

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年3月17日(17.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/030450 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065949
- (22) 国際出願日: 2009年9月11日(11.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士電機ホールディングス株式会社(Fuji Electric Holdings Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒2100856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 寺尾 豊 (TERAO Yutaka) [JP/JP]; 〒1918502 東京都日野市富士町1番地 富士電機アドバンステクノロジ株式会社内 Tokyo (JP). 川口 剛司 (KAWAGUCHI Koji) [JP/JP]; 〒2100856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機ホールディングス株式会社内 Kanagawa (JP). 濱敏夫(HAMA Toshio) [JP/JP]; 〒2100856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機ホールディングス株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 谷 義一, 外(TANI Yoshikazu et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目6-20 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機発光素子

(57) Abstract: Disclosed is an organic light-emitting element. The organic light-emitting element comprises a pair of electrodes and an organic EL layer that is arranged between the pair of electrodes and contains at least an organic light-emitting layer. The organic light-emitting element is characterized in that: the organic light-emitting layer contains an electron-transporting host material and at least a first guest material and a second guest material; the first and second guest materials respectively have an emission peak within the blue to blue-green region; and the light-emitting layer contains at least one first guest material that has an ionization potential (IPG1) and an electron affinity (AFG1) satisfying the relation represented by the mathematical formula (1) below with respect to the ionization potential (IPH) and the electron affinity (AFH) of the host material. The organic light-emitting element has a remarkable advantage such that a high efficiency is able to be achieved without affecting the driving voltage. $IPH \leq IPG1$ and $AFH < AFG1$ (1)

(57) 要約: 本発明は、有機発光素子に関する。本発明の有機発光素子は、一対の電極と、該一対の電極間に配置された少なくとも有機発光層を含む有機EL層からなる有機発光素子であって、前記有機発光層が電子輸送性のホスト材料および、少なくとも第1のゲスト材料および第2のゲスト材料を含み、前記第1および第2のゲスト材料はいずれも青色ないし青緑色領域に発光ピークを有しており、かつ、ホスト材料のイオン化ポテンシャル(IPH)および電子親和力(AFH)に対し、下記数式(1)の関係を満たすイオン化ポテンシャル(IPG1)および電子親和力(AFG1)をもつ第1のゲスト材料の少なくとも1種を、前記発光層が含有することを特徴とし、駆動電圧に影響を与えずに高い効率を実現するという顕著な利点を提供する。 $IPH \leq IPG1$ 、かつ $AFH < AFG1$ (1)

WO 2011/030450 A1

明 細 書

発明の名称：有機発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、フラットパネルディスプレイおよび照明用光源に応用可能な有機発光素子に関する。特に、ディスプレイの低消費電力化につながる高効率有機発光素子に関する。

背景技術

[0002] 有機発光素子を用いた色変換型カラーディスプレイは、一般的には、青ないし青緑の発光を行う有機発光素子（以下、青ないし青緑色有機発光素子という）を用い、青ピクセルについては青色のカラーフィルターを用いて青色光を透過させ、赤ピクセルについては色変換層を用いたEL光の波長変換により赤色発光を得る。

[0003] 緑色については、カラーフィルターによりEL光のうち緑色成分を透過させるか、もしくは緑発光する色変換層を用いることによって緑色発光を得るものである。

[0004] 有機発光素子としては、赤・緑・青のいずれの画素にも青ないし青緑色有機発光素子を用いる。従って、色変換方式のディスプレイにおいては青ないし青緑色有機発光素子の発光効率がディスプレイの消費電力などの性能を大きく左右する。

[0005] 有機発光素子の発光効率の向上の手段として、ホスト材料中にゲスト材料をドーピングしたものを発光層として用いる方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。本方法は正孔と電子との再結合により励起されたホスト材料からゲスト材料へエネルギーを移動させ、ゲスト材料による蛍光を発光させるものである。ゲスト材料のドーピング濃度は数%と低いため、ゲスト材料同士の相互作用による濃度消光が発生せず、ゲスト材料を理想に近い状態で発光させることができる。本方式の発光効率を決定する因子は、ホスト材料上での再結合による一重項励起子の生成確率、ゲスト材料へのエネルギー移

動効率、ゲスト材料の蛍光量子収率などを含む。

[0006] より高い効率を実現する方法として燐光発光を活用する方法が提案されている(例えば、非特許文献1参照。)。燐光発光は三重項状態からの発光であるため、励起子生成確率が高く、大幅な発光効率の向上を実現できる。

[0007] また、上述のドーピングの技術を応用して、蛍光有機発光素子の効率および信頼性を向上させる技術を開発する試みがある。例えば、ホスト材料中に、電子正孔結合エネルギーを受容できる第一のドーパント、および正孔を捕捉できる第二のドーパントを含む有機EL層を用いる技術が提案されている(例えば、特許文献2参照。)

