

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7740732号
(P7740732)

(45)発行日 令和7年9月17日(2025.9.17)

(24)登録日 令和7年9月8日(2025.9.8)

(51)Int. Cl.	F I
H 1 O K 50/12 (2023.01)	H 1 O K 50/12
H 1 O K 85/00 (2023.01)	H 1 O K 85/00
H 1 O K 101/30 (2023.01)	H 1 O K 101:30
H 1 O K 101/40 (2023.01)	H 1 O K 101:40
H 1 O K 101/60 (2023.01)	H 1 O K 101:60

請求項の数 4 (全 26 頁)

(21)出願番号 特願2023-511718(P2023-511718)	(73)特許権者 503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(86)(22)出願日 令和4年3月31日(2022.3.31)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2022/016598	(74)代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(87)国際公開番号 W02022/211041	(74)代理人 100128381 弁理士 清水 義憲
(87)国際公開日 令和4年10月6日(2022.10.6)	(74)代理人 100162352 弁理士 酒巻 順一郎
審査請求日 令和6年12月27日(2024.12.27)	(72)発明者 伊澤 誠一郎 愛知県岡崎市明大寺町字東山5-1 大学 共同利用機関法人自然科学研究機構 分子 科学研究所内
(31)優先権主張番号 特願2021-62767(P2021-62767)	
(32)優先日 令和3年4月1日(2021.4.1)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機EL素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極間に挟持された複数の有機半導体層を備える有機EL素子であって、
前記有機半導体層が、第1の有機半導体材料を含む第1の有機半導体層と、第2の有機半導体材料及び第3の有機半導体材料を含む第2の有機半導体層とを有し、

第1の有機半導体層と第2の有機半導体層とが接合面を形成し、

第1の有機半導体材料のHOMO準位は、第2の有機半導体材料のHOMO準位より低く、且つ第1の有機半導体材料のLUMO準位は、第2の有機半導体材料のLUMO準位より低く、

第2の有機半導体材料は、三重項-三重項消滅を生じる材料であり、

第2の有機半導体材料の励起三重項準位 T_1 は、第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差より小さく、

第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差は、第2の有機半導体材料のHOMO準位とLUMO準位のエネルギー差よりも 0.5 eV 以上小さく、

第2の有機半導体層において、第2の有機半導体材料はホスト材料であり、第3の有機半導体材料はドーパントであり、

第2の有機半導体材料の発光スペクトルの最大波長が、第1の有機半導体材料の吸収スペクトルの最大波長よりも長波長側にある、有機EL素子。

【請求項2】

第1の有機半導体材料のHOMO準位と第2の有機半導体材料のHOMO準位との差が0.5 eV以上である、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】

第1の有機半導体材料のLUMO準位と第2の有機半導体材料のLUMO準位との差が0.5 eV以上である、請求項1又は2に記載の有機EL素子。

【請求項4】

第2の有機半導体材料の励起三重項準位 T_1 と、第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差との差が、0.8 eV未満である、請求項1～3のいずれか一項に記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機EL素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）とは、一对の電極に挟持された一又は二以上の有機半導体層を備え、電極間に電圧を印加することにより自ら発光する素子である。

【0003】

近年、有機EL素子の発光効率及び発光輝度を高めるための研究が盛んに行われている。例えば、非特許文献1では、ルブレ層及びC₆₀層がこの順で積層された構造を有する、エネルギーアップコンバートされた（energy up-converted）有機EL素子が提案されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】 Ajay K. Pandey, Scientific Reports 2015,5, 7787.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、本発明者等による検討の結果、非特許文献1等の従来有機EL素子については、発光効率及び発光輝度について改善の余地があることが明らかとなった。

【0006】

そこで本発明は、発光効率及び発光輝度に優れる有機EL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記事情に鑑み、本発明者等は鋭意検討を行った結果、以下の構成を有する有機EL素子を見出すに至った。

すなわち、本発明の有機EL素子は、

一对の電極間に挟持された複数の有機半導体層を備える有機EL素子であって、

有機半導体層が、第1の有機半導体材料を含む第1の有機半導体層と、第2の有機半導体材料及び第3の有機半導体材料を含む第2の有機半導体層とを有し、

第1の有機半導体層と第2の有機半導体層とが接合面を形成し、

第1の有機半導体材料のHOMO準位は、第2の有機半導体材料のHOMO準位より低く、且つ第1の有機半導体材料のLUMO準位は、第2の有機半導体材料のLUMO準位より低く、

第2の有機半導体材料は、三重項 - 三重項消滅を生じる材料であり、

第2の有機半導体材料の励起三重項準位 T_1 は、第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差より小さく、

10

20

30

40

50

第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差は、第2の有機半導体材料のHOMO準位とLUMO準位のエネルギー差よりも 0.5 eV 以上小さく、

第2の有機半導体層において、第2の有機半導体材料はホスト材料であり、第3の有機半導体材料はドーパントであり、

第2の有機半導体材料の発光スペクトルの最大波長が、第1の有機半導体材料の吸収スペクトルの最大波長よりも長波長側にある。

【0008】

かかる有機EL素子によれば、発光効率及び発光輝度に優れる。その理由は必ずしも明らかでないが、発明者等による考察を図1～3に基づいて説明する。

10

【0009】

図1は、本発明の有機EL素子により発光が生じる機構を示す概念図である。図1において、有機EL素子10は、第1の有機半導体層1と、第1の有機半導体層1と界面（接合面）を形成する第2の有機半導体層2と、第1の有機半導体層1側に形成された第1の電極3と、第2の有機半導体層2側に形成された第2の電極4とを有する。ここでの説明は、実施例の場合と同様に、第1の有機半導体層1が電子輸送層に、第2の有機半導体層2が発光層に、第1の電極3が陰極に、第2の電極4が陽極に、それぞれ相当するものである。

【0010】

有機EL素子10に、陰極から電子(-)が、陽極からホール(+)が、それぞれ注入されると、第1の有機半導体層1と第2の有機半導体層2との接合面で、電子(-)・ホール(+)対がチャージトランスファー(CT)状態を形成する。CT状態が電荷再結合することによって、第2の有機半導体層2中で第2の有機半導体材料(ホスト材料)の三重項状態(T_1)が生成する。第2の有機半導体層2中で三重項-三重項消滅(TTA)を起こすことで、高エネルギーの励起状態(S_1)が生成する。第2の有機半導体層2中で、第2の有機半導体材料から第3の有機半導体材料(ドーパント)にエネルギー移動が起こることで、第3の有機半導体材料に由来する発光が生じる。

20

【0011】

図2は、実施例で用いたルブレン、PTCDI-C8及びC60のエネルギー準位を示す図である。PTCDI-C8及びC60は第1の有機半導体材料に、ルブレンは第2の有機半導体材料に、それぞれ相当する。第1の有機半導体材料のHOMO準位は、第2の有機半導体材料のHOMO準位より低く、第1の有機半導体材料のLUMO準位は、第2の有機半導体材料のLUMO準位より低く、且つ第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差は、第2の有機半導体材料のHOMO準位とLUMO準位のエネルギー差よりも 0.5 eV 以上小さいため、電極から注入された電子(-)・ホール(+)対が、第1の有機半導体層1と第2の有機半導体層2との接合面でCT状態を形成することができると考えられる。

30

【0012】

図3は、第1の有機半導体材料としてPTCDI-C8を、第2の有機半導体材料としてルブレンを、第3の有機半導体材料としてDBPを用いた実施例の有機EL素子による、発光までのエネルギー移動機構を示す模式図である。図3において、CT状態のエネルギー準位($CT = 1.5\text{ eV}$)は、第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差に相当し、第2の有機半導体材料の励起三重項準位 T_1 は 1.1 eV である。第2の有機半導体材料の励起三重項準位 T_1 が、第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差より小さいため、電子(-)・ホール(+)対が、CT状態を経て、第2の有機半導体層2中で第2の有機半導体材料の三重項状態を生成させることができると考えられる。

40

【0013】

さらに、第2の有機半導体材料の発光スペクトルの最大波長が、第1の有機半導体材料の吸収スペクトルの最大波長よりも長波長側にあるため、第1の有機半導体材料が有機E

50

L素子の発光を吸収して発光強度が低下するのを抑制することができる。

【0014】

なお、ここでは第1の有機半導体層1が電子輸送層である場合について説明したが、第1の有機半導体層1は、電子注入層や正孔ブロック層であってもよい。

【発明の効果】

【0015】

本発明の有機EL素子によれば、発光効率及び発光輝度に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の有機EL素子により発光が生じる機構を示す概念図である。

10

【図2】実施例で用いたルブレ、PTCDI-C8及びC60のエネルギー準位を示す図である。

【図3】実施例の有機EL素子による、発光までのエネルギー移動機構を示す模式図である。

【図4】実施例で用いた化合物の吸収スペクトル又は発光スペクトルを示す図である。

【図5】単層のルブレ層についてのPL強度を示す図である。

【図6】(A)は実施例1等の有機EL素子のV-輝度特性を、(B)は実施例1等の有機EL素子の外部量子収率(EQE)を、それぞれ示す図である。

【図7】実施例2の有機EL素子のV-輝度特性を示す図である。

【図8】実施例3等の有機EL素子のV-輝度特性を示す図である。

20

【図9】実施例4等の有機EL素子の外部量子収率(EQE)を示す図である。

【図10】(A)は実施例5等の有機EL素子のEL発光スペクトルを示す図であり、(B)は実施例5等の有機EL素子のV-輝度特性を示す図である。

【図11】実施例6等の有機EL素子のV-輝度特性を示す図である。

【図12】(A)は実施例7等の有機EL素子のV-輝度特性を、(B)は実施例7等の有機EL素子の外部量子収率(EQE)を、それぞれ示す図である。

【図13】NDI-bis-HFIの吸収スペクトルを示す図である。

【図14】実施例8等の有機EL素子のV-輝度特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

30

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0018】

本実施形態の有機EL素子は、一对の電極間に挟持された複数の有機半導体層を備える。また、本実施形態の有機EL素子は、三酸化モリブデン(MoO₃)層(正孔注入層)やフッ化リチウム層(電子注入層)等の無機化合物層を、電極間に更に備えていてもよい。

