

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-120811

(P2006-120811A)

(43) 公開日 平成18年5月11日(2006.5.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K007
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 603	
	C09K 11/06 660	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-306324 (P2004-306324)	(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
(22) 出願日	平成16年10月21日 (2004.10.21)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	井川 悟史 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	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

最終頁に続く

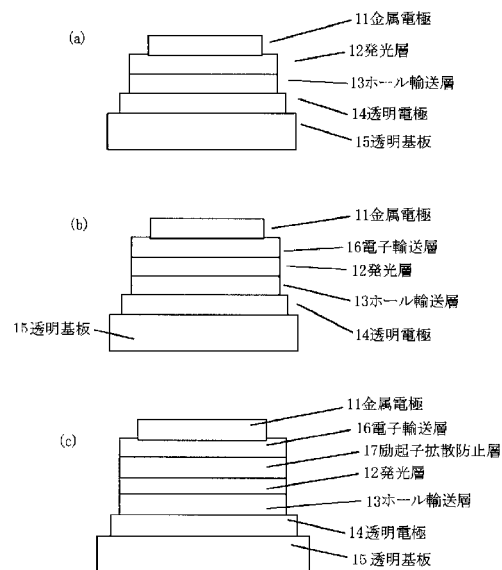
(54) 【発明の名称】 発光素子及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】 新規なホスト材料を提供し、それによって高効率発光で、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。

【解決手段】 一对の電極間に、少なくとも一層の有機化合物を含む層を挟持してなり、発光層が少なくともホスト化合物とゲスト化合物からなる発光素子において、該ホスト化合物が単結合のみで形成される化合物である発光素子。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

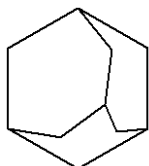
【請求項 1】

一対の電極間に、少なくとも一層の有機化合物を含む層を挟持してなり、発光層が少なくともホスト化合物とゲスト化合物からなる発光素子において、該ホスト化合物が単結合のみで形成される化合物であることを特徴とする発光素子。

【請求項 2】

前記ホスト化合物が下記一般式(1)で示されることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【化 1】



(1)

10

(水素原子は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 から 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基 {炭素原子は珪素原子に置換されていてもよく、1 つもしくは隣接しない 2 つ以上のメチレン基は - O - 、 - S - に置換されていてもよく、水素原子はハロゲン原子に置換されていてもよい。}、またはアダマンチル基に置換されていてもよい {アダマンチル基は酸素原子を介して置換されていてもよい。}。)

【請求項 3】

前記ゲスト化合物からの発光がりん光発光および/または蛍光発光であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発光素子。

20

【請求項 4】

前記ホスト化合物の T 1 レベルが前記ゲスト化合物の T 1 よりも高いことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 5】

前記ゲスト化合物が有機金属配位化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 6】

前記有機化合物を含む層が、対向する 2 つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の発光素子。

30

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の発光素子を有することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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、発光層のホストに特定分子構造の化合物を用いた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。

40

【背景技術】

【0002】

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(非特許文献 1)。その基本的な構成を図 1 に示した。

【0003】

図 1 に示したように、一般に有機 EL 素子は、透明基板 15 上の透明電極 14 と金属電極 11 の間に挟持された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、仕事関数が高くない ITO などが用いられ、透明電極 14 からホール輸送層 13 への

50

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 ~ 200 nm 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、例えばビ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。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。

10

【0007】

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。

【0008】

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（非特許文献 2、非特許文献 3）。

20

【0009】

これらの文献では、図 1 (c) に示す有機層が 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。

30

Alq₃ : アルミ - キノリノール錯体

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

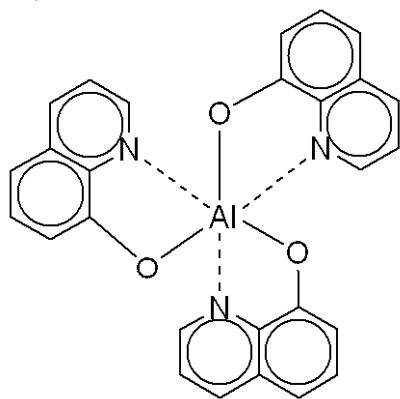
CBP : 4 , 4' - N , N' - dicarbazole - biphenyl

