

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5567407号
(P5567407)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int.Cl.		F I	
H05B 33/10	(2006.01)	H05B 33/10	
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	B
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	690
		C09K 11/06	660

請求項の数 6 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2010-142009 (P2010-142009)
 (22) 出願日 平成22年6月22日 (2010.6.22)
 (65) 公開番号 特開2011-216455 (P2011-216455A)
 (43) 公開日 平成23年10月27日 (2011.10.27)
 審査請求日 平成25年4月12日 (2013.4.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-57538 (P2010-57538)
 (32) 優先日 平成22年3月15日 (2010.3.15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 512253626
 ユー・ディー・シー アイランド リミ
 テッド
 アイランド ダブリン 4 ボールスブ
 リッジ ザ スウィープステークス アレ
 クサンドラ ハウス
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (74) 代理人 100107733
 弁理士 流 良広
 (74) 代理人 100115347
 弁理士 松田 奈緒子
 (72) 発明者 林 直之
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子の製造方法

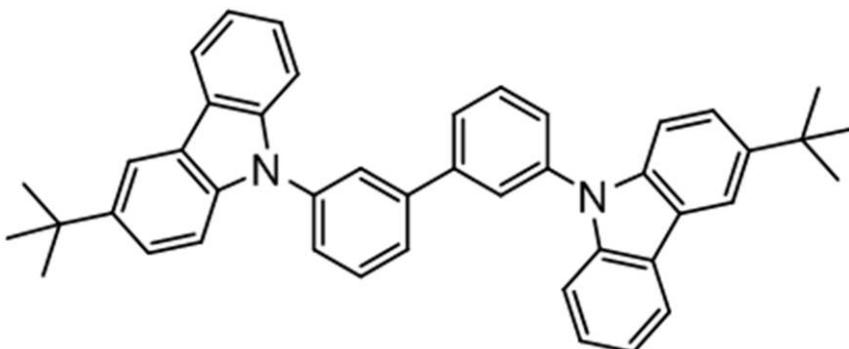
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極と陰極の間に発光層を含む有機層を有してなる有機電界発光素子の製造方法であつて、

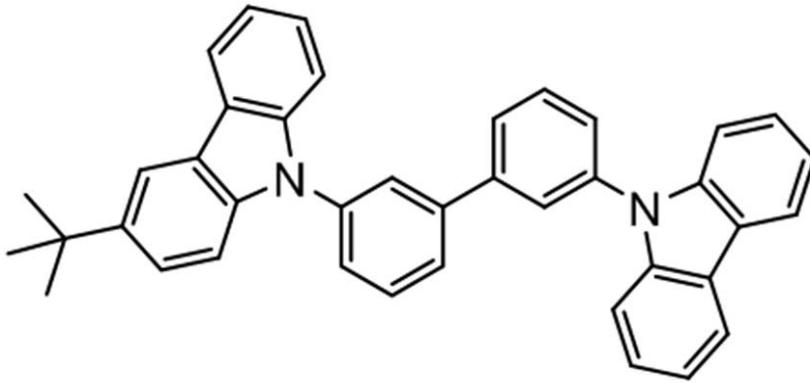
前記発光層を、発光材料と、下記構造式(1)から(6)、(11)、及び下記一般式(2)の少なくともいずれかで表されるホスト材料とを溶媒に溶解乃至分散させた塗布液を塗布し、前記ホスト材料のガラス転移温度よりも高く、かつ前記溶媒の沸点よりも高い温度で加熱して、形成することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【化1】



構造式 (1)

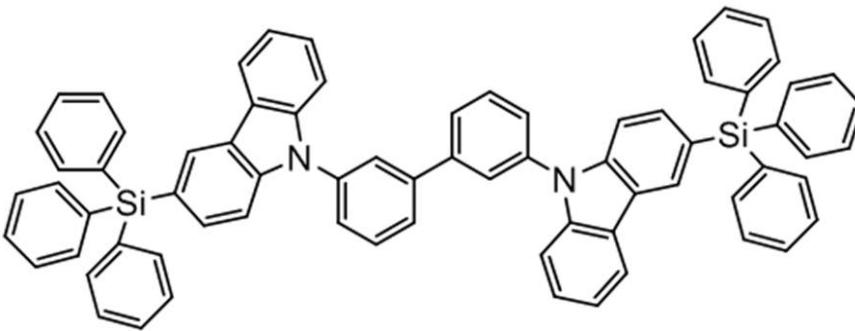
【化 2】



構造式 (2)

10

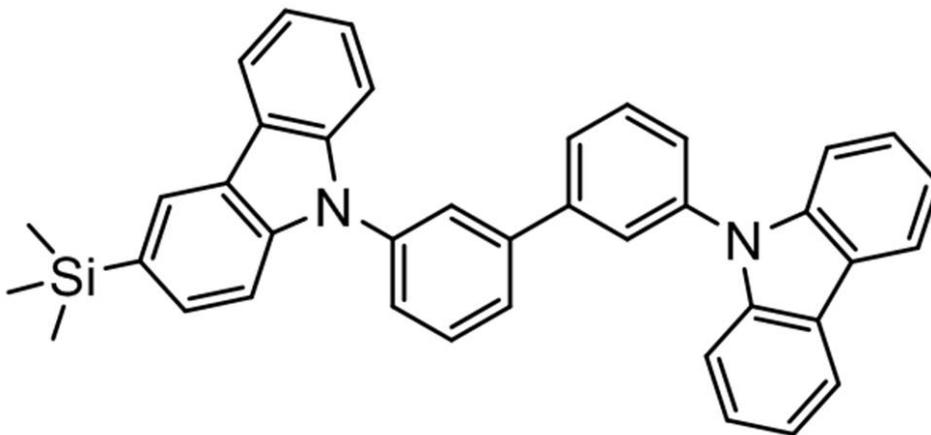
【化 3】



構造式 (3)

20

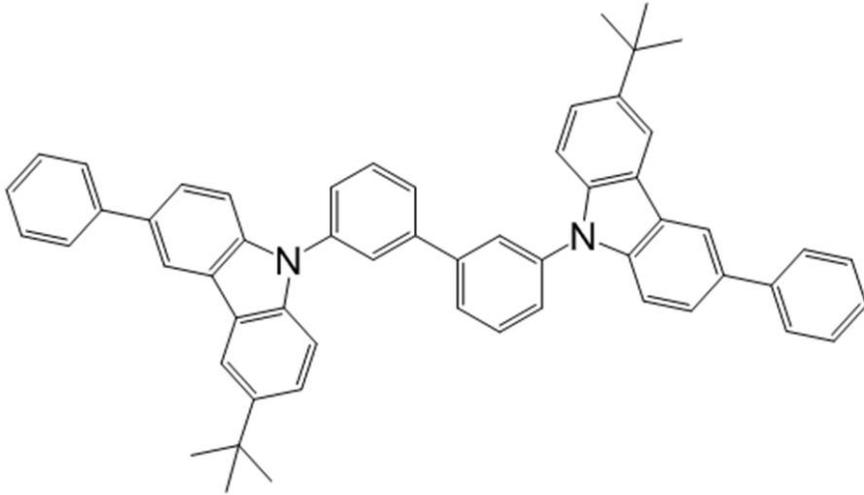
【化 4】



構造式 (4)

30

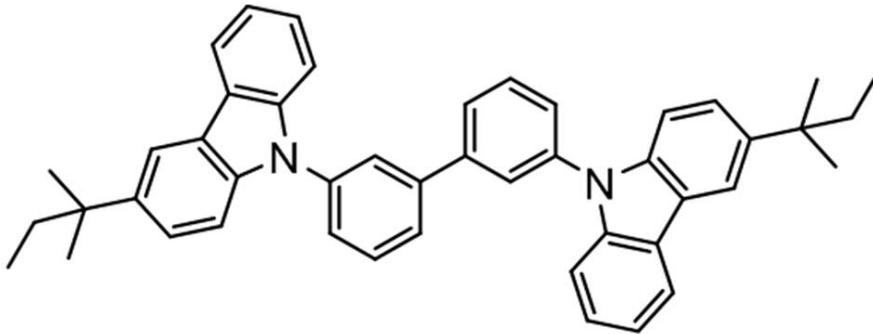
【化5】



構造式 (5)

10

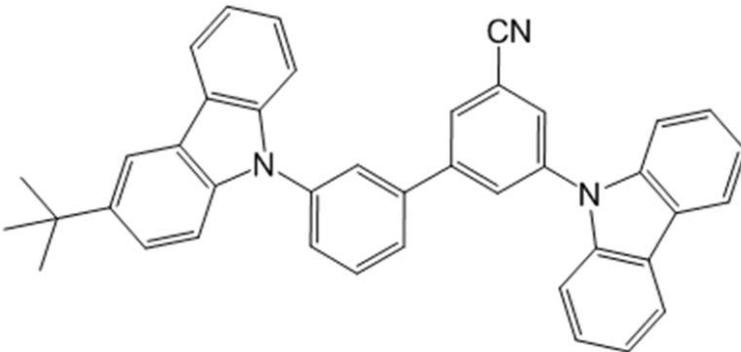
【化6】



構造式 (6)

20

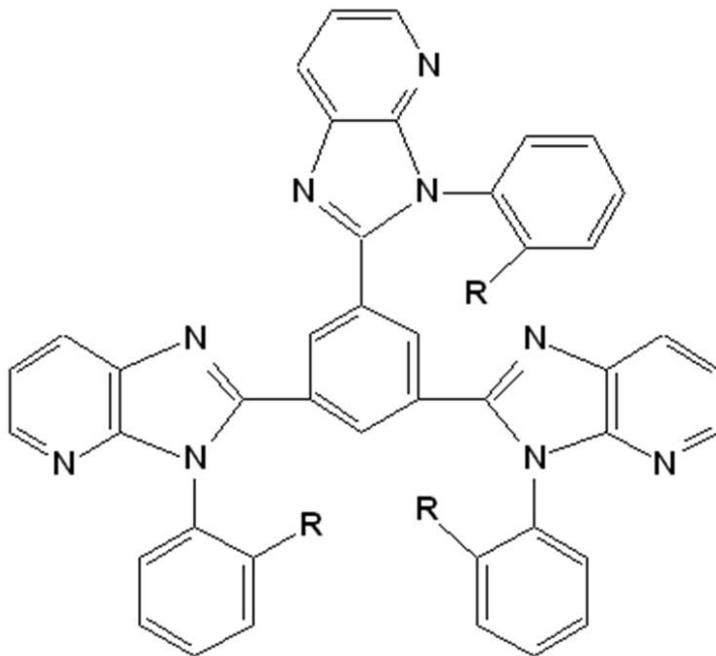
【化7】



構造式 (11)

30

【化 8】



一般式 (2)

10

20

前記一般式 (2) 中、R は、任意の置換基を表す。

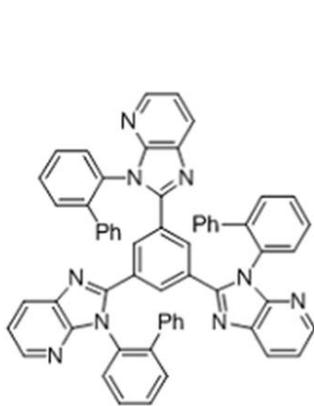
【請求項 2】

発光材料の分子量が 1,500 以下であり、ホスト材料の分子量が 1,500 以下である請求項 1 に記載の有機電界発光素子の製造方法。

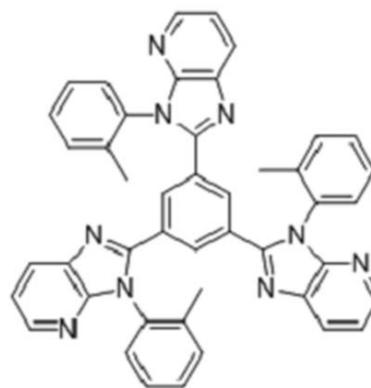
【請求項 3】

一般式 (2) で表されるホスト材料が、下記構造式 C 及び E のいずれかで表される化合物である請求項 1 から 2 のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【化 9】



構造式 C



構造式 E

30

40

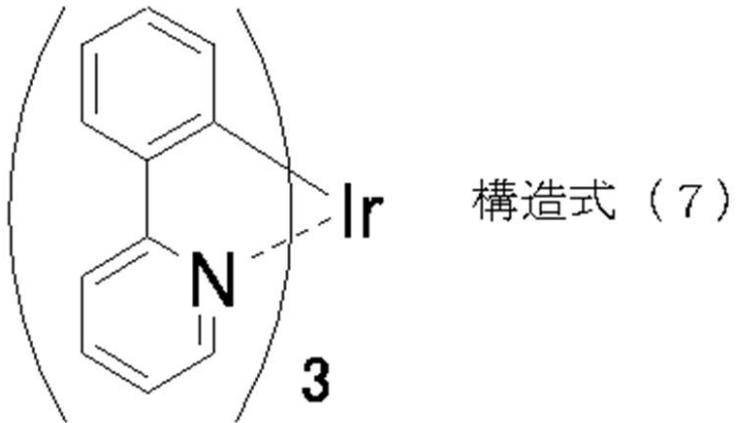
【請求項 4】

溶媒が、2-ブタノン、キシレン、トルエン、2-メチルテトラヒドロフラン及びメチルイソブチルケトンから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 5】

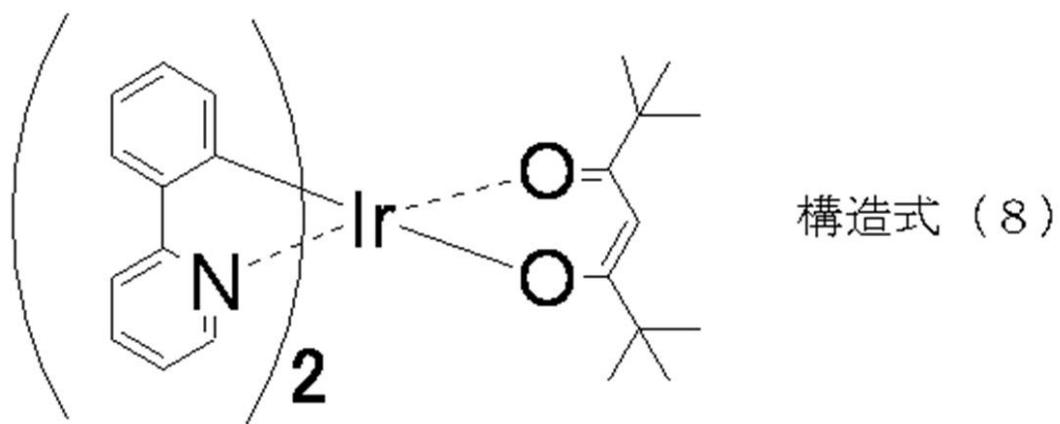
発光材料が、下記構造式 (7)、(8)、(12) 及び D のいずれかで表される化合物である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【化 1 0】



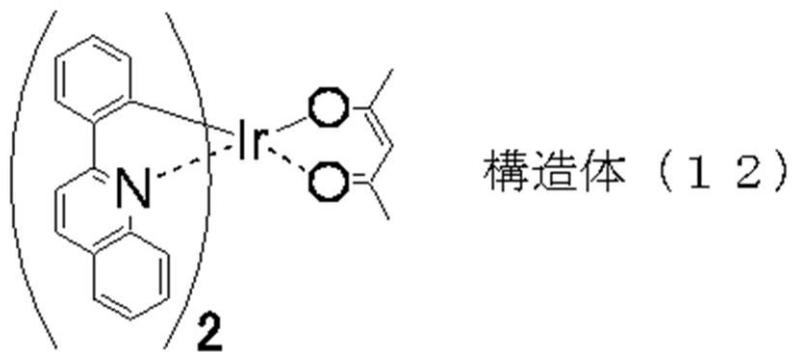
10

【化 1 1】



20

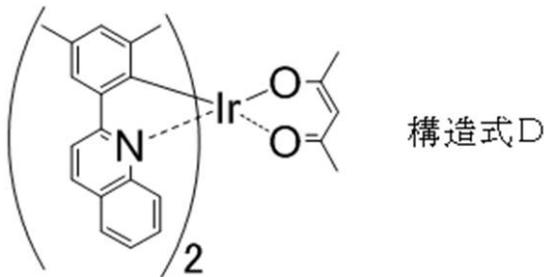
【化 1 2】



30

40

【化 1 3】



10

【請求項 6】

加熱の温度が、ホスト材料のガラス転移温度よりも 10 以上高く、かつ溶媒の沸点よりも 45 以上高い請求項 1 から 5 のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子の製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

有機電界発光素子は、自発光、高速応答などの特長を持ち、フラットパネルディスプレイへの適用が期待されており、特に、正孔輸送性の有機薄膜（正孔輸送層）と電子輸送性の有機薄膜（電子輸送層）とを積層した 2 層型（積層型）のものが報告されて以来、10 V 以下の低電圧で発光する大面積発光素子として関心を集めている。積層型の有機電界発光素子は、正極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 負極、を基本構成としている。

【0003】

このような有機電界発光素子において、膜の均質化を実現するため、例えば、ホスト材料としてジカルバゾール誘導体（CBP）を用い、溶媒としてトルエンを用い、発光層のガラス転移温度に対して -30 ~ +30、且つ、発光層を構成している有機化合物の分解温度を超えない温度で裏面伝熱方式の熱処理を行う方法（例えば、特許文献 1 参照）、有機発光媒体層を、乾燥時には機能性インクを構成する有機溶媒の沸点以上に加熱し、ガラス転移温度（ T_g ）前後に加熱をする方法が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

