

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-200941
(P2013-200941A)

(43) 公開日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 B	
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14 B	
	C09K 11/06 690	
	C09K 11/06 660	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 73 頁)		

(21) 出願番号 特願2012-66754 (P2012-66754)
(22) 出願日 平成24年3月23日 (2012. 3. 23)

(出願人による申告) 平成23年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「次世代高効率・高品質照明の基盤技術開発/有機EL照明の高効率・高品質化に係る基盤技術開発」共同研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000001270
コニカミノルタ株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(74) 代理人 110001254
特許業務法人光陽国際特許事務所
(72) 発明者 大久 哲
東京都日野市さくら町1番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
(72) 発明者 檜山 邦雅
東京都日野市さくら町1番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB04 CC12
CC29 CC45 DD53 DD59 DD64
DD68 DD69 DD76 DD78 DD84
DD87 FF14 GG06

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】塗布液停滞安定性に優れた電子輸送層形成用塗布液を用いて、n型ドーブされた電子輸送層を、低分子成分より構成されている発光層上に湿式塗布方式により形成し、短絡の発生がなく、低電圧駆動を可能にした有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供する。

【解決手段】基板上に、一对の電極と、該一对の電極の間に、少なくとも正孔輸送層、低分子量有機化合物からなる発光層、及び電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、該電子輸送層が、少なくとも電子輸送材料、ハロゲン化アルカリ化合物、及びフッ化アルコールと水との混合溶媒により構成される電子輸送層形成用塗布溶液を用い、湿式塗布方式により形成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の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、一对の電極と、該一对の電極の間に、少なくとも正孔輸送層、低分子量有機化合物からなる発光層、及び電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、該電子輸送層が、少なくとも電子輸送材料、ハロゲン化アルカリ化合物、及びフッ化アルコールと水との混合溶媒により構成される電子輸送層形成用塗布溶液を用い、湿式塗布方式により形成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の製造方法。

【請求項 2】

前記混合溶媒におけるフッ化アルコールと水の体積混合比（フッ化アルコール：水）が、80：20～99：1の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

10

【請求項 3】

前記電子輸送層が含有する前記電子輸送材料と前記ハロゲン化アルカリ化合物とのモル比（電子輸送材料：ハロゲン化アルカリ化合物）が、1：3～1：20の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 4】

前記ハロゲン化アルカリ化合物のハロゲンが、フッ素、臭素及びヨウ素から選ばれる少なくとも1種で、かつアルカリ金属が、カリウムまたはセシウムであることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

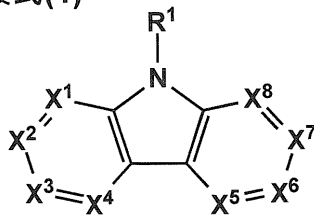
20

【請求項 5】

前記電子輸送材料が、下記一般式（1）で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【化 1】

一般式(1)



30

〔式中、R¹ はアルキル基、水素原子、アリール基またはヘテロアリール基を表す。X¹～X⁸ は窒素原子またはCR²を表す。R² は水素原子、アルキル基アリール基またはヘテロアリール基を表す。〕

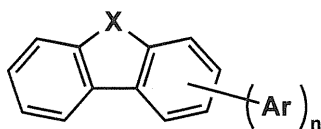
【請求項 6】

前記発光層が含有する低分子量有機化合物の少なくとも1種が、下記一般式（2）で表されるホスト化合物であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

40

【化 2】

一般式(2)



〔式中、X は NR、酸素原子、硫黄原子、CR₂R、または SiR₂R を表す。R、R は各々水素原子または置換基を表す。Ar は芳香族環を表す。n は 0～8 の整数

50

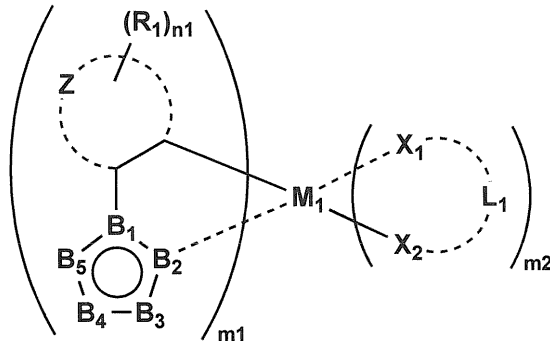
を表す。ただし、分子量は1500以下である。]

【請求項7】

前記発光層が含有する低分子量有機化合物の少なくとも1種が、下記一般式(3)で表されるリン光性ドーパント化合物であることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【化3】

一般式(3)



10

〔式中、 R_1 は置換基を表す。 Z は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0～5の整数を表す。 $B_1 \sim B_5$ は各々炭素原子、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。 X_1 及び X_2 は各々炭素原子、窒素原子または酸素原子を表し、 L_1 は X_1 及び X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2、または3を表し、 m_2 は0、1または2を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。ただし、分子量は1500以下である。〕

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶解した状態の電子輸送材料を含有する電子輸送層形成用塗布溶液を用いてn型の電子輸送層を形成する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子ともいう。)は、固体発光型の安価で大面積のフルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視されており、活発な研究開発が進められている。

【0003】

有機EL素子は、フィルム上に形成された1対の電極である陽極と陰極との間に、有機発光物質を含有する厚さが僅か0.1 μ m程度の有機機能層を単層あるいは複数層で構成する薄膜型の全固体素子である。

【0004】

この様な有機EL素子では、2～20V程度の比較的低い電圧を印加すると、有機機能層に対し、陰極からは電子が注入され、陽極からは正孔が注入される。この電子と正孔が、有機機能層を構成する発光層において再結合し、エネルギー準位が励起状態から基底状態に戻る際に、エネルギーを光として放出することにより発光が得られる方式であり、次世代の平面ディスプレイ装置や照明装置として期待されている技術である。

40

【0005】

最近発見されたリン光発光を利用する有機EL素子では、以前の蛍光発光を利用する有機EL素子に比べ、原理的に約4倍の発光効率を実現可能であることから、その材料の開発をはじめとして、発光素子の層構成や電極構成等の研究が世界中で広く行われている。特に、地球温暖化防止策の一環として、人類のエネルギー消費に占める比率が高い照明器

50

具への応用が検討されはじめており、従来の照明器具に置き換わりうる白色発光パネルの実用化に向けて、その分野に適用する有機EL素子の研究が盛んに行われている。

【0006】

照明用白色発光パネルにおいては、近年のLED分野における急速な発光効率の向上や、長寿命化と、製品価格の低下を受け、有機エレクトロルミネセンス素子が市場で普及するためには、より一層の発光の効率化、素子寿命の向上及び低価格化が求められている。とりわけ、従来、有機EL素子の作製に広く用いられていた蒸着法では、大型製造装置等による製造コストが高くなってしまいうため、低コストで作製が可能で、かつ性能をより一層向上させた有機EL素子の開発が求められている。

【0007】

製造コストを低減しうる有力な方法としては、例えば、湿式塗布法による有機EL素子の製造方法が挙げられる。しかしながら、有機EL素子には低電圧で駆動させるため、一般的には電子輸送層と陰極の間に電子注入層を設ける必要があるが、電子注入層は非常に薄い層であり、陰極上に塗布成膜する際、付与した電子注入層が流れてしまうことにより、所望の状態とは変質したものとなり、その機能を十分に発揮させることは難しいのが現状である。

【0008】

そこで、塗布方式で作製する有機EL素子の場合、電子注入層は設けずに、電子輸送層にn型半導体を使用するという手段が用いられる。

【0009】

例えば、非特許文献1では、電子輸送層形成に際し、酸化チタンにセシウムをドーブした粒子を含む分散液を用いている。酸化チタンはn型半導体であるため、もともと電子の輸送能が高く、更にそこにセシウムをドーブしてキャリア密度を向上させ、n型ドーピングを達成している。この方法では、粒子分散液をそのまま塗布するため、成膜性が良好とはいえず、また、酸化チタン粒子の凝集による沈降が問題であり、分散液を停滞させた場合の液保存性に大きな問題を抱えている。

【0010】

また、非特許文献2では、電子輸送層形成に炭酸セシウム、酸化亜鉛にポリジンポリマーのバインダーを加えた電子輸送層形成用分散液を用いている。この場合は、バインダーを含有しているため、造膜性は向上しているものの、酸化亜鉛は一次粒子の状態での粒子径を一般には20nm以下にすることは難しいため、膜厚の調整がしづらいこと、また、ポリマー成分を含有しているとはいえ、酸化亜鉛粒子を含む分散液を、長期間にわたり安定して保存することが難しい。また、分散安定性の観点から、分散剤を適用している場合には、それらが有機EL素子の性能に対し影響を与える場合があり、好ましくない。

【0011】

一方、特許文献1には、溶液を使用して電子注入層を形成する例が示されている。この方法によれば、溶媒としては、水とエタノールの混合溶媒を使用している。高分子成分により形成されている発光層上に電子注入層を積層する場合、これらの混合溶媒を用いても問題ないが、低分子成分により形成されている発光層上に、これら溶媒を使用した電子注入層を積層する場合には、下部に位置している発光層が溶解するなどのダメージを起し、その結果、作製した有機EL素子が短絡を起こすなど、性能を評価できる有機EL素子を作製することはかなりの困難を伴う。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2010-147243号公報

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Advanced Functional Materials, 2009, 19, 1241-1246

10

20

30

40

50

【非特許文献2】2011年秋季応用物理学会学術講演会 30a-Q-16

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その解決すべき課題は、塗布液停滞安定性に優れた電子輸送層形成用塗布液を用いて、n型ドーブされた電子輸送層を、低分子成分より構成されている発光層上に湿式塗布方式により形成し、短絡の発生がなく、低電圧駆動を可能にした有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、上記問題に鑑み鋭意検討を進めた結果、基板上に、一对の電極と、該一对の電極の間に、正孔輸送層、低分子量有機化合物からなる発光層、及び電子輸送層を形成する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、該電子輸送層が、少なくとも電子輸送材料、ハロゲン化アルカリ化合物、及びフッ化アルコールと水との混合溶媒により構成され、電子輸送材料が溶解されている状態で存在する電子輸送層形成用塗布溶液を用い、湿式塗布方式により形成することにより、電子輸送層の形成に用いる電子輸送層形成用塗布液は、塗布液停滞時の粒子等の沈降や析出を生じることがなく、塗布液停滞安定性に優れ、かつ該電子輸送層形成用塗布液を用いて、n型ドーブされた電子輸送層を、低分子成分より構成されている発光層上に湿式塗布方式により形成しても、短絡の発生がなく、電子注入層を設けなくても、低電圧駆動を可能にした有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を実現することができることを見出し、本発明に至った次第である。

【0016】

すなわち、本発明の上記問題は、下記的手段により解決される。

【0017】

1. 基板上に、一对の電極と、該一对の電極の間に、少なくとも正孔輸送層、低分子量有機化合物からなる発光層、及び電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、該電子輸送層が、少なくとも電子輸送材料、ハロゲン化アルカリ化合物、及びフッ化アルコールと水との混合溶媒により構成される電子輸送層形成用塗布溶液を用い、湿式塗布方式により形成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の製造方法。

【0018】

2. 前記混合溶媒におけるフッ化アルコールと水の体積混合比（フッ化アルコール：水）が、80：20～99：1の範囲内であることを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0019】

3. 前記電子輸送層が含有する前記電子輸送材料と前記ハロゲン化アルカリ化合物とのモル比（電子輸送材料：ハロゲン化アルカリ化合物）が、1：3～1：20の範囲内であることを特徴とする第1項または第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0020】

4. 前記ハロゲン化アルカリ化合物のハロゲンが、フッ素、臭素及びヨウ素から選ばれる少なくとも1種で、かつアルカリ金属が、カリウムまたはセシウムであることを特徴とする第1項から第3項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0021】

5. 前記電子輸送材料が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする第1項から第4項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0022】

10

20

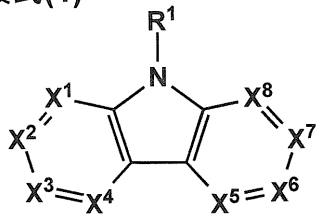
30

40

50

【化1】

一般式(1)



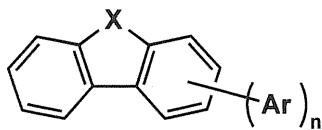
〔式中、 R^1 はアルキル基、水素原子、アリール基またはヘテロアリール基を表す。 $X^1 \sim X^8$ は窒素原子または CR^2 を表す。 R^2 は水素原子、アルキル基アリール基またはヘテロアリール基を表す。〕 10

6. 前記発光層が含有する低分子量有機化合物の少なくとも1種が、下記一般式(2)で表されるホスト化合物であることを特徴とする第1項から第5項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0023】

【化2】

一般式(2)



20

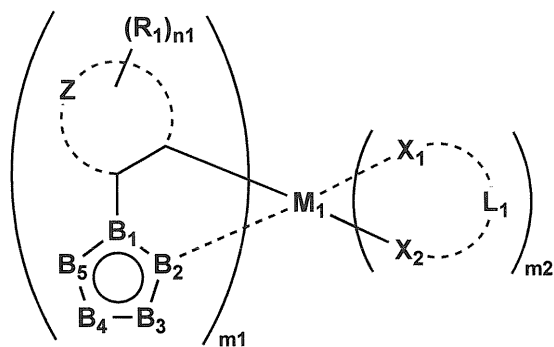
〔式中、 X は NR 、酸素原子、硫黄原子、 CR_2 、または SiR_2 を表す。 R 、 R は各々水素原子または置換基を表す。 Ar は芳香族環を表す。 n は0~8の整数を表す。ただし、分子量は1500以下である。〕

7. 前記発光層が含有する低分子量有機化合物の少なくとも1種が、下記一般式(3)で表されるリン光性ドープ化合物であることを特徴とする第1項から第6項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。 30

【0024】

【化3】

一般式(3)



40

〔式中、 R_1 は置換基を表す。 Z は5~7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0~5の整数を表す。 $B_1 \sim B_5$ は各々炭素原子、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。 M_1 は元素周期表における8族~10族の遷移金属元素を表す。 X_1 及び X_2 は各々炭素原子、窒素原子または酸素原子を表し、 L_1 は X_1 及び X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2、または3を表し、 m_2 は0、1または2を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。ただし、 50

分子量は1500以下である。]

本発明で規定する上記構成により、本発明の問題を解決することができたのは、以下の理由によるものと推測している。

【0025】

一般に、有機化合物の多くは水に溶解しない性質を有し、逆にハロゲン化アルカリ金属塩は有機溶媒には溶解しない特性であるが、電子輸送材料及びハロゲン化アルカリ化合物を含む電子輸送層形成用塗布液を調製する際に、フッ化アルコールと水との混合溶媒を用いることにより、双方の化合物を安定して溶解することができ、特に、フッ化アルコールと水の体積混合比率、あるいは、電子輸送材料とハロゲン化アルカリ化合物とのモル比を特定の条件に設定することにより、電子輸送層形成用塗布液の高い塗布液安定性を付与することができることを見出したものである。本発明に係る電子輸送層形成用塗布液は、各構成材料が溶解した状態で存在する溶解液であるため、溶質濃度が溶解度以下の条件であれば、析出を起こすことなく、従来用いられていた電子輸送材料粒子を含む分散液に対して、長時間での塗布液停滞安定性が飛躍的に向上させることができた。

10

【0026】

また、本発明の上記効果は、電子輸送層形成工程で長時間にわたり塗布液を供給しながら塗布する場合に特に顕著に表れる。従来用いられていた粒子を分散した状態で含有する塗布液の場合には、粒子の沈降などにより、送液用配管が詰まりを起こすなどして、塗布工程トラブルを招きやすいが、本発明に係る電子輸送層形成用塗布液は溶液状態で、適切な溶解量を持つ溶液とすることによって、溶質の析出などを抑えることが容易である。そのため、工程を止めて、配管のメンテナンスを行う頻度を極端に少なくすることができ、結果的に、工程の稼働率が向上し、生産コストの低下につながる。

20

【0027】

また、フッ化アルコールと水の混合溶媒であれば、低分子量材料で構成されている発光層上に電子輸送層を、湿式塗布法で積層できる理由については、定かではないが、低分子量の有機化合物との相互作用が大きすぎず、形成されている発光層への浸透が少ないことや、相互作用が小さすぎず、塗布の際にはじくなどの故障が表れにくい特異な溶媒であるものと推測される。

【発明の効果】

【0028】

本発明の上記手段により、塗布液停滞時の粒子等の沈降や析出を生じることがなく、塗布液停滞安定性に優れ、かつ該電子輸送層形成用塗布液を用いて、n型ドーパされた電子輸送層を、低分子成分より構成されている発光層上に湿式塗布方式により形成しても、短絡の発生がなく、電子注入層を設けなくても、低電圧駆動を可能にした有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】有機エレクトロルミネッセンス素子の概略的な構成の一例を示す断面図

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、基板上に、一对の電極と、該一对の電極の間に、少なくとも正孔輸送層、低分子量有機化合物からなる発光層、及び電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、該電子輸送層が、少なくとも電子輸送材料、ハロゲン化アルカリ化合物、及びフッ化アルコールと水との混合溶媒により構成される電子輸送層形成用塗布溶液を用い、湿式塗布方式により形成することを特徴とし、塗布液停滞安定性に優れた電子輸送層形成用塗布液を用いて、n型ドーパされた電子輸送層を、低分子成分より構成されている発光層上に湿式塗布方式により形成し、短絡の発生がなく、低電圧駆動を可能にした有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を実現することができる。この特徴は、請求項1から請求項7に係る発明に共通する技術的特徴である。

40

50

【 0 0 3 1 】

本発明の実施態様としては、本発明の目的とする効果をより発現できる観点から、前記混合溶媒におけるフッ化アルコールと水の体積混合比（フッ化アルコール：水）が、80：20～99：1の範囲内であることが好ましい。また、前記電子輸送層が含有する前記電子輸送材料と前記ハロゲン化アルカリ化合物とのモル比（電子輸送材料：ハロゲン化アルカリ化合物）が、1：3～1：20の範囲内であることが好ましい。また、本発明に係るハロゲン化アルカリ化合物のハロゲンが、フッ素、臭素及びヨウ素から選ばれる少なくとも1種で、かつアルカリ金属が、カリウムまたはセシウムであることが好ましい。また、本発明に係る電子輸送材料が、前記一般式（1）で表される化合物であること、本発明に係る発光層が含有する低分子量有機化合物の少なくとも1種が、前記一般式（2）で表されるホスト化合物であること、本発明に係る発光層が含有する低分子量有機化合物の少なくとも1種が、前記一般式（3）で表されるリン光性ドーバント化合物であることが、好ましい態様である。

10

【 0 0 3 2 】

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

【 0 0 3 3 】

《有機エレクトロルミネッセンス素子の構成》

はじめに、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子ともいう。）の構成の詳細について説明する。

20

【 0 0 3 4 】

図1は、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の概略的な構成の一例を示す断面図である。

【 0 0 3 5 】

図1に示すように、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子100は、可撓性支持基板1を有している。可撓性支持基板1上には陽極2が形成され、陽極2上には有機機能層20が形成され、有機機能層20上には陰極8が形成されている。

【 0 0 3 6 】

有機機能層20とは、陽極2と陰極8との間に設けられている各層をいう。具体的な有機機能層20としては、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6、電子注入層7が含まれ、そのほかに正孔ブロック層や電子ブロック層等が含まれてもよい。

30

【 0 0 3 7 】

可撓性支持基板1上の陽極2、有機機能層20、陰極8は封止接着剤9を介して可撓性封止部材10によって封止されている。

【 0 0 3 8 】

なお、有機EL素子100のこれらの層構造（図1参照）は単に好ましい具体例を示したものであり、本発明はこれらに限定されない。例えば、本発明に係る有機EL素子100の構成としては、下記（i）～（viii）の層構造を有していてもよい。

【 0 0 3 9 】

（i）可撓性支持基板／陽極／発光層／電子輸送層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

（ii）可撓性支持基板／陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

（iii）可撓性支持基板／陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

（iv）可撓性支持基板／陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

（v）可撓性支持基板／陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

40

50

(vi) ガラス支持体 / 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極 / 封止部材

(vii) ガラス支持体 / 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極 / 封止部材

(viii) ガラス支持体 / 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極 / 封止部材

〔有機EL素子の有機機能層〕

次いで、本発明に係る有機EL素子を構成する有機機能層の詳細について説明する。

【0040】

(1: 注入層 正孔注入層、電子注入層)

本発明に係る有機EL素子においては、注入層は必要に応じて設けることができる。注入層としては電子注入層と正孔注入層があり、上記の如く陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

10

【0041】

本発明でいう注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機機能層間に設けられる層で、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ディー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123~166頁)にその詳細が記載されており、正孔注入層と電子注入層とがある。

【0042】

正孔注入層としては、例えば、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に適用可能な正孔注入材料としては、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、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体等を含むポリマーやアニリン系共重合体、ポリアリールアルカン誘導体、または導電性ポリマーが挙げられ、好ましくはポリチオフエン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体であり、さらに好ましくはポリチオフエン誘導体である。

20

【0043】

本発明に係る有機EL素子においては、電子注入層は、設けても、あるいは設けなくても、いずれであっても構わない。本発明で適用可能な電子注入層としては、例えば、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にその詳細が記載されており、具体的には、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。本発明においては、上記バッファ層(注入層)はごく薄い膜であることが望ましく、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムが好ましい。その膜厚は0.1nm~5μm程度、好ましくは0.1~100nm、さらに好ましくは0.5~10nm、最も好ましくは0.5~4nmである。

30

【0044】

(2: 正孔輸送層)

本発明に係る正孔輸送層を構成する正孔輸送材料としては、上記正孔注入層で適用するのと同様の化合物を使用することができるが、さらには、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。

40

【0045】

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(以下、TPDと略記する。); 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

50

, 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、さらには、米国特許第 5 , 0 6 1 , 5 6 9 号明細書に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4 , 4 - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (以下、N P D と略記する。)、特開平 4 - 3 0 8 6 8 8 号公報に記載されているトリフェニルアミノユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4 , 4 , 4 - トリス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ] トリフェニルアミン (以下、M T D A T A と略記する。) 等が挙げられる。
【 0 0 4 6 】

10

さらに、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p 型 - S i、p 型 - S i C 等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。本発明においては、正孔輸送層の上層として発光層を塗布するため、これら高分子材料が好適に用いることができる。

20

【 0 0 4 7 】

また、特開平 4 - 2 9 7 0 7 6 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 9 6 1 4 0 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 0 2 1 7 5 号公報、J . A p p l . P h y s . , 9 5 , 5 7 7 3 (2 0 0 4)、特開平 1 1 - 2 5 1 0 6 7 号公報、J . H u a n g e t . a l . 著文献 (A p p l i e d P h y s i c s L e t t e r s 8 0 (2 0 0 2) , p . 1 3 9)、特表 2 0 0 3 - 5 1 9 4 3 2 号公報に記載されているような、いわゆる p 型半導体的性質を有するとされる正孔輸送材料を用いることもできる。

【 0 0 4 8 】

本発明において、正孔輸送層は、湿式塗布法 (例えば、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法等) を用いて、塗布、乾燥することにより形成することができる。また、その他の正孔輸送層の形成方法としては、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、ラングミュア - プロジェット法 (L B 法) 等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。

30

【 0 0 4 9 】

正孔輸送層の膜厚については、特に制限はないが、通常は 5 n m ~ 5 μ m 程度、好ましくは 5 ~ 2 0 0 n m である。この正孔輸送層は上記材料の 1 種または 2 種以上からなる一層構造であってもよい。

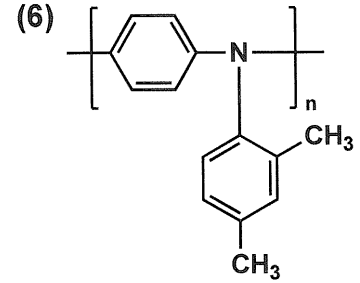
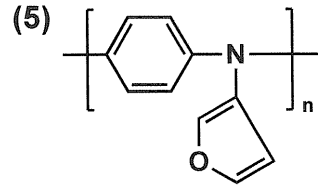
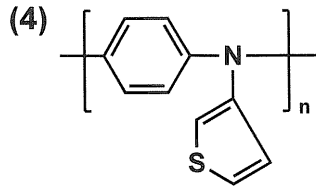
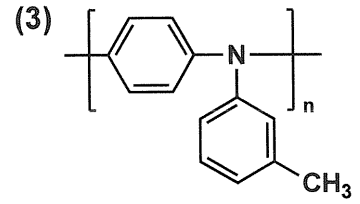
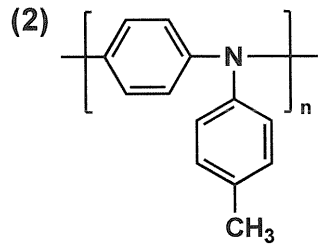
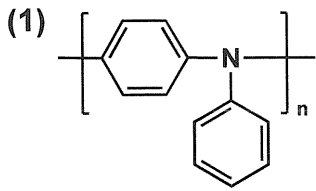
【 0 0 5 0 】

以下、本発明に係る有機 E L 素子の正孔輸送材料に用いられる化合物の好ましい化合物例 (例示化合物 (1) ~ (6 0)) を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

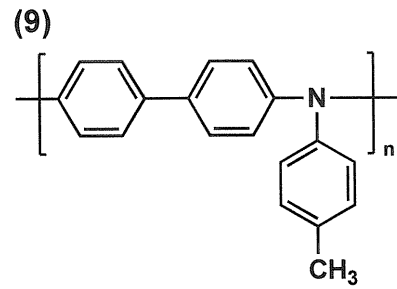
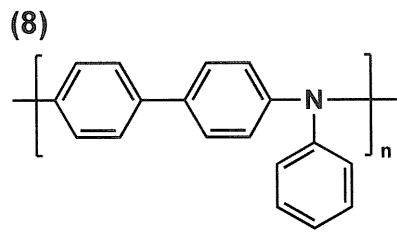
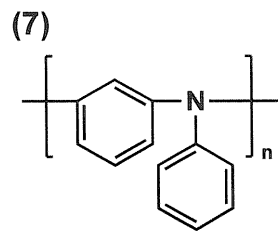
40

【 0 0 5 1 】

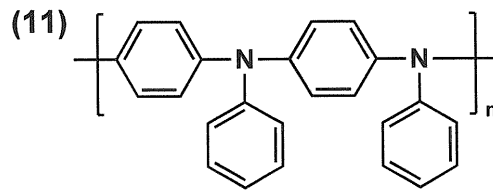
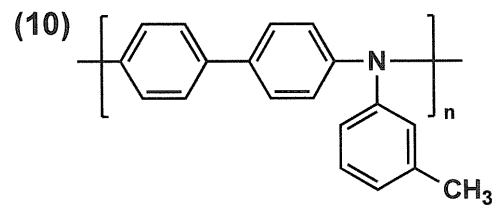
【化 4】



