

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4374842号
(P4374842)

(45) 発行日 平成21年12月2日 (2009. 12. 2)

(24) 登録日 平成21年9月18日 (2009. 9. 18)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/22

B

H O 5 B 33/12 (2006. 01)

H O 5 B 33/12

B

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

H O 5 B 33/14

B

C O 9 K 11/06

請求項の数 4 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2002-322328 (P2002-322328)
 (22) 出願日 平成14年11月6日 (2002. 11. 6)
 (65) 公開番号 特開2003-208988 (P2003-208988A)
 (43) 公開日 平成15年7月25日 (2003. 7. 25)
 審査請求日 平成17年10月24日 (2005. 10. 24)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-344385 (P2001-344385)
 (32) 優先日 平成13年11月9日 (2001. 11. 9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタホールディングス株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
 (72) 発明者 山田 岳俊
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内
 (72) 発明者 松浦 光宜
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内
 (72) 発明者 北 弘志
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内
 審査官 濱野 隆

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及び表示装置

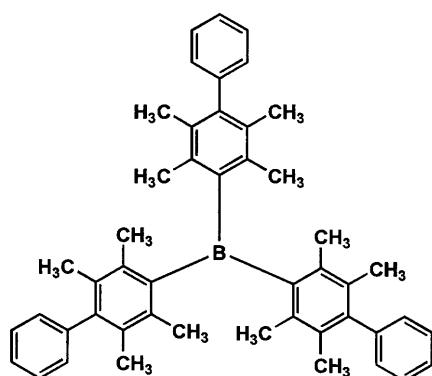
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホスト化合物及びドーパント化合物を含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層と陰極間に形成される少なくとも1層に下記1、3、4、5、11、14または17から選ばれる電子輸送材料の少なくとも一種を含有し、該ドーパント化合物が燐光性化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

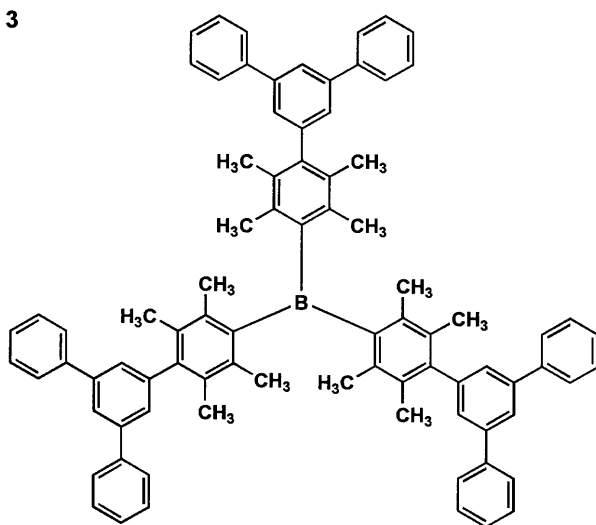
【化 A】

1



10

3

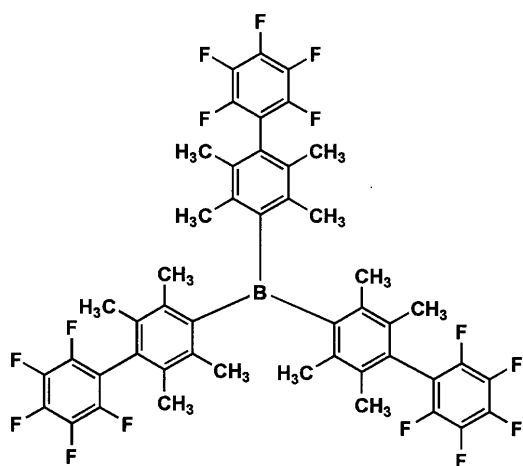


20

30

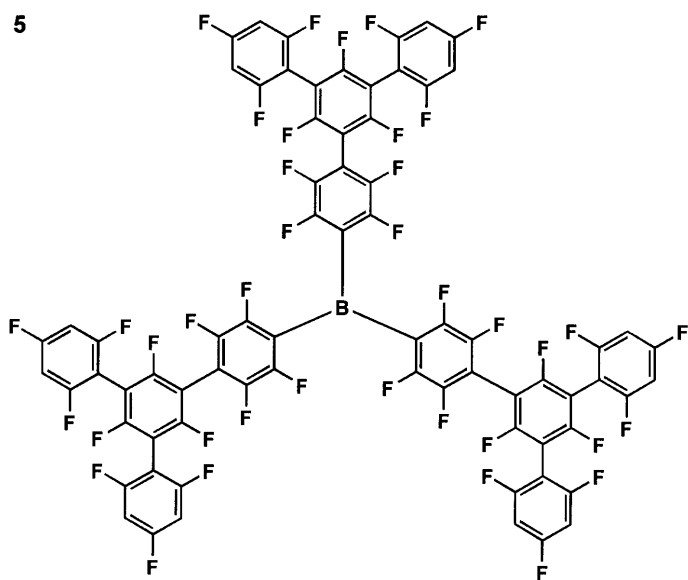
【化 B】

4



10

5

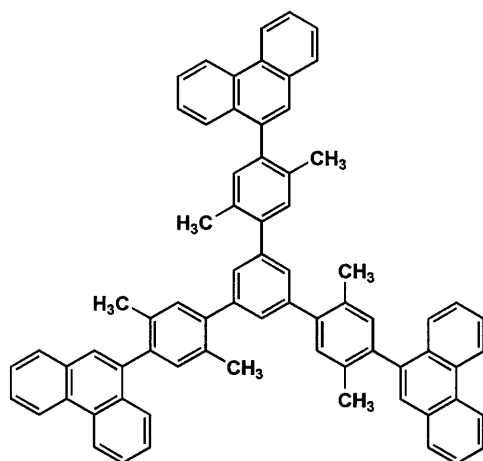


20

30

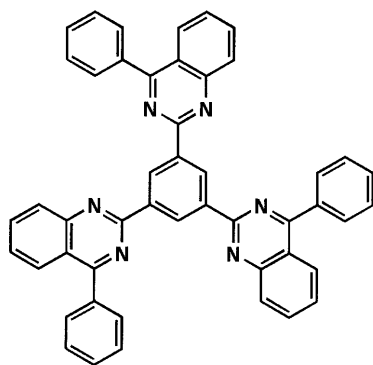
【化 C】

11



10

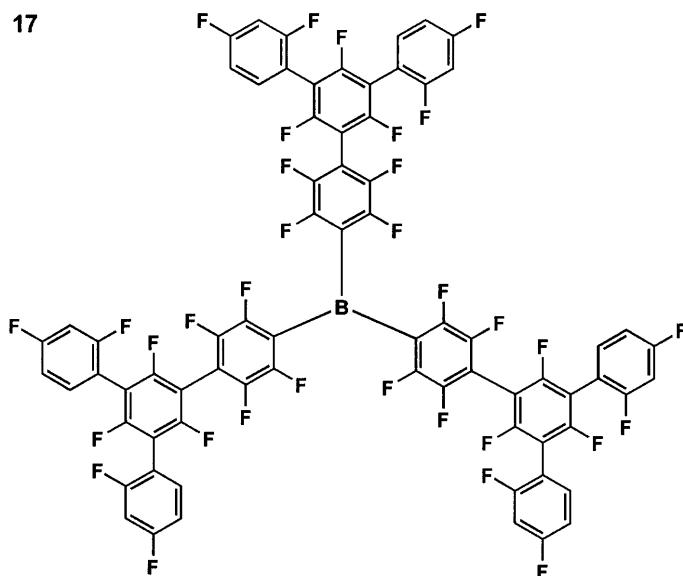
14



20

30

【化 D】



10

20

【請求項 2】

前記発光層と陰極間に形成される少なくとも 1 層が発光層に隣接することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

30

【請求項 4】

有機エレクトロルミネッセンス素子となった状態での電界発光によって得られる発光極大波長が異なる 2 種以上の有機エレクトロルミネッセンス素子を有する多色表示装置において、少なくとも 1 種の有機エレクトロルミネッセンス素子が請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする多色表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置に関し、詳しくは、発光輝度及び寿命に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを有する表示装置に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD) がある。ELD の構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス (以下無機 EL と略記する) 素子や有機エレクトロルミネッセンス (以下有機 EL と略記する) 素子が挙げられる。無機 EL 素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機 EL 素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子 (エキシトン) を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出

50

(蛍光、燐光)を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるため、省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0003】

しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子には、さらなる低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

【0004】

特許第3093796号では、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体またはトリスチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している。

【0005】

また、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子(特開昭63-264692号)、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子(特開平3-255190号)が知られている。

【0006】

以上のように、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1:3であるため発光性励起種の生成確率が25%であることと、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率(η_{ext})の限界は5%とされている。ところが、プリンストン大から励起三重項からの燐光発光を用いる有機EL素子が報告され(M. A. Baldo et al., nature, 395巻、151-154ページ(1998年))、以降、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきている(例えば、M. A. Baldo et al., nature, 403巻、17号、750-753ページ(2000年)、米国特許6,097,147号等)。励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光輝度が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり注目されている。

【0007】

The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL '00、浜松)では、燐光性化合物についていくつかの報告がなされている。例えば、Ikai等はホール輸送性の化合物を燐光性化合物のホストとして用いている。また、M. E. Thompson等は、各種電子輸送性材料を燐光性化合物のホストに新規なイリジウム錯体をドーブして用いている。さらに、Tsutsui等は、正孔阻止層(エキシトン阻止層)の導入により高い発光輝度を得ている。正孔阻止層としては、その他、パイオニア社により、ある種のアルミニウム錯体を使用する例、及びAppl. Phys. Lett., 79巻、156ページ(2001年)において、Ikai等は、ホールブロック層(エキシトンブロック層)としてフッ素置換化合物を用いることにより、高効率な発光を達成している。

【0008】

しかし、いずれも有機EL素子の発光輝度及び寿命を両立しうる構成は得られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発光輝度及び寿命の向上した有機エレクトロルミネッセンス素子、及びこれを用いた低消費電力、高輝度な表示装置を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は以下(1)～(4)の手段により達成される。

(1)ホスト化合物及びドーパント化合物を含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層と陰極間に形成される少なくとも1層に下記1、3

10

20

30

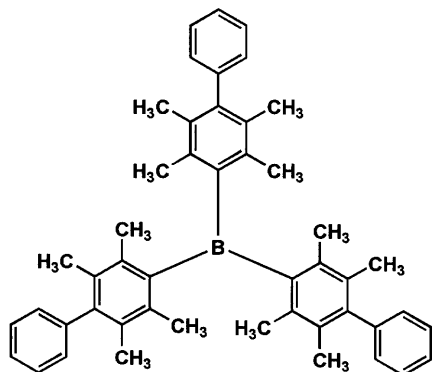
40

50

、 4、 5、 1 1、 1 4または 1 7 から選ばれる電子輸送材料の少なくとも一種を含有し、
該ドーパント化合物が燐光性化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセ
ンス素子。

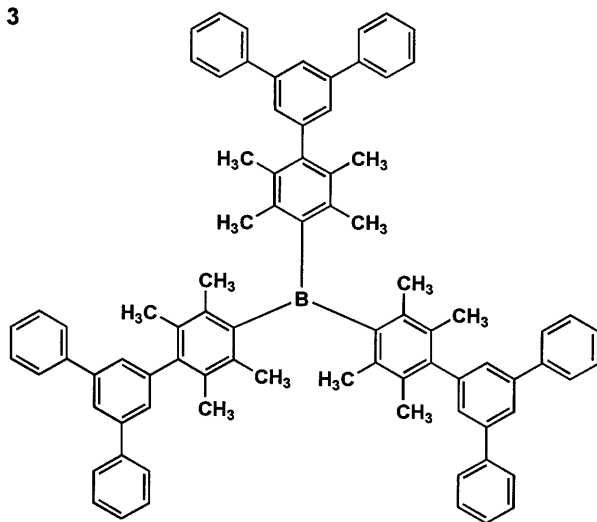
【化 E】

1



10

3

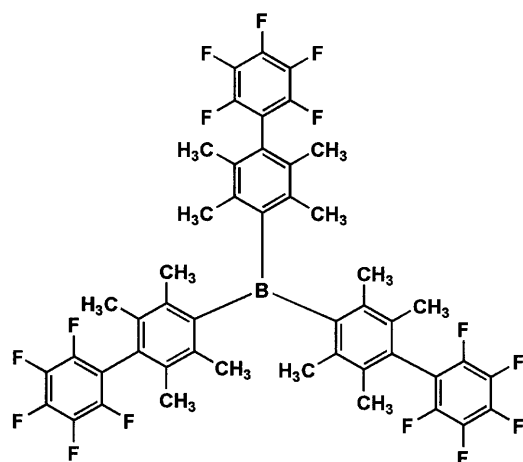


20

30

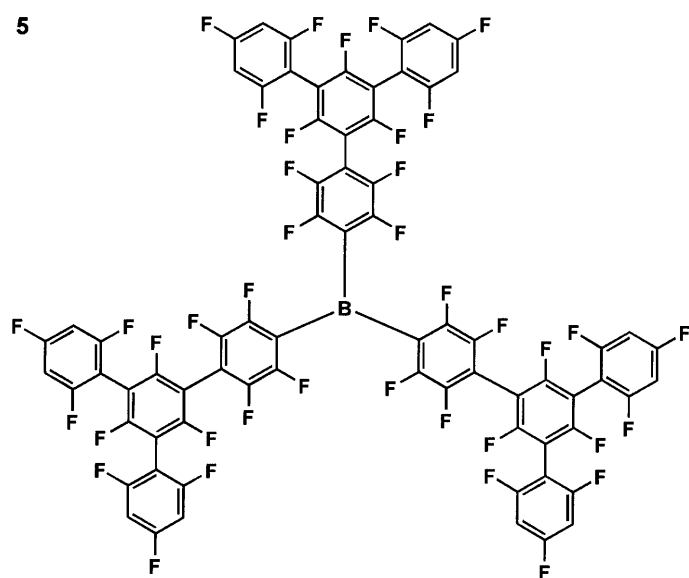
【化 F】

4



10

5

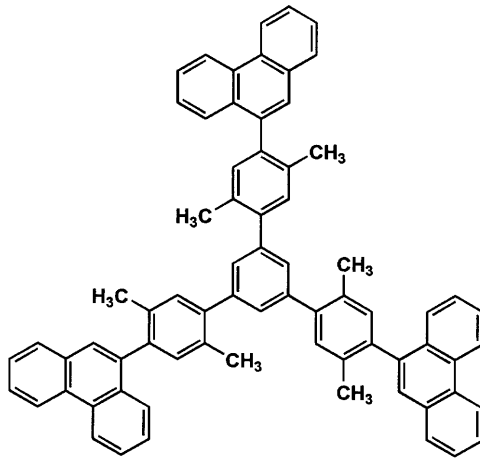


20

30

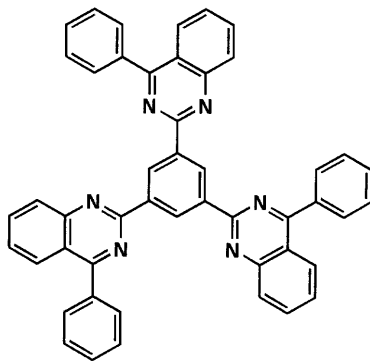
【化 G】

11



10

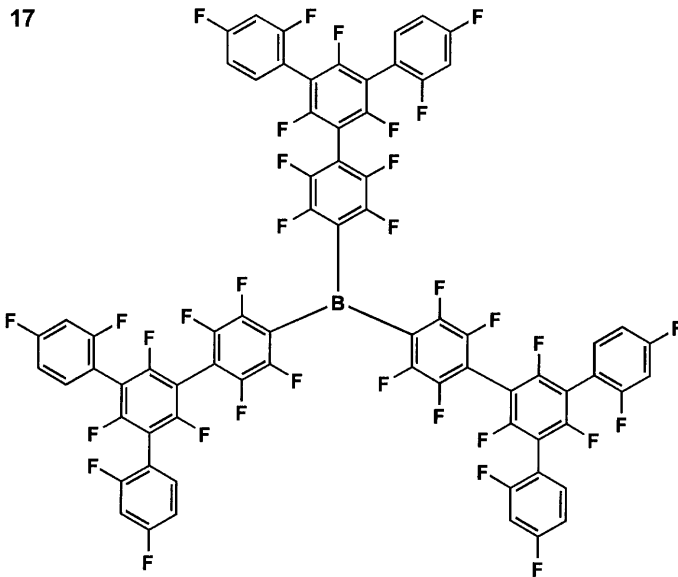
14



20

30

【化 H】



10

20

(2) 前記発光層と陰極間に形成される少なくとも1層が発光層に隣接することを特徴とする前記(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(3) 前記(1)または(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

