



- (51) 国際特許分類 :
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/064377
- (22) 国際出願日 : 201 1 年 6 月 23 日 (23.06.201 1)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2010-15 1745 2010 年 7 月 2 日 (02.07.2010) 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):古川 隼 (FURUKAWA Shun) [JP/JP]; 〒19185 11 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ズ株式会社内 Tokyo (JP). 硯里 善幸 (SUZURI Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒19185 11 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ズ株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 朱里 (SATO Shur i) [JP/JP]; 〒191 85 11 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ズ株式会社内 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, 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, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

— 国際調査報告 (条約第 2 1 条(3))

- (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

(57) Abstract: Disclosed is an organic electroluminescent element having improved luminance half-life and voltage increase during drive time. The disclosed organic electroluminescent element comprises a substrate, an anode and a cathode which are on the substrate, and a plurality of organic functional layers which are sandwiched between the electrodes. The organic functional layers comprise at least a hole injection layer and a light emitting layer, and there is at least one intermediary layer containing fluorinated polymers, which is between two arbitrary organic functional layers amongst the plurality of organic functional layers.

(57) 要約 : 半減輝度寿命および駆動経時での電圧上昇を改善した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。基板上に、陽極、及び陰極と、両電極に挟まれた複数の有機機能層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該複数の有機機能層は、少なくとも正孔注入層と、発光層を有し、かつ、該複数の有機機能層の任意の 2 つの有機機能層の間に少なくとも 1 層のフッ化ポリマーを含有する中間層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。



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素子に関し、更に詳しくは、半減輝度寿命の改善及び連続駆動での電圧上昇を抑制した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（ELD）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。無機エレクトロルミネッセンス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・燐光）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、更に、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、携帯性の観点から注目されている。

[0004] 実用化に向けた有機EL素子の開発としては、プリンストン犬より、励起三重項からのリン光発光を用いる有機EL素子の報告がされて以来（例えば、非特許文献1参照）、室温でリン光を示す材料の研究が活発になってきて（例えば、非特許文献2、特許文献1参照）いる。

[0005] 更に、最近発見されたリン光発光を利用する有機EL素子では、以前の蛍光発光を利用する素子に比べ原理的に約4倍の発光効率が実現可能であることから、その材料開発を始めとし、発光素子の層構成や電極の研究開発が世

界中で行われている。

[0006] 例えば、多くの化合物がイリジウム錯体系等重金属錯体を中心に合成検討されて（例えば、非特許文献3参照）いる。

[0007] このように大変にポテンシャルの高い方式であるが、リン光発光を利用する有機ELデバイスにおいては、蛍光発光を利用する有機ELデバイスとは大きく異なり、発光中心の位置をコントロールする方法、とりわけ発光層の内部で再結合を行い、いかに発光を安定に行わせることができるかが、素子の効率・寿命をとらえる上で重要な技術的な課題となっている。

[0008] 近年、発光層に隣接する形で、（発光層の陽極側に位置する）正孔輸送層と、（発光層の陰極側に位置する）電子輸送層を備えた多層積層型の素子がよく知られている。

[0009] 特に青色リン光発光を利用するにあたっては、青色リン光発光材料自身が高T₁（最低励起三重項状態）であるため、周辺材料の開発と精密な発光中心の制御が強く求められている。

[0010] しかしながら、多層化することで機能分離を行い性能向上が望める反面、異種材料での多層積層になることで界面が複数発生することから、電気化学的にも注入障壁が生じる可能性が増す上に、材料同士の相互作用や励起状態の材料が反応、分解を起こす可能性があると考えている。また、経時で層間の材料が拡散することで、キャリアトラップとなる等の懸念も考えられる。その結果、輝度寿命の低下や経時での電圧上昇が起こるのではないかと推測をしている。

[0011] 上記の様な問題点を解決する手段としては、例えば、下層を有機酸で処理し、難溶層を作製する、あるいは表面を架橋・重合すると言った工夫をすることで拡散を抑制する工夫がなされている（例えば、特許文献2、3参照）。しかしながら、酸処理をすることで不純物が導入されることになる、あるいは難溶層や架橋層が注入障壁やトラップ成分として働くからか、十分な性能が出るに至っていない。また、界面に電荷移動錯体を含む界面領域を設けることで界面での注入障壁を軽減する等の工夫がなされている（例えば、特

許文献 4 参照) が、更なる性能改善策が求められている。

先行技術文献

特許文献

[001 2] 特許文献 1 : 米国特許第 6 , 0 9 7 , 1 4 7 号明細書

特許文献 2 : 特開 2 0 1 0 - 8 0 4 5 9 号公報

特許文献 3 : 特開 2 0 0 9 _ 1 5 2 0 1 5 号公報

特許文献 4 : 特開 2 0 0 8 _ 2 5 1 6 2 6 号公報

非特許文献

[001 3] 非特許文献 1 : M . A . B a l d o e t a l . に , N a t u r e 、 3 9 5 巻、 1 5 1 ~ 1 5 4 頁 (1 9 9 8 年))

非特許文献 2 : M . A . B a l d o e t a l . に , N a t u r e 、 4 0 3 巻、 1 7 号、 7 5 0 ~ 7 5 3 頁 (2 0 0 0 年)

非特許文献 3 : S . L a m a n s k y e t a l . , J . A m . C h e m . S o c . , 1 2 3 巻、 4 3 0 4 頁 (2 0 0 1 年)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の目的は、半減輝度寿命および駆動経時での電圧上昇を改善した有機エレクトロルミネッセンス素子、詳しくは臨界表面張力が $10 \text{ mN/m} \sim 30 \text{ mN/m}$ の中間層を用いることで、半減輝度寿命および駆動経時の電圧上昇を改善した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[001 5] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

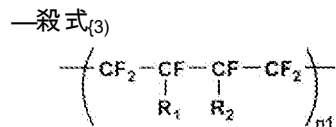
[001 6] 1. 基板上に、陽極、及び陰極と、両電極に挟まれた複数の有機機能層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該複数の有機機能層は、少なくとも正孔注入層と、正孔輸送層および発光層を有し、かつ、該複数の有機機能層の任意の 2 つの有機機能層の間に少なくとも 1 層のフッ化ポリマーを含有する中間層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッ

センス素子。

[001 7] 2. 前記中間層の膜厚が 1 nm ~ 10 nmであることを特徴とする前記 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[001 8] 3. 前記中間層が下記一般式 (a) で示される高分子材料を含有することを特徴とする前記 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[001 9] [化 1]

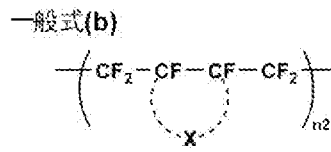


[0020] (式中、 R_1 および R_2 は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、複素環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基、アミノ基、ハロゲン原子、フッ化炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基、シリル基、ホスホノ基から選ばれる少なくとも 1 種であって、少なくとも一方は、酸素、窒素、硫基のいずれかを 1 つ以上含む置換基を表す。 $n1$ は 10 ~ 10000 の整数を表す。)

4. 前記中間層が下記一般式 (b) で示される高分子材料を含有することを特徴とする前記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0021]

[化2]



[0022] (式中、Xは少なくとも1つの酸素、窒素、硫黄のいずれかを1つ以上含む、環状エーテル、環状チオエーテル、環状アザエーテル、クラウンエーテル、チアクラウンエーテル、アザクラウンエーテルから選ばれる少なくとも1種の環状部分構造を表す。n2は10～10000の整数を表す。)

5. 前記中間層が、前記正孔注入層と前記発光層との間にあることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0023] 6. 前記中間層が、前記正孔注入層と前記正孔輸送層の間にあることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

発明の効果

[0024] 本発明により、発光寿命が改善した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。

図面の簡単な説明

[0025] [図1] 有機EL素子の概略図を示す。

[図2] 有機EL素子の断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

[0027] 本発明に係る有機EL素子においては、有機機能層間に少なくとも一層のフッ化ポリマーを含有する中間層を設けることにより、半減輝度寿命が改善された素子を提供することができた。

[0028] 以下本発明の有機EL素子の各構成要素について、順次説明する。

[0029] 《中間層》

本発明に係る中間層について説明する。

[0030] 本発明に係る中間層とは、本発明に係るフッ化ポリマー（フッ素置換された高分子ともいう）を含有することが特徴である。

[0031] 本発明に記載の効果（半減輝度寿命と電圧上昇を改善される）を得る観点からは、本発明に係る中間層の90質量%以上がフッ化ポリマーであることが好ましい。

[0032] また、本発明に係る中間層には、その他、従来公知の有機EL素子材料として公知の素材が更に含有されていても良い。

[0033] 本発明に係る中間層は臨界表面張力が、 $10\text{ mN/m} \sim 30\text{ mN/m}$ の範囲であることが好ましいが、前記のような臨界表面張力を示す中間層を得るための素材としても、本発明に係るフッ化ポリマーは好ましく用いることができる。

[0034] また、本発明に係るフッ化ポリマーはフッ素置換された有機溶媒を選択すればウエットプロセスで製膜ができるものも多く、蒸着法のようなドライプロセスで製膜するよりも生産的性が高くより好ましい。

[0035] 更に、前記一般式（a）または（b）で示すようなフッ化ポリマーを用いることで、結晶性を抑え、透明なアモルファス膜ができやすいため最も好ましい。

[0036] 尚、臨界表面張力の算出と、算出の際に用いる接触角の測定は、例えばプラスチック事典 1059（朝倉書店（1992年3月刊行））に記載の方法で算出することができる。

[0037] 上記条件を満たす層が半減輝度寿命と経時での電圧上昇を改善する理由は定かではないが、界面の有機材料がアニオンラジカル、カチオンラジカルあるいは励起状態になった時に材料間での反応が起こり得るが、該中間層を設けることで、有機材料間の反応や劣化を緩和する効果があるのではないかと推測しているが、詳細は明らかになっていない。

[0038] また、臨界表面張力が非常に低い膜を設けるため、塗布で一般的に用いら

れるポリエチレンジオキシチオフェンポリスルホン酸（以下、PEDOT—PSSともいう）のような水分散系の正孔注入材料を用いた際、膜内に残留する水分の拡散にも効果があるのではないかと推測をしており、上記のような水分散系の正孔注入材料を用いた場合でも好適に用いることができる。

[0039] 中間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の印加防止の観点から、1 nm ~ 20 nmの範囲に調整することが好ましく、更に好ましくは、1 nm ~ 10 nmの範囲に調整することである。

[0040] 《一般式（a）および一般式（b）で表される化合物》

本発明に係る一般式（a）および一般式（b）における、フッ化ポリマーにはそれぞれ、置換基 R_1 、 R_2 および環状置換基 X を有していることを特徴とし、 R_1 、 R_2 のいずれかに酸素、窒素、硫黄を少なくとも1つ以上含むか、環状置換基 X 内に酸素、窒素、硫黄を少なくとも1つ以上含むことが好ましい。

[0041] 置換基 R_1 、 R_2 は上記の特徴を満たしていればいずれの置換基が導入されていても良い。置換基 R_1 、 R_2 の具体例としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-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、1-プロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、イソプロペニル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、芳香族炭化水素基（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、ビフニリル基等）、芳香族複素環基（例えば、フリル基、チェニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基

、 トリアジニル基、 イミダゾリル基、 ピラゾリル基、 チアゾリル基、 キナゾリニル基、 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任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、 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、 メトキシ基、 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、 プ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、 プ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)、 アシロキシ基 (例えば、 アセチロキシ基、 エチルカルボニロキシ基、 プチルカルボニロキシ基、 オクチルカルボニロキシ基、 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、プロピルスルフィニル基、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(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、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、プロピルアミノ基、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)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフル

オロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基、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)、ホスホノ基等が挙げられる。

