

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4788078号  
(P4788078)

(45) 発行日 平成23年10月5日(2011.10.5)

(24) 登録日 平成23年7月29日(2011.7.29)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14 B
CO 7 D 215/12 (2006.01)	CO 7 D 215/12
CO 9 K 11/06 (2006.01)	CO 9 K 11/06 6 2 O
HO 5 B 33/04 (2006.01)	CO 9 K 11/06 6 4 O
HO 5 B 33/12 (2006.01)	HO 5 B 33/04

請求項の数 12 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-231650 (P2001-231650)	(73) 特許権者 000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(22) 出願日 平成13年7月31日(2001.7.31)	(72) 発明者 山田 岳俊 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内
(65) 公開番号 特開2002-175883 (P2002-175883A)	(72) 発明者 植田 則子 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内
(43) 公開日 平成14年6月21日(2002.6.21)	(72) 発明者 松浦 光宜 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内
審査請求日 平成19年2月19日(2007.2.19)	(72) 発明者 北 弘志 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内
(31) 優先権主張番号 特願2000-285050 (P2000-285050)	
(32) 優先日 平成12年9月20日(2000.9.20)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2000-292124 (P2000-292124)	
(32) 優先日 平成12年9月26日(2000.9.26)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

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、有機エレクトロルミネッセンス素子材料および表示装置

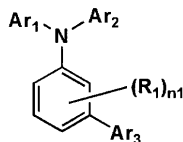
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

一般式(1)



〔式中、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、各々が置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基又は置換基を有していても良い芳香族複素環基を表し、Ar<sub>3</sub>はナフチル基、ピナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、又はキノリル基を表し、一つ又は複数のR<sub>1</sub>は各々アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基から選ばれる置換基を表し、n<sub>1</sub>は0から4の整数を表す。〕

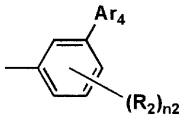
【請求項2】

前記一般式(1)におけるAr<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>の少なくとも1つが、下記一般式(2)で

表されることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 2】

一般式(2)



10

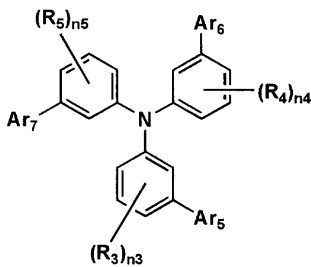
〔式中、 $Ar_4$  は、ナフチル基、ピナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、又はキノリル基を表し、一つ又は複数の  $R_2$  は各々アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基から選ばれる置換基を表し、 $n_2$  は 0 から 4 の整数を表す。〕

【請求項 3】

下記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 3】

一般式(3)



20

〔式中、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$  及び  $Ar_7$  は、各々がナフチル基、ピナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、又はキノリル基を表し、一つ又は複数の  $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は各々アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基から選ばれる置換基を表し、 $n_3$ 、 $n_4$  及び  $n_5$  は各々 0 から 4 の整数を表す。〕

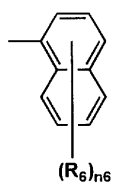
30

【請求項 4】

前記一般式(3)における  $Ar_5$ 、 $Ar_6$  及び  $Ar_7$  の少なくとも一つが、下記一般式(4)で表されるナフチル基であることを特徴とする請求項 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 4】

一般式(4)



40

〔式中、一つ又は複数の  $R_6$  は各々アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基、複素環基から選ばれる置換基を表し、 $n_6$  は 0 から 7 の整数を表す。〕

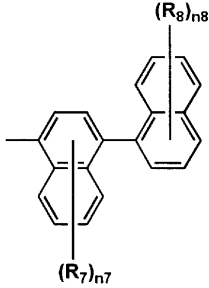
【請求項 5】

50

前記一般式(3)における $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 及び $Ar_7$ の少なくとも1つが、下記一般式(5)で表されるピナフチル基であることを特徴とする請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化5】

一般式(5)



10

〔式中、一つ又は複数の $R_7$ 及び $R_8$ は各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環基から選ばれる置換基を表し、 $n_7$ は0から6の整数を表し、 $n_8$ は0から7の整数を表す。〕

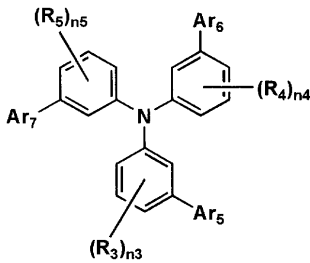
20

【請求項6】

下記一般式(3)で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料

【化A】

一般式(3)



30

〔式中、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 及び $Ar_7$ は、各々がナフチル基、ピナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、又はキノリル基を表し、一つ又は複数の $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は各々アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基から選ばれる置換基を表し、 $n_3$ 、 $n_4$ 及び $n_5$ は各々0から4の整数を表す。〕

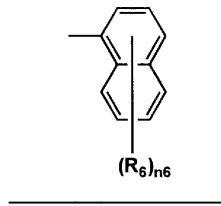
40

【請求項7】

前記一般式(3)における $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 及び $Ar_7$ の少なくとも1つが、下記一般式(4)で表されるナフチル基であることを特徴とする請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【化 B】

## 一般式(4)



10

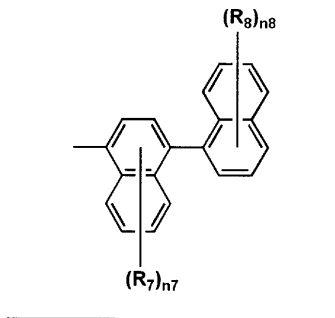
〔式中、一つ又は複数の R<sub>6</sub> は各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環基から選ばれる置換基を表し、n<sub>6</sub> は 0 から 7 の整数を表す。〕

## 【請求項 8】

前記一般式(3)における Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub> 及び Ar<sub>7</sub> の少なくとも一つが、下記一般式(5)で表されるピナフル基であることを特徴とする請求項 6 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【化 C】

## 一般式(5)



20

30

〔式中、一つ又は複数の R<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> は各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環基から選ばれる置換基を表し、n<sub>7</sub> は 0 から 6 の整数を表し、n<sub>8</sub> は 0 から 7 の整数を表す。〕

## 【請求項 9】

色変換部を有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子が、同一基体上に並置されていることを特徴とする表示装置。

40

## 【請求項 11】

プラスチックフィルムからなる基体を有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 12】

前記基体と共同して前記有機エレクトロルミネッセンス素子を覆う封止部材を設け封止されている事を特徴とする請求項 11 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス(以下、有機 EL と略記する)素子、有機エ

50

レクトロルミネッセンス素子材料および表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、該発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

【0003】

最近開発された、有機エレクトロルミネッセンス素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、薄膜に電子及び正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子であるが、数V～数十V程度の低電圧で発光が可能であり、自己発光型であるために視野角依存性に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるので省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

10

【0004】

これまで、様々な有機EL素子が報告されているが、青～青紫色の発光を示すものについては、発光輝度、及び、発光寿命などの諸性能において、十分な性能を満たすものはいまだに報告された例がない。たとえば、特開平3-152897号では、p-クオーターフェニルを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子が、420nmに発光することが報告されているが、発光輝度が低く十分なものではなかった。

【0005】

また、特開平10-92578号、同10-106749号にはベンズイミダゾールを分子内に取り込んだ化合物を検討しているが、発光輝度がこれらでも十分ではなかった。

20

【0006】

特開平6-184531号には、ピラゾリン化合物からなる蛍光材料が開示されているが、有機EL素子用の材料として用いるには、熱安定性の観点からも不十分であった。

【0007】

また、特開平8-286033号において、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)は、420nmにEL発光することが知られているが、色変換フィルターにより赤色を出そうとすると、その色純度が悪いという欠点を有していた。

【0008】

これらの観点から、青～青紫色に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料としては、より高輝度に発光する素子が求められており、エネルギー変換効率、発光量子効率の更なる向上が期待されている。

30

【0009】

一方、有機EL素子あるいは有機EL素子を用いた表示装置を携帯目的で使用する場合、基体としてガラスを用いたものはフレキシブル性（可撓性）がないために落下等の不慮の衝撃により壊れる可能性があった。

【0010】

また大気中の水分が有機EL素子内に浸入し発光面にダークスポット（黒点）を形成し有機EL素子の発光特性の劣化を招く原因となっていた。

40

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は、高輝度の青～青紫色の発光を可能にした有機EL素子を提供するものであり、第二の目的は、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。第三の目的は、前記有機EL素子を用いた表示装置を提供することにある。第四の目的はフレキシブル性の有る有機EL素子を提供する事である。第五の目的は、大気中においても安定した発光特性を維持する有機EL素子を提供する事である。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

50

## 【0013】

1. 前記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0014】

2. 前記一般式(1)における $Ar_1$ 及び $Ar_2$ の少なくとも1つが、前記一般式(2)で表されることを特徴とする前記1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0015】

3. 前記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0016】

4. 前記一般式(3)における $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 及び $Ar_7$ の少なくとも1つが、下記一般式(4)で表されるナフチル基であることを特徴とする前記3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0017】

5. 前記一般式(3)における $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 及び $Ar_7$ の少なくとも1つが、前記一般式(5)で表されるピナフチル基であることを特徴とする前記3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0026】

6. 前記一般式(3)で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【0027】

7. 前記一般式(3)における $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 及び $Ar_7$ の少なくとも1つが、前記一般式(4)で表されるナフチル基であることを特徴とする前記6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【0028】

8. 前記一般式(3)における $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 及び $Ar_7$ の少なくとも1つが、前記一般式(5)で表されるピナフチル基であることを特徴とする前記6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【0029】

9. 色変換部を有することを特徴とする前記1~5のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0030】

10. 前記1~5のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子が、同一基体上に並置されていることを特徴とする表示装置。

## 【0031】

11. プラスチックフィルムからなる基体を有することを特徴とする前記1~5のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0032】

12. 前記基体と共同して前記有機エレクトロルミネッセンス素子を覆う封止部材を設け封止されている事の特徴とする前記11記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0033】

本発明を更に詳しく説明する。本明細書の有機化合物が発光する色は、分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)で測定した結果を、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16記載のCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

## 【0034】

また、本発明における「陰極バッファ層」とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために陰極と有機層間に設けられる層のことで、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ

10

20

30

40

50

金属化合物バッファー層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファー層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファー層等が挙げられる。

【0035】

以下に、本発明の一般式(1)~(5)で表される化合物について詳しく説明する。

【0036】

前記一般式(1)において、 $n_1$ は0から4の整数を表し、一つ又は複数の $R_1$ は、各々アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基から選ばれる置換基を表す。 $R_1$ として好ましくはメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、*t*-ブチル基、弗素、塩素、メトキシ基、エトキシ基、*i*-プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 及び $Ar_3$ は、各々が置換基を有していても良い芳香族炭化水素基又は置換基を有していても良い芳香族複素環基を表し、それぞれ異なっても同一でも良い。 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ は好ましくは3位をアリール基で置換したフェニル基を表し、 $Ar_3$ として好ましくはナフチル、ピナフチル、キノリル、イソキノリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル基等が挙げられる。

10

【0037】

一般式(2)において、 $n_2$ は0から4の整数を表し、一つ又は複数の $R_2$ は各々アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基から選ばれる置換基を表す。 $R_2$ として好ましくは、上述の $R_1$ の好ましい例と同様の置換基が挙げられる。 $Ar_4$ は、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基又は置換基を有していても良い芳香族複素環基を表す。 $Ar_4$ として好ましくはナフチル、ピナフチル、キノリル、イソキノリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル基等が挙げられる。

20

【0038】

一般式(3)において $n_3$ 、 $n_4$ 及び $n_5$ は、各々0から4の整数を表し、一つ又は複数の $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は、各々アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基から選ばれる置換基を表す。 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ として好ましくは、上述の $R_1$ の好ましい例と同様の置換基が挙げられる。 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 及び $Ar_7$ は各々置換基を有していても良い芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、それぞれ異なっても同一でも良い。 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 及び $Ar_7$ として好ましくは、ナフチル、ピナフチル、キノリル、イソキノリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル基等が挙げられる。

30

【0039】

一般式(4)及び(5)において $n_6$ 及び $n_8$ は各々0から7の整数を表し、 $n_7$ は0から6の整数を表す。一つ又は複数の $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ は各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン、アルコキシ基、アリールオキシ基及び複素環基の中から選ばれる置換基を表し、メチル基、トリフルオロメチル基、ナフチル基が特に好ましい。

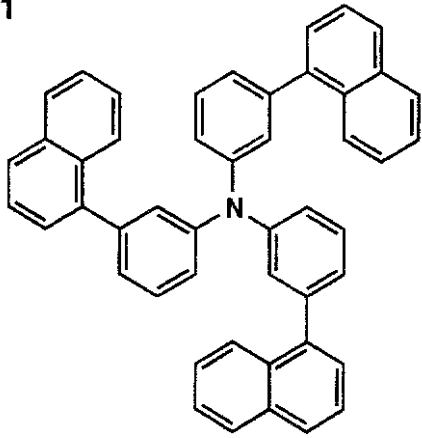
【0057】

以下に、本発明の一般式(1)~(5)で表される化合物、及び、参考となる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

