

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5643723号
(P5643723)

(45) 発行日 平成26年12月17日(2014.12.17)

(24) 登録日 平成26年11月7日(2014.11.7)

(51) Int.Cl. F I
 H O 1 L 51/50 (2006.01) H O 5 B 33/14 B
 C O 9 K 11/06 (2006.01) C O 9 K 11/06 6 6 0

請求項の数 12 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2011-158146 (P2011-158146)	(73) 特許権者	000005108
(22) 出願日	平成23年7月19日(2011.7.19)		株式会社日立製作所
(65) 公開番号	特開2013-26341 (P2013-26341A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(43) 公開日	平成25年2月4日(2013.2.4)	(74) 代理人	110000350
審査請求日	平成25年8月2日(2013.8.2)		ポレール特許業務法人
		(72) 発明者	荒谷 介和
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
			株式会社日立製作所 日立研究所内
		(72) 発明者	佐久間 広貴
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
			株式会社日立製作所 日立研究所内
		(72) 発明者	石原 慎吾
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
			株式会社日立製作所 日立研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子、光源装置、有機発光層形成用塗液及び有機発光層材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置された1つの発光層を有する有機発光素子であって、
 基板上に、前記第一の電極、前記1つの発光層、前記第二の電極の順に形成され、
 前記発光層は、1つのみであり、ホストおよび複数の発光ドーパントを含み、
 前記複数の発光ドーパントは、赤緑青3色の発光ドーパントを含み、
 前記複数の発光ドーパントの吸収ピークのエネルギー差が0.2 eV以内であり、
 前記複数の発光ドーパントの内、最も短波長に発光する発光ドーパントの発光ピークと吸収ピークのエネルギー差と、他の発光ドーパントの発光ピークと吸収ピークのエネルギー差とが異なることを特徴とする有機発光素子。

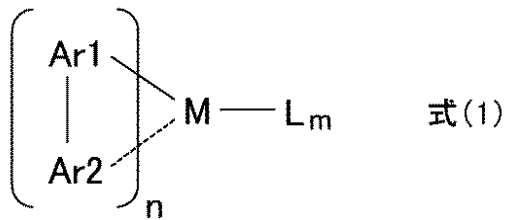
【請求項2】

前記発光層中の第1の発光ドーパントは発光層中で濃度勾配を有し、その濃度の最も高い部分が発光層表面側に存在し、他の2つのドーパントは吸収ピークのエネルギー差が0.2 eV以内であり、発光ピーク位置が異なる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】

前記発光層中の発光ドーパントは下記一般式(1)で表わされることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機発光素子。

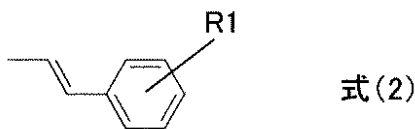
【化 1】



一般式(1)において、Ar1、Ar2は芳香族炭化水素基または芳香族複素環を表す。Ar1、Ar2は水素原子または下記の一般式(2)であらわされる置換基を有する。Mは周期律表における第8、9または10族の元素を表す。m、nは1~3の整数を表す。Lは配位子を表し、下記の置換基で置換されていてもよく、該置換基は、水素原子、炭素数4~15のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアシル基、炭素数3~6のフルオロアルキル基、下記の一般式(2)で表わされる置換基のいずれかである。

10

【化 2】



20

一般式(2)において、R1は水素原子または置換基を表し、該置換基は、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアシル基、炭素数1~6のフルオロアルキル基のいずれかである。

【請求項 4】

第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置された1つの発光層を有し、
 基板上に、前記第一の電極、前記1つの発光層、前記第二の電極の順に形成され、前記発光層は、1つのみであり、ホストおよび複数の発光ドーパントを含み、
前記複数の発光ドーパントは、赤緑青3色の発光ドーパントを含み、
 前記複数の発光ドーパントの吸収ピークのエネルギー差が0.2eV以内であり、
 前記複数の発光ドーパントの内、最も短波長に発光する発光ドーパントの発光ピークと吸収ピークのエネルギー差と、他の発光ドーパントの発光ピークと吸収ピークのエネルギー差とが異なる有機発光素子と、前記有機発光素子を駆動する駆動回路とを有することを特徴とする光源装置。

30

【請求項 5】

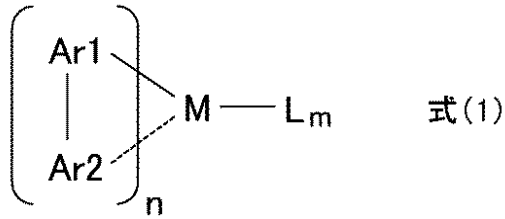
前記発光層中の第1の発光ドーパントは発光層中で濃度勾配を有し、その濃度の最も高い部分が発光層表面側に存在し、他の2つのドーパントは吸収ピークのエネルギー差が0.2eV以内であり、発光ピーク位置が異なることを特徴とする請求項4に記載の光源装置。

40

【請求項 6】

前記発光層中の発光ドーパントは下記一般式(1)で表わされることを特徴とする請求項4又は5に記載の光源装置。

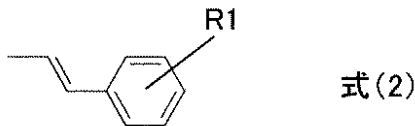
【化 3】



一般式(1)において、Ar1、Ar2は芳香族炭化水素基または芳香族複素環を表す。Ar1、Ar2は水素原子または下記の一般式(2)であらわされる置換基を有する。Mは周期律表における第8、9または10族の元素を表す。m、nは1~3の整数を表す。Lは配位子を表し、下記の置換基で置換されていてもよく、該置換基は、水素原子、炭素数4~15のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアシル基、炭素数3~6のフルオロアルキル基、下記の一般式(2)で表わされる置換基のいずれかである。

10

【化 4】



20

一般式(2)において、R1は水素原子または置換基を表し、該置換基は、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアシル基、炭素数1~6のフルオロアルキル基のいずれかである。

