

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/160859 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 519/00 (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056229
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 12 日(12.03.2012)
- (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 2011-115615 2011 年 5 月 24 日(24.05.2011) 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): 及川 和博 (OIKAWA, Kazuhiro) [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). 硯里 善幸 (SUZURI, Yoshiyuki) [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). 佐藤 朱里 (SATO, Shuri) [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). 大久 哲 (OOHISA, Satoru) [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).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 17 階 Tokyo (JP).

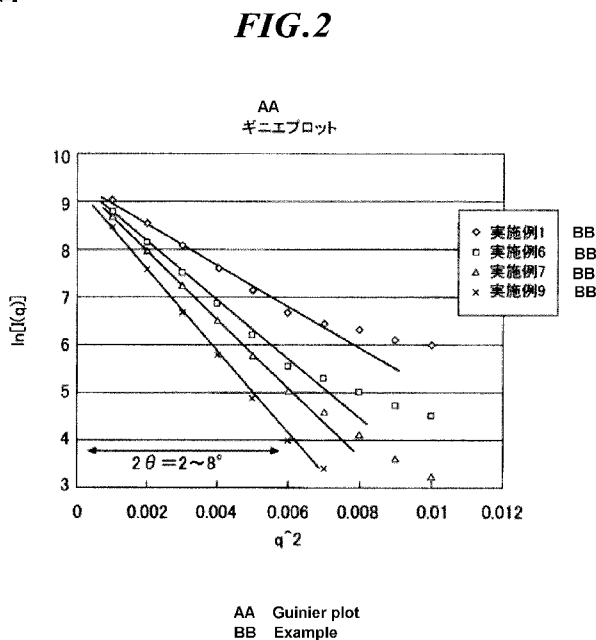
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT, DISPLAY DEVICE AND LIGHTING DEVICE

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

[図2]



(57) Abstract: An organic electroluminescence element (100) comprises, on a substrate (1), a pair of electrodes (2, 8) and at least one light emitting layer (5). The light emitting layer (5) contains at least one type of dopant and at least one type of host. The light emitting layer (5) is formed by a coating method using a coating solution dispersed in at least one type of solvent, and the slope of a Guinier plot obtained from X-ray small angle scattering is 1.75 times or less the slope of a Guinier plot obtained from X-ray small angle scattering of a comparative light emitting layer formed by vapor deposition.

(57) 要約: 有機エレクトロルミネッセンス素子 (100) は、基板 (1) 上に、対となる電極 (2, 8) と、少なくとも 1 層の発光層 (5) とを、有する。発光層 (5) には、ドーパントとホストとが少なくとも 1 種ずつ含有されている。発光層 (5) は、少なくとも 1 種の溶媒に分散された塗布液を用いて塗布法で成膜され、かつ、X 線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きが、蒸着により成膜された比較発光層の X 線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きの 1.75 倍以下である。



(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, 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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置および照明装置

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に関し、詳しくは、発光効率、発光寿命に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子ならびにそれを用いた表示装置および照明装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下において、適宜、「有機ＥＬ素子」と略称する。）は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視されており、研究開発が活発に進められている。

有機ＥＬ素子は、フィルム上に形成された１対の陽極と陰極との間に、有機発光物質を含有する厚さ僅か０．１μm程度の有機機能層（単層部又は多層部）で構成する薄膜型の全固体素子である。このような有機ＥＬ素子に２～２０Ｖ程度の比較的低い電圧を印加すると、有機化合物層に陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。この電子と正孔とが発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出することにより発光が得られることが知られており、次世代の平面ディスプレイや照明として期待されている技術である。

[0003] さらに、最近発見されたリン光発光を利用する有機ＥＬ素子では、以前の蛍光発光を利用するそれに比べ、原理的に約４倍の発光効率が実現可能であることから、その材料開発を始めとし、有機機能層の層構成や電極の研究開発が世界中で行われている。特に、地球温暖化防止策の１つとして、人類のエネルギー消費の多くを占める照明器具への応用が検討されはじめ、従来の照明器具に置き換わりうる白色発光パネルの実用化に向けて、性能向上やコストダウンの試みが盛んになっている。

[0004] これら有機EL素子の製造方法としては、真空蒸着法、ウェットプロセス（塗布法）等があるが、真空プロセスを必要とせず、連続生産が簡便であり生産速度を早くできるという理由で近年はウェットプロセス（スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、スプレー法、印刷法、スロット型コータ法）における製造方法が注目されている。

[0005] 一般的に、塗布型の有機EL素子としては、発光層に高分子材料を用いている塗布型の高分子有機EL素子（例えば、特許文献1参照）の例が挙げられる。

しかしながら、塗布型の高分子有機EL素子においては、材料の精製が難しいことや、その分子量分布を制御することが困難である等の理由から、性能面、生産安定性上での懸念を有している。

[0006] そこで、近年では塗布型の低分子有機EL素子が注目されている。

塗布により形成された低分子有機EL素子が開示されており（例えば、特許文献2参照）、色純度がよく、発光効率、輝度、半減寿命に優れた低分子有機EL素子が提供されているが、塗布型の低分子有機EL素子を照明用途で用いるには十分な性能ではなく、更なる駆動電圧の低下や寿命の向上が求められている。

低分子塗布型有機EL素子の駆動電圧を上昇させてしまう原因には、薄膜内に含有される微結晶の存在が挙げられる。一般的な蒸着法で堆積された膜や、ウェットプロセスで形成された高分子膜は非晶質であることが知られており、薄膜内における微結晶の存在の問題は低分子塗布型有機EL素子に特有の問題である。

[0007] 微結晶が存在すると粒界により、正孔及び電子の輸送が散乱され抵抗を増大させてしまう。また、微結晶を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子を長時間駆動すると、ジュール熱の発生により微結晶がより大きな結晶に成長してしまい、正孔及び電子の輸送抵抗が時間経過とともに増大し、駆動電圧の上昇を招き素子寿命が短くなる。微結晶生成による駆動電圧の上昇や、素子寿命を短くする効果は、その結晶サイズが大きくなるほど大きくなる

。

従って、低分子塗布型有機EL素子の駆動電圧を低下させるためには、含有される微結晶のサイズを出来るだけ小さくすること、また、その微結晶の含有数の低減が必要となる。

[0008] サイズの大きな微結晶の含有を抑制する塗布成膜法について記載した多数の先行文献が存在する。

例えば、インクジェット塗布法による非晶質薄膜形成法が開示されている

。

2種類の溶剤を混合し、最適インク粘度の確保と、乾燥過程におけるインクの表面張力並びに上記有機材料の溶解限を増加させることによって、隔壁層で区画された凹領域のみに選択的に、インクジェット法で有機材料の非晶質膜形成する方法が開示されている（例えば、特許文献3参照）。

この方法は塗布法全般に有効であるといえるが、この文献での非晶質膜形成の確認は目視でのみ行われており、目で見えない範囲での微結晶生成の可能性は否定できない。

[0009] また、有機層材料を不活性ガス雰囲気中で塗布した後、不活性ガス雰囲気中において、ガラス転移温度 T_g よりも 10°C 以上低い温度で加熱乾燥を行うことにより、加熱時における有機物の結晶化を防ぐ方法が開示されている（例えば、特許文献4参照）。

この方法では、加熱乾燥時の結晶成長は防げるが、塗布後から加熱乾燥時までに起こる溶媒の揮発による大きな微結晶の生成は避けられない。

[0010] 更に、X線回折により微結晶による回折ピークが検出されない薄膜を含む蒸着型の有機EL素子の作製方法が開示されている文献（例えば、特許文献5参照）があるが、X線回折による回折ピークが検出されない低分子塗布型の有機EL素子の作製方法については解決されていない課題として残されている。

[0011] この問題を解決する方法として、乾燥速度を速くしX線回折で測定される微結晶を含有しない機能層を形成する有機エレクトロルミネッセンス素子が

開示されている（特許文献6）。

これらの方法では、X線回折測定に、株式会社リガク製薄膜構造評価装置 ATX-Gのような市販の装置を用い、微結晶ピークが無く、高効率、長寿命な膜としている。

しかし、高エネルギー、高指向性のX線回折ではこのような膜においても微結晶ピークが観測される。すなわち、分子が十分に分散しているわけではなく、いくつかの分子が集合し、結果としてドメイン（凝集クラスターもしくは空隙）を形成していることが示唆され、更なる低駆動電圧、高効率、長寿命化された素子を得るには十分とは言えなかった。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平6－33048号公報

特許文献2：特開2006－190759号公報

特許文献3：特開2006－66294号公報

特許文献4：特開2005－310639号公報

特許文献5：特開2005－276748号公報

特許文献6：特開2010－278287号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] したがって、本発明の主な目的は、高発光効率、低駆動電圧、長寿命を実現しうる有機EL素子を提供することであり、詳しくは素子の発光層中に存在する微結晶や凝集体の平均サイズが小さく、分子が分散された膜を有する有機EL素子を提供することであり、本発明の他の目的は、更に、当該有機EL素子を用いた表示装置および照明装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決するため本発明によれば、

基板上に、対となる電極と、少なくとも1層の発光層とを、有する有機エ

レクトロルミネッセンス素子において、

前記発光層には、ドーパントとホストとが少なくとも１種ずつ含有され、

前記発光層は、少なくとも１種の溶媒に分散された塗布液を用いて塗布法で成膜され、かつ、X線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きが、蒸着により成膜された比較発光層のX線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きの１．７５倍以下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が提供される。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、発光層のホスト材料やリン光発光ドーパント、製膜条件の選択により、高発光効率、低駆動電圧、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができ、特に、公知の組み合わせでは難しかった均一な膜の安定製膜ができるため安定に生産でき、歩留まりも向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]有機エレクトロルミネッセンス素子の構成の一例を示す概略断面図である。

[図2]実施例サンプル１，６，７と比較例サンプル９とのギニエプロットを概略的に示す図面である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

[0018] 《有機ELの構成》

図１に示すとおり、本発明の好ましい実施形態にかかる有機エレクトロルミネッセンス素子１００（以下、有機EL素子ともいう）は、可撓性支持基板１を有している。可撓性支持基板１上には陽極２が形成され、陽極２上には有機機能層２０が形成され、有機機能層２０上には陰極８が形成されている。

有機機能層２０とは、陽極２と陰極８との間に設けられている有機エレクトロルミネッセンス素子１００を構成する各層をいう。

有機機能層 20 には、例えば、正孔注入層 3、正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6、電子注入層 7 が含まれ、そのほかに正孔ブロック層や電子ブロック層等が含まれてもよい。

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

[0019] なお、有機エレクトロルミネッセンス素子 100 のこれらの層構造（図 1 参照）は単に好ましい具体例を示したものであり、本発明はこれらに限定されない。たとえば、本発明に係る有機 EL 素子 100 は (i) ~ (v i i i) の層構造を有していてもよい。

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

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

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

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

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

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

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

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

[0020] 《有機 EL 素子の有機機能層 20》

次いで、本発明の有機 EL 素子を構成する有機機能層の詳細について説明

する。

(1) 注入層：正孔注入層 3、電子注入層 7

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

本発明でいう注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機機能層間に設けられる層で、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・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、正孔注入層と電子注入層とがある。

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

電子注入層は、例えば、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等に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。本発明においては

、上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムが好ましい。その膜厚は0.1 nm～5 μm程度、好ましくは0.1～100 nm、さらに好ましくは0.5～10 nm、最も好ましくは0.5～4 nmである。

[0021] (2) 正孔輸送層4

正孔輸送層を構成する正孔輸送材料としては、上記正孔注入層で適用するのと同様の化合物を使用することができるが、さらには、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

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 (MTDATA) 等が挙げられる。

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。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。

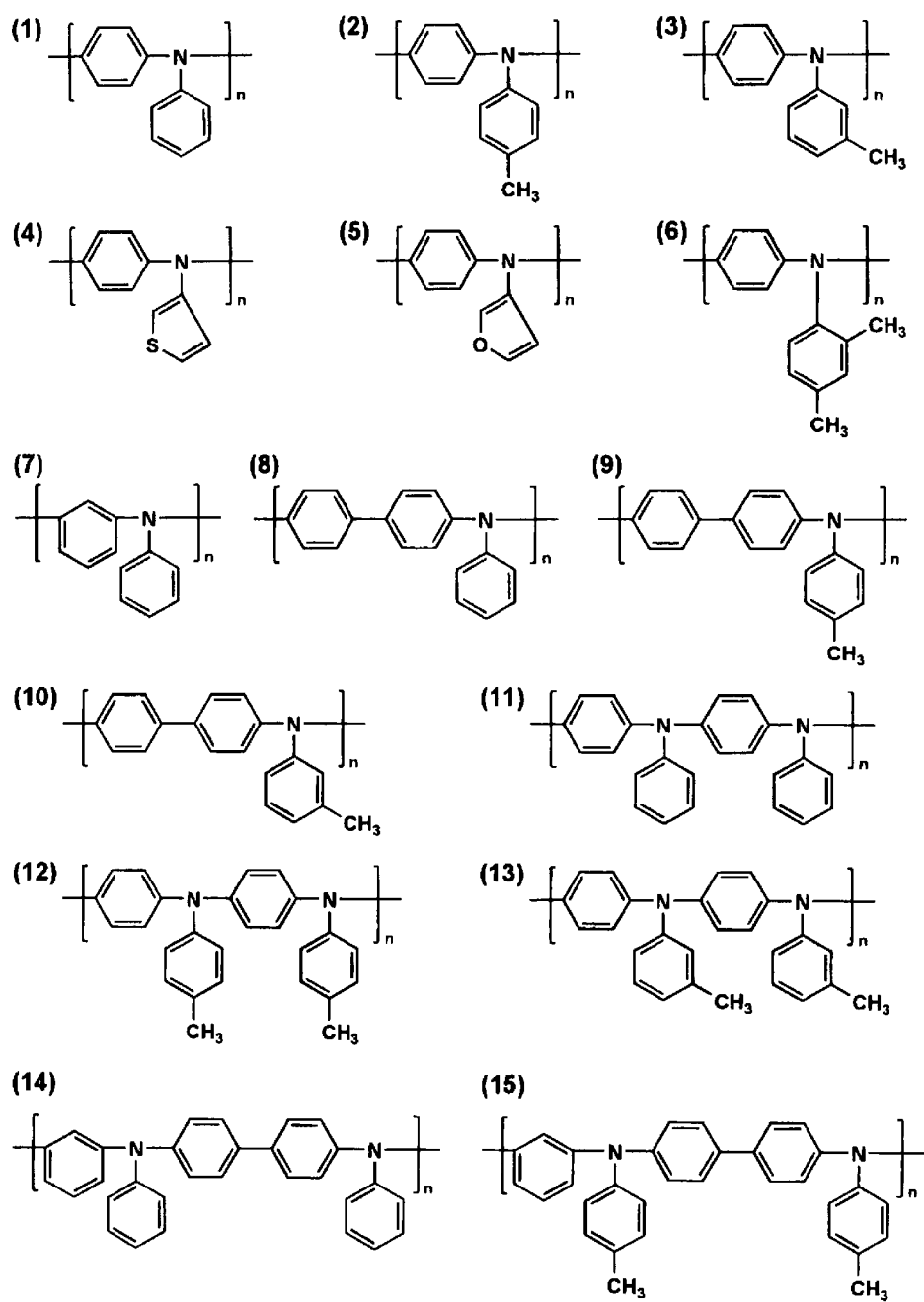
また、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、特開2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al. 著文献 (Applied Physics Letters 80 (2002), p. 139)、特表2003-519432号公報に記載されているような、いわゆるp型半導体的性質を有するとされる正孔輸送材料を用いることもできる。

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。正孔輸送層の膜厚については、特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、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。

[0022] 以下、本発明の有機EL素子の正孔輸送材料に用いられる化合物の好ましい具体例((1)~(60))を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

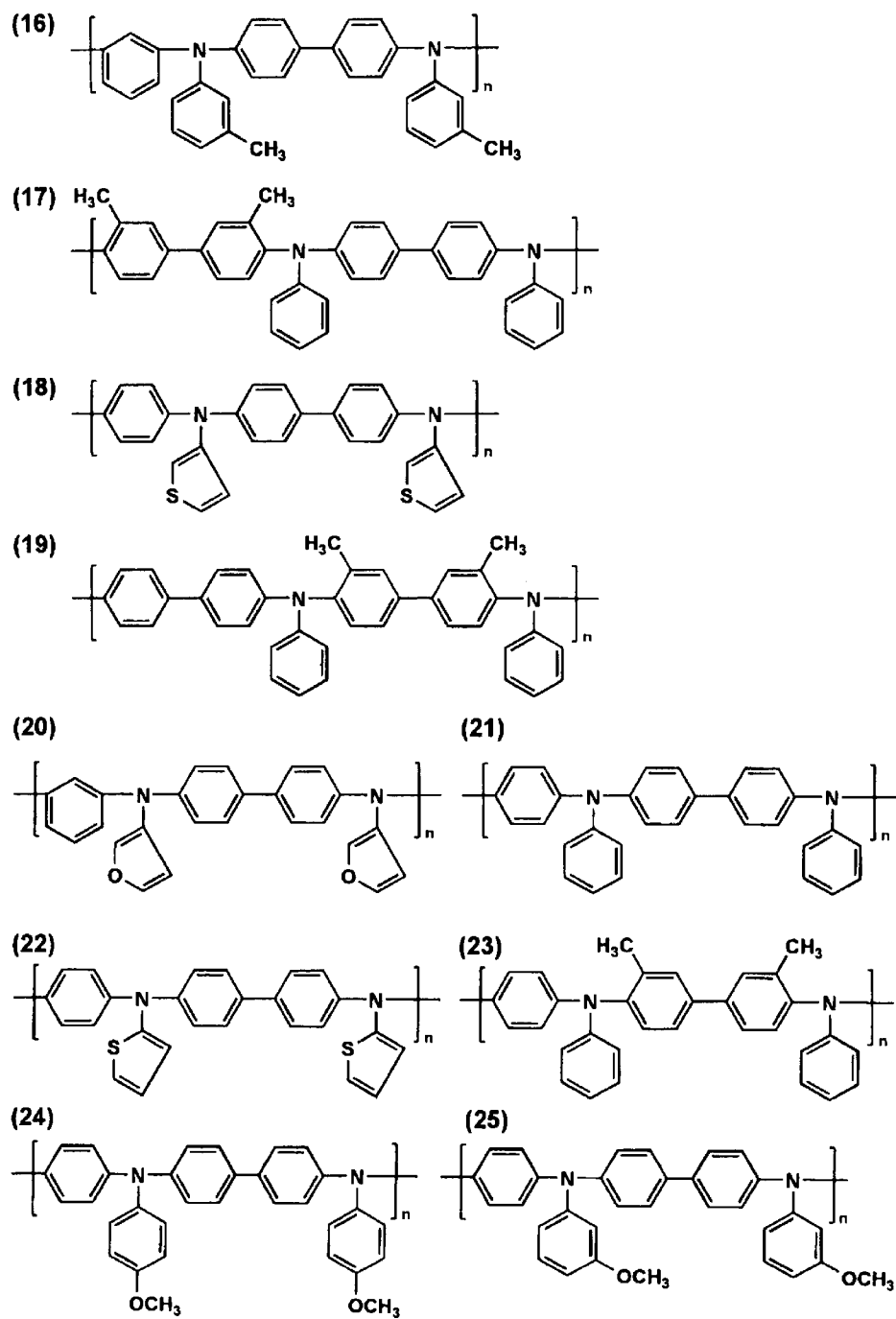
[0023]

