

(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2004-31323
(P2004-31323A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/22	H05B 33/22	3K007
H05B 33/14	H05B 33/14	A

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2003-100660 (P2003-100660)	(71) 出願人	598098331 清華大学
(22) 出願日	平成15年4月3日 (2003.4.3)		中華人民共和国北京市海澱區清華園
(31) 優先権主張番号	02116537.8	(74) 代理人	100102842 弁理士 葛和 清司
(32) 優先日	平成14年4月3日 (2002.4.3)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)	(72) 発明者	邱 勇 中華人民共和国北京市海澱區清華園清華大 学有机光電子實驗室
(31) 優先権主張番号	02125484.2	(72) 発明者	高 裕弟 中華人民共和国北京市海澱區清華園清華大 学有机光電子實驗室
(32) 優先日	平成14年8月13日 (2002.8.13)	(72) 発明者	魏 ▲ 鵬▼ 中華人民共和国北京市海澱區清華園清華大 学有机光電子實驗室
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機E L発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機E L発光素子に関し、発光効率の高い、発光輝度の高い、更にまた、発光領域、発光帯域が調整できる有機E L発光素子に関する。

【解決手段】 この素子の正孔輸送層4は有機量子井戸を採用される、有機量子井戸構造は広いエネルギーギャップ有機材料Aと狭いエネルギーギャップ有機材料Bで交互に重ねて構成される。量子井戸の界面では正孔のエネルギーバリアーが形成される。有機量子井戸構造は正孔キャリアの移動速度を顕著的に制御し、発光領域では正孔と電子の注入バランスを実現し、有機E L発光素子の発光効率と発光輝度を向上した。有機量子井戸構造の狭いエネルギーギャップの有機材料Bは染料Cで構成される場合には、正孔輸送層での有機量子井戸周期数の相違によって異なる発光帯域を持つ。従って、正孔輸送層での有機量子井戸周期数を制御することによって電子と正孔の複合発光領域、更に発光素子の発光帯域を調整する。

【選択図】 図1

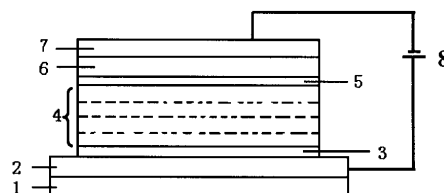


図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基板(1)、第一電極層(2)、第二電極層(7)及び前記第一電極層(2)と前記第二電極層(7)間に挟持された正孔輸送層(4)及び電子輸送層(6)とを含む有機EL発光素子であって、前記正孔輸送層(4)は有機量子井戸構造を採用され、この量子井戸構造は幅広いエネルギーギャップの有機材料Aと幅狭いエネルギーギャップの有機材料Bが一定な周期数で交互に重ねて構成され、二種類の材料のエネルギーギャップは以下の関係を満足する：

(I)有機材料Aの最高軌道占有エネルギーレベルが有機材料Bの最高軌道占有エネルギーレベルより低く、

(II)有機材料Aの最低軌道占有エネルギーレベルが有機材料Bの最低軌道占有エネルギーレベルより高いことを特徴とする有機EL発光素子。

【請求項 2】

前記有機量子井戸構造の周期数が1~10整数であることを特徴とする、請求項1に記載の有機EL発光素子。

【請求項 3】

前記有機材料A層の膜厚は0.5~30.0nmで、有機材料B層の膜厚は0.5~10.0nmであることを特徴とする、請求項1または2に記載の有機EL発光素子。

【請求項 4】

前記有機材料Bは染料であることを特徴とする、請求項1~3のいずれか一項に記載の有機EL発光素子。

【請求項 5】

さらにバッファ層(3)を前記第一電極層(2)と前記正孔輸送層(4)の間に有し、過渡層(5)を前記正孔輸送層(4)と前記電子輸送層(6)間に有することを特徴とする、請求項1~4のいずれか一項に記載の有機EL発光素子。

【請求項 6】

前記バッファ層(3)がCuPcで形成され、前記過渡層(5)がN,N'-ビス-(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミンで形成されることを特徴とする、請求項5に記載の有機EL発光素子。

【請求項 7】

前記有機材料Aがベンジジン類、カルバゾール類、ピロール類あるいはオキサジアゾール類化合物からなる群から選択される材料であり、前記有機材料Bはフタロシアン類化合物の材料であることを特徴とする、請求項1または2に記載の有機EL発光素子。

【請求項 8】

前記ベンジジン類化合物はN,N'-ビス-(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジアミン-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン及び4,4',4''-トリス(3-メチル-フェニルフェニルアミン)トリフェニルアミンを含み、

前記カルバゾール類化合物はポリ(N-ビニールカルバゾール)、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンあるいは4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを含み、

オキサジアゾール類化合物は2,2',2''-(1,3,5-三置換ベンゼン)-トリス-[1-フェニル-1H-ベゾイミダゾール]及び2-(4-t-ブチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを含み、

フタロシアン類化合物はフタロシアン銅、フタロシアン及びフタロシアンバナジウムの中から少なくとも一種を含むことを特徴とする、請求項7に記載の有機EL発光素子。

【請求項 9】

前記有機材料AはN,N'-ビス-(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-1,

10

20

30

40

50

1' - ビフェニル - 4 , 4' - ジアミンであり、前記有機材料 B はフタロシアニン銅であることを特徴とする、請求項 7 に記載の有機 E L 発光素子。

【請求項 10】

前記電子輸送層 (6) が有機金属錯体及びオキサジアゾール類化合物の中から少なくとも一種で形成されることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の有機 E L 発光素子。

【請求項 11】

前記有機金属錯体がトリス (8 - ヒドロキシキノリン) アルミニウム、サリチリデン - O - アミノフェノート (8 - キノリノアト) アルミニウム (III)、サリチリデン - O - アミノフェノート (8 - キノリノアト) ガリウム (III)、4 - ヒドロキシシルアクリジン亜鉛からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 10 に記載の有機 E L 発光素子。

10

【請求項 12】

前記染料はポリフェニレン類、クマリン類、ビスピラン類化合物からなる群から選択される材料であることを特徴とする、請求項 4 に記載の有機 E L 発光素子。

【請求項 13】

前記ポリフェニレン類化合物が 5 , 6 , 11 , 12 - テトラフェニルナフタセン及びペンタセンを含み、

クマリン類染料は 10 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチル - 2 , 3 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 H , 5 H , 11 H - [1] ベンゾピラノ [6 , 7 , 8 - i j] キノリジン - 11 - オンを含み、

20

ビスピラン類化合物は 4 - (ジシアノメチレン) - 2 - (t - ブチル) - 6 - (1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチレンユロリジン - 9 - エニル) - 4 H - ピラン及び 4 - (ジシアノメチレン) - 2 - メチル - 6 - (p - ジメチルアミンスチリル) - 4 H - ピランを含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の有機 E L 発光素子。

【請求項 14】

前記有機材料 A は N , N' - ビス - (1 - ナフチル) - N , N' - ジフェニル - 1 , 1' - ビフェニル - 4 , 4' - ジアミンであり、染料は 5 , 6 , 11 , 12 - テトラフェニル - ナフタセンであることを特徴とする請求項 12 に記載の有機 E L 発光素子。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機 E L 発光素子に関し、さらに詳しくは、本発明は発光効率の高い、発光輝度の高い、また、発光領域が調整できる有機 E L 発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、マルチメディア技術の発展と情報社会の到来に伴い、FPD (フィールドエミッションディスプレイ) 性能への要求がますます高くなる。近年流行り出したプラズマディスプレイ、 FED、有機 E L (エレクトロルミネッセンス: OLEDs) のような三種類ディスプレイ技術がある程度で CRT と LCD ディスプレイの能力不足を補正することができる。そのなかでは有機 E L は自発光、低電圧直流駆動、視野角の広いというような特長を持つ。液晶と比較して、有機 E L はバックライトが必要なく、視野角が広く、消費電力が低く、応答速度が液晶ディスプレイ素子より約 1000 倍になり、製造コストが同じ解像度の液晶ディスプレイより低い。従って、有機 E L は広い応用範囲を持つ。

40

【0003】

1987年にコダック社 (Kodak) のタング (Tang) らは (C. W. Tang , S. A. Slyke , Appl. Phys. Lett. 51 , 913 (1987) において報告)、はじめて二層構造を採用し、芳香族ジアミン類誘電物を正孔輸送層、真空蒸着法により薄膜・積層化できる有機低分子 Alq₃ を発光層材料とし、高量子効率 (1%)、高発光効率 (> 1.5 lm/W)、高輝度 (> 1000 cd/m²) で

50

低駆動電圧 (< 10 V) の有機 EL を製作した。これによって、この領域の研究が真新しい時代に入った。

【0004】

1990年英国ケンブリッジ大学 (Cambridge University) のブラフ (Burroughes) らはポリマーでも良好的な電界特性を発見した、この重要な発見は有機 EL 発光材料の研究をポリマー領域に推し広めた。最近十年、人々は有機 EL 発光素子の製作プロセスを絶えずに向上し、その関連技術の発展は速い。