【請求項 7】

有機溶媒と、ホスト物質と、複数種の発光ドーパントと、を含む、単一の発光層を形成するための塗液であって、

前記複数種の発光ドーパントは、赤緑青3色の発光ドーパントを含み、

前記複数種の発光ドーパントの吸収ピークのエネルギー差が0.2eV以内であり、前記複数種の発光ドーパントの内、最も短波長に発光する発光ドーパントの発光ピークと吸収ピークのエネルギー差と、他の発光ドーパントの発光ピークと吸収ピークのエネルギー差とが異なることを特徴とする有機発光層形成用塗液。

30

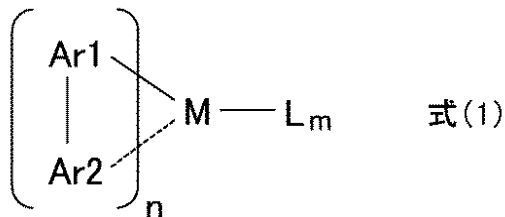
【請求項 8】

前記有機発光層形成用塗液は、バインダーを含むことを特徴とする請求項7記載の有機発光層形成用塗液。

【請求項 9】

前記発光層中の発光ドーパントは下記の一般式(1)で表わされることを特徴とする請求項7に記載の有機発光層形成用塗液。

【化 5】



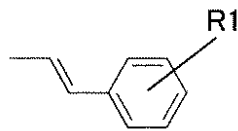
40

一般式(1)において、Ar1、Ar2は芳香族炭化水素基または芳香族複素環を表す。Ar1、Ar2は水素原子または下記の一般式(2)であらわされる置換基を有する。Mは周期律表における第8、9または10族の元素を表す。m、nは1~3の整数を表す。Lは配位子を表し、下記の置換基で置換されていてもよく、該置換基は、水素原子、炭素

50

数 4 ~ 15 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 5 のアシル基、炭素数 3 ~ 6 のフルオロアルキル基、下記の一般式 (2) で表わされる置換基のいずれかである。

【化 6】



式(2)

一般式 (2) において、R 1 は水素原子または置換基を表し、該置換基は、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 5 のアシル基、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基のいずれかである。

【請求項 10】

ホストと、複数の発光ドーパントと、を含む、単一の発光層を形成するための有機発光層材料であって、

前記複数の発光ドーパントは、赤緑青 3 色の発光ドーパントを含み、

前記複数の発光ドーパントの吸収ピークのエネルギー差が 0.2 eV 以内であり、

前記複数の発光ドーパントの内、最も短波長に発光する発光ドーパントの発光ピークと吸収ピークのエネルギー差と、他の発光ドーパントの発光ピークと吸収ピークのエネルギー差とが異なることを特徴とする有機発光層材料。

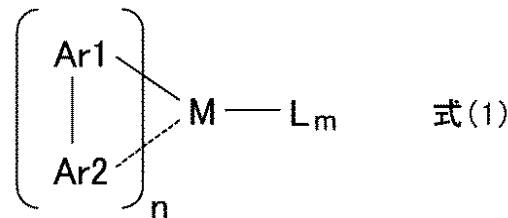
【請求項 11】

前記ホストの質量基準で、複数のドーパントを合計で 0.0005 ~ 5 質量% 及びバインダーを 0 ~ 50 質量% を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の有機発光層材料。

【請求項 12】

前記発光層中の発光ドーパントは下記一般式 (1) で表わされることを特徴とする請求項 10 に記載の有機発光層材料。

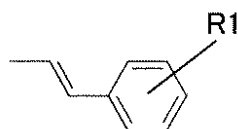
【化 7】



式(1)

一般式 (1) において、Ar 1、Ar 2 は芳香族炭化水素基または芳香族複素環を表す。Ar 1、Ar 2 は水素原子または下記の一般式 (2) であらわされる置換基を有する。M は周期表における第 8、9 または 10 族の元素を表す。m、n は 1 ~ 3 の整数を表す。L は配位子を表し、下記の置換基で置換されていてもよく、該置換基は、水素原子、炭素数 4 ~ 15 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 5 のアシル基、炭素数 3 ~ 6 のフルオロアルキル基、下記の一般式 (2) で表わされる置換基のいずれかである。

【化 8】



式(2)

一般式 (2) において、R 1 は水素原子または置換基を表し、該置換基は、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 5 のアシル基、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基のいずれかである。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機発光層材料、該有機発光層材料を用いた有機発光層形成用塗布液、該有機発光層形成用塗布液を用いた有機発光素子および該有機発光素子を用いた光源装置に関する。

【背景技術】

【0002】

これまでに単層の発光層を有する有機白色発光素子としては、電極間に、少なくとも (a) ポリマーと (b) 発光中心形成化合物とを含有する組成物よりなる単層発光層を挿入した有機 EL 素子であって、前記組成物中には電子輸送性のものとホール輸送性のものがバランスよく包含されており、前記ポリマーはそれ自体の発光色が青色またはそれよりも短波長を示すものであり、前記発光中心形成化合物はその2種以上が前記ポリマー中に分子分散した状態で存在しており、それぞれの発光中心形成化合物はそれぞれ単独で発光し、有機 EL 素子全体としての発光色は白色光に見えるように前記発光中心形成化合物を2種以上組合せて使用している単層型白色発光有機 EL 素子が特許文献1にて報告されている。その他の文献として、特許文献2～4が挙げられる。

10

【0003】

特許文献2においては、基板上に、一对の電極と、該電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機層とを有する有機電界発光素子であって、有機層のいずれかの層に、分岐アルキル基を有する金属錯体を含有することを特徴とする有機電界発光素子を特徴とする有機電界発光素子が開示されている。

