

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2011 年 10 月 27 日(27.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/132540 A1

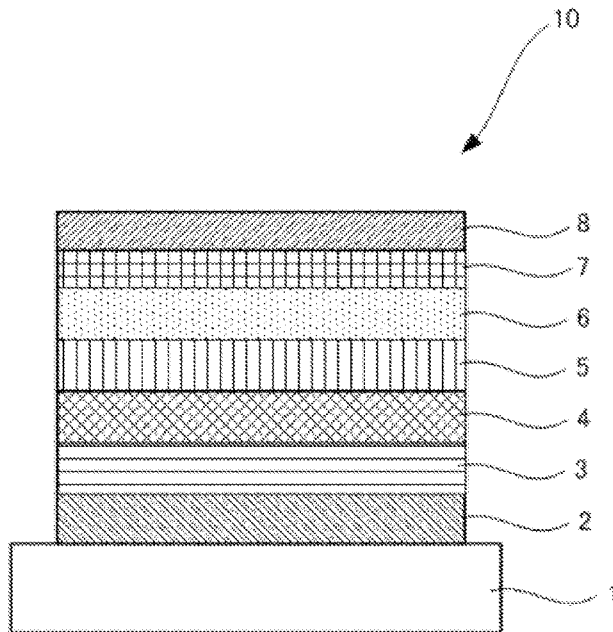
- (51) 国際特許分類:  
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058787
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 7 日(07.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2010-098623 2010 年 4 月 22 日(22.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 大輔 (INOUE, Daisuke) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 祐 (SATO, Tasuku) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外 (HIROTA, Koichi et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木 2 - 2 - 1 3 新宿 TR ビル 4 階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTRIC FIELD LIGHT-GENERATING ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子

[図4]



(57) Abstract: Disclosed is an organic electric field light-emitting element which includes at least a light-emitting layer between an anode and a cathode. The light-emitting layer includes a first dopant material having mixed ligands, a second dopant material, and a host material; the light emitted from the first dopant material having mixed ligands has emitted-light from at least two ligands, and the two or more light-emission peak wavelengths from the first dopant material having mixed ligands are different from the wavelength when the light emission intensity of the second dopant material is at a maximum; and the composite light emission of the second dopant material and the first dopant material having mixed ligands is a white light emission.

(57) 要約: 陽極及び陰極の間に、少なくとも発光層を含む有機電界発光素子であって、前記発光層が、ホスト材料、混合配位子を有する第一ドーパント材料、及び第二ドーパント材料を含み、前記混合配位子を有する第一ドーパント

材料からの発光が、2つ以上の配位子からの発光を有し、前記混合配位子を有する第一ドーパント材料からの2つ以上の発光ピーク波長と前記第二ドーパント材料からの発光強度が最大となる波長が異なり、前記混合配位子を有する第一ドーパント材料と前記第二ドーパント材料からの複合発光が、白色発光となる有機電界発光素子を提供する。

WO 2011/132540 A1



---

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称：有機電界発光素子**

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機電界発光素子（以下、「有機エレクトロルミネッセンス素子」、「有機EL素子」と称することもある）に関する。

### 背景技術

[0002] 有機電界発光素子は、自発光、高速応答などの特長を持ち、フラットパネルディスプレイへの適用が期待されており、特に、正孔輸送性の有機薄膜（正孔輸送層）と電子輸送性の有機薄膜（電子輸送層）とを積層した2層型（積層型）のものが報告されて以来、10V以下の低電圧で発光する大面積発光素子として関心を集めている。積層型の有機電界発光素子は、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、及び陰極を基本構成とし、このうち前記発光層は、前記正孔輸送層又は前記電子輸送層にその機能を兼ねさせてもよい。

[0003] このような有機電界発光素子において、発光層単層で、1つの発光材料で白色を実現する方法として、例えば図1に示すように、青色を発する配位子Aと、緑色を発する配位子Bとを有する混合配位子錯体を利用することが報告されている（非特許文献1参照）。

前記混合配位子錯体は、図2に示すように、青色を発する配位子Aからの発光ピーク波長と、緑色を発する配位子Bからの発光ピーク波長とを有しているが、赤色領域の発光強度が弱いため、白色の演色性が悪いという課題がある。

[0004] また、特許文献1から3には、シクロメタル化遷移金属錯体を用いた有機電界発光素子が提案されている。これらの提案のシクロメタル化遷移金属錯体は、互いに異なる配位子を有している。また、他の発光物質とともに、白色発光素子に用いることができることが記載されている。

しかし、特許文献1から3に記載のシクロメタル化遷移金属錯体は、1つの配位子のみで単色に発光するため、該シクロメタル化遷移金属錯体を用い

て白色発光を実現するには、他の色で発光する材料を2種類用いなければならない。一方、混合配位子錯体は2つ以上の配位子から発光するため、1つの材料で2色以上の発光が可能であり、混合配位子錯体を用いて白色発光を実現するには、他の色で発光する材料を1種類用いればよく、この点において、特許文献1から3に記載のシクロメタル化遷移金属錯体と、本発明の混合配位子を有する第一ドーパント材料とは明らかに相違する。

[0005] したがって単層構造の発光層で白色の演色性を改善できると共に、外部量子効率及び耐久性を向上させることができる有機電界発光素子の速やかな提供が望まれているのが現状である。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-104201号公報

特許文献2：特開2006-63080号公報

特許文献3：特開2006-213723号公報

### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：Thin Solid Films 516 (2008)  
3614

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、単層構造の発光層で白色の演色性を改善できると共に、外部量子効率及び耐久性を向上させることができる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決するため本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、混合配位子を有する第一ドーパント材料は一つの材料により単層構造の発光層で白色発光を実現できるが、白色の演色性が劣るという問題があった。そこで、発光

層に、混合配位子を有する第一ドーパント材料と第二ドーパント材料を添加することにより、前記混合配位子を有する第一ドーパント材料の発光で不足している発光色を補うと共に、外部量子効率も向上できることを知見した。

[0010] 本発明は、本発明者らによる前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

＜１＞ 陽極及び陰極の間に、少なくとも発光層を含む有機電界発光素子であって、

前記発光層が、ホスト材料、混合配位子を有する第一ドーパント材料、及び第二ドーパント材料を含み、

前記混合配位子を有する第一ドーパント材料からの発光が、２つ以上の配位子からの発光を有し、

前記混合配位子を有する第一ドーパント材料からの２つ以上の発光ピーク波長と、前記第二ドーパント材料からの発光強度が最大となる波長とが異なり、

前記混合配位子を有する第一ドーパント材料と前記第二ドーパント材料からの複合発光が、白色発光となることを特徴とする有機電界発光素子である。

＜２＞ 発光層が単層構造である前記＜１＞に記載の有機電界発光素子である。

＜３＞ 混合配位子を有する第一ドーパント材料及び第二ドーパント材料が、いずれも燐光発光材料である前記＜１＞から＜２＞のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

＜４＞ 混合配位子を有する第一ドーパント材料及び第二ドーパント材料の中心金属が、いずれも白金及びイリジウムのいずれかである前記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

＜５＞ 混合配位子を有する第一ドーパント材料の中心金属がイリジウムであり、第二ドーパント材料の中心金属が白金及びイリジウムのいずれかである前記＜１＞から＜４＞のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

< 6 > 混合配位子を有する第一ドーパント材料の中心金属がイリジウムであり、第二ドーパント材料の中心金属がイリジウムである前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

< 7 > 混合配位子を有する第一ドーパント材料のドーブ濃度が、ホスト材料に対して0.01質量%～50質量%である前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

< 8 > 第二ドーパント材料のドーブ濃度が、ホスト材料に対して0.01質量%～50質量%である前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

< 9 > 混合配位子を有する第一ドーパント材料における2つ以上の配位子からの発光のうち、短波長側の発光ピーク強度Aと、長波長側の発光ピーク強度Bとの比(A : B)が、1 : 0.1～1 : 3である前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

< 10 > 混合配位子を有する第一ドーパント材料における2つ以上の配位子からの発光のうち、短波長側の発光ピーク強度Aと、第二ドーパント材料からの発光強度Cとの比(A : C)が1 : 0.1～1 : 3である前記< 1 >から< 9 >のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

< 11 > 混合配位子を有する第一ドーパント材料における2つ以上の配位子からの発光のうち、短波長側の発光ピーク波長、及び長波長側の発光ピーク波長の少なくともいずれかと、第二ドーパント材料からの発光強度が最大となる波長とが5 nm以上離れている前記< 1 >から< 10 >のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

## 発明の効果

[0011] 本発明によると、従来における問題を解決することができ、単層構造の発光層で白色の演色性を改善できると共に、外部量子効率及び耐久性を向上させることができる有機電界発光素子を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1] 図1は、青色を発光する配位子Aと、緑色を発光する配位子Bとを有す

る混合配位子錯体を示す図である。

[図2] 図2は、図1の混合配位子錯体におけるスペクトル形状を示す図である。

[図3] 図3は、図1の混合配位子錯体に第二ドーパント材料を添加した状態を示す図である。

[図4] 図4は、本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示す概略図である。

### 発明を実施するための形態

#### [0013] (有機電界発光素子)

本発明の有機電界発光素子は、陽極及び陰極の間に、少なくとも発光層を有してなり、電子輸送層、電子注入層、正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子ブロック層を有することが好ましく、更に必要に応じてその他の構成を有していてもよい。

#### [0014] <発光層>

前記発光層は、ホスト材料、混合配位子を有する第一ドーパント材料、及び第二ドーパント材料を含み、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

[0015] 前記発光層は、上記成分を含む単層構造が好ましい。複数積層構造であると製造コストが高くなってしまうことがある。

[0016] 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料からの発光は、2つ以上の配位子からの発光を有する。

前記混合配位子を有する第一ドーパント材料からの2つ以上の発光ピーク波長と前記第二ドーパント材料からの発光強度が最大となる波長が異なる。前記混合配位子を有する第一ドーパント材料からの2つ以上の発光ピーク波長と前記第二ドーパント材料からの発光強度が最大となる波長が同じであると、第二ドーパント材料の添加による白色の演色性を改善する効果が得られないことがある。

前記混合配位子を有する第一ドーパント材料における2つ以上の配位子が

らの発光のうち、短波長側の発光ピーク波長、及び長波長側の発光ピーク波長の少なくともいずれかと、第二ドーパント材料からの発光強度が最大となる波長とが5 nm以上離れていることが好ましく、10 nm以上離れていることがより好ましい。前記短波長側の発光ピーク波長、及び長波長側の発光ピーク波長の少なくともいずれかと、前記第二ドーパント材料からの発光強度が最大となる波長との差が5 nm未満であると、第二ドーパント材料の添加による白色の演色性を改善する効果が得られないことがある。

- [0017] 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料における2つ以上の配位子からの発光のうち、短波長側の発光ピーク強度Aと、長波長側の発光ピーク強度Bとの比(A : B)は、1 : 0.1 ~ 1 : 3が好ましく、1 : 0.2 ~ 1 : 2がより好ましく、1 : 0.5 ~ 1 : 1.5が更に好ましい。

前記比(A : B)のBが、0.1未満であると、短波長側の発光が強く観測され、白色から色ずれすることがあり、3を超えると、長波長側の発光が強く観測され、白色から色ずれすることがある。

- [0018] 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料における2つ以上の配位子からの発光のうち、短波長側の発光ピーク強度Aと、第二ドーパント材料からの発光強度Cとの比(A : C)は、1 : 0.1 ~ 1 : 3が好ましく、1 : 0.2 ~ 1 : 2がより好ましく、1 : 0.2 ~ 1 : 1.5が更に好ましい。

前記比(A : B)のBが、0.1未満であると、第二ドーパント材料の添加による白色の演色性を改善する効果が得られないことがあり、3を超えると、第二ドーパント材料からの発光が強く観測され、白色から色ずれすることがある。

- [0019] ここで、前記混合配位子を有する第一ドーパント材料からの2つ以上の発光ピーク波長、及び前記第二ドーパント材料からの発光強度が最大となる波長は、例えばこれら材料の発光スペクトルを測定することにより求めることができる。前記発光スペクトルの測定は、例えば第一ドーパント材料又は第二ドーパント材料をジクロロメタンに10のマイナス4乗mol/Lの濃度で溶かし、そのときの溶液の発光スペクトルを測定する。次に、各材料を用

いて各々有機電界発光素子を作製し、各素子の発光スペクトルを測定し、実質的に溶液の発光スペクトルと同じ発光スペクトルであるのが、第一ドーパント材料又は第二ドーパント材料からの発光であり、これから発光強度が最大となる波長を求めることができる。

したがって、本発明においては、前記混合配位子を有する第一ドーパント材料と前記第二ドーパント材料からの複合発光が白色発光となる。

即ち、図2に示すように、青色を発する配位子Aと、緑色を発する配位子Bとを有する混合配位子を有する第一ドーパント材料だけでは、青色を発光する配位子Aからの発光ピーク波長と、緑色を発光する配位子Bからの発光ピーク波長とを有しているが、赤色領域の発光強度が弱いため、白色の演色性が悪いという課題がある。そこで、図3に示すように、混合配位子を有する第一ドーパント材料に、赤色（R）の第二ドーパント材料を少量ドーピングすることで、混合配位子を有する第一ドーパント材料の発光で不足している発光色を補うことができ、発光層単層でより演色性の高い白色を実現することができる。なお、混合配位子を有する第一ドーパント材料により発光で不足する発光色は異なるので、該不足している発光色を補うことができる第二ドーパント材料を適宜選択して用いることができる。

[0020] 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料及び前記第二ドーパント材料は、いずれも燐光発光材料であることが、発光効率、駆動耐久性の点で好ましい。

[0021] 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料及び前記第二ドーパント材料の中心金属が、いずれも白金及びイリジウムのいずれかが好ましく、混合配位子を有する第一ドーパント材料の中心金属がイリジウムであり、第二ドーパント材料の中心金属が白金及びイリジウムのいずれかがより好ましく、発光効率、駆動耐久性、正孔トラップ性が強い点で混合配位子を有する第一ドーパント材料の中心金属がイリジウムであり、第二ドーパント材料の中心金属がイリジウムが更に好ましい。

[0022] 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料のドーピング濃度は、前記ホスト

材料に対して0.01質量%～50質量%が好ましく、0.1質量%～40質量%がより好ましく、0.1質量%～30質量%が更に好ましい。

前記ドーパ濃度が、0.01質量%未満であると、第一ドーパント材料からの発光が観測されないことがあり、50質量%を超えると、第一ドーパント材料のみからの発光しか観測されないことがある。

