

(19)日本国特許庁 ( J P )

# (12) 公開特許公報 ( A )

(11)特許出願公開番号

## 特開2002 - 299063

### (P2002 - 299063A)

(43)公開日 平成14年10月11日(2002.10.11)

(51) Int. Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7 Z 5 F 0 4 1
C 0 9 K 11/06	660	C 0 9 K 11/06	660
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	A
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 104310(P2001 - 104310)

(22)出願日 平成13年4月3日(2001.4.3)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年12月20日~21日 科学技術振興事業団主催の「量子効果等の物質現象 第4回シンポジウム」において文書をもって発表

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 江良 正直

佐賀県佐賀市本庄町本庄528 - 1佐賀大学西  
宿舎302

(74)代理人 100087675

弁理士 筒井 知

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 AB11 AB18

CA01 CB01 DA01 DB03 EB00

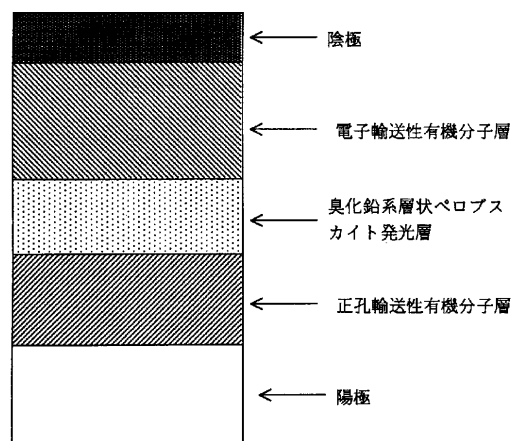
5F041 AA03 AA11 CA46 CA88

(54)【発明の名称】 臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物を発光層とした電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 臭化鉛系層状ペロブスカイトを発光層とし、効率が良く低電圧で駆動可能な紫から青色の発光色を呈する電界発光素子を提供する。

【解決手段】 正孔輸送性を有する有機分子層と電子輸送性を有する有機分子層とが臭化鉛系層状ペロブスカイト発光層を挟持している三層積層型の素子とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Aを有機アンモニウム分子として一般式  $A_2PbBr_4$  で表わされ、有機アンモニウム分子A層と臭化鉛  $PbBr_4$  層が交互に積層した超格子構造を形成している臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物を発光層とし、正孔輸送性を有する有機分子層と電子輸送性を有する有機分子層とから成る2層のキャリア輸送層が前記臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物の発光層を挟持している三層型積層構造を有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 Aの有機アンモニウム分子が、 $R-(CH_2)_n-NH_3$  (nは、0または1から6の整数を表わし、Rは、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、または5員環から7員環のシクロアルキル基またはシクロアルケニル基を表わす) で表わされるものであることを特徴とする請求項1の電界発光素子。

【請求項3】 正孔輸送性の有機分子として、フタロシアニン類、ジアミン誘導体、フルオレン誘導体、またはポリチオフェン誘導体を用いることを特徴とする請求項1または請求項2の電界発光素子。

【請求項4】 電子輸送性を有する有機分子として、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ペリレン誘導体、またはキノリノール金属錯体を用いることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかの電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光素子の技術分野に属し、特に、臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物を発光層とする新規な電界発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電界発光素子は、電場の印加により物質が発光する現象を利用する素子である。電界発光素子の材料としては、従来より、ガリウム砒素など無機半導体を用いたものや発光性の有機分子を用いたものが知られている。最近、ハライド系層状ペロブスカイトも可視領域に発光波長幅が小さく強度の強い励起子発光を有することから発光デバイスへの応用が期待されている。本発明者らは、以前に、ハライド系層状ペロブスカイトを用いた電界発光素子としてヨウ化鉛系の層状ペロブスカイトを報告したが、その発光色は緑に限られている (M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito, Appl. Phys. Lett., 65, 676-678 (1994))。

【0003】本発明者らは、ハライド系層状ペロブスカイトを用いる電界発光素子として、この他に、臭化鉛系層状ペロブスカイト系化合物から成る電界発光素子を提案した。臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物は、Aを有機アンモニウム分子とすると一般式  $A_2PbBr_4$  で表わされ、有機アンモニウム分子A層と臭化鉛  $PbBr_4$  層とが交互に積層した超格子構造を形成することが知られ

