

(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2014-209618

(P2014-209618A)

(43) 公開日 平成26年11月6日 (2014.11.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 B	4C063
C07D 405/04 (2006.01)	H05B 33/22 D	4H049
C07F 7/10 (2006.01)	C09K 11/06 690	4H050
C07F 9/53 (2006.01)	C07D 405/04 CSP	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 83 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-67778 (P2014-67778)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成26年3月28日 (2014.3.28)		コニカミノルタ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-72081 (P2013-72081)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(32) 優先日	平成25年3月29日 (2013.3.29)	(74) 代理人	110001254
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		特許業務法人光陽国際特許事務所
(出願人による申告) 平成25年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「次世代高効率・高品質照明の基盤技術開発／有機EL照明の高効率・高品質化に係る基盤技術開発」共同研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(72) 発明者	大野 香織
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	三浦 紀生
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	服部 貴宗
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス用化合物、有機エレクトロルミネッセンス素子、それを具備した照明装置及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は新規な有機EL素子用化合物を用いて、通電経時での発光層の抵抗値変化が少ない有機EL素子を実現するものであり、その副次的効果として、発光スペクトルの色度が良好で、また、経時による発光特性の変化が少ない有機EL素子を提供することである。また、該有機EL素子を用いた照明装置及び表示装置を提供することである。

【解決手段】本発明の有機エレクトロルミネッセンス用化合物は、有機化合物の電子密度分布状態について分子軌道法により計算したときに、最高被占分子軌道及び最低空分子軌道の電子密度が低いニュートラル部位を有する有機エレクトロルミネッセンス用化合物であって、特定の3要件を満たすことを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機化合物の電子密度分布状態について分子軌道法により計算したときに、最高被占分子軌道及び最低空分子軌道の電子密度が低いニュートラル部位を有する有機エレクトロルミネッセンス用化合物であって、

(1) 前記有機化合物は、分子内に 電子が 14 個以上の芳香族複素環を二つ以上含有し、

(2) 前記ニュートラル部位は、原子半径が 75 pm 以上で 3 価以上の価数を有し、かつ価数と同数の基で置換された原子を含有し、さらに

(3) 該基のうち、一つのみが連結基を介して 電子が 14 個以上の芳香族複素環と結合している

10

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス用化合物。

【請求項 2】

前記ニュートラル部位が、自由回転可能な置換基を有さないアリール基を三つ以上含有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス用化合物。

【請求項 3】

一对の電極と、前記一对の電極の間に、一又は複数の有機層が具備された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス用化合物を前記有機層のいずれかに含有し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。

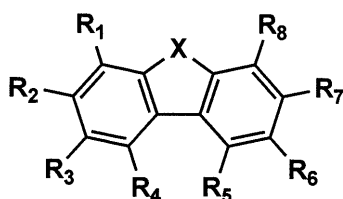
20

【請求項 4】

前記有機エレクトロルミネッセンス用化合物が、下記一般式 (1) で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】

一般式(1)



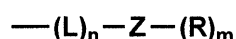
30

(一般式 (1) 中、X は、O、S 又は NR₉ を表す。R₁ ~ R₈ は、それぞれ、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキシド基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基、又は下記一般式 (2) で表される置換基を表し、R₁ ~ R₈ の少なくとも一つは、電子が 14 個以上の芳香族複素環を有し、R₁ ~ R₈ の他の少なくとも一つは、下記一般式 (2) を表す。これらの基は、更に置換基を有しても良く、それぞれ同じでも異なっても良い。R₉ は、水素原子、重水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルキル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表す。

40

【化 2】

一般式(2)



(一般式 (2) 中、L は連結基であり、アルキレン基、アルケニレン基、m - フェニレン基又は単環の芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良い。Z は、C、Si、

50

Ge、P又はP=Oを表す。Rは、それぞれ総炭素数1～20のアルキル基、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良い。nは、2～8の整数を表す。mは、2～3の整数を表す。一般式(2)で表される置換基が複数個置換している場合、複数個存在するL、Z及びRは、同じでも異なっても良いが、隣接するL同士及び隣接するR同士が連結し環を形成することはない。)

【請求項5】

前記一般式(2)において、Lがm-フェニレン基を表すことを特徴とする請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】

前記一般式(2)において、ZがSiを表すことを特徴とする請求項4又は請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

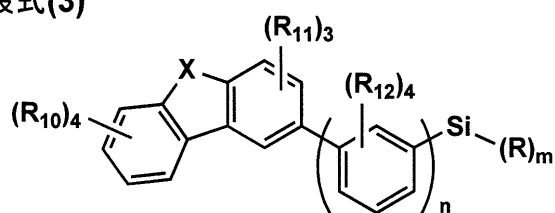
10

【請求項7】

前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項4から請求項6までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化3】

一般式(3)



20

(一般式(3)中、R、n、m及びXは、それぞれ、一般式(1)又は一般式(2)中のR、n、m及びXと同義である。R₁₀、R₁₁及びR₁₂は、それぞれ、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキシド基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良く、それぞれ同じでも異なっても良い。)

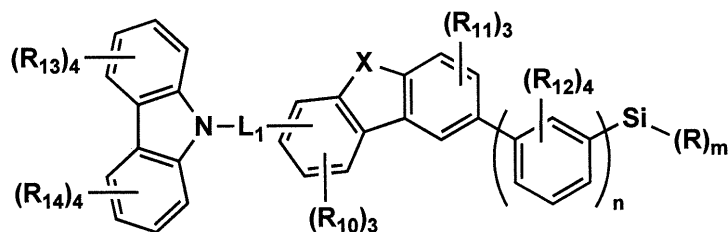
【請求項8】

前記一般式(1)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(4)又は一般式(5)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項4から請求項7までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

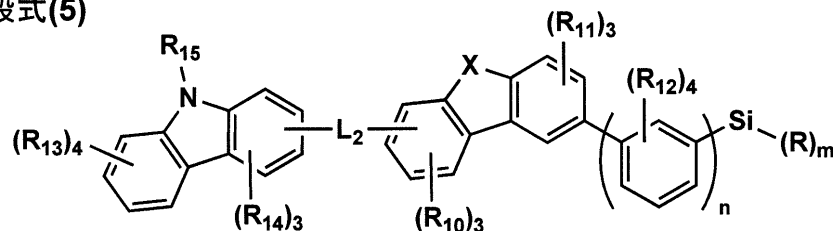
【化4】

一般式(4)



40

一般式(5)



(一般式(4)及び一般式(5)中、R、n、m及びXは、それぞれ、一般式(1)又

50

は一般式(2)中のR、n、m及びXと同義である。R₁₀～R₁₄は、それぞれ、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキシド基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良く、それぞれ同じでも異なっても良い。R₁₅は、水素原子、重水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルキル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表す。L₁及びL₂は、それぞれ、単結合又は2価の連結基を表す。)

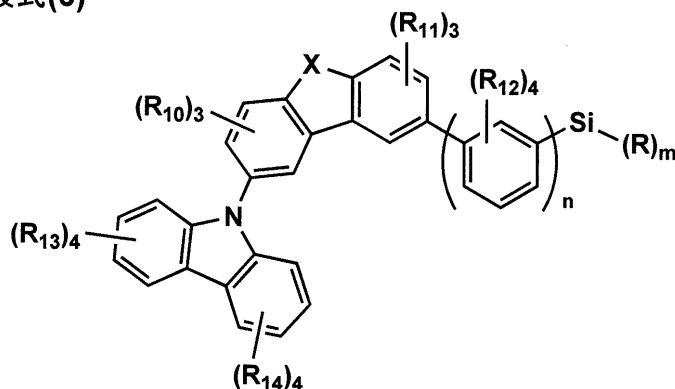
【請求項9】

前記一般式(1)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(6)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項4から請求項7までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【化5】

一般式(6)



20

(一般式(6)中、R、n、m及びXは、それぞれ、一般式(1)又は一般式(2)中のR、n、m及びXと同義である。R₁₀～R₁₄は、それぞれ、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキシド基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良く、それぞれ同じでも異なっても良い。)

30

【請求項10】

前記有機層のうちの一層が発光層であり、当該発光層に前記有機エレクトロルミネッセンス用化合物が、ホスト化合物として含有されていることを特徴とする請求項3から請求項9までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】

前記発光層にイリジウム又は白金の錯体を含む、当該錯体が通電によりリン光を発することを特徴とする請求項3から請求項10までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】

40

白色に発光することを特徴とする請求項3から請求項11までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項13】

請求項3から請求項12までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子が具備されていることを特徴とする照明装置。

【請求項14】

請求項3から請求項12までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子が具備されていることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス用化合物、それを利用する有機エレクトロルミネッセンス素子、それを具備した表示装置及び照明装置に関する。より詳しくは、通電経時での発光層の抵抗値変化が少ない有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子ともいう。）を実現するものであり、その副次的効果として、発光スペクトルの色度が良好で、かつ、経時による発光特性の変化が少ない有機エレクトロルミネッセンス素子と、それを具備した照明装置及び表示装置に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する有機化合物を含有する発光層を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、電界を印加することにより、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子を発光層内で再結合させることで励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・リン光）を利用した発光素子である。また、有機ＥＬ素子は、電極間を厚さわずかサブミクロン程度の有機材料の膜で構成する全固体素子であり、数Ｖ～数十Ｖ程度の電圧で発光が可能であることから、次世代の平面ディスプレイや照明への利用が期待されている。

10

【 0 0 0 3 】

実用化に向けた有機ＥＬ素子の開発としては、プリンストン大より、励起三重項からのリン光発光を用いる有機ＥＬ素子の報告がされて以来（例えば、非特許文献１参照。）、室温でリン光を示す材料の研究が活発になってきている（例えば、特許文献１及び非特許文献２参照。）。さらに、リン光発光を利用する有機ＥＬ素子は、以前の蛍光発光を利用する素子に比べ原理的に約４倍の発光効率が実現可能であることから、その材料開発を初めとし、発光素子の層構成や電極の研究開発が世界中で行われている。

20

【 0 0 0 4 】

その研究開発過程で、近年、特に問題となっているのは、発光材料自身が有機化合物であるが故の耐久性の低さであり、耐久性を向上させるべく数多くの発光物質が開発されてきたが、同時に発光物質に電子や正孔（総称して電荷と呼ぶ）を受け渡すホスト化合物の重要性も明らかになり、その開発も盛んに行われている（例えば、特許文献２、３及び４参照。）。

【 0 0 0 5 】

我々は、有機ＥＬ素子内の現象解明に注力し、特に発光層内に存在するホストの経時変化について、鋭意解析したところ、有機ＥＬの様々な技術課題の根本的な要因となっているのが、発光層の通電（発光）経時、及び、非発光保存経時における膜の抵抗変化であることを究明するに至った。

30

【 0 0 0 6 】

通常、発光素子の中に存在する厚さ数十ｎｍ程度の発光層の抵抗を非破壊で計測することは困難であったが、最近、インピーダンス分光法を用いることにより比較的容易に計測することができるようになってきた。

【 0 0 0 7 】

この方法を用いることにより、有機ＥＬ素子を作製した直後の状態での発光層の抵抗値と、通電経時又は非発光保存経時の少なくともいずれかの発光層の抵抗値を計測することが可能となり、その抵抗値変化が小さいものほど、発光素子の電圧上昇が少なく、また、発光スペクトルの色度も良好であることがわかった。しかし、現状では発光層の抵抗値変化は、まだ大きく更なる改善が必要であることが分かってきた。

40

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 6 0 9 7 1 4 7 号 明 細 書

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 1 1 2 7 6 5 号 公 報

【 特許文献 3 】 国際公開第 2 0 1 2 / 1 6 2 3 2 5 号

50

【特許文献4】国際公開第2007/142083号

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】M. A. Baldo et al., Nature, 395巻、151～154頁(1998年)

【非特許文献2】M. A. Baldo et al., nature, 403巻、17号、750～753頁(2000年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

10

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、新規な有機エレクトロルミネッセンス素子用化合物を用いて、通電経時での発光層の抵抗値変化が少ない有機EL素子を実現するものであり、その副次的効果として、発光スペクトルの色度が良好で、また、経時による発光特性の変化が少ない有機EL素子を提供することである。また、該有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた照明装置及び表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討し、既存のホスト化合物を含め、新たに設計した数多くの新規なホスト化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用化合物について、通電経時又は非発光保存経時の少なくともいずれかの有機化合物膜、特に発光層の抵抗値変化を小さくする化合物を検討したところ、下記のような作用機構を見出し、本発明に至った。

20

【0012】

有機エレクトロルミネッセンス素子のように、電界を印加して駆動させる素子において、層中に含まれる化合物は中性状態、アニオン又はカチオンのラジカル状態や励起状態など、複数の電子状態を取りうる。この中でも、分子内で電荷が局在化しているラジカル状態や励起状態は、周囲の化合物と電荷を介した相互作用をしやすい、また同時に周囲の環境変化の影響を受けやすくなるものと考えられる。有機化合物層の抵抗値の変化は、すなわち、層内の電荷移動性の変化であり、上記の相互作用や環境変化の影響は膜の抵抗値に大きく影響する。そこで、このようなラジカル状態を安定化する技術として、特異的な構造を有し、かつ電荷的に中性な部位(ニュートラル部位)を有する化合物を見出した。

30

【0013】

本発明の化合物は、14個以上の電子を有する芳香族複素環を二つ以上有する。これらの芳香族複素環の例として、カルバゾールやジベンゾフランなどの縮合環がある。これら縮合環は共役面が単環に比較し、広いことからキャリアの受け渡しに有利である一方、ラジカル状態や励起状態において電荷が局在化しやすい、また共役面が広いために互いに相互作用しやすい、すなわち周囲の影響を受けやすい部位である。

【0014】

そこで、本発明においては、14個以上の電子を有する芳香族複素環に加え、立体的な嵩高さが大きく、かつ電荷として中性な部位を分子内に導入することが特徴である。立体的に嵩高い部位の導入によって、芳香族複素環同士の相互作用、及び周囲の影響を適切な範囲に調整することが可能となる。また、立体的な嵩高い部位は、ニュートラル部位であるため、ニュートラル部位同士、又はニュートラル部位と電荷局在化部位が近づいても相互作用しにくく、影響を受けにくく、電荷移動性の変化に大きな影響を与えない点も設計思想として含んでいる。

40

【0015】

さらには、ニュートラル部位に対して、電荷が局在化しやすい芳香族複素環を分子内の偏在させることにより、化合物の非対称性が向上し、膜中において分子が結晶化しやすい状態になることを抑制していることが特徴の一つである。

50

【 0 0 1 6 】

以上の設計思想をもとに化合物を設計することによって、前述のような膜の抵抗値変化の小さい有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することが可能になった。

【 0 0 1 7 】

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

【 0 0 1 8 】

1．有機化合物の電子密度分布状態について分子軌道法により計算したときに、最高被占分子軌道及び最低空分子軌道の電子密度が低いニュートラル部位を有する有機エレクトロルミネッセンス用化合物であって、

(1) 前記有機化合物は、分子内に 電子が 1 4 個以上の芳香族複素環を二つ以上含有し、

(2) 前記ニュートラル部位は、原子半径が 7 5 p m 以上で 3 価以上の価数を有し、かつ価数と同数の基で置換された原子を含有し、さらに

(3) 該基のうち、一つのみが連結基を介して 電子が 1 4 個以上の芳香族複素環と結合し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用化合物。

【 0 0 1 9 】

2．前記ニュートラル部位が、自由回転可能な置換基を有さないアリール基を三つ以上含有することを特徴とする第 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス用化合物。

【 0 0 2 0 】

3．一对の電極と、前記一对の電極の間に、一又は複数の有機層が具備された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、第 1 項又は第 2 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス用化合物を前記有機層のいずれかに含有し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。

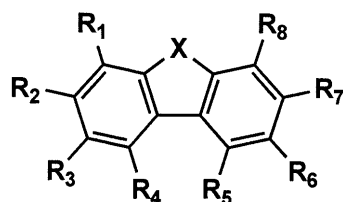
【 0 0 2 1 】

4．前記有機エレクトロルミネッセンス用化合物が、下記一般式(1)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする第 3 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【 0 0 2 2 】

【化 1】

一般式(1)



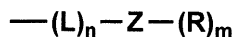
【 0 0 2 3 】

(一般式(1)中、Xは、O、S又はNR₉を表す。R₁～R₈は、それぞれ、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキシド基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基、又は下記一般式(2)で表される置換基を表し、R₁～R₈の少なくとも一つは、電子が 1 4 個以上の芳香族複素環を有し、R₁～R₈の他の少なくとも一つは、下記一般式(2)を表す。これらの基は、更に置換基を有しても良く、それぞれ同じでも異なっても良い。R₉は、水素原子、重水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルキル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表す。

【 0 0 2 4 】

【化 2】

一般式(2)



【0025】

(一般式(2)中、Lは連結基であり、アルキレン基、アルケニレン基、m-フェニレン基又は単環の芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良い。Zは、C、Si、Ge、P又はP=Oを表す。Rは、それぞれ総炭素数1~20のアルキル基、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良い。nは、2~8の整数を表す。mは、2~3の整数を表す。一般式(2)で表される置換基が複数個置換している場合、複数個存在するL、Z及びRは、同じでも異なっても良いが、隣接するL同士及び隣接するR同士が連結し環を形成することはない。)

10

5. 前記一般式(2)において、Lがm-フェニレン基を表すことを特徴とする第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0026】

6. 前記一般式(2)において、ZがSiを表すことを特徴とする第4項又は第5項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0027】

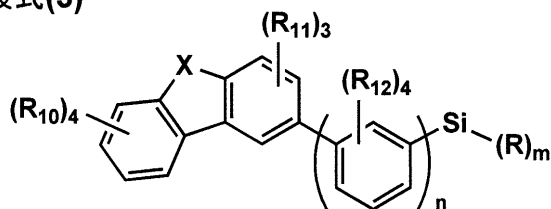
7. 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする第4項から第6項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【0028】

【化 3】

一般式(3)



30

【0029】

(一般式(3)中、R、n、m及びXは、それぞれ、一般式(1)又は一般式(2)中のR、n、m及びXと同義である。R₁₀、R₁₁及びR₁₂は、それぞれ、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキシド基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良く、それぞれ同じでも異なっても良い。)

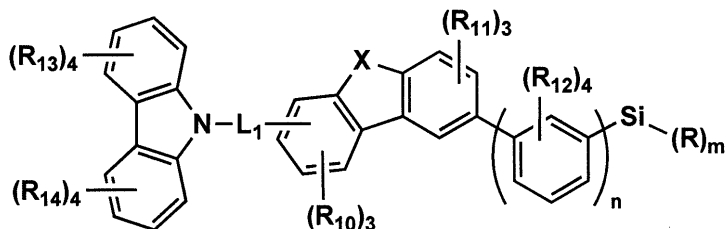
8. 前記一般式(1)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(4)又は一般式(5)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする第4項から第7項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

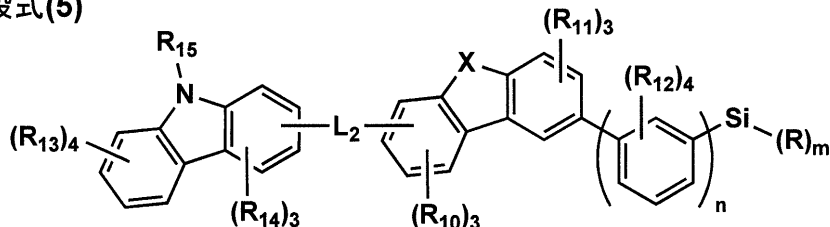
【0030】

【化 4】

一般式(4)



一般式(5)



10

【 0 0 3 1 】

(一般式(4)及び一般式(5)中、R、n、m及びXは、それぞれ、一般式(1)又は一般式(2)中のR、n、m及びXと同義である。R₁₀～R₁₄は、それぞれ、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキシド基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良く、それぞれ同じでも異なっても良い。R₁₅は、水素原子、重水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリーラルアルキル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表す。L₁及びL₂は、それぞれ、単結合又は2価の連結基を表す。)

20

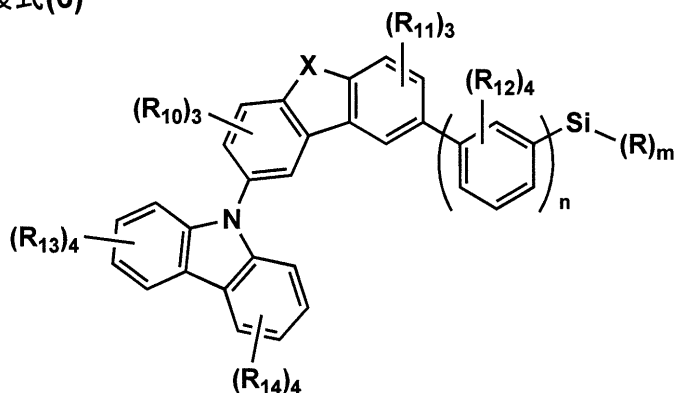
9. 前記一般式(1)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(6)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする第4項から第7項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【 0 0 3 2 】

30

【化 5】

一般式(6)



40

【 0 0 3 3 】

(一般式(6)中、R、n、m及びXは、それぞれ、一般式(1)又は一般式(2)中のR、n、m及びXと同義である。R₁₀～R₁₄は、それぞれ、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキシド基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良く、それぞれ同じでも異なっても良い。)

50

10．前記有機層のうちの一層が発光層であり、当該発光層に前記有機エレクトロルミネッセンス用化合物が、ホスト化合物として含有されていることを特徴とする第3項から第9項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0034】

11．前記発光層にイリジウム又は白金の錯体を含し、当該錯体が通電によりリン光を発することを特徴とする第3項から第10項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0035】

12．白色に発光することを特徴とする第3項から第11項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0036】

13．第3項から第12項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子が具備されていることを特徴とする照明装置。

【0037】

14．第3項から第12項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子が具備されていることを特徴とする表示装置。

【発明の効果】

【0038】

本発明の上記手段により、通電経時での発光層の抵抗値変化が少ない有機EL素子を実現するものであり、その副次的効果として、発光スペクトルの色度（色純度）が良好で、また、経時による発光特性の変化が少ない有機EL素子を提供することである。また、該有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた照明装置及び表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図

【図2】表示部の模式図

【図3】画素の回路図

【図4】パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図

【図5】照明装置の概略図

【図6】照明装置の断面図

【図7】電子輸送層の膜厚違いのM p l o t の一例

【図8】膜厚と抵抗値の関係を示す一例

【図9】有機エレクトロルミネッセンス素子の等価回路モデルの一例

【図10】各層の抵抗 - 電圧の関係を示す解析結果の一例

【図11】劣化後の有機EL素子の解析結果を示す一例

【発明を実施するための形態】

【0040】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス用化合物は、有機化合物の電子密度分布状態について分子軌道法により計算したときに、最高被占分子軌道（HOMO）及び最低空分子軌道（LUMO）の電子密度が低いニュートラル部位を有する有機エレクトロルミネッセンス用化合物であって、

（1）前記有機化合物は、分子内に 電子が14個以上の芳香族複素環を二つ以上含し、

（2）前記ニュートラル部位は、原子半径が75 pm以上で3価以上の価数を有し、かつ価数と同数の基で置換された原子を含し、さらに

（3）該基のうち、一つのみが連結基を介して 電子が14個以上の芳香族複素環と結合していることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項14までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0041】

10

20

30

40

50

本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記ニュートラル部位が、自由回転可能な置換基を有さないアリール基を三つ以上含有することが好ましい。

【0042】

また、一对の電極と、前記一对の電極の間に、一又は複数の有機層が具備された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機エレクトロルミネッセンス用化合物を前記有機層のいずれかに含有していることが好ましい。さらに、前記有機エレクトロルミネッセンス用化合物が、前記一般式(1)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

【0043】

また、一般式(2)において、Lがm-フェニレン基を表すことが好ましい。また、前記一般式(2)において、ZがSiを表すことが好ましい。また、前記一般式(1)で表される化合物が、前記一般式(3)で表される化合物であることが、好ましい。

【0044】

さらに、前記一般式(1)で表される構造を有する化合物が、前記一般式(4)又は一般式(5)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。また、前記一般式(1)で表される構造を有する化合物が、前記一般式(6)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

【0045】

さらに、前記有機層のうちの一層が発光層であり、当該発光層に前記有機エレクトロルミネッセンス用化合物が、ホスト化合物として含有されていることが好ましい。また、前記発光層にイリジウム又は白金の錯体を含有し、当該錯体が通電によりリン光を発することが好ましい。また、本発明の有機EL素子が白色に発光することが好ましい。

【0046】

本発明の有機EL素子は、照明装置及び表示装置に好適に具備され得る。

【0047】

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

【0048】

分子軌道計算

本発明におけるニュートラル部位とは、HOMO及びLUMOの電子密度が低い、電荷的に中性もしくは中性に近い状態にある部位を意味する。より具体的には、化合物構造を分子軌道計算により計算した際に、HOMOの電子雲が分布している部位と、LUMOの電子雲が分布している部位とが存在し、さらにHOMOあるいはLUMOの電子分布が共に10%以下である部位をニュートラル部位という。ここで言う分子軌道計算とはab initio法と呼ばれるハートリーフォック近似の計算から密度汎関数(DFT)法と呼ばれる計算まで含む、分子軌道計算法を意味する。

【0049】

本発明に係る分子軌道法について説明する。本発明における分子軌道計算法は、密度汎関数法(DFT法)による計算が好ましく、この場合、例えばB3LYP、B3PW91等のキーワードが用いられる。計算を行う場合の基底関数としては、3-21G*、6-31G、6-31G*、cc-pVDZ、cc-pVTZ、LanL2DZ、LanL2MB等を用いることができる。

【0050】

これらの分子軌道計算法に用いられるソフトウェアとして、例えば、Gaussian 03、QChem、Spartan等が挙げられる。本発明では、分子軌道計算法として、米国Gaussian社製の非経験的分子軌道計算法のソフトウェアであるGaussian 03(Gaussian 03, Revision D.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr

10

20

30

40

50

., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004) を用いて計算している。

【0051】

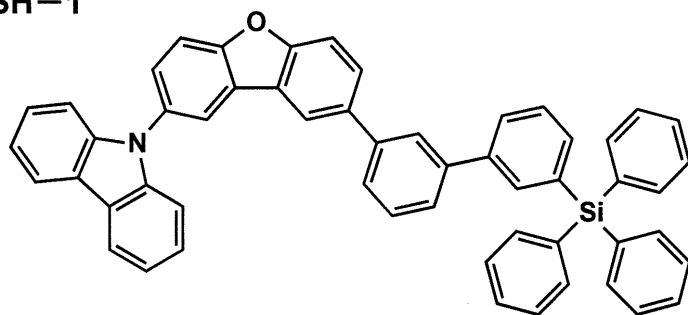
分子軌道計算の具体例

ニュートラル部位について、本願で表される具体的な化合物、SH-1を用いて詳細に説明する。SH-1の構造は下記である。

【0052】

【化6】

SH-1



【0053】

まず分子軌道法により安定構造及び安定構造における分子軌道を求めた。具体的にはSH-1を分子モデリングツールを用いてモデル化した後、汎関数としてB3LYP、基底関数として6-31G*、スピン多重度を1、電荷はゼロとし、キーワードにopt及びpop=regを指定し、Gaussian03によって構造最適化及び分子軌道計算を実施した。計算終了後のログファイルにはHOMO及びLUMOに相当する軌道を含む複数の分子軌道の電子密度分布が各原子毎にそれぞれの波動関数における軌道エネルギーが記載されている。

【0054】

次にHOMOの電子密度分布及びLUMOの電子密度分布の計算を実施した。なお、本願におけるニュートラル部位は実質的にHOMOの電子密度分布及びLUMOの電子密度分布が少ない、電荷的に中性もしくは中性に近い状態にある部位と定義している。

【0055】

S H - 1におけるカルバゾール環のL U M Oの電子密度分布の算出を例にとって詳細に説明する。上記計算終了後のログファイルのL U M O軌道(S H - 1の場合は196番)に相当する分子軌道から、まず窒素原子が有する複数の波動関数の軌道エネルギーをそれぞれ2乗した値を合算し、該窒素原子におけるL U M O存在比率とする。さらにカルバゾール環を形成する窒素原子以外の炭素原子及び水素原子のそれぞれにおいても、上記窒素原子と同様の計算を各原子毎に実施し、カルバゾール環を形成する全原子のL U M Oの電子密度分布を合算した値をカルバゾール環のL U M Oの電子密度分布と本願では定義する。同様にしてカルバゾール環以外の部位のL U M Oの電子密度分布を算出し、さらにH O M Oのデータから、上記と同様にしてH O M Oの電子密度分布を算出することができる。参考までに、前記S H - 1のカルバゾール環のL U M Oの電子密度分布は2.4%、H O M Oの電子密度分布は85.1%であった。他部位についても同様の計算をそれぞれ実施したところ、S H - 1において、H O M Oの電子雲及びL U M Oの電子雲が実質存在しない部位、つまりニュートラル部位は、ケイ素原子及びケイ素原子と結合した4つのベンゼン環であることがわかった。

10

【0056】

ニュートラル部位の電子密度分布については、H O M O及びL U M Oの両方において電子密度分布が10%以下であり、5%以下であることがより好ましい、3%以下であることが更に好ましい。

