

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年1月15日 (15.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/008367 A1(51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

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 Tokyo (JP). 北弘志 (KITA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1918511 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 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/062176

(22) 国際出願日: 2008年7月4日 (04.07.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-183136 2007年7月12日 (12.07.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大津 信也 (OTSU, Shinya) [JP/JP]; 〒1918511 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 Tokyo (JP). 安川 則子 (YASUKAWA, Noriko) [JP/JP]; 〒1918511 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 Tokyo (JP). 田中 達夫 (TANAKA, Tatsuo) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE MATERIAL, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE, DISPLAY DEVICE AND ILLUMINATING DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置

unit; Ar₁ represents an aromatic ring or an aromatic heterocyclic ring; H₁ represents a carrier transporting unit; and n₁ represents an integer of 0-10.)(57) 要約: 本発明は、高い発光効率を示し、かつ低電圧で駆動できる有機EL素子材料、それを用いた有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供する。この有機EL素子材料は、下記一般式(1)で表される部分構造を有する金属錯体であることを特徴とする。(式中、Tはりん光発光ユニットを表し、Ar₁は芳香族環または芳香族複素環を表し、H₁はキャリア輸送ユニットを表し、n₁は0~10の整数を表す。)

WO 2009/008367 A1

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(以下、ELDという)がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子ともいう)が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機EL素子は発光する化合物を含有する発光層を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・リン光)を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

[0003] しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子においては、さらに低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

[0004] 特許第3093796号公報では、スチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体またはトリススチルルアリーレン誘導体に微量の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している。また、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子(例えば、特開昭63-264692号公報)、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子(例えば、特開平3-255190号公報)等が知られている。

- [0005] 以上のように、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1:3であるため発光性励起種の生成確率が25%であり、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率(η)の限界は5%とされている。
- [0006] ところが、プリンストン大より励起三重項からのリン光発光を用いる有機EL素子の報告(M. A. Baldo et al., Nature, 395巻, 151~154頁(1998年))がされて以来、室温でリン光を示す材料の研究が活発になってきている。
- [0007] 例えば、M. A. Baldo et al., Nature, 403巻, 17号, 750~753頁(2000年)、また米国特許第6,097,147号明細書等にも開示されている。
- [0008] 励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られる可能性があることから照明用途としても注目されている。
- [0009] 例えば、S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻, 4304頁(2001年)等においては、多くの化合物がイリジウム錯体系等重金属錯体を中心に合成検討されている。
- [0010] また、前述のM. A. Baldo et al., Nature, 403巻, 17号, 750~753頁(2000年)においては、ドーパントとしてトリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを用いた検討がされている。
- [0011] その他、M. E. Thompson等は、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)において、ドーパントとして $\text{L}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、例えば、 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ を、またMoon-Jae Youn, Og, Tetsuo Tsutsui等は、やはりThe 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)において、ドーパントとしてトリス(2-(p-トリル)ピリジン)イリジウム($\text{Ir}(\text{ptpy})_3$)、トリス(ベンゾ[h]キノリン)イリジウム($\text{Ir}(\text{bzq})_3$)等を用いた検討を行っている(なおこれらの金属錯体は一般にオルトメタル化イリジウム錯体と呼ばれている。)
- [0012] また、前記S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻, 4304頁(2001年)や特開2001-247859号公報等においても、各種イリジウム錯体を用いて素子化する試みがされている。

[0013] また、高い発光効率を得るためにThe 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)では、Ikai等はホール輸送性の化合物をリン光性化合物のホストとして用いている。また、M. E. Thompson等は各種電子輸送性材料をリン光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯体をドーピングして用いている。

[0014] 中心金属をイリジウムの代わりに白金としたオルトメタル化錯体も注目されている。この種の錯体に関しては、配位子に特徴を持たせた例が多数知られている。

[0015] また、りん光ドーパントを dendrimer 化することで、3重項-3重項消滅を抑えてさらなる発光効率向上を試みる研究が行われている(例えば、特許文献1参照)。Dendrimer とは、第1世代、第2世代・・・を持つ巨大な分岐した化合物であり、樹状材料ともいう。しかし、これらりん光 dendrimer は、期待したほどの発光効率向上はしていないのが現状である。

特許文献1:特表2005-521210号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、高い発光効率を示し、かつ低電圧で駆動できる有機EL素子材料、それを用いた有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

[0018] 1. 下記一般式(1)で表される部分構造を有する金属錯体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0019] [化1]

一般式(1)

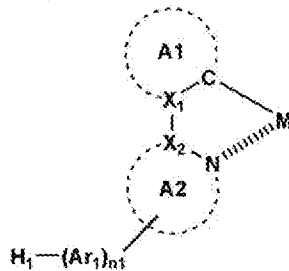


[0020] (式中、Tはりん光発光ユニットを表し、 Ar_1 は芳香族環または芳香族複素環を表し、 H_1 はキャリア輸送ユニットを表し、 n_1 は0～10の整数を表す。)

2. 下記一般式(2)で表される部分構造を有する金属錯体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0021] [化2]

一般式(2)

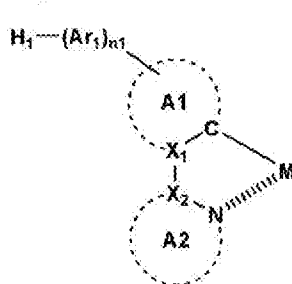


[0022] (式中、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、 A_1 は X_1 と炭素原子と共に芳香族環または芳香族複素環を形成する原子群を表し、 A_2 は X_2 と窒素原子と共に芳香族環または芳香族複素環を形成する原子群を表し、 Ar_1 は芳香族環または芳香族複素環を表し、 H_1 はキャリア輸送ユニットを表し、 n_1 は0～10の整数を表し、 M は元素周期表における8～10族の金属を表す。)

3. 下記一般式(3)で表される部分構造を有する金属錯体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0023] [化3]

一般式(3)



[0024] (式中、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、 A_1 は X_1 と炭素原子と

共に芳香族環、芳香族複素環を形成する原子群を表し、 A_2 は X_2 と窒素原子と共に芳香族環、芳香族複素環を形成する原子群を表し、 Ar_1 は芳香族環、芳香族複素環を表し、 H_1 はキャリア輸送ユニットを表し、 n_1 は0～10の整数を表し、 M は元素周期表における8～10族の金属を表す。)

4. 前記一般式(2)、(3)で表される A_1 が、5員の複素環であることを特徴とする前記2または3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0025] 5. 前記一般式(2)、(3)で表される A_2 が、イダゾール環であることを特徴とする前記4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0026] 6. 前記一般式(2)、(3)で表される A_2 が、ピラゾール環であることを特徴とする前記4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0027] 7. 前記一般式(2)、(3)で表される A_2 が、ピリジン環であることを特徴とする前記2または3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0028] 8. 前記一般式(2)、(3)で表される A_2 が、イソキノリン環であることを特徴とする前記2または3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

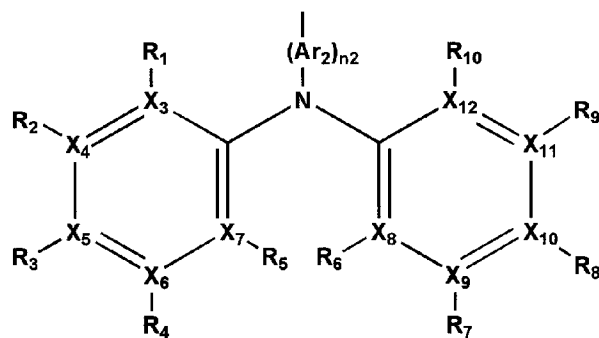
[0029] 9. 前記一般式(2)、(3)で表される A_1 が、芳香族環であることを特徴とする前記2または3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0030] 10. 前記一般式(2)、(3)で表される A_1 が、ベンゼン環であることを特徴とする前記9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0031] 11. 前記一般式(1)～(3)で表される H_1 が、下記一般式(4)で表されることを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0032] [化4]

一般式(4)

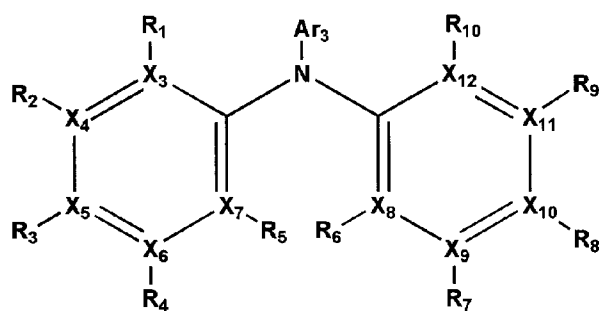


[0033] (式中、X₃～X₁₀は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表し、R₁～R₁₀は水素原子または置換基を表し、Ar₂は芳香族環または芳香族複素環を表し、n₂は0～10の整数を表し、R₅とR₆は直接結合して環を形成してもよい。)

12. 前記一般式(1)～(3)で表されるH1が、下記一般式(5)で表されることを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0034] [化5]

一般式(5)



[0035] (式中、X₃～X₁₀は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表し、R₁～R₁₀は水素原子または置換基を表し、R₁～R₁₀のうちどれかが $-(Ar)_n$ で表され、Ar₃、Ar₄は芳香族環、芳香族複素環を表し、n₃は0～10の整数を表し、R₅とR₆は直接結合して環を形成してもよい。)

13. 金属錯体の金属が白金またはイリジウムであることを特徴とする前記1～12の

いずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0036] 14. 第1発光波長が400～500nmの範囲内であることを特徴とする前記1～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[0037] 15. 前記1～14のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0038] 16. 前記1～14のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する有機層がウェットプロセスにより形成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0039] 17. 前記15または16に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。

[0040] 18. 前記15または16に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする照明装置。

発明の効果

[0041] 本発明により、高い発光効率を示し、かつ低電圧で駆動できる有機EL素子材料、それを用いた有機EL素子、及び該有機EL素子を用いた照明装置、表示装置を提供することができた。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

[図2]表示部の模式図である。

[図3]照明装置の概略図である。

[図4]照明装置の断面図である。

[図5]りん光発光ユニットを示す図である。

符号の説明

- [0043] 1 ディスプレイ
3 画素
5 走査線
6 データ線
7 電源ライン

- 10 有機EL素子
- 11 スイッチングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ
- 13 コンデンサ
- A 表示部
- B 制御部
- 107 透明電極付きガラス基板
- 106 有機EL層
- 105 陰極
- 102 ガラスカバー
- 108 窒素ガス
- 109 捕水剤

発明を実施するための最良の形態

[0044] 本発明の有機EL素子材料においては、前記1～14のいずれか1項に規定の構成により、有機EL素子に有用な有機EL素子材料を分子設計することに成功した。これを用いて、高い発光効率を示し、かつ低電圧で駆動可能な有機EL素子、照明装置、表示装置を得ることができた。

[0045] 以下、本発明に係る各構成要素の詳細について、順次説明する。

[0046] [有機EL素子材料]