(4) 有機エレクトロルミネッセンス素子となった状態での電界発光によって得られる発光極大波長が異なる2種以上の有機エレクトロルミネッセンス素子を有する多色表示装置において、少なくとも1種の有機エレクトロルミネッセンス素子が前記(1)または(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする多色表示装置。

30

なお、以下1～10については参考とされる手段である。

【0011】

1. ホスト化合物及びドーパント化合物を含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層と陰極間に形成される少なくとも1層を構成する化合物の蛍光極大波長が415nm以下で、分子量が500～2000で、分子中の水素原子とフッ素原子の総和に対するフッ素原子の比($F/(H+F)$)が0～0.9であり、該ドーパント化合物が燐光性化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0012】

2. 発光層と陰極間に形成される少なくとも1層を構成する化合物の分子量が700～2000であることを特徴とする上記1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【0013】

3. 発光層と陰極間に形成される少なくとも1層を構成する化合物の分子中の水素原子とフッ素原子の総和に対するフッ素原子の比($F/(H+F)$)が0.1～0.7であることを特徴とする上記1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0014】

4. 発光層と陰極間に形成される少なくとも1層を構成する化合物の蛍光極大波長が400nm以下であることを特徴とする上記1～3の何れか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0015】

50

５．発光層と陰極間に形成される少なくとも１層が発光層に隣接することを特徴とする上記１～４の何れか１項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【００１６】

６．ホスト化合物の蛍光極大波長が４１５ｎｍ以下であることを特徴とする上記１～５の何れか１項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【００１７】

７．ホスト化合物の蛍光極大波長が４００ｎｍ以下であることを特徴とする上記６記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【００１８】

８．発光層と陽極間に形成される少なくとも１層を構成する化合物の蛍光極大波長が４１５ｎｍ以下であることを特徴とする上記１～７の何れか１項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【００１９】

９．上記１～８の何れか１項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

【００２０】

１０．有機エレクトロルミネッセンス素子となった状態での電界発光によって得られる発光極大波長が異なる２種以上の有機エレクトロルミネッセンス素子を有する多色表示装置において、少なくとも１種の有機エレクトロルミネッセンス素子が上記１～８の何れか１項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする多色表示装置。

20

【００２１】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、燐光性のドーパント化合物を含有する発光層と陰極間に形成される少なくとも１層を構成する化合物について鋭意検討を重ねた結果、その蛍光極大波長、分子量、分子中の水素原子とフッ素原子の総和に対するフッ素原子の比（ $F / (H + F)$ ）が特定の値をとる場合に、発光輝度及び寿命の向上が見出されることを見出した。具体的には、蛍光極大波長が４１５ｎｍ以下で、分子量が５００～２０００で、分子中の水素原子とフッ素原子の総和に対するフッ素原子の比が０～０．９である有機エレクトロルミネッセンス素子は発光輝度が高く寿命が長いことを見出した。

【００２２】

30

また、本発明の効果をより発現するためには、上記化合物の蛍光極大波長は４０５ｎｍ以下が好ましく、分子量は７００～２０００が好ましく、分子中の水素原子とフッ素原子の総和に対するフッ素原子の比は０．１～０．７が好ましい。さらに、発光層のホスト化合物の蛍光極大波長は４１５ｎｍ以下が好ましく、４０５ｎｍ以下がより好ましい。発光層と陽極間に形成される少なくとも１層を構成する化合物の蛍光極大波長は４１５ｎｍ以下が好ましい。

【００２３】

本発明において、蛍光極大波長は、化合物をガラス基板上に１００ｎｍ蒸着したときの蒸着膜の蛍光スペクトルを測定した時の極大値である。

【００２４】

40

本発明において、発光層と陰極間に形成される少なくとも１層を構成する層は、陰極から注入された電子を発光層に伝達する層（電子輸送層）としての役割と、陽極から注入された正孔が陰極側へ流出するのを防ぎ再結合効率を向上させる層（正孔阻止層）としての役割と、発光層内で再結合によって生成した励起子（エキシトン）を発光層内に閉じ込める層（エキシトン阻止層）のいずれかまたは複数の機能を有しているものと考えられる。

【００２５】

有機ＥＬ素子は複数層の有機化合物薄膜から構成される。ただし、複数層構成において、有機物以外の層（例えばフッ化リチウム層や無機金属塩の層、またはそれらを含有する層等）が任意の位置に配置されていてもよい。

【００２６】

50

前記有機化合物薄膜は、一対の電極から注入された電子及び正孔が再結合して発光する領域（発光領域）を有する発光層及び発光層と隣接する隣接層の少なくとも2層を有する。前記発光領域は、発光層の層全体であってもよいし、発光層の厚みの一部分であってもよい。また、発光層と隣接層との界面であってもよい。本発明において、発光領域が2層にわたる場合には、どちらか一層を発光層ととらえ、もう一層を前記発光層の隣接層ととらえる。

【0027】

隣接層については後述するが、その機能によって大きくは正孔輸送層と電子輸送層に分類することができる。さらに細かく機能分類すると、正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層等がある。

10

【0028】

発光層のホストとドーパントとは、発光層を2種類以上の化合物から構成し、前記2種類以上の化合物の混合比（質量）で最も多いものがホストであり、少ない方がドーパントである。例えば発光層をA化合物、B化合物という2種で構成しその混合比がA：B＝10：90であればA化合物がドーパントであり、B化合物がホストである。

【0029】

更に発光層をA化合物、B化合物、C化合物の3種から構成しその混合比がA：B：C＝5：10：85であればA化合物、B化合物がドーパントであり、C化合物がホストである。

【0030】

ドーパントの混合比は好ましくは質量で0.001～50%未満であり、ホストの混合比は好ましくは質量で50～100%未満である。

20

【0031】

蛍光極大波長とは蛍光スペクトルにおける極大値を与える波長のことであり、その材料の物性を規定する指標である。もし、複数個の極大波長がある場合は長波長側の方を蛍光極大波長とする。つまり、蛍光を与える励起状態が複数ある場合でも、一番エネルギーが低い最低励起状態のことを意味する。蛍光の強度は関係しない。蛍光強度が非常に弱い場合においても蛍光極大波長が415nm以下であればよい。

【0032】

発光極大波長が異なる2種類以上の有機EL素子とは、2種類以上の有機EL素子間で電界をかけたときに得られる発光の極大波長が10nm以上異なることをいい、その波長は好ましくは400～700nmの範囲である。また同一基板上に好ましくは3種類の有機EL素子を有し、その発光極大波長は好ましくはそれぞれ430～480nm（青色領域）、500～570nm（緑色領域）、570～680nm（赤色領域）である。

30

【0033】

本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明これに限定されるものではない。

(i) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(ii) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(iii) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

40

(iv) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

(v) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO（In₂O₃-ZnO）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場

50

合は(100 μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

【0034】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10~1000 nm、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

【0035】

次に、本発明において、注入層、正孔輸送層、電子輸送層等について説明する。

【0036】

注入層は必要に応じて設け、正孔注入層と電子注入層があり、上記のごとく正孔注入層は陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び、電子注入層は陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

【0037】

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年1月30日 エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123~166頁)に詳細に記載されており、正孔注入層(陽極バッファ層)と電子注入層(陰極バッファ層)とがある。

【0038】

陽極バッファ層(正孔注入層)は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0039】

陰極バッファ層(電子注入層)は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0040】

上記バッファ層(注入層)はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1~100 nmの範囲が好ましい。

【0041】

阻止層は、上記のごとく、有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば特開平11-204258号、同11-204359号、及び「有機E

10

20

30

40

50

「Ｌ素子とその工業化最前線（１９９８年１１月３０日 エヌ・ティー・エス社発行）」の２３７頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

【００４２】

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層であり、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【００４３】

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層であり、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

10

【００４４】

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。

【００４５】

正孔輸送層、電子輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

本発明の有機ＥＬ素子においては、発光層のホスト、発光層に隣接する正孔輸送層、発光層に隣接する電子輸送層すべての材料の蛍光極大波長が４１５ｎｍ以下であることが好ましい。

【００４６】

次にドーパントについて述べる。

20

原理としては２種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをドーパントに移動させることでドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはドーパントがキャリアトラップとなり、ドーパント化合物上でキャリアの再結合が起こりドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、ドーパント化合物の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

【００４７】

また、エネルギー移動型ではエネルギー移動をしやすい条件として、ホストの発光とドーパントの吸収の重なり積分が大きい方がよい。キャリアトラップ型ではキャリアトラップしやすいエネルギー関係であることが必要である。例えば電子のキャリアトラップはホストの電子親和力（ＬUMOレベル）よりもドーパントの電子親和力（ＬUMOレベル）の方が大きい必要がある。逆に正孔のキャリアトラップはドーパントのイオン化ポテンシャル（ＨOMOレベル）よりもドーパントのイオン化ポテンシャル（ＨOMOレベル）が小さい必要がある。

30

【００４８】

これらのことから、ドーパントには色純度を含めた発光色と発光輝度からドーパント化合物の選択が可能で、ホスト化合物はキャリア輸送性がよく、更に上記のエネルギー関係を満たすものから選ばれる。

【００４９】

40

発光層のドーパントは、燐光を発する有機化合物または錯体である。

本発明において、ドーパント化合物として用いられる燐光性化合物とは、２５において燐光量子収率が０．００１以上であるものであり、好ましくは周期律表でVIII属の金属を中心金属とする錯体系化合物であり、更に好ましくはオスミウム、イリジウム、白金錯体系化合物である。

【００５０】

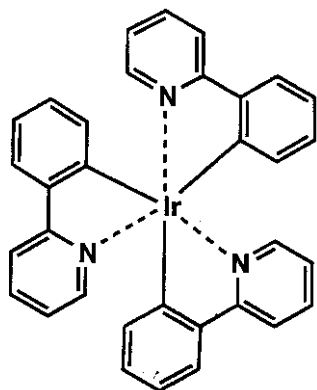
以下に、本発明で用いられる燐光性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、例えば、Inorg. Chem. 40巻、1704-1711に記載の方法等により合成できる。

