

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4392050号
(P4392050)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月16日(2009.10.16)

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

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-512094 (P2008-512094)	(73) 特許権者	000183646
(86) (22) 出願日	平成19年4月13日 (2007.4.13)		出光興産株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/058146		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02007/123061	(74) 代理人	100086759
(87) 国際公開日	平成19年11月1日 (2007.11.1)		弁理士 渡辺 喜平
審査請求日	平成20年9月24日 (2008.9.24)	(74) 代理人	100112977
(31) 優先権主張番号	特願2006-116466 (P2006-116466)		弁理士 田中 有子
(32) 優先日	平成18年4月20日 (2006.4.20)	(72) 発明者	福岡 賢一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
前置審査		(72) 発明者	細川 地潮
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	森下 浩延
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	熊 均
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極、発光層、ドナー含有層、電子吸引性の置換基又は電子欠乏環を有する有機化合物であるアクセプターのみからなるアクセプター含有層及び陰極をこの順に設け、

前記ドナー含有層が、ドナー性金属、ドナー性金属化合物及びドナー性金属錯体から選ばれる群のうち少なくとも一種を含有する有機発光素子。

【請求項2】

前記ドナー性金属が、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属である請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項3】

前記ドナー性金属化合物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属のハロゲン化合物、酸化物、炭酸塩又はホウ酸塩である請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項4】

前記ドナー性金属錯体が、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属の錯体である請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項5】

前記ドナー含有層が、光透過性高抵抗層である請求項1～4のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項6】

前記アクセプターが、キノジメタン系有機化合物である請求項1～5のいずれか一項に

10

20

記載の有機発光素子。

【請求項 7】

前記アクセプター含有層が、膜厚 1 ～ 100 nm の薄膜であり、
450 ～ 650 nm の可視光における透過率が 80 % 以上である請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 8】

前記陰極と前記アクセプター含有層の間に、バッファー層が介在する請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 9】

前記バッファー層が、正孔輸送性材料を含有する請求項 8 に記載の有機発光素子。

10

【請求項 10】

前記正孔輸送性材料が、金属酸化物及び／又は金属窒化物である請求項 9 の有機発光素子。

【請求項 11】

前記発光層が、青色発光成分を含有する請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 12】

前記陰極が、光透過性である請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は有機発光素子、特に、有機 EL 素子に関する。

【背景技術】

【0002】

電界発光を利用した EL 素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れる等の特長を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

この EL 素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機 EL 素子と、有機化合物を用いてなる有機 EL 素子とがあり、このうち、特に有機 EL 素子は、印加電圧を大幅に低くし得る上に、フルカラー化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であることから、次世代の発光素子として開発がなされている。

30

この有機 EL 素子の構成については、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、高効率で長寿命の有機 EL 素子を目指して、様々な素子構成が検討されている。

【0003】

例えば、特許文献 1 は、陽極／n 型有機化合物層／p 型有機化合物層／発光層／陰極の構成からなる発光素子が開示されている。

しかし、この素子構成では、n 型有機化合物層と p 型有機化合物層の間のアフィニティレベルの差が大きく、負バイアスが加えられた陽極から n 型有機化合物に注入された電子は、界面を越えて p 型有機物層へ輸送されないため、この素子の陽極に負バイアスを施しても発光することはできなかった。

40

【0004】

また、特許文献 2 には、陰極と発光媒体の間にアクセプター含有層を介在させた構成からなる発光素子も開示されている。

しかし、この素子構成では、アクセプター層の電子親和力と電子輸送性層の間に、エネルギー差が 1 eV 程度と大きい電子注入の障壁があり、高電圧の引加が必要となった。このためこの素子の陰極に負バイアスを施しても良好に発光することはできなかった。

【特許文献 1】WO 2005 / 109542 パンフレット

【特許文献 2】特開平 4 - 230997 号公報

【0005】

本発明の目的は、消費電力を低減でき、高効率かつ長寿命である有機発光素子を提供す

50

ることである。

【発明の開示】

【0006】

本発明によれば、以下の有機発光素子が提供される。

1. 陽極、発光層、ドナー含有層、アクセプター含有層及び陰極をこの順に設け、
前記ドナー含有層が、ドナー性金属、ドナー性金属化合物及びドナー性金属錯体から選ばれる群のうち少なくとも一種を含有する有機発光素子。
2. 前記ドナー性金属が、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属である 1 に記載の有機発光素子。
3. 前記ドナー性金属化合物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属のハロゲン化物、酸化物、炭酸塩又はホウ酸塩である 1 に記載の有機発光素子。
4. 前記ドナー性金属錯体が、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属の錯体である 1 に記載の有機発光素子。
5. 前記ドナー含有層が、光透過性高抵抗層である 1～4 のいずれかに記載の有機発光素子。
6. 前記アクセプター含有層に含まれるアクセプターが、電子吸引性の置換基又は電子欠乏環を有する有機化合物である 1～5 のいずれかに記載の有機発光素子。
7. 前記アクセプターが、キノジメタン系有機化合物である 6 に記載の有機発光素子。
8. 前記アクセプター含有層が、膜厚 1～100nm の薄膜であり、
450～650nm の可視光における透過率が 80% 以上である 1～7 のいずれかに記載の有機発光素子。
9. 前記陰極と前記アクセプター含有層の間に、バッファー層が介在する 1～8 のいずれかに記載の有機発光素子。
10. 前記バッファー層が、正孔輸送性材料を含有する 9 に記載の有機発光素子。
11. 前記正孔輸送性材料が、金属酸化物及び／又は金属窒化物である 10 の有機発光素子。
12. 前記発光層が、青色発光成分を含有する 1～11 のいずれかに記載の有機発光素子。
13. 前記陰極が、光透過性である 1～12 のいずれかに記載の有機発光素子。