30

しかしながら、これらの方法は、膜の均質化を実現することができるものの、これらの方法により製造された有機電界発光素子は、駆動開始直後からの輝度減衰の変化率が大きいという問題がある。

また、長寿命化を実現するため、例えば、ホスト化合物、ドーパント化合物及び溶媒を含む発光層組成物を、ホスト化合物のガラス転移温度よりも高く、かつ溶媒の沸点より高い温度で加熱処理する方法が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。

40

しかしながら、この方法により製造された有機電界発光素子は、駆動開始直後からの輝度減衰の変化率が大きいという問題がある。

【0004】

したがって、駆動開始直後からの輝度減衰の変化率が小さい有機電界発光素子の製造方法の速やかな開発が強く求められているのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2009 - 163889 号公報

【特許文献 2】特開 2009 - 129567 号公報

50

【特許文献3】特開2009-164033号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、駆動開始直後からの輝度減衰の変化率が小さい有機電界発光素子の製造方法を提供することを目的とする。

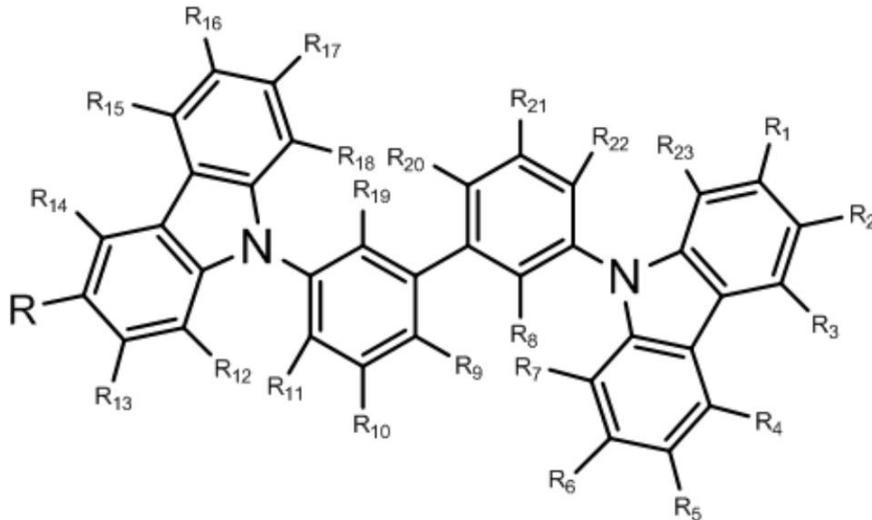
【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

< 1 > 陽極と陰極の間に発光層を含む有機層を有してなる有機電界発光素子の製造方法であって、前記発光層を、発光材料と、下記一般式(1)及び下記一般式(2)の少なくともいずれかで表されるホスト材料とを溶媒に溶解乃至分散させた塗布液を塗布し、前記ホスト材料のガラス転移温度よりも高く、かつ前記溶媒の沸点よりも高い温度で加熱して、形成することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法である。

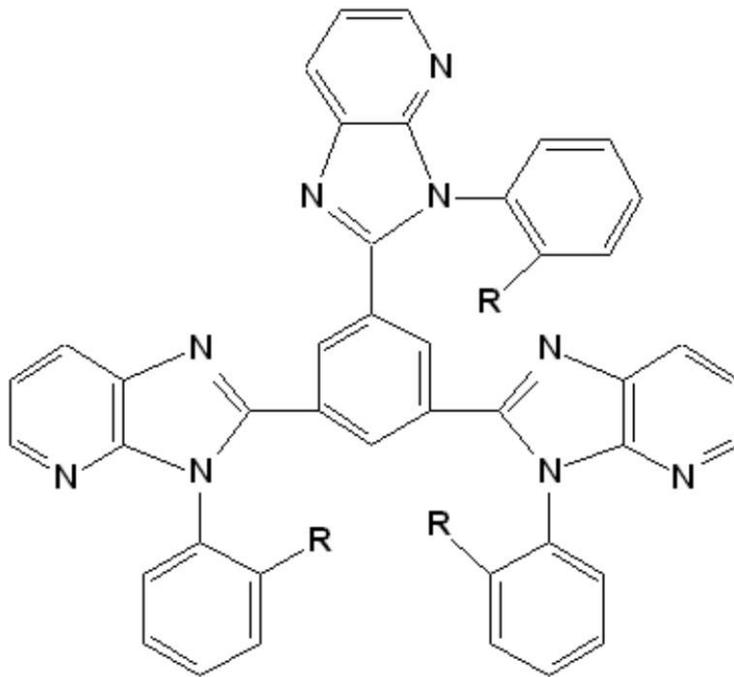
【化1】



一般式(1)

前記一般式(1)中、Rは、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基及びフェニル基のいずれかを表し、R₁~R₂₃は、それぞれ、水素原子、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニル基、シアノ基、及び炭素数1~5のアルキル基のいずれかを表す。

【化 2】



一般式 (2)

10

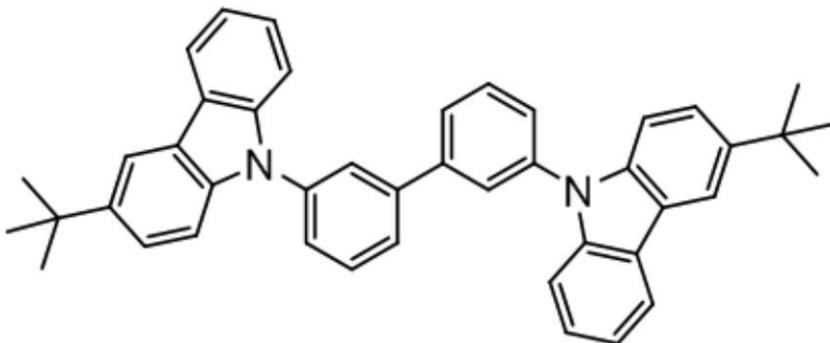
20

前記一般式 (2) 中、R は、任意の置換基を表す。

< 2 > 発光材料の分子量が 1,500 以下であり、ホスト材料の分子量が 1,500 以下である前記 < 1 > に記載の有機電界発光素子の製造方法である。

< 3 > 一般式 (1) で表されるホスト材料が、下記構造式 (1) から (6) 及び (11) のいずれかで表される化合物である前記 < 1 > から < 2 > のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法である。

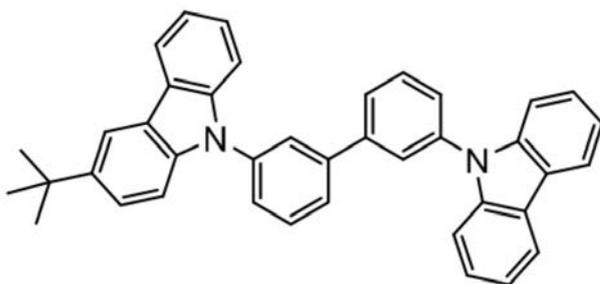
【化 3】



構造式 (1)

30

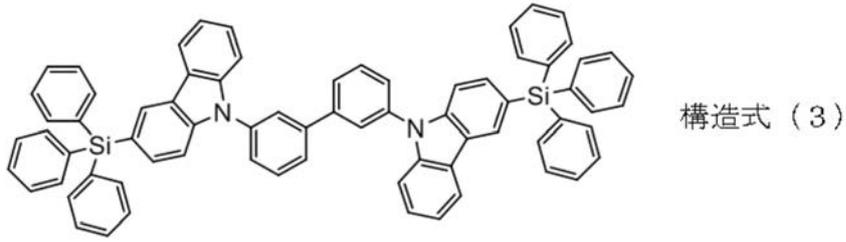
【化 4】



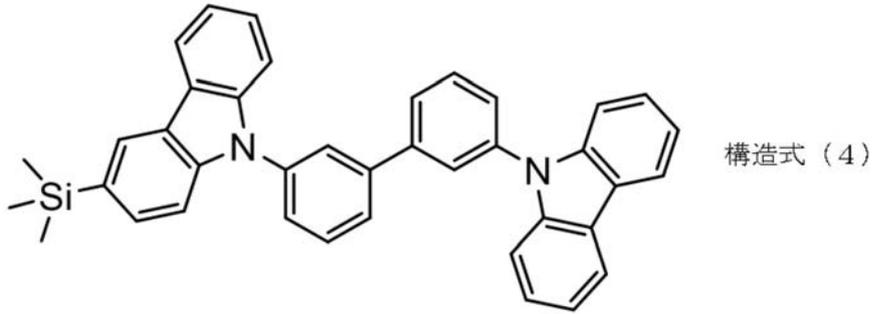
構造式 (2)

40

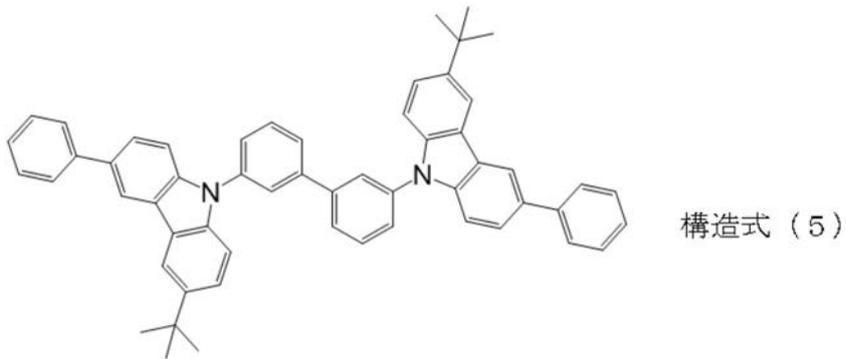
【化 5】



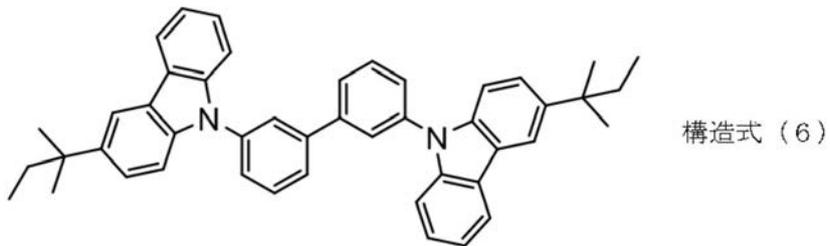
【化 6】



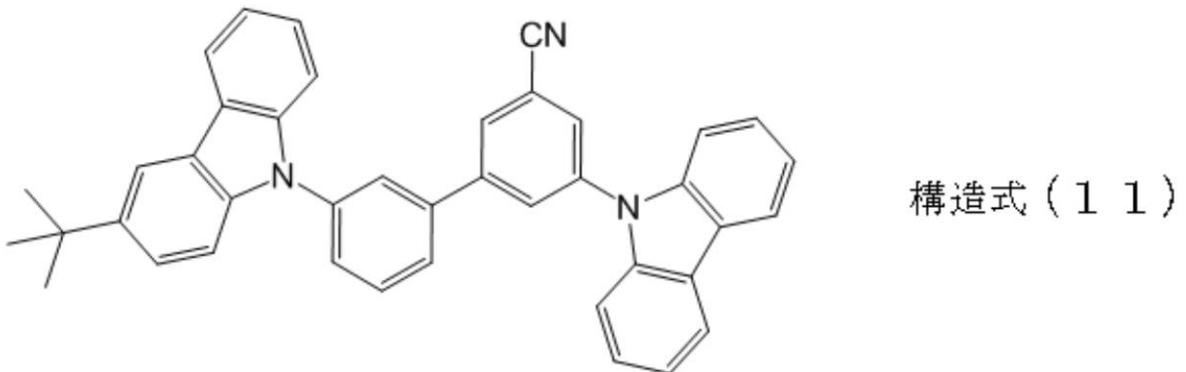
【化 7】



【化 8】



【化 9】



10

20

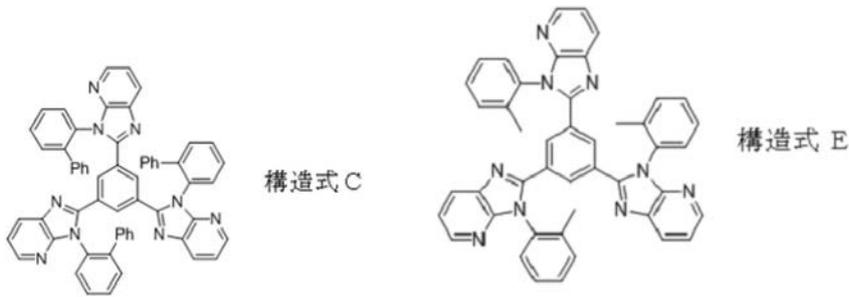
30

40

50

< 4 > 一般式 (2) で表されるホスト材料が、下記構造式 C 及び E のいずれかで表される化合物である前記 < 1 > から < 3 > のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法である。

【化 1 0】

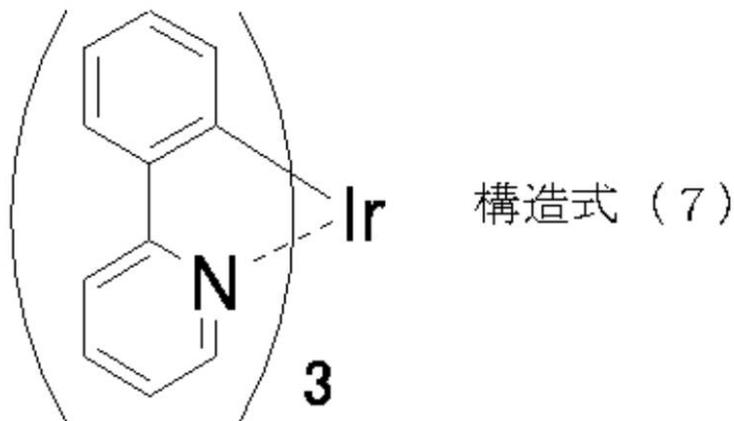


10

< 5 > 溶媒が、2 - ブタノン、キシレン、トルエン、2 - メチルテトラヒドロフラン及びメチルイソブチルケトンから選択される少なくとも1種である前記 < 1 > から < 4 > のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法である。

< 6 > 発光材料が、下記構造式 (7)、(8)、(1 2) 及び D のいずれかで表される化合物である前記 < 1 > から < 5 > のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法である。

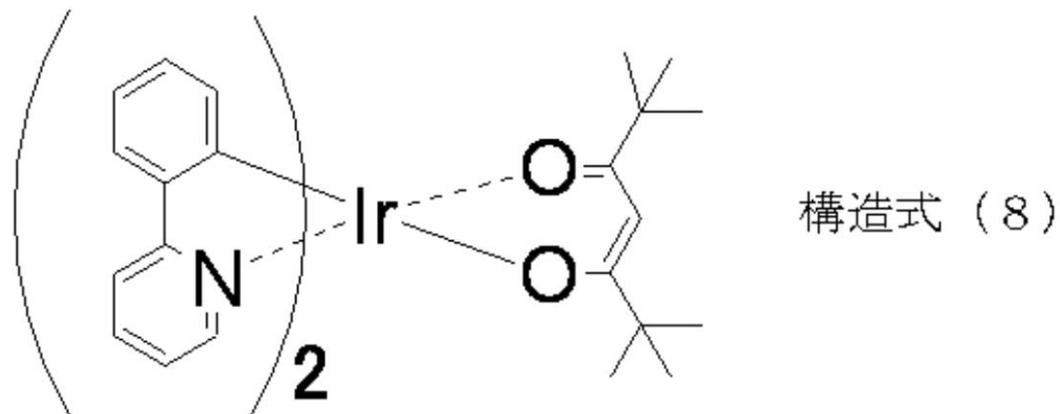
【化 1 1】



20

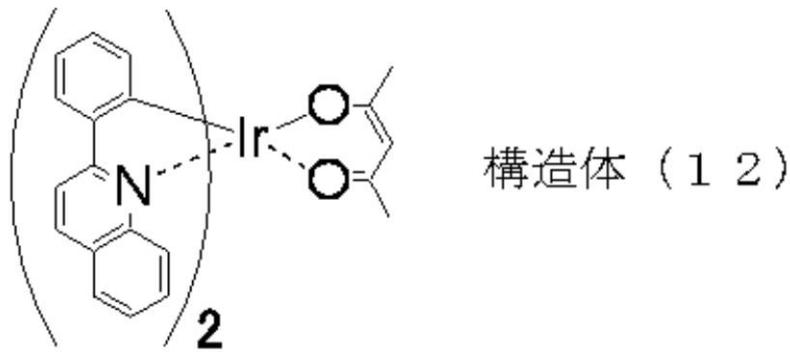
30

【化 1 2】



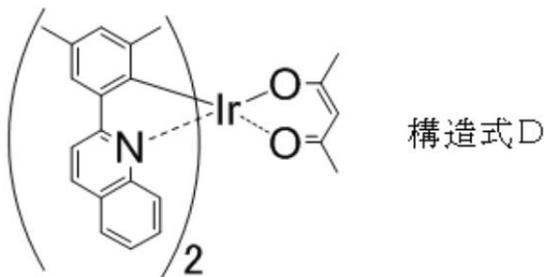
40

【化 1 3】



10

【化 1 4】



20

< 7 > 加熱の温度が、ホスト材料のガラス転移温度よりも 10 以上高く、かつ溶媒の沸点よりも 45 以上高い前記 < 1 > から < 6 > のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、駆動開始直後からの輝度減衰の変化率が小さい有機電界発光素子の製造方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】図 1 は、本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示す概略図である。