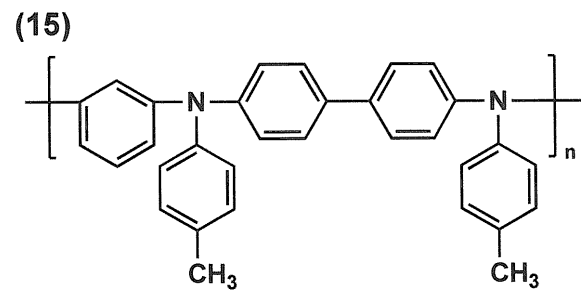
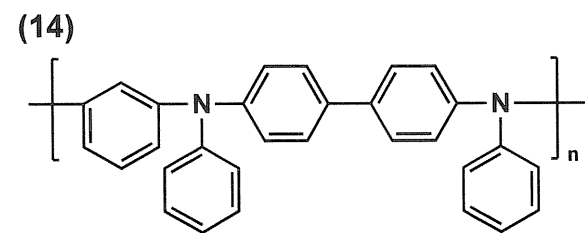
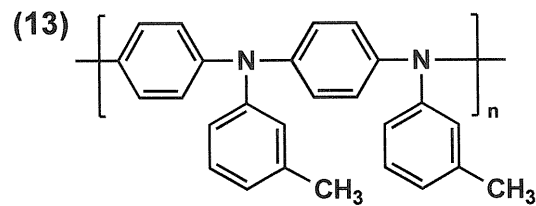
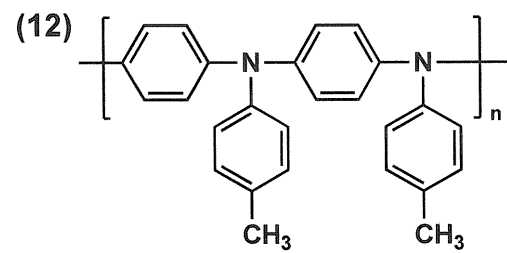
10



20

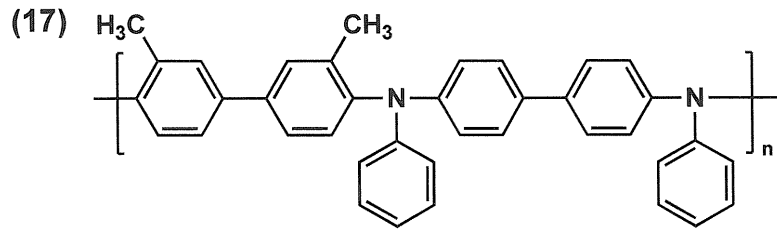
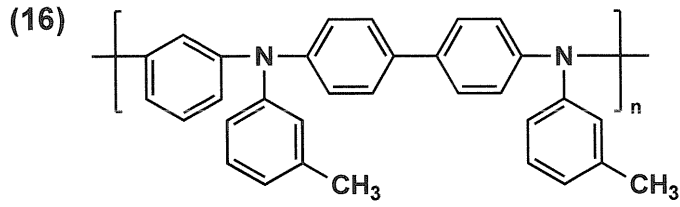


30

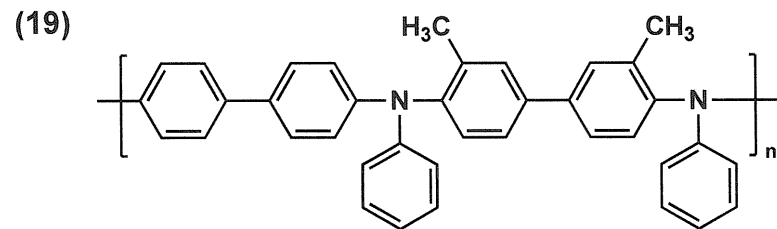
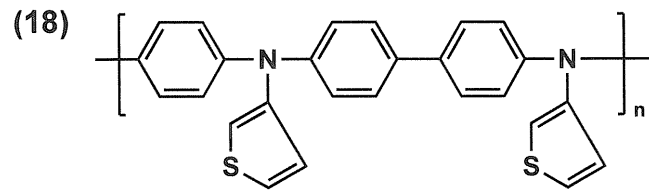


40

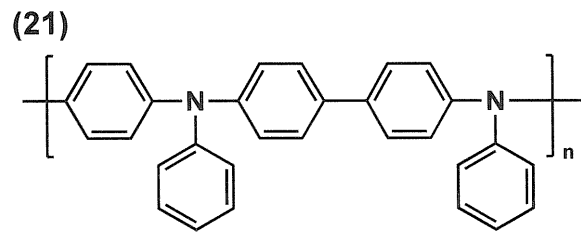
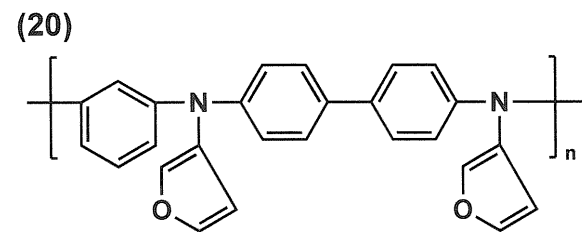
【化5】



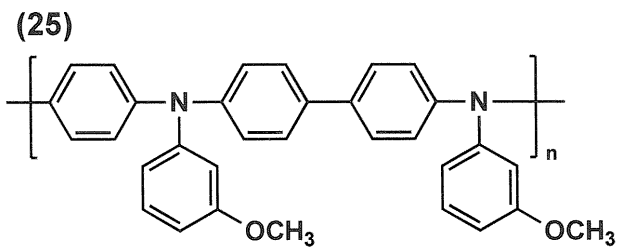
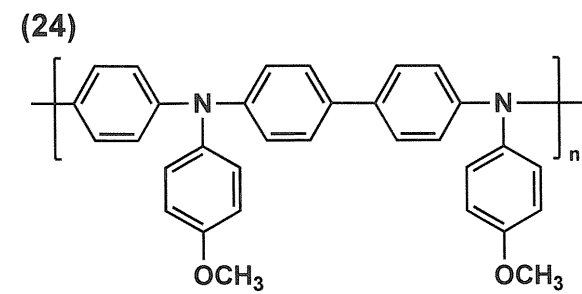
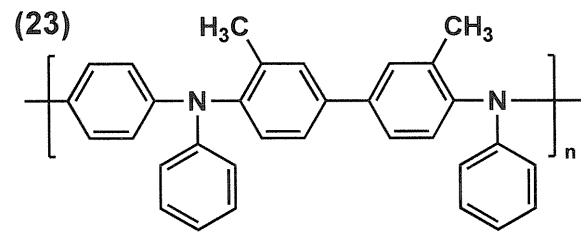
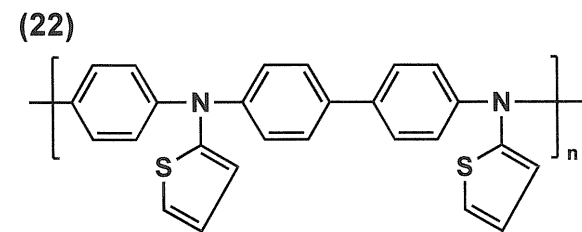
10



20



30

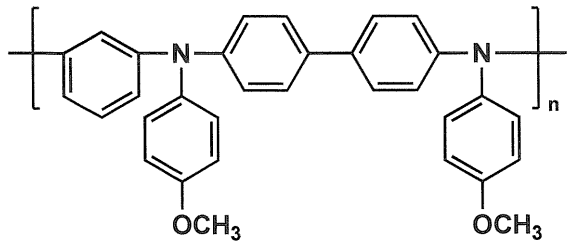


40

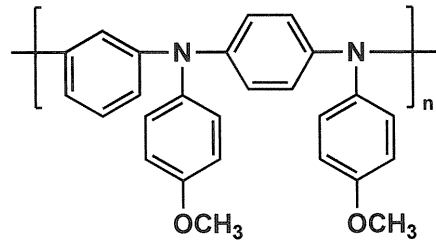
【0053】

【化 6】

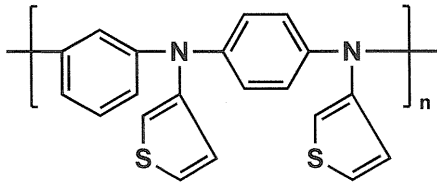
(26)



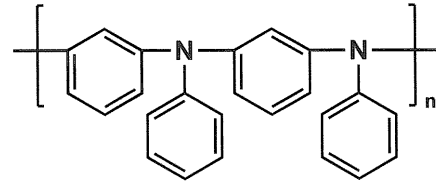
(27)



(28)

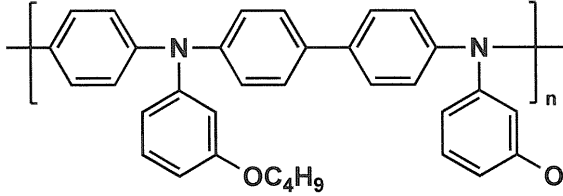


(29)

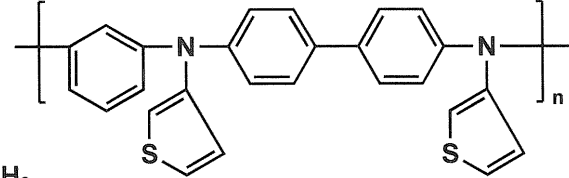


10

(30)

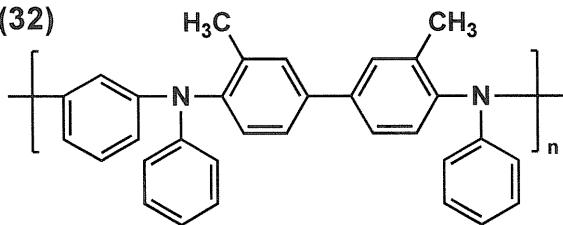


(31)

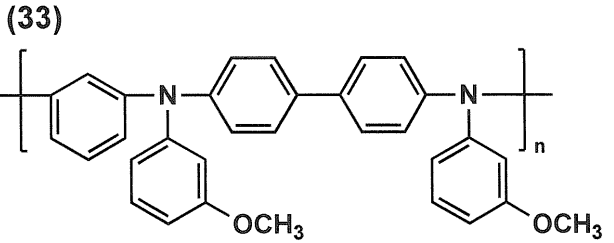


20

(32)

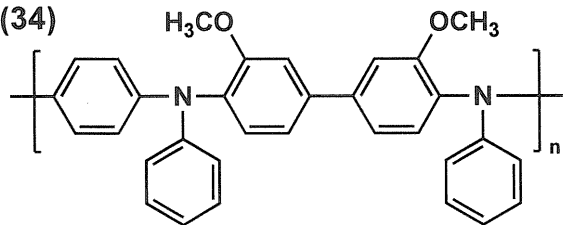


(33)

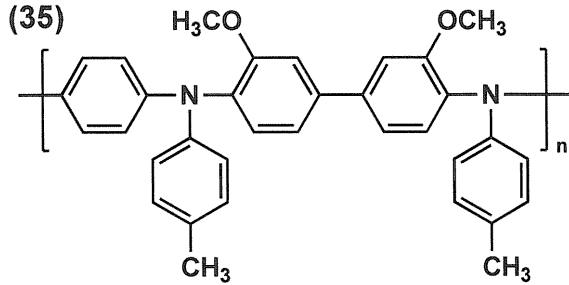


30

(34)



(35)

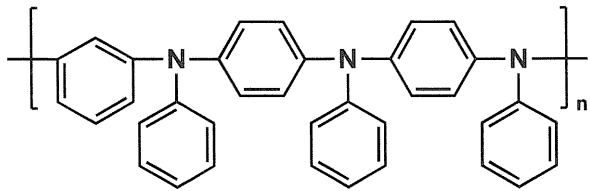


40

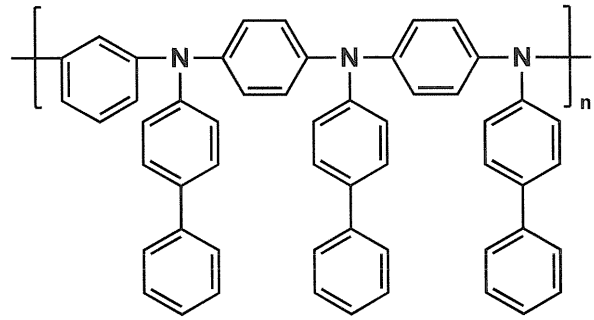
【 0 0 5 4 】

【化7】

(36)

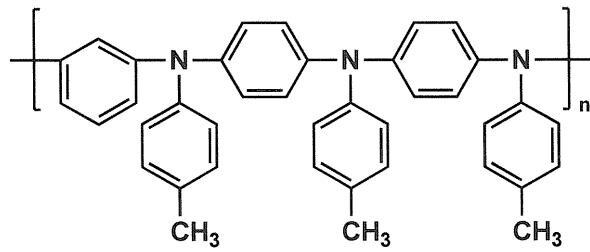


(37)

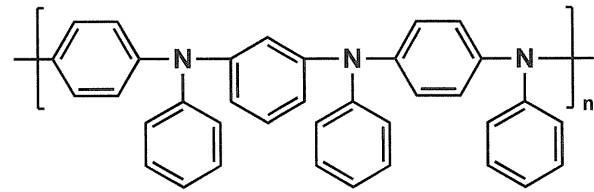


10

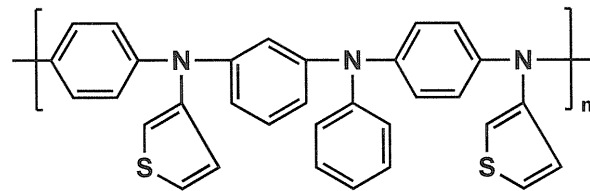
(38)



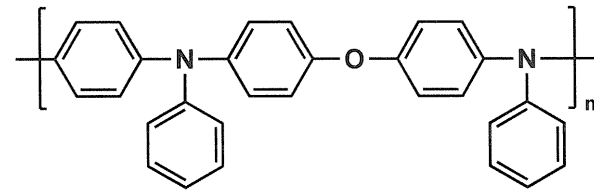
(39)



(40)

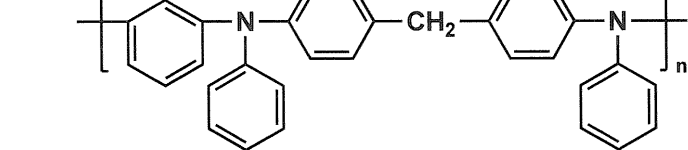


(41)



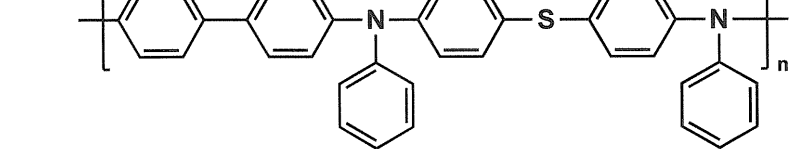
20

(42)

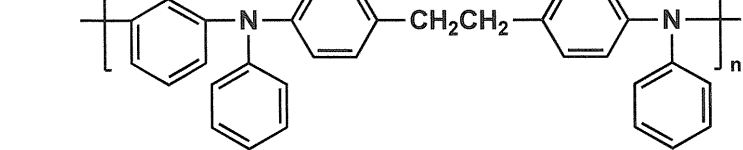


30

(43)



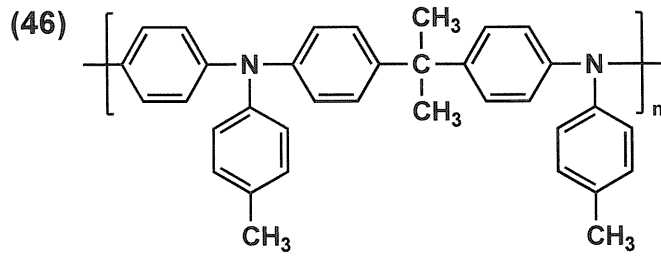
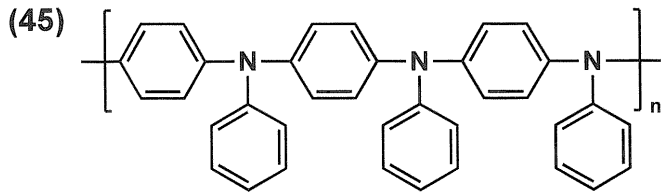
(44)



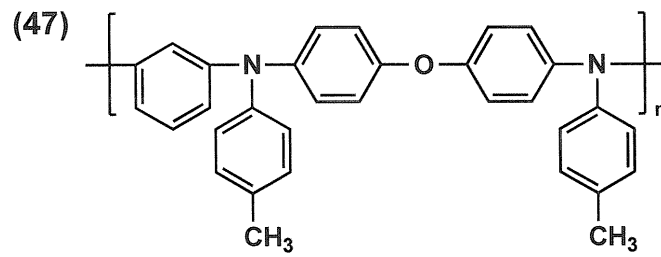
40

【0055】

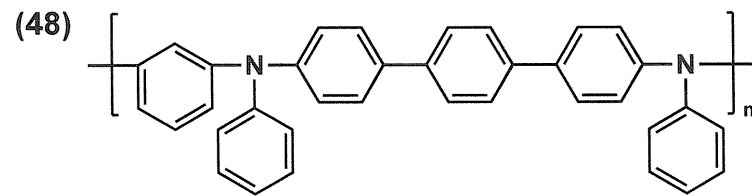
【化 8】



10



20

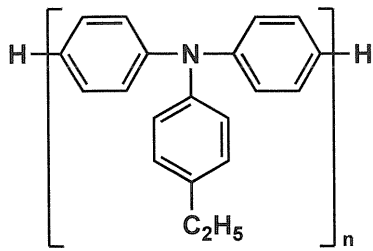


【 0 0 5 6 】

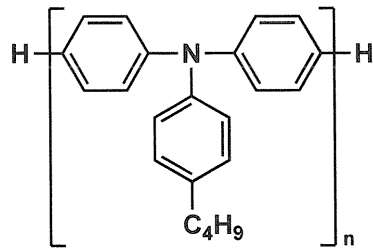
30

【化 9】

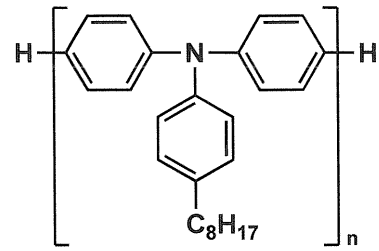
(49)



(50)

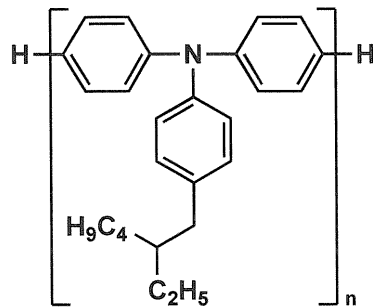


(51)

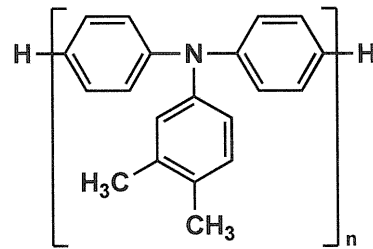


10

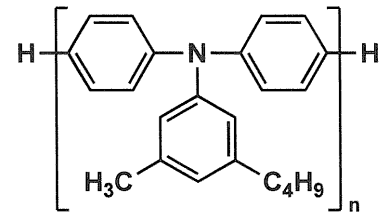
(52)



(53)

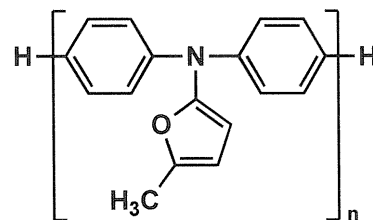


(54)

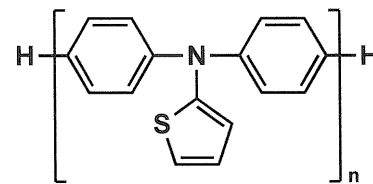


20

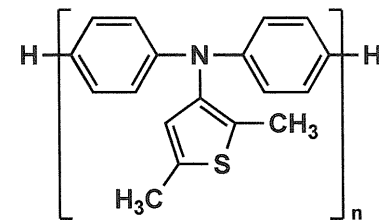
(55)



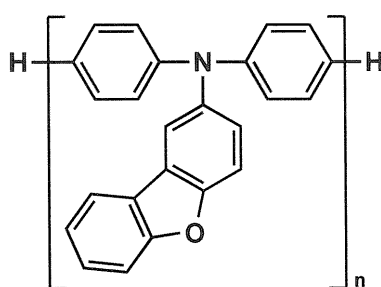
(56)



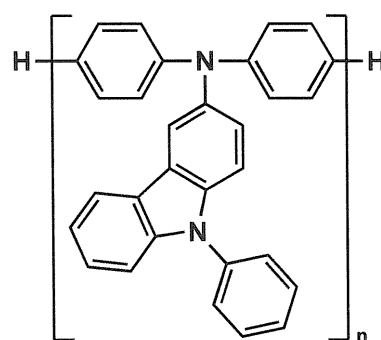
(57)



(58)

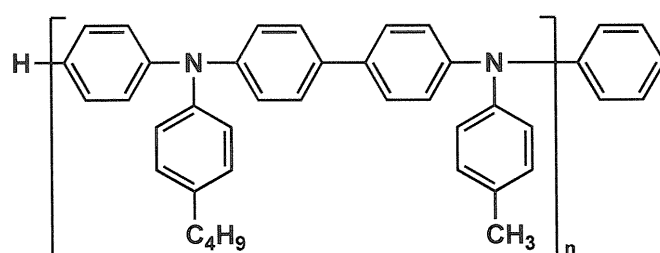


(59)



30

(60)



40

【 0 0 5 7 】

なお、上記例示化合物に記載の n は重合度を表し、重量平均分子量が 50,000 ~ 200,000 の範囲となる整数を表す。重量平均分子量は 60,000 ~ 100,000 の範囲であることがさらに好ましい。高分子を一次粒子化したい場合は、上記の分子量の

50

範囲よりも高分子量側を使用することが好ましく、200,000～1000,000の範囲で使用することがより好ましい。

【0058】

これらの高分子化合物は、例えば、Makromol. Chem., 193, 909頁(1992)等に記載の公知の方法で合成することができる。

【0059】

(3:電子輸送層)

本発明に係る電子輸送層は、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔ブロック層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層で用いてもよいし、複数層設けることもできる。例えば、正孔ブロック層/電子輸送層の組み合わせとして用いることができる。

10

【0060】

本発明の有機EL素子の製造方法としては、本発明に係る電子輸送層が、少なくとも電子輸送材料、ハロゲン化アルカリ化合物、及びフッ化アルコールと水との混合溶媒により構成される電子輸送層形成用塗布溶液を用い、湿式塗布方式により形成することを特徴とする。

【0061】

電子輸送層は、単層、あるいは複数層とする場合は、発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔ブロック材料を兼ねる)としては、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、例えば、フルオレン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、シロール誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、8-キノリノール誘導体等の金属錯体等が挙げられる。

20

【0062】

その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。

【0063】

これらの中でもカルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ピリジン誘導体等が本発明では好ましく、アザカルバゾール誘導体であることがより好ましい。

30

【0064】

本発明では、この中でも、フッ化アルコールへの溶解度が高い有機電子輸送材料として、後述する前記一般式(1)で表される化合物を好適に用いることができる。

【0065】

また、本発明の特徴として、電子輸送層にはハロゲン化アルカリ金属塩を含有する。ハロゲン化アルカリ金属塩は有機溶媒への溶解度が低いため、水溶液としてはフッ化アルコールと水との混合溶媒を用い、有機電子輸送材料を溶解した混合溶媒液に添加し、攪拌して、電子輸送層形成用塗布溶液とする。

40

【0066】

また、フッ化アルコールと水の混合比率は、特に限定するものではないが、フッ化アルコール:水として80:20～99:1の範囲内であることが好ましい。有機電子輸送材料とハロゲン化アルカリ金属塩の両方が溶解しやすい混合比率であれば、成膜した際の膜の形成状態がより良くなる。また、両方が溶解しやすい混合比率であることにより、溶液を長時間保存しても、析出が起こることがなく、長期間にわたり良好な塗布溶液安定性を維持することができる。

【0067】

また、電子輸送層に含まれる電子輸送材料とハロゲン化アルカリ金属塩のモル比率は、特に限定するものではないが、電子輸送材料:ハロゲン化アルカリ化合物として1:3～1:20の範囲内であることが好ましい。

50

【0068】

ハロゲン化アルカリ金属塩のドーブ濃度を高くすることで、よりn型ドーブの効果が発揮しやすくなり、低電圧化が起こりやすくなる。また、適切なドーブ濃度の範囲で成膜することで、膜中におけるドーパントの適度の凝集が起こり、n型ドーブの効果が発揮されやすくなる。

【0069】

アルカリ金属としては、原子量の大きいイオンの方が、n型ドーブのその効果は大きく、より好適に用いることができる。例えば、カリウム塩、セシウム塩をより好適に用いることができる。

【0070】

本発明では、発光層上の積層性が良いため、フッ化アルコールを好適に用いることができるが、発光層に高分子化合物を用いた場合は、特許文献1で示されているように、フッ化アルコール以外の水と混和する溶媒を用いてもかまわない。

10

【0071】

フッ化アルコールの具体例を以下に示すが、本発明においてはこれら例示する化合物に限定されるものではない。

【0072】

フッ化アルコールとしては、例えば、テトラフルオロプロパノール、ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 2 - トリフルオロエタノール、2 - (パーフルオロブチル)エタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロ - 1 - ヘキサノール、2 - (パーフルオロブチル)エチルアルコール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロヘキサノール、1, 1, 2, 2 - テトラヒドロパーフルオロヘキシルアルコール、1H, 1H, 2H, 2H - ノナフルオロ - 1 - ヘキサノール、1H, 1H, 2H, 2H - ノナフルオロ - n - ヘキサノール、1H, 1H, 2H, 2H - ノナフルオロヘキサノール、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロヘキサン - 1 - オール、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロヘキサノール3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロ - 1 - ヘキサノール、2 - (パーフルオロヘキシル)エタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロ - 1 - オクタノール、2 - (パーフルオロヘキシル)エチルアルコール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクタノール、1, 1, 2, 2 - テトラヒドロパーフルオロオクタノール、1, 1, 2, 2 - テトラヒドロトリデカフルオロオクタノール、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロ - 1 - オクタノール、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロオクタン - 1 - オール、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロオクタノール、1H, 1H, 2H, 2H - トリデカフルオロ - n - オクタノール、1H, 1H, 2H, 2H - トリデカフルオロオクタノール、2 - (トリデカフルオロヘキシル)エタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロ - 1 - オクタノール、パーフルオロヘキシルエタノールなどを用いることができる。この中でも、テトラフルオロプロパノール、ペンタフルオロプロパノールを好適に用いることができる。

