

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3942544号

(P3942544)

(45) 発行日 平成19年7月11日(2007.7.11)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(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)

H O 5 B 33/22 B

C O 9 K 11/06 6 6 O

請求項の数 4 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2002-565020 (P2002-565020)
 (86) (22) 出願日 平成14年2月12日(2002.2.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2002/001162
 (87) 国際公開番号 W02002/064700
 (87) 国際公開日 平成14年8月22日(2002.8.22)
 審査請求日 平成16年3月17日(2004.3.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-36634 (P2001-36634)
 (32) 優先日 平成13年2月14日(2001.2.14)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-30753 (P2002-30753)
 (32) 優先日 平成14年2月7日(2002.2.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001889
 三洋電機株式会社
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 (74) 代理人 100098305
 弁理士 福島 祥人
 (72) 発明者 浜田 祐次
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内
 (72) 発明者 松末 哲征
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内
 審査官 井上 千弥子

最終頁に続く

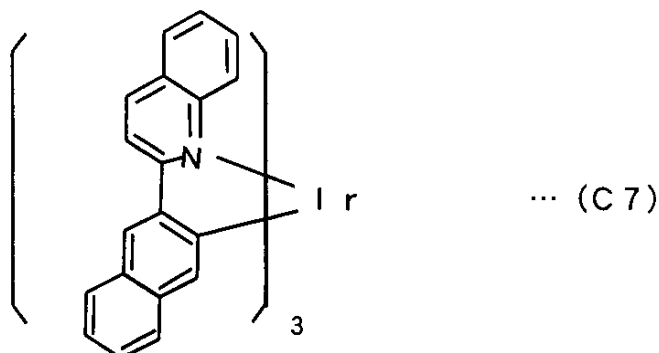
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、発光材料および有機化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ホール注入電極と電子注入電極との間に発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層は、下記式(C7)で表される分子構造を有する化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】



10

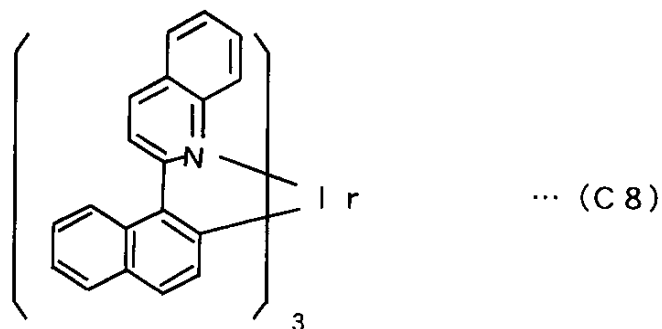
【請求項2】

ホール注入電極と電子注入電極との間に発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス

20

素子において、前記発光層は、下記式（C8）で表される分子構造を有する化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化2】



10

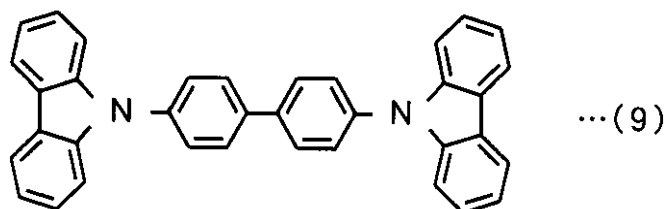
【請求項3】

前記発光層はホスト材料をさらに含み、前記化合物の含有量は前記ホスト材料に対して0.1重量%以上50重量%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】

前記ホスト材料は、下記式（9）で表される分子構造を有する4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニルであることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化3】



30

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子、発光材料および有機化合物に関する。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称する）は、新しい自己発光型素子として期待されている。有機EL素子は、ホール注入電極と電子注入電極との間にキャリア輸送層（電子輸送層またはホール輸送層）および発光層が形成された積層構造を有している。

40

ホール注入電極としては、金またはITO（インジウム - スズ酸化物）のような仕事関数の大きな電極材料が用いられ、電子注入電極としては、Mg（マグネシウム）またはLi（リチウム）のような仕事関数の小さな電極材料が用いられる。

また、ホール輸送層、発光層および電子輸送層には有機材料が用いられる。ホール輸送層にはp型半導体の性質を有する材料が用いられ、電子輸送層にはn型半導体の性質を有する材料が用いられる。発光層も、電子輸送性またはホール輸送性のようなキャリア輸送性を有するとともに、蛍光または燐光を発する有機材料により構成される。

これらのホール注入電極、ホール輸送層、発光層、電子輸送層および電子注入電極はこの順に積層され、有機EL素子が形成される。

なお、用いる有機材料によって、ホール輸送層、電子輸送層および発光層の各機能層が複

50

数の層により構成されたり、または省略されたりする。

例えば、Chihaya Adachi et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 55, pp. 1489 - 1491 (1989) に示された素子構造では、ホール注入電極と電子注入電極との間に発光層および電子輸送層の2層の有機層しか存在しない。それは、NSDという発光材料により構成された発光層が良好なホール輸送性を有しているため、発光層がホール輸送層も兼ねているからである。

また、C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp. 913 - 915 (1987) に示された素子構造は、ホール輸送層および発光層の2層の有機層から構成されている。この場合、発光層のトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(以下、Alqと呼ぶ)が発光および電子輸送の2つの役割を果たしている。

10

一方、S. A. Van Slyke et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 69, pp. 2160 - 2162 (1996) に示された素子構造は、ホール注入層、ホール輸送層および発光層の3層の有機層から構成されている。この場合、ホール注入層は銅フタロシアニンから構成され、ホール輸送層と同様の働きを示し、素子全体では、ホール輸送層が2層存在することになる。

このように、用いる有機材料によって、電子輸送層、ホール輸送層および発光層の構成数を自由に調整することができる。

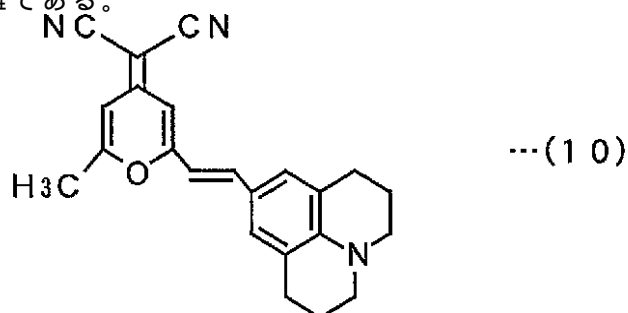
有機EL素子においては、発光層を構成する有機材料を選択することにより、青色から赤色までの可視光を得ることが可能である。したがって、光の3原色(RGB)である赤色、緑色および青色の各単色光を発する有機EL素子を用いることにより、フルカラー表示を実現することが可能となる。

20

有機EL素子により得られる赤色光、緑色光および青色光の中で安定な光は緑色光および青色光である。これに対して、赤色～橙色の光においては、高輝度で発光効率の高い光を得ることが困難である。これは、効率良く赤色～橙色の蛍光または燐光を発する固体の有機材料が存在しないためである。

例えば、赤色～橙色発光する有機EL素子の発光層の有機材料としては、主として下記式(10)で表される構造を有する(4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-ジロジン-4-イル-ピニル)-4H-ピラン((4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-julodin-4-yl-vinyl)-4H-pyran: 以下、DCMと称する)等のレーザー色素系材料であるDCM系材料が用いられる。しかしながら、このようなDCM系材料を用いた有機EL素子においては、発光効率の向上を図ることが困難である。

30



40

発明の開示

本発明の目的は、高い輝度の赤色～橙色光を高い発光効率で得ることが可能な有機EL素子を提供することである。

本発明の他の目的は、高い輝度の赤色～橙色光を高い発光効率で得ることが可能な発光材料を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、高い輝度の赤色～橙色光を高い発光効率で得ることが可能な有機EL素子に用いられる有機化合物を提供することである。

本発明の一面に從う有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール注入電極と電子注入電極との間に発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層は、イ

50

リジウムとキノリン誘導体とから構成される化合物を含むものである。

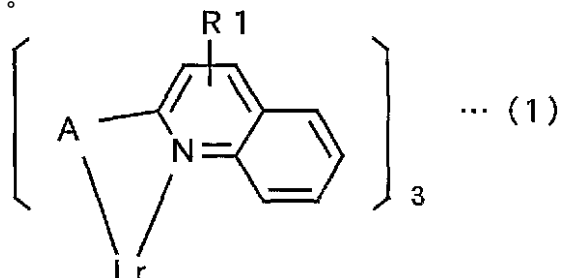
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光層がイリジウムとキノリン誘導体とから構成される化合物を含んでいる。

ここで、イリジウムとキノリン誘導体とから構成される化合物は、三重項励起状態を經由して発光することが可能な材料であるため、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層においては、通常は有効に利用することができない三重項励起状態を有効に利用して赤色～橙色発光することが可能となる。

このため、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、高輝度の赤色～橙色発光を高い発光効率で実現することが可能となる。

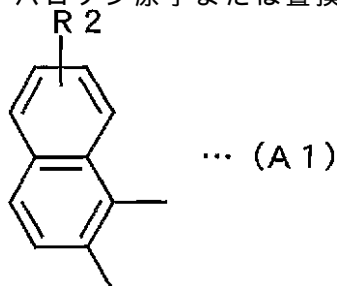
なお、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層は、それ自体がイリジウムとキノリン誘導体とから構成される化合物から構成されてもよい。あるいは、発光層にドーパントとしてイリジウムとキノリン誘導体とから構成される化合物が添加されていてもよい。

イリジウムとキノリン誘導体とから構成される化合物は、下記式（１）で表される分子構造を有し、式（１）中の R¹ は水素原子、ハロゲン原子または置換基であり、A は置換基であることが好ましい。

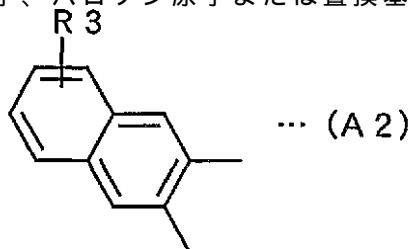


このような分子構造を有する化合物から構成される発光層においては、三重項励起状態を経由して赤色～橙色発光することが可能となる。したがって、高輝度な赤色～橙色発光を高い発光効率で実現することが可能となる。

