

(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
2011 年 10 月 27 日(27.10.2011)

PCT

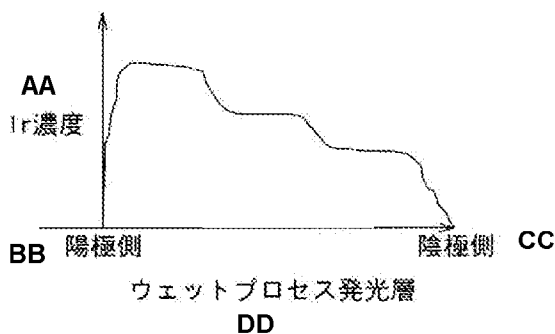
(10) 国際公開番号
WO 2011/132550 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) G09F 9/30 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058870
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 8 日(08.04.2011)
- (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 2010-096699 2010 年 4 月 20 日(20.04.2010) 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): 佐藤 朱里 (SATO Shuri) [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). 硯里 善幸 (SUZURI Yoshiyuki) [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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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 21 条(3))

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, DISPLAY DEVICE, AND ILLUMINATION DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置

[図1]



AA Ir concentration
BB Positive electrode side
CC Negative electrode side
DD Wet process light-emitting layer

(57) Abstract: Provided are an organic electroluminescent element, a display device, and an illumination device in which there is minimal change in the color of the emitted light when the drive voltage changes, the drive voltage is low, and there is minimal increase in voltage during continuous driving. The organic electroluminescent element has a positive electrode, a plurality of organic functional layers containing light-emitting layers, and a negative electrode in the given order on a substrate, and is characterized in that each light-emitting layer comprises at least 3 adjacent layers formed by means of a wet process using a solvent, in that each light emitting layer contains a host compound and a dopant compound, and in that the film density of each light-emitting layer is 95-99% of the film density of light-emitting layers produced by means of vapor deposition using the same host compound and dopant compound in the same composition.

(57) 要約: 本発明は、駆動電圧を変化させたときの発光の色味の変化が少なく、駆動電圧が低く、かつ連続駆動時の電圧上昇が少ない有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置を提供する。この有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板上に、陽極、発光層を含む複数の有機機能層、陰極を

この順で有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が溶媒を用いてウェットプロセスで形成された隣接する3層以上からなり、各発光層がホスト化合物及びドーパント化合物を含有し、各発光層の膜密度が、同じホスト化合物及びドーパント化合物を同じ組成で用いて蒸着法で作製した発光層の膜密度の95～99%であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置

技術分野

[0001] 本発明はウェットプロセスを含む方法で作製する有機エレクトロルミネッセンス素子、該エレクトロルミネッセンス素子を具備した表示装置及び照明装置に関する。詳しくは、駆動電圧を変化させたときの発光の色味の変化が少なく、駆動電圧が低く、かつ連続駆動時の電圧上昇が少ない有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置に関する。

背景技術

[0002] 発光型の電子デバイスとして、エレクトロルミネッセンスデバイス（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素子とも言う）や有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子とも言う）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。発光効率の向上のためには、有機ＥＬ素子を構成する有機機能層の一部において、それぞれ個別の機能を有する材料を複数混合して構成する、所謂ホスト－ゲスト型を用いることが一般的となりつつある。

[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、近年、表示装置や照明装置に、有機ＥＬ素子を用いることが検討されている。有機ＥＬ素子は、例えば一對の電極と、有機発光色素を分散させた発光層とを含んで構成され、電極間に電圧を印加することによって所定のスペクトルで発光する。白色光を発光する発光素子として、複数の種類の色素を分散させた白色発光層を備える有機ＥＬ素子が開示されている（例えば、特許文献１参照）。有機ＥＬ素子に印加する電圧を変化させると、発光する光の色味が変化するが、従来の技術の有機ＥＬ素子は、色味の変化の度合いが大きいという問題がある。例えば有機ＥＬ素子を照明装置に用いた場合には、明るさに応じて照明の色味が変化し、また例えば有機ＥＬ素子を液晶表示装置のバックライトに用いた場合には、表示品質が悪くなるという問題がある。

[0005] これに対して、赤色、緑色、青色に発光する複数の発光層を積層する技術が知られている（例えば、特許文献２、３参照）。前記発明は、上層塗布液に対して下層となる発光層を架橋反応により不溶化することにより積層構造を形成している。しかし、発光層の形成に架橋型材料を用いた場合、残存する未反応末端がキャリアトラップとなり、連続駆動時の電圧が上昇しやすい傾向にある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開平０７－２２０８７１号公報

特許文献２：特開２００９－１８１７７４号公報

特許文献３：特開２０１０－４０２１６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、駆動電圧を変化させたときの発光の色味の変化が少なく、駆動電圧が低く、かつ連続駆

動時の電圧上昇が少ない有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。
- [0009] 1. 基板上に、陽極、発光層を含む複数の有機機能層、陰極をこの順で有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が溶媒を用いてウェットプロセスで形成された隣接する3層以上からなり、各発光層がホスト化合物及びドーパント化合物を含有し、各発光層の膜密度が、同じホスト化合物及びドーパント化合物を同じ組成で用いて蒸着法で作製した発光層の膜密度の95～99%であ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。
- [0010] 2. 前記各発光層が同じドーパント化合物を含有し、該ドーパント化合物の濃度が陽極に近い発光層ほど高い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。
- [0011] 3. 前記ドーパント化合物の発光極大波長が440～480nmであ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。
- [0012] 4. 前記各発光層のドーパント化合物総量が、陽極に近い発光層ほど多い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。
- [0013] 5. 前記各発光層が発光極大波長が異なるドーパント化合物を2種以上含み、その内の1種のドーパント化合物は全ての発光層に含有され、その濃度が陽極に近い発光層ほど高い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。
- [0014] 6. 前記各発光層が発光極大波長が異なるドーパント化合物を3種以上含むことを特徴とする前記5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0015] 7. 前記各発光層に含有されるドーパント化合物の発光極大波長が440～480nmであることを特徴とする前記5または6に記載の有機エレクト

