

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-220721

(P2007-220721A)

(43) 公開日 平成19年8月30日(2007.8.30)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	B	3K007
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	660	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2006-36479 (P2006-36479)
 (22) 出願日 平成18年2月14日 (2006.2.14)

(71) 出願人 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100086759
 弁理士 渡辺 喜平
 (72) 発明者 岩隈 俊裕
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 松浦 正英
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 長島 英明
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 池田 秀嗣
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 中村 浩昭
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

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) 【要約】

【課題】 発光層以外の周辺層へのエネルギー漏洩を低減でき、発光効率の高い有機EL素子を提供する。

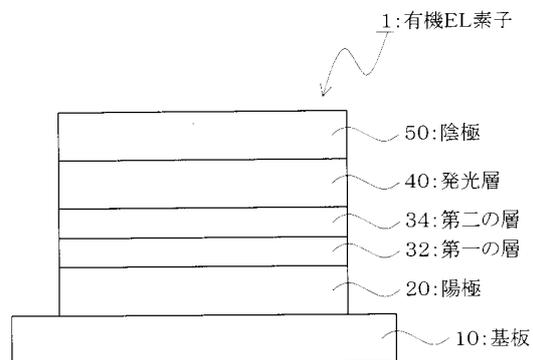
【解決手段】 陽極20、第一の層32、第二の層34、ホスト化合物とりん光発光性ドーパントを含有する発光層40、及び陰極50をこの順に有し、第一の層32の最低励起3重項エネルギーレベルをTh1、第二の層34の最低励起3重項エネルギーレベルをTh2、ホスト化合物の最低励起3重項エネルギーレベルをTH、りん光発光性ドーパントの最低励起3重項エネルギーレベルをTDとしたとき、以下の関係を満たす有機エレクトロルミネッセンス素子1。

$$TD + 0.10 \text{ eV} < Th1$$

$$TD + 0.10 \text{ eV} < Th2$$

$$TD + 0.10 \text{ eV} < TH$$

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極、第一の層、第二の層、ホスト化合物とりん光発光性ドーパントを含有する発光層、及び陰極をこの順に有し、

前記第一の層の最低励起 3 重項エネルギーレベルを $T h 1$ 、前記第二の層の最低励起 3 重項エネルギーレベルを $T h 2$ 、前記ホスト化合物の最低励起 3 重項エネルギーレベルを $T H$ 、前記りん光発光性ドーパントの最低励起 3 重項エネルギーレベルを $T D$ としたとき、以下の関係を満たす有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$T D + 0.10 \text{ eV} \quad T h 1$$

$$T D + 0.10 \text{ eV} \quad T h 2$$

$$T D + 0.10 \text{ eV} \quad T H$$

10

【請求項 2】

前記 $T h 1$ 、 $T h 2$ 及び $T H$ が以下の関係を満たす請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$T H < T h 1 \quad T h 2$$

【請求項 3】

さらに、第三の層と第四の層を、前記陰極と前記発光層の間に、陰極、第三の層、第四の層及び発光層の順に有し、

前記第四の層の最低励起 3 重項エネルギーレベルを $T e 2$ としたとき、以下の関係を満たす請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$T D + 0.10 \text{ eV} \quad T e 2$$

20

【請求項 4】

前記第三の層の最低励起 3 重項エネルギーレベルを $T e 1$ としたとき、以下の関係を満たす請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$T H < T e 1$$

$$T H < T e 2$$

【請求項 5】

前記第一の層と第二の層、及び / 又は前記第三の層と第四の層が、有機薄膜層である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

前記発光層に含まれるりん光発光性ドーパントがオルトメタル化金属錯体である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 7】

前記オルトメタル化金属錯体の金属が $I r$ 、 $P t$ 、 $O s$ 、 $A u$ から選択される金属である請求項 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

前記発光層のりん光発光性ドーパントの最低励起 3 重項エネルギーレベルが 2.60 eV 以上である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、長寿命、かつ高効率な有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

励起 3 重項を利用するりん光型有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、励起 1 重項を利用する蛍光型有機 EL 素子に比べて、3 ~ 4 倍の発光効率を実現できる。特にりん光型青色発光においては励起エネルギーが高く、高効率素子を実現するためにはその励起エネルギーの閉じ込めが重要な技術となる。

【0003】

従来はりん光発光性ドーパントをゲストとし、その最低励起 3 重項エネルギーよりも大

50

きな3重項エネルギーを有するホスト材料を選択し、素子に適用することで高効率な素子を実現できることが知られている。また、最近ではホスト材料だけでなく、ホスト材料に接合する陽極側の層（正孔注入輸送層）及びホスト材料に接合する陰極側の層（電子注入輸送層、正孔障壁層）の3重項エネルギーにおいても発光層のホスト材料より大きくすることで特に青色りん光型素子で高効率な素子が得られることが示されてきた。

【0004】

特許文献1には、発光層に隣接する層に含まれる有機材料の最低励起3重項エネルギー準位が発光層を構成するホスト材料よりも高い素子が望ましいとする技術が記載されている。これは発光層で生成した3重項励起子のエネルギーが発光層に隣接する層を構成する有機材料に移動してしまうことを防ぐ効果が示されている。また同時に発光層に隣接する層が多層構造である場合は多層中に含まれる全ての正孔、電子輸送又は注入材の最低励起3重項エネルギー(T_1)準位が発光材料の T_1 準位よりも高いことが好ましいとの記載がある。しかしながら、発光層で生成した3重項励起子のエネルギーが発光層に隣接する層を越え、さらにその先の層を構成する有機材料の最低励起3重項エネルギー準位が小さい場合にはその層にもエネルギー移動をすることによって発光効率が低下してしまうことはなんら言及されていない。また、実施例では複数層を有する素子についての前述の効果を証明する事実はなんら示されていない。

