

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5268840号  
(P5268840)

(45) 発行日 平成25年8月21日(2013.8.21)

(24) 登録日 平成25年5月17日(2013.5.17)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>HO 1 L</b>	<b>51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 5 B	33/14 B
<b>CO 9 K</b>	<b>11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 5 B	33/22 D
			CO 9 K	11/06 6 9 0
			CO 9 K	11/06 6 6 0

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-209529 (P2009-209529)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成21年9月10日 (2009.9.10)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2011-61028 (P2011-61028A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成23年3月24日 (2011.3.24)	(74) 代理人	100108855
審査請求日	平成23年9月16日 (2011.9.16)		弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100095441
			弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

互いに離間して設けられた陽極および陰極と、  
前記陽極と前記陰極との間に設けられた、ポリビニル(2,7-ジフルオロカルバゾール)からなるホスト材料と、青色のりん光材料と、電子輸送材料とを含む発光層と、  
前記発光層に隣接して前記陽極側に設けられた、ポリビニルカルバゾールからなる正孔輸送層と  
を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】

互いに離間して設けられた陽極および陰極と、  
前記陽極と前記陰極との間に設けられた、ポリビニル(2,7-ジフルオロカルバゾール)からなるホスト材料と、青色のりん光材料と、電子輸送材料とを含む発光層と、  
前記発光層に隣接して前記陽極側に設けられた、ポリビニル(2,7-ジフルオロカルバゾール)を除くフッ素化ポリビニルカルバゾールからなる正孔輸送層と  
を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

近年、平面光源などの用途に有機電界発光素子が注目されている。特にりん光を利用する有機電界発光素子はその発光効率が高いことから、活発な研究が行われている。

## 【 0 0 0 3 】

このような有機電界発光素子の製造方法には真空蒸着プロセスを用いる方法と塗布プロセスを用いる2通りの方法がある。このうち塗布プロセスを用いる方法は大面積化、低コストが可能であるが、発光効率の向上が強く望まれている。

## 【 0 0 0 4 】

従来、たとえば非特許文献1に、塗布プロセスを用いて作製した有機電界発光素子における発光効率について記載されている。たとえば、ガラス基板上に、ITOからなる陽極、PEDOT:PSSからなる正孔注入層、ホスト材料としてポリビニルカルバゾール(PVK)、りん光性青色発光材料としてFirpic、および電子輸送材料としてOXD-7を含む発光層、ならびにCsF/Alからなる陰極が順次形成された構造を有する有機電界発光素子が開示されている。この有機電界発光素子は、りん光性青色発光材料であるFirpicの三重項励起状態を閉じ込めるために、塗布プロセスに使えるホスト材料のうち高い三重項エネルギーを有するPVKを用いて高い発光効率を得ようとするものであるが、その発光効率はまだ十分ではない。

10

## 【 先行技術文献 】

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 5 】

【 非特許文献1 】 J. Appl. Phys., 102, 091101(2007)

20

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、塗布プロセスを用いて作製され、高い発光効率を示す有機電界発光素子を提供することにある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 7 】

本発明の一実施形態によれば、互いに離間して設けられた陽極および陰極と、前記陽極と前記陰極との間に設けられた、ポリビニル(2,7-ジフルオロカルバゾール)からなるホスト材料と、青色のりん光材料と、電子輸送材料とを含む発光層と、前記発光層に隣接して前記陽極側に設けられた、ポリビニルカルバゾールからなる正孔輸送層とを有することを特徴とする有機電界発光素子が提供される。

30

## 【 0 0 0 8 】

本発明の他の実施形態によれば、互いに離間して設けられた陽極および陰極と、前記陽極と前記陰極との間に設けられた、ポリビニル(2,7-ジフルオロカルバゾール)からなるホスト材料と、青色のりん光材料と、電子輸送材料とを含む発光層と、前記発光層に隣接して前記陽極側に設けられた、ポリビニル(2,7-ジフルオロカルバゾール)を除くフッ素化ポリビニルカルバゾールからなる正孔輸送層とを有することを特徴とする有機電界発光素子が提供される。