ロルミネッセンス素子。

- [0016] 8. 前記ドーパント化合物の少なくとも1種は燐光発光性ドーパントであることを特徴とする前記1～7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。
- [0017] 9. 前記ドーパント化合物の少なくとも1種はカルバゾール誘導体、カルボリン誘導体またはフラン誘導体であることを特徴とする前記1～8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。
- [0018] 10. 前記発光層の2層以上が分子量400～3000の低分子ホスト化合物を含有することを特徴とする前記1～9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。
- [0019] 11. 前記発光層において、最も陽極に近い発光層に含まれるホスト化合物の分子量が、他の発光層に含まれるホスト化合物の分子量より大きいことを特徴とする前記1～10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。
- [0020] 12. 前記発光層のうち少なくとも1層は分子量5000～500000の高分子化合物を含有することを特徴とする前記1～11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] 13. 前記高分子化合物がカルバゾール基、カルボリン基またはフラン基を有することを特徴とする前記12に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0022] 14. 前記高分子化合物は熱、光またはエネルギーによる架橋基を有しないことを特徴とする前記12または13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0023] 15. 前記有機機能層の残留溶媒濃度が1～100ppmであることを特徴とする前記1～14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。
- [0024] 16. 前記1～15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を具備することを特徴とする表示装置。

[0025] 17. 前記1～15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を具備することを特徴とする照明装置。

発明の効果

[0026] 本発明により、駆動電圧を変化させたときの発光の色味の変化が少なく、駆動電圧が低く、かつ連続駆動時の電圧上昇が少ない有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置を提供することができた。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明のウェットプロセスで形成した3層積層発光層のドーパント化合物濃度分布を示す模式図である。

[図2]比較の蒸着プロセスで形成した3層積層発光層のドーパント化合物濃度分布を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0028] 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、陽極、発光層を含む複数の有機機能層、陰極をこの順で有する有機EL素子において、前記発光層が溶媒を用いてウェットプロセスで形成された隣接する3層以上からなり、各発光層がホスト化合物及びドーパント化合物を含有し、各発光層の膜密度が、同じホスト化合物及びドーパント化合物を同じ組成で用いて蒸着法で作製した発光層の膜密度の95～99%である有機EL素子により、駆動電圧を変化させたときの発光の色味の変化が少なく、駆動電圧が低く、かつ連続駆動時の電圧上昇が少ない有機EL素子が得られることを見出し、本発明に至った。

[0029] 本発明においては、発光層を、隣接して積層される少なくとも3層以上から構成することにより、駆動電圧を変化させたときの発光の色味の変化が少ない有機EL素子を得ることができる。また、発光領域が規定しやすいため、連続駆動時の素子性能安定性が高く、特に連続駆動時の電圧上昇が少ない有機EL素子を得ることができる。また、特開2009-181774号公報、特開2010-40216号公報においては、積層型発光層は該発光層の一部の層を架橋によって不溶化し形成されているが、未反応末端でのキャ

リアトラップによる高電圧化等が課題となる。本発明においては、少なくとも3層以上から構成された発光層のうちの2層以上に主に少なくとも一種の低分子ホスト化合物を用いることが好ましく、未反応末端でのキャリアトラップを抑制し、所望の電圧での駆動が可能となった。

[0030] また、蒸着により成膜された膜の膜物性（膜密度、モルフォロジー（結晶化他）という意味）は理想的であることが知られている。従来、ウェットプロセス（塗布プロセス）で形成した発光層の膜密度は低かったが、本発明においては、膜のモルフォロジーを制御するために、乾燥時の圧力調整、熱風処理等を行うことにより、同じ化合物を同じ組成で用いて蒸着法で作製された発光層の膜密度の95～99%を達成し、結晶化が抑えられアモルファス状態の蒸着膜に近いモルフォロジーを有する膜が得られると考えられる。これにより、より連続駆動時の電圧上昇が少ない有機EL素子が得られたと考えられる。

[0031] さらに、ドーパント化合物の濃度を各発光層でコントロールすることで、従来構成の塗布型素子では得難かった性能、すなわち発光の色味の変化が少ない有機EL素子が得られた。

[0032] また、さらなる検討を加えた結果、3層以上の層からなる発光層を塗布プロセスの繰り返しにより形成することで、各層に存在するドーパント化合物の深さ方向での濃度プロファイルが滑らかとなることを見出した。このような濃度プロファイルを蒸着法にて実現することは困難である。有機EL素子の発光層のドーパント化合物濃度プロファイルは、二次質量分析（SIMS）装置を用い、ドーパント化合物がIr含有化合物の場合は、標的元素としてIrを設定することにより得ることができる。深さ方向の標的元素の濃度を分析することで、標的元素の濃度プロファイルを得ることができる。図1、2参照。

[0033] 発光層を蒸着プロセスで作製した有機EL素子に比べ、塗布プロセスで作製した有機EL素子は駆動電圧の低減が可能となることが分かった。これは、前記のような濃度プロファイルを付与することにより、キャリアの注入及

び輸送が円滑になるためと推定される。

[0034] 以下、本発明の有機EL素子の各構成要素の詳細について順次説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0035] 本発明の有機EL素子は、少なくとも3層が隣接して積層されたホスト-ゲスト型の発光層を有することを特徴とし、各発光層の膜密度が、同じ化合物を同じ組成で用いて蒸着法で作製された発光層の膜密度の95～99%であることを特徴とする。膜密度は、X線反射率測定法により求めることができる。極低角度、例えば0.2～2度の範囲の反射率を測定し、得られた反射率曲線をフレネルの式より求められる多層膜試料の反射率の式にフィッティングすることにより求められる。フィッティングの方法については、L. G. Parratt, Phys. Rev., 95, 359 (1954年)を参考にすることができる。

[0036] また、本発明において、発光層の2層以上が分子量400～3000の低分子ホスト化合物を含有することが好ましい。低分子ホスト化合物とは、オリゴマー体であるものも含む分子量が400～3000のホスト化合物であり、抵抗加熱蒸着、高周波加熱蒸着、電子ビーム蒸着等を含む真空蒸着法により得られた膜の分子量を測定した際に、蒸着前の化合物の分子量に対して大幅な低下が見られない材料を指す。このような化合物は精製がしやすく、不純物の混入を回避することができ、発光層に用いた際にも不純物でのトラップによる電圧上昇を回避することが可能となる。

[0037] 本発明において、発光層のうち少なくとも1層は分子量5000～5000000の高分子化合物を含有することが好ましい。具体的な高分子化合物としては、カルバゾール基、カルボリン基またはフラン基を有する化合物が挙げられる。また、この高分子化合物は熱、光またはエネルギーによる架橋基を有しないことが好ましい。高分子化合物が架橋基を有すると、残存する未反応末端がキャリアトラップとなり、連続駆動時の電圧が上昇しやすい傾向にある。

[0038] また、本発明の有機EL素子を構成する有機機能層は、残留溶媒濃度が1

～100ppmであることが好ましい。

[0039] 《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ない。

[0040] (i) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(ii) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(iii) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(iv) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

(v) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

この内、陽極と陰極を除いた各層を総称して有機積層体とも言う。

[0041] 以下に各層について説明する。

[0042] 《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、発光する物質が有機化合物である場合に発光層という。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。

