

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 486**

51 Int. Cl.:

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2004** **E 04024610 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017** **EP 1524706**

54 Título: **Procedimiento para producir un dispositivo electroluminiscente orgánico**

30 Prioridad:

17.10.2003 JP 2003358402

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.10.2017

73 Titular/es:

ROHM CO., LTD. (33.3%)
3-12-16, RINSEJI
YONEZAWA-SHI, YAMAGATA-KEN, JP;
KIDO, JUNJI (33.3%) y
mitsubishi heavy industries, LTD. (33.3%)

72 Inventor/es:

KIDO, JUNJI;
MATSUMOTO, TOSHIO ;
NAKADA, TAKESHI y
KAWAMURA, NORIFUMI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 636 486 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir un dispositivo electroluminiscente orgánico

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un método para producir un dispositivo electroluminiscente orgánico (en adelante, abreviado como un "dispositivo EL orgánico") que puede usarse como una fuente de luz plana o como un dispositivo de visualización.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Se ha prestado atención a un dispositivo electroluminiscente orgánico en el que una capa emisora de luz está constituida a partir de un compuesto orgánico, porque un dispositivo de este tipo puede asegurar una visualización de área grande a un bajo voltaje de accionamiento. Para aumentar altamente la eficiencia de los dispositivos EL orgánicos, Tang et al. de Eastman Kodak Company, como se describe en Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987) han conseguido con éxito un dispositivo EL que puede exhibir una alta luminancia y suficiente eficiencia durante el uso práctico, es decir, una luminancia de 1.000 cd/m² y una eficiencia cuántica externa del 1% a una tensión aplicada de no más de 10 voltios, cuando el dispositivo EL producido tiene una estructura en la que se laminan capas compuestas orgánicas que tienen diferentes propiedades de transporte portador para introducir de este modo orificios y electrones con un buen equilibrio desde una capa de electrodo de ánodo y una capa de electrodo catódico, respectivamente, y el espesor de las capas de compuestos orgánicos se controla para que no sea superior a 2.000 Å.

20 En el desarrollo de tales dispositivos EL de alto rendimiento, se ha reconocido ya que la tecnología para introducir electrones desde una capa de electrodo catódico y orificios desde una capa de electrodos de ánodo en una capa orgánica de los dispositivos EL sin generar una barrera de energía es importante. En Tang et al., descrito anteriormente, para reducir una barrera de energía que puede causar un problema cuando los electrones se introducen desde un electrodo metálico a un compuesto orgánico que se considera generalmente como un material eléctricamente aislante, el magnesio (Mg) que tiene una función de trabajo baja (3.6 eV: 1 eV = 1.60218 x 10⁻¹⁹ J). La función de trabajo a la que se hace referencia en este documento se basa en los datos descritos en CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64ª edición. Sin embargo, dado que el magnesio es susceptible de ser oxidado e inestable y también tiene mala adherencia a la superficie del material orgánico, Tang et al. han sugerido el uso de magnesio aleado con plata (Ag: función de trabajo de 4.6 eV), ya que la plata es relativamente estable, y por lo tanto tiene una alta función de trabajo y buena adhesión a la superficie del material orgánico. El magnesio y la plata se codepositan para formar una aleación. Debe hacerse referencia a las patentes de Kodak relativas a dispositivos EL orgánicos, porque la historia hasta que Tang et al. desarrolló el uso de la aleación de magnesio se describe en ella en detalle.

35 Haciendo referencia a las patentes Kodak, las patentes Kodak concedidas inicialmente, tales como las Patentes de los Estados Unidos Nos. 4,356,429 y 4,539,507, enseñan que el metal de baja función de trabajo útil en la formación de una capa de electrodos catódicos de los dispositivos EL orgánicos incluye Al, In, Ag, Sn, Pb, Mg, Mn y similares. A saber, la baja función de trabajo de metal no se define con referencia a sus valores de función de trabajo en estas patentes. Las patentes de Kodak recientemente publicadas tales como las Patentes de los Estados Unidos Nos. 40 4,885,211, 4,720,432 y 5,059,862 enseñan que el voltaje de accionamiento requerido puede reducirse con la reducción de la función de trabajo del metal usado en la capa de electrodo catódico. Además, se describe también que el metal de baja función de trabajo se define como un metal que tiene una función de trabajo de menos de 4.0 eV y cualquier metal que tenga una función de trabajo superior a 4.0 eV puede usarse como una mezcla con el metal de baja función de trabajo que tiene una función de trabajo de menos de 4.0 eV que es más bien químicamente inestable, para formar su aleación, dando así una estabilidad química a la capa de electrodo catódico aleado resultante.

50 El metal estabilizador se denomina segundo metal de función de trabajo más alto, y sus ejemplos candidatos incluyen Al, Ag, Sn y Pb que se describen como metal de baja función de trabajo en las patentes de Kodak iniciales citadas anteriormente. Las inconsistencias en las revelaciones entre las patentes iniciales y posteriores muestran que las patentes de Kodak han sido inventadas como resultado de repetidos ensayos y errores en la etapa inicial de desarrollo. Además, en las patentes de Kodak descritas anteriormente, se describe que los metales alcalinos que tienen la función de trabajo más baja, deben ser eliminados de los ejemplos candidatos del metal catódico, aun cuando pueden presentar una excelente función en principio, porque tienen una reactividad excesivamente alta para conseguir la conducción estable de los dispositivos EL.

55 Por otra parte, un grupo de investigadores de Toppan Printing Co. (véase 51ª reunión periódica, Society of Applied Physics, Preprint 28a-PB-4, p.1040) y un grupo de investigadores de Pioneer Co. (véase 54th reunión periódica, Society of Applied Physics, Preprint 29p-ZC-15, p.1127) han descubierto que si el litio (Li; función de trabajo: 2.9 eV),

- que es un metal alcalino y tiene una función de trabajo más baja que la de Mg, y se excluye de las reivindicaciones de las patentes de Kodak, y se utiliza y se alea con aluminio (Al: función de trabajo: 4,2 eV) para formar una capa de electrodo catódico de inyección de electrones estabilizada, puede obtenerse un voltaje de accionamiento inferior y una luminancia emisiva más alta en comparación con las del dispositivo EL que usa la aleación de Mg-Ag en los dispositivos EL. Además, como se indica en IEEE Trans. Electron Devices, 40, 1342 (1993), los inventores de la presente invención han encontrado que una capa de electrodo catódico de dos capas producida por depósito de litio (Li) solo a un espesor muy pequeño de aproximadamente 10 Å sobre una capa de compuesto orgánico, seguido por la laminación de plata (Ag) sobre la capa de Li depositada es eficaz para conseguir un bajo voltaje de accionamiento en dispositivos EL.
- Además, recientemente, los inventores de la presente invención han encontrado con éxito, como se describe en Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 2866, "SID97DIGEST, p.775", la Publicación de Patente Japonesa No Examinada (Kokai) No. 10-270171 y su contrapartida US Patente de los Estados Unidos No. 6,013,384, que en dispositivos EL, si un metal alcalino tal como litio, un metal alcalinotérreo tal como estroncio o un metal de tierras raras tal como samario son dopados en una capa orgánica adyacente a la capa de electrodo catódico en lugar de dopar la misma en el metal de la capa de electrodo catódico, se puede reducir un voltaje de accionamiento. Esto se considera porque una molécula orgánica en la capa orgánica adyacente al electrodo se cambia al correspondiente anión radical como función del dopado metálico, reduciendo así en gran medida un nivel de barrera a la inyección de electrones desde la capa de electrodo catódico. En este caso, incluso si se utiliza como metal de la capa de electrodo catódico un metal de función de trabajo superior que tiene una función de trabajo superior a 4.0 eV tal como aluminio, se hace posible reducir un voltaje de accionamiento en dispositivos EL. Además, se ha confirmado, como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada (Kokai) No. 2002-332567, que materiales de electrodo de función de trabajo más alto, tales como ITO, que se usan convencionalmente en la formación de la capa de electrodo de ánodo y se consideran como los más indeseables para la formación de la capa de electrodo catódico, se puede usar como material de cátodo para proporcionar un dispositivo emisor de luz accionable.
- Además, los inventores de la presente invención han propuesto dispositivos EL orgánicos en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada (Kokai) Nos. 11-233262 y 2000-182774. Estos dispositivos EL se caracterizan porque una capa orgánica en una porción adyacente a la capa de electrodo catódico está formada a partir de un compuesto complejo organometálico que contiene al menos un ion metálico de un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo y un ion de metal de tierras raras o se forma a partir de una capa mixta del compuesto complejo organometálico y un compuesto orgánico transportador de electrones y la capa de electrodo catódico se forma a partir del material de electrodo que incluye un metal térmicamente reducible capaz de reducir un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo y un ion de metal de tierras raras, contenido en el compuesto complejo organometálico en la capa mixta, al vacío, al metal correspondiente (véase The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, p.61; Jpn. J. Appl., phys., Vol. 38 (1999) L1348, Part 2, No. 11B, 15 de noviembre, Referencia 12, Jpn. J. Appl., Phys., Vol. 41 (2002) pp. L800).
- En la capa de inyección de electrones que tiene la estructura anterior, durante la deposición en fase de vapor de los metales reducibles térmicamente tales como aluminio y zirconio bajo vacío, los metales reducibles térmicamente pueden ser vaporizados en estado atomizado, es decir, en condiciones altamente reactivas, y se deposita sobre el compuesto complejo organometálico, reduciendo así los iones metálicos en el compuesto complejo al estado metálico correspondiente y liberando los metales reducidos en el mismo. Además, los metales reducidos y liberados pueden causar un dopaje in situ y una reducción del compuesto orgánico transportador de electrones existente cerca de los metales reducidos y liberados (la reducción causada en este documento significa la reducción definida por Lewis y por lo tanto la aceptación de electrones). Por consiguiente, como en el procedimiento de dopado de metal directo descrito anteriormente, el compuesto orgánico transportador de electrones puede cambiarse a aniones de radicales. A saber, de acuerdo con este método, el aluminio se selecciona, no por su nivel de la función de trabajo como en los métodos convencionales, sino por la capacidad de reducción térmica en condiciones de vacío. Además, se ha observado y descrito un fenómeno similar con respecto a los compuestos inorgánicos que contienen un ión metálico de baja función funcional tales como iones de metales alcalinos (véase Appl. Phys. Lett., Vol. 70, p.152 (1997) e IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 44, No. 8, p.1245 (1997)).
- Como puede apreciarse a partir de las descripciones históricas descritas anteriormente de las tecnologías de inyección de electrones, en el desarrollo de dispositivos EL orgánicos, se ha intentado continuamente mejorar los electrodos de inyección de electrones y mejorar el método de formación de una capa de inyección de electrones en una interfaz con la capa de electrodo catódico. Como resultado, la eficiencia de emisión de los dispositivos EL podría ser drásticamente mejorada y también se hizo posible conducir los dispositivos EL a baja tensión. Por consiguiente, en la actualidad, se ha reconocido que la inyección de electrones es una tecnología importante para mejorar las propiedades del dispositivo EL en la producción de los dispositivos EL orgánicos.
- Además, para la inyección de orificios en la capa orgánica, se utiliza ampliamente un óxido de indio-estaño (ITO) como material de electrodo de óxido transparente que tiene una función de trabajo relativamente mayor en la formación de una capa de electrodo de ánodo en los dispositivos EL orgánico. El ITO ha sido ya ampliamente utilizado en la producción de los dispositivos de visualización de cristal líquido, y bajo esta circunstancia, se puede decir que la idoneidad del electrodo transparente como ITO para dispositivos EL se considera como resultado de la suerte inesperada, porque el ITO es un material que es relativamente apropiado para la inyección de orificios en la

capa orgánica debido a su función de trabajo más alta y también, sin decirlo, la luz tiene que ser extraída en forma plana en los dispositivos EL. Además de eso, el ITO está ampliamente disponible ahora porque la industria de LCD utiliza ITO recubierto de sustrato de vidrio en su escala de producción en masa.

5 Además, Tang et al. de Eastman Kodak Company han mejorado adicionalmente la compatibilidad de la capa orgánica con una capa de electrodo de ánodo mediante la inserción de una capa de ftalocianina de cobre (en lo sucesivo, CuPc) que tiene un espesor de no más de 200 Å entre la capa de electrodo anódico y el compuesto orgánico transportador de orificios, permitiendo así el funcionamiento de los dispositivos EL a baja tensión y en un estado más estable (véase las Patentes Kodak, citadas anteriormente). Además, un grupo de investigadores de Pioneer Co., Ltd., han obtenido efectos similares usando compuestos de arilamina tipo estrella propuestos por Shirota et al., de la Universidad de Osaka (véase Appl. Phys. Lett., 64, 807 1994)). Tanto el CuPc como los compuestos de arilamina en estrella tienen la característica de tener un potencial de ionización (I_p) menor que el de ITO y su movilidad de orificios es relativamente grande, y por lo tanto pueden mejorar la estabilidad del dispositivo EL durante la conducción continua, como una función de compatibilidad interfacial mejorada, además de una propiedad accionada por baja tensión.

15 Además, un grupo de investigadores de Toyota CRDL, Inc., ha propuesto un dispositivo EL orgánico en el que un óxido metálico como óxido de vanadio (VO_x), óxido de rutenio (RuO_x) u óxido de molibdeno (MoO_x), que tienen una función de trabajo más grande que el ITO, se deposita en un espesor de 50 a 300 Å por pulverización sobre una capa de ITO para reducir de ese modo una barrera de energía generada durante la inyección de orificios de la capa de ITO (capa de electrodo de ánodo) a la capa orgánica 2824411). En este dispositivo EL, el voltaje de accionamiento puede reducirse considerablemente en comparación con el uso exclusivo de ITO.

20 De manera similar, el cesionario de la presente invención, tal como se describe en la Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. 10-49771 (Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. 11-251067 (correspondiente a la Patente de los Estados Unidos No. 6,423,429B2) y 2001-244079 (correspondiente a la Patente de los Estados Unidos No. 6,589,673 B1), ha tenido éxito con respecto a la inyección de orificios de la capa de electrodo de ánodo para mejorar la propiedad de inyección de orificios de un dispositivo EL si una clase de compuesto de ácido de Lewis y un compuesto orgánico de transporte de orificios son adecuadamente seleccionados y se mezclan en una proporción apropiada utilizando un método de codeposición para formar una capa de inyección de orificios (véase Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41 (2002) L358).

25 En este dispositivo EL, ya que un compuesto de ácido de Lewis capaz de actuar como un agente de oxidación para el compuesto orgánico está siendo dopado en una capa del compuesto orgánico adyacente a la capa de electrodo de ánodo, el compuesto orgánico se retiene como moléculas en el oxidado y como resultado, se puede reducir una barrera de energía durante la inyección de orificios, asegurando de este modo reducir aún más el voltaje de accionamiento de los dispositivos EL en comparación con los dispositivos EL de la técnica anterior. Además, si se selecciona una combinación adecuada del compuesto orgánico y del compuesto de ácido de Lewis en esta capa de dopado químico, se puede evitar un aumento del voltaje de accionamiento, incluso si se aumenta un espesor de esta capa a un orden de micrómetros a la capa de la técnica anterior constituida únicamente por compuestos orgánicos no dopados y, por lo tanto, una dependencia del voltaje de accionamiento sobre el espesor de capa de la capa química de dopado puede eliminarse en los dispositivos EL (véase Preprint de la 47ª reunión periódica de Japanese Society of Polymer, Vol.47, No.9, p.1940 (1998)). Además, como se describe en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada (Kokai) N° 2001-244079 (Solicitud de Patente Japonesa No. 2000-54176), la capa de dopado de ácido de Lewis anteriormente descrita puede usarse para ajustar una longitud de trayectoria óptica del EL para permitir de este modo que la capa actúe como una capa de control de un perfil de espectro de emisión que se puede utilizar para mejorar una pureza de color de la imagen de visualización.

30 Con respecto a las tecnologías de inyección de orificios descritas anteriormente, sus características y desventajas se resumirán de la siguiente manera. En primer lugar, la capa de inyección de orificios que tiene mezclado un compuesto de ácido de Lewis, sugerido por el cesionario de la presente invención, tiene características que no pudieron observarse en otras capas de inyección de orificios tales como la característica de que un voltaje de accionamiento de los dispositivos EL no es sustancialmente aumentada junto con el aumento del espesor de la capa de inyección de orificios debido a la baja resistividad de la capa de inyección de orificios y la capa se considera que es la capa de inyección de orificios más eficaz entre las capas de inyección de orificios disponibles. Por otra parte, generalmente, muchos de los compuestos de ácido de Lewis son químicamente inestables y por lo tanto sufren de una estabilidad de almacenamiento pobre. Además, los inventores de la presente invención han encontrado que los compuestos de ácido de Lewis pueden deteriorar ligeramente el rendimiento actual (o eficiencia cuántica) de los dispositivos EL. De manera similar, los inventores de la presente invención han encontrado que la capa de inyección de orificios no puede actuar como capa de amortiguación para reducir un daño del proceso durante la formación de las capas de electrodo. La capa de inyección de orificios utilizando un compuesto orgánico que tiene un potencial de ionización pequeño, sugerido por Tang et al. y Shirota et al., pueden mejorar la compatibilidad con la capa de electrodo de ánodo, sin embargo, debido al límite superior del espesor de capa aplicable, no se puede cambiar ilimitadamente un diseño de capa (incluyendo el espesor de capa) de los dispositivos EL.

35 40 45 50 55 60 De manera similar, la laminación de un óxido metálico que tiene una función de trabajo grande sobre la capa de electrodos de ánodo, sugerida por Toyota CRDL Inc., sufre de limitación en el espesor de capa aplicable debido a la

baja transmitancia de luz del óxido metálico y la limitación de que sustancialmente todos los compuestos ejemplificados sólo pueden depositarse con un método de pulverización.

5 Tal como se describe en JOURNAL OF PHYSICS D. APPLIED PHYSICS; IOP PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 29, No. 11, 14 Noviembre 1996 (1996-11-14) páginas 2750-2753, Tokito et al., desarrollaron un dispositivo electroluminiscente orgánico que comprende un ánodo transparente, un cátodo, una capa de inyección de orificios adyacente al ánodo que incluye un óxido de metal y un óxido orgánico compuesto depositado encima de la capa de inyección de orificios.

10 El documento EP-A-1 351 558 describe un denominado dispositivo electroluminiscente de tipo multifotón. Este dispositivo incluye al menos dos unidades emisoras de luz proporcionadas entre un electrodo catódico y un electrodo de ánodo. Cada una de las unidades emisoras de luz incluye al menos una capa emisiva de luz. Las unidades emisoras de luz están divididas entre sí por al menos una capa de generación de carga. La capa de generación de carga es una capa aislada eléctricamente que tiene una resistividad no inferior a $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$.

Además, se hace referencia a la solicitud postpublicada WO 2005/031798 A que describe también un dispositivo electroluminiscente orgánico que comprende una estructura de laminación.

15 En cualquier caso, hasta ahora, la capa de inyección de orificios de la presente invención no se ha sugerido aún, la cual se caracteriza por no tener dependencia del espesor de capa del voltaje de accionamiento debido a una baja resistividad de la capa de inyección de orificios, (eficiencia cuántica) y que tiene una propiedad o función como capa de disminución del daño en el proceso durante la formación de las capas de electrodo, además de la función como capa de inyección de orificios.

20 Resumen de la invención

La presente invención se concibe en vista de los problemas anteriormente descritos de los dispositivos EL orgánicos de la técnica anterior y se refiere a un método para producir un dispositivo EL orgánico como se describe en la reivindicación 1. El objeto de la presente invención es reducir un voltaje de accionamiento del dispositivo EL reduciendo una barrera de energía generada durante la inyección de orificios de una capa de electrodo de ánodo a una capa de compuesto orgánico en el dispositivo EL y, al mismo tiempo, utilizando la resistividad mucho más baja de la capa de inyección de orificios introducido en el dispositivo EL de acuerdo con la presente invención, a diferentes escalas que la de otras capas orgánicas disponibles, para controlar un espesor de capa de la capa de inyección de orificios sin ser sustancialmente restringido por su límite superior, disminuyendo en gran medida el riesgo del cortocircuito eléctrico entre la capa del electrodo del cátodo y la capa del electrodo del ánodo sin aumentar el voltaje de accionamiento.

Además, otro objeto de la presente invención es permitir que la capa de inyección de orificios, que es una capa mixta de un óxido metálico y un compuesto orgánico, actúe como una barrera para disminuir cualquier daño debido a partículas de alta energía originadas durante la formación de electrodos utilizando un método de pulverización.

Además, los inventores de la presente invención han sugerido un método para producir un dispositivo EL orgánico que tiene una estructura novedosa que es diferente de la estructura de dispositivos EL orgánicos de la técnica anterior. Este dispositivo EL se caracteriza porque dos o más unidades emisoras de luz, que corresponden a una parte de las capas intercaladas por la capa de electrodo catódico y la capa de electrodo de ánodo en los dispositivos de la técnica anterior, se comparten con "una capa denominada" y la capa de generación de carga puede actuar como una capa para generar orificios y electrones durante la aplicación del voltaje, dando como resultado una emisión de luz múltiple y simultánea en el dispositivo EL como se observa cuando dos o más dispositivos EL de la técnica anterior son conectados en serie.

En el dispositivo EL anterior, se esperaba que la capa de generación de carga pudiera actuar como una capa de inyección de electrones o una capa de inyección de orificios cuando está dispuesta adyacente a la capa de electrodo catódico o la capa de electrodo de ánodo porque la capa de generación de carga puede actuar como una capa de inyección de orificios a la unidad emisora de luz adyacente y dispuesta en un lado de la capa de electrodo catódico de la misma y también la capa de generación de carga puede actuar como una capa de inyección de electrones a la unidad emisora de luz adyacente y dispuestos en un lado de la capa de electrodo de ánodo del mismo. En consecuencia, la presente invención utiliza esta estructura de la capa de generación de carga en una capa adyacente a la capa de electrodo de ánodo, permitiendo de este modo la conducción a baja tensión y la conducción estable de los dispositivos EL.

