

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4018783号
(P4018783)

(45) 発行日 平成19年12月5日(2007.12.5)

(24) 登録日 平成19年9月28日(2007.9.28)

(51) Int. Cl. F I
 H O 1 L 51/50 (2006.01) H O 5 B 33/22 D
 H O 5 B 33/14 A

請求項の数 2 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-266805 (22) 出願日 平成9年9月30日(1997.9.30) (65) 公開番号 特開平11-111459 (43) 公開日 平成11年4月23日(1999.4.23) 審査請求日 平成16年9月24日(2004.9.24)</p>	<p>(73) 特許権者 394013644 ケミプロ化成株式会社 兵庫県神戸市中央区京町83番地 (74) 代理人 100087701 弁理士 稲岡 耕作 (74) 代理人 100101328 弁理士 川崎 実夫 (72) 発明者 上羽 良信 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電 気工業株式会社大阪製作所内 (72) 発明者 上村 卓 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電 気工業株式会社大阪製作所内</p>
--	--

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】

陽極および陰極と、この両極間に挟まれた、少なくともホール輸送層を含む、2層以上の複層構造を有する有機の層とを備えるとともに、上記ホール輸送層が、バインダーとしての、それ自体がホール輸送性を有する高分子中に液晶材料を含有させた層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。

【請求項2】

陽極および陰極と、この両極間に挟まれた、少なくともホール輸送層を含む、2層以上の複層構造を有する有機の層とを備えるとともに、上記ホール輸送層が、バインダーとしての、それ自体がホール輸送性を有するまたは有しない高分子中に、液晶材料とホール輸送材料とを含有させた層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。

10

【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に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一対の電極間に、有機化合物を主体とする有機の層を挟んだ有機エレクトロルミネッセンス素子は、無機材料を主体とする無機の層を用いた従来の素子に比べて低電圧で高輝度の発光が可能であること、蒸着法だけでなく溶液塗布法によっても各層を形成できるので

20

大面積化が容易であること、有機分子の分子設計により多色化が可能であること、などの長所を有している。

【0003】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光は、有機の層を挟む陽極と陰極からそれぞれ注入されたホールと電子が、層内で再結合して励起子を生成し、それが層中に含まれる発光材料の分子を励起することに基づくと考えられている。

かかる有機エレクトロルミネッセンス素子としては、有機の層が1層だけの単層構造のものが一般的であるが、近時、発光やキャリア（ホール、電子）の輸送などの各機能を2層以上の層に分担させた、複層構造の有機の層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子が種々、提案されている〔たとえばC.W.Tang and S.A.VanSlyke; Appl.Phys.Lett., 51 (1987) 913、C.Adachi, T.Tsutsui and S.Saito; Appl.Phys.Lett., 55 (1989) 1489、C.Adachi, S.Tokito, T.Tsutsui and S.Saito; Jpn.J.Appl.Phys., 27 (1988) L269 など〕。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

複層構造の有機の層を構成する各層としては、たとえば発光層、ホール輸送性を有するホール輸送層、電子輸送性を有する電子輸送層などがあげられる。

従来、これらの層はそれぞれ、上記の各特性にすぐれた低分子の有機化合物によって形成されていた。

【0005】

20

しかし、素子に電流を流した際に生じるジュール熱による有機化合物自体の劣化と、上記ジュール熱などによって有機化合物が結晶化して層界面の平滑性が低下することによる、各層間でのキャリアの注入効率の低下とが主な原因となって、素子の安定性、耐久性が不十分となり、使用を繰り返すうちに素子の発光輝度が大きく低下してしまうという問題があった。

【0006】

そこでこれらの問題を解決すべく、高分子のバインダー中に上記の有機化合物などを含有させた、いわゆる樹脂分散型の層が検討されている。バインダーとしては、たとえばポリカーボネートなどの汎用の熱可塑性樹脂などが一般的に使用される。

しかし、かかる樹脂分散型の層は、低分子の有機化合物のみからなる層に比べて、それぞれの層の特性が低下する傾向にある。とくにホール輸送層、電子輸送層などのキャリア輸送層における、キャリア輸送能の低下傾向が著しい。

30

【0007】

これは、高分子自体がキャリアの輸送能を有しないために、層中にランダムに分子分散された、キャリア輸送性を有する有機化合物（キャリア輸送材料）の分子間での、キャリアの移動度（易動度）が低下するためである。この傾向はとくに、電子よりも移動度の小さいホールを輸送するホール輸送層において顕著である。

【0008】

そして、その結果として有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率や発光輝度が低下するという問題がある。

40

本発明の目的は、安定性、耐久性などにすぐれた樹脂分散型の層を備え、しかも発光効率や発光輝度が高い、新規な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

Parkらは、側鎖に液晶性基を有する、いわゆる側鎖型の液晶性高分子（SCLCP）をバインダーとして用いると、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光強度（輝度）を向上できることを示した〔L.S.Park, S.N.Lee, Y.S.Han and K.S.Shin; Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1996, Vol.280, pp.337-342〕。

【0010】

この原因についてParkらは見解を示していないが、低分子の液晶材料の膜における、液

50

晶材料の配向とキャリアの移動度との関係について考察したTokuhisaらの研究を参考にすれば、上記Parkらの素子においても、SCLCP中の液晶性基の配向により、同層中に含有されたキャリア輸送材料の分子の配向性が向上して、各分子の波動関数の重なりが大きくなる結果、キャリアの移動度が向上するものと考えられる〔H.Tokuhisa, M.Era and T. Tsutsui; Proceedings Materials Research Society Spring Meeting March 31-April 4, 1997, pp.146〕。