[0043] 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。

[0044] 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）とドーパント化合物について説明する。

[0045] 《ホスト化合物》

ホスト化合物とは、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。

[0046] 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。また、後述するドーパント化合物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。

[0047] また、前記ホスト化合物としては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をも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）でもよい。

[0048] 併用してもよい公知の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、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。公知の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が挙げられる。

[0049] 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2002-105445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。

[0050] 前記発光層において、最も陽極に近い発光層に含まれるホスト化合物の分子量が、他の発光層に含まれるホスト化合物の分子量より大きいことが好ましい。

[0051] 《ドーパント化合物》

前記ドーパント化合物について説明する。

[0052] 前記ドーパント化合物としては、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ドーパント化合物としては、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。

[0053] 前記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。

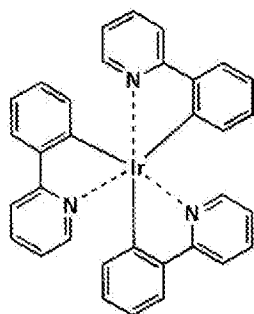
[0054] 前記リン光ドーパントとしては、好ましくは元素の周期表で 8～10 族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

[0055] 以下に、前記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 に記載の方法等により合成できる。

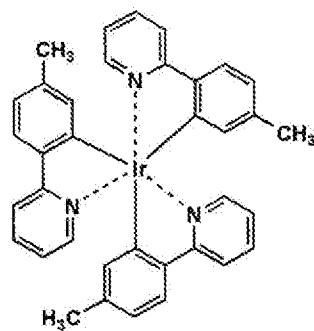
[0056]

[化1]

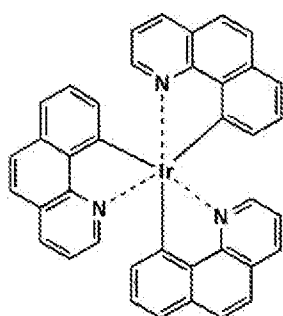
Ir-1



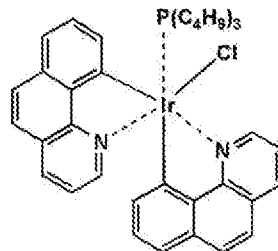
Ir-2



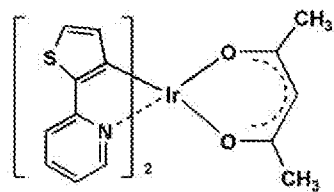
Ir-3



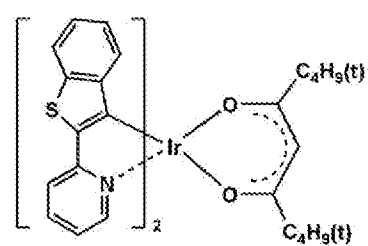
Ir-4



Ir-5



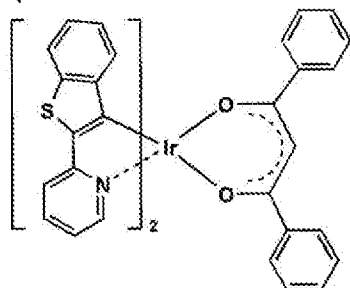
Ir-6



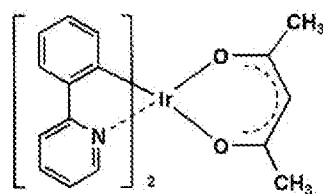
[0057]

[化2]

