

(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 - 373786

(P2002 - 373786A)

(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
33/22		33/22	B
			D

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 8 数)

(21)出願番号 特願2001 - 181159(P2001 - 181159)  
 (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 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 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  
 (74)代理人 100096828  
 弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

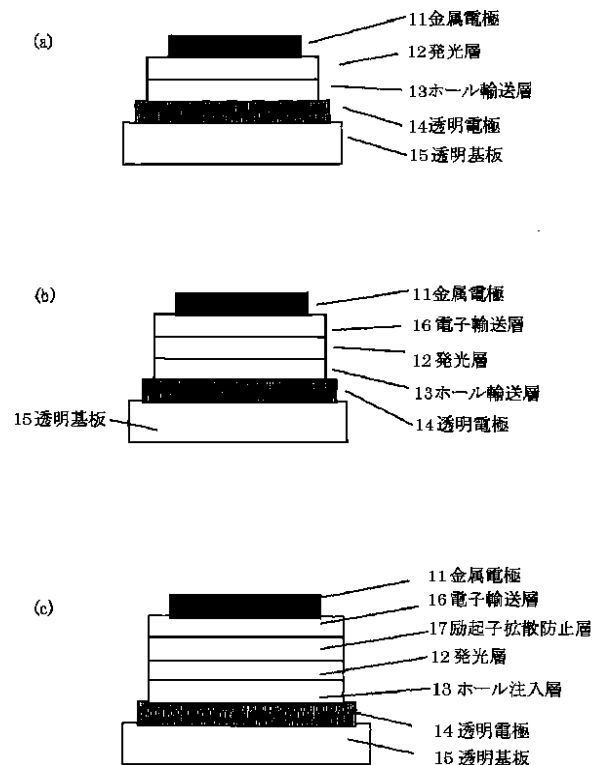
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光素子及び表示装置

(57)【要約】

【課題】 初期輝度が高く、耐久による輝度劣化が少ない発光素子を提供する。

【解決手段】 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、クロスカップリング反応により生じうる不純物の含有量が0.5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】 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、クロスカップリング反応により生じうる不純物の含有量が0.5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0.3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1～3のいずれかに記載の発光素子。

【請求項5】 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1～3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電子輸送層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7】 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1～3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励起子拡散防止層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9】 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1～8のいずれかに記載の発光素子。

【請求項10】 前記有機化合物層が、一对の電極間に挟持され、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1～9のいずれかに記載の発光素子。

【請求項11】 請求項1～10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、さらに詳しくは有機化合物層中のクロスカップリング反応により生じうる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。

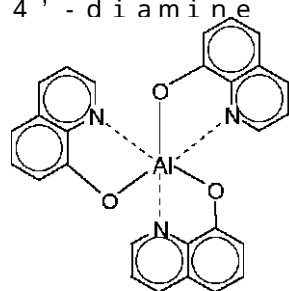
【0008】さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【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.Baldora, Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999))である。

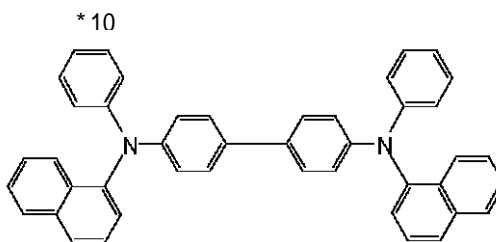
【0010】これらの文献では、図1(c)に示す有機層の4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化1に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

Alq3：アルミ-キノリノール錯体

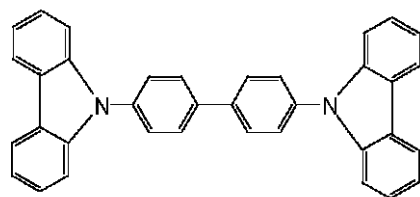
-NPD：N4,N4'-Dinaphthalen-1-yl-N4,N4'-diphenyl-biphenyl-4,4'-diamine



