

(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2008-108709

(P2008-108709A)

(43) 公開日 平成20年5月8日(2008.5.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12 C	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2007-242473 (P2007-242473)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成19年9月19日 (2007.9.19)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2006-264840 (P2006-264840)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(32) 優先日	平成18年9月28日 (2006.9.28)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	飛世 学 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、高い外部量子効率の有機EL素子を提供することである。

【解決手段】一対の電極間に少なくとも発光層を挟持してなる有機電界発光素子であって、前記発光層が厚み方向に少なくとも3層に分割され、陽極に近い発光層Aの厚み(a)、陰極に近い発光層Cの厚み(c)、および発光層Aと発光層Bの間の発光層Bの厚み(b)としたとき、一つの態様は、 $a < b < c$ であって、該分割された発光層間に電子ブロック材料を含有する中間層を有する。別の態様は、 $a > b > c$ であって、該分割された発光層間にホールブロック材料を含有する中間層を有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極間に少なくとも発光層を挟持してなる有機電界発光素子であって、前記発光層が厚み方向に少なくとも 3 層に分割され、陽極に近い発光層 A の厚み (a)、陰極に近い発光層 C の厚み (c)、および該発光層 A と該発光層 C の間の発光層 B の厚み (b) が $a < b < c$ の関係にあり、該分割された発光層間に電子ブロック材料を含有する中間層を有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 2】

一対の電極間に少なくとも発光層を挟持してなる有機電界発光素子であって、前記発光層が厚み方向に少なくとも 3 層以上に分割され、陽極に近い発光層 A の厚み (a)、陰極に近い発光層 C の厚み (c)、および該発光層 A と該発光層 C の間の発光層 B の厚み (b) が $a > b > c$ の関係にあり、該分割された発光層間にホールブロック材料を含有する中間層を有することを特徴とする有機発光素子。

10

【請求項 3】

前記電子ブロック材料の E_a (電子親和力) が前記発光層を構成する材料の最小の E_a より小さいことを特徴とする請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 4】

前記ホールブロック材料の I_p (イオン化ポテンシャル) が前記発光層を構成する材料の最大の I_p より大きいことを特徴とする請求項 2 に記載の有機発光素子。

【請求項 5】

前記電子ブロック材料の電子移動度が前記発光層を構成する材料のうち、主に電子が流れる材料の電子移動度より遅いことを特徴とする請求項 1 又は請求項 3 に記載の有機発光素子。

20

【請求項 6】

前記ホールブロック材料のホール移動度が前記発光層を構成する材料のうち、主にホールが流れる材料のホール移動度より遅いことを特徴とする請求項 2 又は請求項 4 に記載の有機発光素子。

【請求項 7】

前記発光層の発光材料が燐光材料であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子。

30

【請求項 8】

前記中間層が発光材料を含有することを特徴とする請求項 1 ～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子。

【請求項 9】

前記中間層が含有する発光材料が燐光材料であることを特徴とする請求項 8 に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は外部量子効率が改良された有機発光素子に関する。特に、フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源やプリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる有機発光素子に関する。

40

【背景技術】

【0002】

有機発光素子 (以後、有機 EL 素子と略記する。) は、発光層もしくは発光層を含む複数の有機機能層と、これらの層を挟んだ対向電極とから構成されている。有機 EL 素子は、陰極から注入された電子と陽極から注入されたホールとが発光層において再結合し、生成した励起子からの発光及びは前記励起子の少なくとも一方からエネルギー移動して生成した他の分子の励起子からの発光を利用した、発光を得るための素子である。

【0003】

50

これまで有機EL素子は、機能を分離した積層構造を用いることにより、輝度及び素子効率が大きく改善され発展してきた。例えば、ホール輸送層と発光兼電子輸送層を積層した二層積層型素子やホール輸送層と発光層と電子輸送層とを積層した三層積層型素子や、ホール輸送層と発光層とホール阻止層と電子輸送層とを積層した四層積層型素子がよく用いられる（例えば、非特許文献1参照。）。

【0004】

しかしながら、有機EL素子の実用化には未だ多くの課題が残されている。第1に高い外部量子効率を達成すること、第2に高い駆動耐久性を達成することである。

【0005】

例えば、発光層とホール輸送層との間に0.1nm～5nmの界面層をバリア層として設け、ホールの移動を遅くすることによってホールと電子の移動バランスを調整して外部量子効率を高める試みが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、この手段では、キャリア総体の移動は低下するので輝度が低下し、駆動電圧が増加し、また、キャリアの素子内滞留時間が長くなるために駆動耐久性が低下する問題が懸念される。

【0006】

また、一つの発光ユニットを多層に積層した構成が知られている。例えば、複数の有機発光素子の発光ユニットを絶縁層で隔離し、各発光ユニットにそれぞれ対向する電極を配した構成が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、この構成では、発光ユニット間の絶縁層および電極が発光の取り出しを妨げるため、実質的に各発光ユニットから発光が十分に利用することができない。また、各発光ユニットが本来抱えている外部量子効率の低さを改良する手段にはならない。

【0007】

また、マルチフォトンと呼ばれる発光層と機能層を含む一つの発光ユニットを多層に積層した構成が知られている。前記マルチフォトンの有機EL素子とは、複数の発光層が、互いに電気絶縁性電荷発生層によって隔離されているものである（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、この構成においても、発光ユニットが単に複数積層されているだけであって、各発光ユニットが本来抱えている外部量子効率の低さを改良する手段にはならない。

【0008】

高い外部量子効率と高い駆動耐久性とを両立させることは、実用的に有用な有機EL素子を設計する上で極めて重要な課題であり、常に改良を求められている課題であった。

【非特許文献1】サイエンス（Science），267巻，3号，1995年，1332頁

【特許文献1】特開2003-123984号公報

【特許文献2】特開平6-310275号公報

【特許文献3】特開2003-45676号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、外部量子効率と駆動耐久性が改良された有機EL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の上記課題は、下記的手段によって解決する事を見出された。

<1> 一対の電極間に少なくとも発光層を挟持してなる有機電界発光素子であって、前記発光層が厚み方向に少なくとも3層に分割され、陽極に近い発光層Aの厚み（a）、陰極に近い発光層Cの厚み（c）、および該発光層Aと該発光層Cの間の発光層Bの厚み（b）が $a < b < c$ の関係にあり、該分割された発光層間に電子ブロック材料を含有する中間層を有することを特徴とする有機発光素子。

<2> 一对の電極間に少なくとも発光層を挟持してなる有機電界発光素子であって、前記発光層が厚み方向に少なくとも3層以上に分割され、陽極に近い発光層Aの厚み(a)、陰極に近い発光層Cの厚み(c)、および該発光層Aと該発光層Cの間の発光層Bの厚み(b)が $a > b > c$ の関係にあり、該分割された発光層間にホールブロック材料を含有する中間層を有することを特徴とする有機発光素子。

<3> 前記電子ブロック材料の E_a (電子親和力)が前記発光層を構成する材料の最小の E_a より小さいことを特徴とする<1>に記載の有機発光素子。

<4> 前記ホールブロック材料の I_p (イオン化ポテンシャル)が前記発光層を構成する材料の最大の I_p より大きいことを特徴とする<2>に記載の有機発光素子。

<5> 前記電子ブロック材料の電子移動度が前記発光層を構成する材料のうち、主に電子が流れる材料の電子移動度より遅いことを特徴とする<1>又は<3>に記載の有機発光素子。

<6> 前記ホールブロック材料のホール移動度が前記発光層を構成する材料のうち、主にホールが流れる材料のホール移動度より遅いことを特徴とする<2>又は<4>に記載の有機発光素子。

<7> 前記発光層の発光材料が燐光材料であることを特徴とする<1>~<6>のいずれか1項に記載の有機発光素子。

<8> 前記中間層が発光材料を含有することを特徴とする<1>~<7>のいずれか1項に記載の有機発光素子。

<9> 前記中間層が含有する発光材料が燐光材料であることを特徴とする<8>に記載の有機発光素子。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、飛躍的に外部量子効率改良された有機EL素子が提供される。さらに、外部量子効率の改良と共に駆動耐久性が改良された有機EL素子が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の有機EL素子は、一对の電極間に少なくとも発光層を挟持してなる有機EL素子であって、一つの態様は、前記発光層が厚み方向に少なくとも3層に分割され、陽極に近い発光層Aの厚み(a)、陰極に近い発光層Cの厚み(c)、および該発光層Aと該発光層Cの間の発光層Bの厚み(b)が $a < b < c$ の関係にあり、該分割された発光層間に電子ブロック材料を含有する中間層を有することを特徴とする。

本発明の有機EL素子の別の態様は、 $a > b > c$ の関係にあり、該分割された発光層間にホールブロック材料を含有する中間層を有することを特徴とする。

即ち、本発明の有機EL素子は、厚み方向に薄層に細分された発光層と各細分された発光層間に中間層を挟持した多数積層構成であって、細分された発光層の厚みが特定の関係にあることを特徴とする。

本願における発光層は3層以上に細分化されるが、4層以上の場合は、その中の任意の3層を選んだときに上記厚みの条件を満たせば良い。例えば、電子ブロック材料を含有する中間層を用いた場合、陽極に最も近い発光層Aの厚みが最も薄く、陰極に最も近い発光層Cの厚みが最も厚ければ、該発光層Aと該発光層Cの間の複数の発光層の厚みがそれらの厚みの間にあれば、該中間の発光層の厚み変動しても良い。

更に、該発光層Aと該発光層Cの間の、複数の発光層の厚みは、該発光層A側から該発光層C側に向かって順に厚く、または薄くなっていることが好ましい。

【0013】

本発明者らは、発光素子における外部量子効率の低い原因を解析した結果、主な発光は発光層と隣接層の極く限られた界面付近で起こっていること、また、電荷がこの極限られた界面に局在化する結果、再結合に至るまでに徐々に劣化を引き起こすことも原因と推定された。

本発明者らは改良手段を鋭意探索の結果、発光層を厚み方向に複数の薄層の発光層に細

10

20

30

40

50

分し、細分された各発光層間に電荷ブロック能をもつ中間層を配することにより、解決出来ることを見出した。即ち、電子とホール of 局在化する領域間の距離が短縮され再結合の速度が速まり、効率が向上した。また、各薄層の発光ユニットを連結するのは中間層であり、駆動抵抗を大きく高めることなく、かつ各素子で発生した光を効率よく外部に取り出すことが出来る。さらに、電子ブロック材料を含有し、電子ブロック能をもつ中間層の場合は、細分化された発光層の厚みを陽極に近い発光層 A の厚み (a)、陰極に近い発光層 C の厚み (c)、および該発光層 A と該発光層 C の間の発光層 B の厚み (b) としたときに、 $a < b < c$ となる関係にすると特に発光効率が向上することを見出し、本発明に至った。または、別の態様として、ホールブロック材料を含有し、ホールブロック能をもつ中間層の場合は、細分化された発光層の厚みを $a > b > c$ となる関係にすると特に発光効率が向上することを見出し、本発明に至った。