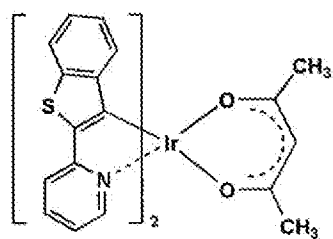
Ir-7



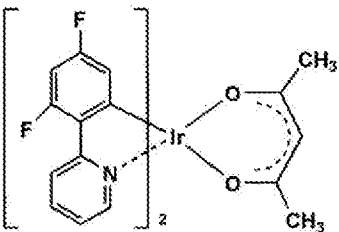
Ir-8



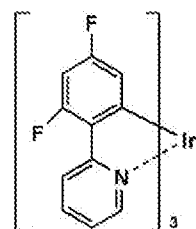
Ir-9



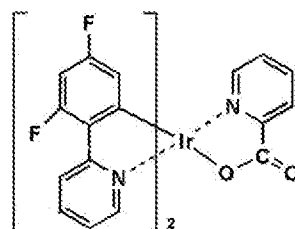
Ir-10



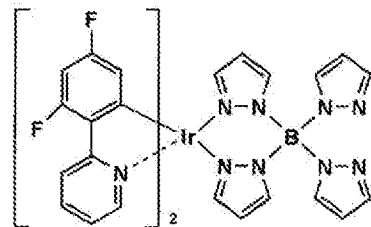
Ir-11



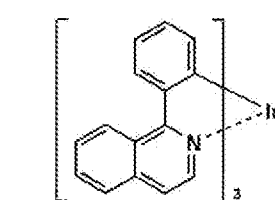
Ir-12



Ir-13

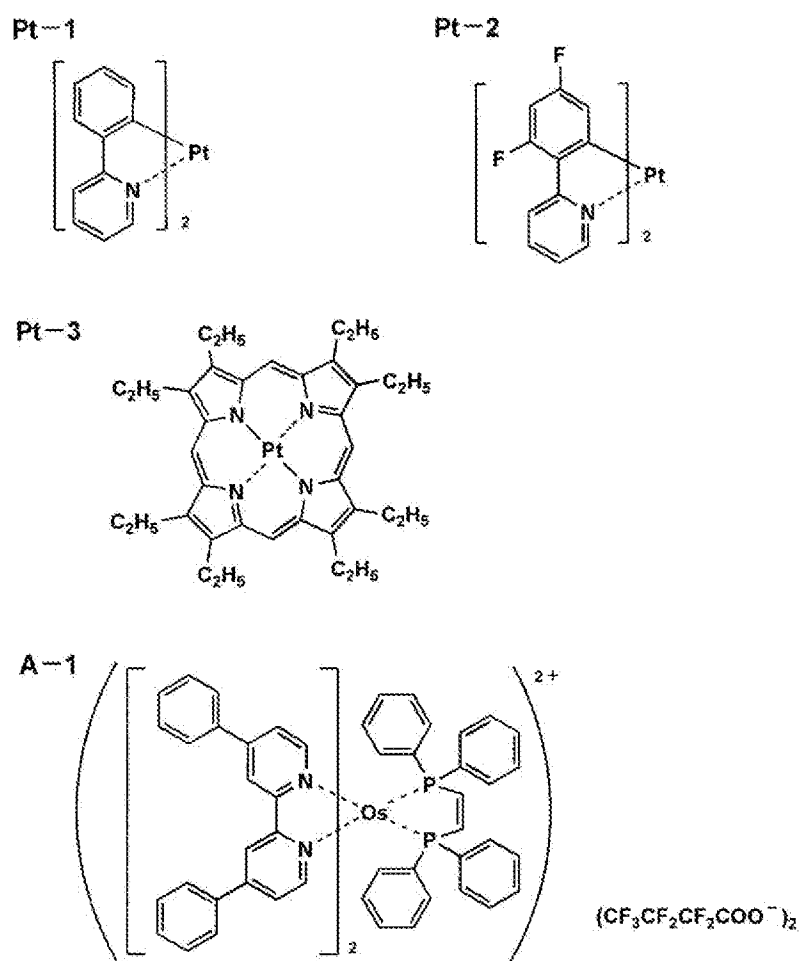


Ir-14



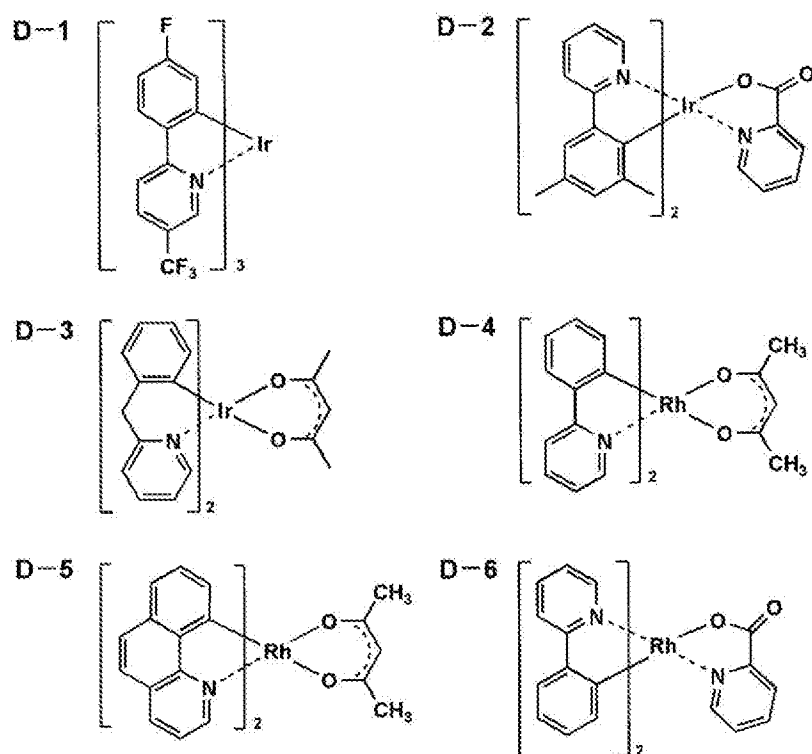
[0058]

[化3]

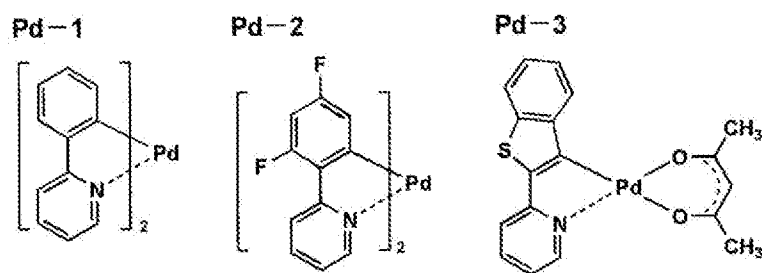


[0059]

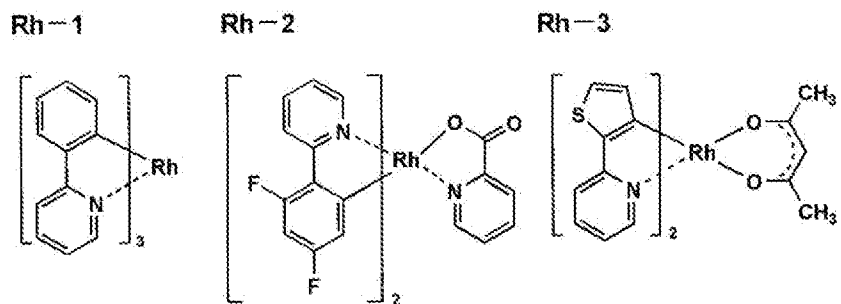
[化4]



[0060] [化5]



[0061] [化6]



- [0062] ドーパント化合物の少なくとも１種は燐光発光性ドーパントであることが好ましく、ドーパント化合物の少なくとも１種はカルバゾール誘導体、カルボリン誘導体またはフラン誘導体であることが好ましい。
- [0063] 各発光層が同じドーパント化合物を含有し、該ドーパント化合物の濃度は陽極に近い発光層ほど高いことが好ましく、各発光層のドーパント化合物総量が、陽極に近い発光層ほど多いことが好ましい。
- [0064] 各発光層に含まれるドーパント化合物の発光極大波長は440～480 nmであることが好ましい。
- [0065] 各発光層は発光極大波長が異なるドーパント化合物を２種以上、より好ましくは３種以上含み、その内の１種のドーパント化合物は全ての発光層に含有され、その濃度が陽極に近い発光層ほど高いことが好ましい。この２種以上、３種以上のドーパント化合物の発光極大波長は440～480 nmであることが好ましい。
- [0066] 《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、正孔注入層は陽極と発光層または正孔輸送層の間、電子注入層は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。
- [0067] 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・ティー・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。
- [0068] 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。

[0069] 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。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 0.1 nm ~ 5 μ m の範囲が好ましい。

[0070] 《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 11 月 30 日エヌ・ティー・エス社発行）」の 237 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 正孔阻止層には、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含有することが好ましい。

[0074] 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。さらには、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。

[0075] 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。

[0076] （1）米国Gaussian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。

[0077] （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。

[0078] 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。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、好ましくは3～100 nmであり、さらに好ましくは5～30 nmである。

[0079] 《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。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

- [0080] 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。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、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、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。
- [0081] 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。
- [0082] 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(MTDATA)等が挙げられる。

[0083] 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。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。

[0084] また、特開平11-251067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、より高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。

[0085] 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。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~5μm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1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0086] 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。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0087] 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。

[0088] 《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。

[0089] 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。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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。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～5μm程度、好ましくは5～200nm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ってもよい。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 《電極》

