

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-36025

(P2016-36025A)

(43) 公開日 平成28年3月17日(2016.3.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C07F 7/10 (2006.01)	C07F 7/10 C S P S	4C050
C07F 7/12 (2006.01)	C07F 7/10 J	4C056
C07F 9/6568 (2006.01)	C07F 7/12 D	4C063
C07F 5/02 (2006.01)	C07F 9/6568	4C072

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 108 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-148588 (P2015-148588)
 (22) 出願日 平成27年7月28日 (2015.7.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-155827 (P2014-155827)
 (32) 優先日 平成26年7月31日 (2014.7.31)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110001254
 特許業務法人光陽国際特許事務所
 (72) 発明者 並川 威人
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 (72) 発明者 北 弘志
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 (72) 発明者 押山 智寛
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内

最終頁に続く

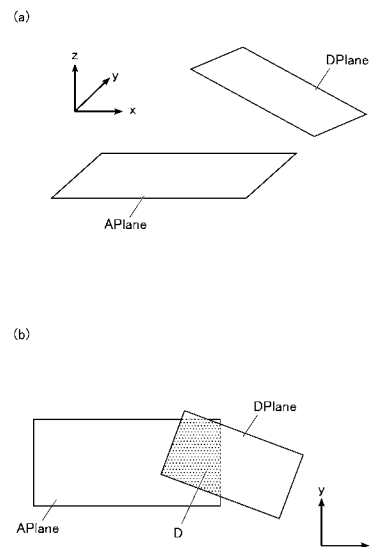
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び π 共役系化合物

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、電力効率及び初期駆動電圧に優れ、色度のよい青色発光を呈する有機EL素子を提供することである。

【解決手段】本発明の有機EL素子は、陽極と陰極との間に、少なくとも一層の発光層を含む有機層を有し、有機層の少なくとも一層には、分子内に電子吸引部と電子供与部とを有する共役系化合物が含有され、共役系化合物における電子吸引部と電子供与部との最近接原子間距離が10nm以下であり、かつ、共役系化合物の最低励起一重項準位と最低励起三重項準位とのエネルギー差の絶対値 (E_{st}) が、0.5eV以下であることを特徴とする。

【選択図】 図7



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極との間に、少なくとも一層の発光層を含む有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記有機層の少なくとも一層には、分子内に電子吸引部と電子供与部とを有する共役系化合物が含有され、

前記共役系化合物における前記電子吸引部と前記電子供与部との最近接原子間距離が10nm以下であり、かつ、前記共役系化合物の最低励起一重項準位と最低励起三重項準位とのエネルギー差の絶対値(E_{st})が、0.5eV以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 2】

前記共役系化合物における前記電子吸引部と前記電子供与部との最近接原子間距離が1nm以下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】

前記共役系化合物が、前記電子吸引部と前記電子供与部との間に結合部を有し、前記結合部が、少なくとも一か所で共役系が不連続となる部分を有していることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

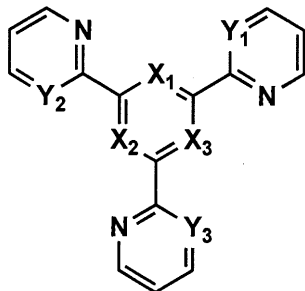
【請求項 4】

前記共役系化合物が、下記一般式(A)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【化 1】

一般式(A)



30

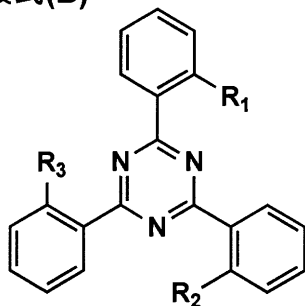
(一般式(A)中、 $X_1 \sim X_3$ 及び $Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立に、置換又は無置換の炭素原子、又は窒素原子を表す。)

【請求項 5】

前記共役系化合物が、下記一般式(B)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 2】

一般式(B)



40

(一般式(B)中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はフェニル基を表すが、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも二つはフェニル基を表す。)

【請求項 6】

50

前記結合部が、アダマンタン構造を有していることを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記結合部が、ボラジン構造を有していることを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

前記結合部が、ジベンゾホスホールオキシド構造を有していることを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

前記結合部が、トリプチセン構造を有していることを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 10】

前記結合部が、ペンチプセン構造を有していることを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】

前記結合部が、シクロファン構造を有していることを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】

前記 共役系化合物における前記電子吸引部と前記電子供与部とが、少なくとも二つの原子で連結されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 11 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【請求項 13】

前記発光層には、前記 共役系化合物と、蛍光発光性化合物及びリン光発光性化合物のうち少なくとも 1 種類とが含有されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 12 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 14】

前記発光層には、前記 共役系化合物と、蛍光発光性化合物及びリン光発光性化合物のうち少なくとも 1 種類と、ホスト化合物とが含有されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 12 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 15】

分子内に電子吸引部と電子供与部とを有する 共役系化合物であって、前記 共役系化合物における前記電子吸引部と前記電子供与部との最近接原子間距離が 10 nm 以下であり、かつ、前記 共役系化合物の最低励起一重項準位と最低励起三重項準位とのエネルギー差の絶対値 (E_{st}) が 0.5 eV 以下であることを特徴とする 共役系化合物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子及び 共役系化合物に関する。より詳しくは、電力効率及び初期駆動電圧に優れ、色度のよい青色発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子、並びに 共役系化合物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

電子ディスプレイや平面照明として既に商品化されている有機エレクトロルミネッセンス (electroluminescence: EL) 素子は、発光機構から分類すると、一重項励起子からの発光を利用する蛍光方式と、三重項励起子からの発光を利用するリン光方式の二つがある。

【0003】

発光効率の観点では、リン光方式が最も優れており、低消費電力を要求される照明用途やモバイルディスプレイ用途などでは、やはり全ての光にリン光発光を利用することが望

50

まれている。しかしながら、リン光方式では、青色発光、特に短波長な発光波長が求められる純青又は深い青（ディープブルー）に適用しにくいという問題点があり、その要因は、要求されるバンドギャップにある。

【0004】

同一分子における三重項励起エネルギーは、対応する一重項励起エネルギーよりも必ず低い。すなわち、青色をリン光発光で得ようとする場合には、もともとのバンドギャップ（一重項励起エネルギーに相当）を広くする必要がある。ただ、このようなワイドバンドギャップを有機物質で得るためには、通常、共役系を縮小するか、又は切断することが必要となり、これは有機物質自体の安定性を低下させてしまう要因となる。

また、リン光発光性化合物（ドーパントともいう。）は高濃度で存在させると凝集や結晶化が起こることから、発光波長を適正に保つために、リン光発光性化合物を宿主化合物で分散させる必要がある。その場合、宿主化合物は更に高い三重項励起エネルギーが必要となり、これも有機物質の安定性の観点では大きな足かせとなっている。

【0005】

すなわち、純青～ディープブルーのリン光発光を実用レベルで達成するためには、ドーパントと宿主化合物の両方を、十分高い三重項エネルギーで分子設計し、更にドーパントと宿主化合物との間で、適切なキャリア移動又はエネルギー移動ができることが必要となるが、その両者を同時に設計することは容易ではない。

しかるに、将来に向けてのリン光有機EL素子開発は、青色リン光材料、すなわち青色リン光ドーパント及び青色リン光宿主化合物の開発とほぼ同義であると言ってもいい。

【0006】

しかし、リン光発光方式は上記のような技術課題のほかに、希少金属であるイリジウムやプラチナを使わざるを得ないという資源的な問題点もあり、例えば、一般照明のような大量生産が求められる領域においては大きな問題となっている。

【0007】

旧来の蛍光有機EL素子と上記のリン光有機EL素子の両方の問題点（すなわち、前者は発光効率が低いという問題、後者は青色発光に不利という問題）を解決するために開発されたのが遅延蛍光方式である。

遅延蛍光方式には、三重項励起子2分子の衝突により一重項励起子1分子を形成するトリプレット-トリプレット アニヒレーション (Triplet-Triplet Annihilation: TTA、Triplet-Triplet Fusion: TTFともいう。)方式と、三重項励起子から一重項励起子への熱的な逆項間交差を利用する熱励起型 (Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF)方式の二つが見出されている。

しかし、TTA方式では、原理的に三重項励起子の半分は発光に寄与できずに熱失活してしまうため、根本的な発光効率改善にはならず、実際の研究例を見ても外部量子効率で10%程度、内部量子効率で換算すると40~50%程度で頭打ちとなっており、将来の低消費電力に向けての技術にはなり得ない。

一方で、近年その現象が発見されたTADF方式は、一重項励起エネルギーと三重項励起エネルギーが近接し、更に蛍光量子収率を100%まで高めることができれば、原理的にはリン光方式同様、電界励起で発生したすべての励起子を光に変換することができるため、リン光と並ぶ低消費電力技術になり得るものである。

しかし、TADF方式にも弱点がある。

【0008】

TADF現象を引き起こすためには、室温又は発光素子中の発光層温度で逆項間交差を起こすことが必要で、そのためには最低励起一重項準位と最低励起三重項準位とのエネルギー差（以降、 E_{st} と呼ぶ。）が極めて小さいことが必須となる。有機化合物でこのような状態を作るには分子中のHOMOとLUMOとを混在させないこと、できればできるだけ遠くに局在化させて完全に分離することが望ましい。

例えば、図1に示すように、2CzPNでは、ベンゼン環上の1位と2位とのカルバゾ

10

20

30

40

50

リル基にHOMOが分布し、4位と5位とのシアノ基にLUMOが分布する(図1(a)参照。)ことで、HOMOとLUMOとが隔絶し、 E_{st} が0.1eV以下となり(図1(b)参照。)、TADF現象が発現する。

これに対し、図2に示すように、4位と5位のシアノ基をメチル基に置き換えた2CzXyでは、このようなHOMOとLUMOとの明確な分離ができないために(図2(a)参照。)、 E_{st} を小さくすることはできず(図2(b)参照。)、TADF現象を発現させるには至らない。

現在までに有機EL素子としてTADF現象が確認されている報告例のすべてが、シアノ基やスルホニル基、又はトリアジニル基のような強い電子吸引基を含有する化合物を発光材料として用いている(例えば、特許文献1参照。)

このような有機化合物は、必ずHOMO準位が深く(-5.5eV以下)になってしまう。

【0009】

有機EL素子においては、その耐久性及び正孔輸送性の観点から、正孔輸送層材料として、多くはトリフェニルアミン誘導体を用いられている。トリフェニルアミン誘導体は、その置換基選択にもよるが、およそHOMO準位は-4.5~-5.5eV程度であるため、発光層中の発光材料のHOMO準位が深くなると、基本的に発光材料に正孔を注入することができなくなる。

また、ホスト化合物を介して正孔を注入する場合においても、ホスト化合物のHOMO準位は発光材料のそれよりも同等又は深くする必要があり、いずれにしても発光層中に正孔を注入することが困難となり、発光させるためにはそのバンドギャップに打ち勝つ高電圧が必要となる。いくら発光量子効率を高くしても、駆動電圧が高ければ、 $[lm/W]$ で表される電力効率を高くすることは困難となり、低消費電力の実現はできない。

【0010】

この現象は、赤よりも緑、緑よりも青、青よりもディープブルーと、必要とされるバンドギャップが大きくなるほど顕著となる。すなわち、遅延蛍光においても、発光材料の技術難度のみならず、合わせられるホスト化合物の選択肢が少ないことも大きな問題であり、リン光方式においてもTADF方式においても、結局のところ技術開発の最難関問題は青色発光材料ということになる。

【0011】

次に、別の観点として、HOMOとLUMOとが局在化することの問題点について説明する。

図3(a)にTADF化合物である2CzPNの電子状態を模式化して示した。図3(a)に示されるように、2CzPNの電子状態は、図3(b)及び(c)に示される代表的なリン光発光性化合物であるIr(ppy)₃やホスト化合物であるDBF-Czと異なり、その電荷分布が極端に局在化している。

すなわち、HOMOとLUMOとが局在化するという事は、CT錯体型色素と同じ電子状態と考えることができる。

CT錯体型色素としては、例えば、カラー写真の画像色素として用いられているアゾメチン色素がその代表例である。このような色素(化合物)は、その電荷分布が極端に局在化していることから、媒体となる物質(例えば、溶媒やホスト)のわずかな電荷の偏りを利用して静電的に強く吸着するため、さまざまな位置にさまざまな方位で相互作用が形成され、励起状態におけるエネルギー分布が広がり、吸収スペクトルや発光スペクトルが幅広くなることが知られている。

TADF化合物も、ホスト化合物との間で同じような状況を作るため、図4で示されるように(図中、吸着の強さを位置的な近さで表記している。)、強固かつさまざまな相互作用が形成され、発光スペクトルがブロード化している。

【0012】

この現象は、ホスト化合物選択の上で、特に青色発光素子においては致命的な問題となる。つまり、発光色を特徴付ける蛍光極大波長(max)と、最低励起一重項準位の工

10

20

30

40

50

エネルギー (S_1) を決める発光スペクトルの短波長側の立ち上がり波長との差が大きくなるために、例えば、緑色の TADF 発光を効率よく得るためには高い (S_1) が必要となり、すなわち、リン光青色ホスト化合物程度の高 S_1 化合物 (これと同義で高 T_1 化合物) が必要となる。

ここまではライトブルーのリン光ホスト化合物を使えるため、それほど大きな問題にはならないが、TADF 方式で青色発光、更にはディープブルー発光を得るためには、もっと大きなバンドギャップを持つホスト化合物が必要となり、そうなると化合物の安定性が問題となってくる。

【0013】

図5には、これと対比する目的で、リン光発光性化合物とホスト化合物との相互作用を示す模式図を示した。

図5に示されるように、イリジウム錯体は緩く HOMO と LUMO とに偏りがあるものの、HOMO 部分はほぼ錯体中央部のイリジウム金属に存在するために、静電的な相互作用には寄与しないし、配位子に分布する LUMO も配位子の中で非局在化するため電子密度的にはそれほど高くなり、結果として、ホスト化合物ともそれほど強い静電相互作用も起こらず、発光スペクトルのブロード化も起こらない。

従って、TADF 方式においても、このような弱い相互作用でホスト化合物が共存できるような、TADF 発光材料の分子設計が必要になってくるわけである。

【0014】

また、違った観点から考えてみることにする。

TADF 発光は、必ずしも単一物質からなるものばかりではない。上記のように HOMO と LUMO とを遠くに引き離すという観点から、ドナー性物質とアクセプター性物質との対から形成されるエキサイプレックス発光は、異分子に HOMO と LUMO とが局在化するため、実質上の $E_{s,t}$ を極小にすることができる。例えば、図6(a)及び(b)に示したような、ドナー物質であるトリフェニルアミン系化合物 m-MTDATA と、アクセプター物質であるオキサジアゾール系化合物 t-Bu-PBD との共蒸着膜を発光層に用いた有機 EL 素子において、TADF 現象が観測されている (非特許文献1参照)。しかし、図6(c)にも示されるように、エキサイプレックス発光は、その実質上のバンドギャップがドナー物質の HOMO 準位とアクセプター物質の LUMO 準位とのエネルギー差となるため、原理的に高バンドギャップの発光を得るのが難しい。すなわち、青色発光には適用しにくいという問題点があり、この技術を青色発光 TADF に適用することはほぼ困難であるといえる。

【0015】

TADF を発現させるには $E_{s,t}$ を小さくする必要があることは先にも述べたが、 $E_{s,t}$ を小さくするために HOMO - LUMO が完全分離してしまうと電子遷移が発生しなくなり、結果として TADF が発現しなくなる。つまり、HOMO と LUMO とが混在し、その重なりが大きすぎると TADF が発現せず、重なりが小さすぎると TADF が発現するものの強度は小さくなる。

そのため、従来化合物では HOMO と LUMO とに若干重なりを持たせることで TADF を発現させていたが、実用的な強度や効率を有する TADF 発光を示す分子の設計は容易ではなく、改善の余地があった。

【0016】

ところで、ホスト化合物と発光性化合物とからなる発光層に、TADF 現象を示す化合物を第三成分 (アシストドーパント) として発光層に含めると、高発光効率発現に有効であることが知られている (例えば、非特許文献2参照)。アシストドーパント上に、25%の一重項励起子と75%の三重項励起子とを電界励起により発生させることによって、三重項励起子は逆項間交差 (Reverse intersystem crossing: RISC) を伴って一重項励起子を生成することができる。一重項励起子のエネルギーは、発光性化合物へエネルギー移動し、移動してきたエネルギーにより発光性化合物が発光することが可能となる。従って、理論上100%の励起子エネルギーを利用して、

10

20

30

40

50

発光性化合物を発光させることが可能となり、高発光効率が発現する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】国際公開第2013/154064号

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献1】応用物理、第82巻、第6号、2013

【非特許文献2】H. Nakan tani et al., Nature Commu
n i c a i o n , 2 0 1 4 , 5 , 4 0 1 6 - 4 0 2 2

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、電力効率及び初期駆動電圧に優れ、色度のよい青色発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子、並びに 共役系化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、有機層の少なくとも一層には、分子内に電子吸引部と電子供与部とを有する 共役系化合物が含有され、 共役系化合物における電子吸引部と電子供与部との最近接原子間距離が10nm以下であり、かつ、 共役系化合物の最低励起一重項準位と最低励起三重項準位とのエネルギー差の絶対値 ($E_{s,t}$) が、0.5eV以下であることにより、電力効率及び初期駆動電圧に優れ、色度のよい青色発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供できることを見出し、本発明に至った。

20

【0021】

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

【0022】

1. 陽極と陰極との間に、少なくとも一層の発光層を含む有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

30

前記有機層の少なくとも一層には、分子内に電子吸引部と電子供与部とを有する 共役系化合物が含有され、

前記 共役系化合物における前記電子吸引部と前記電子供与部との最近接原子間距離が10nm以下であり、かつ、前記 共役系化合物の最低励起一重項準位と最低励起三重項準位とのエネルギー差の絶対値 ($E_{s,t}$) が、0.5eV以下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。

【0023】

2. 前記 共役系化合物における前記電子吸引部と前記電子供与部との最近接原子間距離が1nm以下であることを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【0024】

3. 前記 共役系化合物が、前記電子吸引部と前記電子供与部との間に結合部を有し、前記結合部が、少なくとも一か所で 共役系が不連続となる部分を有していることを特徴とする第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

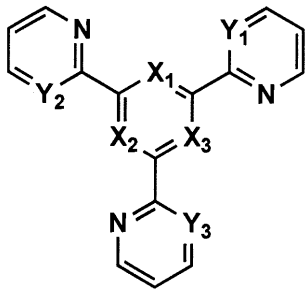
【0025】

4. 前記 共役系化合物が、下記一般式 (A) で表される構造を有する化合物であることを特徴とする第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0026】

【化 1】

一般式(A)



10

【0027】

(一般式(A)中、 $X_1 \sim X_3$ 及び $Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立に、置換又は無置換の炭素原子、又は窒素原子を表す。)

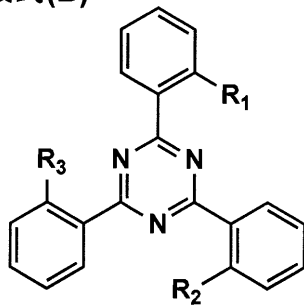
【0028】

5. 前記 共役系化合物が、下記一般式(B)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0029】

【化 2】

一般式(B)



20

【0030】

(一般式(B)中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はフェニル基を表すが、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも二つはフェニル基を表す。)

30

【0031】

6. 前記結合部が、アダマンタン構造を有していることを特徴とする第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0032】

7. 前記結合部が、ボラジン構造を有していることを特徴とする第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0033】

8. 前記結合部が、ジベンゾホスホールオキシド構造を有していることを特徴とする第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【0034】

9. 前記結合部が、トリプチセン構造を有していることを特徴とする第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0035】

10. 前記結合部が、ペンチプセン構造を有していることを特徴とする第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0036】

11. 前記結合部が、シクロファン構造を有していることを特徴とする第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0037】

50

12. 前記 共役系化合物における前記電子吸引部と前記電子供与部とが、少なくとも二つの原子で連結されていることを特徴とする第1項から第11項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0038】

13. 前記発光層には、前記 共役系化合物と、蛍光発光性化合物及びリン光発光性化合物のうち少なくとも1種類とが含有されていることを特徴とする第1項から第12項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0039】

14. 前記発光層には、前記 共役系化合物と、蛍光発光性化合物及びリン光発光性化合物のうち少なくとも1種類と、ホスト化合物とが含有されていることを特徴とする第1項から第12項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【0040】

15. 分子内に電子吸引部と電子供与部とを有する 共役系化合物であって、前記 共役系化合物における前記電子吸引部と前記電子供与部との最近接原子間距離が10nm以下であり、かつ、前記 共役系化合物の最低励起一重項準位と最低励起三重項準位とのエネルギー差の絶対値 ($E_{s,t}$) が0.5eV以下であることを特徴とする共役系化合物。

【発明の効果】

【0041】

本発明の上記手段により、電力効率及び初期駆動電圧に優れ、色度のよい青色発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

20

【0042】

本発明の効果の発現機構・作用機構については明確になっていないが、以下のように推察している。

【0043】

TADF現象を発現させるには $E_{s,t}$ が小さい必要があることは先に述べたとおりであるが、0.5eV以下の値であればTADF発現確率が高くなることが知られている。

共役系化合物における電子吸引部と電子供与部との最近接原子間距離を10nm以下とすることにより、電子吸引部にLUMOを、電子供与部にHOMOを分離局在化させて $E_{s,t}$ を0.5eV以下にすることが可能で、TADF現象を発現させることができる。

30

【0044】

通常、TADF現象が発現する際の電子遷移は、電子供与部に局在化するHOMOと電子吸引部に局在化するLUMOとの間を、共有結合の分子鎖を経由することで行われるが、本発明においては、電子供与部に局在化するHOMOと電子吸引部に局在化するLUMOとの空間が近接しているので、共有結合の分子鎖を介することなく、電子供与部に局在化するHOMOから電子吸引部に局在化するLUMOに直接ホッピングすることで電子遷移が発生する。本発明の 共役系化合物は、従来のTADF化合物と比べて、電子の遷移距離が短くて済むので、必ずしも強い電子吸引部を必要とせず、その結果、「HOMOが深くなる。」という問題を解決することができる(すなわち、HOMO準位が-5.5eVまで深くなることはない。)ものと考えられる。

40

【0045】

また、強い電子吸引部を持たない場合、電荷の局在状態も穏やかなものとなるため、周囲の媒体(主に、ホスト化合物や溶媒)との間に生じる電荷の偏りも穏やかなものとなり、従来型TADF発光材料に比べて相互作用が小さくなり、「発光スペクトルのブロード化」を抑えることができるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】2CzPNのエネルギーダイヤグラムを示す模式図

【図2】2CzXyのエネルギーダイヤグラムを示す模式図

【図3】従来のTADF化合物、リン光発光性化合物及びホスト化合物の電子状態を示す

50

模式図

【図4】従来のTADF化合物とホスト化合物間の相互作用を示す模式図

【図5】リン光発光性化合物とホスト化合物間の相互作用を示す模式図

【図6】エキサイプレックス発光の電子の流れを示す模式図

【図7】本発明の共役系化合物の電子供与部及び電子吸引部の共役平面の位置関係を示す模式図

【図8】本発明の共役系化合物とホスト化合物間の相互作用を示す模式図

【図9】本発明の共役系化合物のエネルギーダイヤグラムを示す模式図

【図10】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図

【図11】アクティブマトリクス方式による表示装置の模式図

10

【図12】画素の回路を示した概略図

【図13】パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図

【図14】照明装置の概略図

【図15】照明装置の断面図

【発明を実施するための形態】

【0047】

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極との間に、少なくとも一層の発光層を含む有機層を有し、有機層の少なくとも一層には、分子内に電子吸引部と電子供与部とを有する共役系化合物が含有され、共役系化合物における電子吸引部と電子供与部との最近接原子間距離が10nm以下であり、かつ、共役系化合物の最低励起一重項準位と最低励起三重項準位とのエネルギー差の絶対値($E_{s,t}$)が、0.5eV以下であることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項15までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

20

【0048】

本発明の実施態様としては、 $E_{s,t}$ を小さくできる観点から、共役系化合物における電子吸引部と電子供与部との最近接原子間距離が1nm以下であることが好ましい。なぜなら、HOMOとLUMOとの中心間距離を離して、HOMO-LUMOの分離を達成しながらも、最近接原子間距離を1nm以下とすることにより、より空間的に近接した状態を取り得るからである。

【0049】

また、共役系化合物が、電子吸引部と電子供与部との間に結合部を有し、結合部が、少なくとも一か所で共役系が不連続となる部分を有していることが好ましい。これにより、電子吸引部が弱いものであっても、電子吸引部と電子供与部との区別が明確となる。また、HOMOとLUMOとの分離が明確になるのでHOMOとLUMOとが完全分離しやすくなり、その結果、 $E_{s,t}$ を極限まで小さくすることができる。

30

【0050】

また、 $E_{s,t}$ を小さくする観点から、共役系化合物が一般式(A)又は一般式(B)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

【0051】

また、電子供与部と電子吸引部との距離を近接させた構造を取りやすいという観点から、結合部がアダマンタン構造、ジベンゾホスホールオキシド構造、トリプチセン構造、ペンチプセン構造又はシクロファン構造を有していることが好ましい。

40

また、発光性向上、及び複素環側鎖に電子供与部及び電子吸引部を導入した分子を合成しやすいという観点から、結合部がボラジン構造を有していることが好ましい。

【0052】

また、電子供与部と電子吸引部との距離を近接させた構造を取りやすいという観点から、共役系化合物における電子吸引部と電子供与部とが、少なくとも二つの原子で連結されていることが好ましい。

【0053】

また、有機EL素子の発光効率向上の観点から、発光層には、共役系化合物と、蛍光

50

発光性化合物及びリン光発光性化合物のうち少なくとも１種類とが含有されていることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

また、有機 E L 素子の発光効率向上の観点から、発光層には、共役系化合物と、蛍光発光性化合物及びリン光発光性化合物のうち少なくとも１種類と、ホスト化合物とが含有されていることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

本発明においては、分子内に電子吸引部と電子供与部とを有する共役系化合物であって、共役系化合物における電子吸引部と電子供与部との最近接原子間距離が 1 0 n m 以下であり、かつ、共役系化合物の最低励起一重項準位と最低励起三重項準位とのエネルギー差の絶対値 ($E_{s t}$) が 0 . 5 e V 以下である共役系化合物が提供される。

10

【 0 0 5 6 】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、数値範囲を表す「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用している。

本論に入る前に、本発明の技術思想と関連する、有機 E L 素子の発光方式及び発光材料について述べる。

【 0 0 5 7 】

有機 E L 素子の発光方式

有機 E L 素子の発光方式としては、三重項励起状態から基底状態に戻る際に光を発する「リン光発光」と、一重項励起状態から基底状態に戻る際に光を発する「蛍光発光」の二通りがある。

20

有機 E L 素子のような電界で励起する場合には、三重項励起子が 7 5 % の確率で、一重項励起子が 2 5 % の確率で生成するため、リン光発光の方が蛍光発光に比べ発光効率を高くすることが可能で、低消費電力化を実現するには優れた方式である。

一方、蛍光発光においても、通常では無輻射失活により熱にしかならない 7 5 % の三重項励起子を高密度で存在させることによって、二つの三重項励起子から一つの一重項励起子を発生させて発光効率を向上させる T T A 機構を利用した方式が見ついている。

【 0 0 5 8 】

さらに、近年では、安達らの発見により一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギーギャップを小さくすることで、発光中のジュール熱及び / 又は発光素子が置かれる環境温度によりエネルギー準位の低い三重項励起状態から一重項励起状態に逆項間交差がおり、結果としてほぼ 1 0 0 % に近い蛍光発光を可能とする現象 (熱励起型遅延蛍光、又は熱励起型遅延蛍光ともいう : 「 T A D F 」) とそれを可能にする蛍光物質が見出されている (例えば、「照明に向けた燐光有機 E L 技術の開発」応用物理 第 8 0 巻、第 4 号、2 0 1 1 年等参照。) 。

30

【 0 0 5 9 】

リン光発光性化合物

前述のとおり、リン光発光は発光効率的には蛍光発光よりも理論的には 3 倍有利であるが、三重項励起状態から一重項基底状態へのエネルギー失活 (= リン光発光) は禁制遷移であり、また同様に一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差も禁制遷移であるため、通常その速度定数は小さい。すなわち、遷移が起こりにくいため、励起子寿命はミリ秒から秒オーダーと長くなり、所望の発光を得ることが困難である。

40

ただし、イリジウムや白金などの重金属を用いた錯体が発光する場合には、中心金属の重原子効果によって、上記の禁制遷移の速度定数が 3 桁以上増大し、配位子の選択によっては、1 0 0 % のリン光量子収率を得ることも可能となる。

しかしながら、このような理想的な発光を得るためには、希少金属であるイリジウムやパラジウム、白金などのいわゆる白金金属と呼ばれる貴金属を用いる必要があり、大量に使用されることになるとその埋蔵量や金属自体の値段が産業上大きな問題となってくる。

【 0 0 6 0 】

50

蛍光発光性化合物

一般的な蛍光発光性化合物としては、リン光発光性化合物のような重金属錯体である必要性は特になく、炭素、酸素、窒素、水素などの一般的な元素の組み合わせから構成される、いわゆる有機化合物が適用でき、更に、リンや硫黄、ケイ素などその他の非金属元素を用いることも可能で、また、アルミニウムや亜鉛などの典型金属の錯体も活用できるなど、その多様性はほぼ無限といえる。

ただし、従来の蛍光発光性化合物では上記のように励起子の25%しか発光に適用できないために、リン光発光のような高効率発光は望めない。

【0061】

遅延蛍光化合物

< 励起三重項 - 三重項消滅 (TTA) 遅延蛍光化合物 >

蛍光発光性化合物の問題点を解決すべく登場したのが、遅延蛍光を利用した発光方式である。三重項励起子同士の衝突を起源とするTTA方式は、下記のような一般式で記述できる。すなわち、従来、励起子のエネルギーが、無輻射失活により熱にしか変換されなかった三重項励起子の一部が、発光に寄与し得る一重項励起子に逆項間交差できるメリットがあり、実際の有機EL素子においても従来の蛍光発光素子の約2倍の外部取り出し量子効率を得ることができている。

【0062】

一般式： $T^* + T^* \rightarrow S^* + S$

(式中、 T^* は三重項励起子、 S^* は一重項励起子、 S は基底状態分子を表す。)

【0063】

しかしながら、上式からも分かるように、二つの三重項励起子から発光に利用できる一重項励起子は一つしか生成しないため、この方式で100%の内部量子効率を得ることは原理上できない。

【0064】

< 熱活性型遅延蛍光 (TADF) 化合物 >

もう一つの高効率蛍光発光であるTADF方式は、TTAの問題点を解決できる方式である。

蛍光発光性化合物は、上記のように無限に分子設計できる利点を持っている。すなわち、分子設計された化合物の中で、特異的に三重項励起状態と一重項励起状態のエネルギー準位差 ($E_{s,t}$) が極めて近接する化合物が存在する。

このような化合物は、分子内に重原子を持っていないにもかかわらず、 $E_{s,t}$ が小さいために通常では起こりえない三重項励起状態から一重項励起状態への逆項間交差が起こる。さらに、一重項励起状態から基底状態への失活 (= 蛍光発光) の速度定数が極めて大きいことから、三重項励起子はそれ自体が基底状態に熱的に失活 (無輻射失活) するよりも、一重項励起状態経由で蛍光を発しながら基底状態に戻る方が速度論的に有利である。そのため、TADFでは理想的には100%の蛍光発光が可能となる (特許文献1、非特許文献1、及び、H Nakanotani et al., Scientific Reports 3, Article number: 2127 doi: 10.1038/srep02127、H Uoyama et al., Nature 2012, 492, 234 - 238、Organic Electronics Volume 14, Issue 11, November 2013, Pages 2721 - 2726 参照。)

【0065】

< $E_{s,t}$ に関する分子設計思想 >

上記 $E_{s,t}$ を小さくするための分子設計について説明する。

$E_{s,t}$ を小さくするためには、原理上分子内の最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) と最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) の空間的な重なりを小さくすることが最も効果的である。

10

20

30

40

50

一般に分子の電子軌道において、HOMOは電子供与部に、LUMOは電子吸引部に分布することが知られており、分子内に電子供与性と電子吸引性の骨格を導入することによって、HOMOとLUMOとが存在する位置を遠ざけることが可能である。

【0066】

例えば、前述の文献「照明に向けた燐光有機EL技術の開発」においては、シアノ基やスルホニル基、トリアジンなどの電子吸引性の骨格と、カルバゾールやジフェニルアミノ基等の電子供与性の骨格とを導入することで、LUMOとHOMOとをそれぞれ局在化させている。

また、化合物の基底状態と三重項励起状態との分子構造変化を小さくすることも効果的である。構造変化を小さくするための方法としては、例えば、化合物を剛直にすることなどが効果的である。ここで述べる剛直とは、例えば、分子内の環と環との結合における自由回転を抑制したり、共役面の大きい縮合環を導入したりするなど、分子内において自由に動ける部位が少ないことを意味する。特に、発光に關与する部位を剛直にすることによって、励起状態における構造変化を小さくすることが可能である。

【0067】

< TADF化合物が抱える一般的な問題 >

TADF化合物は、その発光機構及び分子構造の面から種々の問題を抱えている。以下に、一般的にTADF化合物が抱える問題の一部について記載する。

【0068】

TADF化合物においては、 $E_{s,t}$ を小さくするためにHOMOとLUMOとの存在する部位をできるだけ離すことが必要であるが、このため、分子の電子状態はHOMO部位とLUMO部位が分離したドナー/アクセプター型の分子内CT(分子内電荷移動状態)に近い状態となってしまう。

このような分子は、複数存在すると、一方の分子のドナー部(電子供与部)と他方の分子のアクセプター部(電子吸引部)とを近接させると安定化が図られる。そのような安定化状態は2分子間での形成に限らず、3分子間又は5分子間であったりと複数の分子間でも形成が可能であり、結果、広い分布を持った種々の安定化状態が存在することになり、吸収スペクトル及び発光スペクトルの形状はブロードとなる。また、2分子を超える多分子集合体を形成しない場合であっても、二つの分子の相互作用する方向や角度などの違いによって様々な存在状態を取り得るため、基本的にはやはり吸収スペクトル及び発光スペクトルの形状はブロードになる。

【0069】

発光スペクトルがブロードになることは、二つの大きな問題を発生する。

一つは、発光色の色純度が低くなってしまう問題である。照明用途に適用する場合にはそれほど大きな問題にはならないが、電子ディスプレイ用途に用いる場合には色再現域が小さくなり、また、純色の色再現性が低くなることから、実際に商品として適用するのは困難になる。

【0070】

もう一つの問題は、発光スペクトルの短波長側の立ち上がり波長(「蛍光0-0バンド」と呼ぶ。)が短波長化、すなわち高 S_1 化(最低励起一重項エネルギーの高エネルギー化)してしまうことである。

当然、蛍光0-0バンドが短波長化すると、 S_1 よりもエネルギーの低い T_1 に由来するリン光0-0バンドも短波長化(高 T_1 化)してしまう。そのため、ホスト化合物に用いる化合物はドープメントからの逆エネルギー移動を起こさないようにするために、高 S_1 化かつ高 T_1 化する必要が生じてくる。これは、非常に大きな問題である。

基本的に有機化合物からなるホスト化合物は、有機EL素子中で、カチオンラジカル状態、アニオンラジカル状態及び励起状態という、複数の活性かつ不安定な化学種の状態を取るが、それら化学種は分子内の共役系を拡大することで比較的安定に存在させることができる。

【0071】

10

20

30

40

50

しかしながら、高 S_1 化かつ高 T_1 化を達成するには、分子内の共役系を縮小するか又は断ち切ることが必要となり、安定性と両立させることが困難になって、結果的には発光素子の寿命を短くしてしまうことになる。

また、重金属を含まないTADF化合物においては、三重項励起状態から基底状態に失活する遷移は禁制遷移であるため、三重項励起状態での存在時間(励起子寿命)は数百 μ 秒からミリ秒オーダーと極めて長い。そのため、仮にホスト化合物の T_1 エネルギーが蛍光発光性化合物のそれよりも高いエネルギーレベルであったとしても、その存在時間の長さから蛍光発光性化合物の三重項励起状態からホスト化合物へと逆エネルギー移動を起こす確率が増大してしまう。その結果、本来意図するTADF化合物の三重項励起状態から一重項励起状態への逆項間交差が十分に起こらずに、ホスト化合物への好ましくない逆エネルギー移動が主流となって、十分な発光効率が得られないという不具合が生じてしまう。

10

【0072】

上記のような問題を解決するためには、TADF化合物の発光スペクトル形状をシャープ化し、発光極大波長と発光スペクトルの立ち上がり波長の差を小さくすることが必要となる。そのためには、基本的には一重項励起状態及び三重項励起状態の分子構造の変化を小さくすることにより達成することが可能である。

また、ホスト化合物への逆エネルギー移動を抑制するためには、TADF化合物の三重項励起状態の存在時間(励起子寿命)を短くすることが効果的である。それを実現するには、基底状態と三重項励起状態との分子構造変化を小さくすること、及び禁制遷移をほ

20

【0073】

本発明の共役系化合物は、蛍光発光性化合物や、後述するようなアシストドーパントとして適用可能であるが、上記のように励起状態の構造変化を抑えた蛍光発光性化合物及び三重項励起状態の存在時間が短い蛍光発光性化合物も設計思想として含むものである。

以下に、本発明の共役系化合物に関する種々の測定方法について記載する。

【0074】

<電子密度分布>

本発明の共役系化合物は、 E_{st} を小さくするという観点から、分子内においてHOMOとLUMOとが実質的に分離していることが好ましい。これらHOMO及びLUMOの分布状態、及び E_{st} については、半経験的分子軌道計算により得られる構造最適化した際の電子密度分布から求めることができる。

30

本発明の共役系化合物のHOMO、LUMO及び E_{st} の値の算出には、米国Gaussian社製のGaussian09(Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Au

40

50

stin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.) ソフトウェアを用いて、計算手法として密度汎関数法 (B3LYP/6-31G(d)) を用いて算出した。ソフトウェアや計算手法に特に限定はなく、いずれを用いても同様に求めることができる。

【0075】

また、「HOMOとLUMOが実質的に分離している」とは、上記分子計算により算出されたHOMO軌道分布及びLUMO軌道分布の中心部位が離れており、より好ましくはHOMO軌道の分布とLUMO軌道の分布がほぼ重なっていないことを意味する。

また、HOMOとLUMOとの分離状態については、前述の汎関数としてB3LYP、基底関数として6-31G(d)を用いた構造最適化計算から、更に時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent DFT) による励起状態計算を実施して S_1 及び T_1 のエネルギー(それぞれ $E(S_1)$ 及び $E(T_1)$)を求めて、 $E_{s,t} = E(S_1) - E(T_1)$ として算出することも可能である。算出された $E_{s,t}$ が小さいほど、HOMOとLUMOとがより分離していることを示す。本発明においては、前述と同様の計算手法を用いて算出された $E_{s,t}$ が0.5 eV以下であり、より好ましくは0.2 eV以下であり、更に好ましくは0.1 eV以下である。

【0076】

<最低励起一重項エネルギー S_1 >

本発明の共役系化合物の最低励起一重項エネルギー S_1 については、本発明においても通常的手法と同様にして算出されるもので定義される。すなわち、測定対象となる化合物を石英基板上に蒸着して試料を作製し、常温(300 K)でこの試料の吸収スペクトル(縦軸:吸光度、横軸:波長とする。)を測定する。この吸収スペクトルの長波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸との交点の波長値に基づいて、所定の換算式から算出される。

ただし、本発明において使用する共役系化合物の分子自体の凝集性が比較的高い場合、薄膜の測定においては凝集による誤差を生じる可能性がある。本発明の共役系化合物はストークスシフトが比較的小さいこと、更に励起状態と基底状態との構造変化が小さいことを考慮し、本発明における最低励起一重項エネルギー S_1 は、室温(25)における共役系化合物の溶液状態の最大発光波長のピーク値を近似値として用いた。

ここで、使用する溶媒は、共役系化合物の凝集状態に影響を与えない、すなわち、溶媒効果の影響が小さい溶媒、例えば、シクロヘキサンやトルエン等の非極性溶媒等を用いることができる。

【0077】

<最低励起三重項エネルギー T_1 >

本発明の共役系化合物の最低励起三重項エネルギー(T_1)については、溶液又は薄膜のフォトルミネッセンス(PL)特性により算出した。例えば、薄膜における算出方法としては、希薄状態の共役系化合物の分散物を薄膜にした後に、ストリークカメラを用い、過渡PL特性を測定することで、蛍光成分とリン光成分との分離を行い、そのエネルギー差を $E_{s,t}$ として最低励起一重項エネルギーから最低励起三重項エネルギーを求めることができる。

測定・評価にあたって、絶対PL量子収率の測定については、絶対PL量子収率測定装置C9920-02(浜松ホトニクス社製)を用いた。発光寿命は、ストリークカメラC4334(浜松ホトニクス社製)を用いて、サンプルをレーザー光で励起させながら測定した。

【0078】

有機EL素子の構成層

本発明の有機EL素子における代表的な素子構成としては、以下の構成を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0079】

- (1) 陽極 / 発光層 / 陰極
- (2) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (3) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- (4) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (5) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- (6) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (7) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / (電子阻止層 /) 発光層 / (正孔阻止層 /) 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