本発明の有機EL素子材料について説明する。

[0047] 本発明の有機EL素子材料(金属錯体)は、りん光発光ユニットとキャリア輸送ユニットが直鎖に連結していることが特徴であり、この有機EL素子材料を用いることにより、高い発光効率を示し、かつ低電圧で駆動可能な有機EL素子が得られた。

[0048] (りん光発光ユニット)

本発明でりん光発光ユニットとは、図5で表されるような、金属原子MとA環とB環から成る配位子から構成されるユニットのことをいう。

[0049] (キャリア輸送ユニット)

芳香族や芳香族複素環から成る化合物で、キャリア輸送をするユニットである。一

般的な有機ELの電子輸送材料、正孔輸送材料、ホスト材料のことを指し、好ましくは、前記一般式(4)、(5)で表される化合物である。

[0050] (配位子)

本発明の有機EL素子材料(金属錯体)は、上記一般式(1)～(3)で表される部分構造を有する、または該一般式(1)～(3)の各々の互変異性体で表される構造を有する(具体的には、配位子として有することである)ことが特徴であり、該金属錯体の配位子の全てが、前記一般式(1)～(3)で表される構造、または該一般式(1)～(3)の各々の互変異性体で表される構造のみで構成されていてもよく、従来公知の金属錯体形成に用いられる、所謂配位子として当該業者が周知の配位子(配位化合物ともいう)を必要に応じて配位子として有していてもよい。

[0051] 本発明に記載の効果を好ましく得る観点からは、錯体中の配位子の種類は、好ましくは1～2種類から構成されることが好ましく、さらに好ましくは1種類である。

[0052] 従来公知の金属錯体に用いられる配位子としては、種々の公知の配位子があるが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」, Springer-Verlag社, H. Yersin著 1987年発行、「有機金属化学—基礎と応用—」 裳華房社 山本明夫著 1982年発行 等に記載の配位子(例えば、ハロゲン配位子(好ましくは塩素配位子)、含窒素ヘテロ環配位子(例えば、ビピリジル、フェナントロリン等)、ジケトン配位子など)が挙げられる。

[0053] (元素周期表の8～10族の遷移金属元素)

本発明で金属錯体の形成に用いられる金属としては、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、白金が好ましい。

[0054] 《一般式(1)で表される部分構造を有する金属錯体》

一般式(1)において、Tは前記りん光発光ユニットを表し、 Ar_1 は芳香族環または芳香族複素環を表し、 H_1 は前記キャリア輸送ユニットを表し、 n_1 は0～10の整数を表す。

[0055] Ar_1 で表される芳香族環としては、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、ビフェニル基、メタターフェニル基等が挙げられる。

[0056] Ar_1 で表される芳香族複素環としては、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアジアゾール環、チオフエン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ジアジン環、トリアジン環等が挙げられる。

[0057] Ar_1 で表される芳香族環、芳香族複素環は置換基を有してもよく、置換基としては、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)、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、イソプロピルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、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)が好ましく、分岐アルキル基(例えば、イソプロピル基、tert-ブチル基等)または分岐アルコキシ基(例えば、イソプロピルオキシ基、tert-ブチルオキシ基等)がさらに好ましい。

[0058] 《一般式(2)で表される部分構造を有する金属錯体》

一般式(2)において、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、 $A1$ は X_1 と炭素原子と共に芳香族環または芳香族複素環を形成する原子群を表し、 $A2$ は X_2 と窒素原子と共に芳香族環または芳香族複素環を形成する原子群を表し、 Ar_1 は芳香族環または芳香族複素環を表し、 H_1 は前記キャリア輸送ユニットを表し、 $n1$ は0～10の整数を表し、 M は前記元素周期表における8～10族の金属を表す。

[0059] $A1$ 、 $A2$ で表される芳香族環または芳香族複素環としては、一般式(1)の Ar_1 で表される芳香族環または芳香族複素環と同義である。この芳香族環または芳香族複素環は、一般式(1)で説明した置換基を有してもよい。

[0060] 《一般式(3)で表される部分構造を有する金属錯体》

一般式(3)において、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、 $A1$ は X_1 と炭素原子と共に芳香族環または芳香族複素環を形成する原子群を表し、 $A2$ は X_2 と窒素原子と共に芳香族環または芳香族複素環を形成する原子群を表し、 Ar_1 は

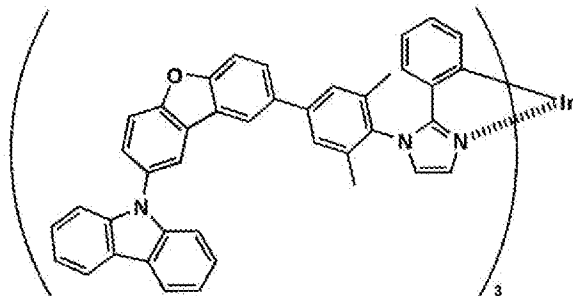
芳香族環または芳香族複素環を表し、 H_1 は前記キャリア輸送ユニットを表し、 n_1 は0～10の整数を表し、 M は前記元素周期表における8～10族の金属を表す。

- [0061] A_1 、 A_2 で表される芳香族環または芳香族複素環としては、一般式(1)の Ar_1 で表される芳香族環または芳香族複素環と同義である。この芳香族環または芳香族複素環は、一般式(1)で説明した置換基を有してもよい。
- [0062] 前記一般式(2)、(3)で表される A_1 は、5員の複素環であることが好ましい。5員の複素環としては、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアゾール環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。
- [0063] 前記一般式(2)、(3)で表される A_2 は、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、イソキノリン環であることが好ましい。
- [0064] 前記一般式(2)、(3)で表される A_1 は、芳香族環であることが好ましい。芳香族環としては、一般式(1)の Ar_1 で表される芳香族環と同義であり、ベンゼン環がより好ましい。
- [0065] 前記一般式(1)～(3)で表される H_1 は、前記一般式(4)で表されることが好ましい。一般式(4)において、 $X_3 \sim X_{10}$ は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表し、 $R_1 \sim R_{10}$ は水素原子または置換基を表し、 Ar_2 は芳香族環または芳香族複素環を表し、 n_2 は0～10の整数を表し、 R_5 と R_6 は直接結合して環を形成してもよい。 $R_1 \sim R_{10}$ で表される置換基、 Ar_2 で表される芳香族環または芳香族複素環は、一般式(1)で説明した置換基、芳香族環、芳香族複素環と同義である。
- [0066] 前記一般式(1)～(3)で表される H_1 は、前記一般式(5)で表されることが好ましい。一般式(5)において、 $X_3 \sim X_{10}$ は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表し、 $R_1 \sim R_{10}$ は水素原子または置換基を表し、 $R_1 \sim R_{10}$ のうちどれかが $-(Ar)_{n_3}$ で表され、 Ar_3 、 Ar_4 は芳香族環、芳香族複素環を表し、 n_3 は0～10の整数を表し、 R_5 と R_6 は直接結合して環を形成してもよい。 $R_1 \sim R_{10}$ で表される置換基、 Ar_3 、 Ar_4 で表される芳香族環または芳香族複素環は、一般式(1)で説明した置換基、芳香族環、芳香族複素環と同義である。

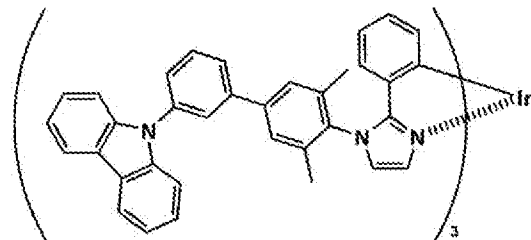
[0067] 以下、本発明の前記一般式(1)～(3)またはその互変異性体を部分構造として有する金属錯体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0068] [化6]

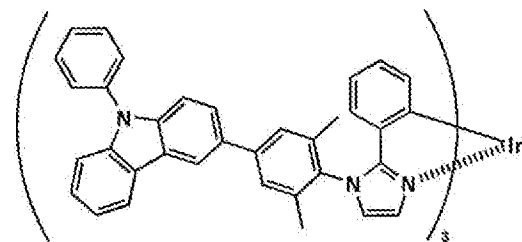
D-1



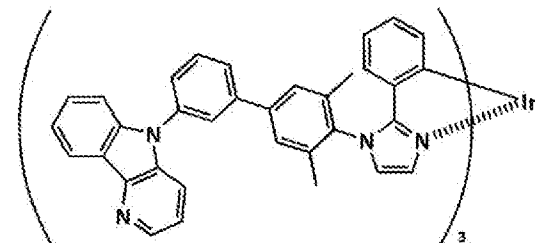
D-2



D-3

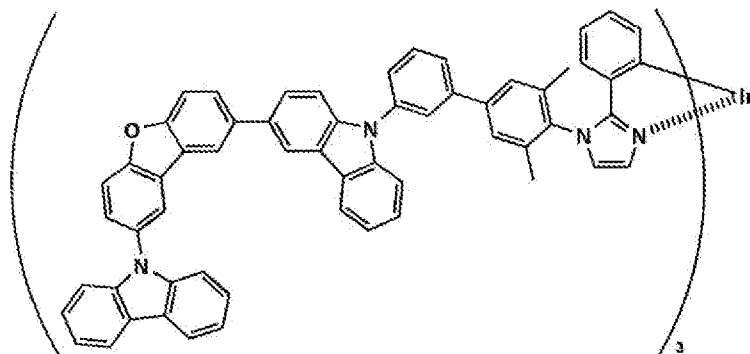


D-4

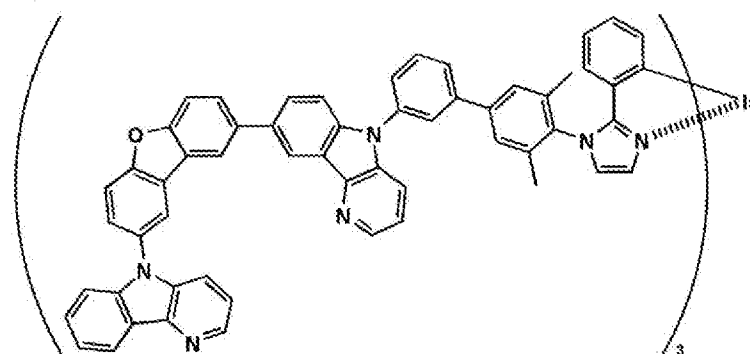


[0069] [化7]