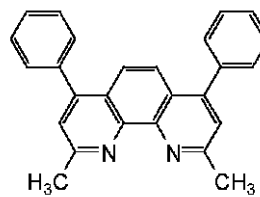
Alq3



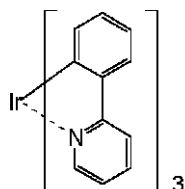
α-NPD



CBP



BCP

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

【0012】文献1,2とも高効率を得られたのは、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

\*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】

40

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】現在においても有機化合物を含む層を用いる発光素子(有機EL素子)の長時間の通電による輝度劣化は大きな問題であり、更なる改善が求められている。特にりん光発光を用いた有機EL素子では高発光効率が期待される一方で、通電劣化が深刻な問題となっている。

50

【0016】そこで、本発明は初期輝度が高く、耐久による輝度劣化が少ない発光素子及び表示装置を提供することを目的とする。

【0017】

【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、クロスカップリング反応に由来する不純物が有機EL素子の初期輝度や耐久による輝度低下に大きく影響することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】即ち、本発明の発光素子は、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、クロスカップリング反応により生じうる不純物の含有量が0.5質量%以下、好ましくは0.3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。

【0019】本発明の発光素子にはおいては、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。

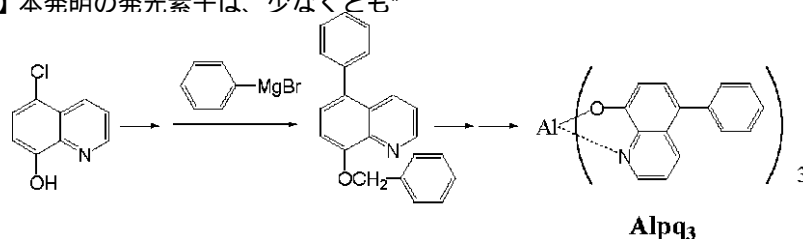
【0020】また、前記発光素子がりん光発光を用いた発光素子であることが好ましい。

【0021】また、前記有機化合物層が、一对の電極間に挟持され、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。

【0022】更に、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。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の発光素子は、少なくとも\*



【0027】

\*一層の有機化合物層を有する発光素子、好ましくは有機化合物層が一对の電極間に挟持され、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。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。

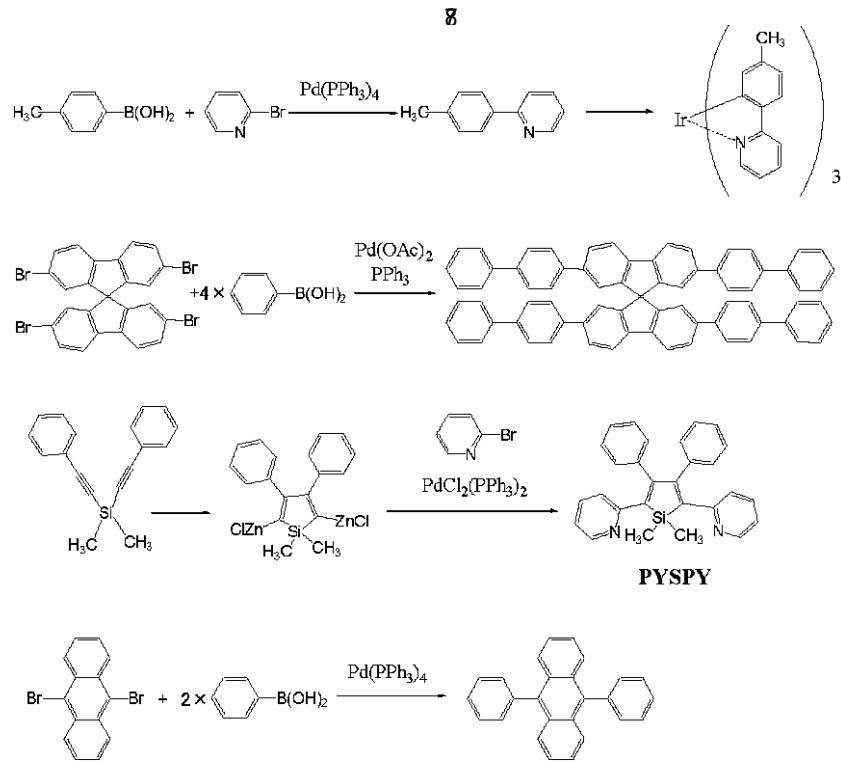
【0024】また、本発明の発光素子は、クロスカップリング反応により生じうる不純物の含有量が0.5質量%以下、好ましくは0.3質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下である有機化合物層を少なくとも一層有する。不純物の含有量が0.5質量%以下であれば、耐久性に優れ、りん光発光を用いた発光素子の場合には、初期特性にも優れる。

