

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5465088号  
(P5465088)

(45) 発行日 平成26年4月9日 (2014.4.9)

(24) 登録日 平成26年1月31日 (2014.1.31)

(51) Int.Cl.

F I

H O 5 B 33/12 (2006.01)

H O 5 B 33/12

C

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

B

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-123733 (P2010-123733)  
 (22) 出願日 平成22年5月31日 (2010.5.31)  
 (65) 公開番号 特開2011-249698 (P2011-249698A)  
 (43) 公開日 平成23年12月8日 (2011.12.8)  
 審査請求日 平成25年5月17日 (2013.5.17)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100096828  
 弁理士 渡辺 敬介  
 (74) 代理人 100110870  
 弁理士 山口 芳広  
 (72) 発明者 白鳥 力  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内  
 審査官 本田 博幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極と、前記一対の電極の間に挟持された、発光領域を含む有機化合物層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光領域が、少なくとも蛍光性発光層と燐光性発光層と、前記蛍光性発光層と燐光性発光層との間に配置された、自身では発光せずに励起子の生成のみが行なわれる励起子生成層とで構成され、

前記蛍光性発光層と前記励起子生成層との間に励起子防止層が挿入されており、前記励起子防止層と前記励起子生成層との間にキャリアのエネルギー障壁界面が存在し、前記エネルギー障壁界面の前記励起子生成層側にキャリアが蓄積されて励起子が生成され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。

【請求項 2】

前記蛍光性発光層の三重項励起エネルギーは、前記励起子生成層の三重項励起エネルギーよりも大きい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】

前記励起子防止層の三重項励起エネルギーは、前記励起子生成層の三重項励起エネルギーよりも大きいことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、一対の電極間に少なくとも発光層を含む有機化合物層を有する有機 E L (エレクトロルミネッセンス) 素子に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

近年、有機 E L 素子を用いた発光装置、或いは表示装置が盛んに研究開発されている。一般的に、有機 E L 素子は 2 つの電極と、これら電極間にある発光層を含む有機化合物層とによって構成されている。この発光層の発光材料としては、蛍光材料と燐光材料がある。

## 【 0 0 0 3 】

燐光材料は、蛍光材料に比べて原理的に高発光効率が期待できる。何故ならば、キャリア再結合により生成される励起子は一重項励起子と三重項励起子からなり、その確率は 1 : 3 である。一重項励起子を利用した有機 E L 素子は、一重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25% であり、これが原理的上限であった。しかしながら、三重項励起子から基底状態に遷移する際の燐光を発光として利用すれば、原理的に少なくとも 3 倍の収率が期待できる。さらに、エネルギー的に高い一重項から三重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には 4 倍の 100% の発光収率が期待できる。このため、青色、緑色、赤色を発する燐光材料の開発が進められている。

## 【 0 0 0 4 】

しかし現状では、青色の燐光材料において、実用に足る寿命が得られていない。このため、フルカラーディスプレイや白色照明用途において、燐光材料による良好な電力効率を呈する有機 E L 素子の実用化を阻んでいる。

## 【 0 0 0 5 】

この状況を克服し得る手段として、青色蛍光材料と、緑色から赤色帯域の燐光材料とを組み合わせることにより、原理的に 100% に近い発光量子収率が期待できる有機 E L 素子が提案されている ( 非特許文献 1、特許文献 1 )。

## 【 0 0 0 6 】

以下に、非特許文献 1 に提案されている有機 E L 素子の概要を述べる。この有機 E L 素子では、発光層となるホスト材料層中に、蛍光材料ドープ領域と燐光材料ドープ領域とが分離して形成されており、該発光層中の蛍光材料ドープ領域でキャリアを再結合させて励起子を偏在させて生成する。この時、25% は一重項励起子になり、75% は三重項励起子になる。一重項励起子はフェルスター機構でエネルギー移動して、蛍光材料の一重項を励起し、蛍光材料は直ちに失活して蛍光発光する。一方、三重項励起子はフェルスター機構ではスピン禁制のためエネルギー移動できず、ホスト中を拡散して燐光材料ドープ領域に達する。ここで、燐光材料分子と接触してデクスター機構で燐光材料の三重項を励起し、この後燐光材料は失活して燐光発光する。これにより、発生させた励起子を高い比率で発光に寄与させることが可能となる。

## 【 0 0 0 7 】

尚、蛍光材料ドープ領域と燐光材料ドープ領域とは、フェルスター機構の及ぶ範囲 ( フェルスター半径 ) 以上に隔離させておく。このように隔離しておけば、蛍光材料の一重項が励起された後に燐光材料の一重項にエネルギー移動してしまったり、蛍光材料ドープ領域に形成された励起子から直接燐光材料の一重項を励起してしまったりして、蛍光発光が行なわれなくなることを防止できる。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特表 2008 - 516440 号公報

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 9 】

【非特許文献1】Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting device (Yiru Sunら、Nature Vol 440, p908 (2006))

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、非特許文献1のような有機EL素子においても、発光せずに熱失活してしまう経路を完全には排除できていない。その理由は、蛍光材料ドープ領域で励起子を生成しているため、三重項励起子が、燐光材料ドープ領域まで拡散して行く前に、蛍光材料と接触してデクスター機構により蛍光材料の三重項を励起してしまう確率が一定の割合で存在するからである。蛍光材料の三重項を励起してしまうと、従来の蛍光材料を用いた発光層と同様に、そのエネルギーは熱失活して無駄になってしまう。