[0042] これらの置換基は、上記の置換基によって更に置換されていてもよい。

[0043] 本発明に係る一般式 (b) における、フッ化ポリマーは環状置換基Xを有しており、環状置換基X内に酸素、窒素、硫黄を少なくとも1つ以上含む。

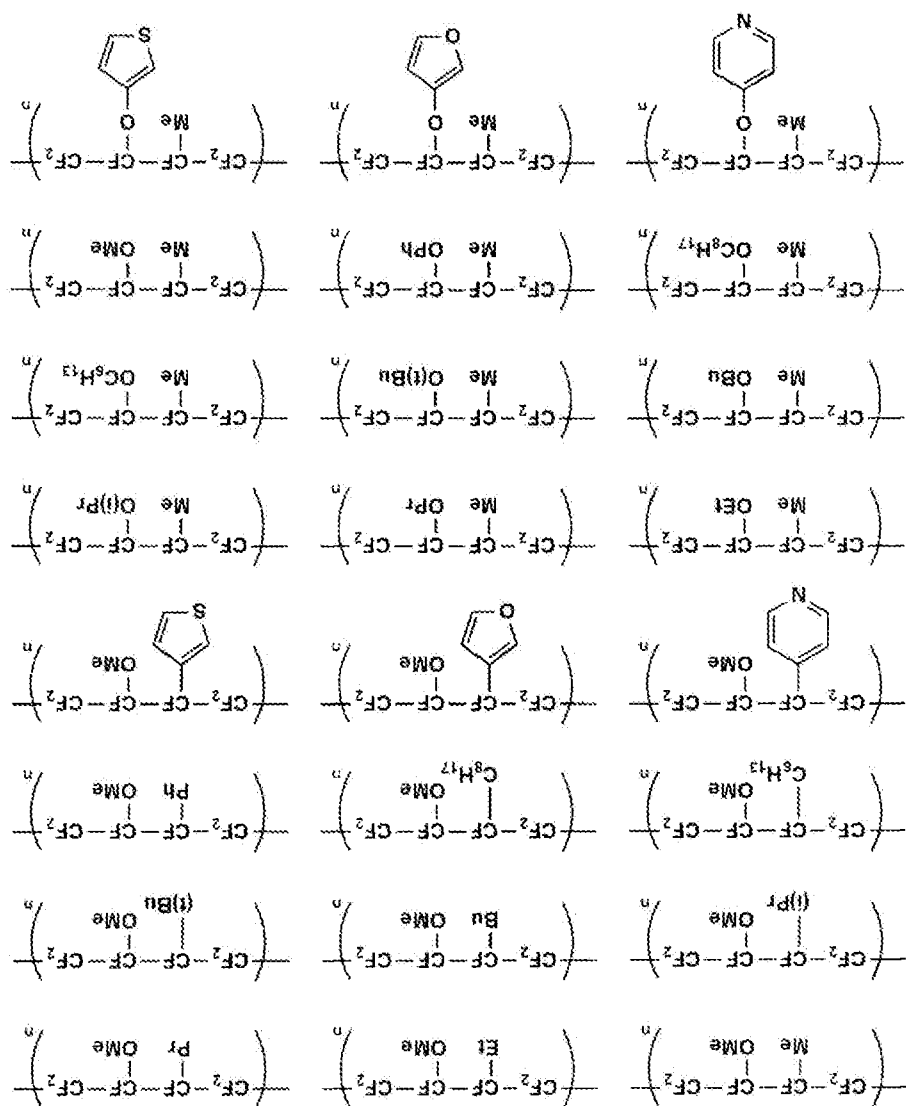
[0044] 環状置換基Xは上記の条件を満たしていればいずれの置換基でも良い。環状置換基Xの具体例としては、環状エーテル、環状チオエーテル、環状アザエーテル、あるいはクラウンエーテル、チアクラウンエーテル、アザクラウンエーテル等が挙げられる。

[0045] また、上記置換基の水素をフッ素に任意の数置換したものでも良い。

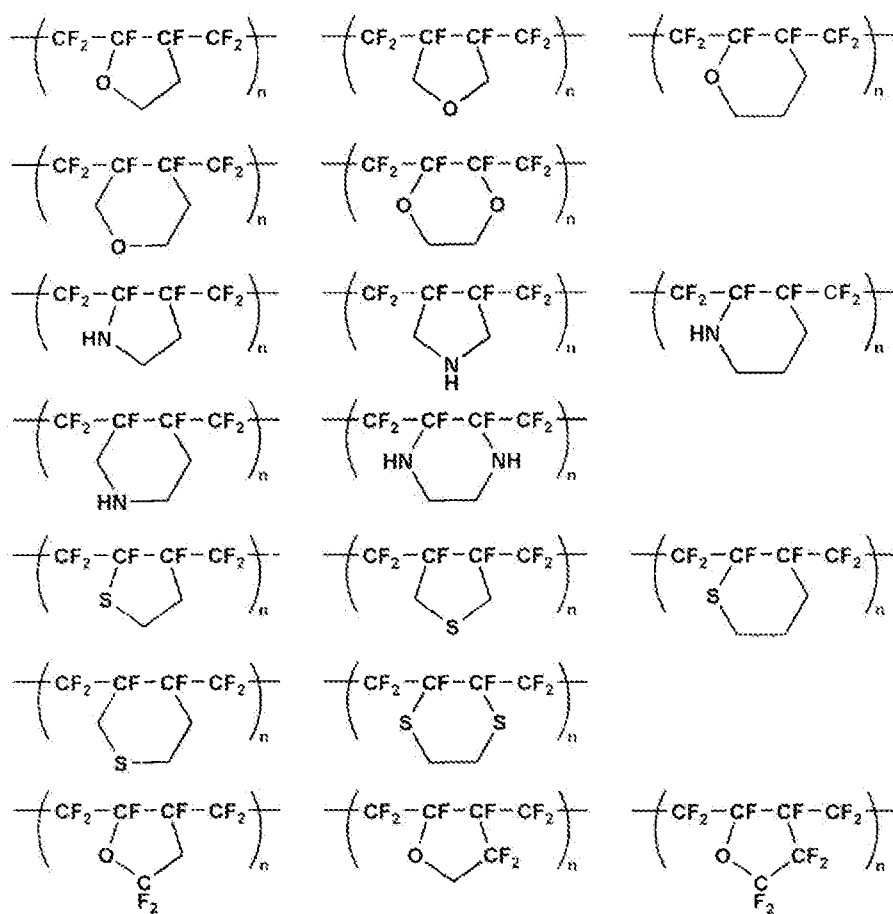
[0046] 以下に、一般式 (a) および一般式 (b) で表される化合物の具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されない。

[0047]

[81700]

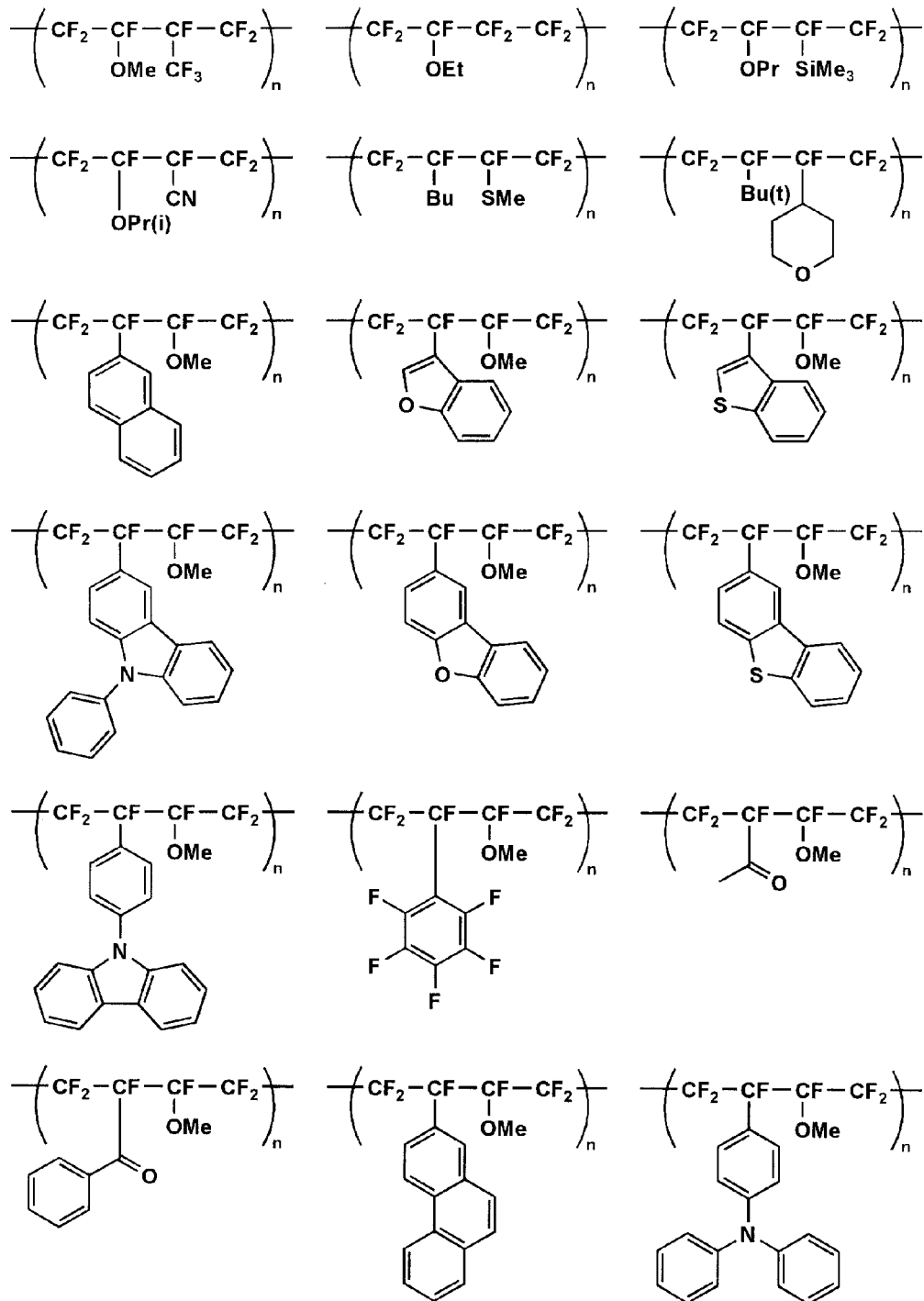


[化 4]



[0049]

[化5]



[0050] 上記具体例の n は 10 ~ 10000 の範囲を表すが、製膜時の溶媒への溶解性の観点からは、10 ~ 1000 の範囲であることが好ましい。

[0051] 本発明に係る一般式 (a) または (b) で表される高分子材料としては、

例えば、米国特許第 3,418,302 号明細書、米国特許第 3,978,030 号明細書、特開昭 63-238111 号公報、特開昭 63-238115 号公報、特開平 1-131214 号公報、特開平 1-131215 号公報等に記載されているポリマーが好適に用いられる。

[0052] 《有機 EL 素子の層構成》

次に、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るものではない。

[0053] (i) 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/中間層/発光層/電子輸送層/陰極

(ii) 陽極/正孔注入層/中間層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

(iii) 陽極/正孔注入層/中間層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極

(iv) 陽極/正孔注入層/中間層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

(v) 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/中間層/電子注入層/陰極

この内、陽極、陰極、及び中間層を除いた各層を総称して有機機能層と言う。

[0054] 以下に各層について説明する。

[0055] 《発光層》

発光層とは、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が、層間での励起子の失活等が考えられることから発光層の層内であることが好ましい。

[0056] 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、且つ駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2 nm~200 nm の範囲に調整することが好ましく、更に

好ましくは5 nm～100 nmの範囲に調整される。

[0057] 以下に発光層に含まれるホスト化合物（発光ホストとも言う）と発光ドーパントについて説明する。

[0058] 《ホスト化合物》

本発明に用いられるホスト化合物について説明する。

[0059] ここで、本発明においてホスト化合物とは、発光層に含有される化合物の内、その層中での質量比が20%以上であり、且つ室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が0.1未満の化合物であり、更に、リン光量子効率0.01未満であることが好ましい。

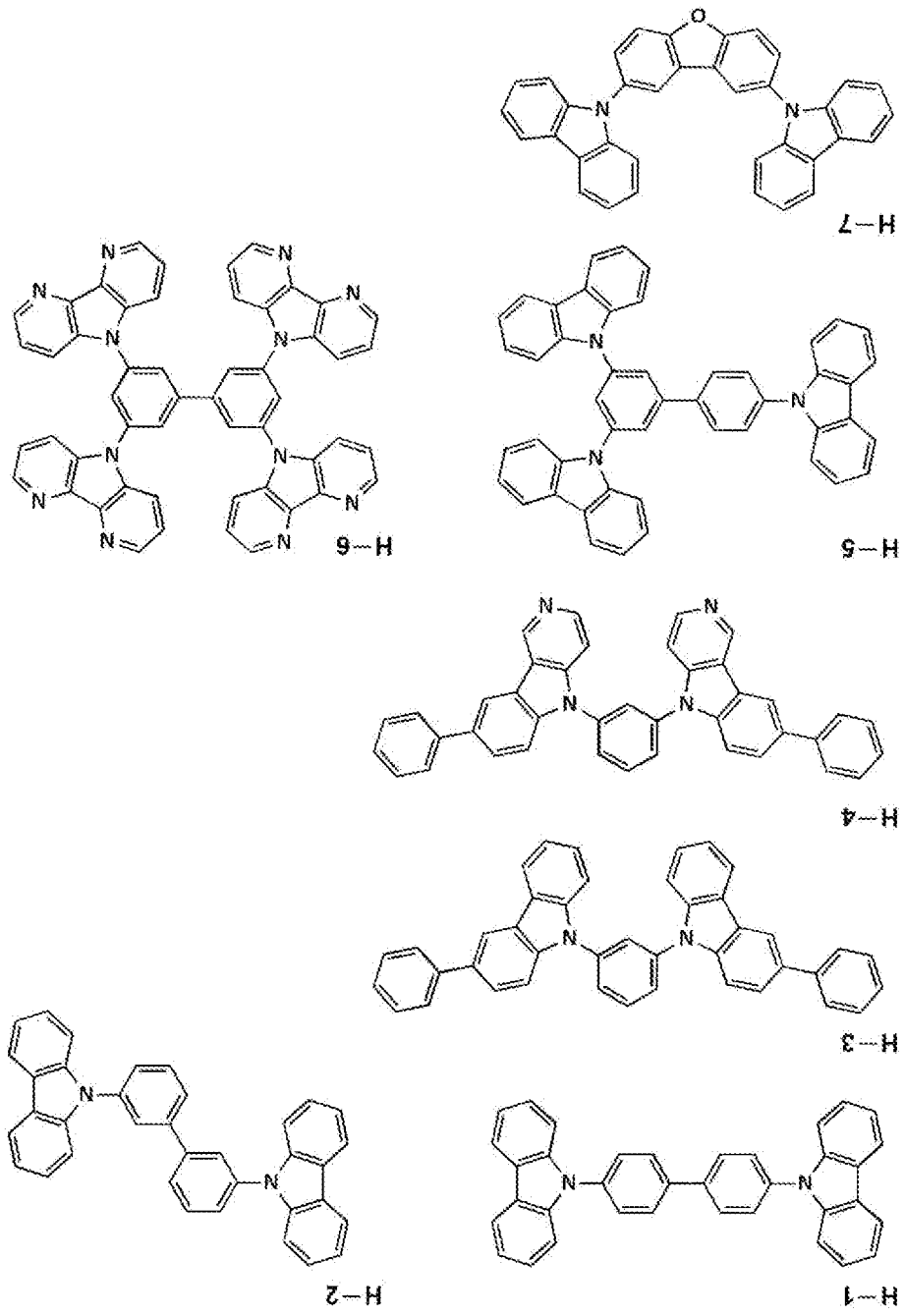
[0060] ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。