【0007】

本発明によれば、消費電力を低減でき、高効率かつ長寿命である有機発光素子が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】本発明の有機発光素子の第一の実施形態を示す図である。

【図 2】本発明の有機発光素子の第二の実施形態を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の有機発光素子は、陽極、発光層、ドナー含有層、アクセプター含有層及び陰極をこの順に設けている。図 1 に本発明に係る有機発光素子の第一の実施形態の素子構成を示す。

図 1 に示すように、有機発光素子 1 は、陽極 10、正孔注入層 20、正孔輸送層 30、発光層 40、ドナー含有層 50、アクセプター含有層 60 及び陰極 70 を、この順に積層した構成をしている。

本発明において、アクセプター含有層 60 とは、陰極 70 から電子を引き抜き（電子をアクセプトする）、ドナー含有層 50 へ移送する層である。通常の有機発光素子では、陰極から有機物へ電子を注入するために、陰極の材質として仕事関数の小さいものを用いる。例えば、陰極として LiF と Al の積層がよく知られている。Al のみを陰極とした場合は、Al の仕事関数はそれほど小さくないので、LiF/Al に比べて、駆動電圧が大きくなる。一方、本発明の有機発光素子のようにアクセプター含有層 60 を設けることで

、LiFがなくても、駆動電圧の増大を少なくすることができる。

【0010】

また、ドナー含有層50とは、アクセプター含有層60から電子を引き抜き、電子を発光層40に注入する（電子をドナーする）層である。ドナー含有層50を設けることにより、アクセプター層60から電子を受け取りやすくなるため、駆動電圧の低下、さらに高効率、長寿命化に効果がある。

【0011】

この素子1では、アクセプター含有層60に含まれるアクセプターが、陰極70との間にある接触面より電子を引き抜く。アクセプター含有層60は電子輸送性であるので、電子はこの接触面からアクセプター含有層60中にドナー含有層50方向に輸送される。さらに、ドナー含有層50から発光層40方向に注入される。一方、陽極10から正孔が正孔注入層20、正孔輸送層30に注入され、さらに、発光層40に注入される。発光層40において正孔と電子が再結合し発光が生じる。

【0012】

本発明の有機発光素子では、ドナー含有層50を設けることにより発光層40とアクセプター含有層60のアフィニティレベルの大きな段差を解消することができる。

ドナー含有層50が無い場合は、アクセプター含有層60と発光層40のアフィニティレベルの差が大きいため、高電圧の印加が必要となる。このためこの素子構成では、陰極に負バイアスを施しても良好に発光することはできない。

本発明は、陰極70と発光層40の間に、アクセプター含有層60とドナー含有層50を設けることにより、電子の輸送を容易にし、有機発光素子の低電圧化、高効率化、長寿命化が図られる。

また、有機EL素子において、アクセプター含有層に、ITO（インジウム錫酸化物）等の透明電極を形成する際のスパッタリングのダメージに強い化合物を用いる場合、ITOと共にLiF等の超薄膜を用いる必要がない。

【0013】

アフィニティレベルは、イオン化ポテンシャルの値からエネルギーギャップを差し引いたもので決定される。

エネルギーギャップは、吸収スペクトル端の波長から決定できる。

イオン化ポテンシャルは、光電子分光法で直接測定してもよいし、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法では、例えば、飽和甘コウ電極（SCE）を基準電極として用いたとき、イオン化ポテンシャルは下記式で表される（Molecular Semiconductors, Springer-Verlag, 1985年、98頁）。

$$[\text{イオン化ポテンシャル}] = [\text{酸化電位 (vs. SCE)}] + 4.3 \text{ eV}$$

また、イオン化ポテンシャルは、電気化学的に測定した還元電位から上記式と同様に求められる。

本発明では、大気中光電子法又は電気化学的方法によりイオン化ポテンシャルを測定し、アフィニティレベルを求める。

陰極に用いる金属材料では、アフィニティレベルとは呼ばず、仕事関数と一般的には呼んでいる。

【0014】

本発明の有機発光素子は、好ましくは、発光層は青色発光成分を含有する。

【0015】

本発明の有機EL素子はトップエミッションタイプでもボトムエミッションタイプでもよい。いずれのタイプでも、陰極側から光を取り出すときは、陰極が光透過性となる。好ましくは、陰極の可視光領域（450～650nm）の光透過率が50%以上である。

【0016】

ドナー含有層及びアクセプター含有層については、後述する。

【0017】

本発明の有機発光素子の第二の実施形態について以下に説明する。

図2は本発明に係る有機EL素子の第二の実施形態を示す断面図である。

この実施形態は、アクセプター含有層60と陰極70の間に、バッファー層80を設けている点が、第一の実施形態と異なる。

【0018】

バッファー層は、層自体で電荷が発生する又は層自体に電荷が存在する層であり、具体的には、ドープ層、導電性又は半導性無機化合物層、アルカリ金属層、ハロゲン化金属層、金属錯体層及びこれらの組み合わせ、金属錯体層とこれらと反応するAl薄層等の組み合わせ等各種ある。