ており (David B. Mitzi, "Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials," Progress in Organic Chemistry, Vol. 48, Edited by Kenneth D. Karlin, John Wiley & Sons, Inc. (1999))、本発明者は、この化合物が紫から青色の領域で強い励起子発光を示すことを見出した (M. Era, N. Kakiyama, T. Ano, and M. Nagano, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 24, 509-511 (1999))。図6にアルキルアンモニウム分子を有機層とした臭化鉛系層状ペロブスカイトの吸収スペクトルと発光スペクトルの図を示す。アルキルアンモニウム分子のアルキル鎖長に依存して励起子発光ピーク波長が400nmから440nmに変化し、紫から青色の発光色を示すことがわかる。

【0004】このように臭化鉛系層状ペロブスカイトは、紫から青色にわたる広範囲の発光を有する新しいタイプの電界発光素子を与えるものではあるが、所定の電流を得るのに比較的大きな駆動電圧を必要とし、また、所定の電流値によって得られる発光強度が低い点において効率が良くない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、臭化鉛系層状ペロブスカイトを発光層とし、効率が良く低電圧で駆動可能な紫から青色の発光色を呈する電界発光素子を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、検討を重ねた結果、臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物から成る発光層にキャリア輸送性を有する有機分子を組み合わせた多層構造の作製に成功し、低電圧で効率のよい電界発光を可能にした。

【0007】かくして、本発明に従えば、Aを有機アンモニウム分子として一般式  $A_2PbBr_4$  で表わされ、有機アンモニウム分子A層と臭化鉛  $PbBr_4$  層が交互に積層した超格子構造を形成している臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物を発光層とし、正孔輸送性を有する有機分子層と電子輸送性を有する有機分子層とから成る2層のキャリア輸送層が前記臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物の発光層を挟持している三層型積層構造を有することを特徴とする電界発光素子が提供される。

【0008】本発明の電界発光素子においては、Aの有機アンモニウム分子は、一般に、式  $R-(CH_2)_n-NH_3$  で表わされ、ここで、nは、0または1から6の整数を表わし、Rは、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、または5員環から7員環のシクロアルキル基またはシクロアルケニル基を表わす。本発明の電界発光素子の好ましい態様においては、正孔輸送性の有機分子として、フタロシアニン類、ジアミン誘導体、フルオレン誘導体、またはポリチオフェン誘導体を用い、電子輸送性を有する有機分子として、オキサジアゾール誘導体、ト

リアゾール誘導体、ペリレン誘導体、またはキノリノール金属錯体を用いる。

【0009】

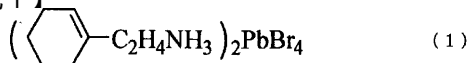
【発明の実施の形態】本発明の電界発光素子は、正孔輸送性を有する有機分子層と電子輸送性を有する有機分子層とから成る2つのキャリア輸送層が、臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物から成る発光層を挟持している三層型積層構造を有する。図1は、本発明に従う電界発光素子の典型例の横断面を示すものであり、電極（陽極と陰極）間に上記の三層型積層構造が配置されている。一般に、臭化鉛系層状ペロブスカイト発光層の厚さは、約10～50nmとし、また、正孔輸送性有機分子層および電子輸送層の厚さは、いずれも、約50～100nmになるようにするのが好ましい。

【0010】電界発光素子を構成する各層は、従来より知られた薄膜形成法により作製することができる。キャリア輸送層や電極層は、一般に、真空蒸着法により作製する。また、臭化鉛系層状ペロブスカイト発光層は、スピコート法により作製するのが好ましい。すなわち、臭化鉛系層状ペロブスカイトの結晶試料、あるいは有機アンモニウム臭化水素酸塩と臭化鉛（PbBr<sub>4</sub>）とを、ジメチルホルムアミド（DMF）やジメチルスルホキシド（DMSO）のような極性溶媒に溶かした溶液からスピコートすることにより有機アンモニウム分子層と臭化鉛層が交互に積層した超格子構造から成る臭化鉛系層状ペロブスカイト層が形成される。

