

(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
2009年8月27日(27.08.2009)

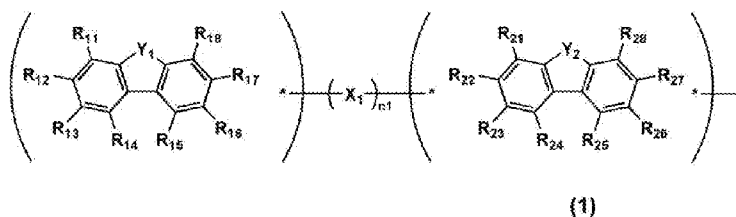
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/104488 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07D 209/86 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/052147
- (22) 国際出願日: 2009年2月9日(09.02.2009)
- (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 2008-038608 2008年2月20日(20.02.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社(Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6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): 新井 賢司 (ARAI, Kenji) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 岩崎 利彦 (IWASAKI, Toshihiko) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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 (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, 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))

(54) Title: WHITE LIGHT-EMITTING ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: Disclosed is a white light-emitting organic electroluminescent device having high luminous efficiency and long life, which is produced by a wet process with excellent productivity. The white light-emitting organic electroluminescent device comprises at least an anode and a cathode on a substrate, while having a plurality of organic layers including a hole-transporting layer, a light-emitting layer and an electron-transporting layer between the anode and the cathode. In this device, all the organic layers are formed one by one by applying a solution or dispersion. The white light-emitting organic electroluminescent device is characterized in that the hole-transporting layer, light-emitting layer and electron-transporting layer are coated in this order, and the hole-transporting layer is polymerized and crosslinked after coating; the light-emitting layer is composed of at least three light-emitting dopant compounds having different emission maximum wavelengths and a light-emitting host compound having a molecular weight of 800-3000 which is represented by general formula (1); and the solvent for the electron-transporting layer is selected from those which do not dissolve the light-emitting layer.

(57) 要約: 本発明は、生産性に優れたウェットプロセスで発光効率が高く、寿命の長い白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。この白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板上に少なくとも陽極、陰極、及び該陽極と陰極間に正孔輸送層、発光層、電子輸送層を含む複数の有機層を有し、全ての有機層が溶液または分散液を1層ずつ塗布する工程により形成された白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送層、発光層、電子輸送層がこの順に塗布され、前記正孔輸送層は塗布後に重合架橋されたものであり、前記発光層は発光極大波長の異なる少なくとも3種の発光ドーパント化合物と下記一般式(1)で表される分子量800~3000の発光ホスト化合物から成り、かつ、前記電子輸送層の溶媒が前記発光層を溶解しない溶媒から選ばれることを特徴とする白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子。【化1】



WO 2009/104488 A1

明 細 書

白色発光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、白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

[0002] 従来、発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(以下、ELDと略記する)がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子(以下、無機EL素子ともいう)や有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子ともいう)が挙げられる。無機EL素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

[0003] 一方、有機EL素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・リン光)を利用して発光する素子であり、数V~数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

[0004] また、有機EL素子は、従来実用に供されてきた主要な光源、例えば、発光ダイオードや冷陰極管と異なり、面光源であることも大きな特徴である。この特性を有効に活用できる用途として、照明用光源や様々なディスプレイのバックライトがある。特に近年、需要の増加が著しい液晶フルカラーディスプレイのバックライトとして用いることも好適である。

[0005] 有機EL素子をこのような照明用光源、あるいはディスプレイのバックライトとして実用するための課題として、発光効率の向上、長寿命化が挙げられる。発光効率の向上、長寿命化の手段として、有機EL素子を構成する有機機能層(以下、有機層ともいう)を、それぞれ別個の機能を有する層を複数積層して構成する方法がある。例えば、正孔輸送層/発光層/電子輸送層のような層構成が挙げられる。

[0006] 一方、有機EL素子の製造プロセスとしては、高真空下での蒸着法、または、スピン

コート法、インクジェット法、キャスト法、スプレー法、印刷法といったウェットプロセスでの製造が挙げられる。

- [0007] 蒸着法は、通常、 10^{-4} Pa以下という高真空条件下で蒸着を行うため、操作が複雑でコストも高くなるといった問題点があり、ウェットプロセスでの製造が注目されている。ウェットプロセスでは大気圧下で製造することができるため、コストが安くすむメリットがある。さらに溶液で調製して薄膜にするため、ドーパント等の調整がしやすく、大面積に対してもムラができにくいという特徴がある。生産性を考慮した場合、全ての有機層をウェットプロセスで形成させることが、最も好ましい方法の一つと考えられる。
- [0008] ウェットプロセスで複数層の有機層を積層する場合の課題の一つとして、溶媒の下地への影響を考慮する必要がある。この問題の解決策として、塗布後に有機層膜を架橋・硬化させることで積層性を向上させるという方法がある。例えば、重合性の有機化合物を正孔輸送層に用いて、重合後、発光層または電子輸送層をウェットプロセスで形成させる方法が開示されている(例えば、特許文献1参照)。しかし、3層以上の有機層を有する場合は、この方法のみではウェットプロセスでの形成は難しい。
- [0009] また、他の手段として、下地の有機物の溶解範囲外の溶解度パラメーターを有する溶媒を用いることで、複数層を積層するといった技術が開示されている(例えば、特許文献2参照)。しかしながら、特許文献2では、発光層のホスト化合物として高分子の有機材料を用いており、この場合、有機材料の高精製化が難しく十分な純度が得られていないため、効率の低下、寿命の低下といった性能の劣化が生じていた。
- [0010] これを改良する手段として、低分子の有機材料を昇華精製した後にウェットプロセスで複数層を形成するといった技術が開示されている(例えば、特許文献3参照)。しかしながら、この技術を用いて、正孔輸送層、発光層、電子輸送層をこの順にウェットプロセスにより形成し、さらに発光層に、ホスト化合物と発光波長の異なる複数の発光ドーパント化合物を含有させて白色発光素子を作製する場合、電子輸送層をウェットプロセスで形成させる際に発光層のドーパント化合物が拡散して、効率、寿命といった性能が劣化するといった問題が生じることが判った。発光層に含まれる全ての有機物の溶解性を考慮した電子輸送層の溶媒の設計は困難であり、改善が求められていた。

特許文献1:特開2002-208481号公報

特許文献2:特開2002-305078号公報

特許文献3:特開2003-317946号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、生産性に優れたウェットプロセスで発光効率が高く、寿命の長い白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

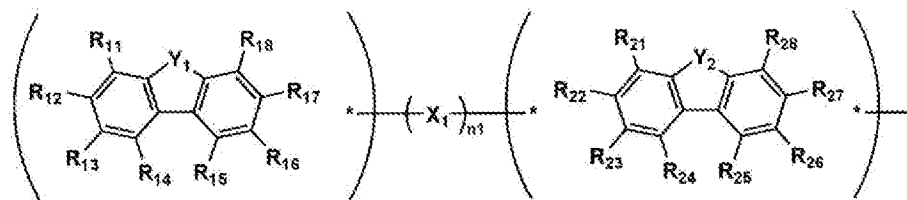
課題を解決するための手段

[0012] 本発明の上記課題は、以下の構成により達成された。

[0013] 1. 基板上に少なくとも陽極、陰極、及び該陽極と陰極間に正孔輸送層、発光層、電子輸送層を含む複数の有機層を有し、全ての有機層が溶液または分散液を1層ずつ塗布する工程により形成された白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送層、発光層、電子輸送層がこの順に塗布され、前記正孔輸送層は塗布後に重合架橋されたものであり、前記発光層は発光極大波長の異なる少なくとも3種の発光ドーパント化合物と下記一般式(1)で表される分子量800~3000の発光ホスト化合物から成り、かつ、前記電子輸送層の溶媒が前記発光層を溶解しない溶媒から選ばれることを特徴とする白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0014] [化1]

一般式(1)

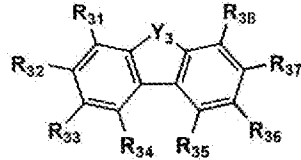


[0015] (式中、Y₁及びY₂はO、SまたはNR₀を表し、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈及びR₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈は水素原子または置換基を表す。ただし、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈及びR₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈の少なくとも1つはX₁との連結に用いられ、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈及びR₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈の少なくとも1つはX₁との連結に用いられる。X₁は下記一般式(2)または(3)で表される2価の連結基を表す。n₁は1以上の整数を表し、n₁が2以上

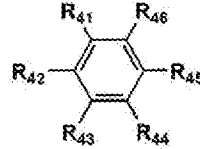
の場合、 X_1 は同じでも異なってもよい。)

[0016] [化2]

一般式(2)



一般式(3)

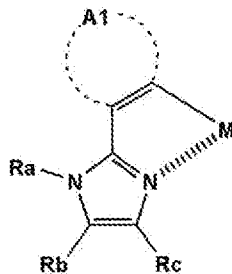


[0017] (式中、 Y_3 はO、Sまたは NR_{30} を表し、 $R_{30} \sim R_{38}$ 及び $R_{41} \sim R_{46}$ は水素原子または置換基を表す。ただし、 $R_{30} \sim R_{38}$ 、 $R_{41} \sim R_{46}$ は各々少なくとも2つは連結に用いられ、また R_{41} と R_{44} が連結に用いられる場合は R_{42} 、 R_{43} 、 R_{45} 、 R_{46} の少なくとも1つは水素原子以外の置換基を有する。)

2. 前記発光ドーパント化合物のうち、発光極大波長が最も短波長である発光ドーパント化合物が、発光極大波長が480nm以下の下記一般式(4)～(6)から選ばれる少なくとも1つの部分構造を有するリン光発光化合物であることを特徴とする前記1記載の白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0018] [化3]

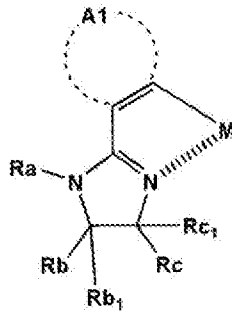
一般式(4)



[0019] (式中、 R_a は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 R_b 、 R_c は各々水素原子または置換基を表し、 A_1 は芳香族環または芳香族複素環を形成するのに必要な残基を表し、 M はIrまたはPtを表す。)

[0020] [化4]

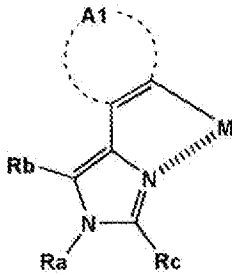
一般式(5)



[0021] (式中、Raは水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、Rb、Rc、Rb₁、Rc₁は各々水素原子または置換基を表し、A1は芳香族環または芳香族複素環を形成するのに必要な残基を表し、MはIrまたはPtを表す。)

[0022] [化5]

一般式(6)



[0023] (式中、Raは水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、Rb、Rcは各々水素原子または置換基を表し、A1は芳香族環または芳香族複素環を形成するのに必要な残基を表し、MはIrまたはPtを表す。)

3. 前記電子輸送層の溶媒が炭素数3~6のアルコール系溶媒であることを特徴とする前記1または2記載の白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0024] 4. 前記一般式(4)~(6)から選ばれる少なくとも1つの部分構造を有するリン光発光化合物が、前記発光ホスト化合物に対して15~30質量%であることを特徴とする前記2または3記載の白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0025] 5. 前記一般式(4)~(6)から選ばれる少なくとも1つの部分構造を有するリン光発

光化合物が、前記発光ホスト化合物に対して20～30質量%であることを特徴とする前記4記載の白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子。

発明の効果

[0026] 本発明により、生産性に優れたウェットプロセスで発光効率が高く、寿命の長い白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができた。

発明を実施するための最良の形態

[0027] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、基板上に少なくとも陽極、陰極、及び該陽極と陰極間に正孔輸送層、発光層、電子輸送層を含む複数の有機層を有し、全ての有機層が溶液または分散液を1層ずつ塗布する工程により形成された白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送層、発光層、電子輸送層がこの順に塗布され、前記正孔輸送層は塗布後に重合架橋されたものであり、前記発光層は発光極大波長の異なる少なくとも3種の発光ドーパント化合物と、前記一般式(1)で表される特定構造を有する分子量800～3000の発光ホスト化合物から成り、かつ、前記電子輸送層の溶媒が前記発光層を溶解しない溶媒から選ばれる白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子により、生産性に優れたウェットプロセスで発光効率が高く、寿命の長い白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子が得られることを見出し、本発明に至った。

[0028] 以下、本発明の白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、単に有機EL素子ともいう)の各構成要素の詳細について、順次説明する。

[0029] 《有機EL素子の層構成》

本発明の有機EL素子の層構成は、陽極、陰極、及び該陽極と陰極間に少なくとも正孔輸送層、発光層、電子輸送層を有する。

[0030] 本発明の有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

(i) 陽極／正孔輸送層／発光層ユニット／電子輸送層／陰極

(ii) 陽極／正孔輸送層／発光層ユニット／電子輸送層／電子注入層／陰極

(iii) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層ユニット／電子輸送層／電子注入層／陰極

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

[0031] 発光層の膜厚は、特に制限はないが、形成する膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2～200nmの範囲に調整することが好ましく、さらに好ましくは5～100nmの範囲に調整される。

[0032] 本発明の有機EL素子の発光層には、前記一般式(1)で表される分子量800～3000の発光ホスト化合物と発光極大波長の異なる少なくとも3種の発光ドーパント化合物を含有する。

[0033] 以下、発光層に含まれる発光ホスト化合物(発光ホストともいう)、発光ドーパント化合物(発光ドーパントともいう)について詳細に説明する。

[0034] (発光ホスト)

本発明において発光ホストとは、発光層に含有される化合物の中でその層中での質量比が20%以上であり、かつ室温(25℃)においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物と定義される。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

[0035] 本発明において、発光ホストは前記一般式(1)で表される分子量800～3000の化合物であることを特徴とする。ここで、一般式(1)の化合物について説明する。

[0036] 一般式(1)において、 Y_1 及び Y_2 はO、SまたはNR₀を表し、 R_0 、 R_{11} ～ R_{18} 及び R_{21} ～ R_{28} は水素原子または置換基を表す。ただし、 R_{11} ～ R_{18} 及び R_0 の少なくとも1つはX₁との連結に用いられ、 R_{21} ～ R_{28} 及び R_0 の少なくとも1つはX₁との連結に用いられる。X₁は前記一般式(3)または(4)で表される2価の連結基を表す。n₁は1以上の整数を表し、n₁が2以上の場合、X₁は同じでも異なってもよい。

[0037] 一般式(3)、(4)において、 Y_3 はO、SまたはNR₃₀を表し、 R_{30} ～ R_{38} 及び R_{41} ～ R_{46} は水素原子または置換基を表す。ただし、 R_{30} ～ R_{38} 、 R_{41} ～ R_{46} は各々少なくとも2つは

連結に用いられ、また R_{41} と R_{44} が連結に用いられる場合は R_{42} 、 R_{43} 、 R_{45} 、 R_{46} の少なくとも1つは水素原子以外の置換基を有する。

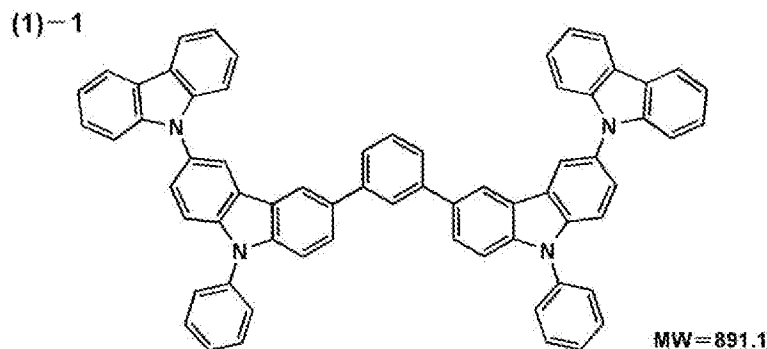
[0038] R_0 、 R_{11} 、 R_{18} 及び R_{21} 、 R_{28} 、さらに R_{30} 、 R_{38} 及び R_{41} 、 R_{46} が表す置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、*p*-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キノゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオ

キシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例

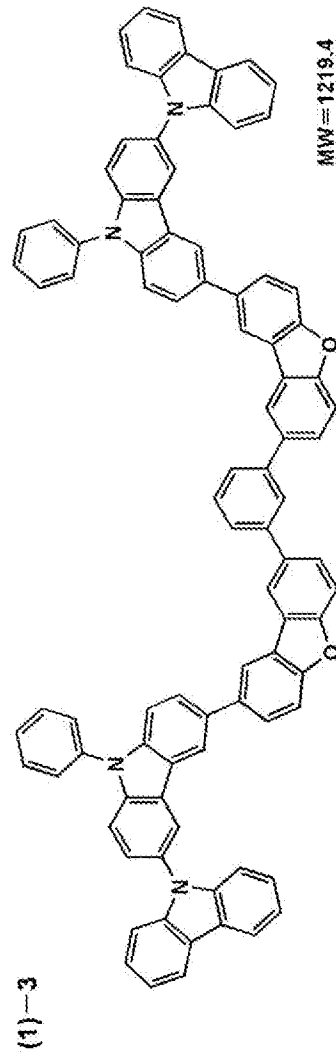
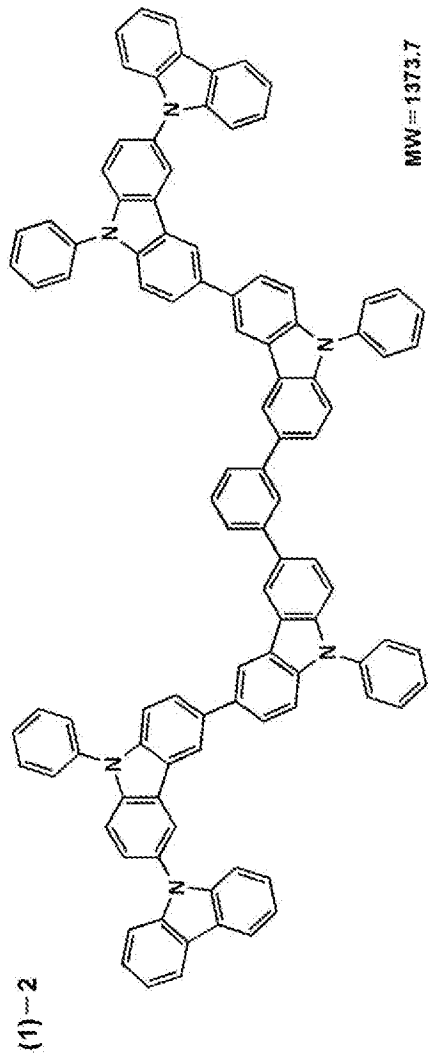
例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。

[0039] 以下、一般式(1)で表される分子量800~3000の化合物例を下記に示すが、これらに限定されるわけではない。

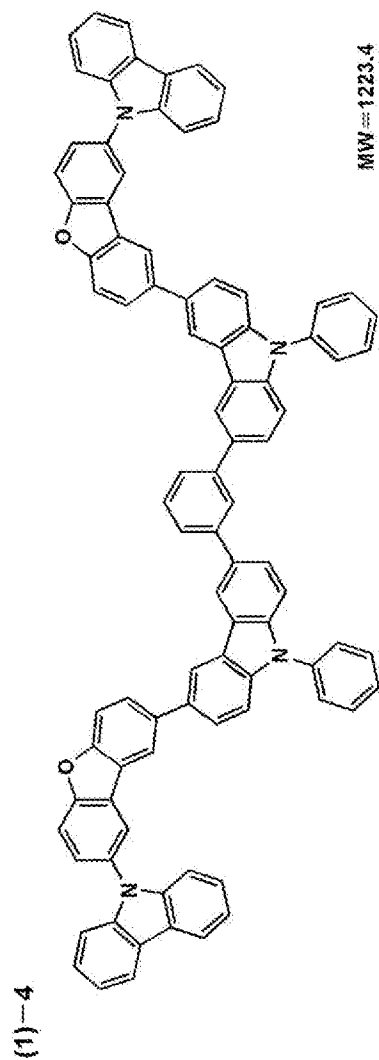
[0040] [化6]