[化1]



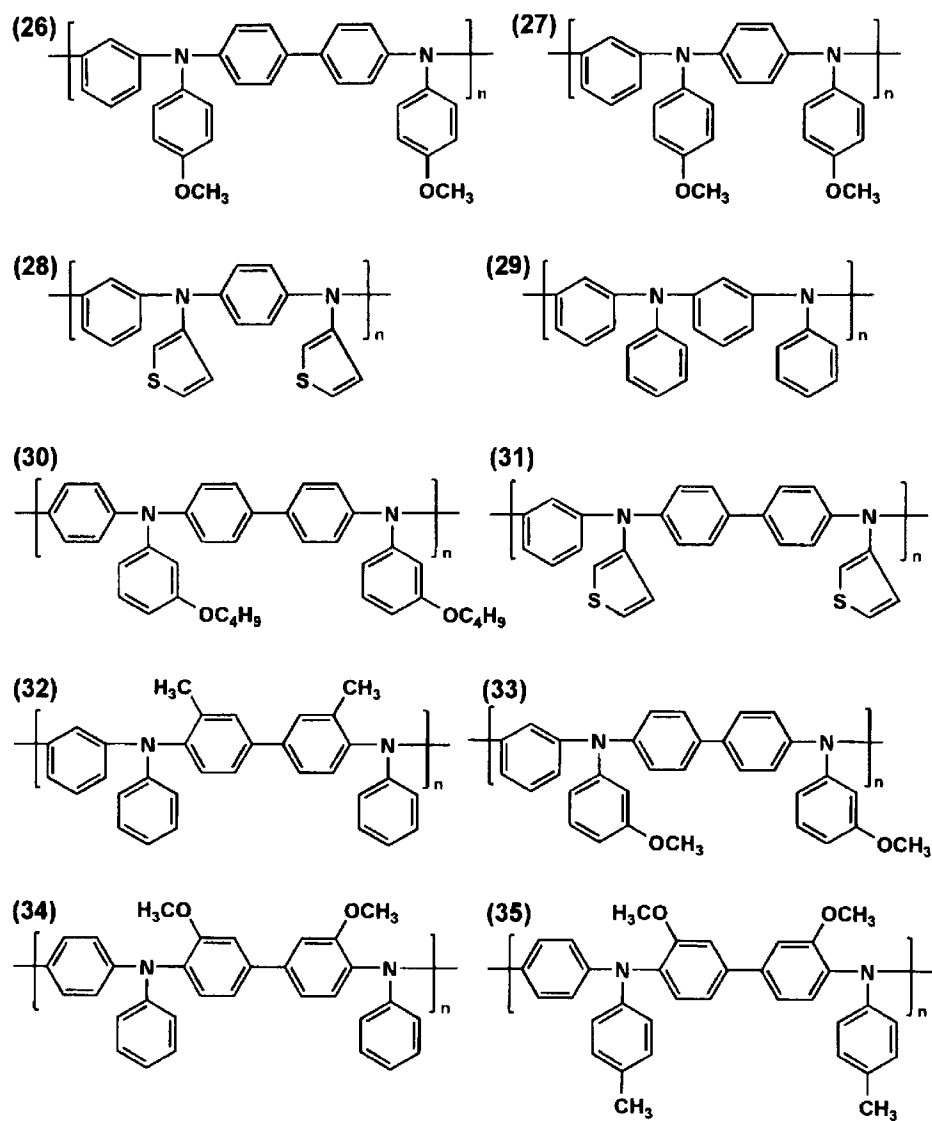
[0024]

[化2]



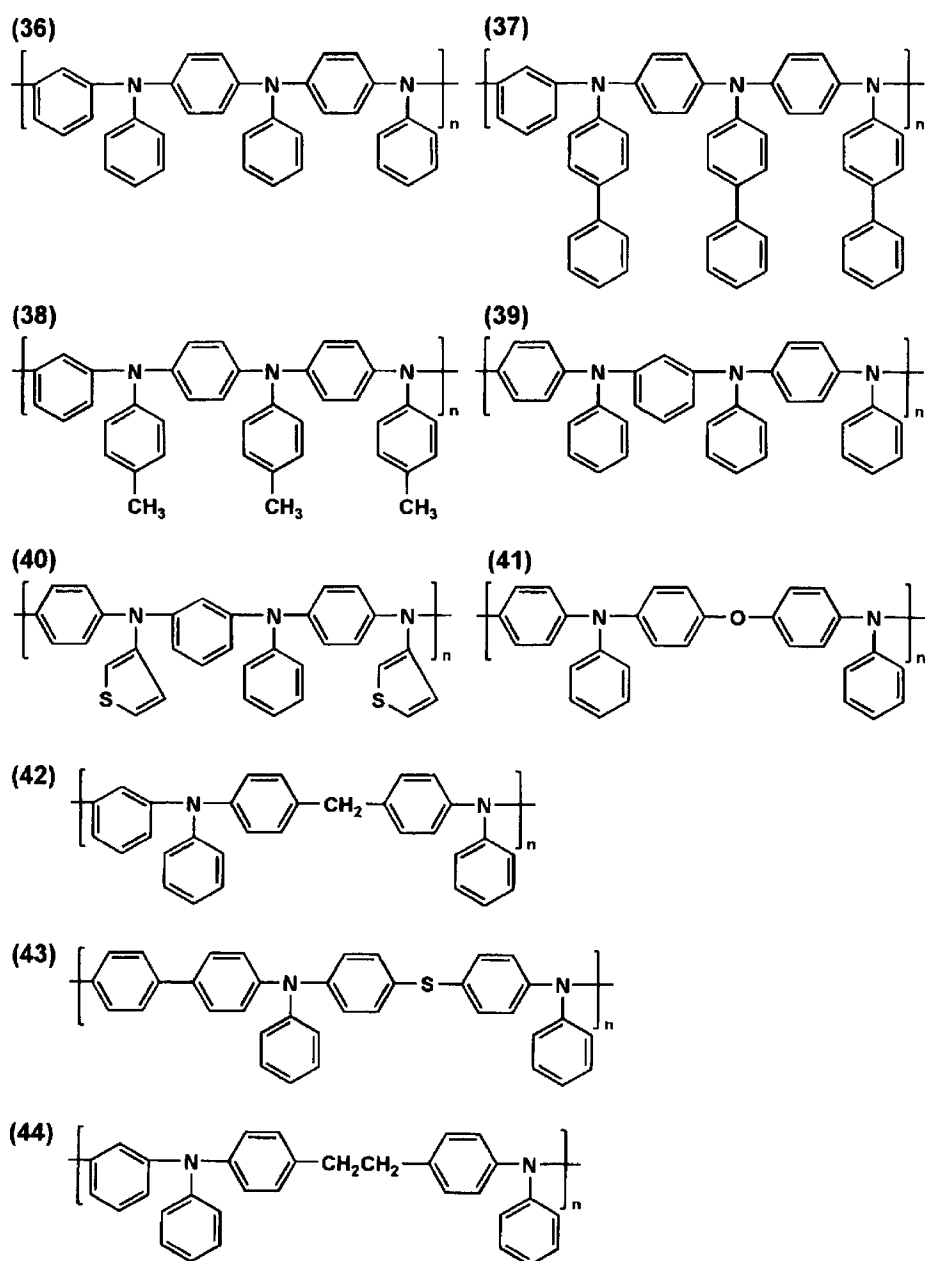
[0025]

[化3]



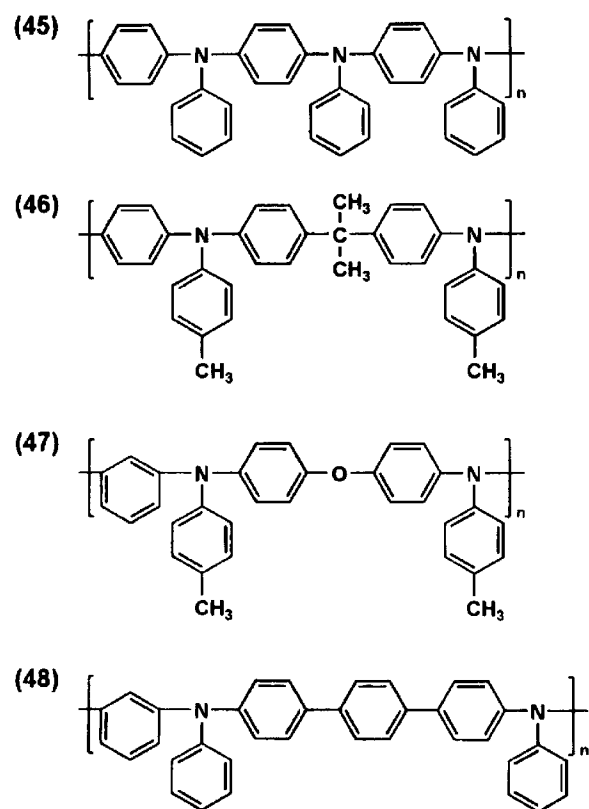
[0026]

[化4]



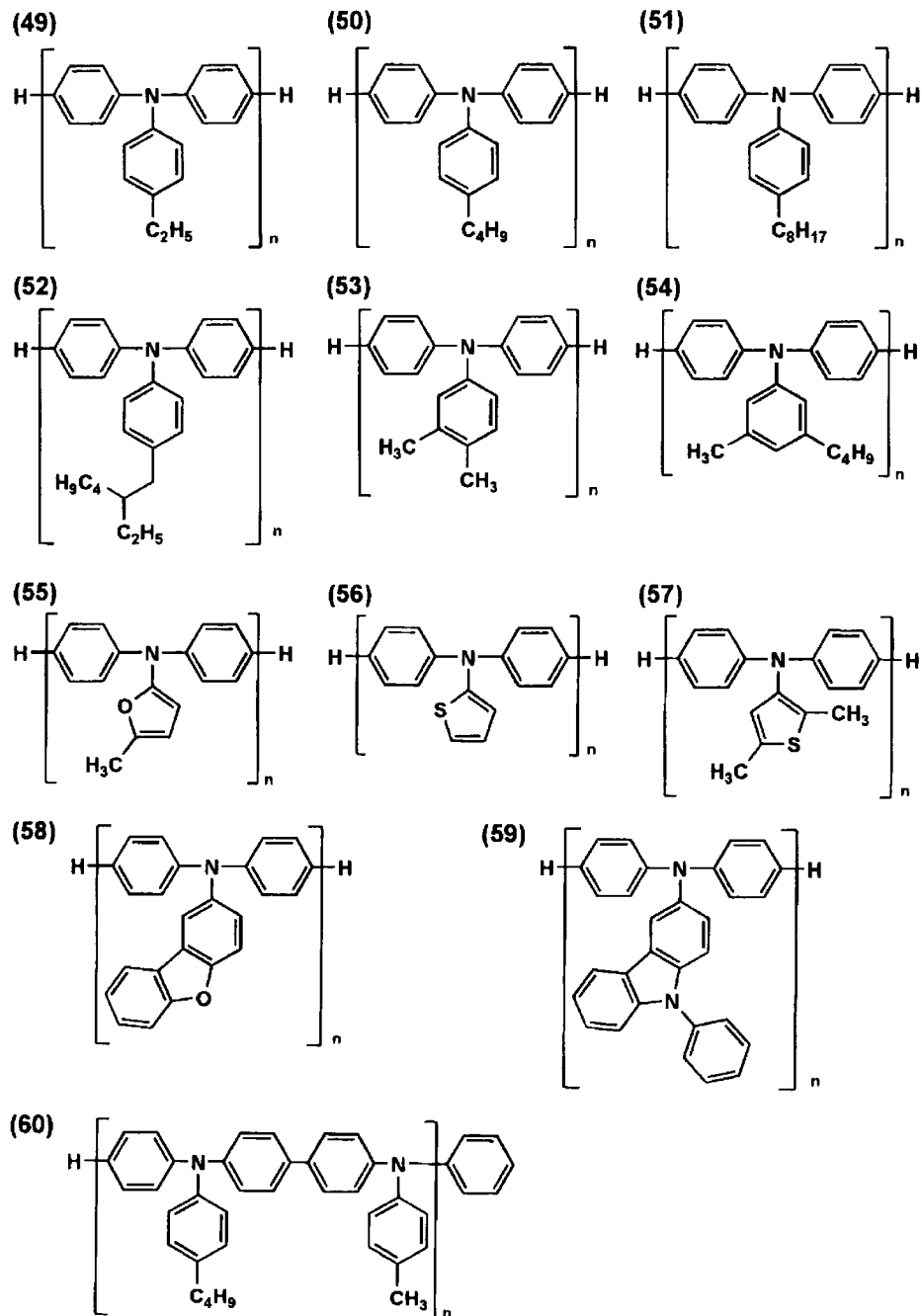
[0027]

[化5]



[0028]

[化6]



[0029] なお、上記例示化合物に記載の n は重合度を表し、重量平均分子量が 50,000~200,000 の範囲となる整数を表す。重量平均分子量がこの範囲未満では、溶媒への溶解性の高さから製膜時に他の層と混合する懸念がある。また製膜できたとしても、低い分子量では発光効率が上がらない。重

量平均分子量がこの範囲より大きい場合は、合成、精製の難しさにより問題が生じる。分子量分布が大きくなると共に、不純物の残存量も増加するため、有機EL素子の発光効率、電圧、寿命は悪化する。

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

[0030] (3) 電子輸送層6

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、正孔ブロック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。

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(正孔ブロック材料を兼ねる)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、フルオレン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、シロール誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、8-キノリノール誘導体等の金属錯体等が挙げられる。

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。

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

電子輸送層は、上記電子輸送材料を、例えば、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、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、好ましくは上記電子輸送材料をフッ化アルコール溶剤とを含有する塗布液を用いたウェットプロセス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5 nm～5 μm程度、好ましくは5～200 nm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。

[0031] また、不純物をゲスト材料としてドーピングした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。

本発明における電子輸送層には、有機物のアルカリ金属塩を含有することが好ましい。有機物の種類としては特に制限はないが、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、イソフタル酸塩、テレフタル酸塩、サリチル酸塩、ピルビン酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、アジピン酸塩、メシル酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩が挙げられ、好ましくはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、安息香酸塩、より好ましくはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩等の脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩が好ましく、脂肪族カルボン酸の炭素数が4以下であることが好ましい。最も好ましくは酢酸塩である。

有機物のアルカリ金属塩のアルカリ金属の種類としては特に制限はないが、Na、K、Csが挙げられ、好ましくはK、Cs、さらに好ましくはCsである。有機物のアルカリ金属塩としては、前記有機物とアルカリ金属の組み合わせが挙げられ、好ましくは、ギ酸Li、ギ酸K、ギ酸Na、ギ酸Cs、酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、プロピオン酸Li、プロピオン酸Na、プロピオン酸K、プロピオン酸Cs、シュウ酸Li、シュウ酸Na、シュウ酸K、シュウ酸Cs、マロン酸Li、マロン酸Na、マロン酸K、マロン酸Cs、コハク酸Li、コハク酸Na、コハク酸K、コハク酸Cs、

安息香酸Li、安息香酸Na、安息香酸K、安息香酸Cs、より好ましくは酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、最も好ましくは酢酸Csである。

これらドーパ材の含有量は、添加する電子輸送層に対し、好ましくは1.5～35質量%であり、より好ましくは3～25質量%であり、最も好ましくは5～15質量%である。

[0032] (4) 発光層5

本発明の有機EL素子を構成する発光層は、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。

本発明に係る発光層は、含まれる発光材料が前記要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。

また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。各発光層間には非発光性の中間層を有していることが好ましい。

本発明における発光層の膜厚の総和は1～100nmの範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは、より低い駆動電圧を得ることができることから50nm以下である。なお、本発明でいう発光層の膜厚の総和とは、発光層間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む膜厚である。

個々の発光層の膜厚としては1～50nmの範囲に調整することが好ましい。また個々の発光層は青、緑、赤の各色発光を示しても良く、各発光層膜厚の関係については、特に制限はない。

本発明においては、各発光層には複数の発光材料を混合してもよく、またリン光発光材料と蛍光発光材料を同一発光層中に混合して用いてもよい。

本発明においては、発光層の構成として、ホスト化合物、発光材料（発光ドーパント化合物ともいう）を含有し、発光材料より発光させることが好ましい。

[0033] (4. 1) ホスト化合物

本発明の有機EL素子の発光層に含有されるホスト化合物としては、室温（25℃）におけるリン光発光のリン光量子収率が0.1未満の化合物が好ましい。さらに好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での体積比が50%以上であることが好ましい。

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、後述する発光材料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。

[0034] 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、繰り返し単位を持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（重合性発光ホスト）でもよいが、高分子材料を用いた場合、精製が難しいことや化合物が溶媒を取り込んで膨潤やゲル化等、溶媒が抜けにくいと思われる現象が起こりやすいので、これを防ぐために分子量は高くない方が好ましく、具体的には塗布時での分子量が2,000以下の材料を用いることが好ましく、塗布時の分子量1,000以下の材料を用いることが更に好ましい。

[0035] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。ここで、ガラス転移点（T_g）とは、DSC（Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334

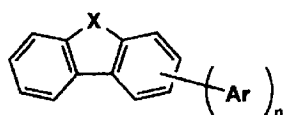
786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等が挙げられる。