【００５１】

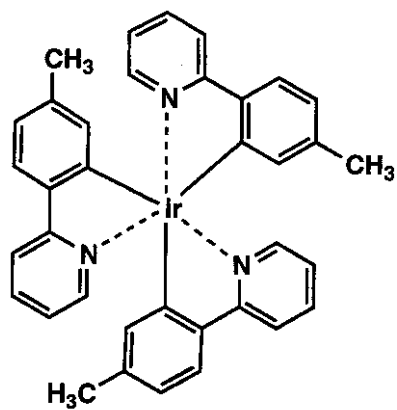
50

【化 1】

Ir-1

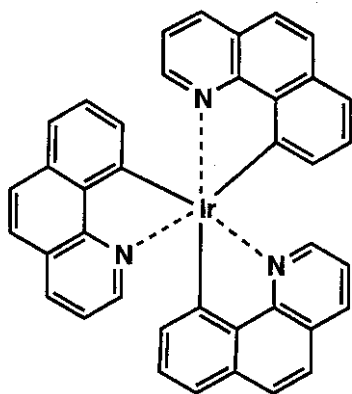


Ir-2

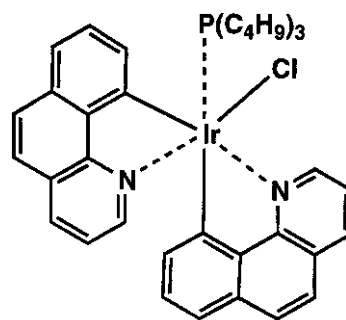


10

Ir-3

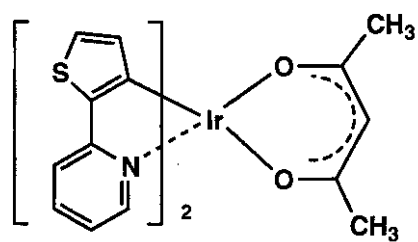


Ir-4

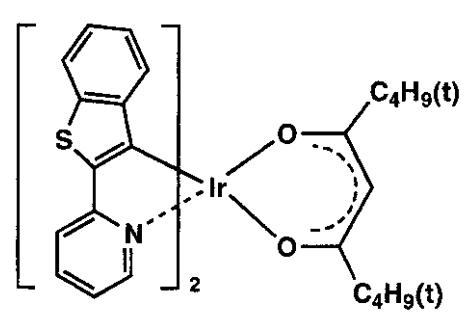


20

Ir-5



Ir-6



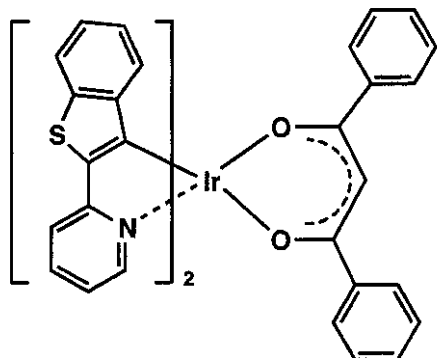
30

40

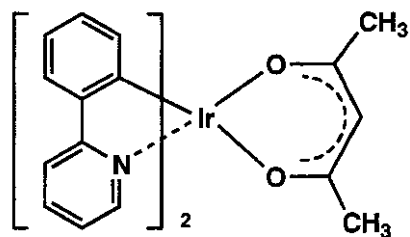
【 0 0 5 2 】

【化 2】

Ir-7

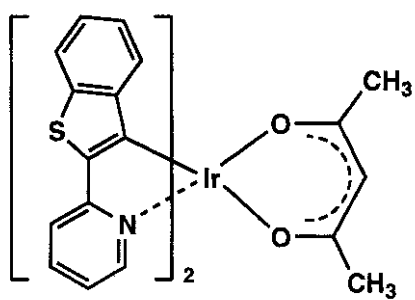


Ir-8

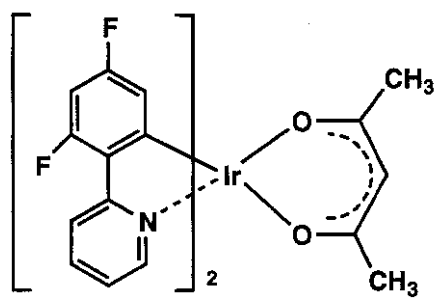


10

Ir-9

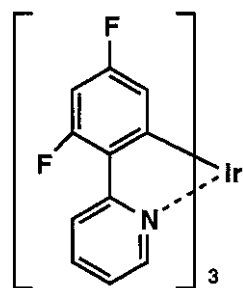


Ir-10



20

Ir-11



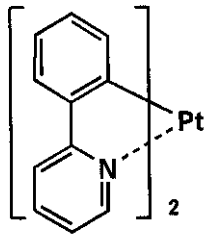
30

【 0 0 5 3 】

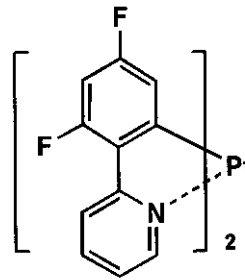
【 化 3 】

40

Pt-1



Pt-2

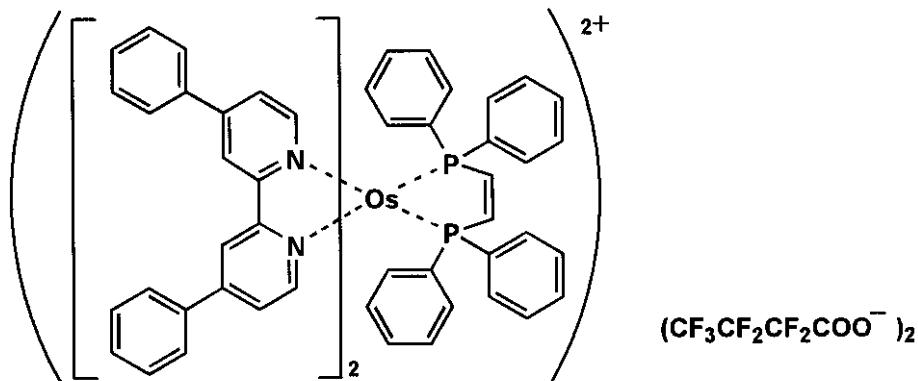


10

Pt-3

2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-
21H,23H-porphine platinum (II)

A-1



20

【0054】

発光層のホスト化合物は、有機化合物または錯体であることが好ましく、本発明においては、好ましくは蛍光極大波長が415nm以下、さらに好ましくは400nm以下である。ホスト化合物の極大波長を415nm以下にすることにより可視光、特にBGR発光が可能となる。

【0055】

つまり蛍光極大波長を415nm以下、好ましくは400nm以下にすることにより、通常のπ共役蛍光もしくは燐光材料において、π-π吸収を420nm以下に有するエネルギー移動型のドープアント発光が可能である。また415nm以下の蛍光を有することから非常にワイドエネルギーギャップ（イオン化ポテンシャル-電子親和力、HOMO-LUMO）であるので、キャリアトラップ型にも有利に働く。

40

【0056】

このようなホスト化合物としては、有機EL素子に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができ、また後述の正孔輸送材料や電子輸送材料の殆どが発光層ホスト化合物としても使用できる。

【0057】

ポリビニルカルバゾールやポリフルオレンのような高分子材料でもよく、さらに前記ホスト化合物を高分子鎖に導入した、または前記ホスト化合物を高分子の主鎖とした高分子材料を使用してもよい。

【0058】

50

ホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

【0059】

このような有機化合物は、例えば π 電子平面を立体障害等の効果により非平面的することで得られる。例としてはトリアリールアミンのアリール基のオルト位（窒素原子から見た）に立体障害性の置換基を導入することが挙げられる。これによりねじれ角が増強される。即ち、メチル基、*t*-ブチル基、イソプロピル基、ナフチル基のペリ位水素原子等、立体障害のある置換基を有機化合物内に効果的に配置することにより、高T_g正孔輸送化合物、高T_g電子輸送化合物のT_gを下げることなく、多少の正孔輸送能、電子輸送能の低下が見られるが短波長発光を有する発光材料が得られる。但し、置換基は上記に限定するものではない。

10

【0060】

また、芳香環に共役する基を導入する場合に非共役する位に導入する（例えば、トリフェニルアミンの場合フェニル基のメタ位）ことでも得られる。

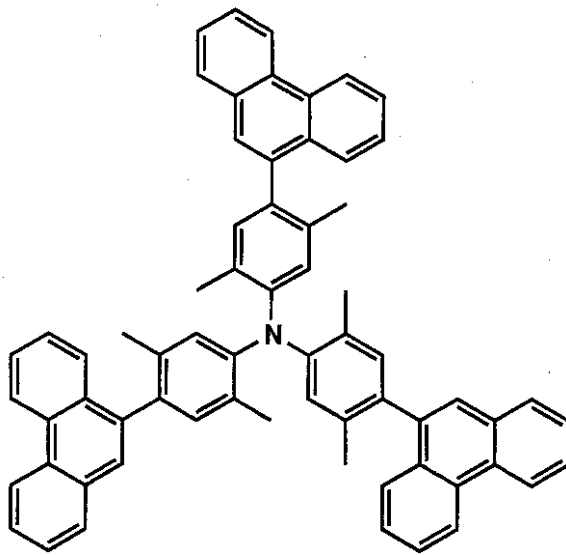
【0061】

このように立体障害置換基を有する発光材料、非共役型発光材料の化合物例を以下に挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0062】