[0041] [化7]

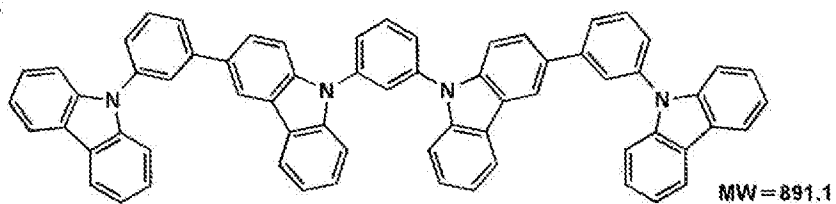


[0042] [化8]

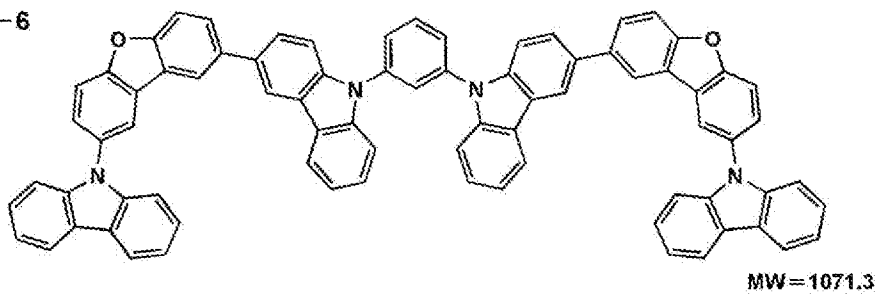


[0043] [化9]

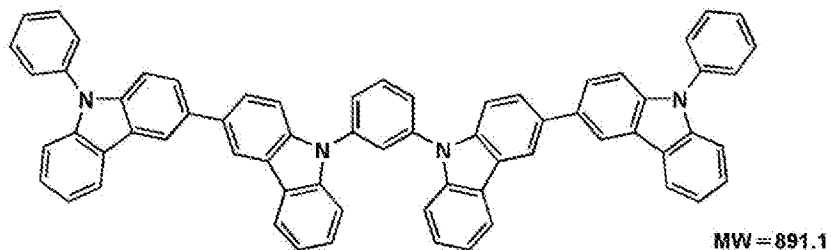
(1)-5



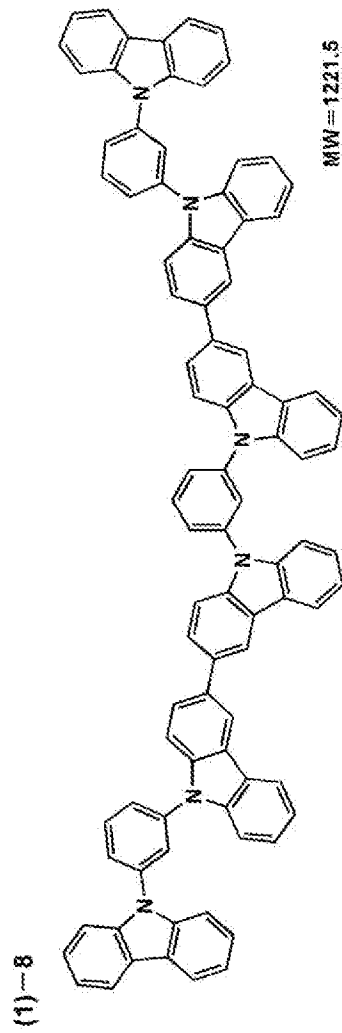
(1)-6



(1)-7

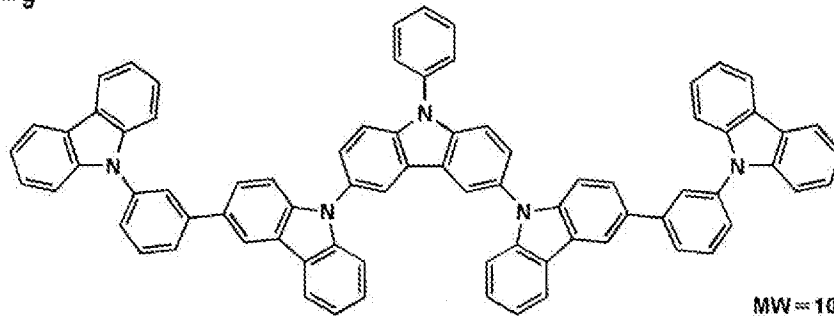


[0044] [化10]



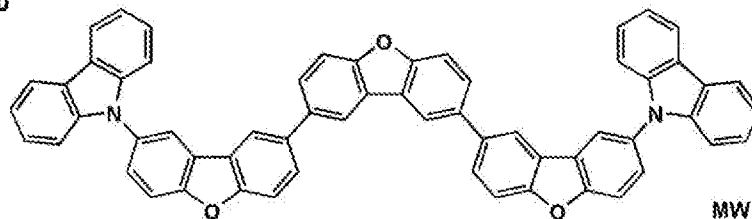
[0045] [化11]

(1)-9



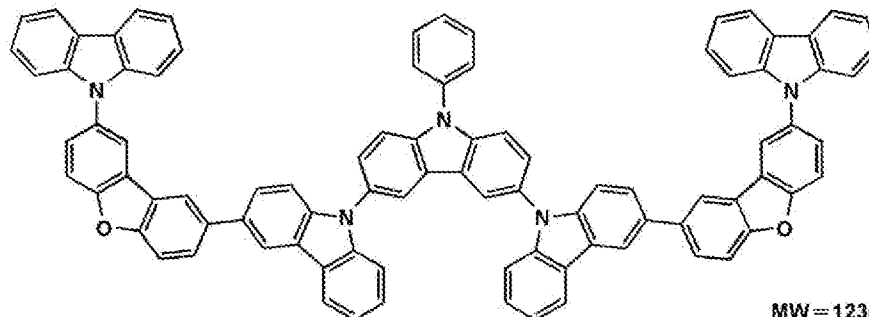
MW = 1056.3

(1)-10



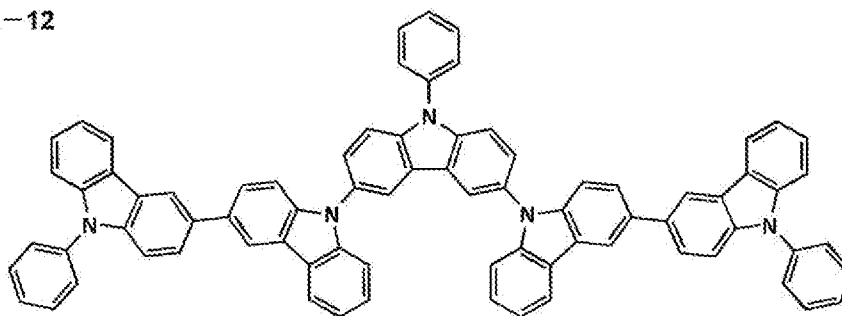
MW = 830.9

(1)-11



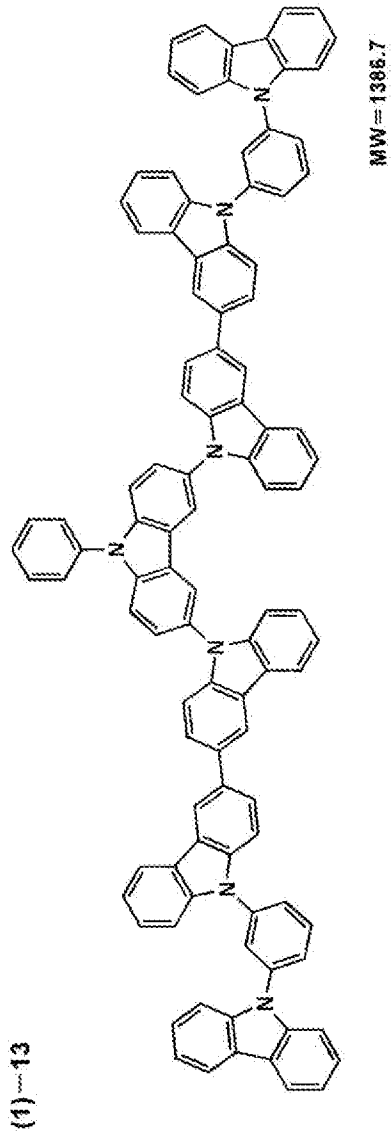
MW = 1236.4

(1)-12



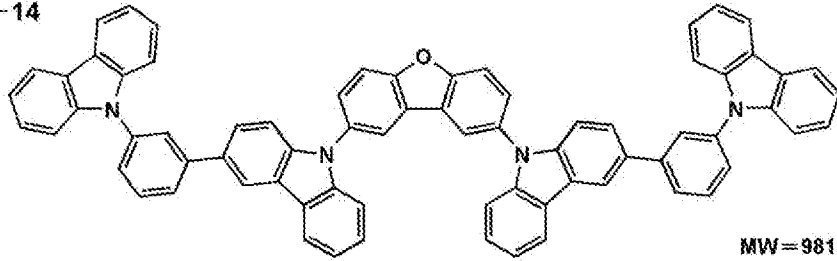
MW = 1056.3

[0046] [化12]



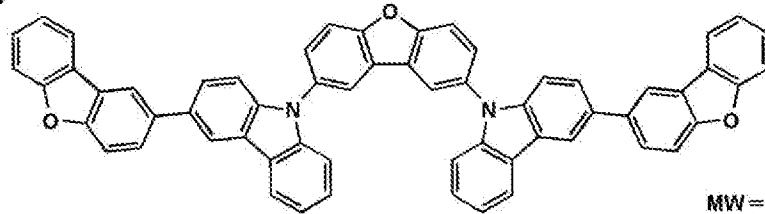
[0047] [化13]

(1)-14



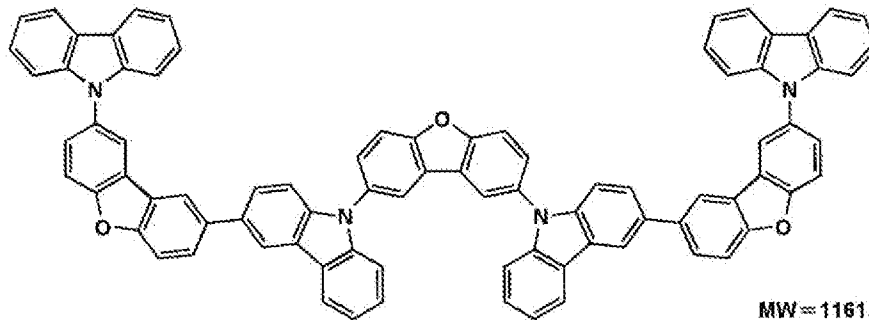
MW=981.2

(1)-15



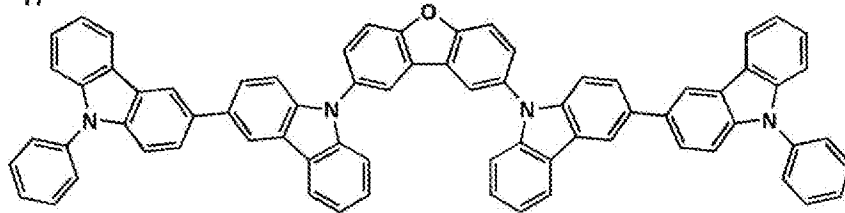
MW=830.9

(1)-16



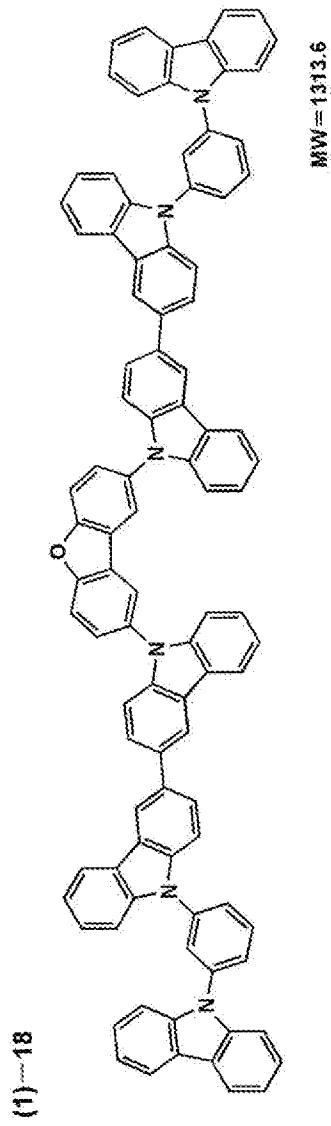
MW=1161.3

(1)-17



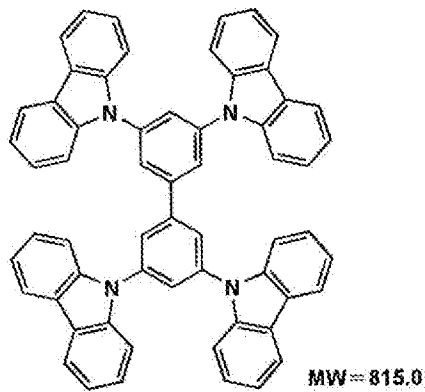
MW=981.2

[0048] [化14]

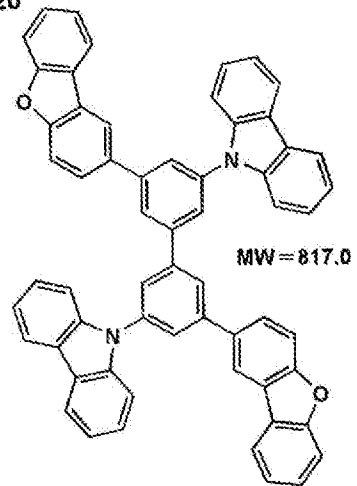


[0049] [化15]

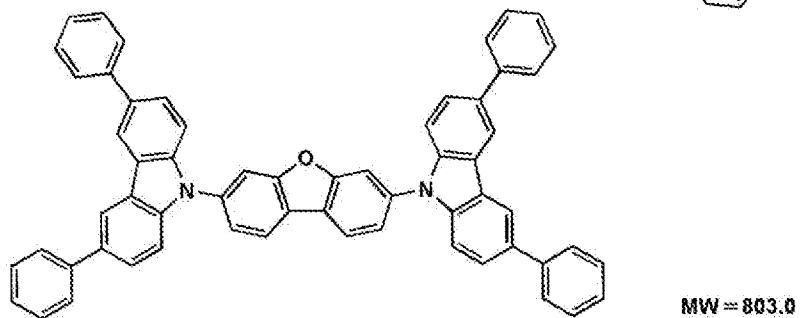
(1)-19



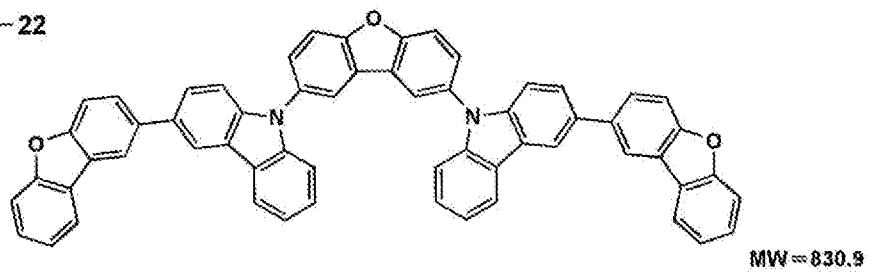
(1)-20



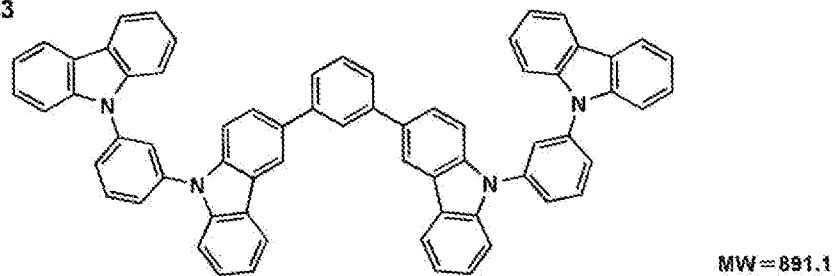
(1)-21



(1)-22

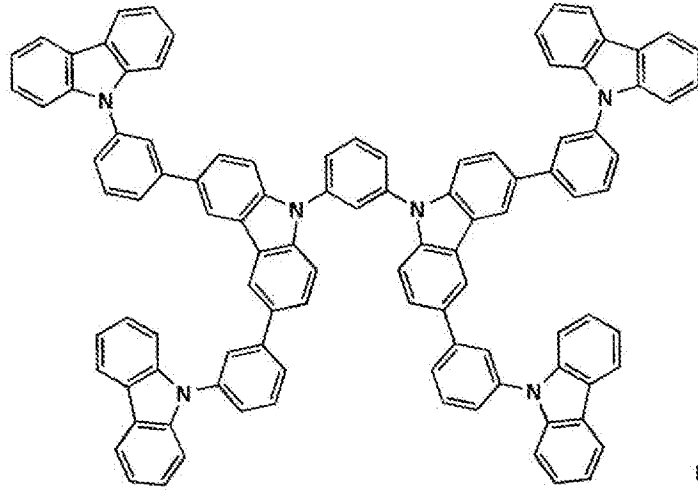


(1)-23



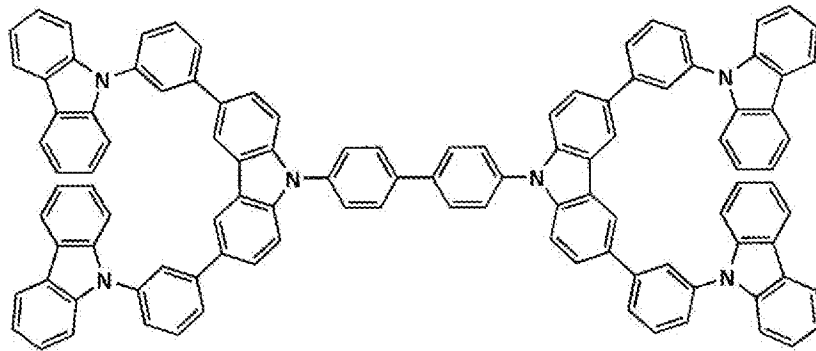
[0050] [化16]

