

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 77680

(P2003 - 77680A)

(43)公開日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(51) Int.Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	Z 3 K 0 0 7
G 0 9 F 9/30	365	G 0 9 F 9/30	Z 5 C 0 9 4
H 0 5 B 33/02		H 0 5 B 33/02	
	33/12		E
	33/14		A
審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 32数)			

(21)出願番号 特願2001 - 270180(P2001 - 270180)

(22)出願日 平成13年9月6日 (2001.9.6)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 押山 智寛

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 山田 岳俊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 硯里 善幸

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

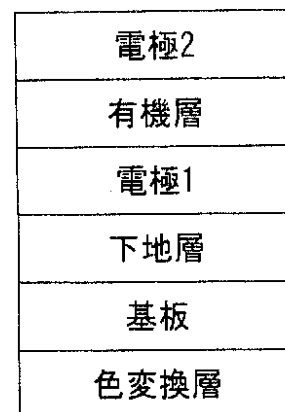
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置

(57)【要約】

【課題】 特定の構成の素子において、光取だし効率を高めて、輝度向上をはかった有機 E L 素子を提供する。

【解決手段】 基板上に下地層、電極 1、有機層部及び電極 2 をこの順に形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該下地層の屈折率を n とし、基板の屈折率を  $n_1$ 、電極 1 の屈折率を  $n_2$  とした時、 $n_1 < n < n_2$  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。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該下地層の屈折率を $n$ とし、基板の屈折率を $n_1$ 、電極1の屈折率を $n_2$ とした時、 $n_1 < n < n_2$ 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2】 基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該下地層の屈折率を $n$ とし、基板の屈折率を $n_1$ 、電極1の屈折率を $n_2$ とした時、 $n_1 < n < n_2$ であり、該有機層部より発生する電界発光を吸収することにより該電界発光よりも長波長領域の蛍光を発光する色変換部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3】 基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該下地層が該有機層部より発生する電界発光を吸収することにより、該電界発光よりも長波長領域の蛍光を発光する色変換材料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。

【請求項4】 下地層の屈折率が1.50以上2.10未満であることを特徴とする請求項1～3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。

【請求項5】 有機層部からの電界発光の蛍光極大波長が350nm以上440nm未満であることを特徴とする請求項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。

【請求項6】 下地層が、有機高分子化合物を含有することを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 有機高分子化合物が、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミドから選ばれる少なくとも1種を含有していることを特徴とする請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 基板と透明電極の間に、金属キレート錯体を含有する層を少なくとも一層設け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】 基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該下地層が金属キレート錯体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。

【請求項10】 金属キレート錯体が、ニッケルキレート錯体であることを特徴とする請求項8又は9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 下地層が、電極1を積層する際に下地層を熱や衝撃から保護するためのハードコート材料を含むことを特徴とする請求項1～10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。

【請求項12】 基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該下地層が屈折率の異なる複数の層から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13】 屈折率の異なる複数の下地層が $m$ 層( $m$ は2以上の整数)からなる時、基板の屈折率を $n_1$ 、電極1の屈折率を $n_2$ 、該複数の下地層の屈折率を基板側から $na_1$ 、 $na_2$ 、 $\dots$ 、 $na_i$ 、 $\dots$ 、 $na_m$ とした時に $n_1 < na_1 < na_2 < \dots < na_i < \dots < na_m < n_2$ であることを特徴とする請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】 基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該下地層が屈折率の異なる複数の材料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。

【請求項15】 基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該下地層の屈折率が1.50～2.10の間の傾斜材料から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16】 有機層部より発生する電界発光を吸収することにより可視光の蛍光を発光する色変換部を有することを特徴とする請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項17】 有機層部からの発光が350nm以上440nm未満であることを特徴とする請求項8～16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。

【請求項18】 下地層の膜厚が20nm以上、400nm以下であることを特徴とする請求項1～17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。

【請求項19】 有機層部が、(a)正孔注入層及び正孔輸送層から選ばれる少なくとも1種の層と発光層とからなるもの、又は(b)正孔注入層及び正孔輸送層から選ばれる少なくとも1種の層と発光層と電子注入層及び電子輸送層から選ばれる少なくとも1種の層とからなるもの、のいずれかであることを特徴とする請求項1～18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。

【請求項20】 発光層に隣接する正孔注入層及び正孔輸送層から選ばれる少なくとも1種の層、または電子注入層及び電子輸送層から選ばれる少なくとも1種の層に含有される化合物の少なくとも1種の蛍光極大波長が、350nm以上440nm未満であることを特徴とする請求項1～19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。

【請求項21】 請求項1～20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有することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】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素子と略記する。）に関し、さらに詳しくは、特定の構成により、エレクトロルミネッセンス発光の光取だし効率を向上させ、輝度向上を達成した有機EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】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。有機エレクトロルミネッセンス素子は、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、さらに、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。

【0003】上記有機EL素子の構成については、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入輸送層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極などの構成のものが知られている。該正孔注入輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入輸送層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る。そして、該正孔注入輸送層を発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入輸送層より注入された電子は、正孔注入輸送層が電子を輸送しないので、正孔注入輸送層と発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。

【0004】このような有機EL素子においては、陽極と陰極との間に介在する有機層部における各層の膜厚、例えば正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の各膜厚を制御し、最大の効率及び最高の輝度を得る試みが多くなされている。例えば、陽極／正孔輸送性発光層／電子輸送層／陰極の構成において、電子輸送層の膜厚を30～60nmに制御して、発光効率の向上を図った技術が開示されている（特開平4-137485号公報）。これは、発光層と陰極間の距離が重要な因子であること

を示している。また、電子輸送層の膜厚を制御し、発光層から生じる光と陰極から反射してくる光とが干渉する際に、実質的に増強されるようにした技術が開示されている（特開平4-328295号公報）。

【0005】これらの技術では、電子輸送層の膜厚を制御することが必要であるが、この場合、電子注入層が発光に関与し、色純度が劣化したり、効率が低下するなどの好ましくない事態を招来し、その改善が求められていた。また、陽極と陰極との間に、金属酸化物を挿入した構成のEL素子が開示されている（特開平4-334895号公報）。しかしながら、この技術においては、有機層の劣化をもたらす紫外線を遮断する目的で金属酸化物層が設けられており、本発明の技術を示唆するものではない。さらに、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極の構成であって、該電子注入層として、特定の金属キレート錯体とこれ以外の有機化合物との混合層を用いたEL素子が提案（特開平6-313168号）されている。しかしながら、この技術においては、金属キレート錯体は有機層部に含有されているものであり、本発明のように、透明電極と基板の間に挿入されているものではない。また、基板／誘電体多層膜／透明電極／有機層部／陰極からなる素子において、透明電極と有機層部との合計光学膜厚を制御することにより、色純度を向上させる技術が知られている。しかしながら、この技術においては、誘電体多層膜を用いる必要があり、コスト高になるのを免れない。

【0006】このような背景から、登録特許第2846571号では、陽極から陰極までの光学膜厚を制御し、特に青色発光の色純度を高めた有機EL素子が開示されている。この有機EL素子に色変換層を導入することによりフルカラーの有機EL素子を実現できることは容易に考えられる。一方、EP1,067,165A号、特開2001-143869号では、青紫色を色変換してフルカラー化する方が、青色光を色変換してフルカラー化するよりも、効率が良いことが開示されている。

【0007】ところで、他の可視光に比べて、青紫色光は短波長であることから屈折率が大きく、発光層からの電界発光を光学膜厚を制御して、その光取だし効率を大きくしようとしたところで、側面への拡散光の割合が大きく、光取だし効率が低くなる。したがって、青紫色光を光源とする場合や、青紫色を励起光に用い色変換してフルカラー化する方式において、発光層に蛍光量子効率の高い青紫色の発光材料を用いたとしても、その実力を十分に引き出すことが難しいという欠点を有しており、その改善が求められていた。この光取り出し技術は、有機EL素子を高効率化する最大の課題であり、青紫色以外の可視光においても、その程度に大小はあるものの事情は同じで有り、実際に、可視光においてもさらなる輝度向上が求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、特定の構成の素子において、光取だし効率を高めて、輝度向上をはかった有機EL素子を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0010】1．基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネセンス素子において、該下地層の屈折率を $n$ とし、基板の屈折率を $n_1$ 、電極1の屈折率を $n_2$ とした時、 $n_1 < n < n_2$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【0011】2．基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネセンス素子において、該下地層の屈折率を $n$ とし、基板の屈折率を $n_1$ 、電極1の屈折率を $n_2$ とした時、 $n_1 < n < n_2$ であり、該有機層部より発生する電界発光を吸収することにより該電界発光よりも長波長領域の蛍光を発生する色変換部を有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【0012】3．基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネセンス素子において、該下地層が該有機層部より発生する電界発光を吸収することにより、該電界発光よりも長波長領域の蛍光を発生する色変換材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【0013】4．下地層の屈折率が1.50以上2.10未満であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【0014】5．有機層部からの電界発光の蛍光極大波長が350nm以上440nm未満であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【0015】6．下地層が、有機高分子化合物を含有することを特徴とする前記5に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【0016】7．有機高分子化合物が、ポリビニルカルbazol、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリアミドから選ばれる少なくとも1種を含有していることを特徴とする前記6に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【0017】8．基板と透明電極の間に、金属キレート錯体を含有する層を少なくとも一層設けることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【0018】9．基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネセンス素子において、該下地層が金属キレート錯体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【0019】10．金属キレート錯体が、ニッケルキレート錯体であることを特徴とする前記8又は9に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【0020】11．下地層が、電極1を積層する際に下地層を熱や衝撃から保護するためのハードコート材料を含むことを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【0021】12．基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネセンス素子において、該下地層が屈折率の異なる複数の層からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【0022】13．屈折率の異なる複数の下地層が $m$ 層( $m$ は2以上の整数)からなる時、基板の屈折率を $n_1$ 、電極1の屈折率を $n_2$ 、該複数の下地層の屈折率を基板側から $na_1$ 、 $na_2$ 、 $\dots$ 、 $na_i$ 、 $\dots$ 、 $na_m$ とした時に $n_1 < na_1 < na_2 < \dots < na_i < \dots < na_m < n_2$ であることを特徴とする前記12に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【0023】14．基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネセンス素子において、該下地層が屈折率の異なる複数の材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【0024】15．基板上に下地層、電極1、有機層部及び電極2をこの順に形成した有機エレクトロルミネセンス素子において、該下地層の屈折率が1.50～2.10の間の傾斜材料からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【0025】16．有機層部より発生する電界発光を吸収することにより可視光の蛍光を発生する色変換部を有することを特徴とする前記15に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【0026】17．有機層部からの発光が350nm以上440nm未満であることを特徴とする前記8～16のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【0027】18．下地層の膜厚が20nm以上、400nm以下であることを特徴とする前記1～17のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【0028】19．有機層部が、(a)正孔注入層及び正孔輸送層から選ばれる少なくとも1種の層と発光層とからなるもの、又は(b)正孔注入層及び正孔輸送層から選ばれる少なくとも1種の層と発光層と電子注入層及び電子輸送層から選ばれる少なくとも1種の層とからなるもの、のいずれかであることを特徴とする前記1～18のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【0029】20．発光層に隣接する正孔注入層及び正孔輸送層から選ばれる少なくとも1種の層、または電子