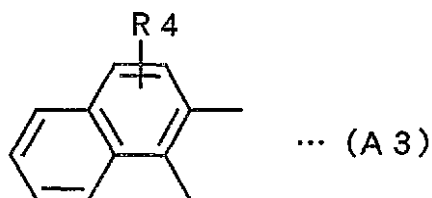
式(1)で表される化合物においては、Aが下記式(A1)で表される分子構造を有し、式(1)中のR²は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。



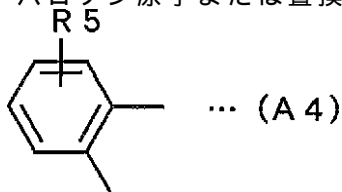
また、式(1)で表される化合物は、Aが下記式(A2)で表される分子構造を有し、式(A2)中のR³は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。



また、式(1)で表される化合物は、Aが下記式(A3)で表される分子構造を有し、式(A3)中のR4は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。

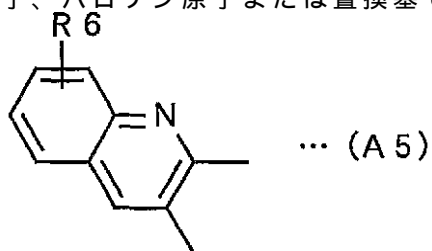


また、式(1)で表される化合物は、Aが下記式(A4)で表される分子構造を有し、式(A4)中のR5は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。



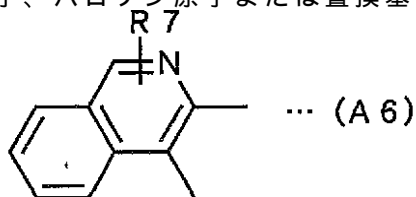
10

また、式(1)で表される化合物は、Aが下記式(A5)で表される分子構造を有し、式(A5)中のR6は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。

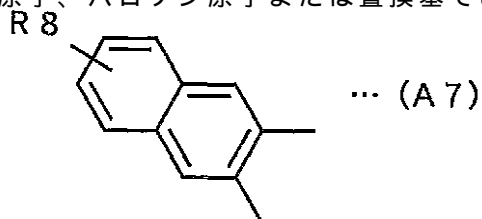


20

また、式(1)で表される化合物は、Aが下記式(A6)で表される分子構造を有し、式(A6)中のR7は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。

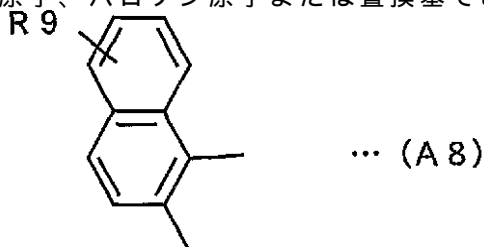


また、式(1)で表される化合物は、Aが下記式(A7)で表される分子構造を有し、式(A7)中のR8は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。



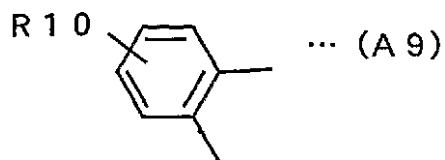
30

また、式(1)で表される化合物は、Aが下記式(A8)で表される分子構造を有し、式(A8)中のR9は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。

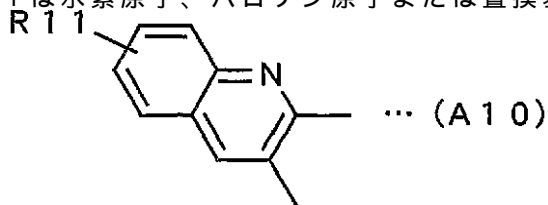


40

また、式(1)で表される化合物は、Aが下記式(A9)で表される分子構造を有し、式(A9)中のR10は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。

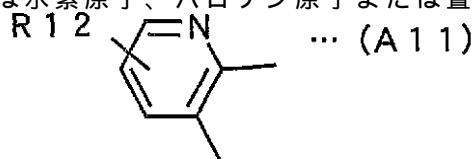


また、式(1)で表される化合物は、Aが下記式(A10)で表される分子構造を有し、式(A10)中のR11は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。



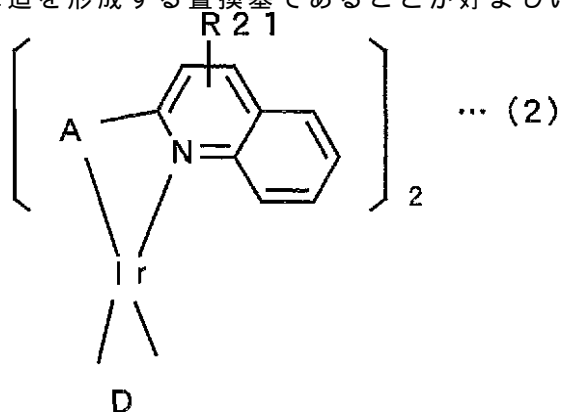
10

また、式(1)で表される化合物は、Aが下記式(A11)で表される分子構造を有し、式(A11)中のR12は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。



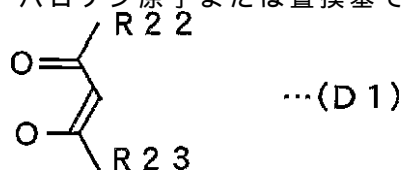
イリジウムとキノリン誘導体とから構成される化合物は、下記式(2)で表される分子構造を有し、式(2)中のR21は水素原子、ハロゲン原子または置換基であり、Aは置換基であり、Dは環状構造を形成する置換基であることが好ましい。

20



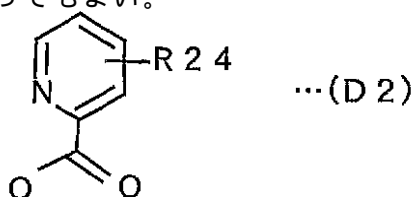
30

Dが下記式(D1)で表される分子構造を有し、式(D1)中のR22およびR23は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。

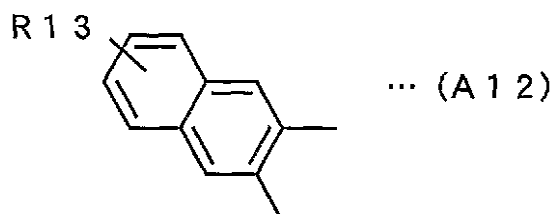


Dが下記式(D2)で表される分子構造を有し、式(D2)中のR24は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。

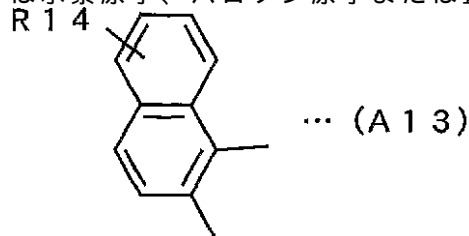
40



また、式(2)で表される化合物は、Aが下記式(A12)で表される分子構造を有し、式(A12)中のR13は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。

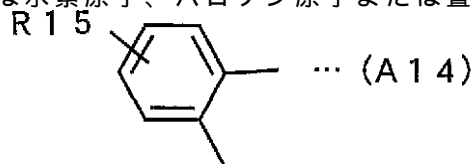


また、式 (2) で表される化合物は、A が下記式 (A 1 3) で表される分子構造を有し、式 (A 1 3) 中の R 1 4 は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。



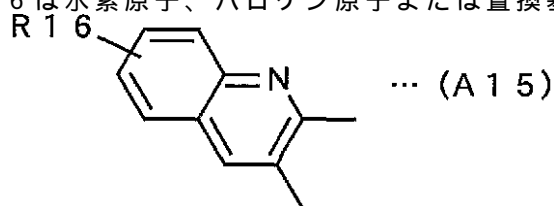
10

また、式 (2) で表される化合物は、A が下記式 (A 1 4) で表される分子構造を有し、式 (A 1 4) 中の R 1 5 は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。



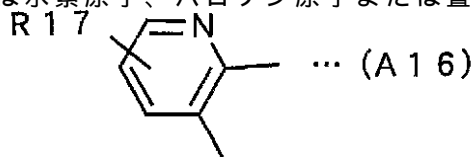
20

また、式 (2) で表される化合物は、A が下記式 (A 1 5) で表される分子構造を有し、式 (A 1 5) 中の R 1 6 は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。

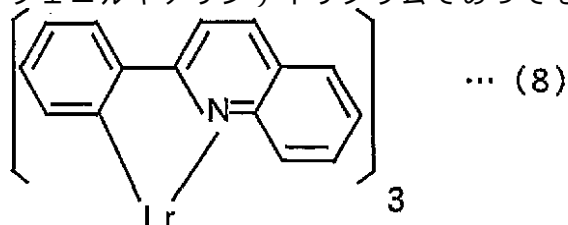


30

また、式 (2) で表される化合物は、A が下記式 (A 1 6) で表される分子構造を有し、式 (A 1 6) 中の R 1 7 は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。



イリジウムとキノリン誘導体とから構成される化合物は下記式 (8) で表される分子構造を有するトリス (2 - フェニルキノリン) イリジウムであってもよい。



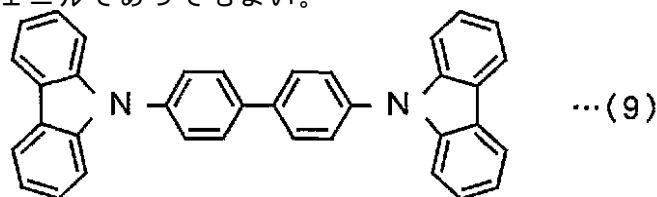
40

発光層はホスト材料をさらに含み、イリジウムとキノリン誘導体とから構成される化合物の含有量はホスト材料に対して 0 . 1 重量 % 以上 5 0 重量 % 以下であってもよい。このように、発光層において、イリジウムとキノリン誘導体とから構成される化合物がドーパントとして添加される場合においても、高輝度な赤色 ~ 橙色光を高い発光効率で得ることが可能となる。