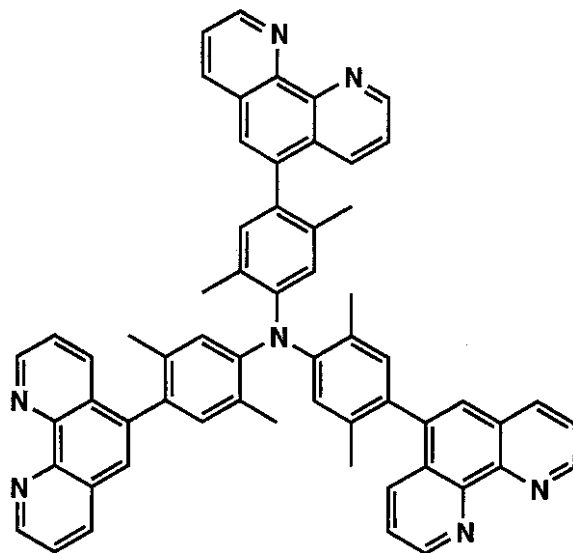
【化4】

2-1



10

2-2



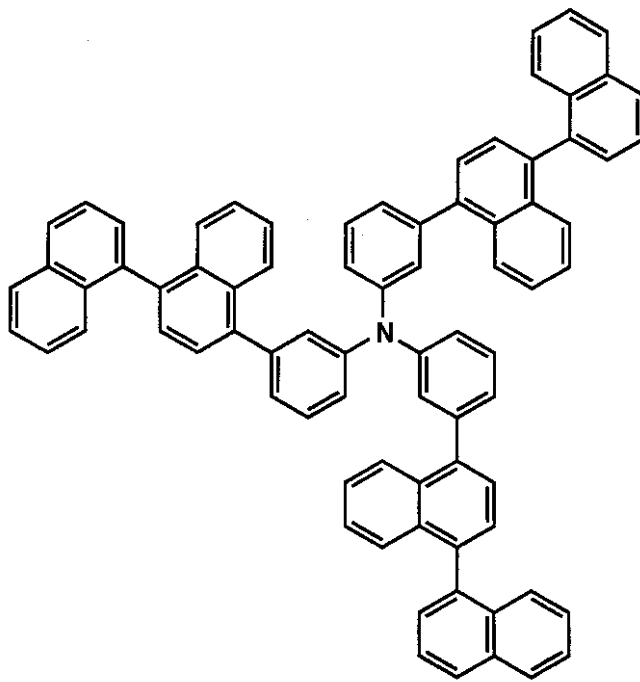
20

30

【 0 0 6 3 】

【 化 5 】

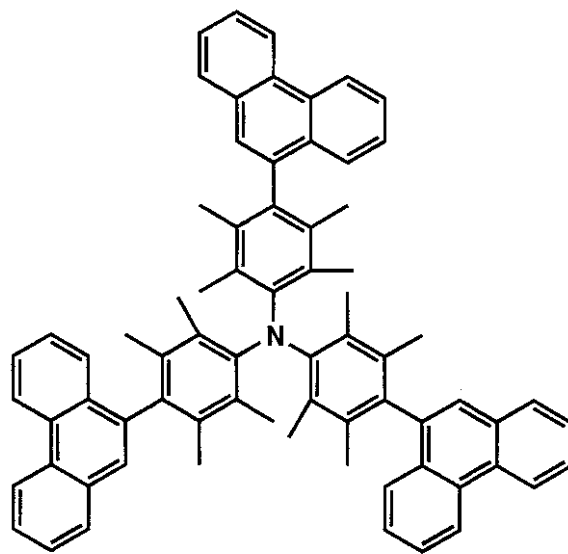
2-3



10

20

2-4



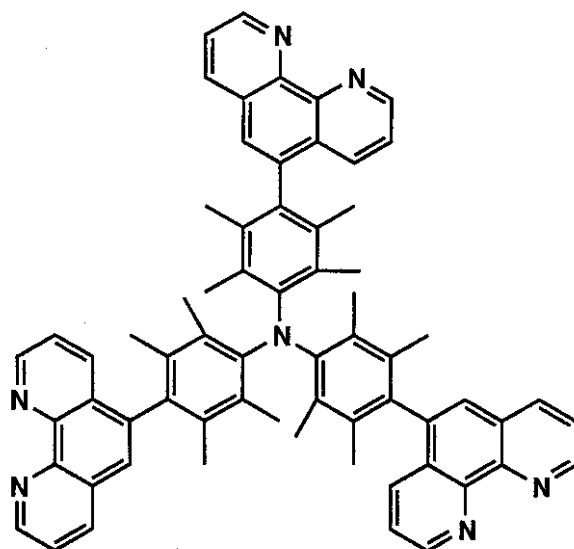
30

【 0 0 6 4 】

【 化 6 】

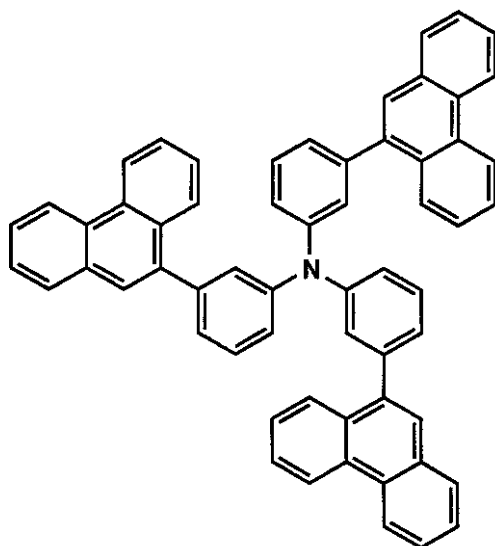
40

2-5



10

2-6



20

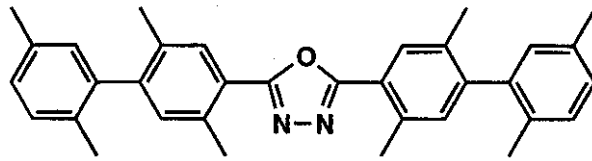
30

【 0 0 6 5 】

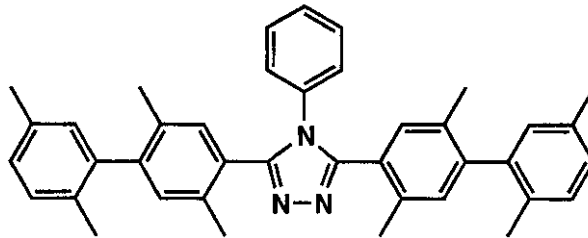
【 化 7 】

40

2-7

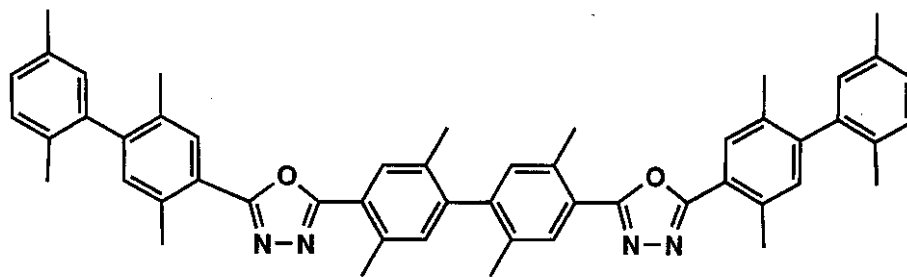


2-8



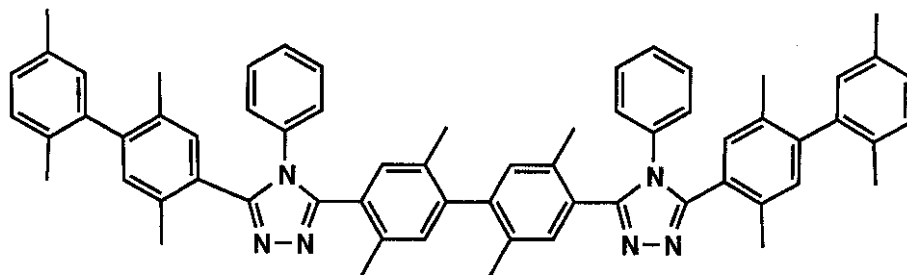
10

2-9



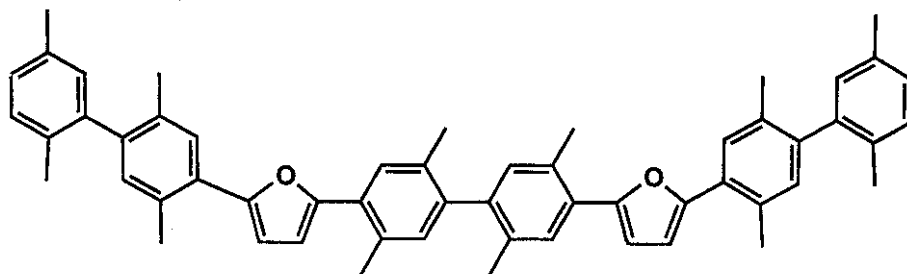
20

2-10



30

2-11

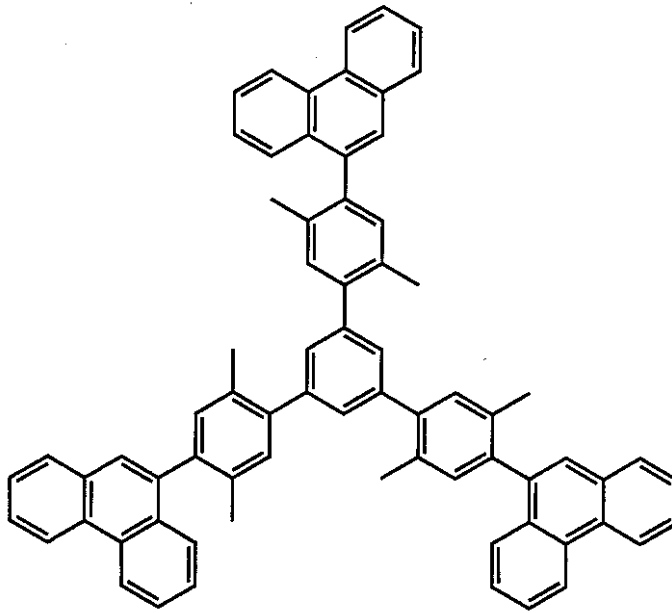


40

【 0 0 6 6 】

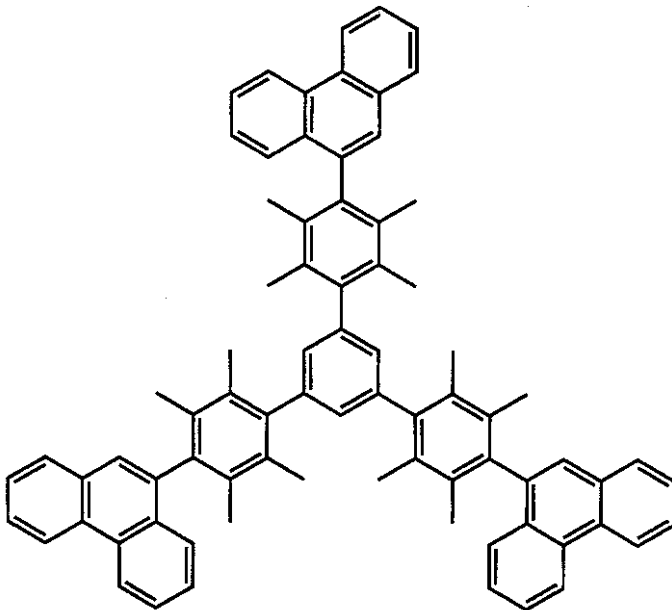
【 化 8 】

2-12



10

2-13



20

30

40

【0067】

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

【0068】

正孔輸送材料としては、特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0069】

正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾー

50

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、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、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、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

【0070】

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0071】

芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノフェニル; N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン(TPD); 2, 2 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' - テトラ - p - トリル - 4, 4' - ジアミノビフェニル; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン; ビス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ(4 - メトキシフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル; N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' - ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N - トリ(p - トリル)アミン; 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4' - [4 - (ジ - p - トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル)ベンゼン; 3 - メトキシ - 4' - N, N - ジフェニルアミノスチルベンゼン; N - フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4' - ビス[N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4 - 308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4'' - トリス[N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDA TA)等が挙げられる。

【0072】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0073】

また、p型 - Si, p型 - SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

【0074】

また、本発明においては正孔輸送層の正孔輸送材料は415nm以下に蛍光極大波長を有することが好ましい。すなわち、正孔輸送材料は、正孔輸送能を有しつつかつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高Tgである化合物が好ましい。

【0075】

このような有機化合物は具体的な一例としてはπ電子平面を立体障害等の効果により非平面的なことで得られる。例としてはトリアリールアミンのアリール基のオルト位(窒素原子から見た)に立体障害性の置換基を導入することが挙げられる。これによりねじれ角を増強される。即ち、メチル基、t - ブチル基、イソプロピル基、ナフチル基のペリ位水素原子等の立体障害のある置換基を有機化合物内に効果的に配置することにより、高Tg正孔輸送化合物のTgを下げることなく、多少の正孔輸送能の低下が見られるが短波長発光を有する正孔輸送化合物が得られる。但し、置換基は上記に限定するものではない。