注入層及び電子輸送層から選ばれる少なくとも1種の層に含有される化合物の少なくとも1種の蛍光極大波長が、350nm以上440nm未満であることを特徴とする前記1~19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。

【0030】21. 前記1~20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有することを特徴とする表示装置。

【0031】本発明を更に詳しく説明する。本発明者らは、光取だし効率を高めた有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、素子構成と有機層部からの発光波長を制御することにより達成された。素子構成を「基板/下地層/電極1/有機層部/電極2」とし、有機層部からの発光波長、及び、下地層の屈折率を制御することにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明で電極1、電極2はそれぞれ陽極でも陰極でも良い。電極1は透明電極が好ましく、ITOなどの陽極の透明電極が最も好ましい。電極2は、好ましくは陰極である。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0032】有機EL素子での反射は、陰極のみを考えると、基板と透明電極の界面において、特に、短波長の光、中でも青紫色の領域の光において大きな屈折率段差が生じ、この面での反射の影響が素子の色度、効率に大きく左右する。基板をガラス、透明電極をITOとした場合の具体例を下記表1に示す。このように、可視光の領域では、各界面での屈折率段差が小さいので構成層の膜厚が素子特性を著しく左右するほどではない。しかし、青紫色領域ではガラス/ITO界面に0.5以上の大きな屈折率段差が存在する。この屈折率段差により光の側面方向への拡散が大きくなり、青紫色の光の取だし効率を下げていた。その結果、発光層に蛍光量子効率の高い青紫色の発光材料を用いたとしても、十分な輝度が得られてなかった。

【0033】

【表1】

発光波長	400nm	450nm	530nm	620nm
有機物	1.88	1.85	1.75	1.72
ITO	2.10	2.01	1.93	1.76
ガラス	1.533	1.525	1.52	1.515
屈折率段差	0.567	0.485	0.41	0.245

【0034】そこで、屈折率段差の大きなITO/ガラス界面に、その中間の屈折率を有する下地層を導入し、屈折率段差を緩和することで、光の取だし効率の向上が実現できる。さらに、基板と透明電極の間に設ける下地層に蛍光体を導入すれば、光の取だし効率の向上と色変換を同時に行えるという利点があり、基板と透明電極の間に下地層を設ける場合は、ガスバリア性も向上する。このような技術は、基板と透明電極の間の屈折率段差が大きな青紫色発光を利用することにより効果が大きいも

のである。

【0035】一方、屈折率段差が小さな可視光を利用する場合も、下地層により大きな効果が認められる場合もある。上記、有機高分子化合物の導入では、屈折率段差の補正であったが、傾斜材料の導入により透明電極側から透明基板側まで屈折率分布を得ることができる。この技術により、屈折率段差の小さな可視光でも光の取り出し効率の向上には有効である。下地層への金属キレート錯体、特に、ニッケルキレート錯体の導入でも同様の効果が得られた。これは、金属キレート錯体の導入により下地層の屈折率が大きくなった効果によるものと考えられる。

【0036】有機層部について説明する。本明細書でいう有機層部は、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する有機化合物を含有する層を含む多層構成の有機薄膜である。通常、有機層部は一对の電極に挟持される構造をとる。本発明の有機EL素子は、発光層の他に、必要に応じ、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層および電子輸送層を有し、陰極と陽極で挟持された構造をとる。

【0037】具体的には、

(i) 陽極/発光層/陰極

(ii) 陽極/正孔注入層/発光層/陰極

(iii) 陽極/発光層/電子注入層/陰極

(iv) 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極

(v) 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

などの構造がある。

【0038】上記材料を用いて有機層部を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法など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が、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の熔融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。

【0039】また、この有機層部は、特開昭57-51781号に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm~5μmの範囲である。

【0040】本発明における蛍光極大波長は、蛍光性化合物をガラス上に100nm蒸着したときの蒸着膜の蛍光スペクトルを測定した時の極大値である。

【0041】本発明において、屈折率は発光層からの発

光極大波長での値であり、エリプソメーター等で膜状態での測定が可能である。

【0042】本発明の下地層は、有機層部からの発光を、有機エレクトロルミネッセンス素子の外部への取り出し効率を向上させるために、基板と電極1の間に設けた中間層と定義でき、前記下地層の屈折率 $n$ は、基板の屈折率を $n_1$ 、電極1の屈折率を $n_2$ とした時、 $n_1 < n < n_2$ となるものである。

【0043】前記下地層に用いられる材料としては、特に制限するものではないが、無機化合物、有機高分子化合物のいずれでも良い。

【0044】下地層の屈折率として好ましくは、1.50以上2.10未満である。また、下地層の構成材料としては、屈折率が透明電極側から基板側へ少しずつ小さくなるように変化する傾斜材料であることが最も好ましい。

【0045】前記下地層の厚さにはとくに限定がないが、1nmから10 $\mu$ mであることが好ましい。さらに好ましくは、20nmから1 $\mu$ mである。最も好ましくは、20nmから400nmである。

【0046】前記下地層に用いられる材料の具体例としては、たとえばIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO、MoO<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeF<sub>3</sub>、LaF<sub>3</sub>、NdF<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZnO、WO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、TiN、Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LaF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ThO<sub>2</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)、PI(ポリイミド)、PC(ポリカーボネート)、PMM A(ポリメチルメタクリレート)、PPS(ポリフェニレンスルフィド)、PS(ポリスチレン)、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PVK(ポリビニルカルバゾール)、CR-39(ジエチレングリコールビスカーボネート)、TPX(ポリ-4-メチルペンテン-

1)、MAS(メチルメタクリレート・スチレン共重合体)などが挙げられる。これらの材質からなる絶縁膜のうち、コストが低く、作製が容易である点からMgO、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PVK、PC、PMMA、PIなどからなる膜が好ましい。

【0047】本発明において、傾斜材料とは、表から裏にかけて材質が徐々に変化し、表と裏で性質が全く異なる材料である。傾斜機能材は、異種の素材を組み合わせた複合材料であるが、従来の複合材と異なるのは、継ぎ目がないことで、材料の内部で二つの素材が原子レベルで混じり合い、表から裏へ境目なく素材の比率が変わっていくため、単なる異種材料の張り合わせと違い、壊れにくいなどの特徴を有する。本発明では、屈折率の値が材料の厚み方向で徐々に変わる材料を傾斜材料と定義する。

【0048】傾斜材料の製造法には、化学的気相成長法(CVD)、プラズマ溶射法、真空蒸着法などがある。

【0049】傾斜材料としては、屈折率差のある二種類以上の組み合わせが好ましく、二種類であることが最も好ましい。無機化合物と無機化合物、有機高分子と有機高分子の組み合わせ等が考えられるが、具体的には、TiO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>、MgOとSiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>、PMMAとシリコンオイル等の組み合わせが可能であり、屈折率差が0.01以上あればよい。好ましくは、該下地層の屈折率が1.50~2.10の値となる場合である。

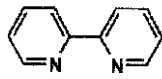
【0050】次に金属キレート錯体、ニッケルキレート錯体について述べる。まず本発明に用いられる金属キレート錯体の好ましい配位子の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

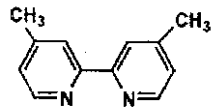
【化1】

(7)

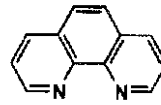
L-1



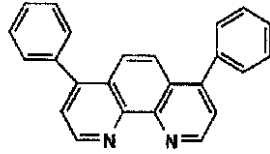
L-2



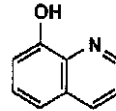
L-3



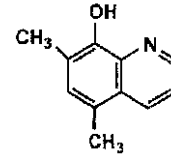
L-4



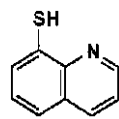
L-5



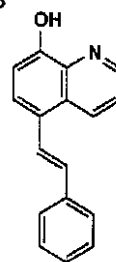
L-6



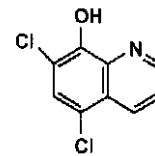
L-7



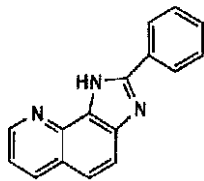
L-8



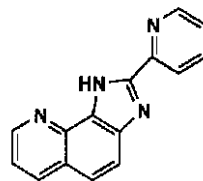
L-9



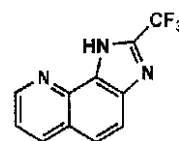
L-10



L-11



L-12

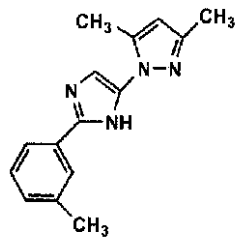


【 0 0 5 2 】

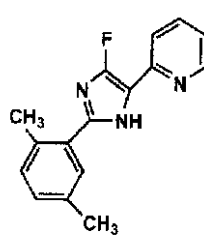
【 化 2 】

(8)

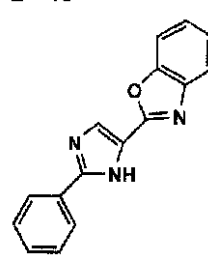
L-13



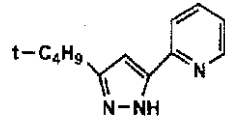
L-14



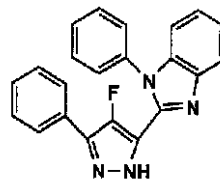
L-15



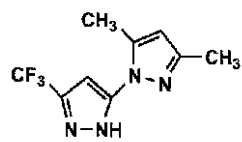
L-16



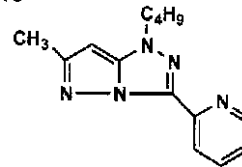
L-17



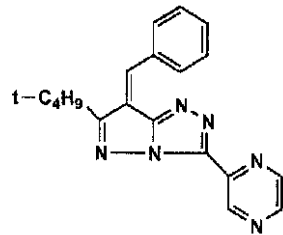
L-18



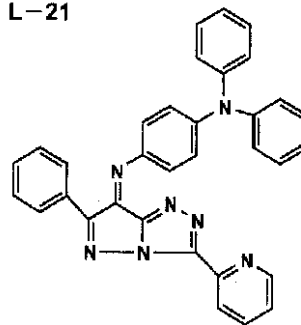
L-19



L-20



L-21



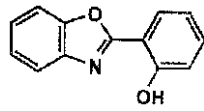
【0053】

【化3】

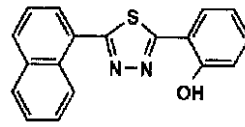
(9)

