

(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 - 373785

(P2002 - 373785A)

(43)公開日 平成14年12月26日(2002.12.26)

| (51) Int.Cl <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テ-マ-ド* ( 参考 ) |
|--------------------------|------|---------------|---------------|
| H 0 5 B 33/14            |      | H 0 5 B 33/14 | B 3 K 0 0 7   |
| C 0 9 K 11/06            | 660  | C 0 9 K 11/06 | 660           |
| H 0 5 B 33/22            |      | H 0 5 B 33/22 | B<br>D        |

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L ( 全 7 数 )

(21)出願番号 特願2001 - 181157(P2001 - 181157)

(22)出願日 平成13年6月15日(2001.6.15)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 鎌谷 淳

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノ

ン株式会社内

(72)発明者 滝口 隆雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノ

ン株式会社内

(74)代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 ( 外 2 名 )

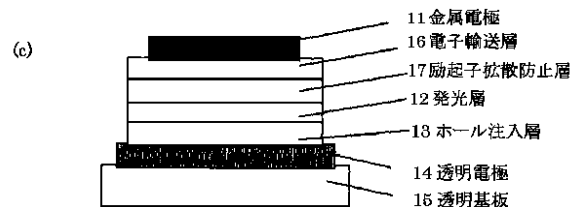
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光素子及び表示装置

(57)【要約】

【課題】 高効率発光で、耐久性に優れ、長い期間高輝度を保つ発光素子を提供する。

【解決手段】 一对の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子において、不純物の含有量が1.0質量%以下である有機化合物層を少なくとも一層有する発光素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子において、不純物の含有量が1.0質量%以下である有機化合物層を少なくとも一層有することを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記不純物の含有量が0.5質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 前記不純物の含有量が0.1質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項4】 前記不純物が、有機化合物層を構成する有機化合物より低分子量であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の発光素子。

【請求項5】 前記不純物が、有機化合物層を構成する有機化合物に由来する分解生成物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の発光素子。

【請求項6】 前記不純物を含有する有機化合物層が発光層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項7】 前記不純物を含有する有機化合物層がホール輸送層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項8】 前記不純物を含有する有機化合物層が電子輸送層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項9】 前記不純物を含有する有機化合物層がホール注入層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項10】 前記不純物を含有する有機化合物層が励起子拡散防止層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項11】 前記発光素子がりん光発光を用いた発光素子であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の発光素子。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の発光素子を表示素子として備えたことを特徴とする表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは素子内の不純物を低減することによって安定した効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図1(a)・(b)に示した[例えばMacromol.Symp.125,1~48(1997)参照]。

【0003】図1に示したように、一般に有機EL素子

は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が大きいたんが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50~200nmの膜厚が用いられる。

【0005】発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、化1に示すAlq3）が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばピフェニルジアミン誘導体（代表例は、化1に示す-NPD）など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】以上の構成をした素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12/ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

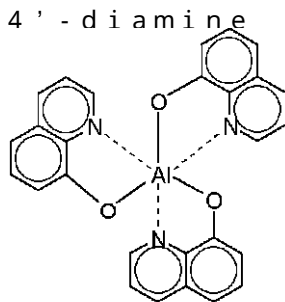
【0008】さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を經由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を經由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D.F.O'Brien, Applied Physics Letters Vol 74, No3 p422 (1999)), 文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M.A.Baldoro, Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999))である。

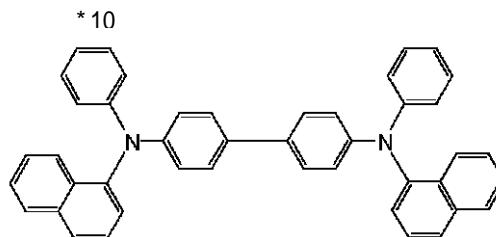
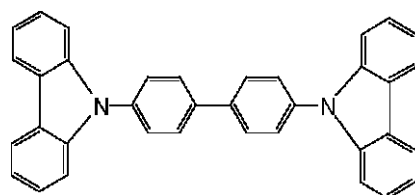
【0010】これらの文献では、図1(c)に示す有機層の4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化1に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

