(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
2003 年10 月9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/083009 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09K 11/06, H05B 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03776

(22) 国際出願日: 2003 年3 月27 日 (27.03.2003)

(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2002-96908 2002 年3 月29 日 (29.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パイオニア株式会社 (PIONEER CORPORATION) [JP/JP]; 〒153-8654 東京都 目黒区 目黒１丁目４番１号 Tokyo (JP). 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒141-0031 東京都 品川区 西五反田７丁目２１番１１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): 辻 大志 (TSUJI,Taishi) [JP/JP]; 〒350-2288 埼玉県 鶴ヶ島市 富士見６丁目１番１号 パイオニア株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 宮崎 浩 (MIYAZAKI,Hiroshi) [JP/JP]; 〒804-8503 福岡県 北九州市 戸畑区大字中原先の浜４６−８０ 新日鐵化学株式会社 機能化学品事業部内 Fukuoka (JP).

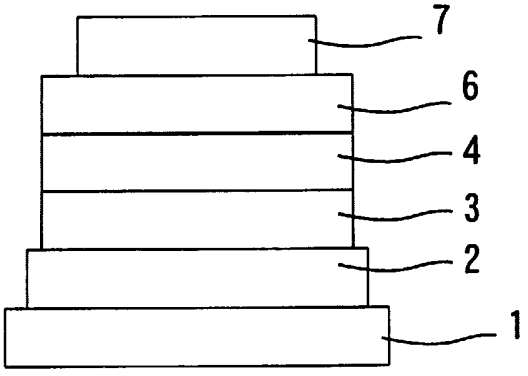
(74) 代理人: 藤村 元彦 (FUJIMURA,Motohiko); 〒104-0045 東京都 中央区 築地４丁目１番１７号 銀座大野ビル 藤村国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: An organic electroluminescence element of prolonged light emission life comprising a laminate of a positive electrode, a hole transport layer of an organic compound, a light emission layer of an organic compound, an electron transport layer of an organic compound and a negative electrode, wherein the light emission layer comprises an organic host material of an aluminum chelate complex of specified structure and a phosphorescent organic guest material.

(57) 要約:

発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層、有機化合物からなる電子輸送層及び陰極が積層されて得られ、発光層が特定構造のアルミキレート錯体の有機ホスト材料及びりん光性の有機ゲスト材料からなる。

WO 03/083009 A1

SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、電流の注入によって発光する有機化合物のエレクトロルミネッセンスを利用して、かかる物質を層状に形成した発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子という）に関する。

背景技術

一般に、有機材料を用いたデイスプレイパネルを構成する各有機ＥＬ素子は、表示面としてのガラス基板上に、透明電極としての陽極、有機発光層を含む複数の有機材料層、金属電極からなる陰極を、順次、薄膜として積層した構造を有している。有機材料層には、有機発光層の他に、正孔注入層、正孔輸送層などの正孔輸送能を持つ材料からなる層や、電子輸送層、電子注入層などの電子輸送能を持つ材料からなる層などが含まれ、これらが設けられた構成の有機ＥＬ素子も提案されている。電子注入層には無機化合物も含まれる。

有機発光層並びに電子あるいは正孔の輸送層の積層体の有機ＥＬ素子に電界が印加されると、陽極からは正孔が、陰極からは電子が注入される。有機ＥＬ素子は、この電子と正孔が有機発光層において再結合再結合し、励起子が形成され、それが基底状態に戻るときに放出される発光

を利用したものである。発光の高効率化や素子を安定駆動させるために、発光層に色素をゲスト材料としてドープすることもある。

近年、発光層に蛍光材料の他に、りん光材料を利用することも提案されている。有機ＥＬ素子の発光層において、電子と正孔の再結合後の一重項励起子と三重項励起子の発生確率が１：３と考えられており、三重項励起子によるりん光をも利用した素子のほうが一重項励起子による蛍光を使った素子の３～４倍の発光効率の達成が考えられているためである。

一方、有機ＥＬ素子の低電力性、発光効率の向上と駆動安定性を向上させるために、有機発光層から陰極の間に有機発光層からの正孔の移動を制限する正孔ブロッキング層を設けることが提案されている。この正孔ブロッキング層により正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。正孔ブロック材料としてフェナントロリン誘導体やトリアゾール誘導体が有効であると報告されている（特開平８－１０９３７３号及び特開平１０－２３３２８４号公報参照）。

従来のりん光発光を利用した有機ＥＬ素子においては、発光層ホスト材料に正孔輸送性材料を用い、発光層陰極側に隣接する層に、フェナントロリン誘導体の例えば2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-,1,10-phenathroline：ＢＣＰあるいはアルミキレート錯体の例えば((1,1'-biphenyl)-4-olato)bis(2-methyl-8-quinolinolato N1,08) aluminum：ＢＡｌｑなどの発光層のホスト材料よりもさらにイオン化ポテンシャル

エネルギー（Ｉｐ）の大きい材料を正孔ブロッキング層として用いていた。正孔ブロッキング層としてＢＣＰを用いた場合、初期の発光特性は良好であるが、駆動寿命が著しく短いという欠点がある。現時点では、十分にＩｐが大きく、かつ、耐久性に優れる材料が無いのが実情である。

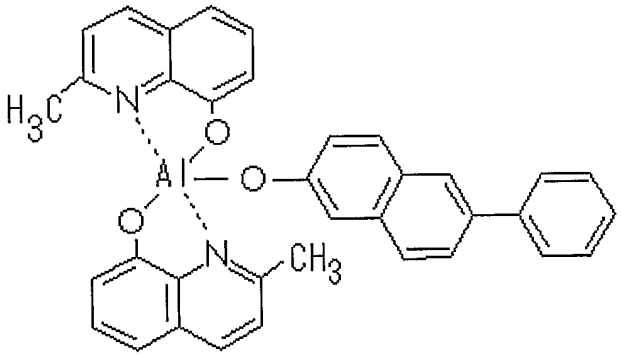
ＢＡｌｑは耐久性に優れるが，十分にＩｐが大きくないため正孔ブロッキング能が劣るという欠点がある。このため、正孔ブロッキング層としてＢＡｌｑを、電子輸送層としてtris(8-hydroxyquinolato N1, O8) aluminum：Ａｌｑ３を用いた場合は，電子輸送層が発光してしまう。赤色のりん光発光を利用した有機エレクトロネミネッセンス素子においては、Ａｌｑ３の発光（緑色）は色度劣化につながる（赤色ではなく、オレンジ色になってしまう）。

有機ＥＬ素子の発光効率を増大させるには有機りん光物質の発光層及び正孔ブロッキング層を設けることが有効であるが、さらに、素子の延命化が必要がある。少ない電流によって高輝度で連続駆動発光する高発光効率の有機ＥＬ素子が望まれている。

発明の開示

本発明の目的は、延命化が図れる有機ＥＬ素子を提供することにある。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層、有機化合物からなる電子輸送層及び陰極が積層されて得られる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層が下記構造式（１）



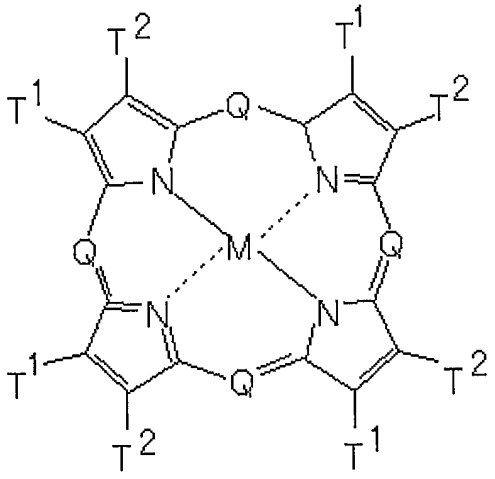
(1)

によって表される有機ホスト材料及びりん光性の有機ゲスト材料からなることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記陽極及び前記正孔輸送間に、正孔注入層が配されていることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記陰極及び前記電子輸送層間に電子注入層が配されていることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記りん光性の有機ゲスト材料が下記構造式（２）

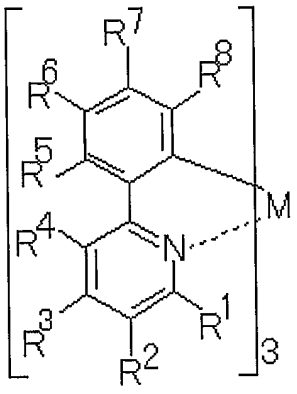


(2)

（構造式（２）中、Ｑは－Ｎ＝又は－Ｃ（Ｒ）＝であり、Ｍは金属、金属酸化物又はメタルハライドであり、Ｒは水素、アルキル、アラルキル、アリール若しくはアルカリル又はこれらのハロゲン化置換基であり、Ｔ^{1}及びＴ^{2}は水素を、又はアルキルを、若しくはハロゲンの置換基を含み一緒になって完成した不飽和六員環を表し、当該六員環が炭素、硫黄、及び窒素環原子から形成され、アルキル部分は１から６の炭素原子を含む）で表されるポルフィリン化合物からなることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記りん光性の有機ゲスト材料のＭが白金であることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記りん光性の有機ゲスト材料が下記構造式（３）

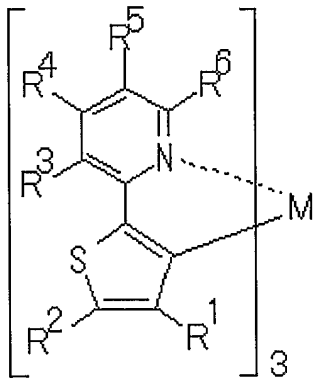


(3)

（構造式（３）中、Ｍは金属、Ｒ[1]～Ｒ[8]は独立に、水素原子、アルキル基、オキシ基、アミノ基、又は少なくとも１個の炭素原子を有する炭化水素基が置換基に含まれ、いずれの炭化水素部分においても、炭素原子数が１～１０個であり、また、Ｒ[1]～Ｒ[8]は、独立に、シアノ、ハロゲン、並びに１０個以下の炭素原子を含有するα－ハロアルキル、α－ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニルオキシ、及びオキシカルボニル置換基、から選択され得、また、Ｒ[1]及びＲ[2]は、一緒に、あるいはＲ[2]及びＲ[3]は一緒に、あるいはＲ[3]及びＲ[4]は一緒に、あるいはＲ[5]及びＲ[6]は一緒に、あるいはＲ[6]及びＲ[7]は一緒に、あるいはＲ[7]及びＲ[8]は一緒に、縮合ベンゾ環を形成され得る）で表される化合物からなることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記りん光性の有機ゲスト材料のＭが、イリジウムであることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記りん光性の有機ゲスト材料が下記構造式（４）

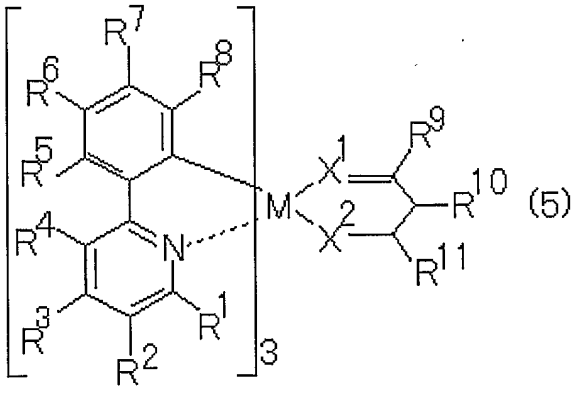


(4)

（構造式（４）中、Ｍは金属、Ｒ[1]～Ｒ[6]は独立に、水素原子、アルキル基、オキシ基、アミノ基、又は少なくとも１個の炭素原子を有する炭化水素基が置換基に含まれ、いずれの炭化水素部分においても、炭素原子数が１～１０個であり、また、Ｒ[1]～Ｒ[6]は、独立に、シアノ、ハロゲン、並びに１０個以下の炭素原子を含有するα－ハロアルキル、α－ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニルオキシ、及びオキシカルボニル置換基、から選択され得、また、Ｒ[1]及びＲ[2]は、一緒に、あるいはＲ[3]及びＲ[4]は一緒に、あるいはＲ[4]及びＲ[5]は一緒に、あるいはＲ[5]及びＲ[6]は一緒に、縮合ベンゾ環を形成され得る）で表される化合物からなることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記りん光性の有機ゲスト材料のＭが、イリジウムであることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記りん光性の有機ゲスト材料が下記構造式（５）

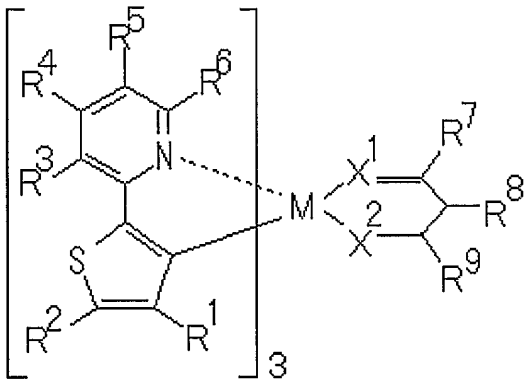


(5)