20

30

【0073】

本発明においては、電子輸送層は、湿式塗布法（例えば、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法等）を用いて、塗布、乾燥することにより形成することを特徴とする。

40

【0074】

電子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、好ましくは5～200nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

【0075】

本発明における電子輸送層では、ハロゲン化アルカリ化合物を含有することを特徴の一つとする。

【0076】

50

本発明に係るハロゲン化アルカリ化合物を構成するハロゲンとしては、フッ素、臭素及びヨウ素から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0077】

また、アルカリ金属の種類としては特に制限はないが、Na、K、Csが挙げられ、好ましくはK、Cs、さらに好ましくはCsである。

【0078】

具体的なハロゲン化アルカリ化合物としては、例えば、フッ化セシウム、塩化セシウム、臭化セシウム、ヨウ化セシウム、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム等を挙げることができる。

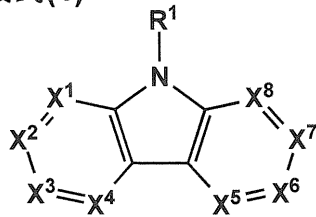
【0079】

本発明に係る電子輸送層においては、電子輸送材料として、下記一般式(1)で表される化合物を用いることが好ましい。

【0080】

【化10】

一般式(1)



10

20

【0081】

上記一般式(1)において、R¹はアルキル基、水素原子、アリール基またはヘテロアリール基を表し、X¹~X⁸は窒素原子またはCR²を表し、R²は水素原子、アルキル基アリール基またはヘテロアリール基を表す。

【0082】

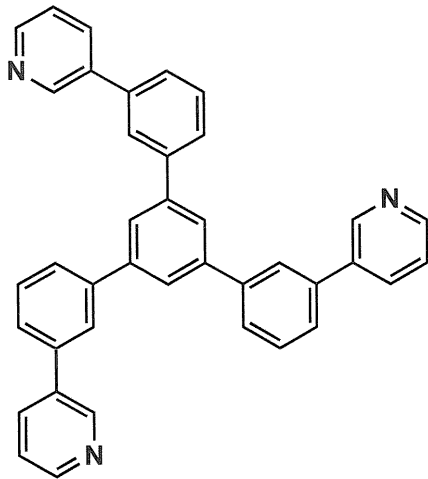
以下、本発明に係る有機EL素子の電子輸送層の形成に好ましく用いられる前記一般式(1)で表される化合物を含む従来公知の化合物(電子輸送材料)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0083】