【0080】

上記の中で(7)の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

本発明に係る発光層は、単層又は複数層で構成されており、発光層が複数の場合は各発光層の間に非発光性の補助層を設けてもよい。

【0081】

必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層(正孔障壁層ともいう。)や電子注入層(陰極バッファ層ともいう。)を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻止層(電子障壁層ともいう。)や正孔注入層(陽極バッファ層ともいう。)を設けてもよい。

本発明に用いられる正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。また、正孔輸送層は、複数層で構成されていてもよい。

本発明に用いられる電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層であり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。また、電子輸送層は、複数層で構成されていてもよい。

上記の代表的な素子構成において、陽極と陰極とを除いた層を「有機層」ともいう。

【0082】

<タンデム構造>

また、本発明の有機EL素子は、少なくとも1層の発光層を含む発光ユニットを複数積層した、いわゆるタンデム構造の素子であってもよい。

タンデム構造の代表的な素子構成としては、例えば、以下の構成を挙げることができる。

【0083】

陽極 / 第1発光ユニット / 中間層 / 第2発光ユニット / 中間層 / 第3発光ユニット / 陰極

【0084】

ここで、第1発光ユニット、第2発光ユニット及び第3発光ユニットは、全て同じであっても、異なってもよい。また二つの発光ユニットが同じであり、残る一つが異なってもよい。

複数の発光ユニットは、直接積層されていても、中間層を介して積層されていてもよく、中間層は、一般的に中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料構成を用いることができる。

【0085】

中間層に用いられる材料としては、例えば、ITO(インジウム・スズ酸化物)、IZO(インジウム・亜鉛酸化物)、 ZnO_2 、TiN、ZrN、HfN、 TiO_x 、 VO_x 、CuI、InN、GaN、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 LaB_6 、 RuO_2 、Al等の導電性無機化合物層や、Au/Bi₂O₃等の2層膜や、 SnO_2 /Ag/ SnO_2 、 ZnO /Ag/ ZnO 、Bi₂O₃/Au/Bi₂O₃、 TiO_2 /T

$i\text{N}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ZrN}/\text{TiO}_2$ 等の多層膜、またC60等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物層、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物層等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

発光ユニット内の好ましい構成としては、例えば、上記の代表的な素子構成で挙げた(1)~(7)の構成から、陽極と陰極とを除いたもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0086】

タンデム型有機EL素子の具体例としては、例えば、米国特許第6337492号明細書、米国特許第7420203号明細書、米国特許第7473923号明細書、米国特許第6872472号明細書、米国特許第6107734号明細書、米国特許第6337492号明細書、国際公開第2005/009087号、特開2006-228712号公報、特開2006-24791号公報、特開2006-49393号公報、特開2006-49394号公報、特開2006-49396号公報、特開2011-96679号公報、特開2005-340187号公報、特許第4711424号公報、特許第3496681号公報、特許第3884564号公報、特許第4213169号公報、特開2010-192719号公報、特開2009-076929号公報、特開2008-078414号公報、特開2007-059848号公報、特開2003-272860号公報、特開2003-045676号公報、国際公開第2005/094130号等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

10

20

【0087】

以下、本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

【0088】

発光層

本発明に係る発光層は、電極又は隣接層から注入されてくる電子及び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層であり、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。本発明に用いられる発光層は、本発明で規定する要件を満たしていれば、その構成に特に制限はない。

発光層の層厚の総和は、特に制限はないが、形成する膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2nm~5 μ mの範囲内に調整することが好ましく、より好ましくは2~500nmの範囲内に調整され、更に好ましくは5~200nmの範囲内に調整される。

30

また、本発明に用いられる個々の発光層の層厚としては、2nm~1 μ mの範囲内に調整することが好ましく、より好ましくは2~200nmの範囲内に調整され、更に好ましくは3~150nmの範囲内に調整される。

本発明に係る発光層には、発光ドーパント(発光性化合物、発光性ドーパント化合物、ドーパント化合物、単にドーパントともいう。)やホスト化合物(マトリックス材料、発光ホスト化合物、単にホストともいう。)を含有することが好ましい。

【0089】

(1) 発光ドーパント

40

発光ドーパントとしては、本発明の共役系化合物や、本発明の共役系化合物が後述するアシストドーパント(発光補助材料)として機能する場合に用いられる、従来公知の蛍光発光性化合物(蛍光発光性ドーパント、蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう。)や、リン光発光性化合物(リン光発光性ドーパント、リン光ドーパント、リン光性化合物ともいう。)を用いてもよい(詳細は後述する。)。本発明においては、少なくとも1層の発光層に、本発明の共役系化合物が発光ドーパント又はアシストドーパントとして含有される。

本発明においては、発光層が発光ドーパントを5~40質量%の範囲内で含有することが好ましく、10~30質量%の範囲内で含有することがより好ましい。

発光層中の発光ドーパントの濃度については、使用される特定の発光ドーパント及びデ

50

バイスの必要条件に基づいて、任意に決定することができ、発光層の層厚方向に対し、均一な濃度で含有されていてもよく、また任意の濃度分布を有していてもよい。

また、発光ドーパントは、複数種を併用して用いてもよく、構造の異なる発光ドーパント同士の組み合わせや、本発明の共役系化合物や、蛍光発光性化合物とリン光発光性化合物とを組み合わせ用いてもよい。これにより、任意の発光色を得ることができる。

【0090】

本発明の有機EL素子や本発明に用いられる化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図3.16において、分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタ(株)製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

本発明においては、1層又は複数層の発光層が、発光色の異なる複数の発光ドーパントを含有し、白色発光を示すことも好ましい。

白色を示す発光ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば、青と橙や、青と緑と赤との組み合わせ等が挙げられる。

本発明の有機EL素子における白色とは、2度視野角正面輝度を前述の方法により測定した際に、 1000 cd/m^2 でのCIE1931表色系における色度が $x = 0.39 \pm 0.09$ 、 $y = 0.38 \pm 0.08$ の領域内にあることが好ましい。

【0091】

(1.1) 共役系化合物

本発明の共役系化合物は、分子内に電子吸引部と電子供与部とを有し、共役系化合物における電子吸引部と電子供与部との最近接原子間距離が10nm以下であり、かつ、

共役系化合物の最低励起一重項準位と最低励起三重項準位とのエネルギー差の絶対値($E_{s,t}$)が0.5eV以下であることを特徴とする。

【0092】

本発明の共役系化合物は、図7(a)及び(b)に示すように、共役系で構成される電子吸引部の共役平面APlaneに対し、共役平面APlaneの法線方向から、共役系で構成される電子供与部の共役平面DPlaneを投影した際に、共役平面DPlaneの投影像と共役平面APlaneとが重なりDを有し、かつ、電子供与部と電子吸引部とが近接した状態の化合物である。共役平面DPlaneの投影像と共役平面APlaneとの重なりDは一部でもよい。分子内に電子供与部又は電子吸引部を複数有する場合は、いずれかの電子供与部と電子吸引部の組み合わせにおいて、上記要件を満足していればよい。

「電子供与部と電子吸引部とが近接した状態」とは、フェルスター型のエネルギー移動が10nm以下の分子間距離で発生することから、本発明において、電子供与部と電子吸引部との最近接原子間距離が10nm以下である。

なお、本発明において、電子供与部と電子吸引部との最近接原子間距離は、HOMOが局在化した部位を電子供与部、LUMOが局在化した部位を電子吸引部として、上述したのと同様に、米国Gaussian社製のGaussian09ソフトウェアを用いて、計算手法として密度汎関数法(B3LYP/6-31G(d))を用いて算出する。ここで、HOMO及びLUMOが、近傍の原子あるいは原子団(原子団の一部も含む。)まで空間的な広がりを有している場合には、当該HOMO及びLUMOをそれぞれ電子供与部及び電子吸引部として最近接原子間距離を算出する。

【0093】

ここで、電子供与部及び電子吸引部とは、電子供与部のHOMO(D)及びLUMO(D)と、電子吸引部のHOMO(A)及びLUMO(A)との値が、下記関係式を満足するものをいう。

【0094】

$$\text{HOMO}(D) > \text{HOMO}(A), \text{LUMO}(D) > \text{LUMO}(A)$$

【0095】

TADF現象を発現させるには $E_{s,t}$ が小さい必要があることは先に述べたが、0.

10

20

30

40

50

5 eV以下の値であれば、TADF発現確率が高くなることが知られている。上記構造を取ることで、電子吸引部にLUMOを、電子供与部にHOMOを分離局在させて E_{st} を0.5 eV以下にすることが可能で、TADF現象を発現させることができる。

通常、TADF現象が発現する際の電子遷移は、電子供与部に局在化するHOMOと電子吸引部に局在化するLUMOとの間を、共有結合の分子鎖を経由することで行われる。

しかし、上記のように電子供与部と電子吸引部とが投影面で重なりを持ち近接している場合は、電子供与部 - 電子吸引部間距離、すなわち、HOMOとLUMOとの空間が近接しているので、電子供与部 - 電子吸引部間の分子鎖を介さず、電子供与部のHOMOから電子吸引部のLUMOに直接ホッピングすることで電子遷移が発生するという特徴がある。これにより、従来のTADF化合物に比べて、電子の遷移距離が短くて済むので、必ずしも強い電子吸引部を必要としない。その結果、「HOMOが深くなる」という問題を解決することができる(-5.5 eVまで深くなることはない。)

10

【0096】

共役系化合物における電子吸引部と電子供与部との最近接原子間距離は、1 nm以下であることが好ましい。

【0097】

また、本発明の共役系化合物は、電子吸引部と電子供与部との間に結合部を有し、結合部が、少なくとも一か所で共役系が不連続となる部分を有していることが好ましい。

電子供与部と電子吸引部との間を結ぶ分子結合のどこかで共役二重結合を廃することで、電子吸引部が弱いものであっても、電子吸引部と電子供与部との区別が明確となり、HOMO及びLUMOの分離局在が可能となり、従来のTADF化合物ではHOMO及びLUMOを分離局在させるために必要であった強い電子吸引部を必ずしも必要としない。強い電子吸引部を持たない場合、電荷の局在状態も穏やかなものとなるため、周囲の媒体(主に、ホスト化合物や溶媒)との間に生じる電荷の偏りも穏やかなものとなるので、従来型TADF発光材料に比べて相互作用が小さくなり、「発光スペクトルのブロード化」を抑えることができる(図8参照。)

20

【0098】

また、電子供与部と電子吸引部との間で共役二重結合を廃すると、HOMO及びLUMOの分離が明確になるので、HOMO及びLUMOが完全分離しやすくなり、その結果、

E_{st} を極限まで小さくすることができる。HOMO及びLUMOが完全分離していても、HOMOが局在化する電子供与部とLUMOが局在化する電子吸引部が近接しているので、両者の間で電子遷移が発生し得、TADF発光を得ることができる。

30

つまり、 E_{st} が極限まで小さいので、効率よくTADF発光を実現することができる。

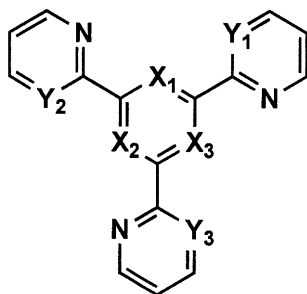
【0099】

以上のような共役系化合物としては、下記一般式(A)又は一般式(B)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

【0100】

【化3】

一般式(A)



40

【0101】

50

一般式(A)中、 $X_1 \sim X_3$ 及び $Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立に、置換又は無置換の炭素原子、又は窒素原子を表す。

【0102】

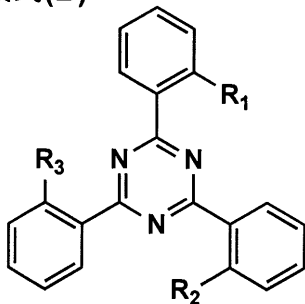
$X_1 \sim X_3$ 、 $Y_1 \sim Y_3$ が炭素原子である場合、当該炭素原子が有してもよい置換基としては、本発明の効果を阻害しない範囲において特に限定されず、例えば、直鎖又は分岐アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基、非芳香族複素環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基、アミノ基、ハロゲン原子、フッ化炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基、シリル基、重水素原子等が挙げられる。

10

【0103】

【化4】

一般式(B)



20

【0104】

一般式(B)中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はフェニル基を表すが、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも二つはフェニル基を表す。

【0105】

また、本発明の共役系化合物の結合部の構造としては、アダマンタン構造、ボラジン構造、ジベンゾホスホールオキシド構造、トリプチセン構造、ペンチプセン構造、シクロファン構造であることが好ましい。

30

また、共役系化合物における電子吸引部と電子供与部とが、少なくとも二つの原子で連結されていることが好ましい。

【0106】

本発明の共役系化合物は、電子吸引部と電子供与部との投影面で重なりを有してしていれば両者をつなぐ結合構造は限定されない。例えば、電子供与部と電子吸引部とを結ぶ結合部でなく、側鎖に芳香族環、らせん構造又は環状構造を有し、それらの立体障害により、電子吸引部と電子供与部の投影面とが重なりを有していてもよい。アダマンタン構造を有する化合物も有効である。

40

【0107】

また、電子供与部と電子吸引部とは、分子内に一つずつである必要はなく、それぞれ少なくとも一つを有していればよく、それぞれを複数有していても構わない。また、共役系化合物は、低分子であっても高分子であっても構わない。

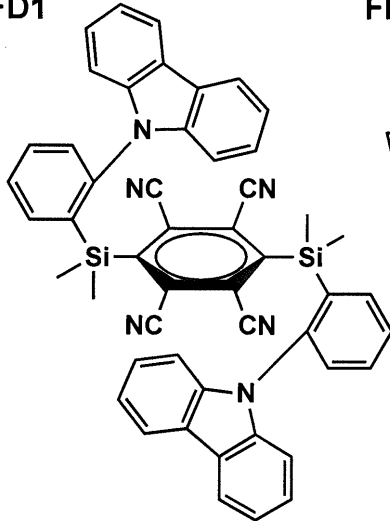
【0108】

以下に、本発明で好ましく用いられる共役系化合物FD1~FD4、FD6~FD10及びFD13~FD61を挙げるが、本発明はこれに限定されない。

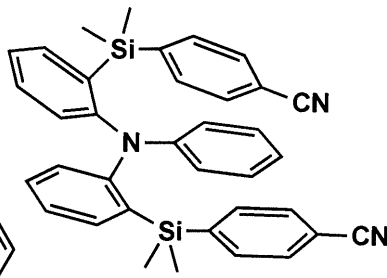
【0109】

【化5】

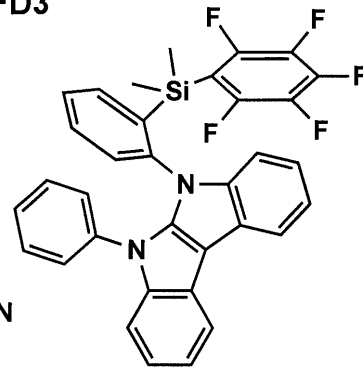
FD1



FD2

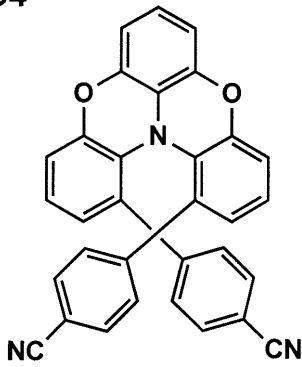


FD3

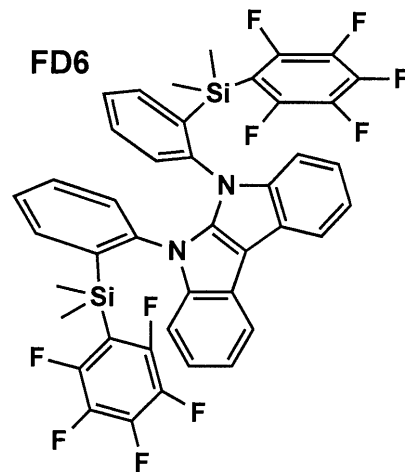


10

FD4

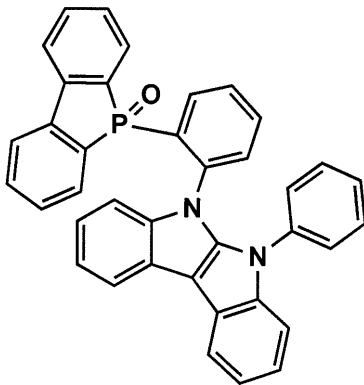


FD6

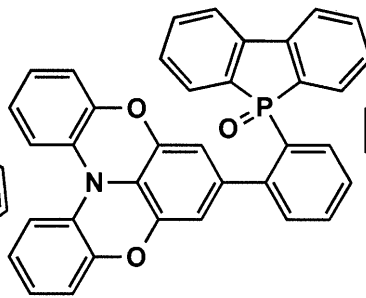


20

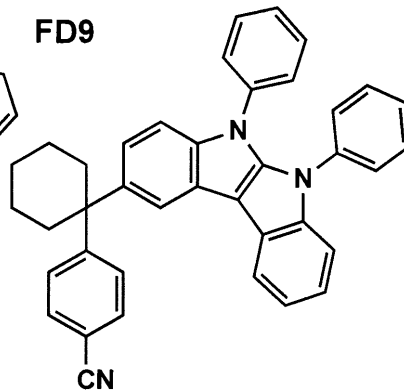
FD7



FD8

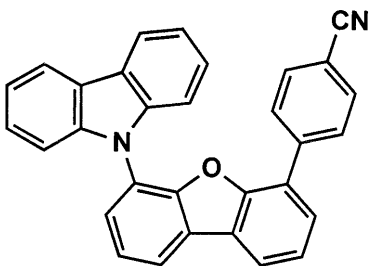


FD9



30

FD10

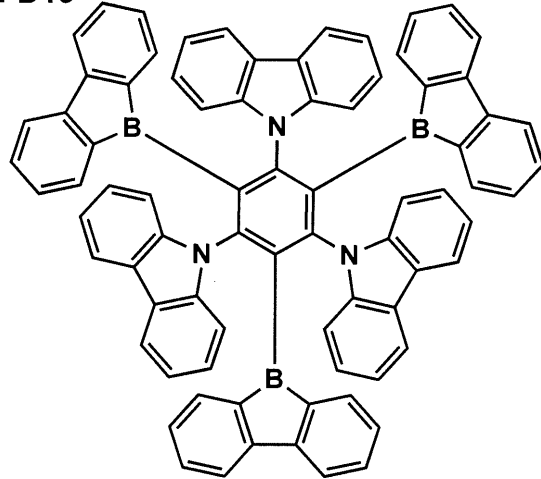


40

【0110】

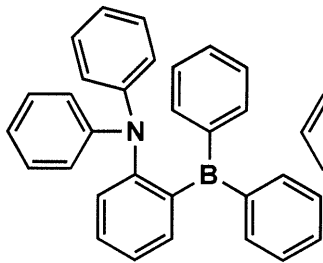
【化 6】

FD13

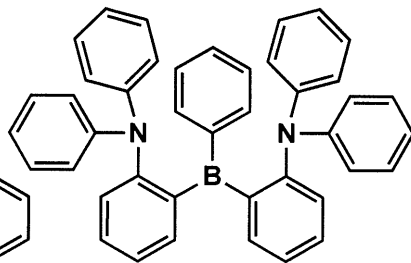


10

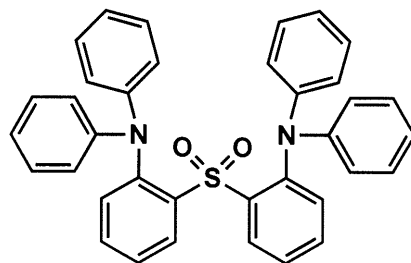
FD14



FD15

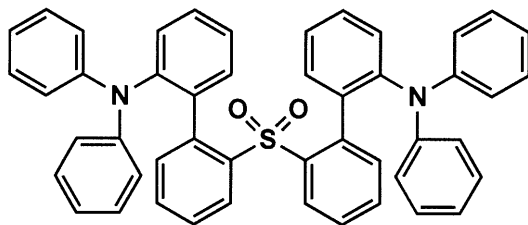


FD16

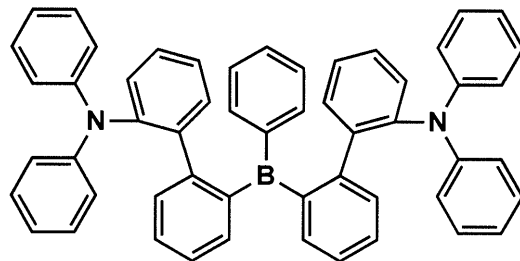


20

FD17

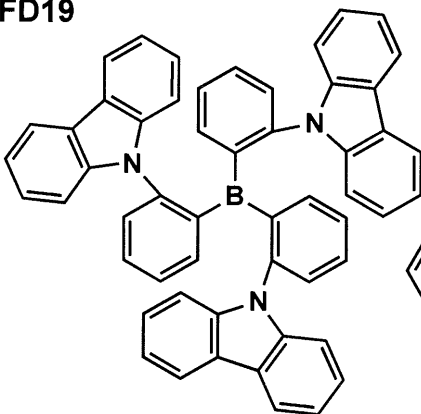


FD18

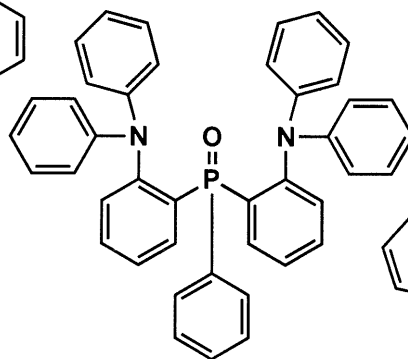


30

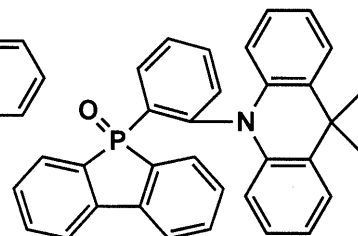
FD19



FD20



FD21

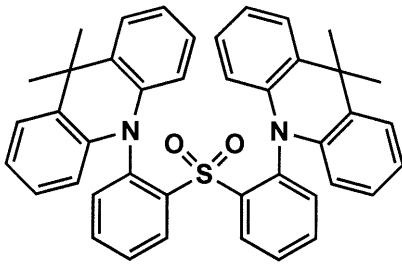


40

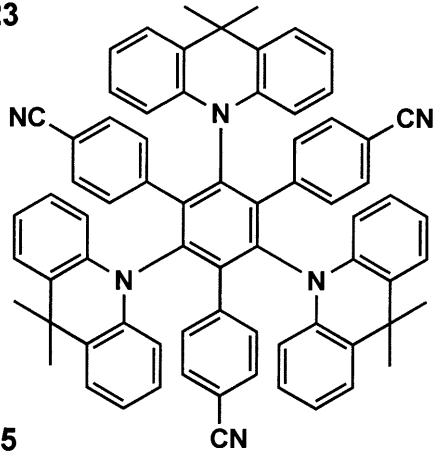
【 0 1 1 1 】

【化 7】

FD22

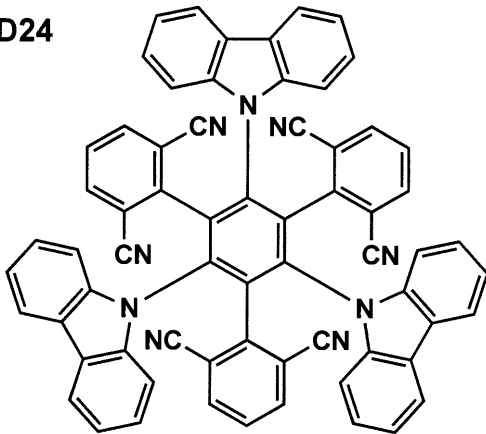


FD23

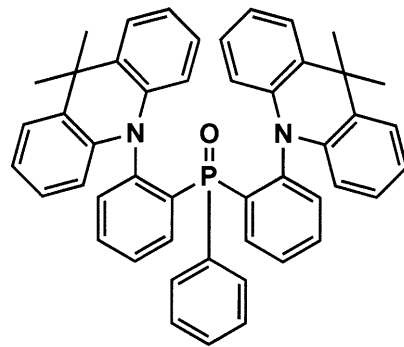


10

FD24

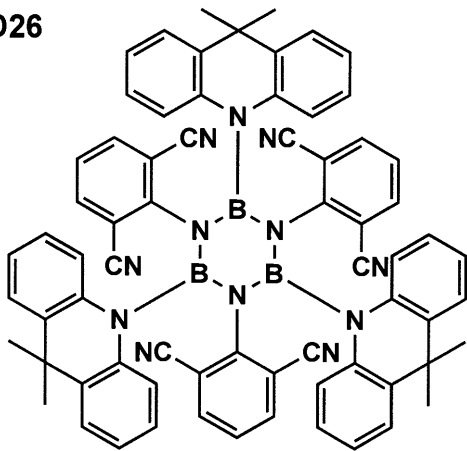


FD25

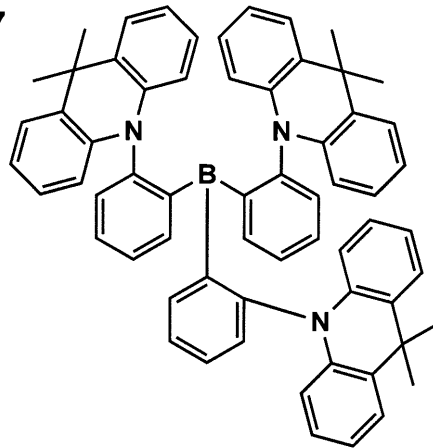


20

FD26

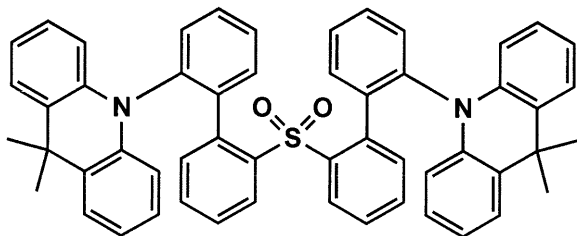


FD27

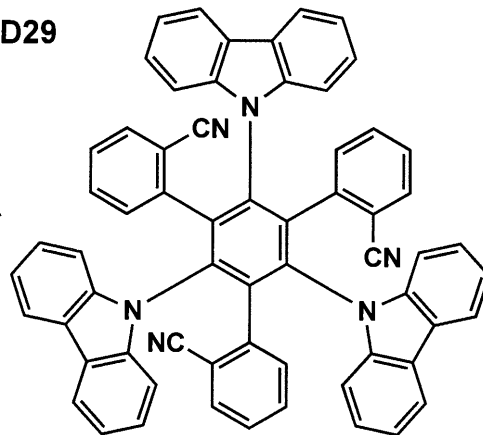


30

FD28



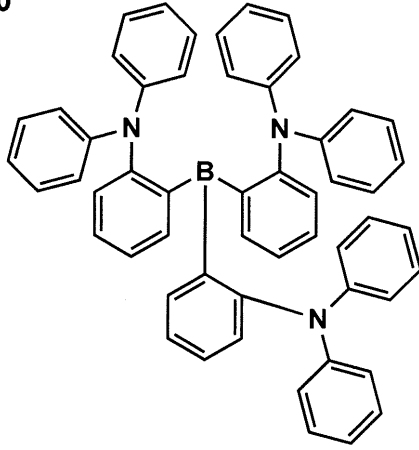
FD29



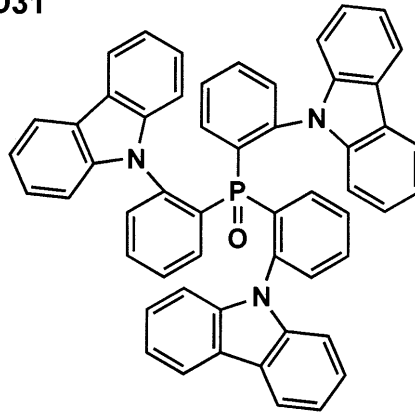
40

【 0 1 1 2 】

【化 8】
FD30

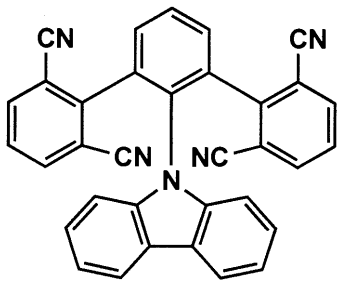


FD31

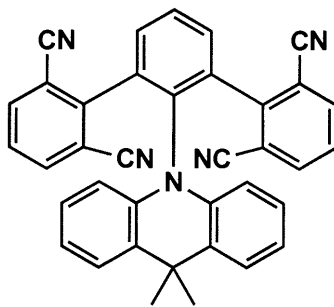


10

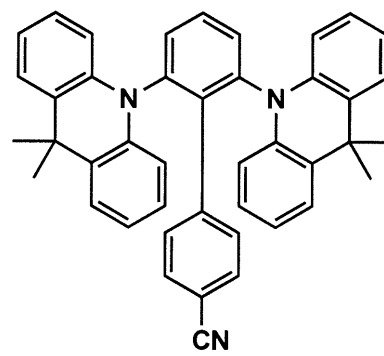
FD32



FD33

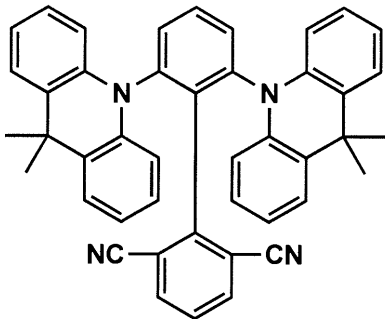


FD34

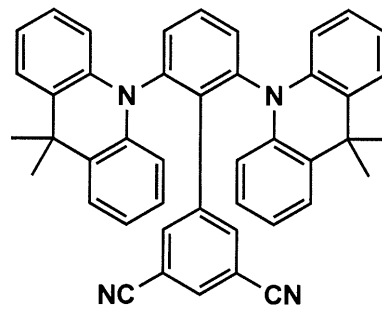


20

FD35

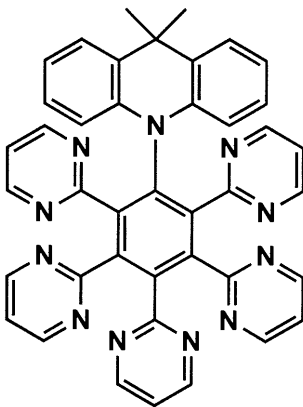


FD36

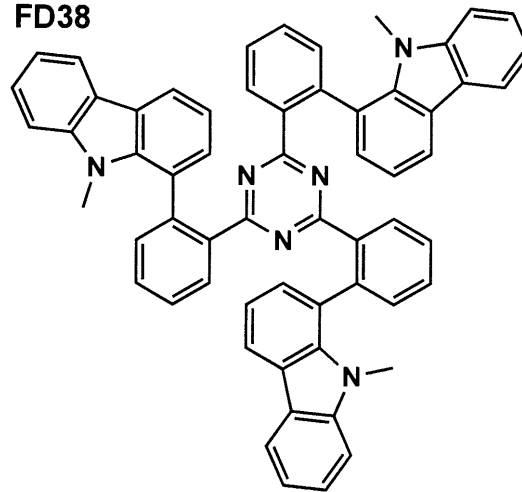


30

FD37



FD38

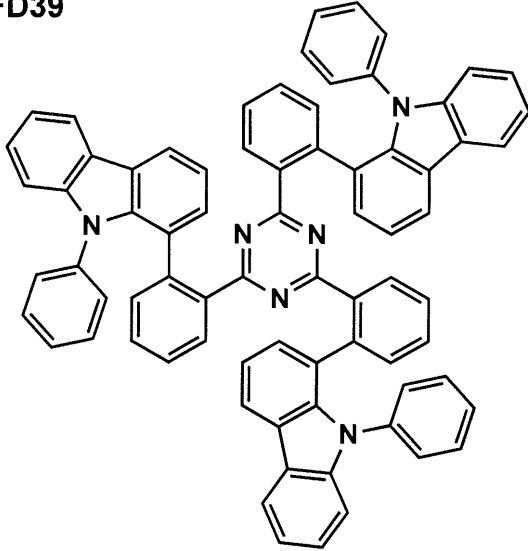


40

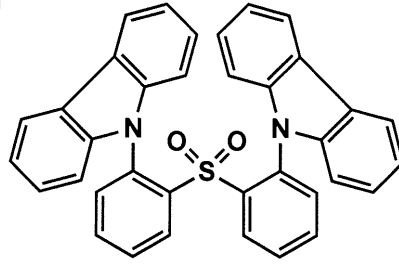
【 0 1 1 3 】

【化 9】

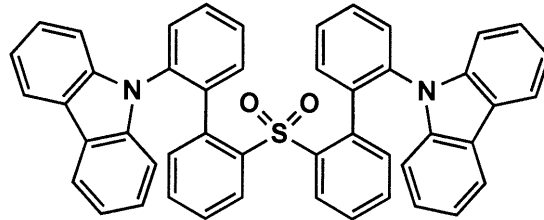
FD39



FD40

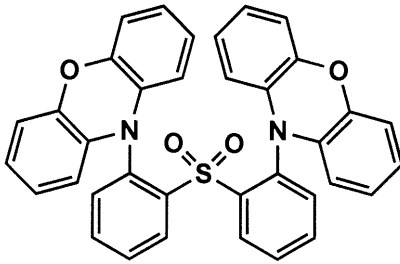


FD41

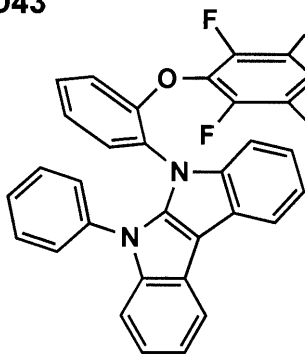


10

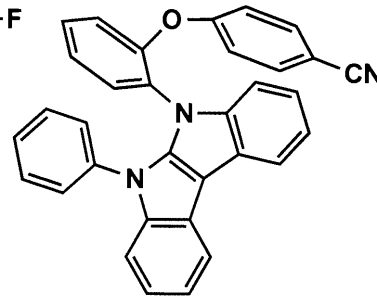
FD42



FD43

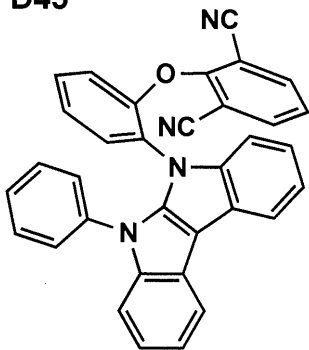


FD44

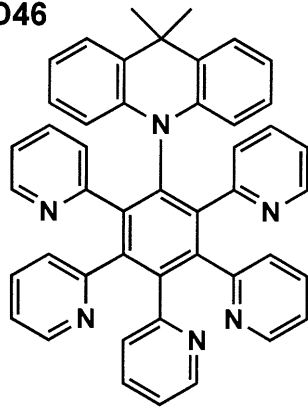


20

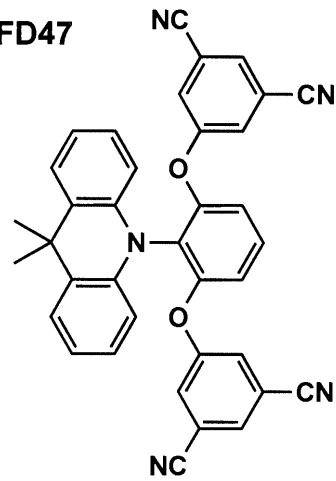
FD45



FD46

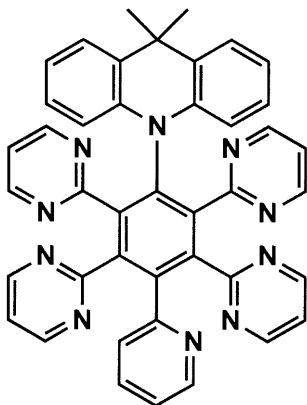


FD47

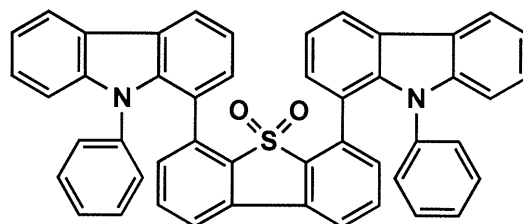


30

FD48



FD49

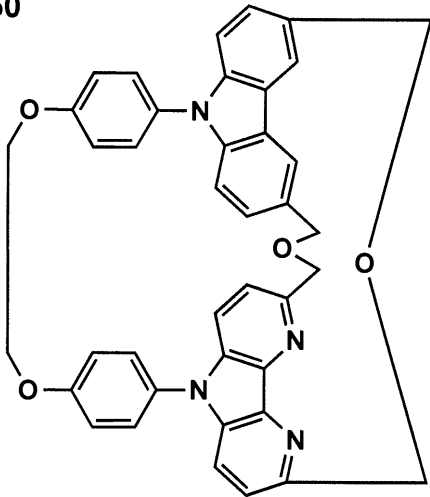


40

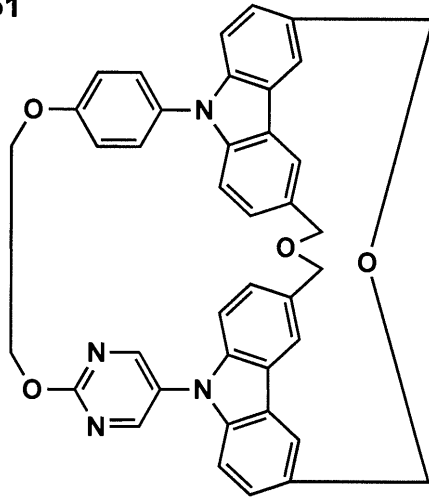
【 0 1 1 4 】

【化 1 0】

FD50

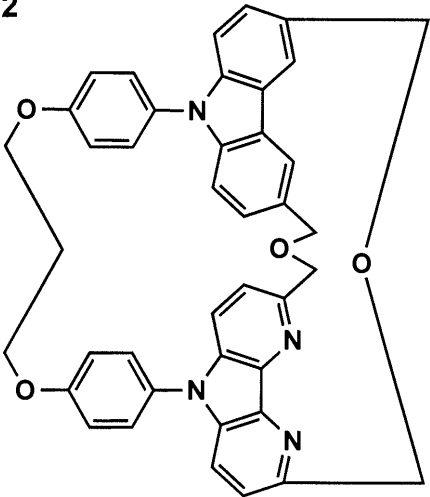


FD51

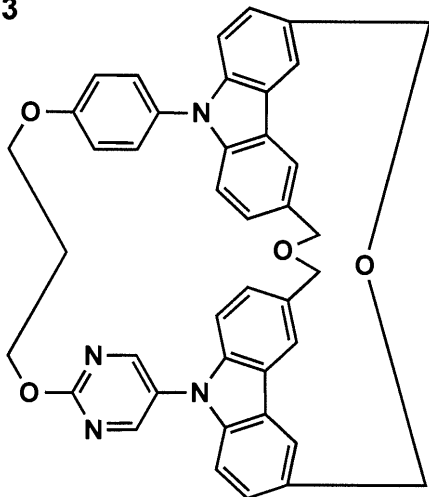


10

FD52



FD53



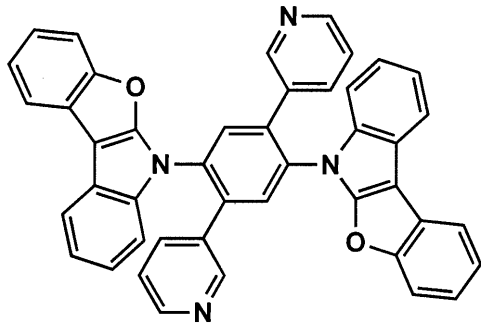
20

【 0 1 1 5】

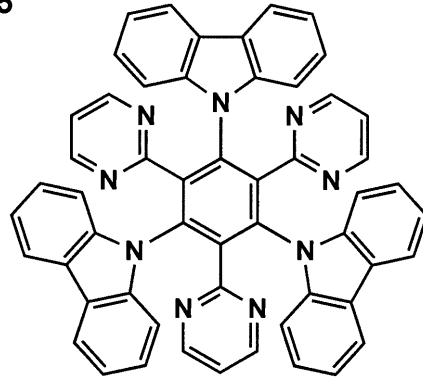
30

【化 1 1】

FD54

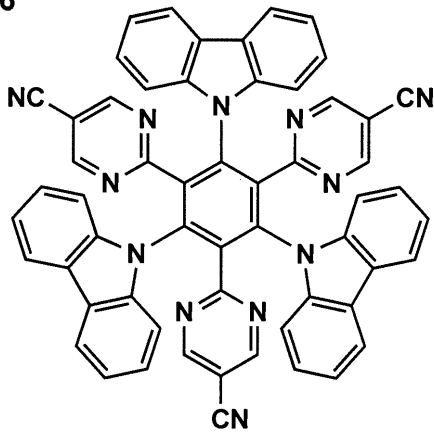


FD55

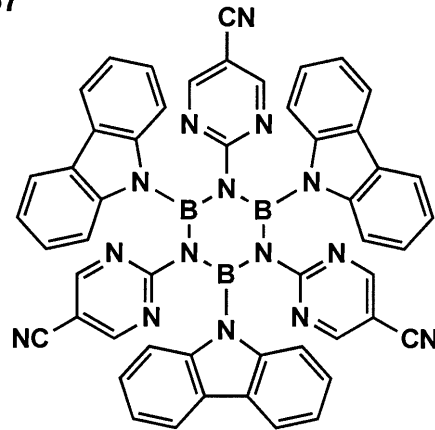


10

FD56



FD57

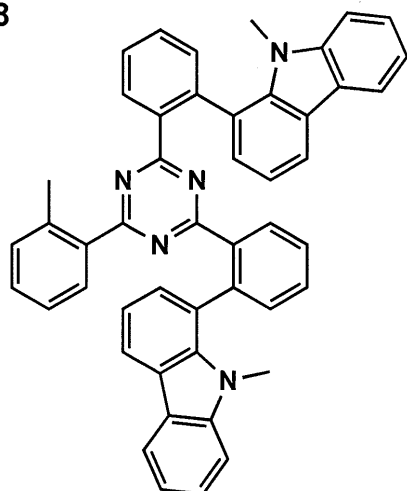


20

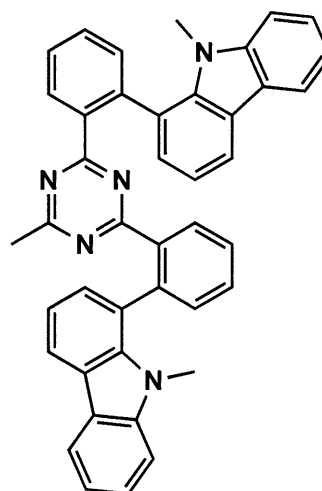
【 0 1 1 6 】

【化 1 2】

FD58

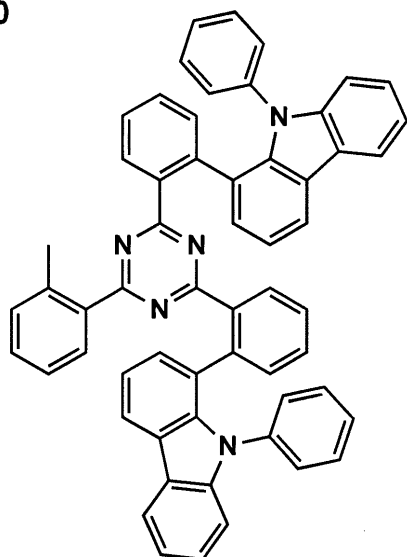


FD59

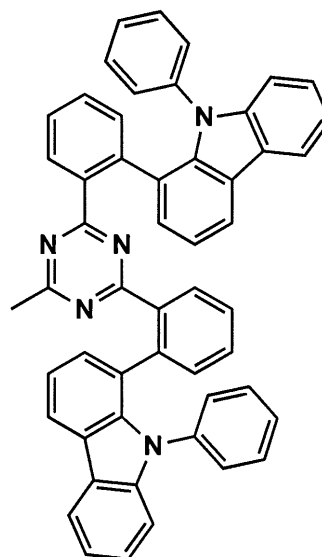


10

FD60



FD61



20

30

【0117】

上記 共役系化合物は、例えば、国際公開第2012/118164号、A. Iida et al., Chemical Communications, 2009, 3002-3004、Qisheng Zhang et al., Journal of the American Chemical Society 2012, 134, 14706-14709、Atsusi Wakamiya et al., Journal of the American Chemical Society 2005, 127, 14859-14866、Y. Nakamura et al., Synthesis, 2004, 2743、H. Shimizu et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 82, 86 (2009)、S. Oi et al., Tetrahedron, 64, (2008) 6051-6059に記載の方法を参照することにより合成することができる。

