

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4438003号
(P4438003)

(45) 発行日 平成22年3月24日(2010.3.24)

(24) 登録日 平成22年1月15日(2010.1.15)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 L 51/50	(2006.01)	HO 5 B 33/22	B
HO 5 B 33/12	(2006.01)	HO 5 B 33/14	A
CO 9 K 11/06	(2006.01)	HO 5 B 33/12	C
GO 9 F 9/30	(2006.01)	HO 5 B 33/12	E
HO 1 L 27/32	(2006.01)	CO 9 K 11/06	6 6 0

請求項の数 10 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-512162 (P2006-512162)	(73) 特許権者	306037311
(86) (22) 出願日	平成16年3月31日(2004.3.31)		富士フイルム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/004662		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87) 国際公開番号	W02005/101911	(74) 代理人	100079049
(87) 国際公開日	平成17年10月27日(2005.10.27)		弁理士 中島 淳
審査請求日	平成18年9月28日(2006.9.28)	(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	板井 雄一郎
			日本国 258-8577 神奈川県足柄
			上郡開成町牛島577-1 富士写真フイルム株式会社内

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及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成され、青色発光する青色発光層と、
前記青色発光層の陰極側に接するように形成され、前記青色発光層から前記陰極側への正孔の移動を規制する正孔ブロッキング層と、
前記正孔ブロッキング層の陰極側に接するように形成された電子輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
前記電子輸送層は、電子輸送材料と、発光スペクトルのピーク波長が赤外領域にある発光材料とからなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

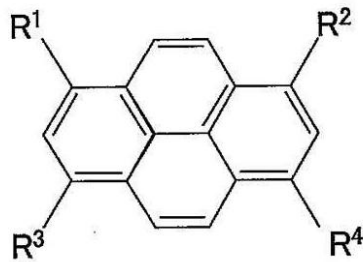
【請求項2】

前記発光材料は、Chloro[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato]Iron(3価)であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

前記青色発光層の材料は、下記一般式(1)で示される1,3,6,8-四置換ピレン化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

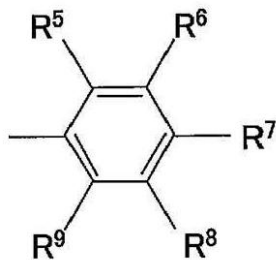


(1)

但し、前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一であっても良いし、異なっても良く、下記一般式(2)で示される基を表す。

10

【化1】



(2)

但し、前記一般式(2)中、 $R^5 \sim R^9$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。

20

【請求項4】

前記1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物は、1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニリル)ピレン、1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレン、及び1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾチオニル)ピレンからなる群のうちの少なくとも一種からなることを特徴とする請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成され、青色発光する青色発光層と、前記青色発光層の陰極側に接するように形成され、前記青色発光層から前記陰極側への正孔の移動を規制する正孔ブロッキング層と、前記正孔ブロッキング層の陰極側に接するように形成された電子輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

30

前記電子輸送層は、電子輸送材料と、発光スペクトルのピーク波長が555nmよりも大きい発光材料とからなり、

前記青色発光層の材料は、1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニリル)ピレン、1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレン、及び1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾチオニル)ピレンからなる群のうちの少なくとも一種からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項6】

前記発光材料は、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-ポルフィンニッケル(2価)、及び4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyranからなる群のうちの少なくとも1種からなることを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】

前記発光材料のエネルギーギャップは、前記電子輸送材料のエネルギーギャップよりも小さいことを特徴とする請求項1~6のうちのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

【請求項 8】

前記発光材料は、電子輸送層の体積に基づいて、0.01～50vol%の範囲内で含まれることを特徴とする請求項1～7のうちのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

請求項1～8のうちのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

【請求項 10】

前記青色発光層による青色発光を緑色と赤色とに変換する色変換層を備え、フルカラー表示することを特徴とする請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに係り、特に陽極と陰極の間に青色発光する青色発光層を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機エレクトロルミネッセンス素子を「有機EL素子」と称する。）は、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、液晶素子と比較して印加電圧を大幅に低減できるためフラットディスプレイ等の各種表示装置での利用が注目されている。

20

【0003】

このような有機EL素子には、発光層が設けられており、発光層の陰極側には、発光層に電子を輸送する電子輸送層が形成されている。発光層には、青色発光する青色発光層や、赤色発光する赤色発光層や、緑色に発光する緑色発光層等がある。

【0004】

このうち青色発光層を備えた有機EL素子は、赤色発光層又は緑色発光層を備えた有機EL素子と比較して、青色発光層が青色発光する際に大きなエネルギーを必要とするため、青色発光層で発光に寄与しない正孔が電子輸送層に移動しやすい。電子輸送層に移動した正孔は、電子輸送層に含まれる有機物と結びついて正イオンとなり、電子輸送層を劣化させると言われている。そのため、時間の経過と共に青色発光層の青色発光の輝度が低下し、有機EL素子の寿命が短くなるという問題がある。

30

【0005】

また、電子輸送層に移動した正孔が電子と再結合し、電子輸送層が青のピーク波長に近い波長領域で青以外の色で発光することにより、青色発光層の発光色である青の色度が低下するという問題がある。

【0006】

ここで、色度について説明する。図1は、XYZ表色系による色度座標を示した図である。色度とは、CIE（国際照明委員会）のXYZ表色系による2次元の色度座標上の（ x, y ）で示されるものである。この色度（ x, y ）は、発光スペクトル分布から求められる。図1には、赤の理想的な色度点A、青の理想的な色度点B、及び緑の理想的な色度点Cを示している。ディスプレイでは、赤、青、緑の3原色の発光色のそれぞれの色度が高く、3色の色度点を結んだ三角形の面積（色再現範囲）が広いことが望まれる。色度が高いとは、赤、青、緑の3原色がそれぞれの理想的な色度点A、B、Cに近づくことである。青の場合は、 y 座標の値が0に近いほど良好な色度を得ることができる。

