(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2007-287652
(P2007-287652A)
(43)公開日　平成19年11月1日(2007.11.1)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H05B 33/12	***(2006.01)***	H05B	33/12	C	3K107
H01L 51/50	***(2006.01)***	H05B	33/14	A	
		H05B	33/22	B	
		H05B	33/22	D	

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 39 頁）

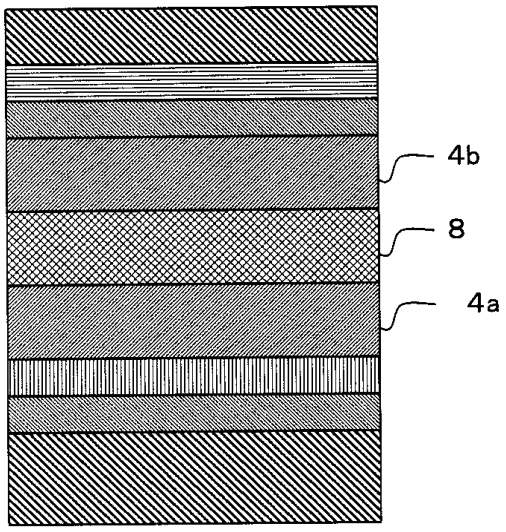
(21)出願番号　特願2006-264842 (P2006-264842)
(22)出願日　平成18年9月28日 (2006.9.28)
(31)優先権主張番号　特願2006-81472 (P2006-81472)
(32)優先日　平成18年3月23日 (2006.3.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳
(74)代理人　100085279
弁理士　西元　勝一
(74)代理人　100099025
弁理士　福田　浩志
(72)発明者　飛世　学
神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地
富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】発光素子

(57)【要約】　（修正有）
【課題】高い外部量子効率の発光素子を提供する。
【解決手段】一対の電極間に発光層を挟持してなる有機電界発光素子であって、前記発光層（４ａ，４ｂ）が厚み方向に複数に分割され、該分割された発光層間に電荷輸送材料および発光材料の少なくとも一方を含有する中間層（８）を有する。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
一対の電極間に少なくとも発光層を挟持してなる有機電界発光素子であって、前記発光層が厚み方向に複数に分割され、該分割された発光層間に電荷輸送材料および発光材料の少なくとも一方を含有する中間層を有することを特徴とする発光素子。
【請求項２】
前記発光層が厚み方向に２層以上５０層以下に分割され、該分割された単一の発光層の厚みが２ｎｍ以上５０ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の発光素子。
【請求項３】
前記中間層が導電性電荷ブロック層であることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の発光素子。
【請求項４】
前記中間層が前記電荷輸送材料および前記発光材料を含有することを特徴とする請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の発光素子。
【請求項５】
前記電荷輸送材料として正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも一方を含有することを特徴とする請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の発光素子。
【請求項６】
前記陽極に最も近い分割された発光層と前記陽極との間に該発光層に隣接して電子ブロック層を有することを特徴とする請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の発光素子。
【請求項７】
前記電子ブロック層が発光材料を含有することを特徴とする請求項６に記載の発光素子。
【請求項８】
前記陰極に最も近い分割された発光層と前記陰極との間に該発光層に隣接して正孔ブロック層を有することを特徴とする請求項１～請求項７のいずれか１項に記載の発光素子。
【請求項９】
前記正孔ブロック層が発光材料を含有することを特徴とする請求項８に記載の発光素子。
【請求項１０】
前記発光層が発光材料として燐光材料を含有することを特徴とする請求項１～請求項９のいずれか１項に記載の発光素子。
【請求項１１】
前記中間層が発光材料として燐光材料を含有することを特徴とする請求項１～請求項１０のいずれか１項に記載の発光素子。
【請求項１２】
前記発光素子が有機電界発光素子であることを特徴とする請求項１～請求項１１のいずれか１項に記載の発光素子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は外部量子効率が改良された発光素子に関する。特に、フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源やプリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる発光素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
発光素子は、発光層もしくは発光層を含む複数の機能層と、これらの層を挟んだ対向電極とから構成されている。発光素子は、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが発光層において再結合し、生成した励起子からの発光及び前記励起子の少なくとも一方からエネルギー移動して生成した他の分子の励起子からの発光を利用した、発光を得

るための素子である。
【０００３】
これまで発光素子は、機能を分離した積層構造を用いることにより、輝度及び素子効率が大きく改善され発展してきた。例えば、正孔輸送層と発光兼電子輸送層を積層した二層積層型素子や正孔輸送層と発光層と電子輸送層とを積層した三層積層型素子や、正孔輸送層と発光層と正孔阻止層と電子輸送層とを積層した四層積層型素子がよく用いられる（例えば、非特許文献１参照。）。
【０００４】
しかしながら、発光素子の実用化には未だ多くの課題が残されている。第１に高い外部量子効率を達成すること、第２に高い駆動耐久性を達成することである。特に、連続駆動時の品質低下、即ち非発光あるいは輝度低下領域（いわゆるダークスポット）の発生と成長は最大の課題である。
【０００５】
例えば、発光層と正孔輸送層との間に０．１ｎｍ～５ｎｍの界面層をバリア層として設け、正孔の移動を遅くすることによって正孔と電子の移動バランスを調整して外部量子効率を高める試みが提案されている（例えば、特許文献１参照。）。しかしながら、この手段では、キャリア総体の移動は低下するので輝度が低下し、駆動電圧が増加し、また、キャリアの素子内滞留時間が長くなるために駆動耐久性が低下する問題が懸念される。
【０００６】
また、マルチフォトンと呼ばれる発光層と機能層を含む一つの発光ユニットを多層に積層した構成が知られている。例えば、複数の有機発光素子（以後、有機ＥＬ素子とも記述する。）の発光ユニットを絶縁層で隔離し、各発光ユニットにそれぞれ対向する電極を配した構成が開示されている（例えば、特許文献２参照。）。しかしながら、この構成では、発光ユニット間の絶縁層および電極が発光の取り出しを妨げるため、実質的に各発光ユニットから発光が十分に利用することができない。また、各発光ユニットが本来抱えている外部量子効率の低さを改良する手段にはならない。無機発光素子（以後、無機ＥＬ素子とも記述する。）において、同様に発光ユニットを積層し、各発光ユニットを絶縁層で隔離した構成も開示されている（例えば、特許文献３参照。）。
【０００７】
マルチフォトン有機ＥＬ素子が開示されて、複数の発光層が、互いに電気絶縁性電荷発生層によって隔離されている（例えば、特許文献４参照。）。しかしながら、この構成においても、発光ユニットが単に複数積層されているだけであって、各発光ユニットが本来抱えている外部量子効率の低さを改良する手段にはならない。
【０００８】
高い外部量子効率と高い駆動耐久性とを両立させることは、実用的に有用な発光素子を設計する上で極めて重要な課題であり、常に改良を求められている課題であった。
【非特許文献１】サイエンス（Ｓｃｉｅｎｃｅ），２６７巻，３号，１９９５年，１３３２頁
【特許文献１】特開２００３－１２３９８４号公報
【特許文献２】特開平６－３１０２７５号公報
【特許文献３】特開平８－１６２２７３号公報
【特許文献４】特開２００３－４５６７６号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明は、外部量子効率が改良された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】
【００１０】
本発明の上記課題は、下記の手段によって解決する事を見出された。
＜１＞　一対の電極間に少なくとも発光層を挟持してなる有機電界発光素子であって、前

記発光層が厚み方向に複数に分割され、該分割された発光層間に電荷輸送材料および発光材料の少なくとも一方を含有する中間層を有することを特徴とする発光素子。
＜２＞　前記発光層が厚み方向に２層以上５０層以下に分割され、該分割された単一の発光層の厚みが２ｎｍ以上５０ｎｍ以下であることを特徴とする＜１＞に記載の発光素子。
＜３＞　前記中間層が導電性電荷ブロック層であることを特徴とする＜１＞または＜２＞に記載の発光素子。
＜４＞　前記中間層が前記電荷輸送材料および前記発光材料を含有することを特徴とする＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載の発光素子。
＜５＞　前記電荷輸送材料として正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも一方を含有することを特徴とする＜１＞～＜４＞のいずれか１項に記載の発光素子。
＜６＞　前記陽極に最も近い分割された発光層と該陽極との間に前記発光層に隣接して電子ブロック層を有することを特徴とする＜１＞～＜５＞のいずれか１項に記載の発光素子。
＜７＞　前記電子ブロック層が発光材料を含有することを特徴とする＜６＞に記載の発光素子。
＜８＞　前記陰極も最も近い分割された発光層と陰極との間に該発光層に隣接して正孔ブロック層を有することを特徴とする＜１＞～＜７＞のいずれか１項に記載の発光素子。
＜９＞　前記正孔ブロック層が発光材料を含有することを特徴とする＜８＞に記載の発光素子。
＜１０＞　前記発光層の発光材料が燐光材料であることを特徴とする＜１＞～＜９＞のいずれか１項に記載の発光素子。
＜１１＞　前記中間層が発光材料として燐光材料を含有することを特徴とする＜１＞～＜１０＞のいずれか１項に記載の発光素子。
＜１２＞　前記発光素子が有機電界発光素子であることを特徴とする＜１＞～＜１１＞のいずれか１項に記載の発光素子。
【発明の効果】
【００１１】
本発明により、飛躍的に外部量子効率が改良された発光素子が提供される。さらに、外部量子効率の改良と共に駆動耐久性が改良された発光素子が提供される。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１２】
本発明の発光素子は、一対の電極間に少なくとも発光層を挟持してなる有機電界発光素子であって、前記発光層が厚み方向に複数に分割され、該分割された発光層間に中間層を有することを特徴とする。
好ましくは、前記中間層が導電性電荷ブロック層である。
即ち、本発明の発光素子は、厚み方向に薄層に細分された発光層と各細分された発光層間に中間層を挟持した多数積層構成を特徴とする。
さらに好ましくは、本発明の発光素子は、厚み方向に薄層に細分された発光層と各細分された発光層間に中間層を挟持し、発光層と陽極との間に電子ブロック層、および発光層と陰極との間に正孔ブロック層を配した多数積層構成である。
【００１３】
本発明者らは、発光素子における外部量子効率の低い原因を解析した結果、主な発光は発光層と隣接層の極く限られた界面付近で起こっていること、また、電荷がこの極限られた界面に局在化する結果、再結合に至るまでに徐々に劣化を引き起こすことも原因と推定された。
本発明者らは改良手段を鋭意探索の結果、発光層を厚み方向に複数の薄層の発光層に細分し、細分された各発光層間に中間層として導電性電荷ブロック層を配することにより、解決出来ることを見出し本発明に到達した。即ち、電子と正孔の局在化する領域間の距離が短縮され再結合の速度が速まり、効率が向上した。また、各薄層の発光ユニットを連結するのは導電性電荷ブロック層であり、駆動抵抗を大きく高めることなく、かつ各素子で