(1)-24



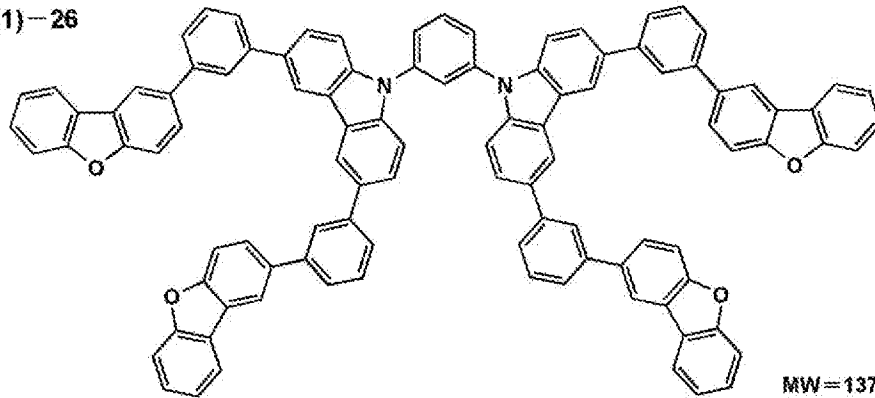
MW = 1373.7

(1)-25



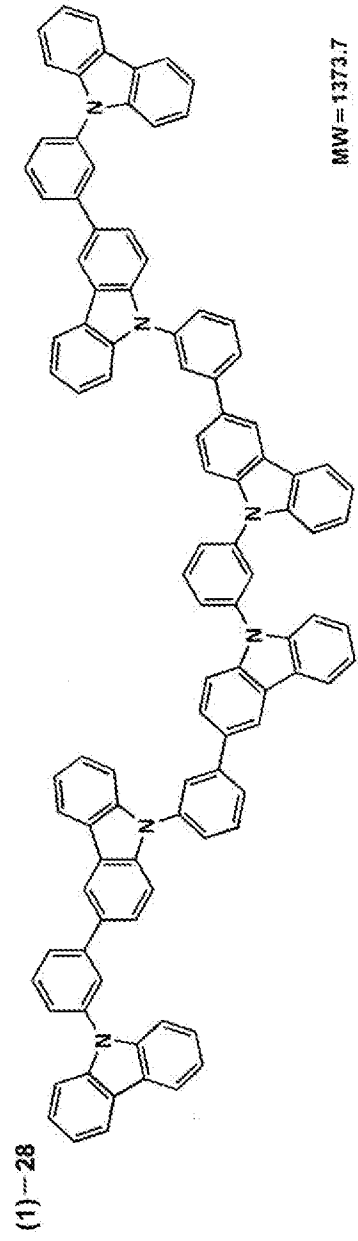
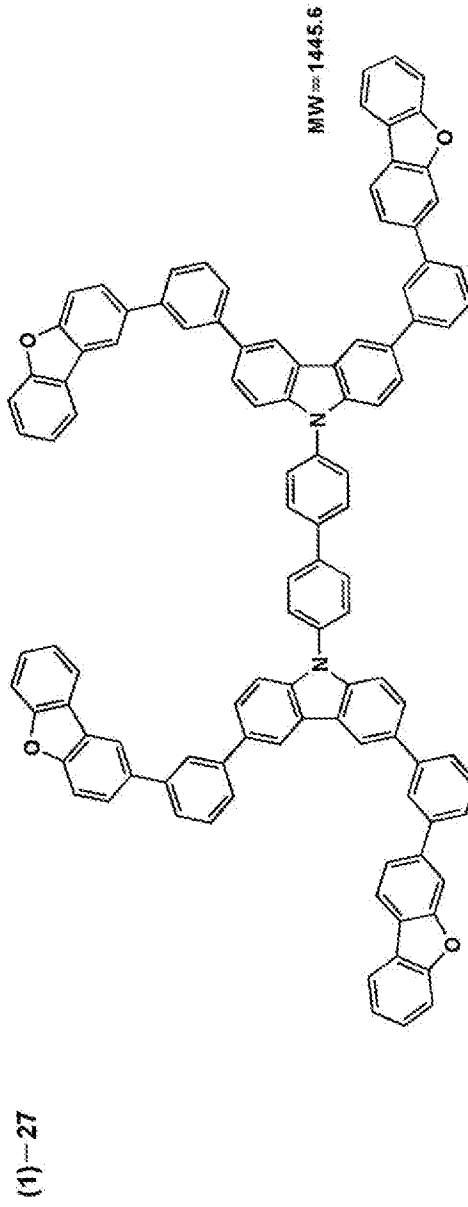
MW = 1449.8

(1)-26

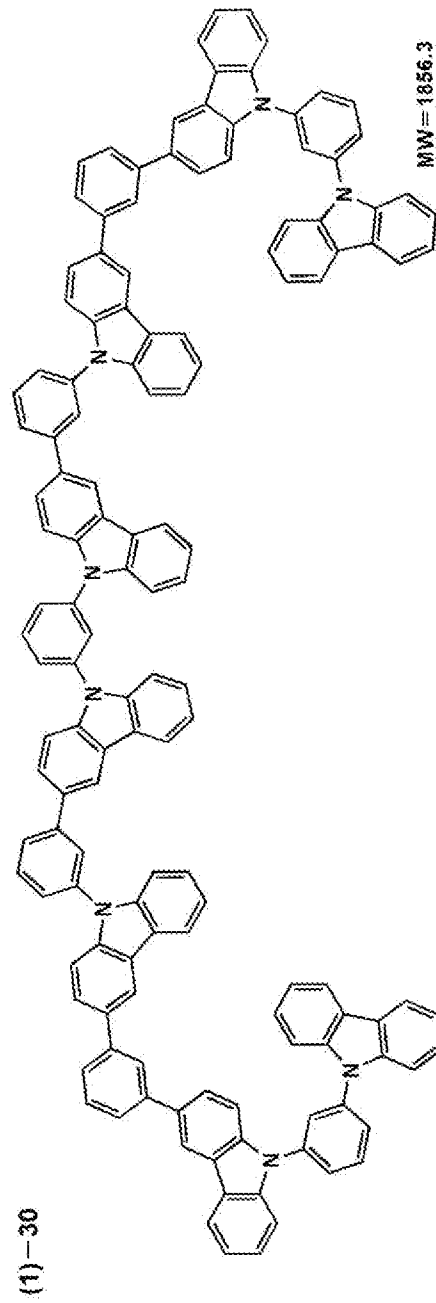
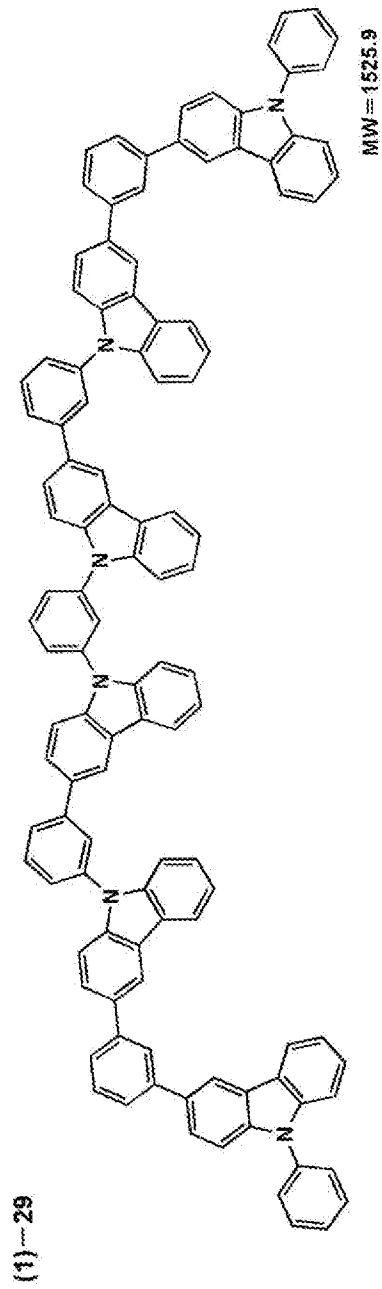


MW = 1377.6

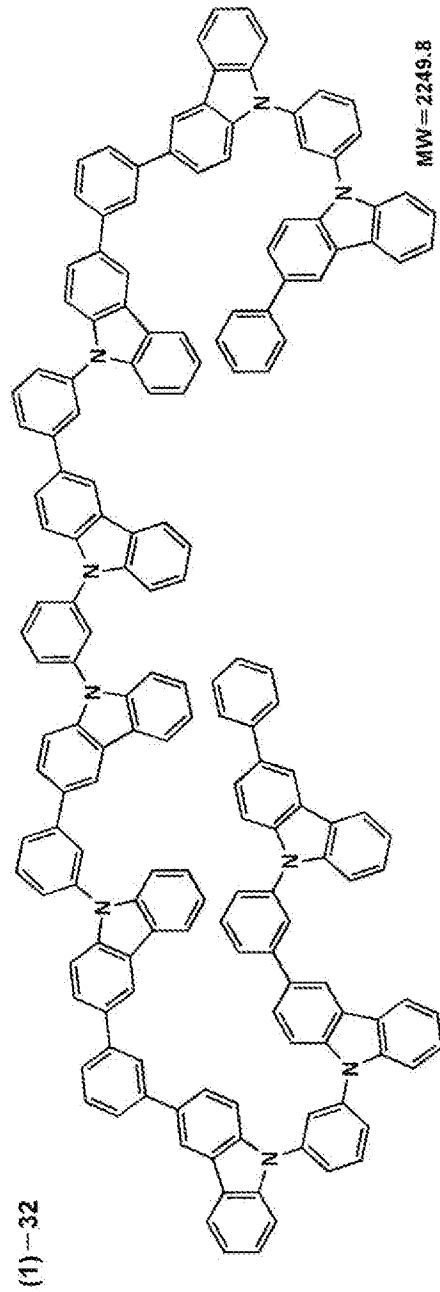
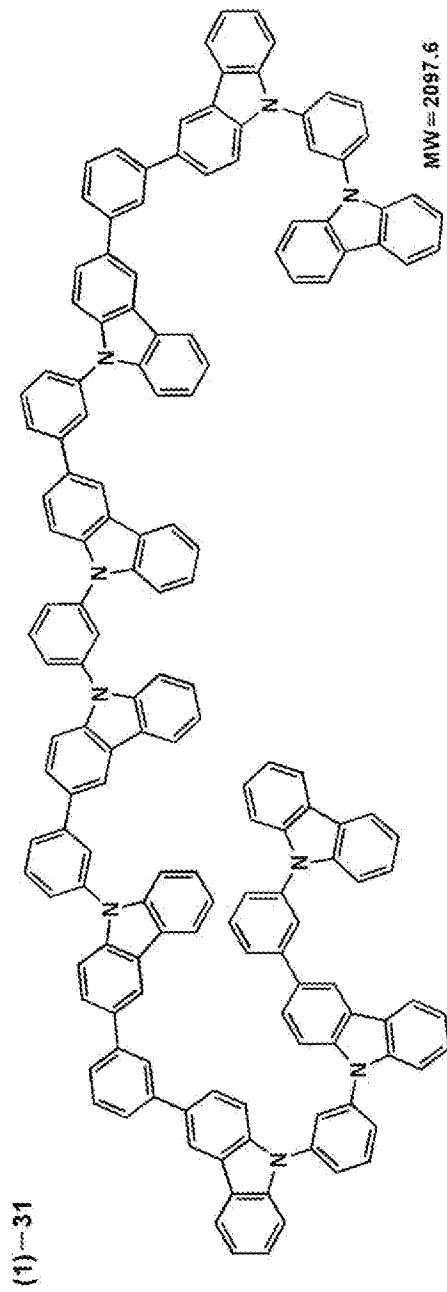
[0051] [化17]



[0052] [化18]

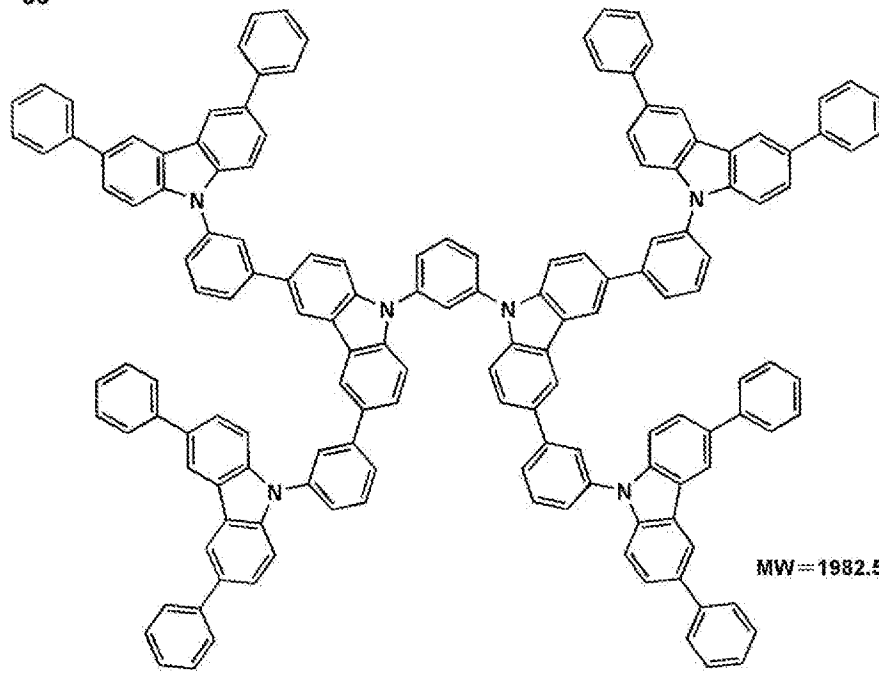


[0053] [化19]

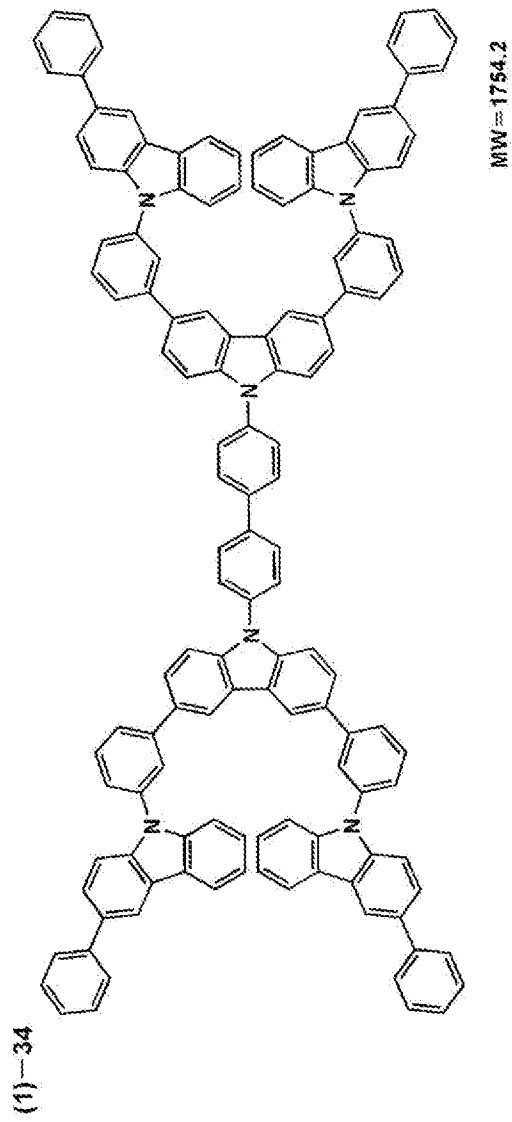


[0054] [化20]

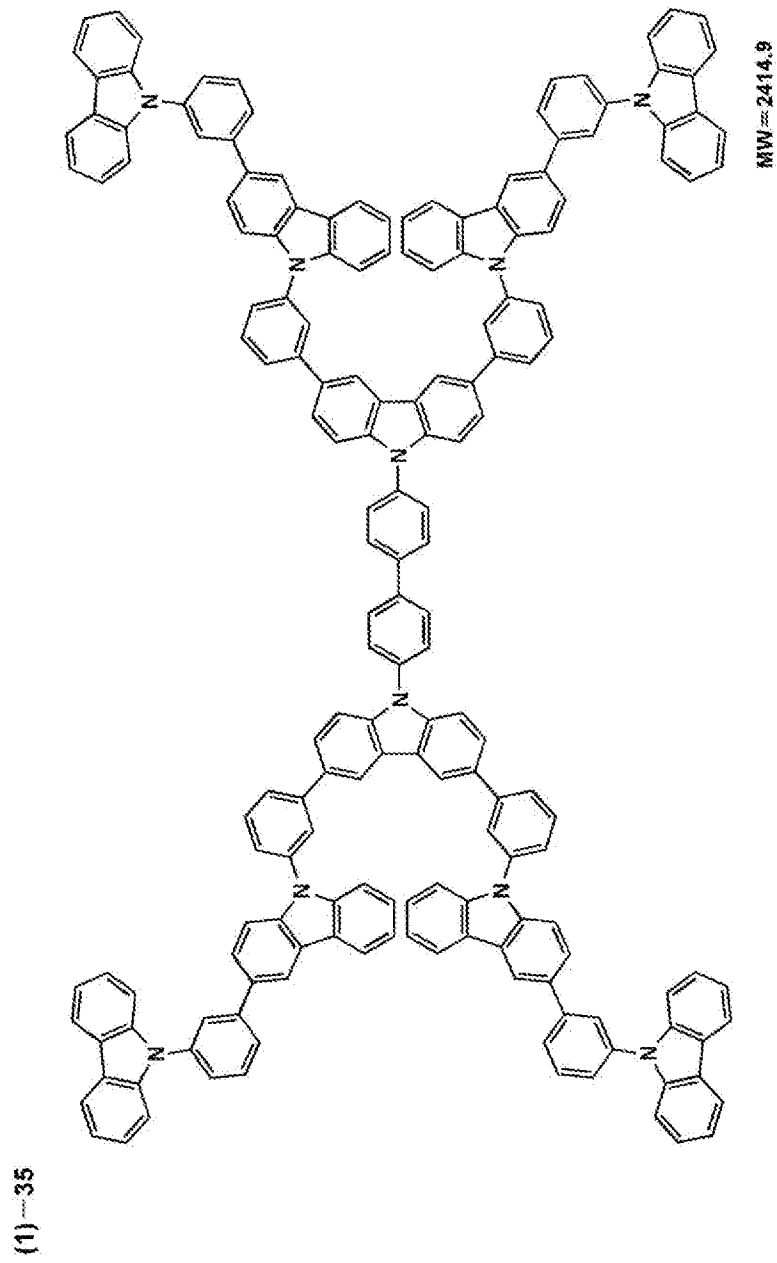
(1)-33



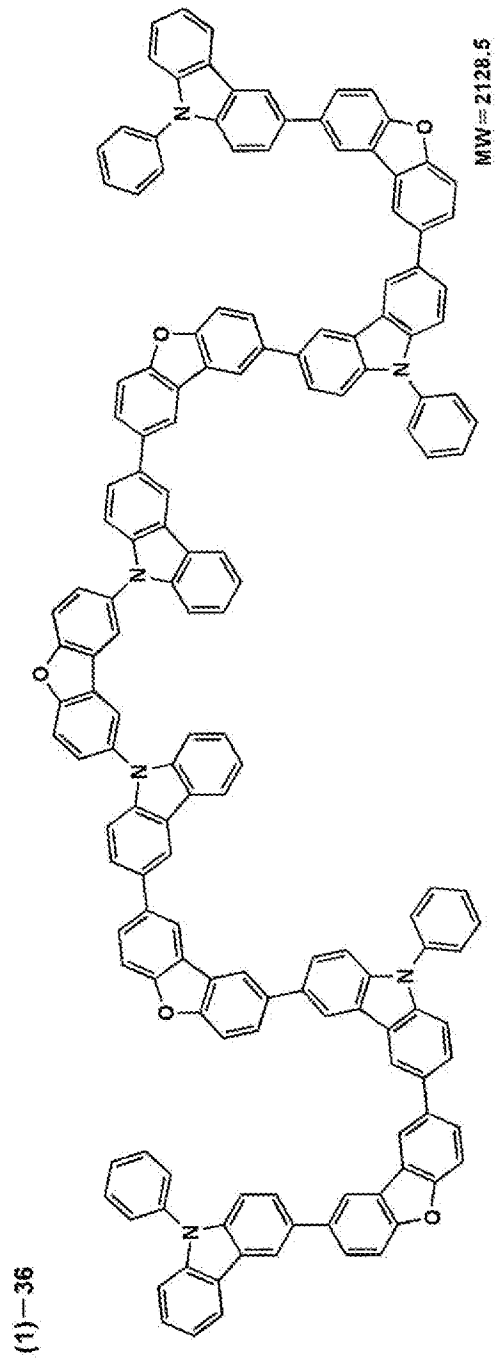
[0055] [化21]