本発明の有機EL素子は、発光層を挟んで一对の電極を有する。該電極一方は陽極であり、もう一方は陰極である。また、該電極の少なくとも一方は金属ナノワイヤを含む透明導電膜である。

[0096] 《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（ $100\mu\text{m}$ 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。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 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常 $10\sim 1000\text{nm}$ 、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲で選ばれる。

[0097] 《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。

[0098] 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。

[0099] 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 $10\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\sim 200\text{nm}$ 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。

[0100] また、陰極として、陽極の説明で挙げた透明導電膜をその上に作製することで、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もできる。

[0101] 《基板》

前記基板（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。

[0102] 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、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、アトロン（JSR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。

[0103] 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 $0.01 \text{ g/m}^2/\text{日} \cdot \text{atm}$ 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 $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{日}$ 以下、水蒸気透過度 $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{日}$ 以下の高バリア性

フィルムであることが好ましい。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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 η_{ext} 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) $\times$ 100である。

[0108] 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。

[0109] 《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。

[0110] 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。

- [0111] 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、モリブテン、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。
- [0112] 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、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / \text{m}^2 / 24 \text{ h}$ 以下、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、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。
- [0113] 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。
- [0114] 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。
- [0115] 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8

0℃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。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 《有機EL素子の製造方法》

本発明の有機EL素子の製造方法は、陽極と陰極に挟まれた有機積層体内、発光層はウェットプロセスで成膜することである。有機積層体全てをウェットプロセスで形成することは生産性の観点から特に好ましい。本発明で言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。

[0121] 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素子の作製法を説明する。

[0122] まず、適当な基板上に金属ナノワイヤを含む透明導電膜を作製する。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）を形成する。

[0123] これら各層の形成方法としては、スピコート法、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、等のウェットプロセスが挙げられる。さらには均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、本発明においてはスピコート法、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。

[0124] ウェットプロセスにおいては、塗布後に有機機能層の残留溶媒濃度が1～100ppmになるように除去することが好ましい。乾燥方法としては、減圧環境下の加熱乾燥が用いられる。

[0125] 《減圧環境下の加熱》

前記発光層は減圧環境下で加熱される。加熱の温度としては、80～160℃が好ましく、フレキシブル性を有する樹脂基材を用いる場合は140℃以下が好ましい。

[0126] 減圧環境としては、大気圧より低ければ塗布層の表面温度を低くできるのでよいが、好ましくは0.05～0.5kPaである。

[0127] 一般的にウェットプロセスで作製した発光層の膜密度は、同じ化合物を蒸

着により形成した発光層の膜密度より低いが、本発明においては、前記減圧環境下で加熱することにより、膜密度（体積密度）が高くなる。本発明は同じ組成の材料を蒸着して形成した発光層の膜密度との差が95～99%であることが特徴である。

[0128] 《溶媒》

本発明の有機EL素子を製造する際に、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、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、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等の溶媒や、あるいは水を用いることができる。

[0129] 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 μm 以下、好ましくは50～200 nm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。

[0130] 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。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＋、陰極を－の極性として電圧2～40 V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。

[0131] 《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、有機EL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。

[0132] 《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。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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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上がる。

[0137] 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い。また、さらに 1.35 以下であることが好ましい。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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それほど上がらない。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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 《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。

[0144] 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° 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。

[0145] 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° 、ピッチ $50\mu\text{m}$ の△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。

[0146] 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。

[0147] 《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。

[0148] 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やイ

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。

[0149] 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。

[0150] また、本発明の有機EL素子が白色素子の場合には、白色とは、2度視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、 1000 cd/m^2 でのCIE 1931表色系における色度が $X=0.33\pm0.07$ 、 $Y=0.33\pm0.1$ 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ドーパント化合物の少なくとも一種を含有することが好ましい。

実施例

[0151] 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。

[0152] 3層が積層された発光層の各層は、陽極に近い側より順に、発光層1層目、発光層2層目、発光層3層目と呼ぶ。

[0153] 実施例

《有機EL素子101の作製》

陽極として、ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体の上にITO（インジウムチンオキシド）を100nm成膜した基板にパターンニングを行った後、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分間行い、ITO基板を作製した。

[0154] このITO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製、Baytron P A I 4083）を純水で70質量%に希釈した溶液を膜厚が40 nmになるように、スピンコート条件を調整して成膜した。塗布後120℃にて1時間乾燥し、正孔注入層を設けた。

[0155] 次いで、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、化合物HT-1を蒸着法により成膜して正孔輸送層とした。膜厚は27 nmとした。

[0156] 次に、同じく真空蒸着装置内で同様の真空度を保ち、H-A（ホスト化合物）：D-A（ドーパント化合物）：D-B（ドーパント化合物）：D-C（ドーパント化合物）=1：0.15：0.03：0.03（質量比）となるように発光層1層目を共蒸着した。合計で30 nmの厚さとなるようにした。さらに、発光層2層目、発光層3層目をそれぞれH-B：D-A：D-B：D-C=1：0.13：0.03：0.03（質量比）、H-C：D-A：D-B：D-C=1：0.12：0.03：0.03（質量比）となるように発光層2層目、3層目を共蒸着した。各々膜厚30 nmとなるようにした。

[0157] 次いで、電子注入層としてLiFを蒸着法により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、最後に凹状に加工したポリエチレンテレフタレートフィルムの封止部材を、シアノアクリレート系接着剤により、有機EL素子を作製した基板に貼り付け封止することで比較例の有機EL素子101を作製した。

[0158] 《有機EL素子102～105の作製》

有機EL素子101の作製において、ホスト化合物の種類及びドーパント化合物D-A～D-Cの組成を表1のように変えたこと以外は有機EL素子101と同様にして、比較例の有機EL素子102～105を作製した。

[0159] 《有機EL素子106の作製》

有機EL素子101の作製と同様にして、ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体の上にPEDOT/PSSを塗布、乾燥した。

[0160] 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H T-1 (50 mg) をモノクロロベンゼン10 ml に溶解させた溶液を用い、スピンコート法にて膜厚が27 nmとなる条件で成膜し、室温にて窒素下で溶媒を揮発させ、正孔輸送層とした。

[0161] 次いで、発光層1～3層目塗布液を下記のように調製し、スピンコート法にて膜厚がそれぞれ30 nmとなる条件で成膜した。塗布後すぐに0.3 kPa減圧環境下、120℃の熱風にさらして乾燥した。

[0162] (発光層1層目用塗布液)

トルエン	100 g
H-A	1 g
D-A～D-C	表1

(発光層2層目用塗布液)

酢酸ブチル	100 g
H-B	1 g
D-A～D-C	表1

(発光層3層目用塗布液)

2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール/酢酸ブチル=2 : 1	100 g
H-C	1 g
D-A～D-C	表1