10

【0011】

蛍光材料のドープ量を少なくすることで、上述のような蛍光三重項励起の割合を低減させることができるが、蛍光材料のドープ量の低減は、一重項励起エネルギーが蛍光材料に移動せずに失活する比率を増大させてしまう。そのため、白色を発光させる場合には、蛍光材料が担当している発光帯域の色成分が減少し、白色の色度が劣化してしまう。また、ドープする蛍光材料を三重項エネルギーの高い材料にして、三重項励起子をトラップし難いようにすることも可能である。しかしながら、この場合、蛍光一重項エネルギーも高くなって励起され難くなるので、やはり一重項励起エネルギーが蛍光材料に移動せずに失活する比率を増大させてしまう。

20

【0012】

本発明の課題は、上記問題点に鑑み、蛍光材料と燐光材料とを用いて、発光量子収率の高い有機EL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】

【0013】

本発明は、一対の電極と、前記一対の電極の間に挟持された、発光領域を含む有機化合物層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光領域が、少なくとも蛍光性発光層と燐光性発光層と、前記蛍光性発光層と燐光性発光層との間に配置された、自身では発光せずに励起子の生成のみが行なわれる励起子生成層とで構成され、

30

前記蛍光性発光層と前記励起子生成層との間に励起子防止層が挿入されており、前記励起子防止層と前記励起子生成層との間にキャリアのエネルギー障壁界面が存在し、前記エネルギー障壁界面の前記励起子生成層側にキャリアが蓄積されて励起子が生成されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、良好な電力効率を呈し、且つ寿命の長い有機EL素子を提供することが可能となり、従来よりも消費電力の更なる低減ができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の有機EL素子の一実施形態の断面模式図である。

【図2】本発明の有機EL素子の他の実施形態の断面模式図である。

【図3】本発明の有機EL素子の他の実施形態の断面模式図である。

【図4】本発明の比較例の有機EL素子の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0017】

50

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子（ＥＬ素子）は、一対の電極と、該電極間に挟持された有機化合物層とを有し、該有機化合物層は発光領域を含んでいる。そして、該発光領域は、少なくとも蛍光性発光層と燐光性発光層と、該蛍光性発光層と燐光性発光層との間に配置された、自身では発光せずに励起子の生成のみが行なわれる励起子生成層とを有している。本発明においては、蛍光性発光層と励起子生成層との間に、キャリアのエネルギー障壁界面が存在し、該界面の励起子生成層側にキャリアが蓄積されて励起子が生成される。よって、本発明の有機ＥＬ素子を用いて、従来よりも長寿命、低消費電力の発光装置、或いは高品質表示の表示装置を提供することができる。また、白色素子とする場合に、白色の色度を向上させることができる。また、本発明によれば、純粋な燐光材料で構成された素子と比較して、三重項 - 三重項消滅が抑制され、駆動電流密度の増加に伴う量子効率の低下が抑制される効果がある。

10

#### 【００１８】

本発明のＥＬ素子の層構成として、例えば図１に示すような構成例が挙げられる。本例では、有機化合物層１１を陽極１２と陰極１３とで挟んだ構造を有する。陽極１２と陰極１３は、光取り出し側が少なくとも透明電極であり、他方は透明電極或いは反射電極で構成される。尚、本発明における反射電極とは、電極自身が反射性を有する材料からなるものに限らず、ＩＴＯ、ＩＺＯなどの透明導電性材料からなる導電膜の下部に反射性金属等からなる反射性の薄膜を積層したものも含んでそう呼称する。有機化合物層１１は、ホール輸送層２１、蛍光性発光層２２、励起子生成層２３、燐光性発光層２４、電子輸送層２５を順次積層した構成を成す。必要に応じて陽極１２とホール輸送層２１の間にホール注

20

#### 【００１９】

この素子の陽極１２と陰極１３の間で電流を流すと、陽極１２からホールが、陰極１３から電子が注入され、励起子生成層２３でホールと電子が再結合して励起子が生成される。ここで、蛍光性発光層２２と励起子生成層２３との界面３１が、後述するように電子のエネルギー障壁になるように蛍光性発光層２２と励起子生成層２３の材料を選択しておく。これにより、励起子生成層２３中を移動してきた電子がこの部位に蓄積され、励起子生成層２３内の蛍光性発光層２２側に偏った部位で再結合が多く起こる励起子生成領域が形成されることになる。

#### 【００２０】

30

生成された励起子の内、一重項励起子は、隣接した蛍光性発光層２２にドープされている蛍光材料にフェルスター機構でエネルギー移動して、蛍光一重項を励起して蛍光発光を生じさせる。一方、三重項励起子はスピン禁制のため蛍光材料へはエネルギー移動できず、デクスター機構によるエネルギー伝達で拡散して行き、燐光性発光層２４に進入して燐光三重項を励起して燐光発光を生じさせる。このようにして、生成された励起子を無駄なく発光に寄与させることができる。

#### 【００２１】

ここで、蛍光性発光層２２の三重項励起エネルギーを、励起子生成層２３の三重項励起エネルギーよりも大きくしておくことにより、三重項励起子が蛍光性発光層２２に進入するのを効果的に防止できる。

