

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6448369号
(P6448369)

(45) 発行日 平成31年1月9日 (2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日 (2018.12.14)

(51) Int. Cl.

F I

H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/08 (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)

H05B 33/22 B
H05B 33/14 A
H05B 33/08
H01L 27/32
G09F 9/30 365

請求項の数 20 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2015-1211 (P2015-1211)
(22) 出願日 平成27年1月7日 (2015.1.7)
(65) 公開番号 特開2015-164178 (P2015-164178A)
(43) 公開日 平成27年9月10日 (2015.9.10)
審査請求日 平成29年12月20日 (2017.12.20)
(31) 優先権主張番号 特願2014-18560 (P2014-18560)
(32) 優先日 平成26年2月3日 (2014.2.3)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人 100110870
弁理士 山口 芳広
(74) 代理人 100096828
弁理士 渡辺 敬介
(72) 発明者 西出 洋祐
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内
(72) 発明者 鎌谷 淳
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置されている発光層と、を有する有機発光素子であって、

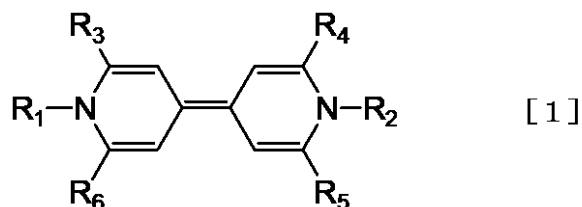
前記陰極と前記発光層との間に配置されている第一の有機化合物層と、前記発光層と前記第一の有機化合物層との間に配置され、かつ前記第一の有機化合物層に接している第二の有機化合物層と、を有し、

前記第一の有機化合物層が、第一の有機化合物を有し、

前記第二の有機化合物層が、第二の有機化合物を有し、

前記第一の有機化合物が、下記一般式 [1] で表わされる有機化合物 (R_1 乃至 R_6 のうち 2 つ以上 4 つ以下が、1 価の基を有してもよい 4, 4' - ビピリジル基である化合物を除く) であり、前記第二の有機化合物が、前記第一の有機化合物とは別種の有機化合物であることを特徴とする、有機発光素子。

【化 1】



10

(式[1]において、 R_1 乃至 R_6 は、それぞれ水素原子又はフッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基及びヘテロアリール基から選択される置換基を表す。尚、 R_1 乃至 R_6 のいずれかがアルキル基又はアルコキシ基である場合、当該アルキル基及び当該アルコキシ基は、フッ素原子をさらに有してもよい。また R_1 乃至 R_6 のいずれかがアリール基又はヘテロアリール基である場合、当該アリール基及び当該ヘテロアリール基は、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアミノ基をさらに有してもよい。)

【請求項2】

前記第一の有機化合物層が、前記陰極に接する層であることを特徴とする、請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項3】

10

陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置されている発光層と、を有する有機発光素子であって、

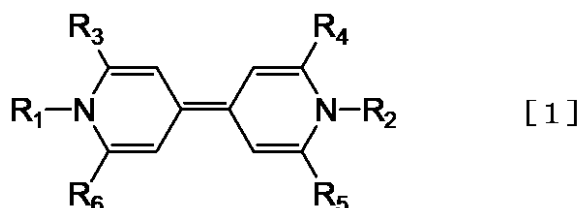
前記発光層と前記陰極との間に配置されている有機化合物層を有し、

前記有機化合物層が、第一の有機化合物と、第二の有機化合物とを有し、

前記第一の有機化合物が、下記一般式[1]で表わされる有機化合物(R_1 乃至 R_6 のうち2つ以上4つ以下が、1価の基を有してもよい4,4'-ビピリジル基である化合物を除く)であり、前記第二の有機化合物が、前記第一の有機化合物とは別種の有機化合物であることを特徴とする、有機発光素子。

【化2】

20



(式[1]において、 R_1 乃至 R_6 は、それぞれ水素原子又はフッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基及びヘテロアリール基から選択される置換基を表す。尚、 R_1 乃至 R_6 のいずれかがアルキル基又はアルコキシ基である場合、当該アルキル基及び当該アルコキシ基は、フッ素原子をさらに有してもよい。また R_1 乃至 R_6 のいずれかがアリール基又はヘテロアリール基である場合、当該アリール基及び当該ヘテロアリール基は、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアミノ基をさらに有してもよい。)

30

【請求項4】

前記有機化合物層が、前記陰極に接する層であることを特徴とする、請求項3に記載の有機発光素子。

【請求項5】

前記第一の有機化合物と前記第二の化合物の合計に対して、前記第二の有機化合物が、0重量%よりも大きく80重量%以下含まれることを特徴とする、請求項3又は4に記載の有機発光素子。

【請求項6】

前記第一の有機化合物と、前記第二の有機化合物と、において、下記式[2]が満たされることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の有機発光素子。

40

$$|V_{red} - V_{ox}| \geq 1.0 \text{ V} \quad [2]$$

(式[2]において、 V_{red} は、第二の有機化合物の第一還元電位値を表し、 V_{ox} は、第一の有機化合物の第一酸化電位値を表す。)

【請求項7】

前記第一の有機化合物と、前記第二の有機化合物と、において、下記式[5]が満たされることを特徴とする、請求項6に記載の有機発光素子。

$$|V_{red} - V_{ox}| \geq 0.5 \text{ V} \quad [5]$$

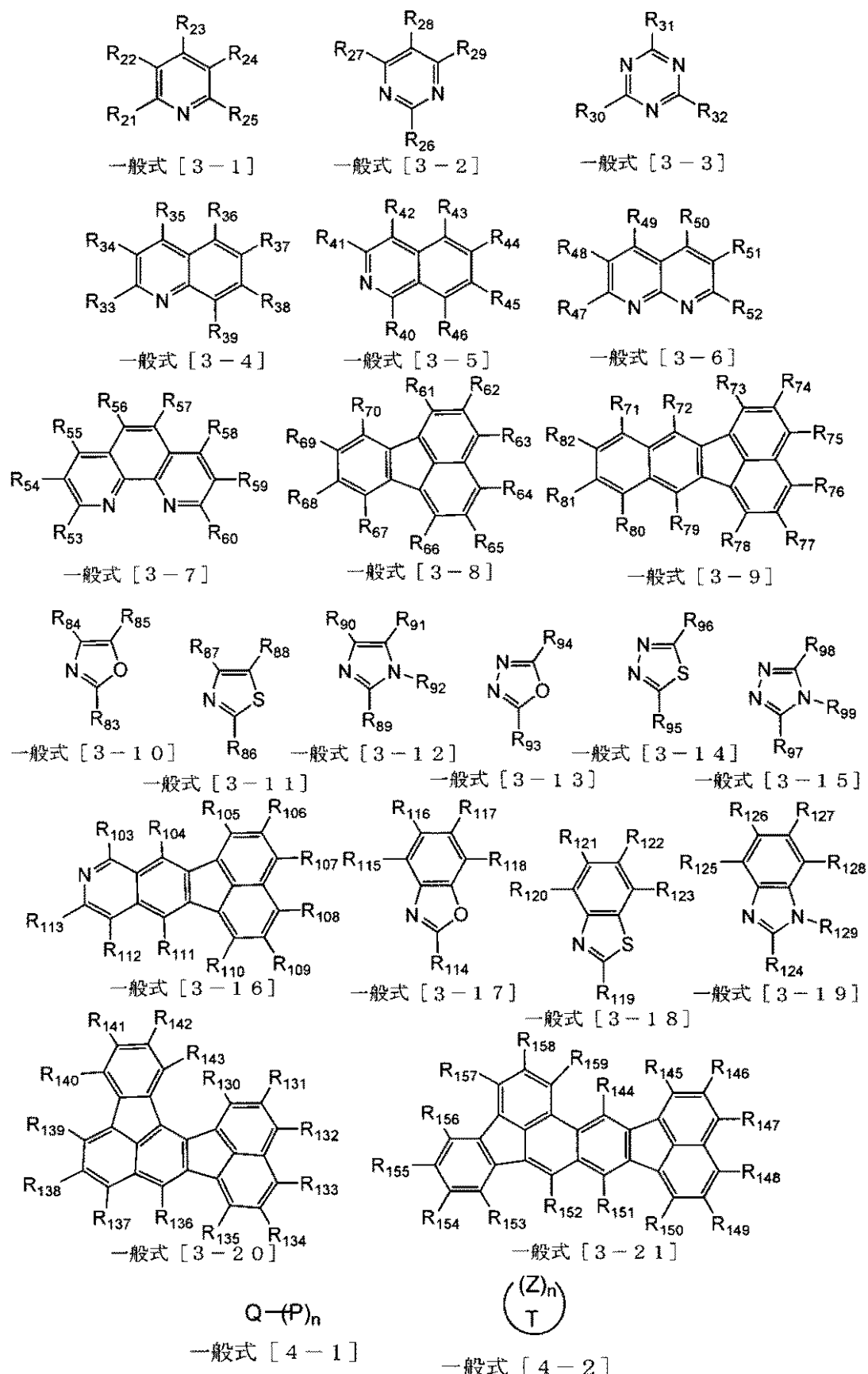
【請求項8】

前記第二の有機化合物が、下記一般式[3-1]乃至[3-21]、[4-1]及び[

50

4 - 2] のいずれかに示される化合物であることを特徴とする、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【化 3】



(式 [3 - 1] 乃至 [3 - 2 1] 、 [4 - 1] 及び [4 - 2] において、 R₂₁ 乃至 R₉₉ 及

10

20

30

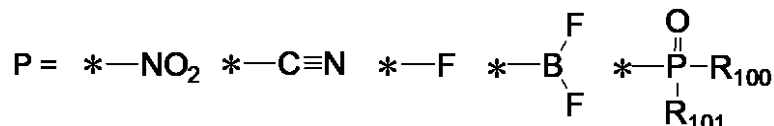
40

50

び R_{103} 乃至 R_{159} は、それぞれ水素原子又はフッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基及びヘテロアリール基から選択される置換基を表す。尚、 R_{21} 乃至 R_{99} 及び R_{103} 乃至 R_{159} のいずれかが、アリール基又はヘテロアリール基である場合、当該アリール基及び当該ヘテロアリール基は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はフッ素原子をさらに有していてもよい。

式 [4 - 1] において、ユニット Q は、式 [3 - 1] 乃至 [3 - 2 1] のいずれかに示される基本構造又は炭素数 6 乃至 30 の芳香環を含む部分構造を表す。 n は、0 乃至 6 の整数を表す。ユニット P は、下記に示される置換基のうちのいずれかである。

【化 4】



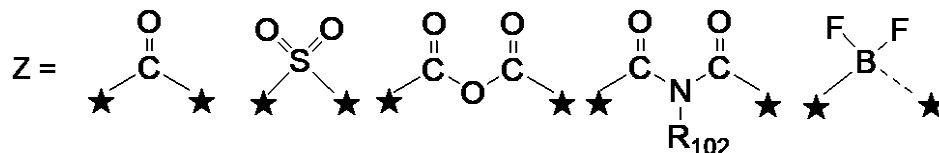
10

(式中、 R_{100} 及び R_{101} は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基及びフッ素原子から選択される置換基を表す。尚、 R_{100} 及び R_{101} のいずれかが、アリール基又はヘテロアリール基である場合、当該アリール基及び当該ヘテロアリール基は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はフッ素原子をさらに有していてもよい。 $*$ は、ユニット Q との結合手を表す。)

式 [4 - 2] において、ユニット T は、炭素数 6 乃至 30 の芳香環を含む部分構造又は炭素原子と酸素原子とからなる 5 員環又は 6 員環の複素環構造を含む部分構造を表す。 n は、0 乃至 6 の整数を表す。ユニット Z は、下記に示される置換基のうちのいずれかである。

20

【化 5】



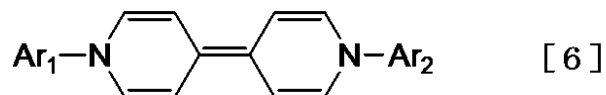
(式中、 R_{102} は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基及びフッ素原子から選択される置換基を表す。尚、 R_{102} が、アリール基又はヘテロアリール基である場合、当該アリール基及び当該ヘテロアリール基は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はフッ素原子をさらに有していてもよい。 \star は、ユニット T との結合手を表す。))

30

【請求項 9】

前記第一の有機化合物が、下記一般式 [6] で表わされる有機化合物であることを特徴とする、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【化 6】



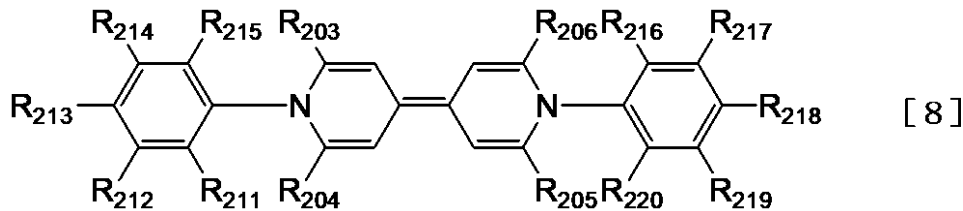
40

(一般式 [6] において、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれフッ素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアミノ基を有していてもよいアリール基を表す。)

【請求項 10】

前記第一の有機化合物が、下記一般式 [8] で表わされる有機化合物であることを特徴とする、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【化 7】



(一般式 [8] において、 R_{203} 乃至 R_{206} は、すべてアリール基であり、 R_{211} 乃至 R_{220} は、それぞれ水素原子又はフッ素原子、アルキル基、アルコキシ基及びアリール基から選択される置換基を表す。尚、当該アリール基は、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアミノ基をさらに有してもよい。)

10

【請求項 1 1】

前記 R_1 乃至 R_6 で表されるアリール基が、炭素数 6 乃至 18 のアリール基であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 1 2】

前記 R_1 乃至 R_6 で表されるアルキル基が、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 1 3】

前記 R_1 乃至 R_6 で表されるアルコキシ基が、炭素数 1 乃至 12 のアルコキシ基であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

20

【請求項 1 4】

前記 R_1 乃至 R_6 で表されるヘテロアリール基が、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジン基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、フェニルピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、トリアゾリル基、フェノキサジニル基、キサントニル基、ジベンゾフラニル基のいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 1 5】

複数の画素を有し、

前記複数の画素のうち少なくとも 1 つが、請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の有機発光素子と、前記有機発光素子に接続されている能動素子と、を有することを特徴とする、表示装置。

30

【請求項 1 6】

前記能動素子が、トランジスタであり、

前記トランジスタは、活性層に酸化物半導体を有することを特徴とする請求項 15 に記載の表示装置。

【請求項 1 7】

画像情報を入力する入力部と、画像を表示する表示部とを有し、

前記表示部が、請求項 15 又は 16 に記載の表示装置であることを特徴とする、画像情報処理装置。

40

【請求項 1 8】

請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の有機発光素子と、前記有機発光素子に駆動電圧を供給するための AC / DC コンバータと、を有することを特徴とする、照明装置。

【請求項 1 9】

感光体と前記感光体を帯電させる帯電部と、前記感光体を露光する露光部と、前記感光体に現像剤を付与する現像部と、を有し、

前記露光部が、請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の有機発光素子を有することを特徴とする、画像形成装置。

【請求項 2 0】

感光体を露光する露光装置であって、

請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の有機発光素子を有する発光点を複数有し、

50

前記発光点は、前記感光体の長軸方向に沿って列を形成して配置されていることを特徴とする露光装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子、有機EL素子）は、一对の電極と、これら電極の間に配置される有機化合物層と、を有する電子素子である。これら一对の電極から電子及び正孔が注入され、有機化合物層内にて電子と正孔とが再結合することで発光性有機化合物の励起子が生成し、この励起子が基底状態に戻る際に、有機発光素子は光を放出する。

【0003】

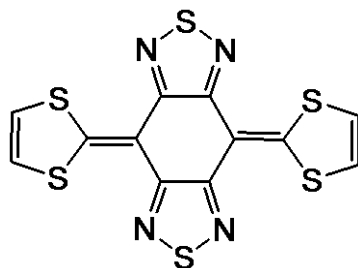
有機発光素子には、電極の間に少なくとも一層の有機化合物層が配置されているが、この有機化合物層を構成する層の一つとして、陰極から注入された電子を発光層へ注入・輸送する役割を果たす電子注入層がある。この電子注入層の構成材料として、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属誘導体が広く知られている。電子注入層の構成材料として、アルカリ金属又はアルカリ土類金属誘導体を用いるのは、いずれも仕事関数の小さい材料であり、かつ良好な電子注入性を示すからである。しかし、アルカリ金属及びアルカリ土類金属誘導体は、いずれも水と容易に反応する材料であることが知られており、アルカリ金属及びアルカリ土類金属誘導体を電子注入層の構成材料として有する有機発光素子は、大気中の水分に影響を受けことになる。従って、現状では、有機発光素子を厳重に封止して有機発光素子が大気中の水分に晒されないようにすることが必要である。一方、大気中の水分への影響を克服するために、封止以外の手段で有機発光素子を大気中でも安定に駆動させる方法に関して様々な研究開発がなされている。

【0004】

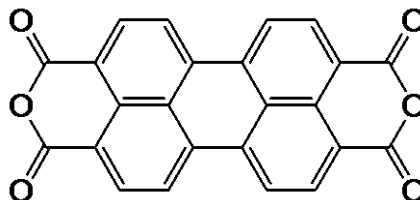
大気中の水分に対する有機発光素子の安定性を向上させる方法の一つとして、例えば、特許文献1のように、電子注入層に、下記に示される電子ドナー性の化合物a-1と、電子アクセプター性の化合物a-2と、を導入する方法がある。

【0005】

【化1】



a-1



a-2

【0006】

特許文献1の有機発光素子は、電子注入層において、電子ドナー性の化合物（D分子）が電子アクセプター性の化合物（A分子）に電子を供与することで電荷（電子）が発生する。また、D分子とA分子との間で強い相互作用が起こり分極したDA錯体が生成される。これにより、特許文献1の有機発光素子は、電子の注入を行うことができる。

【0007】

非特許文献1には、電子ドナー性が高い化合物として、下記に示されるピオロゲン化合物b-1が開示されている。このピオロゲン化合物b-1は、大気中では安定な化合物であり、金電極の仕事関数を低下させる働きがある化合物である。

10

20

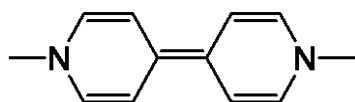
30

40

50

【 0 0 0 8 】

【 化 2 】

**b-1**

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

10

【 特許文献 1 】 米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 1 1 0 0 0 5 号明細書

【 非特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 非特許文献 1 】 A p p l . P h y s . L e t t . 9 3 , 2 4 3 3 0 3 (2 0 0 8)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

しかし、化合物 a - 1 (電子ドナー性化合物) の H O M O が深いため、特許文献 1 の有機発光素子において形成される D A 錯体のエネルギー準位が深い。従って、有機発光素子を構成する電子注入層の構成材料として、化合物 a - 1 及び a - 2 を用いると、電極 (陰極) から電子を受け取ることができるものの、発光層への電子注入障壁が大きく良好な発光が得られないという問題があった。また非特許文献 1 において、ピオロゲン化合物 b - 1 は電子ドナー性が高いことが示されているものの、有機発光素子の電子注入層として機能しないという問題があった。