【0011】

ところが、Parkらの素子について発明者らが検討したところ、上記のように層を構成するバインダーとしてSCLCPを使用したのでは、側鎖液晶基の動きが主鎖によって拘束されるために、当該側鎖液晶基の配向性がいまだ十分でなく、その特性にさらなる改善の余地のあることが明らかとなった。

10

そこでさらに検討した結果、層を構成するバインダーとしては通常の高分子を使用して、この高分子のバインダー中に、上記SCLCPや、主鎖に液晶部分を有する主鎖型の液晶性高分子(MCLCP)、あるいは低分子の液晶材料などの各種の液晶材料を含有させると、当該液晶材料の動きが拘束される度合いが、Parkらの素子よりも低下するために、その配向性をさらに向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

したがって本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極および陰極と、この両極間に挟まれた、少なくともホール輸送層を含む、2層以上の複層構造を有する有機の層とを備えるとともに、上記ホール輸送層が、バインダーとしての、それ自体がホール輸送性を有する高分子中に液晶材料を含有させた層であることを特徴としている。

20

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極および陰極と、この両極間に挟まれた、少なくともホール輸送層を含む、2層以上の複層構造を有する有機の層とを備えるとともに、上記ホール輸送層が、バインダーとしての、それ自体がホール輸送性を有するまたは有しない高分子中に、液晶材料とホール輸送材料とを含有させた層であることを特徴としている。

かかる本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記のようにホール輸送層中に含有された液晶材料の配向性が、Parkらの素子よりもさらに向上する。

【0013】

このため、液晶材料の配向によって発光の指向性が向上して外部量子効率が大きくなるため、素子の発光輝度が向上する。また、ホール輸送層が、低分子のホール輸送材料を含有する場合には、液晶材料の配向性の向上に伴って、前記ホール輸送材料の配向性も向上し、各分子の波動関数の重なりが大きくなって、ホールの移動度が向上する結果として、キャリアの注入と再結合の効率が増加して、素子の発光効率が増加する。そのため、素子の発光輝度がさらに向上する。

30

【0014】

さらに、たとえば液晶表示素子のバックライトとして有機エレクトロルミネッセンス素子を使用する場合は、その発光を偏光させるために偏光フィルムが必要であるが、本発明によれば、液晶材料の配向によって発光を偏光させることも可能であり、偏光フィルムが不要になるという利点もある。

40

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を説明する。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、前述したように、陽極および陰極と、この両極間に挟まれた、少なくともホール輸送層を含む、2層以上の複層構造を有する有機の層とを備えるとともに、上記ホール輸送層が、バインダーとしての、それ自体がホール輸送性を有する高分子中に液晶材料を含有させた層であることを特徴とするものである。

【0016】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極および陰極と、この両極間

50

に挟まれた、少なくともホール輸送層を含む、2層以上の複層構造を有する有機の層とを備え、上記ホール輸送層が、バインダーとしての、それ自体がホール輸送性を有するまたは有しない高分子中に、液晶材料とホール輸送材料とを含有させた層であることを特徴とするものである。

【0017】

複層構造を有する有機の層の層数や層構成などはとくに限定されない。ただし、素子の発光効率を向上させるためには、上記複層構造の有機の層として、たとえば陽極側から順に、

- (a) ホール輸送層と電子輸送層の2層を備え、このうちのいずれか一方または両方が発光するもの、
 - (b) ホール輸送層と、電子輸送材料のうちとくにホールの通過を防止する特性（ホールブロッキング性）にすぐれた材料を含むホールブロッキング層と、電子輸送材料のうちとくに電子の注入効果にすぐれた材料を含む電子注入層の3層を備え、このうちホール輸送層が発光するもの、
 - (c) ホール輸送層と、発光層と、電子輸送層の3層構造を有するもの、
- などが好適に採用される。

10

【0018】

本発明においては、前記各層のうち、樹脂分散型とした際にキャリアの移動度が低下する傾向が大きいホール輸送層に液晶材料が含まれているため、最も効果的に、素子の発光効率を向上することができる。

20

【0019】

ホール輸送層は、先に説明したように、

- (I) バインダーとしての、それ自体がホール輸送性を有する高分子中に液晶材料を含有させるか、または
 - (II) バインダーとしての、それ自体がホール輸送性を有するまたは有しない高分子中に、液晶材料とホール輸送材料とを含有させる
- ことにより構成される。

【0020】

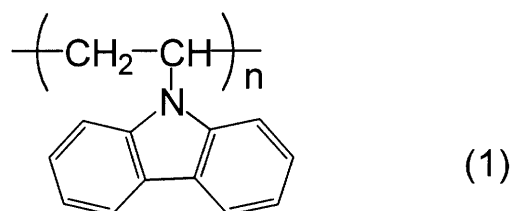
上記のうち、それ自体がホール輸送性を有する高分子としては、たとえばポリフェニレンビニレン（以下「PPV」とする）や、式(1)：

30

【0021】

【化1】

化1



40

【0022】

〔式中nは重合度を示し、およそ20～5000程度である。〕

で表されるポリ-N-ビニルカルバゾール（以下「PVK」とする）などがあげられる。

また、それ自体がホール輸送性を有しない高分子としては、たとえばポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレンなどの、光学特性にすぐれた種々の高分子がいずれも使用可能であるが、とくに層の耐熱性を高めて、前述したジュール熱などの影響による素子の安定性、耐久性の低下をより確実に防止するために、剛直な主鎖を有するガラス転移温度の高い高分子が、より一層、好適に使用される。