[0008] 別の例として、発光層が、ホスト材料と、以下の関係を満たす第一のドーパント及び第二のドーパントとを含む2種の有機発光素子が開示されている。(例えば、特許文献3参照。)その一つは以下に示すものである。

$$(A) \quad E_{V0} > E_{V1} \text{ かつ } E_{V0} > E_{V2}$$

$$(B) \quad E_{C0} \geq E_{C2}$$

$$(C) \quad E_{g0} > E_{g1}, E_{g2}$$

[式中、 E_{V0} 、 E_{V1} 、 E_{V2} はそれぞれホスト材料、第一のドーパント、第二のドーパントの価電子レベル、 E_{C0} 、 E_{C2} はそれぞれホスト材料、第二のドーパントの伝導レベル、 E_{g0} 、 E_{g1} 、 E_{g2} はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントのエネルギーギャップである。]

[0009] また、他方の有機発光素子は以下に示すものである。

$$(A') \quad E_{V0} > E_{V1} \text{ かつ } E_{V0} > E_{V2}$$

$$(B') \quad E_{C0} \geq E_{C1}, E_{C2}$$

[式中、 E_{V0} 、 E_{V1} 、 E_{V2} はそれぞれホスト材料、第一のドーパント、第二のドーパントの価電子レベル、 E_{C0} 、 E_{C1} 、 E_{C2} はそれぞれホスト材料、第一のドーパント、第二のドーパントの伝導レベルである。]

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開昭63-264692号公報
特許文献2：特開2002-38140号公報
特許文献3：特開2004-171828号公報

非特許文献

- [0011] 非特許文献1：M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, Applied Physics Letters, volume 75, issue 1, p4 (1999年)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] しかし、非特許文献1に記載の燐光発光方式において色変換方式に必要な青ないし青緑色の発光を行う場合、青ないし青緑色発光に適合した3重項エネルギー、すなわち大きなバンドギャップを有するホスト材料が必要となる。しかしながら、現在のところホスト材料の選択枝が限られており、発光効率および駆動安定性を両立する実用的なホスト材料は提案されていない。また、駆動安定性に関しては、燐光発光は蛍光発光に較べて発光状態が長く維持されるため、励起状態の発光材料が他の材料と反応し、消光してしまう可能性が高いため材料寿命が短いと考えられ、実用化するためには更なるブレイクスルーが必要である。
- [0013] また、特許文献2に記載の技術は、その実施例において、1種類のみのもドーパントを用いた例よりは発光効率および発光寿命が改善されることを例示している。しかしながら、その技術を青または青緑色有機発光素子に適用した例は開示されていない。また、2種類のドーパントがともに発光し得る構成の有機発光素子は、キャリア輸送ドーパントをさらに用いることにより発光効率および発光寿命は向上するものの、本質的に駆動電圧が高いという問題を有する。せなら、2種類のドーパントの両方が電子を捕捉する性質を有するからである。
- [0014] また、特許文献3に記載された青ないし青緑色有機発光素子は、実施例と比較例との対比において、確かに駆動電圧を上昇させることなく、輝度効率

の向上および駆動寿命の延長が達成されている。しかしながら、その輝度効率および駆動寿命は共に単一ドープメントでも達成し得る性能レベルであり、効果が十分であるとは言えない。

[0015] 本発明は上記課題に鑑み、高輝度、高効率かつ長寿命である青ないし青緑色有機発光素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは蛍光発光を用いた、青ないし青緑色有機発光素子の更なる高効率化を目指し鋭意検討した結果、本発明に到達した。

[0017] 即ち、本発明の有機発光素子は、少なくとも一方が可視光透過性を有する一対の電極と、該一対の電極間に配置された少なくとも有機発光層を含む有機EL層からなり、前記一対の電極間に電圧を印加することにより発光する有機発光素子であって、

前記有機発光層が電子輸送性のホスト材料および、少なくとも第1のゲスト材料および第2のゲスト材料を含み、前記第1および第2のゲスト材料はいずれも青色ないし青緑色領域に発光ピークを有しており、

前記第1のゲスト材料は、前記ホスト材料のイオン化ポテンシャル（IPH）および電子親和力（AFH）に対し、式（1）

$$IPH \leq IPG1、かつ AFH < AFG1 \quad (1)$$

の関係を満たすイオン化ポテンシャル（IPG1）および電子親和力（AFG1）を有することを特徴とする。

発明の効果

[0018] 本発明の有機発光素子によれば、駆動電圧に影響を与えずに高い効率を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明における実施の形態について詳細に説明する。

[0020] （有機EL層）

有機EL層は、少なくとも有機発光層を含み、必要に応じて正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層および／または電子注入層を介在させた構造を有す

る。具体的には、有機EL層は下記のような層構造からなるものが採用される。なお、下記には陽極、陰極をも含めて示しているが、有機EL層は陽極と陰極の間に存在する層である。また、陽極および陰極は、反射電極または透明電極のいずれかである。

- [0021] (1) 陽極／有機発光層／陰極
 (2) 陽極／正孔注入層／有機発光層／陰極
 (3) 陽極／有機発光層／電子注入層／陰極
 (4) 陽極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極
 (5) 陽極／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極
 (6) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極
 (7) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