20

【 0 0 1 2 】

本発明は、上述した課題を解決するためになされるものであり、その目的は、大気中で安定した性能を備える有機発光素子を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

本発明の有機発光素子の第一の態様は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置されている発光層と、を有する有機発光素子であって、

30

前記陰極と前記発光層との間に配置されている第一の有機化合物層と、前記発光層と前記第一の有機化合物層との間に配置され、かつ前記第一の有機化合物層に接している第二の有機化合物層と、を有し、

前記第一の有機化合物層が、第一の有機化合物を有し、

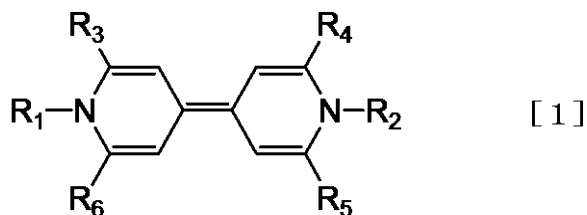
前記第二の有機化合物層が、第二の有機化合物を有し、

前記第一の有機化合物が、下記一般式 [1] で表わされる有機化合物 (R_1 乃至 R_6 のうち 2 つ以上 4 つ以下が、1 価の基を有してもよい 4 , 4 ' - ビピリジル基である化合物を除く) であり、前記第二の有機化合物が、前記第一の有機化合物とは別種の有機化合物であることを特徴とする。

40

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



[1]

【 0 0 1 5 】

(式 [1] において、 R_1 乃至 R_6 は、それぞれ水素原子又はフッ素原子、アルキル基、ア

50

ルコキシ基、アリール基及びヘテロアリール基から選択される置換基を表す。尚、 R_1 乃至 R_6 のいずれかがアルキル基又はアルコキシ基である場合、当該アルキル基及び当該アルコキシ基は、フッ素原子をさらに有してもよい。また R_1 乃至 R_6 のいずれかがアリール基又はヘテロアリール基である場合、当該アリール基及び当該ヘテロアリール基は、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアミノ基をさらに有してもよい。)

【0016】

本発明の有機発光素子の第二の態様は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置されている発光層と、を有する有機発光素子であって、

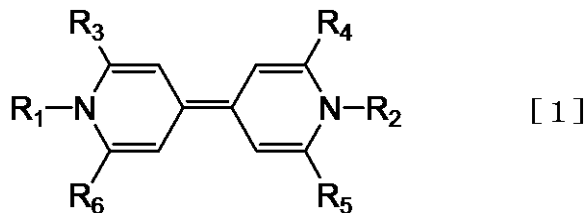
前記発光層と前記陰極との間に配置されている有機化合物層を有し、

前記有機化合物層が、第一の有機化合物と、第二の有機化合物とを有し、

前記第一の有機化合物が、下記一般式〔1〕で表わされる有機化合物(R_1 乃至 R_6 のうち2つ以上4つ以下が、1価の基を有してもよい4,4'-ビピリジル基である化合物を除く)であり、前記第二の有機化合物が、前記第一の有機化合物とは別種の有機化合物であることを特徴とする。

【0017】

【化4】



【0018】

(式〔1〕において、 R_1 乃至 R_6 は、それぞれ水素原子又はフッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基及びヘテロアリール基から選択される置換基を表す。尚、 R_1 乃至 R_6 のいずれかがアルキル基又はアルコキシ基である場合、当該アルキル基及び当該アルコキシ基は、フッ素原子をさらに有してもよい。また R_1 乃至 R_6 のいずれかがアリール基又はヘテロアリール基である場合、当該アリール基及び当該ヘテロアリール基は、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアミノ基をさらに有してもよい。)

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、大気中で安定した性能を備える有機発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の有機発光素子と、この有機発光素子に接続されている能動素子とを有する表示装置の一例を示す断面模式図である。

【図2】本発明に係る有機発光素子を有する画像形成装置の例を示す模式図である。

【図3】(a)及び(b)は、図2の画像形成装置を構成する露光光源の具体例を示す平面概略図であり、(c)は、図2の画像形成装置を構成する感光体の具体例を示す概略図である。

【図4】本発明に係る有機発光素子を有する照明装置の例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置されている発光層と、を有する有機発光素子に関する。本発明の有機発光素子は、下記(A)に示される第一の有機化合物層及び第二の有機化合物層、又は下記(B)に示される有機化合物層を有している。

(A)陰極と発光層との間に配置される第一の有機化合物層、及び発光層と第一の有機化合物層との間に配置され、かつ第一の有機化合物層に接している第二の有機化合物層

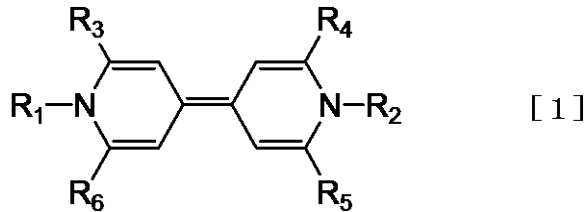
(B) 陰極と発光層との間に配置される有機化合物層

【0022】

本発明の有機発光素子が上記(A)に示される二つの層(第一の有機化合物層、第二の有機化合物層)を有する場合、第一の有機化合物層は、第一の有機化合物を有し、第二の有機化合物層は、第二の有機化合物を有する。本発明において、第一の有機化合物とは、下記一般式[1]で表わされる有機化合物である。一方、本発明において、第二の有機化合物は、第一の有機化合物とは別種の有機化合物である。

【0023】

【化5】



10

【0024】

尚、一般式[1]の化合物(第一の有機化合物)及び第二の有機化合物の詳細については、後述する。また本発明の有機発光素子が上記(A)に示される二つの層(第一の有機化合物層、第二の有機化合物層)を有する場合、第一の有機化合物層は、陰極に接する層であることが好ましい。

20

【0025】

また本発明の有機発光素子が上記(B)に示される有機化合物層を有する場合、この有機化合物層には、第一の有機化合物と、第二の有機化合物とを有する。本発明において、第一の有機化合物は、一般式[1]に示される有機化合物である。一方、第二の有機化合物は、一般式[1]の有機化合物とは別種の有機化合物である。このように本発明の有機発光素子が上記(B)に示される有機化合物層を有する場合、この有機化合物層は、陰極に接する層であることが好ましい。

【0026】

[有機発光素子]

以下、本発明の有機発光素子の具体的な構成について説明する。

30

【0027】

本発明の有機発光素子は、一对の電極である陽極と陰極との間に少なくとも発光層が配置されている。本発明においては、陽極と陰極との間に、発光層と、陰極に最も近い層である電子注入層と、を有するのが好ましい。ただし、本発明において、陽極と陰極との間に配置される層としては、発光層及び電子注入層に限定されるものではない。発光層及び電子注入層の他に、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、エキシトンブロック層等の層を、適宜導入してもよい。

【0028】

また本発明においては、例えば、電極と両電極間に設けられる層との界面に絶縁性層、接着層あるいは干渉層を設けてもよい。さらに、両電極間に設けられる層として電荷輸送層(電子輸送層もしくは正孔輸送層)が含まれる場合において、この電荷輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる複数の層から構成されていてもよい。このように、本発明の有機発光素子は、多様な層構成をとることができる。

40

【0029】

本発明において、有機発光素子の光取り出し構成は、基板側の電極から光を取り出すトップエミッション方式でもよいし、基板と逆側から光を取り出すボトムエミッション方式でもよい。また両面から光を取り出す構成であってもよい。

【0030】

[第一の有機化合物(電子ドナー性化合物)]

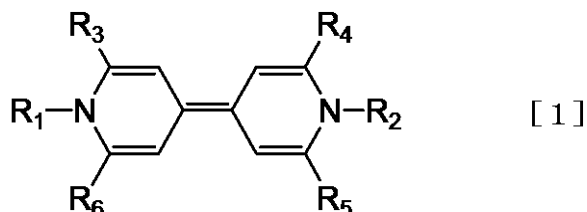
次に、本発明の有機発光素子において、下記一般式[1]に示される第一の有機化合物

50

について説明する。尚、本発明において、第一の有機化合物は、電子ドナー性を有する化合物であり、陰極と発光層との間にある有機化合物層の構成材料として用いられる。本発明において、有機化合物層は、好ましくは、陰極に接する層であり、特に好ましくは、電子注入層である。また以下の説明において、一般式 [1] の第一の有機化合物を電子ドナー性化合物 X ということがある。

【 0 0 3 1 】

【 化 6 】



10

【 0 0 3 2 】

式 [1] において、R₁乃至R₆は、それぞれ水素原子又はフッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基及びヘテロアリール基から選択される置換基を表す。

【 0 0 3 3 】

R₁乃至R₆で表されるアルキル基として、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基等が挙げられる。

20

【 0 0 3 4 】

R₁乃至R₆で表されるアルキル基として、好ましくは、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基である。これは、アルキル基の炭素数が多くなるとその分だけ化合物全体の分子量が大きくなり昇華精製が困難となるためである。ただし、アルキル基は良質なアモルファス膜を形成するという効果がある。またアルキル基は、電子供与効果を有する置換基であるため、一般式 [1] に示される電子ドナー性化合物に導入することで、化合物自体の酸化電位をより低くすることができる。

【 0 0 3 5 】

R₁乃至R₆で表されるアルコキシ基として、メトキシ基等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

R₁乃至R₆で表されるアルコキシ基として、好ましくは、炭素数 1 乃至 12 のアルコキシ基である。これは、アルキル基と同様の理由による。またアルコキシ基は、アルキル基よりも電子供与効果が大きい置換基であるため、一般式 [1] に示される電子ドナー性化合物に導入することで、化合物自体の酸化電位をより低くすることができる。

30

【 0 0 3 7 】

尚、R₁乃至R₆のいずれかがアルキル基又はアルコキシ基である場合、当該アルキル基及び当該アルコキシ基は、フッ素原子をさらに有してもよい。即ち、当該アルキル基及び当該アルコキシ基に含まれる水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されていてもよい。このように置換基に含まれる水素原子の少なくとも一部がフッ素に置換されたアルキル基やアルコキシ基は、フッ素原子が有する疎水性効果や疎油性効果により、化合物自体が大気中の水分や酸素とより反応しにくくなり、また昇華性が向上するという効果をもたらす。

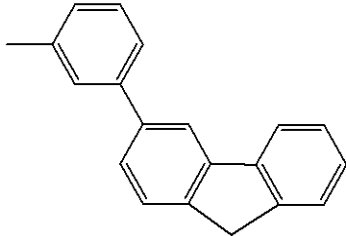
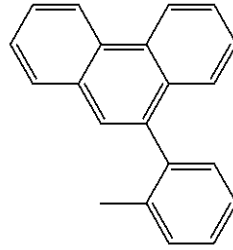
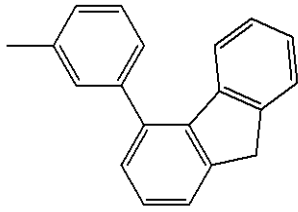
40

【 0 0 3 8 】

R₁乃至R₆で表されるアリール基として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナンスリル基、フルオレニル基、下記に示される置換基等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

【化 7】



10

【 0 0 4 0 】

R_1 乃至 R_6 で表されるアリール基として、好ましくは、炭素数 6 乃至 18 のアリール基である。これは、分子量が大きくなると昇華精製が困難になるからである。炭素数 6 乃至 18 のアリール基として、例えば、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基及びフェナンスリル基が挙げられる。

20

【 0 0 4 1 】

R_1 乃至 R_6 で表されるヘテロアリール基として、例えば、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、フェニルピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、トリアゾリル基、フェノキサジニル基、キサントニル基、ジベンゾフラニル基等が挙げられる。

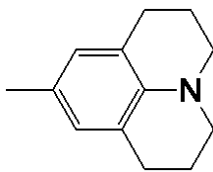
【 0 0 4 2 】

また R_1 乃至 R_6 のいずれかがアリール基又はヘテロアリール基である場合、当該アリール基及び当該ヘテロアリール基は、フッ素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基等のアルキル基、メトキシ基等のアルコキシ基又はアミノ基をさらに有していてもよい。尚、本発明においては、 R_1 乃至 R_6 のいずれかで表されるアリール基又はヘテロアリール基がアミノ基をさらに有する場合、アミノ基を構成する炭化水素骨格とアリール基又はヘテロアリール基とにより縮合環をさらに形成してもよい。即ち、例えば、下記式に示される置換基も R_1 乃至 R_6 のいずれかで表される置換基に含まれる。

30

【 0 0 4 3 】

【化 8】



40

【 0 0 4 4 】

ところで、一般式 [1] のピオロゲン化合物 (第一の有機化合物) は、 R_1 乃至 R_6 のいずれかで表される置換基を適宜換えることで、化合物自体の物性、具体的には、酸化電位、膜性、熱安定性及び昇華性のいずれかを微調整することができる。ここで、電子供与性の置換基を導入すると酸化電位は低くなる一方で、電子吸引性の置換基を導入すると酸化電位は高くなる。尚、式 [1] 中の置換基 (R_1 乃至 R_6) のうち、酸化電位の変化に大きく寄与するのは R_1 及び R_2 である。

【 0 0 4 5 】

本発明において、一般式 [1] の有機化合物 (電子ドナー性化合物 X) は、単体でも有機発光素子の電子注入層の構成材料として用いることができる。ただ、本発明においては

50

、電子注入層に、電子ドナー性化合物 X の他に、電子ドナー性化合物 X とは別種の化合物と、を導入してもよい。また本発明においては、電子ドナー性化合物 X とは別種の化合物を含む層を、電子注入層に接するように設けてもよい。ここでいう電子ドナー性化合物 X とは別種の化合物として第二の有機化合物が挙げられるが、好ましくは、以下に説明する電子アクセプター性化合物 Y である。

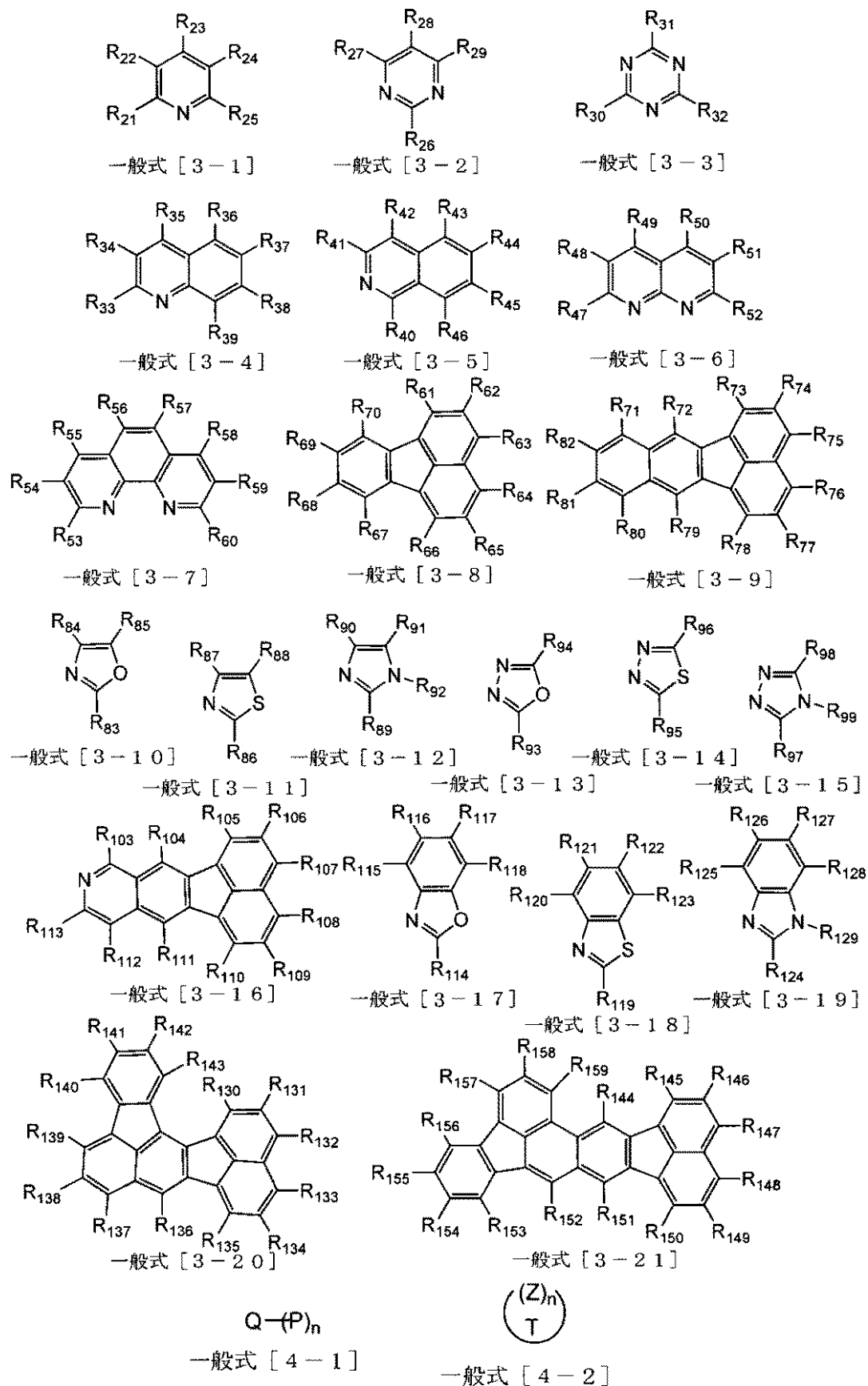
【 0 0 4 6 】

[第二の有機化合物 (電子アクセプター性化合物)]

次に、本発明の有機発光素子において、発光層と陰極との間にある有機化合物層の構成材料である第二の有機化合物について説明する。本発明において、第二の有機化合物は、好ましくは、下記一般式 [3 - 1] 乃至 [3 - 2 1] 、 [4 - 1] 及び [4 - 2] のいずれかに示される化合物である。尚、以下の説明において、第二の有機化合物を電子アクセプター性化合物ということがある。

【 0 0 4 7 】

【化 9】



【 0 0 4 8 】

式 [3 - 1] 乃至 [3 - 21]、[4 - 1] 及び [4 - 2] において、R₂₁ 乃至 R₉₉ 及び R₁₀₃ 乃至 R₁₅₉ は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテ

10

20

30

40

50

ロアリール基及びフッ素原子から選択される置換基を表す。

【 0 0 4 9 】

R_{21} 乃至 R_{99} 及び R_{103} 乃至 R_{159} で表されるアルキル基として、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。 R_{21} 乃至 R_{99} 及び R_{103} 乃至 R_{159} で表されるアルキル基として、好ましくは、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基である。

【 0 0 5 0 】

R_{21} 乃至 R_{99} 及び R_{103} 乃至 R_{159} で表されるアルコキシ基として、メトキシ基等が挙げられる。

10

【 0 0 5 1 】

R_{21} 乃至 R_{99} 及び R_{103} 乃至 R_{159} で表されるアリール基として、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ベンゾフェナントリル基、クリセニル基、フルオランテニル基及びベンゾフルオランテニル基が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 2 】