10

好ましくは、さらに中間層に発光材料を含有させることにより、該層が発光することも可能であって、より高輝度の発光を得ることが可能である。

【0014】

1. 発光層

本発明の有機 EL 素子は、一对の電極間に、少なくとも発光層を挟持してなる有機 EL 素子であって、前記発光層が厚み方向に分割され、分割された各発光層間に中間層を有する。該中間層は電荷ブロック材料を含有し電荷ブロック層として機能する。本願では厚み方向に細分された各発光層を「単位発光層」と以後記載する。

本発明における単位発光層の厚みは、好ましくは 2 nm 以上 100 nm 以下、より好ましくは 2 nm 以上 80 nm 以下、さらに好ましくは 2 nm 以上 60 nm 以下である。

20

本発明における発光層は、好ましくは、厚み方向に 3 層以上 50 層以下、より好ましくは、4 層以上 30 層以下に細分される。

本発明における単位発光層は、中間層によって連結される。好ましくは、少なくとも厚み方向に 4 層の単位発光層とそれらを連結する 3 層の中間層を有する。

単位発光層は少なくとも一種の発光材料と少なくとも一種のホスト材料とを含む。好ましくは、前記単位発光層が発光材料として燐光材料を含有する。詳細については後述する。

本発明における中間層は、好ましくは、発光材料を含有する。前記電荷ブロック材料としてホールブロック材料または電子ブロック材料を含有する。

30

【0015】

(中間層)

本発明における中間層についてより詳細に説明する。

本発明における中間層は、電荷ブロック層として機能する。

本発明における電荷ブロック層として機能する中間層は、陰極側から発光層側に輸送された電子が、陽極側に通ることを抑制するか、または、陽極側から発光層に輸送されたホールが、陰極側に通ることを抑制する機能を有する層であり、完全にキャリアの移動を止めるための層ではない。

好ましくは、前記中間層がさらに発光材料を含有する。より好ましくは、前記中間層が発光材料として燐光材料を含有する。

40

【0016】

1) 中間層内の電子ブロック材料

本発明の中間層に用いられる電子ブロック材料は、その E_a 値が 1.5 eV 以上 3.0 eV 以下の範囲の材料である。該 E_a 値は 2.0 eV 以上 2.8 eV 以下であることがより好ましい。また、 E_a が発光層を構成する材料の最小の E_a より小さいことが好ましい。本発明における発光層を構成する材料とは、発光性ドーパントまたはホスト材料である。

また、本発明の中間層に用いられる電子ブロック材料は、電子移動度が発光層を構成する材料のうち、主に電子が流れる材料の電子移動度より遅いことが好ましい。発光層の主に電子が流れる材料は、発光性ドーパントまたは電子輸送性ホスト材料である。発明に用

50

いられる好ましい電子ブロック材料の電子移動度は発光層の材料によって異なるが、一般に $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ より遅く、より好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ より遅い。

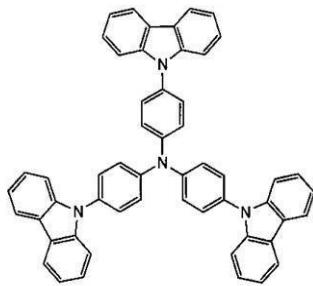
【0017】

これらの条件を満足する電子ブロック材料の例としては、N, N'-ジカルバゾリル-3, 5-ベンゼン（以下、「mCP」と表記する）やN, N'-ジカルバゾリル-4, 4'-ビフェニル（以下「CBP」と表記する）等のカルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、インドール誘導体、アザインドール誘導体、ピレン誘導体、ピロール誘導体、トリアゾール誘導体、またはオキサゾール誘導体等のホール輸送性材料が好ましい。特に好ましくはmCPやCBP等のカルバゾール誘導体、ピレン誘導体のホール輸送性材料であるが、適度に発光層内に電子が入るようコントロールできる材料であれば、これらに限定されるものではない。

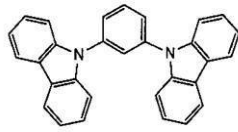
電子ブロック材料の具体的化合物として、例えば下記のようなホール輸送性材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0018】

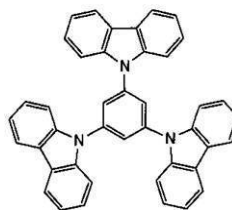
【化1】



ホール輸送材料A



ホール輸送材料B



ホール輸送材料C

【0019】

2) 中間層内のホールブロック材料

本発明の中間層に用いられるホールブロック材料は、その I_p 値が 5.0 eV 以上 8.0 eV 以下の範囲の材料である。該 I_p 値は 5.5 eV 以上 7.0 eV 以下であることがより好ましい。また、 I_p が発光層を構成する材料の最大の I_p より大きいことが好ましい。本発明における発光層を構成する材料とは、発光性ドーパントまたはホスト材料である。また、本発明の中間層に用いられるホールブロック材料は、ホール移動度が発光層を構成する材料のうち、主にホールが流れる材料のホール移動度より遅いことが好ましい。発光層の主にホールが流れる材料は、発光性ドーパントまたはホール輸送性ホスト材料である。従って、発明に用いられる好ましいホールブロック材料のホール移動度は発光層の材料によって異なるが、一般に $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ より遅く、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ より遅い。

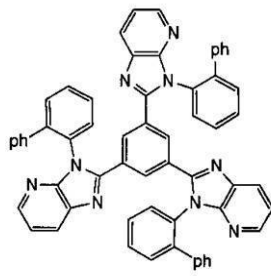
【0020】

これらの条件を満足するホールブロック材料の例としては、Aluminum (III) bis (2-methyl-8-quinolinato)-4-phenylphenolate（以下「BALq」と表記する）等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline（以下「BCP」と表記）等のフェナントロリン誘導体、イミダゾピリジン誘導体等の電子輸送性材料が好ましい。特に好ましくはイミダゾピリジン誘導体の電子輸送性材料であるが、適度に発光層内にホールが入るようコントロールできる材料であれば、これらに限定されるものではない。

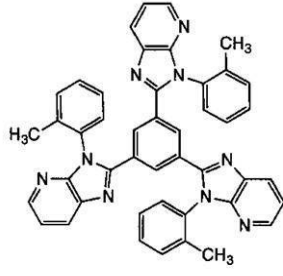
ホールブロック材料の具体的化合物として、例えば下記のような電子輸送性材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0021】

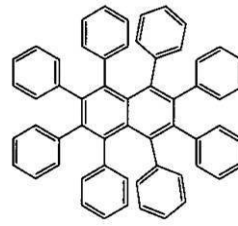
【化 2】



電子輸送材料A



電子輸送材料B



電子輸送材料C

10

【0022】

3) 中間層の構成

本発明における中間層を構成する材料の割合は、一般的に、電荷ブロック材料が5体積%～90体積%、発光材料が0体積%～30体積%、電荷輸送材料が0体積%～95体積%（発光材料と電荷輸送材料の合計が10体積%～95体積%）あることが好ましく、電荷ブロック材料が10体積%～80体積%、発光材料が0体積%～30体積%、電荷輸送材料が0体積%～90体積%（発光材料と電荷輸送材料の合計が20体積%～80体積%）であることが好ましく、電荷ブロック材料が30体積%～70体積%、発光材料が0体積%～30体積%、電荷輸送材料が0体積%～70体積%（発光材料と電荷輸送材料の合計が30体積%～70体積%）であることが更に好ましい。

20

電荷ブロック材料が90体積%を超えるとキャリアの移動が大きく阻害され駆動電圧が上がる問題があり好ましくない。電荷ブロック材料が5体積%を下回ると電荷のブロック性能が殆どなくなるため外部量子効率の向上効果が現れない問題があり好ましくない。

【0023】

4) 中間層の厚み

本発明における中間層の厚さは、駆動電圧の上昇を抑えるため、一般的に3nm～100nmであることが好ましく、5nm～30nmであることがより好ましく、5nm～20nmであることが更に好ましい。

厚みが100nmを超えるとキャリアの移動が大きく阻害され駆動電圧が上がる問題が生じるので好ましくない。厚みが3nmを下回ると層の形成が不十分となり中間層が電荷ブロック層としての機能を部分的あるいは全面的に失うので好ましくない。

30

5) 中間層の層数

本発明における中間層の層数は、2～49であることが好ましく、より好ましくは3～29、さらに好ましくは4～14である。

【0024】

(発光層の分割)

本発明に用いられる発光層の分割について説明する。各発光層の組成については後述の発光層の説明で詳細に説明する。

本発明の構成においては、発光層は厚み方向に3層以上の単位発光層に細分化され、好ましくは、4層以上30層以下、より好ましくは、5層以上15層以下の単位発光層に細分される。中間層が電子ブロック材料を含有する場合、単位発光層の厚みは、陰極側より陽極側に向かって順に薄い。一方、中間層がホール子ブロック材料を含有する場合、単位発光層の厚みは、陽極側より陰極側に向かって順に薄い。

40

本発明における単位発光層の厚みが2nm以上100nm以下、より好ましくは2nm以上80nm以下、さらに好ましくは2nm以上60nm以下である。

本発明における単位発光層の厚みの差は、単位発光層の厚みの10%以上150%以下が好ましく、より好ましくは20%以上100%以下である。中間層を挟んで隣同士の単位発光層の厚みの差が10%より少ないと、本発明の効果が十分に発揮できず、また、150%を超えるとキャリアの分布差が大きすぎるためにやはり本発明の効果が十分に得ら

50

れない。

【0025】

本発明における多層の発光層は、互いに同一の波長の光を発光する材料構成の発光層であっても、互いに異なる波長の光を発光する材料構成の発光層であっても良い。例えば、同一の波長の光を発光する材料構成の発光層であれば、高効率の同一波長の発光を取り出すことができる。一方、互いに異なる波長の光を発光する材料構成の発光層の場合、それぞれの発光波長の組合せによって所望の色調の発光を取り出すことも、あるいは白色発光を得ることも出来る。

【0026】

(分割された層構成)

図面により層構成を説明する。図1～4に示した層構成は、本願の意図を説明するのに必要な層のみを示している。発光素子として必要であっても本願の説明に直接必要ではない要素は省略してある。図1は比較の発光素子の層構成の概略図である。基板(図示していない)上にITO等からなる陽極電極1を有し、その上に順にホール注入層2、ホール輸送層3、発光層4、電子輸送層5、電子注入層6、およびアルミニウム等の金属による陰極7を配する。図2は比較の別の発光素子の層構成の概略図であり、発光層を同じ厚みの第1発光層4a、第2発光層4bおよび第3発光層4cの3つに分割し、間に中間層8aおよび8bを配した構成である。図2における3つの発光層および2つの中間層を含む総厚みは、図1における発光層4の厚みとほぼ同等である。図3は本願の発光素子の一例であり、発光層が第1発光層4a、第2発光層4bおよび第3発光層4cの3つに分割され、間に中間層8aおよび8bを配した構成であるが、発光層の厚みは、第1発光層4a、第2発光層4b、および第3発光層4cの順に厚い構成となっている。図3における3つの発光層および2つの中間層を含む総厚みは、図1における発光層4とほぼ同等である。図4は本願の別の層構成の例を示す。発光層は4a、4b、4c、および4dに4分割され、各分割された発光層の間にそれぞれ中間層8a、8b、および8cを配する。中間層は、ホールブロック材料を含有し、発光層の厚みは、第1発光層4aが最も厚く、第4発光層4dが最も薄く、第2発光層4bと第3発光層4cは $4b > 4c$ の関係で第1発光層4aの第4発光層4dの厚みの中間の厚みの構成となっている。図4における4つの分割された発光層と3つの中間層を含めた総厚みは、図1における発光層4とほぼ同等である。