【0019】

有機半導体層は、第1の有機半導体材料を含む第1の有機半導体層と、第2の有機半導体材料及び第3の有機半導体材料を含む第2の有機半導体層とを有し、第1の有機半導体層と第2の有機半導体層とが接合面を形成する。

40

【0020】

第1の有機半導体層は、第1の有機半導体材料のみから形成されていてもよく、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、第1の有機半導体材料以外の材料を含んでもよい。第2の有機半導体層は、第2の有機半導体材料及び第3の有機半導体材料のみから形成されていてもよく、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、第2の有機半導体材料以外の材料を含んでもよい。

【0021】

第1の有機半導体材料のHOMO準位は、第2の有機半導体材料のHOMO準位より低い。第1の有機半導体材料のHOMO準位と第2の有機半導体材料のHOMO準位との差

50

は、ホールのリークを高度に防止して発光効率をより向上させる観点から、 0.5 eV 以上であると好ましい。なお、第1の有機半導体材料のHOMO準位と第2の有機半導体材料のHOMO準位との差の上限は特に限定されないが、例えば 2 eV 以下とすることができる。

【0022】

第1の有機半導体材料のLUMO準位は、第2の有機半導体材料のLUMO準位より低い。第1の有機半導体材料のLUMO準位と第2の有機半導体材料のLUMO準位との差は、電子のリークを高度に防止して発光効率をより向上させる観点から、 0.5 eV 以上であると好ましい。なお、第1の有機半導体材料のLUMO準位と第2の有機半導体材料のLUMO準位との差の上限は特に限定されないが、例えば 2 eV 以下とすることができる。

10

【0023】

第2の有機半導体材料は、三重項 - 三重項消滅を生じる材料であり、第2の有機半導体材料の励起三重項準位 T_1 は、第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差より小さい。第2の有機半導体材料の励起三重項準位 T_1 と、第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差との差は、 0.8 eV 未満であると好ましく、 0.65 eV 未満であるとより好ましく、 0.5 eV 未満であると更に好ましい。これらの差が小さいと、発光開始電圧を低下させることができる。

【0024】

第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差は、第2の有機半導体材料のHOMO準位とLUMO準位のエネルギー差よりも 0.5 eV 以上小さく、 0.7 eV 以上小さいことが好ましい。第2の有機半導体材料のHOMO準位及び第1の有機半導体材料のLUMO準位のエネルギー差の上限は特に限定されないが、例えば 2 eV 以下とすることができる。

20

【0025】

第2の有機半導体層において、第2の有機半導体材料はホスト材料であり、第3の有機半導体材料はドーパントである。第2の有機半導体材料におけるHOMO準位及びLUMO準位のエネルギー差よりも、第3の有機半導体材料のHOMO準位及びLUMO準位のエネルギー差が小さいことが好ましい。ドーパントである第3の有機半導体材料の発光スペクトルの最大波長は、ホスト材料である第2の有機半導体材料の発光スペクトルの最大波長よりも長波長側にある。第3の有機半導体材料を用いると、第2の有機半導体材料から第3の有機半導体材料へのエネルギー移動が生じ、第3の有機半導体材料由来の発光を実現することができる。

30

【0026】

第2の有機半導体層における第3の有機半導体材料の含有量は、例えば、第2の有機半導体層の全量 100 体積%に対して、 $0.01\sim 50$ 体積%、好ましくは $0.1\sim 10$ 体積%とすることができる。

【0027】

第2の有機半導体材料の発光スペクトルの最大波長が、第1の有機半導体材料の吸収スペクトルの最大波長よりも長波長側にある。これにより、第2の有機半導体層以外の層、例えば第1の有機半導体層による発光の余分な吸収損失を抑制できる。

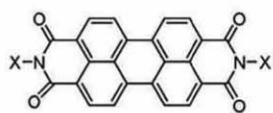
40

【0028】

第1の有機半導体材料としては、例えば、従来公知の電子輸送性材料を採用することができる。その具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

【0029】

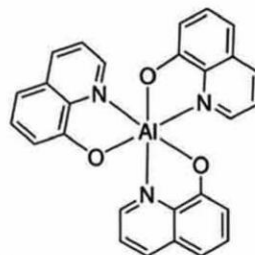
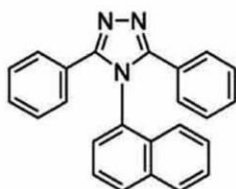
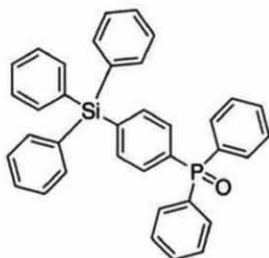
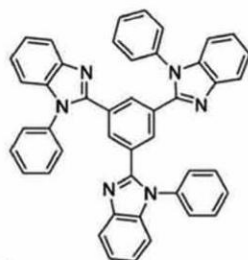
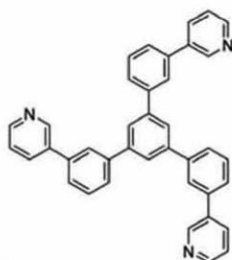
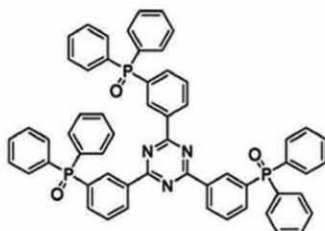
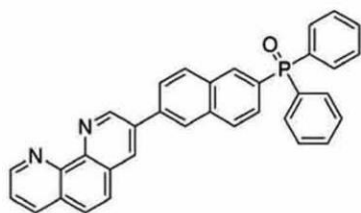
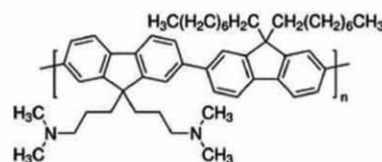
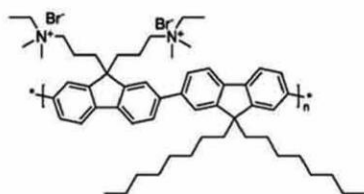
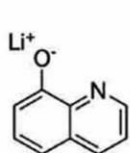
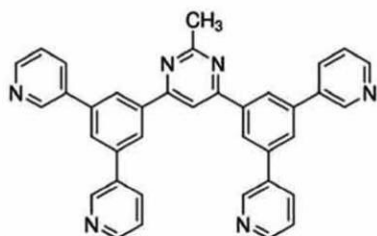
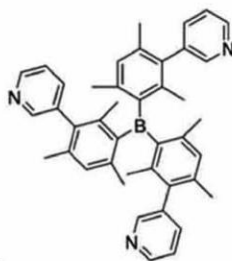
【化 1】



X = n-hexyl : PTCDI-C6
 X = n-octyl : PTCDI-C8
 X = n-tridecyl : PTCDI-C13

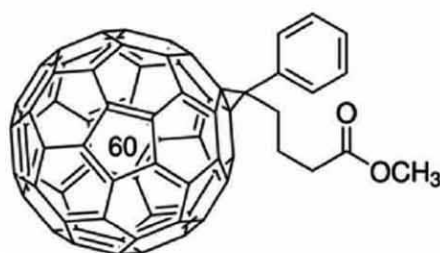
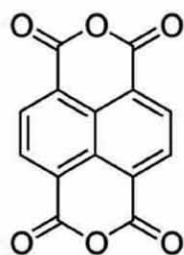
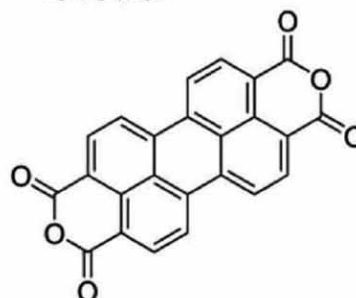
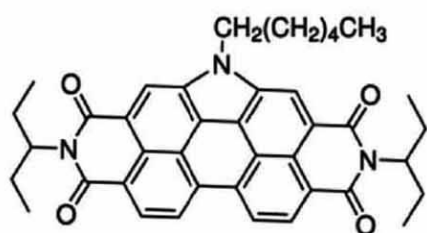
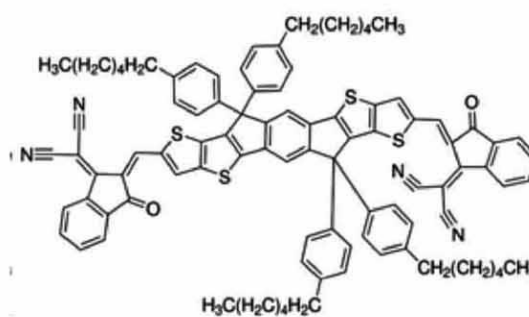
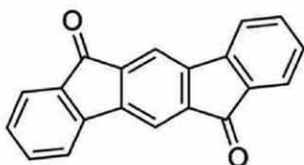
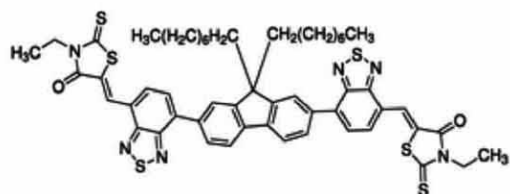
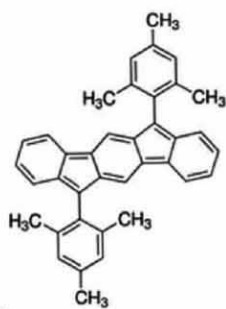
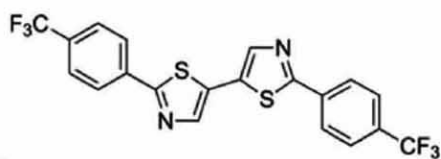