特開 2003 - 77680

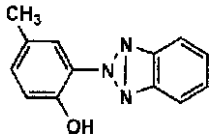
L-22



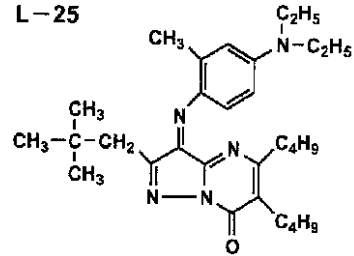
16  
L-23



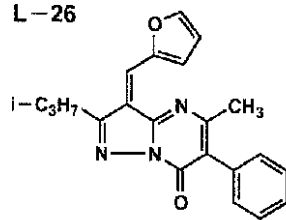
L-24



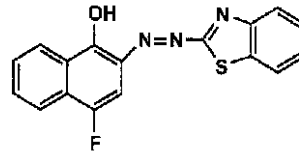
L-25



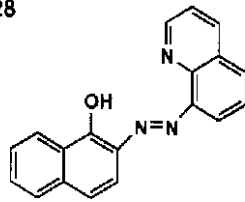
L-26



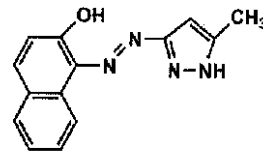
L-27



L-28



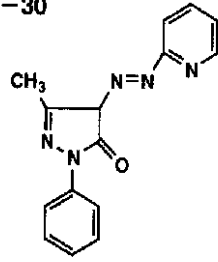
L-29



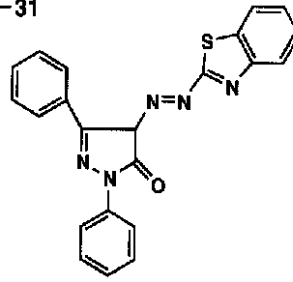
【 0 0 5 4 】

【 化 4 】

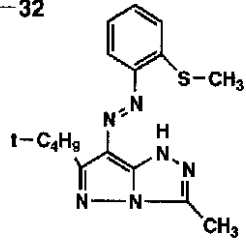
L-30



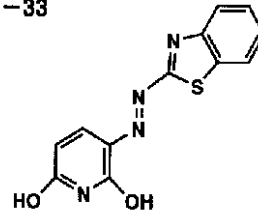
<sup>18</sup>  
L-31



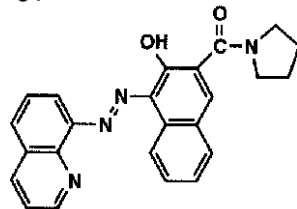
L-32



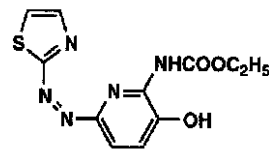
L-33



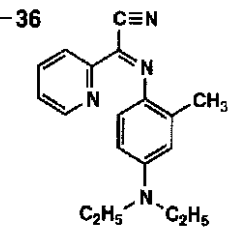
L-34



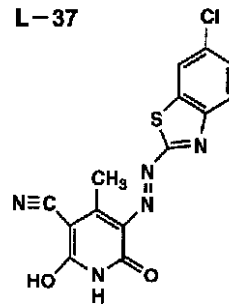
L-35



L-36



L-37



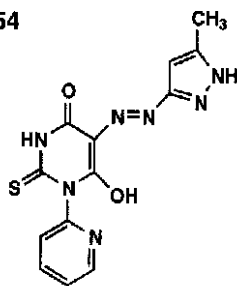
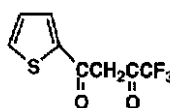
【 0 0 5 5 】

【 化 5 】

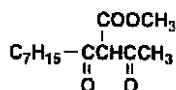




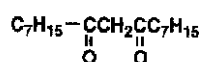
L-54

28  
L-55

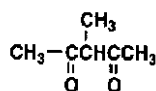
L-56



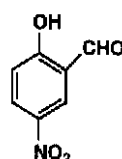
L-57



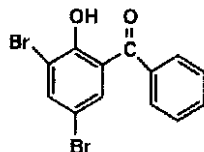
L-58



L-59



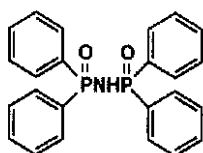
L-60



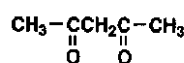
L-61



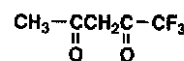
L-62



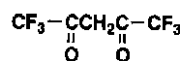
L-63



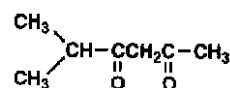
L-64



L-65



L-66



【0058】本発明の金属キレート錯体の中心金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Y、Ti、Zr、Ta、W、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd等を挙げることができる。更に、Ni、Mg、Ca、Al、Cu、Znが好ましく、Niが最も好ましい。

【0059】本発明に好ましく用いることの出来る金属キレート錯体の具体例を以下の表2に示す。

【0060】

【表2】

	配位子	配位数	金属イオン種
Ch-1	L-66	2	Ni(II)
Ch-2	L-64	2	Ni(II)
Ch-3	L-66	2	Zn(II)
Ch-4	L-64	2	Zn(II)
Ch-5	L-64	2	Zn(II)
Ch-6	L-66	2	Cu(II)
Ch-7	L-65	2	Cu(II)
Ch-8	L-66	2	Ca(II)
Ch-9	L-65	2	Ca(II)
Ch-10	L-66	2	Mg(II)
Ch-11	L-65	2	Mg(II)
Ch-12	L-65	3	Al(III)
Ch-13	L-65	2	Ni(II)
Ch-14	L-56	2	Ni(II)
Ch-15	L-66	2	Zn(II)

【0061】本発明におけるハードコート材としては、アクリル系のエポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂

[例えば、ダイソー株式会社製、ダイソータツプAやダイソーイソタツプなど]、ジシクロペンタジエン樹脂 [例えば、日本石油化学製など]、ポリジビニルベンゼン [例えば、マクロモレキュール ケミー (Makromol. Chem.), 179, 2069 (1978) に示されるもの]、多官能(メタ)アクリレート [例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなど]、ポリエステルアクリレート [例えば、東亜合成化学製、アロニックスM-8030など]、エポキシアクリレート、ポリウレタンアクリレートなどが挙げられる。これらのうち、好ましいものは、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびポリエステルアクリレートである。

【0062】また、本発明におけるハードコート材としてポリチオールの中では、エチレングリコールビス(チオグリコレート)、エチレングリコールビス(-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(-メルカプトプロピオネート)、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリス(-メルカプトプロピオネート)などが挙げられる。これらのうち、好ましいものは、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)およびペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)である。

【0063】本発明において、有機化合物とハードコート材との質量比は、通常10:1~1:10の範囲であり、好ましくは5:1~1:2の範囲である。

【0064】本明細書の蛍光性化合物が発光する色は、「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。

【0065】次に正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層について説明する。正孔注入層、正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層、正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極、電子注入層又は電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔注入層もしくは正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層、正孔輸送層の材料(以下、正孔注入材料、正孔輸送材料という)については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料におい

て、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0066】上記正孔注入材料、正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔注入材料、正孔輸送材料としては、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などが挙げられる。正孔注入材料、正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0067】上記芳香族第三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,N,N-ジフェニル-N,N-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1-ピフェニル]-4,4-ジアミン(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-ジアミノピフェニル; 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,N,N-ジフェニル-N,N-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4-ジアミノピフェニル; 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、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]ピフェニル(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)などが挙げられる。

【0068】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。

【0069】また、p型-Si、p型-SiCなど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。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記正孔注入材料、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、LB法など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。正孔注入層、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程度である。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。さらに、必要に応じて用いられる電子輸送層は、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る。

【0070】この電子輸送層に用いられる材料(以下、電子輸送材料という)の例としては、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、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、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などが挙げられる。さらに、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。

【0071】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。

【0072】また、8-キノリノール誘導体の金属キレート錯体、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-ジプロモ  
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)など、及びこれらの金属キレート錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属キレート錯体も、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、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基など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など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。

【0073】この電子輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法など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。電子輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる。この電子輸送層は、これらの電子輸送材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0074】本発明の有機EL素子に好ましく用いられる基板は、ガラス、プラスチックなど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。本発明のエレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる基板としては例えばガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。

【0075】光透過性プラスチックフィルムとしては、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)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなるフィルム等が挙げられる。

【0076】次に、該有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層/電子注入層からなる薄膜を形成させる。

【0077】さらに、陽極と発光層または正孔注入層の間、および、陰極と発光層または電子注入層との間にはバッファ層(電極界面層)を存在させてもよい。

【0078】バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率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」(第123頁~第166頁)に詳細に記載されており、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

【0079】陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等

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。

【0080】陰極バッファ層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号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、酸化リチウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0081】上記バッファ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0.1~100nmの範囲が好ましい。

【0082】さらに上記基本構成層の他に必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平11-204258号、同11-204359号、および「有機EL素子とその工業化最前線(1998年1月30日 エヌ・ティー・エス社発行)」の第237頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック)層などのような機能層を有していても良い。

【0083】バッファ層は、陰極バッファ層または陽極バッファ層の少なくとも何れか1つの層内に本発明の化合物の少なくとも1種が存在して、発光層として機能してもよい。

【0084】次に有機EL素子の電極について説明する。有機EL素子の電極は、陰極と陽極からなる。

【0085】この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV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などの金属、CuI、インジウムチンオキsid(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

【0086】上記陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、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(100μm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Ω以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選ばれる。

【0087】一方、陰極としては、仕事関数の小さい

(4eV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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化など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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、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Ω以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0088】次に有機EL素子の作製方法について説明する。薄膜化の方法としては、スピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、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などの点から、真空蒸着法が好ましい。薄膜化に、真空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、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50~450℃、真空度10<sup>-6</sup>~10<sup>-3</sup>Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~300℃、膜厚5nm~5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0089】これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm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など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、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、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有機EL素子に、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5~40V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。

【0090】次に色変換部について説明する。本明細書でいう色変換部は、広義の意味ではある波長の光を、異なる波長の光に変換する機能を有する層のことを言う。具体的には、有機EL素子の発光層から発せられる光を吸収して異なる波長の光を発する物質を含有する層のことを言い、色変換層が挙げられる。

【0091】本発明の有機EL素子は、蛍光体を含有する色変換層を有していることが好ましい。これにより有機EL素子が、発光層から発する光の色のみではなく、色変換層により変換された他の色も表示することが可能となる。

【0092】また本発明に用いられる色変換層に含有される蛍光体は無機系蛍光体を含有することが特に好ましい。これにより、有機EL素子の発光層から発せられる光を色変換効率よく変換することから有機EL素子の消費電力をおさえることができる。