40

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明の実施形態によれば、塗布プロセスを用いて作製され、高い発光効率を示す有機電界発光素子を提供することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 0 】

【 図1 】 第1の実施形態に係る有機電界発光素子の断面図およびエネルギーバンド図。

【 図2 】 第2の実施形態に係る有機電界発光素子の断面図。

【 図3 】 低分子のフッ素化カルバゾールの特性を示すグラフ。

## 【 発明を実施するための形態 】

50

## 【 0 0 1 1 】

本発明者らは、塗布プロセスを用いて作製される有機電界発光素子の発光効率を高めるにはP V Kよりも高い三重項エネルギーを有するホスト材料を用いることを考え、そのようなホスト材料としてポリビニル(2,7-ジフルオロカルバゾール)(以下、F-P V Kと略記する)を見出した。

## 【 0 0 1 2 】

一方、F-P V KはH O M O準位が深く正孔を注入しにくいいため、発光効率を高めるためには、発光層に隣接して陽極側に、H O M O準位が発光層と陽極(または正孔注入層)の中間に位置する正孔輸送層を挿入することが好ましい。このような正孔輸送層は、ポリビニルカルバゾール(P V K)、またはポリビニル(2,7-ジフルオロカルバゾール)を除くフッ素化ポリビニルカルバゾールで形成される。

10

## 【 0 0 1 3 】

たとえば、P V KのH O M O準位は、塗布プロセスを用いて作製される有機電界発光素子の正孔注入層に一般的に用いられているP E D O T : P S SのH O M O準位とF-P V KのH O M O準位との中間にあるので、P E D O T : P S Sからなる正孔注入層よりP V Kからなる正孔輸送層を介して、発光層のホスト材料であるF-P V Kに効率よく正孔を注入できる。また、P V KのL U M O準位はF-P V KのL U M O準位よりも浅いので、電子が発光することなく発光層のホスト材料(F-P V K)を通り抜けることを防止できる。しかも、P V Kは三重項エネルギーが高いため、励起子が発光層から陽極側へ移動することも阻止できる。

20

## 【 0 0 1 4 】

正孔輸送層として、P V K以外にも、ポリビニル(2,7-ジフルオロカルバゾール)を除くフッ素化ポリビニルカルバゾールを用いた場合にも、P V Kと同様の効果を出ることができる。

## 【 0 0 1 5 】

したがって、本発明の実施形態に係る有機電界発光素子は、塗布プロセスを用いて作製でき、かつ発光効率を向上することができる。

## 【 0 0 1 6 】

以下、図面を参照しながら本発明の実施形態をより詳細に説明する。

(第1の実施形態)

30

図1(a)は第1の実施形態に係る有機電界素子の断面図、図1(b)はそのエネルギーバンド図である。

## 【 0 0 1 7 】

ガラス基板11上にI T Oからなる陽極12が形成されている。陽極12上に、ポリ(エチレンジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホン酸)[P E D O T : P S S]の水溶液を塗布し、乾燥することにより正孔注入層13が形成されている。正孔注入層13上にポリビニルカルバゾール[P V K]を有機溶媒(たとえばキシレン)に溶解した溶液を塗布し、乾燥することにより正孔輸送層14が形成されている。正孔輸送層14上に、たとえばホスト材料として60重量%のポリビニル(2,7-ジフルオロカルバゾール)[F-P V K]、りん光性青色発光材料(ゲスト材料または発光ドーパントともいう)として10重量%のイリジウム(I I I)ビス(4,6-ジ-フルオロフェニル)-ピリジネート-N, C 2 ' ]ピコリネート[F I r p i c]、および電子輸送材料として30重量%の1,3-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール]フェニレン[O X D - 7]を有機溶媒(たとえばトルエン)に溶解した溶液を塗布し、乾燥することにより発光層15が形成されている。発光層15上にC s F / A lからなる陰極16が形成されている。