[0061] また、後述する発光ドーパントを複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

[0062] 以下に、本発明に用いられるホスト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。

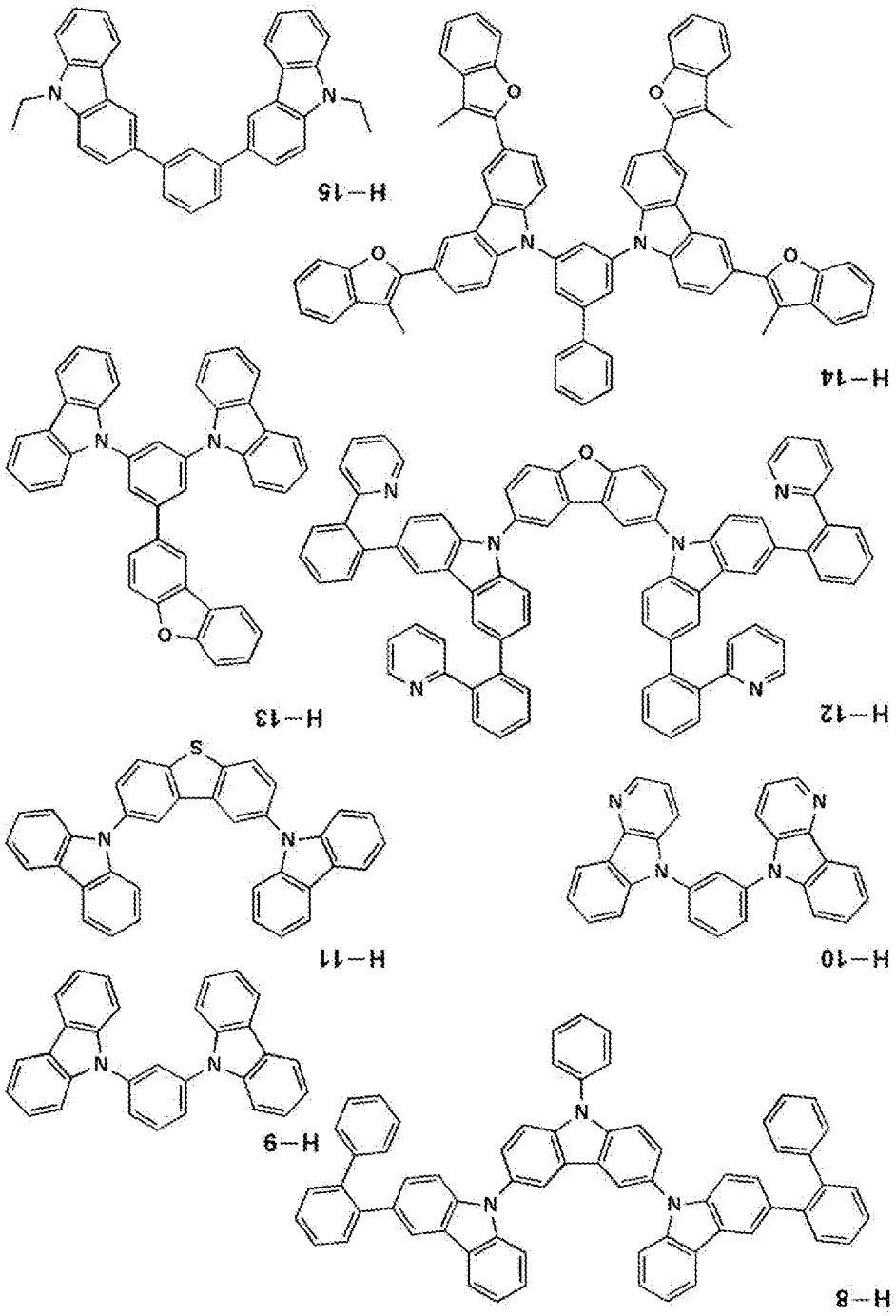
[0063]

[46]



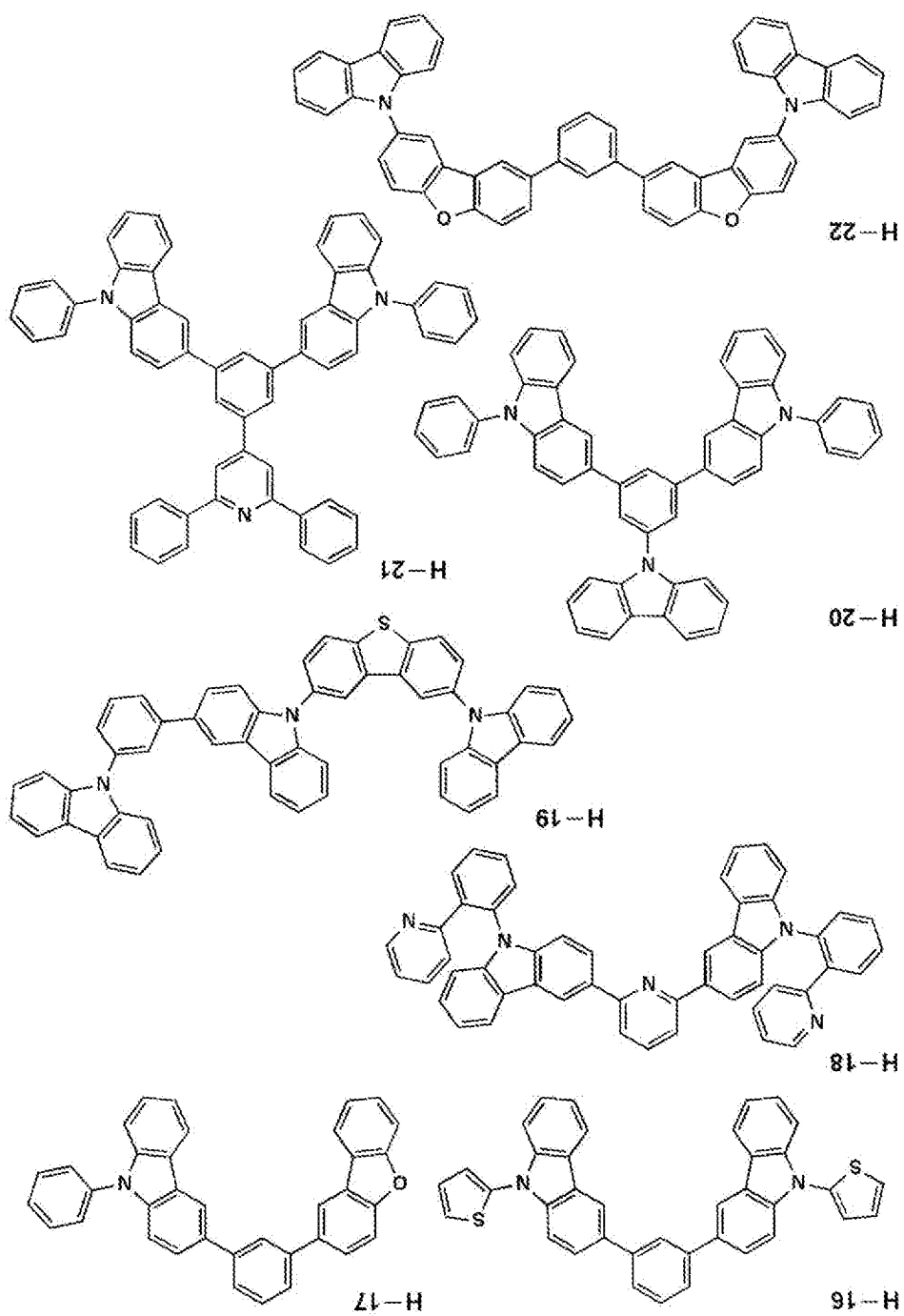
[064]

[化7]



[0066]

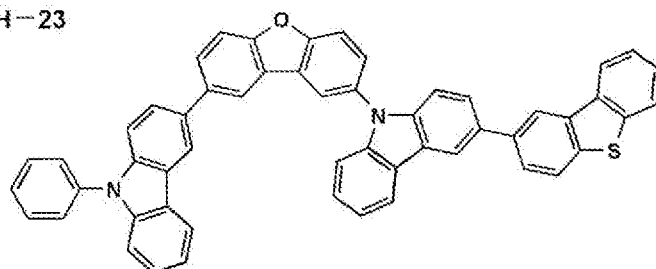
[0066]



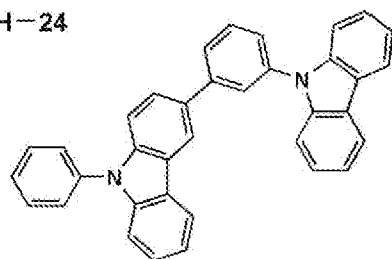
[478]

[化9]

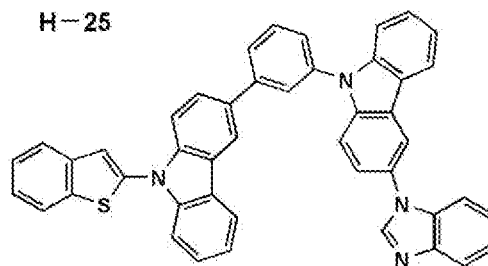
H-23



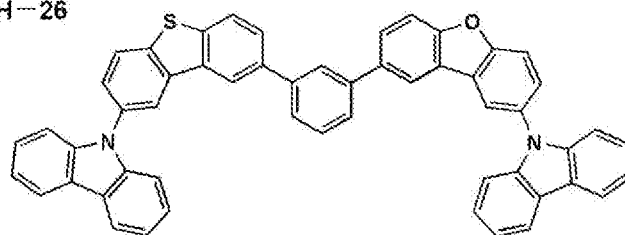
H-24



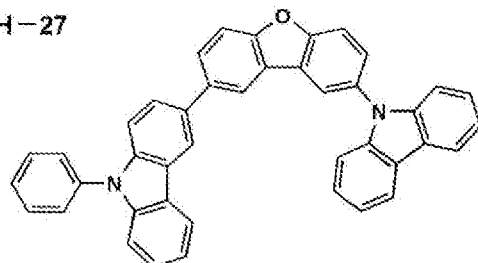
H-25



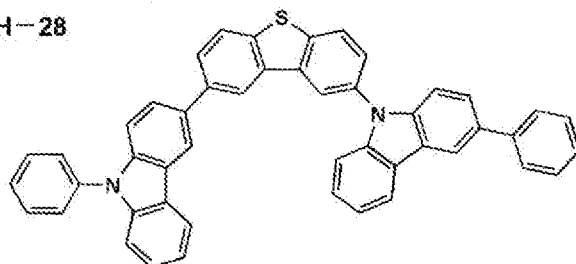
H-26



H-27



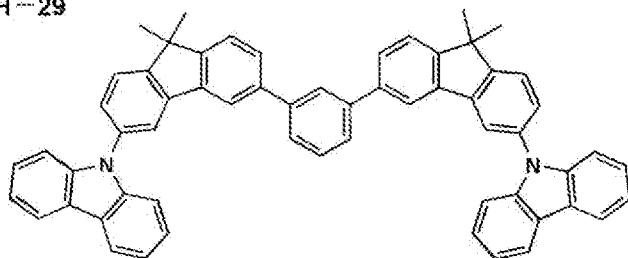
H-28



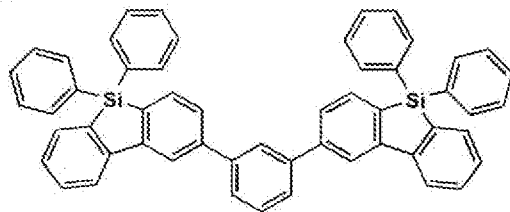
[0067]

[化10]