C60



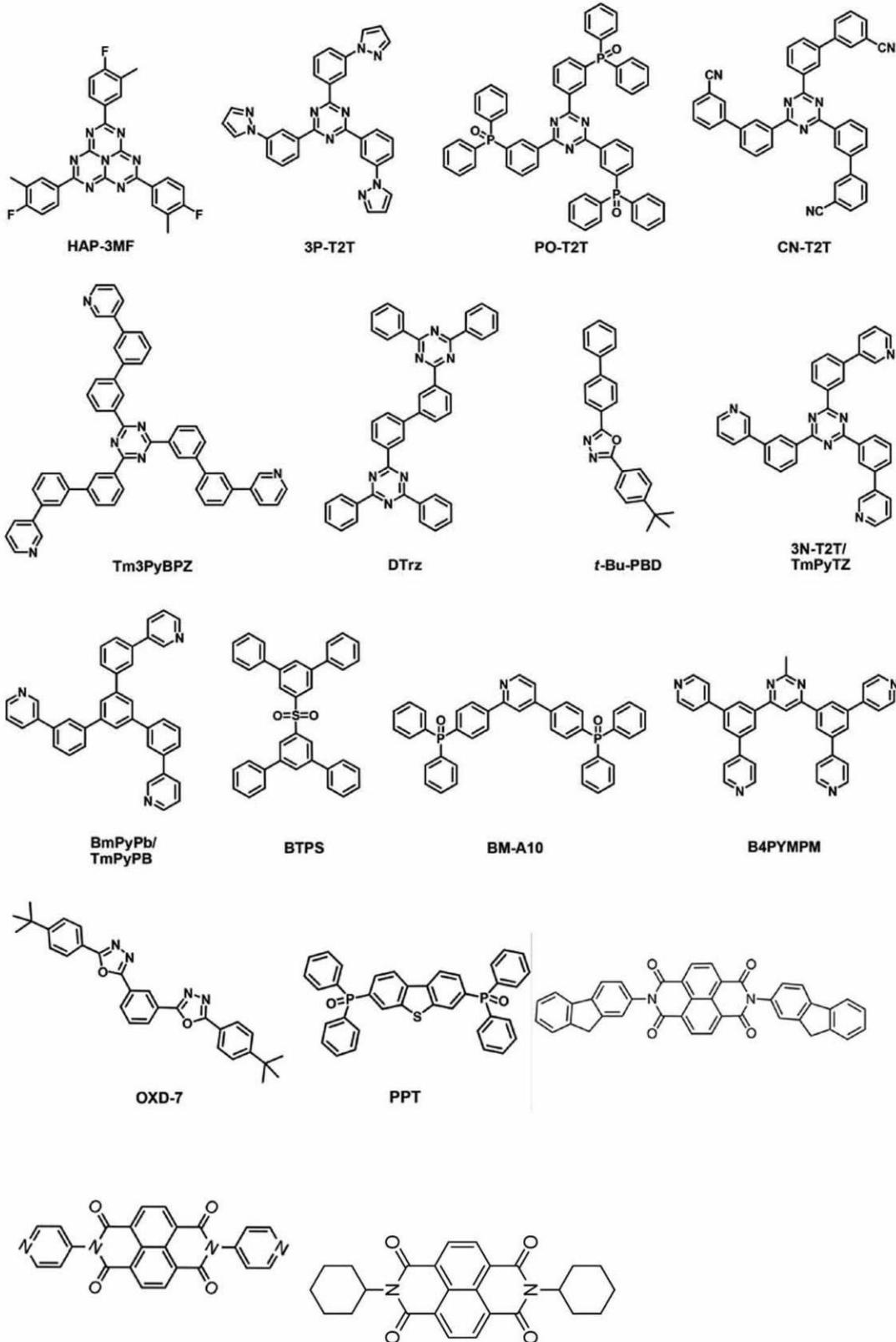
【 0 0 3 0 】

【化3】



【0032】

【化4】

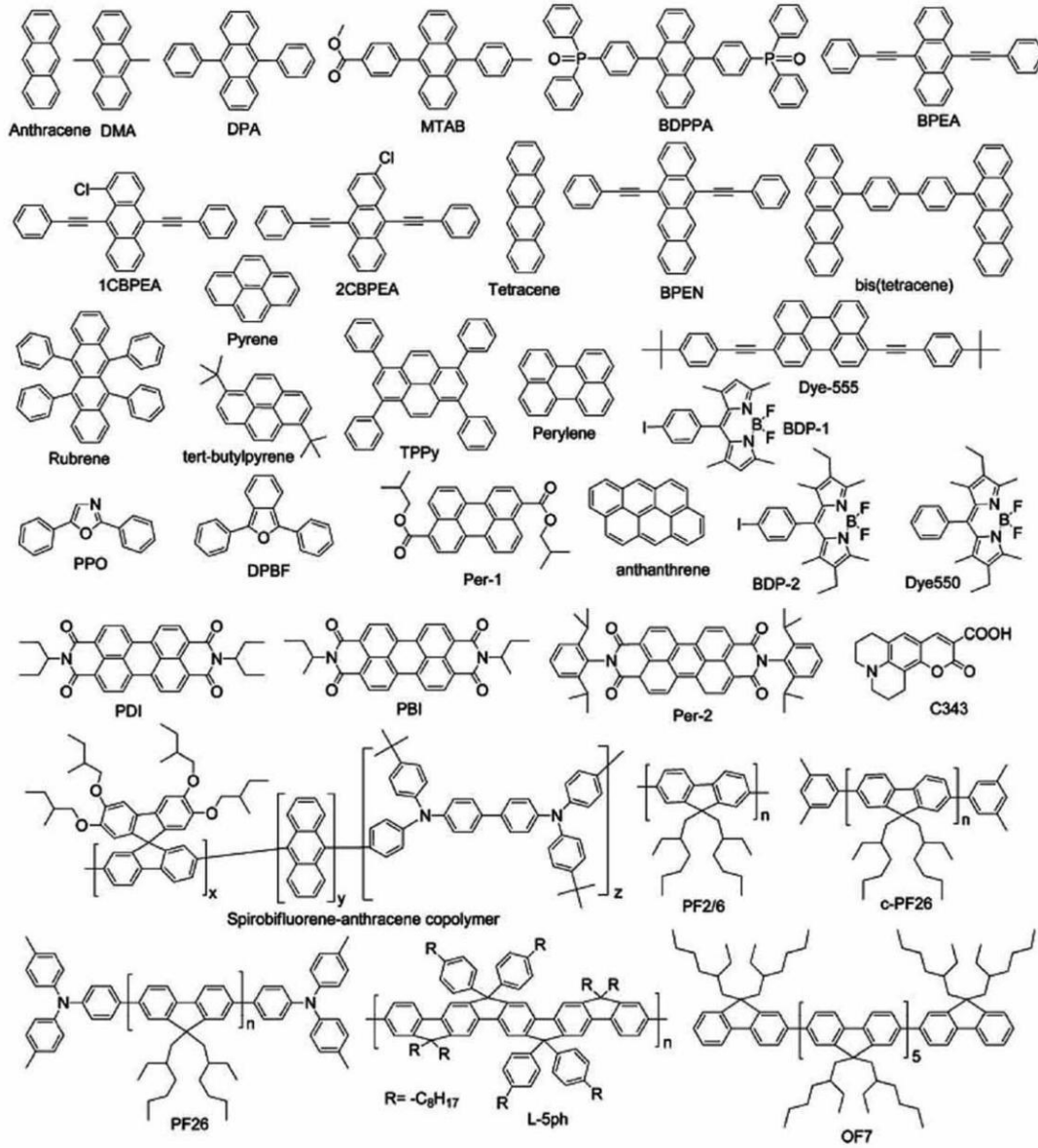


【0033】

第2の有機半導体材料としては、例えば、TTAを生じることが報告されている以下に示す化合物を採用することができる。

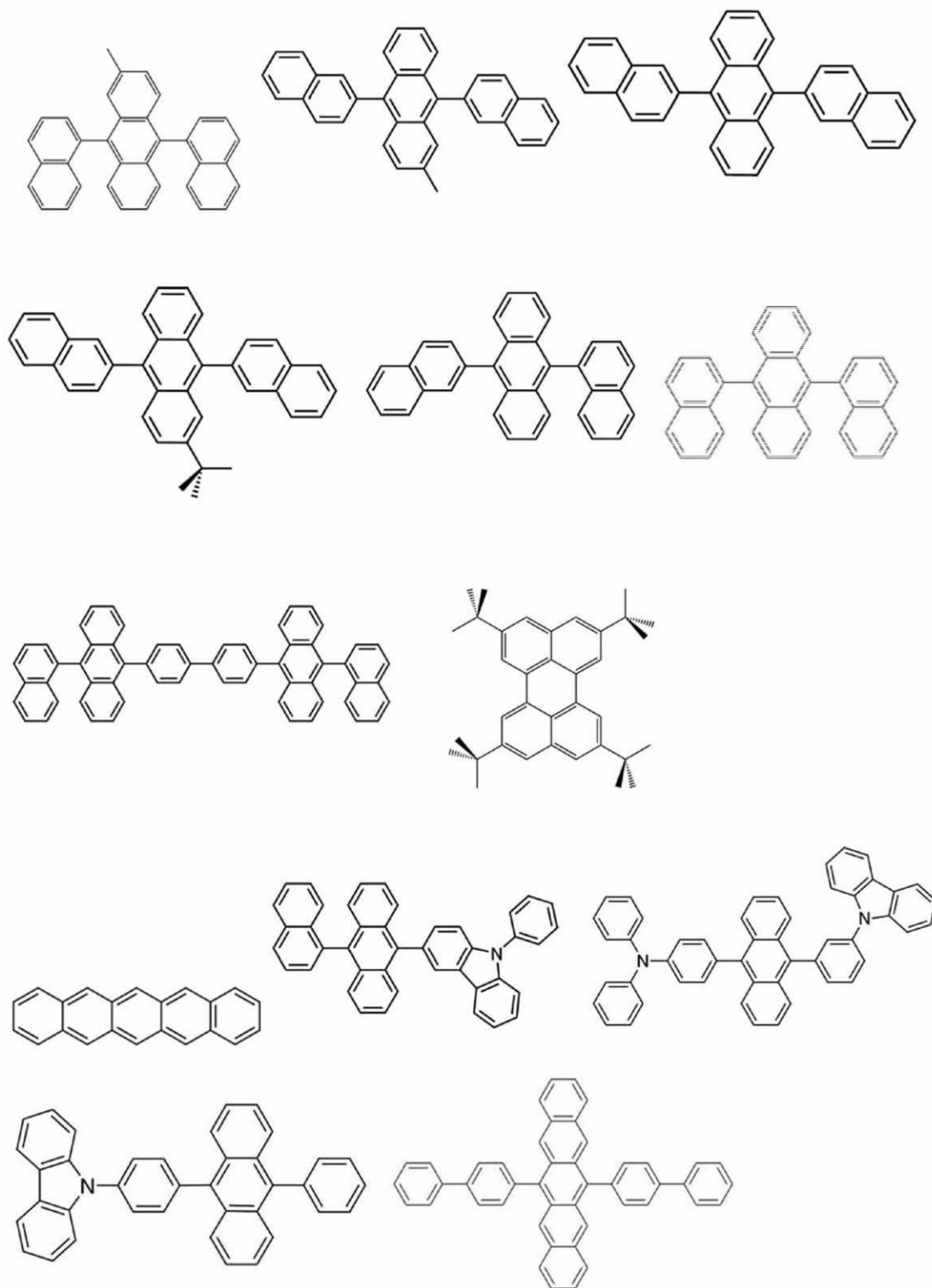
【0034】

【化 5】



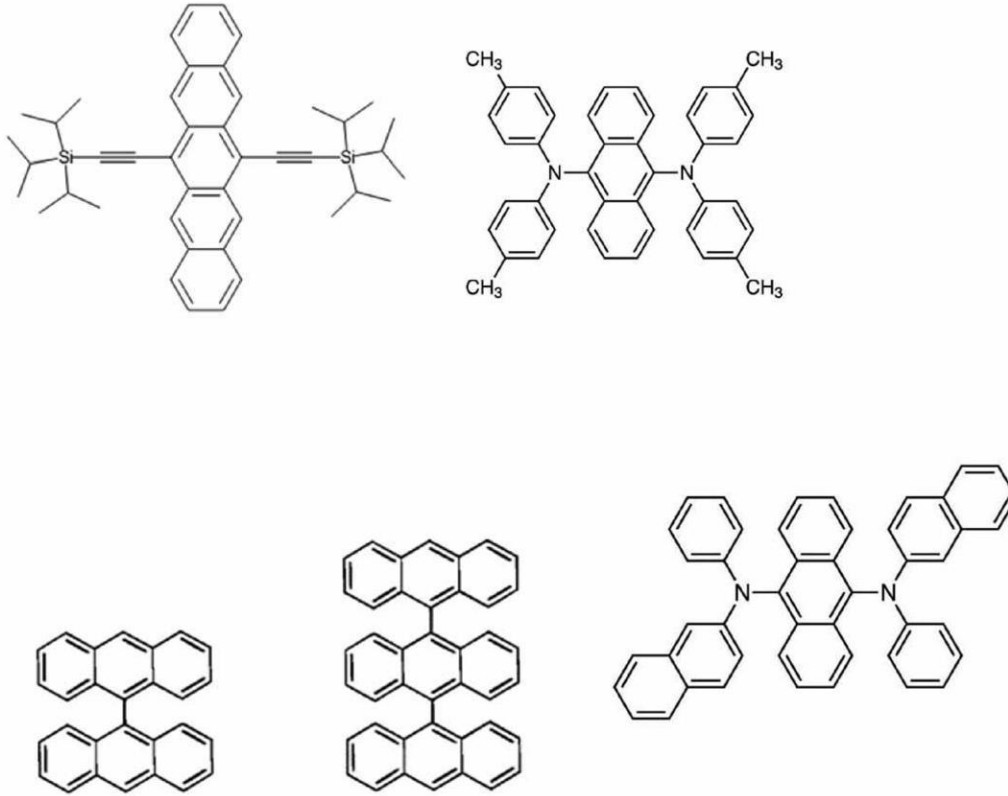
【 0 0 3 5 】

【化 6】



【 0 0 3 6 】

【化 7】



(Chem. Rev. 2015, 115, 395-465参考)

【 0 0 3 7 】

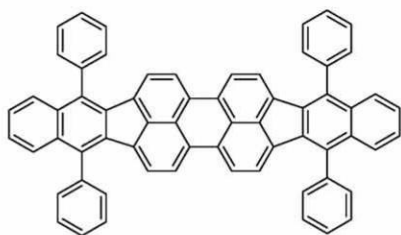
これらの化合物のHOMO準位、LUMO準位、励起三重項準位 T_1 等のエネルギー準位は材料に固有なものであり、文献値等を参照することができる。

【 0 0 3 8 】

