

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-146743

(P2011-146743A)

(43) 公開日 平成23年7月28日(2011.7.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	3 K 1 0 7
H O 5 B 33/12 (2006.01)	H O 5 B 33/12 B	
C O 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	
	C O 9 K 11/06 6 6 0	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2011-89846 (P2011-89846)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成23年4月14日 (2011. 4. 14)		コニカミノルタホールディングス株式会社
(62) 分割の表示	特願2004-343790 (P2004-343790)		東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
	の分割	(72) 発明者	田中 達夫
原出願日	平成16年11月29日 (2004.11.29)		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
		F ターム (参考)	3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04
			BB06 BB07 CC02 CC04 CC06
			CC14 CC21 DD53 DD64 DD67
			DD69 DD71 DD78

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置

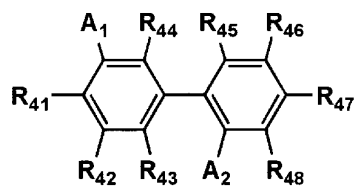
(57) 【要約】

【課題】外部取りだし収率が高く、且つ、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置を提供する。

【解決手段】発光が少なくともリン光発光を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、下記一般式(4)で表される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(4)



【選択図】なし

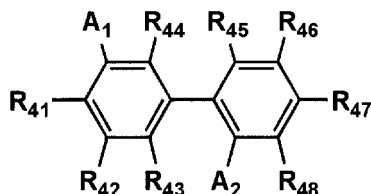
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発光が少なくともリン光発光を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、
下記一般式（４）で表される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(4)



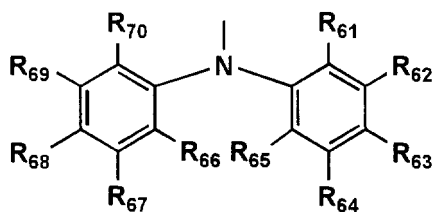
10

〔式中、 A_1 、 A_2 は、各々独立に下記一般式（６）で表される基を表し、 $R_{41} \sim R_{48}$ は、各々水素原子または置換基を表し、各々異なっても同一でもよい。〕

【化 2】

20

一般式(6)



30

〔式中、 $R_{61} \sim R_{70}$ は、各々水素原子または置換基を表し、各々異なっても同一でもよい。〕

【請求項 2】

構成層として、正孔輸送層と発光層を有し、該正孔輸送層が前記一般式（４）で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

構成層として、発光層を有し、該発光層がリン光性化合物を含有し、該リン光性化合物が元素周期表の第 8 族～第 10 族から選択される少なくともひとつの金属を中心金属とする錯体系化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項 4】

前記リン光性化合物が、オスミウム、イリジウムまたは白金錯体系化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を複数有することを特徴とする表示装置。

【請求項 6】

発光極大波長が互いに異なる、少なくとも 2 つの有機エレクトロルミネッセンス素子を

50

同一基板上に設けていることを特徴とする請求項 5 に記載の表示装置。

【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及び表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、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や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) が挙げられる。

10

【0003】

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。

【0004】

一方、有機 EL 素子は、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・燐光) を利用して発光する素子であり、数 V ~ 数十 V 程度の電圧で発光が可能であり、更に、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

20

【0005】

今後の実用化に向けた有機 EL 素子の開発としては、更に低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機 EL 素子が望まれているわけであり、例えば、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体またはトリススチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成する技術 (例えば、特許文献 1 参照。)、8 - ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子 (例えば、特許文献 2 参照。)、8 - ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子 (例えば、特許文献 3 参照。) 等が知られている。

30

【0006】

上記特許文献に開示されている技術では、励起一重項からの発光を用いる場合、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 % であることと、光の取り出し効率が約 20 % であるため、外部取り出し量子効率 (η_{ext}) の限界は 5 % とされている。

【0007】

ところが、プリンストン大より、励起三重項からの燐光発光を用いる有機 EL 素子の報告 (例えば、非特許文献 1 参照。) がされて以来、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきている (例えば、非特許文献 2 及び特許文献 4 参照。)。

【0008】

励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が 100 % となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が 4 倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり注目されている。例えば、多くの化合物がイリジウム錯体系等重金属錯体を中心に合成検討がなされている (例えば、非特許文献 3 参照。)。

40

【0009】

また、ドーパントとして、トリス (2 - フェニルピリジン) イリジウムを用いた検討がなされている (例えば、非特許文献 2 参照。)。

【0010】

その他、ドーパントとして $L_2Ir(acac)$ 、例えば $(ppy)_2Ir(acac)$ (例えば、非特許文献 4 参照。) を、また、ドーパントとして、トリス (2 - (p - トリル) ピリジン) イリジウム ($Ir(ptpy)_3$)、トリス (ベンゾ [h] キノリン)

50

イリジウム ($\text{Ir}(\text{bzq})_3$)、 $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{ClP}(\text{Bu})_3$ 等を用いた検討 (例えば、非特許文献 5 参照。)が行われている。

【0011】

また、高い発光効率を得るために、ホール輸送性の化合物を燐光性化合物のホストとして用いている (例えば、非特許文献 6 参照。)

【0012】

また、各種電子輸送性材料を燐光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯体をドーブして用いている (例えば、非特許文献 4 参照)。更に、ホールブロック層の導入により高い発光効率を得ている (例えば、非特許文献 5 参照。)

【0013】

また、含窒素芳香族環化合物の部分構造を含み、窒素原子もしくはアリールを中心として、3 方向または 4 方向に延びる化学構造であって、熱的に安定な正孔輸送材料が開示されている (特許文献 5 参照。)。しかしながら、特許文献 5 においては、燐光発光の有機 EL 素子の開示は一切なされていない。

【0014】

また、含窒素芳香族環化合物であって、輝度が高い発光材料が開示されている (特許文献 6 参照。)。しかしながら、特許文献 6 においては、燐光発光の有機 EL 素子の開示は一切なされていない。

【0015】

現在、この燐光発光を用いた有機 EL 素子の更なる発光の高効率化、長寿命化が検討されているが、緑色発光については理論限界である 20% 近くの外部取り出し効率が達成されているものの、低電流領域 (低輝度領域) のみであり、高電流領域 (高輝度領域) では、いまだ理論限界は達成されていない。更に、その他の発光色についてもまだ十分な効率が得られておらず改良が必要であり、また、今後の実用化に向けた有機 EL 素子では、更に、低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機 EL 素子の開発が望まれている。特に青色燐光発光の有機 EL 素子において高効率に発光する素子が求められている。

【0016】

従って、本発明で解決しようとする課題は、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置を提供することである。更に、長寿命となる有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置を提供することである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献 1】特許第 3093796 号公報

【特許文献 2】特開昭 63-264692 号公報

【特許文献 3】特開平 3-255190 号公報

【特許文献 4】米国特許第 6,097,147 号明細書

【特許文献 5】特公平 7-110940 号公報

【特許文献 6】特開 2001-160488 号公報

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献 1】M. A. Baldo et al., nature, 395 巻、151 - 154 ページ (1998 年)

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

【非特許文献 3】S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123 巻、4304 ページ (2001 年)

【非特許文献 4】M. E. Tompson et al., The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)

10

20

30

40

50

【非特許文献5】Moon - Jae Youn . 0 g , Tetsuo Tsutsui et al . , The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL ' 00、浜松)

【非特許文献6】Ikai et al . , The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL ' 00、浜松)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

10

本発明の目的は、外部取りだし収率が高く、且つ、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の上記目的は、下記の構成1～6により達成された。

【0021】

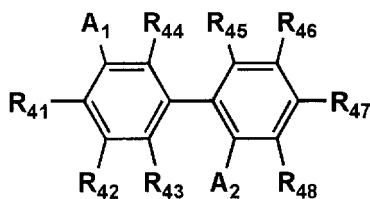
1．発光が少なくともリン光発光を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、下記一般式(4)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0022】

20

【化1】

一般式(4)



30

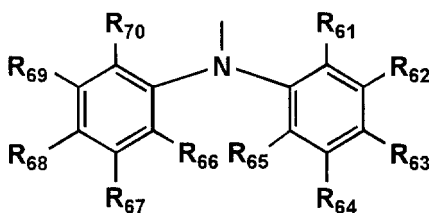
【0023】

〔式中、 A_1 、 A_2 は、各々独立に下記一般式(6)で表される基を表し、 $R_{41} \sim R_{48}$ は、各々水素原子または置換基を表し、各々異なっても同一でもよい。〕

【0024】

【化2】

一般式(6)



40

【0025】

〔式中、 $R_{61} \sim R_{70}$ は、各々水素原子または置換基を表し、各々異なっても同一でもよい。〕

2．構成層として、正孔輸送層と発光層を有し、該正孔輸送層が前記一般式(4)で表

50

される化合物を含有することを特徴とする前記 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0026】

3. 構成層として、発光層を有し、該発光層がリン光性化合物を含有し、該リン光性化合物が元素周期表の第 8 族～第 10 族から選択される少なくともひとつの金属を中心金属とする錯体系化合物であることを特徴とする前記 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0027】

4. 前記リン光性化合物が、オスミウム、イリジウムまたは白金錯体系化合物であることを特徴とする前記 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【0028】

5. 前記 1～4 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を複数有することを特徴とする表示装置。

【0029】

6. 発光極大波長が互いに異なる、少なくとも 2 つの有機エレクトロルミネッセンス素子を同一基板上に設けていることを特徴とする前記 5 に記載の表示装置。

【発明の効果】

【0030】

本発明により、外部取りだし収率が高く、且つ、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置を提供することが出来た。

20

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図 1】有機 EL 素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図 2】表示部の模式図である。

【図 3】画素の模式図である。

【図 4】パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図である。

【図 5】照明装置の概略図である。

【図 6】照明装置の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明の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）においては、請求項 1～6 のいずれか 1 項に各々規定される構成にすることにより、外部取りだし収率が高く、且つ、長寿命である有機 EL 素子を得ることが出来た。また、前記特性を示す有機 EL 素子を用いて、高輝度、長寿命の表示装置を得ることができた。

30

【0033】

以下、本発明に係る各構成要素の詳細について、順次説明する。

【0034】

《一般式（1）～（5）で表される各々の化合物》

本発明の有機 EL 素子の正孔輸送層に用いられる、一般式（1）～（5）で各々表される化合物について説明する。

40

【0035】

一般式（1）～（5）で表される各々の化合物において、一般式（1）の $R_{11} \sim R_{18}$ 、一般式（2）の $R_{21} \sim R_{28}$ 、一般式（3）の $R_{31} \sim R_{38}$ 、一般式（4）の $R_{41} \sim R_{48}$ 、一般式（5）の $R_{51} \sim R_{58}$ 、更に、 A_1 、 A_2 で、各々独立に表される一般式（6）の $R_{61} \sim R_{70}$ により、各々表される置換基の好ましい例としては、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