Además, la presente invención proporciona también un dispositivo EL orgánico sin considerar la función de trabajo de los electrodos (la capa de electrodo de ánodo para la presente invención), aunque se consideró que tal función de trabajo era un factor importante para controlar un voltaje de accionamiento y una eficacia de emisión de luz en dispositivos EL de la técnica anterior. En otras palabras, la presente invención puede ensanchar un intervalo de la selectividad del material de electrodo en la formación de la capa de electrodo de ánodo en los dispositivos EL. Por consiguiente, en los dispositivos EL de la presente invención, cualquier material de electrodo se puede usar en la formación de la capa de electrodo de ánodo siempre que tengan conductividad eléctrica. Generalmente, es bien conocido por los expertos en la técnica que si el electrodo está formado a partir de un metal que tiene una función de

trabajo inferior a la de ITO (aproximadamente 5.0 eV), tal como aluminio que tiene una función de trabajo de aproximadamente 4.2 eV, se puede aumentar el voltaje de accionamiento en el dispositivo EL, y también se puede deteriorar la estabilidad de conducción de los dispositivos EL.

5 Por otra parte, cuando la capa mixta descrita anteriormente se usa como una capa de inyección de orificios adyacente a la capa de electrodo de ánodo en el dispositivo EL de la presente invención, se pueden introducir orificios en una estructura orgánica que incluye una capa emisora de luz, en ausencia de una barrera de energía e independientemente de los tipos de material de electrodo utilizados, durante la aplicación del voltaje, porque las arilaminas y otras moléculas orgánicas ya están en un estado catiónico radical en la capa mixta.

10 La presente invención también se concibe en vista de estas circunstancias y, por lo tanto, la presente invención dispone, adyacente a la capa de electrodo de ánodo, una capa de inyección de orificios que tiene una nueva estructura capaz de disminuir una barrera de energía generada durante la inyección de orificios de la capa de electrodo de ánodo, logrando así un dispositivo EL orgánico que tiene una capacidad de conducción de bajo voltaje y una estabilidad de conducción.

Breve descripción de los dibujos

15 La figura 1 es una vista esquemática de la capa de inyección de orificios que ilustra una formación del complejo de transferencia de carga y una transferencia de orificios durante la aplicación del voltaje en el mismo;

La Figura 2 es un espectro de absorción obtenido con el uso exclusivo del compuesto de arilamina, 2-TNATA, α -NPD, espiro-TAD o espiro-NPB, o el óxido metálico, V_2O_5 (pentóxido de vanadio) y la capa mixta de cada compuesto de arilamina y pentóxido de vanadio;

20 La Figura 3 es un espectro de absorción obtenido con la capa mixta de α -NPD y Re_2O_7 (heptóxido de dironio);

La figura 4 es una vista esquemática que muestra la estructura de laminación del dispositivo EL orgánico de acuerdo con un ejemplo de referencia;

La Figura 5 es una vista esquemática que muestra la estructura de laminación del dispositivo EL orgánico de acuerdo con el Ejemplo 1;

25 La Figura 6 es una vista esquemática que muestra la estructura de laminación del dispositivo EL orgánico de acuerdo con el Ejemplo 2;

La figura 7 es un gráfico que muestra una curva característica de una densidad de corriente (mA/cm^2) a un voltaje de accionamiento (V) con respecto a los dispositivos EL orgánicos de acuerdo con el ejemplo de referencia y los ejemplos 1 y 2;

30 La figura 8 es un gráfico que muestra una curva característica de una luminancia (cd/m^2) a un voltaje de accionamiento (V) con respecto a los dispositivos EL orgánicos según el ejemplo de referencia y los ejemplos 1 y 2;

La figura 9 es un gráfico que muestra una curva característica de una eficiencia de corriente (cd/A) a una densidad de corriente (mA/cm^2) con respecto a los dispositivos EL orgánicos según el ejemplo de referencia y los ejemplos 1 y 2;

35 La figura 10 es un gráfico que muestra una curva característica de una eficiencia de potencia (lm/W) a una luminancia (cd/m^2) con respecto a los dispositivos EL orgánicos de acuerdo con el ejemplo de referencia y los ejemplos 1 y 2;

La figura 11 es un gráfico que muestra un espectro de emisión de luz con respecto a los dispositivos EL orgánicos según el ejemplo de referencia y los ejemplos 1 y 2;

40 La Figura 12 es una vista esquemática que muestra la estructura de laminación del dispositivo EL orgánico de acuerdo con el Ejemplo 3;

La figura 13 es un gráfico que muestra una curva característica de una densidad de corriente (mA/cm^2) a un voltaje de accionamiento (V) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 3;

45 La figura 14 es un gráfico que muestra una curva característica de una luminancia (cd/m^2) a un voltaje de accionamiento (V) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 3;

La figura 15 es un gráfico que muestra una curva característica de una eficiencia de corriente (cd/A) a una densidad de corriente (mA/cm^2) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 3;

La figura 16 es un gráfico que muestra una curva característica de una eficiencia de potencia (lm/W) a una luminancia (cd/m^2) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 3;

50 La Figura 17 es un gráfico que muestra un espectro de emisión de luz con respecto al dispositivo EL orgánico según

el Ejemplo 3;

La Figura 18 es una vista esquemática que muestra la estructura de laminación del dispositivo EL orgánico de acuerdo con el Ejemplo 4;

5 La figura 19 es un gráfico que muestra una curva característica de una densidad de corriente (mA/cm^2) a un voltaje de accionamiento (V) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 4;

La figura 20 es un gráfico que muestra una curva característica de una luminancia (cd/m^2) a un voltaje de accionamiento (V) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 4;

La figura 21 es un gráfico que muestra una curva característica de una eficiencia de corriente (cd/A) a una densidad de corriente (mA/cm^2) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 4;

10 La figura 22 es un gráfico que muestra una curva característica de una eficiencia de potencia (lm/W) a una luminancia (cd/m^2) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 4;

La Figura 23 es un gráfico que muestra un espectro de emisión de luz con respecto al dispositivo EL orgánico según el Ejemplo 4;

15 La figura 24 es una vista esquemática que muestra la estructura de laminación del dispositivo EL orgánico según el ejemplo 5;

La figura 25 es un gráfico que muestra una curva característica de una densidad de corriente (mA/cm^2) a un voltaje de accionamiento (V) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 5;

La figura 26 es un gráfico que muestra una curva característica de una luminancia (cd/m^2) a un voltaje de accionamiento (V) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 5;

20 La figura 27 es un gráfico que muestra una curva característica de una eficiencia de corriente (cd/A) a una densidad de corriente (mA/cm^2) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 5;

La figura 28 es un gráfico que muestra una curva característica de una eficiencia de potencia (lm/W) a una luminancia (cd/m^2) con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 5;

25 La figura 29 es un gráfico que muestra un espectro de emisión de luz con respecto al dispositivo EL orgánico según el ejemplo 5;

La Figura 30 es una vista en planta que muestra un dispositivo que tiene una estructura intercalada utilizada en la evaluación de la resistividad;

La figura 31 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea A-A del dispositivo EL de la figura 30;

30 La Figura 32 es una vista en planta que muestra un dispositivo que tiene una estructura de disposición coplanar utilizada en la evaluación de la resistividad;

La figura 33 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea B-B del dispositivo EL de la figura 32;

La figura 34 es un gráfico que muestra una curva característica de una densidad de corriente (A/cm^2) a un campo eléctrico (V/cm) con respecto al dispositivo EL orgánico de acuerdo con el Ejemplo de Referencia; y

35 La Figura 35 es un gráfico que muestra la relación entre una proporción de mezcla (fracción molar) de V_2O_5 y $\alpha\text{-NPD}$ en la capa de codeposición y una resistividad (Ωm).

Descripción de las realizaciones preferidas

40 La figura 1 es una vista esquemática que muestra la estructura del dispositivo EL orgánico de acuerdo con una realización de la presente invención. El dispositivo EL ilustrado se caracteriza porque una capa 3 de inyección de orificios intercalada entre una capa 1 de electrodo anódico (ánodo) y una estructura 2 orgánica que incluye una capa emisora de luz tiene una capa mixta de un óxido metálico y un compuesto orgánico, y estos dos compuestos reaccionan entre sí para hacer una reacción de oxidación-reducción, formando de este modo un complejo de transferencia de carga que tiene cationes radicales y aniones radicales. A saber, la capa mixta puede actuar como una capa de inyección de orificios, porque los cationes radicales (orificios) en la capa mixta se mueven en la dirección de una capa de electrodo catódico (cátodo) del dispositivo EL tras la aplicación de tensión al dispositivo EL.

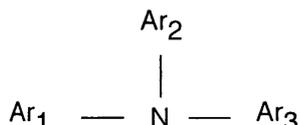
45 A saber, en el dispositivo EL orgánico de acuerdo con la realización descrita, la capa 3 de inyección de orificios incluye:

(a) un compuesto orgánico que tiene un potencial de ionización de menos de 5.7 eV y que también muestra una propiedad transportadora de orificios, es decir, propiedad donadora de electrones; y

(b) se produce un óxido metálico capaz de reaccionar con el compuesto orgánico (a) para hacer una reacción de oxidación-reducción y, por tanto, se produce un complejo de transferencia de carga sobre la reacción de oxidación-reducción entre el compuesto orgánico (a) y el óxido metálico (b).

5 En general, es deseable que el compuesto orgánico donante de electrones (a) tenga un potencial de ionización inferior a 5.7 eV, debido a que un potencial de ionización tan pequeño permite que el compuesto orgánico se cambie fácilmente al estado catiónico radical. Cuando el potencial de ionización del compuesto orgánico es de 5.7 eV o más, se hace difícil producir una reacción de oxidación-reducción entre el compuesto (a) y el óxido metálico (b) y formar un complejo de transferencia de carga de la presente invención.

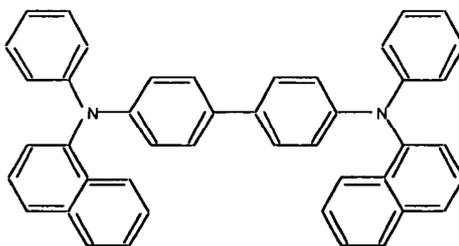
10 Más específicamente, el compuesto orgánico (a) es un compuesto de arilamina, y el compuesto de arilamina es preferiblemente el compuesto de arilamina representado por la siguiente fórmula general (I):



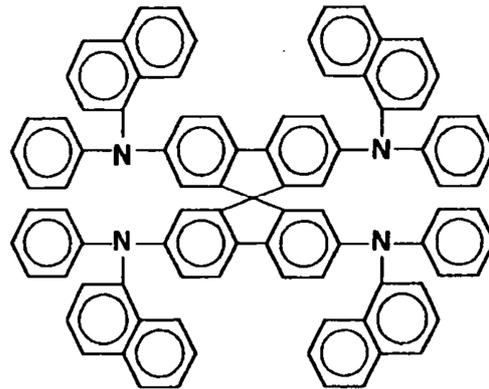
en la que Ar₁, Ar₂ y Ar₃ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado aromático que puede estar sustituido con cualquier grupo sustituyente.

15 Ejemplos del compuesto de arilamina descrito anteriormente incluyen, pero no se limitan a, los compuestos de arilamina descritos, por ejemplo, en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada (Kokai) Nos. 6-25659, 6-203963, 6-215874, 7-145116, 7 224012, 7-157473, 8-48656, 7-126226, 7-188130, 8-40995, 8-40996, 8-40997, 7-126225, 7-101911 y 7-97355.

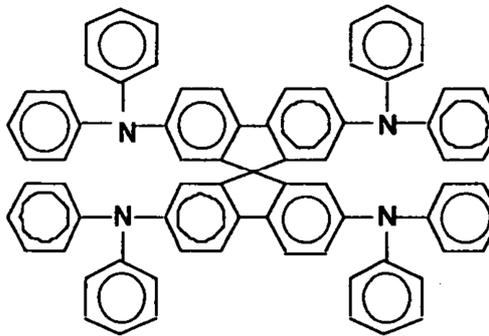
20 Ejemplos típicos de compuestos de arilamina adecuados incluyen N,N,N',N'-tetrafenil-4,4'-diaminofenilo, N,N'-difenil-N,N'-di(3-metilfenil)-4,4'-diaminobifenilo, 2,2-bis(4-di-p-tolilaminofenil)propano, N,N,N',N'-tetra-p-tolil-4,4'-diaminobifenilo, bis(4-di-ptolilaminofenil)fenilmetano, N,N'-difenil-N,N'-di(4-metoxifenil)-4,4'-diaminobifenilo, N,N,N',N'-tetrafenil-4,4'-diaminodifeniléter, 4,4'-bis(difenilamino)quadrifenilo, 4-N,N-difenilamino-(2-difenilvinil)benceno, 3-metoxi-4'-N,N-difenilaminostilbenzeno, N-fenilcarbazol, 1,1-bis(4-dip-triaminofenilo)ciclohexano, 1,1-bis(4-di-p-triaminofenil)-4-fenilciclohexano, bis(4-dimetilamino-2-metilfenil)fenilmetano, N,N,N-tri(p-tolil)amina, 4-(diptolilamino)-4'-[4-(di-p-tolilamino)estiril]estilbeno, N,N,N',N'-tetrafenil-4,4'-diaminobifenil, N-fenilcarbazol, 4,4'-bis[N-(1-naftil)-N-fenilamino]bifenilo, 4,4''-bis[N-(1-naftil)-N-fenilamino] p-terfenilo, 4,4'-bis[N-(2-naftil)-N-fenilamino]bifenilo, 4,4'-bis[N-(3-acenaftenil)-N-fenilamino]bifenilo, 1,5-bis[N-(1-naftil)-N-fenilamino]naftaleno, 4,4'-bis[N-(9-antril)-N-fenilamino]bifenilo, 4,4''-bis[N-(1-antril)-N-fenilamino] p-terfenilo, 4,4'-bis[N-(2-fenantril)-N-fenilamino]bifenilo, 4,4'-bis[N-(8-fluorantenil)-N-fenilamino]bifenilo, 4,4'-bis[N-(2-pirenil)fenilamino]bifenilo, 4,4'-bis[N-(2-perilenil)-N-fenilamino]bifenilo, 4,4'-bis[N-(1-coronenil)-N-fenilamino]bifenilo, 2,6-bis(di-p-tolilamino)naftaleno, 2,6-bis[di-(1-naftil)amino]naftaleno, 2,6-bis[N-(1-naftil)-N-(2-naftil)amino]naftaleno, 4,4''-bis[N,N-di(2-naftil)amino]terfenilo, 4,4'-bis {N-fenil-N-[4-(1-naftil)fenil]amino}bifenilo, 4,4'-bis[N-fenil-N-(2-pirenil)amino]bifenilo, 2,6-bis[N,N-di(2-naftil)amino]fluorano, 4,4''-bis(N,N-di-p-tolilamino)terfenilo, bis(N-1-naftil)(N-2-naftil)amina, 4,4'-bis[N-(2-naftil)-N-fenilamino]bifenilo (α-NPD) representado por la siguiente fórmula (II):



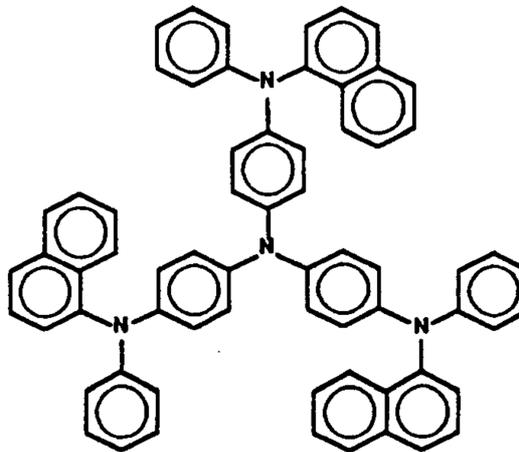
35 , espiro-NPD representada por la siguiente fórmula (III):



, espiro-TAD representado por la siguiente fórmula (IV):



, 2-TNATA representado por la siguiente fórmula (V):



5

y otros. Además, pueden utilizarse adecuadamente todos los compuestos de arilamina bien conocidos usados en la producción de los dispositivos EL orgánicos convencionales.

Además, desde el punto de vista de la estabilidad térmica de los dispositivos EL, es deseable que el compuesto de arilamina utilizado en la presente invención sea un compuesto de arilamina que tenga una temperatura de transición vítrea no inferior a 90°C.

Obsérvese que los compuestos de arilamina descritos anteriormente con referencia a las fórmulas (II) a (V) son ejemplos adecuados del compuesto de arilamina que tiene una temperatura de transición vítrea no inferior a 90°C.

Además, se puede usar un compuesto de porfirina que incluye un derivado de ftalocianina como compuesto orgánico que se puede mezclar con el óxido metálico de la presente invención.

Además, en el dispositivo EL orgánico de acuerdo con la realización descrita, el ejemplo más adecuado de la capa de inyección de orificios a disponer adyacente a la capa de electrodo de ánodo incluye una capa mixta formada a partir de un compuesto de arilamina (a) y (b) un óxido metálico capaz de formar un complejo de transferencia de

carga tras una reacción de oxidación-reducción de este óxido metálico con el compuesto de arilamina (a).

Además, en la realización anteriormente descrita de la presente invención, si dos tipos de los compuestos utilizados en la construcción de la capa de inyección de orificios forman un complejo de transferencia de carga sobre una reacción de oxidación-reducción entre estos compuestos se pueden confirmar comparando el espectro de absorción de cada compuesto y su mezcla. El espectro de absorción de los compuestos puede medirse utilizando un dispositivo analítico espectroscópico (un análisis del espectro de absorción). Con referencia a la figura 2, se representan dos tipos de compuestos (compuesto de arilamina y óxido metálico, descritos anteriormente) con respecto a sus espectros de absorción, y se aprecia a partir del gráfico trazado que el compuesto de arilamina y el óxido metálico, exhiben un pico del espectro de absorción en una región IR cercana de aproximadamente 800 a 2.000 nm, pero la capa mixta de estos compuestos puede exhibir un pico notable del espectro de absorción en una región cercana al IR de aproximadamente 800 a 2.000 nm. Estos resultados demuestran que se produce un complejo de transferencia de carga en la capa mixta sobre la reacción de oxidación-reducción, acompañada de transferencia de electrones, entre estos dos tipos de compuestos.

Con respecto a los espectros de absorción de las capas mixtas trazadas en las figuras 2 y 3, se observó que el espectro de absorción de cada una de las capas mixtas no es un producto de la simple acumulación del espectro de cada uno de los compuestos que constituyen la capa mixta, y los espectros de absorción de cada mezcla presentan un tercer y/o nuevo pico en una región IR cercana de aproximadamente 800 a 2.000 nm. Los inventores de la presente invención han estudiado y descubierto que la reacción de oxidación-reducción generada en la capa mixta puede facilitar una inyección de carga desde el electrodo en los dispositivos EL a la aplicación de voltaje y como resultado se puede bajar un voltaje de accionamiento de los dispositivos EL.

En el dispositivo EL orgánico de acuerdo con la realización descrita de la presente invención, las capas que constituyen el dispositivo EL se laminan de acuerdo con la secuencia de formación de capas que es similar a la de los dispositivos EL orgánicos convencionales. A saber, sobre un sustrato de vidrio, se laminan en este orden una capa de electrodo de ánodo, una capa de inyección de orificios, una estructura orgánica que incluye una capa de emisión de luz y una capa de electrodo catódico. La capa de electrodo catódico puede formarse a partir del metal o ITO usando un método de formación de capas tal como deposición de vapor de calentamiento resistivo o pulverización. En tal caso, como se describe en el Ejemplo 3 siguiente, se deposita aluminio sobre el sustrato para formar una capa de electrodo de ánodo, seguido de la formación de la capa mixta de la presente invención como una capa de inyección de orificios y finalmente se deposita ITO para formar un electrodo catódico transparente, logrando así un dispositivo EL orgánico que tiene una estructura de emisión superior en la que se extrae luz de un lado de superficie en capas (lado ITO) del dispositivo EL. Generalmente, se ha reconocido que el aluminio (Al) no es adecuado para la formación del electrodo de inyección de orificios debido a su bajo valor de función de trabajo. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, si se utiliza la capa mixta propuesta como capa de inyección de orificios, resulta inesperadamente posible eliminar la limitación anterior relativa al uso de metales de baja función de trabajo como Al.

A la inversa, de acuerdo con otra realización de la presente invención, las capas que constituyen el dispositivo EL orgánico pueden laminarse de acuerdo con la secuencia de formación de capas que es inversa a la de los dispositivos EL orgánicos convencionales. A saber, en un sustrato, se laminan en este orden una capa de electrodo catódico, una estructura orgánica que incluye una capa de emisión de luz, una capa de inyección de orificios y una capa de electrodo de ánodo. La capa de electrodo de ánodo puede formarse a partir del metal o ITO usando un método de formación de capas tal como deposición de vapor de calentamiento resistivo o pulverización, después de la formación de la capa de inyección de orificios. En este caso, se espera que la capa de inyección de orificios (capa mixta) de la presente invención pueda actuar como capa de disminución de daños durante la formación de la capa de electrodo de ánodo, particularmente cuando la capa de electrodo de ánodo se forma como una capa de ITO transparente usando un proceso de pulverización. De hecho, la función eficaz como la capa de disminución de daño de la capa de inyección de orificios se evidencia en el Ejemplo 5, descrito a continuación.

Además, en la memoria descriptiva adjunta a la Solicitud de Patente Japonesa No. 2001-142672, los inventores de la presente invención han descrito que una capa de ITO transparente y eléctricamente conductora que actúa como una capa de electrodo catódico puede formarse sobre la capa de inyección de electrones dopada en metal utilizando un método de pulverización que se introduce para reducir un daño de la capa orgánica.

