层、电子注入输送层的构成材料的组合中，通过使发光掺杂物红荧烯的浓度梯度在阳极侧较高，证实能提高发光效率和外部量子收率。

[实施例 10]

(有机 EL 元件的制作)

首先，在玻璃基板上准备以 2mm 宽的线状将 ITO 图案化得到的 ITO 基板作为阳极。在该 ITO 基板上，将 spiro-DPVBi 和  $\text{MoO}_3$  按重量比 67:33 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，通过共蒸镀，以  $1.5\text{\AA}/\text{sec}$  的蒸镀速度形成总膜厚为 10nm 的膜，形成空穴注入层。

接着，在上述空穴注入层上，将 spiro-DPVBi 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以  $1.0\text{\AA}/\text{sec}$  的蒸镀速度真空蒸镀形成膜厚为 10nm 的空穴输送层。

用上述式 (2) 表示的 TBADN 作为主体材料，使用上述式 (3) 表示

的红荧烯和上述式(7)表示的葱二胺作为成为发光中心的发光掺杂物,在上述空穴输送层上,在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,以 TBADN 的蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  将 TBADN 和红荧烯以红荧烯浓度为 1wt% 来形成厚 35nm 的膜,然后,将 TBADN 和葱二胺以葱二胺浓度为 10wt% 来形成厚 35nm 的膜,形成发光层。

然后,在上述发光层上,将 spiro-DPVBi 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  真空蒸镀厚 20nm 的膜,形成电子输送层。

接着,在上述电子输送层上,将 spiro-DPVBi 和上述式(4)表示的 Liq 按重量比 1:1 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  共蒸镀厚 12nm 的膜,形成电子注入层。

最后,在上述电子注入层上以蒸镀速度  $5\text{\AA}/\text{sec}$  蒸镀厚 100nm 的 Al 作为阴极。此时,以与 ITO 线正交且发光区域为 2mm 的方式,借助硬掩模将 Al 膜形成线状。

#### [实施例 11]

(有机 EL 元件的制作)

按如下操作来形成发光层,除此以外均与实施例 10 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用上述式(2)表示的 TBADN 作为主体材料,使用上述式(7)表示的葱二胺作为成为发光中心的发光掺杂物,在上述空穴输送层上,在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,以 TBADN 蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$ ,将 TBADN 和葱二胺以葱二胺浓度为 10wt% 来形成厚 70nm 的膜,形成发光层。

(评价)

图 25 所示为实施例 10 的有机 EL 元件的亮度-电压特性,图 26 所示为发光效率-电流密度特性,图 27 所示为寿命特性。另外,表 3 所示为实施例 6、10、11 的有机 EL 元件的发光效率、外部量子收率和寿命。

[表 3]

	红荧烯		葱二胺		发光效率 (cd/A)	外部量子 收率 (%)	寿命 (时间)
	浓度 (wt%)	膜厚(nm)	浓度 (wt%)	膜厚(nm)			
实施例 10	1	35	10	35	17	4.7	8000
实施例 11	-	-	10	70	15	4.6	6000
实施例 6	1	70	-	-	8.4	2.3	10000 以上

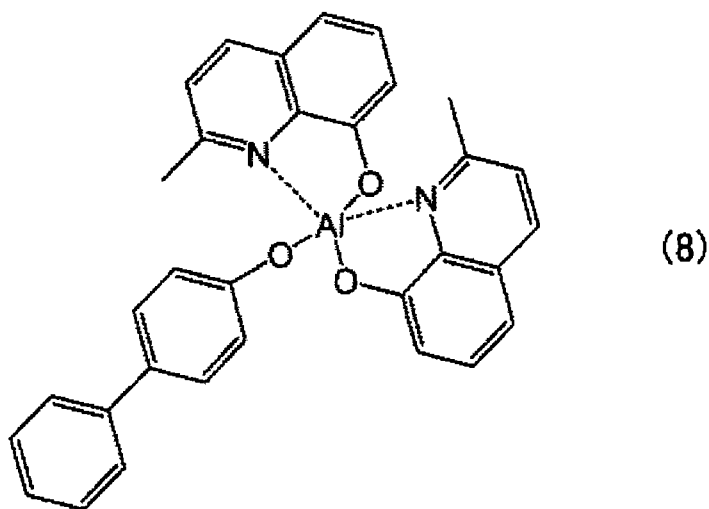
实施例 6、实施例 10、实施例 11 的有机 EL 元件得到良好的发光效率、外部量子收率。另外，关于实施例 10 的有机 EL 元件的寿命特性，在  $250\text{A/m}^2$  的恒定电流密度下进行驱动时，推测亮度减半的推定时间为 8000 小时以上。

#### [实施例 12]

(有机 EL 元件的制作)

按如下操作来形成发光层，除此以外均与实施例 1 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用下述式 (8) 表示的 BA1q (Bis-(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato) aluminium) 作为主体材料，使用上述式 (3) 表示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物，在上述空穴输送层上，在真空度  $10^{-5}\text{Pa}$  的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$ ，将 BA1q 和红荧烯以红荧烯浓度为 1wt% 来形成厚 70nm 的膜，形成发光层。

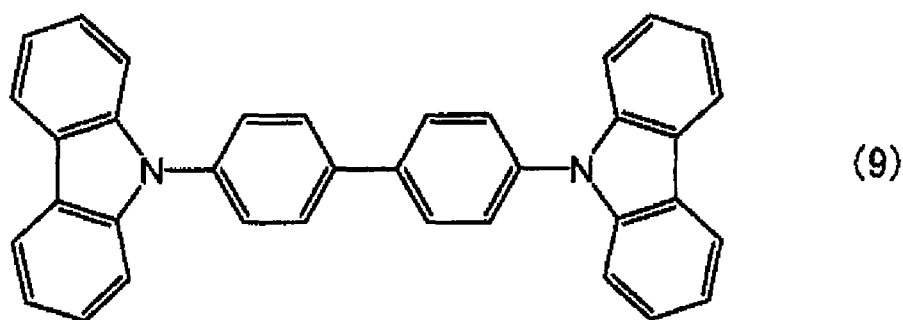


#### [实施例 13]

(有机 EL 元件的制作)

按如下操作来形成发光层，除此以外均与实施例 1 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用下述式 (9) 表示的 CBP 作为主体材料，使用上述式 (3) 表示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物，在空穴输送层上，在真空度  $10^{-5}\text{Pa}$  的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$ ，将 CBP 和红荧烯以红荧烯浓度为 1wt% 来形成厚 70nm 的膜，形成发光层。

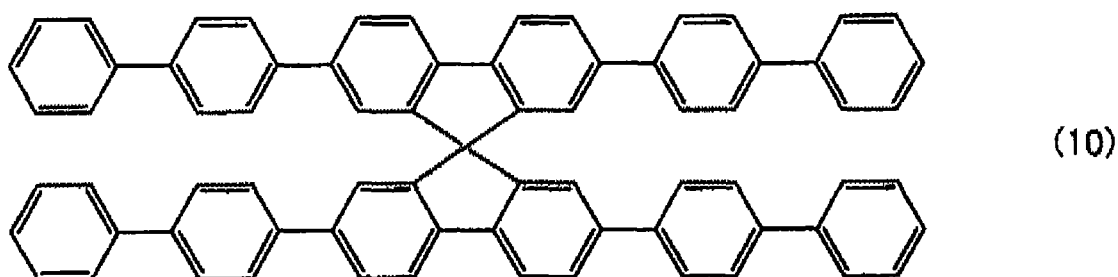


## [实施例 14]

(有机 EL 元件的制作)

按如下操作来形成发光层，除此以外均与实施例 1 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用下述式 (10) 表示的 spiro-6P 作为主体材料，使用上述式 (3) 表示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物，在空穴输送层上，在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$ ，将 spiro-6P 和红荧烯以红荧烯浓度为 1wt% 来形成厚 70nm 的膜，形成发光层。



(评价)

从实施例 12~14 的有机 EL 元件观测到由红荧烯发出的黄光。这些有机 EL 元件的正面亮度的发光效率、由通过观测向所有角度放射的发光得到的光子数和投入的电子数算出外部量子收率、以及 1mA 的恒定电流驱动下发光亮度减半时的时间如表 4 所示。