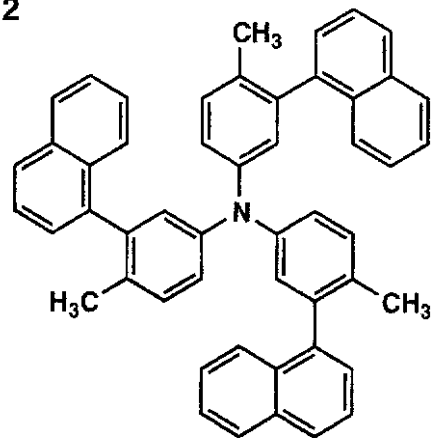
【0058】

【化13】

1

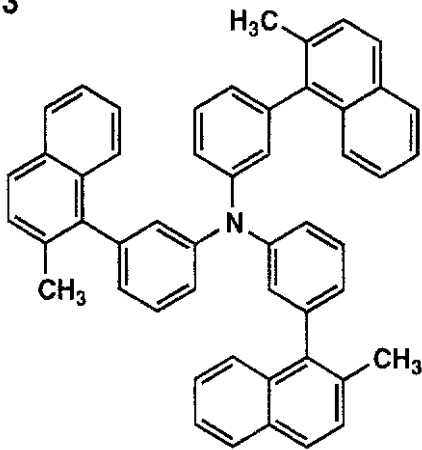


2

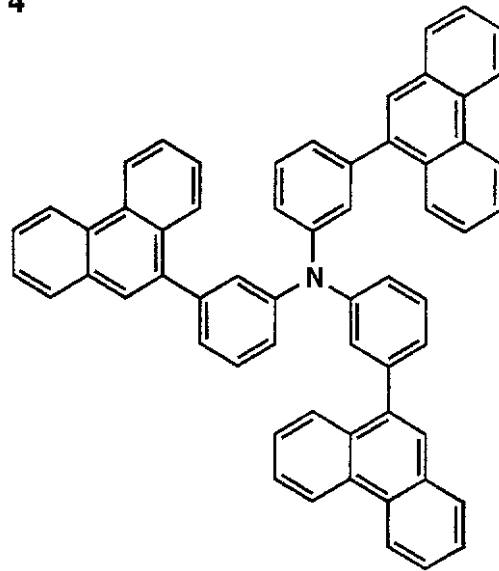


10

3

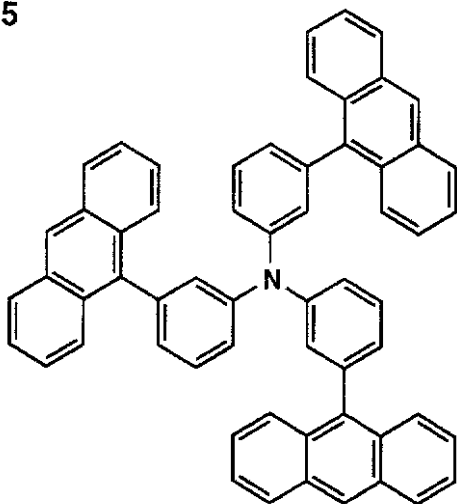


4

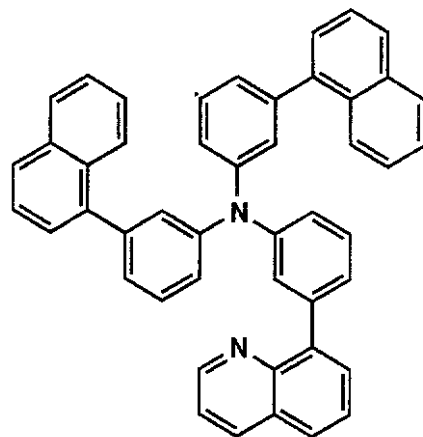


20

5



6



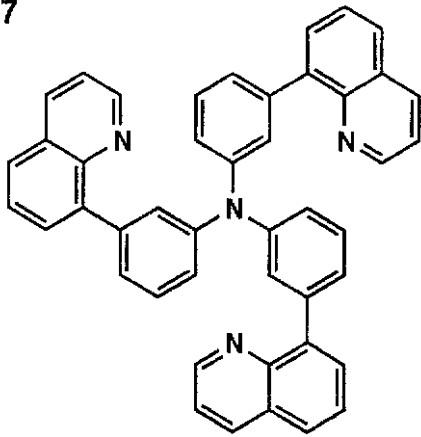
30

40

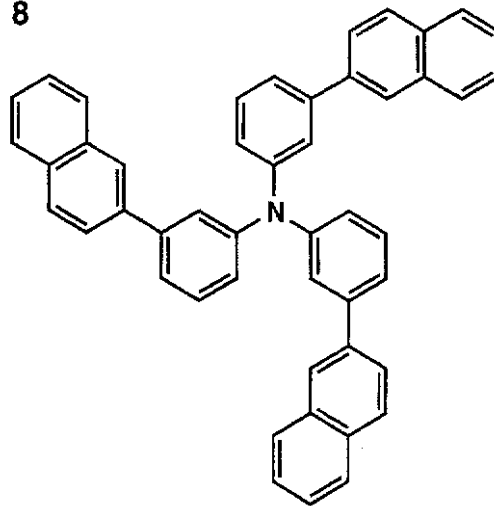
【 0 0 5 9 】

【 化 1 4 】

7

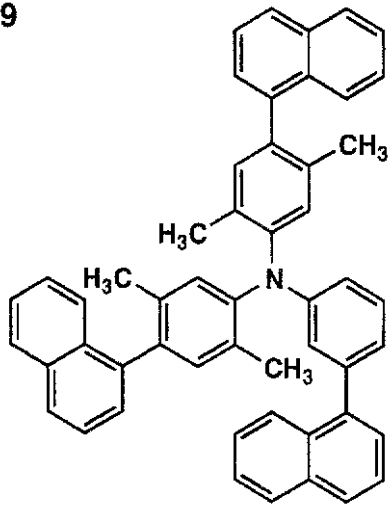


8

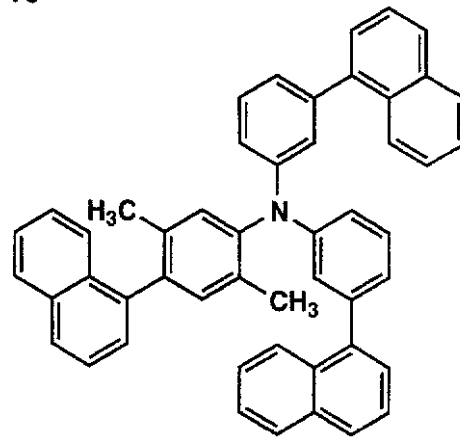


10

9



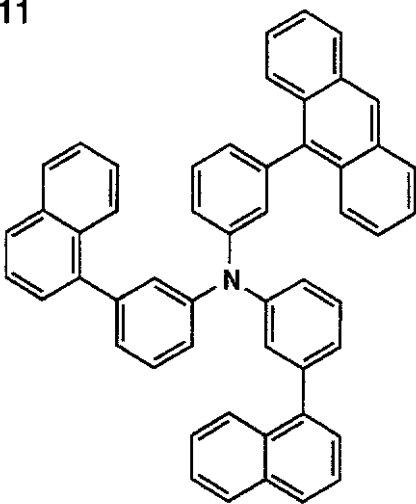
10



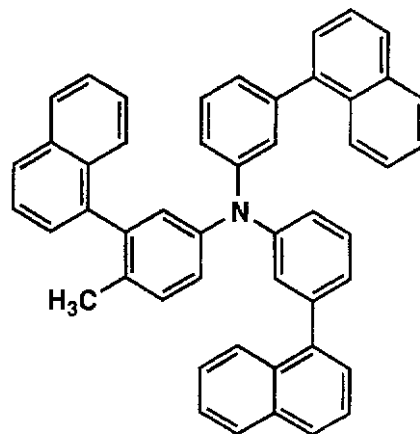
20

30

11



12

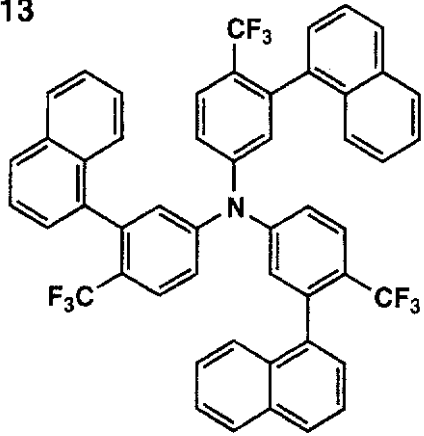


40

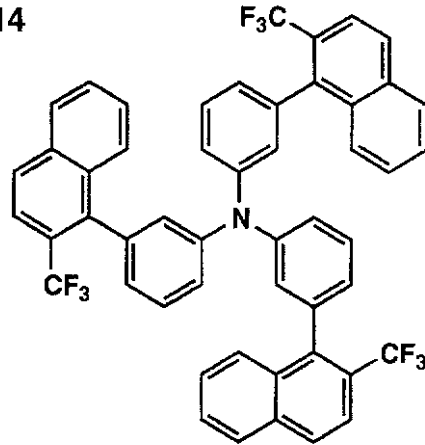
【 0 0 6 0 】

【 化 1 5 】

13

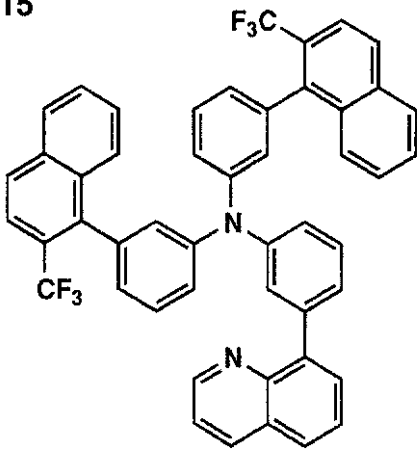


14

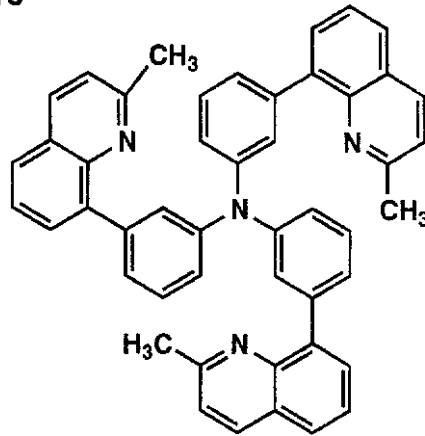


10

15

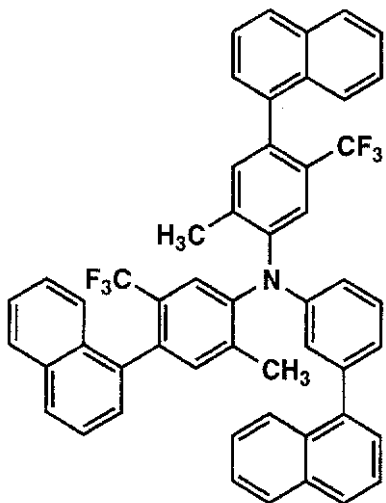


16

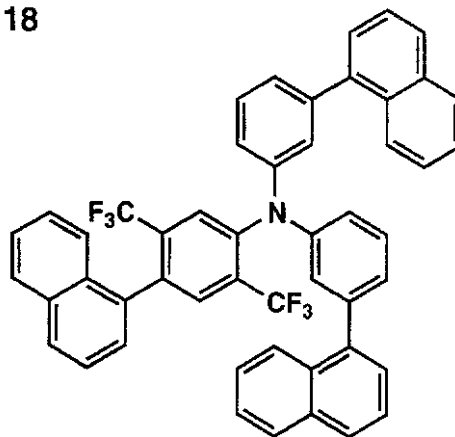


20

17



18



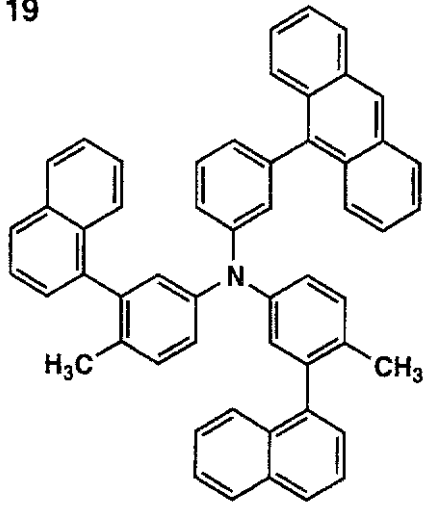
30

40

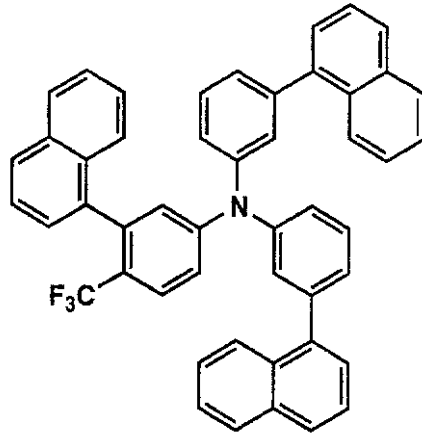
【 0 0 6 1 】

【 化 1 6 】

19

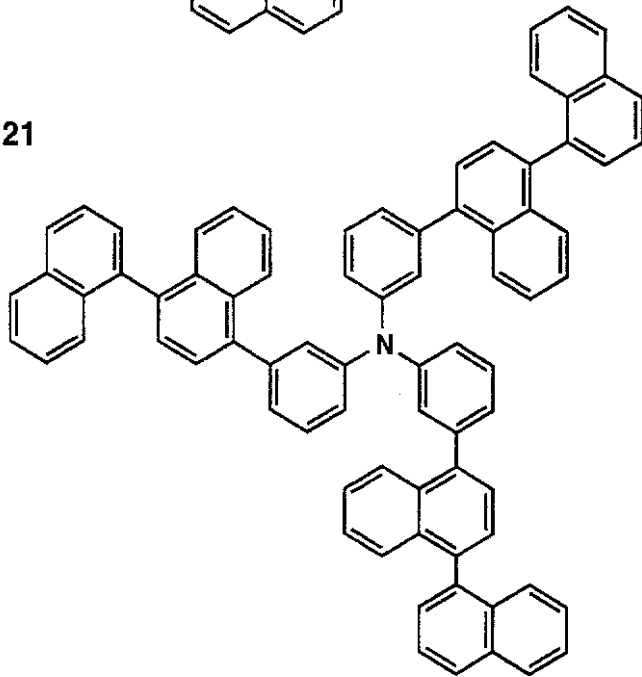


20



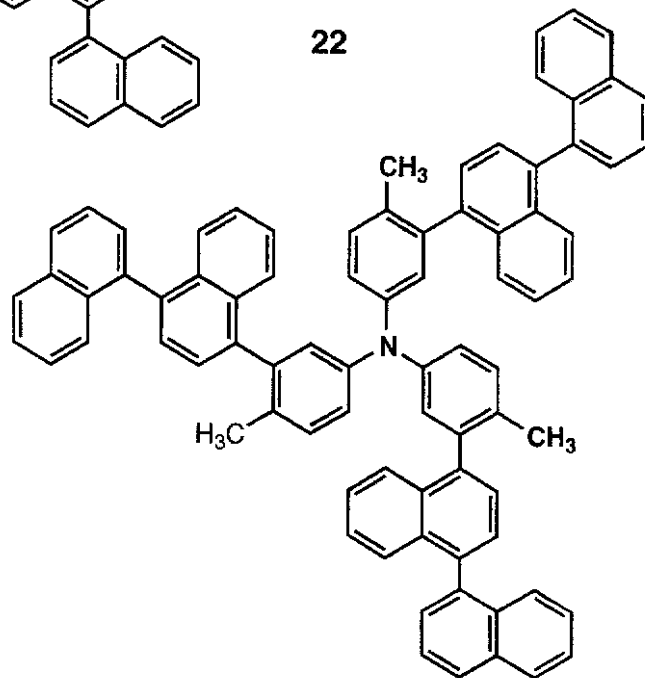
10

21



20

22



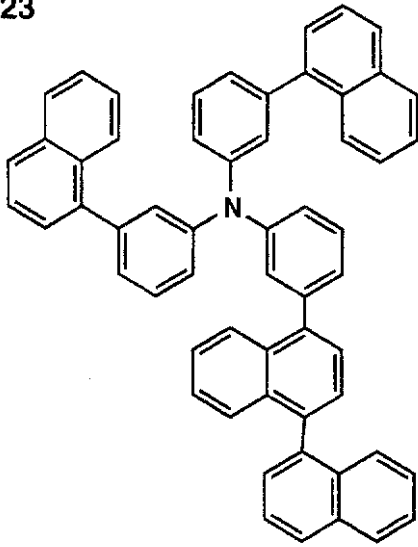
30

40

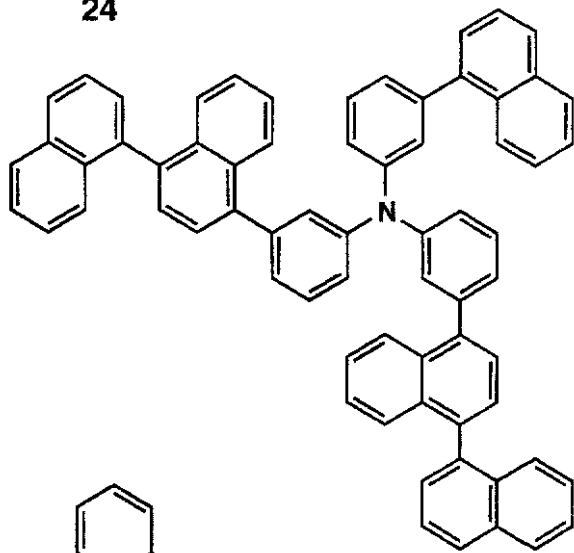
【 0 0 6 2 】

【 化 1 7 】

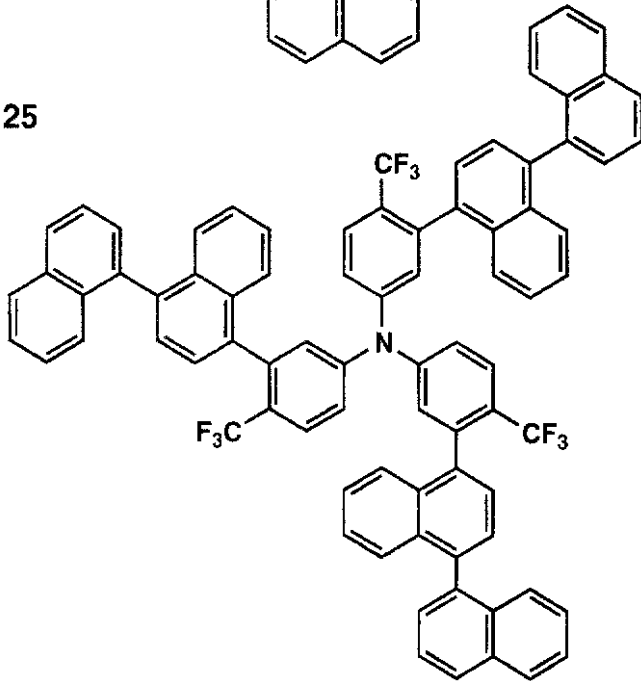
23



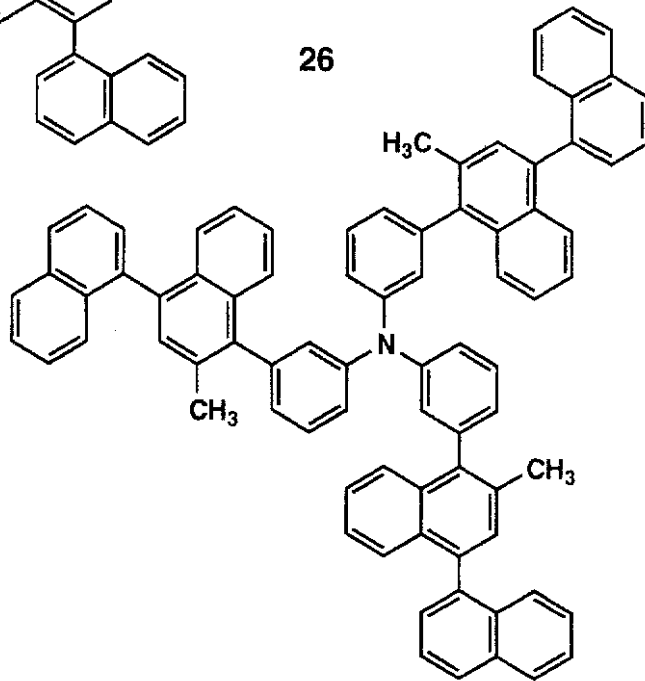
24



25



26



10

20

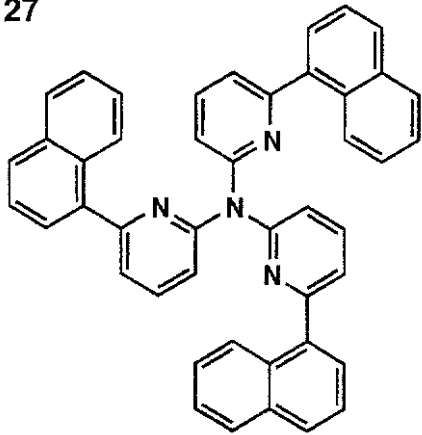
30

40

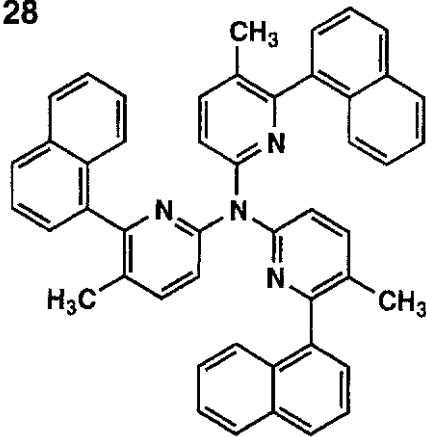
【 0 0 6 3 】

【 化 1 8 】

27

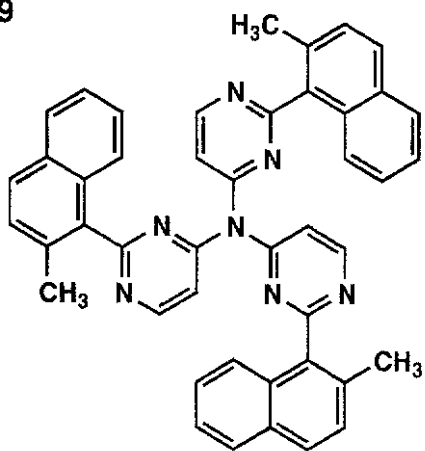


28