40

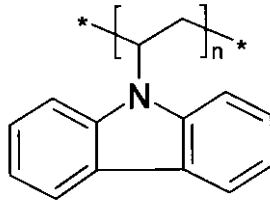
## 【 0 0 1 8 】

下記化学式に、正孔輸送層14を形成する正孔輸送材料であるP V K、ならびに発光層15に含まれるホスト材料であるF-P V K、りん光性青色発光材料であるF I r p i c、および電子輸送材料であるO X D - 7を示す。

50

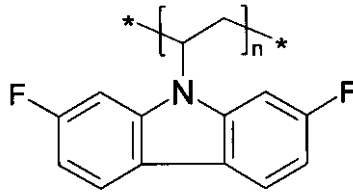
## 【化 1】

正孔輸送材料: ポリビニルカルバゾール [PVK]



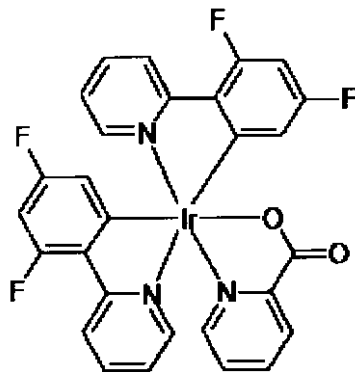
10

ホスト材料: ポリビニル(2,7-ジフルオロカルバゾール) [F-PVK]



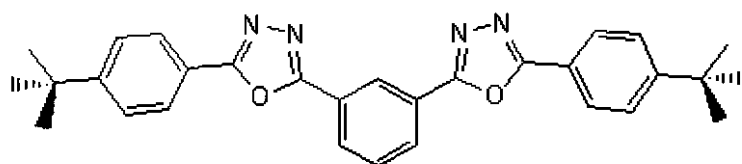
20

りん光性青色発色材料: [イリジウム(III)ビス(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジネート-N,C2']ピコリネート [FIrpic]



30

電子輸送性材料: 1,3-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール]フェニレン [OXD-7]



40

## 【0019】

電圧を印加すると、陽極 12 から正孔注入層 13 および正孔輸送層 14 を介して正孔が、陰極 16 から電子が、発光層 15 のホスト材料である F - P V K に注入され、正孔と電子が再結合して励起子が形成され、次にゲスト材料である F I r p i c にエネルギー移動

50

して青色の光を発光する。あるいはゲスト材料である F I r p i c で直接的に正孔と電子が再結合して励起子が形成されて青色の光を発光する。

【 0 0 2 0 】

図 1 ( b ) に示すように発光層 1 5 のホスト材料 [ F - P V K ] のバンドギャップは正孔輸送層 1 4 [ P V K ] のバンドギャップよりも大きい。そして、F - P V K は P V K よりも高い三重項エネルギーを有することが確認されている。このため発光層 1 5 のホスト材料に F - P V K を用いることにより、ゲスト材料である F I r p i c の三重項励起状態を効率よく閉じ込めることができ、高い発光効率を得るのに有利である。

【 0 0 2 1 】

また、正孔輸送層 1 4 の P V K の H O M O 準位 ( 5 . 8 e V ) は、塗布プロセスを用いて作製される有機電界発光素子の正孔注入層に一般的に用いられている P E D O T : P S S の H O M O 準位 ( 5 . 3 e V ) と発光層 1 5 のホスト材料である F - P V K の H O M O 準位 ( 6 . 2 2 e V ) の中間の値を有するので、正孔注入層 1 3 [ P E D O T : P S S ] より正孔輸送層 1 4 [ P V K ] を介して、発光層 1 5 のホスト材料 [ F - P V K ] に効率よく正孔を注入できる。

【 0 0 2 2 】

さらに、正孔輸送層 1 4 [ P V K ] の L U M O 準位 ( 2 . 2 e V ) は発光層 1 5 のホスト材料である F - P V K の L U M O 準位 ( 2 . 5 7 e V ) よりも浅いので、電子が発光することなく発光層 1 5 のホスト材料 [ F - P V K ] を通り抜けることを防止できる。しかも、正孔輸送層 1 4 の P V K は三重項エネルギーが高いため、励起子が発光層 1 5 から陽極 1 2 側へ移動することも阻止できる。特に、本発明者らは、発光層 1 5 において F I r p i c と O X D - 7 を混合した場合には電子と正孔の再結合が主に発光層 1 5 の陽極 1 2 側で起きることを確認している。このため発光層 1 5 の陽極 1 2 側に励起子の移動を阻止できる正孔輸送層 1 4 を有する本実施形態の構造は高い発光効率を得るのに有利になる。