【図 2】図 2 は、本発明の有機電界発光素子の製造方法によって製造された有機電界発光素子の駆動開始直後からの輝度減衰の変化の一例を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(有機電界発光素子の製造方法)

本発明の有機電界発光素子の製造方法は、少なくとも、発光層形成工程を含んでなり、さらに、必要に応じて適宜選択した、その他の工程を含む。

40

【0011】

< 発光層形成工程 >

前記発光層形成工程は、発光材料と、ホスト材料とを溶媒に溶解乃至分散させた塗布液を塗布し、加熱して、発光層を形成する工程である。

【0012】

<< 発光材料 >>

前記発光材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、

50

分子量が1,500以下の化合物が好ましい。

前記発光材料の分子量は、前記発光材料が複数の化合物を含む混合物である場合、最も分子量が大きい化合物の分子量を意味する。

【0013】

前記発光材料としては、一般に、遷移金属原子又はランタノイド原子を含む錯体を挙げることができる。前記遷移金属原子としては、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金などが挙げられる。これらの中でも、レニウム、イリジウム、白金が好ましく、イリジウム、白金がより好ましい。

【0014】

前記ランタノイド原子としては、例えば、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウムなどが挙げられる。これらのランタノイド原子の中でも、ネオジウム、ユーロピウム、ガドリニウムが好ましい。

錯体の配位子としては、例えば、G. Wilkinson 等著, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press 社1987年発行、H. Yersin 著, 「*Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*」 Springer-Verlag 社1987年発行、山本明夫著「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」裳華房社、1982年発行等に記載の配位子などが挙げられる。

具体的な配位子としては、好ましくは、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、芳香族炭素環配位子（例えば、シクロペンタジエニルアニオン、ベンゼンアニオン、又はナフチルアニオンなど）、含窒素ヘテロ環配位子（例えば、フェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ピピリジル、又はフェナントロリンなど）、ジケトン配位子（例えば、アセチルアセトンなど）、カルボン酸配位子（例えば、酢酸配位子など）、アルコラト配位子（例えば、フェノラト配位子など）、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子であり、より好ましくは、含窒素ヘテロ環配位子である。

【0015】

前記錯体は、化合物中に遷移金属原子を1つ有してもよいし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。異種の金属原子を同時に含有していてもよい。

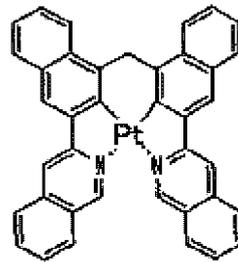
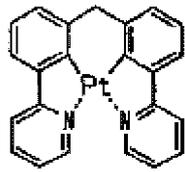
白金を含む発光材料の具体例としては、例えば、下記のもものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

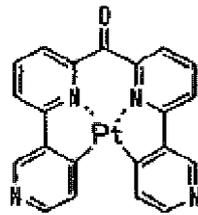
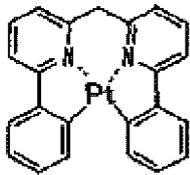
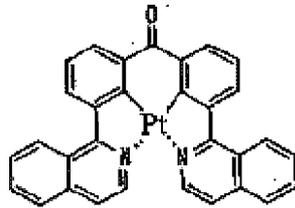
20

30

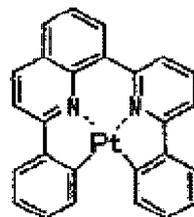
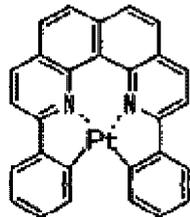
【化 1 5】



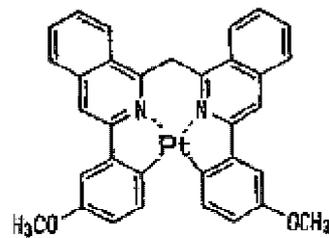
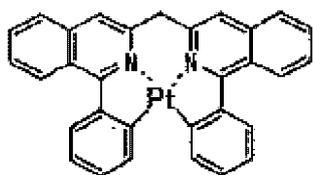
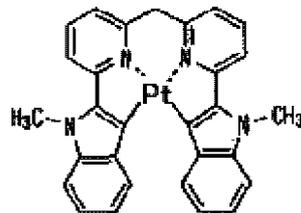
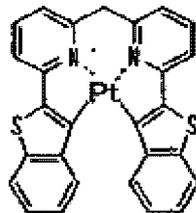
10



20

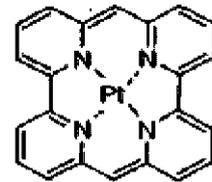
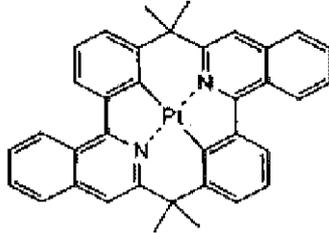
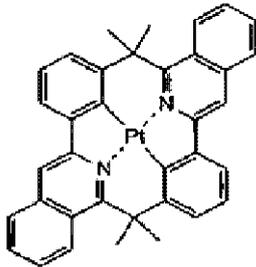
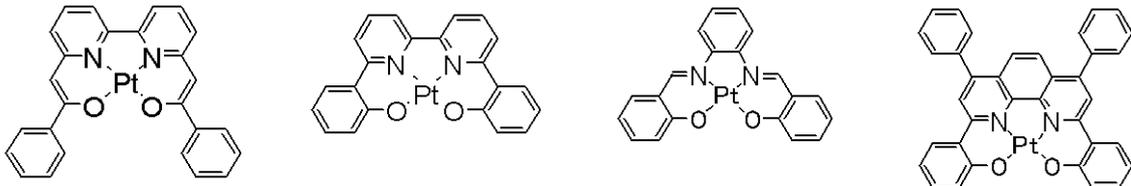


30

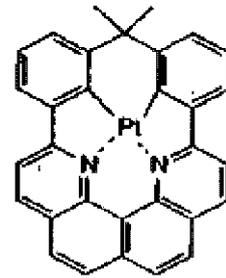
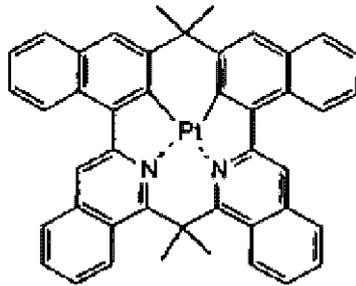
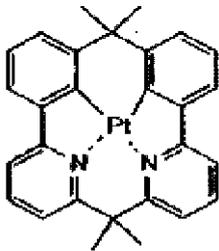


40

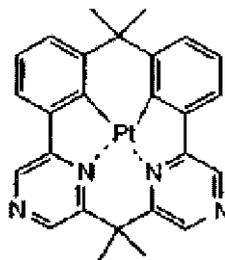
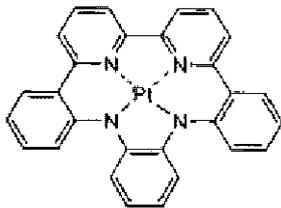
【化 1 6】



10

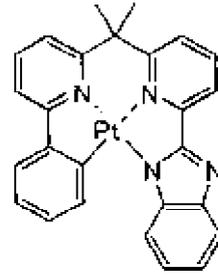
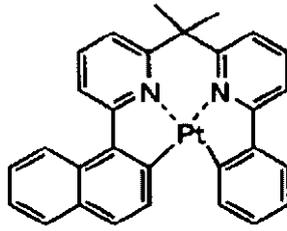
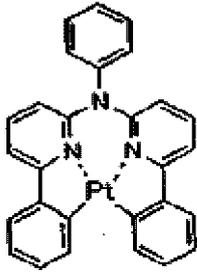


20

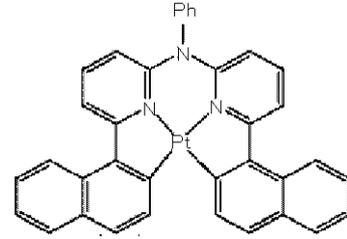
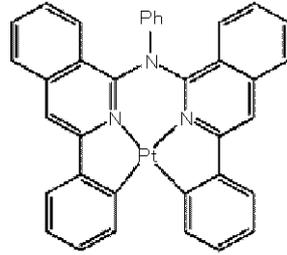
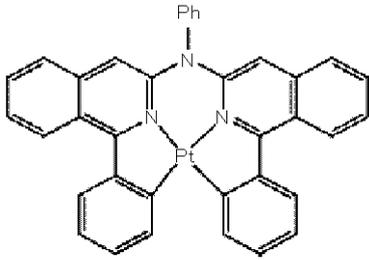


30

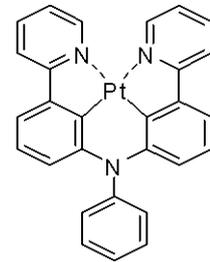
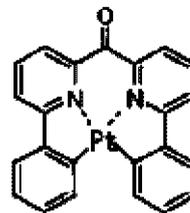
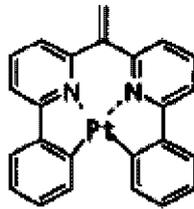
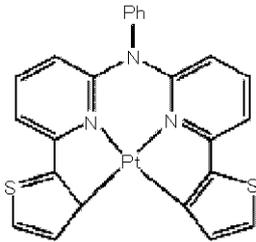
【化17】



10



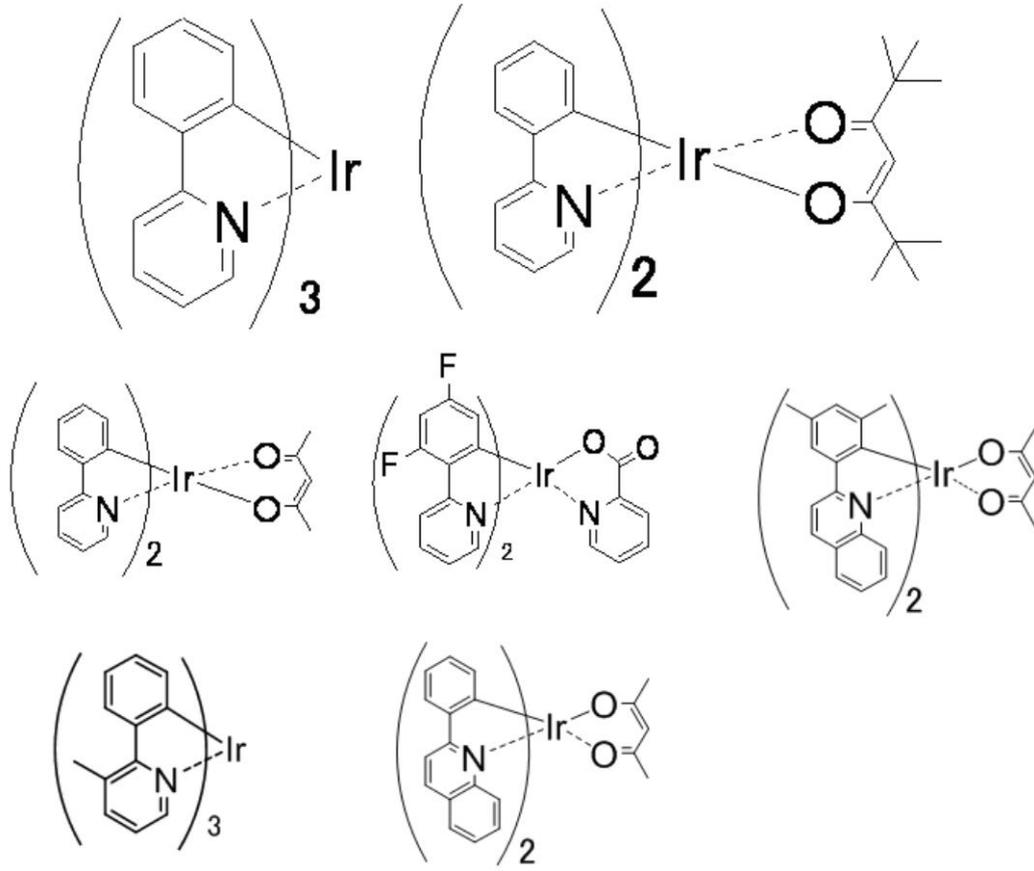
20



イリジウムを含む発光材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記構造式で表される化合物、などが挙げられる。