発生した光を効率よく外部に取り出すことが出来る。従って、高輝度の発光を得ることが可能である。さらに導電性電荷ブロック層に発光材料を含有させることにより、該層が発光することも可能であって、より高輝度の発光を得ることが可能である。

【００１４】

本発明の発光素子は、有機ＥＬ素子および無機ＥＬ素子のいずれでも構わないが、特に有機ＥＬ素子でより高い効果を得ることが出来る。

【００１５】

１．素子の構成

本発明の素子は、一対の電極間に、少なくとも発光層を挟持してなる有機電界発光素子であって、前記発光層が厚み方向に分割され、分割された各発光層間に電荷輸送材料および発光材料の少なくとも一方を含有する中間層を有する。該中間層は導電性電荷ブロック層として機能する。本願では厚み方向に細分された発光層を「単位発光層」と以後記載する。

本発明における単位発光層の厚みは、好ましくは２ｎｍ以上５０ｎｍ以下、より好ましくは２ｎｍ以上２０ｎｍ以下、さらに好ましくは２ｎｍ以上１０ｎｍ以下である。

本発明における発光層は、好ましくは、厚み方向に３層以上３０層以下、より好ましくは、４層以上１５層以下に細分される。

本発明における単位発光層は、電荷輸送材料および発光材料の少なくとも一方を含有する中間層によって連結される。好ましくは、少なくとも厚み方向に４層の単位発光層とそれらを連結する３層の中間層を有する。

本発明のより好ましい態様は、陽極側に最も近い単位発光層と陽極との間の該単位発光層に隣接して電子ブロック層を配した構成である。また別の好ましい態様として、陰極側に最も近い単位発光層と陰極との間の該単位発光層に隣接して正孔ブロック層を配した構成である。最も好ましくは、陽極側に最も近い単位発光層と陽極との間の該単位発光層に隣接して電子ブロック層を配し、陰極側に最も近い単位発光層と陰極との間の該単位発光層に隣接して正孔ブロック層を配した構成である。

本発明における中間層は、好ましくは、電荷輸送材料および発光材料の少なくとも一方を含有する。好ましくは、前記電荷輸送材料として正孔輸送材料および電子輸送材料を含有する。

好ましくは、前記中間層が発光材料として燐光材料を含有する。

【００１６】

（中間層）

本発明における中間層についてより詳細に説明する。

本発明における中間層は、導電性電荷ブロック層として機能する。

本発明における導電性電荷ブロック層とは、陰極側から発光層側に輸送された電子が、陽極側に通りぬけることを抑制し、また、陽極側から発光層に輸送された正孔が、陰極側に通りぬけることを抑制する機能を有する層であり、完全にキャリアの移動を止めるための層ではない。

【００１７】

１）導電性電荷ブロック材料

本発明における中間層が含有する導電性電荷ブロック材料は、ある程度キャリアの移動をブロックしつつ、中間層の陰極側隣接層から電子を受け取り、陽極側の隣接層に渡すことができる電子輸送材料、あるいは中間層の陽極側隣接層から正孔を受け取り、陰極側の隣接層に渡すことができる正孔輸送材料で有れば特に限定されることはない。

例えば、本発明における中間層が含有する導電性電荷ブロック材料として、以下の材料を挙げることができる。すなわち、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、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、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、フタロシアニン誘導体、８－キノリノール誘導体の金属錯体や

メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、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、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、およびポリフルオレン誘導体等の高分子化合物を挙げることができる。

【００１８】

２）中間層の構成

本発明における中間層は、上記材料を発光層内の電荷輸送材料（ホスト）および発光材料の少なくとも一方と共蒸着した有機化合物層として設けることができる。

中間層を構成する割合は、一般的に、導電性電荷ブロック材料が５質量％～９０質量％、発光材料が０質量％～３０質量％、電荷輸送材料が０質量％～９５質量％（発光材料と電荷輸送材料の合計が１０質量％～９５質量％）あることが好ましく、導電性電荷ブロック材料が１０質量％～８０質量％、発光材料が０質量％～３０質量％、電荷輸送材料が０質量％～９０質量％（発光材料と電荷輸送材料の合計が２０質量％～８０質量％）であることが好ましく、導電性電荷ブロック材料が３０質量％～７０質量％、発光材料が０質量％～３０質量％、電荷輸送材料が０質量％～７０質量％（発光材料と電荷輸送材料の合計が３０質量％～７０質量％）であることが更に好ましい。

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

【００１９】

３）厚み

本発明における中間層の厚さは、駆動電圧を下げるため、一般的に３ｎｍ～１００ｎｍであることが好ましく、５ｎｍ～３０ｎｍであることが好ましく、１０ｎｍ～２０ｎｍであることが更に好ましい。

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

４）層数

本発明における中間層の層数は、１～４９であることが好ましく、より好ましくは２～２９、さらに好ましくは３～１４である。

【００２０】

（発光層）

本発明の発光素子に用いられる発光層は、有機ＥＬ発光層もしくは無機ＥＬ発光層である。各発光層についてはそれぞれの発光素子の説明で詳細に説明する。

本発明の構成においては、発光層は厚み方向に薄層に細分化され、好ましくは、３層以上３０層以下、より好ましくは、４層以上１５層以下に細分されていることを特徴とする。

本発明における発光層は、好ましくは、厚み方向に細分された単位発光層の厚みが２ｎｍ以上５０ｎｍ以下、より好ましくは２ｎｍ以上２０ｎｍ以下、さらに好ましくは２ｎｍ以上１０ｎｍ以下と極めて薄層であることを特徴とする。

【００２１】

本発明における発光素子に電流を通じると、発光層の単位ユニットの隣接する導電性電荷ブロック層との界面近傍に正孔および電子が発生し蓄積してこれらが再結合することにより発光する。本発明においては発光層が複数のユニットに細分され、各ユニットの厚みは薄層であるので、各ユニットにおける正孔濃度が蓄積する領域と電子が蓄積する領域との距離が近くなるため、効率的に再結合する。また、正孔および電子の滞留時間も短くなるため、発光に結びつかない反応による消費が減少するため、さらに効率が向上する。

【００２２】

本発明における多層の発光層は、互いに同一の発光を示す層であっても、互いに異なる発光を示す層であっても良い。例えば、同一の発光を示す層であれば、単一の発光で輝度の高い発光を取り出すことができる。一方、互いに異なる波長の光を発光する場合、それぞれの発光波長の組合せによって所望の色調の発光を取り出すことも、あるいは白色発光を得ることも出来る。

【００２３】

（電子ブロック層）

本発明における電子ブロック層は正孔輸送材料から構成され、陽極から注入された正孔を陽極側に最も近い単位発光層に輸送し、かつ、該単位発光層から陽極側に抜け出る電子をブロックできる正孔輸送性材料であれば特に限定されることはない。電子ブロック層には、発光効率向上、高耐久化の観点から、発光材料が含有されていても良い。

本発明における電子ブロック層の厚さは、駆動電圧を下げるため、一般的に３ｎｍ～１００ｎｍであることが好ましく、５ｎｍ～３０ｎｍであることが好ましく、１０ｎｍ～２０ｎｍであることが更に好ましい。厚みが１００ｎｍを超えると正孔の移動が大きく阻害され駆動電圧が上がる問題が生じるので好ましくない。厚みが３ｎｍを下回ると層の形成が不十分となり電子ブロック層としての機能を部分的あるいは全面的に失うので好ましくない。

【００２４】

（正孔ブロック層）

本発明における正孔ブロック層は電子輸送材料から構成され、陰極から注入された電子を陰極側に最も近い単位発光層に輸送し、かつ、該単位発光層から陰極側に抜け出る正孔をブロックできる電子輸送性材料であれば特に限定されることはない。正孔ブロック層には、発光効率向上、高耐久化の観点から、発光材料が含有されていても良い。

本発明における正孔ブロック層の厚さは、駆動電圧を下げるため、一般的に３ｎｍ～１００ｎｍであることが好ましく、５ｎｍ～３０ｎｍであることが好ましく、１０ｎｍ～２０ｎｍであることが更に好ましい。厚みが１００ｎｍを超えると電子の移動が大きく阻害され駆動電圧が上がる問題が生じるので好ましくない。厚みが３ｎｍを下回ると層の形成が不十分となり正孔ブロック層としての機能を部分的あるいは全面的に失うので好ましくない。

【００２５】

（層構成）

図面により層構成を説明する。図示した層構成は、本願の意図を説明するのに必要な層のみを示している。発光素子として必要であっても本願の説明に直接必要ではない要素は省略してある。図１は比較の発光素子の層構成の概略図である。基板（図示していない）上にＩＴＯ等からなる陽極電極１を有し、その上に順に正孔注入層２、正孔輸送層３、発光層４、電子輸送層５、電子注入層６、およびアルミニウム等の金属による陰極７を配する。図２は本願の発光素子の一例であり、発光層が第１発光層４ａおよび第２発光層４ｂの２つに分割され、間に中間層８を配した構成である。２つの発光層４ａ、４ｂおよび中間層８を含む総厚みは、図１における発光層４とほぼ同等である。図３は本願の別の層構成の例を示す。発光層は４ａ、４ｂ、４ｃ、および４ｄに４分割され、各分割された発光層の間にそれぞれ中間層８ａ、８ｂ、および８ｃを配する。４つの分割された発光層４ａ、４ｂ、４ｃ、および４ｄと３つの中間層８ａ、８ｂ、および８ｃを含めた総厚みは、図１における発光層とほぼ同等である。図４は本願の別の層構成の例を示す。発光層は４ａ、４ｂ、および４ｃに３分割され、各分割された発光層の間にそれぞれ中間層８ａ、および８ｂを配し、単位発光層４ａと正孔輸送層３との間に電子ブロック層９、および単位発光層４ｃと電子輸送層５との間に正孔ブロック層１０を配した構成である。３つの分割された発光層４ａ、４ｂ、および４ｄ、２つの中間層８ａ、および８ｂ、電子ブロック層９、および正孔ブロック層１０を含めた総厚みは、図１における発光層とほぼ同等である。

【００２６】

２．有機電界発光素子

発明に用いられる有機電界発光素子を構成する各構成要素について、さらに詳細に説明する。

【００２７】

本発明における有機電界発光素子は、共振器構造を有し、陰極と陽極との間に薄層の複数の有機化合物層より構成されるのが好ましい。

本発明における好ましい態様の一つは、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、透明または半透明電極、発光層、および金属電極を重ね合わせて有する。発光層で生じた光は多層膜ミラーと金属電極を反射板としてその間で反射を繰り返し共振する。

本発明におけるもう一つの好ましい態様は、透明基板上に、透明または半透明電極と金属電極がそれぞれ反射板として機能して、発光層で生じた光はその間で反射を繰り返し共振する。