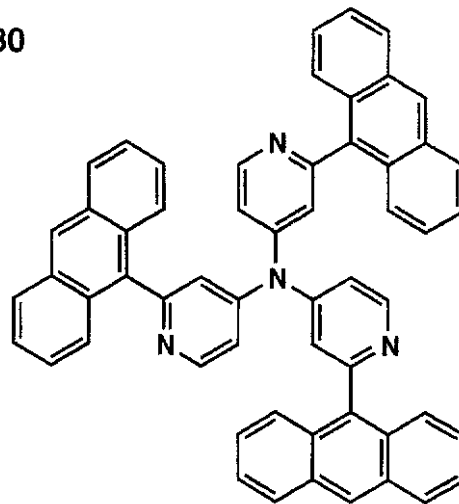


10

29

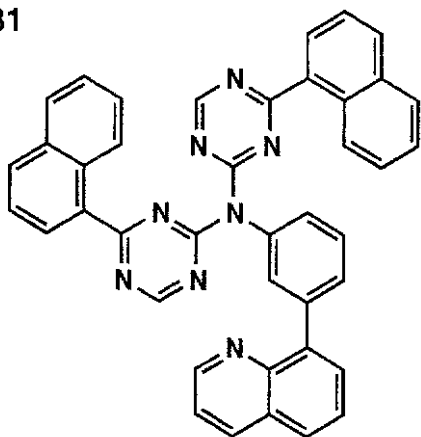


30

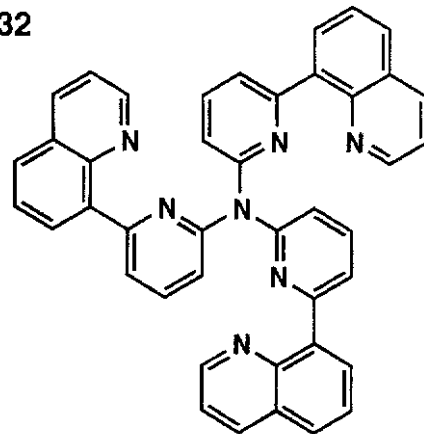


20

31



32



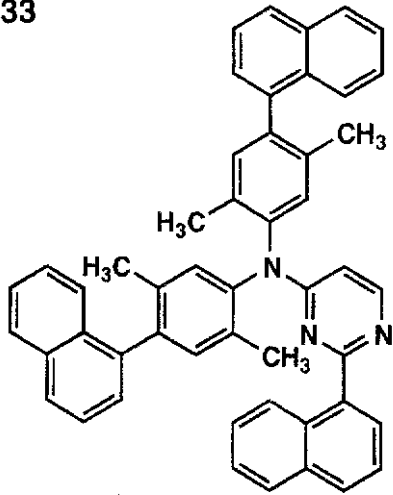
30

40

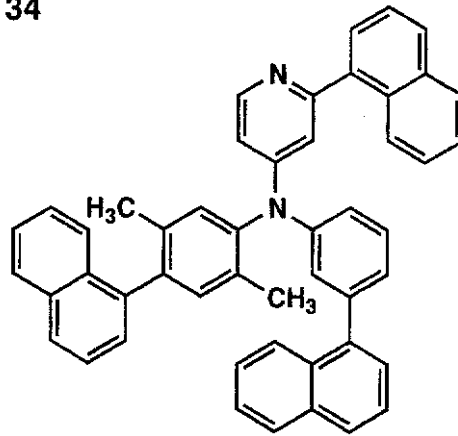
【 0 0 6 4 】

【 化 1 9 】

33

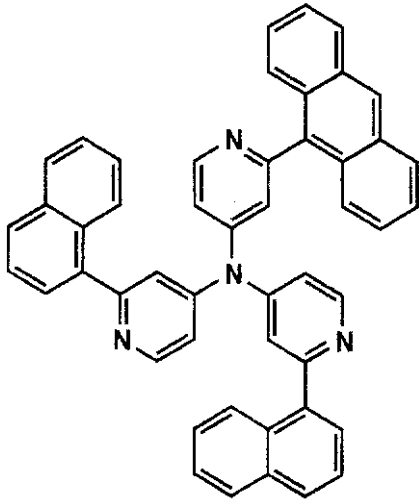


34

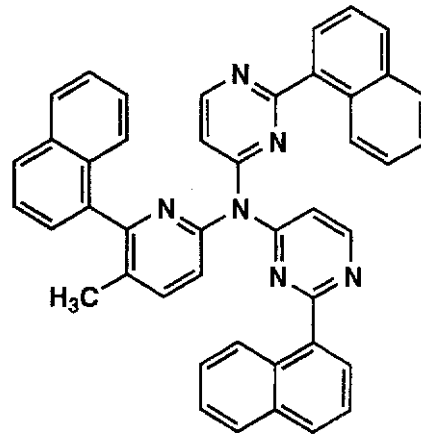


10

35

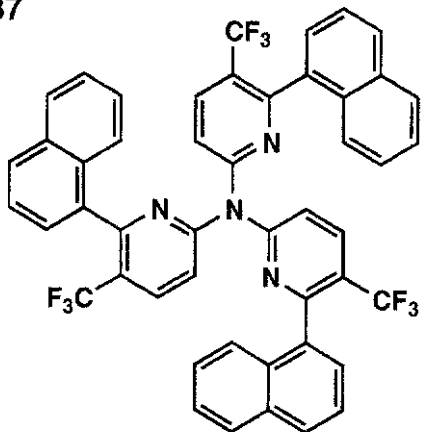


36

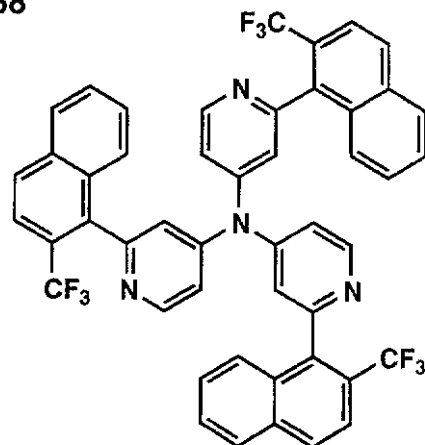


20

37



38



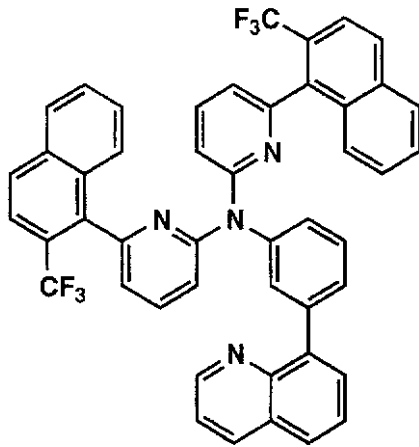
30

40

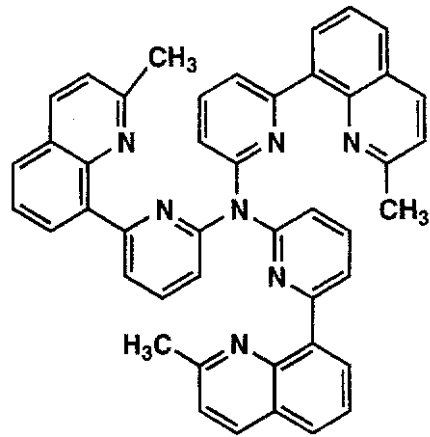
【 0 0 6 5 】

【 化 2 0 】

39

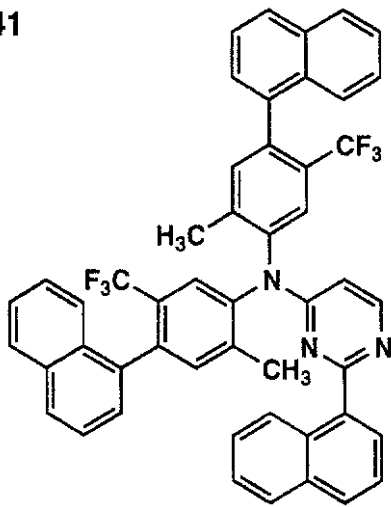


40

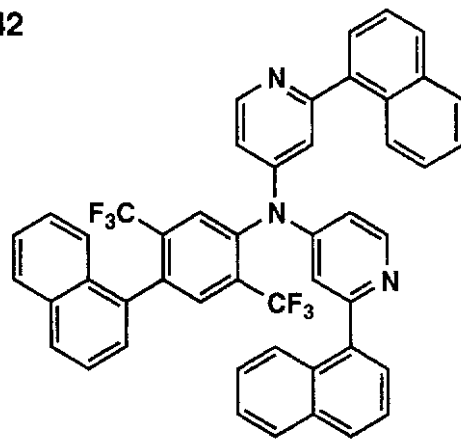


10

41

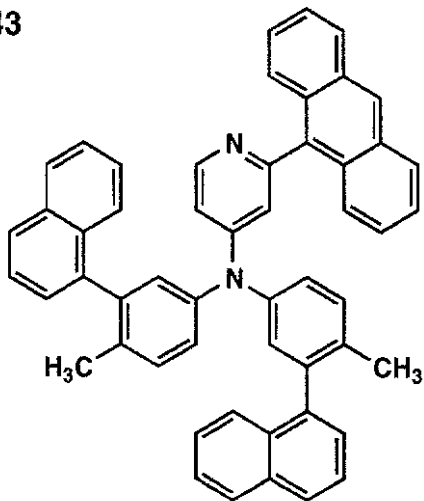


42

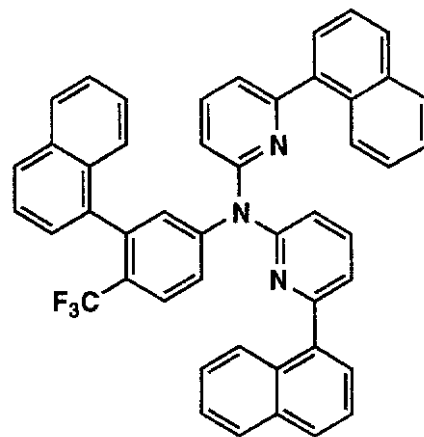


20

43



44



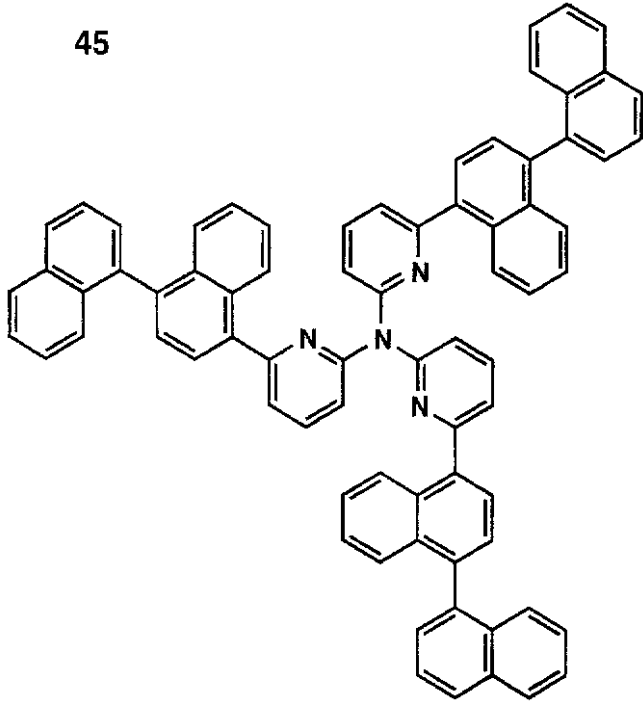
30

40

【 0 0 6 6 】

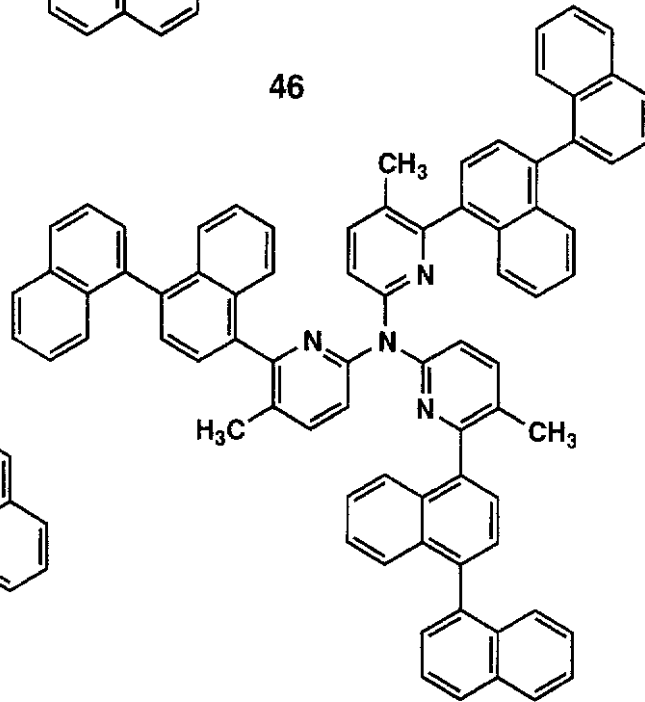
【 化 2 1 】

45



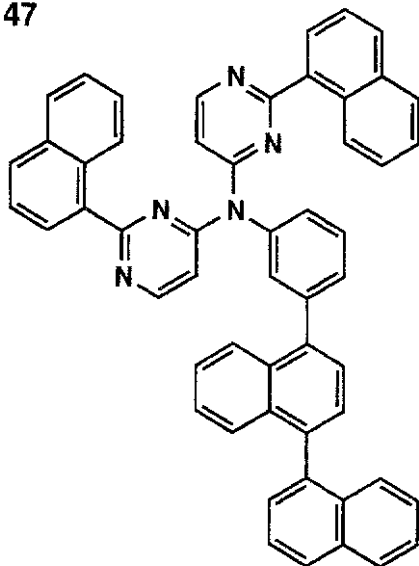
10

46



20

47



30

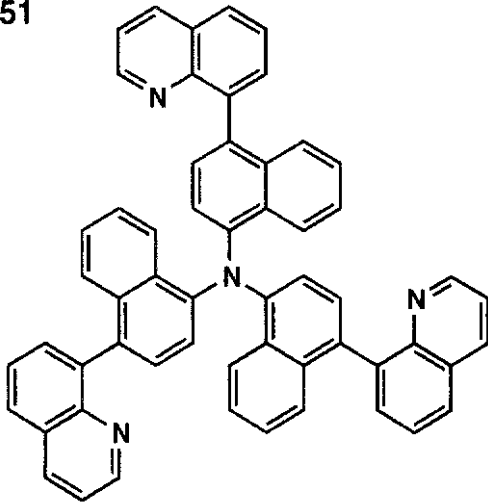
40

【 0 0 6 7 】

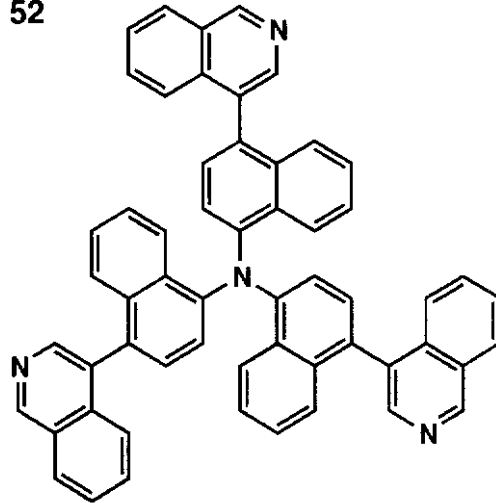
【 化 2 2 】



51

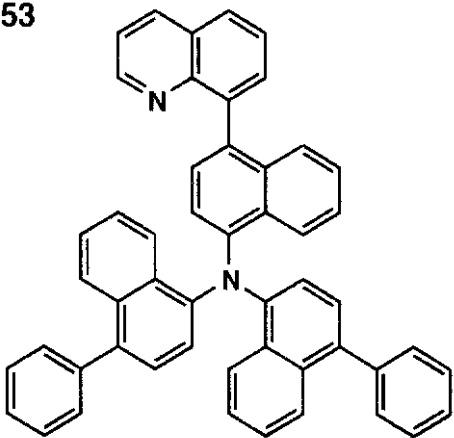


52

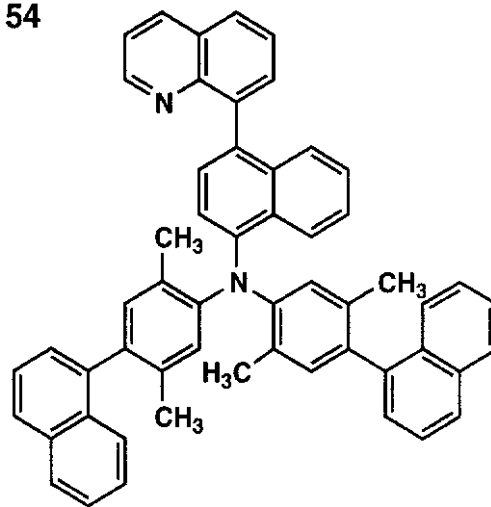


10

53

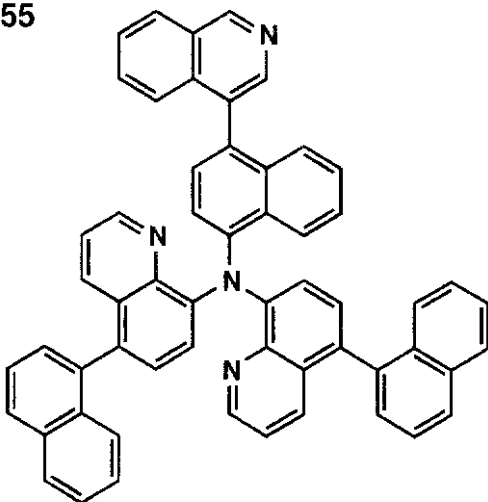


54

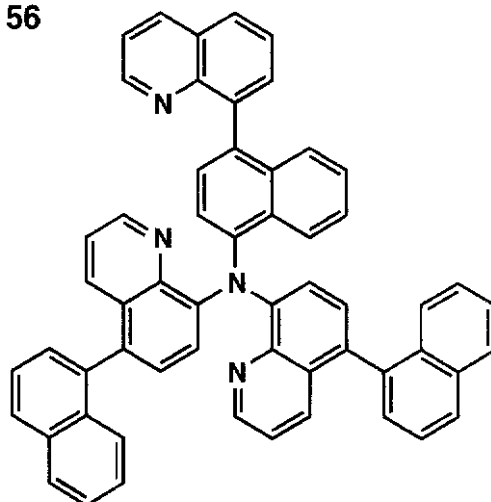


20

55



56



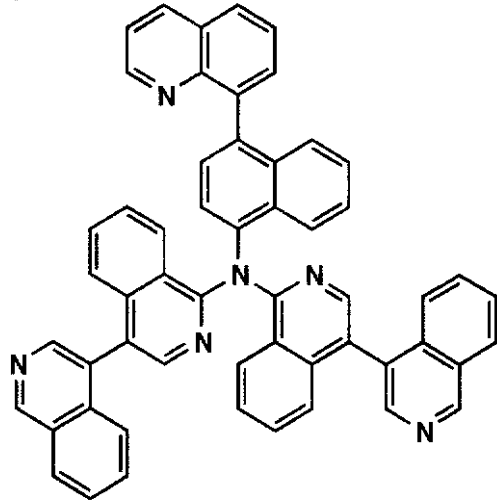
30

40

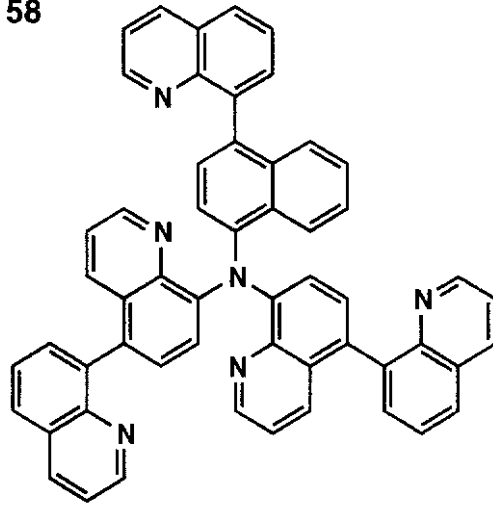
【 0 0 6 9 】

【 化 2 4 】

57

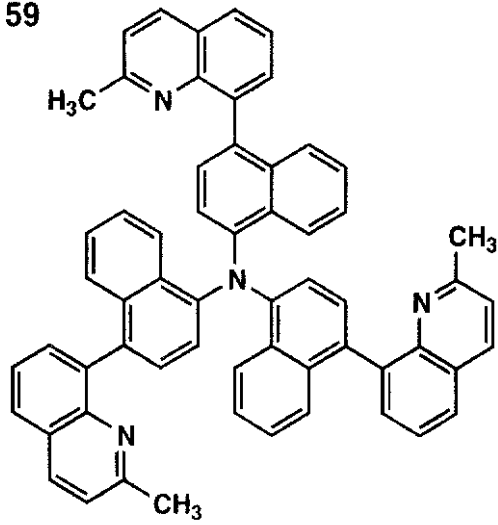


58

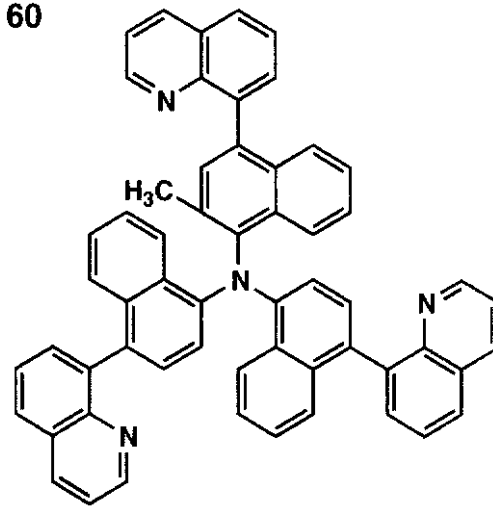


10

59