【0093】本発明に用いられる色変換層として、発光層中の有機化合物の発光波長で励起して400~500nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する蛍光体を含有する色変換層、発光層中の有機化合物の発光波長で励起して501~600nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する蛍光体を含有する色変換層、発光層中の有機化合物の発光波長で励起して601~700nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する蛍光体を含有する色変換層を少なくとも有しているのが好ましい。これにより、有機EL素子をフルカラー化することが可能となる。

【0094】また、効率よくフルカラー化が達成されるのであれば、色変換層を4層以上有していても構わない。

【0095】本発明の有機EL素子の色変換層に含有する有機蛍光体の具体例は、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などが挙げられる。

【0096】本発明の有機EL素子の色変換層に含有する無機系蛍光体の組成は特に制限はないが、結晶母体である $Y_2O_2S$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 等に代表される金属酸化物及び $ZnS$ 、 $SrS$ 、 $CaS$ 等に代表される硫化物に、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Pm$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ 等の希土類金属のイオンや $Ag$ 、 $Al$ 、 $Mn$ 、 $In$ 、 $Cu$ 、 $Sb$ 等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【0097】結晶母体を更に詳しく説明すると、結晶母体としては金属酸化物が好ましく、例えば、 $(X)_3Al_{16}O_{27}$ 、 $(X)_4Al_{14}O_{25}$ 、 $(X)_3Al_2Si$

$_2O_{10}$ 、 $(X)_4Si_2O_8$ 、 $(X)_2Si_2O_6$ 、 $(X)_2P_2O_7$ 、 $(X)_2P_2O_5$ 、 $(X)_5(PO_4)_3Cl$ 、 $(X)_2Si_3O_8 - 2(X)Cl_2$ 〔ここで、 $X$ はアルカリ土類金属を表す。なお、 $X$ で表されるアルカリ土類金属は単一成分でも2種類以上の混合成分でもよく、その混合比率は任意でよい。〕のようなアルカリ土類金属で置換された酸化アルミニウム、酸化ケイ素、リン酸、ハロリン酸等が代表的な結晶母体として挙げられる。

【0098】その他の好ましい結晶母体としては、亜鉛の酸化物および硫化物、イットリウムやガドリウム、ランタン等の希土類金属の酸化物およびその酸化物の酸素の一部を硫黄原子に換えた(硫化物)もの、および希土類金属の硫化物およびそれらの酸化物や硫化物に任意の金属元素を配合したもの等が挙げられる。

【0099】結晶母体の好ましい例を以下に列挙する。 $Mg_4GeO_{5.5}F$ 、 $Mg_4GeO_6$ 、 $ZnS$ 、 $Y_2O_2S$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_2SiO_{10}$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Y_2O_3$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3$ 、 $(Y, Gd)BO_3$ 、 $(Zn, Cd)S$ 、 $SrGa_2S_4$ 、 $SrS$ 、 $GaS$ 、 $SnO_2$ 、 $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ 、 $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 、 $(La, Ce)PO_4$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、 $GdMgB_5O_{10}$ 、 $Sr_2P_2O_7$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 $Y_2SO_4$ 、 $Gd_2O_2S$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $YVO_4$ 、 $Y(P, V)O_4$ 等である。

【0100】以上の結晶母体及び賦活剤または共賦活剤は、同族の元素と一部置き換えたものでも構わないし、とくに元素組成に制限はなく、紫外領域の光または紫色領域の光を吸収して可視光を発するものであればよい。

【0101】本発明において、無機蛍光体の賦活剤、共賦活剤として好ましいものは、 $La$ 、 $Eu$ 、 $Tb$ 、 $Ce$ 、 $Yb$ 、 $Pr$ 等に代表されるランタノイド元素のイオン、 $Ag$ 、 $Mn$ 、 $Cu$ 、 $In$ 、 $Al$ 等の金属のイオンであり、そのドーピング量は母体に対して0.001~100モル%が好ましく、0.01~50モル%がさらに好ましい。

【0102】賦活剤、共賦活剤は結晶母体を構成するイオンの一部を上記ランタノイドのようなイオンに置き換えることでその結晶の中にドーピングされる。

【0103】蛍光体結晶の実際の組成は、厳密に記載すれば以下のような組成式になるが、賦活剤の量の大小は本質的な蛍光特性に影響を及ぼさないことが多いので、以下特にことわりのない限り下記 $x$ や $y$ の数値は記載しないこととする。例えば $Sr_{4-x}Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}_x$ は、本発明においては $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$ と表記する。

【0104】以下に代表的な無機系蛍光体(結晶母体と賦活剤によって構成される無機蛍光体)の組成式を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(Ba<sub>z</sub>Mg<sub>1-z</sub>)<sub>3-x-y</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub>, Mn<sup>2+</sup><sub>y</sub>, Sr<sub>4-x</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub>, (Sr<sub>1-z</sub>Ba<sub>z</sub>)<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub>, Ba<sub>2-x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub>, Sr<sub>2-x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub>, Mg<sub>2-x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub>, (BaSr)<sub>1-x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub>, Y<sub>2-x-y</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup><sub>x</sub>, Tb<sup>3+</sup><sub>y</sub>, Sr<sub>2-x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub>, Sr<sub>2-x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub>, (Ba<sub>y</sub>Ca<sub>z</sub>Mg<sub>1-y-z</sub>)<sub>5-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub>, Sr<sub>2-x</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-2SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub> [x, y及びzはそれぞれ1以下の任意の数を表す。]

以下に本発明に好ましく使用される無機蛍光体を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

[青色発光 無機系蛍光体]

- (BL-1) Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Sn<sup>4+</sup>
- (BL-2) Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (BL-3) BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (BL-4) SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>
- (BL-5) CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>
- (BL-6) (Ba, Sr)(Mg, Mn)Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (BL-7) (Sr, Ca, Ba, Mg)<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (BL-8) BaAl<sub>2</sub>SiO<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (BL-9) Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (BL-10) Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup>
- (BL-11) (Sr, Ca, Ba)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup>
- (BL-12) BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (BL-13) (Ba, Ca)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup>
- (BL-14) Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (BL-15) Sr<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>

[緑色発光 無機系蛍光体]

- (GL-1) (BaMg)Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>
- (GL-2) Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (GL-3) (SrBa)Al<sub>12</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (GL-4) (BaMg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (GL-5) Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>
- (GL-6) Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Sr<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (GL-7) (BaCaMg)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup>
- (GL-8) Sr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-2SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (GL-9) Zr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>
- (GL-10) Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (GL-11) Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>
- (GL-12) (BaSr)SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>

[赤色発光 無機系蛍光体]

- (RL-1) Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>
- (RL-2) YAlO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>
- (RL-3) Ca<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>
- (RL-4) LiY<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>
- (RL-5) YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>
- (RL-6) CaS:Eu<sup>3+</sup>
- (RL-7) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>
- (RL-8) Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>
- (RL-9) Y(P, V)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>
- (RL-10) Mg<sub>4</sub>GeO<sub>5.5</sub>F:Mn<sup>4+</sup>
- (RL-11) Mg<sub>4</sub>GeO<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>
- (RL-12) K<sub>5</sub>Eu<sub>2.5</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>6.25</sub>
- (RL-13) Na<sub>5</sub>Eu<sub>2.5</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>6.25</sub>
- (RL-14) K<sub>5</sub>Eu<sub>2.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>6.25</sub>
- (RL-15) Na<sub>5</sub>Eu<sub>2.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>6.25</sub>

上記無機系蛍光体は、必要に応じて表面改質処理を施してもよく、その方法としてはシランカップリング剤等の化学的処理によるものや、サブミクロンオーダーの微粒子等の添加による物理的処理によるもの、さらにはそれらの併用によるもの等が挙げられる。

【0105】シランカップリング剤としては、日本ユニカー株式会社発行(1997年8月2日)の「NUCシリコーン シランカップリング剤」カタログに記載されているものがそのまま使え、その具体例としては、例えば、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、-アクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルオキシシラン、-メタクリロイルオキシ-n-プロピル-n-プロピルオキシシラン、ジ(-アクリロイルオキシ-n-プロピル)ジ-n-プロピルオキシシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0106】上記シランカップリング剤は、下地層に使用する材料と基板の接着性が悪い場合に、基板の表面処理を実施する目的で使用しても良い。

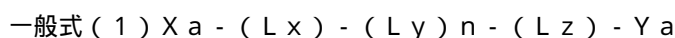
【0107】本発明で用いられる微粒子としては、無機微粒子であることが好ましく、例えば、シリカ、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛等の微粒子が挙げられる。

【0108】本発明に用いられる無機蛍光体は、発光強度の観点から、製造時に機械的破砕工程を経ない、つまりビルドアップ法で合成されるものが好ましく、特にゾル-ゲル法等による液相法によって製造されるものが好ましい。また、組成上は無機酸化物が母体となっているものが好ましい。

50 【0109】無機蛍光体は、ゾル-ゲル法により製造さ

れていることが好ましい。ゾル-ゲル法による製造方法とは、例えば、作花済夫著「ゾル-ゲル法の応用」(1997年アグネ承風社発行)に詳しく書かれているが、基本的には、溶液から出発し、溶液のゾル化、ゲル化を経て材料を溶融法よりも低温で合成する方法を意味し、本発明でいう「ゾル-ゲル法」とは、蛍光体製造の少なくとも1工程で液相法での反応を行うことを指し、通常は無機蛍光体合成に適用される溶融反応で行う合成法と区別することができる。本発明のゾル-ゲル法は、一般的には母体または賦活剤または共賦活剤に用いる元素(金属)を例えばテトラメトキシシラン( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ )やユーロピウム-2,4-ペンタンジオネート( $\text{Eu}^{3+}(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3)_3$ )等の金属アルコキシドや金属キレート錯体、またはそれらの有機溶媒溶液に金属単体を加えて作るダブルアルコキシド(例えば $\text{Al}(\text{OBU})_3$ の2-ブタノール溶液に金属マグネシウムを加えて作る $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OBU})_2]$ 等)、金属ハロゲン化物、有機酸の金属塩、金属単体として必要量混合し、液相状態で熱的または化学的に重縮合することによる製造方法を意味し、必要に応じて焼成や還元処理等を施してもよい。

【0110】なお、前記金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属塩または金属の「金属」とは、一般に周期\*



