

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4454130号
(P4454130)

(45) 発行日 平成22年4月21日(2010.4.21)

(24) 登録日 平成22年2月12日(2010.2.12)

| | |
|------------------------|------------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| HO 1 L 51/50 (2006.01) | HO 5 B 33/14 B |
| CO 8 K 5/353 (2006.01) | CO 8 K 5/353 |
| CO 8 L 39/04 (2006.01) | CO 8 L 39/04 |
| CO 9 K 11/06 (2006.01) | CO 9 K 11/06 660 |
| | HO 5 B 33/22 D |

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-291098 (P2000-291098)
 (22) 出願日 平成12年9月25日(2000.9.25)
 (65) 公開番号 特開2002-100474 (P2002-100474A)
 (43) 公開日 平成14年4月5日(2002.4.5)
 審査請求日 平成19年8月20日(2007.8.20)

(73) 特許権者 000006633
 京セラ株式会社
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
 (72) 発明者 原 亨
 京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京セラ株式会社中央研究所内
 審査官 井亀 諭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明電極と金属電極との間に有機化合物を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機化合物は正孔輸送性高分子化合物と、フェナントロリンを配位子として有する発光性希土類錯体と、電子輸送性低分子化合物との混合物からなり、かつ前記正孔輸送性高分子化合物と発光性希土類錯体のフェナントロリン配位子とが、メチレン鎖： $-(CH_2)_n-$ [nは任意の自然数]を介して結合したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像表示装置、照明、プリンタやコピーに搭載されるLEDアレイにおいて、それに使用される有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に電流密度を上げた際に正孔が三重項励起子と再結合して、非発光過程により失活して発光効率が低下するのを防いだ有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

次世代の自発光型薄膜ディスプレイを実現する手段の一つとして、有機エレクトロルミネッセンス素子が関心を集めている。

【0003】

有機エレクトロルミネッセンス素子の構成としては、透明導電性酸化物からなる陽極、有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層、有機化合物からなる電子輸送層、仕事関数の小さい金属からなる陰極を積層した構成、あるいは透明導電性酸化物からなる陽極と仕事関数の小さい金属からなる陰極との間に、正孔輸送性有機化合物と、発光性有機化合物と、電子輸送性有機化合物との混合層を挟持した構成が提案されている。

【0004】

このような有機エレクトロルミネッセンス素子では、陽極から注入された正孔が正孔輸送性有機化合物を介して発光性有機化合物に達し、一方、陰極から注入された電子が電子輸送性有機化合物を介して発光性有機化合物に達し、発光性有機化合物にて正孔と電子とが再結合して励起子を生じ、励起子が緩和して発光するようになっている。

10

【0005】

電荷注入により生成する励起子には、一重項励起子と三重項励起子があり、約1:3の割合で、三重項励起子の方が多く生成される。

【0006】

しかしながら、生成の割合が高い三重項励起子からの発光は、スピン禁制であり、遷移確率が低いため、非発光過程を通じて熱的に失活する機会が多く、そのため発光効率を高くすることが困難であり、利用しにくいという欠点がある。

【0007】

これに対し、一重項励起子からの発光は、スピン許容であり、遷移確率が高いため、一重項励起子の生成の割合が低いながらも、従来から利用されることが多かった。したがって、消費電力に対する発光効率が低いという点が、有機エレクトロルミネッセンス素子の利用の拡大に際し、制限となっていた。

20

【0008】

また、一重項励起子からの発光をもたらす発光性有機化合物の発光スペクトルはブロードであり、色純度が低く、そのためにディスプレイのピクセルとして使用する場合の妨げとなっていた。

【0009】

そこで、発光材料に希土類錯体や5d遷移金属錯体を用いることで、三重項励起子のエネルギーを希土類元素や5d遷移元素に移動させ、内殻遷移からの発光を促し、これにより、生成の割合が高い三重項励起子からの発光の遷移確率を高めて、発光効率を高くし、加えて内郭遷移からの発光を利用することで、シャープなスペクトルを得られる技術が提案され、近年、多くの研究開発が行われている。

30

【0010】

例えば、発光材料として、トリス(ジケトナト)(モノフェナントロリン)希土類錯体を用いる技術が提案されており(US Patent No. 05756224参照)、半値幅の狭いシャープな発光が確認されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

以上に述べたように、発光材料にトリス(ジケトナト)(モノフェナントロリン)希土類錯体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子においては、半値幅の狭いシャープな発光が得られているが、その反面、三重項励起子の寿命が長いことから、電流密度を上げて輝度を高くしようとしても、注入されたキャリアによって三重項励起子がクエンチされ、そのために最高輝度が上がらないという課題があった。

40

【0012】

本発明は叙上に鑑みて案出されたものであり、その目的は電流密度を高くしても、注入されたキャリアによって三重項励起子がクエンチされにくいように成し、これによって最高輝度の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、透明電極と金属電極との間に挟持した有