【 0 0 2 3 】

以上のように、第 1 の実施形態に係る有機電界発光素子は、塗布プロセスを用いて作製でき、かつ発光効率を向上することができる。

【 0 0 2 4 】

( 第 2 の実施形態 )

図 2 は第 2 の実施形態に係る有機電界発光素子の断面図である。図 1 ( a ) に示した第 1 の実施形態の有機電界発光素子に対応する部材には同一の符号を付して説明を省略する。

【 0 0 2 5 】

第 2 の実施形態に係る有機電界発光素子は、第 1 の実施形態における P V K からなる正孔輸送層 1 4 に代わり、F - P V K を除くフッ素化ポリビニルカルバゾールからなる正孔輸送層 1 4 ' を用いたものである。

【 0 0 2 6 】

図 3 を参照して、低分子のフッ素化カルバゾールの特性について説明する。なお、図 3 に示したフッ素化カルバゾールを有するフッ素化ビニルカルバゾールを重合させたフッ素化ポリビニルカルバゾールも、低分子のフッ素化カルバゾールと同様の傾向を示す。図 3 の横軸である H O M O ( e V ) は無置換のカルバゾールに対しフッ素化カルバゾールの H O M O 準位がどれだけ深くなるかを示す。図 3 の縦軸である ( H O M O - L U M O ) は無置換のカルバゾールに対しフッ素化カルバゾールのバンドギャップ ( H O M O - L U M O ) がどれだけ大きくなるかを示す。

【 0 0 2 7 】

上述したように、正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料は以下の 3 つの特性を有することが望ましい。

【 0 0 2 8 】

( 1 ) 正孔が注入されやすいように、正孔輸送材料の H O M O 準位が正孔注入層 1 3 [ P E D O T : P S S ] の H O M O 準位と発光層 1 5 のホスト材料 [ F - P V K ] の H O M O

10

20

30

40

50

0準位の中間の値を有する。

【0029】

(2) 電子が発光層15の宿主材料[F-PVK]を通り抜けるのを防止できるように、正孔輸送材料のLUMO準位が宿主材料[F-PVK]のLUMO準位より浅い。

【0030】

(3) 励起子が発光層15から陽極12側へ移動するのを阻止できるように、正孔輸送材料の三重項エネルギーが高い(一般に、三重項エネルギーが高いことは、バンドギャップが大きいことに対応する)。

【0031】

図3において  $(\text{HOMO} - \text{LUMO}) < 0$  であるフッ素化カルバゾールは、無置換のカルバゾールと比較して(3)の条件が不利になるので望ましくない。これに対して、図3において  $(\text{HOMO} - \text{LUMO}) > 0$  であるフッ素化カルバゾールE1~E3(ただし、2,7-ジフルオロカルバゾールを除く)は(1)~(3)の条件を満たすので望ましい。これらのフッ素化カルバゾールは、[E1]4,5-ジフルオロカルバゾール、[E2]1-フルオロカルバゾール、[E3]4-フルオロカルバゾールである。

10

【0032】

上述したように、対応するフッ素化ポリビニルカルバゾールも図3と同様の傾向を示す。したがって、正孔輸送材料として好適に用いることができるフッ素化ポリビニルカルバゾールとしては、ポリビニル(4,5-ジフルオロカルバゾール)、ポリビニル(1-フルオロカルバゾール)、およびポリビニル(4-フルオロカルバゾール)が挙げられる。正孔輸送材料として(1)~(3)の条件を満たすこれらのフッ素化ポリビニルカルバゾールを用いた有機電界発光素子は、塗布プロセスを用いて作製でき、かつ発光効率を向上することができる。