10

【0005】

特許文献2には、発光層中に電子注入輸送化合物、正孔注入輸送化合物及び緑色又は青色りん光発光化合物を含有し、電子注入輸送化合物及び正孔注入輸送化合物の最低励起3重項状態のエネルギー値(T_1 値)が緑色又は青色りん光発光化合物の T_1 値と等しいかそれ以上である有機電界発光素子が開示されている。しかし発光層に正孔注入輸送、電子注入輸送の役割を持つ化合物を一緒に含有する素子であり、この場合は正孔注入輸送材、電子注入輸送材の電子耐性、正孔耐性が問題となることが懸念される。また、積層型の素子での正孔注入輸送材、電子注入輸送材の複数層の好ましい物性についてはなんら発見されるものではない。

20

【0006】

特許文献3には、陽極側から順に第一の層、第二正孔輸送層、ホスト化合物とりん光性ドーパントを含有する発光層を有する素子において、第一の層、第二の層、発光層のホスト化合物の最低励起3重項エネルギー(T_1)をそれぞれ T_{1a} 、 T_{1b} 、 T_{1c} としたとき、 $T_{1b} > T_{1c}$ 、かつ $T_{1a} < T_{1c}$ であり、ホスト化合物、りん光性ドーパントの最低励起3重項エネルギー(T_1)をそれぞれ T_{1c} 、 T_{1d} としたとき、 $T_{1c} > T_{1d}$ の両条件を満たす素子が開示されている。しかしながら開示されている例では T_{1d} に比べて T_{1a} 、 T_{1b} 、 T_{1c} 全てが0.10eV以上大きな素子は開示されておらず、その有効性も示されていない。また、 $T_{1a} < T_{1c}$ の要件が必須となっている。特に、最低励起3重項エネルギーレベルが、りん光ドーパントの最低励起3重項エネルギーレベル以下の第一の層のみが実施例に記載されており、第一の層の最低励起3重項エネルギーレベル(T_{1a})がりん光ドーパントの最低励起3重項エネルギーレベル(T_{1d})より大きい場合の顕著な効果が見出されていない。

30

特許文献4には、発光層に接合する最低励起3重項状態のエネルギー値が大きい正孔輸送材料及びそれを用いた素子が開示されている。しかし、さらにもう1層陽極側の層に T_1 値が大きい材料が必要であるとの記述は無く、実施例にも記載がない。

40

【特許文献1】特開2002-100476号公報

【特許文献2】特開2004-221063号公報

【特許文献3】特開2004-139819号公報

【特許文献4】特開2005-220088号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、発光層以外の周辺層へのエネルギー漏洩を低減でき、発光効率の高い

50

有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明者らは鋭意研究の結果、発光層から離れた層においても発光層からのエネルギー漏洩が原因と考えられる効率低下があることを見出した。さらに、発光層から離れた層において最低励起3重項エネルギーレベルが発光層に含まれるドーパントよりも高いことが高効率素子実現に必須であることを見出した。

本発明によれば、以下の有機EL素子が提供される。

1. 陽極、第一の層、第二の層、ホスト化合物とりん光発光性ドーパントを含有する発光層、及び陰極をこの順に有し、

10

前記第一の層の最低励起3重項エネルギーレベルをTh1、前記第二の層の最低励起3重項エネルギーレベルをTh2、前記ホスト化合物の最低励起3重項エネルギーレベルをTH、前記りん光発光性ドーパントの最低励起3重項エネルギーレベルをTDとしたとき、以下の関係を満たす有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$TD + 0.10 \text{ eV} < Th1$$

$$TD + 0.10 \text{ eV} < Th2$$

$$TD + 0.10 \text{ eV} < TH$$

2. 前記Th1、Th2及びTHが以下の関係を満たす1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$TH < Th1 < Th2$$

20

3. さらに、第三の層と第四の層を、前記陰極と前記発光層の間に、陰極、第三の層、第四の層及び発光層の順に有し、

前記第四の層の最低励起3重項エネルギーレベルをTe2としたとき、以下の関係を満たす1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$TD + 0.10 \text{ eV} < Te2$$

4. 前記第三の層の最低励起3重項エネルギーレベルをTe1としたとき、以下の関係を満たす3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$TH < Te1$$

$$TH < Te2$$

5. 前記第一の層と第二の層、及び/又は前記第三の層と第四の層が、有機薄膜層である1~4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

6. 前記発光層に含まれるりん光発光性ドーパントがオルトメタル化金属錯体である1~5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 前記オルトメタル化金属錯体の金属がIr、Pt、Os、Auから選択される金属である6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 前記発光層のりん光発光性ドーパントの最低励起3重項エネルギーレベルが2.60 eV以上である1~7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、発光層以外の周辺層へのエネルギー漏洩を低減でき、発光効率の高い有機EL素子が提供できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の有機EL素子を、図面を参照して説明する。

[第一の実施形態]

図1は、本発明に係る有機EL素子の第一の実施形態を示す断面図である。

本実施形態の有機EL素子1は、基板10上に、陽極20、第一の層32、第二の層34、発光層40及び陰極50がこの順に積層されている。

発光層40は、りん光発光性ドーパントとホスト材料からなる層である。

第一及び第二の層32、34は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、

50

陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよく、正孔輸送層、正孔注入層、電子阻止層等を含む。

【0011】

ここで第一の層の最低励起3重項エネルギーレベルを T_h1 、第二の層の最低励起3重項エネルギーレベルを T_h2 、ホスト化合物の最低励起3重項エネルギーレベルを T_H 、りん光発光性ドーパントの最低励起3重項エネルギーレベルを T_D としたとき、以下の関係を満たす。

$$T_D + 0.10 \text{ eV} < T_h1$$

$$T_D + 0.10 \text{ eV} < T_h2$$

$$T_D + 0.10 \text{ eV} < T_H$$

これにより、ドーパントの最低励起3重項エネルギーの閉じ込めが可能となる。

10

【0012】

ホスト材料の最低励起3重項エネルギーレベルは 2.8 eV 以上が好ましく、 2.9 eV 以上がより好ましい。

りん光発光性ドーパントの最低励起3重項エネルギーレベルは 2.6 eV 以上が好ましく、 2.7 eV 以上がより好ましい。

【0013】

発光層40に含まれるりん光発光性ドーパントは、好ましくは、オルトメタル化金属錯体である。オルトメタル化金属錯体として Ir 、 Pt 、 Os 、 Au の金属錯体が例示される。