【0019】

バッファー層には電気伝導に寄与するようなキャリア（電子又は正孔）が存在するので、アクセプター含有層の電子の引き抜きに要するエネルギーが少なく、さらなる低電圧化が可能となる。

【0020】

バッファー層は、好ましくは、金属酸化物、金属窒化物等の正孔輸送性材料を含有する。正孔輸送性材料を含有すると、アクセプター含有層により電子が引き抜かれ、容易に正孔が発生する。この正孔は印加された電圧により陰極へ輸送される。

【0021】

金属酸化物の例として、 MoO_x 、 WO_x 、 VO_x 、 ReO_x 、 MnO_x 、 RuO_x 、 NbO_x 、 TaO_x 、 TiO_x （ $x=1\sim4$ ）が挙げられる。

金属窒化物の例として、 MoN_x 、 WN_x 、 VN_x 、 MnN_x 、 NbN_x 、 TaN_x 、 TiN_x （ $x=1\sim4$ ）が挙げられる。

これらの化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0022】

尚、本発明の有機発光素子は図1及び図2に示す構成に限定されない。例えば正孔輸送層、正孔注入層は任意の層であるため省略することが可能であり、また、電子輸送層等を設けることができる。

【0023】

次に、ドナー含有層について説明する。

本発明の有機発光素子において、ドナー含有層とは、ドナー性金属、ドナー性金属化合物及びドナー性金属錯体から選ばれる群のうち少なくとも一種を、ドナーとして含有する層である。

【0024】

ドナー性金属とは、仕事関数3.8eV以下の金属をいい、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属であり、より好ましくはCs、Li、Na、Sr、K、Mg、Ca、Ba、Yb、Eu及びCeである。

【0025】

ドナー性金属化合物とは、上記のドナー性金属を含む化合物であり、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属を含む化合物であり、より好ましくはこれらの金属のハロゲン化物、酸化物、炭酸塩、ホウ酸塩である。例えば、 MO_x （Mはドナー性金属、 x は0.5～1.5）、 MF_x （ x は1～3）、 $\text{M}(\text{CO}_3)_x$ （ x は0.5～1.5）で表される化合物である。

【0026】

ドナー性金属錯体とは、上記のドナー性金属の錯体であり、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属の有機金属錯体である。好ましくは下記式（I）で表される有機金属錯体である。

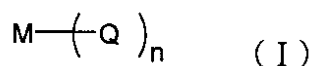
10

20

30

40

【化 1】



(式中、Mはドナー性金属であり、Qは配位子であり、好ましくはカルボン酸誘導体、ジケトン誘導体、キノリン誘導体であり、nは1～4の整数である。)

ドナー性金属錯体の具体例としては、特開2005-72012号公報に記載のタングステン水車 $[W_2(hhp)_4]$ (hpp: 1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2,4-ピリミド [1, 2-a] ピリミジン) 等が挙げられる。さらに、特開平11-345687号公報に記載された中心金属がアルカリ金属、アルカリ土類金属であるフタロシアニン化合物等もドナー性金属錯体として使用できる。

10

【0027】

上記のドナーは一種単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

ドナー含有層に含まれるドナーの含有量は、好ましくは、層全体に対して1～100モル%であり、より好ましくは50～100モル%である。

ドナー含有層は、上記のドナーの他に、光透過性のある物質であれば、単一又は複数種類の物質を含有できる。具体的には、アミン化合物、縮合環化合物、含窒素環化合物、金属錯体等の有機物や、金属酸化物、金属窒化物、金属フッ化物、炭酸塩等の無機物を用いることができるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

20

ドナー含有層の膜厚は、好ましくは、1～100nmである。

【0028】

ドナー含有層は、好ましくは、高抵抗層である。

高抵抗であることにより、膜厚と垂直な方向への電気伝導を抑制することが可能となる。

また、ドナー含有層を通して光を外へ取り出すときは、ドナー含有層は光透過性が高い方が好ましい。

【0029】

光透過性を有するとは、波長450～650nmの可視光の透過率が10%以上であることをいい、好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上である。光透過性は、例えば、平坦で光透過性を有する基板の上に対象となる層を設け、光を照射し、照射した光の強度に対する透過した光の強度の比を求め、さらにその値から基板のみの照射した光の強度に対する透過した光の強度の比で減じたものから決定することができる。

30

電気抵抗は、好ましくは、比抵抗が $10^{-1} \Omega \cdot cm$ 以上である。比抵抗は、例えば、平坦な絶縁基板上に平行な電極ストライプを用い、その上に光透過性高抵抗層を設け、電流電圧特性を測定し決定できる。

【0030】

光透過性高抵抗層は、ドナーの他、遷移金属酸化物、Alq等の金属錯体等を含ませてもよい。好ましくは、光透過性高抵抗層は、ドナー性金属元素及び遷移金属酸化物の混合物を含み、より好ましくは、アルカリ金属及び MoO_x (xは1～4)の混合物を含む。