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

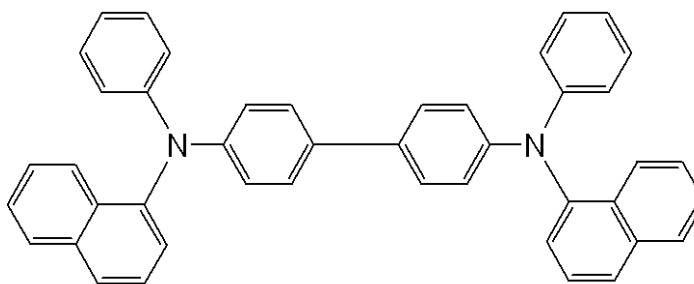
Ir(ppy)₃ : イリジウム - フェニルピリジン錯体

【0010】

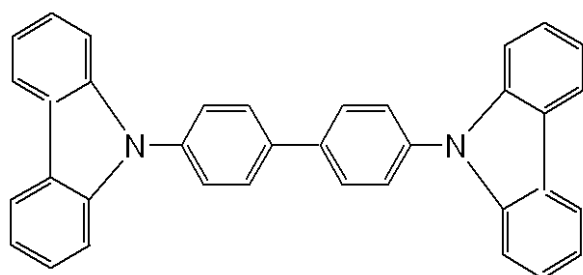
【化1】



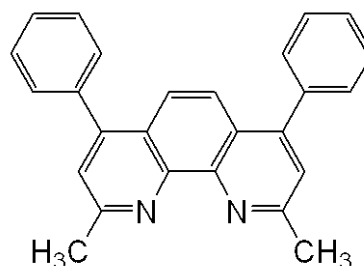
Alq3

 α -NPD

10

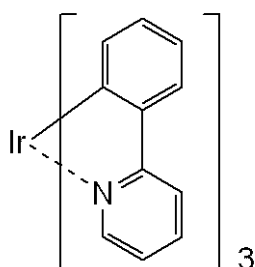


CBP



BCP

20

Ir(ppy)₃

30

【0011】

非特許文献2、非特許文献3とも高効率を得られたのは、ホール輸送層13に α -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をホスト材料として、6%程度の濃度で、りん光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)₃を混入して構成したものである。

40

【0012】

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。

50

【0013】

他に、三重項からの発光を利用した文献には、特許文献1～3、非特許文献4がある。

【0014】

また、アダマンタン誘導体の有機ELへの応用としては、特許文献4に、正孔輸送性、発光性、電子輸送性の各機能を有する機能性単位で置換されているアダマンタン誘導体が開示されている。

【0015】

【特許文献1】特開平11-329739号公報

【特許文献2】特開平11-256148号公報

【特許文献3】特開平8-319482号公報

10

【特許文献4】特開2002-275103号公報

【非特許文献1】Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997)

【非特許文献2】Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D.F.O'Brien, Applied Physics Letters Vol 74, No 3 p422 (1999))

【非特許文献3】Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M.A. Baldo, Applied Physics Letters Vol 75, No 1 p4 (1999))

20

【非特許文献4】Electroluminescence from triplet excited states of benzophenone (Satoshi Hoshino, Applied Physics Letters Vol 69, No 2 p224 (1986))

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

発光層がホストとゲストの2つ以上の化合物からなる有機EL素子では、ホスト分子の結晶化、ホスト-ゲスト間での励起多量体の形成による濃度消光、色度変化等が、特性の低下を引き起こしていると考えられる。

30

【0017】

また、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に発光効率と素子安定性が問題となる。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。

【0018】

有機EL素子に用いるホスト材料には、安定性の高い化合物が望まれている。

【0019】

そこで、本発明は、新規なホスト材料を提供し、それによって高効率発光で、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。

40

【課題を解決するための手段】

【0020】

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を含む層を挟持してなり、発光層が少なくともホスト化合物とゲスト化合物からなる発光素子において、該ホスト化合物が単結合のみで形成される化合物であることを特徴とする。

【0021】

また、本発明の表示装置は、上記発光素子を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

50

本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、優れた素子である。また、本発明の発光素子は表示素子としても優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とゲストからなる場合、発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内での電子・ホールの輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動

【0024】

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【0025】

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と想定される。

【0026】

そこで本発明者らは種々の検討を行い、単結合のみで形成される化合物を発光層のホストに用いた素子が高効率発光し、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さいことを見出した。

【0027】

発光材料は電子を有する構造の化合物が多く用いられている。本発明のホストは分子内に電子を有しないため、ホスト-ゲスト間の分子間相互作用を弱めることができ、ホスト-ゲスト間のエキサイプレックスの生成を抑制することができると考えられる。発光の際に、ゲストが直接励起され、発光過程における「2. ホストの励起子生成」、「3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達」、「4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動」が抑制され、ホスト中でのトラップが出来にくくなると考えられる。

