

(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 - 31367

(P2003 - 31367A)

(43)公開日 平成15年1月31日(2003.1.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	660	C 0 9 K 11/06	5 C 0 9 4
G 0 9 F 9/30	365	G 0 9 F 9/30	Z
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	B
			E

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 34数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 211297(P2001 - 211297)

(22)出願日 平成13年7月11日(2001.7.11)

(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

(71)出願人 592212283

城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号

(72)発明者 松浦 光宜

東京都日野市さくら町1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コニカ株式会社内

(74)代理人 100094710

弁理士 岩間 芳雄

最終頁に続く

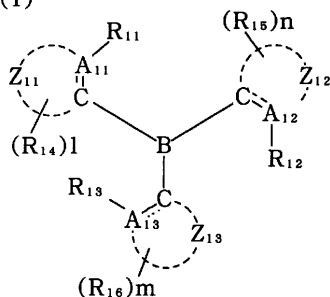
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置

(57)【要約】

【課題】 優れた発光効率を有し、長寿命化した有機エレクトロルミネッセンス素子、該有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた低消費電力、長寿命な表示装置を提供すること。

【解決手段】 2つの電極間に挟持された有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、有機層の少なくとも1層に、下記一般式(1)で示される化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式 (1)



式中、Bはホウ素原子を表し、Cは炭素原子を表し、A₁₁、A₁₂およびA₁₃は炭素原子または窒素原子を表し、

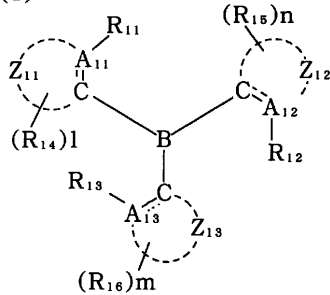
Z₁₁、Z₁₂およびZ₁₃は芳香環を完成するのに必要な原子群を表し、R₁₁、R₁₂およびR₁₃はそれぞれ独立にアルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基またはハロゲン原子を表し、R₁₄、R₁₅およびR₁₆はそれぞれ独立に水素原子または一価の置換基を表し、l、mおよびnはそれぞれ独立に0～7を表す。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2つの電極間に挟持された有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、有機層の少なくとも1層に、下記一般式(1)で示される化合物の少なくとも1種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(1)

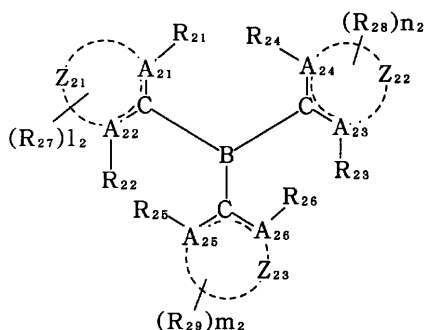


式中、Bはホウ素原子を表し、Cは炭素原子を表し、A₁₁、A₁₂およびA₁₃は炭素原子または窒素原子を表し、Z₁₁、Z₁₂およびZ₁₃は芳香環を完成するのに必要な原子群を表し、R₁₁、R₁₂およびR₁₃はそれぞれ独立にアルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基またはハロゲン原子を表し、R₁₄、R₁₅およびR₁₆はそれぞれ独立に水素原子または一価の置換基を表し、l、mおよびnはそれぞれ独立に0～7を表す。

【請求項 2】 一般式(1)において、R₁₄、R₁₅、R₁₆がそれぞれアルキル基またはハロゲン原子であ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】 一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(2)で表される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。

【化 2】 一般式(2)



式中、Bはホウ素原子を表し、Cは炭素原子を表し、A₂₁、A₂₂、A₂₃、A₂₄、A₂₅およびA₂₆は炭素原子または窒素原子を表し、Z₂₁、Z₂₂およびZ₂₃は芳香環を完成するのに必要な原子群を表し、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅およびR₂₆はそれぞれ独立にアルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基またはハロゲン原子を

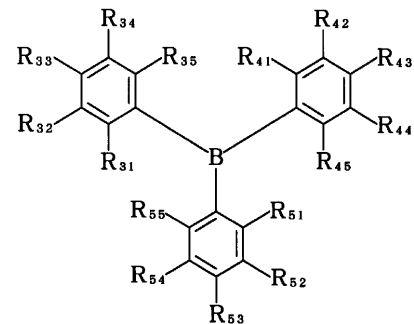
2

表し、R₂₇、R₂₈およびR₂₉はそれぞれ独立に水素原子または一価の置換基を表し、l₂、m₂およびn₂はそれぞれ独立に0～7を表す。

【請求項 4】 一般式(1)または一般式(2)において、Z₁₁、Z₁₂、Z₁₃、Z₂₁、Z₂₂およびZ₂₃によって形成される芳香環が芳香族炭化水素環であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(3)で表される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。

【化 3】 一般式(3)



式中、Bはホウ素原子を表し、R₃₁、R₃₅、R₄₁、R₄₅、R₅₁およびR₅₅はアルキル基またはハロゲン原子を表し、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₄₂、R₄₃、R₄₄、R₅₂、R₅₃およびR₅₄は水素原子または一価の置換基を表す。ただし、R₃₂、R₃₃、R₃₄の少なくとも1種、R₄₂、R₄₃、R₄₄の少なくとも1種、R₅₂、R₅₃およびR₅₄の少なくとも1種は芳香環基である。

【請求項 6】 一般式(1)、(2)または(3)で表される化合物のバンドギャップが2.96 eV～3.80 eVであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 一般式(1)、(2)または(3)で表される化合物のバンドギャップが3.20 eV～3.60 eVであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】 一般式(1)、(2)または(3)で表される化合物が発光層に含有されていることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】 一般式(1)、(2)または(3)で表される化合物が電子輸送層に含有されていることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】 陰極と電子輸送層の間に、陰極バッファ層を有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれか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。

【請求項 12】 少なくとも 1 つが請求項 1～10 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である、異なる極大波長の光を発光する 2 種以上の有機エレクトロルミネッセンス素子を同一基板上に並置したことを特徴とする請求項 11 に記載の表示装置。

【請求項 13】 請求項 1～10 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子と該有機エレクトロルミネッセンス素子の発光した光を吸収し、それとは異なる極大波長の光を発光する色変換層を有することを特徴とする表示装置。

【請求項 14】 異なる極大波長の光を発光する 2 種以上の色変換層が同一基板上に並置されていることを特徴とする請求項 13 に記載の表示装置。

【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（以下、有機 EL と略記する場合もある。）素子および表示装置に関し、さらに詳しくは、発光輝度・寿命に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子および表示装置に関する。

【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）が挙げられる。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用いられている。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った。これに対し、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に光が放出（蛍光・燐光）されるのを利用する発光素子であり、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が大きく、視認性が高く、しかも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】これまで、様々な有機 EL 素子が報告されている。例えば、Appl. Phys. Lett., Vol. 51, 913 頁あるいは特開昭 59-194393 号公報には正孔注入層と有機発光体層とを組み合わせたもの、特開昭 63-295695 号公報には正孔注入層と電子注入輸送層とを組み合わせたもの、Jpn. Journal of Applied Physics, vol. 127, No. 2 第 269～271 頁には正孔移動層、発光層及び電子移動層を組み合わせたものが

それぞれ開示されているが、より高輝度な素子が求められてきており、エネルギー変換効率、発光量子効率の更なる向上が期待されている。また、有機 EL 素子は発光寿命が短いという問題点も指摘されている。経時での輝度劣化の要因は完全には解明されていないが、その要因としては、エレクトロルミネッセンス素子は自ら発する光及びその時に発生する熱などによって薄膜を構成する有機化合物自体が分解したり、薄膜中で有機化合物の結晶化が起こる等有機 EL 素子の材料である有機化合物に由来する要因が指摘されてきている。また、電子輸送材料は、現在のところ、知見が少なく、反結合軌道を利用することとも相俟って、実用に耐える有用な高性能電子輸送材料は見いだされていない。例えば、九州大学の研究グループは、オキサジアゾール系誘導体である 2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジゾール(t-BuPBD)をはじめ、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の 1,3-ビス(4-t-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジゾル)ビフェニレン(OXD-1)、1,3-ビス(4-t-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジゾル)フェニレン(OXD-7)(Jpn. J. Appl. Phys. vol. 31(1992), p. 1812)を提案している。また、山形大学の研究グループは、正孔ブロック性に優れたトリアゾール系電子輸送材料を用いることにより白色発光の素子を作成している(Science, 3 March 1995, Vol. 267, p. 1332)。さらに、特開平 5-331459 号公報には、フェナントロリン誘導体が電子輸送材料として有用であることが記載されている。しかし、従来の電子輸送材料では、薄膜形成能が低く、容易に結晶化が起こるため、発光素子が破壊されてしまう問題があり、実用に耐える素子性能を発現できなかった。

【0004】これらの問題を解決する有機エレクトロルミネッセンス材料として、特開 2000-290645 号公報、特開 2000-294373 号公報、特開 2001-72971 号公報、特開 2001-93670 号公報に、分子内にホウ素原子を含む化合物を発光材料または電子輸送材料として用いる例が記載されているが、発光効率および発光寿命を両立させるには十分ではなかった。また、特許第 2,795,932 号明細書、特開平 9-245511 号公報、同 5-258860 号公報等には、有機 EL 素子から発する光を、色変換層によりそれとは別の極大発光波長を有する光に変換する方法が記載されており、有機 EL 素子の発する光を変換する化合物として、有機蛍光色素が例示されている。これらの方法は、色変換層に用いる有機蛍光体を変更するだけで所望の発光色を得ることができるので、フルカラーの有機 EL を製造する際に要する煩雑なパターンニングが不要となり、低コスト化を図ることが可能となるが、上記特

許に記載の有機EL素子では発光強度が十分ではなく、変換後に得られる発光の強度はまだ十分なものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第1の目的は、優れた発光効率を有し、長寿命化した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。本発明の第2の目的は、有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた低消費電力、長寿命な表示装置を提供することにある。本発明の第3の目的は、色変換層を用いた低

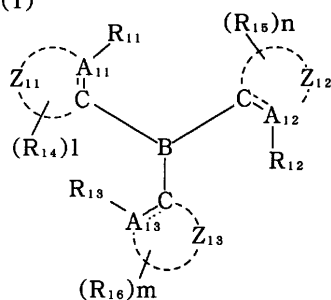
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記の構成により達成された。

(1) 2つの電極間に挟持された有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、有機層の少なくとも1層に、下記一般式(1)で示される化合物の少なくとも1種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。

【0007】

【化4】一般式(1)



式中、Bはホウ素原子を表し、Cは炭素原子を表し、 A_{11} 、 A_{12} および A_{13} は炭素原子または窒素原子を表し、 Z_{11} 、 Z_{12} および Z_{13} は芳香環を完成するのに必要な原子群を表し、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} はそれぞれ独立にアルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基またはハロゲン原子を表し、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} はそれぞれ独立に水素原子または一価の置換基を表し、 l 、 m および n はそれぞれ独立に0~7を表す。

(2) 一般式(1)において、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} がそれぞれアルキル基またはハロゲン原子であることを特徴とする上記(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

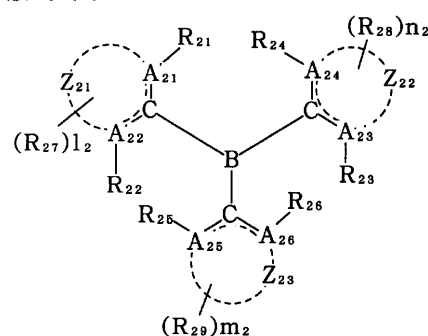
(3) 一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0008】

【化5】

一般式(2)

6



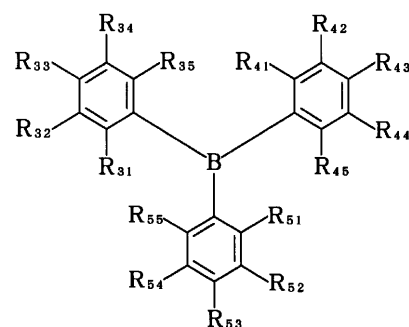
式中、Bはホウ素原子を表し、Cは炭素原子を表し、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{24} 、 A_{25} および A_{26} は炭素原子または窒素原子を表し、 Z_{21} 、 Z_{22} および Z_{23} は芳香環を完成するのに必要な原子群を表し、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} および R_{26} はそれぞれ独立にアルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基またはハロゲン原子を表し、 R_{27} 、 R_{28} および R_{29} はそれぞれ独立に水素原子または一価の置換基を表し、 l_2 、 m_2 および n_2 はそれぞれ独立に0~7を表す。

