

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4496948号
(P4496948)

(45) 発行日 平成22年7月7日(2010.7.7)

(24) 登録日 平成22年4月23日(2010.4.23)

(51) Int.Cl.	F I	
H05B 33/22 (2006.01)	H05B 33/22	
G09F 9/30 (2006.01)	G09F 9/30	365Z
H01L 27/32 (2006.01)	H05B 33/12	E
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/14	A
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/20	
請求項の数 16 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-360415 (P2004-360415)	(73) 特許権者	000003218
(22) 出願日	平成16年12月13日(2004.12.13)		株式会社豊田自動織機
(65) 公開番号	特開2006-172762 (P2006-172762A)		愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地
(43) 公開日	平成18年6月29日(2006.6.29)	(74) 代理人	100110423
審査請求日	平成18年12月28日(2006.12.28)		弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100084010
			弁理士 古川 秀利
		(74) 代理人	100094695
			弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100122437
			弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極と陰極との間に有機層が設けられた有機EL素子において、
前記有機層が、蛍光ドーパントを含む発光層と、燐光ドーパントを含む発光層と、前記
蛍光ドーパントを含む発光層と前記燐光ドーパントを含む発光層との間に設けられたパイ
ポラ層とを含み、かつ前記パイポラ層が、前記燐光ドーパントの三重項エネルギーギャ
ップよりも大きい三重項エネルギーギャップを有する材料を含むことを特徴とする有機
EL素子。

【請求項2】

前記パイポラ層が、ホール輸送性材料および電子輸送性材料を含むことを特徴とする
請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】

前記パイポラ層の膜厚が、2nm以上15nm以下であることを特徴とする請求項1
又は2に記載の有機EL素子。

【請求項4】

前記ホール輸送性材料の最高被占軌道(HOMO)のエネルギー準位の絶対値が、前記
電子輸送性材料の最高被占軌道のエネルギー準位の絶対値よりも小さいことを特徴とする
請求項2又は3に記載の有機EL素子。

【請求項5】

前記ホール輸送性材料の最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位の絶対値が、前記電

10

20

子輸送性材料の最低空軌道のエネルギー準位の絶対値よりも小さいことを特徴とする請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 6】

前記ホール輸送材料のガラス転移温度が、前記電子輸送材料のガラス転移温度よりも高いことを特徴とする請求項 2 ~ 5 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 7】

前記蛍光ドーパントを含む発光層が、前記燐光ドーパントを含む発光層よりも陰極側に設けられていることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 8】

前記蛍光ドーパントが青色蛍光ドーパントであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

10

【請求項 9】

前記燐光ドーパントが赤色燐光ドーパントであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 10】

前記燐光ドーパントが緑色燐光ドーパントであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 11】

前記燐光ドーパントを含む発光層が、赤色燐光ドーパントおよび緑色燐光ドーパントを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

20

【請求項 12】

前記赤色燐光ドーパントの含有量が、緑色燐光ドーパントの含有量よりも少ないことを特徴とする請求項 11 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 13】

前記蛍光ドーパントを含む発光層の膜厚が、燐光ドーパントを含む発光層の膜厚よりも厚いことを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 14】

前記有機層が、前記パイポーラ層のホール輸送性材料と同じ材料を含むホール輸送層をさらに含むことを特徴とする請求項 2 ~ 13 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 15】

30

前記有機層が、前記パイポーラ層の電子輸送性材料と同じ材料を含む電子輸送層をさらに含むことを特徴とする請求項 2 ~ 14 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 16】

前記電子輸送性材料が、パイポーラ層に対して 5 重量%以上 95 重量%以下含まれることを特徴とする請求項 2 ~ 15 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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】

40

【0002】

近年、有機 E L 素子への大きな期待として、フルカラー表示デバイスへの応用が挙げられる。有機 E L 素子を用いてフルカラー表示を行う 1 つの方法として、有機 E L 素子から発せられた白色光を、カラーフィルタにより、赤、緑、青の光に分ける方法が知られている。そして、ここで用いられる有機 E L 素子には、以下のような特性が要求される。

- ・赤、緑、青の各色の発光強度バランスが良好であり、白色度が高いこと。
- ・発光効率が高いこと。
- ・素子寿命が長いこと。

【0003】

一般に、有機 E L 素子は、陽極 / 有機発光層 / 陰極からなる層構成を基本とし、これに

50

ホール注入層、ホール輸送層、電子輸送層、電子注入層等の層を適宜設けることによって構成されている。そして、この有機発光層では、陽極および陰極からそれぞれ注入されたホールおよび電子が再結合して励起子が生成され、この励起子を經由して発光が起こっている。ここで生成される励起子には、一重項励起子と三重項励起子とが混在しており、統計理論的に一重項励起子：三重項励起子 = 1：3の割合で生成すると考えられている。

【0004】

これまで多くの有機EL素子では、一重項励起状態から基底状態へと戻る際に蛍光を発する発光物質が用いられていたため、25%の一重項エネルギーが発光に利用されているだけで、残りの75%の三重項エネルギーは最終的に熱として消費されていた。そこで三重項エネルギーを発光に有効利用するために、燐光物質（燐光ドーパント）を有機発光層に用いた有機EL素子（例えば、特許文献1および2参照）や、燐光ドーパントを含む複数の有機発光層間に、電子輸送性材料からなる励起子ブロック層を設けた有機EL素子（例えば、特許文献3参照）が提案されている。しかし、これらの有機EL素子では、単色光の発光効率を高めることはできるものの、赤、緑および青の発光強度バランスを良好なものとし、優れた白色発光を得ることはできない。

そこで、赤色や緑色燐光ドーパントを含む有機発光層と青色蛍光ドーパントを含む有機発光層とを積層した有機EL素子が提案されている（例えば、特許文献4参照）。

【0005】

【特許文献1】特開2001-284056号公報

【特許文献2】特表2002-525808号公報

【特許文献3】特表2004-522276号公報

【特許文献4】特開2004-227814号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、燐光ドーパントを含む有機発光層と蛍光ドーパントを含む有機発光層とを積層した従来の有機EL素子では、燐光ドーパントの三重項エネルギーの一部が、蛍光ドーパントの三重項エネルギーへとデクスター移動して、熱として消費されてしまうため、高効率な発光を達成することができないという問題があった。

上述したように、従来の有機EL素子には、優れた白色度、発光効率および素子寿命すべてを満足するものはなかった。

従って、本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、白色度、発光効率および素子寿命に優れた有機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】

【0007】

そこで、本発明者らは上記のような従来の問題点を解決すべく鋭意研究、開発を遂行した結果、このような問題点を解決するためには、蛍光ドーパントを含む発光層と燐光ドーパントを含む発光層との間に、ホールおよび電子（キャリア）がともに移動可能なバイポーラ層を設けることが有効であることに想到し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明に係る有機EL素子は、陽極と陰極との間に有機層が設けられた有機EL素子において、有機層が、蛍光ドーパントを含む発光層と、燐光ドーパントを含む発光層と、蛍光ドーパントを含む発光層と燐光ドーパントを含む発光層との間に設けられたバイポーラ層を含み、かつバイポーラ層が、燐光ドーパントの三重項エネルギーギャップよりも大きい三重項エネルギーギャップを有する材料を含むものである。

このような構成では、蛍光ドーパントを含む発光層と燐光ドーパントを含む発光層との間のキャリアバランスを保持しつつ、三重項エネルギーのデクスター移動を抑制することができる。

【0008】

本発明は、バイポーラ層が、ホール輸送性材料および電子輸送性材料を含む場合に特に有効であり、このバイポーラ層の膜厚は、2nm以上15nm以下であることが好ましい

10

20

30

40

50

。このとき、ホール輸送性材料の最高被占軌道（HOMO）準位の絶対値は、電子輸送性材料の最高被占軌道準位の絶対値よりも小さいことが好ましく、また、ホール輸送性材料の最低空軌道（LUMO）準位の絶対値は、電子輸送性材料の最低空軌道準位の絶対値よりも小さいことが好ましい。さらに、ホール輸送材料のガラス転移温度は、電子輸送材料のガラス転移温度よりも高いことが好ましい。また、電子輸送性材料は、バイポーラ層に対して5重量%以上95重量%以下含まれることが好ましい。

また、蛍光ドーパントを含む発光層が、燐光ドーパントを含む発光層よりも陰極側に設けられていることが好ましい。蛍光ドーパントは青色蛍光ドーパントであることが好ましく、燐光ドーパントは赤色燐光ドーパントおよび緑色燐光ドーパントから選択される少なくとも1つであることが好ましい。