【0028】

本発明の発光素子は、単結合のみで形成される化合物を含む発光層を有し、図1に示す様に、該発光層を含む層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0029】

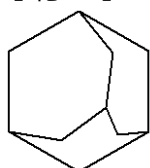
有機EL材料は、材料の結晶化や溶融によって特性が大きく変化するが、本発明で用いるホスト化合物は、励起子やキャリアの伝達に関与しておらず、ホスト化合物のガラス転移温度に関係なく、安定した発光を得ることができると考えられる。実際に、通電試験においても本発明のホスト化合物を用いると高い安定性を示した。

【0030】

単結合のみで形成される化合物の具体例としては、例えば、下記一般式(1)で示される化合物が挙げられる。

【0031】

【化2】



(1)

【0032】

10

20

30

40

50

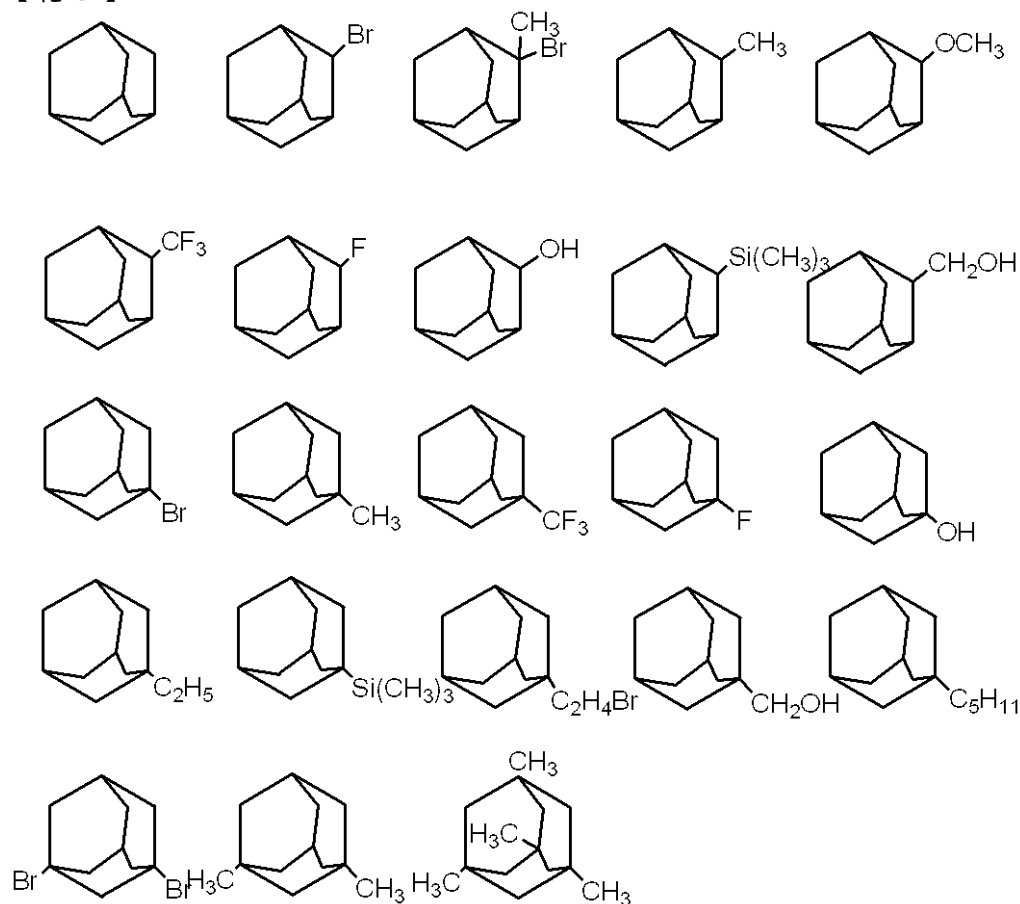
(水素原子は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 から 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基 {炭素原子は珪素原子に置換されていてもよく、1 つもしくは隣接しない 2 つ以上のメチレン基は - O - 、 - S - に置換されていてもよく、水素原子はハロゲン原子に置換されていてもよい。}、またはアダマンチル基に置換されていてもよい {アダマンチル基は酸素原子を介して置換されていてもよい。}。)