（構造式（５）中、Ｍは金属、Ｘ[1]及びＸ[2]は独立に、酸素原子、または硫黄原子であり、Ｒ[1]～Ｒ[11]は独立に、水素原子、アルキル基、オキシ基、アミノ基、又は少なくとも１個の炭素原子を有する炭化水素基が置換基に含まれ、いずれの炭化水素部分においても、炭素原子数が１～１０個であり、また、Ｒ[1]～Ｒ[11]は、独立に、シアノ、ハロゲン、並びに１０個以下の炭素原子を含有するα－ハロアルキル、α－ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニルオキシ、及びオキシカルボニル置換基、から選択され得、また、Ｒ[1]及びＲ[2]は、一緒に、あるいはＲ[2]及びＲ[3]は一緒に、あるいはＲ[3]及びＲ[4]は一緒に、あるいはＲ[5]及びＲ[6]は一緒に、あるいはＲ[6]及びＲ[7]は一緒に、あるいはＲ[7]及びＲ[8]は一緒に、あるいはＲ[9]及びＲ[10]は一緒に、あるいはＲ[10]及びＲ[11]は一緒に、縮合ベンゾ環を形成され得る）で表される化合物からなることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記りん光性の有機ゲスト材料のＭが、イリジウムであることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記りん光性の有機ゲスト材料が下記構造式（６）



(6)

（下記式（構造式（６）中、Ｍは金属、Ｘ[1]及びＸ[2]は独立に、酸素原子、または硫黄原子であり、Ｒ[1]～Ｒ[9]は独立に、水素原子、アルキル基、オキシ基、アミノ基、又は少なくとも１個の炭素原子を有する炭化水素基が置換基に含まれ、いずれの炭化水素部分においても、炭素原子数が１～１０個であり、また、Ｒ[1]～Ｒ[9]は、独立に、シアノ、ハロゲン、並びに１０個以下の炭素原子を含有するα－ハロアルキル、α－ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニルオキシ、及びオキシカルボニル置換基、から選択され得、また、Ｒ[1]及びＲ[2]は、一緒に、あるいはＲ[3]及びＲ[4]は一緒に、あるいはＲ[4]及びＲ[5]は一緒に、あるいはＲ[5]及びＲ[6]は一緒に、あるいはＲ[7]及びＲ[8]は一緒に、あるいはＲ[8]及びＲ[9]は一緒に、あるいはＲ[9]及びＲ[10]は一緒に、あるいはＲ[10]及びＲ[11]は一緒に、縮合ベンゾ環を形成され得る）で表される化合物からなることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記りん光性の有機ゲスト材料のMが、イリジウムであることを特徴とする。

図面の簡単な説明

図１は、本発明による有機ＥＬ素子を示す構造図である。

図２は、本発明による有機ＥＬ素子を示す構造図である。

図３は、本発明による有機ＥＬ素子を示す構造図である。

図４は、本発明による実施例１の有機ＥＬ素子の輝度劣化及び駆動電圧特性を示すグラフである。

図５は、本発明による実施例２の有機ＥＬ素子の電圧－輝度特性を示すグラフである。

図６は、本発明による実施例２の有機ＥＬ素子の電流－輝度特性を示すグラフである。

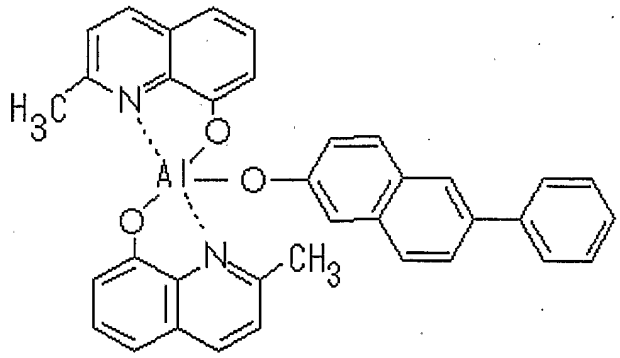
図７は、本発明による実施例２の有機ＥＬ素子の輝度劣化及び駆動電圧特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

以下に本発明の実施の形態を図面を参照しつつ説明する。

本発明の有機ＥＬ素子は、図１に示すように、少なくとも陽極２、正孔輸送層３、発光層４、電子輸送層６及び陰極７から構成され、例えば、ガラスなどの透明基板１上にて、透明な陽極２、有機化合物からなる正孔輸送層３、有機化合物からなる発光層４、有機化合物からなる電子輸送層６及び低仕事関数の材料の例えば金属陰極７が積層されて得られる。本発明の有機ＥＬ素子は、発光層４は電子輸送能を有する有機材料で下

記構造式（１）



(1)

によって表される有機ホスト材料として、りん光材料を有機ゲスト材料としてドーピングしたものである。発光層４において、有機ゲスト材料は一種類の材料が全体の種類の材料に対して重量比率で４～１０％の割合でドープされていることが好ましい。

具体的な有機ＥＬ素子の一例としては、陽極にＩＴＯ、正孔輸送層に4,4’bis(N-(naphthyl)-N-phenyl-amino)biphenyl：ＮＰＢ（Ｉｐ＝５．４ｅＶ）、発光層に上記構造式（１）によって示される有機ホスト材料、電子輸送層にＡｌｑ３、陰極にアルミニウムを用いた構成がある。構造式（１）の化合物のガラス転移温度は１１３℃であり、類似した構造を持つ公知の化合物であるＢＡｌｑより約１５℃高い。このことは、有機ＥＬ素子中での薄膜の電気的物理的特性を更に安定化し、高温化での高保存性や連続駆動時の輝度劣化を抑制することを可能とする。又、構造式（１）の化合物の配位子はＢＡｌｑの配位子であるビフェノールと比較して共役系が長く、電子輸送性も改善される。よって、有機電界発光

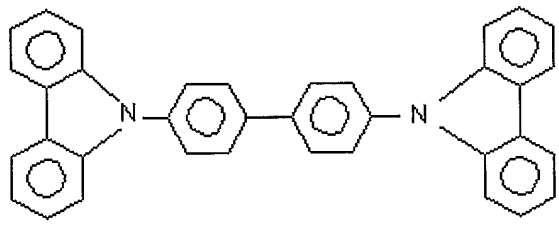
素子材料として構造式（１）の化合物は有効である。

他の有機ＥＬ素子構造には、上記構造に加えて、図２に示すように、電子輸送層６及び陰極７間にＬｉ$_2$Ｏなどの電子注入層７ａを薄膜として積層、成膜したものも含まれる。

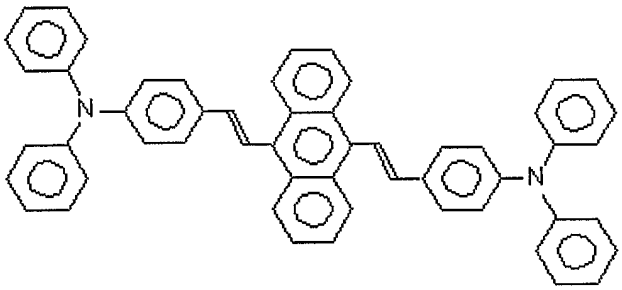
さらに、他の有機ＥＬ素子構造には、上記構造に加えて、図３に示すように、陽極２及び正孔輸送層３間に、銅フタロシアニン（ＣｕＰｃ）などのポルフィリン化合物などの正孔注入層３ａを薄膜として積層、成膜したものも含まれる。

陰極１には、例えばアルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀又は各々の合金などの仕事関数が小さな金属からなり厚さが約１００～５０００オングストローム程度のものが用い得る。また、例えば陽極２には、インジウムすず酸化物（以下、ＩＴＯという）などの仕事関数の大きな導電性材料からなり厚さが１０００～３０００オングストローム程度で、又は金で厚さが８００～１５００オングストローム程度のものが用い得る。なお、金を電極材料として用いた場合には、電極は半透明の状態となる。陰極及び陽極について一方が透明又は半透明であればよい。

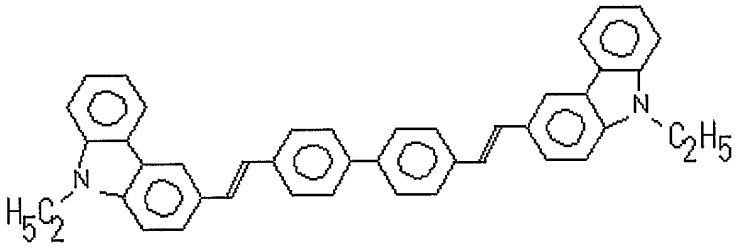
実施形態において、正孔輸送層３に含まれる成分は、例えば、下記式（７）～（３２）に示される正孔輸送能力を有する物質である。



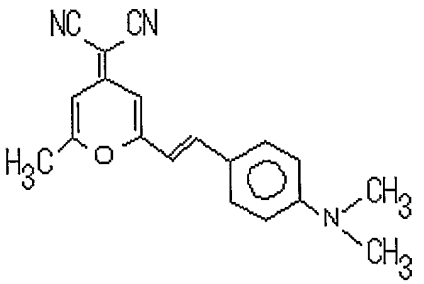
(7)



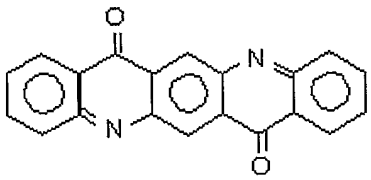
(8)



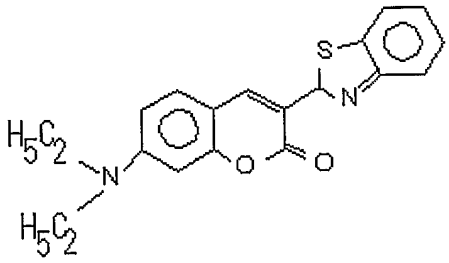
(9)



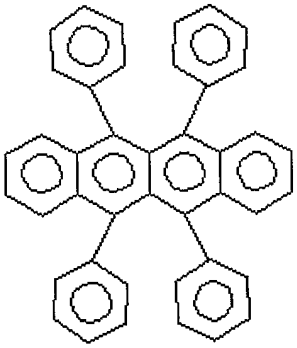
(10)



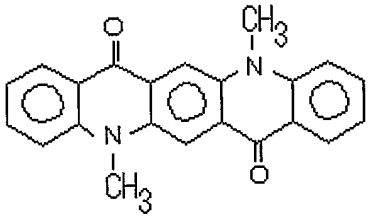
(11)



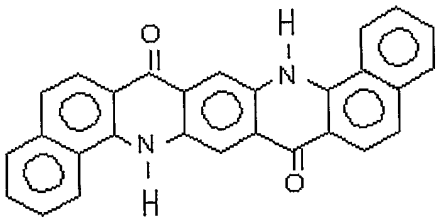
(12)



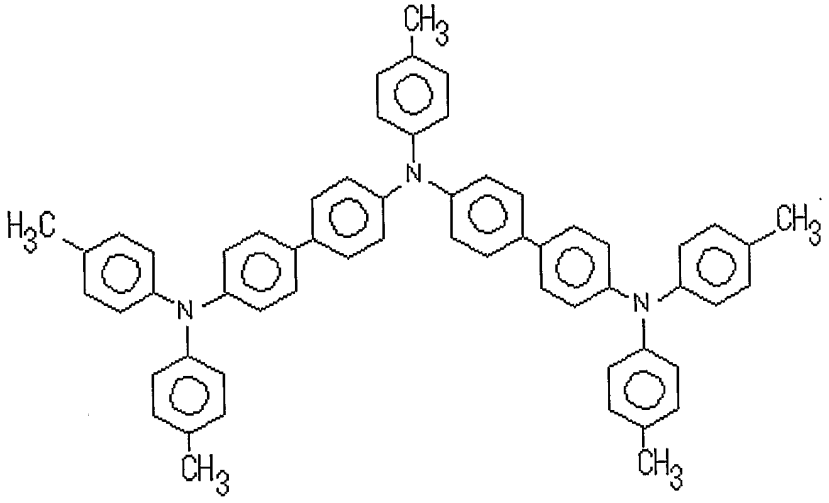
(13)



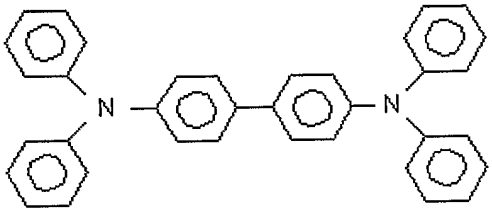
(14)



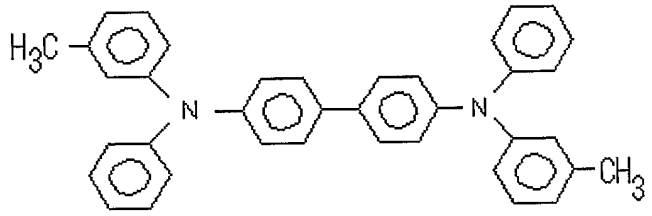
(15)



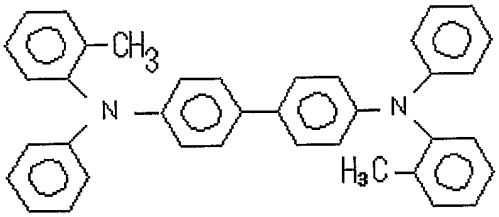
(16)