40

#### 【００２２】

更に、蛍光性発光層２２での励起子生成をより効果的に防止するために、本発明においては、蛍光性発光層２２と励起子生成層２３との間に励起子防止層（不図示）を挿入する。図１の構成に励起子防止層を組み込むと、励起子防止層と励起子生成層２３との界面は電子のエネルギー障壁となって電子が蓄積され、界面近傍に励起子生成領域が形成される。図１の素子においては、電子の蓄積される励起子生成層２３側に励起子が生成されるが、一部の電子が障壁界面を抜けて逆側の界面近傍にも励起子が生成されることも起こり得る。この場合、励起子防止層が挿入されていないと、蛍光性発光層２２に励起子が生成されることになり、蛍光材料の三重項の励起、熱失活に繋がってしまう。しかしながら、励起子防止層を挿入し、三重項励起エネルギーを励起子生成層２３よりも高くしておけば、

50

励起子防止層内に生成された三重項励起子は励起子生成層 2 3 側に拡散するので、蛍光材料の三重項の励起を防止できる。

【 0 0 2 3 】

更に、蛍光性発光層 2 2 の三重項励起エネルギーを励起子防止層よりも大きくしておけば、励起子防止層内に生成された三重項励起子が蛍光性発光層 2 2 に進入できず、蛍光三重項の励起をより確実に防止できる。

【 0 0 2 4 】

尚、図 1 の例では、蛍光性発光層 2 2 と励起子生成層 2 3 との界面 3 1 が電子のエネルギー障壁になるように材料を選択したが、本発明ではこれに限定されない。例えば、図 2 に示すように、積層順を本例と逆に、燐光性発光層 2 4 / 励起子生成層 2 3 / 蛍光性発光層 2 2 として、蛍光性発光層 2 2 と励起子生成層 2 3 との界面 3 2 が、ホールのエネルギー障壁となるように構成しても、本発明は同様に機能する。

【 0 0 2 5 】

更に、図 3 に示すように、蛍光性発光層 2 2 / 励起子生成層 2 3 / 燐光性発光層 2 4 / 励起子生成層 2 6 / 蛍光性発光層 2 7 と積層することも可能である。係る構成では、蛍光性発光層 2 2 / 励起子生成層 2 3 の界面 3 1 を電子のエネルギー障壁になるようにして、励起子生成層 2 6 / 蛍光性発光層 2 7 の界面 3 2 をホールのエネルギー障壁になるようにする。

【 0 0 2 6 】

本発明では、燐光材料の一重項励起を防止するために、励起子生成領域を励起子生成層 2 3 , 2 6 の、蛍光性発光層 2 2 , 2 7 との間のキャリア障壁界面 3 1 , 3 2 近傍に集中させて形成する。そしてさらには、励起子生成領域を燐光性発光層 2 4 からフェルスター半径以上隔離させるようにするのが望ましい。励起子の集中が不十分で燐光性発光層 2 4 に近接した部位でも励起子が生成された場合、一重項励起子の一部が燐光材料にエネルギー移動して消費されることになり、蛍光材料の発光色成分が減少する点で好ましくない。しかしその場合でも、励起された燐光一重項は項間交差により燐光三重項に遷移して燐光発光に寄与することになるので、生成された励起子が無駄なく発光に寄与させることは可能である。

【 0 0 2 7 】

上記構成の各層に用いられる有機化合物は、低分子材料、高分子材料もしくはその両方により構成される。さらに、必要に応じて無機化合物を用いても良い。

【 0 0 2 8 】

以下に本発明の有機 EL 素子の有機化合物層 1 1 の構成に用いることが可能な化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

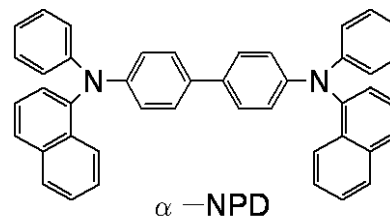
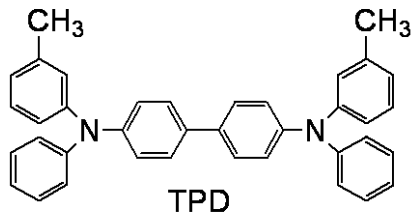
【 0 0 2 9 】

ホール輸送層 2 1 を構成するホール輸送性材料としては、陽極 1 2 からのホールの注入を容易にし、また注入されたホールを発光領域に輸送するに優れたモビリティを有することが好ましい。ホール注入輸送性能を有する低分子及び高分子系材料としては、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体が挙げられる。さらに、オキサゾール誘導体、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、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、及びポリ(ビニルカルバゾール)、ポリ(シリレン)、ポリ(チオフェン)、その他導電性高分子が挙げられる。尚、本発明ではこれらに限定されるものではない。以下に、具体例の一部を示す。