[0022] (透明電極 (陽極))

本発明の一对の電極のうち、可視光透過性を有する電極を透明電極と称する。透明電極は、ITO (インジウム-錫酸化物)、酸化スズ、酸化インジウム、IZO (インジウム-亜鉛酸化物)、IWO (インジウム-タングステン酸化物)、酸化亜鉛、亜鉛-アルミニウム酸化物、亜鉛-ガリウム酸化物、またはこれらの酸化物に対してF、Sbなどのドーパントを添加した導電性透明金属酸化物を用いて形成することができる。透明電極は、蒸着法、スパッタ法または化学気相堆積 (CVD) 法を用いて形成できる。

[0023] (正孔注入層)

本発明における有機発光素子の正孔注入層に用いることのできる材料は、トリアリールアミン部分構造、カルバゾール部分構造、またはオキサジアゾール部分構造を有する材料など、一般に有機EL素子または有機TFE素子で用いられている正孔輸送材料を含む。

- [0024] 具体的には、正孔輸送材料は、例えば、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)、N, N, N', N'-テトラキス (4-メトキシフェニル)

ーベンジジン (MeO-TPD)、4, 4', 4''-トリス {1-ナフチル (フェニル) アミノ} トリフェニルアミン (1-TNATA)、4, 4', 4''-トリス {2-ナフチル (フェニル) アミノ} トリフェニルアミン (2-TNATA)、4, 4', 4''-トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン (m-MTDATA)、4, 4'-ビス {N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ} ビフェニル (NPB)、2, 2', 7, 7'-テトラキス (N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9'-スピロビフルオレン (Spiro-TAD)、N, N'-ジ (ビフェニル-4-イル)-N, N'-ジフェニル- (1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン (p-BPD)、トリ (o-ターフェニル-4-イル) アミン (o-TTA)、トリ (p-ターフェニル-4-イル) アミン (p-TTA)、1, 3, 5-トリス [4-(3-メチルフェニルフェニルアミノ) フェニル] ベンゼン (m-MTDAPB)、または4, 4', 4''-トリス-9-カルバゾリルトリフェニルアミン (TCTA) 等を含む。

[0025] また、これらの一般的な材料の他に、各有機電子材料メーカーが市販している正孔輸送性材料なども使用して、正孔注入層を形成することが出来る。

[0026] さらに、正孔輸送材料に電子受容性ドーパントを添加 (pタイプドーピング) して正孔注入層を形成してもよい。電子受容性ドーパントは、有機半導体または無機半導体のいずれであってもよい。用いることができる有機半導体は、例えば、2, 3, 5, 6-テトラフロロ-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン (F₄-TCNQ) 等のようなテトラシアノキノジメタン誘導体などを含む。また、用いることのできる無機半導体は、酸化モリブデン (MoO₃)、酸化タングステン (WO₃)、または酸化バナジウム (V₂O₅) などを含む。

[0027] また、前述の電子受容性ドーパントの薄い膜を陽極上へ形成し、正孔注入層とすることもできる。

[0028] 正孔注入層は、蒸着法、特に抵抗加熱蒸着法などの当該技術分野において知られている任意の方法を用いて形成することができる。電子受容性ドーパ

ントを添加する場合は、ドーパント材料と正孔輸送材料を真空チャンバー中にて同時に加熱蒸発させて蒸着する、共蒸着等によって形成することができる。また、酸化モリブデン等の無機酸化物薄膜を用いる場合は、抵抗加熱蒸着の他に、電子ビーム蒸着、またはスパッタリングなども形成方法として好適に用いられる。

[0029] (正孔輸送層)

本発明における有機EL素子の正孔輸送層に用いることのできる材料としては、前記正孔注入層で例示したような、有機EL素子または有機TFTの正孔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。

[0030] 正孔輸送層は、蒸着法、特に抵抗加熱蒸着法などの当該技術分野において知られている任意の方法を用いて形成することができる。

[0031] (有機発光層)

本発明において有機発光層は、電子輸送性のホスト材料と、少なくとも第1のゲスト材料、および第2のゲスト材料を含む。第1のゲスト材料は、ホスト材料のイオン化ポテンシャル (IPH)、および電子親和力 (AFH)、に対し、式(1)の関係を満たすイオン化ポテンシャル (IPG1)、および電子親和力 (AFG1) を有する。

$$IPH \leq IPG1、かつ AFH < AFG1 \quad (1)$$

[0032] 本発明による有機発光素子の有機発光層は、ホスト材料上で生成した一重項励起子の励起エネルギーが、ゲスト材料へ移動し発光する機構の他に、第1のゲスト材料で一重項励起子が直接生成し、発光する機構を併せ持つことができると考えられ、そのため、有機発光層全体の励起子の生成量を向上させ、単一ゲスト材料から成る有機発光層では実現困難なほど高い発光効率を実現することができると考えられる。