40

【0031】

次に、アクセプター含有層について説明する。

アクセプターは、易還元性の有機化合物である。

化合物の還元しやすさは、還元電位で測定することができる。本発明では飽和カロメル (SCE) 電極を参照電極とした還元電位において、好ましくは-0.8V以上、より好ましくは-0.3V以上であり、特に好ましくはテトラシアノキノジメタン (TCNQ) の還元電位 (約0V) より大きな値を持つ化合物が好ましい。

【0032】

アクセプターは、好ましくは、電子吸引性の置換基又は電子欠乏環を有する有機化合物である。

50

電子吸引性の置換基として、例えば、ハロゲン、CN-、カルボニル基、アリールホウ素基等が挙げられる。

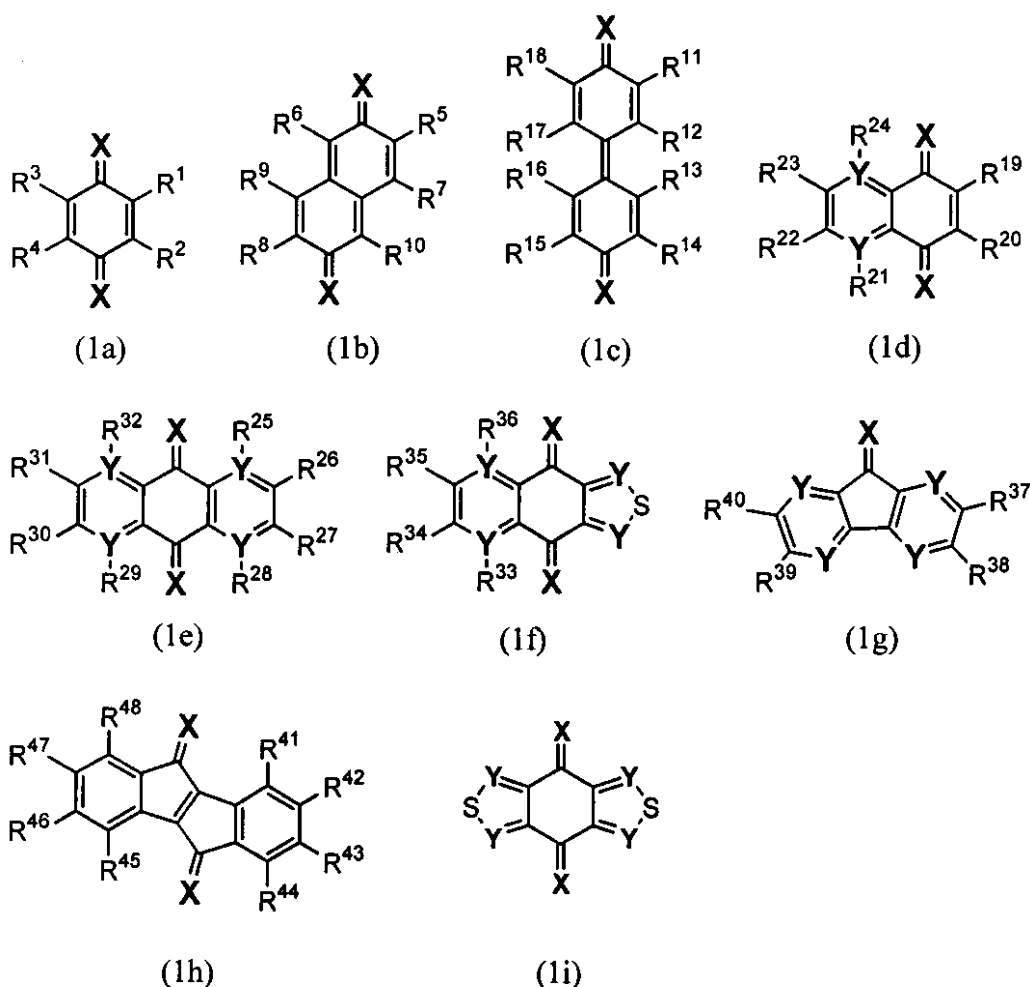
電子欠乏環として、例えば、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、2-キノリル、3-キノリル、4-キノリル、2-イミダゾール、4-イミダゾール、3-ピラゾール、4-ピラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、3-(1, 2, 4-N)-トリアゾリル、5-(1, 2, 4-N)-トリアゾリル、5-テトラゾリル、4-(1-O, 3-N)-オキサゾール、5-(1-O, 3-N)-オキサゾール、4-(1-S, 3-N)-チアゾール、5-(1-S, 3-N)-チアゾール、2-ベンゾキサゾール、2-ベンゾチアゾール、4-(1, 2, 3-N)-ベンゾトリアゾール、及びベンズイミダゾールからなる群から選択される化合物等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるわけではない。

【0033】

アクセプターは、好ましくはキノイド誘導体であり、より好ましくはキノジメタン誘導体である。

キノイド誘導体は、好ましくは、下記式(1a)～(1i)に示される化合物が挙げられる。より好ましくは、(1a)、(1b)に示される化合物である。

【化2】

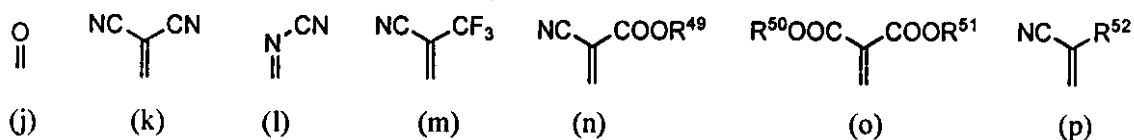


【0034】

式(1a)～(1i)において、R¹～R⁴⁸は、それぞれ水素、ハロゲン、フルオロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルキル基又はアリール基である。好ましくは、水素、シアノ基である。