【0033】

一般式(1)で示される化合物の具体例を下記に示す。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

【化3】



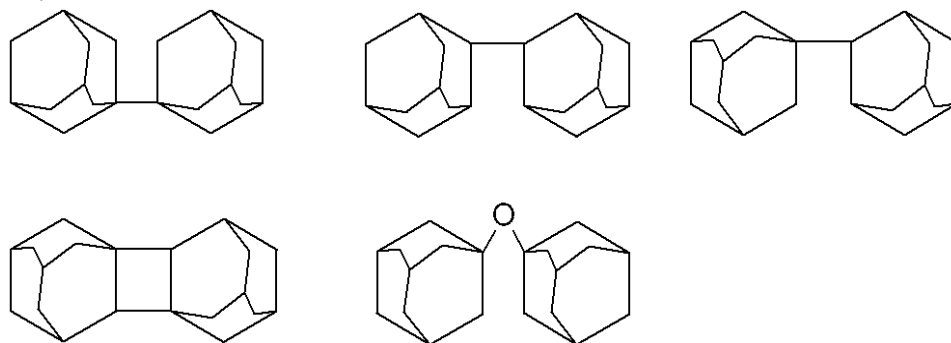
10

20

30

【0035】

【化4】



40

【0036】

一般的に、蛍光発光性の材料は、励起エネルギーがフェレスター転移で移動するため、濃度消光を起こしやすく、0.1 から 1% 程度の低濃度ドーブで用いられている。それに対し、りん光発光性の材料は、励起エネルギーがデクスター転移で移動するため、3 から 20% の高濃度ドーブすることが可能である。本発明に用いられるゲスト化合物は、ベン

50

ゾフェノン、Ir(pppy)₃等のりん光発光材料、Alq₃、DCM2、クマリン-6等の蛍光発光材料のどちらを用いてもよいが、本発明のホスト化合物がキャリア導電性を有しないため、キャリアは、ホスト分子を直接流れると考えられ、よりゲスト化合物を高濃度ドーブ可能なりん光発光材料が好ましい。より好ましくは、強いりん光を発することが知られているIr錯体、Pt錯体、Re錯体、Cu錯体、Eu錯体、Rh錯体等の有機金属配位化合物が好ましい。

【0037】

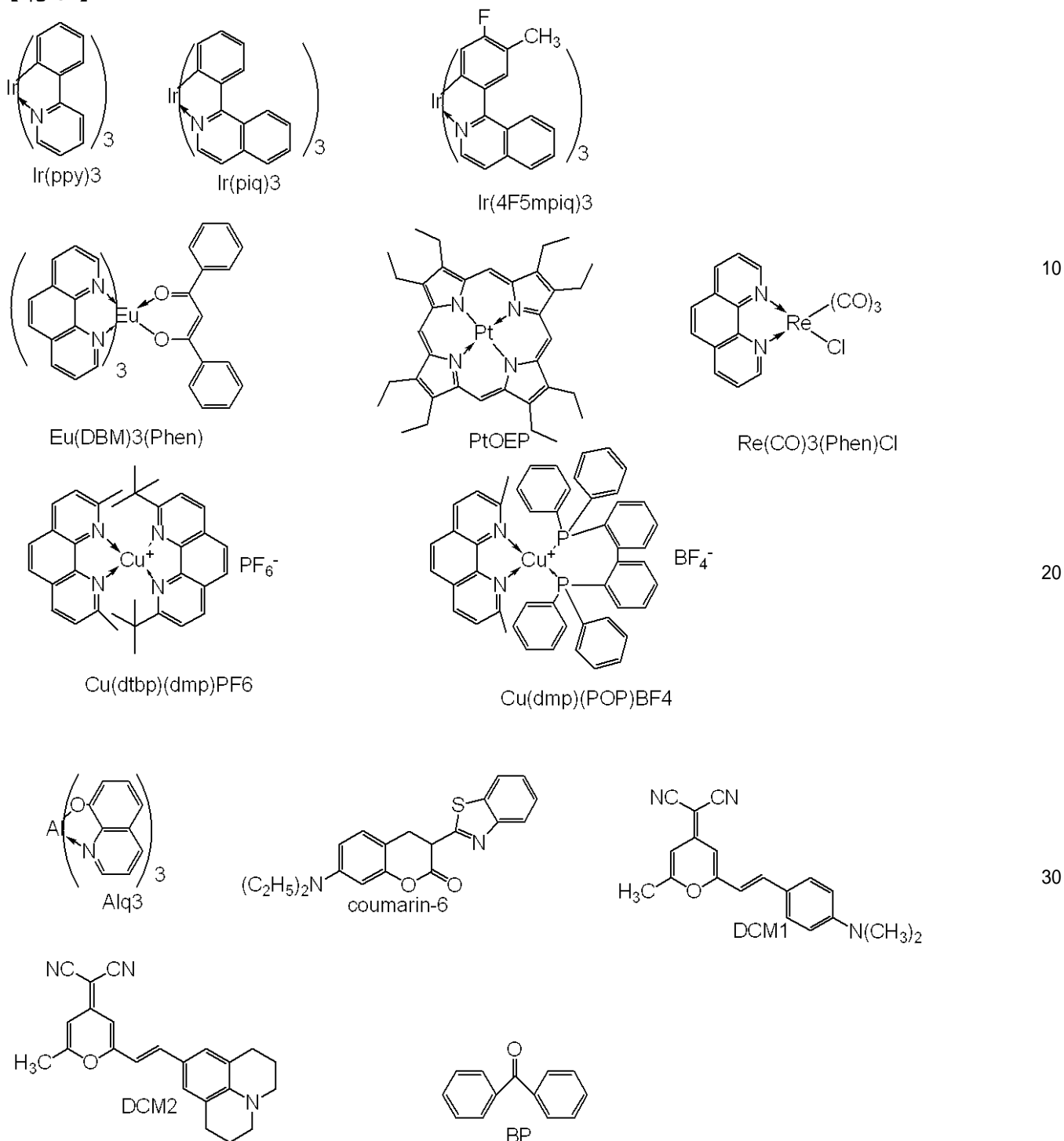
また、ホスト化合物のT₁>ゲスト化合物のT₁であると、ゲストの消光が起こらずに、発光効率の点で好ましい。