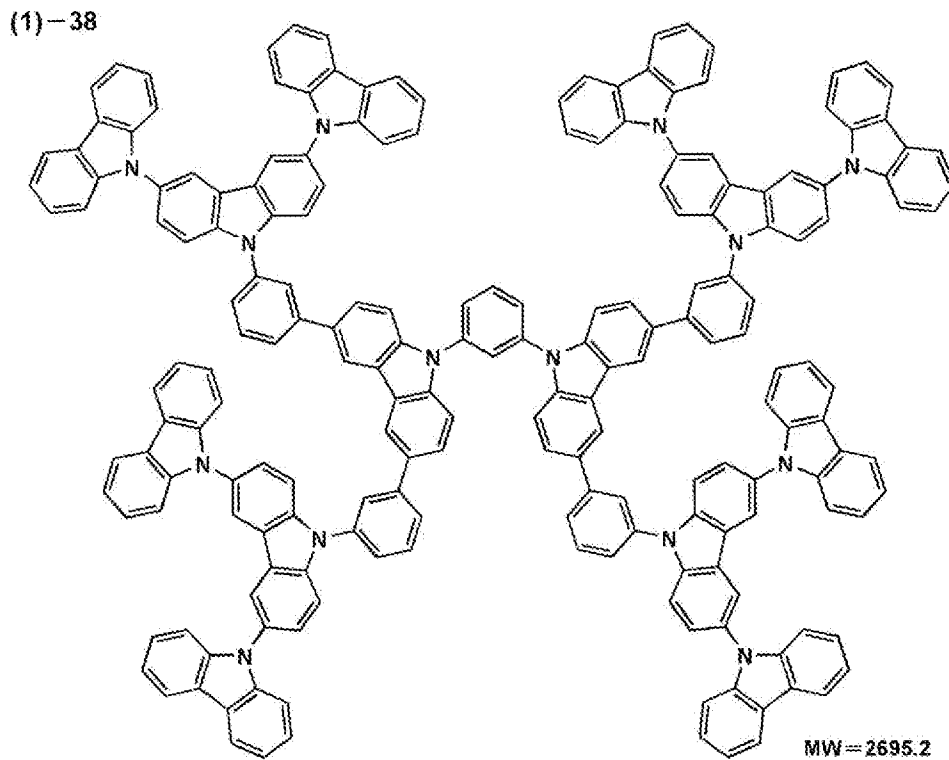
[0056] [化22]



[0057] [化23]



[0058] [化24]



- [0060] 本発明において、発光ホストの分子量は800～3000であるが、好ましくは800～2000であり、さらに好ましくは900～1500である。
- [0061] 発光ホストとして前記一般式(1)で表される化合物を単独でも複数種併用してもよい。また、前記一般式(1)で表される化合物に公知の発光ホストを併用することもできる。この場合、前記一般式(1)で表される化合物以外の発光ホストを併用する場合の含有量は、前記一般式(1)で表される化合物に対して20質量%以下であることが好ましい。
- [0062] 公知の発光ホストの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。
- [0063] 特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-10544

5号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等。

[0064] (発光ドーパント)

本発明に用いられる発光層は、発光極大波長が異なる少なくとも3種以上の発光ドーパントを有する。発光ドーパントの発光色は演色性の高い白色を得る上で、少なくとも青色/緑色/赤色の3色を有することが好ましい。また、青色の発光極大波長が430~480nm、緑色の極大波長が510~560nm、赤色の極大波長が600~650nmの範囲にあることが好ましい。

[0065] 本発明に係る発光ドーパントとしては、蛍光性化合物、燐光発光体(リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう)を用いることができるが、より発光効率の高い有機EL素子を得る観点からは、本発明の発光層に用いられる少なくとも3種の発光ドーパントは、何れも燐光発光体であることが好ましい。

[0066] (リン光発光性ドーパント)

本発明に係るリン光発光性ドーパントについて説明する。

[0067] 本発明に係るリン光発光性ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温(25°C)にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25°Cにおいて0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0068] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光発光性ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。

[0069] リン光ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、こ

のエネルギーをリン光ドーパントに移動させることでリン光発光性ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型である。もう一つはリン光発光性ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光発光性ドーパント上でキャリアの再結合が起こり、リン光発光性ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、リン光発光性ドーパントの励起状態のエネルギーは宿主化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

- [0070] 本発明に係るリン光発光性ドーパントとしては、好ましくは元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、白金化合物(白金錯体系化合物)、または希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。
- [0071] リン光ドーパントは、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、本発明において発光極大波長が最も短波長である発光ドーパントは、発光極大波長が480nm以下の前記一般式(4)～(6)から選ばれる少なくとも1つの部分構造を有するリン光発光ドーパントを含有することが好ましい。
- [0072] 一般式(4)～(6)から選ばれる少なくとも1つの部分構造を有するリン光発光ドーパントについて説明する。
- [0073] 前記一般式(4)において、Raは水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、Rb、Rcは各々水素原子または置換基を表し、A1は芳香族環または芳香族複素環を形成するのに必要な残基を表し、MはIrまたはPtを表す。
- [0074] 前記一般式(5)において、Raは水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、Rb、Rc、 R_{b_1} 、 R_{c_1} は各々水素原子または置換基を表し、A1は芳香族環または芳香族複素環を形成するのに必要な残基を表し、MはIrまたはPtを表す。
- [0075] また、前記一般式(6)において、Raは水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、Rb、Rcは各々水素原子または置換基を表し、A1は芳香族環または芳香族複素環を形成するのに必要な残基を表し、MはIrまたはPtを表す。
- [0076] 一般式(4)～(6)において、Raは水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表すが、Raで表される脂肪族基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、2-エチルーヘキシル基、

オクチル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)が挙げられ、芳香族基としては、例えば、フェニル基、トリル基、アズレニル基、アントラニル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、*o*-テルフェニル基、*m*-テルフェニル基、*p*-テルフェニル基、アセナフテニル基、コロネニル基、フルオレニル基、ペリレニル基等を挙げることができ、これらの基はそれぞれ置換基を有していてもよい。複素環基としては、例えば、ピロリル基、インドリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、インドリジニル基、キノリニル基、カルバゾリル基、インドリニル基、チアゾリル基、ピリジニル基、ピリダジニル基、チアジアジニル基、オキサジアゾリル基、ベンゾキノリニル基、チアジアゾリル基、ピロロチアゾリル基、ピロロピリダジニル基、テトラゾリル基、オキサゾリル基、クロマニル基等を挙げることができ、これらの基はそれぞれ置換基を有していてもよい。

[0077] 一般式(4)～(6)において、 R_b 、 R_c 、 R_{b_1} 、 R_{c_1} が表す置換基としては、前記一般式(1)の R_0 、 R_{11} 、 R_{18} 及び R_{21} 、 R_{28} 、さらに R_{30} 、 R_{38} 及び R_{41} 、 R_{46} で表される置換基と同義の置換基を用いることができる。

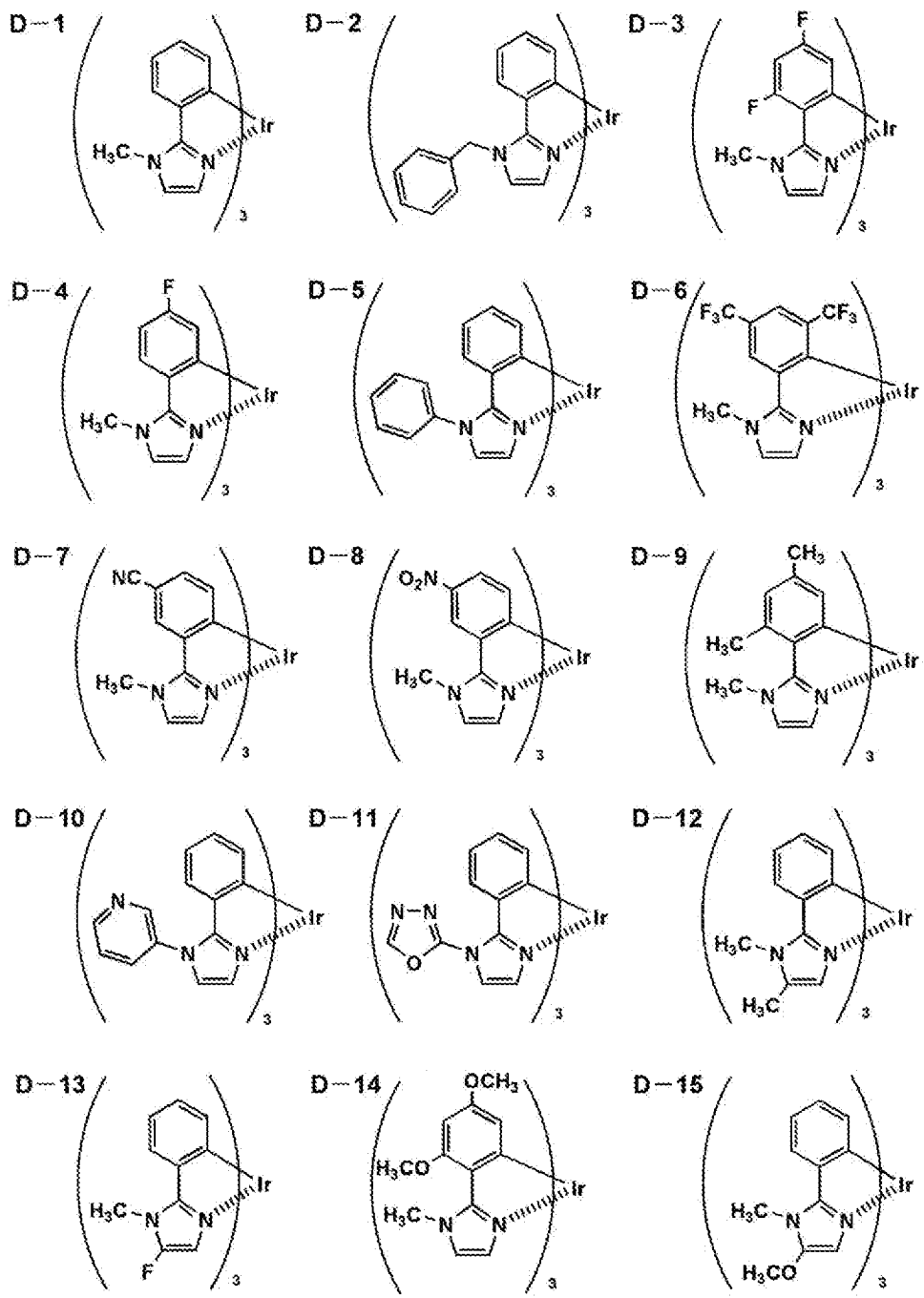
[0078] 一般式(4)～(6)において、A1は芳香族環、芳香族複素環を形成するのに必要な残基を表し、該芳香族環としてはベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、*o*-テルフェニル環、*m*-テルフェニル環、*p*-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンストラアントレン環等が挙げられ、該芳香族複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つがさらに窒素原子で置換されている環を示す)等が挙げられる。

[0079] 一般式(4)～(6)の構造は部分構造であり、それ自身が完成構造の発光ドーパントとなるには、中心金属の価数に対応した配位子が必要である。具体的には、一般式(4)～(6)の金属を除いた部分構造等が挙げられる。また、ハロゲン(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子または沃素原子等)イオン等、他の配位子を含んでもよい。

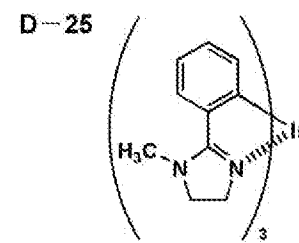
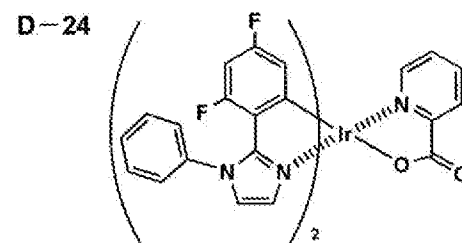
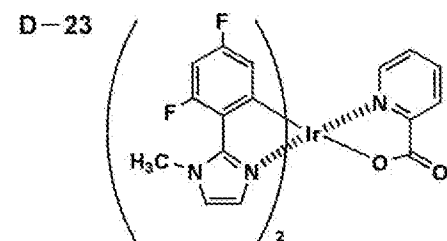
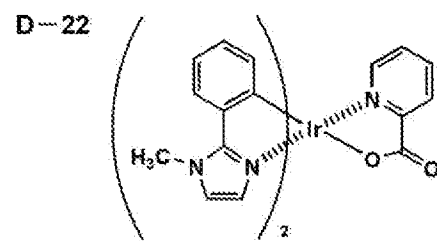
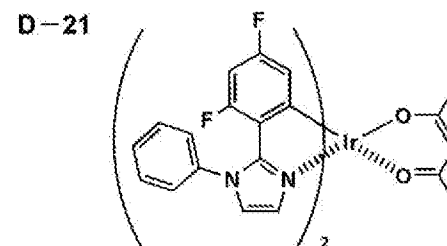
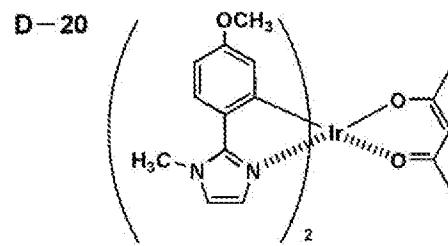
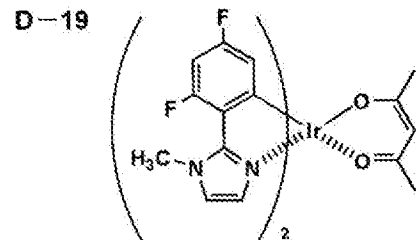
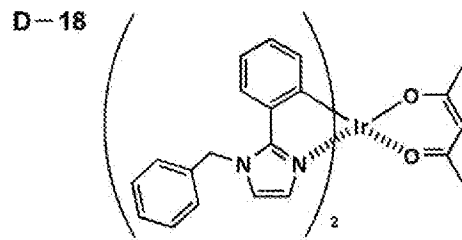
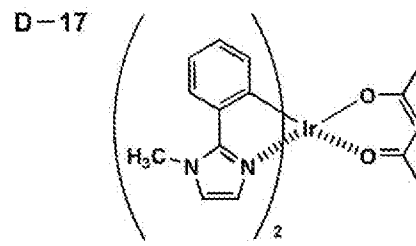
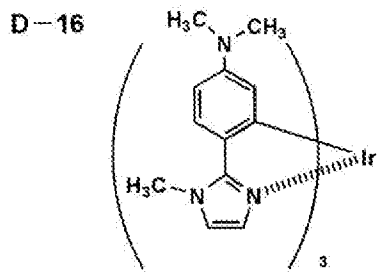
[0080] 一般式(4)～(6)において、MはIr、Ptを表し、特にIrが好ましい。また一般式(4)～(6)の部分構造3個で完成構造となるトリス体が好ましい。

[0081] 以下、本発明に係る発光ドーパントの前記一般式(4)～(6)の部分構造を持つ化合物を例示するが、これらに限定されるものではない。

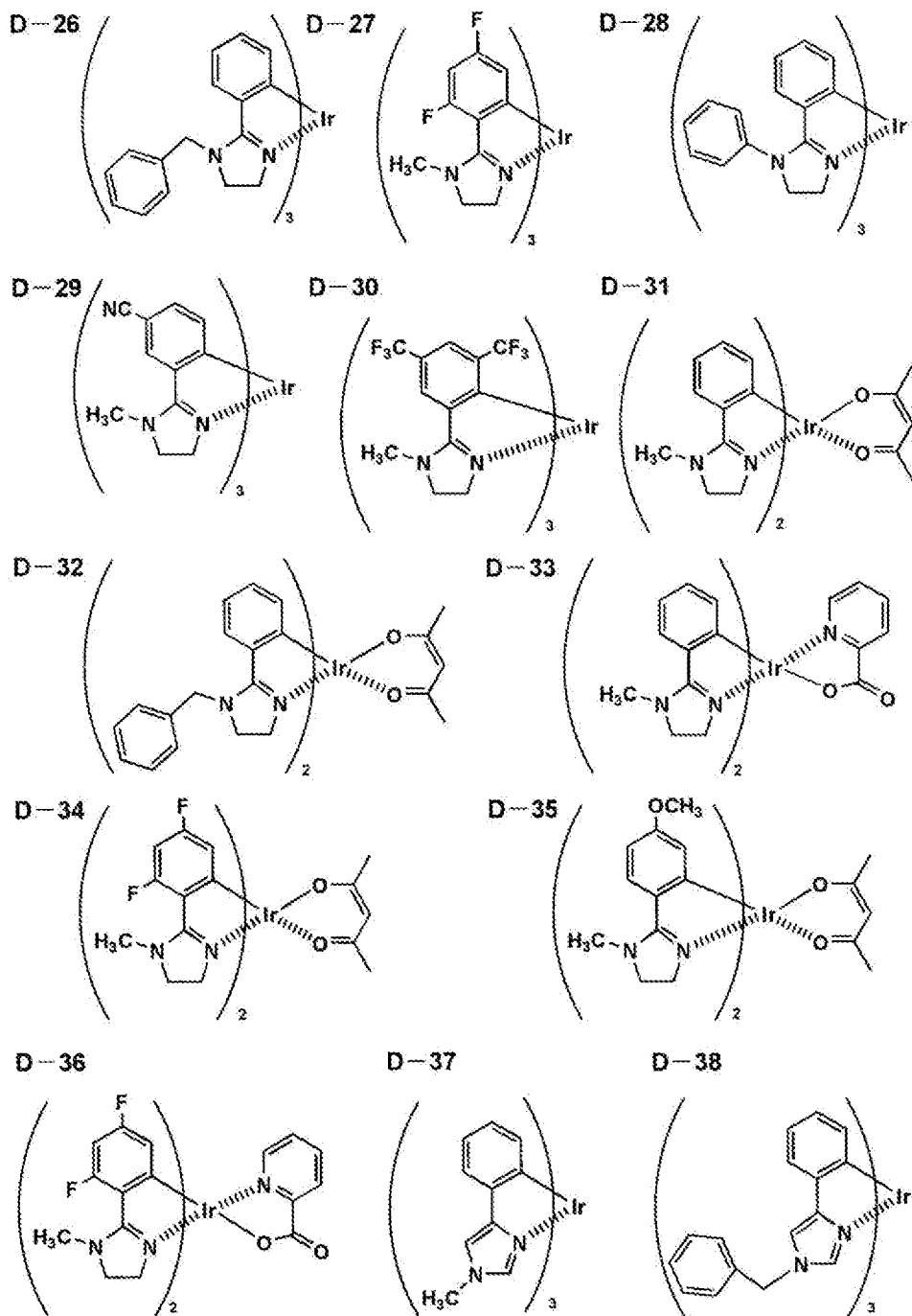
[0082] [化26]



