

(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
2010年11月25日(25.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/134352 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/003434
- (22) 国際出願日: 2010年5月21日(21.05.2010)
- (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 2009-124760 2009年5月22日(22.05.2009) JP
特願 2009-125883 2009年5月25日(25.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 熊均 (KUMA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 河村祐一郎 (KAWAMURA, Yuichiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 甚出行俊

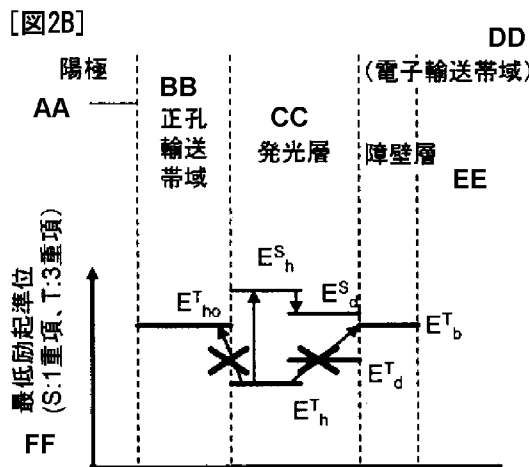
(JINDE, Yukitoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 荻原俊成 (OGIWARA, Toshinari) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 細川地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 渡辺喜平, 外 (WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番 芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



- AA Anode
- BB Hole-transport band
- CC Light-emitting layer
- DD Electron-transport band
- EE Barrier layer
- FF Minimum excitation level (S: singlet, T: triplet)

(57) Abstract: Disclosed is an organic electroluminescent element provided with an anode, a light-emitting layer, a barrier layer, an electron-injection layer, and a cathode, in that order. The light-emitting layer includes a host and a dopant that exhibits fluorescence having a main peak wavelength no greater than 550 nm. The affinity A_d of the dopant is less than the affinity A_h of the host, and the triplet energy E^T_d of the dopant is higher than the triplet energy E^T_h of the host. The triplet energy E^T_b of the barrier layer is higher than E^T_h , and the barrier layer comprises a hydrocarbon aromatic compound.

(57) 要約: 陽極と、発光層と、障壁層と、電子注入層と、陰極とをこの順に備え、前記発光層は、ホストと、主ピーク波長が550nm以下の蛍光発光を示すドーパントを含み、前記ドーパントのアフィニティ A_d が前記ホストのアフィニティ A_h より小さく、前記ドーパントの3重項エネルギー E^T_d が前記ホストの3重項エネルギー E^T_h がより大きく、前記障壁層の3重項エネルギー E^T_b が E^T_h より大きく、前記障壁層が炭化水素芳香族化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子。



WO 2010/134352 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子、特に高効率の有機EL素子に関する。

背景技術

[0002] 有機EL素子とその発光原理に従って分類すると、蛍光型と燐光型の二種類に分けることができる。有機EL素子に電圧を印加すると、陽極から正孔が、また陰極から電子が注入され、発光層においてこれらが再結合し励起子を形成する。電子スピンの統計則により、1重項励起子と3重項励起子が25%：75%の割合で生成する。蛍光型では1重項励起子による発光を用いるため、内部量子効率は25%が限界といわれていた。蛍光材料を用いた蛍光型素子は最近長寿命化技術が進展し、携帯電話やテレビ等のフルカラーディスプレイへ応用されつつあるものの、高効率化が課題であった。

[0003] 蛍光型素子の高効率化技術に関連し、これまで有効活用されていなかった3重項励起子から発光を取出す技術がいくつか開示されている。例えば非特許文献1では、アントラセン系化合物をホスト材料に用いたノンドープ素子を解析し、メカニズムとして、二つの3重項励起子が衝突融合することにより1重項励起子が生成し、その結果、蛍光発光が増加している。しかしながら非特許文献1では、ホスト材料のみのノンドープ素子において、3重項励起子が衝突融合することによって蛍光発光の増加が確認されたことを開示するのみであり、3重項励起子による効率の増加分は3～6%と低い効果であった。

[0004] 非特許文献2には、青色蛍光素子において内部量子効率28.5%という従来の理論限界値25%を超えるような報告がなされている。しかしながら25%を超えるための技術的手段は何ら開示されておらず、またフルカラー有機ELテレビの実用化という観点では更なる高効率化が求められていた

- 。
- [0005] また、蛍光素子において3重項励起子を利用した別の例が特許文献1に開示されている。通常の有機分子では、最低3重項励起状態(T1)は最低1重項励起状態(S1)よりも低いが、高い3重項励起状態(T2)はS1よりも高い場合がある。このような場合にT2からS1への遷移が起こることにより、1重項励起状態からの発光を得ることができるとされている。しかしながら、実際には外部量子効率6%程度(光取り出し効率を25%とすると、内部量子効率24%)であり、従来から言われている限界値25%を超えるものではなかった。また、ここでのメカニズムは一分子内での3重項励起状態から1重項励起状態への項間交差によるものであり、非特許文献1が開示している二つの3重項励起子の衝突による1重項の生成現象は起きていない。
- [0006] 特許文献2, 3には、蛍光素子においてBCP(バソクプロイン)やBPhen等のフェナントロリン誘導体を正孔障壁層に用いることにより、正孔障壁層と発光層の界面における正孔の密度を高め、効率よく再結合を起こす技術が開示されている。しかしながら、BCP(バソクプロイン)やBPhen等のフェナントロリン誘導体は正孔に対して脆弱性があり、酸化耐久性に劣り、素子の長寿命化という観点からは性能が不十分であった。
- [0007] また、特許文献4, 5には、蛍光素子において、発光層と接する電子輸送層の材料としてアントラセン誘導体等の芳香族化合物を用いた例が開示されている。しかしながら、これらは生成された1重項励起子が、短い時間の間に蛍光発光することを前提に設計された素子であるため、いわゆる燐光素子で通常設計される電子輸送層の3重項エネルギーとの関係については考慮されておらず、実際に、電子輸送層の3重項エネルギーが発光層の3重項エネルギーに比べて小さいため、発光層内で生成した3重項励起子は電子輸送層まで拡散されてしまい、その後、熱的失活過程を経ており、従来の蛍光発光の理論限界値である25%を超えることが困難であった。さらに、電子輸送層のアフィニティが大き過ぎるため、アフィニティの小さい発光層への電子

注入性が悪く、高効率化という効果は必ずしも得られていなかった。また、特許文献6には、長寿命・高効率な青色発光を示すフルオランテン系ドーパントを用いた素子が開示されているが、必ずしも高効率とはいえなかった。

[0008] 一方、燐光型は、直接3重項励起子からの発光を用いる。1重項励起子エネルギーも発光分子内部のスピン転換により3重項励起子へ変換されるため、原理的には100%近い内部発光効率が得られると期待されている。そのため、2000年にForrestらによりIr錯体を用いた燐光発光素子が発表されて以来、有機EL素子の高効率化技術として燐光発光素子が注目されている。しかしながら、赤色燐光素子は実用化の領域に達しているものの、緑、青燐光素子については蛍光型素子に比べて寿命が短く、とくに青色燐光については寿命のみならず色純度や発光効率が不十分である、といった課題があり、実用化には至っていないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2004-214180号公報
特許文献2：特開平10-79297号公報
特許文献3：特開2002-100478号公報
特許文献4：特開2003-338377号公報
特許文献5：WO2008/062773
特許文献6：WO2007/100010
特許文献7：特表2002-525808号公報
特許文献8：US登録公報7018723

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：Journal of Applied Physics, 102, 114504 (2007)
非特許文献2：SID2008 DIGEST, 709 (2008)

発明の概要

[0011] そこで、本発明者らは、非特許文献1に記載のある現象、即ち二つの3重項励起子の衝突融合により1重項励起子が生成する現象（以下、Triplet-Triplet Fusion=TTF現象、と呼ぶ）に着目し、TTF現象を効率的に起こして蛍光素子の高効率化を図る検討を実施した。具体的には、蛍光素子に用いることのできる宿主材料（単に宿主という場合がある）、蛍光発光性ドーパント材料（単にドーパントという場合がある）の組合せを種々検討した結果、宿主とドーパントの3重項エネルギーが特定の関係にあり、及び発光層の陰極側界面に隣接する層（本発明では障壁層とよぶ）として、3重項エネルギーが大きい材料を用いた場合に、3重項励起子が発光層内に閉じ込められ、TTF現象を効率的に起こして蛍光素子の高効率かつ長寿命を実現するに至った。

[0012] なお、燐光型素子において、1重項励起子に比べて励起子寿命が長い3重項励起子の発光層外への拡散を防止する目的で、発光層の陰極側界面に隣接する層として、3重項エネルギーが大きい材料を用いることによって高効率を達成することが知られている。特表2002-525808号公報には発光層に隣接するようにフェナントロリン誘導体であるBCP（バソクプロイン）からなる障壁層を設け、正孔や励起子を閉じ込めることにより高効率化を図る技術が開示されている。また、US登録公報7018723においては、特定の芳香族環化合物を正孔障壁層に用いて高効率・長寿命化を図っている。しかしながら、これらの文献は燐光型素子においては、上記TTF現象は、TTA（Triplet-Triplet Annihilation：3重項対消滅）と呼ばれ、燐光の特徴である3重項励起子からの発光を損なう現象として知られており、本発明のように3重項励起子を発光層内に効率的に閉じ込めることが、燐光型素子においては必ずしも高効率化にはつながらないといえる。

[0013] 本発明によれば、以下の有機EL素子が提供される。

1. 陽極と、発光層と、障壁層と、電子注入層と、陰極とをこの順に備え、前記発光層は、宿主と、主ピーク波長が550nm以下の蛍光発光を示

すドープメントを含み、

前記ドープメントのアフィニティ A_d が前記ホストのアフィニティ A_h より小さく、

前記ドープメントの三重項エネルギー E^T_d が前記ホストの三重項エネルギー E^T_h より大きく、

前記障壁層の三重項エネルギー E^T_b が E^T_h より大きく、前記障壁層が炭化水素芳香族化合物からなる

有機エレクトロルミネッセンス素子。

2. 前記陽極と発光層の間に正孔輸送帯域を備え、

前記正孔輸送帯域内に、前記発光層に隣接して正孔輸送層が設けられ、前記正孔輸送層の三重項エネルギー E^T_{ho} が E^T_h より大きい、

1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. 前記炭化水素芳香族環化合物が、多環芳香族化合物である 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. 前記電子注入層を構成する材料が前記障壁層を構成する材料と同一である 1～3 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. 前記電子注入層を構成する材料が前記障壁層を構成する材料と同一であり、かつ前記電子注入層にドナーがドープされている 1～3 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。

6. 前記ドープメントがピレン誘導体、アミノアントラセン誘導体、アミノクリセン誘導体、アミノピレン誘導体から選ばれる材料である 1～5 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. 前記障壁層を構成する材料の電子移動度が、電界強度 $0.04 \sim 0.5$ MV/cm の範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である 1～6 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。

8. 前記電子注入層を構成する材料の電子移動度が、電界強度 $0.04 \sim 0.5$ MV/cm の範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である 1～7 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. 前記障壁層のアフィニティ A_b 、前記電子注入層のアフィニティ A_e が $A_e - A_b < 0.2 eV$ で表わされる関係を満たす 1~8 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。

10. 前記ホストが環式構造以外に二重結合を含まない化合物である 1~9 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. 前記ドーパントが環式構造以外に二重結合を含まない化合物である 1~10 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。

12. 陽極と、発光層と、電子輸送帯域と、陰極とをこの順に備え、

前記発光層は、ホストと、主ピーク波長が 550 nm 以下の蛍光発光を示すドーパントを含み、

前記ドーパントのアフィニティレベル A_d が前記ホストのアフィニティレベル A_h より小さく、

前記ドーパントの 3 重項エネルギー E^T_d が前記ホストの 3 重項エネルギー E^T_h より大きく、

前記電子輸送帯域内に、前記発光層に隣接して障壁層が設けられ、前記障壁層を形成する材料の 3 重項エネルギー E^T_b が E^T_h より大きく、電流効率（単位：cd/A）が最大となる印加電圧において、前記発光層に生成する 3 重項励起子同士が衝突して生成する 1 重項励起子由来の発光強度が、全発光強度に対して 30% 以上である

有機エレクトロルミネッセンス素子。

13. 前記陽極と前記陰極の間に 2 つ以上の発光層を有し、2 つの発光層の間に中間層を備える 1~12 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。

14. 前記陽極と前記陰極の間に複数の発光層を含み、第一の発光層と第二の発光層の間に電荷障壁層を備える 1~12 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。

[0014] 本発明によれば、発光層内部において TTF 現象を効率的に引き起こし、その結果、従来の蛍光素子の限界値といわれていた内部量子効率 25% を大

きく越える高効率な素子を実現できる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1] 第1の実施形態にかかる有機EL素子の一例を示す図である。
- [図2A] 本発明の各層のエネルギーギャップの関係を示す図である。
- [図2B] 本発明の各層のエネルギーギャップの関係に基づく作用を示す図である。
- [図3] LUMO（ホスト）>LUMO（ドーパント）の場合を示すエネルギーダイアグラムである。
- [図4] 過渡EL波形の測定方法を示す図である。
- [図5] TTF由来の発光強度比の測定方法を示す図である。
- [図6] 第2の実施形態にかかる有機EL素子の一例を示す図である。
- [図7] 第3の実施形態にかかる有機EL素子の一例を示す図である。
- [図8] 第4の実施形態にかかる有機EL素子の一例を示す図である。
- [図9] 実施例で用いたTB1、TB2、ET、BCP、BPhen、Alq₃の電子移動度を示す図である。
- [図10] 実施例1と比較例1の過渡EL波形を示す図である。
- [図11] 実施例1と比較例1のTTF比率を示す図である。

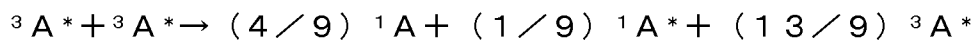
発明を実施するための形態

[0016] <第1の実施形態>

本発明はTTF現象を利用したものである。まず、以下にTTF現象を説明する。

陽極、陰極から注入された正孔、電子は発光層内で再結合し励起子を生成する。そのスピン状態は、従来から知られているように、1重項励起子が25%、3重項励起子が75%の比率である。従来知られている蛍光素子においては、25%の1重項励起子が基底状態に緩和するとき光を発するが、残りの75%の3重項励起子については光を発することなく熱的失活過程を経て基底状態に戻る。従って、従来の蛍光素子の内部量子効率の理論限界値は25%といわれていた。

[0017] 一方、有機物内部で生成した3重項励起子の挙動が理論的に調べられている。S. M. Bachiloらによれば（J. Phys. Chem. A, 104, 7711（2000））、5重項等の高次の励起子がすぐに3重項に戻ると仮定すると、3重項励起子（以下、 $^3A^*$ と記載する）の密度が上がってきたとき、3重項励起子同士が衝突し下記式のような反応が起きる。ここで、 1A は基底状態、 $^1A^*$ は最低励起1重項励起子を表す。



即ち、 $5^3A^* \rightarrow 4^1A + ^1A^*$ となり、当初生成した75%の3重項励起子のうち、 $1/5$ 即ち20%が1重項励起子に変化することが予測されている。従って、光として寄与する1重項励起子は当初生成する25%分に75% \times （ $1/5$ ）=15%を加えた40%ということになる。このとき、全発光強度中に占めるTTF由来の発光比率（TTF比率）は、 $15/40$ 、すなわち37.5%となる。また、当初生成した75%の3重項励起子のお互いが衝突して1重項励起子が生成した（2つの3重項励起子から1つの1重項励起子が生成した）とすると、当初生成する1重項励起子25%分に75% \times （ $1/2$ ）=37.5%を加えた62.5%という非常に高い内部量子効率を得られることとなる。このとき、TTF比率は $37.5/62.5=60\%$ となる。

[0018] 図1は、本発明の第1の実施形態の一例を示す有機EL素子の概略構成図である。図2Aは各層の最低励起一重項エネルギー準位及び最低励起三重項エネルギー準位を模式的に表す。尚、本発明で三重項エネルギーは、最低励起三重項状態におけるエネルギーと基底状態におけるエネルギーの差をいい、一重項エネルギー（エネルギーギャップという場合もある）は、最低励起一重項状態におけるエネルギーと基底状態におけるエネルギーの差をいう。図1に示す有機EL素子は、陽極10から順に、正孔輸送帯域50、発光層20、電子輸送帯域30、陰極40の順に積層されている。陽極10と発光層20の間に正孔輸送帯域50が設けられていることが好ましい。なお、本発明において単に障壁層といったときは三重項エネルギーに対する障壁機能

を有する層をいう。従って、正孔障壁層や電荷障壁層とはその機能が異なるものである。

[0019] 発光層はホストと、主ピーク波長が550 nm以下の蛍光発光を示すドーパント（以下、主ピーク波長550 nm以下の蛍光発光性ドーパントともいう）から形成される（本発明における主ピーク波長とは、濃度 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ モル/リットルのトルエン溶液中で測定した発光スペクトラムにおける発光強度が最大となる発光スペクトルのピーク波長をいう）。主ピーク波長550 nmとは緑色発光程度に相当し、当該波長領域ではTTF現象を利用した蛍光発光素子の発光効率の向上が望まれる。また、480 nm以下の青色発光を示す蛍光発光素子においては、より高い発光効率の向上が期待できる。なお、550 nm以上の赤色発光については内部量子効率の高い燐光発光素子が既に実用水準にあることから、蛍光素子として発光効率の向上は望まれていない。図2Aにおいて、陽極から注入された正孔は正孔輸送帯域を通して発光層へ注入され、陰極から注入された電子は電子輸送帯域を通して発光層へ注入される。その後、発光層で正孔と電子が再結合し、一重項励起子と三重項励起子が生成する。再結合はホスト分子上で起こる場合とドーパント分子上で起こる場合の2通りがある。本実施形態では、図2Aに示されるように、ホスト、ドーパントの三重項エネルギーをそれぞれ E^T_h 、 E^T_d とするとき、 $E^T_h < E^T_d$ の関係を満たす。この関係を満たすことにより、さらに図2Bに示されるように、ホスト上で再結合し発生した三重項励起子は、より高い三重項エネルギーを持つドーパントには移動しない。また、ドーパント分子上で再結合し発生した三重項励起子は速やかにホスト分子にエネルギー移動する。即ちホストの三重項励起子がドーパントに移動することなくTTF現象によって効率的にホスト上で三重項励起子同士が衝突することで一重項励起子が生成される。さらに、ドーパントの一重項エネルギー E^S_d は、ホストの一重項エネルギー E^S_h より小さいため、TTF現象によって生成された一重項励起子は、ホストからドーパントへエネルギー移動しドーパントの蛍光性発光に寄与する。本来、蛍光型素子に用いられるドーパントにおいて

は、励起三重項状態から基底状態への遷移は禁制であり、このような遷移では三重項励起子は光学的なエネルギー失活をせず、熱的失活を起こしていた。しかし、ホストとドーパントの三重項エネルギーの関係を上記のようにすることにより、三重項励起子が熱的失活を起こす前に互いの衝突により効率的に一重項励起子を生成し発光効率が向上することになる。