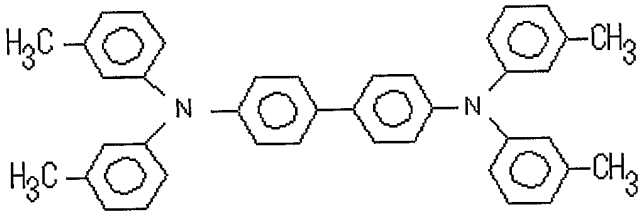
(17)



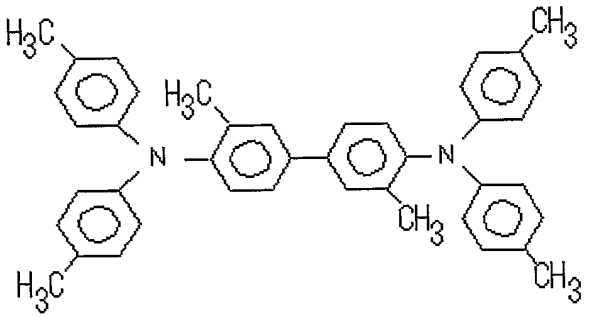
(18)



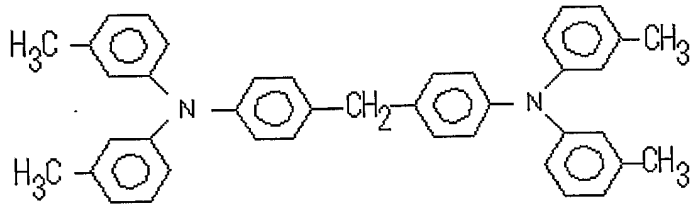
(19)



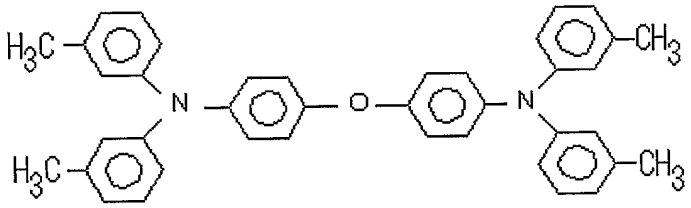
(20)



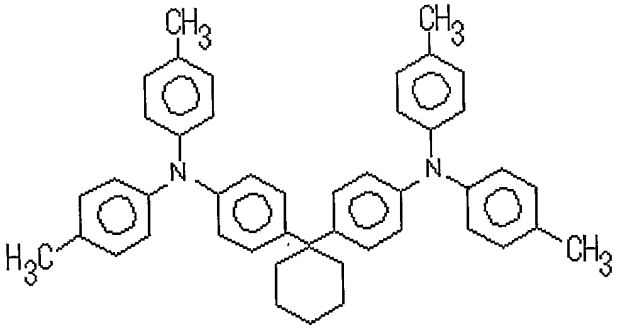
(21)



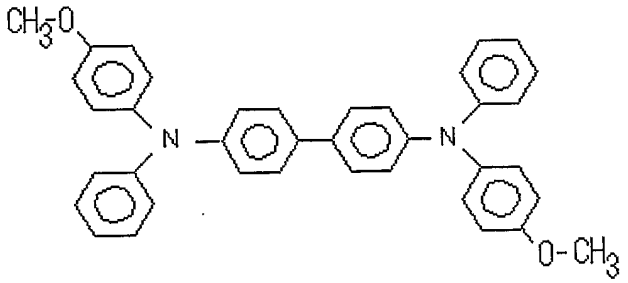
(22)



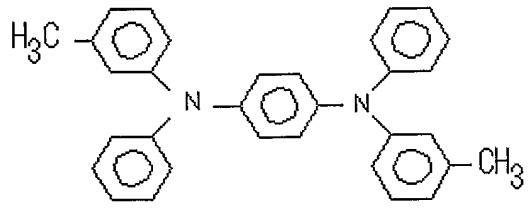
(23)



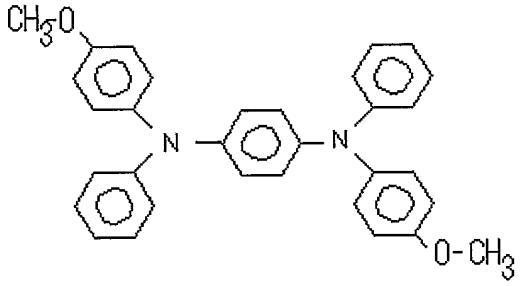
(24)



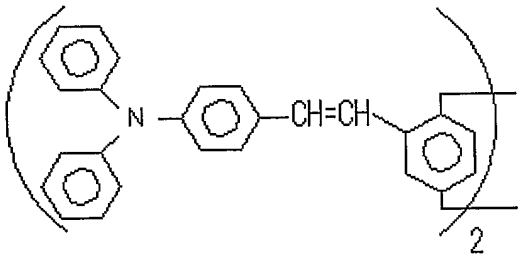
(25)



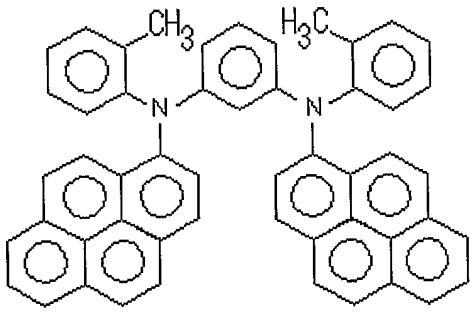
(26)



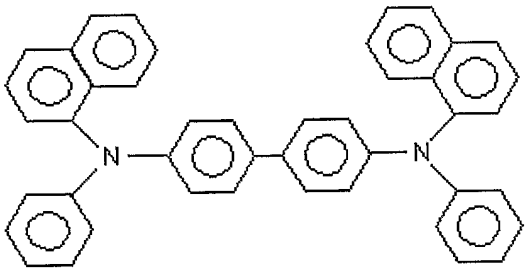
(27)



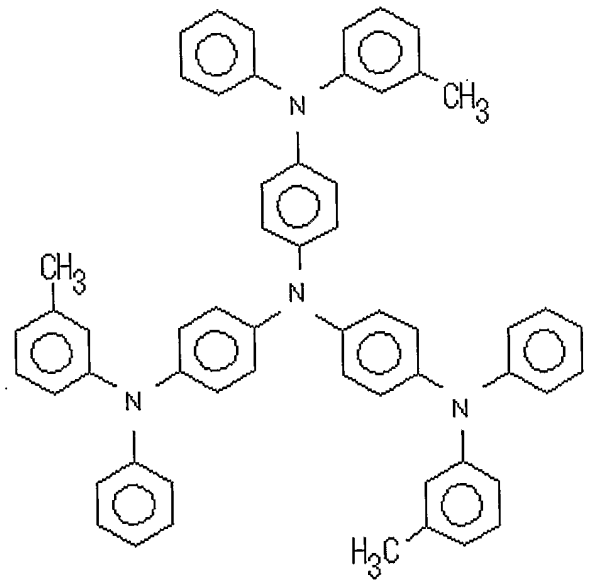
(28)



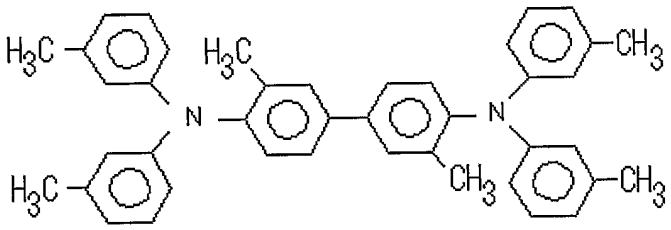
(29)



(30)

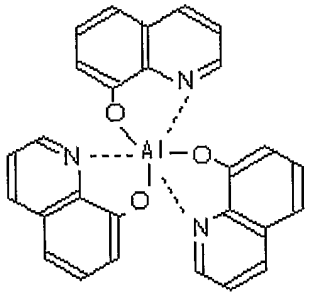


(31)

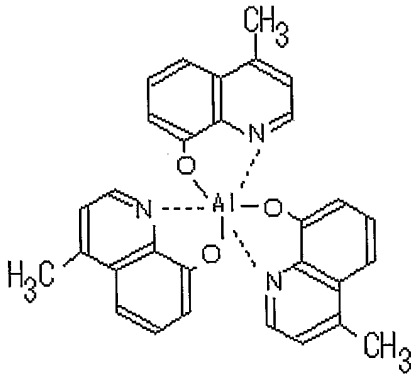


(32)

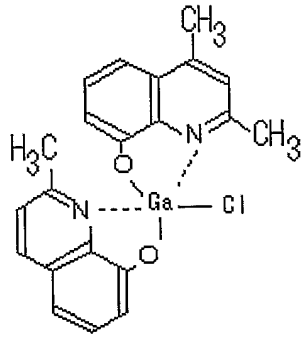
実施形態において、電子輸送層６に含まれる成分は、例えば、例えば、下記式（３３）～（５１）に示される物質から選択され得る。



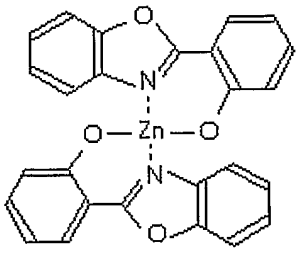
(33)



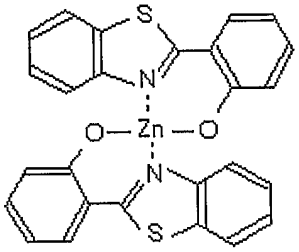
(34)



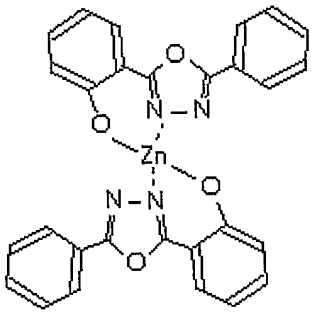
(35)



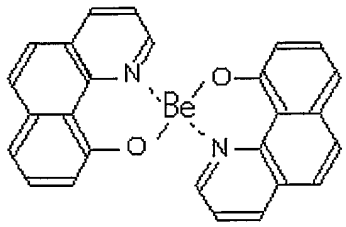
(36)



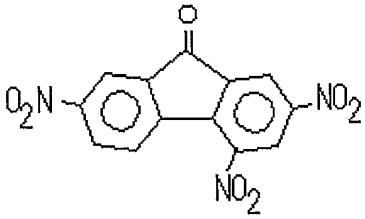
(37)



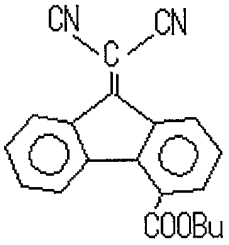
(38)



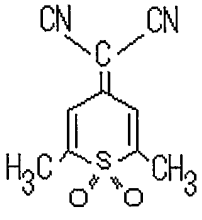
(39)



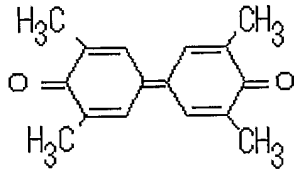
(40)



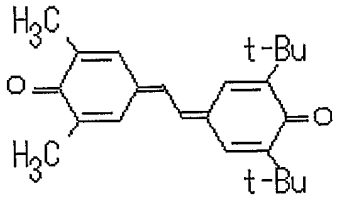
(41)



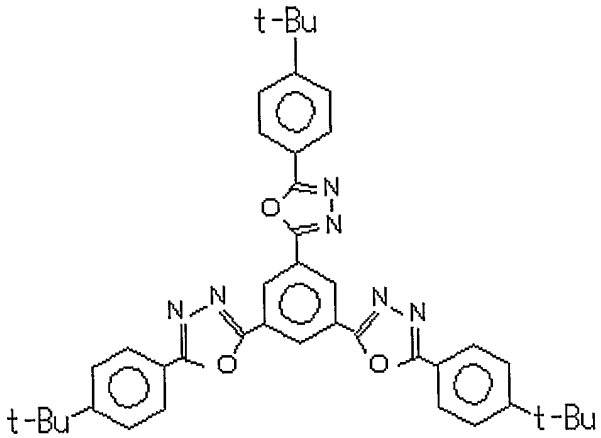
(42)



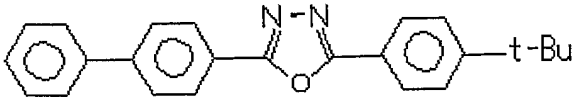
(43)



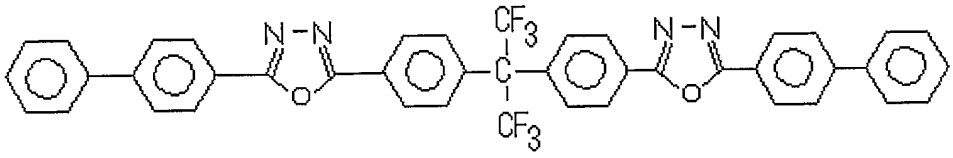
(44)