【0076】

また、芳香環に共役する基を導入する場合に非共役する位に導入する(例えば、トリフェ

10

20

30

40

50

ニルアミンの場合フェニル基のメタ位) ことでも得られる。

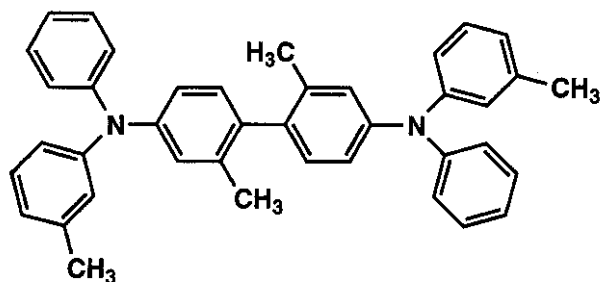
【 0 0 7 7 】

このように立体障害置換基を有する正孔輸送材料及び非共役型正孔輸送材料の化合物例を以下に挙げるがこれに限定されるものではない。

【 0 0 7 8 】

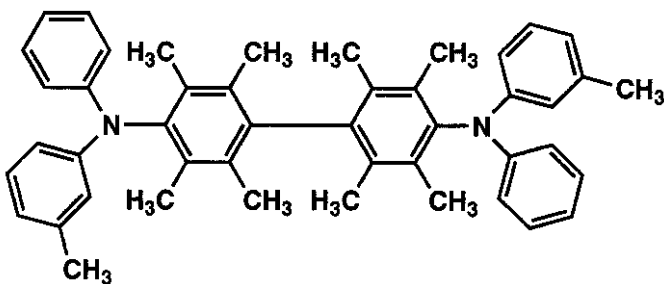
【 化 9 】

3-1



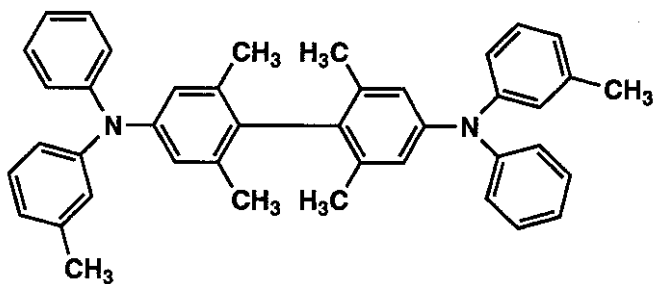
10

3-2



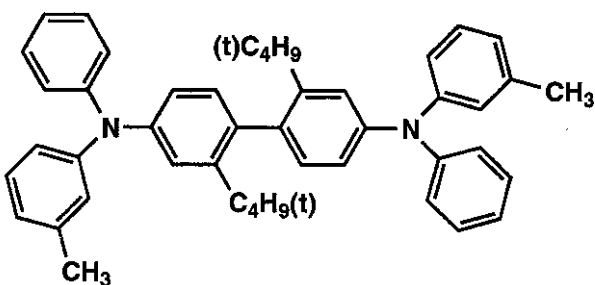
20

3-3



30

3-4

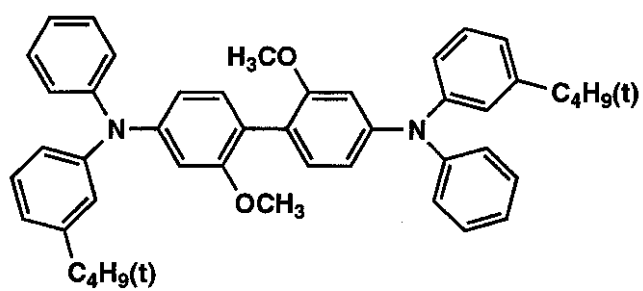


40

【 0 0 7 9 】

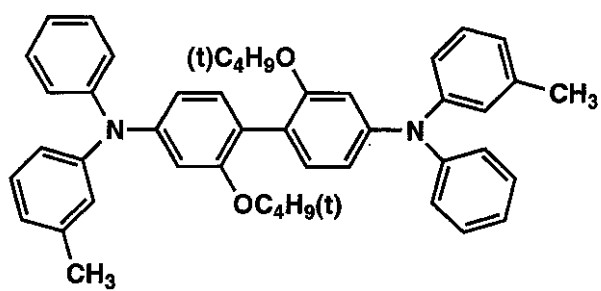
【 化 1 0 】

3-5



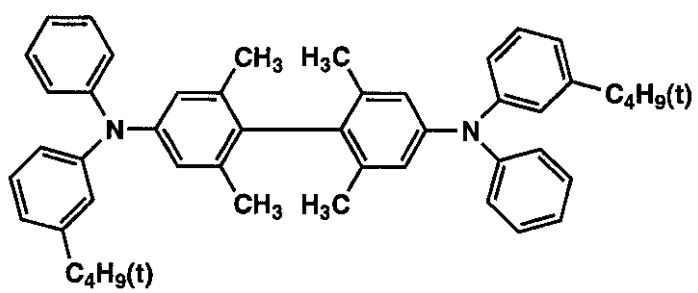
10

3-6



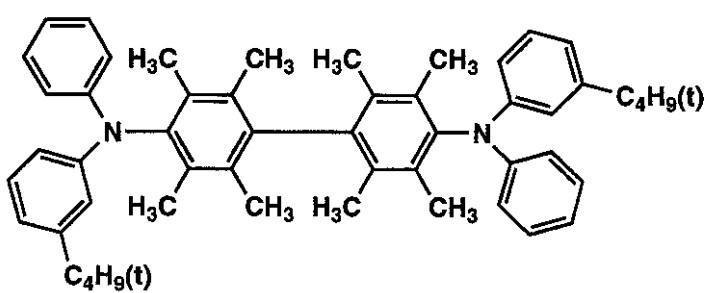
20

3-7



30

3-8

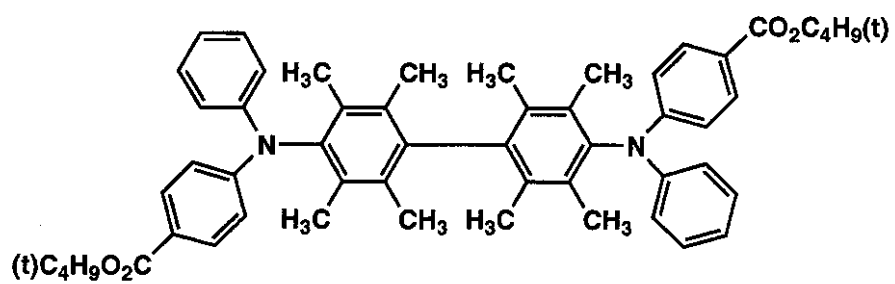


40

【 0 0 8 0 】

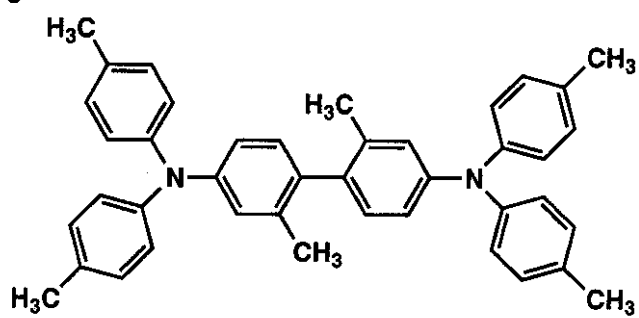
【 化 1 1 】

3-9



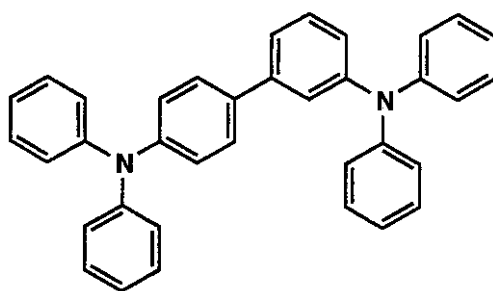
10

3-10



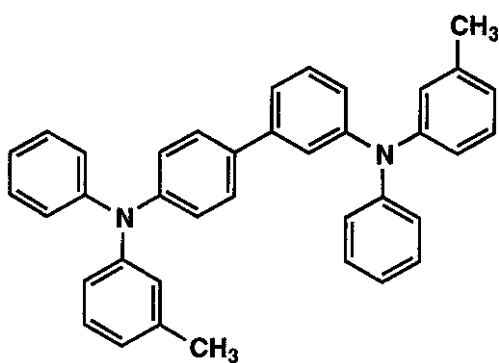
20

3-11



30

3-12

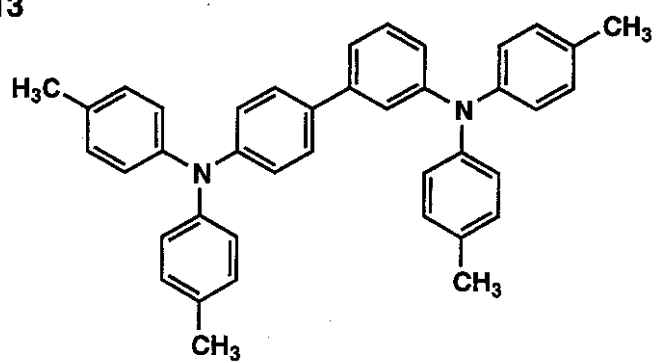


40

【 0 0 8 1 】

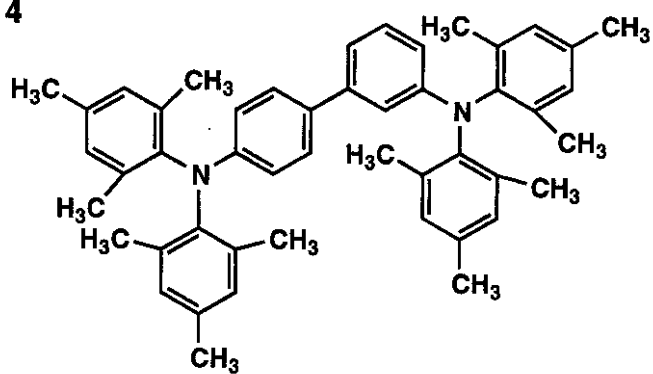
【 化 1 2 】

3-13



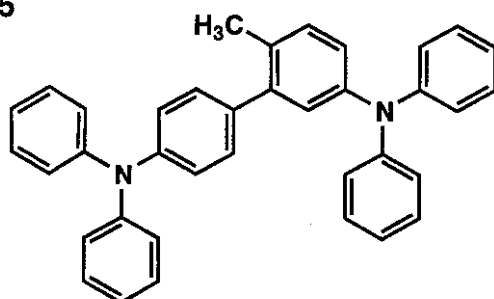
10

3-14



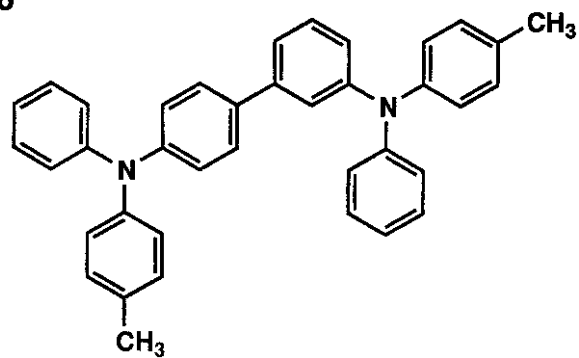
20

3-15



30

3-16

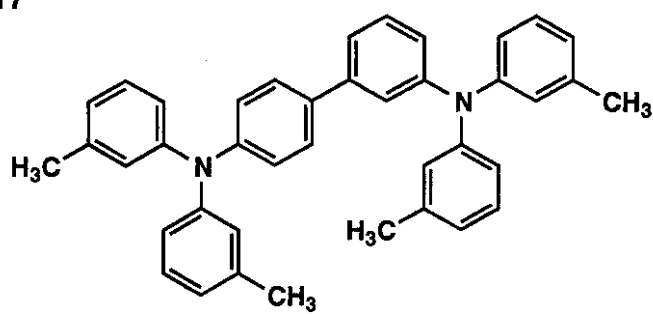


40

【 0 0 8 2 】

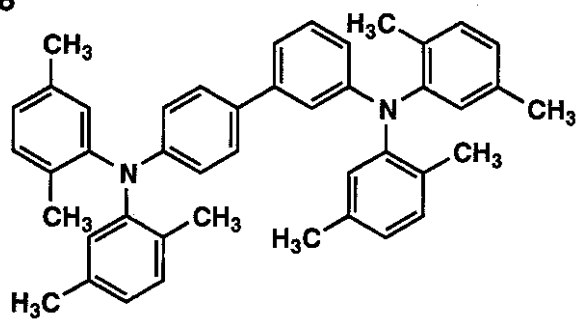
【 化 1 3 】

3-17



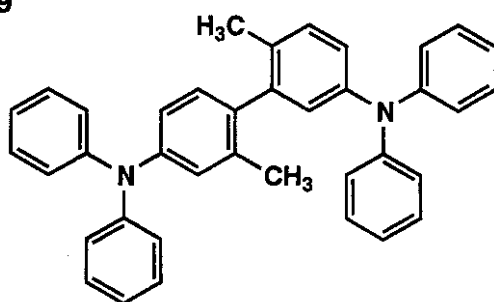
10

3-18



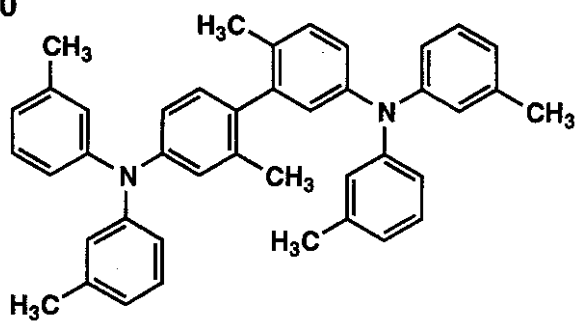
20

3-19



30

3-20

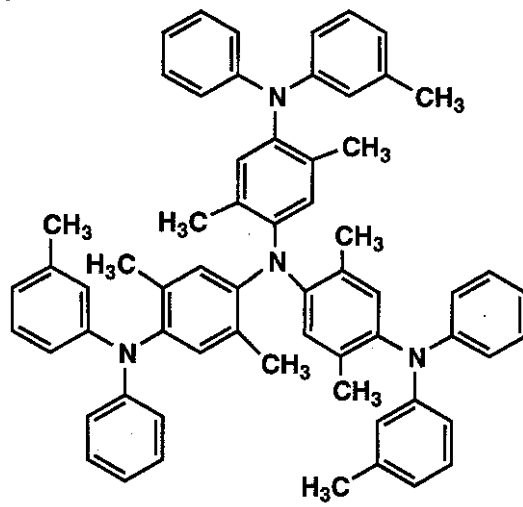


40

【 0 0 8 3 】

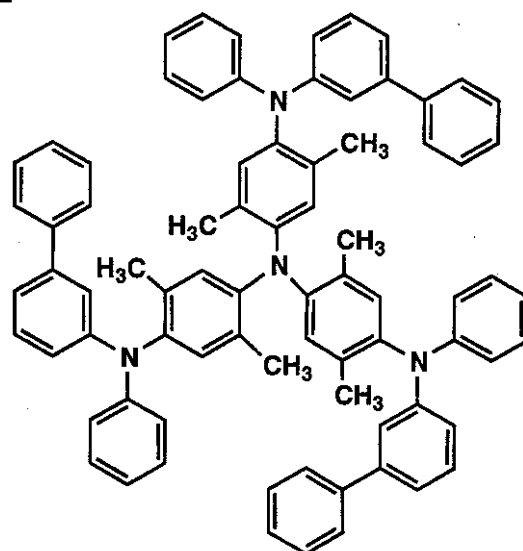
【 化 1 4 】

3-21



10

3-22



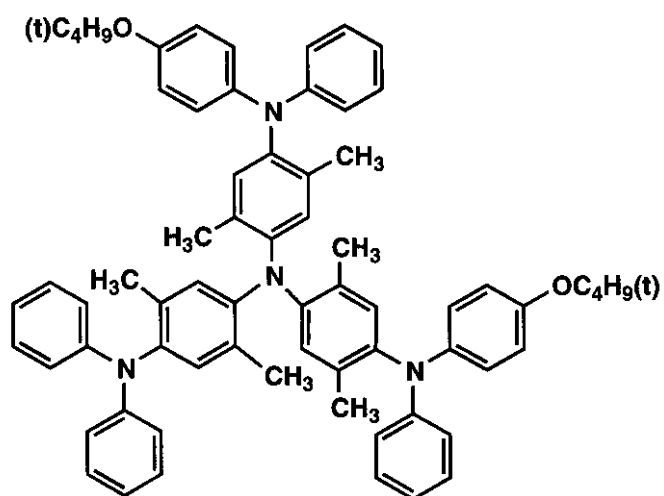
20

30

【 0 0 8 4 】

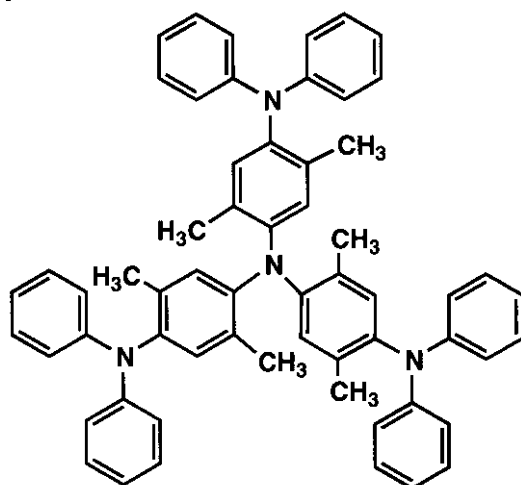
【 化 1 5 】

3-23



10

3-24



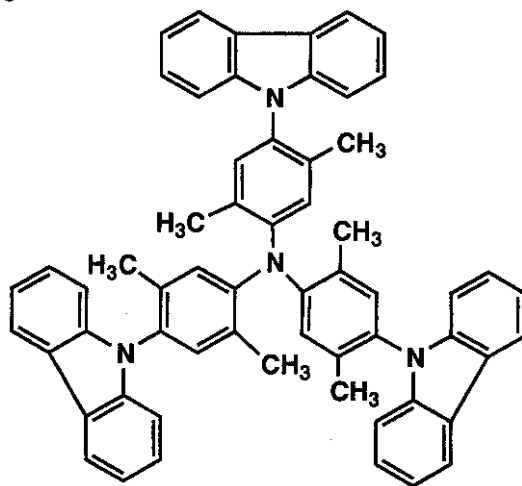
20

30

【 0 0 8 5 】

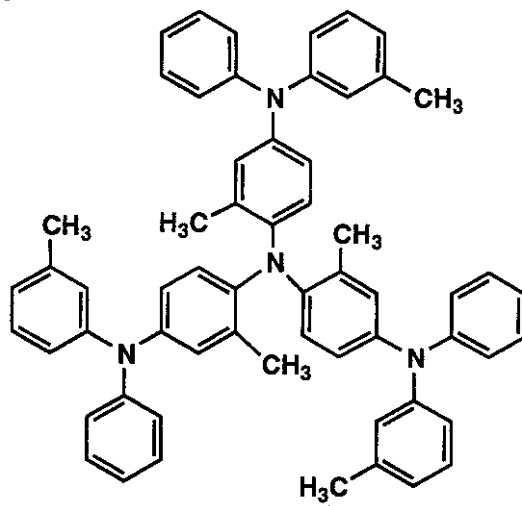
【 化 1 6 】

3-25



10

3-26



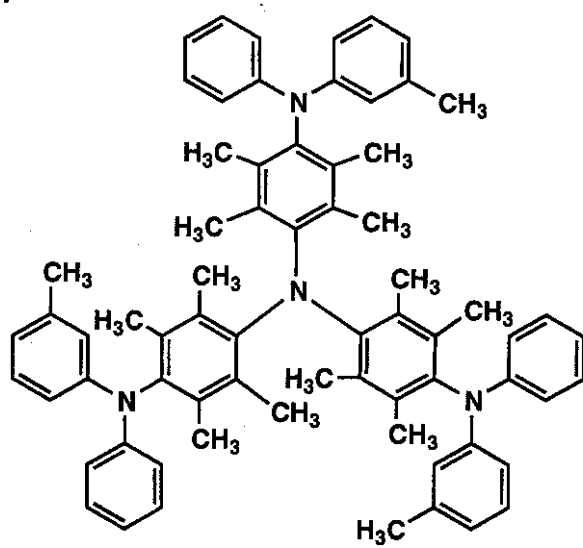
20

30

【 0 0 8 6 】

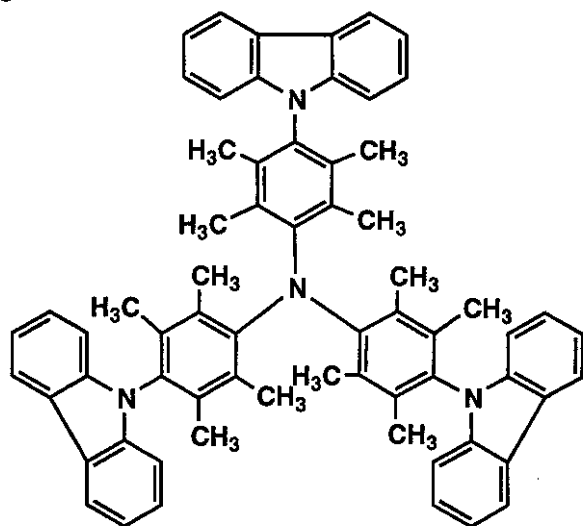
【 化 1 7 】

3-27



10

3-28



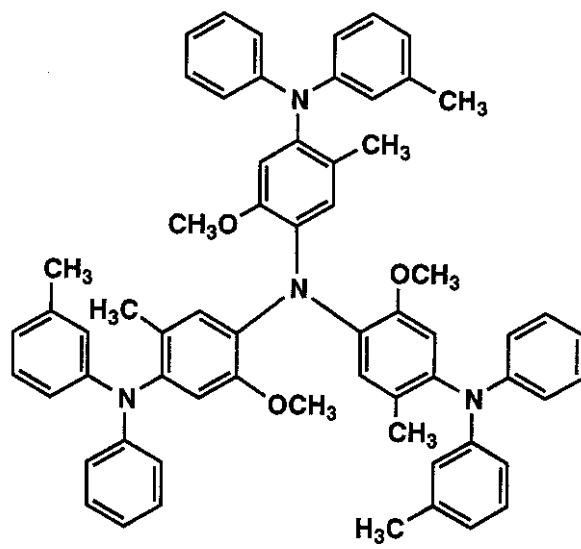
20

30

【 0 0 8 7 】

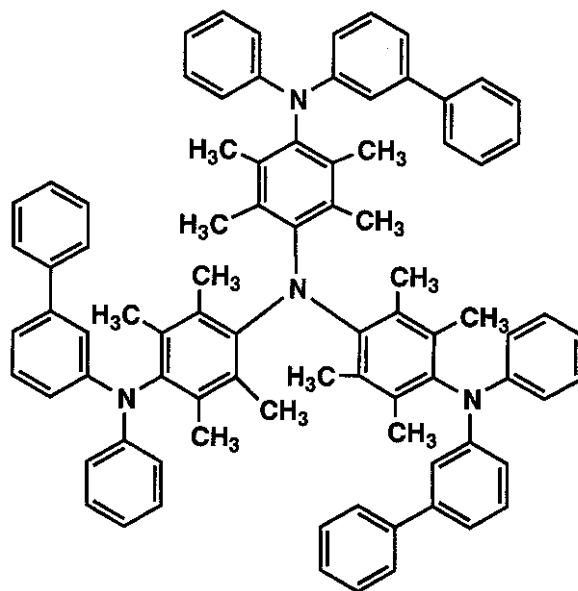
【 化 1 8 】

3-29



10

3-30



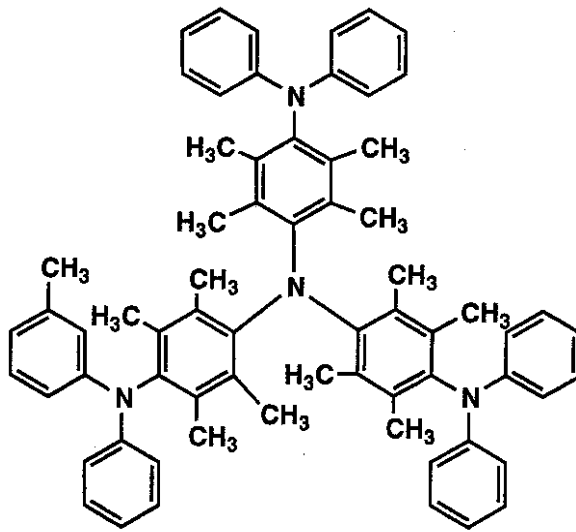
20

30

【 0 0 8 8 】

【 化 1 9 】

3-31



10

20

【 0 0 8 9 】

この正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5～5000nm程度である。この正孔輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