Ejemplos

La presente invención se describirá adicionalmente con referencia a los ejemplos operativos de la misma. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la presente invención no se limita a estos ejemplos de trabajo. En los siguientes ejemplos, se llevó a cabo la formación de capas del compuesto orgánico, el óxido metálico, el metal y el electrodo ITO transparente usando el aparato de deposición en fase vapor de Anelva Co. y el aparato de pulverización de FTS Corp. La velocidad de deposición del material de deposición en fase de vapor y en el espesor de las capas depositadas se llevó a cabo utilizando un monitor de espesor con un oscilador de cuarzo, unido al aparato de deposición en fase vapor, "CRTM-8000" de ULVAC. Además, para determinar un espesor de capa real después de la formación de la capa, se utilizó un medidor de paso de aguja, "P10" de Tencor Co. Además, se evaluaron las características del dispositivo EL orgánico con el medidor de fuente "2400" de KEITHLEY y el medidor

de luminancia "BM-8" de TOPCON. Un voltaje de CC se aplicó escalonadamente a una velocidad creciente de 0.2 voltios por 2 segundos al dispositivo EL para determinar la luminancia y la corriente eléctrica después de un lapso de un segundo desde la finalización de cada aumento del voltaje. Además, se determinó el espectro del dispositivo EL utilizando el analizador multicanal óptico "PMA-11" de HAMAMATSU PHOTONICS, accionado a una corriente eléctrica constante.

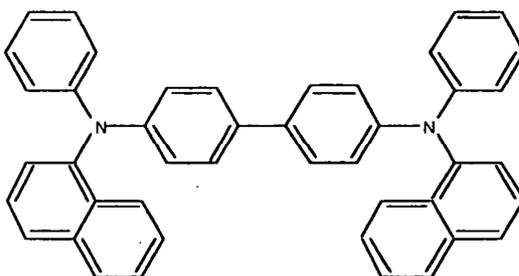
5

Ejemplo de referencia

En este ejemplo de referencia, se produjo el dispositivo EL orgánico de la técnica anterior que tenía la estructura de laminación de la Figura 4.

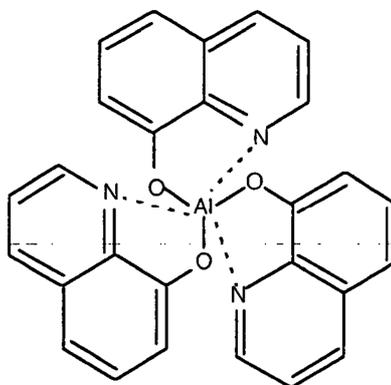
10

Un sustrato 11 de vidrio tiene recubierto un ITO (óxido de indio-estaño, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.) que tiene una resistencia de la lámina de aproximadamente $10 \Omega/h$ como una capa de electrodo 12 de ánodo transparente. Alfa (α)-NPD que tiene una propiedad transportadora de orificios (propiedad donadora de electrones), representado por la siguiente fórmula (II):



15

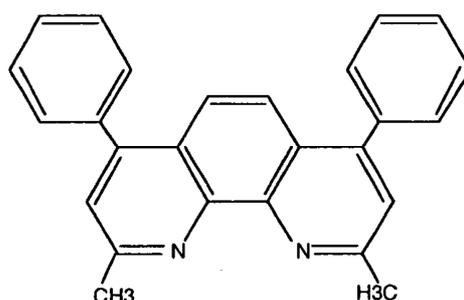
se deposita sobre el sustrato 11 de vidrio recubierto con ITO bajo vacío de aproximadamente 10^{-6} Torr y con una velocidad de deposición de aproximadamente 2 \AA/s para formar una capa 13 de transporte de orificios que tiene un espesor de aproximadamente 600 \AA . A continuación, se deposita un complejo de aluminio de tris(8-quinolinolato) (en lo sucesivo, denominado "Alq") representado por la siguiente fórmula (VI):



20

se deposita sobre la capa 13 de transporte de orificios bajo las mismas condiciones de deposición en vacío al vapor que las aplicadas a la formación de la capa 13 de transporte de orificios para formar una capa 14 emisora de luz que tiene un espesor de aproximadamente 400 \AA .

A continuación, se codeposita la batocuproina (en lo sucesivo, denominada "BCP") representada por la siguiente fórmula (VII):



25

y metal alcalino, cesio (Cs) en una relación molar de BCP: Cs de aproximadamente 4:1 para formar una capa 15 de

inyección de electrones (capa de dopado de metal/capa de transporte de electrones de baja resistencia) que tiene un espesor de aproximadamente 300 Å sobre la capa 14 de emisión de luz. Nótese que los inventores de la presente invención han descrito la formación de dicho electrón en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada (Kokai) No. 10-270171. La capa 15 de inyección de electrones resultante constituye una estructura orgánica que incluye una capa emisora de luz, en combinación con la capa 13 de transporte de orificios y la capa 14 de emisión de luz.

Después de la formación de la capa 15 de inyección de electrones, se deposita aluminio (Al) a una velocidad de deposición de aproximadamente 10 Å/s para formar una capa 16 de electrodo catódico (cátodo/electrodo catódico) que tiene un espesor de aproximadamente 1.000 Å. De esta forma se obtiene el dispositivo EL orgánico que tiene un área cuadrada de emisión de luz de 0.2 cm (longitud) por 0.2 cm (anchura).

En el dispositivo EL orgánico de este ejemplo de referencia, se aplicó una tensión DC continua entre la capa 12 de electrodo de ánodo transparente (ITO) y la capa 16 de electrodo catódico (Al) y se midió la luminancia de la luz verde emitida desde la capa 14 emisora de luz (Alq). Los resultados se trazaron con símbolos de círculo blanco en las figuras 7 a 10, en los que la figura 7 representa un gráfico de la curva característica de densidad de corriente (mA/cm^2) – voltaje (V) del dispositivo EL, la figura 8 representa un gráfico de curva de intensidad (cd/m^2) - voltaje (V) del dispositivo EL, la figura 9 representa un gráfico de la curva característica de corriente (cd/A) - densidad de corriente (mA/cm^2) del dispositivo EL y la figura 10 representa un gráfico de curva característica de eficiencia de potencia (lm/W) - y curva característica de luminancia (cd/m^2) del dispositivo EL. Obsérvese que las figuras 7 a 10 contienen cada una de ellas los resultados obtenidos en los siguientes ejemplos (Ejemplos 1 y 2) además de los resultados de este ejemplo de referencia. Además, el espectro de emisión de luz del dispositivo EL producido en este ejemplo de referencia se trazó con una línea gruesa en la figura 11.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se fabrica el dispositivo EL orgánico que tiene la estructura de laminación de la figura 5.

Un sustrato 21 de vidrio está recubierto con una ITO (óxido de indio-estaño; Nippon Sheet Glass Co., Ltd.) que tiene una resistencia de hoja de aproximadamente 10 Ω/h como capa 22 de electrodo de ánodo transparente (capa de electrodo de ánodo). Un óxido metálico, V_2O_5 , y un compuesto orgánico que tiene una propiedad de transporte de orificios, α -NPD, se codepositan en una relación molar de V_2O_5 : α -NPD de aproximadamente 4:1 sobre el sustrato 21 de vidrio recubierto con ITO para formar una capa 27 mixta que tiene un espesor de aproximadamente 100Å que actúa como una capa de inyección de orificios.

A continuación, una capa 23 de transporte de orificios (α -NPD), una capa 24 emisora de luz (Alq), una capa 25 de inyección de electrones (capa de dopado de metal, una capa de transporte de electrones de baja resistencia) y una capa 26 de electrodo catódico (cátodo) son secuencialmente laminadas como en la producción del dispositivo EL del Ejemplo de Referencia descrito anteriormente. Obsérvese que está constituida una estructura 28 orgánica que incluye una capa emisiva de luz a partir de la capa 23 de transporte de orificios, de la capa 24 emisora de luz y de la capa 25 de inyección de electrones.

En el dispositivo EL orgánico de este ejemplo, se aplicó una tensión DC entre la capa 22 de electrodo de ánodo transparente (ITO) y la capa de electrodo catódico (Al) 26, y se midió la luminancia de la luz verde emitida desde la capa 24 emisora de luz (Alq). Los resultados se representaron gráficamente con símbolos cuadrados blancos (h) en las figuras 7 a 10. Además, el espectro de emisión de luz del dispositivo EL producido en este ejemplo se representó gráficamente con una línea punteada en la figura 11.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se fabrica el dispositivo EL orgánico que tiene la estructura de laminación de la figura 6.

Un sustrato 31 de vidrio está recubierto con una ITO (óxido de indio-estaño, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.) que tiene una resistencia de lámina de aproximadamente 10 Ω/h como una capa 32 de electrodo de ánodo transparente. Un óxido de metal, V_2O_5 y un compuesto orgánico que tiene una propiedad de transporte de orificios, α -NDP, se codepositan en una relación molar de aproximadamente 4:1 sobre el sustrato 31 de vidrio revestido con ITO para formar una capa 37 mixta que tiene un espesor de aproximadamente 1.000 Å que actúa como una capa de inyección de orificios de la presente invención.

A continuación, se laminan secuencialmente una capa de transporte de orificios (α -NPD) 33, una capa 34 emisora de luz (Alq), una capa 35 de inyección de electrones (capa de dopado de metal) y una capa 36 de electrodo catódico como en la fabricación de el dispositivo EL del Ejemplo de Referencia descrito anteriormente. Obsérvese que se forma una estructura orgánica 38 que incluye una capa emisiva de luz a partir de la capa 33 de transporte de orificios, la capa 34 emisora de luz y la capa 35 de inyección de electrones. En el dispositivo EL orgánico de este ejemplo, se aplicó una tensión DC entre la capa 32 de electrodo de ánodo transparente (ITO) y la capa 36 de electrodo catódico (Al), y se midió la luminancia de la luz verde emitida por la capa emisora de luz (Alq) 34. Los resultados se trazaron con símbolos de triángulo blanco (Δ) en las figuras 7 a 10. Además, el espectro de emisión de luz del dispositivo EL producido en este ejemplo se representó gráficamente con una línea delgada en la figura 11.

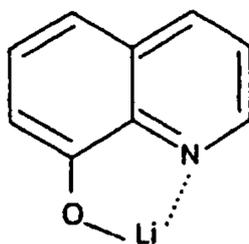
Haciendo referencia a los datos trazados en las Figuras 7 a 11, se hizo una comparación entre los dispositivos EL producidos en el Ejemplo de Referencia y los Ejemplos 1 y 2.

- 5 (1) Los dispositivos EL de los Ejemplos 1 y 2 muestran un voltaje de accionamiento más baja (Figura 7) y una luminancia máxima más alta (Figuras 8 y 10) en comparación con el dispositivo EL del Ejemplo de Referencia que no tiene capa de inyección de orificios que se incorporó en la EL de los Ejemplos 1 y 2.
- (2) Los dispositivos EL de los Ejemplos 1 y 2 aseguran una alta fiabilidad de los dispositivos EL, porque como se observa en la Figura 9, no provocan una reducción sustancial de la eficiencia de corriente (rendimiento cuántico) en una región de la alta densidad de corriente (Región de la densidad de corriente de alrededor de 1.000 mA/cm^2) en comparación con el dispositivo EL del Ejemplo de Referencia.
- 10 (3) En los dispositivos EL de los Ejemplos 1 y 2, incluso si se incrementa un espesor de la capa de inyección de orificios como se ha descrito anteriormente, no se incrementa un voltaje de accionamiento de los dispositivos EL, y más bien se puede obtener la densidad de corriente deseada en una (figura 7) cuando se aplica una capa más gruesa a la capa de inyección de orificios como se muestra en el Ejemplo 2.
- 15 (4) Con respecto al espectro de emisión de luz, se encontró que si la capa de inyección de orificios que tiene un espesor mayor de aproximadamente 1.000 \AA se incorpora en el dispositivo EL (Ejemplo 2), un pico del espectro de emisión puede ser desplazado a un lado de la longitud de onda más larga (Figura 11) debido al efecto de interferencia óptica, y por lo tanto la capa de inyección de orificios de la presente invención puede ser utilizada para el control del tono de color. El valor más bajo de la eficiencia de corriente en el dispositivo EL del Ejemplo 2, cuando se compara con el valor del Ejemplo 1, puede atribuirse al efecto de interferencia óptica.

20 Ejemplo 3

En este ejemplo, se fabrica el dispositivo EL orgánico que tiene la estructura de emisión superior de la figura 12. Se deposita una función de aluminio (Al; trabajo de aproximadamente 4.2 eV) a una velocidad de deposición de aproximadamente 10 \AA/s bajo una presión de aproximadamente 10^{-6} Torr (1 Torr = 133.32 Pa) (de aquí en adelante, todo el proceso de deposición se lleva a cabo bajo la misma condición) sobre un sustrato 41 de vidrio para formar una capa 42 de electrodo de ánodo que tiene un espesor de aproximadamente 1.000 \AA . Un óxido metálico, V_2O_5 , y un compuesto orgánico que tiene una propiedad de transporte de orificios, α -NPD, se codepositan en una relación molar de aproximadamente 4:1 sobre una capa 42 de electrodos de ánodo para formar una capa 47 mixta que tiene un espesor de aproximadamente 100 \AA actuando como una capa de inyección de orificios de la presente invención. A continuación, se deposita α -NPD a la velocidad de deposición de aproximadamente 2 \AA/s en la capa 47 de inyección de orificios para formar una capa 43 de transporte de orificios que tiene un espesor de aproximadamente 600 \AA . Posteriormente, Alq se deposita sobre la capa 43 de transporte de orificios bajo las mismas condiciones de deposición de vapor que en la formación de la capa 43 de transporte de orificios para formar una capa 44 emisora de luz que tiene un espesor de aproximadamente 600 \AA .

35 A continuación, para formar sobre la capa 44 emisora de luz, una capa 45 de inyección de electrones que fue revelada por los inventores de la presente invención en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada (Kokai) No. 11-233262, (8-quinolinato) complejo de litio (en lo sucesivo brevemente denominado "Liq") representado por la siguiente fórmula (VIII):



40 se deposita a un espesor de aproximadamente 10 \AA , seguido por depósito de aluminio (Al) con un espesor de aproximadamente 15 \AA para formar una capa 45 de inyección de electrones mediante la generación de la reacción de reducción térmica. Obsérvese que se forma una estructura 48 orgánica que incluye una capa emisora de luz a partir de la capa 43 de transporte de orificios, la capa 44 emisora de luz y la capa 45 de inyección de electrones. A continuación, se deposita ITO a la velocidad de deposición de aproximadamente 4 \AA/s utilizando el método de pulverización descrito por los inventores de la presente invención en la Publicación de Patente Japonesa no Examinada (Kokai) No. 2001-142627 para formar una capa 46 de electrodo catódico transparente que tiene un espesor de aproximadamente 1.000 \AA . El dispositivo EL así obtenido tiene el área cuadrada de emisión de luz de 0.2 cm (longitud) por 0.2 cm (anchura).

En el dispositivo EL orgánico de este ejemplo, se aplicó una tensión DC entre la capa 42 de electrodo de ánodo (Al) y la capa 46 de electrodo catódico transparente (ITO), y se midió la luminancia de la luz verde emitida desde la capa

44 de emisión de luz (Alq). Los resultados se representaron en las figuras 13 a 16, en las cuales la figura 13 representa un gráfico de la curva característica de densidad de corriente (mA/cm^2) - voltaje (V) del dispositivo EL, la figura 14 representa un gráfico de voltaje de luminancia (cd/m^2) la curva característica (V) del dispositivo EL, la figura 15 representa un gráfico de la curva característica de eficiencia de corriente (cd/A) - densidad de corriente (mA/cm^2) del dispositivo EL y la figura 16 representa un gráfico de la eficiencia de potencia (lm/W) - y la curva característica de luminancia (cd/m^2) del dispositivo EL. Además, el espectro de emisión de luz del dispositivo EL producido en este ejemplo se representó en la figura 17.

Como se muestra en la Figura 14, la luminancia máxima observada en el dispositivo EL de este ejemplo fue superior a aproximadamente $25.000 \text{ cd}/\text{m}^2$, y también su eficiencia de corriente era comparable a los resultados observados en los dispositivos EL del Ejemplo de Referencia y Ejemplo 1 (figuras 15 y 16). Por consiguiente, se encontró que la capa de inyección de orificios de la presente invención puede actuar eficazmente como tal capa, incluso si la capa de electrodo de ánodo se forma a partir de un metal de función de trabajo inferior tal como Al (4.2 eV) en comparación con ITO (5.0 eV).

Ejemplo 4

En este ejemplo, se produce el dispositivo EL orgánico que tiene la estructura de laminación de la figura 18. Obsérvese que el dispositivo EL producido en este ejemplo tiene la estructura de capa que es inversa a la de los dispositivos EL orgánicos convencionales, es decir, una capa de electrodo catódico transparente, una estructura orgánica que incluye una capa emisora de luz, una capa de inyección de orificios y una capa de electrodo de ánodo se laminan en este orden sobre un sustrato. Un sustrato 51 de vidrio revestido sobre el mismo un ITO (óxido de indio-estaño, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.) que tiene una resistencia de lámina de aproximadamente $10 \Omega/\text{h}$ como una capa de electrodo catódico transparente 56. A continuación, BCP y Cs son codepositadas en una relación molar de aproximadamente 4:1 sobre el sustrato 51 de vidrio recubierto con ITO para formar una capa mixta que tiene un espesor de aproximadamente 100 \AA como capa 55 de inyección de electrones (capa de dopado metálica).

A continuación, Alq se deposita por vapor sobre la capa 55 de inyección de electrones para formar una capa 54 emisora de luz que tiene un espesor de aproximadamente 600 \AA . Después de la formación de la capa 54 emisora de luz, $\alpha\text{-NPD}$ se deposita sobre la capa 54 para formar una capa 53 de transporte de orificios que tiene un espesor de aproximadamente 600 \AA . A continuación, se codeposita un óxido metálico, V_2O_5 y un compuesto orgánico que tiene una propiedad de transporte de orificios, $\alpha\text{-NPD}$, en una relación molar de aproximadamente 4:1 sobre la capa 53 transportadora de orificios para formar una capa 57 de inyección de orificios que tiene un espesor de aproximadamente 100 \AA . Posteriormente, se deposita aluminio (Al) a una velocidad de deposición de aproximadamente $10 \text{ \AA}/\text{s}$ para formar una capa de electrodo de ánodo 52 que tiene un espesor de aproximadamente 1.000 \AA ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$). El dispositivo EL así obtenido tiene el área cuadrada de emisión de luz de 0.2 cm (longitud) por 0.2 cm (anchura). Obsérvese que en el dispositivo EL se forma una estructura 58 orgánica que incluye una capa emisora de luz a partir de la capa 53 de transporte de orificios, de la capa 54 emisora de luz y de la capa 55 de inyección de electrones.

En el dispositivo EL orgánico de este ejemplo, se aplicó una tensión DC entre la capa 56 de electrodo catódico transparente (ITO) y la capa 52 de electrodo de ánodo (Al), y se midió la luminancia de la luz verde emitida desde la capa 54 emisora de luz (Alq). Los resultados se representaron en las figuras 19 a 22, en las que la figura 19 representa un gráfico de la curva característica de densidad de corriente (mA/cm^2) - voltaje (V) del dispositivo EL, la figura 20 representa un gráfico de la luminancia (cd/m^2) la curva característica (V) del dispositivo EL, la figura 21 representa un gráfico de la curva característica de eficiencia de corriente (cd/A) - densidad de corriente (mA/cm^2) del dispositivo EL y la figura 22 representa un gráfico de la eficiencia de potencia (lm/W) - y la curva característica de luminancia (cd/m^2) del dispositivo EL. Además, el espectro de emisión de luz del dispositivo EL producido en este ejemplo se representó en la figura 23.

Como se muestra en la figura 20, en el dispositivo EL de este ejemplo, la luminancia máxima ascendió a aproximadamente $20.000 \text{ cd}/\text{m}^2$, y también su eficiencia de corriente era casi comparable a los resultados observados en los dispositivos EL de Ejemplo de Referencia y Ejemplo 1 (figuras 21 y 22). En consecuencia, se encontró que el dispositivo EL orgánico de este ejemplo puede actuar efectivamente como tal dispositivo, incluso si las capas que constituyen el dispositivo EL se laminan en el orden inverso a los dispositivos EL convencionales, se forma una capa de inyección de orificios antes de la formación final de la capa de electrodo de ánodo y un metal de función de trabajo relativamente bajo, tal como Al, se utiliza en la formación de la capa de electrodo de ánodo.

Ejemplo 5

En este ejemplo, se produce el dispositivo EL orgánico que tiene la estructura de laminación de la figura 24. Obsérvese que el dispositivo EL producido en este ejemplo tiene la estructura de capa que es inversa a la de los dispositivos EL orgánicos convencionales, es decir, una capa de electrodo catódico transparente, una estructura orgánica que incluye una capa emisora de luz, una capa de inyección de orificios y una capa transparente se laminan en este orden sobre un sustrato. Un sustrato 61 de vidrio ha revestido sobre el mismo un ITO (óxido de indio-estaño, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.) que tiene una resistencia de lámina de aproximadamente $10 \Omega/\text{h}$ como una capa 66 de electrodo catódico transparente. Entonces, BCP y Cs se codepositan a una relación molar de

aproximadamente 4:1 sobre el sustrato 61 de vidrio recubierto con ITO para formar una capa mixta que tiene un espesor de aproximadamente 100 Å como capa 65 de inyección de electrones.

A continuación, Alq se deposita por vapor sobre la capa 65 de inyección de electrones para formar una capa 64 emisora de luz que tiene un espesor de aproximadamente 600 Å. Después de la formación de la capa 64 emisora de luz, α -NPD se deposita sobre la capa 64 para formar una capa 63 de transporte de orificios que tiene un espesor de aproximadamente 600 Å. A continuación, se codeposita un óxido metálico, V_2O_5 y un compuesto orgánico que tiene una propiedad de transporte de orificios, α -NPD, en una relación molar de aproximadamente 4:1 sobre la capa 63 transportadora de orificios para formar una capa 57 de inyección de orificios que tiene un espesor de aproximadamente 100 Å. Obsérvese que una estructura 68 orgánica que incluye una capa emisora de luz está constituida a partir de la capa 63 de transporte de orificios, la capa de amortiguación de luz 64 y la capa 65 de inyección de electrones. Entonces, ITO se deposita a una velocidad de deposición de aproximadamente 4 Å/s utilizando el método de pulverización para formar una capa 62 de electrodo de ánodo transparente (capa de ánodo) que tiene un espesor de aproximadamente 1.000 Å. El dispositivo EL así obtenido tiene el área cuadrada de emisión de luz de 0.2 cm (longitud) por 0.2 cm (anchura).