【0023】

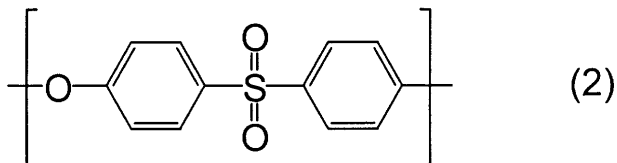
かかる、剛直な主鎖を有するガラス転移温度の高い高分子としては、たとえば式(2)：

50

【 0 0 2 4 】

【 化 2 】

化 2



10

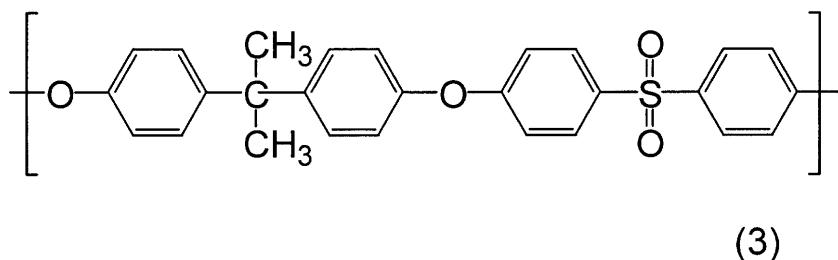
【 0 0 2 5 】

で表される繰り返し単位を有するポリエーテルスルフォン〔ガラス転移温度 $T_g = 225$ 〕や、式(3)：

【 0 0 2 6 】

【 化 3 】

化 3



20

【 0 0 2 7 】

で表される繰り返し単位を有するポリスルフォン〔いわゆるユーデル・ポリスルフォン、ガラス転移温度 $T_g = 190$ 〕などのポリスルフォン系樹脂があげられる。

中でも、上記式(2)で表される繰り返し単位を有するポリエーテルスルフォンは、溶媒可溶（ジクロロメタンに可溶）の樹脂としては最高レベルのガラス転移温度を有するため、とくに好適に使用される。また上記ポリエーテルスルフォンは、溶液塗布法に使用した際の成膜性にもすぐれている。

30

【 0 0 2 8 】

また、上記ポリスルフォン系以外的高分子としては、たとえば全芳香族ポリイミドやポリエーテルイミドなどのポリイミド系樹脂があげられる。

ポリイミド系樹脂は、それ自体、溶媒に不溶のものが多いため、溶媒可溶のポリアミド酸の形で、液晶材料やホール輸送材料などとともに溶媒中に溶解し、それを下地層である陽極 2 上に塗布して乾燥させるとともに、加熱あるいは化学的方法によって閉環反応させてイミド化するのがよい。

【 0 0 2 9 】

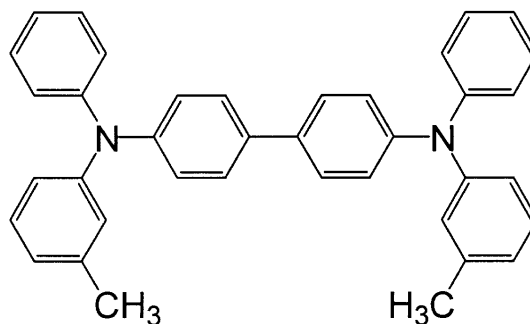
これら高分子はそれぞれ単独で使用できる他、2 種以上を併用してもよい。前記(II)の構成においてホール輸送層中に含有させるホール輸送材料としては、たとえば式(4)：

40

【 0 0 3 0 】

【 化 4 】

化4



(4)

10

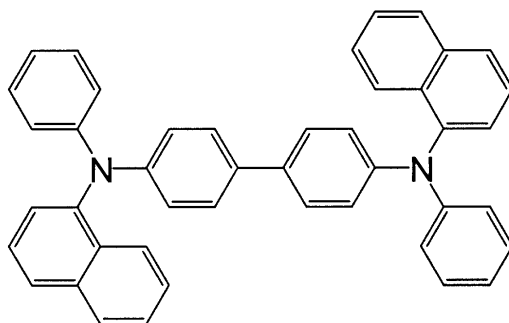
【0031】

で表されるN,N - ジフェニル - N,N - ビス(3 - メチルフェニル) - ベンジジン (以下「TPD」とする)や、あるいは式(5) :

【0032】

【化5】

化5



(5)

20

【0033】

で表されるN,N - ジ(ナフタレン - 1 - イル) - N,N - ジフェニル - ベンジジン (以下「NPD」とする)などの、比較的到低分子量の芳香族アミン類が好適に使用される。

上記ホール輸送材料の含有割合はとくに限定されないが、良好なホールの移動度を確保するために、それ自体がホール輸送性を有しない高分子とともに使用される場合は、層を構成する全成分中に占める割合で表して10 ~ 90重量%程度、とくに25 ~ 75重量%程度が好ましい。また、それ自体がホール輸送性を有する高分子とともに使用される場合は、同様の割合で表して70重量%以下程度、とくに10 ~ 60重量%程度が好ましい。