50

チニル基、プロパルギル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシル基(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)、シクロアルコキシル基(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)、アリーロキシ基(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、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオ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(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)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、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

50

【 0 0 3 6 】

これらの置換基は、上記の置換基によって更に置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

【 0 0 3 7 】

上記の置換基の中でも、好ましい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、フッ化炭化水素基、アリール基、芳香族複素環基である。

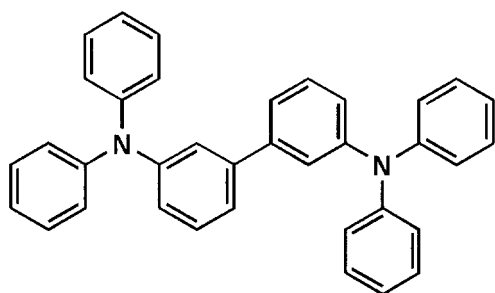
【 0 0 3 8 】

以下に、一般式 (1) ~ (5) のいずれかで表される化合物の具体例を示すが、本発明は、これらに限定されない。

【 0 0 3 9 】

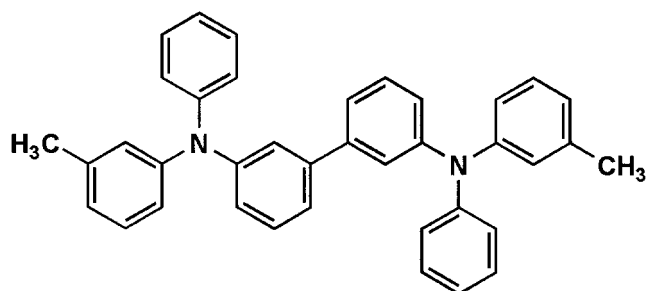
【化 3】

(1)

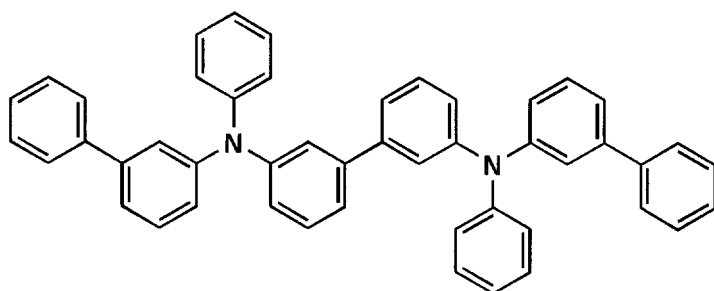


10

(2)

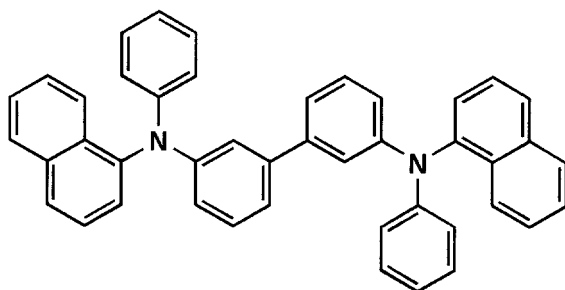


(3)



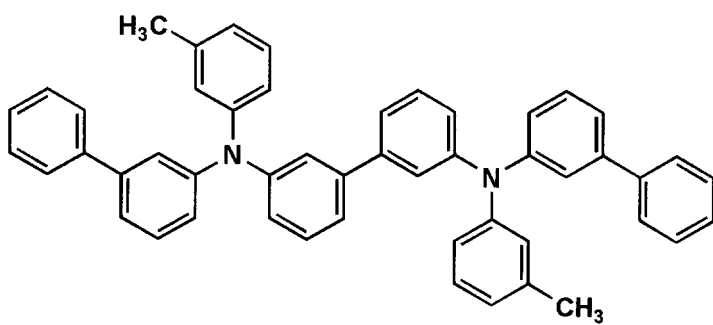
20

(4)



30

(5)

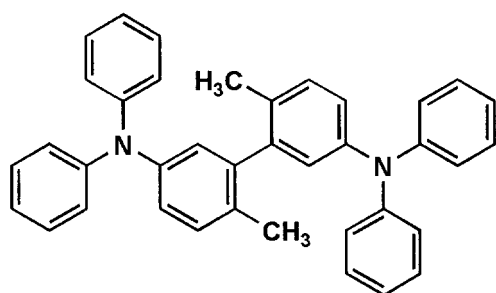


40

【 0 0 4 0 】

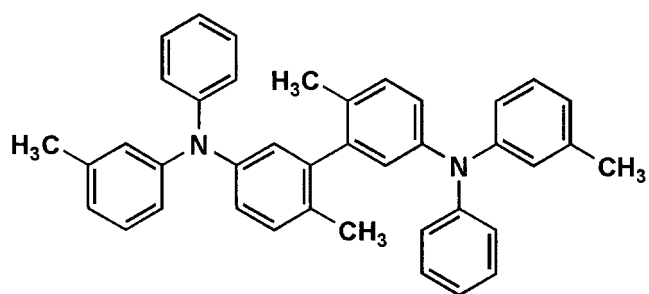
【化 4】

(6)

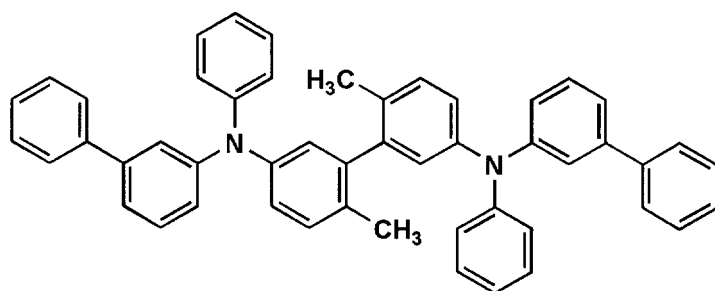


10

(7)

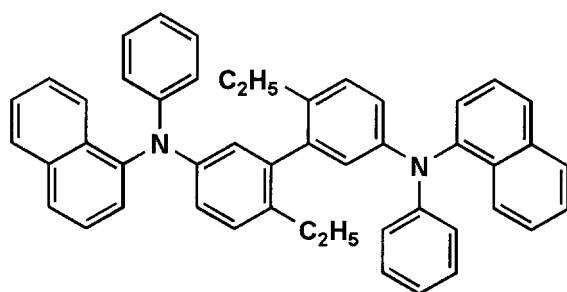


(8)



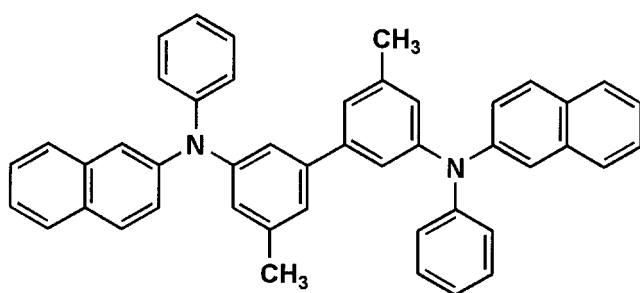
20

(9)



30

(10)

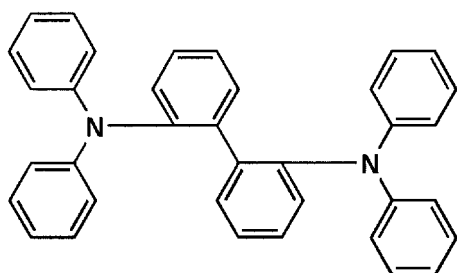


40

【 0 0 4 1 】

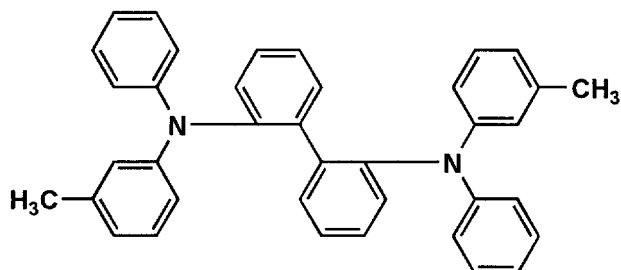
【化 5】

(11)

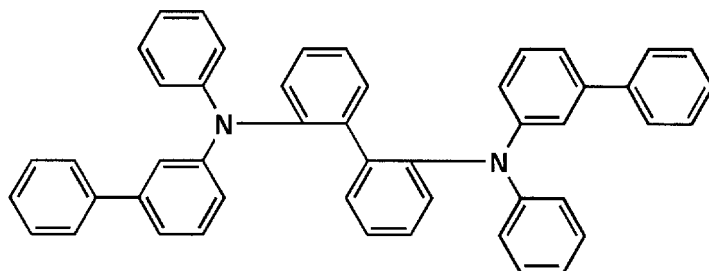


10

(12)

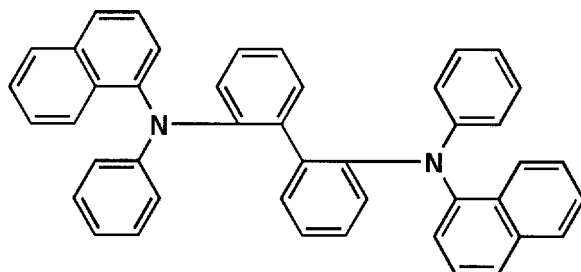


(13)



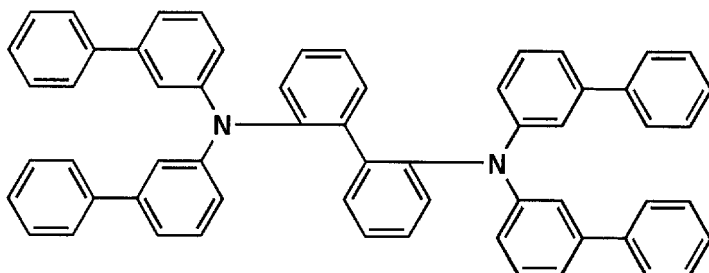
20

(14)



30

(15)