40

【0007】

赤色発光層を備えた有機EL素子では、赤色発光層の陰極側に隣接する電子輸送層に赤色発光材料を含有させ、赤色発光層で発光に寄与しない正孔と電子とを赤色発光材料で再

50

結合させ、赤色発光層と同じ赤色に発光させて、赤の色度の向上を図る技術が提案されている（例えば、下記特許文献1参照。）。

【0008】

しかし、青色発光層を備えた有機EL素子に、上記手法を適用すると、電子輸送層に青色発光する青色発光材料を含有させる必要があるが、青色発光材料のエネルギーギャップは大きいため、青色発光材料を発光させるためには、電子輸送層のエネルギーギャップを青色発光材料のエネルギーギャップよりも大きくする必要があるので、電子輸送層を構成する電子輸送材料の選定に大きな制限ができてしまうという問題がある。

【0009】

他の従来技術としては、発光層と電子輸送層との間に正孔ブロック層を設け、発光層を越えて陰極側に移動する正孔を正孔ブロック層でせき止めて、電子輸送層での発光を抑制して、発光層の発光色の色度の向上を図る技術が提案されている（例えば、下記特許文献2参照。）。

【0010】

しかしながら、上記正孔ブロック層により電子輸送層に移動する正孔を完全にせき止めることは困難であるため、正孔ブロック層を越えて電子輸送層に移動した正孔が電子と再結合して、青のピーク波長の近傍で、電子輸送層が青以外の色で発光して、青色発光層の発光色である青の色度が低下してしまうという問題がある。また、電子輸送層に移動した正孔により、電子輸送層が劣化され、電子輸送層の電子を輸送する機能が低下し、時間の経過と共に青の輝度が低下し、有機EL素子の寿命が短くなってしまいう問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平10-231479号公報

【特許文献2】特願平10-2986号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

そこで本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、青の色度を向上させ、長寿命化を図る有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することを概括的課題とする。

【0013】

本発明のより具体的な課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成され、青色発光する青色発光層と、前記青色発光層の陰極側に接するように形成され、前記青色発光層から前記陰極側への正孔の移動を規制する正孔ブロック層と、前記正孔ブロック層の陰極側に接するように形成された電子輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記電子輸送層は、電子輸送材料と、発光スペクトルのピーク波長が赤外領域にある発光材料とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0014】

また、本発明のより具体的な課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成され、青色発光する青色発光層と、前記青色発光層の陰極側に接するように形成され、前記青色発光層から前記陰極側への正孔の移動を規制する正孔ブロック層と、前記正孔ブロック層の陰極側に接するように形成された電子輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記電子輸送層は、電子輸送材料と、発光スペクトルのピーク波長が555nmよりも大きい発光材料とからなり、前記青色発光層の材料は、1, 3, 6, 8-テトラ(4-ピフェニル)ピレン、1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレン、及び1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾチオニル)ピレンからなる群のうち少なくとも一種からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提

10

20

30

40

50

供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明によれば、正孔ブロッキング層の陰極側に形成された電子輸送層に、発光スペクトルのピーク波長が555nmよりも大きい、特に赤外領域にある発光材料が含有されている。これにより、正孔ブロッキング層を越えて電子輸送層に移動した正孔と電子とを発光材料で再結合させ、555nmよりも大きい波長で発光させる。人が視感し難い555nmよりも大きい波長の光を発光させることで、青の色度への影響を抑制し、正孔を消費し、電子輸送材料の劣化を抑制して、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を図ることができる。

10

【0016】

前記発光材料のエネルギーギャップは、前記電子輸送材料のエネルギーギャップよりも小さくてもよい。正孔ブロッキング層を越えて電子輸送層に移動した正孔が、電子輸送材料よりもエネルギーギャップの小さい発光材料に蓄積されやすくなり、電子輸送材料に蓄積される正孔の数が減少する。その結果、電子輸送材料での正孔と電子との再結合が抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を図ることができる。

【0017】

また、前記発光材料には、Chloro[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato]Iron(3価)、5,10,15,20-テトラフェニル-ポルフィンニッケル(2価)、及び4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyranからなる群のうち少なくとも1種からなる材料を用いても良い。

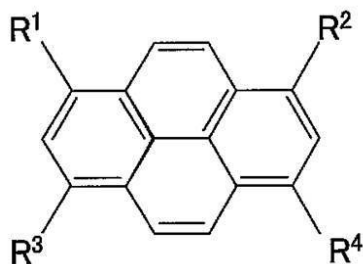
20

【0018】

前記青色発光層の材料には、下記一般式(1)で示される1,3,6,8-四置換ピレン化合物を含有してもよい。但し、下記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一であっても良いし、異なっても良く、下記一般式(2)で示される基を表す。

【0019】

【化1】



30

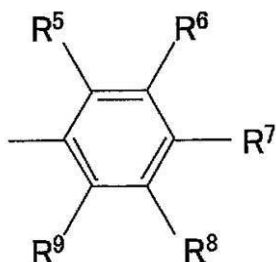
【0020】

但し、下記一般式(2)中、 $R^5 \sim R^9$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。

