

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4153694号
(P4153694)

(45) 発行日 平成20年9月24日(2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14 B
GO 9 F 9/30 (2006.01)	GO 9 F 9/30 3 6 5 Z
HO 1 L 27/32 (2006.01)	CO 9 K 11/06 6 6 0
CO 9 K 11/06 (2006.01)	CO 9 K 11/06 6 9 0

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2001-398390 (P2001-398390)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成13年12月27日(2001.12.27)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2002-280183 (P2002-280183A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成14年9月27日(2002.9.27)	(74) 代理人	100058479
審査請求日	平成15年4月17日(2003.4.17)		弁理士 鈴江 武彦
(31) 優先権主張番号	特願2000-402663 (P2000-402663)	(74) 代理人	100084618
(32) 優先日	平成12年12月28日(2000.12.28)		弁理士 村松 貞男
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100092196
			弁理士 橋本 良郎
		(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	100070437
			弁理士 河井 将次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子および表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アノードと、カソードと、炭素 - フッ素結合を有する 電子共役ポリマーからなるホスト分子と励起一重項状態および励起三重項状態の前記ホスト分子のエネルギーが移動可能な、燐光を発光する発光性色素分子とを含有し、前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有することを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】

アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された、炭素 - フッ素結合を有する 電子共役ポリマーからなるホスト分子と、遷移金属錯体および直鎖状の 電子共役分子からなる群より選択される少なくとも1種の、燐光を発光する発光性色素分子とを含有するポリマー発光層とを有することを特徴とする有機EL素子。

【請求項3】

前記ホスト分子は、 電子共役系の炭素原子または 電子共役系の炭素原子に隣接する炭素原子に結合したフッ素原子を有する 電子共役ポリマーからなることを特徴とする請求項2記載の有機EL素子。

【請求項4】

前記 電子共役系の炭素原子は、共役二重結合を有するか、または芳香族炭化水素であることを特徴とする請求項3記載の有機EL素子。

【請求項5】

前記ホスト分子は、ポリマー主鎖にフェニレン骨格またはフルオレン骨格を有する 電

子共役ポリマーからなることを特徴とする請求項 2 記載の有機 E L 素子。

【請求項 6】

前記発光性色素分子は、希土類金属錯体であることを特徴とする請求項 2 記載の有機 E L 素子。

【請求項 7】

前記ポリマー発光層は、前記宿主分子と、前記宿主分子に対して約 0 . 0 1 ~ 5 w t % の割合でドーピングされた発光性色素分子とを含有することを特徴とする請求項 2 記載の有機 E L 素子。

【請求項 8】

前記アノードと前記ポリマー発光層との間に正孔輸送層が設けられていることを特徴とする請求項 2 記載の有機 E L 素子。 10

【請求項 9】

前記カソードと前記ポリマー発光層との間に電子輸送層またはバッファ層が設けられていることを特徴とする請求項 2 記載の有機 E L 素子。

【請求項 10】

二次元的に配列された画素を有し、前記画素は発光色の異なる複数種の有機 E L 素子を含み、各有機 E L 素子は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有し、

少なくとも 1 種の有機 E L 素子のポリマー発光層は、炭素 - フッ素結合を有する電子共役ポリマーからなる宿主分子と、遷移金属錯体および直鎖状の電子共役分子からなる群より選択される少なくとも 1 種の、燐光を発光する発光性色素分子とを含有することを特徴とする表示装置。 20

【請求項 11】

炭素 - フッ素結合を有する電子共役ポリマーからなる宿主分子と、遷移金属錯体および直鎖状の電子共役分子からなる群より選択される発光性色素分子とを含有するポリマー発光層を有する有機 E L 素子は、少なくとも青色発光の有機 E L 素子であることを特徴とする請求項 10 記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電界発光素子（有機 E L 素子）および表示装置に関し、特に宿主分子の励起三重項状態を利用する有機 E L 素子およびそれを用いた表示装置に関する。 30

【0002】

【従来の技術】

有機 E L 素子は、自発光、薄型軽量、低消費電力、フルカラー化可能といった特徴を有する。このため、有機 E L 素子は液晶ディスプレイを凌駕する可能性を有する次世代のディスプレイの候補と見なされている。しかしながら、有機 E L 素子は発光効率が十分ではなく、特に赤色発光や青色発光の有機 E L 素子は発光効率の改善が求められている。

【0003】

高輝度、長寿命の有機 E L 素子を実現するために、宿主分子の励起三重項状態を利用する方法が知られている。電極から注入された電子と正孔は発光層の中で再結合して宿主分子を電子励起する。その際、励起一重項状態が生成する確率と、励起三重項状態が生成する確率は約 1 : 3 の割合である。励起一重項状態は発光性色素分子を発光させるのに寄与するが、一般に励起三重項状態は発光性分子の発光には寄与しない。しかしながら、希土類金属錯体や直鎖状の電子共役分子のように、エネルギー準位が高度に縮退している発光性色素分子を使用した場合には、励起一重項状態の宿主分子から色素分子へのエネルギー移動だけでなく、励起三重項状態の宿主分子から色素分子へのエネルギー移動を利用して、色素分子を発光させることができる。このような観点から、希土類金属錯体を宿主分子中にドーピングし、励起三重項状態の宿主分子のエネルギーを希土類金属錯体に移動させて、希土類金属イオンを発光させることが提案されている（特開平 8 - 3 1 40 50

9482号公報)。

【0004】

しかしながら、従来知られているホスト分子は、励起三重項状態のエネルギー準位が励起一重項状態のエネルギー準位と比べると著しく低い。このため、励起三重項状態のホスト分子からのエネルギー移動が容易になるように発光性色素分子の材料を選択すると、励起一重項状態にあるホスト分子のエネルギーの利用効率が低下する。この結果、従来の有機EL素子は発光効率をそれほど向上することができなかった。

【0005】

上述したように、従来の有機EL素子では、ホスト分子の励起一重項状態のエネルギーと励起三重項状態のエネルギーとの両方を効率よく利用して発光性色素分子を効率よく発光させることができなかった。

10

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、励起一重項状態および励起三重項状態にあるホスト分子の両方のエネルギーを効率よく利用し、高効率、長寿命の有機EL素子およびこれを用いた表示装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の一態様に係る有機EL素子は、アノードと、カソードと、炭素-フッ素結合を有する電子共役ポリマーからなるホスト分子と励起一重項状態および励起三重項状態の前記ホスト分子のエネルギーが移動可能な、燐光を発光する発光性色素分子とを含有し、前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有する。

20

【0008】

本発明の他の態様に係る有機EL素子は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された、炭素-フッ素結合を有する電子共役ポリマーからなるホスト分子と、遷移金属錯体および直鎖状の電子共役分子からなる群より選択される少なくとも1種の、燐光を発光する発光性色素分子とを含有するポリマー発光層とを有する。

【0009】

本発明の一態様に係る表示装置は、二次元的に配列された画素を有し、前記画素は発光色の異なる複数種の有機EL素子を含み、各有機EL素子は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有し、少なくとも1種の有機EL素子のポリマー発光層は、炭素-フッ素結合を有する電子共役ポリマーからなるホスト分子と、遷移金属錯体および直鎖状の電子共役分子からなる群より選択される少なくとも1種の、燐光を発光する発光性色素分子とを含有する。