20

【0004】

特許文献3においては、イリジウム錯体を含有してなる有機 EL 素子用ホスト材料が開示されている。

【0005】

特許文献4においては、a個 (aは3以上の整数) の芳香族6員環がm-連結している基本骨格上に、b個 (bは1～(a+2)の整数) の-NR₁R₂基 (R₁およびR₂は、各々独立に任意の置換基) を有し、該-NR₁R₂基がいずれも、芳香族6員環におけるm-連結部位に対して、m-位に結合している有機化合物 (但し、芳香族6員環は-NR₁R₂基以外にも置換基を有していてもよく、1分子中に含まれる複数の芳香族6員環は、同じ環であっても異なる環であってもよい。また、1分子中に含まれる複数の-NR₁R₂基は、同じ基であっても異なる基であってもよい。) が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平09-063770号公報

【特許文献2】特開2010-185068号公報

【特許文献3】特開2006-290988号公報

【特許文献4】特開2005-68068号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来の有機発光素子では、ドーパント濃度が非常に低く、ドーパントの濃度制御が難しいという問題があった。また、ドーパントの濃度制御を行おうとすると発光効率が低下し、高効率発光が得られないという問題があった。前記特許文献1～4のいずれにおいても上記の発光効率の低下を解決する方法を開示していない。

【0008】

本発明の目的は、簡便にドーパントの濃度を制御できる有機発光層材料、該有機発光層材料を用いた有機発光層形成用塗布液、該有機発光層形成用塗布液を用いた有機発光素子

50

および有機発光素子を用いた光源装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明は、第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置された発光層を有する有機発光素子であって、基板上に、前記第一の電極、前記発光層、前記第二の電極の順に形成され、前記発光層はホストおよび複数のドーパントを含み、複数のドーパントの吸収ピークはほぼ同じ位置にあり、発光ピークがそれぞれ異なる位置にあることを特徴とする有機発光素子を提供するものである。すなわち、ホスト物質に添加する複数のドーパントを選択するにあたり、その複数のドーパントの光吸収ピークが略同じ位置（波長又はエネルギーレベル eV）にあるが、発光ピークは青、赤又は緑の波長又はあるエネルギーレベルにある物を選択することにより、エネルギーレベルの高いドーパント（例えば青）からエネルギーレベルの低い（例えば緑）へのエネルギーの移動を抑制し、例えば青の発光ピークが低下するのを防ぐことができる。従って、ドーパントの配合量を細かく制御しなくてもそれぞれのドーパントの初期の発光強度が得られると言う顕著な効果が得られる。

10

【0010】

本発明は、ホストに添加する複数のドーパントの吸収ピーク及び発光ピークを適切に選択（吸収波長と発光波長が離れているような関係）することにより、エネルギーを吸収したドーパント（たとえば青色を発光するドーパント）が他のドーパント（たとえば赤色を発光するドーパント）にエネルギーを移動させるのを抑制し、特定のドーパントの発光ピークが弱くなることがない。従って、従来のように、上述のエネルギー移動を考慮しつつ、各ドーパントの発光強度が十分な値となるように、ドーパントの微妙な濃度の調整が不要となる。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明により、簡便にドーパントの濃度を制御でき、色温度の高い（青色の発光ピーク強度が高い）白色発光を実現できる有機発光層材料、有機発光層材料を用いた有機発光層形成用塗布液、有機発光層形成用塗布液を用いた有機発光素子および有機発光素子を用いた光源装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

30

【0012】

【図1】本発明の一実施の形態における光源装置断面図である。

【図2】本発明の一実施の形態における有機発光素子の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

上記した以外の課題、構成及び効果は以下の実施形態の説明により明らかにされる。

【0014】

本発明による実施形態の主な物を列挙すれば、以下のとおりである。

【0015】

(1) 第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置された発光層を有する有機発光素子であって、基板上に、前記第一の電極、前記発光層、前記第二の電極の順に形成され、前記発光層はホストおよび複数のドーパントを含み、発光ドーパントを3種類有し、最も短波長に発光する発光ドーパントの発光ピークと吸収ピークの波長差と異なる発光ピークと吸収ピークの波長差を持つドーパントを有することを特徴とする有機発光素子。

40

【0016】

ここでいう吸収ピークが略同じ位置にあるとは、それぞれのドーパントの吸収ピークの差の最大値が0.2 eV以内であることをいう。また、発光ピークがそれぞれ異なる位置にあるとは、青、赤及び緑の発光ピークが異なることをいう。

【0017】

50

(2) 第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置された発光層を有する有機発光素子であって、

基板上に、前記第一の電極、前記発光層、前記第二の電極の順に形成され、前記発光層はホストおよび複数のドーパントを含み、発光層中の第1の発光ドーパントは発光層中で濃度勾配を有し、その濃度の最も高い部分が発光層表面側に存在し、他の2つのドーパントは吸収ピーク位置がほぼ同じで発光ピーク位置が異なることを特徴とする有機発光素子。

【0018】

(3) 第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置された発光層を有する有機発光素子であって、

基板上に、前記第一の電極、前記発光層、前記第二の電極の順に形成され、前記発光層はホストおよび複数のドーパントを含み、発光層中の第1の発光ドーパントは発光層中で濃度勾配を有し、その濃度の最も高い部分が発光層表面側に存在し、他の2つのドーパントは吸収ピーク位置がほぼ同じで発光ピーク位置が異なることを特徴とする有機発光素子。

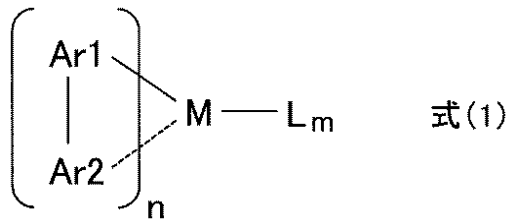
【0019】

(4) 第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置された発光層を有する有機発光素子であって、

基板上に、前記第一の電極、前記発光層、前記第二の電極の順に形成され、前記発光層はホストおよび複数のドーパントを含み、発光層中の発光ドーパントは下記一般式(1)であらわされる有機発光素子。

