

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02008/035571

発行日 平成22年1月28日 (2010.1.28)

(43) 国際公開日 平成20年3月27日 (2008.3.27)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
 H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/14 B 3K107
 C09K 11/06 (2006.01) C09K 11/06 660

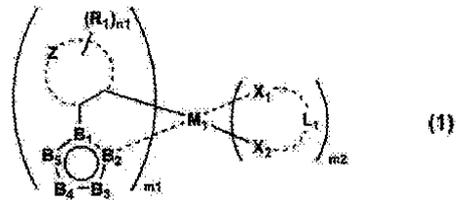
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 63 頁)

出願番号 特願2008-535314 (P2008-535314)	(71) 出願人 000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2007/067391	
(22) 国際出願日 平成19年9月6日 (2007.9.6)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-254127 (P2006-254127)	(72) 発明者 硯里 善幸 日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ ミノルタテクノロジーセンター株式会社内
(32) 優先日 平成18年9月20日 (2006.9.20)	(72) 発明者 中田 安紀 日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ ミノルタテクノロジーセンター株式会社内
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 内藤 充良 日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ ミノルタテクノロジーセンター株式会社内
	(72) 発明者 北 弘志 日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ ミノルタテクノロジーセンター株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

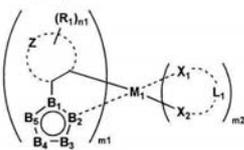
(57) 【要約】

本発明は、青色リン光発光効率、駆動寿命及び色度が改善された有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。更に、当該青色リン光を含む白色発光を取出すことができる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。この有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、複数の発光層を有する発光層ユニット、及び陰極を設けて成る有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記複数の発光層のうち少なくとも二つが下記一般式 (BD1) で表されるリン光性化合物を含有することを特徴とする。



【化1】

一般式(BD1)



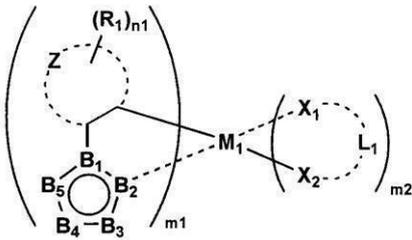
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極、複数の発光層を有する発光層ユニット、及び陰極を設けて成る有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記複数の発光層のうち少なくとも二つの発光層が下記一般式 (BD1) で表されるリン光性化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】

一般式(BD1)



10

〔式中、 R_1 は置換基を表す。Zは5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。n1は0～5の整数を表す。 $B_1 \sim B_5$ は各々炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の金属を表す。 X_1 および X_2 は各々炭素原子、窒素原子もしくは酸素原子を表し、 L_1 は X_1 および X_2 とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。m1は1、2または3の整数を表し、m2は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。〕

20

【請求項 2】

請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記の少なくとも二つの発光層に含有される前記一般式 (BD1) で表されるリン光性化合物が各々の発光層に応じて異なることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記の少なくとも二つの発光層のうち陽極に近い発光層を発光層A、陰極に近い発光層を発光層Bとしたときに、該発光層Aに含有される前記一般式 (BD1) で表されるリン光性化合物を発光性ドーパントA、該発光層Aに更に含有される化合物をホスト化合物A、発光層Bに含有される一般式 (BD1) で表されるリン光性化合物を発光ドーパントB、発光層Bに更に含有される化合物をホスト化合物Bとしたときに、イオン化ポテンシャル (Ip) に関して下記の式が成り立つことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

$$I_p(\text{ホスト化合物A}) - I_p(\text{ドーパントA}) \quad 0.7 \text{ (eV)}$$

$$I_p(\text{ホスト化合物B}) - I_p(\text{ドーパントB}) \quad 0.7 \text{ (eV)}$$

【請求項 4】

請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記一般式 (BD1) で表される化合物の $B_1 \sim B_5$ で形成される含窒素複素環がイミダゾール環で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

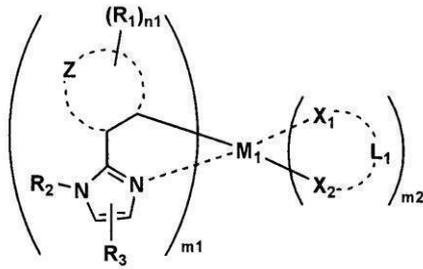
40

【請求項 5】

請求の範囲第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記一般式 (BD1) で表される化合物が、下記一般式 (BD2) で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 2】

一般式(BD2)



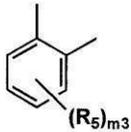
10

〔式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々置換基を表す。 Z は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0～5の整数を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の金属を表す。 X_1 および X_2 は各々炭素原子、窒素原子もしくは酸素原子を表し、 L_1 は X_1 および X_2 とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。また、一般式(BD2)の R_2 で表される置換アリアルは下記一般式(AR1)で表される。〕

20

【化 3】

一般式(AR1)



30

上記一般式(AR1)中の R_5 は立体パラメーター値(ES値)が-0.5以下である置換基を表す。 R_5 は R_1 と同じ。また m_3 は0から4までの整数を表す。〕

【請求項 6】

請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記の少なくとも二つの発光層からの発光それぞれのエレクトロルミネッセンススペクトルの極大発光波長(max)の差が20nm以内であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記の少なくとも二つの発光層からの発光それぞれのエレクトロルミネッセンススペクトルの極大発光波長(max)の差が20nm以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項 8】

請求の範囲第1項乃至第7項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記一般式(BD1)で表される化合物を含有している少なくとも二つの発光層が隣接していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

請求の範囲第1項乃至第8項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記の少なくとも二つの発光層がホスト化合物を含有し、かつ、当該少なくとも二つの発光層が共通のホスト化合物を含有していることを特徴とする有機エレクトロ

50

ルミネッセンス素子。

【請求項 10】

請求の範囲第 1 項乃至第 9 項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層ユニットが、少なくとも三つの発光層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】

請求の範囲第 1 項乃至第 9 項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、その電界発光の発光色が青色であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】

請求の範囲第 1 項乃至第 10 項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、その電界発光の発光色が白色であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下「有機 EL 素子」ともいう。）に関する。より詳しくは、青色リン光の発光効率、駆動寿命及び色度が改善された有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子（「無機 EL 素子」ともいう。）や有機エレクトロルミネッセンス素子（「有機 EL 素子」ともいう。）が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

【0003】

一方、有機エレクトロルミネッセンス素子は自己発光（発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・リン光）を利用して発光する素子）のため、視認性に優れ、かつ数 V ~ 数十 V の低電圧駆動が可能のため駆動回路を含めた軽量化が可能である。

【0004】

そこで、有機 EL 素子は、薄膜型ディスプレイ、照明、バックライトとしての活用が期待されている。

【0005】

より高輝度・高効率の有機 EL 素子が得られることから、近年、リン光発光材料の開発が進められている（例えば、非特許文献 1、2、特許文献 1 参照。）。これは、従来の蛍光体からの発光が励起一重項からの発光であり、一重項励起子と三重項励起子の生成比が 1 : 3 であるため発光性励起種の生成確率が 25 % であるのに対し、励起三重項からの発光を利用するリン光材料の場合には、前記励起子生成比率と一重項励起子から三重項励起子への内部変換により、内部量子効率の上限が 100 % となるため、蛍光発光材料の場合に比べて原理的に発光効率が最大 4 倍となることによる。

【0006】

しかしながら、青、緑、赤 3 色の発光材料を使用する高品位の白色素子、ディスプレイにおいては、各色の性能が 1 色とも欠けることなく揃って優れていることが必要であるが、現状においては、これらの材料特性を合わせ揃えることは容易ではない。とりわけリン光発光材料においては難しい。

【0007】

リン光発光有機 EL 素子は一部赤色において実用化されただけであり、未だ実用には至

10

20

30

40

50

っていない。特に青色発光において駆動寿命が短命であり、高効率、長寿命、色度を満たした青色リン光素子の開発は急務である。また、青色を含む白色発光素子においても同様の問題点を抱えている。

【特許文献1】米国特許第6,097,147号明細書

【非特許文献1】M. A. Baldo et al., nature, 395巻, 151~154頁(1998年)

【非特許文献2】M. A. Baldo et al., nature, 403巻, 17号, 750~753頁(2000年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、青色リン光発光効率、駆動寿命及び色度が改善された有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。更に、当該青色リン光を含む白色発光を取出すことができる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決すべく、電子と正孔(キャリア)、これらが再結合して生じる励起子の挙動を制御して発光効率、寿命、発光色の色度等を向上させる観点から、発光性ドーパントの化学構造、発光層の構成、発光波長の調整等を鋭意検討した結果、本発明に至った。

20

【0010】

すなわち、本発明に係る上記課題は、下記的手段により解決される。

【0011】

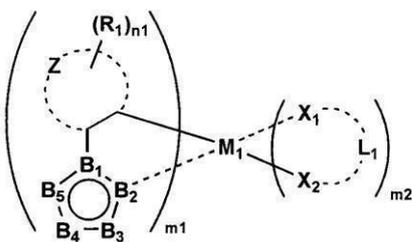
1. 陽極、複数の発光層を有する発光層ユニット、及び陰極を設けて成る有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記複数の発光層のうち少なくとも二つの発光層が下記一般式(BD1)で表されるリン光性化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0012】

【化1】

30

一般式(BD1)



40

【0013】

〔式中、 R_1 は置換基を表す。 Z は5~7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0~5の整数を表す。 B_1 ~ B_5 は各々炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。 M_1 は元素周期表における8族~10族の金属を表す。 X_1 および X_2 は各々炭素原子、窒素原子もしくは酸素原子を表し、 L_1 は X_1 および X_2 とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。〕

2. 前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記の少なくとも二つの発光層に含有される前記一般式(BD1)で表されるリン光性化合物が各々の発光層に応じて異なることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

【 0 0 1 4 】

3. 前記 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記の少なくとも二つの発光層のうち陽極に近い発光層を発光層 A、陰極に近い発光層を発光層 B としたときに、該発光層 A に含有される前記一般式 (B D 1) で表されるリン光性化合物を発光性ドーパント A、該発光層 A に更に含有される化合物をホスト化合物 A、発光層 B に含有される一般式 (B D 1) で表されるリン光性化合物を発光ドーパント B、発光層 B に更に含有される化合物をホスト化合物 B としたときに、イオン化ポテンシャル (I p) に関して下記の式が成り立つことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【 0 0 1 5 】

$$I p (\text{ホスト化合物 A}) - I p (\text{ドーパント A}) \quad 0 . 7 (e V)$$

10

$$I p (\text{ホスト化合物 B}) - I p (\text{ドーパント B}) \quad 0 . 7 (e V)$$

4. 前記 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記一般式 (B D 1) で表される化合物の $B_1 \sim B_5$ で形成される含窒素複素環がイミダゾール環で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【 0 0 1 6 】

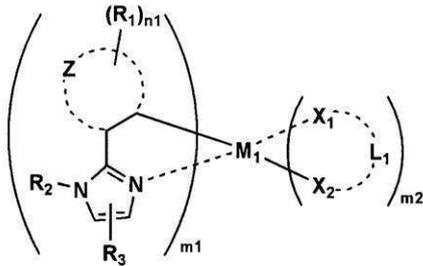
5. 前記 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記一般式 (B D 1) で表される化合物が、下記一般式 (B D 2) で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【 0 0 1 7 】

【 化 2 】

20

一般式(BD2)



30

【 0 0 1 8 】

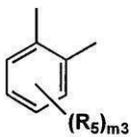
〔式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々置換基を表す。 Z は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0～5の整数を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の金属を表す。 X_1 および X_2 は各々炭素原子、窒素原子もしくは酸素原子を表し、 L_1 は X_1 および X_2 とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。また、一般式 (B D 2) の R_2 で表される置換アリールは下記一般式 (A R 1) で表される。

【 0 0 1 9 】

40

【 化 3 】

一般式(AR1)



【 0 0 2 0 】

上記一般式 (A R 1) 中の R_5 は立体パラメーター値 (E s 値) が - 0 . 5 以下である置

50

換基を表す。R₅はR₁と同じ。またm₃は0から4までの整数を表す。]

6. 前記1乃至5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記の少なくとも二つの発光層からの発光それぞれのエレクトロルミネッセンススペクトルの極大発光波長(max)の差が20nm以内であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0021】

7. 前記1乃至5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記の少なくとも二つの発光層からの発光それぞれのエレクトロルミネッセンススペクトルの極大発光波長(max)の差が20nm以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【0022】

8. 前記1乃至7のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記一般式(BD1)で表される化合物を含有している少なくとも二つの発光層が隣接していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0023】

9. 前記1乃至8のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記の少なくとも二つの発光層がホスト化合物を含有し、かつ、当該少なくとも二つの発光層が共通のホスト化合物を含有していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0024】

20

10. 前記1乃至9のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層ユニットが、少なくとも三つの発光層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0025】

11. 前記1乃至9のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、その電界発光の発光色が青色であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0026】

12. 前記1乃至10のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、その電界発光の発光色が白色であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【発明の効果】

【0027】

本発明の上記手段により、青色リン光発光効率、駆動寿命及び色度が改善された有機エレクトロルミネッセンス素子とその作製方法を提供することができる。更に、当該青色リン光を含む白色発光を取出可能な有機エレクトロルミネッセンス素子とその作製方法を提供することができる。

【0028】

詳しくは、請求の範囲第1項に係る発明により、一般式(BD1)で表される化合物を発光層に含有させることで、比較的安定なリン光を発光する有機EL素子を得ることができる。

40

【0029】

請求の範囲第2項乃至第6項に係る発明により、すなわち、複数の発光層の各々で異なる化学構造を有する発光性ドーパントを含有させること等により飛躍的に高発光効率、長寿命を達成することができる。

【0030】

請求の範囲第7項乃至第10項に係る発明により、すなわち、発光性ドーパントとして発光波長の近いものを選ぶこと等により、更なる発光効率及び寿命発の向上を達成することができる上に、光色の色度を調整し、改善することができる。

【0031】

50

更に、請求の範囲第13項に係る発明により、全く異なる色の発光層、例えば青色光（B）、緑色光（G）、赤色（R）光の発光層を具備することで、色度が改善された白色光を取出すことが可能な有機EL素子を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、複数の発光層を有する発光層ユニット、及び陰極を設けて成る有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記複数の発光層のうち少なくとも二つの発光層が前記一般式（BD1）で表される化合物を含有することを特徴とする。

【0033】

以下、本発明とその構成要素等について詳細な説明をする。

【0034】

《有機エレクトロルミネッセンス素子の構成》

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、支持基盤（基板）、電極、種々の機能を有する有機層等の構成要素によって構成される。好ましい構成の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0035】

(i) 陽極 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層ユニット / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極

(ii) 陽極 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層ユニット / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極

(iii) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層ユニット / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極

(iv) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層ユニット / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極

《発光層ユニット》

本発明に係る「発光層ユニット」とは、複数の発光層を有する構成単位であって、最も陽極側の発光層から最も陰極側の発光層まで積層された有機層をいう。すなわち、各発光層は、異なる発光色の発光性化合物を含有する有機層からなる。なお、当該ユニットは、各発光層間に非発光性の中間層を有していることも好ましい一態様である。

【0036】

当該発光層ユニットの代表例を以下に例示すが、これらに限定されない。

【0037】

(i) 発光層A / 発光層B

(ii) 発光層A / 中間層 / 発光層B

(iii) 発光層A / 正孔阻止層 / 発光層B

(iv) 発光層A / 電子阻止層 / 発光層B

(v) 発光層A / 発光層B / 発光層C

(vi) 発光層A / 中間層 / 発光層B / 中間層 / 発光層C

(vii) 発光層A / 中間層 / 発光層B / 正孔阻止層 / 発光層C

(viii) 発光層A / 電子阻止層 / 発光層B / 中間層 / 発光層C

なお、本発明に係る発光層は、電極、電子輸送層、又は正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

【0038】

本発明に係る発光層ユニットは、発光極大波長が各々430～480nm、510～550nm、600～640nmの範囲にある発光ピークの異なる2種以上の発光性化合物を含有する複数の発光層で構成することもできる。当該ユニットは各発光層間に非発光性の中間層を有して複数の発光層で構成しても、単層の中に発光ピークの異なる2種以上の発光性化合物を含有することで発光ピークが異なる少なくとも2種以上の異なる発光をさ

10

20

30

40

50

せても良い。

【0039】

なお、本発明の有機EL素子の発光色を白色にする場合には、上記発光層ユニットが、少なくとも三つの発光層を有することが好ましい。

【0040】

《一般式(BD1)で表されるリン光性化合物》

当該化合物の適用の態様

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記発光層ユニットを構成する複数の発光層のうち少なくとも二つの発光層は、前記一般式(BD1)で表されるリン光性化合物を含有することを特徴とする。当該リン光性化合物を発光性ドーパントとして用いること