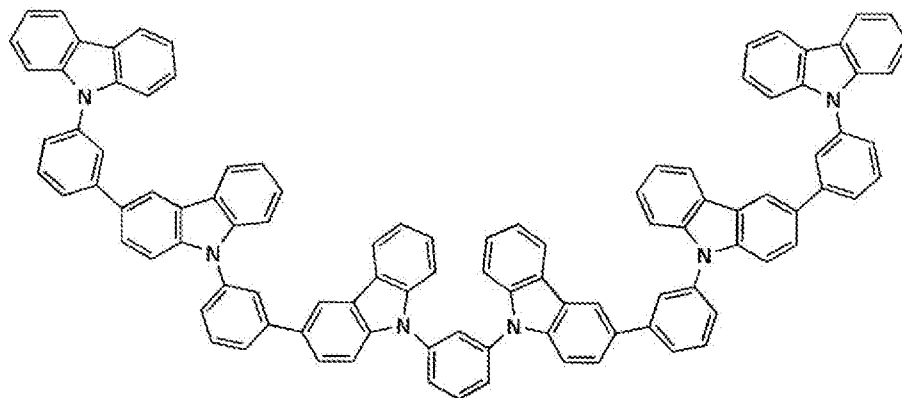
H-29



H-30



H-31



[0068] また、本発明に用いられる発光ホストとしては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位を持つ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（重合性発光ホスト）でも良い。

[0069] ホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、なお且つ、高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。ホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物も挙げられる。

[0070] 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2

0 0 1 - 3 5 7 9 7 7 号公報、同 2 0 0 2 — 3 3 4 7 8 6 号公報、同 2 0 0 2 - 8 8 6 0 号公報、同 2 0 0 2 — 3 3 4 7 8 7 号公報、同 2 0 0 2 _ 1 5 8 7 1 号公報、同 2 0 0 2 — 3 3 4 7 8 8 号公報、同 2 0 0 2 — 4 3 0 5 6 号公報、同 2 0 0 2 — 3 3 4 7 8 9 号公報、同 2 0 0 2 — 7 5 6 4 5 号公報、同 2 0 0 2 — 3 3 8 5 7 9 号公報、同 2 0 0 2 — 1 0 5 4 4 5 号公報、同 2 0 0 2 - 3 4 3 5 6 8 号公報、同 2 0 0 2 — 1 4 1 1 7 3 号公報、同 2 0 0 2 - 3 5 2 9 5 7 号公報、同 2 0 0 2 — 2 0 3 6 8 3 号公報、同 2 0 0 2 - 3 6 3 2 2 7 号公報、同 2 0 0 2 — 2 3 1 4 5 3 号公報、同 2 0 0 3 _ 3 1 6 5 号公報、同 2 0 0 2 — 2 3 4 8 8 8 号公報、同 2 0 0 3 — 2 7 0 4 8 号公報、同 2 0 0 2 — 2 5 5 9 3 4 号公報、同 2 0 0 2 — 2 6 0 8 6 1 号公報、同 2 0 0 2 — 2 8 0 1 8 3 号公報、同 2 0 0 2 — 2 9 9 0 6 0 号公報、同 2 0 0 2 — 3 0 2 5 1 6 号公報、同 2 0 0 2 — 3 0 5 0 8 3 号公報、同 2 0 0 2 - 3 0 5 0 8 4 号公報、同 2 0 0 2 — 3 0 8 8 3 7 号公報等。

[0071] 発光 ドーパント》

本発明に係る発光 ドーパントについて説明する。

[0072] 本発明に係る発光 ドーパントとしては、蛍光 ドーパント、リン光 ドーパント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、有機 EL 素子の発光層や発光ユニットに使用される発光 ドーパントとして、上記のホスト化合物を含有すると同時にリン光 ドーパントを含有することが好ましい。

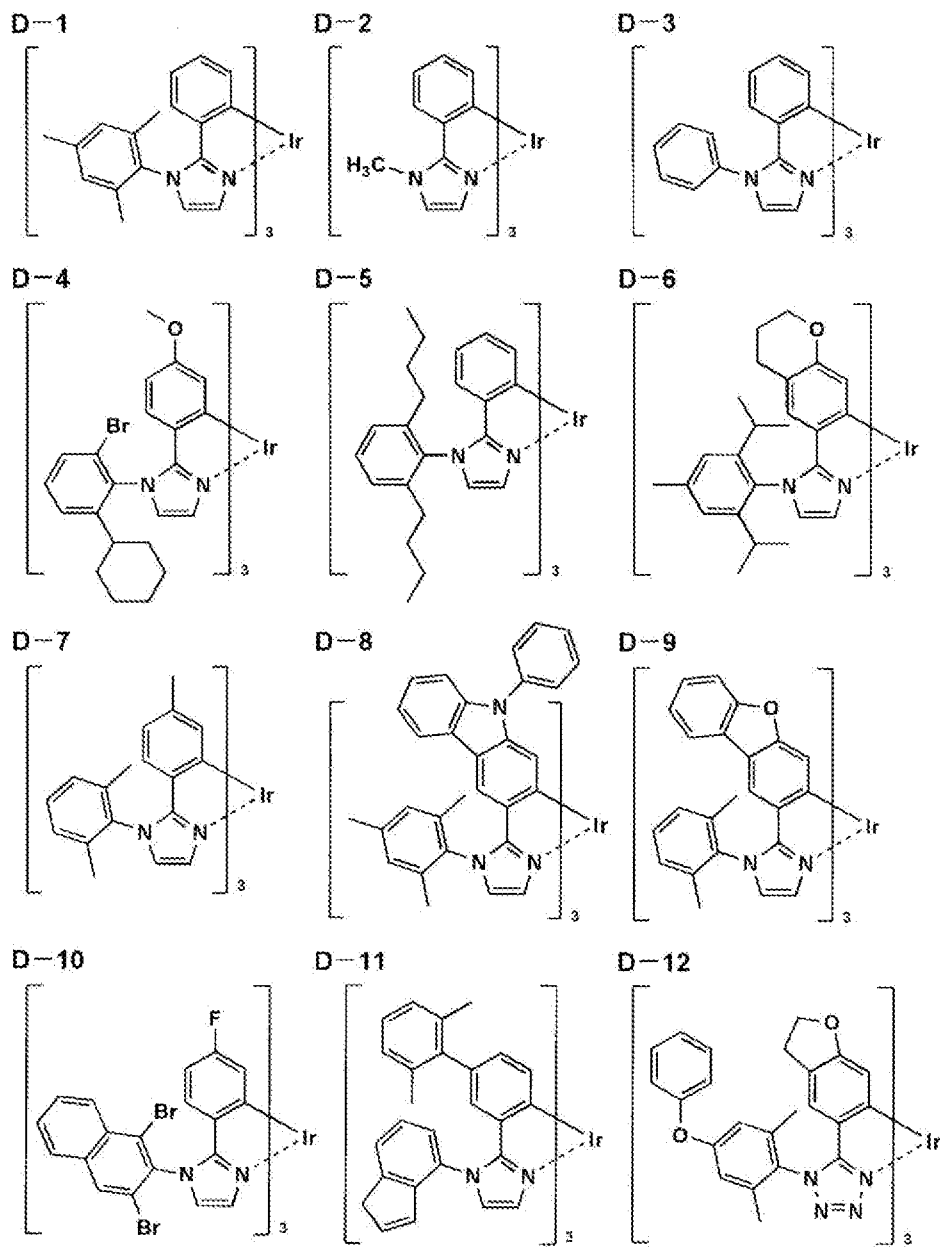
[0073] リン光 ドーパントは、有機 EL 素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

[0074] 本発明に係るリン光 ドーパントとしては、好ましくは元素の周期表で 8 族 ~ 10 族の遷移金属元素（単に、遷移金属ともいう）を含有する錯体系化合物が好ましく、更に好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物（白金錯体系化合物）、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。

[0075] 以下に、リン光 ドーパントとして用いられる化合物の具体例を示すが、本

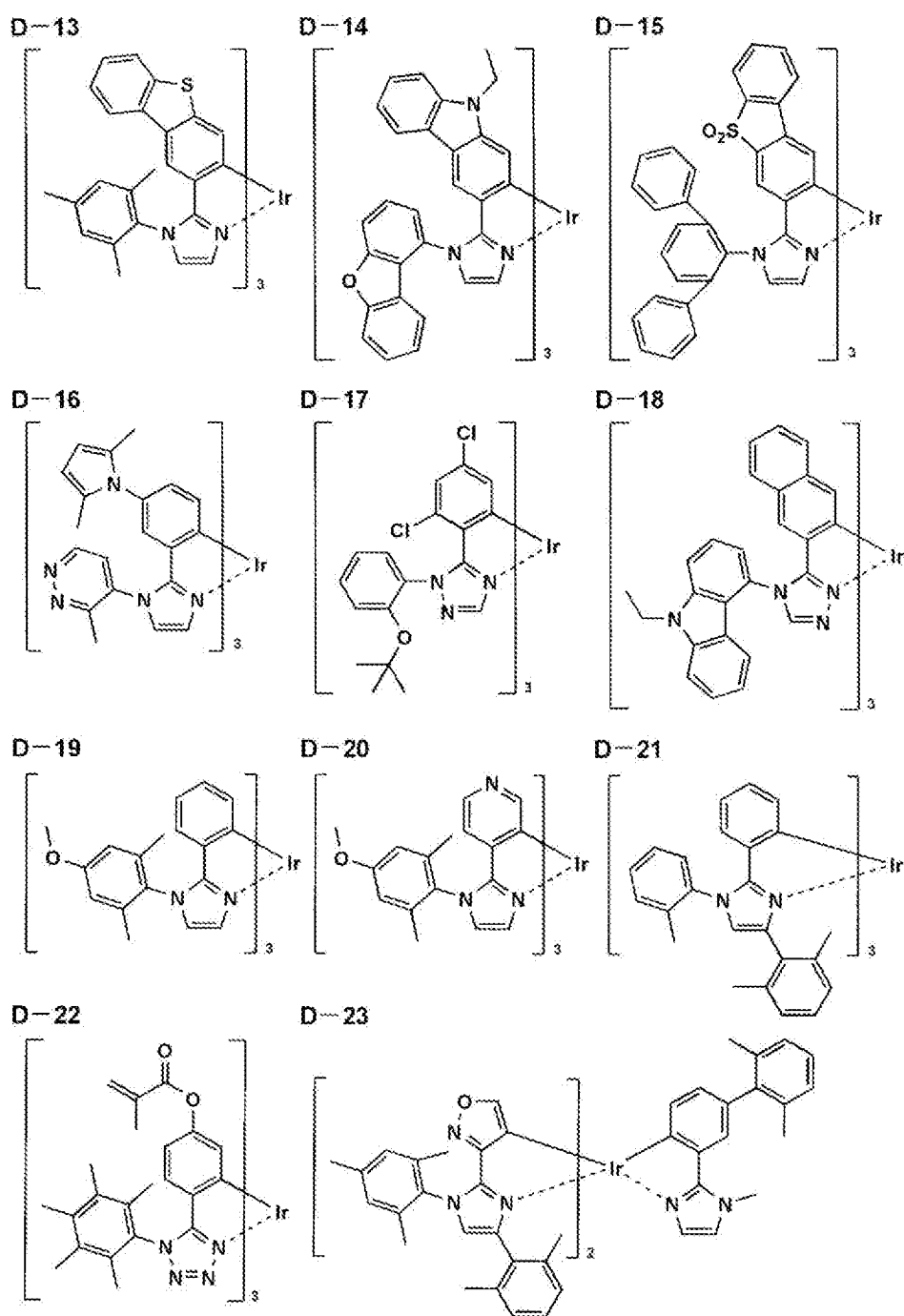
発明はこれらに限定されない。これらの化合物は、例えば、*Inorg. Chem.* 40巻、1704～1711に記載の方法等を参照することにより合成できる。

[0076] [化11]



[0077]

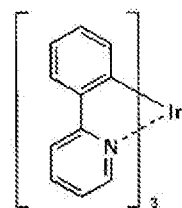
[化 12]



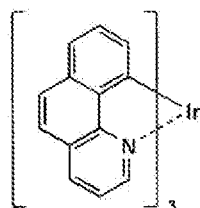
[0078]

[化13]