40

【0118】

(1.2) アシストドーパント

本発明の有機EL素子は、発光層中に、最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位の差の絶対値が0.5 eV以下である 共役系化合物と、蛍光発光性化合物及び/又はリン光発光性化合物とが含有されていることが、高発光効率発現の観点から好適である。発光層には、更にホスト化合物が含有されていることが好ましい。本発明の 共役系化合物、発光性化合物及びホスト化合物は、発光層中にそれぞれの成分数に制限はないが、 共役系化合物及び発光性化合物がそれぞれ1種ずつ含有されていることが

50

好ましく、共役系化合物、発光性化合物及びホスト化合物がそれぞれ1種ずつ含有されていることがより好ましい。

【0119】

本発明の最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位の差の絶対値が0.5 eV以下である共役系化合物及び発光性化合物を含む発光層に、ホスト化合物が含有される場合、本発明の共役系化合物はアシストドーパントとして作用し、ホスト化合物が含有されていない場合、本発明の共役系化合物はホスト化合物として作用する。効果が発現する機構の特徴としては、いずれの場合も同様であり、本発明の共役系化合物上に生成した三重項励起子を逆項間交差(RISC)で一重項励起子へと変換する点にある。これにより、本発明の共役系化合物上に生成した理論上全ての励起子エネルギーを発光性化合物にエネルギー移動することができ、高発光効率発現を可能にする。

一例として、図9に本発明の共役系化合物がそれぞれアシストドーパント(図9(a)参照。)及びホスト化合物(図9(b)参照。)として作用する場合の模式図を示す。しかし、本発明の共役系化合物上に生成する三重項励起子の生成過程は、電界励起のみに限定されず、発光層内又は周辺層界面からのエネルギー移動や電子移動等も含まれる。さらに、図9では、発光材料として蛍光発光性化合物を用いて示しているが、これに限定されず、リン光発光性化合物を用いてもよいし、蛍光発光性化合物とリン光発光性化合物の両者を用いてもよい。

【0120】

本発明の最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位との差の絶対値が0.5 eV以下である共役系化合物をアシストドーパントとして用いる場合、本発明の共役系化合物に対し、質量比率で100%以上のホスト化合物が存在し、蛍光発光性化合物及び/又はリン光発光性化合物は、共役系化合物に対して、質量比率0.1~50%の範囲内で含んでいる発光層が好ましい。本発明の共役系化合物の S_1 と T_1 とのエネルギー準位は、ホスト化合物の S_1 と T_1 とのエネルギー準位よりも低く、発光性化合物の S_1 と T_1 とのエネルギー準位よりも高い方が好ましい。

【0121】

本発明の最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位との差の絶対値が0.5 eV以下である共役系化合物をホスト化合物として用いる場合、蛍光発光性化合物及び/又はリン光発光性化合物は、本発明の共役系化合物に対して、質量比率0.1~50%の範囲内で含んでいる発光層が好ましい。本発明の共役系化合物の S_1 と T_1 とのエネルギー準位は、発光性化合物の S_1 と T_1 とのエネルギー準位よりも高い方が好ましい。

【0122】

本発明の最低励起一重項エネルギー準位と最低励起三重項エネルギー準位との差の絶対値が0.5 eV以下である共役系化合物をアシストドーパント又はホスト化合物として用いる場合、本発明の共役系化合物の発光スペクトルと発光性化合物の吸収スペクトルとが重なることが好ましい。

【0123】

(1.2.1) リン光発光性化合物

本発明の共役系化合物と併用することのできるリン光発光性化合物について説明する。

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

上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に用いられるリン光発光性化合物は、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。

10

20

30

40

50

【0124】

リン光発光性化合物は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。本発明に使用できる公知のリン光発光性化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物等が挙げられる。

Nature 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)、Adv. Mater. 19, 739 (2007)、Chem. Mater. 17, 3532 (2005)、Adv. Mater. 17, 1059 (2005)、国際公開第2009/100991号、国際公開第2008/101842号、国際公開第2003/040257号、米国特許出願公開第2006/835469号明細書、米国特許出願公開第2006/0202194号明細書、米国特許出願公開第2007/0087321号明細書、米国特許出願公開第2005/0244673号明細書、Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)、Chem. Mater. 16, 2480 (2004)、Adv. Mater. 16, 2003 (2004)、Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)、Chem. Lett. 34, 592 (2005)、Chem. Commun. 2906 (2005)、Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)、国際公開第2009/050290号、国際公開第2002/015645号、国際公開第2009/000673号、米国特許出願公開第2002/0034656号明細書、米国特許第7332232号明細書、米国特許出願公開第2009/0108737号明細書、米国特許出願公開第2009/0039776号明細書、米国特許第6921915号明細書、米国特許第6687266号明細書、米国特許出願公開第2007/0190359号明細書、米国特許出願公開第2006/0008670号明細書、米国特許出願公開第2009/0165846号明細書、米国特許出願公開第2008/0015355号明細書、米国特許第7250226号明細書、米国特許第7396598号明細書、米国特許出願公開第2006/0263635号明細書、米国特許出願公開第2003/0138657号明細書、米国特許出願公開第2003/0152802号明細書、米国特許第7090928号明細書、Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)、Chem. Mater. 18, 5119 (2006)、Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)、Organometallics 23, 3745 (2004)、Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)、国際公開第2002/002714号、国際公開第2006/009024号、国際公開第2006/056418号、国際公開第2005/019373号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2007/004380号、国際公開第2006/082742号、米国特許出願公開第2006/0251923号明細書、米国特許出願公開第2005/0260441号明細書、米国特許第7393599号明細書、米国特許第7534505号明細書、米国特許第7445855号明細書、米国特許出願公開第2007/0190359号明細書、米国特許出願公開第2008/0297033号明細書、米国特許第7338722号明細書、米国特許出願公開第2002/0134984号明細書、米国特許第7279704号明細書、米国特許出願公開第2006/098120号明細書、米国特許出願公開第2006/103874号明細書、国際公開第2005/076380号、国際公開第2010/032663号、国際公開第2008/140115号、国際公開第2007/052431号、国際公開第2011/134013号、国際公開第2011/157339号、国際公開第2010/086089号、国際公開第2009/113646号、国際公開第2012/020327号、国際公開第2011/051404号、国際公開第2011/004639号、国際公開第2011/073149号、米国特許出願公開第2012/228583号明細書、米国特許出願公開第2012/212126号明細書、特開2012-069737号公報、特開2012-195554号公報、特開2009-114086号公報、特開2003-81988号公報、特開2002-302671号公報、特開2002-363552号公報等である。

10

20

30

40

50

中でも、好ましいリン光発光性化合物としては、Irを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含む錯体が好ましい。

【0125】

(1.2.2) 蛍光発光性化合物

本発明の共役系化合物と併用することのできる蛍光発光性化合物について説明する。

本発明の共役系化合物と併用可能な蛍光発光性化合物としては、特に制限はなく、例えば、 $E_{s,t}$ が0.5 eVより大きい蛍光発光性化合物も好適に用いることができ、その他、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、アリールアセチレン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ハウ素錯体、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、オキソペンツァントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフエン系色素、又は希土類錯体系蛍光体等や、レーザー色素に代表される蛍光量子収率が高い化合物が挙げられる。

10

【0126】

(2) ホスト化合物

本発明に用いられるホスト化合物は、発光層において主に電荷の注入及び輸送を担う化合物であり、有機EL素子においてそれ自体の発光は実質的に観測されない。

ホスト化合物は、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比率が20%以上であることが好ましい。

20

ホスト化合物は、単独で用いてもよく、又は複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。

以下に、本発明において好ましく用いられるホスト化合物について述べる。

【0127】

本発明における共役系化合物とともに用いられるホスト化合物としては特に制限はないが、逆エネルギー移動の観点から、本発明の共役系化合物の励起一重項エネルギーより大きな励起エネルギーを持つものが好ましく、更に本発明の共役系化合物の励起三重項エネルギーより大きな励起三重項エネルギーを持つものがより好ましい。

30

ホスト化合物は、発光層内においてキャリアの輸送及び励起子の生成を担う。そのため、カチオンラジカル状態、アニオンラジカル状態、及び励起状態の全ての活性種の状態において安定に存在でき、分解や付加反応などの化学変化を起こさないこと、更に、層中において通電経時でホスト分子がオングストロームレベルで移動しないことが好ましい。

【0128】

また、特に併用する発光ドーパントがTADF発光を示す場合には、TADF化合物の三重項励起状態の存在時間が長いことから、ホスト化合物自体の T_1 エネルギーが高いこと、更にホスト化合物同士が会合した状態で低 T_1 状態を作らないこと、TADF化合物とホスト化合物とがエキサイプレックスを形成しないこと、ホスト化合物が電界によりエレクトロマーを形成しないことなど、ホスト化合物が低 T_1 化しないような分子構造の適切な設計が必要となる。

40

このような要件を満たすためには、ホスト化合物自体が電子のホッピング移動性が高いこと、かつ、正孔のホッピング移動が高いこと、三重項励起状態となったときの構造変化が小さいことが必要である。このような要件を満たすホスト化合物の代表格としてカルバゾール骨格、アザカルバゾール骨格、ジベンゾフラン骨格、ジベンゾチオフエン骨格又はアザジベンゾフラン骨格などの、高 T_1 エネルギーを有し、かつ14電子系の拡張共役骨格を部分構造として有するものが好ましく挙げられる。特に、発光層が、カルバゾール誘導体を含むことにより、発光層内における適度なキャリアホッピングや発光材料の分散を促すことができ、素子の発光性能や薄膜の安定性を向上させる効果が得られることから、好ましい。

50

【0129】

さらに、これらの環がビアリール及び/又はマルチアリール構造を取った化合物などが代表例として挙げられる。ここでいう「アリール」とは、芳香族炭化水素環だけでなく芳香族複素環も含む。

より好ましくは、カルバゾール骨格と、カルバゾール骨格とは異なる分子構造を持つ14電子系の芳香族複素環化合物とが直接結合した化合物であり、更に14電子系の芳香族複素環化合物を分子内に二つ以上持つカルバゾール誘導体が好ましい。特に、カルバゾール誘導体が、14電子以上の共役系構造部分を二つ以上有する化合物であることが、本発明の効果を一層高めるために好ましい。

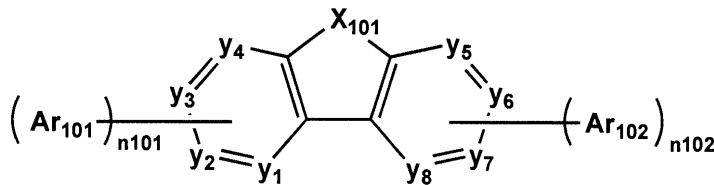
【0130】

また、本発明に用いられるホスト化合物としては、下記一般式(I)で表される構造を有する化合物も好ましい。これは、下記一般式(I)で表される構造を有する化合物が、縮環構造を有するために電子雲が広がっており、キャリア輸送性が高く、高いガラス転移温度(T_g)を有するためである。さらに、一般に縮合芳香族環は三重項エネルギー(T₁)が小さい傾向があるが、一般式(I)で表される構造を有する化合物は高いT₁を有しており、発光波長の短い(すなわちT₁及びS₁の大きい)発光材料に対しても好適に用いることができる。

【0131】

【化13】

一般式(I)



【0132】

一般式(I)中、X₁₀₁は、NR₁₀₁、酸素原子、硫黄原子、CR₁₀₂R₁₀₃又はSiR₁₀₂R₁₀₃を表す。y₁~y₈は、各々CR₁₀₄又は窒素原子を表す。R₁₀₁~R₁₀₄は、各々水素原子又は置換基を表し、これらが互いに結合して環を形成してもよい。Ar₁₀₁及びAr₁₀₂は、各々芳香族環を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。n₁₀₁及びn₁₀₂は、各々0~4の整数を表すが、R₁₀₁が水素原子の場合、n₁₀₁は1~4の整数を表す。

【0133】

一般式(I)におけるR₁₀₁~R₁₀₄は、水素原子又は置換基を表し、ここでいう置換基は本発明に用いられるホスト化合物の機能を阻害しない範囲で有してもよいものを指し、例えば、合成スキーム上置換基が導入されてしまう場合で、本発明の効果を奏する化合物は本発明に包含される旨を規定するものである。

【0134】

R₁₀₁~R₁₀₄で各々表される置換基としては、例えば、直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいう。例えば、ベンゼン環、ピフェニル、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、o-ターフェニル環、m-ターフェニル環、p-ターフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、インデン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環、テトラリン等から導出される基)、芳香族複素環基(例えば、フラン環、ジベンゾフラ

10

20

30

40

50

ン環、チオフェン環、ジベンゾチオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つが更に窒素原子で置換されている環等から導出される基。また、カルボリン環とジアザカルバゾール環を合わせて「アザカルバゾール環」と呼ぶ場合もある。）、非芳香族炭化水素環基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、非芳香族複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、シクロアルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリーロキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等）、シクロアルキルチオ基（例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリーロキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2 - ピリジルアミノスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2 - エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等）、アミド基（例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2 - エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等）、カルバモイル基（例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2 - エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2 - ピリジルアミノカルボニル基等）、ウレイド基（例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2 - ピリジルアミノウレイド基等）、スルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2 - エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2 - ピリジルスルフィニル基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2 - エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等）、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2 - ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチ

10

20

30

40

50

ルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、重水素原子等が挙げられる。

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

【0135】

一般式(I)における $y_1 \sim y_8$ としては、好ましくは、 $y_1 \sim y_4$ のうちの少なくとも三つ、又は $y_5 \sim y_8$ のうちの少なくとも三つが CR_{102} で表され、より好ましくは $y_1 \sim y_8$ が全て CR_{102} である。このような骨格は、正孔輸送性又は電子輸送性に優れ、陽極・陰極から注入された正孔・電子を効率よく発光層内で再結合・発光させることができる。

中でも、LUMOのエネルギー準位が浅く、電子輸送性に優れる構造として、一般式(I)中で X_{101} が、 NR_{101} 、酸素原子又は硫黄原子である化合物が好ましい。より好ましくは、 X_{101} 及び $y_1 \sim y_8$ とともに形成される縮合環が、カルバゾール環、アザカルバゾール環、ジベンゾフラン環又はアザジベンゾフラン環である。

【0136】

さらに、ホスト化合物を剛直にすることが好ましいという目的から考え、 X_{101} が NR_{101} の場合においては、 R_{101} は前述で挙げられた置換基のうち、共役系骨格である芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基であることが好ましい。また、これらの R_{101} は更に前述の $R_{101} \sim R_{104}$ で表される置換基で置換されていてもよい。

【0137】

一般式(I)において、 Ar_{101} 及び Ar_{102} により表される芳香族環としては、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が挙げられる。該芳香族環は単環でも縮合環でもよく、更に未置換でも、前述の $R_{101} \sim R_{104}$ で表される置換基と同様の置換基を有してもよい。

一般式(I)において、 Ar_{101} 及び Ar_{102} により表される芳香族炭化水素環としては、例えば、前述の $R_{101} \sim R_{104}$ で表される置換基の例として挙げられた芳香族炭化水素環基と同様の環が挙げられる。

一般式(I)において、 Ar_{101} 及び Ar_{102} により表される芳香族複素環としては、例えば、前述の $R_{101} \sim R_{104}$ で表される置換基の例として挙げられた芳香族複素環基と同様の環が挙げられる。

【0138】

一般式(I)で表されるホスト化合物が大きな T_1 を有するという目的を考えた場合には、 Ar_{101} 及び Ar_{102} で表される芳香族環自身の T_1 が高いことが好ましく、ベンゼン環(ベンゼン環が複数連結したポリフェニレン骨格(ビフェニル、テルフェニル、クォーターフェニル等)も含む)、フルオレン環、トリフェニレン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環、ジベンゾフラン環、アザジベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環、ジベンゾチオフエン環、ピリジン環、ピラジン環、インドロインドール環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフエン環、イミダゾール環又はトリアジン環等が好ましい。より好ましくはベンゼン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環、ジベンゾフラン環である。

Ar_{101} 及び Ar_{102} がカルバゾール環又はアザカルバゾール環の場合は、N位(又は9位ともいう。)又は3位で結合していることがより好ましい。

Ar_{101} 及び Ar_{102} がジベンゾフラン環の場合は、2位又は4位で結合していることがより好ましい。

【0139】

10

20

30

40

50

また、上記の目的とは別に、有機EL素子を車内に積載して使用する用途などを考えた場合においては、車内の環境温度が高くなることが想定されるため、ホスト化合物のTgが高いことも好ましい。そこで、一般式(I)で表される構造を有するホスト化合物を高Tg化するという目的から、Ar₁₀₁及びAr₁₀₂により表される芳香族環としては、各々3環以上の縮合環が好ましい一態様である。

【0140】

3環以上が縮合した芳香族炭化水素縮合環としては、具体的には、ナフタセン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、フェナントレン環、ピレン環、ベンゾピレン環、ベンゾアズレン環、クリセン環、ベンゾクリセン環、アセナフテン環、アセナフチレン環、トリフェニレン環、コロネン環、ベンゾコロネン環、ヘキサベンゾコロネン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ペリレン環、ナフトペリレン環、ペンタベンゾペリレン環、ベンゾペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピラントレン環、コロネン環、ナフトコロネン環、オバレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。なお、これらの環は、更に上記の置換基を有していてもよい。

また、3環以上が縮合した芳香族複素環としては、具体的には、アクリジン環、ベンゾキノリン環、カルバゾール環、カルボリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、カルボリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キンドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、アントラジン環、ペリミジン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭素原子の任意の一つが窒素原子で置き換わったものを表す。)、フェナントロリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環、ナフトフラン環、ナフトチオフエン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフエン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフエン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフエン環、アントラジチオフエン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、チオフアントレン環(ナフトチオフエン環)等が挙げられる。なお、これらの環は更に置換基を有していてもよい。

【0141】

一般式(I)において、n₁₀₁及びn₁₀₂は各々0~2の整数であることが好ましく、より好ましくはn₁₀₁+n₁₀₂が1~3の整数である。また、R₁₀₁が水素原子の場合にn₁₀₁及びn₁₀₂が同時に0であると、一般式(I)で表される構造を有するホスト化合物の分子量が小さく、低いTgしか達成できないため、R₁₀₁が水素原子の場合にはn₁₀₁は1~4の整数を表す。

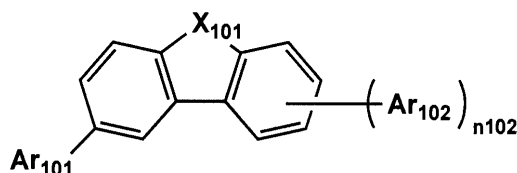
【0142】

上記一般式(I)で表される構造を有するホスト化合物は、下記一般式(II)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。このような化合物は、特にキャリア輸送性に優れる傾向があるためである。

【0143】

【化14】

一般式(II)



【0144】

一般式(II)中、X₁₀₁、Ar₁₀₁、Ar₁₀₂及びn₁₀₂は、上記一般式(I)におけるX₁₀₁、Ar₁₀₁、Ar₁₀₂及びn₁₀₂と同義である。

【0145】

n₁₀₂は、好ましくは0~2の整数であり、より好ましくは0又は1である。

一般式(II)において、X₁₀₁を含んで形成される縮合環は、Ar₁₀₁及びAr₁

0₂以外にも本発明に用いられるホスト化合物の機能を阻害しない範囲で更に置換基を有してもよい。

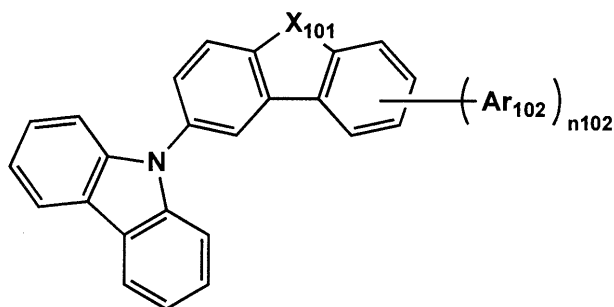
【0146】

上記一般式(II)で表される構造を有するホスト化合物は、下記一般式(III-1)、(III-2)又は(III-3)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

【0147】

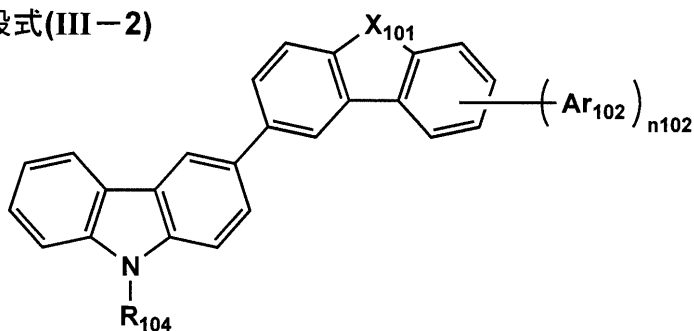
【化15】

一般式(III-1)



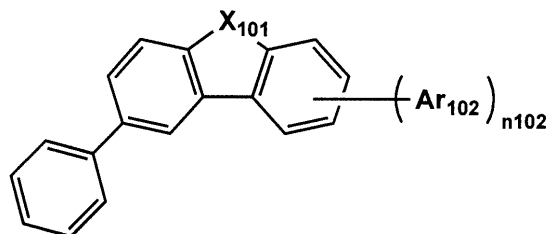
10

一般式(III-2)



20

一般式(III-3)



30

【0148】

一般式(III-1)~(III-3)中、X₁₀₁、Ar₁₀₂及びn₁₀₂は、上記一般式(II)におけるX₁₀₁、Ar₁₀₂及びn₁₀₂と同義である。また、一般式(III-2)中、R₁₀₄は、上記一般式(I)におけるR₁₀₄と同義である。

【0149】

一般式(III-1)~(III-3)において、X₁₀₁を含んで形成される縮合環、カルバゾール環及びベンゼン環は、本発明に用いられるホスト化合物の機能を阻害しない範囲で更に置換基を有してもよい。

40

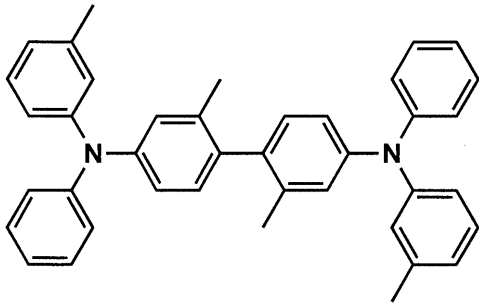
【0150】

以下に、本発明に用いられるホスト化合物として、一般式(I)、(II)、及び(III-1)~(III-3)で表される構造を有する化合物、並びにその他の構造からなる化合物例を示すが、これらに限定されるものではない。

