

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4018447号

(P4018447)

(45) 発行日 平成19年12月5日(2007.12.5)

(24) 登録日 平成19年9月28日(2007.9.28)

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

F I

H05B 33/14

B

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-143443 (P2002-143443)  
 (22) 出願日 平成14年5月17日(2002.5.17)  
 (65) 公開番号 特開2003-68461 (P2003-68461A)  
 (43) 公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)  
 審査請求日 平成15年10月17日(2003.10.17)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-181416 (P2001-181416)  
 (32) 優先日 平成13年6月15日(2001.6.15)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100096828  
 弁理士 渡辺 敬介  
 (74) 代理人 100110870  
 弁理士 山口 芳広  
 (72) 発明者 古郡 学  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内  
 (72) 発明者 岡田 伸二郎  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極および陰極と、該陽極および陰極間に挟持された有機発光層を有する発光素子であって、前記有機発光層が、ホスト材料と発光材料と電流促進材料を含み、且つ前記電流促進材料と前記発光材料との発光スペクトルのピークの差が30nm以下であり、前記電流促進材料のバンドギャップが前記発光材料のバンドギャップよりも大きいことを特徴とする発光素子。

【請求項2】

前記発光材料、電流促進材料の少なくとも一方が燐光発光材料であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】

前記ホスト材料がホール輸送性材料であり、前記電流促進材料が電子輸送性材料であることを特徴とする請求項1または2に記載の発光素子。

【請求項4】

前記ホスト材料が電子輸送性材料であり、前記電流促進材料がホール輸送性材料であることを特徴とする請求項1または2に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは電流促進材

料を発光層内にドープすることによる、輝度・効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図1(a)・(b)に示した[例えばMacromol. Symp. 125, 1~48(1997)参照]。

【0003】

図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

10

【0004】

図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が高くなるITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50~200nmの膜厚が用いられる。

【0005】

発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など(代表例は、化1に示すAlq3)が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばビフェニルジアミン誘導体(代表例は、化1に示す-NPD)など電子供与性を有する材料が用い

20

【0006】

以上の構成をした素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極14からはホールが注入される。

【0007】

注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12/ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】

さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

30

【0009】

これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を經由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を經由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brien, Applied Physics Letters Vol 74, No 3 p 422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldo, Applied Physics Letters Vol 75, No 1 p 4 (1999))である。

40

【0010】

これらの文献では、図1(c)に示す有機層の4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化1に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

50

Alq3 : アルミ - キノリノール 錯体

- NPD : N4 , N4' - Di - naphthalen - 1 - yl - N4 , N4' - diphenyl - biphenyl - 4 , 4' - diamine

CBP : 4 , 4' - N , N' - dicarbazole - biphenyl

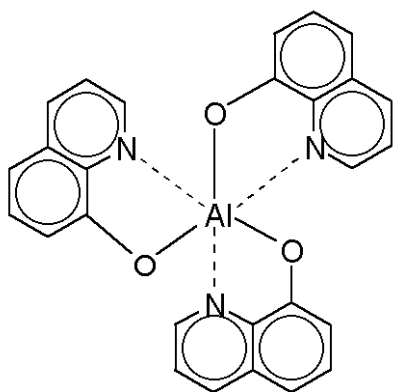
BCP : 2 , 9 - dimethyl - 4 , 7 - diphenyl - 1 , 10 - phenanthroline

PtOEP : 白金 - オクタエチルポルフィリン 錯体

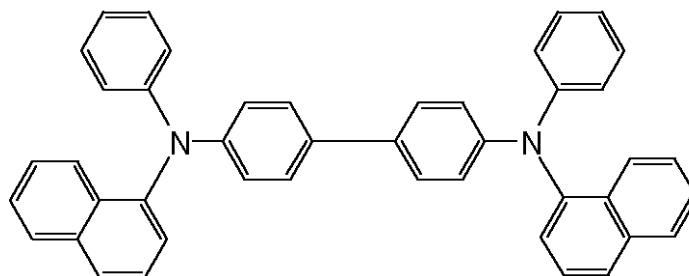
Ir(ppy)<sub>3</sub> : イリジウム - フェニルピリジン 錯体