40

【0021】

【化2】



50

【 0 0 2 2 】

青色発光層は 1, 3, 6, 8 - テトラ (4 - ビフェニリル) ピレン、1, 3, 6, 8 - テトラ (4 - ジベンゾフラニル) ピレン、及び 1, 3, 6, 8 - テトラ (4 - ジベンゾチオニル) ピレン からなる群のうち少なくとも一種を含有するため、青色光の発光効率、発光輝度、及び色純度等に優れ、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を図ることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明の他の課題は、上記記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することにある。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 2 4 】

本発明によれば、青の色度を向上させ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイの長寿命化を図ることができる。

【 0 0 2 5 】

また、青色発光層による青色発光を緑色と赤色とに変換する色変換層を備えて、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイをフルカラー表示させても良い。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 6 】

図 1 は、XYZ 表色系による色度座標を示した図である。

図 2 は、本発明の第 1 の実施の形態の有機 EL 素子の断面図である。

20

図 3 は、第 1 実施例、第 2 実施例及び比較例の有機 EL 素子の発光スペクトルの相対分布を示した図である。

図 4 は、図 3 に示した発光スペクトルの波長が 500 nm ~ 780 nm 付近を拡大した図である。

図 5 は、評価開始直後と 200 時間経過後における有機 EL 素子の青色発光に関する相対輝度及び色度を示した図である。

図 6 は、本発明の第 2 の実施の形態の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ (有機 EL ディスプレイ) の概要構成を示した斜視図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 7 】

30

以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を説明する。

(第 1 の実施の形態)

図 2 は、第 1 の実施の形態の有機 EL 素子の断面図である。図 2 に示すように、有機 EL 素子 10 は、ガラス基板 11 上に、陽極 12 と、正孔注入層 13 と、正孔輸送層 14 と、青色発光層 15 と、正孔ブロッキング層 16 と、電子輸送材料と発光スペクトルのピーク波長が 555 nm よりも大きい発光材料とにより構成された電子輸送層 17 と、陰極 18 とが順次形成された構成となっている。

【 0 0 2 8 】

有機 EL 素子 10 は、10 nm ~ 1000 nm 程度の膜厚を有している。1000 nm よりも厚いと、青色発光層 15 で発せられた光が遮蔽されてしまい 10 nm より薄いと青色発光層 15 自体の厚さが過度に薄くなり、輝度が不足してしまう。

40

【 0 0 2 9 】

陽極 12 と陰極 18 とは、有機 EL 素子 10 の所望の位置に電圧を印加するための電極であり、陽極 12 は、例えば、ITO や IZO (Indium Zinc Oxide) などを用いることができ、陰極 18 は、例えば、Al / LiF 電極や Ag / Mg 電極などを用いることができる。

【 0 0 3 0 】

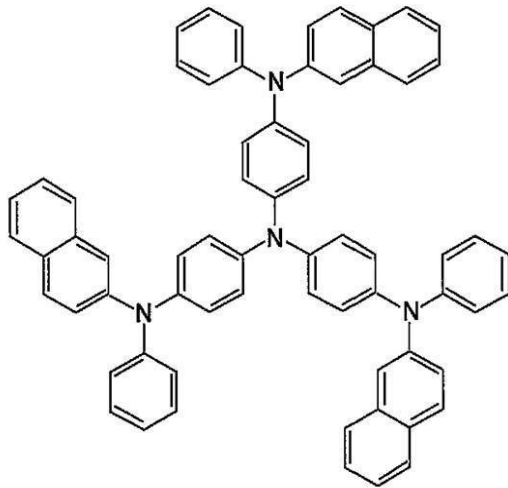
正孔注入層 13 には、例えば、下記式 (3) に示した 2 - TNATA (バンドー化学社製)、下記式 (4) に示した m - MTDATA (バンドー化学社製)、銅フタロシアニン、ポリアニリンなどを用いることができる。正孔注入層 13 の厚さとしては、特に制限は

50

なく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、1 ~ 100 nm程度が好ましく、5 ~ 50 nmがより好ましい。なお、正孔注入層13は、設けても良く、設けなくても良い。

【0031】

【化3】

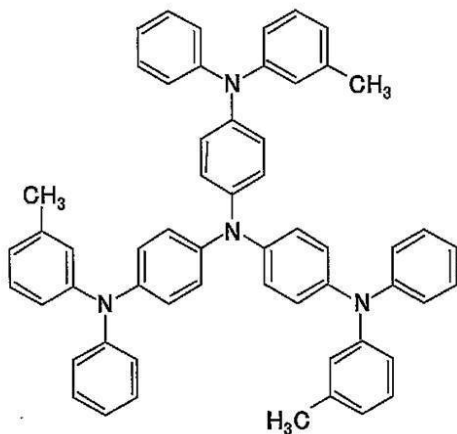


(3)

10

【0032】

【化4】



(4)

20

30

【0033】

正孔輸送層14は、正孔の輸送能力の高い材料により構成され、例えば、芳香族アミン化合物、カルバゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリアルアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカゾール)、アニリン系共重合体、チオフェオリゴマー及びポリマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー及びポリマー、カーボン膜等を用いることができる。これらは、1種単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。より具体的には、下記式(5)に示される -NPD(東洋インキ社製)、EL-022(保土谷化学工業社製)などを用いることができる。

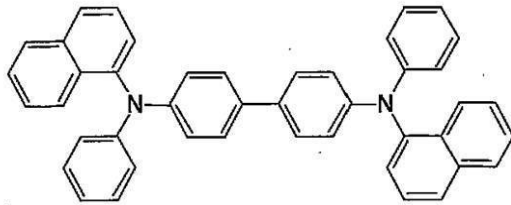
40

【0034】

正孔輸送層14の膜厚は、1 nm ~ 100 nmの範囲に設定され、有機EL素子を構成する層の数と有機EL素子10の全体の厚さに応じて適宜選択される。なお、正孔輸送層14は、設けても良く、設けなくても良い。