[0020] 本発明では、電子輸送帯域は、発光層に隣接する部分に障壁層を有する。障壁層は、後述するように、発光層で生成する3重項励起子が電子輸送帯域へ拡散することを防止し、3重項励起子を発光層内に閉じ込めることにより3重項励起子の密度を高め、TTF現象を効率よく引き起こす機能を有する。3重項励起子拡散防止のため、障壁層の3重項エネルギー E^T_b は E^T_h より大きく、さらに、 E^T_d よりも大きいことが好ましい。障壁層は3重項励起子が電子輸送帯域へ拡散することを防止するので、発光層内においてホストの3重項励起子が効率的に1重項励起子となり、その1重項励起子がドーパント上へ移動して光学的なエネルギー失活をする。

障壁層を形成する材料としては、好ましくは炭化水素芳香族環化合物を選択する。より好ましくは、多環芳香族化合物を選択する。これらの材料は耐正孔性があるので劣化し難く寿命が長くなる。

[0021] 電子輸送帯域には、好ましくは、障壁層と陰極の間には、陰極からの電子注入を容易にするような電子注入層を設ける。具体例としては、通常の電子輸送材とアルカリ金属化合物、アルカリ金属又はアルカリ金属錯体を積層したものや、障壁層を形成する材料に、アルカリ金属化合物、アルカリ金属又はアルカリ金属錯体に代表されるドナーを添加したものをを用いることができる。

[0022] さらに、TTF現象を効率的に起こすための条件を、ホストとドーパントのアフィニティの関係に注目して説明する。以下では、ホスト及びドーパントのアフィニティをそれぞれ A_h 、 A_d 、ホスト及びドーパントのイオン化ポテンシャルをそれぞれ I_h 、 I_d と記載する。

本発明では、 $A_h > A_d$ という関係を満たすドーパントを選択する。本発

明で用いるドーパントは、主ピーク波長が550 nm以下の蛍光発光を示すドーパント（以下、主ピーク波長550 nm以下の蛍光発光性ドーパントともいう）であり、エネルギーギャップは比較的大きくなる。従って、 $A_h > A_d$ という関係を満たすとき、同時に $I_h > I_d$ という関係を満たすため、ドーパントは正孔トラップとして機能しやすくなる。

[0023] このときの発光層におけるホストとドーパントの $I_p - A_f$ の関係を図3に示す。ホストとのイオン化ポテンシャル差が大きくなるとドーパントは正孔トラップ性を有するようになり、三重項励起子はホスト分子上ばかりではなく、直接ドーパント分子上でも生成されるようになり、その結果、直接ドーパント上で生成する三重項励起子が多くなる。本発明のように $E_{T_h} < E_{T_d}$ という関係になっていれば、ドーパント分子上の三重項励起子エネルギーはデクスターエネルギー移動により、ホスト分子上に移り、結果として全ての三重項励起子がホスト上に集まる。その結果、効率よくTTF現象が起きるようになる。

[0024] ドーパントが正孔トラップ性を有する場合には、正孔輸送帯域から発光層に注入された正孔はドーパントにトラップされるため、再結合は発光層中の陽極側で多く起きるようになる。従来知られている正孔輸送帯域に用いる正孔輸送材料の三重項エネルギーは、もともとホストの三重項エネルギーより大きな場合が多く正孔側における三重項励起子の拡散は問題となっていなかった。一方、陽極側で多く再結合が起きているとはいえ、電子輸送帯域界面での三重項励起子の密度も無視できず、このような状況においても、障壁層の三重項エネルギーを大きくすることで高効率化を図ることができるようになる。

[0025] また、再結合領域を決める他の要因としては、正孔輸送帯域や電子輸送帯域のキャリア移動度やイオン化ポテンシャル、アフィニティ、さらには膜厚がある。例えば、正孔輸送帯域よりも電子輸送帯域の膜厚が大きい場合には相対的には発光層への電子注入量が小さくなり、その結果、再結合領域が電子輸送帯域側へ偏る。このような場合に、本願のように三重項エネルギーの

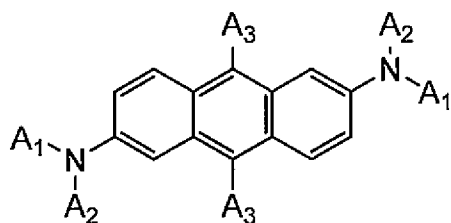
大きな障壁層を用いると、TTF現象をより効果的に起こすことが可能となる。

[0026] 以上のようなアフィニティの関係を満たすホストとドープントとしては、例えば、以下の化合物から選択できる（特願2008-212102等参照）。ホストは、アントラセン誘導体、多環芳香族骨格含有化合物、好ましくはアントラセン誘導体である。ドープントは、ピレン誘導体、アミノアントラセン誘導体、アミノクリセン誘導体、アミノピレン誘導体である。

ホストとドープントの組合せの好ましい例としては、ホストとしてのアントラセン誘導体と、ドープントとして、ピレン誘導体、アミノアントラセン誘導体、アミノクリセン誘導体、アミノピレン誘導体から選ばれる少なくとも1種以上のドープントの組合せである。

[0027] 具体的なアミノアントラセン誘導体の例として以下の化合物が挙げられる。

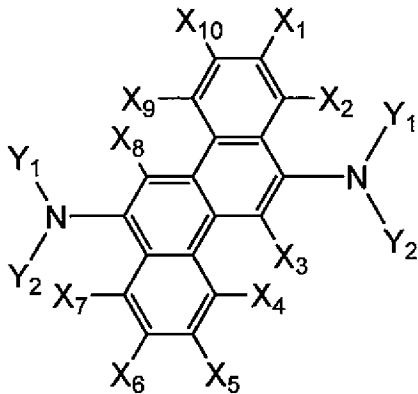
[化1]



A₁及びA₂は、それぞれ独立に置換もしくは無置換の環形成炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換のC₆～C₂₀の芳香族炭化水素基、又は窒素、又は硫黄又は酸素原子を含む置換もしくは無置換のC₅～C₁₉の複素芳香族炭化水素基である。A₃は、それぞれ独立に置換もしくは無置換のC₁～C₆の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換のC₆～C₂₀の芳香族炭化水素基、又は窒素、硫黄又は酸素原子を含む置換もしくは無置換のC₅～C₁₉の複素芳香族炭化水素基又は水素原子である。

[0028] 具体的なアミノクリセン誘導体の例として以下の化合物が挙げられる。

[化2]



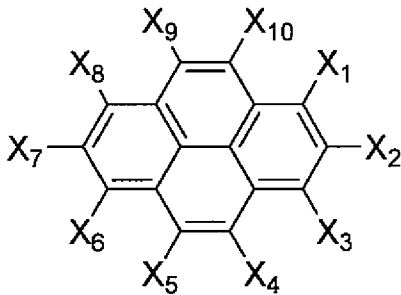
X_{1-10} はそれぞれH又は置換基であり、 Y_1 、 Y_2 はそれぞれ置換基である。

。

好ましくは、 X_{1-10} はHである。好ましくは、 Y_1 、 Y_2 は置換（好ましくはC1-6アルキルで置換）又は無置換のC6-30芳香族環（好ましくはC6-10又はフェニル）である。

[0029] 具体的なアミノピレン誘導体の例として以下の化合物が挙げられる。

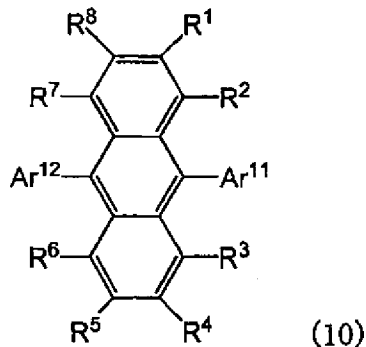
[化3]



X_{1-10} はそれぞれH又は置換基であり、ただし、 X_3 と X_8 又は X_2 と X_7 が、それぞれ $-NY_1Y_2$ （ Y_1 、 Y_2 は置換基である）である。好ましくは、 X_3 と X_8 がそれぞれ $-NY_1Y_2$ であるとき、 $X_{2,4,5,7,9,10}$ はHであり、 X_1 、 X_6 は水素、アルキル又はシクロアルキルである。好ましくは、 X_2 と X_7 がそれぞれ $-NY_1Y_2$ であるとき、 $X_{1,3-6,8-10}$ はHである。好ましくは Y_1 、 Y_2 は置換（例えばC1-6アルキル）又は無置換の芳香族環（例えばフェニル、ナフチル）である。

[0030] アントラセン誘導体は、下記式（10）で表される化合物が好ましい。

[化4]



[0031] 式（10）中、Ar¹¹及びAr¹²は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基、又は環形成原子数5～50の複素環基であり、

R¹～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基及びヒドロキシル基から選ばれる基である。

[0032] 本発明に係るアントラセン誘導体は、下記アントラセン誘導体（A）、（B）、及び（C）のいずれかであることが好ましく、適用する有機EL素子の構成や求める特性により選択される。

[0033] （アントラセン誘導体（A））

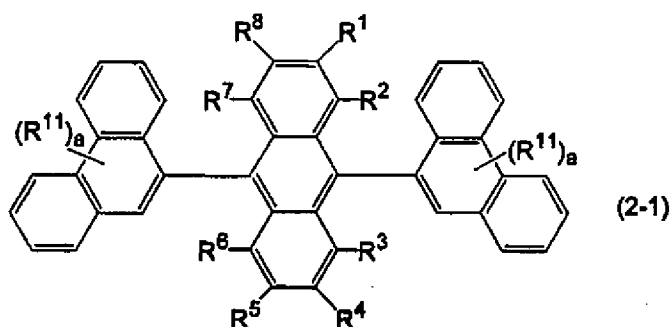
当該アントラセン誘導体は、式（10）におけるAr¹¹及びAr¹²が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数10～50の縮合アリー

ル基となっている。当該アントラセン誘導体としては、 Ar^{11} 及び Ar^{12} が同一の置換もしくは無置換の縮合アリール基である場合、及び異なる置換もしくは無置換の縮合アリール基である場合に分けることができる。

具体的には、下記式(2-1)～(2-3)で表されるアントラセン誘導体、及び式(10)における Ar^{11} 及び Ar^{12} が異なる置換もしくは無置換の縮合アリール基であるアントラセン誘導体が挙げられる。

[0034] 下記式(2-1)で表されるアントラセン誘導体は、 Ar^{11} 及び Ar^{12} が、置換もしくは無置換の9-フェナントレニル基となっている。

[化5]



[0035] (式(2-1)中、 $R^1 \sim R^8$ は前記と同様であり、

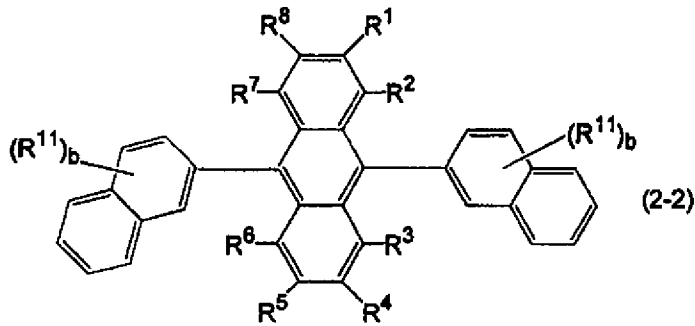
R^{11} は水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基及びヒドロキシル基から選ばれる基であり、

a は0～9の整数である。 a が2以上の整数の場合、複数ある R^{11} は、2つの置換もしくは無置換のフェナントレニル基が同一であることを条件に、

それぞれが同一でも異なってもよい。)

[0036] 下記式(2-2)で表されるアントラセン誘導体は、式(10)における Ar^{11} 及び Ar^{12} が、置換もしくは無置換の2-ナフチル基となっている。

[化6]

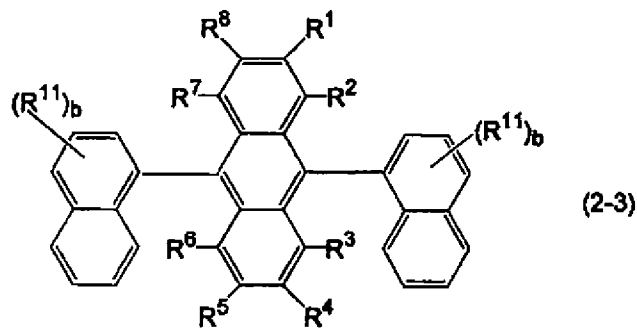


[0037] (式(2-2)中、 $R^1 \sim R^8$ 及び R^{11} は前記と同様であり、

b は1~7の整数である。 b が2以上の整数の場合、複数ある R^{11} は、2つの置換もしくは無置換の2-ナフチル基が同一であることを条件に、それぞれが同一でも異なってもよい。)

[0038] 下記式(2-3)で表されるアントラセン誘導体は、式(10)における Ar^{11} 及び Ar^{12} が、置換もしくは無置換の1-ナフチル基となっている。

[化7]



[0039] (式(2-3)中、 $R^1 \sim R^8$ 、 R^{11} 及び b は前記と同様である。また、 b が2以上の整数の場合、複数ある R^{11} は、2つの置換もしくは無置換の1-ナフチル基が同一であることを条件に、それぞれが同一でも異なってもよい。)

[0040] 式(10)における Ar^{11} 及び Ar^{12} が異なる置換もしくは無置換の縮合

アリール基であるアントラセン誘導体としては、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ が、置換もしくは無置換の9-フェナントリル基、置換もしくは無置換の1-ナフチル基、置換もしくは無置換の2-ナフチル基のいずれかであることが好ましい。

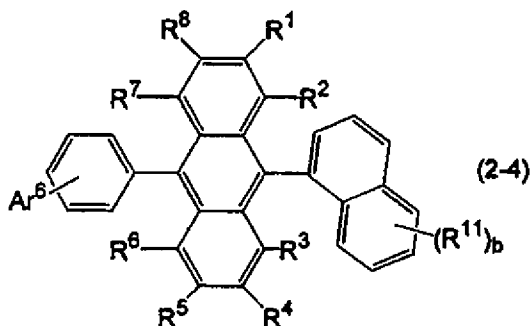
具体的には、 $A r^{11}$ が1-ナフチル基、及び $A r^{12}$ が2-ナフチル基である場合、 $A r^{11}$ が1-ナフチル基及び $A r^{12}$ が9-フェナントリル基である場合、並びに $A r^{11}$ が2-ナフチル基及び $A r^{12}$ が9-フェナントリル基である場合である。

[0041] (アントラセン誘導体 (B))

当該アントラセン誘導体は、式(10)における $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ の一方が置換もしくは無置換のフェニル基であり、他方が置換もしくは無置換の環形成炭素数10~50の縮合アリール基となっている。当該アントラセン誘導体としては、具体的には、下記式(2-4)及び(2-5)で表されるアントラセン誘導体が挙げられる。

[0042] 下記式(2-4)で表されるアントラセン誘導体は、式(10)における $A r^{11}$ が置換もしくは無置換の1-ナフチル基であり、 $A r^{12}$ が、置換もしくは無置換のフェニル基となっている。

[化8]



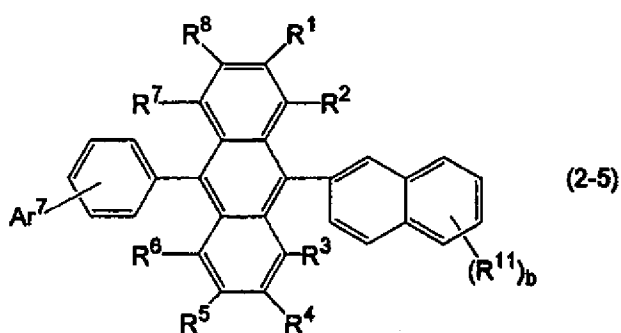
[0043] (式(2-4)中、 $R^1 \sim R^8$ 、 R^{11} 及び b は前記と同様であり、

$A r^6$ は置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数7~50

のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の複素環基、9,9-ジメチルフルオレン-1-イル基、9,9-ジメチルフルオレン-2-イル基、9,9-ジメチルフルオレン-3-イル基、9,9-ジメチルフルオレン-4-イル基、ジベンゾフラン-1-イル基、ジベンゾフラン-2-イル基、ジベンゾフラン-3-イル基、又はジベンゾフラン-4-イル基である。また、 $A r^6$ はそれが結合しているベンゼン環と共に、置換もしくは無置換のフルオレニル基や置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基等の環を形成していてもよい。bが2以上の整数の場合、複数ある R^{11} は、それぞれが同一でも異なってもよい。)

[0044] 下記式(2-5)で表されるアントラセン誘導体は、式(10)における $A r^{11}$ が置換もしくは無置換の2-ナフチル基であり、 $A r^{12}$ が、置換もしくは無置換のフェニル基となっている。

[化9]



[0045] (式(2-5)中、 $R^1 \sim R^8$ 、 R^{11} 及びbは前記と同様であり、

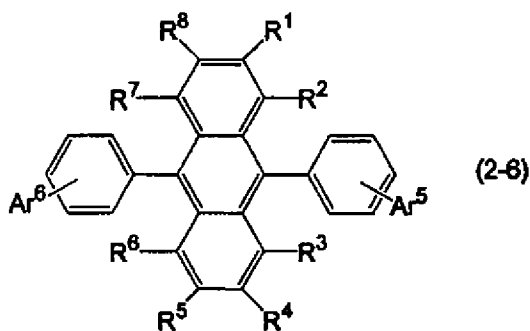
$A r^7$ は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数7～50のアラルキル基、ジベンゾフラン-1-イル基、ジベンゾフラン-2-イル基、ジベンゾフラン-3-イル基、又はジベンゾフラン-4-イル基である。また、 $A r^7$ はそれが結合しているベンゼン環と共に、置換もしくは無置換のフルオレニル基や置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基等の環を形成していてもよい

。bが2以上の整数の場合、複数ある R^{11} は、それぞれが同一でも異なってもよい。)

[0046] (アントラセン誘導体 (C))

当該アントラセン誘導体は、下記式(2-6)で表され、具体的には、下記式(2-6-1)、(2-6-2)及び(2-6-3)のいずれかで表される誘導体であることが好ましい。

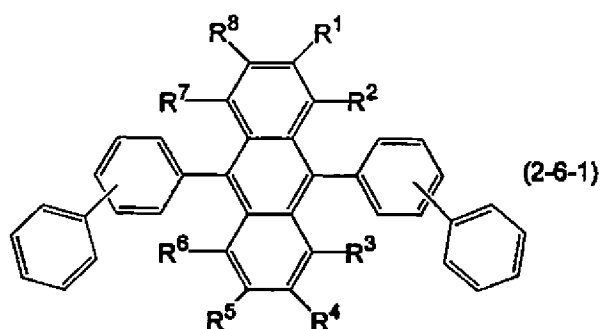
[化10]