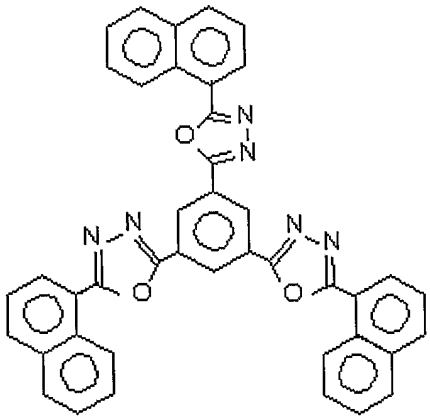
(45)



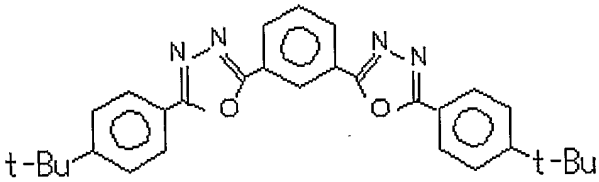
(46)



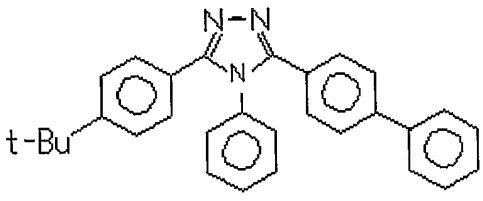
(47)



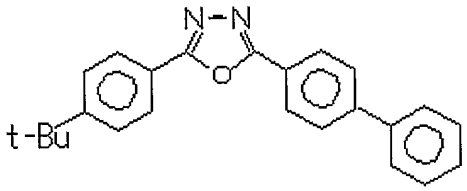
(48)



(49)



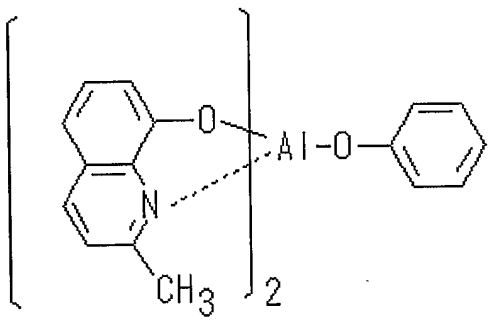
(50)



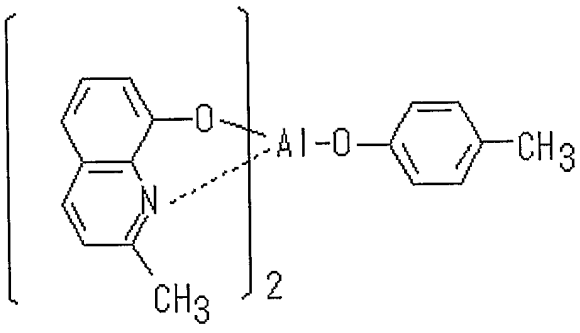
(51)

なお、上記式中、Ｂｕはブチル基を示し、ｔ－Ｂｕは第３級ブチル基を示す。

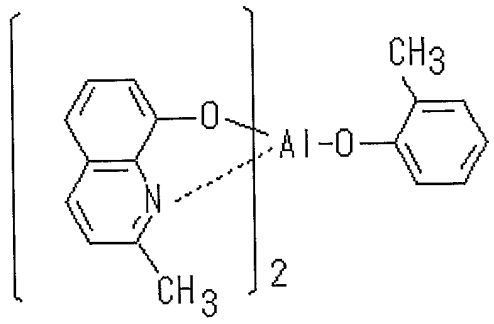
また、電子輸送能力を有する有機材料は、下記式（５２）～（８７）に示されるアルミキレート錯体もある。



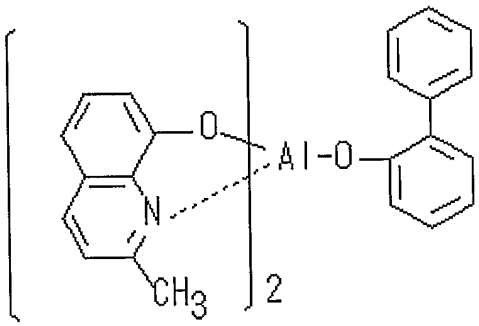
(52)



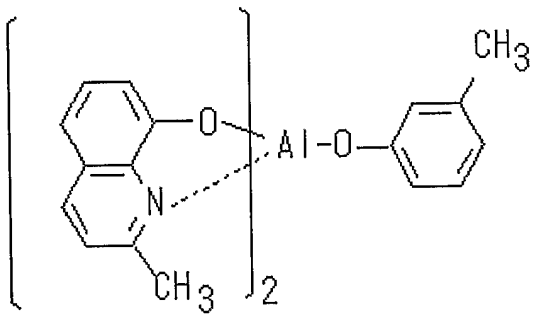
(53)



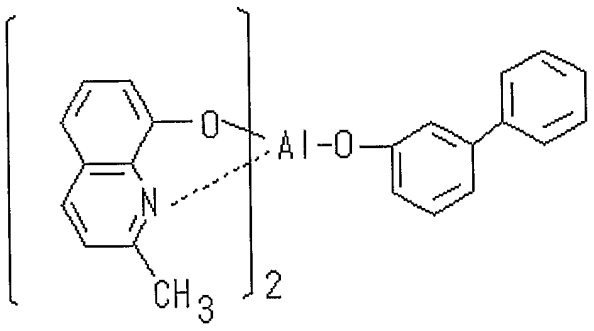
(54)



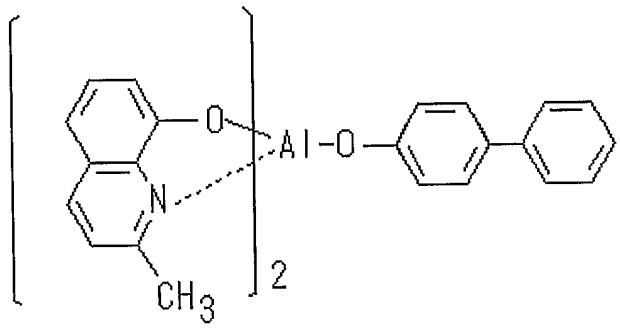
(55)



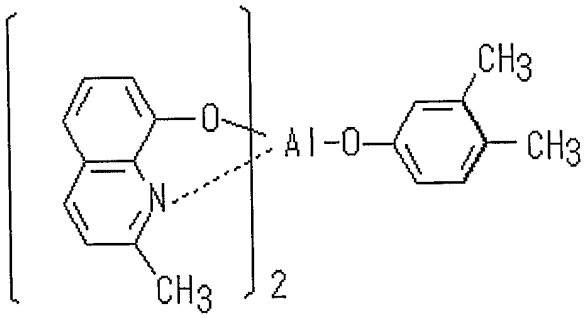
(56)



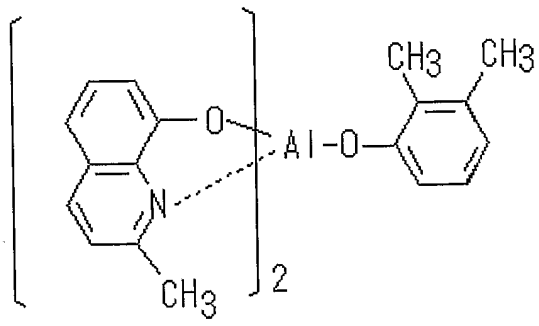
(57)



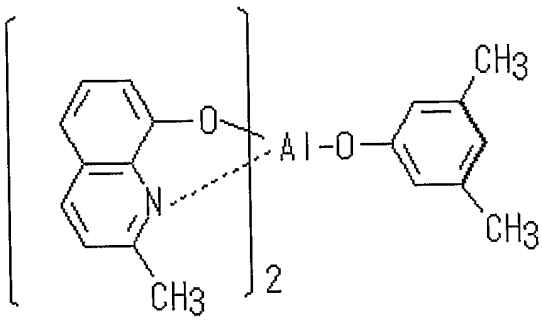
(58)



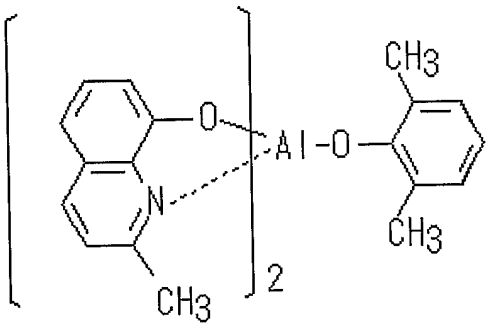
(59)



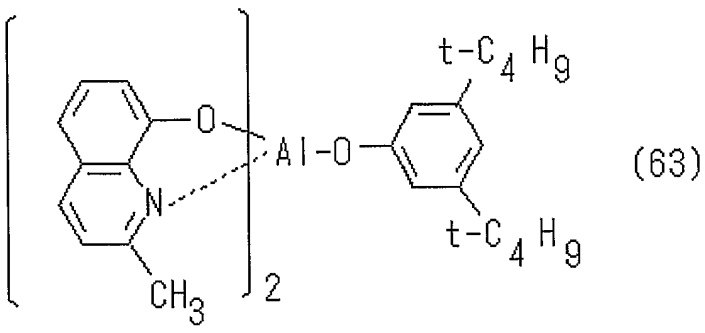
(60)



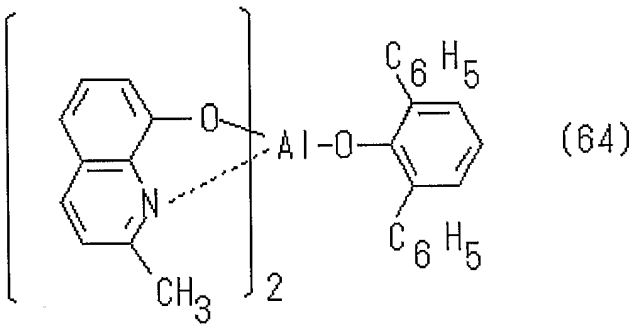
(61)



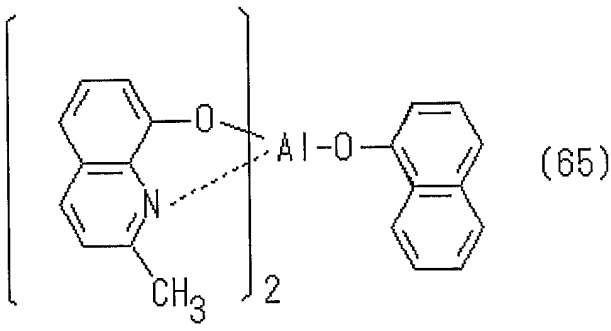
(62)



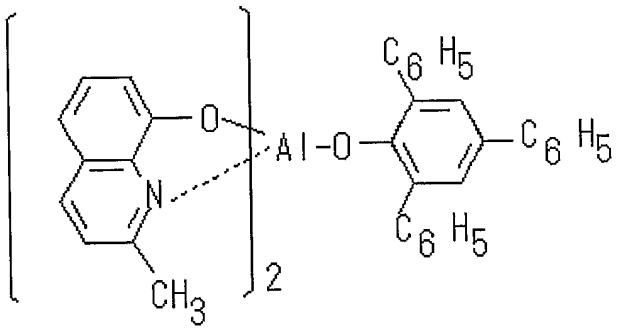
(63)



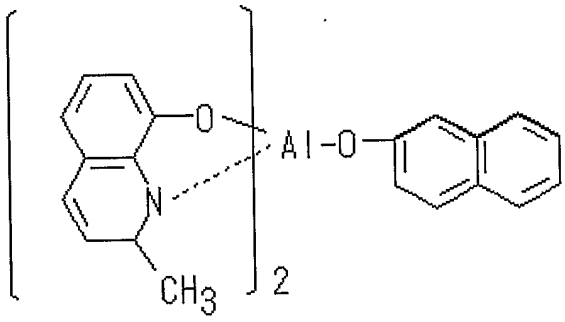
(64)



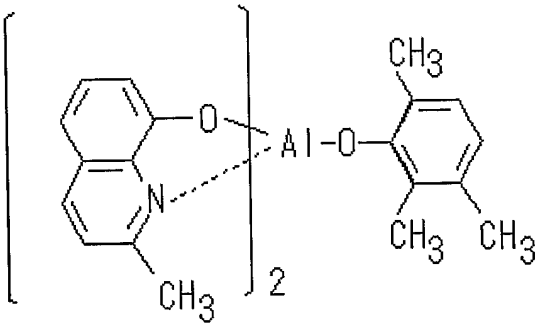
(65)



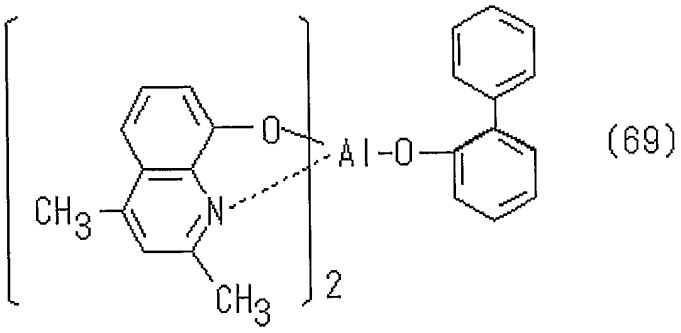
(66)