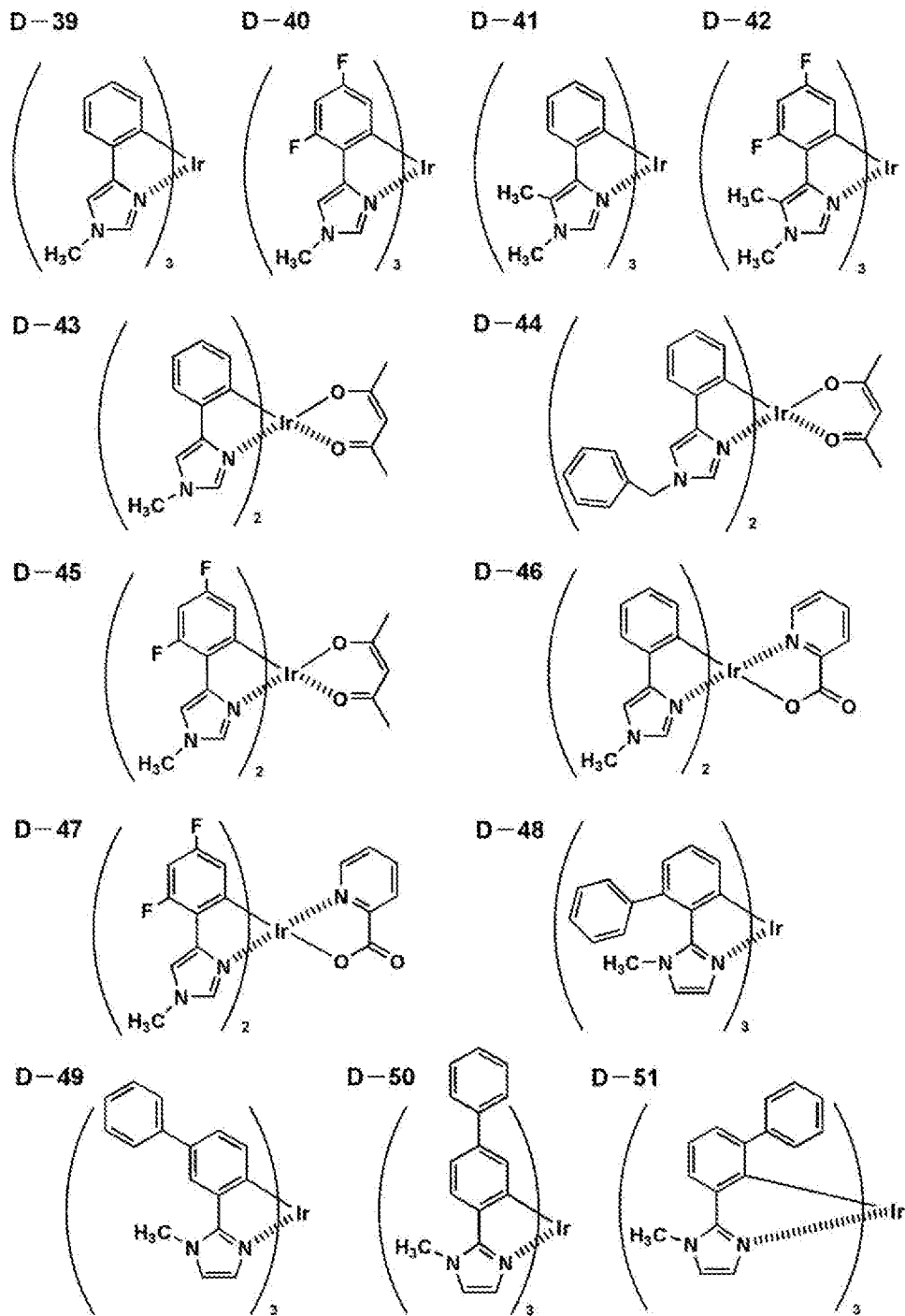
[0083] [化27]



[0084] [化28]

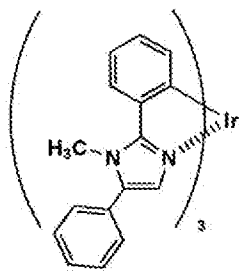


[0085] [化29]

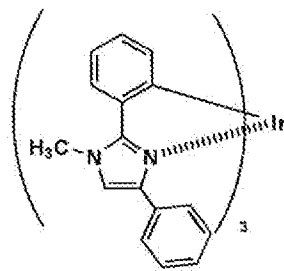


[0086] [化30]

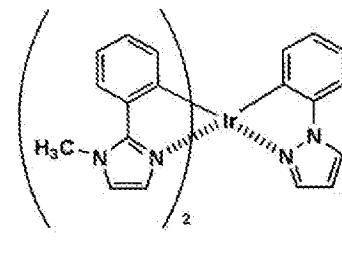
D-52



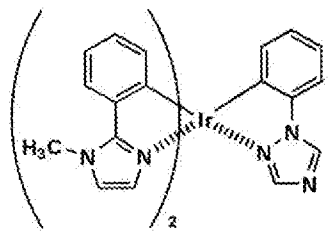
D-53



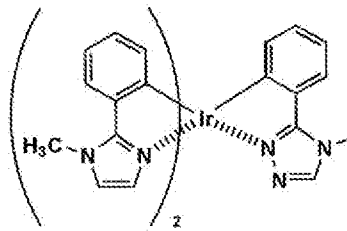
D-54



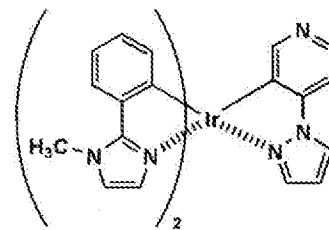
D-55



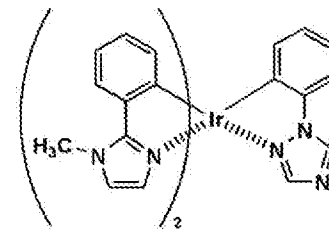
D-56



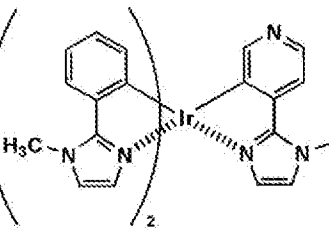
D-57



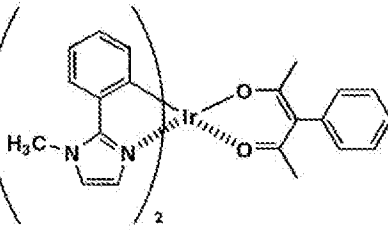
D-58



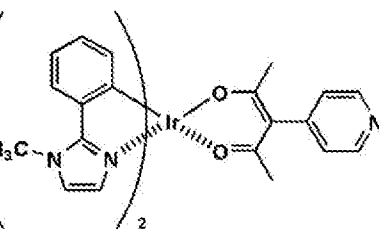
D-59



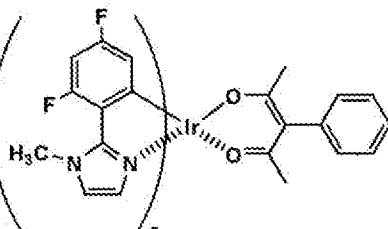
D-60



D-61

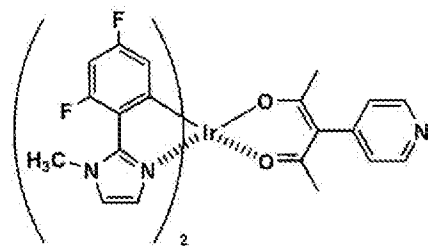


D-62

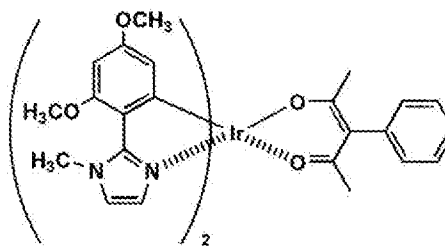


[0087] [化31]

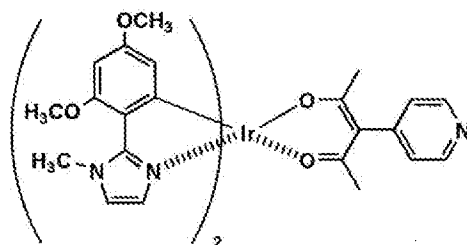
D-63



D-64

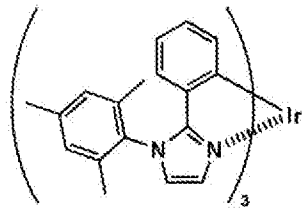


D-65

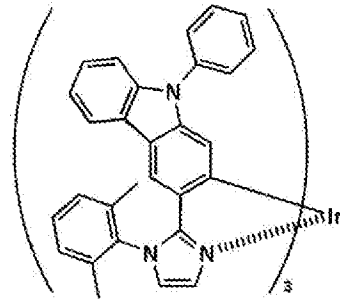


[0088] [化32]

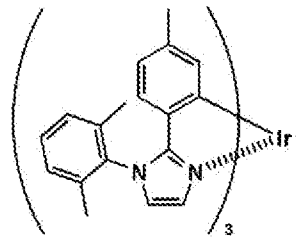
D-66



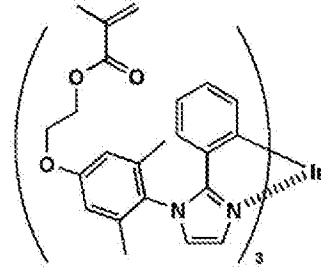
D-67



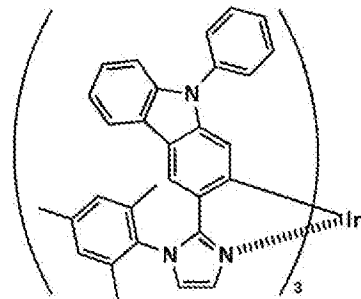
D-68



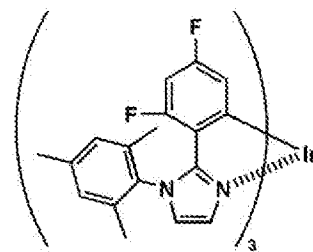
D-69



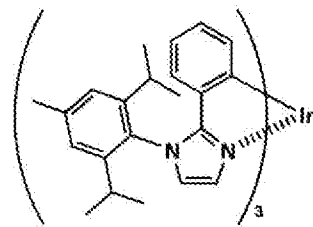
D-70



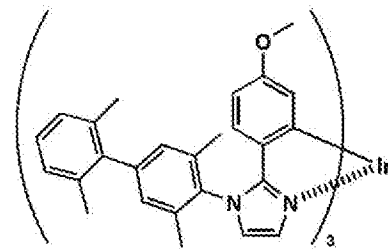
D-71



D-72

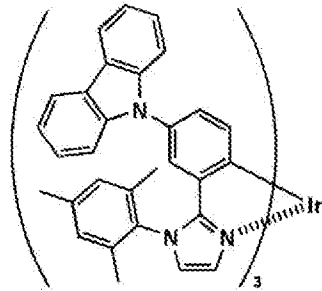


D-73

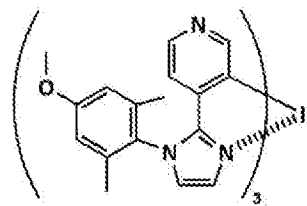


[0089] [化33]

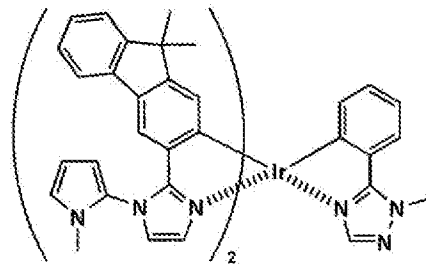
D-74



D-75



D-76



[0090] 本発明において、前記一般式(4)～(6)の部分構造を持つ発光ドーパントのイオン化ポテンシャルエネルギーが5.1eVより高い(エネルギーが小さい)ものであることが高い電力効率を得る上で好ましい。

[0091] また、本発明において、前記一般式(4)～(6)の部分構造を持つ発光極大波長が最も短波長である発光ドーパントが、前記一般式(1)で表される発光ホストに対して、高効率、高寿命の性能を得る上で、15～30質量%であることが好ましい。さらに好ましくは20～30質量%である。

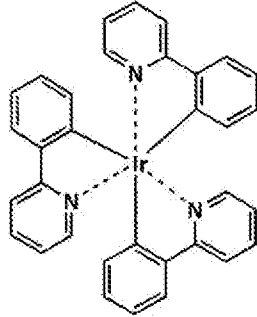
[0092] また、本発明において少なくとも3種の発光ドーパントのうち、上記一般式(4)～(6)の部分構造を持つ発光ドーパント以外の発光ドーパントは、前記一般式(1)で表される発光ホストに対して1質量%以下であることが白色発光を得る上で好ましい。

[0093] 本発明における発光ドーパントは、上記一般式(4)～(6)で表される構造の発光ドーパント以外に、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

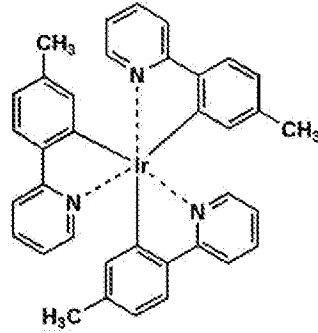
[0094] 以下に、リン光発光体として用いられる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。これらの化合物は、例えば、Inorg. Chem. , 40巻, 1704～1711に記載の方法等により合成できる。

[0095] [化34]

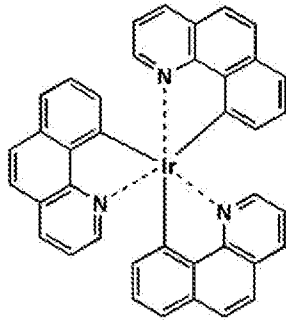
Ir-1



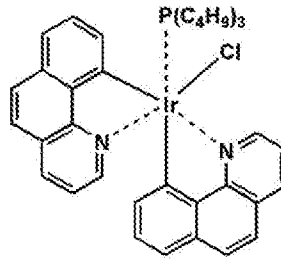
Ir-2



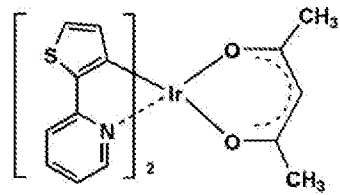
Ir-3



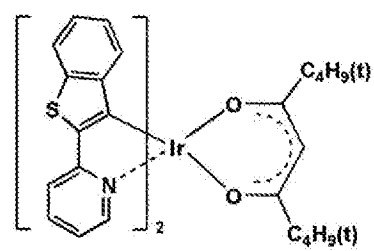
Ir-4



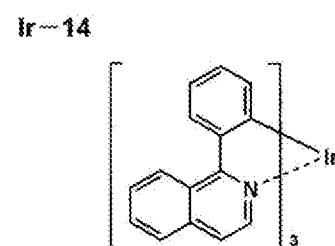
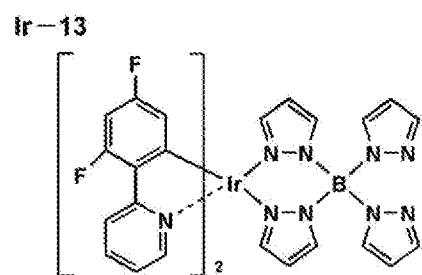
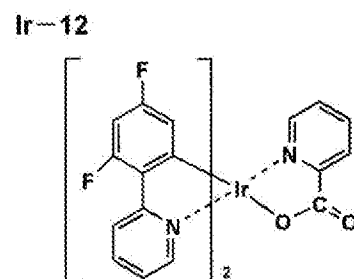
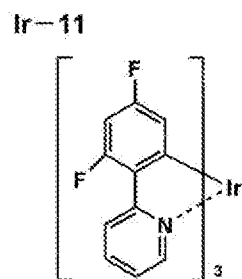
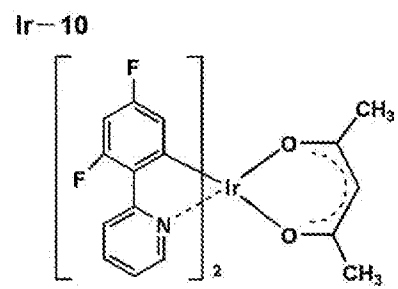
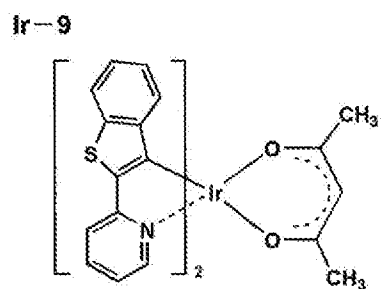
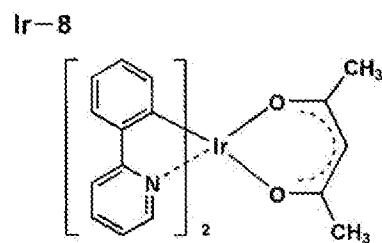
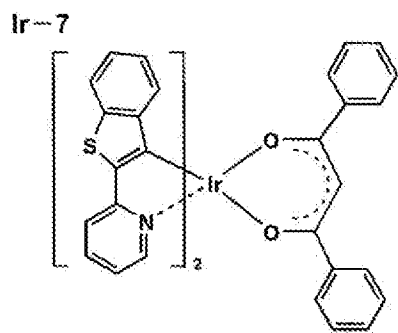
Ir-5



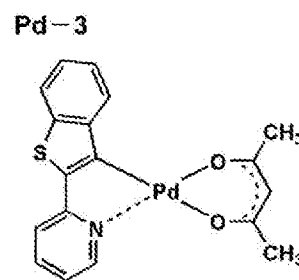
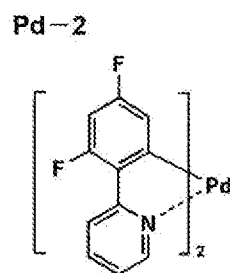
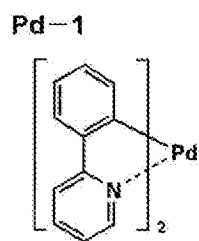
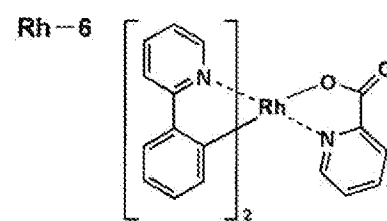
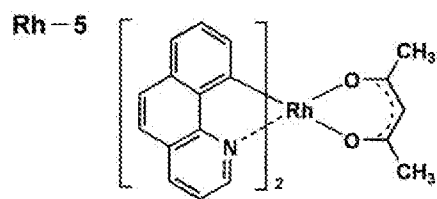
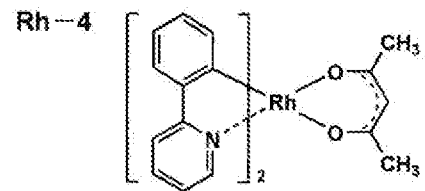
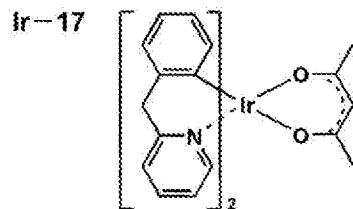
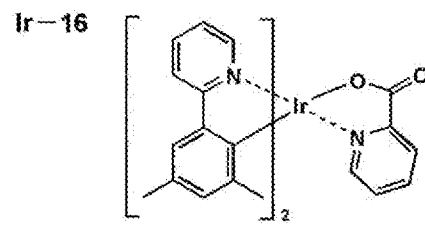
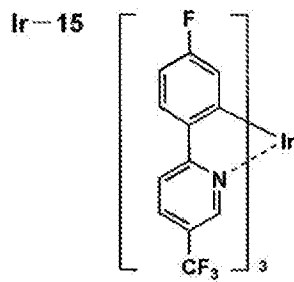
Ir-6