ホスト材料は、下記式 (9) で表される分子構造を有する 4 , 4 ' - ビス (カルバゾール

50

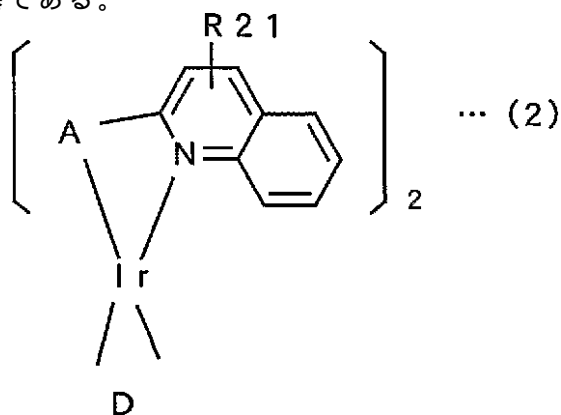
- 9 - イル) ビフェニルであってもよい。



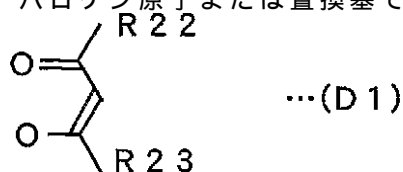
このようなホスト材料を用いることにより、高い発光効率かつ高輝度で赤色～橙色の光を得ることが可能となる。

発光層と電子注入電極との間に発光層よりも大きなイオン化ポテンシャルを有するホール阻止層が設けられることが好ましい。このようなホール阻止層が設けられることにより、
10 発光層とホール阻止層との間のエネルギー障壁が大きくなる。このため、正孔（ホール）が発光層から電子注入電極側へ注入されるのを防止することが可能となり、発光層において効率よく電子と正孔とを再結合させることが可能となる。それにより、有機EL素子の発光効率の向上を図ることが可能となる。

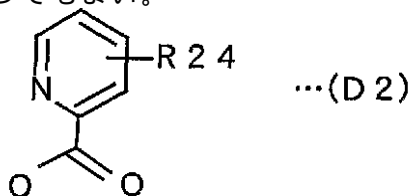
本発明の他の局面に従う発光材料は、下記式(2)で表される分子構造を有し、式(2)中のR²1は水素原子、ハロゲン原子または置換基であり、Aは置換基であり、Dは環状構造を形成する置換基である。



Dは下記式(D1)で表される分子構造を有し、式(D1)中のR²2およびR²3は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。
30



Dは下記式(D2)で表される分子構造を有し、式(D2)中のR²4は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。



このような発光材料は、三重項励起状態を経由して発光することが可能な材料であるため、赤色～橙色発光することが可能となる。

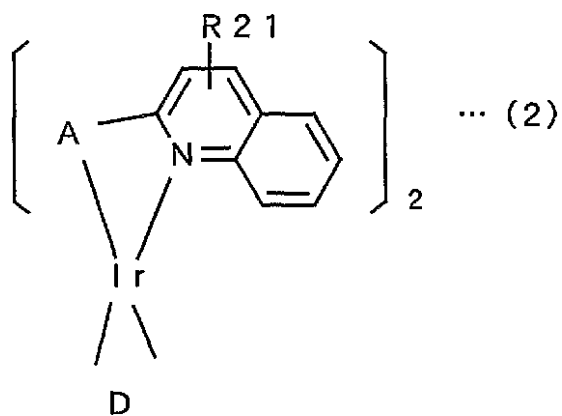
本発明のさらに他の局面に従う有機化合物は、下記式(2)で表される分子構造を有し、式(2)中のR²1は水素原子、ハロゲン原子または置換基であり、Aは置換基であり、Dは環状構造を形成する置換基である。

10

20

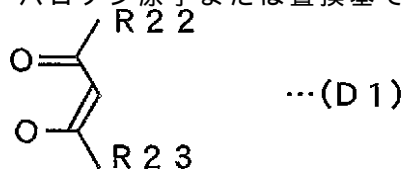
30

40

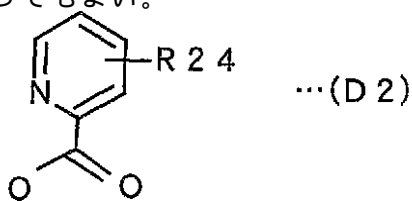


10

Dは下記式(D1)で表される分子構造を有し、式(D1)中のR22およびR23は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。

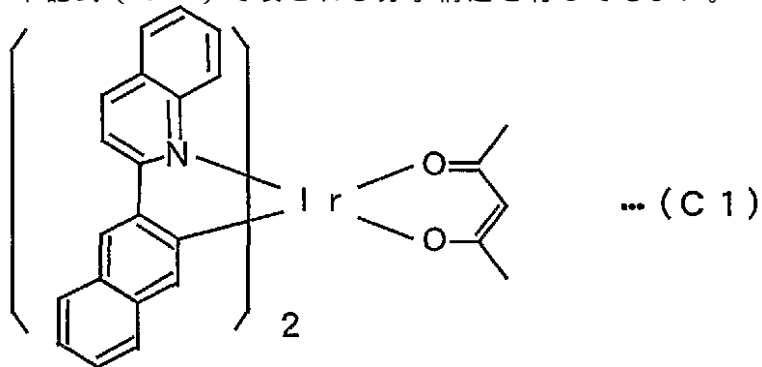


Dは下記式(D2)で表される分子構造を有し、式(D2)中のR24は水素原子、ハロゲン原子または置換基であってもよい。



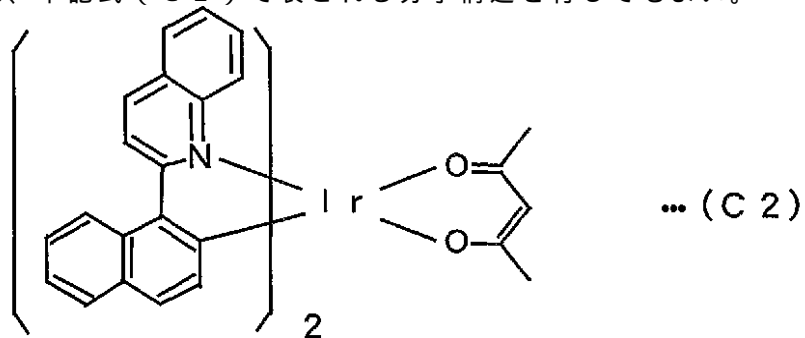
20

有機化合物は、下記式(C1)で表される分子構造を有してもよい。



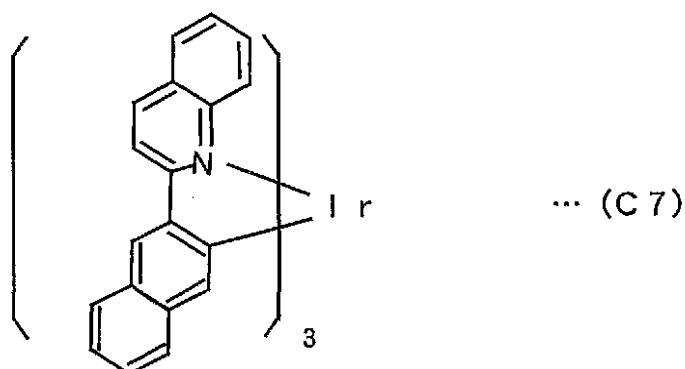
30

有機化合物は、下記式(C2)で表される分子構造を有してもよい。

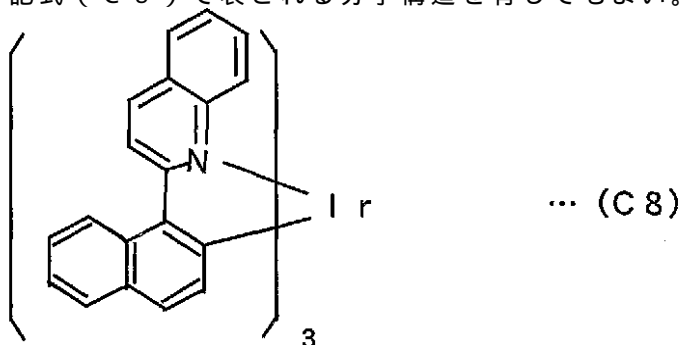


40

有機化合物は、下記式(C7)で表される分子構造を有してもよい。



有機化合物は、下記式 (C8) で表される分子構造を有してもよい。



このような有機化合物は、三重項励起状態を経由して発光することが可能な材料であるため、赤色～橙色発光することが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

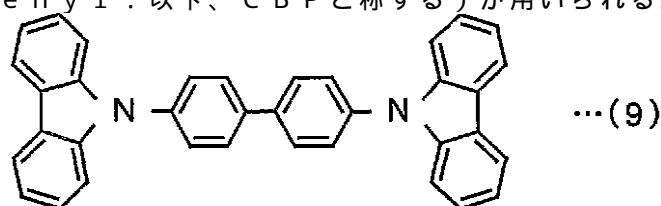
図1は、本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称する）の構造を示す模式図である。

図1に示すように、有機EL素子100においては、ガラス基板1上に透明電極膜からなるホール注入電極（陽極）2が形成されている。ホール注入電極2上には、有機材料からなるホール注入層3、有機材料からなるホール輸送層4および有機材料からなる発光層5が順に形成されている。また、発光層5上には、有機材料からなるホール阻止層6が形成されており、ホール阻止層6上には電子注入電極（陰極）7が形成されている。

発光層5は、キノリン誘導体と金属であるイリジウムとから構成される有機イリジウム化合物を含む。なお、発光層5は、それ自体がこのような有機イリジウム化合物から構成されてもよく、あるいは、発光ドーパントとしてこのような有機イリジウム化合物を含んでもよい。

例えば、本実施例においては、後述のホスト材料に、発光ドーパントとして、イリジウムおよびキノリン誘導体からなる有機イリジウム化合物が含まれている。この場合の有機イリジウム化合物の含有量は、ホスト材料に対して0.1重量%～50重量%であり、好ましくは1重量%～10重量%である。

なお、ホスト材料としては、例えば下記式(9)で表される分子構造を有する4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニル(4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl:以下、CBPと称する)が用いられる。