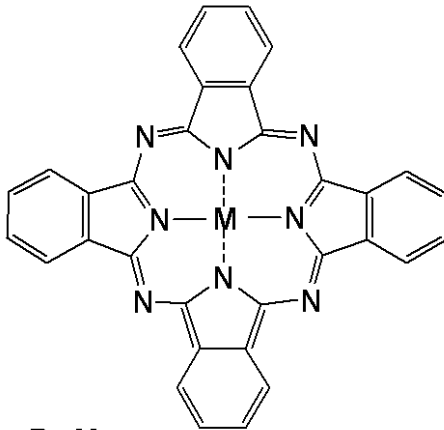
【 0 0 3 0 】

## 【化 1】

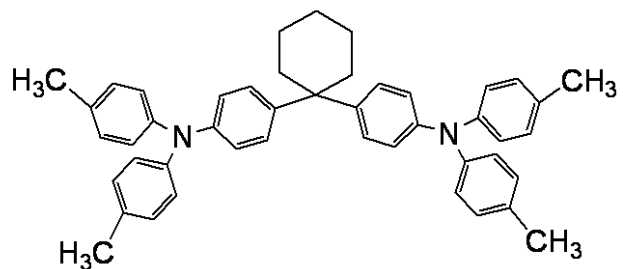
ホール輸送性材料



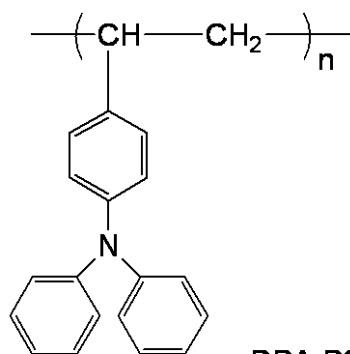
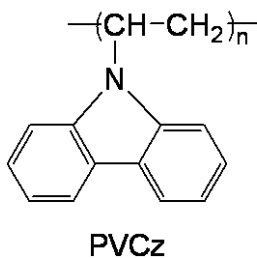
10



M : Cu, Mg, AlCl, TiO, SiCl<sub>2</sub>, Zn, Sn,  
MnCl, GaCl, etc



20



30

## 【 0 0 3 1 】

発光領域を構成する層のうち、蛍光性発光層 22, 27 及び燐光性発光層 24 は、ホスト材料中にドーパントとして蛍光性及び燐光性の発光材料をそれぞれ微量ドーブした構成を取るのが望ましい。この場合、蛍光性発光層 22, 27、燐光性発光層 24 の HOMO 準位エネルギー、LUMO 準位エネルギーは、ホスト材料の HOMO 準位エネルギー、LUMO 準位エネルギーとする。また、蛍光性発光層 22, 27 と燐光性発光層 24 とに挟まれる励起子生成層 23, 26 としては、燐光性発光層 24 のホストに用いる材料と同様の材料を用いることができる。蛍光性発光層 22, 27 のホスト材料は、励起子生成層 23, 26 との間にキャリアのエネルギー障壁を形成するために、LUMO (最低空軌道) もしくは HOMO (最高被占軌道) のレベルが、励起子生成層とは大きく異なる材料を選択することが要求される。具体的には、蛍光性発光層が励起子生成層よりも陽極側にある場合には、電子のエネルギー障壁を形成するために、蛍光性発光層の LUMO 準位エネルギーが励起子生成層の LUMO 準位エネルギーよりも小さい材料を用いる。また、蛍光性発光層が励起子生成層よりも陰極側にある場合には、ホールのエネルギー障壁を形成する

40

50

ために、励起子生成層のHOMO準位エネルギーが蛍光性発光層のHOMO準位エネルギーよりも小さい材料を用いる。好ましくは、HOMO準位エネルギー（LUMO準位エネルギー）の差の絶対値が0.2 eV以上であり、さらに好ましくは0.3 eV以上である。尚、LUMO準位エネルギー、HOMOエネルギー準位は、絶対値で表される。また、励起子生成層23, 26中に生成された三重項励起子が蛍光性発光層22, 27内に拡散するのを防止するために、蛍光性発光層22, 27には励起子生成層23, 26よりも三重項励起エネルギーの大きな材料を選択するのが望ましい。但し、励起子防止層を挿入する場合は、励起子防止層の材料としてこの要求を満たす材料を選択しておけば、蛍光性発光層22, 27のホスト材料は比較的自由に選択できる。

【0032】

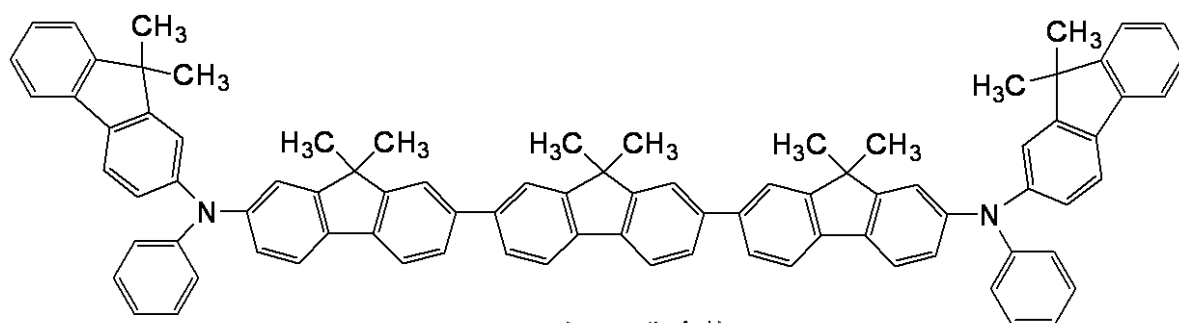
10

尚、本発明において有機化合物層11が上述のようなホスト-ゲスト系で構成される場合、その層のHOMO・LUMOレベルや励起エネルギーは、ホスト材料の値である。以下に発光領域を構成する各層に用いられる材料の具体例の一部を示す。