10

燐光ドーパントを含む発光層は、赤色燐光ドーパントおよび緑色燐光ドーパントを含むことが好ましい。このとき、赤色燐光ドーパントの含有量は、緑色燐光ドーパントの含有量よりも少ないことが好ましい。

蛍光ドーパントを含む発光層の膜厚は、燐光ドーパントを含む発光層の膜厚よりも厚いことが好ましい。

有機層は、バイポーラ層のホール輸送性材料と同じ材料を含むホール輸送層およびバイポーラ層の電子輸送性材料と同じ材料を含む電子輸送層から選択される少なくとも1つの層をさらに含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

20

本発明によれば、蛍光ドーパントを含む発光層と燐光ドーパントを含む発光層との間のキャリアバランスを保持しつつ、三重項エネルギーのデクスター移動が抑制されるので、白色度、発光効率および素子寿命に優れた有機EL素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明に係る有機EL素子について、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明に係る有機EL素子の模式断面図である。

図1に示すように、有機EL素子10は、基板11上に陽極12と、有機層13と、陰極14とが順次積層されている。そして有機層13は、ホール輸送層15と、蛍光ドーパントを含む発光層18（以下、蛍光発光層18という）と、燐光ドーパントを含む発光層16（以下、燐光発光層16という）と、蛍光発光層18と燐光発光層16との間に設けられたバイポーラ層17と、電子輸送層19とを含むように構成されている。

30

【0011】

まず、本発明における有機層について、図1に基づいて詳細に説明する。

本発明において、有機層13は、陰極14側から電子輸送層19と、蛍光発光層18と、バイポーラ層17と、燐光発光層16と、ホール輸送層15とが順次積層されて構成されている。このように蛍光発光層18と燐光発光層16との間に、ホールおよび電子がともに移動可能なバイポーラ層17を設けることで、陽極12と陰極14との間に直流電圧を印加した際にキャリアバランスを崩すことなく、三重項エネルギーのデクスター移動を抑制することができるのである。

40

【0012】

蛍光発光層18は、主として蛍光ホスト材料および蛍光ドーパントから構成されており、陽極12および陰極14からそれぞれ注入されたホールおよび電子、又はこれらの一方を輸送して両者を再結合させ、励起子を発生させ、該励起子が基底状態に戻る際に蛍光を発する層である。蛍光ホスト材料が励起された場合はフェルスター移動またはデクスター移動して蛍光ドーパントを励起する。また、ホスト材料を経由せずに蛍光ドーパントが直接励起される場合もある。その後、蛍光ドーパントが一重項励起状態から基底状態へと戻る際に蛍光を発光する。

【0013】

このような蛍光ドーパントは、一般的には、高い蛍光量子収率（ ）を有する化合物か

50

ら適宜選択することができる。

青色蛍光ドーパントとしては、青色蛍光発光機能を有するものであれば特に制限はなく、例えば、ジスチリルアミン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、アントラセン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、クリセン誘導体、フェナントレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルブタジエン等を挙げることができる。中でも、4, 4'-ビス[2-(9-エチルカルバゾール-2-イル)ビニル]ビフェニル(B Cz V Bi)、ペリレン等を用いることができる。

青色蛍光ドーパントを用いる場合の蛍光ホスト材料としては、例えば、ジスチリルアリーレン誘導体、スチルベン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、コロネン誘導体、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(p-フェニルフェノラト)アルミニウム(B Al q)等を挙げることができる。

10

【0014】

赤色蛍光ドーパントとしては、赤色蛍光発光機能を有するものであれば特に制限はなく、例えば、ユーロピウム錯体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサテン誘導体、ポルフィリン誘導体、ナイルレッド、2-(1,1-ジメチルエチル)-6-(2-(2,3,6,7-テトラヒドロ-1,1,7,7-テトラメチル-1H,5H-ベンゾ(i,j)キノリジン-9-イル)エチニル)-4H-ピラン-4H-イリデン)プロパンジニトリル(D C J T B)、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(D C M)等を挙げることができる。

20

緑色蛍光ドーパントとしては、緑色蛍光発光機能を有するものであれば特に制限はなく、例えば、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体等を挙げることができる。

【0015】

赤色蛍光ドーパントや緑色蛍光ドーパントを用いる場合の蛍光ホスト材料としては、例えば、ジスチリルアリーレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアミン誘導体、キノリノラト系金属錯体、トリアリールアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、シロール誘導体、ジカルバゾール誘導体、オリゴチオフエン誘導体、ベンゾピラン誘導体、トリアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体等を挙げることができ、より具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A l q)、トリフェニルアミンの4量体、4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(D P V B i)等が挙げられる。

30

【0016】

蛍光ドーパントの含有量(ドーパ量)は、蛍光ホスト材料に対して0.01重量%以上20重量%以下が好ましく、0.1重量%以上10重量%以下がさらに好ましい。蛍光ドーパントとして青色蛍光ドーパントを用いる場合には、蛍光ホスト材料に対して0.1重量%以上20重量%以下であることが好ましい。この範囲内であれば、燐光発光層16からの燐光発光とバランスのとれた強度の蛍光発光が得られる。

【0017】

蛍光発光層18は、上記の蛍光ドーパントおよび蛍光ホスト材料を用いて、例えば、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、スピコート法、電子ビーム蒸着法等の公知の成膜方法によって形成することができる。

40

【0018】

燐光発光層16は、主として燐光ホスト材料および燐光ドーパントから構成されており、陽極12および陰極14からそれぞれ注入されたホールおよび電子が再結合されて一重項励起子および三重項励起子が生成される。ホスト材料の一重項励起子は燐光材料の一重項励起子にエネルギー移動し、ホスト材料の三重項励起子は燐光材料の三重項励起子にエネルギー移動する。燐光材料の一重項励起子は項間交差により三重項励起子になる。また、燐光材料がホスト材料を経由せず直接励起される場合もある。この三重項励起子が基底状態に戻る際に燐光を発する。

【0019】

50

このような燐光ドーパントとしては、有機EL素子の発光層で用いられる公知の燐光ドーパントから適宜選択することができる。

青色燐光ドーパントとしては、青色燐光発光機能を有するものであれば特に制限はなく、例えば、イリジウム、ルテニウム、白金、オスミウム、レニウム、パラジウム等の金属錯体が挙げられる。中でも、これら金属錯体の配位子の内の少なくとも1つが、フェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格、ポルフィリン骨格等を持つものが好ましい。より具体的には、ビス[4,6-ジフルオロフェニルピリジネート-N, C^{2'}]-ピコリネート-イリジウム、トリス[2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジネート-N, C^{2'}]-イリジウム、ビス[2-(3,5-トリフルオロメチル)ピリジネート-N, C^{2'}]-ピコリネート-イリジウム、ビス(4,6-ジフルオロフェニルピリジネート-N, C^{2'})イリジウム(アセチルアセトネート)が挙げられる。

10

【0020】

赤色燐光ドーパントとしては、赤色燐光発光機能を有するものであれば特に制限はなく、例えば、イリジウム、ルテニウム、白金、オスミウム、レニウム、パラジウム等の金属錯体が挙げられ、これら金属錯体の配位子の内の少なくとも1つがフェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格、ポルフィリン骨格等を持つものも挙げられる。より具体的には、ビス[2-(2'-ベンゾ[4,5-]チエニル)ピリジネート-N, C^{3'}]-イリジウム(アセチルアセトネート)(btp2Ir(acac))、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-12H,23H-ポルフィリン-白金(II)、ビス[2-(2'-ベンゾ[4,5-]チエニル)ピリジネート-N, C^{3'}]-イリジウム、ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(アセチルアセトネート)が挙げられる。

20

【0021】

緑色燐光ドーパントとしては、緑色燐光発光機能を有するものであれば特に制限はなく、例えば、イリジウム、ルテニウム、白金、オスミウム、レニウム、パラジウム等の金属錯体が挙げられる。中でも、これら金属錯体の配位子の内の少なくとも1つが、フェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格、ポルフィリン骨格等を持つものが好ましい。より具体的には、ファク-トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)₃)、ビス(2-フェニルピリジネート-N, C^{2'})イリジウム(アセチルアセトネート)、ファク-トリス[5-フルオロ-2-(5-トリフルオロメチル-2-ピリジン)フェニル-C, N]イリジウムが挙げられる。

30

【0022】

また、燐光ホスト材料としては、燐光ドーパントの三重項エネルギーよりも大きな三重項エネルギーを有する材料であれば特に制限はなく、例えば、カルバゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、トリアゾール誘導体、キノリノラト系金属錯体を挙げることができる。具体的には、4,4'-N, N'-ジカルバゾールピフェニル(CBP)、N-ジカルバゾリル-3,5-ベンゼン、ポリ(9-ビニルカルバゾール)、4,4',4''-トリス(9-カルバゾリル)トリフェニルアミン、4,4'-ビス(9-カルバゾリル)-2,2'-ジメチルピフェニル、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)、3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニルカルバゾール、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq)、ビス-(2-メチル-8-キノリノラト)-4-(フェニルフェノラト)アルミニウム等が好ましい。