10

【0041】

また、前記の少なくとも二つの発光層に含有される前記一般式(BD1)で表されるリン光性化合物が各々の発光層に応じて異なることが好ましい。これにより、飛躍的に高発光効率、長寿命を達成することが可能となる。

【0042】

なお、前記の少なくとも二つの発光層のうち陽極に近い発光層を発光層A、陰極に近い発光層を発光層Bとしたときに、当該発光層Aに含有される前記一般式(BD1)で表されるリン光性化合物を発光性ドーパントA、当該発光層Aに更に含有される化合物をホスト化合物A、発光層Bに含有される一般式(BD1)で表されるリン光性化合物を発光性

20

【0043】

$$I_p(\text{ホスト化合物A}) - I_p(\text{ドーパントA}) \quad 0.7 \text{ (eV)}$$

$$I_p(\text{ホスト化合物B}) - I_p(\text{ドーパントB}) \quad 0.7 \text{ (eV)}$$

なお、本発明の有機EL素子においては、前記の少なくとも二つの発光層がホスト化合物を含有し、かつ、当該少なくとも二つの発光層が共通のホスト化合物を含有していることが好ましい。

【0044】

なお、イオン化ポテンシャルは大気中光電子分光装置(例えば、AC-1、AC-2、及びAC-3(理研計器(株)製))や、紫外光電子分光(UPS)装置で測定することができる。

30

【0045】

大気中光電子分光装置で測定する場合は、洗浄したITO上に有機薄膜を50~100nmに成膜し測定する。

【0046】

紫外光電子分光装置で測定する場合には、シリコンウエハーに金薄膜を蒸着した基板に有機薄膜を厚さ20nmに成膜し測定する。

【0047】

I_p (ホスト)は、以上の方法で測定することができるが、 I_p (ドーパント)は上記の方法では困難な場合もある。

40

【0048】

I_p (ドーパント)はドーパントとホストを所定の濃度にドーブされた膜で測定を行う。しかしながら、この方法ではドーパントの I_p ピークがホスト化合物の I_p ピークと重なり検出が困難な場合がある。

【0049】

その場合には、光学的に不活性な材料にドーパントのみをドーブして測定してもよい。光学的に不活性な材料とは例えばポリアクリレート、ポリスチレン、シロキサンなどが挙げられる。

【0050】

50

上記の測定方法でも測定が困難な場合には、サイクリック・ボルタンメトリー法(CV)にて測定しても良い。但し、この場合での測定値は参照電極との電位差で酸化電位が求められるため、 I_p との換算が必要である。その場合には既知の材料で、CVの値と I_p の値を校正することで推定値を算出することができる。既知の材料とは、例えば、NPD, TPD, m-MTDA TAなどが挙げられる。

【0051】

上述の条件を満たすことにより、飛躍的な長寿命化及び発光効率の更なる向上を達成できる。この理由は不明であるが、複数の発光層界面での劣化抑制、又は似た材料を含む層の積層によりモルフォロジーの向上の結果、寿命が向上したものと推測される。更に、発光層を複数層化することで、正孔と電子の再結合サイトを調整することができるため、長寿命化だけでなく、高発光効率化させることができたと推測される。

10

【0052】

一方、本発明に係る一般式(BD1)で表されるリン光性化合物のリン光波長は430~480nmの範囲にあることから、当該化合物を用いて、電界発光の発光色が青色である有機EL素子を作製することができる。

【0053】

色度の調整、単色での長寿命化の場合には、前記の少なくとも二つの発光層からの発光それぞれのエレクトロルミネッセンススペクトルの極大発光波長(max)の差が20nm以内であることが好ましい。また、白色の発光を得たい場合においては、前記の少なくとも二つの発光層からの発光それぞれのエレクトロルミネッセンススペクトルの極大発光波長(max)の差が20nm以上であることも好ましい態様の一つである。リン光性化合物の発光波長が近いものを選ぶことで、色度調整することが可能となる。

20

【0054】

なお、前記一般式(BD1)で表される化合物を含有している少なくとも二つの発光層が隣接していることが好ましい。

【0055】

一般式(BD1)の説明

前記一般式(BD1)で表されるリン光性化合物において、 R_1 で表される置換基としては、例えばアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルポリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルポリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリル基、イミダゾリル基、モルホルル基、オキサゾリル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ

30

40

50

基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェニロキシカルボニル基、ナフチロキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。

10

20

30

40

【0056】

これらの置換基のうち、好ましいものはアルキル基もしくはアリール基である。

【0057】

Zは5~7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Zにより形成される5~7員環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環及びチアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ベンゼン環である。

【0058】

B₁~B₅は炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。これら5つの原子により形成される芳香族含窒素複素環としては単環が

50

好ましい。例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサジアゾール環及びチアジアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ピラゾール環、イミダゾール環であり、さらに好ましくはイミダゾール環である。これらの環は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。置換基として好ましいものはアルキル基およびアリール基であり、さらに好ましくは、アリール基である。

【0059】

L_1 は X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 $X_1 - L_1 - X_2$ で表される2座の配位子の具体例としては、例えば、置換または無置換のフェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザポール、ピコリン酸及びアセチルアセトン等が挙げられる。

10

【0060】

これらの基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。

【0061】

m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。中でも、 m_2 は0である場合が好ましい。

【0062】

M_1 で表される金属としては、元素周期表の8族～10族の遷移金属元素（単に遷移金属ともいう）が用いられるが、中でも、イリジウム、白金が好ましく、さらに好ましくはイリジウムである。

20

【0063】

なお、本発明に係る一般式(BD1)で表されるリン光性化合物は、重合性基または反応性基を有していてもいなくてもよい。

【0064】

また、前記一般式(BD1)で表される化合物が、前記一般式(BD2)で表されることが好ましい。

【0065】

前記一般式(BD2)中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々置換基を表す。 Z は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0～5の整数を表す。 $B_1 \sim B_5$ は炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の金属を表す。 X_1 および X_2 は各々炭素原子、窒素原子もしくは酸素原子を表し、 L_1 は X_1 および X_2 とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。

30

【0066】

また、一般式(BD2)の R_2 で表される置換アリールは前記一般式(AR1)で表される。当該一般式(AR1)式中の R_5 は、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下である置換基を表す。 R_5 は R_1 と同じ。また m_3 は0から4までの整数を表す。

【0067】

なお、前記一般式(BD2)中の $R_1 \sim R_3$ は、前記一般式(BD1)中の R_1 と同義である。また、前記一般式(BD2)中の n_1 、 Z 、 M_1 、 X_1 、 X_2 、 L_1 、 m_1 、及び m_2 等の記号は、前記一般式(BD1)の同記号と同義である。

40

【0068】

ここで、「立体パラメータ値(Es値)」とは、化学反応性より誘導された立体パラメータであり、この値が小さければ小さいほど立体的に嵩高い置換基といえることができる。

【0069】

以下、Es値について説明する。一般に酸性条件下でのエステルの加水分解反応においては、置換基が反応の進行に対して及ぼす影響は立体障害だけと考えてよいことが知られており、このことを利用して置換基の立体障害を数値化したものがEs値である。

50

【0070】

置換基 X の E_s 値は、次の化学反応式



で表される、酢酸のメチル基の水素原子1つを置換基 X で置換した 1 位モノ置換酢酸から誘導される 1 位モノ置換酢酸エステルを酸性条件下で加水分解する際の反応速度定数 k_X と、次の化学反応式



(RX は RY と同じである。) で表される、上記の 1 位モノ置換酢酸エステルに対応する酢酸エステルを酸性条件下で加水分解する際の反応速度定数 k_H から次の式で求められる。

10

【0071】

$$E_s = \log(k_X / k_H)$$

置換基 X の立体障害により反応速度は低下し、その結果 k_X < k_H となるので E_s 値は通常負となる。実際に E_s 値を求める場合には、上記の二つの反応速度定数 k_X と k_H を求め、上記の式により算出する。

【0072】

E_s 値の具体的な例は、Unger, S. H., Hansch, C., Prog. Phys. Org. Chem., 12, 91 (1976) に詳しく記載されている。また、『薬物の構造活性相関』(化学の領域増刊122号、南江堂)、『American Chemical Society Professional Reference Book, 'Exploring QSAR' p. 81 Table 3-3』にも、その具体的な数値の記載がある。次にその一部を表1に示す。

20

【0073】

【表1】

置換基	E _s 値	置換基	E _s 値
H	0	CH ₂ OCH ₃	-1.43
F	-0.46	CH ₂ NO ₂	-2.71
Cl	-0.97	CH ₂ COCH ₃	-1.99
Br	-1.16	CHF ₂	-1.91
I	-1.4	CHCl ₂	-2.78
CH ₃	-1.24	CHBr ₂	-3.1
C ₂ H ₅	-1.31	CHOHCH ₃	-1.15
n-C ₃ H ₇	-1.6	CF ₃	-2.4
n-C ₄ H ₉	-1.63	CCl ₃	-3.3
i-C ₄ H ₉	-2.17	CBr ₃	-3.67
s-C ₄ H ₉	-2.37	C(C ₆ H ₅) ₃	-5.92
t-C ₄ H ₉	-2.78	CHCH ₃	-2.84
cyclo-C ₄ H ₇	-1.3	CN	-0.51
n-C ₅ H ₁₁	-1.64	OH	-0.55
i-C ₅ H ₁₁	-1.59	OCH ₃	-0.55
CH(C ₂ H ₅)	-3.22	SH	-1.07
cyclo-C ₆ H ₁₁	-2.03	SCH ₃	-1.07
CH ₂ F	-1.48	SF ₅	-2.91
CH ₂ Cl	-1.48	NH ₂	-0.61
CH ₂ Br	-1.51		
CH ₂ I	-1.61		
CH ₂ OH	-1.21		

30

40

【0074】

ここで、注意するのは本明細書で定義するところの E_s 値は、メチル基のそれを 0 とし

50

て定義したのではなく、水素原子を0としたものであり、メチル基を0としたE s 値から1.24を差し引いたものである。

【0075】

本発明においてE s 値は-0.5以下である。好ましくは-7.0以上-0.6以下である。最も好ましくは-7.0以上-1.0以下である。

【0076】

ここで、本発明においては、立体パラメーター値(E s 値)が-0.5以下の置換基、例えば、R及びR にケト-エノール互変異性体が存在し得る場合、ケト部分はエノールの異性体としてE s 値を換算している。他の互変異性が存在する場合も同様の換算方法においてE s 値を換算する。更にE s 値が-0.5以下の置換基は、電子的効果においては電子供与性の置換基であることが好ましい。

10

【0077】

本発明において、電子供与性の置換基とは下記のハメットの p 値が負の値を示す置換基のことであり、そのような置換基は水素原子と比べて結合原子側に電子を与えやすい特性を有する。

【0078】

電子供与性を示す置換基の具体例としては、ヒドロキシル基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、)、アセチルオキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アセチルアミノ基、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、メシチル基等)が挙げられる。また、ハメットの p 値については、例えば、下記文献等が参照できる。

20

【0079】

本発明に係るハメットの p 値とは、ハメットの置換基定数 p を指す。ハメットの p の値は、Hammett 等によって安息香酸エチルの加水分解に及ぼす置換基の電子的効果から求められた置換基定数であり、『薬物の構造活性相関』(南江堂:1979年)、『Substituent Constants for Correlation Analysis in chemistry and biology』(C. Hansch and A. Leo, John Wiley & Sons, New York, 1979年)等に記載の基を引用することができる。

【0080】

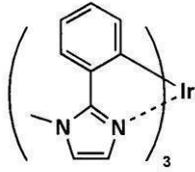
以下に一般式(BD1)で表されるリン光性化合物の具体的な例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