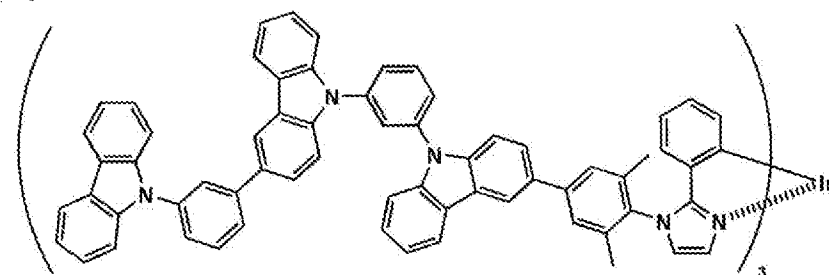
D-5



D-6

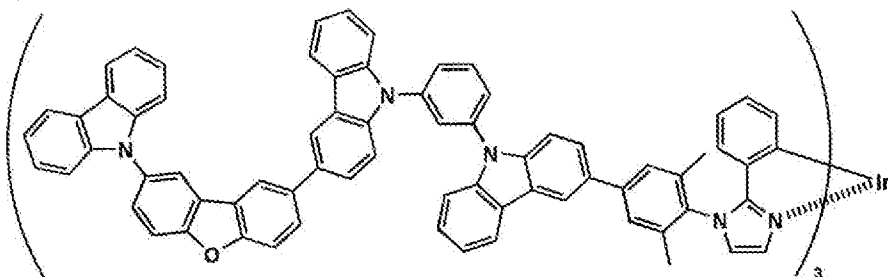


D-7

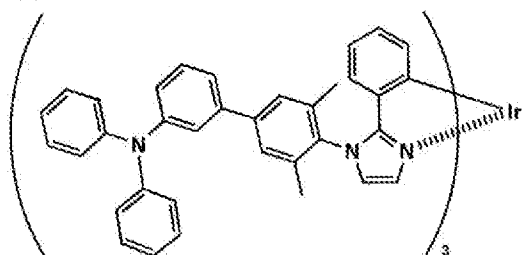


[0070] [化8]

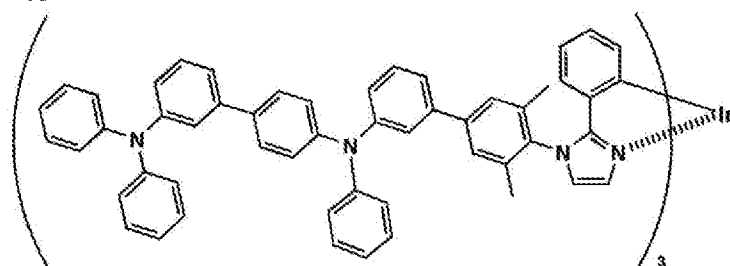
D-8



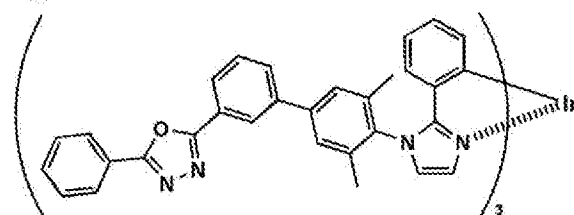
D-9



D-10

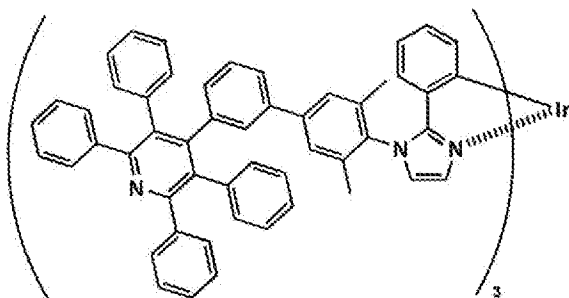


D-11

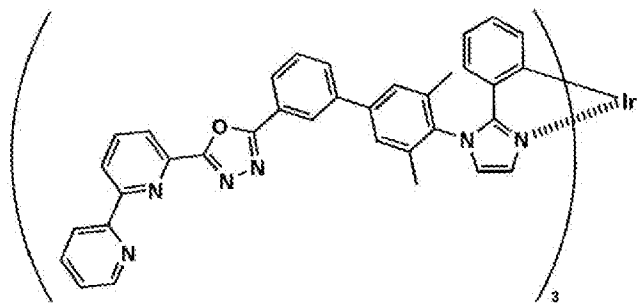


[0071] [化9]

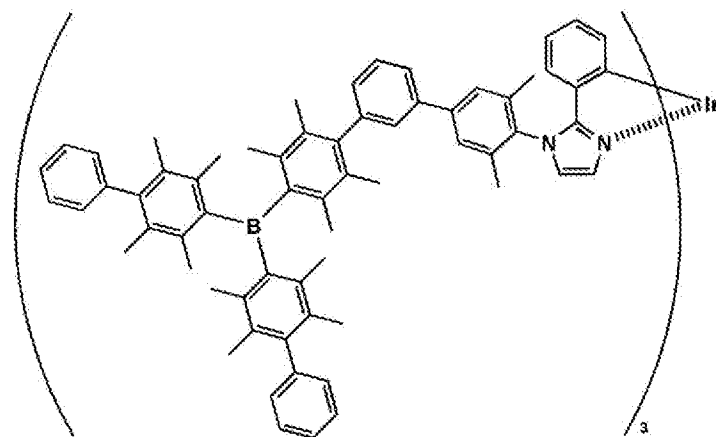
D-12



D-13

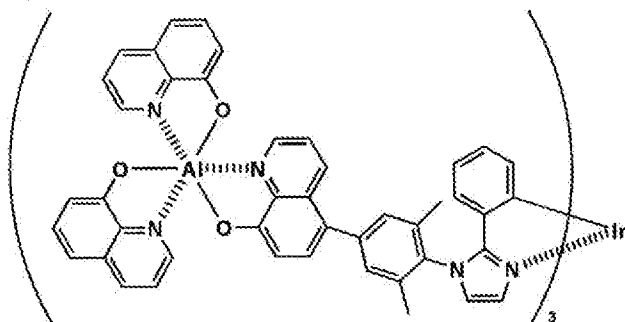


D-14

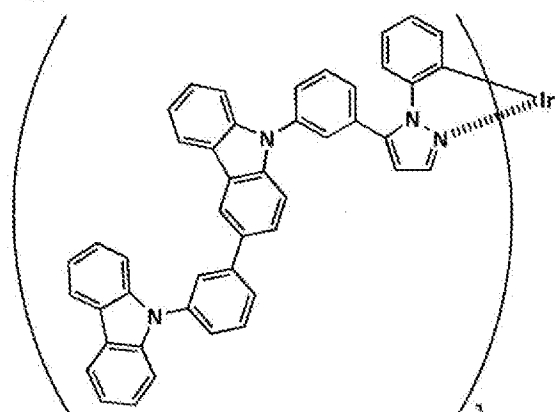


[0072] [化10]

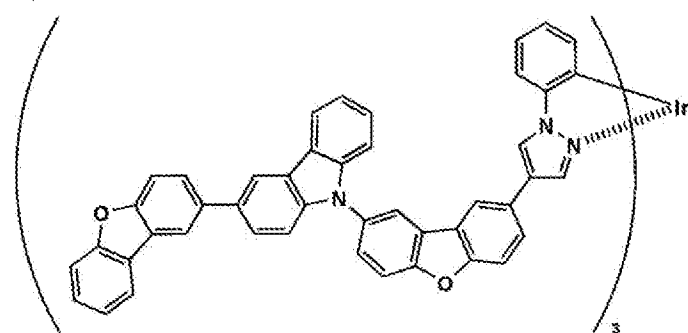
D-15



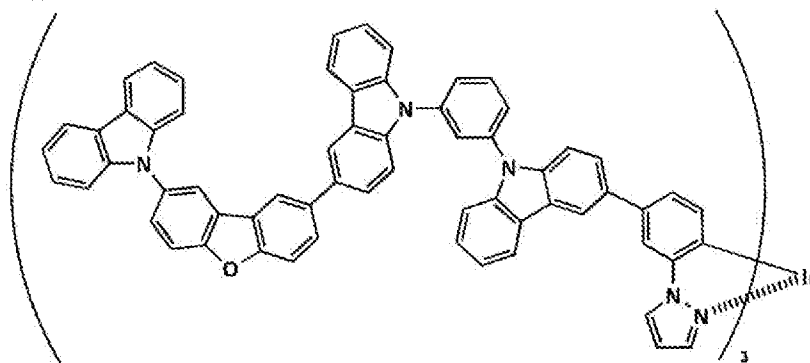
D-16



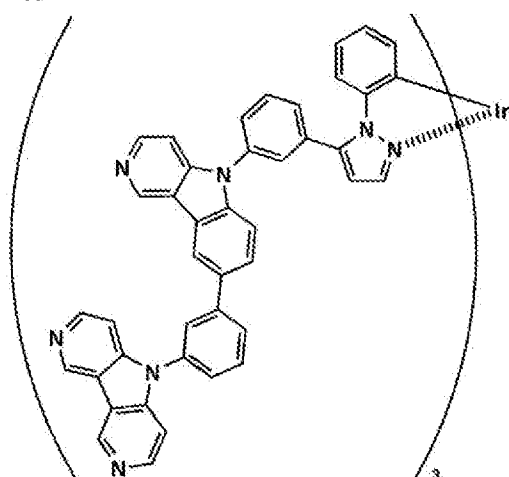
D-17



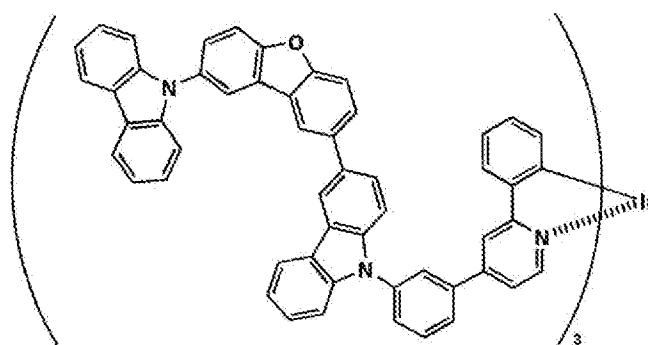
D-18



D-19

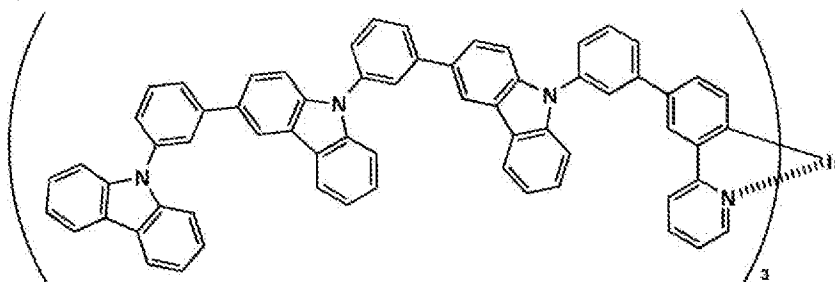


D-20

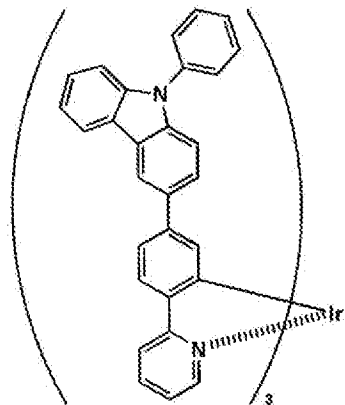


[0074] [化12]