【0057】

なお、電子密度分布の高いH O M O部位及びL U M O部位については、ニュートラル部位と同様に電子密度分布を用いて定義することができる。このとき、H O M O電子密度分布がL U M O電子密度分布よりも大きい部位をH O M O部位とすることもできるし、H O M O電子密度分布がある一定値以上の部位をH O M O部位とすることもできる。同様にL U M O電子密度分布がH O M O電子密度分布よりも大きい部位をL U M O部位とすることもできるし、L U M O電子密度分布がある一定値以上の部位をL U M O部位とすることもできる。ある一定値以上電子雲が存在する部位をH O M O部位あるいはL U M O部位と特定する場合、存在比率としては50%以上であることが好ましく、65%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。

20

【0058】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス用化合物は、該ニュートラル部位には原子半径が75 pm以上で3価以上の価数を有する原子を含有する。原子半径が75 pm以上で3価以上の価数を有する原子とは、例えば、炭素原子、窒素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、リン原子、ゲルマニウム原子などが挙げられるが、好ましくは、炭素原子、ケイ素原子である。

30

【0059】

14 以上の芳香族複素環

また本発明の化合物は、14 以上の芳香族複素環を二つ以上含有することが特徴であり、14 以上の芳香族複素環とは、例えば、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、キサテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、ペリミジン環、1,10-フェナントロリン環、フェナジン環、フェナルサジン環、テトラチアフルバレン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンゾフラインドール環、インドロインドール環、インドロカルバゾール環などが挙げられる。好ましくは、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、インドロインドール環、インドロカルバゾール環が挙げられ、さらに好ましくはジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環である。

40

【0060】

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

【0061】

50

《一般式(1)で表される化合物》

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、一対の電極と、前記一対の電極の間に、一又は複数の有機層が具備された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、下記一般式(1)で表される構造を有する化合物を前記有機層のいずれか一層以上に含有していることが好ましい。

【0062】

好ましくは、有機層のうち発光層に、下記一般式(1)で表される化合物が有機EL素子材料として含有されて構成されているものである。本発明において、有機層とは、有機物を含有する層をいう。

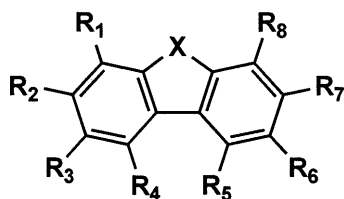
【0063】

本発明の有機EL素子に、有機EL素子材料として含有される化合物について説明する。本発明に係る化合物は下記一般式(1)で表される。

【0064】

【化7】

一般式(1)



10

20

【0065】

一般式(1)において、Xは、O、S、NR₉を表し、好ましくは、O、Sである。R₉は、水素原子、重水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表し、好ましくは、アルキル基、芳香族炭化水素環基であり、更に好ましくは、芳香族炭化水素環基であり、さらに好ましくはベンゼン環である。

【0066】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、1-エチル-プロピル基、2-メチルヘキシル基、ペンチル基、アダマンチル基、n-デシル基、n-ドデシル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基である。

30

【0067】

芳香族炭化水素環基としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ビフェニレン環、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が、好ましくは、ベンゼン環である。

40

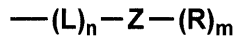
【0068】

一般式(1)において、R₁~R₈は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキシド基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基、又は、下記一般式(2)で表され、少なくとも一つは、電子が14個以上の芳香族複素環を有する基である。

【0069】

【化 8】

一般式(2)



【0070】

一般式(1)における $R_1 \sim R_8$ として好ましくは、水素原子、アルキル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基であり、より好ましくは、水素原子、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基である。

【0071】

芳香族炭化水素環基としては、例えば、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、ベリレン環、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が、好ましくは、ベンゼン環である。

【0072】

芳香族複素環基としては、例えば、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、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、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、チエノチオフェン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環(カルバゾール環を構成する炭素原子の任意の一つ以上が窒素原子で置き換わったものを表す)、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ベンゾチオフェン環やジベンゾフラン環を構成する炭素原子の任意の一つ以上が窒素原子で置き換わった環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフェン環、アクリジン環、ベンゾキノリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テベニジン環、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、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフェン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフェン環、アントラジチオフェン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、ジベンゾカルバゾール環、インドロカルバゾール環、ジチエノベンゼン環、インドロインドール環、ベンゾフロインドール環等が挙げられるが、好ましくは、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、インドロインドール環、ベンゾフロインドール環であり、より好ましくは、カルバゾール環である。

【0073】

一般式(2)において、Lは連結基であり、アルキレン基、アルケニレン基、*m*-フェニレン基、単環の芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良いが、好ましくは、*m*-フェニレン基である。

【0074】

一般式(2)において、Lで表されるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、ドデカニレン基、1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の2価のシクロアルキレン基(シクロアルキリデン基を含む)等が挙げられるが、好ましくは、メチレン基である。

【0075】

アルケニレン基としては、例えば、エチニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられるが好ましくは、エチニレン基である。

【0076】

単環の芳香族複素環基としては、例えば、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、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、等が挙げられるが、好ましくは、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環であり、更に好ましくは、チオフェン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環である。

【0077】

一般式(2)において、Zは、C、Si、Ge、P、P=Oを表し、好ましくは、C、Siであり、更に好ましくは、Siである。ZがC、Si、Ge、P、P=Oであることで、Z上の置換基を2～3個有することが可能となり、立体的に嵩高い置換基を持つために、分子が結晶化しやすい状態になることを抑制し、経時における安定性が向上すると推定される。

10

【0078】

一般式(2)において、Rは、それぞれ総炭素数1～20のアルキル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基を表し、更に置換基を有しても良い。ここで言う、総炭素数とは、置換を含めた総炭素数を表し、総炭素数が1～20となることで、薄膜のモルフォロジーと昇華性の両立が可能となり、蒸着による生産適性を保ちつつ、モルフォロジーを良化させることで長寿命化が達成される。

【0079】

20

一般式(2)において、Rで表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチル-プロピル基、2-メチルヘキシル基、ペンチル基、アダマンチル基、n-デシル基、n-ドデシル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基である。

【0080】

芳香族炭化水素環基としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ビフェニレン環、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が、好ましくは、ベンゼン環である。

30

【0081】

芳香族複素環基としては、例えば、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、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、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、チエノチオフェン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環(カルバゾール環を構成する炭素原子の任意の一つ以上が窒素原子で置き換わったものを表す)、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ベンゾチオフェン環やジベンゾフラン環を構成する炭素原子の任意の一つ以上が窒素原子で置き換わった環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフェン環、アクリジン環、ベンゾキノリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テベニジン環、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、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフェン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフェン環、アントラジチオフェン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、ジベンゾカルバゾール環、インドロカルバゾール環、ジチエノベンゼン環等が挙げられるが、好ましくは、チオフェン環、ピリジン環である。

40

【0082】

50

一般式(2)において、 n は2～8の整数を表し、好ましくは2～4の整数である。 m は2～3の整数を表し、好ましくは3である。一般式(2)で表される置換基が複数個置換している場合、複数個存在するL、Z、及び、Rは同じでも異なっても良いが、隣接するL同士、及び、隣接するR同士が連結し環を形成することはない。

【0083】

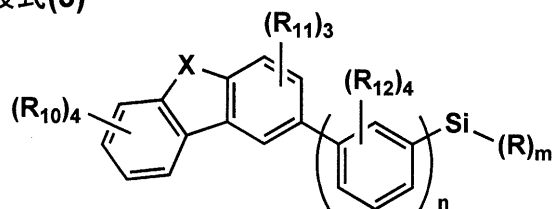
このように一般式(2)を適切に設計することによって、化合物同士の相互作用、及び周囲の影響を適切な範囲に調整することが可能となり、電荷移動性の変化に大きな影響を与えず、膜の抵抗値変化の小さい有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することが可能になる。

【0084】

《一般式(3)で表される化合物》

【化9】

一般式(3)



【0085】

一般式(3)において、Xは一般式(1)中のXと同義であり、R、 n 、 m は、一般式(2)中のR、 n 、 m と同義である。

【0086】

一般式(3)において、 $R_{10} \sim R_{12}$ は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキシド基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表し、好ましくは、水素原子、アルキル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基であり、より好ましくは、水素原子、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基である。

【0087】

R_{10} あるいは R_{11} の少なくとも一つは、電子が14個以上の芳香族複素環を有する置換基であり、より好ましくは R_{10} の少なくとも一つは、電子が14個以上の芳香族複素環を有する基であることである。

【0088】

芳香族炭化水素環基としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ビフェニレン環、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が、好ましくは、ベンゼン環である。

芳香族複素環基としては、例えば、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、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、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、チエノチオフェン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環(カルバゾール環を構成する炭素原子の任意の一つ以上が窒素原子で置き換わったものを表す)、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ベンゾチオフェン環やジベンゾフラン環を構成する炭素原子の任意の一つ以上が窒素原子で置き換わった環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフェン環、アクリジン環、ベンゾキノリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環

10

20

30

40

50

、キノンドリン環、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、ナフトフラン環、ナフトチオフエン環、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、ジベンゾカルバゾール環、インドロカルバゾール環、ジチエノベンゼン環等が挙げられるが、好ましくは、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環、カルバゾール環であり、より好ましくは、カルバゾール環である。

【 0 0 8 9 】

一般式 (3) において、 $R_{10} \sim R_{12}$ は更に置換基を有しても良く、それぞれ同じでも異なっても良い。

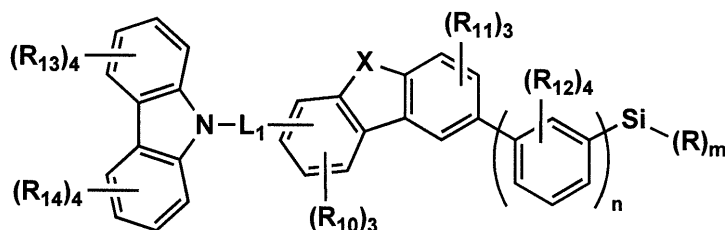
10

【 0 0 9 0 】

《一般式 (4) (5) で表される化合物》

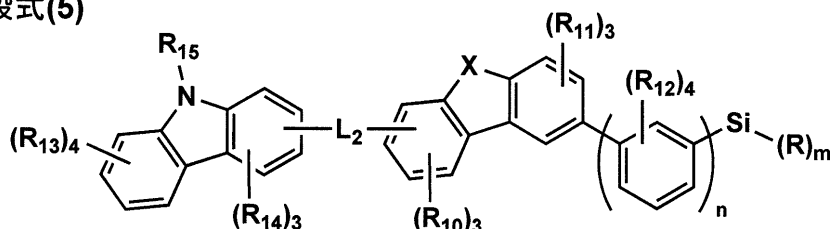
【 化 1 0 】

一般式(4)



20

一般式(5)



【 0 0 9 1 】

一般式 (4) 及び一般式 (5) において、 X 、 R 、 n 、 m は、一般式 (3) 中の R 、 X 、 n 、 m と同義である。

30

【 0 0 9 2 】

一般式 (4) (5) において、 $R_{10} \sim R_{14}$ は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキシド基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表し、好ましくは、水素原子、アルキル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基であり、より好ましくは、水素原子、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基である。

【 0 0 9 3 】

芳香族炭化水素環基としては、前記一般式 (3) における $R_{10} \sim R_{12}$ として挙げたものが挙げられ、好ましくは、ベンゼン環である。

40

【 0 0 9 4 】

芳香族複素環基としては、前記一般式 (3) における $R_{10} \sim R_{12}$ として挙げたものが挙げられ、好ましくは、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環、カルバゾール環であり、より好ましくは、カルバゾール環である。

【 0 0 9 5 】

一般式 (4) 及び (5) において、 $R_{10} \sim R_{14}$ は、更に置換基を有しても良く、それぞれ同じでも異なっても良い。

【 0 0 9 6 】

一般式 (5) において、 R_{15} は、水素原子、重水素原子、アルキル基、アルケニル基

50

、アルキニル基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、非芳香族炭化水素環基又は非芳香族複素環基を表し、好ましくは、アルキル基、芳香族炭化水素環基であり、更に好ましくは、芳香族炭化水素環基であり、より好ましくはベンゼン環である。

【0097】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、1-エチル-プロピル基、2-メチルヘキシル基、ペンチル基、アダマンチル基、n-デシル基、n-ドデシル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基である。

【0098】

芳香族炭化水素環基としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ビフェニレン環、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が、好ましくは、ベンゼン環である。

10

【0099】

一般式(4)(5)において、 L_1 、 L_2 は、単結合、もしくは、2価の連結基を表す。

【0100】

2価の連結基としては、アルキレン基、アルケニレン基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、シリル基、ホスフィンオキシド基、ベンゼン環基、カルバゾール環基、ジベンゾフラン環基、ジベンゾチオフエン環基、ビリジン環基、ピラジン環基、インドロインドール環基、インドール環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチオフエン環基、イミダゾール環基等が挙げられる。好ましくは、単結合、ベンゼン環基、カルバゾール環基、ジベンゾフラン環基、ジベンゾチオフエン環基であり、より好ましくは単結合である。

20

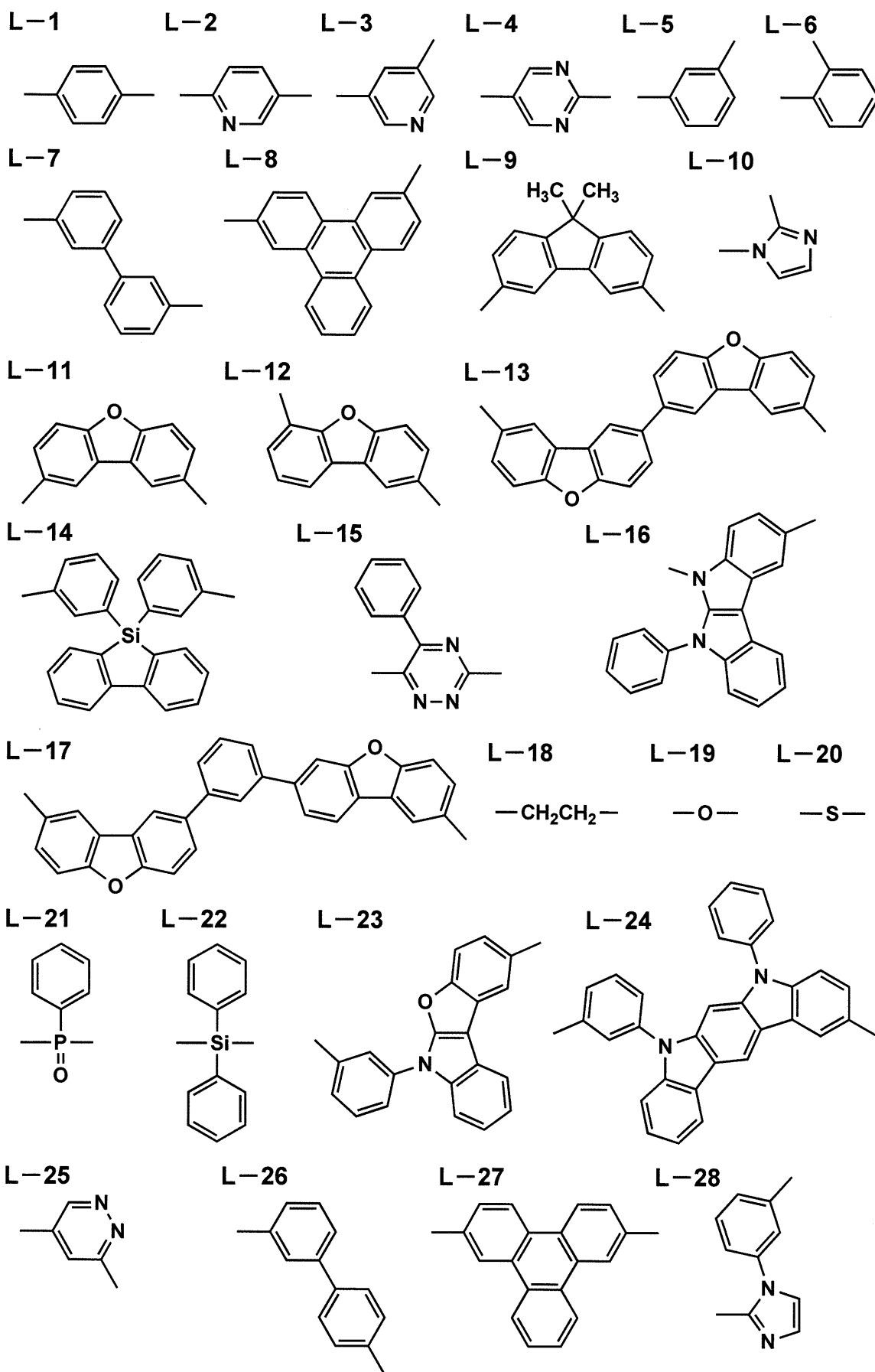
【0101】

以下に2価の連結基の例を示す。これらに例示された2価の連結基はさらに置換基によって置換基されていてもよい。本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0102】

30

【化 1 1】



10

20

30

40

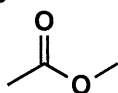
【 0 1 0 3 】

【化 1 2】

L-29



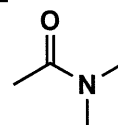
L-30



L-31



L-32



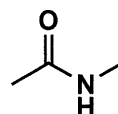
L-33



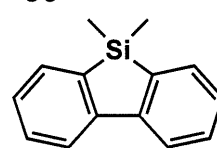
L-34



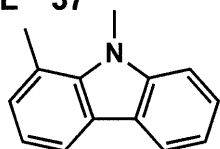
L-35



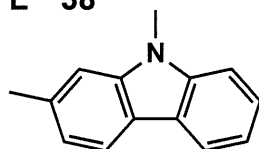
L-36



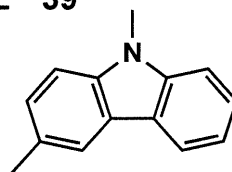
L-37



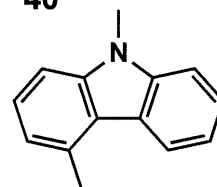
L-38



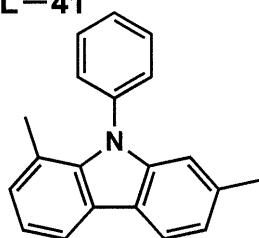
L-39



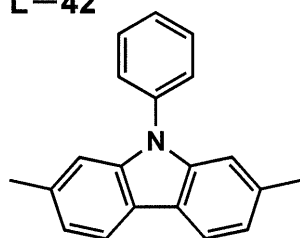
L-40



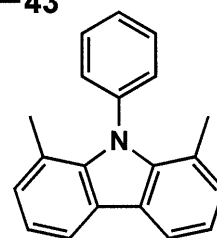
L-41



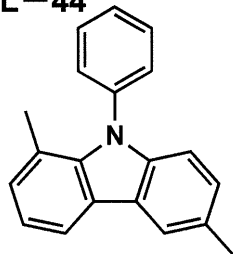
L-42



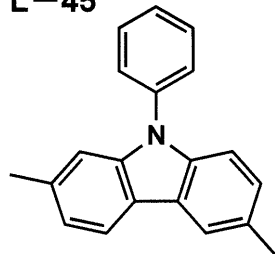
L-43



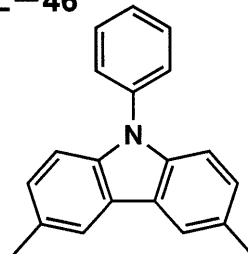
L-44



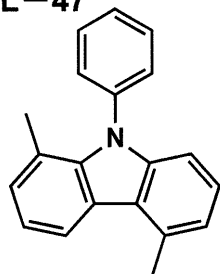
L-45



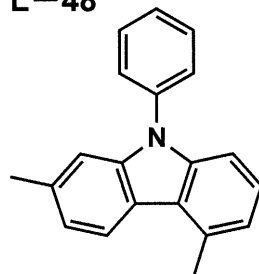
L-46



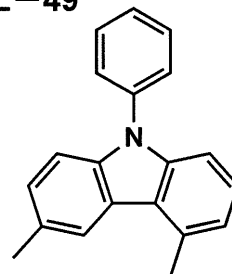
L-47



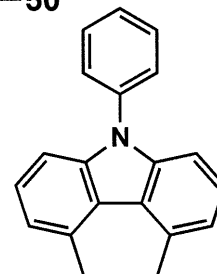
L-48



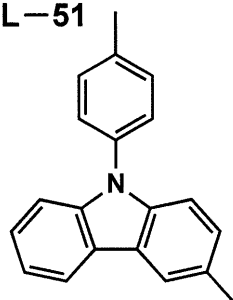
L-49



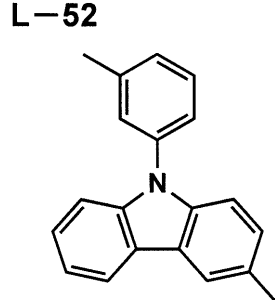
L-50



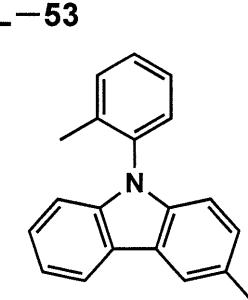
L-51



L-52



L-53



【0104】

10

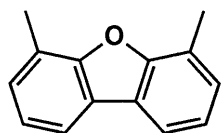
20

30

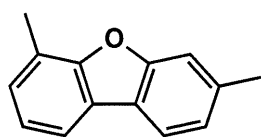
40

【化 1 3】

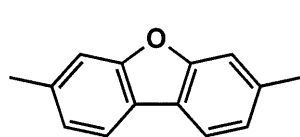
L-54



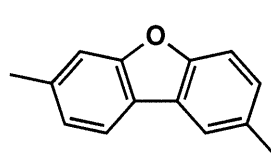
L-55



L-56

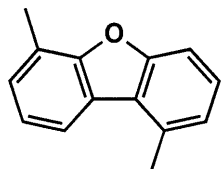


L-57

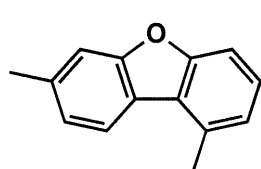


10

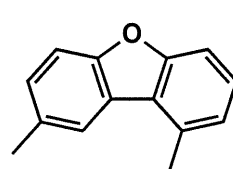
L-58



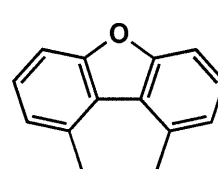
L-59



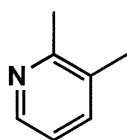
L-60



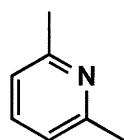
L-61



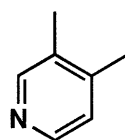
L-62



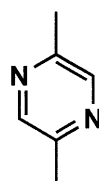
L-63



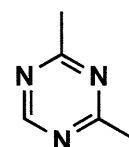
L-64



L-65

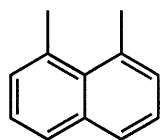


L-66

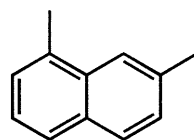


20

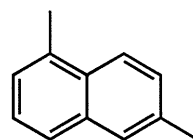
L-67



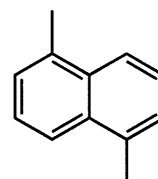
L-68



L-69

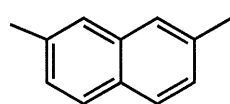


L-70

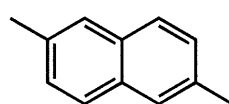


30

L-71



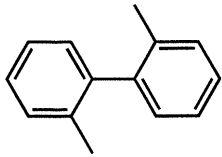
L-72



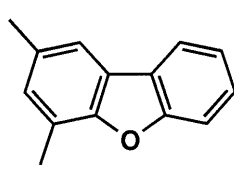
【 0 1 0 5】

【化 1 4】

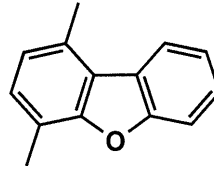
L-73



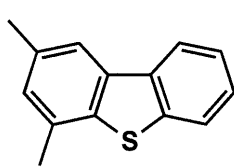
L-74



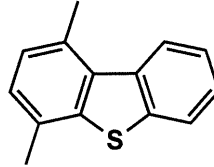
L-75



L-76

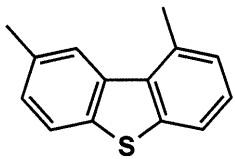


L-77

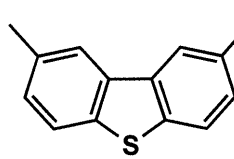


10

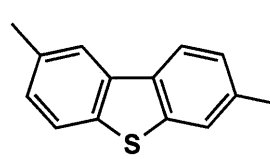
L-78



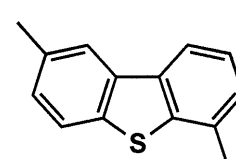
L-79



L-80

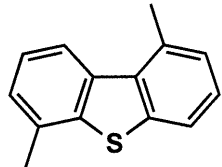


L-81

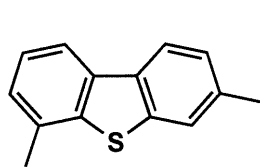


20

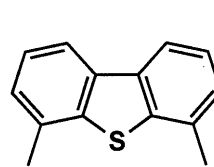
L-82



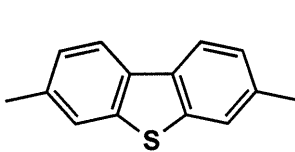
L-83



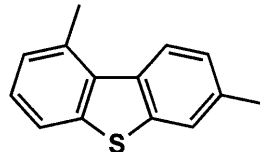
L-84



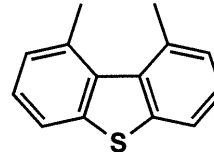
L-85



L-86



L-87



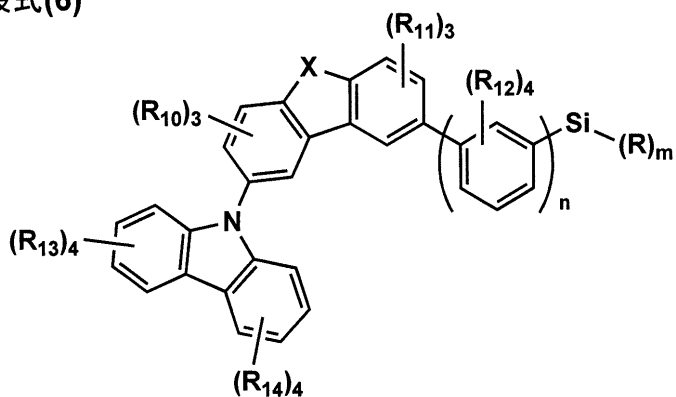
30

【0106】

《一般式(6)で表される化合物》

【化 1 5】

一般式(6)



40

【0107】

一般式(6)において、R、n、m及びXは、それぞれ、一般式(1)又は一般式(2)中のR、n、m及びXと同義である。

50

【 0 1 0 8 】

一般式 (6) において、 $R_{10} \sim R_{14}$ は、それぞれ、一般式 (4) 中の $R_{10} \sim R_{14}$ と同義である。

【 0 1 0 9 】

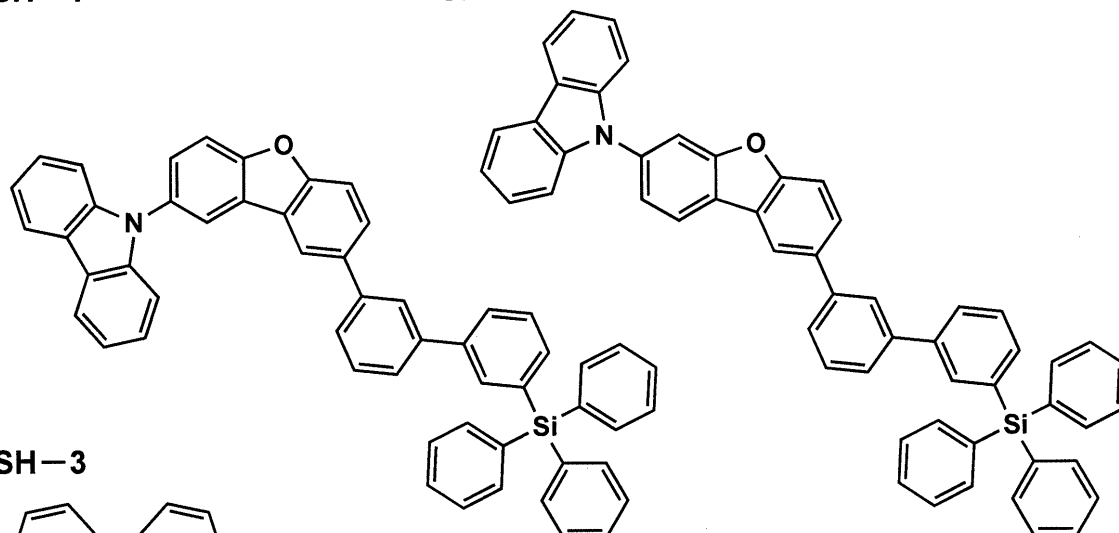
以下に、一般式 (1) ~ (6) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 1 0 】