30

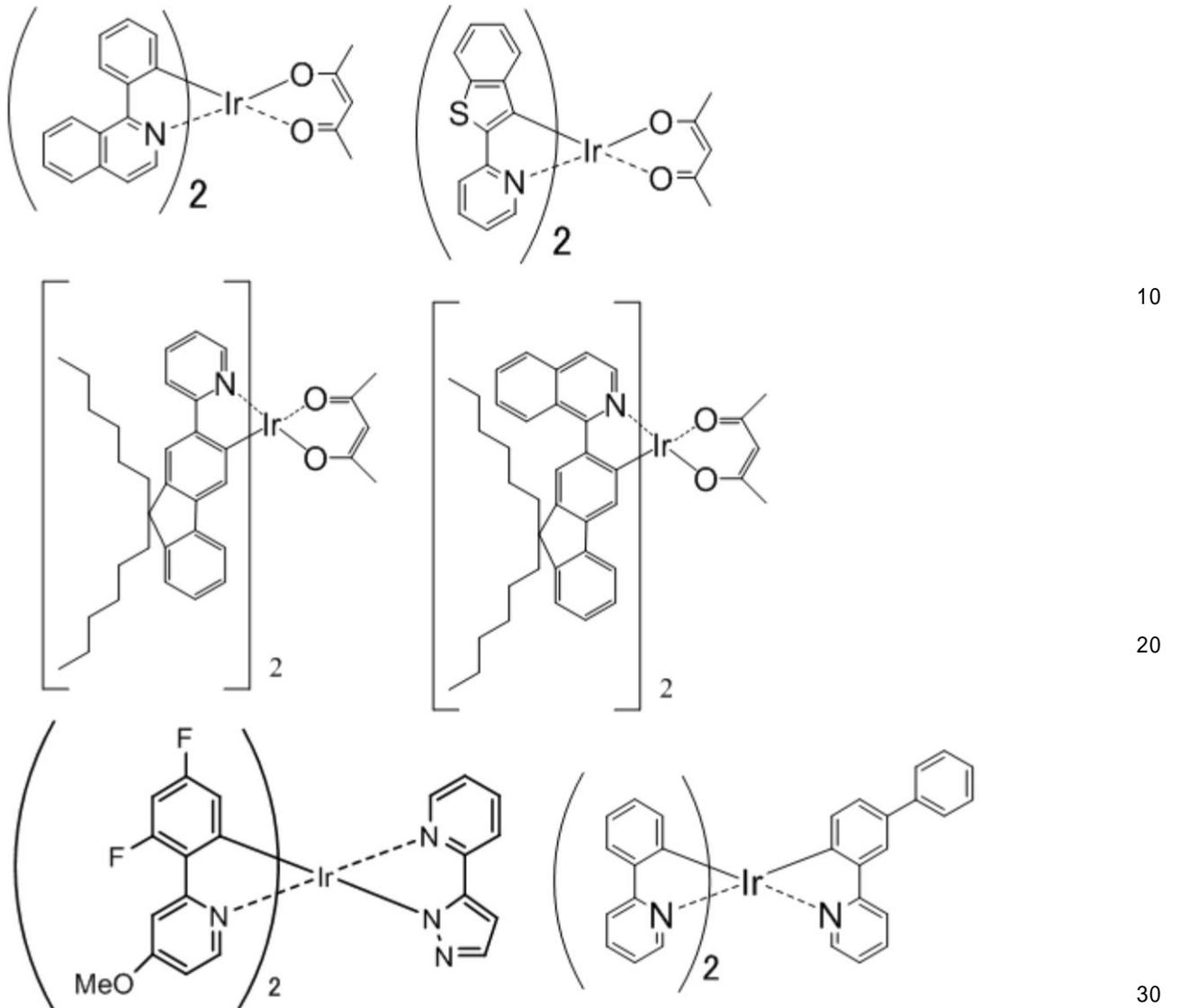
【化 1 8】



10

20

【化 1 9】

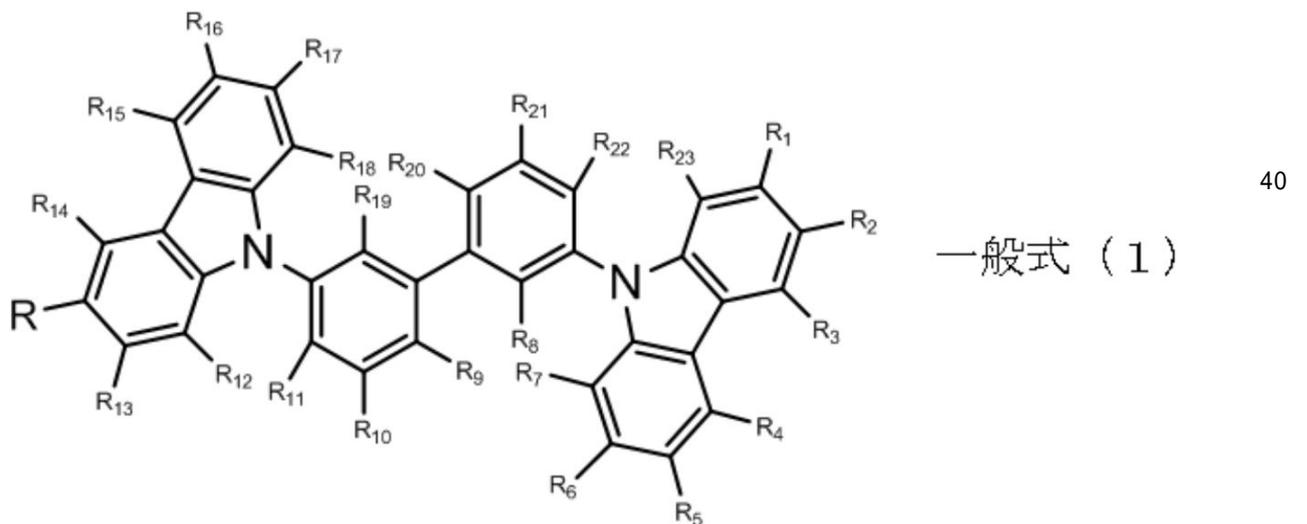


【 0 0 1 6】

- ホスト材料 -

前記ホスト材料としては、下記一般式(1)及び下記一般式(2)の少なくともいずれかで表される限り、特に制限はないが、分子量が1,500以下の化合物が好ましい。

【化 2 0】



前記一般式(1)中、Rは、t-ブチル基、t-アミル基、トリメチルシリル基、トリ

10

20

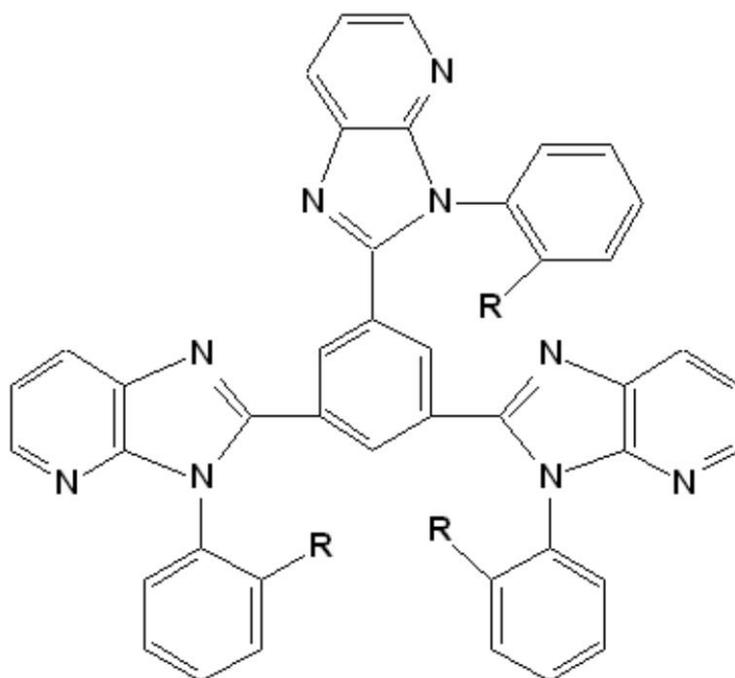
30

40

50

フェニルシリル基及びフェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ、水素原子、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニル基、シアノ基、及び炭素数 1 ~ 5 のアルキル基のいずれかを表す。

【化 2 1】



一般式 (2)

前記一般式 (2) 中、R は、任意の置換基を表す。前記 R は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メチル基、フェニル基、などが挙げられる。

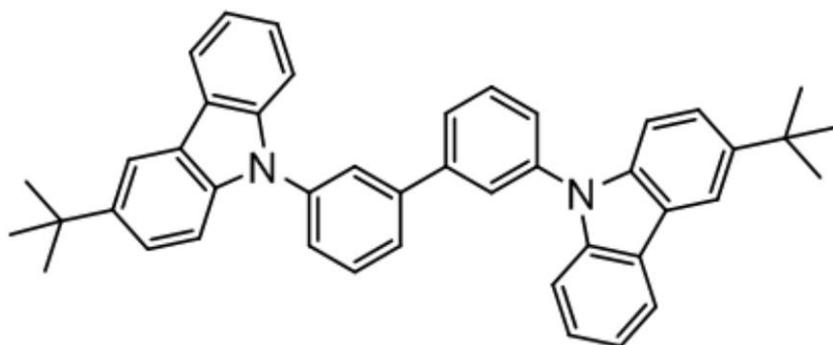
【0017】

前記ホスト材料の分子量は、前記ホスト材料が複数の化合物を含む混合物である場合、最も分子量が大きい化合物の分子量を意味する。

【0018】

前記一般式 (1) で表される化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記構造式 (1) から (6) のいずれかで表される化合物などが挙げられる。

【化 2 2】



構造式 (1)

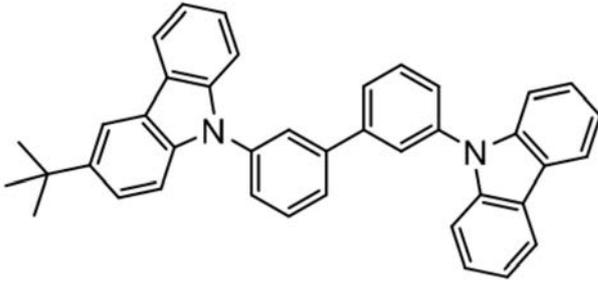
10

20

30

40

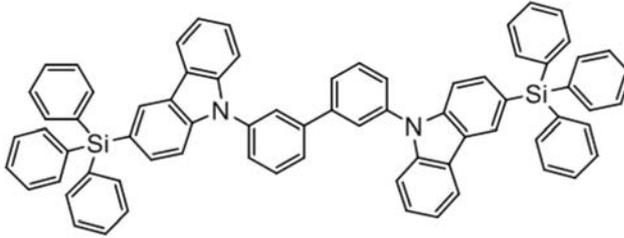
【化 2 3】



構造式 (2)

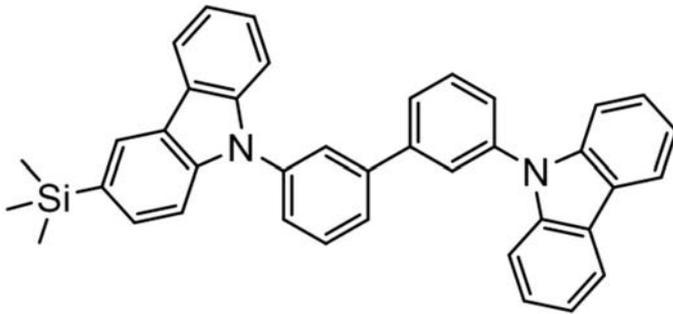
10

【化 2 4】



構造式 (3)

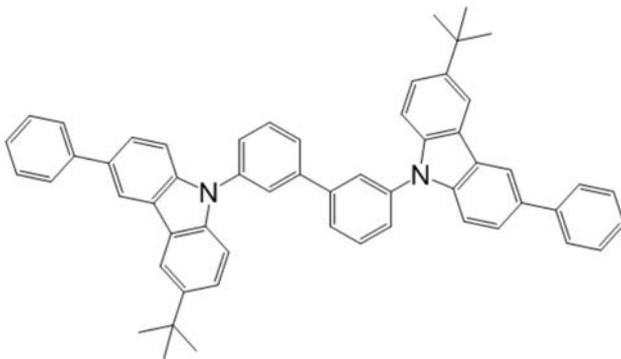
【化 2 5】



構造式 (4)

20

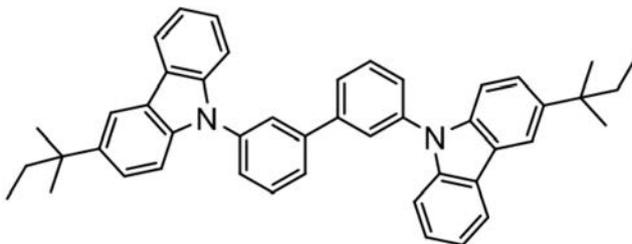
【化 2 6】



構造式 (5)

30

【化 2 7】



構造式 (6)

40

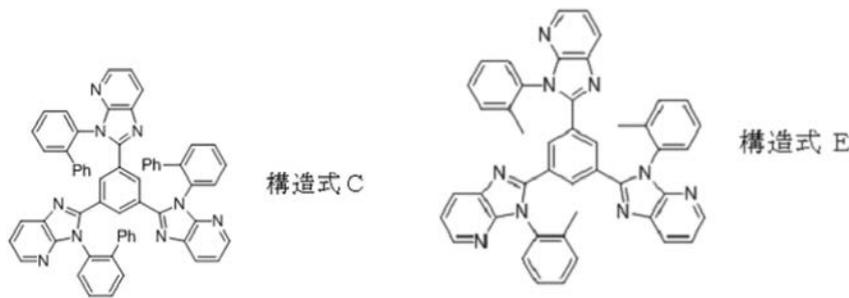
【0019】

前記一般式(2)で表される化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択

50

することができ、例えば、下記構造式 C 及び E のいずれかで表される化合物などが挙げられる。

【化 28】



10

【0020】

前記ホスト材料のガラス転移温度 T_g は、過冷却液体からガラス状態へ転移する温度を意味し、下記のように測定可能である。

【0021】

< ガラス転移温度 T_g の測定方法 >

示差熱分析 (DTA) により、吸熱ピークの温度をガラス転移温度 T_g を測定できる。

前記ホスト材料のガラス転移温度 T_g は、前記ホスト材料が複数の化合物を含む混合物である場合、最もガラス転移温度 T_g が高い化合物のガラス転移温度 T_g を意味する。

20

【0022】

- 溶媒 -

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ケトン系溶媒として、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、芳香族系溶媒として、キシレン、トルエン、クメン、トリメチルベンゼン、エーテル系溶媒として、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、キシレン、トルエン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトンが、成膜性の容易性の点で、好ましい。

【0023】

30

前記溶媒の沸点は、前記溶媒が複数の溶媒を含む混合溶媒である場合、最も沸点が高い溶媒の沸点を意味する。

【0024】

前記塗布液中における固形分 (前記ホスト材料、前記発光材料) の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.001% ~ 20% が好ましく、0.01% ~ 15% がより好ましく、0.1% ~ 10% が特に好ましい。

前記固形分の含有量が、0.001% 未満であると、タクトタイムが長い、即ち、塗布に要する時間が長くなることがあり、20% を超えると、インクジェットやスプレーの目詰まりが発生することがある。一方、前記固形分の含有量が前記特に好ましい範囲内であると、タクトタイムが短く、かつ装置のメンテナンスが不要になる点で有利である。

40

なお、発光材料とホスト材料との比率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1:99 ~ 30:70 が好ましく、2:98 ~ 20:80 がより好ましく、4:96 ~ 15:75 が特に好ましい。

前記発光材料とホスト材料との比率が、1 未満:99 超であると、EL 発光できないことがあり、30 超:70 未満であると、濃度消光により EL 発光効率が低くなることがある。一方、前記発光材料とホスト材料との比率が前記特に好ましい範囲内であると、発光効率が高い点で有利である。

【0025】

<< 塗布 >>

前記塗布の方法としては、前記発光材料及び前記ホスト材料が前記溶媒に溶解乃至分散

50

した塗布液を塗布可能である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スピコート、インクジェット塗布及びスプレー塗布等のミスト噴霧、などが挙げられる。

【0026】

<<加熱>>

前記加熱における加熱温度としては、前記ホスト材料のガラス転移温度よりも高く、かつ前記溶媒の沸点よりも高い温度である限り、特に限定されるものではなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ホスト材料のガラス転移温度よりも10以上高く、かつ溶媒の沸点よりも45以上高い温度であることが好ましい。

前記加熱温度が、前記ホスト材料のガラス転移温度以下であると、ホスト材料の配向がランダムになり、有機電界発光素子の連続駆動において、初期に急激に輝度が低下することがあり、前記溶媒の沸点以下であると、有機層中に有機溶剤に残存することがあり、有機電界発光素子の耐久性とEL発光効率が低下することがある。一方、前記加熱温度が前記好ましい範囲内であると、連続駆動試験の初期の輝度低下が小さい点で有利である。

なお、ホスト材料が複数の化合物を含む混合物である場合、前記加熱温度は、混合物における各化合物のガラス転移温度よりも高い必要がある、即ち、前記加熱温度は、混合物における化合物のガラス転移温度のうち最も高いガラス転移温度よりも高い必要がある。

また、溶媒が複数の溶媒を含む混合溶媒である場合、前記加熱温度は、混合溶媒における各溶媒の沸点よりも高い必要がある、即ち、前記加熱温度は、混合溶媒における溶媒の沸点のうち最も高い沸点よりも高い必要がある。

【0027】

前記加熱における加熱時間としては、特に限定されるものではなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1分間～5時間が好ましく、5分間～1時間がより好ましく、5分間～30分間が特に好ましい。

前記加熱時間が、1分間未満であると、発光層中に溶媒が残存し、EL発光効率と有機電界発光素子の耐久性とが低下し、ホスト材料の配向が変化できなくなり、連続駆動試験の初期の輝度低下が発生することがあり、5時間を超えると、酸化等による分解や、膜の剥離などが発生することがある。一方、前記加熱時間が前記特に好ましい範囲内であると、残存溶媒がないために、有機電界発光素子の効率が高い、また、ホスト材料の配向度が高くなり、連続駆動試験の初期の輝度低下が小さくなる点で有利である。

【0028】

前記加熱の回数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、1回でも複数回でもよい。なお、前記加熱の回数が複数回の場合、加熱温度及び加熱時間は、各加熱において同じであっても異なってもよい。

【0029】

<正孔注入層形成工程>

前記正孔注入層形成工程は、前記正孔注入層を形成する工程である。

前記正孔注入層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、蒸着法、スパッタ法等の乾式製膜法、湿式塗布方式、転写法、印刷法、インクジェット方式、などが挙げられる。

【0030】

<正孔輸送層形成工程>

前記正孔輸送層形成工程は、前記正孔輸送層を形成する工程である。

前記正孔輸送層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、蒸着法、スパッタ法等の乾式製膜法、湿式塗布方式、転写法、印刷法、インクジェット方式、などが挙げられる。

【0031】

<その他の工程>

前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、電子輸送層形成工程、電子注入層形成工程、正孔ブロック層形成工程、電子プロ

10

20

30

40

50

ック層形成工程、などが挙げられる。

【0032】

<有機電界発光素子>

前記有機電界発光素子は、一对の電極（陽極及び陰極）間に有機層を有し、さらに、必要に応じて適宜選択した、その他の層を有していてもよい。

前記有機層は、少なくとも発光層を有し、更に必要に応じて、正孔輸送層、電子輸送層、正孔ブロック層、電子ブロック層、正孔注入層、電子注入層、などを有していてもよい。

【0033】

<<発光層>>

前記発光層は、前記発光材料及び前記ホスト材料を含有してなり、電界印加時に、陽極、正孔注入層、又は正孔輸送層から正孔を受け取り、陰極、電子注入層、又は電子輸送層から電子を受け取り、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層である。

【0034】

前記発光層の厚さは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、2nm～500nmが好ましく、外部量子効率の観点から、3nm～200nmがより好ましく、10nm～200nmが特に好ましい。また、前記発光層は1層であっても2層以上であってもよく、それぞれの層が異なる発光色で発光してもよい。

【0035】

<<正孔注入層、正孔輸送層>>

前記正孔注入層及び正孔輸送層は、陽極又は陽極側から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。該正孔注入層及び正孔輸送層は、単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0036】

- 正孔注入材料、正孔輸送材料 -

前記正孔注入層及び前記正孔輸送層に用いられる正孔注入材料、又は正孔輸送材料としては、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

前記正孔注入材料、又は正孔輸送材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ピロール誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、チオフェン誘導体、有機シラン誘導体、カーボン、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0037】

前記正孔注入層、及び正孔輸送層には、電子受容性ドーパントを含有させることができる。

前記電子受容性ドーパントとしては、電子受容性で有機化合物を酸化する性質を有すれば、無機化合物でも有機化合物でも使用できる。

前記無機化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、五塩化アンチモン等のハロゲン化金属；五酸化バナジウム、三酸化モリブデン等の金属酸化物、などが挙げられる。

前記有機化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、置換基としてニトロ基、ハロゲン、シアノ基、トリフルオロメチル基等を有する化合物；キノン系化合物、酸無水物系化合物、フラレーン、などが挙げられる。

これらの電子受容性ドーパントは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよ

10

20

30

40

50

い。

前記電子受容性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、正孔輸送層材料又は正孔注入材料に対して0.01質量%～50質量%が好ましく、0.05質量%～20質量%がより好ましく、0.1質量%～10質量%が特に好ましい。

【0038】

前記正孔注入層及び正孔輸送層の厚さは、1nm～500nmが好ましく、5nm～200nmがより好ましく、10nm～100nmが特に好ましい。

【0039】

<<電子輸送層及び電子注入層>>

前記電子注入層及び電子輸送層は、陰極又は陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。

10

【0040】

前記電子注入層及び電子輸送層は、還元性ドーパントを含有することが好ましい。

前記還元性ドーパントとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、及び希土類金属の有機錯体の中から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

前記還元性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、電子輸送層材料又は電子注入材料に対して0.1質量%～99質量%であることが好ましく、0.3質量%～80質量%であることがより好ましく、0.5質量%～50質量%であることが特に好ましい。

20

【0041】

前記電子輸送層及び電子注入層は、公知の方法に従って形成することができるが、例えば、蒸着法、湿式製膜法、MBE(分子線エピタキシー)法、クラスターイオンビーム法、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などにより好適に形成することができる。

前記電子輸送層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1nm～200nmであることが好ましく、1nm～100nmであることがより好ましく、1nm～50nmであることが特に好ましい。

30

前記電子注入層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1nm～200nmが好ましく、1nm～100nmがより好ましく、1nm～50nmであることが特に好ましい。