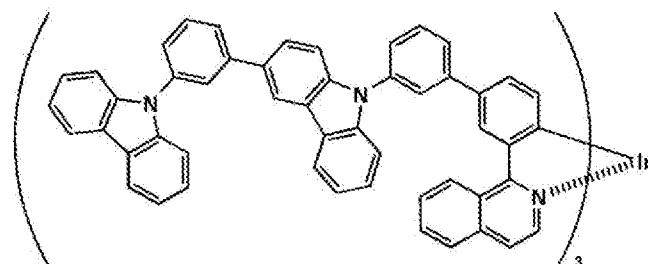
D-21



D-22

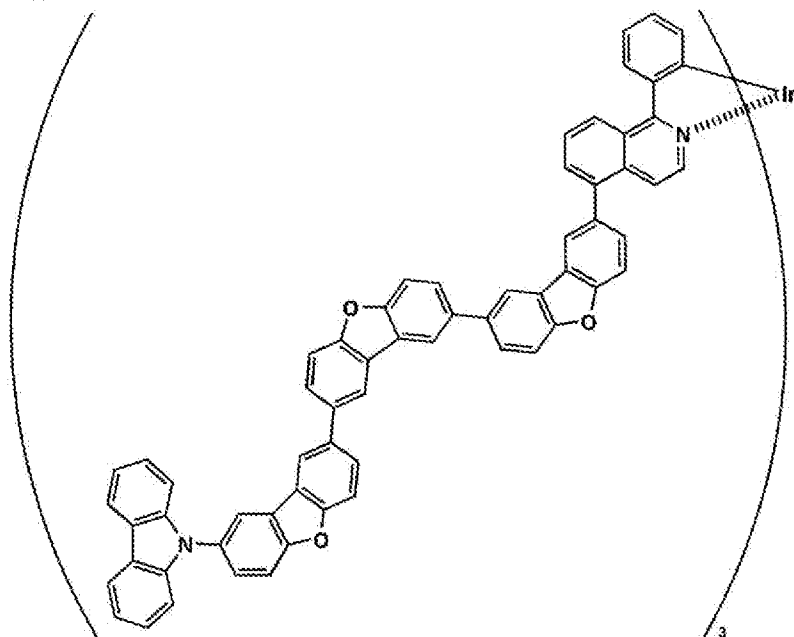


D-23



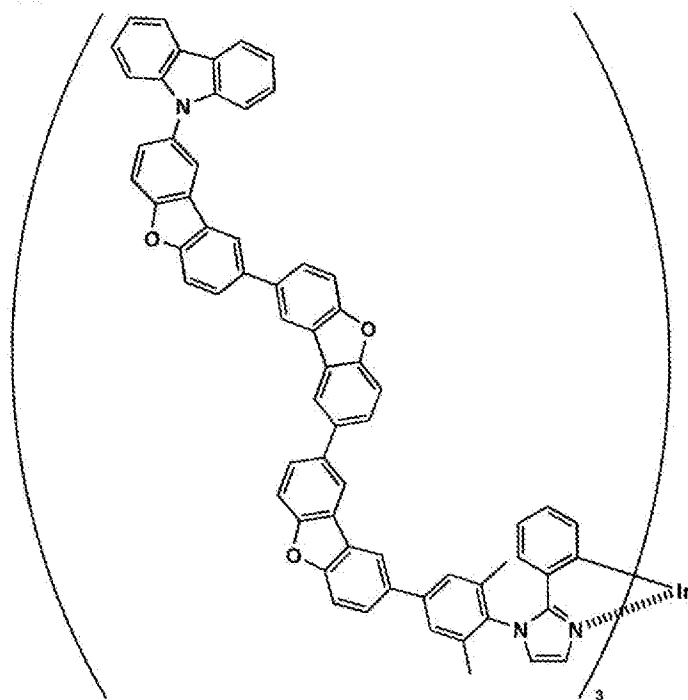
[0075] [化13]

D-24



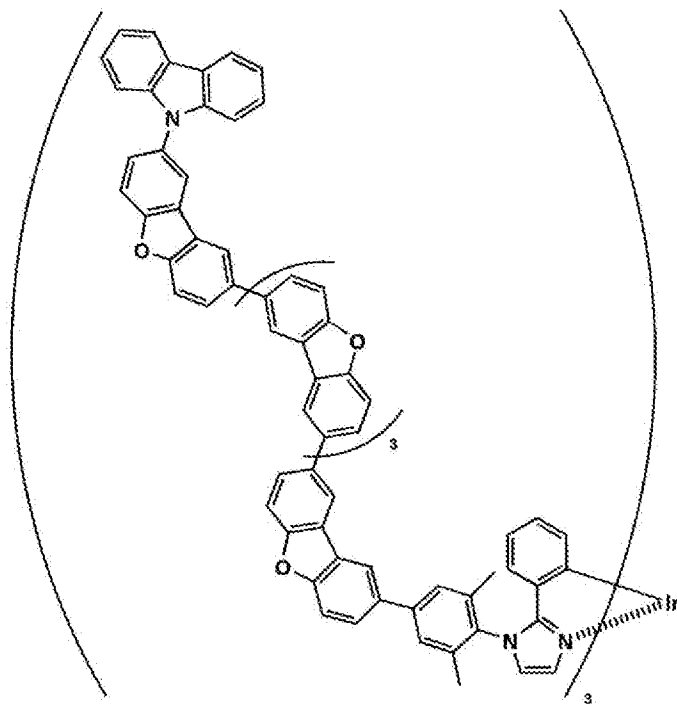
[0076] [化14]

D-25

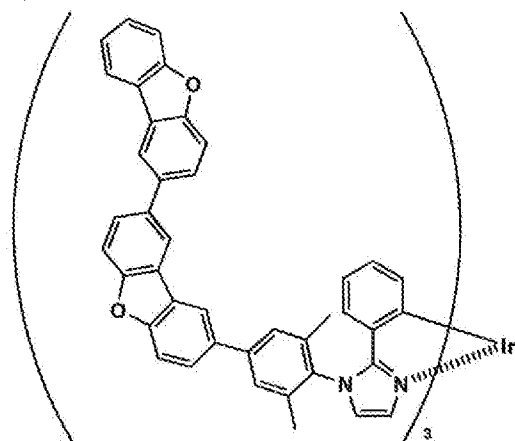


[0077] [化15]

D-26

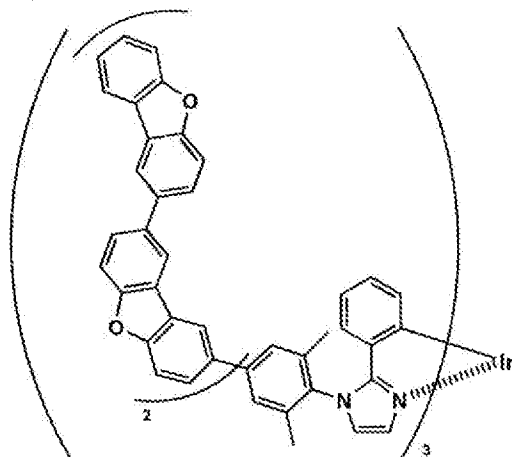


D-27



[0078] [化16]

D-28



[0079] これらの金属錯体は、例えば、Organic Letter誌, vol3, No. 16, 2579～2581頁(2001)、Inorganic Chemistry, 第30巻, 第8号, 1685～1687頁(1991年)、J. Am. Chem. Soc., 123巻, 4304頁(2001年)、Inorganic Chemistry, 第40巻, 第7号, 1704～1711頁(2001年)、Inorganic Chemistry, 第41巻, 第12号, 3055～3066頁(2002年)、New Journal of Chemistry., 第26巻, 1171頁(2002年)、Organic Letter誌, vol8, No. 3, 415～418頁(2006)、さらにこれらの文献中に記載の参考文献等の方法を適用することにより合成できる。

[0080] 《有機EL素子の構成層》

本発明の有機EL素子の構成層について説明する。本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

(i)陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(ii)陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(iii)陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(iv)陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

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

本発明の有機EL素子においては、第1発光波長(発光極大波長)が400～500nm

mの範囲内であることが好ましく、430～480nmがより好ましい。また、発光極大波長が510～550nmの緑色発光層、発光極大波長が600～640nmの赤色発光層を用いた表示装置であることが好ましい。また、これらの少なくとも3層の発光層を積層して白色発光層としたものであってもよい。さらに、発光層間には非発光性の中間層を有していてもよい。本発明の有機EL素子としては白色発光層であることが好ましく、これらを用いた照明装置であることが好ましい。

[0081] 本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

[0082] 《発光層》

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及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。

[0083] 発光層の膜厚の総和は特に制限はないが、膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2nm～5 μ mの範囲に調整することが好ましく、さらに好ましくは2～200nmの範囲に調整され、特に好ましくは、10～20nmの範囲である。

[0084] 発光層の作製には、後述する発光ドーパントやホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。

[0085] 本発明の有機EL素子の発光層には、発光ホスト化合物と、発光ドーパント(リン光ドーパント(リン光発光性ドーパントともいう)や蛍光ドーパント等)の少なくとも1種類とを含有することが好ましい。

[0086] (ホスト化合物(発光ホスト等ともいう))

本発明に用いられるホスト化合物について説明する。

[0087] ここで、本発明においてホスト化合物とは、発光層に含有される化合物の中でその層中での質量比が20%以上であり、かつ室温(25℃)においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物と定義される。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

[0088] ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、後述する発光ドーパントを複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

[0089] また、本発明に用いられる発光ホストとしては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物(蒸着重合性発光ホスト)でもよい。

[0090] 併用してもよい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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] (発光ドーパント)

本発明に係る発光ドーパントについて説明する。

[0094] 本発明に係る発光ドーパントとしては、蛍光ドーパント(蛍光性化合物ともいう)、リン光ドーパント(リン光発光体、リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう)を用い

ることができるが、より発光効率の高い有機EL素子を得る観点からは、本発明の有機EL素子の発光層や発光ユニットに使用される発光ドーパント(単に、発光材料ということもある)としては、上記のホスト化合物を含有すると同時に、リン光ドーパントを含有することが好ましい。

[0095] (リン光ドーパント)

本発明に係るリン光ドーパントについて説明する。

[0096] 本発明に係るリン光ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温(25℃)にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25℃において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0097] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。

[0098] リン光ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一つ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ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光ドーパント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、リン光ドーパント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。

[0099] リン光ドーパントは、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。

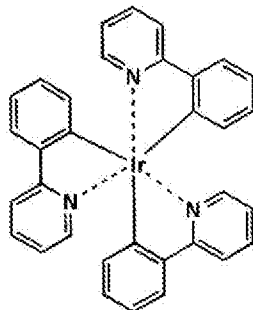
[0100] 本発明に係るリン光ドーパントとしては、好ましくは元素周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスmium化合物、または白金化合物(白金錯体系化合物)、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

[0101] 以下に、リン光ドーパントとして用いられる化合物の具体例を示すが、本発明はこれ

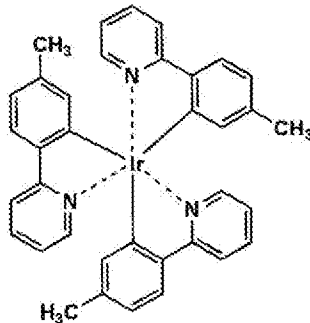
らに限定されない。これらの化合物は、例えば、Inorg. Chem. 40巻、1704～1711に記載の方法等により合成できる。