[0023] 前記第二ドーパント材料のドーパ濃度は、前記ホスト材料に対して0.01質量%～50質量%が好ましく、0.1質量%～40質量%がより好ましく、0.1質量%～30質量%が更に好ましい。

前記ドーパ濃度が、0.01質量%未満であると、第二ドーパント材料からの発光が観測されないことがあり、50質量%を超えると、第二ドーパント材料のみからの発光しか観測されないことがある。

[0024] 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料及び前記第二ドーパント材料のいずれかが正孔トラップ材となればよい。これにより、外部量子効率を向上させることができる。

[0025] 前記第二ドーパント材料が正孔トラップ材となる場合には、前記ホスト材料のイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) は、前記第二ドーパント材料のイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) よりも大きいことが好ましく、前記混合配位子を有する第一ドーパント材料のイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) は、前記第二ドーパント材料のイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) よりも大きいことが好ましい。

[0026] 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料が正孔トラップ材となる場合には、前記ホスト材料のイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) は、前記混合配位子を有する第一ドーパント材料のイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) よりも大きいことが好ましく、前記第二ドーパント材料のイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) は、前記混合配位子を有する第一ドーパント材料のイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) よりも大きいことが好ましい。

[0027] 以上説明した特性を満たすホスト材料、混合配位子を有する第一ドーパント材料、及び第二ドーパント材料の具体的な化合物について、以下に説明する。

## [0028] ―ホスト材料―

前記ホスト材料としては、上記特性を満たせば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば正孔輸送性に優れる正孔輸送性ホスト材料及び電子輸送性に優れる電子輸送性ホスト材料を用いることができる。

## [0029] ―正孔輸送性ホスト材料―

前記正孔輸送性ホスト材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ピロール、インドール、カルバゾール、アザインドール、アザカルバゾール、ピラゾール、イミダゾール、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、カーボン膜、又はそれらの誘導体、などが挙げられる。

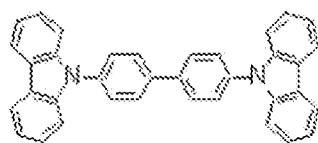
これらの中でも、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、アザインドール誘導体、アザカルバゾール誘導体、芳香族第三級アミン化合物、チオフェン誘導体が好ましく、分子内にインドール骨格、カルバゾール骨格、アザインドール骨格、アザカルバゾール骨格、又は芳香族第三級アミン骨格を有するものがより好ましく、カルバゾール骨格を有する化合物が特に好ましい。

また、本発明においては、前記ホスト材料の水素を一部又はすべて重水素に置換したホスト材料を用いることができる（特願2008-126130号明細書、特表2004-515506号公報）。

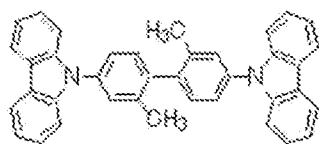
[0030] このような正孔輸送性ホスト材料としての具体的化合物としては、例えば下記のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[化1]

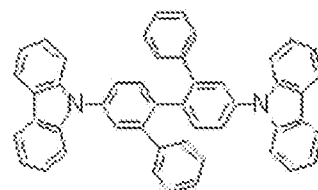
H-1



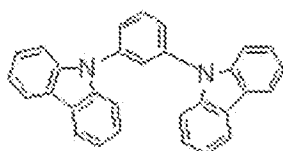
H-2



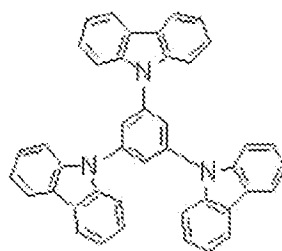
H-3



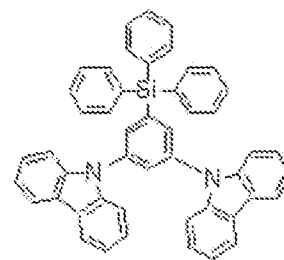
H-4



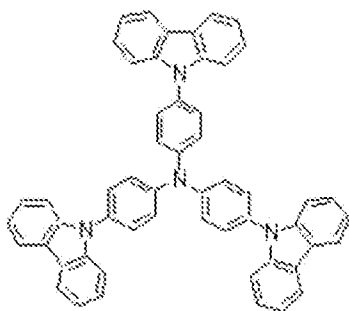
H-5



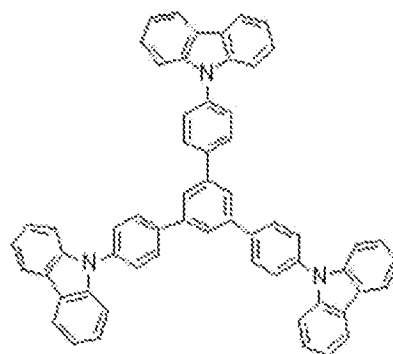
H-6



H-7

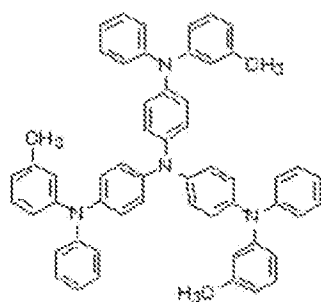


H-8

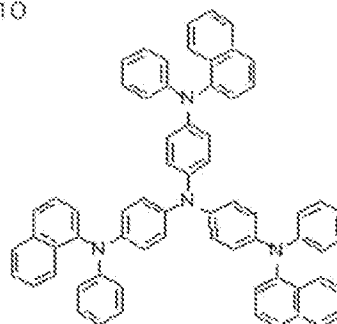


[化2]

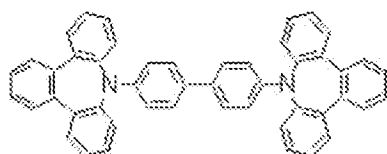
H-9



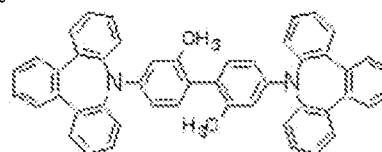
H-10



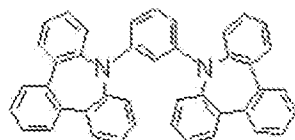
H-11



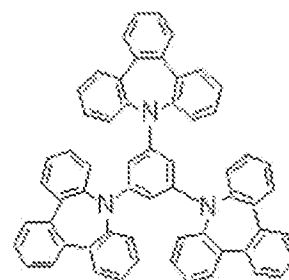
H-12



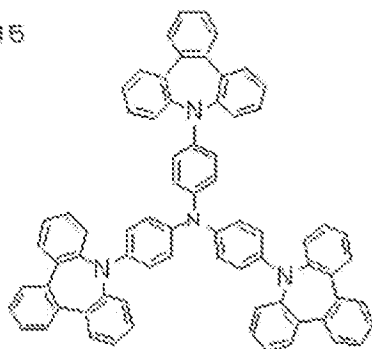
H-13



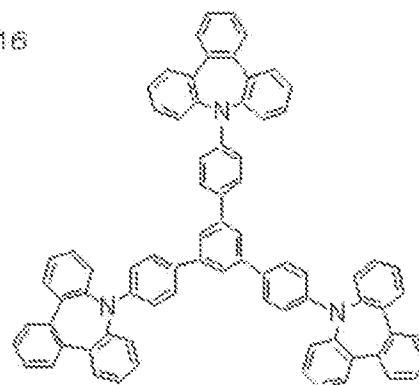
H-14



H-15

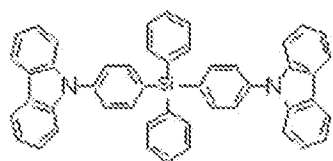


H-16

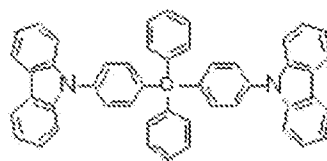


[化3]

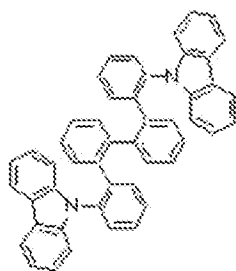
H-17



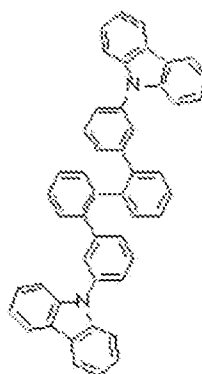
H-18



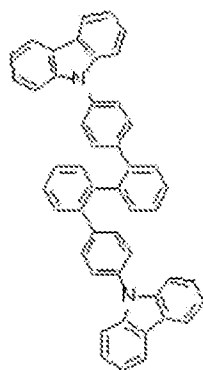
H-19



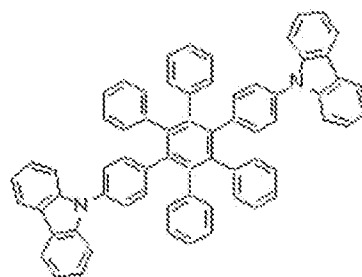
H-20



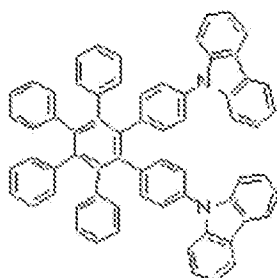
H-21



H-22

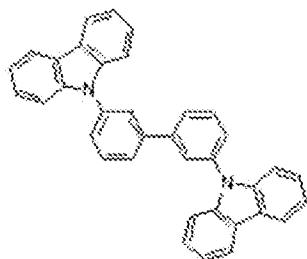


H-23

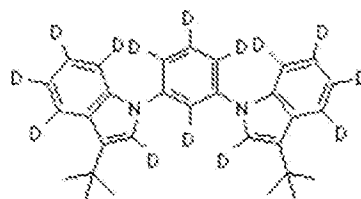


[化4]

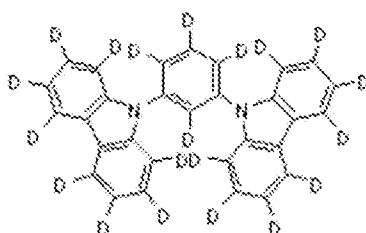
H-24



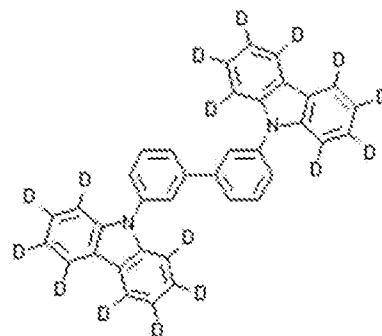
H-25



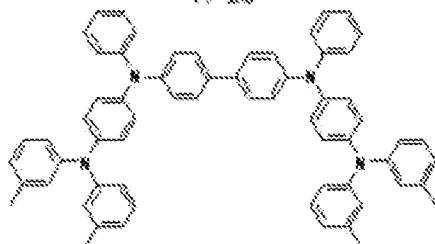
H-26



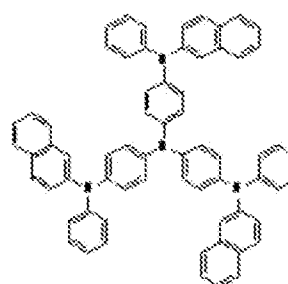
H-27



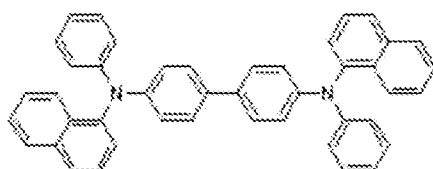
H-28



H-29



H-30



[0031] 前記正孔輸送性ホスト材料の含有量は、発光層を形成する全化合物質量に対して、10質量%～99.9質量%が好ましく、20質量%～99.5質量%がより好ましく、30質量%～99質量%が更に好ましい。

[0032] ー電子輸送性ホスト材料ー

前記電子輸送性ホスト材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばピリジン、ピリミジン、トリアジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フッ素置換芳香族化合物、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、又はそれらの誘導体（他の環と縮合環を形成してもよい）、8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、などが挙げられる。

[0033] 前記電子輸送性ホスト材料としては、例えば金属錯体、アゾール誘導体（ベンズイミダゾール誘導体、イミダゾピリジン誘導体等）、アジン誘導体（ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体等）などが挙げられる。これらの中でも、耐久性の点から金属錯体化合物が特に好ましい。

前記金属錯体化合物としては、金属に配位する少なくとも1つの窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子を有する配位子をもつ金属錯体がより好ましい。

前記金属錯体中の金属イオンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばベリリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、インジウムイオン、錫イオン、白金イオン、パラジウムイオンなどが挙げられる。これらの中でも、ベリリウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、白金イオン、又はパラジウムイオンが好ましく、アルミニウムイオン、亜鉛イオン、又はパラジウムイオンがより好ましい。

[0034] 前記金属錯体中に含まれる配位子としては、特に制限はなく、種々の公知の配位子が有るが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」、Springer-Verlag社、H. Yersin著、1987年発行、「有機金属化学—基礎と応用—」、裳華房社、山本明夫著、1

982年発行等に記載の配位子が挙げられる。

[0035] 前記配位子としては、例えば含窒素ヘテロ環配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数3～15であり、単座配位子であっても2座以上の配位子であってもよい）、好ましくは2座以上6座以下の配位子である。また、2座以上6座以下の配位子と単座の混合配位子も好ましい。

前記配位子としては、例えばアジン配位子（例えば、ピリジン配位子、ピリジル配位子、ターピリジン配位子などが挙げられる）、ヒドロキシフェニルアゾール配位子（例えば、ヒドロキシフェニルベンズイミダゾール配位子、ヒドロキシフェニルベンズオキサゾール配位子、ヒドロキシフェニルイミダゾール配位子、ヒドロキシフェニルイミダゾピリジン配位子などが挙げられる）、アルコキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる）、アリーロキシ配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニロキシ、1-ナフチロキシ、2-ナフチロキシ、2, 4, 6-トリメチルフェニロキシ、4-ビフェニロキシなどが挙げられる）、ヘテロアリーロキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジロキシ、ピラジロキシ、ピリミジロキシ、キノリロキシなどが挙げられる）、アルキルチオ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる）、アリールチオ配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる）、ヘテロアリールチオ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリ

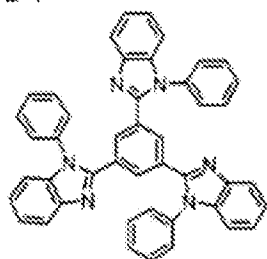
ルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる)、シロキシ配位子(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数3~25、特に好ましくは炭素数6~20であり、例えば、トリフェニルシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、及びトリイソプロピルシロキシ基などが挙げられる。)、芳香族炭化水素アニオン配位子(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~25、特に好ましくは炭素数6~20であり、例えばフェニルアニオン、ナフチルアニオン、アントラニルアニオンなどが挙げられる)、芳香族ヘテロ環アニオン配位子(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数2~25、特に好ましくは炭素数2~20であり、例えばピロールアニオン、ピラゾールアニオン、ピラゾールアニオン、トリアゾールアニオン、オキサゾールアニオン、ベンゾオキサゾールアニオン、チアゾールアニオン、ベンゾチアゾールアニオン、チオフェンアニオン、ベンゾチオフェンアニオンなどが挙げられる)、インドレニンアニオン配位子などが挙げられ、好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリールオキシ配位子、ヘテロアリールオキシ基、又はシロキシ配位子であり、更に好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリールオキシ配位子、シロキシ配位子、芳香族炭化水素アニオン配位子、又は芳香族ヘテロ環アニオン配位子である。

[0036] 前記金属錯体電子輸送性ホスト材料としては、例えば、特開2002-235076号公報、特開2004-214179号公報、特開2004-221062号公報、特開2004-221065号公報、特開2004-221068号公報、特開2004-327313号公報などに記載の化合物が挙げられる。

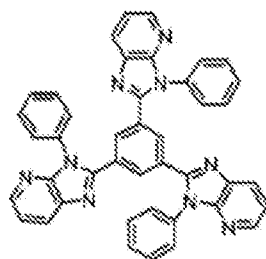
[0037] このような電子輸送性ホスト材料としては、具体的には、以下の材料を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[化5]

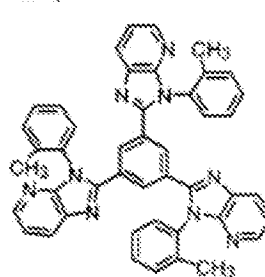
E-1



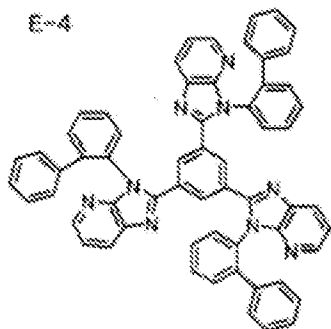
E-2



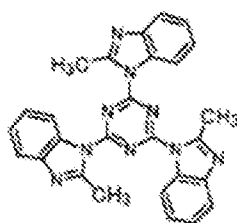
E-3



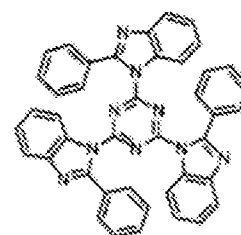
E-4



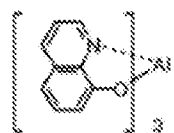
E-5



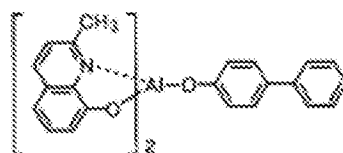
E-6



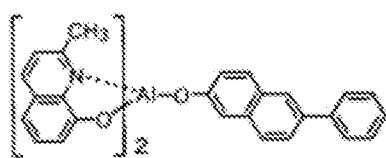
E-7



E-8



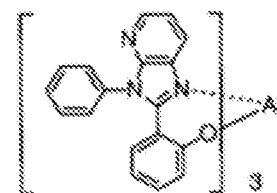
E-9



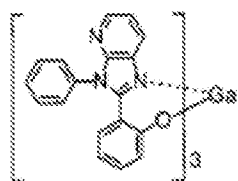
E-10



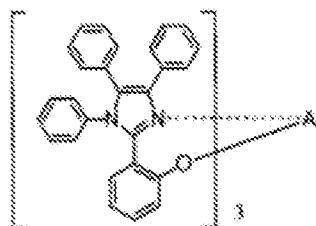
E-11



E-12



E-13



E-14

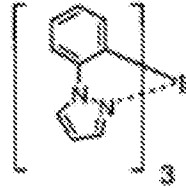


[化6]

E-15



E-16



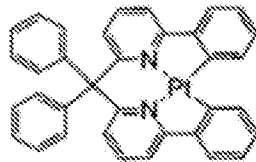
E-17



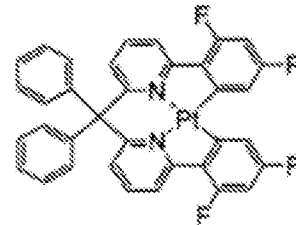
E-18



E-19



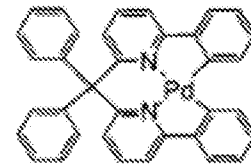
E-20



E-21



E-22



[0038] 前記電子輸送性ホスト材料の含有量は、前記発光層を形成する全化合物質量に対して、10質量%～99.9質量%が好ましく、20質量%～99.5質量%がより好ましく、30質量%～99質量%が更に好ましい。

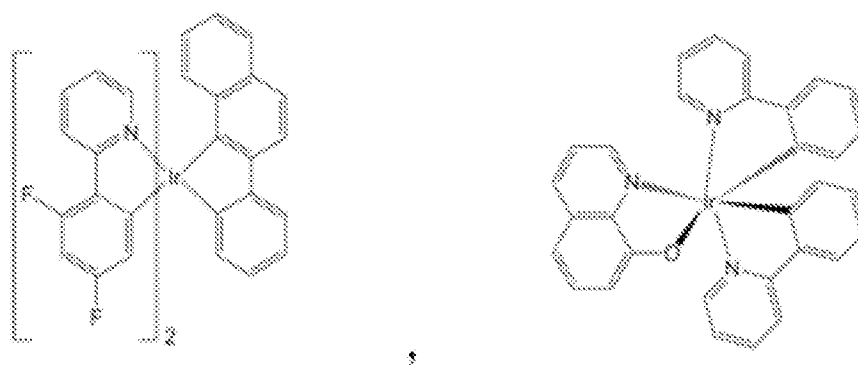
[0039] ー混合配位子を有する第一ドーパント材料ー

前記混合配位子を有する第一ドーパント材料としては、上記特性を満たせば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、中心金属が白金

及びイリジウムのいずれかであり、配位子を2つ以上有する混合配位子錯体などが挙げられる。これらの中でも、中心金属がイリジウムを含む混合配位子錯体が特に好ましい。

[0040] 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料としては、例えば下記構造式で表される化合物などが挙げられる。これらの化合物に限定されるものではない。

[化7]



[0041] 更に、前記混合配位子を有する第一ドーパント材料としては、例えば、Ji Hyun Seo等著 Thin Solid Films 516(2008)3614、Duo-Fong Huang等著 Journal of the Chinese Chemical Society 55(2008)419等に記載の化合物などが挙げられる。

[0042] ー第二ドーパント材料ー

前記第二ドーパント材料としては、上記特性を満たせば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば中心金属が白金及びイリジウムのいずれかである錯体などが挙げられる。これらの中でも、中心金属がイリジウムを含む錯体が特に好ましい。

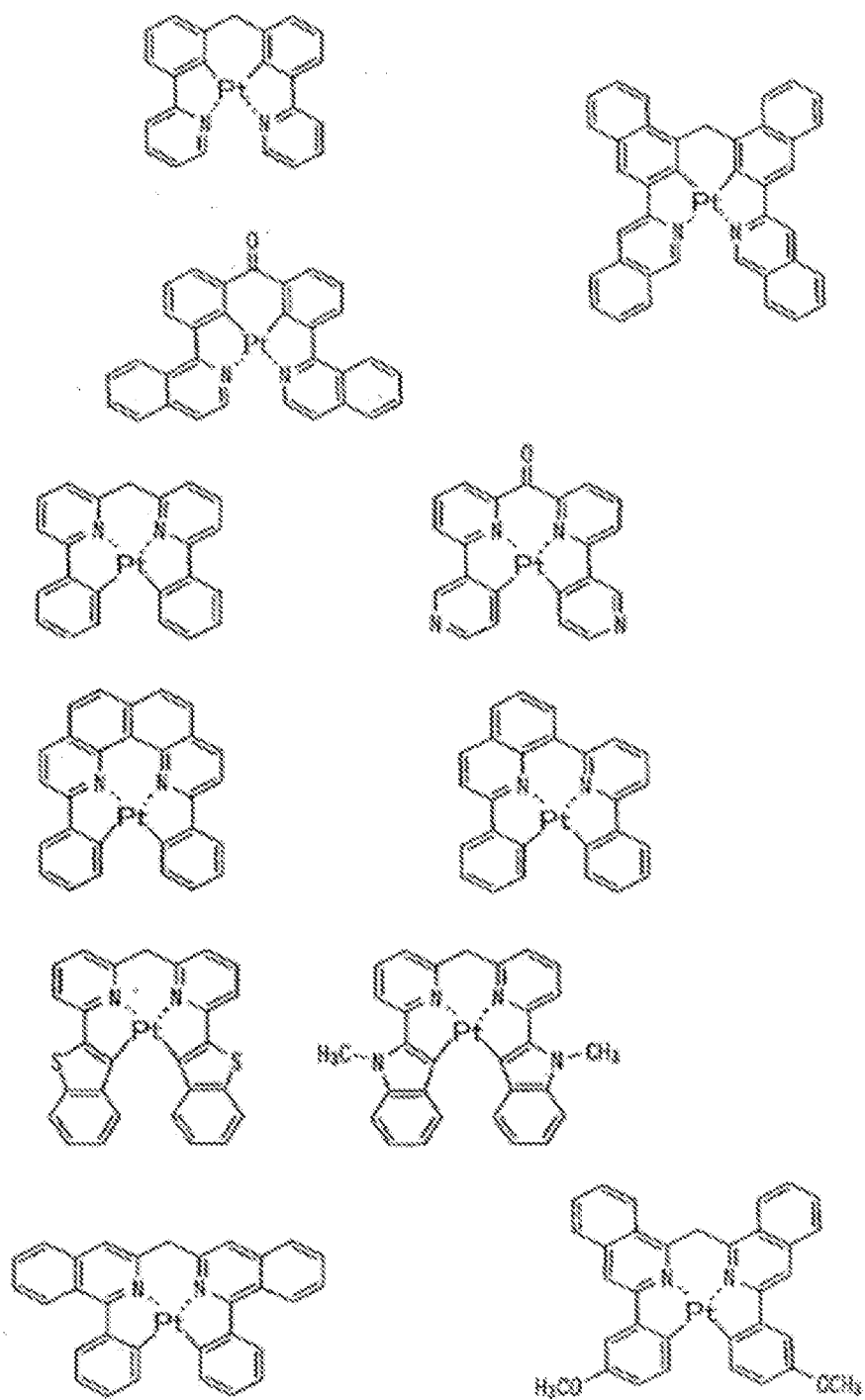
前記錯体の配位子としては、例えば、G. Wilkinson等著, Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press社1987年発行、H. Yersin著, 「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」 Springer-

V e r l a g 社 1 9 8 7 年 発 行、山本明夫著「有機金属化学—基礎と応用—」裳華房社、1 9 8 2 年 発 行 等 に 記 載 の 配 位 子 な ど が 挙 げ ら れ る。

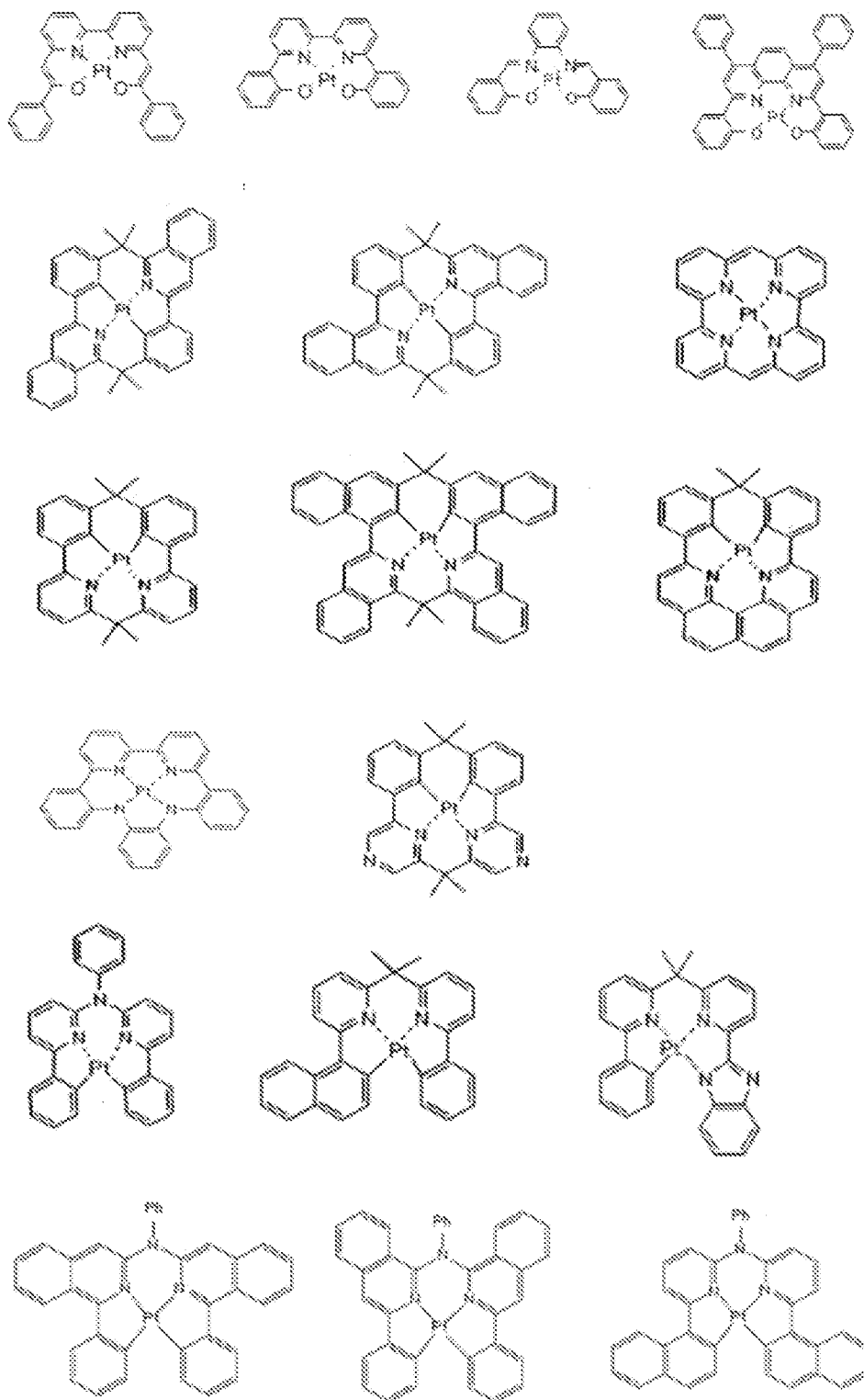
具体的な配位子としては、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、芳香族炭素環配位子（例えば、シクロペンタジエニルアニオン、ベンゼンアニオン、又はナフチルアニオンなど）、含窒素ヘテロ環配位子（例えば、フェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ビピリジル、又はフェナントロリンなど）、ジケトン配位子（例えば、アセチルアセトンなど）、カルボン酸配位子（例えば、酢酸配位子など）、アルコラト配位子（例えば、フェノラト配位子など）、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子などが挙げられる。これらの中でも、含窒素ヘテロ環配位子が特に好ましい。