【0011】有機アンモニウム分子としては、有機分子にアンモニアが結合した化学構造から成り、臭化鉛（PbBr<sub>4</sub>）に配位して層状ペロブスカイトを形成し得る各種の化合物が使用可能である。好ましい有機アンモニウム分子は、一般式R-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>3</sub>で表わすことができ、ここで、nは、0または1から6の整数を表わし、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、または5員環から7員環のシクロアルキル基もしくはシクロアルケニル基を表わす。かくして、本発明の電界発光素子の発光層に用いる臭化鉛系層状ペロブスカイトの好ましい1例として下記の式（1）で表わされるものが挙げられる。

【0012】

【化1】



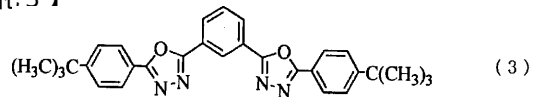
【0013】本発明の電界発光素子のキャリア輸送層のうち正孔輸送性を有する有機分子層に用いられる有機分子は、特に限定されるものではなく、正孔輸送性を示すものとして知られた各種の有機分子（有機化合物）が適用可能である。好ましい正孔輸送性有機分子としては、フタロシアニン類、ジアミン誘導体、フルオレン誘導体またはポリチオフェン誘導体などを挙げることができる。例えば、好ましい正孔輸送性有機分子として下記の

10

【0015】本発明の電界発光素子の電子輸送性を有する有機分子層に用いられる有機分子も特に限定されるものではなく、電子輸送性を示すものとして知られた各種の有機分子（有機化合物）が適用可能である。好ましい電子輸送性有機分子としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ペリレン誘導体またはキノリノール金属錯体などを挙げることができる。例えば、好ましい電子輸送性有機分子として下記の式（3）で表わされるオキサジアゾール誘導体が挙げられる。

【0016】

【化3】



30

【0017】以上のように、正孔輸送性を有する有機分子層と電子輸送性を有する有機分子層とにより臭化鉛系層状ペロブスカイト発光層をはさみこんだ三層積層型の素子から成る本発明の電界発光素子は、後述の実施例にも示されるように、低電圧で効率よく発光することができる。この駆動電圧の低下および発光効率の低下の理由は、臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物はバンドギャップやイオン化ポテンシャルが大きくキャリアの注入が困難であったのが、三層構造により解消されたためと推察される。すなわち、1)有機分子層と積層したことで、陽極からの正孔の注入および陰極からの電子注入が容易になったため駆動電圧が低下した。2)正孔輸送性分子は、正孔を輸送するだけでなく、電子を輸送する能力が低いと電子を発光層に閉じ込める役割をはたす。また電子輸送性分子は、電子を輸送するだけでなく、正孔を輸送する能力が低いと正孔を発光層に閉じ込める役割をはたす。その結果、高密度に電子と正孔が発光層に閉じ込められ、効率よく再結合するため発光効率が増大したものと考えられる。

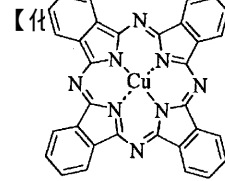
40

【0018】

【実施例】以下に本発明の特徴を更に明らかにするため実施例を示すが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。実施例として、正孔輸送性の有機分子として前記の式（2）の銅フタロシアニン（CuPc）、電子輸送性の有機分子として前記の式（3）のオキサジアゾール誘導体（OXD7）を用い前記の式（1）の臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物（CHEPbBr<sub>4</sub>）から

式（2）で表わされる銅フタロシアニンが挙げられる。

【0014】



(2)

50

成る発光層を挟持した三層型電界発光素子を作製し、その特性評価を行った。また、比較のため臭化鉛系層状ペロブスカイトのみからなる単層型素子およびオキサジアゾール誘導体とのみ積層した二層型素子の評価も行った。