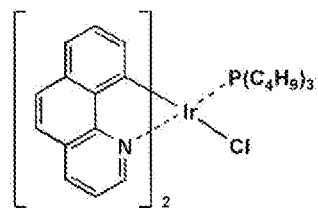
D-24



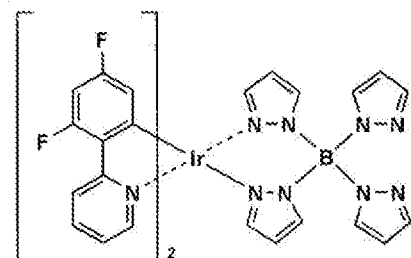
D-25



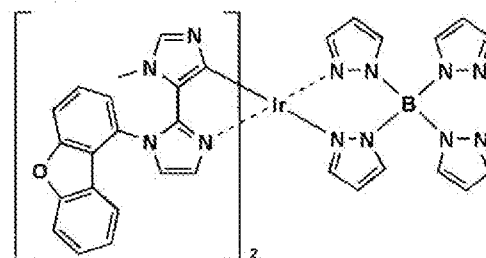
D-26



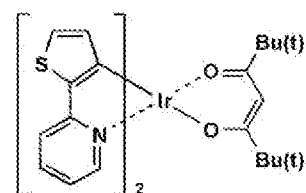
D-27



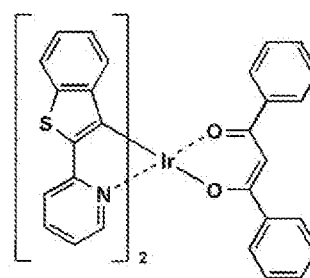
D-28



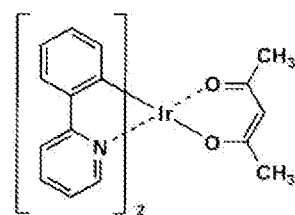
D-29



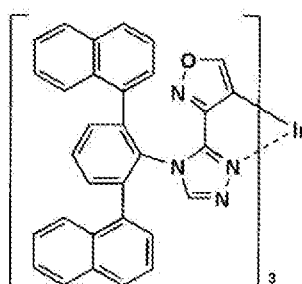
D-30



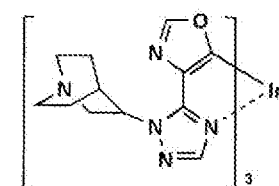
D-31



D-32



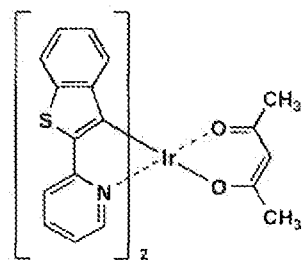
D-33



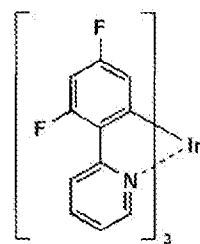
[0079]

[化14]

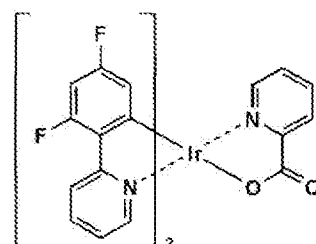
D-34



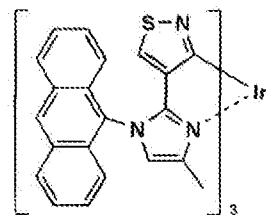
D-35



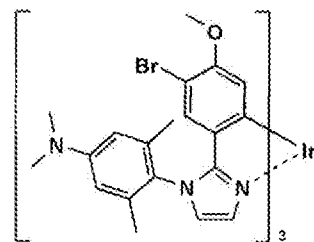
D-36



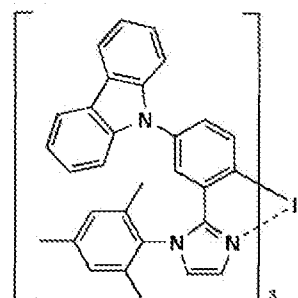
D-37



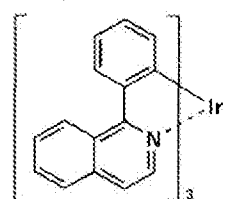
D-38



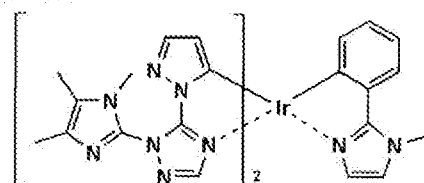
D-39



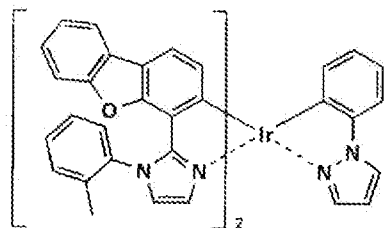
D-40



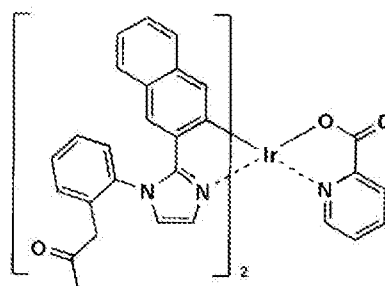
D-41



D-42

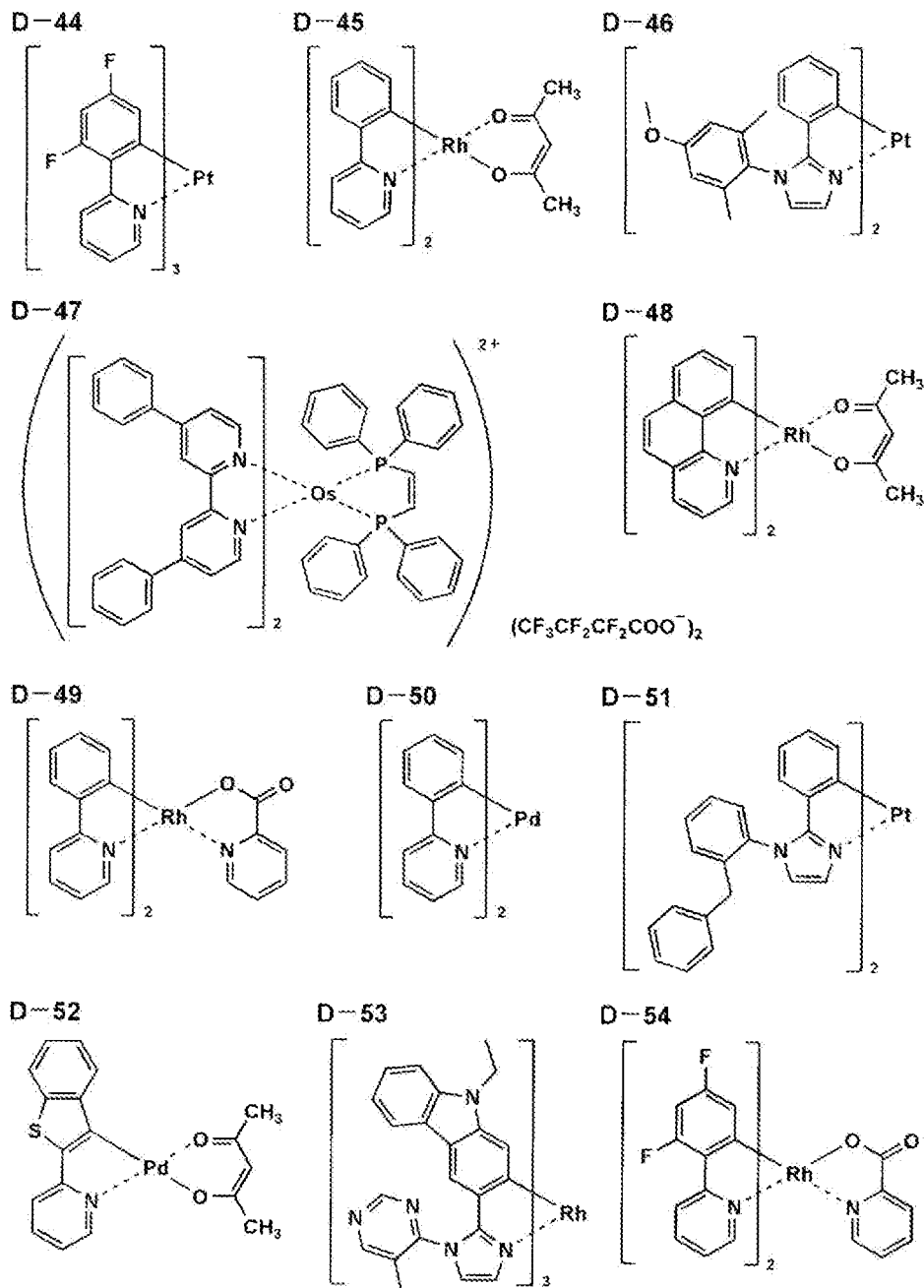


D-43



[0080]

[化 15]



[0081] 《注入層：電子注入層、正孔注入層》

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記の如く陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0082] 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（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

[0083] 陽極バッファ層（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層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、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層等が挙げられる。

[0084] また、高分子バッファ層には導電性向上のためにポリスチレンスルホン酸（PSS）のような酸をドーピングすることが一般的に良く用いられる。

[0085] 正孔注入層の膜厚は特に制限はないが、形成する膜の均質性の観点から、2nm～200nmの範囲に調整することが好ましく、更に好ましくは5nm～100nmの範囲に調整される。

[0086] 陰極バッファ層（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層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

[0087] 上記バッファ層（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～5μmの範囲が好ましい。

[0088] 《阻止層：正孔阻止層、電子阻止層》

阻止層は、上記の如く有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平11—204258号公報、同11—204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線（1998年

1 1 月 3 0 日エヌ・ディー・エス社発行)」の 2 3 7 頁等に記載されている正孔阻止 (ホールブロック) 層がある。

[0089] 正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、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正孔阻止材料からなり、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。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる正孔阻止層として用いることができる。

[0090] 本発明の有機 EL 素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

[0091] 正孔阻止層には、前述のホスト化合物として挙げた化合物を好ましく用いることができる。

[0092] また、本発明においては、複数の発光色の異なる複数の発光層を有する場合、その発光極大波長が最も短波にある発光層が、全発光層中、最も陽極に近いことが好ましいが、このような場合、該最短波層と該層の次に陽極に近い発光層との間に正孔阻止層を追加して設けることが好ましい。

[0093] 更には、該位置に設けられる正孔阻止層に含有される化合物の 50 質量%以上が、前記最短波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 0.3 eV 以上大きいことが好ましい。

[0094] 一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、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材料からなり、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。

[0095] また、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に係る正孔阻止層、電子輸送層の膜厚としては、3 nm ~ 100 nm の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、5 nm ~ 30 nm の範囲である。

[0096] 《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

意味で電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

[0097] 正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。

[0098] 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、ビラゾリン誘導体及びビラズロン誘導体、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。

[0099] 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。

[0100] 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、
 $N, N, N', N' - \text{テトラフェニル} - 4, 4' - \text{ジアミノフェニル}$; $N, N' - \text{ジフェニル} - N, N' - \text{ビス} (3 - \text{メチルフェニル}) - (1, 1' - \text{ビフェニル}) - 4, 4' - \text{ジアミン} (TPD)$; $2, 2 - \text{ビス} (4 - \text{ジー} p - \text{トリルアミノフェニル}) \text{プロパン}$; $1, 1 - \text{ビス} (4 - \text{ジー} p - \text{トリルアミノフェニル}) \text{シクロヘキサン}$; $N, N, N', N' - \text{テトラ} - p - \text{トリル} - 4, 4' - \text{ジアミノビフェニル}$; $1, 1 - \text{ビス} (4 - \text{ジー} p - \text{トリルアミノフェニル}) - 4 - \text{フェニルシクロヘキサン}$; $\text{ビス} (4 - \text{ジメチルアミノ} - 2 - \text{メチルフェニル}) \text{フェニルメタン}$; $\text{ビス} (4 - \text{ジー} p - \text{トリルアミノフェニル}) \text{フェニルメタン}$; $N, N' - \text{ジフェニル} - N, N' - \text{ジ} (4 - \text{メトキシフェニル}) - 4, 4' - \text{ジアミノビフェニル}$; $N, N, N', N' - \text{テトラフェニル} - 4, 4' - \text{ジアミノジフェニルエーテル}$; $4, 4' - \text{ビス} (ジフェニルアミノ) \text{クオードリフェニル}$; $N, N, N - \text{トリ} (p - \text{トリルアミン})$; $4 - (4 - \text{ジー} p - \text{トリルアミノ}) - 4' - 4 - (4 - \text{ジー} p - \text{トリルア$

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、更には米国特許第 5 , 0 6 1 , 5 6 9 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 - 3 0 8 6 8 8 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 (MTDA TA) 等が挙げられる。

[01 01] 更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。また、p 型 - Si、p 型 - SiC 等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[01 02] また、特開平 1 1 - 2 5 1 0 6 7 号公報、J . Huang et . al . 著 文献 (Applied Physics Letters 80 (2002) , p . 139) に記載されているような、所謂、p 型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、高発光効率の発光素子が得られることからこれらの材料を用いることが好ましい。

[01 03] 正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB 法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。

[01 04] 正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、5 nm ~ 5 μm の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、5 nm ~ 200 nm の範囲である。

[01 05] また、正孔輸送層は上記材料の 1 種または 2 種以上からなる一層構造であってもよい。

[01 06] また、不純物をドーピングした p 性の高い正孔輸送層を用いることもできる。

[01 07] その例としては、特開平 4 - 2 9 7 0 7 6 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 9 6 1 4 0 号公報、同 2 0 0 1 - 1 0 2 1 7 5 号公報の各公報、J . Appl .