(4) 一般式(1)または一般式(2)において、 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{21} 、 Z_{22} および Z_{23} によって形成される芳香環が芳香族炭化水素環であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(5) 一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする上記(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。

【0009】

【化6】一般式(3)



式中、Bはホウ素原子を表し、 R_{31} 、 R_{35} 、 R_{41} 、 R_{45} 、 R_{51} および R_{55} はアルキル基またはハロゲン原子を表し、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{52} 、 R_{53} および R_{54} は水素原子または一価の置換基を表す。ただし、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} の少なくとも1種、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} の少なくとも1種、 R_{52} 、 R_{53} および R_{54} の少なくとも1種は芳香環基である。

(6) 一般式(1)、(2)または(3)で表される化

化合物のバンドギャップが $2.96\text{ eV} \sim 3.80\text{ eV}$ であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(7)一般式(1)、(2)または(3)で表される化合物のバンドギャップが $3.20\text{ eV} \sim 3.60\text{ eV}$ であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(8)一般式(1)、(2)または(3)で表される化合物が発光層に含有されていることを特徴とする上記

(1)～(7)のいずれかに記載の有機エレクトロルミ 10
ネッセンス素子。

(9)一般式(1)、(2)または(3)で表される化合物が電子輸送層に含有されていることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(10)陰極と電子輸送層の間に、陰極バッファ層を有することを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(11)上記(1)～(10)のいずれか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。 20

(12)少なくとも1つが請求項1～10のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である、異なる極大波長の光を発光する2種以上の有機エレクトロルミネッセンス素子を同一基板上に並置したことを特徴とする上記(11)に記載の表示装置。

(13)上記(1)～(10)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子と該有機エレクトロルミネッセンス素子の発光した光を吸収し、それとは異なる極大波長の光を発光する色変換層を有することを特徴とする表示装置。 30

(14)異なる極大波長の光を発光する2種以上の色変換層が同一基板上に並置されていることを特徴とする上記(13)に記載の表示装置。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる前記一般式(1)で表される化合物について説明する。一般式(1)において、Bはホウ素原子を表し、Cは炭素原子を表し、 A_{11} 、 A_{12} および A_{13} は炭素原子または窒素原子を表し、 Z_{11} 、 Z_{12} および Z_{13} は芳香環を完成 40
するのに必要な原子群を表し、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} はそれぞれ独立にアルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基またはハロゲン原子を表し、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} はそれぞれ独立に水素原子または一価の置換基を表し、 l 、 n および m はそれぞれ独立に0～7を表す。一般式(1)において、炭素原子、 A_{11} および Z_{11} によって、炭素原子、 A_{12} および Z_{12} によって、炭素原子、 A_{13} および Z_{13} によって形成される芳香環とは、電子の数が $4n+2$ [n は自然数]を満たす環であり、芳香族炭化水素環でも芳香族複素環でもよい。電子の数が 50

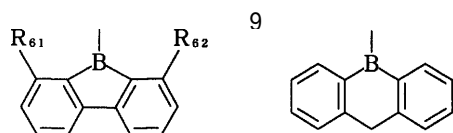
$4n+2$ [n は自然数]を満たす芳香環の代表例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、アズレン環、フェナントレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、ペリレン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、コロネン環、トリナフチレン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1,2,4-トリアゾール環、1,2,3-トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、フラザン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、キノリン環、イソインドール環、インドール環、イソキノリン環、フタラジン環、プリン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、ペリミジン環、フェナントロリン環、フェナジン環等が挙げられる。

【0011】 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 i -プロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、 t -ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等が挙げられ、アルキルオキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 i -プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} としてはアルキル基またはハロゲン原子が好ましく、さらに、メチル基、エチル基、イソプロピル基またはフッ素原子が好ましい。 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} で表される一価の置換基は特に限定されるものではないが、例えば、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} の説明で示したアルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基およびハロゲン原子の他に、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、 p -トリル基、 p -クロロフェニル基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、 i -プロピルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、シアノ基、ニトロ基、複素環基(例えば、ピロール基、ピロリジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ピリジリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基等)等が挙げられる。

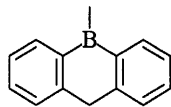
l 、 m および n がそれぞれ2以上の場合、それぞれの R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は同一でも異なってもよい。また、上記一般式(1)で示される化合物は、ホウ素原子に結合する芳香環基が、例えば、ホウ素原子が結合する炭素原子に隣接する炭素原子が直接あるいは置換基を介して結合することによって、ホウ素原子を含む環を形成した化合物も含む。具体的には下記のような構造を採ってもよい。

【0012】

【化7】



9



10

(式中、 R_{61} および R_{62} は R_{11} 、 R_{12} および R_{13} と同義である。)

【0013】次に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる前記一般式(2)で表される化合物について説明する。一般式(2)において、Bはホウ素原子を表し、Cは炭素原子を表し、 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{24} 、 A_{25} および A_{26} は炭素原子または窒素原子を表し、 Z_{21} 、 Z_{22} および Z_{23} は芳香環を完成するのに必要な原子群を表し、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} および R_{26} はそれぞれ独立にアルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基またはハロゲン原子を表し、 R_{27} 、 R_{28} および R_{29} はそれぞれ独立に水素原子または一価の置換基を表し、 l_2 、 n_2 および m_2 はそれぞれ独立に0~7を表す。一般式(2)において、炭素原子、 A_{21} 、 A_{22} および Z_{21} によって、炭素原子、 A_{23} 、 A_{24} および Z_{22} によって、炭素原子、 A_{25} 、 A_{26} および Z_{23} によって形成される芳香環としては、一般式(1)において、炭素原子、 A_{11} および Z_{11} によって、炭素原子、 A_{12} および Z_{12} によって、炭素原子、 A_{13} および Z_{13} によって形成される芳香環の説明で示した芳香環が挙げられる。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} および R_{26} で表されるアルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基またはハロゲン原子としては、一般式(1)において、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} の説明で示したアルキル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子が挙げられる。 R_{27} 、 R_{28} および R_{29} で表される一価の置換基としては、一般式(1)において、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} の説明で示した一価の置換基が挙げられる。 l_2 、 m_2 および n_2 がそれぞれ2以上の場合、それぞれの R_{27} 、 R_{28} および R_{29} は同一でも異なってもよい。また、 R_{27} 、 R_{28} および R_{29} は互いに縮合して環を形成するものであってもよい。一般式(2)において、好ましくは、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} および R_{26} がアルキル基またはハロゲン原子であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基またはフッ素原子であり、 Z_{21} 、 Z_{22} および Z_{23} により完成される芳香環が芳香族炭化水素環のときである。

【0014】次に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる前記一般式(3)で表される化合物について説明する。一般式(3)において、Bはホウ素原子を表し、 R_{31} 、 R_{35} 、 R_{41} 、 R_{45} 、 R_{51} および R_{55} はアルキル基またはハロゲン原子を表し、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{52} 、 R_{53} および R_{54} は水素原子または一価の置換基を表す。ただし、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} の少なくとも1種、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} の少なくとも1種、 R_{52} 、 R_{53} および R_{54} の少なくとも1種は

芳香環基である。一般式(3)において、 R_{31} 、 R_{35} 、 R_{41} 、 R_{45} 、 R_{51} および R_{55} で表されるアルキル基、ハロゲン原子としては、一般式(1)において、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} の説明で示したアルキル基、ハロゲン原子が挙げられる。 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{52} 、 R_{53} および R_{54} で表される一価の置換基としては、一般式(1)において、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} の説明で示した一価の置換基が挙げられる。 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} の少なくとも1種、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} の少なくとも1種、 R_{52} 、 R_{53} および R_{54} の少なくとも1種は芳香環基であるが、これら芳香環基としては、電子の数が $4n+2$ [n は自然数]を満たす環を有する化合物の任意の位置から水素原子を1つ取り除いたものである。環は芳香族炭化水素環でも芳香族複素環でもよい。電子の数が $4n+2$ [n は自然数]を満たす化合物の代表例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、アズレン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ペリレン、ペンタセン、ヘキサセン、コロネン、トリナフチレン、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、1,2,4-トリアゾール、1,2,3-トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、キノリン、イソインドール、インドール、イソキノリン、フタラジン、プリン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバゾール、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン等が挙げられる。また、これらは任意の置換基を有していてもよく、その複数の置換基が互いに縮合した縮合環を有していてもよい。

【0015】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる一般式(1)、(2)および(3)で表される化合物は、バンドギャップが2.96 eV~3.80 eVである化合物であることが好ましく、さらには、3.20 eV~3.60 eVであることが好ましい。バンドギャップが上記の値の範囲にあることによって、電子輸送性を保ったままで正孔ブロック性が向上し、より発光効率を向上させることができる。

【0016】バンドギャップとは、化合物のイオン化ポテンシャルと電子親和力の差を表し、イオン化ポテンシャル、及び、電子親和力は真空準位を基準として決定される。イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO(最高被占分子軌道)レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、電子親和力は真空準位にある電子が物質のLUMO(最低空分子軌道)レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。なお、上記イオン化ポテンシャルと電子親和力の差は、化合物の吸収スペクトルの吸収端から換算することが可能であり、本発明では、化合物をガラス上に100 nm蒸着し

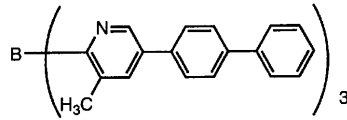
たときの蒸着膜の吸収スペクトルを測定し、その吸収端の波長 λ nm を E eV に換算して求めた。このときに、以下の換算式を使用した。 $E = 1240 / \lambda$ 以下に一般式 (1) ~ (3) で表される化合物 (以下、本発明の化合物ということもある。) の具体例を示すが、本発明で*

*用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

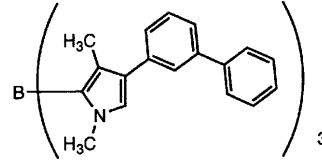
【0017】

【化8】

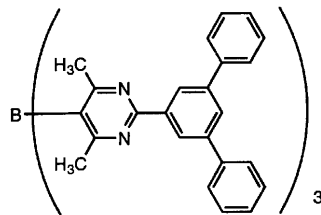
I-1



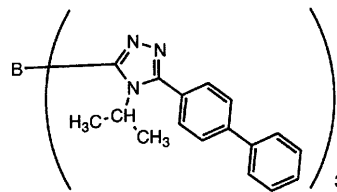
I-2



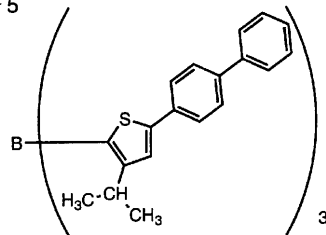
I-3



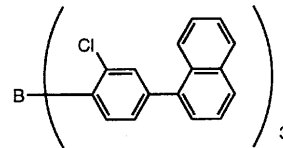
I-4



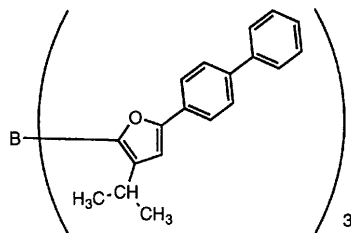
I-5



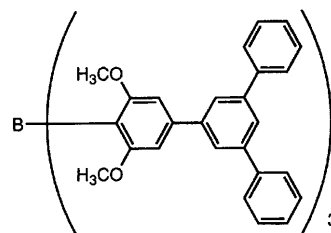
I-6



I-7



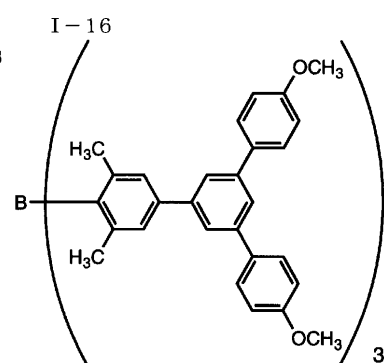
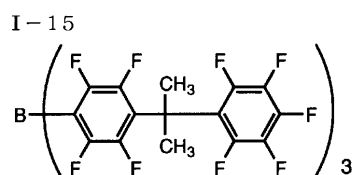
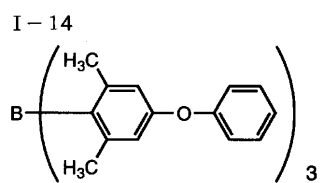
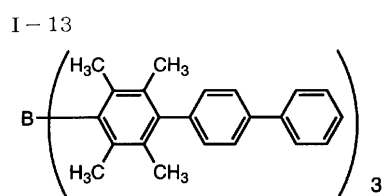
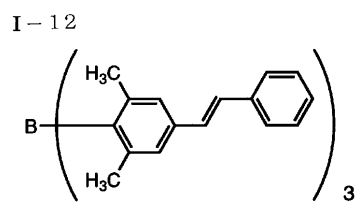
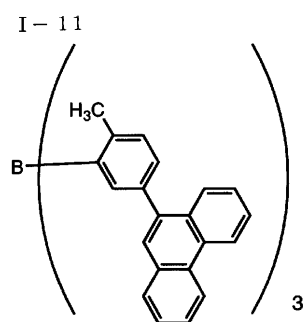
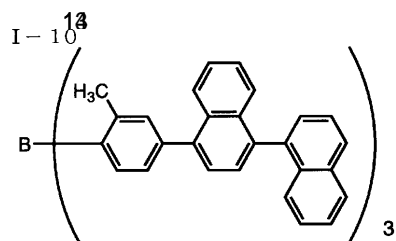
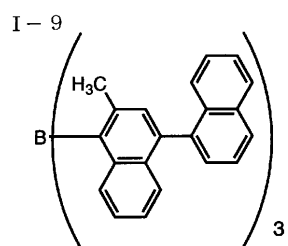
I-8