式(1a)～(1i)において、Xは電子吸引基であり、下記式(j)～(p)の構造のいずれかからなる。好ましくは、(j)、(k)、(l)の構造である。

【化 3】



(式中、 $\text{R}^{49} \sim \text{R}^{52}$ は、それぞれ水素、フルオロアルキル基、アルキル基、アリール基又は複素環であり、 R^{50} と R^{51} が環を形成してもよい。)

式 (1a) ～ (1i) において、Y は、 $-\text{N}=\text{C}$ 又は $-\text{CH}=\text{C}$ である。

10

【0035】

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{48}$ のハロゲンとして、フッ素、塩素が好ましい。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{48}$ のフルオロアルキル基として、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が好ましい。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{48}$ のアルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、*i* s o - プロポキシ基、*t* e r t - ブトキシ基が好ましい。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{48}$ のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、*i* s o - プロピル基、*t* e r t - ブチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{48}$ のアリール基として、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

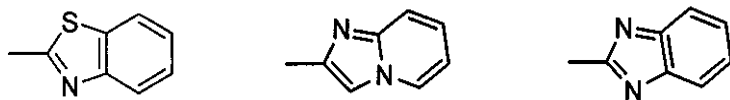
$\text{R}^{49} \sim \text{R}^{52}$ のフルオロアルキル基、アルキル基、アリール基は、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{48}$ と同様である。

20

【0036】

$\text{R}^{49} \sim \text{R}^{52}$ の複素環として、下記式に示す置換基が好ましい。

【化 4】

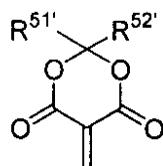


【0037】

30

R^{50} と R^{51} が環を形成する場合、X は、好ましくは、下記式に示す置換基である。

【化 5】

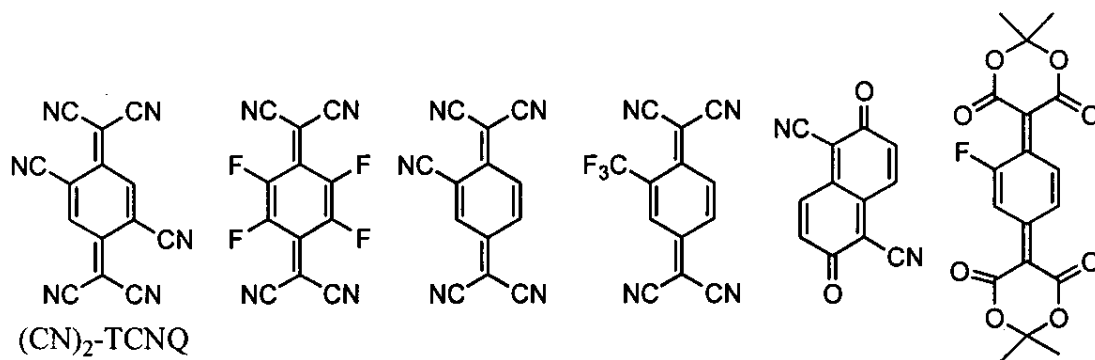


(式中、 $\text{R}^{51'}$, $\text{R}^{52'}$ は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、*t* e r t - ブチル基である。)

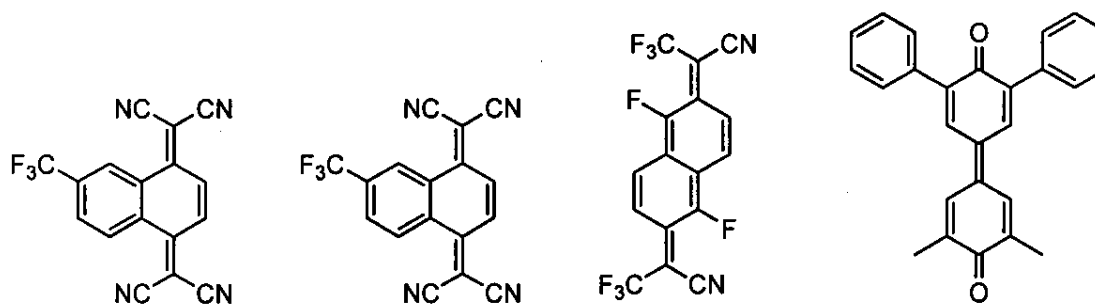
40

【0038】

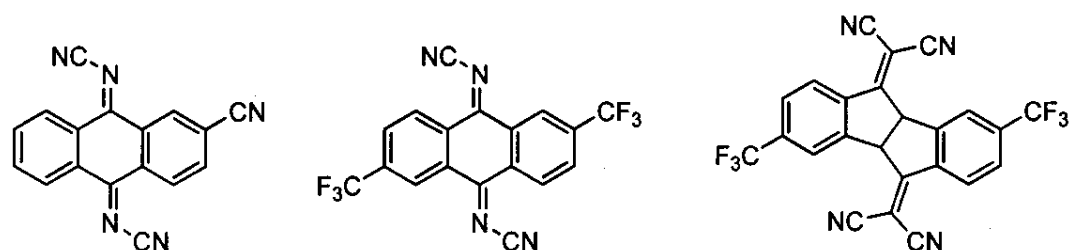
キノイド誘導体の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