【0019】三層型素子は陽極として透明電極のインジウム錫酸化物(ITO)をコートしたガラス板上に銅フタロシアニン(CuPc)層を真空蒸着法で作製した後、臭化鉛系層状ペロブスカイト(CHEPbBr<sub>4</sub>)層をジメチルホルムアミド溶液からスピコートし、さらにオキサジアゾール(OD7)層および陰極としてアルミニウムリチウム合金(ALLi)を蒸着することにより作製した。二層型素子はITOをコートした基板上に臭化鉛系層状ペロブスカイトをスピコートした後、OD7層およびALLi陰極を蒸着することにより作製した。単層型素子は、ITOをコートした基板上に臭化鉛系層状ペロブスカイトをスピコートした後、ALLi陰極を蒸着することにより作製した。三層型素子および二層型素子の素子構造を図2に示す。各々の膜厚は、Veeco社製Dektakを用い、触針法により測定したものである。

【0020】図3に本発明に従う三層型素子の発光スペクトルを示す。410nm付近に臭化鉛系層状ペロブスカイトの励起子発光に対応した電界発光が観測されている。このスペクトルより、三層型素子において目的どおり層状ペロブスカイト層の励起子からの発光が得られたことがわかる。同様の結果は二層型素子においても得られ、臭化鉛系層状ペロブスカイトの励起子に起因した発光が観測された。

【0021】臭化鉛系層状ペロブスカイト発光層のみがコートされた単層型素子においては、陽極と陰極とが導通してしまい、素子として駆動することができなかった。このことは、膜質の良い有機分子層と積層することが、陽極と陰極との導通を防ぎ安定に素子を駆動する上で重要であることを示している。

【0022】次に励起子に起因した発光が得られた三層型素子と二層型素子の電流電圧特性を比較した(図4)。100mAの電流を流すのに必要な電圧を比較すると三層型では20V、二層型では72Vと、三層型の方が3分の1以下の低電圧で素子を駆動できていること\*

\*がわかる。

【0023】図5に三層型と二層型の電界発光強度特性を比較したものを示す。高発光強度側で比較すると三層型の素子の方が二層型素子に比べ同じ電流値でもより高い発光強度が得られており効率がよいことがわかる。電流値150mAで比較すると三層型の電界発光強度は二層型の30倍である。これは三層型の素子で単位電流密度あたりの電界発光効率が30倍と非常に高くなっていることを示す。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、次のような効果を奏することができる。

(1) 臭化鉛系層状ペロブスカイトを用いた電界発光素子を、低電圧で効率よく発光させることができる。

(2) 電流注入により効率よく臭化鉛系層状ペロブスカイトの励起状態を作り出すことができ、励起子発光だけでなく層状ペロブスカイトが励起状態を經由して発現する機能を効率よく電流で駆動することができる。

(3) 膜質の良い有機分子層との積層により、陽極陰極間の導通を防ぐことができ、安定な素子を構築することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】正孔輸送性を有する有機分子層と電子輸送性を有する有機分子層とにより臭化鉛系層状ペロブスカイト発光層をはさみこんだ本発明の三層積層型発光素子の模式図である。

【図2】実施例で作製した三層型素子および二層型素子の模式図である。

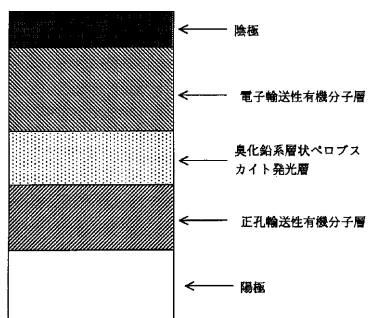
【図3】実施例で作製した三層型素子の電界発光スペクトルである。

【図4】実施例で作製した三層型素子と二層型素子の電流・電圧特性を比較した図である。

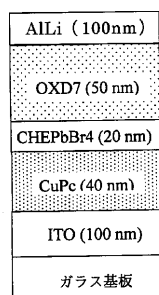
【図5】実施例で作製した三層型素子と二層型素子の電流・電界発光強度特性を比較した図である。