【0005】

OLEDs の内部量子効率 は キャリヤー の 注入、輸送、複合効率 で 決める、また、素子の発光効率も電子と正孔の注入バランスの影響を受ける。一般的な NPB / Alq₃ の二層構造素子では、NPB の正孔輸送能力が Alq₃ の電子輸送能力より非常に大きいため、有機 EL 素子において、キャリア輸送の不均衡現象をもたらせ、有機 EL 素子の発光効率が低下する。適正な正孔輸送材料あるいは適正な素子構造を採用することによって電子輸送材料を適正にして、有機 EL 性能を向上する有効的な方法が報告された。

10

【0006】

第一解決方法として、ドーピングで正孔輸送層にルブレン材料を添加することである。Y. ハマダ (Y. Hamada) と M. S. ジャン (M. S. Jang) らは (Y. Hamada, T. Sano, K. Shibata, and K. Kuroki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 34, L824 (1995); M. S. Jang, S. Y. Song, H. K. Shim, T. Zyung, S. D. Jung, L. M. Do, Synth. Met. 91, 317 (1997) において報告) ルブレン材料の添加の研究を行った。その役割機構について、アクシス (Axis) らは (H. Aziz, Z. Popovic, N. X. Hu, A. M. Hor, and G. Xu, Science 283, 1900 (1999); H. Aziz and Z. D. Popovic, Appl. Phys. Lett. 80, 2180 (2002) において報告) ルブレン材料の添加によって、ルブレン分子に正孔井戸型の役割を受け持たせて、素子の性能を向上することができると思う。

20

【0007】

ほかの方法として、多重量子井戸構造で有機 EL 素子の効率を向上することである。有機 EL の発光スペクトル幅を低減、発光効率向上、発光色を変換する面では有機量子井戸構造が多少の実績を取得した。ただし、現在、一般的な研究では有機量子井戸構造は発光層の電子濃度と正孔濃度を増加することによって、キャリアの複合効率を向上するという方法を採用される。たとえば、N. タッド (N. Tada) らは (N. Tada, S. Tatsuhashi, A. Fujii, Y. Ohmori and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 421 (1997) において報告)、有機 EL の発光層が Alq₃ と TPD の交替の多重量子井戸構造を使用することによって、有機 EL 素子の発光効率が普通の有機 EL 素子 (発光層では Alq₃ だけを使用される) より向上することを見出した。この性能の改善は発光層キャリア濃度向上の効果であり、類似の試験はさらに以上の結果を確認した。ただし、発光層が有機量子井戸構造を採用される場合には発光層キャリア濃度を向上するだけで、発光区域電子とキャリアの注入バランスを維持することができない。過量の正孔は相変わらずに発光効率の低下をもたらす。従って、発光層はこのような構造が採用される場合にはキャリアの複合能力の限りがある。

30

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は発光効率が高く、発光輝度の高い有機 EL 素子を提供すること。
本発明のもう一つの目的は発光帯域を調整できる有機 EL 素子を提供すること。

【0009】

【課題を解決するための手段】

50

上述目的を実現するために、本発明は有機EL素子を提供すること、この素子は透明基板(1)、第一電極層(2)、第二電極層(7)及び第一電極層(2)と第二電極層に挟持された正孔輸送層(4)及び電子輸送層(6)とを含み、特徴として正孔輸送層(4)は有機量子井戸の構造を採用される、この量子井戸構造は幅広いエネルギーギャップ有機材料Aと幅低いエネルギーギャップBが一定な周期数で交替に重ねて構成され、二種類の有機材料のエネルギーレベルが以下の関係を満足する：

【0010】

(I)有機材料Aの最高軌道占有エネルギーレベルが有機材料Bの最高軌道占有エネルギーレベルより低いことであり(以下にHOMOエネルギーレベルと省略する)、

(II)有機材料Aの最低軌道占有エネルギーレベルが有機材料Bの最低軌道占有エネルギーレベルより高いことを特徴とする有機EL発光素子(以下にLUMOエネルギーレベルと省略する)。

10

【0011】

本発明に提出された有機量子井戸構造の周期数は1~10の整数である。

上記の正孔輸送層は二種類の有機材料が採用され(同時に上述の関係式(I)、(II)を満足する)、この二種類の有機材料のエネルギーレベルが相互にマッチする。すなわち、有機量子井戸構造では材料Aのエネルギーギャップは材料Bのエネルギーギャップを覆うことができる。界面にあるキャリアはエネルギー低い領域に移動する傾向があるため、材料A層と材料B層の界面では正孔とキャリアが材料Bに移動する、つまり、材料A層が材料B層に対してのエネルギーバリアーの効果で電子と正孔の井戸型は材料Bの中に分布した。正孔が有機量子井戸構造径由で輸送の際に、正孔キャリアが材料Bの中で大量に分布した。しかし、材料A層での分布比率がとても少ない、トンネリングインジェクション方式しか輸送することができない。

20

【0012】

同時に、材料A層と材料B層の界面では正孔のバリアーが存在するため、正孔は材料A層をトンネリングインジェクションする際に、バリアーを克服するエネルギー消費が必要である。従って、(1)界面のバリアーが大きければ、大きいほど、正孔キャリアは界面を通る際に、消費するエネルギーがもっと多く、これによって、もっと多いキャリアはエネルギー不足なので、材料B層に束縛され、全部の有機量子井戸構造を通過することができない。(2)有機量子井戸周期数の増加によって、キャリアが量子井戸を通過する必要な界面は増加し、従って、全部の有機量子井戸構造を通過する正孔数量が減少する。このことにより、量子井戸構造は正孔を阻止する役割を持つという結論が得られた。量子井戸構造の材料及び周期数を選択することによって、正孔キャリアが正孔輸送層での移動することを制御できて、発光領域での電子と正孔の注入バランスを実現し、有機ELの発光効率と発光輝度を向上した。

30

【0013】

本発明に述べた有機材料Bは一つの染料Cを使用してもよい。

研究した上で証明できたこと：量子井戸輸送層の構造では(1)界面のバリアーが大きければ、キャリアが界面を通過するに必要な消費エネルギーがもっと多く、従って、もっと多くのキャリアがエネルギー不足なので材料Cの中に束縛されて、量子井戸構造を通過することができない、また(2)周期数の増加によって、キャリアが量子井戸を通過の界面が増加し、量子井戸構造を通過するキャリアが減少した。これによって、量子井戸構造は正孔を阻止する役割を持つことができる。量子井戸界面では、電子と正孔バリアーがとても少ない($< 0.4 eV$)場合には、大部分の正孔が量子井戸構造で覆われ、少量の正孔が量子井戸を通過し更に輸送する。同時に、電子が電子輸送層まで輸送された少量正孔と複合した後、残された電子も小さな量子井戸バリアーを通ることができて、量子井戸構造の正孔輸送層に入って、量子井戸で覆われる正孔と更に複合した。従って、二つの発光帯域が同時に発光することができる。有機量子井戸構造の周期数を調整することによって、発光帯域が電子輸送層に存在することができる(この場合には周期数が少ない、大量的な正孔が量子井戸構造を通過して、電子輸送層材料のELスペクトルを発する)ある

40

50

いは電子輸送層に存在する（この場合には周期数が多い、正孔が量子井戸構造で束縛される、電子輸送層の電子が量子井戸構造の中に入って正孔と複合し、有機染料CのELスペクトルを発する）、あるいは、同時に電子輸送層と正孔輸送層に存在することができる。有機EL発光素子は正孔輸送層の有機量子井戸周期数の相違によって異なる発光帯域（emission zone）を持つことができる、すなわち、有機量子井戸周期数を制御することによって、電子と正孔の複合発光領域を変化することができる、更に、有機EL発光素子の発光帯域を調整することができる。

【0014】

上記実施形態に述べた第一電極層と正孔輸送層の間にバッファ層があってもよい、正孔輸送層と電子輸送層の間に過渡層（遷移層：transitional layer）があってもよい。

10

本発明の有機EL発光素子は以下の長所を持つことができる：

（1）正孔輸送層において有機量子井戸構造を採用される場合には、正孔キャリアが正孔輸送層での遷移を制御できる。従って、発光領域では、電子と正孔の注入バランスを実現し、更に、有機EL発光素子の発光効率と発光輝度を向上した；

（2）有機量子井戸構造での幅狭いエネルギーギャップ有機材料Bは、染料Cを採用される場合には、正孔輸送層の有機量子井戸周期数の相違によって、有機EL発光素子は異なる発光帯域を持つ。従って、正孔輸送層の有機量子井戸周期数を制御することによって、電子と正孔の複合発光領域を変化することができる、更に、有機EL発光素子の発光帯域を調整した。

20

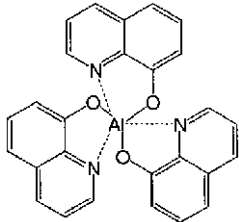
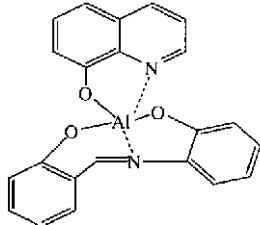
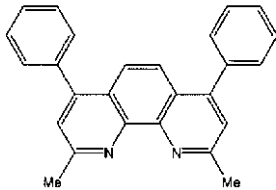
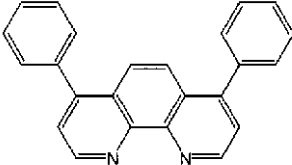
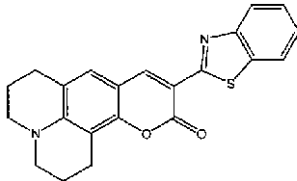
【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。参考するために、本発明にかかわる有機材料の略語及び名称対照表は以下にある：