N#CC1=CC(=C(C(=C1)C#N)C#N)C#N
(CN)₂-TCNQ

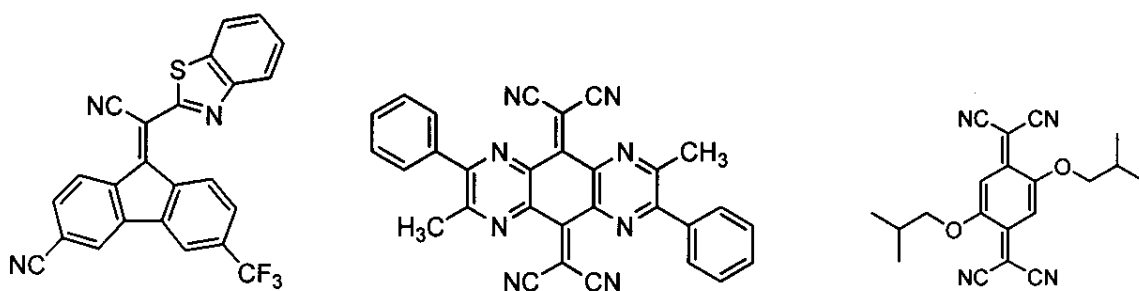
10



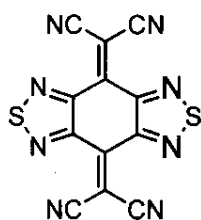
20



30



40



アクセプターは、好ましくは、薄膜形成性を有する。即ち、蒸着でアクセプター含有層を形成できる。ここで、「薄膜を形成できる」とは基板上に真空蒸着、スピコート等の一般的な薄膜形成方法にて平坦な薄膜を作成できることである。具体的には、ガラス製の基板上に平坦な薄膜（厚さ1 nm～100 nm）を作製できることである。ここで平坦と

は、薄膜の凹凸が小さいということであり、好ましくは、面粗さ（R a）が10 nm以下であり、より好ましくは、面粗さ（R a）が1.5 nm以下であり、さらに好ましくは、面粗さ（R a）が1 nm以下である。尚、面粗さは原子間力顕微鏡（A F M）により測定ができる。

薄膜形成性を有する有機化合物として、好ましくは非晶性の有機化合物であり、より好ましくは、非晶性のキノジメタン誘導体であり、さらに好ましくは非晶性かつC N-基の数が5以上のキノジメタン誘導体である。例えば、上記の（C N）₂-T C N Qが挙げられる。

【0040】

アクセプター含有層に含まれるアクセプターの含有量は、好ましくは層全体に対して10
～100モル%であり、より好ましくは50～100モル%である。

アクセプター含有層は、アクセプターの他に、正孔輸送性で光透過性のあるものを含有できるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0041】

また、アクセプター含有層には、ドナー含有層に電子を注入しやすくする、又は陰極に正孔を輸送しやすくするためにドナーを加えてもよい。このドナーは、アクセプター含有層に含まれるドナー以外の化合物又は近接する層に含まれる化合物に電子を渡すことができる化合物である。

ドナーとしては上記のドナー性金属の他、アミン化合物、ポリアミン化合物、タングステン錯体等の有機ドナー性化合物が挙げられる。 20

【0042】

アクセプター含有層の膜厚は、好ましくは、1～100 nmである。

また、アクセプター含有層を通して光を外へ取り出すときは、アクセプター含有層は光透過性である。アクセプター含有層の可視光領域（450～650 nm）における透過率は、好ましくは、50%以上であり、より好ましくは80%以上である。

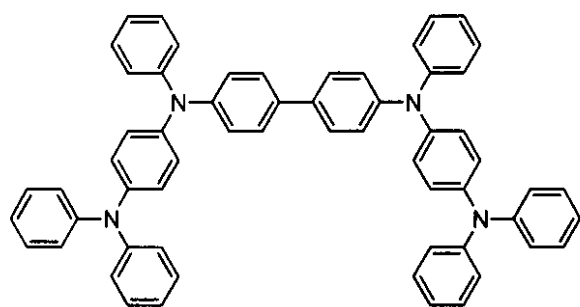
[実施例]