【0035】

【化5】



(5)

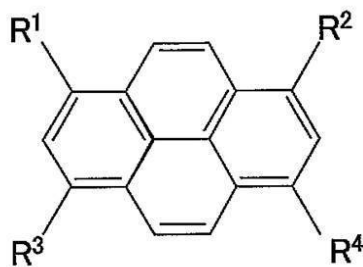
【0036】

青色発光層15は、ホスト材料と、青色発光するための発光材料とから構成されている。発光材料としては、例えば、下記一般式(1)に示される1,3,6-四置換ピレン化合物を用いることができる。

10

【0037】

【化6】



(1)

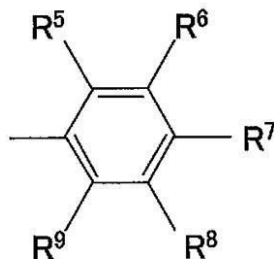
20

【0038】

但し、前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一であっても良いし、異なっても良く、下記一般式(2)で示される基を表す。但し、下記一般式(2)中、 $R^5 \sim R^9$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。

【0039】

【化7】



(2)

30

【0040】

青色発光層15に1,3,6,8-四置換ピレン化合物を含有させることで、青色光の発光効率、発光輝度、及び色純度を向上させ、有機EL素子10の長寿命化を図ることができる。

40

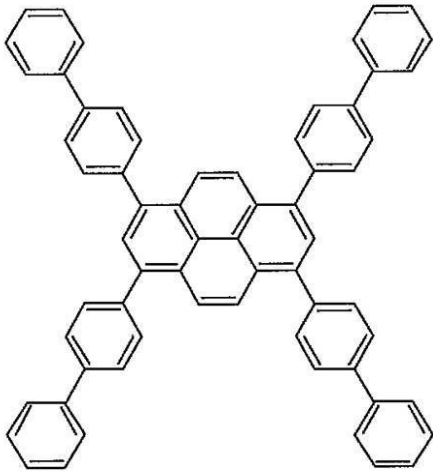
【0041】

1,3,6,8-四置換ピレン化合物としては、例えば、下記式(6)に示される1,3,6,8-テトラ(4-ピフェニル)ピレン、下記式(7)に示される1,3,6,8-テトラ(4-ジベンゾフラン)ピレン、下記式(8)に示される1,3,6,8-テトラ(4-ジベンゾチオニル)ピレンからなる群のうちの少なくとも1種を用いることができる。青色発光層15の膜厚は、1nm~100nmの範囲内で適宜選択される。なお、青色発光する発光材料は、公知の青色発光材料を用いることができ、特に限定されない。また、ホスト材料には、例えば、下記式(9)に示される4,4'-ビス(9-カルバゾリル)-ピフェニル(CBP)を用いることができる。

50

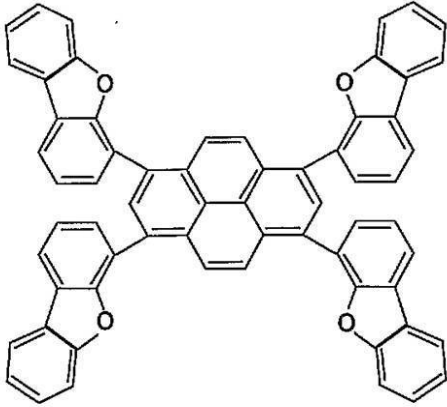
【 0 0 4 2 】

【 化 8 】



10

(6)



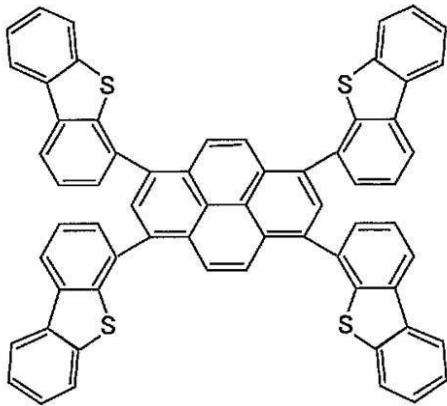
20

(7)

【 0 0 4 3 】

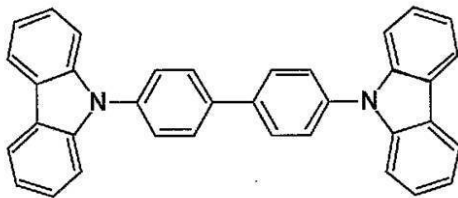
30

【化9】



(8)

10



(9)

20

【0044】

次に、1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法の中から適宜選択することができるが、例えば、以下に示す方法が好適に挙げられる。

【0045】

まず、1当量のピレンと4当量のハロゲンとの反応により、1, 3, 6, 8 - 四ハロゲン化ピレンを合成する。四ハロゲン化は、ピレンの反応性により1, 3, 6, 8位置に起こり易い。ハロゲン化反応の方法としては、*Annalen der Chemie* 53 1巻、81ページに記載のように、溶媒に溶解したピレンにハロゲンの単体を加える一般的な芳香族炭化水素のハロゲン化手法と同様な方法が好適に挙げられる。前記ハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素などが次段階の反応を行う上では有利であるが、これらの中でも特に塩素、臭素等はハロゲン化反応が容易である点で好ましい。