【0020】

【化1】



【0021】

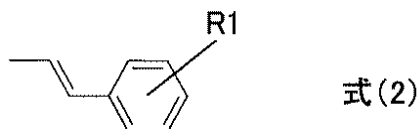
一般式(1)において、Ar1、Ar2は芳香族炭化水素または芳香族複素環を表す。Ar1、Ar2は水素原子または下記の一般式(2)であらわされる置換基を有する。Mは周期律表における第8、9または10族の元素を表す。m、nは1~3の整数を表す。Lは置換されていてもよい配位子を表す。

【0022】

Lは配位子を表し、下記の置換基で置換されていてもよく、該置換基は水素原子、炭素数4~15のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアシル基、炭素数3~6のフルオロアルキル基、下記一般式(2)で表わされる置換基のいずれかである。

【0023】

【化2】



【0024】

一般式(2)において、R1は水素原子または置換基を表し、該置換基は、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアシル基、炭素数1~6のフルオロアルキル基のいずれかである。

【0025】

(5) ホスト物質と、複数種のドーパントを含む有機発光層材料であって、

10

20

30

40

50

前記複数のドーパントの吸収ピークはほぼ同じ位置にあり、発光ピークがそれぞれ異なる位置にあることを特徴とする有機発光層材料。

【0026】

(6) 前記ホストの質量基準で、複数のドーパントをそれぞれ0.05~50質量%及びバインダーを0~50質量%を含み、前記複数のドーパントの吸収ピークはほぼ同じ位置にあり、発光ピークがそれぞれ異なる位置にあることを特徴とする有機発光層材料。

【0027】

以下、図面等を用いて、本発明の実施形態について説明する。以下の説明は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこれらの説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。また、本発明を説明するための全図において、同一の機能を有するものは、同一の符号を付け、その繰り返しの説明は省略する場合がある。

【0028】

従来の塗布法で作製した有機発光素子では、青色ドーパントからのエネルギー移動を抑制するため、緑色ドーパント濃度が0.02モル%、赤色ドーパント濃度が0.02モル%および0.015モル%と非常に低く、ドーパントの濃度制御が難しくなる。また、各ドーパント間のエネルギー移動、発光領域でのキャリア閉じ込めが不十分であることなどのため、十分な発光効率を得られていない。

【0029】

図1は本発明における光源装置の一実施の形態における断面図である。発光部は、基板10、下部電極11、上部電極12、有機層13、バンク14、逆テーパバンク15、樹脂層16、透明な封止基板17および光取出し層18で構成される。発光部として光取出し層18はなくても構わない。

【0030】

基板10はガラス基板である。ガラス基板以外に、適切な透水性低下保護膜を施したプラスチック基板や金属基板も用いることができる。

【0031】

まず、基板10上に下部電極11が形成される。下部電極11は陽極である。ITO、IZOなどの透明電極とAgなどの反射電極の積層体を用いられる。積層体以外に、Mo、Crや透明電極と光拡散層との組合せなども用いることができる。また、下部電極11は陽極に限るものではなく、陰極にも用いることができる。その場合はAl、Mo、やAlとLiの積層体やAlNiなどの合金などが用いられる。上記の下部電極11をフォトリソグラフィにより基板10上にパターンニングして用いる。

【0032】

有機層13上に上部電極12が形成される。上部電極12は陰極である。ITO、IZOなどの透明電極とMgAg、Liなどの電子注入性電極の積層体を用いる。積層体以外に、MgAgやAg薄膜単独でも用いることができる。また、ITO、IZOをスパッタ法で形成する際には、スパッタによるダメージを緩和するため、上部電極12および有機層13の間にバッファ層を設けることがある。バッファ層には、酸化モリブデン、酸化バナジウムなどの金属酸化物を用いる。上記のように下部電極11が陰極となる場合には、上部電極12は陽極となる。その場合には、ITO、IZOなどの透明電極が用いられる。特定の発光部に存在する上部電極12は、特定の発光部に隣接する発光部の下部電極11と接続される。これにより、複数の発光部を直列接続することができる。直列接続された複数の発光部に駆動装置を接続することにより、光源装置が形成される。

【0033】

下部電極11上に有機層13が形成される。有機層13は発光層のみの単層構造、あるいは電子注入層、電子輸送層、正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一層以上を含む多層構造でも構わない。

【0034】

バンク14は下部電極11の端部を覆い、発光部の部分的なショート故障を防止するた

10

20

30

40

50

めに形成される。バンク 14 の材料としては感光性ポリイミドが好ましい。但し、感光性ポリイミドに限定されるものではなく、アクリル樹脂なども用いることができる。また、非感光性材料も用いることができる。

【0035】

逆テーパバンク 15 は逆テーパ形状により隣接する発光部の上部電極 12 が導通しないようにするために用いられる。逆テーパバンク 15 としてネガ型フォトレジストを用いることが好ましい。ネガ型フォトレジスト以外に、各種ポリマーや各種ポリマーを積層して形成することもできる。

【0036】

上部電極 12 上に樹脂層 16 が形成される。樹脂層 16 は、発光部を封止するために用いられる。エポキシ樹脂などの各種ポリマーを用いることができる。封止性能を向上するために上部電極 12 および樹脂層 16 の間に無機パッシベーション膜を用いることもできる。

10

【0037】

樹脂層 16 上に封止基板 17 が形成される。封止基板 17 はガラス基板である。封止基板 17 としてガラス基板以外でも、適切なガスバリア膜を有するプラスチック基板も用いることができる。

【0038】

封止基板 17 上に光取出し層 18 が形成される。光取出し層 18 は有機層 13 中の発光層で発光した光を効率よく取出すために用いられる。光取出し層 18 として散乱性、拡散反射性を有するフィルムが用いられる。電源及び下部電極 11 間を接続した配線を有する駆動回路 20 により有機発光層 13 を励起し、光源装置を駆動する。有機層 13 は有機発光層を含むことが必須である。