30

【0010】

【発明の実施の形態】

図1に本発明の一実施形態に係る有機EL素子を示す。図1に示す有機EL素子7は基板1表面に形成されている。この有機EL素子7は、基板1上に、アノード2、正孔輸送層3、ホスト分子中に発光性色素分子をドーピングしたポリマー発光層4、電子輸送層またはバッファ層5およびカソード6を順次積層した構造を有する。

40

【0011】

図2を参照して、発光性色素分子の発光メカニズムを模式的に示す。アノード2から供給された正孔は正孔輸送層3を通してポリマー発光層4へ、カソード6から供給された電子は電子輸送層またはバッファ層5を通してポリマー発光層4へ達する。その結果、ポリマー発光層4中で正孔と電子が再結合してポリマー発光層4中のホスト分子が励起される。励起されたホスト分子は一重項状態と三重項状態との2つのエネルギー状態を持つ。

【0012】

図2においては、ホスト分子について、基底状態のエネルギー準位をS0、励起一重項状態のエネルギー準位をS1、励起三重項状態のエネルギー準位をT1と表示している。発

50

光性色素分子としては、エネルギー準位が縮退しており、励起状態において狭い領域に複数のエネルギー準位 E_1 を持ち、基底状態においても狭い領域に複数のエネルギー準位 E_0 を持つものが用いられる。このような発光性色素分子は、様々なエネルギー準位にある他の分子からエネルギーを効率よく受けることができる。

【0013】

前述したように、従来知られているホスト分子は、励起三重項状態のエネルギー準位が励起一重項状態のエネルギー準位と比べると著しく低いため、励起一重項状態のエネルギーと励起三重項状態のエネルギーとの両方を効率よく利用することができなかった。これに対して、図2に示されるように、励起一重項状態のエネルギー準位 S_1 と励起三重項状態のエネルギー準位 T_1 の差 ΔE が小さいホスト分子を用いれば、ホスト分子から発光性色素分子へのエネルギー移動が全体として効率的に起こることが予想される。

10

【0014】

本実施形態において用いられるホスト分子は、炭素-フッ素結合を有する電子共役ポリマーである。本発明者は、電子共役ポリマーを構成する炭素原子に結合した水素の一部をフッ素原子で置換すると、そのポリマーの励起一重項状態のエネルギーと励起三重項状態のエネルギーとの差 ΔE を小さくできることを見出した。すなわち、パイ電子共役系を形成しているポリマーに炭素-フッ素結合を導入すると、励起一重項状態のエネルギーが励起三重項状態のエネルギーよりも相対的に安定化するため、 ΔE は小さくなる。フッ素原子が置換される炭素原子が、電子共役系の炭素原子または電子共役系の炭素原子に隣接する炭素原子であると、 ΔE がより小さくなる。電子共役系の炭素原子とは、共役二重結合を有するか、または芳香族炭素原子である。フェニレン骨格またはフルオレン骨格を有するパイ電子共役ポリマーでは、 ΔE がより小さくなる。したがって、このようなホスト分子とエネルギー準位が高度に縮退した発光性色素分子とを組み合わせることにより、ホスト分子から発光性色素分子へのエネルギー移動の効率が向上する。

20

【0015】

また、炭素-フッ素結合の赤外吸収は約 1000 cm^{-1} にあり、炭素-水素結合の約 3000 cm^{-1} と比べると小さく、大きな電子励起エネルギーと共鳴しにくく、無輻射熱失活（励起状態から熱振動としてエネルギーを放出して基底状態に戻る）が起こりにくくなる。このため、励起状態にあるホスト分子は発光性色素分子に効率よくエネルギーを移動させ、発光性色素分子が基底状態に戻るときに蛍光や燐光の発光効率が向上する。

30

【0016】

また、一般的にパイ電子共役ポリマーは正孔注入性には優れるが、電子注入性には劣る。一方、炭素-フッ素結合を有するパイ電子共役ポリマーは、最低空軌道 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) が低下して、両キャリアー注入性または電子注入性になるため、正孔と電子との再結合も起こりやすくなる。

【0017】

これらの作用により、本実施形態の有機EL素子は発光効率が向上し、そのため駆動電圧を低くでき、長寿命化も可能となる。

【0018】

以下、本実施形態の有機EL素子に用いられる材料について、より詳細に説明する。

40

【0019】

本実施形態において用いられる発光性色素分子は、前述したようにエネルギー準位が高度に縮退しており、励起一重項状態および励起三重項状態にあるホスト分子からのエネルギー移動が効率的に行われる材料からなる。このような発光性色素分子は、遷移金属錯体および直鎖状の電子共役分子からなる群より選択される。

【0020】

例えば、発光中心がイリジウムイオンなどのように d 電子を持つ遷移金属である錯体は、 d 電子の軌道が縮退している。また、直鎖状の電子共役分子は、パイ電子の軌道が縮退しており、かつ分子構造が直線状でありスピンとスピンの間の距離が長いことにより相互作用を弱くすることができる。なお、電子共役分子はオリゴマーでもポリマーでもよい。遷

50

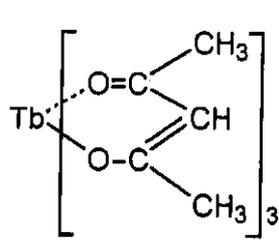
移金属錯体としては、例えば発光中心がユーロピウムイオンのような f 電子を有する希土類金属である錯体がさらに好ましい。

【0021】

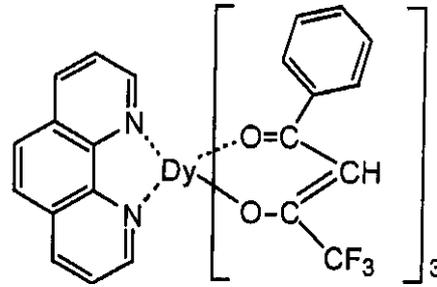
具体的な発光性色素分子としては、例えば下記化学式 (D1) ~ (D8) で表される化合物が挙げられる。

【0022】

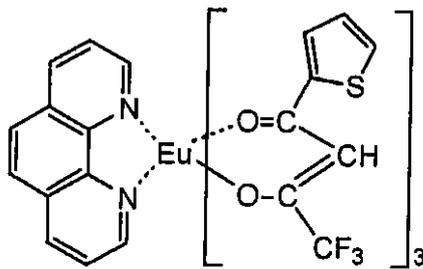
【化1】



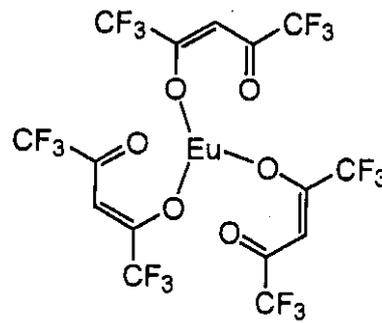
Tb(acac)₃
(D1)