【0018】

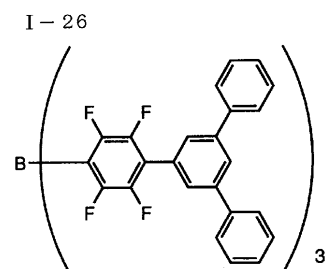
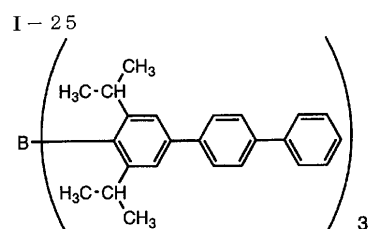
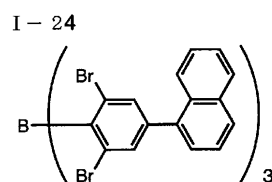
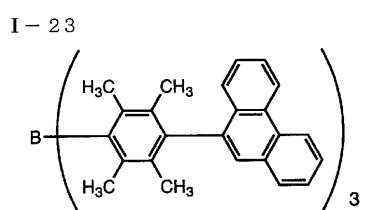
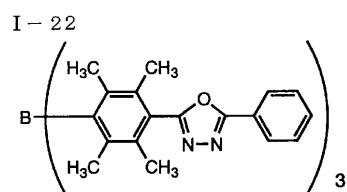
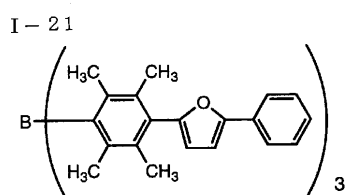
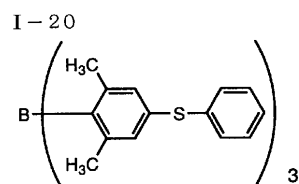
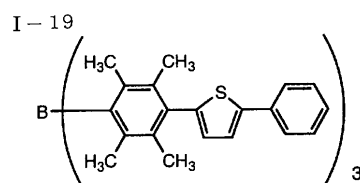
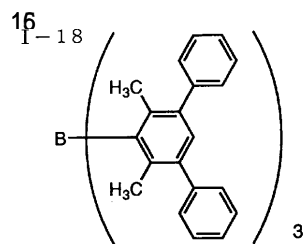
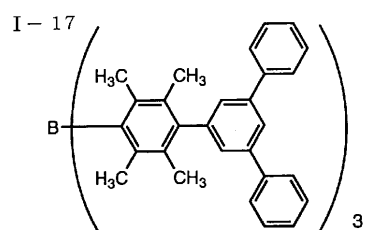
【化9】

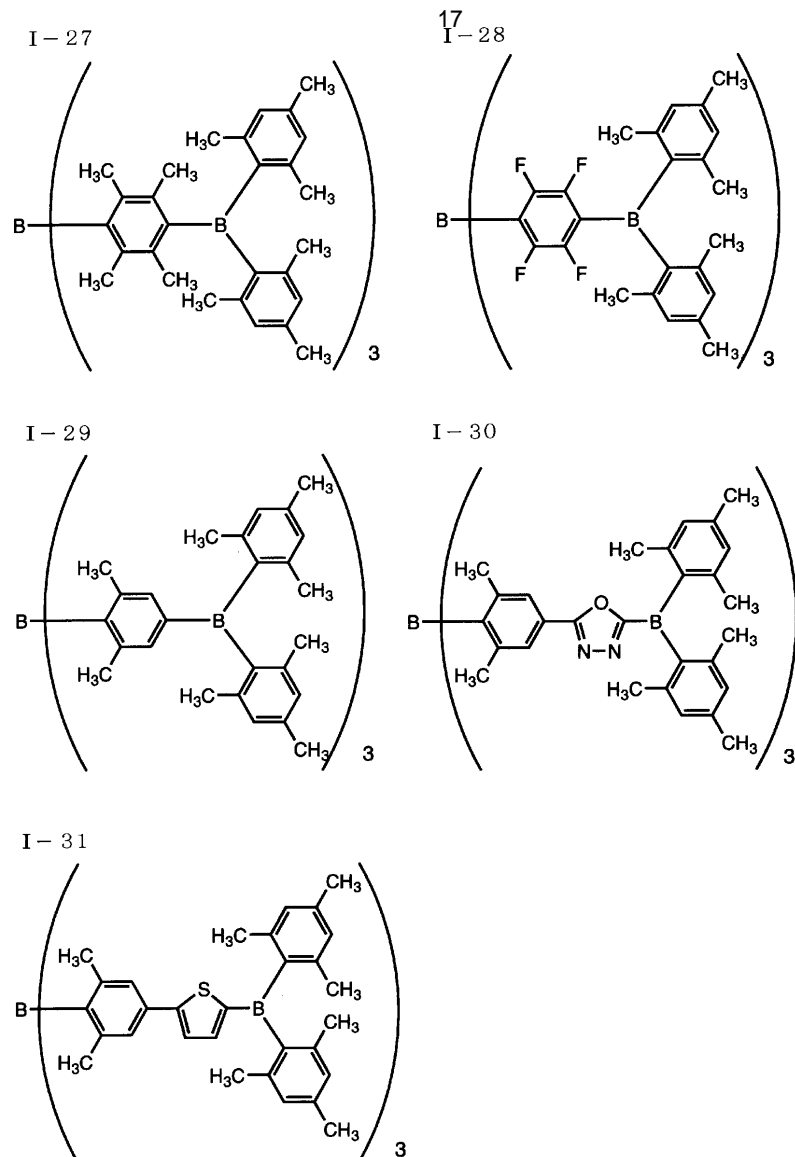
(8)



【0019】

【化10】



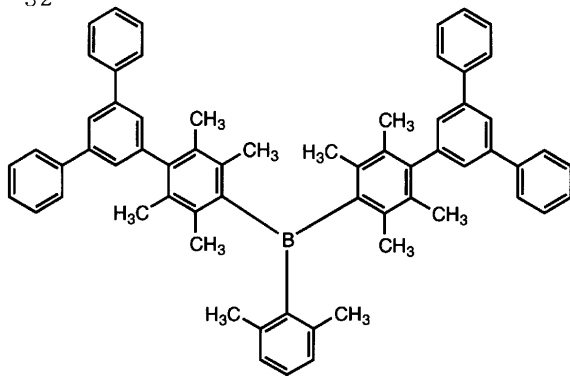


【 0 0 2 1 】

【 化 1 2 】

I-32

19



【0022】合成例

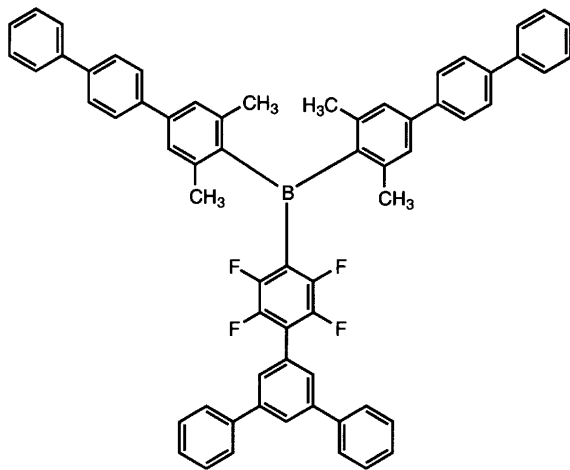
化合物I-13〔tris(biphenylduryl)borane〕の合成

【0023】

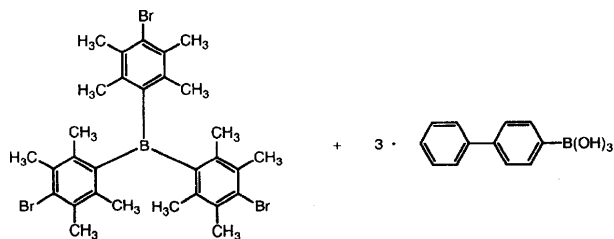
【化13】

10

I-33

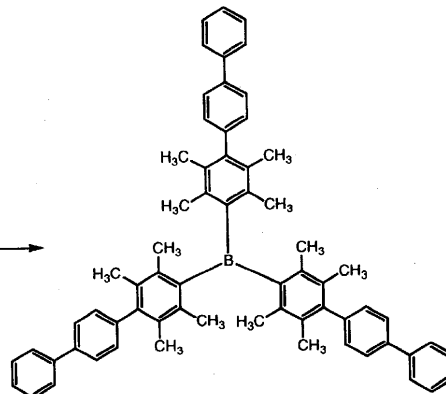
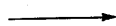
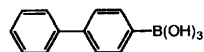


20



+

3 ·



tri(bromoduryl)borane(Or
g. Lett., 2000, 4129に従い合成) 0.
65 g、biphenyl-4-yl-boronic
acid(J. Chem. Soc., 1966, 566 50

に従い合成) 0.65 g、 K_2CO_3 0.75 g、Pd
(PPh_3)₄ 0.15 gを含むTHF溶液150mlを
4時間還流し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムク
ロマトグラフィおよび再結晶法により精製し、化合物I

- 13 を 0.43 g 得た。構造は NMR およびマススペクトルより同定した。

【0024】本発明の化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり、電場発光性にも優れており、発光材料として有効に使用できる。また、金属電極からの優れた電子注入性および電子輸送性に非常に優れているため、他の発光材料を用いた素子において、電子輸送材料として使用した場合、優れた発光効率を得られる。本発明の有機 EL 素子は、発光層の他に、必要に応じ正孔輸送層、電子輸送層、陽極バッファ層および陰極バッファ層等を有し、陰極と陽極で挟持された構造をとることができる。具体的には、下記の構造がその例として挙げられる。

(i) 陽極 / 発光層 / 陰極

(ii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

(iii) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(iv) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

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

本発明の化合物は、いずれの層中に含有されていてもかまわないが、発光層または電子輸送層に含有されていることが好ましく、電子輸送層に含有されていることが特に好ましい。

【0025】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およ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。発光層に使用される材料(以下、発光材料という。)は、蛍光または燐光を発する有機化合物または錯体であることが好ましく、本発明の化合物以外にも、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。このような発光材料は、主に有機化合物であり、所望の色調により、例えば、Macromol. Synth., 125 巻, 17~25 頁に記載の化合物等を用いることができる。発光材料は、発光性能の他に、正孔輸送機能や電子輸送機能を併せ持っていてもよく、正孔輸送材料や電子輸送材料の殆どが、発光材料としても使用できる。発光材料は、p-ポリフェニレンビニレンやポリフルオレンのような高分子材料でもよく、さらに前記発光材料を高分子鎖に導入したもの、または、前記発光材料を高分子の主鎖とした高分子材料を使用してもよい。