Phys., 95, 5773 (2004) 等に記載の正孔輸送層が挙げられる。

[01 08] 本発明においては、このような p 性の高い正孔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。

[01 09] 《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。

[01 10] 従来、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。更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。更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。

[01 11] 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-ジプロモ-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。

[01 12] 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。

[01 13] 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、正孔注入層、正孔輸送層と同様に 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。

[01 14] 電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。

[01 15] 電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は $5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ である。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であつてもよい。

[01 16] また、不純物をゲスト材料としてドーブした 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。

[01 17] 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。

[01 18] 《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 (4 eV 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。

[01 19] このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、Cuシインジウムチンオキシド (ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 In_2O_3 - 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。

[01 20] 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させ、フォトリソグラフィ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 ($100\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[01 21] 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。

[01 22] 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 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。

[01 23] 更に、膜厚は材料にもよるが、 $10\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $10\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ の範囲である。

[01 24] 《陰極》

陰極としては仕事関数の小さい (4 eV 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。

[01 25] 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。

[01 26] 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。

[01 27] また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常 10 nm ~ 5 μm 、好ましくは 50 nm ~ 200 nm の範囲で選ばれる。

[01 28] 尚、発光した光を透過させて、発光輝度を向上させる観点から、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ることが好ましい。

[01 29] また、陰極に上記金属を 1 nm ~ 20 nm 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。

[01 30] 《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、支持基板とも言う）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。

[01 31] 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、アートン（J S R製）あるいはアペル（三井化学製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[01 32] 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 $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には酸素透過度 $10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下（1 atm は、 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ である）、水蒸気透過度 $10^{-5} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[01 33] 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。更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。

[01 34] 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。

[01 35] 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、セラミツク製の基板等が挙げられる。

[01 36] 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量子効率 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。

[01 37] 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) $\times 100$ である。

[01 38] 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、また、有機 E

Ｌ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。

[0139] 《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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。更には、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 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 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 ($2.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 / 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

[0143] 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。

- [0144] 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。
- [0145] 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。
- [0146] 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℃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ザ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。
- [0147] 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。更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。
- [0148] 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。
- [0149] 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。
- [0150] 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、また、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。

[01 51] 《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法は、陽極と陰極に挟まれた有機機能層をドライプロセスやウェットプロセスいずれを用いて製膜しても良いが、生産性の観点からウェットプロセスで成膜することが好ましい。有機積層体全てをウェットプロセスで形成することもまた好ましい。本発明でいうウェットプロセスとは、層を形成する際に層形成材料を溶液の形態で供給し、層形成を行うものである。

[01 52] 本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、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素子の作製法を説明する。

[01 53] まず、適当な基板上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 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させ陽極を作製する。

[01 54] 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、正孔阻止層等の有機化合物薄膜(有機層)を形成させる。

[01 55] これら各層の形成方法としては、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス(スピンコート法、ダイコート法、キャスト法、インクジェット法、スプレー法、印刷法)等が挙げられる。

[01 56] 更にまた、均質な膜が容易に得られ、且つ、ピンホールが生成しにくい等

の観点から、本発明においてはスピンコート法、ダイコート法、インクジェット法、スプレー法、印刷法等の塗布法による成膜が好ましい。

[0157] 本発明の有機EL素子をウェットプロセスで作製する際に、材料を溶解または分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ペンタノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪酸エステル類、シ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、アニソール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等の有機溶媒や、または、水を用いることができる。

[0158] これらの層を形成後、そ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50nm~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させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。

[0159] また、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

[0160] このようにして得られた多色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には陽極を十、陰極を一の極性として電圧2V~40V程度を印加すると発光が観測できる。また、交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0161] 《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。

[0162] 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、軽量且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。

[01 63] 《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内15%から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。

[01 64] 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。

[01 65] 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。

[01 66] 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。

[01 67] 本発明はこれらの手段を組み合わせることにより、更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。

[01 68] 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。

[01 69] 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よそ 1.5 以下であることが好ましく、更に好ましくは 1.35 以下である。

[01 70] 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。

[01 71] 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内、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。

[01 72] 導入する回折格子は、二次元的な周期的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それほど上がらない。

[01 73] 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。

[01 74] 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。

[01 75] 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、二次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[01 76] 《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たりすることにより、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。

[01 77] 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、例えば一辺が $30\mu\text{m}$ でその頂角が 90 度となるような四角錐を二次元に配列する。

[01 78] 一辺は $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 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。

[01 79] 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、基板に頂角 90 度、ピッチ $50\mu\text{m}$ 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、その他の形状であってもよい。

[01 80] 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。

[01 81] 《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。

[01 82] 本発明の有機EL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクインクジェットプリンティング法等でパターンニングを施してもよい。パターンニングする場合は、電極のみをパターンニングしてもよいし、電極と発光層をパターンニングしてもよいし、素子全層をパターンニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

[01 83] 本発明の有機EL素子や本発明に係る化合物の発光する色は、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、分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング製)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。

[01 84] また、本発明の有機EL素子が白色素子の場合、白色とは、2度視野角正面積度を上記方法により測定した際に、 1000 cd/m^2 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。本発明の有機EL素子の発光層には、発光ホスト化合物とゲスト材料としての発光ドーパントの少なくとも一種を含有することが好ましい。

実施例

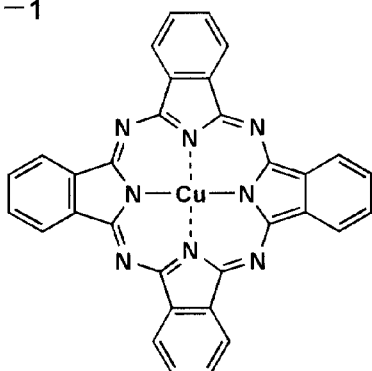
[01 85] 以下、実施例により本発明を説明するが本発明はこれらに限定されない。

[01 86] また、以下に実施例で使用する化合物の構造を示す。

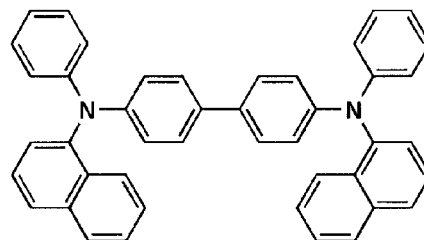
[01 87]

[化 16]

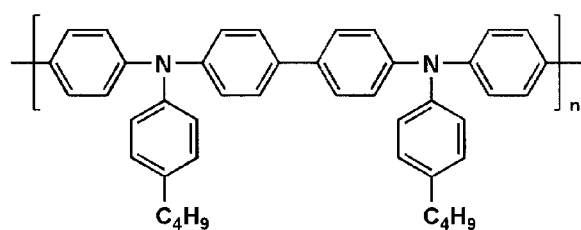
HI-1



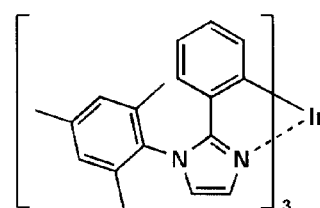
HT-1



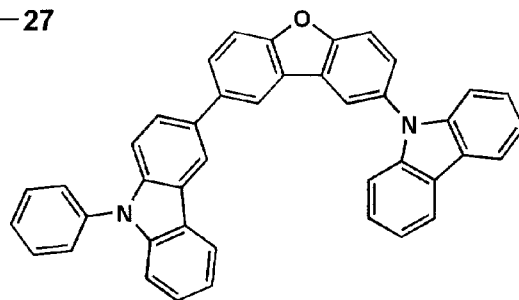
HT-2



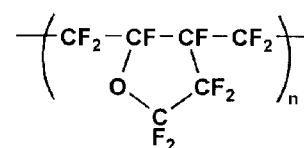
D-1



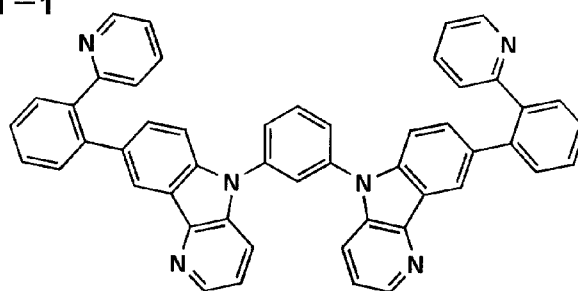
H-27



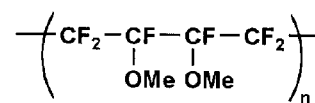
I-1



ET-1



I-2



[0188] 実施例 1

《有機 EL 素子 101 の作製》

陽極として、100 mm X 100 mm X 1.1 mm のガラス基板上にITO（インジウムチンオキシド）を100 nm製膜した基板にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をノルマルプロピルア

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。

[0189] この透明支持基板を真空蒸着装置に取付け、真空層を 4×10^{-4} Paまで減圧し、化合物H I - 1を蒸着にて製膜を行い、厚さ20 nmの正孔注入層(H I L)とした。

[0190] 次に、化合物H T _ 1を蒸着にて製膜を行い、厚さ20 nmの正孔輸送層(H T L)とした。更に、化合物D — 1が膜厚比で16%になるように化合物H — 27と化合物D — 1を共蒸着し、厚さ40 nmの発光層(E M L)を形成した。

[0191] また、化合物E T _ 1を蒸着で成膜を行い、厚さ20 nmの電子輸送層(E T L)とした。その後に電子注入層としてL i Fを1 nmで成膜し、アルミニウム110 nmを蒸着して陰極を形成した。

[0192] 次に、上記素子の非発光面をガラスケースで覆い、図1、図2に示す構成からなる有機E L素子101を作製した。

[0193] 図1は有機E L素子の概略図を示し、有機E L素子101は、ガラスカバー102で覆われている。尚、ガラスカバーでの封止作業は、有機E L素子101を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下)で行った。図2は有機E L素子の断面図を示し、図2において、105は陰極、106は有機E L層、107は透明電極付きガラス基板を示す。尚、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている。

[0194] 《有機E L素子102の作製》

有機E L素子101の作製において、正孔注入層を製膜した後に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中でポリエチレン(PE)60 mgをクロロベンゼン10 mlに溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚30 nmの中間層を形成した以外は同様にして、有機E L素子102を作製した。

[01 95] 《有機 E L 素子 1 0 3 および 1 0 4 の作製》

有機 E L 素子 1 0 2 の作製において、P E をそれぞれ 4 0 m g 、 2 0 m g をクロロベンゼン 1 0 m l に溶解させた溶液を用いて、5 0 0 0 r p m 、 6 0 秒の条件下でスピコートし、1 5 0 ℃、3 0 分間窒素下で加熱し膜厚 2 0 n m 、 1 0 n m の中間層を形成した以外は同様にして、有機 E L 素子 1 0 3 および 1 0 4 を作製した。

[01 96] 《有機 E L 素子 1 0 5 の作製》

有機 E L 素子 1 0 1 の作製において、正孔注入層を製膜する前に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で 1 _ 1 (2 0 m g) を 2 , 2 , 3 , 3 , 3 _ ペンタフルオロプロピル _ 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチルエーテル 1 0 m l に溶解させた溶液を用いて、5 0 0 0 r p m 、 6 0 秒の条件下でスピコートし、1 5 0 ℃、3 0 分間窒素下で加熱し膜厚 1 0 n m の中間層を形成した以外は同様にして、有機 E L 素子 1 0 5 を作製した。

[01 97] 《有機 E L 素子 1 0 6 の作製》

有機 E L 素子 1 0 1 の作製において、正孔注入層を製膜した後に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中でポリフッ化ビニリデン (P V D F) 6 0 m g を 2 , 2 , 3 , 3 , 3 _ ペンタフルオロプロピル _ 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチルエーテル 1 0 m l に溶解させた溶液を用いて、5 0 0 0 r p m 、 6 0 秒の条件下でスピコートし、1 5 0 ℃、3 0 分間窒素下で加熱し膜厚 3 0 n m の中間層を形成した以外は同様にして、有機 E L 素子 1 0 6 を作製した。

[01 98] 《有機 E L 素子 1 0 7 および 1 0 8 の作製》

有機 E L 素子 1 0 6 の作製において、P V D F をそれぞれ 4 0 m g 、 2 0 m g を 2 , 2 , 3 , 3 , 3 _ ペンタフルオロプロピル _ 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチルエーテル 1 0 m l に溶解させた溶液を用いて、5 0 0 0 r p m 、 6 0 秒の条件下でスピコートし、1 5 0 ℃、3 0 分間窒素下で加熱し膜厚 2 0 n m 、 1 0 n m の中間層を形成した以外は同様にして、有機 E

L 素子 107 および 108 を作製した。

[0199] 《有機 EL 素子 109 の作製》

有機 EL 素子 101 の作製において、正孔注入層を製膜した後に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で I₂ (60 mg) を 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル 10 ml に溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60 秒の条件下でスピコートし、150℃、30 分間窒素下で加熱し膜厚 30 nm の中間層を形成した以外は同様にして、有機 EL 素子 109 を作製した。

[0200] 《有機 EL 素子 110 および 111 の作製》

有機 EL 素子 109 の作製において、I₂ をそれぞれ 40 mg、20 mg を 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル 10 ml に溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60 秒の条件下でスピコートし、150℃、30 分間窒素下で加熱し膜厚 20 nm、10 nm の中間層を形成した以外は同様にして、有機 EL 素子 110 および 111 を作製した。