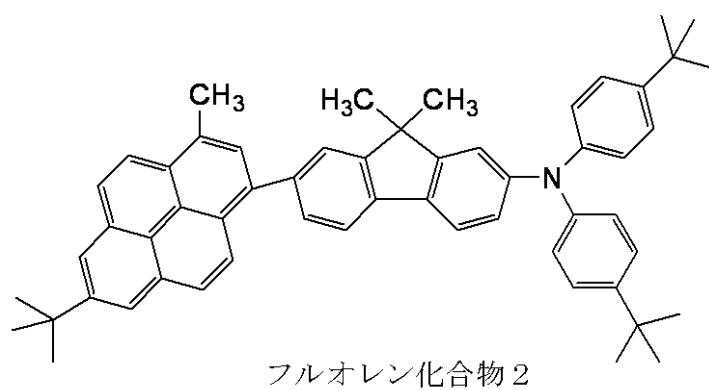
【0033】

## 【化 2】

蛍光材料

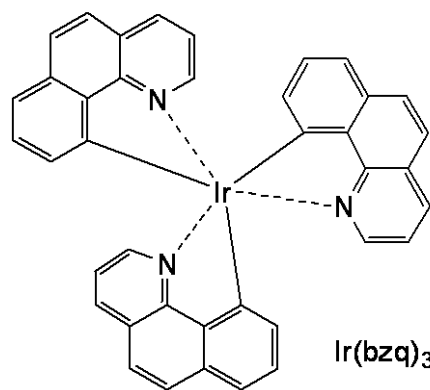
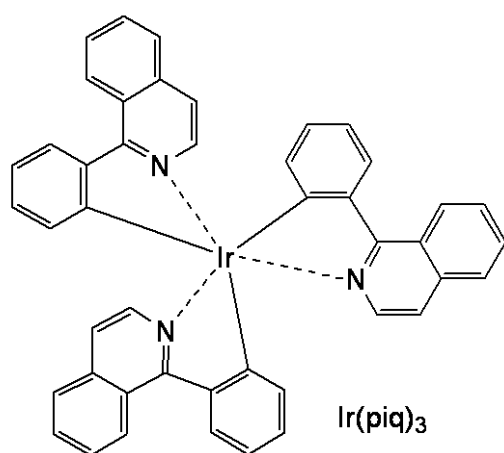


10

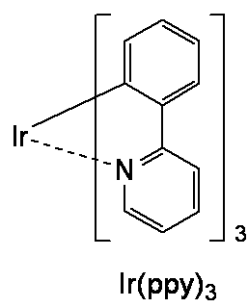


20

燐光材料



30

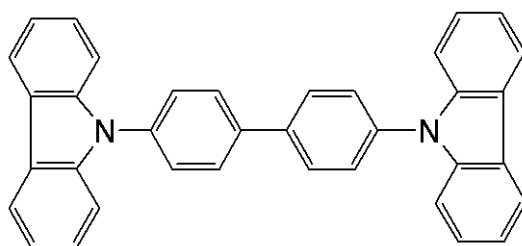


40



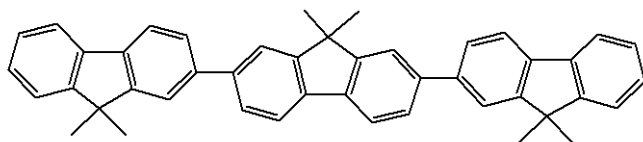
## 【化 3】

燐光性発光層のホスト及び励起子生成層

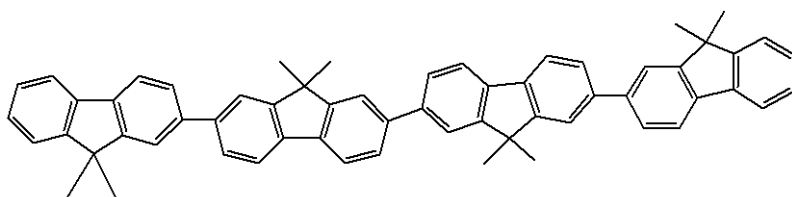


CBP

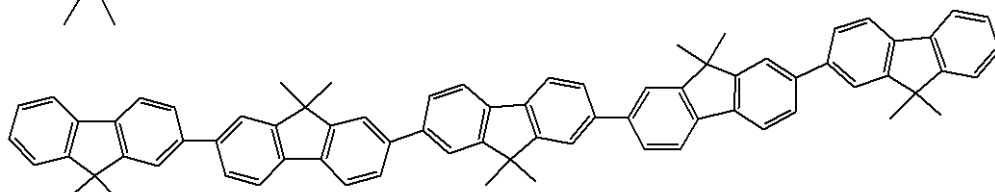
10



化合物 1



化合物 2



化合物 3

20

## 【 0 0 3 5 】

蛍光性発光層 2 2 のホスト及びこれに隣接する励起子防止層の材料としては、例えば、前記したホール輸送性材料と同様の材料が挙げられる。また、蛍光性発光層 2 7 のホスト及びこれに隣接する励起子防止層の材料としては、後述する電子輸送性材料と同様の材料を用いることができる。

## 【 0 0 3 6 】

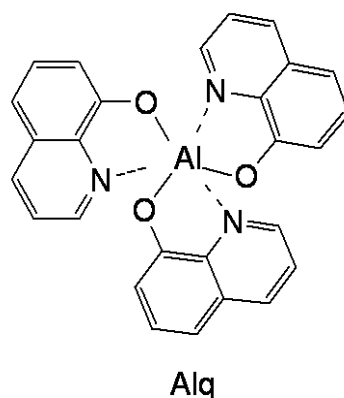
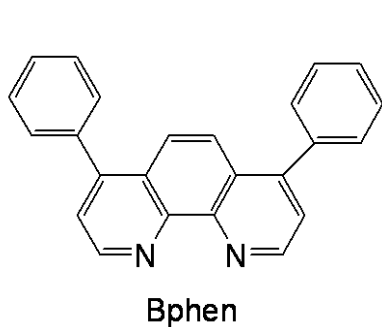
30