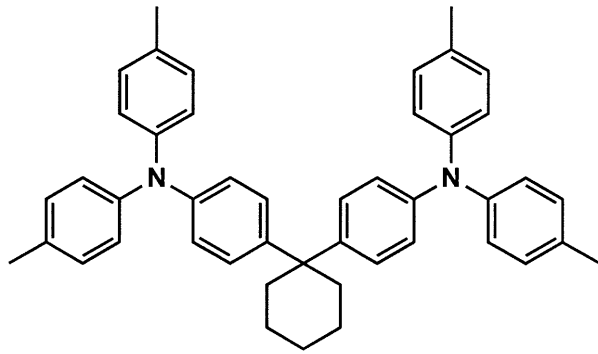
【0151】

【化 1 6】

H-1

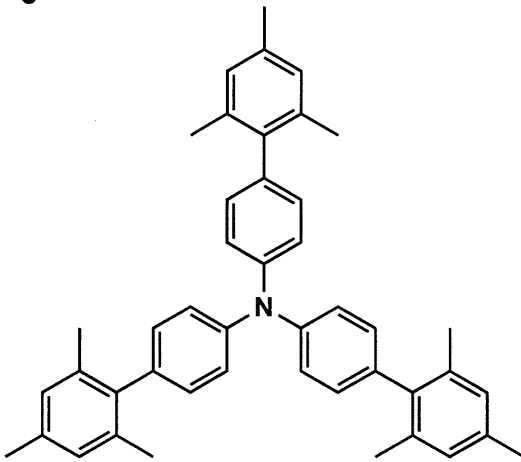


H-2

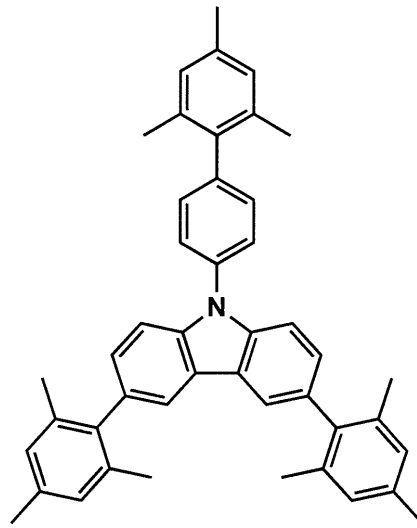


10

H-3

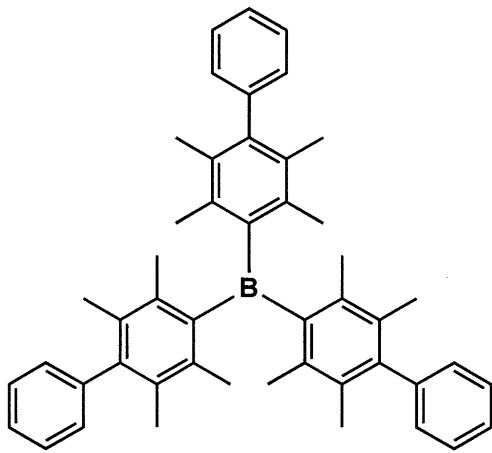


H-4



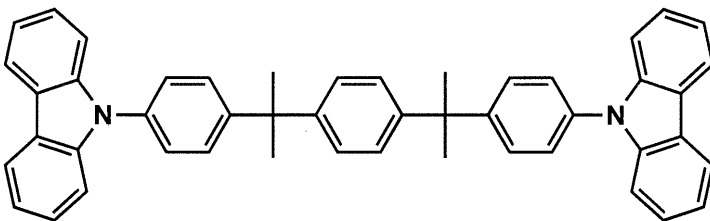
20

H-5



30

H-6

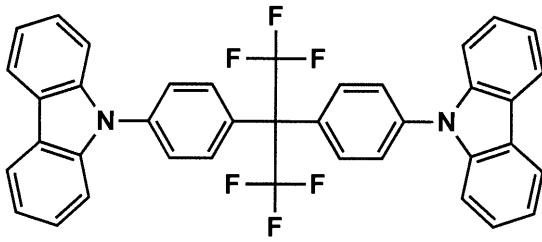


40

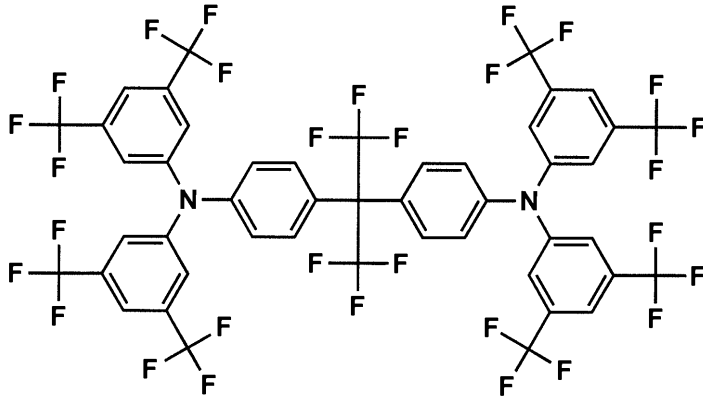
【 0 1 5 2 】

【化 1 7】

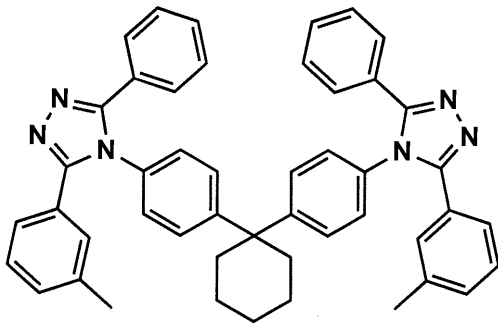
H-7



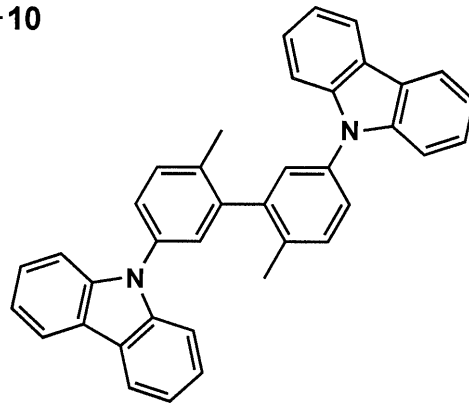
H-8



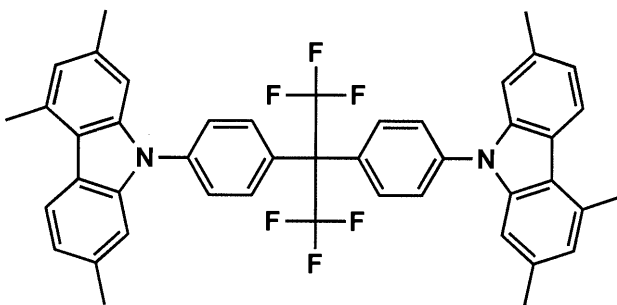
H-9



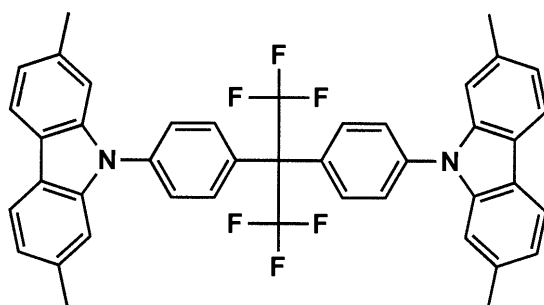
H-10



H-11



H-12



【 0 1 5 3】

10

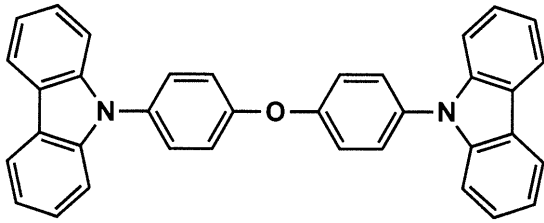
20

30

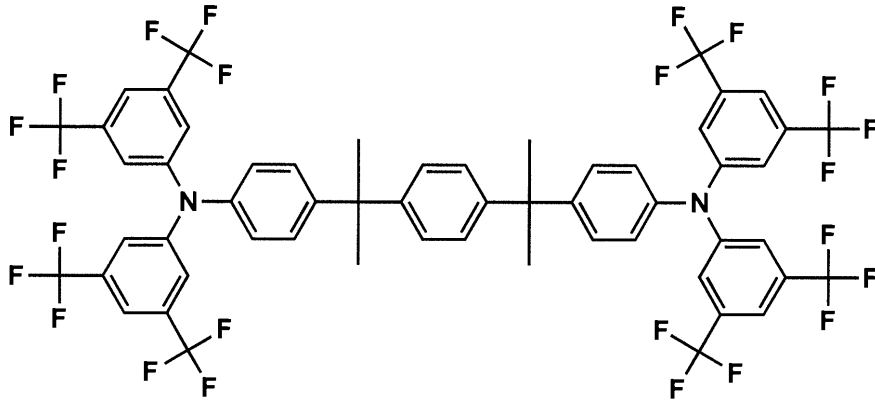
40

【化 1 8】

H-13



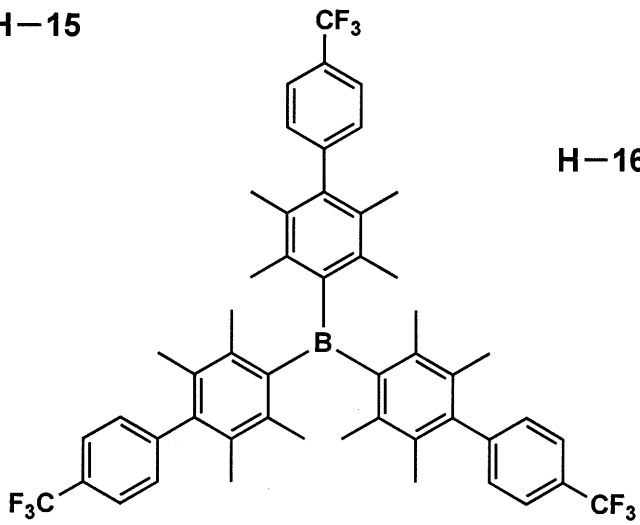
H-14



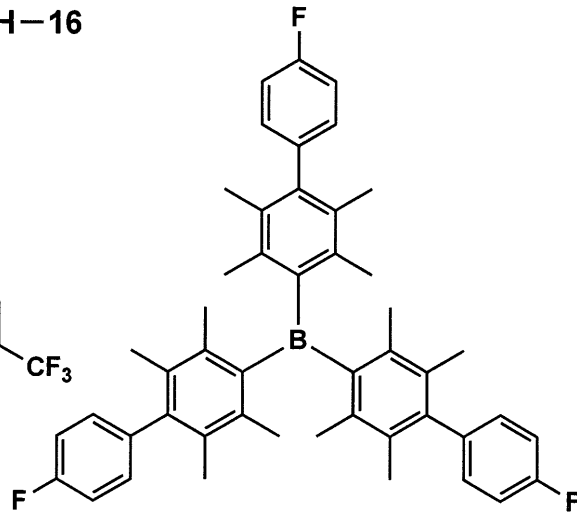
10

20

H-15



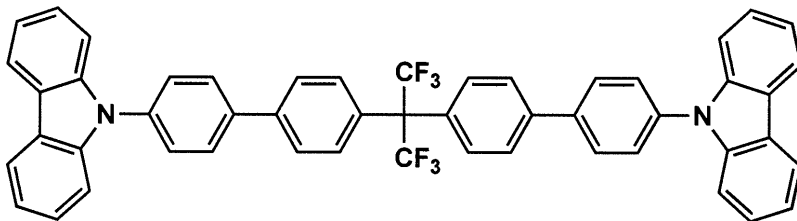
H-16



30

40

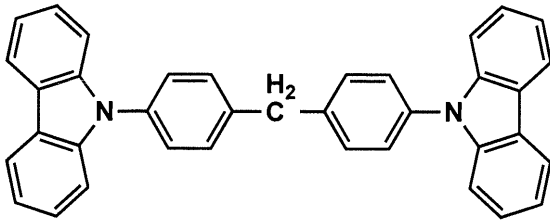
H-17



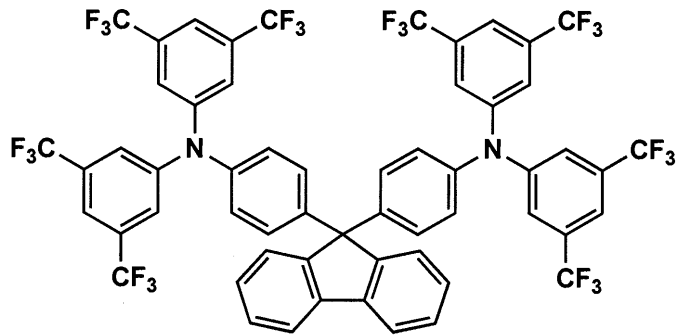
【 0 1 5 4】

【化 1 9】

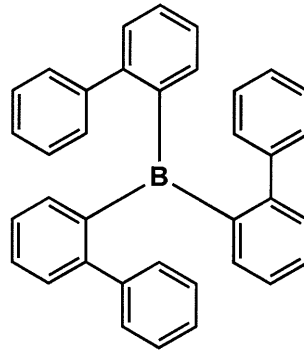
H-18



H-19



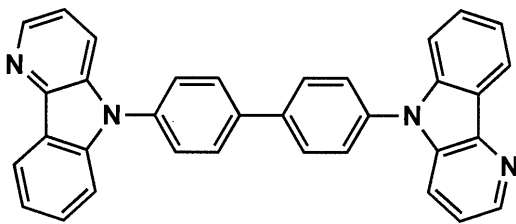
H-20



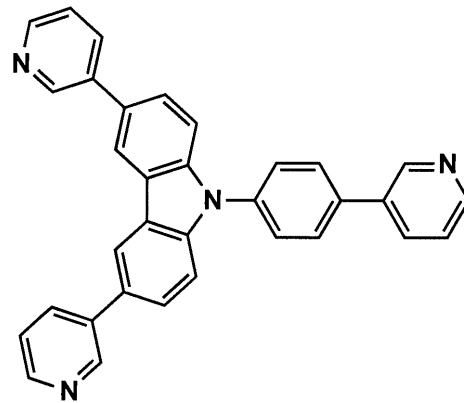
10

20

H-21

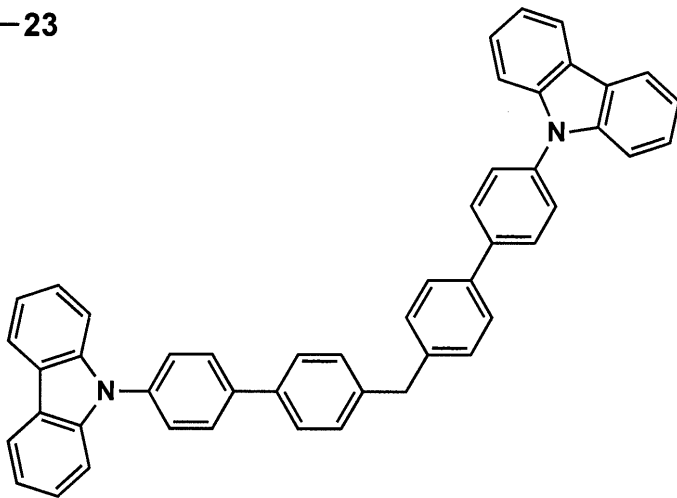


H-22



30

H-23

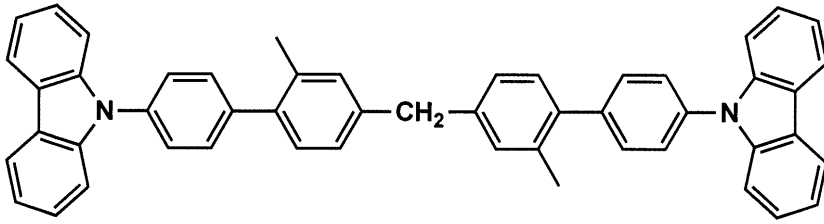


40

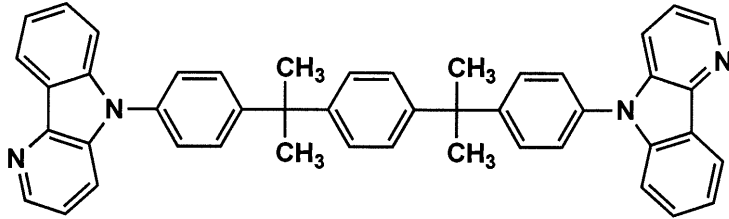
【 0 1 5 5 】

【化 2 0】

H-24

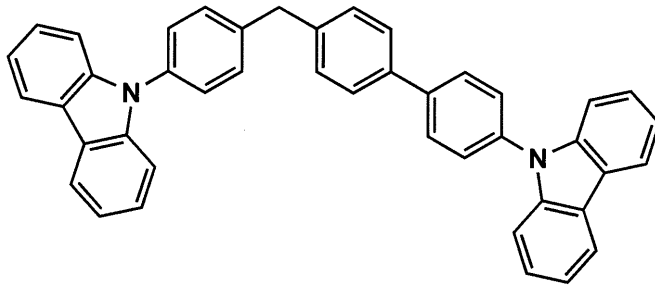


H-25



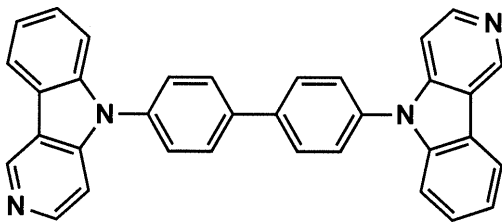
10

H-26

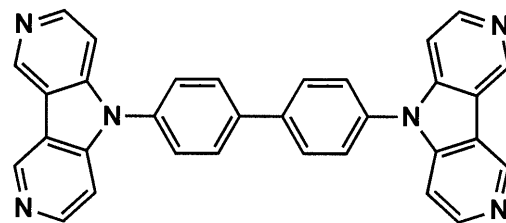


20

H-27

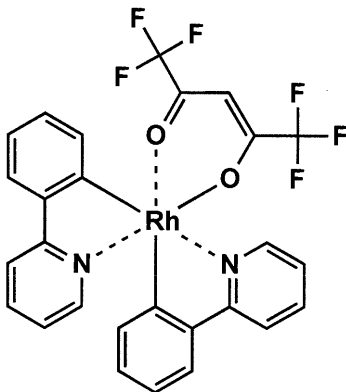


H-28

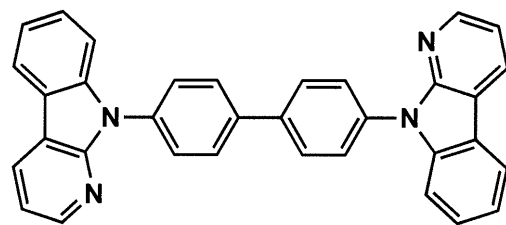


30

H-29



H-30

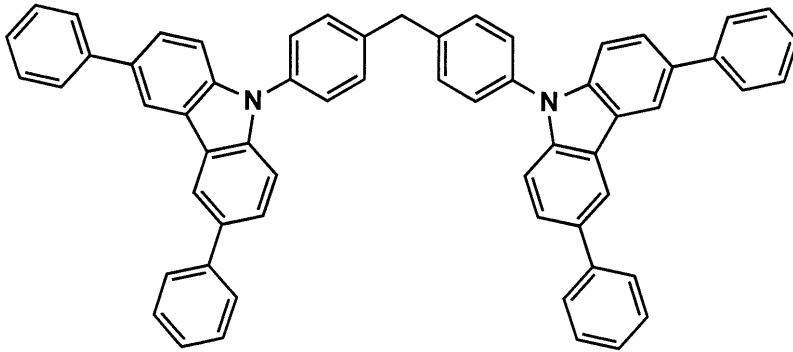


40

【 0 1 5 6 】

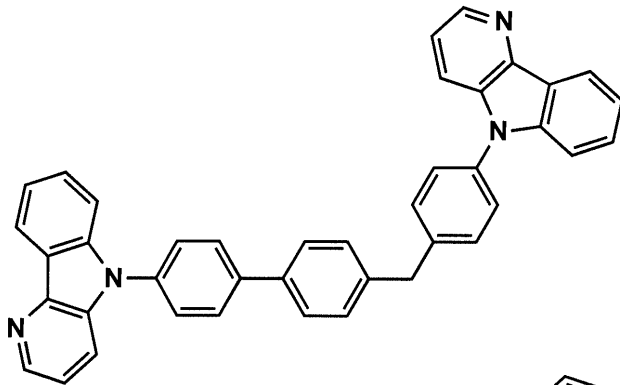
【化 2 1】

H-31

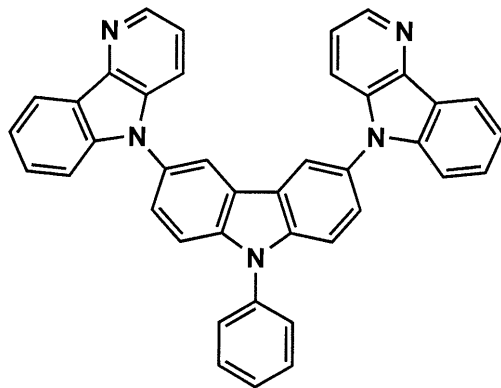


10

H-32

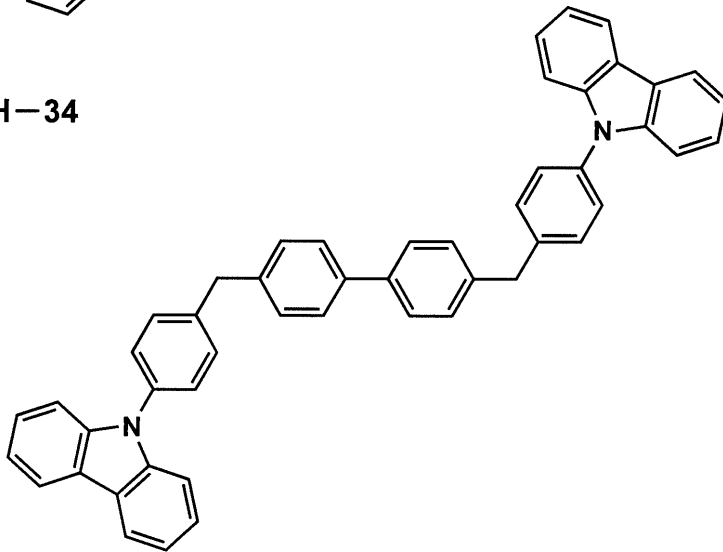


H-33



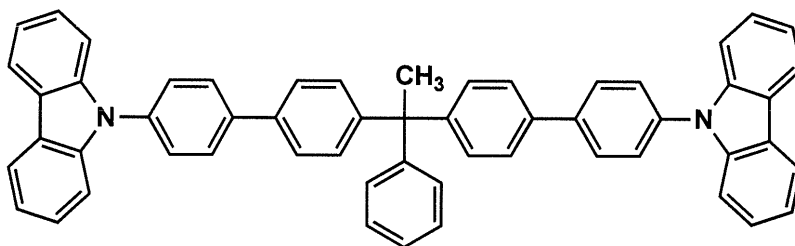
20

H-34



30

H-35

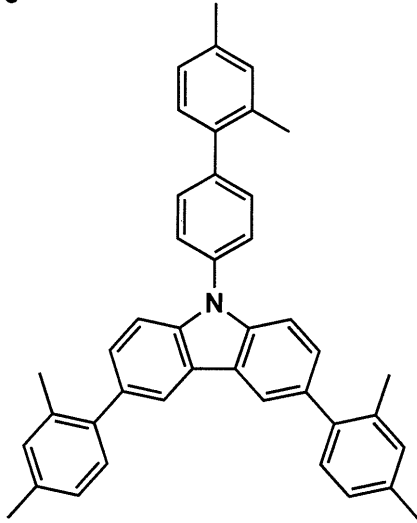


40

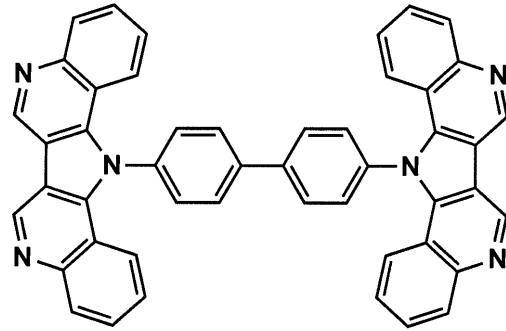
【 0 1 5 7 】

【化 2 2】

H-36

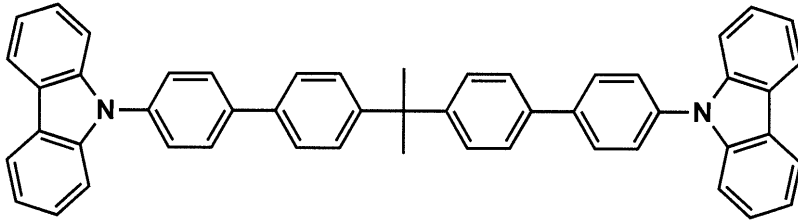


H-37



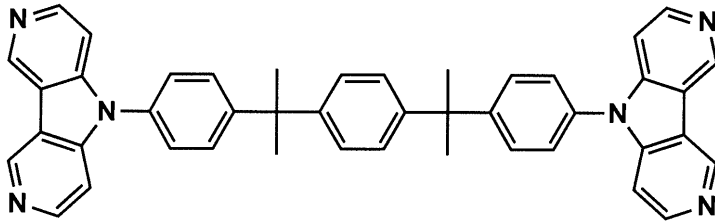
10

H-38



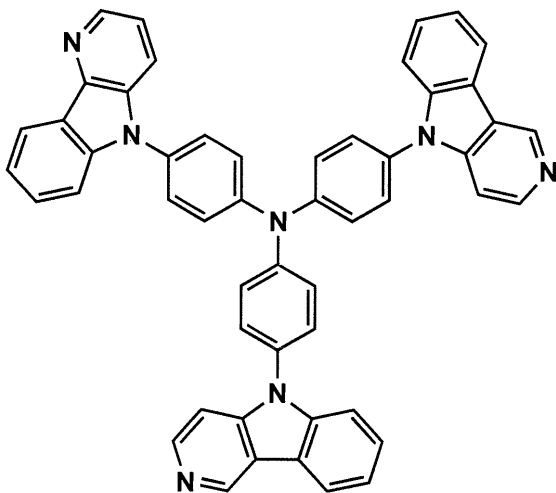
20

H-39

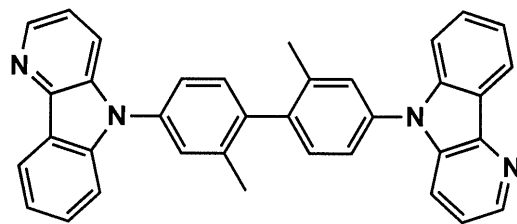


30

H-40



H-41

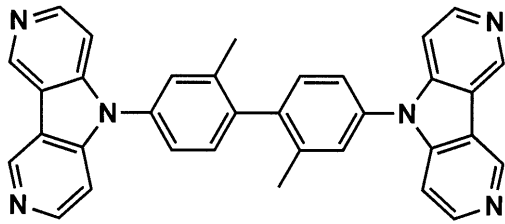


40

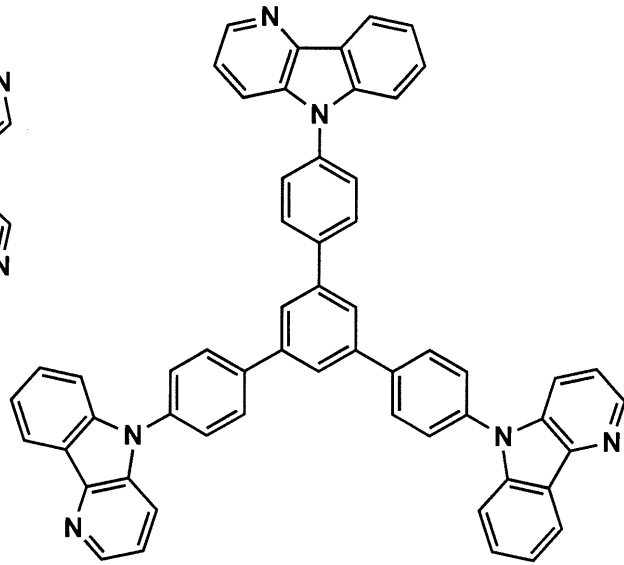
【 0 1 5 8 】

【化 2 3】

H-42

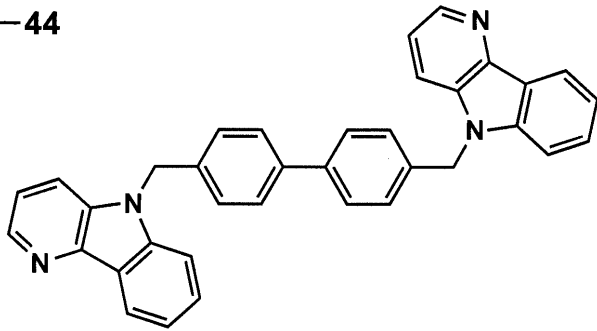


H-43



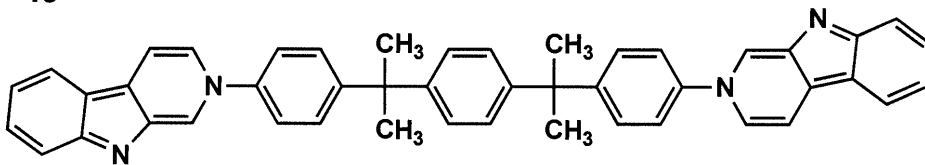
10

H-44



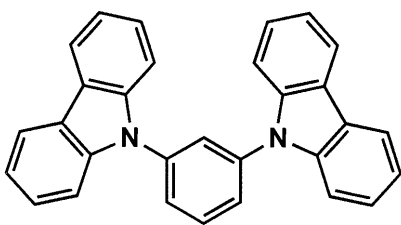
20

H-45

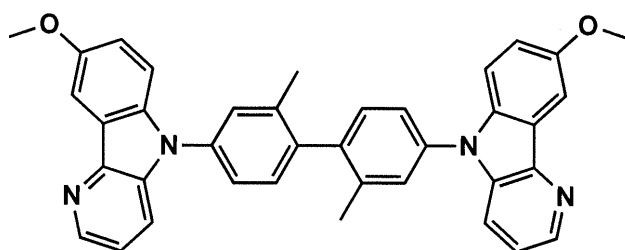


30

H-46



H-47

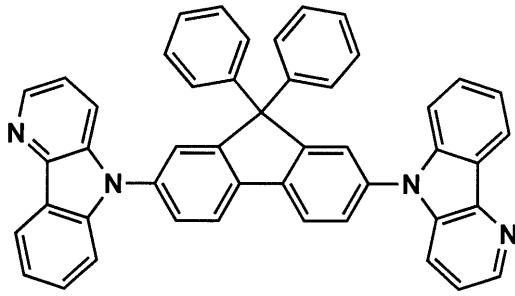


40

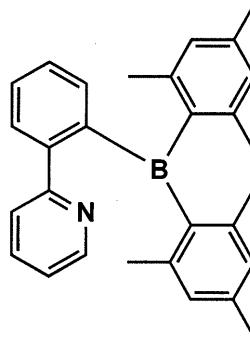
【 0 1 5 9 】

【化 2 4】

H-48

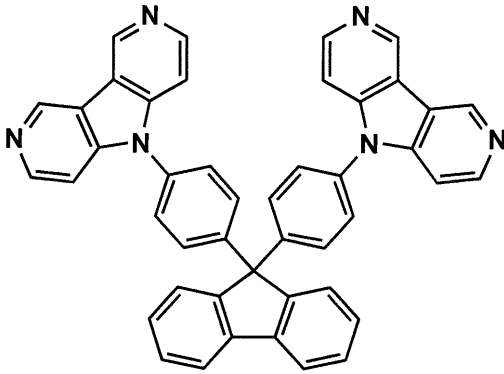


H-49

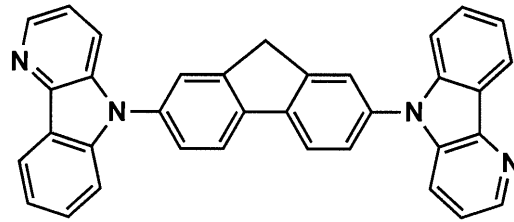


10

H-50

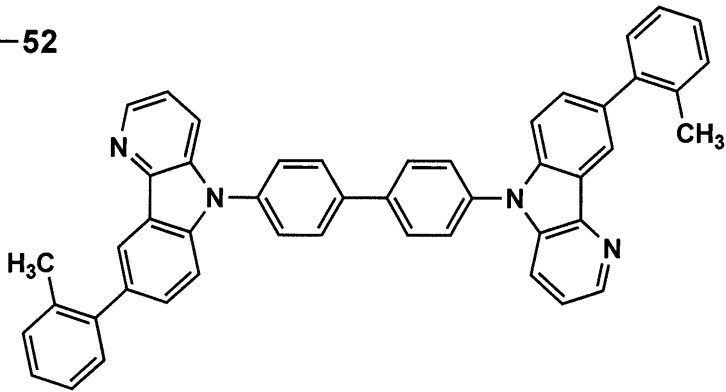


H-51



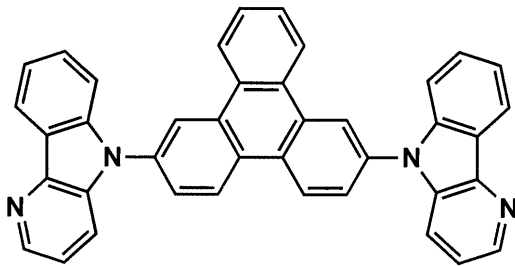
20

H-52

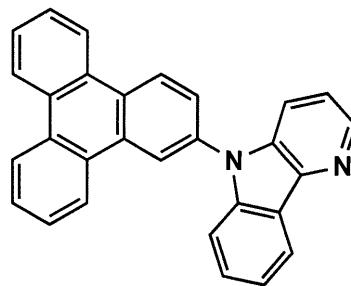


30

H-53



H-54

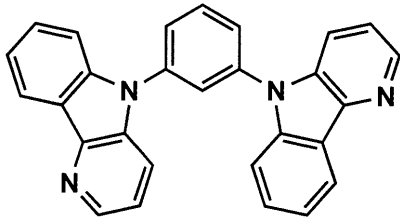


40

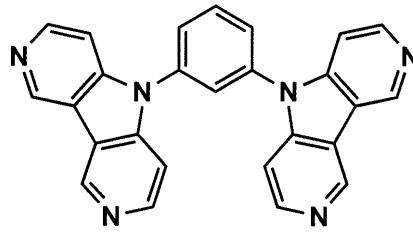
【 0 1 6 0 】

【化 2 5】

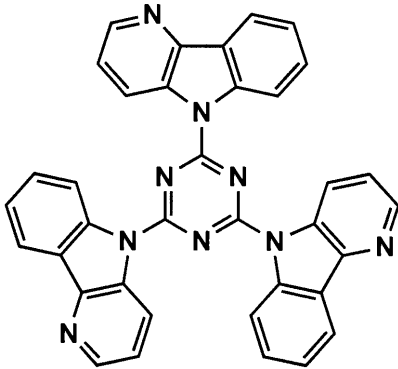
H-55



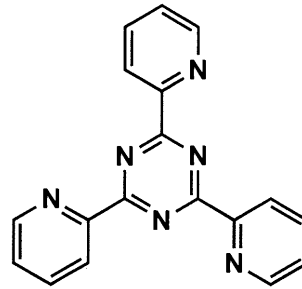
H-56



H-57

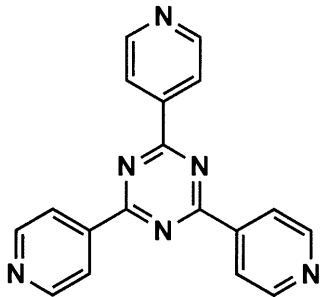


H-58



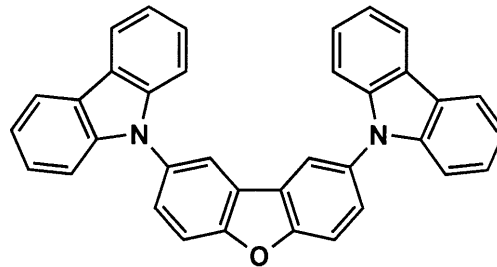
10

H-59



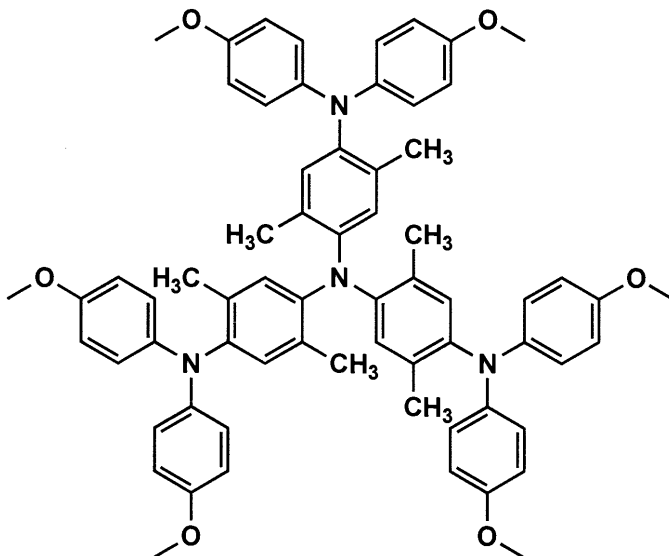
20

H-60



30

H-61

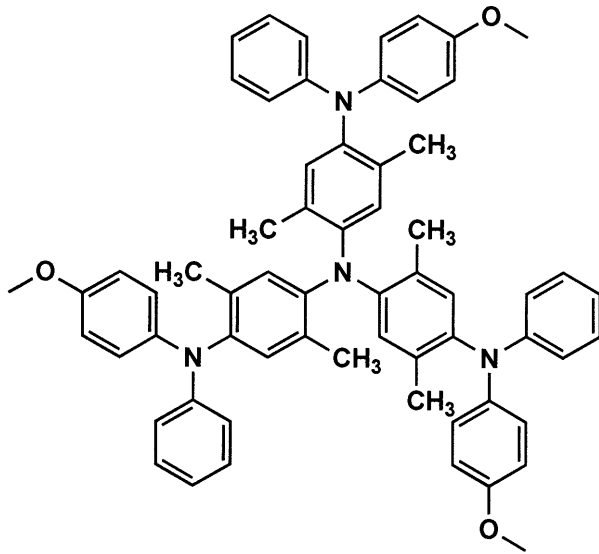


40

【 0 1 6 1】

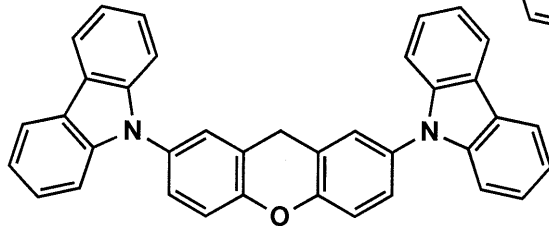
【化 2 6】

H-62

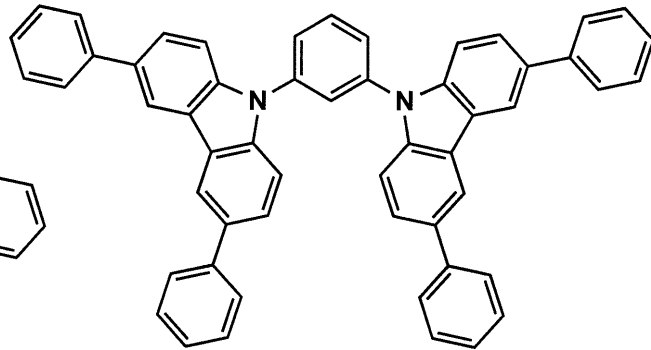


10

H-63

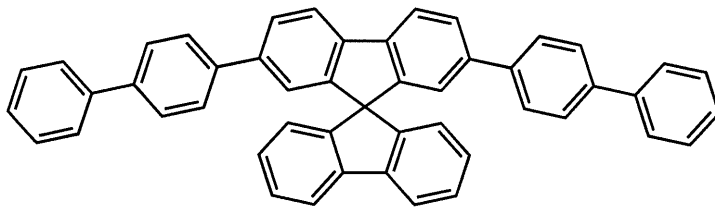


H-64



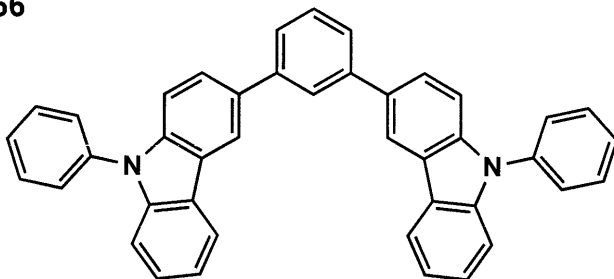
20

H-65



30

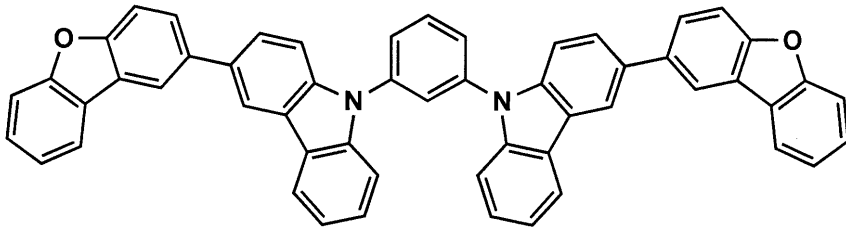
H-66



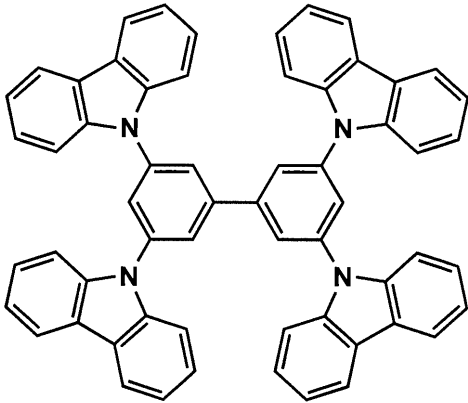
40

【 0 1 6 2】

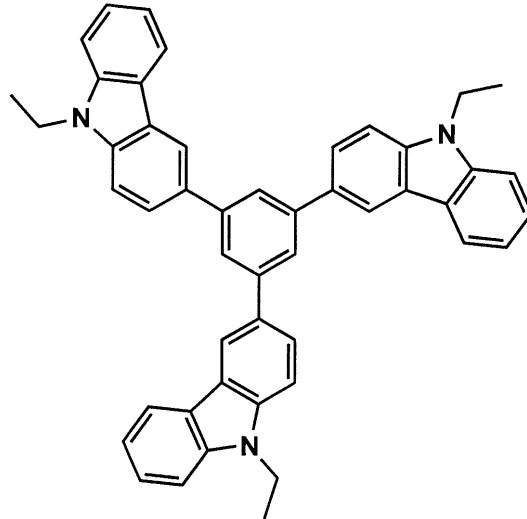
【化 27】
H-67



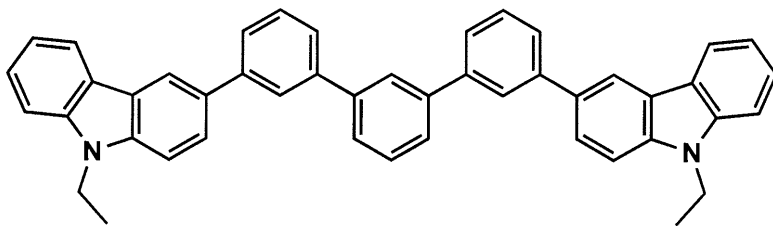
H-68



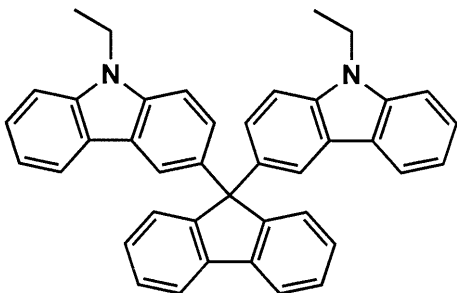
H-69



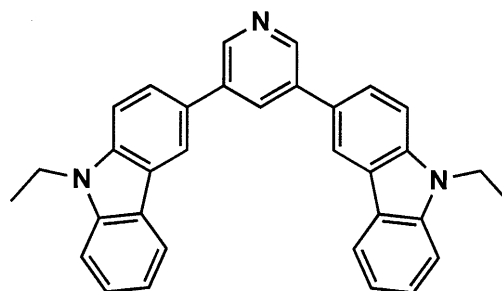
H-70



H-71



H-72



【 0 1 6 3 】

10

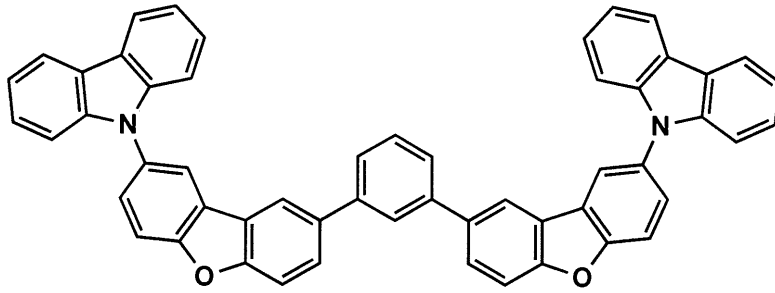
20

30

40

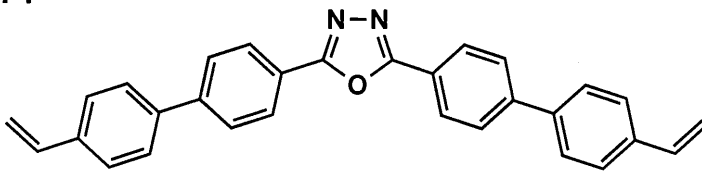
【化 2 8】

H-73

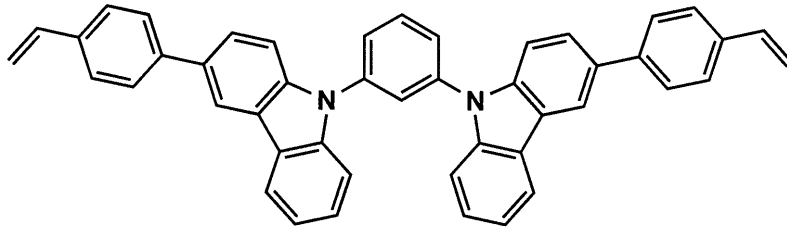


10

H-74

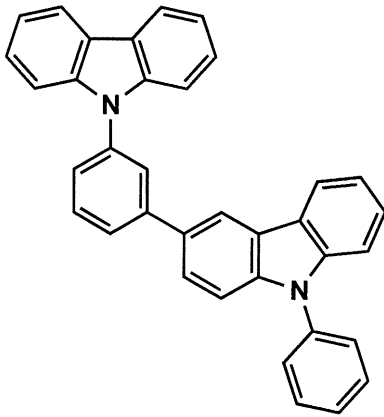


H-75

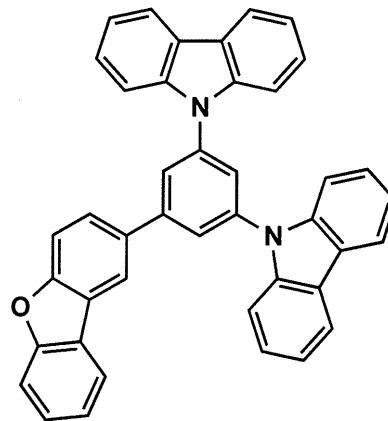


20

H-76

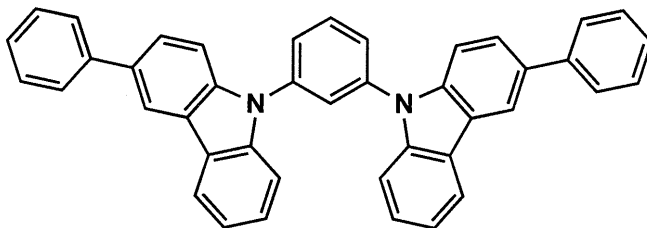


H-77



30

H-78

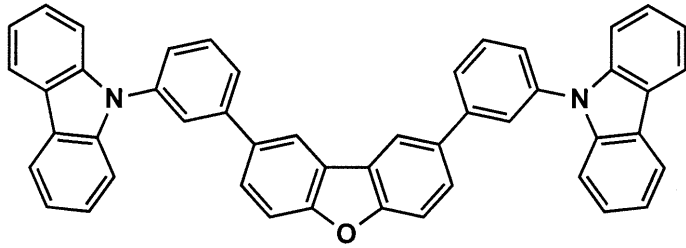


40

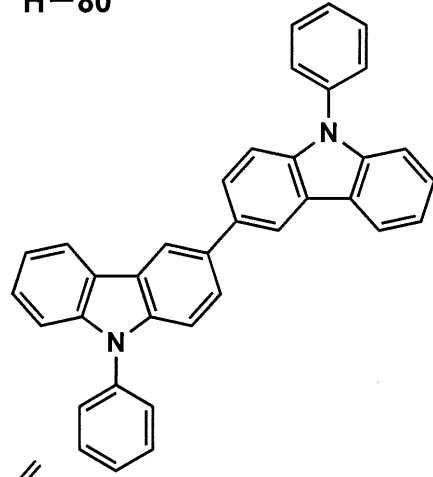
【 0 1 6 4】

【化 2 9】

H-79

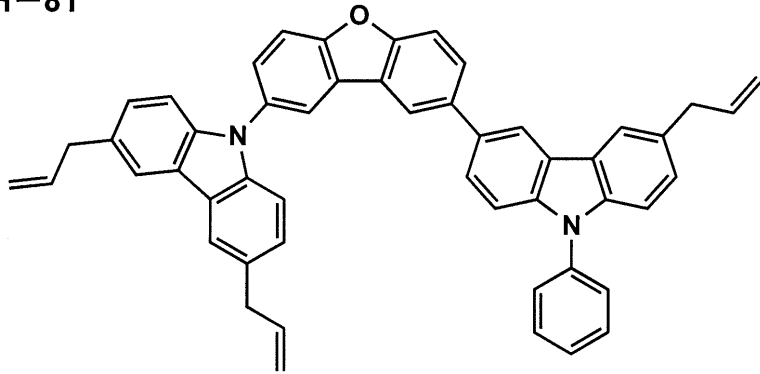


H-80



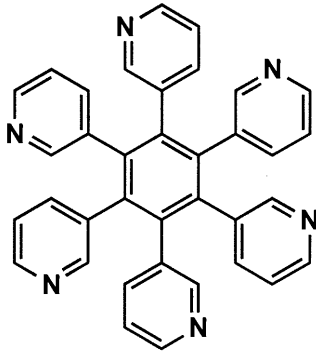
10

H-81

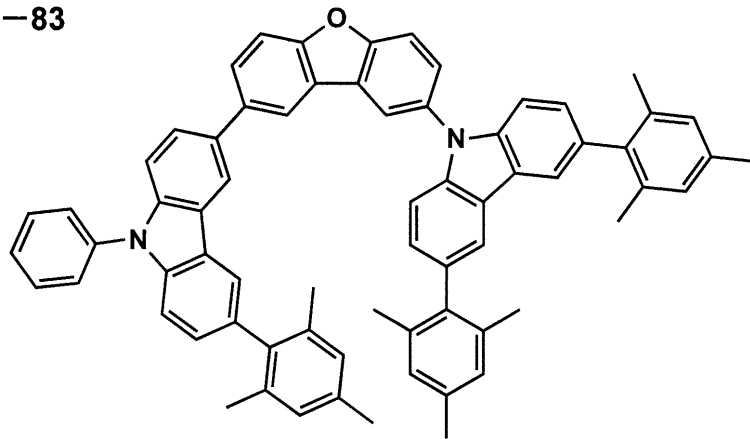


20

H-82

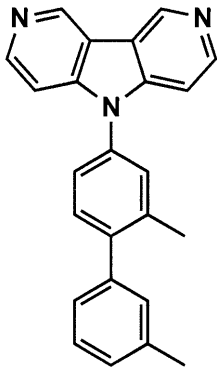


H-83



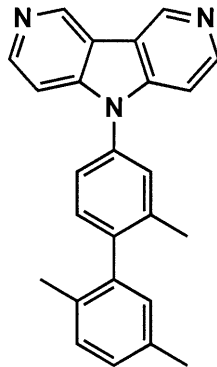
30

H-84

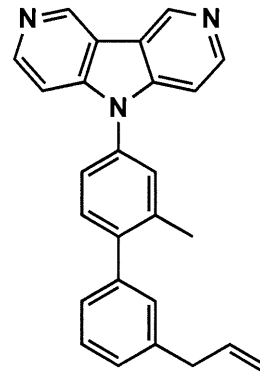


40

H-85



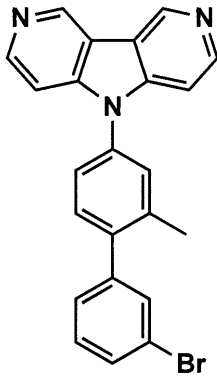
H-86



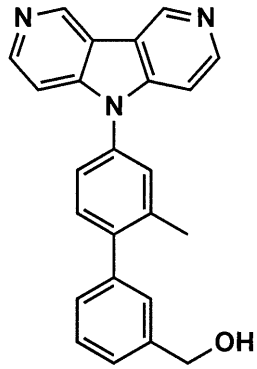
【 0 1 6 5】

【化 3 0】

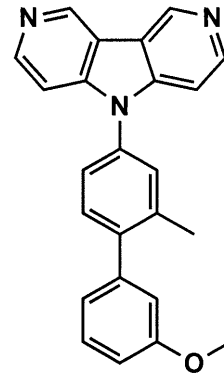
H-87



H-88

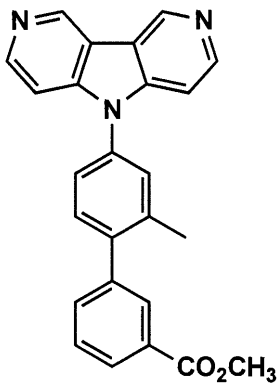


H-89

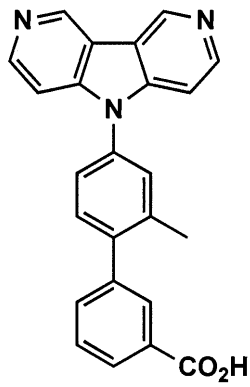


10

H-90

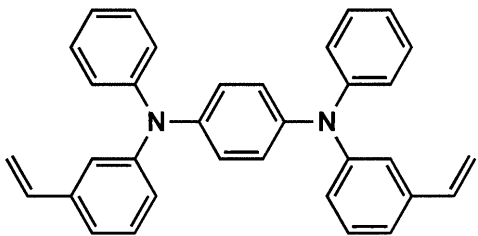


H-91

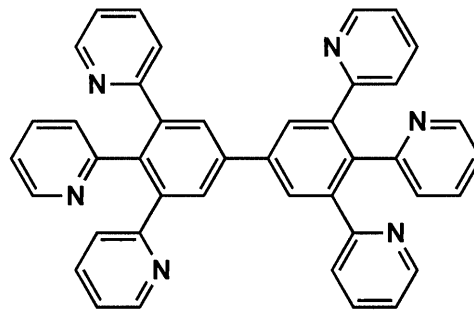


20

H-92

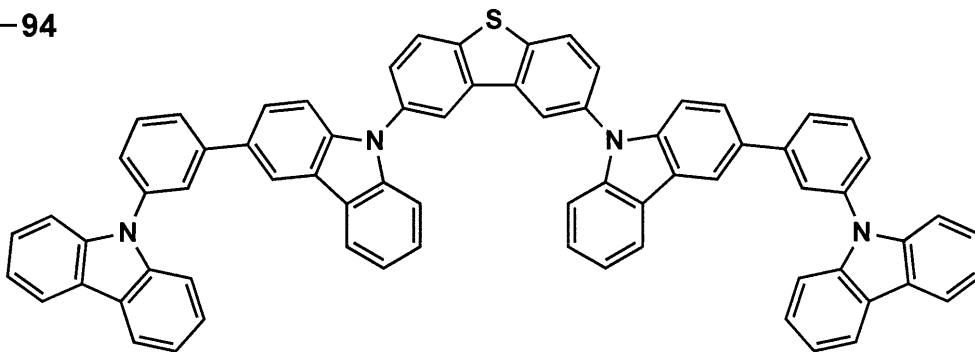


H-93



30

H-94

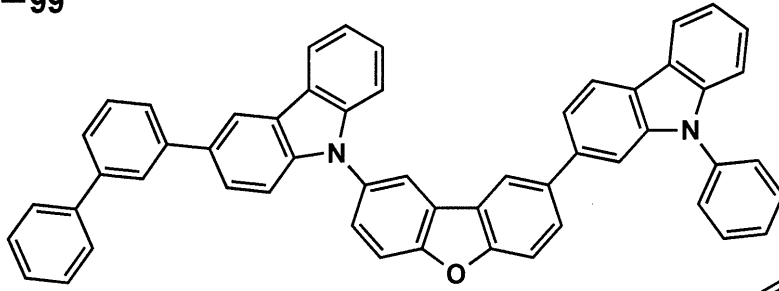


40

【 0 1 6 6】

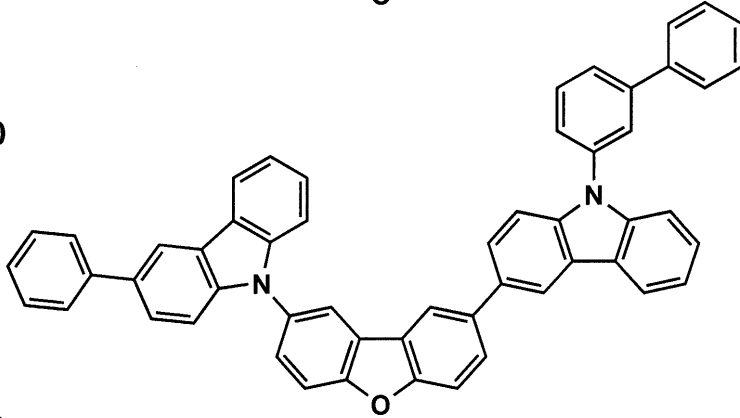
【化 3 2】

H-99



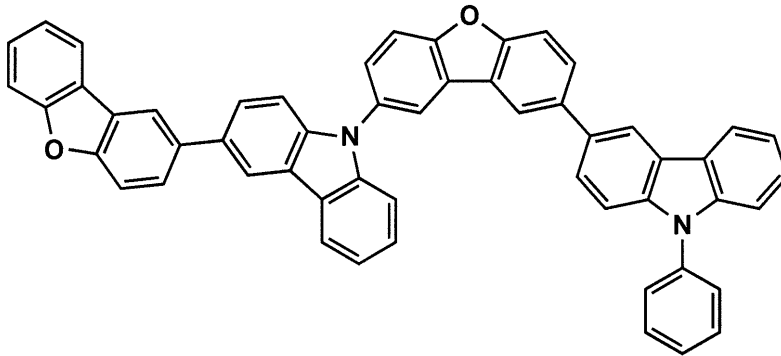
10

H-100



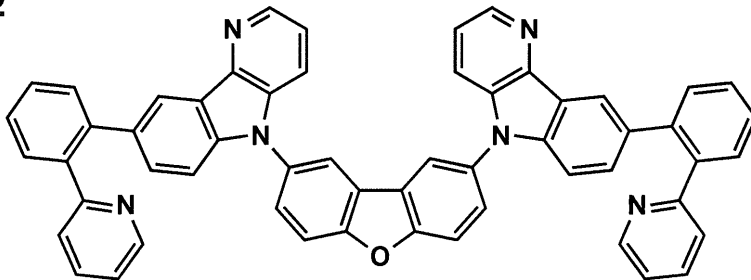
20

H-101



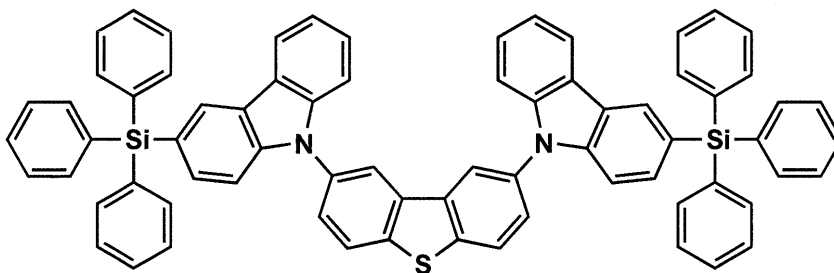
30

H-102



40

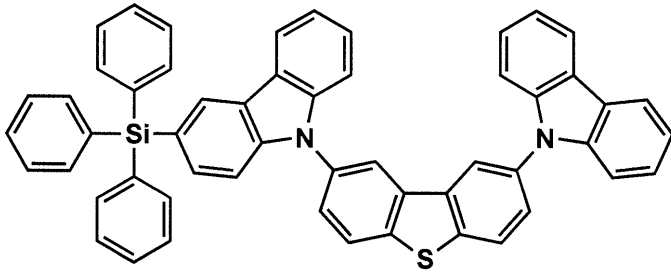
H-103



【 0 1 6 8 】

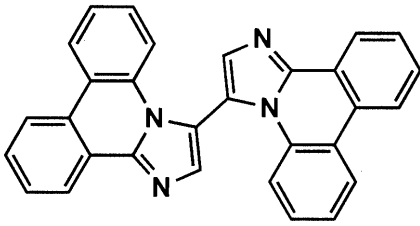
【化 3 3】

H-104

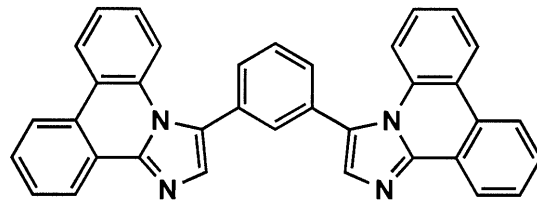


10

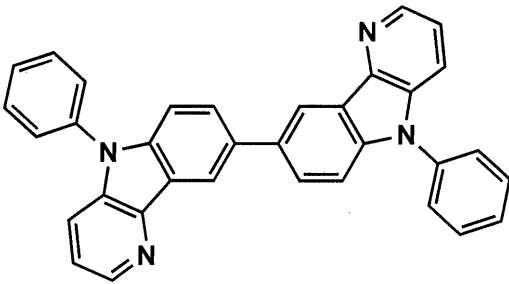
H-105



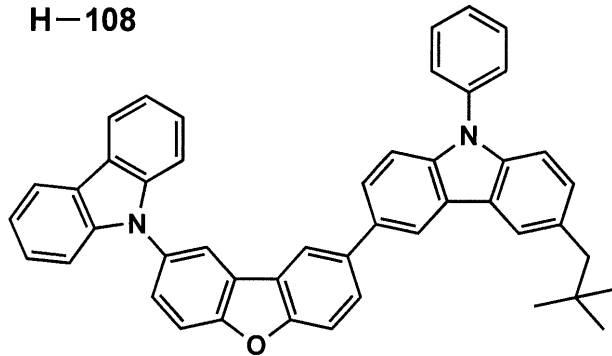
H-106



H-107

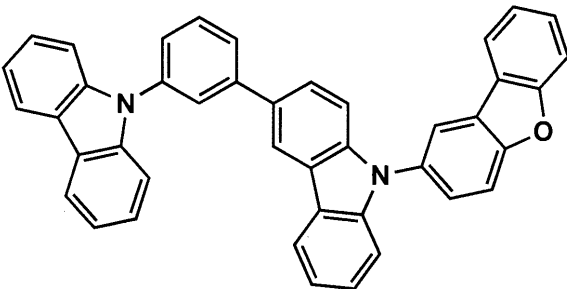


H-108

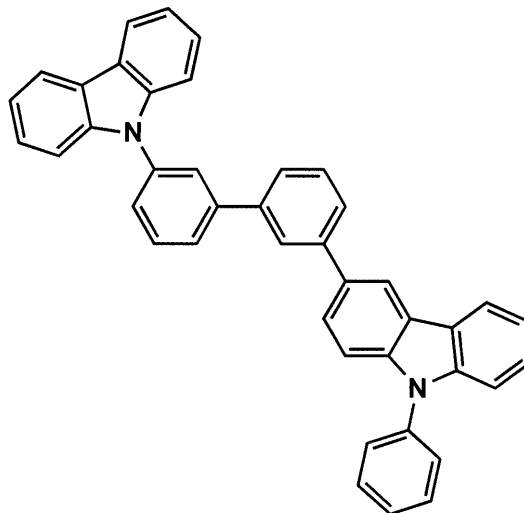


20

H-109



H-110



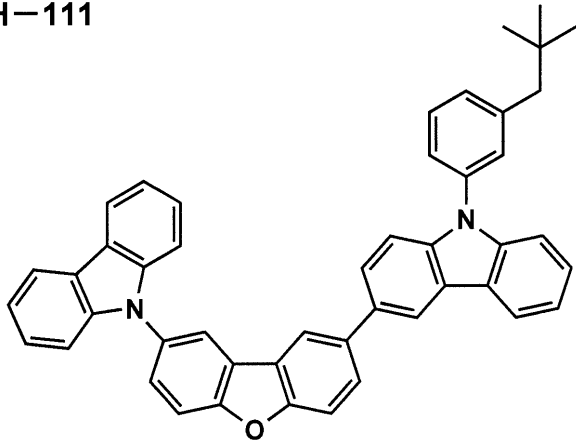
30

40

【 0 1 6 9 】

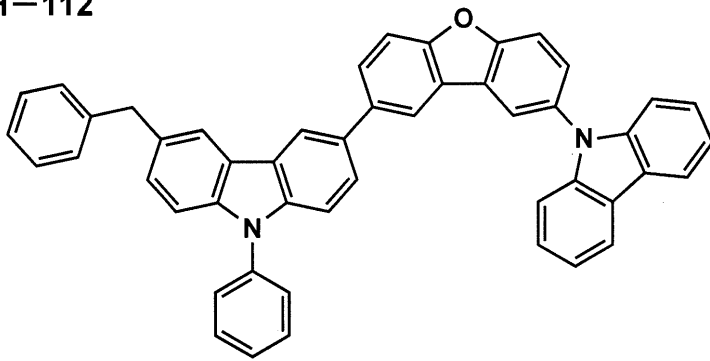
【化 3 4】

H-111



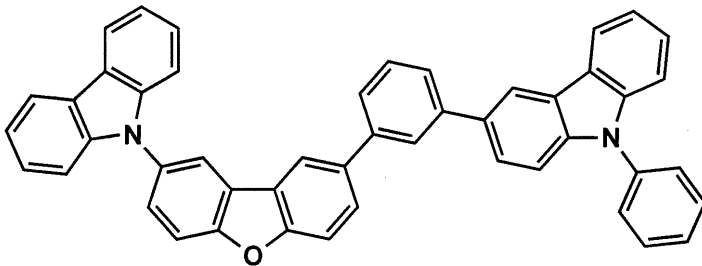
10

H-112



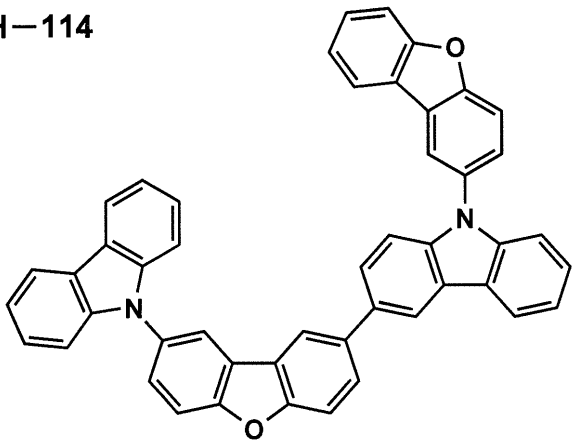
20

H-113

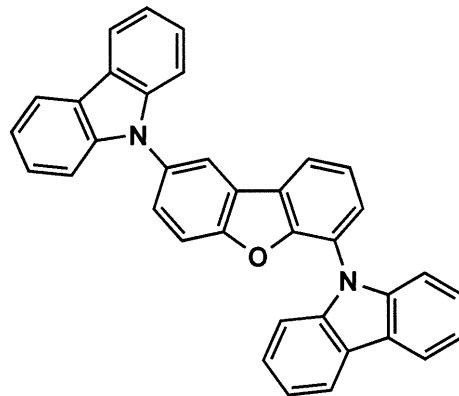


30

H-114



H-115

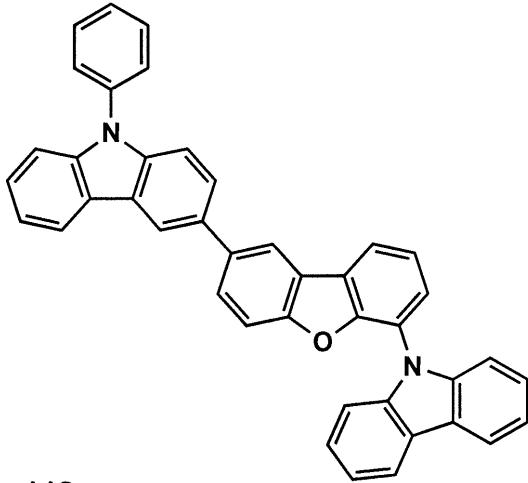


40

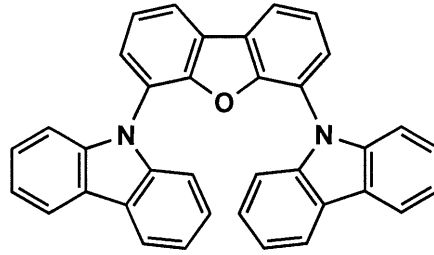
【 0 1 7 0 】

【化 3 5】

H-116

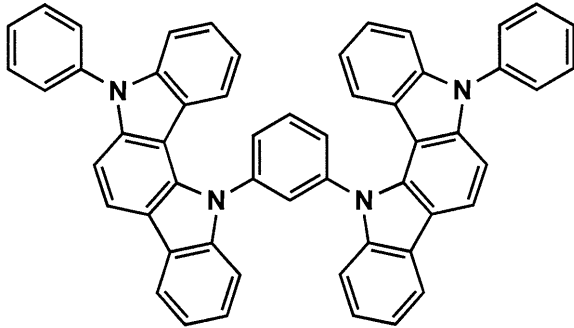


H-117

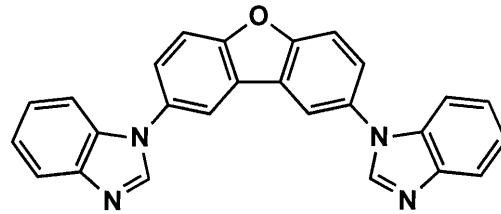


10

H-118

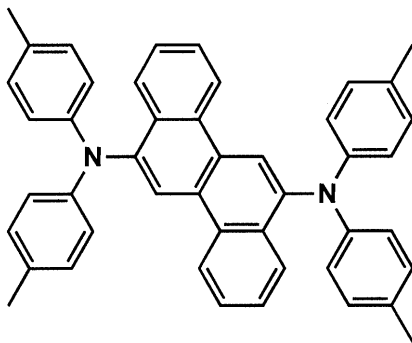


H-119

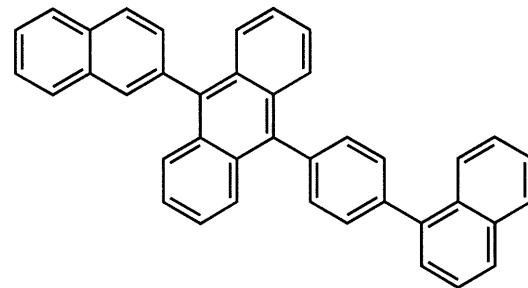


20

H-120

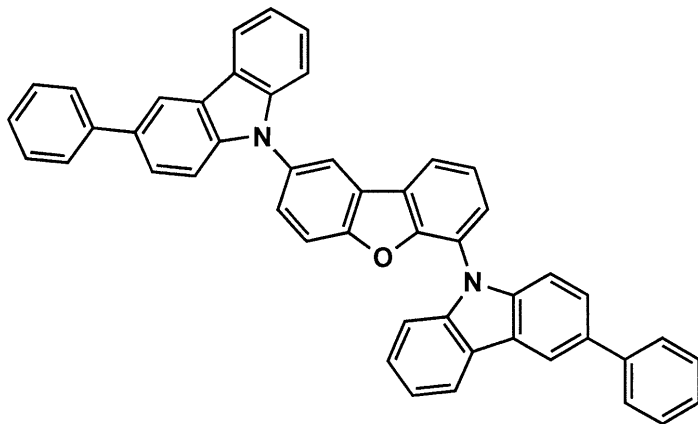


H-121



30

H-122

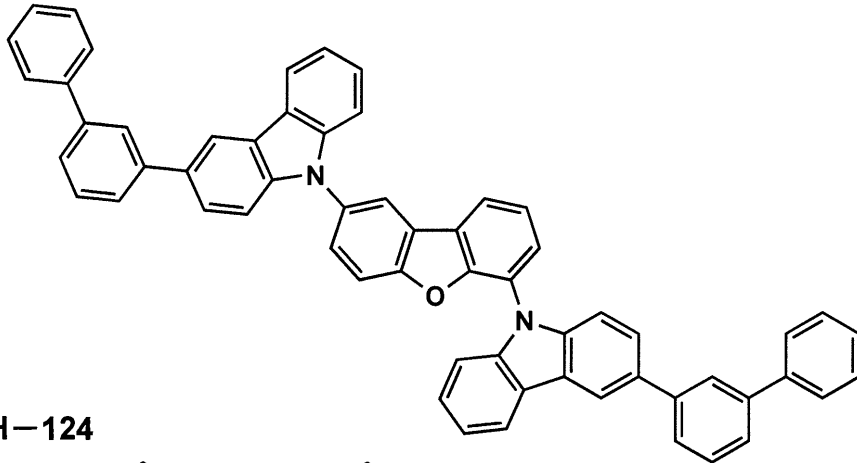


40

【 0 1 7 1 】

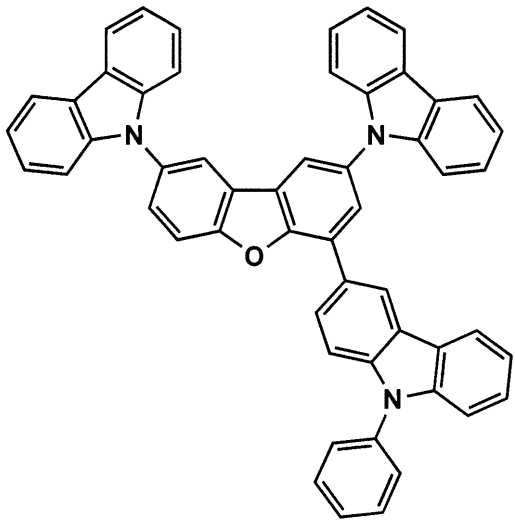
【化 3 6】

H-123

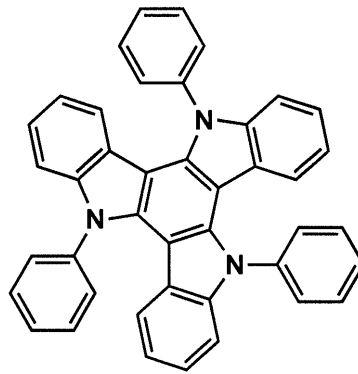


10

H-124

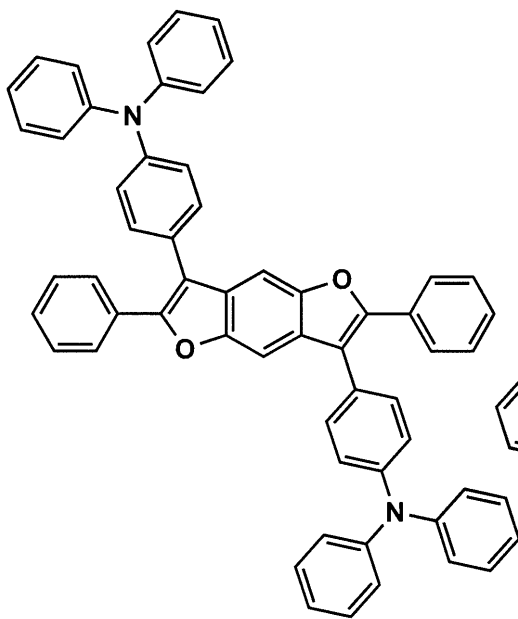


H-125

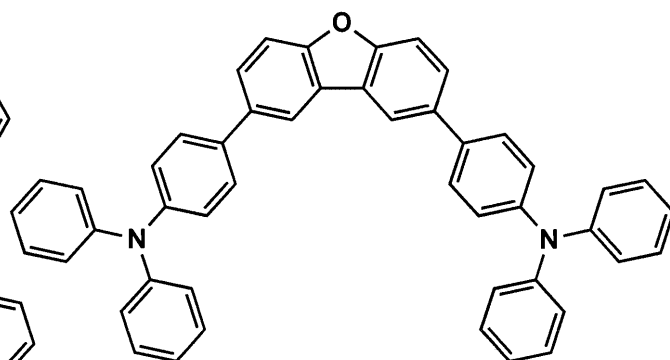


20

H-126



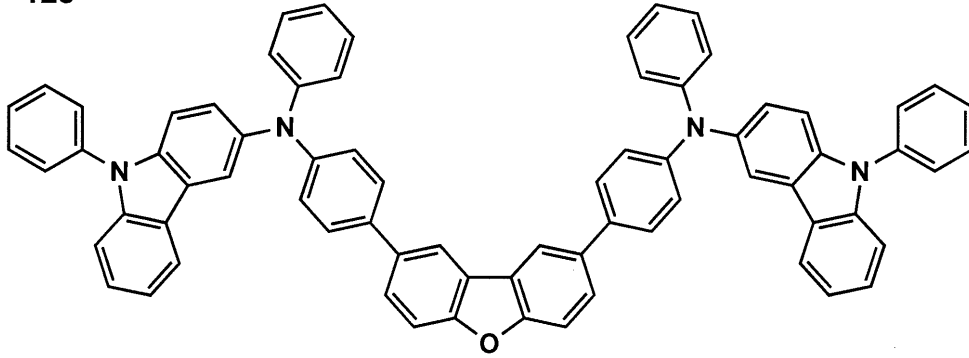
H-127



40

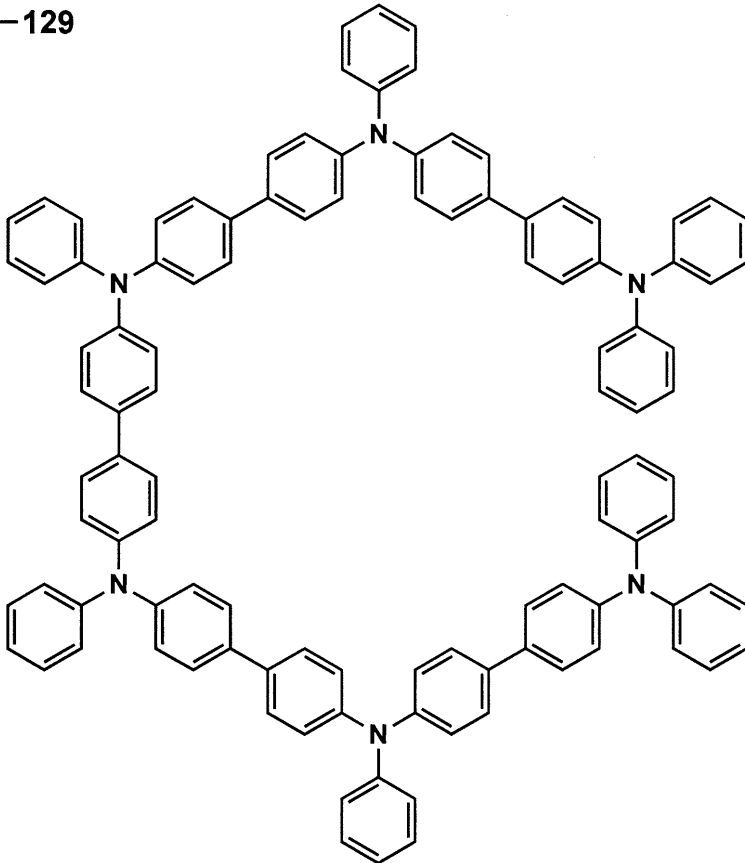
【 0 1 7 2 】

【化 3 7】
H-128



10

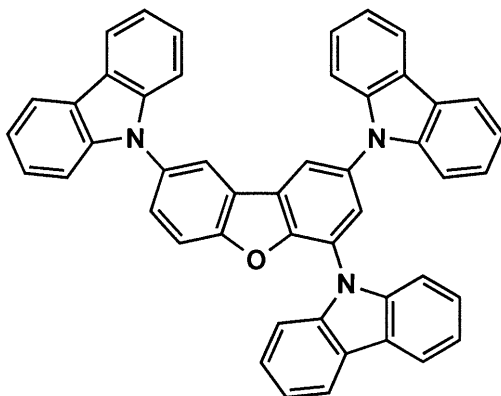
H-129



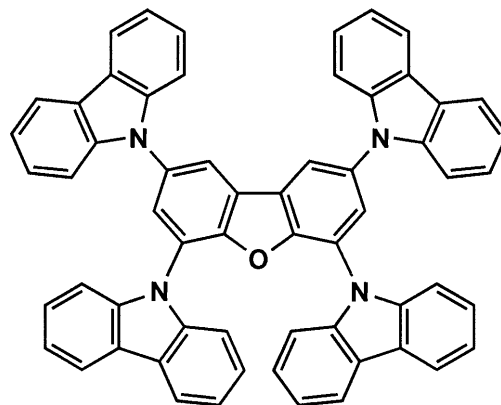
20

30

H-130



H-131

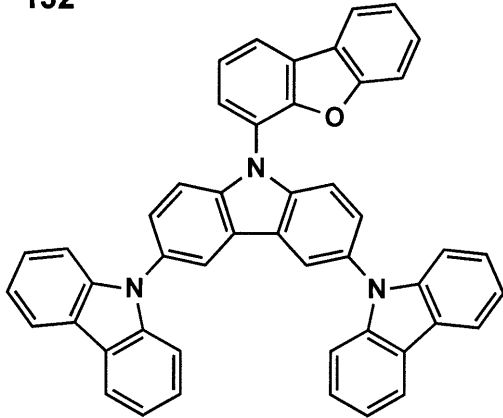


40

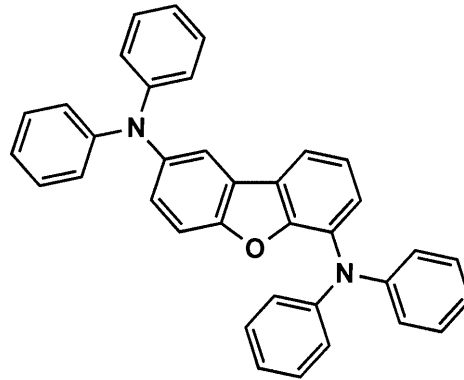
【 0 1 7 3 】

【化 3 8】

H-132

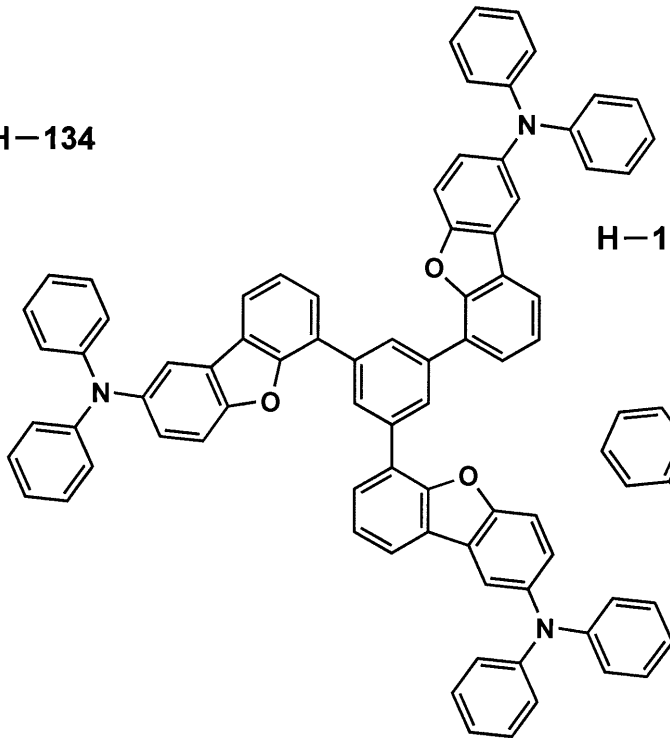


H-133

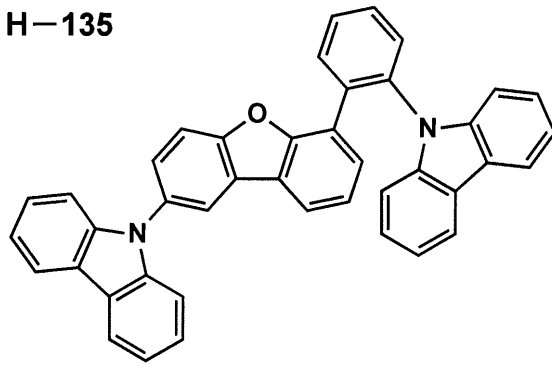


10

H-134



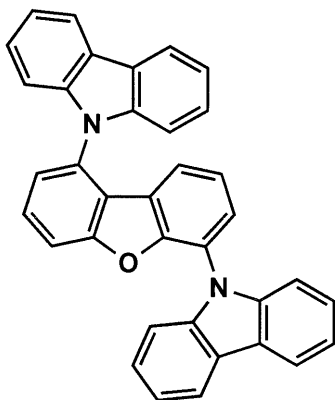
H-135



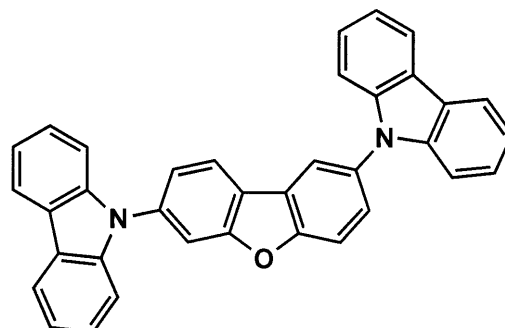
20

30

H-136



H-137

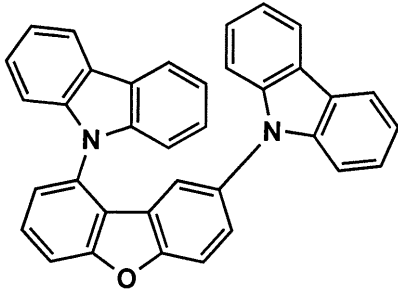


40

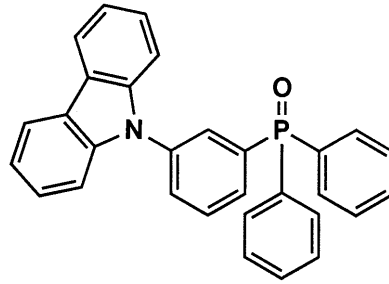
【 0 1 7 4 】

【化 3 9】

H-138

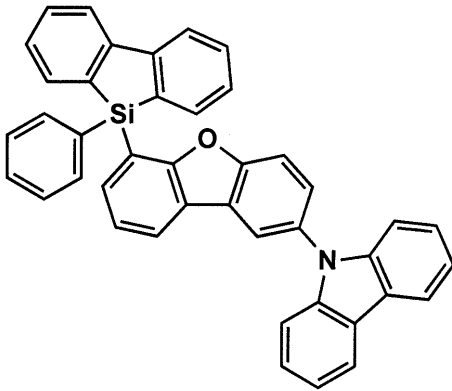


H-139

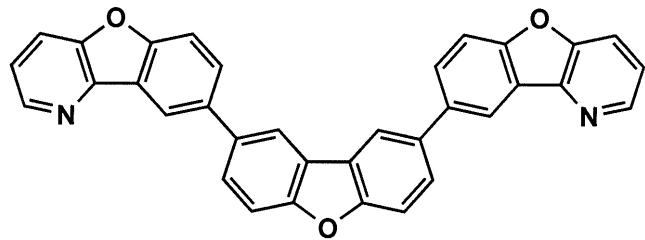


10

H-140

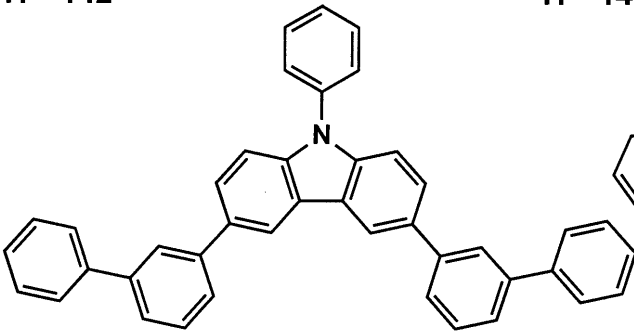


H-141

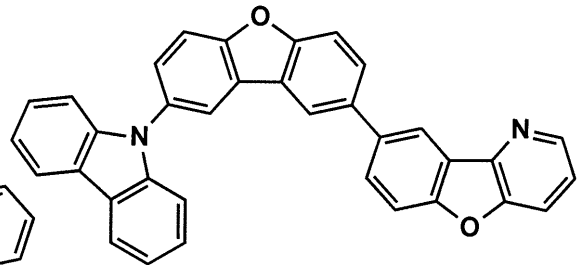


20

H-142

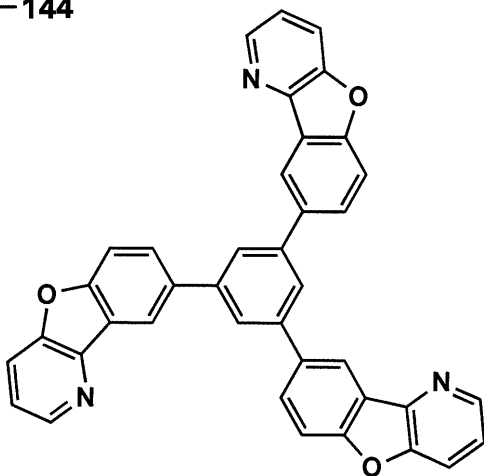


H-143

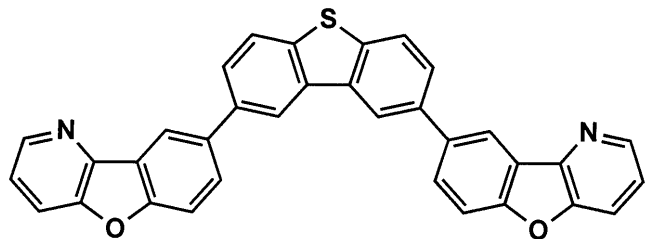


30

H-144



H-145

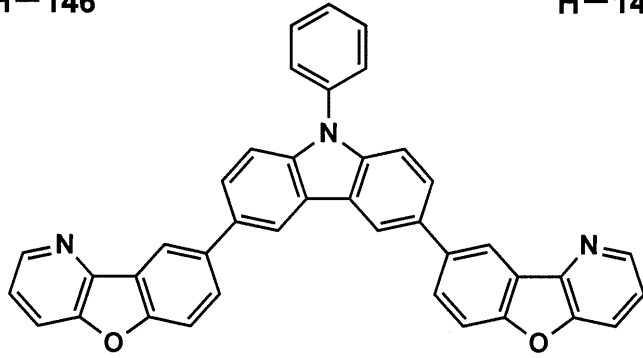


40

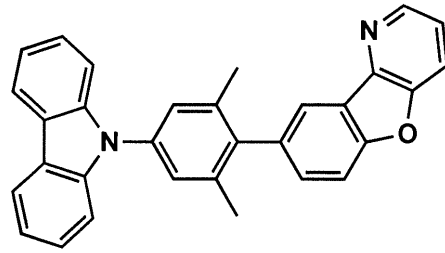
【 0 1 7 5 】

【化 4 0】

H-146

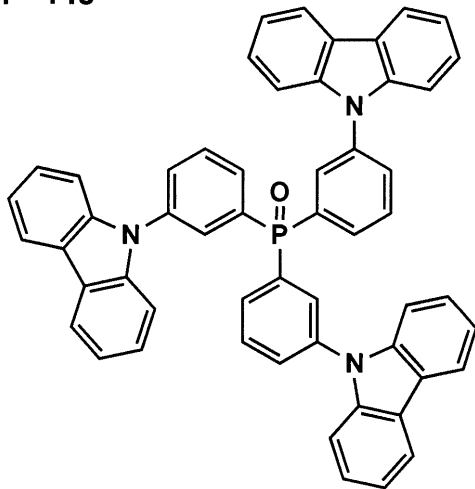


H-147

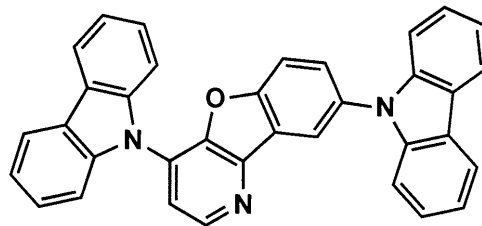


10

H-148

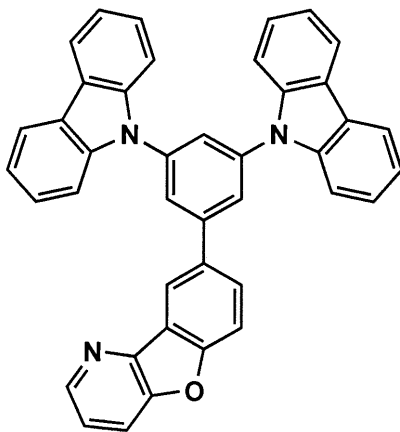


H-149

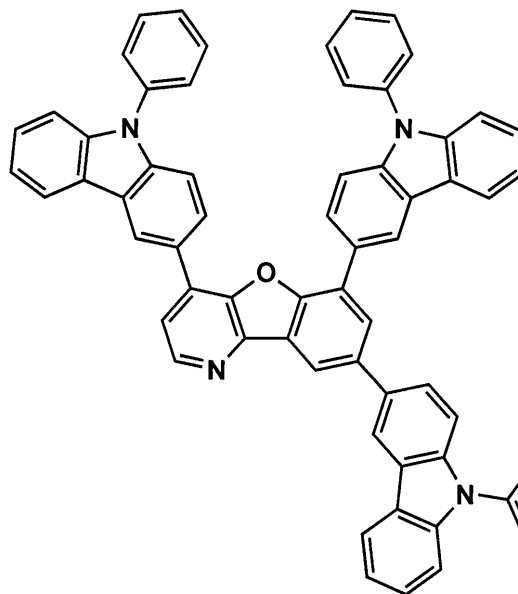


20

H-150

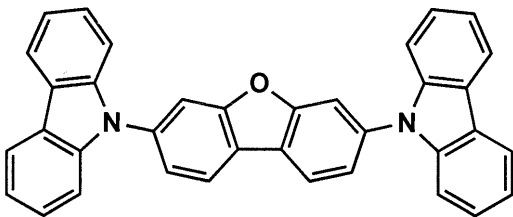


H-151



30

H-152

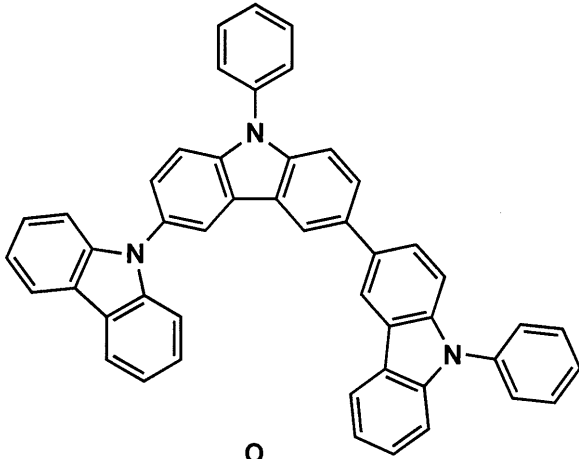


40

【 0 1 7 6】

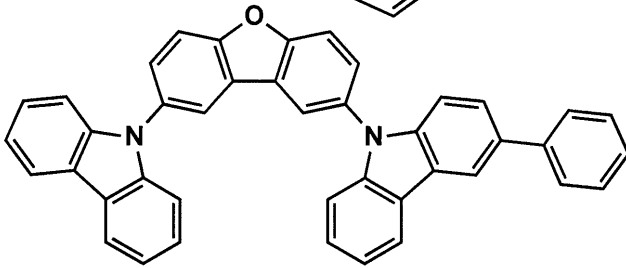
【化 4 1】

H-153



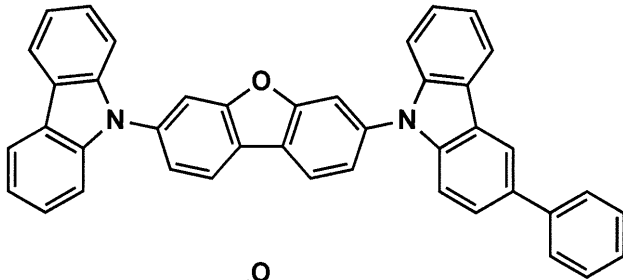
10

H-154

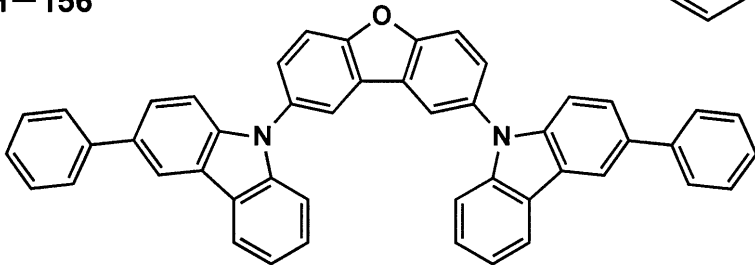


20

H-155

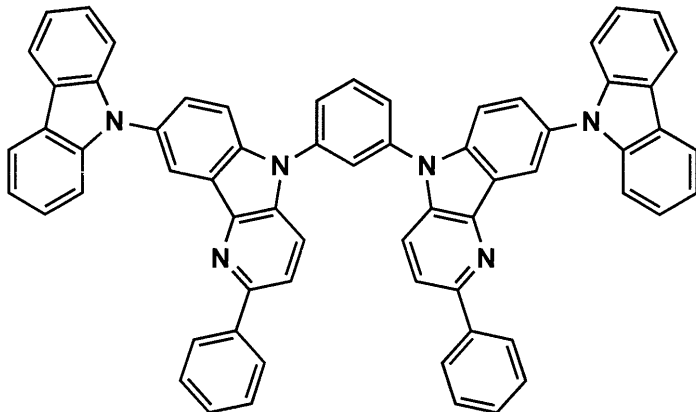


H-156



30

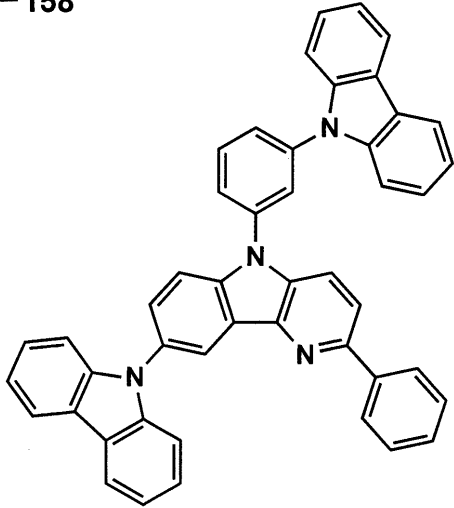
H-157



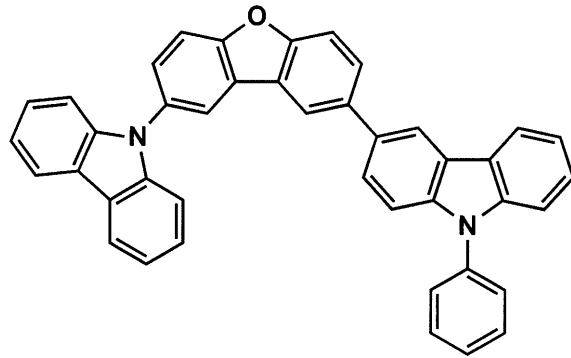
40

【 0 1 7 7 】

【化 4 2】
H-158

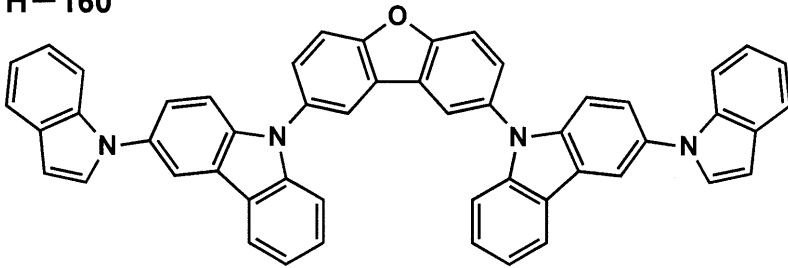


H-159



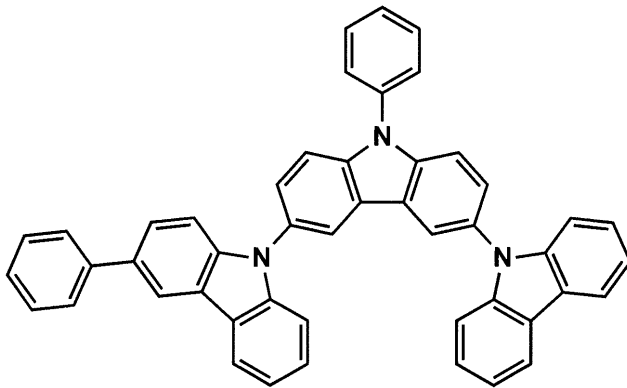
10

H-160

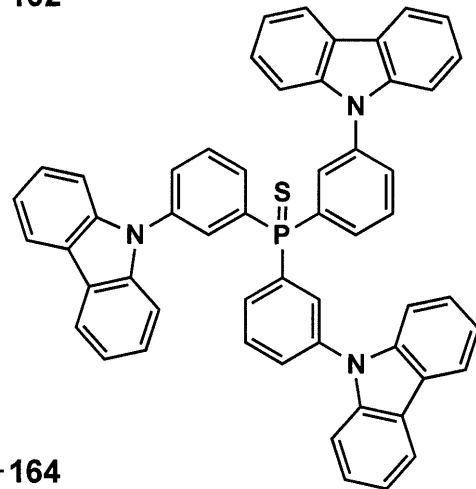


20

H-161

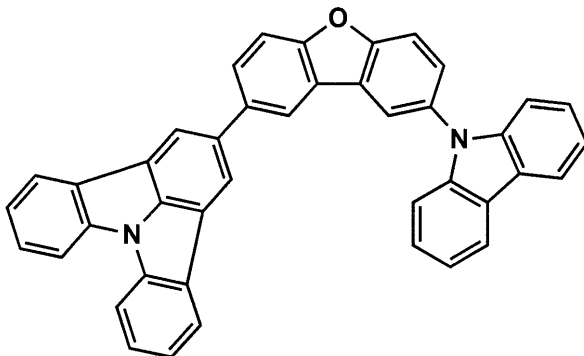


H-162

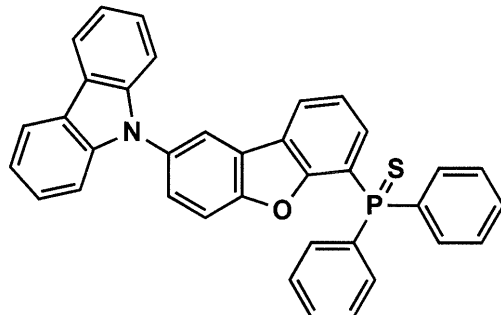


30

H-163



H-164

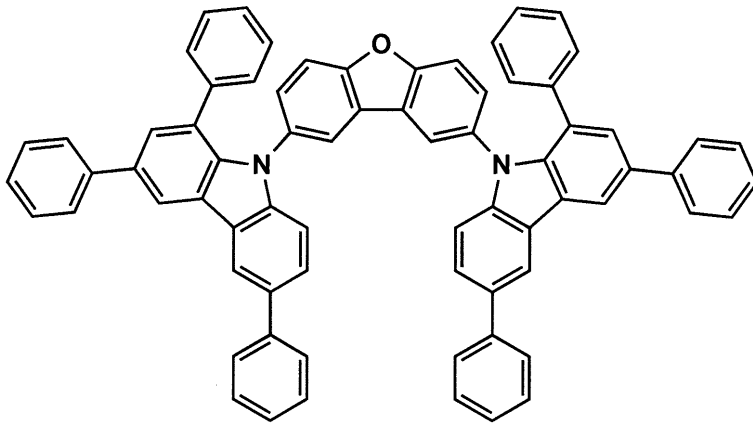


40

【 0 1 7 8 】

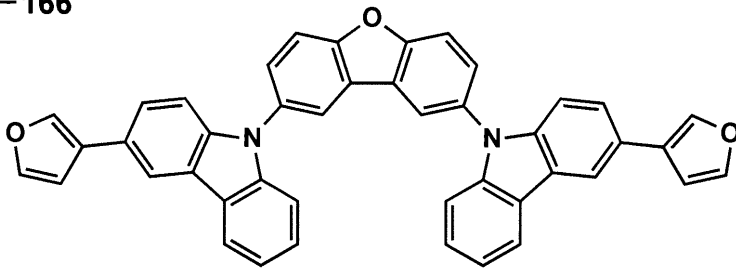
【化 4 3】

H-165



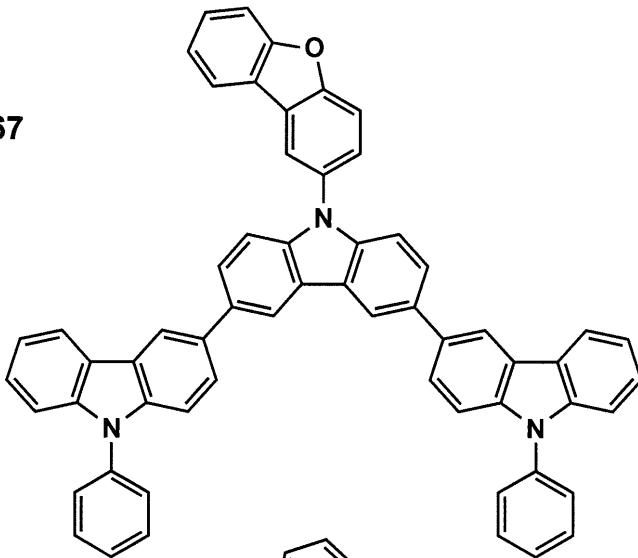
10

H-166



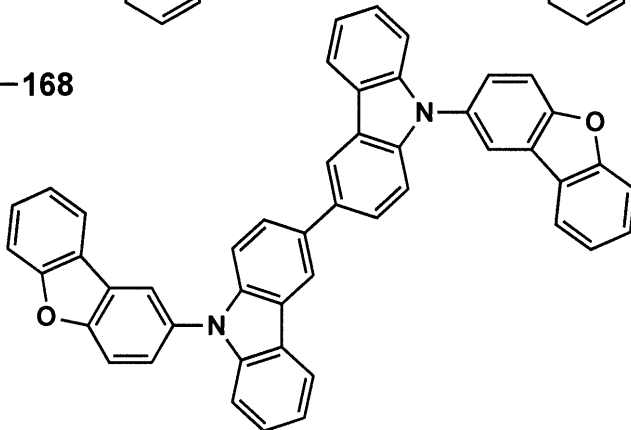
20

H-167



30

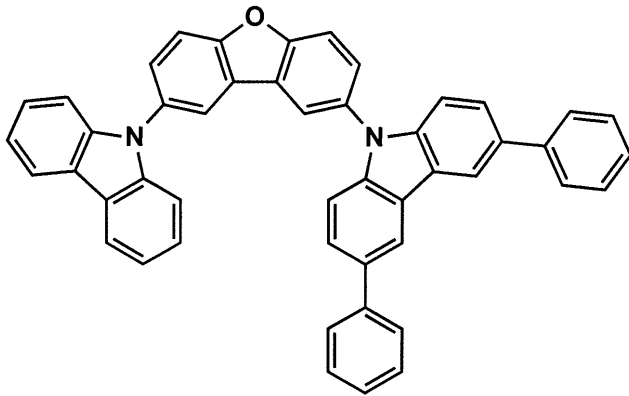
H-168



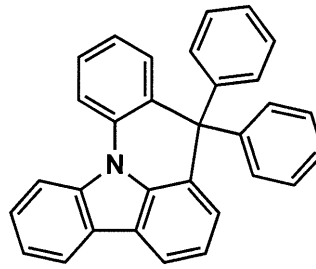
40

【 0 1 7 9 】

【化 4 4】
H-169

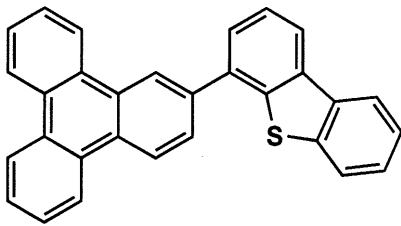


H-170

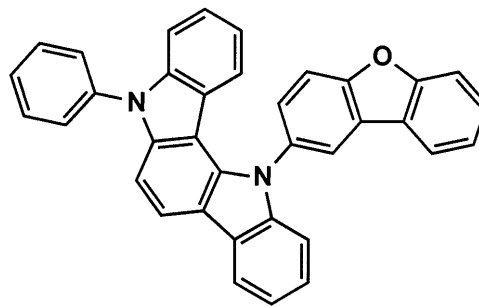


10

H-171

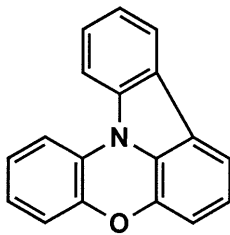


H-172