20

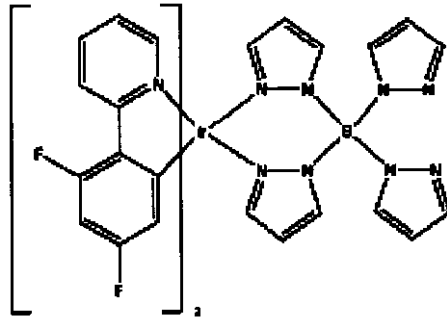
【0033】

(他の実施形態)

上記の実施形態では、りん光性青色発光材料としてFirpicを用いた場合について説明したが、これに限定されない。りん光性青色発光材料として、下記化学式で示す材料を用いることもできる。

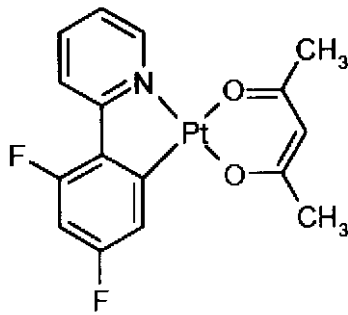
【化2】

Bis(2,4-difluorophenylpyridinato)tetrakis(1-pyrazolyl)borate iridium III



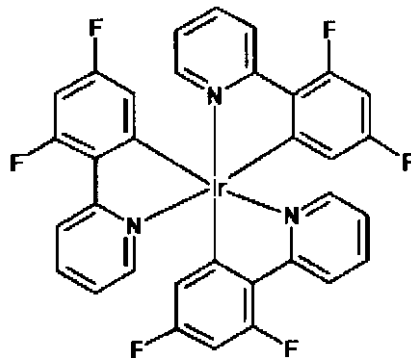
10

Platinum (III) [2(4,6-difluorophenyl)pyridinato-N,C2]-(acetylacetonate)



20

Tris(2-(2,4-difluorophenyl)pyridine)iridium (III)



30

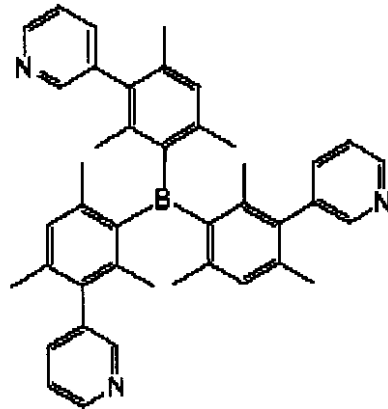
40

【0034】

上記の実施形態では、電子輸送材料としてOXD-7を用いた場合について説明したが、これに限定されない。電子輸送材料として、下記化学式で示す材料を用いることもできる。

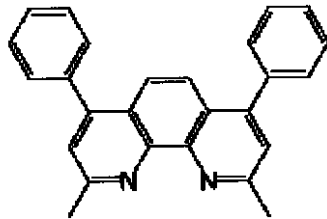
## 【化3】

Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane



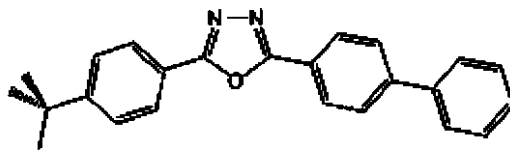
10

2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline



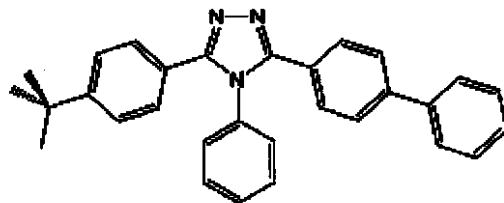
20

2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole



30

3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole



40

## 【0035】

上記の実施形態では、発光層はゲスト材料として F I r p i c のみを含み青色の光を発光する場合について説明したが、これに限定されない。たとえばホスト材料として 60 重量%の F - P V K、電子輸送材料として 30 重量%の O X D - 7、りん光性青色発光材料として 10 重量%の F I r p i c、およびりん光性黄色発光材料として 0.2 重量%の下記化学式で示すビス(2-(9,9-ジヘキシルフルオレニル)-1-ピリジン)(アセ