En el dispositivo EL orgánico de este ejemplo, se aplicó una tensión DC entre la capa 66 de electrodo catódico transparente (ITO) y la capa 62 de electrodo de ánodo transparente (ITO), y se midió la luminancia de la luz verde emitida desde la capa 64 emisora de luz (Alq). Los resultados se representaron gráficamente en las figuras 25 a 28, en las que la figura 25 representa un gráfico de la curva característica de densidad de corriente (mA/cm^2) - voltaje (V) del dispositivo EL, la figura 26 representa un gráfico de voltaje de luminancia (cd/m^2) la curva característica (V) del dispositivo EL, la figura 27 representa un gráfico de la curva característica de eficiencia de corriente (cd/A) - densidad de corriente (mA/cm^2) del dispositivo EL y la figura 28 representa un gráfico de la eficiencia de potencia (lm/W) - y la curva característica de luminancia (cd/m^2) del dispositivo EL. En estos dibujos, se trazaron los resultados medidos en un lado del sustrato de vidrio (sustrato) del dispositivo EL con símbolos de círculo blanco (\circ) y los resultados medidos en un lado de la superficie en capas del dispositivo EL se representaron con símbolos de círculo negro (\bullet). Además, en la figura 29, los espectros de emisión medidos en un lado del sustrato de vidrio (sustrato) del dispositivo EL se indicaron con una línea continua y los espectros de emisión medidos en un lado de la superficie estratificada del dispositivo EL se indicaron con una línea punteada.

El dispositivo EL orgánico producido en este ejemplo es un dispositivo emisor de luz transparente en el que se puede observar la emisión de luz tanto en el lado del sustrato de vidrio como en el lado de la superficie estratificada (lado de la capa de electrodo de ánodo transparente) dispositivo. Sin embargo, como se muestra en la figura 29, los espectros de emisión de la luz emitida desde estos lados del dispositivo EL son diferentes entre sí debido al efecto de interferencia óptica descrito anteriormente.

Además, en el dispositivo EL de este ejemplo, las capas que constituyen el dispositivo EL se laminan en orden inverso a los dispositivos EL convencionales, y se forma una capa de inyección de orificios antes de la formación final de la capa de electrodo de ánodo. Por consiguiente, una estructura 68 orgánica que incluye una capa emisora de luz está protegida con la capa 67 de inyección de orificios a partir del proceso inducido por partículas de alta energía tal como el proceso de pulverización de ITO usado en la formación de la capa 62 de electrodo de ánodo transparente y, causada en la estructura 68 orgánica debido a dicho procedimiento puede reducirse. Por lo tanto, se encontró que la capa 67 de inyección de orificios puede actuar eficazmente como una capa que disminuye el daño.

En el dispositivo EL orgánico de acuerdo con la invención, el dispositivo EL puede tener la estructura de capa que dos o más unidades emisoras de luz (una parte estratificada intercalada entre la capa de electrodo catódico y la capa de electrodo de ánodo, cuando el dispositivo EL incluye una estructura de capa de inyección de por ejemplo "(ánodo)/capa de inyección de orificio/ /capa de transporte de orificio/capa de emisión de luz/capa de inyección de electrones/(cátodo), la "capa de inyección de orificios/capa de transporte de orificios/ capa emisora de luz/capa de inyección de electrones" corresponde a la "unidad emisora de luz") se comparten con una capa de generación de carga. En esta estructura de capas, la capa de generación de carga puede actuar como una capa de generación de orificios y una capa generadora de electrones durante la aplicación del voltaje, y como resultado, las unidades emisoras de luz pueden emitir luz simultáneamente como en el funcionamiento de dos o más componentes EL dispositivos conectados en serie. A saber, la capa de generación de carga puede actuar como una capa de inyección de orificios con respecto a la unidad emisora de luz adyacente y dispuesta en un lado de capa de electrodo catódico de la misma, y también puede actuar como una capa de inyección de electrones con respecto a la unidad emisora de luz adyacente y dispuesta en un lado de capa de electrodo de ánodo del mismo.

Ejemplo de prueba

En este ejemplo de prueba, se mide la resistividad (Ωcm) de la capa de inyección de orificios de acuerdo con la presente invención. La medición se lleva a cabo con dos métodos diferentes dependiendo de los valores (rango) de la resistividad de las muestras de prueba.

El primer método de medición (método en sándwich) es un método adecuado para las muestras de ensayo que tienen una resistividad relativamente grande, y el proceso de medición se lleva a cabo intercalando una capa de deposición en fase vapor de la muestra de ensayo con electrodos (el dispositivo de evaluación de resistividad que

5 tiene una estructura en sándwich mostrada en las figuras 30 y 31). Mediante este método se calcula la resistividad de la muestra de ensayo a partir de una relación del campo eléctrico E (V/cm), obtenido a partir de una tensión aplicada (V) y un espesor de capa (cm) de la capa de deposición de la muestra, es decir, la distancia entre los electrodos y una densidad de corriente (A/cm²) obtenida a partir de un valor de corriente medido (A) y un área de sección transversal (cm²) de la región de flujo de corriente. Es decir, la resistividad se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$(\Omega \text{ cm}) = (V/cm) / (A/cm^2) .$$

10 El dispositivo de evaluación de resistividad utilizado en este ejemplo de ensayo se produce depositando una muestra 103 de ensayo (un material por medir) con un espesor deseado sobre un electrodo 101 ITO o, si es necesario, un electrodo de aluminio que tiene una anchura de aproximadamente 2 mm, seguido por el depósito final de un electrodo 102 de aluminio (que tiene una anchura de aproximadamente 2 mm como en el electrodo de aluminio anterior) de tal manera que el electrodo 102 de aluminio se cruza con el electrodo 101 ITO.

15 El segundo método de medición (método de disposición coplanar) es un método adecuado para las muestras de ensayo que tienen una resistividad relativamente pequeña, y el proceso de medición se lleva a cabo utilizando un dispositivo de evaluación de resistividad que tiene una estructura de disposición coplanar. A saber, como se muestra en las figuras 32 y 33, se prepara un sustrato 200 que se ha depositado previamente como capas en la misma superficie plana de los mismos que se utilizan como capa 201 de electrodo anódico y una capa 202 de electrodo catódico. La capa 201 de electrodo anódico y la capa 202 de electrodo catódico están dispuestas a cierta distancia de L (cm). A continuación, se deposita un material de muestra de ensayo a través de una máscara metálica que define un área de deposición y que tiene una abertura con una cierta anchura W (cm) sobre el sustrato 200 para formar una capa 203 depositada de la muestra de ensayo que tiene un espesor predeterminado t (cm). En este método, se calcula un campo eléctrico E (V/cm) de la muestra de ensayo dividiendo una tensión aplicada (V) con una distancia L (cm) entre los electrodos, y se calcula una densidad de corriente (A/cm²) dividiendo un valor de corriente medido (A) por un área de sección transversal de la región de flujo de corriente [en este ejemplo, W x t (cm²)]. Utilizando los valores calculados, la resistividad (Ωcm) de la muestra de ensayo se puede calcular a partir de la ecuación descrita anteriormente con respecto al primer método de medición (método sándwich).

30 Las muestras de ensayo utilizadas en la presente invención son ITO (material de electrodo transparente); V₂O₅; una capa de codeposición de V₂O₅ y α-NDP [V₂O₅: α-NDP = 4:1; 1:1 y 1:2 (tres relaciones molares diferentes); una capa de codeposición de V₂O₅ y 2-TNATA [V₂O₅: 2-TNATA = 4:1 (relación molar); una capa de codeposición de Cs y BCP [Cs: BCP = 1:1 (relación molar), una capa de inyección de electrones de la presente invención]; α-NPD; y Alq₃. Se mide la resistividad de cada uno de ITO, la capa de codeposición de V₂O₅ y α-NPD y la capa de codeposición de V₂O₅ y 2-TNATA usando el dispositivo de medición que tiene una estructura de disposición coplanar. La resistividad de cada capa de codeposición de Cs y BCP, α-NPD y Alq₃ se mide usando el dispositivo de medición que tiene una estructura en sándwich. Además, con respecto a α-NDP, para realizar la inyección de carga desde los electrodos bajo las condiciones óhmicas, la medición de la resistividad se lleva a cabo después de formar la capa de codeposición de V₂O₅ y α-NDP, es decir, la capa de inyección de orificios de la presente invención, con un espesor relativamente delgado de 50 Å en una porción adyacente a cada uno de los electrodos, seguido por el emparedado de una capa de α-NPD de 1.000 Å de espesor con los electrodos. Además, la resistividad de V₂O₅ se mide utilizando tanto el método de disposición coplanar como el método en sándwich para confirmar que pueden obtenerse sustancialmente las mismas resistividades independientemente de los métodos de medición utilizados.

Las resistividades calculadas a partir de los resultados trazados en la figura 34 son las siguientes.

(1) Medición usando el método de la disposición coplanar

-○-: ITO

4.6 x 10⁻⁴ Ωcm;

45 -●-: V₂O₅

7.2 x 10⁴ Ωcm;

-▲-: capa de codeposición de V₂O₅ y α-NDP = 4:1

2.0 x 10³ Ωcm;

-◇-: capa de codeposición de V₂O₅ y α-NDP = 1:1

50 3.6 x 10⁴ Ωcm;

-+ -: capa de codeposición de V₂O₅ y α-NDP = 1:2

2.9 x 10⁵ Ωcm; y

-□-: capa de codeposición de V_2O_5 y 2-TNATA = 4:1

$5.8 \times 10^3 \Omega\text{cm}$.

(2) Medición utilizando el método sándwich

-Δ-: ITO/ V_2O_5 /Al

5 $2.8 \times 10^5 \Omega\text{cm}$;

-q-: ITO/Cs:BCP/Al

$1.7 \times 10^5 \Omega\text{cm}$;

-▼-: ITO/Alq₃/Al

$4.8 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$;

10 -w-: ITO/α-NPD/Al

$1.5 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$; y

-■-: ITO/ V_2O_5 : α -NPD(50Å)/α

-NPD(1,000Å)/ V_2O_5 : α -NPD(50 Å)Al

$8.0 \times 10^8 \Omega\text{cm}$.

15 Como puede apreciarse a partir de estos resultados, las resistividades de la capa de inyección de orificios que incluyen V_2O_5 están dentro del intervalo de no menos de $1.0 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ y menos de $1.0 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$.

Como se muestra en la figura 35, la capa de inyección de orificios según las realizaciones descritas anteriormente tiene una capa mixta del óxido metálico y el compuesto orgánico, y debido a la mezcla de estos dos compuestos, la capa de inyección de orificios muestra una baja resistividad que no se puede obtener con un uso exclusivo de cada uno de los compuestos. Además, este hecho indica que la capa de inyección de orificios incluye una reacción de oxidación-reducción como resultado de la transferencia de electrones en la misma y, por lo tanto, básicamente evidencia que la capa de inyección de orificios es eficaz para bajar un voltaje de accionamiento y aumentar la eficiencia en los dispositivos EL.

20 Obsérvese que en las realizaciones anteriores de la presente invención, un espesor de la capa de inyección de orificios no está específicamente restringido a, pero es deseable que el espesor sea de 5Å o más. En la capa de inyección de orificios, su grosor no tiene límite superior debido a que el compuesto de arilamina está contenido en un estado de cationes radicales que pueden actuar como carga interna en la capa de inyección de orificios incluso cuando no se aplica campo eléctrico al dispositivo. Además, incluso si el espesor de la capa de inyección de orificios se incrementa, debido a su menor resistividad, la capa de inyección de orificios no provoca un aumento del voltaje del dispositivo EL, y por lo tanto, cuando se extiende una distancia entre los electrodos para ser mayor que la de los dispositivos EL orgánicos convencionales, la capa de inyección de orificios es útil para reducir en gran medida el riesgo de cortocircuito en dispositivos EL. Por consiguiente, los dispositivos EL orgánicos de la presente invención pueden funcionar a una tensión baja como en los dispositivos EL orgánicos convencionales, incluso si se aumenta un espesor total de las capas entre los electrodos a no menos de aproximadamente 2.000Å.

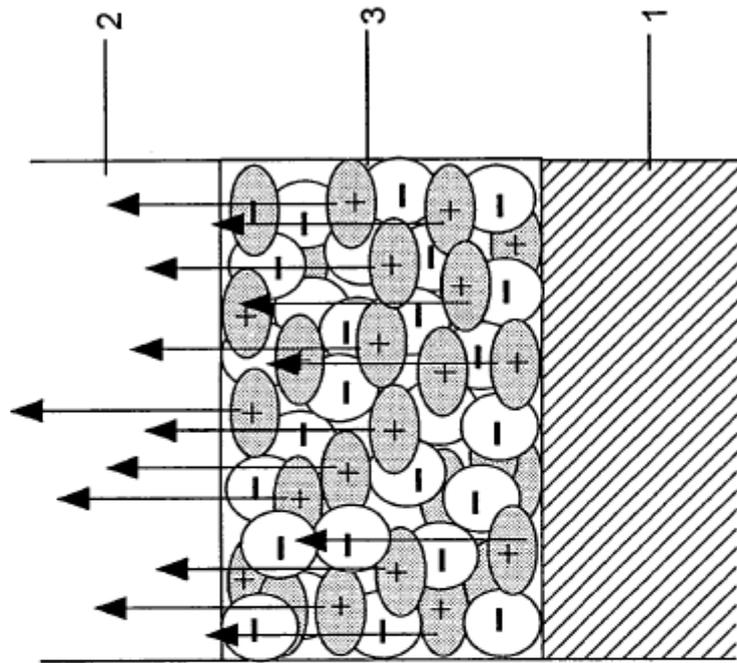
25 Como puede apreciarse a partir de las descripciones detalladas anteriores de la presente invención, de acuerdo con la presente invención, un voltaje de accionamiento de los dispositivos EL orgánicos puede reducirse bajando una barrera de energía durante la inyección de orificios desde la capa de electrodo anódico hasta la capa de compuesto orgánico, Y al mismo tiempo, un riesgo de cortocircuito eléctrico entre la capa de electrodo catódico y la capa de electrodo de ánodo se puede disminuir considerablemente controlando el espesor de la capa de inyección de orificios. Además, se hace posible que la capa de inyección de orificios, que es una capa mixta del compuesto de óxido metálico y el compuesto orgánico, actúe como capa de amortiguación para reducir los daños debidos a partículas de alta energía causados en la formación de los electrodos usando el método de pulverización. Además, es posible conseguir una conducción de baja tensión y una conducción estable de los dispositivos EL disponiendo la capa de inyección de orificios como una capa adyacente a la capa de electrodo de ánodo. Además, puesto que se puede ignorar un valor de la función de trabajo del electrodo (capa de electrodo de ánodo), que solía ser un factor de control del voltaje de accionamiento y de la eficiencia de emisión de luz en dispositivos EL orgánicos de la técnica anterior, se hace posible diversificar la selectividad del material del electrodo anódico para la producción de los dispositivos EL. Por otra parte, cuando la capa mixta se utiliza como capa de inyección de orificios adyacente a la capa de electrodo anódico, puesto que las moléculas orgánicas utilizadas en la formación de la capa mixta tal como arilaminas han estado ya en estado de cationes radicales, se hace posible inyectar orificios en la estructura orgánica incluyendo una capa emisora de luz sin sufrir de una barrera de energía durante la aplicación del voltaje, independientemente de los tipos de material de electrodo anódico utilizados.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un dispositivo electroluminiscente orgánico proporcionando una estructura de laminación que comprende:
- una capa (1) de electrodo anódico;
- 5 una capa de electrodo catódico opuesta a la capa (1) de electrodo anódico; y
- capas provistas entre la capa (1) de electrodo anódico y la capa de electrodo catódico, incluyendo dichas capas una capa (3) de inyección de orificios proporcionada adyacente a la capa (1) de electrodo anódico y una estructura (2) orgánica que incluye al menos una capa emisora de luz o al menos una unidad emisora de luz que tiene al menos una capa emisora de luz;
- 10 en el que al menos una de la capa (1) de electrodo anódico y la capa de electrodo catódico es transparente;
- caracterizado porque la capa (3) de inyección de orificios incluye una capa mixta de óxido metálico y un compuesto orgánico;
- en el que la capa mixta se forma por codeposición del óxido metálico y el compuesto orgánico;
- y
- 15 en el que el óxido metálico se vaporiza con uno de un método de deposición de vapor por calentamiento resistivo, un método de deposición de vapor por haz de electrones y un método de deposición de vapor por haz de láser.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto orgánico en la capa mixta tiene un potencial de ionización de menos de 5.7 eV y tiene una propiedad de transporte de orificios,
- 20 en el que la capa mixta incluye un complejo de transferencia de carga que tiene un catión radical del compuesto orgánico y un anión radical del óxido metálico, produciéndose el complejo de transferencia de carga mediante una reacción de oxidación-reducción entre el óxido metálico y el compuesto orgánico; y
- en el que el catión radical en el complejo de transferencia de carga es movido a una dirección de la capa de electrodo catódico durante la aplicación del voltaje al dispositivo EL, inyectando así orificios en la capa emisora de luz.
- 25 3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto orgánico comprende un compuesto de arilamina representado por la fórmula general (I):
- $$\begin{array}{c}
 \text{Ar}_2 \\
 | \\
 \text{Ar}_1 - \text{N} - \text{Ar}_3
 \end{array}$$
- en la que Ar₁, Ar₂ y Ar₃ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo aromático que puede estar sustituido.
- 30 4. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto orgánico es un compuesto de porfirina que incluye un derivado de ftalocianina.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el compuesto orgánico es un compuesto de arilamina que tiene una temperatura de transición vítrea no menor de 90°C.
- 35 6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto de arilamina utilizado como compuesto orgánico comprende uno de α-NDP, 2-TNATA, espiro-TAD y espiro-NPB.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el óxido metálico comprende uno de V₂O₅ y Re₂O₇.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el dispositivo EL comprende un sustrato sobre el cual la capa (1) de electrodo anódico, la capa (3) de inyección de orificios y una estructura orgánica que incluye la capa emisora de luz y la capa de electrodo catódico se estratifican en ese orden.
- 40 9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el dispositivo EL comprende un sustrato sobre el cual la capa de electrodo catódico, una estructura orgánica que comprende la capa de emisión de luz, la capa (3) de inyección de orificios y la capa (1) de electrodo anódico están laminados en ese orden.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que una relación de mezcla del óxido metálico y el compuesto orgánico en la capa (3) de inyección de orificios se varía continuamente desde la capa (1) de electrodo anódico hasta la estructura orgánica que incluye la capa emisora de luz.
- 5 11. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que una relación de mezcla del óxido metálico y el compuesto orgánico en la capa (3) de inyección de orificios varía continuamente desde la capa (1) de electrodo anódico hasta la estructura orgánica que incluye la capa emisora de luz .
12. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que se varía discontinuamente la relación de mezcla del óxido metálico y del compuesto orgánico en la capa (3) de inyección de orificios desde la capa (1) de electrodo anódico hasta la estructura orgánica que incluye la capa emisora de luz.
- 10 13. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que se varía discontinuamente la relación de mezcla del óxido metálico y del compuesto orgánico en la capa (3) de inyección de orificios de la capa (1) de electrodo anódico a la estructura orgánica que incluye la capa emisora de luz.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la capa de electrodos de ánodo se forma con un método de pulverización.
- 15 15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que un aparato de pulverización utilizado en el método de pulverización comprende un sistema de pulverización hacia el objetivo que incluye un par de objetivos opuestos proporcionados a una distancia predeterminada, un electrodo de reflexión capaz de reflejar electrones hacia un área periférica delantera de cada objetivo, y un medio de generación de campo magnético capaz de formar un campo magnético paralelo en una vecindad de la porción periférica de cada objetivo, teniendo el campo magnético una porción paralela a la porción periférica del objetivo.
- 20 16. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la capa (3) de inyección de orificios que es una capa mixta del óxido metálico y el compuesto orgánico tiene una resistividad no inferior a $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ y menor que $1.0 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$.