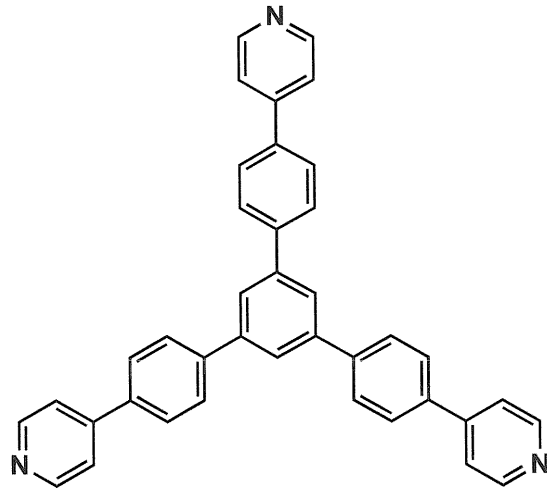
30

【化 1 1】

ET1-1

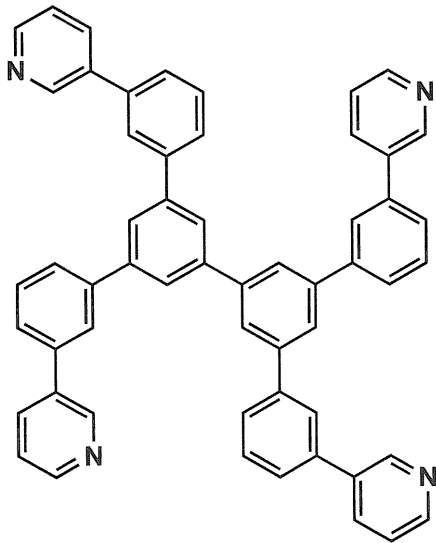


ET1-2

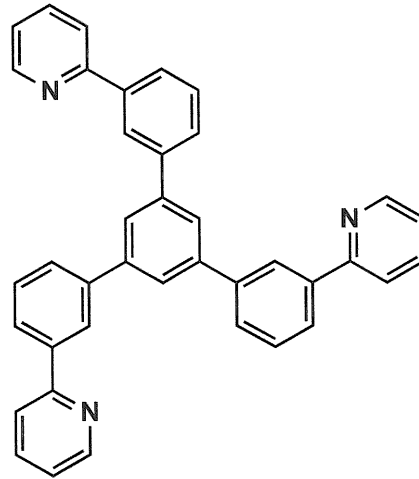


10

ET1-3

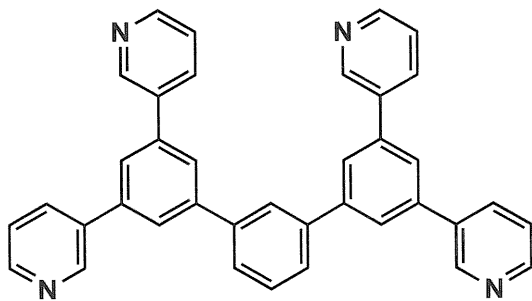


ET1-4

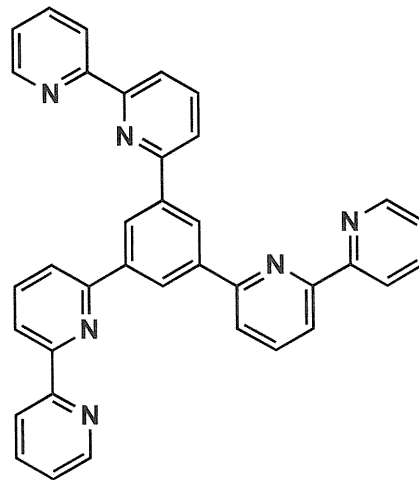


20

ET1-5



ET1-6



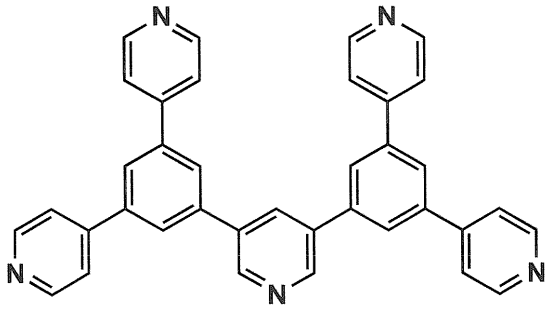
30

40

【 0 0 8 4 】

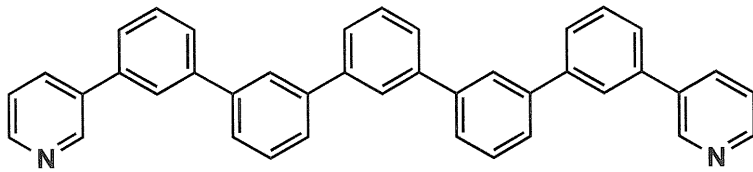
【化 1 2】

ET1-7

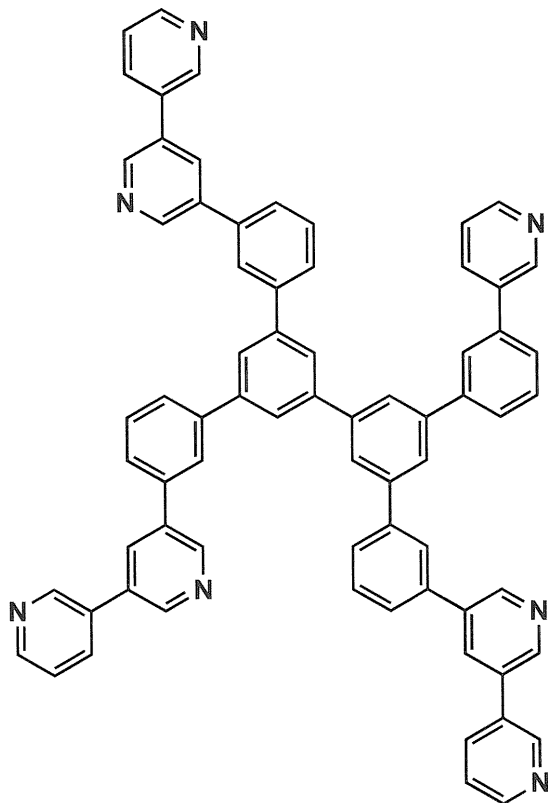


10

ET1-8



ET1-9



20

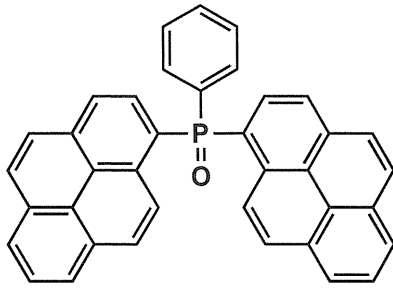
30

40

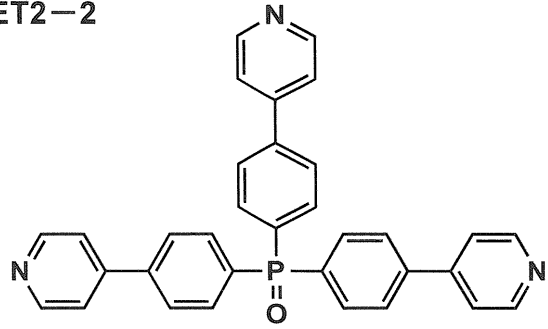
【 0 0 8 5 】

【化 1 3】

ET2-1

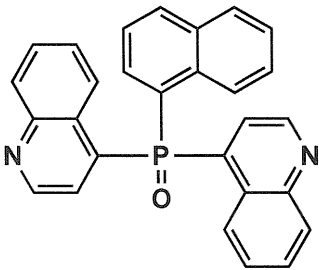


ET2-2

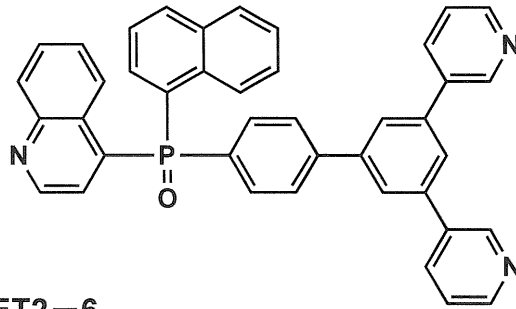


10

ET2-3

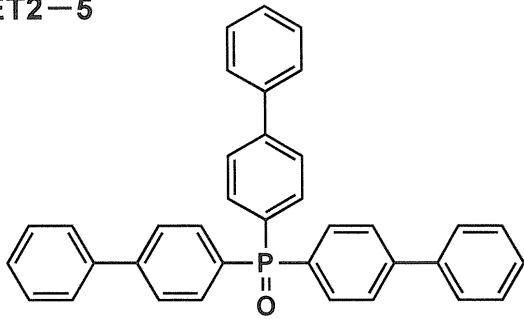


ET2-4

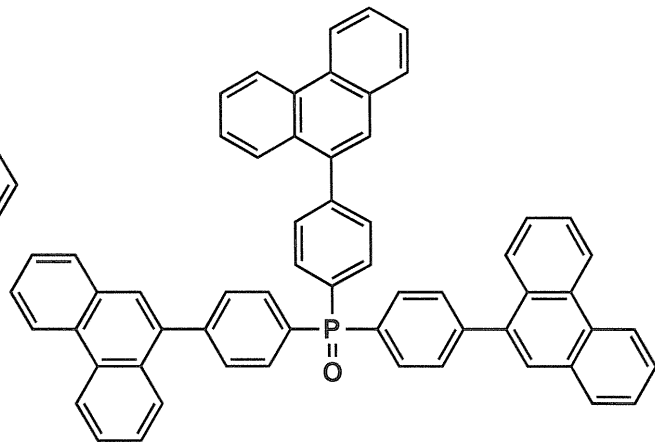


20

ET2-5

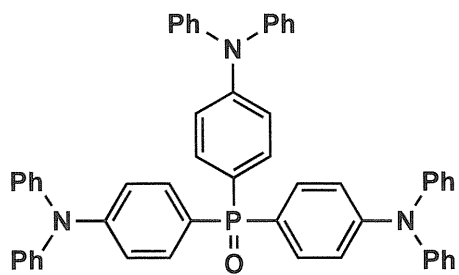


ET2-6

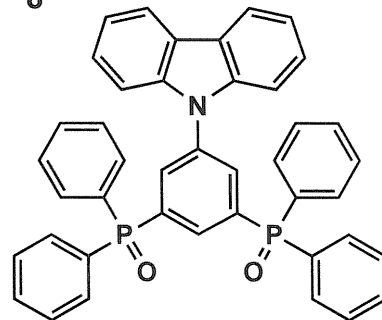


30

ET2-7



ET2-8

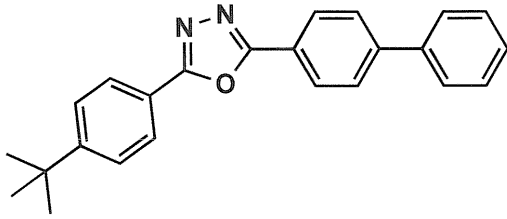


40

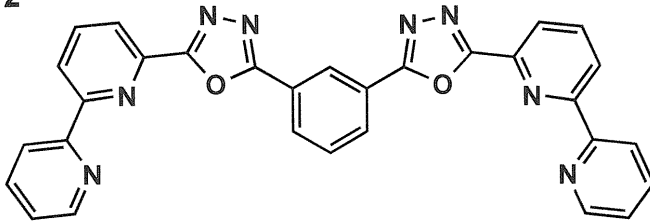
【 0 0 8 6 】

【化 1 4】

ET3-1

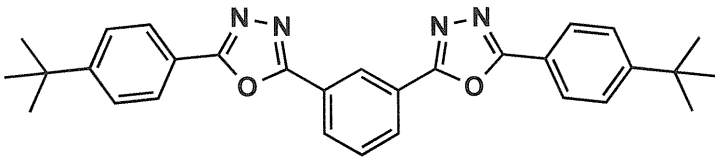


ET3-2



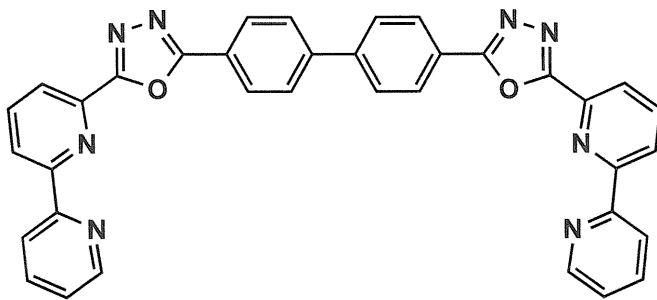
10

ET3-3



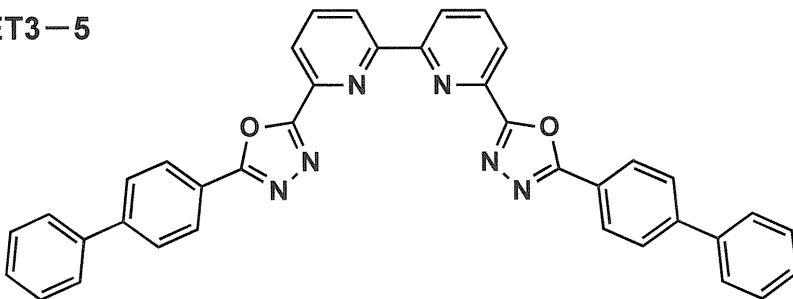
20

ET3-4



30

ET3-5

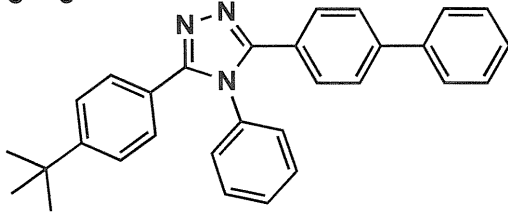


40

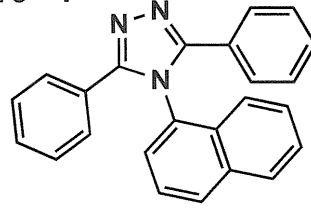
【 0 0 8 7 】

【化15】

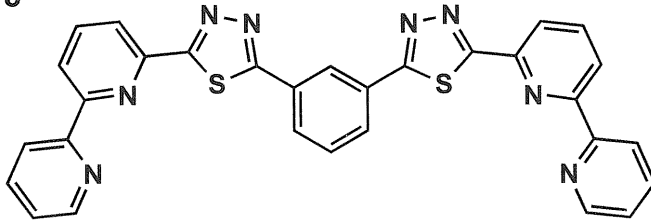
ET3-6



ET3-7

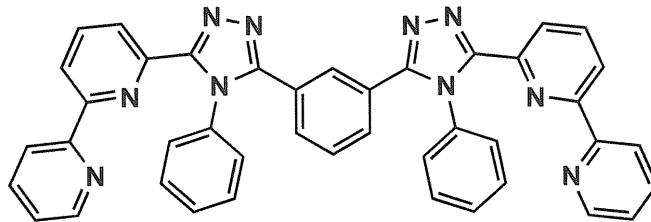


ET3-8



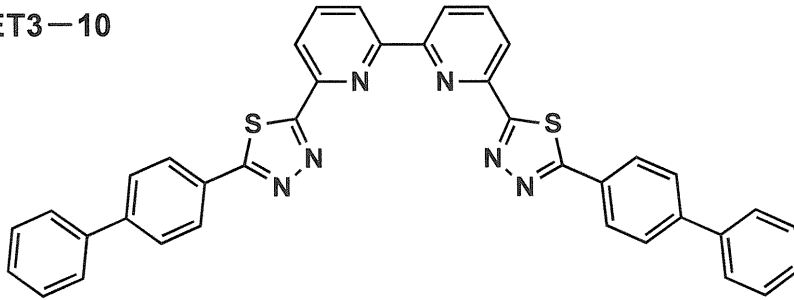
10

ET3-9



20

ET3-10

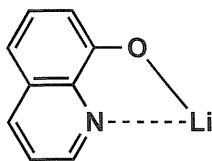


30

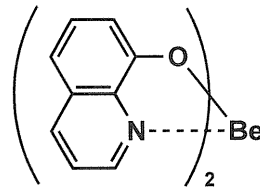
【0088】

【化16】

ET4-1



ET4-2

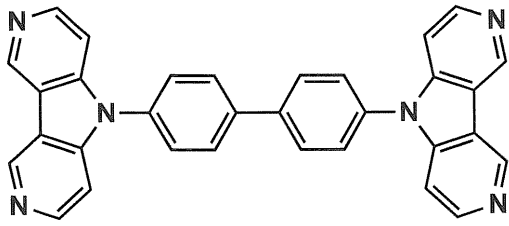


40

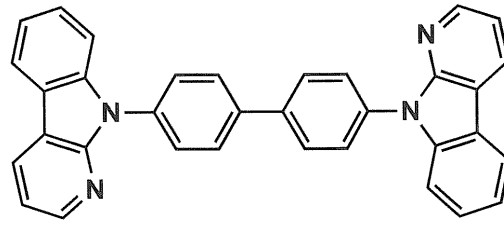
【0089】

【化 17】

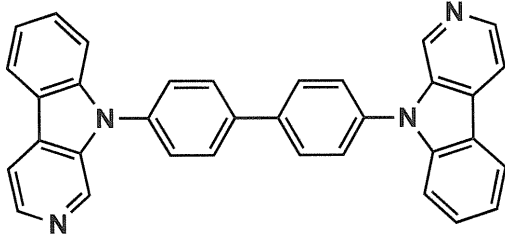
ET5-1



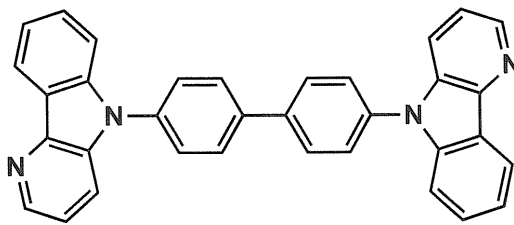
ET5-2



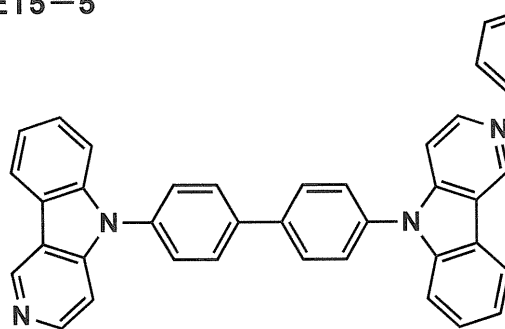
ET5-3



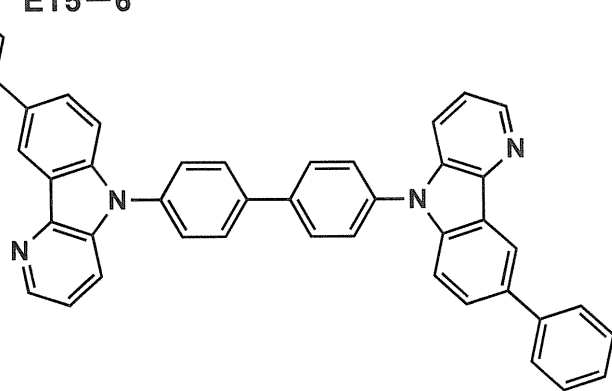
ET5-4



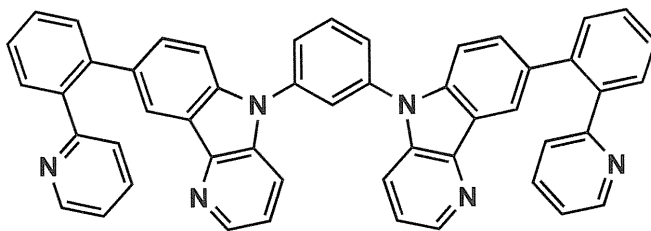
ET5-5



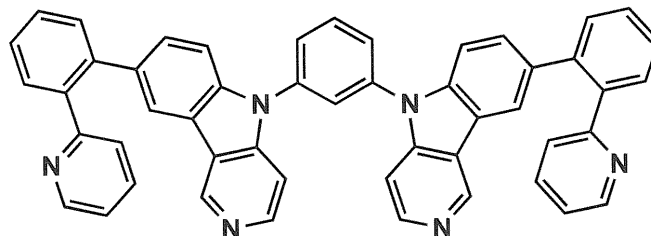
ET5-6



ET5-7



ET5-8



10

20

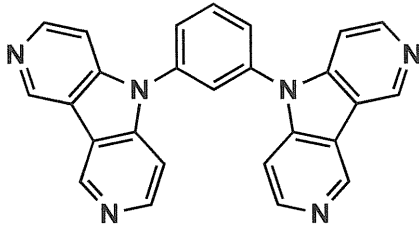
30

40

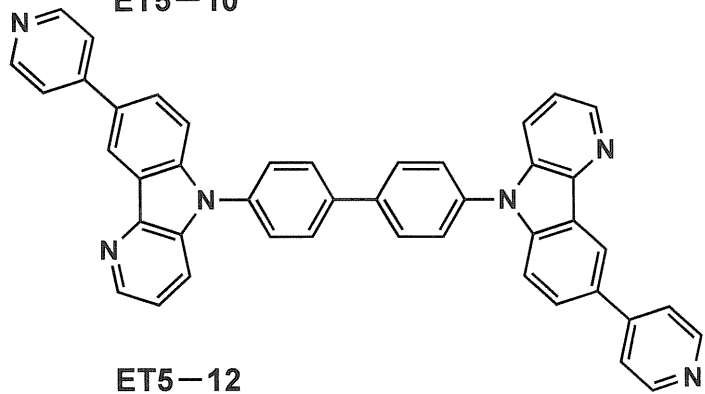
【0090】

【化 1 8】

ET5-9

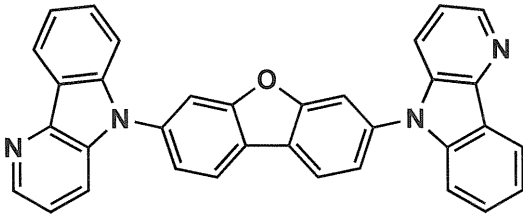


ET5-10

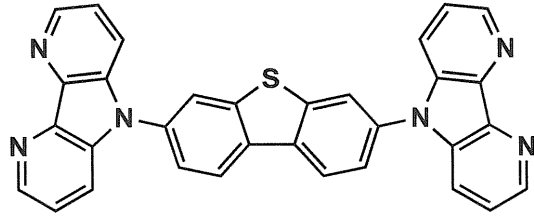


10

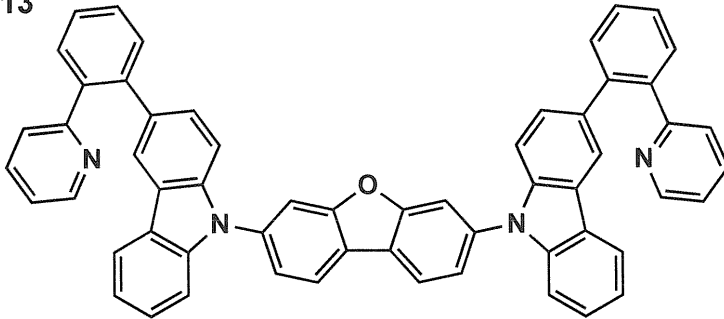
ET5-11



ET5-12

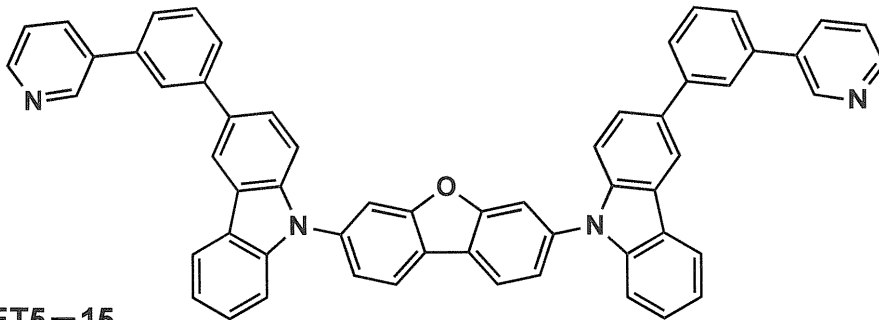


ET5-13



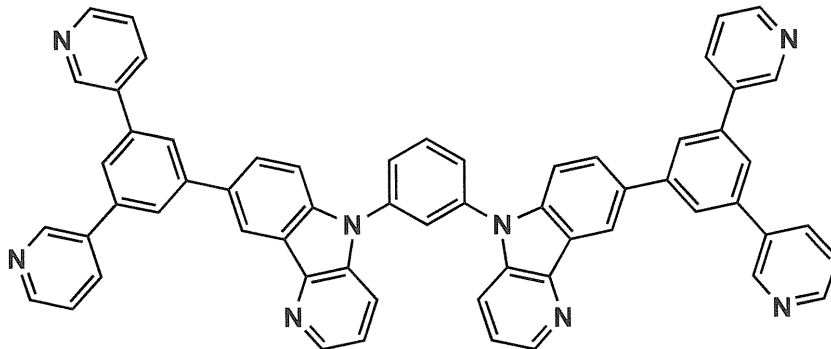
20

ET5-14



30

ET5-15

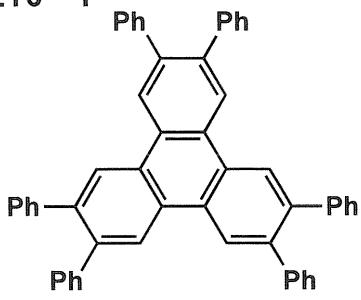


40

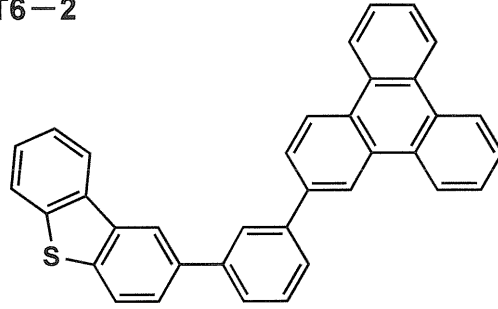
【 0 0 9 1 】

【化 1 9】

ET6-1

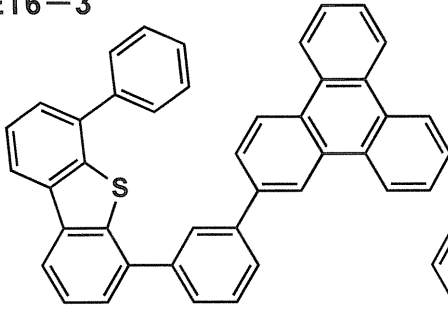


ET6-2

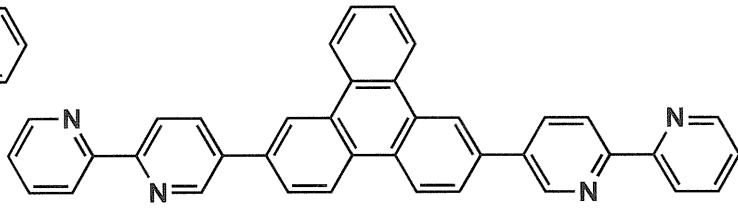


10

ET6-3

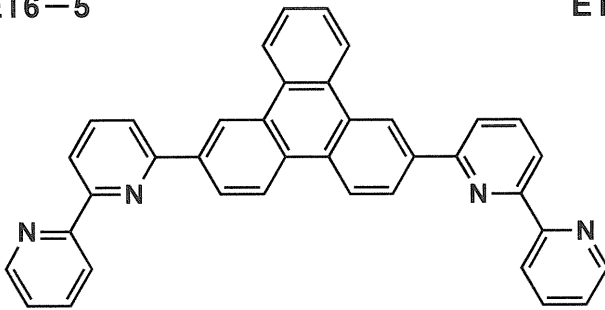


ET6-4

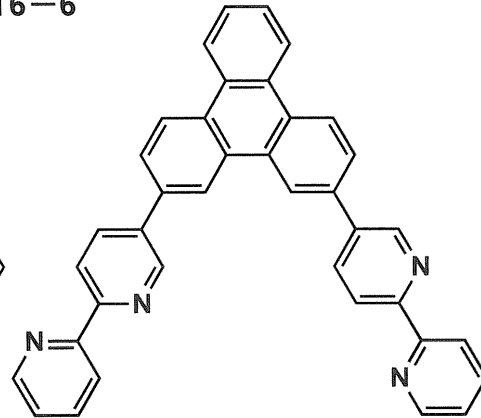


20

ET6-5



ET6-6

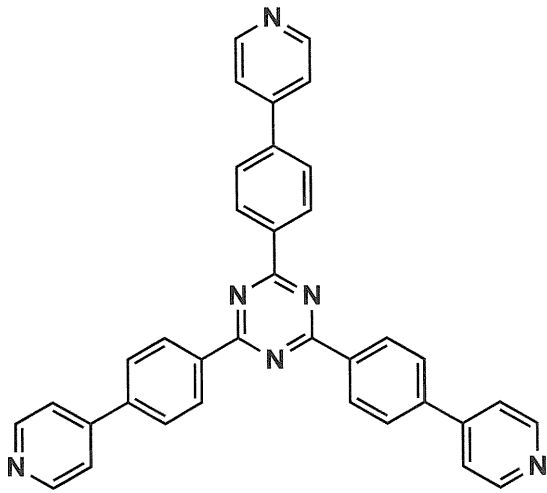


30

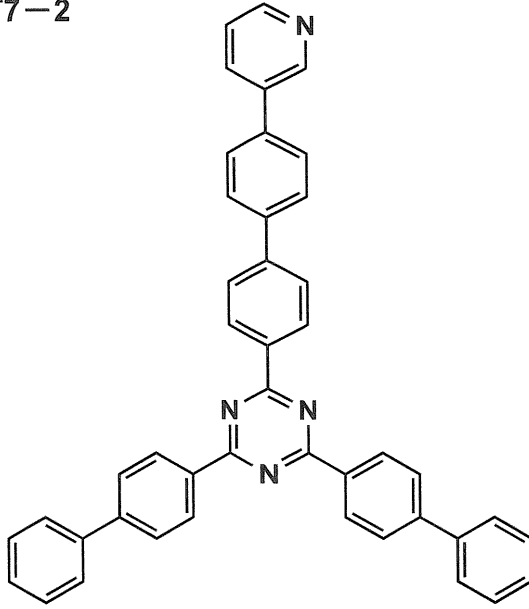
【 0 0 9 2 】

【化 2 0】

ET7-1

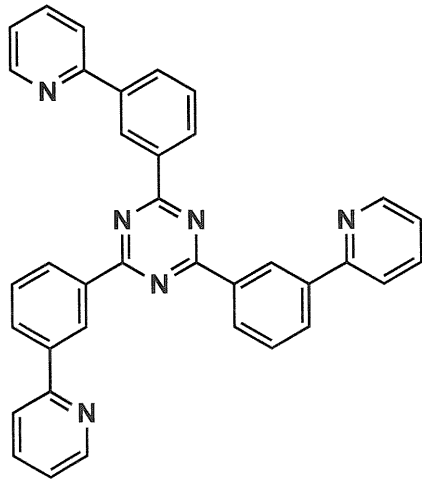


ET7-2

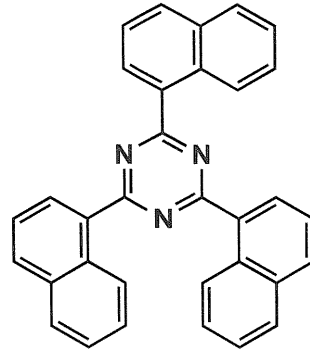


10

ET7-3



ET7-4



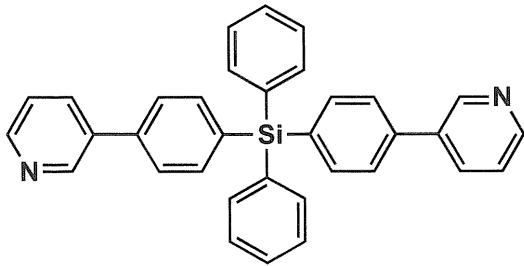
20

30

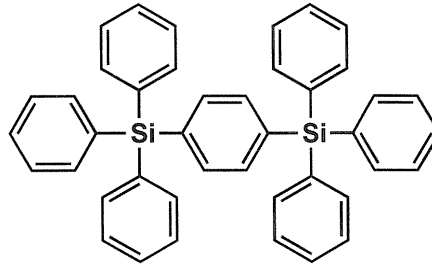
【 0 0 9 3 】

【化 2 1】

ET8-1

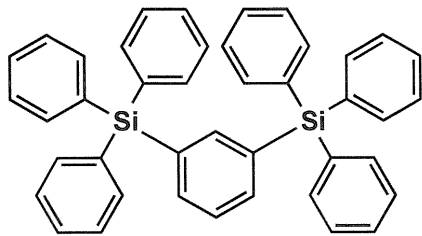


ET8-2

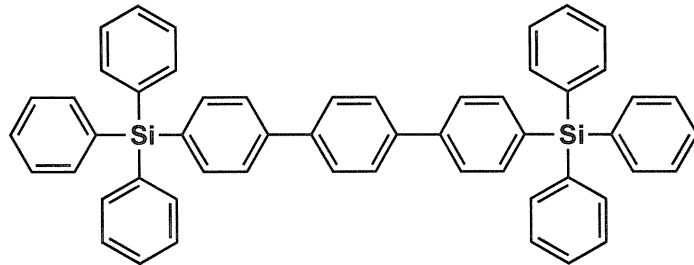


10

ET8-3

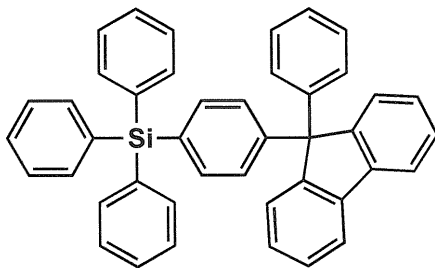


ET8-4

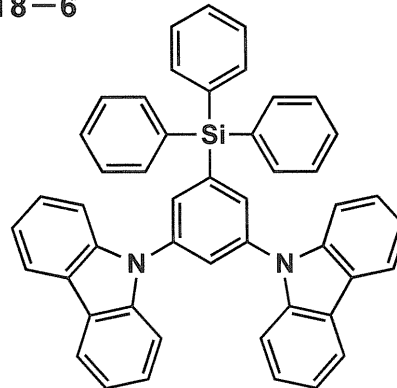


20

ET8-5

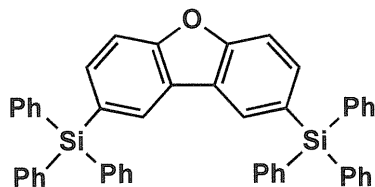


ET8-6



30

ET8-7



【 0 0 9 4 】

(4 : 発 光 層)

40

本発明に係る有機EL素子を構成する発光層は、電極または電子輸送層および正孔輸送層から注入されてくる電子および正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

【 0 0 9 5 】

本発明の好ましい実施形態では、発光層の層厚は、10～500nmの範囲であることが好ましく、10～100nmの範囲であることがさらに好ましい。

【 0 0 9 6 】

本発明において、発光層は、下記発光層の構成材料、例えば、発光材料（ドーパント化合物）、ホスト化合物等を含む溶液を湿式塗布法（例えば、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法等）を用いて、塗布、乾燥することにより形成すること

50

ができる。また、その他の発光層の形成方法としては、上記発光層材料を、例えば、真空蒸着法、ラングミュア-プロジェクト法(LB法)等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。

【0097】

発光層は、主にドーパント化合物とホスト化合物とが含有されて構成されている。本発明に係る発光層を形成する材料は、低分子量有機化合物であることを特徴としており、本発明でいう低分子量化合物とは、分子量が1500以下の化合物であると定義する。

【0098】

以下、ホスト化合物及びドーパント化合物についてそれぞれ説明する。

【0099】

4.1: ホスト化合物

本発明に係る有機EL素子の発光層に含有されるホスト化合物としては、室温(25)におけるリン光発光のリン光量子収率が0.1未満の化合物が好ましい。さらに好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、非発光性有機材料にはホスト化合物を含んでいてもよい。

【0100】

公知のホスト化合物と、後述する発光材料とを、複数種用いることにより異なる発光色を得ることが可能となり、これらを混合することにより、任意の発光色、例えば、白色発光等を表現することができる。

【0101】

公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g(ガラス転移温度)である化合物が好ましい。ここでいうガラス転移点(T_g)とは、DSC(Differential Scanning Calorimetry: 示差走査熱量法)を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

【0102】

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等が挙げられる。

【0103】

本発明に用いられるホスト化合物は、カルバゾール誘導体であることが好ましく、更には、下記一般式(2)で示される化合物を用いることが好ましい。

【0104】

10

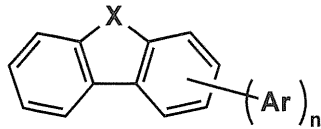
20

30

40

【化 2 2】

一般式(2)



【 0 1 0 5 】

上記一般式(2)において、XはNR_iR_j、酸素原子、硫黄原子、CR_iR_j、またはSiR_iR_jを表す。R_i、R_jは各々水素原子または置換基を表す。Arは芳香族環を表す。nは0~8の整数を表す。ただし、分子量は1500以下である

一般式(2)におけるXにおいて、R_i、R_jで各々表される置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリル基、モルホリル基、オキサゾリル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボ

10

20

30

40

50

ニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

10

20

【0106】

中でも、XとしてはNR または酸素原子が好ましく、また、R としては、芳香族炭化水素基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基)、または芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)が特に好ましい。

30

【0107】

上記の芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、各々一般式(2)のXにおいて、R、R で各々表される置換基を有してもよい。

【0108】

一般式(2)において、Arにより表される芳香族環としては、芳香族炭化水素環または芳香族複素環が挙げられる。また、該芳香族環は単環でもよく、縮合環でもよく、更に未置換でも、一般式(2)のXにおいて、R、R で各々表される置換基を有してもよい。

40

【0109】

一般式(2)において、Arにより表される芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ピフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン

50

環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。これらの環は更に、一般式(2)のXにおいて、R、Rで各々表される置換基を有してもよい。

【0110】

一般式(2)において、Arにより表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフエン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つが更に窒素原子で置換されている環を示す)等が挙げられる。

10

【0111】

これらの環は、更に一般式(2)のXにおいて、R、Rで各々表される置換基を有してもよい。

【0112】

上記一般式(2)において、Arにより表される芳香族環として好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ジベンゾフラン環、ベンゼン環であり、更に好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ベンゼン環であり、より好ましくは置換基を有するベンゼン環であり、特に好ましくはカルバゾリル基を有するベンゼン環が挙げられる。

20

【0113】

また、一般式(2)において、Arにより表される芳香族環としては、各々3環以上の縮合環も好ましい一態様であり、3環以上が縮合した芳香族炭化水素縮合環としては、具体的には、ナフタセン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、フェナントレン環、ピレン環、ベンゾピレン環、ベンゾアズレン環、クリセン環、ベンゾクリセン環、アセナフテン環、アセナフチレン環、トリフェニレン環、コロネン環、ベンゾコロネン環、ヘキサベンゾコロネン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ペリレン環、ナフトペリレン環、ペンタベンゾペリレン環、ベンゾペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピラントレン環、コロネン環、ナフトコロネン環、オバレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。なお、これらの環は、更に上記の置換基を有していてもよい。

30

【0114】

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

40

【0115】

また、一般式(2)において、nは0~8の整数を表すが、0~2であることが好ましく、特に、Xが酸素原子または硫黄原子である場合には、1または2であることが好ましい。