R_{21} 乃至 R_{99} 及び R_{103} 乃至 R_{159} で表されるヘテロアリール基として、例えば、ピリジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

20

【 0 0 5 3 】

尚、 R_{21} 乃至 R_{99} 及び R_{103} 乃至 R_{159} のいずれかが、アリール基又はヘテロアリール基である場合、当該アリール基及び当該ヘテロアリール基は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基等のアルキル基、メトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基等のアリール基、ピリジル基等のヘテロアリール基、フッ素原子又はシアノ基をさらに有していてもよい。

【 0 0 5 4 】

式 [4 - 1] において、ユニット Q は、式 [3 - 1] 乃至 [3 - 2 1] のいずれかに示される基本構造又は炭素数 6 乃至 30 の芳香環を含む部分構造を表す。ユニット Q に該当する炭素数 6 乃至 30 の芳香環を含む部分構造とは、例えば、下記 (A) 乃至 (C) のいずれかで定義される部分構造である。ただし本発明においてはこれらに限定されるものではない。

30

(A) 式 [3 - 1] 乃至 [3 - 2 1] のいずれかに示される基本構造とアリール基とが組み合わさってなる複合置換基

(B) 複数のアリール基が組み合わさってなる複合置換基

(C) sp^2 混成軌道の炭素原子が 6 個以上存在する縮合多環置換基 (複数の部分構造からなる複合置換基も含む)

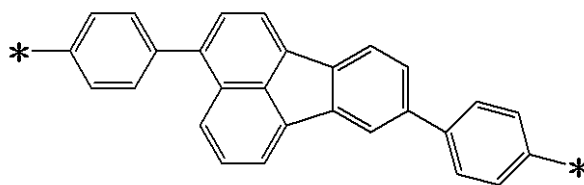
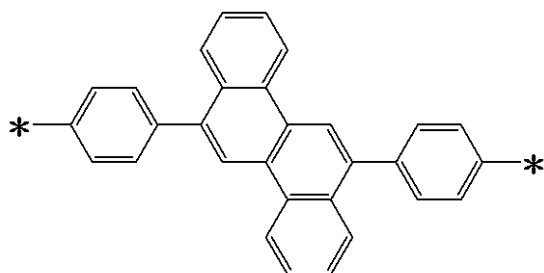
【 0 0 5 5 】

ユニット Q に該当する部分構造の具体例として、以下の部分構造が挙げられるが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。尚、式中、* は、後述するユニット P との結合手を表す。

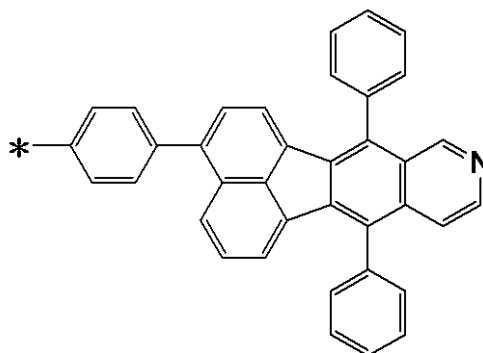
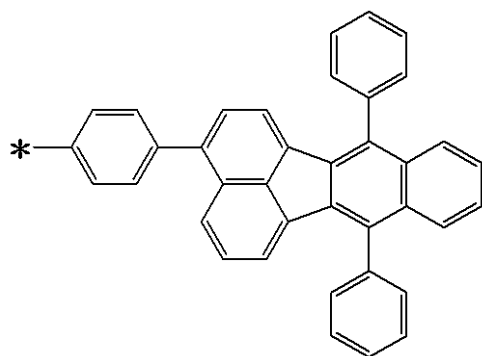
40

【 0 0 5 6 】

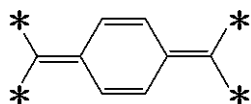
【化 1 0】



10



20



【 0 0 5 7】

式 [4 - 1] において、 \underline{n} は、0 乃至 6 の整数を表す。

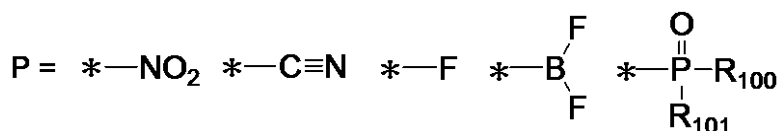
【 0 0 5 8】

式 [4 - 1] において、ユニット P は、下記に示される置換基のうちのいずれかである。

30

【 0 0 5 9】

【化 1 1】



【 0 0 6 0】

(式中、 R_{100} 及び R_{101} は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基及びフッ素原子から選択される置換基を表す。尚、 R_{100} 及び R_{101} のいずれかが、アリール基又はヘテロアリール基である場合、当該アリール基及び当該ヘテロアリール基は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はフッ素原子をさらに有していてもよい。* は、ユニット Q との結合手を表す。尚、 R_{100} 及び R_{101} の具体例は、 R_{21} 乃至 R_{99} 及び R_{103} 乃至 R_{159} と同様である。)

40

【 0 0 6 1】

式 [4 - 2] において、ユニット T は、炭素数 6 乃至 30 の芳香環を含む部分構造又は炭素原子と酸素原子とからなる 5 員環又は 6 員環の複素環構造を含む部分構造を表す。

【 0 0 6 2】

ユニット T に該当する炭素数 6 乃至 30 の芳香環を含む部分構造とは、例えば、下記 (A) 又は (B) で定義される部分構造である。ただし本発明においてはこれらに限定されるものではない。

50

(A) 複数のアリール基が組み合わさってなる複合置換基

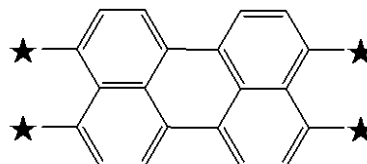
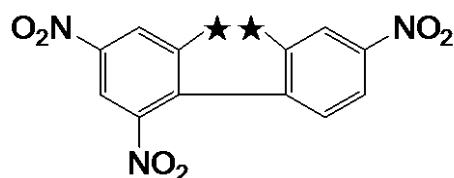
(B) sp^2 混成軌道の炭素原子が6個以上存在する縮合多環置換基(複数の部分構造からなる複合置換基も含む)

【0063】

ユニットTに該当する部分構造の具体例として、以下の部分構造が挙げられるが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。尚、式中、 \star は、後述するユニットPとの結合手を表す。

【0064】

【化12】



10

【0065】

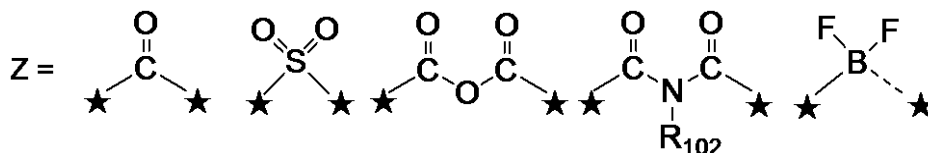
式[4-2]において、 n は、0乃至6の整数を表す。

【0066】

式[4-2]において、ユニットZは、下記に示される置換基のうちのいずれかである。

【0067】

【化13】



20

【0068】

(式中、 R_{102} は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基及びフッ素原子から選択される置換基を表す。尚、 R_{102} が、アリール基又はヘテロアリール基である場合、当該アリール基及び当該ヘテロアリール基は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はフッ素原子をさらに有していてもよい。 \star は、ユニットTとの結合手を表す。尚、 R_{102} の具体例は、 R_{21} 乃至 R_{99} 及び R_{103} 乃至 R_{159} と同様である。)

30

【0069】

一般式[3-1]乃至[3-21]のいずれかで示される化合物は、いずれも電子不足系縮合環化合物である。電子不足系縮合環化合物は、基本骨格となる縮合環の電子がベンゼン環に対して不足しているため、電子アクセプターとして好ましく機能する。電子不足系縮合環化合物として、例えば、ピリジン化合物(式[3-1])、ピリミジン化合物(式[3-2])、トリアジン化合物(式[3-3])、キノリン化合物(式[3-4])、ナフチリジン化合物(式[3-6])、フェナントロリン化合物(式[3-7])、フルオランテン化合物(式[3-8])、オキサゾール化合物(式[3-10]、[3-17])、チアゾール化合物(式[3-11]、[3-18])、イミダゾール化合物(式[3-12]、[3-19])、オキサジアゾール化合物(式[3-13])、チアジアゾール化合物(式[3-14])及びトリアゾール化合物(式[3-15])が挙げられる。ただし、これら化合物に限定されず、これら化合物にベンゼン環等が縮環されることで形成される化合物(式[3-5]、式[3-9]、[3-16]、[3-20]、[3-21])も電子不足系縮合環化合物として用いることができる。もちろん、これらに限定されるものではなく、電子輸送層に用いられる化合物でもよい。

40

【0070】

一般式[4-1]及び[4-2]の化合物は、いずれも電子吸引性置換基を有する化合

50

物である。ここで電子吸引性置換基は、置換基自体が有する電子吸引力により分子内で分極を起こすので分子全体の双極子モーメントが大きくなる。このため、電子アクセプターとして好ましく機能する。電子吸引性置換基としては、例えば、ユニットPに該当する置換基（ニトロ基、シアノ基、フッ素原子、フッ化ホウ素基、ホスホニル基、1価のフッ化アルキル基）やユニットZに該当する置換基（カルボニル基、スルホニル基、アンハイドライド基、イミド基、フッ化ホウ素基、2価以上のフッ化アルキル基等）が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

【0071】

本発明において、陰極と発光層との間に、第一の有機化合物（電子ドナー性化合物）と、第二の有機化合物（電子アクセプター性化合物）とが含まれる有機化合物層が設けられる場合、有機化合物層内の両化合物の混合比を適宜調整するのが好ましい。具体的には、有機化合物層に含まれる第二の有機化合物（電子アクセプター性化合物）は、第一の有機化合物（電子ドナー性化合物）と第二の有機化合物の合計に対して、0重量%よりも大きく80重量%以下含まれるのが好ましい。

【0072】

〔電子ドナー性化合物と電子アクセプター性化合物との関係〕

本発明においては、有機発光素子を構成する電子注入層に、上述した電子ドナー性化合物と電子アクセプター性化合物とを含ませることにより、本発明の効果を奏するものである。尚、上記電子注入層は、電子ドナー性化合物Xと電子アクセプター性化合物Yとの積層構造であっても良いし、電子ドナー性化合物Xと電子アクセプター性化合物Yとの混合層であっても良い。また本発明においては、電子ドナー性化合物X（第一の有機化合物）と、電子アクセプター性化合物Y（第二の有機化合物）との間で、式〔2〕が満たされる。

$$|V_{red} - V_{ox}| \geq 1.0 \text{ V}$$

〔2〕

【0073】

式〔2〕において、 V_{red} は、電子アクセプター性化合物Yの第一還元電位値を表し、 V_{ox} は、電子ドナー性化合物Xの第一酸化電位値を表す。尚、 V_{red} 及び V_{ox} は、測定条件を同一にしたサイクリックボルタメトリー（CV）にて得られた酸化還元電位である。ここで、測定条件を同一にするとは、溶媒、電解質、作用電極、参照電極、カウンター電極、温度及び濃度を同一にするということである。また酸化還元電位を測定・評価する際には、一般的に用いられている酸化還元波の半波電位値（ $E_{1/2}$ ）を用いる。

【0074】

さらに本発明においては、電子ドナー性化合物Xと、電子アクセプター性化合物Yとの間で、式〔5〕が満たされるのが好ましい。

$$|V_{red} - V_{ox}| \geq 0.5 \text{ V}$$

〔5〕

【0075】

ところで有機発光素子を構成する電子注入層には、以下に列挙される3つの性能の内、少なくとも（i）及び（i i i）の性能が求められる。

（i）陰極から電子を受け取る能力（もしくは陰極に正孔を与える能力）

（i i）（層内において）電荷（電子）を輸送する能力

（i i i）陰極とは反対側に位置する有機化合物層（例えば、電子輸送層、正孔ブロック層及び発光層）へ電子を注入する能力

【0076】

上記（i）乃至（i i i）の特性の内、少なくとも（i）及び（i i i）の性能を有していないと、陰極から注入された電子を発光層へ注入することができないので、発光層からの良好な発光が得られない。尚、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属又はこれらの誘導体を構成材料として用いた電子注入層は上記（i）乃至（i i i）の特性を全て備えているが、大気に含まれる成分、特に水と容易に反応し、結果として電子注入層が変質するため好ましくない。

【0077】

特許文献 1 にて開示されている有機発光素子も、電子注入層に電子ドナー性化合物と電子アクセプター性化合物とが含まれているが、良好な発光が得られていない。その理由を以下に説明する。

【 0 0 7 8 】

一般的に、陰極と有機化合物層（例えば、電子輸送層、正孔ブロック層及び発光層）の間には大きいエネルギー障壁がある。特許文献 1 にて開示されている電子ドナー性化合物（化合物 a - 1）の HOMO 及び電子アクセプター性化合物（化合物 a - 2）の LUMO は、いずれも - 4 . 5 eV であり、一般的に陰極として用いられているアルミニウムの仕事関数（4 . 3 eV）とほぼ同等である。従って、例えば、有機発光素子において発光材料として標準的に用いられている Alq₃ の LUMO（- 3 . 3 eV）とのエネルギー障壁が大きくなる。これにより、特許文献 1 に記載の DA 錯体を有機発光素子を構成する電子注入輸送性を有する層（電子輸送層、電子注入層）に導入したとしても、素子を駆動させるために要する電圧が高くなり、結果として発光層からの良好な発光は得られない。

【 0 0 7 9 】

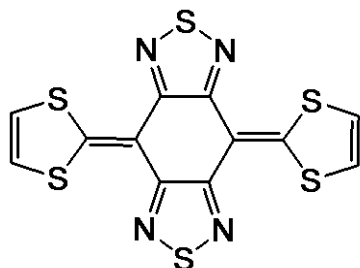
これに対して、本発明の有機発光素子において電子注入層の構成材料として用いられる電子ドナー性化合物 X（ピオロゲン化合物）は、電子ドナー性が高く、第一酸化電位が低く、HOMO が浅い（真空準位に近づく方向）という特長を有する。

【 0 0 8 0 】

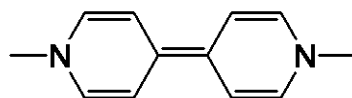
ここで、第一酸化電位及び HOMO、第一還元電位及び LUMO の間に、それぞれ相関関係があると仮定して、酸化還元電位という観点から下記に示される化合物について考察する。

【 0 0 8 1 】

【 化 1 4 】



化合物 a-1



化合物 B1

【 0 0 8 2 】

同一の条件で上記化合物について CV 測定を行ったところ、化合物 a - 1 の第一酸化電位は 0 . 3 V であり、化合物 B 1 は - 1 . 2 V であった。これにより、化合物 B 1 の第一酸化電位が化合物 a - 1 のよりも 1 . 5 V 小さいため、化合物 B 1 の方が電子ドナー性が高いことがわかる。従って、電子ドナー性化合物として、一般式 [1] のピオロゲン化合物を採用し、電子注入層内にて DA 錯体を形成する状態にすることで、有機化合物層（例えば、電子輸送層、正孔ブロック層、発光層）への電子注入能力が高くなる。その結果、発光層からの良好な発光が得られる。

【 0 0 8 3 】

ところで、上記化合物 B 1 に代表されるピオロゲン化合物は、金表面に薄い膜厚（例えば、0 . 5 nm）で付着させることで、金の仕事関数が低下することが非特許文献 1 に記載されている。しかしながら、有機発光素子の電子注入層として、化合物 B 1 からなる薄膜を 10⁻¹⁰ m 未満の膜厚オーダー（例えば、膜厚 0 . 5 nm）で形成したとしても発光層からの良好な発光が得られない。これは、化合物 B 1 からなる薄膜が有機発光素子を構成する層として機能していない（そもそも膜そのものが欠陥なく形成されていない）ことが考えられる。これは、sp²炭素の直径が一般的に約 1 . 4 nm とされており、0 . 5 nm という厚さは sp²炭素の直径よりも小さいサイズオーダーであることに起因する。

【 0 0 8 4 】

一方、本発明の有機発光素子においては、電子ドナー性化合物X（ピオロゲン化合物）を含む混合膜、又は電子ドナー性化合物Xと電子アクセプター性化合物Yとの積層膜を、電子注入層として通常採用する膜厚オーダーで形成している。ここで膜厚オーダーとは、具体的には、0.5 nm以上のオーダーの膜厚をいう。このため、形成された混合膜は化合物B1からなる薄膜が有機発光素子を構成する層として機能しているといえる。

【0085】

本発明の有機発光素子において、電子注入層には、電子ドナー性化合物X（ピオロゲン化合物）と電子アクセプター性化合物Yとの混合膜、及び電子ドナー性化合物X（ピオロゲン化合物）と電子アクセプター性化合物Yとが積層されてなる積層膜が含まれる。これにより、いずれにしても電子ドナー性化合物Xから電子アクセプター性化合物Yへの電荷移動、もしくは両化合物の強い相互作用のために分極したDA錯体の生成が起こる。ここでこれら相互作用は、電子ドナー性化合物XのHOMOと電子アクセプター性化合物YのLUMOとの間で起こる。また電子注入層が積層構造の場合、電子アクセプター化合物と電子ドナー性化合物との間で電荷が発生するため電極（陰極）から電子を受け取りやすい。一方、混合層の場合、DA錯体がキャリアを有するので層自体の電荷移動度が高くなる。従って、本発明の有機発光素子を構成する電子注入層は、電子注入能力に加えて電子輸送能力に優れている。

【0086】

またDA錯体の関係性について、一般的に、電子ドナー性化合物Xの酸化電位と電子アクセプター性化合物Yの還元電位とが近ければ近いほど、D-A間でより強く相互作用することが知られている。

【0087】

従って、具体的には、一般式[2]に示されるように、CV測定による電位差（ $|V_{red} - V_{ox}|$ ）が1.0 V以内であることが好ましい。この電位差は、一般式[5]に示されるように、0.5 V以内であることがより好ましい。この電位差をより小さくすることによりD-A間における相互作用がさらに強いなるためである。

【0088】

本発明において、電子注入層に含まれる電子ドナー性化合物X（ピオロゲン化合物）と電子アクセプター性化合物Yの混合比に関しては、電子注入層内にて上記2成分が混合されていればよいと、特に限定されるものではない。例えば、化合物X：化合物Y = 1：100でもよいし、化合物X：化合物Y = 100：1でもよいし、化合物X：化合物Y = 50：50でもよい。尚、この混合比の最適値は、化合物Xと化合物Yとの組み合わせや、有機発光素子を構成する電子注入層に接する層や電極の種類により変化する。

【0089】

以上の説明より、本発明において、電子注入層として電子ドナー性化合物X（ピオロゲン化合物）と電子アクセプター性化合物Yとの積層膜又は混合膜を採用することで、電極（陰極）から良好に電子注入することができ、かつ効率よく電子の輸送を行うこともできる。