【化 1 6】

SH-1

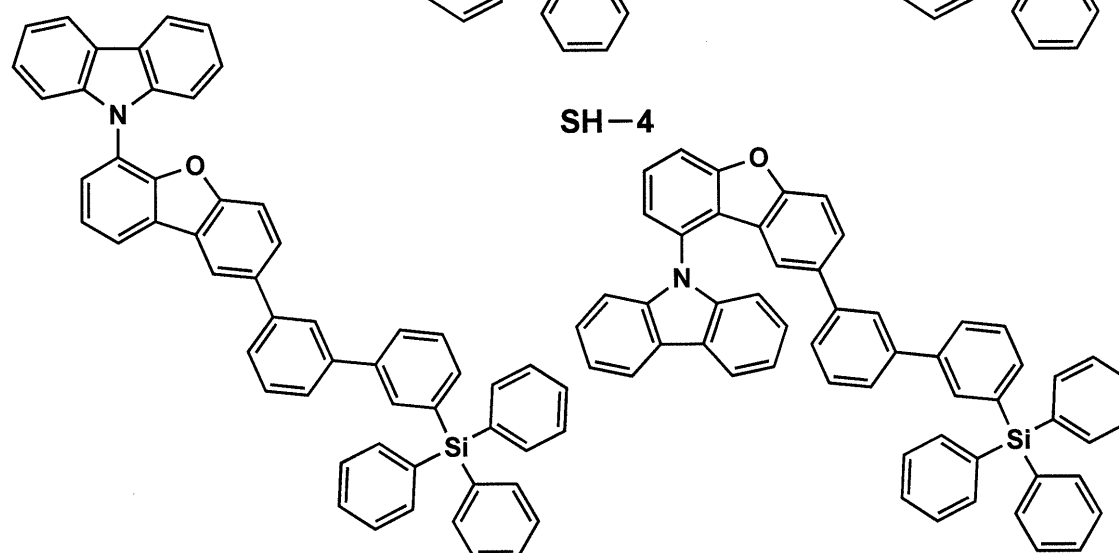
SH-2



10

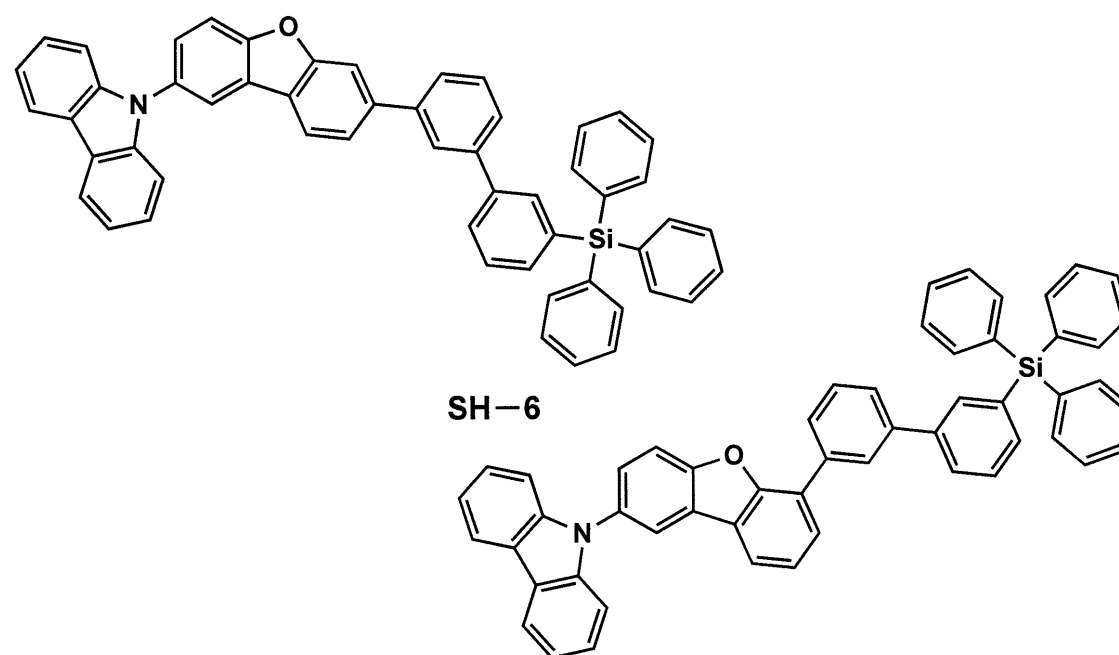
SH-3

SH-4



20

SH-5



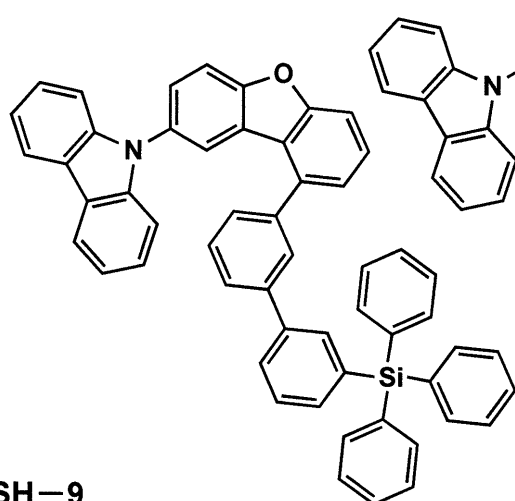
30

40

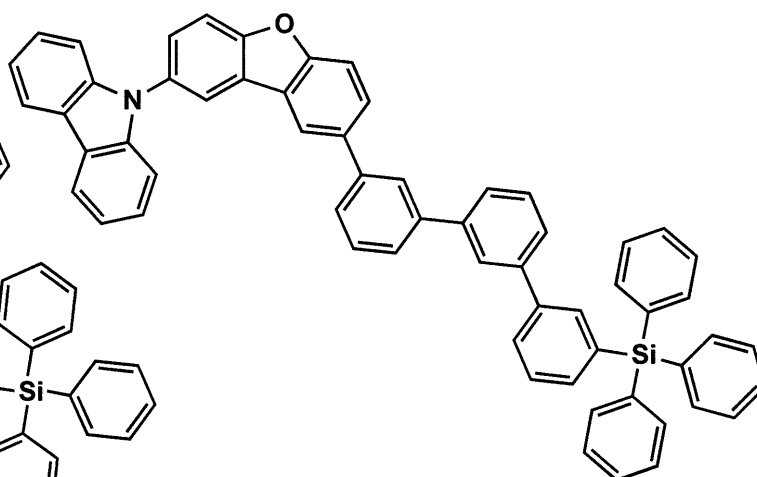
【 0 1 1 1】

【化 1 7】

SH-7

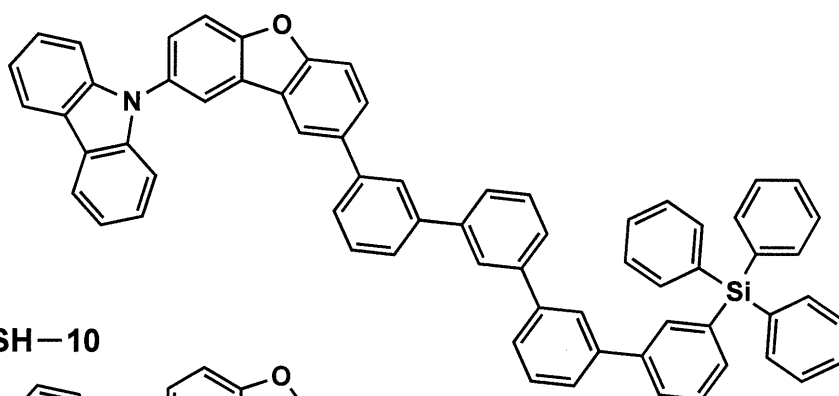


SH-8



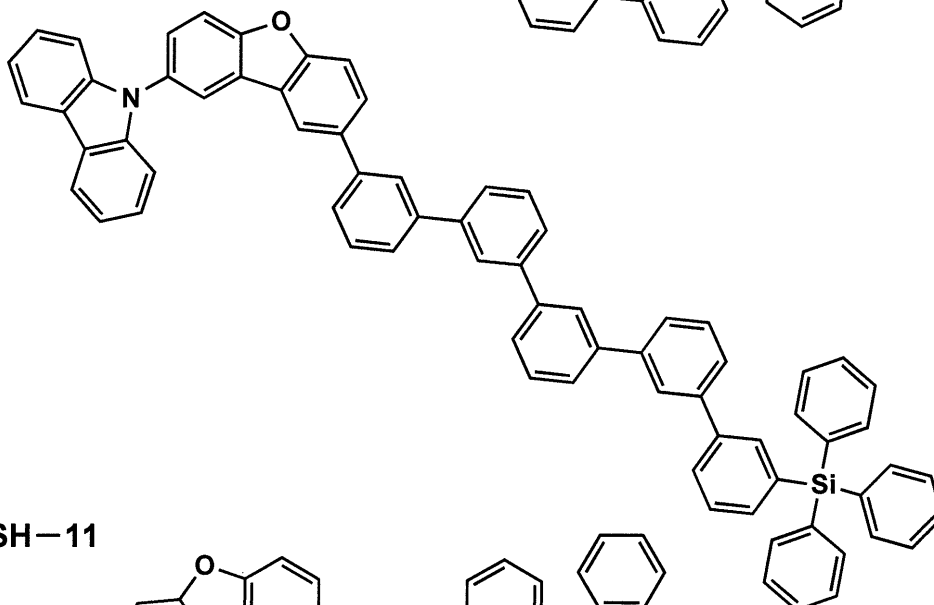
10

SH-9



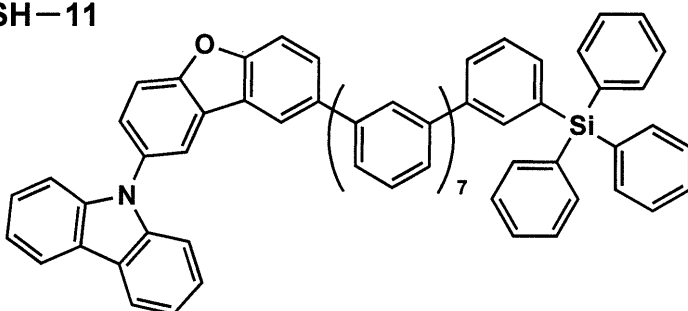
20

SH-10



30

SH-11

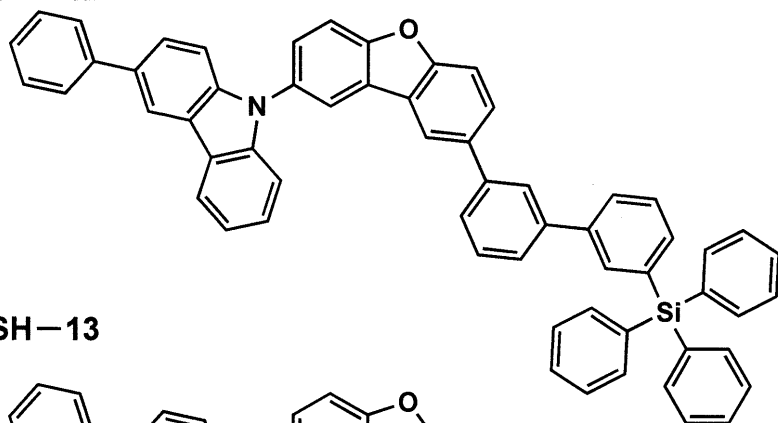


40

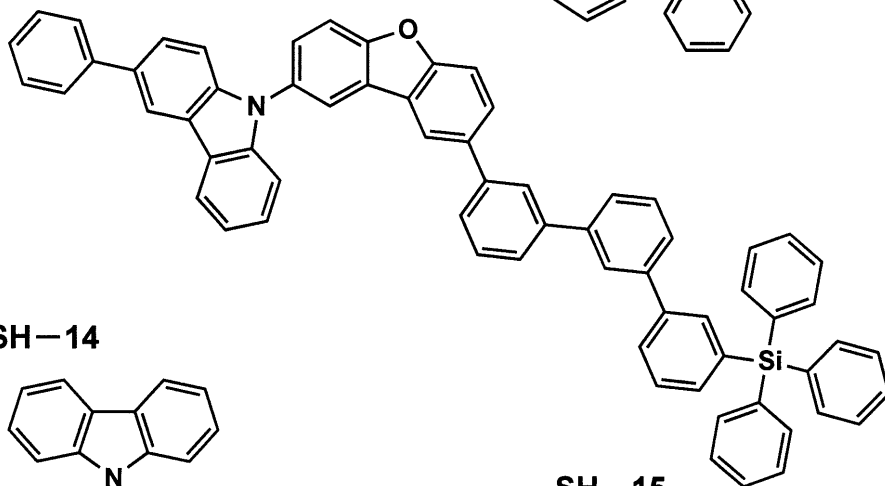
【 0 1 1 2】

【化 1 8】

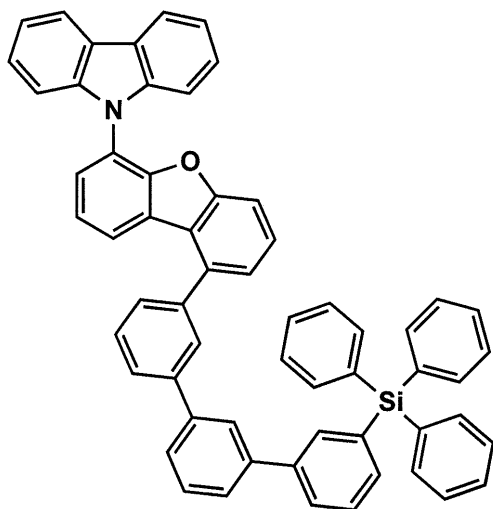
SH-12



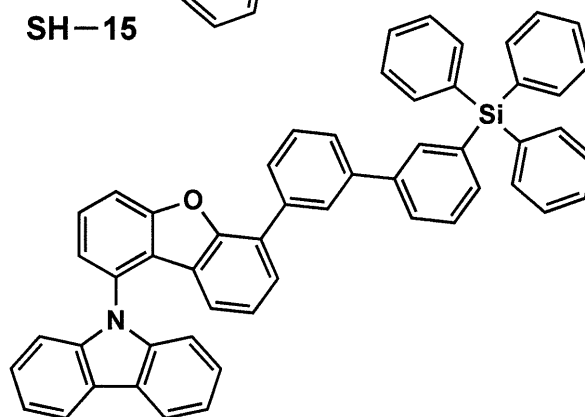
SH-13



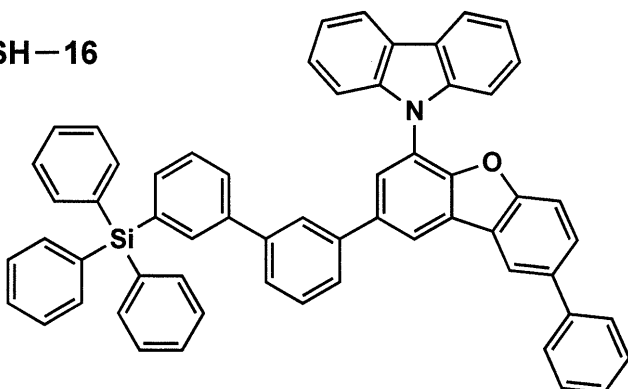
SH-14



SH-15



SH-16



【 0 1 1 3】

10

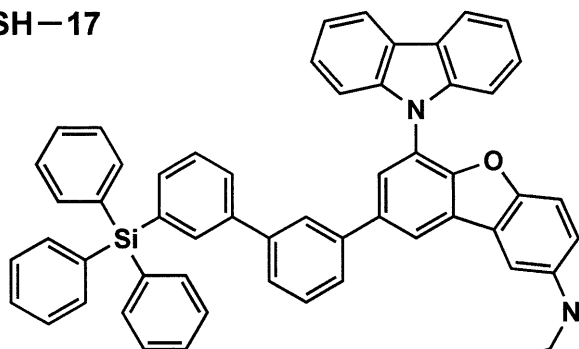
20

30

40

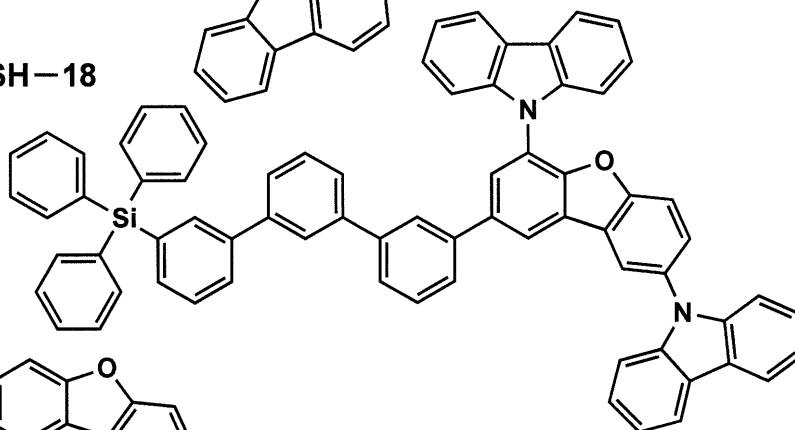
【化 19】

SH-17



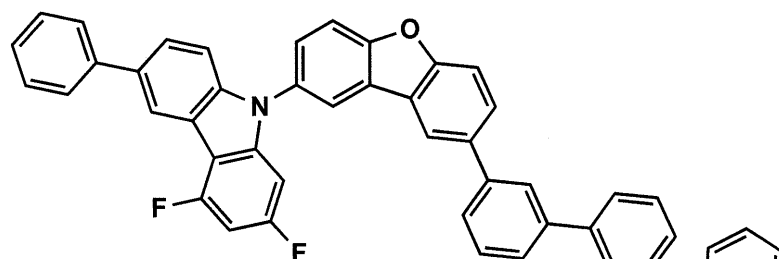
10

SH-18



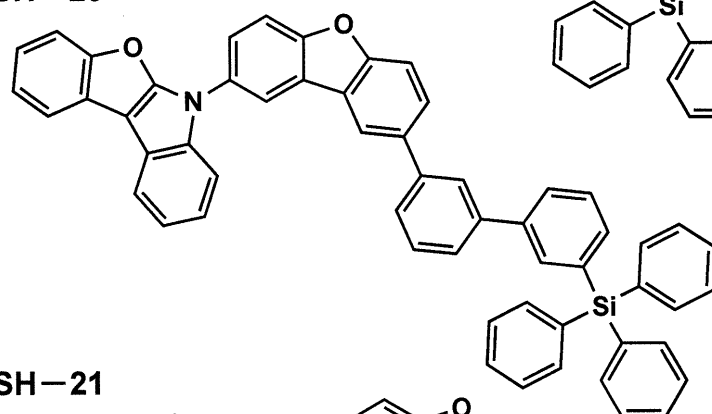
20

SH-19



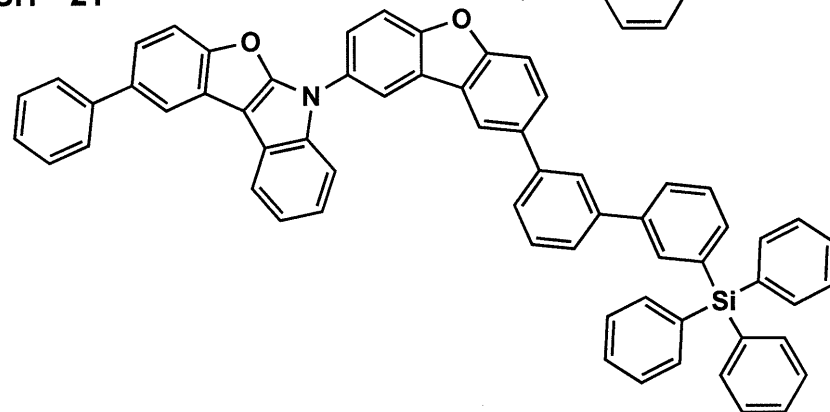
30

SH-20



40

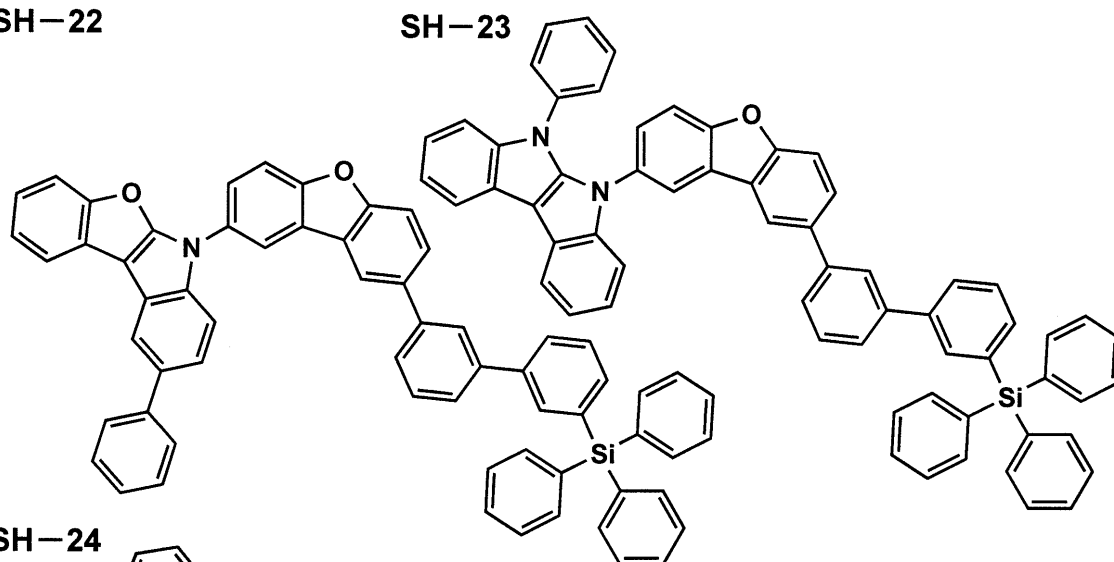
SH-21



【 0 1 1 4 】

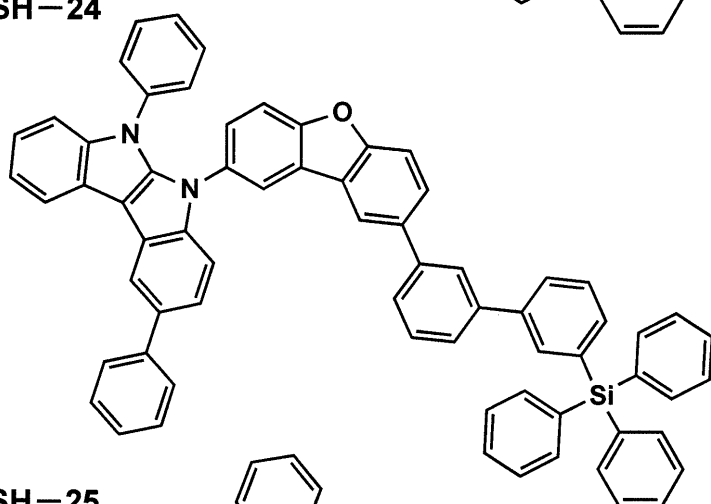
【化 20】

SH-22



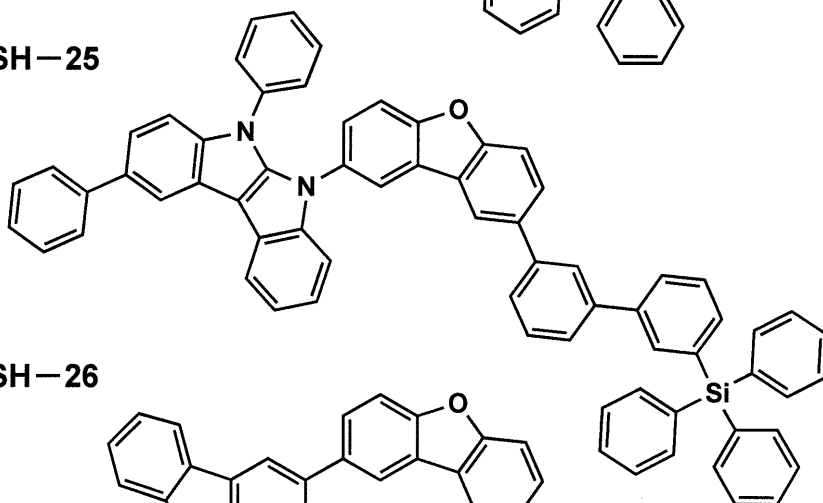
10

SH-24



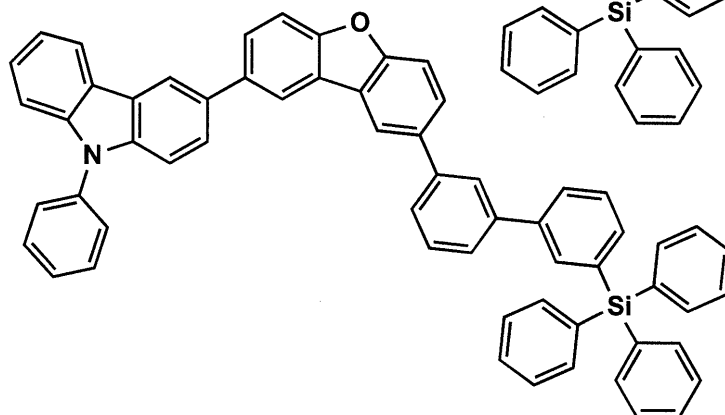
20

SH-25



30

SH-26

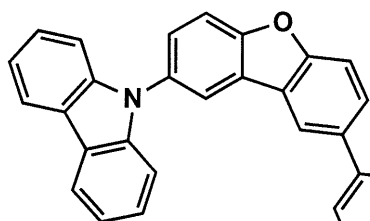


40

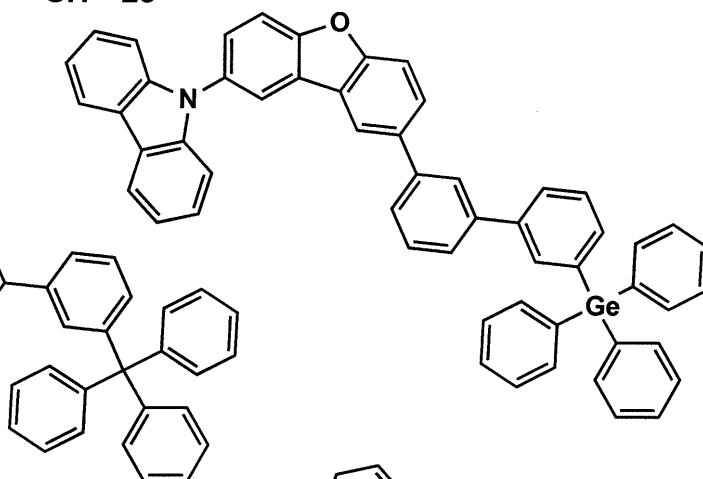
【0115】

【化 2 1】

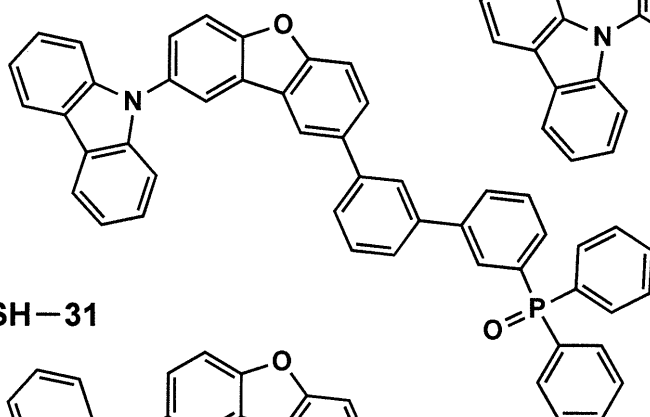
SH-27



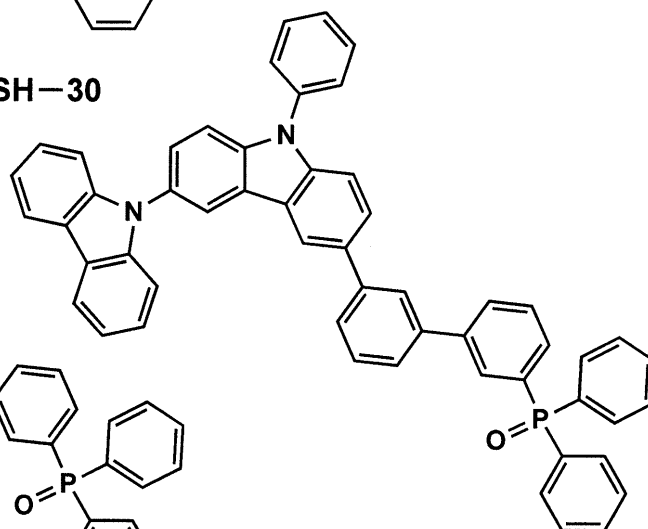
SH-28



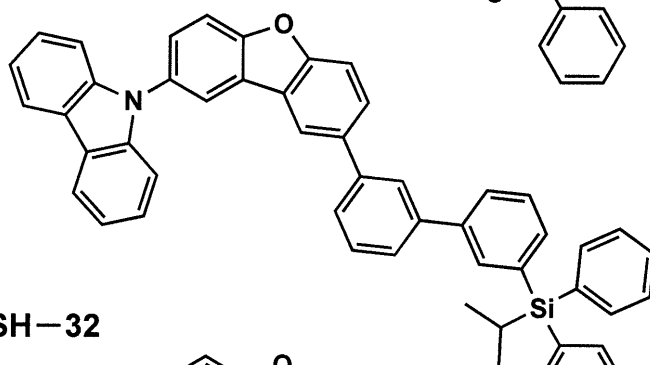
SH-29



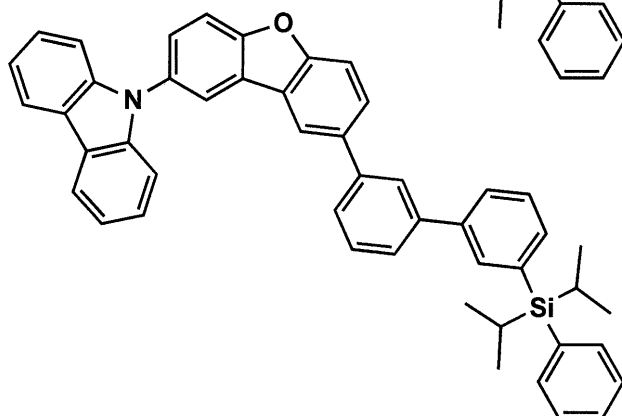
SH-30



SH-31



SH-32



10

20

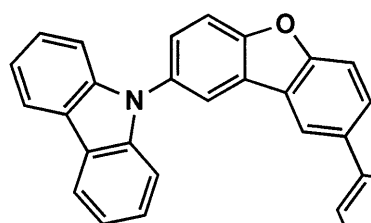
30

40

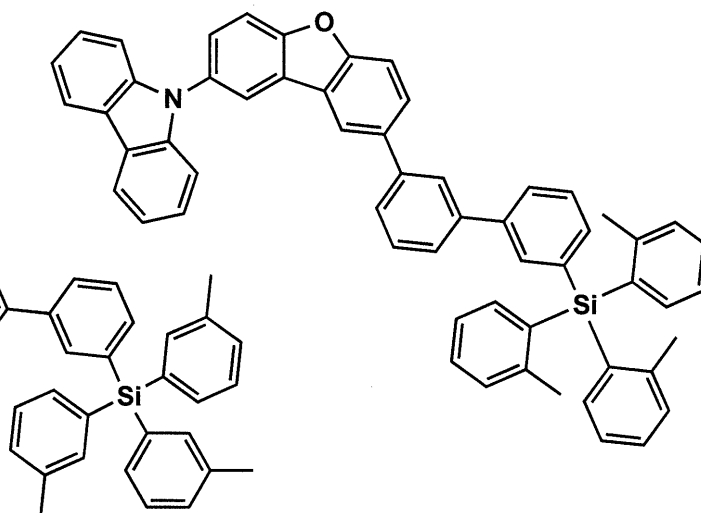
【 0 1 1 6 】

【化 2 2】

SH-33

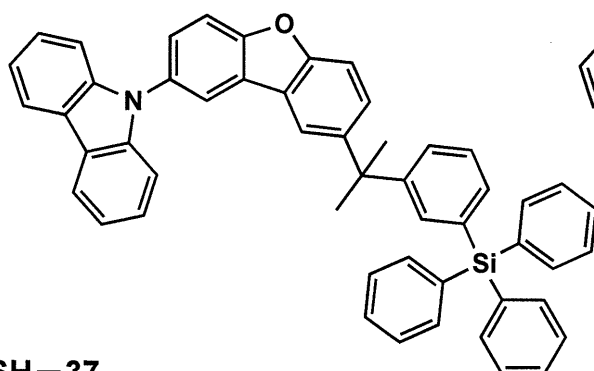


SH-34

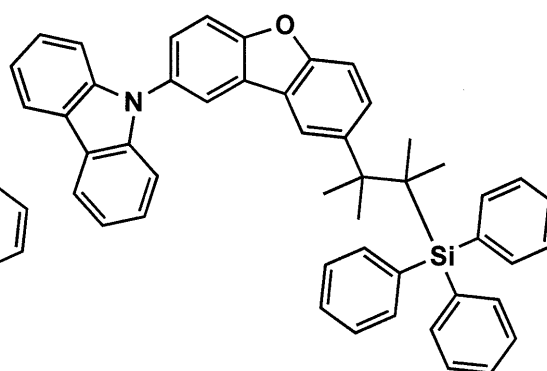


10

SH-35

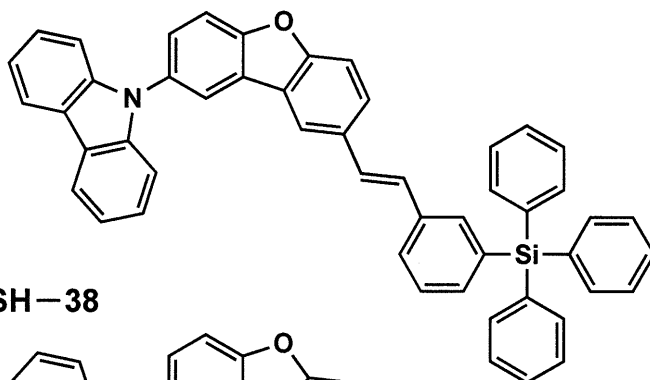


SH-36



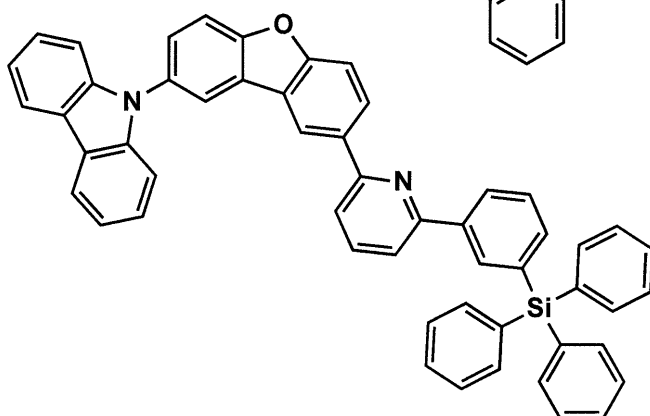
20

SH-37



30

SH-38

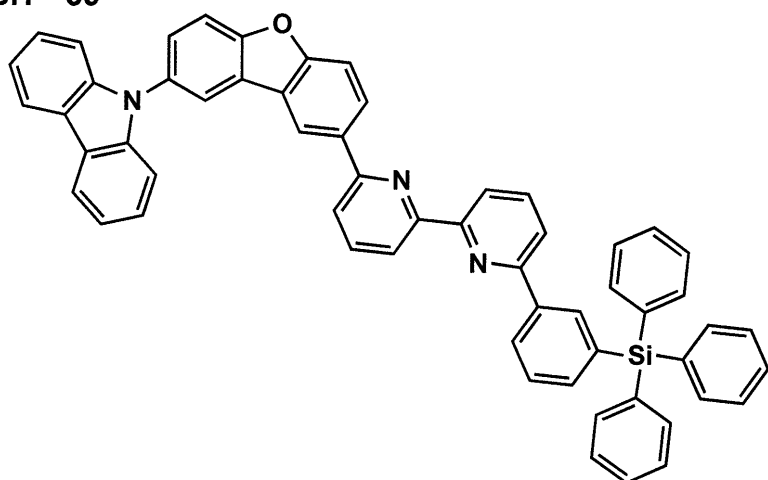


40

【 0 1 1 7 】

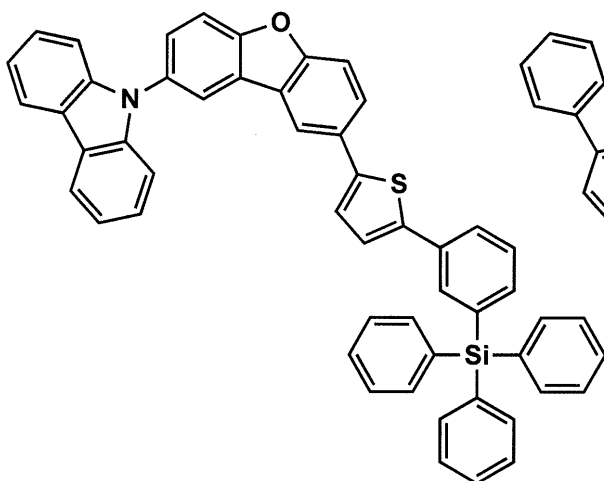
【化 2 3】

SH-39

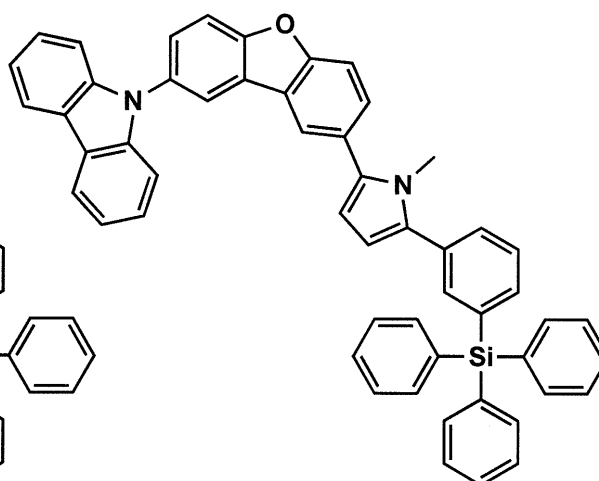


10

SH-40

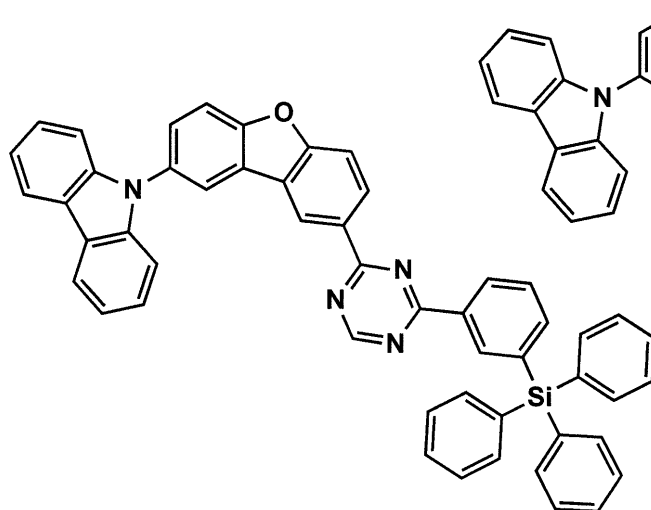


SH-41

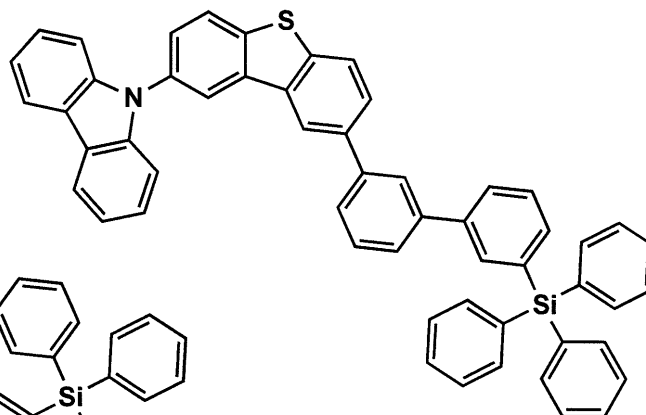


20

SH-42



SH-43



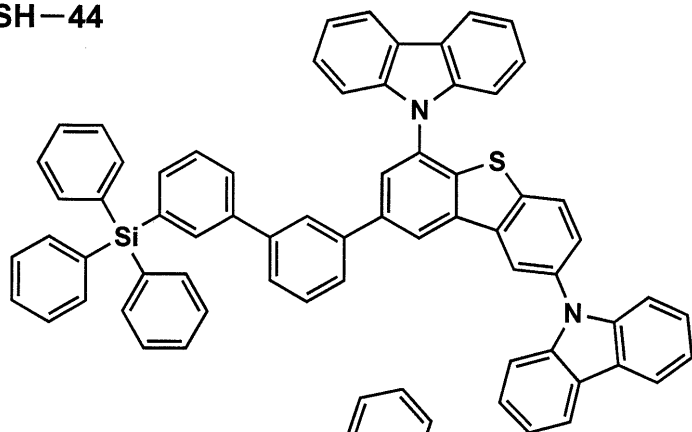
30

40

【 0 1 1 8】

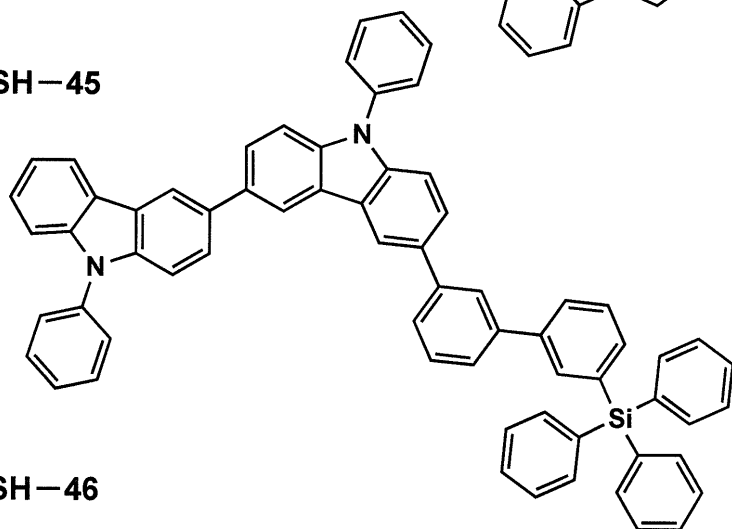
【化 2 4】

SH-44



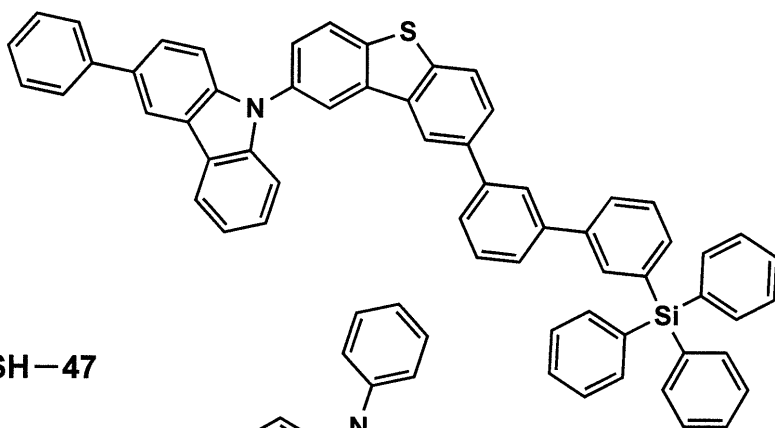
10

SH-45



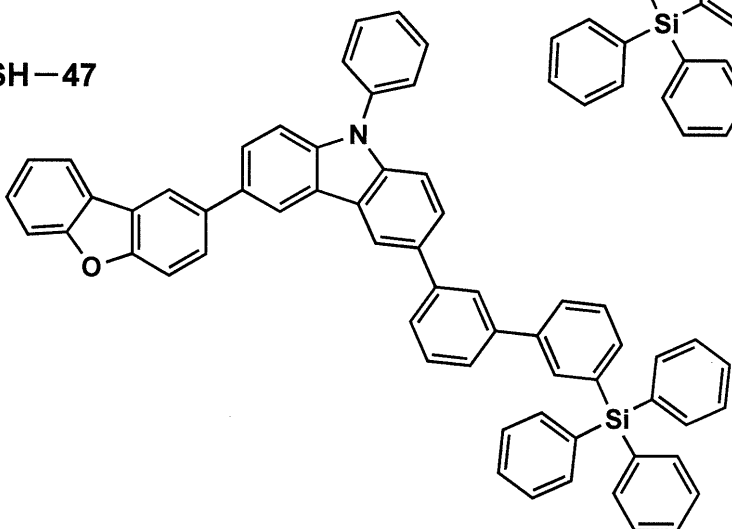
20

SH-46



30

SH-47

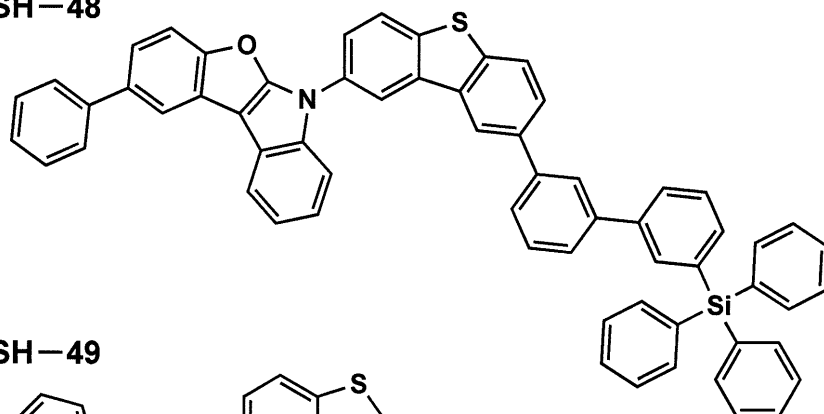


40

【 0 1 1 9 】

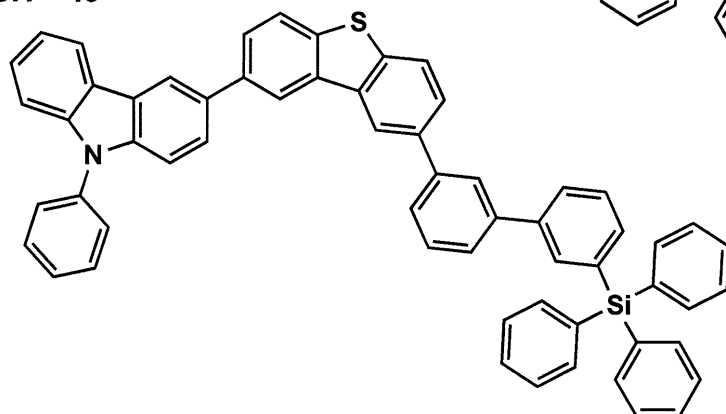
【化 2 5】

SH-48



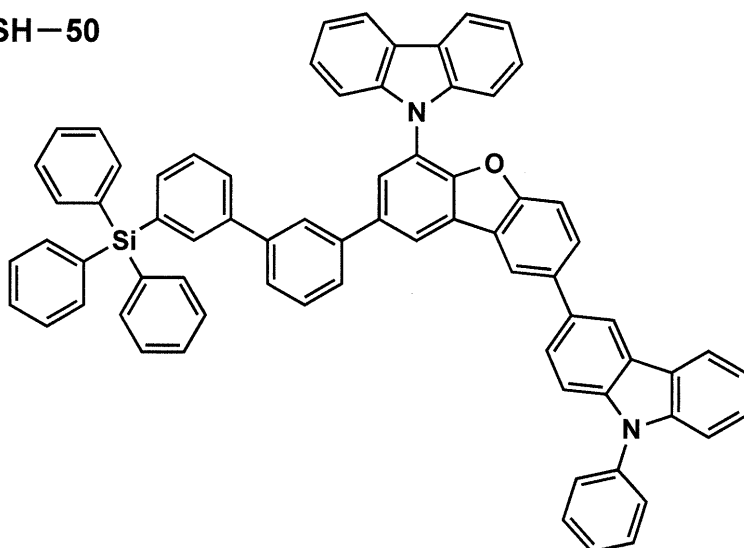
10

SH-49



20

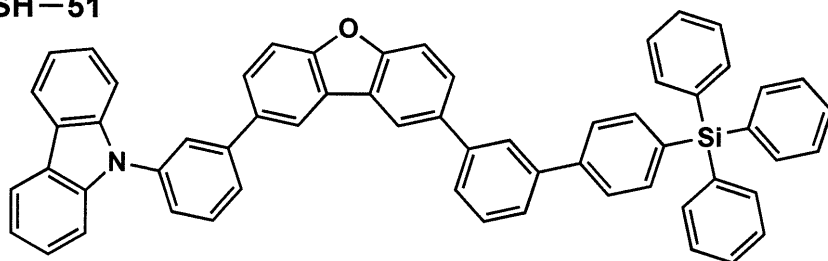
SH-50



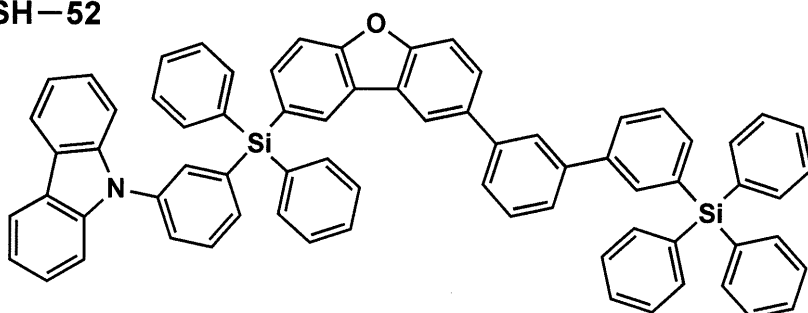
30

【 0 1 2 0 】

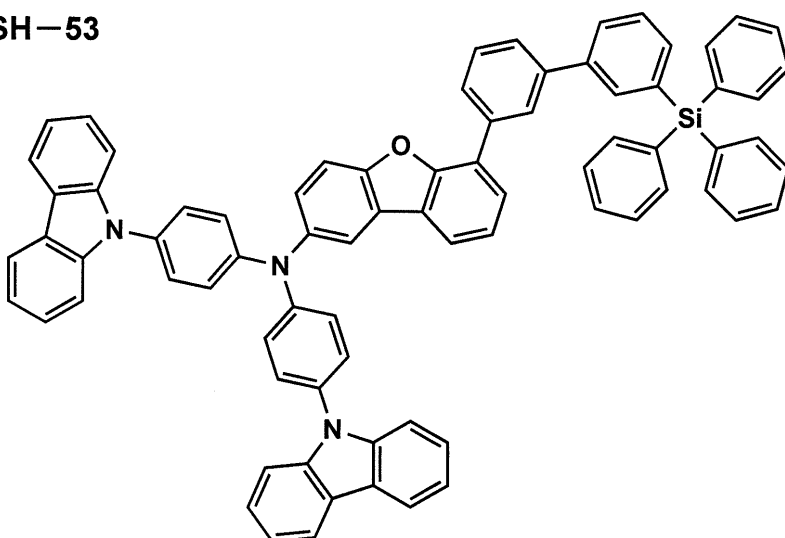
SH-51



10

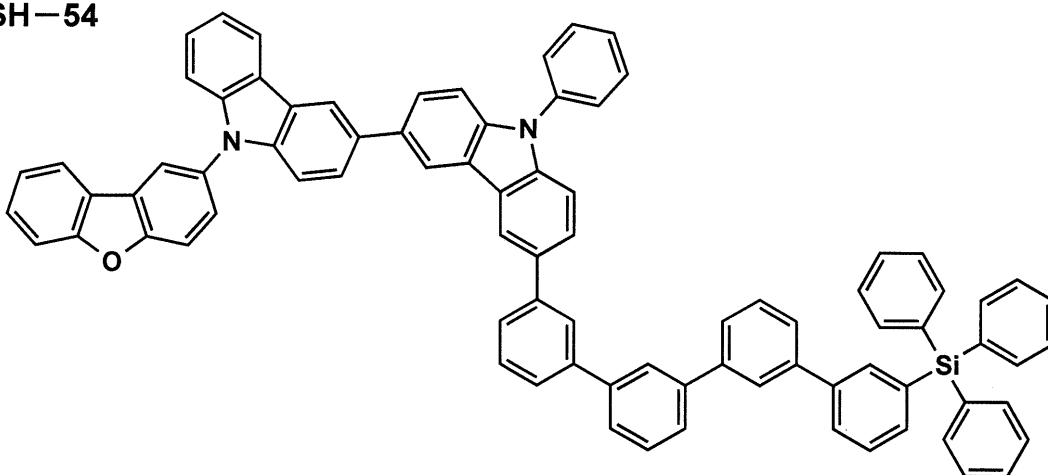


20



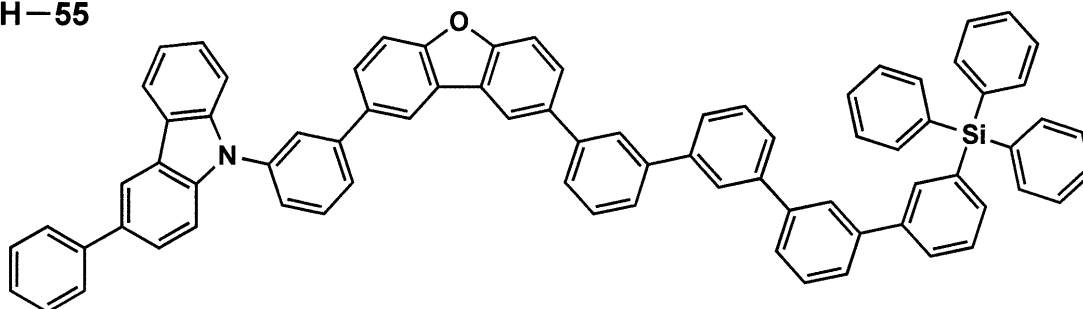
30

40



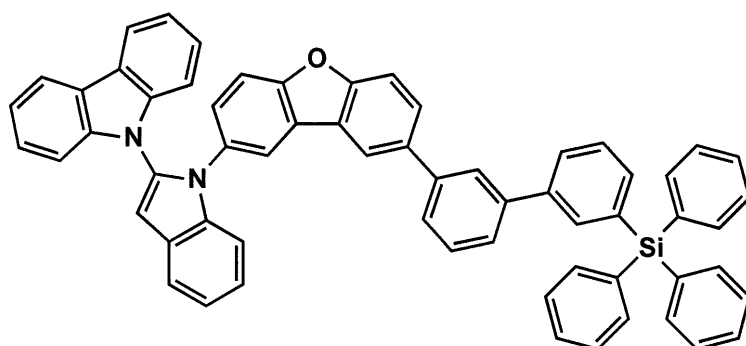
【 0 1 2 1 】

SH-55

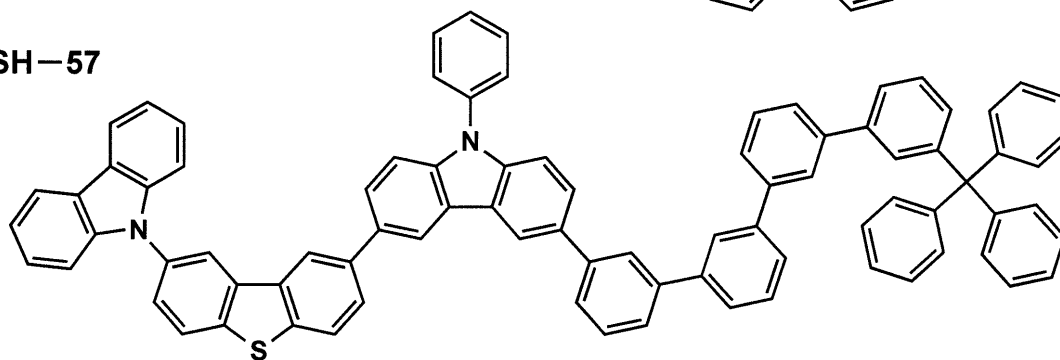


10

SH-56

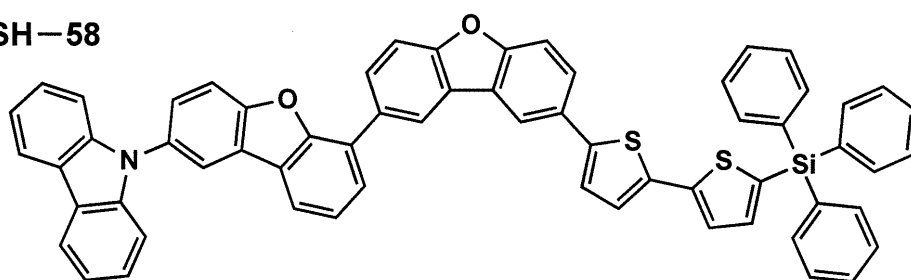


SH-57



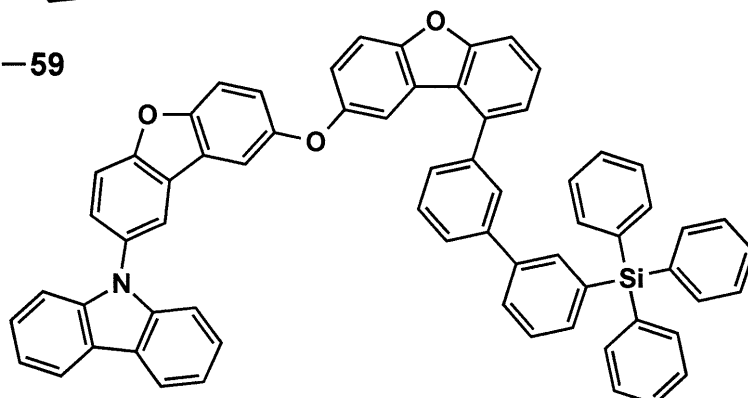
20

SH-58



30

SH-59

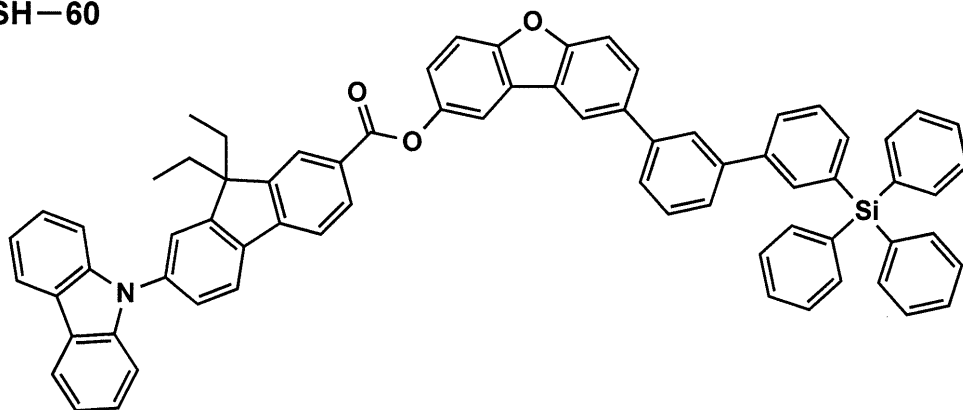


40

【 0 1 2 2 】

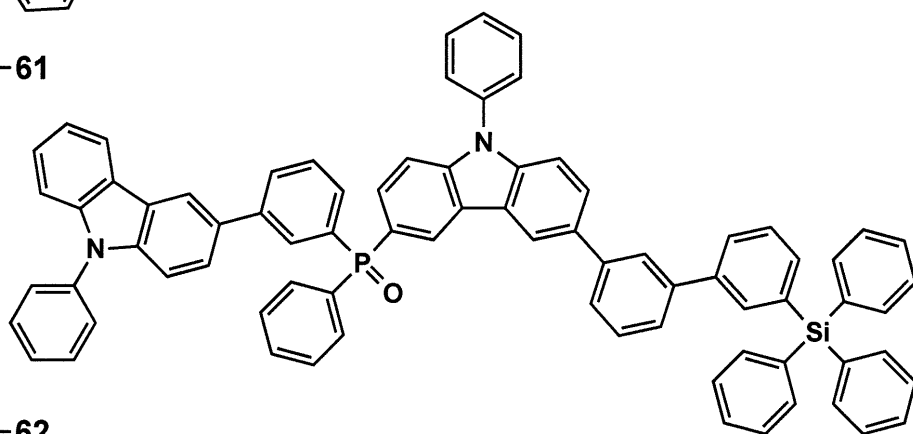
【化 2 8】

SH-60



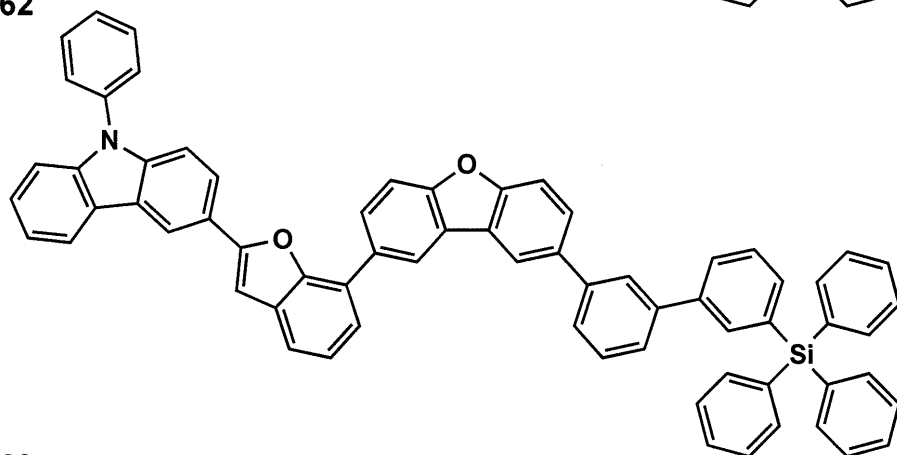
10

SH-61



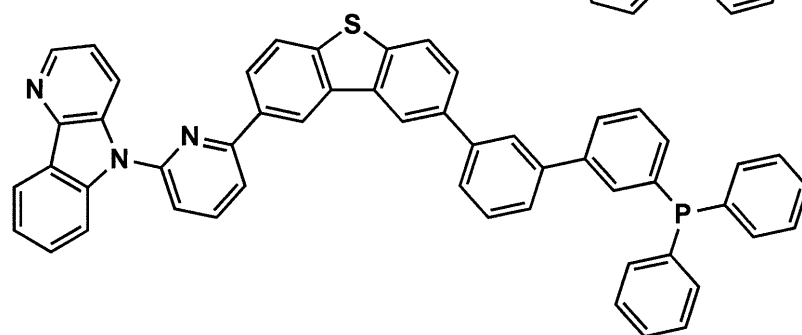
20

SH-62



30

SH-63

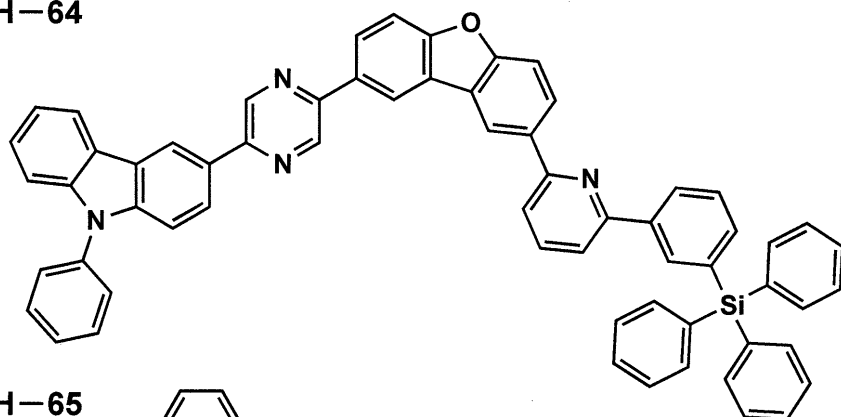


40

【 0 1 2 3】

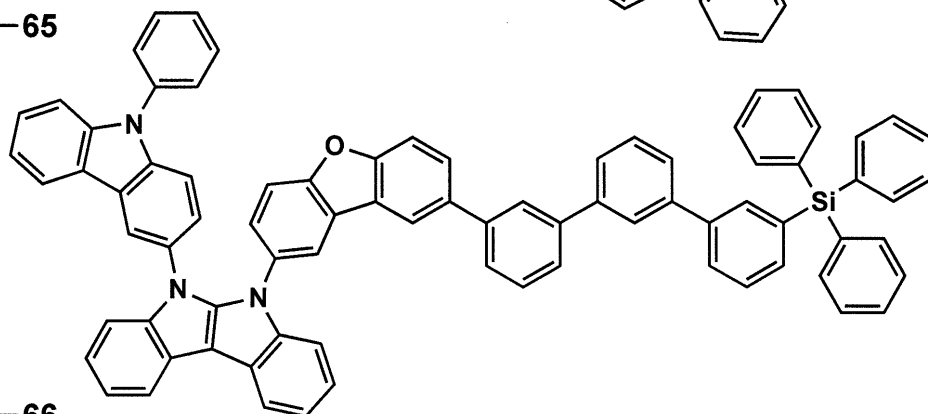
【化 2 9】

SH-64



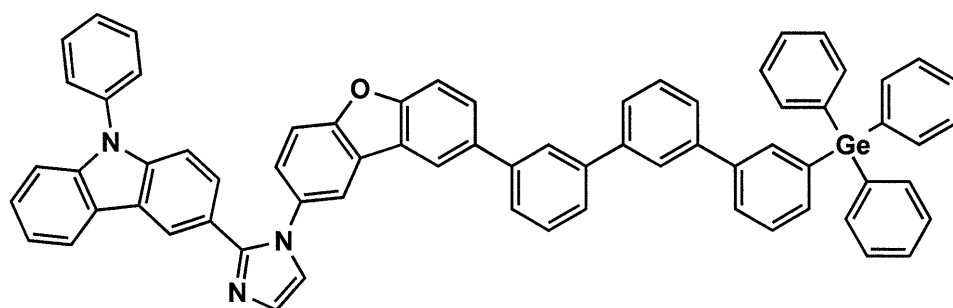
10

SH-65



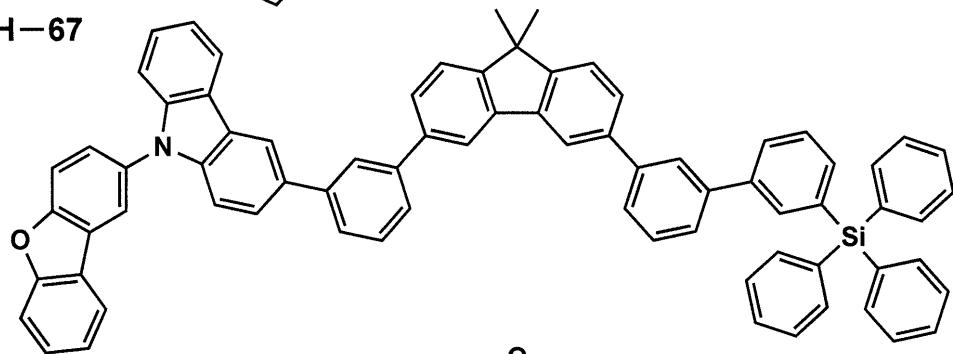
20

SH-66



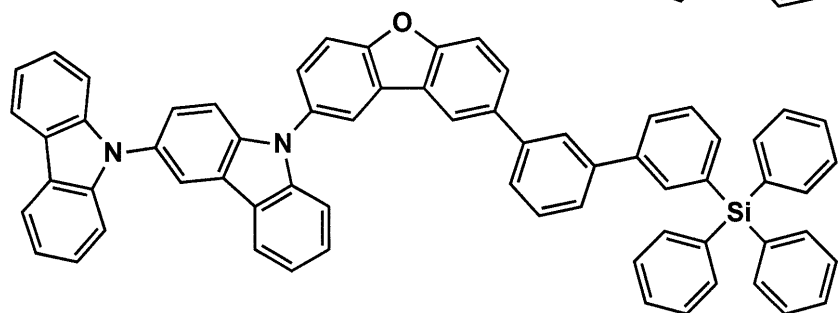
30

SH-67



40

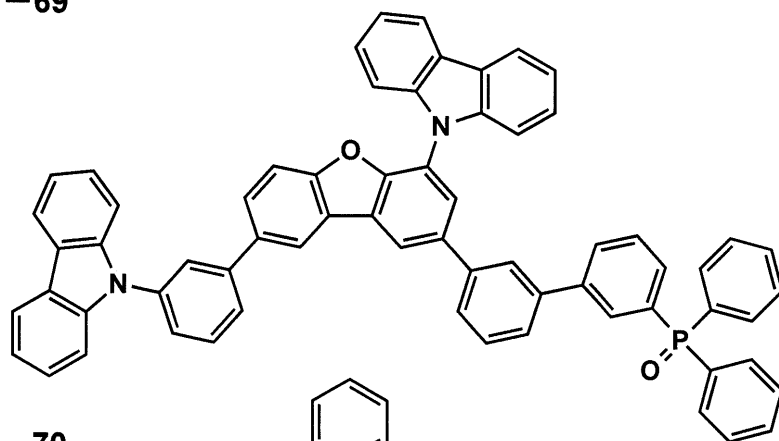
SH-68



【 0 1 2 4】