【0025】ここで、有機合成におけるクロスカップリング反応とは、異なる反応種の間で共有結合を生成させる反応で、同じ反応種の間で共有結合を生成させるホモカップリング反応と区別される。このクロスカップリング反応の内でも遷移金属触媒(Pd, Ni, Cu, Feなど)を用いた有機金属化合物と有機ハロゲン化合物のクロスカップリング反応、Heck反応、有機ホウ素化合物を用いた鈴木-カップリング反応、Pd触媒を用いたアミノ化反応、Pd触媒を用いたジアリールエーテル合成反応などが種々検討され、各種有機化合物の有力な合成手法となっている。これらの方法は有機EL素子用の材料においても重要な合成手法であり、公知材料の合成例として以下のようなものが挙げられる。

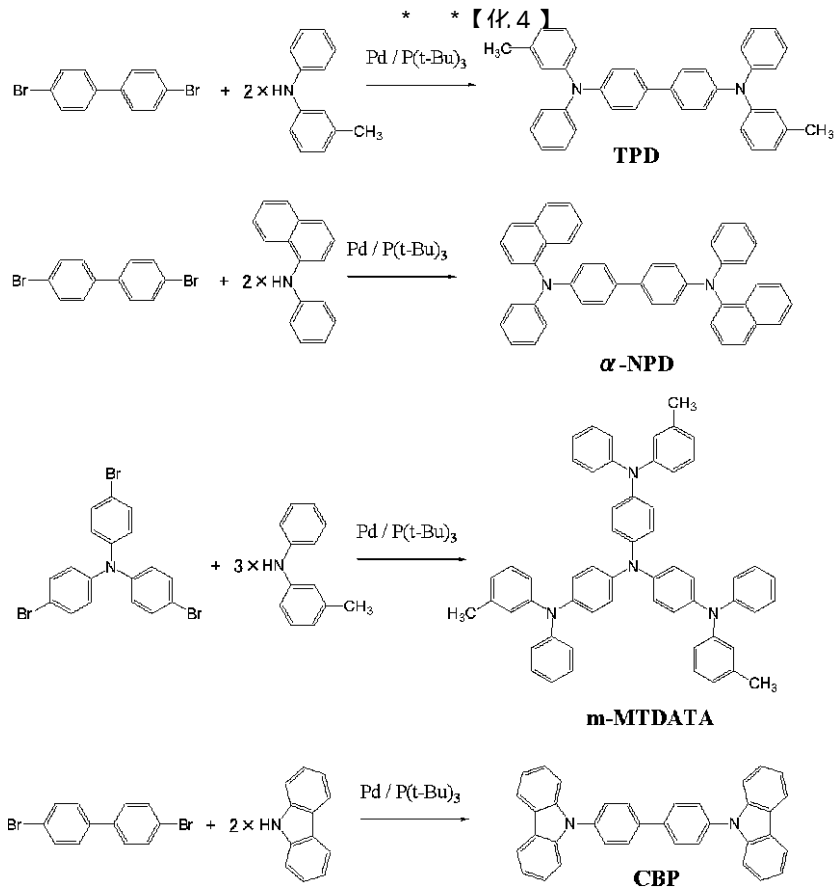
【0026】

【化2】

【化3】



【0028】



【0029】クロスカップリング反応により生成する目的物以外の不純物としては、同じ反応種の間で結合したホモカップリング体、原料のハロゲン原子や金属原子が水素で置き換わったもの、用いた遷移金属触媒や有機金属化合物に由来する金属を含有する有機化合物などが挙げられる。