電子輸送層 2 5 を構成する電子輸送性材料としては、注入された電子を発光領域に輸送する機能を有するものから任意に選ぶことができ、ホール輸送性材料のキャリア移動度とのバランス等を考慮し選択される。電子注入輸送性能を有する材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体が挙げられる。また、キノキサリン誘導体、フルオレノン誘導体、アントロン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機金属錯体等が挙げられる。尚、本発明においては、これらに限定されるものではない。以下に、具体例の一部を示す。

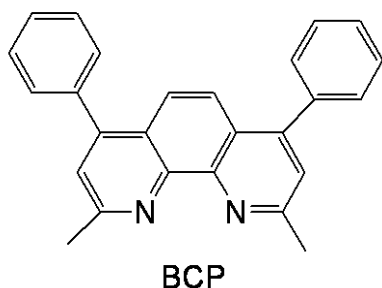
## 【 0 0 3 7 】

## 【化 4】

電子輸送性材料



10



20

## 【 0 0 3 8 】

本発明において、ホール輸送層 2 1 と陽極 1 2 との間にホール注入層を配置する場合に、該ホール注入層を構成するホール注入材料としては、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等の遷移金属酸化物や、銅フタロシアニン（CuPc）等が挙げられる。また、本発明において、電子輸送層 2 5 と陰極 1 3 との間に電子注入層を配置する場合に、該電子注入層を構成する電子注入材料としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属、もしくはその化合物等が挙げられる。これら電子注入材料は、前述した電子輸送性材料に、0.1 質量%以上数十質量%以下含有させることにより、電子注入性を付与することが出来る。電子注入層は、必要不可欠な層ではないが、この後に、陰極 1 3 を形成する際の成膜時に受けるダメージを考慮すると、良好な電子注入性を確保するために 10 nm 以上 100 nm 以下程度の厚さ

30

## 【 0 0 3 9 】

有機化合物層 1 1 は、一般に真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマにより形成する。また、適当な溶媒に溶解させて、公知の塗布法（例えば、スピンコーティング、ディッピング、キャスト法、LB（ラングミュア・プロジェット）法、インクジェット法等）により形成することもできる。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。上記結着樹脂としては、広範囲な結着樹脂より選択でき、例えば、ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂が挙げられる。また、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂が挙げられる。また、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとして 1 種または 2 種以上混合してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

40

## 【 0 0 4 0 】

陰極 1 3 を透明電極とする場合には、ITO や IZO 等の酸化物導電膜を使用することができ、電子輸送層 2 5 や電子注入層との組み合わせにより、電子注入性が良好な組み合わせを適宜選択することが望ましい。また、透明電極は、スパッタリングにより形成する

50

ことができる。

【0041】

本発明において、必要に応じて、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層が設けられる。保護層としては、窒化シリコン、窒化酸化シリコン等の金属窒化物膜や、酸化タantal等の金属酸化物膜、ダイヤモンド薄膜、また、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属などをカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。また、防湿性を高める為に、保護層内に吸湿材を含有させても良い。

【0042】

尚、これまでは、基板側が陽極12となる構成で説明してきたが、基板側が陰極13となる積層構成においても本発明を実施することは可能であり、特に限定されるものではない。さらに、透明基板上に透明電極を形成し、その上に有機化合物層11、反射電極を積層したボトムエミッション構成においても本発明を実施可能である。更にまた、陽極12と陰極13を共に透明電極とすることも可能である。

【実施例】

【0043】

以下、具体的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下に記載するHOMO, LUMOとはHOMO, LUMOのエネルギー準位を意味し、絶対値で示す。

【0044】

<参考実施例1>

図3に示す有機EL素子において、陰極13と電子輸送層25との間に電子注入層（不図示）を配置した構成の有機EL素子を以下に示す方法で作製した。

【0045】

先ず、支持体としてのガラス基板上に、反射性金属としてのAg合金（AgPdCu）を約100nmの厚さでスパッタリング法にて形成してパターンニングした。さらにその上に、透明導電膜としてのITOをスパッタリング法にて厚さ20nmで形成してパターンニングして、反射電極としての陽極12を形成した。さらに、アクリル樹脂により素子分離膜を形成し、陽極付き基板を作成した。これをイソプロピルアルコール（IPA）で超音波洗浄し、次いで、煮沸洗浄後乾燥した。その後、UV/オゾン洗浄してから、以下の有機化合物層11及び陰極13を $1 \times 10^{-4}$  Paの真空チャンバー内で抵抗加熱により真空蒸着し、連続成膜した。

【0046】

ホール輸送層21として、TPDを35nmの膜厚に成膜した後、同じTPDをホストとして、蛍光材料である前記フルオレン化合物1を6質量%ドープした蛍光性発光層22を5nmの膜厚に成膜した。次に、励起子生成層23としてCBPを15nmの膜厚に成膜した後、同じCBPをホストとして、燐光材料であるIr(ppp)<sub>3</sub>を5質量%ドープした燐光性発光層24を20nmの膜厚に成膜した。引き続き、励起子生成層26としてCBPを15nmの膜厚に成膜した。ここで、ホール輸送層21と蛍光性発光層22のホスト材料を同じにしたのは、この2つの層の界面でのホールのエネルギー障壁を低減するためである。