[0201] 《有機 EL 素子 112 の作製》

有機 EL 素子 101 の作製において、正孔注入層を製膜した後に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で I₁ (60 mg) を 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル 10 ml に溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60 秒の条件下でスピコートし、150℃、30 分間窒素下で加熱し膜厚 30 nm の中間層を形成した以外は同様にして、有機 EL 素子 112 を作製した。

[0202] 《有機 EL 素子 113 および 114 の作製》

有機 EL 素子 112 の作製において、I₁ をそれぞれ 40 mg、20 mg を 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル 10 ml に溶解させた溶液を用いて、5000 r

p m、60秒の条件下でスピンコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚20nm、10nmの中間層を形成した以外は同様にして、有機EL素子113および114を作製した。

[0203] 《有機EL素子101～114の評価》

作製した有機EL素子101～114について、下記のようにして、半減寿命及び半減輝度到達時電圧上昇の評価を行った。

[0204] (半減寿命)

作製した有機EL素子に対し、正面輝度1000cd/m²となるような電流を与え、連続駆動した。正面輝度が初期の半減値(500cd/m²)になるまでに掛かる時間を半減寿命として求め、有機EL素子102～110の半減寿命は、有機EL素子101(比較例)の測定値を100とした相対値で表した。

[0205] (半減輝度到達時電圧上昇(V_t))

作製した有機EL素子に対し、正面輝度2000cd/m²となるような電流を与え、正面輝度が初期の半減値(1000cd/m²)になるまで連続駆動し、駆動終了時から駆動直後の電圧の差を半減輝度到達時電圧上昇として求め、結果をA～Dに分類した。

[0206] A :半減輝度到達時電圧上昇が0.5V未満

B :半減輝度到達時電圧上昇が0.5V以上1.0V未満

C :半減輝度到達時電圧上昇が1.0V以上2.0V未満

D :半減輝度到達時電圧上昇が2.0V以上

なお、輝度の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製)を用いた。また、本発明においては、ランクA、Bが実用可能レベルである。

[0207]

図 1]

有機EL素子	正孔注入層	正孔輸送層	発光層	電子輸送層	中間層			寿命 (%)	電圧上昇	備考
					材料	挿入位置	膜厚 (nm)			
101	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	無し	-	-	100	C	比較
102	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PE	HIL/HTL	30	40	D	比較
103	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PE	HIL/HTL	20	60	D	比較
104	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PE	HIL/HTL	10	60	D	比較
105	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	陽極/HIL	10	100	C	比較
106	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PVDF	HIL/HTL	30	120	B	本発明
107	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PVDF	HIL/HTL	20	120	B	本発明
108	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PVDF	HIL/HTL	10	120	B	本発明
109	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-2	HIL/HTL	30	125	B	本発明
110	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-2	HIL/HTL	20	130	B	本発明
111	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-2	HIL/HTL	10	150	A	本発明
112	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL	30	140	B	本発明
113	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL	20	150	A	本発明
114	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL	10	175	A	本発明

[0208] 表 1 の記載から、比較の有機 EL 素子に比べて、本発明の有機 EL 素子は、正孔注入層と正孔輸送層間にフッ化ポリマーを含有する中間層を形成する

ことで、半減寿命が長くなり、且つ、半減輝度到達時の電圧上昇が抑制されていることが明らかである。

[0209] また、製膜を 10 nm にすることで更に高い効果を示していること、一般式 (b) で表される化合物である材料 1_1 または一般式 (a) で表される材料 1_2 を用いることで、更に本発明の効果が顕著に表れていることが併せて明らかである。

[0210] 実施例 2

《有機 EL 素子 115 の作製》

実施例 1 の有機 EL 素子 114 の作製において、正孔注入層 (HIL) と正孔輸送層 (HTL) との間に中間層を設けるのではなく、正孔輸送層 (HTL) を製膜した後に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で 1-1 (20 mg) をクロロベンゼン 10 ml に溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60 秒の条件下でスピコートし、150℃、30 分間窒素下で加熱し膜厚 10 nm の中間層を設け、次いで、発光層 (EML) を形成した以外は同様にして、有機 EL 素子 115 を作製した。

[0211] 《有機 EL 素子 116 の作製》

実施例 1 の有機 EL 素子 114 の作製において、正孔注入層 (HIL) と正孔輸送層 (HTL) との間に中間層を設けるのではなく、発光層 (EML) を製膜した後に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で 1-1 (20 mg) をクロロベンゼン 10 ml に溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60 秒の条件下でスピコートし、150℃、30 分間窒素下で加熱し膜厚 10 nm の中間層を設け、次いで、電子輸送層 (ETL) を形成した以外は同様にして、有機 EL 素子 116 を作製した。

[0212] 《有機 EL 素子 117 の作製》

実施例 1 の有機 EL 素子 114 の作製において、正孔注入層 (HIL)、中間層、次いで、正孔輸送層 (HTL) を製膜した後、基板を窒素雰囲気下

のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で、該正孔輸送層 (H T L) 上に、1—1 (20 mg) をクロロベンゼン 10 ml に溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60 秒の条件下でスピンコートし、150℃、30 分間窒素下で加熱し膜厚 10 nm の中間層を設け、次いで、発光層を形成した以外は同様にして、有機 E L 素子 117 を作製した。

[021 3] 《有機 E L 素子 118 の作製》

有機 E L 素子 117 の作製において、正孔輸送層 (H T L) と発光層 (E M L) との間に中間層を設けずに、発光層を製膜した後に基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で、該発光層 (E M L) 上に、1—1 (20 mg) をクロロベンゼン 10 ml に溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60 秒の条件下でスピンコートし、150℃、30 分間窒素下で加熱し膜厚 10 nm の中間層を設け、次いで、電子輸送層 (E T L) を形成した以外は同様にして、有機 E L 素子 118 を作製した。

[0214] 《有機 E L 素子 119 の作製》

有機 E L 素子 115 の作製において、正孔輸送層 (H T L)、中間層、次いで、発光層 (E M L) を製膜した後、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で、該発光層 (E M L) 上に、1—1 (20 mg) をクロロベンゼン 10 ml に溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60 秒の条件下でスピンコートし、150℃、30 分間窒素下で加熱し膜厚 10 nm の中間層を設け、次いで、電子輸送層 (E T L) を形成した以外は同様にして、有機 E L 素子 119 を作製した。

[021 5] 《有機 E L 素子 120 の作製》

有機 E L 素子 117 の作製において、発光層 (E M L) を製膜した後、に基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で、該発光層 (E M L) 上に、1—1 (20 mg) をクロロベンゼン 10 ml に溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60 秒の条件下でスピンコートし、150℃、30 分間窒素下で加熱し膜厚 10 nm の中間層を設け、次いで、電子輸送層 (E T L) を形成した以外は同様にして、有機 E L 素子 1

20 を作製した。

[021 6] 《有機 EL 素子の評価》

作製した有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして、半減寿命及び半減輝度到達時電圧上昇の評価を行った。

[021 7] 尚、半減寿命の値は、実施例 1 の有機 EL 素子 101 の測定値を 100 とした場合の相対値で示した。

[021 8]

[表 2]

有機EL素子	正孔注入層	正孔輸送層	発光層	電子輸送層	中間層			寿命 (%)	電圧上昇	備考
					材料	挿入位置	膜厚 (nm)			
115	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HTL/EML	10	120	A	本発明
116	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	EML/ETL	10	140	A	本発明
117	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL HTL/EML	10	180	A	本発明
118	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL EML/ETL	10	170	A	本発明
119	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HTL/EML EML/ETL	10	155	A	本発明
120	HI-1	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL HTL/EML EML/ETL	10	190	A	本発明

[0219] 表 2 から、正孔輸送層と発光層との間に中間層を設けた有機 EL 素子、発光層と電子輸送層との間に中間層を設けた有機 EL 素子でも、実施例 1 と同

様に、半減寿命が長くなり、且つ、半減輝度到達時の電圧上昇が抑制されていることが判る。

[0220] 更に、本発明の有機EL素子117～120のように、中間層が複数層ある構成においては、更に、半減寿命(%)が長寿命化することが判る。

[0221] 実施例3

《有機EL素子201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NA—45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持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分間行つた。

[0222] この透明支持基板上に、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 PA14083）を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmの正孔注入層（HIL）を設けた。

[0223] 次いで、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、化合物HT-2（50mg）をモノクロロベンゼン10mlに溶解させた溶液を用いて1500rpm、30秒の条件下でスピコート（膜厚約20nm）し、160℃、30分間窒素下で乾燥し、正孔輸送層（HTL）とした。

[0224] さらに、化合物H—27（73mg）と化合物D—1（14mg）を酢酸イソプロピル10mlに溶解させた溶液を用いて1500rpm、30秒の条件化でスピコート（膜厚約40nm）し、120℃、30分間窒素下で乾燥し、発光層（EML）とした。

[0225] 次いで、化合物ET—1（50mg）を2，2，3，3-テトラフルオロプロパノール10mlに溶解させた溶液を用いて1500rpm、30秒の条件化でスピコート（膜厚約20nm）し、120℃、30分間窒素下で乾燥し、電子輸送層（ETL）とした。

[0226] 基板を真空蒸着装置に取付け、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧し、電子注入層としてLiFを2 nmで成膜し、その後アルミニウム110 nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子201を作製した。

[0227] 《有機EL素子202の作製》

有機EL素子201の作製において、正孔注入層(HIL)を製膜した後、該正孔注入層上に、ポリエチレン(PE)60 mgをクロロベンゼン10 mlに溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚30 nmの中間層を設け、次いで、正孔輸送層(HTL)を形成した以外は同様にして、有機EL素子202を作製した。

[0228] 《有機EL素子203および204の作製》

有機EL素子202の作製において、?已をそれぞれ40 mg、20 mgをクロロベンゼン10 mlに溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚20 nm、10 nmの中間層を形成した以外は同様にして、有機EL素子203および204を作製した。

[0229] 《有機EL素子205の作製》

有機EL素子201の作製において、正孔注入層を製膜する前に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で1,1-(20 mg)を2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル10 mlに溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚10 nmの中間層を形成した以外は同様にして、有機EL素子205を作製した。

[0230] 《有機EL素子206の作製》

有機EL素子202の作製において、PEの代わりに、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)60 mgを2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル10 mlに溶解させた溶

液を用いて、5000 rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚30nmの中間層を形成した以外は同様にして、有機EL素子206を作製した。

[0231] 《有機EL素子207および208の作製》

有機EL素子206の作製において、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) をそれぞれ40mg、20mgを2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル10mlに溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚20nm、10nmの中間層を形成した以外は同様にして、有機EL素子207および208を作製した。

[0232] 《有機EL素子209の作製》

有機EL素子206の作製において、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の代わりに、1-2 (60mg) を2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル10mlに溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚30nmの中間層を形成した以外は同様にして、有機EL素子209を作製した。

[0233] 《有機EL素子210および211の作製》

有機EL素子209の作製において、1-2をそれぞれ40mg、20mgを2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル10mlに溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚20nm、10nmの中間層を形成した以外は同様にして、有機EL素子210および211を作製した。

[0234] 《有機EL素子212の作製》

有機EL素子206の作製において、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の代わりに、1-1 (60mg) を2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル10mlに溶解さ

せた溶液を用いて、5000 rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚30nmの中間層を形成した以外は同様に、有機EL素子212を作製した。

[0235] 《有機EL素子213および214の作製》

有機EL素子212の作製において、I₁をそれぞれ40mg、20mgを2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル10mlに溶解させた溶液を用いて、5000 rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚20nm、10nmの中間層を形成した以外は同様に、有機EL素子213および214を作製した。

[0236] 《有機EL素子201～214の評価》

得られた有機EL素子201～214の各々について、実施例1と同様に、半減寿命及び半減輝度到達時電圧上昇の評価を行った。なお、半減寿命の値は有機EL素子201の測定値を100とした場合の相対値で示した。

[0237]

[表3]

有機EL素子	正孔注入層	正孔輸送層	発光層	電子輸送層	中間層			寿命 (%)	電圧上昇	備考
					材料	挿入位置	膜厚 (nm)			
201	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	無し	-	-	100	D	比較
202	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PE	HIL/HTL	30	20	D	比較
203	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PE	HIL/HTL	20	30	D	比較
204	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PE	HIL/HTL	10	50	D	比較
205	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	陽極/HIL	10	105	C	比較
206	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PVDF	HIL/HTL	30	110	B	本発明
207	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PVDF	HIL/HTL	20	115	B	本発明
208	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	PVDF	HIL/HTL	10	120	A	本発明
209	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-2	HIL/HTL	30	125	B	本発明
210	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-2	HIL/HTL	20	135	A	本発明
211	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-2	HIL/HTL	10	140	A	本発明
212	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL	30	130	B	本発明
213	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL	20	155	A	本発明
214	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL	10	170	A	本発明

[0238] 表3から、複数の有機機能層（例えば、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層等）がウエットプロセスで作製された有機EL素子においても

、フッ化ポリマーを含有する中間層を設けた本発明の有機EL素子は、そうではない比較の有機EL素子に比べて、半減寿命 (%) が長く、且つ、半減輝度到達時の電圧上昇が抑制されていることが明らかである。