[表 4]

	主体材料	发光效率 (cd/A)	外部量子收率 (%)	寿命 (时间)
实施例 12	BAIq	8.1	2.4	7000
实施例 13	CBP	7.2	2.4	2100
实施例 14	spiro-6P	6.8	2.5	2000

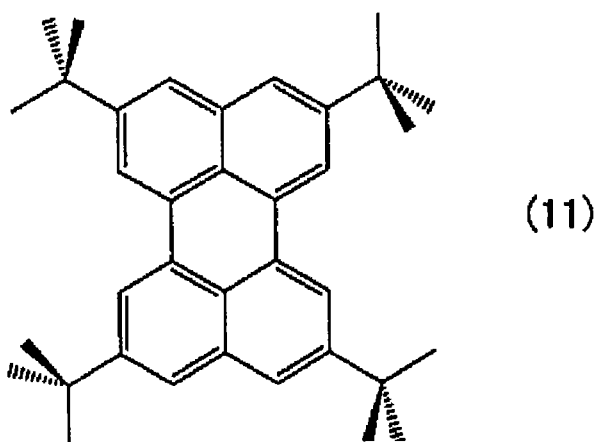


## [实施例 15]

(有机 EL 元件的制作)

按如下操作来形成发光层,除此以外均与实施例 1 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用上述式 (2) 表示的 TBADN 作为主体材料,使用下述式 (11) 表示的 2,5,8,11-四叔丁基芘 (TBPe) 作为成为发光中心的发光掺杂物,在空穴输送层上,在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$ ,将 TBADN 和 TBPe 以 TBPe 浓度为 1wt% 来真空蒸镀形成厚 70nm 的膜,形成发光层。



## [实施例 16]

(有机 EL 元件的制作)

首先,在玻璃基板上准备以 2mm 宽的线状将 ITO 图案化得到的 ITO 基板作为阳极。在该 ITO 基板上,将 TBADN 和  $\text{MoO}_3$  按重量比 67:33 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,通过共蒸镀,以  $1.5\text{\AA}/\text{sec}$  的蒸镀速度形成总膜厚为 10nm 的膜,形成空穴注入层。

接着,在上述空穴注入层上,将 TBADN 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,以  $1.0\text{\AA}/\text{sec}$  的蒸镀速度真空蒸镀形成膜厚为 10nm 的空穴输送层。

用上述式 (10) 表示的 spiro-6P 作为主体材料,使用上述式 (11) 表示的 TBPe 作为成为发光中心的发光掺杂物,在上述空穴输送层上,在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  将 spiro-6P 和 TBPe 以 TBPe 浓度为 1wt% 来形成厚 70nm 的膜,形成发光层。

然后,在上述发光层上,将 TBADN 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  真空蒸镀厚 10nm 的膜,形成电子输送层。

接着，在上述电子输送层上，将 TBADN 和上述式（4）表示的 Liq 按重量比 1:1 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  共蒸镀厚 12nm 的膜，形成电子注入层。

最后，在上述电子注入层上以蒸镀速度  $5\text{\AA}/\text{sec}$  蒸镀厚 100nm 的 Al 作为阴极。

（评价）

从实施例 15、实施例 16 的有机 EL 元件观测到蓝色发光。这些有机 EL 元件的正面亮度的发光效率、由通过观测向所有角度放射的发光得到的光子数和投入的电子数算出外部量子收率、以及 1mA 的恒定电流驱动下发光亮度减半时的时间如表 5 所示。

[表 5]

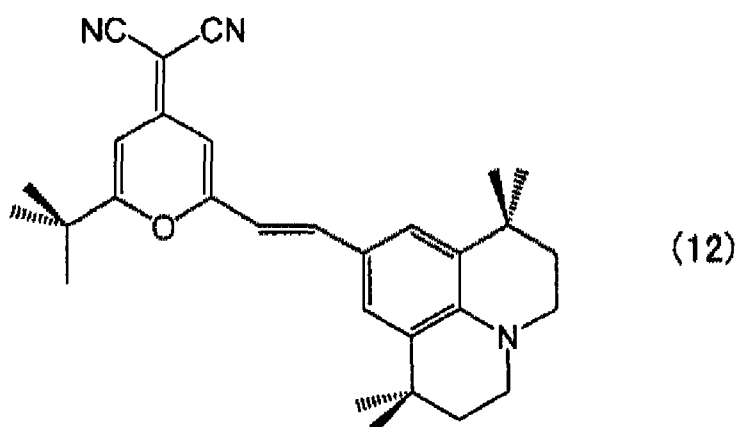
	发光效率 (cd/A)	外部量子收率 (%)	寿命 (时间)
实施例 15	0.8	0.4	1800
实施例 16	2.5	1.3	2000

[实施例 17]

（有机 EL 元件的制作）

按如下操作来形成发光层，除此以外均与实施例 1 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用上述式（2）表示的 TBADN 作为主体材料，使用下述式（12）表示的 DCJTb 作为成为发光中心的发光掺杂物，在空穴输送层上，在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$ ，将 TBADN 和 DCJTb 以 DCJTb 浓度为 1wt% 来真空蒸镀形成厚 70nm 的膜，形成发光层。



## [实施例 18]

(有机 EL 元件的制作)

按如下操作来形成发光层，除此以外均与实施例 1 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用上述式 (2) 表示的 TBADN 作为主体材料，使用下述式 (12) 表示的 DCJTB 和上述式 (3) 表示的红荧烯作为成为发光中心的发光掺杂物，在空穴输送层上，在真空度  $10^{-5}$  Pa 的条件下，以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$ ，将 TBADN 和 DCJTB 以及红荧烯以 DCJTB 浓度为 1wt%、红荧烯浓度为 1wt% 来真空蒸镀形成厚 70nm 的膜，形成发光层。

(评价)

从实施例 17、实施例 18 的有机 EL 元件观测到由 DCJTB 发出的红光。这些有机 EL 元件的正面亮度的发光效率、由通过观测向所有角度放射的发光得到的光子数和投入的电子数算出外部量子收率、以及 1mA 的恒定电流驱动下发光亮度减半时的时间如表 6 所示。

掺杂 DCJTB 以及红荧烯的情况 (实施例 17) 与掺杂有 DCJTB 的情况 (实施例 16) 相比，提高了红色特性。

[表 6]

	发光掺杂物	发光效率 (cd/A)	外部量子收率 (%)	寿命 (时间)
实施例 17	DCJTB	2.5	1.2	1000
实施例 18	DCJTB 红荧烯	3.5	1.5	2000

## [实施例 19]

(有机 EL 元件的制作)

按如下操作来形成发光层,除此以外均与实施例 1 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用上述式 (10) 表示的 spiro-6P 作为主体材料,使用上述式 (11) 表示 TBPe 以及上述式 (3) 表示的红荧烯作为发光掺杂物,在空穴输送层上,首先将 spiro-6P 和 TBPe 以 TBPe 浓度为 1wt% 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  真空蒸镀形成厚 35nm 的膜,然后将 spiro-6P 和红荧烯以红荧烯浓度为 1wt% 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  真空蒸镀形成厚 35nm 的膜,形成发光层。

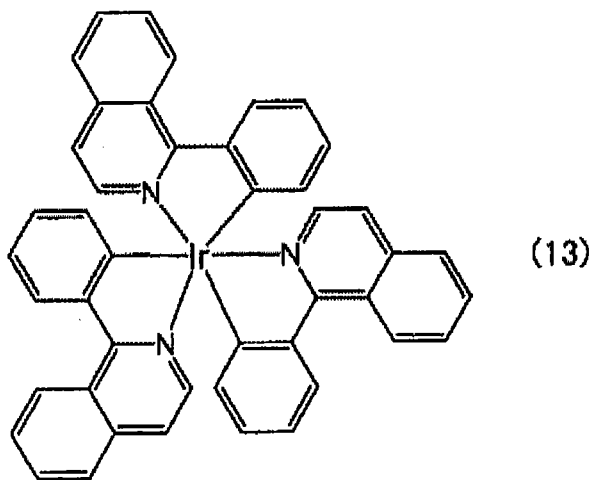
(评价)