30

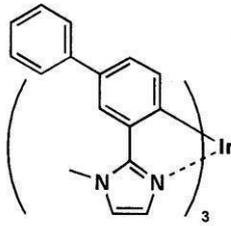
【0081】

【化4】

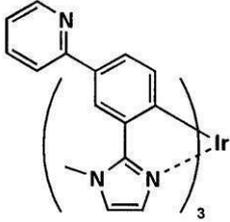
BD1-1



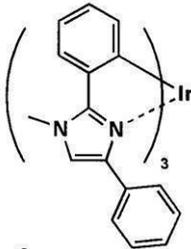
BD1-2



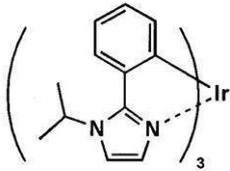
BD1-3



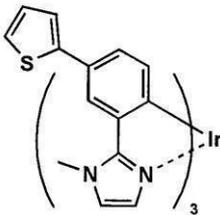
BD1-4



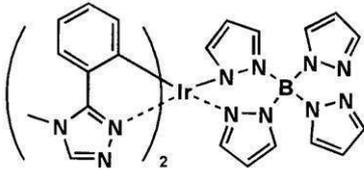
BD1-5



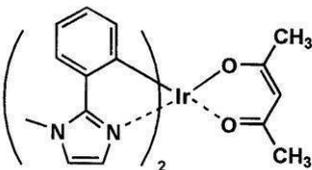
BD1-6



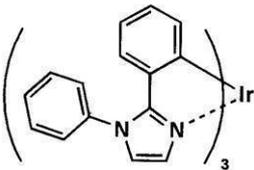
BD1-7



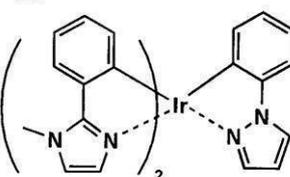
BD1-8



BD1-9



BD1-10



10

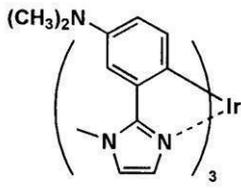
20

30

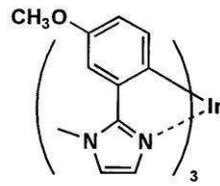
【0082】

【化5】

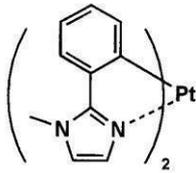
BD1-11



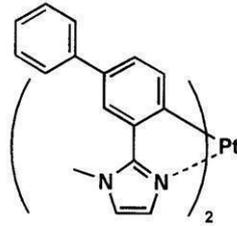
BD1-12



BD1-13

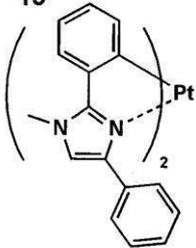


BD1-14

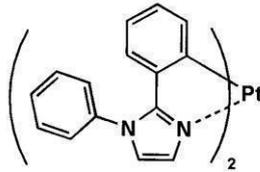


10

BD1-15

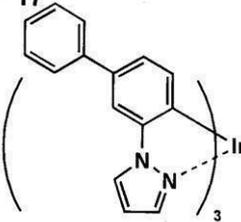


BD1-16

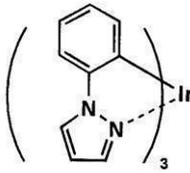


20

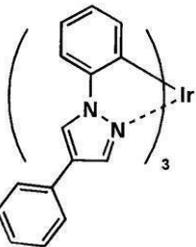
BD1-17



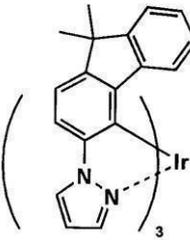
BD1-18



BD1-19



BD1-20

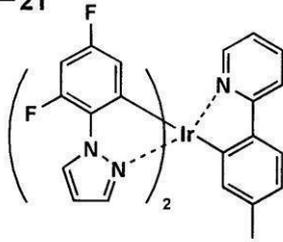


30

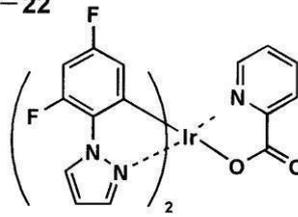
【0083】

【化6】

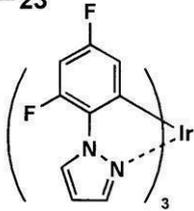
BD1-21



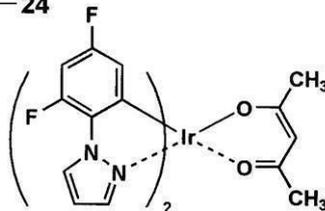
BD1-22



BD1-23

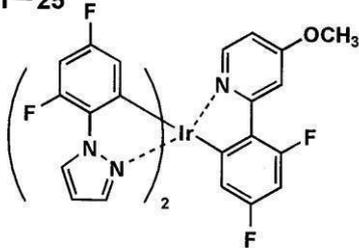


BD1-24

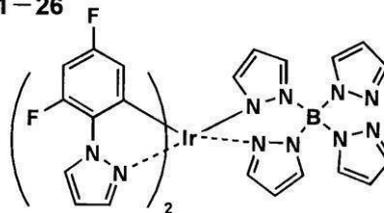


10

BD1-25

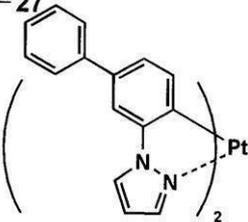


BD1-26

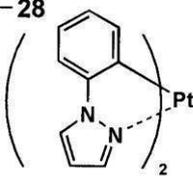


20

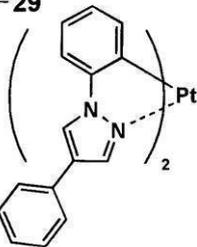
BD1-27



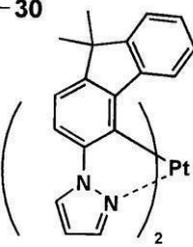
BD1-28



BD1-29



BD1-30

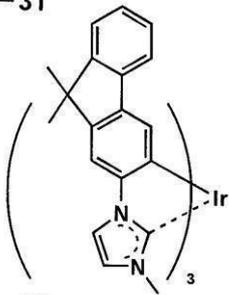


30

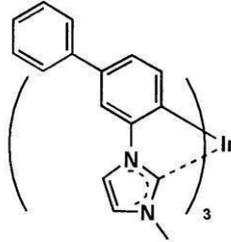
【0084】

【化7】

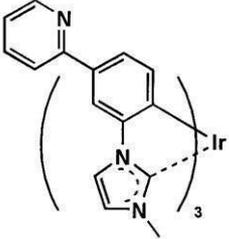
BD1-31



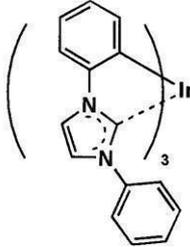
BD1-32



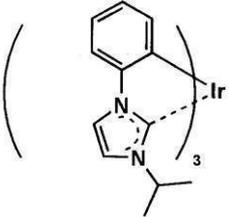
BD1-33



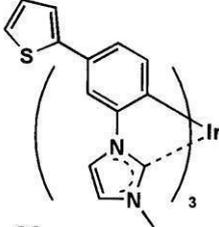
BD1-34



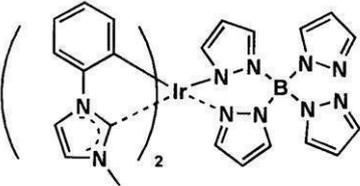
BD1-35



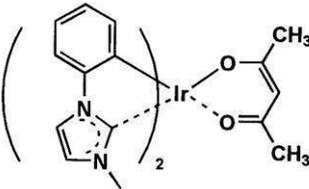
BD1-36



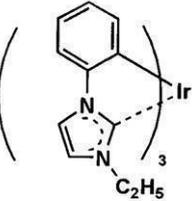
BD1-37



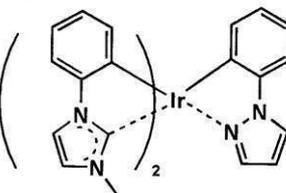
BD1-38



BD1-39



BD1-40



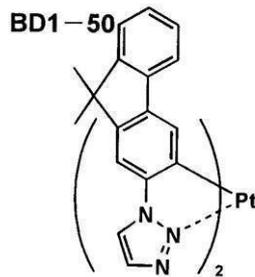
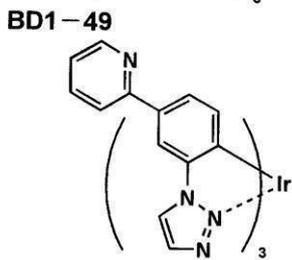
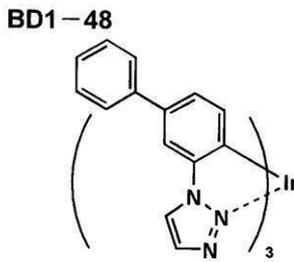
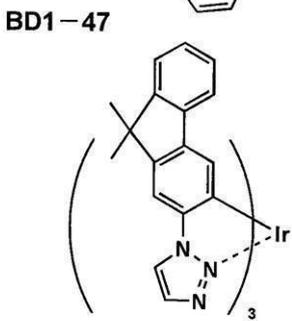
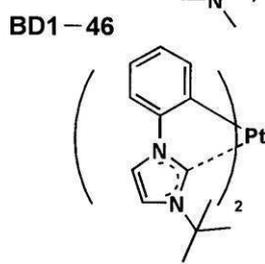
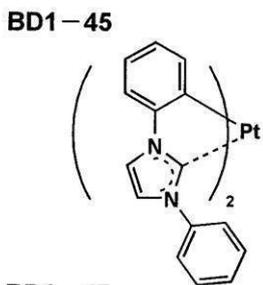
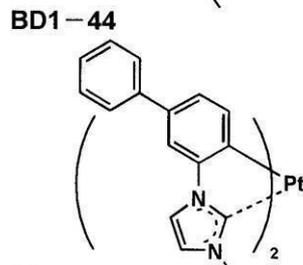
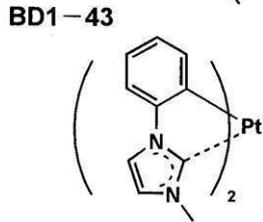
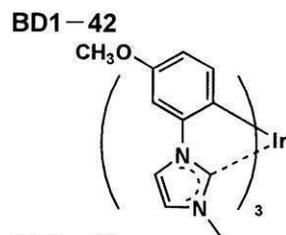
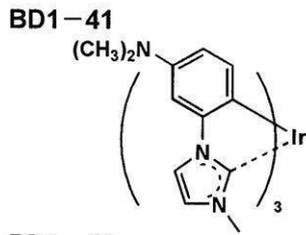
10