本発明に用いられるホスト化合物は、カルバゾール誘導体であることが好ましい。

[0036] ホスト化合物は好ましくは一般式(1)で示される化合物が用いられる。

[0037] [化7]

一般式(1)



[0038] 式(1)中、「X」はNR'、O、S、CR'R''又はSiR'R''を表す。

「R'」、「R''」は各々水素原子又は置換基を表す。

「Ar」は芳香環を表す。

「n」は0～8の整数を表す。

[0039] 一般式(1)におけるXにおいて、R'、R''で各々表される置換基としては、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、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリル基、モルホリル基、オキサゾリル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカ

ルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリーールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等）、アミド基（例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等）、カルバモイル基（例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等）、ウレイド基（例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニ

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

[0040] 中でも、XとしてはNR'又はOが好ましく、また、R'としては、芳香族炭化水素基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基)、又は芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)が特に好ま

しい。

[0041] 上記の芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、各々一般式(1)のXにおいて、R'、R''で各々表される置換基を有してもよい。

[0042] 一般式(1)において、Arにより表される芳香環としては、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が挙げられる。また、該芳香環は単環でもよく、縮合環でもよく、更に未置換でも、一般式(1)のXにおいて、R'、R''で各々表される置換基を有してもよい。

[0043] 一般式(1)において、Arにより表される芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。これらの環は更に、一般式(a)で表される部分構造のXにおいて、R'、R''で各々表される置換基を有してもよい。

[0044] 一般式(1)で表される部分構造において、Arにより表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つが更に窒素原子で置換されている環を示す)等が挙げられる。

[0045] これらの環は、更に一般式(1)において、R'、R''で各々表される置換基を有してもよい。

[0046] 上記の中でも、一般式（１）において、A_rにより表される芳香環として、好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ジベンゾフラン環、ベンゼン環であり、更に好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ベンゼン環であり、より好ましくは置換基を有するベンゼン環であり、特に好ましくはカルバゾリル基を有するベンゼン環が挙げられる。

[0047] また、一般式（１）において、A_rにより表される芳香環としては、各々３環以上の縮合環が好ましい一態様であり、３環以上が縮合した芳香族炭化水素縮合環としては、具体的には、ナфтаセン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、フェナントレン環、ピレン環、ベンゾピレン環、ベンゾアズレン環、クリセン環、ベンゾクリセン環、アセナフテン環、アセナフチレン環、トリフェニレン環、コロネン環、ベンゾコロネン環、ヘキサベンゾコロネン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ペリレン環、ナフトペリレン環、ペンタベンゾペリレン環、ベンゾペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピラントレン環、コロネン環、ナフトコロネン環、オバレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。なお、これらの環は、更に上記の置換基を有していてもよい。

[0048] また、３環以上が縮合した芳香族複素環としては、具体的には、アクリジン環、ベンゾキノリン環、カルバゾール環、カルボリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、カルボリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キニンドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、アントラジン環、ペリミジン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭素原子の任意の一つが窒素原子で置き換わったものを表す）、フェナントロリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環、ナフトフラン環、ナフトチオフエン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフエン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフエン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフエン環、アントラジチオフエン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、

チオファントレン環（ナフトチオフェン環）等が挙げられる。なお、これらの環は更に置換基を有していてもよい。

[0049] また、一般式（１）において、 n は０～８の整数を表すが、０～２であることが好ましく、特に X が O 、 S である場合には１～２であることが好ましい。

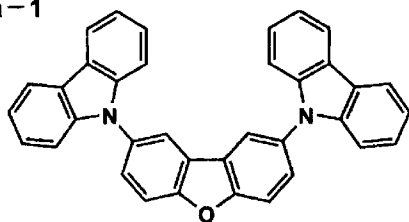
[0050] 本発明においては、特に、ジベンゾフラン環とカルバゾール環をともに有するホスト化合物が好ましい。

[0051] 以下に、一般式（１）で表されるホスト化合物の具体例（ $a-1 \sim a-4$ ）を示すが、これらに限定されるものではない。

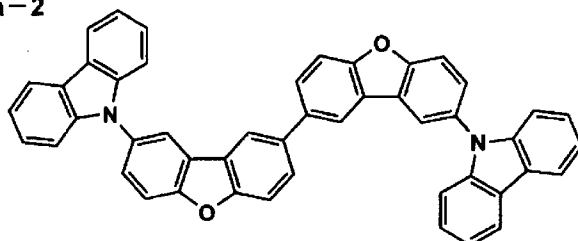
[0052]

[化8]

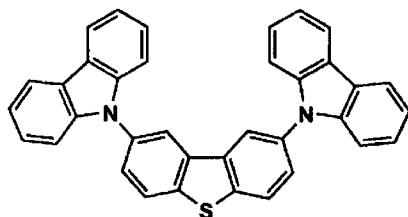
a-1



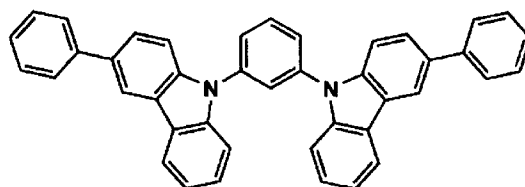
a-2



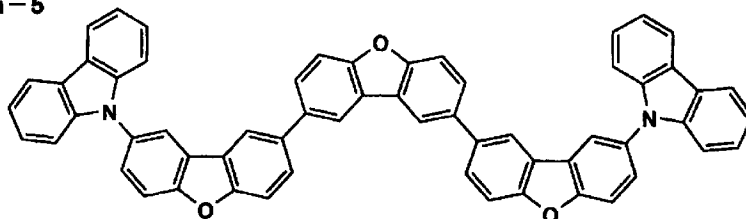
a-3



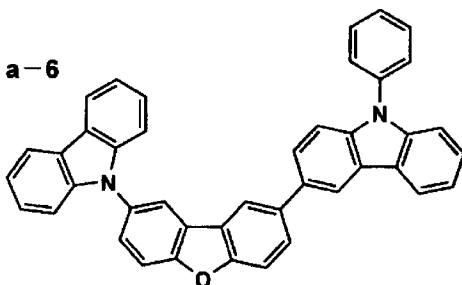
a-4



a-5



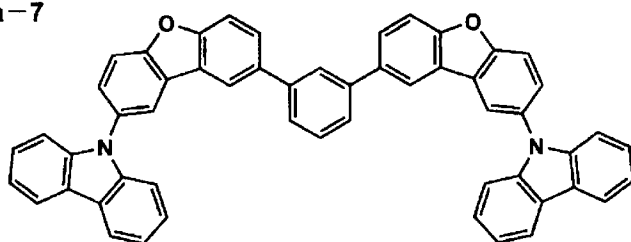
a-6



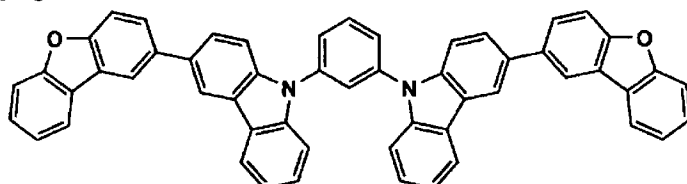
[0053]

[化9]

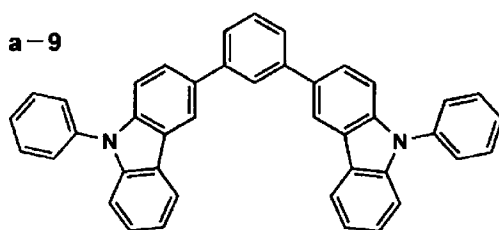
a-7



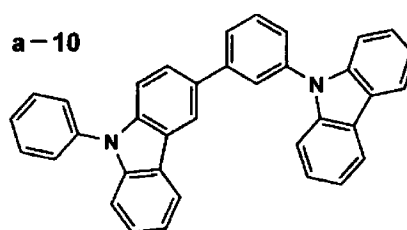
a-8



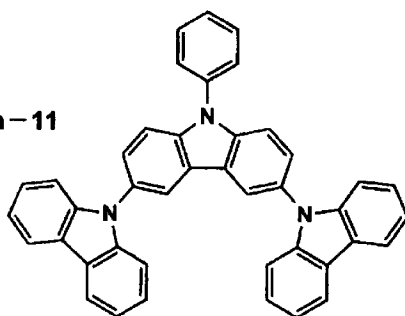
a-9



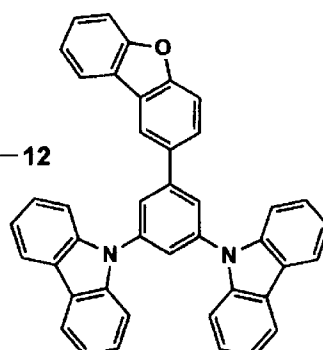
a-10



a-11



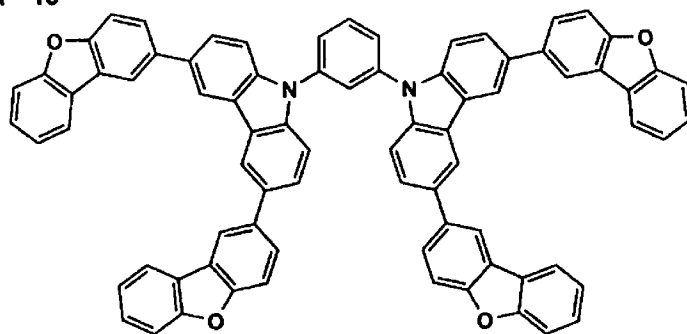
a-12



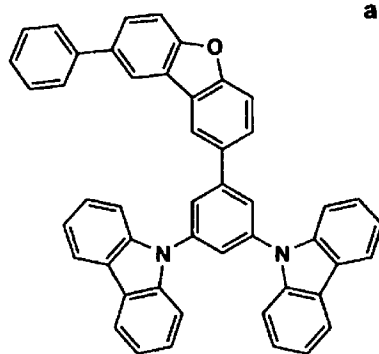
[0054]

[化10]

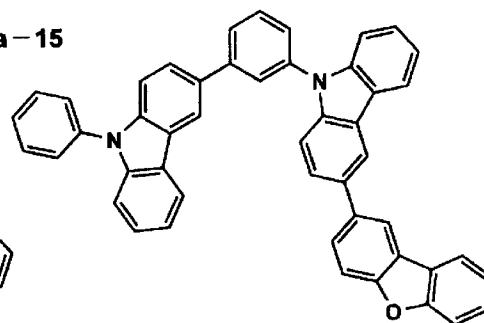
a-13



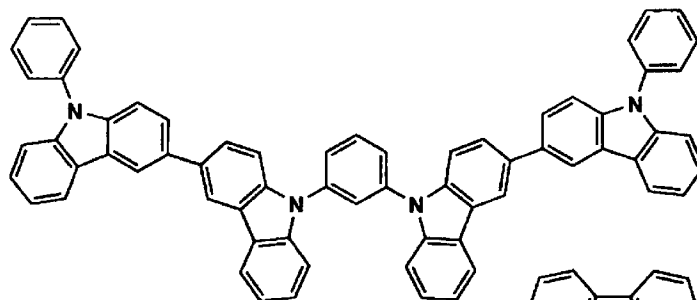
a-14



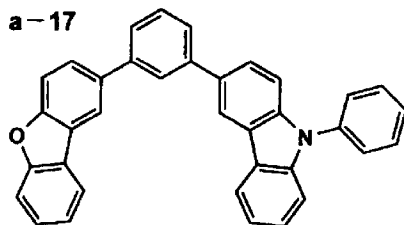
a-15



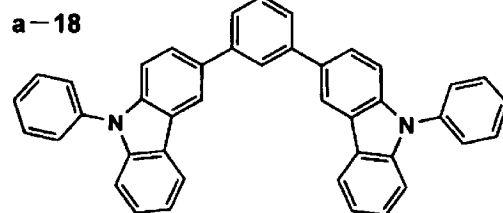
a-16



a-17

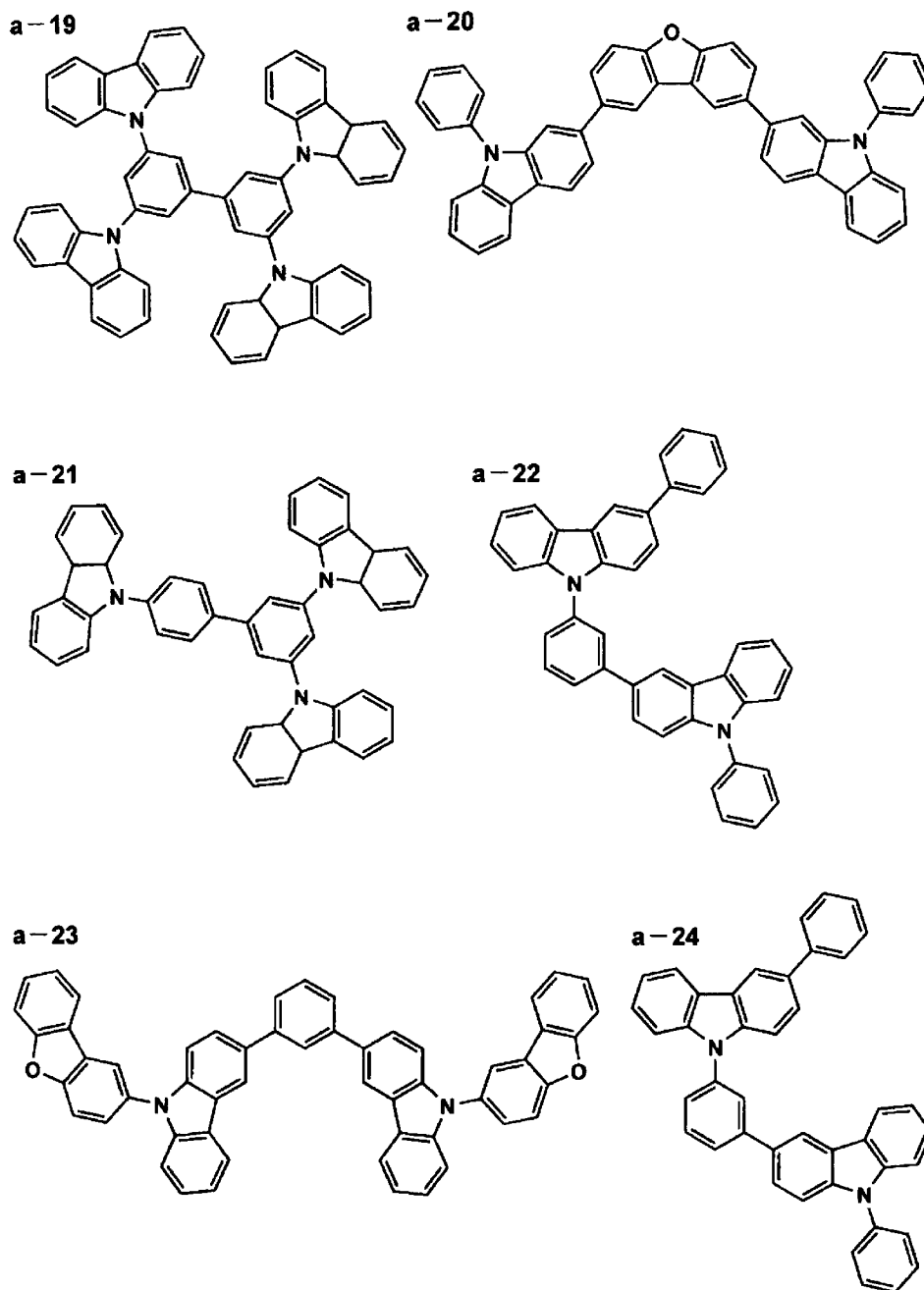


a-18



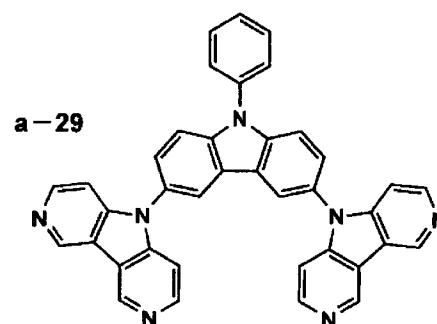
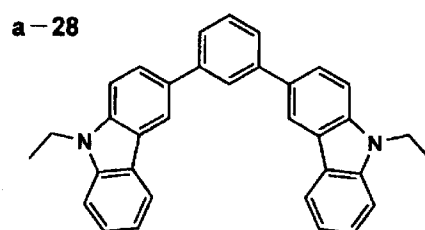
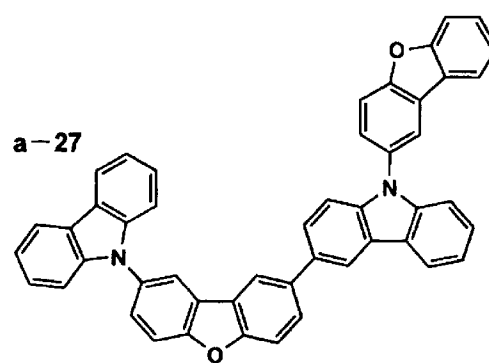
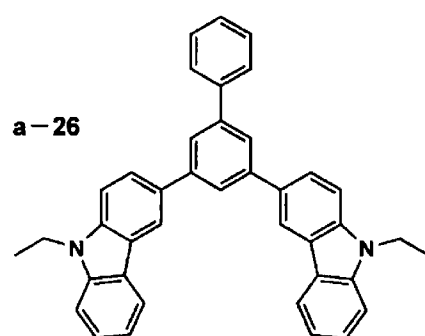
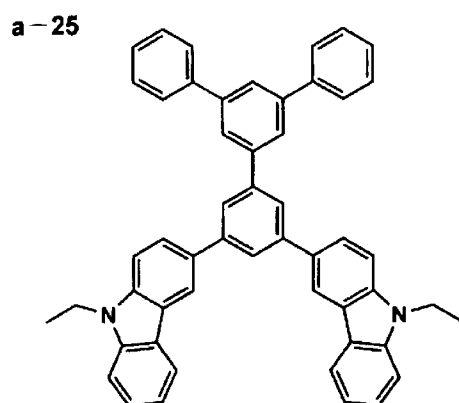
[0055]

[化11]



[0056]

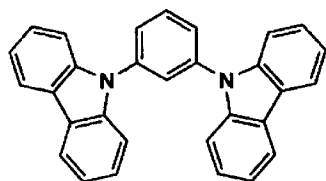
[化12]