[0047] (式(2-6)中、 $R^1 \sim R^8$ 及び Ar^6 は前記と同様であり、

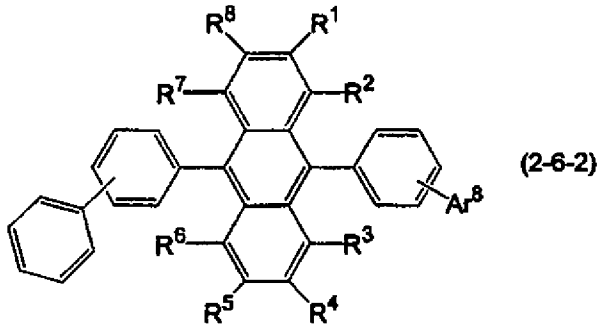
Ar^5 は置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数7~50のアラルキル基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5~50の複素環基であり、 Ar^5 と Ar^6 はそれぞれ独立に選択される。)

[化11]



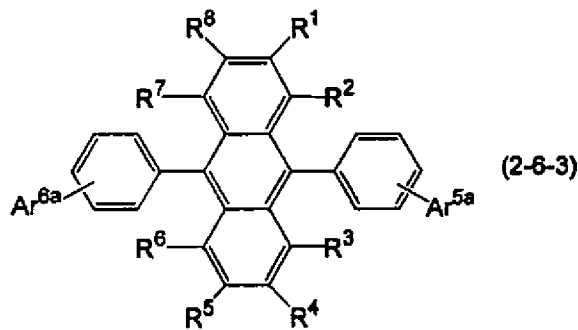
[0048] (式(2-6-1)中、 $R^1 \sim R^8$ は前記と同様である。)

[化12]



[0049] (式(2-6-2)中、 $R^1 \sim R^8$ は前記と同様である。 Ar^8 は置換もしくは無置換の環形成炭素数10~20の縮合アリール基である。)

[化13]



[0050] (式(2-6-3)中、 $R^1 \sim R^8$ は式(10)と同様である。

Ar^{5a} 及び Ar^{6a} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数10~20の縮合アリール基である。)

[0051] $R^1 \sim R^8$ 、 R^{11} 、 $Ar^5 \sim Ar^7$ 、 Ar^{11} 及び Ar^{12} の置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、6-クリセニル基、1-ベンゾ[c]フェナントリル基、2-ベンゾ[c]フェナントリル基、3-ベンゾ[c]フェナントリル基、4-ベンゾ[c]フェナントリル基、5-ベンゾ[c]フェナントリル

基、6-ベンゾ [c] フェナントリル基、1-ベンゾ [g] クリセニル基、2-ベンゾ [g] クリセニル基、3-ベンゾ [g] クリセニル基、4-ベンゾ [g] クリセニル基、5-ベンゾ [g] クリセニル基、6-ベンゾ [g] クリセニル基、7-ベンゾ [g] クリセニル基、8-ベンゾ [g] クリセニル基、9-ベンゾ [g] クリセニル基、10-ベンゾ [g] クリセニル基、11-ベンゾ [g] クリセニル基、12-ベンゾ [g] クリセニル基、13-ベンゾ [g] クリセニル基、14-ベンゾ [g] クリセニル基、1-トリフェニル基、2-トリフェニル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチルフルオレン-2-イル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基等が挙げられる。好ましくは、無置換のフェニル基、置換フェニル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数10~14のアリール基（例えば、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基）、置換もしくは無置換のフルオレニル基（2-フルオレニル基）、及び置換もしくは無置換のピレニル基（1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基）である。

[0052] また、 Ar^{5a} 、 Ar^{6a} 及び Ar^8 の置換もしくは無置換の環形成炭素数10~20の縮合アリール基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-

フルオレニル基等が挙げられる。特に、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、及びフルオレニル基（2-フルオレニル基）が好ましい。

[0053] $R^1 \sim R^8$ 、 R^{11} 、 $Ar^5 \sim Ar^7$ 、 Ar^{11} 及び Ar^{12} の置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の複素環基としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、1-ジベンゾフラニル基、2-ジベンゾフラニル基、3-ジベンゾフラニル基、4-ジベンゾフラニル基、1-ジベンゾチオフェニル基、2-ジベンゾチオフェニル基、3-ジベンゾチオフェニル基、4-ジベンゾチオフェニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナントリジニル基、2-フェナントリジニル基、3-フェナントリジニル基、4-フェナントリジニル基、6-フェナントリジニル基、7-フェナントリジニル基、8-フェナントリジニル基、9-フェナントリジニル基、10-フェナントリジニル基、1-アクリジニル基、

2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナントロリン-2-イル基、1, 7-フェナントロリン-3-イル基、1, 7-フェナントロリン-4-イル基、1, 7-フェナントロリン-5-イル基、1, 7-フェナントロリン-6-イル基、1, 7-フェナントロリン-8-イル基、1, 7-フェナントロリン-9-イル基、1, 7-フェナントロリン-10-イル基、1, 8-フェナントロリン-2-イル基、1, 8-フェナントロリン-3-イル基、1, 8-フェナントロリン-4-イル基、1, 8-フェナントロリン-5-イル基、1, 8-フェナントロリン-6-イル基、1, 8-フェナントロリン-7-イル基、1, 8-フェナントロリン-9-イル基、1, 8-フェナントロリン-10-イル基、1, 9-フェナントロリン-2-イル基、1, 9-フェナントロリン-3-イル基、1, 9-フェナントロリン-4-イル基、1, 9-フェナントロリン-5-イル基、1, 9-フェナントロリン-6-イル基、1, 9-フェナントロリン-7-イル基、1, 9-フェナントロリン-8-イル基、1, 9-フェナントロリン-10-イル基、1, 10-フェナントロリン-2-イル基、1, 10-フェナントロリン-3-イル基、1, 10-フェナントロリン-4-イル基、1, 10-フェナントロリン-5-イル基、2, 9-フェナントロリン-1-イル基、2, 9-フェナントロリン-3-イル基、2, 9-フェナントロリン-4-イル基、2, 9-フェナントロリン-5-イル基、2, 9-フェナントロリン-6-イル基、2, 9-フェナントロリン-7-イル基、2, 9-フェナントロリン-8-イル基、2, 9-フェナントロリン-10-イル基、2, 8-フェナントロリン-1-イル基、2, 8-フェナントロリン-3-イル基、2, 8-フェナントロリン-4-イル基、2, 8-フェナントロリン-5-イル基、2, 8-フェナントロリン-6-イル基、2, 8-フェナントロリン-7-イル基、2, 8-フェナントロリン-9-イル基、2, 8-フェナントロリン-10-イル基、2, 7-フェナントロリン-1-イル基、2, 7-フェナントロリン-3-イル基、2, 7-フェナントロリン-4-イル基、2, 7-フェナントロ

リン-5-イル基、2, 7-フェナントロリン-6-イル基、2, 7-フェナントロリン-8-イル基、2, 7-フェナントロリン-9-イル基、2, 7-フェナントロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、4-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-ブチル-3-インドリル基、4-t-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。好ましくは、1-ジベンゾフラニル基、2-ジベンゾフラニル基、3-ジベンゾフラニル基、4-ジベンゾフラニル基、1-ジベンゾチオフェニル基、2-ジベンゾチオフェニル基、3-ジベンゾチオフェニル基、4-ジベンゾチオフェニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基である。

[0054] $R^1 \sim R^8$ 、 R^{11} 及び $Ar^5 \sim Ar^7$ の置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシ

イソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基である。

[0055] $R^1 \sim R^8$ 、 R^{11} 及び $Ar^5 \sim Ar^7$ の置換基の置換もしくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘ

キシル基である。

[0056] $R^1 \sim R^8$ 及び R^{11} の置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルコキシ基は $-OZ$ で表される基であり、 Z は、前記 $R^1 \sim R^8$ の置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基から選択される。

[0057] $R^1 \sim R^8$ 、 R^{11} 及び $Ar^5 \sim Ar^7$ の置換基の置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 50 アラルキル基（アリール部分は炭素数 6 ~ 49、アルキル部分は炭素数 1 ~ 44）としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*t*-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、*p*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*o*-クロロベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*o*-ブロモベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*o*-ヨードベンジル基、*p*-ヒドロキシベンジル基、*m*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*p*-アミノベンジル基、*m*-アミノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

[0058] $R^1 \sim R^8$ 及び R^{11} の置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリアルオキシ基及びアリアルチオ基は、それぞれ $-OY$ 及び $-SY$ と表され、 Y は、前記 $R^1 \sim R^8$ の置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリアル基から選ばれる。

[0059] $R^1 \sim R^8$ 及び R^{11} の置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 50 アルコキシカル

ポニル基（アルキル部分は炭素数1～49）は $-COOZ$ と表され、Zは、前記 $R^1 \sim R^8$ の置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基から選ばれる。

[0060] $R^1 \sim R^8$ 及び R^{11} の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

[0061] $R^1 \sim R^8$ 及び R^{11} のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0062] 障壁層は、発光層で生成する3重項励起子が電子輸送帯域へ拡散するのを防止すると同時に、発光層へ効率よく電子を注入する役割も担っている。発光層への電子注入性が下がる場合、発光層における電子—正孔の再結合が減ることで、3重項励起子の密度が小さくなる。3重項励起子の密度が小さくなると、3重項励起子の衝突頻度が減り効率よくTTF現象が起きない。発光層への電子注入を効率的に起こすという観点では、障壁層を含む電子輸送帯域の形態としては、以下の二つを考えることができる。

[0063] (1) 電子輸送帯域を二つ以上の異なる材料の積層構造とし、障壁層と陰極の間に、陰極から電子を効率よく受け取るための電子注入層を設ける。電子注入層の具体例としては、含窒素複素環誘導体等を挙げることができる。

この場合には、 A_e （電子注入層のアフィニティ） $-A_b$ （障壁層のアフィニティ） $\leq 0.2 eV$ であることが好ましい。これを満たさない場合、電子注入層から障壁層への電子注入が損なわれ、電子輸送帯域に電子が蓄積し、高電圧化を引き起こすとともに、蓄積電子が3重項励起子と衝突してエネルギーがクエンチされる。

ここで、本発明における障壁層を構成する材料の電子移動度は、電界強度 $0.04 \sim 0.5 MV/cm$ の範囲において、 $10^{-6} cm^2/Vs$ 以上であることが望ましい。

さらに、本発明における電子注入層は、電界強度 $0.04 \sim 0.5 MV/cm$ の範囲において、 $10^{-6} cm^2/Vs$ 以上であることが望ましい。発光層

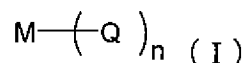
への電子注入を促進し、発光層内の励起子密度を高め、TTF現象を効率よく起こすためである。

[0064] (2) 電子輸送帯域を障壁層1層で構成する。この場合には、陰極からの電子の受け取りを容易にするため、障壁層の中の陰極界面近傍にアルカリ金属で代表されるドナーをドーピングする。ドナーとしては、ドナー性金属、ドナー性金属化合物及びドナー性金属錯体から選ばれる群のうち少なくとも一種を選ぶことができる。

[0065] ドナー性金属とは、仕事関数3.8 eV以下の金属をいい、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属であり、より好ましくはCs, Li, Na, Sr, K, Mg, Ca, Ba, Yb, Eu及びCeである。
ドナー性金属化合物とは、上記のドナー性金属を含む化合物であり、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属を含む化合物であり、より好ましくはこれらの金属のハロゲン化物、酸化物、炭酸塩、ホウ酸塩である。例えば、 MO_x (Mはドナー性金属、xは0.5~1.5)、 MF_x (xは1~3)、 $M(CO_3)_x$ (xは0.5~1.5)で表される化合物である。

[0066] ドナー性金属錯体とは、上記のドナー性金属の錯体であり、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属の有機金属錯体である。好ましくは下記式(I)で表される有機金属錯体である。

[化14]



(式中、Mはドナー性金属であり、Qは配位子であり、好ましくはカルボン酸誘導体、ジケトン誘導体又はキノリン誘導体であり、nは1~4の整数である。)

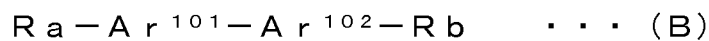
[0067] ドナー性金属錯体の具体例としては、特開2005-72012号公報に記載のタングステン水車等が挙げられる。さらに、特開平11-345687号公報に記載された中心金属がアルカリ金属、アルカリ土類金属であるフ

タロシアニン化合物等もドナー性金属錯体として使用できる。

上記のドナーは一種単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0068] 本発明では発光層と障壁層界面の励起子密度が大きい。この場合、発光層内で再結合に寄与しなかった正孔が障壁層内へ注入される確率が大きくなる。そのため、障壁層に用いる材料としては、酸化耐久性に優れる材料であることが好ましい。

[0069] 酸化耐久性に優れる材料の具体例としては、炭化水素芳香族化合物、特に特願2009-090379に記載される下記式(A)、(B)及び(C)で表される多環芳香族化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物であることが望ましい。



[0070] 式中、 $A r^{101}$ 、 $A r^{102}$ 、 $A r^{103}$ 、 $R a$ 及び $R b$ は、置換若しくは無置換のベンゼン環、又は、置換若しくは無置換のナフタレン環、置換若しくは無置換のクリセン環、置換若しくは無置換のフルオランテン環、置換若しくは無置換のフェナントレン環、置換若しくは無置換のベンゾフェナントレン環、置換若しくは無置換のジベンゾフェナントレン環、置換若しくは無置換のトリフェニレン環、置換若しくは無置換のベンゾ[a]トリフェニレン環、置換若しくは無置換のベンゾクリセン環、置換若しくは無置換のベンゾ[b]フルオランテン環、置換若しくは無置換のフルオレン環、及び、置換若しくは無置換のピセン環から選択される多環芳香族骨格部を表す。但し、 $R a$ 及び $R b$ の置換基はアリール基ではない。 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ 、 $R a$ 及び $R b$ が同時に置換若しくは無置換のベンゼン環である場合はない。

[0071] 上記多環芳香族化合物において、 $R a$ 及び $R b$ のいずれか一方又は両方は、置換若しくは無置換のフェナントレン環、置換若しくは無置換のベンゾ[c]フェナントレン環及び置換若しくは無置換のフルオランテン環からなる

群から選ばれることが好ましい。

[0072] 上記多環芳香族化合物の多環芳香族骨格部は、置換基を有していてもよい。

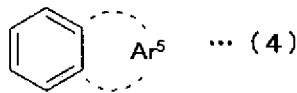
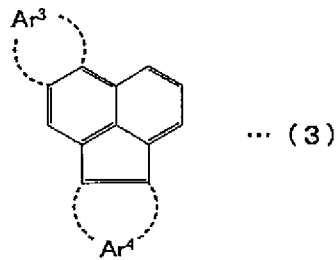
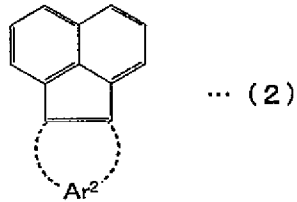
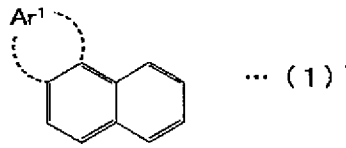
多環芳香族骨格部の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換若しくは無置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、又は、カルボキシル基が挙げられる。芳香族炭化水素基の好ましい例としては、ナフタレン、フェナントレン、フルオレン、クリセン、フルオランテン及びトリフェニレンを挙げることができる。

多環芳香族骨格部が複数の置換基を有する場合、それらが環を形成していてもよい。

[0073] 多環芳香族の骨格部については、下記の式(1)～(4)で表される化合物からなる群から選ばれるいずれかであることが好ましい。

[0074]

[化15]



式 (1) ~ (4) 中、 $Ar^1 \sim Ar^5$ は、置換若しくは無置換の核炭素数 4 から 16 の縮合環構造を表す。

式 (1) で表される化合物としては、例えば、置換若しくは無置換のフェナントレン、クリセンの単体又は誘導体等が挙げられる。

式 (2) で表される化合物としては、例えば、置換若しくは無置換のアセナフチレン、アセナフテン、フルオランテンの単体又は誘導体等が挙げられる。

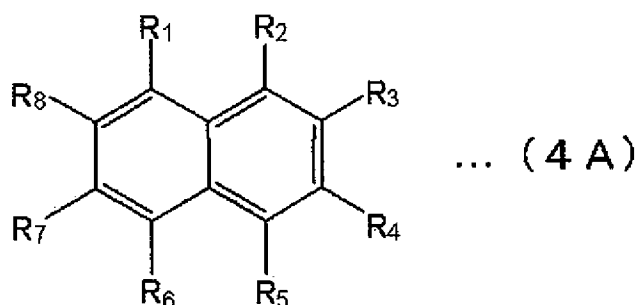
式 (3) で表される化合物としては、例えば、置換若しくは無置換のベンゾフルオランテンの単体又は誘導体等が挙げられる。

式 (4) で表される化合物としては、例えば、置換若しくは無置換のナフタレンの単体又は誘導体等が挙げられる。

[0075] ナフタレン誘導体としては、例えば、下記式 (4A) のものが挙げられる。

。

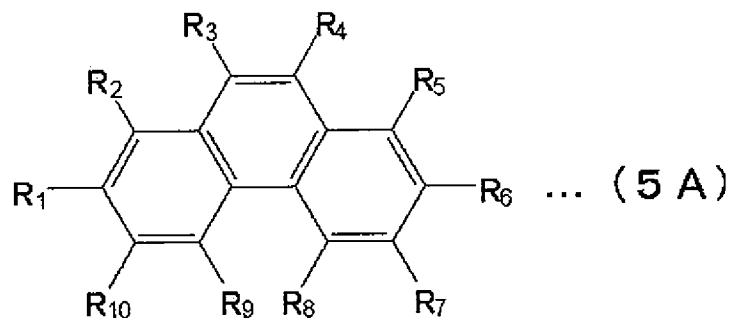
[0076] [化16]



[0077] 式(4A)中、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は、核炭素数5～30の置換基若しくは無置換のアリール基、炭素数1～30の分岐又は直鎖のアルキル基、炭素数3～20の置換若しくは無置換のシクロアルキル基が単独又は複数の組み合わせで構成される置換基を表す。

[0078] フェナントレン誘導体としては、例えば、下記式(5A)のものが挙げられる。

[0079] [化17]

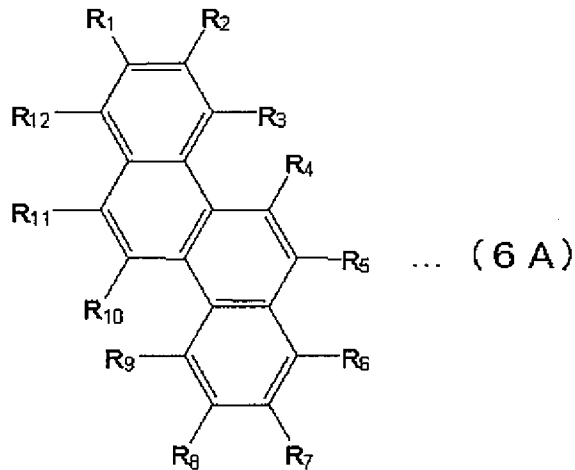


[0080] 式(5A)中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は、核炭素数5～30の置換基若しくは無置換のアリール基、炭素数1～30の分岐若しくは直鎖のアルキル基、炭素数3～20の置換若しくは無置換のシクロアルキル基が単独又は複数の組み合わせで構成される置換基を表す。