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

第一の態様の場合の計算式は特開平９－１８０８８３号明細書に記載されている。第２の態様の場合の計算式は特開２００４－１２７７９５号明細書に記載されている。

【００２８】

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

【００２９】

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

本発明においては、発光層は厚み方向に薄層に細分され、各細分された発光層間に中間層を挟持する。好ましくは、発光層と陽極との間に電子ブロック層、および発光層と陰極との間に正孔ブロック層が配される。

【００３０】

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

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

更に、上記正孔輸送性中間層及び上記電子輸送性中間層の少なくとも一方は、発光層で生成する励起子をブロックする機能を有することが好ましい。

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

尚、各層は複数の二次層に分かれていてもよい。

【００３１】

次に、本発明の発光素子を構成する要素について、詳細に説明する。

【００３２】

本発明の有機電界発光素子は、少なくとも一層の発光層を含む有機化合物層を有してお

り、発光層以外の他の有機化合物層としては、前述したごとく、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性中間層、発光層、電子輸送性中間層、電子輸送層、または電子注入層等の各層が挙げられる。

【００３３】

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

【００３４】

（発光層）

発光層は、電界印加時に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層または正孔輸送性バッファー層から正孔を受け取り、陰極、電子注入層、電子輸送層または電子輸送性バッファー層から電子を受け取り、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層である。

本発明における発光層は、少なくとも一種の発光性ドーパントと複数のホスト化合物とを含む。

発光層の各層に、少なくとも一種の発光性ドーパントと複数のホスト化合物とを含有することが好ましい。

【００３５】

本発明における発光層に含有する発光性ドーパントと複数のホスト化合物としては、一重項励起子からの発光（蛍光）が得られる蛍光発光性ドーパントと複数のホスト化合物との組み合せでも、三重項励起子からの発光（燐光）が得られる燐光発光性ドーパントと複数のホスト化合物との組み合せでもよい。

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

【００３６】

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

本発明における発光性ドーパントは、更に前記ホスト化合物との間で、１．２ｅＶ＞△Ｉｐ＞０．２ｅＶ及び１．２ｅＶ＞△Ｅａ＞０．２ｅＶの少なくとも一方の関係を満たすドーパントであることが駆動耐久性の観点で好ましい。

【００３７】

《燐光発光性ドーパント》

本発明に用いられる燐光発光材料としては特に限定されることはないが、オルトメタル化金属錯体、又はポルフィリン金属錯体が好ましい。

上記オルトメタル化金属錯体とは、例えば山本明夫著「有機金属化学－基礎と応用－」、１５０頁、２３２頁、裳華房社（１９８２年発行）やＨ．Ｙｅｒｓｉｎ著「Ｐｈｏｔｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｐｈｏｔｏｐｈｉｓｉｃｓ ｏｆ Ｃｏｏｄｉｎａｔｉｏｎ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ」、７１頁～７７頁、１３５頁～１４６頁、Ｓｐｒｉｎｇｅｒ－Ｖｅｒｌａｇ社（１９８７年発行）等に記載されている化合物群の総称である。該オルトメタル化金属錯体を発光材料として発光層に用いることは、高輝度で外部量子効率に優れる点で有利である。

【００３８】

上記オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては、種々のものがあり、上記文献にも記載されているが、その中でも好ましい配位子としては、２－フェニルピリジン誘導体、７，８－ベンゾキノリン誘導体、２－（２－チエニル）ピリジン誘導体、２－（１－ナフチル）ピリジン誘導体、および２－フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有してもよい。また、上記オルトメタル化金属錯体は、上記配位子のほかに、他の配位子を有していてもよい。

本発明で用いるオルトメタル化金属錯体は、Ｉｎｏｒｇ Ｃｈｅｍ．，１９９１年，３０号，１６８５頁、同１９８８年，２７号，３４６４頁．、同１９９４年，３３号，５４

５頁、Ｉｎｏｒｇ．Ｃｈｉｍ．Ａｃｔａ，１９９１年，１８１号，２４５頁、Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔ．Ｃｈｅｍ．，１９８７年，３３５号，２９３頁、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９８５年，１０７号，１４頁－３１頁等、種々の公知の手法で合成することができる。

【００３９】

上記オルトメタル化錯体の中でも、三重項励起子から発光する化合物が本発明においては外部量子効率向上の観点から好適に使用することができる。

また、ポルフィリン金属錯体の中ではポルフィリン白金錯体が好ましい。

燐光発光材料は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。また、蛍光発光材料と燐光発光材料を同時に用いてもよい。