【0027】

2. 有機EL素子

本発明における有機化合物層の積層の形態としては、陽極側から、ホール輸送層、発光層、電子輸送層の順に積層されている態様が好ましい。更に、ホール輸送層と陽極との間にホール注入層、及び発光層と電子輸送層との間に電子輸送性中間層の少なくとも一方を有しても良い。また、発光層とホール輸送層との間にホール輸送性中間層を、同様に陰極と電子輸送層との間に電子注入層を設けても良い。

【0028】

本発明の有機電界発光素子における有機化合物層の好適な態様は、少なくとも、(1)ホール注入層、ホール輸送層(ホール注入層とホール輸送層は兼ねても良い)、ホール輸送性中間層、発光層、中間層、電子輸送層、及び電子注入層(電子輸送層と電子注入層は兼ねても良い)、を有する態様、(2)ホール注入層、ホール輸送層(ホール注入層とホール輸送層は兼ねても良い)、発光層、中間層、電子輸送性中間層、電子輸送層、及び電子注入層(電子輸送層と電子注入層は兼ねても良い)、を有する態様、(3)ホール注入層、ホール輸送層(ホール注入層とホール輸送層は兼ねても良い)、ホール輸送性中間層、発光層、中間層、電子輸送性中間層、電子輸送層、及び電子注入層(電子輸送層と電子注入層は兼ねても良い)を有する態様である。

【0029】

上記ホール輸送性中間層は、発光層へのホール注入を促進する機能及び電子をブロックする機能の少なくとも一方を有することが好ましい。

また、上記電子輸送性中間層は、発光層への電子注入を促進する機能及びホールをブロックする機能の少なくとも一方を有することが好ましい。

更に、上記ホール輸送性中間層及び上記電子輸送性中間層は、発光層で生成する励起子をブロックする機能を有することが好ましい。

上記のホール注入促進、電子注入促進、ホールブロック、電子ブロック、または励起子ブロックといった機能を有効に発現させるためには、該ホール輸送性中間層および該電子輸送性中間層は、発光層に隣接していることが好ましい。

尚、各層は複数の二次層に分かれていてもよい。

【0030】

本発明における有機EL素子は、共振器構造を有しても良い。例えば、透明基板上に、屈折率の異なる複数の積層膜よりなる多層膜ミラー、透明または半透明電極、発光層、および金属電極を重ね合わせて有する。発光層で生じた光は多層膜ミラーと金属電極を反射板としてその間で反射を繰り返し共振する。

10

別の好ましい態様では、透明基板上に、透明または半透明電極と金属電極がそれぞれ反射板として機能して、発光層で生じた光はその間で反射を繰り返し共振する。

共振構造を形成するためには、2つの反射板の有効屈折率、反射板間の各層の屈折率と厚みから決定される光路長を所望の共振波長の得るのに最適な値となるよう調整される。第一の態様の場合の計算式は特開平9-180883号明細書に記載されている。第2の態様の場合の計算式は特開2004-127795号明細書に記載されている。

【0031】

20

有機化合物層を構成する各層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、転写法、印刷法、塗布法、インクジェット法、およびスプレー法等いずれによっても好適に形成することができる。

【0032】

次に、本発明の発光素子を構成する要素について、詳細に説明する。

【0033】

(発光層)

発光層は、電界印加時に、陽極、ホール注入層、ホール輸送層またはホール輸送性中間層からホールを受け取り、陰極、電子注入層、電子輸送層または電子輸送性中間層から電子を受け取り、ホールと電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層である。

30

本発明における発光層は、少なくとも一種の発光性ドーパントと少なくとも一種のホスト材料とを含む。

発光層の各層に、少なくとも一種の発光性ドーパントと少なくとも一種のホスト材料とを含有することが好ましい。

【0034】

本発明における発光層に含有する発光性ドーパントとホスト材料としては、一重項励起子からの発光(蛍光)が得られる蛍光発光性ドーパントとホスト材料との組み合わせでも、三重項励起子からの発光(燐光)が得られる燐光発光性ドーパントとホスト材料との組み合わせでもよい。

本発明における発光層は、色純度を向上させるためや発光波長領域を広げるために2種類以上の発光性ドーパントを含有することができる。

40

【0035】

本発明における発光性ドーパントとしては、燐光性発光材料、蛍光性発光材料等いずれもドーパントとして用いることができる。

本発明における発光性ドーパントは、更に前記ホスト材料との間で、 $1.2\text{ eV} > \text{ホストの } I_p - \text{発光性ドーパントの } I_p$ の差 $> 0.2\text{ eV}$ 、及び $1.2\text{ eV} > \text{ホストの } E_a - \text{発光性ドーパントの } E_a$ の差 $> 0.2\text{ eV}$ の少なくとも一方の関係を満たすドーパントであることが駆動耐久性の観点で好ましい。

【0036】

《燐光発光性ドーパント》

50

燐光発光材料としては、一般に、遷移金属原子又はランタノイド原子を含む錯体を挙げることができる。

遷移金属原子としては、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、及び白金が挙げられ、より好ましくは、レニウム、イリジウム、及び白金であり、更に好ましくはイリジウム、白金である。

ランタノイド原子としては、例えばランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、およびルテシウムが挙げられる。これらのランタノイド原子の中でも、ネオジウム、ユーロピウム、及びガドリニウムが好ましい。

【0037】

錯体の配位子としては、例えば、G. Wilkinson等著、Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press社1987年発行、H. Yersin著、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社1987年発行、山本明夫著「有機金属化学—基礎と応用—」裳華房社1982年発行等に記載の配位子などが挙げられる。

具体的な配位子としては、好ましくは、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、芳香族炭素環配位子（例えば、シクロペンタジエニルアニオン、ベンゼンアニオン、またはナフチルアニオンなど）、含窒素ヘテロ環配位子（例えば、フェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ビピリジル、またはフェナントロリンなど）、カルベン配位子、ジケトン配位子（例えば、アセチルアセトンなど）、カルボン酸配位子（例えば、酢酸配位子など）、アルコラト配位子（例えば、フェノラト配位子など）、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子であり、より好ましくは、含窒素ヘテロ環配位子である。

上記錯体は、化合物中に遷移金属原子を一つ有してもよいし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。異種の金属原子を同時に含有していてもよい。

【0038】

これらの中でも、発光材料の具体例としては、例えば、US 6 303 238 B1、US 6 097 147、WO 00/57676、WO 00/70655、WO 01/08230、WO 01/39234 A2、WO 01/41512 A1、WO 02/02714 A2、WO 02/15645 A1、WO 02/44189 A1、特開2001-247859、特願2000-33561、特開2002-117978、特開2002-225352、特開2002-235076、特願2001-239281、特開2002-170684、EP 1211257、特開2002-226495、特開2002-234894、特開2001-247859、特開2001-298470、特開2002-173674、特開2002-203678、特開2002-203679、特開2004-357791、特開2006-256999、特願2005-75341等の特許文献に記載の燐光発光化合物などが挙げられる。

【0039】

《蛍光発光性ドーパント》

蛍光発光材料としては、例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、または8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフエン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、およびポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。

10

20

30

40

50

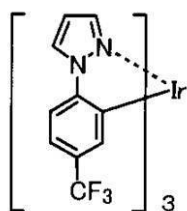
【 0 0 4 0 】

これらの中でも、発光性ドーパントの具体例としては例えば下記のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