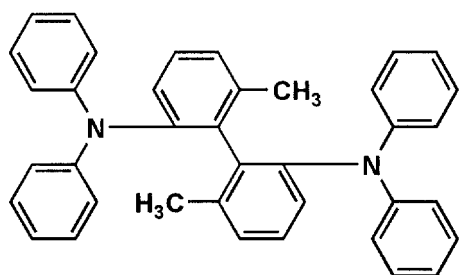


40

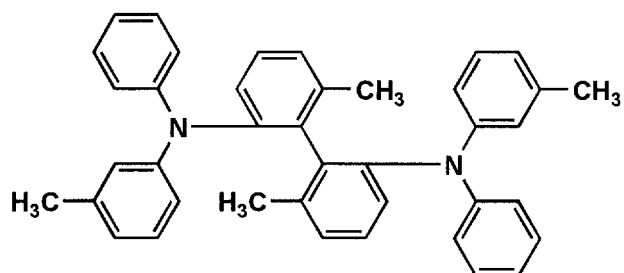
【 0 0 4 2 】

【化 6】

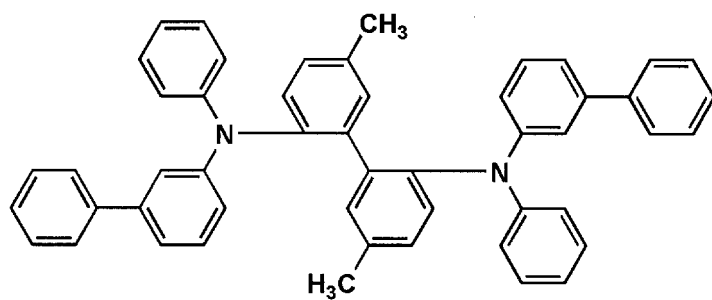
(16)



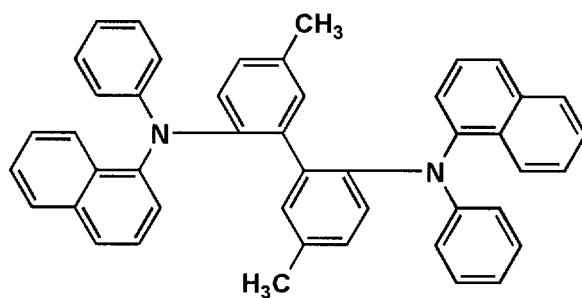
(17)



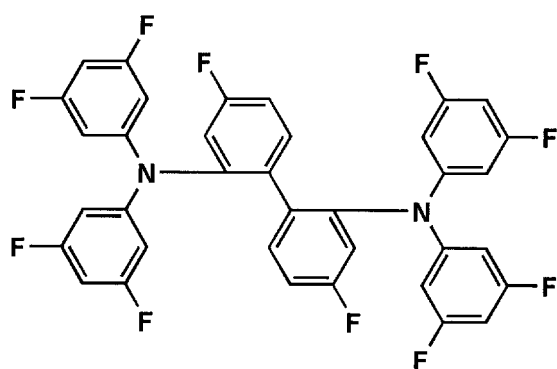
(18)



(19)

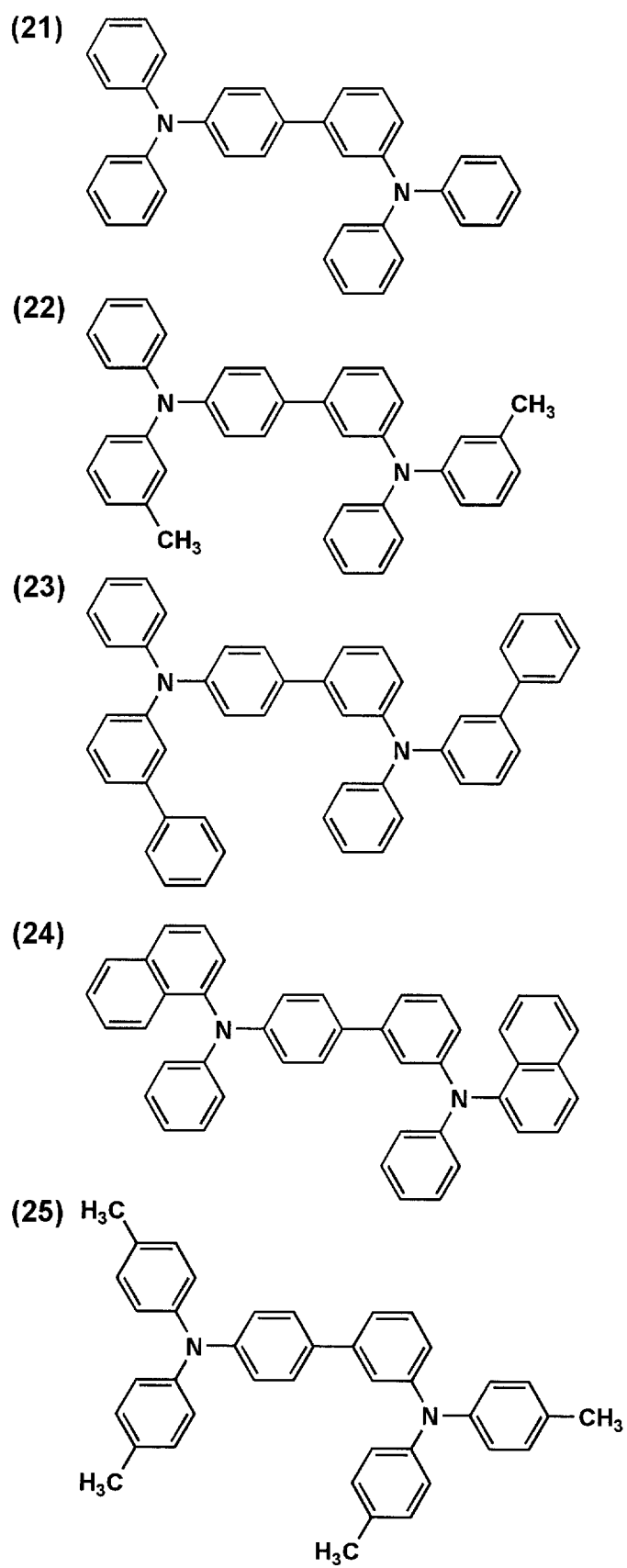


(20)



【 0 0 4 3 】

【化 7】



10

20

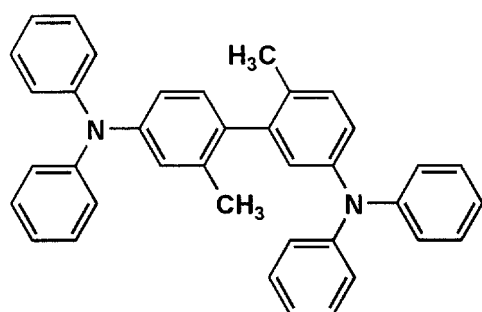
30

40

【 0 0 4 4 】

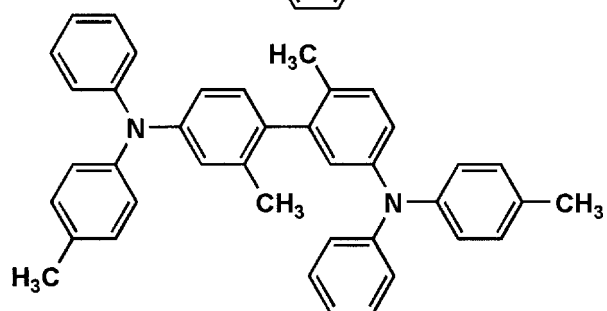
【化 8】

(26)

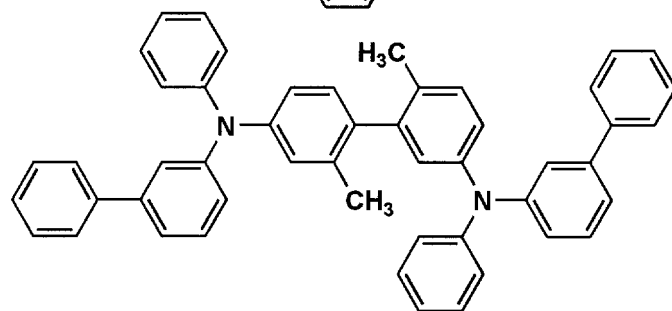


10

(27)

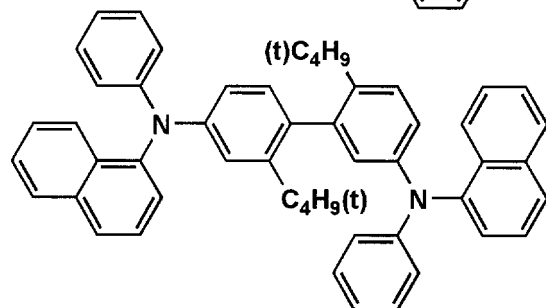


(28)



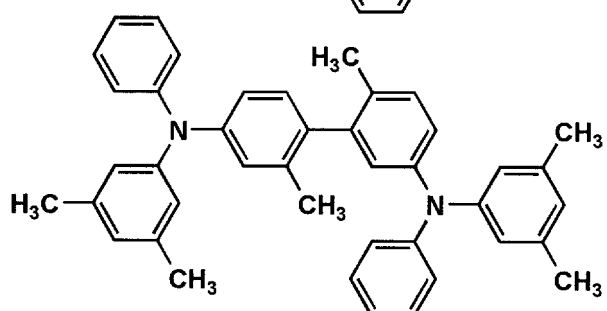
20

(29)



30

(30)

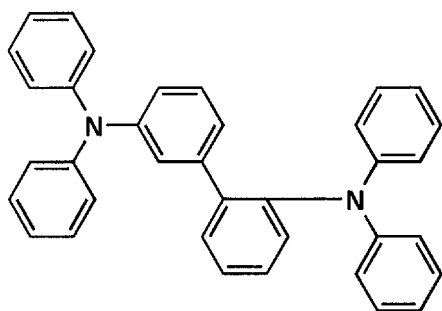


40

【 0 0 4 5 】

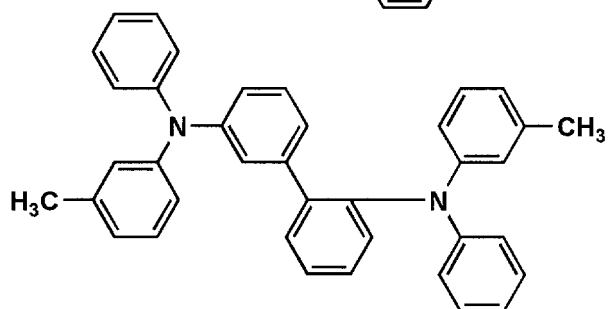
【化 9】

(31)