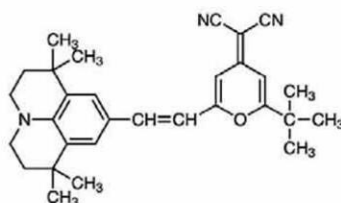
第3の有機半導体材料としては、従来公知の発光材料を採用することができる。第3の有機半導体材料の具体例としては、その具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

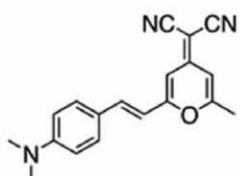
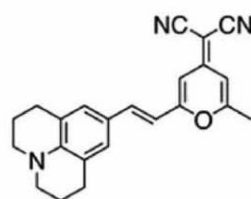
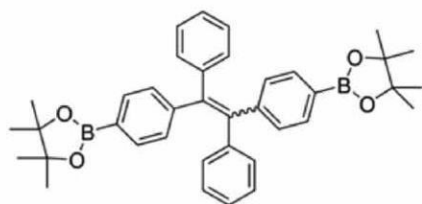
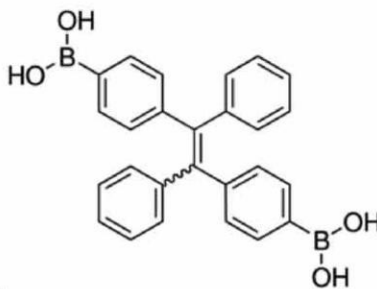
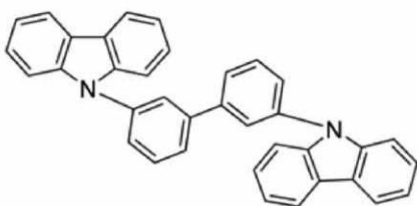
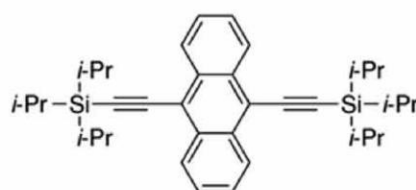
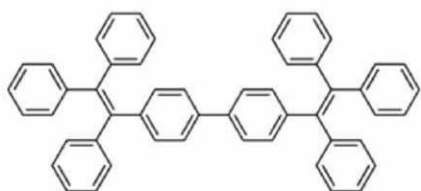
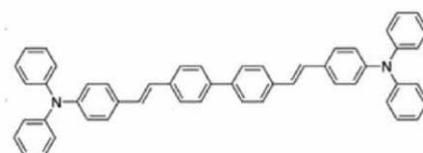
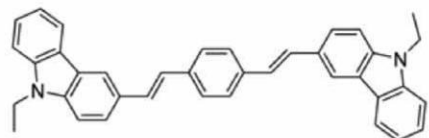
【化 8】