[0081] クリセン誘導体としては、例えば、下記式(6A)のものが挙げられる。

[0082]

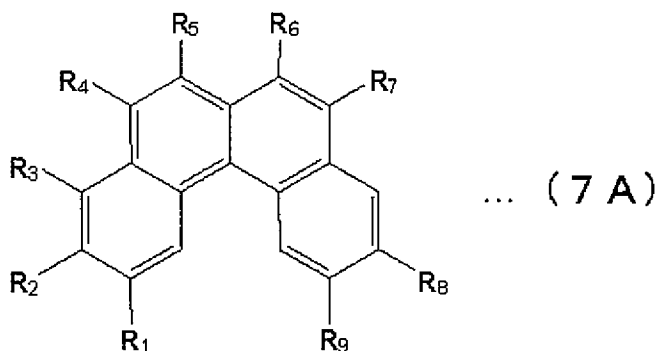
[化18]



[0083] 式(6A)中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は、核炭素数5～30の置換基若しくは無置換のアリール基、炭素数1～30の分岐若しくは直鎖のアルキル基、炭素数3～20の置換若しくは無置換のシクロアルキル基が単独又は複数の組み合わせで構成される置換基を表す。

[0084] また、上記多環芳香族骨格部はベンゾ[c]フェナントレン又はその誘導体であることが好ましい。ベンゾ[c]フェナントレン誘導体としては、例えば、下記式(7A)のものが挙げられる。

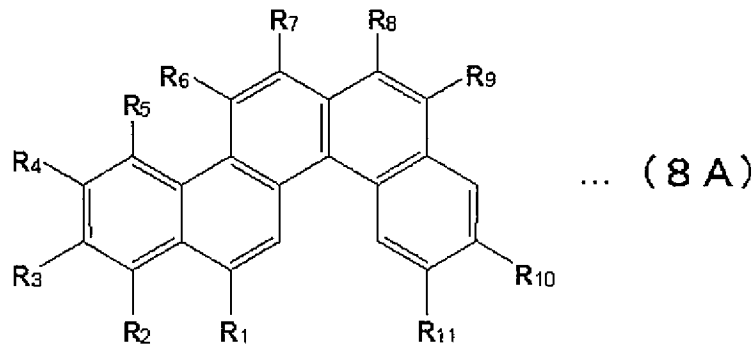
[0085] [化19]



[0086] 式(7A)中、 $R_1 \sim R_9$ は、それぞれ独立に、水素原子又は、核炭素数5～30の置換基若しくは無置換のアリール基、炭素数1～30の分岐又は直鎖のアルキル基、炭素数3～20の置換若しくは無置換のシクロアルキル基が単独又は複数の組み合わせで構成される置換基を表す。

[0087] さらに、上記多環芳香族骨格部は、ベンゾ [c] クリセン又はその誘導体であることが好ましい。ベンゾ [c] クリセン誘導体としては、例えば、下記式 (8A) のものが挙げられる。

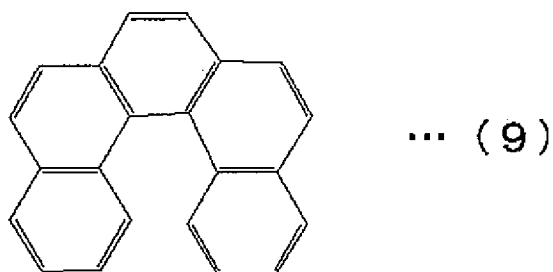
[0088] [化20]



[0089] 式 (8A) 中、 $R_1 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は、核炭素数 5 ~ 30 の置換基若しくは無置換のアリール基、炭素数 1 ~ 30 の分岐又は直鎖のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の置換若しくは無置換のシクロアルキル基が単独又は複数の組み合わせで構成される置換基を表す。

[0090] 上記多環芳香族骨格部は、下記式 (9) で表されるジベンゾ [c, g] フェナントレン又はその誘導体であることが好ましい。

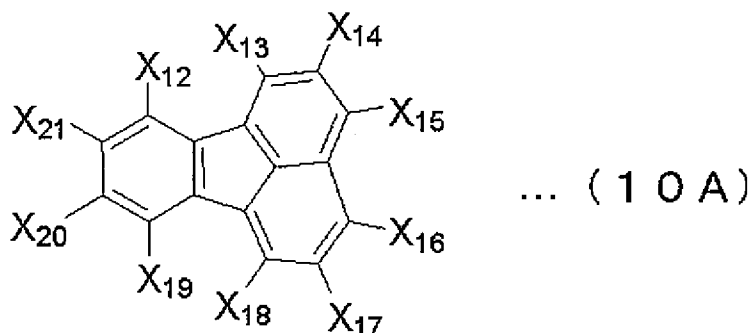
[0091] [化21]



[0092] また、上記多環芳香族骨格部は、フルオランテン又はその誘導体であることが好ましい。フルオランテン誘導体としては、例えば、下記式 (10A) のものが挙げられる。

[0093]

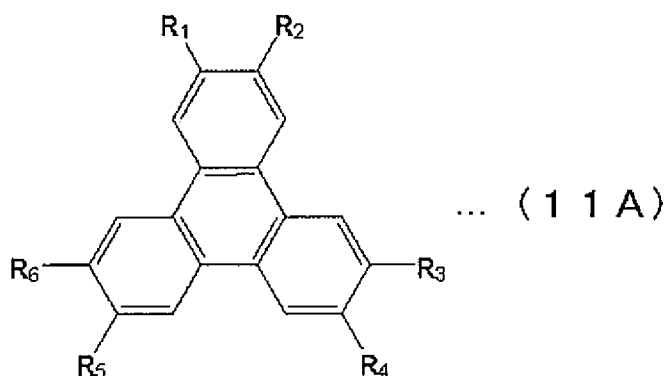
[化22]



[0094] 式(10A)中、 $X_{12} \sim X_{21}$ は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基を表す。

[0095] さらに、上記多環芳香族骨格部は、トリフェニレン又はその誘導体であることが好ましい。トリフェニレン誘導体としては、例えば、下記式(11A)のものが挙げられる。

[0096] [化23]

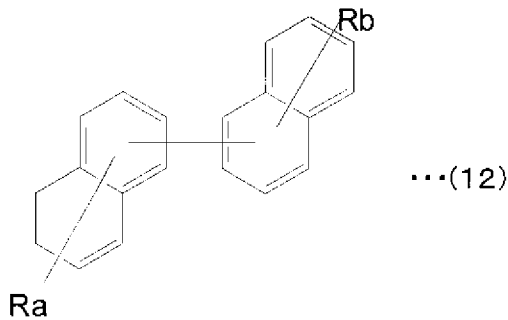


式(11A)中、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子又は、核炭素数5～30の置換若しくは無置換のアリール基、炭素数1～30の分岐若しくは直鎖のアルキル基、炭素数3～20の置換若しくは無置換のシクロアルキル基が単独又は複数の組み合わせで構成される置換基を表す。

[0097] 上記多環芳香族化合物は、下記式(12)で表されるものでもよい。

[0098]

[化24]



[0099] 式(12)中、Ra、Rbは上記式(A)～(C)と同じである。Ra、Rb、ナフタレン環が1つ又は複数の置換基を有する場合、置換基は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロアルキル基、炭素数5～18のシクロアルキル基、炭素数3～20のシリル基、シアノ基又はハロゲン原子であり、Ra、Rb以外のナフタレン環の置換基はさらに炭素数6～22のアリール基でもよい。

式(12)中、Ra、Rbは、フルオレン環、フェナントレン環、トリフェニレン環、ベンゾフェナントレン環、ジベンゾフェナントレン環、ベンゾトリフェニレン環、フルオランテン環、ベンゾクリセン環、ベンゾ[b]フルオランテン環及びピセン環から選択される基であることが好ましい。

[0100] 障壁層材料は、サイクリックボルタンメトリー測定で可逆な酸化過程を示すものが望ましい。

[0101] 障壁層材料の移動度としては、電界強度0.04～0.5MV/cmの範囲において電子移動度が $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましい。有機材料の電子移動度の測定方法としては、Time of Flight法等幾つかの方法が知られているが、本発明ではインピーダンス分光法で決定される電子移動度をいう。

[0102] インピーダンス分光法による移動度測定について説明する。陽極、陰極で好ましくは厚さ100nm～200nm程度の障壁層材料を挟み、バイアスDC電圧を印加しながら100mV以下の微小交流電圧を印加する。このときに流れる交流電流値(絶対値と位相)を測定する。交流電圧の周波数を変

えながら本測定を行い、電流値と電圧値とから、複素インピーダンス（ Z ）を算出する。このときモジュラス $M = i\omega Z$ （ i ：虚数単位、 ω ：角周波数）の虚数部（ $\text{Im}M$ ）の周波数依存性を求め、 $\text{Im}M$ が最大値となる周波数 ω の逆数を、障壁層内を伝導する電子の応答時間と定義する。そして以下の式により電子移動度を算出する。

$$\text{電子移動度} = (\text{障壁層材料の膜厚})^2 / (\text{応答時間} \cdot \text{電圧})$$

- [0103] 電界強度 $0.04 \sim 0.5 \text{ MV/cm}$ の範囲において電子移動度が $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である材料の具体例として、多環芳香族の骨格部にフルオランテン誘導体を有する材料を挙げることができる。
- [0104] 発光層は、主ピーク波長 550 nm 以下の2以上の蛍光発光性ドーパントを含むことができる。2以上の蛍光発光性ドーパントを含むとき、少なくとも1つのドーパントのアフィニティ A_d がホストのアフィニティ A_h 以上であり、このドーパントの3重項エネルギー E^T_d がホストの3重項エネルギー E^T_h より大きい。例えば、他の少なくとも1つのドーパントのアフィニティ A_d がホストのアフィニティ A_h より小さい。このような2種類のドーパントを含むことは前述したように $A_h < A_d$ を満たすドーパントと $A_h > A_d$ を満たすドーパントを共に含むことであり3重項エネルギーの大きな障壁層を設けることにより効率を顕著に改善できる。
- [0105] アフィニティ A_d がホストのアフィニティ A_h より小さいドーパントとしてピレン誘導体、アミノアントラセン誘導体、アミノクリセン誘導体、アミノピレン誘導体等が例示できる。
- [0106] 尚、上記に記載したホストの他、WO05/113531、JP2005-314239記載のジベンゾフラン化合物、WO02/14244記載のフルオレン化合物、WO08/145239記載のベンズアントラセン化合物も使用できる。
- [0107] 上記に記載したドーパントの他、JP2004-204238、WO05/108348、WO04/83162、WO09/84512、KR10-2008-79956、KR10-2007-115588、KR10-

2010-24894記載のピレン化合物、WO04/44088記載のクリセン化合物、WO07/21117記載のアントラセン化合物も使用できる。

[0108] ホスト、ドーパントは、環式構造又は単一原子同士が結合してなる化合物（環式構造と単一原子の結合も含む）であって、前記結合が単結合である化合物が好ましい。好ましくない例としては、環式構造以外で炭素-炭素二重結合が存在する化合物があげられる。その理由は、ホスト、ドーパント上で生成した三重項励起子のエネルギーが、TTF現象に使われず2重結合の構造変化に消費されてしまうからである。

[0109] <TTF比率の測定>

ホスト、ドーパント及び障壁層材料の三重項エネルギーが所定の関係を満たすことにより、全発光に対するTTF由来の発光強度比を30%以上とすることができ、従来知られていた蛍光素子では達成できなかった高効率化を可能とすることができる。

[0110] TTF由来の発光強度比は、過渡EL法により測定することができる。過渡EL法とは、素子に印加しているDC電圧を除去したあとのEL発光の減衰挙動（過渡特性）を測定する手法である。EL発光強度は、最初の再結合で生成する一重項励起子からの発光成分と、TTF現象を経由して生成する一重項励起子からの発光成分に分類される。一重項励起子の寿命はナノ秒オーダーであり非常に短いためDC電圧除去後速やかに減衰する。

[0111] 一方、TTF現象は寿命の長い三重項励起子を経由して生成する一重項励起子からの発光のため、ゆるやかに減衰する。このように一重項励起子からの発光と三重項励起子からの発光は時間的に大きな差があるため、TTF由来の発光強度を求めることができる。具体的には以下の方法により決定することができる。

[0112] 過渡EL波形は以下のようにして測定する（図4を参照）。電圧パルスジェネレータ（PG）から出力されるパルス電圧波形をEL素子に印加する。印加電圧波形をオシロスコープ（OSC）に取り込む。パルス電圧をEL素

子に印加すると、EL素子はパルス発光を生じる。この発光を、光電子増倍管（PMT）を経由してオシロスコープ（OSC）に取り込む。電圧波形とパルス発光を同期させてパーソナルコンピュータ（PC）に取り込む。

[0113] さらに、過渡EL波形の解析によりTTF由来の発光強度比を以下のようにして決定する。

[0114] 三重項励起子の減衰挙動のレート方程式をといて、TTF現象にもとづく発光強度の減衰挙動をモデル化する。発光層内部の三重項励起子密度 n_T の時間減衰は、三重項励起子の寿命による減衰速度 α と三重項励起子の衝突による減衰速度 γ を用いて次のようなレート方程式で表すことができる。

[数1]

$$\frac{dn_T}{dt} = -\alpha \cdot n_T - \gamma \cdot n_T^2$$

[0115] この微分方程式を近似的に解くと、次の式が得られる。ここで、 I_{TTF} はTTF由来の発光強度であり、 A は定数である。このように、過渡EL発光がTTFに基づくものであれば、その強度の平方根の逆数が直線近似で表されることになる。そこで、測定した過渡EL波形データを下記近似式にフィッティングし定数 A を求める。このときDC電圧を除去した時刻 $t=0$ における発光強度 $1/A^2$ がTTF由来の発光強度比と定義する。

[数2]

$$\frac{1}{\sqrt{I_{TTF}}} \propto A + \gamma \cdot t$$

[0116] 図5左のグラフは、EL素子に所定のDC電圧を印加し、その後電圧を除去した時の測定例であり、EL素子の発光強度の時間変化をあらわしたものである。図5左のグラフにて時刻約 3×10^{-8} 秒のところでDC電圧を除去した。なお、グラフは電圧を除去した時の輝度を1として表したものである。その後約 2×10^{-7} 秒までの急速な減衰ののちゆるやかな減衰成分が現れる。図5右のグラフは、電圧除去時点を原点にとり、電圧除去後、 10^{-5} 秒

までの光強度の平方根の逆数をプロットしたグラフであり、直線によく近似できることがわかる。直線部分を時間原点へ延長したときの縦軸との交点Aの値は2.41である。すると、この過渡EL波形から得られるTTF由来発光強度比は、 $1/2.41^2=0.17$ となり、全発光強度のうちの17%がTTF由来であることになる。

[0117] <第2の実施形態>

本発明の素子は、発光層を含む有機層ユニットを少なくとも2つ有するタンデム素子構成とすることができる。2つの発光層の間には中間層（中間導電層、電化発生層、CGLとも呼ぶ）が介在する。ユニット毎に電子輸送帯域を設けることができる。少なくとも1つの発光層が蛍光発光層でありその発光層を含むユニットが上記の要件を満たす。具体的な積層順の例を以下に示す。また、下記発光層は、複数の発光層の積層体であってもよく、後述する第3の実施形態の電荷障壁層を含む一の有機層ユニットであっても良い。

陽極／蛍光発光層／中間層／蛍光発光層／障壁層／陰極

陽極／蛍光発光層／障壁層／中間層／蛍光発光層／陰極

陽極／蛍光発光層／障壁層／中間層／蛍光発光層／障壁層／陰極

陽極／りん光発光層／中間層／蛍光発光層／障壁層／陰極

陽極／蛍光発光層／障壁層／中間層／りん光発光層／陰極

[0118] 図6に本実施形態にかかる有機EL素子の一例を示す。有機EL素子1は、陽極10と、発光層22, 24と、陰極40とをこの順に備え、発光層22, 24の間には、中間層60がある。障壁層32は発光層24に隣接している。発光層24が本発明の要件を満たす蛍光発光層である。他方の発光層は蛍光型でも燐光型でもよい。発光層22の隣に障壁層を設け、発光層24を本発明の要件を満たす蛍光発光層としてもよい。

[0119] 尚、2つの発光層22, 24の間に電子輸送帯域及び／又は正孔輸送帯域が介在していてもよい。また、発光層は3以上あってもよく、中間層も2以上あってもよい。発光層が3以上あるとき、全ての発光層の間に中間層があっても、なくてもよい。

[0120] 中間層として公知の材料、例えばUSP 7, 358, 661、US特願10/562, 124等に記載のものを用いることができる。

[0121] <第3の実施形態>

本実施形態では、陽極と、複数の発光層と、電子輸送帯域と、陰極をこの順に備え、複数の発光層のいずれか二つの発光層の間に電荷障壁層を有し、電荷障壁層に接する発光層が蛍光発光層であり、上記の要件を満たす。

[0122] 本実施形態にかかる好適な有機EL素子の構成として、特許第4134280号公報、米国公開特許公報US2007/0273270A1、国際公開公報WO2008/023623A1に記載されているような、陽極、第1発光層、電荷障壁層、第2発光層及び陰極がこの順に積層された構成において、第2発光層と陰極の間に三重項励起子の拡散を防止するための障壁層を有する電子輸送帯域を有する構成が挙げられる。ここで電荷障壁層とは隣接する発光層との間でHOMOレベル、LUMOレベルのエネルギー障壁を設けることにより、発光層へのキャリア注入を調整し、発光層の注入される電子と正孔のキャリアバランスを調整する目的を有する層である。

[0123] このような構成の具体的な例を以下に示す。

陽極／第1発光層／電荷障壁層／第2発光層／電子輸送帯域／陰極

陽極／第1発光層／電荷障壁層／第2発光層／第3発光層／電子輸送帯域／陰極

尚、陽極と第1発光層の間には、他の実施形態と同様に正孔輸送帯域を設けることが好ましい。

[0124] 図7に本実施形態にかかる有機EL素子の一例を示す。図7の上図は、素子構成及び各層のHOMO、LUMOエネルギー準位を表すである。下図は第3発光層と障壁層のエネルギーギャップの関係を示す。

この有機EL素子2は、陽極と、第1発光層、第2発光層、第3発光層と、電子輸送帯域と、陰極4をこの順に備え、第1発光層と第2発光層の間には、電荷障壁層がある。電子輸送帯域は障壁層からなる。第3発光層が本発明の要件を満たす蛍光発光層である。第1発光層、第2発光層は蛍光型でも