Fig. 1



-  Compuesto de arilamina
-  Óxido de metal

Fig. 2

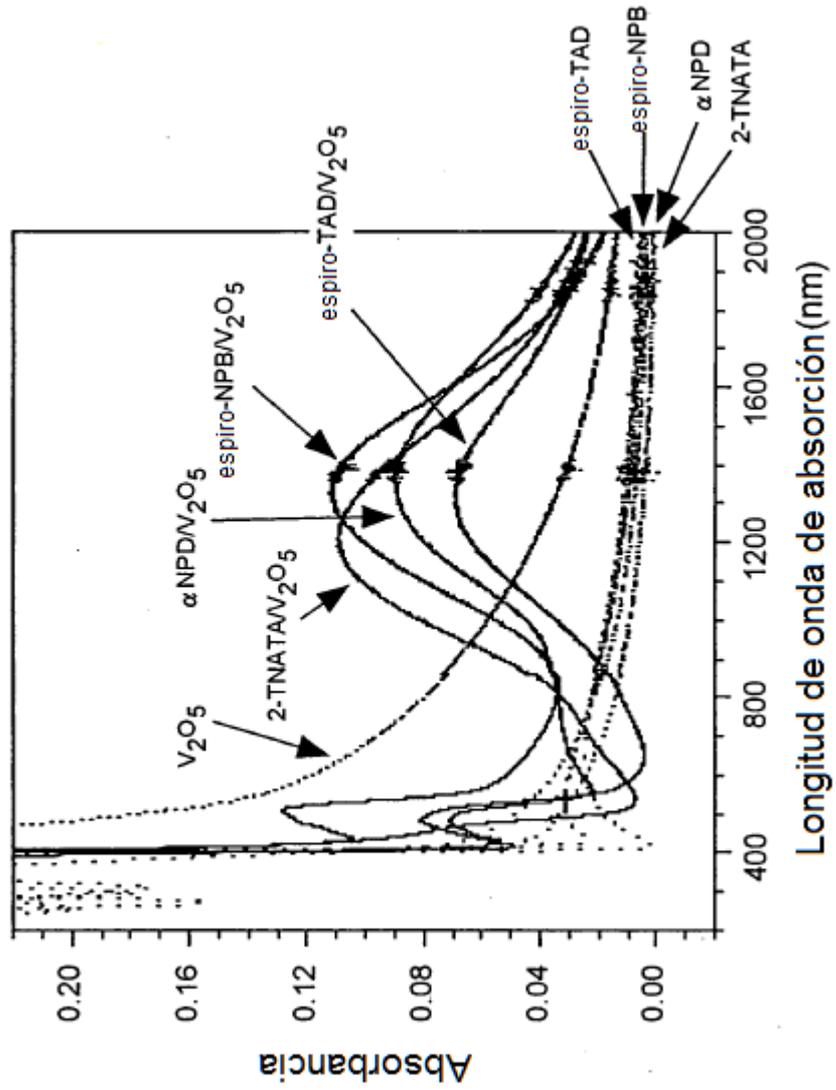


Fig. 3

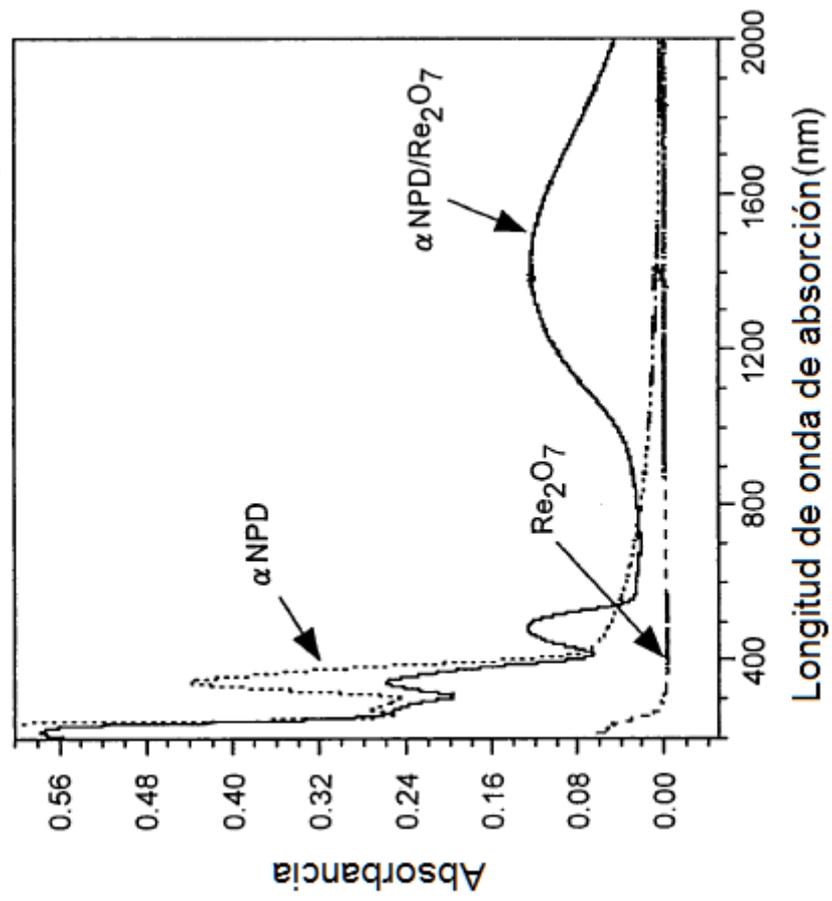


Fig. 4

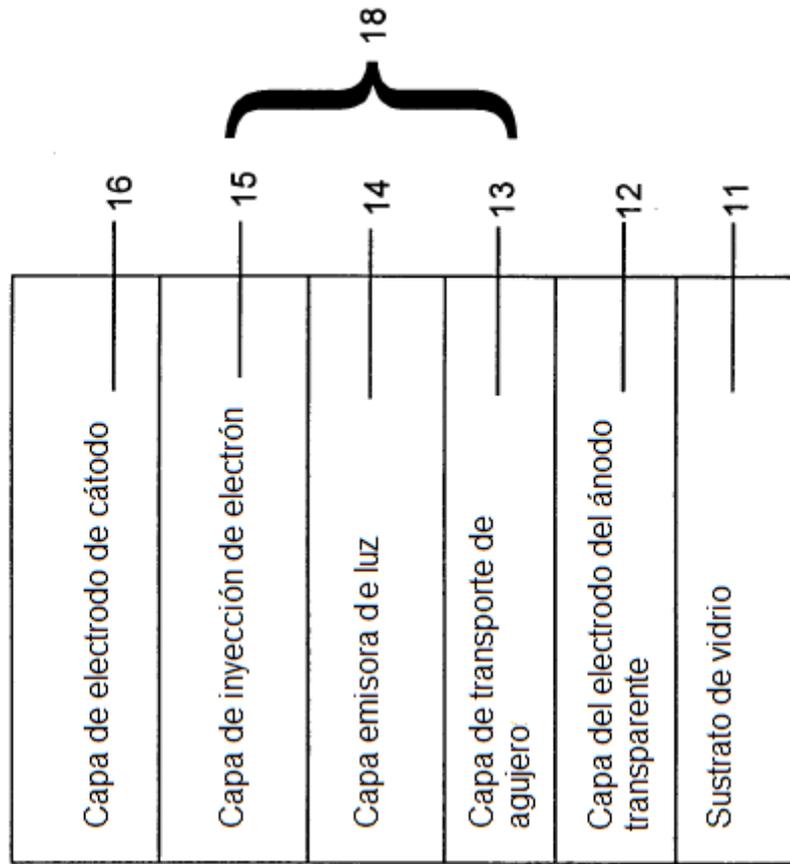


Fig. 5

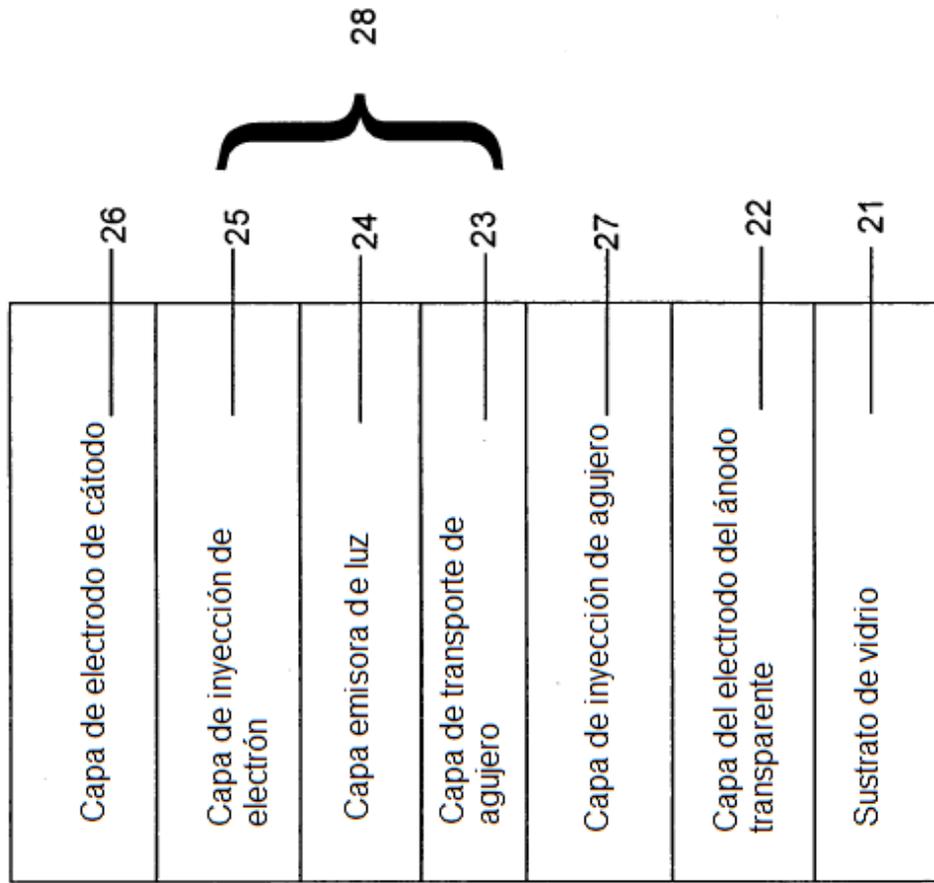


Fig. 6

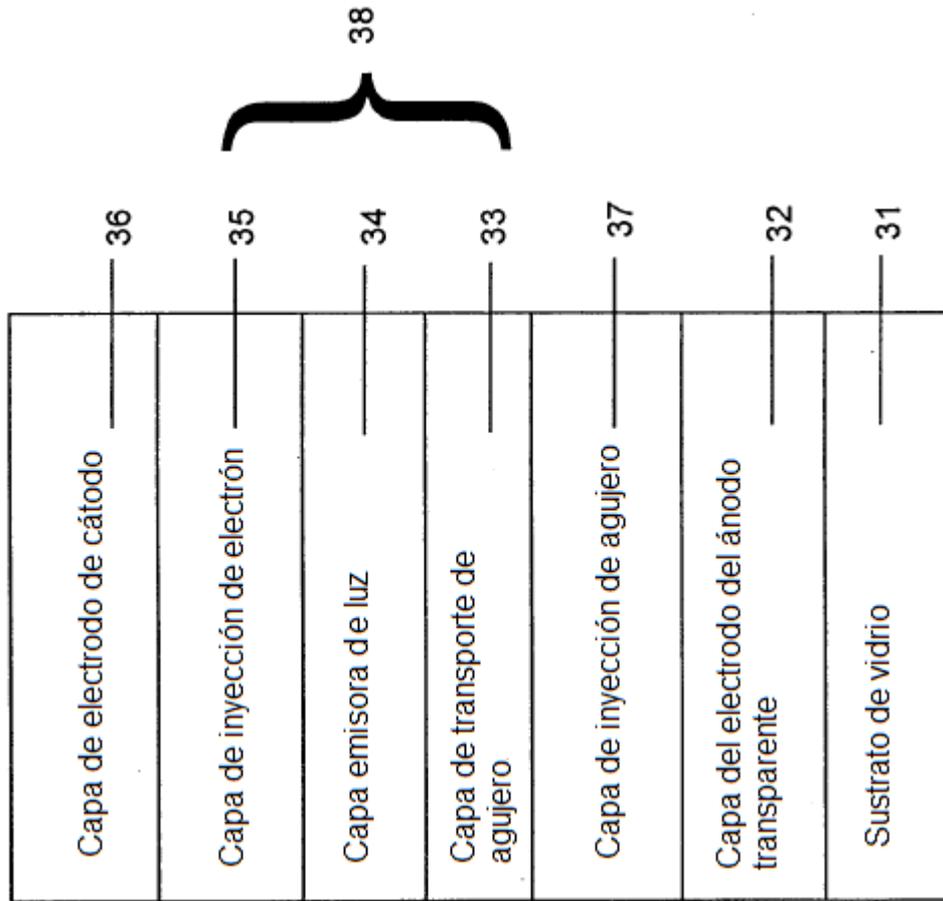


Fig. 7

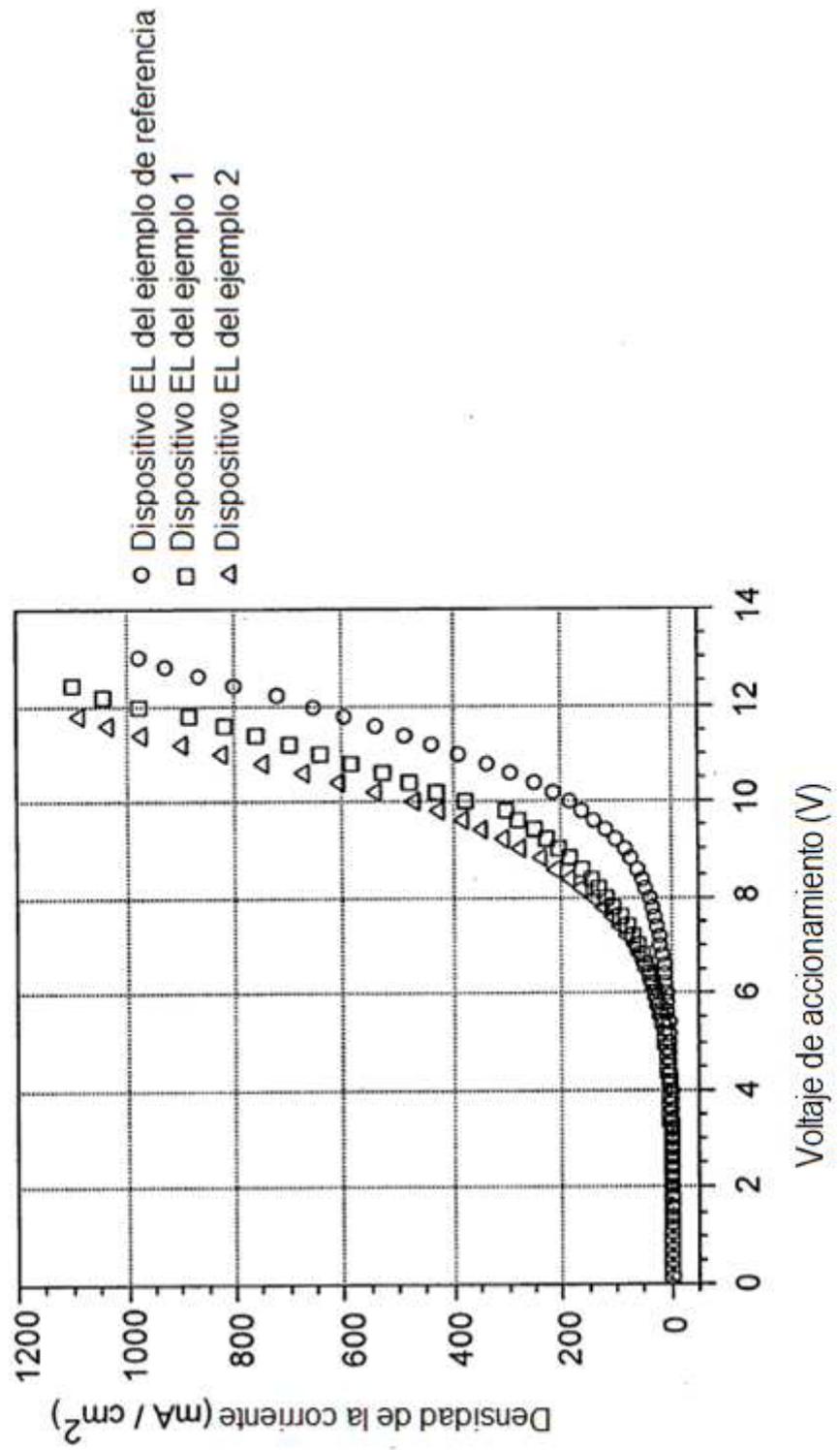


Fig. 8

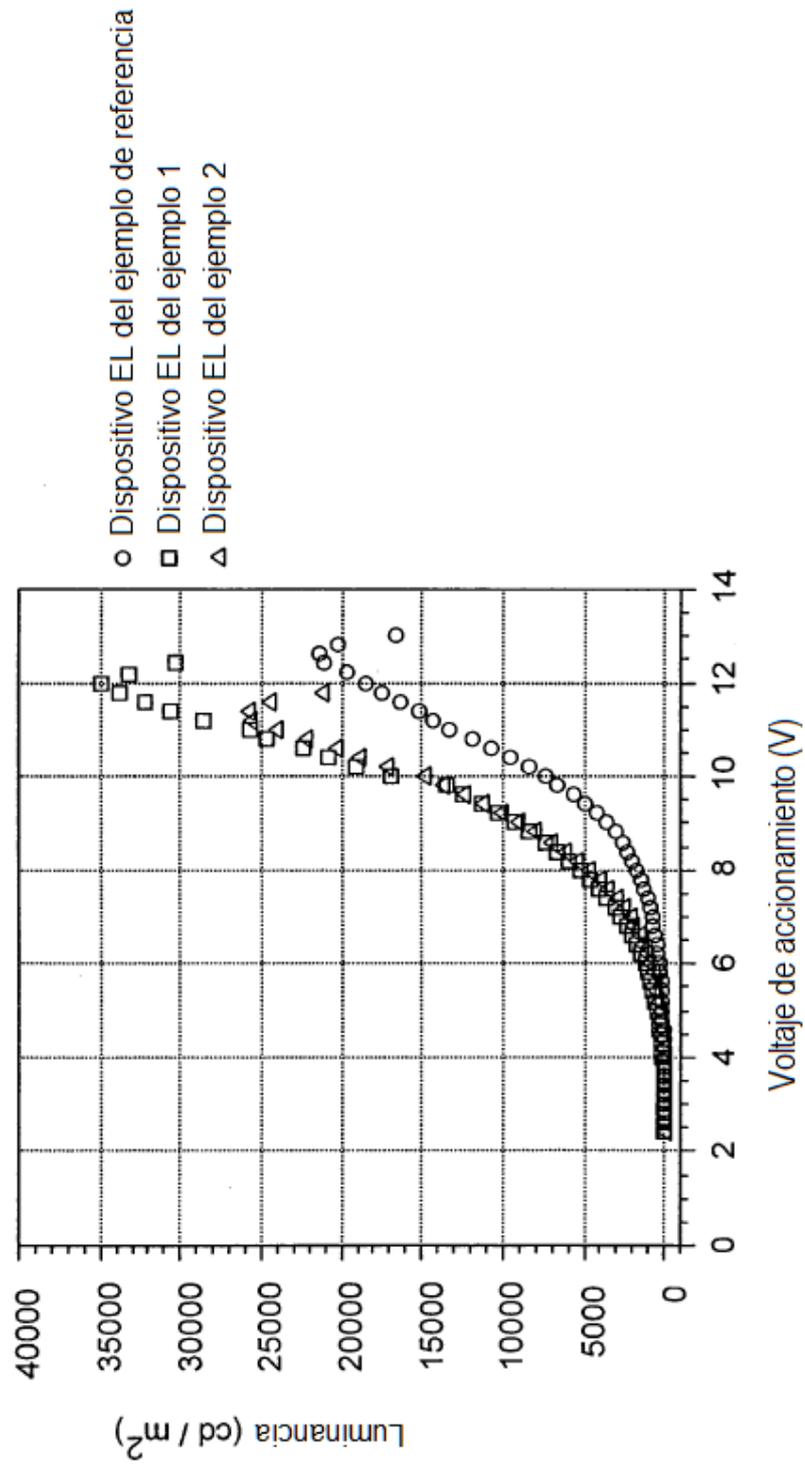


Fig. 9

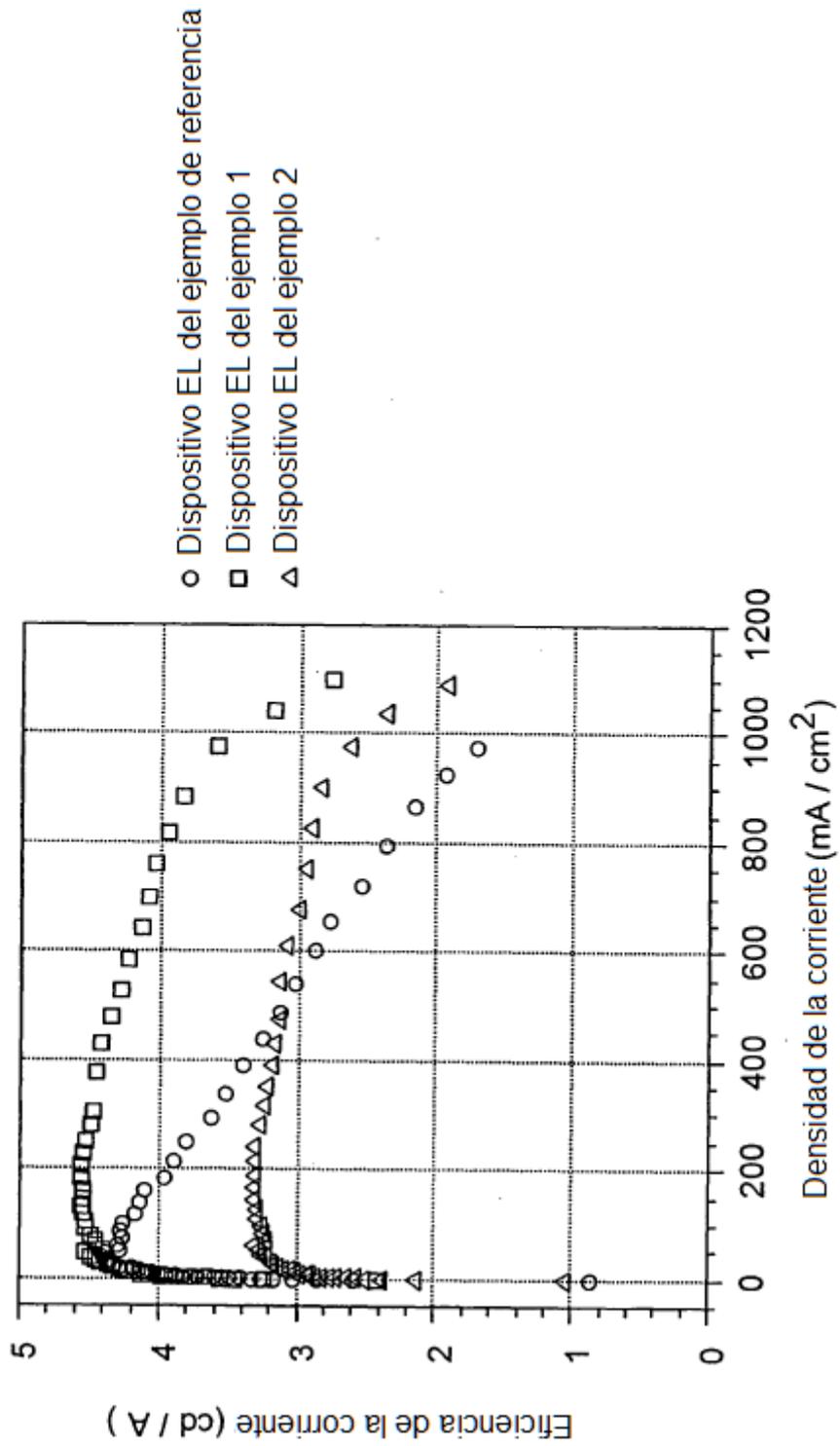
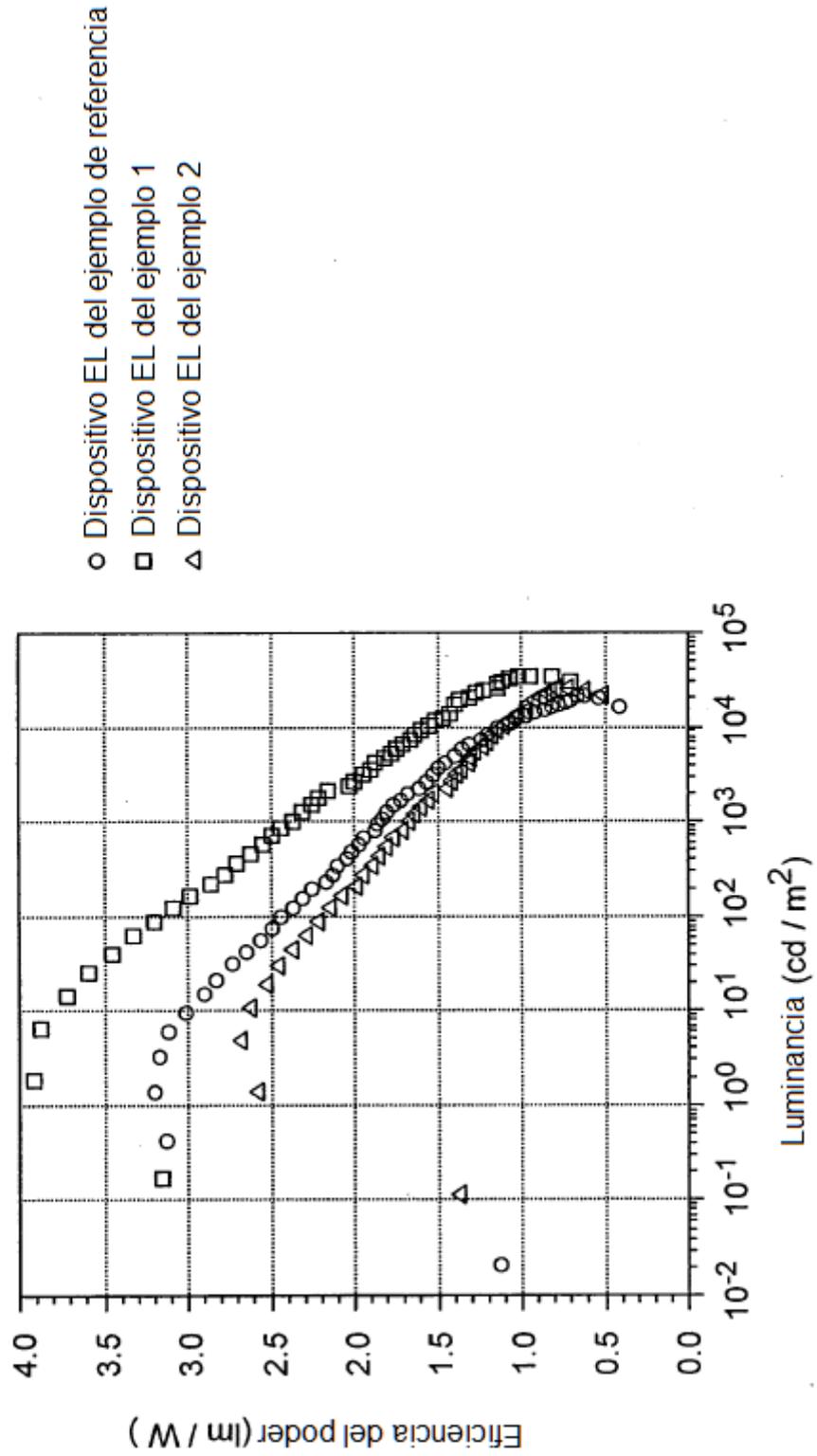