【0016】

【表1】

略号	化学名称	構造式
Alq ₃	トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム	
Al(Saph-q)	サリチリデン-O-アミノフェノラト(8-キノリノアト)アルミニウム(III)	
BCP	2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン	
Bphen	4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン	
C545T	10-(2-ベンゾチアゾリル)-1,1,7,7-テトラメチル-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H,11H-[1]ベンゾピラノ[6,7,8-ij]キノリジン-11-オン	

10

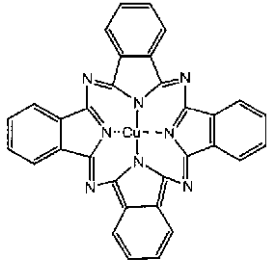
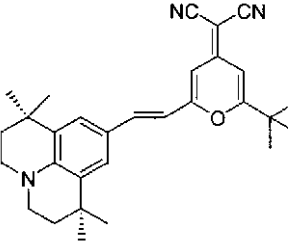
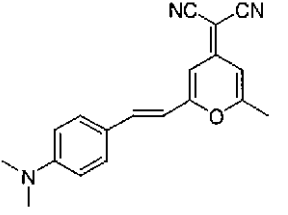
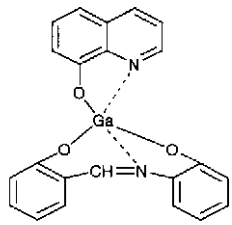
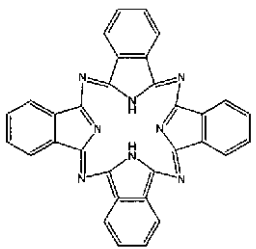
20

30

40

【0017】

【表2】

CuPc	フタロシアニン銅	
DCJTB	4-(ジシアノメチレン)-2-(t-ブチル)-6-(1,1,7,7-テトラマルチユロリジン-9-ビニル)-4H-ピラン	
DCM	4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン	
Ga(Saph-q)	サリチリデン-0-アミノフェノラト(8-キノリノアト)ガリウム(III)	
H ₂ Pc	フタロシアニン	

10

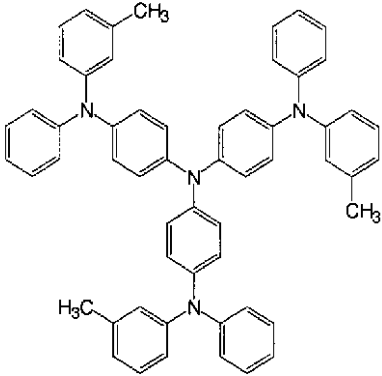
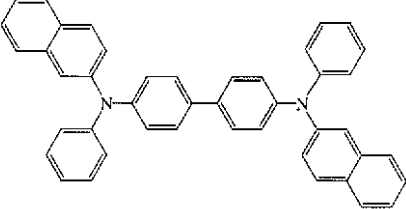
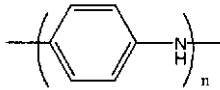
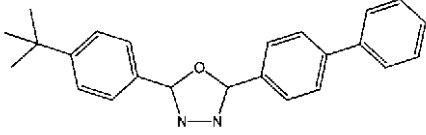
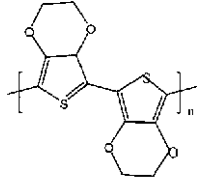
20

30

【 0 0 1 8 】

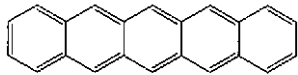
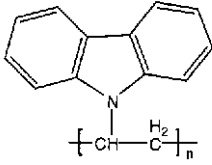
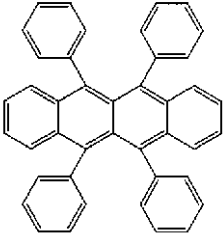
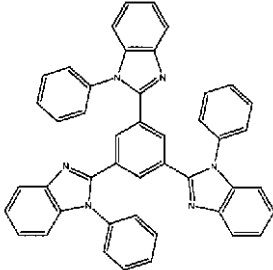
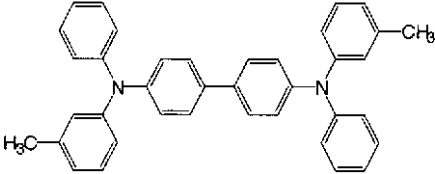
【 表 3 】

40

MTDATA	4,4',4''-トリス(3-メチル-フェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン		10
NPB	N, N'-ビス-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン		20
PANI	ポリアリニン		30
PBD	2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニリル)-1,3,4-オキサジアゾール		40
PEDOT	ポリエチレンジオキシチオフエン		

【 0 0 1 9 】

【 表 4 】

pentacene	ペンタセン	
PVK	ポリ(N-ビニルカルバゾール)	
rubrene	5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン	
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-三置換ベンゼン)-トリス-[1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール]	
TPD	N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン	

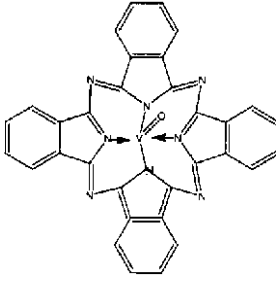
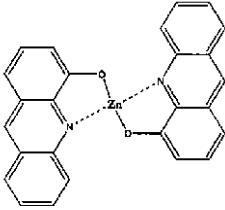
10

20

30

【 0 0 2 0 】

【 表 5 】

VOPc	フタロシアニンバナジウム	
Zn(Ac) ₂	4-ヒドロキシルアクリジン 亜鉛	

10

【0021】

本発明に係る具体的な実施形態、実施例を明らかに記述するために、以下の幾つかのポイントを説明する。

20

(1) 本発明に係るOLEDsの発光領域が電子輸送層と正孔輸送層にある。

(2) 本発明に係るOLEDsの正孔輸送層、電子輸送層及びオプションバッファ層と過渡層が全て有機機能層である。

【0022】

本発明に係る有機EL発光素子の第一タイプ構造は図1に示す。1は透明電極、硝子基板あるいはフレキシブルであるフレキシブル基板がポリエステル、ポリアイミド類化合物中の一つが採用される。2は第一電極層(陽極)、無機材料あるいは有機導電ポリマーを挙げられる。一般的には無機材料は酸化インジウム・スズ(以下にITOと省略する)、酸化亜鉛、酸化亜鉛・錫など金属酸化物、あるいは金、銅、銀など仕事関数の高い金属であり、好ましくはITOである。好ましい有機導電ポリマーはPEDOT、PANI中の一つ

30

【0023】

材料である。3はバッファ層、一般的には、フタロシアニン、ポリアイミド、フッ素共重合体、無機フッ素化合物、無機化合物酸化物あるいはダイヤモンド中の一つの材料が採用される。本発明の第一タイプ構造でバッファ層として好ましいのはCuPcである。

4は正孔輸送層、有機量子井戸構造を採用される。この量子井戸構造は広いエネルギーギャップ有機材料Aと狭いエネルギーギャップ有機材料Bで交互に重ねて構成される。二種類の有機材料のエネルギーレベルは相互的にマッチし(つまり、前記関係式(I)、(II)を同時に満足し、材料Aのエネルギーギャップは材料Bのエネルギーギャップを覆うことができる)、且つ、材料Bに対して材料Aはエネルギーバリアー役割を持つため、電子と正孔の井戸型が材料B層に存在する。材料Aはベンジジン類(たとえば、NPB, TPD, MTDATA)、カルバゾル類(たとえば、PVK, BCP, Bphen)、ピロル類あるいはオキサジアゾール類(たとえば、TPBi, PBD)化合物中の一つの材料が採用される。材料Bはフタロシアニン類(たとえば、CuPc, H₂Pc, VOPc)化合物中の一つ材料が採用される。この第一タイプ構造では(NPB/CuPc)_nの多重量子井戸構造であることが好ましい。NPBとCuPcのHOMOエネルギーレベルはそれぞれ-5.5 eV、-4.8 eV、LUMOエネルギーレベルはそれぞれ-2.5 eV、-2.7である。

40

【0024】

好ましい(NPB/CuPc)_nを正孔輸送層とした有機EL発光素子のエネルギーレベルを示す図(図2、図3)から見ると、CuPc層に対してNPB層がエネルギーバリア

50

一の役割を持つため、CuPc層では電子と正孔の井戸型が形成された。5は過渡層、過渡層は電子輸送材料を適応する材料が採用される。正孔輸送層の多層量子井戸構造は(NPB/CuPc)_nである場合には、過渡層はNPBことが好ましい。6は電子輸送層、一般的には、金属有機錯体あるいはオキサジアゾール類化合物中の一つの材料が採用される。電子輸送層はAlq₃、Al(Saph-q)、Ga(Saph-q)、Zn(Ac)₂中の一つの材料が好ましい。7は第二電極層(カソード:陽極層、金属層)、一般的には、第二電極層はLi、Mg、Ca、Sr、Al、Inなど仕事関数(work function)の低い金属、あるいは金、銀、銅との合金が採用される。8は電源である。