DBP

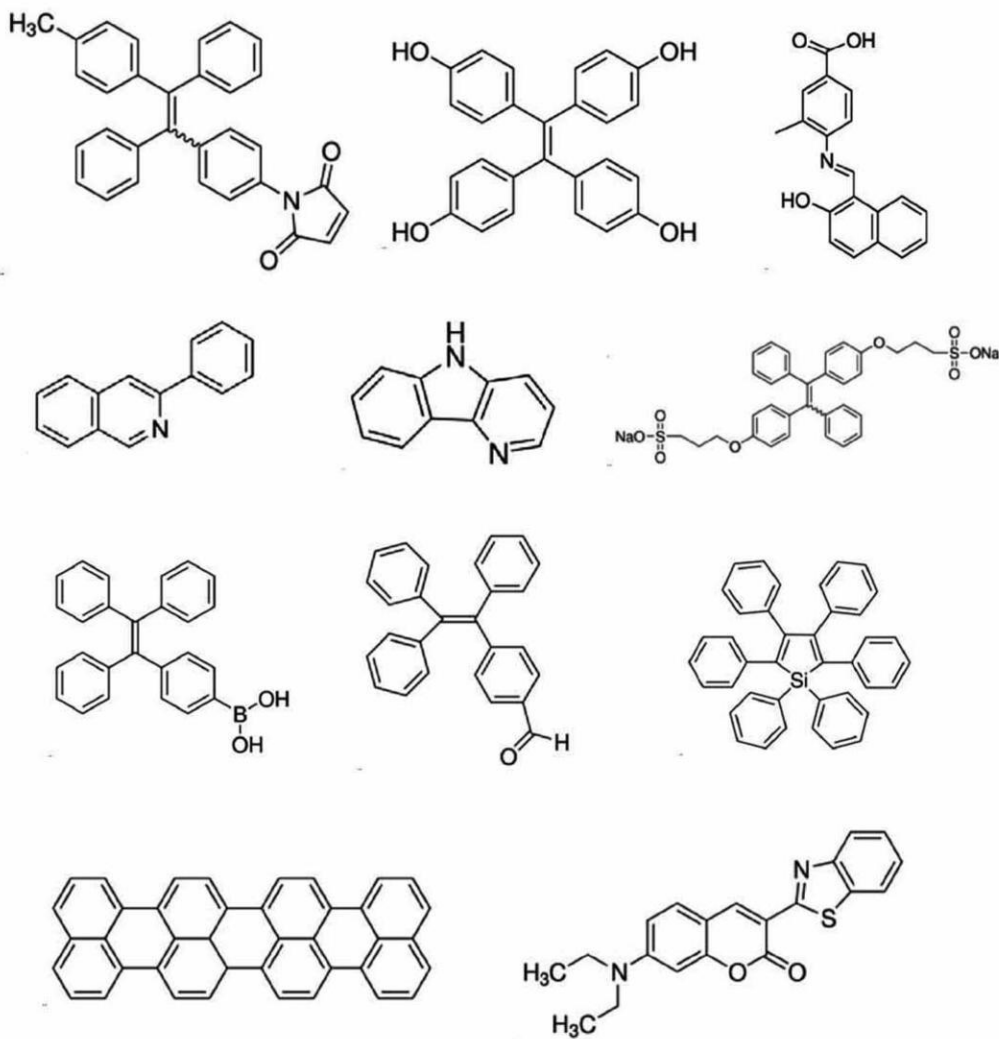


DCJT



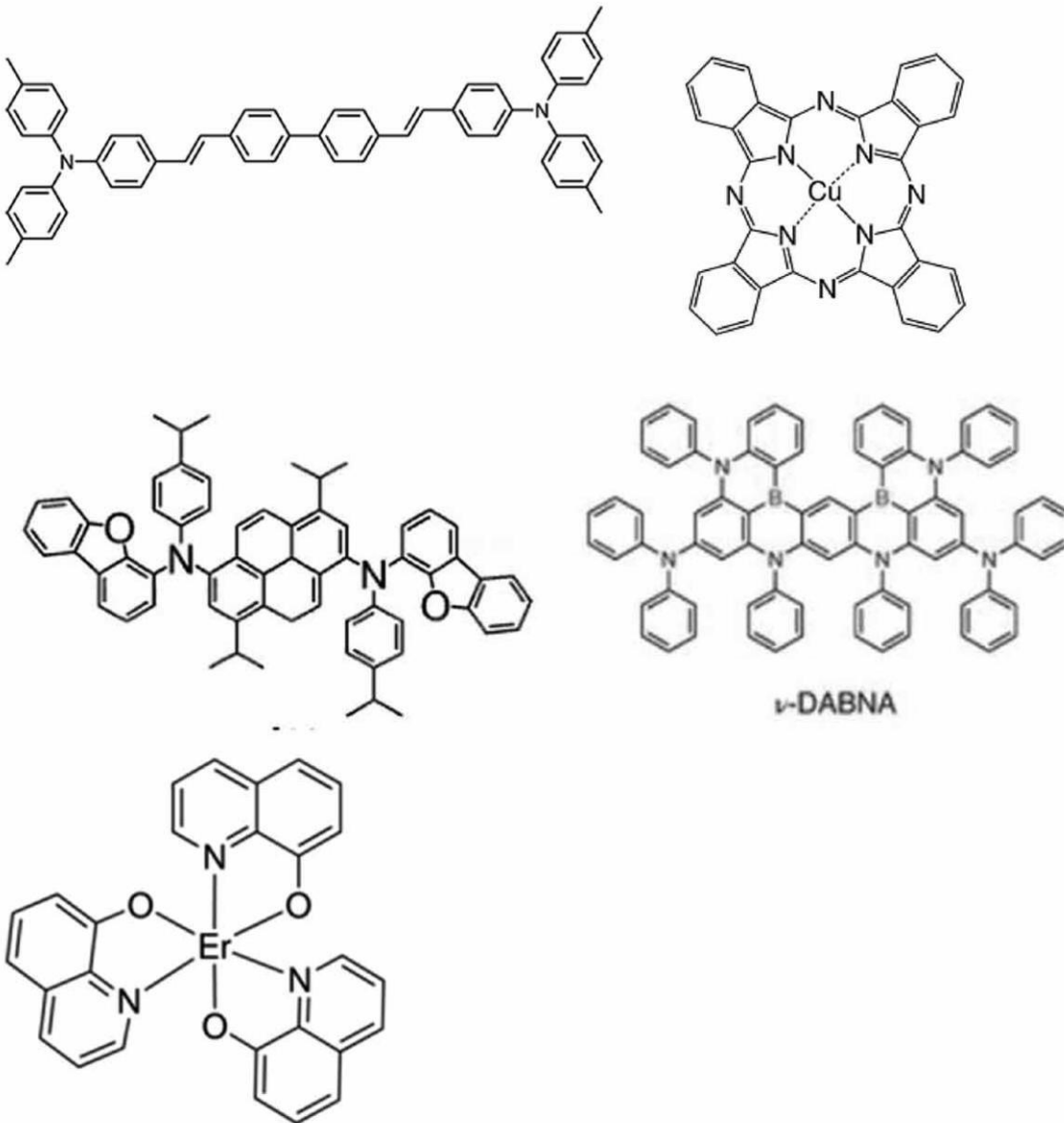
【 0 0 4 0 】

【化9】



【0041】

【化 1 0】



【 0 0 4 2 】

本実施形態の有機EL素子は、図1に示すように、一对の電極と第1の有機半導体層と第2の有機半導体層とから形成されるものであってもよく、従来公知のその他の有機半導体層や無機化合物層等を備えるものであってもよい。

【 0 0 4 3 】

本実施形態の有機EL素子が、一对の電極間に備えていてもよい層としては、例えば、陽極からこの順で、正孔注入層、電子ブロック層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、正孔ブロック層、電子注入層が挙げられる。これらのうち、第1の有機半導体層が電子輸送層であってもよく、第2の有機半導体層が発光層であってもよい。

【 0 0 4 4 】

なお、これらの層の機能は厳密に区別されるものでない。例えば、第2の有機半導体層である発光層が正孔輸送層の機能を兼ね備えていてもよく、正孔ブロック層が電子注入層の機能を兼ね備えていてもよい。

【 0 0 4 5 】

有機EL素子における各層の順番も上述のものに限定されるものではなく、例えば、例えば、正孔注入層が電子ブロック層と正孔輸送層との間にあってもよく、電子注入層が正

孔ブロック層と電子輸送層との間であってもよい。

【0046】

有機EL素子における各層において、同一の有機半導体材料を含む層があってもよい。例えば、有機EL素子が、第2の有機半導体層（発光層）における第2の有機半導体材料としてルブレンを含む場合に、ルブレンから形成される正孔ブロック層を有していてもよい。

【0047】

本実施形態の有機EL素子は、従来公知の方法、例えば真空蒸着法、化学気相成長法、スパッタリング法、蒸着重合法、スピニング法、ブレードコーティング法、バーコーティング法、ディップコーティング法、ラミネーティング法等の方法で、第1及び第2の有機半導体層を形成することにより製造することができる。具体的には、例えば、基板上に、第1の電極、第1の有機半導体層、第2の有機半導体層、第2の電極、及び任意の他の層を積層することにより、本実施形態の有機EL素子を製造することができる。それぞれの有機半導体層の形成方法は、化合物に合わせて適宜選択することができる。基板としては、例えば、ガラス基板、石英基板、サファイア基板、プラスチック基板、フィルム基板等を採用することができる。

10

【0048】

本実施形態の有機EL素子における第1及び第2の有機半導体層の厚さは、特に限定されないが、0.1nm~500nmであると好ましく、2nm~200nmがより好ましい。

20

【0049】

有機EL素子は、例えば、有機ELディスプレイ、有機EL照明、デジタルサイネージ、フォトセンサ用光源、レーザー光源、光通信用光源等への応用が期待される。

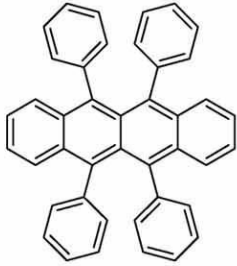
【実施例】

【0050】

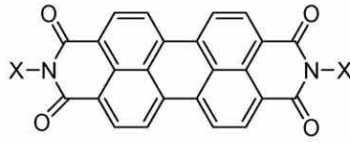
以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例で用いた化合物の構造をそれぞれ以下に示す。