[式中、Lx、Ly、Lzはそれぞれ独立に2個以上の結合手を持つ原子を表わし、nは0または1を表わし、XaはLxの隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表わし、YaはLzの隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表わす。さらにXaの任意の部分とLxとは互いに縮合して環を形成してもよく、Yaの任意の部分とLzとは互いに縮合して環を形成してもよく、LxとLzとは互いに縮合して環を形成してもよく、さらに分子内に芳香族炭化水素環または芳香族複素環が少なくとも一つ存在する。ただし、 $\text{Xa} - (\text{Lx}) - (\text{Ly})_n - (\text{Lz}) - \text{Ya}$ がβ-ジケトン誘導体やβ-ケトエステル誘導体、β-ケトアミド誘導体又は前記ケトンの酸素原子を硫黄原子又は $-\text{N}(\text{R}_{201})-$ に置き換えたもの、クラウンエーテルやアザクラウンエーテルまたはチアクラウンエーテルまたはクラウンエーテルの酸素原子を任意の数硫黄原子または $-\text{N}(\text{R}_{201})-$ に置き換えたクラウンエーテルを表わす場合には芳香族炭化水素環

\*律表等で定義されている「金属類(Metals)」の他に「遷移金属(Transition Metals)」の全ての元素、「ランタノイド」の全ての元素、「アクチノイド」の全ての元素、および「非金属(Non Metals)」として定義されるホウ素、珪素(シリコン)を含んだものとして定義する。

【0111】また、特にゾル-ゲル法で製造する場合、蛍光体の前駆溶液または一次粒子を含む液を透明基板に印刷法やインクジェット法等でパターンングした後に焼成や還元処理等の結晶化処理または高輝度化処理を施してもよい。

【0112】また、無機系蛍光体は希土類錯体系蛍光体であることが好ましい。これにより色変換効率がよくなり、有機EL素子の消費電力をさらにおさえることができる。

【0113】希土類錯体系蛍光体としては、希土類金属としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等を有するものが挙げられ、錯体を形成する有機配位子としては、芳香族系、非芳香族系のどちらでも良く、好ましく下記一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【0114】

または芳香族複素環は無くてもよい。 $-\text{N}(\text{R}_{201})-$ において、 $\text{R}_{201}$ は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基を表す。]一般式(1)において、XaおよびYaで表される配位可能な原子とは、具体的には酸素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子であり、特に酸素原子、窒素原子、硫黄原子であることが好ましい。

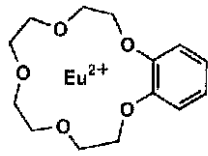
【0115】一般式(1)において、Lx、Ly、Lzで表される2個以上の結合手を持つ原子としては、特に制限はないが、代表的には炭素原子、酸素原子、窒素原子、シリコン原子、チタン原子等が挙げられるが、このましいものは炭素原子である。

【0116】以下に一般式(1)で表される希土類錯体系蛍光体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