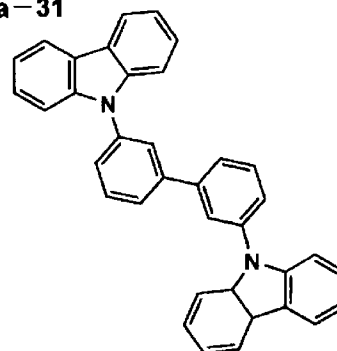
[0057]

[化13]

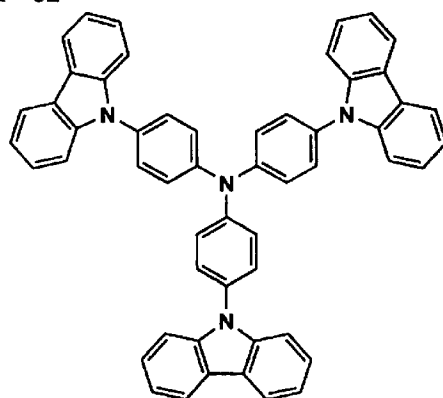
a-30



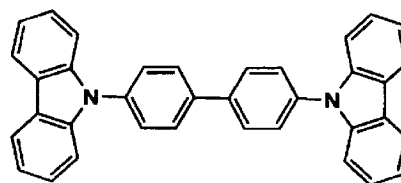
a-31



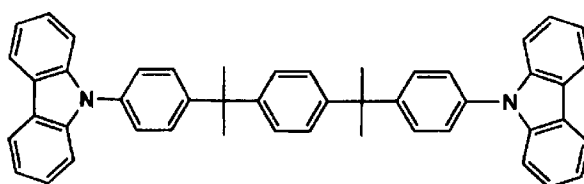
a-32



a-33

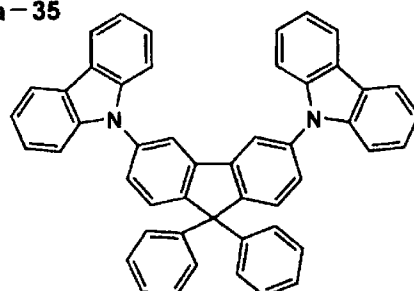


a-34

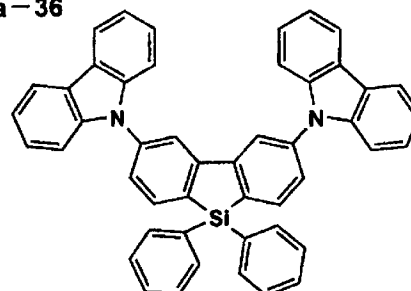


[0058] [化14]

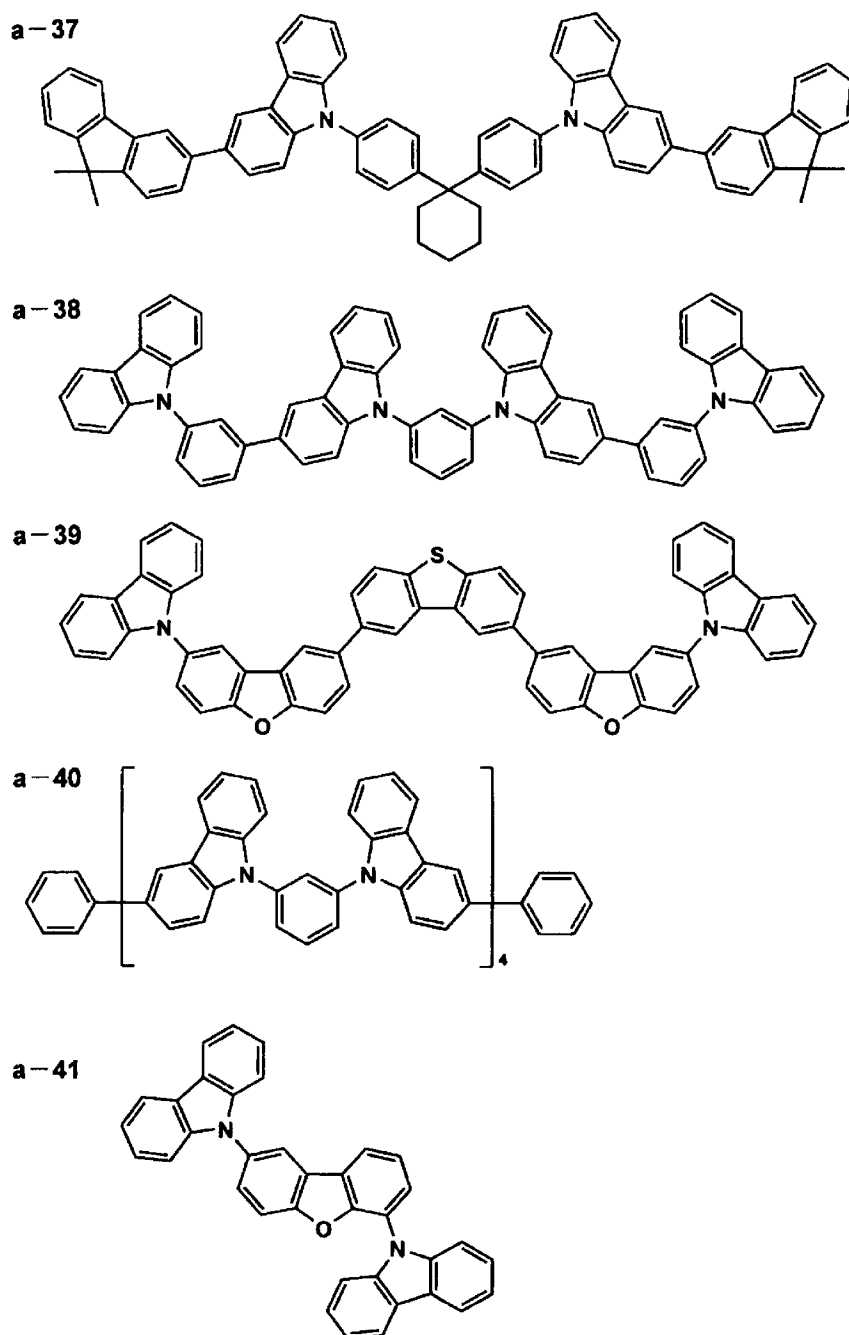
a-35



a-36



[0059] [化15]



[0060] (4. 2) 発光材料 (発光ドーパント)

本発明に係る発光材料 (発光ドーパント) としては、蛍光性化合物、リン光発光材料 (リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう) を用いることができるが、リン光発光材料であることが好ましい。

本発明において、リン光発光材料と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。

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、本発明においてリン光発光材料を用いる場合、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（0.01以上）が達成されればよい。

リン光発光材料の発光原理としては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発光材料に移動させることでリン光発光材料からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光発光材料がキャリアトラップとなり、リン光発光材料上でキャリアの再結合が起こりリン光発光材料からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光発光材料の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

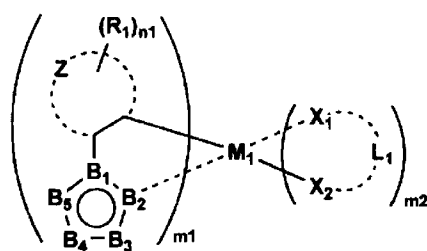
リン光発光材料は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、好ましくは元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

本実施形態にかかるリン光発光材料は、少なくとも1つの青色リン光材料を含むものであり、好ましくは少なくとも1つの青色リン光材料と、当該青色リン光材料よりもバンドギャップエネルギーが低い少なくとも1つのリン光材料とを、含むものである。

[0061] 以下に、本発明の一般式（2）で表されるリン光発光ドーパントについて説明する。

[0062] [化16]

一般式 (2)

[0063] 一般式 (2) において、「 R_1 」は置換基を表す。「 Z 」は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。「 n_1 」は0～5の整数を表す。「 $B_1 \sim B_5$ 」は炭素原子、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。「 M_1 」は元素周期表における8族～10族の金属を表す。「 X_1 」及び「 X_2 」は炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、「 L_1 」は X_1 及び X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。「 m_1 」は1、2、又は3の整数を表し、「 m_2 」は0、1、又は2の整数を表すが、「 $m_1 + m_2$ 」は2又は3である。

[0064] 本発明に係る一般式 (2) で表されるリン光性化合物は、HOMOが-5.15～-3.50 eV、LUMOが-1.25～+1.00 eVであり、好ましくはHOMOが-4.80～-3.50 eV、LUMOが-0.80～+1.00 eVである。

[0065] 一般式 (2) で表されるリン光性化合物において、 R_1 で表される置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、芳香族炭化水素環基（芳香族炭素環基、アリ

ール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニリル基等）、芳香族複素環基（例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基（例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等）、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基（前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等）、複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、シクロアルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等）、シクロアルキルチオ基（例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、

ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、ア

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

[0066] Zは、5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Zにより形成される5～7員環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環及びチアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ベンゼン環である。

[0067] B₁～B₅は、炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。これら5つの原子により形成される芳香族含窒素複素環としては単環が好ましい。例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサジアゾール環及びチアジアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ピラゾール環、イミダゾール環であり、特に好ましくはB₂、B₅が窒素原子であるイミダゾール環である。これらの環は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。置換基として好ましいものはアルキル基及びアリール基であり、更に好ましくはアリール基である。

[0068] L₁は、X₁、X₂と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。X₁—L₁—

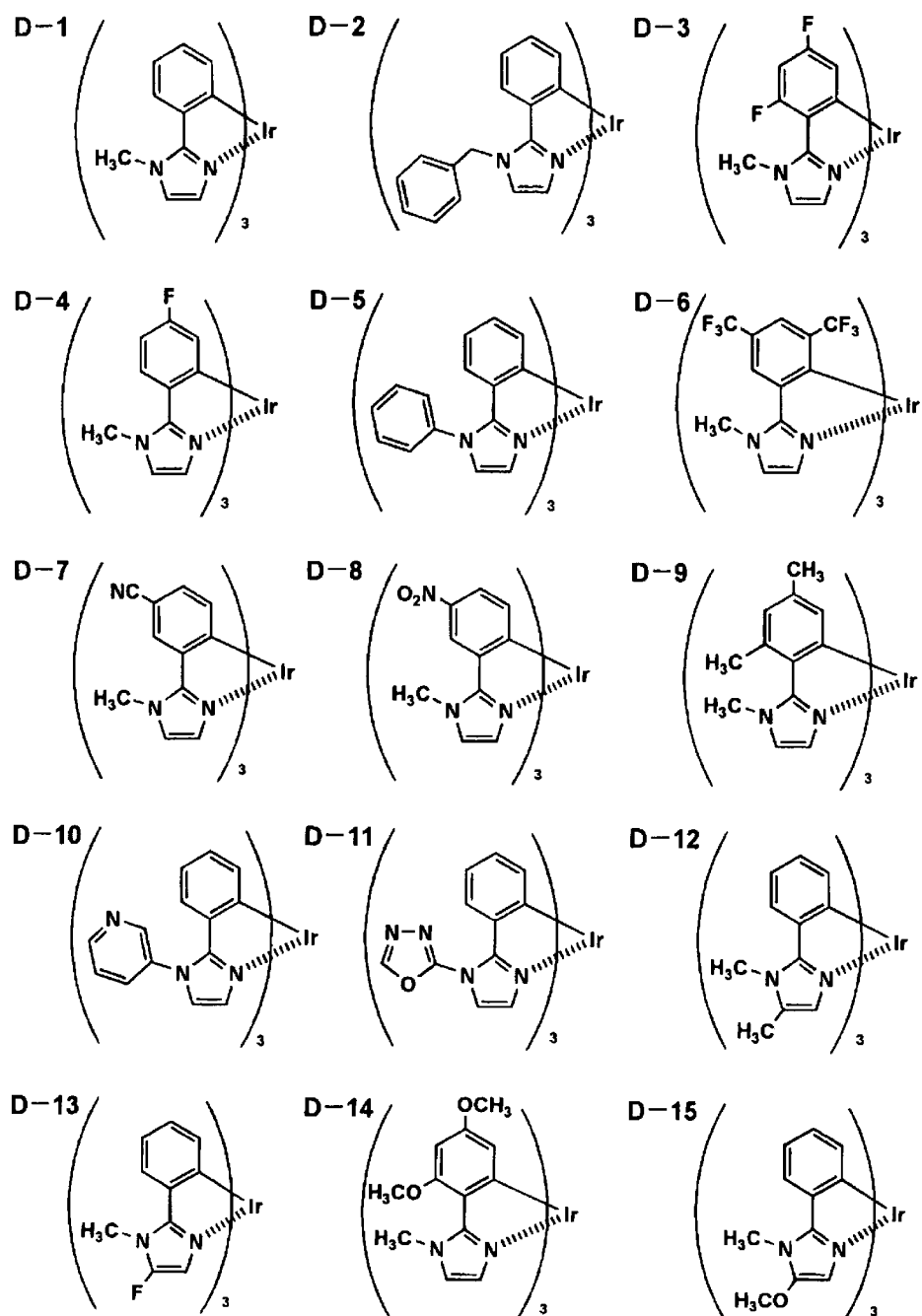
X_2 で表される2座の配位子の具体例としては、例えば、置換又は無置換のフェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボル、ピコリン酸及びアセチルアセトン等が挙げられる。これらの基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。

[0069] m_1 は、1、2又は3の整数を表し、 m_2 は0、1又は2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2又は3である。中でも、 m_2 は0である場合が好ましい。 M_1 で表される金属としては、元素周期表の8～10族の遷移金属元素（単に遷移金属ともいう）が用いられるが、中でもイリジウム、白金が好ましく、更に好ましくはイリジウムである。

[0070] 以下に、一般式（2）で表されるリン光性化合物の具体的な化合物（D-1～D-133）を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

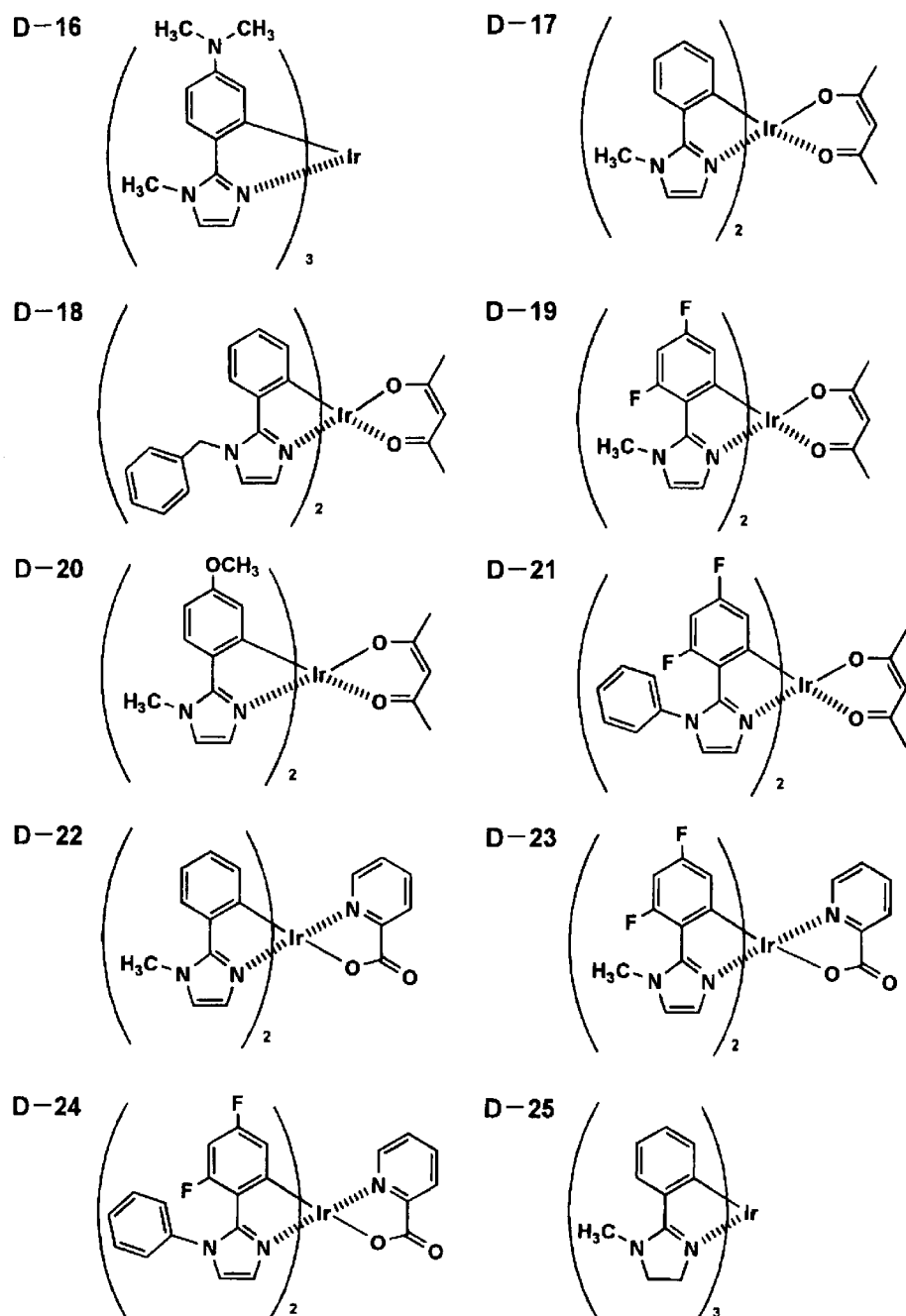
[0071]

[化17]