[0033] 発明者らの検討では、一般的に高効率を示すアントラセン系ホスト材料等を用いた青または青緑色素子においては、発光層内では、電子、正孔が等しく走行しておらず、電子が主に走行し、再結合領域が正孔輸送層側に偏って

いる。このような場合、本発明の要件である式（１）のように、第１のゲスト材料が、 $I P H \leq I P G 1$ で正孔トラップ性を有していなくても、 $A F H < A F G 1$ であるため、電子トラップ性を有することによって、第１のゲスト材料上で直接励起子が形成されることができると考えられる。

[0034] さらに発光層に正孔トラップ性を付与せずに、電子トラップ性を不要することによって、再結合領域の偏りを緩和していることも、高効率化、高信頼性化に寄与していると考えられる。

[0035] 本発明の有機発光素子において、第１のゲスト材料において一重項励起子を直接生成して発光を呈するためには、第１のゲスト材料の光学バンドギャップ（ $E G G 1$ ）と、ホスト材料の光学バンドギャップ（ $E G H$ ）が、式（２）の関係を満たすことによって、効率良く第１のゲスト材料の発光を得ることが可能となる。なぜなら、第１のゲスト材料からホスト材料への余計なエネルギー移動を防ぐことができるからである。

$$E G H > E G G 1 \quad (2)$$

[0036] 本発明の有機発光素子においては、第１のゲスト材料が電子をトラップすることにより一重項励起子の直接生成および発光を発現していると考えられる。但し、第１のゲスト材料が電子トラップ性を有しているため、第１のゲスト材料のドーピング濃度が上昇すると、有機発光素子の駆動電圧も上昇し、電力効率が改善されない可能性もある。従って、本発明においては、第１のゲスト材料を低濃度でドーピングすることが、低電圧駆動および電力効率改善の観点からは好ましい。第１のゲスト材料濃度は、好ましくは 0.05 質量%以上、 0.5 質量%未満であることが好ましく、より好ましくは 0.08 質量%～ 0.2 質量%である。

[0037] さらに、低駆動電圧および電力効率改善の観点からは、有機発光層内にドーピングされている第１のゲスト材料以外のゲスト材料は、電子トラップ性を有していないこと、かつ、ホスト材料上で生成した一重項励起子エネルギーを効率よく受け取れることが望ましい。本発明の有機発光において、第２のゲスト材料は、式（３）の関係を満たすイオン化ポテンシャル（ $I P G 2$ ）、

電子親和力 (A F G 2)、光学バンドギャップ (E G G 2) を有することが望ましい。

$$I P H \geq I P G 2, A F H \geq A F G 2, \text{かつ } E G H > E G G 2 \quad (3)$$

[0038] 電子輸送性のホスト材料とは、正孔の輸送能力に比べて電子の輸送能力が同等か優れているホスト材料のことである。すなわち、正孔移動度 \leq 電子移動度となる材料である。

[0039] 青色から青緑色の発光を得るための電子輸送性のホスト材料は、例えば、フェニルアントラセン、ナフチルアントラセン、ジフェニルアントラセン誘導体、金属錯体、またはスチリルアリーレン誘導体等を含む。

[0040] 具体的には、4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)、2, 5-ビス(5-t-ブチル-2-ベンゾオキサゾール)チオフェン(BBOT)、9, 10-ビス(3' 5'-ジアリール)フェニルアントラセン(JBEM)、9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(ADN)、2-メチル-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(MADN)、9, 10-ビス-(9, 9-ビス(n-プロピル)フルオレン-2-イル)アントラセン(ADF)、9-(2-ナフチル)-10-(9, 9-ビス(n-プロピル)-フルオレン-2-イル)アントラセン(ANF)、2, 6-ジ(t-ブチル)-9, 10-ジ-[6-(t-ブチル)(2-ナフチル)]アントラセン(TTBADN)、2, 7-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)-9, 9'-スピロビフルオレン(DPVSBF)、2, 2'-ビス(10-フェニルアントラセン-9-イル)-9, 9'-スピロビフルオレン(spiro-FPA)、9, 10-ビス(9, 9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-イル)アントラセン(Spiro-アントラセン)、ジースピロ-9, 9'-ジフルオレン-9'', 9'''-9, 10-ジヒドロアントラセン(DSFA)、2, 7-ビス[2-(4-t-ブチルフェニル)ピリミジン-5-イル]-9, 9'-スピロフルオレン(TBPSF)、Spiro-PBD、1, 3, 5-トリス(N-フェニルベンジイミダゾール-2-イル)ベンゼン(TPBI)、1, 3, 5-トリ(

1-ピレニル) ベンゼン (TPB3)、またはアルミニウム (III) ビス (2-メチル-8-キノリナト) -4-フェニルフェノラト (BAIq) 等が挙げられる。