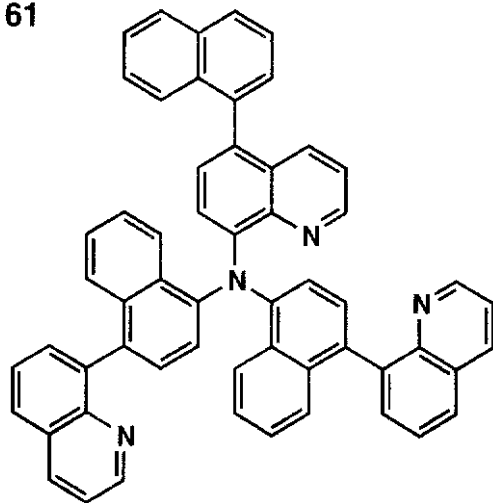


60

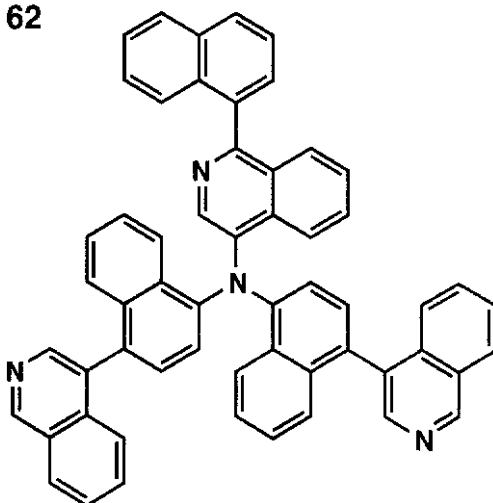


20

61



62



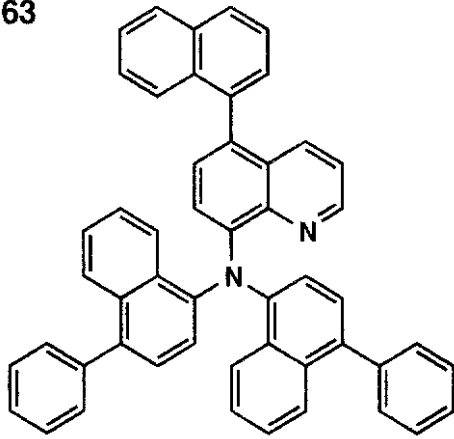
30

40

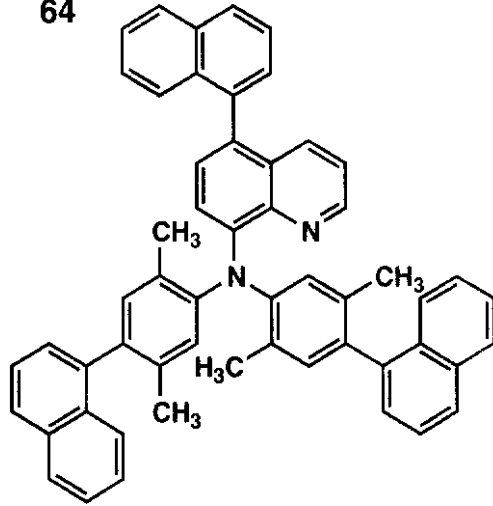
【 0 0 7 0 】

【 化 2 5 】

63

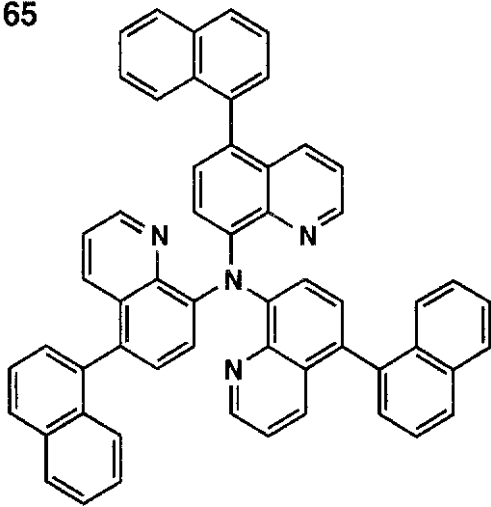


64

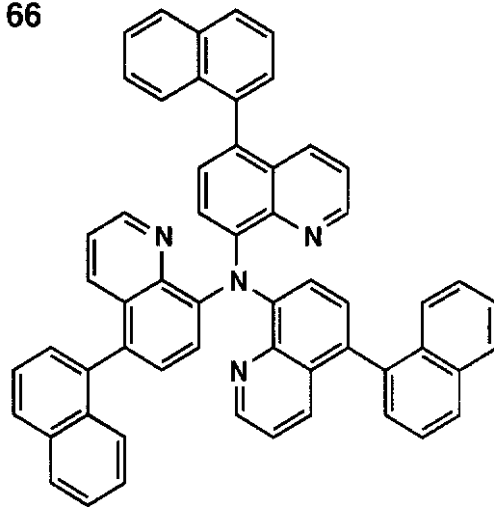


10

65

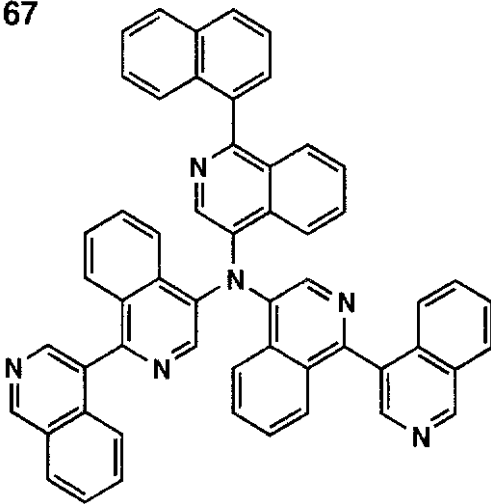


66

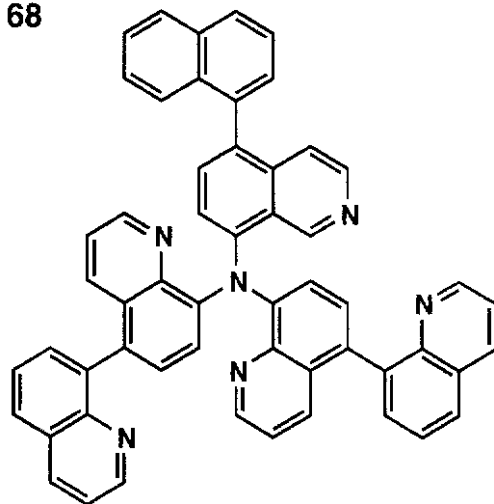


20

67



68



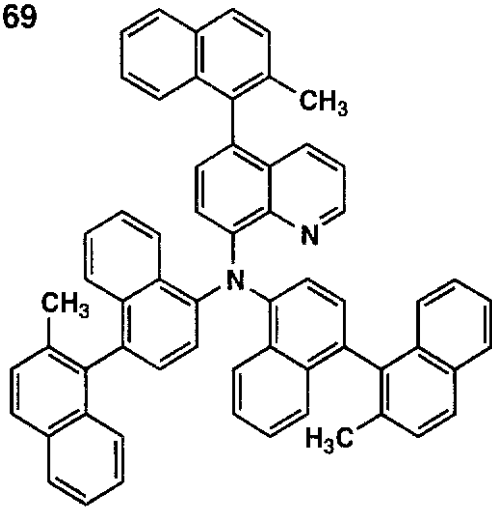
30

40

【 0 0 7 1 】

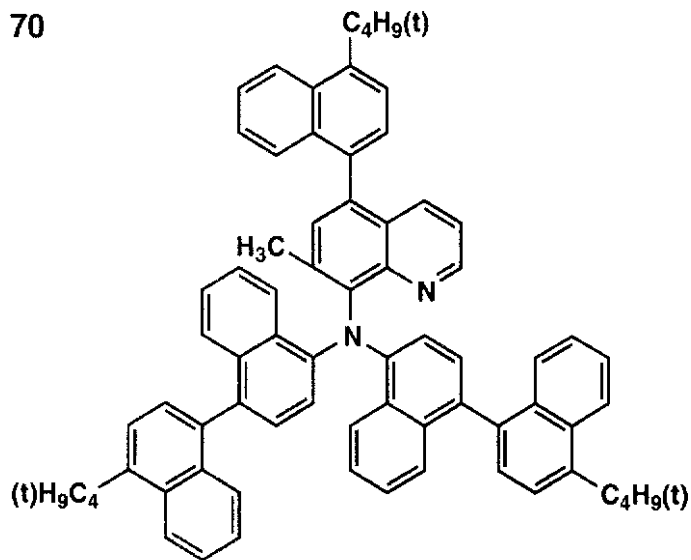
【 化 2 6 】

69



10

70



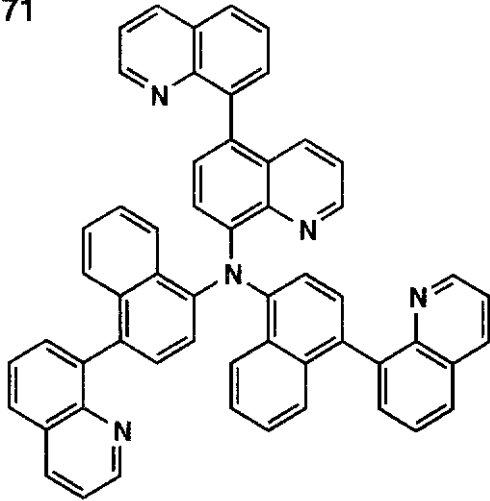
20

30

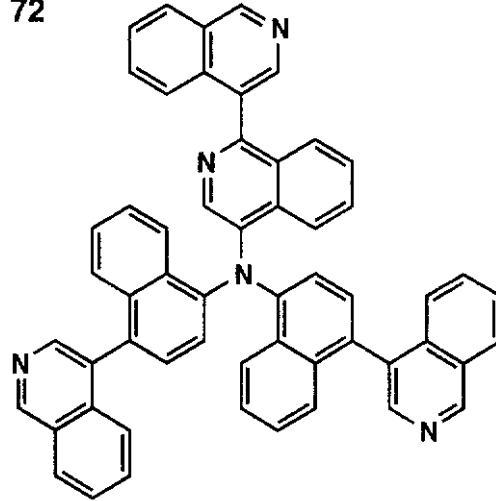
【 0 0 7 2 】

【 化 2 7 】

71

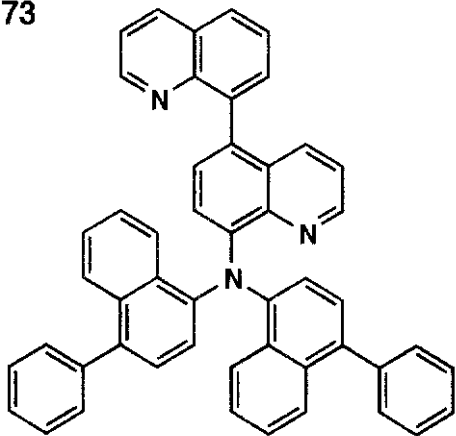


72

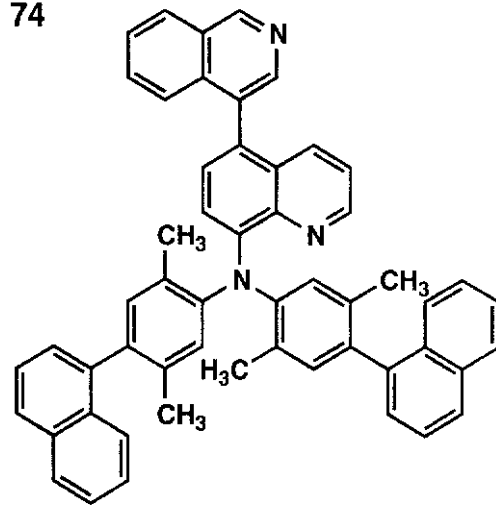


10

73

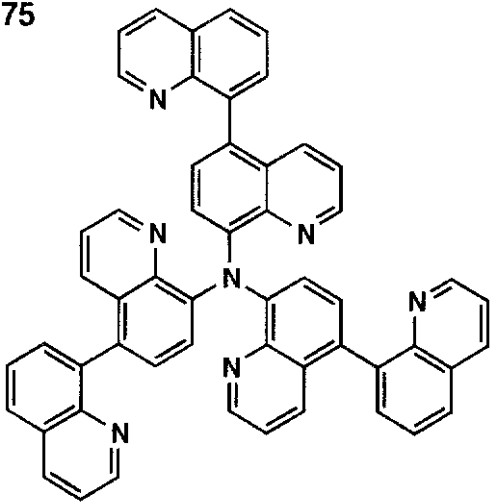


74

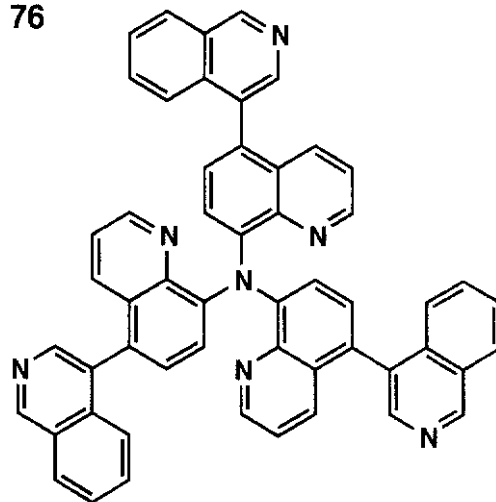


20

75



76

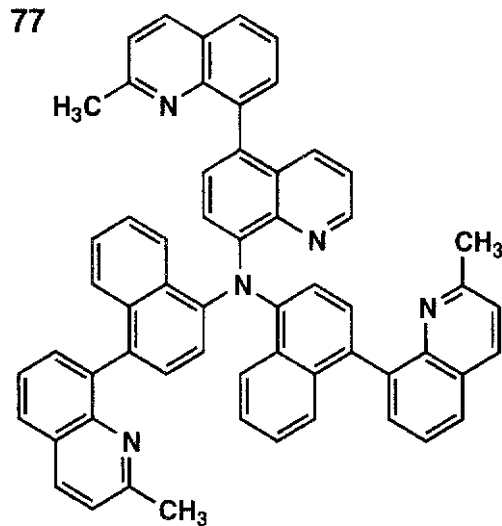


30

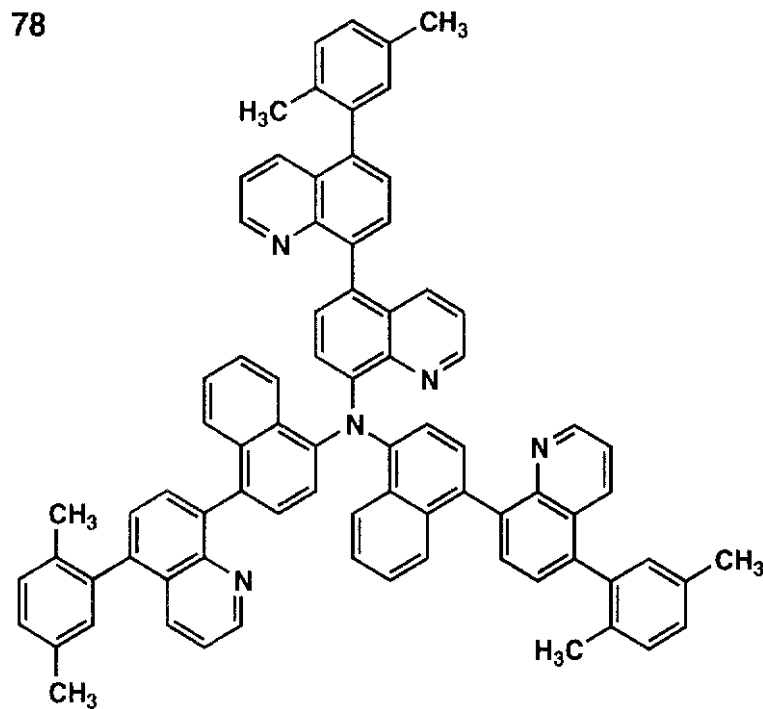
40

【 0 0 7 3 】

【 化 2 8 】



10



20

30

## 【0074】

本発明において、有機EL素子の有機化合物薄膜層（以降、有機層とも言う）の構成は、単層でも多層積層でもよく、例えば、多層構成の場合には、有機物以外の層（例えば、フッ化リチウム層や無機金属塩の層、またはそれらを含む層など）が任意の位置に配置

40

## 【0075】

本発明の有機EL素子は、基本的には一対の電極の間に、少なくとも1層の発光層を挟持し、必要に応じ、正孔輸送層や電子輸送層を介在させた構造を有する。

## 【0076】

具体的には、

- 1：陽極／発光層／陰極
- 2：陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- 3：陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- 4：陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

50

5：陽極／正孔注入層／発光層／陰極バッファ層／陰極  
6：陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極バッファ層／陰極  
などの構造がある。