燐光型でもよい。

[0125] 本実施形態の素子は、白色発光素子として好適であり、第1発光層、第2発光層、第3発光層の発光色を調整して白色とすることができる。また、発光層を第1発光層、第2発光層だけとして、2つの発光層の発光色を調整して白色としてもよい。このとき第2発光層が本発明の要件を満たす蛍光発光層となる。

[0126] 特に、第1発光層のホストを正孔輸送性材料とし、主ピーク波長が550nmより大きな蛍光発光性ドーパントを添加し、第2発光層（及び第3発光層）のホストを電子輸送性材料とし、主ピーク波長550nm以下の蛍光発光性ドーパントを添加することにより、全て蛍光材料で構成された構成でありながら、従来技術よりも高い発光効率を示す白色発光素子を実現することができる。

[0127] 発光層と隣接する正孔輸送層に特に言及をすると、本発明のTTF現象を効果的に起こすためには、正孔輸送材料とホストの三重項エネルギーを比較した場合に、正孔輸送材料の三重項エネルギーが大きいことが好ましい。

[0128] <第4の実施形態>

本実施形態では、青色画素、緑色画素、赤色画素を、基板上に並べて設ける。これら3色の画素のうち、青色画素及び／又は緑色画素が第1の実施形態の構成を有する。

[0129] 図8に本実施形態にかかる有機EL素子の一例を示す。

この図に示す上面発光型有機EL素子3は、共通基板100上に、青色画素B、緑色画素G及び赤色画素Rが並列に形成されている。

[0130] 青色画素Bは、陽極10、正孔輸送帯域50、青色発光層20B、障壁層32からなる電子輸送帯域、陰極40、保護層70を基板100からこの順に備えている。

緑色画素Gは、陽極10、正孔輸送帯域50、緑色発光層20G、障壁層32からなる電子輸送帯域、陰極40、保護層70を基板100からこの順に備えている。

赤色画素Rは、陽極10、正孔輸送帯域50、赤色発光層20R、障壁層32からなる電子輸送帯域、陰極40、保護層70を基板100からこの順に備えている。

それぞれの隣接する画素の陽極間に絶縁膜200が形成され、画素間の絶縁を保持している。

有機EL素子3では、障壁層が青色画素B、赤色画素R、緑色画素Gに共通に設けられている。

[0131] 障壁層の効果は青色蛍光素子において従来得られていた発光効率に比べて顕著なものであるが、緑色蛍光素子、赤色蛍光素子においても、三重項エネルギーを発光層内に閉じ込める同様の効果を得ることが可能であり、発光効率の向上が期待できる。

一方、燐光発光層においては、三重項励起子を発光層内に閉じ込める効果を得ることが可能であり、三重項エネルギーの拡散を防ぎ、燐光発光性ドーパントの発光効率の向上に寄与する。

[0132] 正孔輸送帯域は正孔輸送層、正孔輸送層及び正孔注入層等からなる。正孔輸送帯域は、共通でも異なってもよい。通常、正孔輸送帯域はそれぞれ発光色に適した構成にする。

発光層20B, G, Rと障壁層から構成される有機層は、図に示す構成に限定されず適宜変更できる。

[0133] 本発明で用いることのできるホストとドーパントについては上述したが、特に各色発光層について以下に説明する。

緑色発光層は、以下のホスト材料及びドーパント材料から構成されるのが好ましい。ホスト材料は、縮合芳香族環誘導体が好ましい。縮合芳香族環誘導体としては、アントラセン誘導体、ピレン誘導体等が、発光効率や発光寿命の点でさらに好ましい。

[0134] また、ホスト材料は、含ヘテロ環化合物が挙げられる。含ヘテロ環化合物としては、カルバゾール誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ラダー型フラン化合物、ピリミジン誘導体が挙げられる。

- [0135] ドーパント材料としては、その機能を有するものであれば、特に限定されないが、発光効率等の点で、芳香族アミン誘導体が好ましい。芳香族アミン誘導体としては、置換されてもよいアリールアミノ基を有する縮合芳香族環誘導体が好ましい。このような化合物として、例えば、アリールアミノ基を有する、ピレン、アントラセン、クリセンが挙げられる。
- [0136] また、ドーパント材料として、スチリルアミン化合物も好ましい。スチリルアミン化合物としては、例えば、スチリルアミン、スチリルジアミン、スチリルトリアミン、スチリルテトラアミンが挙げられる。ここでスチリルアミンとは、置換されてもよいアリールアミンに少なくとも1つのアリールビニル基が置換されている化合物のことであり、前記アリールビニル基は置換されていてもよく、置換基としてはアリール基、シリル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリールアミノ基があり、これらの置換基にはさらに置換基を保有してもよい。
- [0137] また、ドーパント材料として、ホウ素錯体やフルオランテン化合物も好ましい。また、ドーパント材料として、金属錯体も好ましい。金属錯体としては、例えば、イリジウム錯体、白金錯体が挙げられる。
- [0138] 赤色発光層は、以下のホスト材料及びドーパント材料から構成されるのが好ましい。ホスト材料は、縮合芳香族環誘導体が好ましい。縮合芳香族環誘導体としては、ナフタセン誘導体、ペンタセン誘導体等が、発光効率や発光寿命の点でさらに好ましい。
- [0139] また、ホスト材料は、縮合多環芳香族化合物が挙げられる。縮合多環芳香族化合物としては、ナフタレン化合物、フェナントレン化合物、フルオランテン化合物が挙げられる。
- [0140] ドーパント材料としては、芳香族アミン誘導体が好ましい。芳香族アミン誘導体としては、置換されてもよいアリールアミノ基を有する縮合芳香族環誘導体が好ましい。このような化合物として、例えば、アリールアミノ基を有するペリフランテンが挙げられる。
- [0141] また、ドーパント材料として、金属錯体も好ましい。金属錯体としては、

例えば、イリジウム錯体、白金錯体が挙げられる。

[0142] 実施形態4の素子は例えば以下のようにして作成する。

基板上に、銀合金層であるAPC (Ag-Pd-Cu) 層 (反射層)、酸化亜鉛膜 (IZO) や酸化錫膜等の透明導電層をこの順に成膜する。続いて通常のリソグラフィ技術を用いて、レジストパターンをマスクに用いたエッチングにより、この導電材料層をパターンニングし、陽極を形成する。次に、陽極の上にスピコート法により、ポリイミド等の感光性樹脂からなる絶縁膜を塗布形成する。その後、露光、現像、硬化することで、陽極を露出させることにより青発光領域、緑発光領域、赤発光領域をパターンニングする。

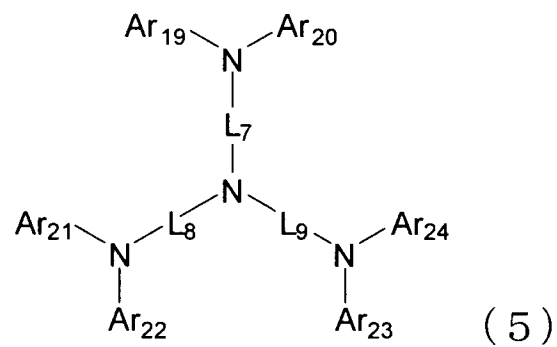
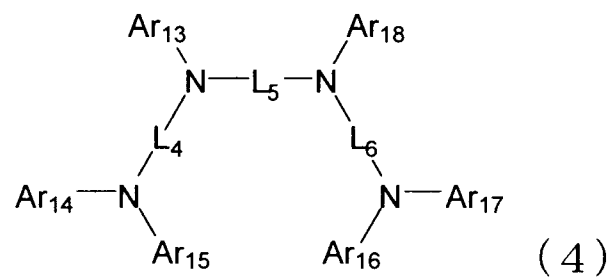
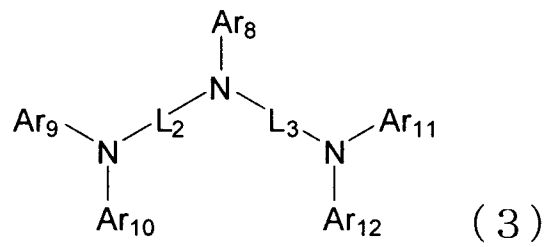
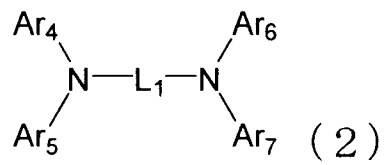
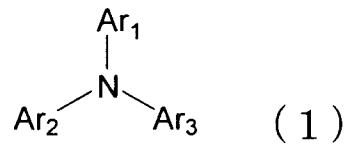
[0143] 電極は、赤色画素用、緑色画素用及び青色画素用の3種類であり、それぞれ青発光領域、緑発光領域、赤発光領域に対応し、それぞれ陽極に相当する。イソプロピルアルコール中で洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なう。その後、正孔注入層と正孔輸送層を形成するときは、正孔注入層を基板全面にかけて積層し、さらにその上に正孔輸送層を積層する。各発光層を、赤色画素用、緑色画素用及び青色画素用の陽極の各位置に対応して配置するように形成する。真空蒸着法を用いる場合、青色発光層、緑色発光層及び赤色発光層を、シャドウマスクを用いて微細パターン化する。

[0144] 次に、障壁層を全面にかけて積層する。続いて、電子注入層を形成するときは、電子注入層を全面にかけて積層する。その後、MgとAgを蒸着成膜し、半透過性のMgAg合金からなる陰極を形成する。

[0145] 本発明で用いる基板、陽極、陰極、正孔注入層、正孔輸送層等のその他の部材は、PCT/JP2009/053247、PCT/JP2008/073180、US特願12/376,236、US特願11/766,281、US特願12/280,364等に記載の公知のものを適宜選択して用いることができる。

[0146] 好ましくは、正孔輸送層は、下記式(1)~(5)のいずれかで表わされる芳香族アミン誘導体を含む。

[化25]



[0147] (式中、Ar¹~Ar²⁴は、各々独立して、置換もしくは無置換の環形成炭素

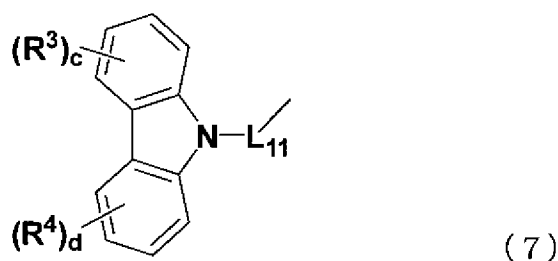
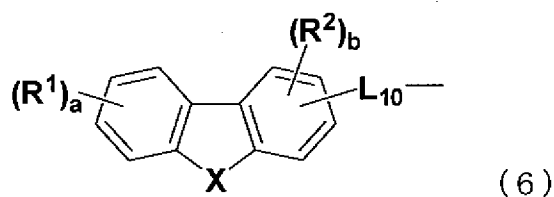
数6～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基を表わす。

L¹～L⁹は、各々独立して、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリーレン基を表わす。

A_r¹～A_r²⁴、L¹～L⁹が有してもよい置換基は、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数3～15のシクロアルキル基、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を有するトリアルキルシリル基、環形成炭素数6～14のアリール基を有するトリアリールシリル基、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基及び環形成炭素数6～14のアリール基を有するアルキルアリールシリル基、環形成炭素数6～50のアリール基、環形成原子数5～50のヘテロアリール基、ハロゲン原子又はシアノ基である。隣接した複数の置換基は、互いに結合して、環を形成する飽和もしくは不飽和の2価の基を形成してもよい。）

[0148] 好ましくは、前記A_r¹～A_r²⁴の少なくとも1つは、下記式(6)(7)のいずれかで表される置換基である。

[化26]



[0149] (式中、Xは酸素原子、硫黄原子、又はN-R_aを表わし、R_aは、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数3～15のシ

クロアルキル基、環形成炭素数6～50のアリール基、又は環形成原子数5～50のヘテロアリール基を表す。

L¹⁰は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリーレン基を表わす。

L¹¹は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリーレン基を表わす。

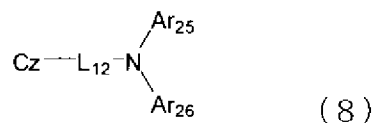
R¹～R⁴は、各々独立して、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数3～15のシクロアルキル基、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を有するトリアルキルシリル基、環形成炭素数6～14のアリール基を有するトリアリールシリル基、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基及び環形成炭素数6～14のアリール基を有するアルキルアリールシリル基、環形成炭素数6～14のアリール基、環形成原子数5～50のヘテロアリール基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。また、隣接した複数のR¹～R⁴は互いに結合して環を形成してもよい。

a、c、dは0～4の整数を表わす。

bは0～3の整数を表わす。)

[0150] 好ましくは、式(1)で表される化合物は、下記式(8)で表される化合物である。

[化27]



[0151] (式中、Czは置換又は無置換のカルバゾリル基を表わす。

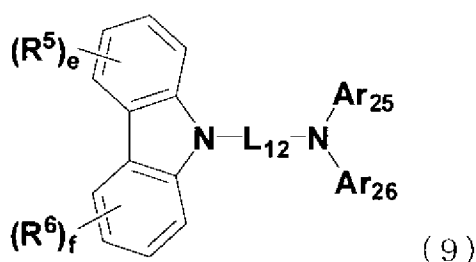
L₁₂は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーレン基、又は

置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のヘテロアリーレン基を表わす。

Ar_{25} 及び Ar_{26} は、各々独立して、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のヘテロアリール基を表わす。）

[0152] 式 (8) で表される化合物は、好ましくは、下記式 (9) で表される化合物である。

[化28]



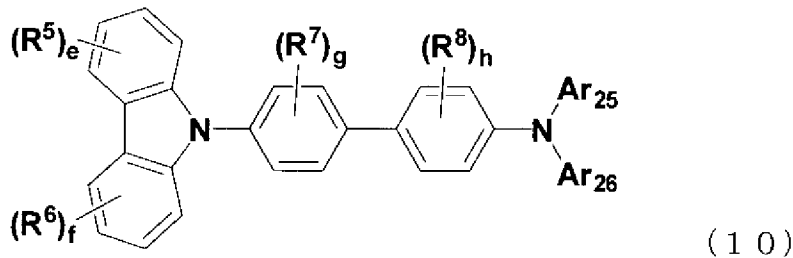
[0153] (式中、 R^5 及び R^6 は、各々独立して、炭素数 1～15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3～15 のシクロアルキル基、炭素数 1～15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を有するトリアルキルシリル基、環形成炭素数 6～14 のアリール基を有するトリアリールシリル基、炭素数 1～15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基及び環形成炭素数 6～14 のアリール基を有するアルキルアリールシリル基、環形成炭素数 6～14 のアリール基、環形成原子数 5～50 のヘテロアリール基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。また、隣接した複数の R^5 及び R^6 は互いに結合して環を形成してもよい。

e 、 f は 0～4 の整数を表わす。

L_{12} 、 Ar_{25} 及び Ar_{26} は、式 (8) における L_{12} 、 Ar_{25} 及び Ar_{26} と同義である。）

[0154] 式 (9) で表される化合物は、好ましくは、下記式 (10) で表される化合物である。

[化29]



[0155] (式中、 R^7 及び R^8 は、各々独立して、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数3～15のシクロアルキル基、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を有するトリアルキルシリル基、環形成炭素数6～14のアリール基を有するトリアリールシリル基、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基及び環形成炭素数6～14のアリール基を有するアルキルアリールシリル基、環形成炭素数6～14のアリール基、環形成原子数5～50のヘテロアリール基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。また、隣接した複数の R^5 及び R^6 は互いに結合して環を形成してもよい。

g 、 h は0～4の整数を表わす。

R^5 、 R^6 、 e 、 f 、 Ar_{25} 及び Ar_{26} は、式(9)における R^5 、 R^6 、 e 、 f 、 Ar_{25} 及び Ar_{26} と同義である。)

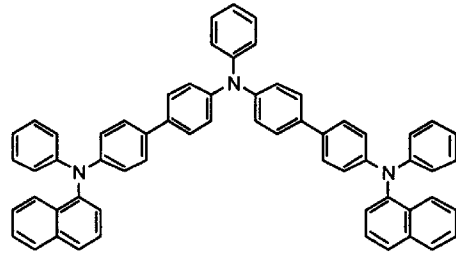
実施例

[0156] ・使用化合物

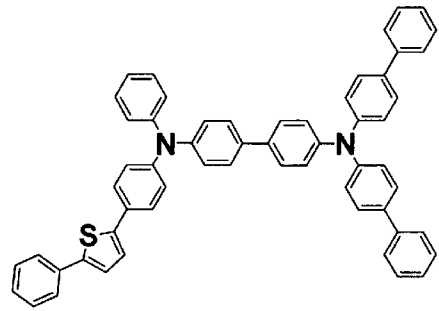
実施例及び比較例で使用した材料と物性値は以下の通りである。

[化30]

[正孔注入材料]



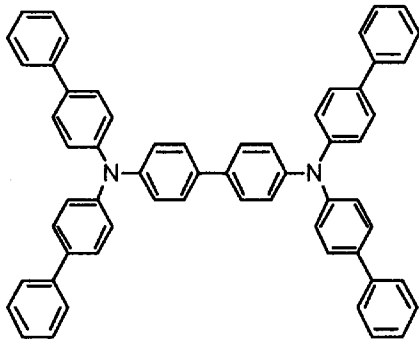
HI1



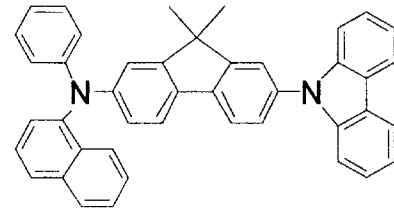
HI2

[化31]

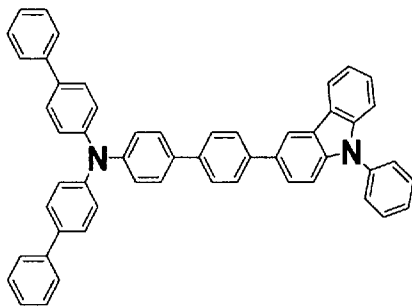
[正孔輸送材料]



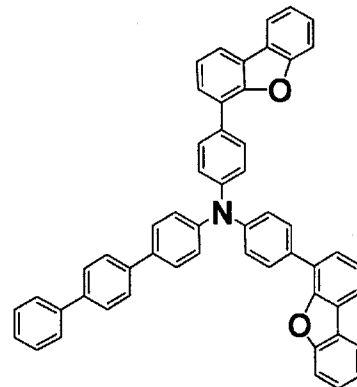
HT1
E^T=2.5eV



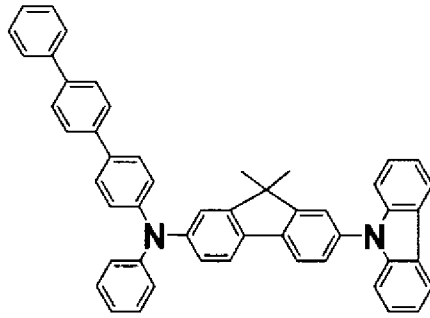
HT2
E^T=2.46eV



HT3
E^T=2.6eV



HT4
E^T=2.58eV

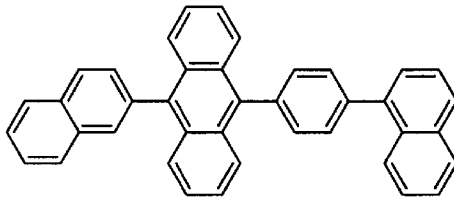


HT5

$E^T=2.56\text{eV}$

[化32]