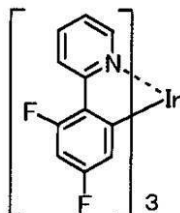
【 0 0 4 1 】

【化 3】

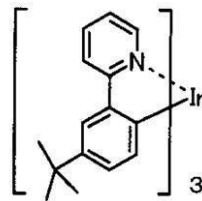
D-1



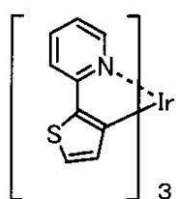
D-2



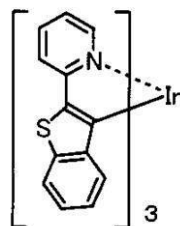
D-3



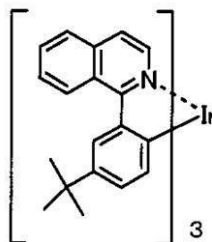
D-4



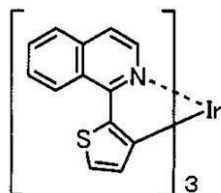
D-5



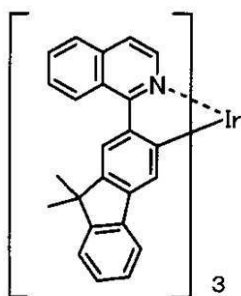
D-6



D-7



D-8



10

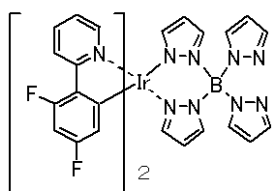
20

30

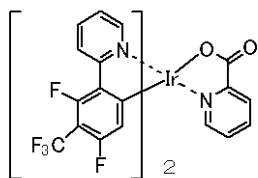
【 0 0 4 2 】

【化 4】

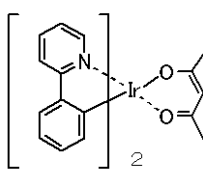
D-9



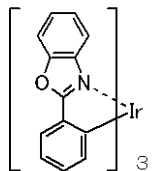
D-10



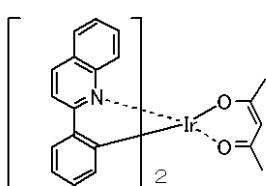
D-11



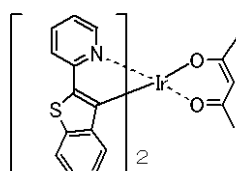
D-12



D-13

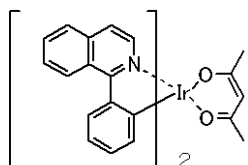


D-14

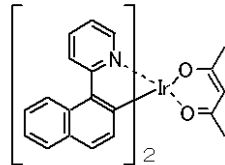


10

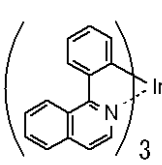
D-15



D-16

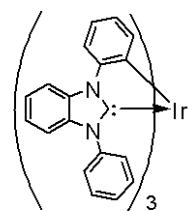


D-17

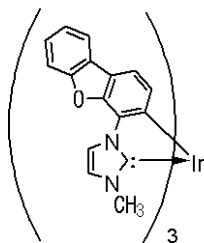


20

D-18



D-19

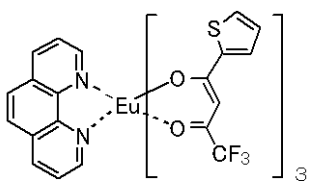


30

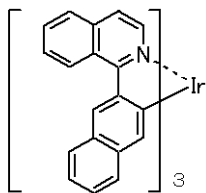
【 0 0 4 3 】

【化 5】

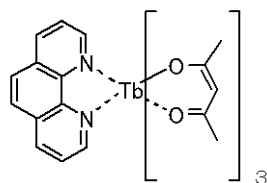
D-20



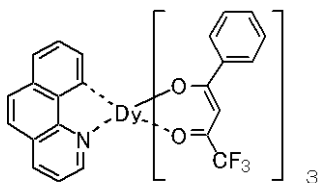
D-21



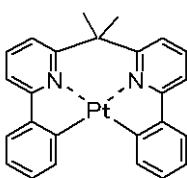
D-22



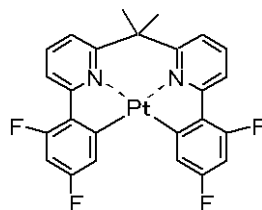
D-23



D-24

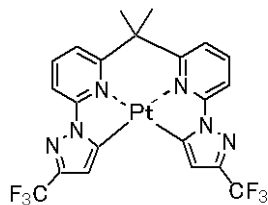


D-25

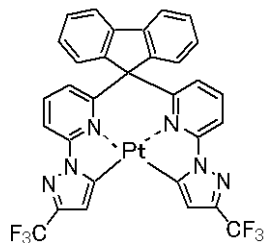


10

D-26



D-27

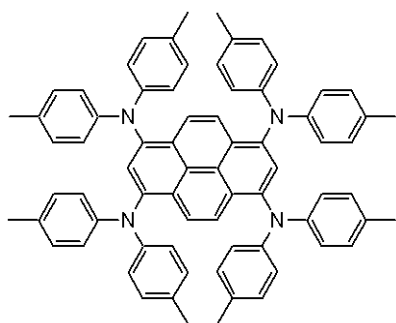


20

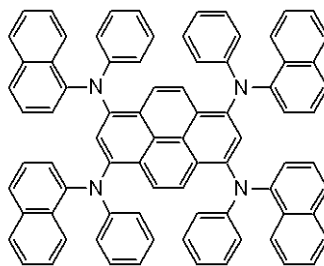
【 0 0 4 4 】

【化 6】

D-28

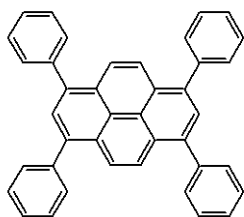


D-29

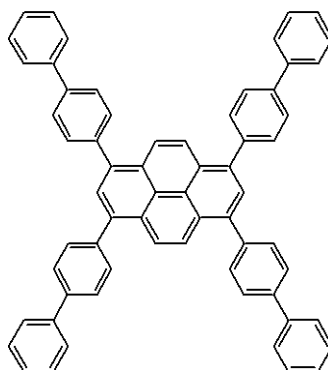


30

D-30



D-31 (t b p p y)



40

【 0 0 4 5 】

50

上記の中でも、本発明で用いる発光性ドーパントとしては、外部量子効率、耐久性の観点から D-2 ~ D-19、D-24 ~ D-31 が好ましく、D-2 ~ D-8、D-12、D-14 ~ D-19、D-24 ~ D-27、または D-28 ~ D-31 がより好ましく、D-24 ~ D-27、または D-28 ~ D-31 が更に好ましい。

【0046】

発光層中の発光性ドーパントは、発光層中に一般的に発光層を形成する全化合物体積に対して、0.1 体積% ~ 30 体積% 含有されるが、耐久性、外部量子効率の観点から 2 体積% ~ 30 体積% 含有されることが好ましく、5 体積% ~ 30 体積% 含有されることがより好ましい。

【0047】

(ホスト材料)

本発明に用いられるホスト材料としては、ホール輸送性に優れるホール輸送性ホスト材料（ホール輸送性ホストと記載する場合がある）及び電子輸送性に優れる電子輸送性ホスト材料（電子輸送性ホストと記載する場合がある）を用いることができる。

【0048】

《ホール輸送性ホスト》

本発明の有機層に用いられるホール輸送性ホストとしては、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、イオン化ポテンシャル I_p が 5.1 eV 以上 6.4 eV 以下であることが好ましく、5.4 eV 以上 6.2 eV 以下であることがより好ましく、5.6 eV 以上 6.0 eV 以下であることが更に好ましい。また、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、電子親和力 E_a が 1.2 eV 以上 3.1 eV 以下であることが好ましく、1.4 eV 以上 3.0 eV 以下であることがより好ましく、1.8 eV 以上 2.8 eV 以下であることが更に好ましい。

【0049】

このようなホール輸送性ホストとしては、具体的には、ピロール、カルバゾール、アザカルバゾール、インドール、アザインドール、ピラゾール、イミダゾール、ポリアリーラルカン、ピラゾリン、ピラズロン、フェニレンジアミン、アリーラルアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマチオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、カーボン膜、及びそれらの誘導体等が挙げられる。

中でも、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、アザインドール誘導体、アザカルバゾール誘導体、芳香族第三級アミン化合物、またはチオフェン誘導体が好ましく、特に分子内にカルバゾール骨格、インドール骨格、および芳香族第三級アミン骨格の少なくとも一方を複数個有するものが好ましい。

このようなホール輸送性ホストとしての具体的化合物としては、例えば下記のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0050】

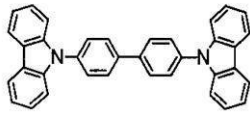
10

20

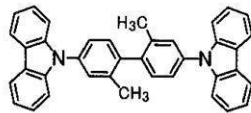
30

【化 7】

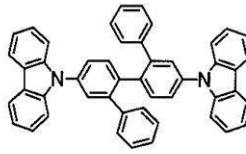
H-1



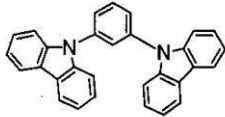
H-2



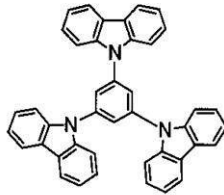
H-3



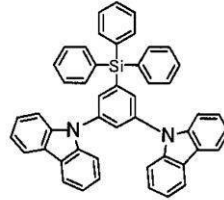
H-4



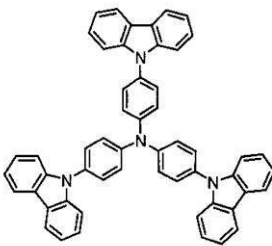
H-5



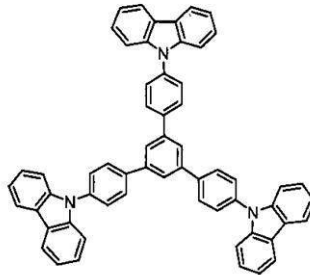
H-6



H-7



H-8



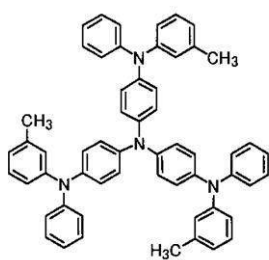
【 0 0 5 1 】

10

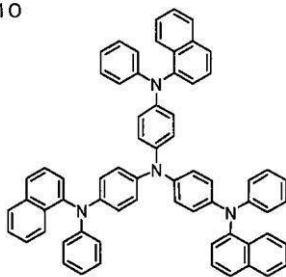
20

【化 8】

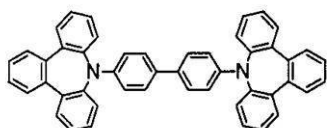
H-9



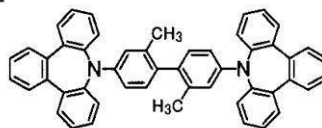
H-10



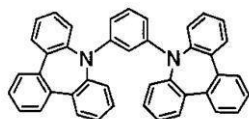
H-11



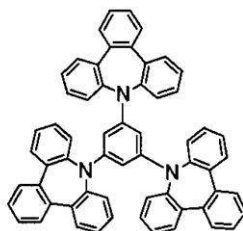
H-12



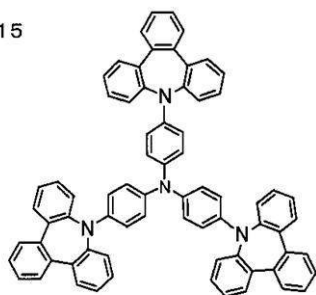
H-13



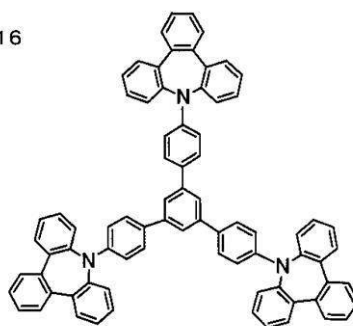
H-14



H-15



H-16



【 0 0 5 2 】

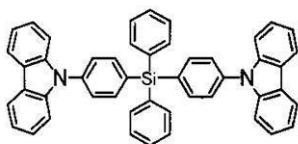
10

20

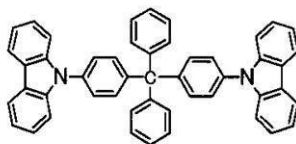
30

【化 9】

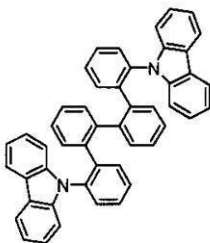
H-17



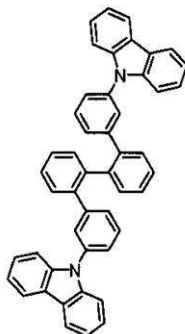
H-18



H-19

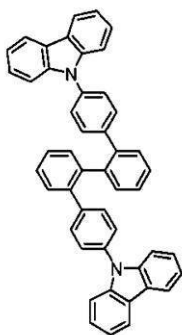


H-20

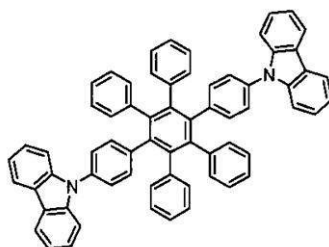


10

H-21

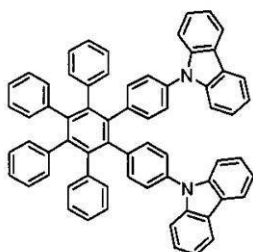


H-22



20

H-23

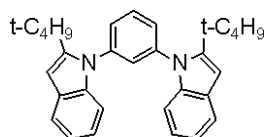


30

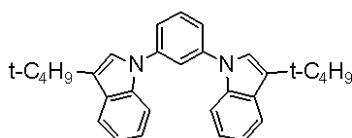
【 0 0 5 3 】

【化 10】

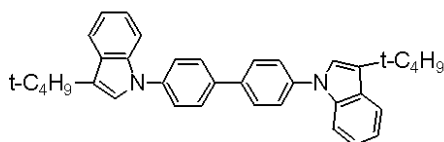
H-24



H-25



H-26



【0054】

《電子輸送性ホスト》

本発明に用いられる発光層内の電子輸送性ホストとしては、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、電子親和力 E_a が 2.5 eV 以上 3.5 eV 以下であることが好ましく、2.6 eV 以上 3.4 eV 以下であることがより好ましく、2.8 eV 以上 3.3 eV 以下であることが更に好ましい。また、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、イオン化ポテンシャル I_p が 5.7 eV 以上 7.5 eV 以下であることが好ましく、5.8 eV 以上 7.0 eV 以下であることがより好ましく、5.9 eV 以上 6.5 eV 以下であることが更に好ましい。