[0239] 実施例 4

《有機EL素子215の作製》

有機EL素子214の作製において、正孔注入層 (HIL) と正孔輸送層 (HTL) との間に中間層を設けずに、正孔輸送層を製膜した後に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で、該正孔輸送層 (HTL) 上に、1—1 (20mg) をクロロベンゼン10mlに溶解させた溶液を用いて、5000rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚10nmの中間層を設け、次いで、発光層 (EML) を形成した以外は同様にして、有機EL素子215を作製した。

[0240] 《有機EL素子216の作製》

有機EL素子215の作製において、正孔輸送層 (HTL) と発光層 (EML) との間に中間層を設けずに、発光層を製膜した後に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で、該発光層 (EML) 上に、1—1 (20mg) をクロロベンゼン10mlに溶解させた溶液を用いて、5000rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚10nmの中間層を設け、次いで、電子輸送層 (ETL) を形成した以外は同様にして、有機EL素子216を作製した。

[0241] 《有機EL素子217の作製》

有機EL素子214の作製において、正孔輸送層を製膜した後に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で、該正孔輸送層 (HTL) 上に、1—1 (20mg) をクロロベンゼン10mlに溶解させた溶液を用いて、5000rpm、60秒の条件下でスピコートし、150℃、30分間窒素下で加熱し膜厚10nmの中間層を設け、次い

で、発光層 (E M L) を形成した以外は同様にして、有機 E L 素子 2 1 7 を作製した。

[0242] 《有機 E L 素子 2 1 8 の作製》

有機 E L 素子 2 1 7 の作製において、正孔輸送層 (H T L) と発光層 (E M L) との間に中間層を設けずに、発光層を製膜した後に、基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で、該発光層 (E M L) 上に、1—1 (2 0 m g) をクロロベンゼン 1 0 m l に溶解させた溶液を用いて、5 0 0 0 r p m、6 0 秒の条件下でスピコートし、1 5 0 ℃、3 0 分間窒素下で加熱し膜厚 1 0 n m の中間層を設け、次いで、電子輸送層 (E T L) を形成した以外は同様にして、有機 E L 素子 2 1 8 を作製した。

[0243] 《有機 E L 素子 2 1 9 の作製》

有機 E L 素子 2 1 5 の作製において、発光層 (E M L) を製膜した後に基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で、該発光層 (E M L) 上に、1—1 (2 0 m g) をクロロベンゼン 1 0 m l に溶解させた溶液を用いて、5 0 0 0 r p m、6 0 秒の条件下でスピコートし、1 5 0 ℃、3 0 分間窒素下で加熱し膜厚 1 0 n m の中間層を設け、次いで、電子輸送層 (E T L) を形成した以外は同様にして、有機 E L 素子 2 1 9 を作製した。

[0244] 《有機 E L 素子 2 2 0 の作製》

有機 E L 素子 2 1 7 の作製において、発光層 (E M L) を製膜した後に基板を窒素雰囲気下のグローブボックスへと移動し、グローブボックス中で、該発光層 (E M L) 上に、1—1 (2 0 m g) をクロロベンゼン 1 0 m l に溶解させた溶液を用いて、5 0 0 0 r p m、6 0 秒の条件下でスピコートし、1 5 0 ℃、3 0 分間窒素下で加熱し膜厚 1 0 n m の中間層を設け、次いで、電子輸送層 (E T L) を形成した以外は同様にして、有機 E L 素子 2 2 0 を作製した。

[0245] 《有機 E L 素子 2 1 5 ～ 2 2 0 の評価》

作製した有機EL素子215～220について、実施例1と同様にして、半減寿命及び半減輝度到達時電圧上昇の評価を行った。尚、半減寿命の値は有機EL素子201の測定値を100とした場合の相対値で示した。

[0246] [表4]

有機EL素子	正孔注入層	正孔輸送層	発光層	電子輸送層	中間層			寿命 (%)	電圧上昇	備
					材料	挿入位置	膜厚 (nm)			
215	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HTL/EML	10	140	A	本発明
216	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	EML/ETL	10	150	A	本発明
217	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL HTL/EML	10	190	A	本発明
218	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL EML/ETL	10	160	A	本発明
219	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HTL/EML EML/ETL	10	170	A	本発明
220	PEDOT/PSS	HT-2	D-1 : H-27	ET-1	I-1	HIL/HTL HTL/EML EML/ETL	10	200	A	本発明

[0247] 表 4 から、複数の有機機能層（例えば、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層等）がウエットプロセスで作製された素子においても、正孔輸送層（HTL）と正孔注入層（HIL）との間以外に、中間層が挿入した場合でも本発明の効果が出ていることがわかる。

[0248] 更に、より顕著に効果が出ている例が正孔注入層から発光層の間に中間層を設けたものであることもわかる。また、中間層が複数層ある構成においても効果が得られることが併せて明らかとなっている。

符号の説明

- [0249] 1 0 1 有機 EL 素子
 1 0 2 ガラスカバー
 1 0 5 陰極
 1 0 6 有機 EL 層
 1 0 7 透明電極付きガラス基板
 1 0 8 窒素ガス
 1 0 9 捕水剤

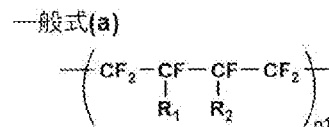
請求の範囲

[請求項 1] 基板上に、陽極、及び陰極と、両電極に挟まれた複数の有機機能層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該複数の有機機能層は、少なくとも正孔注入層と、正孔輸送層および発光層を有し、かつ、該複数の有機機能層の任意の 2 つの有機機能層の間に少なくとも 1 層のフッ化ポリマーを含有する中間層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項 2] 前記中間層の膜厚が 1 nm ~ 10 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項 3] 前記中間層が下記一般式 (a) で示される高分子材料を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化 1]

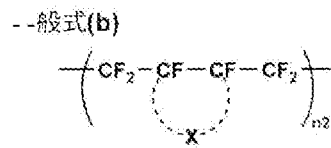


(式中、 R_1 および R_2 は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、複素環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基、アミノ基、ハロゲン原子、フッ化炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基、シリル基、ホスホノ基から選ばれる少なくとも 1 種であつて、少なくとも一方

は、酸素、窒素、硫黄のいずれかを1つ以上含む置換基を表す。 n_1 は10～10000の整数を表す。)

[請求項4] 前記中間層が下記一般式 (b) で示される高分子材料を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]

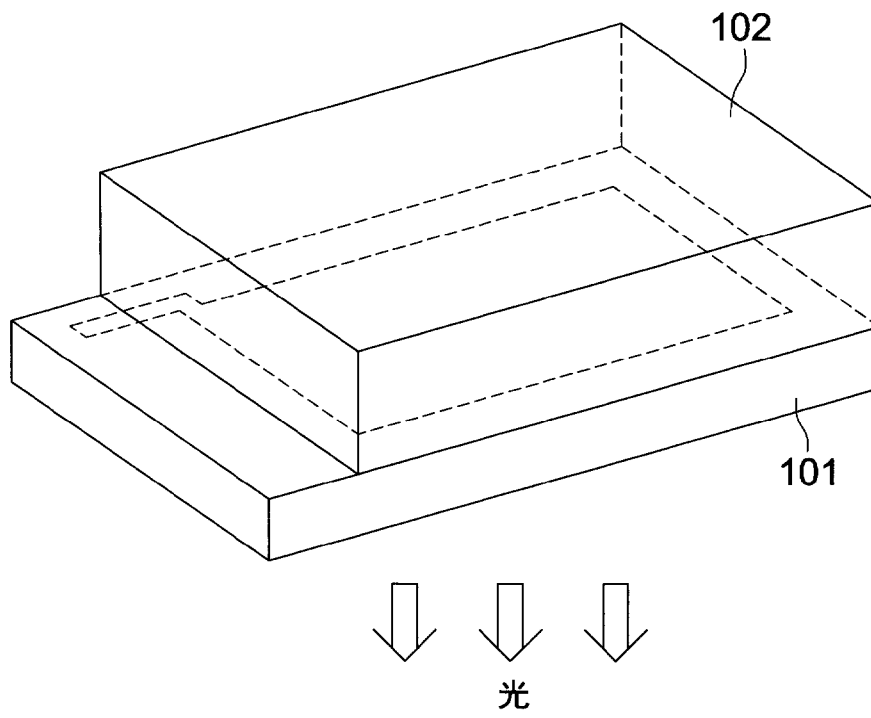


(式中、Xは少なくとも1つの酸素、窒素、硫黄のいずれかを1つ以上含む、環状エーテル、環状チオエーテル、環状アザエーテル、クラウンエーテル、チアクラウンエーテル、アザクラウンエーテルから選ばれる少なくとも1種の環状部分構造を表す。 n_2 は10～10000の整数を表す。)

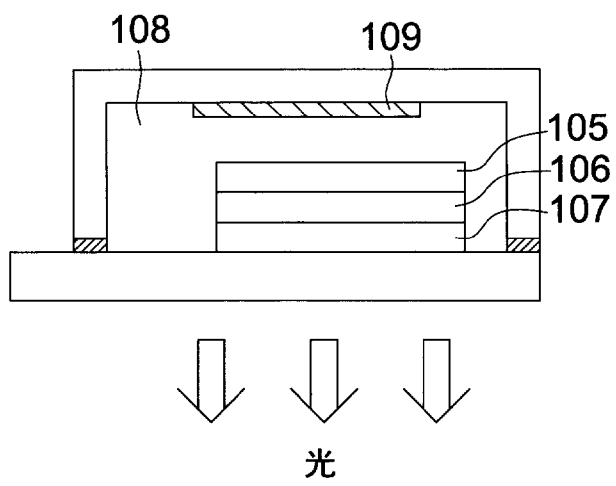
[請求項5] 前記中間層が、前記正孔注入層と前記発光層との間にあることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項6] 前記中間層が、前記正孔注入層と前記正孔輸送層の間にあることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(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, C09K11/06

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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

CA/ REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-119303 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), paragraphs [0011], [0048] to [0051], [0057]; example 3 & US 2004/0211956 A1 & KR 10-2004-0027287 A & CN 1501751 A	1, 2, 5, 6 3, 4
Y	WO 2009/096342 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraphs [0020], [0063] & US 2010/0240791 A1 & EP 2239284 A1 & CN 101925622 A & KR 10-2010-0107446 A	3
Y	JP 7-11247 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 13 January 1995 (13.01.1995), paragraph [0044] (Family: none)	4



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

"I" 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

23 August, 2011 (23.08.11)

Date of mailing of the international search report

06 September, 2011 (06.09.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064377

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 2006-222195 A (Sei ko Ep son Corp .), 24 Augu st 2006 (24.08.2006), paragraph [0037] (Fami ly : none)	1-6
A	JP 2000-323280 A (Se i ko Ep son Corp .), 24 November 2000 (24.11.2000), paragraph [0022] (Fami ly : none)	1-6
A	WO 2010/074038 A1 (Asahi Glas s Co ., Ltd .), 01 July 2010 (01.07.2010), example 1 (Fami ly : none)	3
A	WO 92/10073 A1 (I demit su Kos an Co ., Ltd .), 11 June 1992 (11.06.1992), example 3 & US 5427858 A & US 5505985 A & EP 566736 A1 & DE 69129907 C & DE 69129907 D & WO 2010/074038 A1	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50 (2006. 01) i , C09K1 1/06 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50, C09K1 1/06

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

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

CA/REGISTRY (STN) CPlus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー水	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
X	J P 2 0 0 4 - 1 1 9 3 0 3 A (三洋電機株式会社) 2 0 0 4 . 0 4 . 1 5、段落【0 0 1 1】、【0 0 4 8】乃至【0 0 5 1】、【0 0 5 7】	1、2、5、6
Y	実施例 3 & U S 2 0 0 4 / 0 2 1 1 9 5 6 A 1 & K R 1 0 - 2 0 0 4 - 0 0 2 7 2 8 7 A & C N 1 5 0 1 7 5 1 A	3、4

☒ 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

IA「特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 IE「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
 I「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)
 IΘ「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 IP「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

IT「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
 IX「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
 IY「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
 I&「同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

2 0

3 9 1 1

中山 佳美

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 2009/096342 A1 (旭硝子株式会社) 2009. 08.06、段落[0020]、[0063] & US 2010/0240791 A1 & EP 2239284 A1 & CN 101925622 A & KR 10-2010-0107446 A	3
Y	JP 7-11247 A (出光興産株式会社) 1995.01.1 3、段落【0044】 (ファミリーなし)	4
A	JP 2006-222195 A (セイコーエプソン株式会社) 2 006.08.24、段落【0037】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-323280 A (セイコーエプソン* 株式会社) 20 00.11.24、段落【0022】 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2010/074038 A1 (旭硝子株式会社) 2010. 07.01、実施例1 (ファミリーなし)	3
A	WO 92/10073 A1 (出光興産株式会社) 1992.06. 11、実施例3 & US 5427858 A & US 5505985 A & EP 566736 A1 & DE 69129907 C & DE 69129907 D & WO 2010/074038 A1	4