【0042】

<<正孔ブロック層及び電子ブロック層>>

前記正孔ブロック層は、陽極側から発光層に輸送された正孔が陰極側に通り抜けることを防止する機能を有する層であり、通常、発光層と陰極側で隣接する有機化合物層として設けられる。

前記電子ブロック層は、陰極側から発光層に輸送された電子が陽極側に通り抜けることを防止する機能を有する層であり、通常、発光層と陽極側で隣接する有機化合物層として設けられる。

40

前記正孔ブロック層を構成する化合物の例としては、BALq等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導體、BCP等のフェナントロリン誘導體、等が挙げられる。

前記電子ブロック層を構成する化合物の例としては、例えば、前述の正孔輸送材料として挙げたものが利用できる。

【0043】

前記電子ブロック層及び正孔ブロック層は、特に制限はなく、公知の方法に従って形成することができるが、例えば、蒸着法、スパッタ法等の乾式製膜法、湿式塗布方式、転写法、印刷法、インクジェット方式、などにより好適に形成することができる。

前記正孔ブロック層及び電子ブロック層の厚さは、1nm～200nmであるのが好ま

50

しく、1 nm ~ 50 nmであるのがより好ましく、3 nm ~ 10 nmであるのが特に好ましい。また正孔ブロック層及び電子ブロック層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0044】

<<電極>>

前記有機電界発光素子は、一对の電極、即ち陽極と陰極とを含む。前記有機電界発光素子の性質上、陽極及び陰極のうち少なくとも一方の電極は透明であることが好ましい。通常、陽極は有機化合物層に正孔を供給する電極としての機能を有していればよく、陰極は有機化合物層に電子を注入する電極としての機能を有していればよい。

10

前記電極としては、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、有機電界発光素子の用途、目的に応じて公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

前記電極を構成する材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、導電性化合物、又はこれらの混合物等が好適に挙げられる。

【0045】

- 陽極 -

前記陽極を構成する材料としては、例えば、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫 (ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫 (ITO)、酸化亜鉛インジウム (IZO) 等の導電性金属酸化物；金、銀、クロム、ニッケル等の金属；これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物；ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質；ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、又はこれらとITOとの積層物、などが挙げられる。これらの中でも、導電性金属酸化物が好ましく、生産性、高導電性、透明性等の点からはITOが特に好ましい。

20

【0046】

- 陰極 -

前記陰極を構成する材料としては、例えば、Li、Na、K、Cs等のアルカリ金属、Mg、Ca等のアルカリ土類金属、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム - カリウム合金、リチウム - アルミニウム合金、マグネシウム - 銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2種以上を好適に併用することができる。

30

これらの中でも、電子注入性の点で、アルカリ金属、アルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。

前記アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと0.01質量% ~ 10質量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金若しくはこれらの混合物 (例えば、リチウム - アルミニウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金など) をいう。

【0047】

前記電極の形成方法については、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができ、例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式；真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式；CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などが挙げられる。これらの中でも、前記電極を構成する材料との適性を考慮し、適宜選択した方法に従って前記基板上に形成することができる。例えば、陽極の材料としてITOを選択する場合には、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って形成することができる。陰極の材料として金属等を選択する場合には、その1種又は2種以上を同時又は順次にスパッタ法等に従って形成することができる。

40

【0048】

なお、前記電極を形成する際にパターンニングを行う場合は、フォトリソグラフィ等による化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザー等による物理的エッチングによって行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

50

【 0 0 4 9 】

< < 基板 > >

前記有機電界発光素子は、基板上に設けられていることが好ましく、電極と基板とが直接接する形で設けられていてもよいし、中間層を介在する形で設けられていてもよい。

前記基板の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）、ガラス（無アルカリガラス、ソーダ石灰ガラス等）等の無機材料；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）等の有機材料、などが挙げられる。

10

【 0 0 5 0 】

前記基板の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、基板の形状としては、板状であることが好ましい。基板の構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、2以上の部材で形成されていてもよい。基板は透明でも不透明でもよく、透明な場合は無色透明でも有色透明でもよい。

【 0 0 5 1 】

前記基板には、その表面又は裏面に透湿防止層（ガスバリア層）を設けることができる。

前記透湿防止層（ガスバリア層）の材料としては、例えば、窒化珪素、酸化珪素等の無機物などが挙げられる。

20

前記透湿防止層（ガスバリア層）は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。

【 0 0 5 2 】

< < 保護層 > >

有機電界発光素子全体は、保護層によって保護されていてもよい。

前記保護層に含まれる材料としては、水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属；MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物；SiN_x、SiN_xO_y等の金属窒化物；MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質、などが挙げられる。

30

【 0 0 5 3 】

前記保護層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法、転写法などが挙げられる。

40

【 0 0 5 4 】

< < 封止容器 > >

前記有機電界発光素子は、封止容器を用いて素子全体が封止されていてもよい。更に、前記封止容器と有機電界発光素子の間の空間には、水分吸収剤又は不活性液体を封入してもよい。

前記水分吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例

50

えば、酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化燐、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシープ、ゼオライト、酸化マグネシウム、などが挙げられる。

前記不活性液体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、パラフィン類、流動パラフィン類；パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等のフッ素系溶剤；塩素系溶剤、シリコンオイル類、などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

<< 樹脂封止層 >>

前記有機電界発光素子は、大気からの酸素や水分による素子性能劣化を樹脂封止層により封止することで抑制することが好ましい。

前記樹脂封止層の樹脂素材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、ゴム系樹脂、エステル系樹脂、などが挙げられる。これらの中でも、水分防止機能の点からエポキシ樹脂が特に好ましい。前記エポキシ樹脂の中でも熱硬化型エポキシ樹脂、又は光硬化型エポキシ樹脂が好ましい。

【 0 0 5 6 】

前記樹脂封止層の作製方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、樹脂溶液を塗布する方法、樹脂シートを圧着又は熱圧着する方法、蒸着やスパッタリング等により乾式重合する方法、などが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

<< 封止接着剤 >>

本発明に用いられる封止接着剤は、端部よりの水分や酸素の侵入を防止する機能を有する。

前記封止接着剤の材料としては、前記樹脂封止層で用いる材料と同じものを用いることができる。これらの中でも、水分防止の点からエポキシ系の接着剤が好ましく、光硬化型接着剤あるいは熱硬化型接着剤がより好ましい。

前記封止接着剤にフィラーを添加することも好ましい。前記フィラーとしては、例えば、 SiO_2 、 SiO （酸化ケイ素）、 SiON （酸化窒化ケイ素）、 SiN （窒化ケイ素）等の無機材料が好ましい。該フィラーの添加により、封止接着剤の粘度が上昇し、加工適正が向上し、及び耐湿性が向上する。

前記封止接着剤は、乾燥剤を含有してもよい。前記乾燥剤としては、例えば、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、などが挙げられる。前記乾燥剤の添加量は、前記封止接着剤に対し0.01質量%～20質量%が好ましく、0.05質量%～15質量%がより好ましい。前記添加量が、0.01質量%未満であると、乾燥剤の添加効果が薄れることになり、20質量%を超えると、封止接着剤中に乾燥剤を均一分散させることが困難になることがある。

本発明においては、前記乾燥剤の入った封止接着剤をディスペンサー等により任意量塗布し、塗布後第2基板を重ねて、硬化させることにより封止することができる。

【 0 0 5 8 】

図1は、前記有機電界発光素子の層構成の一例を示す概略図である。有機電界発光素子10は、ガラス基板1上に形成された陽極2（例えば、ITO電極）と、正孔注入層3と、正孔輸送層4と、発光層5と、電子輸送層6と、電子注入層7（例えば、フッ化リチウム含有層）と、陰極8（例えば、Al-Li電極）とをこの順に積層してなる層構成を有する。なお、陽極2（例えば、ITO電極）と陰極8（例えば、Al-Li電極）とは電源を介して互いに接続されている。

【 0 0 5 9 】

- 駆動 -

前記有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでも

10

20

30

40

50

よい) 電圧 (通常 2 ボルト ~ 15 ボルト)、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。

前記有機電界発光素子は、薄膜トランジスタ (TFT) によりアクティブマトリックスへ適用することができる。薄膜トランジスタの活性層としてアモルファスシリコン、高温ポリシリコン、低温ポリシリコン、微結晶シリコン、酸化物半導体、有機半導体、カーボンナノチューブ等を適用することができる。

前記有機電界発光素子は、例えば、WO2005/088726号パンフレット、特開2006-165529号公報、米国特許出願公開2008/0237598A1明細書などに記載の薄膜トランジスタを適用することができる。

【0060】

10

前記有機電界発光素子は、特に制限はなく、種々の公知の工夫により、光取り出し効率を向上させることができる。例えば、基板表面形状を加工する (例えば、微細な凹凸パターンを形成する)、基板、ITO層、有機層の屈折率を制御する、基板、ITO層、有機層の厚みを制御すること等により、光の取り出し効率を向上させ、外部量子効率を向上させることが可能である。

前記有機電界発光素子からの光取り出し方式は、トップエミッション方式であってもボトムエミッション方式であってもよい。

【0061】

前記有機電界発光素子は、共振器構造を有してもよい。例えば、透明基板上に、屈折率の異なる複数の積層膜よりなる多層膜ミラー、透明又は半透明電極、発光層、及び金属電極を重ね合わせて有する。発光層で生じた光は多層膜ミラーと金属電極を反射板としてその間で反射を繰り返し共振する。

20

別の好ましい態様では、透明基板上に、透明又は半透明電極と金属電極がそれぞれ反射板として機能して、発光層で生じた光はその間で反射を繰り返し共振する。

共振構造を形成するためには、2つの反射板の有効屈折率、反射板間の各層の屈折率と厚みから決定される光路長を所望の共振波長の得るのに最適な値となるよう調整される。第1の態様の場合の計算式は、特開平9-180883号公報に記載されている。第2の態様の場合の計算式は、特開2004-127795号公報に記載されている。

【0062】

- 用途 -

30

前記有機電界発光素子の用途としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信等に好適に利用できる。

前記有機電界発光素子を用いたディスプレイをフルカラータイプのものとする方法としては、例えば、「月刊ディスプレイ」、2000年9月号、33~37ページに記載されているように、色の3原色 (青色 (B)、緑色 (G)、赤色 (R)) に対応する光をそれぞれ発光する有機EL素子を基板上に配置する3色発光法、白色発光用の有機電界発光素子による白色発光をカラーフィルターを通して3原色に分ける白色法、青色発光用の有機電界発光素子による青色発光を蛍光色素層を通して赤色 (R) 及び緑色 (G) に変換する色変換法、などが知られている。また、上記方法により得られる異なる発光色の有機電界発光素子を複数組み合わせることで、所望の発光色の平面型光源を得ることができる。例えば、青色及び黄色の発光素子を組み合わせた白色発光光源青色、緑色、赤色の発光素子を組み合わせた白色発光光源、などが挙げられる。

40

【実施例】

【0063】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0064】

(実施例1)

- 有機電界発光素子の作製 -

50

0.7 mm厚み、25 mm角のガラス基板を洗浄容器に入れ、2-プロパノール中で超音波洗浄した後、30分間UV-オゾン処理を行った。このガラス基板上に以下の各層を形成した。なお、以下の実施例及び比較例における蒸着速度は、特に断りのない場合は0.2 nm/秒である。蒸着速度は水晶振動子を用いて測定した。また、以下の各層厚は触針式段差計(XP-200、AMBiOS Technology, Inc製)を用いて測定した。また、各物質のガラス転移温度T_gは、下記測定方法により測定した。

【0065】

<ガラス転移温度T_gの測定方法>

示差熱重量同時測定装置(EXSTAR TG/DTA6000、セイコーインスツル株式会社製)を用いて、吸熱変化からガラス転移温度T_gを測定した。

10

【0066】

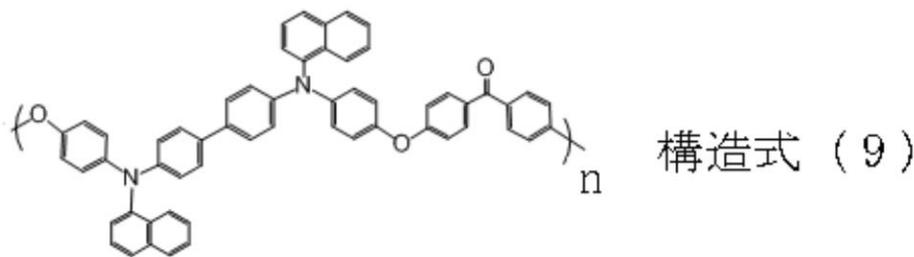
まず、ガラス基板上に、陽極としてITO(Indium Tin Oxide)を厚み150 nmにスパッタ蒸着した。得られた透明支持基板をエッチング及び洗浄した。

次に、陽極(ITO)上に、アリアルアミン誘導体(商品名:PTPDES-2、ケミプロ化成製、T_g=205)2質量部を電子工業用シクロヘキサノン(関東化学製)98質量部に溶解乃至分散させた塗布液をスピコートした後、120で30分間乾燥処理し、160で10分間アニール処理して、厚み約40 nmの正孔注入層を形成した。

次に、アリアルアミン誘導体として下記構造式(9)で表される化合物(M_w=8,000、なお、前記重量平均分子量はGPC(ゲルパーミションクロマトグラフ)を用いて、標準ポリスチレン換算で算出した。)19質量部と、下記構造式(10)で表される化合物1質量部とを、電子工業用キシレン(関東化学製)2,000質量部に溶解乃至分散させて、1時間攪拌し、正孔輸送層塗布液を調製した。この正孔輸送層塗布液を正孔注入層上にスピコートした後、120で30分間乾燥処理し、150で10分間アニール処理して、厚み約15 nm、T_g=160以上の正孔輸送層を形成した。なお、構造式(9)の重量平均分子量測定は下記のように行い、正孔注入層、正孔輸送層のスピコートは、グローブボックス(露点-70、酸素濃度8 ppm)内で行った。

20

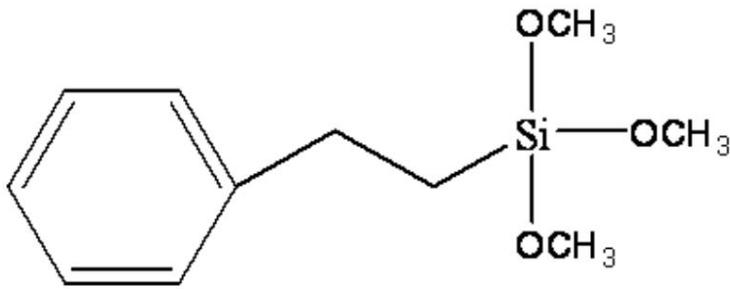
【化29】



30

nは任意の整数を表す

【化 3 0】



構造式 (10)

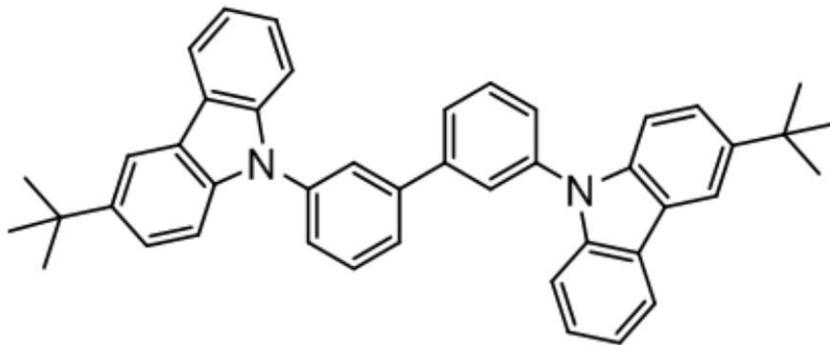
10

【0067】

次に、正孔輸送層上に、ホスト材料としての下記構造式(1)で表される化合物($T_g = 115$) 9質量部と、燐光発光材料としての下記構造式(7)で表される化合物(商品名: Ir(ppy)₃、ケミプロ化成製) 1質量部とを、電子工業用2-ブタノン(沸点79.5、関東化学社製) 990質量部に溶解乃至分散し、モレキュラーシーブ(商品名: モレキュラーシーブ5A 1/16、和光純薬株式会社製)を添加し、グローブボックス中で孔径0.22 μm のシリンジフィルターを用いて濾過して調製した発光層塗布液を、グローブボックス中でスピンコートし、125で30分間乾燥して、厚み30 nmの発光層を形成した。

20

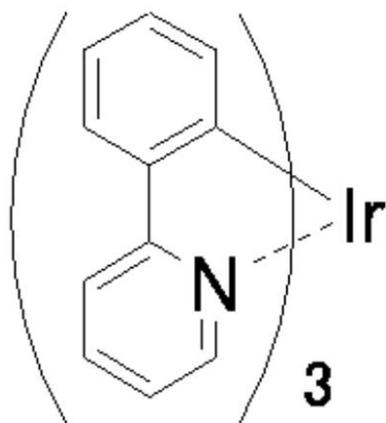
【化 3 1】



構造式 (1)

30

【化 3 2】



構造式 (7)

40

次に、発光層上に、BALq (Bis-(2-methyl-8-quinolinolato)-4-(phenyl-phenolate)-aluminium-(III)) を真空蒸着法にて蒸着して、厚み40 nmの電子輸送層を形成した。