50

機化合物が正孔輸送性高分子化合物と、フェナントロリンを配位子として有する発光性希土類錯体と、電子輸送性低分子化合物との混合物からなり、かつ正孔輸送性高分子化合物と発光性希土類錯体のフェナントロリン配位子とが、メチレン鎖： $-(CH_2)_n-$ [nは任意の自然数]を介して結合したことを特徴とする。

【0014】

【作用】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、上記構成のように正孔輸送性高分子化合物と発光性希土類錯体のフェナントロリン配位子とが、メチレン鎖： $-(CH_2)_n-$ [nは任意の自然数]を介して結合されたことで、正孔に対するブロッキング効果のあるフェナントロリン配位子が正孔輸送性高分子化合物近傍に配向する傾向が強くなり、これにより、電流密度を高くしても、正孔輸送性高分子化合物を介して輸送されてきた正孔が直接に発光性希土類錯体に注入され、そのため、三重項励起子をクエンチするのを抑制し、その結果、正孔輸送性高分子化合物を介して輸送されてきた正孔と、電子輸送性低分子化合物を介して輸送されてきた電子とが再結合して励起子を生じ、それでもってジケトナト配位子を通じて内殻遷移に落ち込む発光過程の確率が高くなり、従来の有機エレクトロルミネッセンス素子に比べて最高輝度が高くなる。

10

【0015】

以上の通り、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、色純度が高く、かつ電流密度を高くしても、注入されたキャリアによって三重項励起子がクエンチされにくくなり、従来のものに比べて最高輝度を高くなることで、例えば画像表示装置、照明、プリンタやコピーに使用されるLEDアレイに好適となる。

20

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を図面に基づいて詳細に説明する。

図1は本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の例を示す断面図である。

【0017】

同図において、1はガラス基板であり、ガラス基板1の上に透明電極2を形成し、この透明電極2上に有機化合物層3を設ける。この有機化合物層3は発光性希土類錯体とそのフェナントロリン配位子を介して結合した正孔輸送性高分子化合物と、電子輸送性低分子化合物との混合物からなる。さらに有機化合物層3の上、有機化合物からなる電子注入層4と金属電極5とを順次積層する。

30

【0018】

ガラス基板1は、素子を外気から遮断するため、ならびに有機化合物層3から発光された可視光線を透過するために配置される。

【0019】

この基板1は可視光線に対する透過性の高いものであれば、材質、製法は特に制限されないが、酸素や水分に対する透過性を抑えることができれば、ガラス基板に代えて透明な樹脂基板を用いてもよい。

【0020】

透明電極2は、有機化合物層3中の正孔輸送性高分子化合物に正孔を注入するため、さらには有機化合物層3から発光された可視光線を透過するために配置される。

40

【0021】

この透明電極2は酸化錫インジウム(ITO)、酸化錫アンチモン(NESA)などで構成され、ガラス基板1上にCVD法やスパッタリング法等により形成される。

【0022】

有機化合物層3は、透明電極2から正孔を受け取り、金属電極5から電子を受け取って、これらのキャリアをそれぞれ正孔輸送性高分子化合物と電子輸送性低分子化合物とを介して層中に取り込み、これらの界面で再結合して励起子を生じ、そのエネルギーを、発光性希土類錯体のジケトナト配位子を介して希土類イオンに移動させ、最終的に希土類イオンの内殻遷移を生じて発光させるために配置される。

50

【0023】

正孔輸送性高分子化合物には、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(以下、PVKと略す)などが用いられる。

【0024】

電子輸送性低分子化合物には、2-(4-ビフェニル)-5-(tert,ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(以下、PBDと略す)、2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール(以下、PPDと略す)などが用いられる。

【0025】

発光性希土類錯体には、赤色発光を示すトリス(ジケトナトナフチル-アセチルアセトナト)(モノフェナントロリン)ユーロピウム錯体(以下、Eu(Nap)₃(phen)と略す)、緑色発光を示すトリス(アセチルアセトナト)(モノフェナントロリン)テルビウム錯体(以下、Tb(ACAC)₃(phen)と略す)、青色発光を示すトリス(アセチルアセトナト)(モノフェナントロリン)ツリウム錯体(以下、Tm(ACAC)₃(phen)と略す)などが用いられる。

10

【0026】

これらの希土類錯体においては、正孔輸送性高分子化合物の主鎖と希土類錯体のフェナントロリン配位子とが、メチレン鎖:-(CH₂)_n-[nは任意の自然数]を介して結合されている。