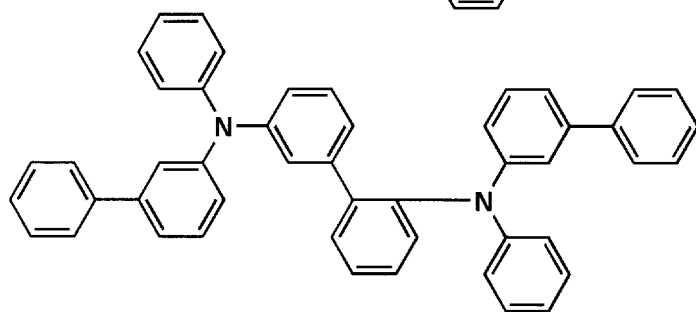


10

(32)

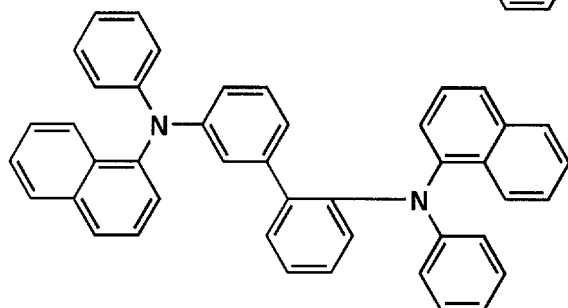


(33)



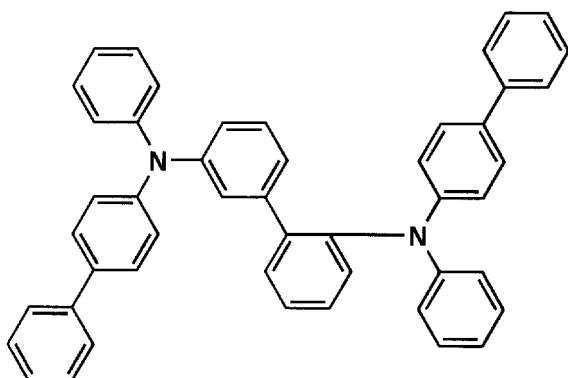
20

(34)



30

(35)

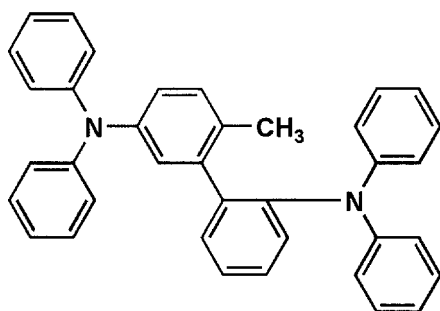


40

【 0 0 4 6 】

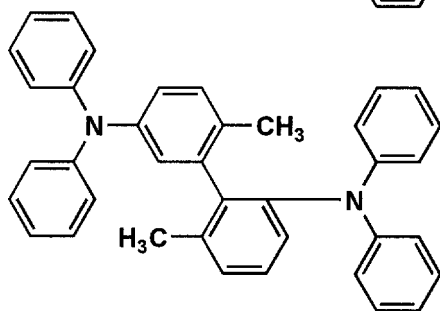
【化 1 0】

(36)

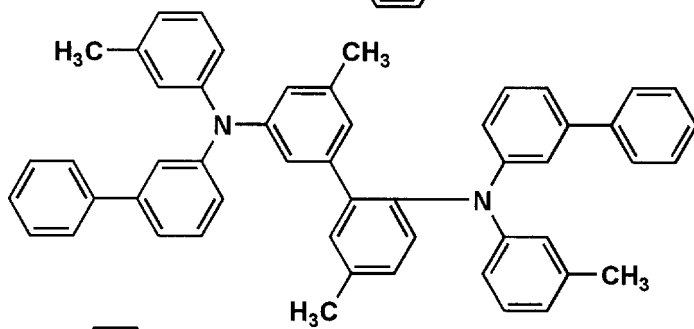


10

(37)

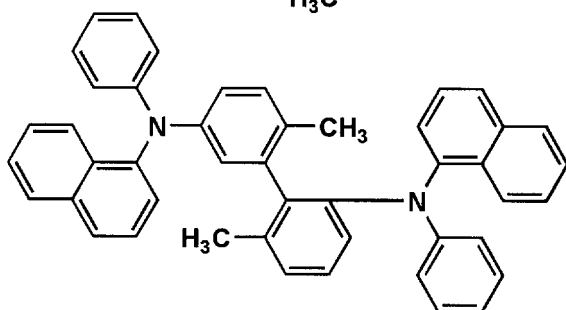


(38)



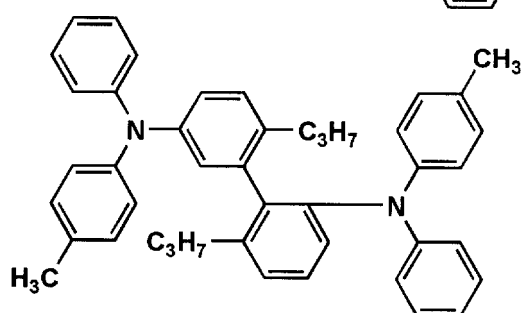
20

(39)



30

(40)

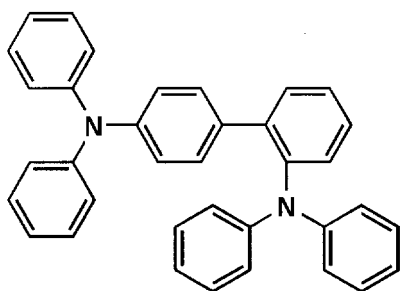


40

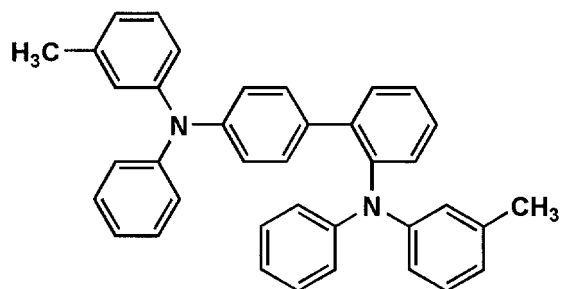
【 0 0 4 7】

【化 1 1】

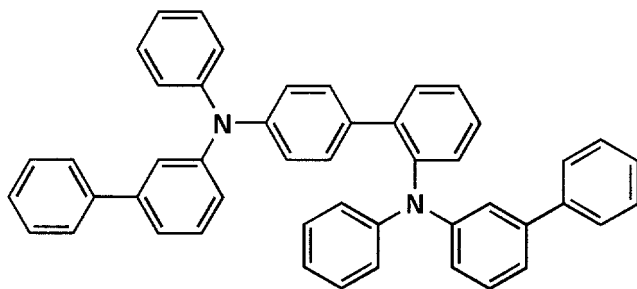
(41)



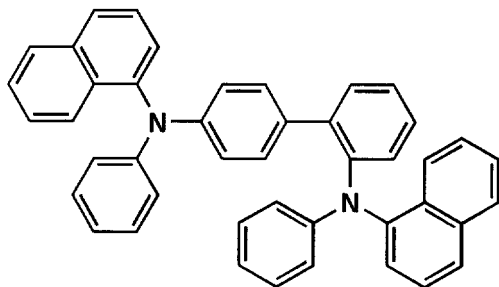
(42)



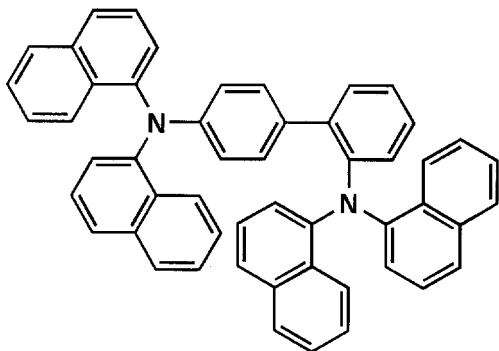
(43)



(44)



(45)



【 0 0 4 8 】

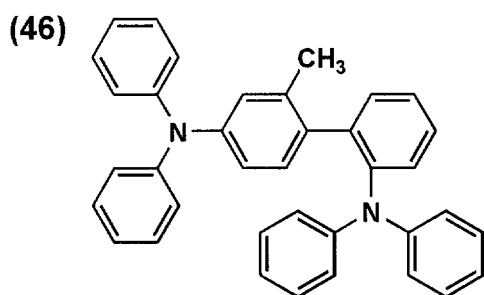
10

20

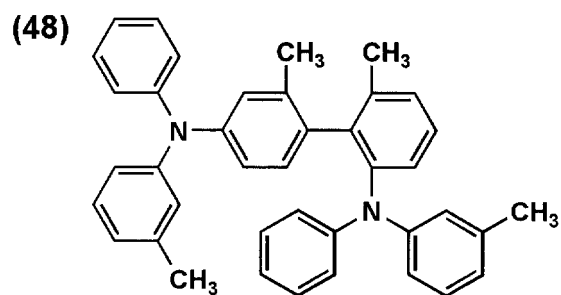
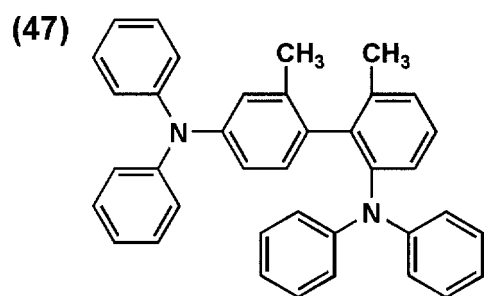
30