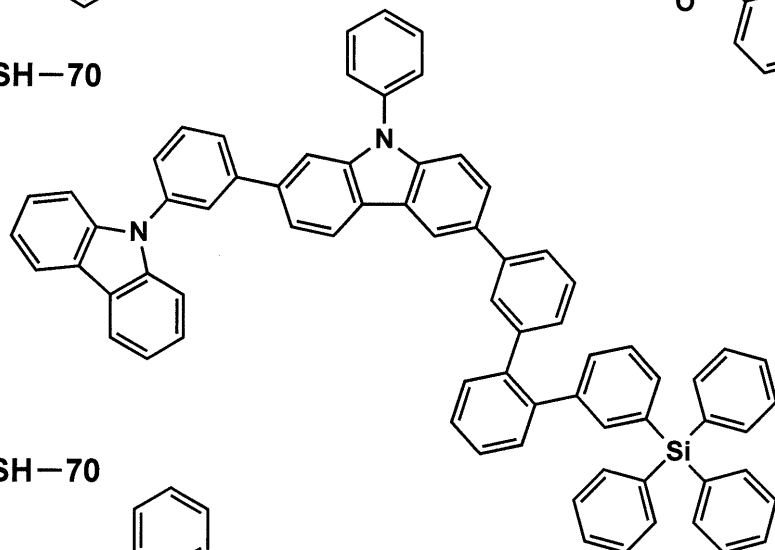
【化 3 0】

SH-69



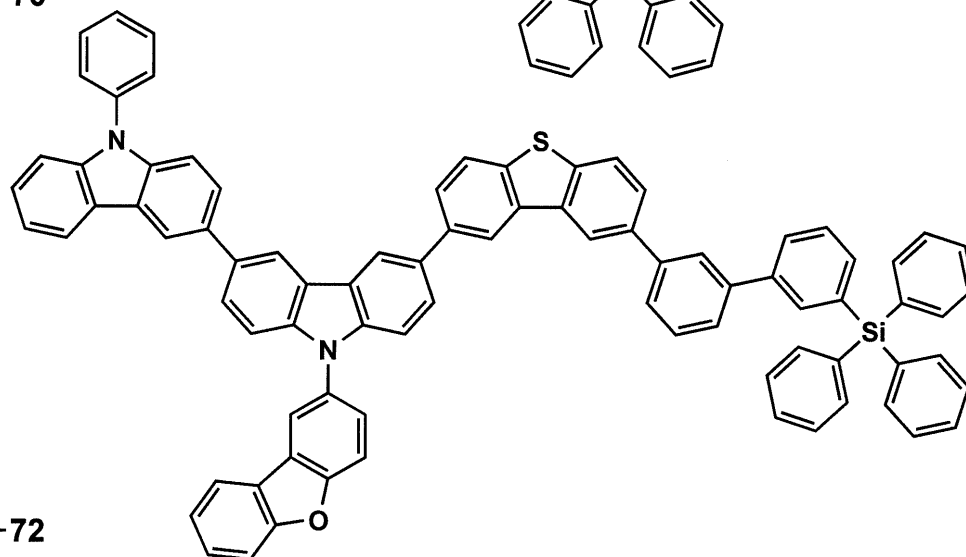
10

SH-70



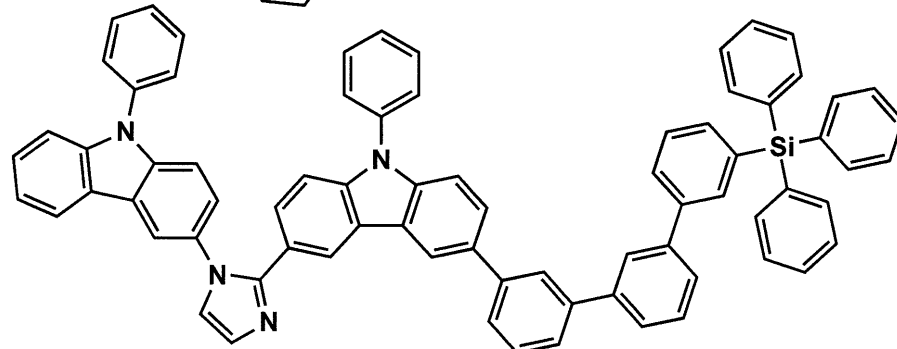
20

SH-70



30

SH-72



40

【 0 1 2 5】

合成例

50

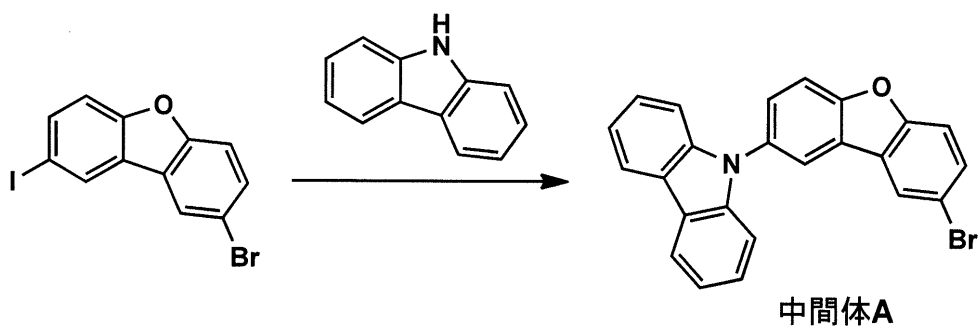
以下に、一般式(1)、(2)及び(4)で表される化合物の合成例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。上記した具体例のうちSH-1の合成方法を例にとって以下に説明する。

【0126】

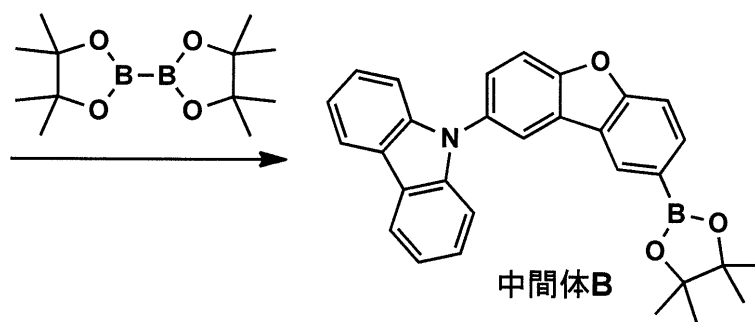
SH-1は以下のスキームに従って合成できる。

【0127】

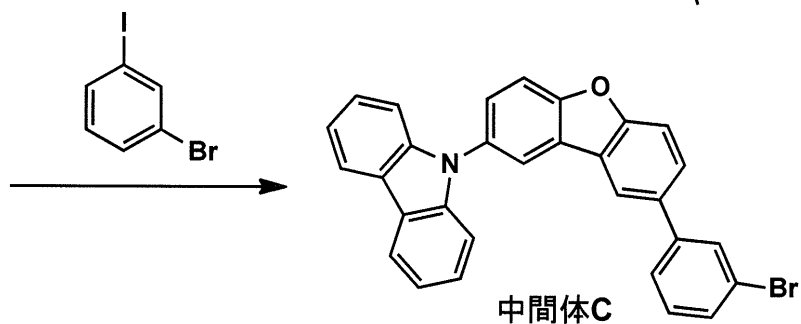
【化31】



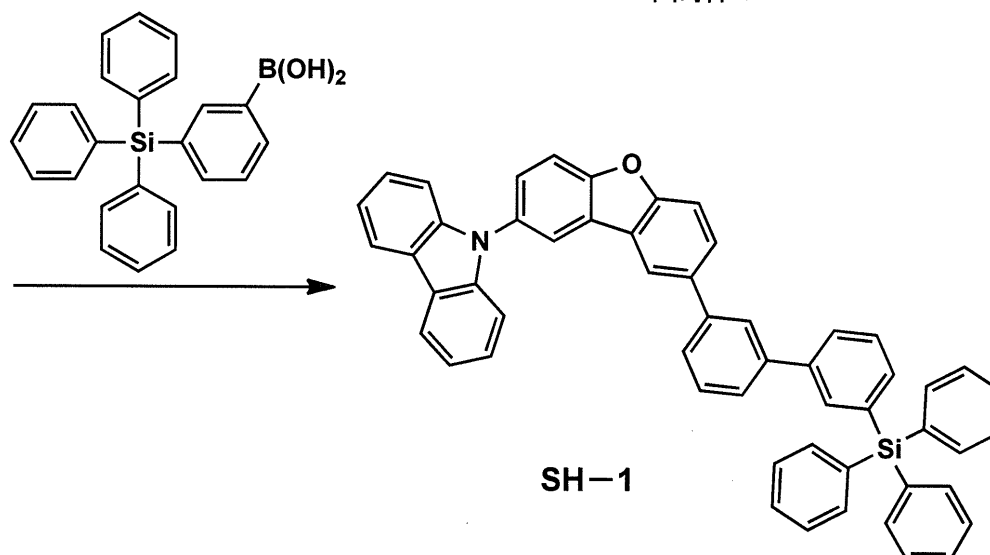
10



20



30



40

【0128】

50

200 ml 四つ口フラスコに、2 - ブロモ - 8 - ヨードジベンゾフラン 11.0 g、カルバゾール 4.9 g、銅粉 5.6 g、炭酸カリウム 6.1 g、ジメチルアセトアミド 100 ml を入れ、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを付けて油浴スターラー上にセットした。窒素気流下、内温 130 付近で 36 時間加熱還流して反応終了とした。

【0129】

反応終了後室温まで冷却した後、テトラヒドロフランを加え、ショートカラムにて不溶物と原点成分を除去した後、ジメチルアセトアミドが 50 ml 程度になるまで減圧下濃縮を行った。残渣に、エタノールを加え析出した結晶を濾取し、得られた個体をトルエンにて再結晶を行うことによって、中間体 A を 5.6 g (45.6%) 得た。

【0130】

100 ml 四つ口フラスコに、中間体 A 5.6 g、ビスピナコラートジボロン 4.6 g、PdCl₂(dppf) 0.53 g、酢酸カリウム 3.9 g、ジメチルアセトアミド 50 ml を入れ、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを付けて油浴スターラー上にセットした。窒素気流下、内温 90 付近で 48 時間加熱還流して反応終了とした。

【0131】

反応終了後、トルエン中に注入し不溶物を濾過した後、市水、brine にて洗浄を行い、硫酸マグネシウムにて乾燥を行った。その溶液をショートカラムにて精製した後、ヘプタンにて再結晶を行うことによって中間体 B を 4.9 g (78.8%) 得た。

【0132】

200 ml 四つ口フラスコに、中間体 B 4.9 g、1,3 - ヨードプロモベンゼン 6.0 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.25 g、ジメトキシエタン 100 ml、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 15 ml を入れ、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを付けて油浴スターラー上にセットした。窒素気流下、内温 75 付近で 14 時間加熱還流して反応終了とした。

【0133】

反応終了後、トルエンで抽出し、減圧下濃縮を行った。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製を行うことによって中間体 C を 3.3 g (64.2%) 得た。

【0134】

100 ml 四つ口フラスコに、中間体 C 3.3 g、(3 - (トリフェニルシリル)フェニル)ボロン酸 3.1 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.16 g、ジオキサン 50 ml、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 9 ml を入れ、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを付けて油浴スターラー上にセットした。窒素気流下、内温 80 付近で 15 時間加熱還流して反応終了とした。

【0135】

反応終了後、室温まで放冷した後、市水 200 ml 中に投入し、析出した結晶を濾過し、得られた結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した後、ヘプタンにて再結晶を行うことによって SH - 1 を 3.7 g (73.2%)。化合物 SH - 1 の構造はマスペクトル及び ¹H - NMR で確認した。

【0136】

MASS spectrum (ESI): m/z = 744 [M⁺]
¹H - NMR (THF - d₈, 400 MHz): 8.14 (¹H、d)、8.01 (¹H、d)、7.78 (¹H、d)、7.25 - 7.74 (34 H、m)

本発明に係る一般式 (1) で表される化合物、及び一般式 (2)、(4) で表される化合物は、正孔阻止材料、電子阻止材料、ホストとして用いられることが好ましく、より好ましくはホストとして用いられることである。

【0137】

またホストとして後述する公知のホストを併用することができる。

【0138】

《有機 EL 素子の構成層》

本発明の有機 EL 素子の構成層について説明する。本発明の有機 EL 素子における代表

10

20

30

40

50

的な素子構成としては以下の構成を上げることができるが、これらに限定されるものではない。

- (i) 陽極 / 発光層 / 陰極
- (ii) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (iii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- (iv) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (v) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- (vi) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (vii) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / (電子阻止層 /) 発光層 / (正孔素子層 /) 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

10

上記の中で (vii) の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【 0 1 3 9 】

必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層 (正孔障壁層ともいう) や電子注入層 (陰極バッファ層ともいう) を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻止層 (電子障壁層ともいう) や正孔注入層 (陽極バッファ層ともいう) を設けてもよい。

【 0 1 4 0 】

本発明に係る電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層であり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。また、複数層で構成されていてもよい。

【 0 1 4 1 】

本発明に係る正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。また、複数層で構成されていてもよい。

20

【 0 1 4 2 】

上記の代表的な素子構成において、陽極と陰極を除いた層を「有機層」ともいう。

【 0 1 4 3 】

(タンデム構造)