【 0 0 1 1 】

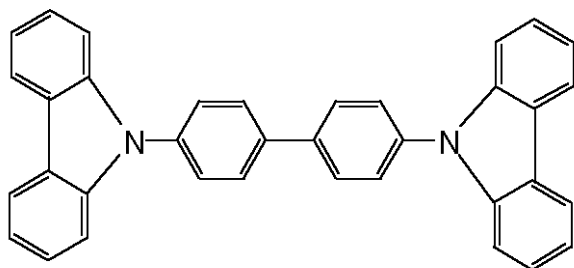
【 化 1 】



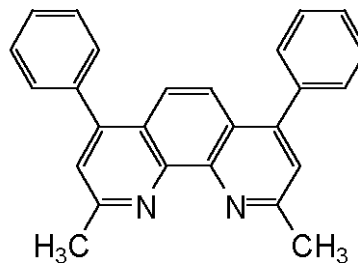
Alq3



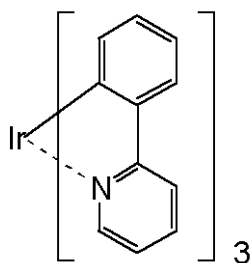
$\alpha$  -NPD



CBP



BCP



Ir(ppy)<sub>3</sub>

【 0 0 1 2 】

文献 1 , 2 と も 高 効 率 が 得 ら れ た の は 、 ホ ー ル 輸 送 層 1 3 に - NPD、 電 子 輸 送 層 1 6 に Alq3、 励 起 子 拡 散 防 止 層 1 7 に BCP、 発 光 層 1 2 に CBP を ホ ス ト 材 料 と し て 、 6 % 程 度 の 濃 度 で 、 り ん 光 発 光 性 材 料 で あ る PtOEP ま た は Ir(ppy)<sub>3</sub> を 混 入 し て 構 成 し た も の で あ る 。

10

20

30

40

50

## 【0013】

りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待できるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しかし、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

## 【0014】

他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報(有機EL素子及びその製造方法)、特開平11-256148号公報(発光材料およびこれを用いた有機EL素子)、特開平8-319482号公報(有機エレクトロルミネッセント素子)等がある。

10

## 【0015】

更に、「三重項素子の材料的側面」佐藤佳晴(応用物理学会、有機分子・バイオエレクトロニクス分科会、第9回講習会、次世代有機ELへの挑戦)には、発光層が2種類の発光材料とホストからなる構成が記載されている。この構成は2種類の発光材料間のエネルギー移動を利用して、短波長の発光材料(緑発光)から長波長の発光材料(黄色または赤発光)にエネルギーを移動させて、長波長の発光材料のみを発光させるような構成である。

20

## 【0016】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記、燐光発光を用いた有機EL素子では、低電圧で電子・正孔のバランスを保ちながら、低い電圧でより多くのキャリアを発光層に注入することが高輝度化・高効率化に重要な問題となる。しかし、上記りん光材料の中には電荷注入性・輸送性が低く低電圧で多くの電流を流すことが困難なものもある。

## 【0017】

そこで、本発明は、燐光発光を用いた有機EL素子においても、低電圧駆動を可能にし、高輝度化・高効率化を可能にする発光素子及び表示装置を提供することを目的とする。

## 【0018】

## 【課題を解決するための手段】

前記課題に対し、本発明者らが鋭意検討した結果、本発明を考案するに至った。

30

## 【0019】

即ち、本発明の発光素子は、陽極および陰極と、該陽極および陰極間に挟持された有機発光層を有する発光素子であって、前記有機発光層が、ホスト材料と発光材料と電流促進材料を含み、且つ前記電流促進材料と前記発光材料との発光スペクトルのピークの差が30nm以下であり、前記電流促進材料のバンドギャップが前記発光材料のバンドギャップよりも大きいことを特徴とする。