【００４０】

《蛍光発光性ドーパント》

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

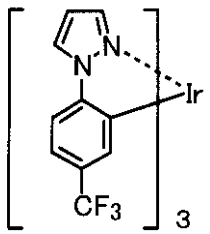
【００４１】

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

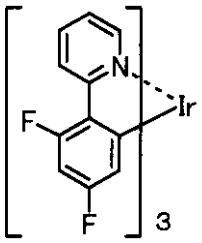
【００４２】

【化１】

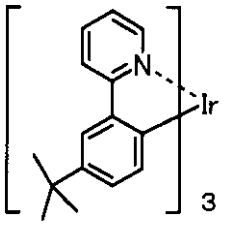
D-1



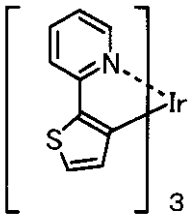
D-2



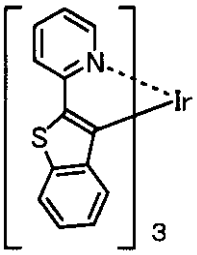
D-3



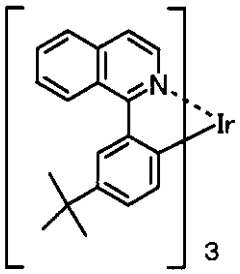
D-4



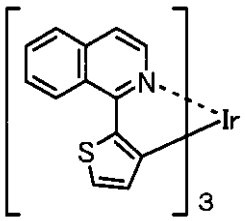
D-5



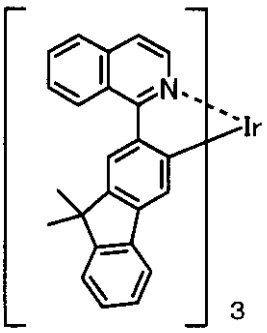
D-6



D-7



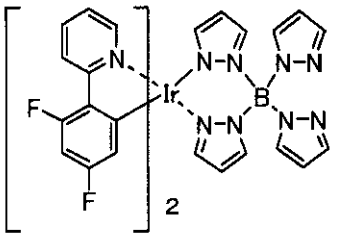
D-8



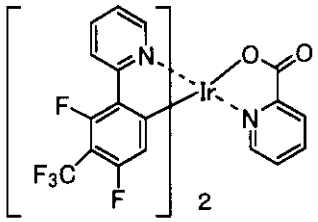
【００４３】

【化２】

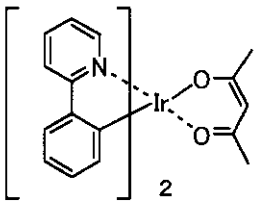
D-9



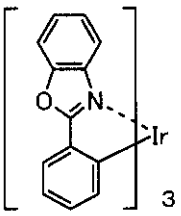
D-10



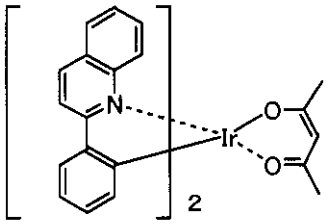
D-11



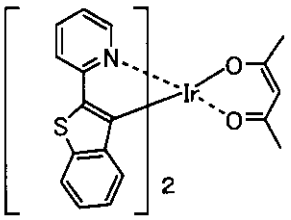
D-12



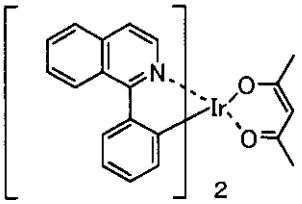
D-13



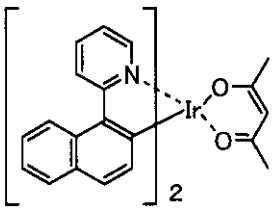
D-14



D-15



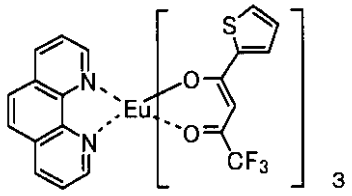
D-16



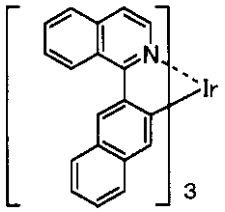
【００４４】

【化３】

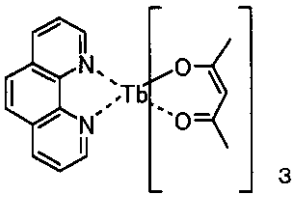
D-17



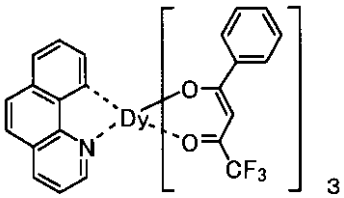
D-18



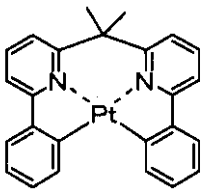
D-19



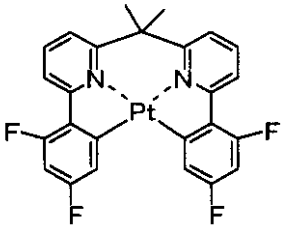
D-20



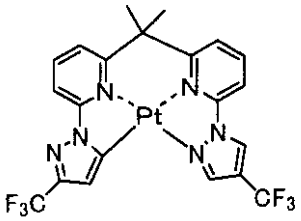
D-21



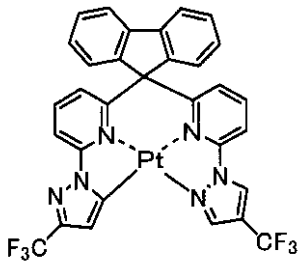
D-22



D-23



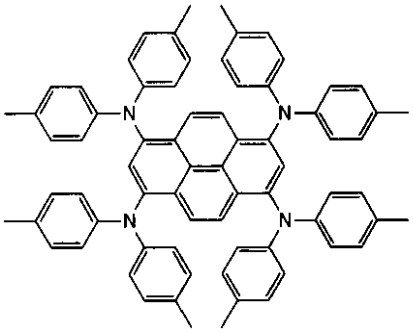
D-24



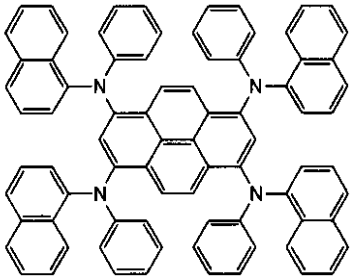
【００４５】

【化４】

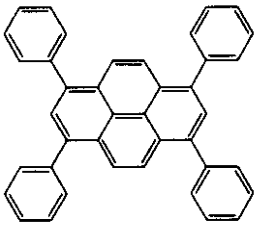
D-25



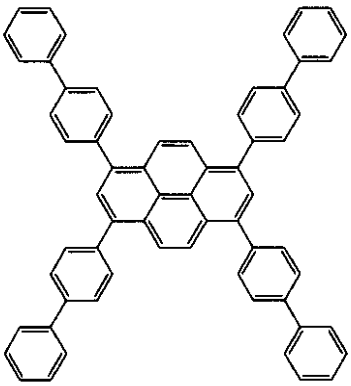
D-26



D-27



D-28（ｔｂｐｐｙ）



【００４６】

上記の中でも、本発明で用いる発光性ドーパントとしては、外部量子効率、耐久性の観点からＤ－２、Ｄ－３、Ｄ－４、Ｄ－５、Ｄ－６、Ｄ－７、Ｄ－８、Ｄ－９、Ｄ－１０、Ｄ－１１、Ｄ－１２、Ｄ－１３、Ｄ－１４、Ｄ－１５、Ｄ－１６、Ｄ－２１、Ｄ－２２、Ｄ－２３、Ｄ－２４、またはＤ－２５～Ｄ－２８が好ましく、Ｄ－２、Ｄ－３、Ｄ－４、Ｄ－５、Ｄ－６、Ｄ－７、Ｄ－８、Ｄ－１２、Ｄ－１４、Ｄ－１５、Ｄ－１６、Ｄ－２１、Ｄ－２２、Ｄ－２３、Ｄ－２４、またはＤ－２５～Ｄ－２８がより好ましく、Ｄ－２１、Ｄ－２２、Ｄ－２３、Ｄ－２４、またはＤ－２５～Ｄ－２８が更に好ましい。

【００４７】

発光層中の発光性ドーパントは、発光層中に一般的に発光層を形成する全化合物質量に対して、０．１質量％～３０質量％含有されるが、耐久性、外部量子効率の観点から１質量％～１５質量％含有されることが好ましく、２質量％～１２質量％含有されることがより好ましい。

【００４８】

（ホスト材料）

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

【００４９】

《正孔輸送性ホスト》

本発明の有機層に用いられる正孔輸送性ホストとしては、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、イオン化ポテンシャルＩｐが５．１ｅＶ以上６．４ｅＶ以下であることが好ましく、５．４ｅＶ以上６．２ｅＶ以下であることがより好ましく、５．６ｅＶ以上６．０ｅＶ以下であることが更に好ましい。また、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、電子

親和力Ｅａが１．２ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であることが好ましく、１．４ｅＶ以上３．０ｅＶ以下であることがより好ましく、１．８ｅＶ以上２．８ｅＶ以下であることが更に好ましい。

【００５０】

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

ピロール、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（Ｎ－ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマチオフェンオリゴマー、またはポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、カーボン膜、及びそれらの誘導体等が挙げられる。

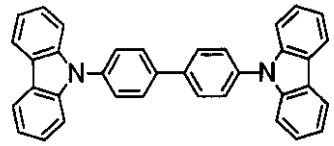
中でも、カルバゾール誘導体、芳香族第三級アミン化合物、チオフェン誘導体が好ましく、特に分子内にカルバゾール骨格および芳香族第三級アミン骨格の少なくとも一方を複数個有するものが好ましい。

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

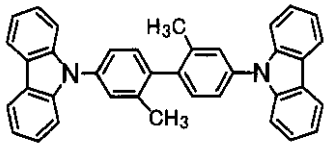
【００５１】

【化５】

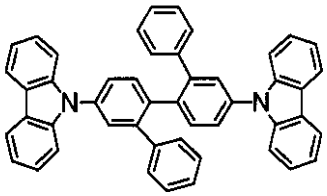
H-1



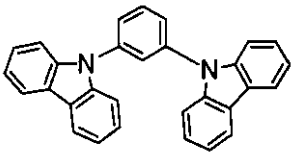
H-2



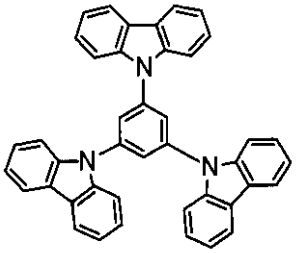
H-3



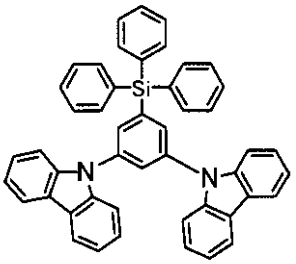
H-4



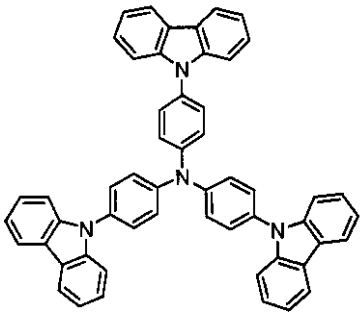
H-5



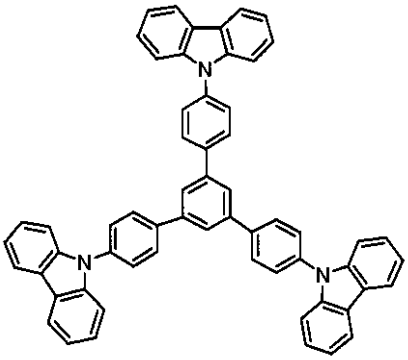
H-6



H-7



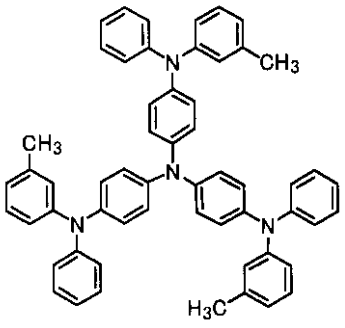
H-8



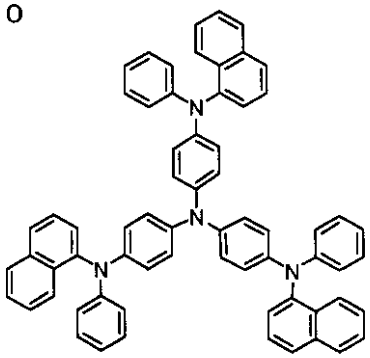
【００５２】

【化６】

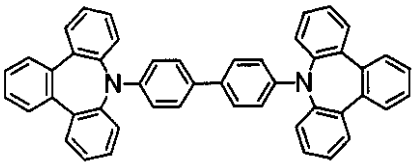
H-9



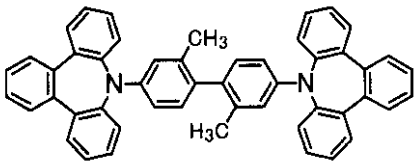
H-10



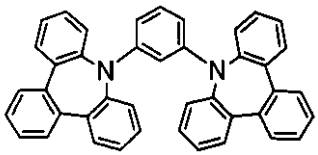
H-11



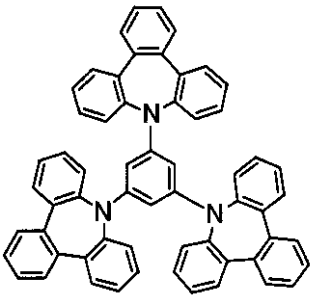
H-12



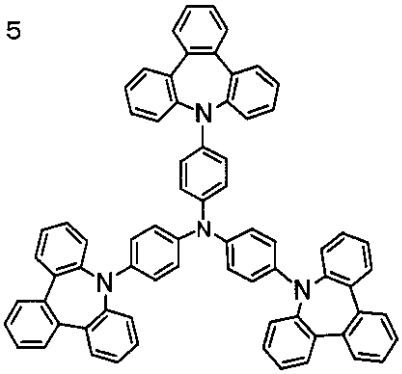
H-13



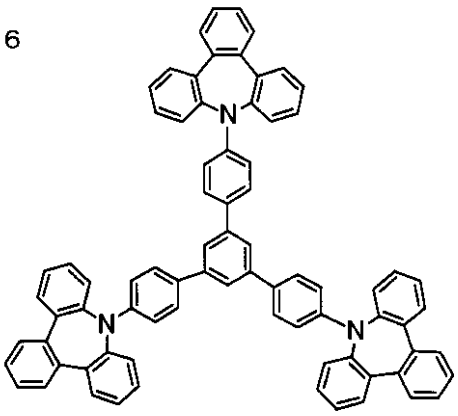
H-14



H-15



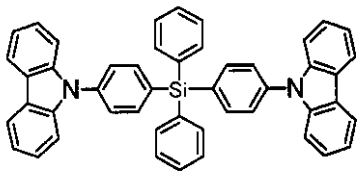
H-16



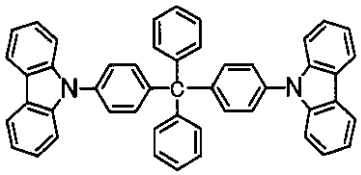
【００５３】

【化７】

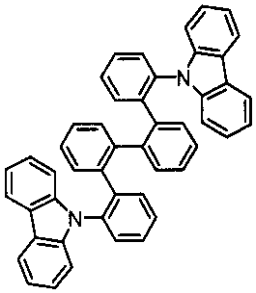
H-17



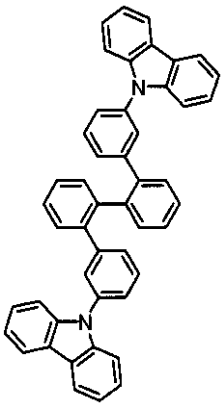
H-18



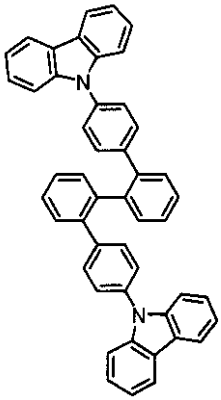
H-19



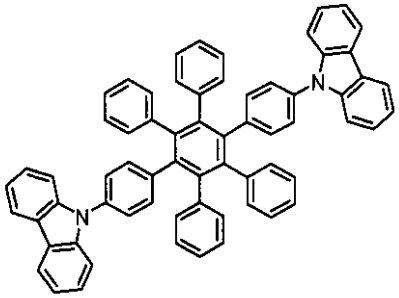
H-20



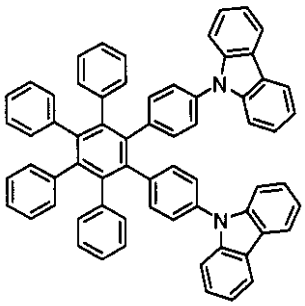
H-21



H-22



H-23



【００５４】

《電子輸送性ホスト》

本発明に用いられる発光層内の電子輸送性ホストとしては、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、電子親和力Ｅａが２．５ｅＶ以上３．５ｅＶ以下であることが好ましく、２