【0055】

このような電子輸送性ホストとしては、具体的には、例えば、以下の材料を挙げることができる。

ピリジン、ピリミジン、トリアジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フッ素置換芳香族化合物、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、およびそれらの誘導体（他の環と縮合環を形成してもよい）、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等を挙げることができる。

【0056】

電子輸送性ホストとして好ましくは、金属錯体、アゾール誘導体（ベンズイミダゾール誘導体、イミダゾピリジン誘導体等）、アジン誘導体（ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体等）であり、中でも、本発明においては耐久性の点から金属錯体化合物が好ましい。金属錯体化合物（A）は金属に配位する少なくとも1つの窒素原子または酸素原子または硫黄原子を有する配位子をもつ金属錯体がより好ましい。

金属錯体中の金属イオンは特に限定されないが、好ましくはベリリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、インジウムイオン、錫イオン、白金イオン、またはパラジウムイオンであり、より好ましくはベリリウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、白金イオン、またはパラジウムイオンであり、更に好ましくはアルミニウムイオン、亜鉛イオン、またはパラジウムイオンである。

【0057】

前記金属錯体中に含まれる配位子としては種々の公知の配位子が有るが、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、

10

20

30

40

50

1982年発行等に記載の配位子が挙げられる。

【0058】

前記配位子として、好ましくは含窒素ヘテロ環配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数3～15であり、単座配位子であっても2座以上の配位子であっても良い。好ましくは2座以上6座以下の配位子である。また、2座以上6座以下の配位子と単座の混合配位子も好ましい。

配位子としては、例えばアジン配位子（例えば、ピリジン配位子、ビピリジル配位子、およびターピリジン配位子などが挙げられる。）、ヒドロキシフェニルアゾール配位子（例えば、ヒドロキシフェニルベンズイミダゾール配位子、ヒドロキシフェニルベンズオキサゾール配位子、ヒドロキシフェニルイミダゾール配位子、およびヒドロキシフェニルイミダゾピリジン配位子などが挙げられる。）、アルコキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、および2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ、2, 4, 6-トリメチルフェニルオキシ、および4-ビフェニルオキシなどが挙げられる。）、

【0059】

ヘテロアリールオキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジリルオキシ、ピリミジリルオキシ、およびキノリルオキシなどが挙げられる。）、アルキルチオ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、ヘテロアリールチオ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジリルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、および2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。）、シロキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数3～25、特に好ましくは炭素数6～20であり、例えば、トリフェニルシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、およびトリイソプロピルシロキシ基などが挙げられる。）、芳香族炭化水素アニオン配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～25、特に好ましくは炭素数6～20であり、例えばフェニルアニオン、ナフチルアニオン、およびアントラニルアニオンなどが挙げられる。）、芳香族ヘテロ環アニオン配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数2～25、特に好ましくは炭素数2～20であり、例えばピロールアニオン、ピラゾールアニオン、ピラゾールアニオン、トリアゾールアニオン、オキサゾールアニオン、ベンゾオキサゾールアニオン、チアゾールアニオン、ベンゾチアゾールアニオン、チオフエンアニオン、およびベンゾチオフエンアニオンなどが挙げられる。）、インドレニンアニオン配位子などが挙げられ、好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリールオキシ配位子、ヘテロアリールオキシ基、またはシロキシ配位子であり、更に好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリールオキシ配位子、シロキシ配位子、芳香族炭化水素アニオン配位子、または芳香族ヘテロ環アニオン配位子である。

【0060】

金属錯体電子輸送性ホストの例としては、例えば特開2002-235076、特開2004-214179、特開2004-221062、特開2004-221065、特開2004-221068、特開2004-327313等に記載の化合物が挙げられる。

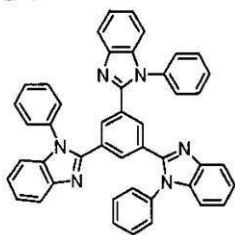
【0061】

このような電子輸送性ホストとしては、具体的には、例えば、以下の材料を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

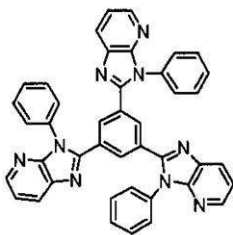
【 0 0 6 2 】

【 化 1 1 】

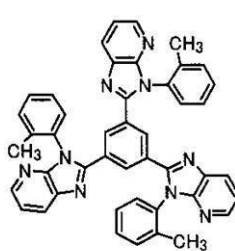
E-1



E-2

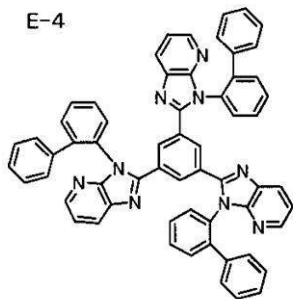


E-3

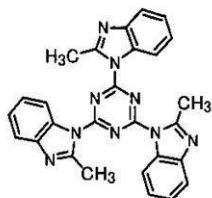


10

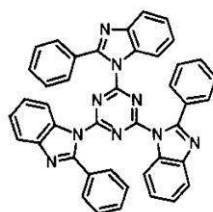
E-4



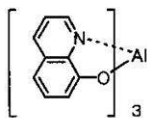
E-5



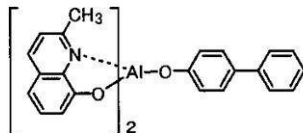
E-6



E-7



E-8

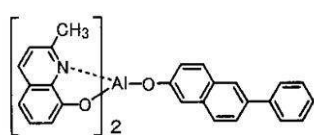


20

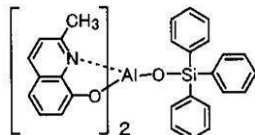
【 0 0 6 3 】

【 化 1 2 】

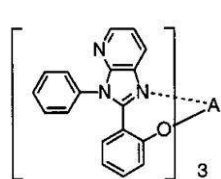
E-9



E-10

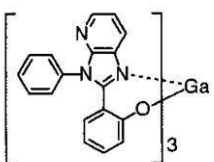


E-11

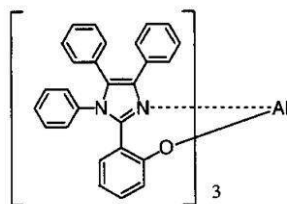


30

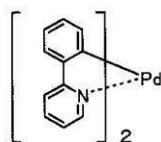
E-12



E-13

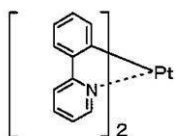


E-14

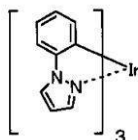


40

E-15



E-16

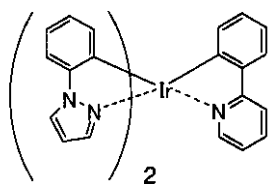


50

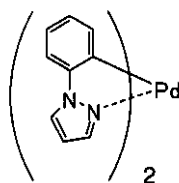
【 0 0 6 4 】

【 化 1 3 】

E-17

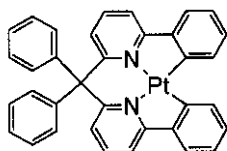


E-18

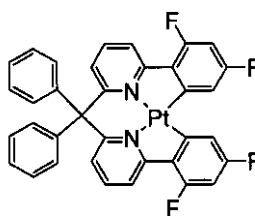


10

E-19

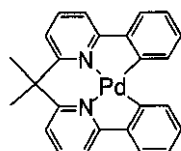


E-20

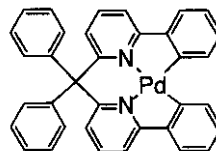


20

E-21



E-22



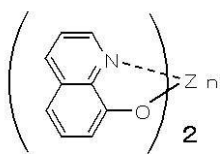
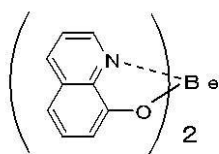
30

【 0 0 6 5 】

【 化 1 4 】

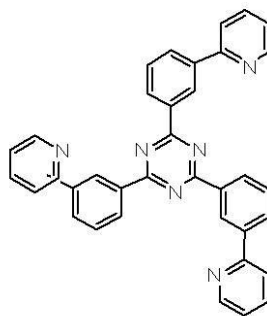
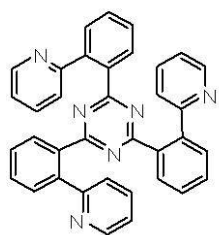
E-23

E-24



E-25

E-26



40

【 0 0 6 6 】

電子輸送層ホストとしては、E-1～E-6、E-8、E-9、E-21、またはE-

50

22が好ましく、E-3、E-4、E-6、E-8、E-9、E-10、E-21、またはE-22がより好ましく、E-3、E-4、E-21、またはE-22が更に好ましい。

【0067】

本発明における発光層において、発光性ドーパントとして燐光発光性ドーパントを用いたとき、該燐光発光性ドーパントの最低三重項励起エネルギー $T1(D)$ と前記複数のホスト材料の最低励起三重項エネルギーのうち最小のもの前記 $T1(H)_{min}$ とが、 $T1(H)_{min} > T1(D)$ の関係を満たすことが色純度、外部量子効率、駆動耐久性の点で好ましい。

【0068】

また、本発明におけるホスト材料の含有量は、特に限定されるものではないが、外部量子効率、駆動電圧の観点から、発光層を形成する全化合物体積に対して70体積%以上95体積%以下であることが好ましい。

【0069】

(ホール注入層、ホール輸送層)

ホール注入層、ホール輸送層は、陽極又は陽極側からホールを受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。

【0070】

ホール注入層はホールの移動のキャリアとなるドーパントを含有するのが好ましい。ホール注入層に導入するドーパントとしては、電子受容性で有機化合物を酸化する性質を有すれば、無機化合物でも有機化合物でも使用でき、具体的には、無機化合物は塩化第二鉄や塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、および五塩化アンチモンなどのルイス酸化合物を好適に用いることができる。

【0071】

有機化合物の場合は、置換基としてニトロ基、ハロゲン、シアノ基、またはトリフルオロメチル基などを有する化合物、キノン系化合物、酸無水物系化合物、またはフレーレンなどを好適に用いることができる。