从实施例 19 的有机 EL 元件观测到由 TBPe 和红荧烯发出的白光。该有机 EL 元件的正面亮度的发光效率为  $8\text{cd}/\text{A}$ ,外部量子收率为 3%,1mA 的恒定电流驱动下发光亮度减半的时间为 2000 小时。

[实施例 20]

按如下操作来形成发光层,除此以外均与实施例 1 同样操作来制作有机 EL 元件。

使用上述式 (9) 表示的 CBP 作为主体材料,使用下述式 (13) 表示  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  作为发光掺杂物,在空穴输送层上,将 CBP 和  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  以  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  浓度为 5wt% 在真空度  $10^{-5}$ Pa 的条件下,以蒸镀速度  $1\text{\AA}/\text{sec}$  真空蒸镀形成厚 70nm 的膜,形成发光层。



(评价)

该有机 EL 元件的正面亮度的发光效率为  $5\text{cd}/\text{A}$ ,外部量子收率为 5%,

---

在  $1000\text{cd/m}^2$  下开始发光的寿命时间为 2000 小时。

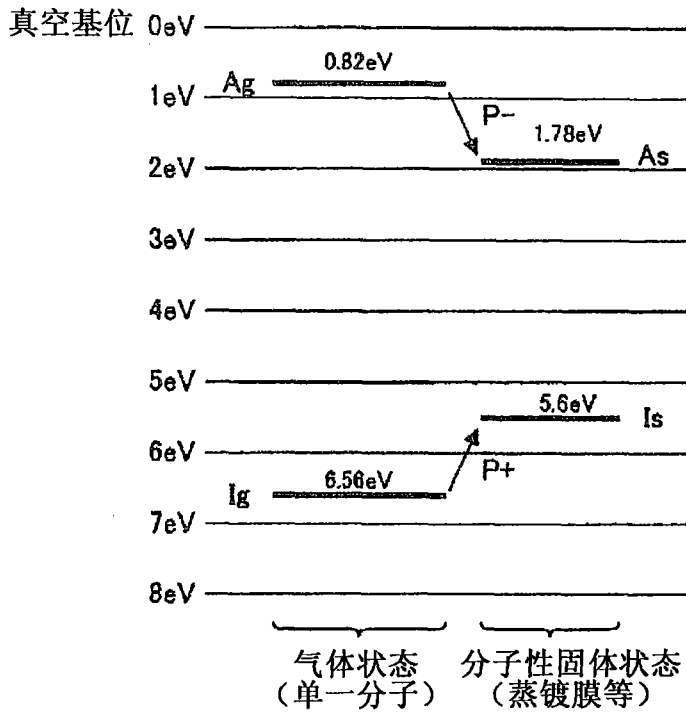