20

【0039】

図 2 は、本発明の一実施形態に係る有機白色発光素子の断面図である。この有機白色発光素子は、上部電極 12 と、下部電極 11 と、有機層 13 と、を有する。上部電極 12 および下部電極 11 は、第一の電極および第二の電極のいずれかに相当する。図 2 の下側から基板 10、下部電極 11、有機層 13、上部電極 12 の順に配置されており、図 2 の有機白色発光素子は下部電極 11 側から発光層 3 の発光を取り出すボトムエミッション型である。下部電極 11 は陽極となる透明電極、上部電極 12 は陰極となる反射電極である。なお、上部電極 12 が陰極、下部電極 11 が陽極であれば、上部電極 12 を透明電極としたトップエミッション型の素子構造でも構わない。基板 10 および下部電極 11、下部電極 11 および有機層 13、有機層 13 および上部電極 12 はそれぞれ接していても構わず、各層の間に無機のバッファ層や注入層などを介在させてもよい。無機のバッファ層としては、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化タングステン等が挙げられる。

30

【0040】

有機層 13 は発光層 3 のみの単層構造、あるいは電子注入層 9、電子輸送層 8、正孔輸送層 2 及び正孔注入層 1 のいずれか一層以上を含む多層構造でも構わない。電子注入層 9 および電子輸送層 8、電子輸送層 8 および発光層 3、発光層 3 および正孔輸送層 2、正孔輸送層 2 および正孔注入層 1 はそれぞれ接していても構わず、各層の間に無機のバッファ層や注入層などを介在させてもよい。

40

【0041】

発光層 3 は、ホスト及びドーパントを含む。発光層 3 とは、上部電極 12、下部電極 11、電子輸送層 8 または正孔輸送層 2 から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層である。発光する部分は発光層 3 の層内であってもよいし、発光層 3 と発光層 3 に隣接する層との界面であってもよい。

【0042】

ドーパントとして、蛍光性化合物、リン光性化合物を用いることができる。ドーパントは、赤色ドーパント、緑色ドーパントまたは青色ドーパントのいずれか一種以上を含む。発光層 3 の形成用材料は、ホスト、赤色ドーパント、緑色ドーパント及び青色ドーパント

50

からなる。発光層3から白色光を出射する場合、発光層3の形成用材料として、ホスト、赤色ドーパント及び青色ドーパントを含んだもの、ホスト、赤色ドーパント及び緑色ドーパントを含んだもの、ホスト、緑色ドーパント及び青色ドーパントを含んだものであっても構わない。発光層3から白色光以外を出射する場合、発光層3の形成用材料として例えば、ホストおよび単色のドーパントを含んだものでもよい。

【0043】

赤色ドーパントの発光色、緑色ドーパントの発光色及び青色ドーパントの発光色は異なる。「発光色が異なる」とは、各ドーパントのPLスペクトルにおいて最大強度を示す波長が異なることを言う。

【0044】

発光層3はバインダポリマーを含んでもよい。バインダポリマーとして、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアミド、ゼラチンのいずれか一つ以上などが挙げられる。バインダポリマーを含有することにより、発光層3の粘性を上昇させることができ、印刷性を向上することができる。また、発光層3の膜の安定性を向上させることができる。バインダはホストに対し、0～100質量%が良く、1～50質量%が好ましい。溶媒の質量基準で、ホストは0.1～10質量%、好ましくは0.5～5質量%で、ドーパントは0.05～5質量%、好ましくは0.075～2.5質量%が良い。但し、溶媒を除いた感光層材料の場合は、ホストの質量基準で、ドーパントの質量は、0.0005～50質量%、バインダーは0～50質量%である。

【0045】

<ホスト>

ホストとは、電界により励起状態を形成した後に光を発する、ドーパントを固定化するために用いられる材料であり、一般にドーパントよりもHOMOとLUMOの差(バンドギャップ)が広い。ホストとして、カルバゾール誘導体、フルオレン誘導体またはアリアルシラン誘導体などを用いることが好ましい。効率の良い発光を得るためには青色ドーパントの励起エネルギーよりも、ホストの励起エネルギーが十分大きいことが好ましい。なお、励起エネルギーは発光スペクトルを用いて測定される。

【0046】

<青色ドーパント>

青色ドーパントは400nmから500nmの間に室温におけるPLスペクトルの最大強度が存在する。青色ドーパントには、Ir錯体を用いられる。また、Pd、Pt、Alなどの各種金属錯体やスチリルアミン系、トリアジン誘導体などの有機材料も用いることができる。

【0047】

発光層3中に青色ドーパントとPLスペクトルの最大強度を示す波長が青色ドーパントより長いドーパント(緑色ドーパント、赤色ドーパント)とが存在し、緑色ドーパントまたは赤色ドーパントが表面ドーパントである場合、青色ドーパントから励起エネルギーの低い緑色ドーパントや赤色ドーパントへとエネルギー移動が抑制されるので、青色ドーパントの発光層3の固形分中のモル濃度を緑色ドーパントや赤色ドーパントの発光層3の固形分中のモル濃度よりも大きくできる。ここで、表面ドーパントとは、発光層形成時に発光層表面に高濃度領域を有するように移動するドーパントのことである。

【0048】

<緑色ドーパント>

緑色ドーパントは500nmから590nmの間に室温におけるPLスペクトルの最大強度が存在する。緑色ドーパントにはIr錯体を用いられる。また、Pd、Pt、Al、Znなどの各種金属錯体やクマリン色素、キナクリドン、トリアジン誘導体などの有機材料も用いることができる。

【0049】

発光層3中に緑色ドーパントとPLスペクトルの最大強度を示す波長が緑色ドーパントより長いドーパント(赤色ドーパント)とが存在し、赤色ドーパントが表面ドーパントで

10

20

30

40

50

ある場合、緑色ドーパントから励起エネルギーの低い赤色ドーパントへとエネルギー移動が抑制されるので、緑色ドーパントの発光層3の固形分中のモル濃度を赤色ドーパントの発光層3の固形分中のモル濃度よりも大きくできる。