具体的にはヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、p-フルオラニル、p-クロラニル、p-ブロマニル、p-ベンゾキノン、2,6-ジクロロベンゾキノン、2,5-ジクロロベンゾキノン、テトラメチルベンゾキノン、1,2,4,5-テトラシアノベンゼン、o-ジシアノベンゼン、p-ジシアノベンゼン、1,4-ジシアノテトラフルオロベンゼン、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン、p-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、o-ジニトロベンゼン、p-シアノニトロベンゼン、m-シアノニトロベンゼン、o-シアノニトロベンゼン、1,4-ナフトキノン、2,3-ジクロロナフトキノン、1-ニトロナフタレン、2-ニトロナフタレン、1,3-ジニトロナフタレン、1,5-ジニトロナフタレン、9-シアノアントラセン、9-ニトロアントラセン、9,10-アントラキノン、1,3,6,8-テトラニトロカルバゾール、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,3,5,6-テトラシアノピリジン、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、C60、およびC70などが挙げられる。

【0072】

このうちヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、p-フルオラニル、p-クロラニル、p-ブロマニル、p-ベンゾキノン、2,6-ジクロロベンゾキノン、2,5-ジクロロベンゾキノン、1,2,4,5-テトラシアノベンゼン、1,4-ジシアノテトラフルオロベンゼン、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン、p-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、o-ジニトロベンゼン、1,4-ナフトキノン、2,3-ジクロロナフトキノン、1,3-ジニトロナフタレン、1,5-ジニトロナフタレン、9,10-アントラキノン、1,3,6,8-テトラニトロカルバゾール、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,3,5,6-テトラシアノピリジン、

10

20

30

40

50

またはC60が好ましく、ヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、p-フルオラニル、p-クロラニル、p-ブロマニル、2,6-ジクロロベンゾキノン、2,5-ジクロロベンゾキノン、2,3-ジクロロナフトキノン、1,2,4,5-テトラシアノベンゼン、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン、または2,3,5,6-テトラシアノピリジンが特に好ましい。

【0073】

これらの電子受容性ドーパントは、単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

電子受容性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、ホール注入材料に対して0.01体積%~50体積%であることが好ましく、0.05体積%~20体積%であることが更に好ましく、0.1体積%~10体積%であることが特に好ましい。該使用量が、ホール注入材料に対して0.01体積%未満のときには、本発明の効果が不十分であるため好ましくなく、50体積%を超えるとホール注入能力が損なわれるため好ましくない。

【0074】

ホール注入層がアクセプタを含有する場合、ホール輸送層は、実質的にアクセプタを含有しないことが好ましい。

【0075】

ホール注入層、ホール輸送層の材料としては、具体的には、ピロール誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、インドール誘導体、アザインドール誘導体、ピラゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、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、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、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、有機シラン誘導体、またはカーボン等を含有する層であることが好ましい。

【0076】

ホール注入層、ホール輸送層の厚さは、特に限定されるものではないが、駆動電圧低下、外部量子効率向上、耐久性向上の観点から、厚さが1nm~5μmであることが好ましく、5nm~1μmであることが更に好ましく、10nm~500nmであることが特に好ましい。

ホール注入層、ホール輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0077】

前記発光層に隣接したキャリア輸送層がホール輸送層であるとき、該ホール輸送層の I_p (HTL)は前記発光層中に含有されるドーパントの I_p (D)より小さいことが駆動耐久性の点で好ましい。

ホール輸送層における I_p (HTL)は、後述する I_p の測定方法により測定することができる。

【0078】

また、ホール輸送層におけるキャリア移動度は、一般的に、 $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下であり、中でも、外部量子効率の点から $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下が好ましく、 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下が更に好ましく、 $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下が特に好ましい。

該キャリア移動度は、前記発光層のキャリア移動度の測定方法と同様の方法により測定した値を採用する。

また、該ホール輸送層のキャリア移動度は、前記発光層のキャリア移動度より大きいことが駆動耐久性、外部量子効率の観点から好ましい。

【0079】

(電子注入層、電子輸送層)

電子注入層、電子輸送層は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入され得たホールを障壁する機能のいずれかを有している層である。

【0080】

電子注入層、あるいは電子輸送層に導入される電子供与性ドーパントとしては、電子供与性で有機化合物を還元する性質を有していればよく、Liなどのアルカリ金属、Mgなどのアルカリ土類金属、希土類金属を含む遷移金属などが好適に用いられる。

特に仕事関数が4.2 eV以下の金属が好適に使用でき、具体的には、Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Cs、La、Sm、Gd、およびYbなどが挙げられる。

10

【0081】

これらの電子供与性ドーパントは、単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

電子供与性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、電子輸送層材料に対して0.1体積%~99体積%であることが好ましく、1.0体積%~80体積%であることが更に好ましく、2.0体積%~70体積%であることが特に好ましい。該使用量が、電子輸送層材料に対して0.1体積%未満のときには、本発明の効果が不十分であるため好ましくなく、99体積%を超えると電子輸送能力が損なわれるため好ましくない。

【0082】

電子注入層、電子輸送層の材料としては、具体的には、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フッ素置換芳香族化合物、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、およびそれらの誘導体(他の環と縮合環を形成してもよい)、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等を挙げることができる。

20

【0083】

電子注入層、電子輸送層の厚さは、特に限定されるものではないが、駆動電圧低下、外部量子効率向上、耐久性向上の観点から、厚さが1 nm~5 μmであることが好ましく、5 nm~1 μmであることが更に好ましく、10 nm~500 nmであることが特に好ましい。

30

電子注入層、電子輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

前記発光層に隣接したキャリア輸送層が電子輸送層であるとき、該電子輸送層のEa(ETL)は前記発光層中に含有されるドーパントのEa(D)より大きいことが駆動耐久性の点で好ましい。

【0084】

該Ea(ETL)は、後述するEaの測定方法と同様の方法により測定した値を用いる。

40

また、電子輸送層におけるキャリア移動度は、一般的に、 $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下であり、中でも、外部量子効率の点から $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下が好ましく、 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下が更に好ましく、 $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下が特に好ましい。

また、該電子輸送層のキャリア移動度は、前記発光層のキャリア移動度より大きいことが駆動耐久性の観点から好ましい。該キャリア移動度は、前記ホール輸送層の測定方法と同様に行った。

本発明における発光素子のキャリア移動度において、ホール輸送層、電子輸送層、及び

50

発光層におけるキャリア移動度としては、（電子輸送層＝ホール輸送層）＞発光層であることが、駆動耐久性の点で好ましい。

【0085】

（ホールブロック層）

ホールブロック層は、陽極側から発光層に輸送されたホールが、陰極側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。本発明においては、発光層と陰極側で隣接する有機化合物層として、ホールブロック層を設けることができる。

ホールブロック層は、特に限定されるものではないが、具体的には、BAlq等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、ピラザボール誘導体等を含有することができる。

また、ホールブロック層の厚さは、駆動電圧の上昇を抑えるため、一般的に50nm以下であることが好ましく、1nm～50nmであることが好ましく、5nm～40nmであることが更に好ましい。

【0086】

（陽極）

陽極は、通常、有機化合物層にホールを供給する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。前述のごとく、陽極は、通常透明陽極として設けられる。

【0087】

陽極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、導電性化合物、又はこれらの混合物が好適に挙げられ、仕事関数が4.0eV以上の材料が好ましい。陽極材料の具体例としては、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、または酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、またはニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、またはポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは、導電性金属酸化物であり、特に生産性、高導電性、透明性等の点からはITOが好ましい。

【0088】

陽極は、例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式などの中から、陽極を構成する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って、前記基板上に形成することができる。例えば、陽極の材料として、ITOを選択する場合には、陽極の形成は、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って行うことができる。

【0089】

本発明の有機電界発光素子において、陽極の形成位置としては特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができる。陽極は、基板における一方の表面の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

【0090】

なお、陽極を形成する際のパターニングとしては、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

【0091】

陽極の厚みとしては、陽極を構成する材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常、10nm～50μm程度であり、50nm～20μmが好ましい。

【0092】

陽極の抵抗値としては、 $10^3 \Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^2 \Omega/\square$ 以下がより好まし

10

20

30

40

50

い。陽極が透明である場合は、無色透明であっても、有色透明であってもよい。透明陽極側から発光を取り出すためには、その透過率としては、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。

【0093】

なお、透明陽極については、沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊（1999）に詳述があり、ここに記載される事項を本発明に適用することができる。耐熱性の低いプラスチック基材を用いる場合は、ITO又はIZOを使用し、150℃以下の低温で成膜した透明陽極が好ましい。

【0094】

（陰極）

陰極は、通常、有機化合物層に電子を注入する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

【0095】

陰極を構成する材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、仕事関数が4.5 eV以下のものが好ましい。具体例としてはアルカリ金属（たとえば、Li、Na、K、またはCs等）、アルカリ土類金属（たとえばMg、Ca等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－銀合金、インジウム、およびイッテルビウム等の希土類金属などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2種以上を好適に併用することができる。

【0096】

これらの中でも、陰極を構成する材料としては、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。

アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと0.01体積%～10体積%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金若しくはこれらの混合物（例えば、リチウム－アルミニウム合金、またはマグネシウム－アルミニウム合金など）をいう。

【0097】

なお、陰極の材料については、特開平2-15595号公報、特開平5-121172号公報に詳述されており、これらの広報に記載の材料は、本発明においても適用することができる。

【0098】

陰極の形成方法については、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式などの中から、前記した陰極を構成する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って形成することができる。例えば、陰極の材料として、金属等を選択する場合には、その1種又は2種以上を同時又は順次にスパッタ法等に従って行うことができる。

【0099】

陰極を形成するに際してのパターニングは、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよく、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

【0100】

本発明において、陰極形成位置は特に制限はなく、有機化合物層上の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

また、陰極と前記有機化合物層との間に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物、酸化物等による誘電体層を0.1 nm～5 nmの厚みで挿入してもよい。この誘電体

10

20

30

40

50

層は、一種の電子注入層と見ることもできる。誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、およびイオンプレーティング法等により形成することができる。

【0101】

陰極の厚みは、陰極を構成する材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10nm～5μm程度であり、50nm～1μmが好ましい。

また、陰極は、透明であってもよいし、不透明であってもよい。なお、透明な陰極は、陰極の材料を1nm～10nmの厚さに薄く成膜し、更にITOやIZO等の透明な導電性材料を積層することにより形成することができる。

【0102】

(基板)

本発明においては基板を用いることができる。用いられる基板としては、有機化合物層から発せられる光を散乱又は減衰させない基板であることが好ましい。その具体例としては、ジルコニア安定化イットリウム(YSZ)、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、およびポリ(クロロトリフルオロエチレン)等の有機材料が挙げられる。

例えば、基板としてガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合には、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。有機材料の場合には、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

【0103】

基板の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、基板の形状としては、板状であることが好ましい。基板の構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、2以上の部材で形成されていてもよい。

【0104】

基板は、無色透明であっても、有色透明であってもよいが、有機発光層から発せられる光を散乱又は減衰等させることがない点で、無色透明であることが好ましい。

【0105】

基板には、その表面又は裏面に透湿防止層(ガスバリア層)を設けることができる。

透湿防止層(ガスバリア層)の材料としては、窒化珪素、酸化珪素などの無機物が好適に用いられる。透湿防止層(ガスバリア層)は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。

熱可塑性基板を用いる場合には、更に必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

【0106】

(保護層)