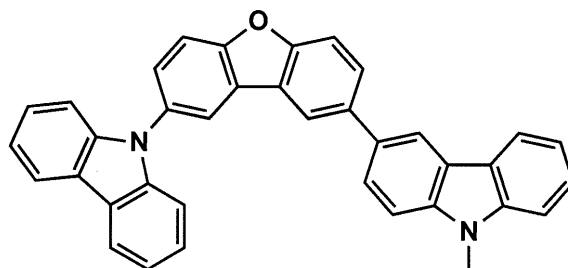


20

H-173

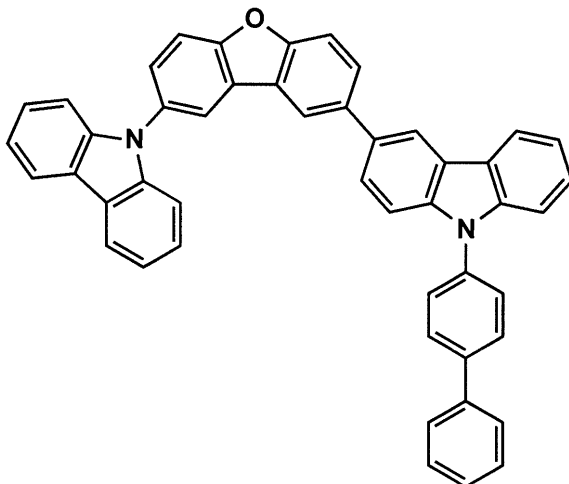


H-174



30

H-175

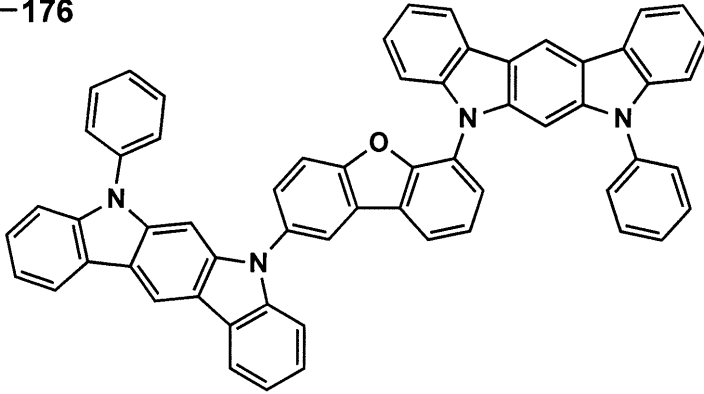


40

【 0 1 8 0 】

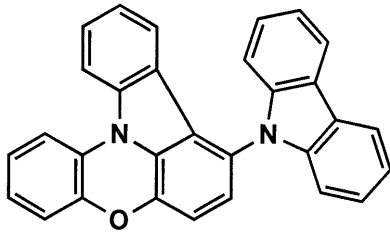
【化 4 5】

H-176

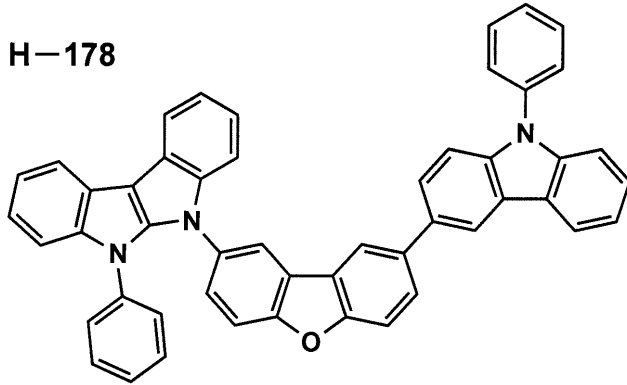


10

H-177

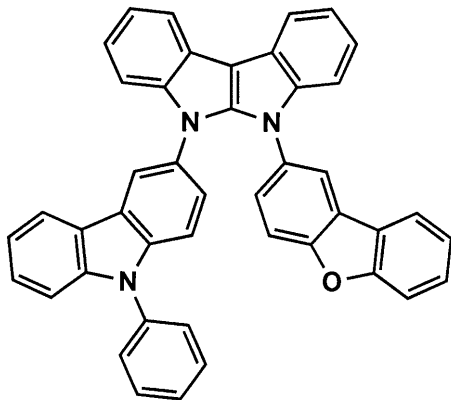


H-178

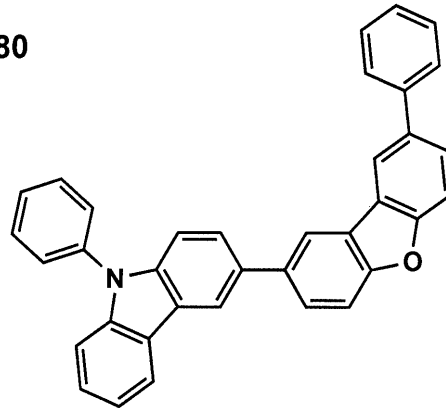


20

H-179

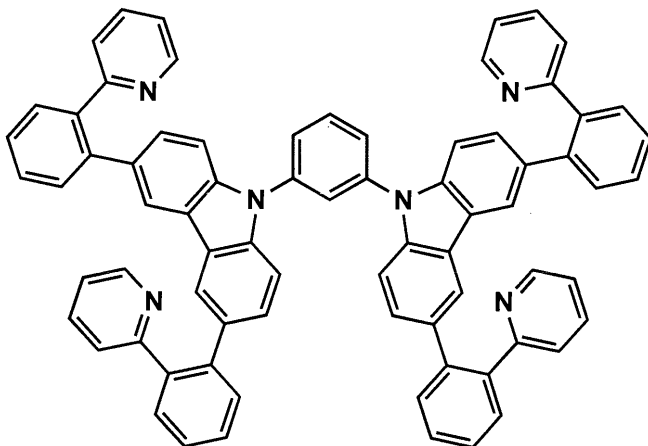


H-180



30

H-181

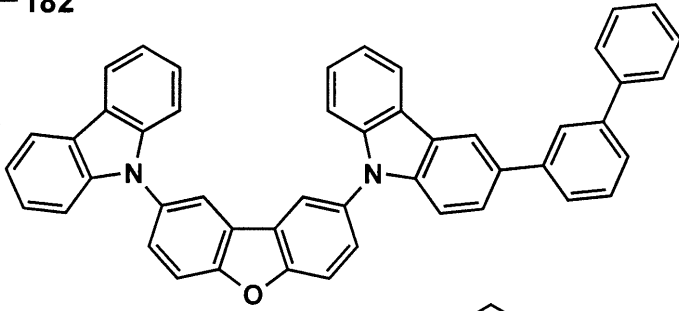


40

【 0 1 8 1 】

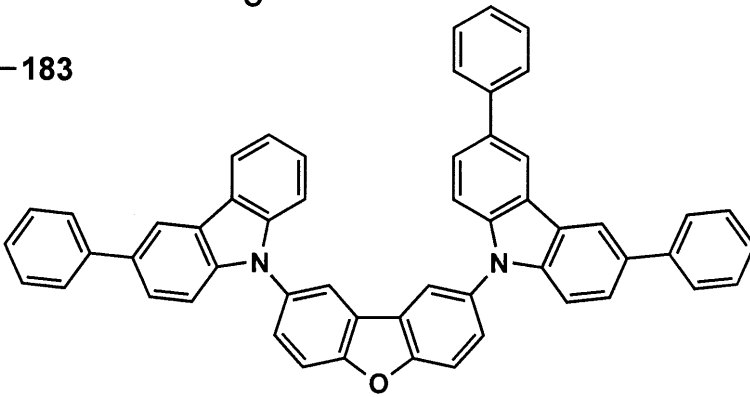
【化 4 6】

H-182



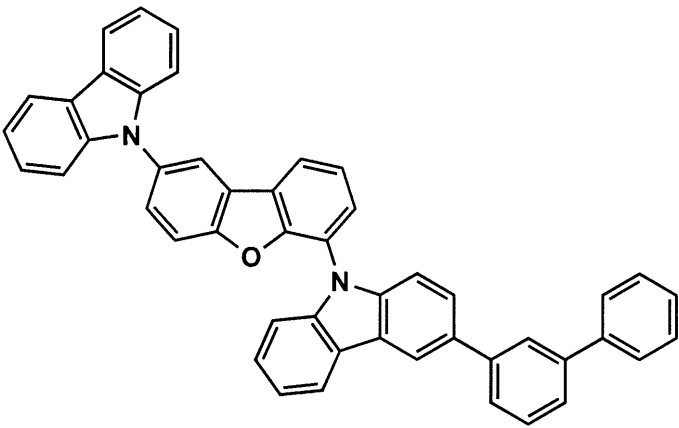
10

H-183



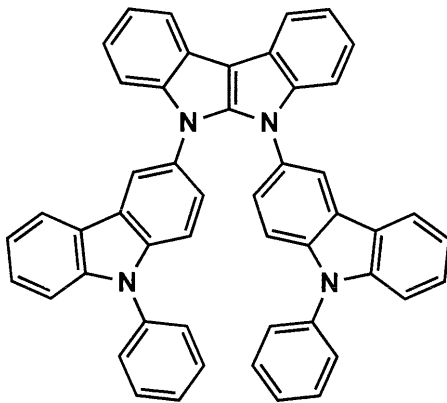
20

H-184

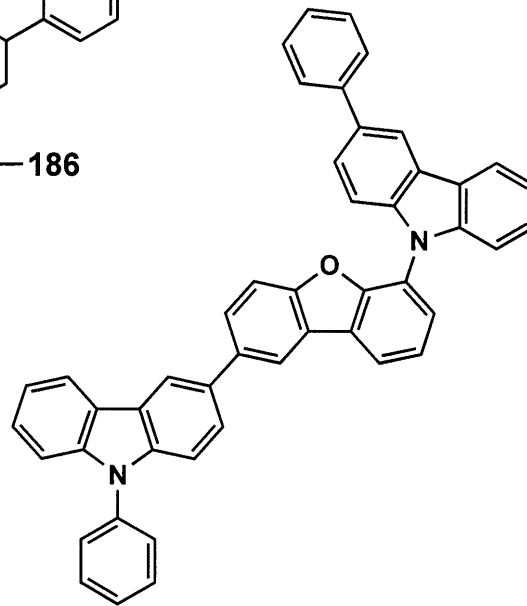


30

H-185



H-186

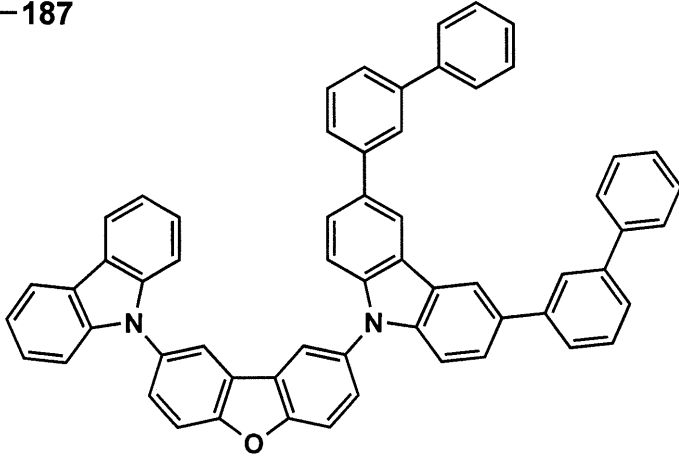


40

【 0 1 8 2 】

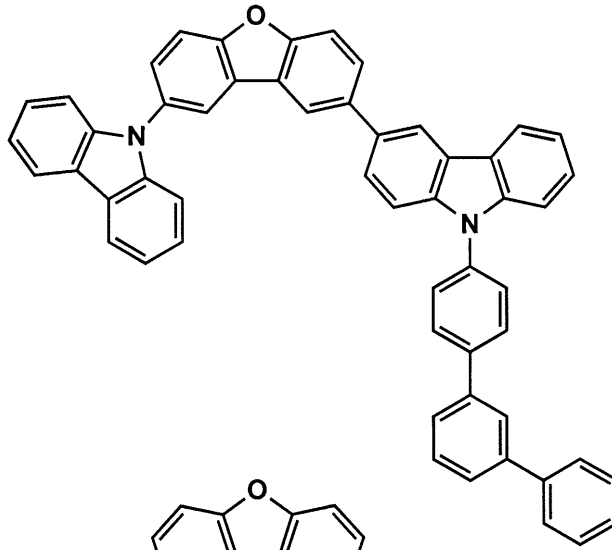
【化 4 7】

H-187



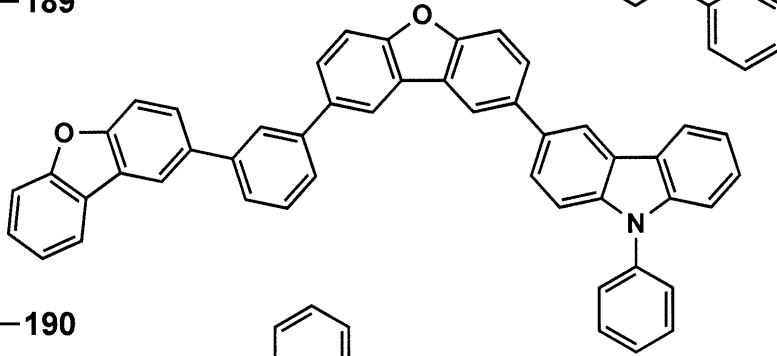
10

H-188



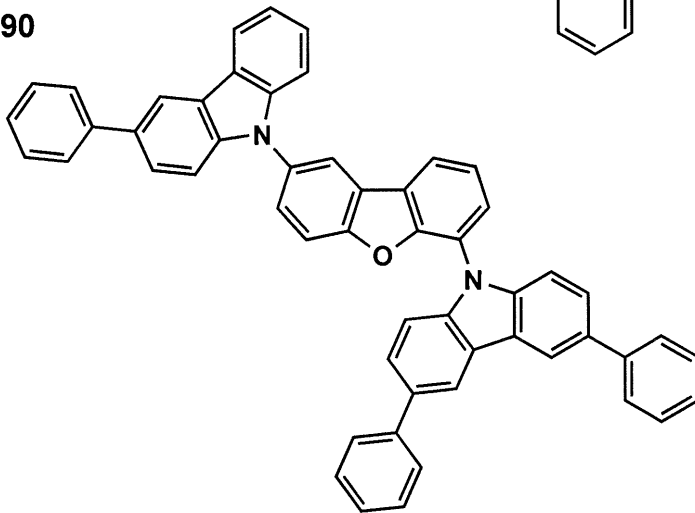
20

H-189



30

H-190

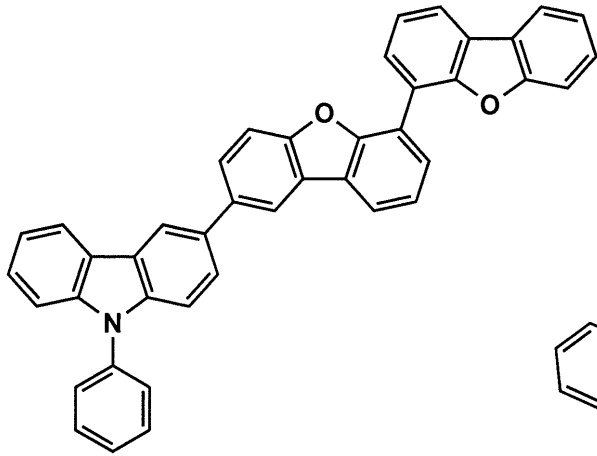


40

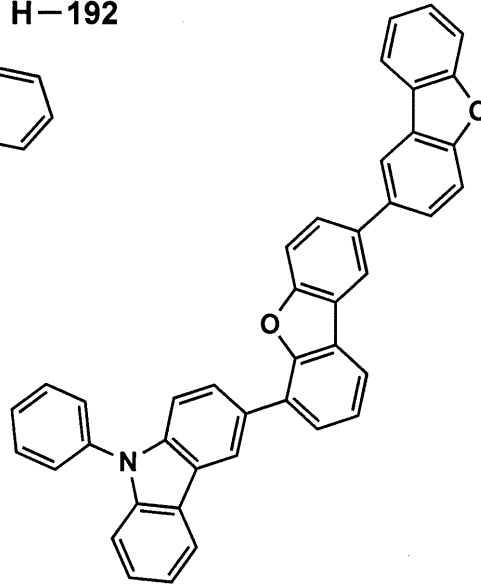
【 0 1 8 3 】

【化 4 8】

H-191

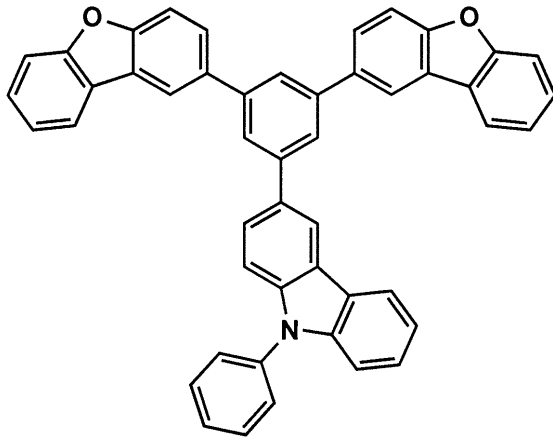


H-192



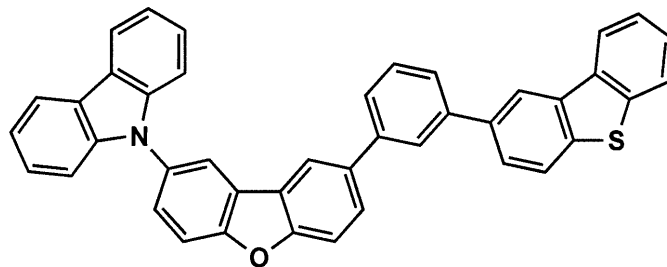
10

H-193



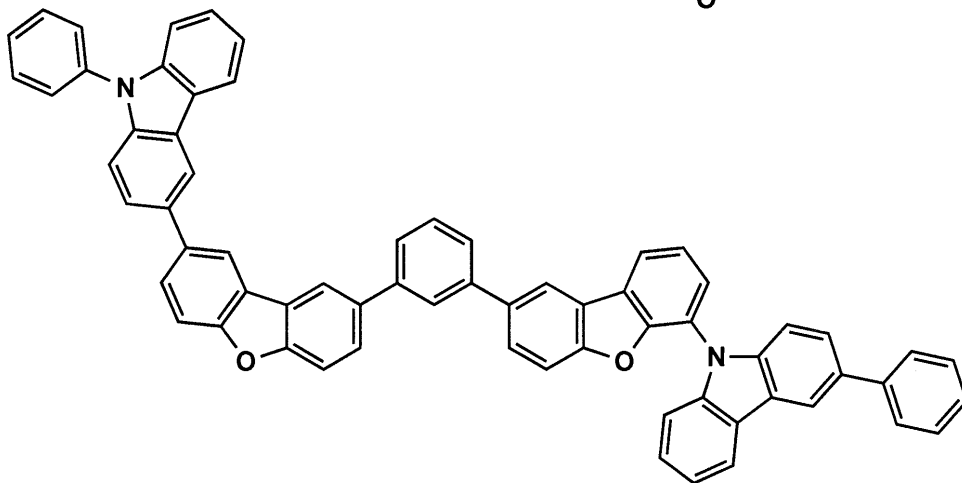
20

H-194



30

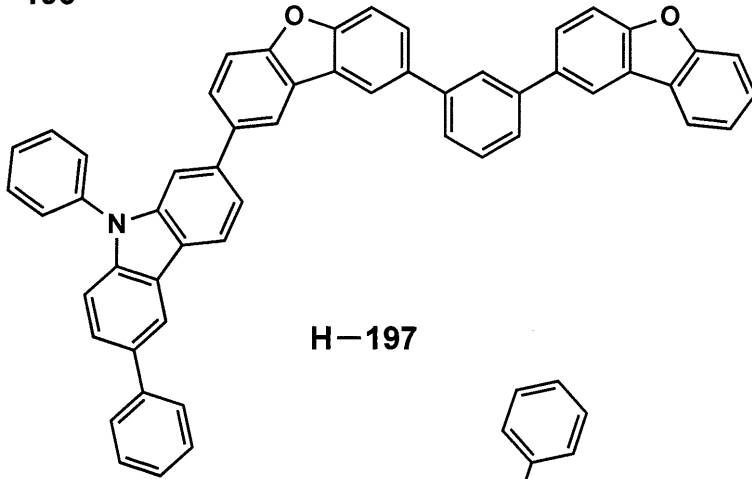
H-195



40

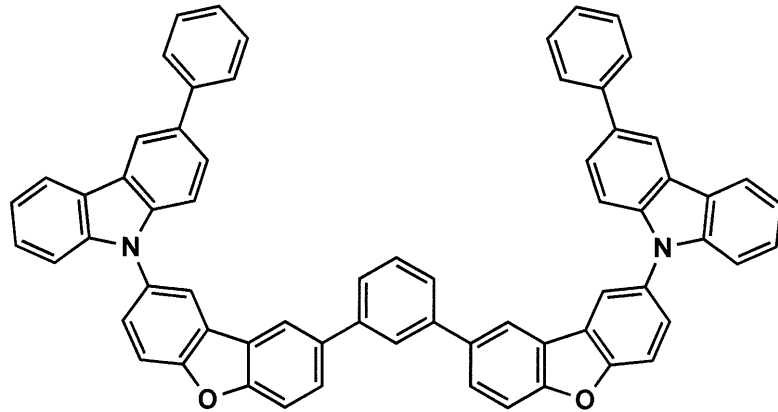
【 0 1 8 4 】

【化 4 9】
H-196



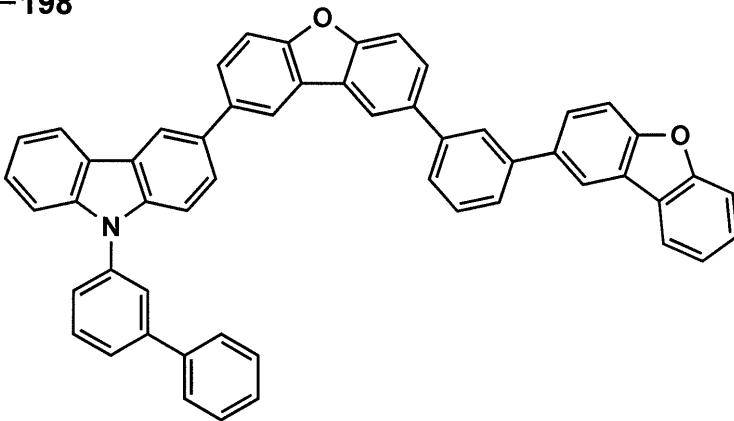
10

H-197



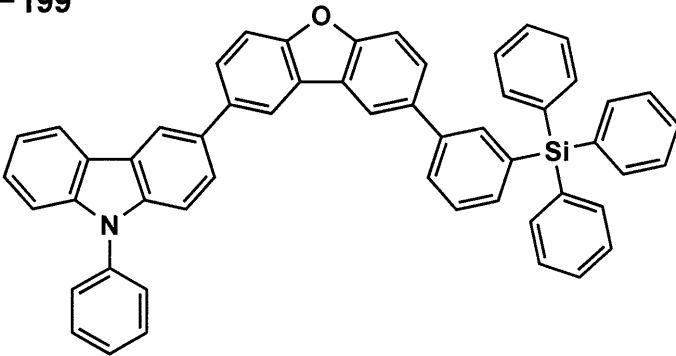
20

H-198



30

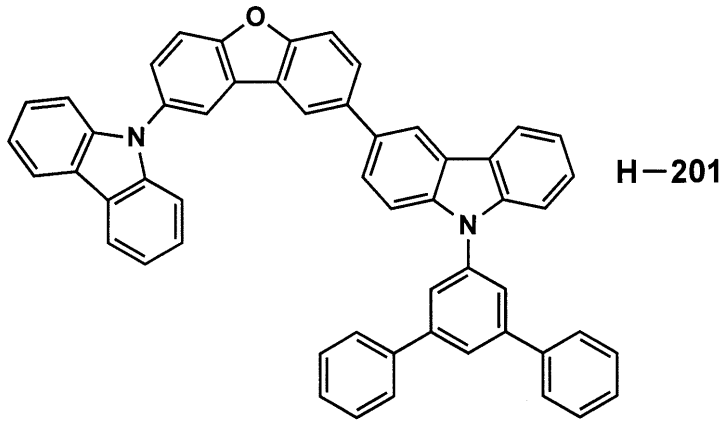
H-199



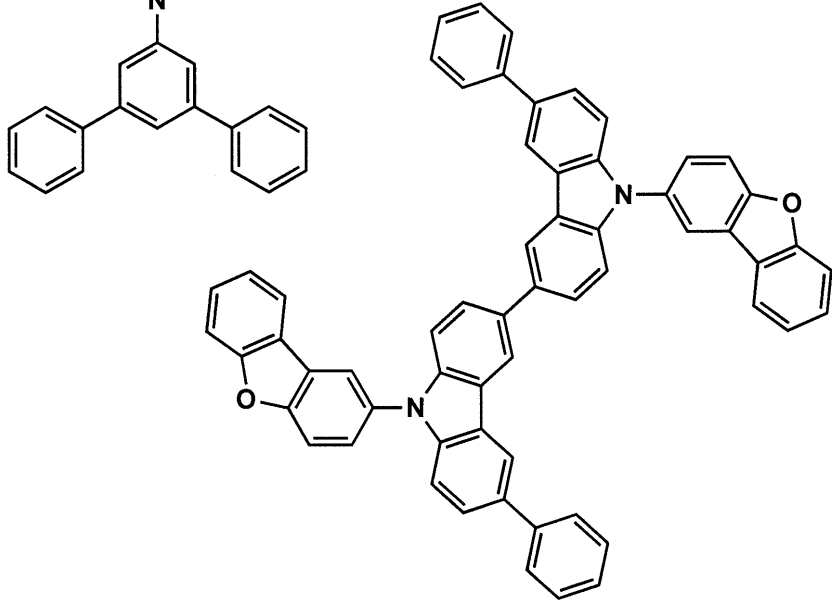
40

【 0 1 8 5 】

【化 5 0】
H-200



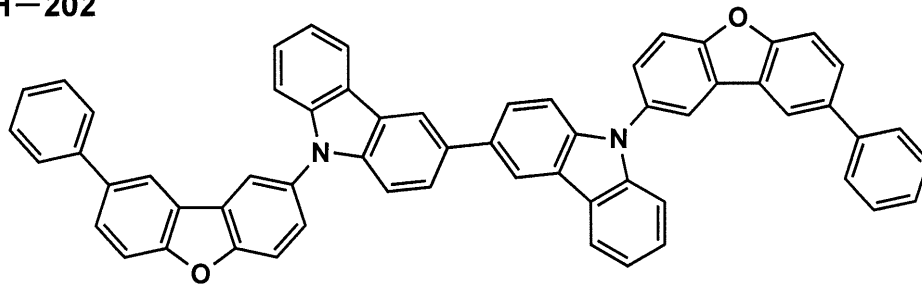
H-201



10

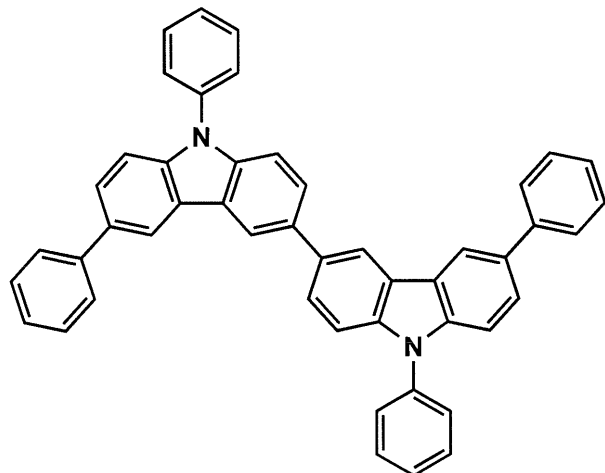
20

H-202



30

H-203

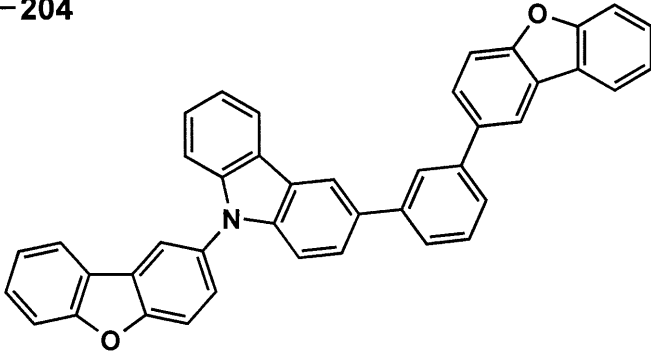


40

【 0 1 8 6 】

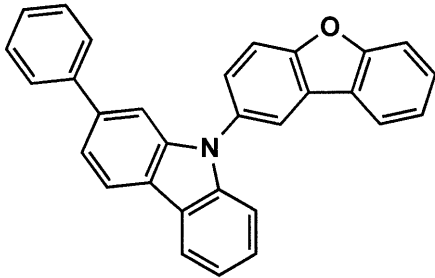
【化 5 1】

H-204

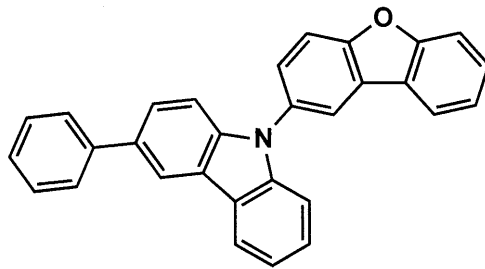


10

H-205

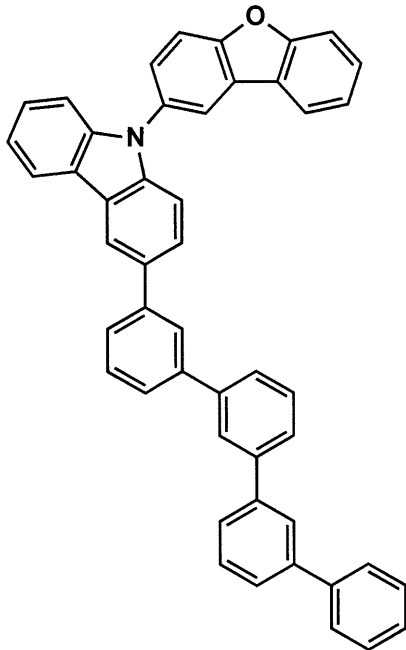


H-206

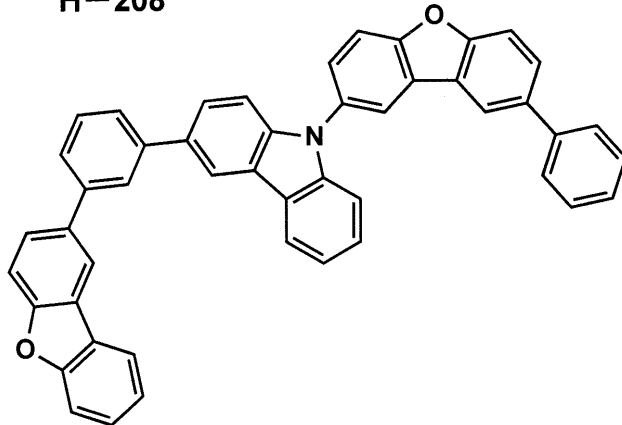


20

H-207

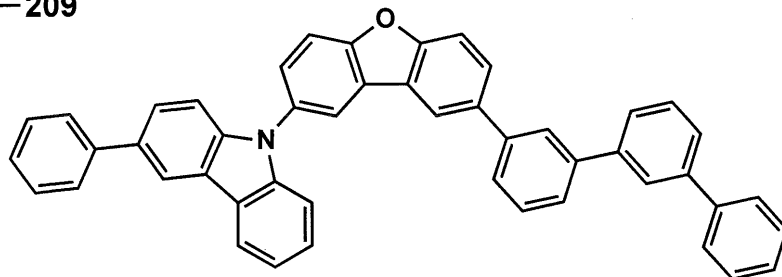


H-208



30

H-209

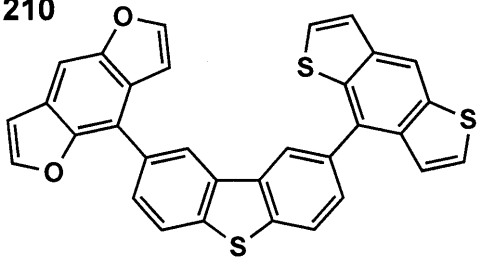


40

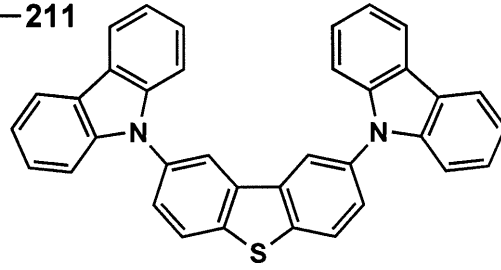
【 0 1 8 7 】

【化 5 2】

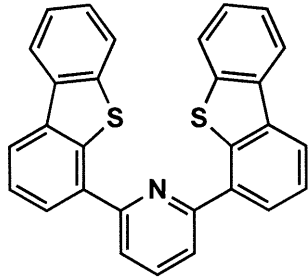
H-210



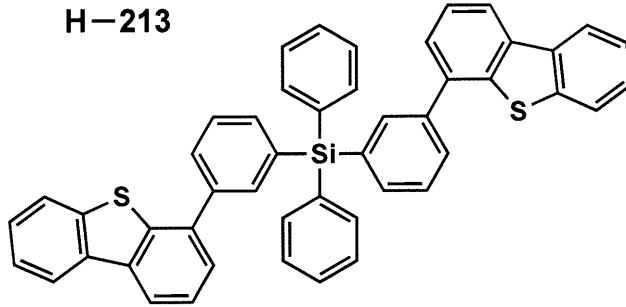
H-211



H-212

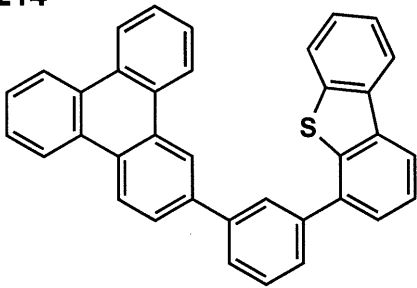


H-213

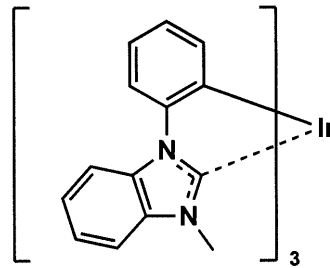


10

H-214

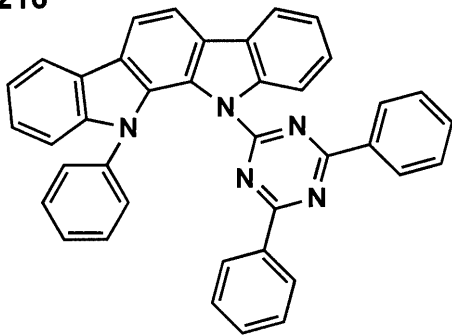


H-215

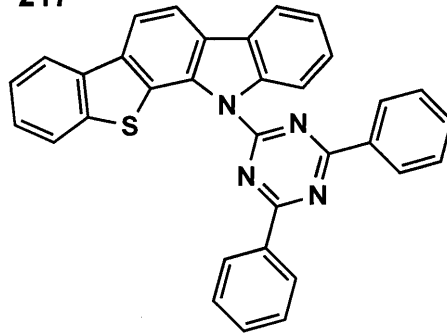


20

H-216

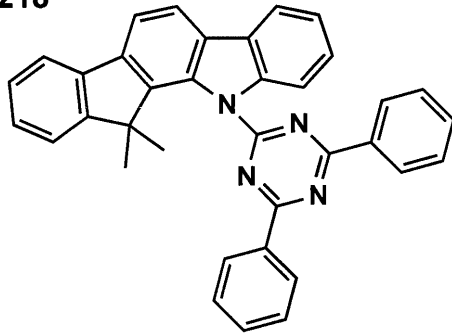


H-217

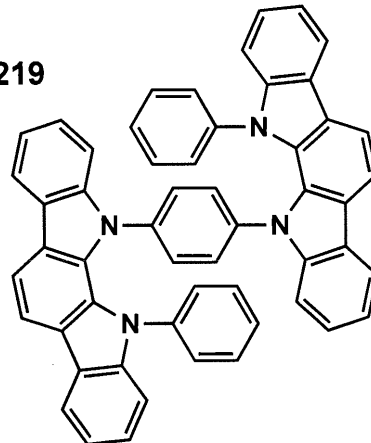


30

H-218



H-219

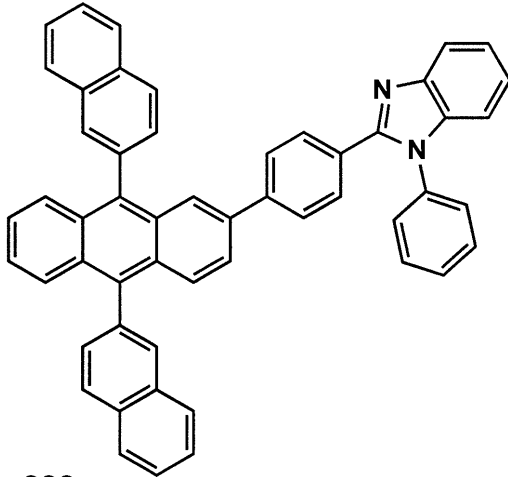


40

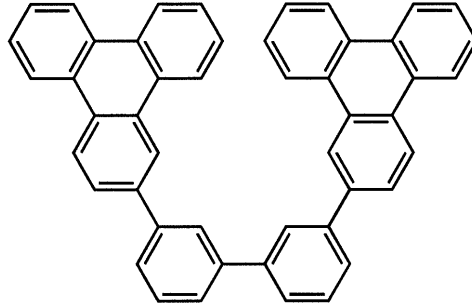
【 0 1 8 8 】

【化 5 3】

H-220

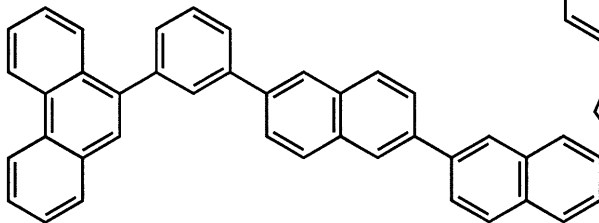


H-221

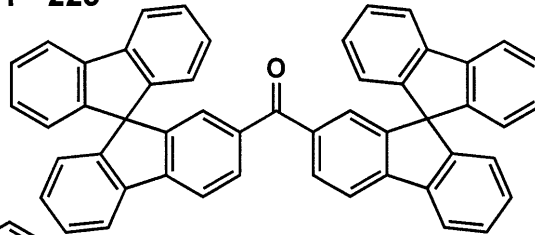


10

H-222

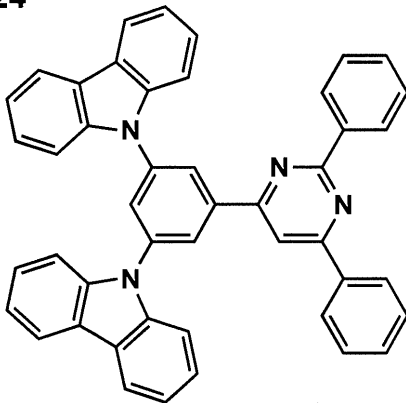


H-223

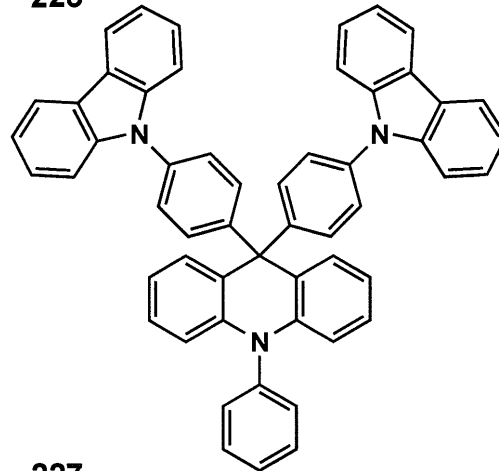


20

H-224

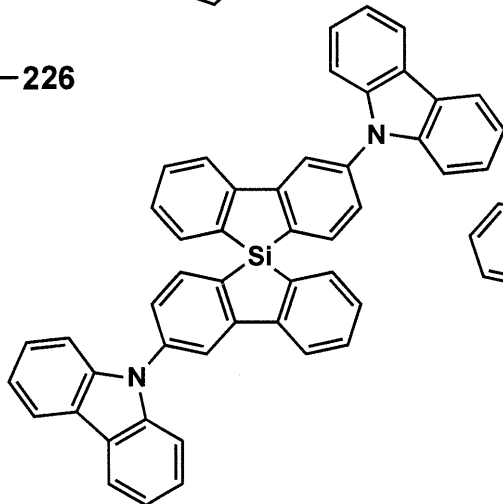


H-225

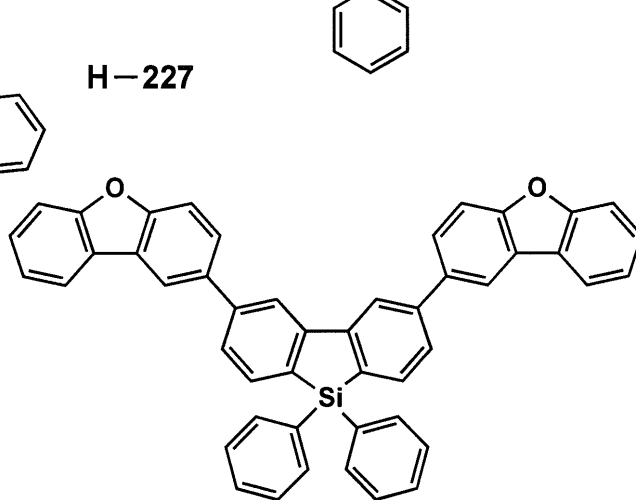


30

H-226



H-227

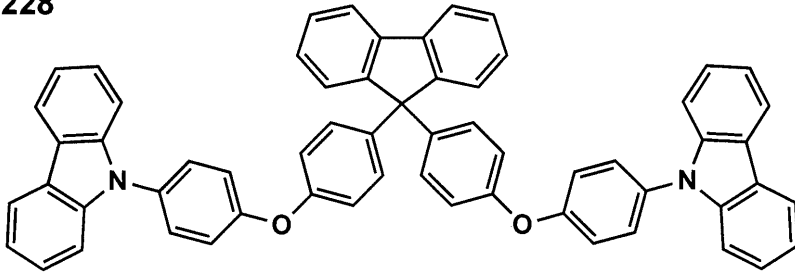


40

【 0 1 8 9 】

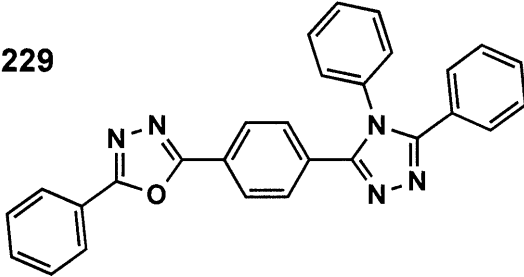
【化 5 4】

H-228

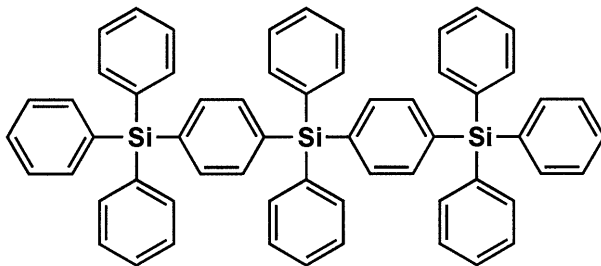


10

H-229



H-230



20

【0190】

本発明に用いられる好ましいホスト化合物は、昇華精製が可能な程度の分子量をもった低分子化合物であっても、繰り返し単位を有するポリマーであってもよい。

低分子化合物の場合、昇華精製が可能であるため精製が容易で、高純度の材料を得やすいという利点がある。分子量としては、昇華精製が可能な程度であれば特に制限はないが、好ましい分子量としては3000以下、より好ましくは2000以下である。

繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーの場合は、ウェットプロセスで成膜しやすいという利点があり、また一般にポリマーはTgが高いため耐熱性の点でも好ましい。

本発明に用いられるホスト化合物として用いられるポリマーは、所望の素子性能が達成可能であれば特に制限はないが、好ましくは一般式(I)、(II)又は(III-1)~(III-3)で表される構造を主鎖又は側鎖に有するものが好ましい。分子量としては特に制限はないが、分子量5000以上が好ましく、又は繰り返し単位数が10以上のものが好ましい。

30

40

【0191】

また、ホスト化合物は、正孔輸送能又は電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、更に、有機EL素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対して安定して動作させる観点から、高いガラス転移温度(Tg)を有することが好ましい。好ましくはTgが90以上であり、より好ましくは120以上である。

ここで、ガラス転移点(Tg)とは、DSC(Differential Scanning Calorimetry: 示差走査熱量法)を用いて、JIS K 7121-2012に準拠した方法により求められる値である。

【0192】

電子輸送層

本発明において電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、陰極より

50

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い。

電子輸送層の総層厚については特に制限はないが、通常は2 nm ~ 5 μmの範囲内であり、より好ましくは2 ~ 500 nmの範囲内であり、更に好ましくは5 ~ 200 nmの範囲内である。

また、有機EL素子においては、発光層で生じた光を電極から取り出す際、発光層から直接取り出される光と、光を取り出す電極と対極に位置する電極によって反射されてから取り出される光とが干渉を起こすことが知られている。光が陰極で反射される場合は、電子輸送層の総層厚を数nm ~ 数μmの間で適宜調整することにより、この干渉効果を効率的に利用することが可能である。

一方で、電子輸送層の層厚を厚くすると電圧が上昇しやすくなるため、特に層厚が厚い場合においては、電子輸送層の電子移動度は $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましい。

電子輸送層に用いられる材料(以下、電子輸送材料ともいう。)としては、電子の注入性又は輸送性、正孔の障壁性のいずれかを有していればよく、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。

【0193】

例えば、含窒素芳香族複素環誘導体(カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体(カルバゾール環を構成する炭素原子の一つ以上が窒素原子に置換されたもの)、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリダジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、アザトリフェニレン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体等)、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフエン誘導体、シロール誘導体、芳香族炭化水素環誘導体(ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、トリフェニレン誘導体等)等が挙げられる。

【0194】

また、配位子にキノリノール骨格やジベンゾキノリノール骨格を有する金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq_3)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又は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、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として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、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

また、これらの材料を高分子鎖に導入した、又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。

【0195】

本発明に係る電子輸送層においては、電子輸送層にドーパ材をゲスト材料としてドーピングして、n性の高い(電子リッチ)電子輸送層を形成してもよい。ドーパ材としては、金属錯体やハロゲン化金属など金属化合物等のn型ドーパントが挙げられる。このような構成の電子輸送層の具体例としては、例えば、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等の文献に記載されたものが挙げられる。

【0196】

本発明の有機EL素子に用いられる、公知の好ましい電子輸送材料の具体例としては、

10

20

30

40

50

以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

米国特許第6528187号明細書、米国特許第7230107号明細書、米国特許出願公開第2005/0025993号明細書、米国特許出願公開第2004/0036077号明細書、米国特許出願公開第2009/0115316号明細書、米国特許出願公開第2009/0101870号明細書、米国特許出願公開第2009/0179554号明細書、国際公開第2003/060956号、国際公開第2008/132085号、Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)、Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)、米国特許第7964293号明細書、米国特許出願公開第2009/030202号明細書、国際公開第2004/080975号、国際公開第2004/063159号、国際公開第2005/085387号、国際公開第2006/067931号、国際公開第2007/086552号、国際公開第2008/114690号、国際公開第2009/069442号、国際公開第2009/066779号、国際公開第2009/054253号、国際公開第2011/086935号、国際公開第2010/150593号、国際公開第2010/047707号、欧州特許第2311826号明細書、特開2010-251675号公報、特開2009-209133号公報、特開2009-124114号公報、特開2008-277810号公報、特開2006-156445号公報、特開2005-340122号公報、特開2003-45662号公報、特開2003-31367号公報、特開2003-282270号公報、国際公開第2012/115034号等である。

【0197】

本発明におけるより好ましい電子輸送材料としては、少なくとも一つの窒素原子を含む芳香族複素環化合物が挙げられ、例えば、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、トリアジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフエン誘導体、アザジベンゾフラン誘導体、アザジベンゾチオフエン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体などが挙げられる。

電子輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

【0198】

正孔阻止層

正孔阻止層とは、広い意味では電子輸送層の機能を有する層であり、好ましくは電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

また、前述した電子輸送層の構成を必要に応じて、正孔阻止層として用いることができる。

本発明の有機EL素子に設ける正孔阻止層は、発光層の陰極側に隣接して設けられることが好ましい。

正孔阻止層の層厚としては、好ましくは3～100nmの範囲内であり、更に好ましくは5～30nmの範囲内である。

正孔阻止層に用いられる材料としては、前述の電子輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も正孔阻止層に好ましく用いられる。

【0199】

電子注入層

電子注入層（「陰極バッファ層」ともいう。）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために、陰極と発光層との間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されている。

本発明において、電子注入層は必要に応じて設け、上記のように陰極と発光層との間、又は陰極と電子輸送層との間に存在させてもよい。

電子注入層は、ごく薄い膜であることが好ましく、素材にもよるがその層厚は0.1～5 nmの範囲内が好ましい。また、構成材料が断続的に存在する不均一な層(膜)であってもよい。

【0200】

電子注入層は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、電子注入層に好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウムに代表される金属酸化物、8-ヒドロキシキノリネートリチウム(Liq)等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、前述の電子輸送材料を用いることも可能である。

また、上記の電子注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、複数種を併用して用いてもよい。

【0201】

正孔輸送層

本発明において正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する材料からなり、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ていればよい。

正孔輸送層の総層厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmの範囲内であり、より好ましくは2～500 nmの範囲内であり、更に好ましくは5～200 nmの範囲内である。

【0202】

正孔輸送層に用いられる材料(以下、正孔輸送材料ともいう。)としては、正孔の注入性又は輸送性、電子の障壁性のいずれかを有していればよく、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。

例えば、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、トリアリーラルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオレン誘導体、フルオレノン誘導体、及びポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマー又はオリゴマー(例えばPEDOT/PSS、アニリン系共重合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等)等が挙げられる。

【0203】

トリアリーラルアミン誘導体としては、 $\text{-NPD(4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル)}$ に代表されるベンジジン型や、MTDATAに代表されるスターバースト型、トリアリーラルアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。

また、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体も同様に正孔輸送材料として用いることができる。

さらに、不純物をドーブしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

【0204】

また、特開平11-251067号公報、J. Huang et al. 著文献(Applied Physics Letters 80(2002), p. 139)に記載されているような、いわゆるp型正孔輸送材料やp型-Si、p型-SiC等の無機化合物を用いることもできる。さらに、 Ir(ppy)_3 に代表されるような中心金属にIr

10

20

30

40

50

やPtを有するオルトメタル化有機金属錯体も好ましく用いられる。