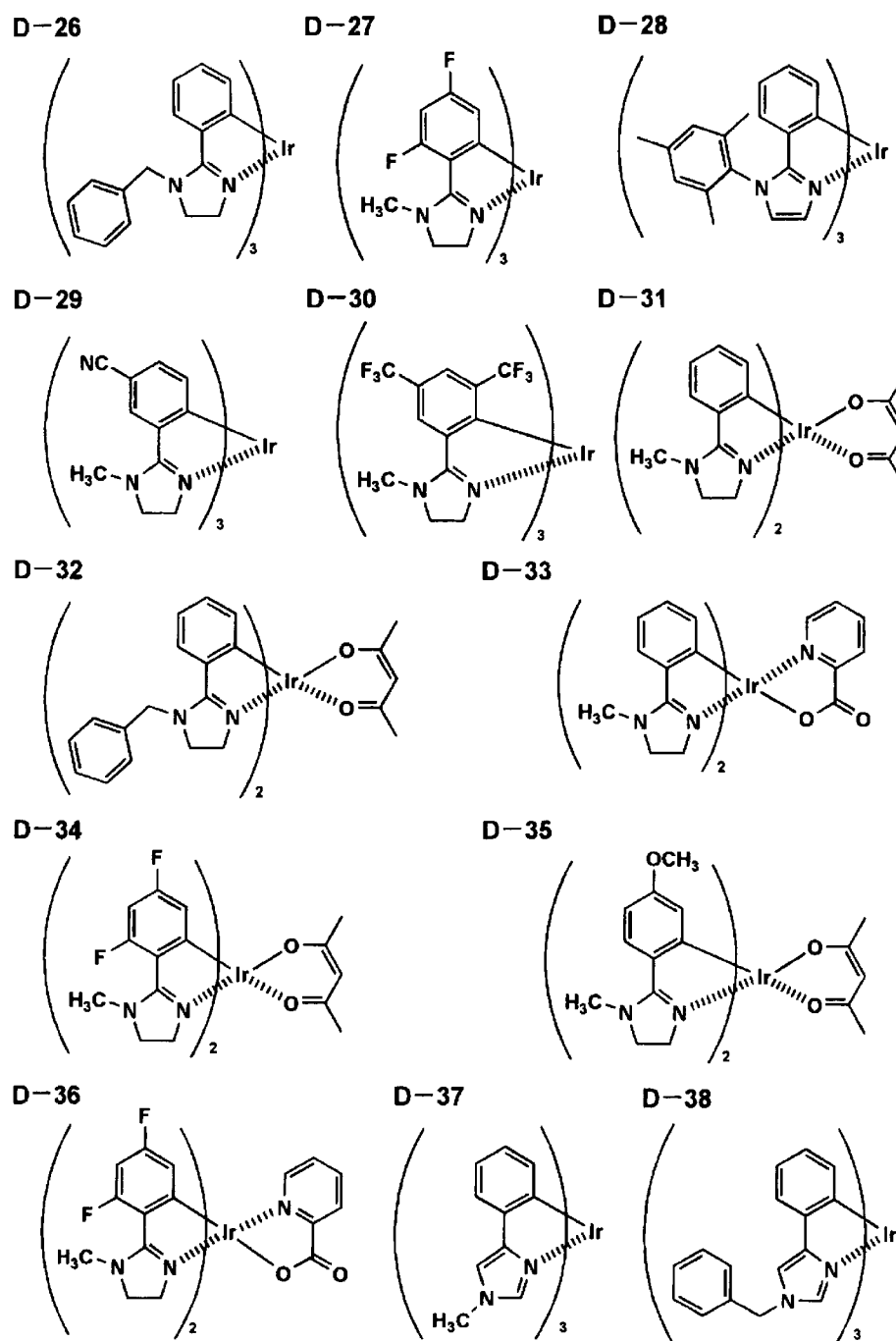
[0072]

[化18]



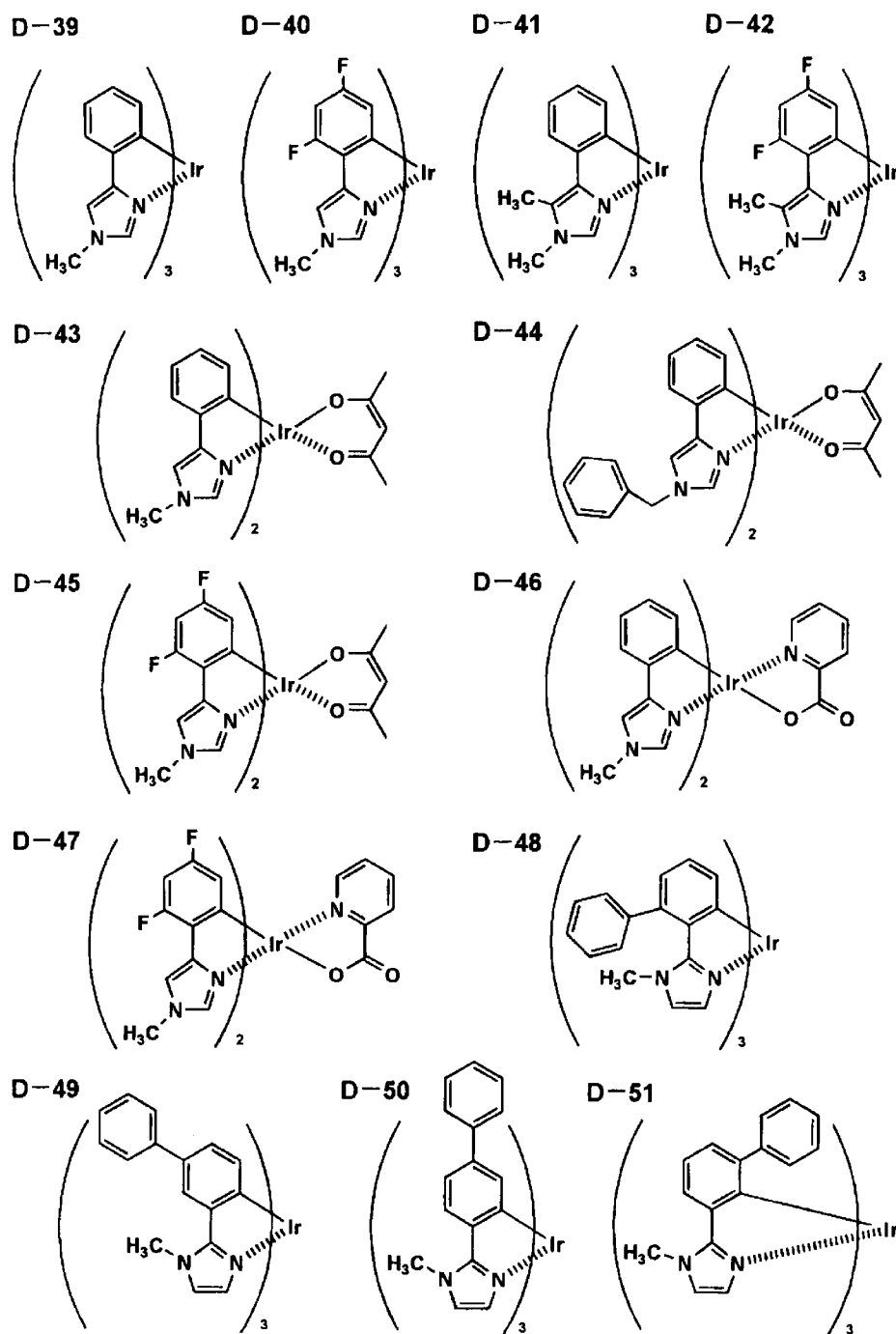
[0073]

[化19]



[0074]

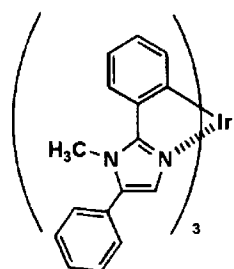
[化20]



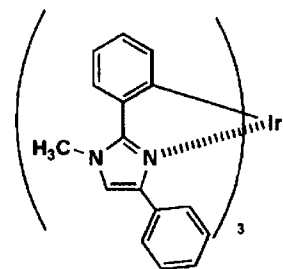
[0075]

[化21]

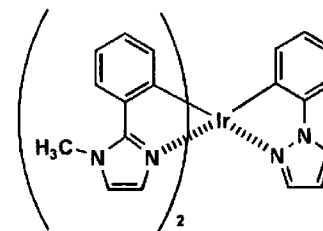
D-52



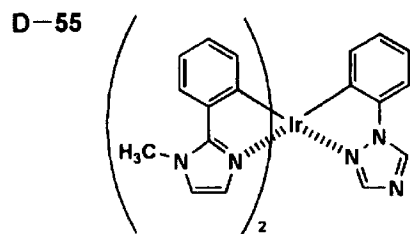
D-53



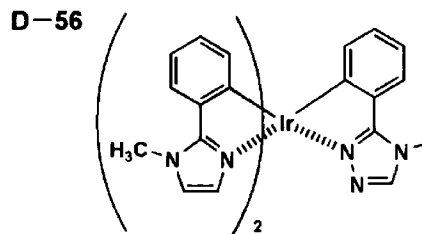
D-54



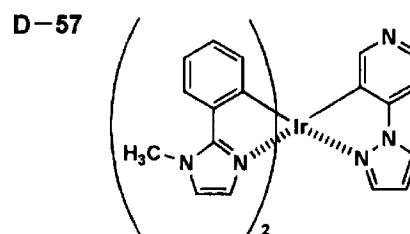
D-55



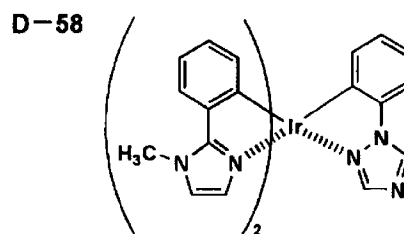
D-56



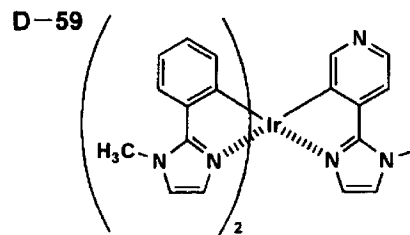
D-57



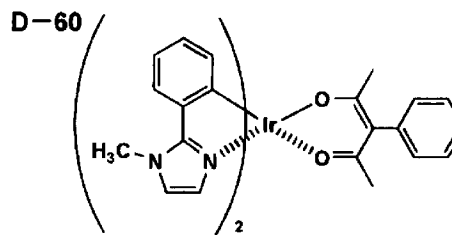
D-58



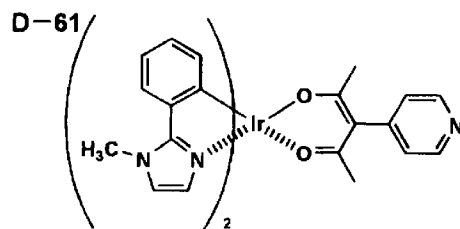
D-59



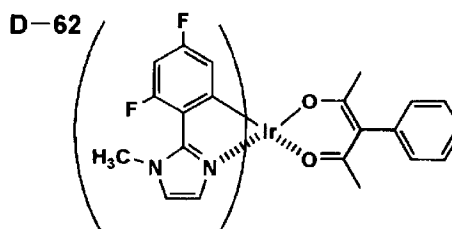
D-60



D-61



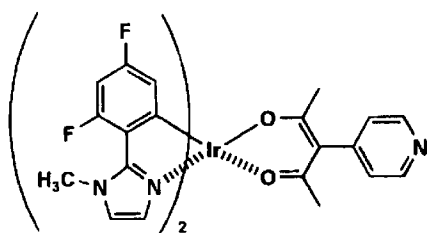
D-62



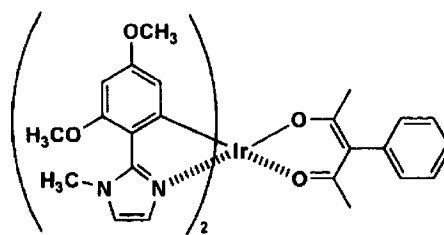
[0076]

[化22]

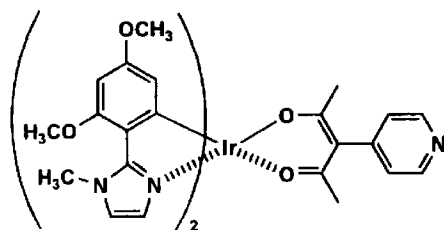
D-63



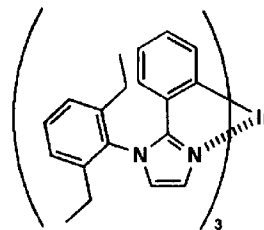
D-64



D-65



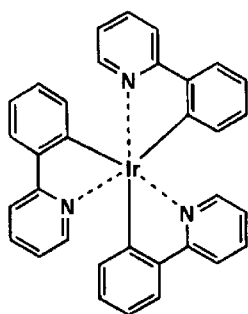
D-66



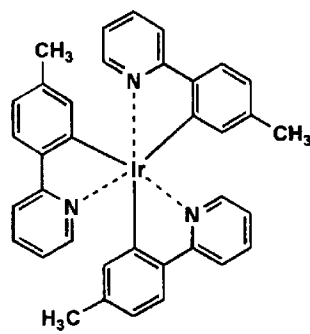
[0077]

[化23]

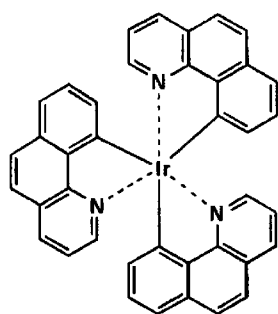
D-67



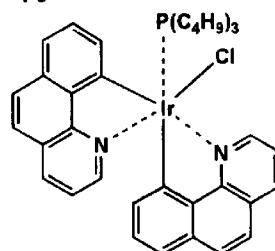
D-68



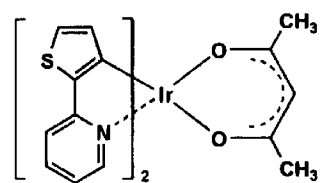
D-69



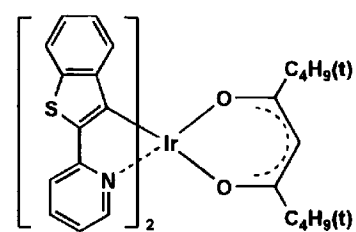
D-70



D-71



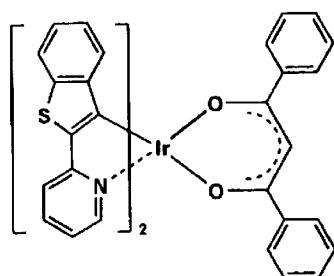
D-72



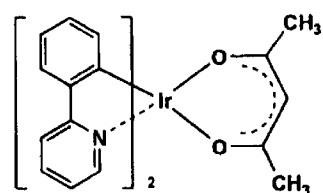
[0078]

[化24]

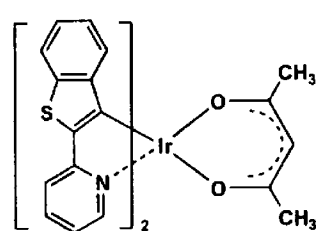
D-73



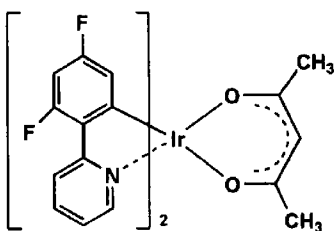
D-74



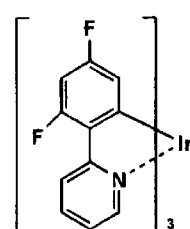
D-75



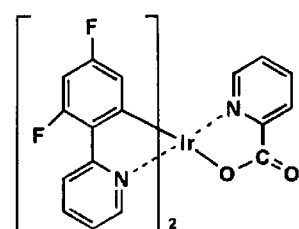
D-76



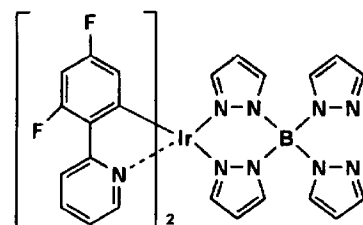
D-77



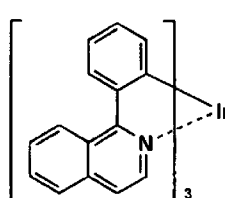
D-78



D-79



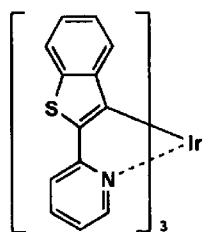
D-80



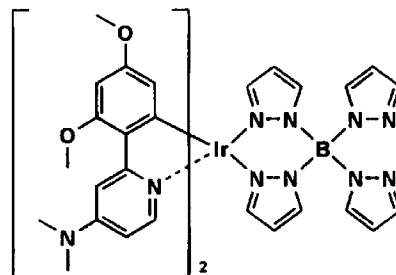
[0079]

[化25]

D-81

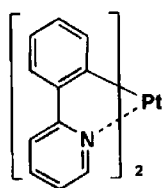


D-82

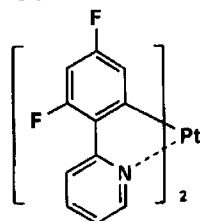


[0080] [化26]

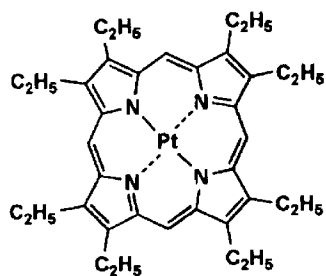
D-83



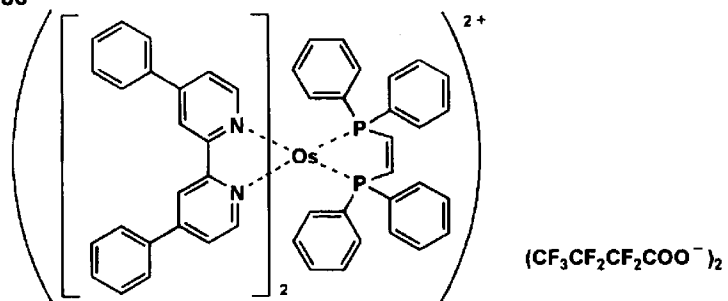
D-84



D-85



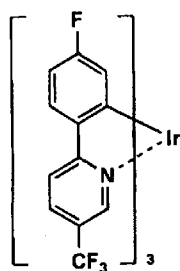
D-86



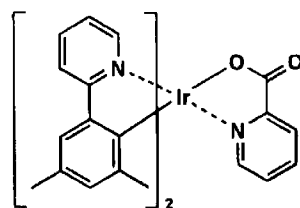
[0081]

[化27]