[0041] 第1のゲスト材料および第2のゲスト材料は、青色ないし青緑色領域に発光ピークを有する材料である。第1のゲスト材料および第2のゲスト材料は、使用するホスト材料に依存し、前述の式(1)または(3)を満たすように選択される。第1のゲスト材料は、さらに前述の式(2)を満たすように選択することが望ましい。具体的には、第1および第2のゲスト材料は、ホスト材料として記載した材料に加えて、ペリレン、2, 5, 8, 11-テトラ-*t*-ブチルペリレン (TBP)、4, 4'-ビス [2- {4- (N, N-ジフェニルアミノ) フェニル} ビニル] ビフェニル (DPAVB_i)、1, 4-ビス [2- (3-N-エチルカルバゾリル) ビニル] ベンゼン (BCzVB)、4, 4'-ビス (2- (9-エチル-9H-カルバゾル-3-イル) ビニル) ビフェニル (BCzVB_i)、4- (ジ-*p*-トリルアミノ) -4'- [(ジ-*p*-トリルアミノ) スチリル] スチルベン (DPAVB)、1-4-ジ- [4- (N, N-ジ-フェニル) アミノ] スチリル-ベンゼン (DSA-Ph)、N- (4- ((E) -2- (6- ((E) -4- (ジフェニルアミノ) スチリル) ナフタレン-2-イル) ビニル) フェニル) -N-フェニルベンゼンアミン (N-BDAVB_i)、またはトリス (2, 3-メチル-8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム (Alm₂₃q₃) 等が挙げられる。

[0042] 電子輸送性のホスト材料との組合せで高効率に発光する第2のゲスト材料は比較的に見つけやすく、第2のゲスト材料の添加濃度を1質量%~10質量%、第1のゲスト材料の添加濃度を0.05質量%~0.5質量% (発光層の総質量を基準とする) として発光層へドープすることによって、低電圧、高効率、長寿命を兼ね備えた青色ないし青緑色有機薄膜素子を実現できる。

[0043] 前述のように2種の発光機構を共存させ、励起子生成量を向上させるためには、第1のゲストが電子をトラップしている状態が、安定であることが好

ましい。これにより、ホストが電子輸送性であるために、正孔密度が低く、再結合が起こりにくいとされている発光層内の正孔注入界面から離れた領域でも、第1のゲスト材料上で再結合が起きると考えられるためである。ホスト材料と第1のゲスト材料の最低空分子軌道(LUMO)エネルギーレベル(または電子親和力)(AFHとAFG1)が近すぎる系では、ゲストが電子をトラップしても、短時間で再度ホストへ移動してしまうため好ましくない。ホスト材料と第1のゲスト材料との間のLUMOエネルギーギャップ($|AFH - AFG1|$)としては、およそ0.2 eV以上であることが好ましい。

[0044] 本発明ではホスト材料と2種のゲスト材料のHOMOレベル(イオン化ポテンシャルIPH、IPG1、IPG2)、LUMOレベル(電子親和力AFH、AFG1、AFG2)、および光学バンドギャップ(EGH、EGG1、EGG2)が重要であるため、事前に物性値を測定しておき、好適な組み合わせを選択する必要がある。物性値の測定には、例えば大気中光電子分光装置AC-2(理研計器製)を用いて、イオン化ポテンシャル(真空準位からHOMOレベルまでのエネルギー差)Ipを測定し、紫外可視分光光度計UV-2100PC(島津製作所製)を用いて光学吸収を測定し、吸収端から光学バンドギャップEgを求める。電子親和力Af(真空準位からLUMOレベルまでのエネルギー差)はEgとIpを用いて、 $Af = Ip - Eg$ として計算できる。

[0045] 有機EL層は、蒸着法などの当該技術分野において知られている任意の方法を用いて形成することができる。

[0046] (電子輸送層)

本発明において、電子輸送層は任意選択的に設けてもよい層である。電子輸送層は、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、1,3,5-トリス(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾリル)ベンゼン(TPOB)のようなオキサジアゾール誘導体; 3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール(TAZ)のようなトリアゾール

誘導体；トリアジン誘導体；フェニルキノキサリン類；5, 5'-ビス（ジメシチルポリル）-2, 2'-ビチオフエン（BMB-2T）、5, 5'-ビス（ジメシチルポリル）-2, 2' : 5' 2'-ターチオフエン（BMB-3T）のようなチオフエン誘導体；アルミニウムトリス（8-キノリノラート）（Alq3）のようなアルミニウム錯体；4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン（BPhen）、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン（BCP）のようなフェナントロリン誘導体；あるいは2, 5-ジ（3-ビフェニル）-1, 1'-ジメチル-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン（PPSP）、1, 2-ビス（1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエニル）エタン（2PSP）、2, 5-ビス（2, 2-ビピリジン-6-イル）-1, 1'-ジメチル-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン（PyPySPyPy）のようなシロール誘導体、1, 3, 5-トリス（N-フェニルベンジイミダゾール-2-イル）ベンゼン（TPBI）などのイミダゾール化合物などを用いて形成することができる。電子輸送層は、蒸着法などの当該技術分野において知られている任意の方法を用いて形成することができる。