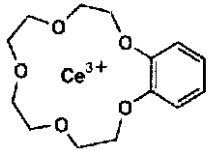
【0117】

【化8】

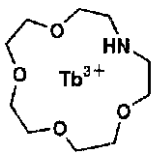
RE-1



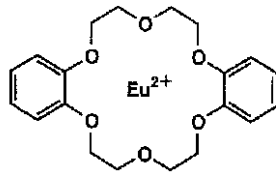
RE-2



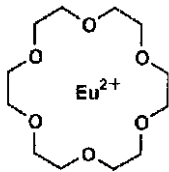
RE-3



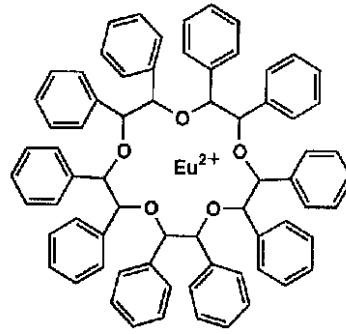
RE-4



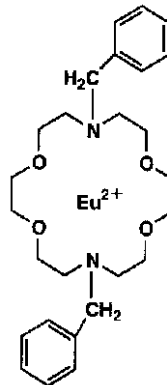
RE-5



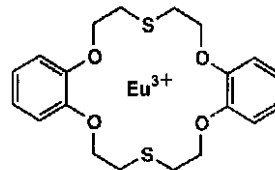
RE-6<sup>38</sup>



RE-7



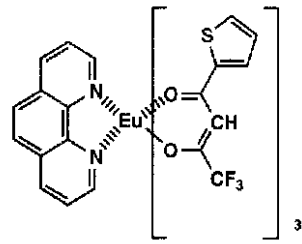
RE-8



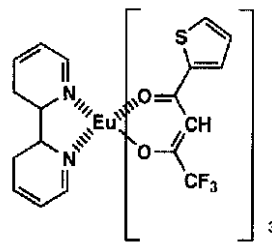
【0118】

【化9】

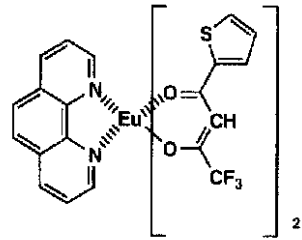
RE-9



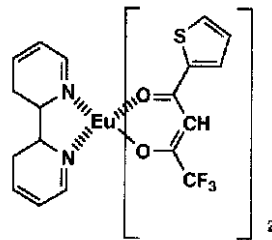
RE-13



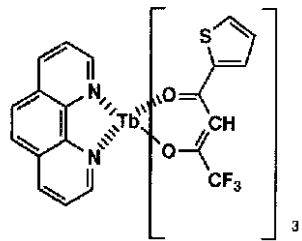
RE-10



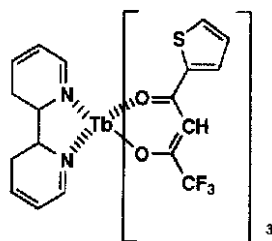
RE-14



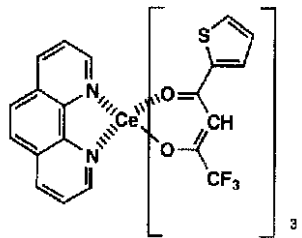
RE-11



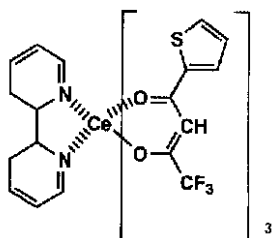
RE-15



RE-12



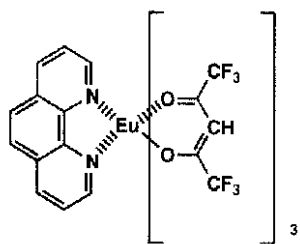
RE-16



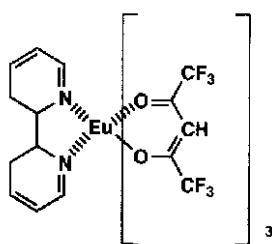
【0119】

【化10】

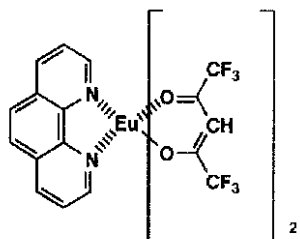
RE-17



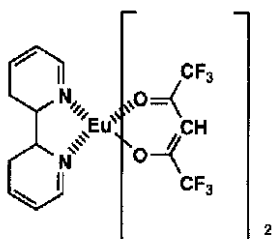
<sup>42</sup>  
RE-21



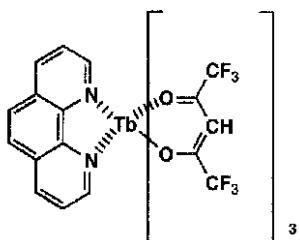
RE-18



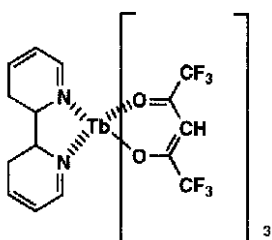
RE-22



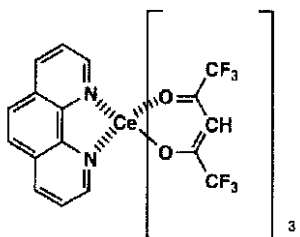
RE-19



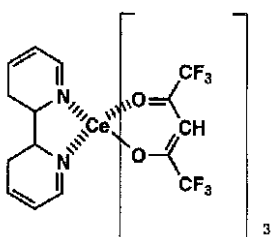
RE-23



RE-20



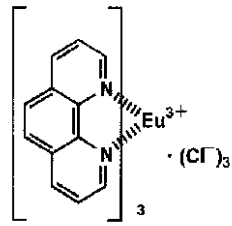
RE-24



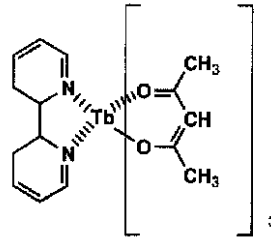
【0120】

【化11】

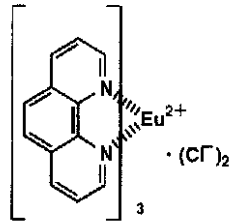
RE-25



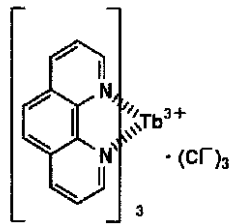
44  
RE-29



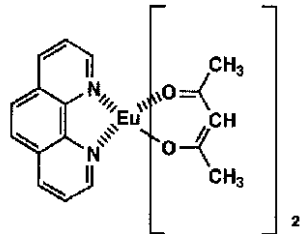
RE-26



RE-27

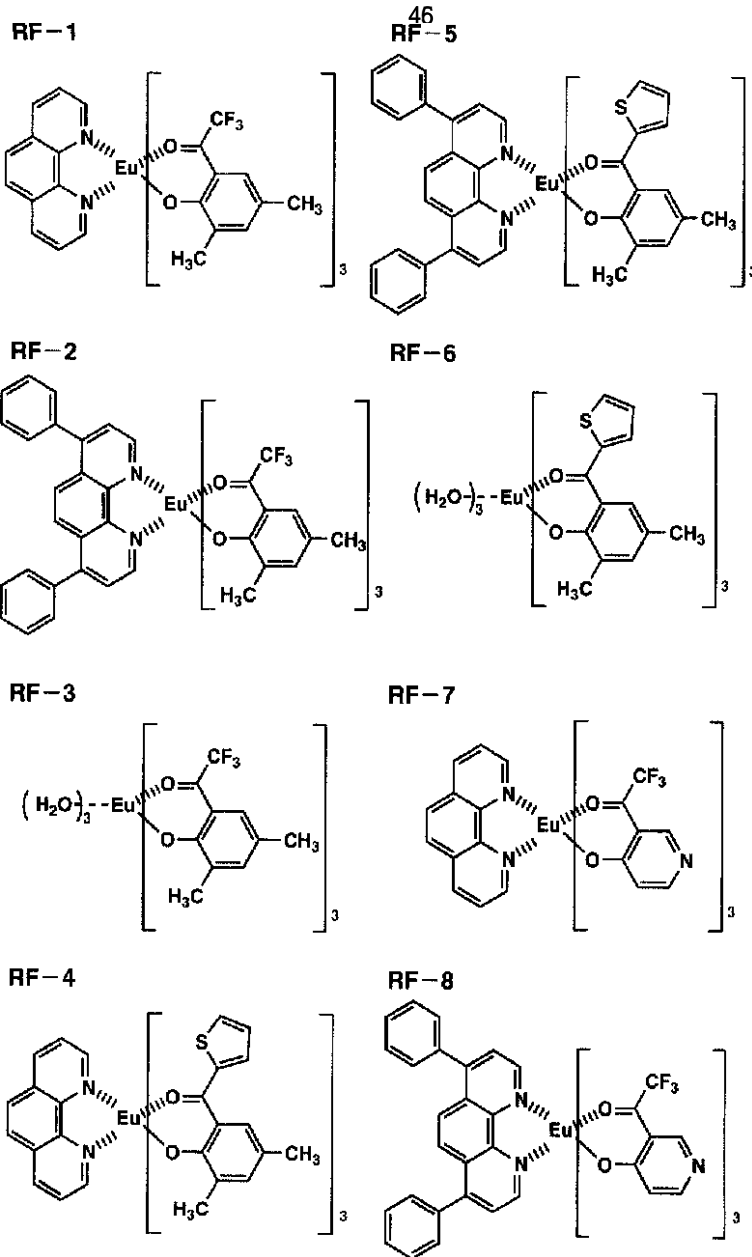


RE-28



【0121】

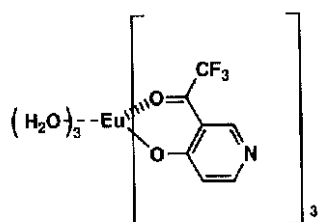
【化12】



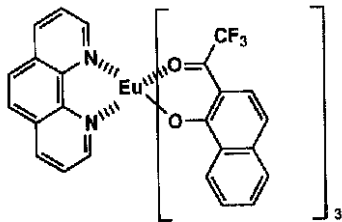
【0122】

【化13】

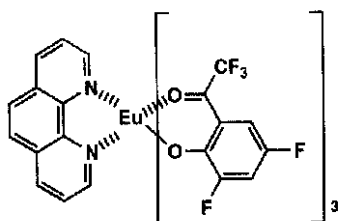
RF-9



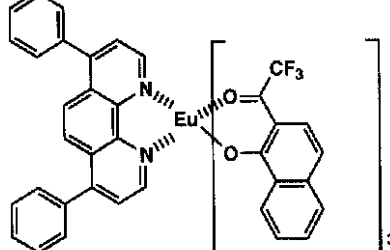
RF-13



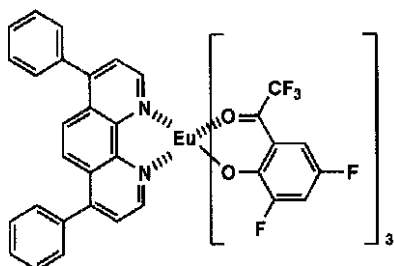
RF-10



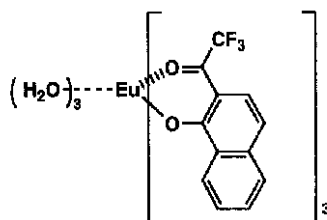
RF-14



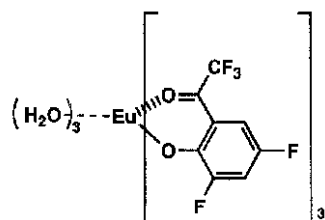
RF-11



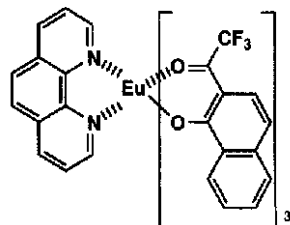
RF-15



RF-12

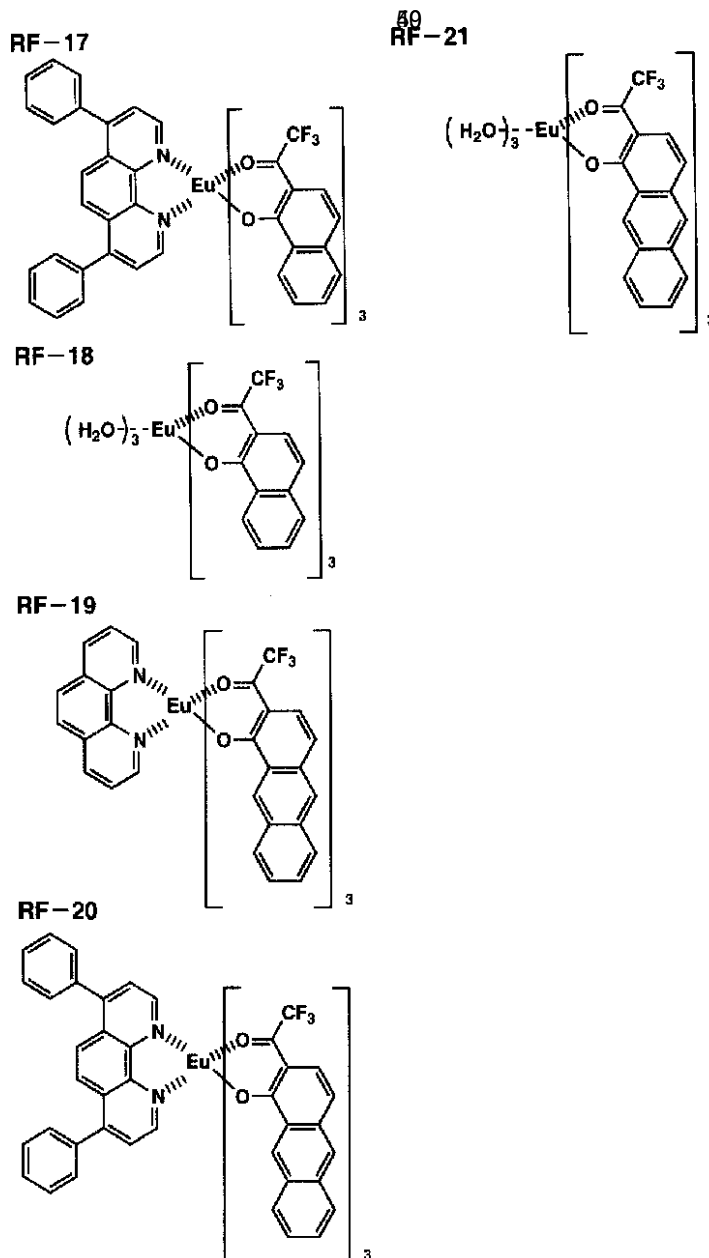


RF-16



【0123】

【化14】



【0124】

【実施例】更に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0125】実施例 1

<有機EL素子の作製> 25mm×20mm×0.7mmのガラス基板〔旭硝子製〕上にポリビニルカルバゾール(PVK)1%のトルエン溶液を作製し、下地層としてスピコートで成膜した(回転数5000rpm、回転時間20秒)。その後、溶媒を完全に乾燥させるため

に真空乾燥機で15時間乾燥した。電子顕微鏡で下地層の膜厚を測定すると、70nmであった。

【0126】この上にRFマグネトロンスパッタ法で透明導電層(ITO)を80nmの厚さで形成させ、透明支持基板とした。なお、この基板は、UVオゾン洗浄〔UV300、サムコインターナショナル社製〕を10

分間行ったものである。この透明支持基板を市販の蒸着装置〔アルバック製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートに、まず、正孔輸送層として、m-MTDATXAを33nm、発光層としてDMPhenを33nm、電子輸送層としてバソキュプロイン(BC)を33nm蒸着した。

【0127】さらに、銀を蒸着速度0.1nm/秒、マグネシウムを蒸着速度1.4nm/秒で同時蒸着して銀：マグネシウム混合電極を陰極とした。膜厚は150nmであった。表3に各層の屈折率を別個に、その蒸着膜に対してエリプソメーターにより計測したところ、405nmにおけるガラス基板、下地層、ITO、m-MTDATXA、DMPhen及びBCの屈折率は、それぞれ1.53、1.68、2.10、1.83、1.84及び1.82であった。

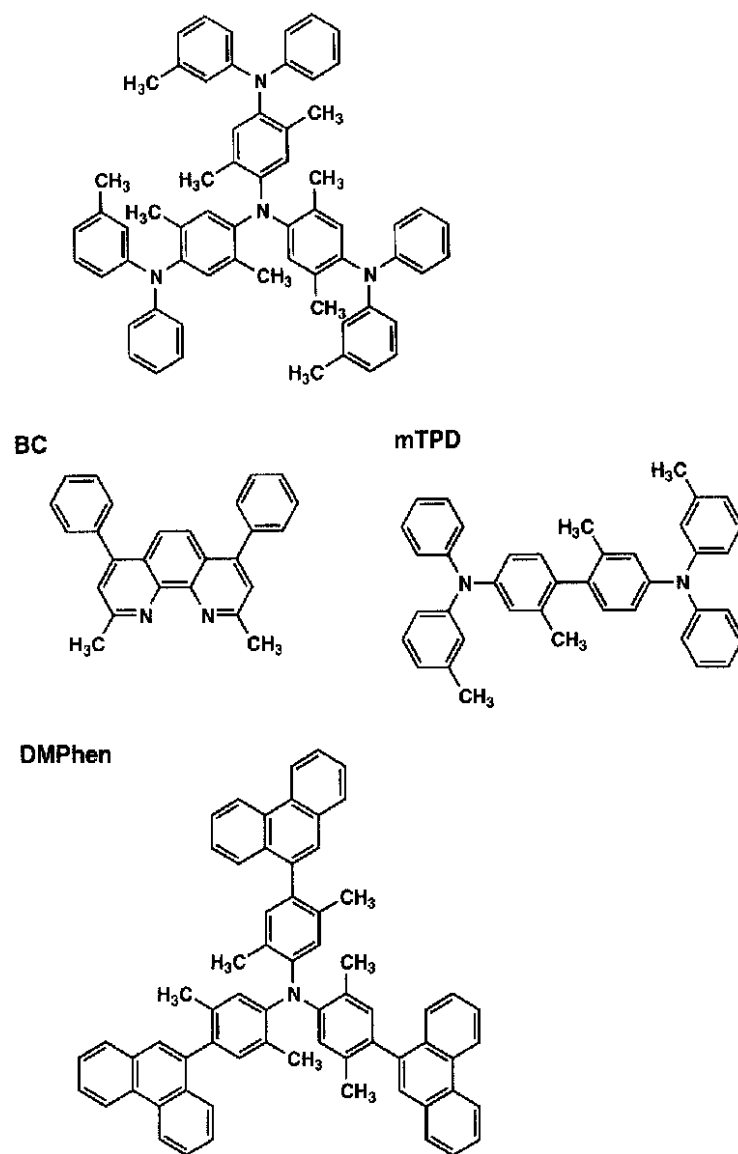
【0128】試料1-4から1-9、1-14及び1-

15は下地層としてPVKの代わりに表3に示す材料とした以外は1-1と同様にして、試料1-2、1-3は発光層の化合物をDMPhenから、mTPDに変更し、正孔輸送層の化合物をm-MTDATXAからそれぞれdmTPD、銅フタロシアニンに変更した以外は1-1と同様にして、試料1-10から1-13、1-16、1-17は発光層の化合物をDMPhenからDP\*