40

【0034】

液晶材料としては、前記のようにSCLCP、MCLCPなどの液晶性高分子や、あるいは低分子の液晶材料などがいずれも使用可能であるが、とくに低分子の液晶材料、より具体的にはスメクティック相、ネマティック相、コレステリック相などの各相を示す低分子の液晶材料や、強誘電性を示す低分子の液晶材料などが好適に使用される。

【0035】

かかる低分子の液晶材料は、液晶性高分子に比べて分子の自由度が高い分、層中に含有させた状態での配向が容易であり、配向性をさらに向上できるという利点がある。

前記(1)または(11)の構成を有するホール輸送層は、当該液晶材料などの成分を含む塗

50

布液を下地上に塗布したのち、乾燥させることにより形成され、その際に、液晶材料と高分子の種類と配合量に応じて、両者が相溶した均一相から、不均一に分散した構造まで、種々の状態を呈する。

【0036】

たとえばホール輸送層は、液晶材料と高分子とが互いに相溶性にすぐれているほど均一相に近づき、両者の相溶性が低下するほど不均一構造に近づく傾向を示す。またホール輸送層は、同じ液晶材料と高分子との組み合わせでは、液晶材料が少ないほど均一相に近づき、逆に液晶材料が多いほど不均一構造に近づく傾向を示す。さらにこれらの中間の段階では、ホール輸送層は、均一相と不均一構造とが混ざり合った状態を呈する。

【0037】

そして、上記いずれの状態においてもホール輸送層は、層中の液晶材料の配向によって、前述した発明の作用効果を奏することができる。

なおこのうち均一相を呈するホール輸送層は透明性が高いので、後述するように、非発光時にその全体が透明な有機エレクトロルミネッセンス素子を形成する場合などに適している。

【0038】

また、不均一構造を有するホール輸送層の具体例としては、たとえば高分子の連続相中に、液晶材料が粒状または柱状に分散した構造などがあげられ、かかる分散構造を有するホール輸送層は、高分子の連続相によって層の強度が維持されるとともに、液晶材料が、当該連続相中に粒状などの形で分散されて独立しており、分子の自由度が高いために、配向性がさらに向上するという利点がある。

【0039】

また、上記の分散構造を有するホール輸送層においては、連続相を形成する高分子として、前記のようにそれ自体がホール輸送性を有するものを使用するか、ホール輸送材料として、連続相を形成する高分子と相溶性を有するものを使用するか、あるいはこの両者を併用することによって、ホールの移動度をさらに向上できる。

【0040】

液晶材料は、前述したスピンコート法などによる層形成工程において、隣り合う分子同士が溶液の流動時のせん断力などによって配向して、前記のような配向による効果を示すが、その配向性を向上させて、かかる効果をより一層、向上するためには、上記工程時に、液晶材料を強制的に配向させるのが好ましい。

ホール輸送層中の液晶材料を強制的に配向させるには、当該層を形成する下地の表面を一定方向にラビングするなどして配向処理したり、あるいは上記下地の上に配向層を設けたりすればよい。

【0041】

また、均一相を呈するホール輸送層や、あるいは均一相と不均一構造とが混ざり合った状態であって、とくに均一相の割合が大きいようなホール輸送層においては、これらの層の形成時または形成後に、加熱下で電界を印加してポーリング処理して、ホール輸送層中の液晶材料を強制的に配向させてもよい。

また、不均一構造を有するホール輸送層においては、発光層からの発光が散乱して、前述した発光の指向性が低下したり、あるいは白濁して素子の透明性が低下したりするのを防止すべく、高分子と液晶材料との不均一構造の大きさ（たとえば前記の、高分子の連続相中に液晶材料を粒状に分散させた分散構造では、液晶材料の粒の大きさや粒と粒との間の距離など）を、可視光の波長の10倍以下とするのが好ましい。

【0042】

なお、不均一構造は主として、前述した塗布液の乾燥時に生じる相分離に起因して発生するので、上記のようにその大きさを調整するには、かかる相分離時の条件（塗布液の乾燥条件など）を調整すればよい。また前記のように、高分子と液晶材料の組み合わせや両者の割合を調整することでも、不均一構造の大きさを調整できる。

【0043】

10

20

30

40

50

ホール輸送層における液晶材料の含有割合は、上記いずれの場合にも、層を構成する全成分中に占める割合で表して、1～60重量%程度であるのが好ましい。

液晶材料の含有割合が上記の範囲未満では、当該液晶材料による、前述した配向の効果が不十分となるおそれがあり、逆に上記の範囲を超えた場合には、ホール輸送層の密着性や機械的な強度などが低下するおそれがある。

【0044】

なお液晶材料の含有割合は、上記の範囲内でもとくに1～50重量%程度であるのが好ましく、10～50重量%程度であるのがさらに好ましい。

ホール輸送層の厚みについてもとくに限定されないが、ホール輸送層のうちホール輸送層の厚みは、実用的な強度とホールの移動度を確保するために、100～1000程度であるのが好ましく、300～800程度であるのがとくに好ましい。

10

【0045】

また液晶層の厚みは、バインダーとしての高分子がキャリア輸送性を有するか否かにもよるが、やはり実用的な強度を確保するとともに、たとえば陽極からホール輸送層などへの実用的なキャリアの移動を確保するために、50～800程度であるのが好ましく、100～500程度であるのがとくに好ましい。