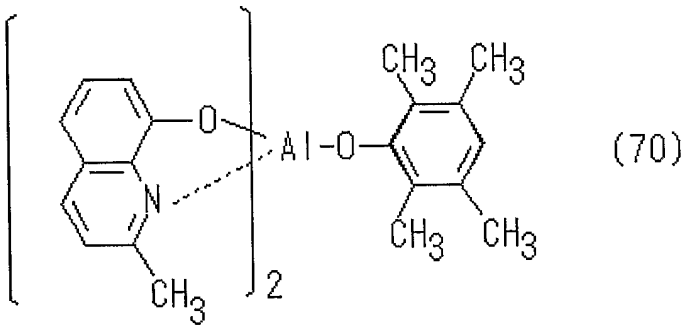
(67)



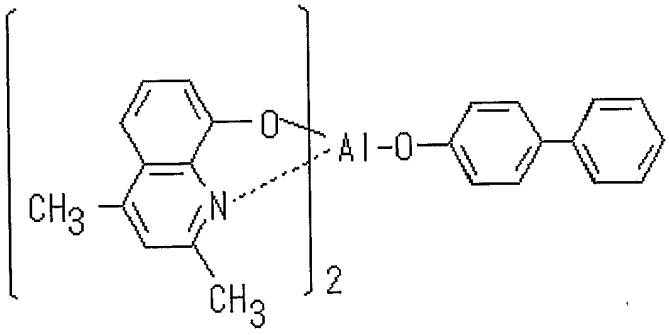
(68)



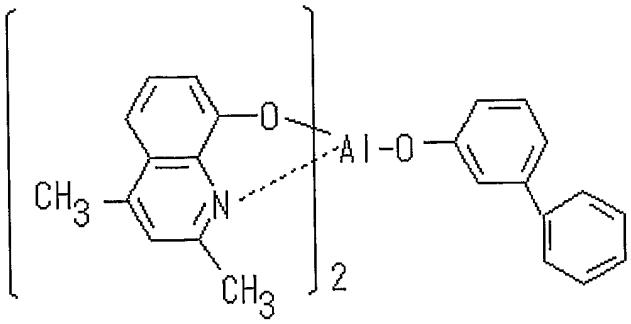
(69)



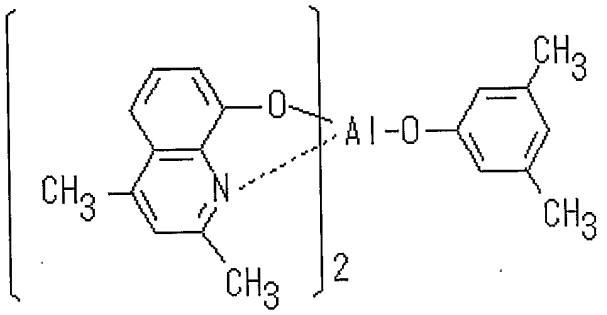
(70)



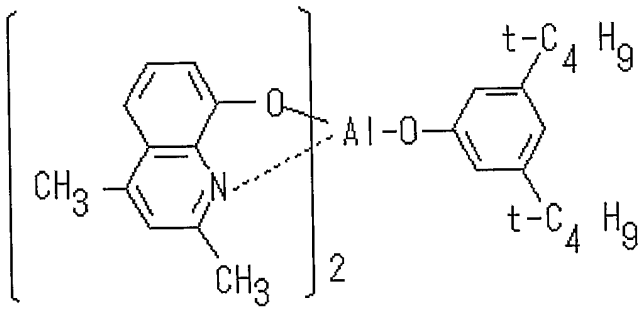
(71)



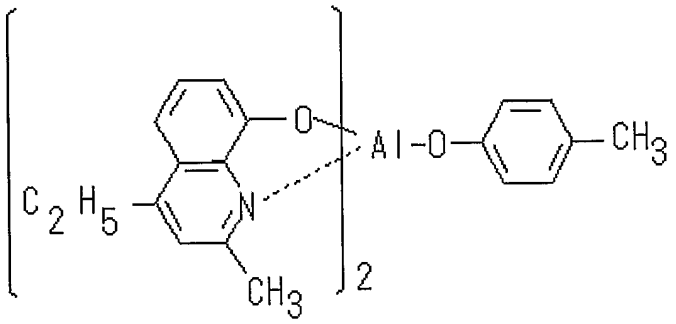
(72)



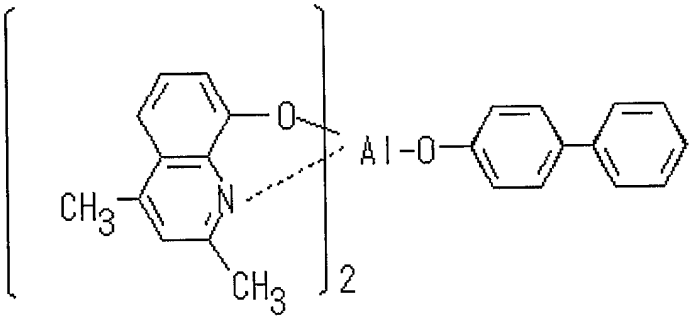
(73)



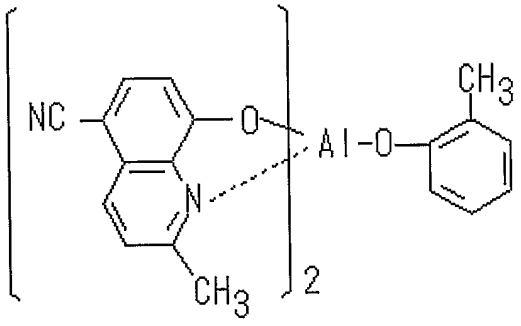
(74)



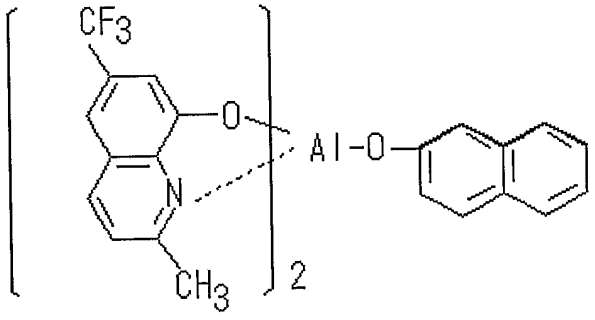
(75)



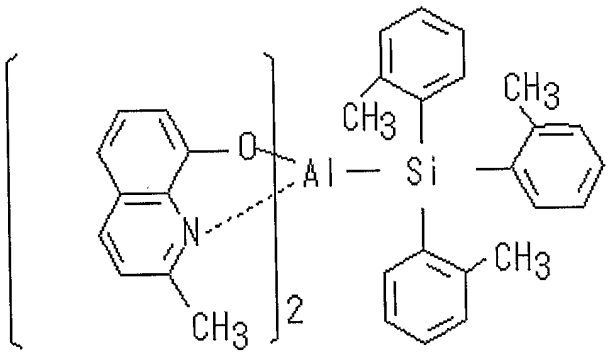
(76)



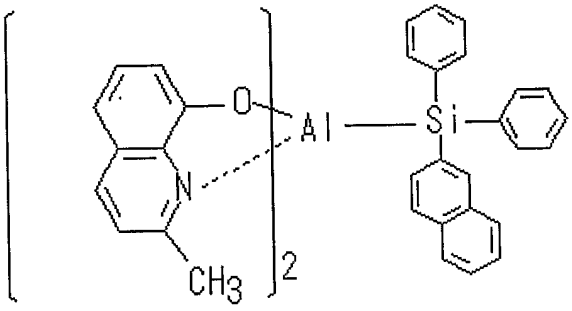
(77)



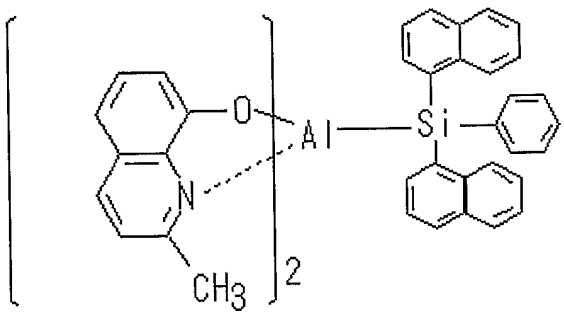
(78)



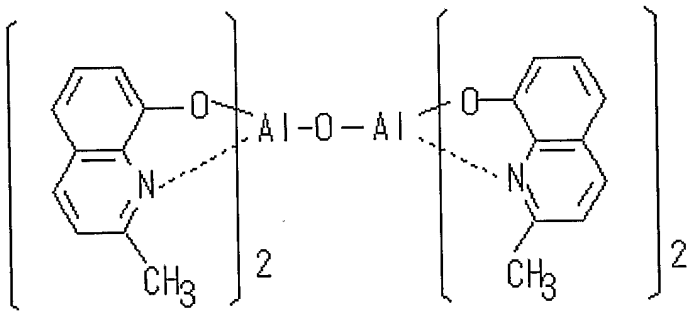
(79)



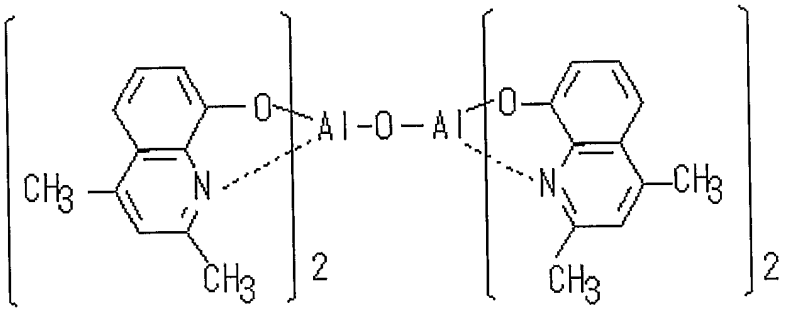
(80)



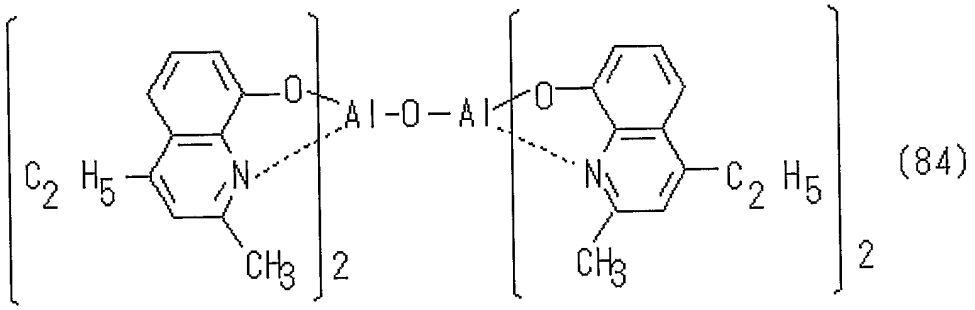
(81)



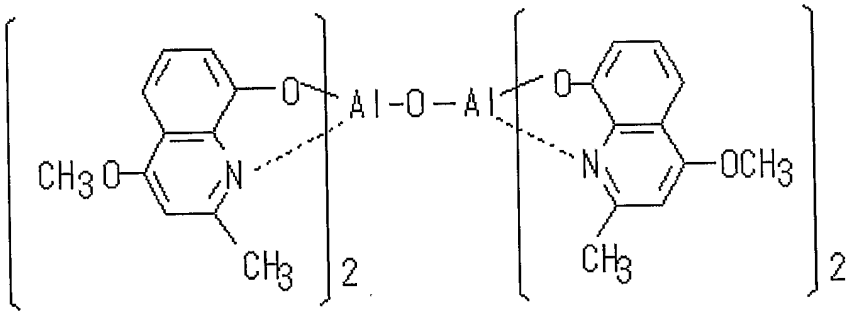
(82)



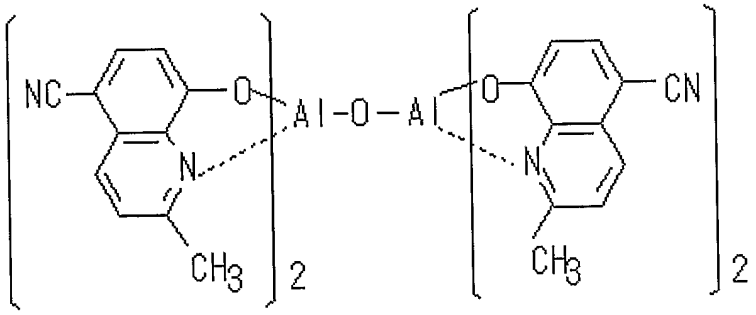
(83)