また、本発明に係る有機 E L 素子は、少なくとも 1 層の発光層を含む発光ユニットを複数積層した、いわゆるタンデム構造の素子であってもよい。タンデム構造の代表的な素子構成としては、例えば以下の構成を挙げることができる。

【 0 1 4 4 】

陽極 / 第 1 発光ユニット / 中間層 / 第 2 発光ユニット / 中間層 / 第 3 発光ユニット / 陰極

30

ここで、上記第 1 発光ユニット、第 2 発光ユニット及び第 3 発光ユニットは全て同じであっても、異なってもよい。また二つの発光ユニットが同じであり、残る一つが異なってもよい。

【 0 1 4 5 】

複数の発光ユニットは直接積層されていても、中間層を介して積層されていてもよく、中間層は、一般的に中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料構成を用いることができる。

【 0 1 4 6 】

40

中間層に用いられる材料としては、例えば、ITO (インジウム・錫酸化物)、IZO (インジウム・亜鉛酸化物)、 ZnO_2 、TiN、ZrN、HfN、 TiO_x 、 VO_x 、CuI、InN、GaN、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 LaB_6 、 RuO_2 、Al 等の導電性無機化合物層や、Au / Bi_2O_3 等の 2 層膜や、 SnO_2 / Ag / SnO_2 、ZnO / Ag / ZnO、 Bi_2O_3 / Au / Bi_2O_3 、 TiO_2 / TiN / TiO_2 、 TiO_2 / ZrN / TiO_2 等の多層膜、また C 60 等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物層、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物層等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 1 4 7 】

50

発光ユニット内の好ましい構成としては、例えば上記の代表的な素子構成で挙げた(1)～(7)の構成から、陽極と陰極を除いたもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0148】

タンデム型有機EL素子の具体例としては、例えば、米国特許第6,337,492号、米国特許第7,420,203号、米国特許第7,473,923号、米国特許第6,872,472号、米国特許第6,107,734号、米国特許第6,337,492号、国際公開第2005/009087号、特開2006-228712号、特開2006-24791号、特開2006-49393号、特開2006-49394号、特開2006-49396号、特開2011-96679号、特開2005-340187号、特許第4711424号、特許第3496681号、特許第3884564号、特許第4213169号、特開2010-192719号、特開2009-076929号、特開2008-078414号、特開2007-059848号、特開2003-272860号、特開2003-045676号、国際公開第2005/094130号等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

10

【0149】

以下、本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

【0150】

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極又は隣接層から注入されてくる電子及び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層であり、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、本発明で規定する要件を満たしていれば、その構成に特に制限はない。

20

【0151】

発光層の膜厚の総和は、特に制限はないが、形成する膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、且つ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2nm～5μmの範囲に調整することが好ましく、より好ましくは2nm～500nmの範囲に調整され、更に好ましくは5nm～200nmの範囲に調整される。

【0152】

また、本発明の個々の発光層の膜厚としては、2nm～1μmの範囲に調整することが好ましく、より好ましくは2nm～200nmの範囲に調整され、更に好ましくは3nm～150nmの範囲に調整される。

30

【0153】

本発明の発光層には、発光ドーパント(発光性ドーパント化合物、ドーパント化合物、単にドーパントともいう)と、ホスト化合物(マトリックス材料、発光ホスト化合物、単にホストともいう)とを含有することが好ましい。

【0154】

《発光ドーパント》

本発明に係る発光ドーパントについて説明する。

【0155】

発光ドーパントとしては、蛍光発光性ドーパント(蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう)と、リン光発光性ドーパント(リン光ドーパント、リン光性化合物ともいう)が好ましく用いられる。本発明においては、少なくとも1層の発光層がリン光発光ドーパントを含有することが好ましい。

40

【0156】

発光層中の発光ドーパントの濃度については、使用される特定のドーパント及びデバイスの必要条件に基づいて、任意に決定することができ、発光層の膜厚方向に対し、均一な濃度で含有されていてもよく、また任意の濃度分布を有していてもよい。

【0157】

また、本発明に係る発光ドーパントは、複数種を併用して用いてもよく、構造の異なる

50

ドーパント同士の組み合わせや、蛍光発光性ドーパントとリン光発光性ドーパントとを組み合わせ用いてもよい。これにより、任意の発光色を得ることができる。

【0158】

本発明の有機EL素子や本発明に係る化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985）の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタセンシング（株）製）で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

【0159】

本発明においては、1層又は複数層の発光層が、発光色の異なる複数の発光ドーパントを含有し、白色発光を示すことも好ましい。

10

【0160】

白色を示す発光ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば青と橙や、青と緑と赤の組み合わせ等が挙げられる。

【0161】

本発明の有機EL素子における白色とは、2度視野角正面輝度を前述の方法により測定した際に、1000cd/m²でのCIE1931表色系における色度が $x = 0.39 \pm 0.09$ 、 $y = 0.38 \pm 0.08$ の領域内にあることが好ましい。

【0162】

（1.1）蛍光発光性ドーパント

本発明に係る蛍光発光性ドーパント（以下、「蛍光ドーパント」ともいう）について説明する。

20

【0163】

本発明に係る蛍光ドーパントは、励起一重項からの発光が可能な化合物であり、励起一重項からの発光が観測される限り特に限定されない。

【0164】

本発明に係る蛍光ドーパントとしては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、アリアルアセチレン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、ハウ素錯体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、シアニン誘導体、クロコニウム誘導体、スクアリウム誘導体、オキソベンツアントラセン誘導体、フルオレセイン誘導体、ローダミン誘導体、ピリリウム誘導体、ペリレン誘導体、ポリチオフエン誘導体、又は希土類錯体系化合物等が挙げられる。