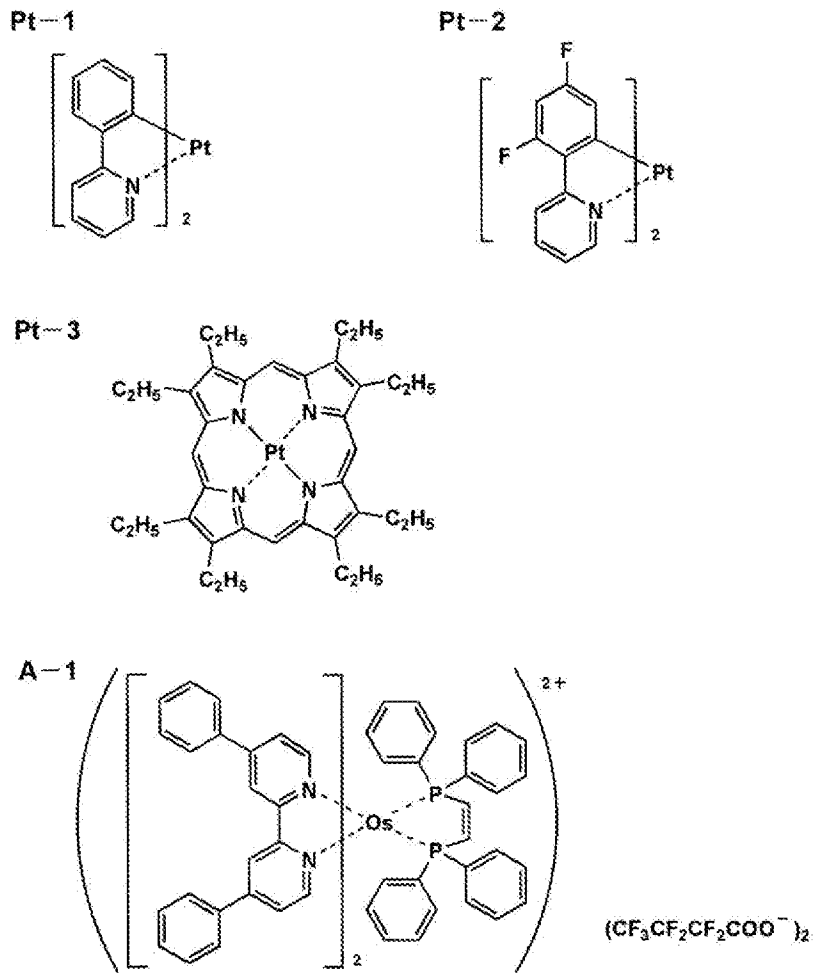
[0096] [化35]



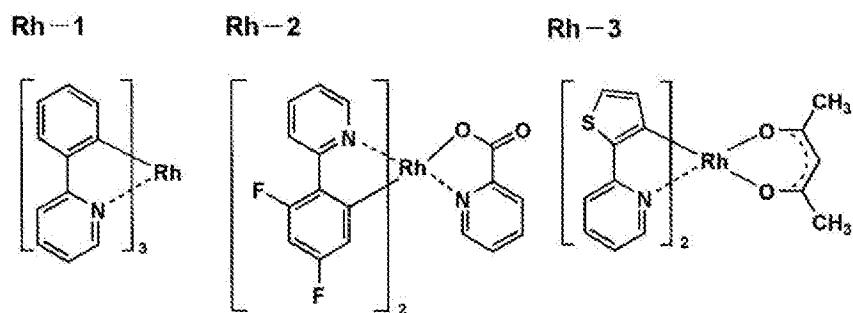
[0097] [化36]



[0098] [化37]



[0099] [化38]



[0100] 次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、正孔輸送層、電子輸送層等について説明する。

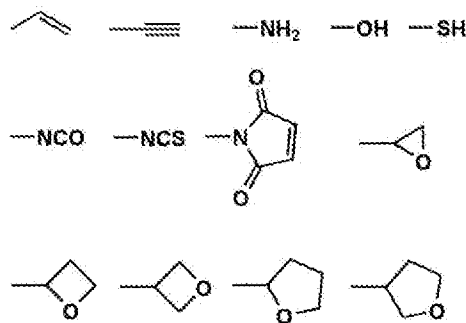
[0101] 《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。

[0102] 本発明において、正孔輸送層は塗布後に重合架橋されることを特徴とする。本発明に用いられる正孔輸送材料としては、後述の正孔輸送材料の母核に重合架橋可能な反応性置換基が置換したような化合物が使用可能である。反応性有機化合物を基板上で反応させ、有機分子によるネットワークポリマーを形成させ樹脂化させることで、溶剤溶解性が劣化し、上層(発光層)塗布を可能とすることができる。

[0103] 本発明に用いることのできる反応性基の一例を示す。

[0104] [化39]



[0105] 重合架橋可能な正孔輸送材料の母核としては、例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラズリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0106] 正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

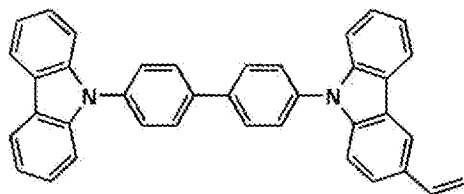
[0107] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N

' -ビス(3-メチルフェニル) - [1, 1' -ビフェニル] - 4, 4' -ジアミン(TPD);
2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキササン; N, N, N', N' -テトラ-p-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル) - 4-フェニルシクロヘキササン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル) - 4, 4' -ジアミノビフェニル; N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ) - 4' - [4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4' -N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル) - N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4' , 4'' -トリス[N-(3-メチルフェニル) - N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTD ATA)等が挙げられる。

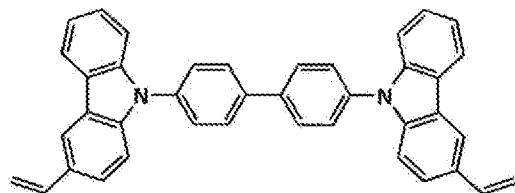
[0108] 本発明における重合架橋可能な正孔輸送材料の一例を示す。

[0109] [化40]

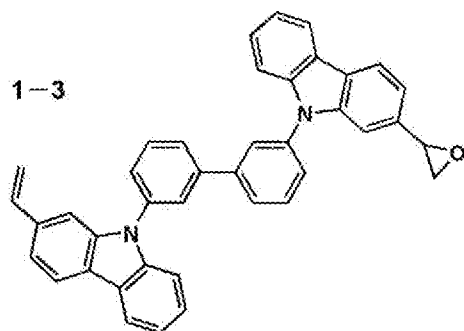
1-1



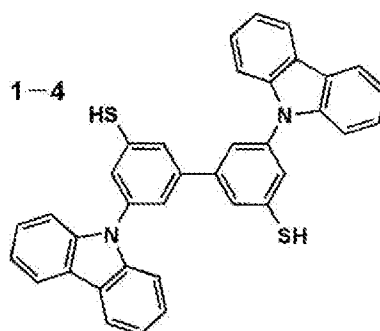
1-2



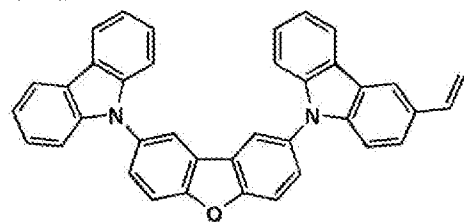
1-3



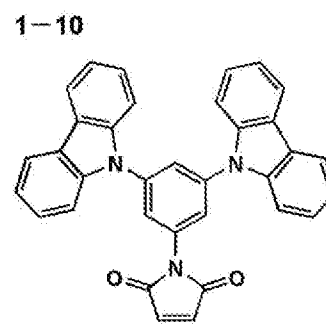
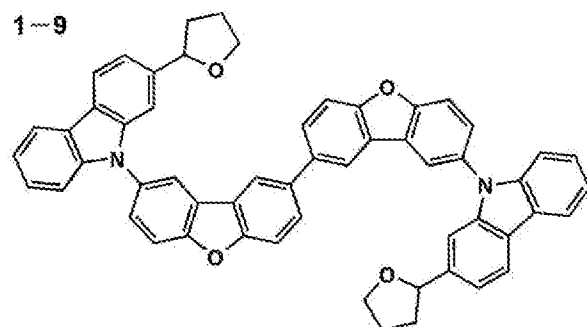
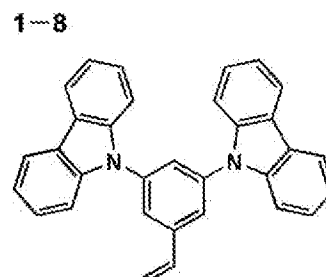
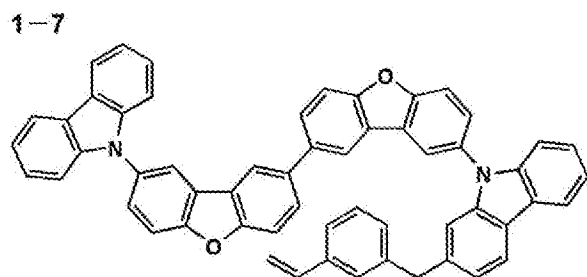
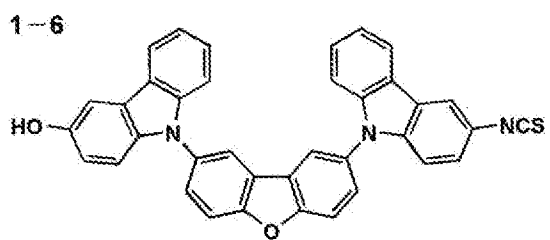
1-4



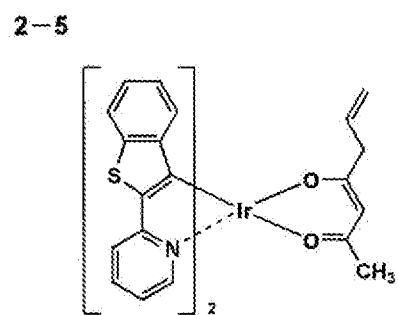
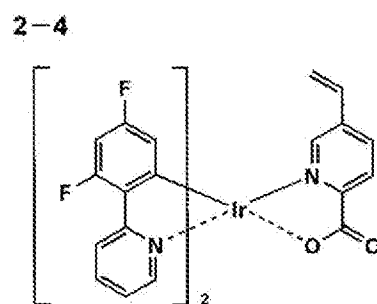
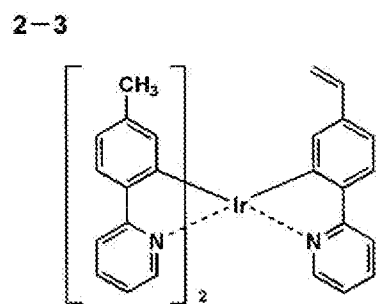
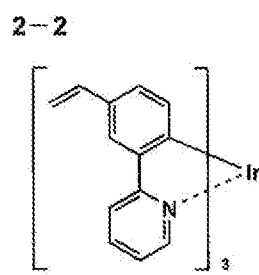
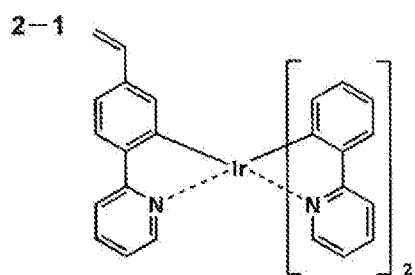
1-5



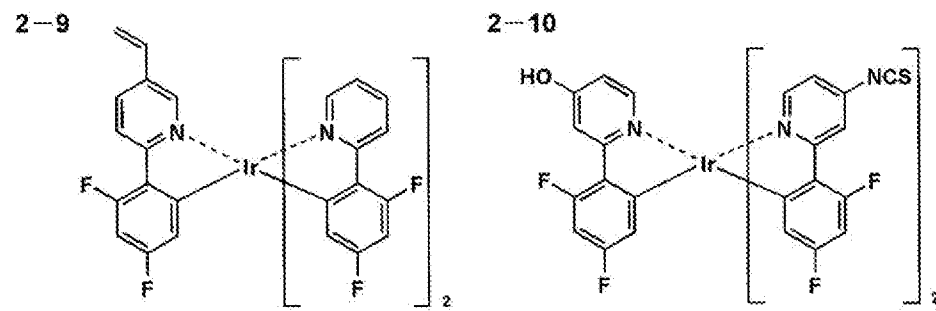
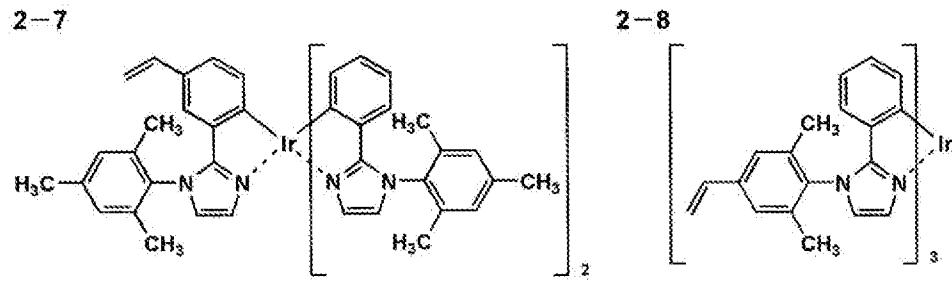
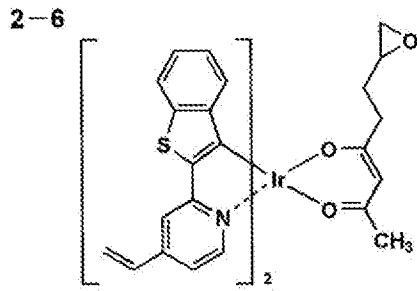
[0110] [化41]



[0111] [化42]

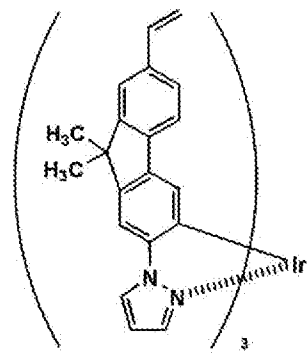


[0112] [化43]

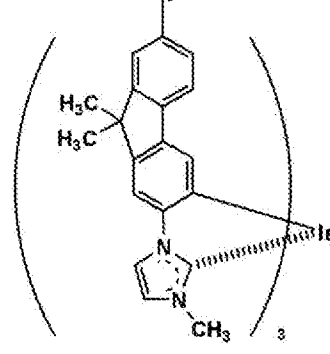


[0113] [化44]

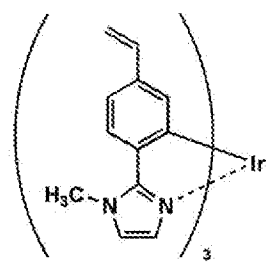
2-11



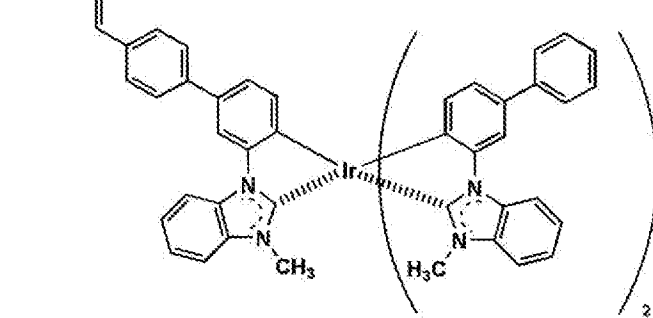
2-12



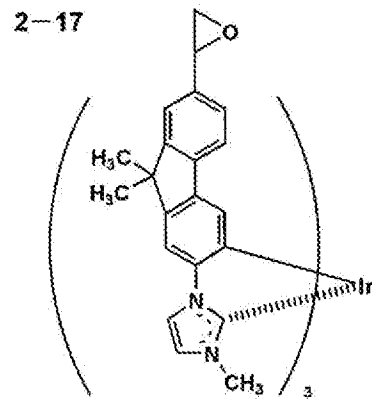
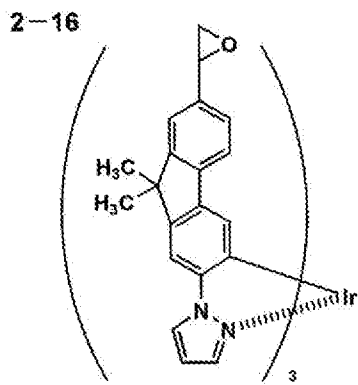
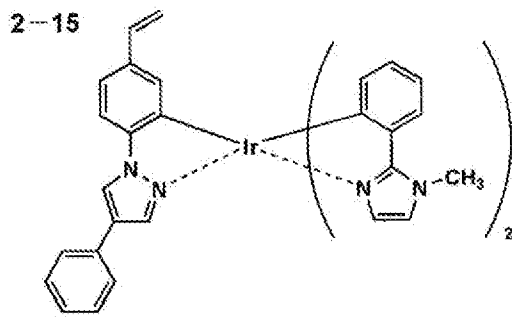
2-13



2-14

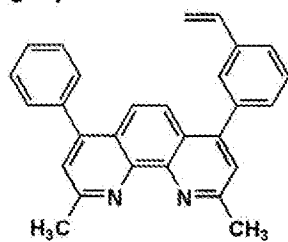


[0114] [化45]

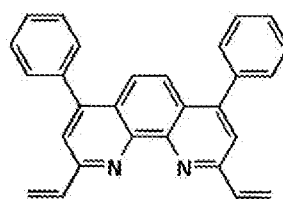


[0115] [化46]

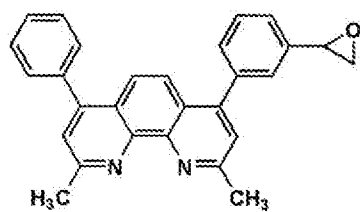
3-1



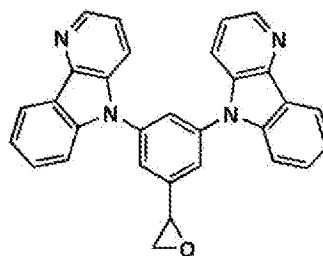
3-2



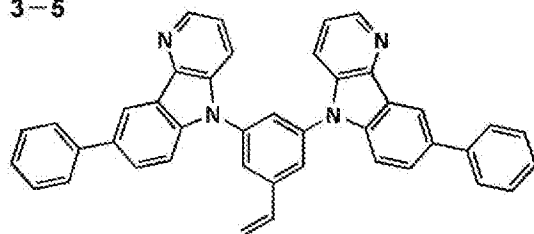
3-3



3-4

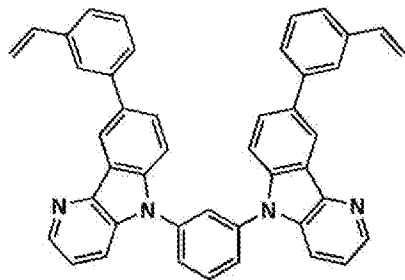


3-5

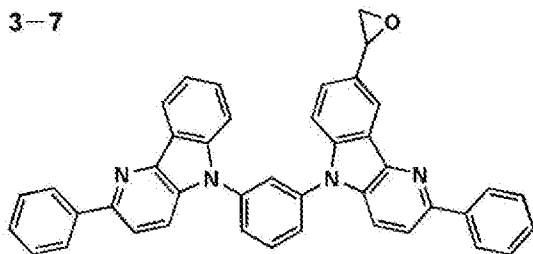


[0116] [化47]