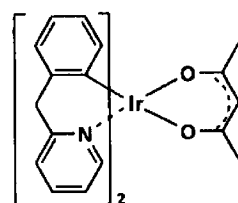
D-87



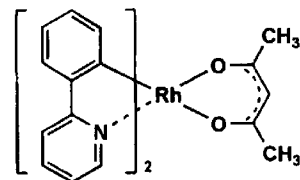
D-88



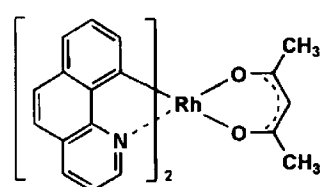
D-89



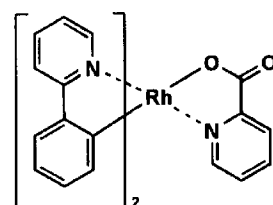
D-90



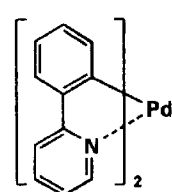
D-91



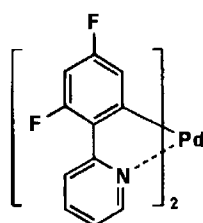
D-92



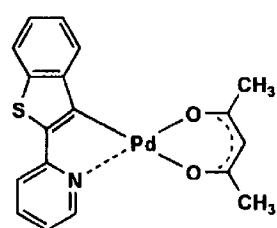
D-93



D-94

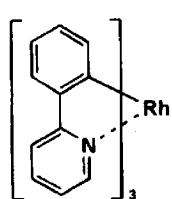


D-95

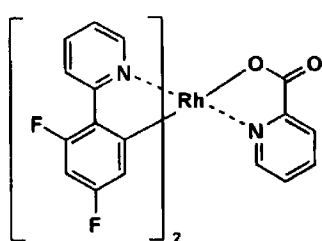


[0082] [化28]

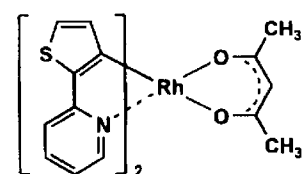
D-96



D-97

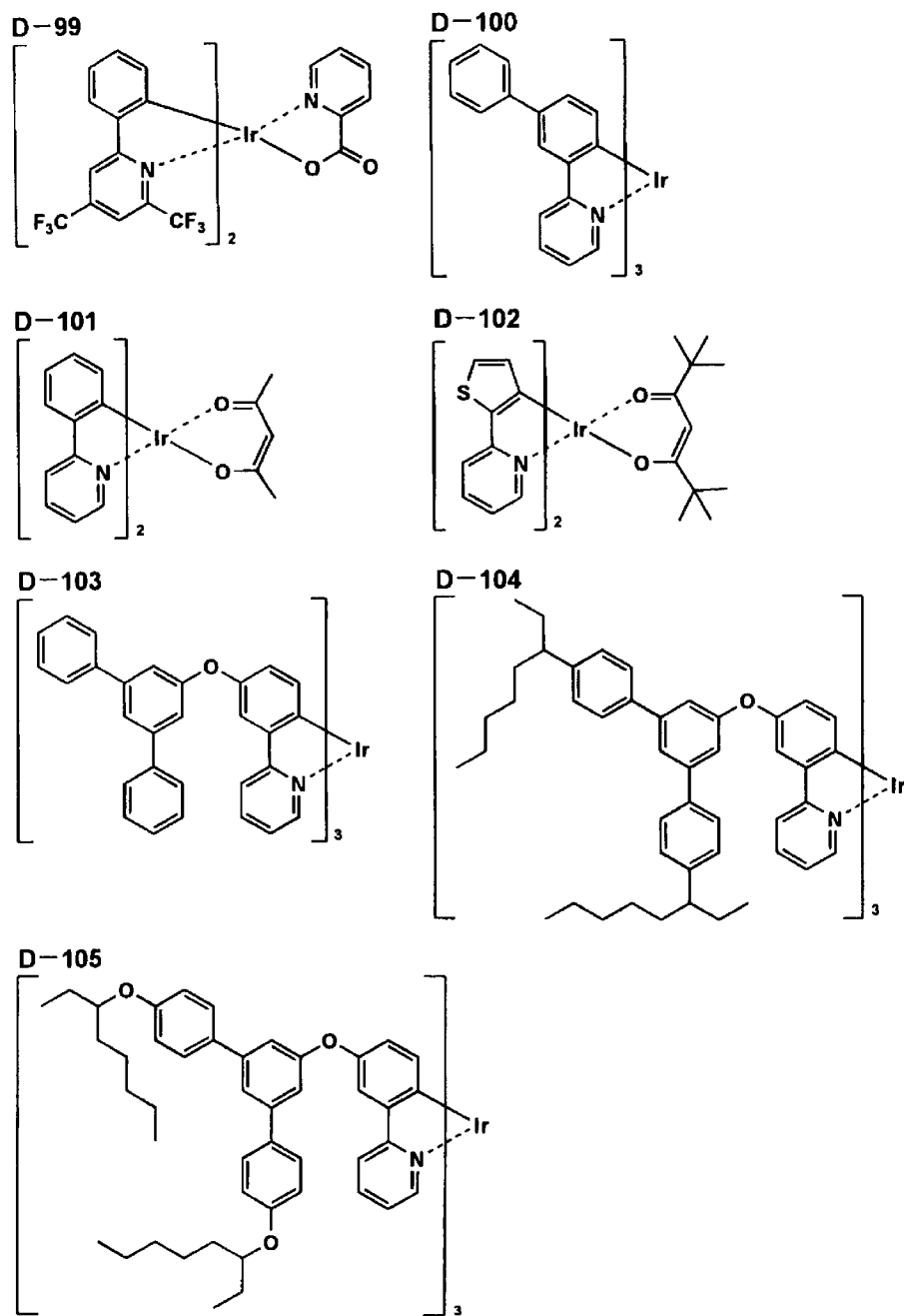


D-98



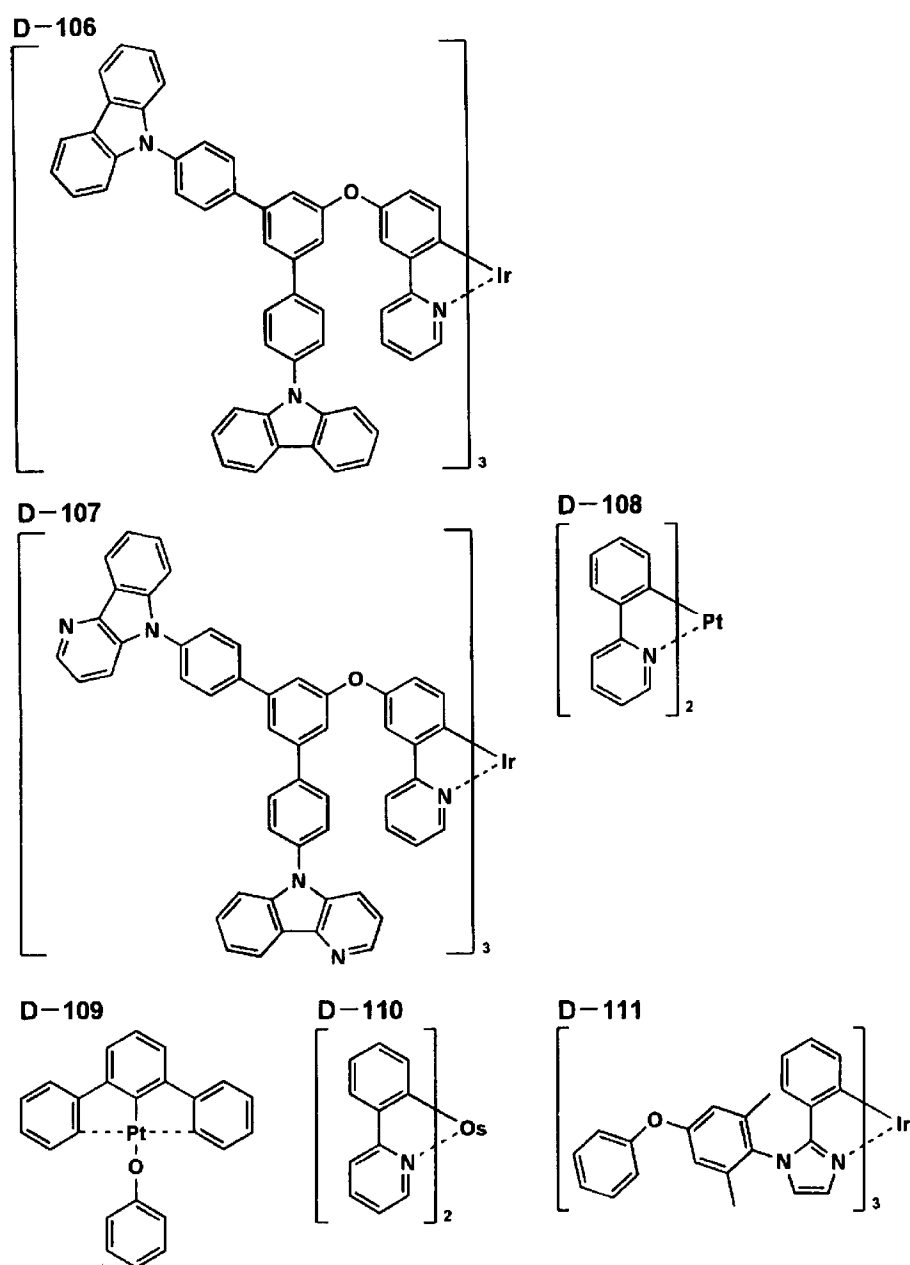
[0083]

[化29]



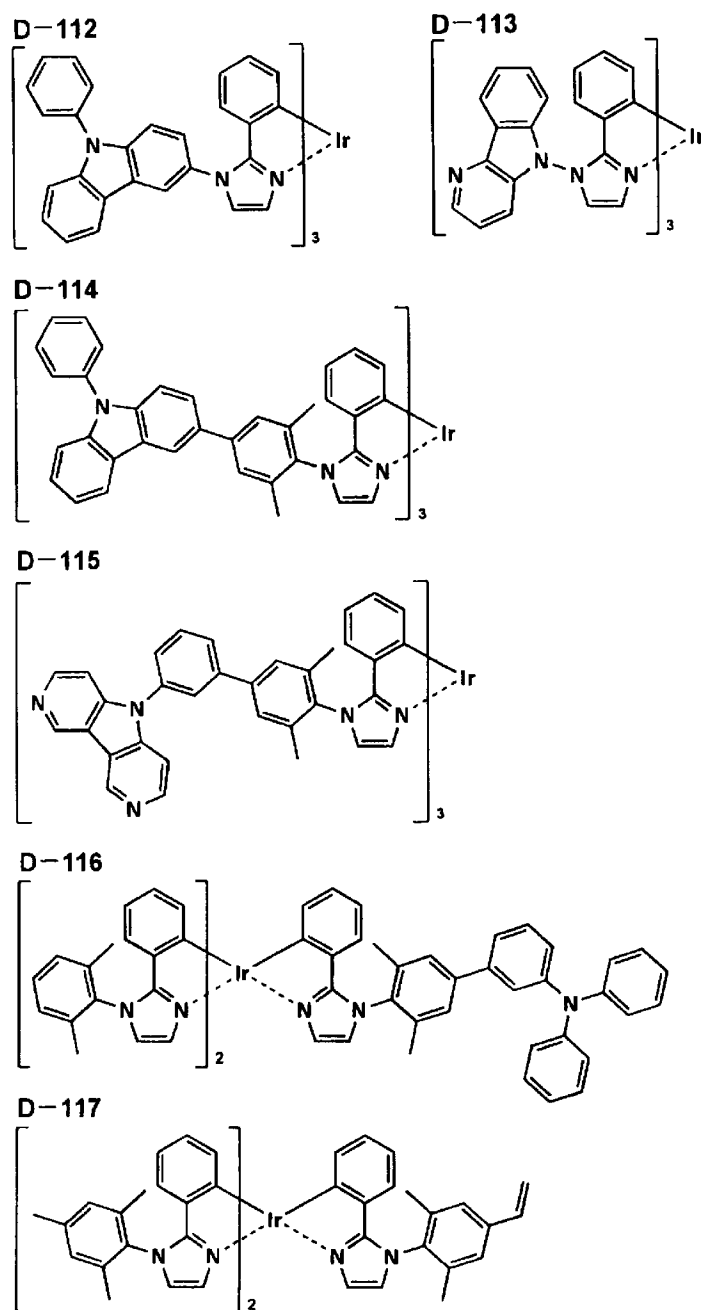
[0084]

[化30]



[0085]

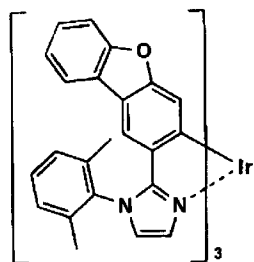
[化31]



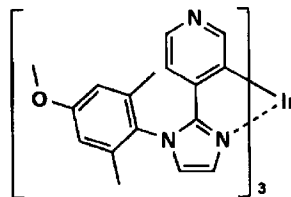
[0086]

[化32]

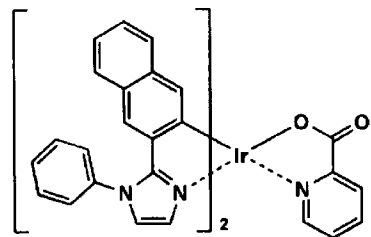
D-118



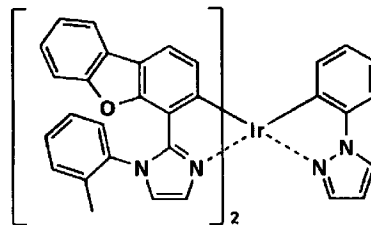
D-119



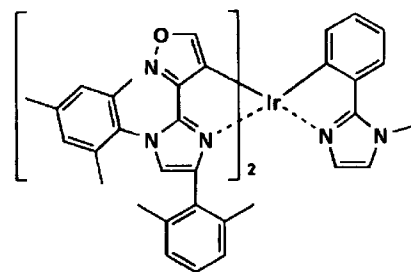
D-120



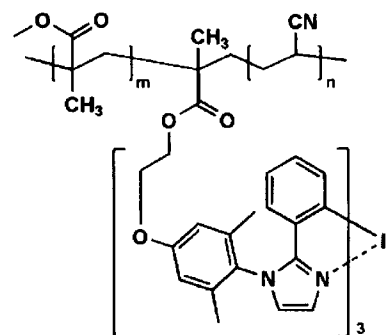
D-121



D-122



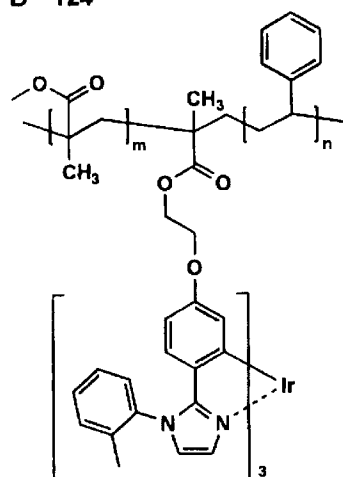
D-123



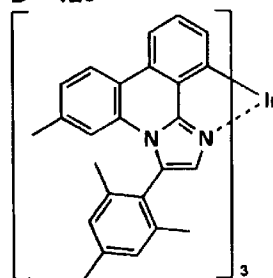
[0087]

[化33]

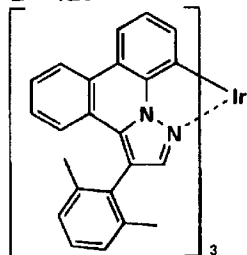
D-124



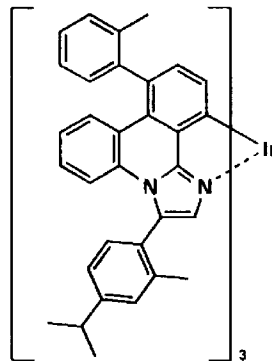
D-125



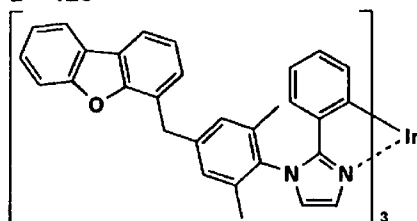
D-126



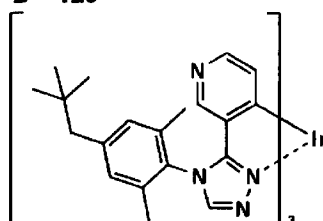
D-127



D-128

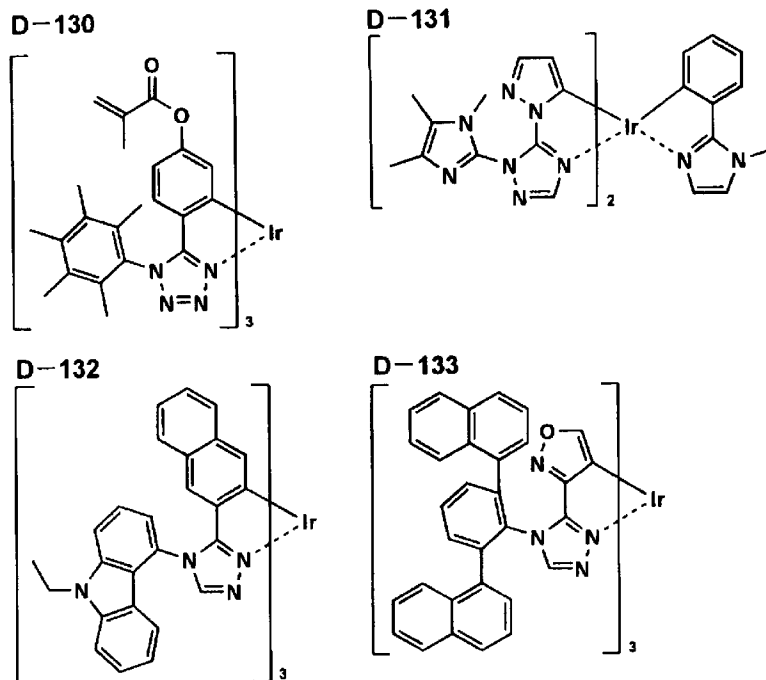


D-129



[0088]

[化34]



[0089] 《有機機能層の各層の形成法》

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子では、構成層である少なくとも1層の発光層が塗布法で成膜形成されていればよく、その他の層の形成方法は特に塗布成膜方法に限定されず、必要に応じて、蒸着法等を用いて成膜することもできる。

[0090] 本発明の有機EL素子の製造方法においては、発光層の形成方法として、塗布法（塗布成膜方法ともいう）が用いられる。

発光層の形成方法には、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、スプレー法、印刷法、スロット型コータ法等がある。

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観点から、発光層の形成方法は、好ましくはスピコート法、インクジェット法、スプレー法、印刷法、スロット型コータ法等の塗布法による成膜であり、その中でもより好ましくはスロット型コータ法を用いるのがよい。