【0077】

本発明の有機EL素子に好ましく用いられる基体は、ガラス、プラスチックなど、その種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はない。本発明のエレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる基体としては、例えば、ガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。特に携帯用途で有る場合落下等の衝撃による破壊を避けるためフレキシブル性（可撓性）を有する光透過性プラスチックフィルムであってもよい。

10

【0078】

光透過性プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。

【0079】

上記発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子および正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であっても良い。

20

【0080】

発光層に使用される材料（以下、発光材料という）は、蛍光または燐光を発する有機化合物または錯体であることが好ましく、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。このような発光材料は、主に有機化合物であり、所望の色調により、例えば、Macromol. Synth., 125巻, 17~25頁に記載の化合物等を用いることができる。

【0081】

発光材料は、発光性能の他に、前記正孔輸送機能や電子輸送機能を併せ持っていても良く、前記正孔輸送材料や電子輸送材料の殆どが、発光材料としても使用できる。

【0082】

発光材料は、p-ポリフェニレンビニレンやポリフルオレンのような高分子材料でも良く、さらに前記発光材料を高分子鎖に導入した、または前記発光材料を高分子の主鎖とした高分子材料を使用しても良い。

30

【0083】

また、発光層にはドーパント（ゲスト物質）を併用してもよく、EL素子のドーパントとして使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。ドーパントの具体例としては、例えば、キナクリドン、DCM、クマリン誘導体、ローダミン、ルブレン、デカシクレン、ピラゾリン誘導体、スクアリリウム誘導体、ユーロピウム錯体等がその代表例として挙げられる。

【0084】

この発光層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる。この発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

40

【0085】

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

50

μmの範囲である。

【0086】

バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために、電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（第123頁～第166頁）に詳細に記載されており、具体的には、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

【0087】

陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等に詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

10

【0088】

陰極バッファ層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等に詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0089】

上記バッファ層は、ごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1～100nmの範囲が好ましい。

20

【0090】

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

【0091】

このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキサイド（ITO）、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。

30

【0092】

該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度を余り必要としない場合（100μm以上程度）は、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、可視光透過率を10%より大きくすることが望ましく、又、陽極としてのシート抵抗は数百Ω以下が好ましい。更に、膜厚は、用いる材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲である。

40

【0093】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属と、これより仕事関数の値が大きく安定な金属である第2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

50

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などが好適である。

【0094】

該陰極は、これらの電極物質を、蒸着やスパッタリングなどの方法により薄膜を形成させることにより作製することができる。又、陰極としてのシート抵抗は数百  $\Omega$  / 以下が好ましく、膜厚は通常  $10\text{ nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ 、好ましくは  $50 \sim 200\text{ nm}$  の範囲で選ばれる。本発明において、有機化合物層と陰極の間に陰極バッファ層を設けた場合には、陰極に用いられる金属は必ずしも仕事関数が小さい必要はなく、アルミニウムのような比較的仕事関数の大きな金属を用いることもでき、さらには前記のITOのような非金属導電性材料を用いることも可能である。

10

【0095】

尚、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極の何れか一方が透明又は半透明であれば、発光効率が向上し好都合である。

【0096】

次に、必要に応じて設けられる正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極又は電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により発光層内の界面に累積され、発光効率が向上するなど、発光性能の優れた素子となる。

【0097】

この正孔輸送層の材料(以下、正孔輸送材料という)については、上記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

20

【0098】

上記正孔輸送材料は、正孔の注入、電子の障壁性の何れかを有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。この正孔輸送材料としては、例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、又、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

30

【0099】

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、例えば、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。上記芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノフェニル; N, N - ジフェニル - N, N - ビス(3 - メチルフェニル) - [1, 1 - ビフェニル] - 4, 4 - ジアミン(TPD); 2, 2 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N, N - テトラ - p - トリル - 4, 4 - ジアミノビフェニル; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン; ビス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N - ジフェニル - N, N - ジ(4 - メトキシフェニル) - 4, 4 - ジアミノビフェニル; N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4 - ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N - トリ(p - トリル)アミン; 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4 - (4 - (ジ - p - トリルアミノ)スチリル)スチルベン; 4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル)ベンゼン; 3 - メトキシ - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチルベンゼン; N - フェニルカルバゾール、更には、米国特許 5, 061, 569号に記

40

50

載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4,4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ピフェニル(NPD)、特開平4-308688号に記載されるトリフェニルアミンユニットが三ツスターバースト型に連結された4,4',4''-トリス〔N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

【0100】

さらに、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0101】

又、p型-Si, p型-SiC等の無機化合物も正孔輸送材料として使用することができる。この正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法など、公知の方法により薄膜化することで形成することができる。正孔輸送層の膜厚については、特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度である。

10

【0102】

この正孔輸送層は、上記材料の1種又は2種以上からなる1層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。更に、必要に応じて用いられる電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0103】

この電子輸送層に用いられる材料(以下、電子輸送材料と称する)の例としては、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。又、特開昭59-194393号に記載される一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子輸送材料として用い得ることが判った。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引性基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体及びフェントロリン誘導体なども、電子輸送材料として用いることができる。

20

30

【0104】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0105】

又、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)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、メタルフリーも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基などで置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。又、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔輸送層と同様に、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。

40

【0106】

この電子輸送層は、上記化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる。この電子輸送層は、これらの電子輸送材料1種又は2種以上からなる1層構造でもよいし、同一組成又は異種

50

組成の複数層から成る積層構造でもよい。

【0107】

次に、有機EL素子を作製するに好適な例を説明する。

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

【0108】

本発明の一般式(1)~(11)で表される化合物は、正孔阻止層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極バッファ層、陽極バッファ層の何れの層に含まれてもよく、単独であるいは他の化合物と混合で層を形成することが出来る。

10

【0109】

この有機薄膜層の薄膜化の方法としては、前記の如く、スピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法またはスピコート法が特に好ましい。さらに、層ごとに異なる製膜法を適用しても良い。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般に、ポート加熱温度50~450、真空度 $10^{-6}$ ~ $10^{-3}$  Pa、蒸着速度0.01~50 nm/秒、基板温度-50~300、膜厚5 nm~5 μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

20

【0110】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μm以下好ましくは50~200 nmの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔輸送層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわないが、その際には作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【0111】

また作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として、電圧5~40 V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。

30

【0112】

次に本発明において、色変換部を有する有機EL素子の説明をする。色変換部は有機EL素子の発光層からの発光を吸収して、波長変換し、異なる波長の蛍光を発光する蛍光色素を含有するものである。これにより有機EL素子が、発光層から発する光の色のみではなく、色変換層により変換された他の色も表示することが可能となる。

【0113】

色変換部としては、色変換層であることが好ましい。蛍光色素としては、有機蛍光体または無機蛍光体でもよく、変換したい波長によって使い分けることができる。

40

【0114】

有機蛍光体としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素などが挙げられる。

【0115】

無機蛍光体としては、粒径が3 μm以下の微粒子のものが好ましく、さらにその製法が液相法を経由された合成された単分散に近い超微粒子蛍光体であることが好ましい。

50

## 【0116】

無機蛍光体は、結晶母体と賦活剤によって構成される無機系蛍光体、または希土類錯体系蛍光体が挙げられる。

## 【0117】

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

## 【0118】

結晶母体を更に詳しく説明すると、結晶母体としては金属酸化物が好ましく、例えば、 $(X)_3Al_{16}O_{27}$ 、 $(X)_4Al_{14}O_{25}$ 、 $(X)_3Al_2Si_2O_{10}$ 、 $(X)_4Si_2O_8$ 、 $(X)_2Si_2O_6$ 、 $(X)_2P_2O_7$ 、 $(X)_2P_2O_5$ 、 $(X)_5(PO_4)_3Cl$ 、 $(X)_2Si_3O_8$ 〔ここで、 $X$ はアルカリ土類金属を表す。なお、 $X$ で表されるアルカリ土類金属は単一成分でも2種類以上の混合成分でもよく、その混合比率は任意でよい〕のようなアルカリ土類金属で置換された酸化アルミニウム、酸化ケイ素、リン酸、ハロリン酸等が代表的な結晶母体として挙げられる。

## 【0119】

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

## 【0120】

結晶母体の好ましい例を以下に列挙する。

$Mg_4GeO_{5.5}F$ 、 $Mg_4GeO_6$ 、 $ZnS$ 、 $Y_2O_2S$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_2SiO_{10}$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Y_2O_3$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3$ 、 $(Y, Gd)BO_3$ 、 $(Zn, Cd)S$ 、 $SrGa_2S_4$ 、 $SrS$ 、 $GaS$ 、 $SnO_2$ 、 $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ 、 $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 、 $(La, Ce)PO_4$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、 $GdMgB_5O_{10}$ 、 $Sr_2P_2O_7$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 $Y_2SO_4$ 、 $Gd_2O_2S$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $YVO_4$ 、 $Y(P, V)O_4$ 等である。

## 【0121】

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

## 【0122】

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

## 【0123】

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

## 【0124】

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

## 【0125】

以下に代表的な無機系蛍光体(結晶母体と賦活剤によって構成される無機系蛍光体)の組成

10

20

30

40

50

式を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。 $(Ba_zMg_{1-z})_{3-x-y}Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}_x, Mn^{2+}_y, Sr^{4-x}Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}_x, (Sr_{1-z}Ba_z)_{1-x}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_x, Ba^{2-x}SiO_4:Eu^{2+}_x, Sr^{2-x}SiO_4:Eu^{2+}_x, Mg^{2-x}SiO_4:Eu^{2+}_x, (BaSr)_{1-x}SiO_4:Eu^{2+}_x, Y_{2-x-y}SiO_5:Ce^{3+}_x, Tb^{3+}_y, Sr^{2-x}P_2O_5:Eu^{2+}_x, Sr^{2-x}P_2O_7:Eu^{2+}_x, (Ba_yCa_zMg_{1-y-z})_{5-x}(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}_x, Sr^{2-x}Si_3O_8 - 2SrCl_2:Eu^{2+}_x$  [  $x, y$  及び  $z$  はそれぞれ 1 以下の任意の数を表す。 ]

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

[ 青色発光 無機系蛍光体 ]

- (BL - 1)  $Sr_2P_2O_7:Sn^{4+}$
- (BL - 2)  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$
- (BL - 3)  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$
- (BL - 4)  $SrGa_2S_4:Ce^{3+}$
- (BL - 5)  $CaGa_2S_4:Ce^{3+}$
- (BL - 6)  $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}:Eu^{2+}$
- (BL - 7)  $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$
- (BL - 8)  $BaAl_2SiO_8:Eu^{2+}$
- (BL - 9)  $Sr_2P_2O_7:Eu^{2+}$
- (BL - 10)  $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$
- (BL - 11)  $(Sr, Ca, Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$
- (BL - 12)  $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$
- (BL - 13)  $(Ba, Ca)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$
- (BL - 14)  $Ba_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$
- (BL - 15)  $Sr_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$

[ 緑色発光 無機系蛍光体 ]

- (GL - 1)  $(BaMg)Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$
- (GL - 2)  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$
- (GL - 3)  $(SrBa)Al_{12}Si_2O_8:Eu^{2+}$
- (GL - 4)  $(BaMg)_2SiO_4:Eu^{2+}$
- (GL - 5)  $Y_2SiO_5:Ce^{3+}, Tb^{3+}$
- (GL - 6)  $Sr_2P_2O_7 - Sr_2B_2O_5:Eu^{2+}$
- (GL - 7)  $(BaCaMg)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$
- (GL - 8)  $Sr_2Si_3O_8 - 2SrCl_2:Eu^{2+}$
- (GL - 9)  $Zr_2SiO_4, MgAl_{11}O_{19}:Ce^{3+}, Tb^{3+}$
- (GL - 10)  $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$
- (GL - 11)  $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$
- (GL - 12)  $(BaSr)SiO_4:Eu^{2+}$

[ 赤色発光 無機系蛍光体 ]

- (RL - 1)  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$
- (RL - 2)  $YAlO_3:Eu^{3+}$
- (RL - 3)  $Ca_2Y_2(SiO_4)_6:Eu^{3+}$
- (RL - 4)  $LiY_9(SiO_4)_6O_2:Eu^{3+}$
- (RL - 5)  $YVO_4:Eu^{3+}$
- (RL - 6)  $CaS:Eu^{3+}$
- (RL - 7)  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$
- (RL - 8)  $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$
- (RL - 9)  $Y(P, V)O_4:Eu^{3+}$
- (RL - 10)  $Mg_4GeO_{5.5}F:Mn^{4+}$
- (RL - 11)  $Mg_4GeO_6:Mn^{4+}$

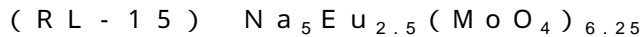
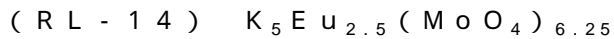
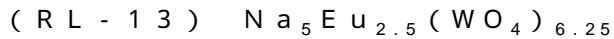
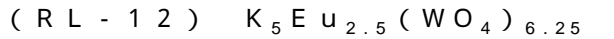
10

20

30

40

50



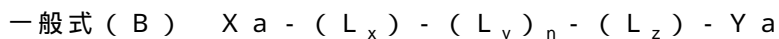
上記無機系蛍光体は、必要に応じて表面改質処理を施してもよく、その方法としてはシランカップリング剤等の化学的処理によるものや、サブミクロンオーダーの微粒子等の添加による物理的処理によるもの、さらにはそれらの併用によるもの等が挙げられる。

【0126】

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

10

【0127】



式中、 $L_x$ 、 $L_y$ 、 $L_z$ はそれぞれ独立に2個以上の結合手を持つ原子を表し、 $n$ は0または1を表し、 $Xa$ は $L_x$ の隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表し、 $Ya$ は $L_z$ の隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表す。さらに $Xa$ の任意の部分と $L_x$ とは互いに縮合して環を形成してもよく、 $Ya$ の任意の部分と $L_z$ とは互いに縮合して環を形成してもよく、 $L_x$ と $L_z$ とは互いに縮合して環を形成してもよく、さらに分子内に芳香族炭化水素環または芳香族複素環が少なくとも一つ存在する。ただし、 $Xa - (L_x) - (L_y)_n - (L_z) - Ya$ が -ジケトン誘導体や -ケトエステル誘導体、 -ケトアミド誘導体または前記ケトンの酸素原子を硫黄原子または $-N(R_{201})-$ に置き換えたもの、クラウンエーテルやアザクラウンエーテルまたはチアクラウンエーテルまたはクラウンエーテルの酸素原子を任意の数だけ硫黄原子または $-N(R_{201})-$ に置き換えたクラウンエーテルを表す場合には芳香族炭化水素環または芳香族複素環は無くてもよい。 $-N(R_{201})-$ において、 $R_{201}$ は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基を表す。

20

【0128】

一般式(B)において、 $Xa$ 及び $Ya$ で表される配位可能な原子とは、具体的には酸素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子であり、特に酸素原子、窒素原子、硫黄原子であることが好ましい。

30

【0129】

一般式(B)において、 $L_x$ 、 $L_y$ 、 $L_z$ で表される2個以上の結合手を持つ原子としては、特に制限はないが、代表的には炭素原子、酸素原子、窒素原子、シリコン原子、チタン原子等が挙げられるが、好ましいのは炭素原子である。

【0130】

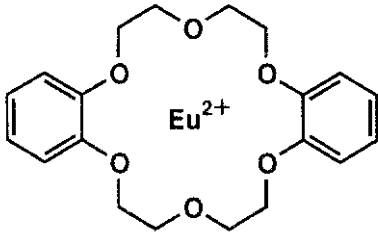
以下に一般式(B)で表される有機配位子を有する希土類錯体系蛍光体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0131】