【0090】

ところで、一般的に、電子ドナー性が高く、第一酸化電位が小さい有機化合物は、大気中では酸化されやすいという傾向にある。しかしながら、電子ドナー性化合物Xとして用いられるピオロゲン化合物は、大気中でも速やかに酸化されずに安定に存在する化合物である。従って、本発明の有機発光素子は、電子ドナー性が高い化合物が含まれているにも関わらず、大気中に含まれる酸素等の有機発光素子の劣化に関係する因子に対しても安定である。

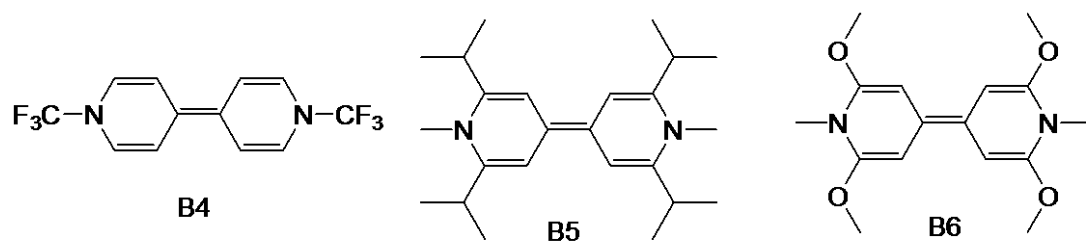
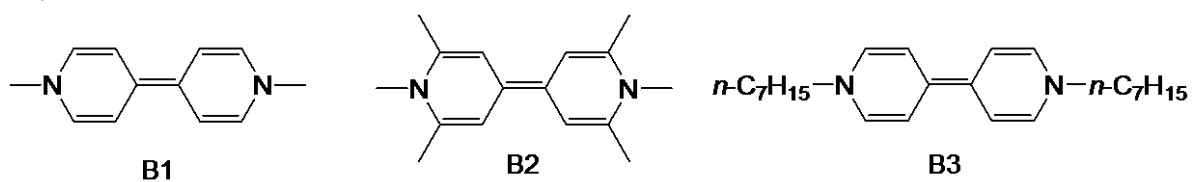
【0091】

[電子ドナー性化合物の具体例]

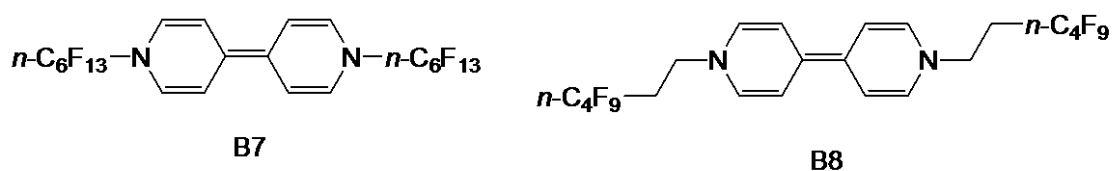
本発明の有機発光素子の構成材料として用いられる電子ドナー性化合物（ピオロゲン化合物）の具体例を以下に示す。ただし本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【0092】

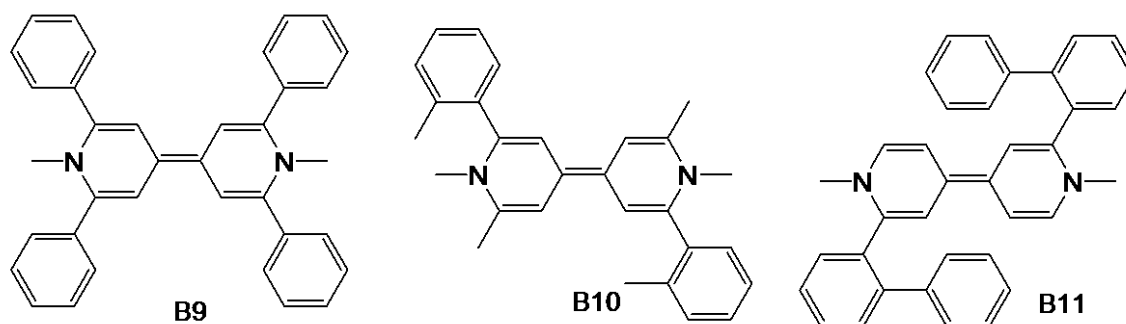
【化 1 5】



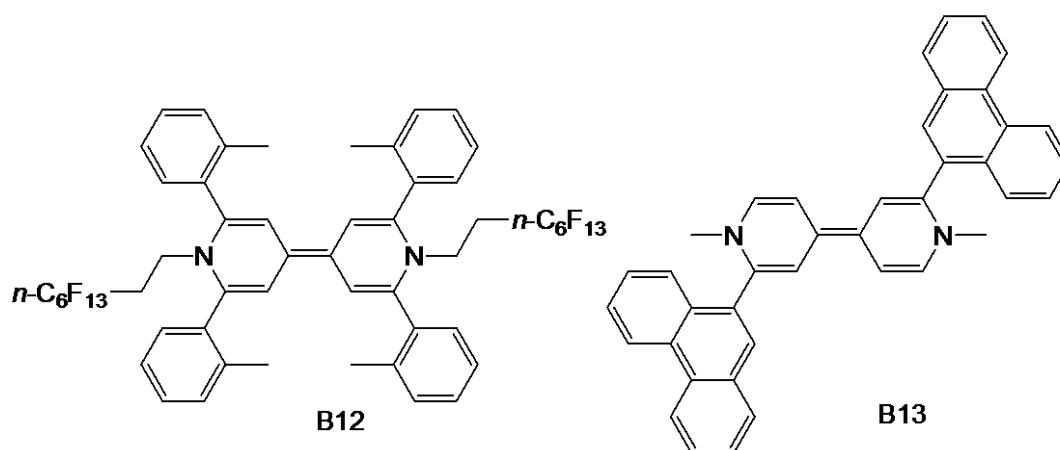
10



20



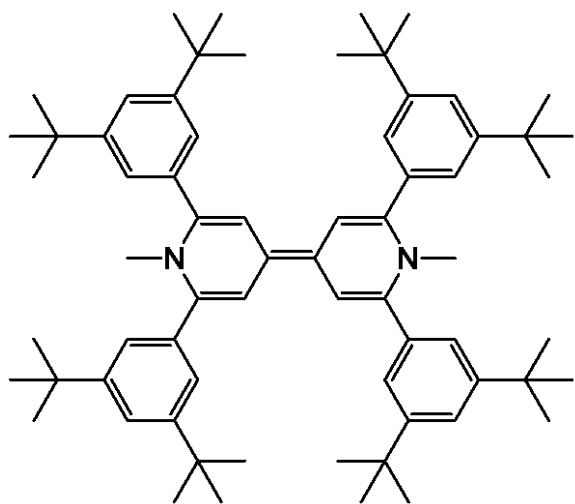
30



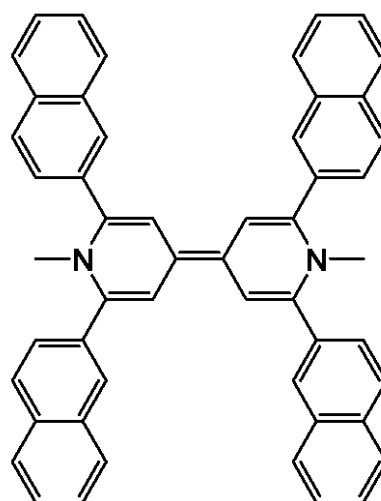
40

【 0 0 9 3 】

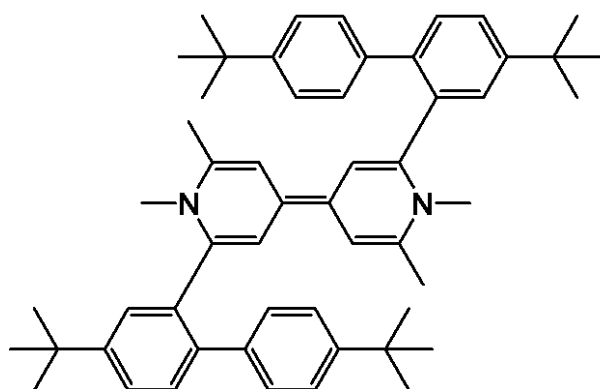
【化 1 6】



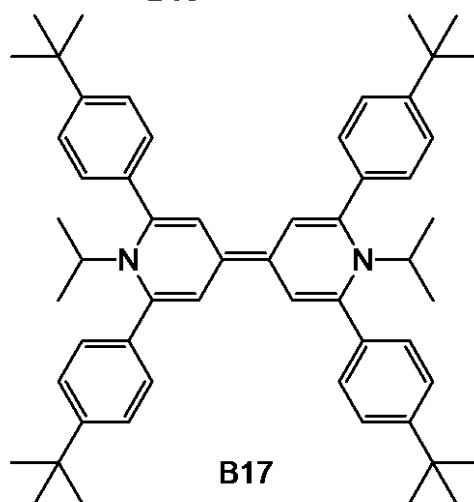
B14



B15



B16



B17

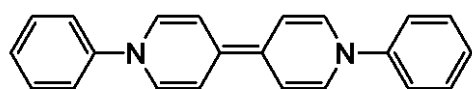
【 0 0 9 4 】

10

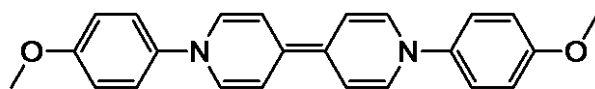
20

30

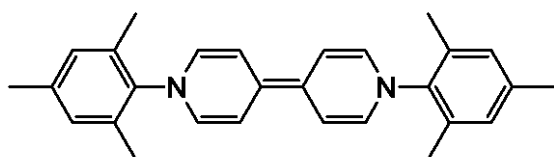
【化 17】



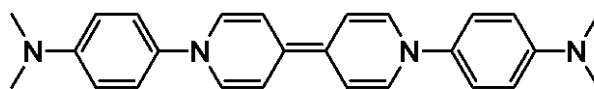
C1



C2

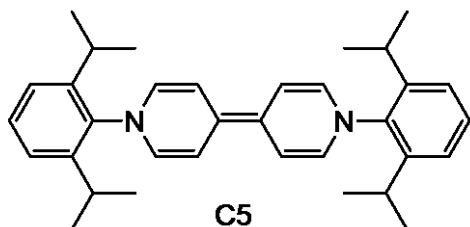


C3

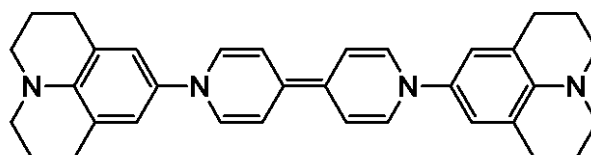


C4

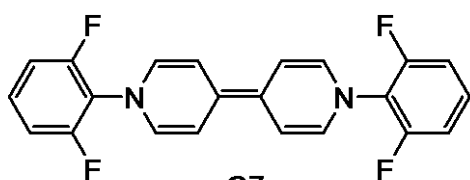
10



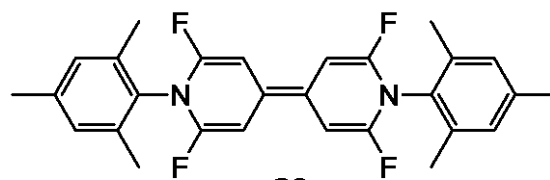
C5



C6

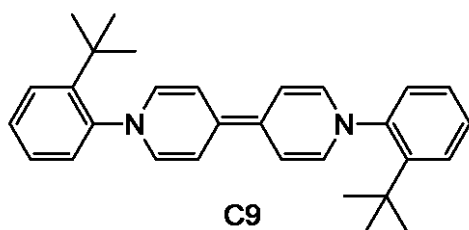


C7

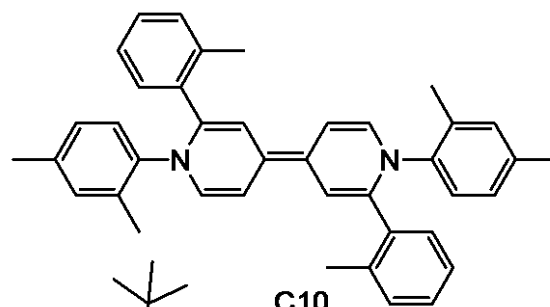


C8

20

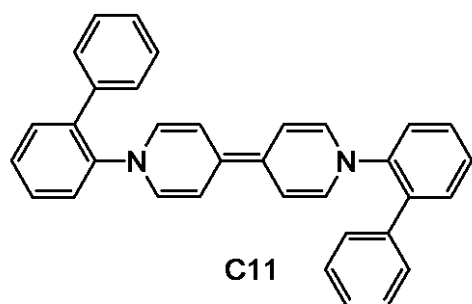


C9

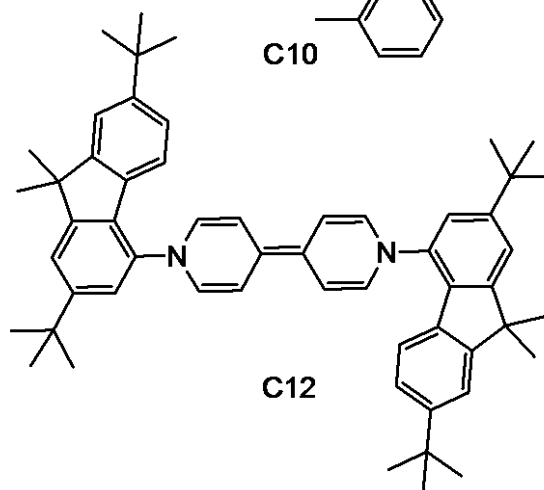


C10

30



C11

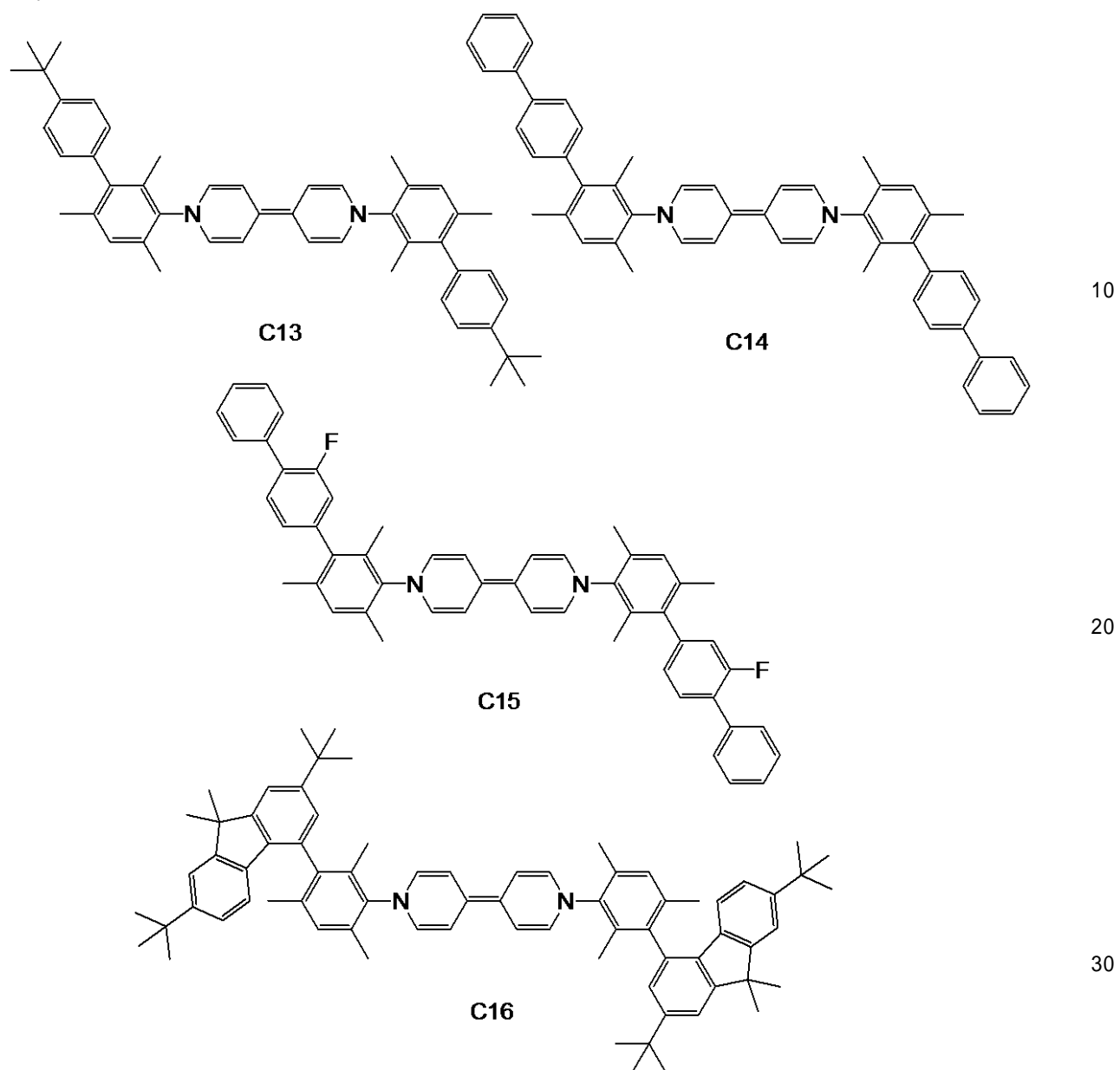


C12

40

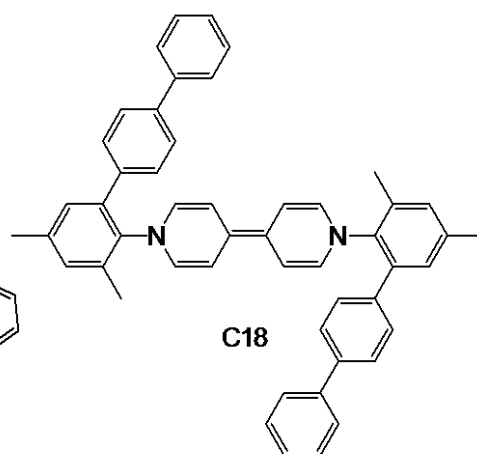
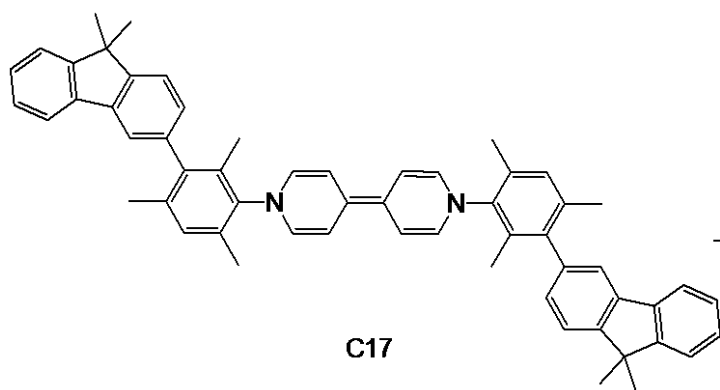
【 0 0 9 5 】