発光層5に含まれる上記の有機イリジウム化合物は、下記式(1)で表される分子構造を有することが好ましい。なお、式(1)中のR1は水素原子、ハロゲン原子または置換基を示しており、Aは後述の置換基を示す。

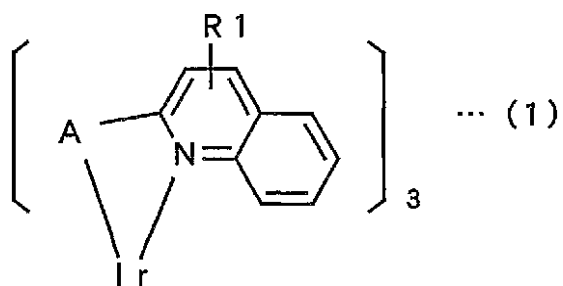
10

20

30

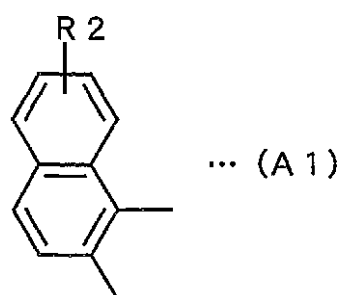
40

50

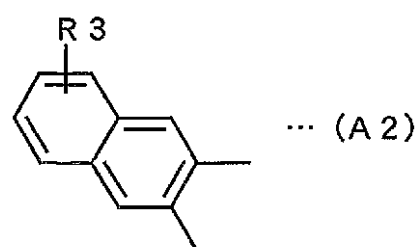


例えば、R1は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=10\sim10$)、フェニル基、ナフチル基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ ($n=1\sim10$)、 $-\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=1\sim10$)、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、等である。 10

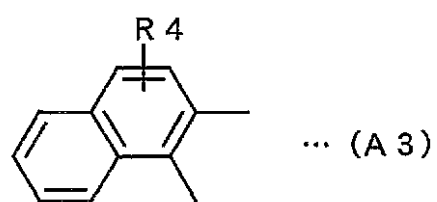
また、上記式(1)中のAは、例えば下記式(A1)～(A11)で表される分子構造を有する置換基のいずれかであってもよい。



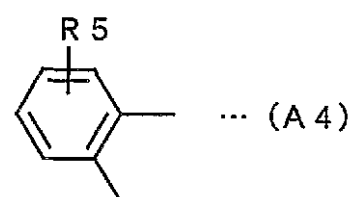
10



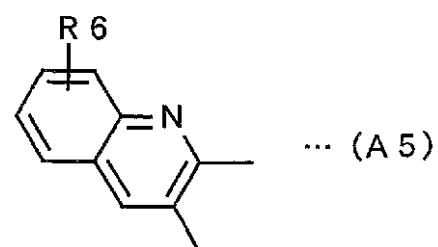
20

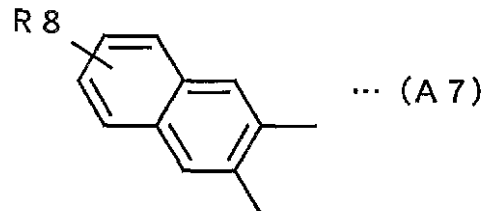
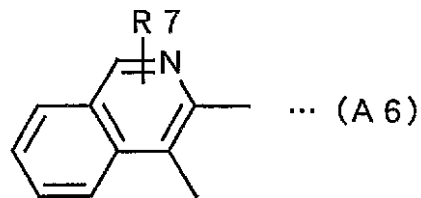


30

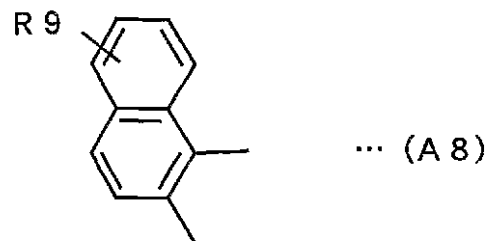


40

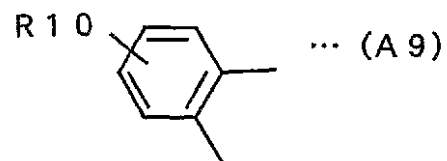




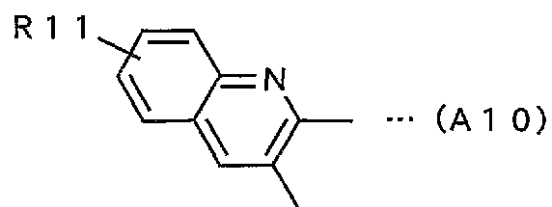
10



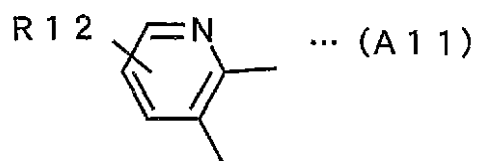
20



30



40



なお、式 (A 1) ~ (A 1 1) 中の R 2 ~ R 1 2 は水素原子、ハロゲン原子または置換基である。例えば、R 8 ~ R 1 2 は - C_n H_{2 n + 1} (n = 0 ~ 1 0)、フェニル基、ナフチル基、- C N、- N (C_n H_{2 n + 1})₂ (n = 1 ~ 1 0)、- C O O C_n H_{2 n + 1} (n = 1 ~ 1 0)、- F、- C l、- B r、- I、- O C H₃、- O C₂ H₅、等である

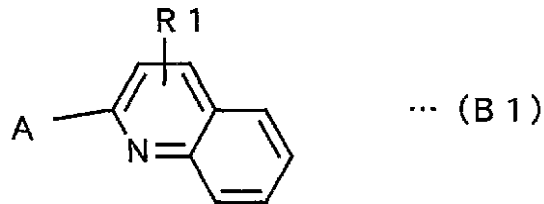
50

。

このようにイリジウムとキノリン誘導体とから構成され上記式(1)で表される構造を有する有機イリジウム化合物は、三重項励起状態を経由して赤色～橙色の燐光を発することが可能である。

上記式(1)で表される有機イリジウム化合物は、下記式(B1)で表される分子構造を有するキノリン誘導体とイリジウム化合物とを反応させ、イリジウムにキノリン誘導体を配位またはキレートさせることにより製造される。この場合、イリジウム化合物1molに対してキノリン誘導体を3mol以上反応させる。イリジウム化合物としては、トリス(アセチルアセトナト)イリジウム($\text{Ir}(\text{acac})_3$)、または塩化イリジウム等を使用することができる。ここで、「acac」は、「acetylacetonone」の略である。

10



ところで、量子力学的考察によると、電子と正孔との結合により生じる励起状態全体のうち、およそ4分の3の比率で電子スピンの平行な三重項励起状態が生成し、およそ4分の1の比率で電子スピンの逆平行でスピン量子数の和が0となる一重項励起状態が生成すると考えられている。

20

これら2種類の励起状態のうち、一重項励起状態にある電子が基底状態へ遷移することによる発光は蛍光と呼ばれる。蛍光はスピン許容であり、容易に起こる。このため、蛍光は、有機EL素子等の発光現象において広く利用される。

一方、三重項励起状態にある電子が基底状態へ遷移することによる発光は燐光と呼ばれる。燐光はスピン禁制であり、パウリの排他原理によれば、同一の電子軌道(この場合は基底状態に相当する)に電子スピンの平行な2つの電子が存在することはあり得ない。したがって、三重項励起状態にある電子が基底状態へ遷移して発光するためには、遷移する電子の電子スピンの何らかの摂動を受けて反転する必要がある。しかしながら、有機EL素子に通常用いられる発光物質の大部分では、電子スピンの反転は困難である。したがって、燐光は、通常の物質では液体窒素温度以下のごく低温領域でのみ観測される特殊な現象として知られている。

30

例えば、従来の赤色発光有機EL素子の発光材料として用いられる前述のDCM系材料は、一重項励起状態を経由して赤色の蛍光を発するものであり、この材料においては、励起状態全体のうちおよそ4分の3を占める三重項励起状態を有効に利用することができない。したがって、このようなDCM系の赤色発光材料からなる発光層を有する有機EL素子においては、発光効率の向上を図ることが困難である。

これに対して、前述のように、本実施例の有機EL素子100においては、発光層5が赤色～橙色の発光材料として上記式(1)で表される構造を有する有機イリジウム化合物を含むため、発光層5においては三重項励起状態を経由して赤色～橙色の燐光を発することが可能である。このように、この場合においては、励起状態全体のうちおよそ4分の3を示す三重項励起状態を有効に利用することが可能となる。それにより、有機EL素子100においては、高い輝度の赤色～橙色光を高い発光効率で得ることが可能となる。

40

ところで、M. A. Bald et al., Applied Physics Letters, Vol. 75, No. 1, p 4 (1999)においては、上記式(1)で表される分子構造を有する有機イリジウム化合物と類似の構造を有する有機イリジウム化合物が開示されている。しかしながら、ここで開示された有機イリジウム化合物は、フェニルピリジンとイリジウムとを組み合わせた化合物であり、それゆえ、本実施例のようにキノリン誘導体とイリジウムとを組み合わせた化合物に比べて、共役電子系が短い。したがって、この文献で開示されたフェニルピリジンとイリジウムとからなる有機イリジウム化合

50

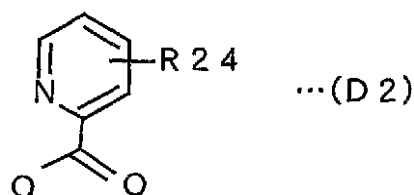
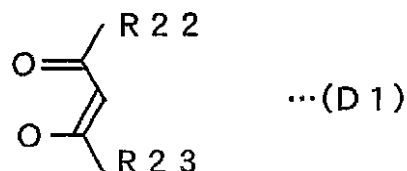
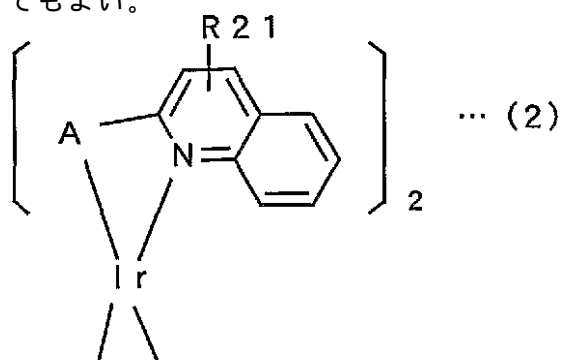
物の発光色は緑色となる。