【0026】また、発光層にはドーパント(ゲスト物質)を併用してもよく、EL 素子のドーパントとして使

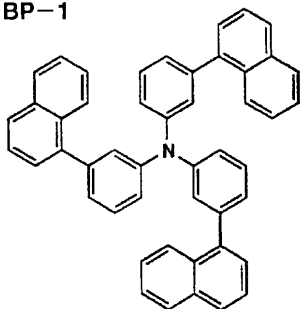
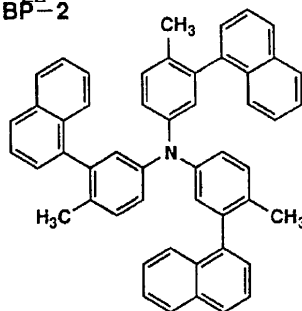
用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。ドーパントの具体例としては、例えば、キナクリドン、DCM、クマリン誘導体、ローダミン、ルブレン、デカシクレン、ピラゾリン誘導体、スクアリリウム誘導体、ユーロピウム錯体、イリジウム錯体、プラチナ錯体等がその代表例として挙げられる。発光層は、上記化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層の膜厚は特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μm の範囲で選ばれる。発光層は、これらの発光材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、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。また、発光層は、特開昭 57-51781 号公報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。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては色変換層を有する場合、変換の効率から、発光層から発光される光は青紫領域の光であることが好ましい。青紫領域の光とは、分光放射輝度計 CS-1000(ミノルタ製)等の測定器で測定し、座標が、CIE 色度座標(「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)108 頁の図 4.16)に当てはめるとき、Purple Blue(紫青)、または、Bluish Purple(青紫)の領域にある光をいう。

【0027】一般的な特徴としては、青紫領域の発光を示す化合物の溶液中における蛍光極大波長が 350 nm 以上 420 nm 以下に入るものが好ましく、蛍光量子収率が 0.1 以上のものが好ましい。このような発光材料の具体例は、特願平 11-365996 号(対応 EP 公開済: EP1067165A)明細書、特願 2000-265045 号明細書、特願 2000-285050 号明細書、特願 2000-292124 号明細書、特願 2000-290466 号明細書、特願平 11-341923 号明細書、特願平 11-265312 号明細書、特願平 11-274848 号明細書、特願 2000-240880 号明細書、特願 2000-345267 号明細書等に記載されている。上記具体例の一部を以下に示すが、本発明で用いられる発光材料はこれに限定されるものではない。

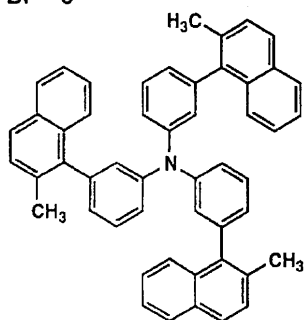
【0028】

【化 14】

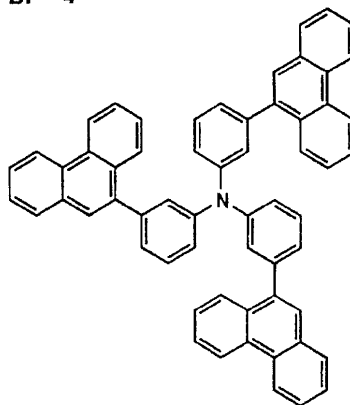
BP-1

BP-2²³

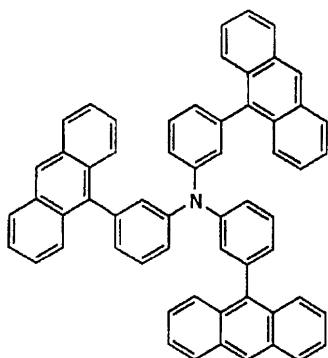
BP-3



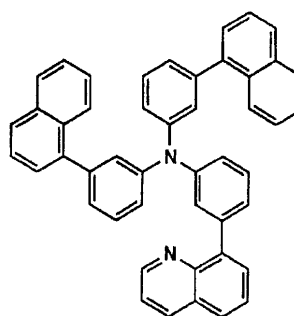
BP-4



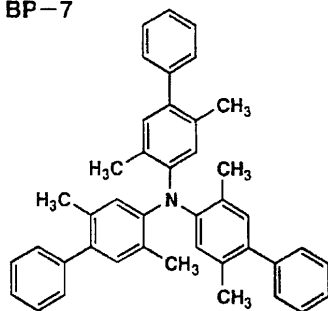
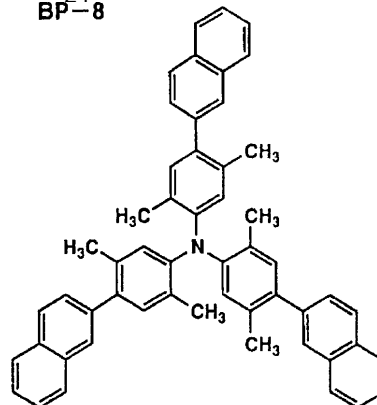
BP-5



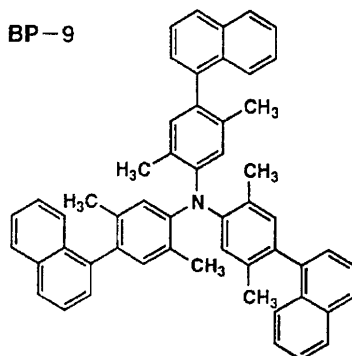
BP-6



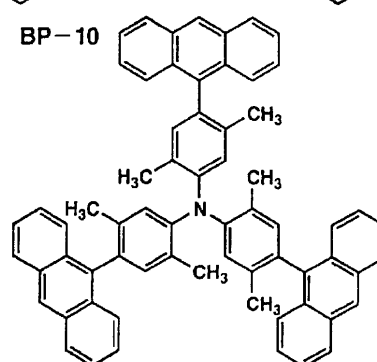
BP-7

BP-8²⁴

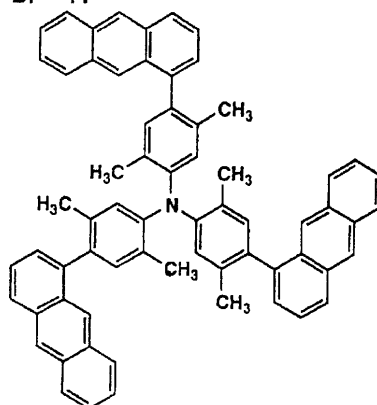
BP-9



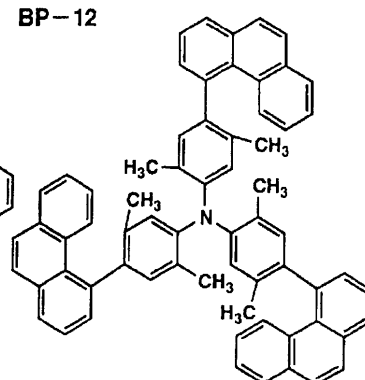
BP-10



BP-11



BP-12



【 0 0 3 0 】

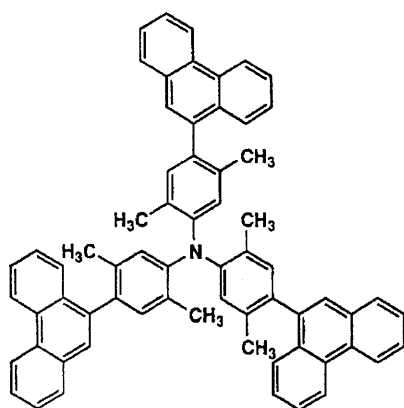
【 化 1 6 】

BP-13

26

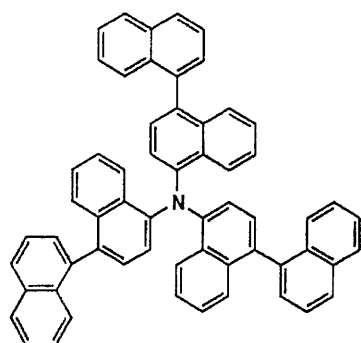
【0031】

【化17】



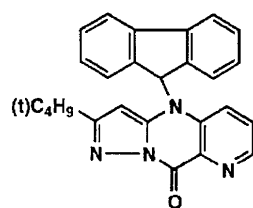
10

BP-14

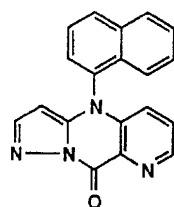


20

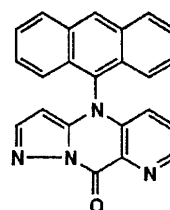
BP-15



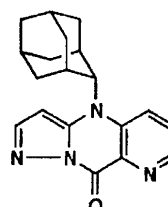
BP-17



BP-16



BP-18



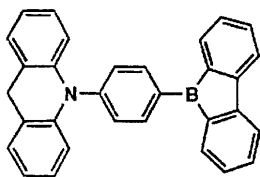
【0032】

【化18】

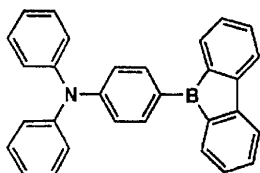
(16)

28

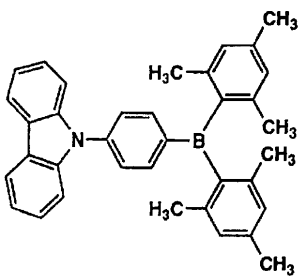
BP-19



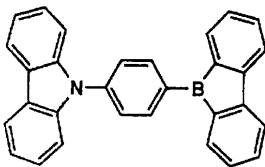
BP-20



BP-21



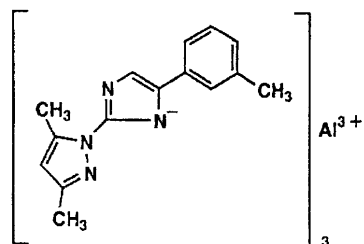
BP-22



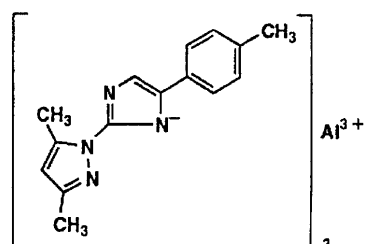
【 0 0 3 3 】

【 化 1 9 】

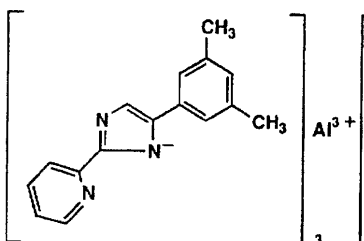
BP-23



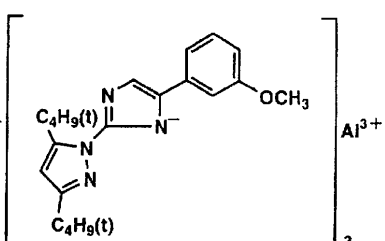
BP-24



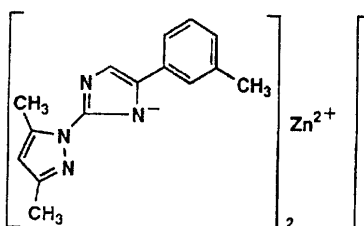
BP-25



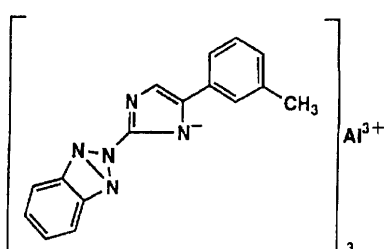
BP-26



BP-27



BP-28



【0034】次に、正孔輸送層および電子輸送層について説明する。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、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る。そのうえ、発光層に陰極、陰極バッファ層または電子輸送層より注入された電子は、発光層と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。この正孔輸送層の材料（以下、正孔注入材料または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。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

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。正孔輸送材料としては、上記のものをいずれも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。

【0035】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 - 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 - ジフェニルピニル) 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。さらに、これらの化合物を高分子鎖に導入した、または、これらの化合物を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p 型 - Si、p 型 - SiC などの無機化合物も正孔輸送材料として使用することができる。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、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。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μm 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層構造であってもよく、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。

【0036】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。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、本発明の化合物以外にも、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、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、トリアゾール誘導体、フェナントロリン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。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。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) など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用いられる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。電子輸送層は、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。電子輸送層の膜厚は特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μm の範囲で選ばれる。この電子輸送層は、電子輸送材料の一種また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。