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、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、アザトリフェニレン誘導体、有機金属錯体、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー等が好ましく用いられる。

【0205】

本発明の有機EL素子に用いられる、公知の好ましい正孔輸送材料の具体例としては、上記で挙げた文献の他、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

例えば、Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)、J. Lumin. 72-74, 985 (1997)、Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)、Synth. Met. 87, 171 (1997)、Synth. Met. 91, 209 (1997)、Synth. Met. 111, 421 (2000)、SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)、J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)、Adv. Mater. 6, 677 (1994)、Chem. Mater. 15, 3148 (2003)、米国特許出願公開第2003/0162053号明細書、米国特許出願公開第2002/0158242号明細書、米国特許出願公開第2006/0240279号明細書、米国特許出願公開第2008/0220265号明細書、米国特許第5061569号明細書、国際公開第2007/002683号、国際公開第2009/018009号、欧州特許第650955号明細書、米国特許出願公開第2008/0124572号明細書、米国特許出願公開第2007/0278938号明細書、米国特許出願公開第2008/0106190号明細書、米国特許出願公開第2008/0018221号明細書、国際公開第2012/115034号、特表2003-519432号公報、特開2006-135145号公報、米国特許出願番号2013/585981号等である。

正孔輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

【0206】

電子阻止層

電子阻止層とは、広い意味では正孔輸送層の機能を有する層であり、好ましくは正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

また、前述した正孔輸送層の構成を必要に応じて、電子阻止層として用いることができる。

本発明の有機EL素子に設ける電子阻止層は、発光層の陽極側に隣接して設けられることが好ましい。

電子阻止層の層厚としては、好ましくは3~100nmの範囲内であり、更に好ましくは5~30nmの範囲内である。

電子阻止層に用いられる材料としては、前述の正孔輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物も電子阻止層に好ましく用いられる。

【0207】

正孔注入層

正孔注入層(「陽極バッファ層」ともいう。)とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために、陽極と発光層との間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123~166頁)に詳細に記載されている。

本発明において、正孔注入層は必要に応じて設け、上記のように陽極と発光層又は陽極と正孔輸送層との間に存在させてもよい。

正孔注入層は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-28

10

20

30

40

50

8069号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に用いられる材料としては、例えば、前述の正孔輸送層に用いられる材料等が挙げられる。

中でも、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン誘導体、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体、酸化バナジウムに代表される金属酸化物、アモルファスカーボン、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、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体等に代表されるオルトメタル化錯体、トリアリールアミン誘導体等が好ましい。

前述の正孔注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

【0208】

添加物

前述した本発明に係る有機層には、更に他の添加物が含まれていてもよい。

添加物としては、例えば、臭素、ヨウ素、塩素等のハロゲン元素やハロゲン化合物、Pd、Ca、Na等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、遷移金属の化合物や錯体、塩等が挙げられる。

添加物の含有量は、任意に決定することができるが、含有される層の全質量%に対して1000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは500ppm以下であり、更に好ましくは50ppm以下である。

ただし、電子や正孔の輸送性を向上させる目的や、励起子のエネルギー移動を有利にするための目的などによってはこの範囲内ではない。

【0209】

有機層の形成方法

本発明に係る有機層(正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等)の形成方法について説明する。

本発明に係る有機層の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の、例えば真空蒸着法、湿式法(ウェットプロセスともいう。)等による形成方法を用いることができる。

湿式法としては、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法(ラングミュア-プロジェクト法)等があるが、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法などのロール・ツー・ロール方式適性の高い方法が好ましい。

【0210】

本発明に用いられる有機EL素子材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサノン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。

また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

さらに、層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度50~450、真空度 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01~50 nm/秒、基板温度-50~300、層(膜)厚0.1 nm~5 μm、好ましくは5~200 nmの範囲内で適宜選ぶことが望ましい。

本発明に係る有機層の形成は、1回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる成膜法を施しても構わない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0211】

陽極

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上、好ましくは4.5 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウム・スズ酸化物（ITO）、 SnO_2 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO（ In_2O_3 -ZnO）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100 μm 以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましい。

陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm 、好ましくは10～200 nmの範囲内で選ばれる。

【0212】

陰極

陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（電子注入性金属と称する。）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

【0213】

陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させることで作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は、数百 / 以下が好ましい。膜厚は、通常10 nm～5 μm 、好ましくは50～200 nmの範囲内で選ばれる。

なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極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輝度が向上し好都合である。

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

【0214】

支持基板

本発明の有機EL素子に用いることのできる支持基板（以下、基体、基板、基材、支持体等ともいう。）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基板は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

【0215】

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファ

10

20

30

40

50

ン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（ＴＡＣ）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アトロン（商品名ＪＳＲ社製）あるいはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

10

【０２１６】

樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、ＪＩＳ Ｋ ７１２９ - １９９２に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ 25 ± 0.5 、相対湿度（ 90 ± 2 ）％ＲＨ）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のガスバリアー性フィルムであることが好ましく、更には、ＪＩＳ Ｋ ７１２６ - １９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高ガスバリアー性フィルムであることが好ましい。

【０２１７】

ガスバリアー膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。さらに、該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層との積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層との積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

20

ガスバリアー膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマＣＶＤ法、レーザーＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、コーティング法等を用いることができるが、特開２００４ - ６８１４３号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

30

【０２１８】

不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

本発明の有機ＥＬ素子の発光の室温（ 25 ）における外部取り出し量子効率、 1% 以上であることが好ましく、 5% 以上であるとより好ましい。

ここで、外部取り出し量子効率（％）＝（有機ＥＬ素子外部に発光した光子数／有機ＥＬ素子に流した電子数） $\times 100$ である。

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機ＥＬ素子からの発光色を、蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。

40

【０２１９】

封止

本発明の有機ＥＬ素子の封止に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と、電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。封止部材としては、有機ＥＬ素子の表示領域を覆うように配置されていればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に限定されない。

具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができ

50

る。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる1種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

【0220】

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

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

【0221】

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

なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温(25)から80までに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

【0222】

また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。

さらに、該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

【0223】

封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物(例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等)、硫酸塩(例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等)、金属ハロゲン化物(例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化マグネシウム等)、過塩素酸類(例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等)等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

【0224】

保護膜、保護板

有機層を挟み支持基板と対向する側の封止膜あるいは封止用フィルムの外側に、素子の

10

20

30

40

50

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

【0225】

光取り出し向上技術

有機EL素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率1.6～2.1程度の範囲内）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的にいられている。これは、臨界角以上の角度で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極又は発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極又は発光層を導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

10

【0226】

この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（例えば、米国特許第4774435号明細書）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（例えば、特開昭63-314795号公報）、素子の側面等に反射面を形成する方法（例えば、特開平1-220394号公報）、基板と発光体との間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（例えば、特開昭62-172691号公報）、基板と発光体との間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（例えば、特開2001-202827号公報）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（基板と外界間を含む。）に回折格子を形成する方法（特開平11-283751号公報）などが挙げられる。

20

【0227】

本発明においては、これらの方法を本発明の有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体との間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（基板と外界間を含む。）に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

本発明は、これらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度あるいは耐久性に優れた素子を得ることができる。

30

【0228】

透明電極と透明基板との間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚さで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど、外部への取り出し効率が高くなる。

低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマーなどが挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5～1.7程度の範囲内であるので、低屈折率層は、屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましく、1.35以下であることがより好ましい。

また、低屈折率媒質の厚さは、媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは、低屈折率媒質の厚さが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。

40

【0229】

全反射を起こす界面又はいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は、回折格子が1次の回折や、2次の回折といった、いわゆるブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち、層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間若しくは媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

【0230】

導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは、発

50