．６ｅＶ以上３．４ｅＶ以下であることがより好ましく、２．８ｅＶ以上３．３ｅＶ以下であることが更に好ましい。また、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、イオン化ポテンシャルＩｐが５．７ｅＶ以上７．５ｅＶ以下であることが好ましく、５．８ｅＶ以上７．０ｅＶ以下であることがより好ましく、５．９ｅＶ以上６．５ｅＶ以下であることが更に好ましい。

【００５５】

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

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

【００５６】

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

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

【００５７】

前記金属錯体中に含まれる配位子としては種々の公知の配位子が有るが、例えば、「Ｐｈｏｔｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｐｈｏｔｏｐｈｙｓｉｃｓ ｏｆ Ｃｏｏｒｄｉｎａｔｉｏｎ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ」、Ｓｐｒｉｎｇｅｒ－Ｖｅｒｌａｇ社、Ｈ．Ｙｅｒｓｉｎ著、１９８７年発行、「有機金属化学－基礎と応用－」、裳華房社、山本明夫著、１９８２年発行等に記載の配位子が挙げられる。

【００５８】

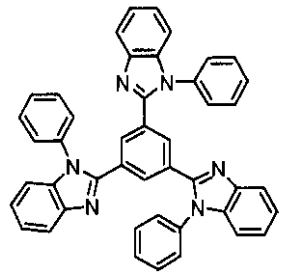
前記配位子として、好ましくは含窒素ヘテロ環配位子（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数２～２０、特に好ましくは炭素数３～１５であり、単座配位子であっても２座以上の配位子であっても良い。好ましくは２座以上６座以下の配位子である。また、２座以上６座以下の配位子と単座の混合配位子も好ましい。

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

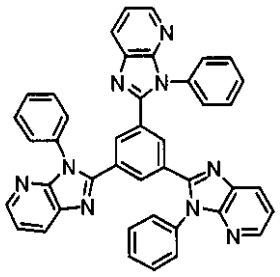
【００５９】
ヘテロアリールオキシ配位子（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、およびキノリルオキシなどが挙げられる。）、アルキルチオ配位子（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ配位子（好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２０、特に好ましくは炭素数６～１２であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、ヘテロアリールチオ配位子（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２であり、例えばピリジルチオ、２－ベンズイミゾリルチオ、２－ベンズオキサゾリルチオ、および２－ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。）、シロキシ配位子（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数３～２５、特に好ましくは炭素数６～２０であり、例えば、トリフェニルシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、およびトリイソプロピルシロキシ基などが挙げられる。）、芳香族炭化水素アニオン配位子（好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２５、特に好ましくは炭素数６～２０であり、例えばフェニルアニオン、ナフチルアニオン、およびアントラニルアニオンなどが挙げられる。）、芳香族ヘテロ環アニオン配位子（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数２～２５、特に好ましくは炭素数２～２０であり、例えばピロールアニオン、ピラゾールアニオン、ピラゾールアニオン、トリアゾールアニオン、オキサゾールアニオン、ベンゾオキサゾールアニオン、チアゾールアニオン、ベンゾチアゾールアニオン、チオフェンアニオン、および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、またはシロキシ配位子であり、更に好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリールオキシ配位子、シロキシ配位子、芳香族炭化水素アニオン配位子、または芳香族ヘテロ環アニオン配位子である。
【００６０】
金属錯体電子輸送性ホストの例としては、例えば特開２００２－２３５０７６、特開２００４－２１４１７９、特開２００４－２２１０６２、特開２００４－２２１０６５、特開２００４－２２１０６８、特開２００４－３２７３１３等に記載の化合物が挙げられる。
【００６１】
このような電子輸送性ホストとしては、具体的には、例えば、以下の材料を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。
【００６２】

【化８】

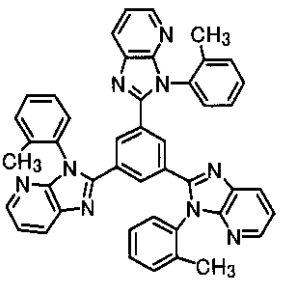
E-1



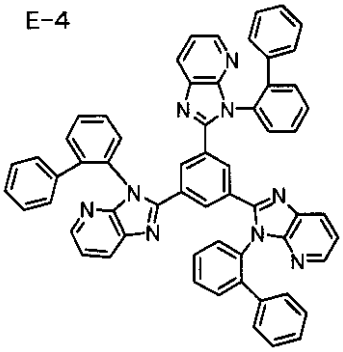
E-2



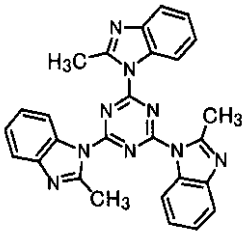
E-3



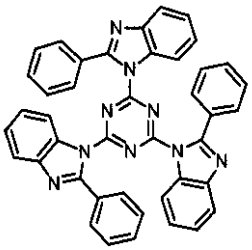
E-4



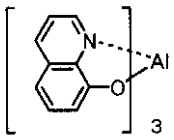
E-5



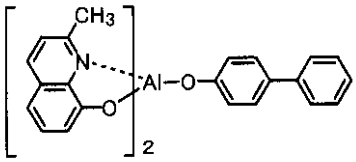
E-6



E-7



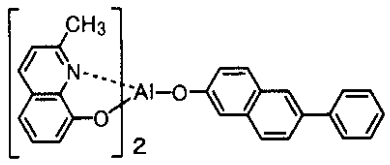
E-8



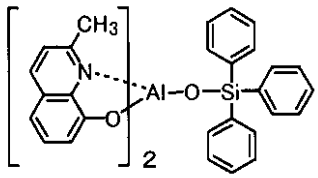
【００６３】

【化９】

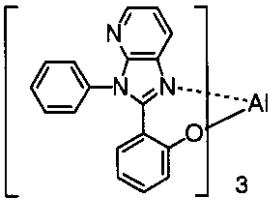
E-9



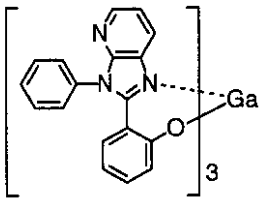
E-10



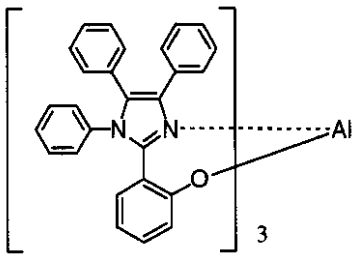
E-11



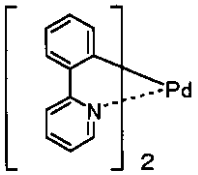
E-12



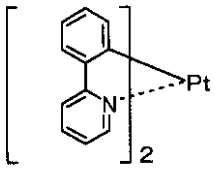
E-13



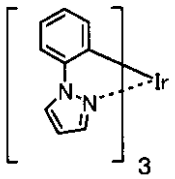
E-14



E-15



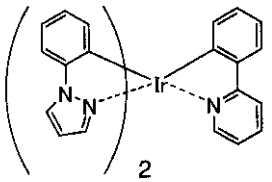
E-16



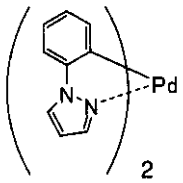
【００６４】

【化１０】

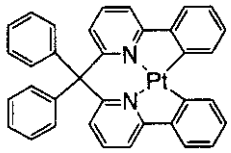
E-17



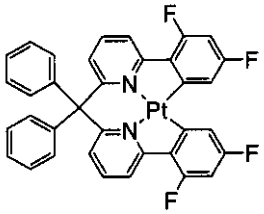
E-18



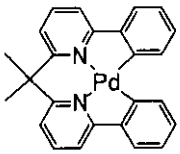
E-19



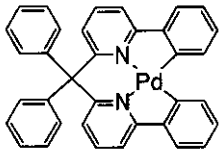
E-20



E-21



E-22



【００６５】

電子輸送層ホストとしては、Ｅ－１～Ｅ－６、Ｅ－８、Ｅ－９、Ｅ－２１、またはＥ－２２が好ましく、Ｅ－３、Ｅ－４、Ｅ－６、Ｅ－８、Ｅ－９、Ｅ－１０、Ｅ－２１、またはＥ－２２がより好ましく、Ｅ－３、Ｅ－４、Ｅ－２１、またはＥ－２２が更に好ましい。

【００６６】

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

【００６７】

また、本発明におけるホスト化合物の含有量は、特に限定されるものではないが、外部量子効率、駆動電圧の観点から、発光層を形成する全化合物質量に対して１５質量％以上８５質量％以下であることが好ましい。

【００６８】

また、発光層におけるキャリア移動度は、一般的に、10^{-7} ｃｍ^2・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以上10^{-1} ｃｍ^2・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以下であり、中でも、外部量子効率の点から10^{-6} ｃｍ^2・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以上10^{-1} ｃｍ^2・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以下が好ましく、10^{-5} ｃｍ^2・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以上10^{-1} ｃｍ^2・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以下が更に好ましく、10^{-4} ｃｍ^2・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以上10^{-1} ｃｍ^2・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以下が特に好ましい