その後に電子注入層としてLiFを蒸着法により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封止することにより、本発明の有機EL素子106を作製した。

[0163] 《有機EL素子107～109の作製》

有機EL素子106の作製において、ホスト化合物の種類及びドーパント化合物D-A～D-Cの組成を表1のように変えた以外は有機EL素子106と同様にして、本発明の有機EL素子107～109を作製した。

[0164] 《有機EL素子110～113の作製》

有機ＥＬ素子１０６の作製において、ドーパント化合物Ｄ－Ａ～Ｄ－Ｃの組成を表１のように変え、発光層を塗布した後、窒素雰囲気下１２０℃で３０分乾燥したこと以外は有機ＥＬ素子１０６と同様にして、比較例の有機ＥＬ素子１１０～１１３を作製した。

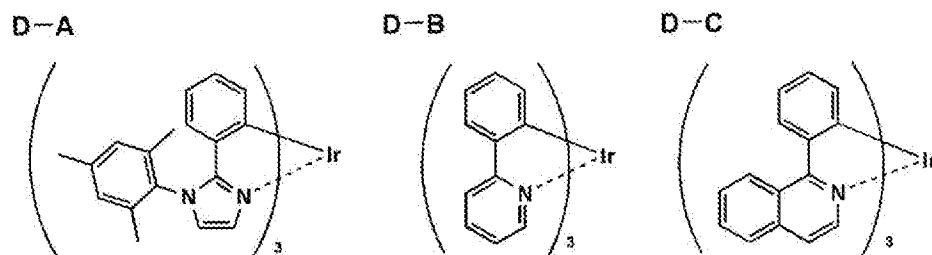
[0165] 《有機ＥＬ素子１１４の作製》

有機ＥＬ素子１６０の作製において、発光層２層目、発光層３層目は成膜せずにドーパント化合物Ｄ－Ａ～Ｄ－Ｃの組成を表１のように変え、発光層を塗布した後、空気雰囲気下１００℃で３０分乾燥したこと以外は有機ＥＬ素子１１０と同様にして、比較例の有機ＥＬ素子１１４を作製した。

[0166] 《有機ＥＬ素子１１５の作製》

有機ＥＬ素子１０６の作製において、発光層２層目、発光層３層目は成膜せずに発光層１層目のみを膜厚９０ｎｍで成膜した以外は有機ＥＬ素子１０６と同様にして、比較例の有機ＥＬ素子１１５を作製した。

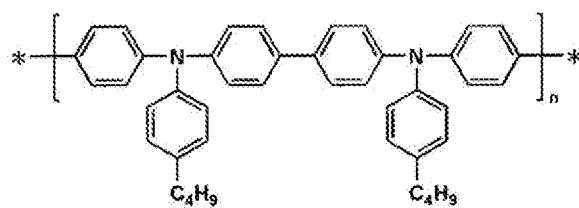
[0167] [化7]



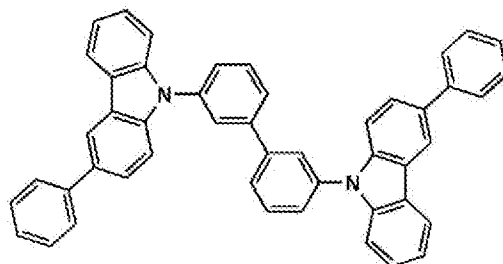
[0168]

[化8]

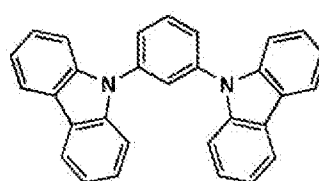
HT-1



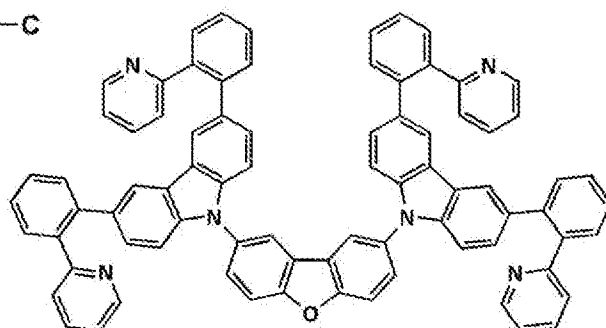
H-A



H-B



H-C



[0169]

[表1]

有機EL 素子	発光層 形成方法	発光層1層目(質量比)				発光層2層目(質量比)				発光層3層目(質量比)				乾燥 条件	備考
		H-A	D-A	D-B	D-C	H-B	D-A	D-B	D-C	H-C	D-A	D-B	D-C		
101	蒸着	1.0	0.15	0.03	0.03	1.0	0.13	0.03	0.03	1.0	0.12	0.03	0.03	—	比較例
102	蒸着	1.0	0.15	0.003	0.003	1.0	0.13	0.003	0.003	1.0	0.12	0.003	0.003	—	比較例
103	蒸着	1.0	0.15	0.003	0.003	1.0	0.13	0.002	0.002	1.0	0.12	0.001	0.001	—	比較例
104	蒸着	1.0	0.12	0.001	0.001	1.0	0.13	0.002	0.002	1.0	0.15	0.003	0.003	—	比較例
105	蒸着	1.0	0.12	0.001	0.001	1.0	0.13	0.002	0.002	1.0	0.13	0.002	0.002	—	比較例
106	塗布	1.0	0.15	0.003	0.003	1.0	0.13	0.003	0.003	1.0	0.12	0.003	0.003	A	本発明
107	塗布	1.0	0.15	0.003	0.003	1.0	0.13	0.002	0.002	1.0	0.12	0.001	0.001	A	本発明
108	塗布	1.0	0.12	0.001	0.001	1.0	0.13	0.002	0.002	1.0	0.15	0.003	0.003	A	本発明
109	塗布	1.0	0.12	0.001	0.001	1.0	0.13	0.002	0.002	1.0	0.13	0.002	0.002	A	本発明
110	塗布	1.0	0.15	0.003	0.003	1.0	0.13	0.003	0.003	1.0	0.12	0.003	0.003	B	比較例
111	塗布	1.0	0.15	0.003	0.003	1.0	0.13	0.002	0.002	1.0	0.12	0.001	0.001	B	比較例
112	塗布	1.0	0.12	0.001	0.001	1.0	0.13	0.002	0.002	1.0	0.15	0.003	0.003	B	比較例
113	塗布	1.0	0.12	0.001	0.001	1.0	0.13	0.002	0.002	1.0	0.13	0.002	0.002	B	比較例
114	塗布	1.0	0.15	0.003	0.003	1.0	0.13	0.003	0.003	1.0	0.12	0.003	0.003	C	比較例
115	塗布	1.0	0.15	0.003	0.003	—	—	—	—	—	—	—	—	A	比較例