Fig. 10



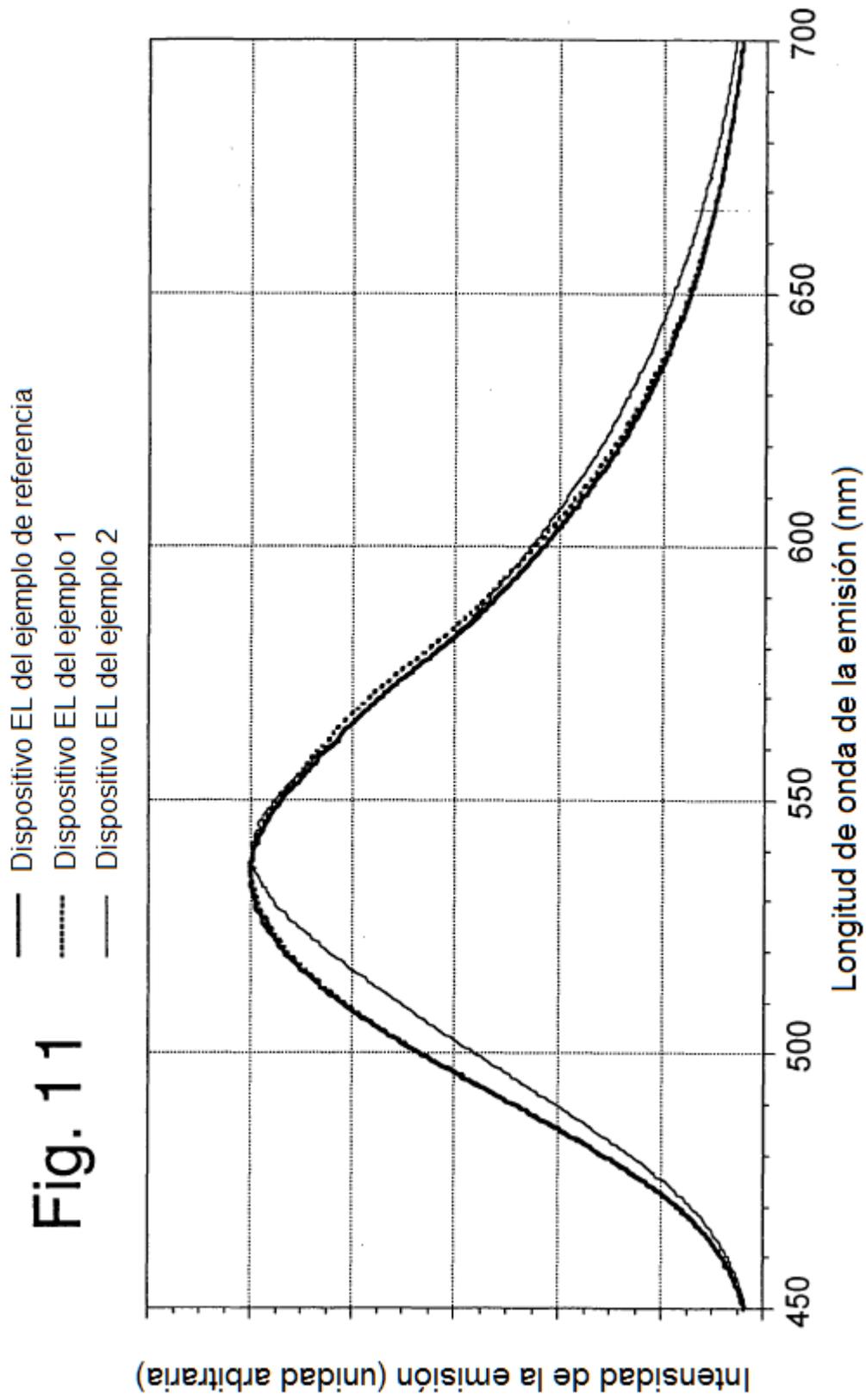


Fig. 12

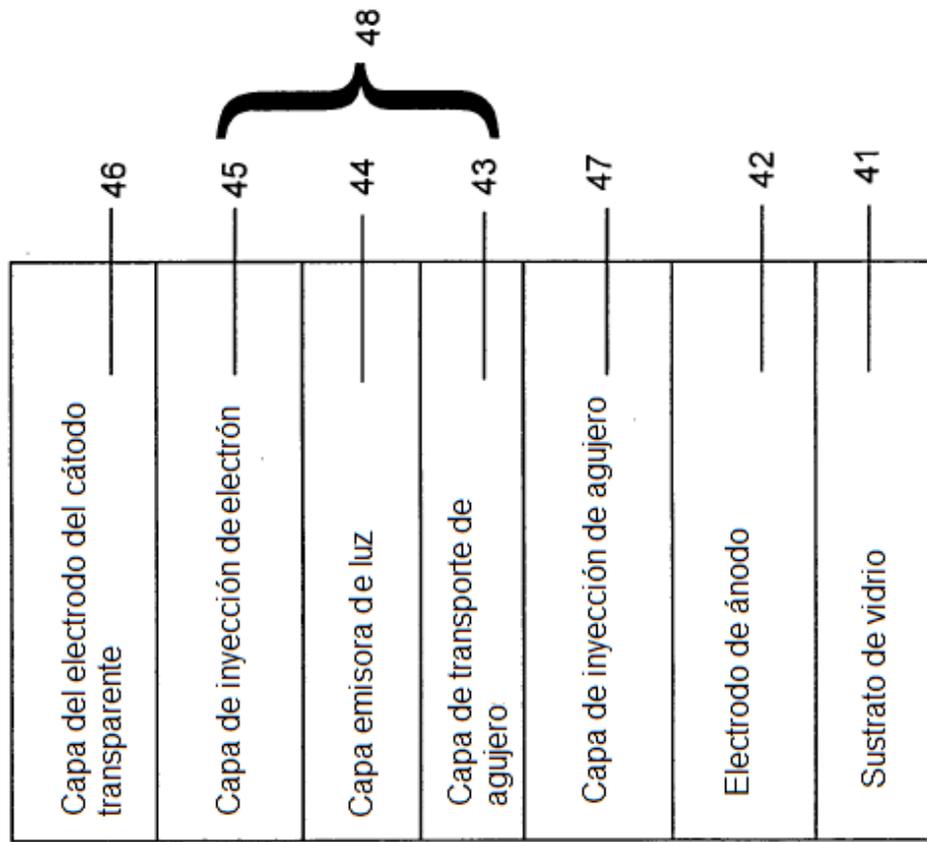


Fig. 13

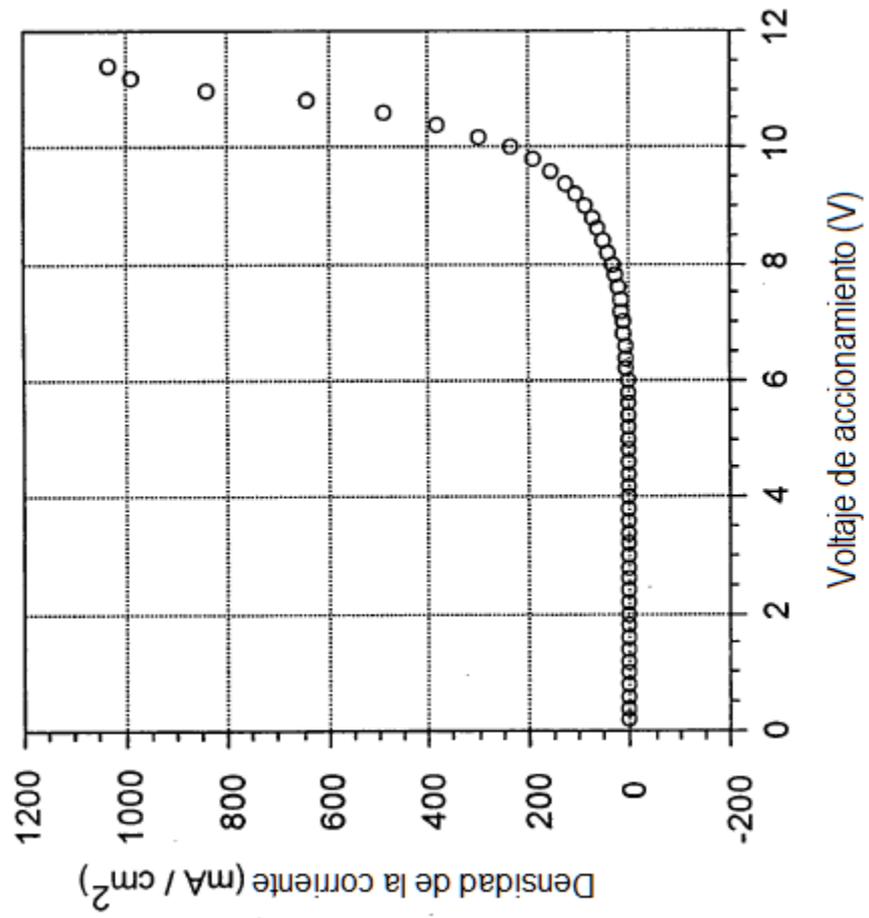


Fig. 14

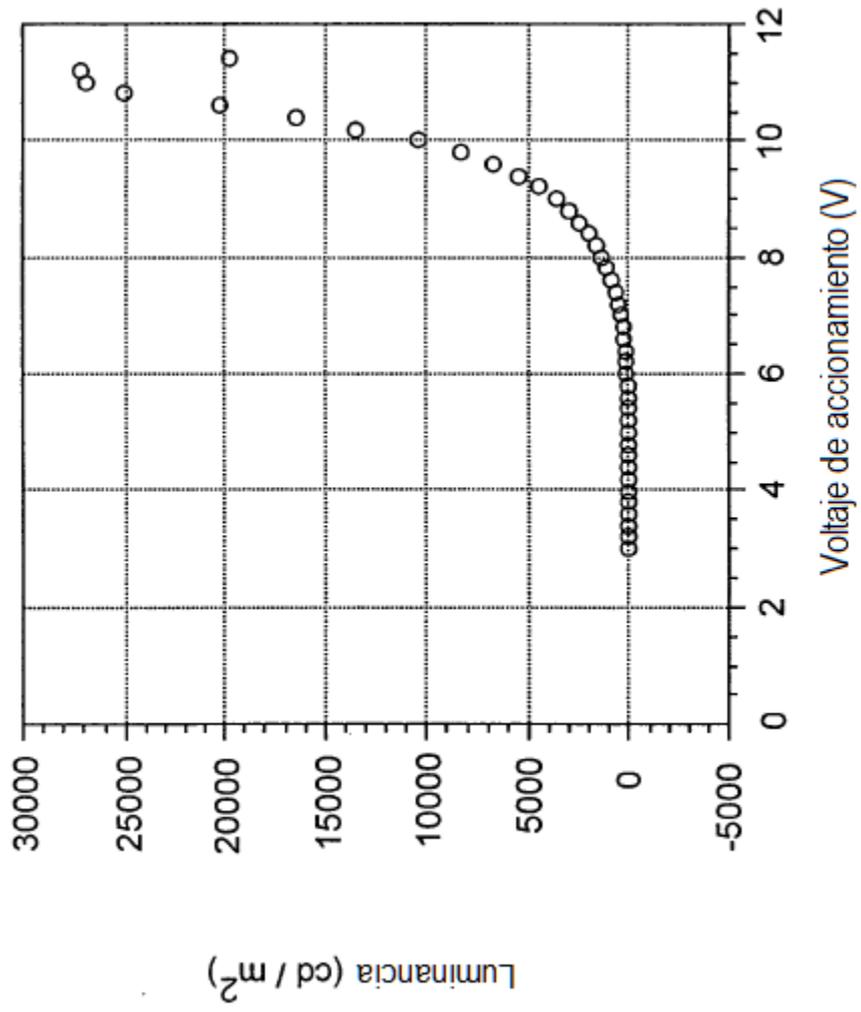


Fig. 15

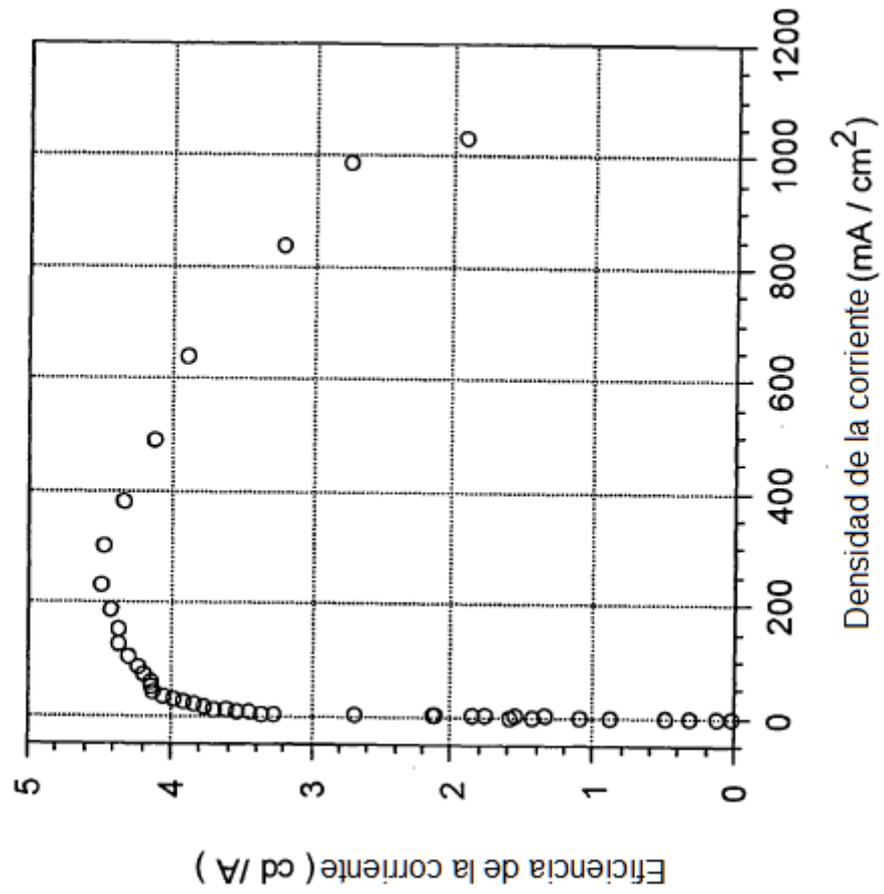


Fig. 16

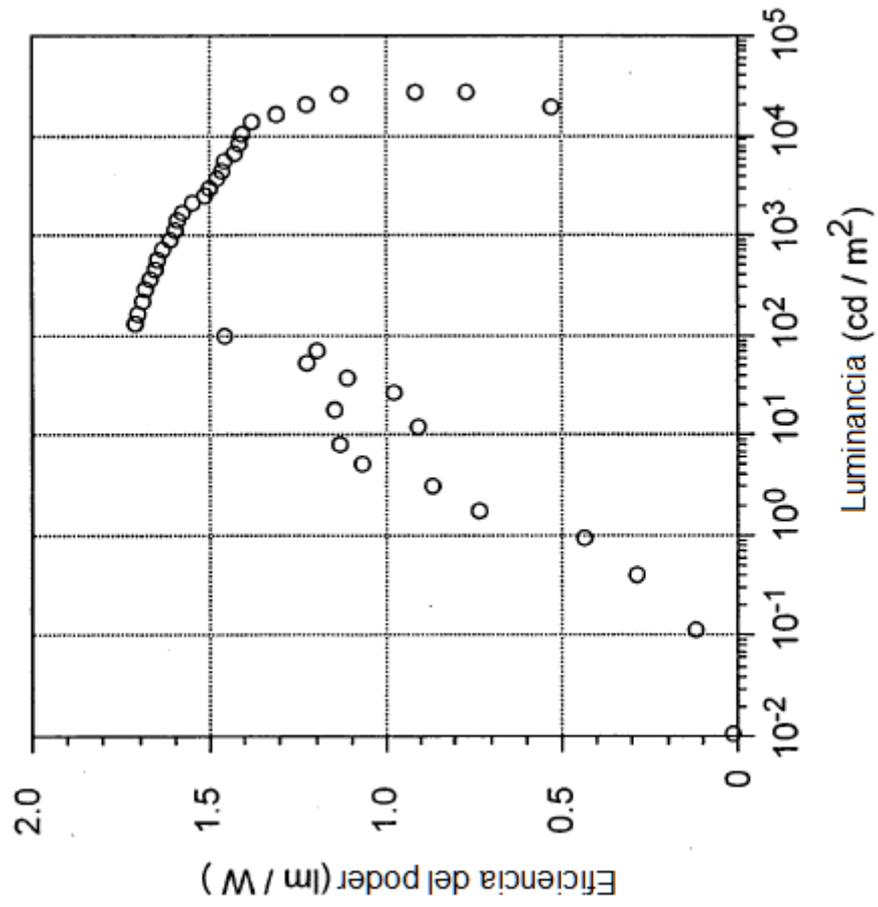


Fig. 17

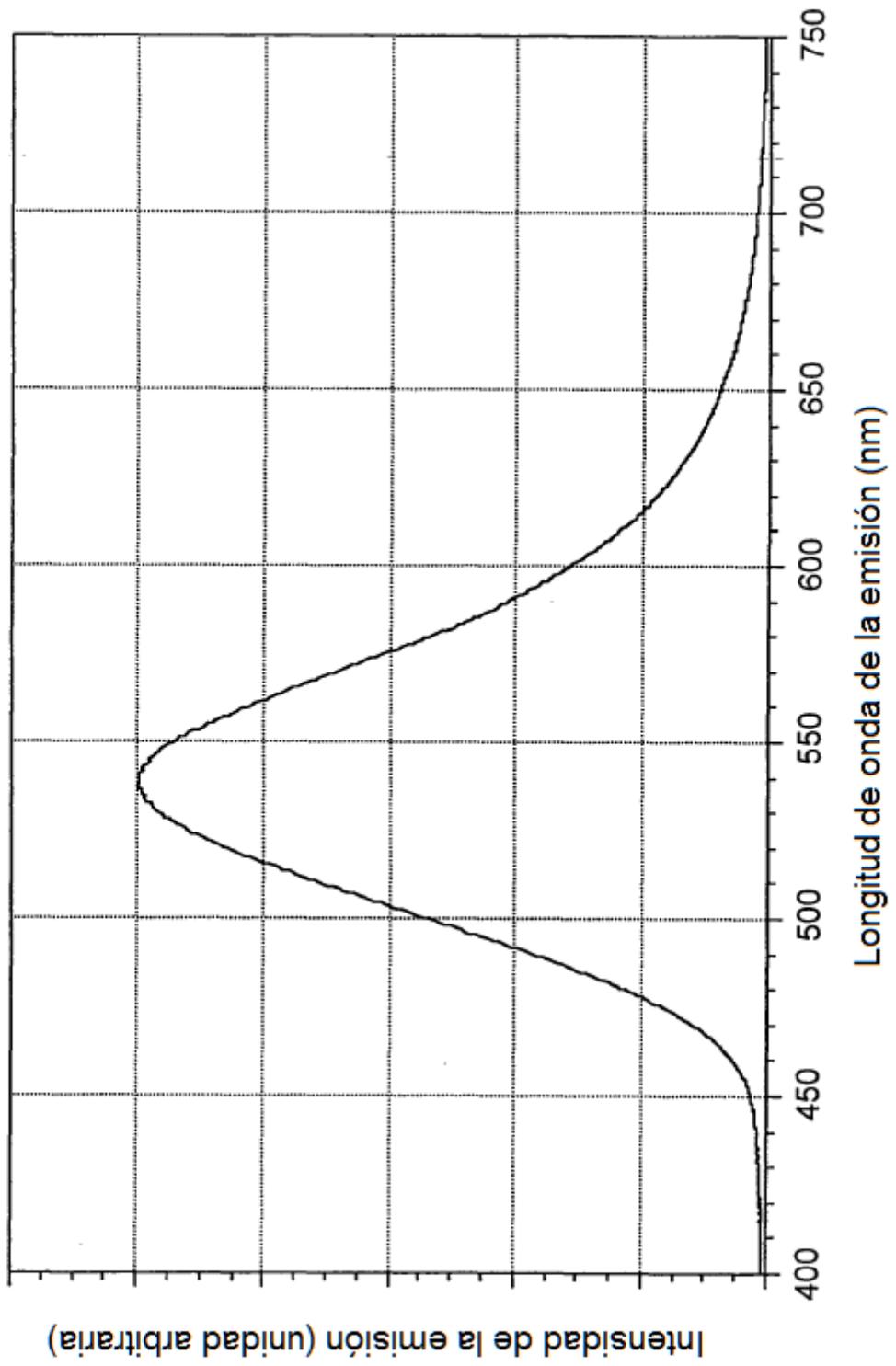