【0051】

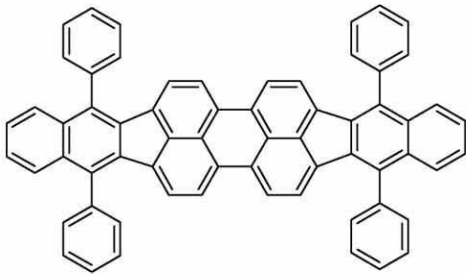
【化 1 1】



ルブレン



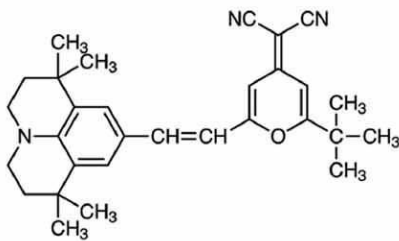
X = cyclohexyl: PTCDI-C6
 X = n-octyl : PTCDI-C8
 X = n-tridecyl: PTCDI-C13



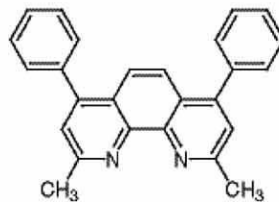
DBP



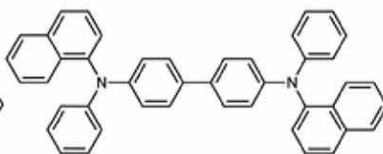
C60



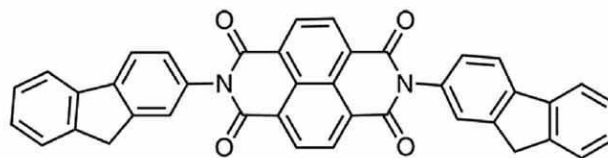
DCJTB



RCP



NPD



NDI-bis-HFI
 (HOMO: 6.6 eV, LUMO: 3.8 eV)

【 0 0 5 2】

< 吸収 (ABS) スペクトル及び発光 (PL) スペクトルの測定 >

ルブレン、PTCDI-C8、C60又はDBPを、真空蒸着システム内で、高真空下 ($\sim 10^{-5}$ Pa) で、石英基板上に熱蒸着して、単層の薄膜を形成した。層の厚さは、それぞれ約50nmであった。ルブレン及びDBPの薄膜についてPLスペクトルを、P

T C D I - C 8 及び C 6 0 の薄膜について A B S スペクトルを、それぞれ測定した。その結果を図 4 に示す。また、N D I - b i s - H F I について A B S スペクトルを測定した結果を図 1 3 に示す。

吸収スペクトルは、分光計 (V - 5 7 0 、 J a s c o 社製) で測定した。

発光スペクトルは、分光蛍光光度計 (Fluorolog, H O R I B A 社製) で測定した。

【 0 0 5 3 】

図 4 から明らかであるように、ルブレソ (第 2 の有機半導体材料) の P L スペクトルの最大波長 (約 5 6 5 n m) は、P T C D I - C 8 及び C 6 0 (第 1 の有機半導体材料) の A B S スペクトルの最大波長 (それぞれ約 4 9 0 n m 及び約 3 4 5 n m) よりも長波長側にある。また、D B P (第 3 の有機半導体材料) の P L スペクトルの最大波長 (約 6 0 5 n m) は、ルブレソの P L スペクトルの最大波長よりも長波長側にある。また、図 1 3 に示されるとおり、N D I - b i s - H F I の A B S スペクトルの最大波長は約 3 0 5 n m であり、ルブレソの P L スペクトルの最大波長よりも低波長側にある。

10

【 0 0 5 4 】

< P L 強度の測定 >

単層のルブレソ層について、ドーパントなし (0 体積 %)、ドーパントとして D B P をルブレソ層全体に対して 0 . 2 体積 %、0 . 5 体積 %、1 体積 %、5 体積 % 添加したものを準備し、それぞれについて、発光強度 (P L 強度) を測定した。ルブレソ層は、真空蒸着システム内で、高真空下 ($\sim 1 0^{-5}$ P a) で、石英基板上に熱蒸着することで形成した。D B P はルブレソ層を蒸着する際に共蒸着法によって導入し、混合濃度は蒸着速度の比率で制御した。P L 強度の測定は、絶対 P L 量子収率測定装置 (Quantaurs-QY, 浜松ホトニクス社製) で測定した。その結果を図 5 に示す。図 5 から明らかであるように、ドーパントとして D B P を添加した場合には、D B P 由来の約 6 0 5 n m 付近に発光が確認され、ルブレソから D B P へのエネルギー移動が確認できた。

20

【 0 0 5 5 】

< 蛍光量子収率 (P L Q Y) の測定 >

上記 P L 強度の測定で準備した各種ルブレソ層について、絶対 P L 量子収率測定装置 (Quantaurs-QY, 浜松ホトニクス社製) を用いて、蛍光量子収率 (P L Q Y) を測定した。その結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 6 】

【表 1】

465nm 励起	PL QY (%)
ドーパントなし	29. 1
DBP0. 2体積%	40. 8
DBP0. 5体積%	72. 6
DBP1体積%	65. 5
DBP5体積%	62. 4

【 0 0 5 7 】

表 1 から明らかであるように、ドーパントを添加しない場合よりも、ドーパント (D B P) を添加した場合の方が蛍光量子収率が高く、特に D B P の添加量が 0 . 5 体積 % である場合に最も高い蛍光量子収率 (7 2 . 6 %) が得られた。

40

【 0 0 5 8 】

(実施例 1)

インジウムスズ酸化物 (I T O) でコーティングされたガラス基板 (I T O の厚さ : 1 5 0 n m、シート抵抗 : $1 0 . 3 \Omega / \square$ 、テクノプリント社製) 上に、M o O₃ 正孔注入層 (1 0 n m、0 . 0 1 n m / s)、ルブレソ層 (5 0 n m、0 . 1 n m / s)、P T C D I - C 8 層 (5 0 n m、0 . 1 n m / s)、L i F 電子注入層 (0 . 2 n m、0 . 0 0 1 n m / s) 及び A l 電極 (7 0 n m、0 . 3 n m / s) を、この順で、真空蒸着システム内で、高真空下 ($\sim 1 0^{-5}$ P a) で熱蒸着した。デバイスを、グローブボックス内で

50

、ガラス基板及びエポキシ樹脂によって封入して、有機EL素子を得た。なお、ルブレ層に、ドーパントとしてDBPを、ルブレ層全体に対して0.5体積%添加した。DBPはルブレ層を蒸着する際に共蒸着法によって導入し、混合濃度は蒸着速度の比率で制御した。

得られた有機EL素子は、以下の構成を有する。

ITO電極 / MoO₃正孔注入層 / ルブレ層 (DBPドーブ) / PTCDI - C8層 / LiF電子注入層 / Al電極

【0059】

(比較例1)

DBPを添加しなかった他は、実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子は、以下の構成を有する。

10

ITO電極 / MoO₃正孔注入層 / ルブレ層 (ドーブなし) / PTCDI - C8層 / LiF電子注入層 / Al電極

【0060】

<有機EL素子の評価>

実施例1及び比較例1の有機EL素子のV-輝度特性を、ソースメジャーユニット (B2902A Keysight Technologies社製)、輝度計 (BM-9 Topcom社製) を用いて測定した。その結果を図6(A)に示す。

実施例1及び比較例1の有機EL素子の外部量子収率 (EQE) を、校正済みの高感度・広帯域分光器 (AvaSpec - UV/VIS/NIR, Avantes社製) を用いて測定した。その結果を図6(B)に示す。

20

図6(A)及び(B)から明らかであるように、ドーパントがある場合 (実施例1) はない場合 (比較例1) と比較して、同一電圧条件下で発光輝度が最大9.89倍、同一電流密度条件下で外部量子収率 (EQE) が最大28.9倍、最小3.19倍、それぞれ向上した。

【0061】

(実施例2: 正孔ブロック層の挿入)

PTCDI - C8層とLiF電子注入層との間に、BCP層 (10nm、0.05nm/s) を熱蒸着により形成した他は、実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。この有機EL素子は、以下の構成を有する。

30

ITO電極 / MoO₃正孔注入層 / ルブレ層 (DBPドーブ) / PTCDI - C8層 / BCP層 / LiF電子注入層 / Al電極

得られた有機EL素子 (rubDBP/BCP) について、上述の方法で、V-輝度特性を測定した結果を、実施例1の有機EL素子 (rubDBP) の測定結果と合わせて図7に示す。図7から明らかであるように、BCP層を挿入することにより、高電圧領域での発光輝度が向上する。

【0062】

(実施例3: 電子ブロック層の挿入)

MoO₃正孔注入層とルブレ層 (DBPドーブ) との間に、ルブレ層 (10nm、0.1nm/s) (実施例3A) 又はNPD層 (10nm、0.1nm/s) (実施例3B) を熱蒸着により形成した他は、実施例1と同様にして、2種の有機EL素子を作製した。これらの有機EL素子は、以下の構成を有する。

40

実施例3A:

ITO電極 / MoO₃正孔注入層 / ルブレ層 (ドーブなし) / ルブレ層 (DBPドーブ) / PTCDI - C8層 / LiF電子注入層 / Al電極

実施例3B:

ITO電極 / MoO₃正孔注入層 / NPD層 / ルブレ層 (DBPドーブ) / PTCDI - C8層 / LiF電子注入層 / Al電極

得られた2種の有機EL素子 (rub/rubDBP, NPD/rubDPB) について、上述の方法で、V-輝度特性を測定した結果を、実施例1の有機EL素子 (rubD

50

B P) の測定結果と合わせて図 8 に示す。図 8 から明らかであるように、ルブレ層又は N P D 層を挿入することにより、高電圧領域での発光輝度が向上する。

【 0 0 6 3 】

(実施例 4 : 第 1 の有機半導体層の検討)

P T C D I - C 8 層に代えて、P T C D I - C 6 層 (5 0 n m 、 0 . 1 n m / s) (実施例 4 A) 、 P T C D I - C 1 3 層 (5 0 n m 、 0 . 1 n m / s) (実施例 4 B) 、 C 6 0 層 (5 0 n m 、 0 . 1 n m / s) (実施例 4 C) を熱蒸着により形成した他は、実施例 3 A と同様にして、3 種の有機 E L 素子を作製した。これらの有機 E L 素子は、以下の構成を有する。

実施例 4 A :

I T O 電極 / M o O ₃ 正孔注入層 / ルブレ層 (ドープなし) / ルブレ層 (D B P ドープ) / P T C D I - C 6 層 / L i F 電子注入層 / A l 電極

実施例 4 B :

I T O 電極 / M o O ₃ 正孔注入層 / ルブレ層 (ドープなし) / ルブレ層 (D B P ドープ) / P T C D I - C 1 3 層 / L i F 電子注入層 / A l 電極

実施例 4 C :

I T O 電極 / M o O ₃ 正孔注入層 / ルブレ層 (ドープなし) / ルブレ層 (D B P ドープ) / C 6 0 層 / L i F 電子注入層 / A l 電極

得られた 3 種の有機 E L 素子について、上述の方法で、外部量子収率 (E Q E) を測定した結果を、実施例 3 A の有機 E L 素子の測定結果と合わせて図 9 に示す。また、実施例 3 A 及び 4 A ~ 4 C について、「ルブレ層 (ドープなし) / ルブレ層 (D B P ドープ) 」に代えて厚さ 6 0 n m のルブレ層 (ドープなし) を採用した比較用の有機 E L 素子を作製し、同様に測定を行った。その結果を図 9 に示す。図 9 から明らかであるように、どの電子輸送層を採用した場合であっても、ルブレ層 (D B P ドープ) を採用したときの方が 1 0 倍程度発光効率が向上するが、P T C D I - C 8 層を使用したときに最も発光効率が高い。

【 0 0 6 4 】

(実施例 5 : ドーパントの検討)

ルブレ層 (D B P ドープ) について、D B P に代えて D C J T B (0 . 5 体積 %) をドーパントとして採用した他は実施例 3 A と同様にして、有機 E L 素子を作製した。この有機 E L 素子は、以下の構造を有する。

I T O 電極 / M o O ₃ 正孔注入層 / ルブレ層 (ドープなし) / ルブレ層 (D C J T B でドープ) / P T C D I - C 8 層 / L i F 電子注入層 / A l 電極

得られた有機 E L 素子 (D C J T B) について、高感度・広帯域分光器 (A v a S p e c - U V / V I S / N I R 、 A v a n t e s 社製) を用いて E L 発光スペクトルを測定した結果を、実施例 3 A の有機 E L 素子 (D B P) 及び比較例 1 (r u b) の測定結果と合わせて図 1 0 (A) に示す。この結果から明らかであるように、ドーパント (D B P 又は D C J T B) を用いた場合には、ルブレから D B P 又は D C J T B へのエネルギー移動が起こることで、ルブレの発光が消光し、D B P 又は D C J T B 由来の発光が観測された。

また、得られ有機 E L 素子 (D C J T B) について、上述の方法で、V - 輝度特性を測定した結果を、実施例 3 A の有機 E L 素子 (D B P) の測定結果と合わせて図 1 0 (B) に示す。図 1 0 (B) から明らかであるように、D B P でドープした場合の方が発光輝度が高い。

【 0 0 6 5 】

(実施例 6 : 電子輸送層の膜厚の検討)

P T C D I - C 8 層の厚さを 5 0 n m から 2 0 n m に代えた他は、実施例 3 A と同様にして、有機 E L 素子を作製した。

得られた有機 E L 素子について、上述の方法で、V - 輝度特性を測定した結果を、実施例 3 A の有機 E L 素子の測定結果と合わせて図 1 1 に示す。図 1 1 から明らかであるよう

10

20

30

40

50

に、膜厚を 20 nm とした場合であっても発光輝度は高い。

【0066】

(実施例 7：発光層の膜厚の検討)

ルブレン層 (DBP でドーブ) の厚さを 50 nm から 20 nm、100 nm、150 nm 又は 200 nm に代えた他は、実施例 3 A と同様にして、有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子について、上述の方法で、V - 輝度特性を測定した結果を、実施例 3 A の有機 EL 素子の測定結果と合わせて図 12 (A) に、外部量子収率 (EQE) を測定した結果を、実施例 3 A の有機 EL 素子の測定結果と合わせて図 12 (B) に示す。図 12 (A) から明らかであるように、いずれの膜厚でも発光輝度は高い。図 12 (B) から明らかであるように、膜厚が厚い (200 nm) 方が EQE が大きい (最大 2.91 % @ 30 mA / cm²) .

10

【0067】

(実施例 8：第 1 の有機半導体層の検討その 2)

PTCDI - C8 層に代えて、NDI - bis - HFI 層 (50 nm) を熱蒸着により形成した他は、実施例 3 A と同様にして、有機 EL 素子を作製した。この有機 EL 素子は、以下の構成を有する。

ITO 電極 / MoO₃ 正孔注入層 / ルブレン層 (ドーブなし) / ルブレン層 (DBP ドーブ) / NDI - bis - HFI 層 / LiF 電子注入層 / Al 電極

得られた有機 EL 素子について、上述の方法で、V - 輝度特性を測定した結果を、実施例 3 A の有機 EL 素子の測定結果と合わせて図 14 に示す。図 14 から明らかであるように、実施例 8 の有機 EL 素子は、低電圧 (1.5 V) であっても高発光輝度 (380 cd / m) を達成することができる。

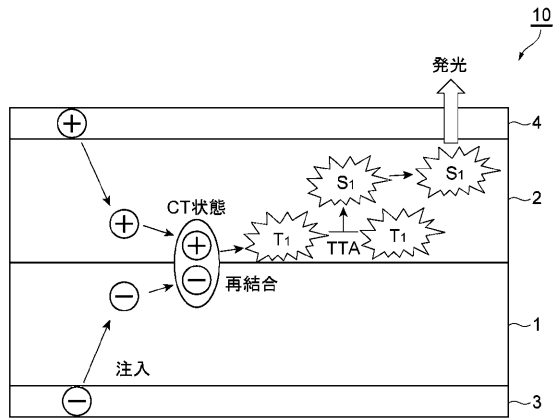
20

【符号の説明】

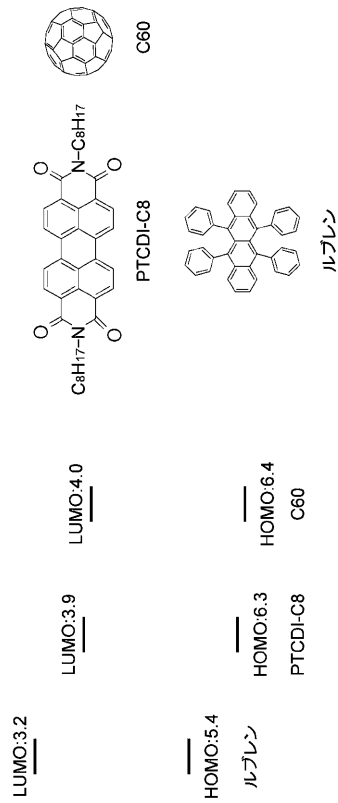
【0068】

1 ... 第 1 の有機半導体層、 2 ... 第 2 の有機半導体層、 3 ... 第 1 の電極、 4 ... 第 2 の電極、 10 ... 有機 EL 素子。