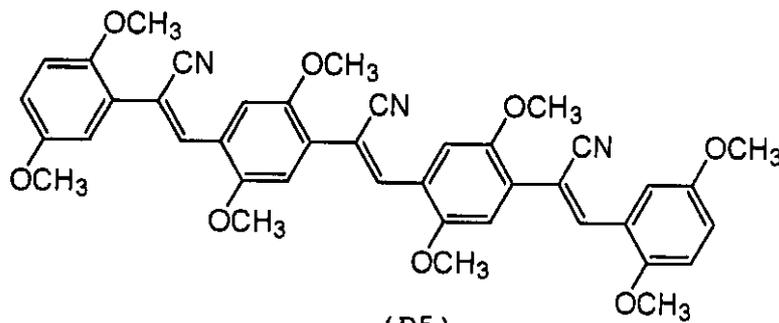
Dy(BTFA)₃Phen
(D2)



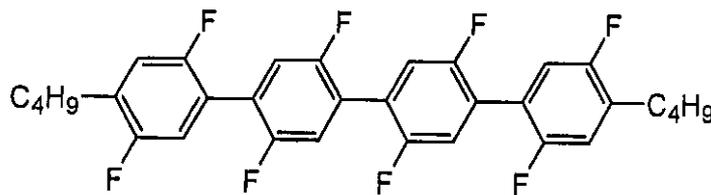
Eu(TTFA)₃Phen
(D3)



(D4)



(D5)



(D6)

10

20

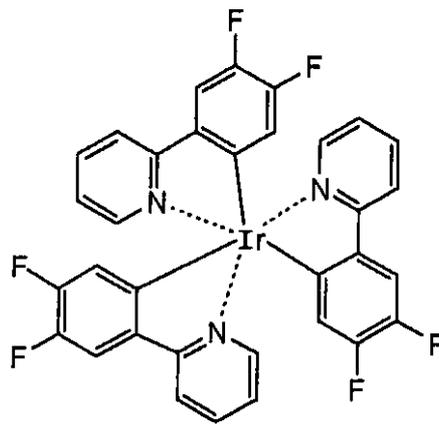
30

40

50

【 0 0 2 3 】

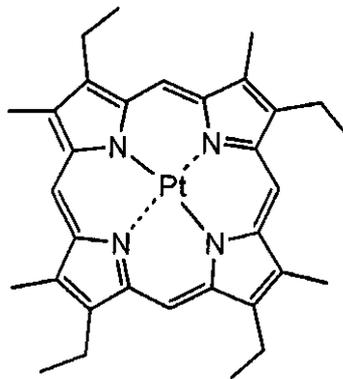
【 化 2 】



(D7)

10

20



(D8)

30

【 0 0 2 4 】

発光性色素分子は、実質的に有機EL素子の発光色を決定する。例えば遷移金属錯体を使用するときには、遷移金属イオンやリガンドを選択することにより発光波長を調整することができる。直鎖状の電子共役分子を使用するときには、その骨格などを選択することにより発光波長を調整することができる。

40

【 0 0 2 5 】

本実施形態において用いられるホスト分子は、炭素 - フッ素結合を有する電子共役ポリマーである。電子共役ポリマーは二重結合と一重結合が交互に配列した主鎖を有する。二重結合部分は、芳香環、ヘテロ芳香環でもよい。前述したように、ホスト分子は、電子共役系の炭素原子または電子共役系の炭素原子に隣接する炭素原子にフッ素原子が結合した電子共役ポリマーであることが好ましい。また、ホスト分子は、フェニレン骨格またはフルオレン骨格を有する電子共役ポリマーであることが好ましい。フェニレン骨格やフルオレン骨格は安定性に優れているうえに、バンドギャップを広くすることが可能であり、ホスト分子として好ましい。フルオレン骨格中のベンゼン骨格を連結する炭素原子はフルオレン骨格に平面性を付与するとともに、電子共役系の炭素原子と考えること

50

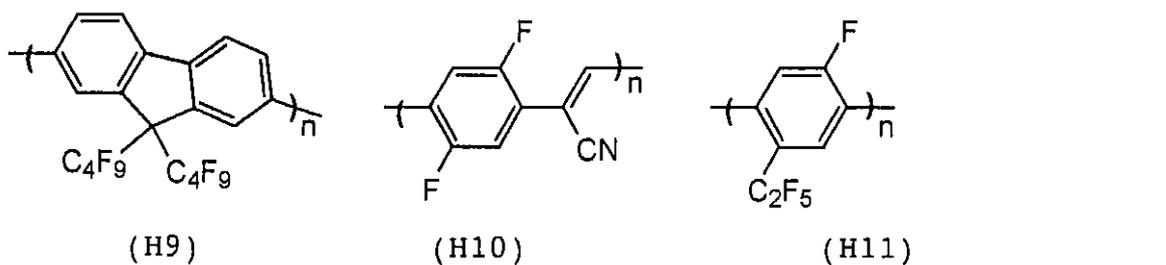
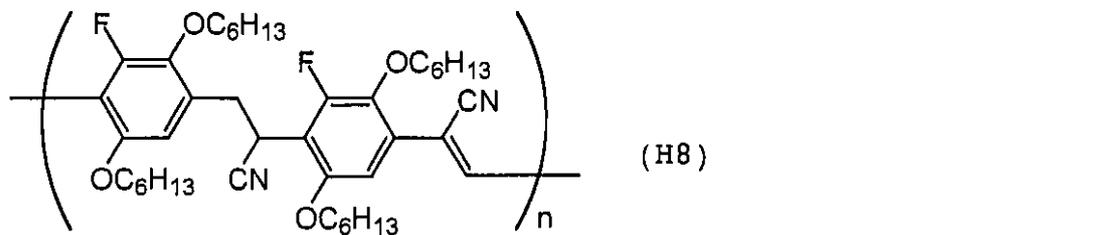
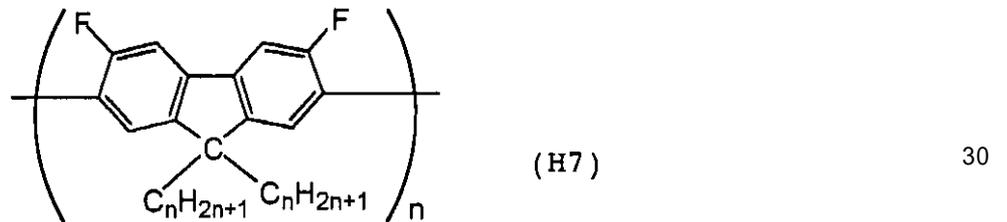
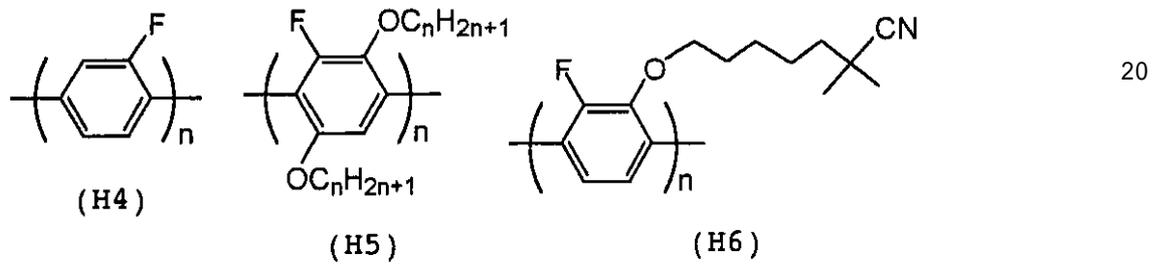
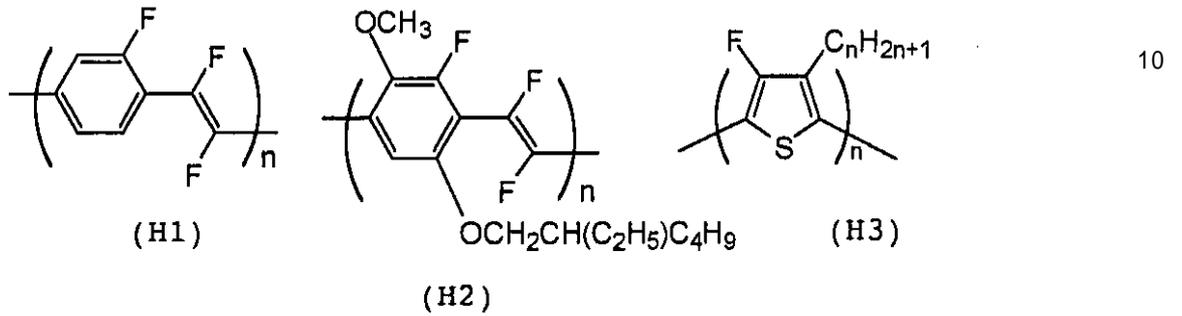
ができる。