【0050】

<赤色ドーパント>

赤色ドーパントは590nmから780nmの間に室温におけるPLスペクトルの最大強度が存在する。赤色ドーパントには、Ir錯体を用いられる。また、Pd、Pt、Al、Znなどの各種金属錯体やDCM([2-(E)-4-(ジメチルアミノ)スチリル]6-メチル-4H-ピラン-4-イリデン]マロノニトリル)、トリアジン誘導体などの有機材料も用いることができる。

10

【0051】

<正孔注入層>

正孔注入層1とは発光効率や寿命を改善する目的で使用される。また、特に必須ではないが、陽極の凹凸を緩和する目的で使用される。正孔注入層1を単層もしくは複数層設けてもよい。正孔注入層1としては、PEDOT(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)):PSS(ポリスチレンスルホネート)等の導電性高分子が好ましい。その他にも、ポリピロール系やトリフェニルアミン系のポリマー材料を用いることができる。また、低分子(重量平均分子量10000以下)材料系と組合せてよく用いられる、フタロシアニン類化合物やスターバーストアミン系化合物も適用可能である。

【0052】

<正孔輸送層>

正孔輸送層2は陽極から注入された正孔を発光層に輸送するために使用される。正孔輸送層2としては、フルオレン、カルバゾール、アリアルアミンなどの単独あるいは共重合体が用いられる。共重合体としては、チオフェン系、ピロール系を骨格に有する材料でも用いることができる。また、側鎖にフルオレン、カルバゾール、アリアルアミン、チオフェン、ピロールなどの骨格を有するポリマーも用いることができる。また、ポリマーに限ることはなく、スターバーストアミン系化合物やアリアルアミン系化合物、スチルベン誘導体、ヒドラゾン誘導体、チオフェン誘導体なども用いることができる。また、上記の材料を含むポリマーを用いてもよい。また、これらの材料に限られるものではなく、これらの材料を2種以上併用しても差し支えない。

20

30

【0053】

<電子輸送層>

電子輸送層8は発光層3に電子を供給する層である。広い意味で電子注入層9、正孔阻止層も電子輸送層8に含まれる。電子輸送層8を単層もしくは複数層設けてもよい。電子輸送層8の材料としては、例えば、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(以下、BALq)や、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq3)、Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane(以下、3TPYMB)、1,4-Bis(triphenylsilyl)benzene(以下、UGH2)、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フラレン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノリン誘導体などを用いることができる。

40

【0054】

<電子注入層>

電子注入層9は陰極から電子輸送層8への電子注入効率を向上させる。具体的には、弗化リチウム、弗化マグネシウム、弗化カルシウム、弗化ストロンチウム、弗化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムが望ましい。また、もちろんこれらの材料に限られるわけではなく、また、これらの材料を2種以上併用しても差し支えない。

【0055】

<基板>

基板10として、ガラス基板、金属基板、SiO₂、SiNx、Al₂O₃等の無機材

50

料を形成したプラスチック基板等が挙げられる。金属基板材料としては、ステンレス、42アロイなどの合金が挙げられる。プラスチック基板材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリサルフォン、ポリカーボネート、ポリイミド等が挙げられる。

【0056】

<陽極>

陽極材料としては、高い仕事関数を有する材料であれば用いることができる。具体的には、ITO、IZOなどの導電性酸化物や、薄いAgなどの仕事関数の大きい金属が挙げられる。電極のパターン形成は、一般的にはガラス等の基板上にフォトリソグラフィなどを用いて行うことができる。

10

【0057】

<陰極>

陰極材料は、発光層3に電子を注入するための電極である。具体的には、LiFとAlの積層体やMg:Ag合金などが好適に用いられる。また、これらの材料に限定されるものではなく、例えばLiFの代わりとして、Cs化合物、Ba化合物、Ca化合物などを用いることができる。

【0058】

<塗液>

塗液はホストおよびドーパントを適切な溶媒に溶解させたものである。ここで用いる溶媒は、例えばトルエン、アニソールなど芳香族炭化水素系溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、アルコール類、フッ素系溶媒など各材料が溶解するものであればよい。また、各材料の溶解度や、乾燥速度の調整のために前述の溶媒を複数混合した混合溶媒でもかまわない。

20

【0059】

発光層3を成膜するための塗布法としては、スピンコート法、キャスト法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、インクジェット印刷法、反転印刷法、スロットダイコート法などを挙げることができる。これらの方法のうち1つを用いて、発光層3を形成する。

【実施例1】

【0060】

第1の実施例の有機白色発光素子の断面図は図2である。各層には以下の材料を用いた。

30

基板10にはガラス基板を用い、下部電極11には、AgとITOの積層膜を用いた。正孔注入層1には、PEDOT(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)):PSS(ポリスチレンスルホネート)を用いた。正孔輸送層2には、トリフェニルアミン系ポリマーを用いた。

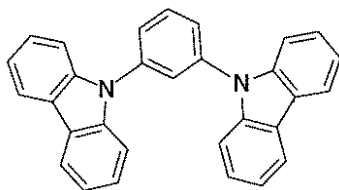
【0061】

発光層3のホストには、式(3)であらわされるカルバゾール誘導体を用いた。

【0062】

【化3】

40



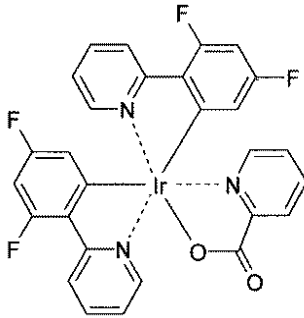
式(3)

【0063】

また、青色ドーパントには、式(4)で表わされるIr錯体を用いた。

【0064】

【化4】



式(4)