20

30

【 0 0 8 5 】

【化 8】



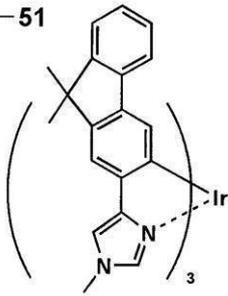
10

20

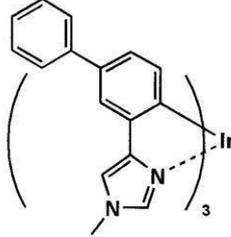
30

【化9】

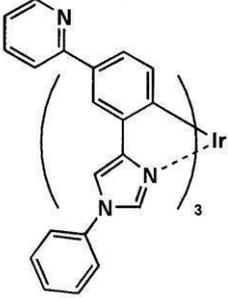
BD1-51



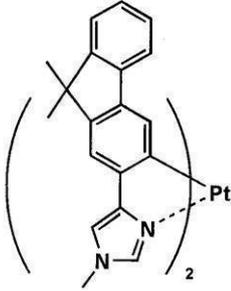
BD1-52



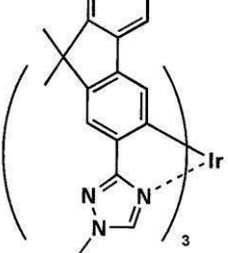
BD1-53



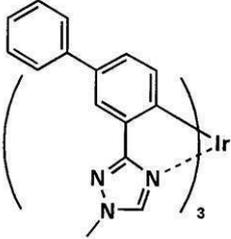
BD1-54



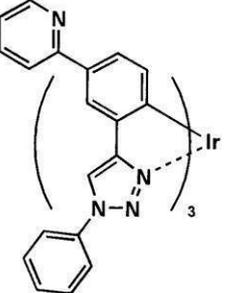
BD1-55



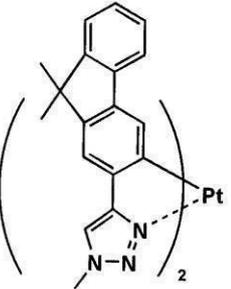
BD1-56



BD1-57



BD1-58



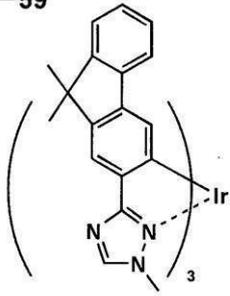
10

20

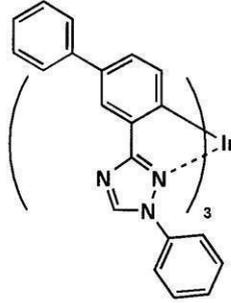
30

【化 1 0】

BD1-59

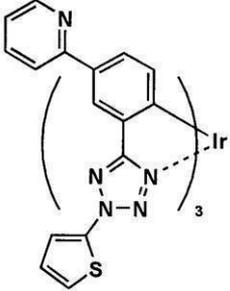


BD1-60

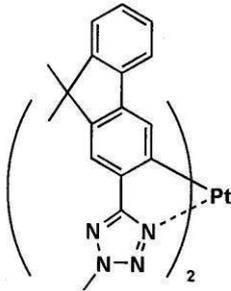


10

BD1-61

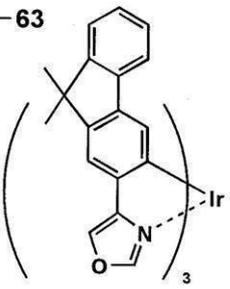


BD1-62

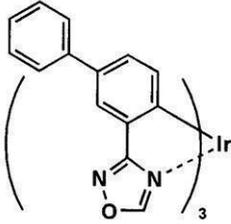


20

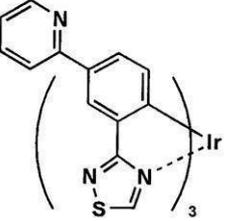
BD1-63



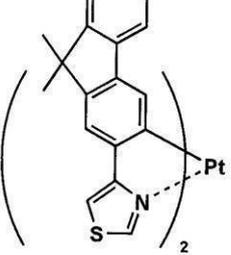
BD1-64



BD1-65



BD1-66

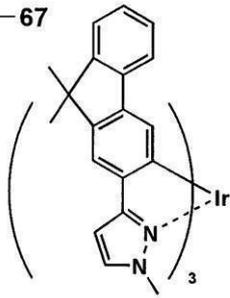


30

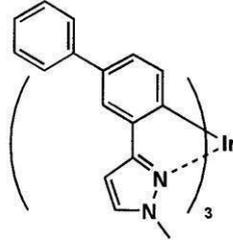
【 0 0 8 8 】

【化 1 1】

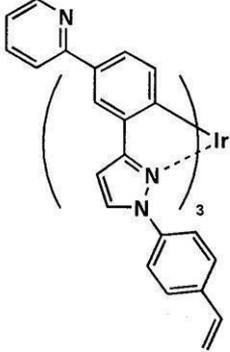
BD1-67



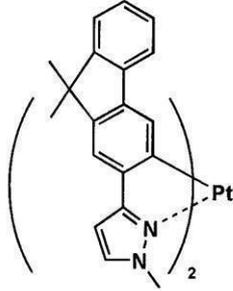
BD1-68



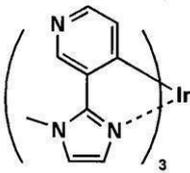
BD1-69



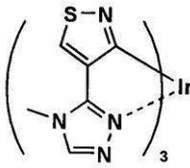
BD1-70



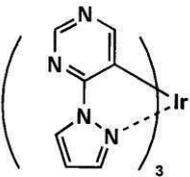
BD1-71



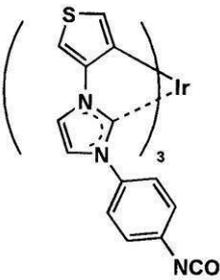
BD1-72



BD1-73



BD1-74



10

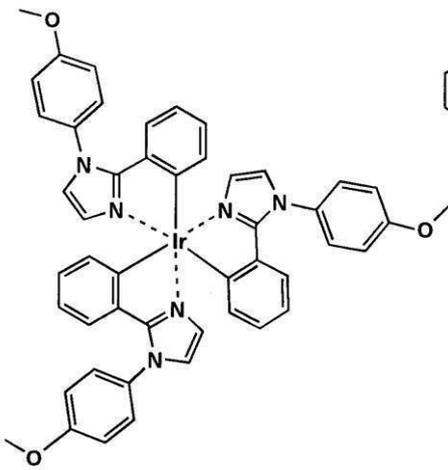
20

30

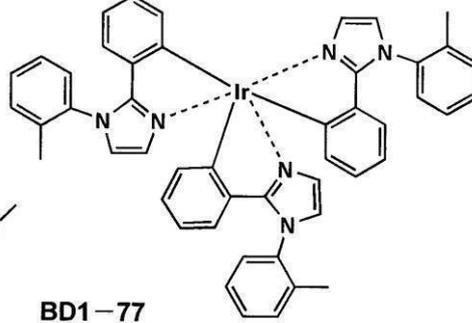
【 0 0 8 9 】

【化 1 2】

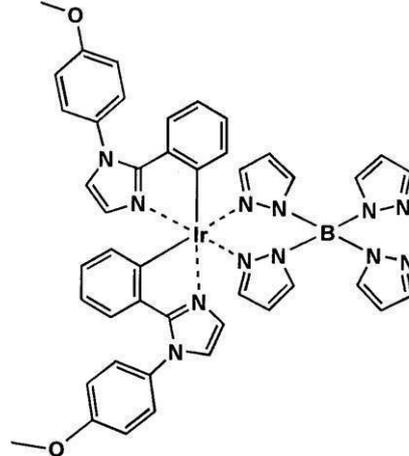
BD1-75



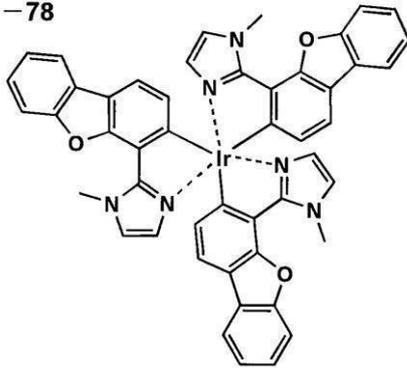
BD1-76



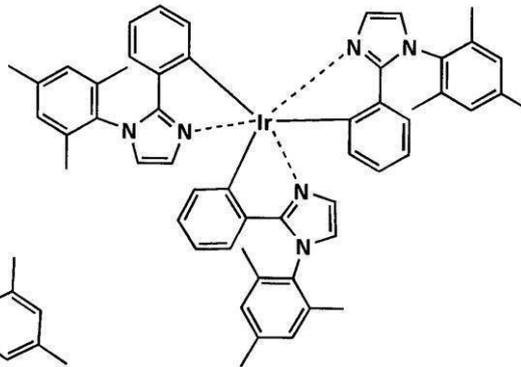
BD1-77



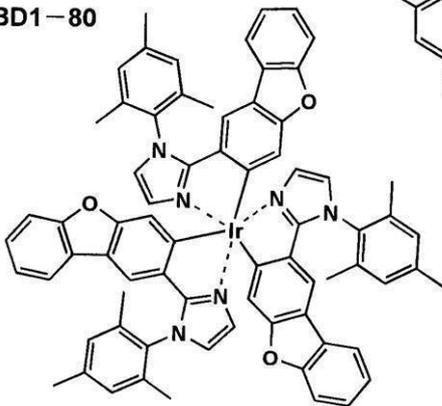
BD1-78



BD1-79



BD1-80



10

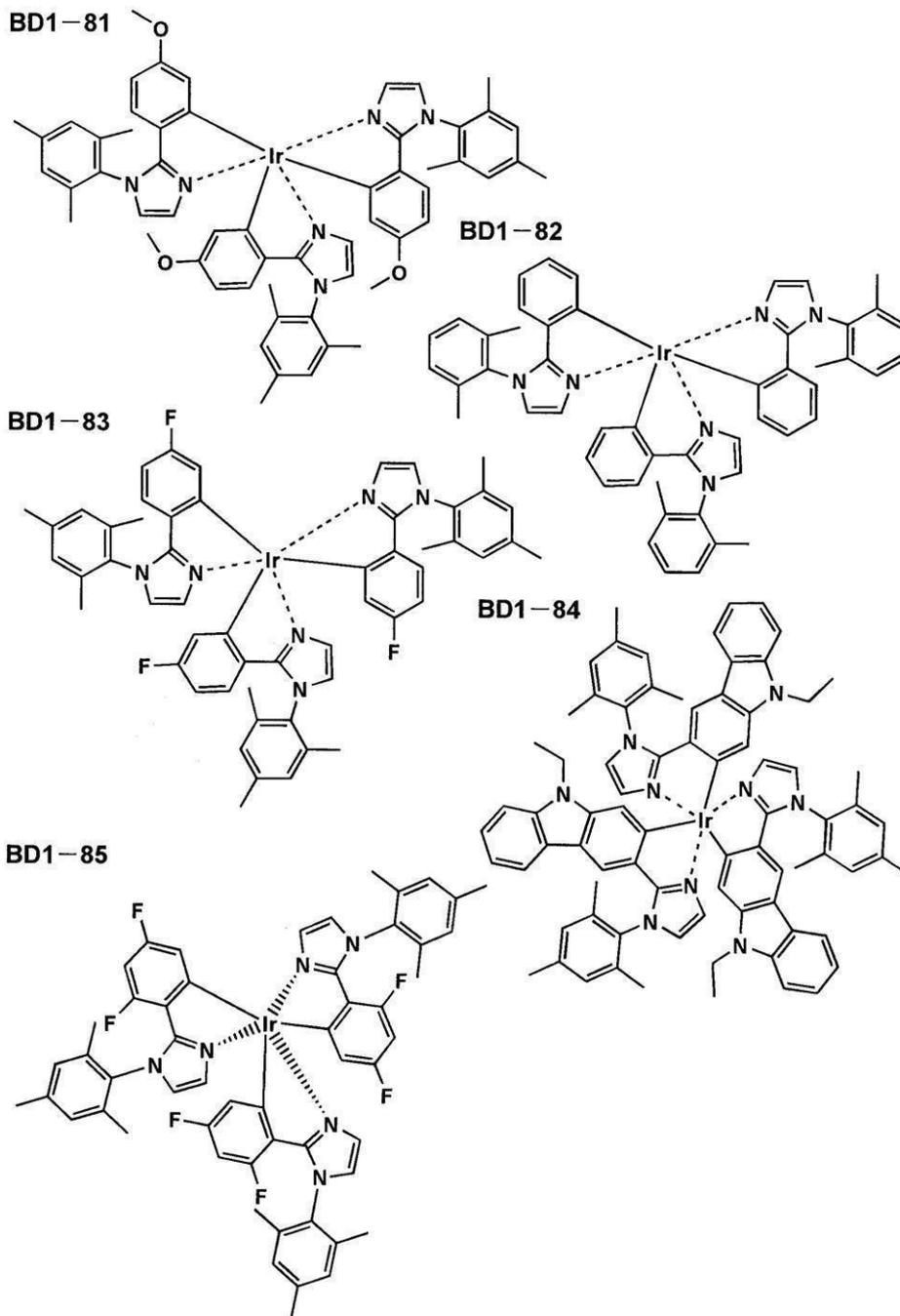
20

30

40

【 0 0 9 0 】

【化 1 3】



10

20

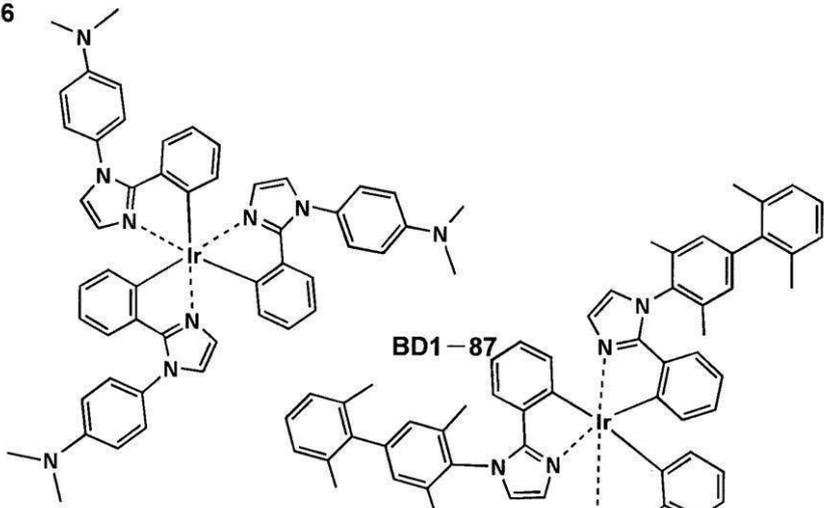
30

【 0 0 9 1】

40

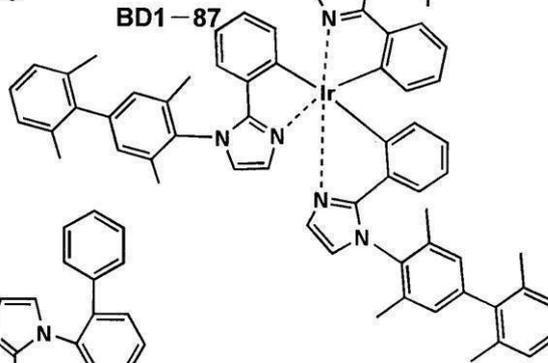
【化 1 4】

BD1-86



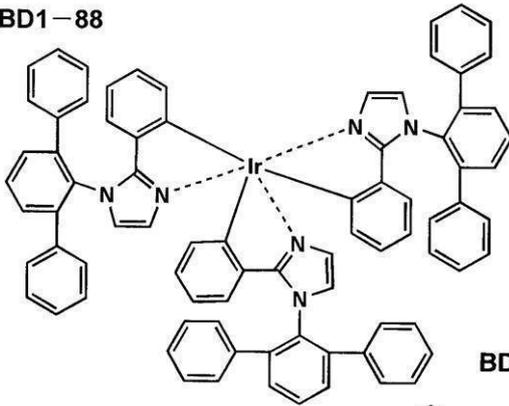
10

BD1-87

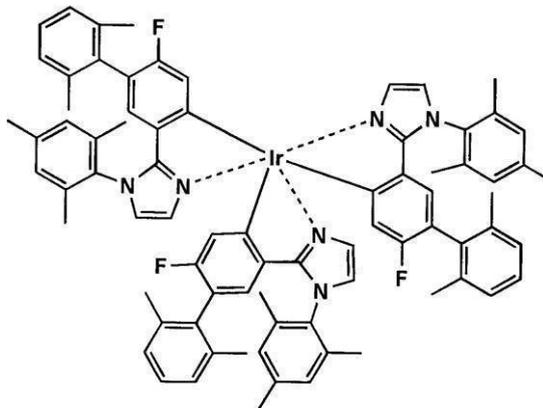


20

BD1-88



BD1-89



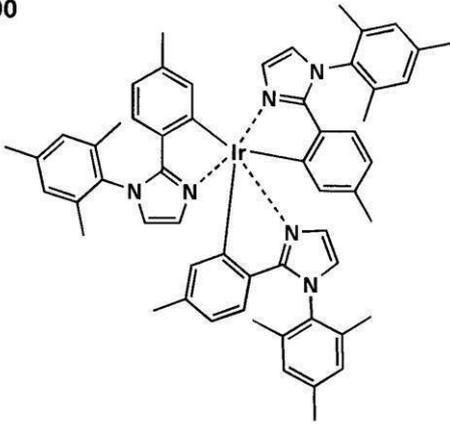
30

【 0 0 9 2】

40

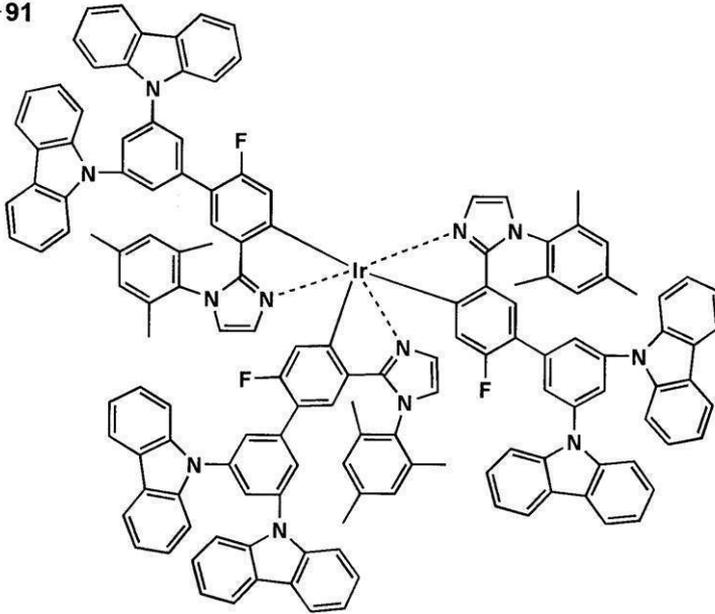
【化 1 5】

BD1-90



10

BD1-91



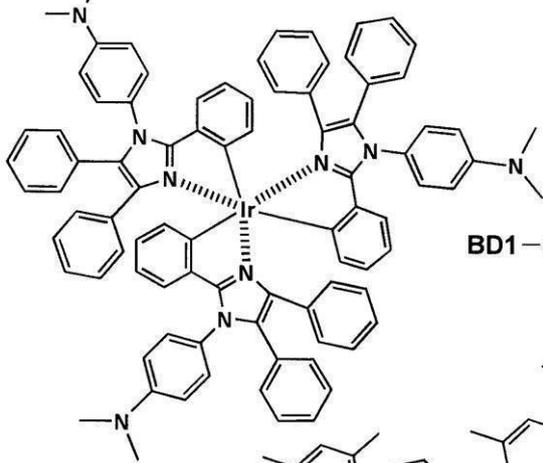
20

30

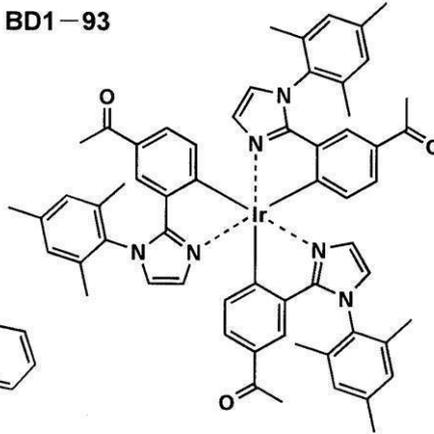
【 0 0 9 3 】

【化 1 6】

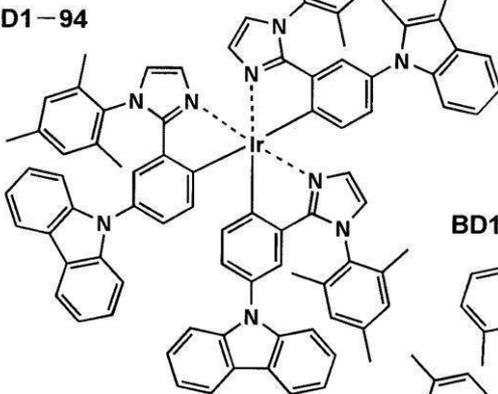
BD1-92



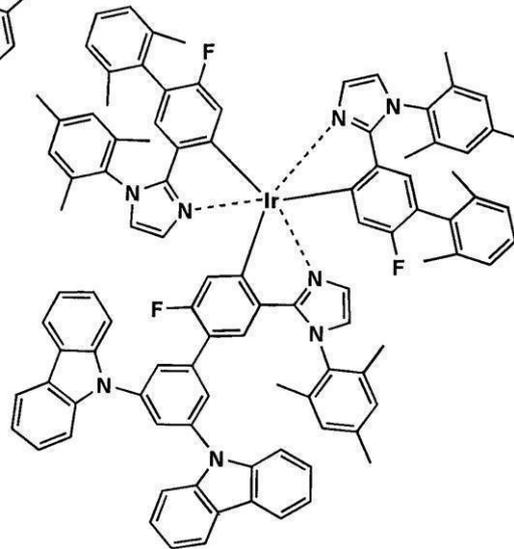
BD1-93



BD1-94



BD1-95



10

20

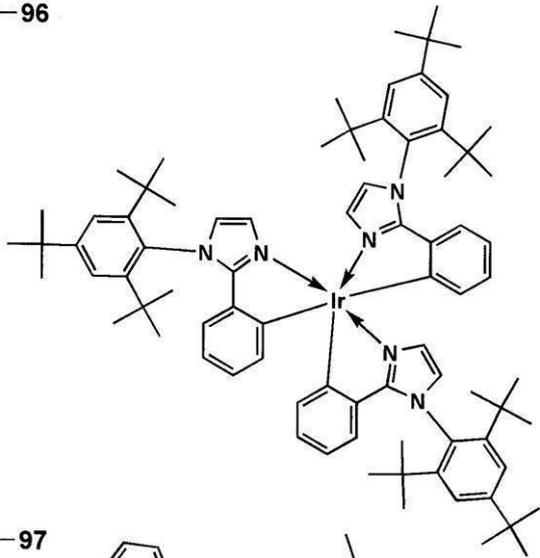
30

【 0 0 9 4 】

40

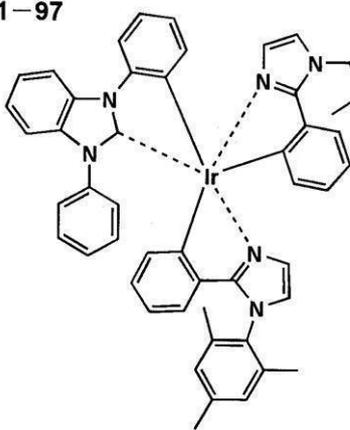
【化 1 7】

BD1-96

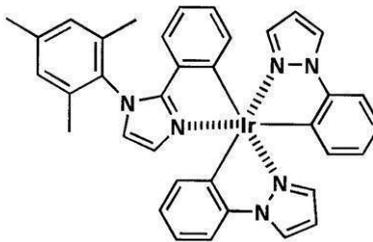


10

BD1-97

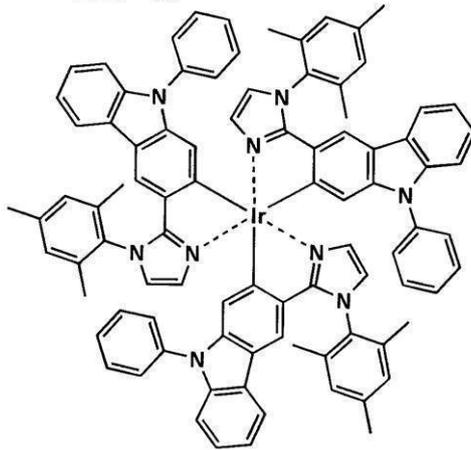


BD1-98



20

BD1-99



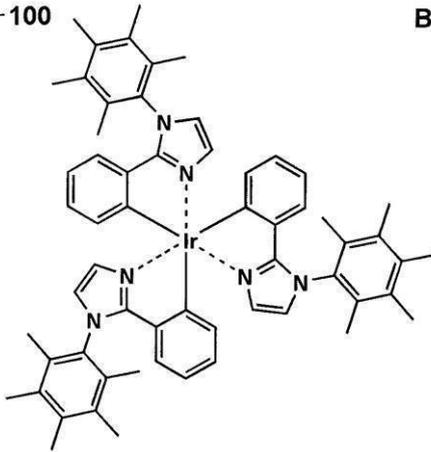
30

【 0 0 9 5 】

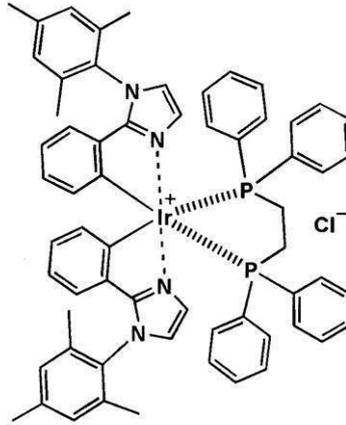
40

【化 1 8】

BD1-100

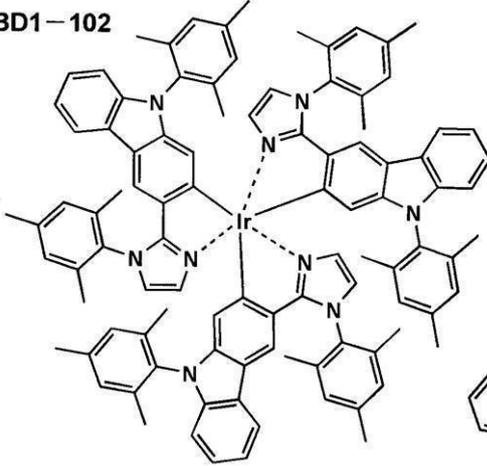


BD1-101

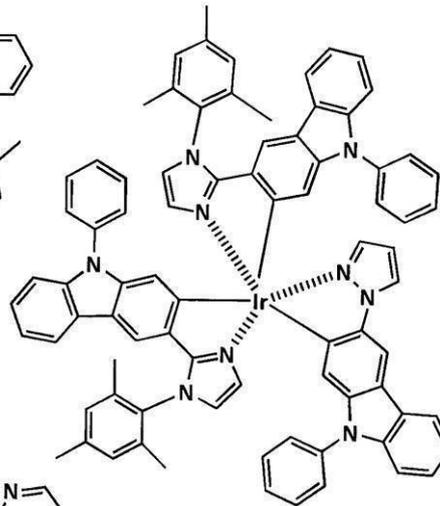


10

BD1-102

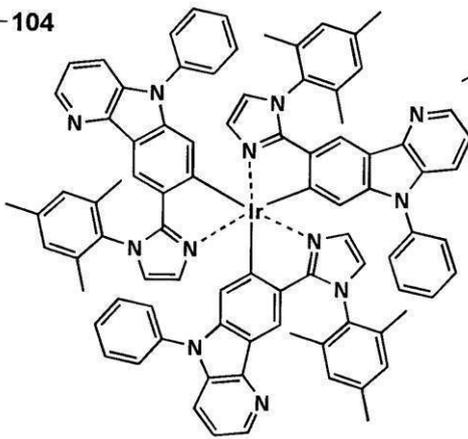


BD1-103



20

BD1-104



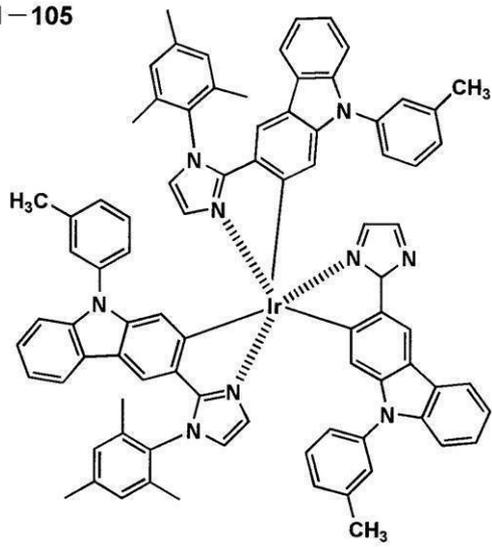
30

【 0 0 9 6 】

40

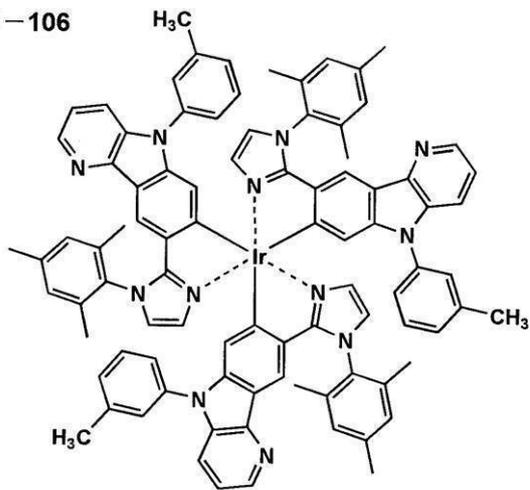
【化 1 9】

BD1-105



10

BD1-106



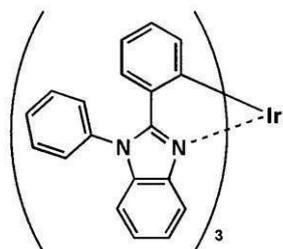
20

30

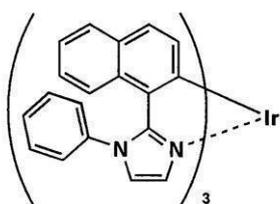
【 0 0 9 7 】

【化20】

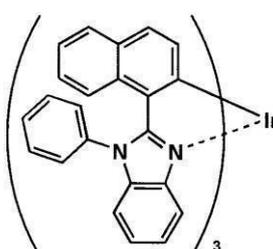
GRD-1



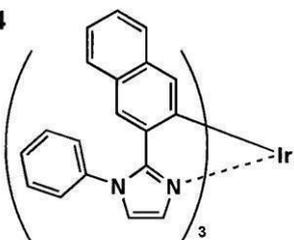
GRD-2



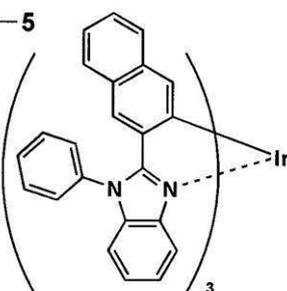
GRD-3



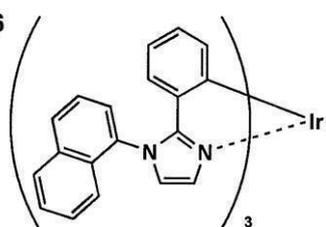
GRD-4



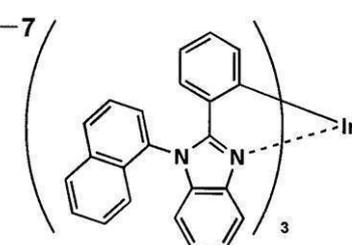
GRD-5



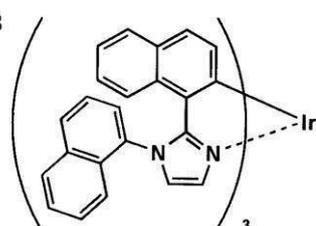
GRD-6



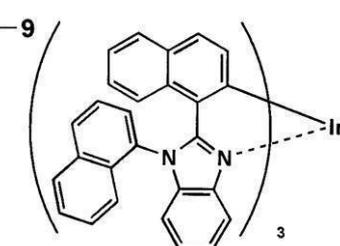
GRD-7



GRD-8



GRD-9



10

20

30

【0098】

これらの金属錯体は、例えば、Organic Letter誌、vol 3、No. 16、2579~2581頁(2001)、Inorganic Chemistry, 第30巻、第8号、1685~1687頁(1991年)、J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304頁(2001年)、Inorganic Chemistry, 第40巻、第7号、1704~1711頁(2001年)、Inorganic Chemistry, 第41巻、第12号、3055~3066頁(2002年)、New Journal of Chemistry., 第26巻、1171頁(2002年)、European Journal of Organic Chemistry, 第4巻、695~709頁(2004年)、更にこれらの文献中に記載の参考文献等の方法を適用することにより合成できる。

40

【0099】

次に、発光層に含まれるホスト化合物及び発光性ドーパント(「発光ドーパント」、

50

「発光性ドーパント化合物」ともいう。)について説明する。

【0100】

(ホスト化合物)

本発明に係る有機EL素子の発光層に含まれるホスト化合物とは、その化合物上のキャリアの再結合によって生成した励起子のエネルギーを発光性化合物(発光性ドーパント：ゲスト化合物)に移動し、その結果、当該発光性化合物を発光させる化合物、及び当該ホスト化合物上のキャリアを発光性化合物にトラップさせ、当該発光性化合物上で励起子を生成させ、その結果、当該発光性化合物を発光させる化合物をいう。

【0101】

本発明においては、発光層に含有される化合物の中で、そのホスト化合物の比率は20質量%以上であることが好ましい。

10

【0102】

ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、後述する発光性ドーパントとして用いられるリン光性化合物等を複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。リン光性化合物の種類、ドーパ量を調整することが可能であり、照明、バックライトへの応用もできる。

【0103】

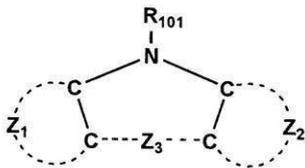
本発明に係るホスト化合物としては、下記一般式(H1)で表される化合物が好ましく用いられる化合物の一例として挙げられる。また、前記化合物は発光層の隣接層(例えば、正孔阻止層等)にも好ましく用いられる。

20

【0104】

【化21】

一般式(H1)



30

【0105】

式中、 Z_1 は置換基を有していてもよい芳香族複素環を表し、 Z_2 は、各々置換基を有していてもよい芳香族複素環または芳香族炭化水素環を表し、 Z_3 は2価の連結基または単なる結合手を表す。 R_{101} は水素原子または置換基を表す。

【0106】

また、本発明に用いられるホスト化合物としては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物(蒸着重合性発光ホスト)でもよい。公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、なお且つ高Tg(ガラス転移温度)である化合物が好ましい。公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、

40

50

同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等が挙げられる。

【0107】

なお、本発明においては、ホスト化合物の50質量%以上が、リン光発光エネルギーが各々2.9 eV以上であり、且つ、ガラス転移温度(Tg)が、各々90以上の化合物が好ましく、更に好ましくは、100以上の化合物である。また、有機EL素子保存性向上(耐久性向上ともいう。)、発光層界面での化合物の分布のむらを低減させる観点から、ホスト化合物の物理化学的特性が同一または分子構造が同一であることが好ましい。

10

【0108】

(ガラス転移温度：Tg)