[0043] 前記錯体は、化合物中に遷移金属原子を1つ有してもよいし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。異種の金属原子を同時に含有していてもよい。これらの中でも、発光材料としては、例えば下記のもものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

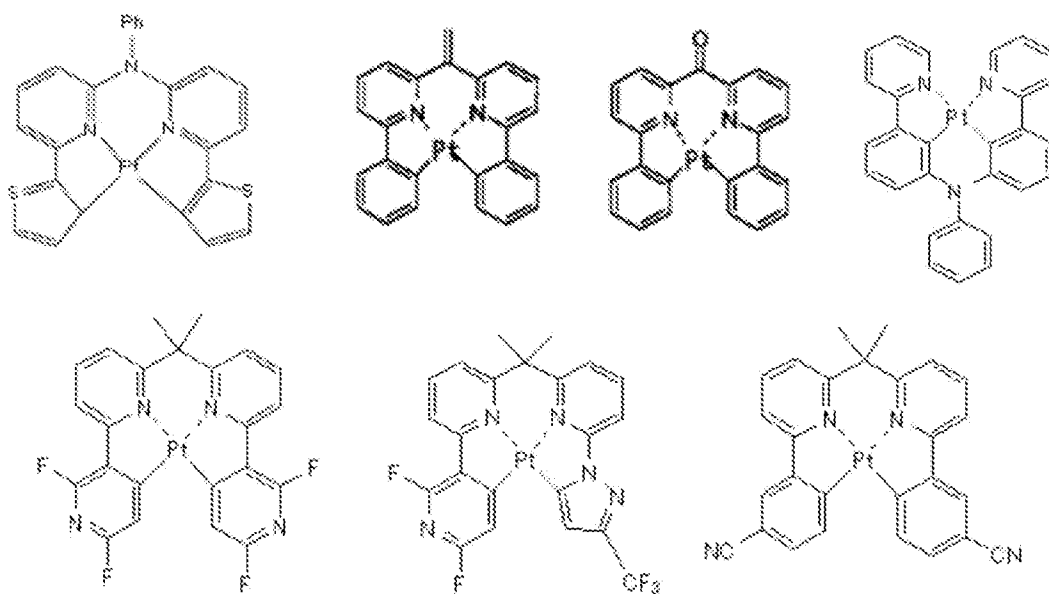
[化8]



[化9]

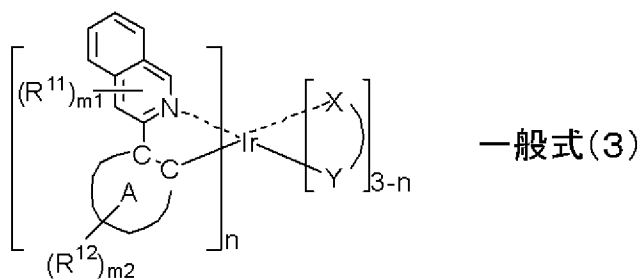
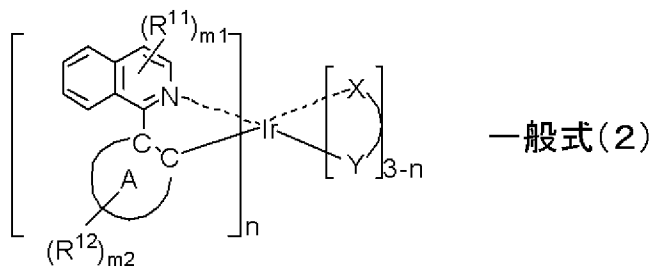
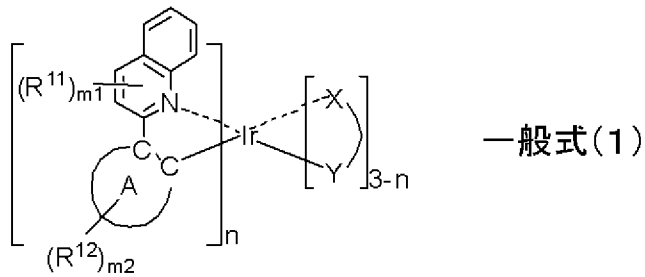


[化10]



[0044] 前記中心金属がイリジウムを含む錯体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下記一般式（１）、（２）及び（３）のいずれかで表される化合物が好ましい。

[化11]



ただし、前記一般式(1)、(2)及び(3)中、 $n$ は、1～3の整数を表す。 $X-Y$ は、二座配位子を表す。環Aは、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでもよい環構造を表す。 $R^{11}$ は、置換基を表し、 $m_1$ は、0～6の整数を表す。 $m_1$ が2以上の場合には隣接する $R^{11}$ どうしが結合して窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでもよい環を形成してもよく、該環は更に置換基により置換されていてもよい。 $R^{12}$ は、置換基を表し、 $m_2$ は、0～4の整数を表す。 $m_2$ が2以上の場合には隣接する $R^{12}$ どうしが結合して窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでもよい環を形成してもよく、該環は更に置換基により置換されていてもよい。なお、 $R^{11}$ と $R^{12}$ とが結合して窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでもよい環を形成してもよく、該環は更に置換基により置換されていてもよい。

[0045] 前記環Aは、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでいてもよい環構造を表し、5員環、6員環などが好適に挙げられる。該環は置換基で置換されていてもよい。

[0046] X-Yは、二座配位子を表し、二座のモノアニオン性配位子などが好適に挙げられる。

前記二座のモノアニオン性配位子としては、例えば、ピコリナート (pic)、アセチルアセトナート (acac)、ジピバロイルメタナート (トープチルacac) などが挙げられる。

上記以外の配位子としては、例えば、Lamanskyらの国際公開第2002/15645号パンフレットの89頁～91頁に記載の配位子が挙げられる。

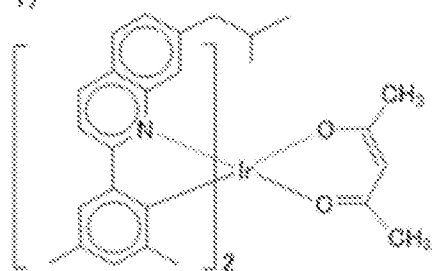
[0047] 前記R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>における置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子又は硫黄原子を含んでいてもよいアリール基、窒素原子又は硫黄原子を含んでいてもよいアリールオキシ基を表し、これらは更に置換されていてもよい。

前記R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、互いに隣接するものどうしで結合して、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含んでいてもよい環を形成してもよく、5員環、6員環などが好適に挙げられる。該環は更に置換基で置換されていてもよい。

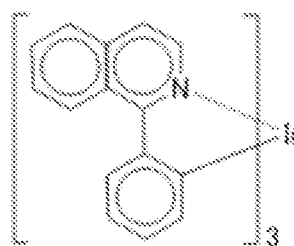
[0048] 前記一般式(1)、(2)、及び(3)のいずれかで表される具体的化合物としては、例えば下記のもものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[化12]

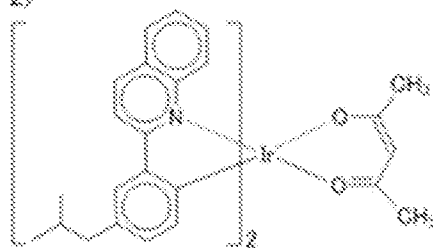
(I-1)



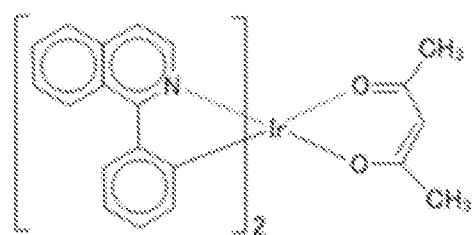
(I-5)



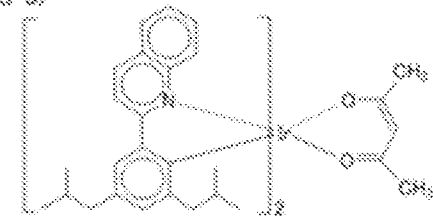
(I-2)



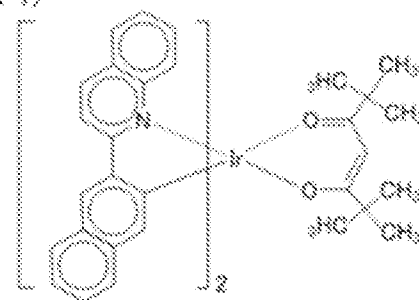
(I-6)



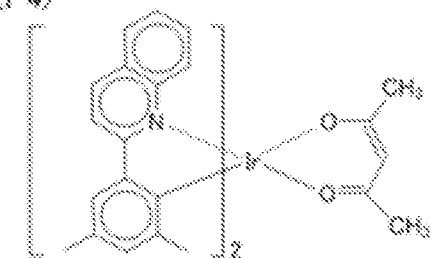
(I-3)



(I-7)

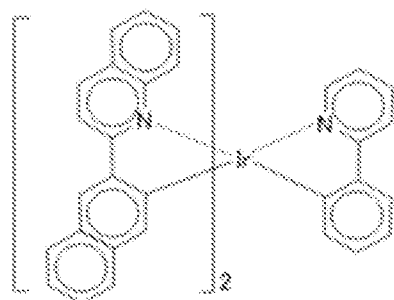


(I-4)

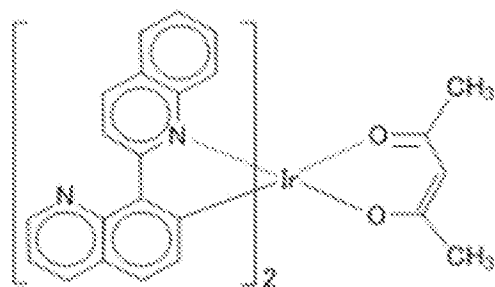


[化13]

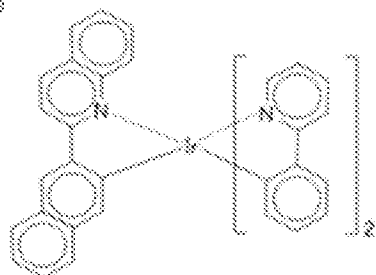
(I-8)



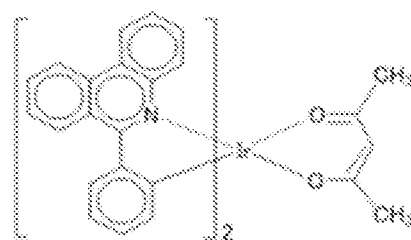
(I-12)



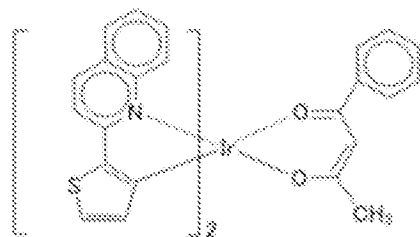
(I-9)



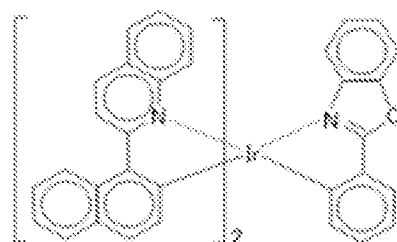
(I-13)



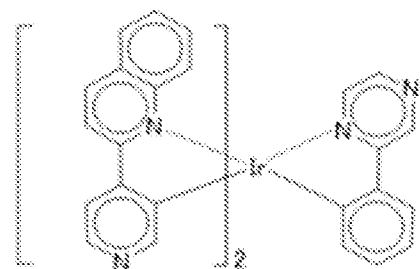
(I-10)



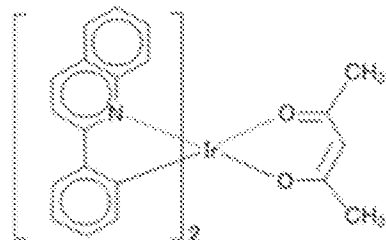
(I-14)



(I-11)

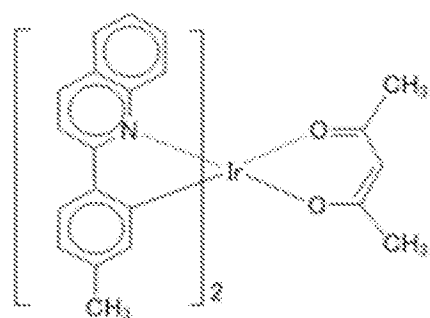


(I-15)

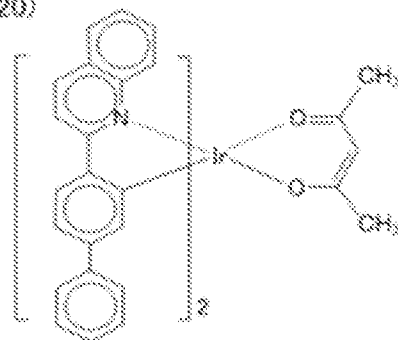


[化14]

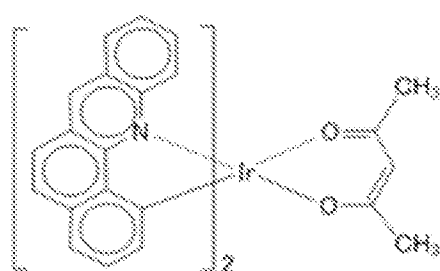
(I-16)