## 【0022】

本発明の発光素子においては、発光材料、電流促進材料の少なくとも一方が燐光発光材料であることが好ましい。

40

## 【0023】

また、前記ホスト材料がホール輸送性材料であるときは、前記電流促進材料が電子輸送性材料であることが好ましい。その反対に、ホスト材料が電子輸送性材料であるときは、上記電流促進材料はホール輸送性材料であることが好ましい。

## 【0024】

## 【発明の実施の形態】

本発明の発光素子は、陽極および陰極と、陽極および陰極間に挟持された有機発光層を有する発光素子である。発光素子の層構成としては特に限定されず、図1に示す様な構成が挙げられる。

50

## 【0025】

本発明の発光素子は、有機発光層が発光材料と電流促進材料からなることを特徴とするが、電流促進材料により、キャリアの注入やキャリアの移動がおこりにくい発光層、例えば、燐光発光材料を用いた発光層等においても、電流を増加させ、駆動電圧の低下・高効率化を図ることができる。

## 【0026】

本発明における電流促進材料とは、有機発光層以外の構成が同様の有機エレクトロルミネセンス素子において、有機発光層に用いる材料が、発光材料のみの素子と、発光材料および電流促進材料からなる素子とを比較して、後者のほうが同等の電圧を印加した際により多くの電流が流れることが認められるような材料とする。

10

## 【0027】

電流促進材料としては特に限定されないが、発光性材料であって、その発光量子収率が発光材料よりも低いものが好ましい。このような電流促進材料を用いることで、発光材料が主たる発光となり、発光性材料である電流促進材料からの発光を発光材料よりも少なくすることができる。

## 【0028】

この際、電流促進材料と発光材料との発光スペクトルのピークの差を30nm以下とすれば、発光材料および電流促進材料の双方が発光した場合でも、発光材料のみが発光したものと比べ色純度の変化が少なく、発光材料および電流促進材料の双方が発光しても影響が少ない素子が作製できる。また、電流促進材料から発光材料にエネルギー転移が起こるような場合でも、エネルギー差が少ないためエネルギー転移が起こりやすい構成となる。

20

## 【0029】

発光材料が赤発光の場合において、発光材料と電流促進材料との発光強度比を10:1とすると、シミュレーションの結果からスペクトルピークの差が30nm以下ならばCIE座標が大きく変化しないことが確かめられている。よって、色純度の高い発光を得るといふ観点からは発光材料と電流促進材料の発光スペクトルピークの差が30nm以下であることが好ましい。

## 【0030】

また、電流促進材料のバンドギャップを、発光材料のバンドギャップよりも大きくすることにより、正孔と電子が電流促進材料上よりも発光材料上で再結合を起こしやすくなり、主として発光材料からの発光を得ることができる。

30

## 【0031】

本発明においては、発光材料と電流促進材料の割合を、有機発光層厚み方向に変化させることにより、発光層内の電子および正孔の分布をコントロールすることができ、発光層内の電子・正孔の再結合位置を調整することが容易になり、結果として発光色のよい、高効率の素子を作成することができる。

## 【0032】

発光層に用いるホスト材料としては、例えばCBP、TAZ等、電流促進材料としては、例えば化合物A、CBP、Ir錯体A等、発光材料としては、例えばIr錯体B、Ir(pppy)、Ir錯体C等を用いることができる。