40

【0023】

燐光ドーパントの含有量(ドーブ量)は、燐光ホスト材料に対して0.01重量%以上30重量%以下が好ましく、0.1重量%以上20重量%以下がさらに好ましい。燐光ドーパントとして赤色燐光ドーパントを用いる場合には、燐光ホスト材料に対して0.1重量%以上20重量%以下であることが好ましく、緑色燐光ドーパントを用いる場合には、燐光ホスト材料に対して0.1重量%以上20重量%以下であることが好ましい。この範囲内であれば、蛍光発光層18からの蛍光発光とバランスのとれた強度の燐光発光が得られる。

また、同一燐光発光層内に燐光ドーパントを複数添加することで、燐光ホスト材料から

50

低エネルギーの第一燐光ドーパントへエネルギー移動した後に、より低いエネルギーの第二燐光ドーパントへエネルギーを効率よく移動させたりすることが可能になる。特に、同一燐光発光層内に赤色燐光ドーパントと緑色燐光ドーパントとを添加することで、発光効率をより向上させることができる。この場合には、発光効率向上の観点から、赤色燐光ドーパントの含有量を緑色燐光ドーパントよりも少なくすることが好ましい。

また、燐光発光層 16 を二層以上の構造として、層毎に添加する燐光ドーパントを変えることもできる。

【0024】

燐光発光層 16 は、上記の燐光ドーパントおよび燐光ホスト材料を用いて、例えば、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、スピコート法、電子ビーム蒸着法等の公知の成膜方法によって形成することができる。

白色度、素子寿命および発光効率などの素子性能を考慮すると、蛍光ドーパントとしては青色蛍光ドーパントを用いることが好ましい。また、燐光ドーパントとしては赤色燐光ドーパントおよび緑色燐光ドーパントから選択される少なくとも 1 つを用いることが好ましい。

蛍光発光層 18 の膜厚は、選択される材料にもよるが、好ましくは 1 nm 以上 100 nm 以下であり、さらに好ましくは 2 nm 以上 50 nm 以下である。さらに、蛍光発光層 18 の膜厚を燐光発光層 16 の膜厚よりも厚くすることで、蛍光と燐光との発光強度のバランスが良好となり、有機 EL 素子の白色度をさらに向上させることができる。

燐光発光層 16 の膜厚は、選択される材料にもよるが、好ましくは 0.1 nm 以上 100 nm 以下であり、より好ましくは 3 nm 以上 15 nm 以下である。

【0025】

バイポーラ層 17 は、陽極 12 および陰極 14 からそれぞれ注入されたホールおよび電子がともに移動可能な材料で構成されており、蛍光発光層 18 と燐光発光層 16 との間に一定の距離を確保し、燐光発光層 16 内の三重項エネルギーが蛍光発光層 18 へデクスター移動することを抑制するための層である。

バイポーラ層 17 に用いられる材料としては、ホールおよび電子がともに移動可能な（バイポーラ性を有する）ものであれば特に制限はなく、例えば、単独でバイポーラ性を有する材料や、ホール輸送性材料と電子輸送性材料とを混合したものが挙げられる。

【0026】

特に、バイポーラ層 17 を構成する材料として、燐光ドーパントの三重項エネルギーギャップよりも大きい三重項エネルギーギャップを有するものを選択することで、燐光ホスト材料の三重項エネルギーがバイポーラ層 17 の材料へエネルギー移動するのを抑制することができる。本発明において、三重項エネルギーギャップとは、基底状態と、材料の三重項励起状態との間のエネルギー差として定義される。

【0027】

単独でバイポーラ性を有する材料としては、カルバゾール誘導体、フルオレン誘導体が挙げられる。より具体的には、4,4'-N,N'-ジカルバゾールピフェニル(CBP)、N,N'-ジカルバゾリル-3,5-ベンゼンが挙げられる。

【0028】

バイポーラ層 17 をホール輸送性材料と電子輸送性材料とを混合して形成する場合のホール輸送性材料としては、有機 EL 素子のホール輸送層に使用されている公知の材料等の中から、任意の材料を選択して用いることができる。

このような材料としては、例えば、フタロシアニン誘導体やトリアゾール誘導体、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、ポリシラン誘導体、イミダゾール誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体やスチリルアミン誘導体等のスチリル化合物、フルオレン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、ポルフィリン化合物、カルバゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェン

10

20

30

40

50

およびその誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体等)、チオフェンオリゴマー等の導電性高分子オリゴマー、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、トリアミン類、テトラミン類、ベンジジン類、アリーレンジアミン誘導体、パラフェニレンジアミン誘導体、メタフェニレンジアミン誘導体、1,1-ビス(4-ジアリールアミノフェニル)シクロヘキサン類、4,4'-ジ(ジアリールアミノ)ビフェニル類、ビス[4-(ジアリールアミノ)フェニル]メタン類、4,4''-ジ(ジアリールアミノ)ターフェニル類、4,4'''-ジ(ジアリールアミノ)クァテルフェニル類、4,4'-ジ(ジアリールアミノ)ジフェニルエーテル類、4,4'-ジ(ジアリールアミノ)ジフェニルスルファン類、ビス[4-(ジアリールアミノ)フェニル]ジメチルメタン類、ビス[4-(ジアリールアミノ)フェニル]-ジ(トリフルオロメチル)メタン類、スチリル化合物、2,2-ジフェニルビニル化合物等が挙げられる。

10

【0029】

トリアリールアミン誘導体としては、例えば、トリフェニルアミンの2量体、3量体、4量体および5量体、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(4"-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3"-メトキシフェニル)アミノ]ビフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(NPB)、4,4'-ビス[N-[4'-[N'-(1-ナフチル)-N''-フェニルアミノ]ビフェニル]-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NTPA)、3,3'-ジメチル-4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル、1,1-ビス[4'-[N,N-ジ(4"-メチルフェニル)アミノ]フェニル]シクロヘキサン、9,10-ビス[N-(4'-メチルフェニル)-N-(4"-n-ブチルフェニル)アミノ]フェナントレン、3,8-ビス(N,N-ジフェニルアミノ)-6-フェニルフェナントリジン、4-メチル-N,N-ビス[4",4'''-ビス[N',N''-ジ(4-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル-4-イル]アニリン、N,N''-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N,N'-ジフェニル-1,3-ジアミノベンゼン、N,N'-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N,N'-ジフェニル-1,4-ジアミノベンゼン、5,5"-ビス[4-(ビス[4-メチルフェニル]アミノ)フェニル]-2,2':5',2"-ターチオフェン、1,3,5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼン、4,4',4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン、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、4,4',4"-トリス[N,N-ビス(4'''-tert-ブチルビフェニル-4"-イル)アミノ]トリフェニルアミン、1,3,5-トリス[N-(4'-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]ベンゼン等を挙げることができる。

20

30

【0030】

ポルフィリン化合物としては、例えば、ポルフィリン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィリン銅(II)、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィリン亜鉛(II)、5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィリン、フタロシアニン誘導体としては、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、無金属フタロシアニン類ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。

40

【0031】

芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物としては、例えば、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、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、2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ジ

50

- p - トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N' - テトラ - p - トリル - 4, 4' - ジアミノフェニル、1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン、ビス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ(4 - メトキシフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル、N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノフェニルエーテル、4, 4' - ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N - トリ(p - トリル)アミン、4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4' - [4(ジ - p - トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4 - N, N - ジフェニルアミノ - 2 - ジフェニルビニルベンゼン、3 - メトキシ - 4' - N, N - ジフェニルアミノスチルベンゼン、N - フェニルカルバゾール等を挙げることができる。