本発明の有機エレクトロルミネセンス素子を構成する各層の有機化合物は、100以上のガラス転移温度(Tg)を有する材料を、各々の層の少なくとも80質量%以上含有することを特徴とする。

【0109】

ここで、ガラス転移温度(Tg)とは、DSC(Differential Scanning Colorimetry：示差走査熱量法)を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。上記のような同一の物理的特性を有するホスト化合物を用いること、更に好ましくは、同一の分子構造を有するホスト化合物を用いることにより、有機EL素子の有機化合物層(有機層ともいう)全体に渡って均質な膜性状が得られ、更にまた、ホスト化合物のリン光発光エネルギーを2.9 eV以上になるように調整することが、ドーパントからのエネルギー移動を効率的に抑制し、高輝度を得ることが出来る。

20

【0110】

(リン光発光エネルギー)

通常、本発明に係るリン光発光性化合物は室温にてリン光を発光する。それに対し、ホスト化合物やその他の化合物においては通常室温ではリン光発光しがたい。そのため、低温にて測定する必要がある。

30

従って、本願において、「リン光発光エネルギー」とは、室温若しくは低温にて発光スペクトル測定したときに得られるリン光発光スペクトルの0-0遷移バンドのピークエネルギーをいう。

【0111】

(リン光発光の0-0遷移バンドの測定方法)

(1)ホスト化合物及びリン光発光性化合物以外の化合物

ホスト化合物及びリン光発光性化合物以外の化合物においては、通常室温にて、リン光発光が得られない。この様な化合物においては低温にて測定する必要がある。

40

好ましい測定方法としては、石英基板もしくはシリコンウエハー上に100nm程度の薄膜を形成し77K以下、好ましくは4Kの極低温にてフォトルミネッセンス測定を行う。この場合、蛍光とリン光が混合されたスペクトルが得られるため、時間分解、もしくはジッターなどを使い照射した時間から遅延時間を設け測定しなければならない。

しかしながら、この方法においては非常にリン光スペクトルが弱いもしくはほとんど発光が得られない場合が多い。そのような場合には溶液中にて測定することが好ましい。溶液中で測定することで、殆どの化合物に関して測定することが可能であり、更に強度も十分に得られるため信頼性も高い。また、薄膜中とは状態が異なるためリン光スペクトルは薄膜と溶液で若干差が見られる場合があるが、溶液中での測定で相対的に材料同士を比較するには好適である。

以下に、溶液での測定方法を記載する。

50

測定するホスト化合物を、よく脱酸素されたエタノール/メタノール = 4 / 1 (体積/体積) の混合溶媒に溶かし、リン光測定用セルに入れた後、液体窒素温度 77 ° K で励起光を照射し、励起光照射後 100 ms での発光スペクトルを測定する。リン光は蛍光に比べ発光寿命が長いため、100 ms 後に残存する光はほぼリン光であると考えられる。なお、リン光寿命が 100 ms より短い化合物に対しては遅延時間を短くして測定しても構わないが、蛍光と区別できなくなるほど遅延時間を短く設定するとリン光と蛍光が分離できないので問題となるため、その分離が可能な遅延時間を選択する必要がある。また、上記溶剤系で溶解できない化合物については、その化合物を溶解しうる任意の溶剤を使用してもよい(実質上、上記測定法ではリン光波長の溶媒効果はごく僅かなので問題はない。)。

10

リン光発光性化合物

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光と比較するには、素子を構成する発光層と同じ薄膜を洗浄した石英基板上に素子と同様に作製し、必要であれば窒素下にて封止しフォトルミネッセンス測定する。

しかしながら、リン光発光性化合物とホスト化合物、もしくはリン光発光性化合物以外の化合物とのエネルギーの大小を比較する場合には上記の方法にて算出した値リン光発光エネルギーを用いることは適していない場合がある。

上述の通り、ホスト化合物、もしくはリン光発光性化合物以外の化合物においては薄膜でのリン光スペクトル測定が困難な場合が多い。そのような場合には低温にて溶液で測定したリン光スペクトルを比較することが好ましい。

20

溶液でのリン光スペクトルは上記と同様である。

【0112】

次に 0 - 0 遷移バンドの求め方であるが、本発明においては、上記測定法で得られたリン光スペクトルチャートのなかで最も短波長側に現れる発光極大波長をもって 0 - 0 遷移バンドと定義する。

【0113】

リン光スペクトルは通常強度が弱いことが多いため、拡大するとノイズとピークの判別が難しくなるケースがある。このような場合には励起光照射中の発光スペクトル(便宜上これを定常光スペクトルという。)を拡大し、励起光照射後 100 ms 後の発光スペクトル(便宜上これをリン光スペクトルという。)と重ねあわせリン光スペクトルに由来する定常光スペクトル部分からリン光スペクトルのピーク波長を読みとることで決定することができる。また、リン光スペクトルをスムージング処理することでノイズとピークを分離しピーク波長を読みとることもできる。なお、スムージング処理としては、S a v i t z k y & G o l a y の平滑化法等を適用することができる。

30

【0114】

(発光性ドーパント)

本発明においては、少なくとも二つの発光層は上記一般式(BD1)で表されるリン光性化合物を含有することを要するが、当該化合物を発光性ドーパントとして含有することができる。また、上記一般式(BD1)で表されるリン光性化合物以外の各種発光性化合物を発光性ドーパントとして併用することができる。

40

【0115】

本発明に係る発光性ドーパントとしては、リン光性化合物(「リン光発光性化合物」、「リン光発光体」等ともいう。)及び蛍光性化合物を用いることが出来るが、より発光効率の高い有機EL素子を得る観点からは、本発明の有機EL素子の発光層や発光ユニットに使用される発光性ドーパント(単に、「発光材料」ということもある。)としては、上記のホスト化合物を含有すると同時に、少なくとも1種以上のリン光発光体を含有することを要する。蛍光発光体を併用する場合は、青色を選択することが好ましい。

【0116】

(リン光性化合物：リン光発光体)

本発明に係るリン光性化合物(「リン光発光体」、「リン光性ドーパント」ともいう。

50

)は、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温(25)にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

【0117】

上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光発光体は、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。リン光発光体の発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光発光体に移動させることでリン光発光体からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光発光体がキャリアトラップとなり、リン光発光体上でキャリアの再結合が起こりリン光発光体からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光発光体の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。リン光発光体は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。本発明に係るリン光発光体としては、好ましくは元素の周期表で8族~10族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物(白金錯体系化合物)、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。本発明では、特に赤色はイリジウム化合物から選択されることが好ましい。

10

20

【0118】

リン光発光体として用いられる化合物のその他の具体例としては、特開2004-311410号明細書段落(0106)~(0109)に記載された化合物があげられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0119】

(蛍光性化合物：蛍光発光体)

蛍光性化合物(「蛍光発光体」、「蛍光性ドーパント」等ともいう。)の代表例としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。また、従来公知のドーパントも本発明に用いることができ、例えば、国際公開第00/70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、特開2001-181616号公報、特開2002-280179号公報、特開2001-181617号公報、特開2002-280180号公報、特開2001-247859号公報、特開2002-299060号公報、特開2001-313178号公報、特開2002-302671号公報、特開2001-345183号公報、特開2002-324679号公報、国際公開第02/15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、特開2002-50484号公報、特開2002-332292号公報、特開2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、特開2002-338588号公報、特開2002-170684号公報、特開2002-352960号公報、国際公開第01/93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、特開2002-100476号公報、特開2002-173674号公報、特開2002-359082号公報、特開2002-175884号公報、特開2002-363552号公報、特開2002-184582号公報、特開2003-7469号公報、特表2002-525808号公報、特開2003-7471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、特開2002-226495号公報、特開2002-234894号公報、特開2002-235076号公報、特開2002-241751号公報、特開2001-319779号公報、特開2001-319780号公報、特開2002-62824号公報、特開2002-100474号公報、特開2002-203679号公報、特

30

40

50

開 2 0 0 2 - 3 4 3 5 7 2 号 公 報、特 開 2 0 0 2 - 2 0 3 6 7 8 号 公 報 等 が 挙 げ ら れ る。

【 0 1 2 0 】

《 非 発 光 性 の 中 間 層 》

本 発 明 に お い て は、キ ャ リ ア 制 御 層 と し て、非 発 光 性 の 中 間 層 を 設 け る こ と が 好 ま し い。非 発 光 性 の 中 間 層 の 層 厚 と し て は、1 ~ 1 5 n m の 範 囲 に あ る の が 好 ま し く、更 に は 3 ~ 1 0 n m の 範 囲 に あ る こ と が、隣 接 発 光 層 間 の エ ネ ル ギ ー 移 動 な ど 相 互 作 用 を 抑 制 し、且 つ、素 子 の 電 流 電 圧 特 性 に 大 き な 負 荷 を 与 え な い と い う 観 点 か ら 好 ま し い。

【 0 1 2 1 】

こ の 非 発 光 性 の 中 間 層 に 用 い ら れ る 材 料 と し て は、発 光 層 の ホ ス ト 化 合 物 と 同 一 で も 異 な っ て い て も よ い が、隣 接 す る 2 つ の 発 光 層 の す く な く と も 一 方 の 発 光 層 の ホ ス ト 材 料 と 同 一 で あ る こ と が 好 ま し い。