【0043】

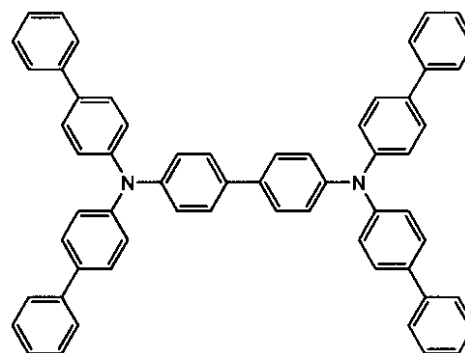
<化合物>

実施例及び比較例について使用した化合物を以下に示す。

【化 7】

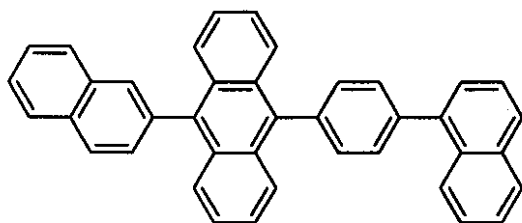


TPD232

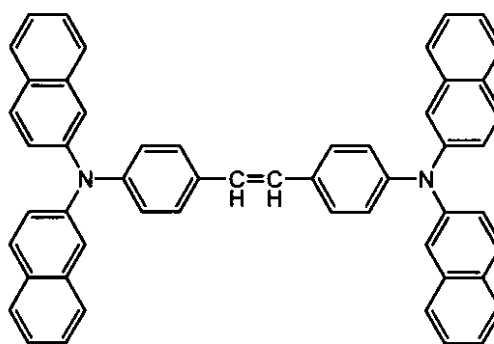


TBDB

10

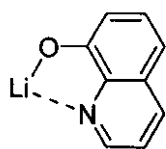


BH

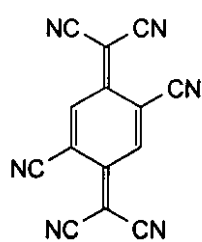
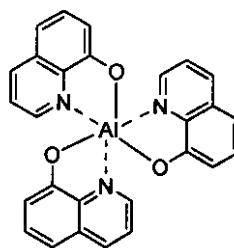


BD

20

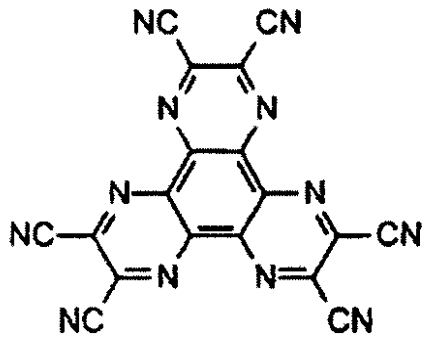


Liq

 $(\text{CN})_2\text{TCNQ}$ 

Alq

30



10

HAT

【0044】

<アクセプター含有層に用いる材料の還元電位>

アクセプター含有層を形成する材料として使用した $(\text{CN})_2\text{TCNQ}$ についてサイクリックボルタンメトリ測定をした。その結果、飽和カロメル (SCE) 電極を参照電極とした還元電位は 0.71 V であった。

【0045】

<評価方法>

20

(1) 駆動電圧

電流密度が 10 mA/cm^2 となるように ITO と Al 間に通電したときの電圧 (単位: V) を計測した。

(2) 発光効率

電流密度 10 mA/cm^2 印加時の EL スペクトルを分光放射輝度計 CS1000A (コニカミノルタ社製) で計測し、発光効率 (単位: cd/A) を算出した。

(3) 半減寿命

室温にて直流一定電流で駆動する。電流値は初期輝度が 5000 cd/m^2 になるようにセットし、輝度の時間依存性を測定する。初期輝度の半分になるまでに要する時間を半減寿命とした。

30

(4) 光透過率

平坦で光透過性を有するガラス基板 (厚み 0.7 mm) の上に対象となる層 (膜厚 $1 \sim 100 \text{ nm}$) を設け、光を照射し、照射した光の強度に対する透過した光の強度の比を求め、さらにその値から基板のみの照射した光の強度に対する透過した光の強度の比で減じたものを光透過率とした。

(5) 比抵抗

平坦な絶縁基板上に平行な 2 本の電極ストライプ (電極間のギャップ 1 mm) を設け、その上に対象となる層 (厚み 100 nm) を設け、2 本の電極ストライプ間に -10 V から $+10 \text{ V}$ の電圧をスイープしたときの電流値を計測し、電流電圧特性の傾きから比抵抗を求めた。

40

【0046】

実施例 1

厚み 0.7 mm のガラス基板上に、ITO をスパッタリングにより 130 nm の厚みになるように成膜した。この基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行ったのち、UV オゾン洗浄を 30 分間行い、その後この ITO 電極付き基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着した。

尚、予め、それぞれのモリブデン製の加熱ボートに、正孔注入層の材料として、TPD 232 を、正孔輸送層の材料として TBB を、発光層のホスト材料として BH を、青色発光材料として BD を、電子輸送材料として Alq を、ドナーとして Li を、アクセプターとして $(\text{CN})_2\text{TCNQ}$ を、陰極材料として Al を、それぞれ装着した。

50

【0047】

まず正孔注入層として機能するTPD232膜を膜厚60nmで成膜した。正孔注入層の成膜に続けて、正孔輸送層として機能するTBDB膜を膜厚20nmで成膜し、次いで発光層として、化合物BHと化合物BDを40：2の比となるように膜厚40nmで共蒸着した。この膜上に電子輸送層として、Alq₃膜を膜厚10nmで成膜した。その後、ドナー含有層としてLi膜（光透過率：90%、比抵抗： $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ）を膜厚1nmで蒸着し、次にアクセプター含有層として(CN)₂TCNQ膜（光透過率：90%）を膜厚10nmで成膜した。この膜上に陰極として機能するAl膜を膜厚150nmで成膜し、有機発光素子を得た。

得られた有機発光素子について評価を行った。結果を表1に示す。

10

【0048】

実施例2

実施例1において、ドナーとしてLiの代わりにLi_qを使用してドナー含有層（光透過率：90%、比抵抗： $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ）を成膜した他は、実施例1と同様にして有機発光素子を得た。