20

【0014】

第一の層32及び第二の層34は、好ましくは、有機薄膜層である。

【0015】

尚、本実施形態において、陽極20と発光層40の間には層が2層介在しているが、3層以上介在していてもよい。この場合、発光層に隣接する層が第二の層、第二の層に隣接する層が第一の層となる。また、発光層40と陰極50の間に電子輸送層等の層が介在していてもよい。

【0016】

[第二の実施形態]

図2は、本発明に係る有機EL素子の第二の実施形態を示す断面図である。図1と同じ部材には同じ参照番号を付してその説明を省略する。

30

この有機EL素子2は、第一の実施形態の有機EL素子1において、発光層40と陰極50の間に、陰極側から順に第三の層62、第四の層64を設けたものである。

第三及び第四の層62, 64は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよく、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層等を含む。

【0017】

この素子2において、第四の層64の最低励起3重項エネルギーレベルを T_e2 としたとき、好ましくは、 T_e2 は、りん光発光性ドーパントの最低励起3重項エネルギーレベル T_D との間に以下の関係を満たす。

$$T_D + 0.10 \text{ eV} < T_e2$$

さらに、第三の層62の最低励起3重項エネルギーレベルを T_e1 としたとき、好ましくは、 T_e1 、 T_e2 及びホスト化合物の最低励起3重項エネルギーレベル T_H が以下の関係を満たす。

$$T_H < T_e1$$

$$T_H < T_e2$$

これにより、ドーパントの最低励起3重項エネルギーのいっそうの閉じ込めが可能となる。

40

【0018】

第三の層62と第四の層64は、好ましくは、有機薄膜層である。

50

本実施形態において、陰極 50 と発光層 40 の間には層が 2 層介在しているが、3 層以上介在していてもよい。この場合、発光層に隣接する層が第四の層、第四の層に隣接する層が第三の層となる。

【0019】

本発明における有機 EL 素子の素子構造は、陽極と発光層間、さらに発光層と陰極間に複数の薄膜層（有機層）を積層した構造である。その例として、以下の構造が挙げられる。

1. 陽極、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、電子輸送層、陰極
2. 陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、陰極
3. 陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極
4. 陽極、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極

10

【0020】

以下に、本発明の有機 EL 素子の各部材について詳細に説明する。

発光層は、電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができる機能、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能、注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有するものである。本発明の有機 EL 素子の発光層は、りん光発光性化合物と、りん光性発光性化合物をゲスト化合物とするホスト化合物を含有する。

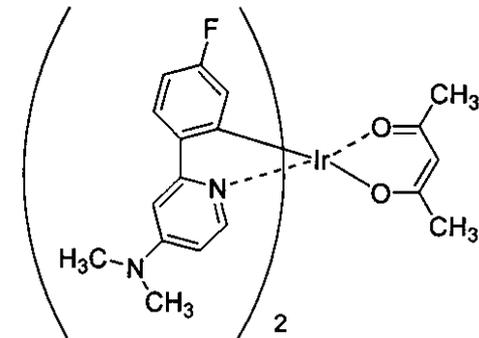
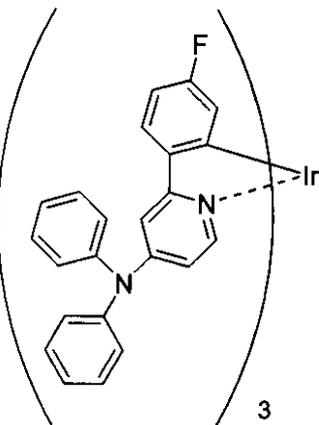
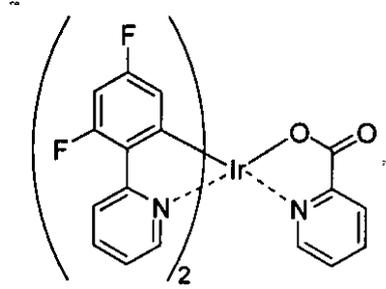
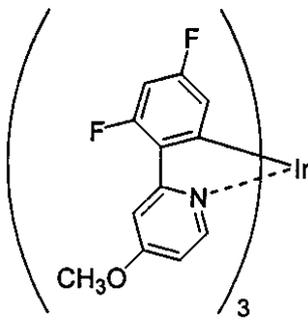
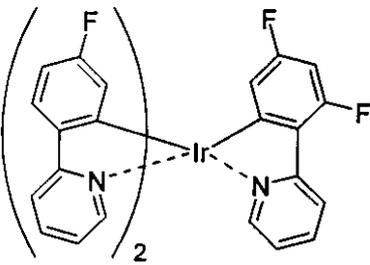
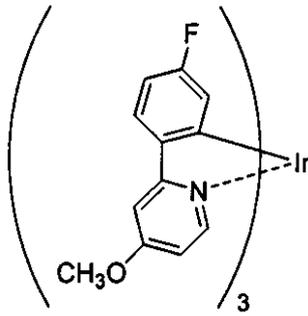
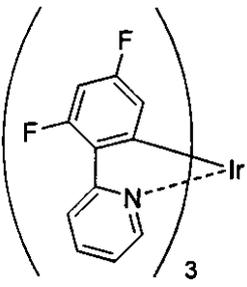
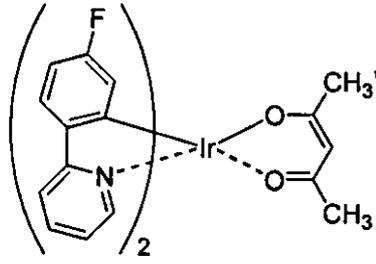
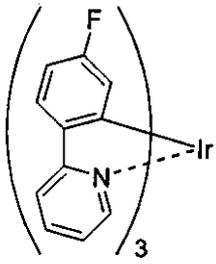
【0021】