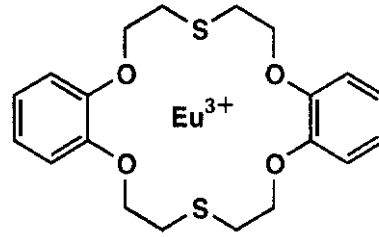
【化29】

40

RE-1

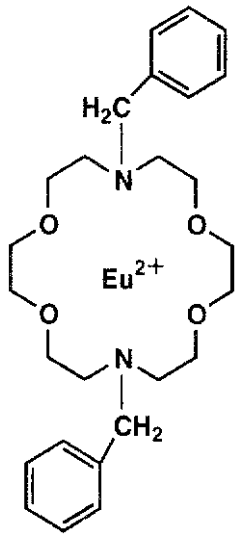


RE-2

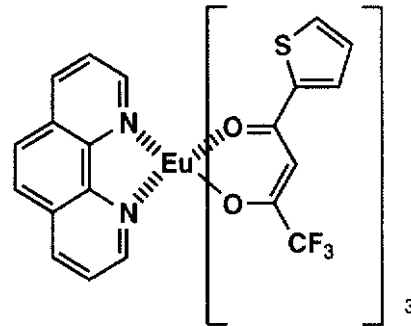


10

RE-3

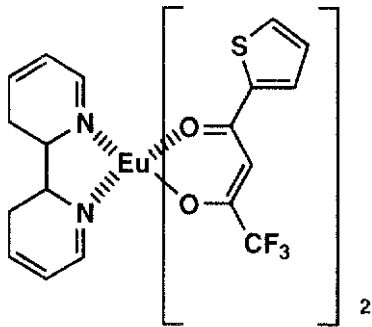


RE-4

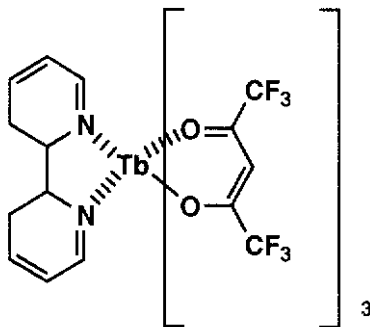


20

RE-5



RE-6



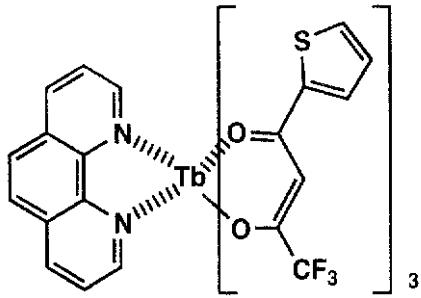
30

【 0 1 3 2 】

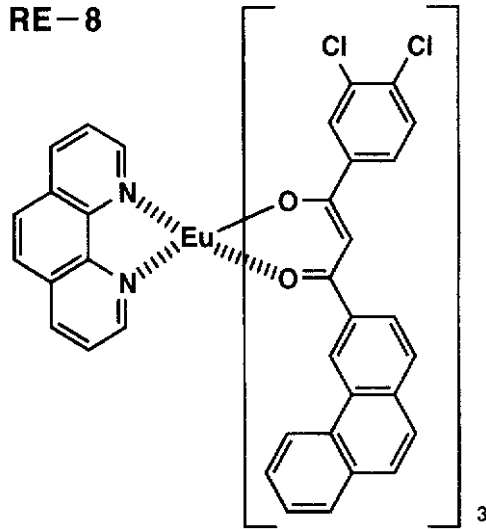
【 化 3 0 】

40

RE-7

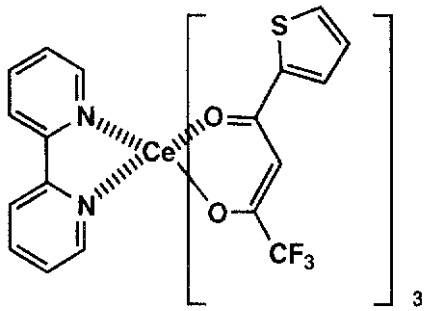


RE-8

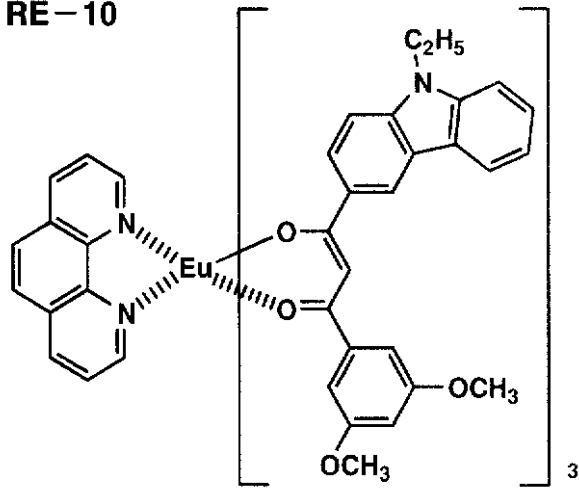


10

RE-9

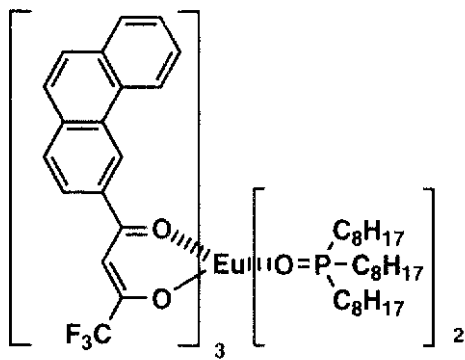


RE-10

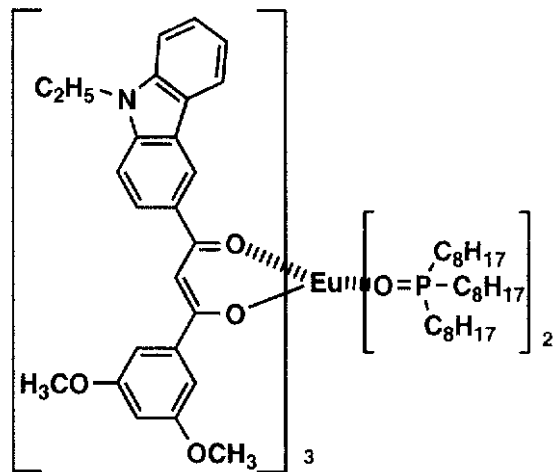


20

RE-11



RE-12

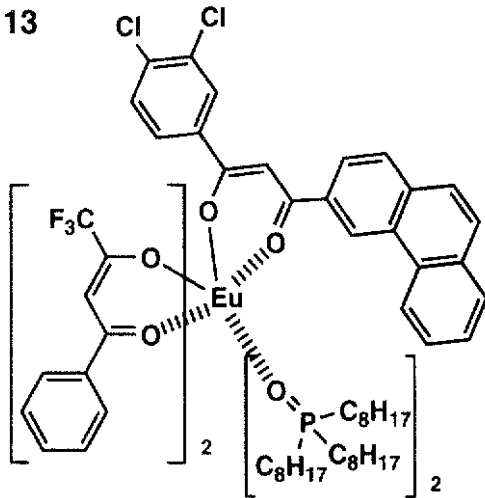


40

【 0 1 3 3 】

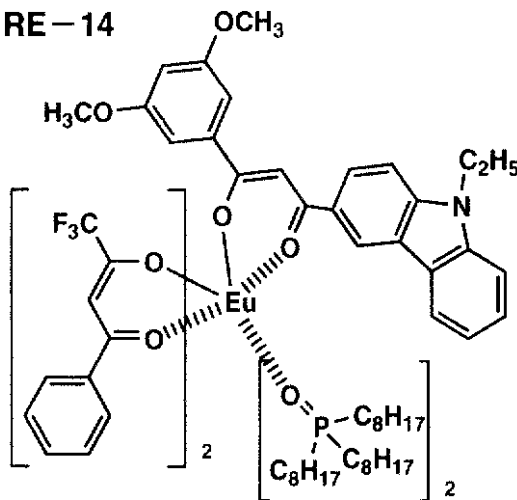
【 化 3 1 】

RE-13

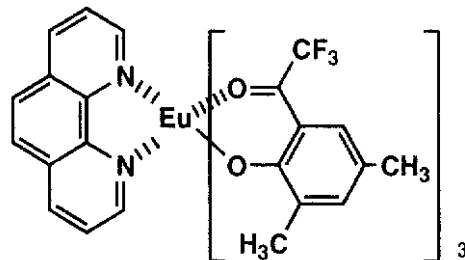


10

RE-14

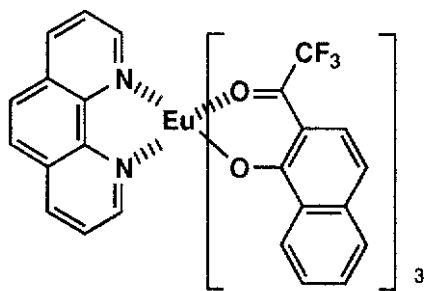


RE-15

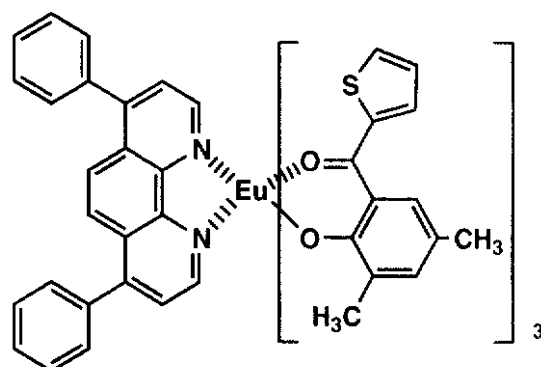


20

RE-16



RE-17



30

40

## 【0134】

色変換部を設ける場所は、前記光学的微小共振構造を有する有機EL部からの発光を吸収できる位置であれば特に限定はないが、透明電極と透明基体との間、または、透明基体の前記透明電極とは反対側（発光を取り出す前側）に設けることが好ましい。

## 【0135】

上記色変換部は、上記蛍光体を蒸着あるいはスパッタリング法による製膜や、適当な樹脂をバインダとしてその中に分散させた塗布膜等いずれの形態であっても構わない。膜厚は、100nm～5mm程度が適当である。ここで、適当な樹脂をバインダとしてその中に分散させた塗布膜とする場合、蛍光体の分散濃度は、蛍光の濃度消光を起こすことなく、かつ、有機EL部からの発光を十分に吸収できる範囲であればよい。蛍光体の種類によ

50

るが、使用する樹脂 1 g に対して  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  モル程度が適当である。無機蛍光体の場合は、濃度消光がほとんど問題とならないため、樹脂 1 g に対して 0.1 ~ 10 g 程度使用できる。

【0136】

本発明に用いられる封止手段としては、封止部材と、電極、透光性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おればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性を特に問わない。具体的には、ガラス板、ポリマー板、金属板等が挙げられる。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る。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウムおよびタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。なお、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。

10

【0137】

接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化および熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステルなどの湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系などの熱および化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等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、室温から 80 °C までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。

20

【0138】

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。

【0139】

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

30

【0140】

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

40

【0141】

さらに、本発明の有機 EL 素子は、蛍光物質等を含有了した色変換層または色変換フィルターを素子の内部または外部に有していても良く、また、カラーフィルター等の色相改良フィルターを有していても良い。

【0142】

また、本発明の有機 EL 素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、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良い。特に、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ックス（パッシブマトリックス）方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでも良い。

50

【 0 1 4 3 】

【 実施例 】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

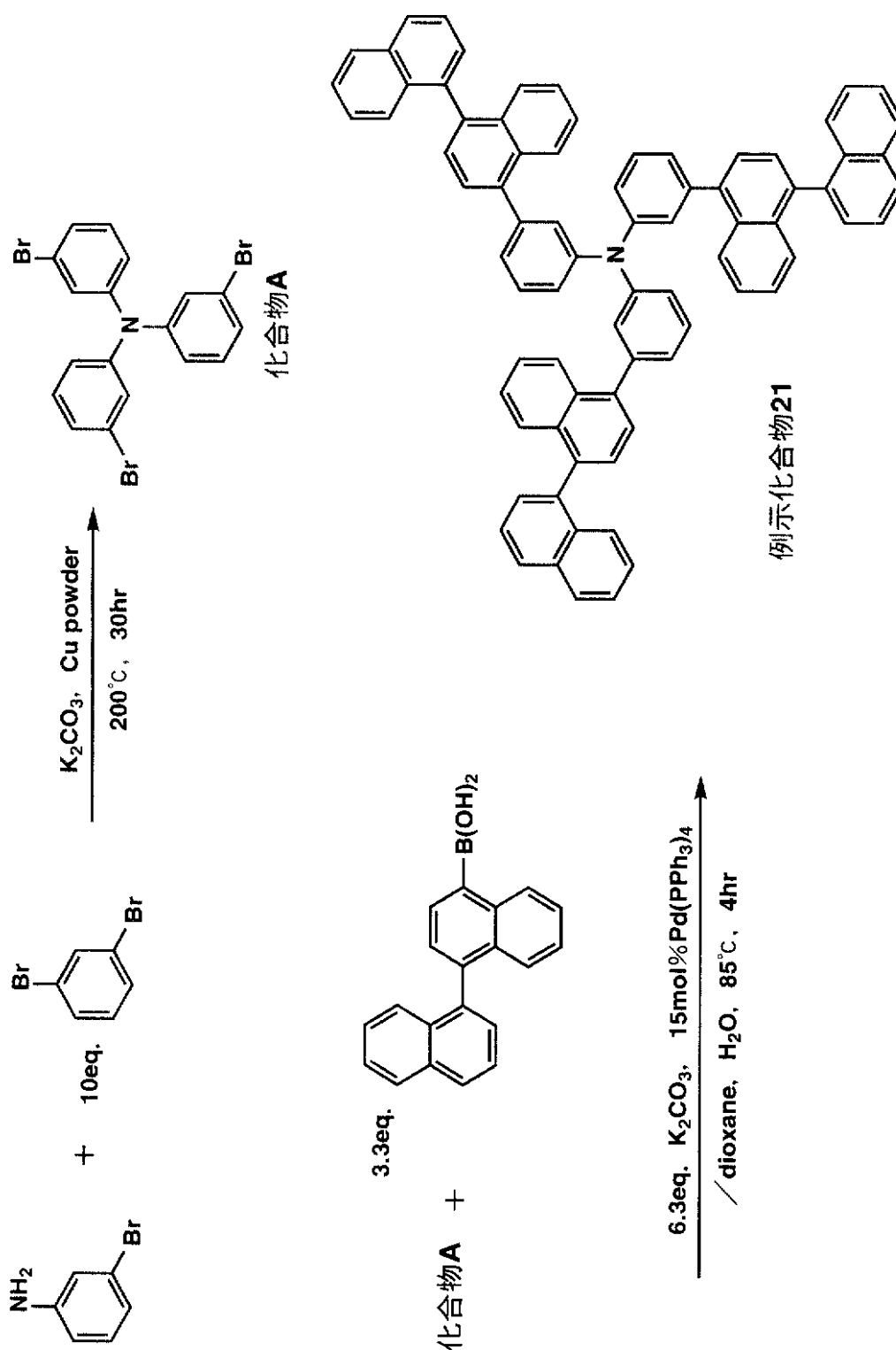
【 0 1 4 4 】

実施例 1

下記に示す方法に従って、本発明の例示化合物 21 を合成した。以下に、合成のスキームを示す。

【 0 1 4 5 】

【 化 3 2 】



10

20

30

40

50

## 【0146】

3 - ブロモアニリン 1.58 g、1,3 - ジブロモベンゼン 21.6 g、銅粉 1.46 g 及び炭酸カリウム 5.57 g とを攪拌しながら、200度で22時間加熱した。反応溶液にテトラヒドロフランと酢酸エチルと水を加えた後、セライトを用いて濾過し、水層を除去した後、残りの有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、次いで、濃縮、カラム精製した後、エタノールで再結晶することで、1.00 g のトリス(3 - ブロモフェニル)アミン(化合物 A)を得た。1.00 g の化合物 A をジオキサン 30 ml - 水 5 ml の 2 層系溶媒中で、炭酸カリウム 1.81 g、パラジウム触媒 360 mg の存在下で、2.50 g のピナフチルボロン酸と反応させることで 930 mg の例示化合物 21 を得た。NMR、マススペクトルにより目的物であることを確認した。

10

## 【0147】

例示化合物 21 のマスのデータ; MS (FAB) m/z 1003 (M+H) 図 1 に、例示化合物 21 の NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) のチャートを示す。

## 【0148】

また、テトラヒドロフラン中で測定した例示化合物 21 の吸収、蛍光及び励起スペクトルのチャートを図 2 に示す。なお、蛍光量子収率は 0.10 であった。

## 【0149】

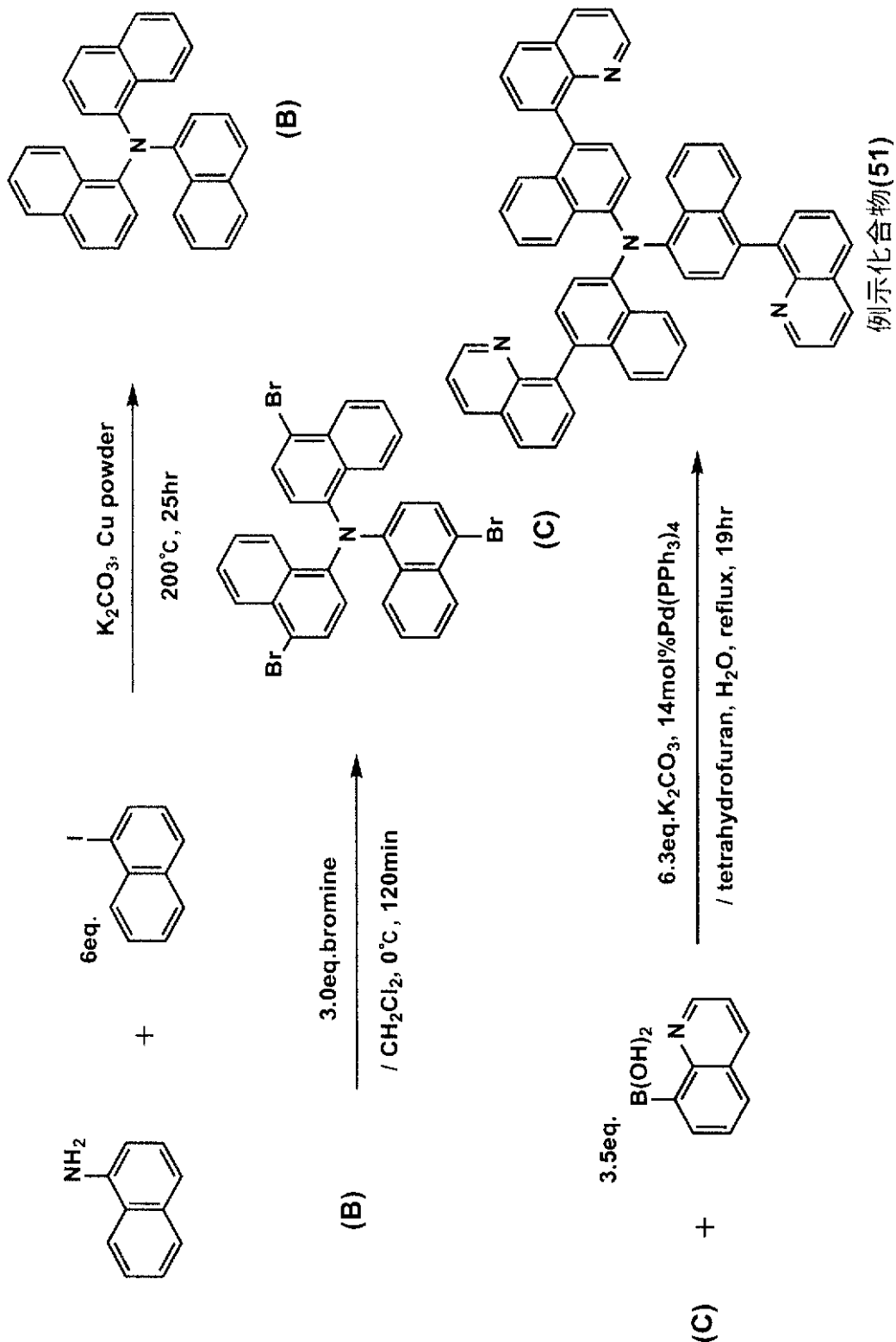
参考例

下記に示す方法に従って、例示化合物 51 を合成した。以下に、合成のスキームを示す。

## 【0150】

20

## 【化33】



10

20

30

40

## 【0151】

- ナフチルアミン 1.43 g と、 - ヨードナフタレン 15.2 g と、銅粉 1.40 g と炭酸カリウム 3.04 g を攪拌しながら 200 度で 25 時間加熱した。反応溶液にテトラヒドロフランと酢酸エチルと水を加えた後セライトを用いて濾過し、水層を除去し、残りの有機層を飽和食塩水で洗った後、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮、カラム精製後、酢酸エチルで再結晶することで 400 mg のトリナフチルアミン (B) を得た。次に塩化メチレン 20 ml に (B) 1.0 g を加え、これに 0 度で 0.39 mL の臭素を滴下し、

50

1時間攪拌後濃縮、精製することで1.42gのトリス(4-ブromo- -ナフチル)アミン(C)を得た。(C)1.42gをテトラヒドロフラン60ml-水5mlからなる2層系の溶媒中、炭酸カリウム、パラジウム触媒の存在下、1.28gキノリルポロン酸と反応させることで670mgの例示化合物51を得た。NMR(核磁気共鳴スペクトル)及びマススペクトルにより目的物であることを確認した。

#### 【0152】

##### 実施例3

(有機EL素子の作製)

比較の有機EL素子:OLED-01の作製

陽極としてガラス上に、ITO(インジウムチンオキシド)を150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターンニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板を、i-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに、化合物H-1を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(A1q3)を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。