。
【００６９】
該発光層のキャリア移動度は、後述の前記キャリア輸送層のキャリア移動度より小さいことが外部量子効率、駆動耐久性の観点から好ましい。
該キャリア移動度は、Ｔｉｍｅ　ｏｆ　Ｆｌｉｇｈｔ法により測定し、得られた値をキャリア移動度とした。
【００７０】
（正孔注入層、正孔輸送層）
正孔注入層、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。
【００７１】
正孔注入層は正孔の移動のキャリアとなるドーパントを含有するのが好ましい。正孔注入層に導入するドーパントとしては、電子受容性で有機化合物を酸化する性質を有すれば、無機化合物でも有機化合物でも使用でき、具体的には、無機化合物は塩化第二鉄や塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、および五塩化アンチモンなどのルイス酸化合物を好適に用いることができる。
【００７２】
有機化合物の場合は、置換基としてニトロ基、ハロゲン、シアノ基、またはトリフルオロメチル基などを有する化合物、キノン系化合物、酸無水物系化合物、またはフレーレンなどを好適に用いることができる。
具体的にはヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、ｐ－フルオラニル、ｐ－クロラニル、ｐ－ブロマニル、ｐ－ベンゾキノン、２，６－ジクロロベンゾキノン、２，５－ジクロロベンゾキノン、テトラメチルベンゾキノン、１，２，４，５－テトラシアノベンゼン、ｏ－ジシアノベンゼン、ｐ－ジシアノベンゼン、１，４－ジシアノテトラフルオロベンゼン、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノベンゾキノン、ｐ－ジニトロベンゼン、ｍ－ジニトロベンゼン、ｏ－ジニトロベンゼン、ｐ－シアノニトロベンゼン、ｍ－シアノニトロベンゼン、ｏ－シアノニトロベンゼン、１，４－ナフトキノン、２，３－ジクロロナフトキノン、１－ニトロナフタレン、２－ニトロナフタレン、１，３－ジニトロナフタレン、１，５－ジニトロナフタレン、９－シアノアントラセン、９－ニトロアントラセン、９，１０－アントラキノン、１，３，６，８－テトラニトロカルバゾール、２，４，７－トリニトロ－９－フルオレノン、２，３，５，６－テトラシアノピリジン、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、Ｃ６０、およびＣ７０などが挙げられる。
【００７３】
このうちヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、ｐ－フルオラニル、ｐ－クロラニル、ｐ－ブロマニル、ｐ－ベンゾキノン、２，６－ジクロロベンゾキノン、２，５－ジクロロベンゾキノン、１，２，４，５－テトラシアノベンゼン、１，４－ジシアノテトラフルオロベンゼン、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノベンゾキノン、ｐ－ジニトロベンゼン、ｍ－ジニトロベンゼン、ｏ－ジニトロベンゼン、１，４－ナフトキノン、２，３－ジクロロナフトキノン、１，３－ジニトロナフタレン、１，５－ジニトロナフタレン、９，１０－アントラキノン、１，３，６，８－テトラニトロカルバゾール、２，４，７－トリニトロ－９－フルオレノン、２，３，５，６－テトラシアノピリジン、またはＣ６０が好ましく、ヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、ｐ－フルオラニル、ｐ－クロラニル、ｐ－ブロマニル、２，６－ジクロロベンゾキノン、２，５－ジクロロベンゾキノン、２，３－ジクロロナフトキノン、１，２，４，５－テトラシアノベンゼン、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノベンゾキノン、または２，３，５，６－テトラシアノピリジンが特に好ましい。
【００７４】

これらの電子受容性ドーパントは、単独で用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。
電子受容性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、正孔注入材料に対して０．０１質量％～５０質量％であることが好ましく、０．０５質量％～２０質量％であることが更に好ましく、０．１質量％～１０質量％であることが特に好ましい。該使用量が、正孔注入材料に対して０．０１質量％未満のときには、本発明の効果が不十分であるため好ましくなく、５０質量％を超えると正孔注入能力が損なわれるため好ましくない。
【００７５】
正孔注入層がアクセプタを含有する場合、正孔輸送層は、実質的にアクセプタを含有しないことが好ましい。
【００７６】
正孔注入層、正孔輸送層の材料としては、具体的には、ピロール誘導体、カルバゾール誘導体、ピラゾール誘導体、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、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、有機シラン誘導体、またはカーボン等を含有する層であることが好ましい。
【００７７】
正孔注入層、正孔輸送層の厚さは、特に限定されるものではないが、駆動電圧低下、外部量子効率向上、耐久性向上の観点から、厚さが１ｎｍ～５μｍであることが好ましく、５ｎｍ～１μｍであることが更に好ましく、１０ｎｍ～５００ｎｍであることが特に好ましい。
正孔注入層、正孔輸送層は、上述した材料の１種又は２種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。
【００７８】
前記発光層に隣接したキャリア輸送層が正孔輸送層であるとき、該正孔輸送層のＩｐ（ＨＴＬ）は前記発光層中に含有されるドーパントのＩｐ（Ｄ）より小さいことが駆動耐久性の点で好ましい。
正孔輸送層におけるＩｐ（ＨＴＬ）は、後述するＩｐの測定方法により測定することができる。
【００７９】
また、正孔輸送層におけるキャリア移動度は、一般的に、10^{-7} ｃｍ^{2}・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以上10^{-1} ｃｍ^{2}・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以下であり、中でも、外部量子効率の点から10^{-5} ｃｍ^{2}・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以上10^{-1} ｃｍ^{2}・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以下が好ましく、10^{-4} ｃｍ^{2}・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以上10^{-1} ｃｍ^{2}・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以下が更に好ましく、10^{-3} ｃｍ^{2}・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以上10^{-1} ｃｍ^{2}・Ｖ$^{-1}$・ｓ$^{-1}$以下が特に好ましい。
該キャリア移動度は、前記発光層のキャリア移動度の測定方法と同様の方法により測定した値を採用する。
また、該正孔輸送層のキャリア移動度は、前記発光層のキャリア移動度より大きいことが駆動耐久性、外部量子効率の観点から好ましい。
【００８０】
（電子注入層、電子輸送層）
電子注入層、電子輸送層は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入され得た正孔を障壁する機能のいずれかを有している層である。
【００８１】
電子注入層、あるいは電子輸送層に導入される電子供与性ドーパントとしては、電子供与性で有機化合物を還元する性質を有していればよく、Ｌｉなどのアルカリ金属、Ｍｇなどのアルカリ土類金属、希土類金属を含む遷移金属などが好適に用いられる。

特に仕事関数が４．２ｅＶ以下の金属が好適に使用でき、具体的には、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｙ、Ｃｓ、Ｌａ、Ｓｍ、Ｇｄ、およびＹｂなどが挙げられる。

【００８２】

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

電子供与性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、電子輸送層材料に対して０．１質量％～９９質量％であることが好ましく、１．０質量％～８０質量％であることが更に好ましく、２．０質量％～７０質量％であることが特に好ましい。該使用量が、電子輸送層材料に対して０．１質量％未満のときには、本発明の効果が不十分であるため好ましくなく、９９質量％を超えると電子輸送能力が損なわれるため好ましくない。

【００８３】

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

【００８４】

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

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

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

【００８５】

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

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

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

本発明における発光素子のキャリア移動度において、正孔輸送層、電子輸送層、及び発光層におけるキャリア移動度としては、（電子輸送層＝正孔輸送層）＞発光層であることが、駆動耐久性の点で好ましい。

バッファー層に含有されるホスト材料としては、後述する正孔輸送性ホストまたは電子輸送性ホストを好適に用いることができる。

【００８６】

（正孔ブロック層）

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、陰極側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。本発明においては、発光層と陰極側で隣接する有機化合

物層として、正孔ブロック層を設けることができる。
正孔ブロック層は、特に限定されるものではないが、具体的には、ＢＡｌｑ等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、ピラザボール誘導体等を含有することができる。
また、正孔ブロック層の厚さは、駆動電圧を下げるため、一般的に５０ｎｍ以下であることが好ましく、１ｎｍ～５０ｎｍであることが好ましく、５ｎｍ～４０ｎｍであることが更に好ましい。
【００８７】
（陽極）
陽極は、通常、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、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。前述のごとく、陽極は、通常透明陽極として設けられる。
【００８８】
陽極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、導電性化合物、又はこれらの混合物が好適に挙げられ、仕事関数が４．０ｅＶ以上の材料が好ましい。陽極材料の具体例としては、アンチモンやフッ素等をドープした酸化錫（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、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとＩＴＯとの積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からはＩＴＯが好ましい。
【００８９】
陽極は、例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、ＣＶＤ、プラズマＣＶＤ法等の化学的方式などの中から、陽極を構成する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って、前記基板上に形成することができる。例えば、陽極の材料として、ＩＴＯを選択する場合には、陽極の形成は、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って行うことができる。
【００９０】
本発明の有機電界発光素子において、陽極の形成位置としては特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができる。陽極は、基板における一方の表面の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。
【００９１】
なお、陽極を形成する際のパターニングとしては、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。
【００９２】
陽極の厚みとしては、陽極を構成する材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常、１０ｎｍ～５０μｍ程度であり、５０ｎｍ～２０μｍが好ましい。
【００９３】
陽極の抵抗値としては、10^3 Ω／□以下が好ましく、10^2 Ω／□以下がより好ましい。陽極が透明である場合は、無色透明であっても、有色透明であってもよい。透明陽極側から発光を取り出すためには、その透過率としては、６０％以上が好ましく、７０％以上がより好ましい。
【００９４】
なお、透明陽極については、沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊（１９９９）に詳述があり、ここに記載される事項を本発明に適用することができる。耐熱性の

低いプラスティック基材を用いる場合は、ＩＴＯ又はＩＺＯを使用し、１５０℃以下の低温で成膜した透明陽極が好ましい。

【００９５】

（陰極）

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

【００９６】

陰極を構成する材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、仕事関数が４．５ｅＶ以下のものが好ましい。具体例としてはアルカリ金属（たとえば、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、またはＣｓ等）、アルカリ土類金属（たとえばＭｇ、Ｃａ等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－銀合金、インジウム、およびイッテルビウム等の希土類金属などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、２種以上を好適に併用することができる。

【００９７】

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

アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと０．０１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）をいう。

【００９８】

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

【００９９】

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

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

【０１００】

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

【０１０１】

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

また、陰極と前記有機化合物層との間に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物、酸化物等による誘電体層を０．１ｎｍ～５ｎｍの厚みで挿入してもよい。この誘電体層は、一種の電子注入層と見ることもできる。誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、およびイオンプレーティング法等により形成することができる。

【０１０２】

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

また、陰極は、透明であってもよいし、不透明であってもよい。なお、透明な陰極は、陰極の材料を１ｎｍ～１０ｎｍの厚さに薄く成膜し、更にＩＴＯやＩＺＯ等の透明な導電

性材料を積層することにより形成することができる。

【０１０３】

（基板）

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

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

【０１０４】

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

【０１０５】

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

【０１０６】

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

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

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

【０１０７】

（保護層）

本発明において、有機ＥＬ素子全体は、保護層によって保護されていてもよい。

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

その具体例としては、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ａｕ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｌ、Ｔｉ、またはＮｉ等の金属、ＭｇＯ、ＳｉＯ、SiO_2、Al_2O_3、ＧｅＯ、ＮｉＯ、ＣａＯ、ＢａＯ、Fe_2O_3、Y_2O_3、またはTiO_2等の金属酸化物、SiN_x、SiN_xO_y等の金属窒化物、MgF_2、ＬｉＦ、AlF_3、またはCaF_2等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも１種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率１％以上の吸水性物質、吸水率０．１％以下の防湿性物質等が挙げられる。

【０１０８】

保護層の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、ＭＢＥ（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマＣＶＤ法、レーザーＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、ガスソースＣＶＤ法、コーティング