Alq3：アルミ-キノリノール錯体

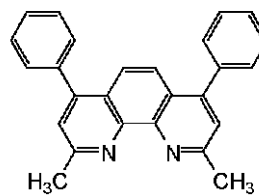
-NPD：N4,N4'-Dinaphthalen-1-yl-N4,N4'-diphenyl-biphenyl-4,4'-diamine



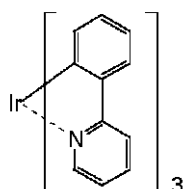
Alq3

 $\alpha$ -NPD

CBP



BCP

Ir(ppy)<sub>3</sub>

【0012】文献1,2とも高効率が得られたのは、ホール輸送層13に -NPD、電子輸送層16にAlq3、励起子拡散防止層17にBCP、発光層12にCBPを宿主材料として、6%程度の濃度で、りん光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)<sub>3</sub>を混入して構成したものである。

【0013】りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待できるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しか

\*CBP：4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl

BCP：2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

PtOEP：白金-オクタエチルポルフィリン錯体

Ir(ppy)<sub>3</sub>：イリジウム-フェニルピリミジン錯体

【0011】

【化1】

し、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

【0014】他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報(有機EL素子及びその製造方法)、特開平11-256148号公報(発光材料およびこれを用いた有機EL素子)、特開平8-319482号公報(有機エレクトロルミネッセント素子)等がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題

となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0016】いずれにしても、りん光発光素子は高発光効率が期待されるが、一方で通電劣化が問題となる。

【0017】そこで、本発明は、高効率発光で、耐久性に優れ、長い期間高輝度を保つ発光素子及び表示装置を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特に有機化合物層の不純物に着目し、有機化合物層に含まれる不純物の量が、強く初期の特性や耐久性に影響を与えていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】即ち、本発明の発光素子は、一对の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子において、不純物の含有量が1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下である有機化合物層を少なくとも一層有することを特徴とする。

【0020】本発明の発光素子においては、前記不純物が、有機化合物層を構成する有機化合物より低分子量であること、有機化合物層を構成する有機化合物に由来する分解生成物であることが好ましい。

【0021】また、前記不純物を含有する有機化合物層が、発光層、ホール輸送層、電子輸送層、ホール注入層、または励起子拡散防止層であることが好ましい。

【0022】更に、前記発光素子がりん光発光を用いた発光素子であることが好ましい。

【0023】また、本発明の表示装置は、上記発光素子を表示素子として備えたことを特徴とする。

【0024】

【発明の実施の形態】EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホスト-ホスト間、あるいはホスト-ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したもの、あるいは、キャリア輸送層の材料などの劣化によるものと想定される。

【0025】本発明の発光素子は、一对の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する発光素子である。発光素子の層構成としては特に限定されず、図1に示す様な構成が挙げられる。

【0026】また、本発明の発光素子は、不純物の含有

量が1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下である有機化合物層を少なくとも一層有する。不純物の含有量が1.0質量%以下であれば、耐久性に優れ、りん光発光を用いた発光素子の場合には、初期特性にも優れる。

【0027】本発明における不純物とは、発光効率を向上させるために故意に加える不純物ではなく、有機化合物層を構成する有機化合物に由来する分解物や反応副生成物例えば、精製が不十分で最初から有機化合物中に混入しているもの、蒸着時の加熱による熱分解で発生するもの等、意図せずに混入してしまう不純物のことをいう。従って、本発明における不純物は、通常、有機化合物層を構成する有機化合物より低分子量である。

【0028】また、不純物を含有する有機化合物層は、発光層、ホール輸送層、電子輸送層、ホール注入層、励起子拡散防止層のいずれであってもよい。

【0029】本発明の高効率・高耐久性の発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量なフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザービームプリンタのレーザー光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

【0030】

【実施例】以下、実施例を示しながら本発明を説明する。

【0031】<実施例1~5,比較例1~2>以下に示す層構成の素子を作製した。ガラス基板/ITO(70nm)/NPD(50nm)/Alq3(50nm)/AlLi(Li1.8質量%,3nm)/Al(100nm)