图 1

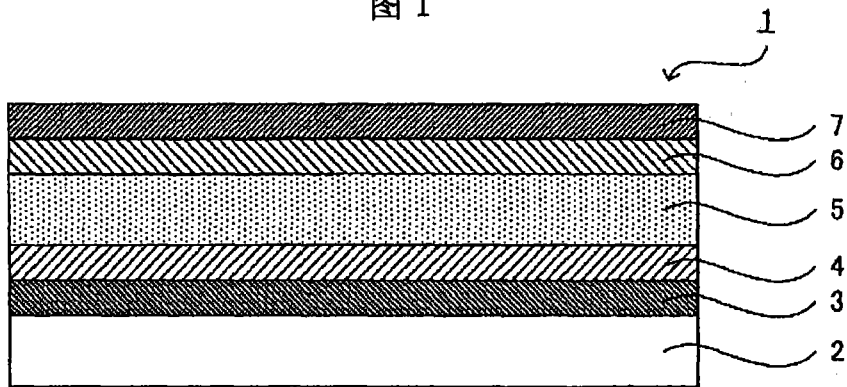


图 2

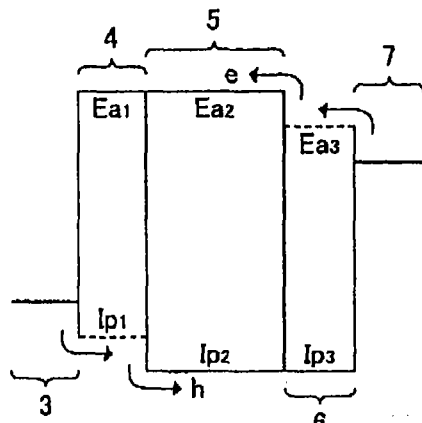


图 3

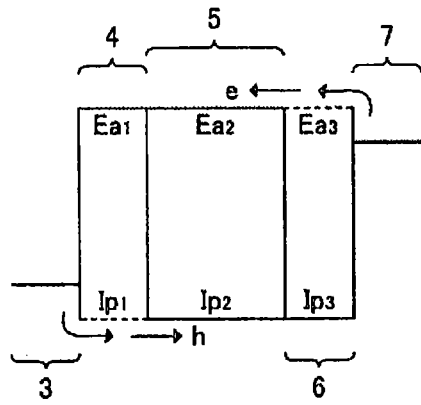


图 4

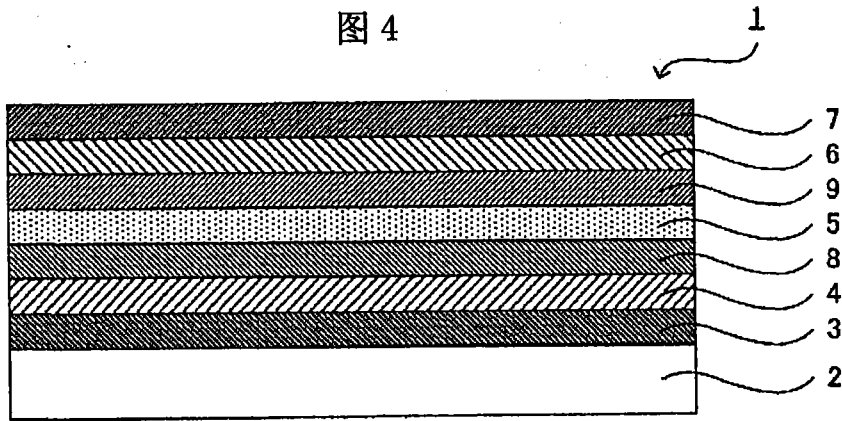


图 5

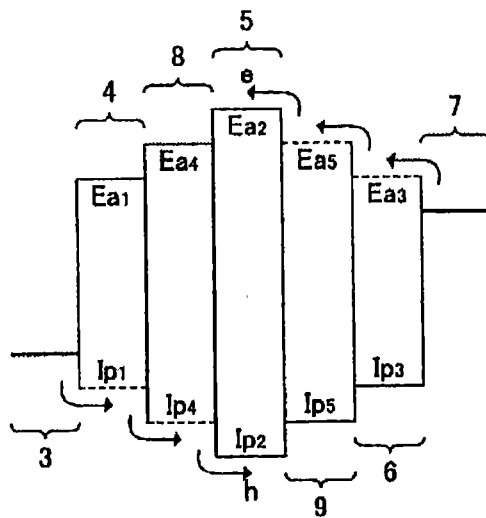


图 6

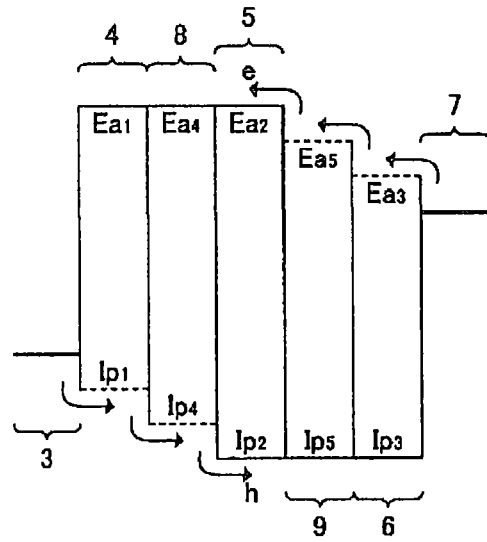


图 7