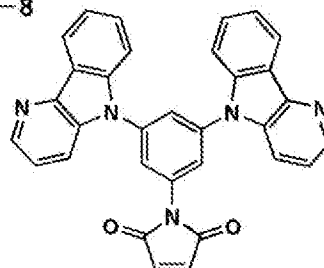
3-6



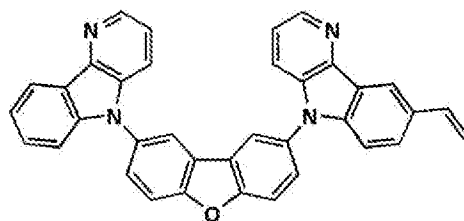
3-7



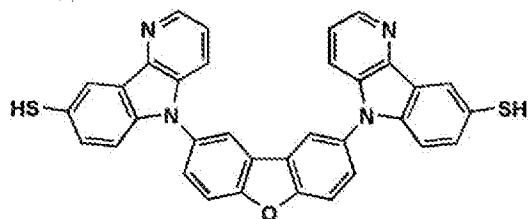
3-8



3-9

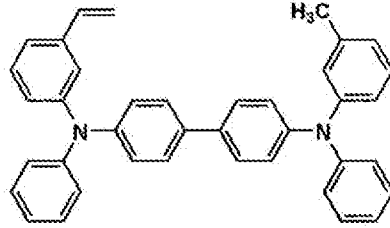


3-10

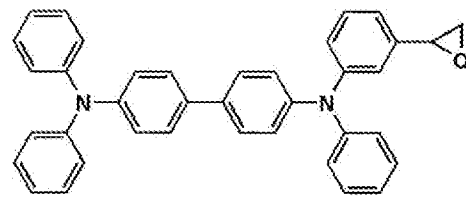


[0117] [化48]

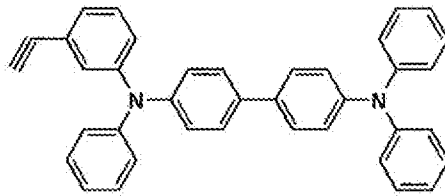
4-1



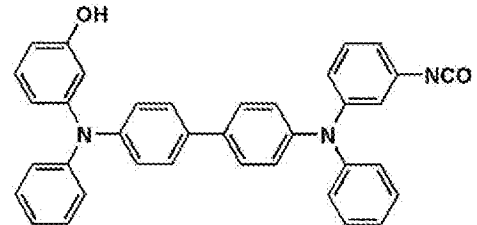
4-2



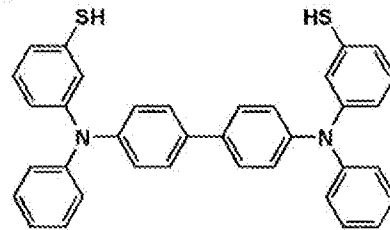
4-3



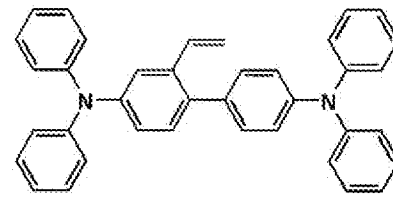
4-4



4-5

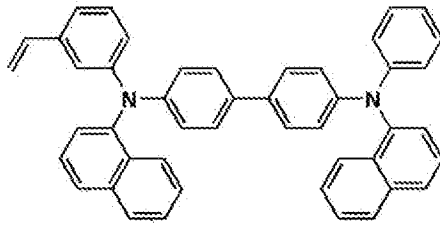


4-6

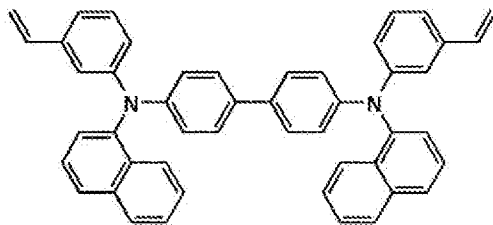


[0118] [化49]

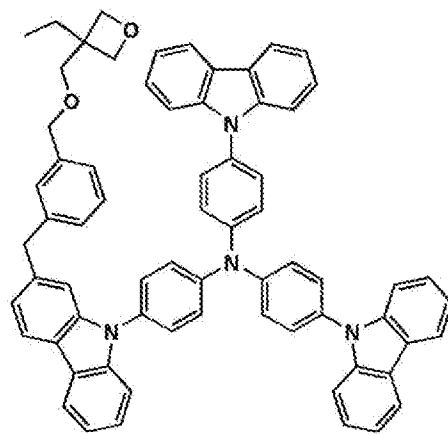
4-7



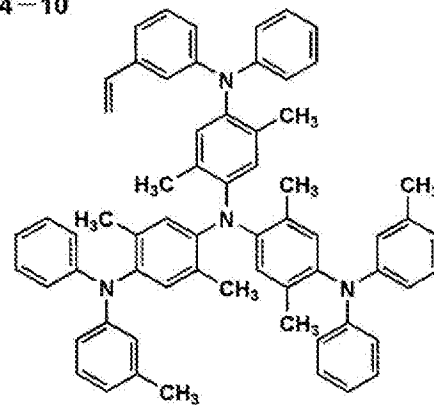
4-8



4-9

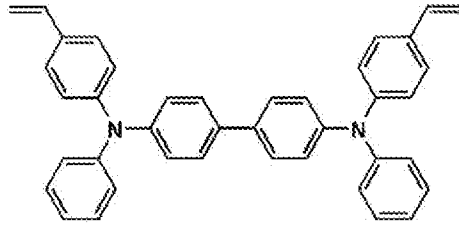


4-10

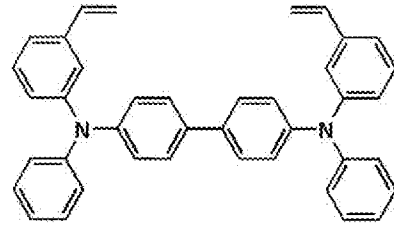


[0119] [化50]

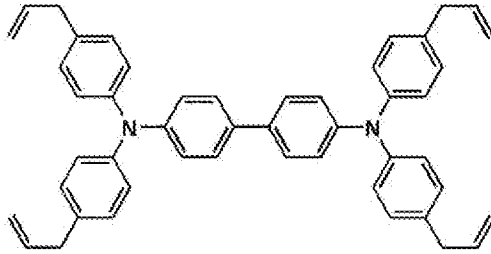
4-11



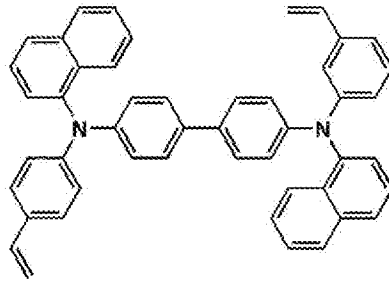
4-12



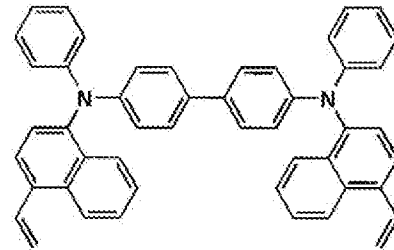
4-13



4-14



4-15



[0120] 上記の重合架橋性の正孔輸送材料の合成は、例えば、新高分子実験学2 高分子の合成・反応(共立出版株式会社)等に記載の方法を参照することにより合成可能である。

[0121] (重合架橋性の正孔輸送材料の重合架橋方法)

本発明に用いられる重合架橋性の有機EL素子材料の重合架橋方法としては、種々のエネルギー線が用いられる。ここで、エネルギー線としては、X線、中性子線、電子線、紫外線等があるが、好ましくは、紫外線、電子線である。

[0122] 紫外線の光源としては、紫外線ランプ(例えば、0.5kPa~1MPaまでの動作圧力を有する低圧、中圧、高圧水銀ランプ)、キセノンランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ等が用いられ、1~500mW/cm²程度の強度を有する紫外線が好ましく照射される。重合架橋(硬化ともいう)に要するエネルギー量としては、0.01~30kJ/cm²の範囲が好ましい。

[0123] (重合架橋の分析方法(確認方法ともいう))

本発明に用いられる重合架橋性の正孔輸送材料が重合架橋(反応)したことの確認方法は、反応性基の存在を従来公知の分析方法、例えば、IR(赤外分光)、ラマン、UV(紫外線分光)等の一般に知られた分析方法を適用することにより追跡可能である。

[0124] 以下に、その一例として重合性二重結合基(ビニル基、アリル基)の測定方法を記す。

[0125] 有機層中の重合性二重結合基の消失(重合架橋反応により重合性二重結合性基は消失する)については、重合性二重結合基の分布を測定する方法を利用することができる。つまり、重合性二重結合基が分布していない(検出限界以下にある)ことをもって、重合性二重結合基の消失とみなす。

[0126] 本発明では、重合性二重結合基の二重結合の分布は以下の工程により求めた。

[0127] (a) 分析面積を確保するため、ダイプラウインテス社製サイカスNN04型にて斜め切削を行った。拡大倍率を500倍として切削を行い、分析面積を得た。

[0128] (b) 次いで、得られた切削面について、臭素付加法により素子の薄膜中に残存する二重結合を標識化した。

[0129] (c) 標識化後の試料についてX線光電子分光(XPSともいう)装置アルバックファイ製QuanteraSXMを用いて切削面表面の元素組成分布を計測し、切削面表面の元素組成分布を得た。

[0130] また、本発明において、電子阻止機能を有する正孔輸送材料を用いることができる。電子阻止とは、正孔を輸送する機能を有しつつ、電子を輸送する能力が著しく小さい機能を有し、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで、電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0131] 本発明において、正孔輸送層は単層でもよいが、複数層設けてもよい。

[0132] また、正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5 μ m程度、好ましくは5~200nmである。この正孔輸送層は上記材料の2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0133] 《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

[0134] 単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0135] また8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

[0136] 電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5 μ m程度、好ましくは5~200nmである。電子輸送層は上記材料の2種以上からなる一層構造であってもよい。

- [0137] また、不純物をゲスト材料としてドープしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys. , 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。
- [0138] 本発明においては、このようなn性の高い電子輸送層を用いることがより低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。
- [0139] 本発明において、正孔阻止(ホールブロック)機能を有する電子輸送材料を用いることができる。正孔阻止とは、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい機能を有し、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。
- [0140] 正孔阻止機能を有する電子輸送材料としては、前述のホスト化合物として挙げたアザカルバゾール誘導体を用いることが好ましい。
- [0141] また、本発明において、正孔阻止機能を有する電子輸送材料として、電子輸送層に含有される化合物の50質量%以上が、隣接する発光層のホスト化合物に対しそのイオン化ポテンシャルが0.3eV以上大きいことが好ましい。
- [0142] イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO(最高被占分子軌道)レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、例えば下記に示すような方法により求めることができる。
- [0143] (1)米国Gaussian社製の分子軌道計算用ソフトウェアであるGaussian98(Gaussian98, Revision A. 11. 4, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc. , Pittsburgh PA, 2002.)を用い、キーワードとしてB3LYP/6-31G*を用いて構造最適化を行うことにより算出した値(eV単位換算値)の小数点第2位を四捨五入した値としてイオン化ポテンシャルを求めることができる。この計算値が有効な背景には、この手法で求めた計算値と実験値の相関が高いためである。
- [0144] (2)イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定する方法により求めることもできる。例えば、理研計器社製の低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」を用いて、あるいは紫外光電子分光として知られている方法を好適に用いることができる。

[0145] 《注入層:電子注入層、正孔注入層》

本発明の有機EL素子の構成層において、必要に応じて注入層を設けることが好ましい。注入層は電子注入層と正孔注入層があり、上記の如く陽極と正孔輸送層の間、及び陰極と電子輸送層との間に存在させることが好ましい。

[0146] 注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ディー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123～166頁)に詳細に記載されており、正孔注入層(陽極バッファー層)と電子注入層(陰極バッファー層)とがある。

[0147] 陽極バッファー層(正孔注入層)は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファー層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファー層、アモルファスカーボンバッファー層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファー層等が挙げられる。

[0148] 陰極バッファー層(電子注入層)は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファー層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファー層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファー層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファー層等が挙げられる。上記バッファー層(注入層)はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1nm～5 μ mの範囲が好ましい。

[0149] 《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In₂O₃-ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成し、フォトリソグラフィー法で所望

の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μ m以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 Ω / \square 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

[0150] 《陰極》

陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω / \square 以下が好ましく、膜厚は通常10nm~5 μ m、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0151] また、陰極に上記金属を1~20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0152] 《基板》

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

[0153] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)、セルロースアセテートフタレート(TAC)、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アトーン(商品名JSR社製)あるいはアペル(商品名三井化学社製)といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0154] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、水蒸気透過度が $0.01\text{g}/\text{m}^2/\text{日}\cdot\text{atm}$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには酸素透過度 $10^{-3}\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$ 以下、水蒸気透過度 $10^{-5}\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0155] バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい

- 。
- [0156] バリア膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。
- [0157] 不透明な基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。
- [0158] 本発明の有機EL素子の発光の室温における外部取り出し効率は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 × 100である。
- [0159] また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の λ_{\max} は480nm以下が好ましい。
- [0160] 《有機EL素子の作製方法》
本発明の有機EL素子は、基板上に少なくとも陽極、陰極、及び該陽極と陰極間に正孔輸送層、発光層、電子輸送層を含む複数の有機層を有し、全ての有機層が溶液または分散液を1層ずつ塗布する工程により形成されることを特徴とする。
- [0161] 本発明の有機EL素子の製造方法の一例として、陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極からなる有機EL素子の製造法を説明する。
- [0162] まず、適当な基体上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を1 μ m以下、好ましくは10~200nmの膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を製造する。
- [0163] 次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の有機化合物薄膜(有機層)を形成する。

- [0164] これら各層の形成方法としては、前記の如く蒸着法、塗布法があるが、本発明の有機EL素子においては、全ての有機層は塗布法により形成される。
- [0165] 塗布法としては、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、スプレー法、印刷法、押し出し塗布法等があるが、大面積化、生産性を考慮するとインクジェット法、スプレー法、押し出し法による成膜が好ましい。
- [0166] また、本発明において、有機層を塗布する際は、不活性雰囲気下で塗布を行うことが好ましい。不活性ガスとは、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンを言うが、安価で得られる点から不活性ガスとしては窒素が好ましい。また、不活性雰囲気下での酸素濃度、及び水分濃度が1～1000ppmの範囲であることが好ましく、1～100ppmの範囲であることがさらに好ましい。
- [0167] 本発明に係る有機EL材料を溶解または分散する液媒体としては、例えば、水、塩化メチレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノールのアルコール類等の有機溶媒を用いることができる。
- [0168] また、本発明において電子輸送層に用いられる溶媒は、発光層を溶解しない溶媒から選ばれることを特徴とする。発光層の溶解の有無の確認は、別途、ガラス石英基板上に、発光層を20nmの膜厚で製膜し、その一部分を電子輸送層の溶媒のみをインクジェット式ヘッドを用いて液滴吐出した後、120℃にて30分乾燥し、電子輸送層の溶媒を塗出した部分としない部分の膜厚差を求めることで確認し、膜厚差がない場合は、溶解がないものとする。
- [0169] 発光層を溶解しない溶媒は、発光層に用いられる発光材料(主にホスト化合物)の溶解範囲外の溶解度パラメーターを有する溶媒から選択できる。本発明においては、前記一般式(1)で表されるホスト化合物を溶解しない溶媒であることが必要であり、炭素数3～6のアルコール系溶媒であることが好ましい。炭素数3～6のアルコールとしては、例えば、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール

、iso-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、iso-ペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノールが挙げられるが、本発明においては1-ブタノールがより好ましい。

[0170] 本発明において、一つの層を塗布するのに用いる液媒体は1種類でもよいが、2種類以上の溶媒を混合して用いることもできる。

[0171] また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

[0172] 本発明において、一つの層にホスト化合物、ドーパント化合物等、複数の化合物を有する場合は、同一の溶媒に複数の化合物を溶解して塗布してもよいし、それぞれ別の溶液として調製した溶液を基板上で混合してもよい。

[0173] 正孔注入層～電子輸送層をウェットプロセスで形成後、例えばフッ化リチウムといった無機金属から成る電子注入層を設ける。この場合は例えば蒸着法により製膜させることができる。

[0174] 電子注入層の上に陰極用物質からなる薄膜を1 μ m以下、好ましくは、50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成し、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。

[0175] 《封止》

本発明の有機EL素子の封止手段としては、例えば、封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。

[0176] 封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも平板状でもよい。また透明性、電気絶縁性は特に問わない。

[0177] 具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板

としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。

- [0178] 本発明においては、有機EL素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムは、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml/m}^2/24\text{h}$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度(25 ± 0.5 °C、相対湿度(90 ± 2)%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g/(m}^2/24\text{h)}$ 以下のものであることが好ましい。
- [0179] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。
- [0180] 接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型(二液混合)を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。
- [0181] なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80°Cまでに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。
- [0182] また、有機層を挟み基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性ス

パタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

[0183] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

[0184] 吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物(例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等)、硫酸塩(例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等)、金属ハロゲン化物(例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等)、過塩素酸類(例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等)等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0185] 《保護膜、保護板》

有機層を挟み基板と対向する側の前記封止膜、あるいは前記封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために保護膜、あるいは保護板を設けてもよい。特に封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くはないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0186] 《光取り出し》

有機EL素子は空気よりも屈折率の高い(屈折率が1.7~2.1程度)層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15~20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度 θ で界面(透明基板と空気との界面)に入射する光は、全反射を起こし、有機EL素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ない

し発光層を導波し、結果として光が素子側面方向に逃げるためである。

- [0187] この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法(米国特許第4,774,435号明細書)、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法(特開昭63-314795号公報)、有機EL素子の側面等に反射面を形成する方法(特開平1-220394号公報)、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法(特開昭62-172691号公報)、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法(特開2001-202827号公報)、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法(特開平11-283751号公報)等がある。
- [0188] 本発明においては、これらの方法を本発明の有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。
- [0189] 本発明はこれらの手段を組み合わせることにより、さらに高輝度あるいは耐久性に優れた有機EL素子を得ることができる。
- [0190] 透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど外部への取り出し効率が高くなる。
- [0191] 低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5~1.7程度であるので、低屈折率層は屈折率がおおよそ1.5以下であることが好ましい。また、さらに1.35以下であることが好ましい。
- [0192] また、低屈折率媒質の厚みは媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。
- [0193] 全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は回折格子が1次の回

折や2次の回折といった所謂ブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間もしくは、媒質中(透明基板内や透明電極内)に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

[0194] 導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な1次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

[0195] 回折格子を導入する位置としては前述の通り、いずれかの層間もしくは媒質中(透明基板内や透明電極内)でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度が好ましい。

[0196] 回折格子の配列は正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状等、2次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0197] 《集光シート》

本発明の有機EL素子は基板の光取り出し側に、例えば、マイクロレンズアレイ状の構造を設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば、素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

[0198] マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が 90 度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

[0199] 集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして、例えば、住友スリーエム社製

輝度上昇フィルム(BEF)等を用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば、基材に頂角90度、ピッチ50 μ mの Δ 状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であつてもよい。

[0200] また、発光素子からの光放射角を制御するために、光拡散板・フィルムを集光シートと併用してもよい。例えば、(株)きもと製拡散フィルム(ライトアップ)等を用いることができる。

[0201] 《白色発光》

本発明は、白色発光を有する有機EL素子である。

[0202] 有機EL素子の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16において、例えば、分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング社製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