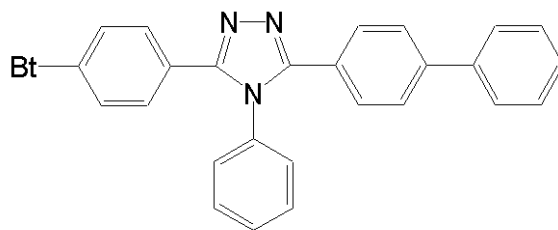
40

## 【0033】

化1に示したものの以外の構造は、以下の通りである。

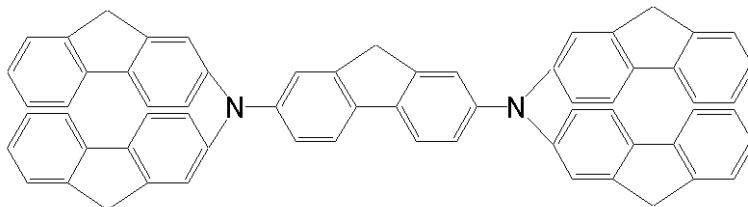
## 【0034】

## 【化2】



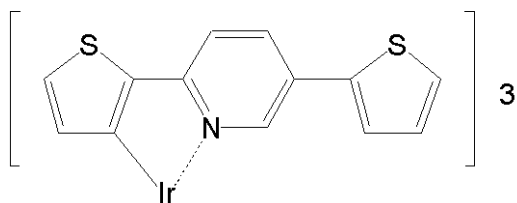
TAZ

10

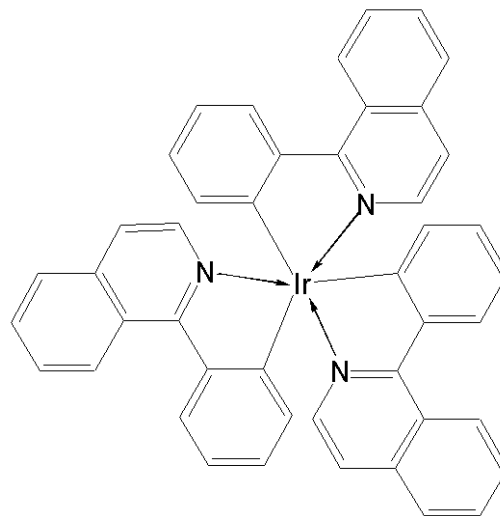


化合物A

20

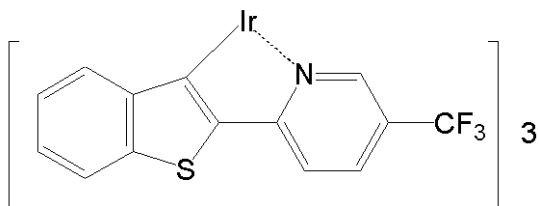


Ir錯体A



Ir錯体C

30



Ir錯体B

## 【0035】

本発明の高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が可能な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量のフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザービームプリンタのレーザー光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

40

## 【0036】

## 【実施例】

本実施例に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

50

## 【0037】

本実施例では、素子構成として、図1(c)に示す有機層が4層の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に100nmのITO(透明電極14)をパターンニングした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を $10^{-4}$ Paの真空チャンパー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

ホール輸送層13(40nm): -NPD

発光層12(40nm): ホスト材料+ 所定の電流促進材料+ 所定の発光材料

励起子拡散防止層17(10nm)BCP

電子輸送層16(30nm): Alq3

金属電極層1(15nm): AlLi合金(Li含有量1.8重量%)

10

金属電極層2(100nm): Al

対向する電極面積が $3\text{mm}^2$ になるようにパターンニングした。

## 【0038】

<実施例1、比較例1>

発光層のホスト材料としてホール輸送性のCBPを用い、発光材料としてIr錯体Bを7重量%、化合物Aを電流促進材料として3重量%の濃度で発光層にドーピングして素子を作製した(実施例1)。化合物Aをドーピングしない以外は、実施例1と同様にして、素子を作製した(比較例1)。

## 【0039】

これらの素子に10Vの直流電圧を印加して、そのときの電流及び輝度を測定した結果を表1に示す。

20

## 【0040】

## 【表1】

	電流(mA/cm <sup>2</sup> )	輝度(cd/m <sup>2</sup> )
実施例1	50.1	386
比較例1	36.3	312

## 【0041】

表1から、比較例1に比べて、実施例1の素子は電流・輝度が共に上昇し、電流促進材料の効果が確認された。また、実施例1と比較例1の発光スペクトルはほぼ同じで、Ir錯体Bからの発光のみが観測された。