ホール輸送層中の液晶材料を配向させる、前述した配向層としては、たとえば

(i) ラビング処理や延伸処理を施した高分子配向膜、

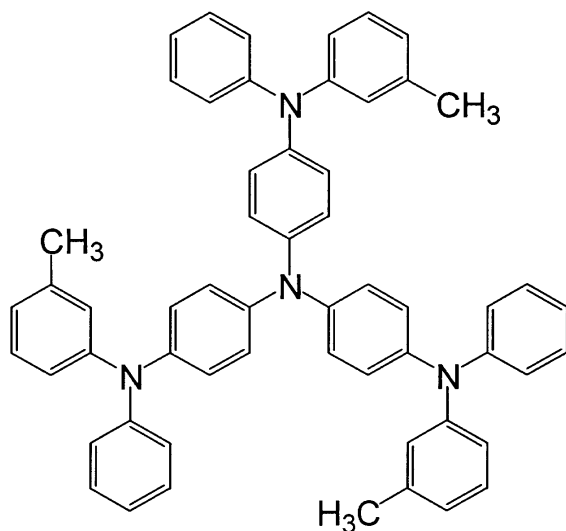
(ii) 式(6)：

【0046】

20

【化6】

化6



(6)

30

【0047】

で表される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(以下「MTDATA」とする)などのスターバーストアミン類や、あるいはフタロシアニン系化合物などからなる有機配向膜、

40

(iii) いわゆるフラーレン構造を有する炭素クラスター(C₆₀、C₇₀など)の薄膜や、グラファイト構造、ダイヤモンド構造を有する炭素薄膜などの炭素系配向膜、

(iv) 酸化バナジウムなどの酸化配向膜、

などがあげられる。

【0048】

かかる配向層の厚みはとくに限定されないが、50～500程度、とくに100～300程度であるのが好ましい。

ホール輸送層と組み合わされて、前記(a)～(c)のような複層構造の有機の層を構成する

50

他の層はそれぞれ、従来公知の任意の構成とすることができる。

たとえば前記(c)の3層構造のうちの発光層としては、任意の波長で発光させるべく、種々の蛍光色素を含有した発光層や、あるいはかかる蛍光色素をホストとして含有するとともに、それよりバンドギャップの小さい蛍光色素をゲストとして少量、含有した発光層などが好適に採用される。

【0049】

蛍光色素としては、たとえばレーザー用の色素などの、励起子によって励起されて蛍光を発することのできる種々の色素が使用できる。蛍光色素の具体例としては、たとえばシアニン染料、キサンテン系染料、オキサジン染料、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、アクリジン染料、アクリドン染料、キノリン染料などがあげられる。

10

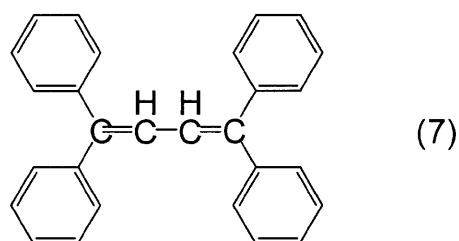
【0050】

より具体的には、式(7)：

【0051】

【化7】

化7



20

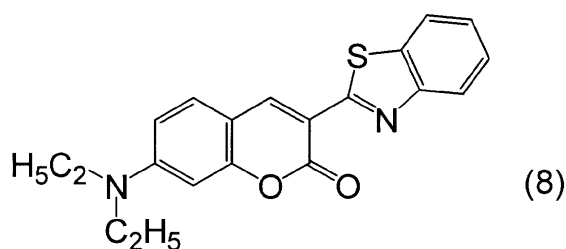
【0052】

で表されるテトラフェニルブタジエン(青色発光、以下「TPB」とする)、式(8)：

【0053】

【化8】

化8



30

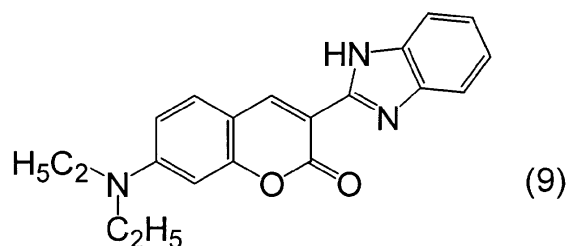
【0054】

で表されるクマリン6(緑色発光)、式(9)：

【0055】

【化9】

化9



40

【0056】

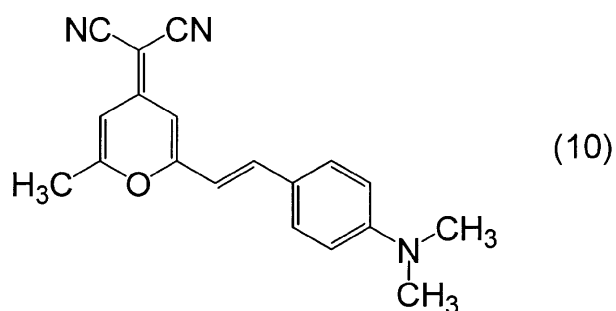
50

で表されるクマリン7、式(10)：

【0057】

【化10】

化10



10

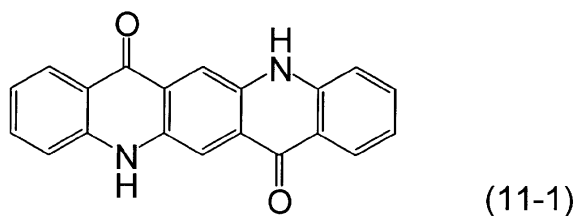
【0058】

で表される4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノスチリル-4H-ピラン(オレンジ色発光、以下「DCM」とする)、式(11-1)や(11-2)：