[0203] 本発明において、白色とは、2度視野角正面輝度を上記方法により測定し、1000cd/m²でのCIE1931表色系における色度が $X=0.33\pm 0.07$ 、 $Y=0.33\pm 0.1$ の領域内にあることを言う。

[0204] 本発明において、上述のように少なくとも3種類の発光ドーパントの発光波長、混合比率を適切に調整することにより白色発光を得ることができる。

[0205] 《用途》

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

実施例

[0206] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0207] また、実施例に用いる化合物の構造式を下記に示す。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

[0208] 実施例

《有機EL素子101の作製》

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

[0209] この透明支持基板に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron P AI 4083)を純水で70%に希釈した溶液を大気下で市販のインクジェット式ヘッド(コニカミノルタ製KM512S水系ヘッド)を用いて液滴吐出して製膜した後、180℃にて30分乾燥し、膜厚30nmの正孔注入層を設けた。

[0210] 続いて、この基板を窒素雰囲気下に移し、20mgの化合物4-14を5mlのトルエンに溶解した溶液を、市販のインクジェット式ヘッド(コニカミノルタ製KM512S非水系ヘッド)を用いて液滴吐出して製膜した後、120℃にて30分間乾燥した。次に出力30mW/cm²のUVランプを30秒照射して重合・架橋し、膜厚20nmの正孔輸送層とした。

[0211] 続いて、下記組成の発光層組成物をトルエンに溶解し、市販のインクジェット式ヘッド(コニカミノルタ製KM512S非水系ヘッド)を用いて液滴吐出して製膜した後、120℃にて30分間乾燥して膜厚40nmの発光層を形成した。

[0212] (発光層組成物)

発光ホスト:PVK(ポリビニルカルバゾール、分子量=5万) 1質量部

青色ドーパント化合物(発光極大波長が最も短波長である発光ドーパント化合物):

D-66 0.12質量部

緑色ドーパント化合物:Ir-1 0.005質量部

赤色ドーパント化合物:Ir-14 0.005質量部

溶媒:トルエン

100質量部

続いて、下記の組成の電子輸送層組成物を1-BuOH(1-ブタノール)に溶解し、市販のインクジェット式ヘッド(コニカミノルタ製KM512S非水系ヘッド)を用いて液滴吐出して製膜した後、120°C、30分間乾燥して膜厚20nmの電子輸送層を形成した。なお、電子輸送層を塗布した際の発光層の溶解はなかった。発光層の溶解の確認は、別途、ガラス石英基板上に、上記発光層を20nmの膜厚で製膜し、その一部分を電子輸送層の溶媒(1-BuOH)のみを上記インクジェット式ヘッドを用いて液滴吐出した後、120°Cにて30分乾燥し、電子輸送層の溶媒を塗出した部分としない部分の膜厚差を求めることで確認した。膜厚差がない場合は、溶解がないものとみなした。

[0213] (電子輸送層組成物)

ET-A

0.5質量部

CsF

0.1質量部

1-BuOH

100質量部

引き続き、基板を大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付け、アルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子101を作製した。

[0214] 《有機EL素子102~109の作製》

有機EL素子101の作製において、発光層のホスト化合物PVKを表1記載のホスト化合物に変更した以外は同様にして有機EL素子102~109を作製した。なお、使用したホスト化合物の分子量、及び、電子輸送層を製膜した際の発光層の溶解性の確認の結果を表1に示す。

[0215] 《有機EL素子110の作製》

有機EL素子105の作製において、電子輸送層の溶媒(1-BuOH)をTHFに変更した以外は同様にして有機EL素子110を作製した。なお、電子輸送層を製膜した際の発光層の溶解性の確認したところ、50%溶解されていることを確認した。

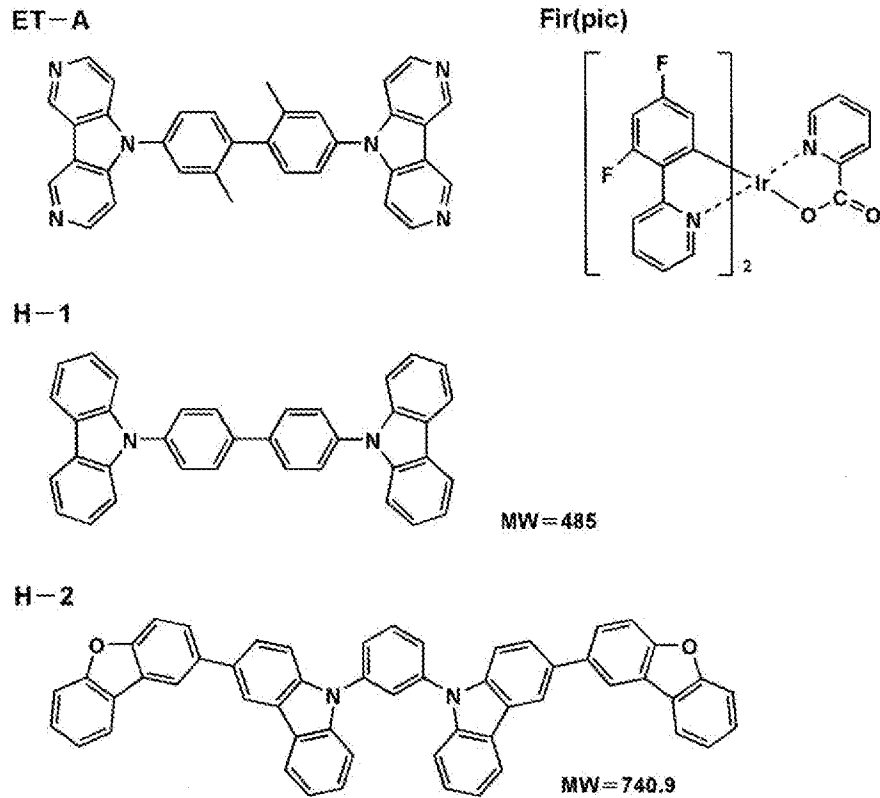
[0216] 《有機EL素子111の作製》

有機EL素子105の作製において、発光層のドーパント化合物D66をFir(pic)に変更した以外は同様にして有機EL素子111を作製した。

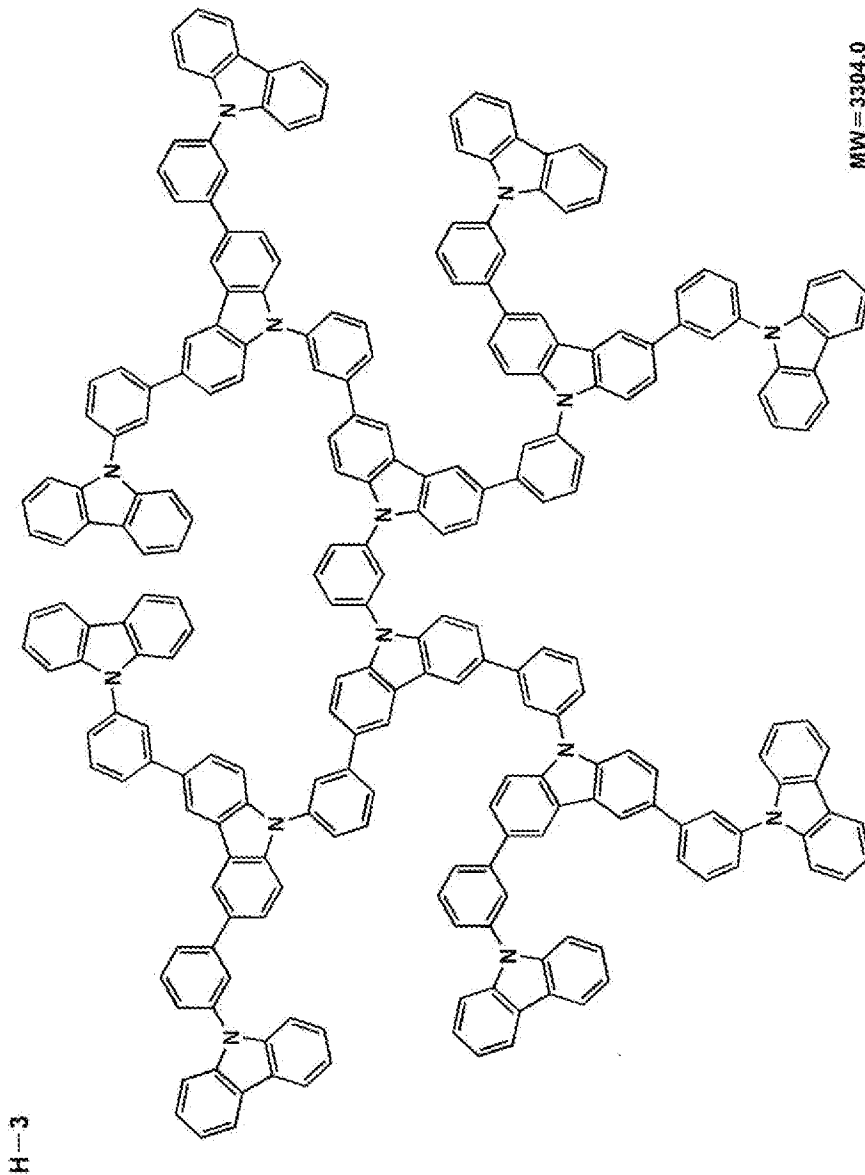
[0217] 《有機EL素子112、113の作製》

有機EL素子105の作製において、発光層の青色ドーパント化合物D66の添加量を0.16質量部、0.21質量部に変更した以外は同様にして、それぞれ有機EL素子112、113を作製した。

[0218] [化51]



[0219] [化52]



[0220] 《有機EL素子の評価》

製造した有機EL素子101~113について下記のようにして外部取り出し量子効率及び寿命を評価した。

[0221] (外部取り出し量子効率)

23°C、乾燥窒素雰囲気下で2.5mA/cm²定電流を印加したときの外部取り出し量子効率(%)を測定した。測定には分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング社製)を用いた。なお、外部取り出し量子効率は、有機EL素子101の測定値を100とした相対値で表した。

[0222] (寿命(発光寿命ともいう))

初期輝度1000cdを与える一定電流で連続駆動したときに、輝度が半減するのに要した時間を測定し、これを半減寿命時間($\tau^{0.5}$)として寿命の指標とした。

[0223] 測定には分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング社製)を用い、有機EL素子101の測定値を100とした時の相対値で表した。

[0224] 得られた有機EL素子101~113の構成、及び上記の有機EL素子評価の結果を表1に示す。

[0225] [表1]

有機EL素子 No.	発光層			電子輸送層	評価			備考	
	ホスト化合物		発光極大波長が最短成長の発光ドーパント化合物対ホスト化合物比率(質量%)		発光層の溶解	外部取り出し量子効率	寿命(相対値)		
	種類	分子量							種類
101	PVK	50000	D-66	12	1-BuOH	なし	100	比較	
102	H-1	485	D-66	12	1-BuOH	70%溶解	発光せず	-	比較
103	H-2	741	D-66	12	1-BuOH	30%溶解	90	120	比較
104	(1)-15	831	D-66	12	1-BuOH	なし	190	220	本発明
105	(1)-14	981	D-66	12	1-BuOH	なし	210	250	本発明
106	(1)-24	1374	D-66	12	1-BuOH	なし	200	240	本発明
107	(1)-37	2115	D-66	12	1-BuOH	なし	180	200	本発明
108	(1)-38	2695	D-66	12	1-BuOH	なし	170	190	本発明
109	H-3	3304	D-66	12	1-BuOH	なし	120	130	比較
110	(1)-14	981	D-66	12	THF	50%溶解	70	40	比較
111	(1)-14	981	Fir(pic)	12	1-BuOH	なし	170	150	本発明
112	(1)-14	981	D-66	16	1-BuOH	なし	230	280	本発明
113	(1)-14	981	D-66	21	1-BuOH	なし	250	290	本発明

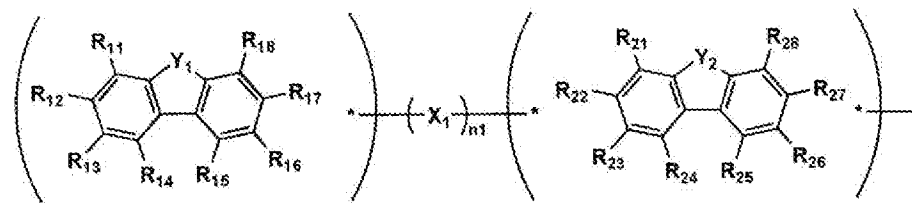
[0226] 表1から、本発明の有機EL素子は、比較の有機EL素子に比べて、外部取り出し量子効率、寿命共に優れた性能を示すことが明らかである。

請求の範囲

- [1] 基板上に少なくとも陽極、陰極、及び該陽極と陰極間に正孔輸送層、発光層、電子輸送層を含む複数の有機層を有し、全ての有機層が溶液または分散液を1層ずつ塗布する工程により形成された白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送層、発光層、電子輸送層がこの順に塗布され、前記正孔輸送層は塗布後に重合架橋されたものであり、前記発光層は発光極大波長の異なる少なくとも3種の発光ドーパント化合物と下記一般式(1)で表される分子量800~3000の発光ホスト化合物から成り、かつ、前記電子輸送層の溶媒が前記発光層を溶解しない溶媒から選ばれることを特徴とする白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]

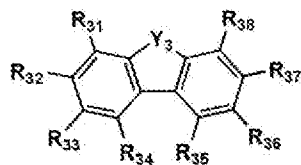
一般式(1)



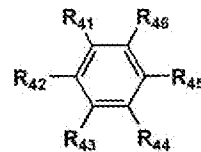
(式中、 Y_1 及び Y_2 はO、SまたはNR₀を表し、R₀、R₁₁、R₁₈及びR₂₁、R₂₈は水素原子または置換基を表す。ただし、R₁₁~R₁₈及びR₀の少なくとも1つはX₁との連結に用いられ、R₂₁~R₂₈及びR₀の少なくとも1つはX₁との連結に用いられる。X₁は下記一般式(2)または(3)で表される2価の連結基を表す。n₁は1以上の整数を表し、n₁が2以上の場合、X₁は同じでも異なってもよい。)

[化2]

一般式(2)



一般式(3)

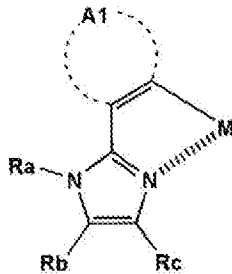


(式中、 Y_3 はO、SまたはNR₃₀を表し、R₃₀~R₃₈及びR₄₁~R₄₆は水素原子または置換基を表す。ただし、R₃₀~R₃₈、R₄₁~R₄₆は各々少なくとも2つは連結に用いられ、またR₄₁とR₄₄が連結に用いられる場合はR₄₂、R₄₃、R₄₅、R₄₆の少なくとも1つは水素原子以外の置換基を有する。)

- [2] 前記発光ドーパント化合物のうち、発光極大波長が最も短波長である発光ドーパント化合物が、発光極大波長が480nm以下の下記一般式(4)~(6)から選ばれる少なくとも1つの部分構造を有するリン光発光化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化3]

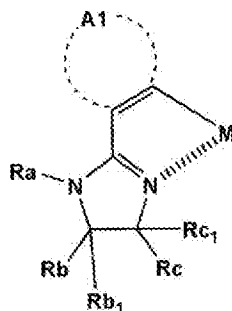
一般式(4)



(式中、Raは水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、Rb、Rcは各々水素原子または置換基を表し、A1は芳香族環または芳香族複素環を形成するのに必要な残基を表し、MはIrまたはPtを表す。)

[化4]

一般式(5)

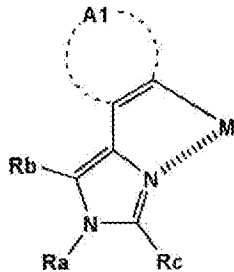


(式中、Raは水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、Rb、Rc、Rb₁、

Rc₁は各々水素原子または置換基を表し、A1は芳香族環または芳香族複素環を形成するのに必要な残基を表し、MはIrまたはPtを表す。）

[化5]

一般式(6)



(式中、Raは水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、Rb、Rcは各々水素原子または置換基を表し、A1は芳香族環または芳香族複素環を形成するのに必要な残基を表し、MはIrまたはPtを表す。)

- [3] 前記電子輸送層の溶媒が炭素数3～6のアルコール系溶媒であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [4] 前記一般式(4)～(6)から選ばれる少なくとも1つの部分構造を有するリン光発光化合物が、前記発光ホスト化合物に対して15～30質量%であることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項記載の白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [5] 前記一般式(4)～(6)から選ばれる少なくとも1つの部分構造を有するリン光発光化合物が、前記発光ホスト化合物に対して20～30質量%であることを特徴とする請求の範囲第4項記載の白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01) i, C07D209/86(2006.01) i, C07D405/14(2006.01) i,
C09K11/06(2006.01) i, H05B33/10(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)

H01L51/50-51/56, H01L27/32, H05B33/00-33/28, C07D209/86, C07D405/14,
C09K11/06

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/129471 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 07 December, 2006 (07.12.06), Par. Nos. [0213], [0220] (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-281382 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 07 October, 2004 (07.10.04), Par. No. [0058] (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-247279 A (Seiko Epson Corp.), 02 September, 2004 (02.09.04), Par. Nos. [0043], [0046], [0047] & US 2004/0207312 A1 & TW 228381 B & CN 1525800 A	1-5

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
24 April, 2009 (24.04.09)

Date of mailing of the international search report
12 May, 2009 (12.05.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052147

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-45664 A (Honda Motor Co., Ltd.), 14 February, 2003 (14.02.03), Par. Nos. [0109] to [0113] (Family: none)	1-5
Y	JP 2007-169606 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 July, 2007 (05.07.07), Par. No. [0196] (Family: none)	1-5
Y	JP 2007-59244 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 08 March, 2007 (08.03.07), Par. Nos. [0056], [0057] (Family: none)	1-5
Y	JP 2007-311460 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 29 November, 2007 (29.11.07), Par. Nos. [0049] to [0054], [0081] to [0088], [0194] & WO 2007/132886 A1	1-5
Y	JP 9-63770 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 07 March, 1997 (07.03.97), Par. No. [0002]; Figs. 2B, D (Family: none)	4,5

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, C07D209/86(2006.01)i, C07D405/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/10(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. H01L51/50-51/56, H01L27/32, H05B33/00-33/28, C07D209/86, C07D405/14, C09K11/06

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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)

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
Y	WO 2006/129471 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.12.07、段落【0213】、【0220】 (ファミリーなし)	1-5
Y	J P 2004-281382 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004.10.07、段落【0058】 (ファミリーなし)	1-5

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

24.04.2009

国際調査報告の発送日

12.05.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

中山 佳美

20

3911

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
Y	JP 2004-247279 A (セイコーエプソン株式会社) 2004. 09. 02、段落【0043】、【0046】、【0047】 & US 2004/0207312 A1 & TW 228381 B & CN 1525800 A	1-5
Y	JP 2003-45664 A (本田技研工業株式会社) 2003. 02. 14、段落【0109】乃至【0113】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2007-169606 A (三菱化学株式会社) 2007. 07. 05、段落【0196】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2007-59244 A (コニカミノルタホールディングス株 式会社) 2007. 03. 08、段落【0056】、【0057】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2007-311460 A (コニカミノルタホールディングス 株式会社) 2007. 11. 29、段落【0049】乃至【0054】、 【0081】乃至【0088】、【0194】 & WO 2007/132886 A1	1-5
Y	JP 9-63770 A (ケミプロ化成株式会社) 1997. 03. 07、段落【0002】、図2B、D (ファミリーなし)	4、5