【 0 0 2 6 】

具体的なホスト分子としては下記化学式 (H 1) ~ (H 1 1) で表される化合物が挙げられる。ただし、前述した条件を満たしていれば、これらの化合物に限られるわけではない。

【 0 0 2 7 】

【 化 3 】



【 0 0 2 8 】

なお、励起三重項状態のホスト分子から発光性色素分子へのエネルギー移動が生じるかどうかは、以下のように測定によって確認できる。例えば、ホスト分子単体の燐光スペクトルが発光性色素分子の吸収スペクトルと重なっていれば、エネルギー移動が起こることがわかる。また、電子スピン共鳴スペクトルや時間分解燐光スペクトルにより測定される励起三重項状態のホスト分子の寿命が、ホスト分子に発光性色素分子の添加したときの方が添加していないときよりも短くなった場合には、エネルギー移動が起こっていることが直接的にわかる。

【0029】

本実施形態の有機EL素子のポリマー発光層は、上記のようなホスト分子と発光性色素分子とを含有する。ホスト分子中にドーピングされる発光性色素分子の量は、ホスト分子に対して0.01wt%~5wt%程度とすることが好ましい。発光性色素分子が5wt%を超えると、濃度消光やポリマー発光層の不均一化という問題が生じるおそれがある。発光性色素分子が0.01wt%より少ないと、ポリマー発光層の輝度が低減する。

10

【0030】

ポリマー発光層の厚さは、5nm~200nm程度とすることが望ましい。ポリマー発光層の厚さが200nmよりも厚いと、駆動電圧を高くしなければならず、また注入された電子または正孔が失活して再結合する確率が低下し、ポリマー発光層の発光効率が低下するおそれがある。ポリマー発光層の厚さが5nmよりも薄いと、均一な成膜が困難となり、素子毎の発光特性にばらつきが生じるおそれがある。ただし、ポリマー発光層に含まれる材料が、電荷輸送能または電子輸送能も兼ね備える場合には、ポリマー発光層中での電子または正孔の失活が低減されるため、その厚さを比較的大きくすることができる。この場合、ポリマー発光層の厚さは30nm~500nm程度とすることが好ましい。

20

【0031】

本実施形態の有機EL素子においては、電子輸送層または正孔輸送層は必ずしも設ける必要はない。例えば、前述したようにポリマー発光層に含まれる材料が電子輸送能または正孔輸送能も兼ね備える場合には、電子輸送層または正孔輸送層を形成する必要はない。

【0032】

電子輸送層はカソードから供給された電子を失活させることなくポリマー発光層に輸送する機能を有し、いわゆるn型半導体材料が用いられる。正孔輸送層はアノードから供給された正孔を失活させることなくポリマー発光層へ輸送する機能を有し、いわゆるp型半導体材料が用いられる。

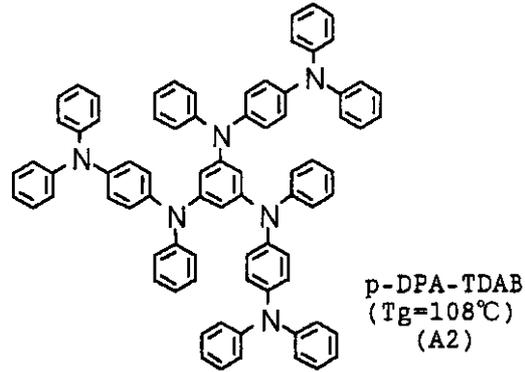
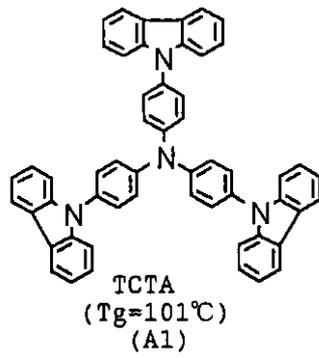
30

【0033】

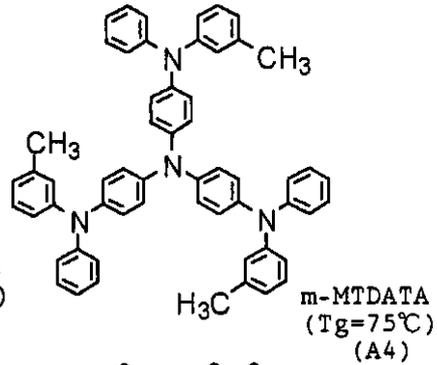
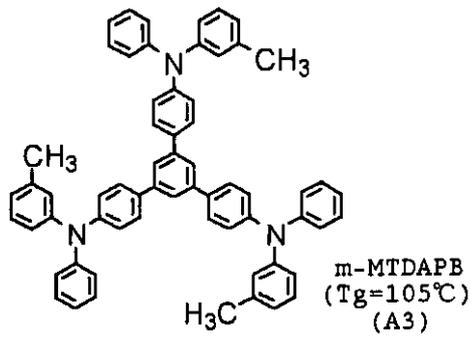
正孔輸送層に使用される具体的な材料を下記化学式(A1)~(A21)に示す。電子輸送層に使用される具体的な材料を下記化学式(B1)~(B10)に示す。

【0034】

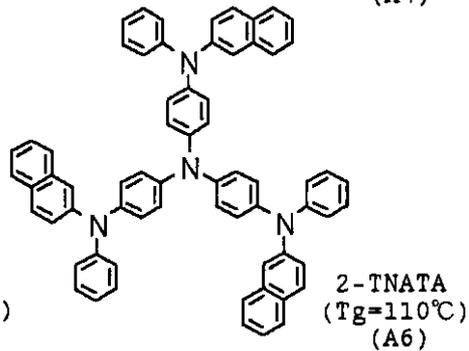
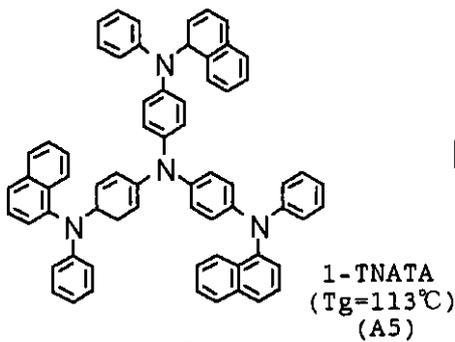
【化4】