光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な一次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。

しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

回折格子を導入する位置としては、いずれかの層間若しくは媒質中（透明基板内や透明電極内）でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は、媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度の範囲内が好ましい。回折格子の配列は、正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状など、二次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

10

【0231】

集光シート

本発明の有機EL素子は、支持基板（基板）の光取り出し側に、例えば、マイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工したり、あるいは、いわゆる集光シートと組み合わせたりすることにより、特定方向、例えば、素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が 90 度となるような四角錐を二次元に配列する。一辺は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付き、大きすぎると厚さが厚くなり好ましくない。

20

集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして、例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（BEF）などを用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば、基材に頂角 90 度、ピッチ $50 \mu\text{m}$ の 状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。

また、有機EL素子からの光放射角を制御するために光拡散板・フィルムを、集光シートと併用してもよい。例えば、（株）きもと製拡散フィルム（ライトアップ）などを用いることができる。

【0232】

用途

本発明の有機EL素子は、電子機器、例えば、表示装置、ディスプレイ、各種発光装置として用いることができる。

発光装置として、例えば、照明装置（家庭用照明、車内照明）、時計や液晶用バックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機的光源、光センサーの光源等が挙げられ、これに限定するものではないが、特に液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

本発明の有機EL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンングを施してもよい。パターンングする場合は、電極のみをパターンングしてもよいし、電極と発光層とをパターンングしてもよいし、素子全層をパターンングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

40

【0233】

<表示装置>

本発明の有機EL素子を具備する表示装置は、単色でも多色でもよいが、ここでは多色表示装置について説明する。

【0234】

多色表示装置の場合は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法又は印刷法等で膜を形成できる。

発光層のみパターンングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、イ

50

ンクジェット法、スピンコート法及び印刷法である。

【0235】

表示装置に具備される有機EL素子の構成は、必要に応じて上記の有機EL素子の構成例の中から選択される。

【0236】

また、有機EL素子の製造方法は、上記の本発明の有機EL素子の製造の一態様に示したとおりである。

【0237】

このようにして得られた多色表示装置に直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2~40V程度を印加すると発光が観測できる。また、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。

10

【0238】

多色表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ又は各種発光光源として用いることができる。表示デバイス又はディスプレイにおいて、青、赤及び緑発光の3種の有機EL素子を用いることによりフルカラーの表示が可能となる。

【0239】

表示デバイス又はディスプレイとしては、テレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示及び自動車内の情報表示等が挙げられる。特に、静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は、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。

20

【0240】

発光装置としては、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0241】

以下、本発明の有機EL素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

図10は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

30

【0242】

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、表示部Aと制御部Bとを電氣的に接続する配線部C等を有する。

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

【0243】

40

図11は、アクティブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部Cと複数の画素3等を有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

図11においては、画素3の発光した光が白矢印方向(下方向)へ取り出される場合を示している。

【0244】

配線部の走査線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とは格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続されている(詳細は図示していない。)

画素3は、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受

50

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。

【0245】

次に、画素の発光プロセスを説明する。図12は、画素の回路を示した概略図である。

画素は、有機EL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、コンデンサー13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色及び青色発光の有機EL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。

【0246】

図12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ー13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

【0247】

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

【0248】

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ー13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。

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

【0249】

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

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

【0250】

図13は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図13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なく、製造コストを低減できる。

本発明の有機EL素子を用いることにより、発光効率が向上した表示装置が得られた。

10

20

30

40

50

【 0 2 5 1 】

< 照明装置 >

本発明の有機 E L 素子は、照明装置に用いることもできる。

本発明の有機 E L 素子は、共振器構造を持たせた有機 E L 素子として用いてもよい。このような共振器構造を有した有機 E L 素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより上記用途に使用してもよい。

また、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の駆動方式は、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。又は、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を作製することが可能である。

【 0 2 5 2 】

また、本発明の共役系化合物は、照明装置として、実質的に白色の発光を生じる有機 E L 素子に適用できる。例えば、複数の発光材料を用いる場合、複数の発光色を同時に発光させて、混色することで白色発光を得ることができる。複数の発光色の組み合わせとしては、赤色、緑色及び青色の 3 原色の三つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した二つの発光極大波長を含有したのも

【 0 2 5 3 】

また、本発明の有機 E L 素子の形成方法は、発光層、正孔輸送層あるいは電子輸送層等の形成時のみマスクを設け、マスクにより塗り分ける等単純に配置するだけでよい。他層は共通であるのでマスク等のパターンニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法及び印刷法等で、例えば、電極膜を形成でき、生産性も向上する。

この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機 E L 装置と異なり、素子自体が白色発光である。

【 0 2 5 4 】

< 照明装置の一態様 >

本発明の有機 E L 素子を具備した照明装置の一態様について説明する。

本発明の有機 E L 素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ 300 μm のガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラック LC0629B）を適用し、これを陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側から UV 光を照射して、硬化させて、封止し、図 14 及び図 15 に示すような照明装置を形成することができる。

図 14 は、照明装置の概略図を示し、本発明の有機 E L 素子（照明装置内の有機 E L 素子 101）はガラスカバー 102 で覆われている（なお、ガラスカバーでの封止作業は、照明装置内の有機 E L 素子 101 を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度 99.999% 以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）で行った。）。

図 15 は、照明装置の断面図を示し、図中、符号 105 は陰極、符号 106 は有機層、符号 107 は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー 102 内には窒素ガス 108 が充填され、捕水剤 109 が設けられている。

本発明の有機 E L 素子を用いることにより、発光効率が向上した照明装置が得ることができる。

【 実施例 】

【 0 2 5 5 】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」

10

20

30

40

50

を表す。また、各実施例における化合物の体積%は、作製する膜の厚さを水晶振動子マイクロバランス法により測定し、算出することで、比重から求めた。

【0256】

[実施例1]

本発明の例示化合物FD1~FD4、FD6~FD10及びFD13~FD61、及び下記の比較化合物としてのTADF化合物2CzPN(比較化合物1)、4CzIPN(比較化合物2)について、汎関数としてB3LYP及び基底関数として6-31G(d)を用いた分子軌道計算により、HOMOのエネルギー準位(eV)、 E_{st} (eV)及び最近接原子間距離(nm)を算出した。

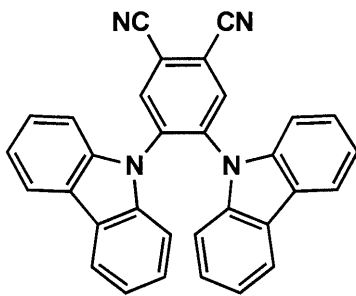
結果を表1に示す。

10

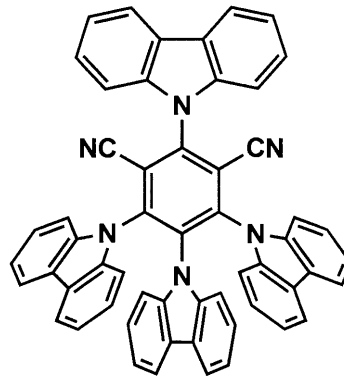
【0257】

【化55】

比較化合物1: 2CzPN



比較化合物2: 4CzIPN



20

【0258】

【表 1】

	HOMO [eV]	ΔE_{st} [eV]	最近接 原子間 距離 [nm]	発光 極大波長 [nm]		HOMO [eV]	ΔE_{st} [eV]	最近接 原子間 距離 [nm]	発光 極大波長 [nm]
2CzPN	-5.90	0.34	0.14	436	FD32	-5.53	0.05	0.29	431
4CzIPN	-5.70	0.12	0.14	499	FD33	-5.08	0.03	0.29	508
FD 1	-5.62	0.01	0.33	597	FD34	-5.07	0.04	0.14	417
FD 2	-5.32	0.16	0.32	385	FD35	-5.14	0.02	0.29	479
FD 3	-4.82	0.10	0.14	373	FD36	-5.19	0.03	0.29	456
FD 4	-5.35	0.22	0.15	449	FD37	-4.54	0.03	0.25	487
FD 6	-4.90	0.11	0.14	371	FD38	-5.18	0.06	0.15	422
FD 7	-4.83	0.01	0.14	443	FD39	-5.25	0.13	0.30	399
FD 8	-4.84	0.15	0.34	423	FD40	-5.23	0.13	0.14	388
FD 9	-4.91	0.20	0.25	371	FD41	-5.30	0.07	0.14	385
FD10	-5.47	0.32	0.14	388	FD42	-4.51	0.04	0.30	476
FD13	-5.29	0.38	0.29	495	FD43	-4.86	0.24	0.14	358
FD14	-4.93	0.16	0.16	466	FD44	-4.92	0.21	0.14	374
FD15	-4.92	0.16	0.16	455	FD45	-4.83	0.01	0.32	544
FD16	-5.26	0.26	0.14	377	FD46	-4.68	0.06	0.14	413
FD17	-4.79	0.13	0.15	403	FD47	-5.53	0.01	0.28	466
FD18	-4.99	0.01	0.15	427	FD48	-4.55	0.03	0.29	484
FD19	-5.31	0.04	0.14	468	FD49	-5.36	0.30	0.15	391
FD20	-5.01	0.43	0.14	356	FD50	-5.17	0.26	0.33	387
FD21	-5.02	0.14	0.33	416	FD51	-5.19	0.29	0.34	372
FD22	-4.91	0.02	0.14	456	FD52	-5.10	0.30	0.33	374
FD23	-5.31	0.04	0.29	447	FD53	-5.15	0.29	0.14	375
FD24	-5.51	0.05	0.14	444	FD54	-5.26	0.13	0.14	410
FD25	-4.63	0.02	0.14	442	FD55	-5.22	0.05	0.29	391
FD26	-5.03	0.01	0.29	489	FD56	-5.69	0.03	0.29	485
FD27	-4.88	0.03	0.31	527	FD57	-5.69	0.02	0.29	435
FD28	-4.91	0.05	0.14	390	FD58	-5.20	0.08	0.15	417
FD29	-5.42	0.06	0.14	386	FD59	-5.17	0.04	0.15	422
FD30	-4.90	0.09	0.14	500	FD60	-5.25	0.15	0.31	396
FD31	-5.07	0.15	0.14	374	FD61	-5.26	0.07	0.15	410

【0259】

本発明の例示化合物FD1～FD4、FD6～FD10及びFD13～FD61の分子軌道計算により算出した E_{st} の値は、すべて0.5 eV以下であり、TADF現象を発現するに十分なレベルであった。また、同様の手法で算出したTADF化合物2CzPN及び4CzIPNのHOMOエネルギー準位の値は、それぞれ-5.90 eV、-5.70 eVと深HOMOであり、本発明の例示化合物FD1～FD4、FD6～FD10及びFD13～FD61のHOMOエネルギー準位の値が、従来のTADF化合物に比べて浅くなっていることが確認できた。2CzPN、4CzIPNの実測HOMO値は、それぞれ-6.00 eV、-5.80 eVであり、上記計算値と乖離がないことから、計算で算出したHOMO値を比較として用いた(2CzPNの実測HOMO値については、Organic Electronics Volume 14, Issue 11, Nov

10

20

30

40

50

ember 2013, Pages 2721 - 2726、4 CzIPNの実測HOMO値については、H Nakanotani et al., Scientific Reports 3, Article number: 2127 doi:10.1038/srep02127 参照。)

【0260】

[実施例2]

本発明の例示化合物FD1~FD4、FD6~FD10及びFD13~FD61において、従来のTADF化合物に比べて、発光スペクトルの短波長側の立ち上がりと極大吸収波長との差が小さくなり、スペクトル幅が狭くなる傾向が確認された。

【0261】

[実施例3]

有機EL素子の作製

50mm×50mm、厚さ0.7mmのガラス基板上に、陽極としてITO(インジウム・スズ酸化物)を150nmの厚さで成膜し、パターニングを行った後、このITO透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った後、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用るつぼは、モリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

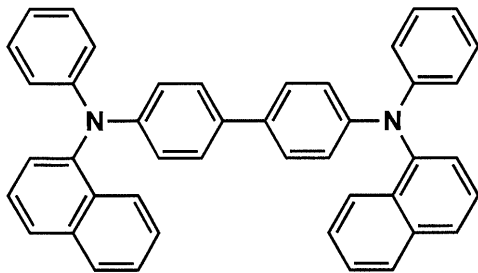
【0262】

真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った蒸着用るつぼに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒でITO透明電極上に蒸着し、層厚40nmの正孔注入輸送層を形成した。

【0263】

【化56】

α -NPD



【0264】

次いで、表2に記載の組み合わせで、ホスト化合物、ドーパントを、それぞれ90%、10%の体積%になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、層厚35nmの発光層を形成した。