【 0 0 9 0 】

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

【 0 0 9 1 】

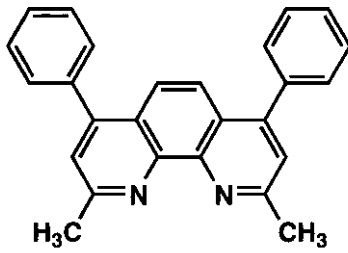
従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、下記化合物が知られている。

30

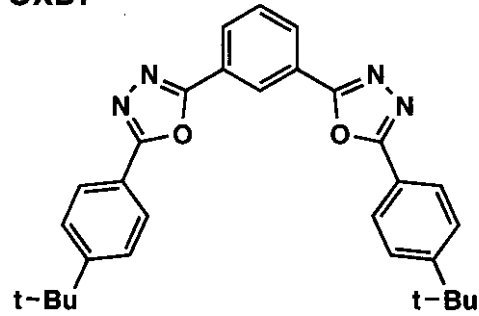
【 0 0 9 2 】

【 化 2 0 】

BCP

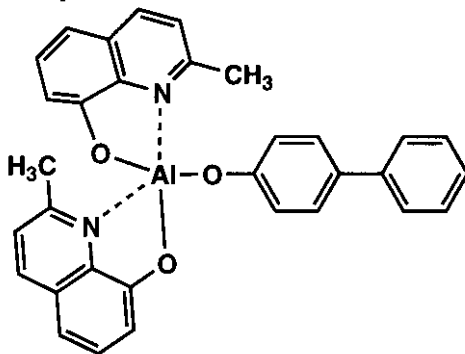


OXD7



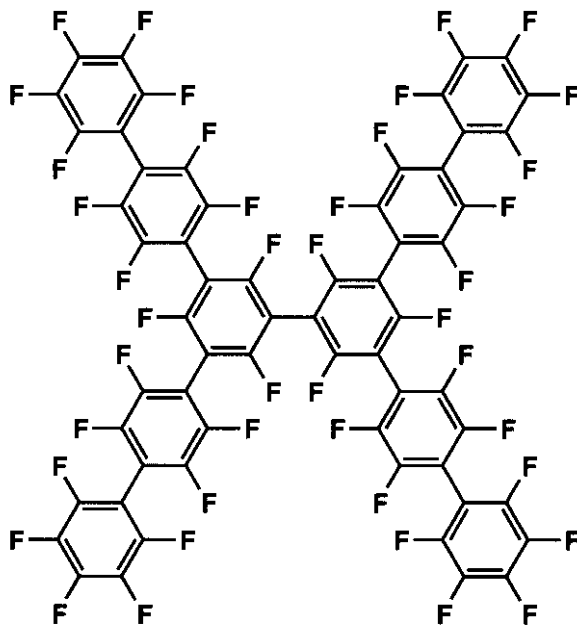
10

BAIq



20

CF-X



30

40

【 0 0 9 3 】

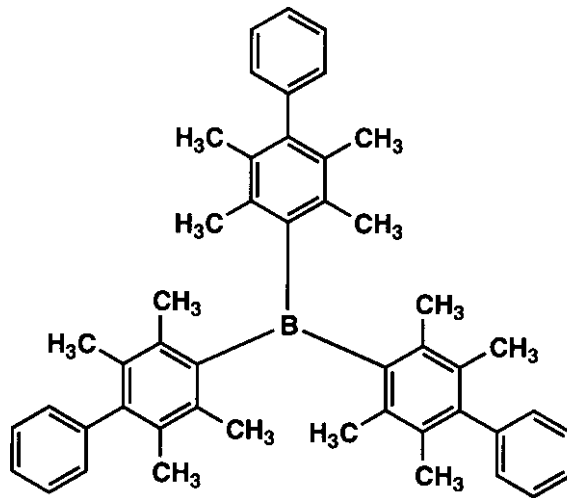
本発明においては、陰極と発光層間に少なくとも1層の電子輸送層が形成され、該電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）は、蛍光極大波長が415nm以下で、分子量が500～2000で、分子中の水素原子とフッ素原子の総和に対するフッ素原子の比（ $F/(H+F)$ ）が0～0.9である電子輸送材料（以下、本発明における電子輸送材料ということがある）である。該電子輸送材料が、複数である場合、陰極側の発光層表面に隣接する電子輸送層が本発明における電子輸送材料から構成されることが好ましい。該電子輸送材料の例を参考の化合物も含め以下に挙げるが、本発明の電子輸送材料は以下のうち1、3、4、5、11、14または17で表される化合物である。

50

【 0 0 9 4 】

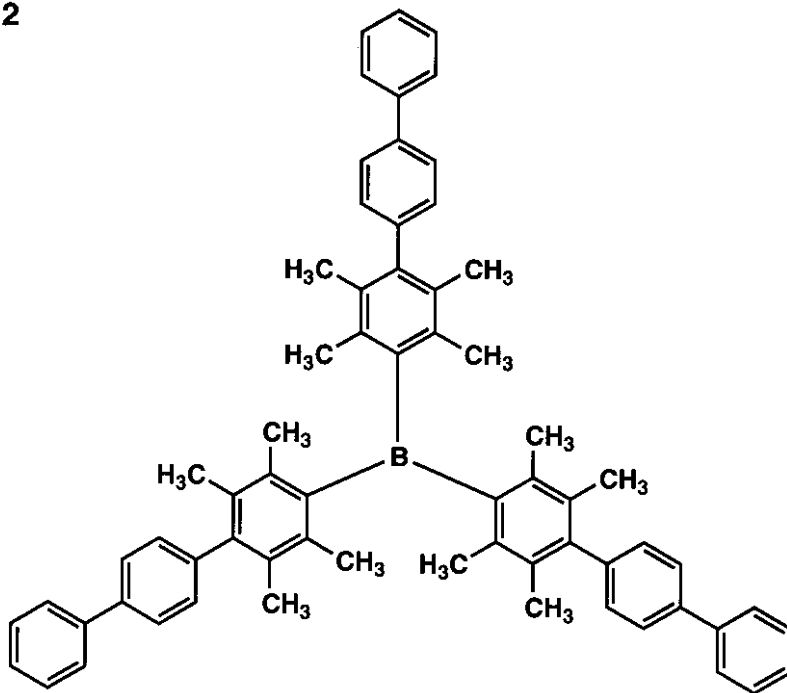
【 化 2 1 】

1



10

2



20

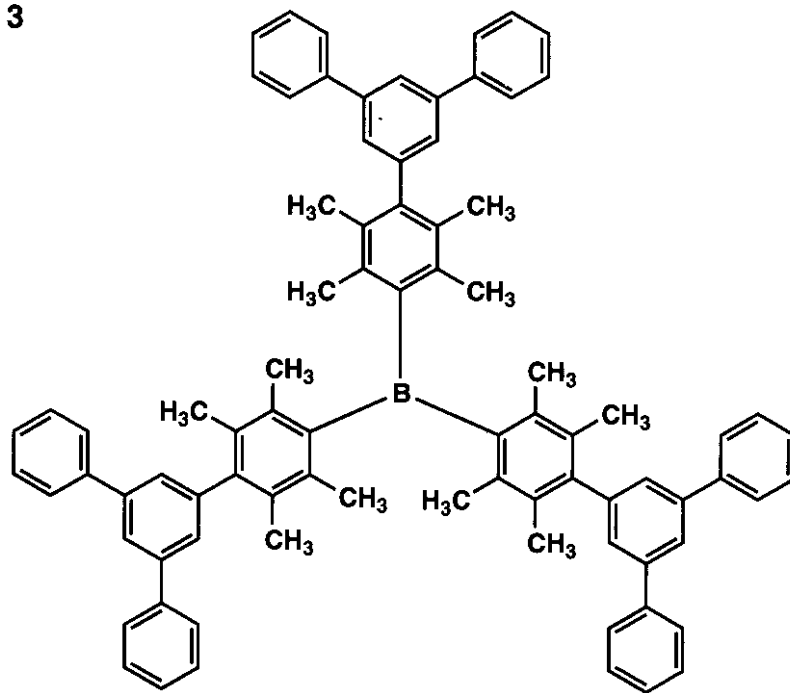
30

40

【 0 0 9 5 】

【 化 2 2 】

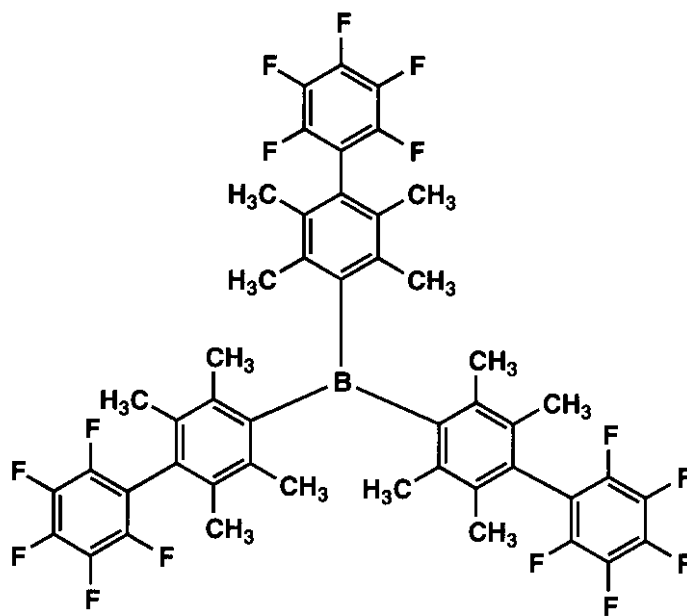
3



10

20

4

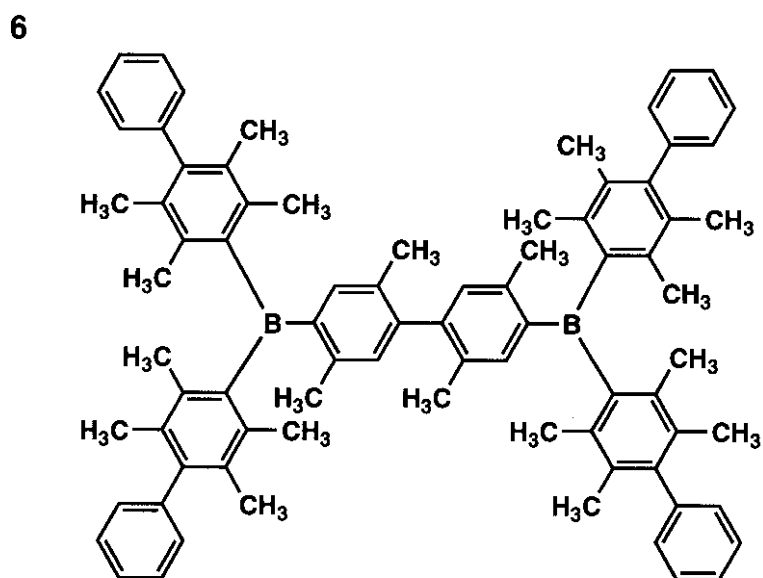
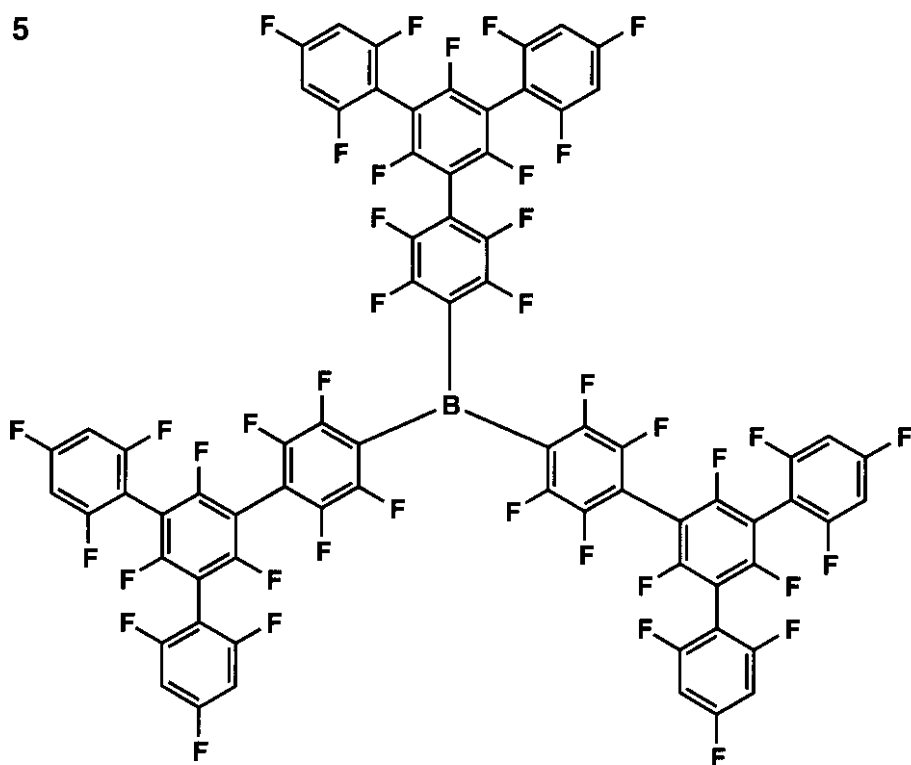