30

【0165】

また、近年では遅延蛍光を利用した発光ドーパントも開発されており、これらを用いてもよい。

【0166】

遅延蛍光を利用した発光ドーパントの具体例としては、例えば、国際公開第2011/156793号、特開2011-213643号、特開2010-93181号等に記載の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0167】

40

（1.2）リン光発光性ドーパント

本発明に係るリン光発光性ドーパント（以下、「リン光ドーパント」ともいう）について説明する。

【0168】

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

【0169】

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

50

善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。

【0170】

リン光ドーパントの発光は原理としては二種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型である。もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、リン光ドーパントの励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

10

【0171】

リン光ドーパントは、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

【0172】

本発明に使用できる公知のリン光ドーパントの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物等が挙げられる。

【0173】

Nature 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett. 78, 1622(2001)、Adv. Mater. 19, 739(2007)、Chem. Mater. 17, 3532(2005)、Adv. Mater. 17, 1059(2005)、国際公開第2009100991号、国際公開第2008101842号、国際公開第2003040257号、米国特許公開第2006835469号、米国特許公開第20060202194号、米国特許公開第20070087321号、米国特許公開第20050244673号、Inorg. Chem. 40, 1704(2001)、Chem. Mater. 16, 2480(2004)、Adv. Mater. 16, 2003(2004)、Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett. 86, 153505(2005)、Chem. Lett. 34, 592(2005)、Chem. Commun. 2906(2005)、Inorg. Chem. 42, 1248(2003)、国際公開第2009050290号、国際公開第2002015645号、国際公開第2009000673号、米国特許公開第20020034656号、米国特許第7332232号、米国特許公開第20090108737号、米国特許公開第20090039776号、米国特許第6921915号、米国特許第6687266号、米国特許公開第20070190359号、米国特許公開第20060008670号、米国特許公開第20090165846号、米国特許公開第20080015355号、米国特許第7250226号、米国特許第7396598号、米国特許公開第20060263635号、米国特許公開第20030138657号、米国特許公開第20030152802号、米国特許第7090928号、Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1(2008)、Chem. Mater. 18, 5119(2006)、Inorg. Chem. 46, 4308(2007)、Organometallics 23, 3745(2004)、Appl. Phys. Lett. 74, 1361(1999)、国際公開第2002002714号、国際公開第2006009024号、国際公開第2006056418号、国際公開第2005019373号、国際公開第2005123873号、国際公開第2005123873号、国際公開第2007004380号、国際公開第2006082742号、米国特許公開第20060251923号、米国特許公開第20050260441号、米国特許第7393599号、米国特許第7534505号、米国特許第7445855号、米国特許公開第20070190359号、米国特許公開第20080297033号、米国特許第7338722号、米国特許公開第20020134984号、米国特許第7279704号、米国特許公開第2006098120号、米国特許公開第2006103874号、国際

20

30

40

50

公開第2005076380号、国際公開第2010032663号、国際公開第2008140115号、国際公開第2007052431号、国際公開第2011134013号、国際公開第2011157339号、国際公開第2010086089号、国際公開第2009113646号、国際公開第2012020327号、国際公開第2011051404号、国際公開第2011004639号、国際公開第2011073149号、特開2012-069737号公報、特願2011-181303号公報、特開2009-114086号公報、特開2003-81988号公報、特開2002-302671号、特開2002-363552号公報等である。

【0174】

中でも、好ましいリン光ドーパントとしてはIrを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含む錯体が好ましい。