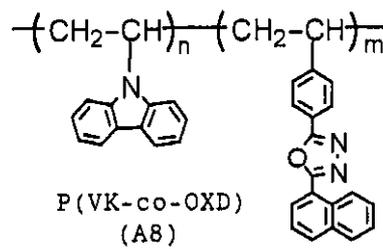
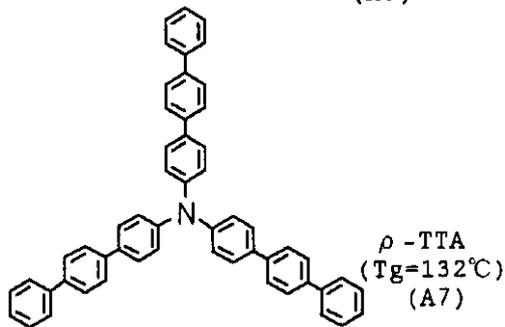
10



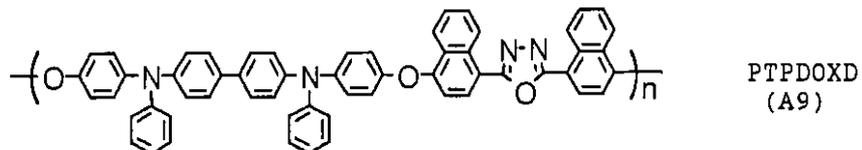
20



30

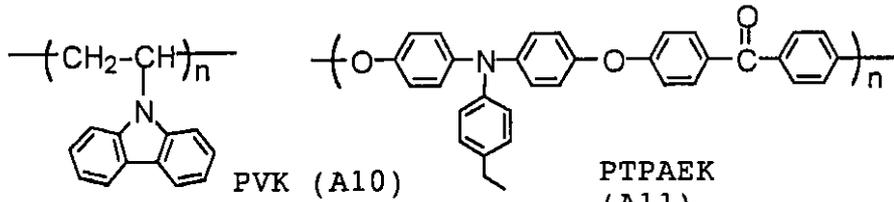


40

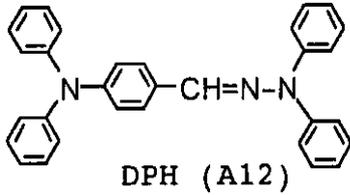


【 0 0 3 5 】

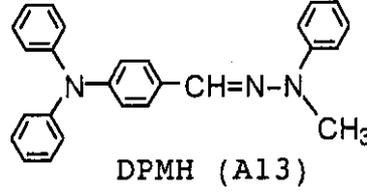
【 化 5 】



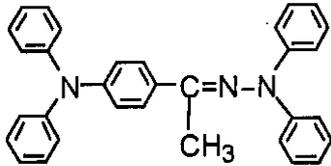
PTPAEK (A11)



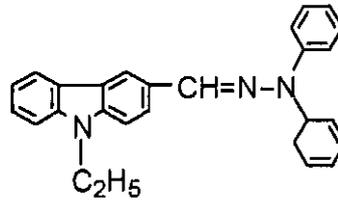
DPH (A12)



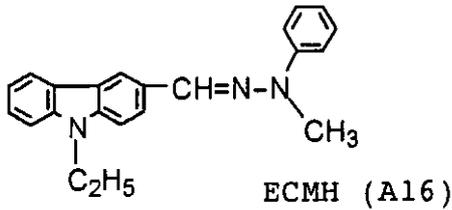
DPMH (A13)



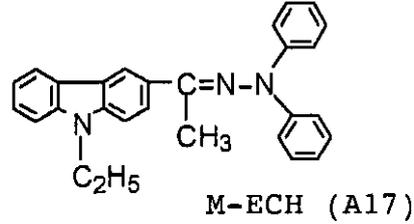
M-DPH (A14)



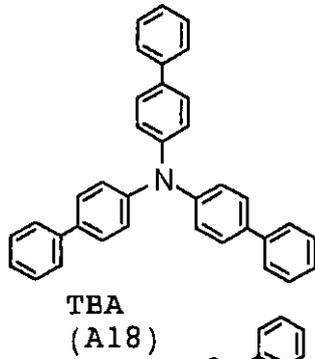
ECH (A15)



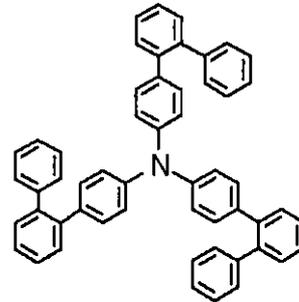
ECMH (A16)



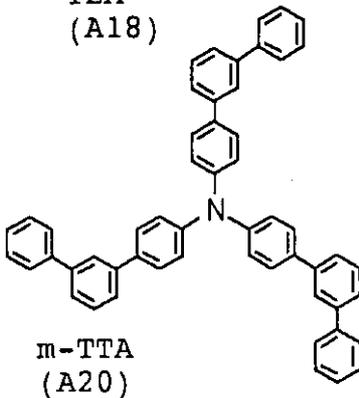
M-ECH (A17)



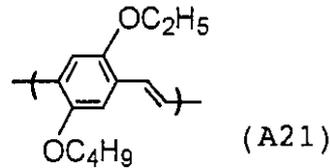
TBA (A18)



o-TTA (A19)



m-TTA (A20)



(A21)

10

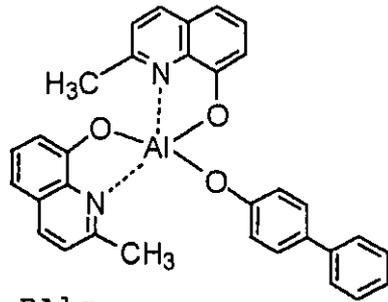
20

30

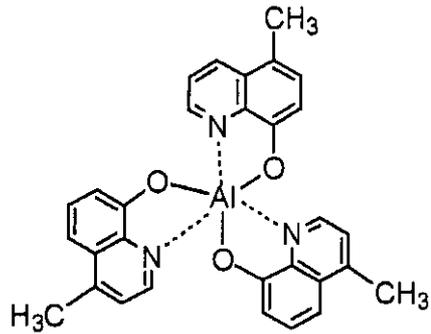
40

【 0 0 3 6 】

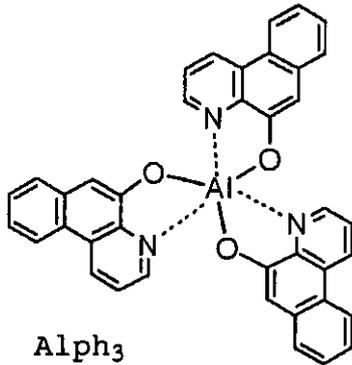
【 化 6 】



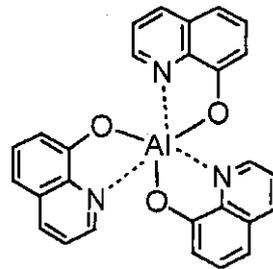
BAlq₂
(B1)