30

40

【 0 0 9 6 】

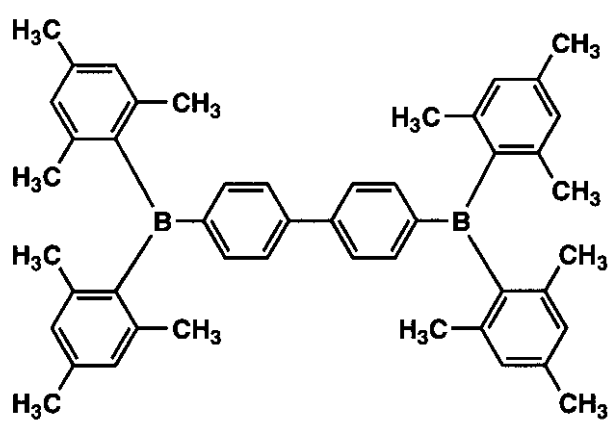
【 化 2 3 】



【 0 0 9 7 】

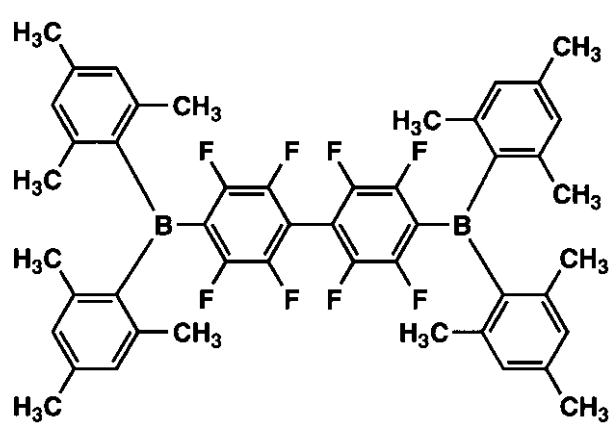
【 化 2 4 】

7



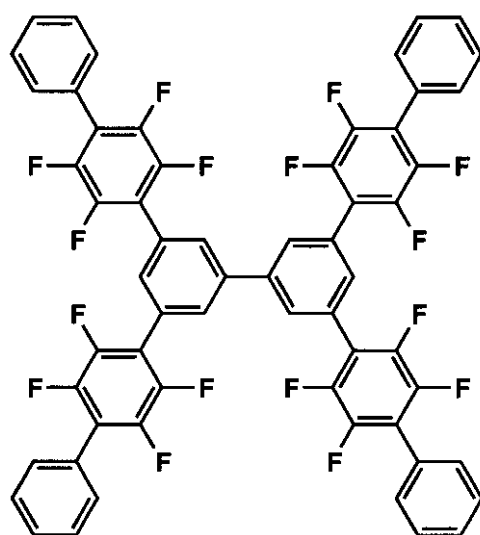
10

8



20

9



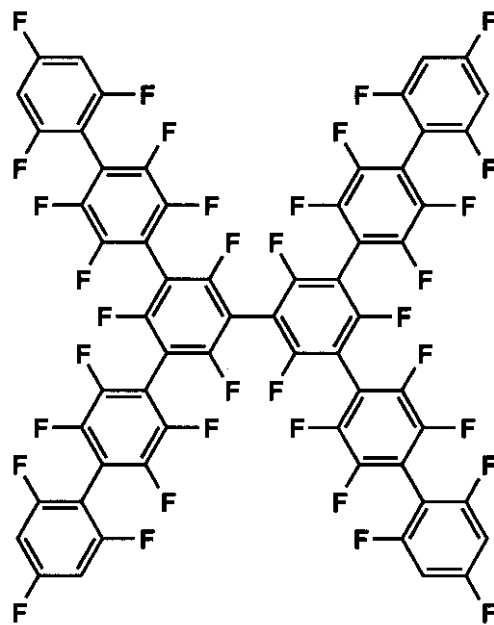
30

40

【 0 0 9 8 】

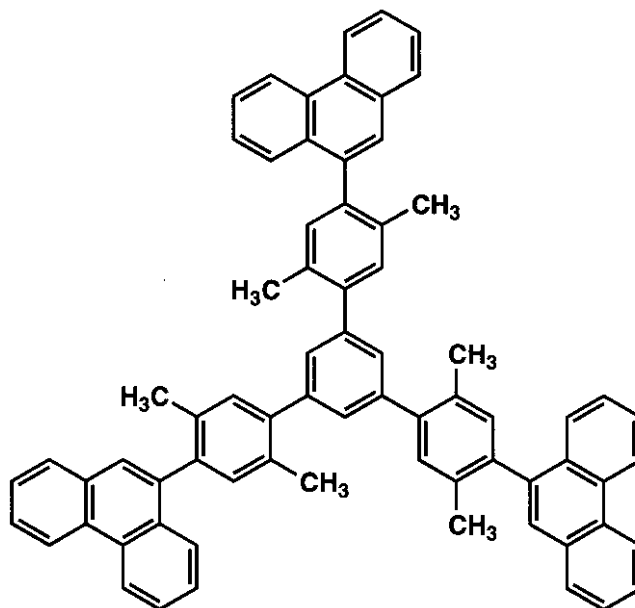
【 化 2 5 】

10



10

11



20

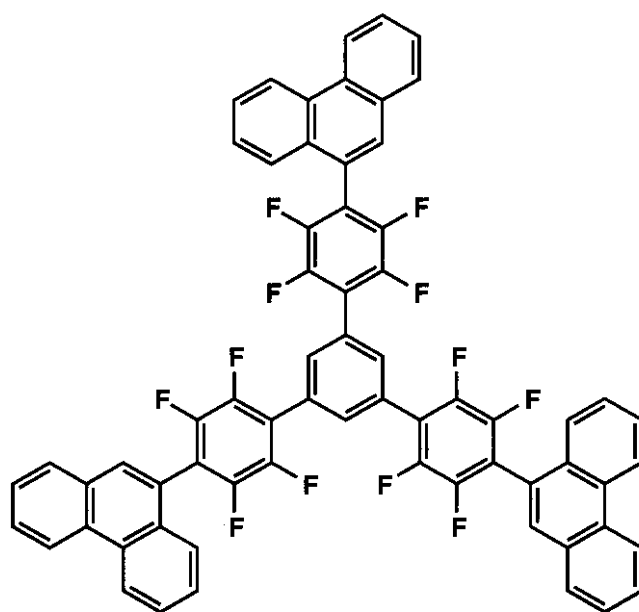
30

40

【 0 0 9 9 】

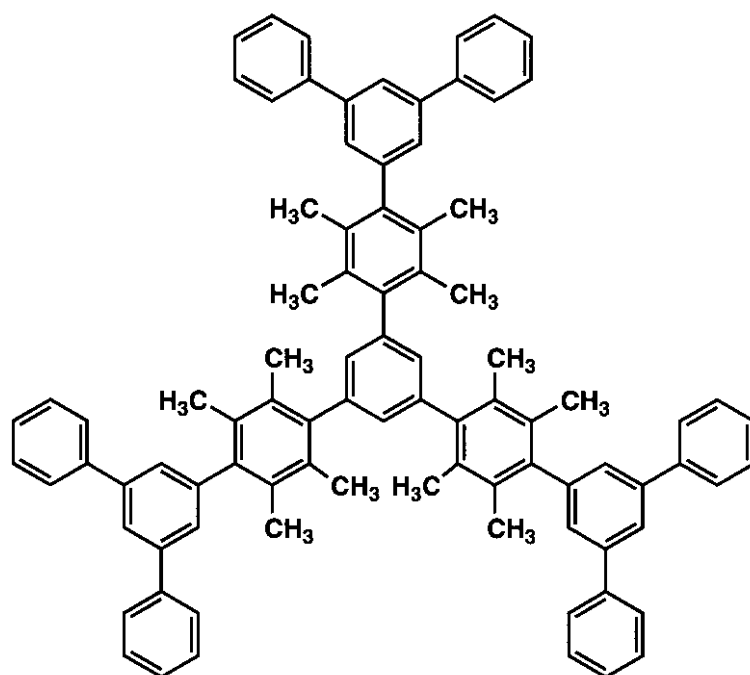
【 化 2 6 】

12



10

13



20

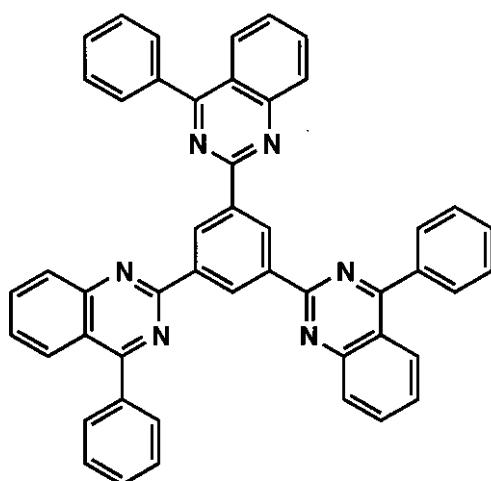
30

40

【 0 1 0 0 】

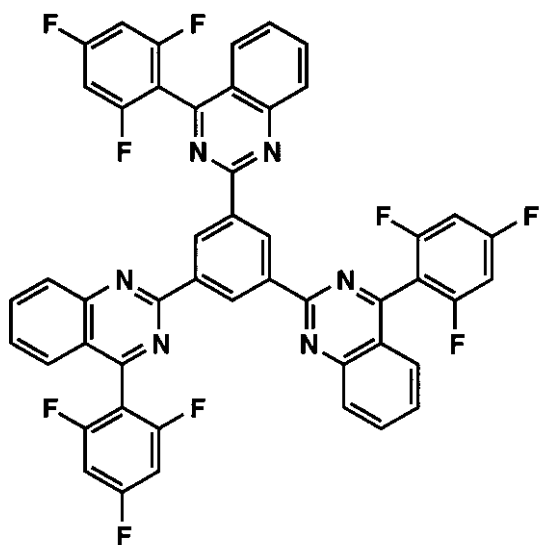
【 化 2 7 】

14



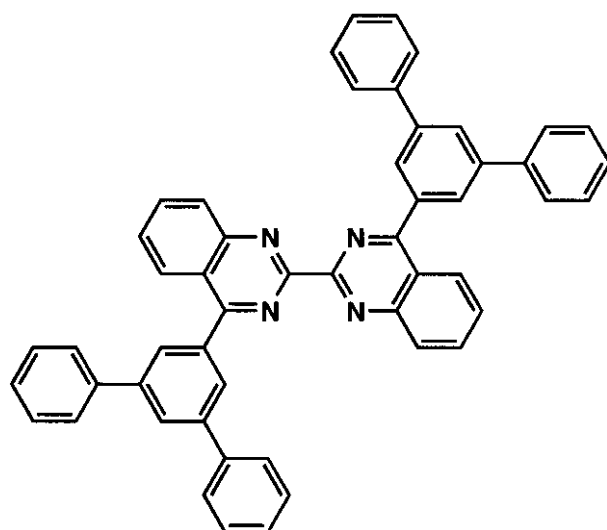
10

15



20

16



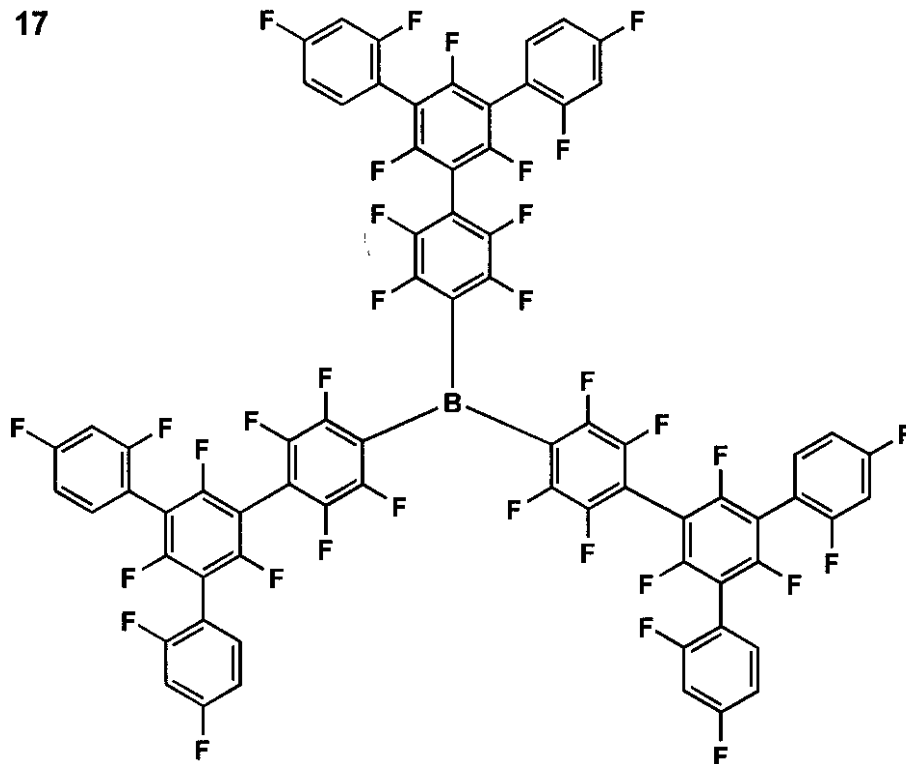
30

40

【 0 1 0 1 】

【 化 2 8 】

17



10

20

【 0 1 0 2 】

また、電子輸送層を複数層とする場合、少なくとも1層が本発明の化合物から構成される層であり、その他の層は特に制限はなく、従来のEL素子の電子輸送材料に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。ここで当該化合物から構成されるとは、当該化合物が50質量%以上含有されていることをいい、その他の化合物が含まれていてもよい。当該化合物は90質量%以上含有されていることが好ましい。

30

【 0 1 0 3 】

この電子輸送材料の例としては、フェナントロリン誘導体、ピピリジン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料、電子注入材料として用いることができる。

40

【 0 1 0 4 】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【 0 1 0 5 】

本発明に係る有機EL素子に好ましく用いられる基体は、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては例えばガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

【 0 1 0 6 】

50

樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。

【0107】

樹脂フィルムの表面には、無機物もしくは有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよい。

【0108】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光の室温における外部取り出し効率は10
%以上であることが好ましく、より好ましくは2%以上である。ここに、外部取り出し量子効率（%）＝有機EL素子外部に発光した光子数／有機EL素子に流した電子数×100である。

【0109】

またカラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用してもよい。

本発明の多色表示装置は少なくとも2種類の異なる発光極大波長を有する有機EL素子からなるが、有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、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／陰極からなる有機EL素子の作製法について説明すると、まず適当な基体上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10～200nmの膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。20

【0110】

この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法またはスピンコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度50～450、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300、膜厚0.1nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。30

【0111】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわない。その際には作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【0112】

本発明の多色表示装置は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、他層は共通であるのでシャドーマスク等のパターンニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。40

【0113】

発光層のみパターンニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合においてはシャドーマスクを用いたパターンニングが好ましい。

【0114】

また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【0115】

このようにして得られた多色表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2~40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0116】

本発明の多色表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。

【0117】

表示デバイス、ディスプレイとしてはテレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合は単純マトリックス(パッシブマトリックス)方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでもよい。

【0118】

発光光源としては家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではない。

【0119】

また、本発明に係る有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよい。

【0120】

このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではない。

【0121】

また、レーザー発振をさせることにより、上記用途に使用してもよい。

【0122】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0123】

実施例1

〔有機EL素子の作製〕

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキシド)を150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。

【0124】

この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに、 α -NPDを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにCBPを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにバソキュプロイン(BCP)を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにIr-10(燐光性化合物)を100mg入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)(Alq₃)を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ポートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度0.1nm/secで透明支持基板に蒸着し、膜厚45nmの正孔輸送層を設けた。さらに、CBPとIr-10の入った前記加熱ポートにそれぞれ通電して220℃まで加熱し、それぞれ蒸着速度0.1nm/sec、0.01nm/secで前記正孔輸送層上に共蒸着して膜厚20nmの発光層を設けた。なお、蒸着時

の基板温度は室温であった。さらに、BCPの入った前記加熱ポートに通電して250まで加熱し、蒸着速度0.1 nm/secで前記発光層の上に蒸着して膜厚10 nmの正孔阻止層の役割も兼ねた第1の電子輸送層を設けた。その上に、さらに、Alq₃の入った前記加熱ポートに通電して250まで加熱し、蒸着速度0.1 nm/secで前記電子輸送層の上に蒸着して更に膜厚40 nmの電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0125】