10

【 0 1 2 2 】

非 発 光 性 の 中 間 層 は、各 発 光 層 と 共 通 の 化 合 物 (例 え ば、ホ ス ト 化 合 物 等) を 含 有 し て い て も よ く、各 々 共 通 ホ ス ト 材 料 (こ こ で、共 通 ホ ス ト 材 料 が 用 い ら れ る と は、リ ン 光 発 光 エ ネ ル ギ ー、ガ ラ ス 転 移 温 度 等 の 物 理 化 学 的 特 性 が 同 一 で あ る 場 合 や ホ ス ト 化 合 物 の 分 子 構 造 が 同 一 で あ る 場 合 等 を 示 す。) を 含 有 す る こ と に よ り、発 光 層 - 非 発 光 層 間 の 層 間 の 注 入 障 壁 が 低 減 さ れ、電 圧 (電 流) を 変 化 さ せ て も 正 孔 と 電 子 の 注 入 バ ラ ン ス が 保 ち や す い と い う 効 果 を 得 る こ と が で き る。ま た、電 圧 (電 流) を か け た と き の 色 ず れ が 改 善 さ れ る と い う 効 果 が 得 ら れ る こ と も 判 っ た。

20

【 0 1 2 3 】

更 に、上 記 の よ う に、共 通 ホ ス ト 材 料 の 最 低 励 起 三 重 項 エ ネ ル ギ ー 準 位 T 1 が、リ ン 光 発 光 体 の 最 低 励 起 三 重 項 エ ネ ル ギ ー 準 位 T 2 よ り も 高 い 励 起 三 重 項 エ ネ ル ギ ー を 有 す る 材 料 を 用 い る こ と で、発 光 層 の 三 重 項 励 起 子 を 効 果 的 に 発 光 層 内 に 閉 じ 込 め る の で 高 効 率 な 素 子 を 得 ら れ る こ と が 判 っ た。

【 0 1 2 4 】

ま た、青・緑・赤 の 3 色 の 有 機 E L 素 子 に お い て は、各 々 の 発 光 材 料 に リ ン 光 発 光 体 を 用 い る 場 合、青 色 の リ ン 光 発 光 体 の 励 起 3 重 項 エ ネ ル ギ ー が 一 番 大 き く な る が、前 記 青 色 の リ ン 光 発 光 体 よ り も 大 き い 励 起 3 重 項 エ ネ ル ギ ー を 有 す る ホ ス ト 材 料 を 発 光 層 と 非 発 光 性 の 中 間 層 と が 共 通 の ホ ス ト 材 料 と し て 含 ん で い て も よ い。

【 0 1 2 5 】

本 発 明 の 有 機 E L 素 子 に お い て は、ホ ス ト 材 料 は キ ャ リ ア の 輸 送 を 担 う た め、キ ャ リ ア 輸 送 能 を 有 す る 材 料 が 好 ま し い。キ ャ リ ア 輸 送 能 を 表 す 物 性 と し て キ ャ リ ア 移 動 度 が 用 い ら れ る が、有 機 材 料 の キ ャ リ ア 移 動 度 は 一 般 的 に 電 界 強 度 に 依 存 性 が 見 ら れ る。電 界 強 度 依 存 性 の 高 い 材 料 は 正 孔 と 電 子 注 入・輸 送 バ ラ ン ス を 崩 し や す い 為、中 間 層 材 料、ホ ス ト 材 料 は 移 動 度 の 電 界 強 度 依 存 性 の 少 な い 材 料 を 用 い る こ と が 好 ま し い。ま た、一 方 で は、正 孔 や 電 子 の 注 入 バ ラ ン ス を 最 適 に 調 整 す る た め に は、非 発 光 性 の 中 間 層 は、阻 止 層 即 ち、正 孔 阻 止 層、電 子 阻 止 層 と し て 機 能 す る こ と も 好 ま し い 態 様 と し て あ げ ら れ る。

30

【 0 1 2 6 】

《 正 孔 輸 送 層 》

正 孔 輸 送 層 は、正 孔 を 輸 送 す る 機 能 を 有 す る 正 孔 輸 送 材 料 か ら な り、広 い 意 味 で 正 孔 注 入 層、電 子 阻 止 層 も 正 孔 輸 送 層 に 含 ま れ る。正 孔 輸 送 層 は 単 層 ま た は 複 数 層 設 け る こ と が で き る。

40

【 0 1 2 7 】

正 孔 輸 送 材 料 と し て は、正 孔 の 注 入 ま た は 輸 送、電 子 の 障 壁 性 の い ず れ か を 有 す る も の で 有 機 物、無 機 物 の い ず れ で も よ い。例 え ば、ト リ ア 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 及 び ピ ラ ゾ ロ ン 誘 導 体、フ ェ ニ レ ン ジ ア ミ ン 誘 導 体、ア リ ール ア ミ ン 誘 導 体、ア ミ ノ 置 換 カ ル コ ン 誘 導 体、オ キ サ ゾ ール 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、ア ニ リ ン 系 共 重 合 体、ま た 導 電 性 高 分 子 オ リ ゴ マ ー、特 に チ オ フ ェ ン オ リ ゴ マ ー 等 が 挙 げ ら れ る。正 孔 輸 送 材 料 と し て は 上 記 の

50

ものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノフェニル; 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(TPD); 2, 2 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N, N - テトラ - p - トリル - 4, 4 - ジアミノビフェニル; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン; ビス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N - ジフェニル - N, N - ジ(4 - メトキシフェニル) - 4, 4 - ジアミノビフェニル; N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4 - ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N - トリ(p - トリル)アミン; 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4 - [4 - (ジ - p - トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル)ベンゼン; 3 - メトキシ - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチルベンゼン; N - フェニルカルバゾール、更には、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4 - ビス[N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4 - 308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4, 4 - トリス[N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型 - Si、p型 - SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。また、特開平11 - 251067号公報、J. Huang et al. 著文献(Applied Physics Letters 80(2002), p. 139)に記載されているような所謂、p型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明ではより高効率の発光素子が得られることからこれらの材料を用いることが好ましい。正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm ~ 5µm程度、好ましくは5 ~ 200nmである。この正孔輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。また、不純物をドーブしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4 - 297076号公報、特開2000 - 196140号公報、特開2001 - 102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。本発明ではこのようなp性の高い正孔輸送層を用いることがより低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

【0128】

《電子輸送層》

電子輸送層は、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含む。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料は従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えばニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料

10

20

30

40

50

を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることができる。また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができ、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。また不純物をドーブしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開平10-270172号公報、特開2000-196140号公報、特開2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)などに記載されたものが挙げられる。本発明においては、このようなn性の高い電子輸送層を用いることがより低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

10

20

【0129】

《注入層：電子注入層、正孔注入層》

注入層は、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123~166頁)に詳細に記載されており、正孔注入層(陽極バッファ層)と電子注入層(陰極バッファ層)とがある。

【0130】

注入層は必要に応じて設け、上記の如く陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

30

【0131】

陽極バッファ層(正孔注入層)は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン(エメラルドイン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。陰極バッファ層(電子注入層)は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層(注入層)はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1~5μmの範囲が好ましい。

40

【0132】

《阻止層：正孔阻止層、電子阻止層》

正孔阻止層は、広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、前述した電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる正孔阻止層として用いることができる。本発明

50

の有機EL素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

【0133】

阻止層は、上記の如く、有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

【0134】

本発明においては、正孔阻止層に含有される化合物の50質量%以上が、前記最短波発光層のホスト化合物に対し、そのイオン化ポテンシャルが0.2eV以上大きいことが好ましい。本発明に係る正孔阻止層は、前記エレクトロンドナーを含有すると、電子密度が増加するので、更なる低電圧化のために好ましい。

10

【0135】

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。本発明に好ましく用いられる電子阻止層は、前記正孔輸送層の材料である。更に前記エレクトロンアクセプターを含有すると更なる低電圧化の効果が得られる。

本発明に係る正孔阻止層、電子輸送層の膜厚としては好ましくは3~100nmであり、更に好ましくは5~30nmである。

【0136】

20

《支持基盤》

本発明の有機EL素子に係る支持基盤（以下、基体、基板、基材、支持体等ともいう。）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また、透明であっても不透明であってもよい。支持基盤側から光を取り出す場合には、支持基盤は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基盤としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基盤は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート（TAC）、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル或いはポリアリレート類、アトロン（商品名JSR社製）或いはアベル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度（ 25 ± 0.5 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過度（ 25 ± 0.5 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

30

40

【0137】

高バリア性フィルムとするために樹脂フィルム表面に形成されるバリア膜を形成する材料としては、水分や酸素など素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素などを用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するためにこれら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持た

50

せることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

【0138】

《バリア膜の形成方法》

バリア膜の形成方法については、特に限定はなく、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、分子線エピタキシー法、クラスタ・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、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法などを用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。不透明な支持基盤としては、例えばアルミ、ステンレス等の金属板・フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

10

【0139】

本発明の有機EL素子の発光の室温における外部取り出し効率は1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 × 100である。また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。

【0140】

《封止》

本発明の有機EL素子の封止に用いられる封止手段としては、例えば封止部材と、電極、支持基盤とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に限定されない。具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。

20

【0141】

また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウムおよびタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。

30

【0142】

本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。更には、ポリマーフィルムは、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度(25 ± 0.5、相対湿度(90 ± 2)%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過度(25 ± 0.5、相対湿度(90 ± 2)%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

40

【0143】

封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。

【0144】

接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化および熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステルなどの湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系などの熱および化学硬化型(二液混合)を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型工

50

ポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

【0145】

また、有機層を挟み支持基盤と対向する側の電極の外側に、該電極と有機層を被覆し、支持基盤と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素など素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素などを用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するためにこれら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。

10

【0146】

これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、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、分子線エピタキシー法、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、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法などを用いることができる。封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相および液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体や、フッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。吸湿性化合物としては例えば金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等があげられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物および過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

20

【0147】

《保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基盤と対向する側の前記封止膜あるいは前記封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために保護膜、あるいは保護板を設けてもよい。特に、封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

30

【0148】

《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 In_2O_3 - ZnO 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100 μm 以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式など湿式製膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

40

50

【 0 1 4 9 】

《 陰 極 》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム - カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム / 銅混合物、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム / アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム / アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常10 ~ 5 μm 、好ましくは50 ~ 200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

10

【 0 1 5 0 】

また、陰極に上記金属を1 ~ 20 nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

20

【 0 1 5 1 】

《 光 取 り 出 し 及 び / 又 は 集 光 シ ー ト 》

特にバックライト用の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、通常、全方位に光が放射され視野角が変わっても明るさが変わらないような特性が望ましいが、使用形態によっては、正面輝度をより高くし、大きな視野角（斜め方向から観察する角度）においては輝度を低下させることが望ましい。そのために、有機エレクトロルミネッセンス素子の上に、放射角を制御する拡散板、プリズムシート等が組み合わされることが好ましい。

【 0 1 5 2 】

通常、基板（ガラス基板、樹脂基板など）から光を放射するような有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光層から放射された光の一部が基板と空気との界面において全反射を起こし、光を損失するという問題が発生する。この問題を解決するために、基板の表面にプリズムやレンズ状の加工を施す、もしくは基板の表面にプリズムシートやレンズシートを貼り付けることにより、全反射を抑制して光の取り出し効率を向上させる。

30

【 0 1 5 3 】

以下に、光取り出し及び / 又は集光シートの好ましい形態を説明するが、本発明では目的効果を損なわない範囲内であれば、これらを用いて光取り出し効率を向上させることが出来る。

【 0 1 5 4 】

(1) ガラス基板の上に拡散板とプリズムシートを置く構成

例えば、ガラス基板 / 透明導電膜 / 有機発光層 / 電極 / 封止層からなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、ガラス基板の発光層とは反対側の基板表面に接するように第1の拡散板を置く。拡散板に接するように第1のレンズシート（例えば、3M製 BEF II）をレンズ面がガラス基板と反対側に向くように配置し、さらに第2のレンズシートをレンズのストライプが第1のレンズのストライプと直交し、かつそのレンズ面がガラス基板と反対側に向くように配置する。次に第2のレンズシートに接するように第2の拡散板を配置する。第1ならびに第2のレンズシートの形状としては、PET基材上にアクリル樹脂で頂角90度、ピッチ50 μm の 状のストライプが形成されたものである。頂角が丸みを帯びた形状（3M製 RBEF）、ピッチをランダムに変化させた形状（3M製 BEF III）、その他類似の形状であっても良い。第1の拡散板としては、約10

40

50

0 μmのPET基材上に光を拡散するビーズを混ぜた膜を形成したもので、透過率は約85%で、ヘイズ値は約75%である。第2の拡散板としては、約100 μmのPET基材上に光を拡散するビーズを混ぜた膜を形成したもので、透過率は約90%で、ヘイズ値は約30%である。ガラス基板に接して配置する拡散板は、ガラス基板に光学接着剤を介して接着されていても良い。また、ガラス基板表面に光を拡散する層を直接塗布する、もしくはガラス基板の表面に光を拡散するための微細な構造が設けられたものであってもよい。以上、ガラス基板で説明したが、基板は樹脂基板であってもよい。

【0155】

(2) 基板の表面にマイクロレンズアレイを形成する場合

ガラス基板 / 透明導電膜 / 有機発光層 / 電極 / 封止層からなる有機エレクトロルミネセンス素子において、ガラス基板の有機発光層が設けられた面とは反対側の表面にマイクロレンズアレイシートを光学接着剤を介して貼り付ける。マイクロレンズアレイシートは、各々50 μmの四角垂(ピラミッドの形状)でその頂角が90度のマイクロレンズを、50 μmピッチで整列させた形状をしている。シートの製造方法としては、マイクロレンズアレイの母型となる金属の金型と、0.5 mmのスペーサをはさんで設置されたガラス平板の間にUV硬化樹脂を注入し、ガラス基板からUV露光することで樹脂を硬化させてマイクロレンズアレイシートを得る。ここで、各々のマイクロレンズの形状としては、円錐形状、三角錐形状、凸レンズ形状等を適用可能である。ガラス基板にマイクロレンズアレイシートを貼り付ける構造として説明したが、樹脂基板にマイクロレンズアレイシートを貼り付けるでもよい。また、マイクロレンズアレイシートのマイクロレンズアレイが設けられた面と反対面に透明電極 / 有機発光層 / 電極 / 封止層を設ける、という構成でもよい。

10

20

【0156】

(3) 基板の表面にマイクロレンズアレイシートを下向きに接着する構造

ガラス基板 / 透明導電膜 / 有機発光層 / 電極 / 封止層からなる有機エレクトロルミネセンスデバイスにおいて、ガラス基板の有機発光層が設けられた面とは反対側の表面にマイクロレンズアレイシートを、マイクロレンズの凹凸面がガラス基板側に向くように光学接着剤を介して貼り付ける。マイクロレンズアレイシートは、各々一辺が50 μmの四角垂形状の頂点を平坦にした構造をしたマイクロレンズをピッチ50 μmで整列した形状をしている。平坦となった頂点部分がガラス基板の表面に接着される。ここで、各々のマイクロレンズの形状としては、円錐形状、三角錐形状、凸レンズ形状等を適用可能である。ガラス基板にマイクロレンズアレイシートを貼り付ける構造として説明したが、樹脂基板にマイクロレンズアレイシートを貼り付けてもよい。

30

40

【0157】

光取り出し効率を更に高めるためには、透明電極と透明基板の間に低屈折率層を挿入することが好ましい。透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど、外部への取り出し効率が高くなる。低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマーなどが挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5~1.7程度であるので、低屈折率層は、屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましい。またさらに1.35以下であることが好ましい。また、低屈折率媒質の厚みは、光の媒質中の波長よりも長い厚み、好ましくは2倍以上となるのが望ましい。これは、低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。以下に本発明に係る低屈折率層の例を説明するが、本発明では目的効果を損なわない範囲内であれば、これらに限定されない。

【0158】

(1) 中空シリカを分散させる場合

ゾル-ゲル法により中空シリカを分散させ低屈折率層を形成したガラス基板の作製方法を説明する。ガラス基板上に以下の手順で低屈折率層を形成することができる。原料化合

50

物として金属アルコキシド（正珪酸四エチル $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ：「TEOS」と略す。

）、溶媒としてエタノール、触媒として酢酸、それに加水分解に必要な水を加えた調合液に、低屈折率材料（触媒化成工業製、シリカ粒子（屈折率 1.35））をイソプロピルアルコールに加えた液を混合させ、数十に保って加水分解と重縮合反応を起こさせ、液体のゾルを生成する。作製されたゾルをスピコートでガラス基板上に塗布して反応させるとゲルとして固化する。これをさらに 150 の雰囲気中で乾燥させて乾燥ゲルとし、その時の膜厚が 0.5 μm となるように、溶液の調合とスピコートの条件を設定する。その結果、膜厚 0.5 μm 、屈折率 1.37 の低屈折率層が形成される。ここで、溶液の塗布方法としてスピコートと記述したがディップコート他、均一な膜厚を得られる手法であればよい。基板としてガラス基板の例を示したが、プロセス温度が 150 以下である