【化 1 8】

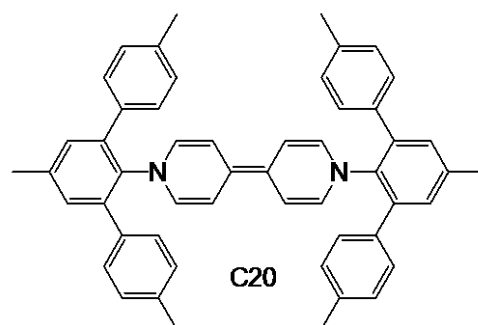
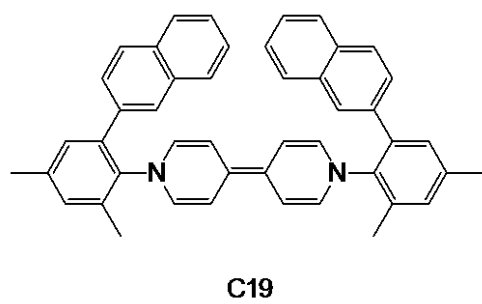


【 0 0 9 6 】

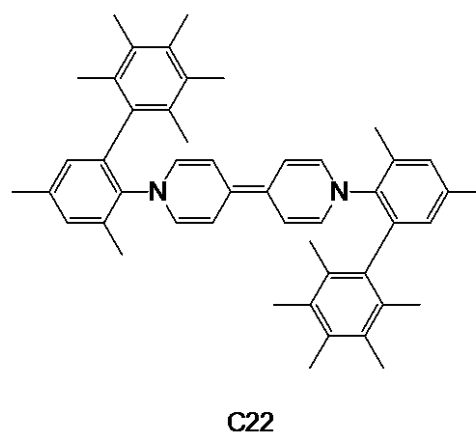
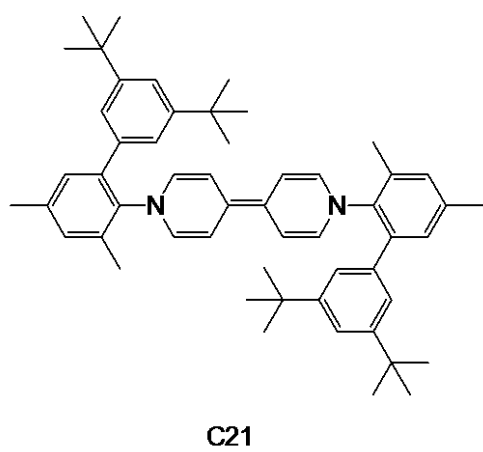
【化 1 9】



10



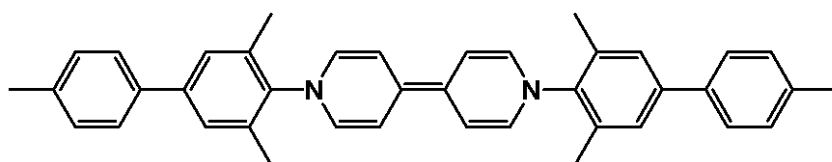
20



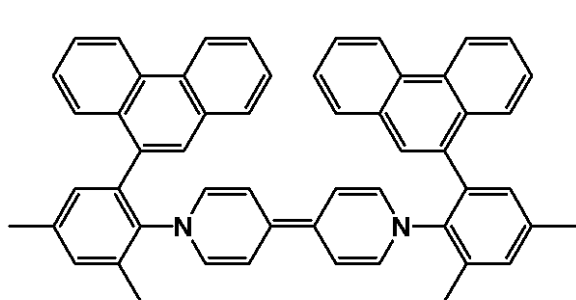
30

【 0 0 9 7 】

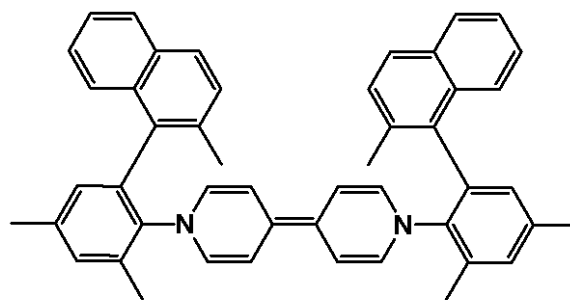
【化 2 0】



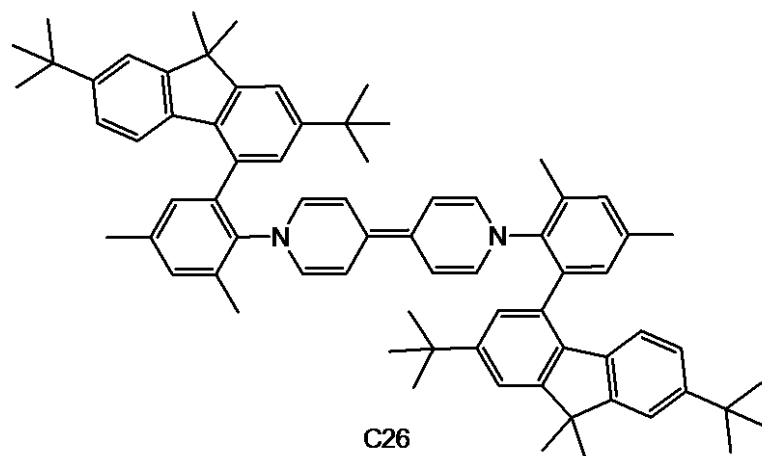
C23



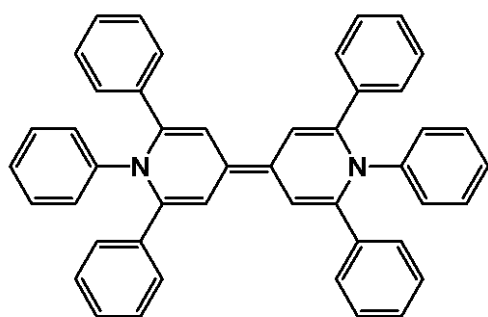
C24



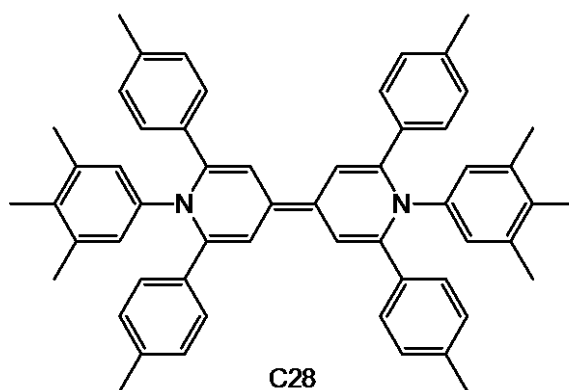
C25



C26



C27



C28

【 0 0 9 8】

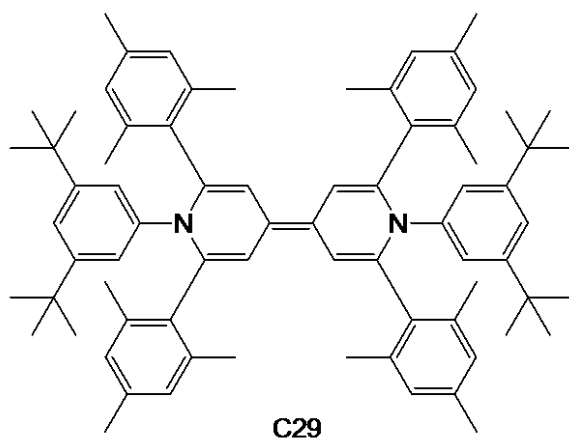
10

20

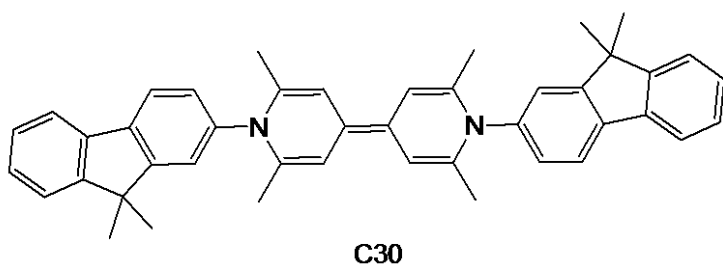
30

40

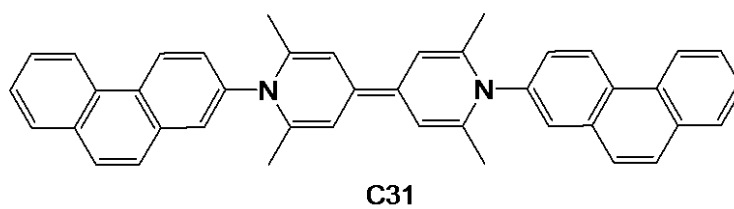
【化 2 1】



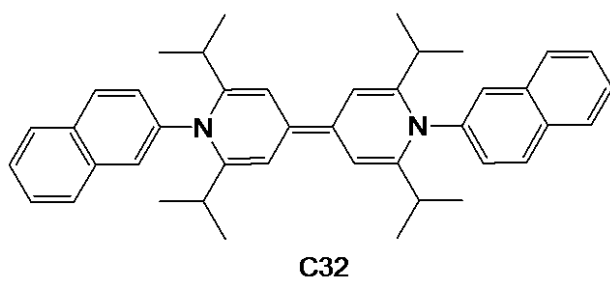
10



20



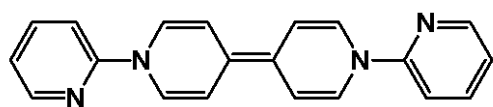
C31



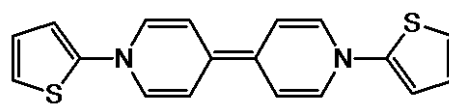
30

【 0 0 9 9 】

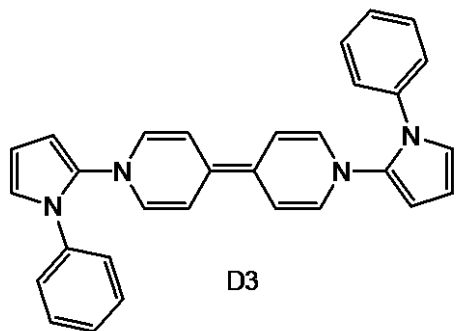
【化 2 2】



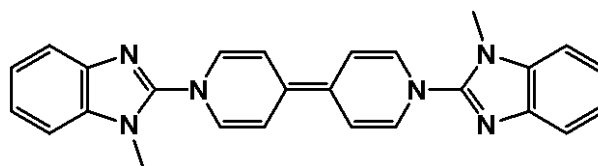
D1



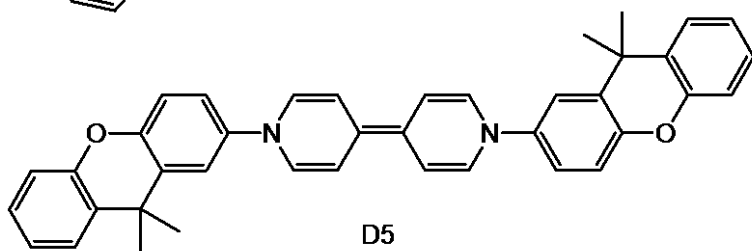
D2



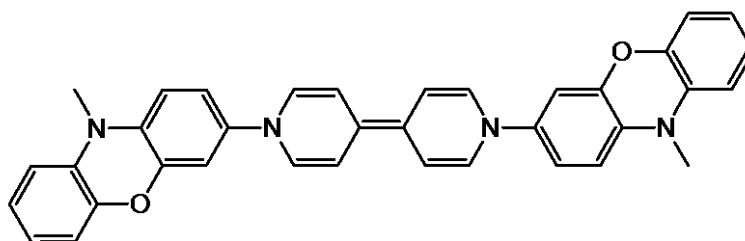
D3



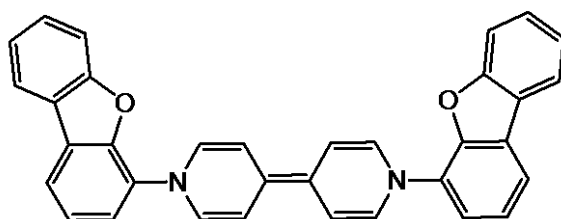
D4



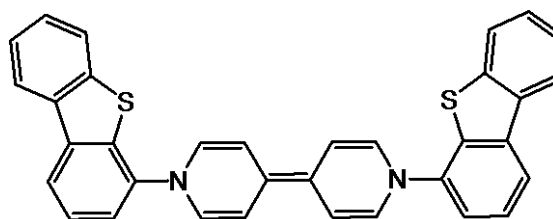
D5



D6



D7



D8

【 0 1 0 0 】

〔例示化合物の性質〕

以下、電子ドナー性化合物 X の具体例として列举されている化合物について説明する。

【 0 1 0 1 】

ところで、電子ドナー性化合物 X は、基本骨格であるピオロゲン骨格に導入する置換基

10

20

30

40

50

の種類や数によって、化合物自体の物性、具体的には、酸化電位、膜性、熱安定性及び昇華性のいずれかを微調整することができる。これら物性は、使用用途により適宜選択することができる。

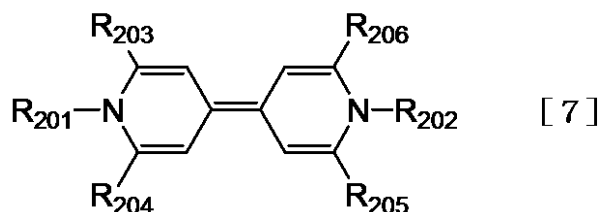
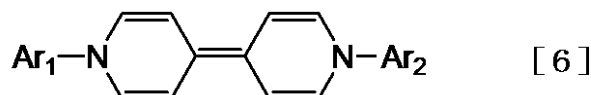
【 0 1 0 2 】

上記例示化合物は、すべてピオロゲン基本骨格を有するため、いずれも高い電子ドナー性を有する化合物である。そのため、大気安定性が高くなる化合物が好ましい。本発明において、特に、大気安定性が高くなる化合物群としては、下記に示される2種類の化合物が挙げられる。尚、下記一般式[6]の化合物は、列挙されている例示化合物のうち、C 1 - C 7 , C 9 , C 1 1 - C 2 6を含んでおり、下記一般式[7]の化合物は、列挙されている例示化合物のうち、B 2 , B 5 , B 6 , B 9 , B 1 0 , B 1 2 , B 1 4 - B 1 7 , C 8 , C 2 7 - C 3 2を含んでいる。

10

【 0 1 0 3 】

【化23】



20

【 0 1 0 4 】

一般式[6]において、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれアリール基を表す。

【 0 1 0 5 】

Ar_1 及び Ar_2 で表されるアリール基として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ベンゾフェナントリル基、クリセニル基及びフルオランテニル基等が挙げられる。

30

【 0 1 0 6 】

また、当該アリール基は、フッ素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基等のアルキル基、メトキシ基等のアルコキシ基又はアミノ基をさらに有していてもよい。

【 0 1 0 7 】

一般式[6]の化合物は、ピオロゲン主骨格の平面性を高くし、さらに置換基としてスタック効果の高いアリール基が置換されていることで、分子間スタック性を高めることにより、大気の侵入を抑制することができるため、好ましい。

【 0 1 0 8 】

一般式[7]において、 R_{201} 乃至 R_{206} は、それぞれ、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基及びアリール基から選択される置換基を表す。

40

【 0 1 0 9 】

R_{201} 乃至 R_{206} で表されるアルキル基として、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基及び*tert*-ブチル基等が挙げられる。

【 0 1 1 0 】

R_{201} 乃至 R_{206} で表されるアルコキシ基として、メトキシ基等が挙げられる。

【 0 1 1 1 】

R_{201} 乃至 R_{206} で表されるアリール基として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ベンゾフェナントリル基、クリセニル基及びフルオランテニル基等が挙げられる。

50

【 0 1 1 2 】

また、当該アリール基は、フッ素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基等のアルキル基、メトキシ基等のアルコキシ基又はアミノ基をさらに有していてもよい。

【 0 1 1 3 】

一般式〔 7 〕の化合物は、ピオロゲン骨格の窒素原子に結合する炭素原子上に、疎水性の高い置換基であるフッ素基、アルキル基、アルコキシ基及びアリール基のいずれかが置換されている。これにより、酸化されやすい置換位置をキャップし、化合物の酸化を抑制することができるため、好ましい。これは、3級アミンの窒素は高い電子供与性があり、その効果をより受けた sp^2 炭素原子の反応性が高くなるためである。

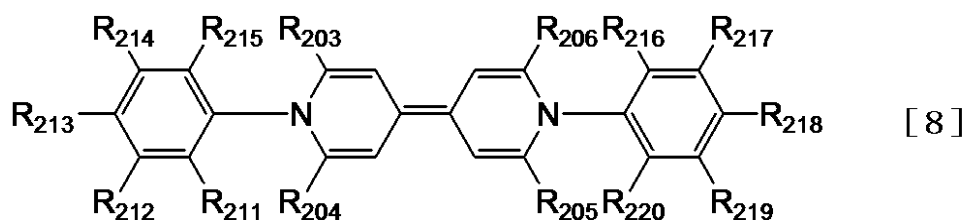
10

【 0 1 1 4 】

また一般式〔 7 〕の化合物のうち、下記一般式〔 8 〕で示される化合物が好ましい。

【 0 1 1 5 】

【 化 2 4 】



20

【 0 1 1 6 】

一般式〔 8 〕において、 R_{203} 乃至 R_{206} は、すべてアリール基であり、 R_{211} 乃至 R_{220} は、それぞれ水素原子又はフッ素原子、アルキル基、アルコキシ基及びアリール基から選択される置換基を表す。

【 0 1 1 7 】

尚、当該アリール基は、フッ素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基等のアルキル基、メトキシ基等のアルコキシ基又はアミノ基をさらに有していてもよい。

【 0 1 1 8 】

一般式〔 8 〕に示されるように、 R_{203} 乃至 R_{206} が、すべてアリール基の場合、一般式〔 7 〕中の R_{201} 及び R_{202} はフェニル基であることが好ましい。これは、昇華精製及び立体的なかさ高さの観点から、 R_{203} 乃至 R_{206} がすべてアリール基の場合、化合物の分子量が大きくなり、立体的にもかさ高くなるため、一般式〔 7 〕中の R_{201} 及び R_{202} は、アリール基の中でも最も小さいフェニル基が好ましいためである。

30

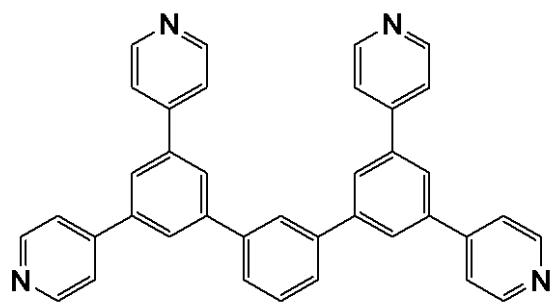
【 0 1 1 9 】

〔 電子アクセプター性化合物の具体例 〕

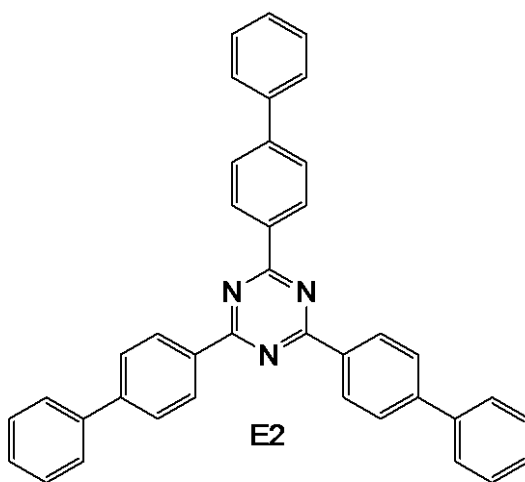
本発明の有機発光素子の構成材料として用いられる電子アクセプター性化合物の具体例を以下に示す。ただし本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【 0 1 2 0 】