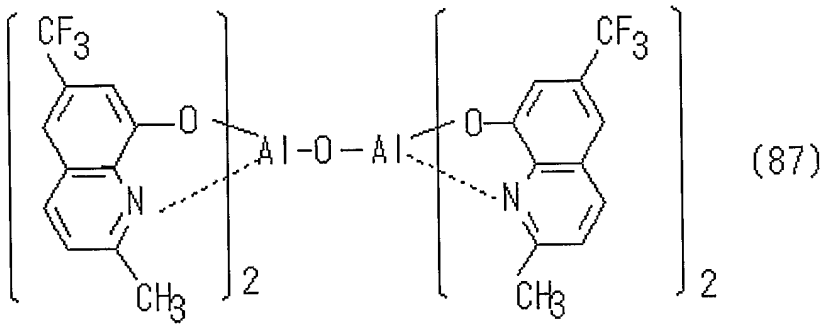
(84)



(85)

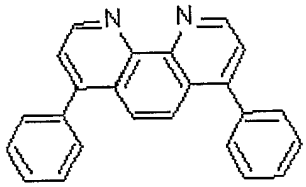


(86)

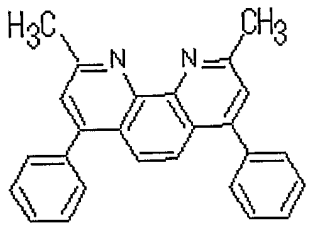


(87)

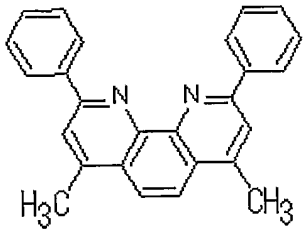
更に、電子輸送層６に使用できる電子輸送能力を有する有機材料は、下記式（８８）～（９６）に示されるフェナントロリン誘導体からも選択され得る。



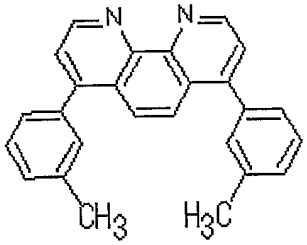
(88)



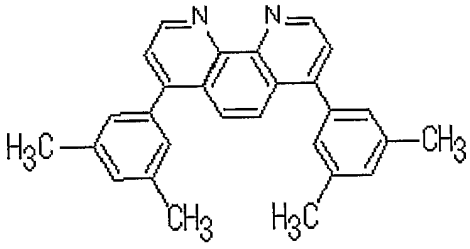
(89)



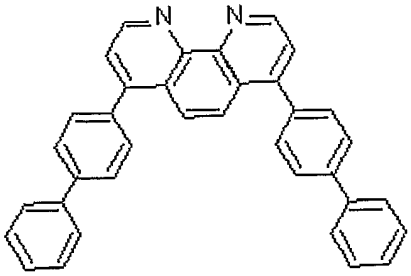
(90)



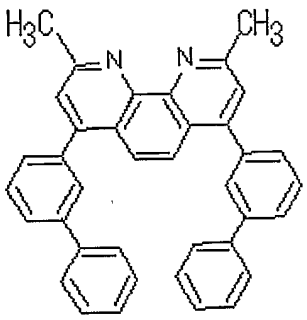
(91)



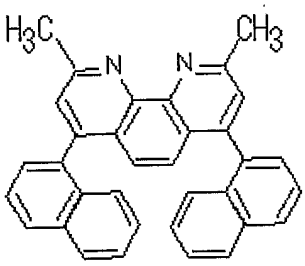
(92)



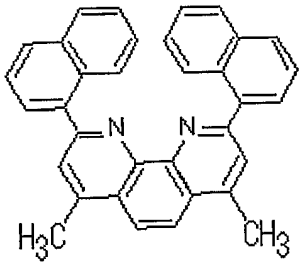
(93)



(94)

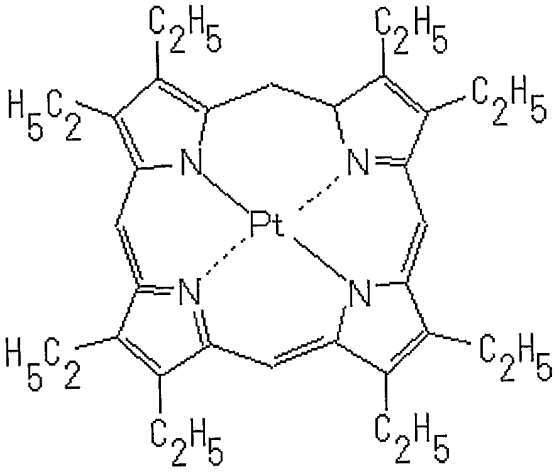


(95)

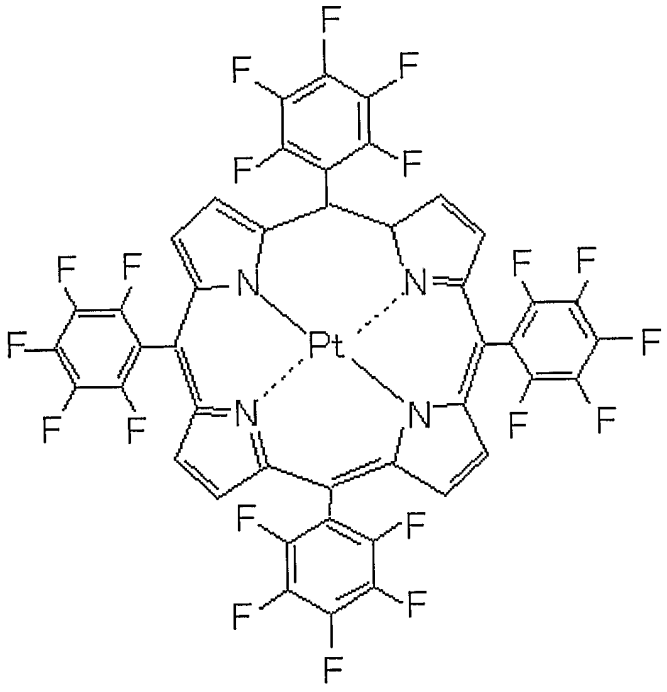


(96)

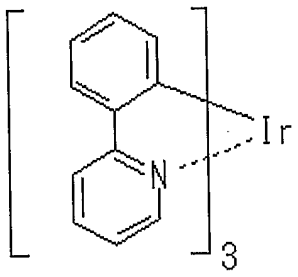
発光層４に使用するりん光性の有機ゲスト材料は、上記構造式（２）～（６）に示される化合物、例えば、下記式（９７）～（１０６）に示される材料からも選択され得る。



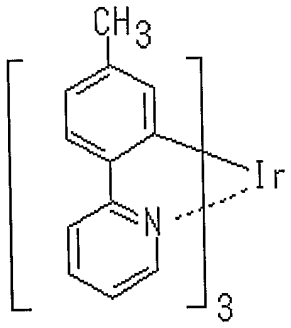
(97)



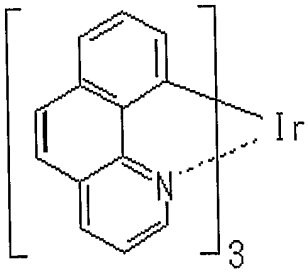
(98)



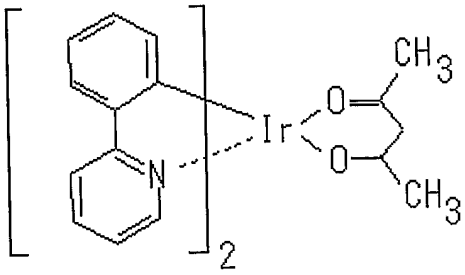
(99)



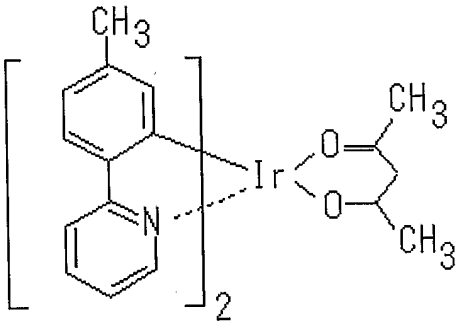
(100)



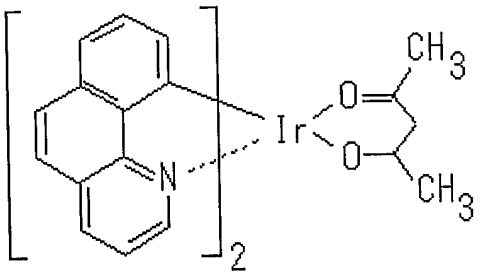
(101)



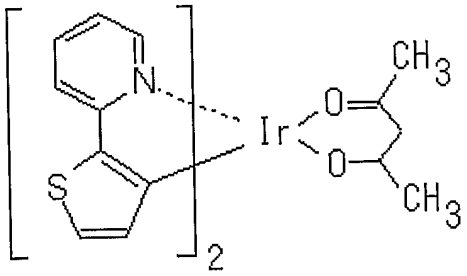
(102)



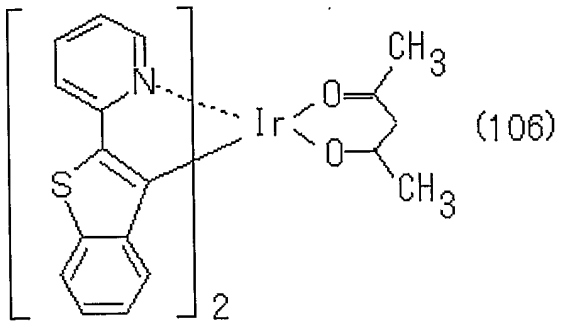
(103)



(104)



(105)



(106)

＜実施例１＞

具体的に、サンプルの有機ＥＬ素子の複数を作製して、その発光特性を評価した。

サンプルは、正孔注入層に銅フタロシアニン（ＣｕＰｃ）を用い、正孔輸送層にＮＰＢ及び電子輸送層にＡｌｑ３を用いた。サンプル共通に、膜厚１１００ÅのＩＴＯからなる陽極が形成されたガラス基板上に各材料の薄膜を真空蒸着法によって真空度５．０×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒで順次積層させた。

まず、サンプル１では、ＩＴＯ陽極上に、ＣｕＰｃを蒸着速度３Å／秒で２５０Åの厚さに成膜し、正孔注入層を形成した。

次に、ＣｕＰｃ正孔注入層上に、ＮＰＢを蒸着速度３Å／秒で５５０Åの厚さに成膜し、正孔輸送層を形成した。

次に、ＮＰＢの正孔輸送層上に、上記構造式（１）の有機ホスト材料と、上記構造式（６）で示される化合物の中で赤色のりん光を発する有機ゲスト材料ＸＴと、を異なる蒸着源から４７５Åの厚さに共蒸着し、発光層を形成した。この時、発光層中の有機ゲスト材料ＸＴの濃度は７

ｗｔ％であった。

次に、この混合発光層上に、Ａｌｑ３を蒸着速度３Å／秒で３００Åの厚さに蒸着し、電子輸送層を形成した。

さらに、Ａｌｑ３電子輸送層上に電子注入層として酸化リチウム（Li_2O）を蒸着速度０．１Å／秒で１０Å蒸着し、さらにその上に陰極としてアルミニウム（Ａｌ）を１０Å／秒で１０００Å積層し、実施例の有機発光素子を作製した。

比較例として混合発光層の有機ホスト材料にＢＡｌｑを用いた以外、以外、上記実施例１と同一な比較例の素子も作製した。

図１に、実施例１と比較例を５．５ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で初期輝度３４０ｃｄ／ｍ^{2}から連続駆動した時の輝度劣化及び駆動電圧の変化を示す。実施例１の素子では、比較例よりも輝度半減期が延び、輝度寿命が優れている。駆動電圧の変化（上昇）は、連続駆動に伴う材料劣化のパラメータの一つである。

実施例１及び比較例の素子の１００℃保存試験における発光特性を評価した。

実施例１及び比較例の素子を５．５ｍＡ／ｃｍ^{2}で駆動した場合の経過時間に対する色度、輝度及び電圧の変化をそれぞれ表１及び表２に示す。

表１

経過時間	色度座標		輝度	駆動電圧
hours	CIEx	CIEy	cd/m²	V
0	0.676	0.321	326	8.41
63	0.676	0.323	322	7.70
159	0.673	0.324	292	7.24
324	0.672	0.325	239	7.09
500	0.667	0.328	197	6.86

表２

経過時間	色度座標		輝度	駆動電圧
hours	CIEx	CIEy	cd/m²	V
0	0.678	0.321	337	9.20
63	0.677	0.323	269	6.93
159	0.576	0.386	66	6.51
324	0.528	0.416	63	6.79
500	0.525	0.423	65	6.92

実施例の有機ＥＬ素子を１００℃の環境下に保存したところ、５００時間経過時点で初期値に対して輝度が４０％低下した。また、実施例では色度の変化もほとんど見られなかった。

これに対して、比較例の素子の輝度低下は、１００℃で１６０時間経過時点で初期値に対して輝度が８０％低下した。また、色度変化が見られ、発光色は赤色から黄色へと変化した。

有機ホスト材料の構造式（１）のガラス転移温度Ｔｇは１１３℃であり、ＢＡｌｑのガラス転移温度Ｔｇは９９℃であるが、実施例の発光層の有機ホスト材料は、Ｔｇが比較例のものより高く、有機ＥＬ素子中での薄膜の物理的電気特性が安定であることから、比較例の素子に比して、連続駆動時の輝度劣化が抑制され、駆動寿命が改善されたと考えられる。