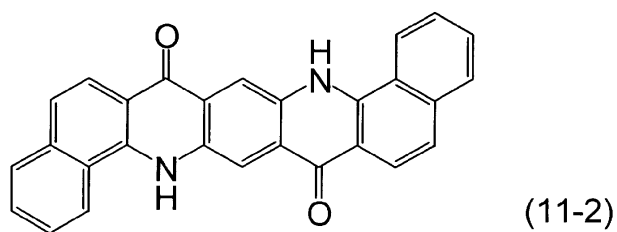
【0059】

【化11】

化11



20



30

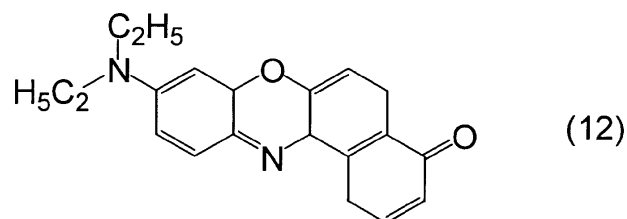
【0060】

などで表されるキナクリドン色素(緑色発光)、式(12)：

【0061】

【化12】

化12



40

【0062】

で表されるナイルレッド(赤色発光)などが、蛍光色素として好適に使用される。

【0063】

50

また、たとえば液晶ディスプレイパネルのバックライトなどに好適な白色光をえるには、発光波長の異なる複数種の色素を組み合わせればよく、たとえば上記各色素の場合は、TPBとクマリン6とDCMの組み合わせや、あるいはTPBとクマリン6とナイルレッドの組み合わせなどが好適に採用される。上記の組み合わせによれば、発光層4の発光スペクトルが、波長400~700nmの可視光領域全体に亘るものとなり、良好な白色発光を示す。

【0064】

発光層は、上記の蛍光色素のみで形成してもよく、また前述したホール輸送材料や後述する電子輸送材料などのキャリア輸送材料中に、蛍光色素をドーブして形成してもよい。また蛍光色素などを適当な高分子中に含有させた樹脂分散型の構成としてもよい。

10

ドーブ型や樹脂分散型の発光層における、各成分の含有割合はとくに限定されず、素子の発光強度などに応じて適宜、好ましい範囲を設定すればよい。

【0065】

また膜厚についてもとくに限定はされないが、キャリアの再結合による発光領域の厚さや、発光分子の配合性を考慮すると、発光層の厚みは100~1000程度であるのが好ましく、300~800程度であるのがとくに好ましい。

また前記(a)の2層構造や、あるいは(c)の3層構造のうちの電子輸送層は、良好な電子輸送性を示す種々の電子輸送材料にて形成される。

【0066】

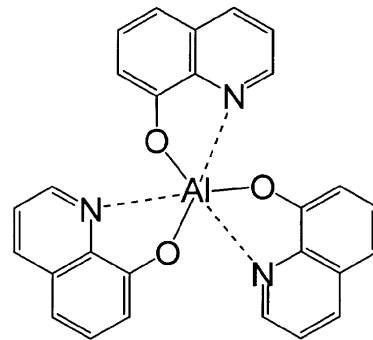
かかる電子輸送材料としては、たとえば式(13)：

20

【0067】

【化13】

化13



(13)

30

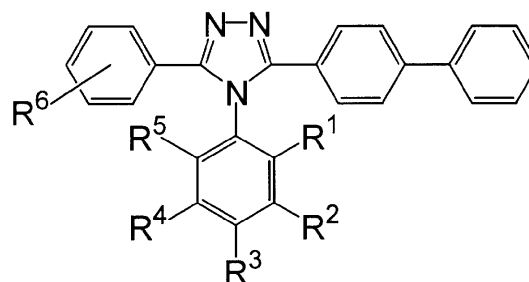
【0068】

で表されるトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)錯体(以下「Alq」とする)や、一般式(14)：

【0069】

【化14】

化14



(14)

50

【 0 0 7 0 】

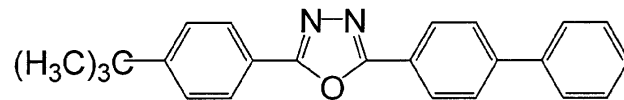
〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を示し、 R^6 はアルキル基またはシアノ基を示す。〕

で表される 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体、あるいは式(15)：

【 0 0 7 1 】

【 化 1 5 】

化15



(15)

10

【 0 0 7 2 】

で表される 2 - (4 - ビフェニルイル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) 1, 3, 4 - オキサジアゾール (以下「Bu - PBD」とする) などがあげられる。

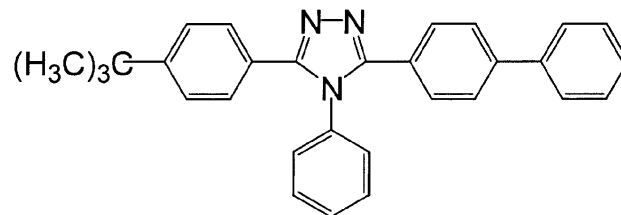
20

なお上記一般式(14)で表される 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体の具体的化合物としては、たとえば式(14-1)(14-2)：