[0091] もちろん、本発明の有機EL素子の発光層以外の構成層についても、上記の塗布法（塗布成膜方法）を適用することが好ましい。

[0092] 塗布成膜後は、塗布液を乾燥させる。

塗布成膜後の乾燥方法として、スピン乾燥、熱風乾燥、遠赤外乾燥、真空乾燥、減圧乾燥などを適用することができる。

[0093] (1) 発光層の塗布成膜方法の詳細；

以下、本発明の有機EL素子の製造方法の一部として、発光層の塗布成膜法を詳述する。

ここでいう「塗布成膜法」とは、塗布液を塗布し、その後当該塗布液の乾燥が終了するまでの工程の意味である。

本発明者らは、様々な塗布成膜法で膜厚が等しくなるように成膜された低分子有機物薄膜を用意し、該低分子有機物薄膜中の含有微結晶の大きさ及び含有量の抑制について鋭意検討を重ねたところ、ホスト材料の多種混合、ドーパント（発光ドーパントともいう）材料の多種混合、溶媒（発光ホストともいう）の多種混合、塗布環境の高温化および塗布・乾燥後の最終的な膜厚の5%増の膜厚までの乾燥時間の短縮を図ることにより、X線小角散乱測定で低分子有機物による散乱線のギニエプロットの傾きが緩い、即ち凝集や空隙の少ない、材料が均一に分散された薄膜を形成できることを見出した。

[0094] 具体的には、発光層には、ホスト材料が少なくとも5種以上混合されていることが好ましく、7種以上混合されていることが更に好ましい。

発光層には、ドーパント材料が少なくとも2種以上混合されていることが好ましく、3種以上混合されていることが更に好ましい。

発光層の塗布液は2種以上の混合溶媒から成ることが好ましい。

発光層の塗布液の成膜条件としては、35℃以上の塗布環境で成膜されることが好ましく、40℃以上で成膜されることが好ましい。

塗布成膜法では、場合に応じて過冷却状態を発生させるため、塗布・乾燥後に冷却を行ってもよい。

塗布成膜後の乾燥工程では、スピン乾燥、熱風乾燥、遠赤外乾燥、真空乾燥、減圧乾燥などを適用することができる。

これらの乾燥条件は、発光層の塗布液を塗布してその塗布液を乾燥させ、

乾燥後の最終的な膜厚の5%増の膜厚までを乾燥時間とした場合、当該乾燥時間が3秒以内とされることが好ましく、2秒以内とされることがより好ましい。

上記の手段により、X線小角散乱測定で低分子有機物による散乱線のギニエプロットの傾きが緩い、即ち凝集や空隙の少ない、蒸着膜で形成されたような材料が分散された薄膜を形成することができた。

発光層等の薄膜の塗布乾燥過程では、溶液を塗布した後、薄膜が形成され乾燥が進行すると溶媒が蒸発するにしたがい、膜厚が薄くなっていき、乾燥を十分に行うと溶媒は蒸発しなくなり、乾燥後の最終的な膜厚の薄膜となる。

前記「乾燥後の最終的な膜厚の5%増の膜厚」というのは、例えば、乾燥後の最終的な膜厚が50nmの薄膜を作製しようとした場合は、52.5nmの膜厚に相当する。

発光層の膜厚の測定には、例えば分光エリプソメータ（例えばジョバンイボン社製UVISEL）を用いることができる。

[0095] 今回、本発明者等は、発光層の形成において、特にホスト（ホスト化合物）の分子量が、塗布成膜後の発光層のX線小角散乱測定で低分子有機物による散乱線のギニエプロットの傾きが緩い、即ち凝集や空隙の少ない、蒸着膜で形成されたような材料が分散された薄膜を形成することができ、得られる有機EL素子の特性（パワー効率及び発光寿命）との関係において、ある好ましい関係があることを見出した。

すなわち、発光層中の低分子有機物、特にホストの分子量は、好ましくは400～2000の範囲であり、更に好ましくは400～800の範囲である。

ここでいう「分子量」とは、従来公知の質量スペクトルを用いて得られるが、高分子（例えば、分子量が10000以上のもの）については、従来公知のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて測定したものである。

[0096] (2) 発光層中においてX線小角散乱測定で低分子有機物による散乱線のギニエプロットの傾きが緩い、という文言の技術的意義；

発光層のX線小角散乱の測定には、例えば、株式会社リガク製ナノスケールX線構造評価装置NANO-Viewerのような汎用装置を用いてもよく、好ましくは、KEK/PF、SP-ring8、SAGA-LSのような大型放射光施設を利用したX線小角散乱装置を用いることができる。その測定条件を下記に示す。

[0097] X線としてSP-ring8の放射光を用い、1 Åで薄膜試料に照射した。

測定にはHUBER製多軸回折装置を用い、X線入射角 θ は0.2°で固定して薄膜試料に照射し、検出器はシンチレーションカウンターを用いて2～43°までの散乱線測定を行った。

[0098] これら得られたX線小角散乱データの解析にはギニエプロットを用いた。

X線を物質に入射すると、それを構成している各々の原子のもつ電子雲により一部が散乱される。散乱角の小さい範囲（本発明では2～8°）からは、数nm～数百nmの空間レベルの情報を得ることができ、これを利用した構造評価が、X線小角散乱である。

X線小角散乱のプロファイルでは散乱角 θ の代わりに一般に散乱ベクトル q が用いられる。 q は下記式(i)で与えられる。

$$q = (4\pi/\lambda) \sin \theta \quad \cdots \quad (i)$$

式(i)中、「 λ 」はX線の波長、「 θ 」は散乱角を表す。

q の小さな領域はギニエ(Gunier)領域、大きな領域はポロド(Porod)領域と呼ばれ、前者からはより大きな空間的情報、粒子分散状態や長周期構造、後者からはより小さな領域の情報、高分子の重合状態、分散粒子の表面形状、蛋白質の構造解析等を得ることができる。

[0099] X線小角散乱において粒子解析を行う場合、ギニエプロットが一般的に用いられる。

粒径分布が比較的小さく、マトリックス中で粒子同士の相互作用が小さい場合、散乱強度 $I(q)$ は式(ii)で表される。

$$I(q) = I(0) \exp(-q^2 R_g^2 / 3) \quad \cdots \quad (ii)$$

式 (i i) 中、「 $I(q)$ 」は散乱強度、「 R_g 」は慣性半径を表す。

この式はギニエの法則と呼ばれ、 q^2 に対し散乱強度 $I(q)$ をプロットした場合、その傾きは散乱体の慣性半径に依存することになる。即ち膜内での分子密度の異なる凝集クラスターや空隙の大きさの情報が含まれている。

一般的に散乱体の粒子が小さく、均一に分散されている場合、このギニエプロットの傾きは緩くなり、粒子が大きく編在しているような場合、傾きが急になることが知られている。

[0100] 有機エレクトロルミネッセンス素子において、膜内分子の均一分散性や不純物抑制の観点で有機膜は蒸着膜により成膜する方法が一般的である。

しかし、蒸着法による成膜は時間とコストがかかることからコストが安価な塗布法による膜で、いかに蒸着膜に近いもしくは蒸着膜以上の分散性が得られるかが、高パワー効率および長寿命化に重要な因子となる。

今回、本発明者等は、これらX線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きが、蒸着により成膜された発光層のX線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きを1とした場合に、塗布による発光層のX線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きが1.75倍以下であることにより、高パワー効率かつ長寿命な有機エレクトロルミネッセンス素子の作製が可能であることを見出した。

この倍率は1.5倍以下であることがより好ましく、1.3倍以下であることが最も好ましい。

これらX線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きは -700 以上 0 以下であることが好ましく、 -500 以上 0 以下であることがより好ましく、 -400 以上 0 以下であることが高パワー効率かつ長寿命化の観点から最も好ましい。

[0101] 《陽極2》

有機EL素子を構成する陽極としては、仕事関数の大きい (4 eV 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属

、 CuI 、インジウムチンオキシド (ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状パターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合 ($100\mu\text{m}$ 以上程度)は、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常は、 $10\sim 1000\text{nm}$ の範囲であり、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲で選ばれる。

[0102] 《陰極8》

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 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5 μm 、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

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形成することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する有機EL素子を作製することができる。

[0103] 《支持基板1》

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、支持体等ともいう）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。リジットな基板よりもフレキシブルな基板において、高温保存安定性や色度変動を抑制する効果が大きく現れるため、特に好ましい支持基板は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な可撓性を備えた樹脂フィルムである。

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、アートン（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。

[0104] 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した酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましく、前記の水蒸気透過度が $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることがさらに好ましい。

バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等の有機ＥＬ素子の劣化を招く因子の浸入を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。無機層と有機機能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。

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。

[0105] 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。

本発明の有機ＥＬ素子において、発光の室温における外部取り出し効率は

、１％以上であることが好ましく、より好ましくは５％以上である。

ここに、外部取り出し量子効率（％）＝有機ＥＬ素子外部に発光した光子数／有機ＥＬ素子に流した電子数×１００である。

[0106] 《封止（封止接着剤９，封止部材１０）》

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

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。

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、モリブテン、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。

[0107] 本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムは、ＪＩＳ Ｋ ７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、ＪＩＳ Ｋ 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 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

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。

[0108] 接着剤としては、具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

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

[0109] また、有機機能層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機機能層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

[0110] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相を形成することを目的として、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

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。

[0111] 封止にはケーシングタイプの封止（缶封止）と密着タイプの封止（固体封止）があるが、薄型化の観点からは固体封止が好ましい。また、可撓性の有機EL素子を作製する場合は、封止部材にも可撓性が求められるため、固体封止が好ましい。

[0112] 以下に、固体封止を行う場合の好ましい態様を説明する。

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

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

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

本発明において、封止用接着剤の含水率は、例えば、露点温度が -80°C 以

下、酸素濃度 0.8 ppm の窒素雰囲気下に置き時間を変化させることで調整することが出来る。また、100 Pa 以下の真空状態で置き時間を変化させて乾燥させることもできる。また、封止用接着材は接着剤のみで乾燥させることも出来るが、封止部材へ予め配置し乾燥させることも出来る。

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

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

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

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

[0113] 固体封止は以上のように封止部材と有機 EL 素子基板との間に空間がなく硬化した樹脂で覆う形態である。

封止部材としては、ステンレス、アルミニウム、マグネシウム合金等の金属、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル等のプラスチック、およびこれらの複合物、ガラス等が挙げられ、必要に応じて、特に樹脂フィルムの場合には、樹脂基板と同様、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、窒化ケイ素等のガスバリア層を積層したものをを用いることができる。

ガスバリア層は、封止部材成形前に封止部材の両面若しくは片面にスパッ

タリング、蒸着等により形成することもできるし、封止後に封止部材の両面若しくは片面に同様な方法で形成してもよい。これについても、酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度 $(25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $(90 \pm 2)\% \text{RH}$) が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

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

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

[0114] 《保護膜、保護板》

有機機能層を挟み支持基板と対向する側の封止膜、あるいは封止用フィルムの外側に、有機EL素子の機械的強度を高めるため、保護膜あるいは保護板を設けてもよい。特に、封止が封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

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

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

される回折格子や拡散構造等が挙げられる。

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

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

[0115] 《有機EL素子100の製造方法》

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

[0116] はじめに、適当な基体上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の薄膜形成方法により形成させて、陽極を作製する。

[0117] 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、電子注入層の有機機能層（有機化合物薄膜）を形成させる。

有機機能層を形成する工程は、主に、

（i）その有機機能層を構成する塗布液を、支持基板の陽極上に塗布・積層する工程と、

（i i）塗布・積層後の塗布液を、乾燥させる工程と、
で構成される。

なお、発光層の形成方法（塗布成膜方法）は前述のとおりである。

[0118] （i）の工程では、各層の形成方法として、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス（例えば、スピコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法

、カーテンコート法、LB法（ラングミュア・ブロッジェット（Langmuir-Blodgett法）等を挙げることができる。）を用いることができ、少なくとも本発明の発光層はウェットプロセスを用いて形成することが好ましい。

発光層以外の有機機能層の形成においても、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、本発明においてはウェットプロセスが好ましく、中でも、スピンコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法等の塗布法による成膜が好ましい。

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、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の有機溶媒を用いることができる。また分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

また、本発明に係る有機EL材料を溶解または分散する調液行程、基材上に塗布されるまでの塗布工程は不活性ガス雰囲気下であることが好ましいが、使用素材により不活性ガス雰囲気下で行わなくとも有機EL素子性能を落とさずに成膜できるため、必ずしも不活性ガス雰囲気下で行わなくても良い場合がある。この場合、製造コストを抑えることができより好ましい。

[0119] (i i) の工程では、塗布・積層された有機機能層の乾燥を行う。

ここでいう乾燥とは、塗布直後の膜の溶媒含有量を100%とした場合に、0.2%以下まで低減されることを指す。

乾燥の手段としては一般的に汎用されているものを使用でき、減圧あるいは加圧乾燥、加熱乾燥、送風乾燥、IR乾燥および電磁波による乾燥などが挙げられる。中でも加熱乾燥が好ましく、有機機能層塗布溶媒の中で最も低

沸点の溶媒の沸点以上の温度であり、有機機能層材料の T_g の中で最も低 T_g である材料の $(T_g + 20)^\circ\text{C}$ より低い温度で保持することが最も好ましい。本発明において、より具体的には 80°C 以上 150°C 以下で保持し乾燥することが好ましく、 100°C 以上 130°C 以下で保持し乾燥することがより好ましい。

塗布・積層後の塗布液を乾燥させる際の雰囲気は、不活性ガス以外の気体の体積濃度が 200 ppm 以下の雰囲気とすることが好ましいが、調液塗布工程と同様に必ずしも不活性ガス雰囲気下で行わなくても良い場合がある。この場合、製造コストを抑えることができより好ましい。

不活性ガスは好ましくは窒素ガスおよびアルゴンガス等の希ガスであり、製造コスト上最も好ましくは窒素ガスである。

[0120] これらの層の塗布・積層および乾燥工程は枚葉製造であっても、ライン製造であっても良い。更に、乾燥工程はライン上で搬送中に行っても良いが、生産性の観点から堆積あるいはロール状に非接触で巻き取り乾燥しても良い。

[0121] これらの層を乾燥後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは 50 nm ~ 200 nm の範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング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。

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

[0122] 《用途》

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

発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられるが、特にカラーフィルター

と組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

本発明の有機EL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンニングを施してもよい。パターンニングする場合は、電極のみをパターンニングしてもよいし、電極と発光層をパターンニングしてもよいし、素子全層をパターンニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

実施例

[0123] 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「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0124] 《有機EL素子の作製》

(1) 実施例サンプル1の作製

(1. 1) ガスバリア性の可撓性フィルムの作製

可撓性フィルムとして、ポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュポン社製フィルム、以下、PENと略記する）の第1電極を形成する側の全面に、特開2004-68143号に記載の構成からなる大気圧プラズマ放電処理装置を用いて、連続して可撓性フィルム上に、 SiO_x からなる無機物のガスバリア膜を厚さ500nmとなるように形成し、酸素透過度 $0.001\text{ ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度 $0.001\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下のガスバリア性の可撓性フィルムを作製した。

[0125] (1. 2) 第1電極層の形成

準備したガスバリア性の可撓性フィルム上に厚さ120nmのITO（インジウムチンオキシド）をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィ法によりパターンニングを行い、第1電極層（陽極）を形成した。

なお、パターンは発光面積が50mm平方になるようなパターンとした。

[0126] (1. 3) 正孔注入層の形成

パターンニング後のITO基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、

乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSSと略記、Bayer製、Baytron PA14083)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の正孔注入層を設けた。

[0127] (1.4) 正孔輸送層の形成

この基板を、窒素ガス(グレードG1)を用いた窒素雰囲気下に移し、前記正孔輸送材料である例示化合物(60)($M_w=80,000$)をクロロベンゼンに0.5%溶解した溶液を、1500rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、160℃で30分間保持し、膜厚30nmの正孔輸送層とした。

[0128] (1.5) 発光層の形成

次いで、下記組成の発光層組成物を1500rpm、30秒でスピコート法によりそれぞれ製膜した後、120℃で30分間保持し膜厚40nmの発光層をそれぞれ形成した。

〈発光層組成物〉

ホスト材料…例示化合物a-1:a-2:a-6:a-7:a-20:
a-27:a-38:a-41等質量混合物 13.95質量部

ドーパント材料…例示化合物D-1:D-2:D-5:D-28:D-
66等質量混合物 2.45質量部

ドーパント材料…例示化合物D-67 0.025質量部

ドーパント材料…例示化合物D-80 0.025質量部

溶媒種…トルエン:酢酸イソプロピル=1:1 2,000質量部

なお、塗布中は環境温度を40℃に保持しながら塗布液に乾燥風をあてた。

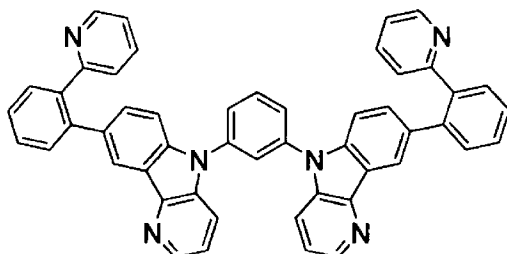
[0129] (1.6) 電子輸送層の形成

続いて、20mgの一般式(A)で表される化合物である例示化合物(化

合物A)を、4 m l のテトラフルオロプロパノール (TFPO) に溶解した溶液を、1 5 0 0 r p m、3 0 秒でスピコート法により製膜した後、1 2 0 °C で3 0 分間保持し、膜厚3 0 n m の電子輸送層とした。

[0130] [化35]

化合物A



[0131] (1. 7) 電子注入層、陰極の形成

続いて、基板を大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付け、また、モリブデン製抵抗加熱ボートにフッ化ナトリウムおよびフッ化カリウムを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Paまで減圧した後、前記ボートに通電して加熱してフッ化ナトリウムを0. 0 2 n m / 秒で前記電子輸送層上に膜厚1 n m の薄膜を形成し、続けて同様にフッ化カリウムを0. 0 2 n m / 秒でフッ化ナトリウム上に膜厚1. 5 n m の電子注入層を形成した。