一方、本実施例においては、キノリン誘導体とイリジウムとを組み合わせた有機イリジウム化合物を用いているため、フェニルピリジンとイリジウムからなる上記の化合物に比べて共役電子系を延長させることが可能となる。したがって、本実施例においては、赤色～橙色の領域にスペクトルを移行させることが可能となり、赤色～橙色発光が可能な有機EL素子の実現可能となる。

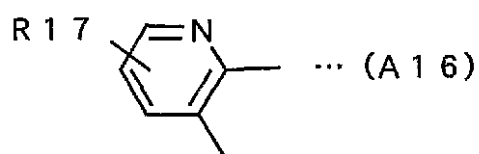
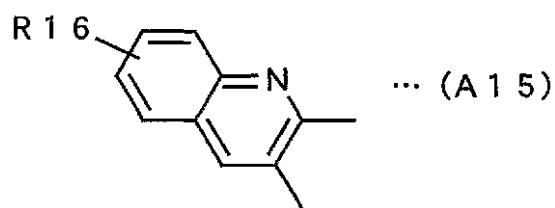
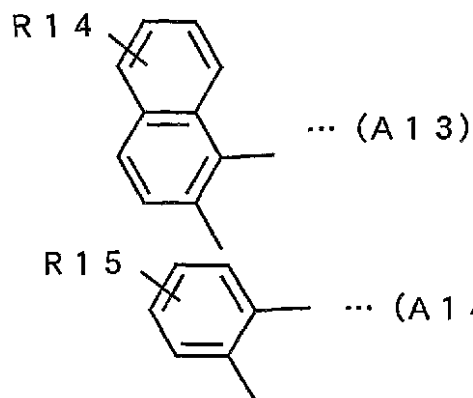
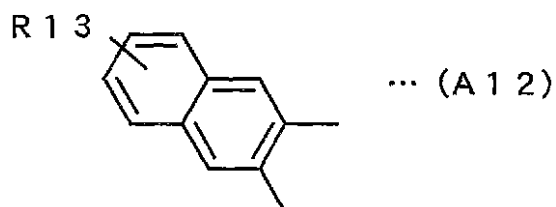
発光層5に含まれる上記の有機イリジウム化合物は、下記式(2)で表される分子構造を有することが好ましい。なお、式(2)中のR21は水素原子、ハロゲン原子または置換基を示しており、Aは後述の置換基を示し、Dは環状構造を形成する後述の置換基を示す。

例えば、R21は $-C_nH_{2n+1}$ ($n=10\sim10$)、フェニル基、ナフチル基、 $-CN$ 、 $-N(C_nH_{2n+1})_2$ ($n=1\sim10$)、 $-COOC_nH_{2n+1}$ ($n=1\sim10$)、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、等である。

また、上記式(2)中のDは、例えば下記式(D1)または(D2)で表される分子構造を有する置換基であってもよい。



なお、式(D1)、(D2)中のR22～R24は水素原子、ハロゲン原子または置換基である。例えば、R22～R24は $-C_nH_{2n+1}$ ($n=0\sim10$)、フェニル基、ナフチル基、フリル基、シエニル基、 $-N(C_nH_{2n+1})_2$ ($n=1\sim10$)、 $-COOC_nH_{2n+1}$ ($n=1\sim10$)、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CF_3$ 等である。また、上記式(2)中のAは、例えば下記式(A12)～(A16)で表される分子構造を有する置換基のいずれかであってもよい。



なお、式 (A 1 2) ~ (A 1 6) 中の R 1 3 ~ R 1 7 は水素原子、ハロゲン原子または置換基である。例えば、R 1 3 ~ R 1 7 は - C_n H_{2 n + 1} (n = 1 ~ 10)、フェニル基、ナフチル基、- C N、- N (C_n H_{2 n + 1})₂ (n = 1 ~ 10)、- C O O C_n H_{2 n + 1} (n = 1 ~ 10)、- F、- C l、- B r、- I、- O C H₃、- O C₂ H₅、等

このようにイリジウムとキノリン誘導体とから構成され上記式 (2) で表される構造を有する有機イリジウム化合物は、三重項励起状態を経由して赤色 ~ 橙色の燐光を発することが可能である。

上記式 (2) で表される有機イリジウム化合物は、下記式 (B 2) で表される分子構造を有するキノリン誘導体とイリジウム化合物と上記式 (D 1) または (D 2) で表される D に対応する化合物とを反応させ、イリジウムにキノリン誘導体および D を配位またはキレートさせることにより製造される。この場合、イリジウム化合物 1 mol に対してキノリン誘導体を 1.5 ~ 2.5 mol および D に対応する化合物を 0.5 ~ 1.5 mol 反応させる。イリジウム化合物としては、トリス (アセチルアセトナト) イリジウム (I r (

10

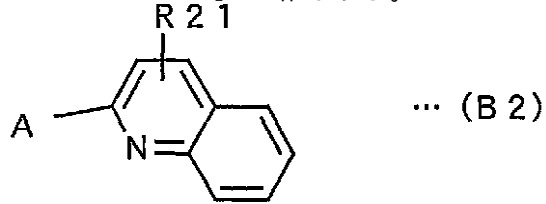
20

30

40

50

acac)₃)、または塩化イリジウム等を使用することができる。ここで、「acac」は、「acetylacetonate」の略である。



なお、本発明に係る有機EL素子の構造は、上記の構造に限定されず、種々の構造を用いることができる。例えば、ホール注入電極2と電子注入電極7との間に発光層および電子輸送層の2層のみを設けた構造であってもよい。また、ホール注入電極2と電子注入電極7との間にホール輸送層、発光層、ホール阻止層および電子輸送層が順に積層された構造であってもよい。

なお、有機EL素子においては、発光層と電子注入電極との間に、発光層よりも大きなイオン化ポテンシャルを有するホール阻止層を設けることが好ましい。このようなホール阻止層を設けることにより、発光層とホール阻止層との間のエネルギー障壁を大きくすることが可能となる。それにより、正孔（ホール）が発光層から電子注入電極側の層（例えば電子輸送層や電子注入層）に注入されるのを防止することが可能となり、発光層において効率よく正孔と電子とを再結合させることが可能となる。その結果、有機EL素子において発光効率の向上を図ることが可能となる。

上記の有機EL素子100においては、ホール注入電極2と電子注入電極7との間に電圧を印加することにより、有機EL素子100の発光層5が赤色～橙色発光し、ガラス基板1の裏面から光が出射される。

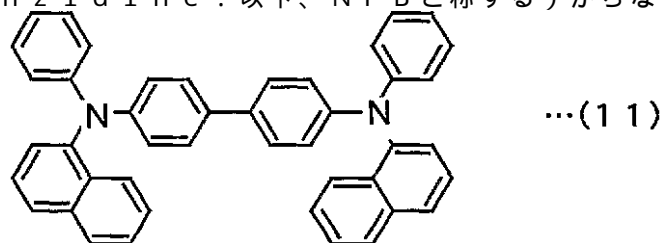
（実施例）

以下、実施例1～3および比較例の有機EL素子を作製し、この素子の発光特性を測定した。

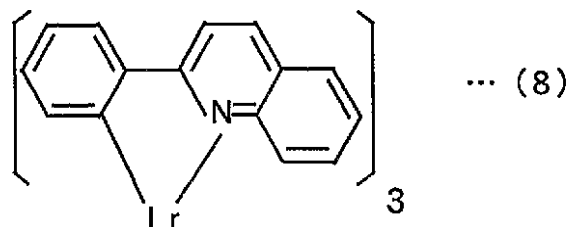
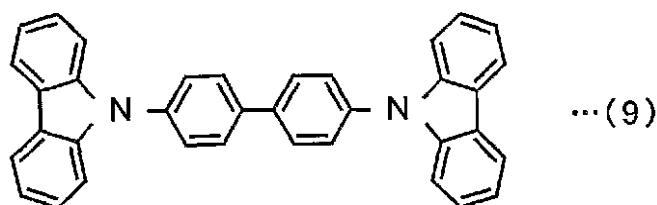
〔実施例1〕

実施例1においては、ガラス基板上にホール注入電極（陽極）、ホール輸送層、発光層、ホール阻止層、電子輸送層および電子注入電極（陰極）が順に積層されてなる有機EL素子を用いた。

この場合、有機EL素子のホール注入電極は、厚み1000のインジウム-スズ酸化物（ITO）からなる。また、ホール輸送層は、厚み500を有し、下記式（11）で表される分子構造を有するN,N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N,N'-ジフェニル-ベンジジン（N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine：以下、NPBと称する）からなる。

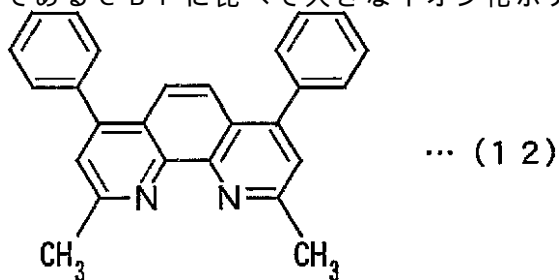


発光層5は、厚み200を有し、ホスト材料として下記式（9）で表される分子構造を有するCBPを含みかつ赤色～橙色発光ドーパントとして下記式（8）で表される分子構造を有するトリス（2-フェニルキノリン）イリジウム（tris(2-phenylquinoline)iridium：以下、Ir(Phq)₃と称する）を含む。このIr(Phq)₃は三重項励起状態を経由して赤色～橙色発光することが可能である。