【 0 0 7 3 】

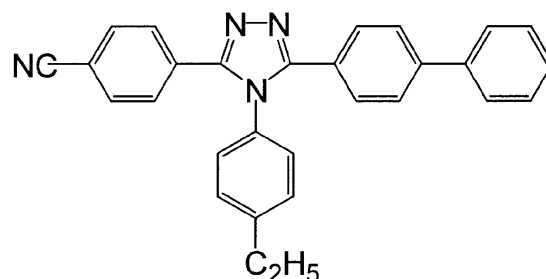
【 化 1 6 】

化16



(14-1)

30



(14-2)

40

【 0 0 7 4 】

で表される化合物などがあげられる。

また、前記(b)の 3 層構造のうちのホールブロッキング層を構成する、ホールブロッキング性にすぐれた電子輸送材料としては、上記のうち 1, 2, 4 - トリアゾール誘導体などがあげられ、電子注入層を構成する、電子の注入効果にすぐれた電子輸送材料としては、上記のうち Alq などがあげられる。

【 0 0 7 5 】

かかる 2 層を備えた 3 層構造の素子においては、電子注入層が、陰極から注入された電子を、ホールブロッキング層へ効率よく輸送する機能を有するとともに、ホールブロッキ

50

ング層が、陰極から電子注入層を介して注入された電子をホール輸送層へ効率よく輸送し、かつ陽極からホール輸送層に注入されたホールが電子と再結合せずに陰極へ逃げるのを効率よく阻止する機能を有するため、上記両機能によって、素子の発光効率がさらに向上するという利点がある。

【0076】

上記の電子輸送層、ホールブロッキング層および電子注入層はそれぞれ、上記の電子輸送材料のみで構成してもよく、電子輸送材料を適当な高分子中に分散した樹脂分散型の構成としてもよい。

また上記各層の厚みは、それぞれの層の構成に応じて、つまり各層を、電子輸送材料のみで形成するか樹脂分散型とするか、などに応じて適宜、設定すればよい。

10

【0077】

上記の各層からなる有機の層を挟む陰陽両極は、発光層からの発光を素子外に取り出すために、少なくとも一方が透明である必要がある。

電子およびホールの注入効率に係わる仕事関数などを考慮すると、陽極を、ITO（インジウムチンオキサイド）等の透明導電材料にて形成し、つまり透明とし、陰極は、Mg/Ag、Al/Liなどの、アルカリ金属、アルカリ土類金属を含む合金にて形成するとともに、製造工程上、陽極を基材の直上に、陰極を、当該陽極上に積層された有機の層の最上層に、それぞれ配置して、陽極と基材を通して光を素子外に取り出すのが一般的であり、本発明においても、かかる構成を採用するのが好ましい。

【0078】

20

また陰極を、たとえば上記合金製の、厚み1000以下、より好ましくは500以下の層（電子注入電極）と、その上に積層された透明導電材料の層の2層構造などとする、当該陰極も透明となるため、基材や、上記の各層を保護する保護層、各層を封止する封止材などとして透明な材質のものを使用することにより、素子の非発光時にその全体が透明な有機エレクトロルミネッセンス素子がえられる。

【0079】

上記の各層を支持する基材としては、たとえばガラス板、プラスチック板、プラスチックフィルム、金属板、金属箔などの種々の材質のものがあげられる。

前記のように陰陽両極のうち陽極が透明で、基材を通して光を取り出す構成の素子や、あるいは上記のように陰陽両極が透明で、その全体が透明な素子の場合には、上記のうちガラス板や、透明性の高いプラスチックからなる板やフィルムなどが基材として好適に使用される。

30

【0080】

また陰極や封止材が透明であり、当該陰極を通して光を取り出す構成の素子の場合には、基材は透明、不透明のいずれでもよく、上述したいずれの材質のものを基材として使用してもよい。

また基材として、柔軟性のあるプラスチックフィルムや金属箔などを使用すると、可とう性のある素子がえられる。

【0081】

さらにまた基材として、感光性のプラスチックからなる板やフィルムなどを使用すれば、かかる基材を、素子が劣化しないレベルの光で露光してパターン形成することにより、所定の平面形状を有する素子を製造することもできる。

40

上記の各部からなる本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、たとえば前述した液晶表示素子のバックライトや、あるいは照明装置などに使用される面状発光体の他、発光層や陰陽両極などを所定のパターンに形成することで、セグメント表示素子、ドットマトリクス表示素子などとして使用することもできる。

【0082】

また、液晶表示素子のバックライトとして本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を使用すると、前記のように液晶材料の配向による偏光性を利用して、偏光フィルムを省略することができる。

50

なお本発明の構成は、以上で説明した例のものには限定されない。たとえば液晶材料を、ホール輸送層や液晶層以外の1層または2層以上の層に含有させてもよい。

【0083】

その他、本発明の要旨を変更しない範囲で、種々の設計変更を施すことができる。

【0084】

【実施例】

以下に本発明を、実施例、比較例に基づいて説明する。

実施例1

縦25mm、横25mm、厚み1mmで、かつその片面に、陽極としてのITO透明導電層が形成されたガラス基板を、界面活性剤、および有機溶媒を用いて順次、超音波洗浄したのち、紫外線オゾン処理を行って清浄化した。 10

【0085】

つぎに、上記ガラス基板のITO透明導電層上に、下記の各成分を1, 2-ジクロロメタンに溶解した、固形分濃度1g/mlの塗布液をスピンコート法によって塗布し、乾燥させて、厚み400のホール輸送層を形成した。

【0086】

(成分) (重量部)