次に、電子輸送層上にフッ化リチウム(LiF)を蒸着して、厚み1 nmの電子注入層を形成した。

50

次に、電子注入層上に金属アルミニウムを蒸着し、厚み70nmの陰極を形成した。

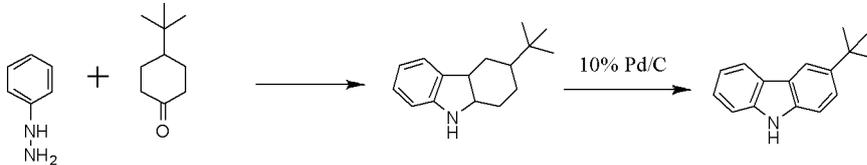
作製した積層体を、アルゴンガスで置換したグローブボックス内に入れ、ステンレス製の封止缶および紫外線硬化型の接着剤(XNR5516HV、長瀬チバ(株)製)を用いて封止した。

【0068】

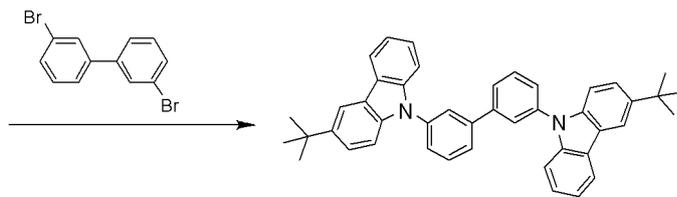
なお、上記構造式(1)で表される化合物の合成スキームは以下の通りである。

【0069】

< 構造式(1)で表される化合物の合成スキーム >



10



20

【0070】

(比較例1A)

実施例1において、発光層塗布液をグローブボックス中でスピコートし、125℃で30分間乾燥して発光層を形成する代わりに、発光層塗布液をグローブボックス中でスピコートし、85℃で30分間乾燥して、発光層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0071】

(比較例1B)

実施例1において、発光層塗布液をグローブボックス中でスピコートし、125℃で30分間乾燥して、発光層を形成する代わりに、発光層塗布液をグローブボックス中でスピコートし、100℃で30分間乾燥して、発光層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

30

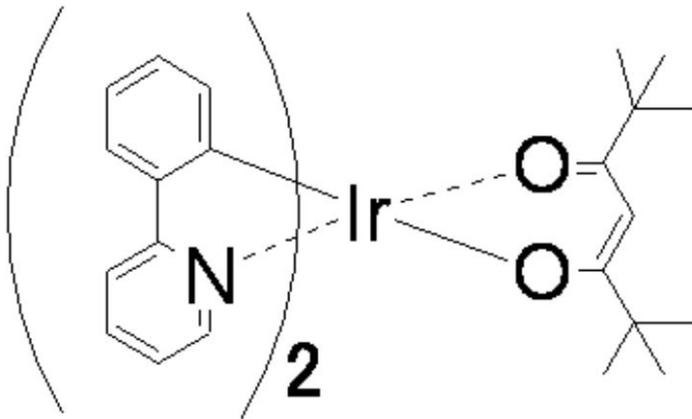
【0072】

(実施例2)

実施例1において、発光層の形成において、燐光発光材料として、下記構造式(7)で表される化合物を用い、溶媒として、電子工業用2-ブタノンを用い、125℃で30分間乾燥する代わりに、燐光発光材料として、下記構造式(8)で表される化合物を用い、溶媒として、電子工業用キシレン(沸点144℃、関東化学製)及び脱水トルエン(沸点110℃、和光純薬製)の混合溶媒(混合比率2/8)を用い、125℃で30分間乾燥し、さらに150℃で10分間アニール処理したこと以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

40

【化 3 3】



構造式 (8)

10

【0073】

(比較例 2)

実施例 2 において、発光層の形成において、150 10 分間のアニール処理を行わなかったこと以外は、実施例 2 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

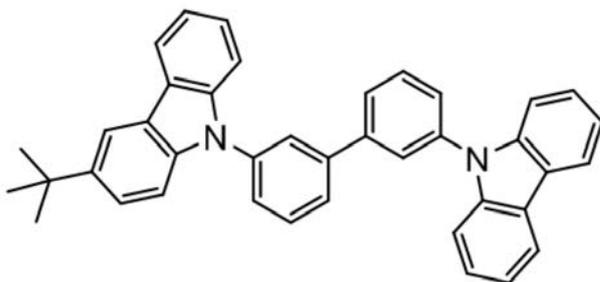
【0074】

(実施例 3)

実施例 1 において、発光層の形成において、ホスト材料として、上記構造式 (1) で表される化合物を用いる代わりに、下記構造式 (2) で表される化合物 ($T_g = 102$) を用い、また、実施例 1 において、発光層の形成において、125 30 分間の乾燥を行う代わりに、120 30 分間の乾燥を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

20

【化 3 4】



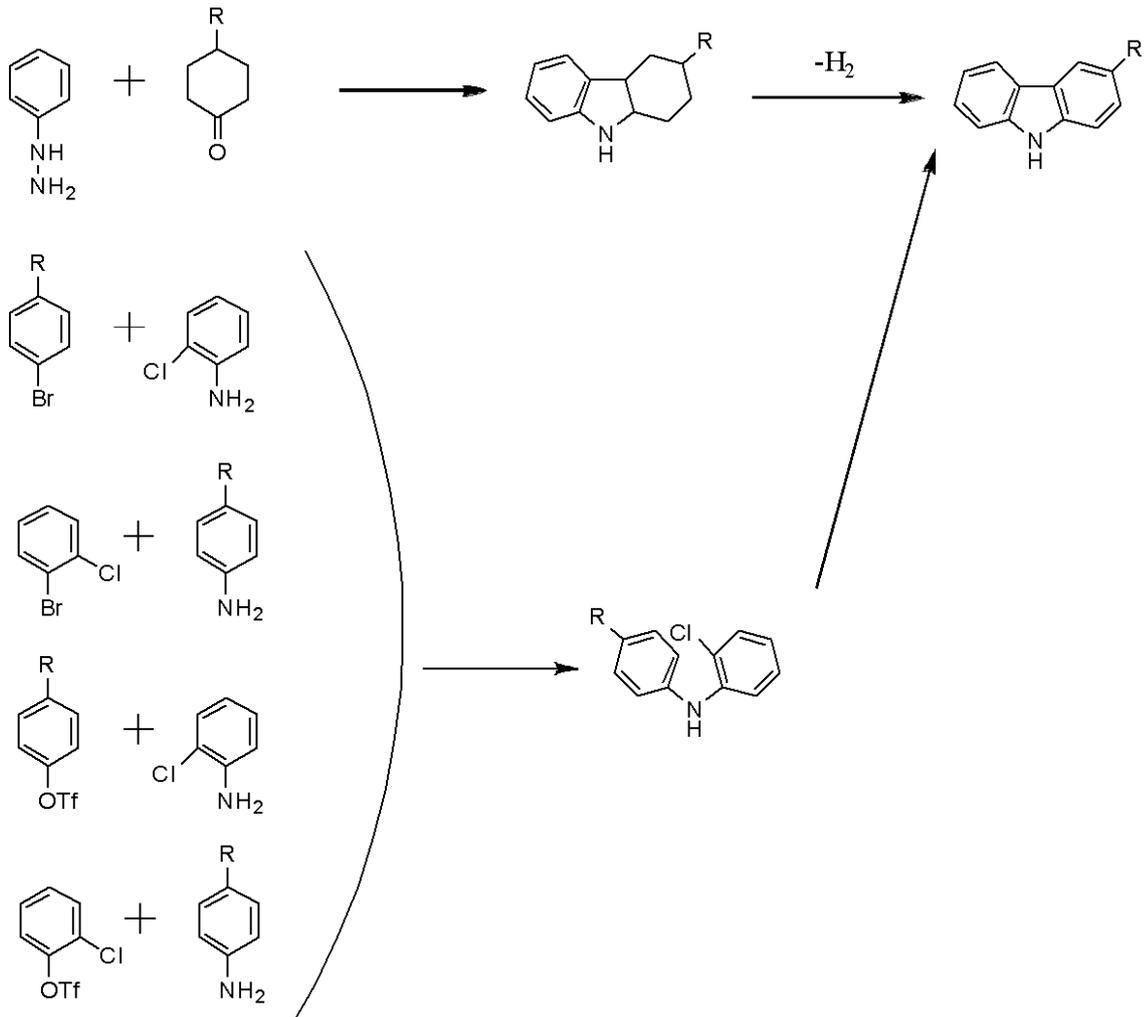
構造式 (2)

30

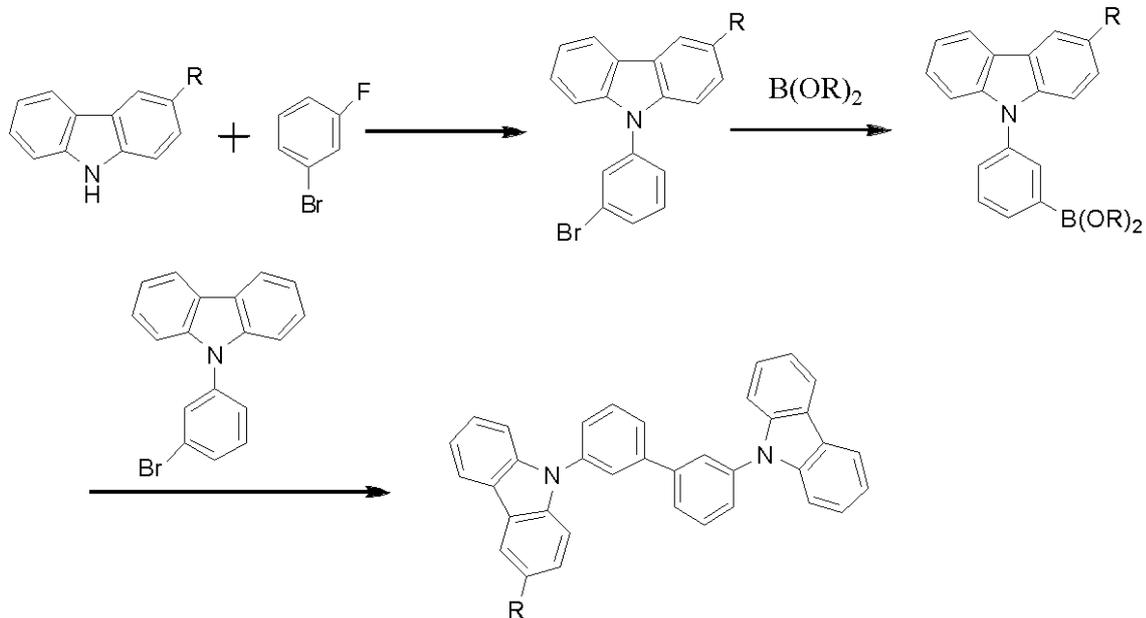
【0075】

< 構造式 (2) で表される化合物の合成スキーム >

【化 3 5】



【化 3 6】



【0076】

(比較例 3)

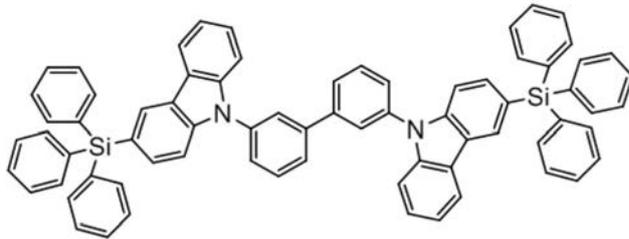
実施例 3 において、発光層の形成において、120 で 30 分間乾燥する代わりに、85 で 30 分間乾燥した以外は、実施例 3 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0077】

(実施例 4)

実施例 1 において、発光層の形成において、ホスト材料として、上記構造式 (1) で表される化合物を用いる代わりに、ホスト材料として、下記構造式 (3) で表される化合物 (Tg = 122) を用い、また、実施例 1 において、発光層の形成において、12530 分間の乾燥を行う代わりに、13030 分間の乾燥を行った以外は、実施例 1 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【化 37】



構造式 (3)

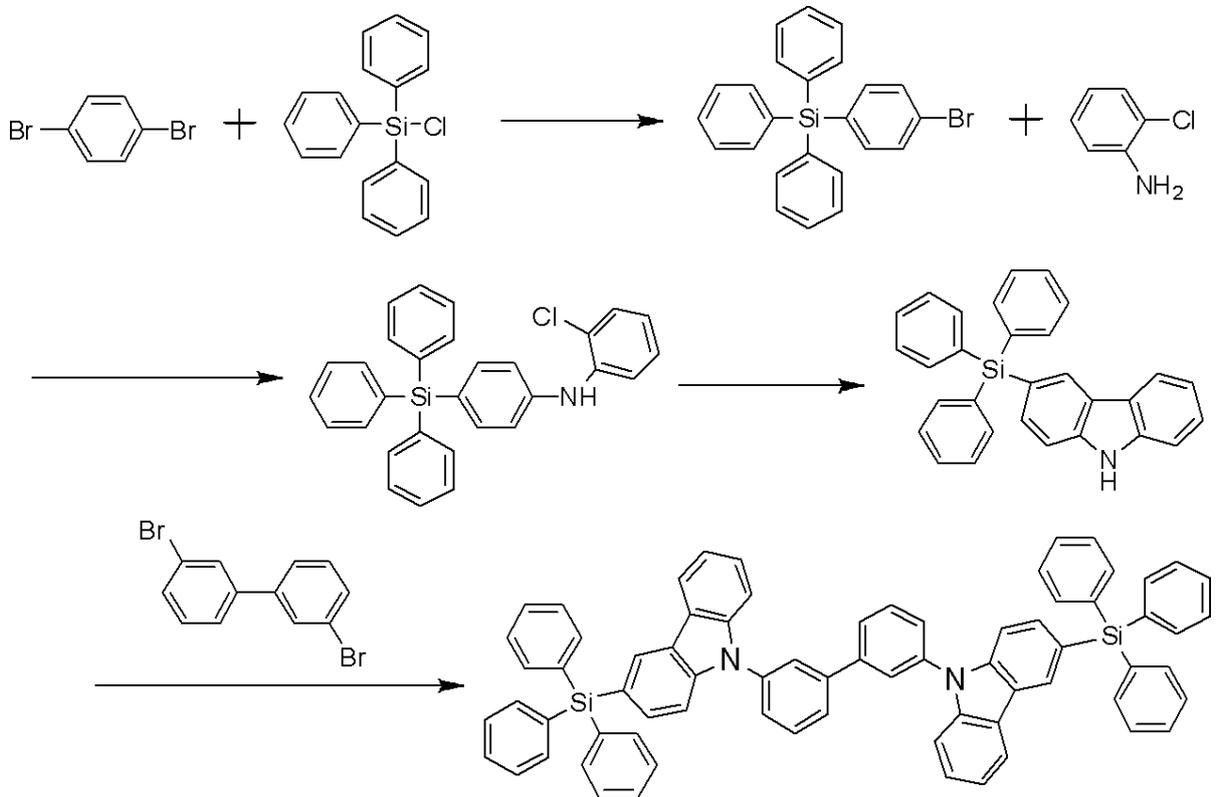
10

【0078】

なお、上記構造式 (3) で表される化合物の合成スキームは以下の通りである。

【0079】

< 構造式 (3) で表される化合物の合成スキーム >



20

30

40

【0080】

(比較例 4)

実施例 4 において、発光層の形成において、13030 で 30 分間乾燥する代わりに、8530 で 30 分間乾燥した以外は、実施例 4 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0081】

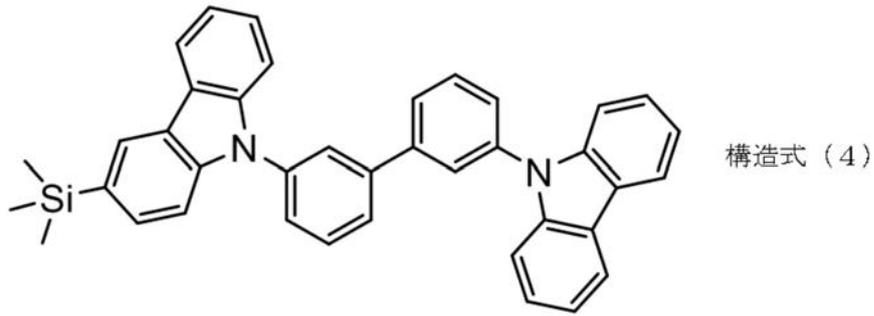
(実施例 5)

実施例 1 において、発光層の形成において、ホスト材料として、上記構造式 (1) で表される化合物を用いる代わりに、ホスト材料として、下記構造式 (4) で表される化合物 (Tg = 105) を用い、また、実施例 1 において、発光層の形成において、125