30

【0046】

次に、1, 3, 6, 8 - 四ハロゲン化ピレンと、所望する化合物に対応するアールボン酸とを、触媒及び塩基の存在下で加熱し、所謂「鈴木カップリング」として知られる反応により、1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物が得られる。

【0047】

なお、前記触媒としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)等のパラジウム化合物等を使用することができる。また、前記塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、水酸化ナトリウム、ナトリウム - t - ブトキシド等のナトリウムアルコキシド等を使用することができる。

40

【0048】

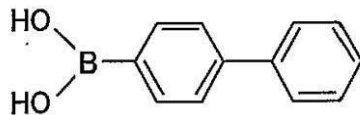
1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ビフェニル)ピレンの製造方法については、公知の製造方法を用いることができる。以下に、一例として、上記手法を用いて、1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ビフェニル)ピレンを製造する場合の製造方法について説明する。まず、ピレンと臭素との反応により、1, 3, 6, 8 - テトラブロモピレンを合成する。そして、1, 3, 6, 8 - テトラブロモピレンに対し、4.4倍当量の下記式(10)に示される4 - ビフェニルボロン酸、10倍当量の炭酸ナトリウムの2 mol/l水溶液、及

50

び0.12倍当量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を加え、ベンゼンを溶媒として3時間加熱還流し、反応させる。そして、反応終了後、冷却し、反応液を水で数回洗浄した後、ベンゼンを留去する。その後、残留した油状物をメタノールで洗浄した後、THF-メタノールで再結晶することにより反応粗生成物を得る。この反応性生物を真空昇華により精製することにより、1,3,6,8-テトラ(4-ビフェニル)ピレンが合成される。

【0049】

【化10】



(10)

10

【0050】

正孔ブロッキング層16は、陽極12から陰極18へ向かって移動する正孔を規制する機能を有しているものが好ましい。正孔ブロッキング層16の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。正孔ブロッキング層16には、例えば、アルミニウムヒドロキシキノリン-オキシビフェニル錯体(以下、「BA1q」と称する。)を用いることができる。

【0051】

正孔ブロッキング層16の厚さは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常1~500nm程度であり、10~50nmが好ましい。

20

【0052】

このような正孔ブロッキング層16を設けることにより、青色発光層15で青色発光に寄与しなかった正孔のうちの一部がせき止められる。

【0053】

電子輸送層17は、電子の輸送能力の高い電子輸送材料と、発光スペクトルのピーク波長が555nmよりも大きい発光材料等から構成されている。ピーク波長が555nmの光(緑色光)は、人間の目が最も視感しやすく、いわゆる視感度が高い。ピーク波長555nmから短波長側(青色光側)又は長波長側(赤色光側)に発光スペクトルの波長がシフトするにつれて、徐々に視感度は低下する。視感度とは、人間の目で見ただ際の視認具合を示した感度のことであるので、視感度が低い光が混ざっていても青の色度に対する影響は抑制される。

30

【0054】

青のピーク波長は、555nmよりも短波長側の460nm付近に存在する。したがって、上記のように、青のピーク波長から離れた波長にピークを有し、かつ人の視感度の低い波長領域(特に赤外領域)で発光する発光材料を電子輸送材料に含有させることにより、正孔ブロッキング層16を越えて移動した正孔と電子とを発光材料で再結合させて、人が視感し難い555nmよりも大きい波長の光を発光させることで、青の色度への影響を抑制し、発光材料で正孔を消費し、電子輸送材料の劣化を抑制して、有機EL10素子の長寿命化を図ることができる。

40

【0055】

また、発光材料のエネルギーギャップが、電子輸送材料のエネルギーギャップよりも小さい材料を選択することが好ましい。正孔が発光材料により一層消費されやすくなり、電子輸送材料に蓄積される正孔の数が減少する。

【0056】

発光材料は、例えば、電子輸送層17の体積に基づいて、0.01~50vol%の範囲内で、電子輸送材料に含有させる。発光材料は、電子輸送材料の電子移動度の低下を抑制する点から、0.1~10vol%の範囲内で含有させることが好ましい。

【0057】

発光材料には、例えば、ポルフィレン系の発光材料であるChloro[2,3,7,

50

8, 12, 13, 17, 17-octaethylporphyrinato]Iron (3価) (関東化学社製)、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-ポルフィンニッケル (2価) (関東化学社製)、下記式(11)に示される4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM誘導体) からなる群のうちの少なくとも1種からなる発光材料を用いることができる。

【0058】

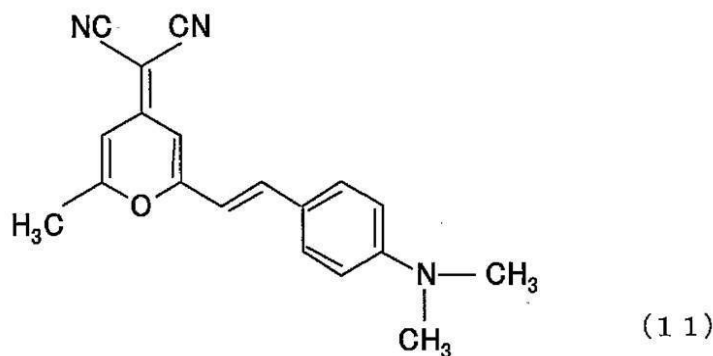
電子輸送層17の厚さは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常1~500nm程度であり、10~50nmが好ましい。

【0059】

また、上記発光材料を適用する場合、電子輸送材料には、例えば、Alq (アルミニウムキノリン錯体) を用いることができる。電子輸送層17は、電子輸送材料と発光材料とを共蒸着することで形成される。なお、電子輸送層17は、単層でもよく、2つ以上の層を積層してもよい。