【0037】さらに、陽極と発光層または正孔輸送層との間や陰極と発光層または電子輸送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。バッファ層とは、駆動電圧の低下や発光効率の向上を図る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、バッファ層には陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。陽極バッファ層は、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。陰極バッファ層は、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。特に、本発明の有機 EL 素子において、陰極バッファ層が存在した場合、大き

な駆動電圧の低下や発光効率の向上が得られた。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。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号公報、同11-204359号公報および「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よい。

【0038】次に、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。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した陽極が好ましい。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)、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。陽極は、蒸着やスパッタリングなどの方法によりこれらの電極物質の薄膜を形成し、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成することによって得ることができる。また、パターン精度をあまり必要としない場合(100μm以上程度)には、電極物質を所望の形状のマスクを介して蒸着したり、スパッタリングしてパターンを形成してもよい。陽極より発光を取り出す場合には、陽極の光透過率は10%より大きいことが望ましく、また、陽極のシート抵抗は数百Ω以下が好ましい。陽極の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。一方、陰極には、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(以下、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(Al₂O₃)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(Al₂O₃)混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。さらに、本発明の有機EL素子に用いる陰極としては、アルミニウム合金が好ましく、特に、アルミニウム含有量が90質量%以上100質量%未満、最も好ましくは95質量%以上100質量%未満のアルミニウム合金が好ましい。これらのアルミニウム合金を用いることにより有機EL素子の発

光寿命や、最高到達輝度を非常に向上させることができる。陰極は、蒸着やスパッタリングなどの方法により、上記の電極物質の薄膜を形成させることにより作製することができる。陰極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、発光した光を透過させ取り出すために、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効率が向上し好都合である。

10 【0039】本発明の有機EL素子は、通常、基板上に形成される。好ましく用いられる基板は、ガラス、プラスチックなどであり、特にその種類は限定されない。また、基板に光透過性が求められるときには透明の基板が用いられる。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、ガラス板、石英板、プラスチックフィルムを挙げることができる。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。

【0040】次に、本発明の有機EL素子作製方法を、先に挙げた陽極/陽極バッファ層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極バッファ層/陰極からなる有機EL素子を例として以下に説明する。他の構造を有する本発明の有機EL素子も以下の説明を参考にして容易に作製することができる。まず、基板上に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、例えば、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成し陽極を作製する。次に、この上に陽極バッファ層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極バッファ層の材料からなる薄膜を順次形成する。これらの薄膜の形成方法としては、前記したスピンコート法、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、真空蒸着法またはスピンコート法が好ましい。これらの層の形成には、層ごとに異なる製膜法を採用してもよい。蒸着法を用いて膜を形成する場合、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、一般的には、ポート加熱温度50~450℃、真空度10⁻⁶~10⁻²Pa、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。これらの層を形成した後、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し陰極を設ける

ことにより、所望の E L 素子が得られる。有機 E L 素子は、一回の真空引きで一貫して正孔輸送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。しかし、その際には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。また、作製順序を逆にして、陰極、陰極バッファ層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、陽極バッファ層、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 E L 素子に、陽極を +、陰極を - の極性として電圧 5 ~ 40 V 程度の直流電圧を印加すると、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。

【0041】本発明の有機 E L 素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、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、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、異なる発光色を有する本発明の有機 E L 素子を 2 種以上使用することにより、フルカラー表示装置とすることが可能である。

【0042】次に、色変換層について説明する。色変換層は、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をいい、具体的には、該層に、有機 E L 素子の発光層から発せられる光を吸収し、それとは異なる極大波長の光を発光する物質を含有する。色変換層により、有機 E L 素子の発光層が発する色のみではなく、他の色も表示することが可能となる。有機 E L 素子の発光層が発光する光を吸収し、それとは異なる波長の光を発する物質としては、例えば、蛍光体が挙げられ、蛍光体は有機蛍光体または無機蛍光体のいずれでもよく、変換したい波長によって使い分けることができる。有機蛍光体としては、例えば、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。

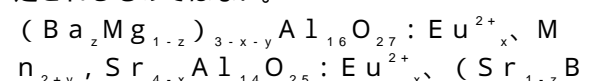
【0043】無機蛍光体は、粒径が 3 μm 以下の微粒子のものが好ましく、さらに、液相法によって合成された単分散に近い超微粒子蛍光体が好ましい。無機蛍光体としては、結晶母体と賦活剤によって構成される無機系蛍光体、希土類錯体系蛍光体が挙げられる。無機系蛍光体の組成は特に制限はないが、結晶母体である Y_2O_3 、 Zn_2SiO_4 、 $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 等に代表される金属酸化物及び ZnS 、 SrS 、 CaS 等に代表される

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。結晶母体としては金属酸化物が好ましく、例えば、 $(X)_3Al_{16}O_{27}$ 、 $(X)_4Al_{14}O_{25}$ 、 $(X)_3Al_2Si_2O_{10}$ 、 $(X)_4Si_2O_8$ 、 $(X)_2Si_2O_6$ 、 $(X)_2P_2O_7$ 、 $(X)_2P_2O_5$ 、 $(X)_5(PO_4)_3Cl$ 、 $(X)_2Si_3O_8 \cdot 2(X)Cl_2$ 〔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ある。〕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。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部分硫化物、希土類金属の硫化物、および、希土類金属の酸化物や硫化物に任意の金属元素を配合したものなどが挙げられる。

【0044】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_3 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Y_2SiO_4 、 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_3 、 Gd_2O_3 、 YVO_4 、 $Y(P, V)O_4$ 等

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。元素組成には制限はなく、特に、青紫領域の光を吸収して可視光を発するものが好ましい。本発明において、無機系蛍光体の賦活剤、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、そのドーブ量は母体に対して 0.001 ~ 100 モル% が好ましく、0.01 ~ 50 モル% がさらに好ましい。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ブされる。

【0045】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系蛍光体）の組成式を記載するが、本発明で用いられる無機系蛍光体はこれらに限定されるものではない。



37

38

$a_z)_{1-x} Al_2 Si_2 O_8 : Eu^{2+}$ 、 $Ba_{2-x} SiO_4 : Eu^{2+}$ 、 $Sr_{2-x} SiO_4 : Eu^{2+}$ 、 $Mg_{2-x} SiO_4 : Eu^{2+}$ 、 $(BaSr)_{1-x} SiO_4 : Eu^{2+}$ 、 $Y_{2-x-y} SiO_5 : Ce^{3+}$ 、 Tb^{3+} 、 $Sr_{2-x} P_2 O_5 : Eu^{2+}$ 、 $Sr_{2-x} P_2 O_7 : Eu^{2+}$ 、 $(Ba_y Ca_z Mg_{1-y-z})_{5-x} (PO_4)_3 Cl : Eu^{2+}$ 、 $Sr_{2-x} Si_3 O_{8-x} SrCl_2 : Eu^{2+}$ [x、yおよび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系蛍光体の具体*

[青色発光 無機系蛍光体]

(BL-1) $Sr_2 P_2 O_7 : Sn^{4+}$
 (BL-2) $Sr_4 Al_{14} O_{25} : Eu^{2+}$
 (BL-3) $BaMgAl_{10} O_{17} : Eu^{2+}$
 (BL-4) $SrGa_2 S_4 : Ce^{3+}$
 (BL-5) $CaGa_2 S_4 : Ce^{3+}$
 (BL-6) $(Ba, Sr)(Mg, Mn) Al_{10} O_{17} : Eu^{2+}$
 (BL-7) $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10} (PO_4)_6 Cl_2 : Eu^{2+}$

(BL-8) $BaAl_2 SiO_8 : Eu^{2+}$
 (BL-9) $Sr_2 P_2 O_7 : Eu^{2+}$
 (BL-10) $Sr_5 (PO_4)_3 Cl : Eu^{2+}$
 (BL-11) $(Sr, Ca, Ba)_5 (PO_4)_3 Cl : Eu^{2+}$
 (BL-12) $BaMg_2 Al_{16} O_{27} : Eu^{2+}$
 (BL-13) $(Ba, Ca)_5 (PO_4)_3 Cl : Eu^{2+}$
 (BL-14) $Ba_3 MgSi_2 O_8 : Eu^{2+}$
 (BL-15) $Sr_3 MgSi_2 O_8 : Eu^{2+}$

【0047】

[緑色発光 無機系蛍光体]

(GL-1) $(Ba, Mg) Al_{16} O_{27} : Eu^{2+}, Mn^{2+}$
 (GL-2) $Sr_4 Al_{14} O_{25} : Eu^{2+}$
 (GL-3) $(Sr, Ba) Al_2 Si_2 O_8 : Eu^{2+}$
 (GL-4) $(Ba, Mg)_2 SiO_4 : Eu^{2+}$
 (GL-5) $Y_2 SiO_5 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$
 (GL-6) $Sr_2 P_2 O_7 - Sr_2 B_2 O_5 : Eu^{2+}$
 (GL-7) $(Ba, Ca, Mg)_5 (PO_4)_3 Cl : Eu^{2+}$
 (GL-8) $Sr_2 Si_3 O_8 - 2SrCl_2 : Eu^{2+}$
 (GL-9) $Zr_2 SiO_4, MgAl_{11} O_{19} : Ce^{3+}, Tb^{3+}$

(GL-10) $Ba_2 SiO_4 : Eu^{2+}$

(GL-11) $Sr_2 SiO_4 : Eu^{2+}$

【0048】[赤色発光 無機系蛍光体] $(Ba, Sr) SiO_4 : Eu^{2+}$ (11) $Mg_4 GeO_6 : Mn^{4+}$

(RL-1) $Y_2 O_2 S : Eu^{3+}$ (RL-12) $K_5 Eu_{2.5} (WO_4)_{6.25}$
 (RL-2) $YAlO_3 : Eu^{3+}$ (RL-13) $Na_5 Eu_{2.5} (WO_4)_{6.25}$
 (RL-3) $Ca_2 Y_2 (SiO_4)_6 : Eu^{3+}$ (RL-14) $K_5 Eu_{2.5} (MoO_4)_{6.25}$
 (RL-15) $Na_5 Eu_{2.5} (MoO_4)_{6.25}$

(RL-4) $LiY_9 (SiO_4)_6 O_2 : Eu^{3+}$

(RL-5) $YVO_4 : Eu^{3+}$

(RL-6) $CaS : Eu^{3+}$

(RL-7) $Gd_2 O_3 : Eu^{3+}$

(RL-8) $Gd_2 O_2 S : Eu^{3+}$

(RL-9) $Y(P, V)O_4 : Eu^{3+}$

(RL-10) $Mg_4 GeO_{5.5} F : Mn^{4+}$

*例を示すが、本発明で用いることができる無機系蛍光体はこれらの化合物に限定されるものではない。なお、蛍光体結晶の実際の組成は、厳密に記載すれば、上記のような組成式で表されるが、賦活剤の量の多少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、無機系蛍光体を表記するにあたっては、特にことわりのない限り、例えば、 $Sr_{4-x} Al_{14} O_{25} : Eu^{2+}$ は $Sr_4 Al_{14} O_{25} : Eu^{2+}$ と表記し、xの数値は記載しない。【0046】

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、表面改質処理としては、シランカップリング剤等の化学的処理、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、さらには、それらの併用等が挙げられる。

50 【0049】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る。錯体を形成する有機配位子は、芳香族系、非芳香族系のどちらであってもよいが、下記一般式 (B) で表される化合物が好ましい。

一般式 (B)



[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、Xa - (Lx) - (Ly)_n - (Lz) - Ya が、
- ジケトン誘導体や - ケトエステル誘導体、
- ケトアミド誘導体または前記ケトンの酸素原子を硫黄原子または - N(R₂₀₁) - に置き換えたも

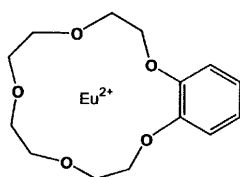
の、クラウンエーテルやアザクラウンエーテルまたはチアクラウンエーテルまたはクラウンエーテルの酸素原子を任意の数硫黄原子または - N(R₂₀₁) - (R₂₀₁ は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基を表す。) に置き換えたクラウンエーテルである場合には、分子内に芳香族炭化水素環または芳香族複素環は存在しなくてもよい。]

一般式 (B) において、Xa および Ya におけ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、硫黄原子が好ましい。一般式 (B) 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、好ましくは炭素原子である。以下に本発明に好ましく使用される希土類錯体系蛍光体の具体例を示すが、本発明で用いることができる希土類錯体系蛍光体はこれらの化合物に限定されるものではない。