[0102] [化17]

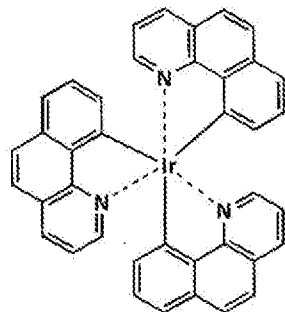
Ir-1



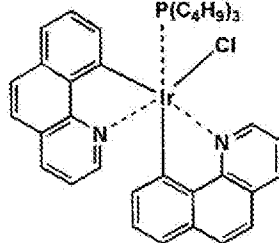
Ir-2



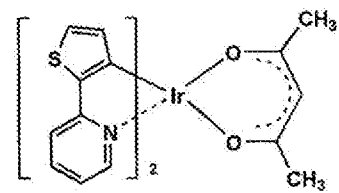
Ir-3



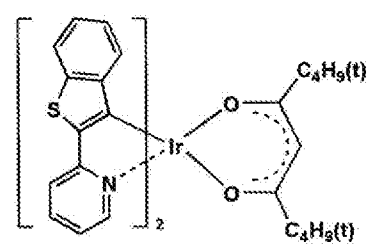
Ir-4



Ir-5

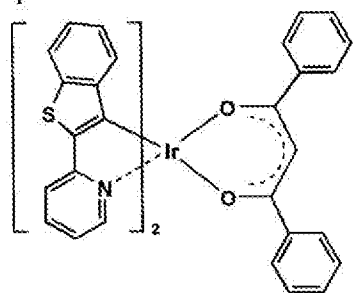


Ir-6

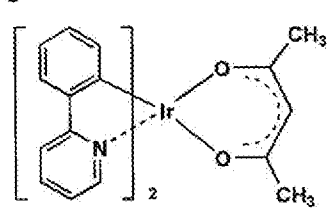


[0103] [化18]

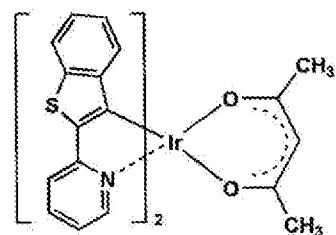
Ir-7



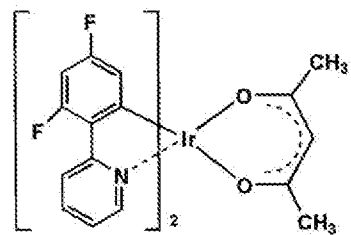
Ir-8



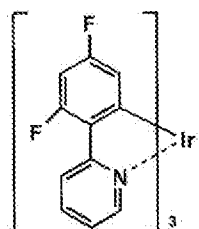
Ir-9



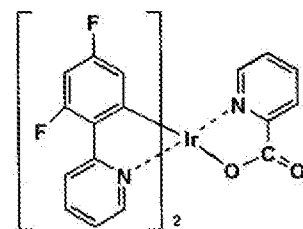
Ir-10



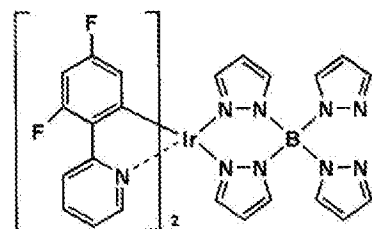
Ir-11



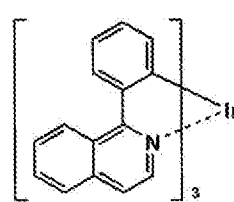
Ir-12



Ir-13

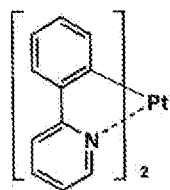


Ir-14

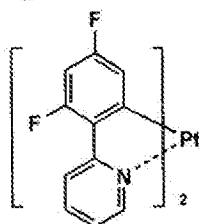


[0104] [化19]

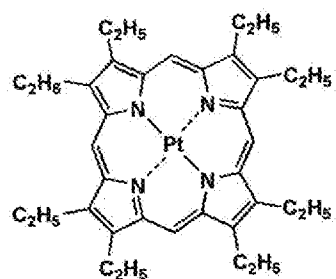
Pt-1



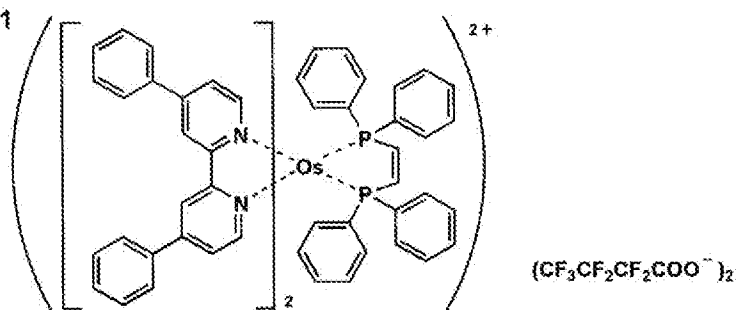
Pt-2



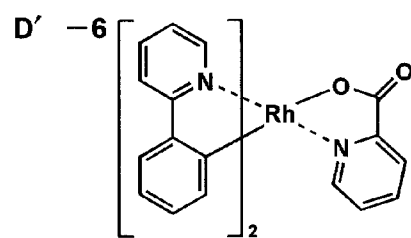
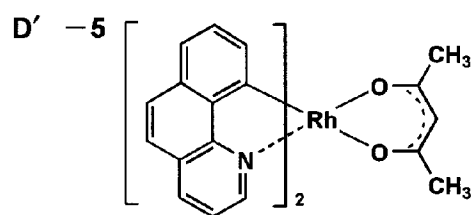
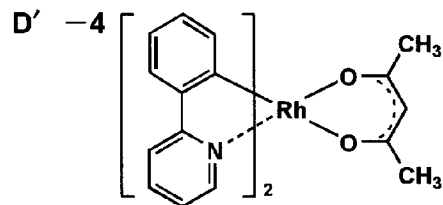
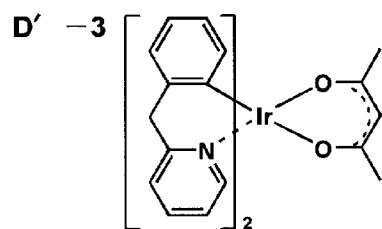
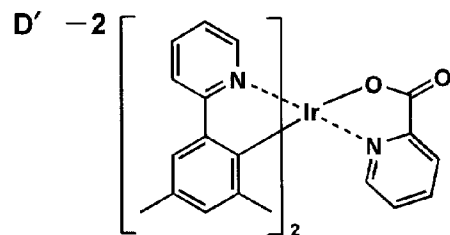
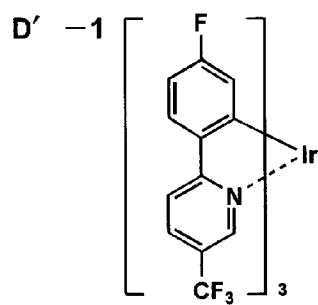
Pt-3



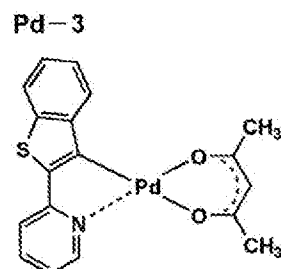
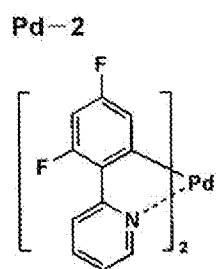
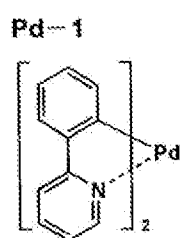
A-1



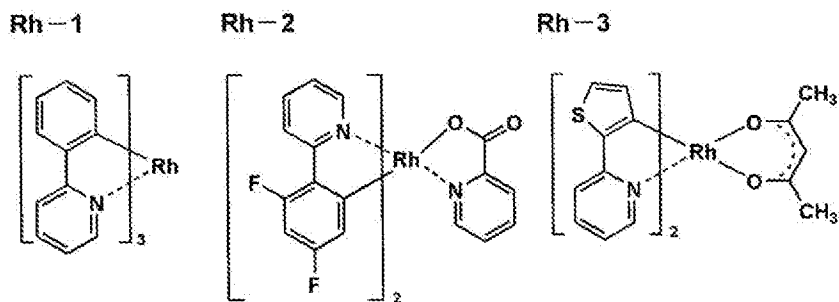
[0105] [化20]



[0106] [化21]



[0107] [化22]



[0108] (蛍光ドーパント(蛍光性化合物ともいう))

蛍光ドーパント(蛍光性化合物)としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、または希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0109] 次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層、阻止層、電子輸送層等について説明する。

[0110] 《注入層:電子注入層、正孔注入層》

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記のごと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。

[0111] 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層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ディー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123～166頁)に詳細に記載されており、正孔注入層(陽極バッファ層)と電子注入層(陰極バッファ層)とがある。

[0112] 陽極バッファ層(正孔注入層)は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

[0113] 陰極バッファ層(電子注入層)は、特開平6-325871号公報、同9-17574号

公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、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。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、素材にもよるがその膜厚は0.1nm~5 μ mの範囲が好ましい。

[0114] 《阻止層:正孔阻止層、電子阻止層》

阻止層は、上記のごとく有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の237頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック)層がある。

[0115] 正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる正孔阻止層として用いることができる。

[0116] 本発明の有機EL素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

[0117] 正孔阻止層には、前述のホスト化合物として挙げたアザカルバゾール誘導体を含有することが好ましい。

[0118] また、本発明においては、複数の発光色の異なる複数の発光層を有する場合、その発光極大波長が最も短波にある発光層が、全発光層中、最も陽極に近いことが好ましいが、このような場合、該最短波層と該層の次に陽極に近い発光層との間に正孔阻止層を追加して設けることが好ましい。さらには、該位置に設けられる正孔阻止層に含有される化合物の50質量%以上が、前記最短波発光層のホスト化合物に対しそのイオン化ポテンシャルが0.3eV以上大きいことが好ましい。

[0119] イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO(最高被占分子軌道)レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、例えば下記に示すような

方法により求めることができる。

- [0120] (1) 米国Gaussian社製の分子軌道計算用ソフトウェアであるGaussian98 (Gaussian98, Revision A. 11. 4, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc. , Pittsburgh PA, 2002.)を用い、キーワードとしてB3LYP/6-31G*を用いて構造最適化を行うことにより算出した値(eV単位換算値)の小数点第2位を四捨五入した値としてイオン化ポテンシャルを求めることができる。この計算値が有効な背景には、この手法で求めた計算値と実験値の相関が高いためである。
- [0121] (2) イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定する方法により求めることもできる。例えば、理研計器社製の低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」を用いて、あるいは紫外光電子分光として知られている方法を好適に用いることができる。
- [0122] 一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に係る正孔阻止層、電子輸送層の膜厚としては、好ましくは3nm～100nmであり、さらに好ましくは5nm～30nmである。
- [0123] 《正孔輸送層》
- 正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。
- [0124] 正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げら