10

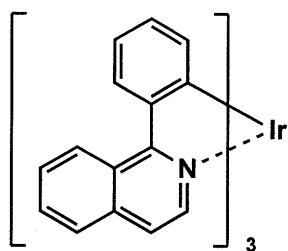
【0175】

ここで、本発明に使用できる公知のリン光ドーパントの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

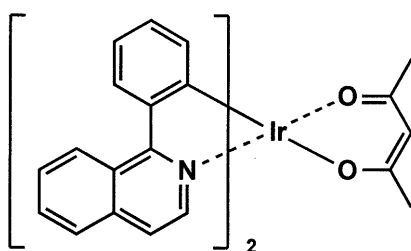
【0176】

【化 3 2】

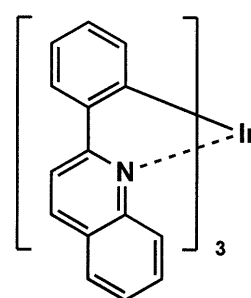
D-1



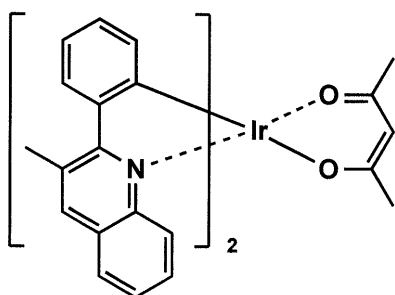
D-2



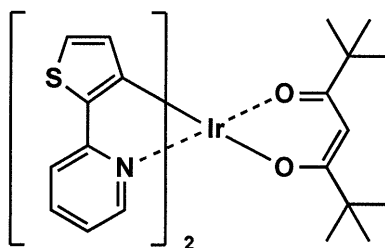
D-3



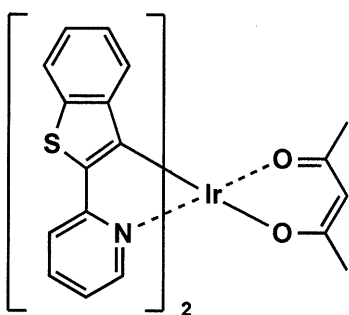
D-4



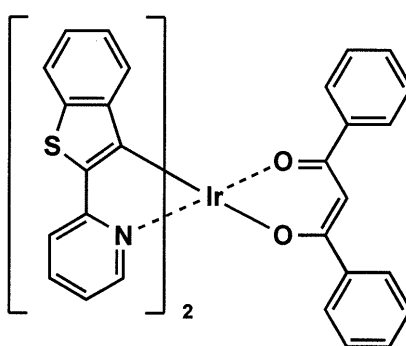
D-5



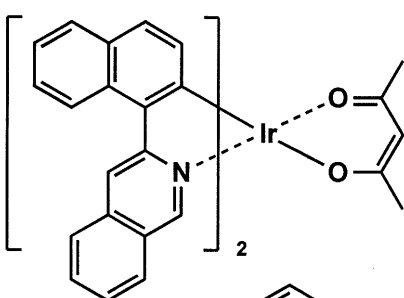
D-6



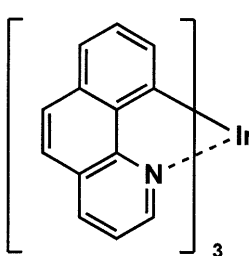
D-7



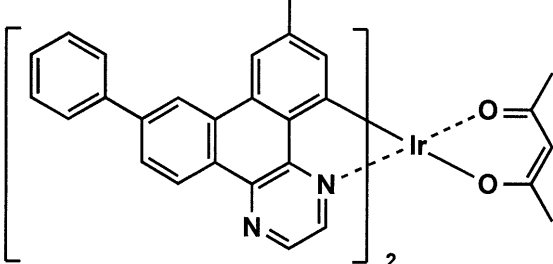
D-8



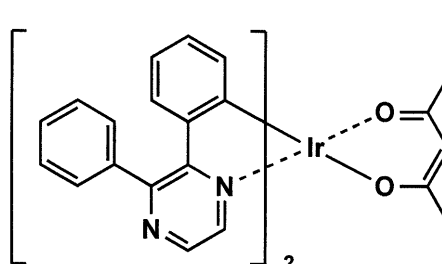
D-9



D-10



D-11



【 0 1 7 7 】

10

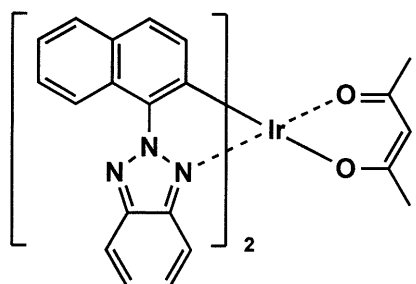
20

30

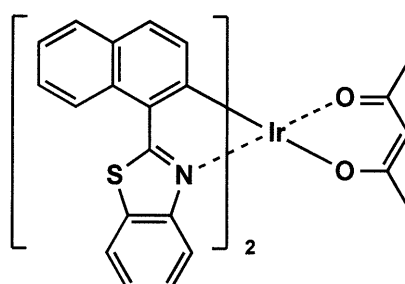
40

【化 3 3】

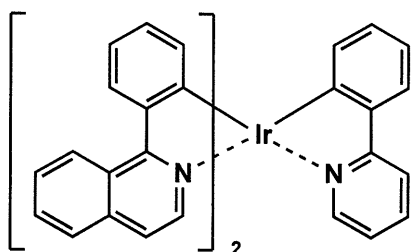
D-12



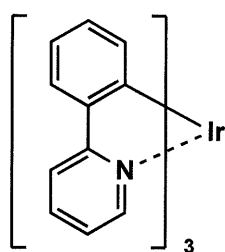
D-13



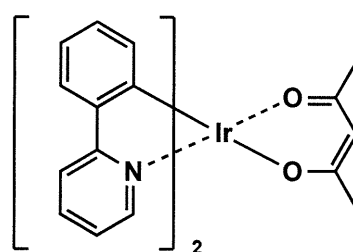
D-14



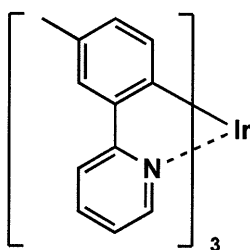
D-15



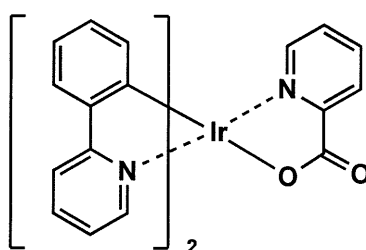
D-16



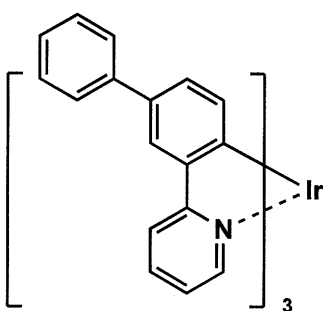
D-17



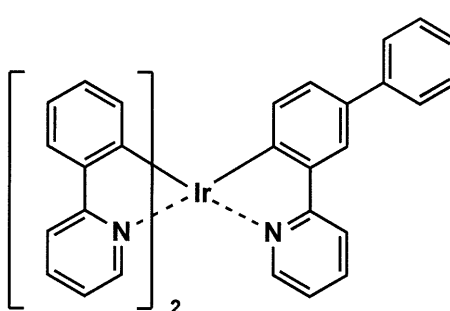
D-18



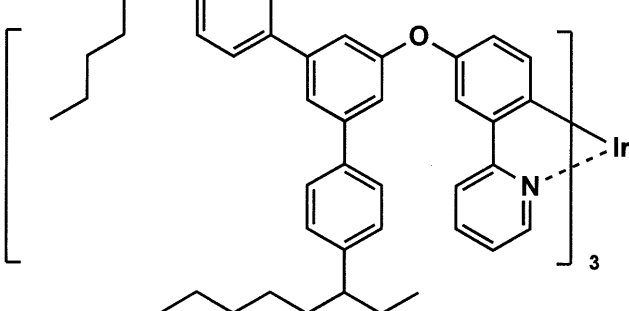
D-19



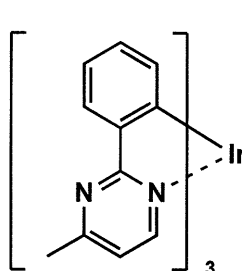
D-20



D-21



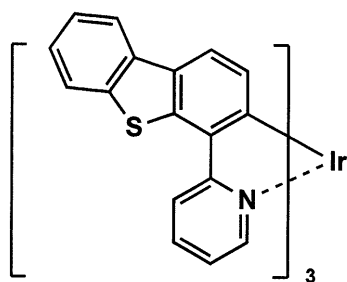
D-22



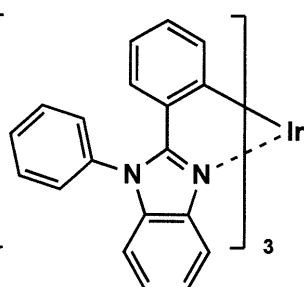
【 0 1 7 8 】

【化 3 4】

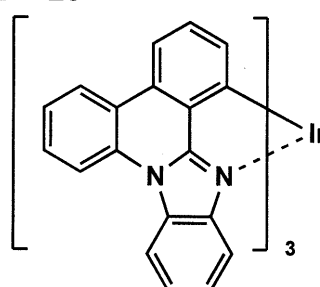
D-23



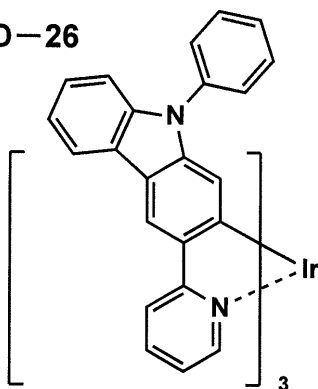
D-24



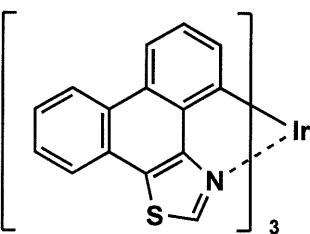
D-25



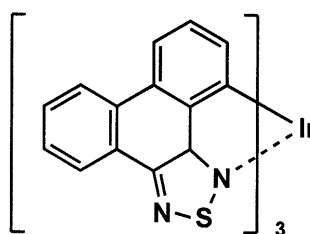
D-26



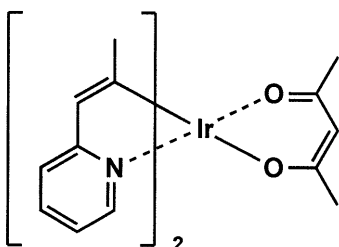
D-27



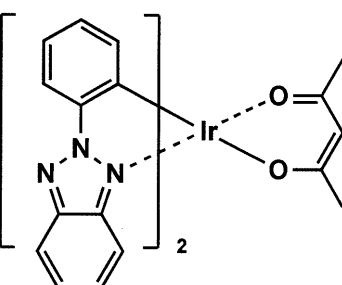
D-28



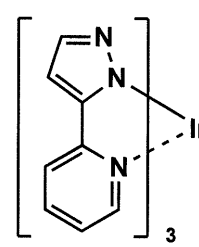
D-29



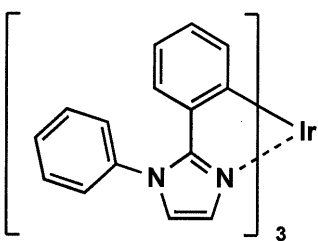
D-30



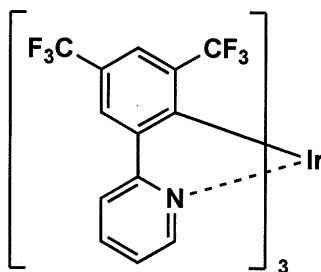
D-31



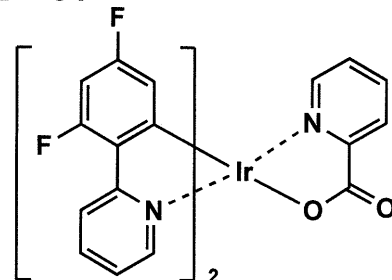
D-32



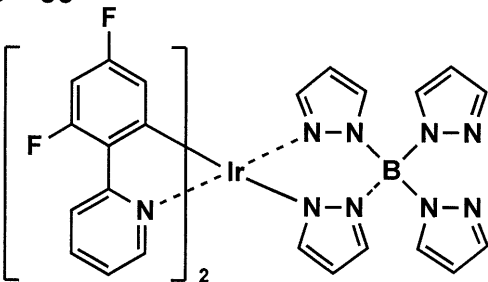
D-33



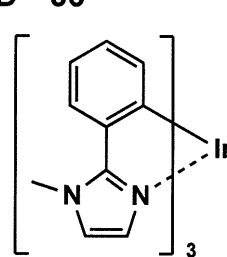
D-34



D-35



D-36



【 0 1 7 9 】

10

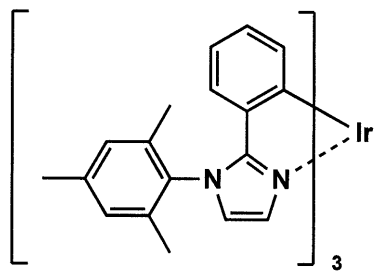
20

30

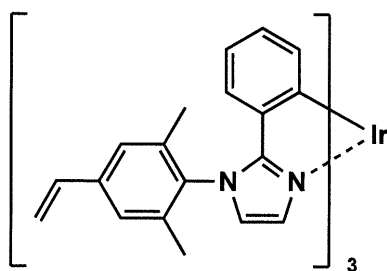
40

【化 3 5】

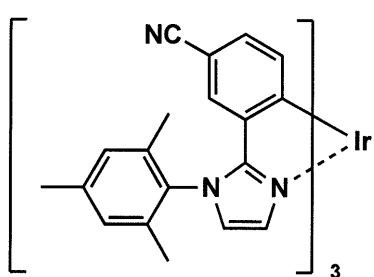
D-37



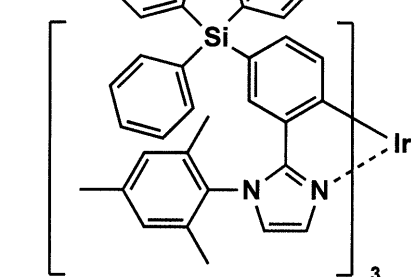
D-38



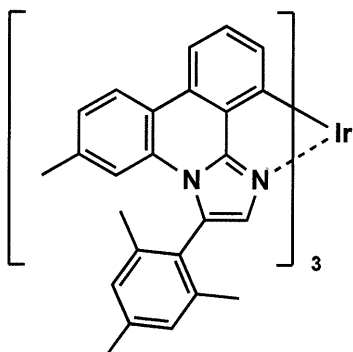
D-39



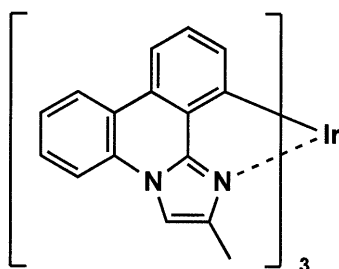
D-40



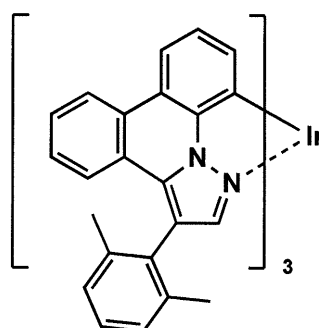
D-41



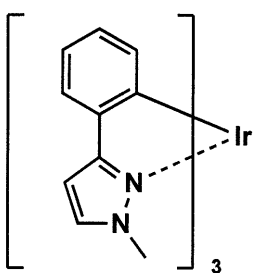
D-42



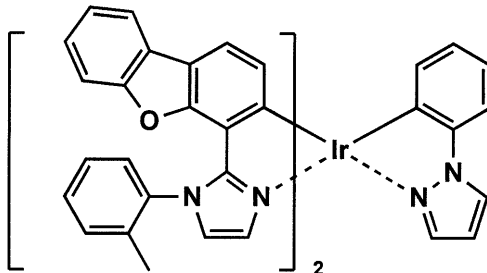
D-43



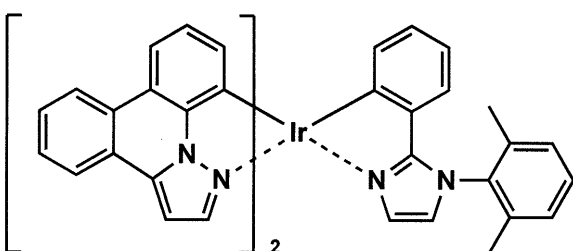
D-44



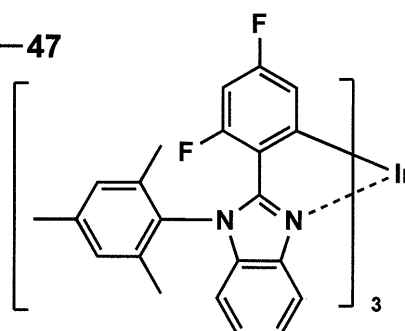
D-45



D-46



D-47



【 0 1 8 0 】

10

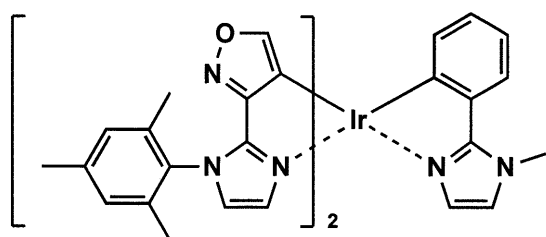
20

30

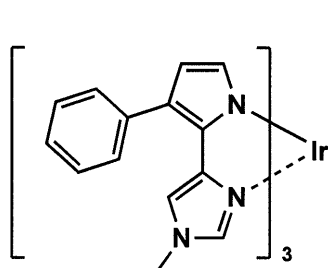
40

【化 3 6】

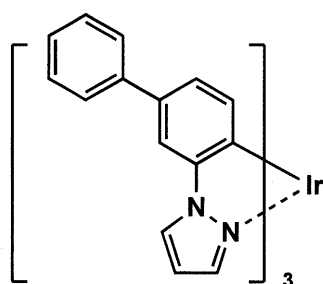
D-48



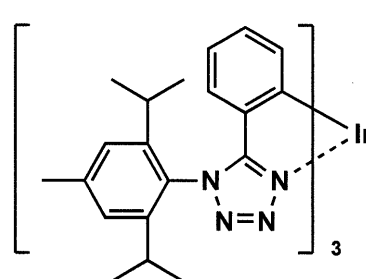
D-49



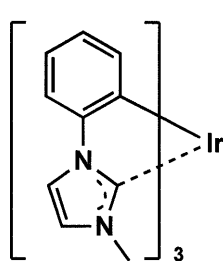
D-50



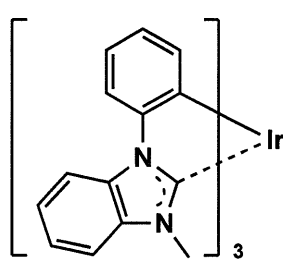
D-51



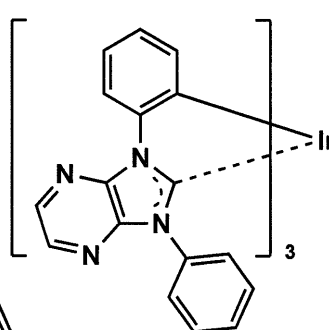
D-52



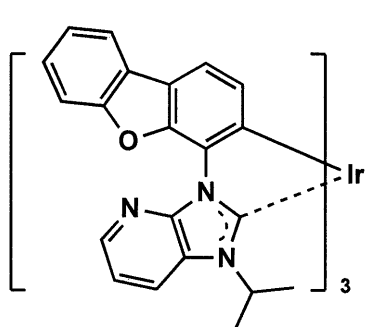
D-53



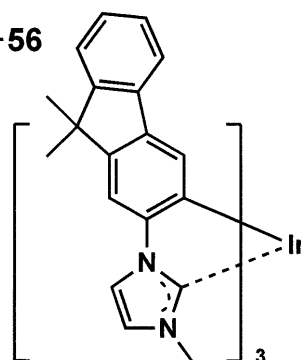
D-54



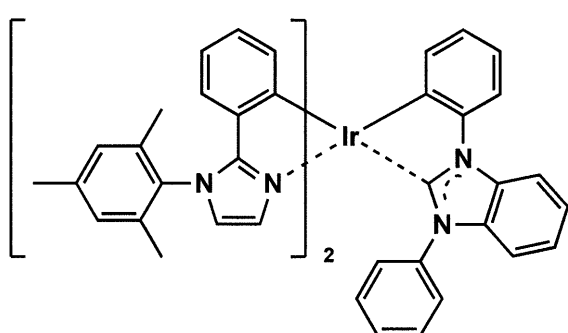
D-55



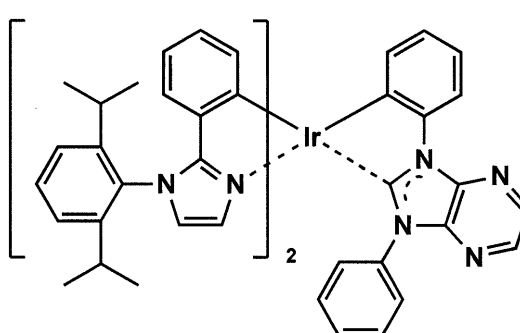
D-56



D-57



D-58



10

20

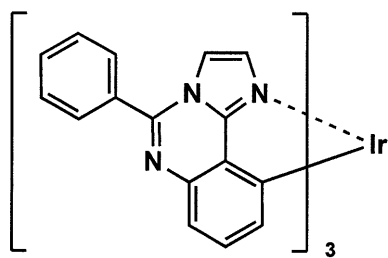
30

40

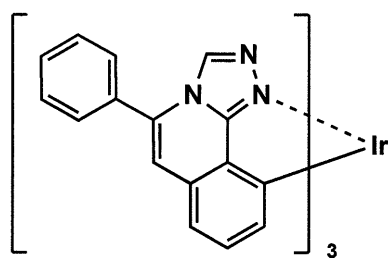
【 0 1 8 1 】

【化 3 7】

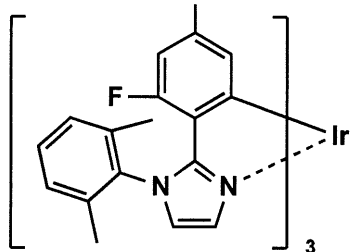
D-59



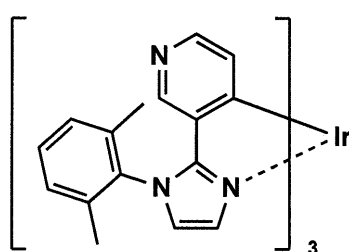
D-60



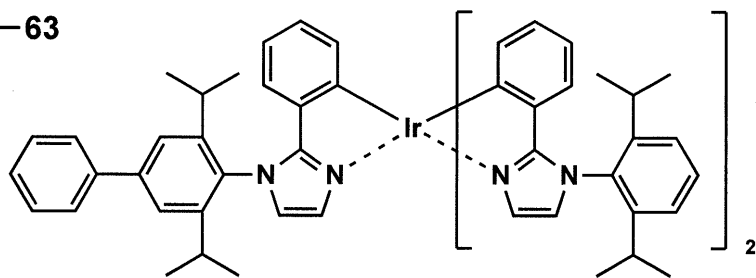
D-61



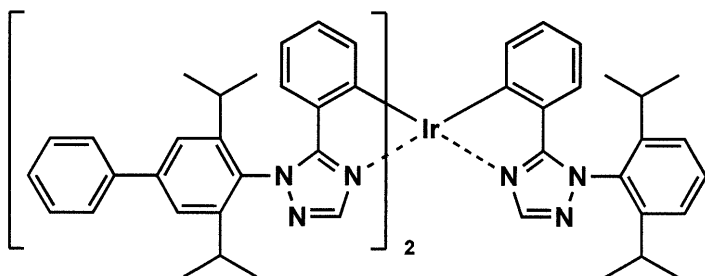
D-62



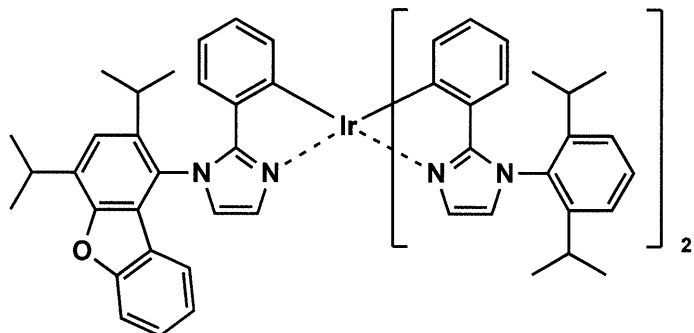
D-63



D-64



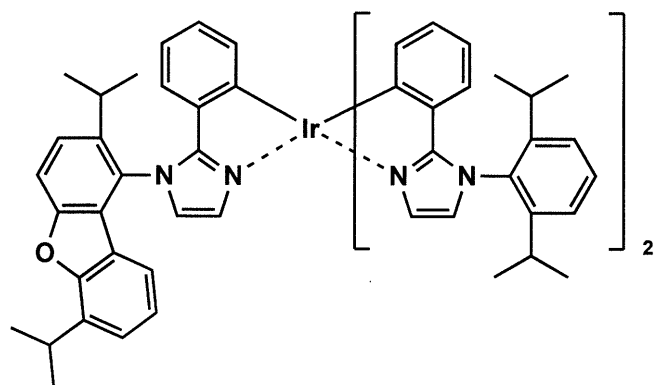
D-65



【 0 1 8 2 】

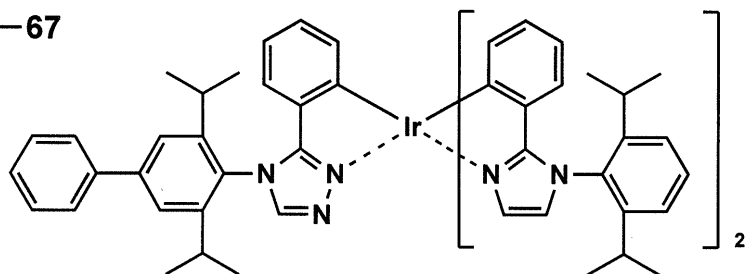
【化 3 8】

D-66



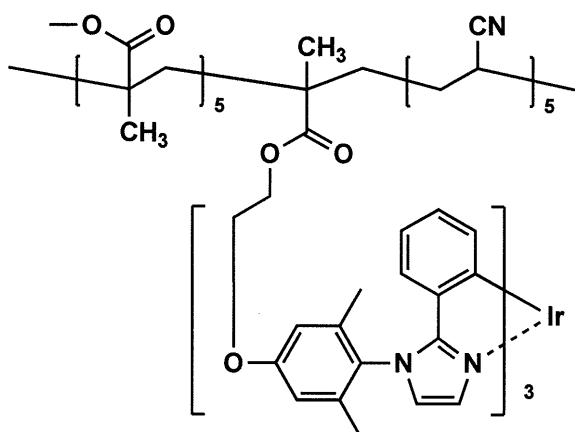
10

D-67

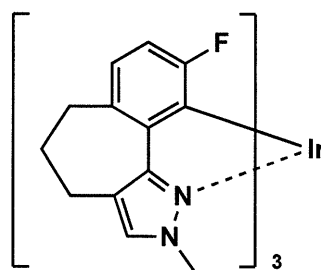


20

D-68

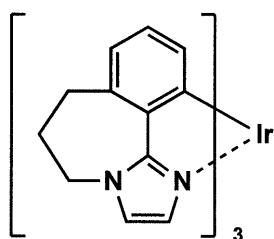


D-69

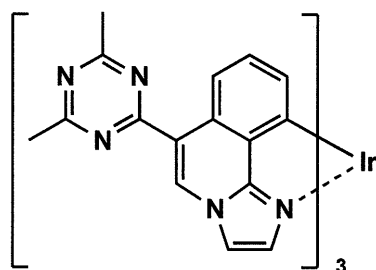


30

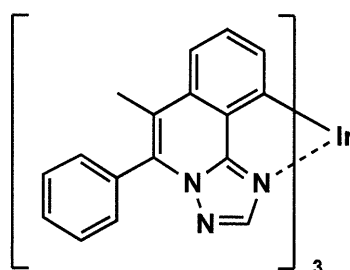
D-70



D-71



D-72

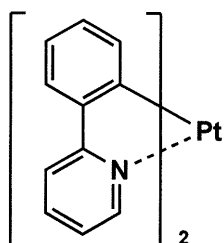


40

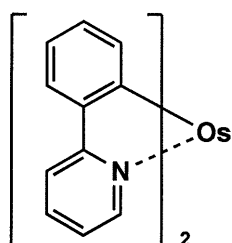
【 0 1 8 3】

【化 3 9】

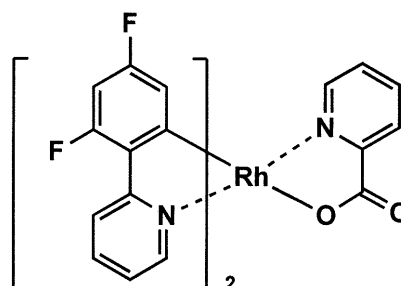
D-73



D-74

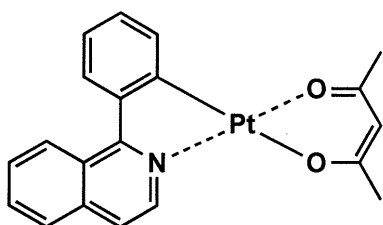


D-75

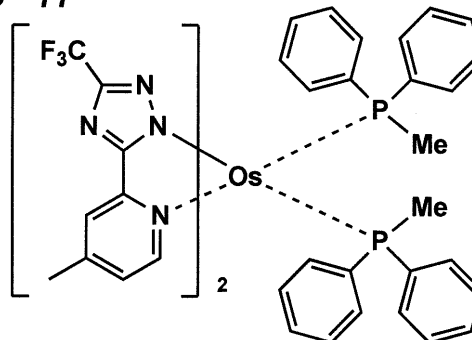


10

D-76

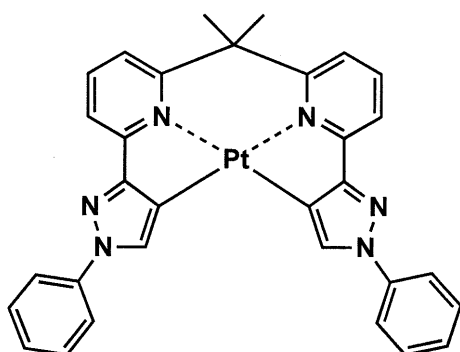


D-77

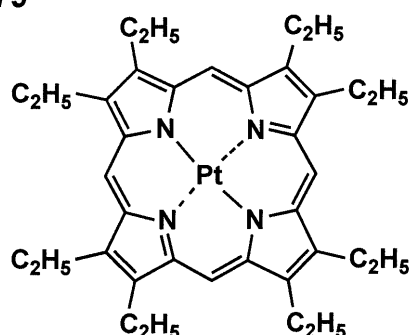


20

D-78

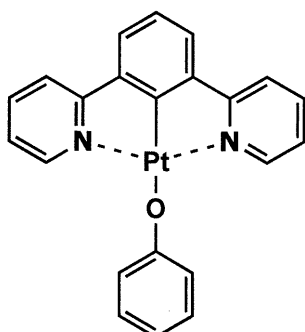


D-79

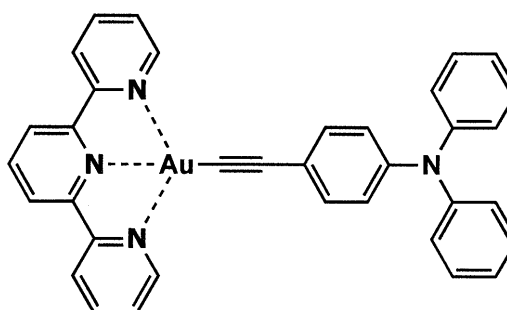


30

D-80



D-81



40

【0184】

(2) ホスト化合物

本発明に係るホスト化合物は、発光層において主に電荷の注入及び輸送を担う化合物であり、有機EL素子においてそれ自体の発光は実質的に観測されない。

【0185】

好ましくは室温(25)においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物であり、さらに好ましくはリン光量子収率が0.01未満の化合物である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

50

【0186】

また、ホスト化合物の励起状態エネルギーは、同一層内に含有される発光ドーパントの励起状態エネルギーよりも高いことが好ましい。

【0187】

ホスト化合物は、単独で用いてもよく、又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。

【0188】

本発明で用いることができるホスト化合物としては、特に制限はなく、従来有機EL素子で用いられる化合物を用いることができる。低分子化合物でも繰り返し単位を有する高分子化合物でもよく、また、ビニル基やエポキシ基のような反応性基を有する化合物でもよい。

10

【0189】

公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有しつつ、且つ、発光の長波長化を防ぎ、さらに、有機EL素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対して安定して動作させる観点から、高いガラス転移温度(T_g)を有することが好まし。好ましくはT_gが90以上であり、より好ましくは120以上である。

【0190】

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。

20

【0191】

本発明の有機EL素子に用いられる、公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0192】

特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報、米国特許公開第20030175553号、米国特許公開第20060280965号、米国特許公開第20050112407号、米国特許公開第20090017330号、米国特許公開第20090030202号、米国特許公開第20050238919号、国際公開第2001039234号、国際公開第2009021126号、国際公開第2008056746号、国際公開第2004093207号、国際公開第2005089025号、国際公開第2007063796号、国際公開第2007063754号、国際公開第2004107822号、国際公開第2005030900号、国際公開第2006114966号、国際公開第2009086028号、国際公開第2009003898号、国際公開第2012023947号、特開2008-074939号、特開2007-254297号、EP2034538等である。

30

40

【0193】

《電子輸送層》

50

本発明において電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、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い。

【0194】

本発明に係る電子輸送層の総膜厚については特に制限はないが、通常は2 nm ~ 5 μmの範囲であり、より好ましくは2 ~ 500 nmであり、さらに好ましくは5 ~ 200 nmである。

【0195】

また、有機EL素子においては発光層で生じた光を電極から取り出す際、発光層から直接取り出される光と、光を取り出す電極と対極に位置する電極によって反射されてから取り出される光とが干渉を起こすことが知られている。光が陰極で反射される場合は、電子輸送層の総膜厚を数 nm ~ 数 μmの間で適宜調整することにより、この干渉効果を効率的に利用することが可能である。

10

【0196】

一方で、電子輸送層の膜厚を厚くすると電圧が上昇しやすくなるため、特に膜厚が厚い場合においては、電子輸送層の電子移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

【0197】

電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という）としては、電子の注入性又は輸送性、正孔の障壁性のいずれかを有していればよく、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る。

20

【0198】

例えば、含窒素芳香族複素環誘導体（カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体（カルバゾール環を構成する炭素原子の一つ以上が窒素原子に置換されたもの）、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリダジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、アザトリフェニレン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体等）、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフエン誘導体、シロール誘導体、芳香族炭化水素環誘導体（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、トリフェニレン等）等が挙げられる。

30

【0199】

また、配位子にキノリノール骨格やジベンゾキノリノール骨格を有する金属錯体、例えば、トリス（8 - キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5, 7 - ジクロロ - 8 - キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7 - ジブromo - 8 - キノリノール）アルミニウム、トリス（2 - メチル - 8 - キノリノール）アルミニウム、トリス（5 - メチル - 8 - キノリノール）アルミニウム、ビス（8 - キノリノール）亜鉛（Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

【0200】

その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型 - Si、n型 - SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

40

【0201】

また、これらの材料を高分子鎖に導入した、又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。

【0202】

本発明に係る電子輸送層においては、電子輸送層にドーパ材をゲスト材料としてドーピングして、n性の高い（電子リッチ）電子輸送層を形成してもよい。ドーパ材としては、金属

50

錯体やハロゲン化金属など金属化合物等の n 型ドーパントが挙げられる。このような構成の電子輸送層の具体例としては、例えば、特開平 4 - 2 9 7 0 7 6 号公報、同 1 0 - 2 7 0 1 7 2 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 9 6 1 4 0 号公報、同 2 0 0 1 - 1 0 2 1 7 5 号公報、J . A p p l . P h y s . , 9 5 , 5 7 7 3 (2 0 0 4) 等の文献に記載されたものが挙げられる。

【 0 2 0 3 】

本発明の有機 E L 素子に用いられる、公知の好ましい電子輸送材料の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 2 0 4 】

米国特許第 6 5 2 8 1 8 7 号、米国特許第 7 2 3 0 1 0 7 号、米国特許公開第 2 0 0 5 0 0 2 5 9 9 3 号、米国特許公開第 2 0 0 4 0 0 3 6 0 7 7 号、米国特許公開第 2 0 0 9 0 1 1 5 3 1 6 号、米国特許公開第 2 0 0 9 0 1 0 1 8 7 0 号、米国特許公開第 2 0 0 9 0 1 7 9 5 5 4 号、国際公開第 2 0 0 3 0 6 0 9 5 6 号、国際公開第 2 0 0 8 1 3 2 0 8 5 号、A p p l . P h y s . L e t t . 7 5 , 4 (1 9 9 9)、A p p l . P h y s . L e t t . 7 9 , 4 4 9 (2 0 0 1)、A p p l . P h y s . L e t t . 8 1 , 1 6 2 (2 0 0 2)、A p p l . P h y s . L e t t . 8 1 , 1 6 2 (2 0 0 2)、A p p l . P h y s . L e t t . 7 9 , 1 5 6 (2 0 0 1)、米国特許第 7 9 6 4 2 9 3 号、米国特許公開第 2 0 0 9 0 3 0 2 0 2 号、国際公開第 2 0 0 4 0 8 0 9 7 5 号、国際公開第 2 0 0 4 0 6 3 1 5 9 号、国際公開第 2 0 0 5 0 8 5 3 8 7 号、国際公開第 2 0 0 6 0 6 7 9 3 1 号、国際公開第 2 0 0 7 0 8 6 5 5 2 号、国際公開第 2 0 0 8 1 1 4 6 9 0 号、国際公開第 2 0 0 9 0 6 9 4 4 2 号、国際公開第 2 0 0 9 0 6 6 7 7 9 号、国際公開第 2 0 0 9 0 5 4 2 5 3 号、国際公開第 2 0 1 1 0 8 6 9 3 5 号、国際公開第 2 0 1 0 1 5 0 5 9 3 号、国際公開第 2 0 1 0 0 4 7 7 0 7 号、E P 2 3 1 1 8 2 6 号、特開 2 0 1 0 - 2 5 1 6 7 5 号、特開 2 0 0 9 - 2 0 9 1 3 3 号、特開 2 0 0 9 - 1 2 4 1 1 4 号、特開 2 0 0 8 - 2 7 7 8 1 0 号、特開 2 0 0 6 - 1 5 6 4 4 5 号、特開 2 0 0 5 - 3 4 0 1 2 2 号、特開 2 0 0 3 - 4 5 6 6 2 号、特開 2 0 0 3 - 3 1 3 6 7 号、特開 2 0 0 3 - 2 8 2 2 7 0 号、国際公開第 2 0 1 2 1 1 5 0 3 4 号、等である。

【 0 2 0 5 】

本発明におけるより好ましい電子輸送材料としては、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、トリアジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体が挙げられる。

【 0 2 0 6 】

電子輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

【 0 2 0 7 】

《 正孔阻止層 》

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する層であり、好ましくは電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【 0 2 0 8 】

また、前述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。

【 0 2 0 9 】

本発明の有機 E L 素子に設ける正孔阻止層は、発光層の陰極側に隣接して設けられることが好ましい。

【 0 2 1 0 】

本発明に係る正孔阻止層の膜厚としては、好ましくは 3 ~ 1 0 0 n m の範囲であり、更に好ましくは 5 ~ 3 0 n m の範囲である。

【 0 2 1 1 】

正孔阻止層に用いられる材料としては、前述の電子輸送層に用いられる材料が好ましく

用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も正孔阻止層に好ましく用いられる。

【0212】

《電子注入層》

本発明に係る電子注入層（「陰極バッファ層」ともいう）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陰極と発光層との間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・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いる。

【0213】

本発明において電子注入層は必要に応じて設け、上記の如く陰極と発光層との間、又は陰極と電子輸送層との間に存在させてもよい。

10

【0214】

電子注入層はごく薄い膜であることが好ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1nm～5nmの範囲が好ましい。また構成材料が断続的に存在する不均一な膜であってもよい。

【0215】

電子注入層は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、電子注入層に好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウムに代表される金属酸化物、リチウム8-ヒドロキシキノレート（Li q）等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、前述の電子輸送材料を用いることも可能である。

20

【0216】

また、上記の電子注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、複数種を併用して用いてもよい。

【0217】

《正孔輸送層》

本発明において正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する材料からなり、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有していればよい。

30

【0218】

本発明の正孔輸送層の総膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5μmの範囲であり、より好ましくは2～500nmであり、さらに好ましくは5～200nmの範囲内である。

【0219】

正孔輸送層に用いられる材料（以下、正孔輸送材料という）としては、正孔の注入性又は輸送性、電子の障壁性のいずれかを有していればよく、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る。

【0220】

例えば、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、トリアリーラルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオレン誘導体、フルオレノン誘導体、及びポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマー又はオリゴマー（例えばPEDOT：PSS、アニリン系共重合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等）等が挙げられる。

40

【0221】

トリアリーラルアミン誘導体としては、-NPD（4,4'-ビス[N-（1-ナフチ

50

ル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル) に代表されるベンジジン型や、MTDATA (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) に代表されるスターバースト型、トリアリールアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。

【0222】

また、特表2003 - 519432号公報や特開2006 - 135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体も同様に正孔輸送材料として用いることができる。

【0223】

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

10

【0224】

また、特開平11 - 251067号公報、J. Huang et al. 著文献 (Applied Physics Letters 80 (2002), p. 139) に記載されているような、所謂p型正孔輸送材料やp型 - Si、p型 - SiC等の無機化合物を用いることもできる。さらにIr(ppy)₃に代表されるような中心金属にIrやPtを有するオルトメタル化有機金属錯体も好ましく用いられる。

20

【0225】

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、アザトリフェニレン誘導体、有機金属錯体、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー等が好ましく用いられる。

【0226】

本発明の有機EL素子に用いられる、公知の好ましい正孔輸送材料の具体例としては、上記で挙げた文献の他、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0227】

例えば、Appl. Phys. Lett., 69, 2160 (1996)、J. Lumin., 72 - 74, 985 (1997)、Appl. Phys. Lett., 78, 673 (2001)、Appl. Phys. Lett., 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett., 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)、Synth. Met., 87, 171 (1997)、Synth. Met., 91, 209 (1997)、Synth. Met., 111, 421 (2000)、SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)、J. Mater. Chem., 3, 319 (1993)、Adv. Mater., 6, 677 (1994)、Chem. Mater., 15, 3148 (2003)、米国特許公開第20030162053号、米国特許公開第20020158242号、米国特許公開第20060240279号、米国特許公開第20080220265号、米国特許第5061569号、国際公開第2007002683号、国際公開第2009018009号、EP650955、米国特許公開第20080124572号、米国特許公開第20070278938号、米国特許公開第20080106190号、米国特許公開第20080018221号、国際公開第2012115034号、特表2003 - 519432号公報、特開2006 - 135145号、米国特許出願番号13 / 585981号等である。

30

40

【0228】

正孔輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

【0229】

《電子阻止層》

50

電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有する層であり、好ましくは正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、前述する正孔輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る電子阻止層として用いることができる。

【0230】

本発明の有機EL素子に設ける電子阻止層は、発光層の陽極側に隣接して設けられることが好ましい。

【0231】

本発明に係る電子阻止層の膜厚としては、好ましくは3～100nmの範囲であり、更に好ましくは5～30nmの範囲である。

10

【0232】

電子阻止層に用いられる材料としては、前述の正孔輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も電子阻止層に好ましく用いられる。

【0233】

《正孔注入層》

本発明に係る正孔注入層（「陽極バッファ層」ともいう）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陽極と発光層との間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・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いる。

20

【0234】

本発明において正孔注入層は必要に応じて設け、上記の如く陽極と発光層又は陽極と正孔輸送層との間に存在させてもよい。

【0235】

正孔注入層は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に用いられる材料としては、例えば前述の正孔輸送層に用いられる材料等が挙げられる。

【0236】

中でも銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン誘導体、特表2003-519432や特開2006-135145等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体、酸化バナジウムに代表される金属酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体等に代表されるオルトメタル化錯体、トリアリールアミン誘導体等が好ましい。

30

【0237】

前述の正孔注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

【0238】

《添加剤》

前述した本発明における有機層は、更に他の添加剤が含まれていてもよい。

40

【0239】

添加剤としては、例えば臭素、ヨウ素及び塩素等のハロゲン元素やハロゲン化合物、Pd、Ca、Na等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、遷移金属の化合物や錯体、塩等が挙げられる。

【0240】

添加剤の含有量は、任意に決定することができるが、含有される層の全質量％に対して1000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは500ppm以下であり、さらに好ましくは50ppm以下である。

【0241】

ただし、電子や正孔の輸送性を向上させる目的や、励起子のエネルギー移動を有利にす

50

るための目的などによってはこの範囲内ではない。

【0242】

《有機層の形成方法》

本発明に係る有機層（正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等）の形成方法について説明する。

【0243】

本発明に係る有機層の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいう）等による形成方法を用いることができる。

【0244】

湿式法としては、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュア・プロジェクト法）等があるが、均質な薄膜が得られやすく、且つ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法などのロール・ツー・ロール方式適性の高い方法が好ましい。

【0245】

本発明に係る有機EL材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。

【0246】

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。

【0247】

更に層毎に異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度50～450、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300、膜厚0.1 nm～5 μm、好ましくは5～200 nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0248】

本発明に係る有機層の形成は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0249】

《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上、好ましくは4.5 V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、 IDIXO （ In_2O_3 -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。

【0250】

陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100 μm以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

【0251】

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

10

20

30

40

50

/ 以下が好ましい。

【0252】

陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

【0253】

《陰極》

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、アルミニウム、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。

【0254】

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/以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。

【0255】

なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

【0256】

また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げる導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【0257】

《支持基板》

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

【0258】

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、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。

【0259】

樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又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 ± 0.5 、相対湿度 $90 \pm 2\%$) 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、更には、JIS K 7126 - 1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

【0260】

バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

10

【0261】

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。

20

【0262】

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。

【0263】

本発明の有機EL素子の発光の室温における外部取り出し効率は、1%以上であることが好ましく、5%以上であるとより好ましい。

【0264】

ここで、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 $\times 100$ である。

【0265】

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。

30

【0266】

《封止》

本発明の有機EL素子の封止に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と、電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。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いればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に限定されない。

【0267】

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

40

【0268】

本発明においては、有機EL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

50

7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m}^2 / 24 \text{ h}$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度(25 ± 0.5 、相対湿度 $90 \pm 2\%$)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。

【0269】

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。

【0270】

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

10

【0271】

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、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

【0272】

20

また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。

【0273】

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、分子線エビタキシー法、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。

30

【0274】

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

【0275】

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、ヨウ化バリウム、ヨウ化マグネシウム等)、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。

40

【0276】

《保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基板と対向する側の前記封止膜あるいは前記封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために、保護膜あるいは保護板を設けてもよい。特に、封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、こ

50

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。

【0277】

《光取り出し》

有機エレクトロルミネッセンス素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率1.6～2.1程度の範囲内）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

【0278】

この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（例えば、米国特許第4774435号明細書）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（例えば、特開昭63-314795号公報）、素子の側面等に反射面を形成する方法（例えば、特開平1-220394号公報）、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（例えば、特開昭62-172691号公報）、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（例えば、特開2001-202827号公報）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法（特開平11-283751号公報）などが挙げられる。

【0279】

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

【0280】

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

【0281】

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

【0282】

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

【0283】

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

【0284】

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

。

【0285】

導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは、発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な一次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。

【0286】

しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

【0287】

回折格子を導入する位置としては、いずれかの層間、もしくは媒質中（透明基板内や透明電極内）でも良いが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は、媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度の範囲内が好ましい。回折格子の配列は、正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状など、二次的に配列が繰り返されることが好ましい。

【0288】

《集光シート》

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、支持基板（基板）の光取り出し側に、例えばマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工したり、あるいは、所謂集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

【0289】

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が 90 度となるような四角錐を二次元に配列する。一辺は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚さが厚くなり好ましくない。

【0290】

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

【0291】

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

【0292】

《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。

【0293】

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

【0294】

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ニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、素子全層をパターニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

【 0 2 9 5 】

以下、本発明の有機 E L 素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

【 0 2 9 6 】

図 1 は有機 E L 素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機 E L 素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

【 0 2 9 7 】

ディスプレイ 1 は複数の画素を有する表示部 A、画像情報に基づいて表示部 A の画像走査を行う制御部 B 等からなる。

【 0 2 9 8 】

制御部 B は表示部 A と電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部 A に表示する。

【 0 2 9 9 】

図 2 は表示部 A の模式図である。

【 0 3 0 0 】

表示部 A は基板上に、複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と複数の画素 3 等とを有する。表示部 A の主要な部材の説明を以下に行う。

【 0 3 0 1 】

図においては、画素 3 の発光した光 L が白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

【 0 3 0 2 】

配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 はそれぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している（詳細は図示していない）。

【 0 3 0 3 】

画素 3 は走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。

【 0 3 0 4 】

発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を適宜同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【 0 3 0 5 】

次に、画素の発光プロセスを説明する。

【 0 3 0 6 】

図 3 は画素の回路図である。

【 0 3 0 7 】

画素は有機 E L 素子 10、スイッチングトランジスター 11、駆動トランジスター 12、コンデンサー 13 等を備えている。複数の画素に有機 E L 素子 10 として、赤色、緑色、青色発光の有機 E L 素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

【 0 3 0 8 】

図 3 において、制御部 B からデータ線 6 を介してスイッチングトランジスター 11 のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部 B から走査線 5 を介してスイッチングトランジスター 11 のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスター 11 の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサー 13 と駆動トランジスター 12 のゲートに伝達される。

【 0 3 0 9 】

画像データ信号の伝達により、コンデンサー 13 が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスター 12 の駆動がオンする。駆動トランジスター 12 は、ドレインが電源ライン 7 に接続され、ソースが有機 E L 素子 10 の電極に接続されてお

10

20

30

40

50

り、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン 7 から有機 EL 素子 10 に電流が供給される。

【0310】

制御部 B の順次走査により走査信号が次の走査線 5 に移ると、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフする。

【0311】

しかし、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフしてもコンデンサー 13 は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ 12 の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機 EL 素子 10 の発光が継続する。

【0312】

順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ 12 が駆動して有機 EL 素子 10 が発光する。

【0313】

即ち、有機 EL 素子 10 の発光は、複数の画素それぞれの有機 EL 素子 10 に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ 11 と駆動トランジスタ 12 を設けて、複数の画素 3 それぞれの有機 EL 素子 10 の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

【0314】

ここで、有機 EL 素子 10 の発光は複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2 値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。また、コンデンサー 13 の電位の保持は次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

【0315】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機 EL 素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

【0316】

図 4 はパッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図 4 において、複数の走査線 5 と複数の画像データ線 6 が画素 3 を挟んで対向して格子状に設けられている。

【0317】

順次走査により走査線 5 の走査信号が印加されたとき、印加された走査線 5 に接続している画素 3 が画像データ信号に応じて発光する。

【0318】

パッシブマトリクス方式では画素 3 にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

【0319】

(本発明の照明装置の一態様)

本発明の有機 EL 素子を具備した、本発明の照明装置の一態様について説明する。

【0320】

本発明の有機 EL 素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ 300 μm のガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤 (東亜合成社製ラックストラック LC0629B) を適用し、これを陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側から UV 光を照射して、硬化させて、封止し、図 5、図 6 に示すような照明装置を形成することができる。

【0321】

図 5 は、照明装置の概略図を示し、本発明の有機 EL 素子 101 はガラスカバー 102 で覆われている (なお、ガラスカバーでの封止作業は、有機 EL 素子 101 を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス (純度 99.999% 以上の高純度窒素ガスの雰囲気下) で行った。)。

【0322】

10

20

30

40

50

図 6 は、照明装置の断面図を示し、図 6 において、105 は陰極、106 は有機 EL 層、107 は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー 102 内には窒素ガス 108 が充填され、捕水剤 109 が設けられている。

【0323】

< インピーダンス分光測定による薄膜抵抗値の測定例 >

インピーダンス分光法は、有機 EL の微妙な物性変化を電気信号に変換又は増幅の少なくともいずれかを行って解析できる手法であり、有機 EL を破壊すること無く高感度の抵抗値 (R) 及び静電容量 (C) を計測できることが特徴である。インピーダンス分光解析には Z plot、 M plot、 ϕ plot を使って電気特性を計測するのが一般的であり、その解析方法は (『薄膜の評価ハンドブック』テクノシステム社刊 423 ページ ~ 425 ページ) 等に詳細に掲載されている。

10

【0324】

有機 EL 素子 (素子構成「ITO/HIL (正孔注入層)/HTL (正孔輸送層)/EML (発光層)/ETL (電子輸送層)/EIL (電子注入層)/Al」) に対してインピーダンス分光法を適用し、特定の層の抵抗値を求める手法を説明する。例えば、電子輸送層 (ETL) の抵抗値を計測する場合、ETL の厚さだけを変更した素子を作製し、それぞれの M plot (図 7) を比較することで、該プロットにより描き出される曲線のどの部分が ETL に相当するかを確定することができる。

【0325】

図 7 は電子輸送層の膜厚違いの M plot の一例である。膜厚が各々 30、45 及び 60 nm の場合の例を示す。

20

【0326】

このプロットから求めた抵抗値 (R) を ETL の膜厚に対してプロットしたのが図 8 である。図 8 は ETL の膜厚と抵抗値の関係を示す一例である。図 8 の ETL 膜厚と抵抗値 (Resistance) との関係より、ほぼ直線上に乗ることから、各膜厚での抵抗値を決定することができる。

【0327】

素子構成「ITO/HIL/HTL/EML/ETL/EIL/Al」の有機 EL 素子を等価回路モデルの一例 (図 9) として各層を解析した結果が図 10 である。図 10 は各層の抵抗 - 電圧の関係を示す一例である。

30

【0328】

図 9 は素子構成「ITO/HIL/HTL/EML/ETL/EIL/Al」の有機 EL 素子の等価回路モデルを示している。

【0329】

図 10 は素子構成「ITO/HIL/HTL/EML/ETL/EIL/Al」の有機 EL 素子の解析結果の一例である。

【0330】

これに対し、同じ有機 EL 素子を長時間発光させて劣化させた後に、同じ条件で測定し、それらを重ね合わせたのが図 11 であり、電圧 1 V におけるそれぞれの値を表 1 にまとめた。