りん光発光性化合物はデバイスの機能する温度範囲で、りん光発光する化合物であれば何でも良いが、最低励起 3 重項エネルギーレベルが 2.6 eV の化合物を選択するのが好ましい。具体的には Ir、Pt、Os、Pd、Au 錯体等の金属錯体が挙げられる。この中でも特に Ir、Pt 錯体が好ましい。具体例を下記に示す。

20

【0022】

【化 1】

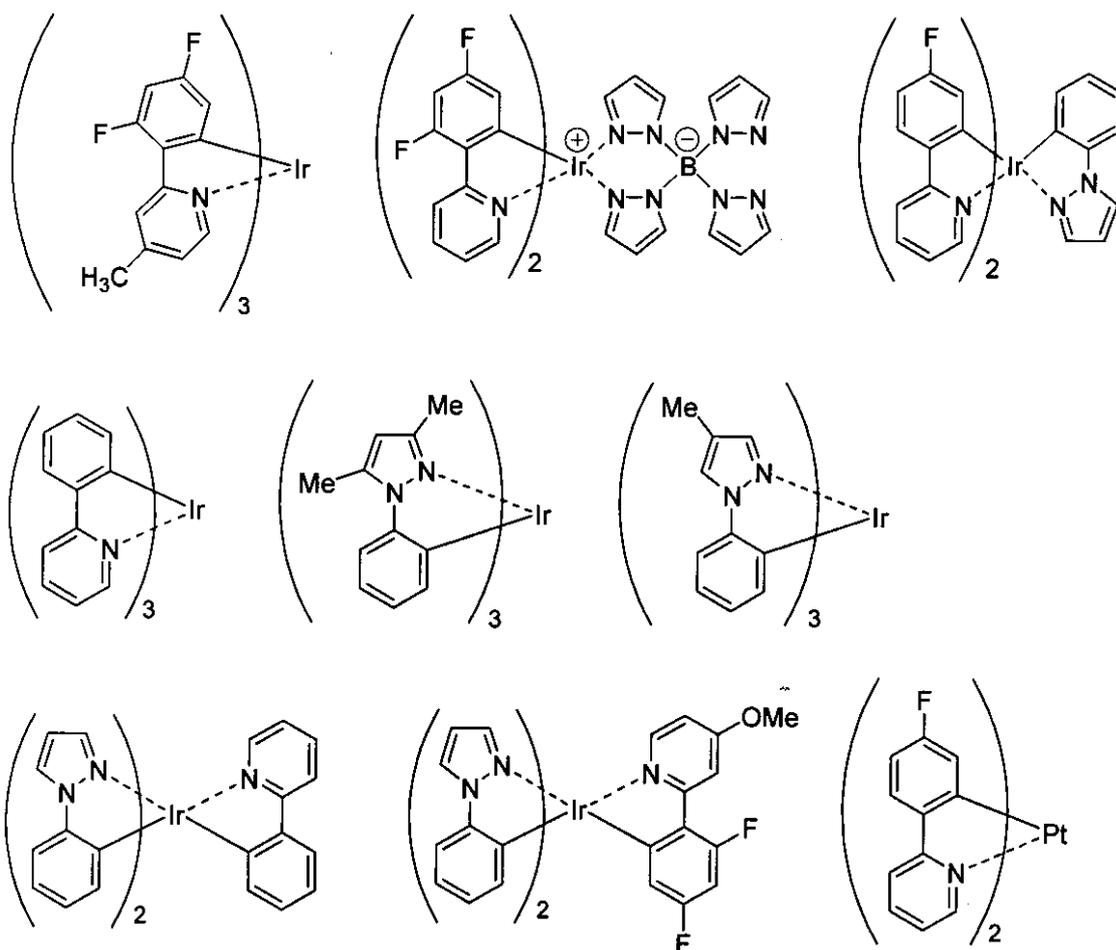


10

20

30

40



10

20

上記式中、Me はメチル基である。

【0023】

ホスト化合物は、例えば、カルバゾール骨格を有するもの、ジアリールアミン骨格を有するもの、ピリジン骨格を有するもの、ピラジン骨格を有するもの、トリアジン骨格を有するもの及びアリアルシラン骨格を有するもの等が挙げられる。ホスト化合物は低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

30

【0024】

発光層を形成する方法として、例えば、ホスト化合物とりん光発光性化合物とを共蒸着等する。これにより、りん光発光性化合物がホスト化合物にドーピングされた発光層を形成することができる。

【0025】

陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層等に正孔を供給するものであり、4.5 eV 以上の仕事関数を有することが効果的である。陽極用化合物としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物等を用いることができる。陽極用化合物の具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、錫ドーピング酸化インジウム (ITO) 等の導電性金属酸化物、又は金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの導電性金属酸化物と金属との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、及びこれらと ITO との積層物等が挙げられる。好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点から ITO を用いることが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能である。

40

【0026】

陰極は、電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給するものであり、陰極用化合物としては、金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれ

50

らの混合物を用いることができる。陰極用化合物の具体例としては、アルカリ金属（例えば、Li、Na、K等）及びそのフッ化物もしくは酸化物、アルカリ土類金属（例えば、Mg、Ca等）及びそのフッ化物もしくは酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム - カリウム合金もしくはナトリウム - カリウム混合金属、リチウム - アルミニウム合金もしくはリチウム - アルミニウム混合金属、マグネシウム - 銀合金もしくはマグネシウム - 銀混合金属、又はインジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられる。これらの中でも好ましくは、アルミニウム、リチウム - アルミニウム合金もしくはリチウム - アルミニウム混合金属、マグネシウム - 銀合金もしくはマグネシウム - 銀混合金属等である。陰極は、上記化合物からなる単層構造であってもよいし、上記化合物からなる層を含んだ積層構造であってもよい。例えば、アルミニウム / フッ化リチウム、アルミニウム / 酸化リチウムの積層構造が好ましい。陰極の膜厚は使用する化合物により適宜選択可能である。

10

【0027】

正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層は、それぞれ、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能を有する。これらの層に使用できる化合物の具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリジン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体等が挙げられる。また、これらの層は、1種又は2種以上の化合物からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。そしてその中で発光層のりん光発光性化合物の3重項エネルギーよりも0.1 eV以上大きな3重項エネルギーを有する化合物が好ましい。

20

【0028】

電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層は、それぞれ、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能を有する。これらの層に使用できる化合物の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、カルバゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体等が挙げられる。また、これらの層は、1種又は2種以上の化合物からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

30

【0029】

また、電子注入層及び/又は電子輸送層を構成する化合物が電子欠乏性含窒素ヘテロ環を分子骨格に持つものが好ましい。

40

【0030】

電子欠乏性含窒素ヘテロ環誘導体としては、ベンズイミダゾール環、ベンズトリアゾール環、ピリジノイミダゾール環、ピリミジノイミダゾール環、ピリダジノイミダゾール環から選ばれる含窒素5員環の誘導体や、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環又はトリアジン環で構成される含窒素6員環誘導体が好ましい例として挙げられる。

そしてその中で発光層のりん光発光性化合物の3重項エネルギーよりも大きな3重項エネルギーを有する化合物が好ましい。

【0031】

50

電子注入層及び/又は電子輸送層を構成する物質として、絶縁体又は半導体の無機化合物を使用することができる。電子注入層及び/又は電子輸送層が絶縁体や半導体で構成されていると、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。

【0032】

このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層又は電子輸送層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

【0033】

アルカリ金属カルコゲナイドは、好ましくは、 Li_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2O が挙げられる。アルカリ土類金属カルコゲナイドは、好ましくは、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及び CaSe が挙げられる。アルカリ金属のハロゲン化物は、好ましくは、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl が挙げられる。アルカリ土類金属のハロゲン化物は、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

【0034】

電子注入層及び電子輸送層を構成する半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0035】

電子輸送層を構成する無機化合物は、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0036】

さらに、本発明の有機EL素子において、電子注入層及び/又は電子輸送層は、仕事関数が 2.9eV 以下の還元性ドーパントを含有していてもよい。本発明において、還元性ドーパントは電子注入効率を上昇させる化合物である。

【0037】

本発明においては、陰極と有機薄膜層との界面領域に還元性ドーパントが添加されると好ましく、界面領域に含有される有機層の少なくとも一部を還元しアニオン化する。還元性ドーパントとしては、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属；アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属の酸化物；アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属のハロゲン化物；アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体の群から選ばれる少なくとも一つの化合物である。

【0038】

好ましい還元性ドーパントは、 Na （仕事関数： 2.36eV ）、 K （仕事関数： 2.28eV ）、 Rb （仕事関数： 2.16eV ）及び Cs （仕事関数： 1.95eV ）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属；及び Ca （仕事関数： 2.9eV ）、 Sr （仕事関数： $2.0\sim 2.5\text{eV}$ ）及び Ba （仕事関数： 2.52eV ）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属である。

【0039】

これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、 K 、 Rb 及び Cs からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、 Rb 又は Cs であり、最も好ましくは、 Cs である。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

10

20

30

40

50

【0040】

アルカリ土類金属酸化物としては、好ましくは、 BaO 、 SrO 、 CaO 及びこれらを混合した $Ba_x Sr_{1-x}O$ ($0 < x < 1$)、 $Ba_x Ca_{1-x}O$ ($0 < x < 1$)を挙げることができる。

【0041】

アルカリ酸化物又はアルカリフッ化物としては、 LiF 、 Li_2O 、 NaF 等が挙げられる。

【0042】

アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また配位子としては、例えば、キノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ピピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】

還元性ドーパントの形態は、好ましくは、層状又は島状に形成する。層状に用いる際の膜厚は $0.05 \sim 8 \text{ nm}$ が好ましい。

【0044】

還元性ドーパントを含む電子注入層及び/又は電子輸送層の形成手法としては、抵抗加熱蒸着法により還元性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する発光性化合物又は電子注入性化合物である化合物を同時に蒸着させ、化合物中に還元性ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度としてはモル比として通常 $100:1 \sim 1:100$ 、好ましくは $5:1 \sim 1:5$ である。還元性ドーパントを層状に形成する際は、界面の有機層である発光性化合物又は電子注入性化合物を層状に形成した後に、還元性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは膜厚 $0.5 \text{ nm} \sim 15 \text{ nm}$ で形成する。還元性ドーパントを島状に形成する際は、界面の有機層である発光性化合物又は電子注入性化合物を形成した後に、還元性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは膜厚 $0.05 \sim 1 \text{ nm}$ で形成する。

【0045】

本発明の有機EL素子において、各層の形成方法としては、特に限定されるものではないが、真空蒸着法、LB法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法、印刷法等の種々の方法を利用することができる。

【0046】

また、りん光発光性材料（金属錯体化合物）を含有する有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法（MBE法）あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、パーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