10

【0032】

これらの中でも、アリール - ジ(4 - ジアリールアミノフェニル)アミン類、パラフェニレンジアミン誘導体、4, 4' - ジアミノビフェニル誘導体、4, 4' - ジアミノジフェニルスルファン誘導体、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン誘導体、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル誘導体、4, 4' - ジアミノテトラフェニルメタン誘導体、4, 4' - ジアミノスチルベン誘導体、1, 1 - ジアリールシクロヘキサン類、4, 4' - ジアミノターフェニル誘導体、5, 10 - ジ - (4 - アミノフェニル)アントラセン誘導体、2, 5 - ジアリールピリジン類、2, 5 - ジアリールフラン類、2, 5 - ジアリールチオフェン類、2, 5 - ジアリールピロール類、2, 5 - ジアリール - 1, 3, 4 - オキサジアゾール類、4 - (ジアリールアミノ)スチルベン類、4, 4' - ジ(ジアリールアミノ)スチルベン類、N, N - ジアリール - 4 - (2, 2 - ジフェニルビニル)アニリン類、2, 5 - ジアリール - 1, 3, 4 - トリアゾール類、1, 4 - ジ(4 - アミノフェニル)ナフタレン誘導体、2, 8 - ジ(ジアリールアミノ) - 5 - チオキサンテン類、1, 3 - ジ(ジアリールアミノ)イソインドール類等が好ましく、トリス[4 - [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ]フェニル]アミン、トリス[4 - [N - (2 - ナフチル) - N - フェニルアミノ]フェニル]アミン等がさらに好ましい。

20

【0033】

バイポーラ層17をホール輸送層と電子輸送層とを混合して形成する場合の電子輸送性材料としては、有機EL素子の電子輸送層に使用されている公知の材料等の中から、任意の材料を選択して用いることができる。

30

このような材料としては、例えば、1, 3 - ビス[5' - (p - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2' - イル]ベンゼンや2 - (4 - ビフィニルイル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾールなどのオキサジアゾール誘導体や、3 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4'' - ビフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体、アントラキノジメタン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、シロール誘導体、フェナントロリン誘導体、イミダゾピリジン誘導体等を挙げることができる。

40

【0034】

また、ビス(10 - ベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム、5 - ヒドロキシフラボンのベリリウム塩、5 - ヒドロキシフラボンのアルミニウム塩などの有機金属錯体や、8 - ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8 - キノリノール)アルミニウム(A1q)やトリス(5, 7 - ジクロロ - 8 - キノリノール)アルミニウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリノラト)(p - フェニルフェノラト)アルミニウム(BA1q)、トリス(5, 7 - ジブromo - 8 - キノリノール)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 8 - キノリノール)アルミニウム等のオキシシ(一般に8 - キノリノール又は8

50

- ヒドロキシキノリン)などのキノリノラト系金属錯体等のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物も挙げられる。また、これらの金属錯体の中心金属がイリジウム、インジウム、マグネシウム、銅、カルシウム、スズ、亜鉛又は鉛に置き代わった金属錯体なども挙げられる。メタルフリーあるいはメタルフタロシアニン又はそれらの末端がアルキル基、スルホン基などで置換されているものも好ましく用いられる。

これらの中でも、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)、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)がさらに好ましい。また、電子輸送性材料のガラス転移温度(Tg)よりも高いガラス転移温度を有するホール輸送性材料を選択することで、素子の発光色の变化や効率の低下が起こり難くなり、素子を連続発光させたときの素子性能の低下をより防ぐことができる。

10

上記した電子輸送性材料は、バイポーラ層17に対して5重量%以上95重量%以下含まれることが好ましく、20重量%以上80重量%以下含まれることがさらに好ましい。電子輸送性材料がバイポーラ層17に対して5重量%未満であると、燐光発光層16から蛍光発光層18へのホールの移動が少なくなり、高効率の白色発光が得られない。また、同様に、電子輸送性材料がバイポーラ層17に対して95重量%を超えると、燐光発光層16から蛍光発光層18への電子の移動が多くなり、高効率の白色発光が得られない。従って、バイポーラ層17における電子輸送性材料が上記範囲内であれば、高い発光効率で、かつ優れた白色度である有機EL素子を作成することができる。

【0035】

20

また、バイポーラ層17をホール輸送性材料と電子輸送性材料との混合層として形成する場合には、ホール輸送性材料のHOMOのエネルギー準位の絶対値が、電子輸送性材料のHOMOのエネルギー準位の絶対値よりも小さくなるように材料を選択することが好ましい。また、ホール輸送性材料のLUMOのエネルギー準位の絶対値が、電子輸送性材料のLUMOのエネルギー準位の絶対値よりも小さくなるように材料を選択することが好ましい。このように構成することで、バイポーラ機能が十分に果たされることになり、発光効率をより向上させることができる。

なお、本発明において、HOMOのエネルギー準位とイオン化ポテンシャル、LUMOのエネルギー準位と電子親和力は、それぞれ同義のものと定義する。イオン化ポテンシャルおよび電子親和力は、真空準位を基準として定義される。

30

イオン化ポテンシャル(HOMO)は、光電子分光法、あるいはそれに類似した測定法で直接測定するか、あるいは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ることができる。

電子親和力(LUMO)は、吸収スペクトル吸収端のエネルギーをバンドギャップ値として、イオン化ポテンシャル(HOMO)からバンドギャップを差し引いて求めることができる。

【0036】

バイポーラ層17は、上記した材料を用いて、真空蒸着法、スパッタリング法、イオン化蒸着法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、スピンコート法などの公知の薄膜成膜法によって形成することができる。その際、バイポーラ層17の膜厚は、2nm以上15nm以下であることが好ましく、4nm以上10nm以下であることがさらに好ましい。バイポーラ層17の膜厚が1nm以下で形成されると、バイポーラ層17の三重項エネルギーのデクスター移動を抑制する機能が低下する。また、バイポーラ層17の膜厚が15nm以上で形成されると有機EL素子の駆動電圧が高くなる。従って、バイポーラ層の膜厚を上記範囲にすることで、蛍光発光層18と燐光発光層16との距離が確保され、三重項エネルギーの移動をより効率よく抑制することができる。

40

【0037】

ホール輸送層15は、陽極からホールが注入され、注入されたホールを燐光発光層16へ輸送する層であって、有機EL素子に以下のような特性を付与する。

- ・ 駆動電圧を低くする。

50

- ・陽極 1 2 から燐光発光層 1 6 へのホール注入が安定化するので素子が長寿命化する。
- ・陽極 1 2 と燐光発光層 1 6 との密着性が上がるため、発光面の均一性が高くなる。
- ・陽極 1 2 の突起などを被覆し素子欠陥を減少できる。

ホール輸送層 1 5 に用いられる材料としては、ホール輸送層 1 5 に上記特性を付与するものであれば特に制限はなく、上述したバイポーラ層 1 7 に使用されるホール輸送性材料や、光伝導材料のホール注入材料として用いることができる公知の材料などの中から任意の材料を選択して用いることができる。特に、バイポーラ層 1 7 に含まれるホール輸送性材料と同じ材料を用いると、コスト等の点で好ましい。

【 0 0 3 8 】

ホール輸送層 1 5 は、上記したような材料の一種から形成してもよく、複数の材料を混合して形成してもよい。また、同一組成又は異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

10

ホール輸送層 1 5 は、上記したような材料を用いて、例えば、スパッタリング法、イオンプレATING法、真空蒸着法、スピコート法、電子ビーム蒸着法、スピコート法等の公知の成膜方法によって形成することができる。ホール輸送層 1 5 の膜厚は、使用する材料にもよるが、通常は 5 nm 以上 5 μm 以下である。

なお、ホール輸送層 1 5 の HOMO は、一般に陽極の仕事関数と発光層の HOMO の間になるように設定される。また、ホール輸送層 1 5 は、隣接する発光層よりも光取り出し側に設けられる場合には、取り出す光に対して透明に形成される。そのため、上記したようなホール輸送層 1 5 を形成可能な材料の中から、薄膜化された際に上記光に対して透明な材料が適宜選択され、一般には取り出す光に対する透過率が 10 % よりも大きくなるように設定される。

20

【 0 0 3 9 】

電子輸送層 1 9 は、陰極 1 4 と蛍光発光層 1 8 との間に設けられる層であり、陰極 1 4 から注入された電子を蛍光発光層 1 8 へ輸送する層であって、有機 EL 素子に以下のような特性を付与する。

- ・駆動電圧を低くする。
- ・陰極 1 4 から蛍光発光層 1 8 への電子注入が安定化するため、長寿命化する。
- ・陰極 1 4 と蛍光発光層 1 8 との密着性が上がるため、発光面の均一性を高くできる。

電子輸送層 1 9 に用いられる材料としては、電子輸送層 1 9 に上記特性を付与するものであれば特に制限はなく、上述したバイポーラ層に使用される電子輸送性材料や、光伝導材料の電子注入材料として用いることができる公知の材料などの中から任意の材料を選択して用いることができる。一般的には、LUMO が陰極仕事関数と隣接する発光層の間になるような材料が好適に用いられる。特に、バイポーラ層 1 7 に含まれる電子輸送性材料と同じ材料を用いて電子輸送層 1 9 を形成すると、コスト等の点で好ましい。