【0027】

正孔輸送性高分子化合物の主鎖とメチレン鎖との結合部はエーテル結合、アミド結合、エステル結合などによる。

20

【0028】

メチレン鎖の長さは任意に選択されるが、相当に短いと、例えばアミド結合でつないだ場合には、=NH基により希土類錯体の三重項励起子がクエンチされ、好ましくない。

【0029】

一方、相当に長いと、正孔輸送性高分子化合物に対する希土類錯体の配向性がランダムになり、その点で好ましくない。

【0030】

配向性が重視されるのは、特に電流密度を高くしたときに、正孔輸送性高分子化合物から希土類錯体に直接に正孔が注入され、三重項励起子がクエンチされるのを防ぐためである。

30

【0031】

そのために、例えば正孔輸送性高分子化合物にPVKが用いられる場合、正孔輸送能を有するカルバゾール基の近傍に、正孔ブロッキング能を有するフェナントロリン配位子を配置することが必要であって、このような構造をとることで、希土類錯体へのエネルギー移動が、ジケトナト配位子を介したものに限定される傾向にある。

【0032】

メチレン鎖の長さの一例として、正孔輸送性高分子化合物がPVKである場合、正孔輸送性高分子化合物の種類によるが、1<n<10、好適には3<n<7である。

【0033】

希土類錯体の添加量としては、例えば、正孔輸送性高分子化合物にPVKを用いる場合には、モル比で、カルバゾール基/希土類錯体=95/5mol%乃至70/30mol%とするとよいが、より好ましくは90/10mol%乃至75/25mol%とする。

40

【0034】

有機化合物層3を形成するには、希土類錯体が結合した正孔輸送性高分子化合物と電子輸送性低分子化合物とを有機溶剤中にて混合し、透明電極2上に、スピンコーティング法やインクジェットプリンティング法によりおこなう。

【0035】

本発明においては、有機化合物層3上に電子注入層4を形成してもよく、これによって、正孔が陰極に達して再結合し、非発光過程により失活されることがなくなり、輝度が高く

50

なる。

【0036】

この電子注入層4は、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(以下、 Alq_3 と略す)やトリス-(4-メチル-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(以下、 $Almq_3$ と略す)を蒸着して形成したものである。なお、電子注入層4は必須不可欠ではなく、設けなくてよい。

【0037】

金属電極5は、有機化合物層3に電子を注入するために配置される。有機化合物3への電子注入は、金属電極5と有機化合物層3との間に設けた電子注入層4を介しておこなってもよい。

10

【0038】

この金属電極5は、MgAg合金、LiAl合金などで構成し、有機化合物層3上に、もしくは電子注入層4上に、 1×10^{-5} Torr以下の真空中で蒸着法により形成される。

【0039】

なお、MgAg合金を用いる場合には、酸化を防ぐために、MgAg合金の上にAg100%の層を設けることが好ましい。また、LiAl合金を用いる場合には、有機化合物層3との間にLiF層を設けることが好ましい。

【0040】

かくして本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、正孔輸送性高分子化合物と発光性希土類錯体のフェナントロリン配位子とが、メチレン鎖： $-(CH_2)_n-$ [nは任意の自然数]を介して結合されたことで、正孔に対するブロッキング効果のあるフェナントロリン配位子が正孔輸送性高分子化合物近傍に配向する傾向が強くなり、これにより、電流密度を高くしても、正孔輸送性高分子化合物を介して輸送されてきた正孔が直接に発光性希土類錯体に注入されて三重項励起子をクエンチするのを抑制し、その結果、正孔輸送性高分子化合物を介して輸送されてきた正孔と、電子輸送性低分子化合物を介して輸送されてきた電子とが再結合して励起子を生じ、これをもって、ジケトナト配位子を通じて内殻遷移に落ち込む発光過程の確率が高くなり、従来のものより最高輝度の高い有機エレクトロルミネッセンス素子となる。

20

【0041】

そして、かかる本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、例えば、画像表示装置、照明、プリンタやコピーに使用されるLEDアレイに好適に用いることができ、色純度が高く、かつ電流密度を高くしても、注入されたキャリアによって三重項励起子がクエンチされにくい、高い最高輝度が達成される。

30

【0042】

【実施例】

次に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について具体例を説明する。

【0043】

〔実施例1〕

ガラス基板1上に透明電極2であるITO膜(厚さ150nm、抵抗 $10 \Omega / cm^2$)を成膜したものに、以下の混合物を被覆した。

40

【0044】

すなわち、10mol%の $Eu(Nap)_3(phen)$ が-O-(CH_2)₃-鎖を介して結合されたPVKの2wt%クロロベンゼン溶液1ml、PBDの1wt%クロロベンゼン溶液を混合したものを透明電極2上に滴下し、4000rpmで30秒かけてスピニングすることにより、厚さ200nmの有機化合物層3を形成した。