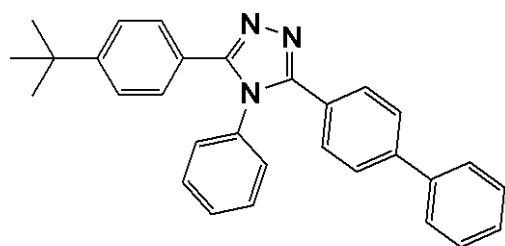
【化 2 5】



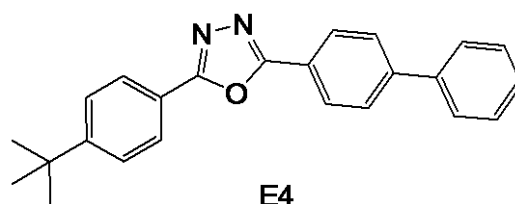
E1



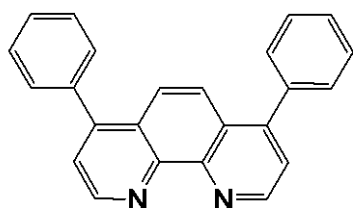
E2



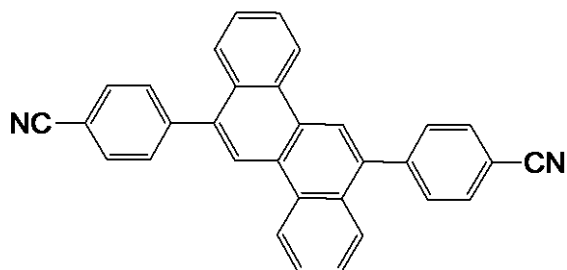
E3



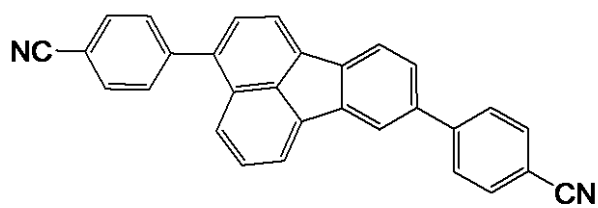
E4



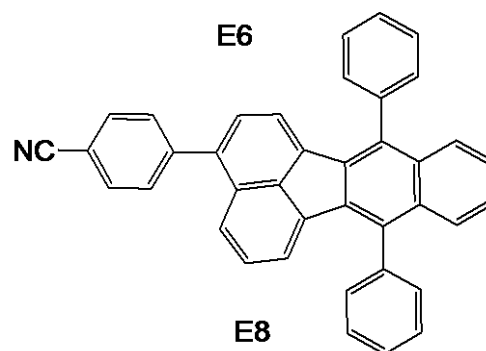
E5



E6



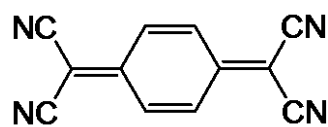
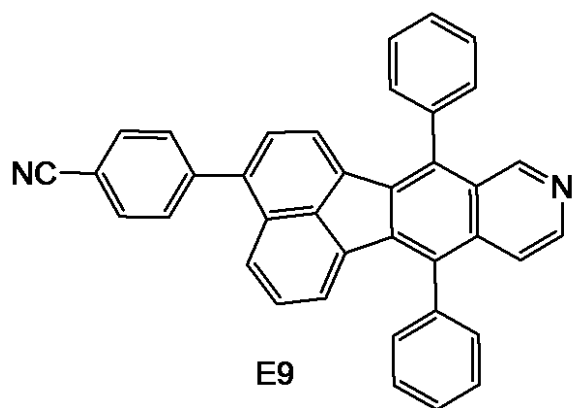
E7



E8

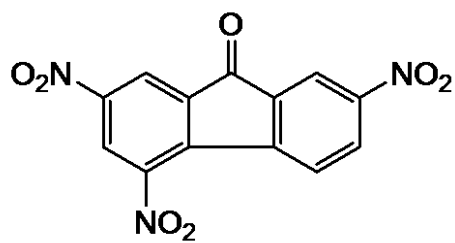
【 0 1 2 1】

【化 2 6】

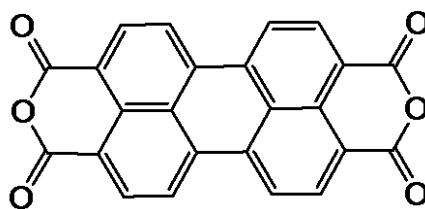


E10

10



E11

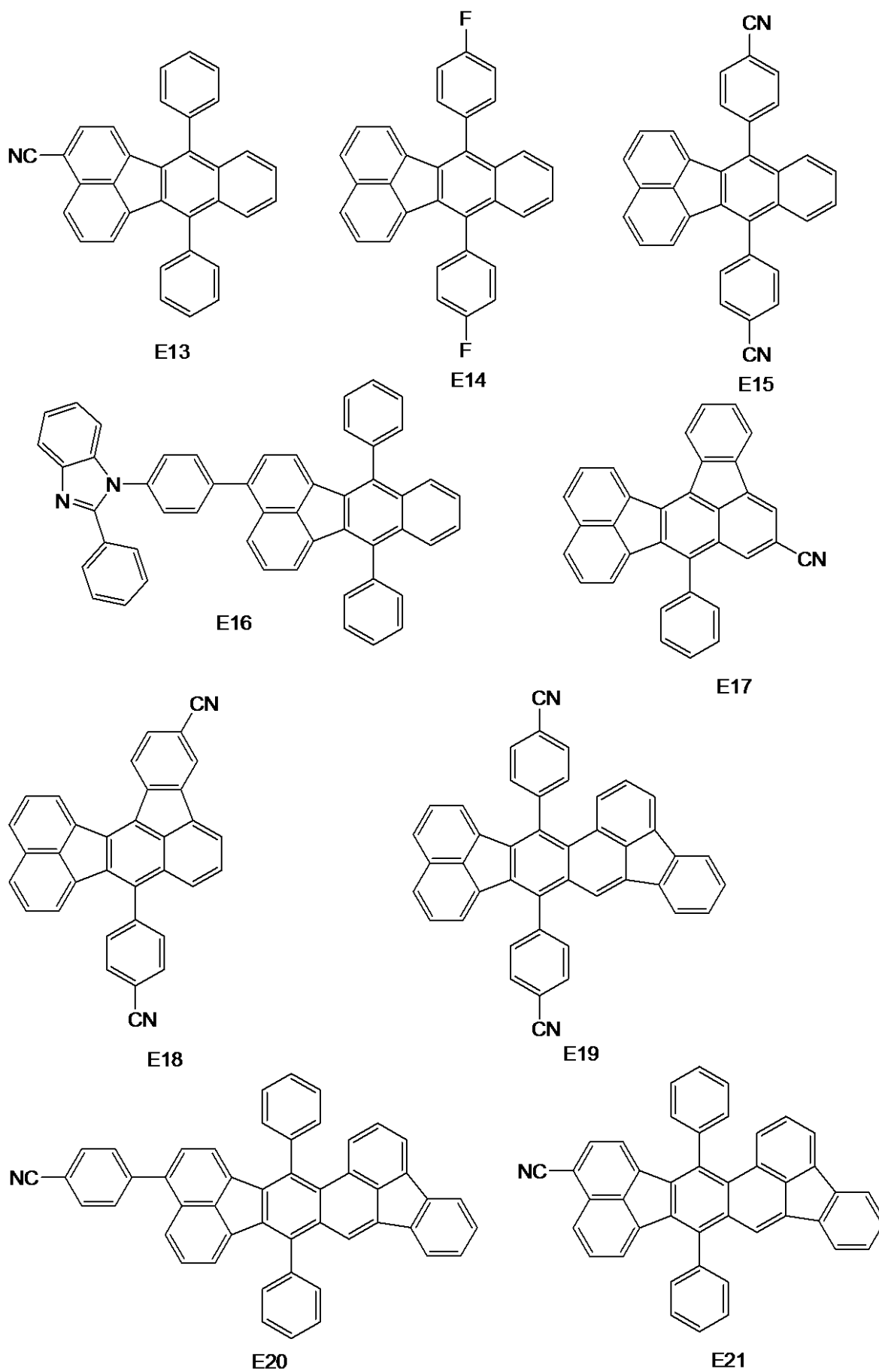


E12

20

【 0 1 2 2 】

【化 2 7】



【 0 1 2 3 】

[有機発光素子のその他の構成材料]

10

20

30

40

50

本発明の有機発光素子において、素子に含まれる構成材料として、上述した電子ドナー性化合物及び電子アクセプター性化合物の他に、公知の化合物を使用することができる。以下にこれらの化合物例を挙げる。

【 0 1 2 4 】

正孔注入輸送性材料としては、陽極からの正孔の注入を容易にして、かつ注入された正孔を発光層へ輸送できるように正孔移動度が高い材料が好ましい。また有機発光素子中において結晶化等の膜質の劣化を防ぐために、ガラス転移点温度が高い材料が好ましい。正孔注入輸送性能を有する低分子及び高分子系材料としては、トリアリールアミン誘導体、アリールカルバゾール誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ポリ(ビニルカルバゾール)、ポリ(チオフェン)

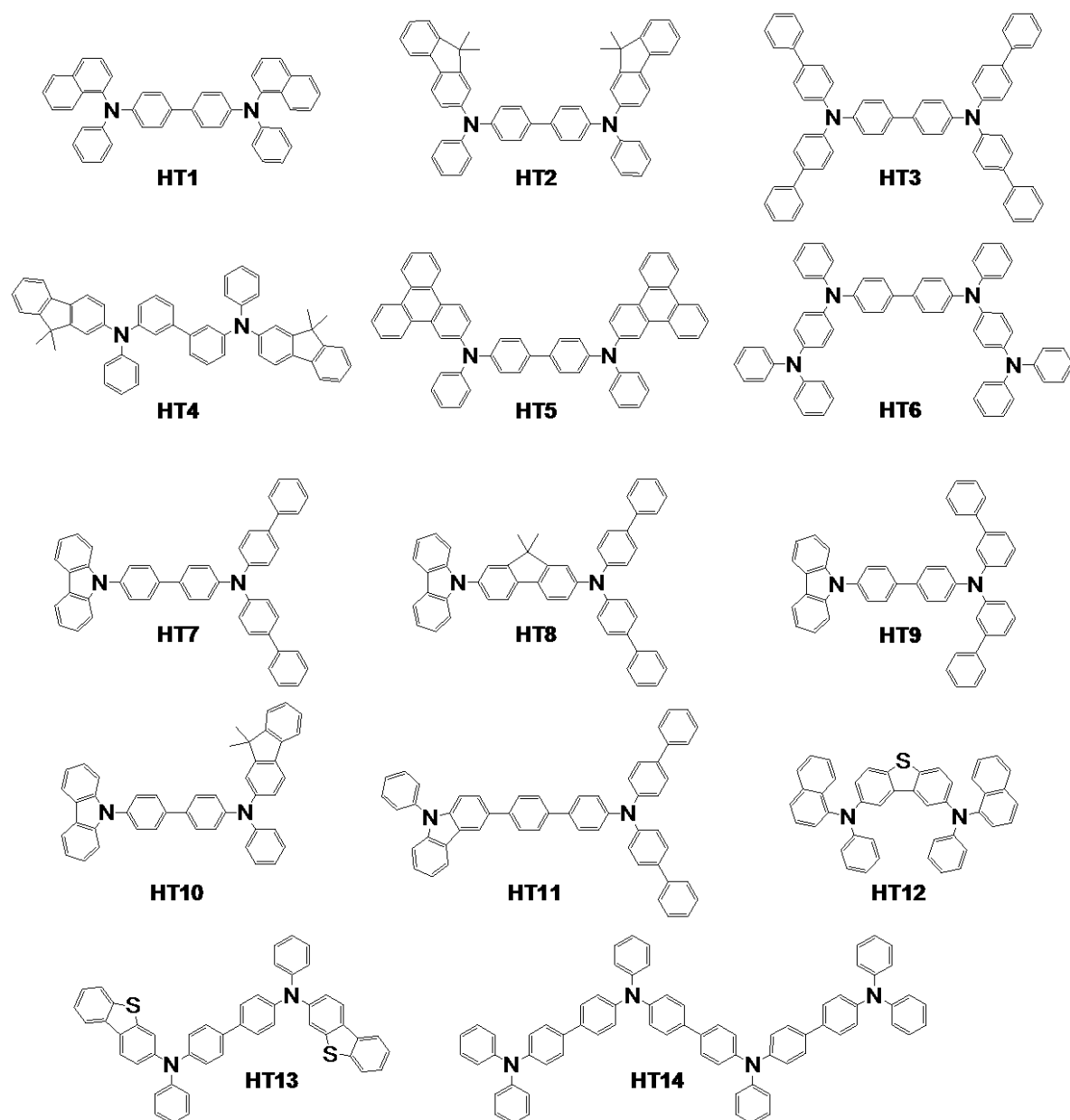
10

【 0 1 2 5 】

以下に、正孔注入輸送性材料として用いられる化合物の具体例を示すが、もちろんこれらに限定されるものではない

【 0 1 2 6 】

【 化 2 8 】



20

30

40

【 0 1 2 7 】

50

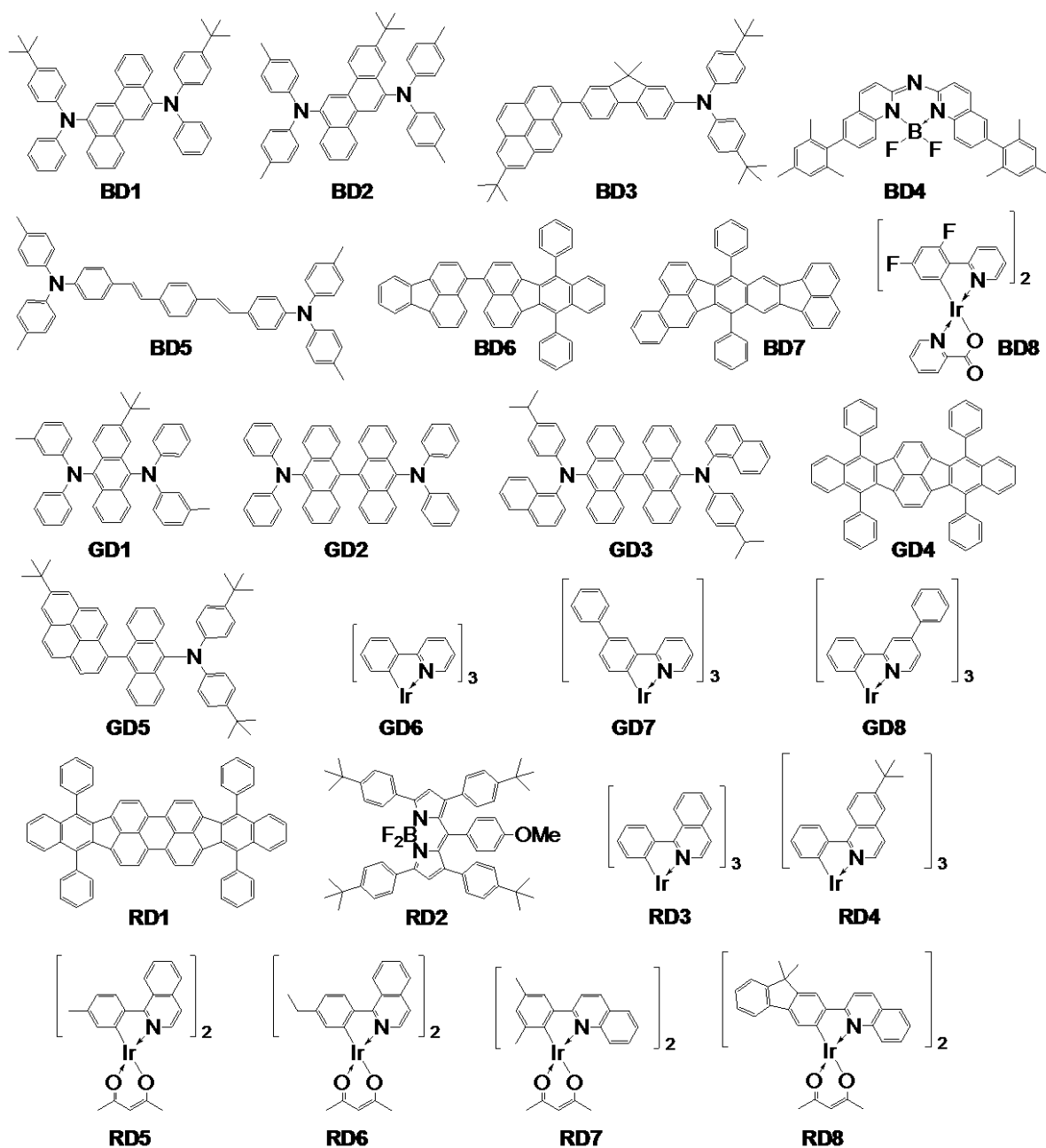
発光層の構成材料のうち、主に発光機能に関わる発光材料としては、縮環化合物（例えば、フルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、アントラセン誘導体、ルブレン等）、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、スチルベン誘導体、トリス（８－キノリノラート）アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、イリジウム錯体、白金錯体、レニウム錯体、銅錯体、ユーロピウム錯体、ルテニウム錯体、及びポリ（フェニレンビニレン）誘導体、ポリ（フルオレン）誘導体、ポリ（フェニレン）誘導体等の高分子誘導体が挙げられる。

【 0 1 2 8 】

以下に、発光材料として用いられる化合物の具体例を示すが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 1 2 9 】

【 化 2 9 】



【 0 1 3 0 】

発光層に含まれるホストあるいはアシスト材料（発光アシスト材料）としては、芳香族炭化水素化合物もしくはその誘導体、カルバゾール誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、トリス（８－キノリノラート）アルミニウム等の有機アルミ