【0025】

上記第一タイプ構造で望ましいOLEDsは以下の構造式を持つことである:

Glass/ITO/CuPc/(NPB/CuPc)_n/NPB/Alq₃/Mg:Ag/Ag (1)

構造式(1)において、nはNPB/CuPc量子井戸周期数、n値は1~10の整数である。上記構造式(1)の有機EL発光素子の製作ステップの詳細な実施形態について説明する。

(1)煮沸した洗浄液と脱イオン水を利用し、超音波洗浄の方法で透明導電ITO膜層付きガラス基板を洗浄する。その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させた。該ITO膜層は陽極であって、ITOの抵抗値が5~100 Ω/m²、膜厚は80.0~280.0nmであった;

(2)上記洗浄、乾燥されたITO膜層付きガラス基板を1×10⁻⁵~5×10⁻³Paの真空室において、前記ITO膜層付きガラス基板上にCuPcを一層に蒸着し、このCuPc層をバッファ層とした。CuPcの蒸着速度は0.02nm/s~0.4nm/s、膜厚は0.5~20.0nmであった;

【0026】

(3)続いて、上記CuPc上に正孔輸送層を一層に蒸着し、この正孔輸送層はn周期で交替するNPB/CuPc有機多重量子井戸構造が採用される。CuPc膜の蒸着速度は0.02~0.4nm/s、量子井戸構造では各層CuPcの膜厚は0.5~10.0nmであった。NPB膜の蒸着速度は0.1~0.6nm/s、量子井戸構造では各層NPBの膜厚は0.5~30.0nmであった;

(4)続いて、上記正孔輸送層上にNPBを一層に蒸着し、このNPB層は有機EL発光素子の過渡層とした。NPB薄膜の蒸着速度は0.1~0.6nm/s、膜厚は10.0~45.0nmであった;

(5)続いて、上記過渡層上にAlq₃を一層に蒸着し、このAlq₃層は有機EL発光素子の電子輸送層と発光層とした。薄膜の蒸着速度は0.1~0.6nm/s、膜厚は40.0~100.0nmであった;

(6)最後に、上記Alq₃薄膜上にMg:Ag合金層とAg層を蒸着し、このMg:Ag合金層とAg層は有機EL発光素子の陰極層とした。Mg:Ag層の蒸着速度比は10:1、全体の蒸着速度は0.6~2.0nm/s、合金層の膜厚は50.0~200.0nm、Ag層の蒸着速度は0.3~0.8nm/s、膜厚は40.0~200.0nmであった。

【0027】

本発明に係る有機EL発光素子の第二タイプ構造は図1に示す(ただし、バッファ層無し)。1、2は第一タイプの構造と同じである。4は正孔輸送層、正孔輸送層は有機量子井戸構造を採用される。この量子井戸構造は広いエネルギーギャップ有機材料Aと狭いエネルギーギャップ有機染料Cとを交互に重ねて構成される。二種類の有機材料のエネルギーレベルは相互的にマッチする(つまり、前記関係式(I)、(II)を同時に満足し、材料Aのエネルギーバンドは材料Cのエネルギーギャップを覆うことができる)、且つ、材料C層に対して材料A層はエネルギーバリアーを持つため、電子と正孔のバリアーが材料C層に存在する。材料Aはベンジジン類(たとえば、NPB,TPD,MTDATA)

10

20

30

40

50

、カルバゾル類（たとえば、P V K、B C P、B p h e n）、ピロル類あるいはオキサジアゾール類（たとえば、T P B i、P B D）化合物中の一つの材料である。

【0028】

材料Cはポリフェニレン類（たとえば、ルブレニン、ペンタセン）、クマリン類（たとえば、C 5 4 5 T）、ビスヒラン類（たとえば、D C T J B、D C M）類化合物中の一つの材料である。第二タイプ構造では(N P B / r u b r e n e)_nの多重量子井戸構造が好ましい。N P BとルブレニンのH O M Oエネルギーギャップはそれぞれ- 5 . 5 e V、- 5 . 4 e V、L U M Oエネルギーギャップはそれぞれ- 2 . 5 e V、3 . 2 e Vである。N P B / r u b r e n eを正孔輸送層とした有機E L発光素子のエネルギーレベルを示す図（図6）から見ると、N P B材料とルブレン材料界面のエネルギーバリアー役割によって、正孔キャリアはルブレン層で覆われる。5は過渡層、過渡層は電子輸送層のエネルギーレベルを適応する材料を採用される。正孔輸送層の多重量子井戸構造は(N P B / r u b r e n e)_nであることが望ましい場合には、過渡層はN P Bを優先される。6、7は第一タイプ構造と同じである。

10

【0029】

上記第二タイプ構造で望ましいO L E D sは以下の構造式を持つことである。

G l a s s / I T O / (N P B / r u b r e n e)_n / N P B / A l q₃ / M g : A g / A g (2)

構造式(2)において、nはN P B / C u P c量子井戸周期数、n値は1 ~ 10の整数である。以下に上記構造式(2)の、有機E L発光素子の製作ステップの詳細な実施形態について説明する。

20

(1) 沸した洗浄液と脱イオン水を利用し、超音波洗浄の方法で透明導電ITO膜層付きガラス基板を洗浄する。その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させる。該ITO膜層は陽極であって、ITOの抵抗値が5 ~ 100 / m²、膜厚は80 . 0 ~ 280 . 0 nmであった。

(2) 上記洗浄、乾燥されたITO膜層付きガラス基板を1 × 10⁻⁵ ~ 5 × 10⁻³ P aの真空室において、上記ITO膜層付きガラス基板上に正孔輸送層を蒸着し、この正孔輸送層はn周期で交替するN P B / C u P c有機量子井戸構造を採用された。その中では、ルブレン膜の蒸着速度は0 . 02 ~ 0 . 4 nm / s、量子井戸構造では各層のルブレン膜厚は0 . 5 ~ 10 . 0 nmであった。N P Bの蒸着速度は0 . 1 ~ 0 . 6 nm / s、量子井戸構造では各層N P Bの膜厚は0 . 5 ~ 30 . 0 nmであった。

30

【0030】

(3) 続いて、上記正孔輸送層上にN P Bを一層に蒸着した。このN P B層は過渡層とした。N P B薄膜の蒸着速度は0 . 1 ~ 0 . 6 nm / s、膜厚は10 . 0 ~ 45 . 0 nmであった。

(4) 続いて、上記過渡層上にA l q₃を一層に蒸着し、このA l q₃層は有機E L発光素子の電子輸送層と発光層とした。A l q₃薄膜の蒸着速度は0 . 1 ~ 0 . 6 nm / s、膜厚は40 . 0 ~ 100 . 0 nmであった。

(5) 最後に、上記A l q₃薄膜上にM g : A g合金層とA g層を蒸着し、このM g : A g合金層とA g層は有機E L発光素子の陰極層とした。M g : A gの蒸着速度比は10 : 1、全体の蒸着速度は0 . 6 ~ 2 . 0 nm / s、合金層の膜厚は50 . 0 ~ 200 . 0 nm、A g層の蒸着速度は0 . 3 ~ 0 . 8 nm / s、膜厚は40 . 0 ~ 200 . 0 nmであった。

40

【0031】

実施例1 - 3

上記構造式(1)で示した素子の製作と同じ方法で三つの有機E L発光素子を製作した。且つ、有機E L発光素子性能を比較するために、三つの有機E L発光素子のITO膜厚はそれぞれ200 . 0 nmであった。C u P cバッファ層の膜厚は6 . 0 nm、N P B過渡層の膜厚はそれぞれ15 . 0 nm、A l q₃電子輸送層の厚みはそれぞれ60 . 0 nm、M g : A g合金層とA g層の膜厚はそれぞれ100 . 0 nmであった。三つの有機E L発

50

光素子のNPB/CuPcでは各薄膜の厚みは異なる周期数nによって変化する。n周期数のNPB、CuPcの合計膜厚はそれぞれ15.0nm、6.0nmである。三つの有機EL発光素子の構造は表2、3に示し、素子の輝度 電流密度曲線、発光密度曲線は図4および図5に示す。

【0032】

比較例1

実施例1-3と同じ方法で一般的な発光素子を製作した。しかしながら、この素子において、交互に積層されたNPB/CuPc薄膜(n=0)を設けていない、表3に示すように、NPB、CuPc層の膜厚はそれぞれ12.0nm、30.0nmである。この有機EL発光素子は以下の構造式を持つことである：

10

G l a s s / I T O / C u P c / N P B / A l q ₃ / M g : A g / A g (3)

正孔輸送層にNPB/CuPcの有機量子井戸構造が採用された有機EL発光素子では、周期数nは素子性能への影響が表3のように示される。

【0033】

表2

【表6】

有機EL発光素子構造	
	n
比較例 1	0
実施例 1	2
実施例 2	4
実施例 3	6

Glass/ITO/CuPc(12.0nm)/NPB(30.0nm)/Alq₃(60.0nm)/Mg:Ag/Ag

Glass/ITO/CuPc(6.0nm)/[NPB(7.5nm)/CuPc(3.0nm)]₂/NPB(15.0nm)/Alq₃(60.0nm)/Mg:Ag/Ag