[0047] 本発明における、前述の第1、第2ドーパントによる高効率発光、長寿命化は、発光層中を走行する主電荷が、電子である場合に効果を奏するので、フェナントロリン誘導体やシロール誘導体、イミダゾール化合物などの電子輸送能力の高い電子輸送層材料を用いた場合に、より効果を奏し、低駆動電圧で、電力効率の高い素子の作製に適している。

[0048] （電子注入層）

本発明において、電子注入層は、陰極と電子輸送層との間または陰極と発光層との間に任意選択的に設けてもよい層であり、絶縁体または半導体で形成することができる。電子注入層は、陰極から発光層に至る電子の移動を促進する点において有効である。

[0049] 一般的には、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 、または NaO など

のアルカリ金属酸化物またはアルカリ金属カルコゲナイド、CaO、BaO、SrO、BeO、BaS、またはCaSeなどのアルカリ土類金属酸化物またはアルカリ土類金属カルコゲナイド、LiF、NaF、KF、CsF、LiCl、KClまたはNaClなどのアルカリ金属ハロゲン化物、CaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂またはBeF₂等のアルカリ土類金属のハロゲン化物、またはCs₂CO₃等のアルカリ金属炭酸塩などを用いて、電子注入層を形成することができる。これらの材料を用いて電子注入層を形成する場合、電子注入層の膜厚を0.5～1.0nm程度にすることが望ましい。あるいはまた、Li、Na、K、またはCs等のアルカリ金属、またはCa、Ba、Sr、またはMg等のアルカリ土類金属の薄膜（膜厚1.0～5.0nm程度）を電子注入層として用いることもできる。

[0050] あるいはまた、前述の電子輸送層の形成に用いられる材料の中に、Li、Na、K、またはCsなどのアルカリ金属、LiF、NaF、KF、またはCsFなどのアルカリ金属ハロゲン化物、あるいはCs₂CO₃などのアルカリ金属炭酸塩をドーピングした材料を用いて、電子注入層を形成してもよい。

[0051] 電子注入層は、蒸着法などの当該技術分野において知られている任意の方法を用いて形成することができる。

[0052] （金属電極（陰極））

金属電極は、高反射率の金属（Al、Ag、Mo、W、Ni、Crなど）、アモルファス合金（NiP、NiB、CrP、CrBなど）、あるいは微結晶性合金（NiAlなど）を用いて形成することができる。金属電極は、蒸着法、スパッタ法などのドライプロセスによって形成することができる。

実施例

[0053] 以下に、実施例により本発明を詳細に説明する。

（実施例1）

<透明電極の作製>

ガラス基板（縦50mm×横50mm×厚さ0.7mm；コーニング製イーグル2000ガラス）上に、ITOをDCマグネトロンスパッタ法にて、

設定基板温度 200°C にて、膜厚 180nm となるよう成膜し、いわゆるフォトリソグラフィ法にて、線幅 2mm の電極パターンを形成した。

[0054] 以下フォトリソグラフィ法の手順を簡単に説明する。ITO膜を形成した基板上にフォトレジスト「TFR-1250」（商品名、東京応化工業製）をスピコートにて膜厚 $1.1\mu\text{m}$ となるよう塗布した。フォトレジスト形成後の基板を、マスクアライナーを用いて線幅 2mm のラインパターンの影が形成されるようなフォトマスクを通して高圧水銀ランプにより露光した。続いて、現像液NMD-3（商品名、東京応化工業製）による現像、純水によるリンス、窒素ブロー、 80°C に設定したクリーンオーブンにおける 20 分間加熱乾燥を施し、ITO膜上に線幅 2mm のフォトレジストパターンを形成した。次に、 45°C のシュウ酸水溶液に基板を浸漬して、ITO膜の不要部をエッチングによって取り除いた。エッチング後に基板を純水にてリンス、窒素ブローで乾燥させた、剥離液106（商品名、東京応化工業製）に浸漬してレジストを剥離し、純水でリンスし、窒素ブローにて乾燥させて、透明電極が形成された基板を得た。

[0055] <有機EL層および金属電極の作製>

UV/O₃洗浄装置UV-1（サムコ株式会社）を用いて、透明電極パターン表面を洗浄後、透明電極付きガラス基板を抵抗加熱蒸着装置内に装着し、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、および電子注入層を、真空を破らずに順次成膜した。

[0056] 成膜に際して、真空槽内圧を、 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下まで減圧した。正孔注入層は2-TNATAを蒸着速度 $1\text{\AA}/\text{s}$ にて、 20nm 成膜した。正孔注入層に続いて、正孔輸送層はNPBを同じく $1\text{\AA}/\text{s}$ にて、 40nm 積層した。発光層はホスト材料としてADN（ $\text{IPH}=5.8\text{eV}$ 、 $\text{AFH}=2.8\text{eV}$ ）、第1のゲスト材料として、 $\text{Alm}_{23}\text{q}_3$ （ $\text{IPG1}=5.8\text{eV}$ 、 $\text{AFG1}=2.9\text{eV}$ ）、および第2のゲスト材料としてDPAVB_i（ $\text{IPG2}=5.4\text{eV}$ 、 $\text{AFG2}=2.6\text{eV}$ ）を同時に蒸着する、共蒸着によって行なった。