【0060】

【化11】



【0061】

上記有機EL素子10の各層12~18は、蒸着法、湿式成膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE (分子線エピタキシー) 法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法 (高周波励起イオンプレーティング法)、分子積層法、LB法、印刷法、転写法などのいずれかの方法により好適に形成される。上記有機EL素子10の各層12~18は、例えば、真空蒸着法により圧力を 1.0×10^{-4} Pa、ガラス基板11の温度を室温にして形成される。

【0062】

本実施の形態によれば、上述した有機EL素子10は、正孔プロッキング層16の陰極18側に、電子輸送材料と電子輸送材料よりもエネルギーギャップが小さく、かつ赤外領域の波長の光を発光する発光材料とからなる電子輸送層17を設けることにより、正孔プロッキング層16を越えて移動した正孔と電子とを発光材料で再結合させて、人が視感し難い555nmよりも大きい赤外領域の波長の光を発光させることで、青の色度への影響を抑制し、発光材料で正孔を消費して、電子輸送材料の劣化を抑制して、有機EL素子10の長寿命化を図ることができる。また、上述した有機EL素子10は、青色発光層の材料として1, 3, 6, 8-テトラ(4-ピフェニル)ピレン、1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレン、及び1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾチオニル)ピレンからなる群のうちの少なくとも一種を用いることにより、青色光の発光効率、発光輝度、及び色純度を向上させ、有機EL素子10の長寿命化を図ることができる。

【0063】

なお、電子輸送層17の陰極18側に発光材料を含有しない電子輸送層を設けた構成としても良い。

【0064】

10

20

30

40

50

[第 1 実施例]

第 1 実施例の有機 E L 素子を以下のように形成した。ガラス基板上に、真空蒸着法により、陽極に I T O 電極を膜厚 1 5 0 n m と、正孔注入層にアクセプタとして F 4 - T C N Q (2 , 3 , 5 , 6 - t e t r a f l u o r o - 7 , 7 , 8 , 8 t e t r a c y a n o q u i n o d i m e t h a n e) を 0 . 1 v o l % 含有させた 2 - T N A T A 層を膜厚 1 4 0 n m と、正孔輸送層に - N P D 層を膜厚 1 0 n m と、青色発光層には 1 , 3 , 6 , 8 - テトラ (4 - ビフェニル) ピレンが 1 0 v o l % 含有されたホスト材 C B P を膜厚 2 0 n m と、正孔ブロッキング層に B A l q を膜厚 1 0 n m と、電子輸送層には電子輸送材料に発光材料である C h l o r o [2 , 3 , 7 , 8 , 1 2 , 1 3 , 1 7 , 1 8 - o c t a e t h y l p o r p h r i n a t o] I r o n (3 価) (関東化学社製) を 1 v o l % 含有させた A l q (エネルギーギャップ 2 . 7 3 e V) を膜厚 2 0 n m と、陰極にフッ化リチウム膜が膜厚 0 . 5 n m と A l 膜が膜厚 1 0 0 n m からなる A l / L i F 積層膜を順次形成した。C h l o r o [2 , 3 , 7 , 8 , 1 2 , 1 3 , 1 7 , 1 8 - o c t a e t h y l p o r p h r i n a t o] I r o n (3 価) は、後述するように赤色から赤外領域で発光する発光材料であり、そのエネルギーギャップは A l q のエネルギーギャップ (2 . 7 3 e V) よりも小さい。

10

【 0 0 6 5 】

[第 2 実施例]

第 2 実施例の有機 E L 素子は、第 1 実施例の有機 E L 素子で用いた発光材料の代わりに、赤色発光する発光材料である 5 , 1 0 , 1 5 , 2 0 - テトラフェニル - ポルフィンニッケル (2 価) を用いた以外は第 1 実施例と同様とした。なお、5 , 1 0 , 1 5 , 2 0 - テトラフェニル - ポルフィンニッケル (2 価) は、A l q (エネルギーギャップ 2 . 7 3 e V) に 1 v o l % 含有させた。なお、後述する図 4 に示すように、5 , 1 0 , 1 5 , 2 0 - テトラフェニル - ポルフィンニッケル (2 価) のピーク波長は 6 5 5 n m に現われることから、5 , 1 0 , 1 5 , 2 0 - テトラフェニル - ポルフィンニッケル (2 価) のエネルギーギャップが、A l q のエネルギーギャップ (2 . 7 3 e V) よりも小さい。

20

【 0 0 6 6 】

[比較例]

比較例の有機 E L 素子は、第 1 実施例の電子輸送層を A l q のみ (膜厚 2 0 n m) で形成した以外は、第 1 実施例と同様とした。

30

【 0 0 6 7 】

[発光スペクトル、色度、及び輝度の評価]

第 1 実施例、第 2 実施例及び比較例の有機 E L 素子について、発光スペクトルの相対分布について測定した。発光スペクトルは、発光スペクトルが測定できる輝度計装置、例えば、ミノルタ社製 C S 1 0 0 0 を用いて大気中で測定した。

【 0 0 6 8 】

図 3 は、第 1 実施例、第 2 実施例及び比較例の有機 E L 素子の発光スペクトルの相対分布を示した図である。図 4 は、図 3 に示した発光スペクトルの波長が 5 0 0 n m ~ 7 8 0 n m 付近を拡大した図である。