Glass/ITO/CuPc(6.0nm)/[NPB(3.8nm)/CuPc(1.5nm)]₄/NPB(15.0nm)/Alq₃(60.0nm)/Mg:Ag/Ag

Glass/ITO/CuPc(6.0nm)/[NPB(2.5nm)/CuPc(1.0nm)]₆/NPB(15.0nm)/Alq₃(60.0nm)/Mg:Ag/Ag

10

20

30

40

【 0 0 3 4 】

表 3

【 表 7 】

		比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
周期数		0	2	4	6
層	材料	膜厚 (nm)			
陽極層	ITO	200.0			
バッファ層	CuPc	12.0	6.0	6.0	6.0
正孔輸送層	NPB	0	7.5	3.8	2.5
	CuPc	0	3.0	1.5	1.0
過渡層	NPB	30.0	15.0	15.0	15.0
電子輸送層	Alq ₃	60.0			
陰極層	Mg:Ag	100.0			
	Ag	100.0			
製作された発光素子の性能	電流密度 (A/m ²)	400			
	輝度 (cd/m ²)	1400	1960	3900	800
	発光効率 (cd/A)	3.8	4.3	9.8	2.3
	初期輝度 (cd/m ²)	1000			
	T _{1/2} (h)	2.5	2.7	3.5	2
	寿命 (h)	25	27	35	20

10

20

30

40

50

【0035】

表3から見ると、本発明の実験条件で、量子周期数 $n = 4$ の場合に、有機EL発光素子の性能が一番良い。電流密度が 34 mA/cm^2 の場合には、対応した有機EL発光素子の最高効率が 10.8 cd/A であった。今まで製作された素子では前記性能データは Alq₃ に染料ホストをドーピングしない有機EL発光素子発光効率の最高値であった。一般的な発光素子と比較して、本発明の有機EL発光素子の性能は従来より3倍に向上した。量子周期数 $n = 6$ の場合には、量子井戸において各層材料の厚みがとても薄いため、成膜品質は悪くなり、有機EL発光素子の性能が低下した。普通の意味から考えると、周期数の増加によって、量子井戸において各層の膜厚はあまり薄くない場合には(成膜品質を保證する膜厚)、有機EL発光素子の性能がある程度で向上することができる。

【0036】

実施例4

沸した洗浄液と脱インオ水を利用し超音波洗浄の方法で透明導電ITO膜層付きガラス基板を洗浄する。その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させた。ITOの抵抗値が $15 \text{ } \Omega/\text{m}^2$ 、該ITO膜層は陽極であって、ITOの膜厚は 180.0 nm であった。乾燥されたITO膜層付きガラス基板を $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空室において、

上記ITO膜層付きガラス基板上にバッファ層とするCuPcを蒸着し、CuPcの蒸着速度は0.04 nm/s、膜厚は6.0 nmであった。続いて、前記CuPcバッファ層上に正孔輸送層とする交互の6層NPB/CuPcを蒸着し、そのNPB薄膜の蒸着速度は0.2 nm/s、膜厚は3.8 nm、CuPc薄膜の蒸着速度は0.04 nm/s、膜厚は1.5 nmであった。続いて、上記正孔輸送層上にNPBを15.0 nmに蒸着し、このNPB層は過渡層とした。NPB薄膜の蒸着速度は0.4 nm/s、その上に電子輸送層と発光層とするAlq₃を蒸着し、Alq₃の蒸着速度は0.2 nm/s、膜厚は60.0 nmであった。続いて、Alq₃の上に陰極とする金属層を蒸着し、金属層はMg:Ag合金層とAg層で構成され、MgとAgの蒸着速度比は10:1、蒸着速度は合計で1.5 nm/s、合金層の膜厚は100.0 nmであった。Ag層の蒸着速度は0.5 nm/s、膜厚は100.0 nmであった。製作された有機EL発光素子の起動電圧は2.5 V、最大発光輝度は16000 cd/m²であり、電流密度が36 mA/cm²である際に対応した最大発光効率は10.8 cd/Aであった。

10

【0037】

実施例 5

沸した洗浄液と脱インオ水を利用し超音波洗浄の方法で透明導電ITO膜層付きガラス基板を洗浄する。その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させた。ITOの抵抗値が60 Ω/m²、該ITO膜層は陽極であって、ITOの膜厚は100.0 nmであった。乾燥されたITO膜層付きガラス基板を2×10⁻³ Paの真空室において、上記ITO膜層付きガラス基板上にバッファ層とするCuPcを蒸着し、CuPcの蒸着速度は0.06 nm/s、膜厚は8.0 nmであった。続いて、上記CuPcバッファ層上に正孔輸送層とする交替の2層NPB/CuPcを蒸着し、そのNPB薄膜の蒸着速度は0.2 nm/s、膜厚は7.5 nm、CuPc薄膜の蒸着速度は0.06 nm/s、膜厚は3.0 nmであった。続いて、上記正孔輸送層上にNPBを20.0 nmに蒸着した、このNPB層は過渡層とした。NPB薄膜の蒸着速度は0.2 nm/s、その上に電子輸送層と発光層としてAl(Saph-q)を蒸着し、蒸着速度は0.2 nm/s、膜厚は60.0 nmであった。続いて、Al(Saph-q)の上に陰極とする金属層を蒸着し、金属層はMg:Ag合金層とAg層で構成され、MgとAgの蒸着速度比は10:1、蒸着速度は合計で1.5 nm/s、合金層の膜厚は150.0 nmであった。Ag層の蒸着速度は0.4 nm/s、膜厚は50.0 nmであった。製作された有機EL発光素子の起動電圧は2.8 V、最大発光輝度は13000 cd/m²であった。

20

30

【0038】

実施例 6

沸した洗浄液と脱インオを利用し超音波洗浄の方法でITO膜層付きガラス基板を洗浄する、その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させた。ITOの抵抗値が30 Ω/m²、該ITO膜層は陽極であって、ITOの膜厚は140.0 nmであった。乾燥されたITO膜層付きガラス基板を1.5×10⁻³ Paの真空室において、前記ITO膜層付きガラス基板上にバッファ層とするCuPcを蒸着し、CuPcの蒸着速度は0.03 nm/s、膜厚は4.0 nmであった。続いて、前記CuPcバッファ層上に正孔輸送層とする交互の8層NPB/CuPcを蒸着し、そのNPB薄膜の蒸着速度は0.2 nm/s、膜厚は2.0 nm、CuPc薄膜の蒸着速度は0.02 nm/s、膜厚は0.75 nmであった。続いて、上記正孔輸送層上にNPBを20.0 nmに蒸着し、このNPB層は過渡層とした。NPB薄膜の蒸着速度は0.2 nm/s、その上に電子輸送層と発光層とするZn(Ac)₂を蒸着し、Zn(Ac)₂の蒸着速度は0.2 nm/s、膜厚は60.0 nmであった。続いて、Zn(Ac)₂の上に陰極とする金属層を蒸着する。金属層はMg:Ag合金層とAg層で構成され、MgとAgの蒸着速度比は10:1、蒸着速度は合計で1.5 nm/s、膜厚は180.0 nmであった。Ag層の蒸着速度は0.5 nm/s、膜厚は50.0 nmであった。製作された有機EL発光素子の起動電圧は2.9 V、最大発光輝度は12000 cd/m²であった。

40

【0039】

50

実施例 7 - 9

上記構造式(2)示した素子の製作と同じ方法で三つの有機EL発光素子を製作した。且つ、有機EL発光素子性能を比較するために、三つの有機EL発光素子のITO厚みはそれぞれ240.0nmであり、NPBの合計膜厚(過渡層を含む)は40.0nm、n周期ルブレ薄膜の合計膜厚は8.0nm、Alq₃電子輸送層は60.0nm、Mg:Ag合金層とAg層の厚みはそれぞれ100.0nmであった。周期数nの相違によって、三つの有機EL発光素子において、交互に積層されたNPB/ルブレ薄膜の各ルブレの膜厚だけで変化した。各層NPB薄膜の厚みはそれぞれ5.0nmである。三つの有機EL発光の構造は表4、表5に示し、輝度電流密度曲線と発光効率電流密度曲線は図7、図8に示す。

10

【0040】

比較例 2

実施例7-9と同じ方法で普通のOLEDを製作した。この素子においては交互に積層されるNPB/rubrene薄膜(n=0)を設けていない。表4に示すように、NPBの膜厚は40.0nmであった。この有機EL発光素子は以下の構造式(4)を持つ。

Glass / ITO / NPB / Alq₃ / Mg : Ag / Ag (4)

【0041】

表4

【表8】

有機EL発光素子構造		n
比較例2	Glass/ITO/NPB(40.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag	0
実施例1	Glass/ITO/[NPB(5.0nm)/rubrene(4.0nm)] ₂ /NPB(30.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag	2
実施例2	Glass/ITO/[NPB(5.0nm)/rubrene(2.0nm)] ₄ /NPB(20.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag	4
実施例3	Glass/ITO/[NPB(5.0nm)/rubrene(1.3nm)] ₆ /NPB(10.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag	6