また、比較例に用いたＢＡｌｑと比較して、構造式（１）によって示される有機ホスト材料は、共役系の長い配位子を有するため、電子輸送能に優れている。

構造式（１）によって示される有機ホスト材料を発光層とした有機ＥＬ素子は、ＢＡｌｑを発光層に用いた素子よりも良好な電流輝度特性を有し、特に３００ｃｄ／ｍ^{2}を超える高輝度側での効率の低下が少なかった。

＜実施例２＞

有機ゲスト材料ＸＴに代えてりん光性有機ゲスト材料として、同条件で2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine Platinum (II)（いわゆるPtOEP）を用いた以外は、実施例１と全く同様に素子を作製した。

実施例２及び比較例の素子について、表３に２．５ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流連続駆動時の発光特性、図５に電圧－輝度特性及び図６に電流－輝度特性を各々示す。実施例２の発光層ホスト材料を本発明の上記構造式（１）に示すものとした素子は、比較例の素子と比較して、電圧－輝度特性及び電流特性が良好であった。すなわち、発光層ホスト材料を上記構造式（１）に示すものとしたことによって、高効率低駆動電圧の素子が得られた。

表３

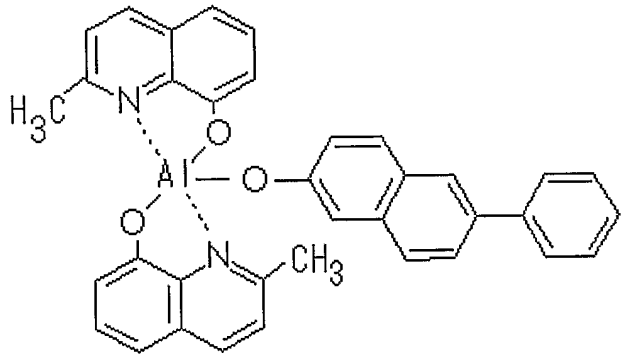
	色度座標		輝　度	量子効率	駆動電圧
	CIEx	CIEy	cd/㎡	%	V
実施例2	0.695	0.294	43	5.35	8.85
比較例	0.709	0.283	38	4.89	9.66

図７に７．５ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で連続駆動した時の輝度劣化及び駆動電圧の変化を示す。３００時間経過時点では実施例２の素子及び比較例の素子とも初期輝度の９５％以上を維持している。駆動電圧に関しては、比較例の素子は３００時間経過時点で６．４％上昇したのに対して、実施例２の素子は３．５％に抑制されている。

以上のように、本発明によれば、りん光材料を有機ゲスト材料に用いた発光層を有する有機ＥＬ素子において、発光層の主たる成分に上記構造式（１）に示す特定構造のアルミキレート錯体の有機ホスト材料を用いることにより、耐熱性に優れ、良好な発光特性を維持したまま、長駆動寿命化を達成できる。

請求の範囲

1． 陽極、有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層、有機化合物からなる電子輸送層及び陰極が積層されて得られる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層が下記構造式（1）



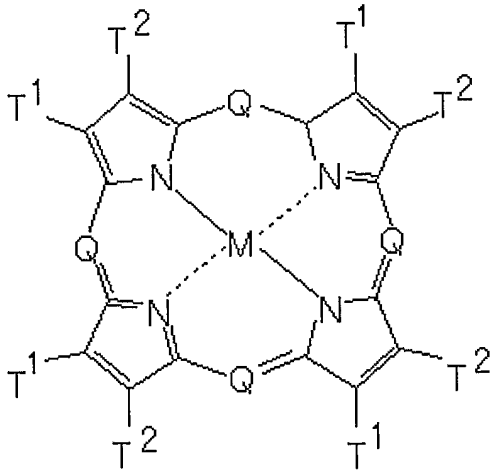
(1)

によって表される有機ホスト材料及びりん光性の有機ゲスト材料からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

2． 前記陽極及び前記正孔輸送間に、正孔注入層が配されていることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

3． 前記陰極及び前記電子輸送層間に電子注入層が配されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4． 前記りん光性の有機ゲスト材料が下記構造式（2）

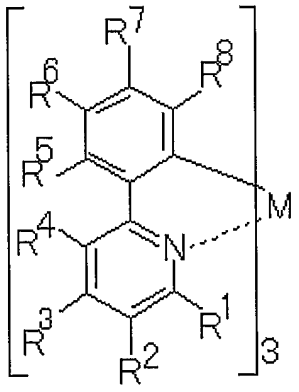


(2)

（構造式（２）中、Ｑは－Ｎ＝又は－Ｃ（Ｒ）＝であり、Ｍは金属、金属酸化物又はメタルハライドであり、Ｒは水素、アルキル、アラルキル、アリール若しくはアルカリル又はこれらのハロゲン化置換基であり、Ｔ[1]及びＴ[2]は水素を、又はアルキルを、若しくはハロゲンの置換基を含み一緒になって完成した不飽和六員環を表し、当該六員環が炭素、硫黄、及び窒素環原子から形成され、アルキル部分は１から６の炭素原子を含む）で表されるポルフィリン化合物からなることを特徴とする請求項１から３のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

５．　前記りん光性の有機ゲスト材料のＭが白金であることを特徴とする請求項４に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

６．　前記りん光性の有機ゲスト材料が下記構造式（３）

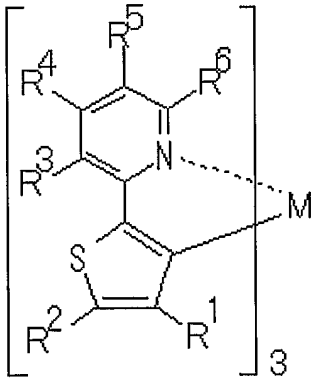


(3)

（構造式（３）中、Ｍは金属、Ｒ[1]～Ｒ[8]は独立に、水素原子、アルキル基、オキシ基、アミノ基、又は少なくとも１個の炭素原子を有する炭化水素基が置換基に含まれ、いずれの炭化水素部分においても、炭素原子数が１～１０個であり、また、Ｒ[1]～Ｒ[8]は、独立に、シアノ、ハロゲン、並びに１０個以下の炭素原子を含有するα－ハロアルキル、α－ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニルオキシ、及びオキシカルボニル置換基、から選択され得、また、Ｒ[1]及びＲ[2]は、一緒に、あるいはＲ[2]及びＲ[3]は一緒に、あるいはＲ[3]及びＲ[4]は一緒に、あるいはＲ[5]及びＲ[6]は一緒に、あるいはＲ[6]及びＲ[7]は一緒に、あるいはＲ[7]及びＲ[8]は一緒に、縮合ベンゾ環を形成され得る）で表される化合物からなることを特徴とする請求項１から３のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

７．　前記りん光性の有機ゲスト材料のＭが、イリジウムであることを特徴とする請求項６に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

８．　前記りん光性の有機ゲスト材料が下記構造式（４）

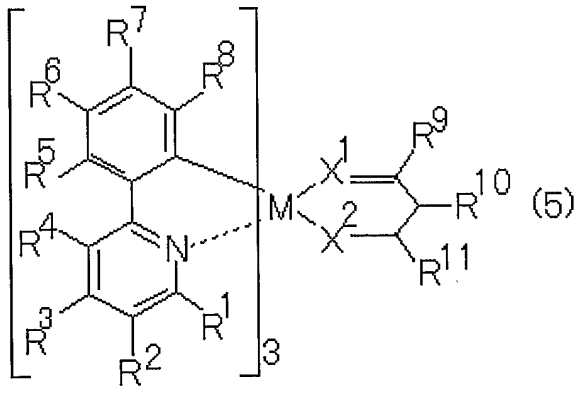


(4)

（構造式（４）中、Ｍは金属、Ｒ[1]～Ｒ[6]は独立に、水素原子、アルキル基、オキシ基、アミノ基、又は少なくとも１個の炭素原子を有する炭化水素基が置換基に含まれ、いずれの炭化水素部分においても、炭素原子数が１～１０個であり、また、Ｒ[1]～Ｒ[6]は、独立に、シアノ、ハロゲン、並びに１０個以下の炭素原子を含有するα－ハロアルキル、α－ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニルオキシ、及びオキシカルボニル置換基、から選択され得、また、Ｒ[1]及びＲ[2]は、一緒に、あるいはＲ[3]及びＲ[4]は一緒に、あるいはＲ[4]及びＲ[5]は一緒に、あるいはＲ[5]及びＲ[6]は一緒に、縮合ベンゾ環を形成され得る）で表される化合物からなることを特徴とする請求項１から３のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

９．　前記りん光性の有機ゲスト材料のＭが、イリジウムであることを特徴とする請求項８に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１０．　前記りん光性の有機ゲスト材料が下記構造式（５）



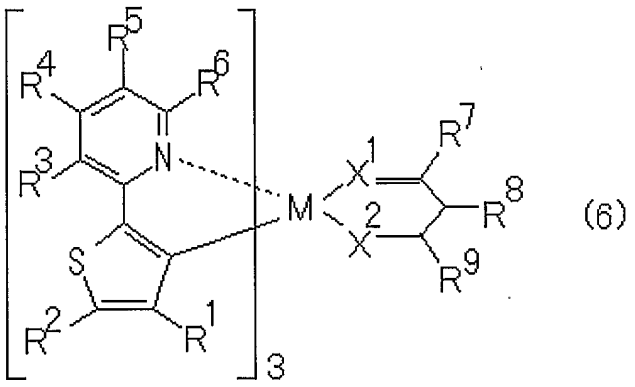
(5)

（構造式（５）中、Ｍは金属、Ｘ[1]及びＸ[2]は独立に、酸素原子、または硫黄原子であり、Ｒ[1]～Ｒ[11]は独立に、水素原子、アルキル基、オキシ基、アミノ基、又は少なくとも１個の炭素原子を有する炭化水素基が置換基に含まれ、いずれの炭化水素部分においても、炭素原子数が１～１０個であり、また、Ｒ[1]～Ｒ[11]は、独立に、シアノ、ハロゲン、並びに１０個以下の炭素原子を含有するα－ハロアルキル、α－ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニルオキシ、及びオキシカルボニル置換基、から選択され得、また、Ｒ[1]及びＲ[2]は、一緒に、あるいはＲ[2]及びＲ[3]は一緒に、あるいはＲ[3]及びＲ[4]は一緒に、あるいはＲ[5]及びＲ[6]は一緒に、あるいはＲ[6]及びＲ[7]は一緒に、あるいはＲ[7]及びＲ[8]は一緒に、あるいはＲ[9]及びＲ[10]は一緒に、あるいはＲ[10]及びＲ[11]は一緒に、縮合ベンゾ環を形成され得る）で表される化合物からなることを特徴とする請求項１から３のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１１．　前記りん光性の有機ゲスト材料のＭが、イリジウムである

ことを特徴とする請求項１０に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１２．　前記りん光性の有機ゲスト材料が下記構造式（６）



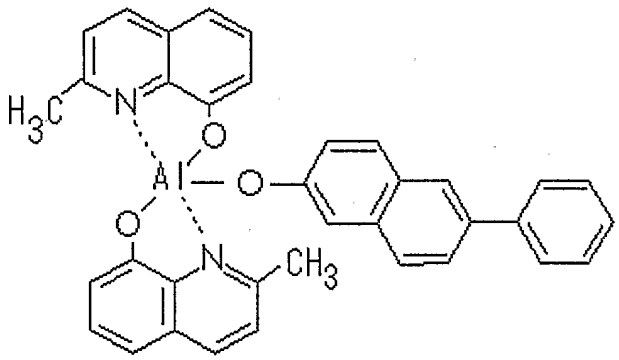
(6)

（構造式（６）中、Ｍは金属、X^1及びX^2は独立に、酸素原子、または硫黄原子であり、R^1～R^9は独立に、水素原子、アルキル基、オキシ基、アミノ基、又は少なくとも１個の炭素原子を有する炭化水素基が置換基に含まれ、いずれの炭化水素部分においても、炭素原子数が１～１０個であり、また、R^1～R^9は、独立に、シアノ、ハロゲン、並びに１０個以下の炭素原子を含有するα－ハロアルキル、α－ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニルオキシ、及びオキシカルボニル置換基、から選択され得、また、R^1及びR^2は、一緒に、あるいはR^3及びR^4は一緒に、あるいはR^4及びR^5は一緒に、あるいはR^5及びR^6は一緒に、あるいはR^7及びR^8は一緒に、あるいはR^8及びR^9は一緒に、あるいはR^9及びR^{10}は一緒に、あるいはR^{10}及びR^{11}は一緒に、縮合ベンゾ環を形成され得る）で表される化合物から

する請求項１から３のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１３．　前記りん光性の有機ゲスト材料のＭが、イリジウムであることを特徴とする請求項１２に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１４．　下記構造式（１）



(1)