10

【0159】

中空シリカの作製は、例えば、特開 2001-167637 号公報、特開 2001-233611 号公報、特開 2002-79616 号公報等に記載されている。

【0160】

（2）シリカエアロゲルの場合

透明低屈折率層は、シリコンアルコキシドのゾルゲル反応により形成される湿潤ゲルを超臨界乾燥することによって得られるシリカエアロゲルによって形成される。シリカエアロゲルとは、均一な超微細構造を持った光透過性の多孔質体である。テトラメトキシシランのオリゴマーとメタノールを混合して A 液を調製し、また水、アンモニア水、メタノールを混合して B 液を調製した。A 液と B 液を混合して得たアルコキシシラン溶液を、基板 2 上に塗布する。アルコキシシランをゲル化させた後、水、アンモニア水、メタノールの養生溶液中に浸漬し、室温にて 1 昼夜養生する。次に、養生を行なった薄膜状のゲル状化合物を、ヘキサメチルジシラザンのイソプロパノール溶液中に浸漬し、疎水化処理をし、その後、超臨界乾燥を行って、シリカエアロゲルを形成する。

20

【0161】

（3）多孔質シリカの場合

低屈折率材料として、撥水性を有するヘキサメチルジシロキサンやヘキサメチルジシラザンを含む低比誘電率物質の溶液を、基板上に塗布して成膜を行う。ここで用いる低比誘電率物質の溶液には、ヘキサメチルジシロキサンやヘキサメチルジシラザンのような撥水性の物質以外にも、必要に応じてアルコールや酢酸ブチルなどを添加物として加えても良い。そして、焼成処理などにより、上記低比誘電率物質の溶液中の溶媒や水、酸またはアルカリ触媒や界面活性剤などを蒸発させながら多孔質シリカ材料から成る低屈折率膜を形成する。これを洗浄し、低屈折率膜を得る。

30

【0162】

この様に基板上に低屈折率膜を形成した後、低屈折率膜上に、直接、又は、例えば RF スパッタ法等により SiO_2 膜からなる透明絶縁膜で中間層を形成し、その後、中間層の上に DC スパッタ法により ITO 膜の成膜を行い、透明電極付き基板とする。

40

【0163】

また、更に光取り出し効率を高めるためには、例えば、特開平 11-283751 号、特願 2005-48686 号明細書等に記載されたように、全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法を併用するのが好ましい。例えば、ガラス基板上に回折格子を形成する。

【0164】

この方法は、回折格子が 1 次の回折や、2 次の回折といったいわゆるブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち、層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれか

50

の層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは、発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な1次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。回折格子を導入する位置としては前述のとおり、いずれかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）でも良いが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は、増幅する光の媒質中の波長の約1/2～3倍程度が好ましい。回折格子の配列は、正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状など、2次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0165】

例えば、ガラス基板上に回折格子を形成するには、ガラス基板を洗浄後、表面にポジ型のレジストを塗布する。次にレジスト上に基板垂直方向から 度の角度で対向するように互いにコヒーレントな波長 の2つの平行光を照射する。このとき、レジストにはピッチ d の干渉縞が形成される。ここで、 $d = \lambda / (2 \cos \theta)$ となる。波長 488 nm のアルゴンレーザを用いると、フォトリソ結晶のピッチとして 300 nm を作製するとき、2つの光束ともに基板に垂直な方向から角度 35.6 度で露光すると、ピッチ 300 nm の第1の干渉縞が形成される。次に基板を基板の面内に 90 度回転させて、第1の干渉縞に直交するように第2の干渉縞を形成する。露光する光束をそのまま維持しておけばピッチ 300 nm で第2の干渉縞が形成される。レジストには2つの干渉縞が重畳されて露光され、格子状の露光パターンが形成される。露光パワーと現像条件を適切に設定することにより、2つの干渉縞が重なりあって強く露光された部分のみレジストが除去されるように現像する。ガラス基板上には縦横のピッチが各々 300 nm の格子の重なりあった部分にほぼ円形にレジストが除去されたようなパターンが形成される。円の直径は、例えば、 220 nm とする。次にドライエッチングを施すことによりレジストが除去された部分に深さ 200 nm の孔を形成する。その後レジストを除去しガラス基板を洗浄する。以上により、表面に深さ 200 nm 、直径 220 nm の孔が縦横 300 nm ピッチの正方格子の頂点に並んだガラス基板が形成される。次に、穴の底から測って膜厚 300 nm 程度のITO膜をバイアスパッタリングにより成膜し、バイアスパッタリングの条件を適切にコントロールすることで、表面の凹凸を 50 nm 以下に平坦にすることができる。以上のように作製されたITO付きのガラス基板の表面に研磨を施すことで、有機EL用のITO付きガラス基板が形成される。ガラス基板にフォトリソを塗布してパターンニングし、ガラス基板をエッチングする方法のほか、同様の手法でガラス型を形成し、ガラス基板上にUV硬化のレジストをナノインプリントの手法で転写してガラス基板をエッチングする方法も可能である。また、ガラス基板に形成されたパターンをニッケル電鍍などの手法で金型に転写し、その金型をナノインプリントの手法で樹脂に転写したものを基板として用いることで、樹脂基板でも本発明を実施することが可能である。

【0166】

上記のような光取り出し及び/又は集光シートを用いた有機EL素子においては、正面輝度増幅率が高められている。このようにして取り出された光は、前記の2視野角正面輝度を上記方法により測定したときに、CIE1931表色系の色度で $x = 0.33 \pm 0.07$ 、 $y = 0.33 \pm 0.07$ の領域内にある所謂白色光であるように調整される。

【0167】

通常、発光色は 420 nm 以上 500 nm 未満の発光を青色、 500 nm 以上 550 nm 未満の発光を緑色、 600 nm 以上 650 nm 未満の発光を赤色に区分する。従って、発光する材料（実質的にドーパント）によっても異なるが、本発明において、光取り出し及び/又は集光シートが無い場合の有機エレクトロルミネッセンス素子の正面輝度ピーク値は、該シートがある場合に対して、定性的には青色が最も小さい比率となる。

【0168】

連続駆動等における寿命においては、一般的に青色が律速になるので、このような光取りだし及び又は集光シートを用いた場合、有機エレクトロルミネッセンス素子においてより高寿命が可能となる。また、駆動電圧の制約となるのは、HOMOとLUMOのエネルギーギャップが最も大きい青色であるため、前記光取り出しを向上させた有機EL素子は、青色の正面輝度が少なく済む設計となり、駆動電圧を下げる事が可能となる。

【0169】

即ち、青色発光層の膜厚が薄くでき、かつ駆動電圧が下げられるため、光取り出し及び/又は集光シートがない場合に比べ、高寿命が可能となり、この組み合わせにより、トータルで白色光を得るようにすることができる。

10

【0170】

ここにおいて、光取り出し及び/又は集光シートによる正面輝度の増幅率は、分光放射輝度計(例えば、CS-1000(コニカミノルタセンシング社製))等を用い、正面からの発光輝度(2視野角正面輝度)を、光取り出し及び/又は集光シートがある状態ともたない状態で、発光面からの法線に分光放射輝度計の光軸が一致するようにして、必要な可視光波長範囲で測定、積算し比をとればよい。

【0171】

《有機エレクトロルミネッセンス素子の発光、正面輝度、色度》

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子や当該素子に係る化合物の発光色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング社製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光色が白色とは、2視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、CIE1931表色系の色度が $x = 0.33 \pm 0.07$ 、 $y = 0.33 \pm 0.07$ の領域内にあることをいう。

20

【0172】

《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

【0173】

まず適当な支持基盤上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \sim 200 \text{ nm}$ の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層の有機化合物薄膜を形成させる。

30

【0174】

この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス(スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法)等があるが、均質な膜が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法が特に好ましい。更に層毎に異なる製膜法を適用してもよい。

【0175】

製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度 $50 \sim 450$ 、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、基板温度 $-50 \sim 300$ 、膜厚 $0.1 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1 \mu\text{m}$ 以下好ましくは $50 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。

40

【0176】

この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際、作業を

50

乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2~40V程度を印加すると、発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0177】

《用途》

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機的光源、光通信処理機的光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、特に、カラーフィルターと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、必要に応じ製膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンニングを施してもよい。パターンニングする場合は、電極のみをパターンニングしてもいいし、電極と発光層をパターンニングしてもいいし、素子全層をパターンニングしてもいい。

10

【0178】

《表示装置》

本発明に係る表示装置は多色または白色の表示装置に用いられる。多色または白色の表示装置の場合は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、一面に蒸着法、キャスト法、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。発光層のみパターンニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合においてはシャドーマスクを用いたパターンニングが好ましい。また、作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、正孔阻止層、発光層ユニット(上記の発光層A、B及びCの少なくとも3層を有し、各発光層間に非発光性中間層を有していてもよい)、正孔輸送層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色または白色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2V~40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。発光光源としては家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機的光源、光通信処理機的光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれらに限定されない。

20

30

【0179】

《照明装置》

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置(ディスプレイ)として使用しても良い。動画再生用の表示装置として使用する場合は駆動方式は単純マトリクス(パッシブマトリクス)方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも良い。

40

【0180】

なお、前記一般式(BD1)で表されるリン光性化合物を含有し青色光(B)を発光する発光層の他に、緑色光(G)、赤色(R)光の発光層を具備することで、色度が改善された白色光を取出すことが可能な有機EL素子を得ることができる。

【0181】

本発明に係る白色有機エレクトロルミネッセンス素子においては、必要に応じ製膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンニングを施してもよい。パターンニングする場合は、電極のみをパターンニングしてもいいし、電極と発光層をパターンニングしてもいいし、素子全層をパターンニングしてもいい。発光層に用いる発光材料としては特に制限はなく、例えば液晶表示素子におけるバックライトであれば、CF(カラーフィ

50

ルター)特性に対応した波長範囲に適合するように、本発明に係わる白金錯体、また公知の発光材料の中から任意のものを選択して組み合わせ、また、本発明に係る光取りだし及び/又は集光シートと組み合わせ、白色化すれば良い。

【0182】

このように、本発明に用いられる白色の有機EL素子は、CF(カラーフィルター)と組み合わせ、また、CF(カラーフィルター)パターンに合わせ素子及び駆動トランジスタ回路を配置することで、有機エレクトロルミネッセンス素子から取り出される白色光をバックライトとして、青色フィルタ、緑色フィルタ、赤色フィルタを介して、青色光、緑色光、赤色光を得ることで、低駆動電圧で、長寿命のフルカラーの有機エレクトロルミネッセンスディスプレイが出来好ましい。

10

【0183】

また、これらディスプレイに加えて、各種発光光源、照明装置として、家庭用照明、車内照明、また、露光光源のような一種のランプとして、液晶表示装置のバックライト等、表示装置にも有用に用いられる。その他、時計等のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等、更には表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられる。

【実施例】

【0184】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0185】

有機EL素子1-1~1-15の作製

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキシド)を100nm製膜した基板(NHテクノグラス社製NA45)にパターンニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

20

【0186】

次いで、真空槽を 8×10^{-5} Paまで減圧した後、CuPcの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで透明支持基板に蒸着し20nm正孔注入層を設けた。

30

【0187】

ついで、同様にNPDの入った加熱ポートを加熱し蒸着速度0.1nm/secで20nm蒸着し正孔輸送層を設けた。

【0188】

ついで、表2~4記載のドーパントAとホストAを表中の蒸着速度で蒸着し発光層Aとした。ついで、表2~4記載のドーパントBとホストBを表中の蒸着速度で蒸着し発光層Bとした。正孔阻止層として化合物HBL1を10nm蒸着した。

【0189】

更にBALqの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記正孔阻止層1上に蒸着して膜厚20nmの電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

40

【0190】

引き続き陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5nmを蒸着し、更に、アルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子1-1~15を作製した。

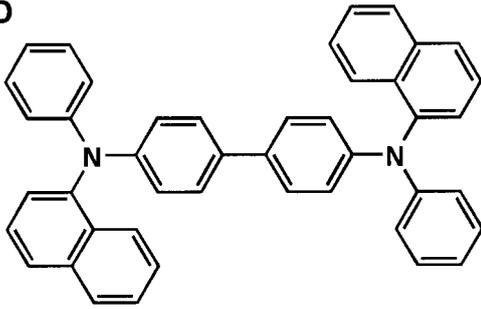
【0191】

また、表中の $I_p(A)$ は $I_p(\text{ホスト化合物A}) - I_p(\text{ドーパントA})$ を表し、 $I_p(B)$ は $I_p(\text{ホスト化合物B}) - I_p(\text{ドーパントB})$ を表す。

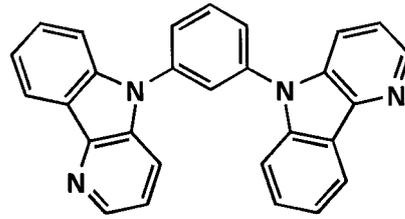
【0192】

【化 2 2】

NPD

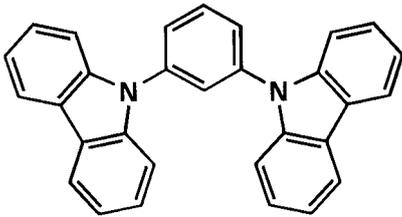


HBL1

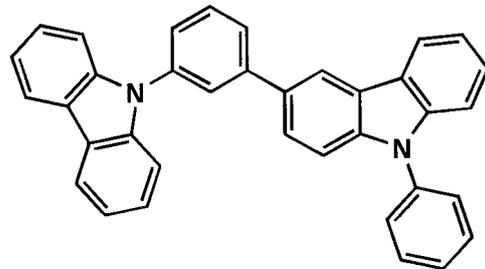


10

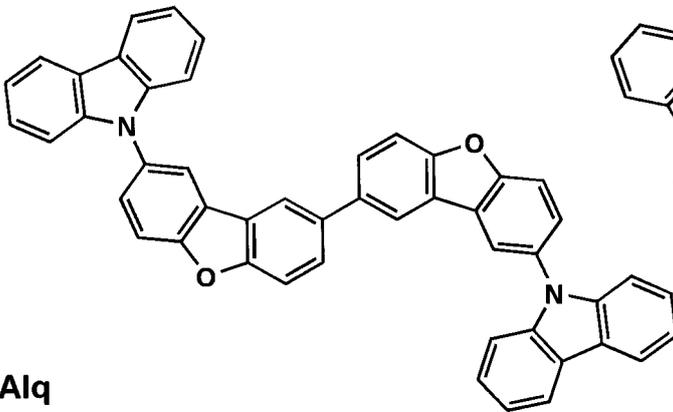
Host1



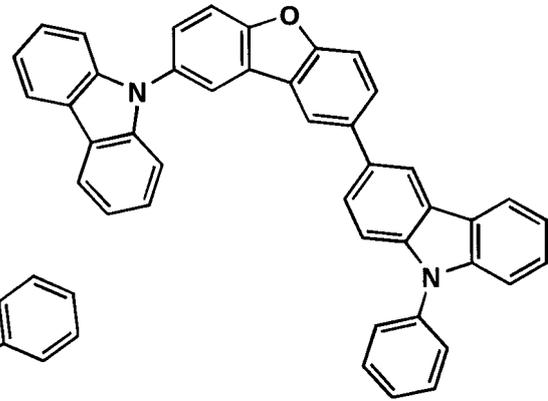
Host2



Host3

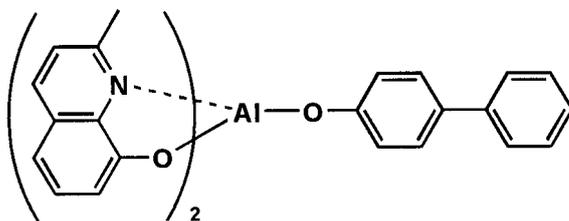


Host6

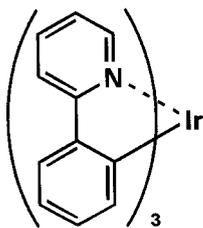


20

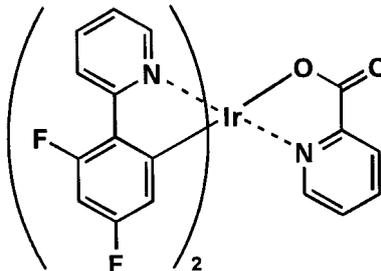
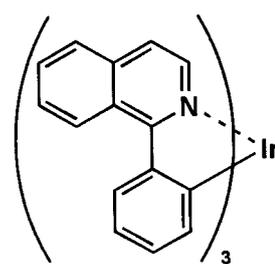
BAIq



30

Ir(ppy)₃

FIr(pic)