【0116】

本発明においては、特に、ジベンゾフラン環とカルバゾール環をともに有するホスト化

50

化合物が好ましい。

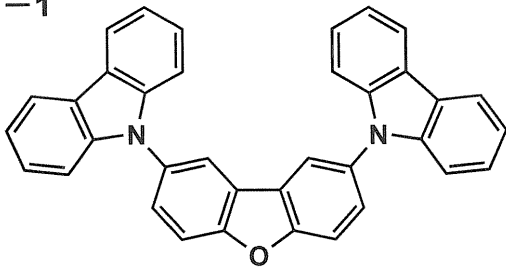
【0117】

以下に、一般式(2)で表されるホスト化合物の具体例(a-1~a-41)を示すが、これらに限定されるものではない。

【0118】

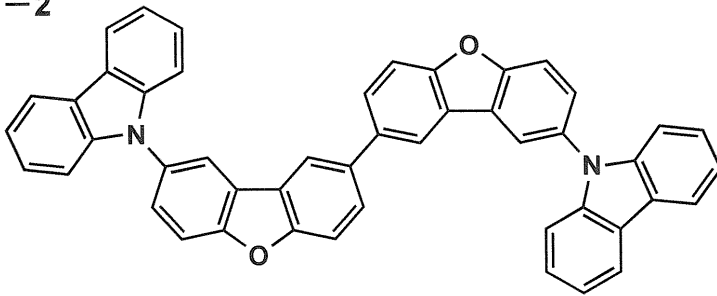
【化23】

a-1



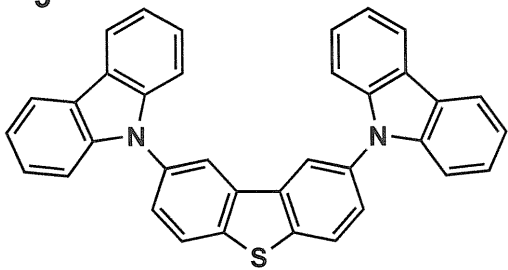
10

a-2

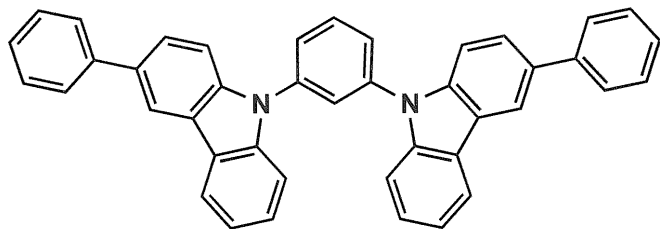


20

a-3

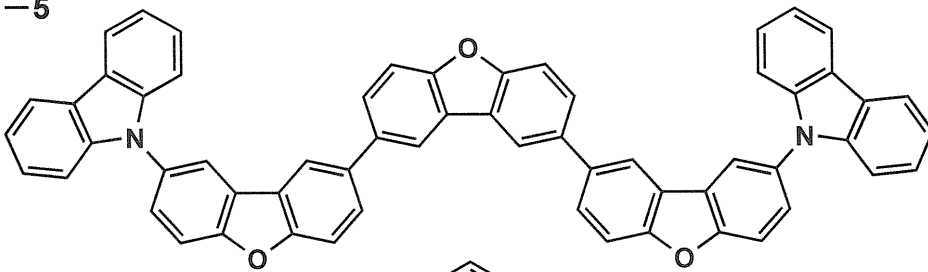


a-4

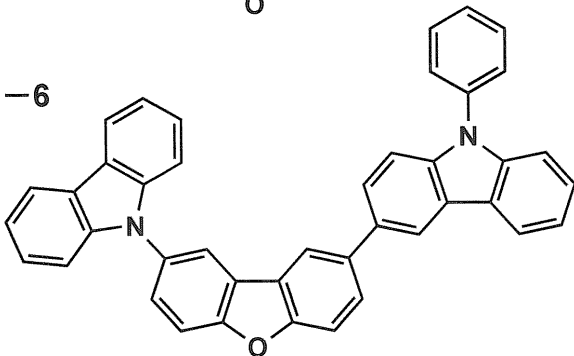


30

a-5



a-6

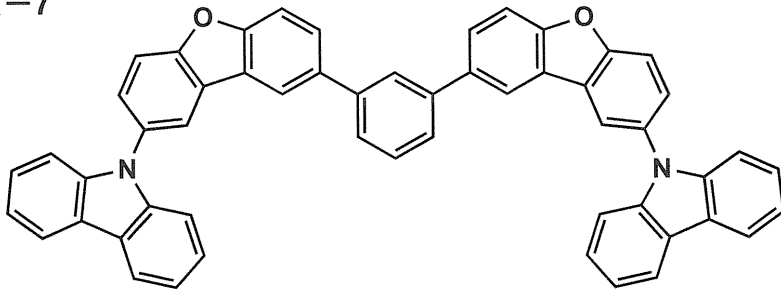


40

【0119】

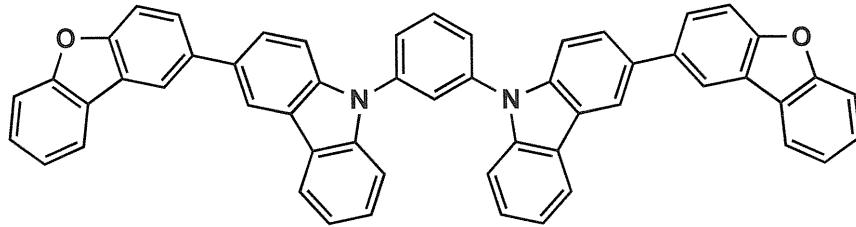
【化 2 4】

a-7

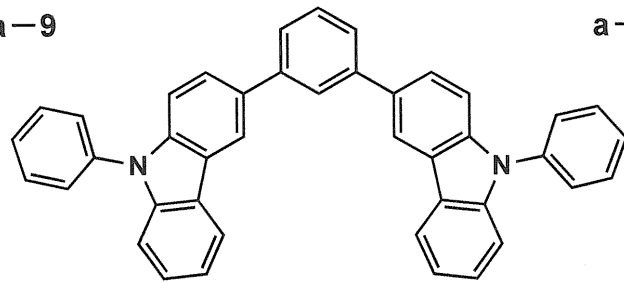


10

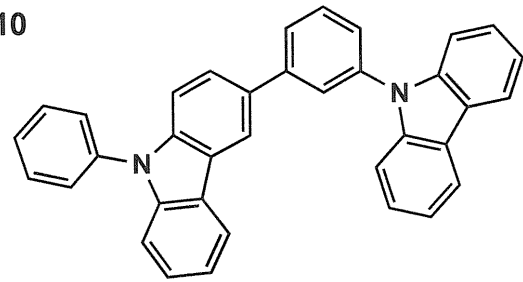
a-8



a-9

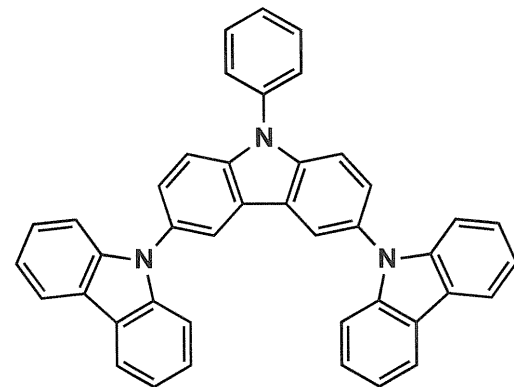


a-10

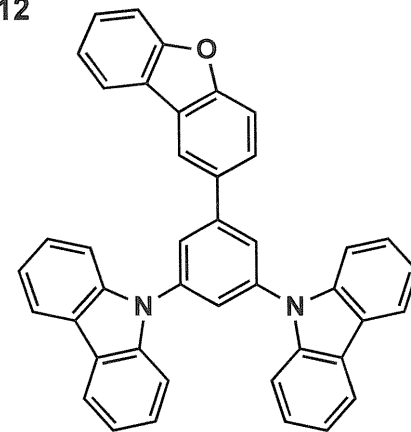


20

a-11



a-12



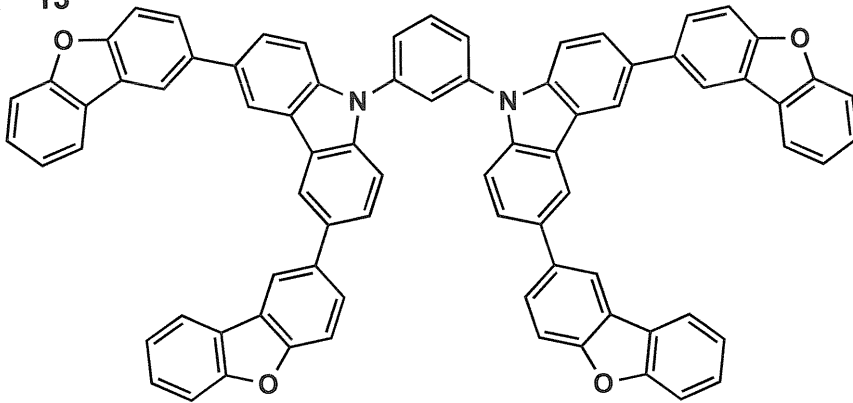
30

【 0 1 2 0】

40

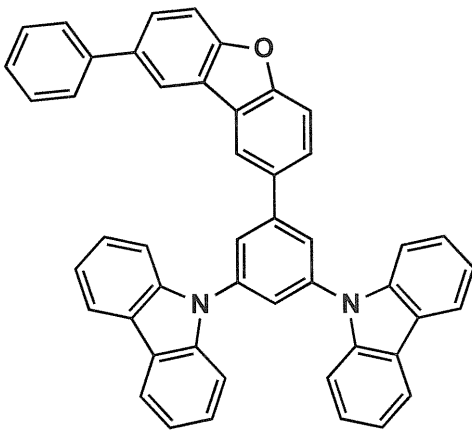
【化 2 5】

a-13

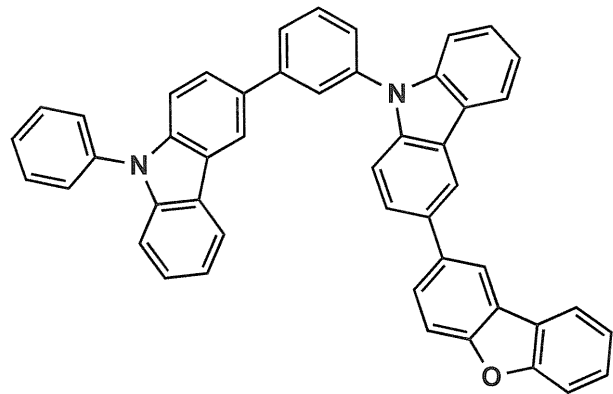


10

a-14

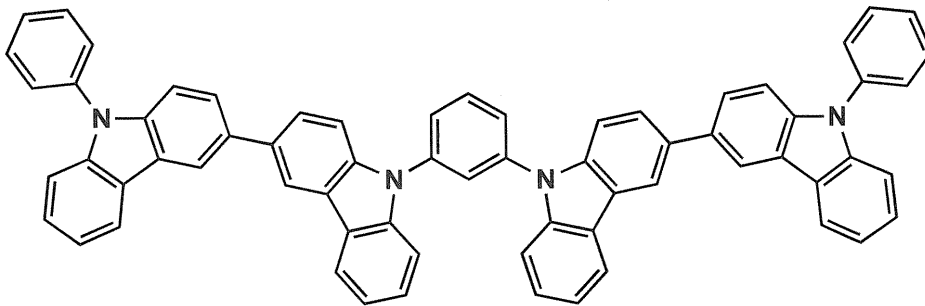


a-15



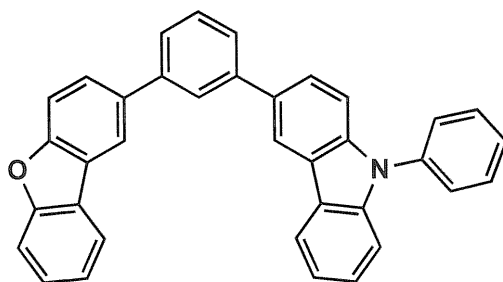
20

a-16

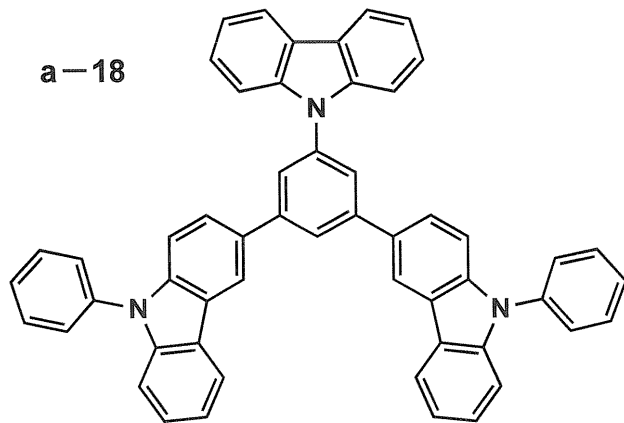


30

a-17



a-18

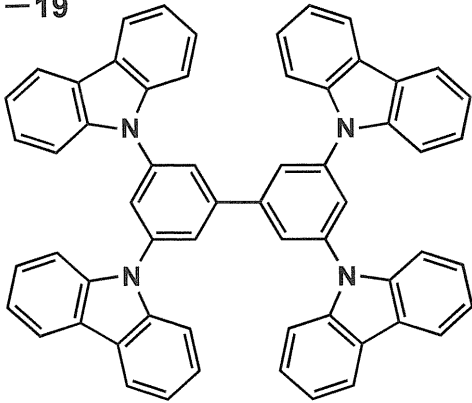


40

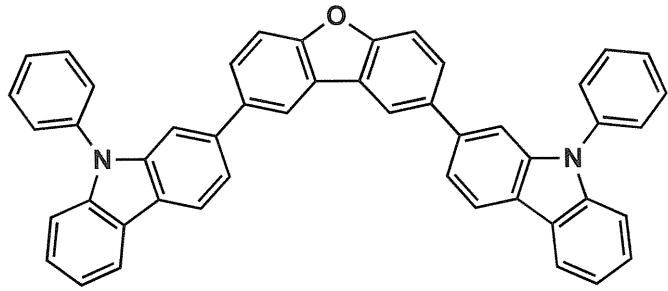
【 0 1 2 1 】

【化 2 6】

a-19

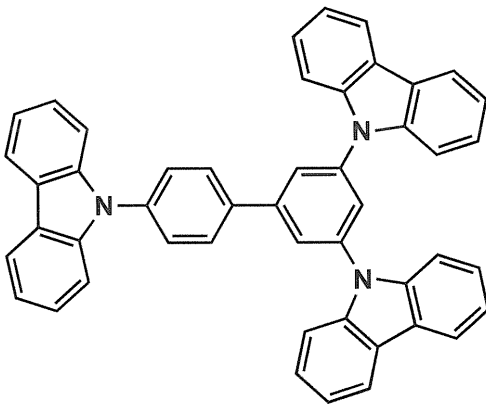


a-20

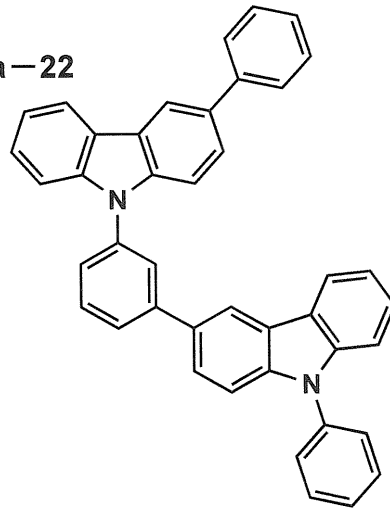


10

a-21

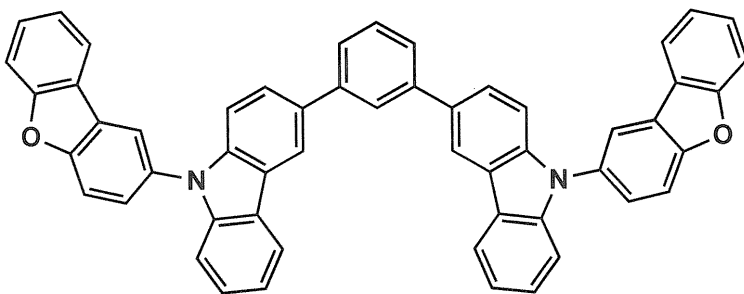


a-22



20

a-23

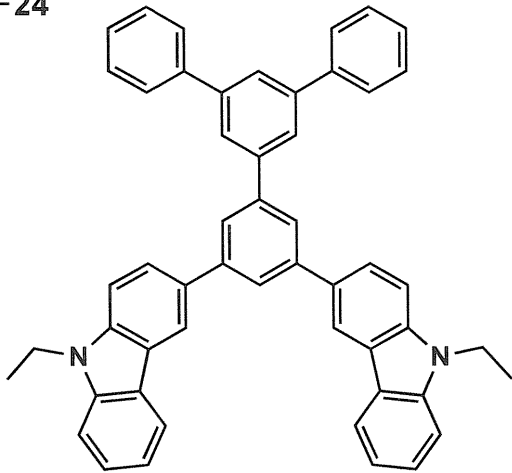


30

【 0 1 2 2 】

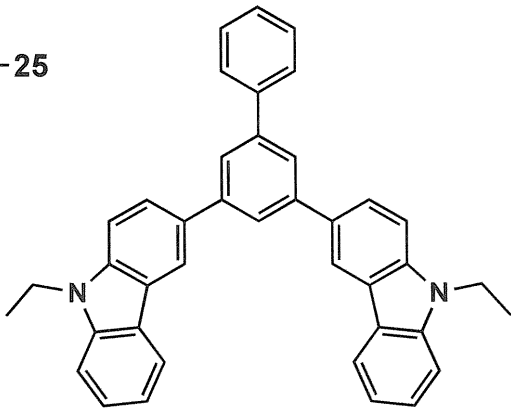
【化 2 7】

a-24

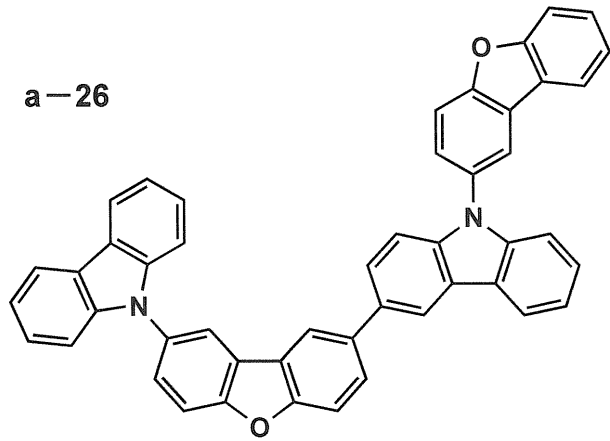


10

a-25

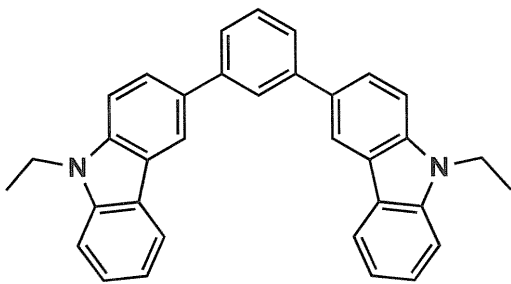


a-26

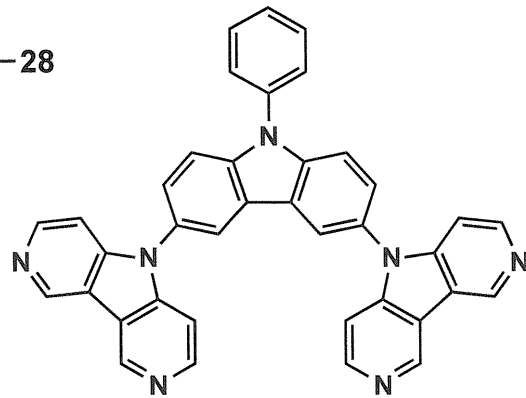


20

a-27



a-28

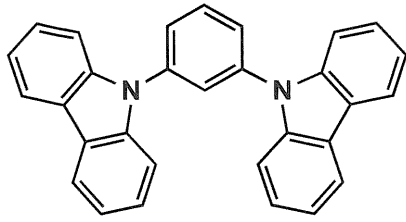


30

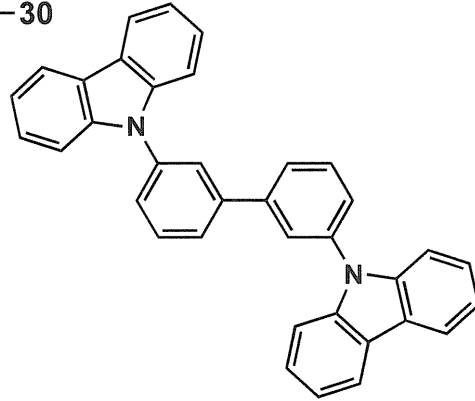
【 0 1 2 3】

【化 2 8】

a-29

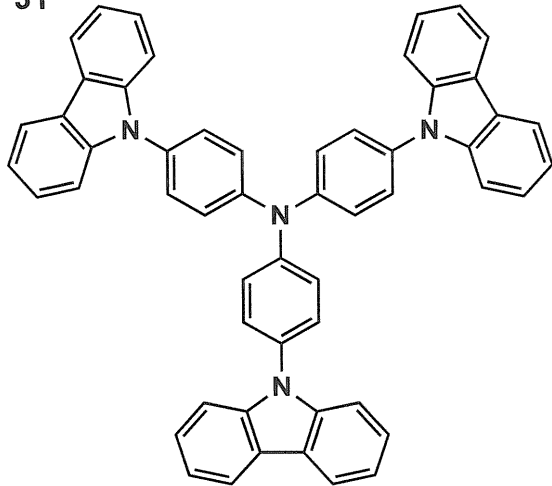


a-30

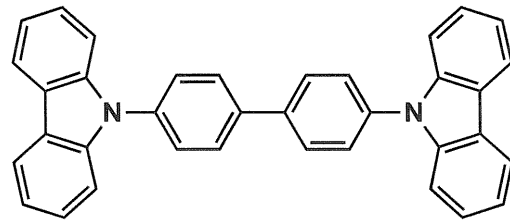


10

a-31

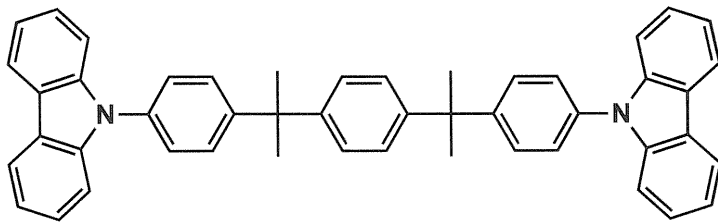


a-32



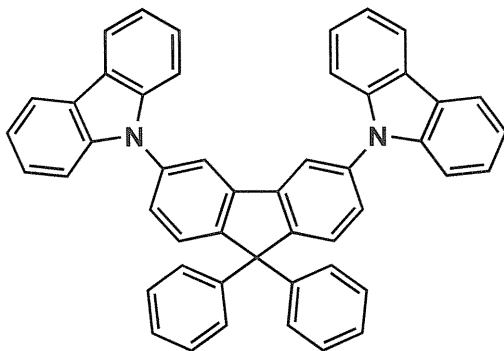
20

a-33

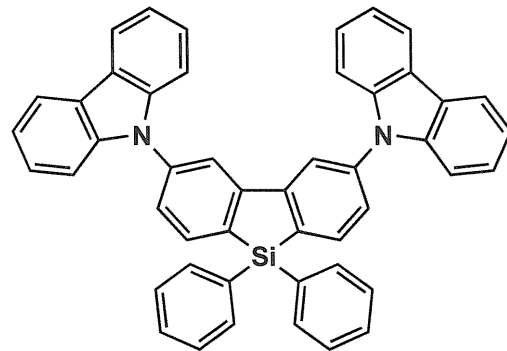


30

a-34



a-35

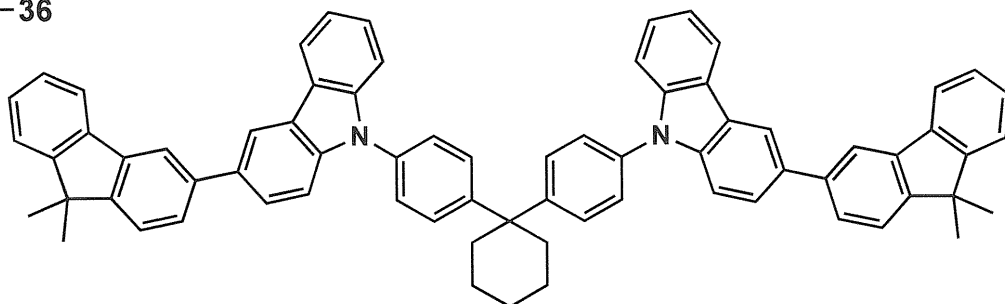


40

【 0 1 2 4】

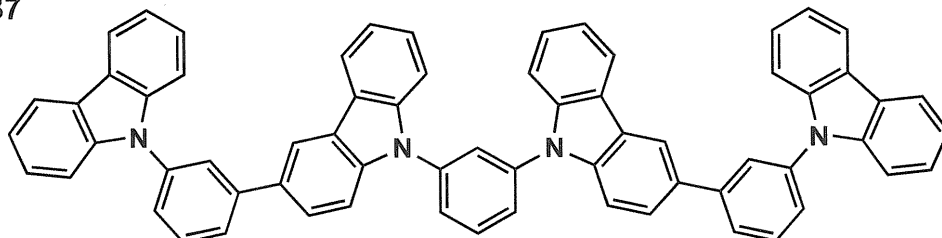
【化 2 9】

a-36

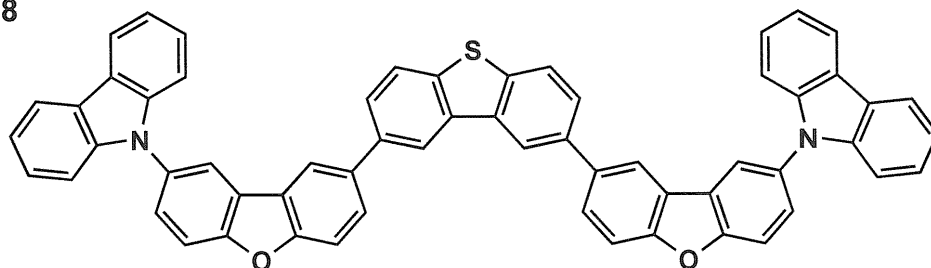


10

a-37

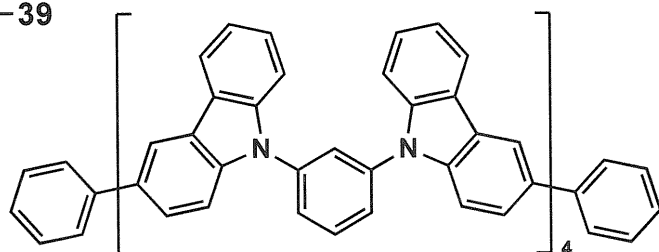


a-38



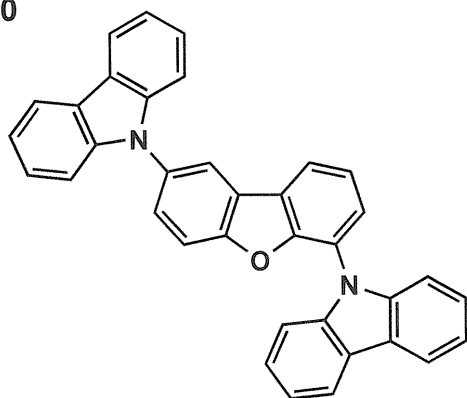
20

a-39



30

a-40



40

【 0 1 2 5】

4.2: 発光材料 (発光ドーパント)

本発明に係る発光材料 (発光ドーパント) としては、蛍光性化合物、リン光発光材料 (リン光性化合物、リン光発光性化合物、リン光性ドーパント化合物等ともいう。) を用い

50

ることができるが、リン光性ドーパント化合物であることが好ましい。

【0126】

本発明におけるリン光発光材料とは、励起状態の最低三重項エネルギー準位からの発光が観測される化合物であり、具体的には室温（25℃）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が25℃において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

【0127】

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

10

【0128】

リン光発光材料の発光原理としては2つのタイプが挙げられ、一つのタイプはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光発光材料に移動させることでリン光発光材料からの発光を得るといふエネルギー移動型であり、もう一つのタイプは、リン光発光材料がキャリアトラップとなり、リン光発光材料上でキャリアの再結合が起こり、リン光発光材料からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光発光材料の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

20

【0129】

リン光発光材料は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、好ましくは元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

【0130】

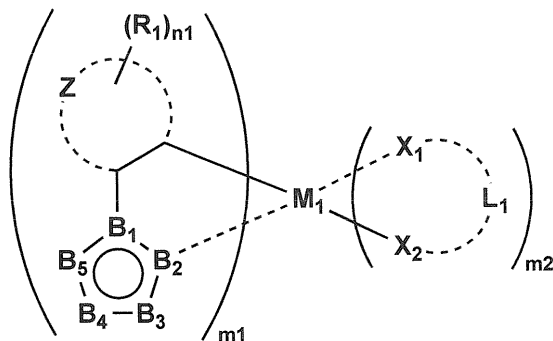
本発明に係るリン光発光材料としては、下記一般式（3）で表されるリン光性ドーパント化合物であることが好ましい。

【0131】

30

【化30】

一般式(3)



40

【0132】

上記一般式（3）において、 R_1 は置換基を表す。 Z は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0～5の整数を表す。 $B_1 \sim B_5$ は各々炭素原子、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。 X_1 及び X_2 は各々炭素原子、窒素原子または酸素原子を表し、 L_1 は X_1 及び X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2、または3を表し、 m_2 は0、1または2を表すが、 $m_1 + m_2$ は2また

50

は3である。ただし、分子量は1500以下である。

【0133】

本発明に係る一般式(3)で表されるリン光性化合物は、最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO)のエネルギー準位が $-5.15 \sim -3.50$ eVの範囲であり、最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO)のエネルギー準位が $-1.25 \sim +1.00$ eVの範囲であり、好ましくはHOMOのエネルギー準位が $-4.80 \sim -3.50$ eVの範囲で、LUMOのエネルギー準位が $-0.80 \sim +1.00$ eVの範囲である。

【0134】

一般式(3)で表されるリン光性化合物において、 R_1 で表される置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリル基、モルホリル基、オキサゾリル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピ

10

20

30

40

50

ルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基のうち、好ましいものはアルキル基もしくはアリール基である。

10

20

【0135】

Zは、5~7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Zにより形成される5~7員環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環及びチアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ベンゼン環である。

30

【0136】

B₁~B₅は、炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。これら5つの原子により形成される芳香族含窒素複素環としては単環が好ましい。例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサジアゾール環及びチアジアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ピラゾール環、イミダゾール環であり、特に好ましくはB₂、B₅が窒素原子であるイミダゾール環である。これらの環は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。置換基として好ましいものはアルキル基及びアリール基であり、更に好ましくはアリール基である。

40

【0137】

L₁は、X₁、X₂と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。X₁-L₁-X₂で表される2座の配位子の具体例としては、例えば、置換または無置換のフェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボル、ピコリン酸及びアセチルアセトン等が挙げられる。これらの基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。

【0138】

m₁は、1、2または3の整数を表し、m₂は0、1または2の整数を表すが、m₁+m₂は2または3である。中でも、m₂は0である場合が好ましい。M₁で表される金属としては、元素周期表の8~10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)が用いられるが、中でもイリジウム、白金が好ましく、更に好ましくはイリジウムである。

50

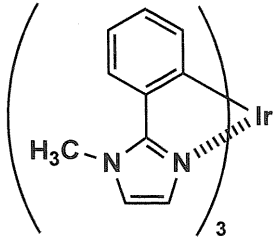
【 0 1 3 9 】

以下に、一般式(3)で表されるリン光性化合物の具体的な化合物(D-1~D-132)を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