【0030】クロスカップリング反応により生じる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く、これらのうち複数であってもよい。

30 【0031】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

\*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。

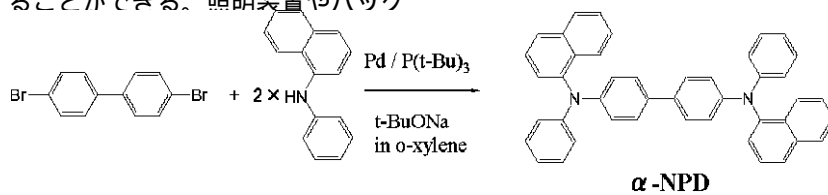
【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0033】<実施例1>次に示すTetrahedron Lett., 1998, 39, 2367-2370の方法で -NPDを合成した。

【0034】

【化5】



【0035】粗製品の段階で高速液体クロマトグラフィーによりクロスカップリング反応由来の不純物であるビフェニルが2.3質量%含まれていることを確認した。シリカゲルカラムクロマト及び再結晶を繰り返すことにより、高速液体クロマトグラフィーでビフェニルが検出されない精製 -NPDを得た(検出限界0.05質量%)。この -NPDを用いて次に示す工程で素子を作成した。

\*バーから取り出し後、乾燥室素フロー中で上記測定を行った。結果を表1に示す。

【0038】<実施例2~4、比較例1,2>実施例1の有機層1で、精製 -NPDに対して表1に示す割合でビフェニルを共蒸着する以外は全く同じ条件で素子を作成し、輝度の時間変化を測定した。結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

	ビフェニル含有量 (質量%)	輝度半減時間 (hrs)
実施例1	0	900
実施例2	0.1	810
実施例3	0.3	740
実施例4	0.5	670
比較例1	1.0	310
比較例2	2.0	130

【0036】この素子は図1(a)に示す有機層が2層の素子である。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て、対向する電極面積が3mm<sup>2</sup>になるようにした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10<sup>-4</sup>Paの真空

30

チャンパー内で抵抗加熱による真空蒸着を行い、連続製膜した。

有機層1(ホール輸送層13)(40nm):精製 -NPD  
有機層2(発光層12)(30nm):Alq3  
金属電極層1(15nm):AlLi合金(Li含有量1.8重量%)

金属電極層2(100nm):Al

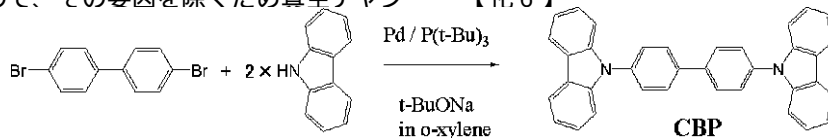
【0037】ITO側を陽極にAl側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は70mA/cm<sup>2</sup>とした。素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャン\*

【0040】表1から、 -NPD中のビフェニル含有量が0.5質量%以下の場合に素子の耐久性が特に向上し、0.3質量%, 0.1質量%になるにしたがってさらに向上することが判った。

【0041】<実施例5>次に示すTetrahedron Lett., 1998, 39, 2367-2370の方法でCBPを合成した。

【0042】

【化6】



【0043】粗製品の段階で高速液体クロマトグラフィーによりクロスカップリング反応由来の不純物であるビ

フェニルが3.1質量%含まれていることを確認した。シリカゲルカラムクロマト及び再結晶を繰り返すことに

より、高速液体クロマトグラフィーでビフェニルが検出されない精製CBPを得た(検出限界0.05質量%)。このCBPを用いて次に示す工程で素子を作成した。

【0044】この素子は図1(b)に示す有機層が3層の素子である。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て、対向する電極面積が3mm<sup>2</sup>になるようにした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10<sup>-4</sup>Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着を行い、連続製