【0047】

上記コーティング法では、金属錯体化合物を溶媒に溶解して塗布液を調製し、該塗布液を所望の層上に、塗布・乾燥することによって形成することができる。塗布液中には樹脂を含有させてもよく、樹脂は溶媒に溶解状態とすることも、分散状態とすることもできる。樹脂としては、非共役系高分子（例えば、ポリビニルカルバゾール）、共役系高分子（例えば、ポリオレフィン系高分子）を使用することができる。より具体的には、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタ

10

20

30

40

50

ジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

【0048】

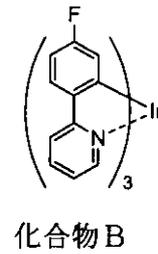
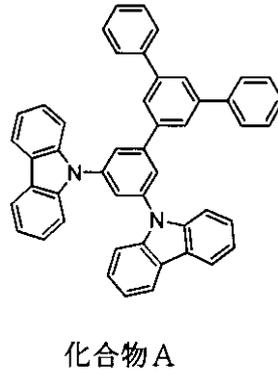
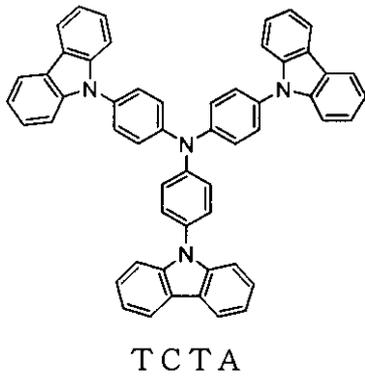
また、本発明の有機EL素子の各層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1μmの範囲が好ましい。

【実施例】

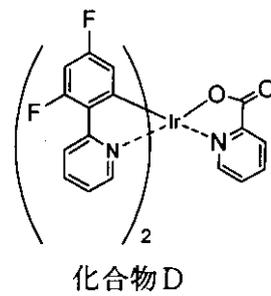
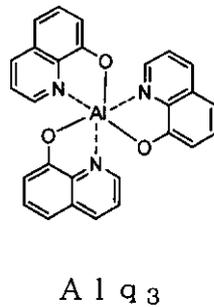
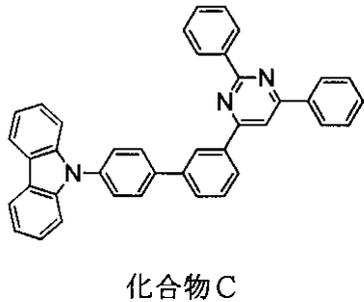
【0049】

実施例及び比較例で使用した化合物を以下に示す。また、各化合物の物性について以下の方法で測定した。

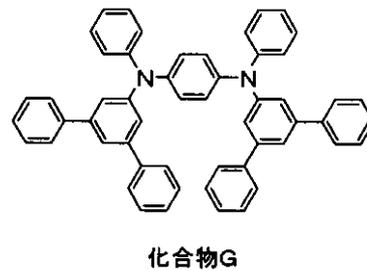
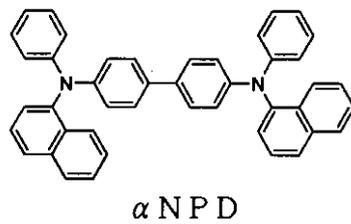
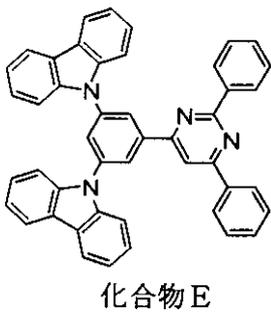
【化 2】



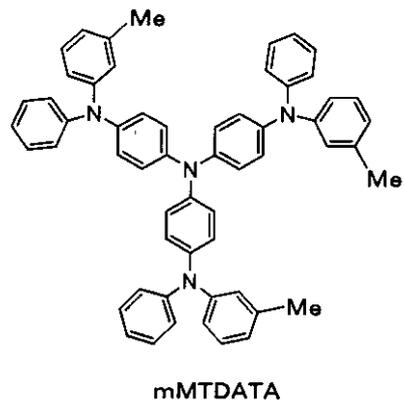
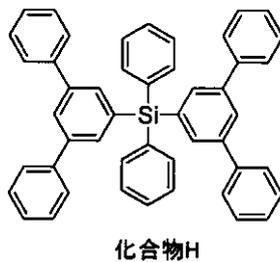
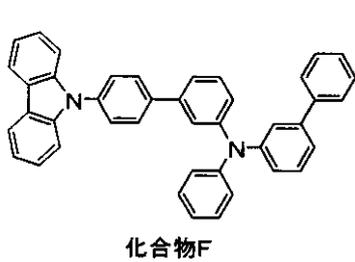
10



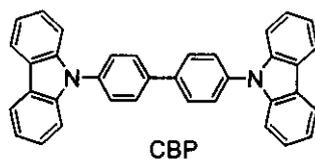
20



30



40



【0050】

(1) イオン化ポテンシャル

各材料のイオン化ポテンシャルは、理研AC-1を用いて材料の薄膜を作製して測定した。

ガラス基板を、イソプロピルアルコール 水 イソプロピルアルコールの順に各5分間超音波洗浄し、さらに30分間UV洗浄した。この上に、真空蒸着装置を用いて被測定物

50

質を成膜した。成膜には、昭和真空(株)製、SGC-8MIIを用い、到達真空度 5.3×10^{-4} Pa以下、蒸着速度 $2 \text{ \AA}/\text{s}$ で膜厚 2000 \AA となるように作製した。

イオン化ポテンシャルは大気中光電子分光装置(使用機器:理研計器(株)製、AC-1)を用い測定した。該機器において、重水素ランプの紫外線を分光器で分光した光を薄膜試料に照射し、放出される光電子をオープンカウンターで計測した。縦軸を量子収率の平方根、横軸を照射光のエネルギーとしプロットした光電子スペクトルに対して、バックグラウンドと量子収率の平方根との交点をイオン化ポテンシャルとした。