本発明において、有機EL素子全体は、保護層によって保護されていてもよい。

保護層に含まれる材料としては、水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。

その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、またはNi等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、またはTiO₂等の金属酸化物、SiN_x、SiN_xO_y等の金属窒化物、MgF₂、LiF、AlF₃、またはCaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得ら

10

20

30

40

50

れる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率 1 % 以上の吸水性物質、吸水率 0. 1 % 以下の防湿性物質等が挙げられる。

【0107】

保護層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、M B E（分子線エビタキシ）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（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマ C V D 法、レーザー C V D 法、熱 C V D 法、ガスソース C V D 法、コーティング法、印刷法、または転写法を適用できる。

【0108】

（封止）

さらに、本発明の有機 E L 素子は、封止容器を用いて素子全体を封止してもよい。

また、封止容器と発光素子の間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を封入してもよい。

水分吸収剤としては、特に限定されることはないが、例えば、酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化燐、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、および酸化マグネシウム等を挙げることができる。不活性液体としては、特に限定されることはないが、例えば、パラフィン類、流動パラフィン類、パーフルオロアルカンやパーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等のフッ素系溶剤、塩素系溶剤、およびシリコンオイル類が挙げられる。

【0109】

3. 駆動

本発明の有機 E L 素子は、陽極と陰極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常 2 ボルト～15 ボルト）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。

本発明における有機 E L 素子の駆動耐久性は、特定の輝度における、ある輝度まで減少する時間により測定することができる。例えば、K E I T H L E Y 製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流電圧を有機 E L 素子に印加し発光させ、初期輝度を緑の発光なら 1500 cd/m^2 、赤、青の発光であれば 360 cd/m^2 の条件で連続駆動試験をおこない、輝度が初期輝度の 80 % になった時間を輝度減少時間として、該輝度減少時間を従来発光素子と比較することにより求めることができる。本発明においてはこの数値を用いた。

この有機 E L 素子の重要な特性値として、外部量子効率がある。外部量子効率は、「外部量子効率 ϕ = 素子から放出されたフォトン数 / 素子に注入された電子数」で算出され、この値が大きいほど消費電力の点で有利な素子と言える。

【0110】

また、有機 E L 素子の外部量子効率は、「外部量子効率 ϕ = 内部量子効率 $\times$ 光取り出し効率」で決まる。有機化合物からの蛍光発光を利用する有機 E L 素子においては、内部量子効率の限界値が 25 % であり、光取り出し効率が約 20 % であることから、外部量子効率の限界値は約 5 % とされている。

【0111】

該外部量子効率の数値は、20 °C で素子を駆動したときの外部量子効率の最大値、もしくは、20 °C で素子を駆動した時の $100 \text{ cd/m}^2 \sim 2000 \text{ cd/m}^2$ 付近（好ましくは、赤の発光なら 500 cd/m^2 、緑の発光なら 1500 cd/m^2 、青の発光であれば 360 cd/m^2 ）での外部量子効率の値を用いることができる。

本発明においては、K E I T H L E Y 製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流定電圧を E L 素子に印加し発光させ、その光量をトプコン社製輝度計 S R - 3 を用いて測定し、その輝度での外部量子効率を算出した値を用いる。

【0112】

また、発光素子の外部量子効率は、発光輝度、発光スペクトル、電流密度を測定し、そ

10

20

30

40

50

の結果と比視感度曲線から算出することができる。すなわち、電流密度値を用い、入力した電子数を算出することができる。そして、発光スペクトルと比視感度曲線（スペクトル）を用いた積分計算により、発光輝度を発光したフォトン数に換算することができる。これらから外部量子効率（％）は、「（素子から放出されたフォトン数／素子に注入された電子数）×１００」で計算することができる。

【０１１３】

本発明の有機ＥＬ素子の駆動方法については、特開平２－１４８６８７号、同６－３０１３５５号、同５－２９０８０号、同７－１３４５５８号、同８－２３４６８５号、同８－２４１０４７号の各公報、特許第２７８４６１５号、米国特許５８２８４２９号、同６０２３３０８号の各明細書、等に記載の駆動方法を適用することができる。

10

【０１１４】

４．用途

本発明の有機ＥＬ素子の用途は特に限定されないが、携帯電話ディスプレイ、パーソナルデジタルアシスタント（ＰＤＡ）、コンピュータディスプレイ、自動車の情報ディスプレイ、ＴＶモニター、あるいは一般照明等広い分野に適用できる。

【実施例】

【０１１５】

以下に、本発明の有機ＥＬ素子の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【０１１６】

実施例１

１．有機ＥＬ素子の作製

（比較の有機ＥＬ素子１の作製）

０．５ｍｍ厚み、２．５ｃｍ角のＩＴＯガラス基板（ジオマテック（株）製、表面抵抗１０Ω／□）を洗浄容器に入れ、２－プロパノール中で超音波洗浄した後、３０分間ＵＶ－オゾン処理を行った。この透明陽極上に真空蒸着法にて以下の層を蒸着した。

本発明の実施例における蒸着速度は特に断りのない場合は０．２ｎｍ／秒である。蒸着速度は水晶振動子を用いて測定した。以下に記載の膜厚も水晶振動子を用いて測定したものである。

【０１１７】

ホール注入層：ＩＴＯの上にＣｕＰｃを膜厚１０ｎｍに蒸着した。

ホール輸送層：ホール注入層の上に、α－ＮＰＤを膜厚１０ｎｍに蒸着した。

【０１１８】

発光層：ＣＢＰとＩｒ（ｐｐｙ）_３を体積比で９５：５となるように共蒸着を行った。発光層の膜厚は９０ｎｍとした。

【０１１９】

電子輸送層：発光層の上に、ＢＡｌｑを１０ｎｍの厚みに蒸着した。

電子注入層：電子輸送層の上に、Ａｌｑを２０ｎｍの厚みに蒸着した。

【０１２０】

この上にパターニングしたマスク（発光領域が２ｍｍ×２ｍｍとなるマスク）を設置し、フッ化リチウムを０．０１ｎｍ／秒の蒸着速度にて１ｎｍ蒸着し電子注入層とした。更に金属アルミニウムを１００ｎｍ蒸着し陰極とした。

40

【０１２１】

作製した積層体を、窒素ガスで置換したグローブボックス内に入れ、ステンレス製の封止缶および紫外線硬化型の接着剤（ＸＮＲ５５１６ＨＶ、長瀬チバ製）を用いて封止し、比較の有機ＥＬ素子１を作製した。

【０１２２】

（比較の有機ＥＬ素子１Ａの作製）

比較の有機ＥＬ素子１において、発光層は下記に示すように３つに分割し、各単位発光層の間に下記導電性電荷ブロック能をもつ中間層として下記中間層１および２を配した。

50

ホール輸送層より順に発光層 1－中間層 1－発光層 2－中間層 2－発光層 3 を配置した。

【0123】

発光層 1：比較例 1 と同じ組成の発光層を膜厚 20 nm に蒸着した。

中間層 1：＜電子ブロック材料を含む中間層の例＞

電子ブロック材料となるホール輸送材料 B と $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を体積比で 95：5 となるように中間層を形成した。

電子ブロック材料となるホール輸送材料 B の E_a 値は 2.5 eV、発光層中で主に電子を輸送する CBP の E_a 値が 2.7 eV であるため、障壁により電子の移動が阻害されブロック性がでる。

中間層の膜厚は 15 nm とした。

発光層 2：発光層 1 と同じ組成の発光層を膜厚 20 nm に蒸着した。

中間層 2：中間層 1 に同じ。中間層の膜厚は 15 nm とした。

発光層 3：発光層 1 と同じ組成の発光層を膜厚 20 nm に蒸着した。

【0124】

（比較の有機 EL 素子 2 の作製）

比較の有機 EL 素子 1 において、発光層に用いた CBP を電子輸送材料 A、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ に置き換えた、比較の有機 EL 素子 2 を作製した。

【0125】

（比較の有機 EL 素子 2 A の作製）

比較の有機 EL 素子 1 A において、発光層 1～3 に用いた CBP を電子輸送材料 A、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ に置き換えた。また中間層 1、2 に用いたホール輸送材料 B を CBP、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ に置き換え、比較の有機 EL 素子 2 A を作製した。

【0126】

（本発明の有機 EL 素子 1 の作製）

比較の有機 EL 素子 1 において、発光層を下記に示すように 3 つに分割し、各単位発光層の間に下記導電性電荷ブロック層として下記中間層 1 および 2 を配した。ホール輸送層より順に発光層 1－中間層 1－発光層 2－中間層 2－発光層 3 を配置した。

【0127】

発光層 1：比較例 1 と同じ組成の発光層を膜厚 10 nm に蒸着した。

中間層 1：＜電子ブロック材料を含む中間層の例＞

電子ブロック材料となるホール輸送材料 B と $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を体積比で 95：5 となるように中間層を形成した。

電子ブロック材料となるホール輸送材料 B の E_a 値は 2.5 eV、発光層中で主に電子を輸送する CBP の E_a 値が 2.7 eV であるため、障壁により電子の移動が阻害されブロック性がでる。

中間層の膜厚は 15 nm とした。

発光層 2：比較例 1 と同じ組成の発光層を膜厚 20 nm に蒸着した。

中間層 2：中間層 1 に同じ。中間層の膜厚は 15 nm とした。

発光層 3：比較例 1 と同じ組成の発光層を膜厚 30 nm に蒸着した。

【0128】

2. 性能評価結果

得られた比較有機 EL 素子 1、1 A および本発明の有機 EL 素子 1 を同一条件で下記的手段によって外部量子効率を測定した。さらに先に記載の手段により輝度減少時間を測定した。

【0129】

＜外部量子効率の測定方法＞

作製した発光素子を KEITHLEY 製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流電圧を発光素子に印加し発光させた。その発光スペクトルと光量をトプコン社製輝度

10

20

30

40

50

計SR-3を用いて測定し、発光スペクトル、光量と測定時の電流から外部量子効率を計算した。

【0130】

その結果、比較有機EL素子1の外部量子効率が9.8%、比較有機EL素子1Aの外部量子効率が10.4%であったが、本発明の有機EL素子1の外部量子効率は12.9%であった。また、比較有機EL素子1の輝度減少時間は48時間、比較有機EL素子1Aの輝度減少時間は51時間であったが、本発明の有機EL素子1の輝度減少時間は79時間であった。2つの中間層および3つの発光層の合計厚みは比較の有機EL素子の発光層厚み90nmと同等であるにも拘わらず高い外部量子効率と駆動耐久性を同時に示したことは全く予想外の結果であった。

10

【0131】

実施例2

1. 有機EL素子2の作製

比較の有機EL素子1において、3層の単位発光層を下記の4層の単位発光層に変更し、各単位発光層の間に、下記中間層11~13を配した。ホール輸送層より順に発光層11-中間層11-発光層12-中間層12-発光層13-中間層13-発光層14を配置した。