膜した。  
有機層1(ホール輸送層13)(40nm):実施例1の精製-NPD

有機層2(発光層12)(30nm):精製CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub>(精製CBPに対し5重量%)

有機層3(電子輸送層16)(30nm):Alq3  
金属電極層1(15nm):AlLi合金(Li含有量1.8重量%)

金属電極層2(100nm):Al

【0045】実施例1と同様にして輝度の時間変化を測定した。結果を表2に示す。

【0046】<実施例6~8、比較例3,4>実施例5の有機層2で、精製CBPに対して表2に示す割合でビフェニルを共蒸着する以外は全く同じ条件で素子を作成し、輝度の時間変化を測定した。結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

	ビフェニル含有量 (質量%)	輝度半減時間 (hrs)
実施例5	0	180
実施例6	0.1	165
実施例7	0.3	155
実施例8	0.5	130
比較例3	1.0	60
比較例4	2.0	35

\*【0048】表2から、CBP中のビフェニル含有量が0.5質量%以下の場合に素子の耐久性能が特に向上し、0.3質量%、0.1質量%になるにしたがってさらに向上することが判った。

【0049】さらに、実施例8と比較例3の素子の初期輝度を比較すると実施例8の素子の方が明らかに高かった。

【0050】以上の結果より、クロスカップリング反応により生じうる不純物が0.5質量%以下、好ましくは0.3質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下に低減されている発光素子が通電による輝度低下が小さく、高効率であることが明らかになった。

【0051】

【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。

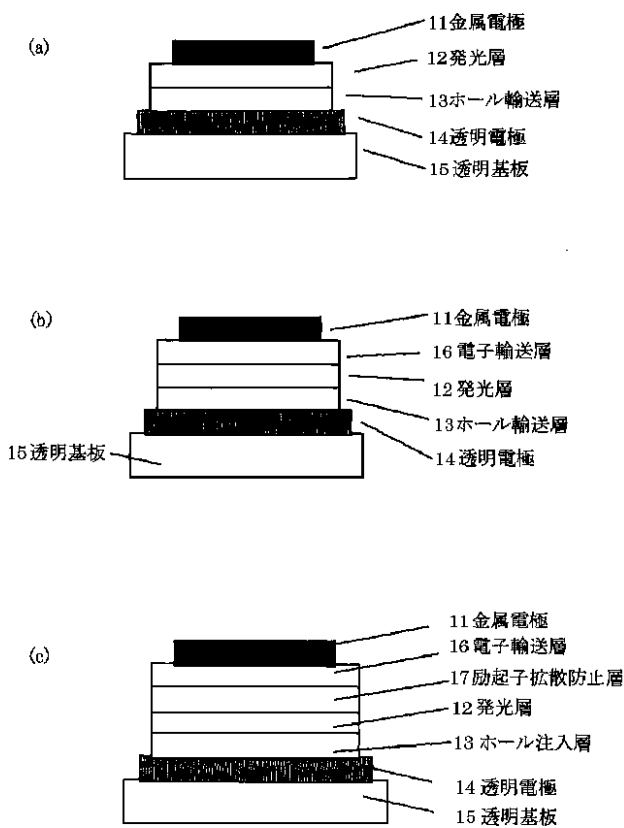
【図面の簡単な説明】

【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 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 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

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="#">JP2002373786A</a>	公开(公告)日	2002-12-26
申请号	JP2001181159	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	滝口隆雄 坪山明 岡田伸二郎 三浦聖志 森山孝志 鎌谷淳 古郡学		
发明人	滝口 隆雄 坪山 明 岡田 伸二郎 三浦 聖志 森山 孝志 鎌谷 淳 古郡 学		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/14.B 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/CC02 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，其具有高的初始亮度并且由于耐久性而导致的亮度劣化较小。在具有至少一层有机化合物层的发光器件中，发光器件具有至少一层有机化合物层，其中可通过交联反应产生的杂质的含量为0.5质量%以下。