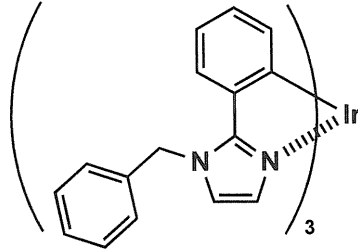
【 0 1 4 0 】

【 化 3 1 】

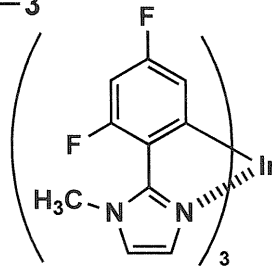
D-1



D-2

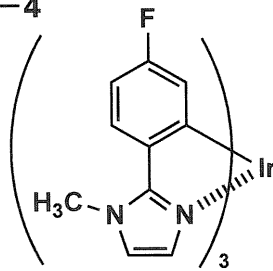


D-3

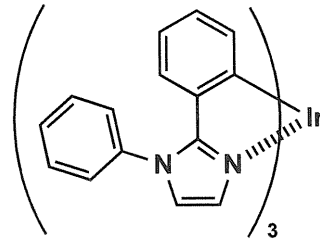


10

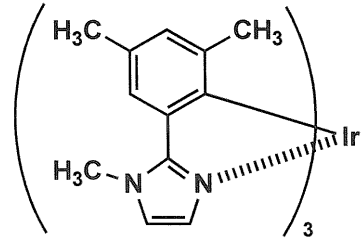
D-4



D-5

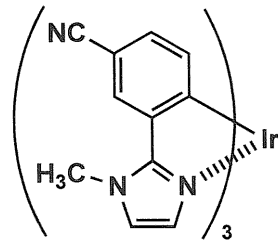


D-6

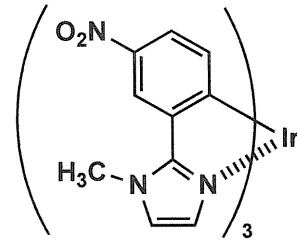


20

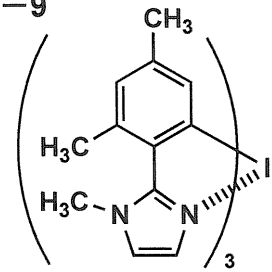
D-7



D-8

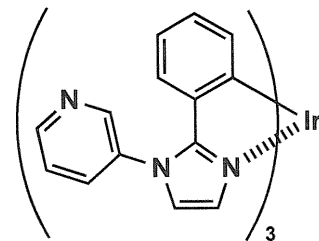


D-9

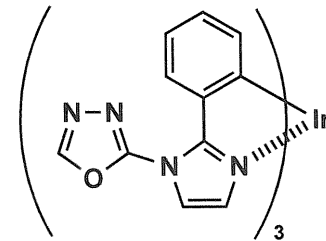


30

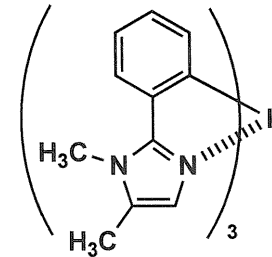
D-10



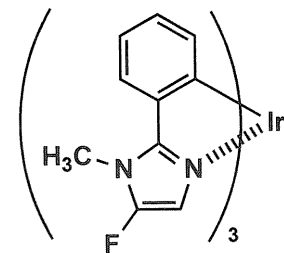
D-11



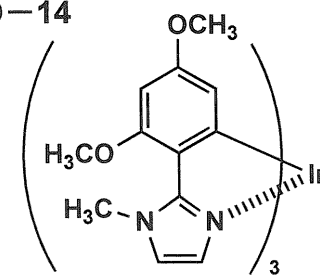
D-12



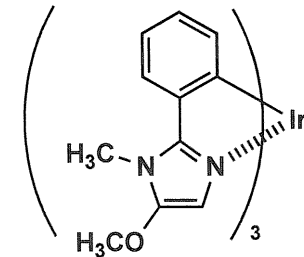
D-13



D-14



D-15

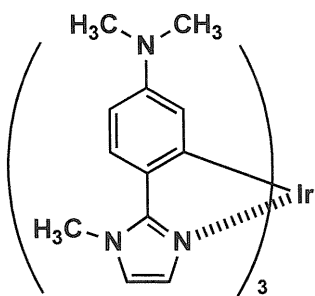


40

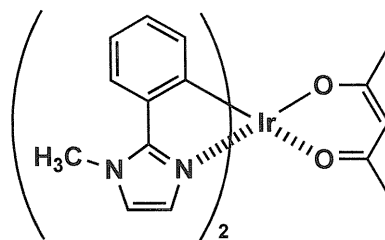
【 0 1 4 1 】

【化 3 2】

D-16

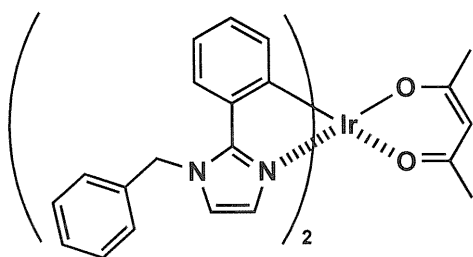


D-17

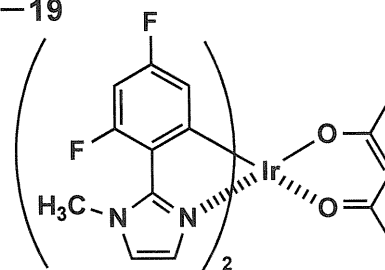


10

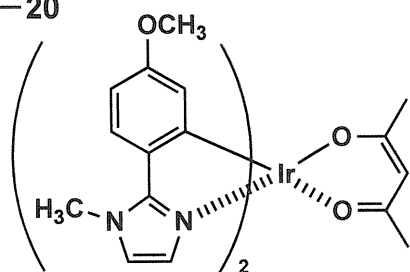
D-18



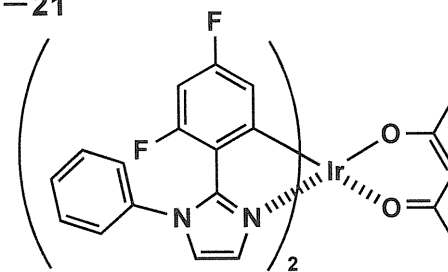
D-19



D-20

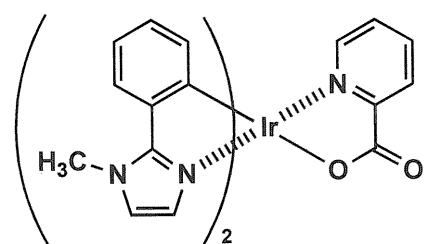


D-21

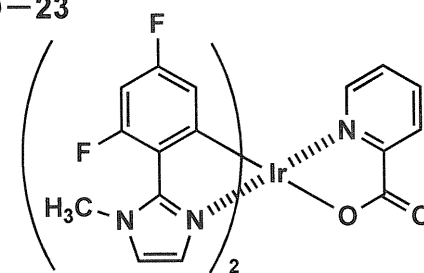


20

D-22

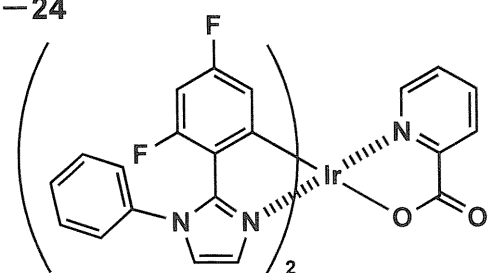


D-23

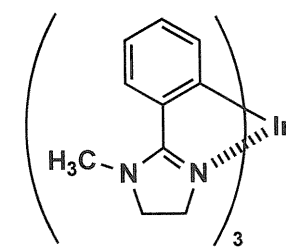


30

D-24



D-25

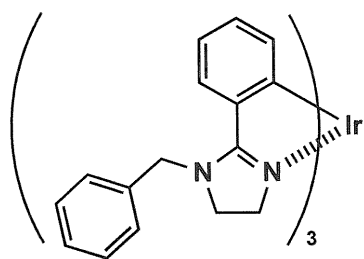


40

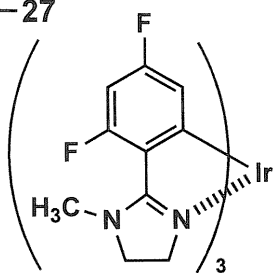
【 0 1 4 2 】

【化 3 3】

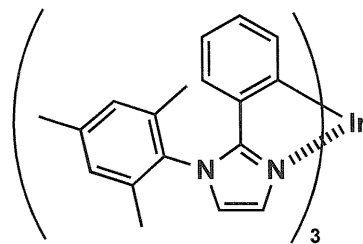
D-26



D-27

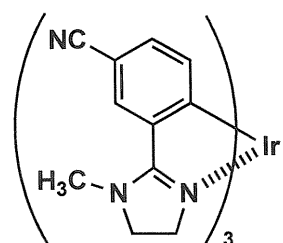


D-28

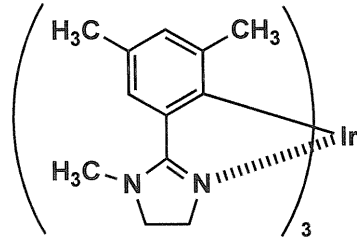


10

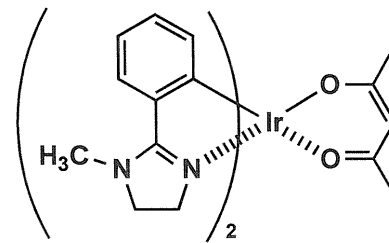
D-29



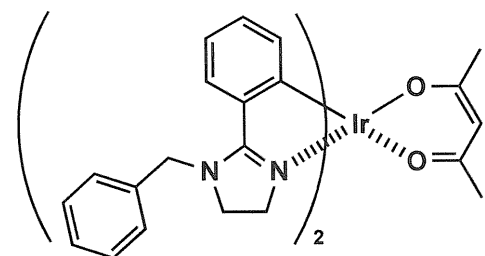
D-30



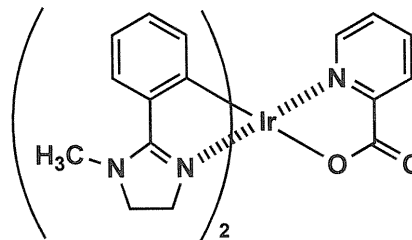
D-31



D-32

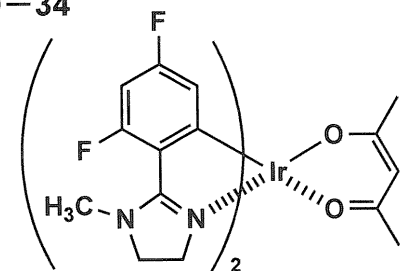


D-33

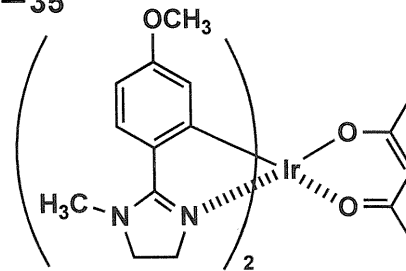


20

D-34

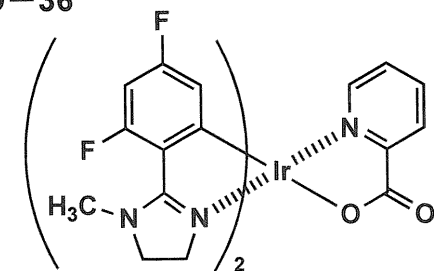


D-35

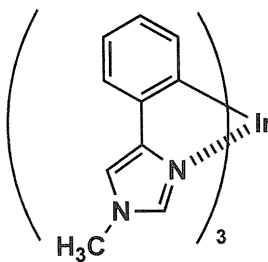


30

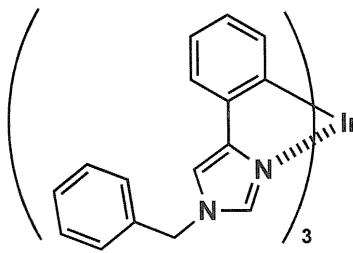
D-36



D-37



D-38

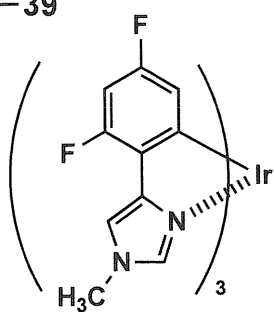


40

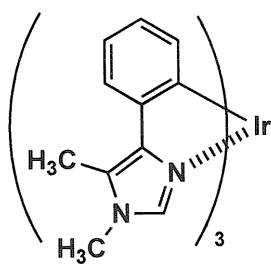
【 0 1 4 3】

【化 3 4】

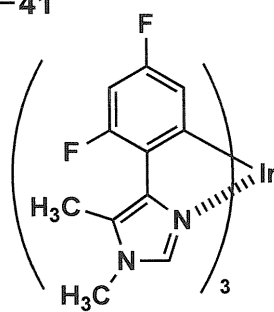
D-39



D-40

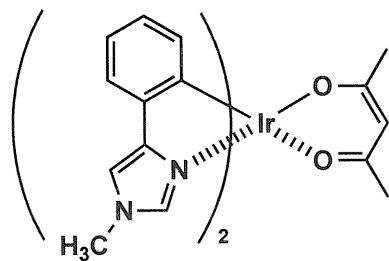


D-41

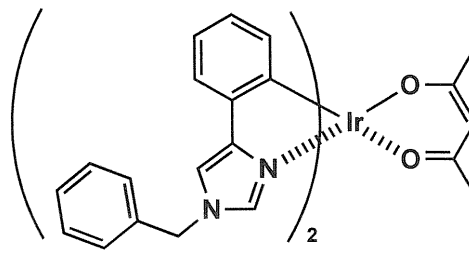


10

D-42

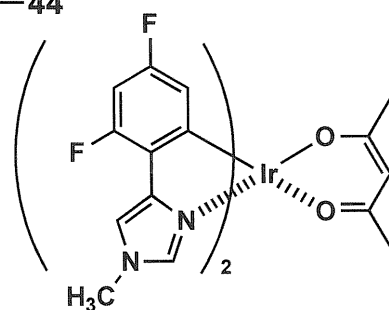


D-43

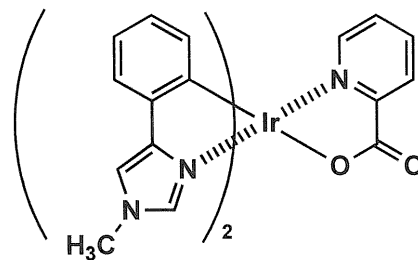


20

D-44

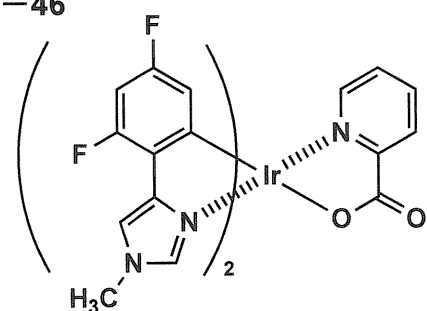


D-45

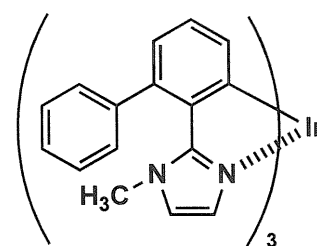


30

D-46

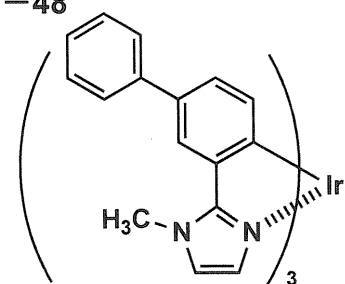


D-47

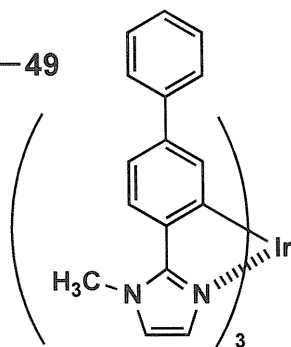


40

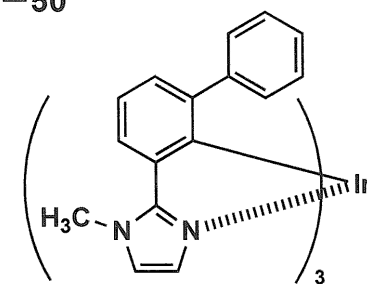
D-48



D-49



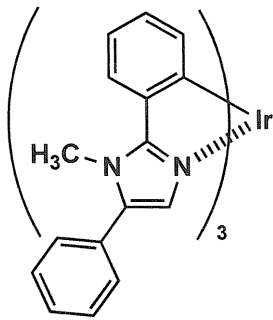
D-50



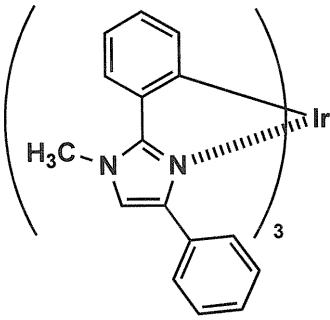
【 0 1 4 4 】

【化 3 5】

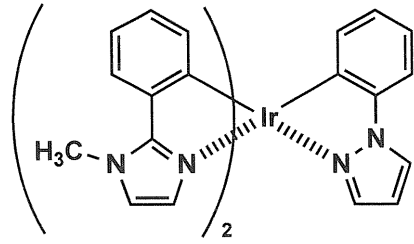
D-51



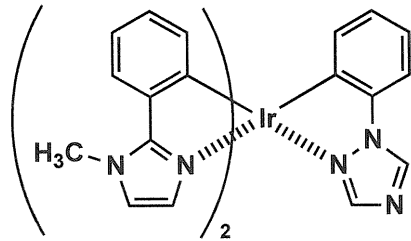
D-52



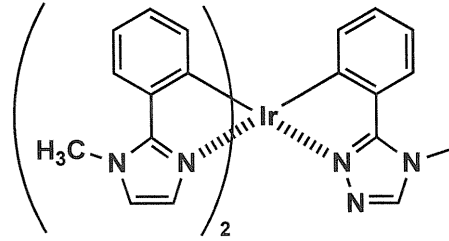
D-53



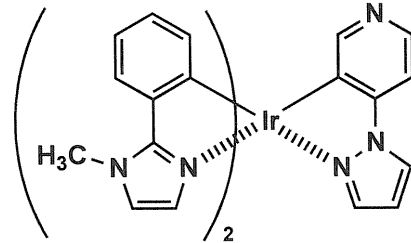
D-54



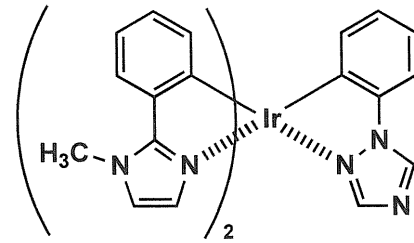
D-55



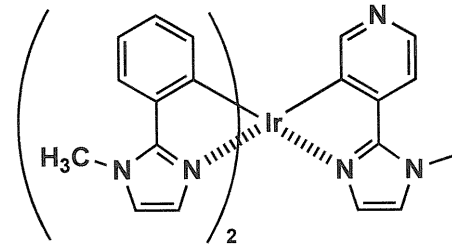
D-56



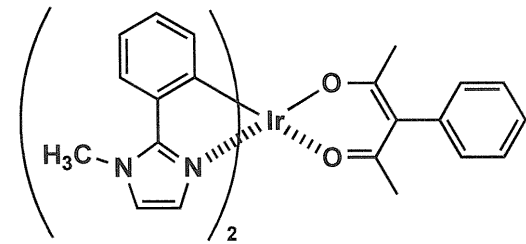
D-57



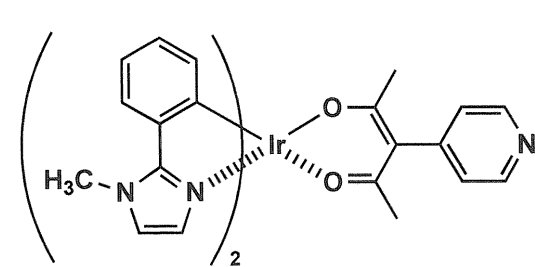
D-58



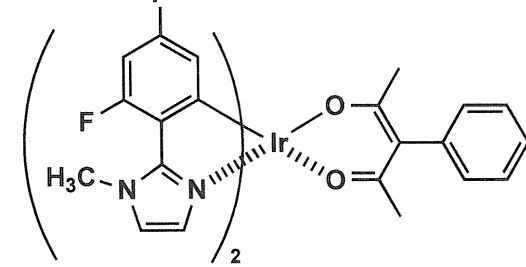
D-59



D-60



D-61



【 0 1 4 5 】

10

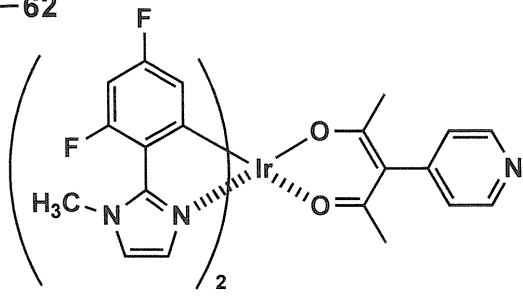
20

30

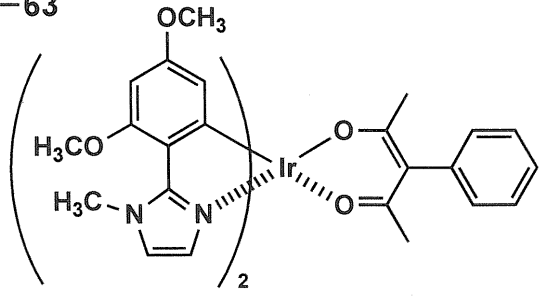
40

【化 3 6】

D-62

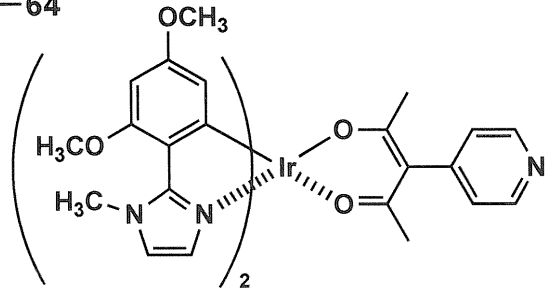


D-63

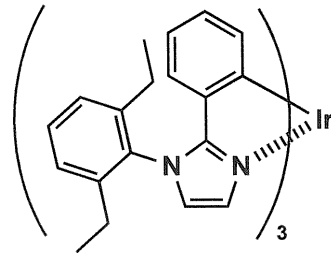


10

D-64



D-65

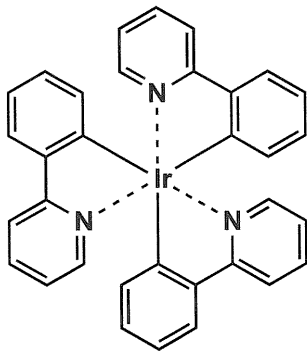


20

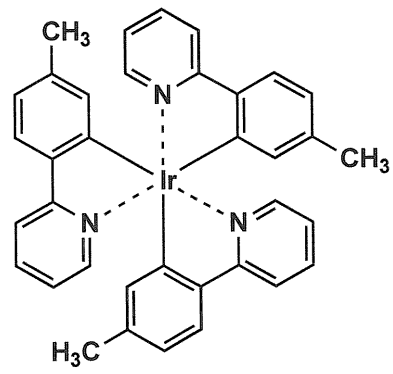
【 0 1 4 6 】

【化 3 7】

D-66

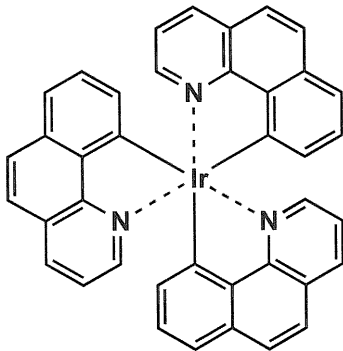


D-67

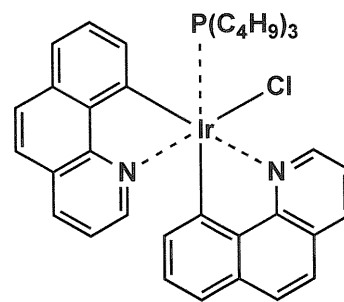


10

D-68

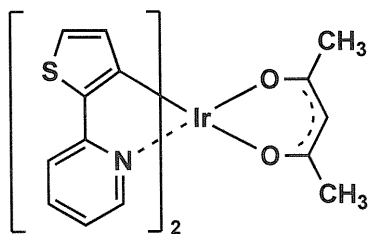


D-69

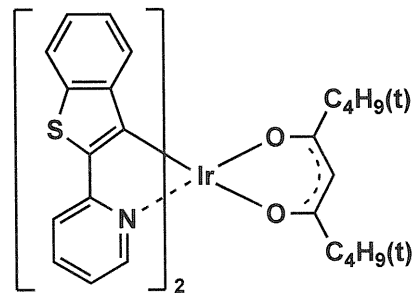


20

D-70



D-71

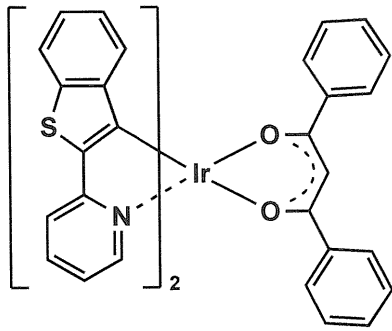


30

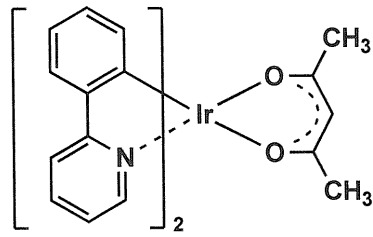
【 0 1 4 7 】

【化 3 8】

D-72

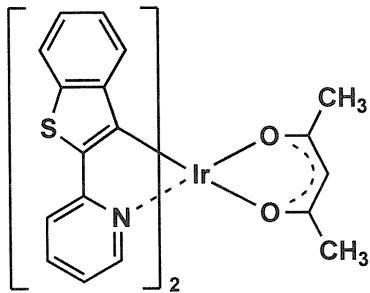


D-73

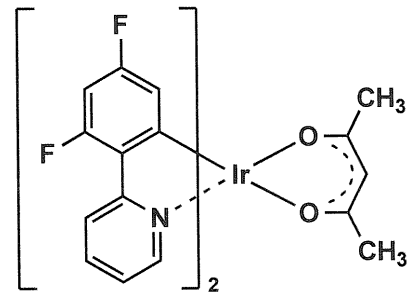


10

D-74

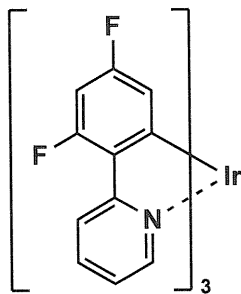


D-75

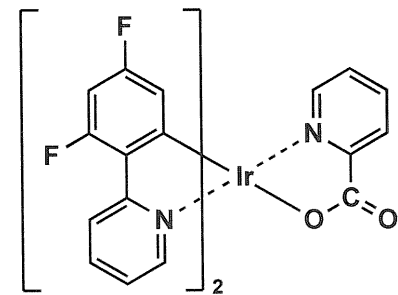


20

D-76

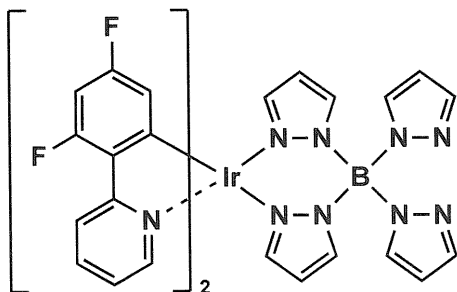


D-77

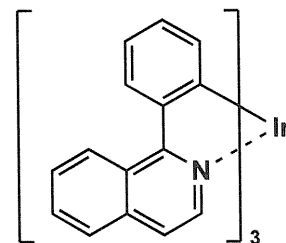


30

D-78



D-79

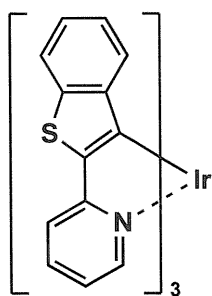


40

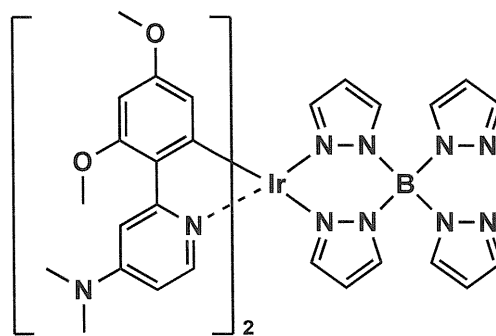
【 0 1 4 8 】

【化 3 9】

D-80

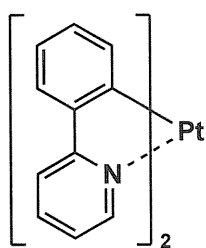


D-81

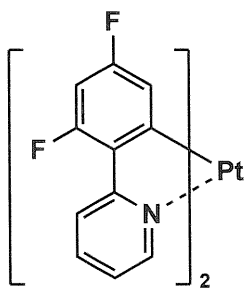


10

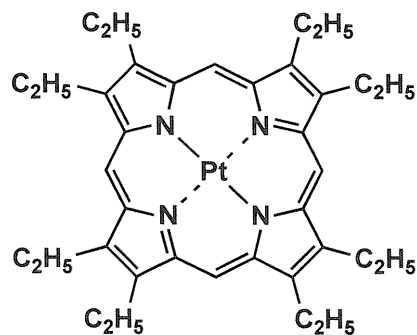
D-82



D-83

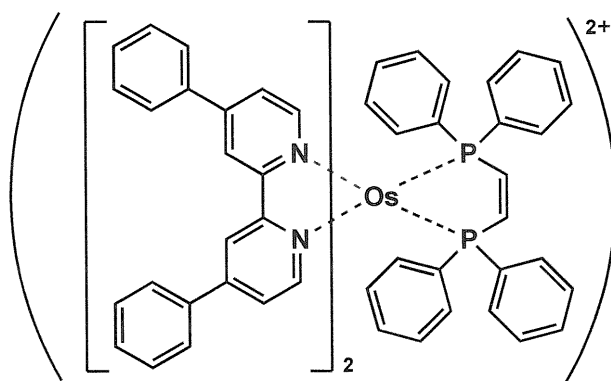


D-84

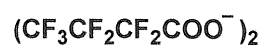


20

D-85



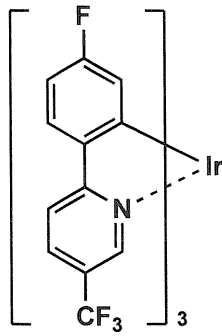
30



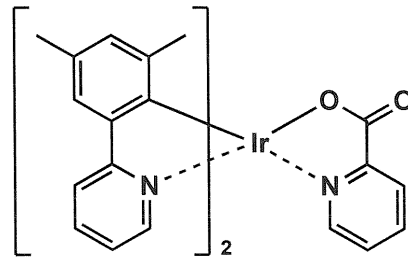
【 0 1 4 9 】

【化 4 0】

D-86

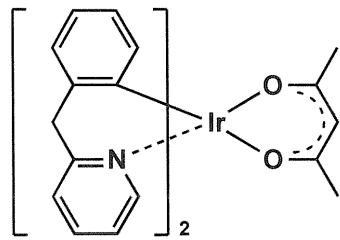


D-87

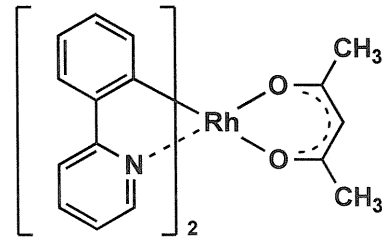


10

D-88

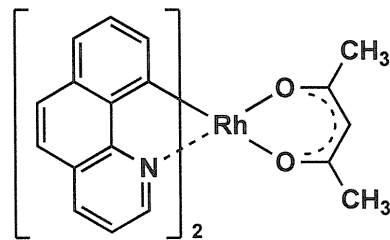


D-89

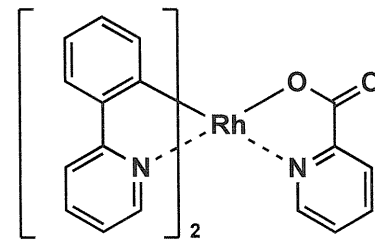


20

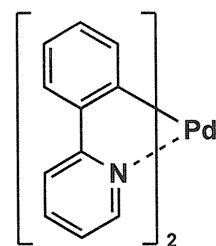
D-90



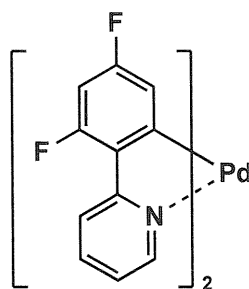
D-91



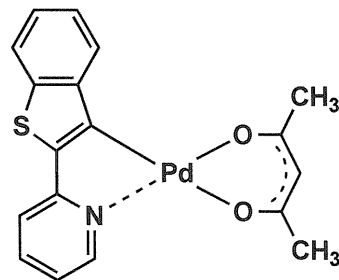
D-92



D-93



D-94



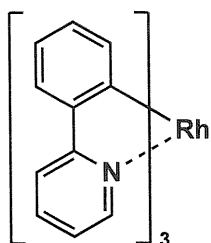
30

【 0 1 5 0】

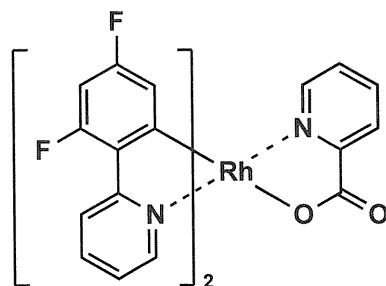
【化 4 1】

40

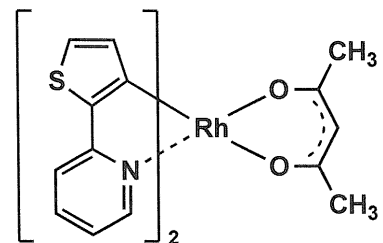
D-95



D-96



D-97

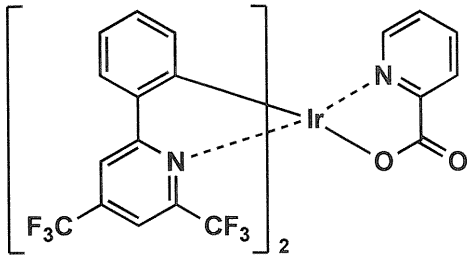


50

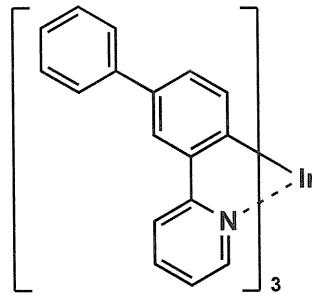
【 0 1 5 1 】

【 化 4 2 】

D-98

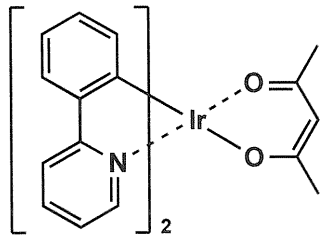


D-99

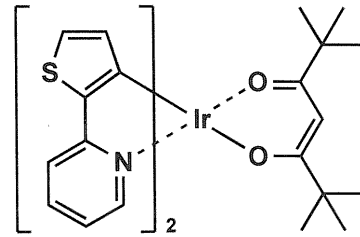


10

D-100

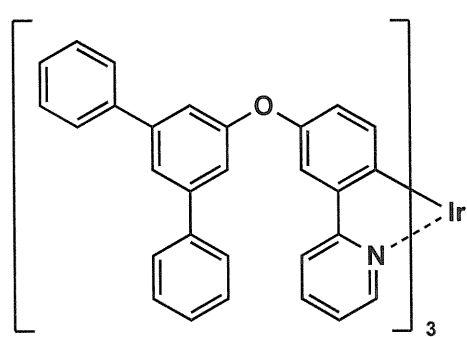


D-101

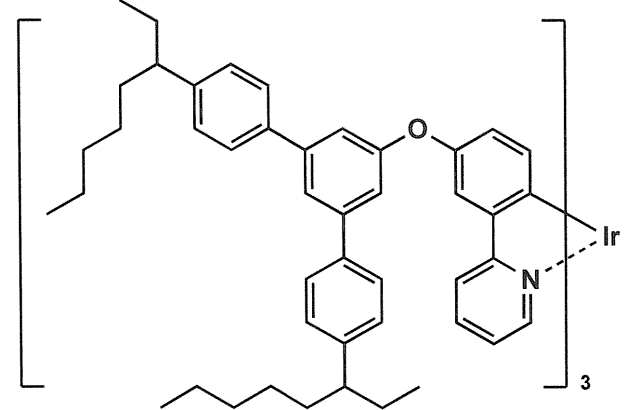


20

D-102

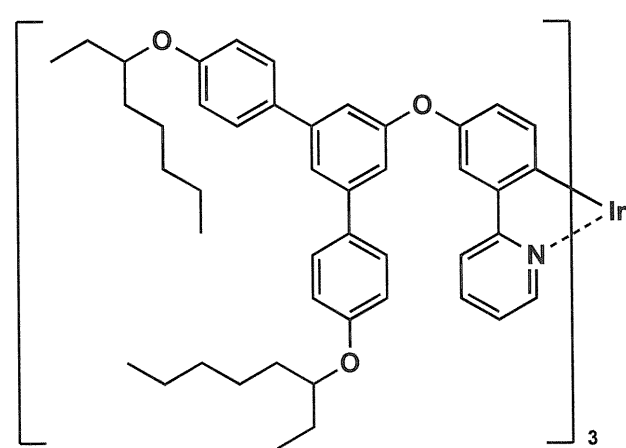


D-103



30

D-104

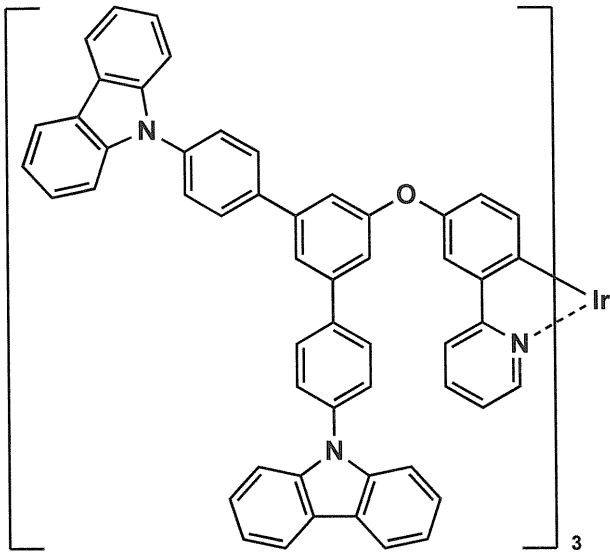


40

【 0 1 5 2 】

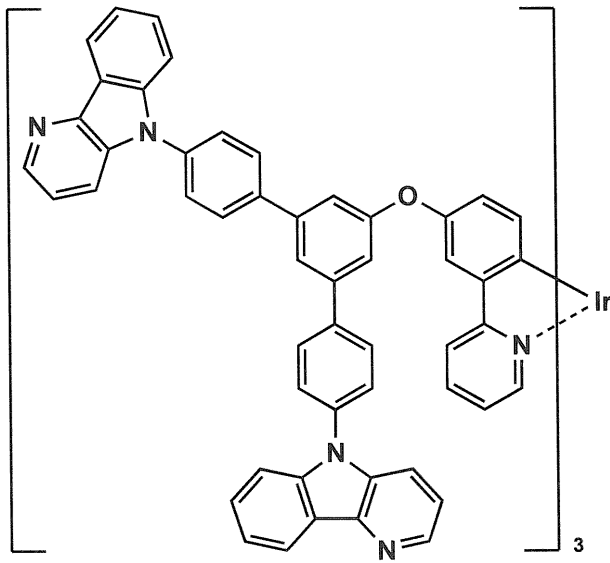
【化 4 3】

D-105

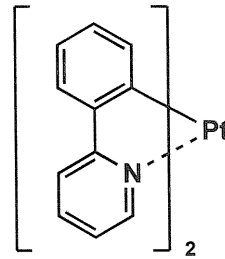


10

D-106



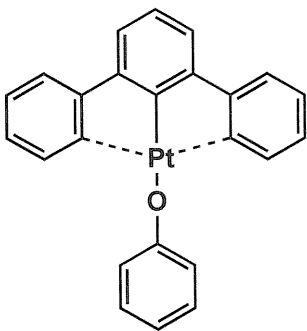
D-107



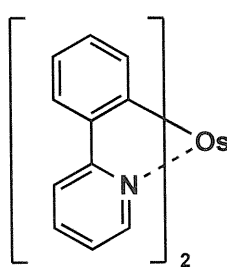
20

30

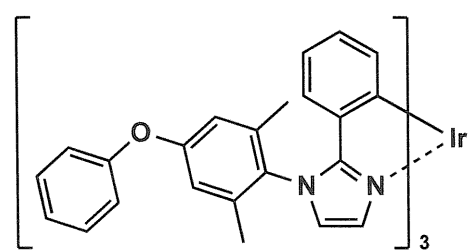
D-108



D-109



D-110

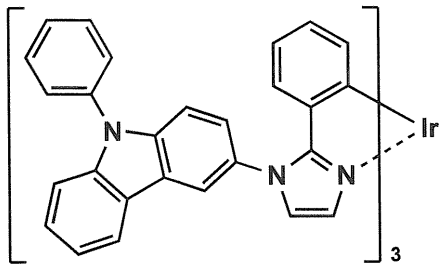


40

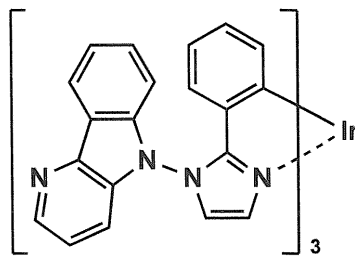
【 0 1 5 3 】

【化 4 4】

D-111

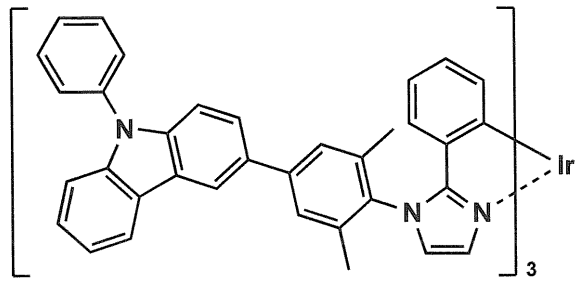


D-112



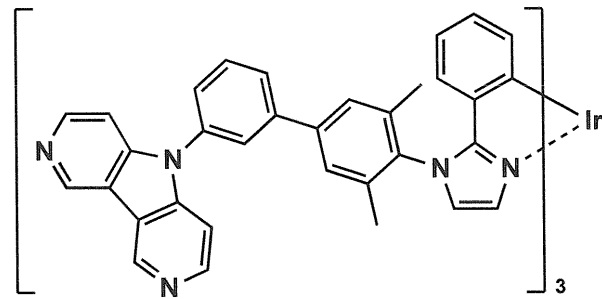
10

D-113



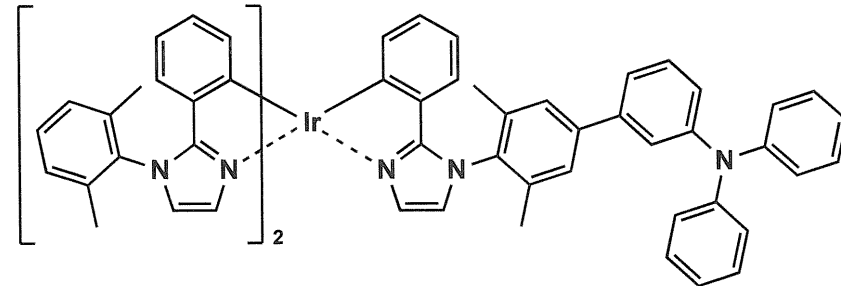
20

D-114



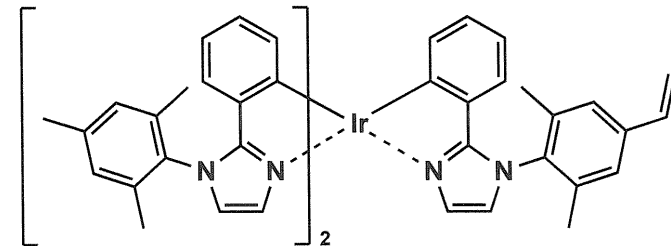
30

D-115



40

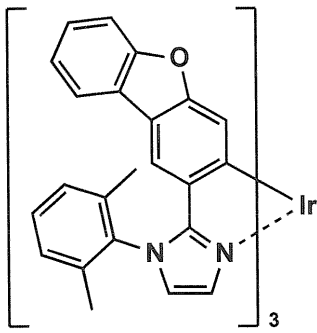
D-116



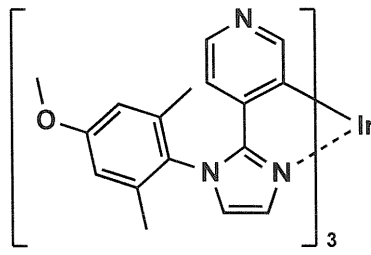
【 0 1 5 4 】

【化 4 5】

D-117

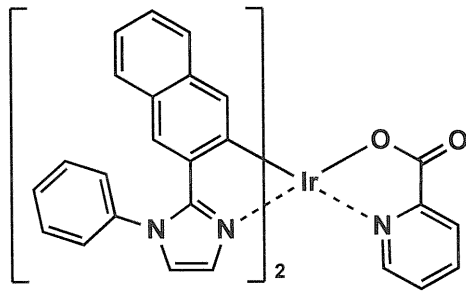


D-118

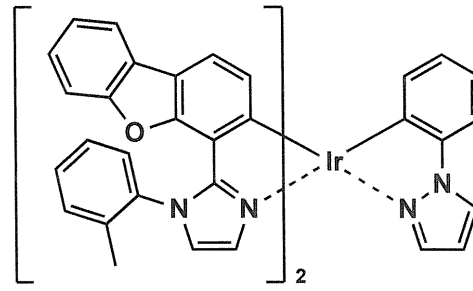


10

D-119

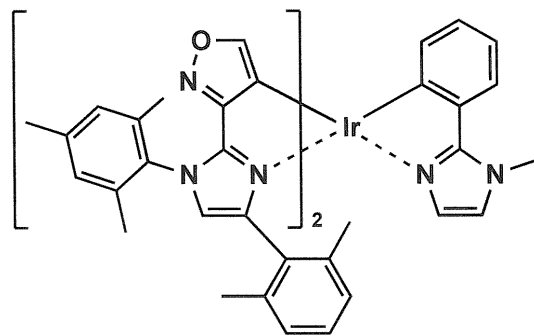


D-120