30

【 0 0 4 0 】

電子輸送層 1 9 は、上記したような材料の一種から形成してもよく、複数の材料を混合して形成してもよい。また、同一組成又は異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

電子輸送層 1 9 は、上記したような材料を用いて、スパッタリング法、イオンプレATING法、真空蒸着法、スピコート法、電子ビーム蒸着法、スピコート法等の公知の成膜方法によって形成することができる。電子輸送層 1 9 の膜厚は、使用する材料にもよるが、通常は 5 nm 以上 5 μm 以下である。

40

なお、電子輸送層 1 9 は、隣接する発光層よりも光取り出し側に設けられる場合には、取り出す光に対して透明である必要がある。そのため、上記したような電子輸送層 1 9 を形成可能な材料の中から、薄膜化された際に上記光に対して透明な材料が適宜選択され、一般には取り出す光に対する透過率が 10 % よりも大きくなるように設定される。

【 0 0 4 1 】

次に、基板、陽極および陰極について詳細に説明する。

本発明において、基板 1 1 は有機 EL 素子を支えるための板状の部材である。有機 EL

50

素子を構成する各層は非常に薄いため、一般的には、基板 1 1 によって支えられた有機 E L 素子として作製される。このような目的から、基板 1 1 は平面平滑性を有していることが好ましい。基板 1 1 が光取り出し側にある場合には、基板 1 1 は取り出す光に対して透明とされる。

基板 1 1 としては、上記した性能を有していれば公知のものを用いることができ、例えば、ガラス基板、シリコン基板、石英基板等のセラミックス基板、プラスチック基板、金属基板が挙げられる。また、これら基板上に金属泊を形成した基板等も用いることができる。さらに、同種又は異種の基板を複数組み合わせ合わせた複合基板を用いることもできる。

【 0 0 4 2 】

本発明において、陽極 1 2 は有機層 1 3 にホールを注入するための電極である。したがって、陽極 1 2 に用いられる材料は、この性質を陽極 1 2 に付与することのできる材料であればよく、一般には金属、合金、電気伝導性の化合物およびこれらの混合物等、公知の材料が選択される。

陽極 1 2 に用いられる材料としては、例えば、ITO (インジウム - スズ - オキサイド)、IZO (インジウム - 亜鉛 - オキサイド)、IWO (インジウム - タングステン - オキサイド)、酸化スズ、酸化亜鉛、亜鉛アルミニウム酸化物、窒化チタン等の金属酸化物や金属窒化物；金、白金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、鉛、クロム、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ等の金属およびこれらの金属の合金やヨウ化銅の合金等；ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリフェニレンスルフィド等の導電性高分子などが挙げられる。

陽極 1 2 は、有機層 1 3 よりも光取り出し側に設けられる場合には、一般に、取り出す光に対する透過率が 1 0 % よりも大きくなるように設定される。可視光領域の光を取り出す場合には、可視光領域で透過率の高い ITO が好適に用いられる。

反射性電極として用いられる場合には、以上のような材料の内、外部へ取り出す光を反射する性能を備えた材料が適宜選択され、一般には金属や合金、金属化合物が選択される。

【 0 0 4 3 】

陽極 1 2 は、上記したような材料一種のみで形成してもよく、複数を混合して形成してもよい。また、同一組成又は異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。そして、陽極 1 2 は、上記したような材料を用いて、スパッタリング法やイオンプレーティング法、真空蒸着法、スピコート法、電子ビーム蒸着法などの公知の薄膜形成法によって形成される。

陽極 1 2 の膜厚は、使用する材料にもよるが、一般に 5 nm 以上 1 μm 以下、好ましくは 1 0 nm 以上 1 μm 以下、さらに好ましくは 1 0 以上 5 0 0 nm 以下、特に好ましくは 1 0 nm 以上 3 0 0 nm 以下、最も好ましくは 1 0 以上 2 0 0 nm 以下の範囲で形成される。

陽極 1 0 のシート電気抵抗は、好ましくは、数百オーム / シート以下、より好ましくは、5 以上 5 0 オーム / シート以下に設定される。

【 0 0 4 4 】

陽極 1 2 の表面 (有機層 1 3 と接する面) に UV オゾン洗浄、酸素プラズマ洗浄、アルゴンプラズマ洗浄を行うとよい。有機 E L 素子の短絡や欠陥の発生を抑制するためには、粒径を微小化する方法や成膜後に研磨する方法により、表面の粗さを二乗平均値として 2 0 nm 以下に制御するとよい。

また、陽極 1 2 の抵抗が高い場合には、補助電極を設けて抵抗を下げるとよい。補助電極は、銀、銅、クロム、アルミニウム、チタン、アルミニウム合金、銀合金等の金属もしくはこれらの積層物が陽極 1 2 に部分的に併設された電極である。

【 0 0 4 5 】

本発明において、陰極 1 4 は有機層 1 3 中に電子を注入するための電極であり、この陰極 1 4 としては、仕事関数の小さい金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物

10

20

30

40

50

からなる電極材料を用いることが好ましく、電子注入効率を高くするために、仕事関数が4.5 eV未満の電極材料を用いるのがさらに好ましい。このような電極材料としては、例えば、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、カルシウム、スズ、ルテニウム、チタニウム、マンガン、クロム、イットリウム、アルミニウム - カルシウム合金、アルミニウム - リチウム合金、アルミニウム - マグネシウム合金、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、リチウム - インジウム合金、ナトリウム - カリウム合金、ナトリウム - カリウム合金、マグネシウム / 銅混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム混合物などが挙げられる。また、陽極に用いられる材料として採用できる材料も使用できる。

【0046】

10

陰極14は、有機層13よりも光取り出し側に設けられる場合には、取り出す光に対する透過率が10%よりも大きくなるように設定され、透明な導電性酸化物が積層される。

陰極14が光反射性電極として用いられる場合には、上記材料の内、取り出す光を反射する性能を備えた材料が適宜選択され、一般的には、金属、合金、金属化合物等が選択される。

【0047】

陰極14は、以上のような材料単独で形成してもよいし、複数の材料によって形成してもよい。例えば、マグネシウムに銀や銅を5%以上10%以下で添加すれば、陰極14の酸化を防止でき、また陰極14の有機層13との接着性も高くなる。

【0048】

20

陰極14は、上記した材料を用いて、真空蒸着法、スパッタリング法、イオン化蒸着法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などの公知の薄膜成膜法によって形成することができる。

陰極14の膜厚は、使用する材料にもよるが、好ましくは5nm以上1μm以下、より好ましくは10nm以上500nm以下、最も好ましくは50以上200nm以下の範囲で形成される。

陰極14のシート電気抵抗は、数百オーム / シート以下に設定することが好ましい。

【0049】

上記のような積層構造によって白色を表現する場合には、陰極と陽極との間の燐光発光層16、バイポーラ層17および蛍光発光層18を以下のような層構成とすることができる。

30

- ・青色蛍光発光層 / バイポーラ層 / 赤色および緑色燐光発光層
- ・青色蛍光発光層 / バイポーラ層 / 赤色燐光発光層 / 緑色燐光発光層
- ・青色蛍光発光層 / バイポーラ層 / 緑色燐光発光層 / 赤色燐光発光層
- ・青色蛍光発光層 / バイポーラ層 / 赤色蛍光および緑色燐光発光層
- ・青色蛍光発光層 / バイポーラ層 / 緑色蛍光および赤色燐光発光層
- ・青色蛍光発光層 / 赤色蛍光発光層 / バイポーラ層 / 緑色燐光発光層
- ・青色蛍光発光層 / 緑色蛍光発光層 / バイポーラ層 / 赤色燐光発光層
- ・青色蛍光発光層 / バイポーラ層 / 赤色燐光発光層 / バイポーラ層 / 緑色蛍光発光層
- ・青色蛍光発光層 / バイポーラ層 / 緑色燐光発光層 / バイポーラ層 / 赤色蛍光発光層
- ・緑色燐光発光層 / バイポーラ層 / 青色蛍光発光層 / バイポーラ層 / 赤色燐光発光層
- ・緑色蛍光発光層 / 青色蛍光発光層 / バイポーラ層 / 赤色燐光発光層
- ・緑色燐光発光層 / バイポーラ層 / 青色蛍光発光層 / 赤色蛍光発光層

40

【0050】

これらの中でも、蛍光発光層18を、燐光発光層16よりも陰極側に設けた素子構成とすることで、より優れた白色度および発光効率を達成することができる。

【0051】

上記の層構成では、赤色、緑色および青色によって白色を表現しているが、青色発光層 / 黄色発光層や水色発光層 / 橙色発光層、緑色発光層 / 紫色発光層のように、補色関係にある色を発して白色を表現してもよい。当然、白色以外の色を表現してもよい。