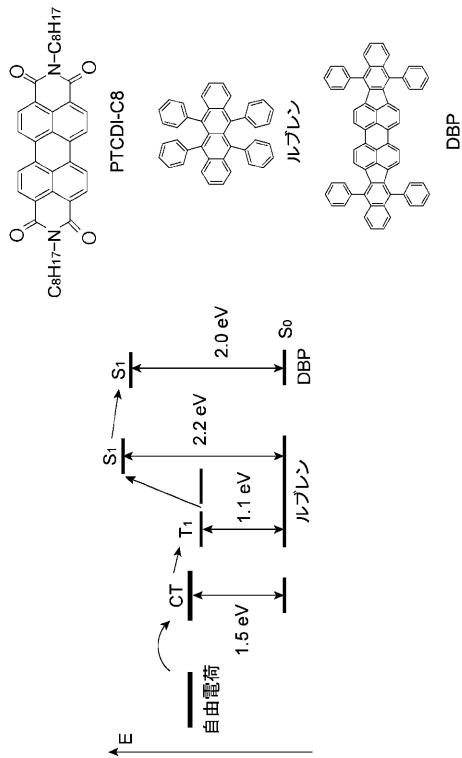
【図1】



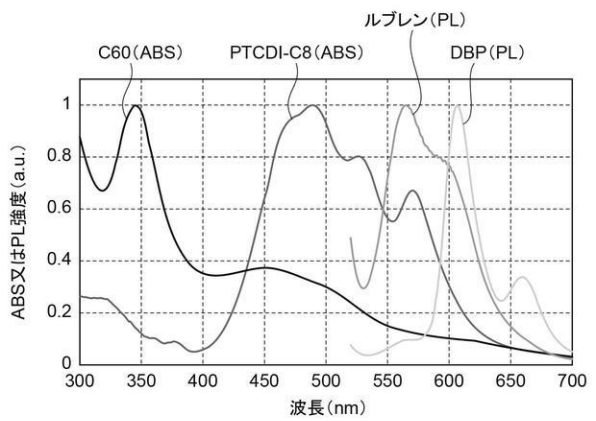
【図2】



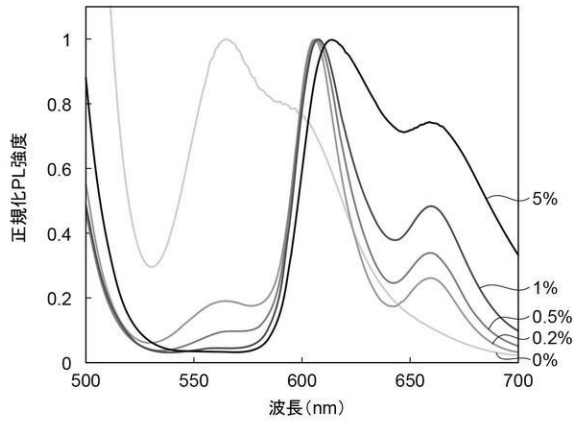
【図3】



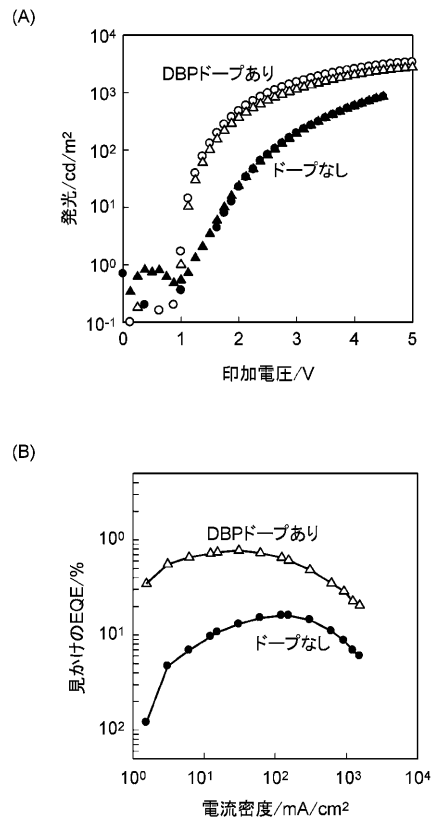
【図4】



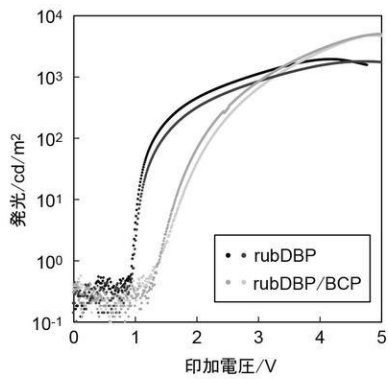
【 図 5 】



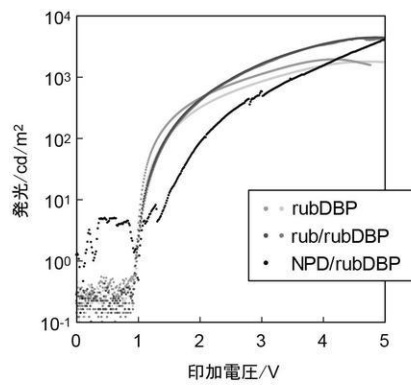
【 図 6 】



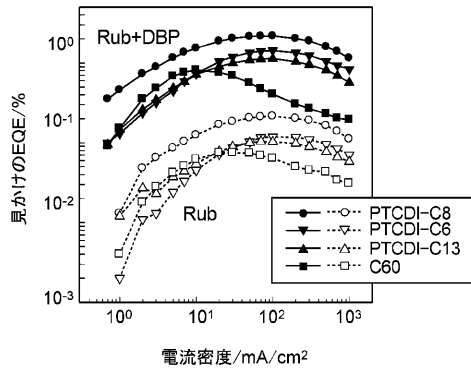
【 図 7 】



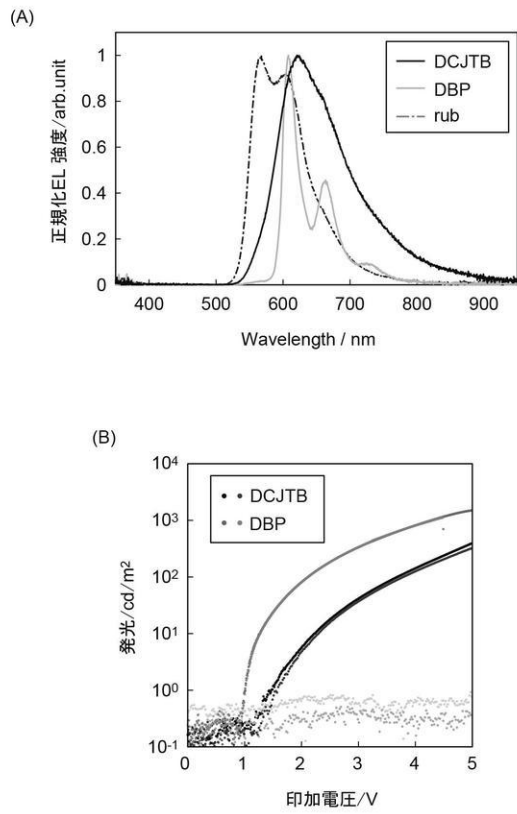
【 図 8 】



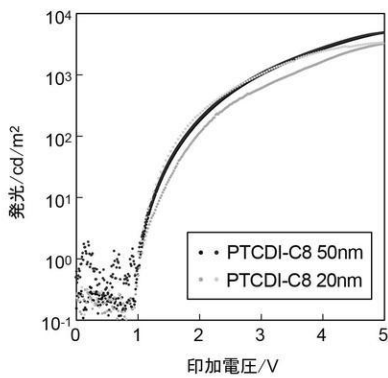
【 図 9 】



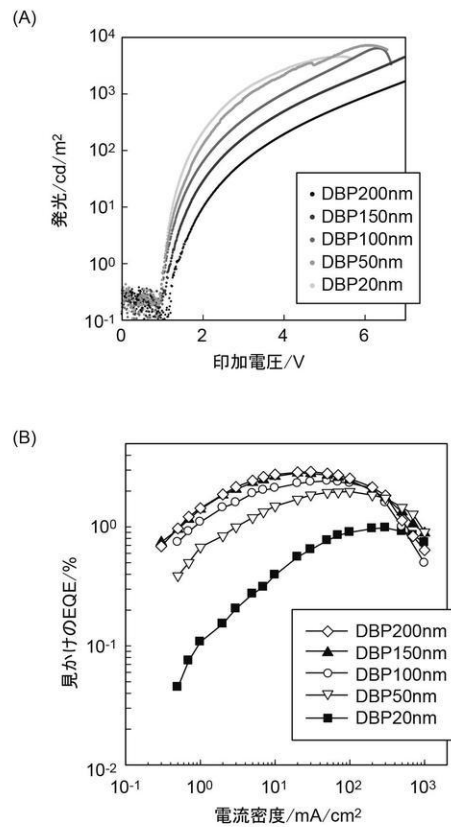
【 図 1 0 】



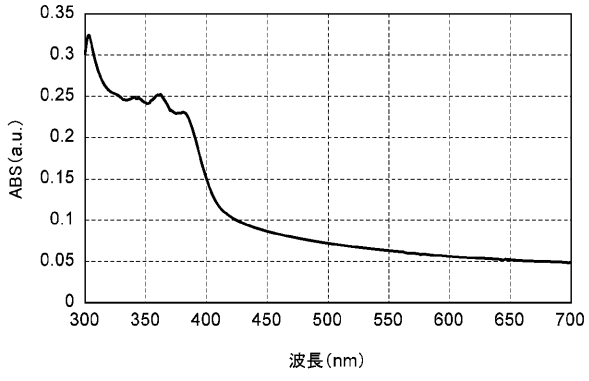
【 図 1 1 】



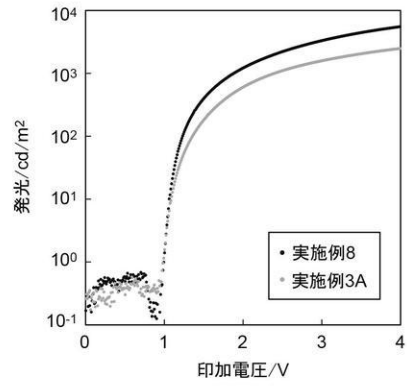
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 平本 昌宏

愛知県岡崎市明大寺町字東山5 - 1 大学共同利用機関法人自然科学研究機構 分子科学研究所内

(72)発明者 森本 勝大

富山県富山市五福3 1 9 0 国立大学法人富山大学内

(72)発明者 中 茂樹

富山県富山市五福3 1 9 0 国立大学法人富山大学内

審査官 藤岡 善行

(56)参考文献 特表2019 - 505091 (JP, A)

特表2008 - 535266 (JP, A)

特開2013 - 157552 (JP, A)

特開2003 - 229275 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H10K 50 / 12

H10K 85 / 00