Fig. 18

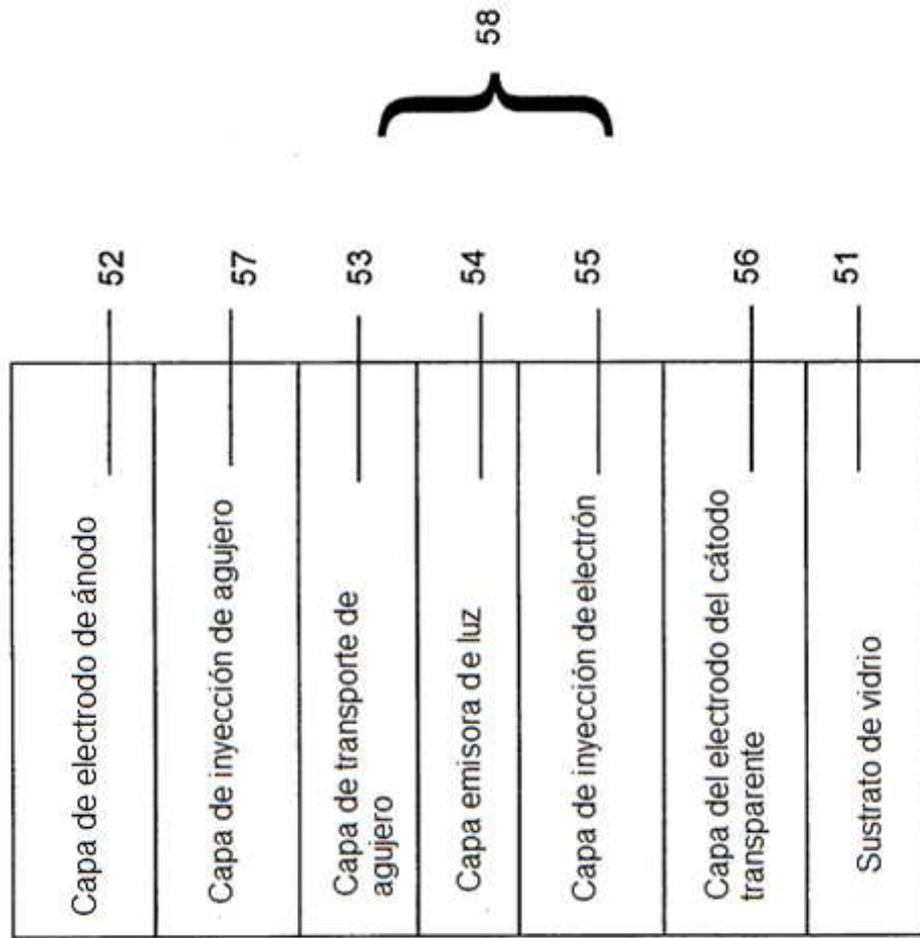


Fig. 19

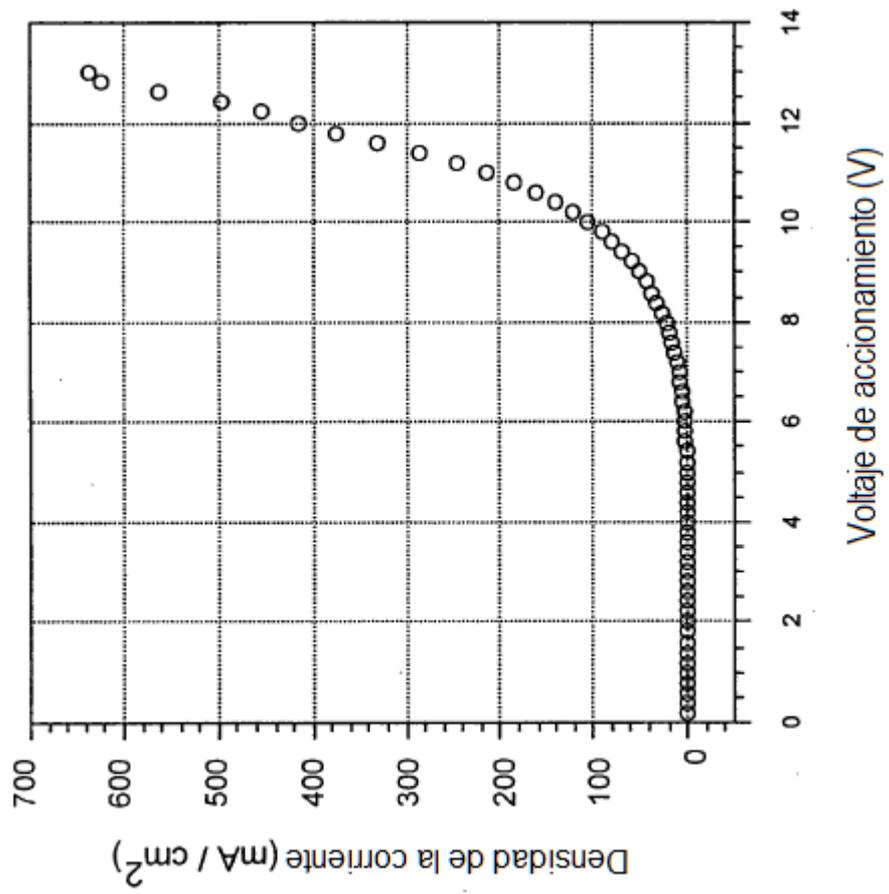


Fig. 20

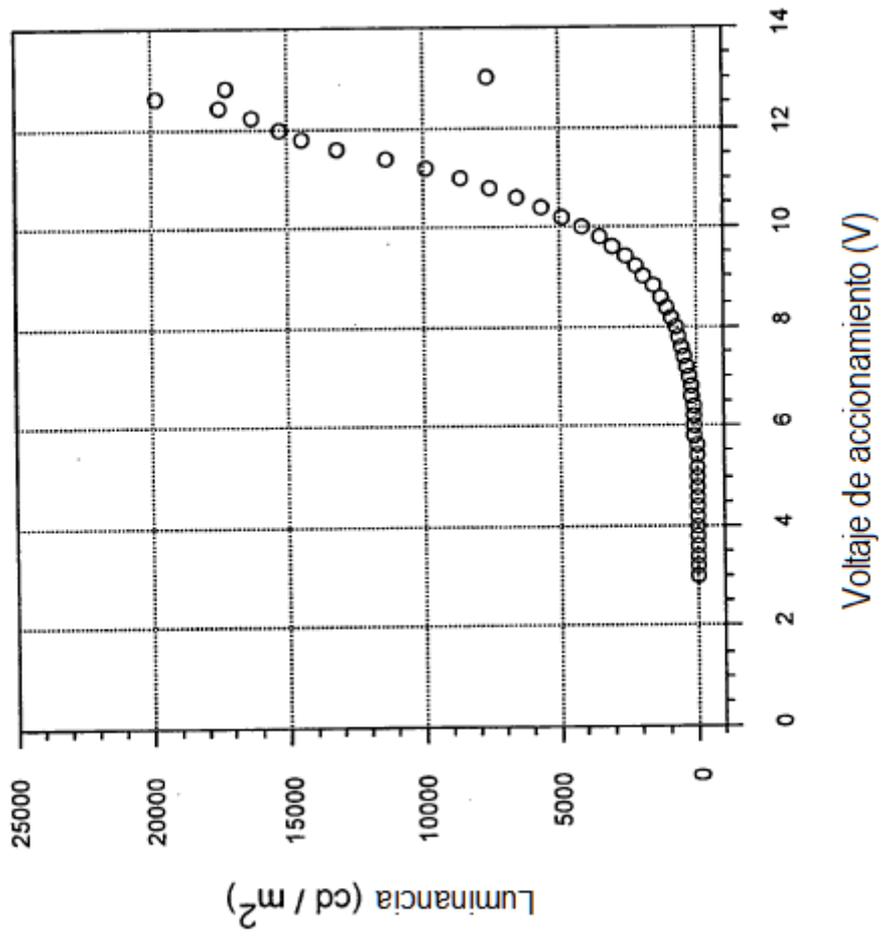


Fig. 21

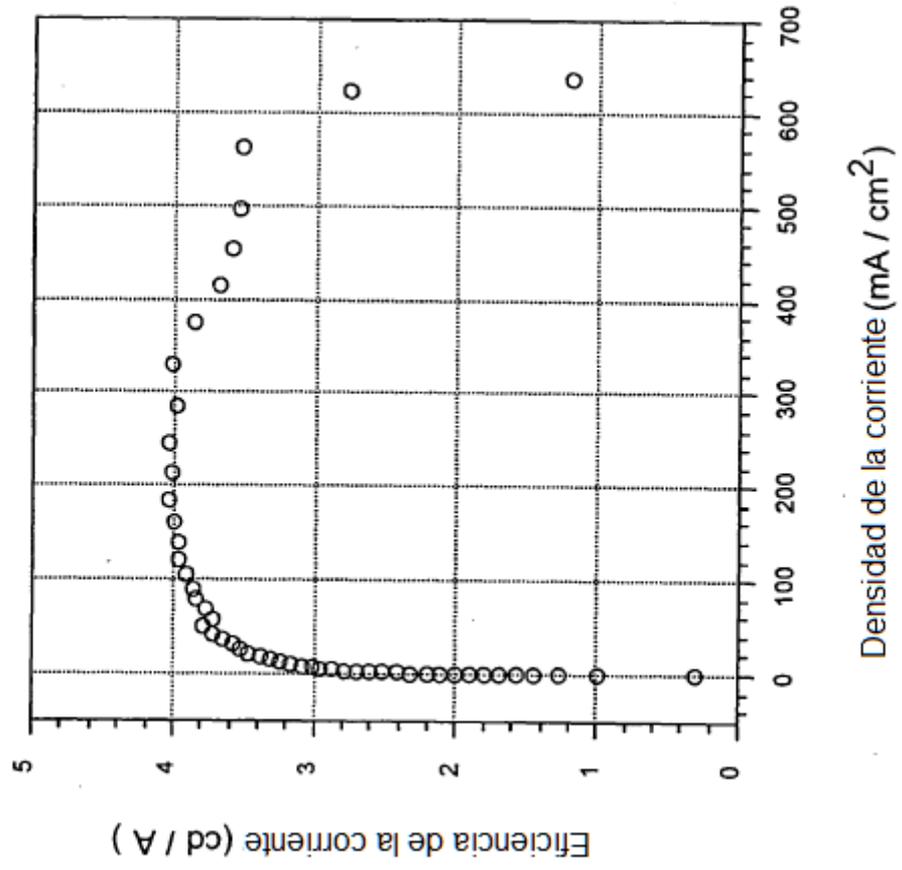
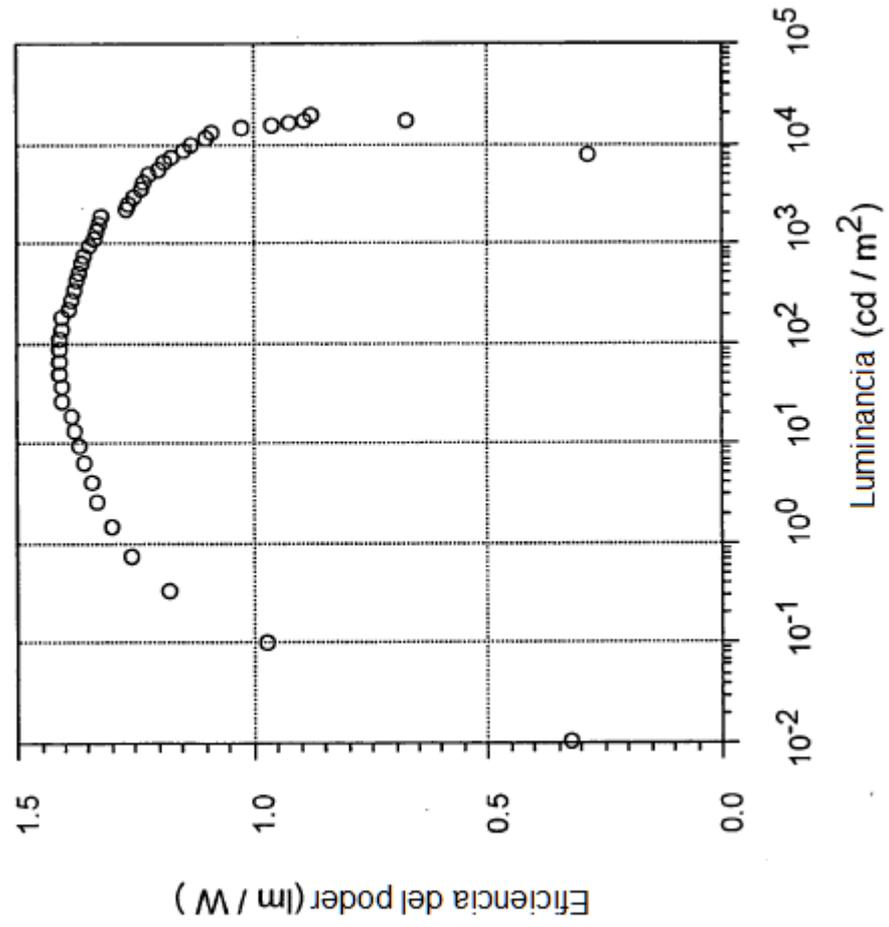


Fig. 22



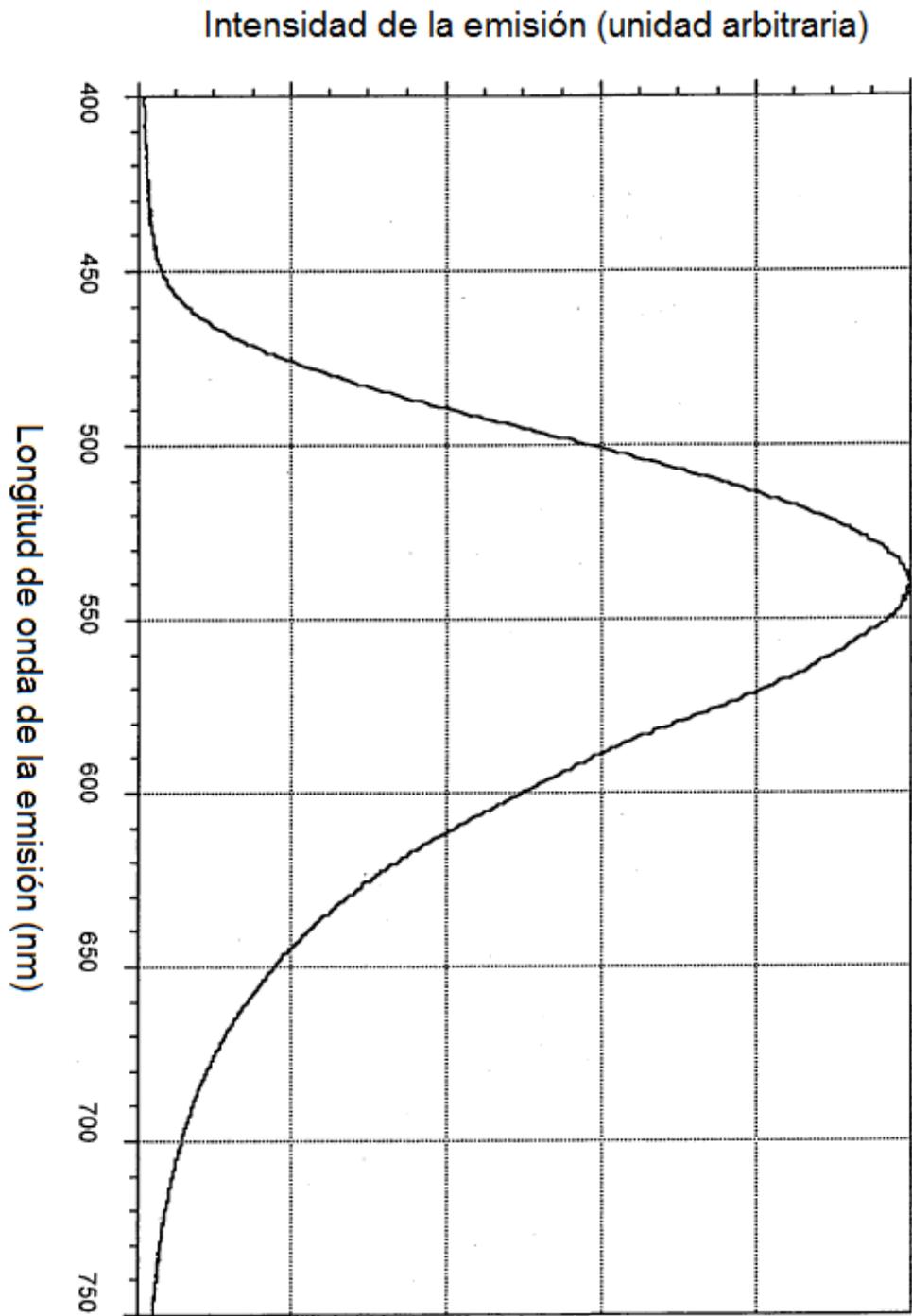
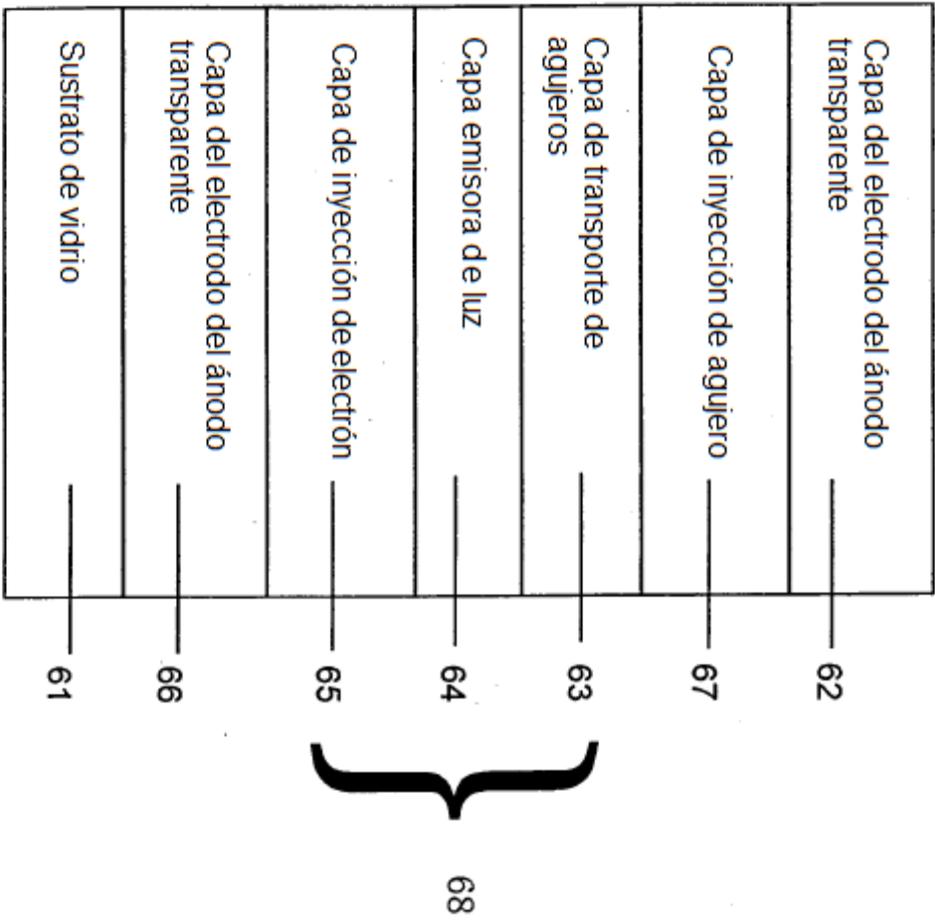