れる。

[0125] 正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、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。

[0126] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1' -ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' -テトラ-p-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル; N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4' -[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4' -N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4'' -トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTD ATA)等が挙げられる。

[0127] 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-Si、p型-SiC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。

[0128] また、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al. 著文献(Applied Physics Letters 80(2002), p. 139)に記載されているような、所謂p型正孔輸送材料

を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることからこれらの材料を用いることが好ましい。

[0129] 正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、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。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5 μ m程度、好ましくは5～200nm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。

[0130] また、不純物をドープしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0131] 本発明においては、このようなp性の高い正孔輸送層を用いることが、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

[0132] 《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

[0133] 従来、単層の電子輸送層、及び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(正孔阻止材料を兼ねる)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、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0134] また8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリー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。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

[0135] 電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、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。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～5 μ m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。

[0136] また、不純物をドーブしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0137] 本発明においては、このようなn性の高い電子輸送層を用いることがより低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

[0138] 《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In₂O₃-ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物

質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μ m以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式製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 Ω / $\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常は、10~1000nmの範囲であり、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

[0139] 《陰極》

一方、陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_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 / $\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm~5 μ m、好ましくは50nm~200nmの範囲で選ばれる。尚、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。

[0140] また、陰極に上記金属を1~20nm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作製することで、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素子を作製することができる。

[0141] 《支持基板》

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

[0142] 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、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(TAC)、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)、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アトーン(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。

[0143] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、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された酸素透過度が、 $10^{-3}\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{MPa})$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5}\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0144] バリア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より好ましい。無機層と有機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。

[0145] 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、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0146] 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。

[0147] 本発明の有機EL素子の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。

[0148] また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の $\lambda_{\max}$ は480nm以下が好ましい。

[0149] 《封止》

本発明に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。

[0150] 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。

[0151] 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。

[0152] 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 $1 \times 10^{-3} \text{ ml}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{MPa})$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度(25 ± 0.5 °C、相対湿度(90 ± 2) %RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下以下のものであることが好ましい。

[0153] 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。

[0154] 接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型(二液混合)を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

[0155] なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80°Cまでに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

[0156] また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、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。

[0157] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

[0158] 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。

[0159] 《保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基板と対向する側の前記封止膜、あるいは前記封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために保護膜、あるいは保護板を設けてもよい。特に封止が前記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。

[0160] 《光取り出し》

有機EL素子は空気よりも屈折率の高い(屈折率が1.7～2.1程度)層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度 θ で界面(透明基板と空気との界

面)に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として光が素子側面方向に逃げるためである。

[0161] この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法(米国特許第4,774,435号明細書)、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法(特開昭63-314795号公報)、素子の側面等に反射面を形成する方法(特開平1-220394号公報)、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法(特開昭62-172691号公報)、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法(特開2001-202827号公報)、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法(特開平11-283751号公報)等がある。

[0162] 本発明においては、これらの方法を本発明の有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

[0163] 本発明はこれらの手段を組み合わせることにより、さらに高輝度あるいは耐久性に優れた素子を得ることができる。

[0164] 透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど外部への取り出し効率が高くなる。

[0165] 低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5~1.7程度であるので、低屈折率層は屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましい。また、さらに1.35以下であることが好ましい。

[0166] また、低屈折率媒質の厚みは媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。

[0167] 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は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は回折格子が1次の回折や2次の回折といった所謂ブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間もしくは、媒質中(透明基板内や透明電極内)に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

[0168] 導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な1次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

[0169] 回折格子を導入する位置としては前述の通り、いずれかの層間もしくは媒質中(透明基板内や透明電極内)でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。

[0170] このとき、回折格子の周期は媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度が好ましい。

[0171] 回折格子の配列は正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状等、2次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0172] 《集光シート》

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

[0173] マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が 90° となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

[0174] 集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして、例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム(BEF)等を用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば、基材に頂角90度、ピッチ50 μ mの Δ 状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。

[0175] また、発光素子からの光放射角を制御するために、光拡散板・フィルムを集光シートと併用してもよい。例えば、(株)きもと製拡散フィルム(ライトアップ)等を用いることができる。

[0176] 《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、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／陰極からなる有機EL素子の作製法を説明する。

[0177] まず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方法により形成させ陽極を作製する。

[0178] 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、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。

[0179] これら各層の形成方法としては、前記のごとく蒸着法、ウェットプロセス(スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法)等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、本発明においてはスピンコート法、インクジェット法、印刷法等のウェットプロセス(塗布法)による製膜が好ましい。

[0180] 本発明に係る有機EL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、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。また分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散すること

ができる。

[0181] これらの層を形成後、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。

[0182] また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には陽極を＋、陰極を－の極性として電圧 $2\sim 40\text{V}$ 程度を印加すると発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0183] 《用途》

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

[0184] 本発明の有機EL素子においては、必要に応じ製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ニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、素子全層をパターニングしてもよく、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。

[0185] 本発明の有機EL素子や本発明に係る化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4. 16において、分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング社製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

[0186] また、本発明の有機EL素子が白色素子の場合には、白色とは、2度視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ でのCIE1931表色系における色度が $X=0.33\pm 0.07$ 、 $Y=0.33\pm 0.1$ の領域内にあることを言う。

実施例

[0187] 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。

[0188] 実施例1

《有機EL素子1-1の作製》

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキシド)を100nm製膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板を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。

[0189] この透明支持基板上に、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(PEDOT/PSS、Bayer社製、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後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmの第1正孔輸送層を設けた。

[0190] この基板を窒素雰囲気下に移し、第1正孔輸送層上に、50mgの化合物Aを10mlのトルエンに溶解した溶液を1000rpm、30秒の条件下、スピコート法により製膜した。180秒間紫外光を照射し、光重合・架橋を行った後、60℃で1時間真空乾燥し第2正孔輸送層とした。

[0191] 次に、H-1(60mg)、D-1(12.0mg)をトルエン6mlに溶解した溶液を、1000rpm、30秒の条件下、スピコート法により製膜した。

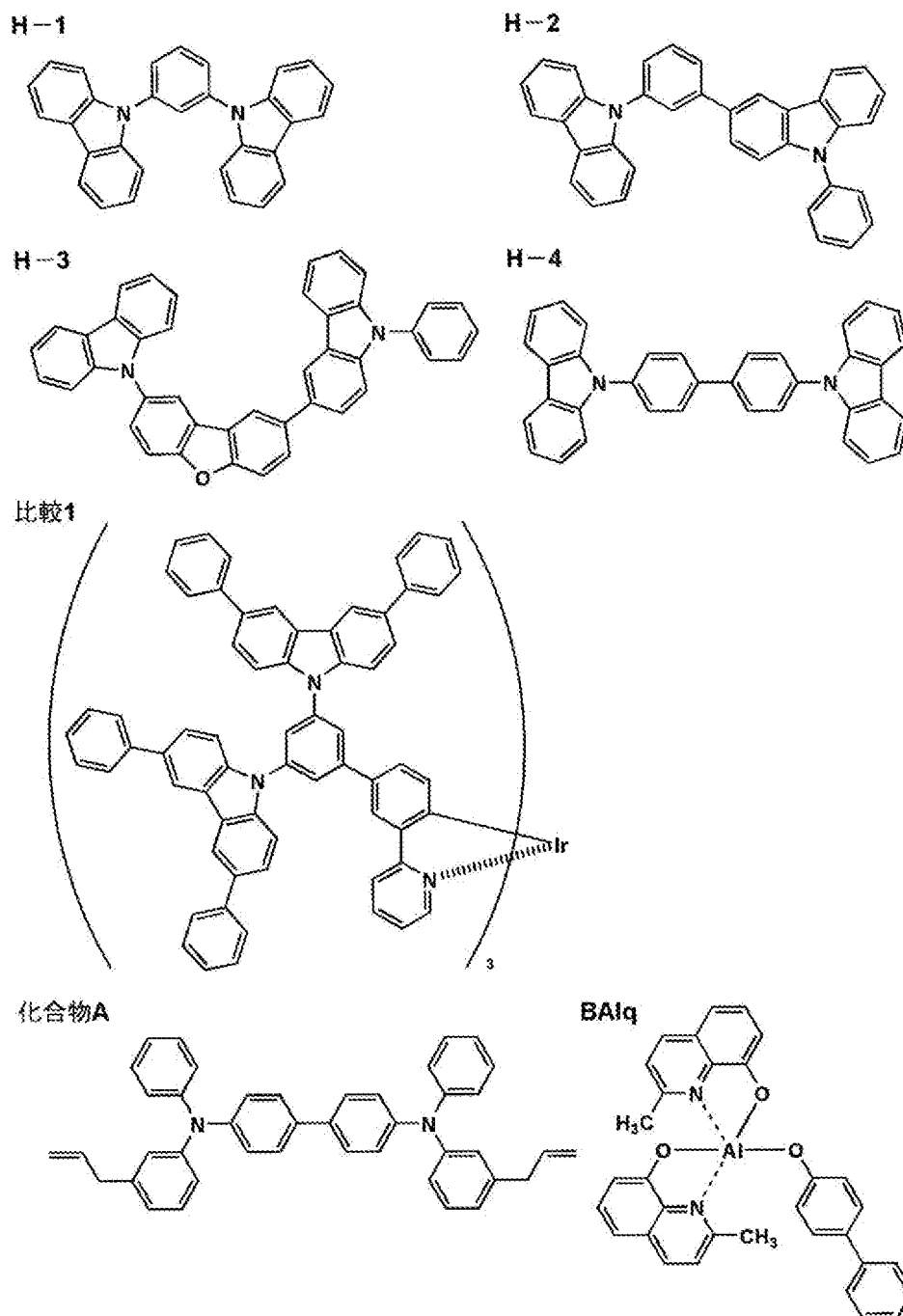
[0192] 続いて、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ボートにBALqを200mg入れ、真空蒸着装置に取り付けた。真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、BALqの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で前記電子輸送層の上に蒸着して、さらに膜厚40nmの電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

[0193] 引き続き、フッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、白色の発光有機EL素子1-1を作製した。

[0194] 《有機EL素子1-2～1-19の作製》

有機EL素子1-1の作製において、発光層のドーパント化合物D-1、ホスト化合物H-1を表1に示す化合物に置き換えた以外は同様にして、有機EL素子1-2～1-19を作製した。

[0195] [化23]



[0196] 《有機EL素子の評価》

得られた有機EL素子の評価に際しては、作製後の各有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚み $300\mu\text{m}$ のガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材としてエポキシ系光硬化型接着剤(東亜合成社製ラックストラックLC0629B)を適用し、これを上記陰極上に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からUV光を照射して、硬化させて、封止して、図3、図4に示すような照明装置を形成して評価した。