40

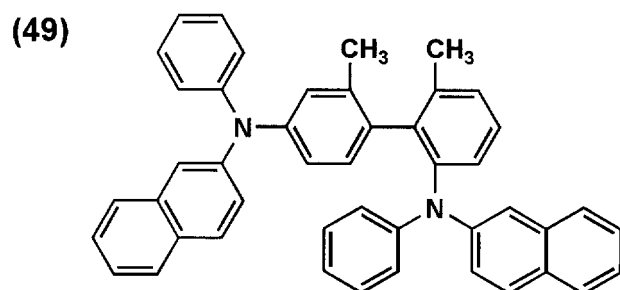
【化 1 2】



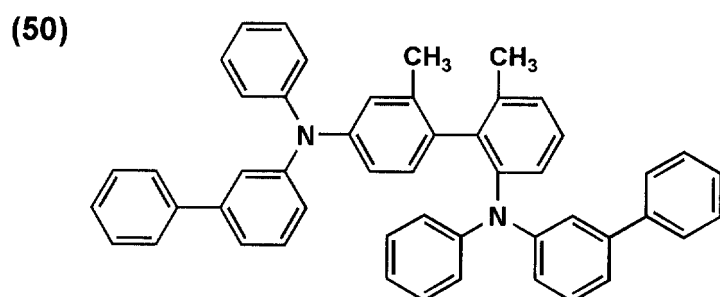
10



20



30



40

【0049】

本発明に係る一般式(1)～(5)で表される化合物は、JCPKBH; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2; EN; 7; 1997; 1405-1414等の記載を参考にしたり、当業に従事する技術者には周知の合成法によって製造を行うことが可能である。

【0050】

50

本発明に係る前記一般式(1)～(5)で表される化合物は、後述する有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層の正孔輸送材料として好ましく用いられるが、正孔輸送層のみでなく、必要に応じて発光層等の他の有機層にも用いることが可能である。

【0051】

以下に、本発明に係る化合物の代表的な合成例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0052】

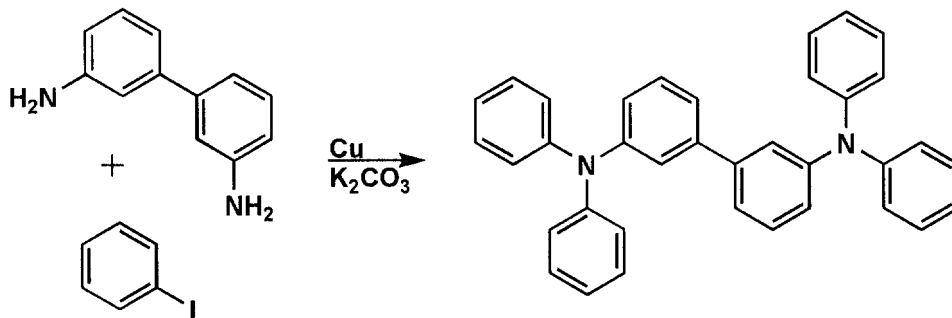
《例示化合物(1)の合成》

【0053】

【化13】

10

(1)



20

【0054】

300ml 3つ口フラスコにビフェニル-3,3'-ジアミン(2.0g)、ヨードベンゼン(10.0g)、炭酸カリウム(9.0g)、銅粉(2.7g)、ジクロロベンゼン100mlを添加し、18時間加熱還流した。反応終了後、不溶物をろ別し、ろ液を飽和食塩水で洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。残留物をカラムクロマトグラフィー及び再結晶にて精製し、白色固体を1.6gを得た。¹H-NMR及び質量スペクトルで例示化合物(1)と矛盾しないことを確認した。

【0055】

30

本発明に係る前記一般式(1)～(5)のいずれかで表される化合物は、分子量が400以上であることが好ましく、450以上であることがより好ましく、更に好ましくは600以上であり、特に好ましくは分子量が800以上である。

【0056】

上記分子量の範囲に調整されることにより、ガラス転移温度を上昇させ熱安定性が向上し、より一層長寿命化をさせることができる。

【0057】

本発明に係る化合物は有機EL素子用材料(バックライト、フラットパネルディスプレイ、照明光源、表示素子、電子写真用光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信デバイスなど)等の用途に用いられるが、その他の用途としては、有機半導体レーザー用材料(記録光源、露光光源、読み取り光源光通信デバイス、電子写真用光源など)、電子写真用感光体材料、有機TFT素子用材料(有機メモリ素子、有機演算素子、有機スイッチング素子)、有機波長変換素子用材料、光電変換素子用材料(太陽電池、光センサーなど)などの広い分野に利用可能である。

40

【0058】

次に、本発明の有機EL素子の構成層について詳細に説明する。

本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0059】

(i) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極

50

(ii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(iii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極

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

(v) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極

《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。

【0060】

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、 INDIXO ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$)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。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 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10 nm ~ 1000 nm、好ましくは10 nm ~ 200 nmの範囲で選ばれる。

10

【0061】

20

《陰極》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV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。

30

【0062】

また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm ~ 5 μm 、好ましくは50 nm ~ 200 nmの範囲で選ばれる。尚、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。

【0063】

また、陰極に上記金属を1 nm ~ 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る。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。次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層、阻止層、電子輸送層等について説明する。

40

【0064】

《注入層：電子注入層、正孔注入層》

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記のごと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。

【0065】

50

注入層とは、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。

【００６６】

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（エメラルディン）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。

10

【００６７】

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０．１ｎｍ～５μｍの範囲が好ましい。

【００６８】

《阻止層：正孔阻止層、電子阻止層》

20

阻止層は、上記のごとく、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。

【００６９】

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層であり、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。

【００７０】

本発明の有機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。本発明では、正孔阻止層の正孔阻止材料として前述した本発明に係る化合物を含有させることが好ましい。これにより、より一層発光効率の高い有機ＥＬ素子とすることができる。更に、より一層長寿命化させることができる。

30

【００７１】

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層であり、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。

【００７２】

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、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。

40

【００７３】

（ホスト化合物）

本発明の有機ＥＬ素子の発光層には、以下に示す、ホスト化合物とリン光性化合物（リン光発光性化合物ともいう）が含有されることが好ましく、リン光性化合物を用いることにより、一層発光効率を高くすることができる。

【００７４】

本発明においてホスト化合物とは、発光層に含有される化合物のうちで室温（２５）においてリン光発光のリン光量子収率が、０．０１未満の化合物と定義される。

50

【 0 0 7 5 】

本発明では、更に、公知のホスト化合物を複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種もちいることで、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、リン光性化合物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、ドーブ量を調整することで白色発光が可能であり、照明、バックライトへの応用もできる。

【 0 0 7 6 】

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、かつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。本発明に用いられる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。

10

【 0 0 7 7 】

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、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。

20

【 0 0 7 8 】

また、発光層は、ホスト化合物として更に蛍光極大波長を有するホスト化合物を含有していてもよい。この場合、他のホスト化合物とリン光性化合物から蛍光性化合物へのエネルギー移動で、有機EL素子としての電界発光は蛍光極大波長を有する他のホスト化合物からの発光も得られる。蛍光極大波長を有するホスト化合物として好ましいのは、溶液状態で蛍光量子収率が高いものである。ここで、蛍光量子収率は10%以上、特に30%以上が好ましい。具体的な蛍光極大波長を有するホスト化合物としては、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、オキシ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、ポリチオフエン系色素等が挙げられる。蛍光量子収率は、前記第4版実験化学講座7の分光IIの362頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定することができる。

30

【 0 0 7 9 】

（リン光性化合物（リン光発光性化合物））

発光層に使用される材料（以下、発光材料という）としては、上記のホスト化合物を含有すると同時に、リン光性化合物を含有することが好ましい。これにより、より発光効率の高い有機EL素子とすることができる。

40

【 0 0 8 0 】

本発明に係るリン光性化合物は、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、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。リン光量子収率は好ましくは0.1以上である。

【 0 0 8 1 】

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、本発明に用いられるリン光性化合物は、任意の溶媒の何れかにおいて上記リ

50

ン光量子収率が達成されればよい。

【0082】

リン光性化合物の発光は、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性化合物に移動させることでリン光性化合物からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光性化合物がキャリアトラップとなり、リン光性化合物上でキャリアの再結合が起こりリン光性化合物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、リン光性化合物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。

【0083】

リン光性化合物は、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。

【0084】

本発明で用いられるリン光性化合物としては、好ましくは元素周期表で第8族～第10族の少なくとも一つ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。

【0085】

以下に、リン光性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。これらの化合物は、例えば、Inorg. Chem., 40巻、1704～1711に記載の方法等により合成できる。