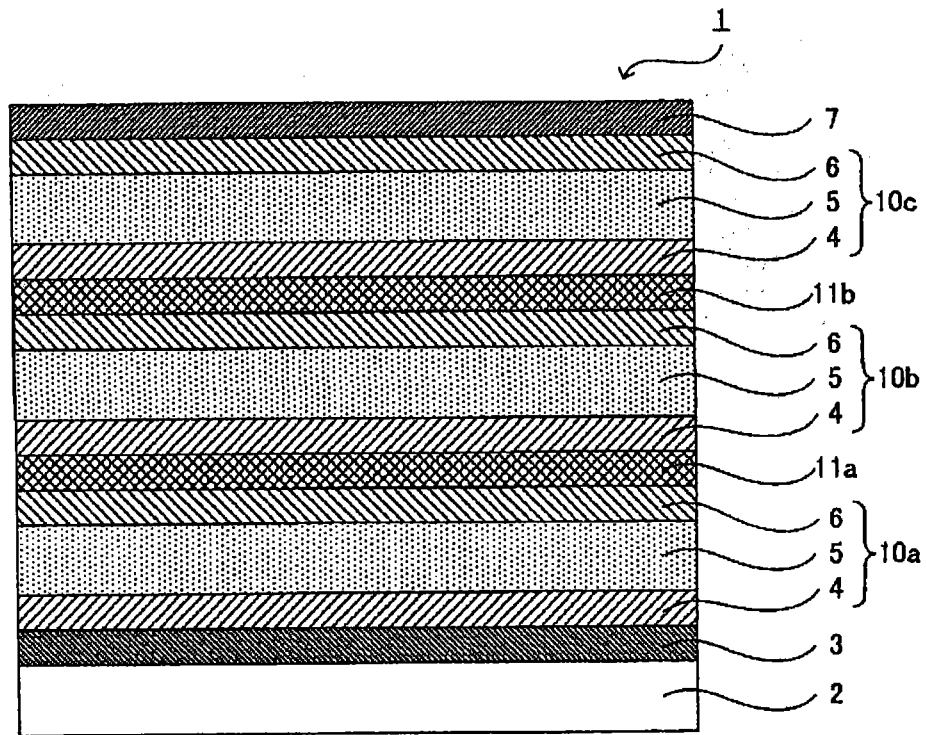


图 8



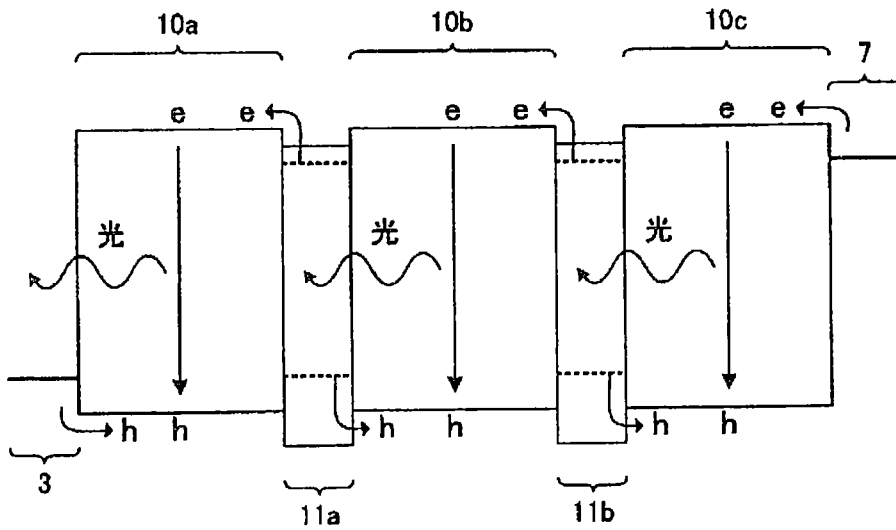


图 9

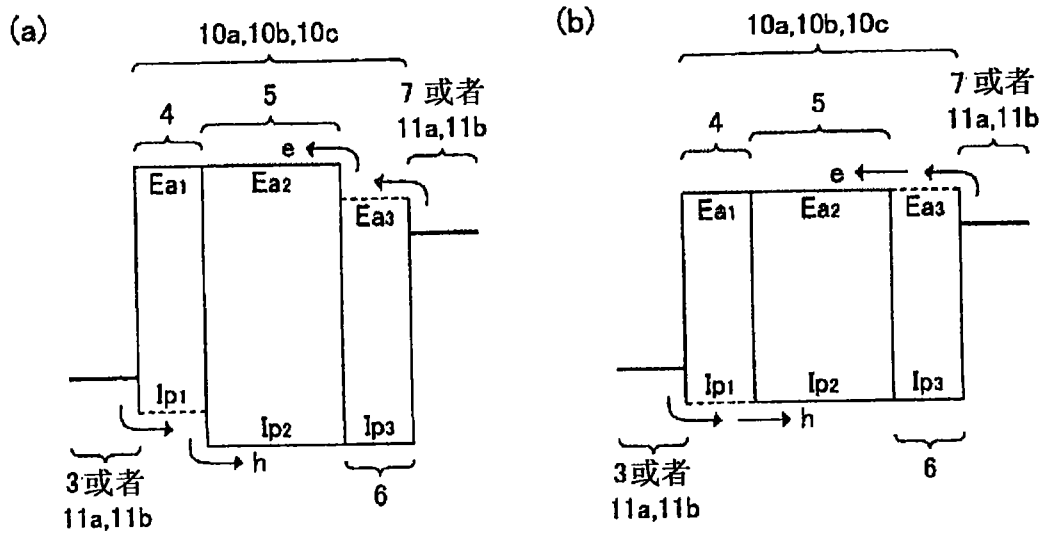


图 10

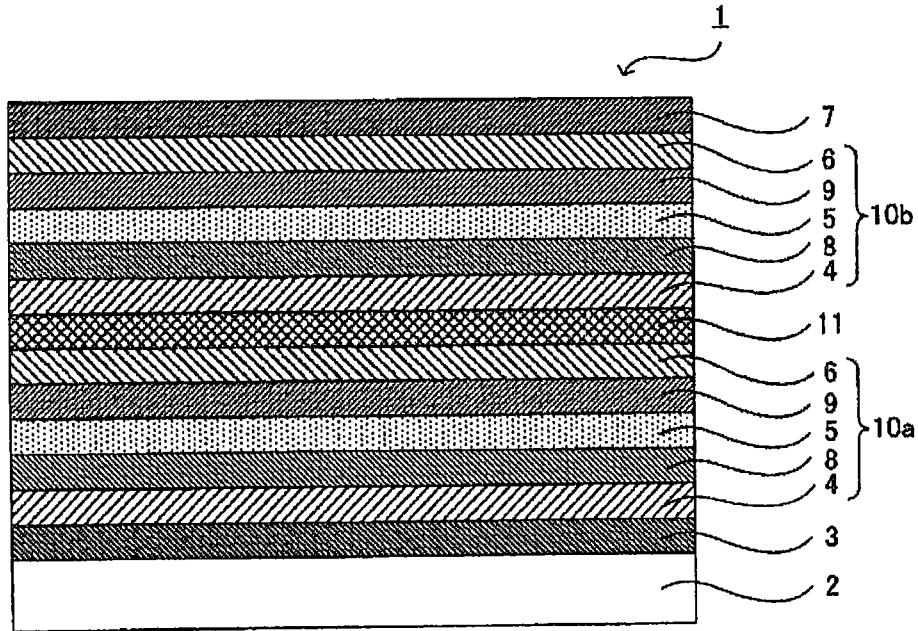


图 11

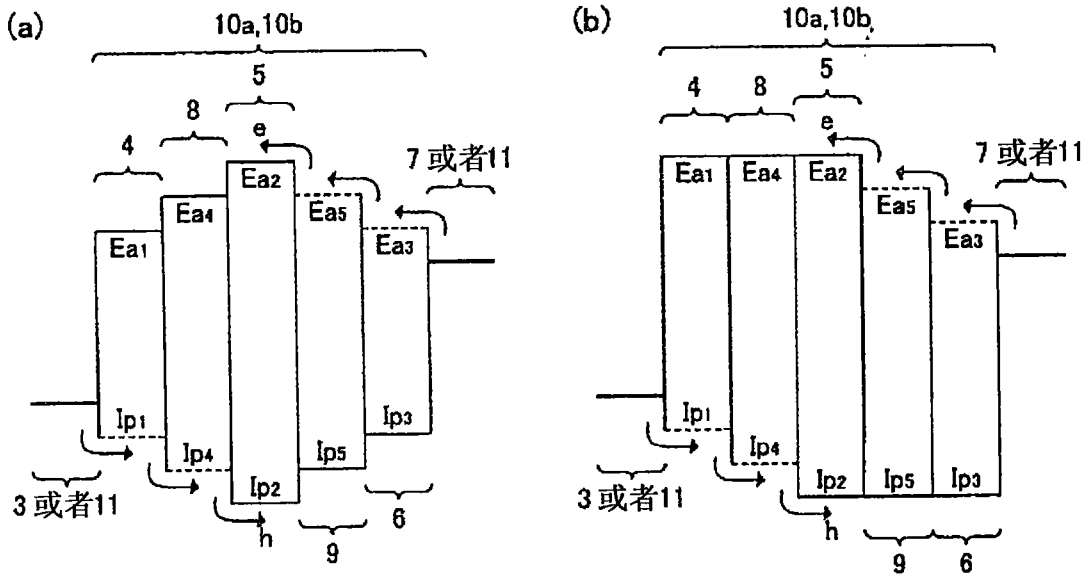


图 12

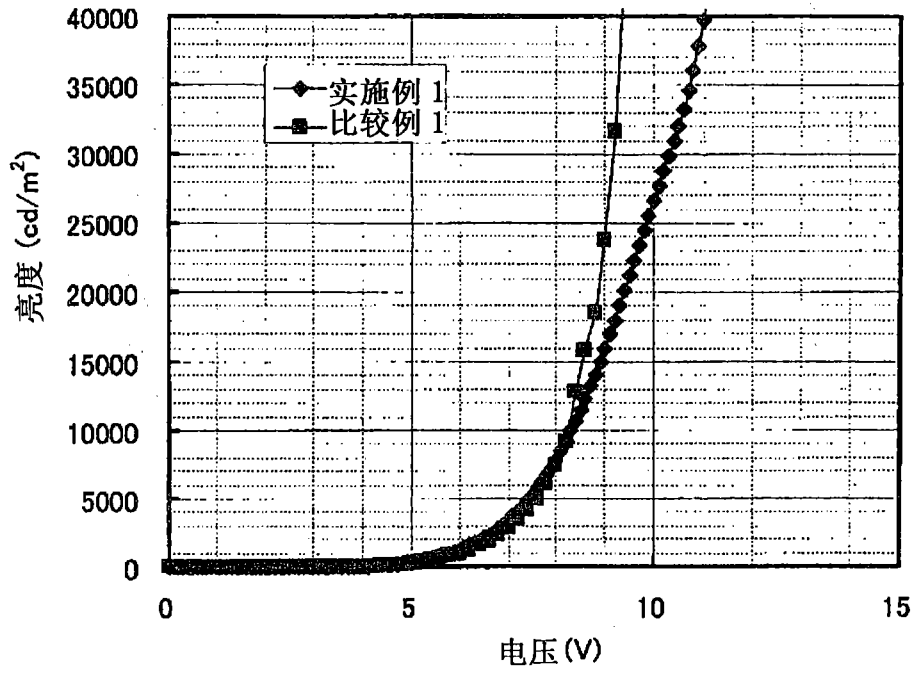


图 13

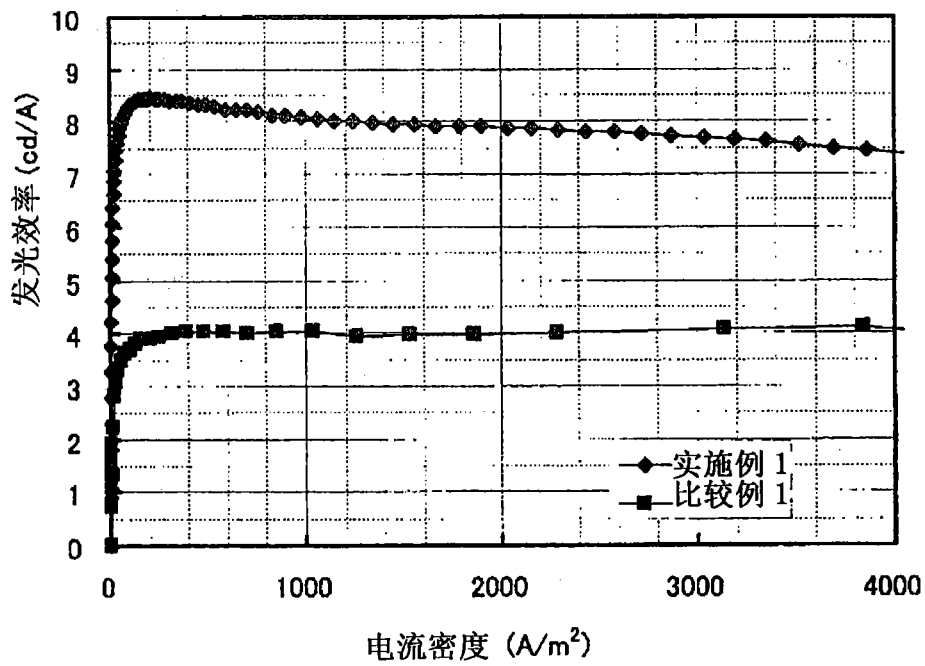