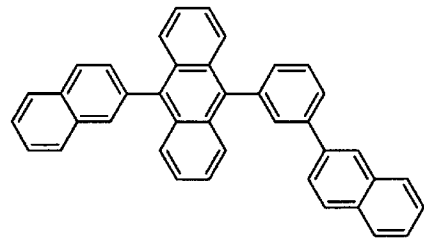
[ホスト材料]



BH1

$E^T=1.83\text{eV}$

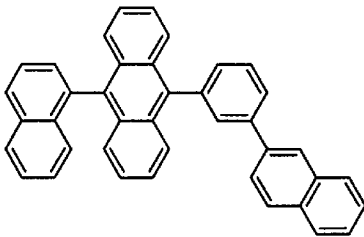
$\tau_{\text{F}}=\tau_{\text{I}}=3\text{eV}$



BH2

$E^T=1.83\text{eV}$

$\tau_{\text{F}}=\tau_{\text{I}}=3\text{eV}$



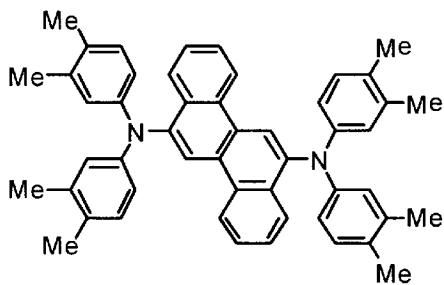
BH3

$E^T=1.83\text{eV}$

$\tau_{\text{F}}=\tau_{\text{I}}=3\text{eV}$

[化33]

[ドープアント材料]

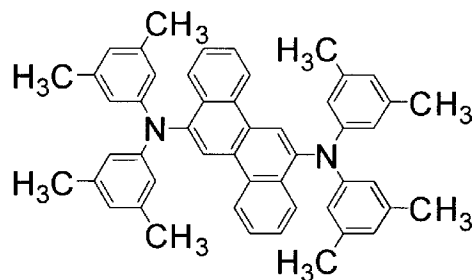


BD1

 $E^T=2.28\text{eV}$

アフィンティ=2.7eV

主ピーク波長 463nm

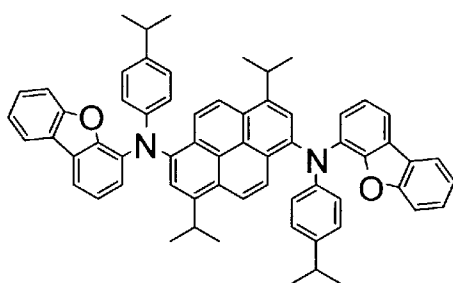


BD2

 $E^T=2.26\text{eV}$

アフィンティ=2.7eV

主ピーク波長 450nm

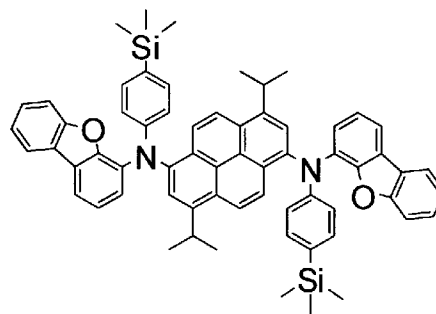


BD3

 $E^T=1.94\text{eV}$

アフィンティ=2.7eV

主ピーク波長 457nm

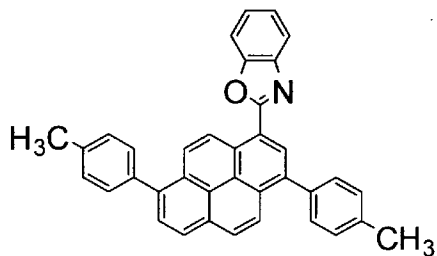


BD4

 $E^T=1.94\text{eV}$

アフィンティ=2.8eV

主ピーク波長 452nm



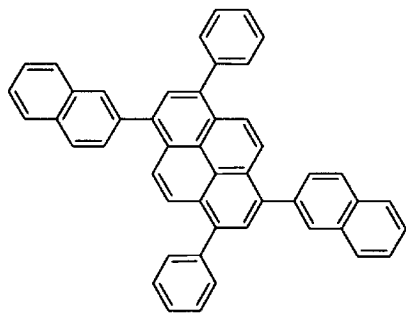
BD5

 $E^T=1.95\text{eV}$

アフィンティ=2.85eV

主ピーク波長 444nm

[化34]

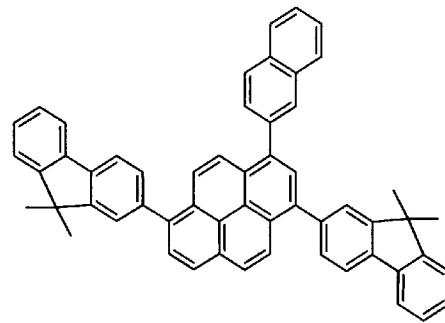


BD6

 $E^T=1.94\text{eV}$

アフィニティ=2.9eV

主ピーク波長 434nm



BD7

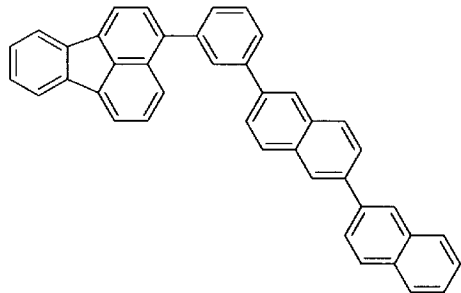
 $E^T=2\text{eV}$

アフィニティ=2.8eV

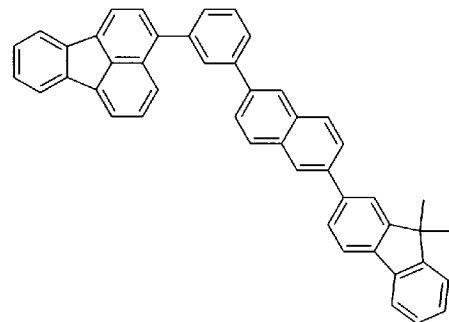
主ピーク波長 436nm

[化35]

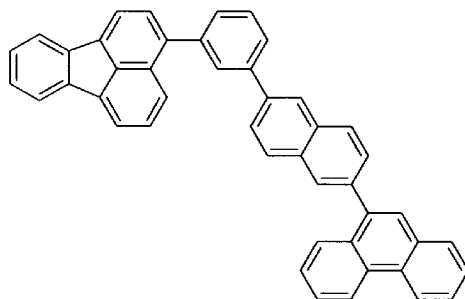
[障壁層材料]



TB1
 $E^T=2.27\text{eV}$
 アフィンティイ=3eV



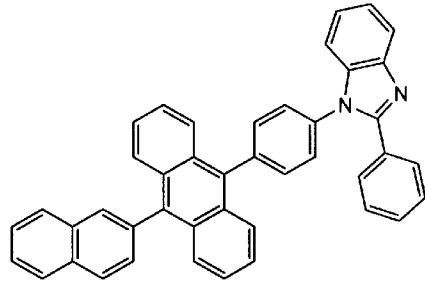
TB2
 $E^T=2.25\text{eV}$
 アフィンティイ=2.9eV



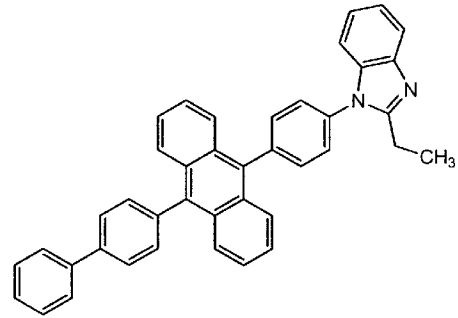
TB3
 $E^T=2.28\text{eV}$
 アフィンティイ=3.1eV

[化36]

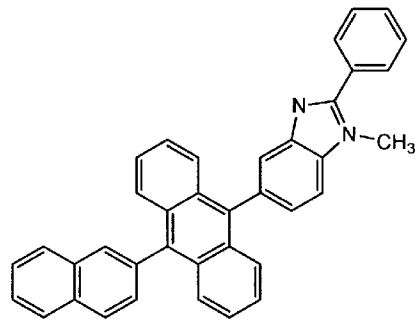
[電子輸送材料]



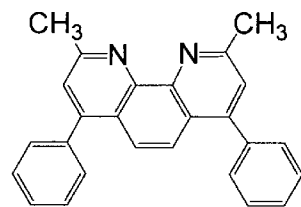
ET1
 $E^T=1.82\text{eV}$
 アフィンティイ=3eV



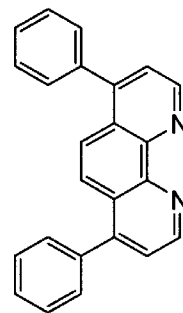
ET2
 $E^T=1.82\text{eV}$
 アフィンティイ=3eV



ET3
 $E^T=1.82\text{eV}$
 アフィンティイ=3eV



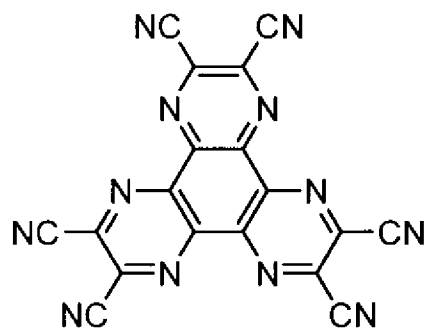
BCP
 $E^T=2.5\text{eV}$
 アフィンティイ=3.2eV
 イオン化ポテンシャル=6.5eV



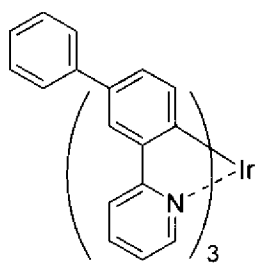
BPhen
 $E^T=2.5\text{eV}$
 アフィンティイ=2.5eV
 イオン化ポテンシャル=6.0eV

[化37]

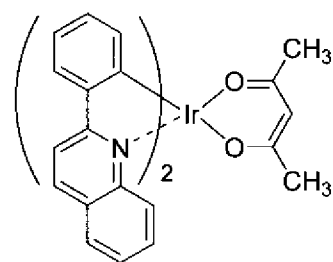
[白色系用材料]



HAT

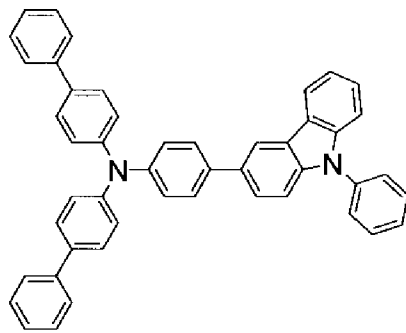


PGD

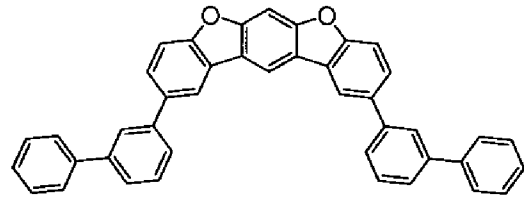


PRD

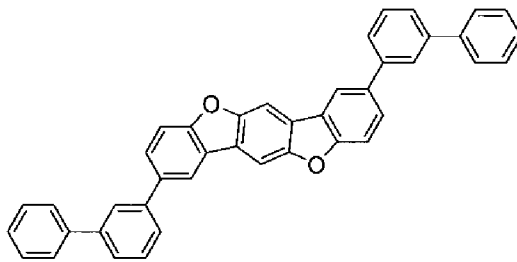
[化38]



HT11



PBH



PGH

[0157] 上記物性値の測定方法は以下の通りである。

(1) 3重項エネルギー (E^T)

市販の装置F-4500 (日立社製) を用いて測定した。 E^T の換算式は以下の通りである。

$$\text{換算式 } E^T (\text{eV}) = 1239.85 / \lambda_{\text{edge}}$$

「 λ_{edge} 」とは、縦軸にりん光強度、横軸に波長をとって、りん光スペクトルを表したときに、りん光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸の交点の波長値を意味する。単位：nm。

[0158] (2) イオン化ポテンシャル

大気下光電子分光装置 (理研計器 (株) 社製：AC-1) を用いて測定した。具体的には、材料に光を照射し、その際に電荷分離によって生じる電子量を測定することにより測定した。

[0159] (3) アフィニティ

イオン化ポテンシャルとエネルギーギャップの測定値から算出した。エネ

ルギーギャップはベンゼン中の吸収スペクトルの吸収端から測定した。具体的には、市販の可視・紫外分光光度計を用いて、吸収スペクトルを測定し、そのスペクトルが立ち上がり始める波長から算出した。

[0160] (4) 電子移動度

インピーダンス分光法を用いて電子移動度評価を行った。以下のような電子オンリーデバイスを作製し、100mVの交流電圧を乗せたDC電圧を印加し複素モジュラスを測定した。モジュラスの虚部が最大となる周波数を f_{max} (Hz) としたとき、応答時間 T (秒) を $T = 1 / 2 / \pi / f_{max}$ として算出し、この値を用いて電子移動度の電界強度依存性を決定した。

- [0161] Al / TB1 (95) / ET1 (5) / LiF (1) / Al
 Al / TB2 (95) / ET1 (5) / LiF (1) / Al
 Al / ET1 (100) / LiF (1) / Al
 Al / Alq₃ (100) / LiF (1) / Al

(括弧内の数値は膜厚。単位：nm)

- [0162] 図9に示すように、障壁層として用いるTB1、TB2の500 (V/cm)^{0.5}、すなわち0.25MV/cmにおける電子移動度はそれぞれ $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、広い電界強度範囲で $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ より大きな値を示した。この値は電子注入層として用いる材料ET1の電子移動度とほぼ同じであることも図9からわかる。なお電界強度0.25MV/cmにおけるAlq₃の電子移動度は $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、BCPの移動度は $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、TB1、TB2より100分の1以下の小さな値であった。またBPhenの電子移動度は、 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ より大きな値を示したものの、TB1、TB2より1桁小さな値であった。

[0163] (5) 内部量子効率の測定方法

特開2006-278035に記載の方法にもとづき発光層内での発光分布と光取出し効率を決定した。その後、分光放射輝度計で測定したELスペクトルを、決定した光取り出し効率で割り、内部ELスペクトルを求め、そ

のスペクトルから求められる内部発生光子数と電子数の比を内部量子効率とした。

[0164] 実施例 1

膜厚 130 nm の ITO が成膜された ITO 基板の上に、HI 1、HT 1、BH 1、BD 1、TB 1、ET 1 を順次蒸着し、下記の構成からなる素子を得た。括弧内は膜厚（単位：nm）を示す。

ITO (130) / HI 1 (50) / HT 1 (45) / BH 1 : BD 1 (25 : 5 wt %) / TB 1 (5) / ET 1 (20) / LiF (1) / Al (80)

[0165] 比較例 1

実施例 1 において、発光層の膜厚を 30 nm とし、障壁層 TB 1 を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様に素子を作製した。

ITO (130) / HI 1 (50) / HT 1 (45) / BH 1 : BD 1 (30 : 5 wt %) / ET 1 (20) / LiF (1) / Al (80)

[0166] 比較例 2

実施例 1 において、TB 1 の代わりに BH 1 を用いた他は実施例 1 と同様にして下記の構成からなる素子を得た。

ITO (130) / HI 1 (50) / HT 1 (45) / BH 1 : BD 1 (25 : 5 wt %) / BH 1 (5) / ET 1 (20) / LiF (1) / Al (80)

[0167] 実施例 2

実施例 1 において、BH 1 : BD 1 の膜厚を 27.5 nm とし、TB 1 の膜厚を 2.5 nm とした他は実施例 1 と同様にして下記の構成からなる素子を得た。

ITO (130) / HI 1 (50) / HT 1 (45) / BH 1 : BD 1 (27.5 : 5 wt %) / TB 1 (2.5) / ET 1 (20) / LiF (1) / Al (80)

[0168] 実施例 3

実施例 1 において、BH1 : BD1 の膜厚を 20 nm とし、TB1 の膜厚を 10 nm とした他は実施例 1 と同様にして下記の構成からなる素子を得た。

ITO (130) / HI1 (50) / HT1 (45) / BH1 : BD1 (20 ; 5%) / TB1 (10) / ET1 (20) / LiF (1) / Al (80)

[0169] 実施例 4

実施例 1 において、HT1 の代わりに HT2 を用い、TB1 の代わりに TB2 を用いた他は実施例 1 と同様にして下記の構成からなる素子を得た。

ITO (130) / HI1 (50) / HT2 (45) / BH1 : BD1 (25 : 5 wt%) / TB2 (5) / ET1 (20) / LiF (1) / Al (80)

[0170] 比較例 3

実施例 1 において、TB1 の代わりに BCP を用いた他は実施例 1 と同様にして下記の構成からなる素子を得た。

ITO (130) / HI1 (50) / HT1 (45) / BH1 : BD1 (25 : 5 wt%) / BCP (5) / ET1 (20) / LiF (1) / Al (80)

[0171] 比較例 4

実施例 1 において、TB1 の代わりに BPhen を用いた他は実施例 1 と同様にして下記の構成からなる素子を得た。

ITO (130) / HI1 (50) / HT1 (45) / BH1 : BD1 (25 : 5 wt%) / BPhen (5) / ET1 (20) / LiF (1) / Al (80)

[0172] 評価例 1

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 4 で得られた素子について以下の評価を行った。結果を表 1 に示す。

(1) 初期性能 (電圧、色度、電流効率、外部量子効率、主ピーク波長)

電流値が 1 mA/cm^2 となるように素子に電圧を印加し、そのときの電圧

値を測定した。またそのときのEL発光スペクトルを分光放射輝度計（CS-1000：コミカミノルタ社製）を用いて計測した。得られた分光放射輝度スペクトルから、色度、電流効率（cd/A）、外部量子効率（%）、主ピーク波長（nm）を算出した。

[0173] (2) 初期性能（TTF由来の発光比率）

パルスジェネレータ（アジレント社製8114A）から出力した電圧パルス波形（パルス幅：500マイクロ秒、周波数：20Hz、電圧：0.1～100mA/cm²相当の電圧を印加し、EL発光を光電子増倍管（浜松ホトニクス社製R928）に入力し、パルス電圧波形とEL発光とを同期させてオシロスコープ（テクトロニクス社製2440）に取り込んで過渡EL波形を得た。これを解析してTTF由来の発光比率（TTF比率）を決定した。

なお、TTF現象による内部量子効率の向上は62.5%が理論的限界と考えられ、この場合のTTF由来の発光比率は60%になる。

[0174] [表1]