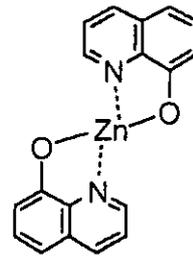
Almq₃
(B2)



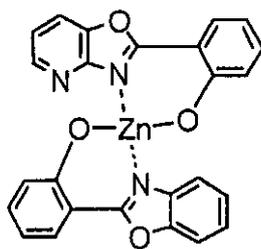
Alq₃
(B3)



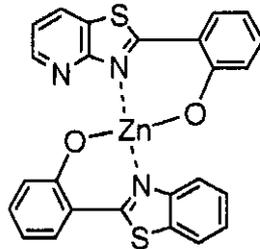
Alq₃
(B4)



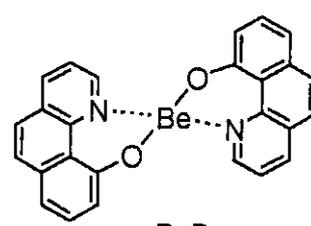
Znq₂
(B5)



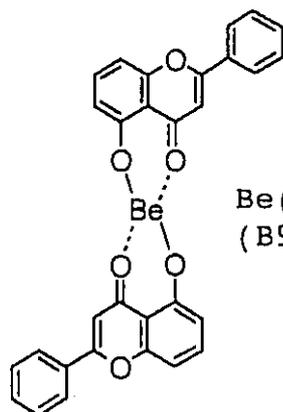
Zn(BOX)₂
(B6)



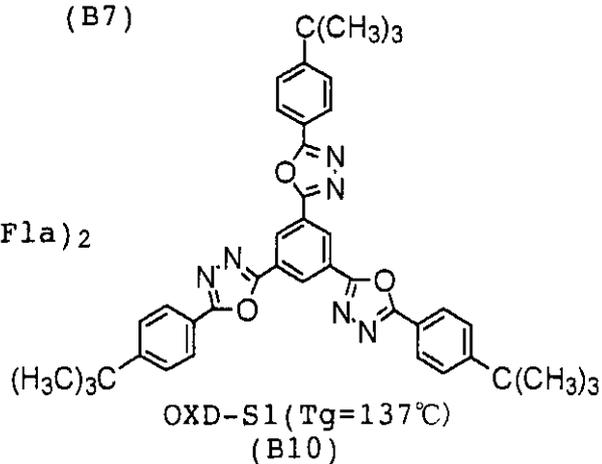
Zn(BTZ)₂
(B7)



BeBq₂
(B8)



Be(5Fla)₂
(B9)



OXD-S1 (T_g=137°C)
(B10)

【 0 0 3 7 】

電子輸送層または正孔輸送層の厚さは、30 nm ~ 200 nm程度とすることが望ましい。30 nmに満たないと、前述した機能が十分に働かなくなるおそれがあり、200 nmよりも厚いと電子輸送層中での電子の失活または正孔輸送層中での正孔の失活が多くなり、発光層の発光効率が低減するおそれがある。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

また、図1には記載していないが、必要に応じ、アノードに隣接して正孔注入層を、カソードに隣接して電子注入層を形成してもよい。

【0039】

正孔注入層は、アノード - 正孔輸送層間またはアノード - ポリマー発光層間のバッファ層として機能する。正孔注入層に中間的なエネルギー準位を有する材料を使用することで、アノードからポリマー発光層への正孔注入を促進することが可能になる。また、正孔注入層は、カソードからポリマー発光層へ供給された正孔が、ポリマー発光層を通過してアノードに到達するのを防ぐことができる。そのため、正孔注入層を形成することによって、ポリマー発光層中での再結合確率が向上し、ポリマー発光層の発光効率が向上する。

【0040】

電子注入層は、カソード - 電子輸送層間またはカソード - ポリマー発光層間のバッファ層として機能する。電子注入層に中間的なエネルギー準位を有する材料を使用することで、カソードからポリマー発光層への電子注入を促進することが可能になる。また、電子注入層は、アノードからポリマー発光層へ供給された電子が、ポリマー発光層を通過してカソードに到達するのを防ぐことができる。そのため、電子注入層を形成することによって、ポリマー発光層中での再結合確率が向上し、ポリマー発光層の発光効率が向上する。

【0041】

アノードおよびカソードは導電性材料で形成される。アノードおよびカソードのうち、発光面側に配置される電極には、例えばITOなどの透明導電性酸化物が使用される。基板の材料は特に限定されないが、基板側を発光面として使用する場合にはガラスなどの透明基板が使用される。

【0042】

本実施形態の有機EL素子は、基板上に上述した各層を図1と逆の順序で積層した構造を有していても構わない。有機EL素子表面を絶縁材料からなる封止膜で覆い、素子の強度、耐水性などを向上させてもよい。封止膜を素子の発光面に形成する場合には、封止膜にも透明性材料が使用される。

【0043】

次に、本発明の一実施形態に係る表示装置について説明する。図3は、本実施形態の表示装置を示す概略断面図である。ガラスなどの絶縁透明基板31表面に絶縁材料からなる隔壁34が形成されている。隔壁34で分離された各セルには、発光色の異なる3種の有機EL素子が形成されている。すなわち、基板31表面にITOなどの透明導電酸化物で形成されたアノード33、正孔輸送層35、電子輸送能を持つポリマー発光層36、37または38、反射性金属で形成されたカソード39が順次形成された3つの有機EL素子が隔壁34によって分離されて形成されている。ポリマー発光層36は赤(R)の発光を示す発光性色素分子が、ポリマー発光層37は緑(G)の発光を示す発光性色素分子が、ポリマー発光層38は青(B)の発光を示す発光性色素分子をそれぞれ含んでいる。これらの有機EL素子は、それぞれトランジスタ32に接続されている。さらに、これらの有機EL素子の最上層には封止膜40が形成されている。

【0044】

これらの3つの有機EL素子によって1画素が形成されている。トランジスタ32によって、所望の有機EL素子のアノード - カソード間に電圧を印加することにより、ポリマー発光層36、37または38から所望の色の光を発光させる。この発光は、透明基板1側から観測することができる。図3に示すような画素を2次元的に配列することにより、表示装置を作製することができる。

【0045】

なお、本実施形態の表示装置では、1画素を形成する3つの有機EL素子の全てが、炭素 - フッ素結合を有する電子共役ポリマーからなるホスト分子と遷移金属錯体および直鎖状の電子共役分子からなる群より選択される発光性色素分子とを含有するポリマー発光層を有している必要はない。例えば、従来の赤色発光や青色発光の有機EL素子は、緑色発光有機EL素子に比べて、輝度が低い。そこで、赤色発光および青色発光の有機EL素

10

20

30

40

50

子のみ炭素 - フッ素結合を有する 電子共役ポリマーからなるホスト分子と遷移金属錯体および直鎖状の 電子共役分子からなる群より選択される発光性色素分子とを含有するポリマー発光層を使用し、緑色発光有機 EL 素子には従来の有機 EL 素子を使用することもできる。