【0045】

続いて、 2×10^{-6} Torrの真空中において、1.0nm/sの成膜速度で、 Alq_3 を20nmの厚さに蒸着し、電子注入層4を形成した。

【0046】

最後に、 2×10^{-6} Torrの真空中において、0.01nm/sの成膜速度で、LiF

50

を0.5 nmの厚さに蒸着し、更にその上に、0.1 nm/sの成膜速度でLi/Al = 0.05/99.95 wt%合金を150 nmの厚さに、ともに蒸着して、金属電極5を形成した。

【0047】

かくして有効面積0.1 cm²の有機エレクトロルミネッセンス素子Aを得た。

【0048】

〔実施例2〕

本例においては、前記有機エレクトロルミネッセンス素子Aを作製するに当り、発光性希土類錯体をTb(ACAC)₃(phen)とし、その他の構成を同一にして、有機エレクトロルミネッセンス素子Bを得た。

【0049】

〔比較例1〕

本例においては、前記有機エレクトロルミネッセンス素子Aを作製するに当り、Eu(Nap)₃(phen)をPVKに結合させず、その他の構成を同一にして、有機エレクトロルミネッセンス素子Cを得た。

【0050】

〔比較例2〕

本例においては、前記有機エレクトロルミネッセンス素子Bを作製するに当り、Tb(ACAC)₃(phen)をPVKに結合させず、その他の構成を同一にして、有機エレクトロルミネッセンス素子Dを得た。

【0051】

これら有機エレクトロルミネッセンス素子の発光特性評価を行った結果を表1に示す。同表中の試料A、B、C、Dはそれぞれ有機エレクトロルミネッセンス素子A、B、C、Dである。なお、評価は、アルゴンガス雰囲気下にて行った。

【0052】

【表1】

| 試料 | 最高輝度 (cd/m ²) | 印加電圧 (%) | 電流密度 (mA/cm ²) |
|----|------------------------------|-------------|-------------------------------|
| A | 138 | 23 | 105 |
| B | 310 | 21 | 128 |
| C | 104 | 22 | 103 |
| D | 242 | 19 | 130 |

【0053】

この表から明らかなどおり、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子AおよびBは、従来の構成である有機エレクトロルミネッセンス素子CおよびDと比較して、最高輝度が高くなっている。

【0054】

本発明者は、この点について、PVKと希土類錯体のフェナントロリン配位子とが、メチレン鎖を介して結合されたことで、正孔に対するブロッキング効果のあるフェナントロリン配位子がPVK近傍に配向する傾向が強くなり、電流密度を高くしても、PVKを介して輸送されてきた正孔が直接に希土類錯体に注入されて三重項励起子をクエンチするのを抑制し、その結果、PVKを介して輸送されてきた正孔と、PBDを介して輸送されてきた電子とが再結合して励起子を生じ、これでもってジケトナト配位子を通じて希土類イオンの内殻遷移に落ち込む発光過程の確率が高くなったと考える。

【0055】

【発明の効果】

以上の通り、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、正孔輸送性高分子化合物と発光性希土類錯体のフェナントロリン配位子とが、メチレン鎖： $-(CH_2)_n-$ [

10

20

30

40

50

nは任意の自然数]を介して結合されたことで、正孔に対するブロッキング効果のあるフェナントロリン配位子が正孔輸送性高分子化合物近傍に配向する傾向が強くなり、そのために、電流密度を高くしても、正孔輸送性高分子化合物を介して輸送されてきた正孔が直接に発光性希土類錯体に注入されて三重項励起子をクエンチするのを抑制し、その結果、正孔輸送性高分子化合物を介して輸送されてきた正孔と、電子輸送性低分子化合物を介して輸送されてきた電子とが再結合して励起子を生じ、これでもってジケトナト配位子を通じて内殻遷移に落ち込む発光過程の確率が高くなり、従来に比べて高い最高輝度が達成できた。

【0056】

そして、本発明のかかる高性能かつ高品質の有機エレクトロルミネッセンス素子を、例えば、画像表示装置、照明、プリンタやコピーに使用されるLEDアレイに使用することができた。

10

【図面の簡単な説明】

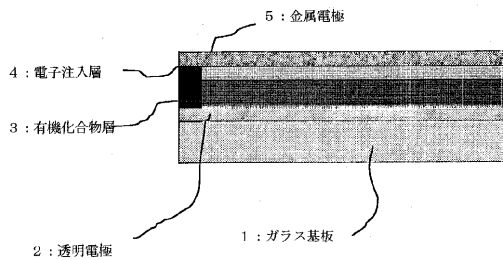
【図1】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1：ガラス基板
- 2：透明電極
- 3：有機化合物層
- 4：電子注入層
- 5：金属電極

20

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第01/096454(WO, A1)
特開平8-319482(JP, A)
特開2001-160490(JP, A)
特開2000-286479(JP, A)
特開平6-283268(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50-51/56
H01L 27/32