【 0 0 6 9 】

図 3 及び図 4 に示すように、第 1 実施例及び第 2 実施例の有機 E L 素子の波長が 5 2 0 ~ 6 0 0 n m 付近の発光スペクトルの強度は、比較例の有機 E L 素子の発光スペクトルの強度よりも小さいことが分かる。すなわち、比較例の有機 E L 素子では、電子輸送層である A l q 層 (ピーク波長 5 2 0 n m) が発光し、第 1 実施例及び第 2 実施例に設けられた電子輸送材料である A l q 層が発光していないことが容易に推察できる。

40

【 0 0 7 0 】

第 1 実施例の有機 E L 素子では、電子輸送層に含有される発光材料の C h l o r o [2 , 3 , 7 , 8 , 1 2 , 1 3 , 1 7 , 1 8 - o c t a e t h y l p o r p h r i n a t o] I r o n (3 価) は、ピーク波長が 7 5 0 n m (赤色) において赤色発光し、波長が 8 0 0 n m 以上において赤外発光するため、視感されにくいので、後述する青の色度が良好と

50

なる。なお、図3及び図4に示される第1実施例の発光スペクトルにおいて、Chloro[2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato]Iron(3価)の750nmのピークは、発光層のピーク強度に対して強度が小さいため表われていない。

【0071】

第2実施例の有機EL素子では、発光材料である5,10,15,20-テトラフェニルポルフィンニッケル(2価)は、発光スペクトルのピークが、655nm付近の波長に存在し、視感し難い。したがって、第1実施例及び第2実施例は、比較例よりも後述する青の色度が良好となる。

【0072】

次に、第1実施例、第2実施例及び比較例の有機EL素子について、相対輝度及び色度の時間依存性について調べた。なお、相対輝度と色度は、上記発光スペクトルから求めた。

【0073】

図5は、評価開始直後と200時間経過後における有機EL素子の青色発光に関する相対輝度及び色度を示した図である。図5において、200時間経過後の輝度は、評価開始直後のそれぞれの有機EL素子の輝度を1とした場合の相対値として示している。

【0074】

図5に示すように、200時間経過後の相対輝度は、比較例の有機EL素子が0.54であるのに対して、第1実施例の有機EL素子が0.95、第2実施例の有機EL素子が0.81であるので、第1及び第2実施例の有機EL素子は、比較例の有機EL素子よりも経過時間に対しての輝度の低下が少ないことが分かる。

【0075】

先の図1で説明したように、発光色が青の場合、色度(x,y)のy座標の値が0に近いほど青の色度が良い。図5に示すように、評価開始直後の色度のy座標の値は、比較例の有機EL素子が0.206であるのに対して、第1実施例の有機EL素子が0.189、第2実施例の有機EL素子が0.194であるので、第1及び第2実施例の有機EL素子は、比較例の有機EL素子と比較して、青の色度が良好であることが分かる。

【0076】

また、200時間経過後の色度のy座標の値は、比較例の有機EL素子が0.207であるのに対して、第1実施例の有機EL素子が0.190、第2実施例の有機EL素子が0.199であるので、200時間経過後でも第1及び第2実施例の有機EL素子の青の色度は、比較例の有機EL素子の青の色度よりも良好であることから、比較例の有機EL素子よりも第1及び第2実施例の有機EL素子は、良好な色度が維持され、長寿命化が図られることが分かる。

【0077】

(第2の実施の形態)

図6は、本発明の第2の実施の形態の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ(有機ELディスプレイ)の概要構成を示した斜視図である。

【0078】

図13に示すように、有機ELディスプレイ20は、ガラス基板11上に色変換層21と、陽極12と、正孔注入層13と、正孔輸送層14と、青色発光層15と、正孔ブロッキング層16と、電子輸送材料に発光材料を含有させた電子輸送層17と、陰極18とが順次形成され、陰極18と陽極12とが直交するように構成されている。

【0079】

色変換層21は、青色発光層15の青色発光を赤色と緑色に変換する(色変換法)ためのものである。色変換層21は、例えば図示を省略したが赤色蛍光媒体と、緑色蛍光媒体と、赤色蛍光媒体及び緑色蛍光媒体を設けない領域(青色発光が照射される領域)とから構成される。赤色蛍光媒体には、例えば、4-ジシアノメチレン-4H-ピラン及び4-ジシアノメチレン-チオピランを含む材料を用いることができ、緑色蛍光媒体には、例え

10

20

30

40

50

ば、シアニンやメロシアニンを含む材料を用いることができる。赤色蛍光媒体及び緑色蛍光媒体の他の材料としては、特開平5-258860号公報に記載の材料を用いることができる。

【0080】

このような色変換層21を設けることで、有機ELディスプレイ20をフルカラー表示させることができる。有機ELディスプレイ20の発光は、発光させたい青色発光層15の領域のITO電極とAl/LiF電極をそれぞれ指定して電圧を印加して行なう。

【0081】

上記構成としたことで、フルカラー表示の有機ELディスプレイ20の色度を向上させ、長寿命化を図ることができる。

10

【0082】

以上、本発明の好ましい実施の形態について詳述したが、本発明はかかる特定の実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の記載範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明によれば、正孔ブロッキング層の陰極側に、電子輸送層よりも小さいエネルギーギャップを有し、かつ555nmよりも大きい波長の光を発光する発光材料と電子輸送材料とからなる電子輸送層を設けることで、正孔ブロッキング層を越えて移動した正孔と電子とを発光材料で再結合させ、発光させて、電子輸送材料の発光を抑制して、青の色度を向上させると共に、有機EL素子の長寿命化が可能である。