\*VBiに、正孔輸送層の化合物をm-MTDATXAからTPDに変更し、下地層を表3に示す材料に変更した以外は1-1と同様にして1-2から1-17の有機EL素子を作製した。

【0129】

【化15】

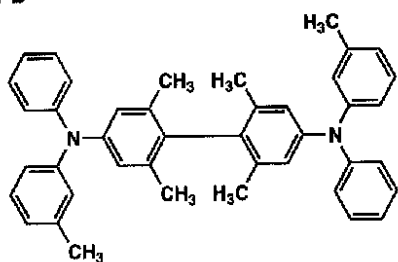


【0130】

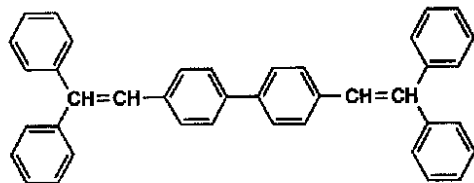
【化16】

dmTPD

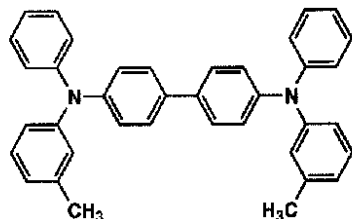
54



DPVBi



TPD



10

【0131】得られた有機EL素子に、それぞれ8Vの電圧を印加し、放射エネルギーをミノルタ製CS-1000を用いて測定した。なお、放射エネルギーは比較の有機EL素子1-9を基準に100としたときの相対値で示す。尚、下地層の屈折率は、それぞれ発光波長における値である。又、ガラス基板の屈折率は、390nm、405nm、460nmにおいて、それぞれ1.54、1.53、1.52であった。ITOの屈折率は、390nm、405nm、460nmにおいて、それぞれ2.17、2.10、2.01であった。図1にその素子構成の断面図を示し、結果を表3に示す。

【0132】

【表3】

20

No.	下地層	下地層の屈折率	発光波長	発光色	放射エネルギー	備考
1-1	PVK	1.68	405	青紫	120	本発明
1-2	PVK	1.68	390	青紫	118	本発明
1-3	PVK	1.68	390	青紫	110	本発明
1-4	ポリカーボネート	1.62	405	青紫	118	本発明
1-5	PMMA	1.55	405	青紫	112	本発明
1-6	PI	1.58	405	青紫	113	本発明
1-7	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.05	405	青紫	123	本発明
1-8	SnO <sub>2</sub>	1.98	405	青紫	117	本発明
1-9	なし	-	405	青紫	100	比較
1-10	なし	-	460	青	82	比較
1-11	PI	1.58	460	青	106	本発明
1-12	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.05	460	青	112	本発明
1-13	SnO <sub>2</sub>	1.98	460	青	108	本発明
1-14	TiO <sub>2</sub>	2.48	405	青紫	95	比較
1-15	MgF <sub>2</sub>	1.41	405	青紫	90	比較
1-16	TiO <sub>2</sub>	2.40	460	青	78	比較
1-17	MgF <sub>2</sub>	1.38	460	青	70	比較

【0133】<無機蛍光体を用いた色変換フィルターの作製>平均粒径5nmのエアロジル0.16gにエタノール15gおよびγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン0.22gを加えて開放系室温下1時間攪拌した。この混合物と(RL-12)20gとを乳鉢に移し、よくすり混ぜた後、70℃のオーブンで2時間、さらに120℃のオーブンで2時間加熱し、表面改質した(RL-12)を得た。

【0134】また、同様にして、(GL-10)と(BL-3)の表面改質も行った。上記の表面改質を施した(RL-12)10gに、トルエン/エタノール=1/1の混合溶液(300g)で溶解されたブチラール樹脂(エスレックBX-1)30gを加え、攪拌した後、Wet膜厚200μmでガラス上に塗布した。得られた塗布済みガラスを100℃のオーブンで4時間加熱乾燥して、色変換フィルター(F-1)を作製した。

【0135】また、これと同じ方法で(G L - 10)を塗設した色変換フィルター(F - 2)および(B L - 3)を塗設した色変換フィルター(F - 3)を作製した。

【0136】続いて、実施例1 - 1 ~ 1 - 9の有機EL素子には、透明基板の透明基体の下側に、色変換部として(F - 1)、(F - 2)、(F - 3)をストライプ状に貼り付けた。

【0137】<有機蛍光体を用いた色変換部の作製>有機蛍光体を用いた色変換部は、特開平3 - 152897 10 公報と同様にして作製した。具体的には、緑色変換部は前記公報に記載のクマリン153をポリメチルメタクリレート(PMMA)分散膜とし、赤色変換部は前記公報に記載のフェノキサジン9とピリジン1のPMMA分散膜としたものを用いた。

\*【0138】続いて、実施例1 - 10から1 - 13の有機EL素子には、透明基板の下側に、色変換部として上記緑色変換部、赤色変換部をストライプ状に貼り付けた。

【0139】本実施例の有機EL素子は、以下のような構成で、図2にその素子構成の断面図を示す。

【0140】色変換層/基板/下地層/透明電極/有機層部/陰極得られた有機EL素子に、それぞれ8Vの電圧を印加し、赤、緑、青の輝度をミノルタ製CS - 1000を用いて測定した。なお、輝度は比較の有機EL素子1 - 9を基準に100としたときの相対値で示す。結果を表4に示す。

【0141】

【表4】

No.	下地層	下地層の屈折率	赤	緑	青	備考
1-1	PVK	1.68	127	128	125	本発明
1-2	PVK	1.68	121	122	119	本発明
1-3	PVK	1.68	118	120	115	本発明
1-4	ポリカーボネート	1.62	115	119	116	本発明
1-5	PMMA	1.55	113	114	115	本発明
1-6	PI	1.58	120	122	119	本発明
1-7	Ta2O5	2.05	115	118	115	本発明
1-8	SnO2	1.98	112	116	110	本発明
1-9	なし	-	100	100	100	比較
1-10	なし	-	95	96	91	比較
1-11	PI	1.58	110	111	108	本発明
1-12	Ta2O5	2.05	107	110	106	本発明
1-13	SnO2	1.98	106	108	107	本発明
1-14	TiO2	2.48	97	99	96	比較
1-15	MgF2	1.41	96	97	95	比較
1-16	TiO2	2.40	86	88	85	比較
1-17	MgF2	1.38	82	83	80	比較

【0142】表3、表4から本発明と比較の差をみて分かるように、本発明のものは比較に比べて、高い放射エネルギーであり、また赤、緑、青いずれの場合も高輝度になっている。これは下地層の効果によるものである。また、有機層部からの発光が、青色の場合は青紫色の場合に比べて、下地層の効果は小さいことが分かる。これは、基板と透明電極の屈折率段差の大きな青紫色の発光の場合に、本発明の下地層の導入が特に有効であること 40 を示唆している結果である。また、下地層に用いる材料は、その屈折率が基板とITOとの間の値である場合に良好な性能が示されている。

【0143】実施例2

<有機EL素子の作製>実施例1 - 1と同様にして、有機EL素子3 - 1から3 - 6を作製した。ただし、下地層はPVKの代わりに表5記載化合物(例えば、試料3 - 1では(Ch - 14))と、表5記載化合物に対して10質量%のジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを溶解したトルエン溶液を作製し、スピンコートで成 50

膜した。有機EL素子3 - 6は比較として下地層なしで作製した。その後、100mJ/cm<sup>2</sup>のUV光で1分間硬化させハードコートした。

【0144】色変換層を貼り付ける前の有機EL素子に、それぞれ8Vの電圧を印加し、放射エネルギーをミノルタ製CS - 1000を用いて測定した。なお、輝度は有機EL素子3 - 6を基準に100としたときの相対値で示す。結果を表5に示す。

【0145】

【表5】

	下地層に使用する金属キレート錯体	放射エネルギー	備考
3-1	Ch-14	125	本発明
3-2	Ch-1	118	本発明
3-3	Ch-10	110	本発明
3-4	Ch-8	109	本発明
3-5	Ch-15	115	本発明
3-6	なし	100	比較

【0146】実施例1と同様にして透明基板の透明基体の下側に色変換層を貼り付けた後の有機EL素子に、それぞれ8Vの電圧を印加し、赤、緑、青の輝度をミノルタ製CS-1000を用いて測定した。なお、輝度は有機EL素子3-6を基準に100としたときの相対値で示す。結果を表6に示す。

【0147】

【表6】

	下地層に使用する 金属キレート錯体	輝度			備考
		B	G	R	
3-1	Ch-14	120	122	123	本発明
3-2	Ch-1	114	112	115	本発明
3-3	Ch-10	106	107	104	本発明
3-4	Ch-8	105	106	104	本発明
3-5	Ch-15	110	109	108	本発明
3-6	なし	100	100	100	比較

【0148】表6から本発明と比較の差をみて分かるように、本発明のものは比較に比べて赤、緑、青いずれの場合も高輝度になっている。これは下地層にキレート化合物を添加した効果によるものである。また、キレート化合物の中心金属はニッケルの場合が最も効果的であることが分かった。

【0149】実施例3

<有機EL素子の作製> 25mm×20mm×0.7mmのガラス基板〔旭硝子製〕上に、電子ビーム蒸着法により二酸化シリコンおよび酸化タンタルの膜をそれぞれの蒸着速度を徐々に変更して、300で蒸着を行った。

【0150】蒸着速度は、二酸化シリコンの蒸着速度をvs、酸化タンタルの蒸着速度をvtとした時に、vs:vt=100:0からはじめて、徐々にvtの値を増やして最終的にvs:vt=0:100となるように\*

\*調整した。この方法によりガラス基板側では二酸化シリコンの濃度が高く基板から離れるにしたがって酸化タンタルの濃度が上がる傾斜材料の薄膜を作製できた。

【0151】この薄膜の上にRFマグネトロンスパッタ法で透明導電層(ITO)を50nmの厚さで形成させ、透明支持基板とした。なお、この基板は、UVオゾン洗浄〔UV300、サムコインターナショナル社製〕を10分間行ったものである。この透明支持基板を市販の蒸着装置〔アルパック製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ボートに、まず、正孔輸送層として、m-MTDATXAを30nm、発光層としてDMPhenを30nm、電子輸送層としてバソキュプロイン(BC)20nm蒸着した。