【0032】有機化合物層からAl電極は、真空蒸着法(真空度 $10^{-4}$ Pa以下)で形成した。

【0033】純度に配慮して、NPDは、蒸着前に、昇華精製を3度繰り返して、高速液体クロマトグラフィにより、99.9%以上であることを確認した。金属錯体であるAlq3に関しても、純度が99.9%以上であることを確認した。蒸着後の蒸着された有機化合物層を検査したが、これにも不純物が存在しないことを確認した。

【0034】NPD層形成時に、NPDを密閉した容器で一度分解温度まで上昇させた後、再び室温まで戻したNPD-を、表1に示す割合で共蒸着した。

7

【0035】これらの素子に電圧を印加するとIr(ppy)<sub>3</sub>からの発光が確認された。また、ITOを陽極として、乾燥窒素中で12Vを電圧印加して、耐久特性を評価した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

|      | αNPD-①含有量<br>(質量%) | 半減時間<br>(hr) |
|------|--------------------|--------------|
| 実施例1 | 0                  | 850          |
| 実施例2 | 0.10               | 800          |
| 実施例3 | 0.30               | 550          |
| 実施例4 | 0.50               | 400          |
| 実施例5 | 1                  | 280          |
| 比較例1 | 2                  | 100          |
| 比較例2 | 4                  | 50           |

【0037】表1に示す様に、NPD-の含有量が1質量%以下で耐久性が特に良好になり、0.1質量%でさらに良くなっており、NPD-の含有量が耐久性に強く影響していることがわかった。

【0038】本実施例では、故意にNPD-を混入させたが、現実にはNPD蒸着時にNPD-が混入されるのは、精製が不十分で蒸着前から材料中にNPD-に由来する成分が残っている場合と、蒸着時に加熱され、その熱で分解され、NPD-に由来する成分が混入する場合が考えられる。

【0039】いずれにせよ、耐久性能はNPD-の含有量が、1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下が良い。

【0040】<実施例6~10, 比較例3~4>以下に示す層構成のりん光発光素子を作製した。

ガラス基板/ITO(70nm)/NPD(50nm)/CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub>(7%)/BCP(20nm)/Alq3(50nm)/ALLi(Li1.8質量%, 3nm)/Al(100nm)

【0041】前実施例の様に、NPD、CBP、Ir(ppy)<sub>3</sub>、BCP、Alq3を99.9%以上の純度に精製した。また、前実施例と同様にして、CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub>層形成時に、CBPを密閉した容器で一度分解温度まで上昇させた後、再び室温まで戻したCBP-

【0042】これらの素子に電圧を印加するとIr(ppy)<sub>3</sub>からの発光が確認された。また、前実施例と同様に、耐久特性を評価した。結果を表2に示す。

【0043】

【表2】

|       | CBP-②含有量<br>(質量%) | 半減時間<br>(hr) |
|-------|-------------------|--------------|
| 実施例6  | 0                 | 300          |
| 実施例7  | 0.10              | 280          |
| 実施例8  | 0.30              | 250          |
| 実施例9  | 0.50              | 180          |
| 実施例10 | 1                 | 115          |
| 比較例3  | 2                 | 50           |
| 比較例4  | 4                 | 55           |

10 \* 【0044】表2に示す様に、実施例1~5と同様、耐久性能を向上させるためには、CBPからの分解生成物であるCBP-の含有量が、1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下が良い。

【0045】また、このりん光発光素子では、初期特性が分解生成物が1.0質量%以下で著しく改善される。すなわち同じ電圧をかけた場合に、上記不純物含有量が1.0質量%と2.0質量%を比較すると発光輝度が2倍以上になる。この初期特性の改善は、実施例1~5の蛍光発光素子にはない現象であり、りん光発光素子特有の現象である。