10

20

30

40

【0042】

比較例3

実施例7-9と同じ方法で普通のOLEDを製作した。この素子は交互に積層されるNPB/rubrene薄膜(n=0)を設けていない。電子輸送層は2wt%のルブレンをドーピングされた60.0nmのAlq₃層を含み、有機EL発光素子の構造は表5に示

50

すように、以下の構造式(5)を持つ。

G l a s s / I T O / N P B / A l q ₃ : r u b r e n e (2 w t %) / M g : A g / A g (5)

図9は上記OLEDのELスペクトルである。曲線(a), (b), (c), (d)は量子周期数が0, 2, 4, 6である有機EL発光素子にそれぞれ対応する。曲線(e)は上記構造式(5)の有機EL発光素子に対応し、且つ、ルブレンから黄色の光を発する。観察から見ると、周期数の増加することによって、本発明のNPB/rubrene有機量子井戸構造を持つ有機EL発光素子のスペクトルは明らかに移動した。n=0の有機EL発光素子(曲線a)は520nm Alq₃の緑色光を発する。しかしながら、n=2の素子(曲線b)とn=4の素子(曲線c)の有機EL発光素子スペクトルから見ると、有機EL発光素子はルブレンの発光が現れる。同時に、520nm波長の周りではAlq₃材料のショルダーが現れる。n=6の有機EL発光素子(曲線d)は全てルブレンから光を発し、Alq₃の光はほとんど見えないということが分かるはずである。有機量子井戸構造を持っていない一般的な発光素子(曲線e)のスペクトルとほぼ合致する。従って、キャリアがルブレン層だけで結合すると表明できる。

10

【0043】

以上の記載したことで以下の結果を証明できる。前記有機量子井戸構造は正孔の輸送を調節することだけでなく、同時に、有機量子周期数を変化することによって、有機EL発光素子の発光帯域を制御することができる。

有機EL発光素子において、有機量子井戸正孔輸送構造を引き入れる場合には、有機EL発光素子の正孔の輸送は有効的に制御されることができ。これによって、電子と正孔の注入バランスを得られ、有機EL発光素子の発光効率が向上する。同時に、有機量子井戸構造において染料で単独に成膜したため、有機量子井戸周期数を変化することによって、有機EL発光素子の発光帯域を制御できる。これは、有機EL発光素子の異なる発光色を実現させるために、有益な参考を提供した。

20

正孔輸送層にNPB/rubreneを採用した有機量子井戸構造の有機EL発光素子では、周期数nは素子性能への影響が表5のように示される。

【0044】

表5

【表9】

30

		比較例 2	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 3
周期数		0	2	4	6	0
層	材料	膜厚 (nm)				
陽極層	ITO	240.0				
正孔輸送層	NPB	0	5.0	5.0	5.0	0
	rubrene	0	4.0	2.0	1.3	0
過渡層	NPB	40.0	30.0	20.0	10.0	40.0
電子輸送層	Alq ₃	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0 (2wt%ルブレンドーピング)
陰極層	Mg:Ag	100.0				
	Ag	100.0				
製作された発光素子の性能	電流密度 (A/m ²)	3000				
	輝度 (cd/m ²)	6160	9000	17800	13500	
	発光効率 (cd/A)	2.01	3.03	6.00	4.46	
	発光波長 (nm)	528	548	556	560	564

10

20

30

40

【0045】

表5から見ると、本発明の実験条件で、量子周期数は $n = 4$ の場合には、有機EL発光素子の輝度と発光効率は一番良い。量子周期数は $n = 6$ の場合には、量子井戸構造の各層薄膜がとても薄いため、連続的な薄膜が形成できない。従って、量子井戸構造が破壊され、かえって、有機EL発光素子の効率が低下した。これによって、有機量子井戸構造は破壊されない場合には、有機EL発光素子の周期数を増加することによって、有機EL発光素子の効率を更に向上することができる。同時に、周期数の増加に伴って、有機EL発光素子において、ルブレンド発光比率がますます大きくなり、ELスペクトルは赤色発光に移ったということが発見された。これは有機EL発光素子の発光帯域が量子周期数の増加に伴って、ルブレンド層に移転することを証明した。そして、周期数 n は大きければ、大きいほど、発光帯域がルブレンド層に移転することは有利である。

【0046】

実施例10 - 13

実施例7 - 9と同じ方法で実施例10 - 13の有機EL発光素子を製作した。各有機EL発光素子の周期数はそれぞれ4であり、素子の構造は表6のように示す。正孔輸送層にNPB / rubreneを採用し有機量子井戸構造の有機EL発光素子において、周期数 n の素子性能への影響は表6に示される。

【0047】

表6

【表10】

		実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
周期数		4			
層	材料	膜厚 (nm)			
陽極層	ITO	240.0			
正孔輸送層	NPB	1.0	3.0	5.0	7.0
	rubrene	2.0			
過渡層	NPB	36.0	28.0	20.0	12.0
電子輸送層	Alq ₃	60.0			
陰極層	Mg:Ag	100.0			
	Ag	100.0			
製作された発光素子の性能	電流密度 (A/m ²)	3000			
	輝度 (cd/m ²)	15000	24000	18000	17400
	発光効率 (cd/A)	5.00	8.00	6.00	5.80

10

20

【0048】

表6から見ると、NPB層の膜厚は3.0nmになった場合に、有機EL発光素子の性能が一番良い。かえて、NPB層の膜厚は1.0nmになった場合には量子井戸構造が破壊されるため、素子の性能が低下した。従って、NPB層の膜厚は薄くければ、薄いほど、有機EL発光素子の性能を向上し、有利である。

30

【0049】

実施例14-17

実施例7-9と同じ方法で実施例14-17の有機EL発光素子を製作した。各素子の周期数はそれぞれ4であり、素子の構造は表7に示す。正孔輸送層にNPB/rubreneが採用された有機量子井戸構造の有機EL発光素子では、ルブレンの膜厚の素子性能への影響は表7に示される。

【0050】

表7

40

【表11】

		実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
周期数		4			
層	材料	膜厚 (nm)			
陽極層	ITO	240.0			
正孔輸送層	NPB	5.0			
	rubrene	1.0	2.0	4.0	6.0
過渡層	NPB	20.0			
電子輸送層	Alq ₃	60.0			
陰極層	Mg:Ag	100.0			
	Ag	100.0			
製作された発光素子の性能	電流密度 (A/m ²)	3000			
	輝度 (cd/m ²)	10500	18000	15000	15000
	発光効率 (cd/A)	3.50	6.00	5.00	5.00

10

20

表 7 から見ると、ルブレ膜厚を変化することは、有機 EL 発光素子の性能への影響が小さい。ルブレ膜厚が 1.0 nm になる場合には、量子井戸構造は破壊される。その以外では、プロセスの条件によって、相対的に薄い膜厚のルブレが選択される。本発明ではルブレ膜厚は 2.0 nm であることが好ましい。

30

【0051】

実施例 18 - 21

実施例 7 - 9 と同じ方法で実施例 18 - 21 の有機 EL 発光素子を製作した。各素子の周期数はそれぞれ 4 であり、素子の構造は表 8 に示す。正孔輸送層に有機量子井戸構造が採用された有機 EL 発光素子では、電子輸送層材料と量子井戸構造の材料変化による素子性能への影響は、表 8 に示す。

【0052】

40

表 8

【表 12】

		実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	
層	材料	膜厚 (nm)				
周期数		4				
陽極層	ITO	240.0				
正孔輸送層	NPB バリヤー	5.0	5.0	5.0	5.0	
	井戸型	材料	CuPc	rubrene	rubrene	DCJTb
			2.0	2.0	2.0	2.0
過渡層	NPB	20.0	20.0	20.0	20.0	
電子輸送層	材料	Alq ₃	Alq ₃	Al (Saph-q)	Ga (Saph-q)	
		60.0	60.0	60.0	60.0	
陰極層	Mg:Ag	100.0				
	Ag	100.0				
製作された発光素子の性能	電流密度 (A/m ²)	3000				
	輝度 (cd/m ²)	22000	17800	25800	9500	
	発光効率 (cd/A)	7.03	5.90	8.60	3.17	
	発光波長 (nm)	528	550	560	620	

10

20

30

40

【0053】

実施例 22 - 24

実施例 7 - 9 と同じ方法で実施例 22 - 24 の有機 EL 発光素子を製作した。素子の構造は表 9 に示す。

【0054】

比較例 4

実施例 22 - 24 と同じ方法で一つの有機 EL 発光素子を製作した。この素子は交互に積層された NPB / rubrene 薄膜を設けていない (n = 0)。素子の構造は表 9 に示す。

正孔輸送層に有機量子井戸構造が採用された有機 EL 発光素子では、周期数 n の有機 EL 発光素子寿命への影響が、表 9 に示される。

【0055】

表 9

【表 13】

		比較例 4	実施例 22	実施例 23	実施例 24
周期数		0	1	4	6
層	材料	膜厚(nm)			
陽極層	ITO	240.0			
正孔輸送層	NPB	0	5.0	5.0	5.0
	rubrene	0	8.0	2.0	1.3
過渡層	NPB	40.0	35.0	20.0	10.0
電子輸送層	Alq ₃	60.0			
陰極層	Mg:Ag	100.0			
	Ag	100.0			
有機 EL 発光素子 参考	初期輝度 (cd/m ²)	1000			
	T _{1/2} (h)	2.5	2.4	2.6	1.5
	寿命(h)	25	24	26	15