50

30分間の乾燥を行う代わりに、120 30分間の乾燥を行った以外は、実施例1と同様に有機電界発光素子を作製した。

【化38】

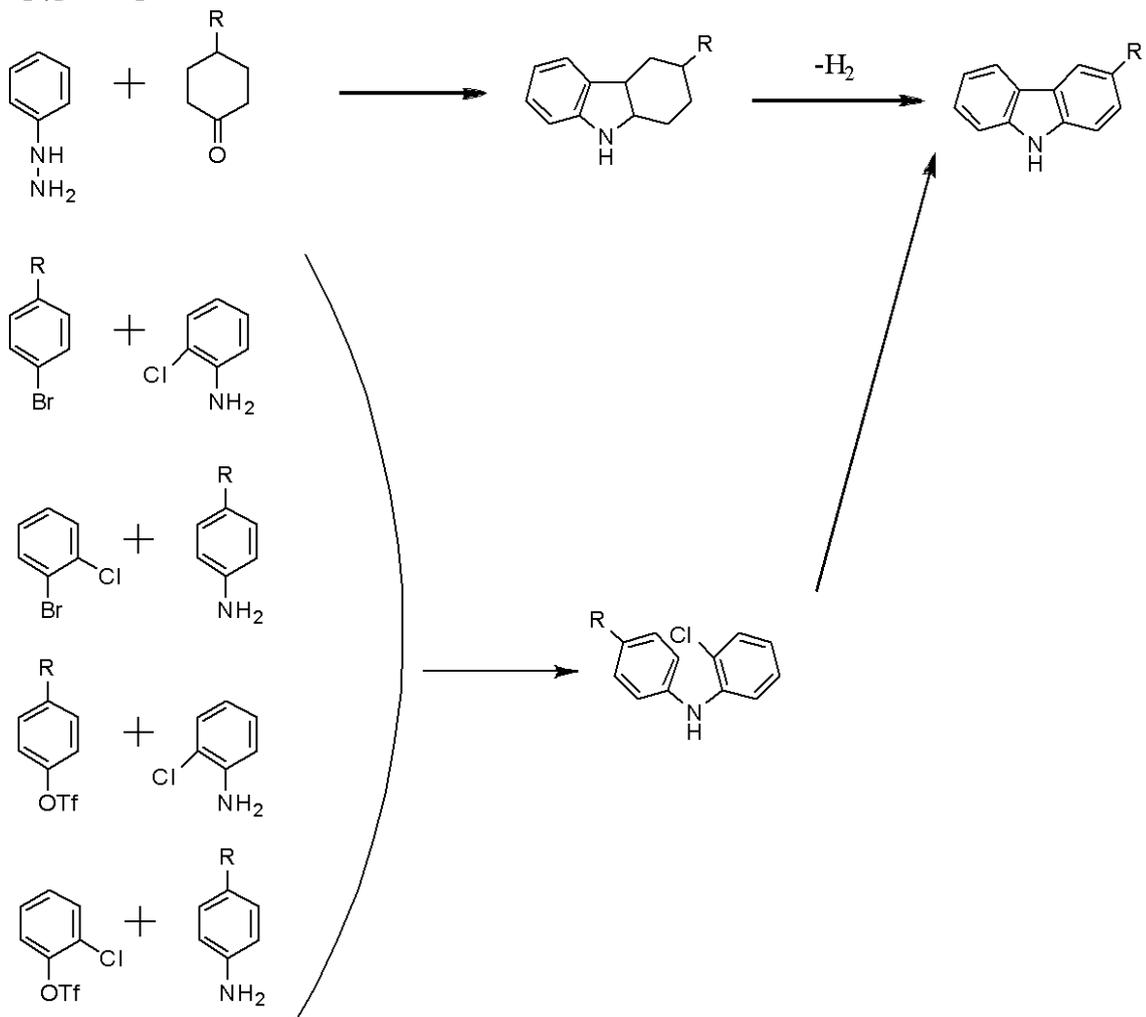


10

【0082】

< 構造式(4)で表される化合物の合成スキーム >

【化39】

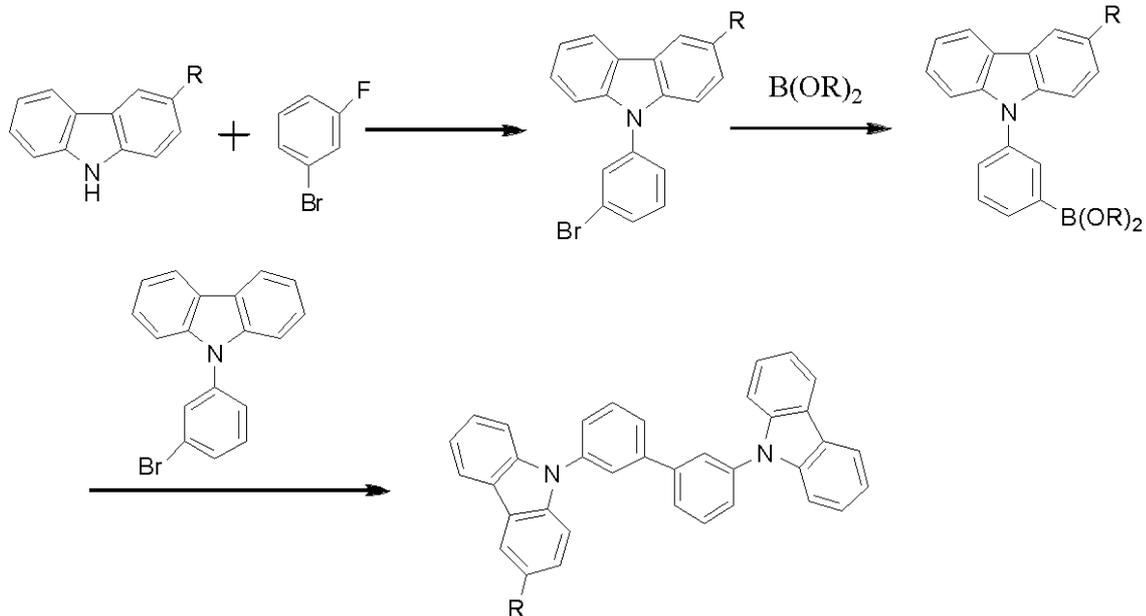


20

30

40

【化40】



10

【0083】

(比較例5)

実施例5において、発光層の形成において、120で30分間乾燥する代わりに、85で30分間乾燥した以外は、実施例5と同様にして有機電界発光素子を作製した。

20

【0084】

(実施例6)

- 有機電界発光素子の作製 -

0.7mm厚み、25mm角のガラス基板を洗浄容器に入れ、2-プロパノール中で超音波洗浄した後、30分間UV-オゾン処理を行った。このガラス基板上に以下の各層を形成した。なお、以下の実施例及び比較例における蒸着速度は、特に断りのない場合は0.2nm/秒である。蒸着速度は水晶振動子を用いて測定した。また、以下の各層厚は触針式段差計(XP-200、AMBIOS Technology, Inc製)を用いて測定した。

30

【0085】

まず、ガラス基板上に、陽極としてITO(Indium Tin Oxide)を厚み150nmにスパッタ蒸着した。得られた透明支持基板をエッチング及び洗浄した。

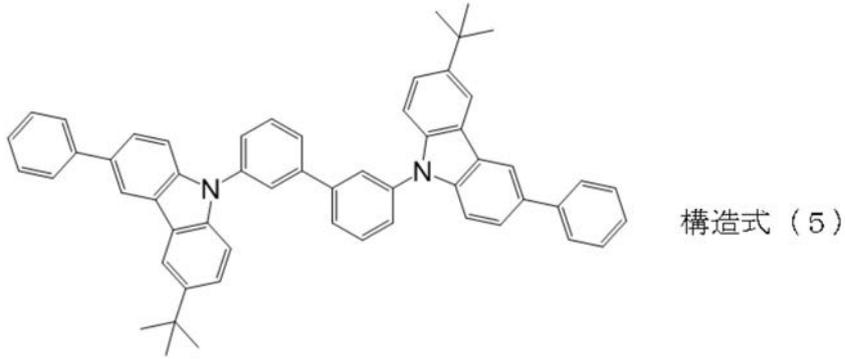
次に、陽極(ITO)上に、正孔注入材料(商品名:CLEVIOS PAI4083、H.C.Sterck製、Tg=190)90質量部と、エタノール10質量部とを混合して調製した塗布液をスピコートした後、100で10分間乾燥処理し、160で120分間真空乾燥して、厚み約40nmの正孔注入層を形成した。

【0086】

次に、正孔注入層上に、ホスト材料としての下記構造式(5)で表される化合物(Tg=124)9質量部と、燐光発光材料としての上記構造式(7)で表される化合物(商品名:Ir(ppp)3、ケミプロ化成製)1質量部とを、電子工業用2-メチルテトラヒドロフラン(沸点78、東京化成製)990質量部に溶解乃至分散し、モレキュラーシーブ(商品名:モレキュラーシーブ5A 1/16、和光純薬株式会社製)を添加し、グローブボックス中で孔径0.22μmのシリジフィルターを用いて濾過して調製した発光層塗布液を、グローブボックス中でスピコートし、160で30分間乾燥して、厚み30nmの発光層を形成した。

40

【化41】



10

【0087】

次に、発光層上に、BALq (Bis-(2-methyl-8-quinolino-lato)-4-(phenyl-phenolate)-aluminium-(III)) を真空蒸着法にて蒸着して、厚み40nmの電子輸送層を形成した。

次に、電子輸送層上にフッ化リチウム(LiF)を蒸着して、厚み1nmの電子注入層を形成した。

次に、電子注入層上に金属アルミニウムを蒸着し、厚み70nmの陰極を形成した。

作製した積層体を、アルゴンガスで置換したグローブボックス内に入れ、ステンレス製の封止缶および紫外線硬化型の接着剤(XNR5516HV、長瀬チバ(株)製)を用いて封止した。

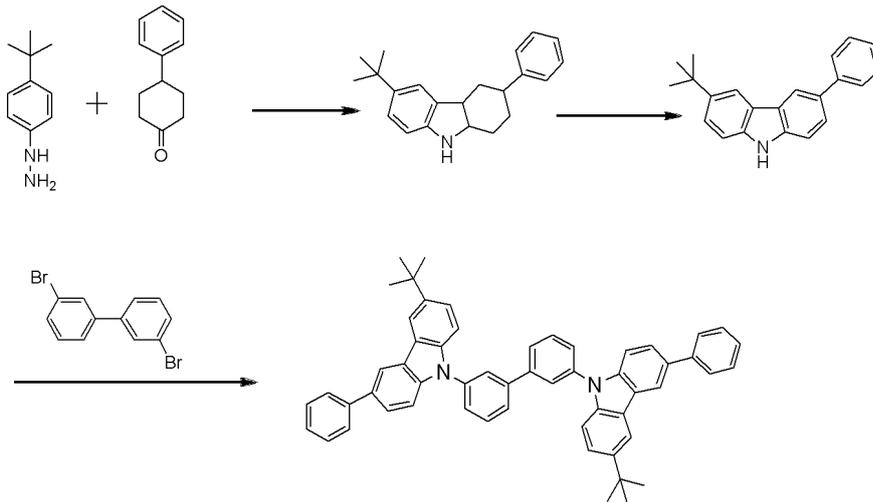
20

【0088】

なお、上記構造式(5)で表される化合物の合成スキームは以下の通りである。

【0089】

< 構造式(5)で表される化合物の合成スキーム >



30

【0090】

(比較例6)

実施例6において、発光層の形成において、160で30分間乾燥する代わりに、80で30分間乾燥したこと以外は、実施例6と同様にして有機電界発光素子を作製した。

40

【0091】

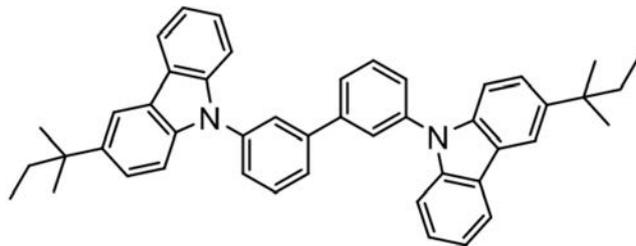
(実施例7)

実施例6において、陽極上に、正孔注入材料(商品名:CLEVIOS PAI4083、H.C.Sterck製、Tg=190)90質量部と、エタノール10質量部とを混合して調製した塗布液をスピンコートした後、100で10分間乾燥処理し、160で120分間真空乾燥して、厚み約40nmの正孔注入層を形成する代わりに、陽極上に、アリアルアミン誘導体としての上記構造式(9)で表される化合物(Mw=8,

50

000、ガラス転移温度140、なお、前記重量平均分子量はGPC（ゲルパーミシオンクロマトグラフ）を用いて、標準ポリスチレン換算で算出した。）2質量部を、脱水テトラヒドロフラン（関東化学製）と脱水トルエン（関東化学製）との混合溶媒（混合比率7：3）98質量部に溶解乃至分散させた塗布液をスピンコートした後、120で30分間乾燥処理し、130で10分間アニール処理して、厚み約40nmの正孔注入層（を形成し、また、実施例6において、正孔注入層上に、ホスト材料としての上記構造式（5）で表される化合物9質量部と、燐光発光材料としての上記構造式（7）で表される化合物1質量部とを、電子工業用2-メチルテトラヒドロフラン990質量部に溶解乃至分散して調製した発光層塗布液を、グローブボックス中でスピンコートし、160で30分間乾燥して、厚み30nmの発光層を形成する代わりに、正孔注入層上に、ホスト材料としての下記構造式（6）で表される化合物（Tg = 112）4.5質量部と、燐光発光材料としての上記構造式（7）で表される化合物0.5質量部とを、メチルイソブチルケトン（沸点116、関東化学製）995質量部に溶解乃至分散して調製した発光層塗布液を、スプレー塗布し、125で30分間乾燥して、厚み30nmの発光層を形成した以外は、実施例6と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【化42】



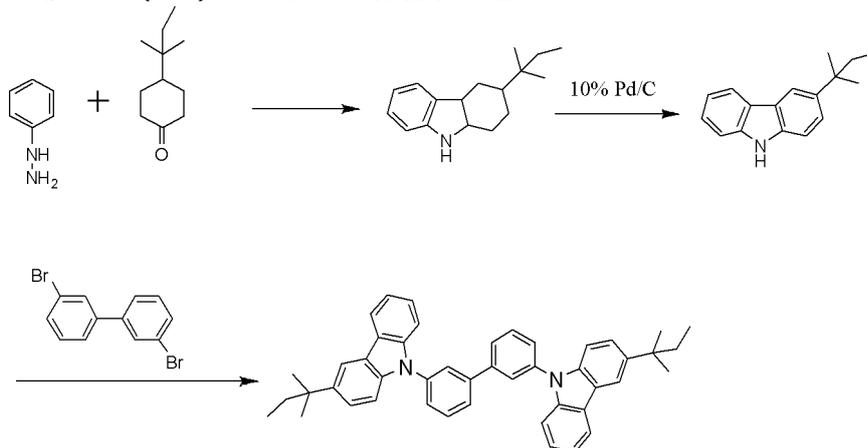
構造式（6）

【0092】

なお、上記構造式（6）で表される化合物の合成スキームは以下の通りである。

【0093】

< 構造式（6）で表される化合物の合成スキーム >



【0094】

（実施例8）

実施例7において、発光層の形成において、125で30分間乾燥する代わりに、125で30分間乾燥し、さらに、160で10分間アニール処理したこと以外は、実施例7と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0095】

（比較例7）

実施例7において、発光層の形成において、125で30分間乾燥する代わりに、100で30分間乾燥したこと以外は、実施例7と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0096】

(比較例 8)

実施例 6 において、正孔注入層上に、ホスト材料としての上記構造式 (5) で表される化合物 9 質量部と、燐光発光材料としての上記構造式 (7) で表される化合物 1 質量部とを、電子工業用 2 - メチルテトラヒドロフラン 990 質量部に溶解乃至分散して調製した発光層塗布液を、グローブボックス中でスピコートし、160 で 30 分間乾燥して、厚み 30 nm の発光層を形成する代わりに、正孔注入層上に、ホスト材料としてのジカルバゾール誘導体 (CBP) 4.5 質量部と、燐光発光材料としての上記構造式 (7) で表される化合物 0.5 質量部とを、キシレン (沸点 144 、関東化学製) 995 質量部に溶解乃至分散して調製した発光層塗布液を、スプレー塗布し、155 で 30 分間乾燥して、厚み 30 nm の発光層を形成したこと以外は、実施例 6 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

10

その結果、発光層が白濁した。この発光層の白濁は、加熱により、ジカルバゾール誘導体 (CBP) が結晶化されたために、発生したものと考えられる。

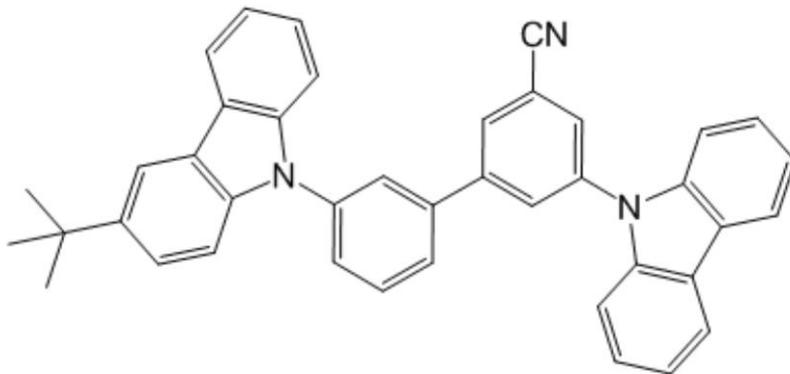
【0097】

(実施例 9)

実施例 1 において、発光層の形成において、ホスト材料として、上記構造式 (1) で表される化合物を用い、燐光発光材料として、上記構造式 (7) を用いる代わりに、ホスト材料として、下記構造式 (11) で表される化合物 (Tg = 125)を用い、燐光発光材料として、下記構造式 (12) を用い、また、実施例 1 において、発光層の形成において、125 30 分間の乾燥を行う代わりに、140 30 分間の乾燥を行った以外は、実施例 1 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

20

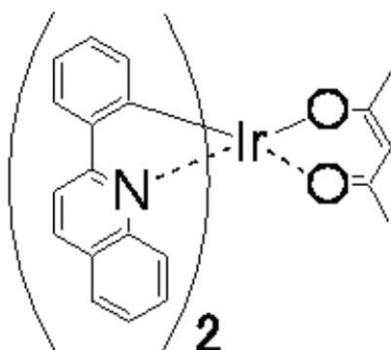
【化 4 3】



構造式 (11)