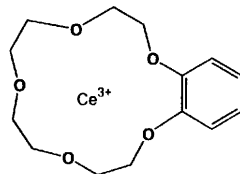
【0050】

【化 20】

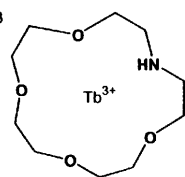
RE-1



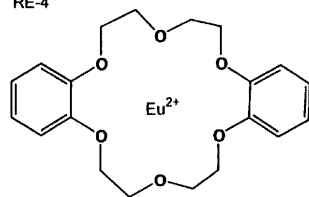
RE-2



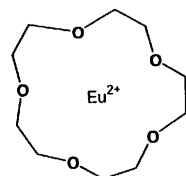
RE-3



RE-4

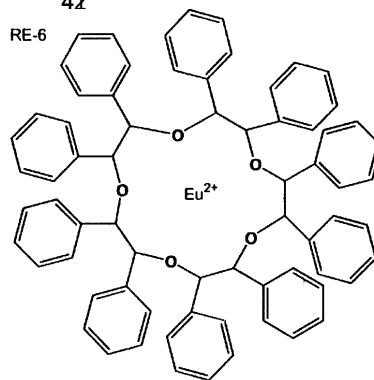


RE-5

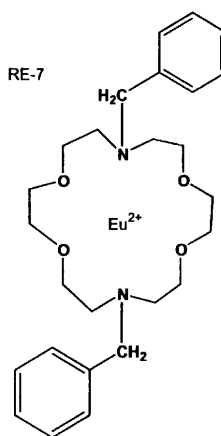


42

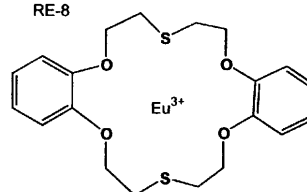
RE-6



RE-7



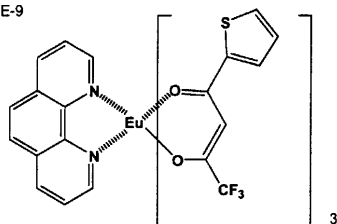
RE-8



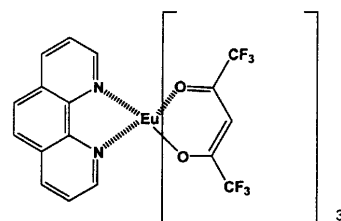
【0051】

【化21】

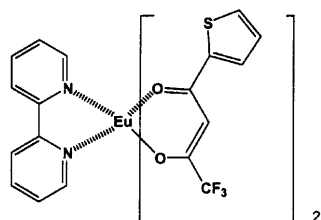
RE-9



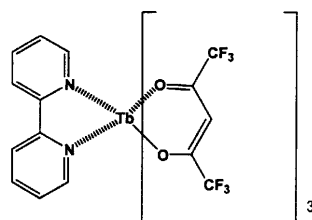
RE-13



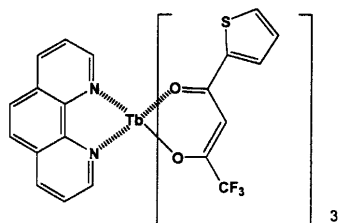
RE-10



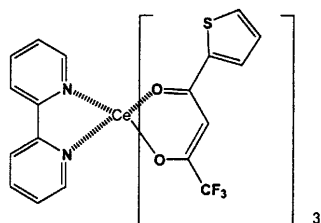
RE-14



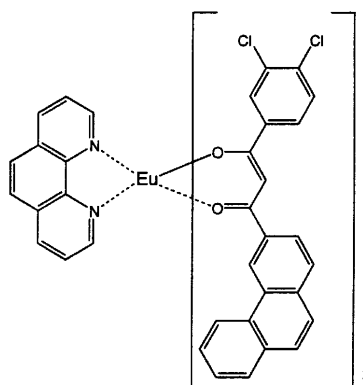
RE-11



RE-12



RE-15

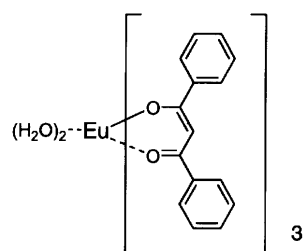


【 0 0 5 2 】

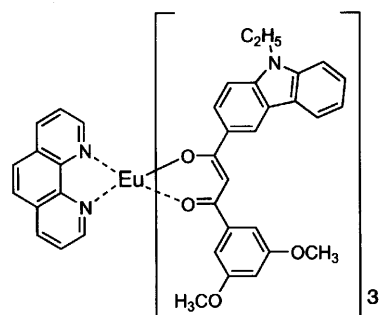
【 化 2 2 】

RE-16

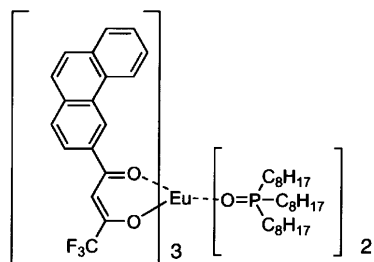
48



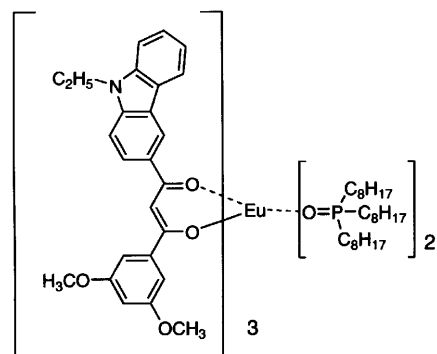
RE-19



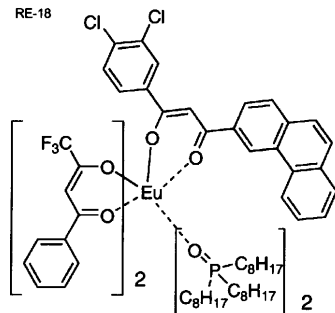
RE-17



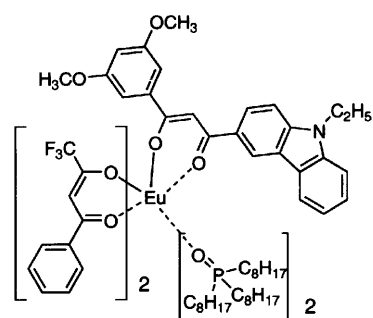
RE-20



RE-18



RE-21

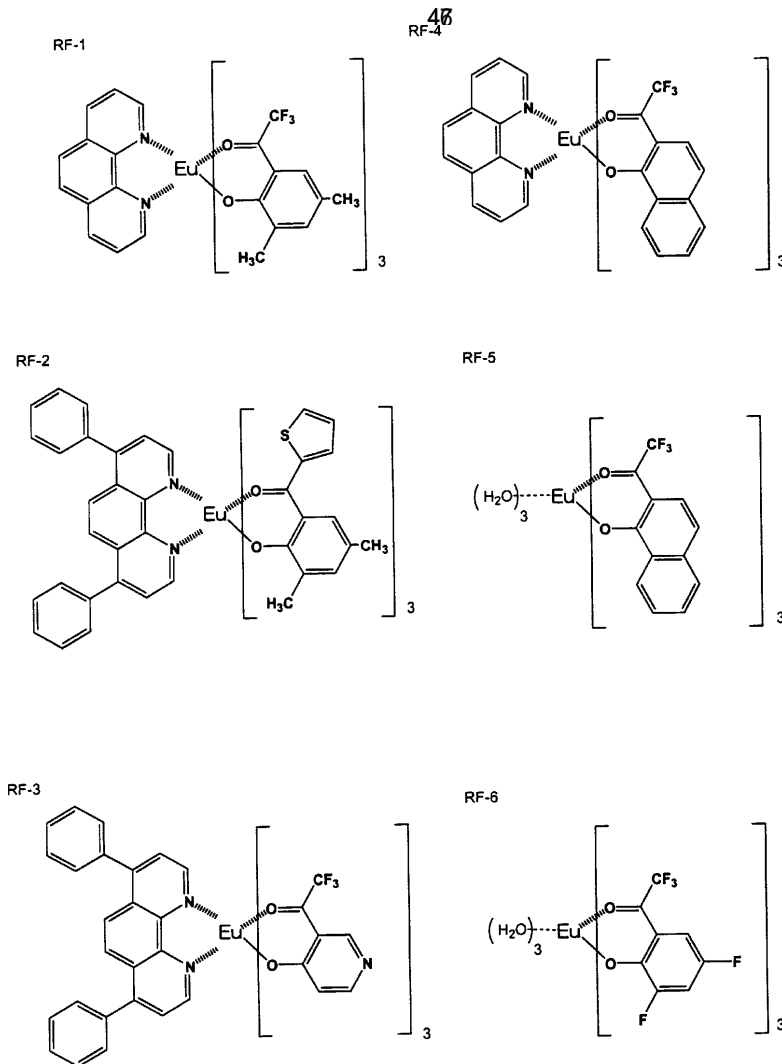


【 0 0 5 3 】

【 化 2 3 】

【 0 0 5 4 】

【 化 2 4 】



【0055】色変換層を設ける位置は、有機EL素子の発光層から発光する光を吸収できる位置であれば特に限定はないが、透明電極と透明基板との間、または、透明基板の透明電極側とは反対の側（発光を取り出す側）に設けることが好ましい。色変換層は、蛍光体を蒸着あるいはスパッタリング法により製膜した層、適当な樹脂をバインダとしてその中に蛍光体を分散させた塗布液を塗布して製膜した層等いずれの形態の層であっても構わない。膜厚は100nm～5mm程度が適当である。蛍光体をバインダ中に分散させた塗布液を塗布して製膜して色変換層を得る場合、バインダ中における蛍光体の分散濃度は、蛍光の濃度消光を起こすことがなく、かつ、発光層からの発光を十分に吸収できる範囲であればよい。蛍光体の種類によるが、使用する樹脂1gに対して蛍光体を $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルとするのが適当である。無機蛍光体の場合は、濃度消光がほとんど問題とならないため、樹脂1gに対して0.1～10g使用できる。色変換層として、発光層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する光を発光する蛍光体を含有する色変換層、発光層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する光を発光する蛍光体を含有する色変換層、発光層の発光波

長で励起して601～700nmの範囲内に極大発光波長を有する光を発光する蛍光体を含有する色変換層を設けることにより、有機EL素子をフルカラー化することが可能となる。

【0056】次に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を有する本発明の表示装置を、図面に基づいて説明する。図1は、有機エレクトロルミネッセンス素子から構成される表示装置（ディスプレイ）の一例を示した模式図である。該表示装置は有機エレクトロルミネッセンス素子の発光により画像情報の表示を行い、例えば、携帯電話等のディスプレイとして用いることができる。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と電気的に接続されており、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表示部Aに送り、走査信号により順次選択された走査線上の画素が、画像データ信号に応じて順次発光して画像情報を表示部Aに表示する。

【0057】図2は、表示部の模式図である。表示部Aは、基板上に複数の走査線5及び複数のデータ線6を含む配線部と、複数の画素3等とを有している。表示部A

の主要な部材の説明を以下に行う。図 2 は、画素 3 で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。配線部の複数の走査線 5 及び複数のデータ線 6 は、それぞれ導電材料からなり、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。）。画素 3 は、走査線 5 に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。

【0058】次に、画素の発光プロセスを説明する。図 3 は、画素の模式図である。画素は、有機エレクトロルミネッセンス素子 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。また、5 は走査線、6 はデータ線、7 は電源ラインである。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。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、ソースが有機エレクトロルミネッセンス素子 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 から有機エレクトロルミネッセンス素子 10 に電流が供給される。

【0059】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エレクトロルミネッセンス素子 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 が駆動して有機エレクトロルミネッセンス素子 10 が発光する。すなわち、有機エレクトロルミネッセンス素子 10 の発光は、複数の画素それぞれの有機エレクトロルミネッセンス素子 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、複数の画素それぞれの有機エレクトロルミネッセンス素子 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。ここで、有機エレクトロルミネッセンス素子 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。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。本発明において有機エレクトロルミネッセンス素子の発光駆動は、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エレクトロルミネッセンス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。複数の画素に有機エレクトロルミネッセンス素子 10 として、実施例 1 ~ 3 に記載の赤色、緑色、青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を用い、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。

【0060】図 4 は、パッシブマトリクス方式による表示装置を説明する説明図である。図 4 に示された 3 つの要素は重ねられて一体化されている。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。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無く、製造コストの低減が計れる。