40

【0331】

図 11 は劣化後の有機 EL 素子の解析結果を示す一例である。

【0332】

【表 1】

	HIL(Ω)	ETL(Ω)	HTL(Ω)	EML(Ω)
駆動前	1.1k	0.2M	0.2G	1.9G
劣化後	1.2k	5.7M	0.3G	2.9G

【0333】

50

図 1 1 の有機 E L 素子の各層の抵抗値と D C 電圧の解析結果から、劣化後の有機 E L 素子においては、H I L (正孔注入層)、E T L (電子輸送層)、H T L (正孔輸送層)、E M L (発光層)のうち E T L (電子輸送層)のみが劣化により抵抗値が大きく上昇し、D C 電圧 1 V において、約 3 0 倍の抵抗値になっていることがわかる。

【 0 3 3 4 】

以上の手法を用いることで、本発明の実施例に記載した通電前後での抵抗変化の計測が可能となる。

【実施例】

【 0 3 3 5 】

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

10

い限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【 0 3 3 6 】

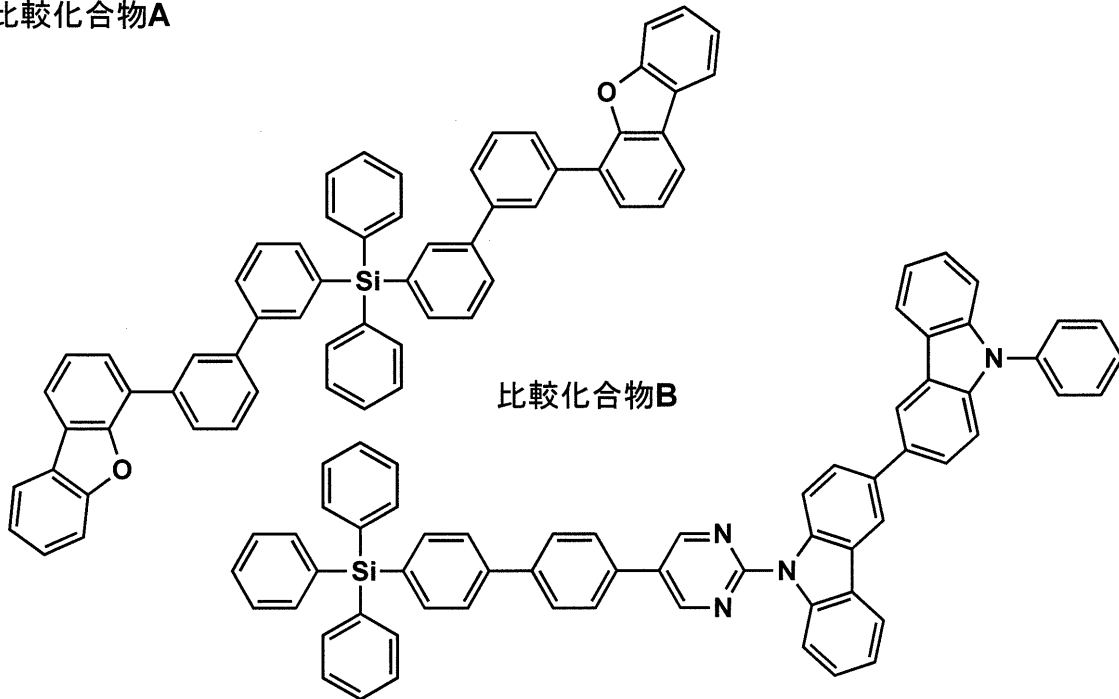
[実施例 1] (蒸着系)

以下に説明する実施例で用いられる化合物の構造を以下に示す。なお、比較化合物 A 及び比較化合物 B は、それぞれ国際公開第 2 0 0 7 / 1 4 2 0 8 3 号及び国際公開第 2 0 1 2 / 0 8 7 0 0 7 号に記載されている化合物である。

【 0 3 3 7 】

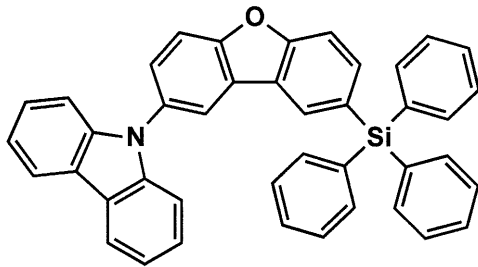
【化 4 0】

比較化合物A

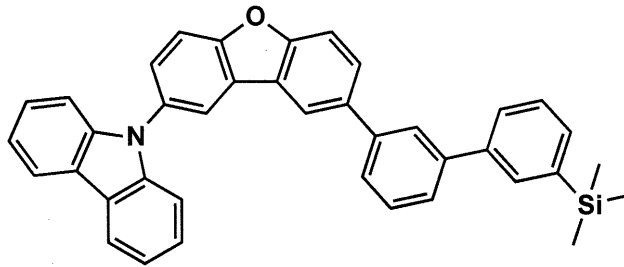


10

比較化合物C

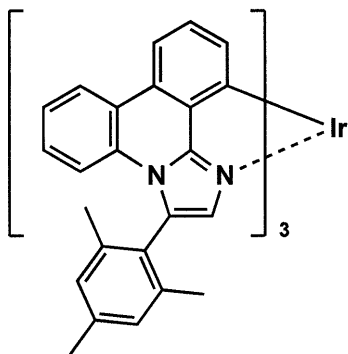


比較化合物D

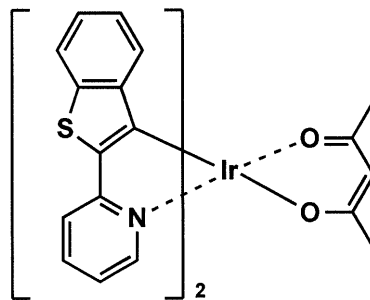


20

実施DP

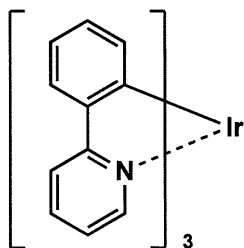


実施-6

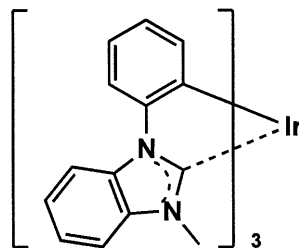


30

実施-15



実施-53



40

【 0 3 3 8】

有機EL素子1-1の作製

50

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO（インジウムスズ酸化物）を100nmの厚さで成膜した基板（NHテクノグラス社製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0339】

この透明支持基板上に、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフエン）-ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron P A1 4083）を純水で70%に希釈した溶液を用いて3000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚20nmの第1正孔注入層を設けた。

10

【0340】

この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方モリブデン製抵抗加熱ポートに-NPDを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにCBP（4，4'-N，N'-ジカルバゾールピフェニル）を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに発光ドーパントD-9を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにBCP（2，9-ジメチル-4，7-ジフェニル-1，10-フェナントロリン）を200mg入れ真空蒸着装置に取り付けた。

【0341】

次いで真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、-NPDの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で、前記正孔注入層上に蒸着し30nmの正孔輸送層を設けた。

20

【0342】

更に比較化合物Aの入った前記加熱ポートと実施DPの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.1nm/秒、0.010nm/秒で、前記正孔輸送層上に共蒸着し40nmの発光層を設けた。

【0343】

更にBCPの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で、前記正孔阻止層上に蒸着し30nmの電子輸送層を設けた。

【0344】

引き続き、陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5nmを蒸着し、更にアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子1-1を作製した。

30

【0345】

有機EL素子1-2～1-30の作製

有機EL素子1-1の作製において、発光ドーパントとホスト化合物を表2に記載の化合物に変えた以外は同様にして有機EL素子1-2～1-30を作製した。

【0346】

有機EL素子1-1～1-30の評価

得られた有機EL素子を評価するに際しては、作製後の各有機EL素子の非発光面をガラスカバーで覆い、ガラスカバーと有機EL素子が作製されたガラス基板とが接触するガラスカバー側の周囲にシール剤としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックLC0629B）を適用し、これを上記陰極側に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側から有機EL素子を除いた部分にUV光を照射して硬化させて封止し、下記の図5、6に示すような照明装置を作製して評価した。

40

【0347】

インピーダンス分光測定装置による発光層の抵抗値の測定及び有機EL素子の発光スペクトルの半値幅の変化率及び色度の測定を実施した。

【0348】

（1）有機EL素子駆動前後の抵抗値の変化率

『薄膜の評価ハンドブック』テクノシステム社刊423ページ～425ページに記載の測定方法を参考に、Solartron社製1260型インピーダンスアナライザ及び1

50

296型誘電体インターフェイスを使って、作成した有機EL素子の発光層のバイアス電圧1Vにおける抵抗値の測定を行った。

【0349】

有機EL素子を室温（約23～25）、 2.5 mA/cm^2 の定電流条件下により1000時間駆動した後の駆動前後の発光層の抵抗値を各々測定し、測定結果を下記に示した計算式により計算し抵抗値の変化率を求めた。表2には有機EL素子1-1の抵抗値の変化率を100としたときの相対値を記載した。

【0350】

駆動前後の抵抗値の変化率 = $|(\text{駆動後の抵抗値} / \text{駆動前の抵抗値}) - 1 | \times 100$
値が0に近い方が駆動前後の変化率が小さいことを示す。

10

【0351】

（2）有機EL素子駆動前後の発光スペクトルの半値幅の変化率

有機EL素子を室温（約23～25）、 2.5 mA/cm^2 の定電流条件下により1000時間駆動した後の駆動前後の発光スペクトルをCS-1000（コニカミノルタオプティクス社製）を用いて測定し、ピーク波長の半値幅の変化率を下記に示した計算式により算出した。表2には有機EL素子1-1の半値幅の変化率を100としたときの相対値を記載した。

【0352】

駆動前後の半値幅の変化率 = $|(\text{駆動後の半値幅} / \text{駆動前の半値幅}) - 1 | \times 100$
なお、値が0に近い方が駆動前後の変化率が小さいことを示す。

20

【0353】

（3）有機EL素子の色度

有機EL素子について、その発光色を分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタオプティクス社製）を用い、2度視野角正面輝度で色度（x、y）を測定し、y値をその指標とした。y値が低いと青発色した色の純度が良好であることを示す。

【0354】

【表 2】

有機EL 素子番号	ホスト化合物	発光 ドーパント	抵抗値の変化率 (相対値)	半値幅の変化率 (相対値)	色度 (y値)	備考
1-1	比較化合物A	実施DP	100	100	0.46	比較例
1-2	比較化合物B	実施DP	89	82	0.52	比較例
1-3	比較化合物C	実施DP	116	56	0.32	比較例
1-4	比較化合物D	実施DP	120	206	0.47	比較例
1-5	SH-1	実施DP	6	33	0.33	実施例
1-6	SH-3	実施DP	10	40	0.36	実施例
1-7	SH-12	実施DP	7	31	0.34	実施例
1-8	SH-15	実施DP	15	39	0.37	実施例
1-9	SH-16	実施DP	8	35	0.35	実施例
1-10	SH-17	実施DP	5	29	0.31	実施例
1-11	SH-22	実施DP	11	48	0.38	実施例
1-12	SH-23	実施DP	12	45	0.35	実施例
1-13	SH-26	実施DP	14	44	0.37	実施例
1-14	SH-27	実施DP	7	34	0.34	実施例
1-15	SH-28	実施DP	15	35	0.33	実施例
1-16	SH-29	実施DP	13	30	0.38	実施例
1-17	SH-34	実施DP	9	32	0.35	実施例
1-18	SH-35	実施DP	16	39	0.33	実施例
1-19	SH-38	実施DP	15	40	0.34	実施例
1-20	SH-40	実施DP	17	42	0.36	実施例
1-21	SH-43	実施DP	7	33	0.35	実施例
1-22	SH-50	実施DP	20	43	0.33	実施例
1-23	SH-1	実施D-53	8	35	0.31	実施例
1-24	SH-12	実施D-53	9	33	0.31	実施例
1-25	SH-17	実施D-53	7	31	0.29	実施例
1-26	SH-19	実施D-53	15	34	0.37	実施例
1-27	SH-22	実施D-53	12	49	0.35	実施例
1-28	SH-52	実施D-53	17	36	0.32	実施例
1-29	SH-67	実施DP	14	42	0.35	実施例
1-30	SH-69	実施DP	18	40	0.36	実施例

10

20

30

【0355】

表 2 から、本発明の有機 EL 素子 1-5 ~ 1-30 は、比較例の有機 EL 素子 1-1、1-2、1-3、1-4 に対して、発光層の抵抗値及び発光スペクトルの半値幅の変化率が小さいことが示されたことにより、発光層の薄膜の物性の変化が小さい有機 EL 素子を得ることができた。更には、比較例の有機 EL 素子 1-1、1-2、1-4 は y 値が高く色純度が悪いのに対して、本発明の有機 EL 素子 1-5 ~ 1-30 は色度（色純度）にも優れていることが分かる。

40

【0356】

[実施例 2] (塗布系)

有機 EL 素子 2-1 の作製

陽極として 100 mm × 100 mm × 1.1 mm のガラス基板上に ITO を 100 nm の厚さで成膜した基板（NH テクノグラス社製 NA45）にパターニングを行った後、こ

50

のITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0357】

この透明支持基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron P A1 4083)を純水で70%に希釈した溶液を用いて3000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚20nmの第1正孔輸送層を設けた。

【0358】

この基板を窒素雰囲気下に移し、前記第1正孔輸送層上に、50mgのADS254BE(American Dye Source, Inc製)を10mlのモノクロロベンゼンに溶解した溶液を用いて2500rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した。更に130℃で1時間真空乾燥し、第2正孔輸送層を形成した。

10

【0359】

この第2正孔輸送層上に、100mgの比較化合物Aと13mgの実施DPとを10mlの酢酸ブチルに溶解した溶液を用いて1000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した。更に60℃で1時間真空乾燥し、膜厚約45nmの発光層とした。

【0360】

次に、この発光層上に、50mgのBCPを10mlのヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に溶解した溶液を用いて1000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した。更に60℃で1時間真空乾燥し、膜厚約25nmの電子輸送層とした。

20

【0361】

続いて、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、陰極バッファ層としてフッ化カリウム0.4nmを蒸着し、更にアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子2-1を作製した。

【0362】

有機EL素子2-2～2-20の作製

有機EL素子2-1の作製において、発光ドーパントとホスト化合物を表3に記載の化合物に変えた以外は同様にして有機EL素子2-2～2-20を作製した。

30

【0363】

有機EL素子2-1～2-20の評価

得られた有機EL素子を評価するに際しては、実施例1の有機EL素子1-1と同様に封止し、図5、図6に示すような照明装置を形成して評価した。

【0364】

このようにして作製した各サンプルに対し、実施例1と同様に発光層の抵抗値の変化率及び発光スペクトルの半値幅の変化率及び色度について評価を行った。評価結果を表3に示す。

【0365】

40

【表 3】

有機EL 素子番号	ホスト化合物	発光 ドーパント	抵抗値の変化率 (相対値)	半値幅の変化率 (相対値)	色度 (y値)	備考
2-1	比較化合物A	実施DP	100	100	0.47	比較例
2-2	比較化合物B	実施DP	92	85	0.55	比較例
2-3	比較化合物C	実施DP	121	57	0.36	比較例
2-4	比較化合物D	実施DP	123	204	0.49	比較例
2-5	SH-1	実施DP	9	34	0.34	実施例
2-6	SH-3	実施DP	12	41	0.36	実施例
2-7	SH-5	実施DP	12	40	0.38	実施例
2-8	SH-8	実施DP	8	35	0.38	実施例
2-9	SH-11	実施DP	9	39	0.40	実施例
2-10	SH-12	実施DP	7	35	0.35	実施例
2-11	SH-15	実施DP	16	38	0.36	実施例
2-12	SH-17	実施DP	9	33	0.34	実施例
2-13	SH-19	実施DP	17	41	0.36	実施例
2-14	SH-20	実施DP	13	37	0.39	実施例
2-15	SH-30	実施DP	18	42	0.41	実施例
2-16	SH-31	実施DP	11	39	0.39	実施例
2-17	SH-45	実施DP	16	42	0.42	実施例
2-18	SH-49	実施DP	14	39	0.39	実施例
2-19	SH-55	実施DP	12	40	0.38	実施例
2-20	SH-66	実施DP	14	44	0.37	実施例

10

20

【0366】

表3から、本発明の有機EL素子2-5～2-20は、比較例の有機EL素子2-1、2-2、2-3、2-4に対して、発光層の抵抗値及び発光スペクトルの半値幅の変化率が小さいことが示されたことにより、発光層の薄膜の物性の変化が小さい有機EL素子を得ることができた。更には、比較例の有機EL素子2-1、2-2、2-4はy値が高く色純度が悪いのに対して、本発明の有機EL素子2-5～2-20は色度（色純度）にも優れていることが分かる。

30

【0367】

[実施例3]（白色系）

有機EL素子3-1の作製

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO（インジウムチンオキシド）を100nmの厚さで成膜した基板（NHテクノグラス社製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

40

【0368】

この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン抵抗加熱ボートにTPDを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに比較化合物Aを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに実施DPを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに実施D-15を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに実施D-6を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにBCPを200mg入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

【0369】

次いで真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、TPDの入った前記加熱ボートに通

50

電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で、透明支持基板に蒸着し 10 nm の正孔輸送層を設けた。

【0370】

更に比較化合物 A と実施 D P と実施 D - 15 と実施 D - 6 の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度 0.1 nm/秒 、 0.025 nm/秒 、 0.0007 nm/秒 、 0.0002 nm/秒 で、前記正孔輸送層上に共蒸着し 60 nm の発光層を設けた。

【0371】

更に B C P の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で、前記発光層上に蒸着し 20 nm の電子輸送層を設けた。

10

【0372】

引き続き、陰極バッファ層としてフッ化カリウム 0.5 nm を蒸着し、更にアルミニウム 110 nm を蒸着して陰極を形成し、有機 E L 素子 3 - 1 を作製した。

【0373】

作製した有機 E L 素子 3 - 1 に通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できることが分かった。なお、例示の他の化合物に置き換えても同様に白色の発光が得られることが分かった。

【0374】

有機 E L 素子 3 - 2 ~ 3 - 15 の作製

有機 E L 素子 3 - 1 の作製において、ホスト化合物を表 4 に記載の化合物に変えた以外は同様にして有機 E L 素子 3 - 2 ~ 3 - 15 を作製した。

20

【0375】

有機 E L 素子 3 - 1 ~ 3 - 15 の評価

実施例 1 と同様の方法により発光層の抵抗値の変化率を測定したところ、本発明の有機 E L 素子は比較の半以下の値となることを確認した。

【0376】

(色度の測定)

有機 E L 素子 3 - 1 ~ 3 - 15 の各試料について、その発光色を分光放射輝度計 C S - 1000 (コニカミノルタオプティクス社製) を用い、2 度視野角正面輝度を測定した際に、 1000 cd/m^2 での C I E 1931 表色系における色度が $x = 0.33 \pm 0.07$ 、 $y = 0.33 \pm 0.1$ の領域内にあり、白色光であることを確認した。

30

【0377】

【表 4】

有機EL 素子番号	ホスト化合物	抵抗値の変化率 (相対値)	備考
3-1	比較化合物A	100	比較例
3-2	比較化合物B	95	比較例
3-3	比較化合物C	144	比較例
3-4	SH-1	18	実施例
3-5	SH-12	21	実施例
3-6	SH-16	24	実施例
3-7	SH-17	15	実施例
3-8	SH-19	30	実施例
3-9	SH-22	11	実施例
3-10	SH-36	42	実施例
3-11	SH-37	43	実施例
3-12	SH-42	40	実施例
3-13	SH-52	34	実施例
3-14	SH-65	38	実施例
3-15	SH-71	36	実施例

10

20

【0378】

表4から明らかな通り、本発明の有機EL素子3-4～3-15は、比較例の有機EL素子3-1～3-3に対して、発光層の抵抗値の半値幅の変化率が小さいことが示されたことにより、発光層の薄膜の物性の変化が小さい有機EL素子を得ることができた。

【0379】

[実施例4] (カラー)

有機EL素子4-1の作製

(青色発光素子の作製)

実施例1の有機EL素子1-5を青色発光素子として用いた。

30

【0380】

(緑色発光素子の作製)

実施例1の有機EL素子1-5において、実施DPを実施D-15に変更した以外は同様にして緑色発光素子を作製し、これを緑色発光素子として用いた。

【0381】

(赤色発光素子の作製)

実施例1の有機EL素子1-5において、実施DPを実施D-6変更にした以外は同様にして作製し、これを赤色発光素子として用いた。

【0382】

上記で作製した赤色、緑色、青色発光有機EL素子を同一基板上に並置し、図1に記載のような形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。図2には、作製した前記表示装置の表示部Aの模式図のみを示した。

40

【0383】

即ち、同一基板上に複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と並置した複数の画素3(発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等)とを有し、配線部の走査線5及び複数のデータ線6はそれぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細は図示せず)。

【0384】

前記複数画素3は、それぞれの発光色に対応した有機EL素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスターと駆動トランジスターそれぞれが設けられたアクティブマト

50

リクス方式で駆動されており、走査線 5 から走査信号が印加されるとデータ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。このように赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示装置を作製した。作製した有機 EL 素子はそれぞれ電極に電圧を印加することにより、青色、緑色及び赤色の発色を示し、フルカラー表示装置として利用できることが分かった。

【0385】

以上のように、本発明によれば、通電経時での発光層の抵抗値変化が少ない有機 EL 素子を実現するものであり、その副次的効果として、経時による発光特性の変化が少なく、かつ、色度に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置、表示装置を提供することができる。また、ウェットプロセスによって、上記効果を有する有機 EL 素子を製造することができる。

10

【符号の説明】

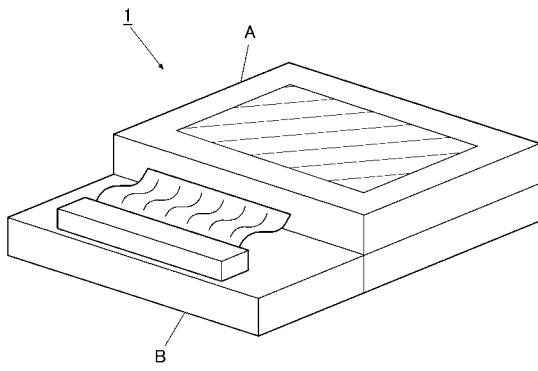
【0386】

- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線
- 7 電源ライン
- 10 有機 EL 素子
- 11 スイッチングトランジスター
- 12 駆動トランジスター
- 13 コンデンサー
- 101 有機 EL 素子
- 102 ガラスカバー
- 105 陰極
- 106 有機 EL 層
- 107 透明電極付きガラス基板
- 108 窒素ガス
- 109 捕水剤
- 201 ガラス基板
- 202 ITO 透明電極
- 203 隔壁
- 204 正孔注入層
- 205 B、205 G、205 R 発光層
- 206 陰極
- A 表示部
- B 制御部
- L 光

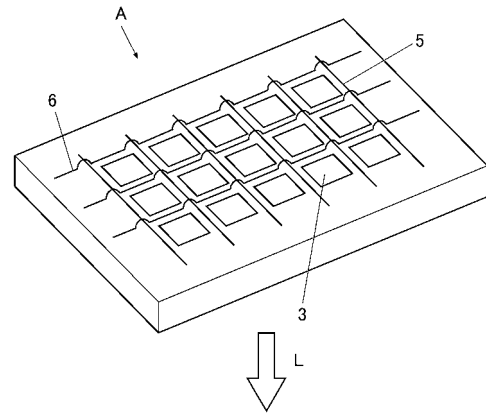
20

30

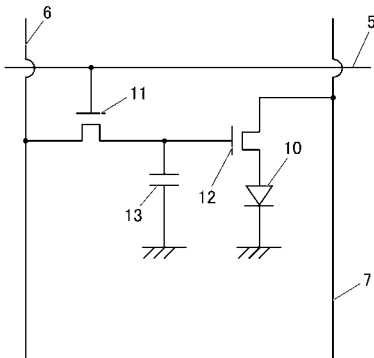
【図 1】



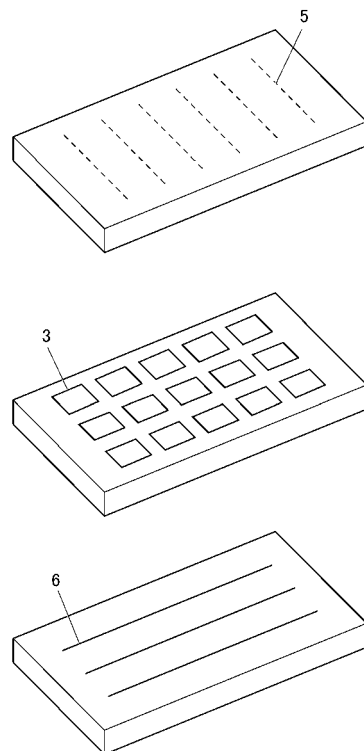
【図 2】



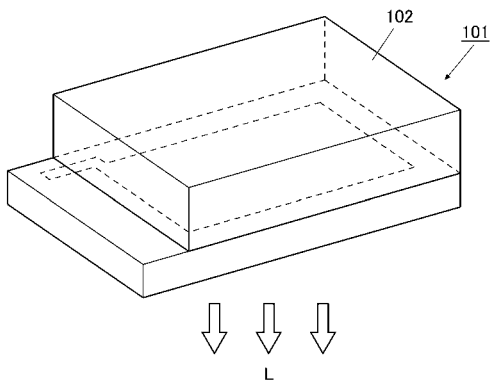
【図 3】



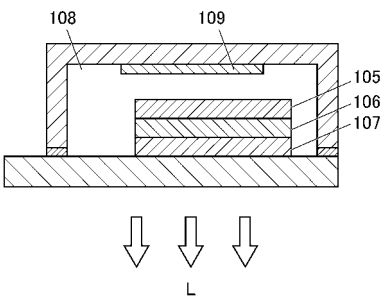
【図 4】



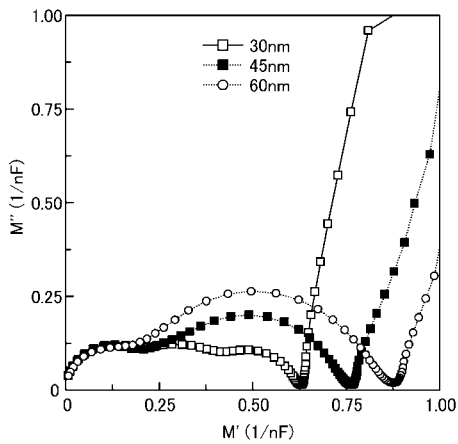
【 図 5 】



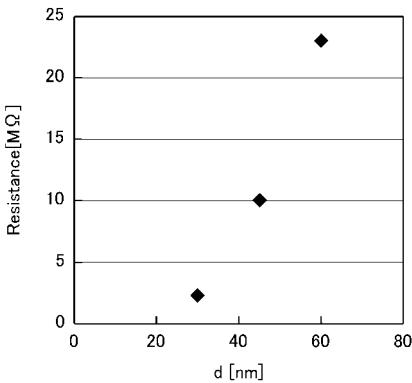
【 図 6 】



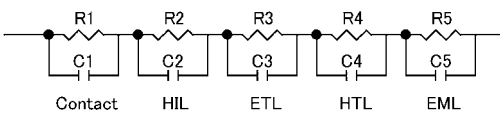
【 図 7 】



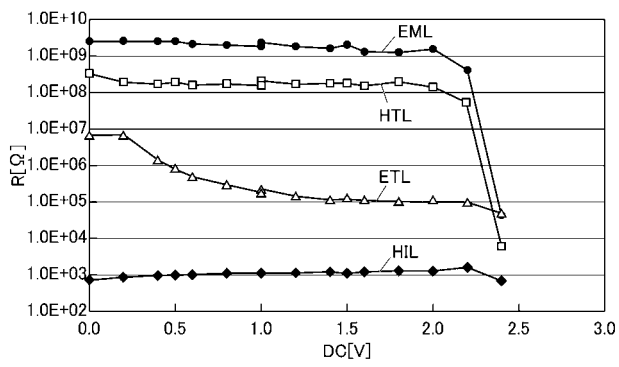
【 図 8 】



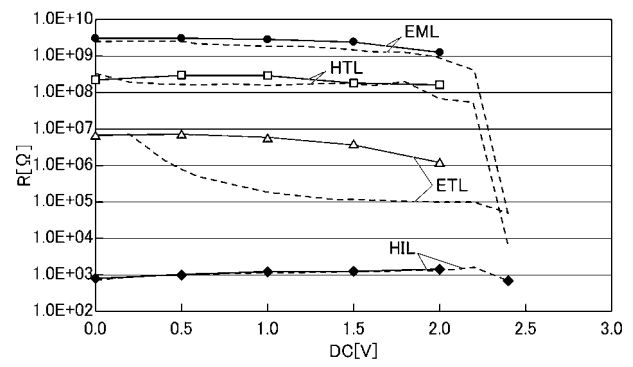
【 図 9 】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 0 7 F 7/10	T
	C 0 7 F 9/53	

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC07 CC09 CC11 CC21 DD53 DD59 DD64
DD67 DD68 DD69 DD71 DD74 DD78 FF15
4C063 AA01 BB02 CC76 DD08 EE10
4H049 VN01 VN02 VP01 VQ60 VR24 VU29
4H050 AA03 AB92