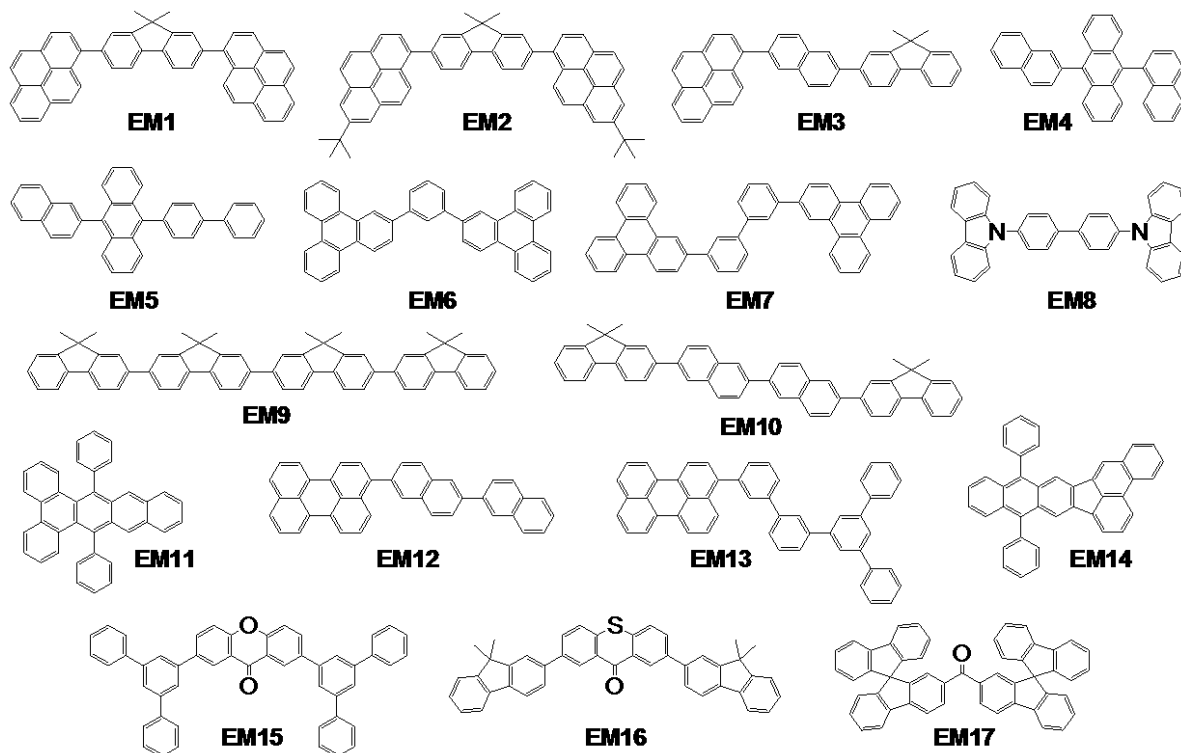
ニウム錯体、有機ベリリウム錯体等が挙げられる。

【 0 1 3 1 】

以下に、発光層に含まれるホスト（発光層ホスト）あるいは発光アシスト材料として用いられる化合物の具体例を示すが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 1 3 2 】

【 化 3 0 】



10

20

【 0 1 3 3 】

電子輸送性材料としては、陰極から注入された電子を発光層へ輸送することができるものから任意に選ぶことができ、正孔輸送性材料の正孔移動度とのバランス等を考慮して適宜選択される。電子輸送性能を有する材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、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、有機アルミニウム錯体、縮環化合物（例えばフルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、クリセン誘導体、アントラセン誘導体等）が挙げられる。さらに上記の電子輸送性材料は、正孔阻止層にも好適に使用される。

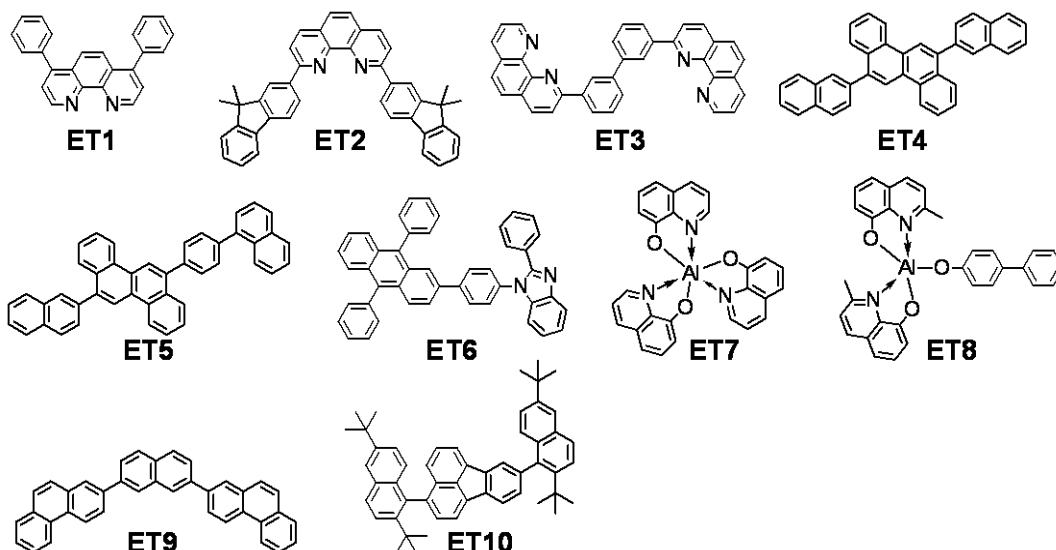
30

【 0 1 3 4 】

以下に、電子輸送性材料として用いられる化合物の具体例を示すが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 1 3 5 】

【化 3 1】



10

【0136】

電子注入性材料としては、陰極からの電子注入が容易に可能なものから任意に選ぶことができ、正孔注入性とのバランス等を考慮して選択される。電子注入性材料としては、既に説明した電子ドナー性化合物（ピオロゲン化合物）や、n型ドーパント及び還元性ドーパントも含まれる。このような電子注入性能を有する材料としては、本発明の有機発光素子に含まれるピオロゲン化合物以外にも、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属土類錯体、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、希土類金属錯体等が挙げられる。

20

【0137】

陽極の構成材料としては仕事関数になるべく大きなものがよい。例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タングステン等の金属単体あるいはこれらを組み合わせた合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。またポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性ポリマーも使用できる。

30

【0138】

これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよいし、二種類以上を併用して使用してもよい。また、陽極は一層で構成されていてもよく、複数の層で構成されていてもよい。

【0139】

一方、陰極の構成材料としては仕事関数の小さなものがよいが、これらに限定されるものではない。例えば、リチウム等のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、チタニウム、マンガン、銀、鉛、クロム、金等の金属単体が挙げられる。あるいはこれら金属単体を組み合わせた合金も使用することができる。例えばマグネシウム-銀、アルミニウム-リチウム、アルミニウム-マグネシウム等が使用できる。酸化錫インジウム（ITO）等の金属酸化物の利用も可能である。これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよいし、二種類以上を併用して使用してもよい。また陰極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。

40

【0140】

本発明の有機発光素子において、光取り出し構成としては、ボトムエミッション構成（基板側から光を取り出す構成）であってもよいし、トップエミッション構成（基板の反対側から光を取り出す構成）であってもよい。ボトムエミッション構成の場合、基板側に設けられる第1電極は光透過性電極又は半透過性電極となる一方で基板とは反対側に設けられる第2電極は光反射性電極となる。また、トップエミッション構成の場合、第1電極は

50

光反射性電極となる一方で第2電極は光透過性電極又は半透過性電極となる。光反射性電極としては、厚膜(80nm以上600nm以下)にした金属導電層を用いることができる。また、半透過性電極としては、薄膜(15nm~35nm)化した金属導電層を用いることができる。

【0141】

本発明の有機発光素子は、酸素や水分等の接触を抑制する目的で封止を行うことが好ましい。本発明の有機発光素子を封止する手段として、例えば、有機発光素子の上、具体的には、第2電極の上に封止層を設ける方法が挙げられる。有機発光素子を封止するための封止層の構成材料としては、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 等の無機酸化物、無機窒化物、無機窒化酸化物、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子化合物、光硬化性樹脂等の材料が挙げられる。また、第2電極の上に、ALD(原子層堆積法)で形成された部材を封止層とすることができる。

10

【0142】

また、第2電極上に、光学干渉層等の有機膜層を形成することもできる。

【0143】

本発明の有機発光素子を構成する有機化合物層(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、電子注入層等)は、以下に示す方法により形成される。

【0144】

発明の有機発光素子を構成する有機化合物層は、真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマ等のドライプロセスを用いて形成することができる。またドライプロセスに代えて、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法(例えば、スピンコーティング、ディッピング、キャスト法、LB法、インクジェット法等)により層を形成するウェットプロセスを用いることもできる。

20

【0145】

ここで真空蒸着法や溶液塗布法等によって層を形成すると、結晶化等が起こりにくく経時安定性に優れる。また塗布法で成膜する場合は、適当なバインダー樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

【0146】

上記バインダー樹脂としては、ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0147】

また、これらバインダー樹脂は、ホモポリマー又は共重合体として一種類を単独で使用してもよいし、二種類以上を混合して使用してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

【0148】

[有機発光素子の用途]

本発明の有機発光素子は、表示装置や照明装置の構成部材として用いることができる。他にも、電子写真方式の画像形成装置の露光光源や液晶表示装置のバックライト、白色光源にカラーフィルターを有する発光装置等の用途がある。カラーフィルターは、例えば、赤、緑、青の3つの色が透過するフィルターが挙げられる。

40

【0149】

本発明の表示装置は、本発明の有機発光素子を表示部に有する。尚、この表示部は複数の画素を有する。

【0150】

そしてこの画素は、本発明の有機発光素子と、発光輝度を制御するための能動素子(スイッチング素子)又は増幅素子の一例であるトランジスタとを有し、この有機発光素子の陽極又は陰極とトランジスタのドレイン電極又はソース電極とが電気接続されている。こ

50

こで表示装置は、P C等の画像表示装置として用いることができる。上記トランジスタとして、例えば、T F T素子が挙げられ、このT F T素子は、例えば、基板の絶縁性表面に設けられている。またこのT F T素子は、透明酸化物半導体からなる電極を有するのが好ましい。

【 0 1 5 1 】

表示装置は、エリアC C D、リニアC C D、メモリーカード等からの画像情報を入力する画像入力部を有し、入力された画像を表示部に表示する画像情報処理装置でもよい。

【 0 1 5 2 】

また、撮像装置やインクジェットプリンタが有する表示部は、タッチパネル機能を有していてもよい。このタッチパネル機能の駆動方式は特に限定されない。

10

【 0 1 5 3 】

また表示装置はマルチファンクションプリンタの表示部に用いられてもよい。

【 0 1 5 4 】

照明装置は、例えば、室内を照明する装置である。照明装置は白色（色温度が4 2 0 0 K）、昼白色（色温度が5 0 0 0 K）、その他青から赤のいずれの色を発光するものであってもよい。

【 0 1 5 5 】

本発明の照明装置は、本発明の有機発光素子と、この有機発光素子と接続し有機発光素子に駆動電圧を供給するA C / D Cコンバーター回路（交流電圧を直流電圧に変換する回路）とを有している。尚、この照明装置は、カラーフィルターをさらに有してもよい。

20

【 0 1 5 6 】

本発明の画像形成装置は、感光体とこの感光体の表面を帯電させる帯電部と、感光体を露光して静電潜像を形成するための露光部と、感光体の表面に形成された静電潜像を現像するための現像器とを有する画像形成装置である。ここで画像形成装置に備える露光手段、例えば、露光器は、本発明の有機発光素子を含んでいる。

【 0 1 5 7 】

また本発明の有機発光素子は、感光体を露光するための露光器の構成部材（発光部材）として使用することができる。本発明の有機発光素子を有する露光器は、例えば、本発明の有機発光素子を所定方向に沿って列を形成して配置されている露光装置がある。

【 0 1 5 8 】

30

次に、図面を参照しながら本発明の表示装置について説明する。図1は、有機発光素子とこの有機発光素子に接続されるスイッチング素子（T F T素子）とを有する表示装置の例を示す断面模式図である。尚、図1の表示装置1を構成する有機発光素子として、本発明の有機発光素子が用いられている。

【 0 1 5 9 】

図1の表示装置1は、ガラス等の基板11とその上部にスイッチング素子となるT F T素子18又は有機化合物層を保護するための防湿膜12が設けられている。また符号13は金属のゲート電極13である。符号14はゲート絶縁膜14であり、15は半導体層である。

【 0 1 6 0 】

40

T F T素子18は、半導体層15とドレイン電極16とソース電極17とを有している。T F T素子18の上部には絶縁膜19が設けられている。コンタクトホール20を介して有機発光素子を構成する陽極21とソース電極17とが接続されている。

【 0 1 6 1 】

尚、有機発光素子に含まれる電極（陽極、陰極）とT F Tに含まれる電極（ソース電極、ドレイン電極）との電気接続の方式は、図1に示される態様に限られるものではない。つまり陽極又は陰極のうちいずれか一方とT F T素子ソース電極又はドレイン電極のいずれか一方とが電気接続されていればよい。

【 0 1 6 2 】

図1の表示装置1では多層の有機化合物層を1つの層の如く図示をしているが、有機化

50

合物層 22 は、複数層であってよい。陰極 23 の上には有機発光素子の劣化を抑制するための第一の保護層 24 や第二の保護層 25 が設けられている。

【0163】

図 1 の表示装置 1 が白色を発する表示装置の場合、図 1 中の有機化合物層 22 に含まれる発光層は、赤色発光材料、緑色発光材料及び青色発光材料を混合してなる層としてもよい。また赤色発光材料からなる層、緑色発光材料からなる層、青色発光材料からなる層をそれぞれ積層させてなる積層型の発光層としてもよい。さらに別法として、赤色発光材料からなる層、緑色発光材料からなる層、青色発光材料からなる層を横並びにするなりして一の発光層の中にドメインを形成した態様であってもよい。

【0164】

図 1 の表示装置 1 ではスイッチング素子としてトランジスタを使用しているが、これに代えて MIM 素子をスイッチング素子として用いてもよい。

【0165】

また図 1 の表示装置 1 に使用されるトランジスタは、単結晶シリコンウエハを用いたトランジスタに限らず、基板の絶縁性表面上に活性層を有する薄膜トランジスタでもよい。また活性層として単結晶シリコンを用いた薄膜トランジスタ、活性層としてアモルファスシリコンや微結晶シリコン等の非単結晶シリコンを用いた薄膜トランジスタ、活性層としてインジウム亜鉛酸化物やインジウムガリウム亜鉛酸化物等の非単結晶酸化物半導体を用いた薄膜トランジスタ、活性層として有機材料からなる膜を用いた有機トランジスタ等も使用可能である。尚、薄膜トランジスタは TFT 素子とも呼ばれる。

【0166】

本実施形態に係るスイッチング素子は、そのチャネル部に酸化物半導体を有していてもよい。

【0167】

このスイッチング素子は酸化物半導体部がアモルファスでも結晶でもあるいは両者の混在でもよい。結晶は単結晶、微結晶、あるいは C 軸等の特定軸が配向している結晶のいずれか、あるいは少なくともいずれか 2 種の混合でもよい。

【0168】

このようなスイッチング素子を有する有機発光素子は、それぞれの有機発光素子が画素として設けられる画像表示装置に用いられてもよく、あるいは照明装置、レーザービームプリンタ、複写機等の電子写真方式の画像形成装置の感光体を露光する露光部として用いられてもよい。

【0169】

図 1 の表示装置 1 に含まれるトランジスタは、Si 基板等の基板内に形成されていてもよい。ここで基板内に形成されるとは、Si 基板等の基板自体を加工してトランジスタを作製することを意味する。つまり、基板内にトランジスタを有することは、基板とトランジスタとが一体に形成されていると見ることもできる。

【0170】

基板内にトランジスタを設けるかどうかについては、精細度によって選択される。例えば、1 インチで QVGA 程度の精細度の場合は Si 基板内に有機発光素子を設けることが好ましい。

【0171】

以上の説明の通り、本発明の有機発光素子を用いた表示装置を駆動することにより、良好な画質で、長時間安定な表示が可能になる。

【0172】

次に、本発明の有機発光素子の他の用途について説明する。図 2 は、本発明に係る有機発光素子を有する画像形成装置の例を示す模式図である。図 2 の画像形成装置 26 は、感光体 27 と、露光光源 28 と、現像器 30 と、帯電部 31 と、転写器 32 と、搬送ローラー 33 と、定着器 33 と、を有している。

【0173】

図2の画像形成装置26は、露光光源28から感光体27へ向けて光29が照射され、感光体27の表面に静電潜像が形成される。図2の画像形成装置26において、露光光源28は、本発明に係る有機発光素子を有している。また図2の画像形成装置26において、現像部である現像器30は、トナー等の現像剤を有しており、感光体27へ現像剤を付与する。図2の画像形成装置26において、帯電部31は、感光体27を帯電させるために設けられている。図2の画像形成装置26において、転写器32は、現像された画像を紙等の記録媒体34に転写するために設けられている。尚、記録媒体34は、搬送ローラー33によって転写器32へ搬送される。図2の画像形成装置26において、定着器35は、記録媒体34に形成された画像を定着させるために設けられている。

【0174】

10

図3(a)及び図3(b)は、図2の画像形成装置26を構成する露光光源の具体例を示す平面概略図であり、図3(c)は、図2の画像形成装置26を構成する感光体の具体例を示す概略図である。尚、図3(a)及び図3(b)は、露光光源28に有機発光素子を含む発光部36(発光点)が長尺状の基板28aに複数配置されている点で共通している。また符号37の矢印は、発光部36が配列されている列方向を表わす。この列方向は、感光体27が回転する軸の方向と同じである。

【0175】

ところで図3(a)において露光光源28が複数有する発光部36は、感光体27の長軸方向に沿って配置した形態である。一方、図3(b)では、第一の列と第二の列とのそれぞれにおいて発光部36が列方向に交互に配置されている形態である。図3(b)において、第一の列及び第二の列は、それぞれ行方向に異なる位置に配置されている。

20

【0176】

また図3(b)において、第一の列は、複数の発光部36が一定の間隔を空けて配置される一方で、第二の列は、第一の列に含まれる発光部36同士の間隔に対応する位置に発光部36を有する。即ち、図3(b)の露光光源は、行方向にも、複数の発光部が一定の間隔を空けつつ配置されている。

【0177】

尚、図3(b)の露光光源は、露光光源を構成する発光部(36、36)を、例えば、格子状、千鳥格子、あるいは市松模様に配置されている状態と言い換えることもできる。

30

【0178】

図4は、本発明に係る有機発光素子を有する照明装置の例を示す模式図である。図4の照明装置は、基板(不図示)の上に設けられる有機発光素子38と、AC/DCコンバーター回路39と、を有している。また図4の照明装置は、装置内の熱を外部へ放出する放熱部に相当する放熱板(不図示)を、例えば、有機発光素子38が載置されている側とは反対側の基板面に有していてもよい。

【実施例】

【0179】

以下、実施例により本発明を説明する。ただし、本発明派以下に説明する実施例に限定されるものではない。

40

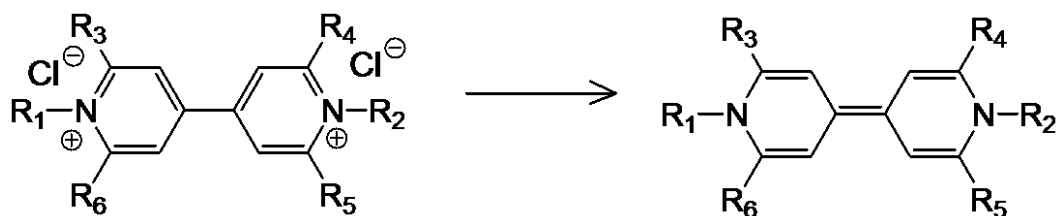
【0180】

[電子ドナー性化合物X(ピオロゲン化合物)]