图 14

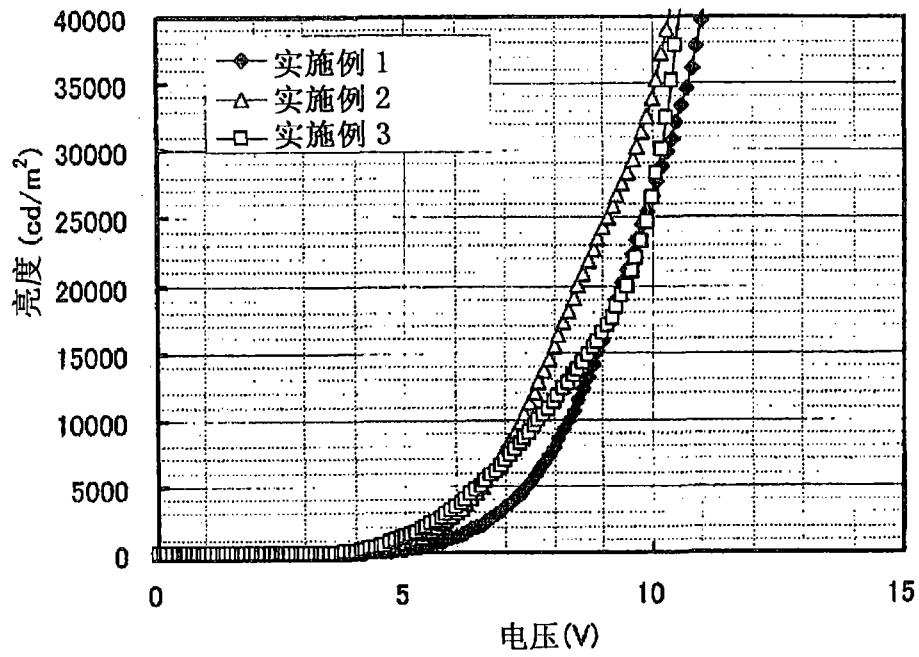


图 15

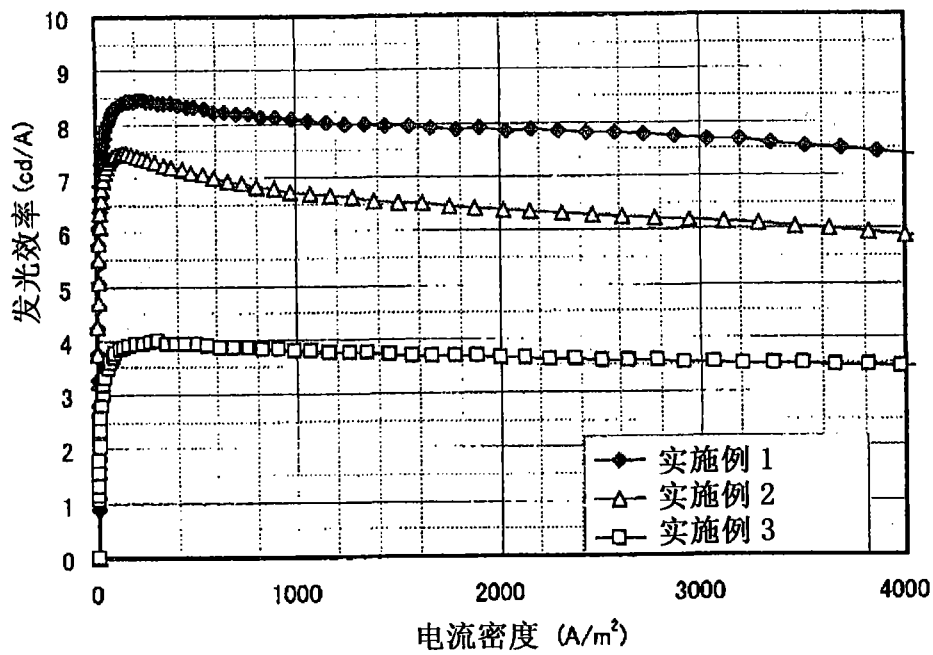


图 16

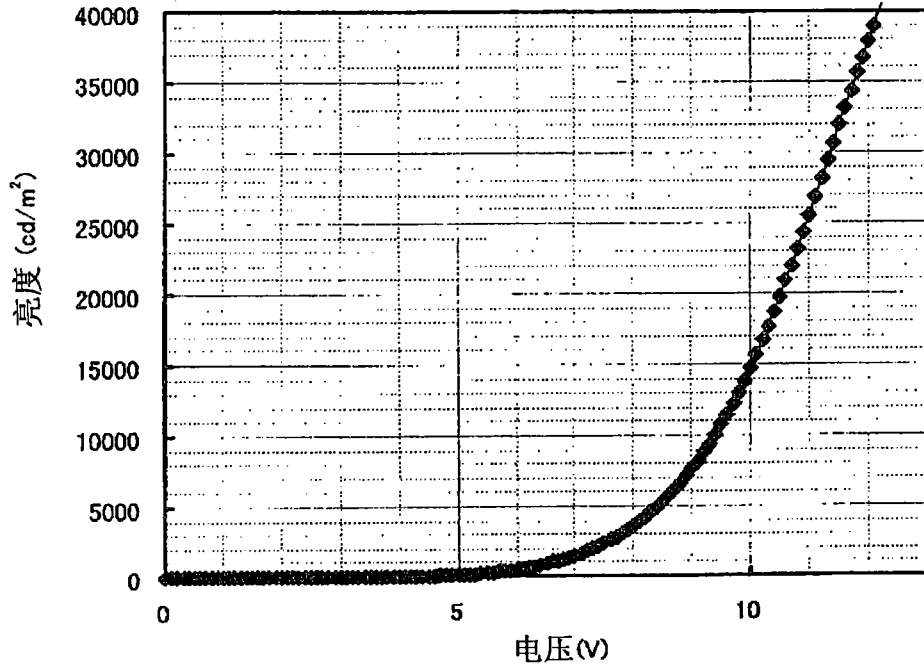


图 17

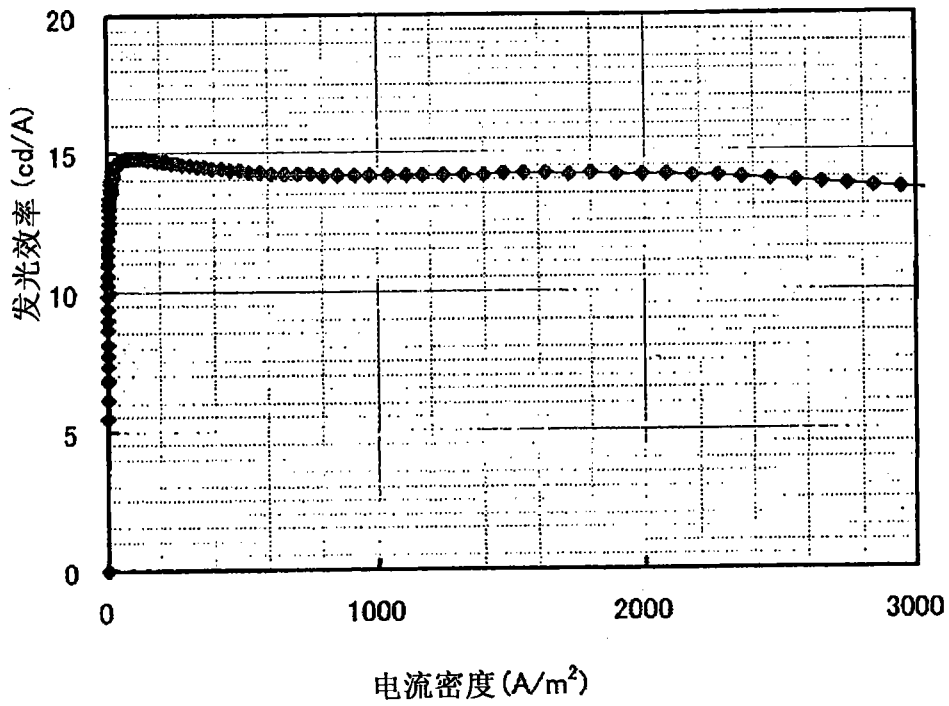


图 18

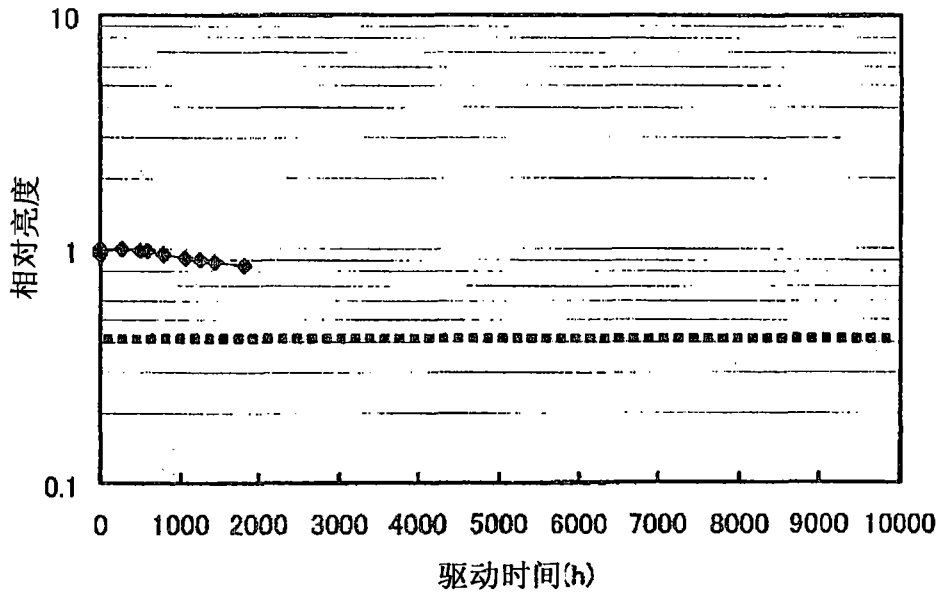


图 19

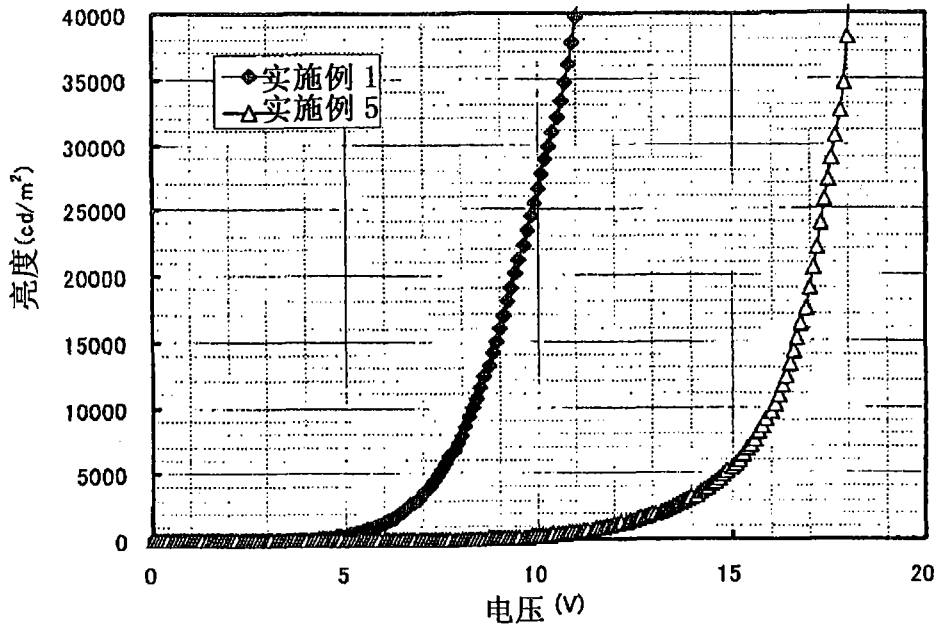


图 20