【0046】本実施例により、りん光発光素子にも、本発明が有用であることが確認された。さらに、蛍光素子にはない初期特性も改善されることが明らかになった。

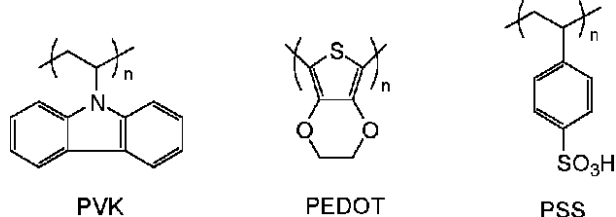
【0047】<実施例11~15, 比較例5~6>以下に示す層構成の高分子発光素子を作製した。

ガラス基板/ITO(70nm)/PEDOT:PSS(50nm)/PVK:Ir(ppy)<sub>3</sub>(3%)(50nm)/Ca(100nm)

30 【0048】PEDOT、PVK、PSSの構造は以下に示すとおりである。

【0049】

【化2】



40 【0050】前実施例の様にPEDOT:PSS、PVK、Ir(ppy)<sub>3</sub>を99.9%以上の純度に精製した。また、前実施例と同様にして、PVK層形成時に、PVKを密閉した容器で一度分解温度まで上昇させた後、再び室温まで戻したPVK-を

\* 表3に示す割合で混入させた。

【0051】これらの素子に電圧を印加するとIr(ppy)<sub>3</sub>からの発光が確認された。また、前実施例と同様に、耐久特性を評価した。結果を表3に示す。

【0052】

50 【表3】

|       | PVK-③含有量<br>(質量%) | 半減時間<br>(hr) |
|-------|-------------------|--------------|
| 実施例11 | 0                 | 220          |
| 実施例12 | 0.10              | 200          |
| 実施例13 | 0.30              | 150          |
| 実施例14 | 0.50              | 100          |
| 実施例15 | 1                 | 85           |
| 比較例5  | 2                 | 40           |
| 比較例6  | 4                 | 30           |

【0053】表3に示す様に、実施例1～5と同様、耐久性能を向上させるためには、PVKからの分解生成物であるPVK-③の含有量が、1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下が良い。

【0054】また、このりん光発光素子では、初期特性が分解生成物が1.0質量%以下で著しく改善される。すなわち同じ電圧をかけた場合に、上記不純物含有量が1.0質量%と2.0質量%を比較すると発光輝度が2倍以上になる。

【0055】本実施例においても、りん光発光素子にも、本発明が有用であることが確認された。さらに、蛍光素子にはない初期特性も改善されることが明らかになった。

【0056】<実施例16～18, 比較例7>実施例6～10と同様の材料を用いて、同様の層構成のりん光発光素子を作製した。但し、CBPについては、カラム精製したもの、再結晶にて精製したもの、昇華精製した物の3種を用い、精製度の差により蒸着前の純度に差を持たせた。

【0057】予備実験として、ガラス基板にIr(pp<sub>3</sub>)<sub>3</sub>とともにCBPを真空蒸着した物を成分分析すると、不純物濃度がそれぞれ2%(比較例7)、1.0%(実施例18)、0.5%(実施例17)、0.1%(実施例16)であった。これら不純物は種々の化合物の混合物であった。

【0058】これらの素子を用いて、これまでの実施例同様、耐久特性を評価した。結果を表4に示す。

【0059】

【表4】

|       | 不純物含有量<br>(質量%) | 半減時間<br>(hr) |
|-------|-----------------|--------------|
| 実施例16 | 0.07            | 380          |
| 実施例17 | 0.5             | 180          |
| 実施例18 | 1               | 100          |
| 比較例7  | 2               | 30           |

\*【0060】表4に示す様に、これまでの実施例と同様、本実施例においても、不純物含有量が1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下で、耐久性能が著しく向上することが明らかになった。

【0061】<実施例19, 比較例8>実施例6～10と同様の材料を用いて、同様の層構成のりん光発光素子を作製した。本実施例では、発光層の真空蒸着時の速度を0.2nm/sec(実施例19)と1.0nm/sec(比較例8)とした。

【0062】予備実験として、ガラス基板上に発光層を蒸着した物を分析したところ、不純物含有量が0.2nm/sec(実施例19)では0.2質量%、1.0nm/sec(比較例8)では1.2質量%であった。不純物は種々の化合物の混合物であった。