【0047】

次に、Bphenをホストとして、蛍光材料であるフルオレン化合物1を6質量%ドープした蛍光性発光層27を5nmの膜厚に成膜した後、同じBphenを用いて電子輸送層25を15nmの膜厚に形成した。更に、電子注入層（図示せず）として、BphenとCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を共蒸着（質量比90:10）し、20nmの膜厚に形成した。ここで、電子輸送層25と蛍光性発光層27のホスト材料を同じにしたのは、この2つの層の界面でのホールのエネルギー障壁を低減するためである。

【0048】

この電子注入層まで成膜した基板を、真空を破ること無しにスパッタ装置に移動させ、透明電極である陰極 13 として ITO を 60 nm 成膜し、さらに保護膜として、窒化酸化シリコンを 700 nm の厚さに成膜した。

【0049】

本例の素子では、蛍光性発光層 22 の TPD の LUMO は 2.30 eV、励起子生成層 23 の CBP の LUMO は 2.54 eV で、この界面 31 に電子のエネルギー障壁が存在する。このため、電子が界面 31 の励起子生成層 23 側に蓄積されてキャリア再結合が起こり、励起子が生成される。ここで、大部分の励起子が励起子生成層 23 側の界面近傍に生成され、蛍光性発光層 22 内には僅かな励起子しか生成されない。

【0050】

また、励起子生成層 26 の CBP の HOMO は 6.05 eV、蛍光性発光層 27 の Bphen の HOMO は 6.48 eV で、この界面 32 にホールのエネルギー障壁が存在する。このため、ホールが界面 32 の励起子生成層 26 側に蓄積されてキャリア再結合が起こり、励起子が生成される。ここで、励起子は励起子生成層 26 側の界面近傍に生成され、蛍光性発光層 27 内では実質的に励起子が生成されない。更に、Bphen の三重項励起エネルギーは 2.59 eV で、CBP の 2.56 eV よりも大きいので、励起子生成層 26 側界面近傍に生成された三重項励起子は、蛍光性発光層 27 に拡散進入できない。

【0051】

従って参考実施例 1 の素子では、生成された三重項励起子が蛍光材料の三重項励起に消費されることがほとんどなく、励起子生成層 23, 26 中を拡散して有効に燐光材料の三重項励起に消費されて、発光に寄与することができる。

【0052】

励起子生成層 23, 26 に生成された一重項励起子は、フェルスター半径が大きいため、隣接配置された蛍光材料にエネルギー移動して一重項を励起し、蛍光発光に寄与する。燐光材料は界面近傍の励起子生成領域から隔離されているためフェルスター移動による一重項励起は起こらない。

【0053】

< 比較例 1 >

比較例として、図 4 に示す、蛍光材料を励起子生成領域にドーブした構成の有機 EL 素子を、以下に述べる手順で作製した。

【0054】

先ず、参考実施例 1 と同様に処理した陽極付き基板上に、ホール輸送層 21 として、TPD を 40 nm の膜厚に成膜した。次に、CBP をホストとして、蛍光材料であるフルオレン化合物 1 を 4 質量%ドーブした蛍光性発光層 41 を 5 nm の膜厚に成膜した。この後、励起子生成領域から燐光性発光層 24 を隔離するためのスペーサ層 42 として CBP を 10 nm の膜厚に成膜した。次に、同じ CBP をホストとして、燐光材料である Ir(ppy)3 を 5 質量%ドーブした燐光性発光層 24 を 20 nm の膜厚に成膜した。引き続き、スペーサ層 43 として CBP を 10 nm の膜厚に成膜した。更に、同じ CBP をホストとして、蛍光材料であるフルオレン化合物 1 を 4 質量%ドーブした蛍光性発光層 44 を 5 nm の膜厚に成膜した。

【0055】

次に、Bphen を用いて電子輸送層 25 を 20 nm の膜厚で形成した。更に、電子注入層 45 として、Bphen と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を共蒸着 (質量比 90 : 10) し、20 nm の膜厚に形成した。この電子注入層 45 まで成膜した基板を、真空を破ること無しにスパッタ装置に移動させ、透明電極である陰極 13 として ITO を 60 nm の厚さに成膜し、さらに保護膜として、窒化酸化シリコンを 700 nm の厚さに成膜した。

【0056】

本例の素子では、ホール輸送層 21 の TPD の LUMO が 2.30 eV、蛍光性発光層 41 の CBP の LUMO が 2.54 eV で、この界面 51 に電子のエネルギー障壁が存在する。このため、電子が界面 51 の蛍光性発光層 41 側に蓄積されてキャリア再結合が起

10

20

30

40

50

こり、励起子が生成される。即ち、蛍光性発光層 4 1 内に励起子が生成される。

【 0 0 5 7 】

また、蛍光性発光層 4 4 の C B P の H O M O は 6 . 0 5 e V で、電子輸送層 2 5 の B p h e n の H O M O は 6 . 4 8 e V で、この界面 5 2 にホールのエネルギー障壁が存在する。このため、ホールが界面 5 2 の蛍光性発光層 4 4 側に蓄積されてキャリア再結合が起こり、励起子が生成される。即ち、蛍光性発光層 4 4 内に励起子が生成される。

【 0 0 5 8 】

従って本例の素子では、蛍光性発光層 4 1 , 4 4 内に生成された三重項励起子の多くが蛍光材料の三重項励起に消費され、発光に寄与することなく熱失活してしまう。

【 0 0 5 9 】

参考実施例 1 と比較例 1 のそれぞれの素子構成において、蛍光性発光層に添加するゲストの添加量に対する素子の外部量子効率の変化を測定することにより、以下に示すように本発明の効果を確認した。