30

## 【0042】

<実施例2、比較例2>

発光層のホストとして電子輸送性材料のTAZを用い、発光材料としてIr錯体Bを7重量%、CBPを電流促進材料として10重量%の濃度で発光層にドーピングして素子を作製した(実施例2)。CBPをドーピングしない以外は、実施例2と同様にして、素子を作製した(比較例2)。

## 【0043】

これらの素子に10Vの直流電圧を印加して、そのときの電流及び輝度を測定した結果を表2に示す。

40

## 【0044】

## 【表2】

	電流(mA/cm <sup>2</sup> )	輝度(cd/m <sup>2</sup> )
実施例2	6.56	140
比較例2	3.18	99.4

50

## 【 0 0 4 5 】

表 2 から、比較例 2 に比べて、実施例 2 の素子は電流・輝度が共に上昇し、電流促進材料の効果が確認された。また、実施例 2 と比較例 2 の発光スペクトルはほぼ同じで、I r 錯体 B からの発光のみが観測された。

## 【 0 0 4 6 】

< 実施例 3、比較例 3 >

C B P を発光層のホストとして用い、I r 錯体 A を電流促進材料として 3 重量%、発光材料として I r 錯体 C を 7 重量%の濃度で発光層にドーピングして素子を作製した（実施例 3）。I r 錯体 A をドーピングしない以外は、実施例 3 と同様にして、素子を作製した（比較例 3）。

10

## 【 0 0 4 7 】

これらの素子に 1 0 V の直流電圧を印加して、そのときの電流及び輝度を測定した結果を表 3 に示す。

## 【 0 0 4 8 】

## 【 表 3 】

	電流(mA/cm <sup>2</sup> )	輝度(cd/m <sup>2</sup> )
実施例 3	30.2	806
比較例 3	11.8	426

20

## 【 0 0 4 9 】

電流促進材料として、I r 錯体 A を加えた実施例 3 は、電流・輝度共に上昇した。発光スペクトルは I r 錯体 C の発光の他に I r 錯体 A からの発光も現れた。I r 錯体 C は 6 2 0 n m がピークの発光スペクトルを持ち、I r 錯体 A は 6 1 0 n m をピークとする発光スペクトルである。発光スペクトルのピークの差が 3 0 n m 以下であるため、C I E 座標では大きな変化はなかった。

## 【 0 0 5 0 】

< 実施例 4 >

C B P を発光層のホストとして用い、発光層 4 0 n m のうちホール輸送層側の 1 0 n m に I r 錯体 A を電流促進材料として 3 重量%、発光材料として I r 錯体 C を 7 重量%の濃度で発光層にドーピングして、残りの 3 0 n m には I r 錯体 C のみを 7 重量%の濃度でドーピングして素子を作製した。

30

## 【 0 0 5 1 】

この素子と、比較例 3 の素子に 1 0 V の直流電圧を印加して、そのときの電流及び輝度を比較した結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 5 2 】

## 【 表 4 】

	電流(mA/cm <sup>2</sup> )	輝度(cd/m <sup>2</sup> )
実施例 4	23.5	621
比較例 3	11.8	426

40

## 【 0 0 5 3 】

表 4 から比較例 3 に比べて、実施例 4 の素子は電流・輝度が共に上昇し、発光層の 1 部に電流促進材料をドーピングした場合でも電流・輝度の増加作用があることが確認された。

## 【 0 0 5 4 】

実施例 3 と実施例 4 を比較すると、実施例 4 の発光スペクトルは実施例 3 に比べて、I r 錯体 A からの発光が弱くなり、I r 錯体 C からの発光の比率が高くなった。これは電流促

50



進材料によって、正孔の注入が容易になり、電子 - 正孔の再結合および発光は I r 錯体 C で主に起こるためである。

【 0 0 5 5 】

< 実施例 5、比較例 1 >

C B P を発光層のホストとして用い、発光材料として I r 錯体 B を 7 重量%、電流促進材料として下記構造式で表される P B D を 3 重量%の濃度で発光層にドーブして素子を作製した(実施例 5)。