法、印刷法、または転写法を適用できる。

【０１０９】

（封止）

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

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

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

【０１１０】

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。

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

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

【０１１１】

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

【０１１２】

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

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

【０１１３】

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

【０１１４】

本発明の有機電界発光素子の駆動方法については、特開平２－１４８６８７号、同６－３０１３５５号、同５－２９０８０号、同７－１３４５５８号、同８－２３４６８５号、

同８－２４１０４７号の各公報、特許第２７８４６１５号、米国特許５８２８４２９号、同６０２３３０８号の各明細書、等に記載の駆動方法を適用することができる。

【０１１５】

３．無機電界発光素子

無機電界発光素子（無機ＥＬ素子）は、電極間に配置した高誘電率を有する酸化物からなる第１及び第２絶縁膜、それら絶縁膜の間に狭持された硫化物からなる発光層等の機能層を含む。絶縁層としては、五酸化タンタル（Ta_2O_5）、酸化チタン（TiO_2）、酸化イットリウム（Y_2O_3）、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）、チタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）、等の材料を用いることができる。発光層としては、硫化亜鉛（ＺｎＳ）、硫化カルシウム（ＣａＳ）、硫化ストロンチウム（ＳｒＳ）、バリウムチオアルミネート（$BaAl_2S_4$）、等の材料を発光層の母体材料に用い、発光中心としてマンガン（Ｍｎ）、等の遷移金属元素やユーロピウム（Ｅｕ）、セリウム（Ｃｅ）、テルビウム（Ｔｂ）、等の希土類元素を微量含有したものを用いることができる。

【０１１６】

４．用途

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

【実施例】

【０１１７】

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

【０１１８】

実施例１

１．有機ＥＬ素子の作製

（比較の有機ＥＬ素子１の作製）

０．５ｍｍ厚み、２．５ｃｍ角のＩＴＯガラス基板（ジオマテック（株）製、表面抵抗１０Ω／□）を洗浄容器に入れ、２－プロパノール中で超音波洗浄した後、３０分間ＵＶ－オゾン処理を行った。この透明陽極上に真空蒸着法にて以下の層を蒸着した。本発明の実施例における蒸着速度は特に断りのない場合は０．２ｎｍ／秒である。蒸着速度は水晶振動子を用いて測定した。以下に記載の膜厚も水晶振動子を用いて測定したものである。

【０１１９】

正孔注入層：ＩＴＯの上にＣｕＰｃを膜厚１０ｎｍに蒸着した。

正孔輸送層：正孔注入層の上に、α－ＮＰＤを膜厚１０ｎｍに蒸着した。

【０１２０】

発光層：ＣＢＰと$Ir(ppy)_3$を体積比で９５：５となるように共蒸着を行った。発光層の膜厚は６０ｎｍとした。

【０１２１】

電子輸送層：発光層の上に、ＢＡｌｑを１０ｎｍの厚みに蒸着した。

電子注入層：電子輸送層の上に、Ａｌｑを２０ｎｍの厚みに蒸着した。

【０１２２】

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

【０１２３】

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

【０１２４】

（本発明の有機ＥＬ素子１の作製）

比較の有機ＥＬ素子１において、発光層を下記に示すように２つに分割し、各発光層の間に下記導電性電荷ブロック層として下記中間層Ａを配した。

【０１２５】

発光層１：比較例１と同じ組成の発光層を膜厚は２０ｎｍに蒸着した。

中間層Ａ：化合物Ａ、ＣＢＰ、およびＩｒ（ｐｐｙ）$_3$を体積比で５５：４０：５となるように共蒸着を行った。中間層の膜厚は２０ｎｍとした。

発光層２：比較例１と同じ組成の発光層を膜厚は２０ｎｍに蒸着した。

【０１２６】

２．性能評価結果

得られた比較有機ＥＬ素子１および本発明の有機ＥＬ素子１を同一条件で下記の手段によって外部量子効率を測定した。

【０１２７】

《外部量子効率の測定方法》

作製した発光素子をＫＥＩＴＨＬＥＹ製ソースメジャーユニット２４００型を用いて、直流電圧を発光素子に印加し発光させた。その発光スペクトルと光量をトプコン社製輝度計ＳＲ－３を用いて測定し、発光スペクトル、光量と測定時の電流から外部量子効率を計算した。

【０１２８】

その結果、比較有機ＥＬ素子１の外部量子効率が５．６２％であったが、本発明の有機ＥＬ素子１の外部量子効率は８．２３％であった。中間層および２つの発光層の合計厚みは比較の有機ＥＬ素子の発光層厚み６０ｎｍと同等であるにも拘わらず高い外部量子効率を示したことは全く予想外の結果であった。

【０１２９】

実施例２

１．有機ＥＬ素子の作製

《比較の有機ＥＬ素子２の作製》

比較の有機ＥＬ素子１の作製において、発光層の蒸着厚みを１１０ｎｍに変更した以外は比較の有機ＥＬ素子１と同様にして比較の有機ＥＬ素子２を作製した。

【０１３０】

《本発明の有機ＥＬ素子２の作製》

比較の有機ＥＬ素子２において、発光層を下記の６層の単位発光層に分割し、各単位発光層の間に、下記中間層Ｂを配した。

単位発光層１～６：比較の有機ＥＬ素子１の発光層と同一組成で厚み１０ｎｍに蒸着した。

中間層Ｂ：化合物Ｂ、ＣＢＰ、およびＩｒ（ｐｐｙ）$_3$を体積比で４７．５：４７．５：５となるように共蒸着を行った。中間層Ｂの膜厚は１０ｎｍとした。

【０１３１】

即ち、単位発光層１／中間層Ｂ／単位発光層２／中間層Ｂ／単位発光層３／中間層Ｂ／単位発光層４／中間層Ｂ／単位発光層５／中間層Ｂ／単位発光層６の合計１１層に細分化された構成でその総厚みは１１０ｎｍであり、比較の有機ＥＬ素子２の発光層と同一である。

【０１３２】

２．性能評価結果

得られた比較有機ＥＬ素子２および本発明の有機ＥＬ素子２を実施例１と同様に外部量子効率を測定した。

【０１３３】

その結果、比較有機ＥＬ素子２の外部量子効率が６．８１％であったが、本発明の有機ＥＬ素子２の外部量子効率は８．７７％と極めて高い値を示した。

【０１３４】

実施例３

１．有機ＥＬ素子の作製
（比較の有機ＥＬ素子３の作製）
比較の有機ＥＬ素子１の作製において、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、および電子注入層を下記の組成に変更した以外は、比較の有機ＥＬ素子１と同様にして比較の有機ＥＬ素子３を作製した。
【０１３５】
正孔注入層：実施例１と同様のＩＴＯ基板上に２－ＴＮＡＴＡとＦ４－ＴＣＮＱ（テトラフルオロテトラシアノキノジメタン）をＦ４－ＴＣＮＱ（テトラフルオロテトラシアノキノジメタン）が２－ＴＮＡＴＡに対し０．３質量％となるように共蒸着を行った。膜厚は１６０ｎｍとした。
正孔輸送層：正孔注入層の上に、α－ＮＰＤを膜厚１０ｎｍに蒸着した。
【０１３６】
発光層：ｍＣＰとＦＩｒｐｉｃを体積比で９０：１０となるように共蒸着を行った。発光層の膜厚は１２０ｎｍとした。
【０１３７】
電子輸送層：発光層の上に、ＢＡｌｑを１０ｎｍの厚みに蒸着した。
電子注入層：電子輸送層の上に、Ａｌｑを２０ｎｍの厚みに蒸着した。
【０１３８】
《本発明の有機ＥＬ素子３の作製》
比較の有機ＥＬ素子３において、発光層を下記の４層の単位発光層に分割し、各単位発光層の間に、下記中間層Ｃを配した。
単位発光層１１～１４：比較の有機ＥＬ素子３の発光層と同一組成で厚み１５ｎｍに蒸着した。
中間層Ｃ：化合物Ａ、ｍＣＰ、およびＦＩｒｐｉｃを体積比で７０：１０：２０となるように共蒸着を行った。中間層Ｃの膜厚は２０ｎｍとした。
【０１３９】
即ち、単位発光層１１／中間層Ｃ／単位発光層１２／中間層Ｃ／単位発光層１３／中間層Ｃ／単位発光層１４の合計７層に細分化された構成でその総厚みは１２０ｎｍであり、比較の有機ＥＬ素子３の発光層と同一である。
【０１４０】
２．性能評価結果
得られた比較有機ＥＬ素子３および本発明の有機ＥＬ素子３を実施例１と同様に外部量子効率を測定した。
【０１４１】
その結果、比較有機ＥＬ素子３の外部量子効率が２．４７％であったが、本発明の有機ＥＬ素子３の外部量子効率は５．２２％と向上した。
【０１４２】
実施例４
１．有機ＥＬ素子の作製
《比較の有機ＥＬ素子４の作製》
比較の有機ＥＬ素子３の作製において、発光材料をＩｒ（ｐｐｙ）$_3$、発光層の蒸着厚みを１１０ｎｍに変更した以外は比較の有機ＥＬ素子３と同様にして比較の有機ＥＬ素子４を作製した。
【０１４３】
《本発明の有機ＥＬ素子４の作製》
比較の有機ＥＬ素子４において、発光層を下記の６層の単位発光層に分割し、各単位発光層の間に、下記中間層Ｄを配した。
単位発光層２１～２６：比較の有機ＥＬ素子４の発光層と同一組成で厚み１０ｎｍに蒸着した。
中間層Ｄ：化合物Ｂ、ｍＣＰ、およびＩｒ（ｐｐｙ）$_3$を体積比で４５：４５：１０と

なるように共蒸着を行った。中間層Ｄの膜厚は１０ｎｍとした。
【０１４４】
即ち、単位発光層２１／中間層Ｄ／単位発光層２２／中間層Ｄ／単位発光層２３／中間層Ｄ／単位発光層２４／中間層Ｄ／単位発光層２５／中間層Ｄ／単位発光層２６の合計１１層に細分化された構成でその総厚みは１１０ｎｍであり、比較の有機ＥＬ素子４の発光層と同一である。
【０１４５】
２．性能評価結果
得られた比較有機ＥＬ素子４および本発明の有機ＥＬ素子４を実施例１と同様に外部量子効率を測定した。
【０１４６】
その結果、比較有機ＥＬ素子４の外部量子効率が５．６７％であったが、本発明の有機ＥＬ素子４２の外部量子効率は８．９２％と極めて高い値を示した。
【０１４７】
実施例５
１．有機ＥＬ素子の作製
（比較の有機ＥＬ素子５の作製）
比較の有機ＥＬ素子１の作製において、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層および電子輸送層を実施例３で用いた正孔注入層、正孔輸送層および電子注入・輸送層に変更した以外は、比較の有機ＥＬ素子１と同様にして比較の有機ＥＬ素子５を作製した。
【０１４８】
《本発明の有機ＥＬ素子５の作製》
比較の有機ＥＬ素子５において、発光層を２層の単位発光層に分割し、２つの単位発光層の間に、下記中間層Ｅを配した。
単位発光層３１、３２：比較の有機ＥＬ素子５の発光層と同一組成で厚み２５ｎｍに蒸着した。
中間層Ｅ：化合物Ａ、ＣＢＰ、および$Ir(ppy)_3$を体積比で８０：１０：１０となるように共蒸着を行った。中間層Ｅの膜厚は１０ｎｍとした。
【０１４９】
２．性能評価結果
得られた比較有機ＥＬ素子５および本発明の有機ＥＬ素子５を実施例１と同様に外部量子効率を測定した。
【０１５０】
その結果、比較有機ＥＬ素子５の外部量子効率が６．２７％であったが、本発明の有機ＥＬ素子５の外部量子効率は８．９９％と極めて高い値を示した。
【０１５１】
実施例６
１．有機ＥＬ素子の作製
《比較の有機ＥＬ素子６の作製》
比較の有機ＥＬ素子１の作製において、発光層の蒸着厚みを１００ｎｍに変更した以外は比較の有機ＥＬ素子１と同様にして比較の有機ＥＬ素子６を作製した。
【０１５２】
《本発明の有機ＥＬ素子６の作製》
比較の有機ＥＬ素子６において、発光層を下記の３層の単位発光層に分割し、各単位発光層の間に下記中間層Ｂを配し、および発光層と正孔輸送層との間に電子ブロック層を配した。
単位発光層１１～１３：比較の有機ＥＬ素子１の発光層と同一組成で厚み２０ｎｍに蒸着した。
中間層Ｂ：化合物Ｂ、ＣＢＰ、および$Ir(ppy)_3$を体積比で４７．５：４７．５：５となるように共蒸着を行った。中間層Ｂの膜厚は２０ｎｍとした。