10

【0065】

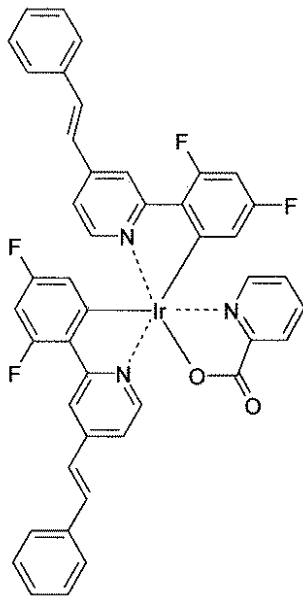
この青ドーパントの吸収ピーク波長はトルエン溶液中で440nm(2.82eV)であり、発光ピーク波長は500nm(2.48eV)である。

【0066】

また、緑色ドーパントには、式(5)で表わされるIr錯体を用いた。

【0067】

【化5】



式(5)

20

30

【0068】

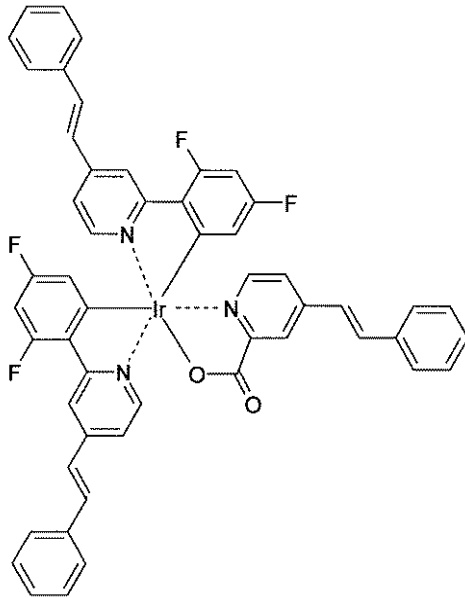
この緑ドーパントの吸収ピーク波長はトルエン溶液中で450nm(2.75eV)であり、発光ピーク波長は560nm(2.21eV)であった。

【0069】

また、赤色ドーパントには、式(6)で表わされるIr錯体を用いた。

【0070】

【化6】



式(6)

10

【0071】

この赤ドーパントの吸収ピーク波長は460nm(2.69eV)であり、発光ピーク波長は590nm(2.1eV)であった。この場合の吸収ピークの最大差は0.13eVであり、発光ピークの最大差は0.38eVである。

20

【0072】

発光層塗液はホスト材料、赤色ドーパント、緑色ドーパント及び青色ドーパントを適切な溶媒に溶解させたものである。本実施例では、ホスト材料、赤色ドーパント、緑色ドーパント及び青色ドーパントの固形分中のモル濃度は、赤色ドーパントが0.5%、緑色ドーパントが1.0%、青色ドーパントが6%である。溶媒には、トルエンを用いた。

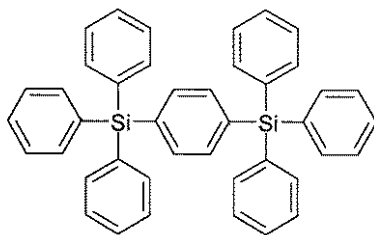
【0073】

電子輸送層8には、式(7)で表わされる化合物と式(8)で表わされる化合物との積層構造を用いた。

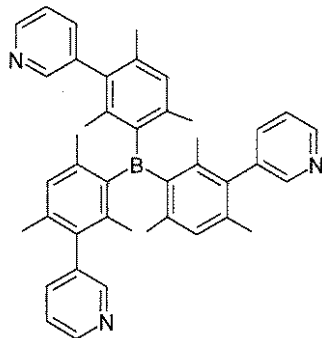
【0074】

30

【化7】



式(7)



式(8)

40

【0075】

50

電子注入層 9 には、MgAg を用いた。また、上部電極には IZO を用いた。本実施例の下部電極に + 電位を上部電極に - 電位を印加したところ、赤、緑、青色の 3 色からなる白色発光が得られた。青色と赤色の発光ピークの強度比は 1 : 1 であった。

【0076】

本実施例の有機白色発光素子を用いた光源の装置の断面図は、図 1 である。

【0077】

上記の有機発光素子を樹脂層 16 にエポキシ樹脂を用いて、封止基板 17 と貼り合わせて封止した。封止基板の反対側に散乱性の光取出し層 18 を設けた。下部電極に + 電位、上部電極に - 電位を印加したところ、白色に発光する光源装置が得られた。

【0078】

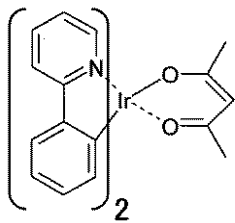
10

[比較例 1]

緑色ドーパントとして下記の式(9)で表わされる化合物、赤色ドーパントとして、下記の式(10)で表わされる化合物を用いた以外は実施例 1 と同様に発光素子を作製したところ、青色、緑色発光が弱く、殆ど赤色の発光が得られた。青色と赤色の発光ピークの強度比は 1 : 3 であった。

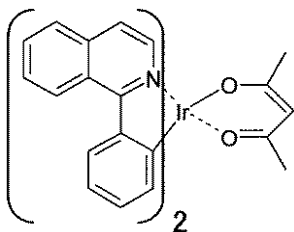
【0079】

【化 8】



式(9)

20



式(10)

30

【0080】

この緑色ドーパントの吸収ピーク波長は 470 nm (2.64 eV) であり、発光スペクトルのピークは 530 nm (2.34 eV) であった。この赤色ドーパントの吸収ピーク波長は 480 nm (2.58 eV) であり、発光スペクトルのピークは 620 nm (2.00 eV) であった。

【0081】

このように、本比較例の場合には、各発光ドーパントの吸収ピークの最大差は 0.24 eV と大きく、そのため青ドーパントの発光ピークと緑ドーパント、赤ドーパントの吸収ピークが実施例 1 より近くにあるため、青ドーパントからのエネルギー移動が起こり易く、殆ど赤色の発光になる。