【図6】アルキルアンモニウム分子を有機層とした臭化鉛系層状ペロブスカイトの発光スペクトルおよび吸収スペクトルである。実線が発光スペクトルを、点線が吸収スペクトルを示す。上方に示す式は層状ペロブスカイトの化学式であり、式中のnの値はアルキルアンモニウム分子のアルキル鎖の炭素数を示す。

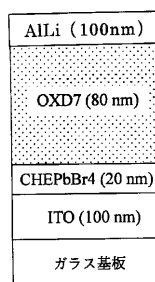
【図1】



【図2】

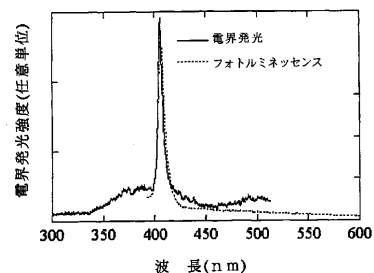


三層型素子

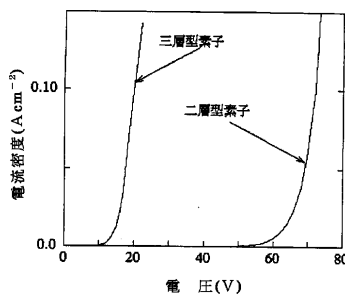


二層型素子

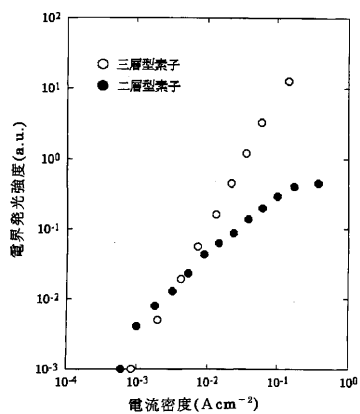
【図3】



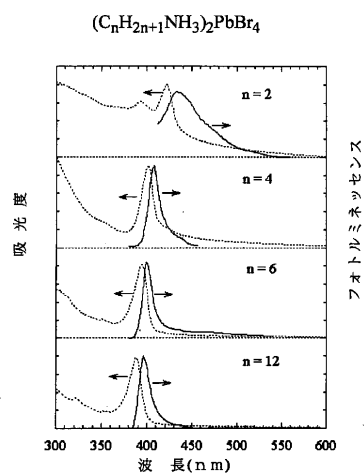
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 5 B 33/22

識別記号

F I  
H 0 5 B 33/22

テ-マコード (参考)

B  
D

专利名称(译)	使用溴化铅基层状钙钛矿化合物作为发光层的电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2002299063A</a>	公开(公告)日	2002-10-11
申请号	JP2001104310	申请日	2001-04-03
[标]申请(专利权)人(译)	独立行政法人科学技术振兴机构		
申请(专利权)人(译)	科学技术振兴事业团		
[标]发明人	江良正直		
发明人	江良 正直		
IPC分类号	C09K11/06 H01L33/04 H01L33/26 H01L33/42 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/10 H05B33/14 H01L33/00 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/005 H01L51/007 H01L51/0078 H01L51/5048 H01L2251/308		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/14.Z C09K11/06.660 H01L33/00.A H05B33/10 H05B33/22.B H05B33/22.D C09K11/66 H01L33/00.110 H01L33/00.180 H01L33/00.222 H01L33/04 H01L33/26 H01L33/42		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 5F041/AA03 5F041/AA11 5F041/CA46 5F041/CA88 3K107/AA01 3K107/AA06 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/DD54 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/DD79 3K107/DD80 4H001/XA01 4H001/XA06 4H001/XA07 4H001/XA35 4H001/XA82 5F041/CA45 5F141/AA03 5F141/AA11 5F141/CA45 5F141/CA46 5F141/CA88 5F241/AA03 5F241/AA11 5F241/CA45 5F241/CA46 5F241/CA88		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

解决的问题：提供一种电致发光器件，该器件使用溴化铅基层状钙钛矿作为发光层，并呈现紫色至蓝色发射色，可以在低压下有效驱动。提供一种三层层叠的器件，其中，基于溴化铅的层状钙钛矿发光层夹在具有空穴传输性能的有机分子层与具有电子传输性能的有机分子层之间。