【0265】

10

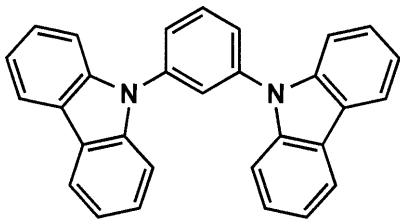
20

30

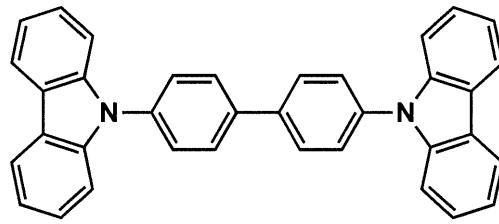
40

【化 5 7】

mCP

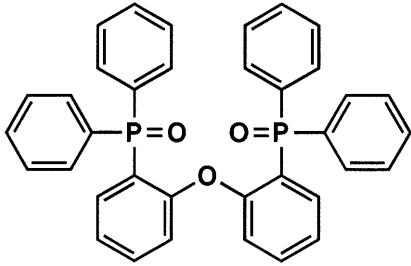


CBP



10

DPEPO

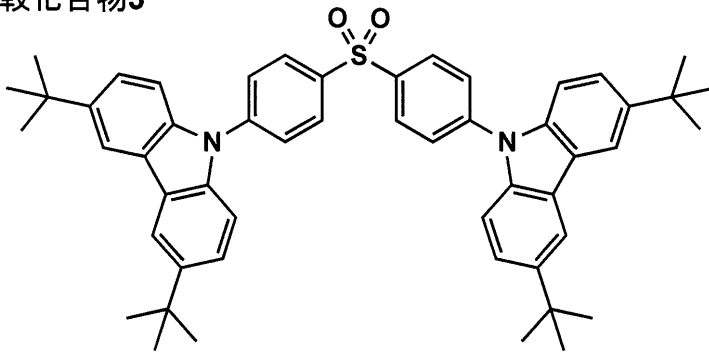


【 0 2 6 6 】

【化 5 8】

20

比較化合物3



30

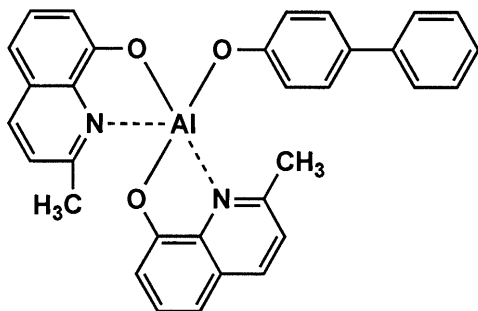
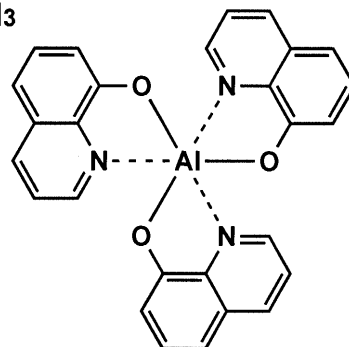
【 0 2 6 7 】

その後、BAIqを蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚10nmの正孔阻止層を形成した。さらにその上にAlq₃(電子輸送材料)を蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚30nmの電子輸送層を形成した。

【 0 2 6 8 】

【化 5 9】

BAIq

Alq₃

40

【 0 2 6 9 】

さらに、フッ化リチウムを膜厚0.5nmで形成した後に、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶

50

状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子100～106を作製した。

【0270】

有機EL素子の評価

作製した各有機EL素子について、下記の評価を行った。

【0271】

(電力効率の評価)

作製した各有機EL素子について、室温(約25℃)で、 2.5 mA/cm^2 の定電流条件下で発光させ、発光開始直後の発光輝度を、分光放射輝度計CS-2000(コニカミノルタ社製)を用いて測定し、電力効率(lm/W)を算出した。

次いで、比較例の有機EL素子101の電力効率を100とした相対発光輝度を求め、これを電力効率の尺度とした。数値が大きいほど、電力効率に優れていることを表す。

評価結果を表2に示す。

【0272】

(初期駆動電圧の測定)

作製した各有機EL素子について、室温(約25℃)で、分光放射輝度計CS-2000(コニカミノルタ社製)を用いて、各サンプルの発光輝度を測定し、発光輝度 1000 cd/m^2 における初期駆動電圧を求めた。

次いで、比較例の有機EL素子101の初期駆動電圧を100とした相対初期駆動電圧を求め、これを初期駆動電圧の尺度とした。数値が小さいほど、初期駆動電圧に優れていることを表す。

測定結果を表2に示す。

【0273】

【表2】

有機EL素子No.	ドーパント	ホスト化合物	電力効率	初期駆動電圧	備考
100	比較化合物1	mCP	87	120	比較例
101	比較化合物2	CBP	100	100	比較例
102	比較化合物3	DPEPO	81	117	比較例
103	FD45	mCP	108	90	本発明
104	FD46	DPEPO	104	94	本発明
105	FD22	mCP	103	94	本発明
106	FD4	DPEPO	103	95	本発明

【0274】

(結果)

本発明の有機EL素子103～106は、比較例の有機EL素子100～102と比べて、電力効率が増大し、初期駆動電圧が低減しており、性能が向上していることが確認できた。

【0275】

[実施例4]

有機EL素子の作製

50mm×50mm、厚さ0.7mmのガラス基板の上に、陽極としてITO(インジウム・スズ酸化物)を150nmの厚さで成膜し、パターニングを行った後、このITO透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った後、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用るつぼは、モリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

10

20

30

40

50

【0276】

真空度 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、 $\text{Mg}-\text{NPD}$ の入った蒸着用つばに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 でITO透明電極上に蒸着し、層厚 40 nm の正孔注入輸送層を形成した。

【0277】

次いで、表3に記載の組み合わせで、ホスト化合物、ドーパントを、それぞれ90%、10%の体積%になるように蒸着速度 0.1 nm/秒 で共蒸着し、層厚 30 nm の発光層を形成した。

【0278】

その後、BALqを蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、層厚 10 nm の正孔阻止層を形成した。さらにその上にAlq₃ (電子輸送材料)を蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、層厚 30 nm の電子輸送層を形成した。

10

【0279】

さらに、フッ化リチウムを膜厚 0.5 nm で形成した後に、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子110~112を作製した。

【0280】

有機EL素子の評価

20

作製した各有機EL素子について、実施例3と同様にして、電力効率及び初期駆動電圧の評価を行った。なお、各有機EL素子の電力効率及び初期駆動電圧は、有機EL素子110の電力効率及び初期駆動電圧を100とする相対値で示している。

評価結果を表3に示す。

【0281】

【表3】

有機EL素子No.	ドーパント	ホスト化合物	電力効率	初期駆動電圧	備考
110	比較化合物2	CBP	100	100	比較例
111	FD45	CBP	110	91	本発明
112	FD13	CBP	106	90	本発明

30

【0282】

(結果)

本発明の有機EL素子111及び112は、比較例の有機EL素子110と比べて、電力効率が増大し、初期駆動電圧が低減しており、性能が向上していることが確認できた。

【0283】

[実施例5]

有機EL素子の作製

$50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 、厚さ 0.7 mm のガラス基板上に、陽極としてITO (インジウム・スズ酸化物) を 150 nm の厚さで成膜し、パターニングを行った後、このITO透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った後、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

40

真空蒸着装置内の蒸着用つばの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用つばは、モリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

【0284】

真空度 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、 $\text{Mg}-\text{NPD}$ の入った蒸着用つばに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 でITO透明電極上に蒸着し、層厚 40 nm の正孔注入

50

輸送層を形成した。

【0285】

次いで、表4に記載の組み合わせで、ホスト化合物、ドーパントを、それぞれ90%、10%の体積%になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、層厚35nmの発光層を形成した。

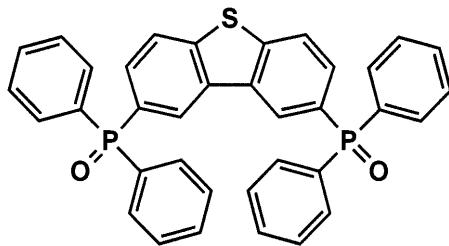
【0286】

その後、PPTを蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚10nmの正孔阻止層を形成した。さらにその上にAlq₃(電子輸送材料)を蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚30nmの電子輸送層を形成した。

【0287】

【化60】

PPT



【0288】

さらに、フッ化リチウムを膜厚0.5nmで形成した後に、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子120~122を作製した。

【0289】

有機EL素子の評価

作製した各有機EL素子について、実施例3と同様にして、電力効率及び初期駆動電圧の評価を行った。なお、各有機EL素子の電力効率及び初期駆動電圧は、有機EL素子120の電力効率及び初期駆動電圧を100とする相対値で示している。

評価結果を表4に示す。

【0290】

【表4】

有機EL素子No.	ドーパント	ホスト化合物	電力効率	初期駆動電圧	備考
120	比較化合物1	mCP	100	100	比較例
121	FD56	mCP	107	89	本発明
122	FD22	mCP	105	93	本発明

【0291】

(結果)

本発明の有機EL素子121及び122は、比較例の有機EL素子120と比べて、電力効率が増大し、初期駆動電圧が低減しており、性能が向上していることが確認できた。

【0292】

[実施例6]

有機EL素子の作製

50mm×50mm、厚さ0.7mmのガラス基板の上に、陽極としてITO(インジウム・スズ酸化物)を150nmの厚さで成膜し、パターニングを行った後、このITO透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った後、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダ

10

20

30

40

50

ーに固定した。

真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用るつぼは、モリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

【0293】

真空度 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、 NPD の入った蒸着用るつぼに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 でITO透明電極上に蒸着し、層厚 40 nm の正孔注入輸送層を形成した。

【0294】

次いで、表5に記載の組み合わせで、ホスト化合物、ドーパントを、それぞれ 90% 、 10% の体積%になるように蒸着速度 0.1 nm/秒 で共蒸着し、層厚 35 nm の発光層を形成した。

【0295】

その後、DPEPOを蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、層厚 10 nm の正孔阻止層を形成した。さらにその上に Alq_3 (電子輸送材料) を蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、層厚 30 nm の電子輸送層を形成した。

【0296】

さらに、フッ化リチウムを膜厚 0.5 nm で形成した後に、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度 99.999% 以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子 $130 \sim 136$ を作製した。

【0297】

有機EL素子の評価

作製した各有機EL素子について、実施例3と同様にして、電力効率及び初期駆動電圧の評価を行った。なお、各有機EL素子の電力効率及び初期駆動電圧は、有機EL素子130の電力効率及び初期駆動電圧を100とする相対値で示している。

評価結果を表5に示す。

【0298】

【表5】

有機EL素子No.	ドーパント	ホスト化合物	電力効率	初期駆動電圧	備考
130	比較化合物3	DPEPO	100	100	比較例
131	FD46	DPEPO	107	91	本発明
132	FD4	DPEPO	105	94	本発明
133	FD58	DPEPO	111	88	本発明
134	FD59	DPEPO	110	88	本発明
135	FD57	DPEPO	108	90	本発明

【0299】

(結果)

本発明の有機EL素子 $131 \sim 136$ は、比較例の有機EL素子130と比べて、電力効率が増大し、初期駆動電圧が低減しており、性能が向上していることが確認できた。

【0300】

[実施例7]

有機EL素子の作製

$50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 、厚さ 0.7 mm のガラス基板の上に、陽極としてITO(インジウム・スズ酸化物)を 150 nm の厚さで成膜し、パターニングを行った後、このITO透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った後、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダ

10

20

30

40

50

ーに固定した。

真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用るつぼは、モリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

【0301】

真空度 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、 NPD の入った蒸着用るつぼに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 でITO透明電極上に蒸着し、層厚 40 nm の正孔注入輸送層を形成した。

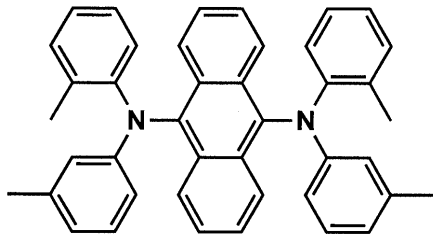
【0302】

次いで、ホスト化合物、ドーパント、アシストドーパント（併用化合物）を表6に記載の割合となるように、蒸着速度 0.1 nm/秒 で共蒸着し、層厚 30 nm の発光層を形成した。

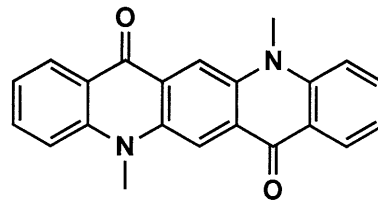
【0303】

【化61】

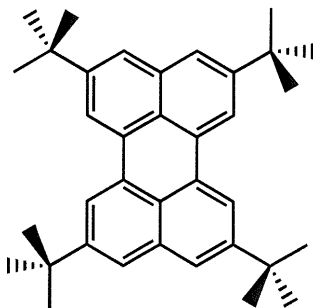
比較化合物11
(Green)



比較化合物12 : DMQA



比較化合物13
(Light Blue)



【0304】

その後、TPBiを蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、層厚 30 nm の正孔阻止層兼電子輸送層を形成した。

【0305】

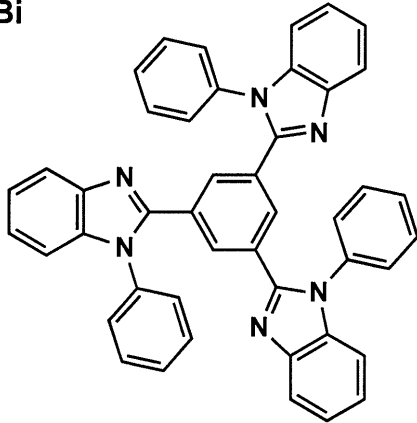
10

20

30

【化 6 2】

TPBi



10

【0306】

さらに、フッ化リチウムを膜厚0.5nmで形成した後に、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子200~206を作製した。

【0307】

20

有機EL素子の評価

作製した有機EL素子について、下記の評価を行った。

【0308】

(外部量子収率(発光輝度)の評価)

作製した各有機EL素子について、室温(約25℃)で、2.5mA/cm²の定電流条件下で発光させ、発光開始直後の発光輝度を、分光放射輝度計CS-2000(コニカミノルタ社製)を用いて測定した。

次いで、比較例の有機EL素子200の発光輝度を100とした相対発光輝度を求め、これを発光効率(外部量子収率)の尺度とした。数値が大きいほど、発光効率に優れていることを表す。

30

評価結果を表6に示す。

【0309】

(半減寿命(連続駆動安定性)の評価)

作製した各有機EL素子について、初期輝度3000cd/m²で連続駆動させながら、分光放射輝度計CS-2000を用いて輝度を測定し、測定した輝度が半減する時間(LT50)を求めた。

次いで、比較例の有機EL素子200のLT50を100とした相対値を求め、これを連続駆動安定性の尺度とした。数値が大きいほど、連続駆動安定性に優れている(長寿命である)ことを表す。

評価結果を表6に示す。

40

【0310】

【表 6】

有機EL素子 No.	発光化合物 (A)	ホスト化合物 (B)	併用化合物 (C)	ドーピング比率 (A/C/B) [体積%]	外部量子収率	発光寿命	備考
200	比較化合物11	mCP	—	6/0/93	100	100	比較例
201	比較化合物11	mCP	比較化合物13	6/20/74	102	106	比較例
202	比較化合物12	CBP	比較化合物13	10/30/60	101	109	比較例
203	比較化合物11	DPEPO	FD46	5/18/77	191	186	本発明
204	比較化合物11	DPEPO	FD22	8/22/70	177	165	本発明
205	比較化合物12	mCP	FD45	10/25/65	170	168	本発明
206	比較化合物12	mCP	FD 4	8/20/72	202	172	本発明

10

【0311】

(結果)

本発明の有機EL素子203～206は、比較例の有機EL素子200～202と比べて、外部量子収率及び半減寿命に優れていることが確認できた。

これは、本発明の共役系化合物が、他の蛍光発光性化合物の発光を補助している効果と考えられる。すなわち、発光物質よりエネルギー準位の高い本発明の共役系化合物が発光素子中で励起されたとき、そのエネルギーを発光物質が効率よく受け取ることにより、本発明の共役系化合物自体が発光すると遜色ない外部量子効率を得られるものと考えられる。

20

【0312】

[実施例8]

有機EL素子の作製

50mm×50mm、厚さ0.7mmのガラス基板上に、陽極としてITO（インジウム・スズ酸化物）を150nmの厚さで成膜し、パターニングを行った後、このITO透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0313】

この透明基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron PA1 4083)を純水で70%に希釈した溶液を用いて、3000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、200℃にて1時間乾燥し、層厚20nmの第1正孔注入輸送層を設けた。

30

【0314】

この第1正孔注入輸送層まで設けた透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用るつぼは、モリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

40

【0315】

真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、NPDの入った蒸着用るつぼに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で第1正孔注入輸送層上に蒸着し、層厚30nmの第2正孔注入輸送層を形成した。

【0316】

次いで、ホスト化合物、ドーパント、アシストドーパント(併用化合物)を表7に記載の割合となるように、蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、層厚20nmの発光層を形成した。

【0317】

50

その後、BA1qを蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚10nmの正孔阻止層を形成した。さらにその上にTPBiを蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚30nmの電子輸送層を形成した。

【0318】

さらに、フッ化リチウムを膜厚0.5nmで形成した後に、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子210~213を作製した。

【0319】

有機EL素子の評価

作製した各有機EL素子について、実施例7と同様にして、外部量子収率（発光輝度）及び半減寿命（連続駆動安定性）の評価を行った。なお、各有機EL素子の外部量子収率及び半減寿命は、有機EL素子210の外部量子収率及び半減寿命を100とする相対値で示している。

評価結果を表7に示す。

【0320】

【表7】

有機EL素子No.	発光化合物(A)	ホスト化合物(B)	併用化合物(C)	ドーブ比率(A/C/B) [体積%]	外部量子収率	発光寿命	備考
210	比較化合物12	CBP	—	10/0/90	100	100	比較例
211	比較化合物12	CBP	比較化合物13	10/30/60	104	110	比較例
212	比較化合物12	CBP	FD45	10/30/60	193	200	本発明
213	比較化合物12	CBP	FD13	10/30/60	210	190	本発明

【0321】

(結果)

本発明の有機EL素子212及び213は、比較例の有機EL素子210及び211と比べて、外部量子収率及び半減寿命に優れていることが確認できた。

【0322】

[実施例9]

有機EL素子の作製

50mm×50mm、厚さ0.7mmのガラス基板の上に、陽極としてITO（インジウム・スズ酸化物）を150nmの厚さで成膜し、パターンニングを行った後、このITO透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0323】

この透明基板の上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron PA14083)を純水で70%に希釈した溶液を用いて、3000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、200℃にて1時間乾燥し、層厚20nmの第1正孔注入輸送層を設けた。

【0324】

この第1正孔注入輸送層まで設けた透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用るつぼは、モリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

【0325】

10

20

30

40

50

真空度 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、 Ca-NPD の入った蒸着用るつばに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で第 1 正孔注入輸送層上に蒸着し、層厚 30 nm の第 2 正孔注入輸送層を形成した。

【0326】

次いで、ホスト化合物、ドーパント、アシストドーパント（併用化合物）を表 8 に記載の割合となるように、蒸着速度 0.1 nm/秒 で共蒸着し、層厚 20 nm の発光層を形成した。

【0327】

その後、PPT を蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、層厚 10 nm の正孔阻止層を形成した。さらにその上に TPBi を蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、層厚 30 nm の電子輸送層を形成した。

10

【0328】

さらに、フッ化リチウムを膜厚 0.5 nm で形成した後に、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度 99.999% 以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機 EL 素子 220 ~ 223 を作製した。

【0329】

有機 EL 素子の評価

作製した各有機 EL 素子について、実施例 7 と同様にして、外部量子収率（発光輝度）及び半減寿命（連続駆動安定性）の評価を行った。なお、各有機 EL 素子の外部量子収率及び半減寿命は、有機 EL 素子 220 の外部量子収率及び半減寿命を 100 とする相対値で示している。

20

評価結果を表 8 に示す。

【0330】

【表 8】

有機EL素子 No.	発光化合物 (A)	ホスト化合物 (B)	併用化合物 (C)	ドーパ比率 (A/C/B) [体積%]	外部量子収率	発光寿命	備考
220	比較化合物11	mCP	—	6/0/94	100	100	比較例
221	比較化合物11	mCP	比較化合物13	6/20/74	104	107	比較例
222	比較化合物11	mCP	FD56	6/20/74	203	178	本発明
223	比較化合物11	mCP	FD22	6/20/74	189	195	本発明

30

【0331】

（結果）

本発明の有機 EL 素子 222 及び 223 は、比較例の有機 EL 素子 220 及び 221 と比べて、外部量子収率及び半減寿命に優れていることが確認できた。

【0332】

40

[実施例 10]

有機 EL 素子の作製

$50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 、厚さ 0.7 mm のガラス基板の上に、陽極として ITO（インジウム・スズ酸化物）を 150 nm の厚さで成膜し、パターニングを行った後、この ITO 透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UV オゾン洗浄を 5 分間行った。

【0333】

この透明基板の上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS、Bayer 社製、Baytron P A1 4083) を純水で 70% に希釈した溶液を用いて、 3000 rpm 、30 秒の条件下、スピッコ

50

ート法により薄膜を形成した後、200 にて1時間乾燥し、層厚20nmの第1正孔注入輸送層を設けた。

【0334】

この第1正孔注入輸送層まで設けた透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

真空蒸着装置内の蒸着用つぼの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用つぼは、モリブデン製又はタンゲステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

【0335】

真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、 NPD の入った蒸着用つぼに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で第1正孔注入輸送層上に蒸着し、層厚30nmの第2正孔注入輸送層を形成した。

【0336】

次いで、ホスト化合物、ドーパント、アシストドーパント(併用化合物)を表9に記載の割合となるように、蒸着速度 0.1 nm/秒 で共蒸着し、層厚20nmの発光層を形成した。

【0337】

その後、DPEPOを蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、層厚10nmの正孔阻止層を形成した。さらにその上にTPBiを蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、層厚30nmの電子輸送層を形成した。

【0338】

さらに、フッ化リチウムを膜厚 0.5 nm で形成した後に、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度 99.999% 以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子230~236を作製した。

【0339】

有機EL素子の評価

作製した各有機EL素子について、実施例7と同様にして、外部量子収率(発光輝度)及び半減寿命(連続駆動安定性)の評価を行った。なお、各有機EL素子の外部量子収率及び半減寿命は、有機EL素子230の外部量子収率及び半減寿命を100とする相対値で示している。

評価結果を表9に示す。

【0340】

【表9】

有機EL素子 No.	発光化合物 (A)	ホスト化合物 (B)	併用化合物 (C)	ドーパ比率 (A/C/B) [体積%]	外部量子収率	発光寿命	備考
230	比較化合物11	DPEPO	—	16/0/84	100	100	比較例
231	比較化合物11	DPEPO	比較化合物13	16/10/74	104	105	比較例
232	比較化合物11	DPEPO	FD46	16/10/74	178	191	本発明
233	比較化合物11	DPEPO	FD4	16/10/74	188	167	本発明
234	比較化合物11	DPEPO	FD58	16/10/74	207	200	本発明
235	比較化合物11	DPEPO	FD59	16/10/74	201	190	本発明
236	比較化合物11	DPEPO	FD57	16/10/74	202	198	本発明

【0341】

(結果)

本発明の有機EL素子232~236は、比較例の有機EL素子230及び231と比

べて、外部量子収率及び半減寿命に優れていることが確認できた。

【符号の説明】

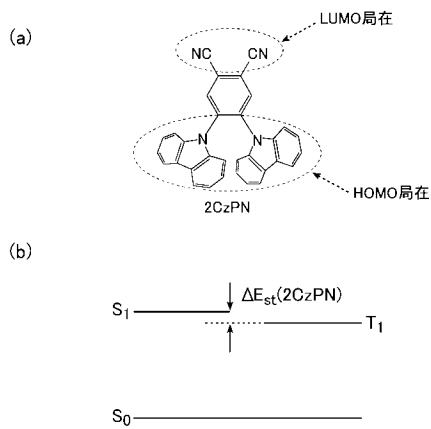
【0342】

- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線
- 7 電源ライン
- 10 有機EL素子
- 11 スwitchングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ
- 13 コンデンサー
- 101 照明装置内の有機EL素子
- 102 ガラスカバー
- 105 陰極
- 106 有機層
- 107 透明電極付きガラス基板
- 108 窒素ガス
- 109 捕水剤
- A 表示部
- B 制御部
- C 配線部
- D 重なり
- A Plane、D Plane 共役平面

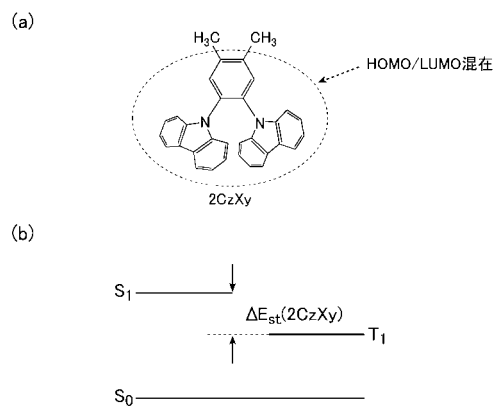
10

20

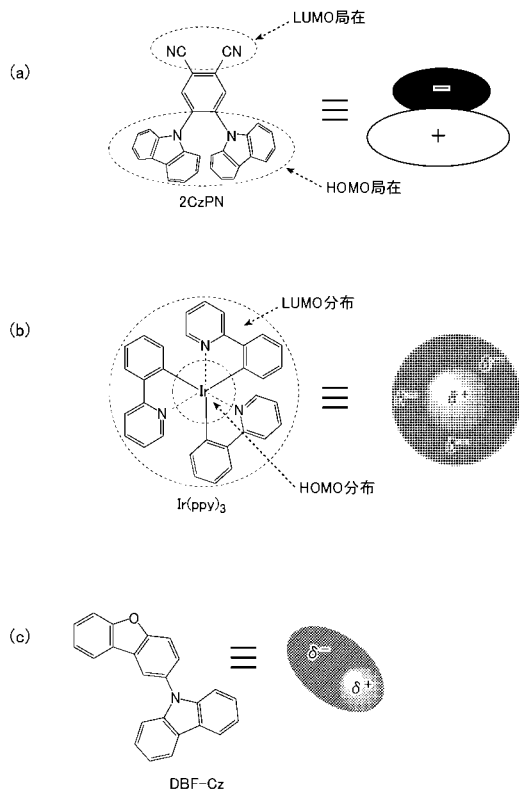
【図1】



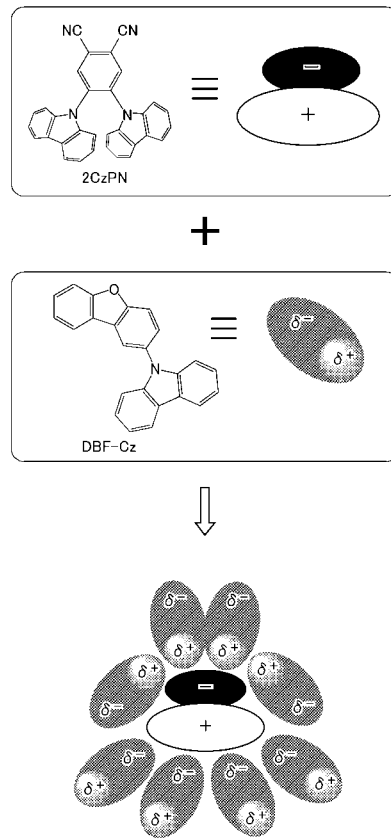
【図2】



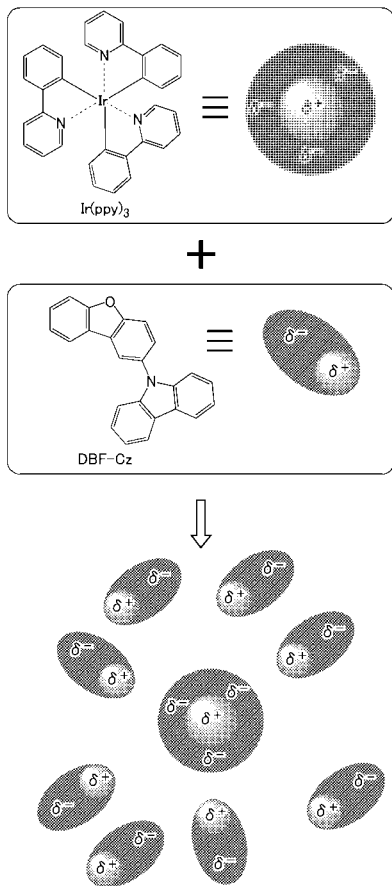
【 図 3 】



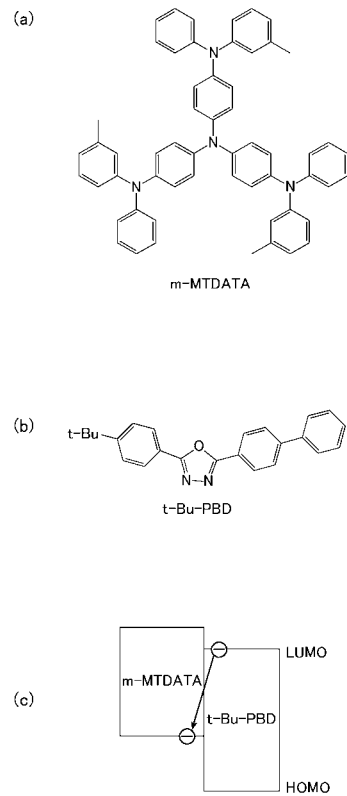
【 図 4 】



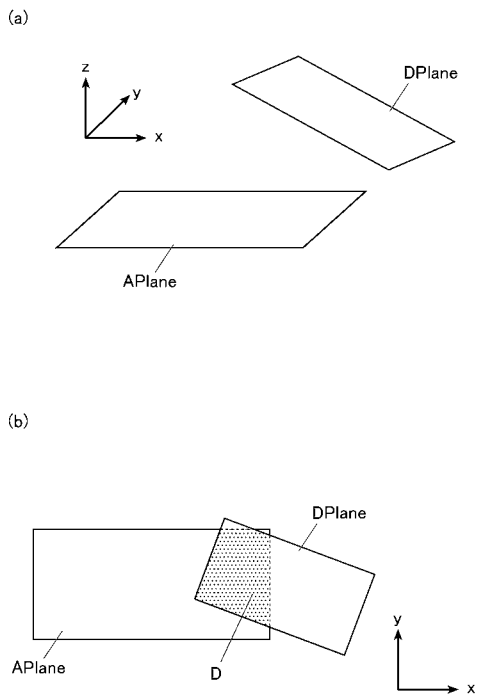
【 図 5 】



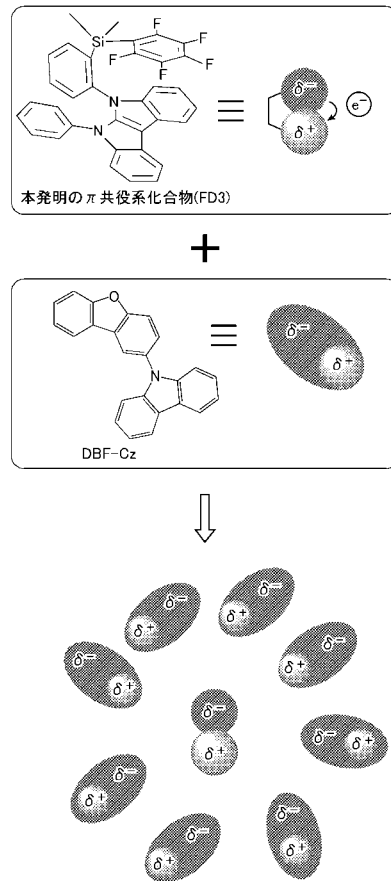
【 図 6 】



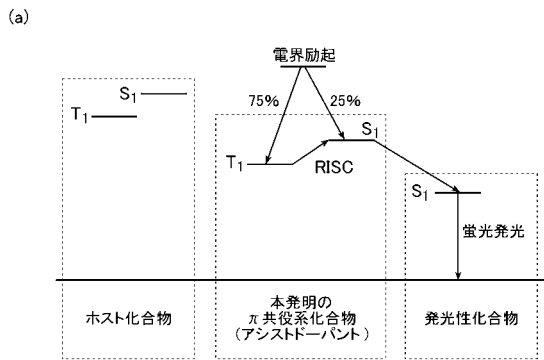
【 図 7 】



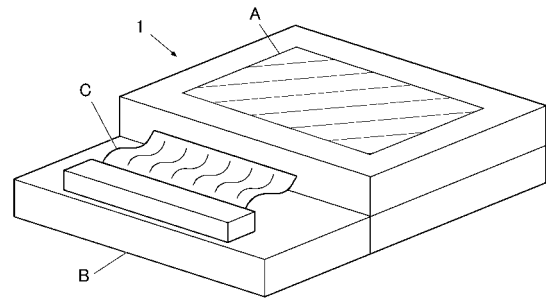
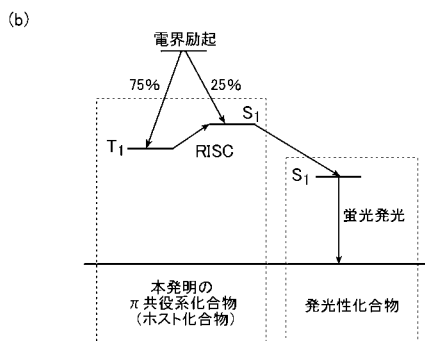
【 図 8 】



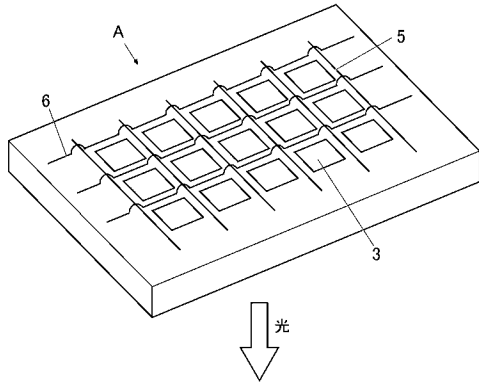
【 図 9 】



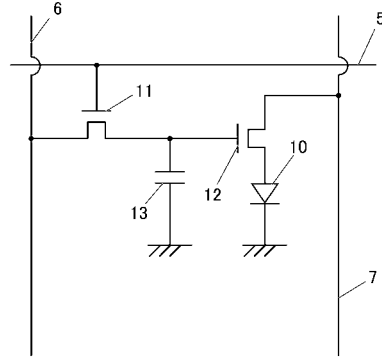
【 図 10 】



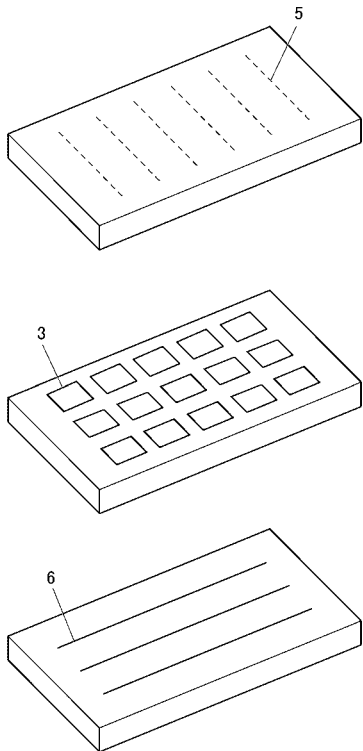
【 図 1 1 】



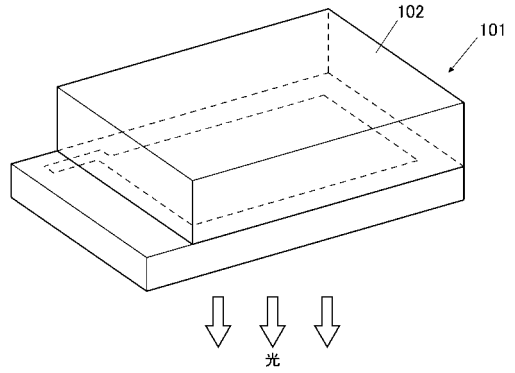
【 図 1 2 】



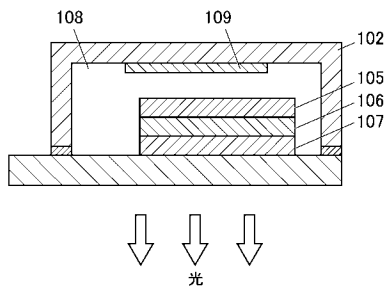
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 7 F 9/53	(2006.01)	C 0 7 F 5/02	A	4 C 2 0 4
C 0 7 F 9/64	(2006.01)	C 0 7 F 9/53		4 H 0 4 8
C 0 7 F 5/05	(2006.01)	C 0 7 F 9/64		4 H 0 4 9
C 0 7 D 498/04	(2006.01)	C 0 7 F 5/05	B	4 H 0 5 0
C 0 7 D 487/04	(2006.01)	C 0 7 D 498/04	1 1 1	
C 0 7 D 405/04	(2006.01)	C 0 7 D 487/04	1 3 7	
C 0 7 D 219/14	(2006.01)	C 0 7 D 405/04		
C 0 7 D 209/86	(2006.01)	C 0 7 D 219/14		
C 0 7 D 401/14	(2006.01)	C 0 7 D 209/86		
C 0 7 D 403/14	(2006.01)	C 0 7 D 401/14		
C 0 7 D 265/38	(2006.01)	C 0 7 D 403/14		
C 0 7 D 409/14	(2006.01)	C 0 7 D 265/38		
C 0 7 D 498/22	(2006.01)	C 0 7 D 409/14		
C 0 7 D 519/00	(2006.01)	C 0 7 D 498/22		
		C 0 7 D 519/00		

(72)発明者 服部 達哉

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

(72)発明者 宮田 康生

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC03 CC06 CC12 CC14 CC45 DD53 DD59
DD66 DD67 DD68 DD69 FF15 FF19 FF20
4C050 AA01 AA07 BB04 CC04 EE02 FF01 GG01 HH01
4C056 AA02 AB01 AC03 AD05 AE03 EA01 EB01 EC10 ED01
4C063 AA01 AA05 BB01 BB02 CC17 CC29 CC43 CC76 CC94 DD08
DD12 DD16 EE10
4C072 AA03 AA07 BB04 BB06 BB07 CC04 CC13 EE09 FF11 GG01
MM10
4C204 AB01 BB05 CB25 EB01 FB16 FB29 GB01
4H048 AA01 AA03 AB78 AB92 VA30 VA32 VA75 VA77 VB10
4H049 VN01 VP01 VP02 VQ60 VR24 VU24 VU29 VW02
4H050 AA01 AA03 AB78 AB92

专利名称(译)	有机电致发光器件和 π -共轭化合物		
公开(公告)号	JP2016036025A	公开(公告)日	2016-03-17
申请号	JP2015148588	申请日	2015-07-28
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	並川威人 北弘志 押山智寛 服部達哉 宮田康生		
发明人	並川 威人 北 弘志 押山 智寛 服部 達哉 宮田 康生		
IPC分类号	H01L51/50 C07F7/10 C07F7/12 C07F9/6568 C07F5/02 C07F9/53 C07F9/64 C07F5/05 C07D498/04 C07D487/04 C07D405/04 C07D219/14 C07D209/86 C07D401/14 C07D403/14 C07D265/38 C07D409/14 C07D498/22 C07D519/00		
FI分类号	H05B33/14.B C07F7/10.CSP.S C07F7/10.J C07F7/12.D C07F9/6568 C07F5/02.A C07F9/53 C07F9/64 C07F5/05.B C07D498/04.111 C07D487/04.137 C07D405/04 C07D219/14 C07D209/86 C07D401/14 C07D403/14 C07D265/38 C07D409/14 C07D498/22 C07D519/00 C07F7/10.SCS.P		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC03 3K107/CC06 3K107/CC12 3K107/CC14 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/FF15 3K107/FF19 3K107/FF20 4C050/AA01 4C050/AA07 4C050/BB04 4C050/CC04 4C050/EE02 4C050/FF01 4C050/GG01 4C050/HH01 4C056/AA02 4C056/AB01 4C056/AC03 4C056/AD05 4C056/AE03 4C056/EA01 4C056/EB01 4C056/EC10 4C056/ED01 4C063/AA01 4C063/AA05 4C063/BB01 4C063/BB02 4C063/CC17 4C063/CC29 4C063/CC43 4C063/CC76 4C063/CC94 4C063/DD08 4C063/DD12 4C063/DD16 4C063/EE10 4C072/AA03 4C072/AA07 4C072/BB04 4C072/BB06 4C072/BB07 4C072/CC04 4C072/CC13 4C072/EE09 4C072/FF11 4C072/GG01 4C072/MM10 4C204/AB01 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/EB01 4C204/FB16 4C204/FB29 4C204/GB01 4H048/AA01 4H048/AA03 4H048/AB78 4H048/AB92 4H048/VA30 4H048/VA32 4H048/VA75 4H048/VA77 4H048/VB10 4H049/VN01 4H049/VP01 4H049/VP02 4H049/VQ60 4H049/VR24 4H049/VU24 4H049/VU29 4H049/VW02 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB78 4H050/AB92		
优先权	2014155827 2014-07-31 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

种类：A1本发明的目的是提供一种有机EL器件，其功率效率和初始驱动电压优异，并且具有良好的色度的蓝色发光。本发明的有机EL器件中，在阳极和阴极之间，具有包含至少一个发光层，至少一个有机层，在分子中具有吸电子单元和电子给体的有机层包含具有部分的 π 共轭化合物，在 π 共轭化合物的吸电子单元和电子给体单元之间最接近的原子间距离是在10nm以下，而且， π -共轭化合物的最低激发单重态能级与最低激发三重态能级之间的能量差的绝对值 (ΔE_{st}) 为0.5eV或更低。

(21) 出願番号	特願2015-148588 (P2015-148588)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成27年7月28日 (2015. 7. 28)		コニカミノルタ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-155827 (P2014-155827)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(32) 優先日	平成26年7月31日 (2014. 7. 31)	(74) 代理人	110001254
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		特許業務法人光陽国際特許事務所
		(72) 発明者	並川 威人
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ ニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	北 弘志
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ ニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	押山 智寛
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ ニカミノルタ株式会社内
			最終頁に続く