Ir(piq)₃

40

【 0 1 9 3 】

評価方法

50

外部量子効率、色度は素子に 2.5 mA/cm^2 定電流を流したときの値を示す。また、寿命は初期輝度 300 cd/m^2 で輝度が半減する時間を示す。

【0194】

【表2】

有機EL素子	発光層A						膜厚 (nm)	ΔI_p (A) (eV)	備考
	ドーパントA	ドーパントA 蒸着速度 (nm/s)	ホストA	ホストA 蒸着速度 (nm/s)	ドーブ濃度 (質量%)	ホストA 蒸着速度 (nm/s)			
有機EL素子 1-1	BD1-79	0.009	Host1	0.1	9	5	0.9	本発明	
有機EL素子 1-2	BD1-79	0.009	Host2	0.1	9	5	0.9	本発明	
有機EL素子 1-3	BD1-79	0.009	Host1	0.1	9	5	0.9	本発明	
有機EL素子 1-4	BD1-79	0.009	Host1	0.1	9	5	0.9	本発明	
有機EL素子 1-5	BD1-2	0.009	Host1	0.1	9	5	0.9	本発明	
有機EL素子 1-6	BD1-79	0.009	Host1	0.1	9	5	0.9	本発明	
有機EL素子 1-7	BD1-82	0.009	Host1	0.1	9	5	0.9	本発明	
有機EL素子 1-8	BD1-79	0.009	Host6	0.1	9	5	0.9	本発明	
有機EL素子 1-9	BD1-76	0.009	Host2	0.1	9	5	0.9	本発明	
有機EL素子 1-10	BD1-79	0.009	Host6	0.1	9	5	0.9	本発明	
有機EL素子 1-11	BD1-79	0.009	Host6	0.1	9	5	0.9	本発明	
有機EL素子 1-12	-	-	-	-	-	-	-	比較例	
有機EL素子 1-13	Ir(ppy) ₃	0.009	Host1	0.1	9	5	0.5	比較例	
有機EL素子 1-14	Fir(pic)	0.009	Host1	0.1	9	5	0.1	比較例	
有機EL素子 1-15	Ir(piq) ₃	0.009	Host1	0.1	9	5	0.6	比較例	
有機EL素子 1-16	-	-	-	-	-	-	-	比較例	
有機EL素子 1-17	-	-	-	-	-	-	-	比較例	
有機EL素子 1-18	-	-	-	-	-	-	-	比較例	
有機EL素子 1-19	-	-	-	-	-	-	-	比較例	

【0195】

【 表 3 】

有機EL素子	発光層B							備考
	ドーパントB	ドーパントB 蒸着速度 (nm/s)	ホストB	ホストB 蒸着速度 (nm/s)	ドーピング濃度 (質量%)	膜厚 (nm)	$\Delta I_p(B)$ (eV)	
有機EL素子 1-1	BD1-99	0.006	Host1	0.1	6	40	0.8	本発明
有機EL素子 1-2	BD1-99	0.009	Host2	0.1	9	40	0.8	本発明
有機EL素子 1-3	BD1-1	0.006	Host1	0.1	6	40	0.9	本発明
有機EL素子 1-4	BD1-83	0.006	Host1	0.1	6	40	0.8	本発明
有機EL素子 1-5	BD1-99	0.006	Host1	0.1	6	40	0.8	本発明
有機EL素子 1-6	BD1-105	0.006	Host1	0.1	6	40	0.8	本発明
有機EL素子 1-7	BD1-99	0.006	Host3	0.1	6	40	0.75	本発明
有機EL素子 1-8	BD1-82	0.006	Host6	0.1	6	40	0.72	本発明
有機EL素子 1-9	BD1-31	0.003	Host6	0.1	3	40	0.69	本発明
有機EL素子 1-10	BD1-34	0.003	Host6	0.1	3	40	0.66	本発明
有機EL素子 1-11	BD1-90	0.006	Host6	0.1	6	40	0.63	本発明
有機EL素子 1-12	BD1-99	0.006	Host1	0.1	6	40	0.8	比較例
有機EL素子 1-13	BD1-99	0.006	Host1	0.1	6	40	0.8	比較例
有機EL素子 1-14	BD1-99	0.006	Host1	0.1	6	40	0.8	比較例
有機EL素子 1-15	BD1-99	0.006	Host1	0.1	6	40	0.8	比較例
有機EL素子 1-16	BD1-99	0.009	Host2	0.1	9	40	0.8	比較例
有機EL素子 1-17	BD1-1	0.006	Host1	0.1	6	40	0.9	比較例
有機EL素子 1-18	BD1-83	0.006	Host1	0.1	6	40	0.8	比較例
有機EL素子 1-19	BD1-105	0.006	Host1	0.1	6	40	0.8	比較例

【 0 1 9 6 】

10

20

30

40

【表 4】

有機EL素子	素子特性			備 考
	効率 (@2.5mA/cm ²) (%)	色度 (@2.5mA/cm ²)	寿命 (300cd/m ²) (時間)	
有機EL素子 1-1	11.1	0.18, 0.38	3100	本発明
有機EL素子 1-2	7	0.18, 0.38	4050	本発明
有機EL素子 1-3	13	0.19, 0.42	1010	本発明
有機EL素子 1-4	9.1	0.18, 0.33	2200	本発明
有機EL素子 1-5	10.7	0.18, 0.38	2900	本発明
有機EL素子 1-6	10.1	0.17, 0.38	7000	本発明
有機EL素子 1-7	10.5	0.18, 0.38	3000	本発明
有機EL素子 1-8	14	0.19, 0.42	11000	本発明
有機EL素子 1-9	9.5	0.18, 0.39	3000	本発明
有機EL素子 1-10	8.9	0.17, 0.37	3000	本発明
有機EL素子 1-11	11	0.18, 0.38	9000	本発明
有機EL素子 1-12	8	0.17, 0.35	1200	比較例
有機EL素子 1-13	7	0.2, 0.42	1300	比較例
有機EL素子 1-14	9	0.18, 0.38	600	比較例
有機EL素子 1-15	7	0.25, 0.37	1100	比較例
有機EL素子 1-16	7	0.18, 0.37	1200	比較例
有機EL素子 1-17	12	0.19, 0.41	320	比較例
有機EL素子 1-18	6.7	0.18, 0.32	600	比較例
有機EL素子 1-19	8.5	0.17, 0.36	2500	比較例

【0197】

素子 1-1 と素子 1-7 を比較すると分かるように、発光層を二層にする事で、若干色度は悪くなるが、効率、寿命は大幅に向上していることが分かる。色度が悪くなる理由は若干発光層 A が光っている事と、膜厚が 5 nm 増えることによる光学的な問題である。

【0198】

素子 1-1 では EL 発光の 90% 以上は発光層 B が担っているにも関わらず、発光層 A を挿入することで、効率・寿命が向上した。これは EL 素子の輝度低下を引き起こす界面での劣化が発光層 A を挿入することで抑制することができたためと推測している。

【0199】

また、素子 1-9 ~ 素子 1-11 の結果から明らかなように、発光層 A にはどんな化合物を使用して良いわけではなく、本発明の構造式と物性を持ったものでないと効果は発揮されないことが分かる。

【0200】

発光層 A と発光層 B で同様の構造を持つ材料を使用することが、発光界面での劣化抑制に大きく関係していると推測されるが、詳細については良く分かっていない。

同様に、素子 1-2 と素子 1-12、素子 1-3 と素子 1-13、素子 1-4 と素子 1-14、素子 1-5 と素子 1-7、素子 1-6 と素子 1-15 を比較すると、同様に色度は大きく変化せず、効率向上と大幅な長寿命化が見られている。

【 0 2 0 1 】

また、実施例で使用した発光層 A のリン光発光性ドーパントは青色の発光を示すが、発光層 A の発光の割合を変えることで色度の調整をすることができる。また、その場合、効率・寿命の効果は同様に得られる。

【 0 2 0 2 】

また、詳細は記載しないが以上の理由から本実施例は発光層 2 層だが 3 層でも同様の効果が得られる。

【 0 2 0 3 】

なお、実施例で用いたリン光発光性ドーパントの発光極大波長を表 5 に示す。

【 0 2 0 4 】

10

【表 5】

	リン光極大波長 (nm)
BD 1 - 79	475
BD 1 - 2	480
BD 1 - 99	470
BD 1 - 83	459
BD 1 - 105	470
Ir(ppy) ₃	515
Fir(pic)	470
Ir(piq) ₃	620

20

【 0 2 0 5 】

実施例 2

有機 EL 素子 1 - 1 ~ 1 - 6 の正孔注入層を設けず、正孔輸送層の NP D を M T D A T A : F 4 - T C N Q 3 質量 % 共蒸着膜に変更し、B A l q を B P h e n : C s 1 : 1 共蒸着膜に変更し、L i F を蒸着しなかった以外、全く同様に有機 EL 素子 2 - 1 ~ 2 - 6 を作製した。

30

【 0 2 0 6 】

有機 EL 素子 2 - 1 ~ 2 - 6 は有機 EL 素子 1 - 1 ~ 1 - 6 に比べどれも駆動電圧が 3 ~ 6 V 低電圧化する事が確認された。これにより、高いエネルギー効率 (l m / W) を有する素子を得ることが可能であることが確認された。

【 0 2 0 7 】

実施例 3

発光層以外は実施例 1 と同様に有機 EL 素子 3 - 1、3 - 2 を作製した。発光層は表 6 ~ 9 中の記載に従って作製した。

【 0 2 0 8 】

外部量子効率を素子に 2 . 5 m A / c m² 定電流を流したときの素子 3 - 3 との相対値を示す。大きい値ほど効率が高い事を示す。

40

【 0 2 0 9 】

また、寿命は初期輝度 3 0 0 c d / m² で輝度が半減する時間を素子 3 - 3 との相対値で示す。大きい値ほど寿命が長いことを示す。

【 0 2 1 0 】

【表 6】

	発光層 A						備考	
	ドーパント A	ドーパント A 蒸着速度 (nm/s)	ホスト A	ホスト A 蒸着速度 (nm/s)	ドーパント濃度 (質量%)	膜厚 (nm)		$\Delta I_p(A)$ (eV)
有機EL素子 3-1	GRD-6	0.009	Host 1	0.1	9	7	0.8	本発明
有機EL素子 3-2	GRD-6	0.009	Host 1	0.1	9	7	0.8	本発明
有機EL素子 3-3	Ir(ppy) ₃	0.009	Host 1	0.1	9	7	0.5	比較例

【 0 2 1 1 】

10

20

30

【表 7】

	発光層 B						備考	
	ドーバント B	ドーバント B 蒸着速度 (nm/s)	ホスト B	ホスト B 蒸着速度 (nm/s)	ドーブ濃度 (質量%)	膜厚 (nm)		$\Delta I_p(B)$ (eV)
有機EL素子 3-1	BD1-99	0.009	Host 1	0.1	9	20	0.8	本発明
有機EL素子 3-2	BD1-99	0.009	Host 1	0.1	9	20	0.8	本発明
有機EL素子 3-3	BD1-99	0.009	Host 1	0.1	9	20	0.8	比較例

【 0 2 1 2 】

10

20

30

【表 8】

	発光層 C						備考	
	ドーパント C	ドーパント C 蒸着速度 (nm/s)	ホスト C	ホスト C 蒸着速度 (nm/s)	ドーブ濃度 (質量%)	膜厚 (nm)		$\Delta I_p(C)$ (eV)
有機 EL 素子 3-1	GRD-3	0.01	Host 1	0.1	10	5	0.7	本発明
有機 EL 素子 3-2	GRD-3	0.01	Host 3	0.1	10	5	0.7	本発明
有機 EL 素子 3-3	Ir(piq) ₃	0.01	Host 1	0.1	10	5	0.6	比較例

10

20

30

【0213】

【表 9】

	素子特性		備考
	効率 (@2.5mA/cm ²) (素子 3-3 との相対値)	寿命 (300cd/m ²) (素子 3-3 との相対値)	
有機 EL 素子 3-1	1.4	3.4	本発明
有機 EL 素子 3-2	1.6	2.9	本発明
有機 EL 素子 3-3	1	1	比較例

40

【0214】

発光層 A は緑色発光、発光層 B は青色発光、発光層 C は赤色発光し、素子 3-1 から素子 3-3 は白色発光した。

【0215】

50

発光層 B は同じリン光発光性ドーパントを使用している。

【0216】

比較例の素子 3 - 3 で用いている、緑発光を呈する $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、赤色発光を呈する $\text{Ir}(\text{piq})_3$ は寿命が長いにも関わらず、青色発光層の劣化により半減が短い。それに対し、本発明の素子に関しては効率・寿命とも大幅に向上している。この理由に関しては、実施例 1 と同様と考えている。

【0217】

この様に、それぞれの発光層が発光する発光層が三層の素子においても効果が得られることが分かった。

【0218】

実施例 4

陽極として $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ のガラス基板上に ITO (インジウムチンオキsid) を 100nm 製膜した基板 (NH テクノガラス社製 NA - 45) にパターニングを行った後、この ITO 透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥室素ガスで乾燥し、UV オゾン洗浄を 5 分間行った。

【0219】

この透明支持基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS、Bayer 社製、Baytron PA14083) を純水で 70% に希釈した溶液を 3000rpm 、30 秒でスピンコート法により製膜した後、 200°C にて 1 時間乾燥し、膜厚 30nm の正孔輸送層を設けた。

【0220】

この基板を窒素雰囲気下に移し、 100mg の Host 4 と 10mg の BD 1 - 79 を 10ml のトルエンに溶解した溶液を 3000rpm 、30 秒の条件下、スピンコート法により製膜し発光層 A とした。さらに 100mg の Host 5 と 10mg の BD 1 - 99 を 10ml の塩化メチレン-メタノール (1:9) の混合溶媒に溶解した溶液を 3000rpm 、30 秒の条件下、スピンコート法により製膜し発光層 B とした。

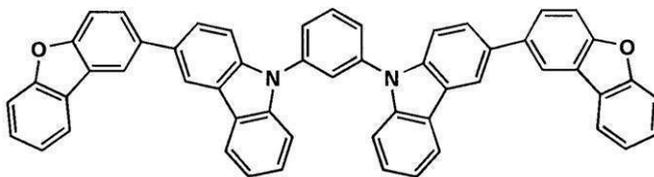
【0221】

Host 4 は Host 5 を溶解している塩化メチレン-メタノール (1:9) の混合溶媒には溶解しないため、積層構造を作ることができる。

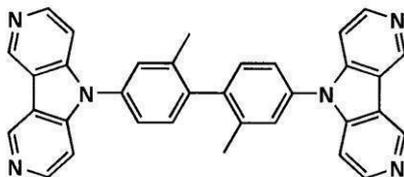
【0222】

【化 23】

Host4



Host5



【0223】

真空中 60°C で 1 時間加熱を行い、二層の発光層とした。

【0224】

10

20

30

40

50

これを真空蒸着装置に取付け、次いで、真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧し、BA1q を 0.1 nm/s の蒸着速度で 30 nm 蒸着し電子輸送層とした。

【0225】

陰極バッファ層としてフッ化リチウム 0.5 nm 及び陰極としてアルミニウム 110 nm を蒸着して陰極を形成し、有機EL素子4-1を作製した。

【0226】

この様に本発明の有機EL素子は塗布によっても作製することが出来る。

【0227】

また、塗布によって得られた有機EL素子でも実施例1と同様の効果を得ることが出来た。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/067391
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50, C09K11/06, H05B33/12, C07F15/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/009024 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 26 January, 2006 (26.01.06), Par. Nos. [0009] to [0016], [0041] to [0049], [0207]; page 45, table 1, element No.1-14; Claims & EP 1784056 A1 & US 2007/0200124 A1	1-12
A	JP 2006-237306 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 07 September, 2006 (07.09.06), Claims; page 7, chemical formula 1; Par. Nos. [0090] to [0092] (Family: none)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 December, 2007 (10.12.07)		Date of mailing of the international search report 18 December, 2007 (18.12.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/067391

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/079118 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 August, 2005 (25.08.05), & EP 1718122 A1 & CN 1918946 A & US 2007/0159083 A1	1-12
A	JP 2004-327432 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 18 November, 2004 (18.11.04), & US 2004/0202893 A1 & CN 1610465 A	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 6 7 3 9 1									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C09K11/06, H05B33/12, C07F15/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X	WO 2006/009024 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.01.26 [0009]-[0016], [0041]-[0049], [0207], 第45頁[表1]素子No. 1-14, 請求の範囲欄 &EP 1784056 A1 &US 2007/0200124 A1	1-12									
A	JP 2006-237306 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.09.07 特許請求の範囲欄, 第7頁【化1】, 【0090】 - 【0092】 (ファミリーなし)	1-12									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 10.12.2007		国際調査報告の発送日 18.12.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大畑 通隆	4 V 9 4 4 3								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 8 3								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/067391
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2005/079118 A1 (出光興産株式会社) 2005.08.25 &EP 1718122 A1 &CN 1918946 A &US 2007/0159083 A1	1-12
A	JP 2004-327432 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2004.11.18 &US 2004/0202893 A1 &CN 1610465 A	1-12

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC04 CC06 CC07 CC09 CC21 DD51
DD53 DD59 DD67 DD68 DD69 FF13

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。