50

【0052】

本発明に係る有機EL素子の有機層は、上述したホール輸送層15、蛍光発光層18、燐光発光層16およびバイポーラ層17、電子輸送層19の5種類で構成されるものに限らず、有機EL素子において公知の層を適宜含むまたは省略することができる。

より具体的には、以下のような素子構成とすることができる。

- ・ (陽極) / (蛍光、燐光、バイポーラ層) / (陰極)
- ・ (陽極) / (蛍光、燐光、バイポーラ層) / 電子輸送層 / (陰極)
- ・ (陽極) / (蛍光、燐光、バイポーラ層) / 電子輸送層 / 電子注入層 / (陰極)
- ・ (陽極) / ホール輸送層 / (蛍光、燐光、バイポーラ層) / (陰極)
- ・ (陽極) / ホール輸送層 / (蛍光、燐光、バイポーラ層) / 電子輸送層 / (陰極) 10
- ・ (陽極) / ホール輸送層 / (蛍光、燐光、バイポーラ層) / 電子輸送層 / 電子注入層 / (陰極)
- ・ (陽極) / ホール注入層 / ホール輸送層 / (蛍光、燐光、バイポーラ層) / (陰極)
- ・ (陽極) / ホール注入層 / ホール輸送層 / (蛍光、燐光、バイポーラ層) / 電子輸送層 / (陰極)
- ・ (陽極) / ホール注入層 / ホール輸送層 / (蛍光、燐光、バイポーラ層) / 電子輸送層 / 電子注入層 / (陰極)

【0053】

ホール注入層は、陽極とホール輸送層との間に形成され、陽極から注入されたホールをホール輸送層へ輸送する層であって、有機EL素子に以下のような特性を付与する。 20

- ・ 駆動電圧を低くする。
- ・ 陽極からホール輸送層へのホール注入が安定化するので素子が長寿命化する。
- ・ 陽極とホール輸送層との密着性が上がるため、発光面の均一性が高くなる。
- ・ 陽極の突起などを被覆し素子欠陥を減少できる。

ホール注入層に用いられる材料としては、ホール注入層に上記特性を付与するものであれば特に制限はなく、上述したホール輸送層15に使用される材料や、公知の材料をそのまま用いることができる。ホール注入層は、単独の材料で形成してもよいし、複数の材料によって形成してもよい。

ホール注入層の膜厚は0.1nm以上100nm以下であり、好ましくは0.3nm以上50nm以下である。 30

【0054】

電子注入層は、陰極14と電子輸送層19との間に形成される層であり、陰極14から注入された電子を電子輸送層19へ輸送する層であって、有機EL素子に以下のような特性を付与する。

- ・ 駆動電圧を低くする。
- ・ 陰極14から電子輸送層19への電子注入が安定化するため、長寿命化する。
- ・ 陰極14と電子輸送層19との密着性が上がるため、発光面の均一性を高くできる。

電子注入層に用いられる材料としては、電子注入層に以上の性能を付与する材料であれば特に制限なく採用でき、公知の材料も用いることができる。例えば、フッ化リチウム、酸化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のフッ化物、酸化物、塩化物、硫化物等を用いることができる。電子注入層は、単独の材料で形成してもよいし、複数の材料によって形成してもよい。 40

電子注入層の膜厚は0.1nm以上10nm以下であり、好ましくは0.3nm以上3nm以下である。

電子注入層は電子注入層内で膜厚を均一に形成してもよいし、不均一に形成してもよく、島状に形成してもよく、真空蒸着法などの公知の薄膜成膜法によって形成することができる。

【0055】

次に、上記した層間に設けることのできる層について説明する。 50

上記したような各層間の少なくとも一つに、ホールや電子等の移動を阻止する層（ブロック層）を設けてもよい。例えば、蛍光発光層がバイポーラ層よりも陰極側に設けられている場合、蛍光発光層の陰極側に隣接してホールブロック層を設けてもよい。このようにホールブロック層を設けることで、陰極側へのホールの通過が抑制され、蛍光発光層内でホールと電子とが効率よく再結合するので、発光効率を向上させることができる。

ホールブロック層に用いる材料としては、例えば、トリアゾール誘導体やオキサジアゾール誘導体、BA1q、フェナントロリン誘導体などの既知の材料を挙げることができ、特に、バイポーラ層に含まれるホール輸送性材料と同じ材料を用いることで、素子の寿命を短くすることなく、発光効率を向上させることができる。

【0056】

有機EL素子が酸素や水分と接触するのを防止する目的で、基板と反対側に、保護層（封止層、パッシベーション膜）を設けてもよい。

保護層に使用する材料としては、例えば、有機高分子材料、無機材料、さらには光硬化性樹脂あるいは熱硬化性樹脂などを挙げることができ、保護層に使用する材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。保護層は、一層構造であってもよく、また多層構造であってもよい。

有機高分子材料の例としては、クロロトリフルオロエチレン重合体、ジクロロジフルオロエチレン重合体、クロロトリフルオロエチレン重合体とジクロロジフルオロエチレン重合体との共重合体等のフッ素系樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート等のアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリパラキシレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂などを挙げることができる。

無機材料としては、ポリシラザン、ダイヤモンド薄膜、アモルファスシリカ、電気絶縁性ガラス、金属酸化物、金属窒化物、金属炭素化物、金属硫化物などを挙げることができる。

【0057】

また、有機EL素子を、例えば、パラフィン、流動パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン油、ゼオライト添加フルオロカーボン油などの不活性物質中に封入して保護することができる。

【0058】

当然、缶封止によって保護してもよい。具体的には、外部からの水分や酸素を遮断する目的で、有機層を封止板、封止容器等の封止部材により封止してもよい。封止部材を背面側の電極側のみに設置しても、有機EL素子全体を封止部材で覆ってもよい。有機層を封止でき外部の空気を遮断することができれば、封止部材の形状、大きさ、厚さ等は特に限定されない。封止部材に用いる材料としては、ガラス、ステンレススチール、金属（アルミニウム等）、プラスチック（ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート等）、セラミック等が使用できる。

【0059】

封止部材を有機EL素子に設置する際には、適宜封止剤（接着剤）を用いてもよい。有機EL素子全体を封止部材で覆う場合は、封止剤を用いずに封止部材同士を熱融着してもよい。封止剤としては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、二液型硬化樹脂等が使用可能である。

【0060】

さらに封止容器と有機EL素子の間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を挿入してもよい。水分吸収剤は特に限定されず、具体例としては酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等が挙げられる。不活性液体としてはパラフィン類、流動パラフィン類、フッ素系溶剤（

10

20

30

40

50

パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、塩素系溶剤、シリコンオイル類等が使用可能である。

【実施例】

【0061】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。ただし、それらは例示であって、本発明を限定するものではない。

【0062】

<実施例1>

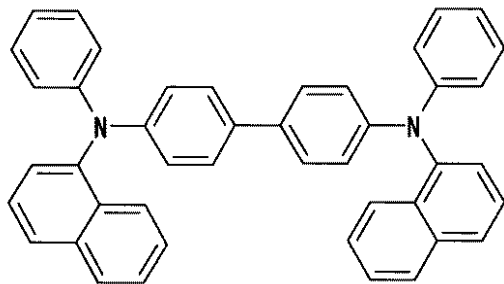
一方の面上に、陽極12(膜厚150nmのITOの層)が形成された透明なガラス基板11を用意し、基板洗浄を行った。つまり、アルカリ洗浄、純水洗浄を順次行い、乾燥させた後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0063】

このような洗浄を行った基板11の陽極12上に、真空蒸着装置(カーボンるつば、蒸着速度0.1nm/s、真空度約 5.0×10^{-5} Pa)により、下記式(1)で示すホール輸送性材料であるNPBを蒸着して膜厚40nmの層を作製し、この層をホール輸送層15とした。

【0064】

【化1】



(1)

【0065】

ホール輸送層15上に、真空蒸着装置(カーボンるつば、蒸着速度0.1nm/s、真空度約 5.0×10^{-5} Pa)により、下記式(2)で示す燐光ホスト材料であるCBP(89.5重量%)と、下記式(3)で示す赤色燐光ドーパントであるbtpp2Ir(acac)(0.5重量%)と、下記式(4)で示す緑色燐光ドーパントであるIr(ppp)3(10重量%)とを共蒸着して膜厚8nmの層を作製し、この層を燐光発光層16とした。