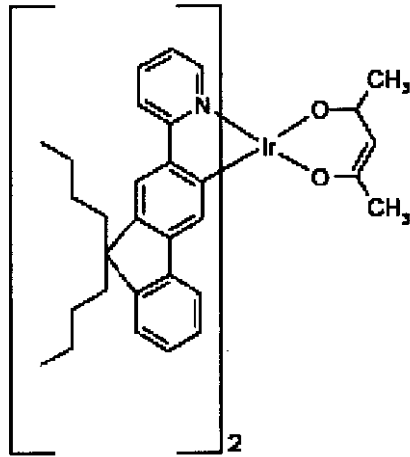
50



チルアセトナト)イリジウム(III)を含み、白色の光を発光する発光層を形成してもよい。

【化4】

りん光性黄色発光材料: Bis(2-(9,9-dihexylfluorenyl)-1-pyridine) (acetylacetonate) iridium(III)



10

20

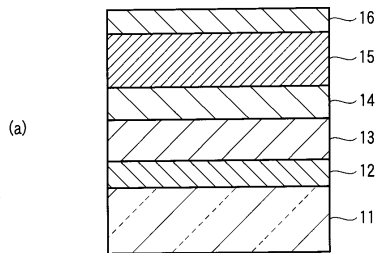
【符号の説明】

【0036】

11...ガラス基板、12...陽極、13...正孔注入層、14...正孔輸送層、14'...正孔輸送層、15...発光層、16...陰極。

【図1】

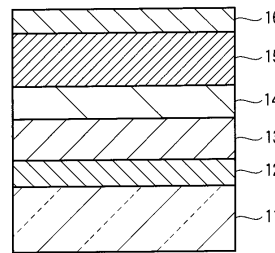
図1



(a)

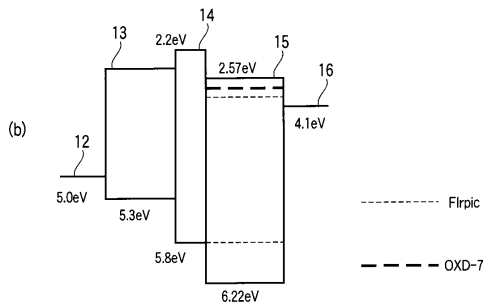
【図2】

図2

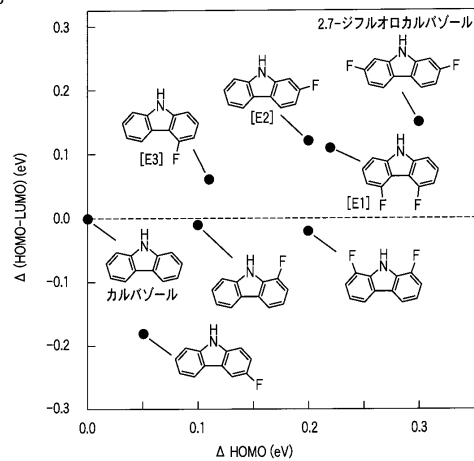


【図3】

図3



(b)



## フロントページの続き

- (74)代理人 100084618  
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034  
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976  
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051  
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176  
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100101812  
弁理士 勝村 紘
- (74)代理人 100070437  
弁理士 河井 将次
- (74)代理人 100124394  
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807  
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073  
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290  
弁理士 竹内 将訓
- (74)代理人 100127144  
弁理士 市原 卓三
- (74)代理人 100141933  
弁理士 山下 元
- (72)発明者 小野 富男  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 榎本 信太郎  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 高須 勲  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 水野 幸民  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 内古閑 修一  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 濱野 隆

- (56)参考文献 特開2004-288380(JP,A)  
特開2006-128636(JP,A)  
特開2003-068461(JP,A)  
国際公開第03/077609(WO,A1)  
特開2002-280183(JP,A)  
特開2010-222331(JP,A)

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

C 0 9 K 1 1 / 0 6