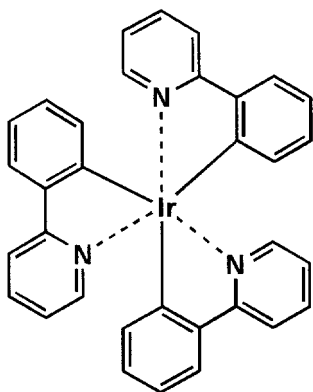
【0086】

10

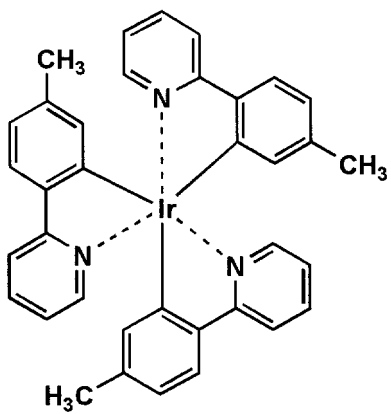
20

【化 1 4】

Ir-1

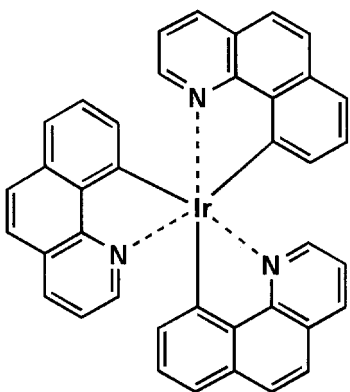


Ir-2

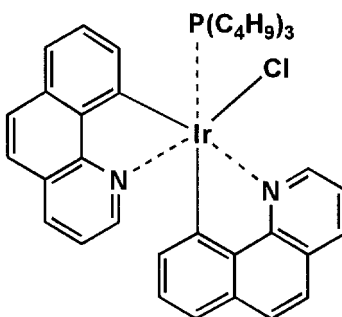


10

Ir-3

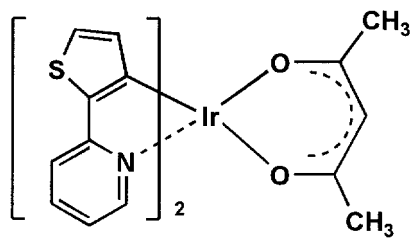


Ir-4

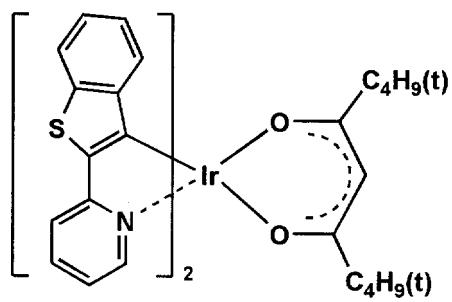


20

Ir-5



Ir-6



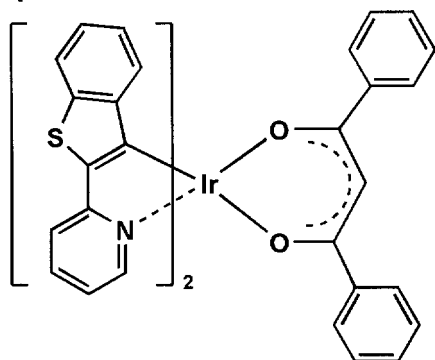
30

【 0 0 8 7 】

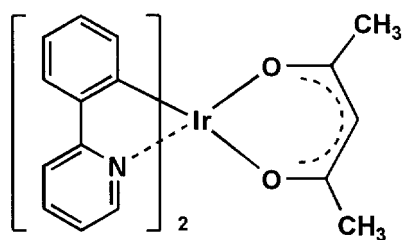
40

【化 1 5】

Ir-7

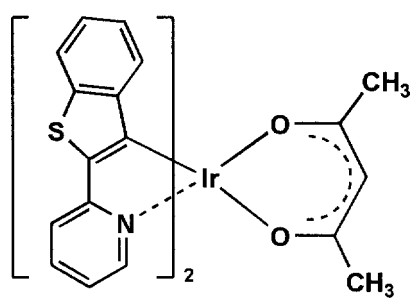


Ir-8

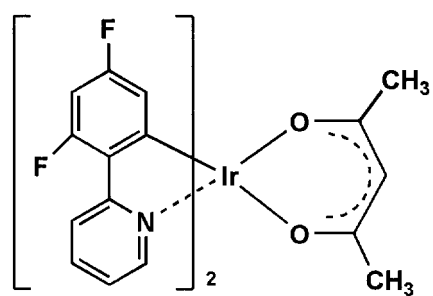


10

Ir-9

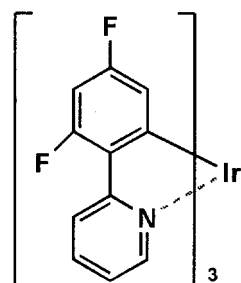


Ir-10

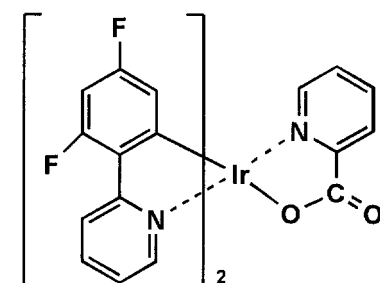


20

Ir-11

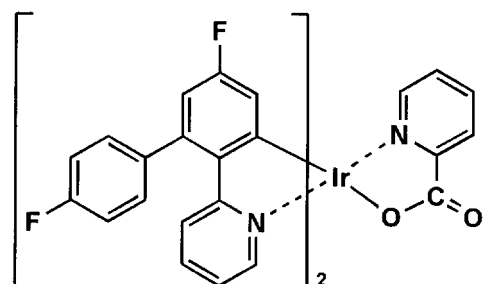


Ir-12



30

Ir-13

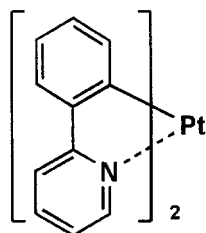


40

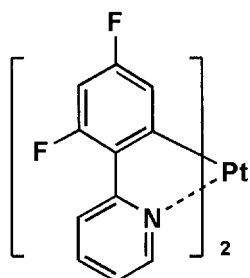
【 0 0 8 8 】

【化 1 6】

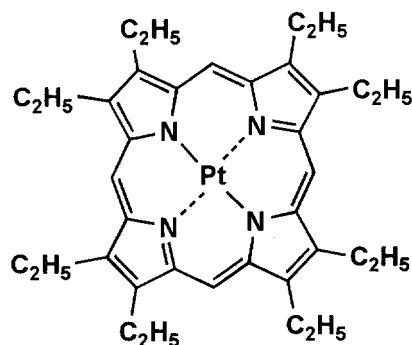
Pt-1



Pt-2



Pt-3

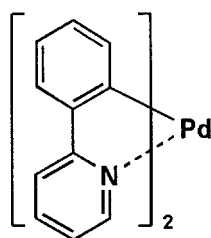


10

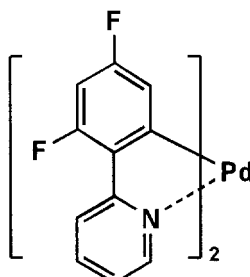
【 0 0 8 9】

【化 1 7】

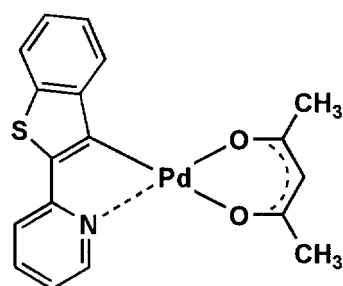
Pd-1



Pd-2



Pd-3

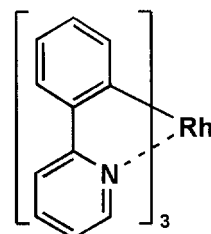


20

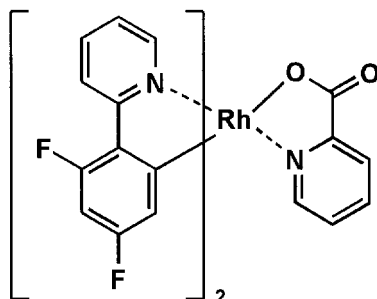
【 0 0 9 0】

【化 1 8】

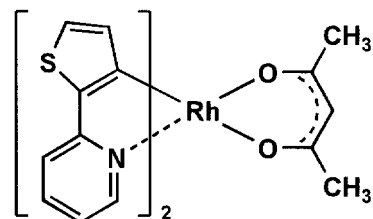
Rh-1



Rh-2



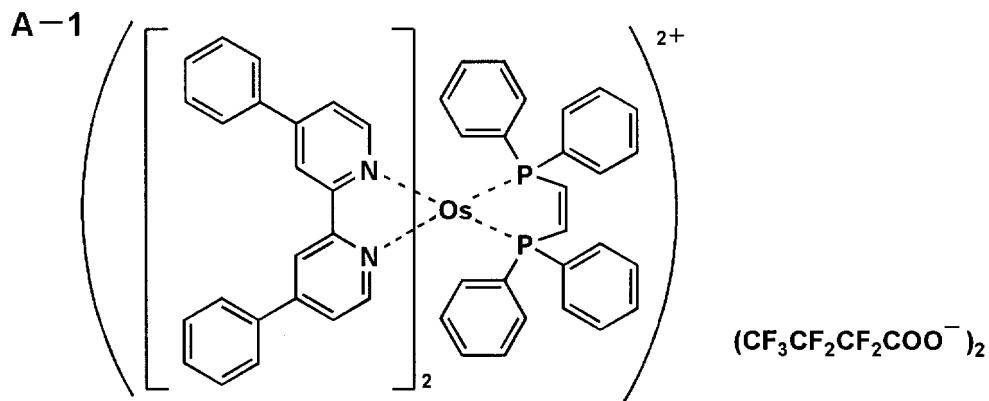
Rh-3



40

【 0 0 9 1】

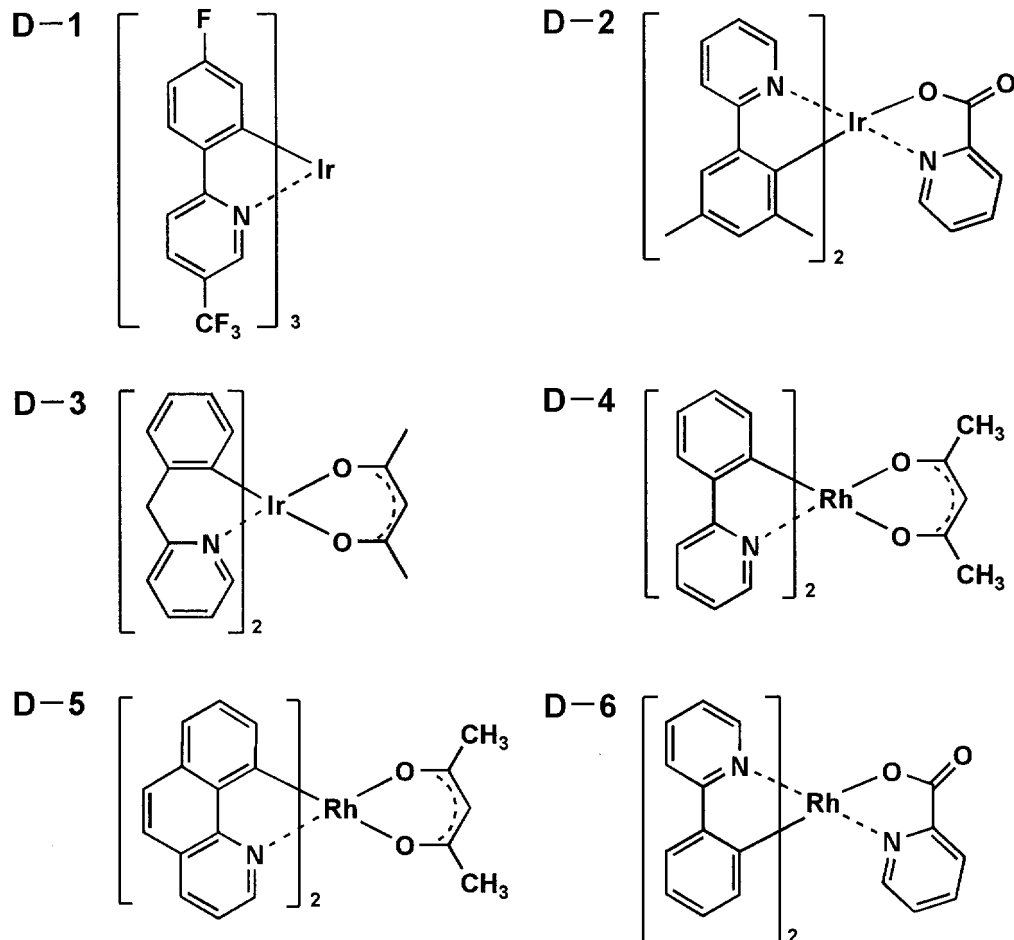
【化 19】



10

【0092】

【化 20】



20

30

40

【0093】

本発明においては、リン光性化合物のリン光発光極大波長としては特に制限されるものではなく、原理的には、中心金属、配位子、配位子の置換基等を選択することで得られる発光波長を変化させることができるが、リン光性化合物のリン光発光波長が380nm～480nmにリン光発光の極大波長を有することが好ましい。このような青色リン光発光の有機EL素子や、白色リン光発光の有機EL素子で、より一層発光効率を高めることが