【 0 0 6 0 】

参考実施例 1 の素子では、添加量の増大と共に蛍光発光による青色成分の輝度が上昇し、5 乃至 1 0 質量 % 程度まで添加した時に外部量子効率が最大となり、それ以上添加して行くと濃度消光の影響で効率は低下した。燐光発光による緑色成分の輝度は、蛍光性発光層に添加するゲストの添加量には依存せず一定であった。

【 0 0 6 1 】

一方、比較例 1 の素子では、蛍光性発光層での濃度消光の影響が出てくる前に燐光発光による緑色の発光成分の輝度が減少し、蛍光性発光層のゲストを 3 乃至 4 質量 % 程度以上添加すると外部量子効率が低下してしまった。これは、蛍光性発光層内に生成された三重項励起子が、ドープされた蛍光材料の三重項励起に消費される割合が増大して、燐光材料の励起に寄与する三重項励起子の割合が減少してしまうためである。

【 0 0 6 2 】

各々の素子構成で最大の外部量子効率を得られる添加濃度と比較すると、参考実施例 1 の素子 ( 6 質量 % ) は、比較例 1 の素子 ( 4 質量 % ) より、蛍光発光による青色成分も燐光発光による緑色成分も共に大きく、高い外部量子効率を得られた。

【 0 0 6 3 】

< 実施例 2 >

蛍光性発光層 2 2 と励起子生成層 2 3 との間に、T A P C を用いて励起子防止層を 2 n m の膜厚に形成する他は、参考実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

【 0 0 6 4 】

本例の素子では、励起子防止層の T A P C の L U M O が 1 . 8 6 e V 、励起子生成層 2 3 の C B P の L U M O が 2 . 5 4 e V である。よって、励起子防止層と励起子生成層 2 3 との界面に電子のエネルギー障壁が存在し、電子が界面の励起子生成層 2 3 側に蓄積されてキャリア再結合が起こり、励起子が生成される。この時一部の電子が障壁界面を抜けて励起子防止層側の界面近傍にも励起子が生成されるが、この領域に蛍光材料はドープされていないので、直ちに蛍光三重項の励起、熱失活には繋がらない。

【 0 0 6 5 】

また、励起子防止層に用いられている T A P C の三重項励起エネルギーは 2 . 8 7 e V 、励起子生成層 2 3 に用いられている C B P の三重項励起エネルギーは 2 . 5 6 e V である。よって、励起子防止層内の界面近傍に生成された三重項励起子は、より低エネルギーの励起子生成層 2 3 側に拡散して行き、蛍光性発光層 2 2 側には拡散し難い。従って、生成された励起子を蛍光三重項の励起で熱失活させてしまう経路を、実施例 1 の素子よりも更に確実に遮断できる。この結果、本例の素子は、参考実施例 1 の素子よりも更に高い外部量子効率を得られた。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 6 】

1 1 : 有機化合物層、1 2 : 陽極、1 3 : 陰極、2 1 : ホール輸送層、2 2 , 2 7 : 蛍

10

20

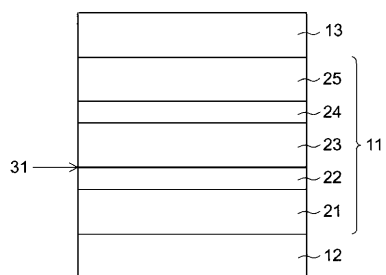
30

40

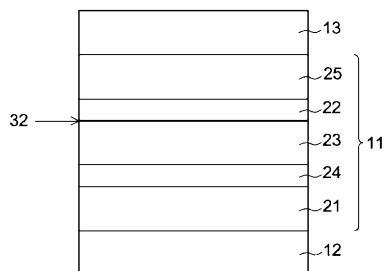
50

光性発光層、23, 26 : 励起子生成層、24 : 燐光性発光層、25 : 電子輸送層、31  
、32 : キャリアのエネルギー障壁界面

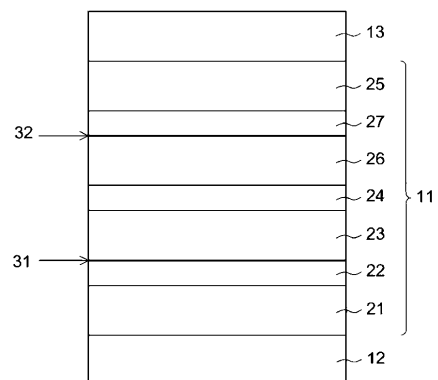
【図1】



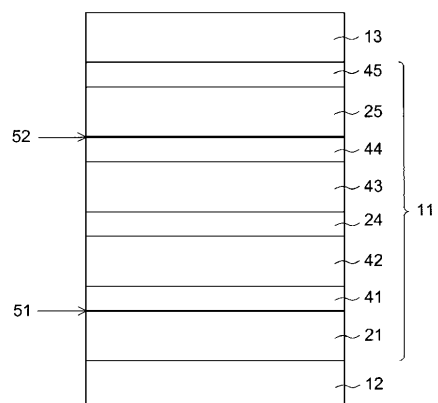
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2004/060026(WO,A1)  
特開2006-172762(JP,A)  
米国特許出願公開第2006/0273714(US,A1)  
特開2007-287691(JP,A)  
特表2008-516440(JP,A)  
国際公開第2008/123178(WO,A1)  
特開2009-093810(JP,A)  
特開2009-181755(JP,A)  
国際公開第2010/110176(WO,A1)  
特表2012-523653(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
H05B 33/12  
H01L 51/50