	電圧 (V)	CIE _x	CIE _y	L/J (cd/A)	EQE (%)	λ _p (nm)	TTF 比率 (%)
実施例 1	3.38	0.132	0.164	11.7	9.41	467	28.7
比較例 1	3.51	0.134	0.162	9.07	7.30	466	12.5
比較例 2	3.51	0.134	0.164	8.72	7.02	466	12.0
実施例 2	3.42	0.134	0.162	10.8	8.72	467	27.3
実施例 3	3.39	0.133	0.162	10.9	8.80	466	27.9
実施例 4	3.42	0.134	0.160	11.8	9.49	466	29.1
比較例 3	4.15	0.133	0.162	8.1	6.48	466	10.3
比較例 4	3.87	0.134	0.160	8.5	6.84	466	10.6

[0175] (1) BH1のイオン化ポテンシャル、アフィニティがそれぞれ6.0eV、3.0eVであるのに対し、BD1のイオン化ポテンシャル、アフィニティはそれぞれ5.5eV、2.7eVであるため、BD1は正孔トラップ性を有する。また、BD1の3重項エネルギーは2.28eVであり、BH1の3重項エネルギー1.83eVより大きい。また、障壁層TB1の3重項エネルギーは2.27eVであり、BH1の3重項エネルギーよりも大きい。

- [0176] (2) 3重項エネルギーがホストに比べて大きな障壁層TB1を用いた実施例1では、電流密度 1 mA/cm^2 において色度 CIE_y 値が0.164という良好な青色において電流効率 11.7 cd/A 、外部量子効率 9.41% 、TTFR比率が 28.7% という非常に高効率な素子であった。なお電流密度 $0.1\sim 100\text{ mA/cm}^2$ の範囲におけるTTFR比率の最大値は電流密度 10 mA/cm^2 において 30.5% であり、 30% を超える値を示した。
- [0177] 一方、障壁層を用いていない比較例1では、同じ色度ながら電流効率は 9.07 cd/A という低い値を示し、TTFR比率も 12.5% という小さな値となった。電子注入層に用いた材料ET1の3重項エネルギーが 1.82 eV であり、ホストBH1の3重項準位 1.83 eV より小さいため、3重項励起子が電子注入層側へ拡散したことが原因と考えられる。また、障壁層としてホストと同じBH1を用いた比較例2においても、電流効率 8.72 cd/A という低い値であった。
- [0178] 図10に実施例1と比較例1の 1 mA/cm^2 通電時の過渡EL波形を示す。障壁層を設けた実施例1においてはTTFR由来の遅延発光が大きく観測されたのに対し、障壁層を有していない比較例1においては、遅延発光が小さいだけでなく電圧除去後の速い減衰成分（再結合直後の1重項励起子由来の発光）の減衰時間が、実施例1に比べて速くなっている。障壁層を設けることで電子—正孔のキャリアバランスも向上していることがわかる。
- [0179] 図11は 0.1 mA/cm^2 から 100 mA/cm^2 という範囲におけるTTFR比率を実施例1と比較例1とで比べたものである。障壁層を入れた実施例1では、低電流密度の領域においても高いTTFR比率を示し、大きく高効率化している。
- [0180] 実施例1において、電流密度 1 mA/cm^2 での内部量子効率を見積もったところ 32.8% であった。TTFR比率は 28.7% であるから、内部量子効率の内訳は1重項励起子の発光が 23.4% 、TTFR由来の発光が 9.4% であった。
- 一方、比較例1の電流密度 1 mA/cm^2 での内部量子効率は 27.2% で

あった。TTF比率は12.5%であるから、内部量子効率の内訳は1重項励起子の発光が23.8%、TTF由来の発光が3.4%であった。このように、障壁層TB1を設けることにより、TTF由来の発光を3.4%から9.4%、すなわち2.8倍に高めることができた。

[0181] (3) また、障壁層TB1の膜厚を変えた実施例2及び3においても実施例1と同程度の高い効率が得られた。

[0182] (4) 実施例4では、実施例1におけるHT1の代わりにHT2を用い、さらに障壁層としてTB1の代わりにTB2を用いたところ、実施例1よりさらに高い効率である11.8cd/Aを得た。HT2の方がBH1のイオン化ポテンシャルに近いこと、発光層に注入される正孔量が増えたためと考えられる。

[0183] (5) 一方、比較例3においては、障壁層としてTB1の代わりにBCPを用いたところ、電圧が4.15Vとなり、実施例1の3.38Vに対して約0.7V高電圧化した。さらに、電流効率は8.1cd/A、外部量子効率は6.48%という低い値となった。TTF比率は10.3%という低い値であり、電子移動度の小さなBCPを用いることでTTF現象が阻害されたものと考えられる。

[0184] (6) さらに、比較例4においては、障壁層としてTB1の代わりにBPhenを用いたところ、電圧は3.87Vであり、実施例1に比べて0.5Vの高電圧化に留まったものの、電流効率は8.5cd/A、外部量子効率は6.84%という低い値となった。TTF比率は10.6%という低い値であり、BH1に比べてアフィニティが0.5eV小さなBPhenを用いることでTTF現象が阻害されたものと考えられる。

[0185] 実施例5

実施例1と同様にして、下記の構成からなる素子を得た。括弧内は膜厚（単位：nm）を示す。

ITO (130) / HI1 (50) / HT1 (45) / BH2 : BD2 (25 : 5%) / TB2 (5) / ET2 (20) / LiF (1) / Al (80)

[0186] 実施例 6

実施例 1 と同様にして、下記の構成からなる素子を得た。

I T O (1 3 0) / H I 1 (5 0) / H T 1 (4 5) / B H 2 : B D 2 (2 5 : 5 %) / T B 3 (5) / E T 2 (2 0) / L i F (1) / A l (8 0)

[0187] 実施例 7

実施例 1 と同様にして、下記の構成からなる素子を得た。

I T O (1 3 0) / H I 1 (5 0) / H T 1 (4 5) / B H 2 : B D 3 (2 5 : 5 %) / T B 2 (5) / E T 2 (2 0) / L i F (1) / A l (8 0)

[0188] 実施例 8

実施例 1 と同様にして、下記の構成からなる素子を得た。

I T O (1 3 0) / H I 1 (5 0) / H T 1 (4 5) / B H 2 : B D 3 (2 5 : 5 %) / T B 3 (5) / E T 2 (2 0) / L i F (1) / A l (8 0)

[0189] 評価例 2

実施例 5 ~ 8 の素子について、評価例 1 と同様に評価した結果を表 2 に示す。

[表2]

	電圧 (V)	CIE _x	CIE _y	L/J (cd/A)	η	EQE (%)	λ_p (nm)
					(lm/W)		
実施例 5	3.88	0.136	0.112	8.3	6.7	8.6	459
実施例 6	3.63	0.136	0.112	9.0	7.8	9.3	459
実施例 7	3.94	0.128	0.144	10.9	8.7	9.7	466
実施例 8	3.69	0.128	0.142	11.7	9.9	10.4	466

実施例 5、6 は、B H 2、B D 2 の組み合わせを用いても、高い E Q E が得られることを示す。ここで T B 3 の A f は 3. 1 e V であり電子注入性が向上することで低電圧化し、効率も向上したと考えられる。

実施例 7、8 は、B H 2、B D 3 の組み合わせを用いても、高い E Q E が得られることを示す。ここで T B 3 の A f は 3. 1 e V であり電子注入性が向上することで低電圧化し、効率も向上したと考えられる。

[0190] 実施例 9

実施例 1 と同様にして、下記の構成からなる素子を得た。括弧内は膜厚（単位：nm）を示す。

I T O (1 3 0) / H I 2 (5 0) / H T 5 (4 5) / B H 3 : B D 5 (2 5 ; 2 . 5 %) / T B 2 (5) / E T 2 (2 0) / L i F (1) / A l (8 0)

[0191] 実施例 1 0

実施例 1 と同様にして、下記の構成からなる素子を得た。

I T O (1 3 0) / H I 2 (5 0) / H T 5 (4 5) / B H 3 : B D 6 (2 5 ; 2 . 5 %) / T B 2 (5) / E T 2 (2 0) / L i F (1) / A l (8 0)

[0192] 実施例 1 1

実施例 1 と同様にして、下記の構成からなる素子を得た。

I T O (1 3 0) / H I 2 (5 0) / H T 5 (4 5) / B H 3 : B D 7 (2 5 ; 2 . 5 %) / T B 2 (5) / E T 2 (2 0) / L i F (1) / A l (8 0)

[0193] 比較例 5

T B 2 を成膜しなかったこと以外は実施例 1 0 と同様にして順次成膜し、下記の構成からなる素子を得た。

I T O (1 3 0) / H I 2 (5 0) / H T 5 (4 5) / B H 3 : B D 6 (2 5 ; 2 . 5 %) / E T 2 (2 0) / L i F (1) / A l (8 0)

[0194] 比較例 6

T B 2 を成膜しなかったこと以外は実施例 1 1 と同様にして順次成膜し、下記の構成からなる素子を得た。

I T O (1 3 0) / H I 2 (5 0) / H T 5 (4 5) / B H 3 : B D 7 (2 5 ; 2 . 5 %) / E T 2 (2 0) / L i F (1) / A l (8 0)

[0195] 評価例 3

実施例 9 ~ 1 1、比較例 5、6 の素子について、評価例 1 と同様に評価した結果を表 3 に示す。

[表3]

	電圧 (V)	CIE _x	CIE _y	L/J (cd/A)	EQE (%)	λ _p (nm)	TTF 比率 (%)
実施例 9	3.81	0.145	0.125	8.90	8.17	454	34.9
実施例 10	3.77	0.148	0.064	4.92	7.75	444	31.5
実施例 11	3.78	0.148	0.068	5.12	7.73	445	33.2
比較例 5	3.52	0.148	0.064	3.50	5.54	445	6.2
比較例 6	3.51	0.149	0.063	3.33	5.35	444	5.0

実施例 9～11では、BDとしてBD5、BD6、BD7を使用した。実施例 10及び11はCIE_y値が0.06程度の非常に濃い青色であり、そのために効率が低いもののいずれもTTF比率は30%を上回る値を示した。

一方、比較例5、6は実施例10、11の構成のうちTB2を用いない場合であり、TTF比率はそれぞれ6.2%、5.0%となった。これらの結果よりBD6、7を用いた場合でもTB2がTTF効率の向上に寄与していることが示された。

[0196] 実施例 12

実施例1と同様にして、下記を順次積層した構成からなる素子を得た。括弧内は膜厚（単位：nm）を示す。

陽極 ITO (130)

正孔注入層 HI2 (70)

正孔輸送層 HT4 (10) / HT11 (10)

赤緑発光層 PBH : PGD : PRD (50 ; 10%, 0.3%)

正孔障壁層 PGH (10)

電子輸送層 ET1 (10) / ET3 (5)

中間層 Li₂O (0.1) / HAT (20)

正孔注入層 HI2 (50)

正孔輸送層 HT 2 (40) / HT 4 (5)
 青発光層 BH 2 : BD 4 (25 ; 5%)
 障壁層 TB 2 (5)
 電子輸送層 ET 2 (25)
 電子注入層 LiF (1)
 電極 Al (80)

[0197] 比較例 7

TB 2 を成膜しなかったこと以外は実施例 12 と同様にして順次成膜し、
 下記の構成からなる素子を得た。

陽極 ITO (130)
 正孔注入層 HI 2 (70)
 正孔輸送層 HT 4 (10) / HT 11 (10)
 赤緑発光層 PBH : PGD : PRD (50 ; 10%, 0.3%)
 正孔障壁層 PGH (10)
 電子輸送層 ET 1 (10) / ET 3 (5)
 中間層 Li₂O (0.1) / HAT (20)
 正孔注入層 HI 2 (50)
 正孔輸送層 HT 2 (40) / HT 4 (5)
 青発光層 BH 2 : BD 4 (25 ; 5%)
 電子輸送層 ET 2 (25)
 電子注入層 LiF (1)
 電極 Al (80)

[0198] 評価例 4

実施例 12、比較例 7 の素子について、評価例 1 と同様に評価した結果を
 表 4 に示す。

[表4]

	電圧 (V)	CIE _x	CIE _y	L/J (cd/A)	EQE (%)
実施例 12	10.4	0.283	0.307	62.4	29.4
比較例 7	10.1	0.305	0.336	59.7	26.4

実施例 12 は、障壁層 TB2 を青発光層に隣接させた青色蛍光部分と赤・緑りん光部分とを中間層を介して積層することで、白色発光を示した。一方比較例 7 は障壁層 TB2 を用いていない。比較例 7 は EQE 26.4%、CIE 色度 (0.305, 0.336) であるが、実施例 12 では EQE 29.4%、CIE 色度 (0.283, 0.307) となった。障壁層 TB2 を挿入することで効率は 3% 向上し、CIE_x は 0.022、CIE_y は 0.029 小さくなっている。これは障壁層 TB2 を挿入することで発光の青色成分が増大し、より理想的な白色を実現することが可能であることを示している。

産業上の利用可能性

[0199] 本発明の有機 EL 素子は、低消費電力化が望まれる大型テレビ向け表示パネルや照明パネル等に用いることができる。

[0200] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 陽極と、発光層と、障壁層と、電子注入層と、陰極とをこの順に備え、
- 前記発光層は、ホストと、主ピーク波長が550nm以下の蛍光発光を示すドーパントとを含み、
- 前記ドーパントのアフィニティ A_d が前記ホストのアフィニティ A_h より小さく、
- 前記ドーパントの3重項エネルギー E^T_d が前記ホストの3重項エネルギー E^T_h がより大きく、
- 前記障壁層の3重項エネルギー E^T_b が E^T_h より大きく、前記障壁層が炭化水素芳香族化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項2] 前記陽極と発光層の間に正孔輸送帯域を備え、
- 前記正孔輸送帯域内に、前記発光層に隣接して正孔輸送層が設けられ、前記正孔輸送層の3重項エネルギー E^T_{ho} が E^T_h より大きい、
- 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項3] 前記炭化水素芳香族環化合物が、多環芳香族化合物である請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4] 前記電子注入層を構成する材料が前記障壁層を構成する材料と同一である請求項1～3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。
- [請求項5] 前記電子注入層を構成する材料が前記障壁層を構成する材料と同一であり、かつ前記電子注入層にドナーがドーピングされている請求項1～3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。
- [請求項6] 前記ドーパントがピレン誘導体、アミノアントラセン誘導体、アミノクリセン誘導体、アミノピレン誘導体から選ばれる材料である請求項1～5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。
- [請求項7] 前記障壁層を構成する材料の電子移動度が、電界強度0.04～0

5 MV/cmの範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である請求項1～6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。

[請求項8] 前記電子注入層を構成する材料の電子移動度が、電界強度0.04～0.5 MV/cmの範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である請求項1～7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。

[請求項9] 前記障壁層のアフィニティ A_b 、前記電子注入層のアフィニティ A_e が $A_e - A_b < 0.2 \text{ eV}$ で表わされる関係を満たす請求項1～8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。

[請求項10] 前記ホストが環式構造以外に二重結合を含まない化合物である請求項1～9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。

[請求項11] 前記ドーパントが環式構造以外に二重結合を含まない化合物である請求項1～10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。

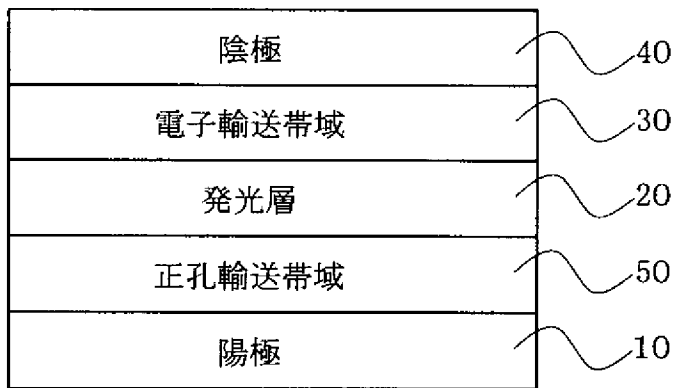
[請求項12] 陽極と、発光層と、電子輸送帯域と、陰極とをこの順に備え、
前記発光層は、ホストと、主ピーク波長が550 nm以下の蛍光発光を示すドーパントを含み、
前記ドーパントのアフィニティレベル A_d が前記ホストのアフィニティレベル A_h より小さく、
前記ドーパントの3重項エネルギー E^T_d が前記ホストの3重項エネルギー E^T_h がより大きく、
前記電子輸送帯域内に、前記発光層に隣接して障壁層が設けられ、前記障壁層を形成する材料の3重項エネルギー E^T_b が E^T_h より大きく、電流効率（単位： cd/A ）が最大となる印加電圧において、前記発光層に生成する3重項励起子同士が衝突して生成する1重項励起子由来の発光強度が、全発光強度に対して30%以上である
有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項13] 前記陽極と前記陰極の間に2つ以上の発光層を有し、2つの発光層

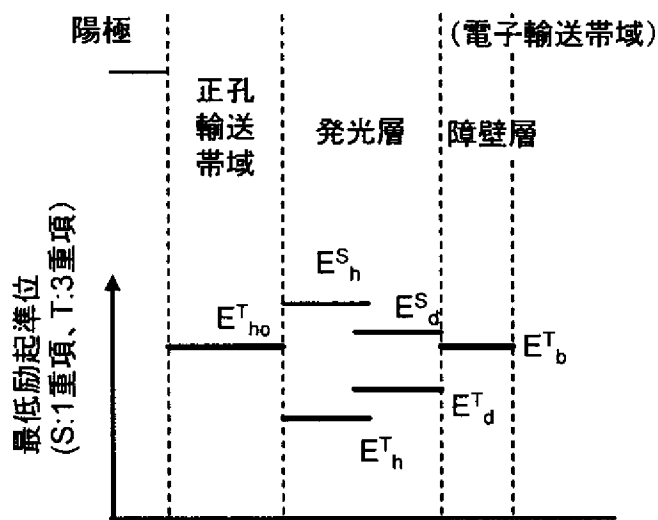
の間に中間層を備える請求項 1～12 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項14] 前記陽極と前記陰極の間に複数の発光層を含み、第一の発光層と第二の発光層の間に電荷障壁層を備える請求項 1～12 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。

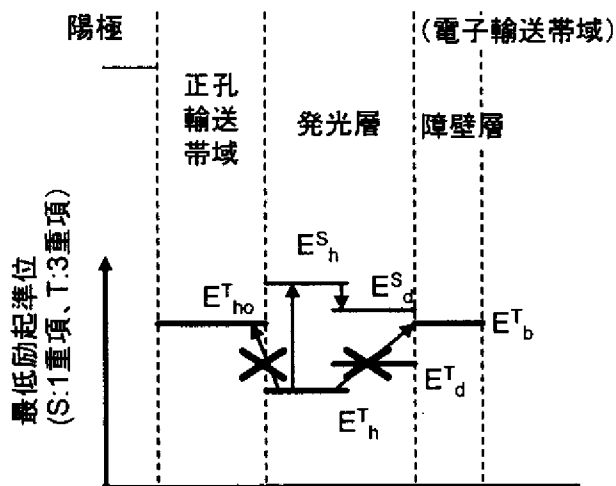
[図1]