【0152】さらに、銀を蒸着速度0.1nm/秒、マグネシウムを蒸着速度1.4nm/秒で同時蒸着して銀:マグネシウム混合電極を陰極とした。膜厚は150nmであった。このようにして有機EL素子4-1を作製した。傾斜材料の屈折率分布はITO側から基板にかけて2.05~1.55となった。

【0153】傾斜材料を二酸化シリコンと酸化タンタルから、二酸化ジルコニウムと二酸化シリコンにした以外は、有機EL素子4-1と同様にして有機EL素子4-2を作製した。有機EL素子4-3は傾斜材料を付与しない比較の素子として作製した。

【0154】得られた有機EL素子に、それぞれ8Vの電圧を印加し、赤、緑、青の輝度をミノルタ製CS-1000を用いて測定した。なお、輝度は有機EL素子4-3を基準に100としたときの相対値で示す。結果を表7に示す。

【0155】

【表7】

	下地層	屈折率分布 (ITO側~基板側)	輝度			備考
			B	G	R	
4-1	Ta2O5/SiO2	2.05~1.55	160	165	155	本発明
4-2	ZrO2/SiO2	2.00~1.55	157	160	154	本発明
4-3	なし	-	100	100	100	比較

【0156】表7から、傾斜材料を付与することにより、極めて効率のよい輝度を得た。

実施例4

<有機EL素子の作製> 25mm×20mm×0.7mmのガラス基板〔旭硝子製〕上に、ポリメチルメタクリレート(PMMA)1%のトルエン溶液を塗布した。その後、溶媒を完全に乾燥させるために真空乾燥機で15時間乾燥した。

【0157】次に、上記PMMA層の上にポリカーボネート(PC)1%のトルエン溶液を塗布した。その後、溶媒を完全に乾燥させるために真空乾燥機で15時間乾燥した。

【0158】さらに、上記PC層の上にポリビニルカルバゾール(PVK)1%のトルエン溶液を塗布した。その後、100mJ/cm<sup>2</sup>のUV光で1分間硬化させハードコートし、溶媒を完全に乾燥させるために真空乾燥機で15時間乾燥した。電子顕微鏡で下地層の膜厚を測定すると、PMMA層、PC層、PVK層でそれぞれ75nm、75nm、70nmであった。

【0159】この上にRFマグネトロンスパッタ法で透明導電層(ITO)を80nmの厚さで形成させ、透明支持基板とした。なお、この基板は、UVオゾン洗浄〔UV300、サムコインターナショナル社製〕を10分間行ったものである。この透明支持基板を市販の蒸着

装置〔アルバック製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートに、まず、正孔輸送層として、m-MTDA T X Aを33 nm、発光層としてDMPhe nを33 nm、電子輸送層としてバソキュプロイン(B C)33 nm蒸着した。

【0160】さらに、銀を蒸着速度0.1 nm/秒、マグネシウムを蒸着速度1.4 nm/秒で同時蒸着して銀：マグネシウム混合電極を陰極とした。膜厚は150 nmであった。各層の屈折率を別個に、その蒸着膜に対してエリプソメーターにより計測したところ、405 nmにおける下地層の屈折率はPMMA層、PC層、PV K層で順に1.55、1.62、1.68であった。また、ガラス基板は1.53、ITOは2.10であった。

【0161】続いて、透明基板の透明基体の下側に、色変換部として(F-1)、(F-2)、(F-3)をストライプ状に貼り付けた。本実施例の有機EL素子5は、以下のような構成である。

#### 【0162】

色変換層/基板/下地層/透明電極/有機層部/陰極  
この時、下地層の屈折率の大きさは、基板側からITO層>PV K層>PC層>PMMA層>ガラス基板となった。

【0163】得られた有機EL素子5に、それぞれ8Vの電圧を印加し、赤、緑、青の輝度をミノルタ製CS-1000を用いて測定したところ、試料1-1の下地層がPV Kの単層のものと比較して、赤、緑、青の輝度でそれぞれ115、118、114となった。下地層を積層にして屈折率段差が緩和され、光の取り出し効率が上がり、輝度向上につながったと考えられる。

#### 【0164】実施例5

25 mm×20 mm×0.7 mmのガラス基板〔旭硝子製〕上にブチラール樹脂(エスレックBX-1)を30 mg、(GL-10)を10 mgをそれぞれ100 mlのテトラヒドロフラン溶液に溶解し、下地層としてスピコートで成膜した(回転数5000 rpm、回転時間20秒)。その後、溶媒を完全に乾燥させるために真空乾燥機で15時間乾燥した。電子顕微鏡で下地層の膜厚を測定すると、80 nmであった。

【0165】この上にRFマグネトロンスパッタ法で透明導電層(ITO)を80 nmの厚さで形成させ、透明支持基板とした。なお、この基板は、UVオゾン洗浄〔UV300、サムコインターナショナル社製〕を10分間行ったものである。この透明支持基板を市販の蒸着装置〔アルバック製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートに、まず、正孔輸送層として、m-

MTDA T X Aを33 nm、発光層としてDMPhe nを33 nm、電子輸送層としてバソキュプロイン(B C)33 nm蒸着した。

【0166】さらに、銀を蒸着速度0.1 nm/秒、マグネシウムを蒸着速度1.4 nm/秒で同時蒸着して銀：マグネシウム混合電極を陰極とした。膜厚は150 nmであった。エリプソメーターにより、基板、下地層、ITOの屈折率の計測をしたところ、405 nmにおいて、それぞれ1.53、2.05、2.10であった。この有機EL素子を6-1とした。

【0167】有機EL素子6-2、6-3は、6-1を作製した時のスピコートの回転数を調整することにより、下地層の膜厚をそれぞれ600 nm、1200 nmとした。

【0168】有機EL素子6-4は、バインダーにTiO<sub>2</sub>を混合した以外は有機EL素子6-1と同様にして作製した。

【0169】有機EL素子6-5は、バインダーをBX-1からルミフロンLF-200(旭硝子製)に変更した以外は有機EL素子6-1と同様にして作製した。

【0170】有機EL素子6-6は、発光層の材料をDMPhe nからDPVBiに変更し、色変換材料を(GL-10)から特開平3-152897公報に記載のクマリン153に変更した以外は有機EL素子6-1と同様にして作製した。

【0171】有機EL素子6-7は、発光層の材料をDMPhe nからDPVBiに変更し、色変換材料を(GL-10)から特開平3-152897公報に記載のクマリン153に変更し、バインダーをBX-1からルミフロンLF-200(旭硝子製)に変更した以外は有機EL素子6-1と同様にして作製した。

【0172】有機EL素子6-8は、色変換材料を(GL-10)からクマリン540に変更した以外は有機EL素子6-1と同様にして作製した。

【0173】得られた有機EL素子6-1から6-8に、8Vの電圧を印加し、緑の輝度をミノルタ製CS-1000を用いて測定したところ、表8のような結果となった。なお、輝度は6-4を100とした相対値で示した。表8において、下地層の屈折率は、発光波長における値である。ガラス基板の屈折率は、405 nm、460 nmにおいてそれぞれ1.53、1.52であった。ITOの屈折率は、405 nm、460 nmにおいてそれぞれ2.10、2.01であった。図3にその素子構成の断面図を示す。

#### 【0174】

【表8】

有機EL素子	発光波長 nm	下地層	下地層の屈折率	膜厚 nm	輝度	備考
6-1	405	GL-10/BX-1	2.05	80	162	本発明
6-2	405	GL-10/BX-1	2.05	200	144	本発明
6-3	405	GL-10/BX-1	2.05	600	133	本発明
6-4	405	GL-10/BX-1/TiO <sub>2</sub>	2.45	80	100	比較
6-5	405	GL-10/ルミフロン LF200	1.45	80	95	比較
6-6	460	クマリン 153/BX-1	1.58	80	115	本発明
6-7	460	クマリン 153/ルミフロン LF200	1.40	80	70	比較
6-8	405	クマリン 540/BX-1	1.60	80	125	本発明

【0175】表8から本発明と比較の差をみて分かるように、本発明のものは比較に比べて高輝度になっている。膜厚変化では400nm以下の下地層を有する場合は、より高輝度となっている。また、下地層の屈折率が、基板とITOの間の値でない場合は輝度が低下している。これは、下地層の屈折率は、基板とITOの間の値であることが好ましいことを示唆する結果である。

【0176】また、有機層部からの発光が、青色の場合は青紫色の場合に比べて、下地層の効果は小さく、基板と透明電極の屈折率段差の大きな青紫色の発光の場合、本発明の下地層の導入が有効であることを示唆している結果である。

\*【0177】

【発明の効果】本発明により、特定の構成の素子において、光取だし効率を高めて、輝度向上をはかった有機EL素子を提供することができた。

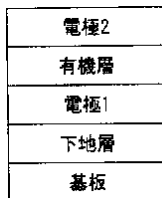
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係る有機EL素子の素子構成の断面図である。

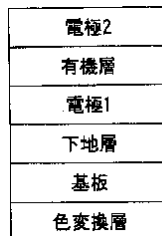
【図2】本発明の実施例1に係る色変換層を貼付した有機EL素子の素子構成の断面図である。

【図3】本発明の実施例5に係る有機EL素子の素子構成の断面図である。

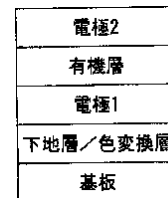
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 北 弘志  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 BB06 CA01 CB01  
DA01 DB03 EB00  
5C094 AA10 BA27 BA32 CA24 DA13  
EA05 EB02 ED20 FA02 FB01  
FB20 JA11 JA13

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2003077680A</a>	公开(公告)日	2003-03-14
申请号	JP2001270180	申请日	2001-09-06
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡公司		
[标]发明人	押山智寛 山田岳俊 硯里善幸 北弘志		
发明人	押山 智寛 山田 岳俊 硯里 善幸 北 弘志		
IPC分类号	H05B33/22 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/02 H05B33/12 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/22.Z G09F9/30.365.Z H05B33/02 H05B33/12.E H05B33/14.A G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/BB06 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 5C094/AA10 5C094/BA27 5C094/BA32 5C094/CA24 5C094/DA13 5C094/EA05 5C094/EB02 5C094/ED20 5C094/FA02 5C094/FB01 5C094/FB20 5C094/JA11 5C094/JA13 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC05 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD02 3K107/DD11 3K107/DD18 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/EE24 3K107/FF06 3K107/FF13 3K107/FF15		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

解决的问题：通过提高具有特定结构的元件中的光提取效率来提供具有改善的亮度的有机EL元件。在基层，电极1，有机层部分和电极2以此顺序在基板上形成的有机电致发光器件中，基层的折射率为n，基板的折射率为n1，当电极1的折射率为n2时，n12.一种有机电致发光器件，其特征在于为2。