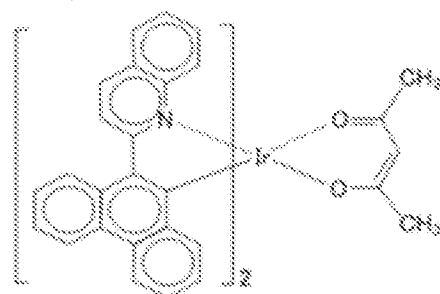
(I-20)



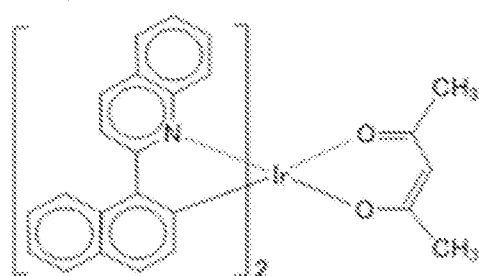
(I-17)



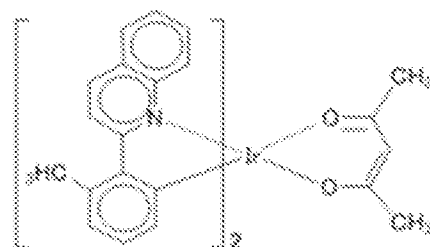
(I-21)



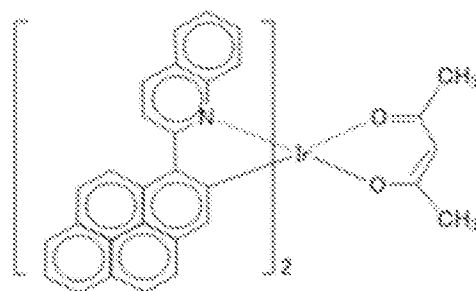
(I-18)



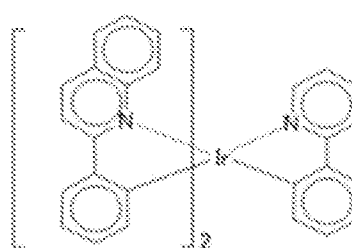
(I-22)



(I-19)

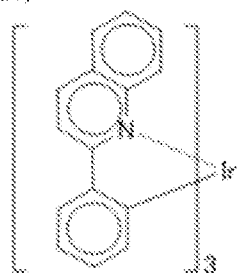


(I-23)

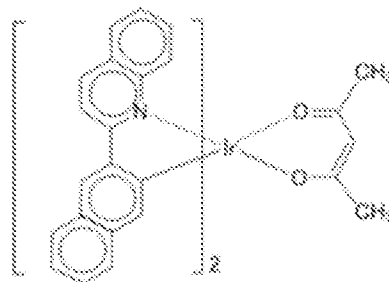


[化15]

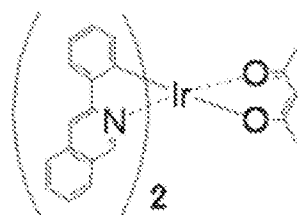
(I-24)



(I-26)

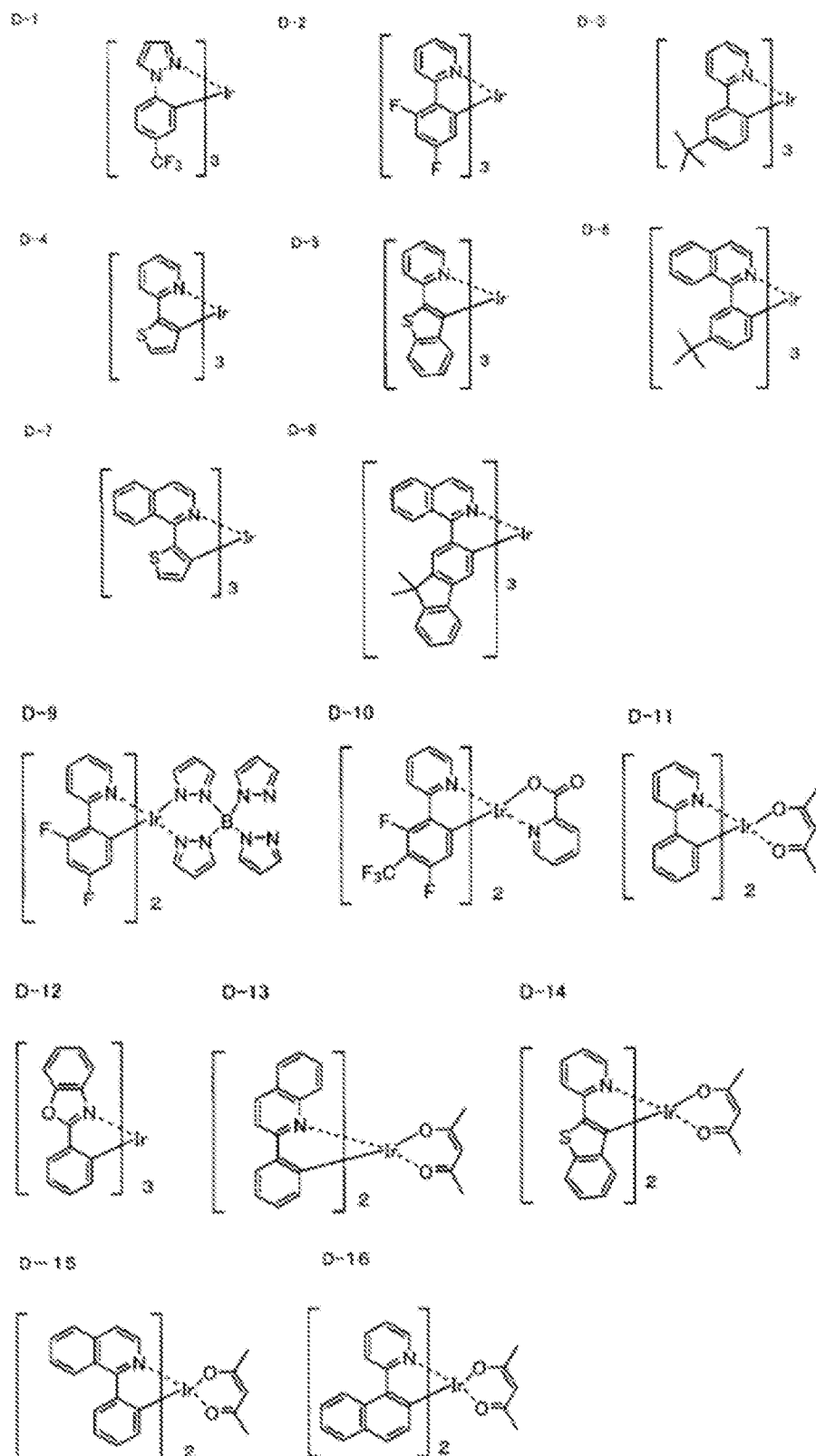


(I-25)



[0049] 前記燐光発光材料のその他の例としては、以下のような化合物が挙げられる。

## [化16]



[0050] 前記発光層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択

することができ、例えば抵抗加熱蒸着法、真空蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などの方法が挙げられる。これらの中でも、真空蒸着法が特に好ましい。

[0051] 前記発光層の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5 nm～100 nmが好ましく、20 nm～40 nmがより好ましい。

[0052] <電子注入層、電子輸送層>

前記電子注入層又は電子輸送層は、陰極又は陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。

前記電子輸送層としては、前記電子輸送性ホスト材料、前記電子供与性ドーパント等の材料を含み形成される。

[0053] 前記電子注入層又は電子輸送層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、駆動電圧を下げるという観点から、各々500 nm以下が好ましい。

前記電子輸送層の厚みとしては、1 nm～500 nmが好ましく、5 nm～200 nmがより好ましく、10 nm～100 nmが更に好ましい。

前記電子注入層の厚みとしては、0.1 nm～200 nmが好ましく、0.2 nm～100 nmがより好ましく、0.5 nm～50 nmが更に好ましい。

前記電子注入層又は電子輸送層は、1種又は2種以上の材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0054] <正孔注入層、正孔輸送層>

前記正孔注入層又は正孔輸送層は、陽極又は陽極側から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。該正孔注入層及び正孔輸送層は、単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

これらの層に用いられる正孔注入材料又は正孔輸送材料としては、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

前記正孔注入材料又は正孔輸送材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばピロール誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、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、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、チオフェン誘導体、有機シラン誘導体、カーボン、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0055] 前記正孔注入層又は正孔輸送層には、電子受容性ドーパントを含有させることができる。

前記電子受容性ドーパントとしては、電子受容性で有機化合物を酸化する性質を有すれば、無機化合物でも有機化合物でも使用できる。

前記無機化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、五塩化アンチモン等のハロゲン化金属；五酸化バナジウム、三酸化モリブデン等の金属酸化物、などが挙げられる。

前記有機化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば置換基としてニトロ基、ハロゲン、シアノ基、トリフルオロメチル基等を有する化合物；キノン系化合物、酸無水物系化合物、フラレン、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記電子受容性ドーパントの使用量は、特に制限はなく、材料の種類によって異なるが、正孔輸送層材料又は正孔注入材料に対して0.01質量%～

50質量%が好ましく、0.05質量%～30質量%がより好ましく、0.1質量%～30質量%が更に好ましい。

[0056] 前記正孔注入層又は正孔輸送層は、特に制限はなく、公知の方法に従って形成することができるが、例えば、蒸着法、スパッタ法等の乾式製膜法、湿式塗布法、転写法、印刷法、インクジェット方式、などにより好適に形成することができる。

前記正孔注入層又は正孔輸送層の厚みは、1nm～500nmが好ましく、5nm～250nmがより好ましく、10nm～200nmが更に好ましい。

[0057] <正孔ブロック層、電子ブロック層>

前記正孔ブロック層は、陽極側から発光層に輸送された正孔が陰極側に通り抜けることを防止する機能を有する層であり、通常、発光層と陰極側で隣接する有機化合物層として設けられる。

前記電子ブロック層は、陰極側から発光層に輸送された電子が陽極側に通り抜けることを防止する機能を有する層であり、通常、発光層と陽極側で隣接する有機化合物層として設けられる。

前記正孔ブロック層を構成する化合物としては、例えばBaIq等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、BCP等のフェナントロリン誘導体、などが挙げられる。

前記電子ブロック層を構成する化合物としては、例えば前述の正孔輸送材料として挙げたものが利用できる。

[0058] 前記電子ブロック層又は及び正孔ブロック層は、特に制限はなく、公知の方法に従って形成することができるが、例えば、蒸着法、スパッタ法等の乾式製膜法、湿式塗布法、転写法、印刷法、インクジェット方式、などにより好適に形成することができる。

前記正孔ブロック層又は電子ブロック層の厚みは、1nm～200nmが好ましく、1nm～50nmがより好ましく、3nm～10nmが更に好ましい。また、正孔ブロック層又は電子ブロック層は、上述した材料の1種又

は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0059] <電極>

本発明の有機電界発光素子は、一对の電極、即ち陽極と陰極とを含む。前記有機電界発光素子の性質上、陽極及び陰極のうち少なくとも一方の電極は透明が好ましい。通常、陽極は有機化合物層に正孔を供給する電極としての機能を有していればよく、陰極は有機化合物層に電子を注入する電極としての機能を有していればよい。

前記電極としては、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、有機電界発光素子の用途、目的に応じて公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

前記電極を構成する材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、導電性化合物、又はこれらの混合物等が好適に挙げられる。

[0060] ー陽極ー

前記陽極を構成する材料としては、例えば、アンチモン、フッ素等をドーピングした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物；金、銀、クロム、ニッケル等の金属；これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物；ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質；ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、又はこれらとITOとの積層物、などが挙げられる。これらの中でも、導電性金属酸化物が好ましく、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが特に好ましい。

[0061] ー陰極ー

前記陰極を構成する材料としては、例えば、アルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、安定性と電子

注入性とを両立させる観点からは、2種以上を好適に併用することができる。

これらの中でも、電子注入性の点からアルカリ金属、アルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点からアルミニウムを主体とする材料が特に好ましい。

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

[0062] 前記電極の形成方法については、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができ、例えば印刷方式、コーティング方式等の湿式方式；真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式；CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などが挙げられる。これらの中でも、前記電極を構成する材料との適性を考慮し、適宜選択した方法に従って前記基板上に形成することができる。例えば、陽極の材料としてITOを選択する場合には、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って形成することができる。陰極の材料として金属等を選択する場合には、その1種又は2種以上を同時又は順次にスパッタ法等に従って形成することができる。

[0063] なお、前記電極を形成する際にパターニングを行う場合は、フォトリソグラフィ等による化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザー等による物理的エッチングによって行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着、スパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法及び印刷法によって行ってもよい。

[0064] <基板>

本発明の有機電界発光素子は、基板上に設けられていることが好ましく、電極と基板とが直接接する形で設けられていてもよいし、中間層を介在する形で設けられていてもよい。

前記基板の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばイットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）、ガラス（無アルカリガラス、ソーダライムガラス等）等の無機材料；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）等の有機材料、などが挙げられる。

[0065] 前記基板の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、有機電界発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、基板の形状としては、板状が好ましい。基板の構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、２以上の部材で形成されていてもよい。基板は透明でも不透明でもよく、透明な場合は無色透明でも有色透明でもよい。

[0066] 前記基板には、その表面又は裏面に透湿防止層（ガスバリア層）を設けることができる。

前記透湿防止層（ガスバリア層）の材料としては、例えば窒化珪素、酸化珪素等の無機物などが挙げられる。

前記透湿防止層（ガスバリア層）は、例えば高周波スパッタリング法などにより形成することができる。

[0067] ーその他の構成ー

前記その他の構成としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、保護層、封止容器、樹脂封止層、封止接着剤などが挙げられる。

前記保護層、前記封止容器、前記樹脂封止層、前記封止接着剤などの内容としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開２００９－１５２５７２号公報等に記載の事項を適用することができる。

[0068] 図４は、本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示す概略図である。

有機電界発光素子 10 は、ガラス基板 1 上に形成された陽極 2（例えばITO電極）と、正孔注入層 3 と、正孔輸送層 4 と、発光層 5 と、第一電子輸送層 6 と、第二電子輸送層 7 と、電子注入層（不図示）、陰極 8（例えばAl-Li電極）とをこの順に積層してなる層構成を有する。なお、陽極 2（例えばITO電極）と陰極 8（例えばAl-Li電極）とは電源を介して互いに接続されている。