【0046】

また、以上においては、ポリマー発光層中で電子および正孔を再結合させてホスト分子を励起させ方法を説明したが、必ずしもこの方法に限らない。例えばホスト分子に励起光を照射して励起させることによりポリマー発光層を発光させることも可能である。

【0047】

【実施例】

10

実施例 1

アノードとしてのITO層が形成されたガラス基板に紫外線およびオゾン洗浄を施した後、アノード表面に前述した化学式(A21)に示す化合物からなる膜厚30nmの正孔輸送層をスピコートにより形成した。

【0048】

化学式(D4)に示すユーロピウム錯体からなる発光性色素分子を0.5wt%添加した化学式(H9)に示す 電子共役ポリマーからなるホスト分子を準備し、これを正孔輸送層表面にスピコートにより成膜し、膜厚100nmのポリマー発光層を形成した。

【0049】

さらにポリマー発光層表面にカソードしてBa(バリウム)層を膜厚200nmで成膜して有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子を乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

20

【0050】

この有機EL素子に13Vのバイアス電圧を印加して20mA/cm²の電流密度で駆動させ、発光特性を調べた。その結果、赤色の発光を示し、輝度は600cd/m²であった。この有機EL素子を同じ条件で連続して駆動させて輝度半減寿命を測定したところ11000時間であった。また、ホスト分子の励起三重項状態の寿命を電子スピン共鳴スペクトルの測定から求めたところ50μsであった。

【0051】

一方、発光性色素分子を非共存下でホスト分子の励起三重項状態の寿命を時間分解燐光スペクトルの測定から求めたところ1msであった。

30

【0052】

すなわち、本実施例の有機EL素子においてはホスト分子の励起三重項状態の寿命が短くなっており、励起三重項状態のホスト分子のエネルギーが発光性色素分子に移動していることが確認できた。

【0053】

比較例 1

ホスト分子として、化学式(H9)に示す化合物の代わりに以下の化学式(H12)に示す炭素 - フッ素結合を持たない 電子共役ポリマーを用いることを除いては、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

40

【0054】

この有機EL素子に15Vのバイアス電圧を印加して20mA/cm²の電流密度で駆動させ、発光特性を調べた。その結果、赤色の発光を示し、輝度は450cd/m²であった。このように比較例1では、実施例1と比較して駆動電圧を高めたにもかかわらず輝度が低減していた。

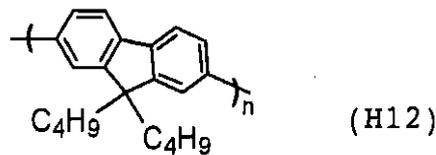
【0055】

実施例1および比較例1の結果から、ホスト分子の一部にフッ素原子を置換することで発光特性が向上することが分かる。

【0056】

50

【化7】



【0057】

比較例2

発光性色素分子として、化学式(D4)に示す化合物の代わりに、以下の化学式(D9)に示す化合物を用いることを除いては、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。化学式(D9)に示す化合物は、励起三重項状態のホスト分子からのエネルギーは受けませんが、励起一重項状態のホスト分子からのエネルギーを受けて赤色の発光を示す。

10

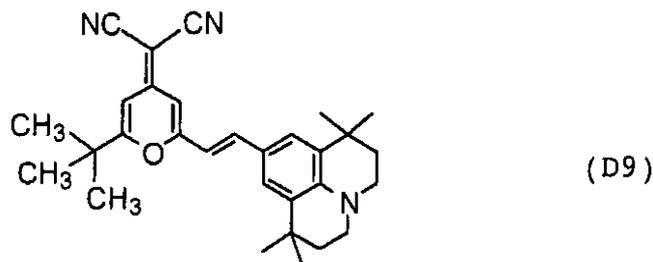
【0058】

この有機EL素子に16Vのバイアス電圧を印加して20mA/cm²の電流密度で駆動させ、発光特性を調べた。その結果、赤色発光を示し、輝度は300cd/m²であった。このように、比較例2では、実施例1と比較して駆動電圧を高めたにもかかわらず輝度が低減していた。

【0059】

20

【化8】



30

【0060】

実施例2

ホスト分子として化学式(H10)に示す化合物を使用したことを除き、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

【0061】

得られた有機EL素子の発光特性を実施例1と同様にして調べたところ、赤色の発光を示し、輝度は550cd/m²であり、輝度半減寿命は11000時間であった。

【0062】

また、実施例1と同様に、この有機EL素子におけるホスト分子の励起三重項状態の寿命と、発光性色素分子の非共存下でのホスト分子の励起三重項状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が60μs、後者の寿命が2msであった。

40

【0063】

実施例3

発光性色素分子として、化学式(D4)に示すユーロピウム錯体に代えて化学式(D5)に示す直鎖状のπ電子共役オリゴマーを用いたことを除いては実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

【0064】

この有機EL素子に14Vのバイアス電圧を印加して20mA/cm²の電流密度で駆動して発光特性を調べた。その結果、赤色の発光を示し、輝度は500cd/m²であった。輝度半減寿命は12000時間であった。

50

【 0 0 6 5 】

また、実施例 1 と同様に、この有機 E L 素子におけるホスト分子の励起三重項状態の寿命と、発光性色素分子の非共存下でのホスト分子の励起三重項状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が $100 \mu\text{s}$ 、後者の寿命が 1ms であった。

【 0 0 6 6 】

実施例 4

発光性色素分子として、化学式 (D 4) に示すユーロピウム錯体に代えて化学式 (D 6) に示す直鎖状のパイ電子共役系オリゴマーを用い、かつホスト分子として、化学式 (H 9) に示す化合物の代わりに以下の化学式 (H 1 1) に示す化合物を用いたことを除き、実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

10

【 0 0 6 7 】

この有機 E L 素子に 12V のバイアス電圧を印加して $20 \text{mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で駆動して発光特性を調べた。その結果、青色発光を示し、輝度は $500 \text{cd} / \text{m}^2$ であった。輝度半減寿命は 12000 時間であった。

【 0 0 6 8 】

また、実施例 1 と同様に、この有機 E L 素子におけるホスト分子の励起三重項状態の寿命と、発光性色素分子の非共存下でのホスト分子の励起三重項状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が $20 \mu\text{s}$ 、後者の寿命が $500 \mu\text{s}$ であった。

【 0 0 6 9 】

20

実施例 5

発光性色素分子として、化学式 (D 4) に示すユーロピウム錯体に代えて化学式 (D 8) に示す白金錯体を用いた点を除き、実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

【 0 0 7 0 】

この有機 E L 素子に 12V のバイアス電圧を印加して $20 \text{mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で駆動して発光特性を調べた。その結果、赤色発光を示し、輝度は $700 \text{cd} / \text{m}^2$ であった。輝度半減寿命は 11000 時間であった。

【 0 0 7 1 】

また、実施例 1 と同様に、この有機 E L 素子におけるホスト分子の励起三重項状態の寿命と、発光性色素分子の非共存下でのホスト分子の励起三重項状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が $20 \mu\text{s}$ 、後者の寿命が $100 \mu\text{s}$ であった。