20

【符号の説明】

【0084】

10 有機EL素子

11 ガラス基板

12 陽極

13 正孔注入層

14 正孔輸送層

15 青色発光層

16 正孔ブロッキング層

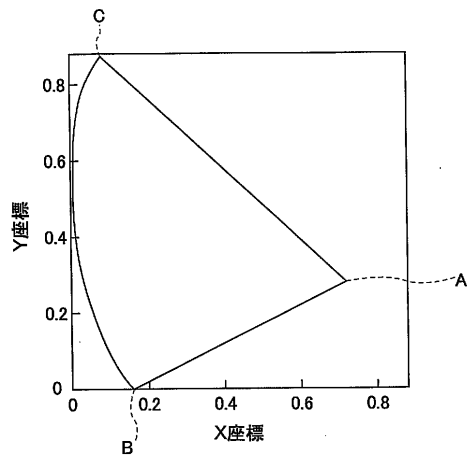
17 電子輸送層

18 陰極

30

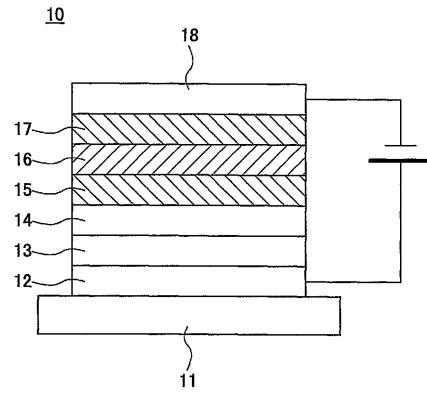
【 図 1 】

FIG.1



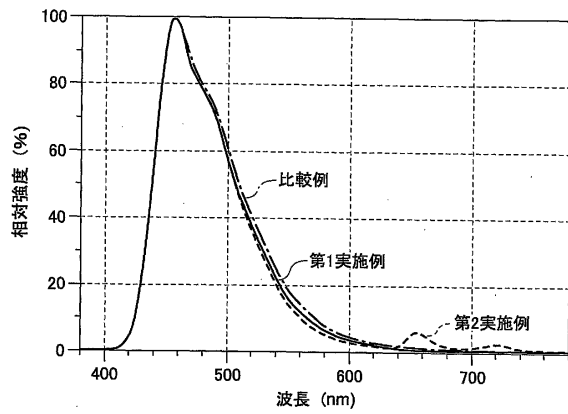
【 図 2 】

FIG.2



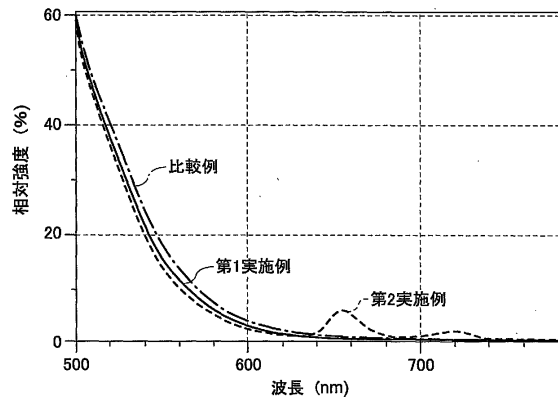
【 図 3 】

FIG.3



【 図 4 】

FIG.4



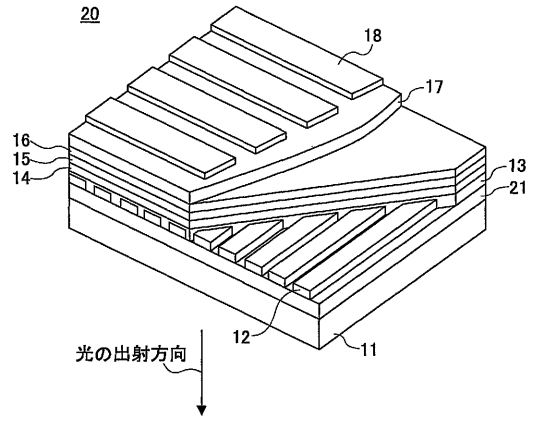
【 図 5 】

FIG.5

	相対輝度		色度	
	評価開始直後	200時間経過後	評価開始直後	200時間経過後
第1実施例	1	0.95	x=0.152 y=0.189	x=0.154 y=0.190
第2実施例	1	0.81	x=0.157 y=0.194	x=0.161 y=0.199
比較例	1	0.54	x=0.160 y=0.206	x=0.162 y=0.207

【 図 6 】

FIG.6



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K 11/06 6 1 0

C 0 9 K 11/06 6 3 5

G 0 9 F 9/30 3 6 5 Z

審査官 本田 博幸

(56)参考文献 特開平08 - 078163 (JP, A)
特開2001 - 118682 (JP, A)
国際公開第03 / 043382 (WO, A1)
国際公開第2004 / 060026 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

C09K 11/06

H05B 33/12

专利名称(译)	有机电致发光器件和有机电致发光显示器		
公开(公告)号	JP4438003B2	公开(公告)日	2010-03-24
申请号	JP2006512162	申请日	2004-03-31
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	板井雄一郎		
发明人	板井 雄一郎		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/12 C09K11/06 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0054 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/5048 H01L51/5096 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A H05B33/12.C H05B33/12.E C09K11/06.660 C09K11/06.610 C09K11/06.635 G09F9/30.365.Z		
代理人(译)	中岛敦 福田浩		
审查员(译)	本田博之		
其他公开文献	JPWO2005101911A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及在玻璃基板上依次形成阳极，空穴注入层，空穴输送层，蓝色发光层，空穴阻挡层，电子输送层，阴极的有机EL元件电子传输层由电子传输形成并且发射光谱的峰值波长大于555nm的发光材料消耗发光材料中的空穴，抑制电子传输材料的劣化，改善蓝色的色度，预期寿命更长。