PES 100

TPD 100

ネマティック液晶材料 10 20

(メルクジャパン社製のE63)

つぎに、上記ホール輸送層の上に、素子の発光領域の形状に対応するマスクを装着した状態で、真空蒸着法によってまずAlqを蒸着して、厚み600の電子輸送層を形成したのち、引き続いて、真空蒸着法によってアルミニウムとリチウムとを共蒸着して、厚み2000、Al/Li=99/1(モル比)の、陰極としてのAl/Li電極層を形成し、さらにその上にGeO保護膜を形成して、発光領域が5mm×5mmの有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0087】

そして上記素子の陰陽両極間に、室温、大気中で直流電圧を印加したところ、12Vの駆動電圧で、電子輸送層から、15000cd/m²の輝度の緑色発光が観察された。 30

比較例1

ネマティック液晶を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0088】

そして上記素子の陰陽両極間に、室温、大気中で直流電圧を印加したところ、12Vの駆動電圧で、電子輸送層から、12000cd/m²の輝度の緑色発光が観察された。

実施例2

実施例1で使用したのと同じ、清浄化したガラス基板のITO透明導電層上に、下記の各成分を1, 2-ジクロロメタンに溶解した塗布液をスピンコート法によって塗布し、乾燥させて、厚み400のホール輸送層を形成した。 40

【0089】

(成分) (重量部)

PVK 100

ネマティック液晶材料 100

(メルクジャパン社製のE63)

つぎに、上記ホール輸送層の上に、素子の発光領域の形状に対応するマスクを装着した状態で、真空蒸着法によってまず式(14-1)で表される1, 2, 4-トリアゾール誘導体(同仁化学社製のTAZ-1)を蒸着して、厚み200のホールブロッキング層を形成したのち、引き続いてAlqを蒸着して、厚み300の電子注入層を形成した。その後、さらに引き続いて、実施例1と同様にして、陰極としてのAl/Li電極層と、GeO保 50

護膜とを形成して、発光領域が 5 mm × 5 mm の有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0090】

そして上記素子の陰陽両極間に、室温、大気中で直流電圧を印加したところ、3 V 以上の駆動電圧で、ホール輸送層からの青色発光が観察された。また 12 V の駆動電圧で、上記ホール輸送層からの発光輝度を測定したところ 1600 cd/m²であった。

比較例 2

ネマティック液晶を添加しなかったこと以外は実施例 2と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0091】

そして上記素子の陰陽両極間に、室温、大気中で直流電圧を印加したところ、4 V 以上の駆動電圧で、ホール輸送層からの青色発光が観察された。また 12 V の駆動電圧で、上記ホール輸送層からの発光輝度を測定したところ 1000 cd/m²であった。

【0092】

実施例 3

実施例 1で使用したのと同じ、清浄化したガラス基板のITO透明導電層上に、真空蒸着法によって銅フタロシアニンを蒸着して厚み 250 の配向層を形成した。

つぎにこの配向層の上に、実施例 1で使用したのと同じ組成の塗布液を、スピンコート法によって塗布し、乾燥させて、厚み 400 のホール輸送層を形成した。

【0093】

つぎにこのホール輸送層の上に、素子の発光領域の形状に対応するマスクを装着した状態で、真空蒸着法によってまず Alq を蒸着して、厚み 600 の電子輸送層を形成したのち、引き続いて、実施例 1と同様にして、陰極としての Al/Li 電極層と、GeO 保護膜とを形成して、発光領域が 5 mm × 5 mm の有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0094】

そして上記素子の陰陽両極間に、室温、大気中で直流電圧を印加したところ、12 V の駆動電圧で、電子輸送層から、18000 cd/m²の輝度の緑色発光が観察された。

実施例 4

実施例 1で使用したのと同じ、清浄化したガラス基板のITO透明導電層上に、下記の各成分を 1, 2 - ジクロロメタンに溶解した、固形分濃度 1 g/ml の塗布液をスピンコート法によって塗布し、乾燥させて、厚み 400 のホール輸送層を形成した。

【0095】

(成分) (重量部)

PE S 100

TPD 100

ネマティック液晶材料 10

(メルクジャパン社製の E63)

つぎに、上記発光層の上に、素子の発光領域の形状に対応するマスクを装着した状態で、まず真空蒸着法によって Alq とキナクリドン色素とを共蒸着して、厚み 600、キナクリドン色素のドーブ量 3 重量%の発光層を形成したのち、引き続いて Alq のみを蒸着して、厚み 500 の電子輸送層を形成した。

その後、さらに引き続いて、実施例 1と同様にして、陰極としての Al/Li 電極層と、GeO 保護膜とを形成して、発光領域が 5 mm × 5 mm の有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0096】

そして上記素子の陰陽両極間に、室温、大気中で直流電圧を印加したところ、12 V の駆動電圧で、発光層から、20000 cd/m²の輝度の緑色発光が観察された。

【0097】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

以上、詳述したように本発明によれば、安定性、耐久性などにすぐれた樹脂分散型の層を備え、しかも発光効率や発光輝度が高い、新規な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供できるという特有の作用効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 池田 博榮

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特開平09-035870(JP,A)
特開平09-063770(JP,A)
特開平10-321371(JP,A)
特表平09-506646(JP,A)
国際公開第97/007654(WO,A1)
国際公開第97/019142(WO,A1)
特開平03-043991(JP,A)
特開平11-97176(JP,A)
特開平9-316442(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B33/00-33/28