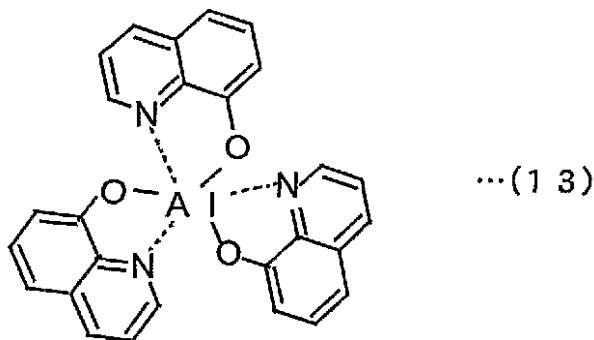


なお、この場合、発光層 5 は、 $\text{Ir}(\text{Phq})_3$ をホスト材料である CBP に対して 6 . 5 重量% 含む。また、この場合においては、ホスト材料である CBP のイオン化ポテンシャルは 5 . 9 eV である。

ホール阻止層は、厚み 100 を有し、下記式 (12) で表される分子構造を有するバソクプロイン (Bathocuproine : 以下、BCP と称する) から構成される。このような BCP から構成されるホール阻止層のイオン化ポテンシャルは 6 . 2 eV であり、発光層のホスト材料である CBP に比べて大きなイオン化ポテンシャルを有する。



また、電子輸送層は、厚み 150 を有し、下記式 (13) で表される分子構造を有するトリス (8 - ヒドロキシキノリナト) アルミニウム (以下、Alq と称する) から構成される。このような Alq から構成される電子輸送層のイオン化ポテンシャルは 5 . 5 eV である。



ここで、上記のようにイオン化ポテンシャルの大きなホール阻止層が発光層と電子輸送層との間に形成された本例の有機 EL 素子においては、発光層とホール阻止層との間のエネルギー障壁が大きくなる。このため、正孔 (ホール) が発光層から電子輸送層に注入されるのを防止することが可能となる。それにより、発光層において効率よく正孔と電子との再結合を行うことが可能となる。その結果、有機 EL 素子において、発光効率の向上を図ることが可能となる。

また、電子注入電極は、厚み 2000 の MgIn 合金 (比率 10 : 1) からなる。

上記のような構造を有する有機 EL 素子は、以下のようにして作製した。

まず、ガラス基板上にインジウム - スズ酸化物 (ITO) からなるホール注入電極を形成した。次に、ホール注入電極が形成されたガラス基板を、中性洗剤により洗浄した後、ア

10

20

30

40

50

セトン中で10分間およびエタノール中で10分間超音波洗浄した。さらに、オゾンクリーナーにてガラス基板の表面の洗浄を行った。

この後、上記ITOからなるホール注入電極上に、真空蒸着法によりホール輸送層、発光層、ホール阻止層、電子輸送層および電子注入電極を順に積層した。これらの蒸着は、いずれも真空度 1×10^{-6} Torr で基板温度の制御を行わずに常温の条件下で行った。

上記の方法により作製した有機EL素子のホール注入電極に正のバイアス電圧を印加するとともに電子注入電極に負のバイアス電圧を印加し、この素子の発光特性の測定を行った。

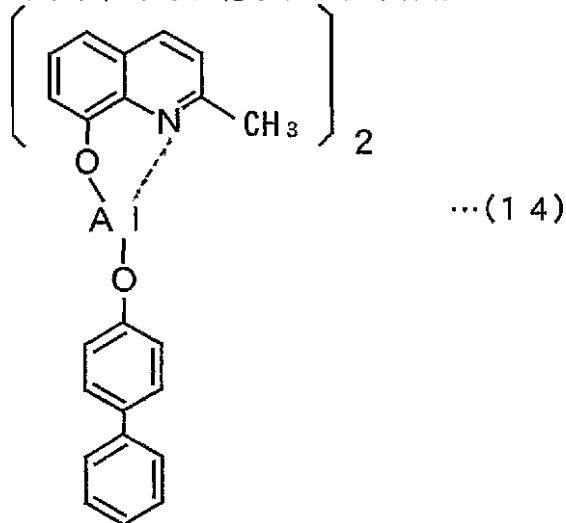
上記のようにして有機EL素子の発光特性の測定を行った結果、この有機EL素子においては、波長586nmにピークを有する良好な橙色光が得られた。ここで得られた橙色光は、CIE (Commission International d'Eclairage) 色度座標において $x = 0.53$ および $y = 0.46$ であった。なお、この場合、 x はCIE色度座標の横軸であり、 y はCIE色度座標の縦軸である。

また、この場合、有機EL素子の最高輝度は $34,200 \text{ cd/m}^2$ であり、この時の発光効率は 15.7 cd/A であった。

[実施例 2]

実施例2においては、以下の点を除いて、実施例1の有機EL素子と同様の構造を有する有機EL素子を用いた。なお、実施例2の有機EL素子は、実施例1の有機EL素子の製造方法と同様の方法により作製した。

実施例2の有機EL素子においては、ホール阻止層が下記式(14)で表される分子構造を有する((1,1'-ビスフェニル)-4-オラト)((2-メチル-8-キノリノラト-N1,08)アルミニウム(((1,1'-Bisphenyl)-4'-Olate)(2-methyl-8-quinolinolate-N1,08)Aluminum:以下、BALqと称する)からなる。このようなBALqから構成されるホール阻止層は厚みが100Åであり、イオン化ポテンシャルは5.6eVである。



ここで、このように大きなイオン化ポテンシャルを有するホール阻止層が発光層と電子輸送層との間に形成された本例の有機EL素子においては、発光層とホール阻止層との間のエネルギー障壁が大きくなるため、正孔(ホール)が発光層から電子輸送層に注入されるのを防止することが可能となる。それにより、発光層において効率よく正孔と電子との再結合を行うことが可能となる。その結果、有機EL素子において、発光効率の向上を図ることが可能となる。

上記の有機EL素子について、実施例1の場合と同様の方法により、発光特性の測定を行った。その結果、この有機EL素子においては、波長583nmにピークを有する良好な橙色光が得られた。なお、ここで得られた橙色光は、CIE色度座標において $x = 0.53$ および $y = 0.46$ であった。また、この場合、有機EL素子の最高輝度は $38,700 \text{ cd/m}^2$ であり、この時の発光効率は 14.4 cd/A であった。

[実施例 3]

実施例 3 においては、発光層がホスト材料を含まず厚み 200 の $\text{Ir}(\text{Phq})_3$ の単層のみから構成される点を除いて、実施例 1 の有機 EL 素子と同様の構造を有する有機 EL 素子を用いた。なお、実施例 3 の有機 EL 素子は、実施例 1 の有機 EL 素子の製造方法と同様の方法により作製した。

ここで、本例の有機 EL 素子においては、発光層と電子輸送層との間にイオン化ポテンシャルの大きなホール阻止層が形成されているため、発光層とホール阻止層との間のエネルギー障壁が大きくなる。このため、正孔（ホール）が発光層から電子輸送層に注入されるのを防止することが可能となる。それにより、発光層において効率よく正孔と電子との再結合を行うことが可能となる。その結果、有機 EL 素子において、発光効率の向上を図ることが可能となる。

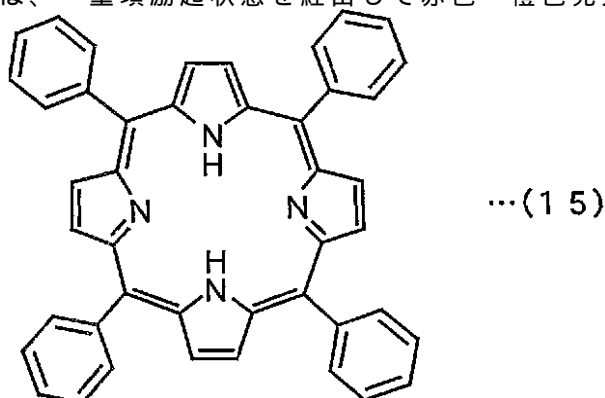
10

上記の有機 EL 素子について、実施例 1 の場合と同様の方法により、発光特性の測定を行った。その結果、この有機 EL 素子においては、波長 598 nm にピークを有する良好な橙色光が得られた。なお、ここで得られた橙色光は、CIE 色度座標において $x = 0.57$ および $y = 0.43$ であった。また、この場合の有機 EL 素子の最高輝度は $15,560 \text{ cd/m}^2$ であり、この時の発光効率は 0.2 cd/A であった。

[比較例]

比較例においては、発光層の赤色～橙色発光ドーパントとして、 $\text{Ir}(\text{Phq})_3$ の代わりに下記式 (15) で表される構造を有する 5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン (5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine: 以下、TPP と称する) を用いた点を除いて、実施例 1 と同様の構造を有する有機 EL 素子を用いた。このような比較例の有機 EL 素子は、実施例 1 の有機 EL と同様の方法により作製した。なお、発光層中に赤色～橙色発光ドーパントとして含まれる TPP は、一重項励起状態を経由して赤色～橙色発光する物質である。

20



30

上記の有機 EL 素子について、実施例 1 の場合と同様の方法により、発光特性の測定を行った。その結果、この有機 EL 素子においては、波長 645 nm にピークを有する赤色発光が得られた。なお、ここで得られた赤色光は、CIE 色度座標において $x = 0.65$ および $y = 0.35$ であった。また、この場合の最高輝度は 100 cd/m^2 であり、この時の発光効率は 0.1 cd/A であった。

40

以上のように、上記の実施例 1～3 および比較例から、発光層の赤色～橙色発光ドーパントとして三重項励起材料である $\text{Ir}(\text{Phq})_3$ を用いることにより、有機 EL 素子において高輝度な赤色～橙色発光を良好な発光効率で実現することが可能であることが分かった。

また、実施例 1, 2 と実施例 3 とを比較してわかるように、発光層がホストとして BCP または BA1q を含む場合においては、発光層が $\text{Ir}(\text{Phq})_3$ のみから構成される場合と比較して輝度および発光効率の向上がさらに図られる。