30

【 0 0 7 2 】

実施例 6

発光性色素分子として、化学式 (D 4) に示すユーロピウム錯体に代えて化学式 (D 7) に示すイリジウム錯体を用いた点を除き、実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

【 0 0 7 3 】

この有機 E L 素子に 12V のバイアス電圧を印加して $20 \text{mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で駆動して発光特性を調べた。その結果、青緑色発光を示し、輝度は $700 \text{cd} / \text{m}^2$ であった。輝度半減寿命は 12000 時間であった。

40

【 0 0 7 4 】

また、実施例 1 と同様に、この有機 E L 素子におけるホスト分子の励起三重項状態の寿命と、発光性色素分子の非共存下でのホスト分子の励起三重項状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が $1 \mu\text{s}$ 、後者の寿命が $5 \mu\text{s}$ であった。

【 0 0 7 5 】

実施例 7

2.5 インチ四方の表示装置を以下の材料を使用して作製した。なお、各画素は 3 つの有機 E L 素子を含む図 3 に示す構成とし、1 画素のサイズを $100 \mu\text{m}$ 四方となるように作製した。

50

【0076】

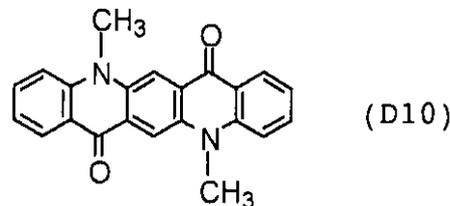
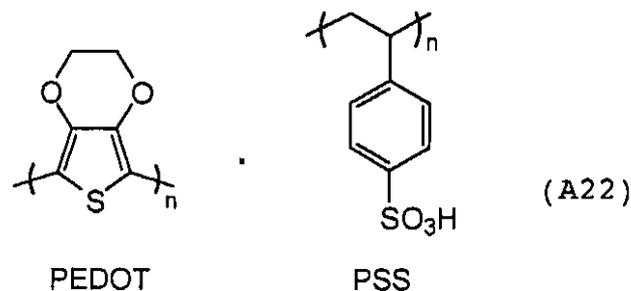
基板1にガラス基板を用い、フォトリソプロセスにより隔壁34を格子状に形成した。アノード33は透明性導電材料であるITO(インジウム-チン-オキサイド)を膜厚50nmで製膜した。正孔輸送層35は以下の化学式(A22)に示すPEDOT・PSS化合物をディッピング法により膜厚20nmで製膜した。

【0077】

ポリマー発光層は画素を構成する3つの素子にそれぞれ異なる材料を用いた。赤色発光のポリマー発光層36は、化学式(H10)に示すホスト分子に化学式(D4)に示す発光性色素分子を0.5wt%をドーピングした材料を用いた。緑色発光のポリマー発光層37は、化学式(H10)に示すホスト分子に以下の化学式(D10)に示す発光性色素分子を0.5wt%のドーピングした材料を用いた。青色発光のポリマー発光層38は、化学式(H9)に示すホスト分子に化学式(D6)に示す発光性色素分子を1wt%のドーピングした材料を用いた。それぞれの材料を有機溶媒中に溶かし、インクジェットプリンタによる印刷によって製膜して、いずれも膜厚80nmの各ポリマー発光層を形成した。

【0078】

【化9】



【0079】

カソード39には膜厚100nmのカルシウムおよび膜厚300nmの銀を積層したものをを用いた。さらに、最表面に封止膜30を形成して各画素をパッケージした。

【0080】

このようにして作製された表示装置を20mA/cm²の電流密度で駆動したときの輝度半減寿命は15000時間であった。

【0081】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、励起一重項状態および励起三重項状態にあるホスト分子の両方のエネルギーを効率よく利用し、高効率、長寿命の有機EL素子およびこれを用いた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】本発明の一実施形態に係る有機EL素子を示す概略断面図。

【図2】発光性色素分子の発光メカニズムを説明するための図。

【図3】本発明の一実施形態に係る表示装置を示す断面図。

【符号の説明】

10

20

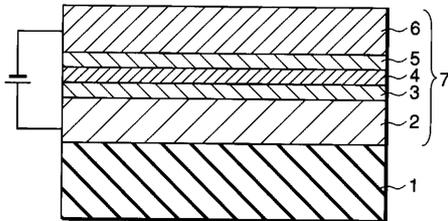
30

40

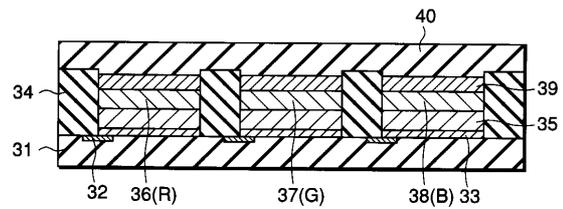
50

- 1 ... 基板
- 2 ... アノード
- 3 ... 正孔輸送層
- 4 ... ポリマー発光層
- 5 ... 電子輸送層
- 6 ... カソード
- 7 ... 有機EL素子
- 3 1 ... 基板
- 3 2 ... トランジスタ
- 3 3 ... アノード
- 3 4 ... 隔壁
- 3 5 ... 正孔輸送層
- 3 6、3 7、3 8 ... ポリマー発光層
- 3 9 ... カソード
- 4 0 ... 封止膜

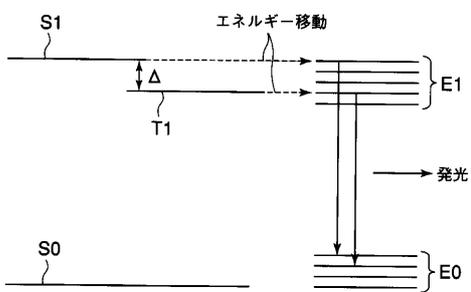
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 内藤 勝之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

審査官 本田 博幸

(56)参考文献 特開平11-185962(JP,A)

特開2002-138132(JP,A)

特開2002-155274(JP,A)

特表2003-522371(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

H01L 27/32

C09K 11/06

专利名称(译)	有机EL元件和显示装置		
公开(公告)号	JP4153694B2	公开(公告)日	2008-09-24
申请号	JP2001398390	申请日	2001-12-27
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东芝		
申请(专利权)人(译)	东芝公司		
当前申请(专利权)人(译)	东芝公司		
[标]发明人	内藤 勝之		
发明人	内藤 勝之		
IPC分类号	H01L51/50 G09F9/30 H01L27/32 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.B G09F9/30.365.Z C09K11/06.660 C09K11/06.690 G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD61 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/FF14 5C094/AA37 5C094/BA27 5C094/FB01 5C094/JA01		
代理人(译)	河野 哲 中村 诚		
审查员(译)	本田博之		
优先权	2000402663 2000-12-28 JP		
其他公开文献	JP2002280183A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：通过在单重激发态和三重激发态下有效地利用两种主体元素的能量，提供具有高效率 and 长寿命的有机EL元件。解决方案：该有机EL元件具有由阳极2，阴极6和具有碳氟化物键合的电子共轭聚合物组成的主体元件，其设置在阳极2和阴极6之间，以及聚合物发光层4包含选自包含过渡金属配合物和正链状π电子共轭聚合物的组的发光颜色物质元素。