10

#### 【0153】

次いで、真空槽を $4 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した後、化合物E-1の入った前記加熱ポートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm/secで透明支持基板に蒸着し、膜厚60nmの正孔輸送層を設けた。更に、A1q3の入った前記加熱ポートに通電して220℃まで加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$ nm/secで前記正孔輸送層上に蒸着して、膜厚40nmの発光層を設けた。尚、蒸着時の基板温度は、室温であった。

20

#### 【0154】

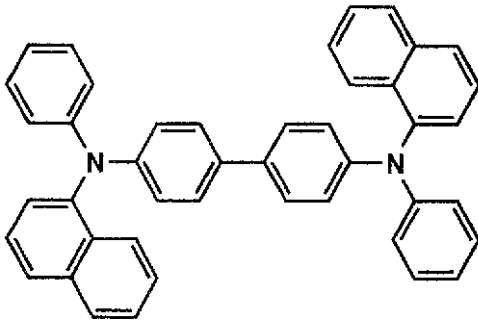
次に、真空槽をあけ、発光層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を $2 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電して蒸着速度 $1.5 \sim 2.0$ nm/secでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度 $0.1$ nm/secで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極とすることにより、表1に示す比較用有機EL素子OLED-01を作製した。

30

#### 【0155】

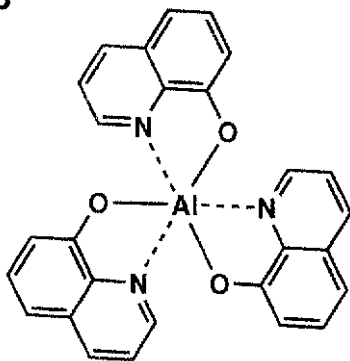
##### 【化34】

## 化合物H-1



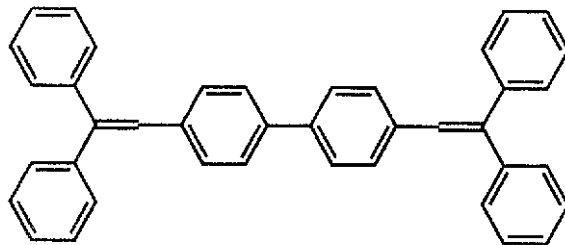
10

## Alq3



20

## 化合物E-1



30

## 【0156】

比較の有機EL素子：OLED-02～OLED-04及び本発明の有機EL素子：OLED-05～OLED-19の作製

上記作製した有機EL素子OLED-01において、第1層の正孔輸送層で用いた正孔輸送材料である化合物H-1に代えて、表1に示す化合物を用いた以外は同様にして、有機EL素子OLED-02～OLED-19を作製した。

40

## 【0157】

(有機EL素子の正孔輸送材料としての評価)

上記作製した各有機EL素子のITO電極を陽極とし、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として、温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で15V直流電圧印可による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )および輝度の半減する時間を測定した。

点灯開始時の発光輝度は、試料OLED-01の発光輝度を100としたときの相対値で表し、輝度の半減する時間は試料OLED-01の輝度が半減する時間を100とした相対値で表した。

## 【0158】

50

以上により得られた結果を表 1 に示す。

【 0 1 5 9 】

【表 1】

No.	第 1 層 正孔輸送材料	発光輝度 (相対値)	発光色	輝度の 相対半減時間	備 考
OLED-01	H-1	100	緑	100	比較例
OLED-02	H-2	120	緑	208	比較例
OLED-03	H-3	115	緑	183	比較例
OLED-04	H-4	101	緑	122	比較例
OLED-05	例示化合物 3	135	緑	315	本発明
OLED-06	例示化合物 4	141	緑	352	本発明
OLED-07	例示化合物 10	133	緑	363	本発明
OLED-08	例示化合物 16	152	緑	390	本発明
OLED-09	例示化合物 21	168	緑	440	本発明
OLED-10	例示化合物 27	155	緑	327	参考例
OLED-11	例示化合物 30	149	緑	405	参考例
OLED-12	例示化合物 45	165	緑	425	参考例
OLED-13	例示化合物 48	154	緑	417	参考例
OLED-14	例示化合物 50	159	緑	434	参考例
OLED-15	例示化合物 51	143	緑	306	参考例
OLED-16	例示化合物 57	151	緑	315	参考例
OLED-17	例示化合物 65	155	緑	311	参考例
OLED-18	例示化合物 70	139	緑	350	参考例
OLED-19	例示化合物 75	159	緑	309	参考例

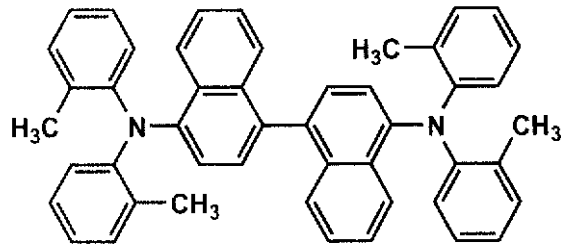
10

20

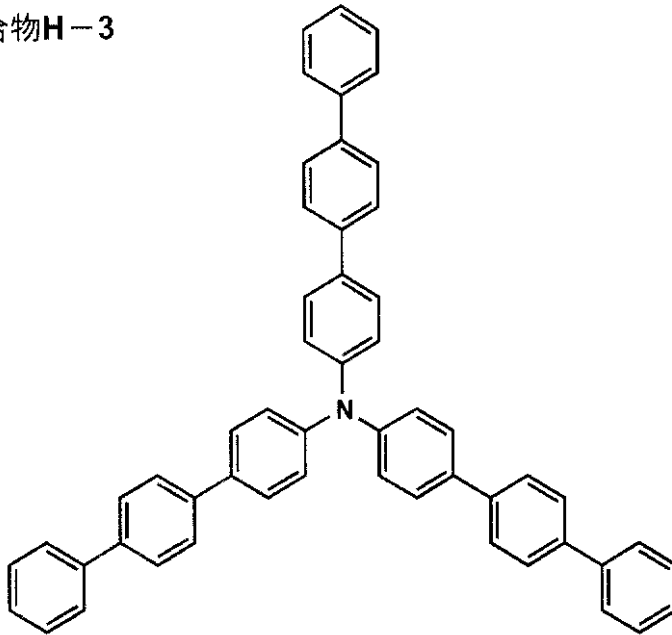
【 0 1 6 0 】

【化 3 5】

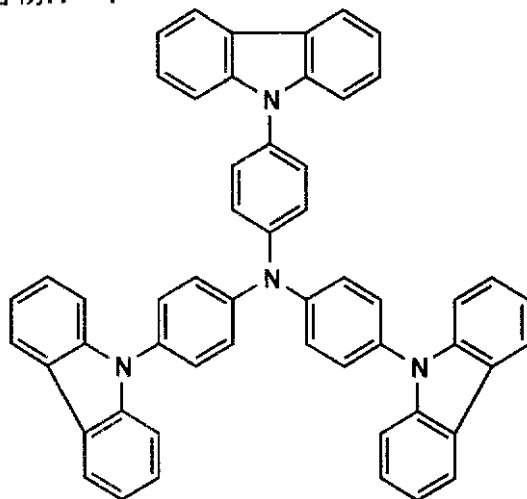
化合物H-2



化合物H-3



化合物H-4



## 【0161】

表1より明らかなように、本発明の化合物を有機EL素子の正孔輸送材料として使用した試料(OLED-05~OLED-19)は、いずれも発光輝度が高く、かつ有機EL素子としての発光寿命が長いことが判る。

## 【0162】

実施例4

(比較の有機EL素子: OLED-20~OLED-22及び本発明の有機EL素子: O

10

20

30

40

50

LED-23～OLED-38の作製)

実施例3で作製した有機EL素子OLED-01において、第1層の正孔輸送層で用いた正孔輸送材料を銅フタロシアンとし、膜厚を10nmに変更し、かつ第2層の発光層で用いた発光材料であるAlq3を表2に記載の化合物とし、更に膜厚を60nmに変更した以外は同様にして、有機EL素子OLED-20～OLED-38を作製した。

【0163】

(有機EL素子の発光材料としての評価)

上記作製した有機EL素子のITO電極を陽極とし、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で15V直流電圧印可による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度はOLED-20の発光輝度を100としたときの相対値で表し、輝度の半減する時間は試料OLED-20の輝度が半減する時間を100とした相対値で表した。結果を表2に示す。

【0164】

【表2】

No.	第2層 発光層	発光輝度 (相対値)	発光色	輝度の 相対半減時間	備考
OLED-20	E-1	100	青緑	100	比較例
OLED-21	E-2	98	青	88	比較例
OLED-22	E-3	102	青	92	比較例
OLED-23	例示化合物2	230	青紫	157	本発明
OLED-24	例示化合物9	231	青紫	164	本発明
OLED-25	例示化合物14	247	青紫	172	本発明
OLED-26	例示化合物17	225	青紫	168	本発明
OLED-27	例示化合物21	254	青	235	本発明
OLED-28	例示化合物30	192	青	205	参考例
OLED-29	例示化合物38	219	青紫	175	参考例
OLED-30	例示化合物45	245	青紫	229	参考例
OLED-31	例示化合物46	239	青紫	215	参考例
OLED-32	例示化合物49	244	青紫	224	参考例
OLED-33	例示化合物52	201	青	177	参考例
OLED-34	例示化合物59	187	青	202	参考例
OLED-35	例示化合物62	193	青	184	参考例
OLED-36	例示化合物66	183	青紫	192	参考例
OLED-37	例示化合物69	210	青	195	参考例
OLED-38	例示化合物76	215	青紫	198	参考例

【0165】

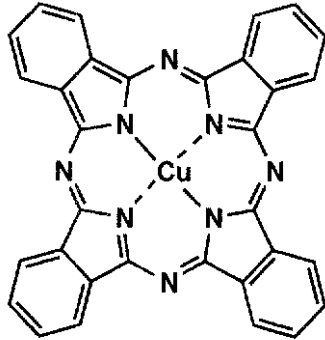
【化36】

10

20

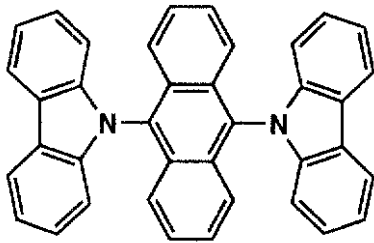
30

## 銅フタロシアニン



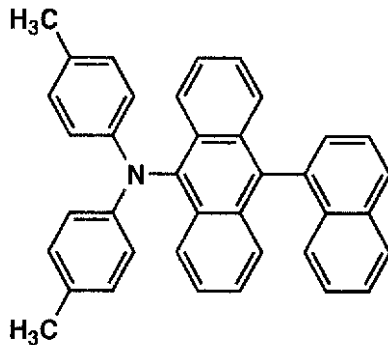
10

## 化合物E-2



20

## 化合物E-3



30

## 【0166】

表2より明らかのように、本発明の化合物を有機EL素子の発光層に使用した試料OLED-23～OLED-38は、いずれも発光色が青紫から青色で、発光輝度が高く、かつ有機EL素子としての発光寿命も長いことが判る。

40

## 【0167】

## 実施例5

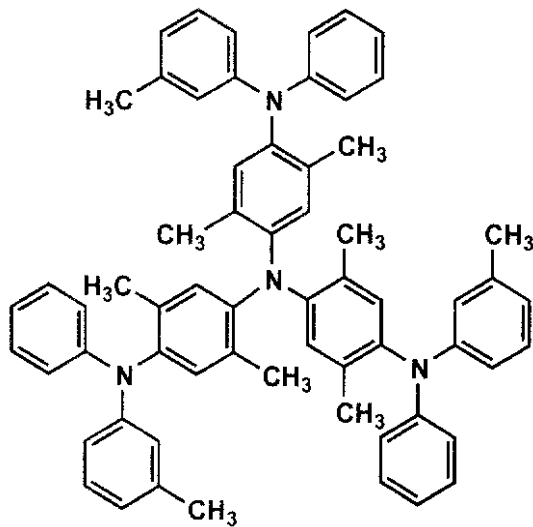
比較の有機EL素子(OLED-101、OLED-102)と、本発明の有機EL素子(OLED-103～OLED-132)の作製

実施例3と同様にして、ITO透明電極を設けた透明支持基板に、m-MTDATAを膜厚30nm蒸着し、正孔輸送層とした。その上にE-1を40nm蒸着し、発光層とした。続いてこの上にBCを30nm蒸着し、電子輸送層とした。続いてその上にアルミニウムを100nm蒸着し対向電極とすることにより比較用の有機EL素子OLED-101を作製した。

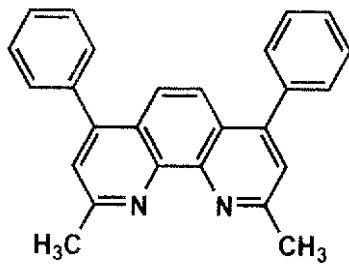
50

【 0 1 6 8 】

【 化 3 7 】

**m-MTDATA**

10

**BC**

20

【 0 1 6 9 】

また、電子輸送層とアルミニウムの層の間にフッ化リチウムを膜厚 0.5 nm 蒸着して陰極バッファ層とした以外は OLED - 101 と同様にして比較用の有機 EL 素子 OLED - 102 を作製した。

30

【 0 1 7 0 】

さらに、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極バッファ層を表 3 に示すような構成にした以外は、OLED - 101 と同様にして、本発明の有機 EL 素子 OLED - 103 ~ OLED - 132 を作製した。

【 0 1 7 1 】

これらの素子の ITO 電極を陽極、アルミニウムからなる対向電極を陰極として温度 23 度、乾燥窒素ガス雰囲気下で 10 V 直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度 (cd/m<sup>2</sup>) および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は OLED - 101 の発光輝度を 100 としたときの相対値で表し、輝度の半減する時間は試料 OLED - 101 の輝度が半減する時間を 100 とした相対値で表した。結果を表 3 に示す。

40

【 0 1 7 2 】

【 表 3 】

No.	第1層 正孔輸送層	第2層 発光層	第3層 電子輸送層	第4層 陰極バッファ層	相対輝度 (相対値)	発光色	輝度の 相対半減時間	備考
OLED-101	m-MTDATA	E-1	BC	-	100	青	100	比較例
OLED-102	m-MTDATA	E-1	BC	L i F	137	青	121	比較例
OLED-103	m-MTDATA	例示化合物 9	BC	-	132	青紫	135	本発明
OLED-104	m-MTDATA	例示化合物 9	BC	L i F	203	青紫	231	本発明
OLED-105	m-MTDATA	例示化合物 18	BC	-	140	青紫	139	本発明
OLED-106	m-MTDATA	例示化合物 18	BC	L i F	216	青紫	244	本発明
OLED-107	m-MTDATA	例示化合物 19	BC	-	142	青紫	142	本発明
OLED-108	m-MTDATA	例示化合物 19	BC	L i F	221	青紫	252	本発明
OLED-109	m-MTDATA	例示化合物 21	BC	-	143	青	147	本発明
OLED-110	m-MTDATA	例示化合物 21	BC	L i F	239	青	265	本発明
OLED-111	m-MTDATA	例示化合物 33	BC	-	135	青紫	132	参考例
OLED-112	m-MTDATA	例示化合物 33	BC	L i F	195	青紫	215	参考例
OLED-113	m-MTDATA	例示化合物 37	BC	-	138	青紫	139	参考例
OLED-114	m-MTDATA	例示化合物 37	BC	L i F	212	青紫	247	参考例
OLED-115	m-MTDATA	例示化合物 42	BC	-	137	青紫	136	参考例
OLED-116	m-MTDATA	例示化合物 42	BC	L i F	208	青紫	241	参考例
OLED-117	m-MTDATA	例示化合物 49	BC	-	140	青紫	145	参考例
OLED-118	m-MTDATA	例示化合物 49	BC	L i F	223	青紫	261	参考例
OLED-119	m-MTDATA	例示化合物 54	BC	-	135	青紫	140	参考例
OLED-120	m-MTDATA	例示化合物 54	BC	L i F	192	青紫	229	参考例
OLED-121	m-MTDATA	例示化合物 69	BC	-	136	青	141	参考例
OLED-122	m-MTDATA	例示化合物 69	BC	L i F	201	青	245	参考例
OLED-123	m-MTDATA	例示化合物 76	BC	-	137	青紫	142	参考例
OLED-124	m-MTDATA	例示化合物 76	BC	L i F	227	青紫	257	参考例
OLED-125	例示化合物 50	E-1	BC	-	157	青	135	参考例
OLED-126	例示化合物 50	E-1	BC	L i F	261	青	206	参考例
OLED-127	例示化合物 52	E-1	BC	-	152	青	132	参考例
OLED-128	例示化合物 52	E-1	BC	L i F	256	青	197	参考例
OLED-129	例示化合物 22	例示化合物 45	BC	-	243	青紫	275	本発明
OLED-130	例示化合物 22	例示化合物 45	BC	L i F	295	青紫	328	本発明
OLED-131	例示化合物 65	例示化合物 62	BC	-	241	青紫	272	参考例
OLED-132	例示化合物 65	例示化合物 62	BC	L i F	293	青紫	312	参考例

10

20

30

【0173】

表3の結果から、以下のことが明らかである。

- 1) 有機3層構成でも本発明の化合物を用いると効果がある
- 2) 陰極バッファ層を積層すると、従来の化合物にフッ化リチウムを積層したものよりも本発明の化合物の方が効果がある
- 3) 正孔輸送層と発光層に本発明の化合物を併用するとさらに効果的である
- 4) 正孔輸送層と発光層に本発明の化合物を併用し、さらに陰極バッファ層を積層するとさらに効果的である
- 5) 発光輝度・寿命に優れ、かつ青～青紫色に発光する有機EL素子を達成できた。

40

【0174】

実施例6

<無機蛍光体を用いた色変換フィルターの作製>

平均粒径5nmのエアロジル0.16gにエタノール15gおよびグリシドキシプロピルトリエトキシシラン0.22gを加えて開放系室温下1時間攪拌した。この混合物と(RL-12)20gとを乳鉢に移し、よくすり混ぜた後、70のオープンで2時間、さらに120のオープンで2時間加熱し、表面改質した(RL-12)を得た。

【0175】

また、同様にして、(GL-10)と(BL-3)の表面改質も行った。

上記の表面改質を施した(RL-12)10gに、トルエン/エタノール=1/1の混合

50

溶液(300g)で溶解されたブチラール(BX-1)30gを加え、攪拌した後、Wet膜厚200 $\mu$ mでガラス上に塗布した。得られた塗布済みガラスを100のオープンで4時間加熱乾燥し、本発明の色変換部としての赤色変換フィルター(F-1)を作製した。