【0051】

(2) 1重項エネルギーレベル

化合物をトルエンに溶解し、 10^{-5} mol/l の溶液とした。分光光度計(日立社製U3410)にて吸収スペクトルを計測し、紫外吸収スペクトルの長波長側の立ち上がりに対して接線を引き横軸との交点である波長(吸収端)を求めた。この波長をエネルギー値に換算してエネルギーレベルの値を求めた。

10

【0052】

(3) 3重項エネルギーレベル(最低励起3重項エネルギーレベル)

3重項エネルギーレベルは以下のように測定した。濃度 $10 \mu\text{mol/l}$ 、溶媒: EPA(ジエチルエーテル:イソペンタン:イソプロピルアルコール=5:5:2容積比)、温度 77 K 、石英セルを用い、SPEX社FLUOROLOGIIを用いて測定した。得られたりん光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き横軸との交点である波長(発光端)を求めた。この波長をエネルギー値に換算した。

20

【0053】

(4) 電子親和力

(1)で得られたイオン化ポテンシャルの値から(2)で得られた1重項エネルギーレベルを減じた値を電子親和力のレベルとした。

【0054】

本発明及び比較例として用いた材料のイオン化ポテンシャル、1重項エネルギーレベル、電子親和力、3重項エネルギーレベルを表1に示す。

【0055】

【表 1】

材料	イオン化ポ テンシャル (eV)	1重項エネ ルギー レベル (eV)	電子親和力 (eV)	3重項エネ ルギー レベル (eV)
化合物A	5.98	3.57	2.41	2.89
化合物B	5.62	—	—	2.68
化合物C	6.00	3.53	2.47	2.88
化合物D	5.90	—	—	2.78
化合物E	6.09	3.55	2.54	2.90
化合物F	5.88	3.44	2.44	2.84
化合物G	5.24	3.18	2.06	2.80
化合物H	6.02	3.88	2.14	2.92
CBP	6.06	3.38	2.68	2.81
mCP	6.02	3.56	2.46	3.05
TCTA	5.76	3.35	2.41	2.93
Alq ₃	5.91	2.70	3.21	—
mMTD ATA	5.10	—	—	2.68
αNPD	5.45	3.00	2.45	2.45

10

20

30

【0056】

実施例 1

25mm×75mm×0.7mm厚のITO透明電極付きガラス基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後、透明電極付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極が形成されている側の面上に透明電極を覆うようにして膜厚80nmでTCTAを成膜した。このTCTA膜は、正孔注入層(第一の層)として機能する。次に、TCTA膜上に膜厚10nmでmCPを成膜した。このmCP膜は、正孔輸送層(第二の層)として機能する。mCP膜上に、膜厚30nmで化合物Aをホスト化合物として蒸着し発光層を成膜した。同時にりん光発光性のIr金属錯体ドーパントとして化合物Dを添加した。発光層中における化合物Dの濃度は7.5重量%とした。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚30nmの化合物Cを成膜した。この膜は電子輸送層(第四の層)として機能する。さらにこの膜上に膜厚5nmのAlq₃を成膜した。この膜は電子注入層(第三の層)として機能する。この後フッ化リチウムを0.1nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このAl/LiFは陰極として機能する。このようにして有機EL素子を作製した。

40

【0057】

50

得られた素子を封止後、通電試験を行なったところ電圧6.1V、電流密度0.45mA/cm²にて、発光輝度105cd/m²の青緑色発光が得られ、発光効率は23cd/Aであった。

【0058】

他の実施例、及び比較例に挙げた素子は、以下のようにして作製した。

実施例2

実施例1において、化合物Cの代わりに化合物Hを膜厚20nmで積層し、さらにその上にAlq₃の代わりに化合物Eを15nm積層した以外は同様にして有機EL素子を作製し、評価した。

【0059】

実施例3

実施例1において、TC TAの代わりに化合物Fを同様の膜厚で正孔注入層を、またmCPの代わりにTC TAを同様の膜厚で正孔輸送層を、さらに発光層の化合物Dの代わりに化合物Bを同様の添加量で発光層を作製した以外は実施例1と同様に素子を作製し、評価した。

【0060】

実施例4

25mm×75mm×0.7mm厚のITO透明電極付きガラス基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後、透明電極付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極が形成されている側の面上に透明電極を覆うようにして膜厚30nmでTC TAを成膜した。このTC TA膜は、正孔注入層(第一の層)として機能する。次に、TC TA膜上に膜厚60nmで化合物Fを成膜した。この化合物F膜は、正孔輸送層(第二の層)として機能する。化合物F膜上に、膜厚30nmでCBPをホスト化合物として蒸着し発光層を成膜した。同時にりん光発光性のIr金属錯体ドーパントとして化合物Bを添加した。発光層中における化合物Bの濃度は7.5重量%とした。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmの化合物Cを成膜した。この膜は電子輸送層(第四の層)として機能する。さらに化合物C膜上に化合物Eを膜厚10nmで成膜した。この膜は電子輸送層(第三の層)として機能する。さらに化合物E膜上に5nmのAlq₃を成膜した。この膜は電子注入層として機能する。この後フッ化リチウムを0.1nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このAl/LiFは陰極として機能する。このようにして有機EL素子を作製した。