Fig. 23

Fig. 24



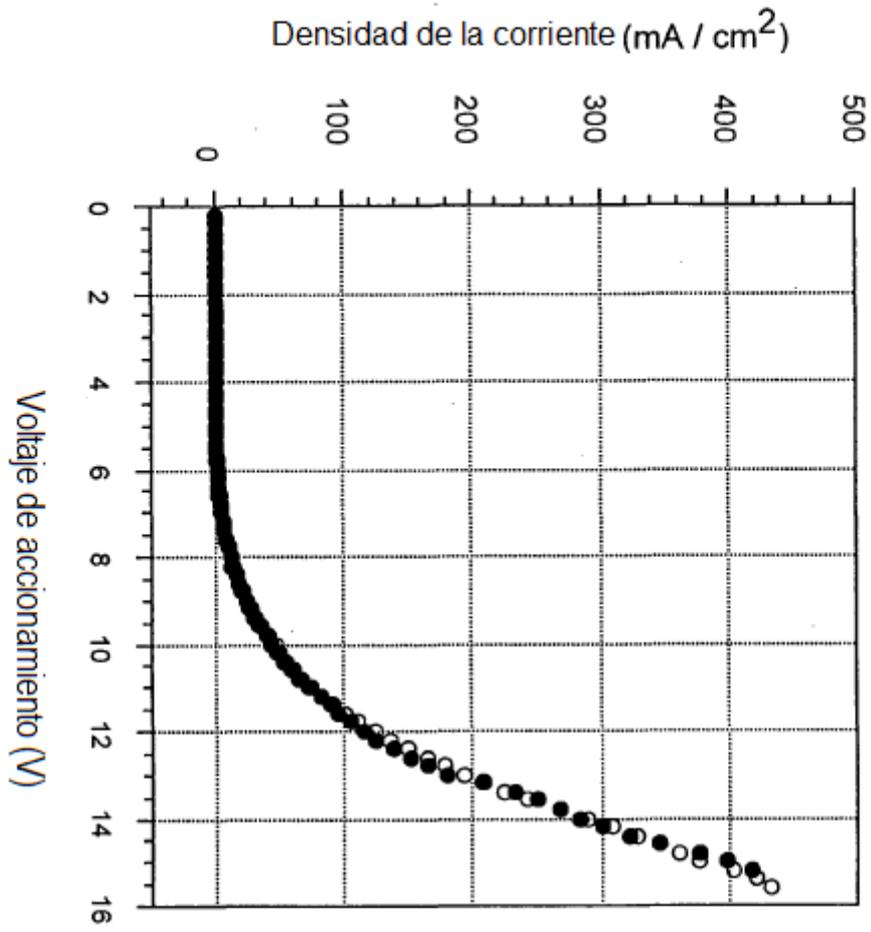


Fig. 25

- Medido en un lado del substrato de vidrio
- Medido en un lado de la superficie en capas

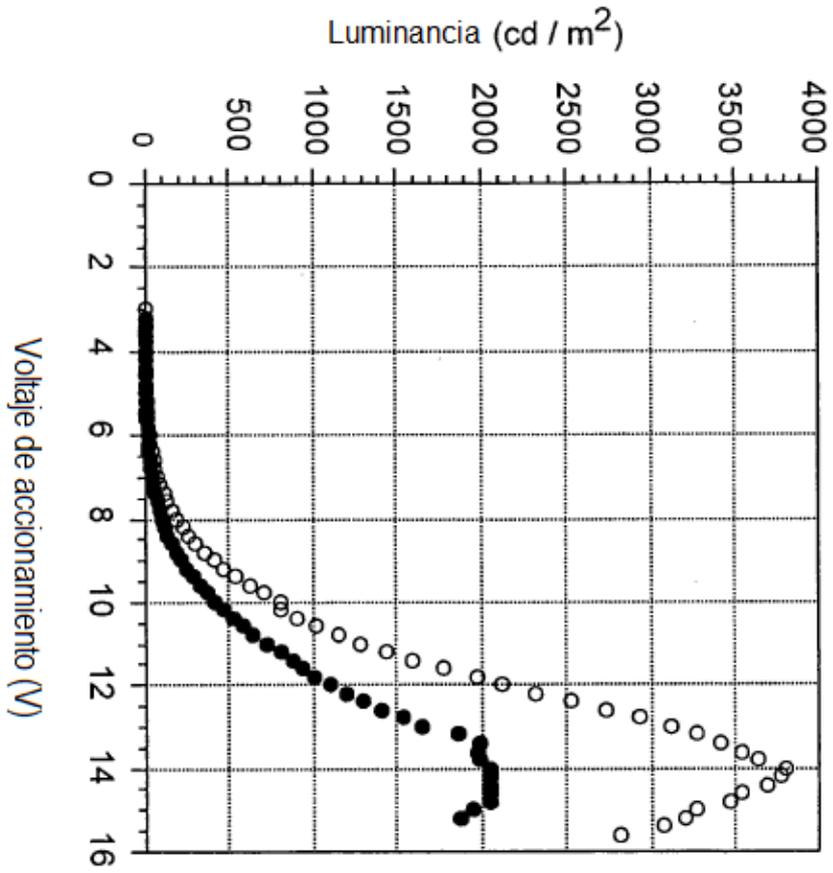


Fig.26

- Medido en un lado del substrato de vidrio
- Medido en un lado de la superficie en capas

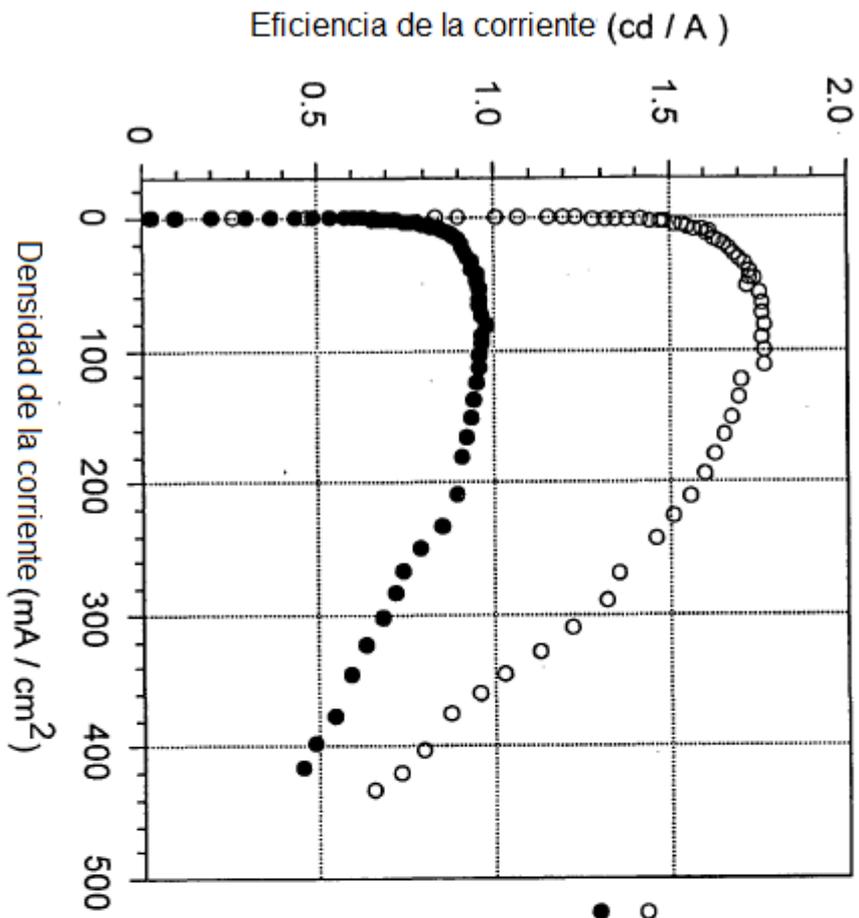


Fig. 27

- Medido en un lado del sustrato de vidrio
- Medido en un lado de la superficie en capas

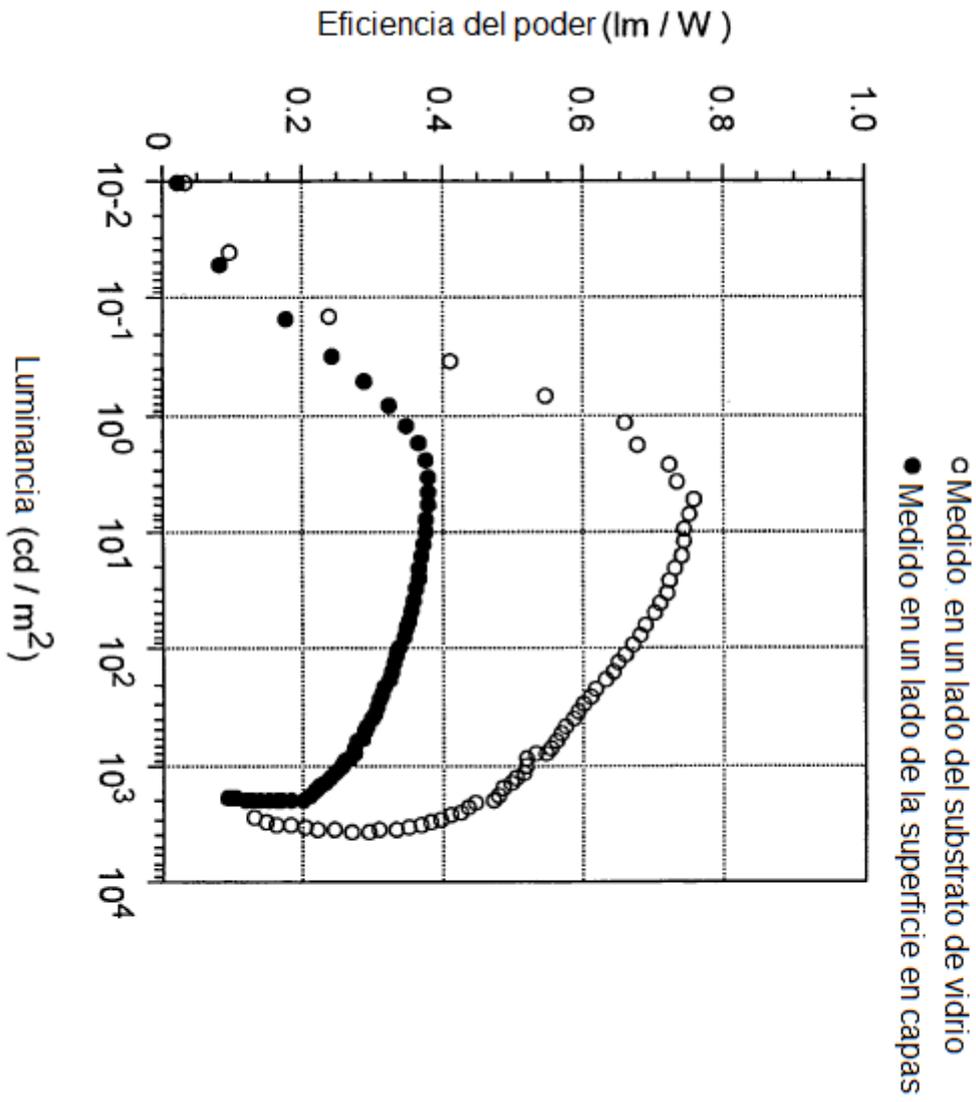


Fig. 28

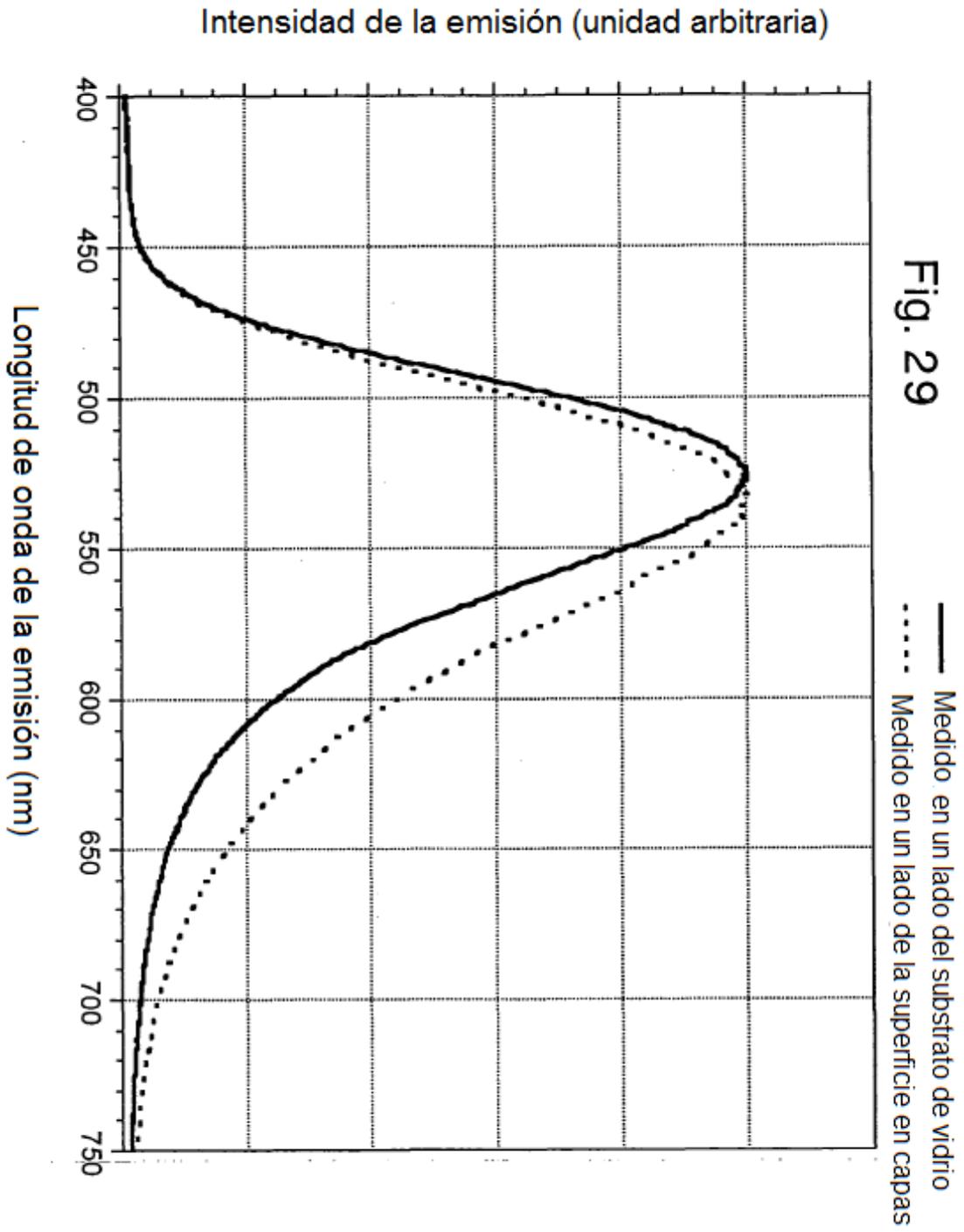


Fig. 32

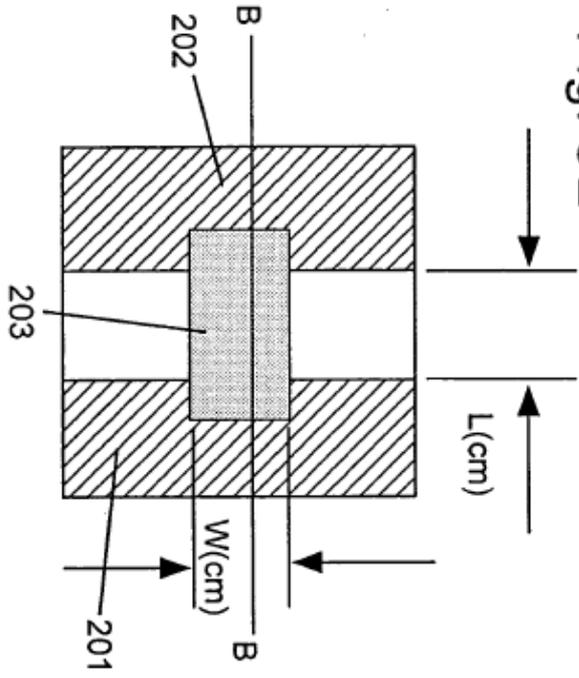


Fig. 33

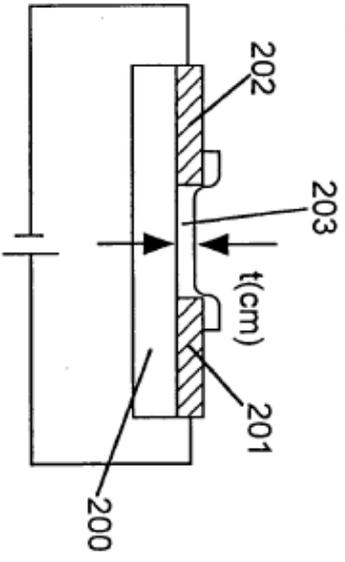


Fig. 30

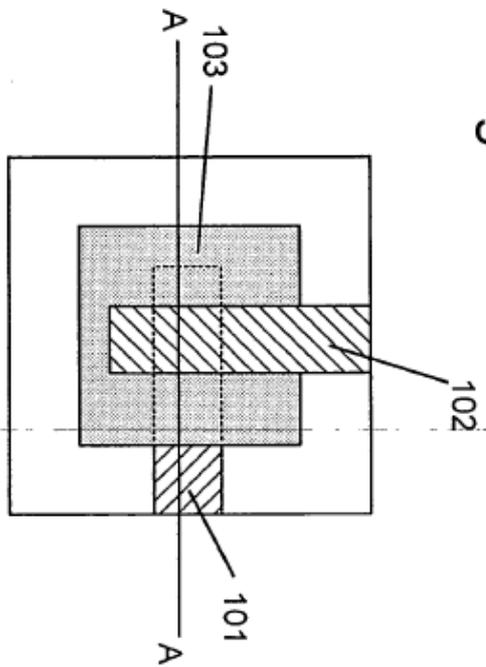


Fig. 31

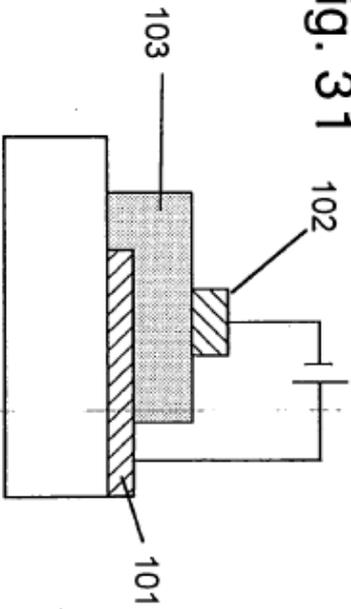


Fig. 34

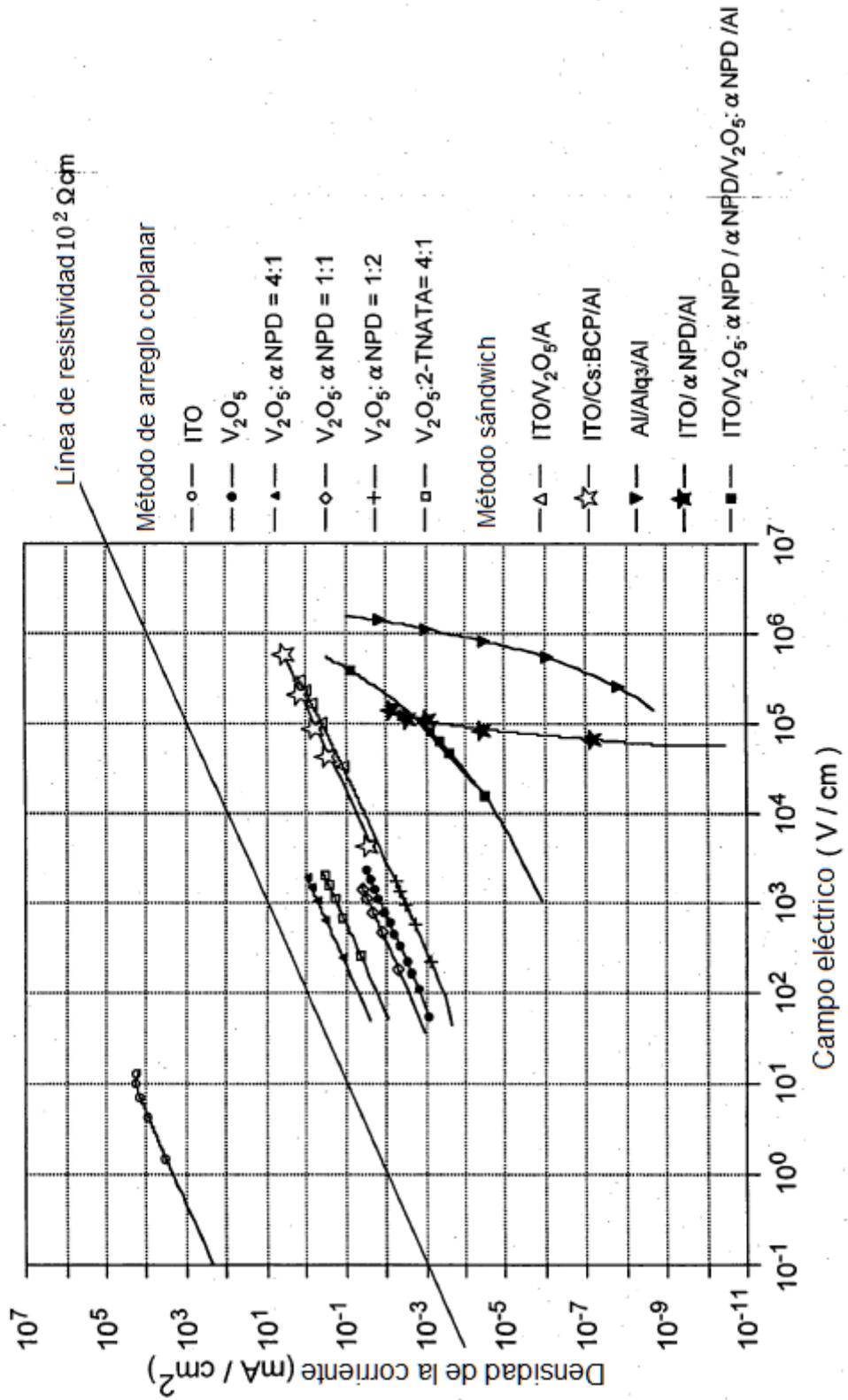


Fig. 35