によって表される化合物であることを特徴とする有機電界発光素子材料。

図 1

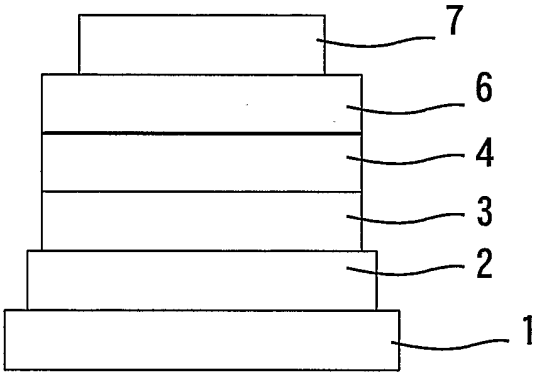


図 2

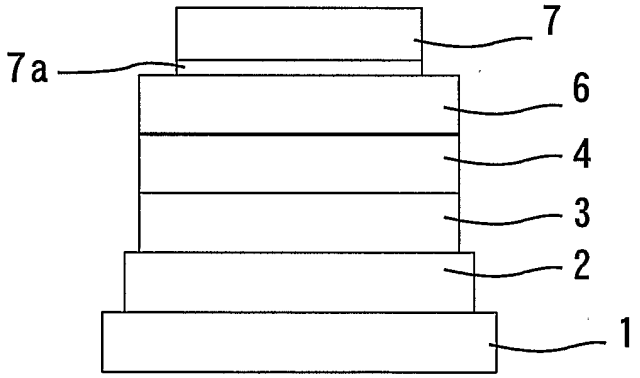


図 3

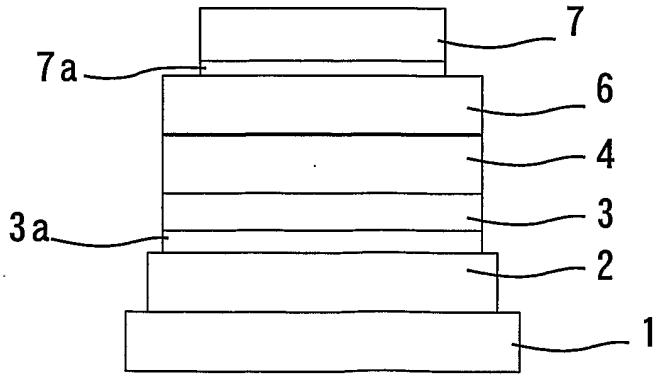


図４

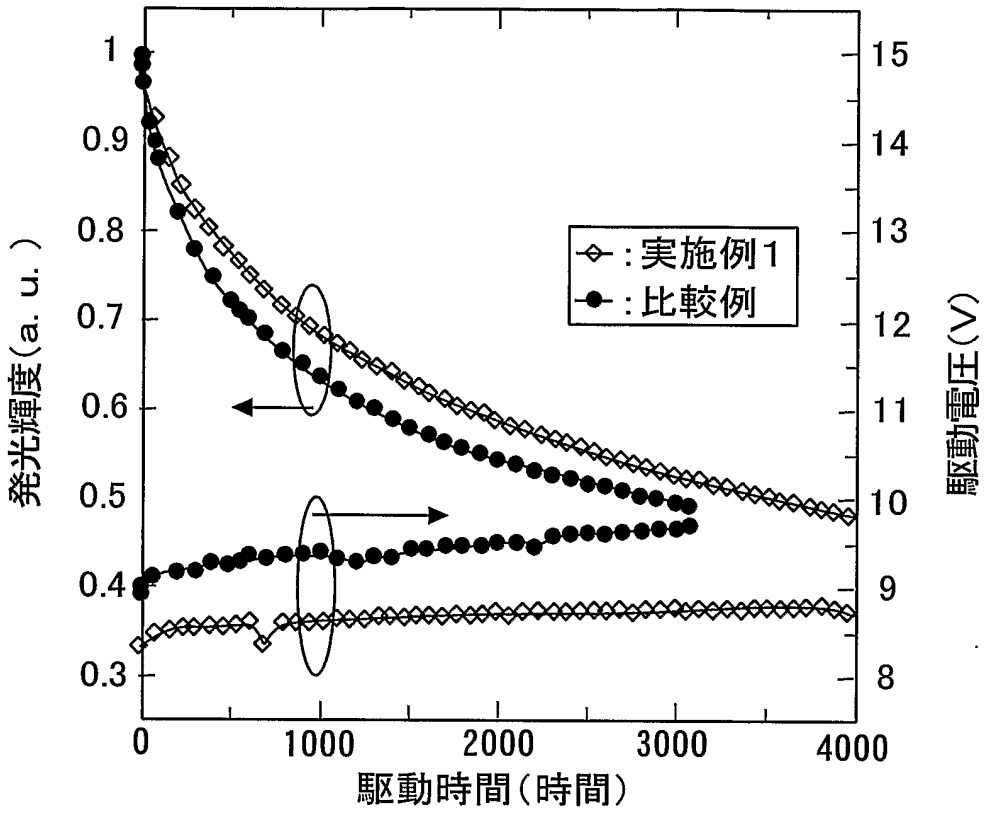

発光輝度(a. u.)
駆動電圧(V)
駆動時間(時間)
:実施例1
:比較例
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
15
14
13
12
11
10
9
8
0
1000
2000
3000
4000

図５

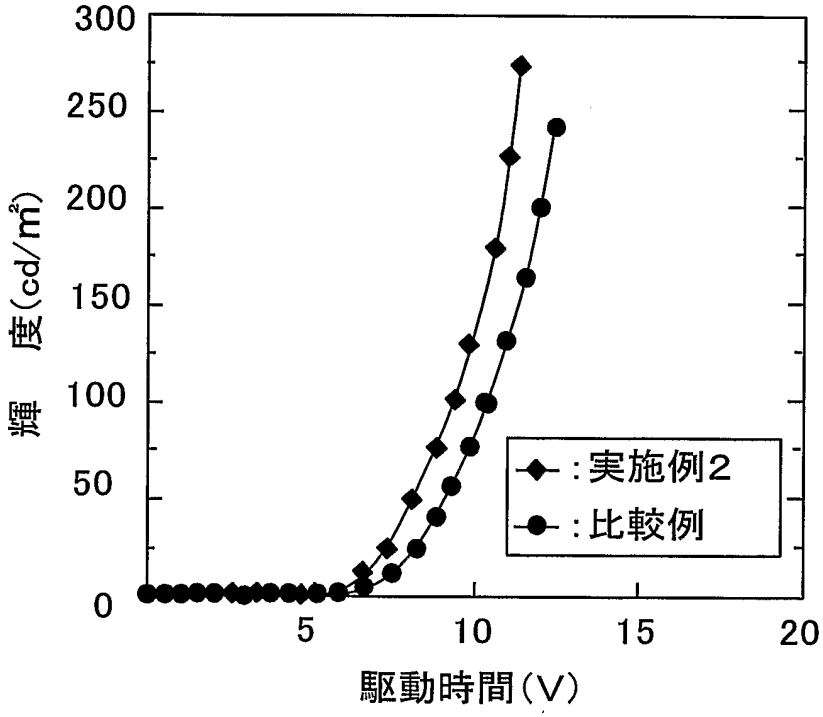

輝　度(cd/m²)
駆動時間(V)
:実施例2
:比較例
300
250
200
150
100
50
0
5
10
15
20

図6

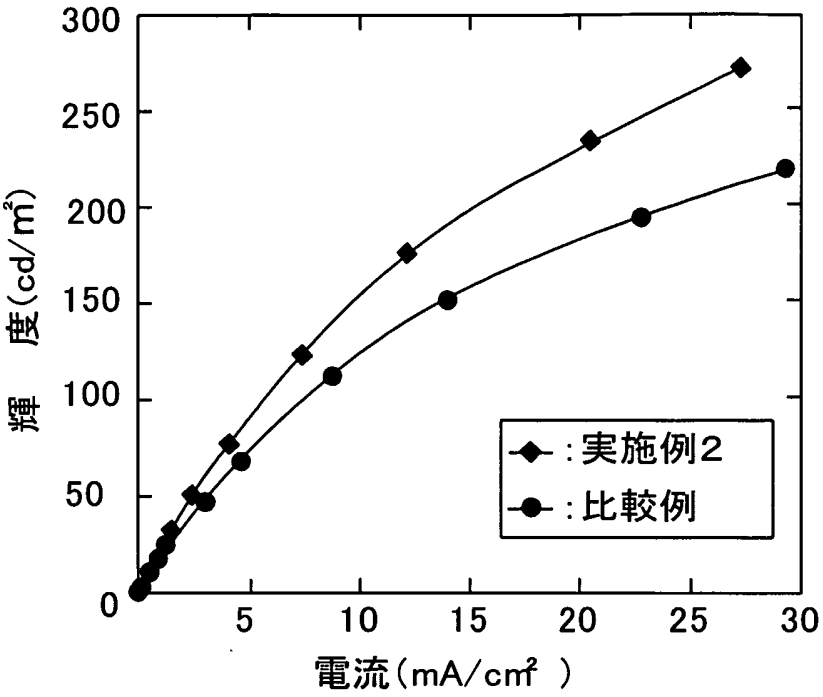
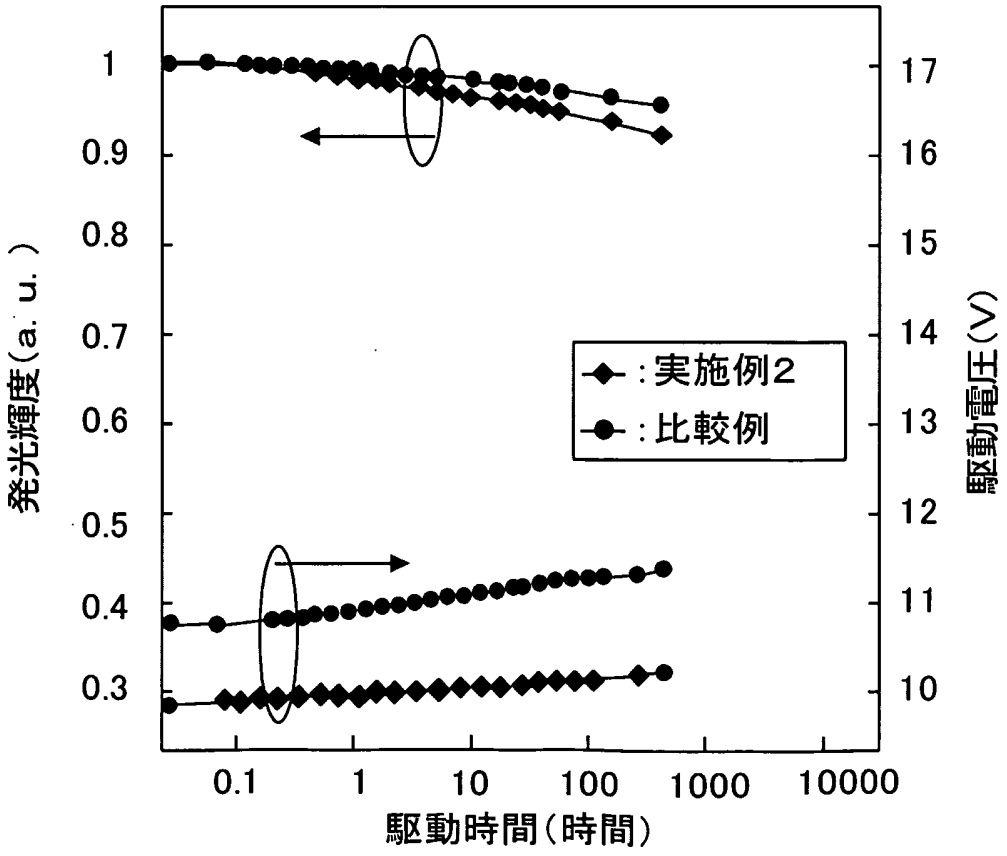

300
250
200
150
100
50
0
輝　度(cd/m²)
5
10
15
20
25
30
電流(mA/cm²)
:実施例2
:比較例

図7


1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
発光輝度(a. u.)
17
16
15
14
13
12
11
10
駆動電圧(V)
0.1
1
10
100
1000
10000
駆動時間(時間)
:実施例2
:比較例

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09K11/06, H05B33/14

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)
Int.Cl[7] C09K11/06, H05B33/14

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA(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.
A	JP 2001-326080 A1 (Tohoku Pioneer Corp.), 22 November, 2001 (22.11.01), Claim 3; Par. Nos. [0039] to [0059] (Family: none)	1-14
A	JP 2001-271063 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 October, 2001 (02.10.01), Claim 1; Par. No. [0040] (Family: none)	1-14

☐ 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 document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 June, 2003 (30.06.03)	22 July, 2003 (22.07.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０３７７６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０９Ｋ１１／０６，Ｈ０５Ｂ３３／１４

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（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０９Ｋ１１／０６，Ｈ０５Ｂ３３／１４

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

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）

ＣＡ（ＳＴＮ）、ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2001-326080 A1(東北パイオニア株式会社)2001.11.22、請求項３、【0039】～【0059】欄(ファミリーなし)	１－１４
A	JP 2001-271063 A(東洋インキ製造株式会社)2001.10.02、請求項１、【0040】欄(ファミリーなし)	１－１４

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３０．０６．０３	22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｖ	９２７９
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	渡辺　陽子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）