【0061】

実施例5

25mm×75mm×0.7mm厚のITO透明電極付きガラス基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後、透明電極付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極が形成されている側の面上に透明電極を覆うようにして膜厚30nmで化合物Gを成膜した。この化合物G膜は、正孔注入層(第一の層)として機能する。次に、化合物G膜上に膜厚60nmで化合物Fを成膜した。この化合物F膜は、正孔輸送層(第二の層)として機能する。化合物F膜上に、膜厚30nmで化合物Aをホスト化合物として蒸着し発光層を成膜した。同時にりん光発光性のIr金属錯体ドーパントとして化合物Bを添加した。発光層中における化合物Bの濃度は7.5重量%とした。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚30nmの化合物Cを成膜した。この膜は電子輸送層(第四の層)として機能する。さらに化合物C膜上に5nmのAlq₃を成膜した。この膜は電子注入層(第三の層)として機能する。この後フッ化リチウムを0.1nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このAl/LiFは陰極として機能する。このようにして有機EL素子を作製した。

【0062】

比較例1

10

20

30

40

50

実施例 1 の T C T A 及び m C P を、それぞれ N P D 及び T C T A に代えた以外は実施例 1 と同様にして素子を作製し、評価した。

【 0 0 6 3 】

比較例 2

実施例 2 の T C T A 及び m C P を、それぞれ N P D 及び T C T A に代えた以外は実施例 2 と同様にして素子を作製し、評価した。

【 0 0 6 4 】

比較例 3

実施例 3 の化合物 F を m M T D A T A に代えた以外は実施例 3 と同様に素子を作製し、評価した。

10

【 0 0 6 5 】

比較例 4

実施例 4 の T C T A を N P D に代えた以外は実施例 4 と同様に素子を作製し、評価した。

【 0 0 6 6 】

比較例 5

実施例 3 の化合物 F の代わりに N P D を用い、また実施例 3 の化合物 C からなる電子輸送層を成膜しないで素子を作製し、評価した。

【 0 0 6 7 】

実施例と比較例で得られた素子の性能を表 2 に示す。

20

【 0 0 6 8 】

【表 2】

	正孔注入層 Th1 (eV)	正孔輸送層 Th2 (eV)	発光層		電子輸送層 Te2 (eV)	電子注入/ 輸送層 Te1 (eV)	電子注入層 (eV)	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	電流効率 (cd/A)	色
			ホスト TH (eV)	ドーパント TD (eV)							
実施例 1	TCTA 2.93	mCP 3.05	化合物A 2.89	化合物D 2.78	化合物C 2.88	Alq3 —	—	6.1	105	23	青緑
実施例 2	TCTA 2.93	mCP 3.05	化合物A 2.89	化合物D 2.78	化合物H 2.92	化合物E 2.90	—	5.5	102	28	青緑
実施例 3	化合物F 2.84	TCTA 2.93	化合物A 2.89	化合物B 2.68	化合物C 2.88	Alq3 —	—	5.5	98	35	青緑
実施例 4	TCTA 2.93	化合物F 2.84	CBP 2.81	化合物B 2.68	化合物C 2.88	化合物E 2.90	Alq3 —	5.9	105	19	青緑
実施例 5	化合物G 2.80	化合物F 2.84	化合物A 2.89	化合物B 2.68	化合物C 2.88	Alq3 —	—	5.6	100	38	青緑
比較例 1	α NPD 2.45	TCTA 2.93	化合物A 2.89	化合物D 2.78	化合物C 2.88	Alq3 —	—	6.2	103	12	青緑
比較例 2	α NPD 2.45	TCTA 2.93	化合物A 2.89	化合物D 2.78	化合物H 2.92	化合物E 2.90	—	5.7	102	10	青緑
比較例 3	mMTDATA 2.68	TCTA 2.93	化合物A 2.89	化合物B 2.68	化合物C 2.88	Alq3 —	—	5.8	100	14	青緑
比較例 4	α NPD 2.45	化合物F 2.84	CBP 2.81	化合物B 2.68	化合物C 2.88	化合物E 2.90	Alq3 —	6.0	108	7.2	青緑
比較例 5	α NPD 2.45	TCTA 2.93	化合物A 2.89	化合物B 2.68	—	Alq3 —	—	5.8	98	4.5	青緑

【0069】

10

20

30

40

50

表 2 より、実施例 1 ~ 5 は比較例 1 ~ 5 に対して電流効率が著しく高い。これはりん光発光材料の励起エネルギーが発光層に隣接する層への漏洩を防止するだけでは不十分で、隣接しないさらに隣の層への励起三重項エネルギーの漏れを防止できた結果である。

【産業上の利用可能性】

【0070】

以上詳細に説明したように、本発明の有機EL素子は、青色をはじめとした各色有機EL用材料として使用可能であり、各種表示素子、ディスプレイ、バックライト、照明光源、標識、看板、インテリア等の分野に適用でき、特にカラーディスプレイの表示素子として適している。

【図面の簡単な説明】

10

【0071】

【図1】本発明に係る有機EL素子の第一の実施形態を示す図である。

【図2】本発明に係る有機EL素子の第二の実施形態を示す図である。

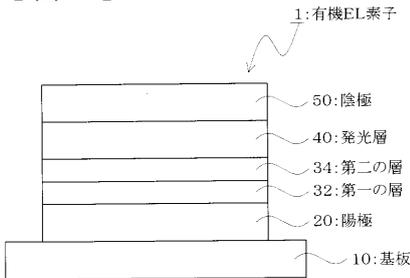
【符号の説明】

【0072】

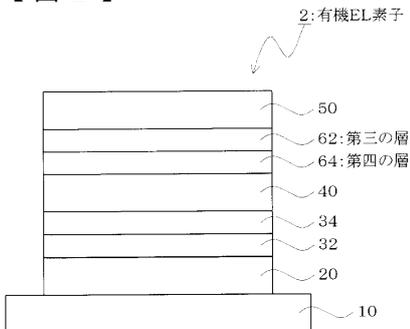
- 1, 2 有機EL素子
- 10 基板
- 20 陽極
- 32 第一の層
- 34 第二の層
- 40 発光層
- 50 陰極
- 62 第三の層
- 64 第四の層

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 楠本 正

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB12 DB03 EA02