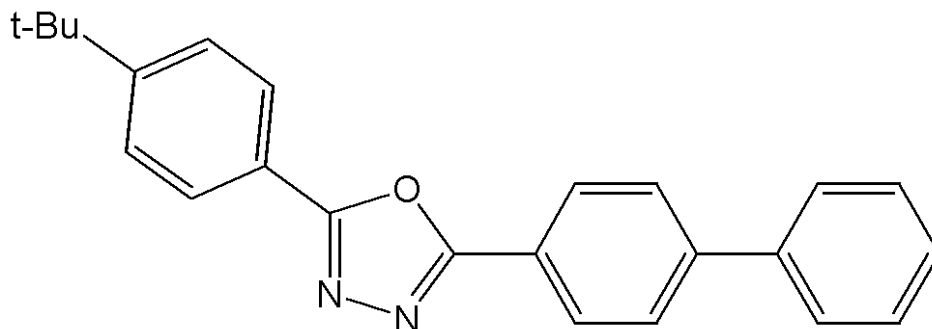
【 0 0 5 6 】

P B D をドーブしない以外は、実施例 5 と同様にして、素子を作製した(比較例 1 と同じ)。

( P B D の構造式 )

【 0 0 5 7 】

【 化 3 】



【 0 0 5 8 】

これらの素子に 1 0 V の直流電圧を印加して、そのときの電流及び輝度を測定した結果を表 5 に示す。

【 0 0 5 9 】

【 表 5 】

	電流(mA/cm <sup>2</sup> )	輝度(cd/m <sup>2</sup> )
実施例 3	62	450
比較例 1	36.3	312

【 0 0 6 0 】

表 5 から、比較例 1 に比べて、実施例 5 の素子は電流・輝度が共に上昇し、電流促進材料の効果が確認された。また、実施例 5 と比較例 1 の発光スペクトルはほぼ同じで、I r 錯体 B からの発光のみが観測された。

【 0 0 6 1 】

この場合ホスト材料の C B P はホール輸送性が強く、電子輸送性の材料である P B D など

【 0 0 6 2 】

その他本発明に用いられる電流促進材料としては、電子輸送性の材料として、下記構造式を有する P y S P y などを用いることが可能であるが、これらに限定されるものではない。

( P y S P y の構造式 )

【 0 0 6 3 】

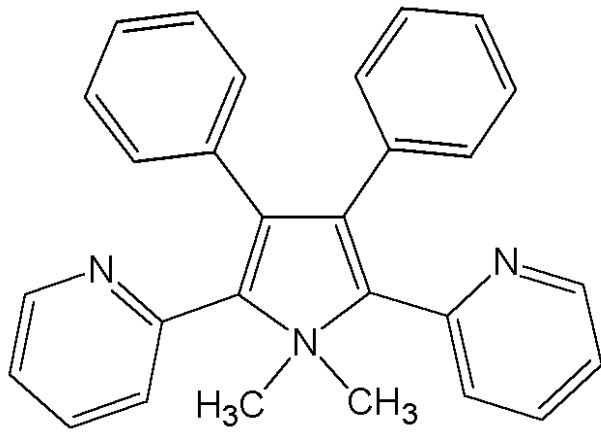
【 化 4 】

10

20

30

40



10

## 【0064】

&lt;実施例6、比較例2&gt;

TAZを発光層のホストとして用い、発光材料としてIr錯体Bを7重量%、電流促進材料として下記構造式で表されるNPDを3重量%の濃度で発光層にドーピングして素子を作製した(実施例6)。