- [0057] なお、各材料のイオン化ポテンシャル（HOMOレベル）（IPH, IPG1, IPG2）は大気中光電子分光測定装置AC-2（理研計器社製）を用いて測定した。また、同一膜の吸収スペクトルより得た光学バンドギャップ（EGH, EGG1, EGG2）を測定した。イオン化ポテンシャルおよび光学バンドギャップの測定値を用いて、電子親和力（LUMOレベル）（AFH, AFG1, AFG2）を算出した。各材料の蒸着速度は、ADNを2.0 Å/s、DPAVB_iを0.06 Å/s、およびAl_{m23q3}を0.002 Å/sに設定した。共蒸着した有機発光層は宿主材料の膜厚が35 nmとなるように成膜した。この際、Al_{m23q3}は他のものに比較して極端に蒸着レートが低いため、膜厚計の位置を蒸着源に対して近接させ、検出感度を高くすることにより、蒸着速度を調整した。このとき、有機発光層の構成比率は、DPAVB_iが2.9体積%（2.4質量%）、Al_{m23q3}は0.1体積%（0.1質量%）であった。電子輸送層はTPBIを蒸着速度1 Å/sにて、20 nm成膜した。
- [0058] 電子輸送層のTPBI成膜後に、真空を破らずに、基板を金属膜蒸着用のチャンバーへ移動させた。続いて、ITOのラインパターンと垂直に幅2 mmのストライプパターンの開口が空いているメタルマスクを通して、厚さ1 nmのLiFを0.1 Å/sの蒸着速度で成膜し、電子注入層を形成した。続いて、その上からAlを100 nm、3 Å/sの蒸着速度で成膜し、金属電極（陰極）を形成した。
- [0059] 陰極形成後の基板を、大気に触れることのないようにして、乾燥窒素雰囲気（酸素10 ppm以下、水分1 ppm以下）のグローブボックスに移動させた。グローブボックス内において、4辺付近にエポキシ系接着剤を塗布した封止用ガラス板（縦41 mm×横41 mm×厚さ1.1 mm、日本電気硝子製OA-10）を、有機EL層を覆うように試料に貼り付け、実施例1の青色有機発光素子を得た。
- [0060]（実施例2）
- 有機発光層形成時のAl_{m23q3}の蒸着速度を、0.006 Å/sとした点を

除いて、実施例 1 と同様にして青色有機発光素子を得た。このとき、有機発光層の構成比率は、DPAVB i が 2.9 体積% (2.4 質量%)、Alm₂₃q₃ は 0.3 体積% (0.3 質量%) であった。

[0061] (実施例 3)

有機発光層形成時の Alm₂₃q₃ の蒸着速度を、0.01 Å/s とした点を除いて、実施例 1 と同様にして青色有機発光素子を得た。このとき、有機発光層の構成比率は、DPAVB i が 2.9 体積% (2.4 質量%)、Alm₂₃q₃ は 0.5 体積% (0.5 質量%) であった。

[0062] (比較例 1)

有機発光層形成時に Alm₂₃q₃ を使用しなかった点を除いて、実施例 1 と同一の方法にて有機発光素子を形成した。

[0063] (比較例 2)

有機発光層形成時に Alm₂₃q₃ の代わりに DSA-ph (IPG1 = 5.4 eV、AFG1 = 2.7 eV) を用いた点を除いて、実施例 1 と同一の方法にて有機発光素子を形成した。

[0064] (比較例 3)

有機発光層形成時に Alm₂₃q₃ の蒸着速度を 0.06 Å/s とし、DPAVB i を用いなかった点を除いて、実施例 1 と同一の方法にて有機発光素子を形成した。

[0065] (評価)

各実施例、比較例で作製した有機発光素子の電圧、電流、輝度特性を評価した。電流密度 10 mA/cm² の時の特性を表 1 に示す。

[0066]

[表1]

サンプル	第1のゲスト材料 濃度 (%)	第2のゲスト材料 濃度 (%)	電圧	効率
実施例1	A l m ₂₃ q ₃ 、0.1%	DPAVBi、2.9%	6.8V	8.8cd/A
実施例2	A l m ₂₃ q ₃ 、0.3%	DPAVBi、2.9%	6.9V	8.9cd/A
実施例3	A l m ₂₃ q ₃ 、0.5%	DPAVBi、2.9%	7.2V	9.1cd/A
比較例1	—	DPAVBi、3%	6.8V	7.2cd/A
比較例2	DSA-Ph、0.1%	DPAVBi、2.9%	6.8V	7.3cd/A
比較例3	A l m ₂₃ q ₃ 、3%	—	7.8V	6.2cd/A

[0067] 本実施例において、A l m₂₃ q₃が式(1)の関係を満たす第1のゲスト材料として機能しており、DPAVBiは式(3)の関係を満たす第2のゲスト材料として機能している。上記の第1および第2のゲスト材料をともに含む実施例1、2、3の有機発光素子の発光効率は、比較例1の素子に比較して改善されている。