本発明の有機発光素子を作製する際に使用した電子ドナー性化合物Xであるピオロゲン化合物は、既存の方法で合成した。具体的には、下記反応式に示されるように、ピオロゲン化合物の前駆体であるハロゲン塩を還元することにより得た。

【0181】

【化 3 2】

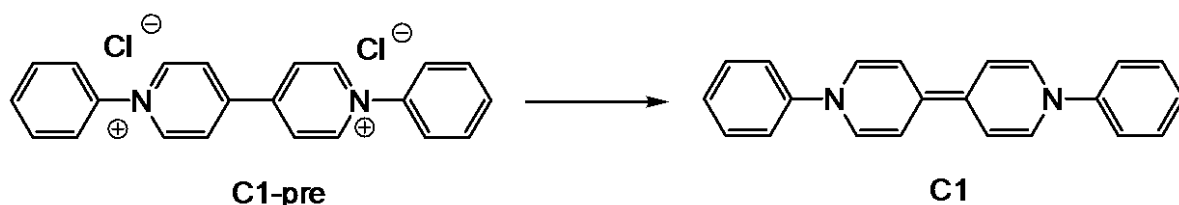


【0182】

上記ハロゲン塩の還元方法としては、例えば、(i) 亜鉛を用いた還元法、(ii) 次亜硫酸イオンを用いた還元法等がある。ここで例示化合物 C 1 の合成を具体例として、上記 (i) 及び (ii) について説明する。尚、例示化合物 C 1 の合成スキームは、下記に示される通りである。

【0183】

【化 3 3】



【0184】

< 亜鉛を用いた還元法 (方法 (i)) >

反応容器内に、化合物 C 1 - p r e と、亜鉛粉末と、エタノールとを投入した後、反応溶液を 8 時間加熱環流することにより、例示化合物 C 1 が得られた。

【0185】

< 次亜硫酸イオンを用いた還元法 (方法 (ii)) >

反応容器内に、化合物 C 1 - p r e と、10% アンモニア水と、次亜硫酸ナトリウムと、エタノールとを投入した後、反応溶液を室温で 1 時間攪拌することにより、例示化合物 C 1 が得られた。

【0186】

[CV 測定]

電子ドナー性化合物 X の前駆体であるハロゲン塩及び電子アクセプター化合物を対象として、CV 測定を行った。具体的な測定条件を以下に列挙する。

- ・測定環境 (ガス雰囲気) : 窒素雰囲気
- ・電解液 : 0.1 M テトラブチルアンモニウム過塩素酸塩の DMF 溶液
- ・参照電極 : Ag / Ag⁺
- ・対極 : Pt
- ・作用電極 : グラッシーカーボン
- ・測定装置 : 電気化学アナライザー (ALS 社製、モデル 660C)
- ・挿引速度 : 1.0 V / s

【0187】

上述した測定条件下で得られた電子アクセプター性化合物 Y の第一還元電位 (V_{red}) 及び電子ドナー性化合物 X の第一酸化電位値 (V_{ox}) を、表 2 に示す。尚、 V_{red} 及び V_{ox} においては、測定誤差を考慮して、測定値の小数点第二位が 0、1、2、8 及び 9 の場合は小数点第二位を 0 と、3、4、5、6 及び 7 の場合は小数点第二位を 5 とした。

【0188】

[実施例 1]

本実施例 (実施例 1) では、基板の上に、陽極、正孔輸送層、電子ブロッキング層、発光層、電子輸送層、電子注入層及び陰極がこの順で形成されているボトムエミッション構成の有機発光素子を、以下に説明する方法により作製した。

【 0 1 8 9 】

スパッタ法により、ガラス基板の上に、酸化錫インジウム（ITO）を成膜して陽極を形成した。このとき陽極の膜厚を120nmとした。次に、陽極が形成されている基板を、アセトン、イソプロピルアルコール（IPA）で順次超音波洗浄し、次いでIPAで煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV/オゾン洗浄した。以上の方法で処理した基板を、透明導電性支持基板（ITO基板）として、次の工程で使用した。

【 0 1 9 0 】

次に、このITO基板の上に、下記表1に示される層及び電極層を、 1.0×10^{-5} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着によって連続的に成膜した。このとき対向する電極面積が3mm²になるように作製した。

【 0 1 9 1 】

【表1】

	構成材料	膜厚[nm]
正孔輸送層	HT2	50
電子ブロッキング層	HT7	10
発光層	ホスト:EM12 ゲスト:RD1 (ホスト:ゲスト=99.5:0.5(重量比))	30
電子輸送層	ET6	50
電子注入層	C1(電子ドナー性化合物)、 E10(電子アクセプター性化合物) (C1:E10=40:60(重量比))	15
金属電極層(陰極)	Al	100

【 0 1 9 2 】

得られた有機発光素子について、輝度が100cd/m²となるように駆動させたところ、発光効率が0.9cd/Aであり、赤色発光が観測された。

【 0 1 9 3 】

[実施例 2 乃至 1 2]

実施例1において、電子注入層の構成材料を、下記表2に示される様に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法により有機発光素子を作製した。得られた有機発光素子について、実施例1と同様の方法で素子特性を評価した。結果を表2に示す。

【 0 1 9 4 】

[比較例 1]

実施例1において、電子注入層を形成する際に、化合物C1のみを膜厚0.5で成膜したことを除いては、実施例1と同様の方法により有機発光素子を作製した。得られた有機発光素子について、実施例1と同様の方法で素子特性を評価した。結果を表2に示す。

【 0 1 9 5 】

【表 2】

	電子注入層				V _{ox} -V _{red} (V)	効率 (cd/A)
	ドナー		アクセプター			
		V _{ox} (V)		V _{red} (V)		
実施例1	C1	-0.90	E10	-0.90	0	0.9
実施例2	C1	-0.90	E9	-1.80	0.90	0.5
実施例3	C1	-0.90	E5	-2.30	1.40	0.1
実施例4	C2	-0.95	E12	-0.90	-0.05	1.3
実施例5	C2	-0.95	E9	-1.80	0.85	0.6
実施例6	C3	-1.05	E9	-1.80	0.75	1.5
実施例7	C13	-1.05	E9	-1.80	0.75	1.5
実施例8	C15	-1.00	E9	-1.80	0.80	1.2
実施例9	C16	-1.00	E9	-1.80	0.80	0.8
実施例10	B1	-1.20	E12	-0.90	-0.30	1.4
実施例11	B1	-1.20	E9	-1.80	0.60	1.0
実施例12	B4	-0.10	E10	-0.10	0	0.3
比較例1	C1	-0.90				非発光

10

20

【0196】

[実施例13乃至16]

実施例3において、発光層の構成材料を、下記表3に示される様に変更したことを除いては、実施例3と同様の方法により有機発光素子を作製した。得られた有機発光素子について、実施例3と同様の方法で素子特性を評価した。結果を表2に示す。

【0197】

【表 3】

	発光層				効率 (cd/A)	発光色
	ホスト	重量比	ドープant	重量比		
実施例13	EM3	95%	BD6	5%	0.3	青色発光
実施例14	EM2	98%	GD4	2%	1.5	緑色発光
実施例15	EM10	96%	RD3	4%	2.4	赤色発光
実施例16	EM7	90%	GD6	10%	3.5	緑色発光

30

【0198】

[実施例17乃至31]

実施例1において、電子注入層の構成材料を、下記表4に示される様に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法により有機発光素子を作製した。得られた有機発光素子について、実施例1と同様の方法で素子特性を評価した。結果を表4に示す。

40

【0199】

【表 4】

	電子注入層				$V_{ox}-V_{red}$ (V)	効率 (cd/A)
	ドナー		アクセプター			
		X_{ox} (V)		Y_{red} (V)		
実施例17	C3	-1.05	E8	-1.95	0.90	1.1
実施例18	C3	-1.05	E19	-1.85	0.80	1.6
実施例19	C3	-1.05	E20	-1.80	0.75	1.5
実施例20	C12	-0.95	E8	-1.95	1.00	0.9
実施例21	C12	-0.95	E9	-1.80	0.85	1.3
実施例22	C12	-0.95	E19	-1.85	0.90	1.5
実施例23	C12	-0.95	E20	-1.80	0.85	1.4
実施例24	C13	-1.05	E19	-1.85	0.80	1.5
実施例25	C19	-1.00	E20	-1.80	0.80	1.4
実施例26	C21	-1.05	E8	-1.95	0.90	1.5
実施例27	C21	-1.05	E19	-1.85	0.80	1.6
実施例28	C22	-1.05	E8	-1.95	0.90	1.4
実施例29	C22	-1.05	E20	-1.80	0.75	1.6
実施例30	C26	-1.05	E8	-1.95	0.90	1.3
実施例31	C26	-1.05	E19	-1.85	0.80	1.5

【0200】

[実施例32]

基板の上に、陽極、正孔輸送層、電子ブロッキング層、発光層、正孔ブロッキング層、電子注入輸送層及び陰極がこの順で形成されている以下のようなボトムエミッション構成の有機発光素子を作製した。尚、本実施例の有機発光素子を構成する電子注入輸送層は、電子注入層及び電子輸送層の機能を兼ね備えた層である。

【0201】

実施例1で作製したITO基板の上に、下記表5に示される層及び電極層を、 1.0×10^{-5} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着によって連続的に成膜した。このとき対向する電極面積は 3 mm^2 になるように作製した。

【0202】

【表5】

	構成材料	膜厚[nm]
正孔輸送層	HT2	50
電子ブロック層	HT7	10
発光層	ホスト:EM14 ゲスト:RD1 (ホスト:ゲスト=99.5:0.5(体積比))	20
正孔ブロッキング層	EM15	10
電子注入輸送層 ^(注1)	E19、C3	53
金属電極層(陰極)	アルミニウム	120

(注1) 電子注入輸送層は、E19(50nm、アクセプター層)とC3(3nm、ドナー層)とがこの順で積層されてなる積層体である。

【0203】

得られた有機発光素子について、輝度が 100 cd/m^2 となるように駆動させたところ、発光効率が 3.5 cd/A であり、赤色発光が観測された。

【 0 2 0 4 】

[実施例 3 3 乃至 3 9、及び比較例 2]

実施例 3 2 において、電子注入輸送層の構成材料を、下記表 6 に示される様に変更したことを除いては、実施例 3 2 と同様の方法により有機発光素子を作製した。得られた有機発光素子について、実施例 3 2 と同様の方法で素子特性を評価した。結果を表 6 に示す。

【 0 2 0 5 】

【表 6】

	電子注入輸送層				$V_{ox}-V_{rod}$ (V)	効率 (cd/A)
	アセプター層		ドナー層			
		V_{rod} (V)		V_{ox} (V)		
実施例32	E19	-1.85	C3	-1.05	0.80	3.5
実施例33	E20	-1.80	C3	-1.05	0.75	3.3
実施例34	E19	-1.85	C12	-0.95	0.90	2.5
実施例35	E20	-1.80	C12	-0.95	0.85	2.2
実施例36	E19	-1.85	C19	-1.00	0.85	2.9
実施例37	E20	-1.80	C19	-1.00	0.80	2.6
実施例38	E19	-1.85	C21	-1.05	0.80	3.4
実施例39	E20	-1.80	C21	-1.05	0.75	3.3
比較例2	E5	-2.30				非発光

【 0 2 0 6 】

[実施例 4 0]

本実施例では、実施例 3 2 において、金属電極層（陰極）の構成材料を、銀に変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法により有機発光素子を作製した。

【 0 2 0 7 】

得られた有機発光素子について、輝度が 100 cd/m^2 となるように駆動させたところ、発光効率が 4.2 cd/A であり、赤色発光が観測された。

【 0 2 0 8 】

[実施例 4 1 乃至 4 7]

実施例 4 0 において、電子注入輸送層の構成材料を、下記表 7 に示される様に変更したことを除いては、実施例 4 0 と同様の方法により有機発光素子を作製した。得られた有機発光素子について、実施例 4 0 と同様の方法で素子特性を評価した。結果を表 7 に示す。

【 0 2 0 9 】

【表 7】

	電子注入輸送層				$V_{ox}-V_{red}$ (V)	効率 (cd/A)
	アセプター層		ドナー層			
		V_{red} (V)		V_{ox} (V)		
実施例40	E19	-1.85	C3	-1.05	0.80	4.2
実施例41	E20	-1.80	C3	-1.05	0.75	4.0
実施例42	E19	-1.85	C12	-0.95	0.90	3.0
実施例43	E20	-1.80	C12	-0.95	0.85	2.8
実施例44	E19	-1.85	C19	-1.00	0.85	3.5
実施例45	E20	-1.80	C19	-1.00	0.80	3.4
実施例46	E19	-1.85	C21	-1.05	0.80	4.1
実施例47	E20	-1.80	C21	-1.05	0.75	4.0

【 0 2 1 0 】

[実施例 4 8]

本実施例では、基板上に、第 1 電極（陽極）と、正孔輸送層、電子ブロック層、発光層、正孔ブロック層、電子注入輸送層と、第 2 電極（陰極）とがこの順で形成されているトップエミッション構成の有機発光素子を、以下に説明する方法により作製した。

【 0 2 1 1 】

ガラス基板（基板）上に、スパッタ法によりアルミニウム金属と酸化錫インジウム（ITO）をこの順番で積層成膜して陽極である第 1 電極を形成した。このとき第 1 電極を構成するアルミニウム膜の膜厚を 100 nm とし、第 1 電極を構成する ITO 膜の膜厚を 30 nm とした。次に、第 1 電極が形成されている基板を、アセトン、イソプロピルアルコール（IPA）で順次超音波洗浄し、次いで IPA で煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV / オゾン洗浄することで、ITO 基板を得た。

【 0 2 1 2 】

次に、この ITO 基板上に、下記表 8 に示される層及び陰極である第 2 電極を、 1.0×10^{-5} Pa の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着によって連続的に成膜した。このとき対向する第 1 電極と第 2 電極とが重なりあう発光面積が 4 mm^2 になるように作製した。

【 0 2 1 3 】

【 表 8 】

	構成材料	膜厚 [nm]
正孔輸送層	HT2	200
電子ブロック層	HT7	10
発光層	ホスト:EM14 ゲスト:RD1 (ホスト:ゲスト=99.5:0.5(体積比))	20
正孔ブロック層	EM15	10
電子注入輸送層 ^(注1)	E19、C3	33
第2電極(陰極) ^(注2)	アルミニウム、銀	30

(注1) 電子注入輸送層は、E19 (30nm、アセプター層) と C1 (3nm、ドナー層) とがこの順で積層されてなる積層体である。また実施例 48 における $V_{ox} - V_{red}$ は 0.80V である。

(注2) 第2電極は、アルミニウム (5nm) と銀 (25nm) とがこの順で積層されてなる積層体である。

【 0 2 1 4 】

尚、本実施例で作製した有機発光素子において、第 2 電極は光半透過性電極であり、反射率や吸収、導電率を考慮して、アルミニウム (5 nm) と銀 (25 nm) とからなる積層膜とした、また、光学干渉を利用して光取り出し効率を向上させるキャビティ構成であり、干渉条件が合うように各層の膜厚を決めた。

【 0 2 1 5 】

得られた有機発光素子について、輝度が 100 cd / m^2 となるように駆動させたところ、発光効率が 3.6 cd / A であり、赤色発光が観測された。

【 0 2 1 6 】

[結果と考察]

電子ドナー性化合物 X であるピオロゲン化合物は、LUMO が浅い化合物である。このため、比較例 1 に示されるように、ピオロゲン化合物（電子ドナー性化合物 X）のみを成膜して電子注入層を形成しても陰極から電子が注入されないことがわかった。

【 0 2 1 7 】

一方、実施例の有機発光素子がいずれも発光したことから、電子注入層に電子ドナー性ピオロゲン化合物 X と、電子アクセプター性化合物 Y と、を有する本発明の有機発光素子は、この電子注入層によって陰極から電子が注入されていることがわかった。

【 0 2 1 8 】

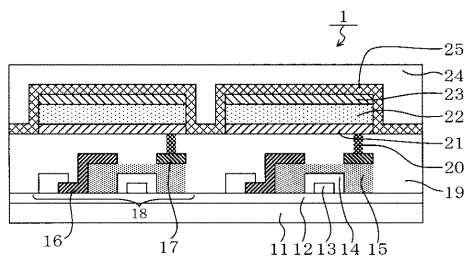
以上より、電子注入層に、電子ドナー性化合物X（ピオロゲン化合物）と、電子アクセプター性化合物Yと、が導入されている本発明の有機発光素子は、大気中であっても安定して出力させることができることがわかった。

【 符号の説明 】

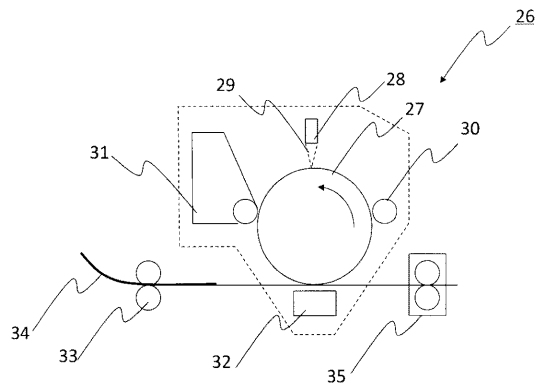
【 0 2 1 9 】

1 8 : T F T 素子、2 1 : 陽極、2 2 : 有機化合物層、2 3 : 陰極

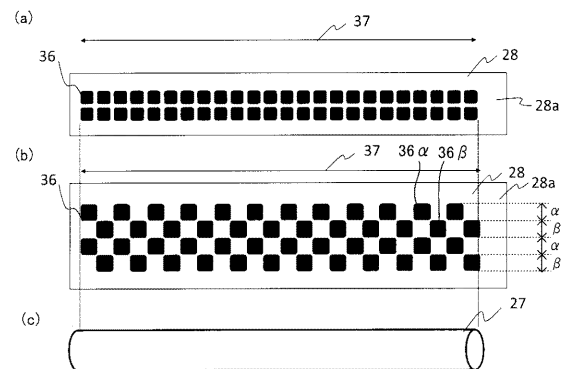
【 図 1 】



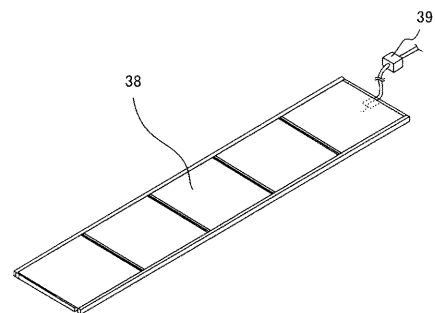
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 大類 博揮
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 松田 陽次郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 村椿 方規
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 塩原 悟
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 高橋 哲生
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 飯田 春奈
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 高松 大

- (56)参考文献 特開2008-214307(JP,A)
特開2014-009220(JP,A)
特開2007-057684(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50