[0197] 図3は照明装置の概略図を示し、有機EL素子101はガラスカバー102で覆われている(なお、ガラスカバーでの封止作業は、有機EL素子101を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下)で行った)。

[0198] 図4は照明装置の断面図を示し、図4において、105は陰極、106は有機EL層、107は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている。

[0199] (外部取り出し量子効率)

有機EL素子を室温(約 $23\sim 25^{\circ}\text{C}$)、 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流条件下による点灯を行い、点灯開始直後の発光輝度(L)[cd/m^2]を測定することにより、外部取り出し量子効率(η)を算出した。ここで、発光輝度の測定はCS-1000(コニカミノルタセンシング製)を用いた。外部取り出し量子効率は有機EL素子1-19を100とする相対値で表した。

[0200] (駆動電圧)

駆動電圧とは、 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動した時の電圧で、比較の有機EL素子1-19の駆動電圧(V)からの差を求めた。

[0201] 駆動電圧(V) = 有機EL素子1-19の駆動電圧(V) - 本発明の有機EL素子の駆動電圧(V)

評価の結果を表1に示す。

[0202] [表1]

有機EL素子 No.	ドープメント 化合物	ホスト 化合物	外部取り出し量子効率 (相対値)	駆動電圧 (V)	備 考
1-1	D-1	H-1	121	1.5	本発明
1-2	D-3	H-1	120	1.6	本発明
1-3	D-5	H-1	130	1.5	本発明
1-4	D-6	H-1	118	1.8	本発明
1-5	D-9	H-1	114	1.9	本発明
1-6	D-16	H-1	110	0.9	本発明
1-7	D-20	H-1	115	1.1	本発明
1-8	D-23	H-1	108	1.2	本発明
1-9	D-26	H-1	127	1.9	本発明
1-10	D-1	H-2	125	1.6	本発明
1-11	D-1	H-3	123	1.6	本発明
1-12	D-5	H-2	134	1.8	本発明
1-13	D-5	H-3	133	1.9	本発明
1-14	D-16	H-2	110	1.0	本発明
1-15	D-20	H-4	108	0.8	本発明
1-16	D-23	H-4	103	0.8	本発明
1-17	D-26	H-2	130	1.7	本発明
1-18	D-26	H-3	132	1.6	本発明
1-19	比較1	H-1	100	0.0	比較例

[0203] 表1から、本発明の有機EL素子は、比較の有機EL素子に比べ、高い発光効率と低い駆動電圧が達成できることが明らかである。

[0204] 実施例2

《有機EL素子2-1の作製》

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキシド)を100nm製膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0205] この透明支持基板上に、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(PEDOT/PSS、Bayer社製、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後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmの第1正孔輸送層を設けた。

[0206] この基板を窒素雰囲気下に移し、第1正孔輸送層上に、50mgの化合物Aを10mlのトルエンに溶解した溶液を1000rpm、30秒の条件下、スピコート法により製膜し

た。180秒間紫外光を照射し、光重合・架橋を行った後、60℃で1時間真空乾燥し第2正孔輸送層とした。

[0207] 次に、化合物B(60mg)、D-1(12.0mg)をトルエン6mlに溶解した溶液を、1000rpm、30秒の条件下、スピンコート法により製膜した。15秒間紫外光を照射し、光重合・架橋を行わせ、さらに真空中150℃で1時間加熱を行い、発光層とした。

[0208] さらに、化合物C(20mg)をトルエン6mlに溶解した溶液を、1000rpm、30秒の条件下、スピンコート法により製膜した。15秒間紫外光を照射し、光重合・架橋を行わせ、さらに真空中80℃で1時間加熱を行い、正孔阻止層とした。

[0209] 続いて、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ボートにAlq₃を200mg入れ、真空蒸着装置に取り付けた。真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、Alq₃の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で前記電子輸送層の上に蒸着して、さらに膜厚40nmの電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

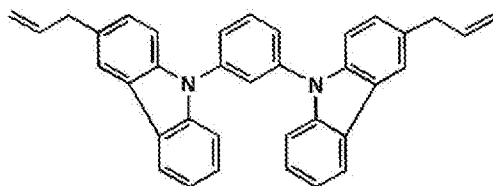
[0210] 引き続き、フッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、白色発光有機EL素子2-1を作製した。

[0211] 《有機EL素子2-2～2-13の作製》

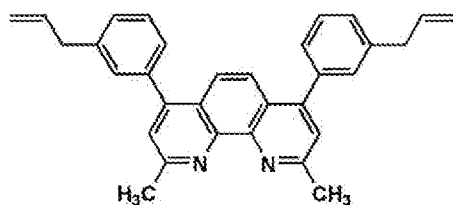
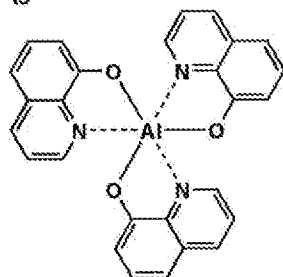
有機EL素子2-1の作製において、発光層のドーパント化合物D-1、ホスト化合物H-1を表2に示す化合物に置き換えた以外は同様にして、有機EL素子2-2～2-13を作製した。

[0212] [化24]

化合物B



化合物C

Alq₃

[0213] 《有機EL素子の評価》

得られた有機EL素子について実施例1と同様に評価した。なお、外部取り出し量子効率是有機EL素子2-13を100とする相対値で表し、駆動電圧は有機EL素子2-13の駆動電圧(V)からの差を求めた。

[0214] 評価の結果を表2に示す。

[0215] [表2]

有機EL素子 No.	ドーパント 化合物	ホスト 化合物	外部取り出し量子効率 (相対値)	駆動電圧 (V)	備 考
2-1	D-1	H-1	119	1.4	本発明
2-2	D-5	H-1	132	1.5	本発明
2-3	D-16	H-1	110	1.5	本発明
2-4	D-20	H-1	116	1.6	本発明
2-5	D-23	H-1	112	1.7	本発明
2-6	D-26	H-1	128	1.3	本発明
2-7	D-26	H-2	129	1.1	本発明
2-8	D-5	H-2	134	1.2	本発明
2-9	D-26	H-3	127	1.6	本発明
2-10	D-5	H-3	133	1.3	本発明
2-11	D-20	H-4	119	1.3	本発明
2-12	D-23	H-4	115	1.7	本発明
2-13	比較1	H-1	100	0.0	比 較

[0216] 表2から、本発明の有機EL素子は、比較の有機EL素子に比べ、高い発光効率と低い駆動電圧が達成できることが明らかである。

[0217] 実施例3

《白色発光素子及び白色照明装置の作製》

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキシド)を100nm製膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0218] この透明支持基板上に、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(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron P Al 4083)を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピンコート法により製膜した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmの第1正孔輸送層を設けた。

[0219] この基板を窒素雰囲気下に移し、第1正孔輸送層上に、50mgの化合物Aを10mlのトルエンに溶解した溶液を1000rpm、30秒の条件下、スピンコート法により製膜した。180秒間紫外光を照射し、光重合・架橋を行った後、60℃で1時間真空乾燥し第2正孔輸送層とした。

[0220] 次に、化合物B(60mg)、Ir-9(3.0mg)、D-5(3.0mg)をトルエン6mlに溶解した溶液を用い、1000rpm、30秒の条件下、スピンコート法により製膜した。15秒間

紫外光を照射し、光重合・架橋を行わせ、さらに真空中150°Cで1時間加熱を行い、発光層とした。

[0221] さらに、化合物C(20mg)をトルエン6mlに溶解した溶液を、1000rpm、30秒の条件下、スピンコート法により製膜した。15秒間紫外光を照射し、光重合・架橋を行わせ、さらに真空中80°Cで1時間加熱を行い、正孔阻止層とした。

[0222] 続いて、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ボートにAlq₃を200mg入れ、真空蒸着装置に取り付けた。真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、Alq₃の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で前記電子輸送層の上に蒸着して、さらに膜厚40nmの電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

[0223] 引き続き、フッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、白色発光有機EL素子を作製した。

[0224] この素子に通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できることが分かった。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で表される部分構造を有する金属錯体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[化1]

一般式(1)

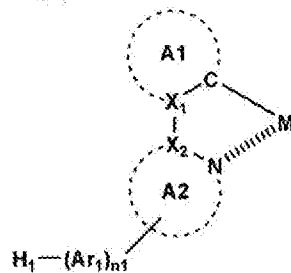


(式中、Tはりん光発光ユニットを表し、 Ar_1 は芳香族環または芳香族複素環を表し、 H_1 はキャリア輸送ユニットを表し、 n_1 は0～10の整数を表す。)

- [2] 下記一般式(2)で表される部分構造を有する金属錯体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[化2]

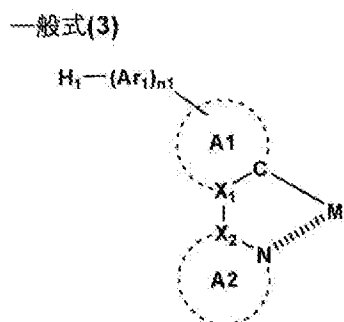
一般式(2)



(式中、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、 A_1 は X_1 と炭素原子と共に芳香族環または芳香族複素環を形成する原子群を表し、 A_2 は X_2 と窒素原子と共に芳香族環または芳香族複素環を形成する原子群を表し、 Ar_1 は芳香族環または芳香族複素環を表し、 H_1 はキャリア輸送ユニットを表し、 n_1 は0～10の整数を表し、 M は元素周期表における8～10族の金属を表す。)

- [3] 下記一般式(3)で表される部分構造を有する金属錯体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[化3]



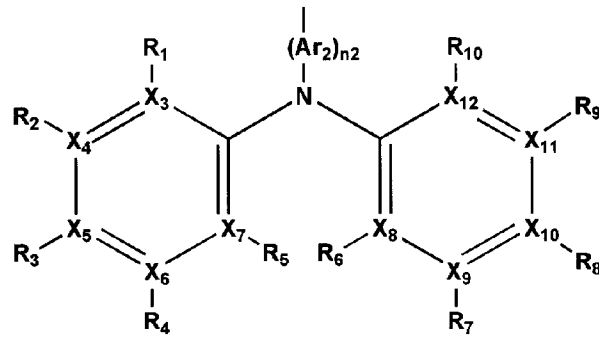
(式中、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、 $A1$ は X_1 と炭素原子と共に芳香族環、芳香族複素環を形成する原子群を表し、 $A2$ は X_2 と窒素原子と共に芳香族環、芳香族複素環を形成する原子群を表し、 Ar_1 は芳香族環、芳香族複素環を表し、 H_1 はキャリア輸送ユニットを表し、 $n1$ は0～10の整数を表し、 M は元素周期表における8～10族の金属を表す。)