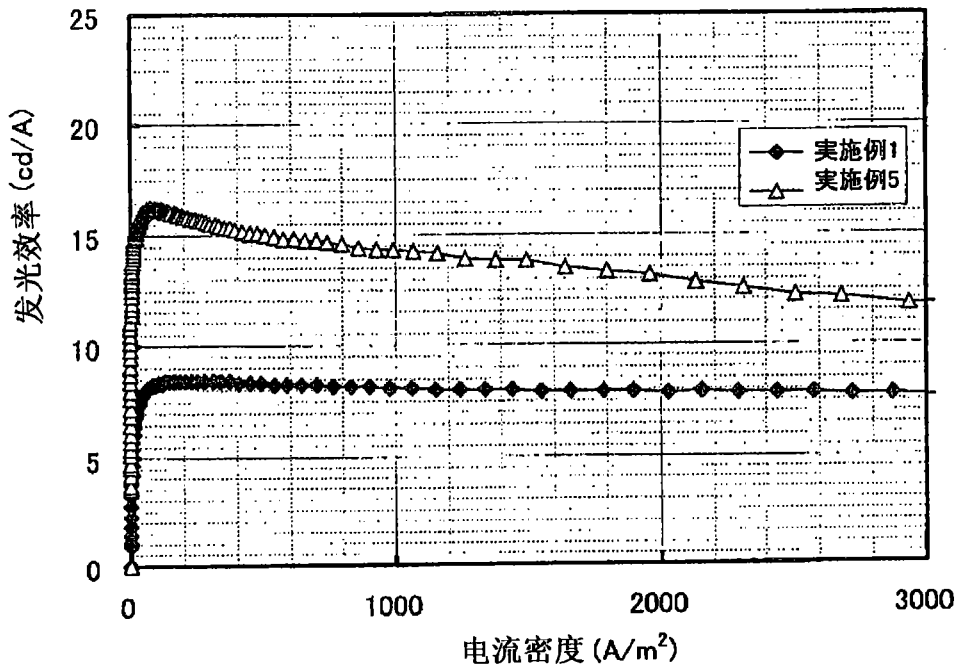


图 21

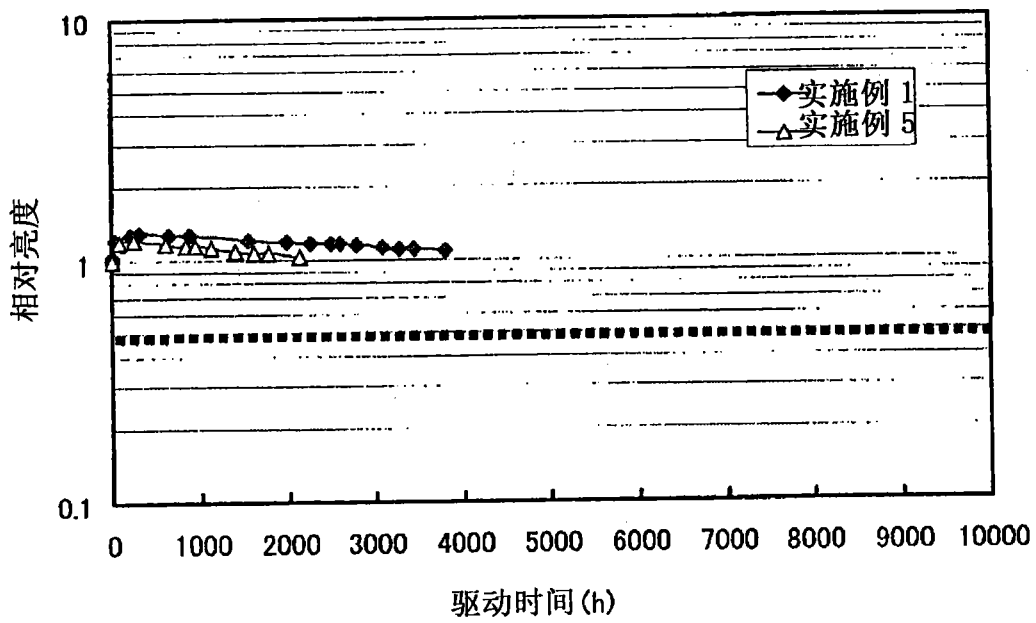


图 22

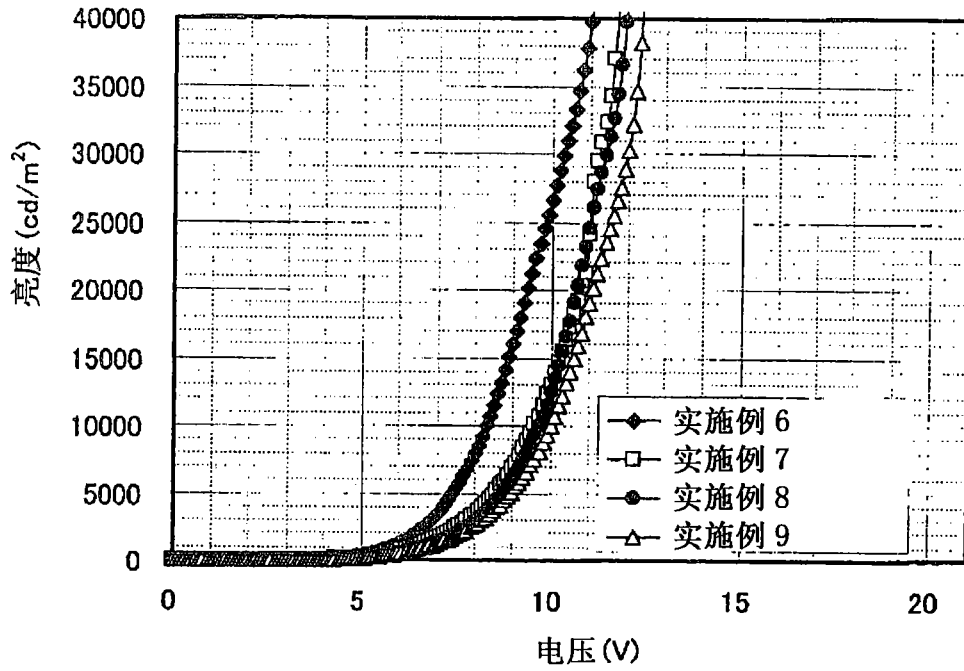


图 23

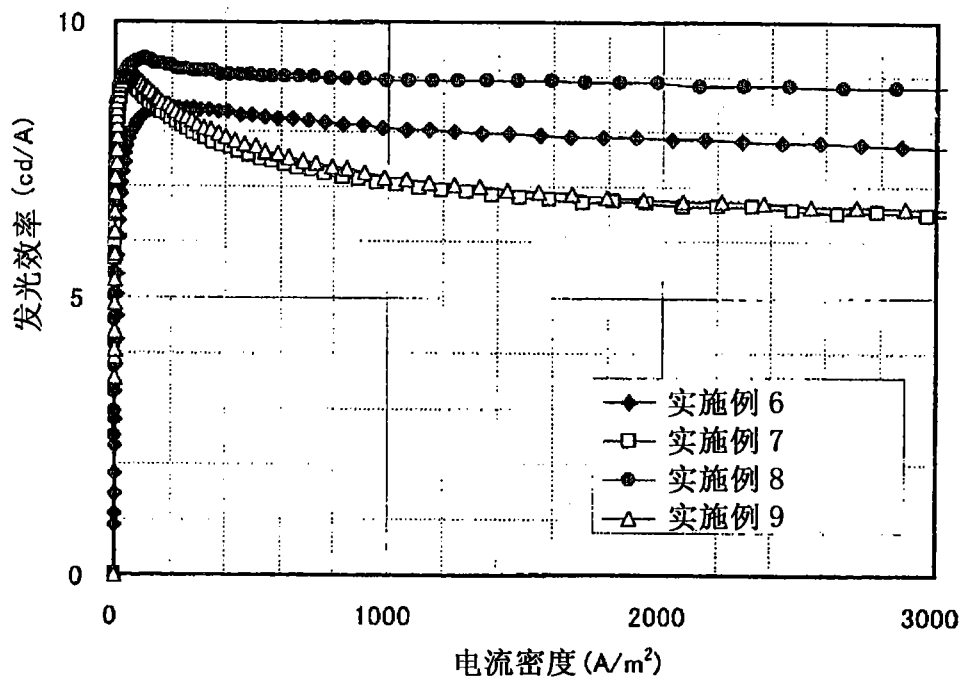


图 24



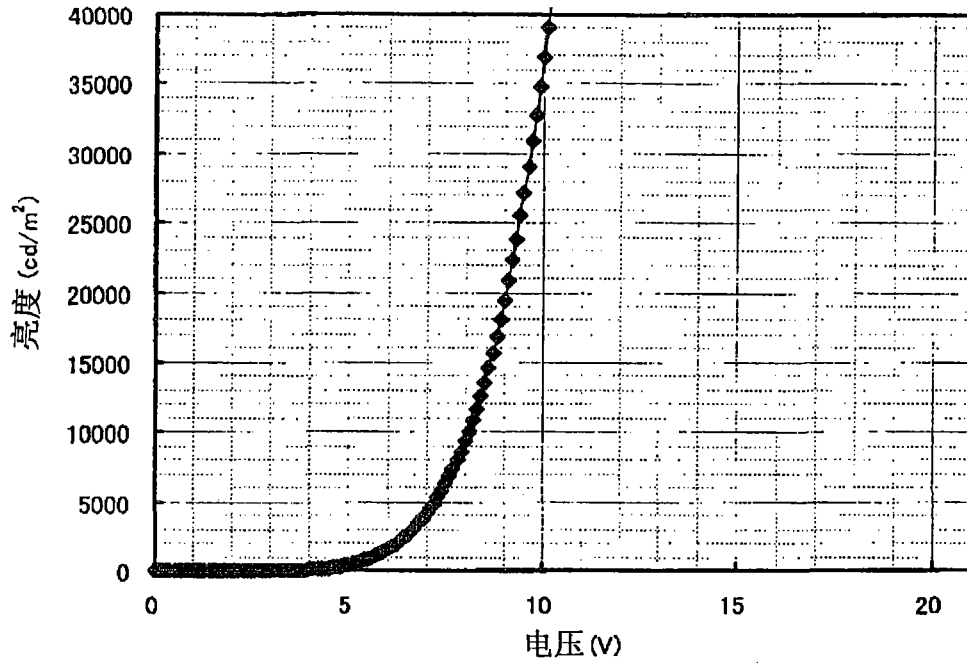


图 25

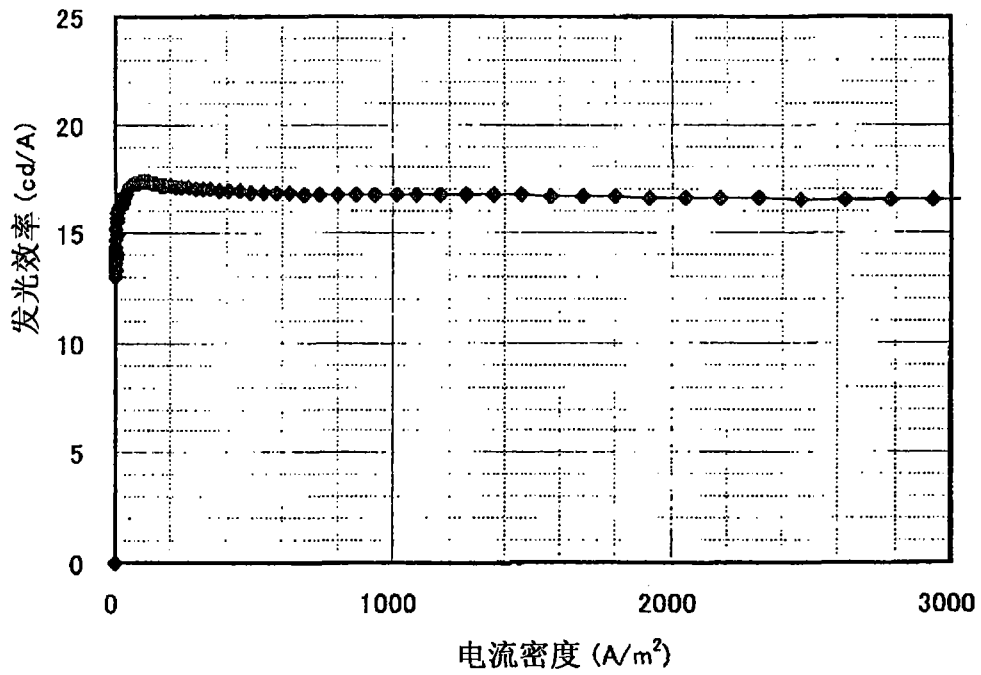


图 26

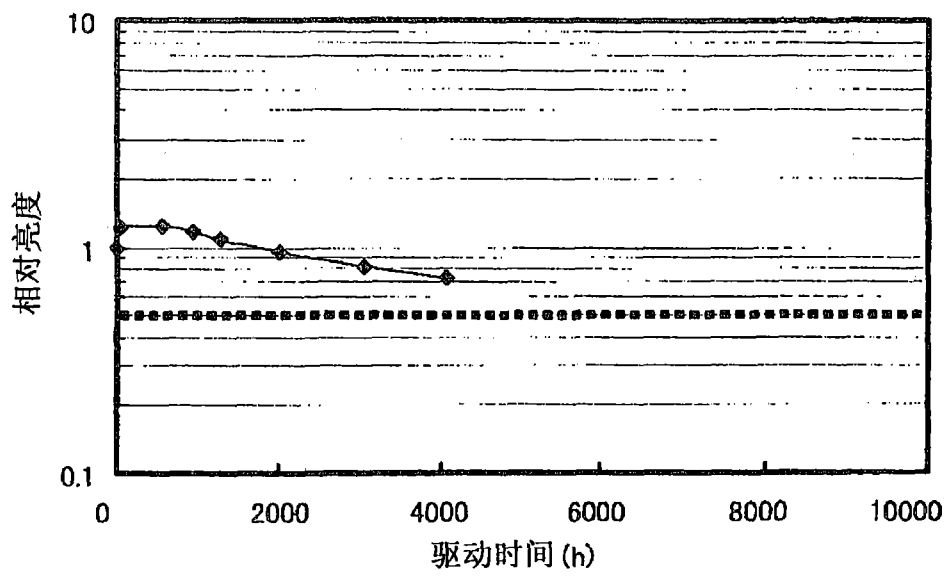


图 27