【0061】

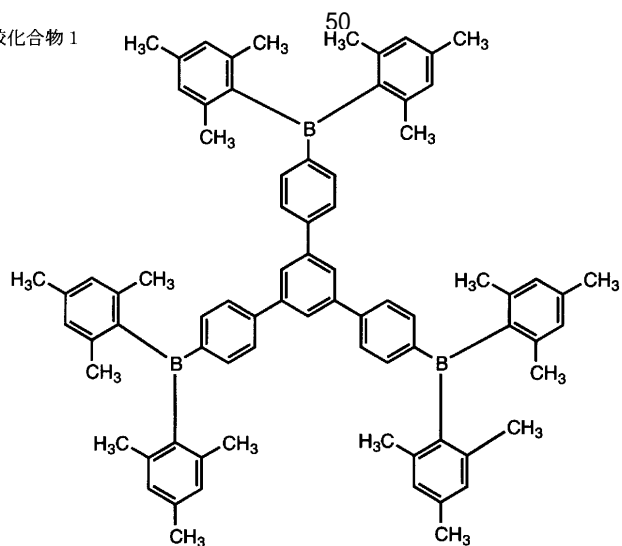
【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下に実施例で使用した化合物を示す。

【0062】

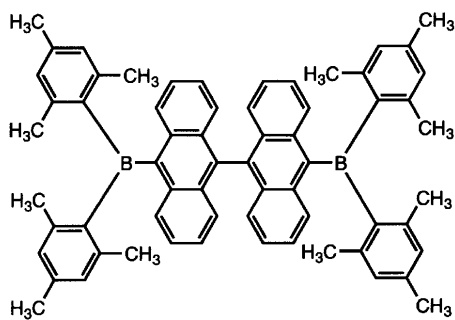
【化 25】

(28)

比較化合物 1



比較化合物 2

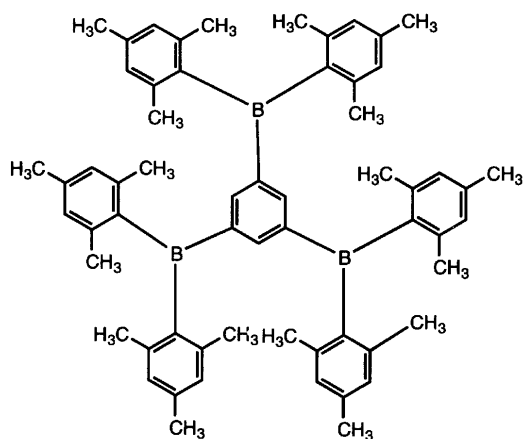


【 0 0 6 3 】

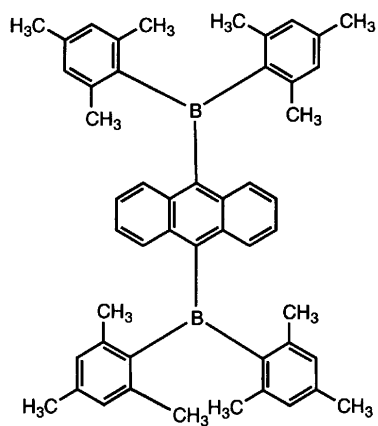
【 化 2 6 】

比較化合物 3

52



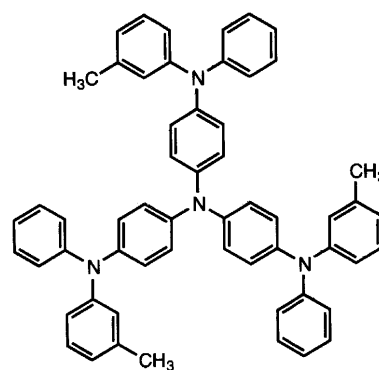
比較化合物 4



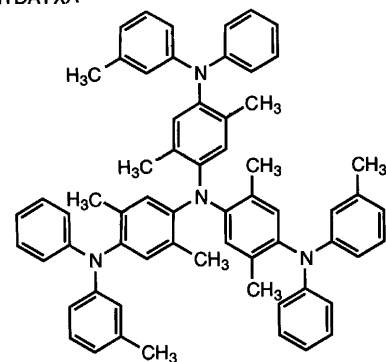
【 0 0 6 4 】

【 化 2 7 】

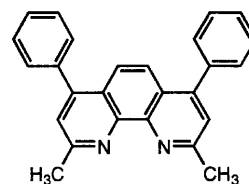
m - MTDATA



m - MTDATXA



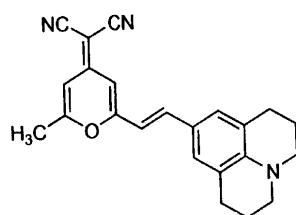
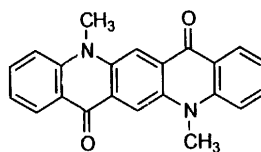
BC



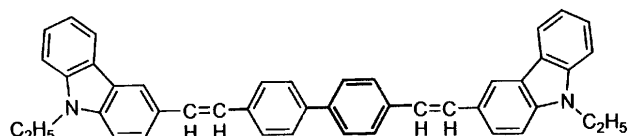
【 0 0 6 5 】

【 化 2 8 】

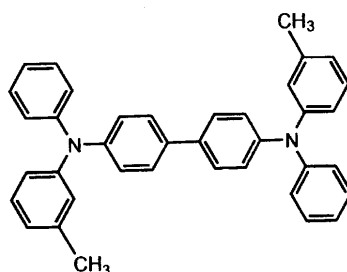
DCM2

58
Qd-2

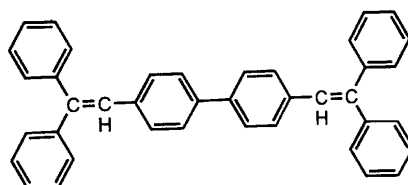
BCzVBi



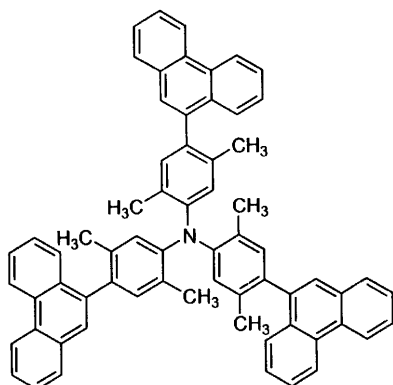
TPD



DPVBi



【0066】

【化29】
DMPPhen

【0067】実施例1

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板（NHテクノグラス社製：NA-45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をi-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明

し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに、m-MTDATAを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにTPDを200mg入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム（Alq3）を200mg入れ、さらに他のモリブデン製抵抗加熱ポートに比較化合物1 200mgを入れ真空蒸着装置に取付けた。次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、m-MTDATAの入った前記加熱ポートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/secで透明支持基板に膜厚25nmで蒸着し、さらに、TPDの入った前記加熱ポートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/secで膜厚20nmで蒸着し、2層からなる正孔輸送層を設けた。蒸着時の基板温度は室温であった。

【0068】次いで、比較化合物1の入った前記加熱ポートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/secで30nmの発光層を設けた。更に、Alq3の入った前記加熱ポートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/secで膜厚20nmの電子輸送層を設けた。次に、真空槽を

あけ、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電して蒸着速度 $1.5 \sim 2.0$ nm/secでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度 0.1 nm/secで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物から成る陰極とすることにより、表1に示す比較の有機EL素子OLED1-1を作製した。上記有機EL素子OLED1-1の比較化合物1を表1に記載の化合物に替えた以外は有機EL素子OLE*

*D1-1と同様にして、有機EL素子OLED1-2~7を作製した。これらの素子を温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で15V直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度(cd/m^2)、輝度の半減する時間および発光効率(lm/W)を測定した。発光輝度は有機EL素子OLED1-1の発光輝度を100とした相対値で表し、輝度の半減する時間は有機EL素子OLED1-1の輝度が半減する時間を100とした相対値で表し、発光効率は有機EL素子OLED1-1の発光効率を100とした相対値で表した。結果を表1に示す。

【0069】

【表1】

	発光層	発光輝度	半減時間	発光効率	備考
OLED1-1	比較化合物1	100	100	100	比較
OLED1-2	比較化合物2	90	82	93	比較
OLED1-3	I-5	132	230	113	本発明
OLED1-4	I-7	153	214	104	本発明
OLED1-5	I-8	163	353	142	本発明
OLED1-6	I-12	203	352	152	本発明
OLED1-7	I-19	201	367	123	本発明

表1より、本発明の化合物を用いた有機EL素子は、点灯開始時の発光輝度、発光効率及び輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。特に、輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。

【0070】実施例2

発光層を、本発明の化合物I-27とDCM2を100:1の重量比で蒸着した膜厚30nmの発光層とした以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子OLED2-1を作製した。得られた有機EL素子に、温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で15V直流電圧を印加すると赤色の発光が得られた。また、DCM2をQd-2またはBCzVBiに替えた以外は同様にして有機EL素子OLED2-2およびOLED2-3を作製した。得られた有機EL素子OLED2-2からは緑色またOLED2-3からは青色の発光が得られた。

【0071】実施例3

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製:NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をi-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに、m-MTDATAを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにDPVBiを200mg入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ポートに化合物BCを200mgを入れ真空蒸着装置に取付けた。次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、m-MTDATAの入った前記加熱ポートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm/secで透明支持基板に膜厚25nmで蒸着し、正孔輸送層を、さらに、DPVBiの入った

前記加熱ポートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm/secで膜厚20nmで蒸着し、発光層を設けた。蒸着時の基板温度は室温であった。次いで、化合物BCの入った前記加熱ポートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm/secで30nmの電子輸送層を設けた。

【0072】次に、真空槽をあけ、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電して蒸着速度 $1.5 \sim 2.0$ nm/secでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度 0.1 nm/secで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物から成る陰極とすることにより、比較の有機EL素子OLED3-1を作製した。上記有機EL素子OLED3-1の化合物BCを表2に記載の化合物に替えた以外は有機EL素子OLED3-1と同様にして、有機EL素子OLED3-2~12を作製した。これらの素子を温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で15V直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度(cd/m^2)、輝度の半減する時間および発光効率(lm/W)を測定した。発光輝度は有機EL素子OLED3-1の発光輝度を100とした相対値で表し、輝度の半減する時間は有機EL素子OLED3-1の輝度が半減する時間を100とした相対値で表し、発光効率は有機EL素子OLED3-1の発光効率を100とした相対値で表した。結果を表2に示す。発光色は青色だった。

【0073】

【表2】

	電子輸送層	発光輝度	半減時間	発光効率	備考
OLED3-1	BC	100	100	100	比較
OLED3-2	比較化合物3	128	130	121	比較
OLED3-3	比較化合物4	113	122	115	比較
OLED3-4	I-1	129	264	128	本発明
OLED3-5	I-5	135	244	129	本発明
OLED3-6	I-10	142	268	136	本発明
OLED3-7	I-13	221	528	156	本発明
OLED3-8	I-17	234	534	172	本発明
OLED3-9	I-19	221	466	165	本発明
OLED3-10	I-27	221	397	175	本発明
OLED3-11	I-28	216	420	152	本発明
OLED3-12	I-33	201	526	134	本発明

表2より、本発明の化合物を用いた有機EL素子は、点灯開始時の発光輝度、発光効率および輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。特に、輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。また、有機EL素子OLED3-7～12の電子輸送材料として用いられたI-13、I-17、I-19、I-27、I-28およびI-33は、バンドギャップが3.20eV～3.60eVの範囲にあり、発光輝度、発光効率および輝度の半減する時間が大幅に改良されているのがわかる。

【0074】実施例4

実施例3で作製した有機EL素子OLED3-8の陰極をAlに置き換え、さらに、電子輸送層と陰極の間にフッ化リチウムを膜厚0.5nm蒸着して陰極バッファ層を設けた以外は有機EL素子OLED3-8と同様にして有機EL素子OLED4-1を作製した。実施例3と同様にして点灯開始時の発光輝度(c d/m²)、発光効率(ln/W)および輝度の半減する時間を測定したところ、有機EL素子OLED3-1の発光輝度、発光効率、輝度の半減する時間をそれぞれ100とした相対比較で、発光輝度263、発光効率190、輝度の半減する時間565であった。また、有機EL素子OLED3-4～7、3-9～12についても、同様に、陰極バッファ層を導入したところ、同様の効果が得られた。