30

【化 4 4】



構造式 (12)

40

【0098】

(比較例 9)

実施例 9 において、発光層の形成において、140 で 30 分間乾燥する代わりに、85 で 30 分間乾燥した以外は、実施例 9 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

50

【 0 0 9 9 】

(比較例 1 0)

実施例 1 において、発光層の形成において、燐光発光材料として、上記構造式 (1 2) の化合物を用い、1 1 5 3 0 分間の乾燥を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

この素子に通電したところ、赤色の E L 発光が観測された。

【 0 1 0 0 】

(実施例 1 0)

- 有機電界発光素子の作製 -

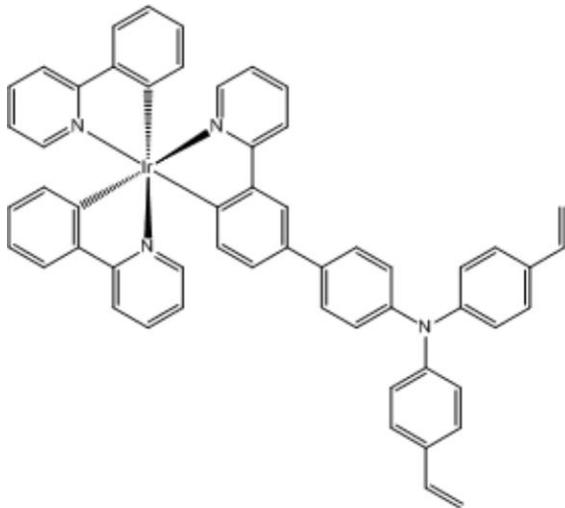
0 . 7 mm 厚み、2 5 mm 角のガラス基板を洗浄容器に入れ、2 - プロパノール中で超音波洗浄した後、3 0 分間 U V - オゾン処理を行った。このガラス基板上に以下の各層を形成した。蒸着速度は水晶振動子を用いて測定した。

【 0 1 0 1 】

まず、ガラス基板上に、陽極として I T O (I n d i u m T i n O x i d e) を厚み 1 5 0 nm にスパッタ蒸着した。得られた透明支持基板をエッチング及び洗浄した。

次に、陽極 (I T O) 上に、下記構造式 A の化合物 5 質量部を、電子工業用シクロヘキサノン (関東化学製) 9 9 5 質量部に溶解乃至分散させた正孔注入層塗布液をスピコートした後、2 0 0 ° で 3 0 分間乾燥して、厚み 5 nm の正孔注入層を形成した。

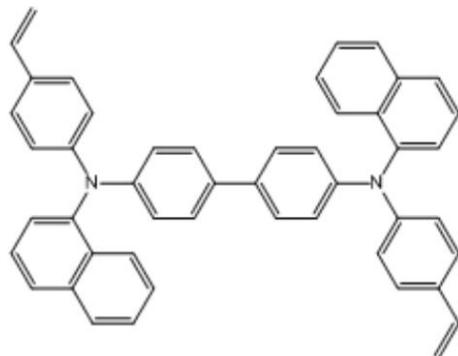
【 化 4 5 】



構造式 A

次に、下記構造式 B の化合物 1 0 質量部を、トルエン (脱水) (和光純薬製) 9 9 0 質量部に溶解させて、正孔輸送層塗布液を調製した。この正孔輸送層塗布液を正孔注入層上にスピコートし、2 0 0 ° で 3 0 分間乾燥することで厚み 1 8 nm の正孔輸送層を形成した。

【 化 4 6 】



構造式 B

【 0 1 0 2 】

10

20

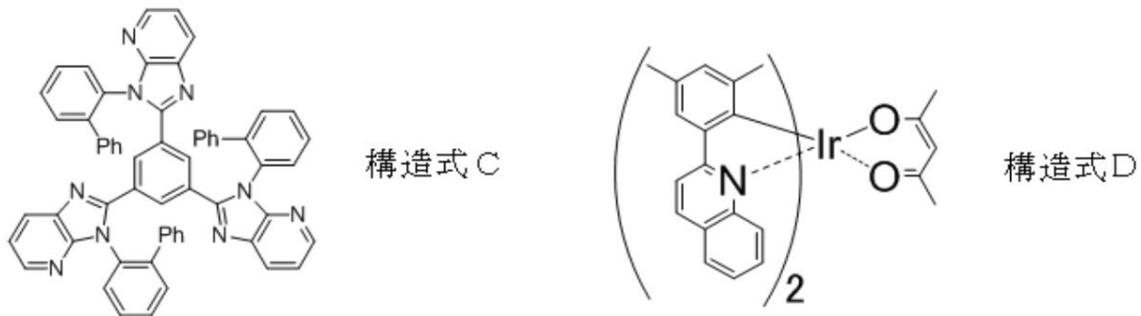
30

40

50

次に、正孔輸送層上に、ホスト材料としての下記構造式C（特開2001-335776記載の例示化合物22）で表される化合物（ $T_g = 141$ ）9質量部と、燐光発光材料としての下記構造式Dで表される化合物1質量部とを、電子工業用2-ブタノン（沸点88、関東化学製）990質量部に溶解乃至分散し、モレキュラーシーブ（商品名：モレキュラーシーブ3A 1/16、和光純薬株式会社製）を添加し、グローブボックス中で孔径0.22 μm のシリンジフィルターを用いて濾過して調製した発光層塗布液を、グローブボックス中でスピコートし、150で30分間乾燥して、厚み30 nmの発光層を形成した。

【化47】



10

次に、発光層上に、BALq（Bis-（2-methyl-8-quinolino-20
lato）-4-（phenyl-phenolate）-aluminium-（III））を真空蒸着法にて蒸着して、厚み40 nmの電子輸送層を形成した。

次に、電子輸送層上にフッ化リチウム（LiF）を蒸着して、厚み1 nmの電子注入層を形成した。

次に、電子注入層上に金属アルミニウムを蒸着し、厚み70 nmの陰極を形成した。

作製した積層体を、アルゴンガスで置換したグローブボックス内に入れ、ステンレス製の封止缶および紫外線硬化型の接着剤（XNR5516HV、長瀬チバ（株）製）を用いて封止した。

【0103】

（比較例11）

実施例10において、乾燥温度を150 から120 に変更したこと以外は、実施例10と同様にして有機電界発光素子を作製した。

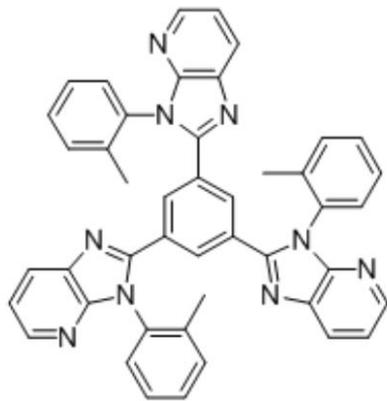
【0104】

（実施例11）

実施例10において、ホスト材料として上記構造式Cで表される化合物（ $T_g = 141$ ）を用いる代わりに、下記構造式E（特開2001-335776記載の例示化合物26）で表される化合物（ $T_g = 136$ ）を用い、乾燥温度を150 から145 に変更したこと以外には、実施例10と同様にして有機電界発光素子を作製した。

30

【化 4 8】



構造式 E

10

【 0 1 0 5】

(比較例 1 2)

実施例 1 1 において、乾燥温度を 1 4 5 から 1 2 0 に変更したこと以外は、実施例 1 1 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

20

【 0 1 0 6】

(実施例 1 2)

実施例 1 0 において、ホスト材料として上記構造式 C で表される化合物 ($T_g = 1 4 1$) を用いる代わりに、上記構造式 (1 1) で表される化合物 ($T_g = 1 2 5$) を用い、乾燥温度を 1 5 0 から 1 4 0 に変更したこと以外は、実施例 1 0 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【 0 1 0 7】

(比較例 1 3)

実施例 1 2 において、乾燥温度を 1 4 0 から 1 2 0 に変更したこと以外は、実施例 1 2 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

30

【 0 1 0 8】

次に、作製した実施例 1 ~ 1 2 及び比較例 1 ~ 1 3 の有機電界発光素子について、以下のようにして、各層における外部量子効率と、輝度減衰の変化率 (2 0 % 減衰時間) を測定した。

【 0 1 0 9】

< 外部量子効率の測定 >

東陽テクニカ株式会社製ソースメジャーユニット 2 4 0 0 を用いて、室温において、直流電圧を各素子に印加し、連続的に駆動を行い、発光させた。発光スペクトル・輝度はトプコン社製スペクトルアナライザー SR - 3 を用いて測定し、これらの数値をもとに電流が $1 0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ における外部量子効率を輝度換算法により算出した。結果を表 1 ~ 表 1 1 に示す。

40

【 0 1 1 0】

< 輝度減衰の変化率 (2 0 % 減衰時間) >

トプコン社製スペクトルアナライザー SR - 3 を用いて測定した輝度データから、図 2 に示すように、駆動開始直後の輝度 $1, 0 0 0 \text{ cd} / \text{m}^2$ を 1 0 0 % としたときに、輝度が 2 0 % 減衰して 8 0 % となるまでの時間を輝度減衰の変化率の指標とした。結果を表 1 ~ 表 1 1 に示す。

なお、表 1 では、比較例 1 B を基準とし、表 2 では、比較例 2 を基準とし、表 3 では、比較例 3 を基準とし、表 4 では、比較例 4 を基準とし、表 5 では、比較例 5 を基準とし、表 6 では、比較例 6 を基準とし、表 7 では、比較例 7 を基準とし、表 8 では、比較例 9 を

50

基準とし、表9では、比較例11を基準とし、表10では、比較例12を基準とし、表11では、比較例13を基準とする。前記基準以外の実施例、比較例は、前記基準とした比較例の外部量子効率及び輝度減衰の変化率(20%減衰時間)を1として、それに対する相対値を示した。

【0111】

【表1】

	外部量子効率	輝度減衰の変化率 (20%減衰時間)
実施例1	1.0	1.3
比較例1A	1.0	1.0
比較例1B	1.0	1.0

10

【0112】

【表2】

	外部量子効率	輝度減衰の変化率 (20%減衰時間)
実施例2	1.2	1.2
比較例2	1.0	1.0

【0113】

【表3】

	外部量子効率	輝度減衰の変化率 (20%減衰時間)
実施例3	1.0	1.4
比較例3	1.0	1.0

20

【0114】

【表4】

	外部量子効率	輝度減衰の変化率 (20%減衰時間)
実施例4	1.0	1.3
比較例4	1.0	1.0

【0115】

【表5】

	外部量子効率	輝度減衰の変化率 (20%減衰時間)
実施例5	1.0	1.1
比較例5	1.0	1.0

30

【0116】

【表6】

	外部量子効率	輝度減衰の変化率 (20%減衰時間)
実施例6	1.0	1.3
比較例6	1.0	1.0

40

【0117】

【表7】

	外部量子効率	輝度減衰の変化率 (20%減衰時間)
実施例7	1.0	1.3
実施例8	1.2	1.1
比較例7	1.0	1.0

【0118】

【表 8】

	外部量子効率	輝度減衰の変化率 (20%減衰時間)
実施例9	1.0	1.2
比較例9	1.0	1.0

【0119】

【表 9】

	外部量子効率	輝度減衰の変化率 (20%減衰時間)
実施例10	1.0	1.3
比較例11	1.0	1.0

10

【0120】

【表 10】

	外部量子効率	輝度減衰の変化率 (20%減衰時間)
実施例11	1.0	1.1
比較例12	1.0	1.0

【0121】

【表 11】

	外部量子効率	輝度減衰の変化率 (20%減衰時間)
実施例12	1.0	1.2
比較例13	1.0	1.0

20

【0122】

表 1 より、実施例 1 は、比較例 1 A 及び 1 B と外部量子効率が同等であり、比較例 1 A 及び 1 B よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

また、表 2 より、実施例 2 は、比較例 2 よりも外部量子効率が高く、比較例 2 よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

また、表 3 より、実施例 3 は、比較例 3 と外部量子効率が同等であり、比較例 3 よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

30

また、表 4 より、実施例 4 は、比較例 4 と外部量子効率が同等であり、比較例 4 よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

また、表 5 より、実施例 5 は、比較例 5 と外部量子効率が同等であり、比較例 5 よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

また、表 6 より、実施例 6 は、比較例 6 と外部量子効率が同等であり、比較例 6 よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

また、表 7 より、実施例 7 は、比較例 7 と外部量子効率が同等であり、比較例 7 よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

また、表 7 より、実施例 8 は、比較例 7 よりも外部量子効率が高く、比較例 7 よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

40

また、表 7 より、正孔注入層のガラス転移温度（140）以上で加熱した実施例 8 は、正孔注入層のガラス転移温度以上に加熱していない実施例 7 と比較して、正孔注入層と発光層との界面の混合がより発生するため、外部量子効率が向上し、輝度減衰の変化率が大きくなる（20%減衰時間が短くなる）ことが分かった。

また、表 8 より、実施例 9 は、比較例 9 と外部量子効率が同等であり、比較例 9 よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

また、表 9 より、実施例 10 は、比較例 11 と外部量子効率が同等であり、比較例 11 よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

また、表 10 より、実施例 11 は、比較例 12 と外部量子効率が同等であり、比較例 12 よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

50

また、表 1 1 より、実施例 1 2 は、比較例 1 3 と外部量子効率が同等であり、比較例 1 3 よりも輝度減衰の変化率が小さい（20%減衰時間が長い）ことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0123】

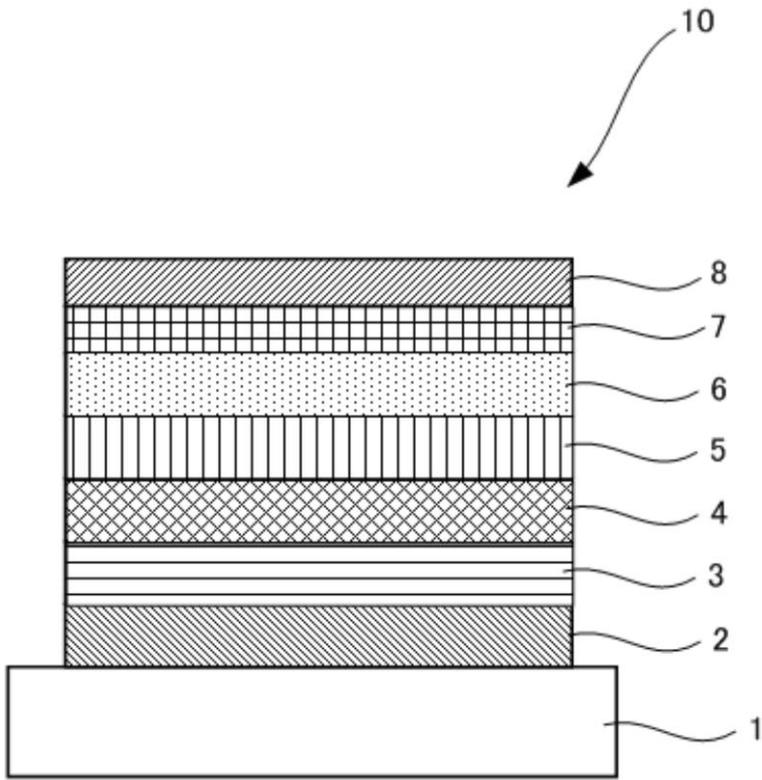
本発明の方法により製造された有機電界発光素子は、優れた発光効率と発光寿命を両立することができるので、例えば、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信などに好適に用いられる。

【符号の説明】

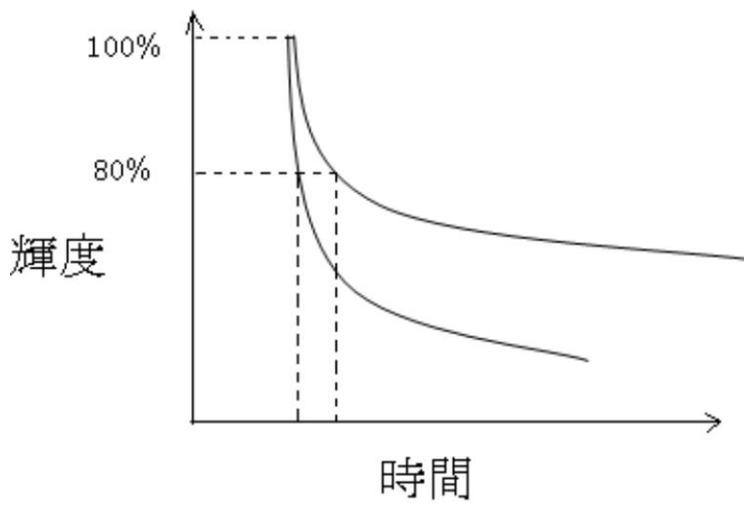
【0124】

- | | |
|----|----------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 陽極 |
| 3 | 正孔注入層 |
| 4 | 正孔輸送層 |
| 5 | 発光層 |
| 6 | 電子輸送層 |
| 7 | 電子注入層 |
| 8 | 陰極 |
| 10 | 有機電界発光素子 |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 木下 郁雄
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 加藤 隆志
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 高久 浩二
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 中山 佳美

- (56)参考文献 特開2007-123392(JP,A)
特開2005-026003(JP,A)
特開2008-226642(JP,A)
特開2009-245878(JP,A)
特開2001-052861(JP,A)
特開2008-135198(JP,A)
特開2008-016664(JP,A)
特開2007-110102(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50 - 51/56
H05B 33/00 - 33/28
CAplus/REGISTRY(STN)