【0176】

また、これと同じ方法で(GL-10)を塗設した緑色変換フィルター(F-2)および(BL-3)を塗設した青色変換フィルター(F-3)を作製した。

【0177】

<色変換部としての色変換フィルターを有する有機EL素子の作製>  
続いて、実施例5のOLED-130の基体の下側に、色変換部として青色変換フィルター(F-3)をストライプ状に貼り付けた。本実施例の有機EL素子は、以下のような構成である。

10

【0178】

色変換部/基体/透明電極(ITO)/有機化合物薄膜/LiF薄膜/金属電極  
これらの素子に10Vの電圧を印加したところ、青色の発光が得られた。発光スペクトルの極大発光波長は448nm、CIE色度座標上で(0.15, 0.06)となった。

【0179】

さらに、上記色変換部の青色変換フィルター(F-3)を、緑色変換フィルター(F-2)または赤色変換フィルター(F-1)に代えた有機EL素子を作製した。その結果、緑色変換フィルター(F-2)を設けた有機EL素子からは、極大発光波長532nm、CIE色度座標上(0.24, 0.63)の緑色光が、赤色変換フィルター(F-1)を設けた有機EL素子からは、極大発光波長615nm、CIE色度座標上(0.63, 0.33)の赤色光が、それぞれ得られた。

20

【0180】

また、実施例5のOLED-132についても同様の色変換フィルターを有する有機EL素子を作製し、上記青、緑、赤色とほぼ同様の極大発光波長、CIE色度座標の発光スペクトルが得られた。

【0181】

また、以下のような色変換部の位置を透明基体の上側に変更した以下の層構成の有機EL素子をOLED-130およびOLED-132にのそれぞれについて作製した。

30

【0182】

透明基体/色変換部/透明電極(ITO)/有機化合物薄膜/LiF薄膜/金属電極  
この場合も、上記青、緑、赤色とほぼ同様の極大発光波長、CIE色度座標の発光スペクトルが得られ、発光輝度は青、緑、赤色いずれも色変換部が透明基体の下側に有る素子(前記)よりも向上した。

【0183】

実施例7

上記実施例6で作製した本発明の有機EL素子から構成される本発明の表示装置の一例を図面に基づいて以下に説明する。

【0184】

図3は、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。

40

【0185】

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

【0186】

制御部Mは、表示部Lと電氣的に接続され、複数の画素3それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素3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Lに表示する。

【0187】

50

図4は、表示部Lの模式図である。

表示部Lは基体上に、複数の走査線5およびデータ線6を含む配線部と、複数の画素3等とを有する。表示部Lの主要な部材の説明を以下に行う。

【0188】

図においては、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。

【0189】

配線部の走査線5および複数のデータ線6は、それぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細不図示)。

【0190】

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

【0191】

次に、画素3の発光プロセスを説明する。

図5は、画素3の模式図である。

【0192】

画素3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13等を備えている。

【0193】

図において、制御部からデータ線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、制御部から走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

【0194】

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

【0195】

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

【0196】

すなわち、有機EL素子10の発光は、複数の画素3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。

【0197】

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良いし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでも良い。

【0198】

10

20

30

40

50

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

【0199】

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良い。

【0200】

図 6 は、画素 3 の有機 EL 素子 10 の部分のみ抜き出し、厚さ方向から見た断面図である。

【0201】

図 6 ( a ) と図 6 ( b ) はそれぞれ色変換部の配置が異なる態様を表している。図 6 ( a ) において有機 EL 素子 10 は、透明基体 10 e の上側に有機 EL 部 Y を、下側に色変換部 X を積層した態様であり、図 6 ( b ) において有機 EL 素子 10 は、透明基体 10 e の上側に色変換部 X と有機 EL 部 Y をこの順序で積層した態様である。

【0202】

図中、参照符号の 10 a は金属電極、10 b は陰極バッファ層、10 c は発光層を含む有機化合物薄膜、10 d は透明電極、10 e は透明基体、10 f は色変換層である。

【0203】

金属電極 10 a および透明電極 10 d を介して陰極バッファ層 10 b および有機化合物薄膜 10 c に電流が供給されると電流量に応じて発光する。このときの発光は、図中の下側方向へ取り出される。そして、透明基体 10 e を介して色変換層 10 f に吸収され、色変換層が赤色変換能を有する場合には赤領域の、緑色変換能を有する場合には緑領域の、青色変換能を有する場合には青領域の色の発光を、図中白矢印のような方向に取り出すことが出来る。

【0204】

図 7 は、パッシブマトリクス方式によるディスプレイの模式図である。

図において、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。

【0205】

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。

【0206】

パッシブマトリクス方式では画素 3 にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

【0207】

実施例 8

サイズ 25 mm × 75 mm、厚さ 0.1 mm の PES (ポリエーテルスルホン) フィルム (住友ベークライト (株) 製スミライト FS - 1300) の片面に、スパッタリングターゲットとして Si を用いたリアクティブスパッタリング法によって、ケイ素酸化物 (SiO<sub>x</sub>) からなる膜厚 600 オングストロームの防湿性無機酸化物膜を形成した。このときのリアクティブスパッタリングは、PES フィルムをスパッタリング装置に装着して真空槽内を  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下にまで減圧し、Ar ガス (純度 99.99%) と O<sub>2</sub> ガス (純度 99.99%) との混合ガスを真空圧が  $1.0 \times 10^{-1}$  Pa になるまで真空槽内に導入した後、ターゲット印加電圧 400 V、基板温度 80 の条件で行った。

【0208】

次に防湿性無機酸化物膜上にスパッタリングターゲットとして Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を用い、Ar ガス (純度 99.99%) と O<sub>2</sub> ガス (純度 99.99%) との混合ガス雰囲気下スパッタリング法によって、ケイ素酸窒化物膜 (SiO<sub>1.5</sub>N<sub>0.6</sub>) からなる膜厚 200 オングストロームの防湿性無機酸窒化物膜を形成した。

【0209】

10

20

30

40

50

さらにスパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物（Inの原子比In / (In + Zn) = 0.80）からなる焼結体を用いたDCマグネトロンスパッタリング法によって、上記で形成した防湿性無機酸窒化物膜上に、インジウム元素および亜鉛元素を主要カチオン元素として含有する膜厚250nmの非晶質酸化物膜を形成した。このときのDCマグネトロンスパッタリングは、PESフィルムをDCマグネトロンスパッタリング装置に装着して真空槽内を $1 \times 10^{-3}$ Pa以下にまで減圧し、Arガス（純度99.99%）とO<sub>2</sub>ガス（純度99.99%）との混合ガスを真空圧が $1.0 \times 10^{-1}$ Paになるまで真空槽内に導入した後、ターゲット印加電圧420V、基板温度60の条件で行った。この透明導電膜にパターンニングを行った後、i-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

10

## 【0210】

この透明導電膜を設けたPESフィルム上に実施例5と同様の方法でm-MTDATAを膜厚30nm蒸着し、正孔輸送層とした。その上に例示化合物9を40nm蒸着し、発光層とした。

## 【0211】

続いてこの上にBCを30nm蒸着し、電子輸送層とした。さらにフッ化リチウムを膜厚0.5nm蒸着して陰極バッファ層とし続いてその上にアルミニウムを100nm蒸着し対向電極とすることにより本発明の有機EL素子OLED-201を作製した。また、例示化合物9に代えて表4に示す化合物を用いOLED-202~OLED-211を作製した。作製した有機EL素子の透明電極を陽極、アルミニウムからなる対向電極を陰極として温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下10V直流電圧を印加したときの発光色を表4に示す。

20

## 【0212】

図8は曲げた有機EL素子を長辺方向から見た模式図である。

OLED-201~OLED-211の短辺にそれぞれ力を加え、図8のように曲げたがいずれも基体（フィルム）は割れず、曲がった状態で発光した。

## 【0213】

この結果から、フレキシブル性（可撓性）を有する有機EL素子を提供する事が出来た。

## 【0214】

## 【表4】

30

No.	発光層	発光色	備考
OLED-201	例示化合物9	青紫	本発明
OLED-202	例示化合物18	青紫	本発明
OLED-203	例示化合物19	青紫	本発明
OLED-204	例示化合物21	青	本発明
OLED-205	例示化合物33	青紫	参考例
OLED-206	例示化合物37	青紫	参考例
OLED-207	例示化合物42	青紫	参考例
OLED-208	例示化合物49	青紫	参考例
OLED-209	例示化合物54	青紫	参考例
OLED-210	例示化合物69	青	参考例
OLED-211	例示化合物76	青紫	参考例

40

## 【0215】

## 実施例9

封止部材20として凹型のガラス封止缶を用いその底部に吸湿剤21として酸化バリウムを粘着剤で貼り付け、窒素気流下のドライボックス中にて、この封止部材の周囲の凸の部分に封止剤22として光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLCR0629B）を塗布し、実施例5の有機EL素子OLED-103の表示領域を覆うように封止部材

50

をかぶせ、光照射し封止部材の凸部と透明基体 10 e 表面および陽極、陰極の取出電極表面を接着させ図 9 に示す封止された有機 EL 素子 OLED - 301 を作製した。図 9 において OLED - 301 は下方に発光する。

【0216】

この OLED - 301 の発光部について封入直後に 50 倍の拡大写真を撮影した。次に、この有機 EL 素子を温度 85 の条件で 500 時間保存した後、発光部について封入直後と同様にして拡大写真を撮影した。これらの拡大写真を比較観察したところダークスポットの成長はほとんど見られなかった。

【0217】

また、実施例 5 の有機 EL 素子 OLED - 104 から OLED - 132 についても同様の封止を行った有機 EL 素子を作製し、上記と同様の保存試験を行ったところ、いずれの封止された有機 EL 素子もダークスポットの成長はほとんど見られなかった。

【0218】

この結果から、大気中においても安定した発光特性を維持する有機 EL 素子を提供する事ができた。

【0219】

【発明の効果】

本発明により、高輝度の青～青紫色の発光を可能にした有機 EL 素子を提供することができ、更には長寿命の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た。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の例示化合物 21 の NMR スペクトルを表すチャート図である。

【図 2】本発明の例示化合物 21 の吸収、蛍光及び励起スペクトルを表すチャート図である。

【図 3】有機エレクトロルミネッセンス素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図 4】表示部の模式図である。

【図 5】画素の模式図である。

【図 6】色変換層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を厚さ方向から見た断面図である。

【図 7】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 8】曲げた有機 EL 素子を長辺方向から見た模式図である。

【図 9】封止された有機 EL 素子の断面図である。

【符号の説明】

A 9H ピーク

B 24H ピーク

C 18H ピーク

D CHCl<sub>3</sub> 由来ピーク

E THF 由来ピーク

F C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> 由来ピーク

G THF 由来ピーク

H H<sub>2</sub>O 由来ピーク

I C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 由来ピーク

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

10a 金属電極

10b 陰極バッファ層

10

20

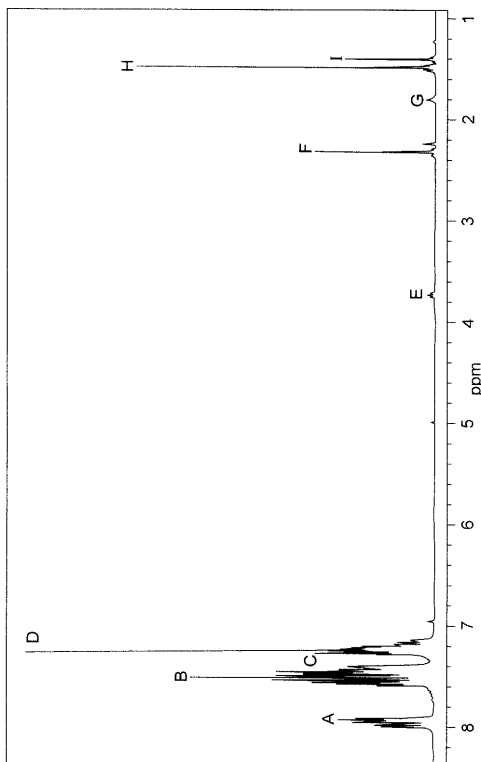
30

40

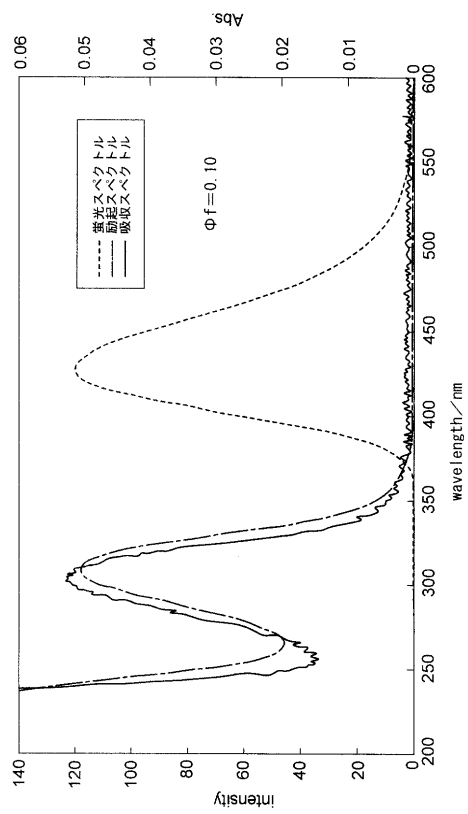
50

- 1 0 c 有機化合物薄膜
- 1 0 d 透明電極
- 1 0 e 透明基体
- 1 0 f 色変換層
- 1 1 スイッチングトランジスタ
- 1 2 駆動トランジスタ
- 1 3 コンデンサ
- 1 5 有機EL素子
- 1 6 a 接線
- 1 6 b 接線
- 2 0 封止部材
- 2 1 吸湿剤
- 2 2 封止剤
- L 表示部
- M 制御部
- X 色変換部
- Y 有機EL部

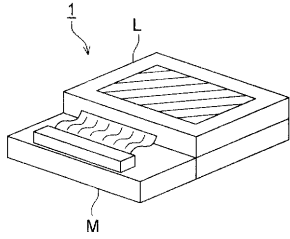
【図1】



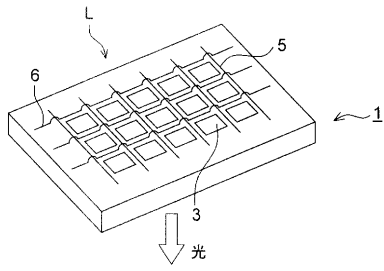
【図2】



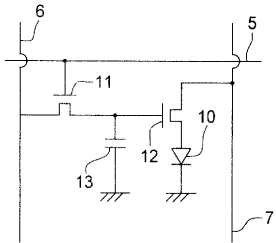
【図3】



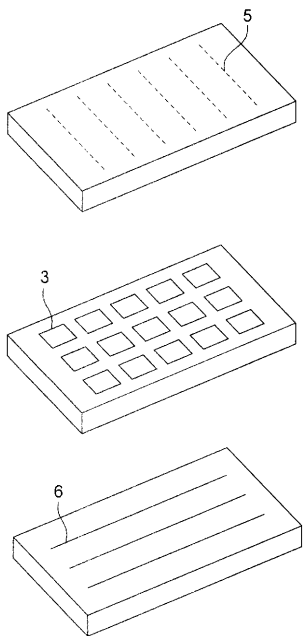
【図4】



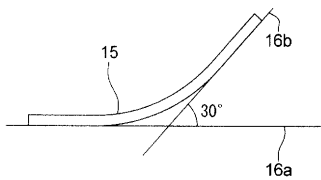
【図5】



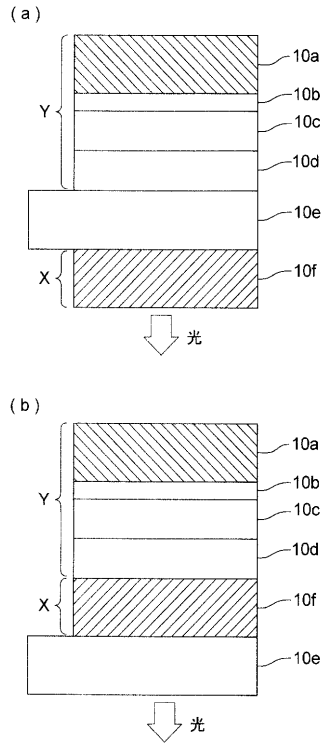
【図7】



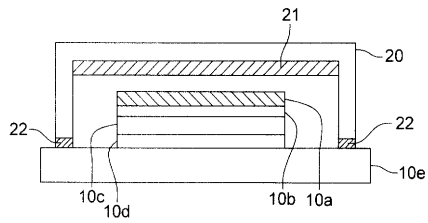
【図8】



【図6】



【図9】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
G 0 9 F 9/30 (2006.01) H 0 5 B 33/12 E  
H 0 1 L 27/32 (2006.01) H 0 5 B 33/22 D  
G 0 9 F 9/30 3 6 5 Z

審査官 川村 大輔

(56) 参考文献 特開平 1 0 - 2 8 4 2 5 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 2 3 2 7 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 3 2 3 2 8 1 ( J P , A )  
国際公開第 9 8 / 0 0 8 3 6 0 ( W O , A 1 )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H01L 51/50-56/56  
H05B 33/00-33/28  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)

专利名称(译)	有机电致发光器件，有机电致发光器件材料和显示器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP4788078B2</a>	公开(公告)日	2011-10-05
申请号	JP2001231650	申请日	2001-07-31
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
[标]发明人	山田岳俊 植田則子 松浦光宜 北弘志		
发明人	山田 岳俊 植田 則子 松浦 光宜 北 弘志		
IPC分类号	H01L51/50 C07D215/12 C09K11/06 H05B33/04 H05B33/12 G09F9/30 H01L27/32 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/14.B C07D215/12 C09K11/06.620 C09K11/06.640 H05B33/04 H05B33/12.E H05B33/22.D G09F9/30.365.Z G09F9/30.365 H01L27/32 H05B33/22.A		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/AB13 3K007/BA06 3K007/BB01 3K007/BB03 3K007/BB04 3K007/BB05 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EA01 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/CC23 3K107/CC29 3K107/DD16 3K107/DD17 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/EE24 3K107/EE42 4C031/BA09 5C094/AA10 5C094/AA37 5C094/BA27 5C094/CA19 5C094/CA24 5C094/DA06 5C094/DA07 5C094/FB01 5C094/JA20		
审查员(译)	河村大辅		
优先权	2000285050 2000-09-20 JP 2000292124 2000-09-26 JP		
其他公开文献	JP2002175883A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供一种能够以高亮度发射蓝色至蓝色紫色并且具有长寿命的有机电致发光器件。一种有机电致发光器件，包含由下列通式(1)表示的化合物。嵌入图片 其中Ar 1，Ar 2和Ar 3各自为可具有取代基的芳烃任选具有取代基的环状基团或芳族杂环基团，和一个或多个R 1表示选自烷基，卤素原子和烷氧基的取代基N1表示0至4的整数。]