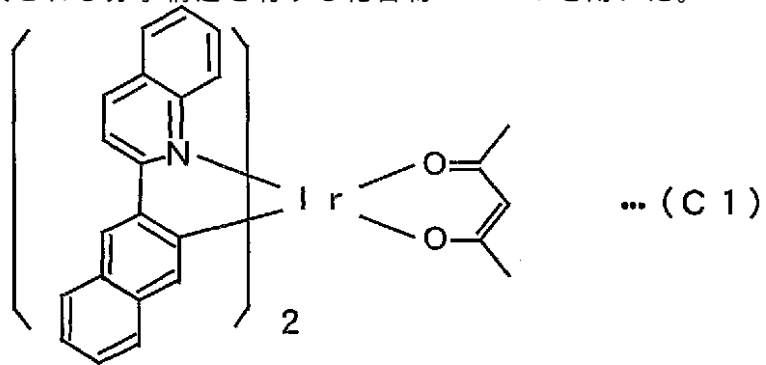
[実施例 4～13]

実施例 4～13 においては、発光層のドーパントを除いて、実施例 1 の有機 EL 素子と同様の構造を有する有機 EL 素子を用いた。なお、実施例 4～13 の有機 EL 素子は、実施

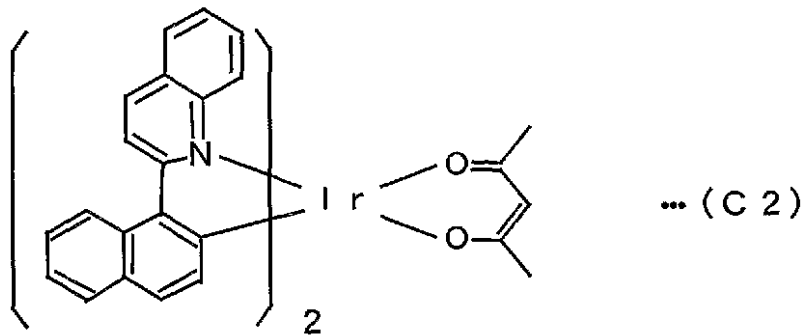
50

例 1 の有機 E L 素子の製造方法と同様の方法により作製した。

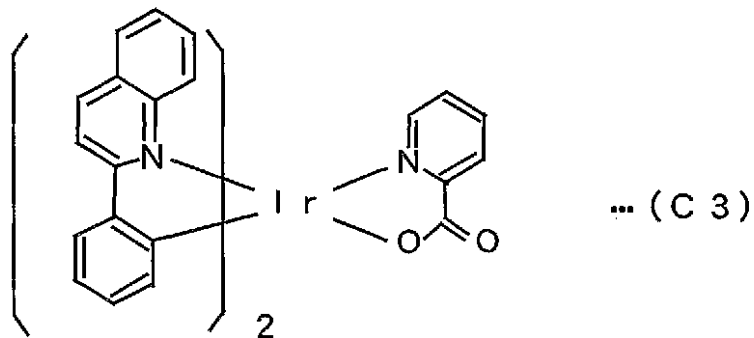
実施例 4 ~ 13 の有機 E L 素子の発光層のドーパントとしては、それぞれ下記式 (C 1) ~ (C 10) で表される分子構造を有する化合物 1 ~ 10 を用いた。



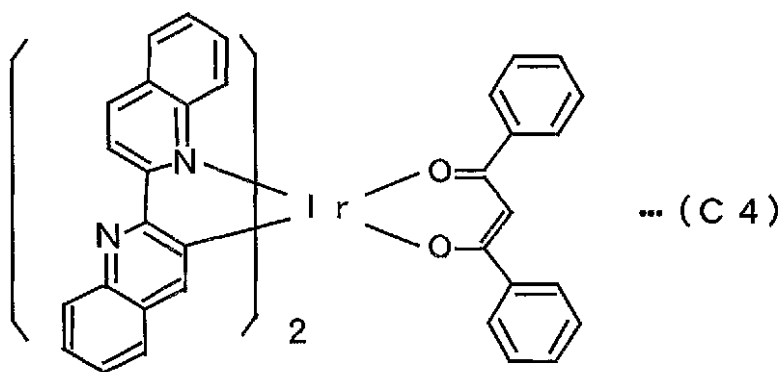
10



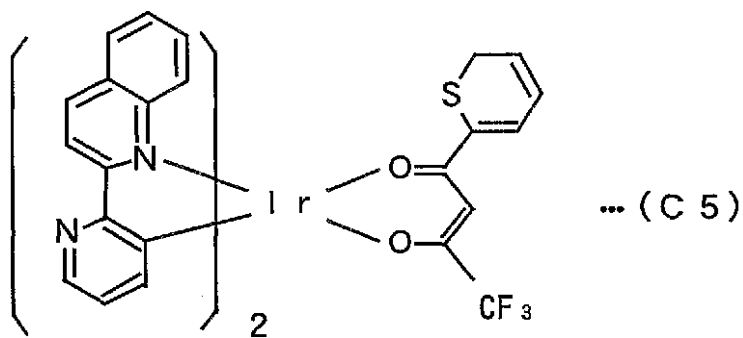
20



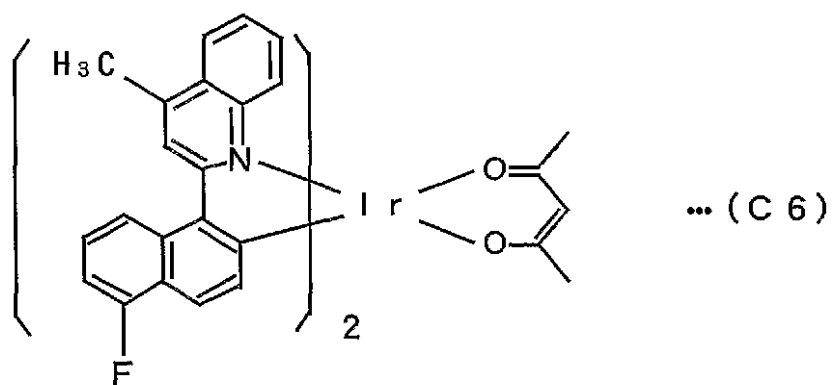
30



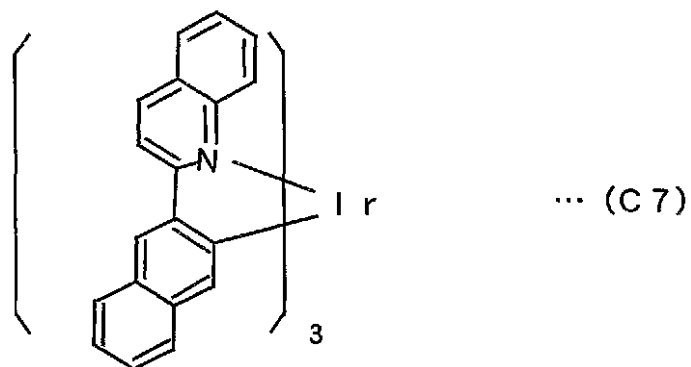
10



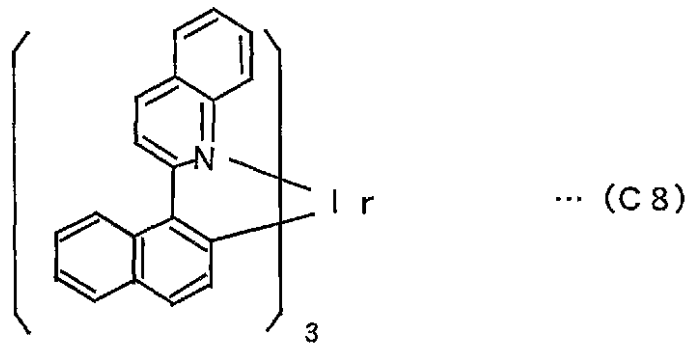
20



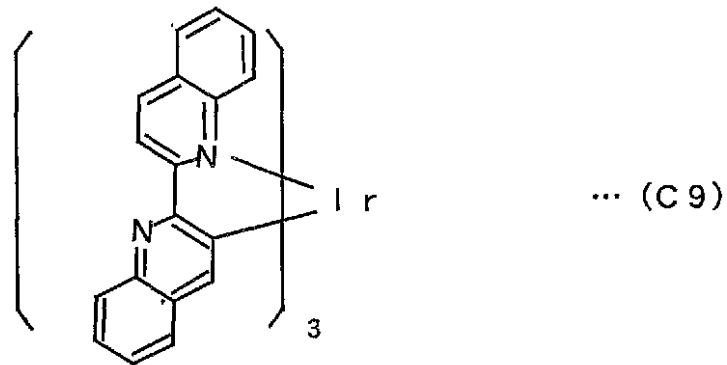
30



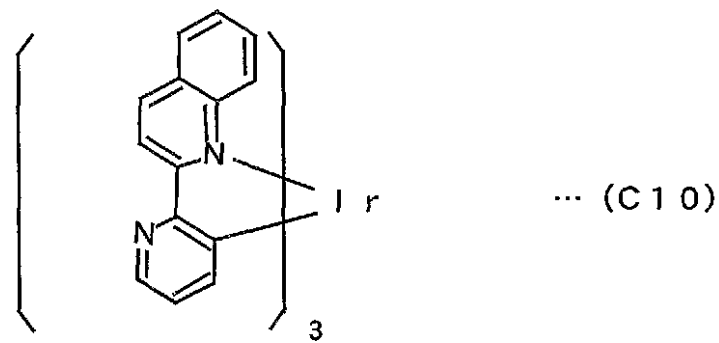
40



10



20



30

上記の有機EL素子について、実施例1の場合と同様の方法により、発光特性の測定を行った。図2に、実施例11の有機EL素子の発光スペクトルを代表的に示す。図2に示すように、実施例11の有機EL素子においては、波長630nmにピークを有する発光スペクトルが得られた。