【0038】

本発明で用いられるゲスト化合物の具体例を下記に示す。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】

【化5】



10

20

30

40

50

【0040】

ゲスト化合物のドーブ量は特に限定されないが、0.1～50wt%が好ましく、1～20wt%がより好ましい。

【0041】

本発明の高効率な発光素子は、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・軽量の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ビームプリンタのレーザ光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができ、例えば、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。これにより、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。ディスプレイへの応用では、アクティブマトリクス方式であるTFT駆動回路を用いて駆動する方式が考えられる。

【実施例】

【0042】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】

<実施例1>

本実施例では、素子構成として、図1(b)に示す有機層が3層の素子を使用した。

10

【0044】

ガラス基板(透明基板15)上に100nmのITO(透明電極14)をパターンニングした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を 10^{-4} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着で連続製膜し、対向する電極面積が 3mm^2 になるようにした。

ホール輸送層13(40nm): -NPD(同仁化学研究所製)

発光層12(10nm): [ホスト]2,2-ビスアダマンタン(Rare Chemical製)、[ゲスト(重量比7%)]Ir(piq)₃

電子輸送層16(50nm): Bphen(同仁化学研究所製)

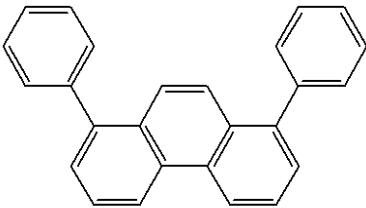
金属電極層(1nm): KF

金属電極層(100nm): Al

20

【0045】

【化6】



Bphen

30

【0046】

得られたEL素子の電流電圧特性を微小電流計「4140B」(ヒューレッドパッカー社製)で測定し、発光輝度を輝度計「BM7」(トプコン社製)で測定した。

【0047】

その結果、本実施例の素子は良好な整流性を示した。また、電圧10V印加時に、 $500\text{cd}/\text{m}^2$ の発光を確認し、100時間連続して通電しても安定した発光が得られた。

【0048】

<実施例2,3>

発光層のゲスト化合物を表1に示すものに変えた以外は実施例1と同様にして素子を作成した。

40

【0049】

尚、実施例2で用いたPtOEPは、Pure Appl. Chem. Vol. 71 No. 11 2095-2106(1999)を参考に合成した。また、実施例3で用いた $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Phen})\text{Cl}$ は、Journal of American Chemical Society 101 2888-2897(1979)を参考に合成した。

【0050】

得られたEL素子を実施例1と同様に評価した。いずれの素子も良好な整流性を示した。また、発光輝度は表1に示す通りであり、100時間連続して通電しても安定した発光が得られた。