50

できる。

【0094】

本発明の有機EL素子や本発明に係る化合物の発光する色は、「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(ミノルタ製)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。

【0095】

発光層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm~5μm、好ましくは5nm~200nmの範囲で選ばれる。この発光層は、これらのリン光性化合物やホスト化合物が1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0096】

《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する材料からなり、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。

【0097】

本発明に係る正孔輸送材料として、有機EL素子の外部取り出し量子効率の向上、発光寿命の長寿命化等の観点から、上記の一般式(1)~(5)のいずれか一つの化合物が好ましく用いられる。

【0098】

更には、従来知られている公知の正孔輸送材料、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているもの材料、正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知の材料等を併用してもよく、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、ピラゾリン誘導体およ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。さらに、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を併用することもできる。

【0099】

芳香族第三級アミン化合物およ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; N-フェニルカルバゾール、さらには、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

10

20

30

40

50

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 (M T D A T A) 等が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

さらに、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。

【 0 1 0 1 】

また、p 型 - S i , p 型 - S i C 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。

【 0 1 0 2 】

また、本発明においては正孔輸送層の正孔輸送材料は 4 1 5 n m 以下に蛍光極大波長を有することが好ましい。すなわち、正孔輸送材料は、正孔輸送能を有しつつかつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高 T g である化合物が好ましい。

【 0 1 0 3 】

さらに、本発明においては、正孔輸送材料のリン光 0 - 0 バンドが 4 8 0 n m 以下であることが好ましく、これにより、より一層高い発光輝度および優れた量子効率、さらにはより一層高い耐久性を有し、とくに発光初期における輝度低下の小さい有機エレクトロルミネッセンス素子、およびそれを具備してなる表示装置もしくは照明装置を提供することである。

【 0 1 0 4 】

本発明におけるリン光スペクトルの 0 - 0 バンドの測定方法について説明する。

【 0 1 0 5 】

まず、リン光スペクトルの測定方法について説明する。

測定する化合物を、よく脱酸素されたエタノール / メタノール = 4 / 1 (v o l / v o l) 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 7 7 K で励起光を照射し、励起光照射後 1 0 0 m s 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、1 0 0 m s 後に残存する光はほぼリン光であると考えることができる。なお、リン光寿命が 1 0 0 m s 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してしまう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。

【 0 1 0 6 】

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わずかなので問題ない) 。

【 0 1 0 7 】

次に 0 - 0 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 バンドと定義する。

【 0 1 0 8 】

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定常光スペクトルを拡大し、励起光照射後 1 0 0 m s 後の発光スペクトル (便宜上これをリン光スペクトルと言う) 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。

【 0 1 0 9 】

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、L B 法、転写法、印刷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 5 ~ 5 0 0 0 n m 程度である。この正孔輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一

10

20

30

40

50

層構造であってもよい。

【0110】

《電子輸送層》

電子輸送層と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まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

【0111】

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）としては、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、その材料として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、ジフェニルキノン誘導体、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。

10

【0112】

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。

【0113】

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、メタルフリー若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るし、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。

20

30

【0114】

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5nm～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。

【0115】

《基体》

本発明の有機EL素子は、基体上に形成されているのが好ましい。本発明の有機EL素子に用いることのできる基体（以下、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、透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては例えばガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は、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。

40

【0116】

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）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセター

50

トプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。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い。

【0117】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス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。

【0118】

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。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の λ_{max} は480nm以下が好ましい。

10

【0119】

《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。

【0120】

まず、適当な基体上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μ m以下、好ましくは10nm~200nm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。

20

【0121】

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（例えば、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、か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。更に層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。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 ~ 450、真空度 10^{-6} Pa ~ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01nm/秒~50nm/秒、基板温度-50 ~ 300、膜厚0.1nm~5 μ m、好ましくは5nm~200nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

30

【0122】

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 μ m以下好ましくは50~200nm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。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かまわない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【0123】

多色の本発明の表示装置は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、他層は共通であるのでシャドーマスク等のパターニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

40

【0124】

発光層のみパターニングを行う場合、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ニングが好ましい。

【0125】

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、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

50

流の波形は任意でよい。

【0126】

本発明の表示装置は、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。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。

【0127】

表示デバイス、ディスプレイとしてはテレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合は単純マトリックス（パッシブマトリックス）方式でもアクティブマトリックス方式でもどちら

10

【0128】

照明装置としては、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、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、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。また、本発明の有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよい。

【0129】

このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、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が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより、上記用途に使用してもよい

20

【0130】

本発明に用いられる有機EL材料は、照明装置として、実質白色の発光を生じる有機EL素子に適用できる。複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得る。複数の発光色の組み合わせとしては、青色、緑色、青色の3原色の3つの発光極大波長を含有させたものでも良いし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した2つの発光極大波長を含有したものでも良い。

【0131】

また、複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数のリン光または蛍光で発光する材料を、複数組み合わせたもの、蛍光またはリン光で発光する発光材料と、発光材料からの光を励起光として発光する色素材料との組み合わせたもののいずれでも良いが、本発明に係わる白色有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光ドーパントを複数組み合わせ混合するだけでよい。発光層もしくは正孔輸送層或いは電子輸送層等の形成時のみマスクを設け、マスクにより塗り分けるなど単純に配置するだけでよく、他層は共通であるのでマスク等のパターンニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で例えば電極膜を形成でき、生産性も向上する。この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機EL装置と異なり、素子自体が発光白色である。

30

【0132】

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（カラーフィルター）特性に対応した波長範囲に適合するように、オルトメタル化錯体（Ir錯体、Pt錯体など）、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で白色化すれば良い。

40

【0133】

このように、本発明に係る白色発光有機EL素子は、前記表示デバイス、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、また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。

【0134】

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

50

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。

【 0 1 3 5 】

《表示装置》

本発明の有機 E L 素子は、照明用や露光光源のような 1 種のランプとして使用してもよいし、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）として使用してもよい。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よい。または、異なる発光色を有する本発明の有機 E L 素子を 3 種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。または、一色の発光色、例えば、白色発光をカラーフィルターを用いて B G R にし、フルカラー化することも可能である。更に、有機 E L の発光色を色変換フィルターを用いて他色に変換しフルカラー化することも可能であるが、その場合、有機 E L 発光の λ_{max} は 480 nm 以下であることが好ましい。

10

【 0 1 3 6 】

本発明の有機 E L 素子から構成される表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

【 0 1 3 7 】

図 1 は、有機 E L 素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機 E L 素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

20

【 0 1 3 8 】

ディスプレイ 1 は、複数の画素を有する表示部 A、画像情報に基づいて表示部 A の画像走査を行う制御部 B 等からなる。

制御部 B は、表示部 A と電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部 A に表示する。

【 0 1 3 9 】

図 2 は、表示部 A の模式図である。

表示部 A は基板上に、複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と、複数の画素 3 等とを有する。表示部 A の主要な部材の説明を以下に行う。図 2 においては、画素 3 の発光した光が、白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

30

【 0 1 4 0 】

配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 は、各々導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している（詳細は図示せず）。

【 0 1 4 1 】

画素 3 は、走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【 0 1 4 2 】

次に、画素の発光プロセスを説明する。

40

【 0 1 4 3 】

図 3 は、画素の模式図である。

画素は、有機 E L 素子 10、スイッチングトランジスタ 11、駆動トランジスタ 12、コンデンサ 13 等を備えている。複数の画素に有機 E L 素子 10 として、赤色、緑色、青色発光の有機 E L 素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

【 0 1 4 4 】

図 3 において、制御部 B からデータ線 6 を介してスイッチングトランジスタ 11 のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部 B から走査線 5 を介してスイッチン

50

グトランジスタ 11 のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ 13 と駆動トランジスタ 12 のゲートに伝達される。

【0145】

画像データ信号の伝達により、コンデンサ 13 が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ 12 の駆動がオンする。駆動トランジスタ 12 は、ドレインが電源ライン 7 に接続され、ソースが有機 EL 素子 10 の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン 7 から有機 EL 素子 10 に電流が供給される。

【0146】

10

制御部 B の順次走査により走査信号が次の走査線 5 に移ると、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフしてもコンデンサ 13 は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ 12 の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機 EL 素子 10 の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ 12 が駆動して有機 EL 素子 10 が発光する。

【0147】

すなわち、有機 EL 素子 10 の発光は、複数の画素それぞれの有機 EL 素子 10 に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ 11 と駆動トランジスタ 12 を設けて、複数の画素 3 それぞれの有機 EL 素子 10 の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

20

【0148】

ここで、有機 EL 素子 10 の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2 値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

【0149】

また、コンデンサ 13 の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

【0150】

30

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機 EL 素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

【0151】

図 4 は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図 4 において、複数の走査線 5 と複数の画像データ線 6 が画素 3 を挟んで対向して格子状に設けられている。

【0152】

順次走査により走査線 5 の走査信号が印加されたとき、印加された走査線 5 に接続している画素 3 が画像データ信号に応じて発光する。パッシブマトリクス方式では画素 3 にアクティブ素子がなく、製造コストの低減が計れる。