実施例4～13の有機EL素子の材料および発光特性の測定結果を表1に示す。

【表1】

	陽極	ホール 輸送層	発光層	ホール 阻止層	電子 輸送層	陰極	最高輝度 (cd/m ²)	発光効率 (cd/A)	発光 波長 (nm)	色度座標 (x,y)
実施例4	ITO	NPB	CBP(ホスト)+6.5%化合物1(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	12,300	5.4	625	0.64,0.35
実施例5	ITO	NPB	CBP(ホスト)+6.5%化合物2(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	15,800	5.6	629	0.65,0.34
実施例6	ITO	NPB	CBP(ホスト)+6.5%化合物3(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	29,500	14.2	590	0.56,0.43
実施例7	ITO	NPB	CBP(ホスト)+6.5%化合物4(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	11,000	4.8	623	0.64,0.35
実施例8	ITO	NPB	CBP(ホスト)+6.5%化合物5(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	21,000	11.4	583	0.53,0.46
実施例9	ITO	NPB	CBP(ホスト)+6.5%化合物6(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	11,200	4.8	630	0.65,0.34
実施例10	ITO	NPB	CBP(ホスト)+6.5%化合物7(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	11,000	4.7	625	0.64,0.35
実施例11	ITO	NPB	CBP(ホスト)+6.5%化合物8(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	11,000	4.7	630	0.65,0.34
実施例12	ITO	NPB	CBP(ホスト)+6.5%化合物9(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	10,000	4.3	623	0.64,0.35
実施例13	ITO	NPB	CBP(ホスト)+6.5%化合物10(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	23,000	12.3	585	0.53,0.46
実施例14	ITO	NPB	CBP(ホスト)+13%化合物3(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	43,000	18.2	602	0.58,0.42
実施例15	ITO	NPB	CBP(ホスト)+20%化合物3(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	17,000	8	605	0.58,0.42
実施例16	ITO	NPB	CBP(ホスト)+3%化合物3(ドーパント)	BCP	Alq	MgIn	20,100	10.2	574	0.53,0.46

表1の結果から、発光層の赤色～橙色発光ドーパントとして三重項励起材料である化合物1～10を用いることにより、有機EL素子において高輝度な赤色～橙色発光を良好な発光効率を実現することが可能であることが分かった。

[実施例14～16]

実施例14～16においては、発光層のドーパントとして上記の化合物3を用いた点を除いて、実施例1の有機EL素子と同様の構造を有する有機EL素子を用いた。実施例14～16の有機EL素子において、ドーパントである化合物3の濃度をそれぞれ13%、20%および3%とした。なお、実施例14～16の有機EL素子は、実施例1の有機EL素子の製造方法と同様の方法により作製した。

上記の有機EL素子について、実施例1の場合と同様の方法により、発光特性の測定を行った。実施例14～16の有機EL素子の材料および発光特性の測定結果を上記の表1に示す。

実施例14によると、ドーパントである化合物3の濃度が13%の場合に最高輝度が43,000cd/m²であり、この時の発光効率が18.2cd/Aとなった。実施例6によると、ドーパントである化合物3の濃度が6.5%の場合に最高輝度が29,500cd/m²であり、この時の発光効率が14.2cd/Aとなった。実施例16によると、ドーパントである化合物3の濃度が3%の場合に最高輝度が20,100cd/m²であり、この時の発光効率が10.2cd/Aとなった。実施例15によると、ドーパントである化合物3の濃度が20%の場合に最高輝度が17,000cd/m²であり、この時の発光効率が8cd/Aとなった。実施例6, 14～16の結果から、化合物3の濃度が3%～20%の範囲で良好な発光効率を実現することが可能であることが分かった。

[実施例17]

実施例17では、有機イリジウム化合物を発光層のホスト材料として用いた。実施例17においては、発光層がホスト材料としてIr(Phq)₃を含み、発光層が発光ドーパントとして上記式(C8)で表される化合物8を6.5重量%含む点を除いて、実施例1の有機EL素子と同様の構造を有する有機EL素子を用いた。なお、実施例17の有機EL素子は、実施例1の有機EL素子の製造方法と同様の方法により作製した。

上記の有機EL素子について、実施例1の場合と同様の方法により、発光特性の測定を行った。その結果、この有機EL素子においては、波長621nmにピークを有する赤色発光が得られた。なお、ここで得られた赤色光は、CIE色度座標においてx=0.63およびy=0.36であった。また、この場合の最高輝度は9800cd/m²であり、この時の発光効率は4.1cd/Aであった。

以上のように、上記の実施例17から、発光層のホスト材料として三重項励起材料であるIr(Phq)₃を用いることにより、有機EL素子において高輝度な赤色～橙色発光を

10

20

30

40

50

良好な発光効率で実現することが可能であることが分かった。

【実施例 18】

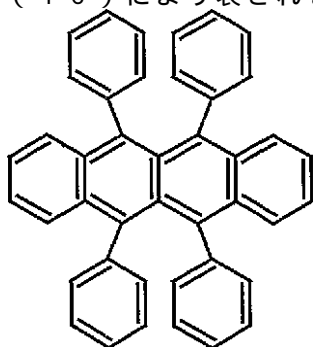
実施例 18 では、有機イリジウム化合物をホール輸送材料として用いた。実施例 18 においては、ガラス基板上にITOからなるホール注入電極、 $\text{Ir}(\text{Phq})_3$ からなる30 nmのホール輸送層、Alqからなる50 nmの発光層およびMgIn合金からなる電子注入電極が順に積層されてなる有機EL素子を用いた。

上記の有機EL素子について、実施例1の場合と同様の方法により、発光特性の測定を行った。その結果、この有機EL素子においては、波長530 nmにピークを有する緑色発光が得られた。なお、ここで得られた緑色光は、CIE色度座標において $x = 0.37$ および $y = 0.52$ であった。また、この場合の最高輝度は 3100 cd/m^2 であり、この時の発光効率は 1.5 cd/A であった。

以上のように、上記の実施例18から、ホール輸送材料として三重項励起材料である $\text{Ir}(\text{Phq})_3$ を用いることにより、有機EL素子において高輝度な緑色発光を良好な発光効率で実現することが可能であることが分かった。

【実施例 19】

実施例 19 では、有機イリジウム化合物を電子輸送材料として用いた。実施例 19 においては、ガラス基板上にITOからなるホール注入電極、50 nmの発光層、 $\text{Ir}(\text{Phq})_3$ からなる30 nmの電子輸送層およびMgIn合金からなる電子注入電極が順に積層されてなる有機EL素子を用いた。発光層は、ホスト材料としてNPBを含み、発光ドープアントとして下記式(16)により表される分子構造を有するルブレンを5重量%含む。



... (16)

上記の有機EL素子について、実施例1の場合と同様の方法により、発光特性の測定を行った。その結果、この有機EL素子においては、波長560 nmにピークを有する黄色発光が得られた。なお、ここで得られた黄色光は、CIE色度座標において $x = 0.47$ および $y = 0.51$ であった。また、この場合の最高輝度は 2800 cd/m^2 であり、この時の発光効率は 1.3 cd/A であった。

以上のように、上記の実施例19から、電子輸送材料として三重項励起材料である $\text{Ir}(\text{Phq})_3$ を用いることにより、有機EL素子において高輝度な黄色発光を良好な発光効率で実現することが可能であることが分かった。

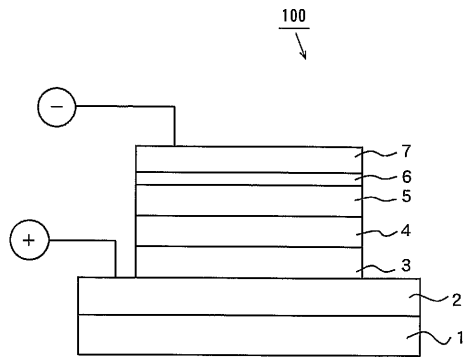
【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の一実施例における有機EL素子の構造を示す模式図である。

図2は、実施例の有機EL素子における発光スペクトルを示す図である。

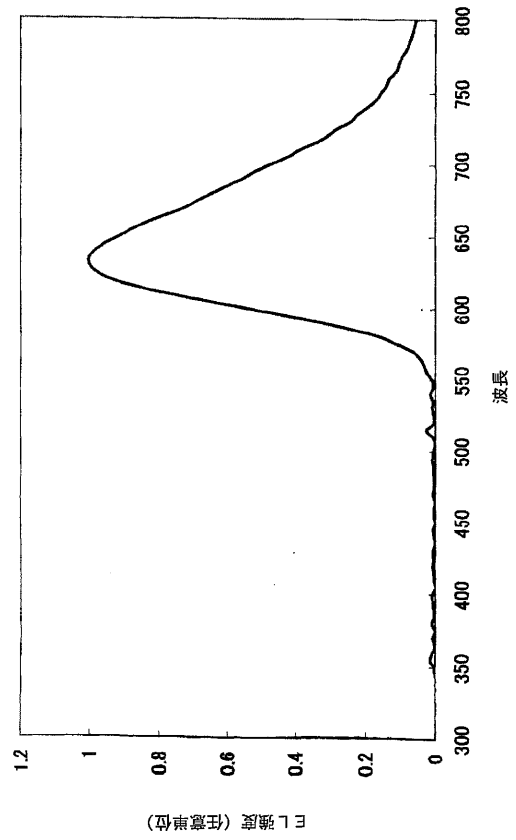
【図 1】

Fig. 1



【図 2】

Fig. 2



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-345183(JP,A)
特開2002-319491(JP,A)
特開2001-247859(JP,A)
特開2003-081989(JP,A)
特開2003-081988(JP,A)
特表2003-515897(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50
C09K 11/06
CA(STN)
REGISTRY(STN)

专利名称(译)	有机电致发光器件，发光材料和有机化合物		
公开(公告)号	JP3942544B2	公开(公告)日	2007-07-11
申请号	JP2002565020	申请日	2002-02-12
[标]申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
[标]发明人	浜田 祐次 松末 哲征		
发明人	浜田 祐次 松末 哲征		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07F15/00 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	C07F15/0033 H01L51/005 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/0081 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B C09K11/06.660		
代理人(译)	福岛Sachihito		
优先权	2001036634 2001-02-14 JP 2002030753 2002-02-07 JP		
其他公开文献	JPWO2002064700A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在有机EL元件中，在玻璃基板上形成空穴注入电极，在其上依次形成空穴注入层，空穴传输层和发光层。在发光层上形成电子注入电极。发光层含有由喹啉衍生物和铱合成的有机铱化合物。该有机铱化合物可以通过三重激发态发射红色至橙色光。