[0068] また、比較例2の結果から、式(1)の関係式を満たさないゲスト材料(本例ではDSA-Ph)では、0.1%ドーピングしても、殆ど性能に影響を与えていないことがわかる。また、比較例3の結果より、式(1)の関係を満たす第1のゲスト材料A l m₂₃ q₃のみを一般的に用いられている濃度でドーピングすると、駆動電圧が上昇してしまうこともわかる。駆動電圧については、実施例3で既に若干高電圧化しており、0.5%未満で第1のゲスト材料を添加することによって、電圧上昇を回避しつつ発光効率の改善が見られることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも一方が可視光透過性を有する一対の電極と、該一対の電極間に配置された少なくとも有機発光層を含む有機EL層からなり、前記一対の電極間に電圧を印加することにより発光する有機発光素子であって、

前記有機発光層が電子輸送性のホスト材料および、少なくとも第1のゲスト材料および第2のゲスト材料を含み、前記第1および第2のゲスト材料はいずれも青色ないし青緑色領域に発光ピークを有しており、

前記第1のゲスト材料は、前記ホスト材料のイオン化ポテンシャル（ I_{PH} ）および電子親和力（ A_{FH} ）に対し、式（1）

$$I_{PH} \leq I_{PG1}、かつ A_{FH} < A_{FG1} \quad (1)$$

の関係を満たすイオン化ポテンシャル（ I_{PG1} ）および電子親和力（ A_{FG1} ）を有することを特徴とする有機発光素子。

[請求項2] 前記第1のゲスト材料の光学バンドギャップ（ E_{GG1} ）と、前記ホスト材料の光学バンドギャップ（ E_{GH} ）が、下記式（2）

$$E_{GH} > E_{GG1} \quad (2)$$

の関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載の有機発光素子。

[請求項3] 前記第2のゲスト材料が、下記式（3）

$$I_{PH} \geq I_{PG2}、A_{FH} \geq A_{FG2}、かつ E_{GH} > E_{GG2} \quad (3)$$

の関係を満たすイオン化ポテンシャル（ I_{PG2} ）、電子親和力（ A_{FG2} ）およびバンドギャップ（ E_{GG2} ）を有することを特徴とする請求項1または2に記載の有機発光素子。

[請求項4] 前記第1のゲスト材料の添加濃度が、0.5質量%未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機発光素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/06, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-329454 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 20 December 2007 (20.12.2007), claims; examples & US 2007/0285010 A1 & KR 10-2007-0117200 A & CN 101087013 A	1-4
A	J. Yu et al., "A Novel Blue Light Emitting Diode Using Tris(2,3-Methyl-8-Hydroxyquinoline) Aluminum(III) as Emitter", Japanese Journal of Applied Physics, 1999, Vol.38, No.12A, p.6762-6763	1-4
E, A	WO 2009/119591 A1 (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims; examples (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2009 (02.12.09)Date of mailing of the international search report
15 December, 2009 (15.12.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

The inventions of claims 1-4 define a host material and a guest material used for an organic EL element by using the relationship between their ionization potentials (IPH) or electron affinities (AFH).

In the field of chemical materials, it is difficult in general to predict a structure of a material according to the function or characteristic of the material. Even considering the common technical knowledge at the stage of the filing, those skilled in the art cannot specify a combination of the host material and the guest material which satisfy the relationship of the aforementioned parameters. Accordingly, the inventions of claims 1-4 do not satisfy the requirement of clarity within the meaning of PCT Article 6.

Consequently, the search was made on the combination of the host material and the guest material specifically disclosed in the embodiment.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CPlus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-329454 A (三星エスディアイ株式会社) 2007. 12. 20, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2007/0285010 A1 & KR 10-2007-0117200 A & CN 101087013 A	1-4
A	J. Yu et al., "A Novel Blue Light Emitting Diode Using Tris(2,3-Methyl-8-Hydroxyquinoline) Aluminum(III) as Emitter", Japanese Journal of Applied Physics, 1999, Vol. 38, No. 12A, p. 6762-6763	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 02. 12. 2009	国際調査報告の発送日 15. 12. 2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 木村 伸也 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
E, A	WO 2009/119591 A1 (富士電機ホールディングス株式会社) 2009.10.01, 請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1 - 4

請求項1～4に係る発明は、有機EL素子に使用するホスト材料及びゲスト材料を、それらのイオン化ポテンシャル（IPH）又は電子親和力（AFH）の関係によって特定している。そして、化学物質の分野では、物の有する機能・特性等からその物の構造を予測することが一般的に困難であり、出願時の技術常識を勘案しても上記パラメータの関係を満たすホスト材料とゲスト材料の組み合わせを当業者が特定できないから、請求項1～4に係る発明は、PCT第6条における明確性の要件を欠いている。

よって、調査は、実施例に具体的に記載されているホスト材料とゲスト材料の組み合わせについて行った。