【0063】これらの素子を用いて、これまでの実施例同様、耐久特性を評価した。結果を表5に示す。

【0064】

【表5】

|       | 不純物含有量<br>(質量%) | 半減時間<br>(hr) |
|-------|-----------------|--------------|
| 実施例19 | 0.2             | 200          |
| 比較例8  | 1.2             | 60           |

【0065】表5に示す様に、蒸着速度による不純物濃度の差で、耐久性能が異なる。この理由は、真空蒸着の速度により、化合物の分解の程度に差が生じていることが明らかになった。

【0066】

【発明の効果】以上説明のように、本発明によれば、高効率発光で、耐久性に優れ、長い期間高輝度を保つ発光素子及び表示装置を得ることができる。更に、燐光発光素子の場合には、初期特性も改善される。

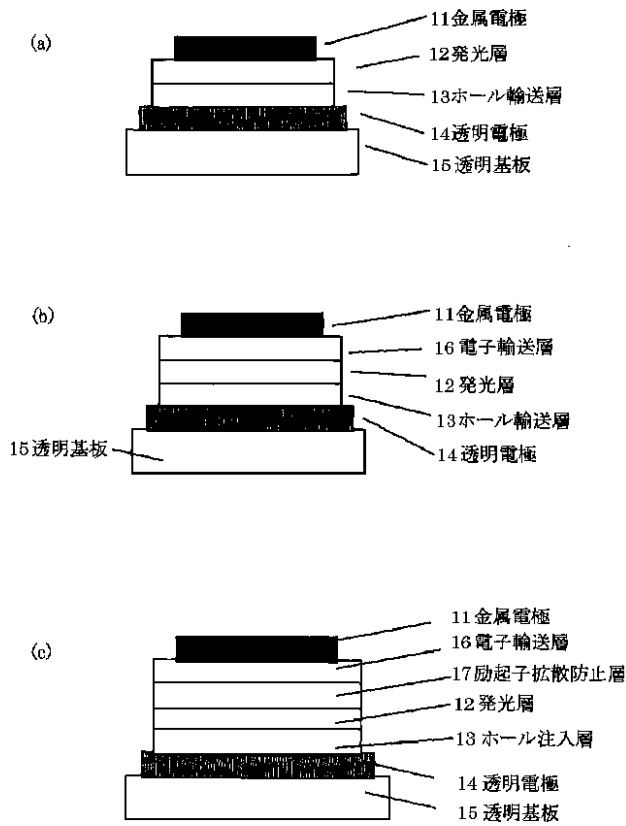
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 11 金属電極
- 12 発光層
- 13 ホール輸送層
- 14 透明電極
- 15 透明基板
- 16 電子輸送層
- 17 励起子拡散防止層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 坪山 明  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内

(72)発明者 岡田 伸二郎  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内

(72)発明者 三浦 聖志  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内

(72)発明者 森山 孝志  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内

(72)発明者 古郡 学  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 CA01 CB01  
 DA01 DB03 EB00

|                |   |         |            |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 发光装置和显示装置   |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2002373785A</a>   | 公开(公告)日 | 2002-12-26 |
| 申请号            | JP2001181157  | 申请日     | 2001-06-15 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 佳能株式会社  |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 佳能公司  |         |            |
| [标]发明人         | 鎌谷 淳<br>滝口 隆雄<br>坪山 明<br>岡田 伸二郎<br>三浦 聖志<br>森山 孝志<br>古郡 学   |         |            |
| 发明人            | 鎌谷 淳<br>滝口 隆雄<br>坪山 明<br>岡田 伸二郎<br>三浦 聖志<br>森山 孝志<br>古郡 学   |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22   |         |            |
| FI分类号          | H05B33/14.B C09K11/06.660 H05B33/22.B H05B33/22.D   |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD58 3K107/DD67 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/FF14 |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>   |         |            |

摘要(译)

解决的问题：提供一种发光元件，该发光元件高效地发光并且具有优异的耐久性并且可以长时间保持高亮度。在一对电极之间具有至少一个有机化合物层的发光元件，该发光元件具有杂质含量为1.0质量%以下的至少一个有机化合物层。