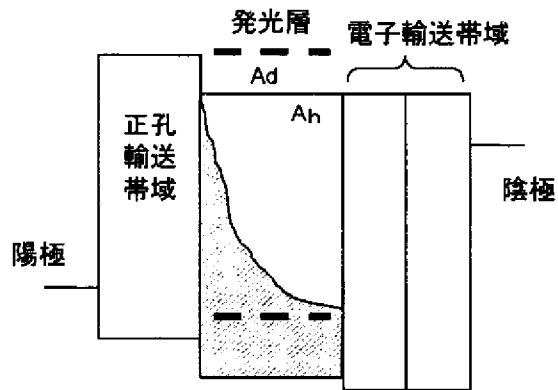
[図2A]



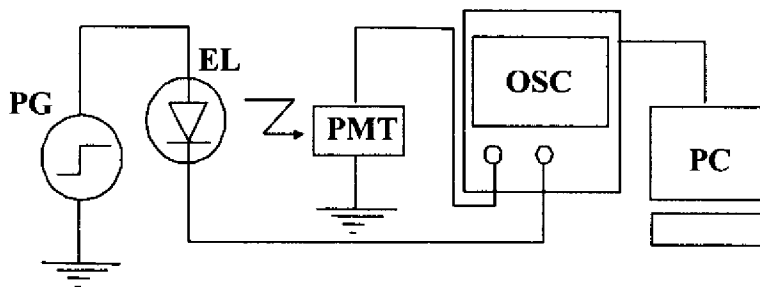
[図2B]



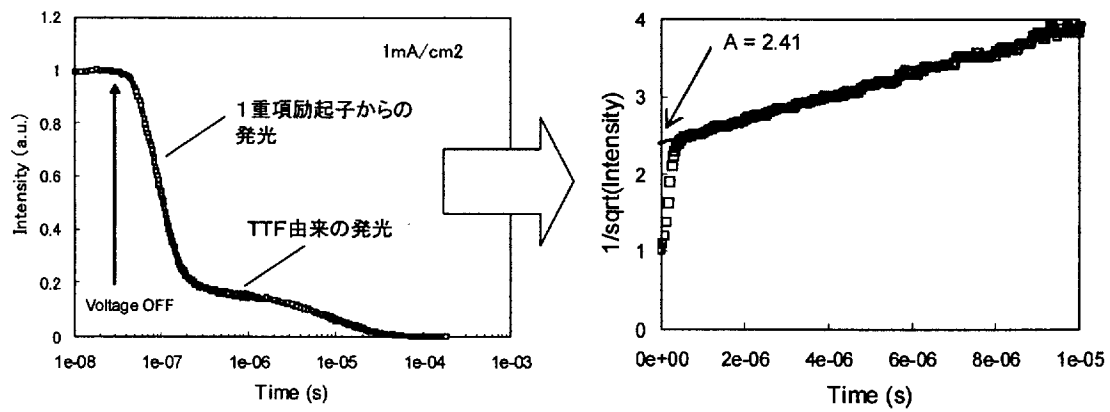
[図3]



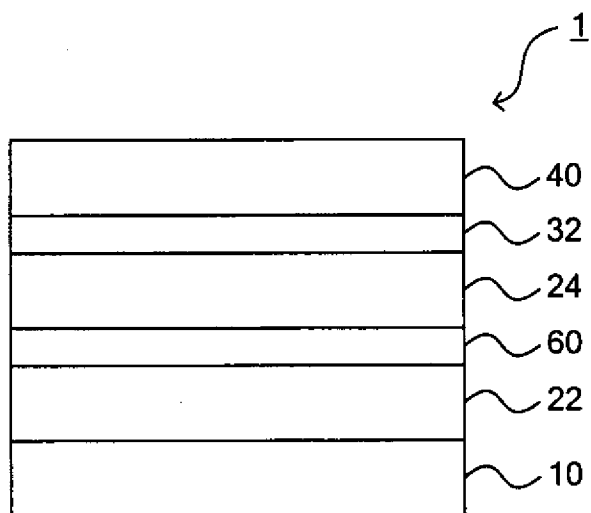
[図4]



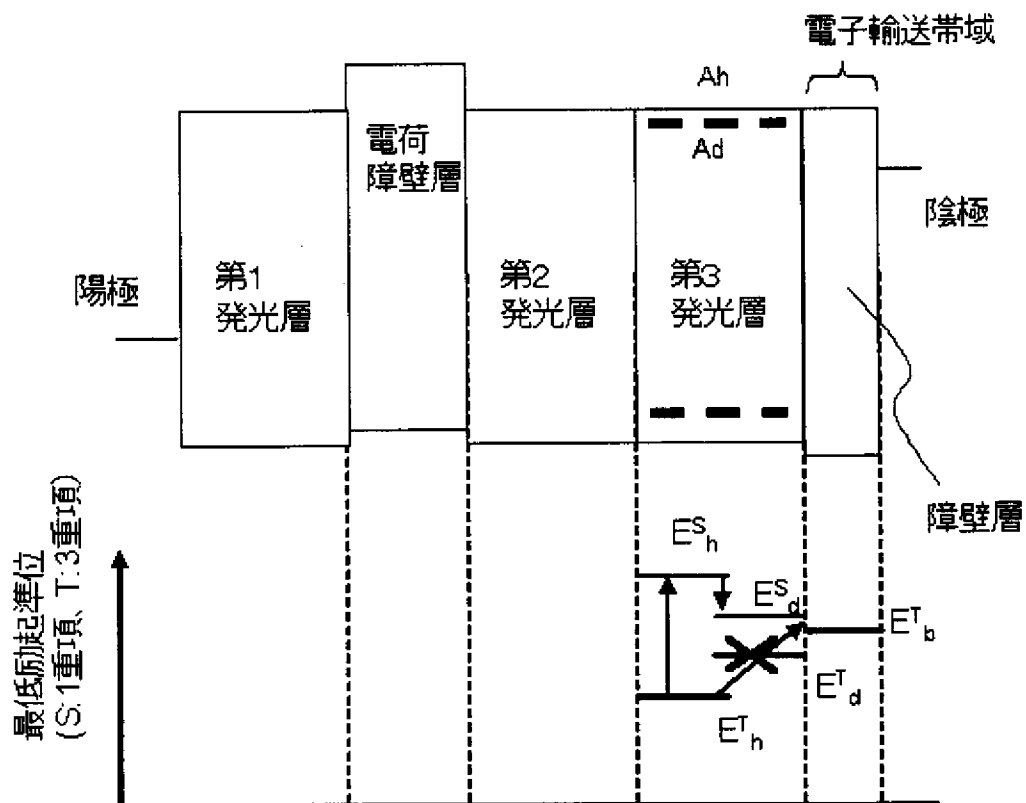
[図5]



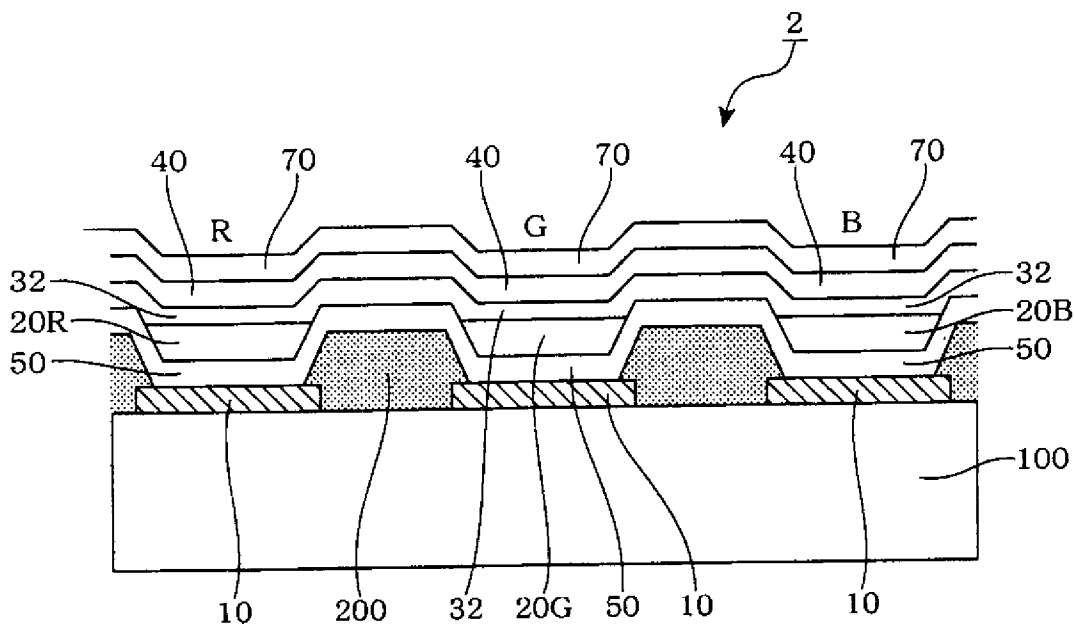
[图6]



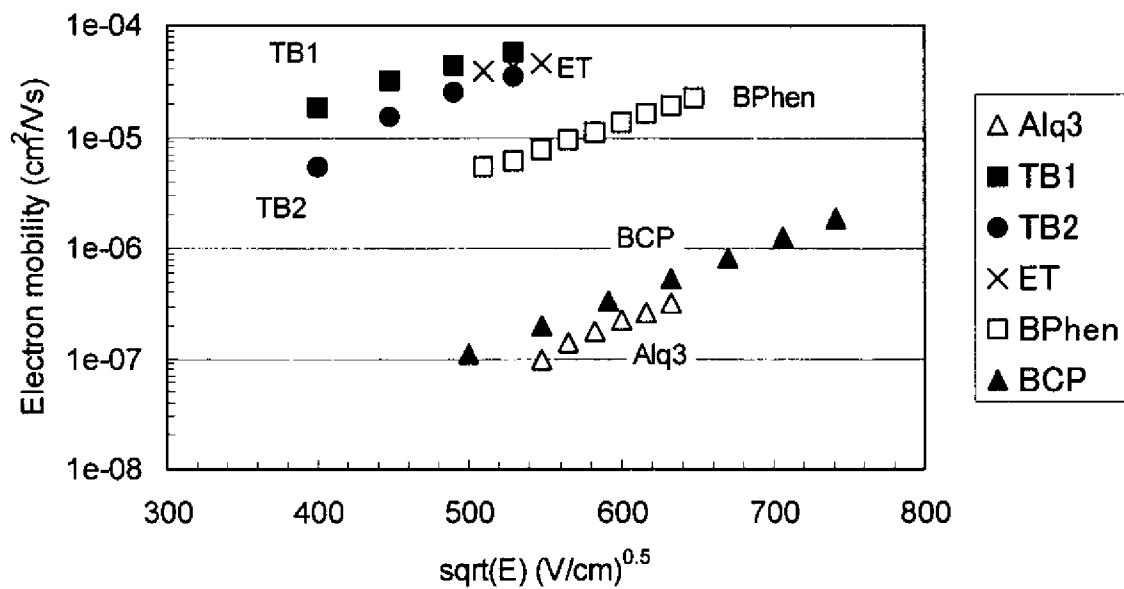
[图7]



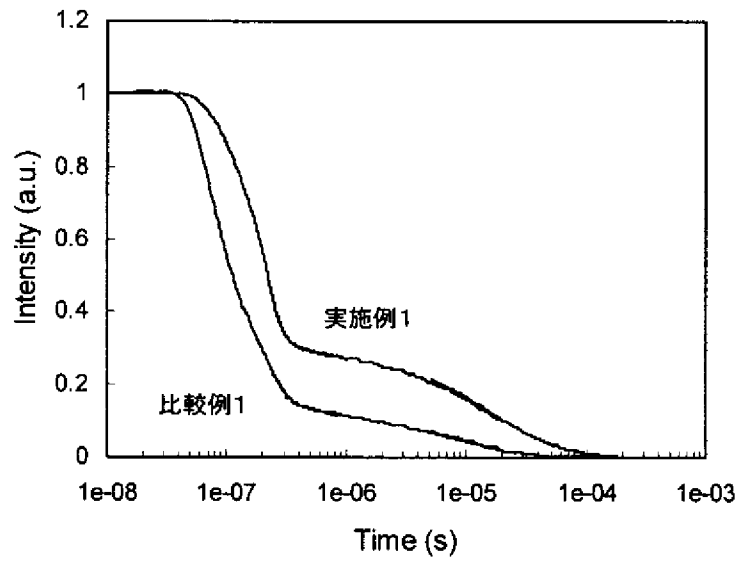
[**図8**]



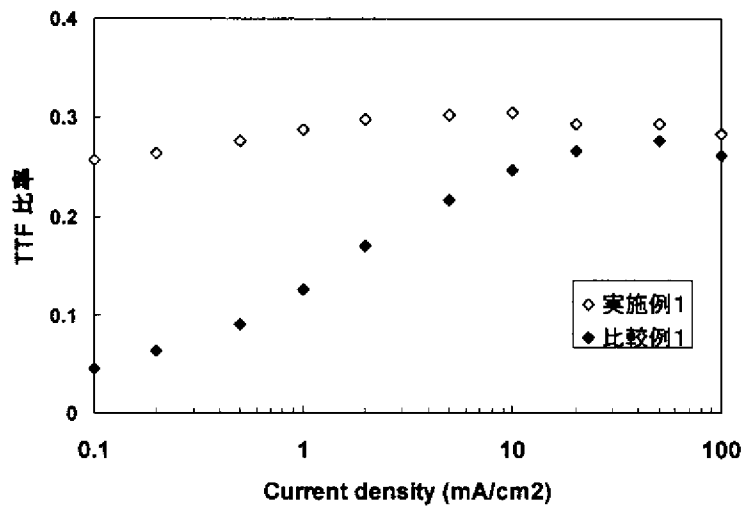
[**図9**]



[图10]



[图11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01) i, H05B33/12(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, H05B33/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII),
Science Citation Index Expanded (Web of Science)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	Shizuo TOKITO, "Yuki EL Device no Ko Koritsuka", THE CHEMICAL TIMES 2010 no.2 (whole no.216), page 5, '4.2.Sanjuko-Sanjuko Shometsu no Katsuyo', fig. 6	1-14
A	Chimed Ganzorig and Masamichi Fujihira, 'Evidence for enhanced electrofluorescence emission through triplet-triplet annihilation in organic electroluminescent devices', Dai 49 Kai Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies (2002.3 Tokai University Shonan Gakusha), page 1314, 28a-YE-4	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 application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 August, 2010 (18.08.10)Date of mailing of the international search report
31 August, 2010 (31.08.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003434

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Chimed Ganzorig and Masamichi Fujihira, 'A possible mechanism for enhanced electrofluorescence emission through triplet-triplet annihilation in organic electroluminescent devices' Applied Physics Letters, Vol.81 No.17 pp.3137-3139, 21 October 2002	1-14
A	D.Y.kondakov, 'Characterization of triplet-triplet annihilation in organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives' Journal of Applied Physics, 102, 114504(2007)	1-14
A	D.V.Kondakov et al, 'Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes' Journal of Applied Physics 106, 124510(2009)	1-14
A	Bernhard NICKEL et al, 'DELAYED FLUORESCENCE FROM THE LOWEST ¹ B _{3u} ⁺ STATE OF ANTHRACENE, DUE TO HETERO-TRIPLET-TRIPLET ANNIHILATION OF ³ ANTHRACENE* AND ³ XANTHONE*', Chemical Physics (1982)365-376	1-14
A	JP 2007-59903 A (International Business Machines Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), claims 8 to 9; paragraphs [0020] to [0023]; fig. 2 & US 2007/0087220 A1 & KR 10-2007-0024369 A & CN 1921172 A	1-14
A	JP 2008-506798 A (Merck Patent GmbH), 06 March 2008 (06.03.2008), claims; paragraph [0038] & US 2008/0103279 A1 & EP 1766702 A & WO 2006/008068 A1 & DE 102004034140 A & DE 502005005705 D & KR 10-2007-0042147 A & CN 1984939 A & AT 411622 T	1-14
A	JP 2004-214180 A (Canon Inc.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims; paragraphs [0022] to [0024]; fig. 1 (Family: none)	1-14
A	JP 2005-353288 A (Canon Inc.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims; paragraphs [0017] to [0021]; fig. 1 (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003434

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-357972 A (Hitachi, Ltd.), 26 December 2001 (26.12.2001), paragraphs [0009], [0012] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/50, H05B33/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)
Science Citation Index Expanded(Web of Science)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
PA	時任静士, '有機ELデバイスの高効率化' THE CHEMICAL TIMES 2010 No. 2(通巻 216 号), 第5頁「4.2. 三重項-三重項消滅の活用」, 図6	1-14
A	Chimed Ganzorig and Masamichi Fujihira, 'Evidence for enhanced electrofluorescence emission through triplet-triplet annihilation in organic electroluminescent devices' 第49回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集(2002.3 東海大学 湘南学舎)1314頁 28a-YE-4	1-14
A	Chimed Ganzorig and Masamichi Fujihira, 'A possible mechanism for enhanced electrofluorescence emission through triplet-triplet	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、一般的な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

18.08.2010

国際調査報告の発送日

31.08.2010

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯貝 香苗

20

9607

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	annihilation in organic electroluminescent devices' Applied Physics Letters, Vol.81 No.17 pp.3137-3139 21 October 2002	
A	D. Y. kondakov, ' Characterization of triplet-triplet annihilation in organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives' Journal of Applied Physics, 102, 114504(2007)	1-14
A	D. V. Kondakov et al, ' Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes' Journal of Applied Physics 106, 124510(2009)	1-14
A	Bernhard NICKEL et al, ' DELAYED FLUORESCENCE FROM THE LOWEST ¹ B _{3u} ⁺ STATE OF ANTHRACENE, DUE TO HETERO-TRIPLET-TRIPLET ANNIHILATION OF ³ ANTHRACENE* AND ³ XANTHONE*' , Chemical Physics (1982)365-376	1-14
A	JP 2007-59903A(インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション)2007. 03. 08, 【請求項 8】～【請求項 9】 , 【0020】～【0023】 , 【図 2】 & US 2007/0087220 A1 & KR 10-2007-0024369 A & CN 1921172 A	1-14
A	JP 2008-506798 A(メルク パテント ゲーエムベーハー)2008. 03. 06, 【特許請求の範囲】 , 【0038】 & US 2008/0103279 A1 & EP 1766702 A & WO 2006/008068 A1 & DE 102004034140 A & DE 502005005705 D & KR 10-2007-0042147 A & CN 1984939 A & AT 411622 T	1-14
A	JP 2004-214180 A(キヤノン株式会社)2004. 07. 29, 【特許請求の範囲】 , 【0022】～【0024】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2005-353288 A(キヤノン株式会社)2005. 12. 22, 【特許請求の範囲】 , 【0017】～【0021】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2001-357972 A(株式会社日立製作所)2001. 12. 26, 【0009】 , 【0012】 (ファミリーなし)	1-14