10

20

【0056】

実施例 25

沸した洗浄液と脱インオ水を利用し超音波洗浄の方法でITO膜層付きガラス基板を洗浄する。その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させた。ITOの抵抗値が60 / m²、該ITO膜層は陽極であって、ITOの膜厚は100.0 nmであつた。乾燥されたITO膜層付きガラス基板を2 × 10⁻³ Paの真空室において、上記ITO膜上に正孔輸送層とする交互の4層NPB / rubreneを蒸着し、そのNPB薄膜の蒸着速度は0.2 nm / s、膜厚は5.0 nm、ルブレンの蒸着速度は0.1 nm / s、膜厚は2.0 nmであつた。続いて、上記正孔輸送層上にNPBを20.0 nmに蒸着し、このNPB層は過渡層とした。NPB薄膜の蒸着速度は0.2 nm / s、その上に電子輸送層と発光層としてAl(Saph-q)を蒸着し、Al(Saph-q)の蒸着速度は0.2 nm / s、膜厚は60.0 nmであつた。続いて、Al(Saph-q)層上に陰極とする金属層を蒸着し、金属層はMg:Ag合金層とAg層で構成され、MgとAgの蒸着速度比は10:1、蒸着速度は合計で1.5 nm / s、合金層の膜厚は150.0 nmであつた。Ag層の蒸着速度は0.4 nm / s、膜厚は50.0 nmであつた。製作された有機EL発光素子の起動電圧は2.8 V、最大発光輝度は16000 cd / m²であつた。

30

40

【0057】

実施例 26

沸した洗浄液と脱インオ水を利用し超音波洗浄の方法でITO膜層付きガラス基板を洗浄する。その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させた。ITOの抵抗値が15 / m²、該ITO膜層は陽極であって、ITOの膜厚は260.0 nmであつた。乾燥されたITO膜層付きガラス基板を1 × 10⁻³ Paの真空室において、上記ITO膜層付きガラス基板上にバッファ層とするCuPcを10.0 nmに蒸着し、CuPcの蒸着速度は0.02 nm / sであつた。続いて、CuPcの上に正孔輸送層とする交互

50

の3層NPB/rubreneを蒸着し、そのNPB薄膜の蒸着速度は0.2nm/s、膜厚は5.0nm、ルブレンの蒸着速度は0.1nm/s、膜厚は2.0nmであった。続いて、上記正孔輸送層上にNPBを20.0nmに蒸着し、このNPB層は過渡層とした。NPB薄膜の蒸着速度は0.2nm/s、その上に電子輸送層と発光層としてAl(Saph-q)を蒸着し、Al(Saph-q)の蒸着速度は0.2nm/s、膜厚は60.0nmであった。続いて、Al(Saph-q)上に陰極とする金属層を蒸着した。この金属層はMg:Ag合金層とAg層で構成され、MgとAgの蒸着速度比は10:1、蒸着速度は合計で1.5nm/s、合金層の膜厚は150.0nmであった。Ag層の蒸着速度は0.4nm/s、膜厚は50.0nmであった。製作された有機EL発光素子の起動電圧は2.5V、最大発光輝度は26000cd/m²であった。

10

【0058】

実施例27

沸した洗浄液と脱インオ水を利用し超音波洗浄の方法でITO膜層付きガラス基板を洗浄する。その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させた。ITOの抵抗値が100/m²、該ITO膜層は陽極であって、ITOの膜厚は60.0nmであった。乾燥されたITO膜層付きガラス基板を2×10⁻³Paの真空室において、上記ITO膜層付きガラス基板上に正孔輸送層とする交互の10層MTDATA/rubreneを蒸着し、その中MTDATAの蒸着速度は0.2nm/s、膜厚は5.0nm、ルブレンの蒸着速度は0.1nm/s、膜厚は2.0nmであった。続いて、上記正孔輸送層上にNPBを5.0nmに蒸着し、このNPB層は過渡層とした。NPB薄膜の蒸着速度は0.2nm/s、その上に電子輸送層と発光層としてAlq₃を蒸着し、Alq₃の蒸着速度は0.2nm/s、膜厚は60.0nmであった。続いて、Alq₃上に陰極とする金属層を蒸着し、金属層はMg:Ag合金層とAg層で構成され、MgとAgの蒸着速度比は10:1、蒸着速度は合計で1.5nm/s、合金層の膜厚は150.0nmであった。Ag層の蒸着速度は0.4nm/s、膜厚は50.0nmであった。製作された有機EL発光素子の起動電圧は2.8V、最大発光輝度は14000cd/m²であった。

20

【0059】

実施例28

沸した洗浄液と脱インオ水を利用し超音波洗浄の方法でITO膜層付きガラス基板を洗浄する。その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させた。ITOの抵抗値が60/m²、該ITO膜層は陽極であって、ITOの膜厚は100.0nmであった。乾燥されたITO膜層付きガラス基板を2×10⁻³Paの真空室において、上記ITO膜層付きガラス基板上に正孔輸送層とする交互の4層TPD/DCJTBを蒸着し、そのTPDの蒸着速度は0.2nm/s、膜厚は5.0nm、DCJTBの蒸着速度は0.1nm/s、膜厚は2.0nmであった。続いて、上記正孔輸送層上にTPDを20.0nmに蒸着し、このTPD層は過渡層とした、TPD薄膜の蒸着速度は0.2nm/sであった。続いて、その上に電子輸送層と発光層としてAlq₃を蒸着し、Alq₃の蒸着速度は0.2nm/s、膜厚は60.0nmであった。続いて、Alq₃上に陰極とする金属層を蒸着し、金属層はMg:Ag合金層とAg層で構成され、MgとAgの蒸着速度比は10:1、蒸着速度は合計で1.5nm/s、合金層の膜厚は150.0nmであった。Ag層の蒸着速度は0.4nm/s、膜厚は50.0nmであった。製作された有機EL発光素子の起動電圧は2.8V、最大発光輝度は12000cd/m²であった。

30

40

【0060】

実施例29

沸した洗浄液と脱インオ水を利用し超音波洗浄の方法でITO膜層付きガラス基板を洗浄する。その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させる。ITOの抵抗値が40/m²、該ITO膜層は陽極であって、ITOの膜厚は150.0nmであった。乾燥されたITO膜層付きガラス基板を1×10⁻³Paの真空室において、上記ITO膜層付きガラス基板上に正孔輸送層とする交互の4層MTDATA/rubreneを蒸着し、そのMTDATAの蒸着速度は0.2nm/s、膜厚は5.0nm、ルブレンの

50

蒸着速度は 0.2 nm/s 、膜厚は 2.0 nm であった。続いて、上記正孔輸送層上にMTDATAを 20.0 nm に蒸着し、蒸着速度は 0.2 nm/s であった、このMTDATA層は過渡層とした。MTDATA薄膜の蒸着速度は 0.2 nm/s であった。続いて、その上に電子輸送層と発光層として Alq_3 を蒸着し、蒸着速度は 0.2 nm/s 、膜厚は 60.0 nm であった。続いて、 Alq_3 上に陰極とする金属層を蒸着した。この金属層はMg:Ag合金層とAg層で構成され、MgとAgの蒸着速度比は $10:1$ 、蒸着速度は合計で 1.5 nm/s 、合金層の膜厚は 150.0 nm であった。Ag層の蒸着速度は 0.4 nm/s 、合金層の膜厚は 50.0 nm であった。製作された有機EL発光素子の起動電圧は 2.8 V 、最大発光輝度は 18000 cd/m^2 であった。

【0061】

10

実施例30

沸した洗浄液と脱イオン水を利用し超音波洗浄の方法でITO膜層付きガラス基板を洗浄する。その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させた。ITOの抵抗値が $10 \text{ } / \text{m}^2$ 、該ITO膜層は陽極であって、ITOの膜厚は 280.0 nm であった。乾燥されたITO膜層付きガラス基板を $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空室において、上記ITO膜層付きガラス基板上に正孔輸送層とする交互の4層NPB/C545Tを蒸着し、そのNPBの蒸着速度は 0.2 nm/s 、膜厚は 5.0 nm 、C545Tの蒸着速度は 0.1 nm/s 、膜厚は 2.0 nm であった。続いて、上記正孔輸送層上にNPBを 20.0 nm に蒸着し、このNPB層は過渡層とした。蒸着速度は 0.2 nm/s 、その上に電子輸送層と発光層として Alq_3 を蒸着し、蒸着速度は 0.2 nm/s 、膜厚は 60.0 nm であった。続いて、 Alq_3 上に陰極とする金属層を蒸着し、金属層はMg:Ag合金層とAg層で構成され、MgとAgの蒸着速度比は $10:1$ 、蒸着速度は合計で 1.5 nm/s 、合金層の膜厚は 150.0 nm であった。Ag層の蒸着速度は 0.4 nm/s 、膜厚は 50.0 nm であった。製作された有機EL発光素子の起動電圧は 2.5 V 、最大発光輝度は 28000 cd/m^2 であった。