【0075】実施例5

実施例3で作製した有機EL素子OLED3-4～12のそれぞれの発光層をAlq₃を蒸着した発光層またはAlq₃とDCM2を100:1の重量比で蒸着した発光層に替えた以外は同様にして、有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子のそれぞれについて、実施例3と同様にして点灯開始時の発光輝度(c d/m²)および輝度の半減する時間を測定したところ、点灯開始時の発光輝度(c d/m²)および輝度の半減する時間が改善されたことが確認された。なお、Alq₃を発光層として用いた場合は緑色の発光が得られ、Alq₃とDCM2を100:1とした発光層からは赤色の発光が得られた。

【0076】実施例6

実施例3および5で作製したそれぞれ赤色、緑色、青色発光有機EL素子を同一基板上に並置し、図1に示すア

クティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。該フルカラー表示装置を駆動することにより、輝度の高い鮮明なフルカラー動画表示が得られた。

【0077】実施例7

実施例4で作製した有機EL素子OLED4-1の正孔輸送材料をm-MTDATAに、発光層の有機化合物をDMPhenに替えた以外は同様にして有機EL素子OLED7-1を作製した。

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及び-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン0.22gを加えて開放系で室温下1時間攪拌した。得られた混合物と20gのRL-12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RL-12を得た。同様にしてGL-10およびBL-3の表面改質を行い、表面改質GL-10およびBL-3を得た。上記の表面改質RL-12の10gに、トルエン/エタノール=1/1の混合溶液(300g)に溶解したブチラール(BX-1)30gを加え、攪拌した後、ガラス上にWe t膜厚が200μmになるように塗布した。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、ガラス上に色変換層が形成された赤色変換フィルターF-1を作製した。また、同様の方法で表面改質GL-10を塗設した緑色変換フィルターF-2および表面改質BL-3を塗設した青色変換フィルターF-3を作製した。続いて、有機EL素子OLED7-1の透明基板の下側に、色変換部として青色変換フィルターF-3をストライプ状に貼り付けた。

【0078】色変換フィルターを貼り付けた有機EL素子の層構成は、以下のとおりである。

色変換部/透明基板/陽極/有機化合物薄膜/陰極
青色変換フィルターF-3をストライプ状に貼り付けた有機EL素子OLED7-1に15Vの電圧を印加したところ、320cd/m²の鮮明な青色の発光が得られた。発光スペクトルの極大発光波長は448nm、CIE色度座標上で(0.15、0.06)となった。色変換部の青色変換フィルターF-3を、緑色変換フィルターF-2または赤色変換フィルターF-1に替えた以外

は同様にして緑色変換フィルター F - 2 をストライプ状に貼り付けた有機 EL 素子 O L E D 7 - 1 および赤色変換フィルター F - 1 をストライプ状に貼り付けた有機 EL 素子 O L E D 7 - 1 を作製した。得られた緑色変換フィルター F - 2 をストライプ状に貼り付けた有機 EL 素子 O L E D 7 - 1 からは 250 cd/m^2 、極大発光波長 532 nm 、CIE 色度座標上で (0.24, 0.63) の緑色光が、赤色変換フィルター F - 1 をストライプ状に貼り付けた有機 EL 素子 O L E D 7 - 1 からは 170 cd/m^2 、極大発光波長 615 nm 、CIE 色度座標上で (0.63, 0.33) の赤色光がそれぞれ得られた。上記、青色光、緑色光及び赤色光の発光輝度は、いずれも特許第 2,795,932 号明細書の実施例に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度より優れたものである。また、色変換部を透明基板の上側に設けた下記の層構成の有機 EL 素子を作製した。層構成は、以下のとおりである。

透明基板 / 色変換部 / 陽極 / 有機化合物薄膜 / 陰極

上記有機 EL 素子においても、上記青色変換フィルター F - 3 をストライプ状に貼り付けた有機 EL 素子 O L E D 7 - 1、緑色変換フィルター F - 2 をストライプ状に貼り付けた有機 EL 素子 O L E D 7 - 1 および赤色変換フィルター F - 1 をストライプ状に貼り付けた有機 EL 素子 O L E D 7 - 1 とほぼ同様の極大発光波長、CIE 色度座標の発光スペクトルが得られた。

【0079】実施例 8

図 2 の複数の画素 3 を有する表示部 A において、複数の画素 3 が備えている複数の有機エレクトロルミネッセンス素子をすべて、実施例 7 に記載の有機 EL 素子 O L E D 7 - 1 とした表示装置を作製した。表示装置に電圧を印加すると、すべての画素 3 から青紫色の発光が得られた。次に、色変換層を有する有機 EL 素子について図面に示して説明する。図 5 および 6 は、色変換層を有する有機 EL 素子の層構成を説明する断面図である。図 5 においては、有機エレクトロルミネッセンス素子 10 は、ガラス製の透明基板 10 d の上側に有機 EL 部 Y が、下側に色変換部 X が積層されている。また、図 6 においては、有機エレクトロルミネッセンス素子 10 は、ガラス製の透明基板 10 d の上側に色変換部 X と有機 EL 部 Y がこの順序で積層されている。図中、10 a は A 1 製の陰極、10 b は正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極バッファ層が積層された有機化合物薄膜、10 c は陽極 (ITO 透明電極)、10 d は透明基板、10 e は実施例 7 で作製した赤色変換フィルター F - 1、緑色変換フィルター F - 2 または青色変換フィルター F - 3 をストライプ状に並置した色変換層である。図 5 に示された層構成を有する有機 EL 素子において、陰極 10 a 及び透明電極 10 c を介して有機化合物薄膜 10 b に電流が供給されると電流量に応じて発光した。発光し*

*た光は透明基板 10 d を通り色変換層 10 e に吸収され、色変換層が赤色変換能を有する (赤色変換フィルター F - 1 部分) 領域では赤領域の色、緑色変換能を有する (緑色変換フィルター F - 2 部分) 領域では緑領域の色、青色変換能を有する (青色変換フィルター F - 3 部分) 領域では青領域の色の発光がなされ、図に示した白矢印の方向に取り出すことができた。図 6 に示された層構成を有する有機 EL 素子においては、有機エレクトロルミネッセンス素子 10 は、ガラス製の透明基板 10 d の上側に色変換部 X と有機 EL 部 Y をこの順序で積層されているが、図 5 の有機 EL 素子と同様に、赤色、緑色および青色の発光がなされ、図に示した白矢印の方向に光を取り出すことができた。また、図 5 および 6 に示された色変換層を有する有機 EL 素子を駆動することにより、輝度の高い鮮明なフルカラー動画表示が得られた。

【0080】

【発明の効果】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は優れた発光効率を有し、長寿命であり、低消費電力、長寿命な表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】有機エレクトロルミネッセンス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による表示装置を説明する説明図である。

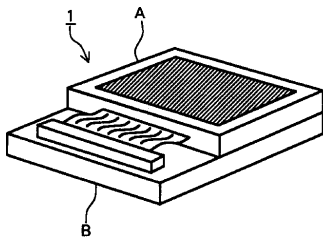
【図 5】色変換層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成を説明する断面図である。

【図 6】色変換層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成を説明する断面図である。

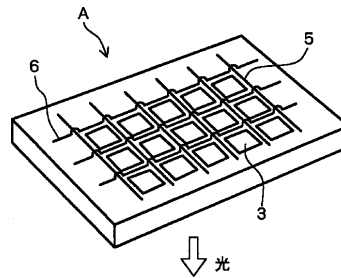
【符号の説明】

- 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 有機エレクトロルミネッセンス素子
- 10 a 陰極
- 10 b 有機化合物薄膜
- 10 c 透明電極
- 10 d 透明基板
- 10 e 色変換層
- 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 (ディスプレイ)
- B 制御部
- X 色変換部
- Y 有機 EL 部

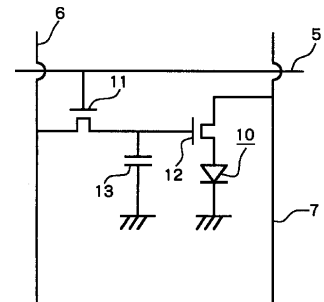
【図 1】



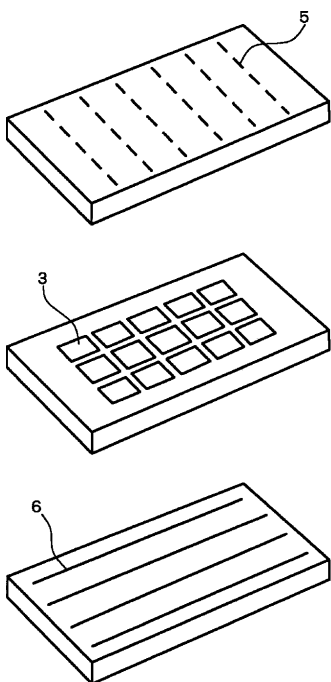
【図 2】



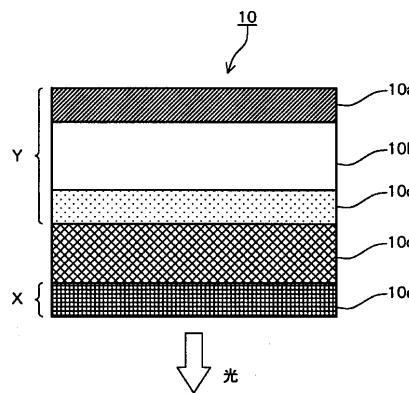
【図 3】



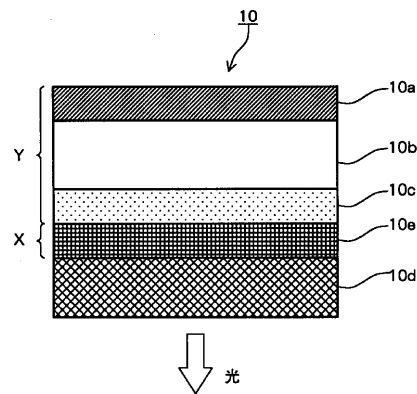
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H 0 5 B 33/22

識別記号

F I
H 0 5 B 33/22

テ-マコード' (参考)
A
B

(72)発明者 木下 基
東京都日野市さくら町 1 コニカ株式会社内
(72)発明者 北 弘志
東京都日野市さくら町 1 コニカ株式会社内
(72)発明者 城田 靖彦
大阪府豊中市大黒町 3 丁目 5 - 7

F タ-ム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 BA06
CA01 CB01 DA01 DB03 EB00
5C094 AA07 AA08 AA10 AA22 BA03
BA12 BA27 BA32 CA19 CA24
CA25 DA13 EA04 EA05 EB02
ED03 FA01 FB01 FB20

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	JP2003031367A	公开(公告)日	2003-01-31
申请号	JP2001211297	申请日	2001-07-11
[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 城田 靖彦		
[标]发明人	松浦光宜 山田岳俊 木下基 北弘志 城田靖彦		
发明人	松浦 光宜 山田 岳俊 木下 基 北 弘志 城田 靖彦		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 G09F9/30 H01L27/32 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.660 G09F9/30.365.Z H05B33/12.B H05B33/12.E H05B33/22.A H05B33/22.B G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/BA06 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 5C094/AA07 5C094/AA08 5C094/AA10 5C094/AA22 5C094/BA03 5C094/BA12 5C094/BA27 5C094/BA32 5C094/CA19 5C094/CA24 5C094/CA25 5C094/DA13 5C094/EA04 5C094/EA05 5C094/EB02 5C094/ED03 5C094/FA01 5C094/FB01 5C094/FB20 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC14 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD74 3K107/DD75 3K107/DD78 3K107/EE24 3K107/FF19		
其他公开文献	JP4804661B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种发光效率优异且寿命长的有机电致发光元件以及使用该有机电致发光元件的功耗低且寿命长的显示装置。一种有机电致发光器件，其具有夹在两个电极之间的有机层，其中至少一个有机层包含由以下通式(1)表示的化合物。式中，B代表硼原子，C代表碳原子，A₁₁，A₁₂和A₁₃代表碳原子或氮原子，以及Z₁₁，Z₁₂和Z₁₃表示完成芳香环所必需的原子团，R₁₁，R₁₂和R₁₃分别独立地为烷基，烷氧基，芳氧基或卤素原子。R₁₄，R₁₅和R₁₆各自独立地表示氢原子或一价取代基，并且l，m和n各自独立地表示0至7。

物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。
一般式(1)