単位発光層11~14：比較の有機EL素子1の発光層と同一組成で厚みをそれぞれ次の値になるように蒸着した。

発光層11：30nm、発光層12：20nm、発光層13：15nm、発光層14：10nm

20

中間層11, 12, 13：＜ホールブロック材料を含む例＞

ホールブロック材料となる電子輸送材料BとIr(ppy)₃を体積比で95：5となるように中間層を形成した。

ホールブロック材料となる電子輸送材料BのIp値は6.4eV、発光層中で主にホールを輸送するCBPのIp値が6.1eVであるため、障壁によりホールの移動が阻害されブロック性がでる。

中間層11, 12, 13とも膜厚は5nmとした。

【0132】

即ち、単位発光層11／中間層11／単位発光層12／中間層12／単位発光層13／中間層13／単位発光層14の合計7層に細分化された構成でその総厚みは90nmであり、比較の有機EL素子1の発光層と同一である。

30

【0133】

2. 性能評価結果

得られた本発明の有機EL素子2を実施例1と同様に外部量子効率および輝度減少時間を測定した。

【0134】

その結果、本発明の有機EL素子2の外部量子効率が13.4%、輝度減少時間は81時間と極めて高い値を示した。

【0135】

40

実施例3

1. 本発明の有機EL素子3の作製

比較の有機EL素子2において、発光層を下記に示すように3つに分割し、各単位発光層の間に下記組成の電子移動度が発光層の電子輸送材料Aより遅い材料を含んだ中間層21および22を配した。ホール輸送層より順に発光層21-中間層21-発光層22-中間層22-発光層23を配置した。

【0136】

発光層1：比較の有機EL素子2と同じ組成の発光層を膜厚10nmに蒸着した。

中間層1：＜低電子移動度の電子輸送材料Aを含む中間層の例＞

低電子移動度のCBPとIr(btp)₂(acac)を体積比で95：5となるように

50

中間層を形成した。

中間層の膜厚は15 nmとした。

発光層2：比較例2と同じ組成の発光層を膜厚20 nmに蒸着した。

中間層2：中間層1と同じ。中間層の膜厚は15 nmとした。

発光層3：比較例2と同じ組成の発光層を膜厚30 nmに蒸着した。

【0137】

2. 性能評価結果

得られた比較有機EL素子2、2Aおよび本発明の有機EL素子3を同一条件下で下記の手段によって外部量子効率および輝度減少時間を測定した。

【0138】

10

その結果、比較有機EL素子2の外部量子効率が4.8%、比較有機EL素子2Aの外部量子効率が5.2%であったが、本発明の有機EL素子1の外部量子効率は6.2%と極めて高い値を示した。また、比較有機EL素子2の輝度減少時間は65時間、比較有機EL素子2Aの輝度減少時間は72時間であったが、本発明の有機EL素子1の輝度減少時間は91時間と大幅に駆動耐久性が向上した。

【0139】

実施例4

1. 有機EL素子4の作製

比較の有機EL素子1において、発光層を下記の4層の単位発光層に分割し、各単位発光層の間に、下記組成のホール移動度が発光層中のCBPより遅い材料を含んだ中間層31～33を配した。ホール輸送層より順に発光層31－中間層31－発光層32－中間層32－発光層33－中間層33－発光層34を配置した。

20

単位発光層31～34：比較の有機EL素子1の発光層と同一組成で厚みをそれぞれ次の値になるように蒸着した。

発光層21：30 nm、発光層22：20 nm、発光層23：15 nm、発光層24：10 nm。

中間層31，32，33：＜低ホール移動度材料を含む例＞

低ホール移動度のホール輸送性材料AとIr(ppy)₃を体積比で95：5となるように中間層を形成した。

中間層31，32，33とも膜厚は5 nmとした。

30

【0140】

即ち、単位発光層31／中間層31／単位発光層32／中間層32／単位発光層33／中間層33／単位発光層34の合計7層に細分化された構成でその総厚みは90 nmであり、比較の有機EL素子1の発光層と同一である。

【0141】

2. 性能評価結果

得られた本発明の有機EL素子4を実施例1と同様に外部量子効率および輝度減少時間を測定した。

【0142】

その結果、本発明の有機EL素子4の外部量子効率が12.8%、輝度減少時間は75時間と極めて高い値を示した。

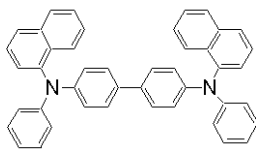
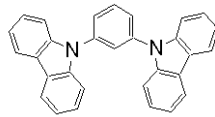
40

【0143】

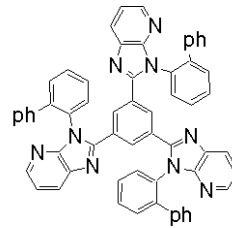
前記の発光素子に用いられる化合物の構造を下記に示す。

【0144】

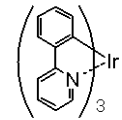
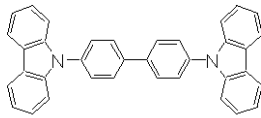
【化 1 5】

 α -NPD

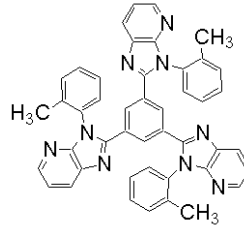
ホール輸送材料B



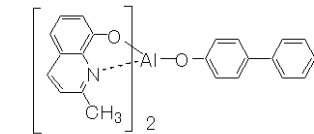
電子輸送材料A

Ir(ppy)₃

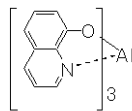
CBP



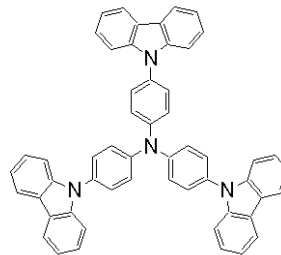
電子輸送材料B



BAlq



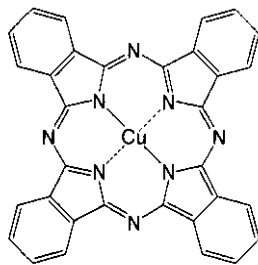
Alq



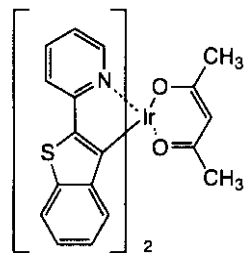
ホール輸送材料A

【 0 1 4 5】

【化 1 6】



CuPC

Ir(btp)₂(acac)

【図面の簡単な説明】

【 0 1 4 6】

【図 1】 比較の発光素子の層構成の概念図である。

【図 2】 比較の別の発光素子の層構成の概念図で、発光層が 3 つの同じ厚さの単位発光層に分割され、間に中間層を配した構成である。

【図 3】 本発明の発光素子の一例の概念図であり、分割された 3 つの発光層の厚さが陽極側から順に厚くなっていく構成である。

【図 4】 本発明の発光素子の別の例の層構成の概念図である。分割された 4 つ発光層の厚さが陽極側から順に薄くなっていく構成である。

【符号の説明】

【 0 1 4 7】

1 : 陽極

2 : ホール注入層

10

20

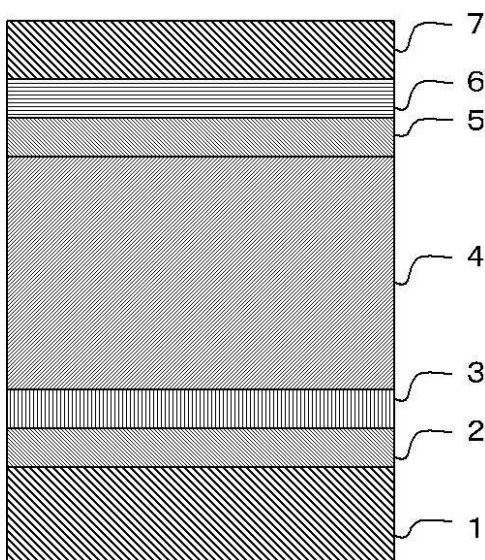
30

40

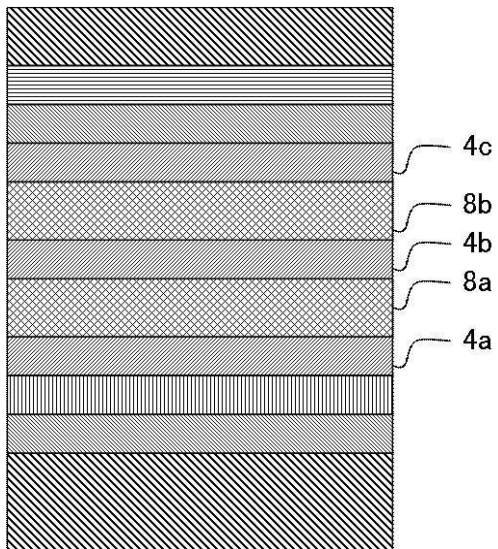
50

- 3 : ホール輸送層
- 4 : 発光層
- 4 a、4 b、4 c、4 d : 単位発光層
- 5 : 電子輸送層
- 6 : 電子注入層
- 7 : 陰極
- 8 : 中間層
- 8 a、8 b、8 c : 発光層を分割する中間層

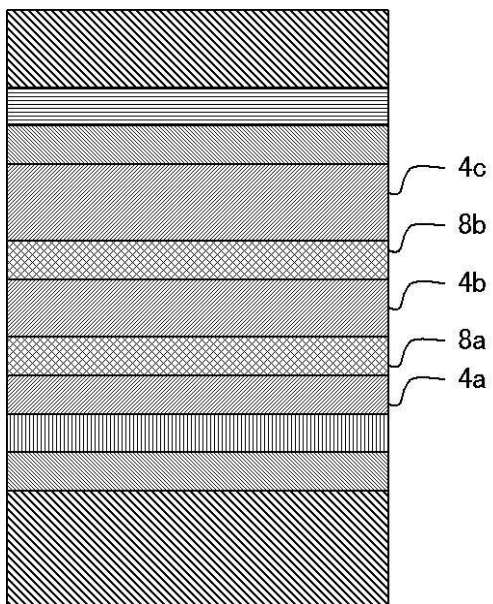
【図 1】



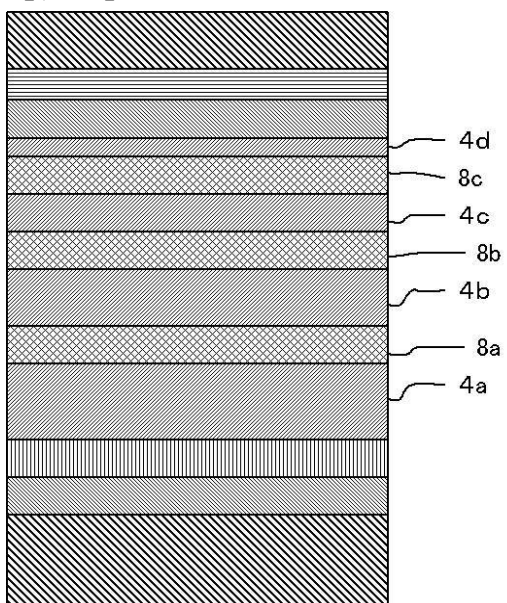
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 木下 正兒

神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04 CC04 CC21 DD52 DD53 DD58
DD67 DD68 DD69 FF04 FF19