[0069] 一駆動一

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

本発明の有機電界発光素子は、薄膜トランジスタ（TFT）によりアクティブマトリックスへ適用することができる。薄膜トランジスタの活性層としてアモルファスシリコン、高温ポリシリコン、低温ポリシリコン、微結晶シリコン、酸化物半導体、有機半導体、カーボンナノチューブ等を適用することができる。

本発明の有機電界発光素子は、例えば、国際公開2005/088726号パンフレット、特開2006-165529号公報、米国特許出願公開2008/0237598号明細書等に記載の薄膜トランジスタを適用することができる。

[0070] 本発明の有機電界発光素子は、特に制限はなく、種々の公知の工夫により、光取り出し効率を向上させることができる。例えば、基板表面形状を加工する（例えば微細な凹凸パターンを形成する）基板、ITO層、有機層の屈折率を制御する基板、ITO層、有機層の厚みを制御すること等により、光の取り出し効率を向上させ、外部量子効率を向上させることが可能である。

本発明の有機電界発光素子からの光取り出し方式は、トップエミッション方式であってもボトムエミッション方式であってもよい。

[0071] 本発明の有機電界発光素子は、共振器構造を有してもよい。例えば、第1の態様では、透明基板上に、屈折率の異なる複数の積層膜よりなる多層膜ミ

ラー、透明又は半透明電極、発光層、及び金属電極を重ね合わせて有する。発光層で生じた光は多層膜ミラーと金属電極を反射板としてその間で反射を繰り返し共振する。

第2の態様では、透明基板上に、透明又は半透明電極と金属電極がそれぞれ反射板として機能して、発光層で生じた光はその間で反射を繰り返し共振する。

共振構造を形成するためには、2つの反射板の有効屈折率、反射板間の各層の屈折率と厚みから決定される光路長を所望の共振波長を得るのに最適な値となるよう調整される。

前記第1の態様の場合の計算式は、特開平9-180883号公報に記載されている。

前記第2の態様の場合の計算式は、特開2004-127795号公報に記載されている。

#### [0072] 一用途一

本発明の有機電界発光素子は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信等に好適に利用できる。

前記有機電界発光ディスプレイをフルカラータイプのものとする方法としては、例えば「月刊ディスプレイ」、2000年9月号、33～37ページに記載されているように、色の3原色（青色（B）、緑色（G）、赤色（R））に対応する光をそれぞれ発光する有機電界発光素子を基板上に配置する3色発光法、白色発光用の有機電界発光素子による白色発光をカラーフィルターを通して3原色に分ける白色法、青色発光用の有機電界発光素子による青色発光を蛍光色素層を通して赤色（R）及び緑色（G）に変換する色変換法、などが知られている。

#### 実施例

[0073] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限

定されるものではない。

[0074] (比較例 1)

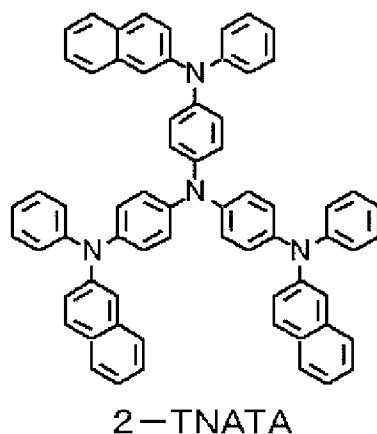
—有機電界発光素子の作製—

厚み 0.5 mm、2.5 cm 角のガラス基板を洗浄容器に入れ、中性洗剤中で超音波洗浄した後、純水中で超音波洗浄し、120℃で120分間熱処理を行った。その後、30分間UV-オゾン処理を行った。このガラス基板上に真空蒸着法にて以下の各層を蒸着した。なお、以下の実施例及び比較例における蒸着速度は、特に断りのない場合は0.2 nm/秒である。蒸着速度は水晶振動子を用いて測定した。また、以下の各層の厚みは水晶振動子を用いて測定した。

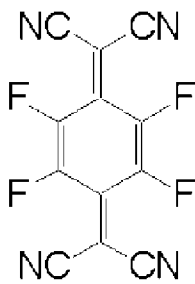
[0075] まず、ガラス基板上に、陽極としてITO (Indium Tin Oxide) を厚みが100 nmとなるようにスパッタ法にて形成した。

次に、前記陽極 (ITO) 上に、下記構造式で表される4,4',4''-トリス (N,N-(2-ナフチル)-フェニルアミノ) トリフェニルアミン (2-TNATA) に、下記構造式で表されるF4-TCNQを1質量%ドープした正孔注入層を厚みが45 nmになるように真空蒸着法にて形成した。

[化17]



[化18]

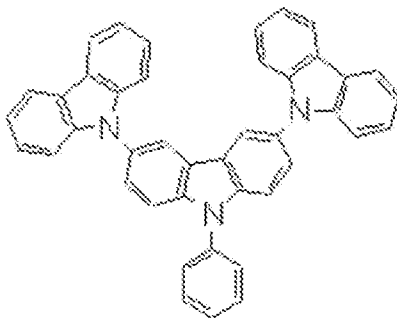


F4-TCNQ

[0076] 次に、前記正孔注入層上に、正孔輸送層として $\alpha$ -NPD (Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine) を厚みが7 nmとなるように真空蒸着法にて形成した。

次に、前記正孔輸送層上に、第二正孔輸送層として下記構造式で表される正孔輸送材料1を厚みが3 nmとなるように真空蒸着法にて形成した。

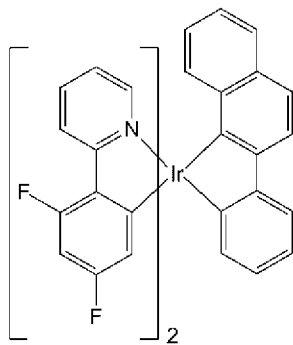
[化19]



正孔輸送材料1

[0077] 次に、前記第二正孔輸送層上に、ホスト材料としてmCP (1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene) と、該mCPに対して10質量%の燐光発光材料である下記構造式で表される混合配位子錯体1をドーピングした発光層を30 nmの厚みに真空蒸着法にて形成した。

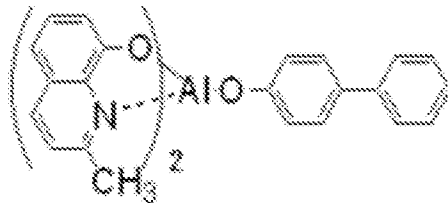
[化20]



混合配位子錯体1

[0078] 次に、前記発光層上に、第一電子輸送層として下記構造式で表される BaIq (Bis-(2-methyl-8-quinolinolato)-4-(phenylphenolate)-aluminium(III)) を厚みが 29 nm となるように真空蒸着法にて形成した。

[化21]



[0079] 次に、前記第一電子輸送層上に、第二電子輸送層として BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) を厚みが 1 nm となるように真空蒸着法にて形成した。

次に、前記第二電子輸送層上に、電子注入層として LiF を厚みが 0.1 nm となるように真空蒸着法にて形成した。

次に、前記電子注入層上に、パターニングしたマスク（発光領域が 2 mm × 2 mm となるマスク）を設置し、金属アルミニウムを厚みが 70 nm となるように真空蒸着し、陰極を形成した。

作製した積層体を、窒素ガスで置換したグローブボックス内に入れ、ガラス製の封止缶及び紫外線硬化型の接着剤（XNR5516HV、長瀬チバ株式会社製）を用いて封止した。以上により、比較例 1 の有機電界発光素子を

作製した。

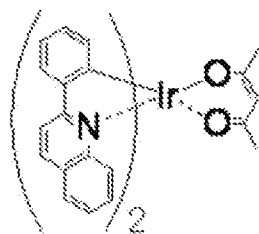
この比較例 1 の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。（  
）内は厚みを表す。

<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45  
nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料 1 (3 nm) / mCP + 10 質量  
% 混合配位子錯体 1 (30 nm) / Balq (29 nm) / BCP (1 nm  
) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0080] (実施例 1)

比較例 1 において、発光層における第二ドーパント材料として mCP に対し  
0.1 質量% の燐光発光材料である下記構造式で表されるイリジウム錯体  
1 をドーピングした以外は、比較例 1 と同様にして、実施例 1 の有機電界発光素  
子を作製した。

[化22]



イリジウム錯体 1

[0081] この実施例 1 の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。（  
）内は厚みを表す。

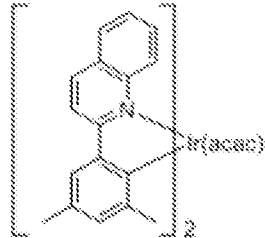
<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45  
nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料 1 (3 nm) / mCP + 10 質量  
% 混合配位子錯体 1 + 0.1 質量% イリジウム錯体 1 (30 nm) / Bal  
q (29 nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 n  
m) >

[0082] (実施例 2)

比較例 1 において、発光層における第二ドーパント材料として mCP に対

し0.1質量%の燐光発光材料である下記構造式で表されるイリジウム錯体2をドーピングした以外は、比較例1と同様にして、実施例2の有機電界発光素子を作製した。

[化23]



イリジウム錯体2

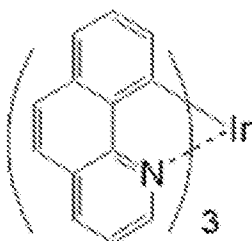
[0083] この実施例2の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。( )内は厚みを表す。

<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1質量% F4-TCNQ (45 nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料1 (3 nm) / mCP + 10質量% 混合配位子錯体1 + 0.1質量% イリジウム錯体2 (30 nm) / BaIq (29 nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0084] (実施例3)

比較例1において、発光層における第二ドーパント材料としてmCPに対し0.1質量%の燐光発光材料である下記構造式で表されるイリジウム錯体3をドーピングした以外は、比較例1と同様にして、実施例3の有機電界発光素子を作製した。

[化24]



イリジウム錯体3

[0085] この実施例 3 の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。（  
）内は厚みを表す。

<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45 nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料 1 (3 nm) / mCP + 10 質量% 混合配位子錯体 1 + 0.1 質量% イリジウム錯体 3 (30 nm) / BaIq (29 nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0086] (実施例 4)

比較例 1 において、発光層における第二ドーパント材料として mCP に対し 0.2 質量% の燐光発光材料である Ir(ppy)<sub>3</sub> をドーピングした以外は、比較例 1 と同様にして、実施例 4 の有機電界発光素子を作製した。

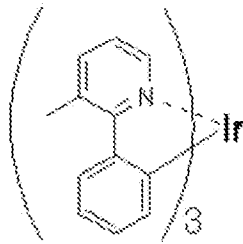
この実施例 4 の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。（  
）内は厚みを表す。

<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45 nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料 1 (3 nm) / mCP + 10 質量% 混合配位子錯体 1 + 0.2 質量% Ir(ppy)<sub>3</sub> (30 nm) / BaIq (29 nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0087] (実施例 5)

比較例 1 において、発光層における第二ドーパント材料として mCP に対し 0.2 質量% の燐光発光材料である下記構造式で表されるイリジウム錯体 4 をドーピングした以外は、比較例 1 と同様にして、実施例 5 の有機電界発光素子を作製した。

[化25]



イリジウム錯体4

[0088] この実施例5の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。（  
）内は厚みを表す。

<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45 nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料1 (3 nm) / mCP + 10 質量% 混合配位子錯体1 + 0.2 質量% イリジウム錯体4 (30 nm) / BaIq (29 nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0089] 次に、比較例1及び実施例1～5の各有機電界発光素子について、以下のようにして、1,000 cd/m<sup>2</sup>における平均演色評価数(Ra)、外部量子効率、及び0.2 mAで駆動した際の耐久性、1,000 cd/m<sup>2</sup>における色座標(CRI)を測定した。結果を表1に示す。

[0090] <1,000 cd/m<sup>2</sup>における平均演色評価数(Ra)>

KEITHLEY社製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電流を各素子に印加し、発光させた。発光スペクトルと発光波長を、浜松ホトニクス株式会社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。得られたスペクトルから、CIE昼光を基準としてR1～R8の演色評価数を平均して、平均演色評価数(Ra)を求めた。

[0091] <外部量子効率>

KEITHLEY社製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電流を各有機電界発光素子に印加し、発光させた。発光時の輝度をトプコン社製輝度計BM-8を用いて測定した。発光スペクトルと発光波長は、浜松

ホトニクス株式会社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。これらの数値をもとに、外部量子効率を輝度換算法により算出した。

[0092] <0.2 mAで駆動した際の耐久性>

各有機電界発光素子に、0.2 mAの一定電流を通電し、輝度が初期輝度の半分になるまでの時間を測定した。

[0093] <色度座標 (CRI)>

KEITHLEY社製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電流を各有機電界発光素子に印加し、発光させた。発光スペクトルと発光波長を、浜松ホトニクス株式会社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。得られたスペクトルからCIE表色系を用い、色度座標 (CRI) を求めた。

[0094] [表1]

|      | 平均演色評価数(Ra)            | 外部量子効率                 | 耐久性      | 色度座標(CRI)              |
|------|------------------------|------------------------|----------|------------------------|
|      | 1000 cd/m <sup>2</sup> | 1000 cd/m <sup>2</sup> | 0.2 mA駆動 | 1000 cd/m <sup>2</sup> |
| 比較例1 | 66                     | 7.60%                  | 131時間    | (0.32,0.38)            |
| 実施例1 | 73                     | 8.00%                  | 246時間    | (0.34,0.36)            |
| 実施例2 | 74                     | 8.50%                  | 321時間    | (0.34,0.36)            |
| 実施例3 | 75                     | 8.10%                  | 235時間    | (0.38,0.35)            |
| 実施例4 | 79                     | 7.70%                  | 223時間    | (0.31,0.39)            |
| 実施例5 | 79                     | 8.20%                  | 239時間    | (0.31,0.39)            |

表1の結果から、比較例1に比べて実施例1～5は、平均演色評価数 (Ra)、及び外部量子効率が共に向上したことが分かった。平均演色評価数 (Ra) が向上した理由は、混合配位子錯体1からの発光で不足していた赤色領域、及び青色乃至緑色領域 (500 nm付近) の発光が足し合わさったためであると考えられる。