20

【0062】

実施例31

沸した洗浄液と脱イオン水を利用し超音波洗浄の方法でITO膜層付きガラス基板を洗浄する。その後、ITO膜層付きガラス基板を赤外線ランプで乾燥させた。ITOの抵抗値が $20 \text{ } / \text{m}^2$ 、該ITO膜層は陽極であって、ITOの膜厚は 220.0 nm であった。乾燥されたITO膜層付きガラス基板を $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空室において、前記ITO膜層付きガラス基板上に正孔輸送層とする交互の5層MTDATA/DCMを蒸着し、そのMTDATAの蒸着速度は 0.1 nm/s 、膜厚は 5.0 nm 、DCMの蒸着速度は 0.05 nm/s 、膜厚は 2.0 nm であった。続いて、上記正孔輸送層上にNPBを 20.0 nm に蒸着し、このNPB層は有機EL発光素子の過渡層とした。蒸着速度は 0.2 nm/s 、その上に電子輸送層とするBphenを蒸着し、蒸着速度は 0.2 nm/s 、膜厚は 60.0 nm であった。続いて、Bphen上に陰極とする金属層を蒸着した、この金属層はMg:Ag合金層とAg層で構成され、MgとAgの蒸着速度比は $10:1$ 、蒸着速度は合計で 1.5 nm/s 、合金層の膜厚は 150.0 nm であった。Ag層の蒸着速度は 0.4 nm/s 、膜厚は 50.0 nm であった。製作された有機EL発光素子の起動電圧は 2.5 V 、最大発光輝度は 28000 cd/m^2 であった。

30

40

以上、好ましい実施例を結合して、本発明について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない、本技術領域の技術者は本発明構成の要旨に付随して、各種の変更を行なうことができる。請求項の内容は本発明の範囲を統括した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る有機EL発光素子を示す断面説明図である（説明図ではオプションル バッファ層と過渡層が含まれる）。

【図2】本発明に係る以下の構造式（1）に示すようなOLEDsのエネルギーレベルを示す説明図である。

【図3】本発明に係る以下の構造式（1）に示すようなOLEDsのエネルギーレベルを

50

示し、さらにキャリアが有機量子井戸構造での分布を示す説明図である。

【図4】本発明に係る相違周期数nのOLEDs輝度と電流密度を示す曲線である（有機EL発光素子は以下の構造式（1）を持つ）。

【図5】本発明に係る相違周期数nのOLEDs発光効率と電流密度を示す曲線である（有機EL発光素子は以下の構造式（1）を持つ）。

【図6】本発明に係る以下の構造式（2）に示すように、OLEDsのエネルギーレベルを示す説明図である。

【図7】本発明に係る相違周期数nのOLEDs輝度と電流密度を示す曲線である（有機EL発光素子は以下の構造式（2）を持つ）。

【図8】本発明に係る相違周期数nのOLEDs発光効率と電流密度を示す曲線である（有機EL発光素子は以下の構造式（2）を持つ）。

【図9】本発明に係る相違周期数nのOLEDsのELスペクトル（有機EL発光素子は以下の構造式（2）を持つ）と、以下の構造式（5）に示すような有機EL発光素子のELスペクトル。その中で曲線（b）のn=2、曲線（a）のn=0、曲線（b）のn=2、曲線（c）のn=4、曲線（e）対応の構造式は構造式（5）に示す。

【符号の説明】

1...透明電極、2...第一電極層（アノード）、3...バッファ層、4...正孔輸送層（有機量子井戸構造を持つ）、5...過渡層、6...電子輸送層、7...第二電極層（カソード）8...電源

【図1】

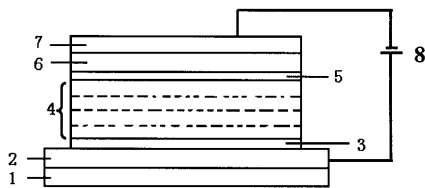


図1

【図3】

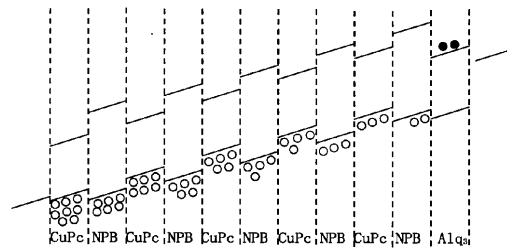


図3

【図2】

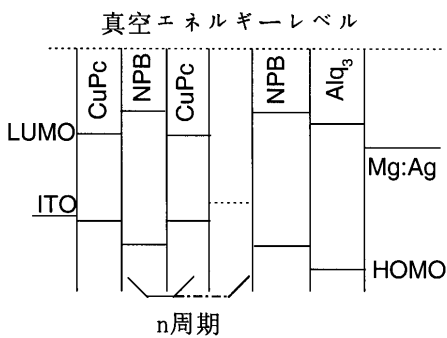


図2

【図4】

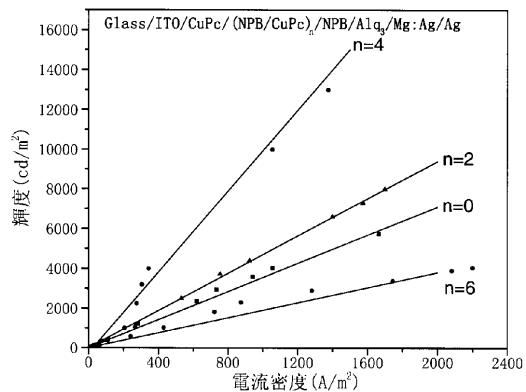


図4

【 図 5 】

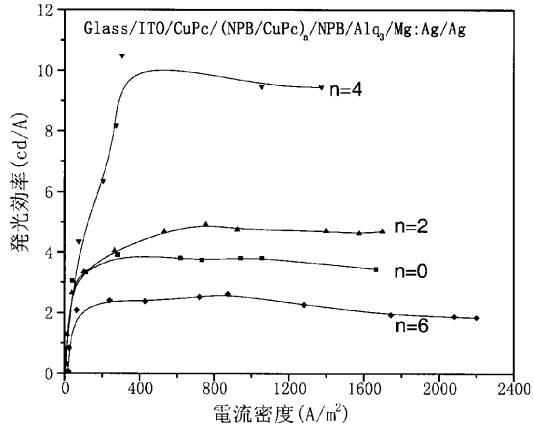


図 5

【 図 6 】

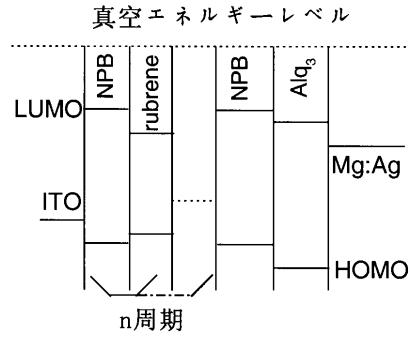


図 6

【 図 7 】

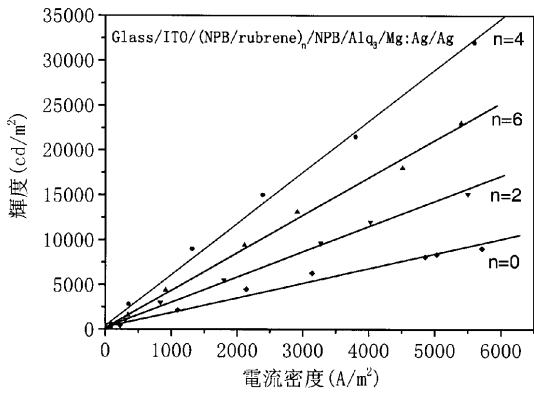


図 7

【 図 8 】

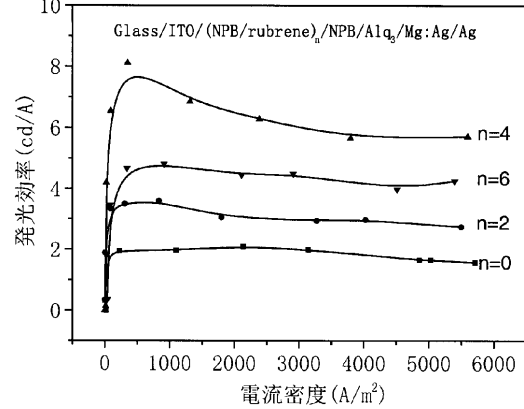
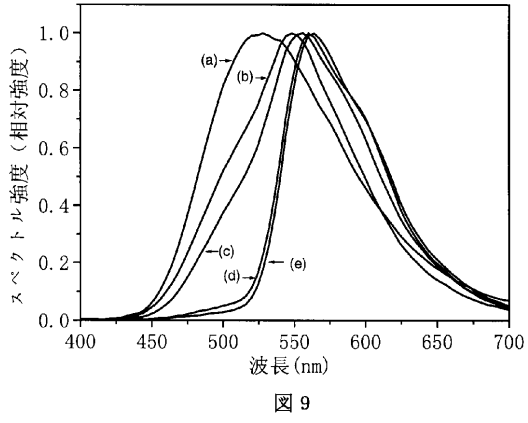


図 8

【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 張 徳 強

中華人民共和国北京市海淀区清華園清華大学有机光電子実験室

(72)発明者 王 立 鋒

中華人民共和国北京市海淀区清華園清華大学有机光電子実験室

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 DB03 FA01