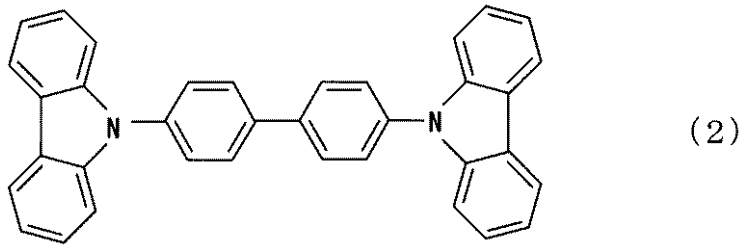
【0066】

10

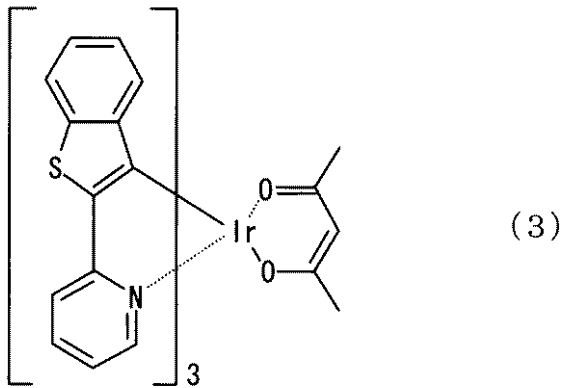
20

30

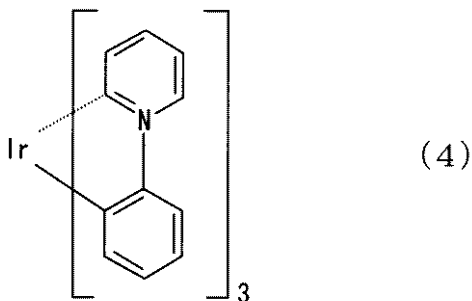
【化 2】



10



20



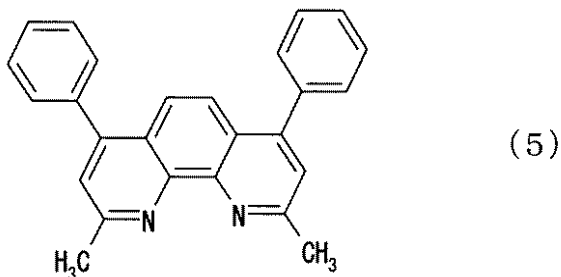
30

【0067】

燐光発光層 16 上に、真空蒸着装置（カーボンつつば、蒸着速度 0.1 nm/s 、真空度約 $5.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ）により、下記式（5）で示す電子輸送性材料である BCP（50 重量%）と、上記式（1）で示すホール輸送性材料である NPB（50 重量%）とを共蒸着して膜厚 4 nm の層を作製し、この層をパイポーラ層 17 とした。

【0068】

【化 3】



40

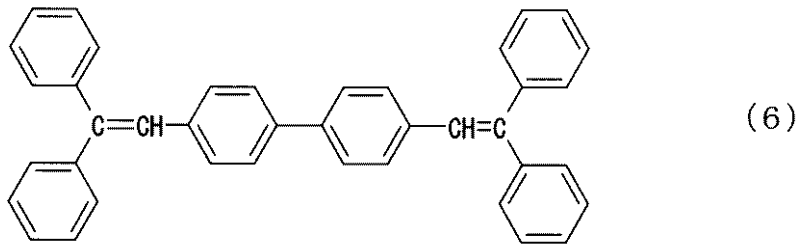
【0069】

パイポーラ層 17 上に、真空蒸着装置（カーボンつつば、蒸着速度 0.1 nm/s 、真空度約 $5.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ）により、下記式（6）で示す蛍光ホスト材料である DPVBi（96 重量%）と、下記式（7）で示す蛍光ドープトである BCzVBi（4 重量%）とを共蒸着して膜厚 20 nm の層を作製し、この層を蛍光発光層 18 とした。

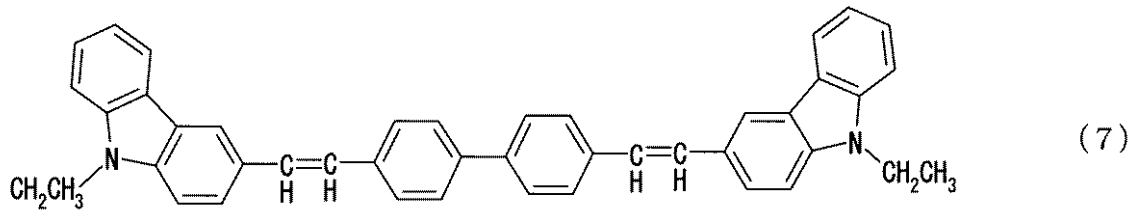
50

【 0 0 7 0 】

【 化 4 】



10



【 0 0 7 1 】

蛍光発光層 18 上に、真空蒸着装置（カーボンつぼ、蒸着速度 0.1 nm/s、真空度約 5.0×10^{-5} Pa）により、上記式（5）で示した BCP を蒸着して膜厚 6 nm の層を作製し、この層をホールブロック層とした。

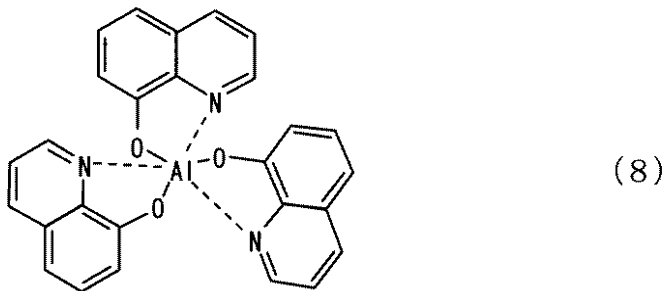
20

【 0 0 7 2 】

ホールブロック層上に、真空蒸着装置（カーボンつぼ、蒸着速度 0.1 nm/s、真空度約 5.0×10^{-5} Pa）により、下記式（8）で示す Alq を蒸着して膜厚 24 nm の層を作製し、この層を電子輸送層 19 とした。

【 0 0 7 3 】

【 化 5 】



30

【 0 0 7 4 】

電子輸送層 19 上に、真空蒸着装置（カーボンつぼ、蒸着速度 0.1 nm/s、真空度約 5.0×10^{-5} Pa）により、膜厚 1 nm のフッ化リチウム（LiF）の層を作製し、この層を電子注入層とした。

40

電子注入層上に、タングステンボート（蒸着速度 1 nm/s、真空度約 5.0×10^{-5} Pa）により、膜厚 150 nm のアルミニウム（Al）の層を作製し、この層を陰極とした。

【 0 0 7 5 】

このようにして有機 EL 素子を完成させた後、陽極 12 と陰極 14 とを公知の駆動回路で接続し、発光効率として、輝度 1000 cd/m^2 における電力効率および白色度、ならびに有機 EL 素子寿命として、初期輝度 2400 cd/m^2 にしたときの電流を流し続けた際の初期輝度半減寿命（輝度が 1200 cd/m^2 になるまでの時間、以下「半減寿命」という）を測定した。なお、輝度は、輝度測定器（株式会社トプコン製、商品名 BM

50

7) により測定した。結果を表 1 に示す。

【0076】

以降の実施例および比較例において使用される化合物の略称を、以下にまとめて示す。これらの略称は、以下のように各化合物に対応している。また、各化合物のHOMOのエネルギー準位の絶対値、LUMOのエネルギー準位の絶対値およびガラス転移温度(Tg)を示す。

NPB: N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(1 - ナフチル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン (HOMO: 5.4 eV、LUMO: 2.4 eV、Tg: 96)

BCP: 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (HOMO: 6.5 eV、LUMO: 3.0 eV、Tg: 62) 10

CBP: 4, 4' - N, N' - ジカルバゾールピフェニル (Tg: 85)

Ir(pppy)₃: ファク - トリス(2 - フェニルピリジン)イリジウム

btpp2Ir(acac): ビス[2 - (2' - ベンゾ[4, 5 - a]チエニル)ピリジネート - N, C^{3'}]イリジウム(アセチルアセトネート)

Alq: トリス(8 - キノリノラト)アルミニウム (Tg: 175)

BAlq: ビス(2 - メチル - 8 - キノリノラト)(p - フェニルフェノラト)アルミニウム (HOMO: 5.8 eV、LUMO: 3.0 eV)

SAlq: アルミニウム(III)ビス(2 - メチル - 8 - キノリノラト) (HOMO: 6.0 eV、LUMO: 3.0 eV) 20

TPBI: 2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - ベンゼネトリアル)トリス - [1 - フェニル - 1H - ベンゾイミダゾール] (HOMO: 5.8 eV、LUMO: 2.8 eV、Tg: 63)