また、外部量子効率が向上した理由は、第二ドーパント材料が正孔トラップとなったためであると考えられる。

また、実施例1～5は、比較例1と比べて、耐久性が向上した。これは、第二ドーパント材料を添加したことで、混合配位子錯体1に対する負荷が低

減したためと考えられる。

また、色度座標（C R I）の結果から、比較例 1 及び実施例 1～5 とともに白色発光が得られていることが分かった。

[0095] 次に、比較例 1 及び実施例 1～5 で使用した材料について、以下のようにして求めたイオン化ポテンシャル（I p）の計算結果、発光ピーク波長の結果を表 2 に示す。

[0096] <イオン化ポテンシャル値（I p）の計算>

イオン化ポテンシャル値（I p）の計算は、米国 Gaussian 社製の分子軌道計算用ソフトウェア（Gaussian 03（Gaussian 03, Revision D. 02, M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.）を用いて計算した計算値であり、キーワードとして B3LYP/6-31G\* を用いて構造最適化を行うことにより算出した。

[0097] <発光ピーク波長の測定>

KEITHLEY 社製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流電流を各素子に印加し、発光させた。発光スペクトルと発光波長を、浜松ホトニクス株式会社製スペクトルアナライザー PMA-11 を用いて測定した。得られたスペクトルから、発光強度が最大となる発光波長を求めた。

[0098] [表2]

|           | 材料名                  | イオン化ポテンシャル(Ip) | 発光ピーク波長         |
|-----------|----------------------|----------------|-----------------|
| 宿主材料      | mCP                  | 5.45 eV        | -               |
| 第一ドーパント材料 | 混合配位子錯体1             | 5.05 eV        | 473 nm & 544 nm |
| 第二ドーパント材料 | イリジウム錯体1             | 4.90 eV        | 600 nm          |
| 第二ドーパント材料 | イリジウム錯体2             | 4.65 eV        | 598 nm          |
| 第二ドーパント材料 | イリジウム錯体3             | 4.80 eV        | 621 nm          |
| 第二ドーパント材料 | Ir(ppy) <sub>3</sub> | 4.85 eV        | 516 nm          |
| 第二ドーパント材料 | イリジウム錯体4             | 4.76 eV        | 516 nm          |

表 2 の結果から、第二ドーパント材料のイオン化ポテンシャル（I p）は、宿主材料 mCP と混合配位子錯体 1 のイオン化ポテンシャル（I p）よ

りも小さいことが分かった。したがって、第二ドーパント材料が正孔トラップ材となり、外部量子効率が向上したものと考えられる。

[0099] (比較例 2)

比較例 1 において、発光層における mCP に対して 1 質量%の燐光発光材料である上記構造式で表される混合配位子錯体 1 をドーピングした以外は、比較例 1 と同様にして、比較例 2 の有機電界発光素子を作製した。

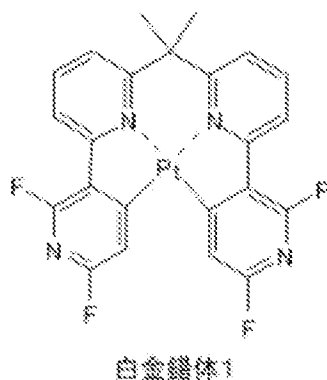
この比較例 2 の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。( ) 内は厚みを表す。

<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45 nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料 1 (3 nm) / mCP + 1 質量% 混合配位子錯体 1 (30 nm) / Balq (29 nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0100] (実施例 6)

比較例 2 において、発光層における第二ドーパント材料として mCP に対し 15 質量%の燐光発光材料である下記構造式で表される白金錯体 1 をドーピングした以外は、比較例 2 と同様にして、実施例 6 の有機電界発光素子を作製した。

[化26]



[0101] この実施例 6 の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。( ) 内は厚みを表す。

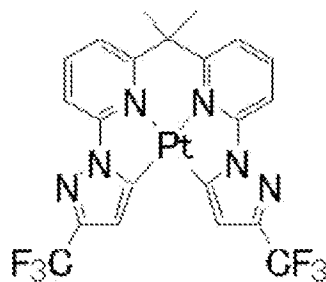
<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45

nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料 1 (3 nm) / mCP + 1 質量%  
混合配位子錯体 1 + 1.5 質量%白金錯体 1 (30 nm) / Balq (29 nm)  
nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0102] (実施例 7)

比較例 2 において、発光層における第二ドーパント材料として mCP に対し 1.5 質量%の燐光発光材料である下記構造式で表される白金錯体 2 をドーピングした以外は、比較例 2 と同様にして、実施例 7 の有機電界発光素子を作製した。

[化27]



白金錯体2

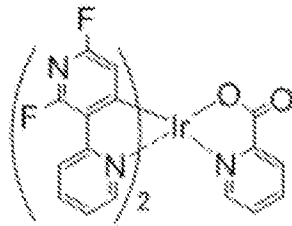
[0103] この実施例 7 の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。( ) 内は厚みを表す。

< ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45 nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料 1 (3 nm) / mCP + 1 質量%  
混合配位子錯体 1 + 1.5 質量%白金錯体 2 (30 nm) / Balq (29 nm)  
nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0104] (実施例 8)

比較例 2 において、発光層における第二ドーパント材料として mCP に対し 1.5 質量%の燐光発光材料である下記構造式で表されるイリジウム錯体 5 をドーピングした以外は、比較例 2 と同様にして、実施例 8 の有機電界発光素子を作製した。

[化28]



イリジウム錯体5

[0105] この実施例8の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。（  
）内は厚みを表す。

<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45 nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料 1 (3 nm) / mCP + 1 質量% 混合配位子錯体 1 + 15 質量% イリジウム錯体 5 (30 nm) / BaIq (29 nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm)>

[0106] 次に、比較例2及び実施例6～8で作製した有機電界発光素子について、比較例1及び実施例1～5と同様にして、1,000 cd/m<sup>2</sup>における平均演色評価数(Ra)、外部量子効率、0.2 mAで駆動した際の耐久性、1,000 cd/m<sup>2</sup>における色度座標(CRI)を評価した。結果を表3に示す。

[0107] [表3]

|      | 平均演色評価数(Ra)            | 外部量子効率                 | 耐久性      | 色度座標(CRI)              |
|------|------------------------|------------------------|----------|------------------------|
|      | 1000 cd/m <sup>2</sup> | 1000 cd/m <sup>2</sup> | 0.2 mA駆動 | 1000 cd/m <sup>2</sup> |
| 比較例2 | 66                     | 7.30%                  | 189時間    | (0.32,0.38)            |
| 実施例6 | 69                     | 7.70%                  | 213時間    | (0.32,0.37)            |
| 実施例7 | 71                     | 7.50%                  | 231時間    | (0.32,0.35)            |
| 実施例8 | 73                     | 7.60%                  | 362時間    | (0.32,0.34)            |

表3の結果から、比較例2に比べて実施例6～8は、平均演色評価数(Ra)、及び外部量子効率が共に向上した。Raが向上した理由として、混合

配位子錯体 1 からの発光で不足していた青色領域の発光が足し合わさったためであると考えられる。

また、比較例 2 に比べて実施例 6～8 の外部量子効率が向上した理由としては、混合配位子錯体 1 が正孔トラップ材となったためと考えられる。

また、実施例 6～8 は比較例 2 と比べて、耐久性が向上した。これは、第二ドーパント材料を添加したことで、混合配位子錯体 1 に対する負荷が低減したためであると考えられる。

また、色度座標（C R I）の結果から、比較例 2 及び実施例 6～8 とともに白色発光が得られていることが分かった。

[0108] 次に、比較例 2 及び実施例 6～8 で使用した材料について、比較例 1 及び実施例 1～5 と同様にして、イオン化ポテンシャル（I p）の計算結果、及び発光ピーク波長を求めた。結果を表 4 に示す。

[0109] [表4]

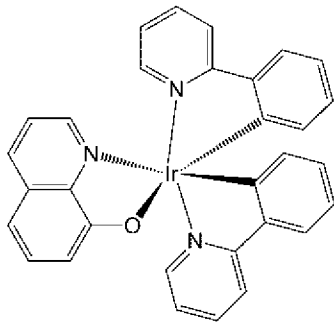
|           | 材料名      | イオン化ポテンシャル(Ip) | 発光ピーク波長         |
|-----------|----------|----------------|-----------------|
| ホスト材料     | mCP      | 5.45 eV        | -               |
| 第一ドーパント材料 | 混合配位子錯体1 | 5.05 eV        | 473 nm & 544 nm |
| 第二ドーパント材料 | 白金錯体1    | 6.26 eV        | 466 nm          |
| 第二ドーパント材料 | 白金錯体2    | 6.09 eV        | 452 nm          |
| 第二ドーパント材料 | イリジウム錯体5 | 6.10 eV        | 443 nm          |

表 4 の結果から、混合配位子錯体 1 のイオン化ポテンシャル（I p）が、ホスト材料である m C P と第二ドーパント材料のイオン化ポテンシャル（I p）より小さいことが分かった。したがって、混合配位子錯体 1 が正孔トラップ材となり、外部量子効率が向上したものと考えられる。

[0110] （比較例 3）

比較例 1 において、発光層における m C P に対して 1 質量%の燐光発光材料である下記構造式で表される混合配位子錯体 2 をドーブした以外は、比較例 1 と同様にして、比較例 3 の有機電界発光素子を作製した。

[化29]



混合配位子錯体2

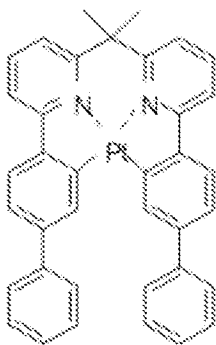
[0111] この比較例3の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。（  
）内は厚みを表す。

<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45 nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料1 (3 nm) / mCP + 1 質量% 混合配位子錯体2 (30 nm) / Balq (29 nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0112] (実施例9)

比較例3において、発光層における第二ドーパント材料としてmCPに対し15質量%の燐光発光材料である下記構造式で表される白金錯体3をドーピングした以外は、比較例3と同様にして、実施例9の有機電界発光素子を作製した。

[化30]



白金錯体3

[0113] この実施例9の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。（  
）内は厚みを表す。

<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45 nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料 1 (3 nm) / mCP + 1 質量% 混合配位子錯体 2 + 1.5 質量% 白金錯体 3 (30 nm) / BaIq (29 nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0114] (実施例 10)

比較例 3 において、発光層における第二ドーパント材料として mCP に対し 1.5 質量% の燐光発光材料である Ir(ppy)<sub>3</sub> をドーピングした以外は、比較例 3 と同様にして、実施例 10 の有機電界発光素子を作製した。

この実施例 10 の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。

( ) 内は厚みを表す。

<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45 nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料 1 (3 nm) / mCP + 1 質量% 混合配位子錯体 2 + 1.5 質量% Ir(ppy)<sub>3</sub> (30 nm) / BaIq (29 nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0115] (実施例 11)

比較例 3 において、発光層における第二ドーパント材料として mCP に対し 1.5 質量% の燐光発光材料である上記構造式で表されるイリジウム錯体 4 をドーピングした以外は、比較例 3 と同様にして、実施例 11 の有機電界発光素子を作製した。

この実施例 11 の有機電界発光素子の層構成は、以下に示す通りである。

( ) 内は厚みを表す。

<ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1 質量% F4-TCNQ (45 nm) / NPD (7 nm) / 正孔輸送材料 1 (3 nm) / mCP + 1 質量% 混合配位子錯体 2 + 1.5 質量% イリジウム錯体 4 (30 nm) / BaIq (29 nm) / BCP (1 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (70 nm) >

[0116] 次に、比較例 3 及び実施例 9 ~ 11 で作製した各有機電界発光素子について、比較例 1 及び実施例 1 ~ 5 と同様にして、1000 cd/m<sup>2</sup> における平

均演色評価数（ $R_a$ ）、外部量子効率、0.2 mAで駆動した際の耐久性、 $1,000\text{ cd/m}^2$ における色度座標（CRI）を評価した、結果を表5に示す。

[0117] [表5]

|       | 平均演色評価数( $R_a$ )     | 外部量子効率               | 耐久性      | 色度座標(CRI)            |
|-------|----------------------|----------------------|----------|----------------------|
|       | $1000\text{ cd/m}^2$ | $1000\text{ cd/m}^2$ | 0.2 mA駆動 | $1000\text{ cd/m}^2$ |
| 比較例3  | 60                   | 6.30%                | 89時間     | (0.38,0.35)          |
| 実施例9  | 76                   | 6.90%                | 103時間    | (0.37,0.36)          |
| 実施例10 | 75                   | 6.80%                | 156時間    | (0.35,0.35)          |
| 実施例11 | 75                   | 6.70%                | 204時間    | (0.35,0.35)          |

表5の結果から、比較例3に比べて実施例9～11は、平均演色評価数（ $R_a$ ）及び外部量子効率が共に向上した。 $R_a$ が向上した理由として、混合配位子錯体2からの発光で不足していた青緑色領域（ $500\text{ nm} \sim 550\text{ nm}$ 付近）の発光が足し合わさったためであると考えられる。

また、比較例3に比べて実施例9～11の外部量子効率が向上した理由としては、混合配位子錯体2が正孔トラップ材となったためであると考えられる。

また、実施例9～11は比較例3と比べて、耐久性が向上した。これは、第二ドーパント材料を添加したことで、混合配位子錯体2に対する負荷が低減したためと考えられる。

また、色度座標（CRI）の結果から、比較例3及び実施例9～11ともに白色発光が得られていることが分かった。

[0118] 次に、比較例3及び実施例9～11で使用した材料について、比較例1及び実施例1～5と同様にして、イオン化ポテンシャル（ $I_p$ ）の計算結果、及び発光ピーク波長を求めた。結果を表6に示す。

[0119]

[表6]

|           | 材料名                  | イオン化ポテンシャル(Ip) | 発光ピーク波長         |
|-----------|----------------------|----------------|-----------------|
| ホスト材料     | mCP                  | 5.45 eV        | -               |
| 第一ドーパント材料 | 混合配位子錯体2             | 4.55 eV        | 445 nm & 645 nm |
| 第二ドーパント材料 | 白金錯体3                | 5.20 eV        | 541nm           |
| 第二ドーパント材料 | Ir(ppy) <sub>3</sub> | 4.85 eV        | 516 nm          |
| 第二ドーパント材料 | イリジウム錯体4             | 4.76 eV        | 516 nm          |