得られた有機発光素子について評価を行った。結果を表1に示す。

【0049】

実施例3

実施例1において、アクセプター層の成膜後、バッファー層用材料としてMoO_x（x = 2～3）を使用し、膜厚10nmのバッファー層を成膜し、その後Al膜（陰極）を成膜した他は、実施例2と同様にして有機発光素子を得た。

20

得られた有機発光素子について評価を行った。結果を表1に示す。

【0050】

実施例4

実施例1において、ドナーとしてLiの代わりにMoO_x（x = 2～3）、Csを使用し、MoO_xとCsを10：1となるように膜厚10nmで共蒸着してドナー含有層（光透過率：80%、比抵抗： $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を成膜し、アクセプターとして(CN)₂TCNQを使用し、アクセプター含有層（光透過率：90%）を成膜した他は、実施例1と同様にして有機発光素子を得た。

得られた有機発光素子について評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0051】

実施例5

実施例1において、ドナーとして、AlqとLiを使用し、AlqとLiを10：0.3となるように膜厚10nmで共蒸着してドナー含有層（光透過率：90%、比抵抗： $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ）を成膜した他は、実施例1と同様にして有機発光素子を得た。

得られた有機発光素子について評価を行った。結果を表1に示す。

【0052】

比較例1

実施例1において、Li（ドナー含有層）の成膜をしなかった他は、実施例1と同様にして有機発光素子を得た。

40

得られた有機発光素子について評価を行った。結果を表1に示す。

【0053】

比較例2

厚み0.7mmのガラス基板の上に、ITOをスパッタリングにより130nmの厚みになるように成膜した。この基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行ったのち、UVオゾン洗浄を30分間行い、その後このITO電極付き基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着した。

尚、予め、それぞれのモリブデン製の加熱ボートに、アクセプターとしてHATを、正孔輸送層の材料としてTBDBを、発光層のホスト材料としてBHを、青色発光材料としてBDを、電子輸送材料としてAlqを、ドナーとしてLiを、陰極材料としてAlを、

50

それぞれ装着した。

【0054】

まずアクセプター含有層として機能するHATを膜厚10nmで成膜した。アクセプター含有層の成膜に続けて、正孔輸送層として機能するTBDB膜を膜厚70nmで成膜し、次いで発光層として、化合物BHと化合物BDを40：2の比となるように膜厚40nmで共蒸着した。この膜上に電子輸送層として、Alq膜を膜厚20nmで成膜した。次に、ドナー含有層として、Li膜を膜厚1nmで成膜した。最後に、この膜上に陰極として機能するAl膜を膜厚150nmで成膜し、有機発光素子を得た。尚、比較例2ではHATに近接するITOに負バイアスを印加して発光特性を評価した。

得られた有機発光素子について評価を行った。結果を表1に示す。

10

【0055】

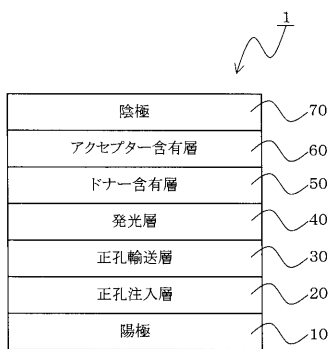
【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
基板	ガラス基板	ガラス基板	ガラス基板	ガラス基板	ガラス基板	ガラス基板	ガラス基板
陽極	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO
正孔注入層	TPD232	TPD232	TPD232	TPD232	TPD232	TPD232	—
アクセプター含有層	—	—	—	—	—	—	HAT
正孔輸送層	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
発光層	BH:BD	BH:BD	BH:BD	BH:BD	BH:BD	BH:BD	BH:BD
電子輸送層	Alq	Alq	Alq	Alq	Alq	Alq	Alq
ドナー含有層	Li	Li	Li	MoO _x :Cs	Alq:Li	—	Li
アクセプター含有層	(CN) ₂ TCNQ	(CN) ₂ TCNQ	(CN) ₂ TCNQ	(CN) ₂ TCNQ	(CN) ₂ TCNQ	(CN) ₂ TCNQ	—
バッファァー層	—	—	MoO _x	—	—	—	—
陰極	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al
駆動電圧 (V)	5	5	5	5	5	10	20
発光効率 (cd/A)	6	6	6	6	6	4	1
半減寿命 (時間)	700	700	700	700	700	100	10

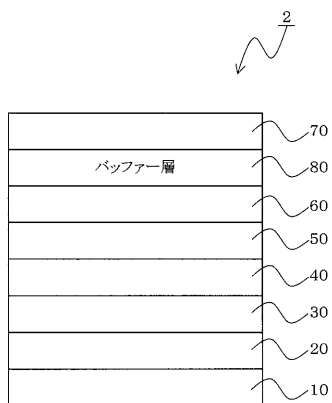
【0056】

本発明の有機発光素子は、ディスプレイ、照明等の光源として利用することができる。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

審査官 井亀 諭

- (56)参考文献 特開2006-074022 (JP, A)
特開2003-297575 (JP, A)
特開2005-209643 (JP, A)
国際公開第2005/086539 (WO, A1)
特開2003-272868 (JP, A)
特開2001-247498 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L51/50-51/56
H01L27/32