OXD - 7: 1, 3 - ビス(N, N - t - プチル - フェニル) - 1, 3, 4, オキサジアゾール (HOMO: 6.4 eV、LUMO: 3.1 eV)

TAZ: 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 (HOMO: 5.8 eV、LUMO: 2.8 eV)

CuPc: ポルフィリン - 銅(II)錯体 (HOMO: 5.1 eV、LUMO: 2.1 eV、Tg: 200 以上)

NTPA: 4, 4' - ビス[N - [4' - [N'' - (1 - ナフチル) - N'' - フェニルアミノ]ピフェニル] - N - フェニルアミノ]ピフェニル (HOMO: 5.5 eV、LUMO: 2.5 eV、Tg: 148) 30

DPVBi: 4, 4' - ビス(2, 2' - ジフェニルビニル)ピフェニル

BCzVBi: 4, 4' - ビス[2 - (9 - エチルカルバゾール - 2 - イル)ビニル]ピフェニル

【0077】

<実施例 2 ~ 6 >

実施例 2 ~ 6 では、パイポーラ層 17 における電子輸送性材料BCPの代わりにBAlq、SAlq、TPBI、OXD - 7およびTAZをそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機EL素子を作製した。作製した実施例 2 ~ 6 の有機EL素子について、実施例 1 と同様にして、電力効率、白色度および半減寿命を測定した。結果を表 1 に示す。なお、電力効率および半減寿命は、実施例 1 に対する相対値として示されている。 40

【0078】

<実施例 7 および 8 >

実施例 7 および 8 では、パイポーラ層 17 におけるホール輸送性材料NPBの代わりにCuPcまたはNTPAをそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機EL素子を作製した。作製した実施例 7 および 8 の有機EL素子について、実施例 1 と同様にして、電力効率、白色度および半減寿命を測定した。結果を表 1 に示す。なお、電力効率および半減寿命は、実施例 1 に対する相対値として示されている。

【0079】

【表 1】

実施例	バイポーラ層の構成	電力効率	色度 x	色度 y	半減寿命
1	BCP+NPB	1	0.32	0.33	1
2	BAI _q +NPB	0.96	0.31	0.34	1.03
3	SAI _q +NPB	0.94	0.30	0.33	0.89
4	TPBI+NPB	0.95	0.32	0.31	0.92
5	OXD-7+NPB	0.97	0.31	0.32	0.91
6	TAZ+NPB	0.98	0.33	0.31	0.86
7	BCP+CuPc	0.97	0.32	0.31	0.99
8	BCP+NTPA	1	0.34	0.31	1.04

10

【0080】

<実施例 9 ~ 12 >

実施例 9 ~ 12 では、バイポーラ層 17 におけるホール輸送性材料：電子輸送性材料の重量%比 50 : 50 を、80 : 20、60 : 40、40 : 60 および 20 : 80 にそれぞれ代えた以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。作製した実施例 9 ~ 12 の有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして、電力効率、白色度および半減寿命を測定した。結果を表 2 に示す。なお、電力効率および半減寿命は、実施例 1 に対する相対値として示されている。

20

【0081】

【表 2】

実施例	NPB : BCP [重量%]	電力効率	色度 x	色度 y	半減寿命
9	80 : 20	0.82	0.29	0.28	0.79
10	60 : 40	0.94	0.30	0.31	0.94
11	40 : 60	0.98	0.34	0.36	0.76
12	20 : 80	0.94	0.39	0.39	0.65

30

【0082】

<実施例 13 ~ 16 >

実施例 13 ~ 16 では、燐光発光層 16、バイポーラ層 17 および蛍光発光層 18 の積層順を表 3 に示すように代えた以外は、実施例 1 と同様にして、有機 EL 素子を作製した。作製した実施例 13 ~ 16 の有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして、電力効率、白色度および半減寿命を測定した。結果を表 3 に示す。なお、電力効率および半減寿命は、実施例 1 に対する相対値として示されている。

40

【0083】

【表 3】

実施例	蛍光発光層、バイポーラ層 および燐光発光層の積層順 (陽極側から陰極側)	電力 効率	色度 x	色度 y	半減 寿命
13	赤燐／緑燐／バイポーラ層／青蛍	0.95	0.32	0.31	0.98
14	青蛍／バイポーラ層／赤および緑燐	0.77	0.30	0.32	1
15	青蛍／バイポーラ層／緑燐／赤燐	0.75	0.32	0.33	0.92
16	青蛍／バイポーラ層／赤燐／緑燐	0.73	0.33	0.31	0.96

表中、赤燐は赤色燐光発光層、緑燐は緑色燐光発光層、青蛍は青色蛍光発光層、赤および緑燐は赤色および緑色燐光発光層を表す。

【0084】

< 実施例 17 および 18 >

実施例 17 では、ホールブロック層と電子輸送層 19 とを一層とし (BCP と Alq とを共蒸着)、実施例 18 では、ホールブロック層を省略したこと以外は、実施例 1 と同様にして、有機 EL 素子を作製した。作製した実施例 17 および 18 の有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして、電力効率、白色度および半減寿命を測定した。結果を表 4 に示す。なお、電力効率および半減寿命は、実施例 1 に対する相対値として示されている。

【0085】

【表 4】

実施例	電力効率	色度 x	色度 y	半減寿命
17	1.02	0.31	0.32	0.98
18	0.96	0.31	0.33	1.03

【0086】

なお、上記実施例 1 ~ 18 では、バイポーラ層 17 を構成するホール輸送性材料の HOMO のエネルギー準位の絶対値が、バイポーラ層 17 を構成する電子輸送性材料の HOMO のエネルギー準位の絶対値よりも小さくなっている。また、バイポーラ層 17 を構成するホール輸送性材料の LUMO のエネルギー準位の絶対値が、バイポーラ層 17 を構成する電子輸送性材料の LUMO のエネルギー準位の絶対値よりも小さくなっている。

【0087】

< 比較例 1 ~ 4 >

比較例 1 ~ 3 ではそれぞれ、バイポーラ層 17 をホール輸送性材料のみ (NPB) で膜厚 4 nm に形成、ホール輸送性材料のみ (NPB) で膜厚 2 nm に形成、電子輸送性材料のみ (BCP) で膜厚 4 nm に形成する以外は、実施例 1 と同様にして、有機 EL 素子を作製した。また、比較例 4 では、バイポーラ層 17 を形成しない以外は、実施例 1 と同様にして、有機 EL 素子を作製した。作製した比較例 1 ~ 4 の有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして、電力効率、白色度および半減寿命を測定した。結果を表 5 に示す。なお、電力効率および半減寿命は、実施例 1 に対する相対値として示されている。

【0088】

10

20

30

40

【表 5】

比較例	電力効率	色度 x	色度 y	半減寿命
1	0.62	0.26	0.27	0.65
2	0.49	0.31	0.33	0.79
3	0.93	0.43	0.49	0.27
4	0.33	0.29	0.29	0.19

10

【0089】

表 1 ~ 5 から明らかなように、バイポーラ層 17 を蛍光発光層 18 と燐光発光層 16 との間に設けた実施例 1 ~ 18 の有機 EL 素子は、比較例 1 ~ 4 と比べて、白色度、発光効率および素子寿命のすべてにおいて優れていることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図 1】本発明に係る有機 EL 素子の層構成例を説明するための断面図である。

【符号の説明】

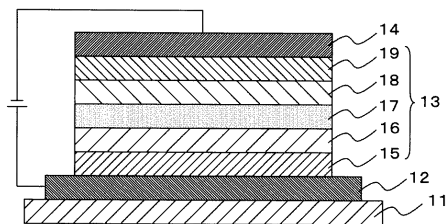
【0091】

10 有機 EL 素子、11 基板、12 陽極、13 有機層、14 陰極、15 ホール輸送層、16 燐光発光層、17 バイポーラ層、18 蛍光発光層、19 電子輸送層。

20

【図 1】

10



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 5 B 33/20 (2006.01)

- (72)発明者 飯島 敏樹
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 川澄 一仁
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 長柄 良明
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内

審査官 濱野 隆

- (56)参考文献 特開2003-264085(JP,A)
特開2002-313583(JP,A)
特開2004-227814(JP,A)
国際公開第2004/060026(WO,A1)
特開2004-031211(JP,A)
特開2003-272860(JP,A)
特開2006-073636(JP,A)
特開2004-006165(JP,A)
特開2005-267990(JP,A)
特表2003-520391(JP,A)
特開2002-175884(JP,A)
特開2002-069427(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 5 B 3 3 / 2 2
G 0 9 F 9 / 3 0
H 0 1 L 2 7 / 3 2
H 0 1 L 5 1 / 5 0
H 0 5 B 3 3 / 1 2
H 0 5 B 3 3 / 2 0