引き続き、アルミニウム1 0 0 n m を蒸着して陰極を形成した。

[0132] (1. 8) 封止及び有機EL素子の作製

引き続き、市販のロールラミネート装置を用いて封止部材を接着し、実施例サンプル1 (有機EL素子) を製作した。

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

アルミニウム面に封止用接着剤として、熱硬化性接着剤を、ディスペンサを使用してアルミ箔の接着面（つや面）に沿って厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ で均一に塗布した。これを 100 Pa 以下の真空下で 12 時間乾燥させた。さらに露点温度が -80°C 以下、酸素濃度 0.8 ppm の窒素雰囲気下へ移動し、 12 時間以上乾燥させ、封止用接着剤の含水率を 100 ppm 以下となるように調整した。

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

（Ａ）ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（ＤＧＥＢＡ）

（Ｂ）ジシアンジアミド（ＤＩＣＹ）

（Ｃ）エポキシアダクト系硬化促進剤

[0133] 以上のようにして、図１に記載の形態になるよう、封止基板を、取り出し電極および電極リードの接合部を覆うようにして密着・配置して、圧着ロールを用いて厚着条件、圧着ロール温度 120°C 、圧力 0.5 MPa 、装置速度 0.3 m/min で密着封止して、実施例サンプル１（有機ＥＬ素子）を作製した。

[0134] （２）実施例サンプル２～５の作製

実施例サンプル２～５では、ドーパント材料からＤ－１およびＤ－２を減らし、それぞれ表１に記載の塗布乾燥環境（溶媒種や塗布温度、乾燥風の有無、乾燥時間など）に変更した。

それ以外は実施例サンプル１と同様とした。

[0135] （３）実施例サンプル６の作製

実施例サンプル６では、ホスト材料からａ－２０、ａ－２７およびａ－３８を減らした。

それ以外は実施例サンプル２と同様とした。

（４）実施例サンプル７の作製

実施例サンプル７では、ホスト材料からａ－７を減らした。

それ以外は実施例サンプル６と同様とした。

(5) 実施例サンプル 8 の作製

実施例サンプル 8 では、ホスト材料から a-2 を減らした。

それ以外は実施例サンプル 7 と同様とした。

[0136] (6) 比較例サンプル 9 (塗布) の作製

発光層組成物を下記の組成物に変更した。

それ以外は実施例サンプル 1 と同様とした。

〈発光層組成物〉

ホスト材料…例示化合物 a-3 8 13.95 質量部

ドーパント材料…例示化合物 D-6 6 2.45 質量部

ドーパント材料…例示化合物 D-6 7 0.025 質量部

ドーパント材料…例示化合物 D-8 0 0.025 質量部

溶媒種…トルエン 2,000 質量部

なお、塗布中は環境温度を 25℃ に保持し、塗布液には乾燥風をあてなかった。

(7) 比較例サンプル 10 (蒸着) の作製

比較例サンプル 10 では、比較例サンプル 9 の発光層と同構成で溶媒を抜いたものを蒸着源として、発光層のみを蒸着によりシリコンウエハ上に成膜した。

[0137] 以上の実施例サンプル 1～8 と比較例サンプル 9～10 との組成や塗布乾燥環境 (条件)などを、表 1 に示す。

[0138]

[表1]

サンプル No.	ホスト 混合数 (種)	ドーパント 混合数 (種)	塗布乾燥環境			
			溶媒種	塗布時 温度 (℃)	乾燥風 の有無	乾燥 時間 (sec)
1	8	7	トルエン:酢酸 イソプロピル =1:1	40	有	1.8
2		5				トルエン
3			3			
4			40	無	10	
5						
6	5	5	トルエン:酢酸 イソプロピル =1:1	40	有	1.8
7	3					2.2
8	2					2.4
9	1	3	トルエン	25	無	15
10			—	—	—	—

[0139] 《有機EL素子の評価》

実施例サンプル1～8および比較例サンプル9～10について、(1) ギニエプロットを作成し、下記(2)～(5)の各評価を行った。

[0140] (1) X線小角散乱結果のギニエプロットの作成および傾き算出

各サンプル1～9の発光層のみの薄膜をシリコンウエハ上に成膜し、サンプル10と共に測定サンプルとした。X線はSPring-8の放射光を用い、1 Åで薄膜試料に照射した。測定にはHUBER製多軸回折装置を用い、X線入射角 θ は0.2°で固定して薄膜試料に照射し、検出器はシンチレーションカウンタを用いて2～43°までの散乱線測定を行った。得られた散乱回折データから前述のギニエプロットを作成し(図2参照)、傾きを求めた。また、サンプル10についても同様にギニエプロットの傾きを求め、各サンプルの比較データとした。その結果を表2に示す。

[0141] (2) 電力効率および駆動電圧の測定

各サンプルに対し、室温(約23～25°C)で、1,000 cd/m²の定

輝度条件下による点灯を行い、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタセンシング社製）を用いて、各サンプルの発光輝度を測定し、発光輝度 1000 cd/m^2 における発光輝度（電流は一定）および駆動電圧を求めた。求めた結果を表2に示す。表2では、比較例サンプル9の発光輝度，駆動電圧を「100」として、実施例サンプル1～8の発光輝度，駆動電圧を、それに対する相対値で示している。

[0142] （3）連続駆動安定性（寿命）の評価

各サンプルを半径5 cmの円柱に巻きつけ、その後各サンプルを折り曲げた状態で連続駆動させ、上記分光放射輝度計CS-2000を用いて輝度を測定し、測定した輝度が半減する時間（LT50）を求めた。駆動条件は、連続駆動開始時に 4000 cd/m^2 となる電流値とした。

比較例サンプル9のLT50を「100」とした相対値を求め、これを連続駆動安定性の尺度とした。その評価結果を表2に示す。表2中、数値が大きいほど、連続駆動安定性に優れている（長寿命である）ことを表す。

[0143] （4）塗布性の評価

各サンプルに対し、室温（約23～25℃）で、 $1,000 \text{ cd/m}^2$ の定輝度条件下による点灯を行い、発光の輝度ムラを目視評価し、下記基準の4段階でランク付けを行った。その評価結果を表2に示す。

「◎」：輝度ムラなし

「○」：輝度ムラが極僅かに確認されるレベル

「△」：輝度ムラが確認されるが0.3 m以上離れると識別できないレベル

「×」：輝度ムラが確認され、0.3 m以上離れても認識されるレベル

[0144] （5）歩留まり率の算出

各サンプルを10サンプルずつ作製し、全てのサンプルを室温（約23～25℃）で、 $1,000 \text{ cd/m}^2$ の定輝度条件下による点灯を行い、発光しない点（ダークスポット）の有無を調べた。

各サンプルの発光素子内を5×5マスの領域で区切り、ダークスポットが

見られる領域は不良領域として扱い、全250領域に対する不良領域の割合（歩留まり率（％））を求めた。その評価結果を表2に示す。

[0145] [表2]

サンプル No.	ギニエプロット		評価結果					備考
	傾き	傾き 蒸着比	発光 効率	駆動 電圧	発光 寿命	塗布性	歩留まり (%)	
1	- 400	0.89	140	75	215	◎	92	実施例 (塗布)
2	- 490	1.09	135	77	205	◎	91	
3	- 520	1.16	135	79	200	◎	91	
4	- 550	1.22	135	79	200	◎	91	
5	- 610	1.36	125	83	180	○	87	
6	- 650	1.44	128	80	175	○	90	
7	- 730	1.62	112	90	125	○	85	
8	- 750	1.67	105	95	120	△	83	
9	- 900	2.00	100	100	100	△	78	比較例 (塗布)
10	- 450	1.00	—	—	—	—	—	比較例 (蒸着)

[0146] (6) まとめ

表2に示すとおり、実施例サンプル1～8と比較例サンプル9，10（特には比較例サンプル10）との比較から、実施例サンプル1～8は各評価における結果が良好であった。

以上から、少なくとも発光効率の向上、駆動電圧の低減および発光寿命の向上を図る上では、発光層のギニエプロットの傾きを、蒸着により形成した発光層のその傾きに対し、1.75倍以下とすることが有用であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0147] 本発明は、有機EL素子の特性として高発光効率、低駆動電圧、長寿命を実現するのに特に好適に利用することができる。

符号の説明

- [0148] 1 可撓性支持基板
 2 陽極
 3 正孔注入層
 4 正孔輸送層
 5 発光層
 6 電子輸送層
 7 電子注入層
 8 陰極
 9 封止接着剤
 10 可撓性封止部材
 20 有機機能層
 100 有機エレクトロルミネッセンス素子

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、対となる電極と、少なくとも1層の発光層とを、有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、
- 前記発光層には、ドーパントとホストとが少なくとも1種ずつ含有され、
- 前記発光層は、少なくとも1種の溶媒に分散された塗布液を用いて塗布法で成膜され、かつ、X線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きが、蒸着により成膜された比較発光層のX線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きの1.75倍以下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。
- [請求項2] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
- 前記発光層は、X線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きが、蒸着により成膜された比較発光層のX線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きの1.5倍以下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。
- [請求項3] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
- 前記発光層は、X線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きが、蒸着により成膜された比較発光層のX線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きの1.3倍以下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。
- [請求項4] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
- 前記発光層の前記X線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きが -700 以上 0 以下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。
- [請求項5] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
- 前記発光層の前記X線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きが -500 以上 0 以下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。

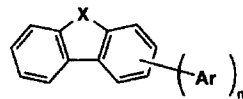
- [請求項6] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記発光層の前記X線小角散乱から得られるギニエプロットの傾きが -400 以上 0 以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項7] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記ホストの分子量が 2000 以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項8] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記ホストの分子量が 800 以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項9] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記発光層には、前記ホストが少なくとも 3 種以上含有されてい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。
- [請求項10] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記発光層には、前記ホストが少なくとも 5 種以上含有されてい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。
- [請求項11] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記発光層には、前記ドーパントが少なくとも 3 種以上含有されてい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。
- [請求項12] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記発光層には、前記ドーパントが少なくとも 5 種以上含有されてい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。
- [請求項13] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記発光層の塗布液が 2 種以上の混合溶媒から成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。
- [請求項14] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記発光層が 35°C 以上の塗布環境で成膜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。

[請求項15] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記発光層が塗設から3秒以内に乾燥させて成膜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。

[請求項16] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記発光層が分子量2000以下のホスト材料を含み、
前記ホスト材料の少なくとも1種が一般式(1)で表される構造を有する材料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。

[化1]

一般式(1)

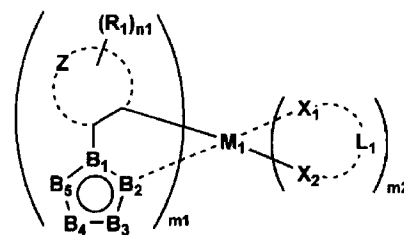


(式(1)中、「X」は NR' 、O、S、 $CR'R''$ 又は $SiR'R''$ を表す。「R'」、「R''」は各々水素原子又は置換基を表す。「Ar」は芳香環を表す。「n」は0～8の整数を表す。)

[請求項17] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、
前記発光層の前記ドーパントが一般式(2)で示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。

[化2]

一般式(2)



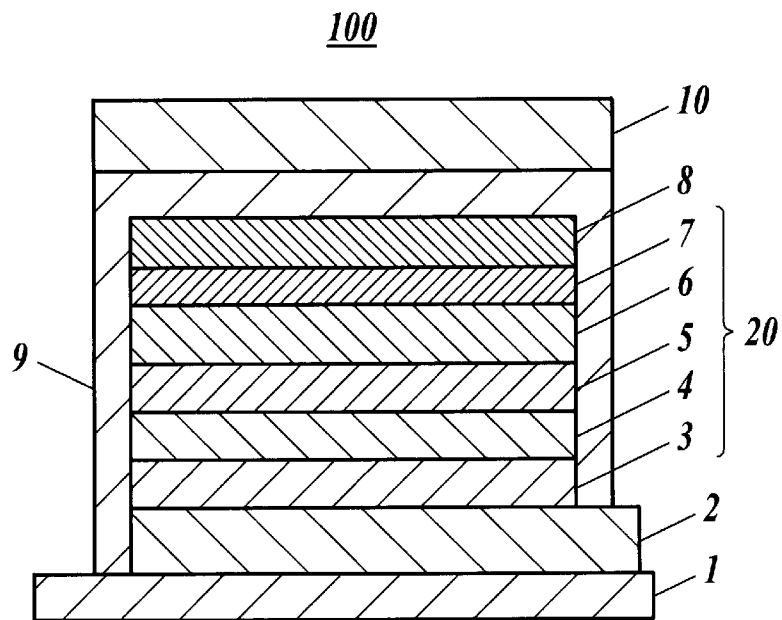
(式(2)中、「R1」は置換基を表す。「Z」は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。「n1」は0～5の整数を表す)

。「B 1 ～ B 5」は炭素原子、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。「M 1」は元素周期表における 8 族～10 族の金属を表す。「X 1」及び「X 2」は炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、「L 1」は X 1 及び X 2 と共に 2 座の配位子を形成する原子群を表す。「m 1」は 1、2、又は 3 の整数を表し、「m 2」は 0、1、又は 2 の整数を表すが、「m 1 + m 2」は 2 又は 3 である。)

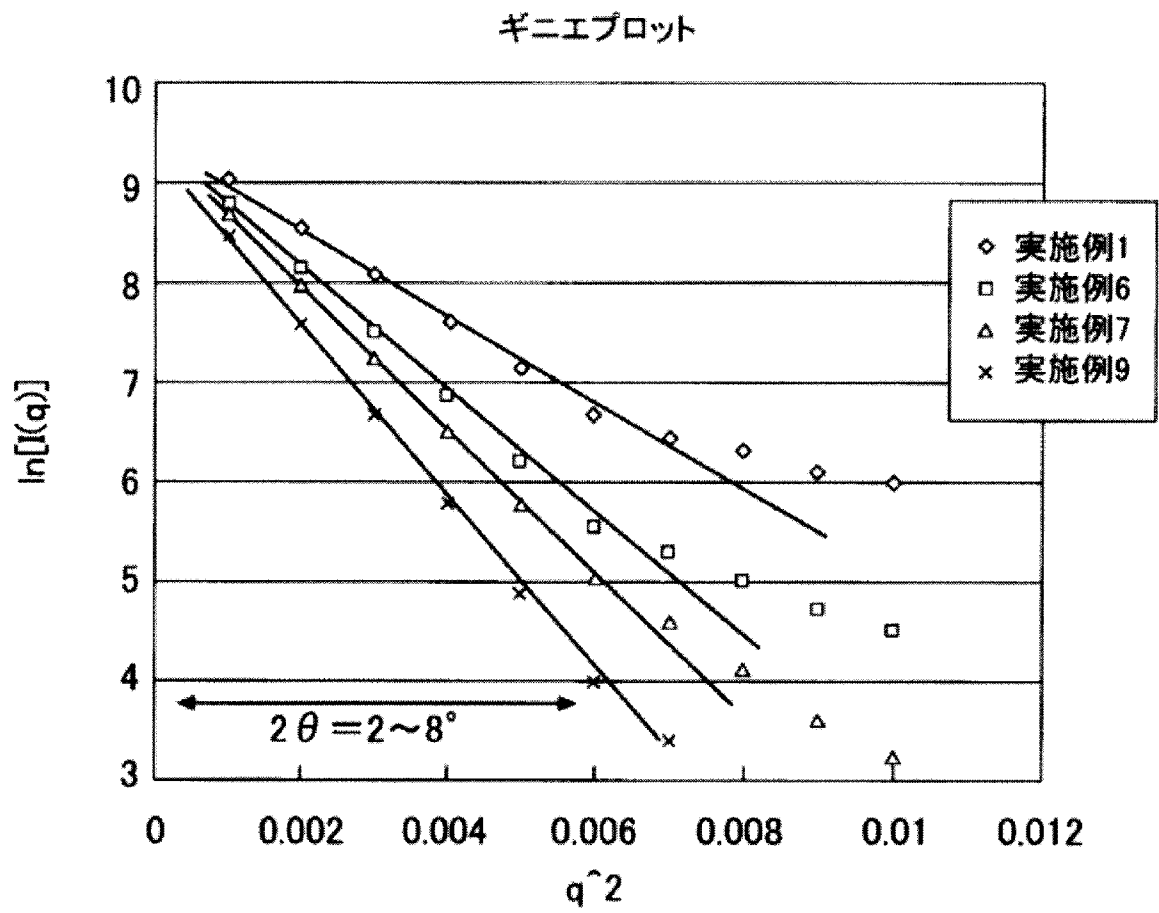
[請求項18] 請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたことを特徴とする表示装置。

[請求項19] 請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたことを特徴とする照明装置。

[図1]

FIG.1

[図2]

FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, C07D519/00(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)

H01L51/50, C09K11/06, G09F9/30, H01L27/32, C07D519/00, H05B33/00-33/28

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-278287 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 09 December 2010 (09.12.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-19
A	JP 2004-231784 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 19 August 2004 (19.08.2004), paragraph [0080] (Family: none)	1-19
A	JP 2006-148045 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 08 June 2006 (08.06.2006), claim 3; paragraph [0004] & US 2006/0103298 A1 & KR 10-2006-0055061 A & CN 1780019 A	9, 10

☒ 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
26 March, 2012 (26.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056229

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-66294 A (Hitachi Displays, Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), entire text; all drawings & US 2006/0045959 A1 & CN 1741693 A	13
A	WO 2011/24922 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), paragraphs [0308], [0366], [0377] & JP 2011-68639 A	14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50 (2006.01)i, C09K11/06 (2006.01)i, G09F9/30 (2006.01)i, H01L27/32 (2006.01)i, C07D519/00 (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. H01L51/50, C09K11/06, G09F9/30, H01L27/32, C07D519/00, H05B33/00-33/28

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 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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. 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 請求項の番号
A	JP 2010-278287 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.12.09, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2004-231784 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.08.19, 【0080】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2006-148045 A (三星エスディアイ株式会社) 2006.06.08, 【請求項3】【0004】 & US 2006/0103298 A1 & KR 10-2006-0055061 A & CN 1780019 A	9, 10

☒ 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

2 6 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

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)

野田 洋平

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

2 0

3 2 1 0

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 請求項の番号
A	JP 2006-66294 A (株式会社日立ディスプレイズ) 2006. 03. 09, 全文、 全図 & US 2006/0045959 A1 & CN 1741693 A	13
A	WO 2011/24922 A1 (三菱化学株式会社) 2011. 03. 03, 【0308】 【0366】【0377】 & JP 2011-68639 A	14