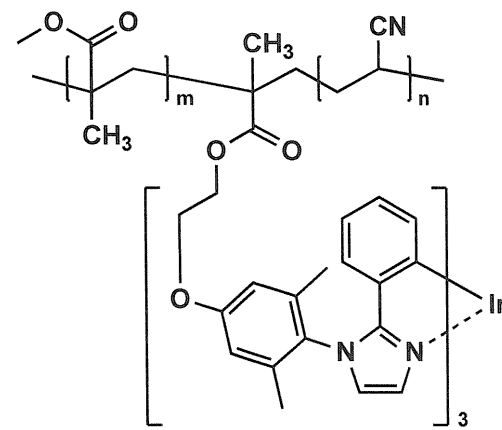


20

D-121



D-122

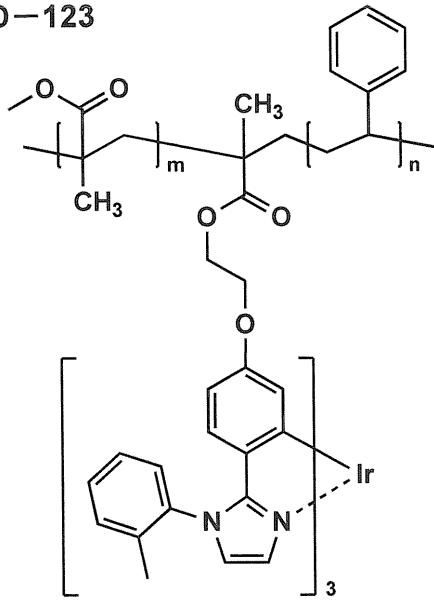


30

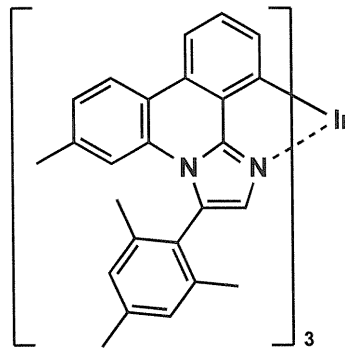
【 0 1 5 5 】

【化 4 6】

D-123

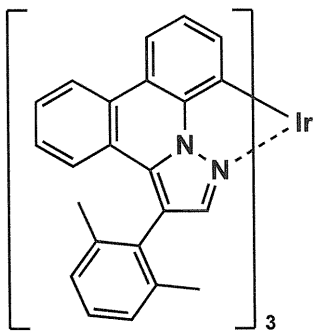


D-124

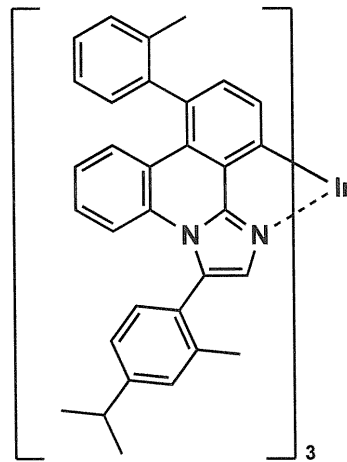


10

D-125



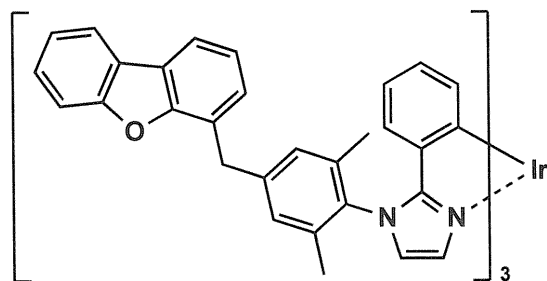
D-126



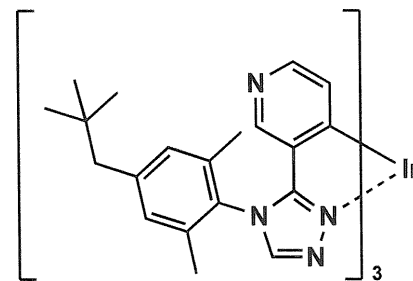
20

30

D-127



D-128

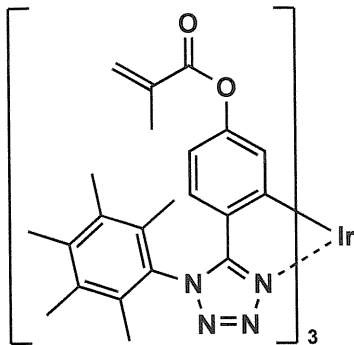


40

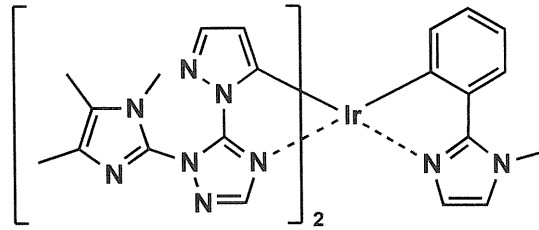
【 0 1 5 6 】

【化 4 7】

D-129

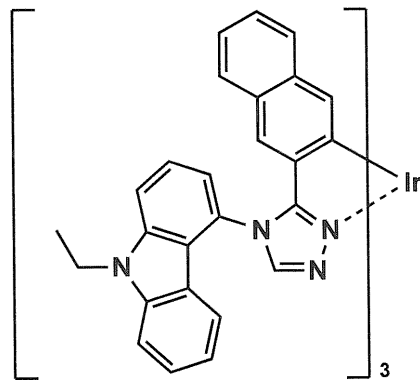


D-130

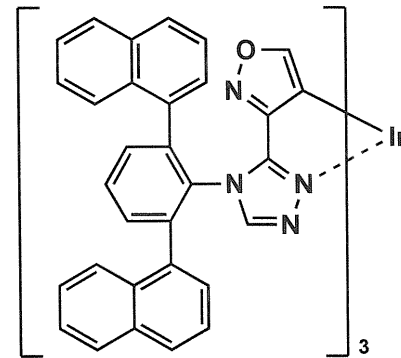


10

D-131



D-132



20

【 0 1 5 7】

〔陽極〕

本発明に係る有機EL素子を構成する陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウム - スズの複合酸化物（以下、ITOと略記。）、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO（ $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ ）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィで所望の形状パターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合（ $100\ \mu\text{m}$ 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。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常は、 $10 \sim 1000\ \text{nm}$ の範囲であり、好ましくは $10 \sim 200\ \text{nm}$ の範囲で選ばれる。

30

40

【 0 1 5 8】

〔陰極〕

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム - カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム / 銅混合物、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム / アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金

50

属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω 以下が好ましく、膜厚は通常 $10\text{ nm} \sim 5\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機 EL 素子の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

【0159】

また、陰極に上記金属を $1 \sim 20\text{ nm}$ の膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に形成することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する有機 EL 素子を作製することができる。

【0160】

〔支持基板〕

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

【0161】

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

【0162】

樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物のバリア膜またはその両者のハイブリッドバリア膜が形成されていてもよく、JIS K 7129 - 1992 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 (25 ± 0.5 、相対湿度 (90 ± 2) % RH) が $0.01\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには、JIS K 7126 - 1987 に準拠した方法で測定した酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3}\text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $1 \times 10^{-3}\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましく、前記水蒸気透過度は $1 \times 10^{-5}\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ 以下であることがさらに好ましい。

【0163】

バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等の有機 EL 素子の劣化を招く因子の浸入を防止する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに形成するバリア膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機機能

10

20

30

40

50

層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

【0164】

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

【0165】

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

【0166】

本発明に係る有機EL素子において、発光の室温における外部取り出し効率は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 × 100である。

【0167】

〔封止：封止接着剤、封止部材〕

本発明に係る有機EL素子に適用可能な封止手段としては、例えば、封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。

【0168】

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、電気絶縁性は特に問わない。

【0169】

具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。

【0170】

本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムは、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、JIS K 719-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度 (25 ± 0.5 、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

【0171】

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。

【0172】

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

10

20

30

40

50

あるので、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

【0173】

また、有機機能層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機機能層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

10

【0174】

封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相を形成することを目的として、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。

【0175】

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）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

20

【0176】

封止にはケーシングタイプの封止（缶封止）と密着タイプの封止（固体封止）があるが、薄型化の観点からは固体封止が好ましい。また、可撓性の有機EL素子を作製する場合は、封止部材にも可撓性が求められるため、固体封止が好ましい。

30

【0177】

以下に、固体封止を行う場合の好ましい態様を説明する。

【0178】

本発明に係る封止用接着剤には、熱硬化接着剤や紫外線硬化樹脂などを用いることができるが、好ましくはエポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン樹脂など熱硬化接着剤、より好ましくは耐湿性、耐水性に優れ、硬化時の収縮が少ないエポキシ系熱硬化型接着性樹脂である。

【0179】

本発明に係る封止用接着剤の含水率は、300ppm以下であることが好ましく、0.01~200ppmの範囲であることがより好ましく、0.01~100ppmの範囲であることが最も好ましい。

40

【0180】

本発明でいう含水率は、いかなる方法により測定しても構わないが、例えば容量法水分計（カールフィッシャ-）、赤外水分計、マイクロ波透過型水分計、加熱乾燥重量法、GC/MS、IR、DSC（示差走査熱量計）、TDS（昇温脱離分析）が挙げられる。また、精密水分計AVM-3000型（オムニテック社製）等を用い、水分の蒸発によって生じる圧力上昇から水分を測定でき、フィルムまた固形フィルム等の水分率の測定を行うことができる。

【0181】

50

本発明において、封止用接着剤の含水率は、例えば、露点温度が - 80 以下、酸素濃度 0.8 ppm の窒素雰囲気下に置き時間を変化させることで調整することができる。また、100 Pa 以下の真空状態で置き時間を変化させて乾燥させることもできる。また、封止用接着材は接着剤のみで乾燥させることもできるが、封止部材へ予め配置し乾燥させることもできる。

【0182】

密着封止（固体封止）を行う場合、封止部材としては、例えば、50 μm 厚の PET（ポリエチレンテレフタレート）にアルミ箔（30 μm 厚）をラミネートしたものをを用いる。これを封止部材として、アルミニウム面にディスペンサを使用して均一に塗布し封止用接着剤を予め配置しておき、樹脂基板 1 と封止部材 5 を位置合わせ後、両者を圧着して（0.1 ~ 3 MPa）、温度 80 ~ 180 で密着・接合（接着）して、密着封止（固体封止）する。

10

【0183】

接着剤の種類また量、そして面積等によって加熱また圧着時間は異なるが、0.1 ~ 3 MPa の範囲の圧力で仮接着、また 80 ~ 180 の範囲の温度で、熱硬化時間は 5 秒 ~ 10 分間の範囲で選べばよい。

【0184】

加熱した圧着ロールを用いると圧着（仮接着）と加熱が同時にでき、且つ内部の空隙も同時に排除でき好ましい。

【0185】

また、接着層の形成方法としては、材料に応じて、ディスペンサを用い、ロールコート、スピコート、スクリーン印刷法、スプレーコートなどのコーティング法、印刷法を用いることができる。

20

【0186】

固体封止は以上のように封止部材と有機 EL 素子基板との間に空間がなく硬化した樹脂で覆う形態である。封止部材としては、ステンレス、アルミニウム、マグネシウム合金等の金属、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル等のプラスチック、およびこれらの複合物、ガラス等が挙げられ、必要に応じて、特に樹脂フィルムの場合には、樹脂基板と同様、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、窒化ケイ素等のガスバリア層を積層したものをを用いることができる。ガスバリア層は、封止部材成形前に封止部材の両面若しくは片面にスパッタリング、蒸着等により形成することもできるし、封止後に封止部材の両面若しくは片面に同様な方法で形成してもよい。これについても、酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度 (25 ± 0.5 、相対湿度 (90 ± 2) % RH) が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

30

【0187】

封止部材としては、アルミニウム等の金属箔をラミネートしたフィルム等でも良い。金属箔の片面にポリマーフィルムを積層する方法としては、一般に使用されているラミネート機を使用することができる。接着剤としてはポリウレタン系、ポリエステル系、エポキシ系、アクリル系等の接着剤を用いることができる。必要に応じて硬化剤を併用してもよい。ホットメルトラミネーション法やエクストルージョンラミネート法および共押しラミネーション法も使用できるがドライラミネート方式が好ましい。

40

【0188】

また、金属箔をスパッタや蒸着等で形成し、導電性ペースト等の流動性電極材料から形成する場合は、逆にポリマーフィルムを基材としてこれに金属箔を成膜する方法で作成してもよい。

【0189】

〔保護膜、保護板〕

有機機能層を挟み支持基板と対向する側の封止膜、あるいは封止用フィルムの外側に、有機 EL 素子の機械的強度を高めるため、保護膜あるいは保護板を設けてもよい。特に、