## 【0065】

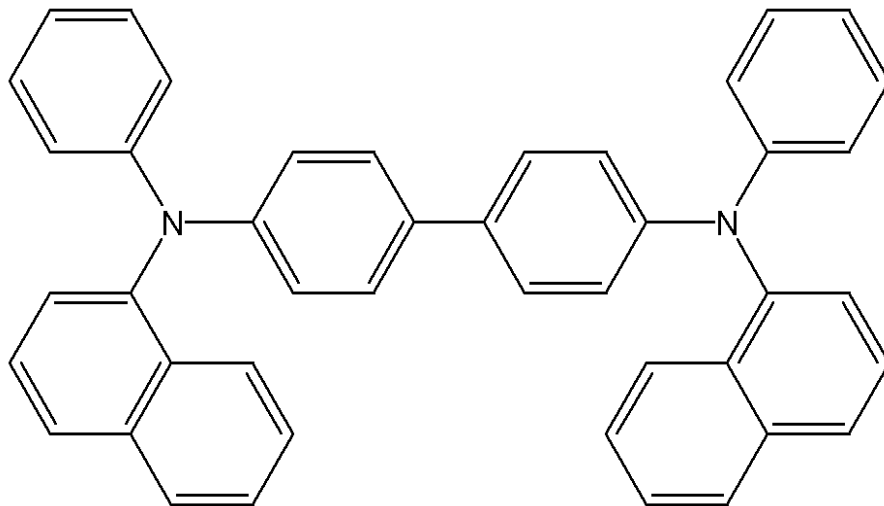
NPDをドーピングしない以外は、実施例6と同様にして、素子を作製した。この構成は比較例2と同様である。

20

(NPDの構造式)