乾燥条件 A : 120°C、空気、0.3kPa

乾燥条件 B : 120°C、窒素、常圧

乾燥条件 C : 100°C、空気、常圧

[0170] 《有機EL素子の評価》

作製した有機EL素子について、下記のようにして発光層膜密度比（同じ

ホスト化合物及びドーパント化合物を同じ組成で用いて蒸着法で作製した発光層の膜密度に対する比、%)、駆動電圧、連続駆動時の電圧上昇及び輝度変化時の色味変化の評価を行った。

[0171] (発光層膜密度比)

膜密度は、ガラス板上に単膜を形成し、X線反射率測定法により求めた。X線発生源は銅をターゲットとし、50kV-300mAで作動させ、多層膜ミラーとGe(111)チャンネルカットモノクロメーターにて単色化したX線を使用した。測定は、ソフトウェアATX-Crystal Guide Ver. 6.5.3.4を用い、アライメント調整後、 $2\theta/\omega = 0 \sim 1$ 度を 0.002 度/stepで 0.05 度/minで走査した。上記の測定条件で反射率曲線を測定した後、株式会社リガク製GXRR Ver. 2.1.0解析ソフトウェアを用いて測定し、発光層膜密度比を下記式により算出した。例えば、有機EL素子101の発光層1層目の膜密度は1.20、同じホスト化合物及びドーパント化合物を同じ組成で用いてウェットプロセス(塗布法)で作製した有機EL素子106の発光層1層目の膜密度は1.18、従って、有機EL素子106の発光層1層目の膜密度比は98%である。

[0172] 膜密度比 = (ウェットプロセスで作製した発光層の密度) / (蒸着法で作製した発光層の密度) × 100 [%]

ただし、前記ウェットプロセスと蒸着は、溶媒の他は同じ組成の材料を用いる。

[0173] (駆動電圧)

有機EL素子を室温(約 $23 \sim 25^{\circ}\text{C}$)、 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流条件下により駆動したときの電圧を各々測定し、測定結果を下記に示すように、有機EL素子101を100とした相対値で示した。

[0174] (連続駆動時の電圧上昇)

作製した有機EL素子に対し、正面輝度 $2000\text{cd}/\text{m}^2$ となるような電流を与え、正面輝度が初期の半減値($1000\text{cd}/\text{m}^2$)になるまで連続駆

動し、駆動終了時から駆動前の電圧を差し引いた値を連続駆動時の電圧上昇として求め、下記基準で評価した。

- [0175] A : 連続駆動時の電圧上昇が 0.3 V 未満
 B : 連続駆動時の電圧上昇が 0.3 V 以上 0.6 V 未満
 C : 連続駆動時の電圧上昇が 0.6 V 以上 0.9 V 未満
 D : 連続駆動時の電圧上昇が 0.9 V 以上。

- [0176] (輝度変化時の色味変化)

作製した有機 EL 素子に対し、印加する電圧を変えて、輝度を 100 ~ 10000 cd/m²まで変化させたときの CIE 色度座標における座標値 x、y のそれぞれの変化幅を評価した。

- [0177] 評価の結果を表 2 に示す。

- [0178] [表 2]

有機 EL 素子	発光層膜密度比 (%)			駆動電圧 (相対値)	連続駆動時 の電圧上昇	CIE 色度座標における 座標値 x、y の変化幅		備 考
	1 層目	2 層目	3 層目			x	y	
101	100	100	100	100	C	0.015	0.015	比較例
102	100	100	100	100	C	0.015	0.015	比較例
103	100	100	100	100	C	0.015	0.015	比較例
104	100	100	100	100	C	0.015	0.015	比較例
105	100	100	100	100	C	0.015	0.015	比較例
106	98	99	98	90	A	0.013	0.014	本発明
107	98	99	98	90	A	0.012	0.014	本発明
108	98	99	98	95	B	0.014	0.014	本発明
109	98	99	98	93	B	0.015	0.013	本発明
110	93	94	93	140	C	0.015	0.015	比較例
111	93	94	93	130	C	0.016	0.015	比較例
112	93	94	93	210	D	0.018	0.017	比較例
113	93	94	93	250	D	0.018	0.015	比較例
114	90	91	90	260	D	0.018	0.017	比較例
115	98	—	—	130	A	0.120	0.032	比較例

- [0179] 表 2 に示す通り、本発明の発光層を複数層より構成した有機 EL 素子 106 ~ 109 は、比較例である発光層を 1 層にて構成した有機 EL 素子 115 に比べ、輝度変化時の色味変化を低減できることが分かる。また、本発明の膜密度比が 95 ~ 99 % である発光層を有する有機 EL 素子 106 ~ 109

は、比較例である蒸着法で作製した発光層を有する有機ＥＬ素子１０１～１０５に較べ、駆動電圧及び連続駆動時の電圧上昇が抑制されることが分かる

。

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、陽極、発光層を含む複数の有機機能層、陰極をこの順で有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が溶媒を用いてウェットプロセスで形成された隣接する3層以上からなり、各発光層がホスト化合物及びドーパント化合物を含有し、各発光層の膜密度が、同じホスト化合物及びドーパント化合物を同じ組成で用いて蒸着法で作製した発光層の膜密度の95～99%であ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] 前記各発光層が同じドーパント化合物を含有し、該ドーパント化合物の濃度が陽極に近い発光層ほど高い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] 前記ドーパント化合物の発光極大波長が440～480nmであ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。
- [請求項4] 前記各発光層のドーパント化合物総量が、陽極に近い発光層ほど多い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。
- [請求項5] 前記各発光層が発光極大波長が異なるドーパント化合物を2種以上含み、その内の1種のドーパント化合物は全ての発光層に含有され、その濃度が陽極に近い発光層ほど高い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] 前記各発光層が発光極大波長が異なるドーパント化合物を3種以上含むことを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項7] 前記各発光層に含有されるドーパント化合物の発光極大波長が440～480nmであることを特徴とする請求項5または6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項8] 前記ドーパント化合物の少なくとも1種は燐光発光性ドーパントで

あることを特徴とする請求項 1～7 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9] 前記ドーパント化合物の少なくとも 1 種はカルバゾール誘導体、カルボリン誘導体またはフラン誘導体であることを特徴とする請求項 1～8 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10] 前記発光層の 2 層以上が分子量 400～3000 の低分子ホスト化合物を含有することを特徴とする請求項 1～9 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11] 前記発光層において、最も陽極に近い発光層に含まれるホスト化合物の分子量が、他の発光層に含まれるホスト化合物の分子量より大きいことを特徴とする請求項 1～10 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12] 前記発光層のうち少なくとも 1 層は分子量 5000～500000 の高分子化合物を含有することを特徴とする請求項 1～11 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13] 前記高分子化合物がカルバゾール基、カルボリン基またはフラン基を有することを特徴とする請求項 12 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