【０１５３】
電子ブロック層：化合物ＣおよびＩｒ（ｐｐｙ）$_3$を体積比で９５：５となるように共蒸着を行った。電子ブロック層の膜厚は１０ｎｍとした。
【０１５４】
即ち、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／単位発光層１１／中間層Ｂ／単位発光層１２／中間層Ｂ／単位発光層１３電子輸送層／電子注入層／陰極の構成の有機ＥＬ素子を作製した。
【０１５５】
２．性能評価結果
得られた比較有機ＥＬ素子６および本発明の有機ＥＬ素子６を実施例１と同様に外部量子効率を測定した。
【０１５６】
その結果、比較有機ＥＬ素子６の外部量子効率が６．４１％であったが、本発明の有機ＥＬ素子６の外部量子効率は９．０２％と極めて高い値を示した。
【０１５７】
実施例７
１．本発明の有機ＥＬ素子７の作製
比較の有機ＥＬ素子６において、発光層を下記の３層の単位発光層に分割し、各単位発光層の間に下記中間層Ｂを配し、および発光層と電子輸送層との間に正孔ブロック層を配した。
単位発光層１１～１３：比較の有機ＥＬ素子１の発光層と同一組成で厚み２０ｎｍに蒸着した。
中間層Ｂ：化合物Ｂ、ＣＢＰ、およびＩｒ（ｐｐｙ）$_3$を体積比で４７．５：４７．５：５となるように共蒸着を行った。中間層Ｂの膜厚は２０ｎｍとした。
【０１５８】
正孔ブロック層：化合物ＤおよびＩｒ（ｐｐｙ）$_3$を体積比で９５：５となるように共蒸着を行った。正孔ブロック層の膜厚は１０ｎｍとした。
【０１５９】
即ち、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／単位発光層１／中間層Ｂ／単位発光層２／中間層Ｂ／単位発光層３／正孔ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極の構成の有機ＥＬ素子を作製した。
【０１６０】
２．性能評価結果
得られた本発明の有機ＥＬ素子７を実施例１と同様に外部量子効率を測定した。
【０１６１】
その結果、本発明の有機ＥＬ素子７の外部量子効率は９．１１％であり、実施例６の比較有機ＥＬ素子６の外部量子効率が６．４１％に比べて、極めて高い値を示した。
【０１６２】
実施例８
１．本発明の有機ＥＬ素子８の作製
比較の有機ＥＬ素子６において、発光層を下記の３層の単位発光層に分割し、各単位発光層の間に下記中間層Ｂを配し、発光層と正孔輸送層との間に電子ブロック層、および発光層と電子輸送層との間に正孔ブロック層を配した。
単位発光層１１～１３：比較の有機ＥＬ素子１の発光層と同一組成で厚み２０ｎｍに蒸着した。
中間層Ｂ：化合物Ｂ、ＣＢＰ、およびＩｒ（ｐｐｙ）$_3$を体積比で４７．５：４７．５：５となるように共蒸着を行った。中間層Ｂの膜厚は２０ｎｍとした。
【０１６３】
電子ブロック層：化合物ＣおよびＩｒ（ｐｐｙ）$_3$を体積比で９５：５となるように共蒸着を行った。電子ブロック層の膜厚は１０ｎｍとした。

正孔ブロック層：化合物Ｄおよび$Ｉｒ（ｐｐｙ）_3$を体積比で９５：５となるように共蒸着を行った。正孔ブロック層の膜厚は１０ｎｍとした。

【０１６４】

即ち、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／単位発光層１／中間層Ｂ／単位発光層２／中間層Ｂ／単位発光層３／正孔ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極の構成の有機ＥＬ素子を作製した。

【０１６５】

２．性能評価結果

得られた本発明の有機ＥＬ素子８を実施例１と同様に外部量子効率を測定した。

【０１６６】

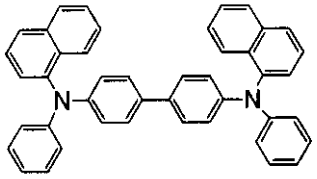
その結果、本発明の有機ＥＬ素子８の外部量子効率は９．８０％であり、実施例６の比較有機ＥＬ素子６の外部量子効率が６．４１％に比べて、極めて高い値を示した。

【０１６７】

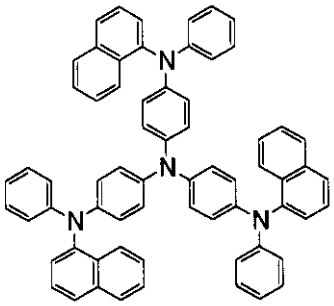
前記の発光素子に用いられる化合物の構造を下記に示す。

【０１６８】

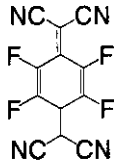
【化１１】



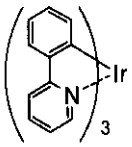
α－NPD



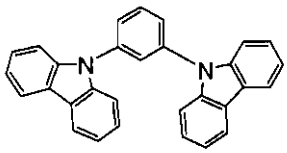
2－TNATA



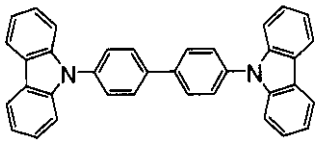
F4-TCNQ



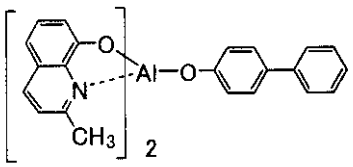
Ir(ppy)$_3$



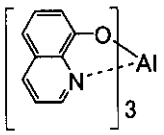
mCP



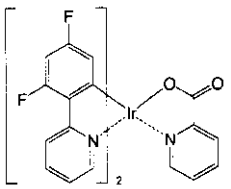
CBP



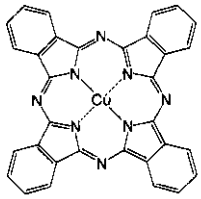
BAlq



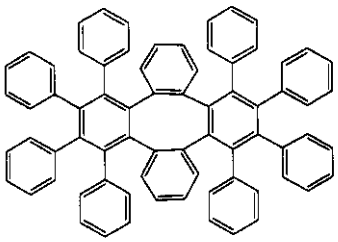
Alq



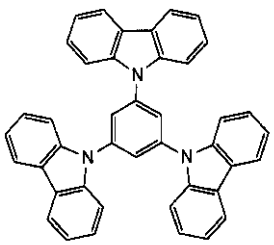
Ｆｌｒｐｉｃ



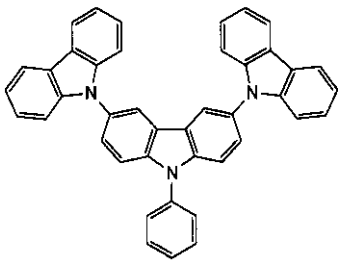
ＣｕＰＣ



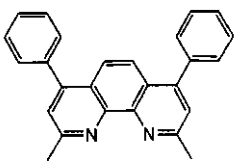
化合物Ａ



化合物Ｂ



化合物Ｃ



化合物Ｄ

【図面の簡単な説明】

【０１６９】

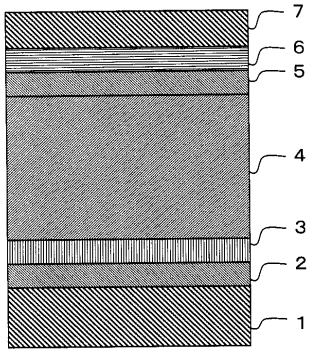
【図１】比較の発光素子の層構成の概念図である。

【図２】本発明の発光素子の一例の概念図であり、発光層が２つに分割され、間に中間層を配した構成である。

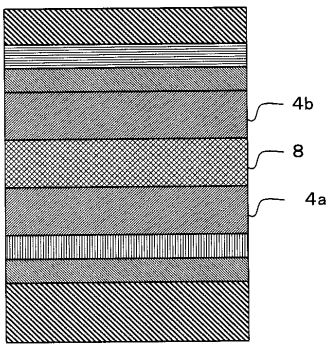
【図３】本発明の発光素子の別の例の層構成の概念図である。発光層が４分割され、それ

ぞれの間に中間層を配した構成である。
【図４】本発明の発光素子の別の例の層構成の概念図である。発光層が３分割され、それぞれの間に中間層を配し、発光層と陽極との間に電子ブロック層、および発光層と陰極との間に正孔ブロック層を配した構成である。
【符号の説明】
【０１７０】
１：陽極
２：正孔注入層
３：正孔輸送層
４：発光層
４ａ、４ｂ、４ｃ、４ｄ：分割された発光層
５：電子輸送層
６：電子注入層
７：陰極
８：中間層
８ａ、８ｂ、８ｃ：分割された中間層
９：電子ブロック層
１０：正孔ブロック層

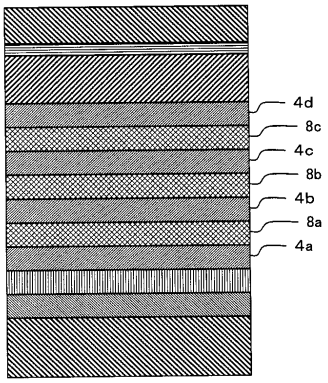
【図１】



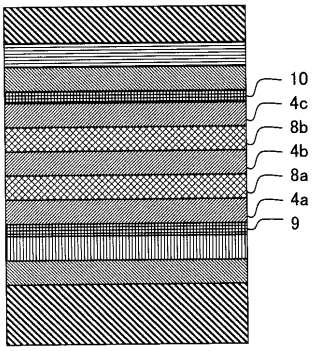
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　木下　正兒
神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士写真フイルム株式会社内

Ｆターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04 CC05 DD51 DD52 DD67 DD73
DD76 FF15