40

【実施例】

【0153】

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。

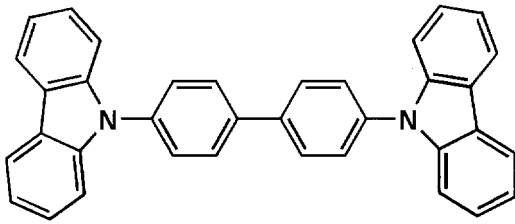
【0154】

ここで、実施例に使用の化合物の一覧を示す。

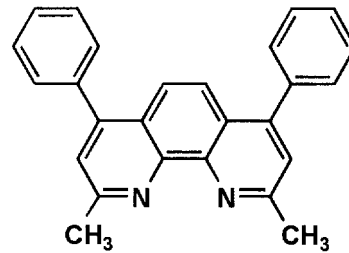
【0155】

【化 2 1】

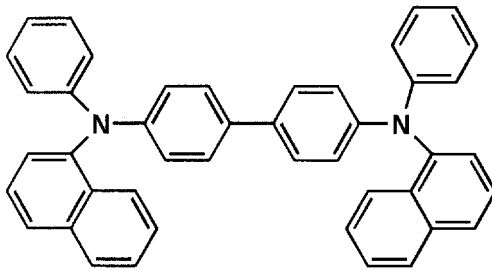
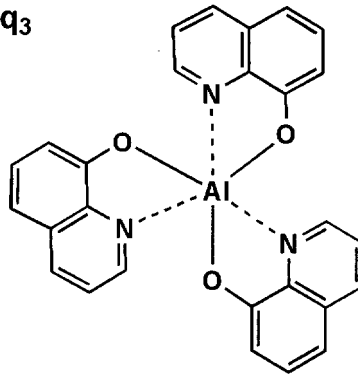
CBP



BCP



10

 α -NPDAlq₃

20

【0156】

実施例 1

《有機EL素子1-1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sid）を100nm製膜した基板（NHテクノグラス社製NA45）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、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。

【0157】

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、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに α -NPDを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにホスト化合物としてCBPを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにバソキュプロイン（BCP）を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにIr-12を100mg入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ポートにAlq₃を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。

30

【0158】

次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPD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/秒で透明支持基板に蒸着し、正孔輸送層を設けた。

40

【0159】

更に、CBPとIr-12の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、各々蒸着速度0.2nm/秒、0.012nm/秒で前記正孔輸送層上に共蒸着して発光層を設けた。

【0160】

尚、蒸着時の基板温度は室温であった。更に、BCP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/秒で前記発光層の上に蒸着して膜厚10nmの正孔阻止層を設けた。

【0161】

その上に、更に、Alq₃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/秒で前記正孔阻止層の上に蒸着して更に膜厚40nmの電子輸送層を設けた。なお

50

、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0162】

引き続きフッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子1-1を作製した。

【0163】

《有機EL素子1-2～1-13の作製》

有機EL素子1-1の作製において、正孔輸送化合物として用いている α -NPDを表1に示す正孔輸送材料に置き換えた以外は有機EL素子1-1と同様にして1-2～1-13を作製した。

【0164】

《有機EL素子1-1～1-13の評価》

得られた有機EL素子1-1～1-13について下記の評価を行った。

【0165】

《外部取りだし量子効率》

作製した有機EL素子について、23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5mA/cm²の一定電流を印加した時の外部取り出し量子効率(%)を測定した。尚、測定には分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)を用いた。

【0166】

《寿命》

2.5mA/cm²の一定電流で駆動したときに、輝度が発光開始直後の輝度(初期輝度)の半分に低下するのに要した時間を測定し、これを半減寿命時間($\tau^{0.5}$)として寿命の指標とした。

【0167】

尚、測定には分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)を用いた。

【0168】

また、表1の外部取りだし量子効率、寿命の測定結果は、有機EL素子1-1の測定値を100とした時の相対値で表した。得られた結果を表1に示す。

【0169】

【表1】

有機EL素子	正孔輸送材料	外部取出し量子収率	寿命	備考
素子1-1	α -NPD	100	100	比較例
素子1-2	(1)	149	482	本発明
素子1-3	(2)	168	520	本発明
素子1-4	(3)	172	550	本発明
素子1-5	(7)	155	410	本発明
素子1-6	(12)	138	490	本発明
素子1-7	(16)	142	455	本発明
素子1-8	(22)	144	485	本発明
素子1-9	(28)	155	392	本発明
素子1-10	(33)	152	509	本発明
素子1-11	(37)	156	460	本発明
素子1-12	(44)	134	442	本発明
素子1-13	(46)	139	398	本発明

【0170】

表1から、比較に比べて、本発明の有機EL素子は、外部取りだし量子効率、寿命共に

優れていることが明らかである。

【0171】

実施例 2

《有機 EL 素子 2 - 1 ~ 2 - 13 の作製》

実施例 1 の有機 EL 素子 1 - 1 の作製において、発光層のドーバント化合物を Ir - 1 に置き換えた以外は同様にして有機 EL 素子 2 - 1 を作製した。続いて、有機 EL 素子 2 - 1 の作製において、正孔輸送化合物として用いている α - NPD を表 2 に示す正孔輸送材料に置き換えた以外は同様にして有機 EL 素子 2 - 2 ~ 2 - 13 を作製した。

【0172】

得られた有機 EL 素子 2 - 1 ~ 2 - 13 の各々について、実施例 1 に記載と同様にして、外部取り出し量子効率と寿命を測定、評価した。得られた結果を表 2 に示す。

10

【0173】

【表 2】

有機 EL 素子	正孔輸送材料	外部取り出し量子効率	寿命	備考
素子 2 - 1	α - NPD	100	100	比較例
素子 2 - 2	(2)	120	552	本発明
素子 2 - 3	(3)	132	540	本発明
素子 2 - 4	(4)	125	533	本発明
素子 2 - 5	(9)	139	433	本発明
素子 2 - 6	(13)	128	572	本発明
素子 2 - 7	(19)	135	410	本発明
素子 2 - 8	(24)	122	498	本発明
素子 2 - 9	(28)	140	332	本発明
素子 2 - 10	(34)	118	563	本発明
素子 2 - 11	(39)	129	399	本発明
素子 2 - 12	(45)	121	481	本発明
素子 2 - 13	(49)	136	322	本発明

20

30

【0174】

表 2 から、比較に比べて、本発明の有機 EL 素子は、外部取り出し量子効率、寿命共に優れていることが明らかである。

【0175】

実施例 3 : (照明装置の実施例、白色の有機 EL 素子使用)

実施例 2 で作製した有機 EL 素子 2 - 3 において、発光層に用いた Ir - 1 を、Ir - 1、Ir - 9、Ir - 12 の混合物に変更した以外は有機 EL 素子 2 - 3 と同様の方法で作製した有機 EL 素子 2 - 3 W を用いた。

40

【0176】

有機 EL 素子 2 - 3 W の非発光面をガラスケースで覆い、図 5、図 6 に示すような照明装置とした。照明装置は、発光効率が高く発光寿命の長い白色光を発する薄型の照明装置として使用することができた。

【0177】

図 5 は照明装置の概略図を示し、有機 EL 素子 101 は、ガラスカバー 102 で覆われている(尚、ガラスカバーでの封止作業は、有機 EL 素子 101 を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度 99.999% 以上の高純度窒素ガスの雰囲気で行った))。

【0178】

50

図 6 は照明装置の断面図を示し、図 6 において、105 は陰極、106 は有機 EL 層、107 は透明電極付きガラス基板を示す。尚、ガラスカバー 102 内には窒素ガス 108 が充填され、捕水剤 109 が設けられている。

【0179】

得られた照明装置に通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できることがわかった。

【符号の説明】

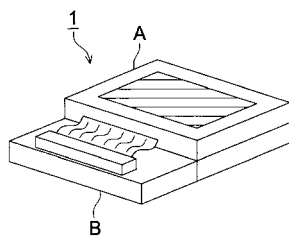
【0180】

- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線
- 7 電源ライン
- 10 有機 EL 素子
- 11 スイッチングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ
- 13 コンデンサ
- A 表示部
- B 制御部
- 107 透明電極付きガラス基板
- 106 有機 EL 層
- 105 陰極
- 102 ガラスカバー
- 108 窒素ガス
- 109 捕水剤

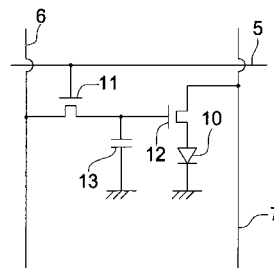
10

20

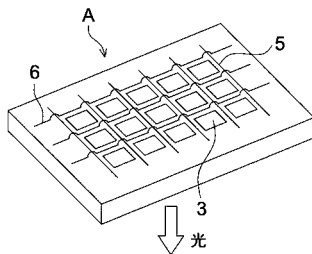
【図 1】



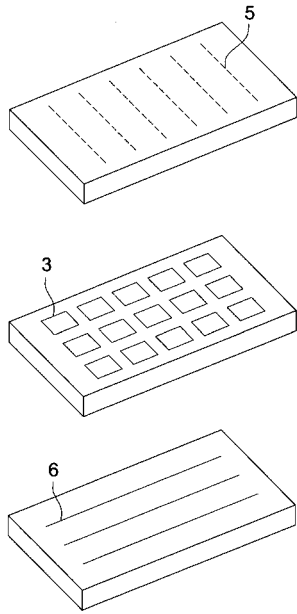
【図 3】



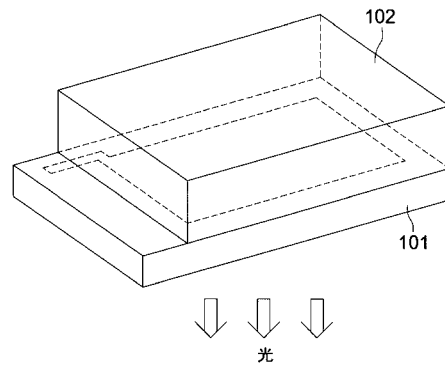
【図 2】



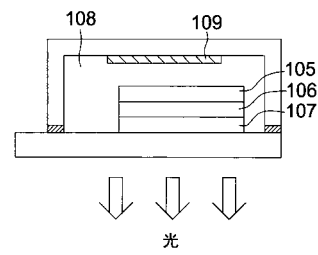
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	JP2011146743A	公开(公告)日	2011-07-28
申请号	JP2011089846	申请日	2011-04-14
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
[标]发明人	田中達夫		
发明人	田中 達夫		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/12 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/12.B H05B33/14.B C09K11/06.660 G09F9/30.365 G09F9/30.365.Z H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/BB07 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC14 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD78 5C094/AA37 5C094/BA27 5C094/DA13 5C094/EB02 5C094/FB20		
其他公开文献	JP4900521B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高外部提取率和长使用寿命的有机电致发光元件，并提供显示装置。溶液：至少包括发光中的磷光发光的有机电致发光元件含有通式(4)表示的化合物。通式(4)中，A₁和A₂各自独立地为通式(6)所示的基团，R₄₁-R₄₈各自为氢原子或取代基，并且可以彼此不同或相同。在式(6)中，R₆₁-R₇₀各自为氢原子或取代基，并且可以彼此不同或相同。