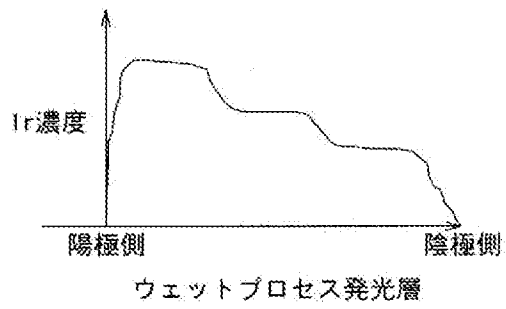
[請求項14] 前記高分子化合物は熱、光またはエネルギーによる架橋基を有しないことを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項15] 前記有機機能層の残留溶媒濃度が 1～100 ppmであることを特徴とする請求項 1～14 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。

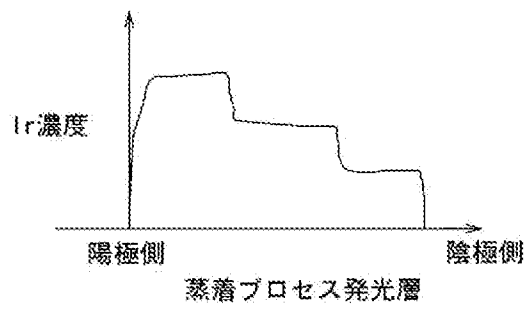
[請求項16] 請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備することを特徴とする表示装置。

[請求項17] 請求項 1～15 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を具備することを特徴とする照明装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(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, G09F9/30, H01L27/32

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	1996-2011
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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/060780 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.),	1, 3, 8, 9, 15-17
Y	14 May 2009 (14.05.2009), paragraphs [0138] to [0143], [0360] (Family: none)	2, 4-7, 10-14
X	JP 2010-74011 A (Konica Minolta Holdings, Inc.),	1, 3, 8, 9, 15-17
Y	02 April 2010 (02.04.2010), paragraphs [0328] to [0333], [0484] (Family: none)	2, 4-7, 10-14
Y	JP 2006-165525 A (AU Optronics Corp.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims; paragraph [0054] & US 2006/0125379 A1 & CN 1728904 A	2, 4-7



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
06 May, 2011 (06.05.11)

Date of mailing of the international search report
07 June, 2011 (07.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058870

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/084413 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 09 July 2009 (09.07.2009), claims; examples (Family: none)	2, 4-7
Y	WO 2008/035595 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 27 March 2008 (27.03.2008), claims; examples (Family: none)	2, 4-7
Y	JP 2002-38140 A (Eastman Kodak Co.), 06 February 2002 (06.02.2002), claims & US 6475648 B1 & EP 1162674 A2 & DE 60102515 T & DE 60102515 D & TW 496101 B & CN 1346233 A	5-7
Y	WO 2009/104488 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 27 August 2009 (27.08.2009), paragraph [0212] (Family: none)	5-7
Y	JP 2006-245002 A (Osram Opto Semikonductors GmbH), 14 September 2006 (14.09.2006), claims & US 2006/0199036 A1 & EP 1705729 A2	10, 11
Y	JP 2003-142268 A (TDK Corp.), 16 May 2003 (16.05.2003), claims & US 2003/0044645 A1 & US 2005/0064241 A1 & EP 1285957 A2 & TW 560224 B & KR 10-2003-0016168 A & CN 1404346 A	12-14
A	JP 2000-208254 A (Seiko Epson Corp.), 28 July 2000 (28.07.2000), paragraphs [0029], [0044] (Family: none)	1-17
A	JP 2007-165231 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraphs [0199], [0361] (Family: none)	1-17
A	JP 2007-109602 A (Sharp Corp.), 26 April 2007 (26.04.2007), paragraphs [0082], [0099] (Family: none)	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058870

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2011-77024 A (Fujifilm Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; paragraphs [0073], [0126] to [0128] (Family: none)	1, 3, 4, 8-10, 15-17

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, C09K11/06(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(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, C09K11/06, G09F9/30, H01L27/32

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 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X Y	WO 2009/060780 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2009.05.14, 段落【0138】 - 【0143】、【0360】（ファミリーなし）	1, 3, 8, 9, 15-17 2, 4-7, 10-14
X Y	JP 2010-74011 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2010.04.02, 段落【0328】 - 【0333】、【0484】（ファミリーなし）	1, 3, 8, 9, 15-17 2, 4-7, 10-14

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 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）

川村 大輔

2 0

3 1 5 5

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	JP 2006-165525 A (友達光電股▲ふん▼有限公司) 2006. 06. 22, 【特許請求の範囲】, 段落【0054】 & US 2006/0125379 A1 & CN 1728904 A	2, 4-7
Y	WO 2009/084413 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009. 07. 09, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	2, 4-7
Y	WO 2008/035595 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008. 03. 27, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	2, 4-7
Y	JP 2002-38140 A (イーストマン コダック カンパニー) 2002. 02. 06, 【特許請求の範囲】 & US 6475648 B1 & EP 1162674 A2 & DE 60102515 T & DE 60102515 D & TW 496101 B & CN 1346233 A	5-7
Y	WO 2009/104488 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009. 08. 27, 段落【0212】 (ファミリーなし)	5-7
Y	JP 2006-245002 A (オスラム オプト セミコンダクターズ ゲゼル ルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2006. 09. 14, 【特許請求の範囲】 & US 2006/0199036 A1 & EP 1705729 A2	10, 11
Y	JP 2003-142268 A (ティーディーケー株式会社) 2003. 05. 16, 【特許請求の範囲】 & US 2003/0044645 A1 & US 2005/0064241 A1 & EP 1285957 A2 & TW 560224 B & KR 10-2003-0016168 A & CN 1404346 A	12-14
A	JP 2000-208254 A (セイコーエプソン株式会社) 2000. 07. 28, 段落【0029】, 【0044】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2007-165231 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 06. 28, 段落【0199】, 【0361】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2007-109602 A (シャープ株式会社) 2007. 04. 26, 段落【0082】, 【0099】 (ファミリーなし)	1-17
E, X	JP 2011-77024 A (富士フイルム株式会社) 2011. 04. 14, 【特許請求の範囲】, 段落【0073】, 【0126】 - 【0128】 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 8-10, 15-17