- [4] 前記一般式(2)、(3)で表される $A1$ が、5員の複素環であることを特徴とする請求の範囲第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材料。
- [5] 前記一般式(2)、(3)で表される $A2$ が、イミダゾール環であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [6] 前記一般式(2)、(3)で表される $A2$ が、ピラゾール環であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [7] 前記一般式(2)、(3)で表される $A2$ が、ピリジン環であることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [8] 前記一般式(2)、(3)で表される $A2$ が、イソキノリン環であることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [9] 前記一般式(2)、(3)で表される $A1$ が、芳香族環であることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [10] 前記一般式(2)、(3)で表される $A1$ が、ベンゼン環であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [11] 前記一般式(1)～(3)で表される $H1$ が、下記一般式(4)で表されることを特徴とする

請求の範囲第1項～第10項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[化4]

一般式(4)

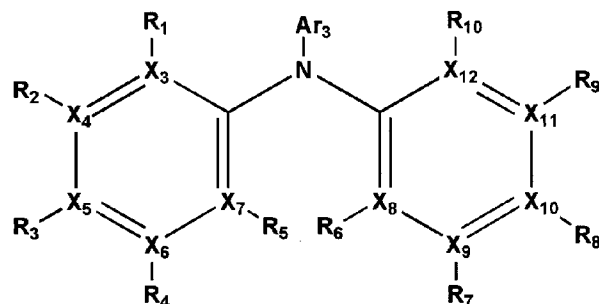


(式中、 $X_3 \sim X_{10}$ は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表し、 $R_1 \sim R_{10}$ は水素原子または置換基を表し、 Ar_2 は芳香族環または芳香族複素環を表し、 $n2$ は0～10の整数を表し、 R_5 と R_6 は直接結合して環を形成してもよい。)

[12] 前記一般式(1)～(3)で表されるH1が、下記一般式(5)で表されることを特徴とする請求の範囲第1項～第10項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

[化5]

一般式(5)

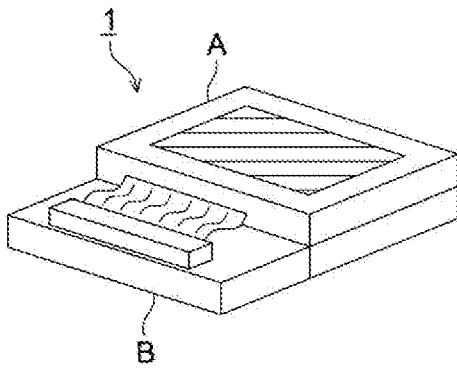


(式中、 $X_3 \sim X_{10}$ は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表し、 $R_1 \sim R_{10}$ は水素原子または置換基を表し、 $R_1 \sim R_{10}$ のうちどれかが $-(Ar)_{n3}-$ で表され、 Ar_3

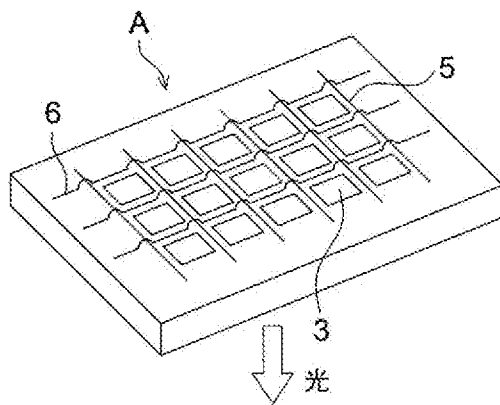
、 Ar_4 は芳香族環、芳香族複素環を表し、 n_3 は0～10の整数を表し、 R_5 と R_6 は直接結合して環を形成してもよい。)

- [13] 金属錯体の金属が白金またはイリジウムであることを特徴とする請求の範囲第1項～第12項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [14] 第1発光波長が400～500nmの範囲内であることを特徴とする請求の範囲第1項～第13項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [15] 請求の範囲第1項～第14項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [16] 請求の範囲第1項～第14項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する有機層がウェットプロセスにより形成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [17] 請求の範囲第15項または第16項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。
- [18] 請求の範囲第15項または第16項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする照明装置。

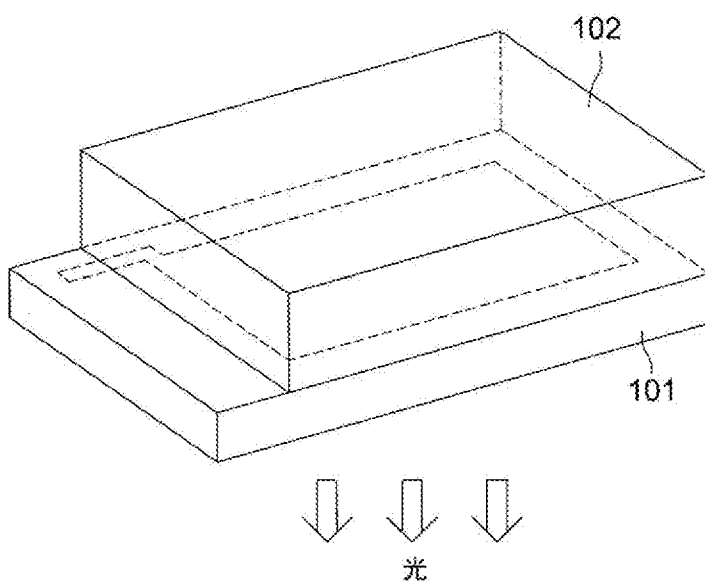
[図1]



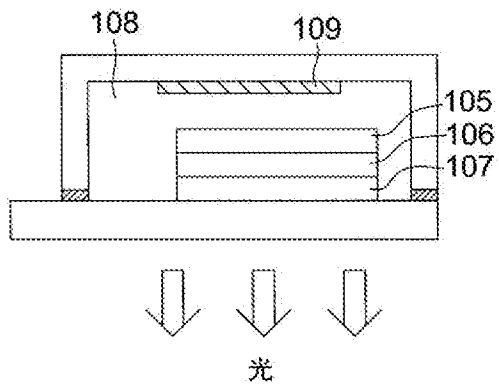
[図2]



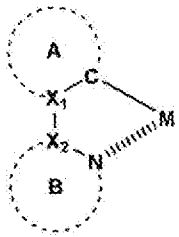
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/06, H01L51/50, C07F15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2006/121811 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORP.), 16 November, 2006 (16.11.06), Claims; Par. Nos. [0114], [0116]; Par. No. [0140], compounds mc30b, mc31b; Par. No. [0238] & US 2006/0251923 A1 & EP 1878053 A1	1, 2, 9-11, 13-18 3-8, 12
X A	WO 2006/126389 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 30 November, 2006 (30.11.06), Claims; Par. No. [0101], compound 1-27; Par. No. [0102], compound 1-29; Par. No. [0105], compounds 2-13, 2-14; Par. No. [0106], compounds 2-27, 2-28; Par. Nos. [0183], [0190] to [0192] (Family: none)	1, 3, 9-11, 13-18 2, 4-8, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September, 2008 (08.09.08)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2008 (16.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062176

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/023659 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 01 March, 2007 (01.03.07), Claims; Par. No. [0094], compound 1-25; Par. Nos. [0180], [0187] to [0189] (Family: none)	1,3,9-11, 13-18 2,4-8,12
X A	JP 2007-051243 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 01 March, 2007 (01.03.07), Claims; Par. No. [0063], compound 1-23; Par. Nos. [0145], [0152] to [0154] (Family: none)	1,3,9,10, 13-18 2,4-8,11,12
P,X P,A	JP 2007-184348 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 19 July, 2007 (19.07.07), Claims; Par. Nos. [0039] to [0048], compounds (1) to (13); Par. Nos. [0169] to [0171], [0174] to [0175] (Family: none)	1,3,4,7, 9-11,13-18 2,5,6,8,12
P,X P,A	WO 2007/097149 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 30 August, 2007 (30.08.07), Claims; Par. No. [0146], compound (55); Par. Nos. [0246], [0253] to [0255] & US 2007/0196690 A1 & WO 2007/097153 A1	1,4,5,13-18 2,3,6-12
P,X P,A	JP 2007-262134 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 11 October, 2007 (11.10.07), Claims; Par. Nos. [0050] to [0052]; Par. Nos. [0064] to [0070], compounds (C1) to (C5), (C10) to (C17), (C19), (C20), (D1) to (D3), (D5), (D6), (D8); Par. Nos. [0103] to [0105] (Family: none)	1-3,7-11, 13-18 4-6,12
P,X P,A	JP 2008-101114 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 01 May, 2008 (01.05.08), Claims; Par. No. [0115], compound 43; Par. Nos. [0201], [0209] to [0211] (Family: none)	1,3,4,7,8, 13-18 2,5,6,9-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/06, H01L51/50, C07F15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C A, R E G I S T R Y (S T N)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 2 0 0 6 / 1 2 1 8 1 1 A 1 (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION) 2 0 0 6 . 1 1 . 1 6 , 特許請求の範囲, [0 1 1 4] , [0 1 1 6] , [0 1 4 0] 化合物 m c 3 0 b , m c 3 1 b , [0 2 3 8] & US 2 0 0 6 / 0 2 5 1 9 2 3 A 1 & EP 1 8 7 8 0 5 3 A 1	1, 2, 9-11, 13-18 3-8, 12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 V

9 2 7 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 2006/126389 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006. 11. 30, 特許請求の範囲, [0101] 化合物1-27, [0102] 化合物1-29, [0105] 化合物2-13, 2-14, [0106] 化合物2-27, 2-28, [0183], [0190] ~ [0192] (ファミリーなし)	1, 3, 9-11, 13-18 2, 4-8, 12
X A	WO 2007/023659 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 03. 01, 特許請求の範囲, [0094] 化合物1-25, [0180], [0187] ~ [0189] (ファミリーなし)	1, 3, 9-11, 13-18 2, 4-8, 12
X A	J P 2007-051243 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 03. 01, 特許請求の範囲, 【0063】 化合物1-23, 【0145】, 【0152】 ~ 【0154】 (ファミリーなし)	1, 3, 9, 10, 13-18 2, 4-8, 11, 12
PX PA	J P 2007-184348 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 07. 19, 特許請求の範囲, 【0039】 ~ 【0048】 化合物 (1) ~ (13), 【0169】 ~ 【0171】, 【0174】 ~ 【0175】 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 7, 9-11, 13-18 2, 5, 6, 8, 12
PX PA	WO 2007/097149 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 08. 30, 特許請求の範囲, [0146] 化合物 (55), [0246], [0253] ~ [0255] & US 2007/0196690 A1 & WO 2007/097153 A1	1, 4, 5, 13-18 2, 3, 6-12
PX PA	J P 2007-262134 A (昭和電工株式会社) 2007. 10. 11, 特許請求の範囲, 【0050】 ~ 【0052】, 【0064】 ~ 【0070】 化合物 (C1) ~ (C5), (C10) ~ (C17), (C19), (C20), (D1) ~ (D3), (D5), (D6), (D8), 【0103】 ~ 【0105】 (ファミリーなし)	1-3, 7-11, 13-18 4-6, 12
PX PA	J P 2008-101114 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008. 05. 01, 特許請求の範囲, 【0115】 化合物43, 【0201】, 【0209】 ~ 【0211】 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 7, 8, 13-18 2, 5, 6, 9-12