## 【0066】

## 【化5】



30

## 【0067】

これらの素子に10Vの直流電圧を印加して、そのときの電流及び輝度を測定した結果を表6に示す。

40

## 【0068】

## 【表6】

	電流(mA/cm <sup>2</sup> )	輝度(cd/m <sup>2</sup> )
実施例4	8.2	180
比較例2	3.18	99

## 【0069】

比較例2に比べて、実施例6の素子は電流・輝度が共に上昇し、電流促進材料の効果が確

50

認められた。また、実施例 6 と比較例 2 の発光スペクトルはほぼ同じで、I r 錯体 B からの発光のみが観測された。

【0070】

この場合、ホスト材料の T A Z は電子輸送性材料であるために、ドーパントとしてはホール輸送性の N P D などが素子電流を増加させるのに適している。

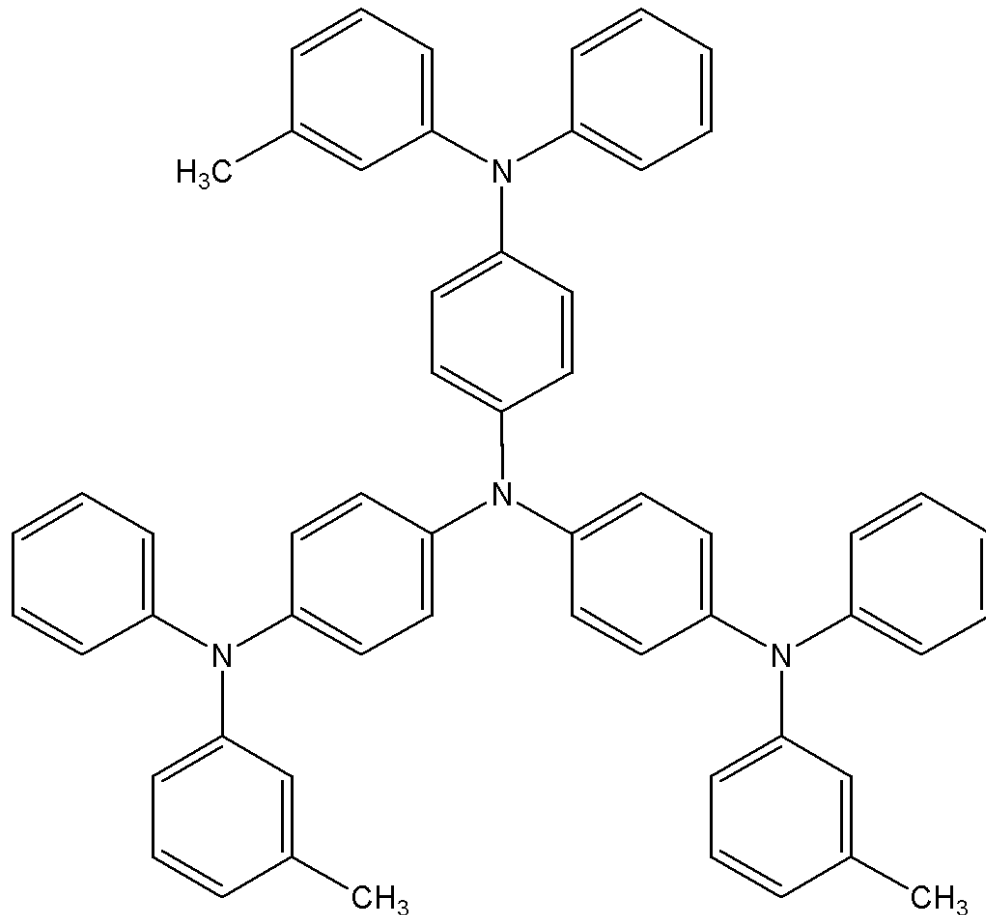
【0071】

その他本発明の電流促進材料としては、ホール輸送性の材料として、下記構造式を有する m - M T D A T A などを用いることが可能であるが、これに限るものではない。

( m - M T D A T A の化学構造式 )

【0072】

【化 6】



【0073】

以上の実施例では、ホスト材料を用いる場合を説明したが、本発明においてはホスト材料を含まない場合においても同様な効果を示す。

【0074】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によって、素子に流れる電流量を増加させることによって、低電圧駆動を可能にし、輝度や効率の向上することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の発光素子の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 1 金属電極
- 1 2 発光層
- 1 3 ホール輸送層
- 1 4 透明電極
- 1 5 透明基板

10

20

30

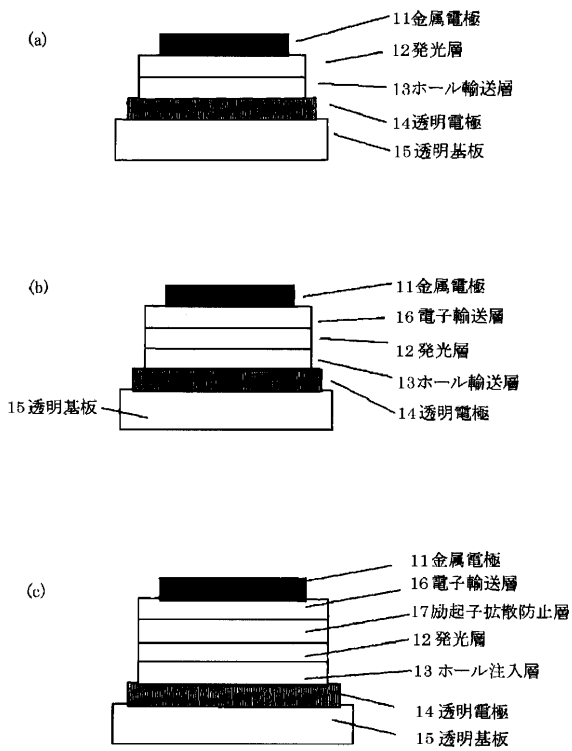
40

50

1 6 電子輸送層

1 7 励起子拡散防止層

【 図 1 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 坪山 明  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 滝口 隆雄  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 三浦 聖志  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 森山 孝志  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 鎌谷 淳  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 松田 憲之

- (56)参考文献 特開2001-319780(JP,A)  
特開2001-257076(JP,A)  
特開2000-164362(JP,A)  
特表2004-526284(JP,A)  
M.A.Baldo et.al., High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a p  
hosphorescent sensitizer, Nature, 英国, 2000年 2月17日, Vol.403, pp.750-pp  
.753

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/00-33/28  
H01L 51/00-51/56  
H01L 27/32  
C09K 11/06