表6の結果から、混合配位子錯体2のイオン化ポテンシャル（I<sub>p</sub>）が、ホスト材料mCPと第二ドーパント材料のイオン化ポテンシャル（I<sub>p</sub>）よりも小さいことが分かった。したがって、混合配位子錯体2が正孔トラップ材となり、外部量子効率が向上したものと考えられる。

### 産業上の利用可能性

[0120] 本発明の有機電界発光素子は、単層構造の発光層で白色の演色性を改善できると共に、外部量子効率及び耐久性を向上させることができるので、例えば表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信などに好適に用いられる。

### 符号の説明

[0121]

|    |           |
|----|-----------|
| 1  | 基板        |
| 2  | 陽極        |
| 3  | 正孔注入層     |
| 4  | 正孔輸送層     |
| 5  | 発光層       |
| 6  | 第一電子輸送層   |
| 7  | 第二電子輸送層   |
| 8  | 陰極        |
| 10 | 有機電界発光素子  |
| A  | 青色を発する配位子 |

- B 緑色を発する配位子
- R 赤色の第二ドーパント材料

## 請求の範囲

- [請求項1] 陽極及び陰極の間に、少なくとも発光層を含む有機電界発光素子であって、
- 前記発光層が、ホスト材料、混合配位子を有する第一ドーパント材料、及び第二ドーパント材料を含み、
- 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料からの発光が、2つ以上の配位子からの発光を有し、
- 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料からの2つ以上の発光ピーク波長と、前記第二ドーパント材料からの発光強度が最大となる波長とが異なり、
- 前記混合配位子を有する第一ドーパント材料と前記第二ドーパント材料からの複合発光が、白色発光となることを特徴とする有機電界発光素子。
- [請求項2] 発光層が単層構造である請求項1に記載の有機電界発光素子。
- [請求項3] 混合配位子を有する第一ドーパント材料及び第二ドーパント材料が、いずれも燐光発光材料である請求項1から2のいずれかに記載の有機電界発光素子。
- [請求項4] 混合配位子を有する第一ドーパント材料及び第二ドーパント材料の中心金属が、いずれも白金及びイリジウムのいずれかである請求項1から3のいずれかに記載の有機電界発光素子。
- [請求項5] 混合配位子を有する第一ドーパント材料の中心金属がイリジウムであり、第二ドーパント材料の中心金属が白金及びイリジウムのいずれかである請求項1から4のいずれかに記載の有機電界発光素子。
- [請求項6] 混合配位子を有する第一ドーパント材料の中心金属がイリジウムであり、第二ドーパント材料の中心金属がイリジウムである請求項1から5のいずれかに記載の有機電界発光素子。
- [請求項7] 混合配位子を有する第一ドーパント材料のドーパント濃度が、ホスト材料に対して0.01質量%～50質量%である請求項1から6のいづ

れかに記載の有機電界発光素子。

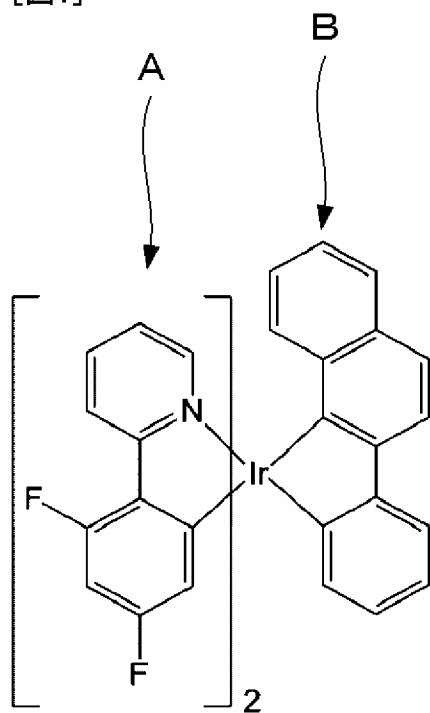
[請求項8] 第二ドーパント材料のドーピング濃度が、ホスト材料に対して0.01質量%～50質量%である請求項1から7のいずれかに記載の有機電界発光素子。

[請求項9] 混合配位子を有する第一ドーパント材料における2つ以上の配位子からの発光のうち、短波長側の発光ピーク強度Aと、長波長側の発光ピーク強度Bとの比(A:B)が、1:0.1～1:3である請求項1から8のいずれかに記載の有機電界発光素子。

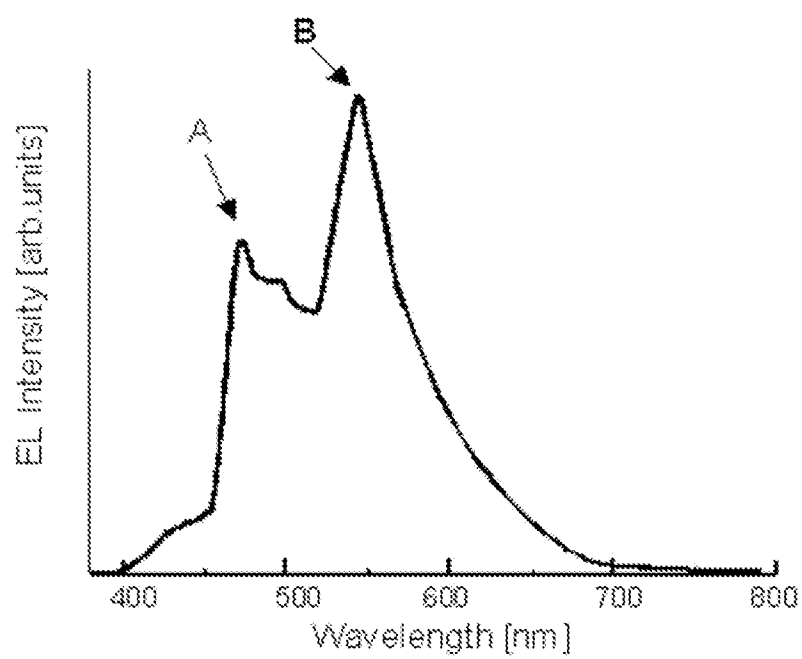
[請求項10] 混合配位子を有する第一ドーパント材料における2つ以上の配位子からの発光のうち、短波長側の発光ピーク強度Aと、第二ドーパント材料からの発光強度Cとの比(A:C)が1:0.1～1:3である請求項1から9のいずれかに記載の有機電界発光素子。

[請求項11] 混合配位子を有する第一ドーパント材料における2つ以上の配位子からの発光のうち、短波長側の発光ピーク波長、及び長波長側の発光ピーク波長の少なくともいずれかと、第二ドーパント材料からの発光強度が最大となる波長とが5nm以上離れている請求項1から10のいずれかに記載の有機電界発光素子。

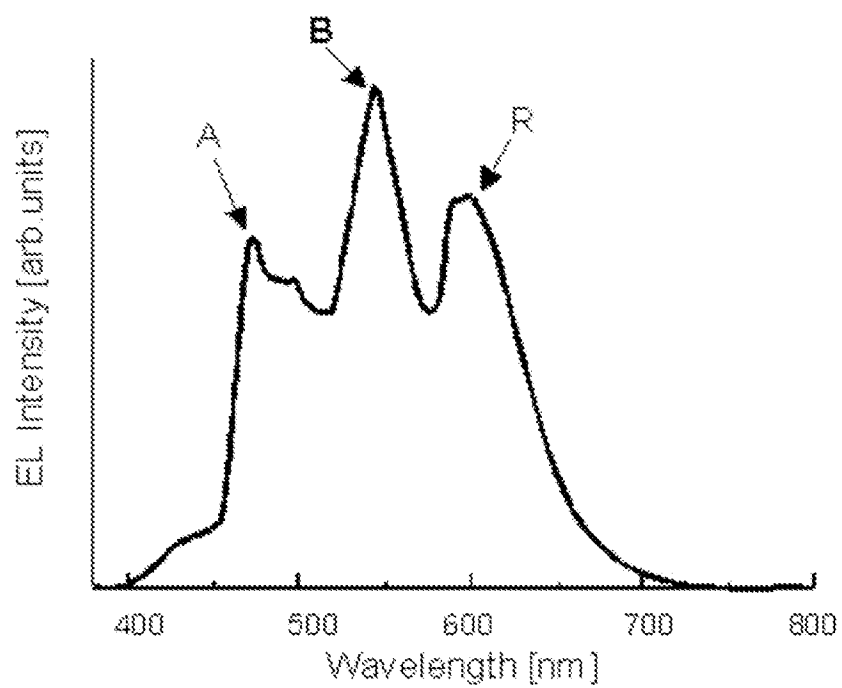
[図1]

Ir(dfppy)<sub>2</sub>(pq)

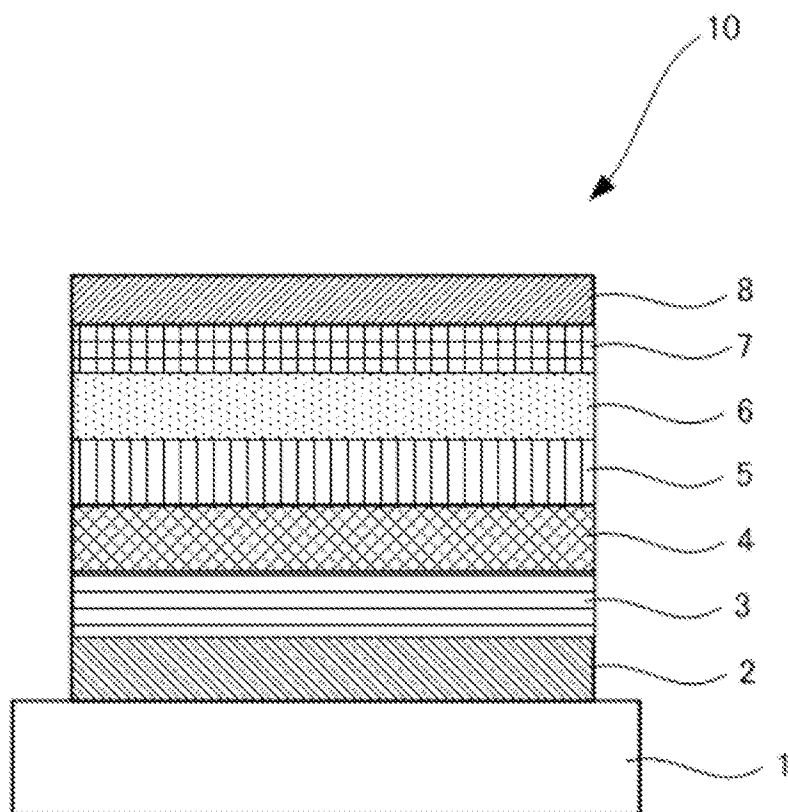
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058787

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50 (2006.01) i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | Ji Hyun SEO, In Jun KIM, Young Kwan KIM, and Young Sik KIM, Characteristics of White Organic Light-Emitting Diodes Using Heteroleptic Iridium Complexes for Green and Red Phosphorescence, Japanese Journal of Applied Physics, 2008, Vol.47, No.8, pp.6987-6990 | 1, 7-11<br>2-6        |
| Y         | Gui Youn Park, Youngsik Kim, Yunkyoung Ha, Iridium Complexes Containing Three Different Ligands as White OLED Dopants, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2007, Vol.462, pp.179-188                                                                         | 1-8, 11               |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"T"

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

"X"

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

"Y"

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

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 July, 2011 (04.07.11)

Date of mailing of the international search report

12 July, 2011 (12.07.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058787

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | Ji Hyun Seo, In Joon Kim, Young Kwan Kim, Young Sik Kim, Single dopant white electerophosphorescent light emitting diodes using heteroleptic tris-cyclometalated Iridium(III) complexes, Thin Solid Films, 2007.08.23, 516, pp.3614-3617 | 1-8, 11               |
| P, A      | WO 2010/090925 A1 (NITTO DENKO CORP.), 12 August 2010 (12.08.2010), paragraph [0057]<br>& US 2010/0213452 A                                                                                                                              | 1-11                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058787

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter to define the inventions in claims 1, 7 - 11 is described in the document 1 (Ji Hyun SEO, In Jun KIM, Young Kwan KIM, and Young Sik KIM, Characteristics of White Organic Light-Emitting Diodes Using Heteroleptic Iridium Complexes for Green and Red Phosphorescence, Japanese Journal of Applied Physics, 2008, Vol.47, No.8, pp.6987-6990).

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/058787

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Therefore, the inventions in claims 1, 7 - 11 cannot be considered to be novel in the light of the invention described in the document 1 and does not have a special technical feature, and consequently, the inventions in claims 1 - 11 lack unity of invention.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50 (2006.01) i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), CAplus (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                            | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | Ji Hyun SEO, In Jun KIM, Young Kwan KIM, and Young Sik KIM,<br>Characteristics of White Organic Light-Emitting Diodes Using<br>Heteroleptic Iridium Complexes for Green and Red<br>Phosphorescence, Japanese Journal of Applied Physics, 2008,<br>Vol.47, No.8, pp.6987-6990 | 1, 7-11        |
| A               |                                                                                                                                                                                                                                                                              | 2-6            |

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

## \* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本田 博幸

2 0

2 9 0 5

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                         |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                       | 関連する<br>請求項の番号 |
| Y                     | Gui Youn Park, Youngsik Kim, Yunkyoung Ha, Iridium Complexes Containing Three Different Ligands as White OLED Dopants, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2007, Vol.462, pp.179-188                                                | 1-8, 11        |
| Y                     | Ji Hyun Seo, In Joon Kim, Young Kwan Kim, Young Sik Kim, Single dopant white electrophosphorescent light emitting diodes using heteroleptic tris-cyclometalated Iridium(III) complexes, Thin Solid Films, 2007.08.23, 516, pp.3614-3617 | 1-8, 11        |
| P, A                  | WO 2010/090925 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 2010.08.12, [0057] & US 2010/0213452 A                                                                                                                                                      | 1-11           |

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1（Ji Hyun SEO, In Jun KIM, Young Kwan KIM, and Young Sik KIM, Characteristics of White Organic Light-Emitting Diodes Using Heteroleptic Iridium Complexes for Green and Red Phosphorescence, Japanese Journal of Applied Physics, 2008, Vol.47, No.8, pp.6987-6990）には、請求項1, 7-11に係る発明の発明特定事項が記載されている。したがって、請求項1, 7-11に係る発明は、文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しないので、請求項1-11に係る発明は、発明の単一性が欠如している。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。