40

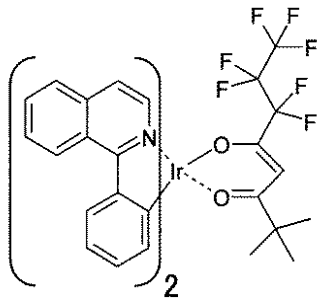
【実施例 2】

【0082】

赤色ドーパントとして、式(11)で表わされる化合物を用いた以外は実施例 1 と同様に有機発光素子を作製した。その結果、赤、緑、青色の 3 色からなる白色発光が得られた。

【0083】

【化 9】



式(11)

【0084】

10

また、発光層中のドーパントの濃度分布を斜め切削TOF-SIMSを用いて測定し、赤ドーパントが発光層の電子輸送層側の界面近傍に濃度の最も高い箇所があることを確認した。

【実施例 3】

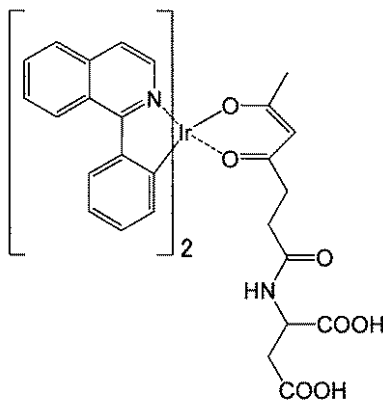
【0085】

赤色ドーパントとして、式(12)で表わされる化合物、正孔輸送層2として、式(13)で表わされる化合物を用いた以外は実施例1と同様に有機発光素子を作製した。その結果、赤、緑、青色の3色からなる白色発光が得られた。青と赤発光ピークの強度比は1:1であった。

【0086】

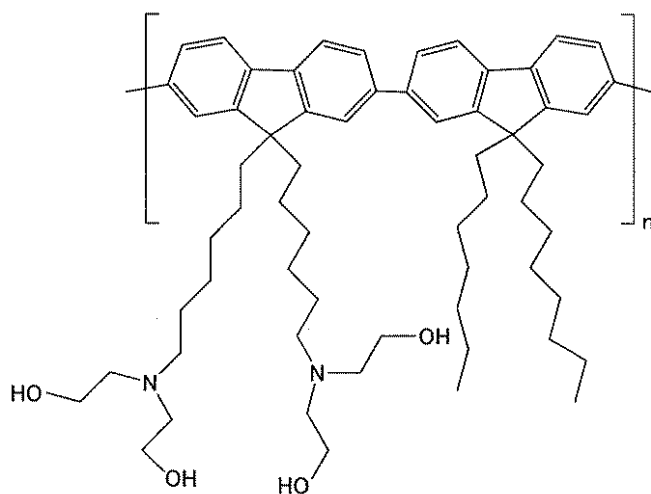
20

【化 10】



式(12)

30



式(13)

40

【0087】

また、発光層中のドーパントの濃度分布を斜め切削TOF-SIMSを用いて測定し、赤ドーパントが発光層の正孔輸送層側の界面部分の濃度が発光層の中央部分と比較して、

50

5倍以上であることを確認した。このため、青ドーパントや緑ドーパントと近接する赤ドーパントが通常より少ないため、十分強い青発光が得られる。

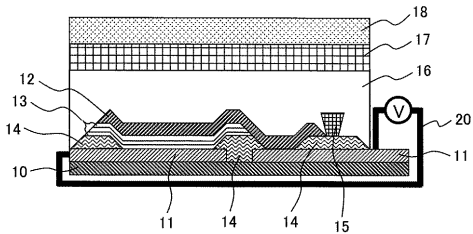
【符号の説明】

【0088】

1...正孔注入層、2...正孔輸送層、3...発光層、8...電子輸送層、9...電子注入層、10...基板、11...下部電極、12...上部電極、13...有機層、14...バンク、15...逆テーパーバンク、16...樹脂層、17...封止基板、18...光取出し層、20...駆動回路。

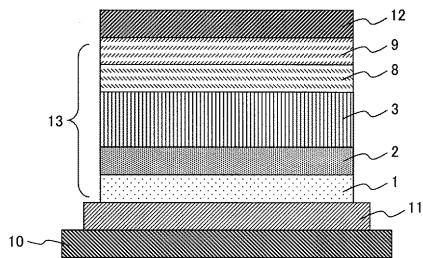
【図1】

図1



【図2】

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2007-250716(JP,A)
特開2009-500316(JP,A)
特開2007-099765(JP,A)
Jian-Feng Li et al., Full-Wavelength White Organic Light Emitting Diodes with Blue Fluorescence and Phosphorescent Iridium Complexes, Journal of The Electrochemical Society, 2006年, 153/11, H195-H197

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50
C09K 11/06

专利名称(译)	有机发光元件，光源装置，用于形成有机发光层的涂布液和有机发光层材料		
公开(公告)号	JP5643723B2	公开(公告)日	2014-12-17
申请号	JP2011158146	申请日	2011-07-19
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社日立制作所		
申请(专利权)人(译)	株式会社日立制作所		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社日立制作所		
[标]发明人	荒谷介和 佐久間広貴 石原慎吾		
发明人	荒谷 介和 佐久間 広貴 石原 慎吾		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5016 H01L51/0085 H01L51/5036		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD64 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD70 3K107/FF06 3K107/FF13 3K107/FF14		
其他公开文献	JP2013026341A JP2013026341A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种有机发光材料和有机发光器件，其能够容易地控制待混合的掺杂剂的量并获得白光发射。一种有机发光器件，具有设置在第一电极，第二电极和第一电极与第二电极之间的发光层，该有机发光器件包括：基板；第一电极，发光层和第二电极按此顺序形成，发光层包括主体和多种掺杂剂，并且多种掺杂剂的吸收峰大致在相同位置，并且发射峰彼此不同。有机发光器件。 [选图]图1