次に、真空槽を開け、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム3 gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5 g入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電して蒸着速度1.5 ~ 2.0 nm/secでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度0.1 nm/secで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物からなる陰極電極とすることにより、有機EL素子No. 1 (比較用)を作製した。

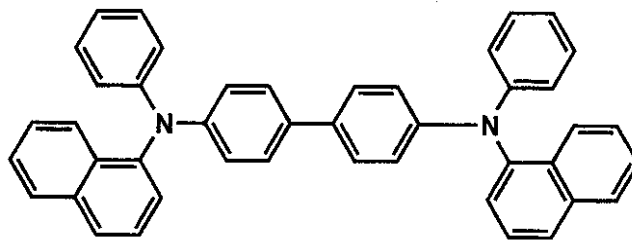
【0126】

上記有機EL素子No. 1の作製において、正孔阻止層を兼ねた第1の電子輸送層に用いたBCP、発光層に用いたホスト化合物のCBP、正孔輸送層の α -NPDを表1に示す化合物に置き換えた以外は全く同じ方法で、有機EL素子No. 2 ~ 18を作製した。

【0127】

【化29】

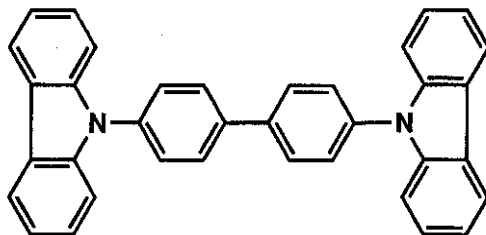
α -NPD



【0128】

【化30】

CBP



10

20

30

40

50

【 0 1 2 9 】

〔 評価 〕

（ 発光輝度 ）

有機 E L 素子 N o . 1 では、初期駆動電圧 3 V で電流が流れ始め、発光層のドーパントである燐光性化合物からの青色の発光を示した。有機 E L 素子 N o . 1 - 1 の温度 2 3 、乾燥窒素ガス雰囲気下で 9 V 直流電圧を印加した時の発光輝度をミノルタ製 C S - 1 0 0 0 を用いて測定し、この値を 1 0 0 としたときの有機 E L 素子各試料それぞれの発光輝度の比（相対値）を表 1 に示す。

【 0 1 3 0 】

（ 寿命 ）

10

また、有機 E L 素子 N o . 1 の温度 2 3 、乾燥窒素ガス雰囲気下、初期輝度を 1 0 0 c d / m² としたときの、輝度の半減する時間を 1 0 0 としたときの有機 E L 素子各試料それぞれの輝度の半減する時間の比（相対値）を表 1 に示す。

【 0 1 3 1 】

【 表 1 】

有機 EL 素子 No.	正孔阻止層(電子輸送層の一部を兼ねる)				発光層		正孔輸送層		評価		備考
	化合物	$\lambda_{\max}$ (nm)	分子量	F/(H+F)	化合物	$\lambda_{\max}$ (nm)	化合物	$\lambda_{\max}$ (nm)	発光輝度 (相対値)	寿命 (相対値)	
1	BCP	398	360	0	CBP	405	α -NPD	440	100	100	比較
2	OXD7	375	478	0	CBP	405	α -NPD	440	114	109	比較
3	BAIq	492	512	0	CBP	405	α -NPD	440	60	835	比較
4	CF-X		1518	1	TCTA	390	α -NPD	440	125	111	比較
5	1	401	639	0	CBP	405	α -NPD	440	123	745	本発明
6	3	401	1095	0	CBP	405	α -NPD	440	121	856	本発明
7	4	398	909	0.29	CBP	405	α -NPD	440	130	1024	本発明
8	4	398	909	0.29	TCTA	390	α -NPD	440	150	1147	本発明
9	4	398	909	0.29	2-12	395	α -NPD	440	148	1130	本発明
10	4	398	909	0.29	CBP	405	3-21	393	172	1130	本発明
11	4	398	909	0.29	CBP	405	3-1	385	165	1112	本発明
12	5	395	1629	0.76	CBP	405	α -NPD	440	130	895	本発明
13	11	395	919	0	CBP	405	α -NPD	440	114	865	本発明
14	11	395	919	0	TCTA	390	α -NPD	440	131	997	本発明
15	11	395	919	0	2-12	395	α -NPD	440	129	989	本発明
16	11	395	919	0	CBP	405	3-21	393	152	1034	本発明
17	11	395	919	0	CBP	405	3-1	385	149	1007	本発明
18	14	415	691	0	CBP	405	α -NPD	440	111	798	本発明
19	17	403	1521	0.64	CBP	405	α -NPD	440	120	1104	本発明

 $\lambda_{\max}$: 蛍光極大波長

【0132】

表1より、比較の有機EL素子No. 1、2の正孔阻止材料に比べて、分子量が本発明の範囲のものは、寿命が長いことがわかる。また、比較有機EL素子No. 3の正孔阻止材料に比べて、蛍光極大波長が本発明の範囲のものは、発光輝度が高いことがわかる。また、比較有機EL素子No. 4の正孔阻止材料に比べて、 $F/(H+F)$ が本発明の範囲内のものは、発光輝度は同等以上であり寿命は大幅に改善されていることがわかる。さらに、正孔輸送材料の化合物の極大吸収波長が415nm以下のとき、発光輝度がさらに向上

10

20

30

40

50

しているのがわかる。

【0133】

Ir - 10 を Ir - 1 または Ir - 9 に変更した以外は有機 EL 素子 No. 1 ~ 16 と同様に作製した有機 EL 素子においても同様の効果が得られた。なお、Ir - 1 を用いた素子からは緑色の発光が、Ir - 9 を用いた素子からは赤色の発光が得られた。

【0134】

実施例 2

〔多色表示装置の作製〕

（青色発光素子）

ガラス基板上にITOを膜厚200nmで蒸着して陽極（シート抵抗 $30\Omega/\square$ ）を形成した。この陽極上に、シャドーマスクをかけ化合物3-21を膜厚60nmに真空蒸着して正孔輸送層とした。その上にTC TAとIr - 10（燐光性化合物）を共蒸着（TC TA : Ir - 10 = 97 : 3）し膜厚40nmとし青色発光層とした。

【0135】

更に化合物4を蒸着して膜厚30nmとし正孔阻止層の役割も兼ねた電子輸送層を設けた。その上に、さらに、Alq₃を膜厚20nmに真空蒸着し電子輸送層とした。これを青色発光素子とした。

【0136】

（緑色発光素子）

次にシャドーマスクを横にずらし、陽極上に α -NPDを膜厚30nmに真空蒸着して正孔輸送層とした。その上にTC TAとIr - 1（燐光性化合物）を共蒸着（TC TA : Ir - 1 = 97 : 3）し膜厚20nmとし緑色発光層とした。

【0137】

更に化合物4を蒸着して膜厚30nmとし正孔阻止層の役割も兼ねた電子輸送層を設けた。その上に、さらに、Alq₃を膜厚20nmに真空蒸着し電子輸送層とした。これを緑色発光素子とした。

【0138】

（赤色発光素子）

更にシャドーマスクを横にずらし、陽極上に α -NPDを膜厚40nmに真空蒸着して正孔輸送層とした。その上にBe b qとDCMIIを共蒸着（Be b q : DCMII = 97 : 3）し膜厚30nmとし赤色発光層とした。

【0139】

更に化合物4を蒸着して膜厚30nmとし正孔阻止層の役割も兼ねた電子輸送層を設けた。その上に、さらに、Alq₃を膜厚30nmに真空蒸着し電子輸送層とした。これを赤色発光素子とした。

【0140】

シャドーマスクをはずし、LiFを膜厚0.5nmで一面蒸着した。

最後にシャドーマスクをかけAlを膜厚200nm蒸着し、青色、緑色、赤色発光素子を同一基板上に有する多色表示装置を作製した。

【0141】

なお、膜状態での蛍光極大波長は、化合物4が398nm、

青色発光素子：蛍光極大波長460nm

緑色発光素子：蛍光極大波長525nm

赤色発光素子：蛍光極大波長645nm

であった。

【0142】

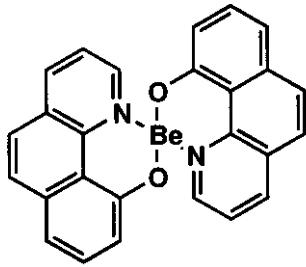
【化31】

10

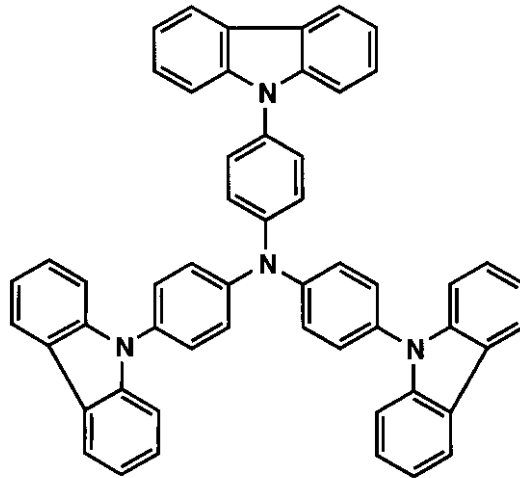
20

30

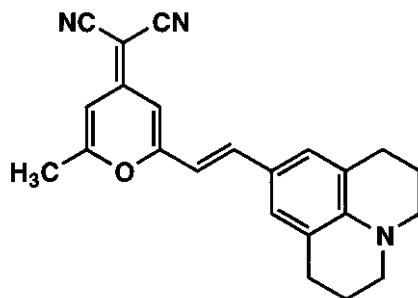
40

Bebq

10

TCTA

20

DCMII

30

【 0 1 4 3 】

図 1 には作製したフルカラー表示装置の表示部の模式図のみを示した。即ち同一基板上に、複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と、並置した複数の画素 3 (発光の色が青領域の画素、緑領域の画素、赤領域の画素等)とを有し、配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 は、それぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している(詳細は図示せず)。前記複数の画素 3 は、それぞれの発光色に対応した有機 EL 素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。この様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、多色表示が可能となる。

40

【 0 1 4 4 】

50

多色表示装置を駆動することにより、輝度の高い鮮明なフルカラー動画表示が得られた。

【0145】

実施例3

以下のようにして、図2の層構成の多色表示装置を作製した。

【0146】

ガラス基板1上にITOを膜厚200nmで蒸着して陽極20(シート抵抗 $30\Omega/\square$)を形成した。この陽極20上に、真空蒸着法により化合物3-21を膜厚60nmに一面蒸着して正孔輸送層21を形成した。次いで、シャドーマスクをかけ、TC TAとIr-10(燐光性化合物)を共蒸着(TC TA:Ir-10=97:3)し膜厚33nmとし青色発光層22とした。

10

【0147】

次にシャドーマスクを横にずらし、TC TAとIr-1(燐光性化合物)を共蒸着(TC TA:Ir-1=97:3)し膜厚33nmとし緑色発光層23とした。

【0148】

更にシャドーマスクを横にずらし、TC TAとIr-9(燐光性化合物)を共蒸着(TC TA:Ir-9=97:3)し膜厚33nmとし赤色発光層24とした。

【0149】

次にシャドーマスクをはずし、化合物4を一面蒸着して膜厚30nmとし正孔阻止層の役割も兼ねた電子輸送層25を設けた。その上に、さらに、Alq₃を膜厚20nmに真空蒸着し電子輸送層26とした。

20

【0150】

最後にシャドーマスクをかけAlを膜厚200nm蒸着して陰極27を形成することで、図1の層構成の多色表示装置を作製した。

【0151】

作製した多色表示装置の発光特性は、
 青色発光素子：発光極大波長440nm
 緑色発光素子：発光極大波長510nm
 赤色発光素子：発光極大波長580nm
 であった。

【0152】

この多色表示装置は、輝度の高い鮮明な動画表示が可能であった。この製造法は、各色発光素子の発色層のドーパント以外を同一にすることにより、各色発光素子に共通の材料である化合物3-21、化合物4、Alq₃を一度に蒸着できるため、実施例2の製造法に比べ製造工程が簡略化される。

30

【0153】

【発明の効果】

発光輝度及び寿命の向上した有機エレクトロルミネッセンス素子、及びこれを用いた低消費電力、高輝度な表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】多色表示装置の表示部の模式図。

40

【図2】多色表示装置の模式図。

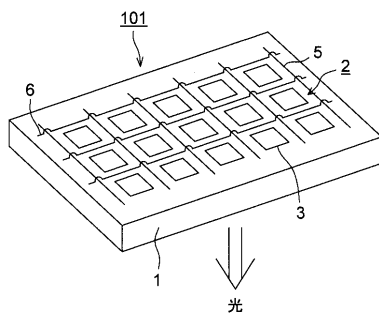
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 配線部
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線
- 20 陽極
- 21 正孔輸送層
- 22 青色発光層

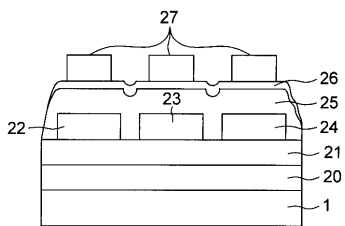
50

- 2 3 緑色発光層
- 2 4 赤色発光層
- 2 5、2 6 電子輸送層
- 2 7 陰極

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特表 2005 - 501372 (JP, A)
特開 2003 - 45662 (JP, A)
特開 2003 - 31367 (JP, A)
特開 2003 - 31365 (JP, A)
特開 2000 - 294373 (JP, A)
特開 2000 - 290645 (JP, A)
特開 2001 - 247498 (JP, A)
特開 2002 - 203683 (JP, A)
特開 2003 - 7467 (JP, A)
特開 2003 - 77674 (JP, A)
特開 2003 - 324676 (JP, A)
国際公開第 00 / 40586 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50
H05B 33/12
CA/REGISTRY(STN)
C09K 11/06

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	JP4374842B2	公开(公告)日	2009-12-02
申请号	JP2002322328	申请日	2002-11-06
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
[标]发明人	山田岳俊 松浦光宜 北弘志		
发明人	山田 岳俊 松浦 光宜 北 弘志		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/12 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/12.B H05B33/14.B C09K11/06 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DA06 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/BB08 3K107/CC02 3K107/CC14 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/FF13 3K107/FF14 3K107/FF18		
审查员(译)	滨野隆		
优先权	2001344385 2001-11-09 JP		
其他公开文献	JP2003208988A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有改善的发光亮度和寿命的有机电致发光器件，以及使用该器件的低功耗高亮度显示器件。 解决方案：在具有包含主体化合物和掺杂剂化合物的发光层的有机电致发光器件中，构成在发光层和阴极之间形成的至少一层的化合物具有415nm或更小的荧光最大波长和分子量分子中氟原子与氢原子和氟原子的总和的比率（ $F / (H + F)$ ）为0至0.9，掺杂剂化合物为磷光化合物。有机电致发光器件。