50

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

【0190】

本発明において、可撓性支持基板から陽極との間、あるいは可撓性支持基板から光射出側の何れかの場所に光取出し部材を有することが好ましい。

【0191】

光取出し部材としては、プリズムシートやレンズシートおよび拡散シートが挙げられる。また、全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に導入される回折格子や拡散構造等が挙げられる。

10

【0192】

通常、基板から光を放射するような有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光層から放射された光の一部が基板と空気との界面において全反射を起こし、光を損失するという問題が発生する。この問題を解決するために、基板の表面にプリズムやレンズ状の加工を施す、もしくは基板の表面にプリズムシートやレンズシートおよび拡散シートを貼り付けることにより、全反射を抑制して光の取り出し効率を向上させる。

【0193】

また、光取り出し効率を高めるためには、全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法や拡散構造を導入する方法が知られている。

20

【0194】

《有機EL素子の製造方法》

本発明の有機EL素子の製造方法においては、一对の電極と、該一对の電極の間に、少なくとも正孔輸送層、低分子量有機化合物からなる発光層、及び電子輸送層を有し、該電子輸送層が、少なくとも電子輸送材料、ハロゲン化アルカリ化合物、及びフッ化アルコールと水との混合溶媒により構成される電子輸送層形成用塗布溶液を用い、湿式塗布方式により形成することを特徴とする。

【0195】

本発明の有機EL素子の製造方法の一例として、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/n型電子輸送層/陰極からなる有機EL素子の製造方法を説明する。

30

【0196】

はじめに、適当な基体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 μ m以下、好ましくは10~200nmの膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の薄膜形成方法により形成させて、陽極を作製する。

【0197】

次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層の有機機能層(有機化合物薄膜)を形成させるが、本発明では、電子輸送層を形成する電子輸送層形成用塗布溶液が、溶媒としてフッ化アルコールと水の混合溶媒を含有することを特徴とする。

40

【0198】

有機機能層を形成する工程は、主に、その有機機能層の形成に用いる各塗布液を、支持基板の陽極上に塗布及び積層する工程と、塗布及び積層して形成した有機機能層塗膜を乾燥させる工程とで構成される。塗布及び乾燥する工程は、大気環境下で行ってもかまわないが、乾燥する工程は窒素などの不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましく、さらには塗布する工程も不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。ここで、不活性ガス雰囲気では、水や酸素の含有量としては100ppm以下であることが好ましく、さらに好ましくは10ppm以下であり、さらに好ましくは1ppm以下である。

【0199】

本発明に係る有機機能層形成用塗布液の形成方法として、ウェットプロセス(例えば、

50

スピンコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュア・プロジェクト（Langmuir Blodgett法）等を挙げることができる。）を用いることができる。本発明においてはウェットプロセスの中でも、スピンコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法等の塗布法による成膜が好ましい。また、本発明に係る電子輸送層を除く有機機能層に関しては、必要に応じて蒸着法を用いて形成することもできる。

【0200】

本発明に係る有機機能層を構成する各有機機能材料を溶解または分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の有機溶媒を用いることができる。また分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法および超臨界溶媒中への貧溶媒への添加により分散することができる。ただし、本発明においては、電子輸送層においては、フッ化アルコールと水との混合溶媒を用いることを特徴とする。

10

【0201】

また、本発明に係る有機機能層の形成に用いる有機機能材料を溶解または分散する調液工程は、上記塗布工程と同様に、不活性ガス雰囲気下であることが好ましく、前述のウェットプロセスにより基材上に塗布されるまで塗布液が塗布工程雰囲気に曝されないことが好ましい。

20

【0202】

本発明に係る有機EL素子の製造において、これらの各有機機能層の塗布、積層および乾燥工程は、枚葉製造であっても、ライン製造であっても良い。また、各有機機能層を塗布する際の雰囲気は共通でも良いが、揮発する溶媒の影響の観点から各層の塗布ブースが隔壁などで囲まれ、雰囲気の循環がそれぞれ独立していることが好ましい。更に、乾燥工程はライン上で搬送中に行っても良いが、生産性の観点から堆積あるいはロール状に非接触で巻き取り乾燥しても良い。

30

【0203】

これらの層を乾燥した後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\sim 200\text{nm}$ 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等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。

【0204】

また、加熱処理後に前記密着封止あるいは封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着することで、有機EL素子を製造することができる。

【0205】

《用途》

本発明に係る有機EL素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。

40

【0206】

発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられるが、特にカラーフィルターと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

【0207】

本発明に係る有機EL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンングを施してもよい。パターンングする場合は、電極のみをパターンングしてもよいし、電極と発光層をパターンングしてもよいし、素子全層

50

をパターンニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

【実施例】

【0208】

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

【0209】

実施例 1

《電子輸送層形成用塗布液の調製》

〔電子輸送層形成用塗布液 1 の調製：比較例〕

容器に、平均一次粒径が 25 nm の酸化亜鉛粉末（テイカ社製）を 44.0 mg と、数平均分子量が 30,000 のポリビニル - 4 - ピリジンを 27.18 mg とり、そこにテトラフルオロプロパノール（TFPO と略記）を 10.0 ml 添加した後、超音波分散機（UH - 150 型、（株）エスエムテ-製）を用いて 5 分間の分散処理を行い、電子輸送層形成用塗布液 1 を調製した。

【0210】

〔電子輸送層形成用塗布液 2 の調製：比較例〕

容器に、平均一次粒径が 6 nm の酸化チタン（テイカ社製）を 15.4 mg、数平均分子量が 30,000 のポリビニル - 4 - ピリジンを 27.18 mg とり、そこにテトラフルオロプロパノール（TFPO）を 10.0 ml 添加した後、超音波分散機（UH - 150 型、（株）エスエムテ-製）を用いて 5 分間の分散処理を行い、電子輸送層形成用塗布液 2 を調製した。

【0211】

〔電子輸送層形成用塗布液 3 の調製：本発明〕

容器に、電子輸送材料として下記化合物 ET - 1 を 27.18 mg 添加し、次いで、テトラフルオロプロパノール（TFPO）を 9.0 ml 添加して、電子輸送材料を溶解して、溶液 A を調製した。また、別容器にあらかじめ乾燥させたフッ化セシウムを 47.2 mg とり、超純水を 2.0 ml 添加してフッ化セシウムを溶解して、溶液 B を調製した。その後、溶液 B を 1.0 ml とり、溶液 A に添加して、電子輸送層形成用塗布液 3 を調製した。

【0212】

上記調製した電子輸送層形成用塗布液 3 において、混合溶媒であるテトラフルオロプロパノール（TFPO）と水の体積混合比率（TFPO：水）は、90：10 であり、電子輸送材料である化合物 ET - 1 と、ハロゲン化アルカリ化合物であるフッ化セシウムとのモル比（ET - 1：CsF）は、1：12 である。

【0213】

〔電子輸送層形成用塗布液 4 ~ 22 の調製：本発明〕

上記電子輸送層形成用塗布液 3 の調製において、電子輸送材料の種類と添加量（溶解濃度）、混合溶媒における溶媒の種類と、水との混合比率、ハロゲン化アルカリ化合物（ハロゲン化アルカリ金属塩）の種類と、電子輸送材料とのモル比を、表 1 に記載の条件に変更した以外は同様にして、電子輸送層形成用塗布液 4 ~ 22 を調製した。

【0214】

なお、上記調製した電子輸送層形成用塗布液 3 ~ 22 は、全て各添加剤が完全に溶解し、澄明な塗布液であった。

【0215】

10

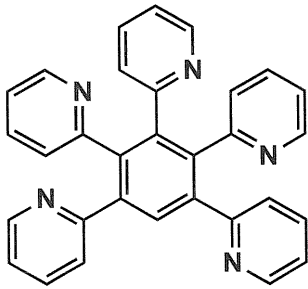
20

30

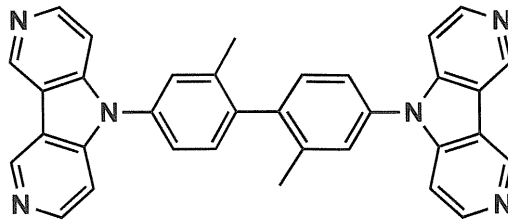
40

【化 4 8】

ET-1

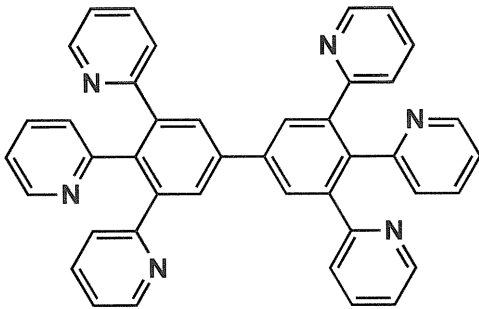


ET-2

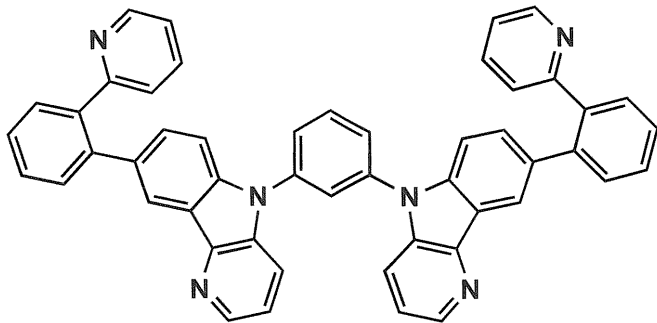


10

ET-3

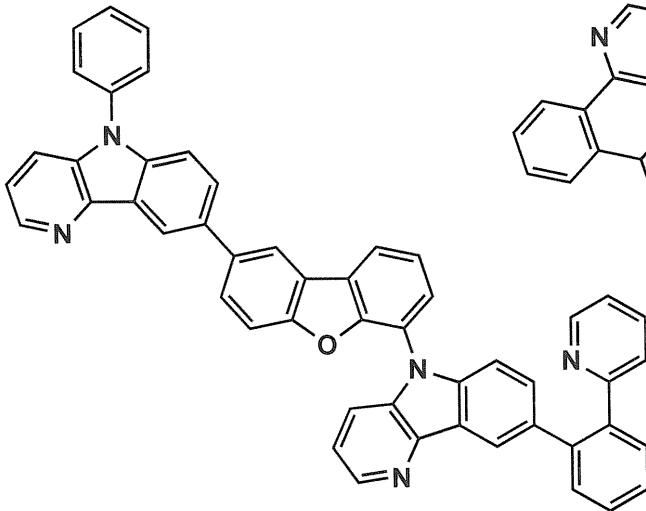


ET-4

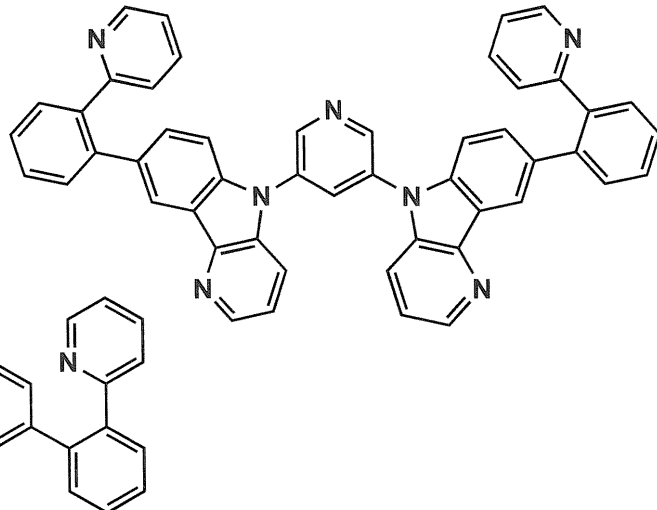


20

ET-5



ET-6



30

【 0 2 1 6 】

《電子輸送層形成用塗布液の停滞安定性の評価》

上記調製した電子輸送層形成用塗布液を、20 で、攪拌しながら24時間停滞した後の塗布液の状態を目視観察し、下記の基準に従って電子輸送層形成用塗布液の停滞安定性を評価し、得られた結果を表1に示す。

40

【 0 2 1 7 】

- ：析出や沈殿の発生がなく、澄明な塗布液である
- ：析出や沈殿の発生がやや認められるが、ほぼ問題のない品質である
- ×：塗布液中に、沈殿物の発生や強い濁りが認められ、塗布液の品質変動が大きい

【 表 1 】

電子輸送層 形成用 塗布液番号	電子輸送材料		混合溶媒組成		ハロゲン化アルカリ化合物		塗布液性能評価		備考 (参考)
	種類	濃度 (質量%)	溶媒種類 * 1	混合比率 * 2	種類	添加モル比 * 3	塗布液停滞 安定性		
1	酸化亜鉛	0.44	TFPO	—	—	—	×	比較例	
2	酸化チタン	0.15	TFPO	—	—	—	×	比較例	
3	ET-1	0.30	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
4	ET-1	0.30	PFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
5	ET-1	0.40	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
6	ET-1	0.30	TFPO	85 : 15	フッ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
7	ET-1	0.30	TFPO	99 : 1	フッ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
8	ET-1	0.30	TFPO	99.5 : 0.5	フッ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
9	ET-1	0.30	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 3	○	本発明	
10	ET-1	0.30	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 20	○	本発明	
11	ET-2	0.30	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
12	ET-3	0.30	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
13	ET-4	0.30	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
14	ET-5	0.30	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
15	ET-6	0.30	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
16	ET-1	0.30	TFPO	90 : 10	塩化セシウム	1 : 12	○	本発明	
17	ET-1	0.30	TFPO	90 : 10	臭化セシウム	1 : 12	○	本発明	
18	ET-1	0.30	TFPO	90 : 10	ヨウ化セシウム	1 : 12	○	本発明	
19	ET-1	0.30	TFPO	90 : 10	フッ化カリウム	1 : 12	○	本発明	
20	ET-1	0.30	TFPO	90 : 10	塩化カリウム	1 : 12	○	本発明	
21	ET-1	0.30	TFPO	90 : 10	臭化カリウム	1 : 12	○	本発明	
22	ET-1	0.30	TFPO	90 : 10	ヨウ化カリウム	1 : 12	○	本発明	

* 1 : フッ化アルコール類

* 2 : フッ化アルコール類 : 水 (体積比率)

* 3 : 電子輸送材料 : ハロゲン化アルカリ化合物 (モル比)

TFPO : テトラフルオロプロパノール

PFPO : ペンタフルオロプロパノール

10

20

30

40

50

【 0 2 1 8 】

表 1 に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する方法により調製した電子輸送層形成用塗布液は、比較例に対し、電子輸送層形成用塗布液の停滞安定性に優れていることが分かる。

【0219】

実施例2

《有機EL素子の作製》

〔有機EL素子1の作製：比較例〕

(1：可撓性フィルムの作製)

可撓性フィルムとして、ポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュボン社製フィルム、以下、PENと略記する。）を用いた。その可撓性フィルムの陽極を形成する面側の全面に、特開2004-68143号公報に記載の構成からなる大気圧プラズマ放電処理装置を用いて、連続して、 SiO_x からなる無機物のガスバリア膜を厚さ500nmとなるように形成し、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $0.001 \text{ ml/m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過度（ 25 ± 0.5 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が $0.001 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下のガスバリア性の可撓性フィルムを作製した。

10

【0220】

(2：陽極の形成)

上記作製したガスバリア性の可撓性フィルム上に、厚さ120nmとなる条件でITOをスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィー法によりパターンニングを行い、陽極を形成した。なお、パターンは、発光面積が50mm平方になるようなパターンとした。

【0221】

(3：正孔注入層の形成)

パターンニング後のITO基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥室素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート（以降、PEDOT/PSSと略記、Bayer製、Baytron P AL 4083）を純水で70%に希釈した溶液を、3000rpm、30秒でスピコート法により製膜した。製膜は、大気雰囲気下において行った。その後、200にて1時間乾燥して、膜厚30nmの正孔注入層を設けた。

20

【0222】

(4：正孔輸送層の形成)

この基板を、窒素ガス雰囲気下に移し、前記正孔輸送材料である例示化合物(60)（ $M_w = 80,000$ ）をクロロベンゼンに0.5%溶解した溶液を、1500rpm、30秒でスピコート法により製膜し、130にて30分間乾燥し、膜厚30nmの正孔輸送層とした。

30

【0223】

(5：発光層1の形成)

次いで、下記組成の発光層組成物1と正孔輸送層まで形成した基板を室温の状態に維持し、1500rpm、30秒でスピコート法により、正孔輸送層上に発光層組成物1を製膜し、120にて30分間乾燥し、発光層1を形成した。別にガラス基板に同様の方法で発光層1を成膜したところ、膜厚は40nmであった。

【0224】

発光層組成物1の調製

非発光性有機材料

例示化合物a-1

11.60質量部

発光性ドーパント

例示化合物D-66

2.88質量部

例示化合物D-67

0.008質量部

例示化合物D-80

0.008質量部

溶媒

トルエン

2000質量部

(6：電子輸送層の形成)

続いて、7.25mgの例示化合物ET-1を、3.0mlのテトラフルオロプロパノ

40

50

ール (TFPO) に溶解した非水系の電子輸送層形成用塗布液 3 1 を 1 5 0 0 r p m、3 0 秒でスピンコート法により製膜し、1 2 0 で 3 0 分間乾燥し、膜厚 2 0 n m の電子輸送層とした。

【0 2 2 5】

(7 : 電子注入層および陰極の形成)

続いて、基板を大気に曝露することなく、真空蒸着装置へ取り付けられた。真空槽を 4×10^{-5} Pa まで減圧した後、あらかじめアルミニウムをのせておいた抵抗加熱ポートを加熱し、1 0 0 n m の厚さで蒸着して陰極を形成した。

【0 2 2 6】

(8 : 封止及び有機 EL 素子の作製)

引き続き、市販のロールラミネート装置を用いて封止部材を接着し、有機 EL 素子 1 を作製した。

【0 2 2 7】

なお、封止部材としては、可撓性の厚さ 3 0 μ m のアルミニウム箔 (東洋アルミニウム株式会社製) に、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (1 2 μ m 厚) をドライラミネーション用の接着剤 (2 液反応型のウレタン系接着剤) を用いラミネートした (接着剤層の厚み 1 . 5 μ m) ものをを用いた。

【0 2 2 8】

アルミニウム面に封止用接着剤として、熱硬化性接着剤を、ディスペンサを使用してアルミ箔の接着面 (つや面) に沿って厚さ 2 0 μ m で均一に塗布した。これを 1 0 0 Pa 以下の真空下で 1 2 時間乾燥させた。さらに露点温度が - 8 0 以下、酸素濃度 0 . 8 p p m の窒素雰囲気下へ移動し、1 2 時間以上乾燥させ、封止用接着剤の含水率を 1 0 0 p p m 以下となるように調整した。

【0 2 2 9】

熱硬化接着剤としては下記の (A) ~ (C) を混合したエポキシ系接着剤を用いた。

【0 2 3 0】

(A) ビスフェノール A

(B) ジグリシジルエーテル (D G E B A)

(C) ジシアンジアミド (D I C Y) エポキシアダクト系硬化促進剤

以上のようにして、図 1 に記載の形態になるよう、封止基板を、取り出し電極および電極リードの接合部を覆うようにして密着及び配置して、圧着ロールを用いて圧着条件、圧着ロール温度 1 2 0 、圧力 0 . 5 M P a、装置速度 0 . 3 m / m i n で密着封止して、有機 EL 素子 1 を作製した。

【0 2 3 1】

[有機 EL 素子 2 ~ 4 の作製 : 比較例]

上記有機 EL 素子 1 の作製において、電子輸送層を形成する電子輸送層形成用塗布液における電子輸送材料の種類を表 2 に記載のように変更した電子輸送層形成用塗布液 3 2 ~ 3 4 を用いた以外は同様にして、有機 EL 素子 2 ~ 4 を作製した。

【0 2 3 2】

[有機 EL 素子 5 の作製 : 本発明]

上記有機 EL 素子 1 の作製において、電子輸送層の作製を下記のように変更した以外は同様にして、有機 EL 素子 5 を作製した。

【0 2 3 3】

(電子輸送層の形成)

容器に、電子輸送材料として前記化合物 E T - 1 を 2 7 . 1 8 m g 添加し、次いで、テトラフルオロプロパノール (TFPO) を 9 . 0 m l 添加して、電子輸送材料を溶解して、溶液 A を調製した。また、別容器にあらかじめ乾燥させたフッ化セシウムを 4 7 . 2 m g とり、超純水を 2 . 0 m l 添加してフッ化セシウムを溶解して、溶液 B を調製した。その後、溶液 B を 1 . 0 m l とり、溶液 A に添加して、電子輸送層形成用塗布液 3 5 を調製した。

10

20

30

40

50

【0234】

上記調製した電子輸送層形成用塗布液35において、混合溶媒であるテトラフルオロプロパノール(TFPO)と水の体積混合比率(TFPO:水)は、90:10であり、電子輸送材料である化合物ET-1と、ハロゲン化アルカリ化合物であるフッ化セシウムとのモル比(ET-1:CsF)は、1:12である。

【0235】

次いで、この電子輸送層形成用塗布液35を1500rpm、30秒でスピンコート法により製膜し、120℃で30分間乾燥して、膜厚20nmの電子輸送層を形成した。

【0236】

〔有機EL素子6~23の作製〕

上記有機EL素子5の作製において、電子輸送層形成用塗布液35における電子輸送材料の種類、混合溶媒における溶媒と水との混合比率、ハロゲン化アルカリ化合物(ハロゲン化アルカリ金属塩)の種類と、電子輸送材料とのモル比を、表2に記載の条件に変更した以外は同様にして調製した電子輸送層形成用塗布液36~53を用いた以外は同様にして、有機EL素子6~23を作製した。

10

【0237】

〔有機EL素子24の作製〕

上記有機EL素子5の作製において、電子輸送層形成用塗布液35の調製で用いたテトラフルオロプロパノール(TFPO)を、同体積のn-ブタノールに変更した以外は同様にして、有機EL素子24を作製した。

20

【0238】

〔有機EL素子25の作製〕

上記有機EL素子5の作製において、電子輸送層形成用塗布液35の調製で用いたテトラフルオロプロパノール(TFPO)を、同体積のイソプロパノールに変更した以外は同様にして、有機EL素子25を作製した。

【0239】

〔有機EL素子26の作製〕

上記有機EL素子5の作製において、電子輸送層の形成として、電子輸送層形成用塗布液35に代えて、実施例1で調製した電子輸送層形成用塗布液1(酸化亜鉛粉末を含む分散液)を用いた以外は同様にして、有機EL素子26を作製した。

30

【0240】

〔有機EL素子27の作製〕

上記有機EL素子5の作製において、電子輸送層の形成として、電子輸送層形成用塗布液35に代えて、実施例1で調製した電子輸送層形成用塗布液2(酸化チタンを含む分散液)を用いた以外は同様にして、有機EL素子27を作製した。

【0241】

《有機EL素子の評価》

〔有機EL素子の駆動電圧の測定〕

上記作製した各有機EL素子に対し、 2.5 mA/cm^2 の定電流を印加したときの素子の駆動電圧を測定した。有機EL素子1~27の駆動電圧は、有機EL素子1の測定値を100とした相対値で表した。数値が低いほど低電圧で駆動させることができることを示す。結果を表2に示す。

40

【0242】

【 表 2 】

有機 EL 素子番号	電子輸送層形成用塗布液番号	電子輸送材料種類	混合溶媒組成		ハロゲン化アルカリ化合物		性能評価結果		備考(参考)
			溶媒種類 * 1	混合比率 * 2	種類	添加モル比 * 3	駆動電圧		
1	31	ET-1	TFPO	—	—	—	—	100	比較例
2	32	ET-2	TFPO	—	—	—	—	102	比較例
3	33	ET-4	TFPO	—	—	—	—	101	比較例
4	34	ET-5	TFPO	—	—	—	—	99	比較例
5	35	ET-1	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12		41	本発明
6	36	ET-2	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12		43	本発明
7	37	ET-4	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12		41	本発明
8	38	ET-5	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12		42	本発明
9	39	ET-1	TFPO	85 : 15	フッ化セシウム	1 : 12		52	本発明
10	40	ET-1	TFPO	99 : 1	フッ化セシウム	1 : 12		43	本発明
11	41	ET-1	TFPO	99.5 : 0.5	フッ化セシウム	1 : 12		51	本発明
12	42	ET-1	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 2		85	本発明
13	43	ET-1	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 5		65	本発明
14	44	ET-1	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 18		45	本発明
15	45	ET-1	TFPO	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 22		55	本発明
16	46	ET-1	TFPO	90 : 10	フッ化ナトリウム	1 : 12		85	本発明
17	47	ET-1	TFPO	90 : 10	フッ化カリウム	1 : 12		49	本発明
18	48	ET-1	TFPO	90 : 10	塩化ナトリウム	1 : 12		83	本発明
19	49	ET-1	TFPO	90 : 10	塩化カリウム	1 : 12		50	本発明
20	50	ET-1	TFPO	90 : 10	塩化セシウム	1 : 12		41	本発明
21	51	ET-1	TFPO	90 : 10	臭化ナトリウム	1 : 12		82	本発明
22	52	ET-1	TFPO	90 : 10	臭化カリウム	1 : 12		51	本発明
23	53	ET-1	TFPO	90 : 10	臭化セシウム	1 : 12		41	本発明
24	54	ET-1	n-ブタノール	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12		短絡発生、評価不可	比較例
25	55	ET-1	イソプロパノール	90 : 10	フッ化セシウム	1 : 12		短絡発生、評価不可	比較例
26	56	酸化亜鉛	TFPO	—	—	—		98	比較例
27	57	酸化チタン	TFPO	—	—	—		97	比較例

* 1 : フッ化アルコール類
 * 2 : フッ化アルコール類 : 水 (体積比率)
 * 3 : 電子輸送材料 : ハロゲン化アルカリ化合物 (モル比)

TFPO : テトラフルオロプロパノール
 PFPO : ペンタフルオロプロパノール

10

20

30

40

【 0 2 4 3 】

表 2 に記載の結果より明らかのように、本発明で規定する製造方法に従って作製した有機 EL 素子は、比較例で示したハロゲン化アルカリ金属塩が含有されていない有機 EL 素

50

子に対して、低電圧で駆動可能であることを確認することができた。また、その中でも、カリウム塩、セシウム塩の効果が大きいことが分かった。なお、フッ化アルコール以外の溶媒として、n-ブタノールあるいはイソプロパノールを用いた比較例である有機EL素子24と有機EL素子25は、発光層上での電子輸送層の積層がうまくできていないため、素子が短絡して評価ができなかった。

【符号の説明】

【0244】

- 1 可撓性支持基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 電子注入層
- 8 陰極
- 9 封止接着剤
- 10 可撓性封止部材
- 20 有機機能層

10

【図1】