50

【0051】

<実施例4>

PVKをクロロベンゼンに0.2wt%溶かした溶液をスピコート法により塗布して26nmの膜厚のホール輸送層13を成膜し、その上に、クロロホルム：[宿主]2,2-ビスアダマンタン(Rare Chemical製)：[ゲスト]Cu(dtbp)(dmp)PF₆=100：1：0.1の溶液をスピコート法により塗布して10nmの膜厚の発光層12を成膜した以外は実施例1と同様にして素子を作成した。

【0052】

尚、Cu(dtbp)(dmp)PF₆はJournal of American Chemical Society 121 4292-4293(1999)を参考に合成した。 10

【0053】

得られたEL素子を実施例1と同様に評価した。いずれの素子も良好な整流性を示した。また、発光輝度は表1に示す通りであり、100時間連続して通電しても安定した発光が得られた。

【0054】

<実施例5,6>

発光層のゲスト化合物を表1に示すものに変えた以外は実施例1と同様にして素子を作成した。

【0055】

尚、実施例5で用いたEu(DBM)₃(Phen)は、Pure Appl. Chem. Vol. 71 No. 11 2095-2106(1999)を参考に合成した。 20

【0056】

得られたEL素子を実施例1と同様に評価した。いずれの素子も良好な整流性を示した。また、発光輝度は表1に示す通りであり、100時間連続して通電しても安定した発光が得られた。

【0057】

【表1】

	宿主化合物	ゲスト化合物 (重量比)	発光輝度 (印加電圧)
実施例1	2,2-ビスアダマンタン	Ir(piq) ₃ (7%)	500cd/m ² (10V)
実施例2	2,2-ビスアダマンタン	PtOEP (1%)	40cd/m ² (12V)
実施例3	2,2-ビスアダマンタン	Re(CO) ₃ (Phen)Cl (20%)	360cd/m ² (10V)
実施例4	2,2-ビスアダマンタン	Cu(dtbp)(dmp)PF ₆ (10%)	20cd/m ² (14V)
実施例5	2,2-ビスアダマンタン	Eu(DBM) ₃ (Phen) (10%)	160cd/m ² (12V)
実施例6	2,2-ビスアダマンタン	coumarin-6 (0.5%)	10cd/m ² (20V)

30

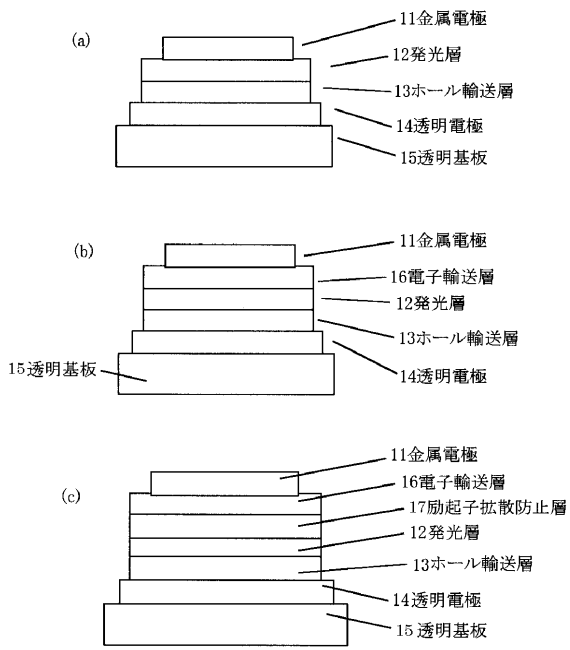
40

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】本発明の発光素子の一例を示す図である。

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 岩脇 洋伸
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 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
- (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 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
- (72)発明者 岸野 賢悟
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 AB03 AB11 DB03 FA01

专利名称(译)	发光装置和显示装置		
公开(公告)号	JP2006120811A	公开(公告)日	2006-05-11
申请号	JP2004306324	申请日	2004-10-21
[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	井川悟史 坪山明 岩脇洋伸 岡田伸二郎 滝口隆雄 鎌谷淳 古郡学 岸野賢悟		
发明人	井川 悟史 坪山 明 岩脇 洋伸 岡田 伸二郎 滝口 隆雄 鎌谷 淳 古郡 学 岸野 賢悟		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.603 C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC22 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/FF20		
代理人(译)	渡边圭佑 山口 芳広		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种包括新型主体材料的发光装置，从而有效地发光并在长时间内保持高强度，并提供显示装置。Z SOLUTION：发光装置包括含有至少一个有机化合物层并夹在一对电极之间的层，和由主体化合物和客体化合物组成的发光层，其中主体化合物仅由a形成。单键。Z

