(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
2018年5月31日(31.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/097156 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01)　*C07F 15/00* (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)　*C09K 11/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/041923

(22) 国際出願日：　2017年11月22日(22.11.2017)

(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 2016-228471　2016年11月25日(25.11.2016) JP
特願 2017-076424　2017年4月7日(07.04.2017) JP
特願 2017-158486　2017年8月21日(21.08.2017) JP

(71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中村　優太(NAKAMURA, Yuta); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 井上 暁(INOUE, Satoru); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 並川 威人(NAMIKAWA, Taketo); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 宮田 康生(MIYATA, Yasuo); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 田畑 顕一(TABATA, Kenichi); 〒1007015 東京都千代

(54) **Title:** ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND COMPOSITION FOR ORGANIC MATERIALS

(54) 発明の名称： 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機材料用組成物

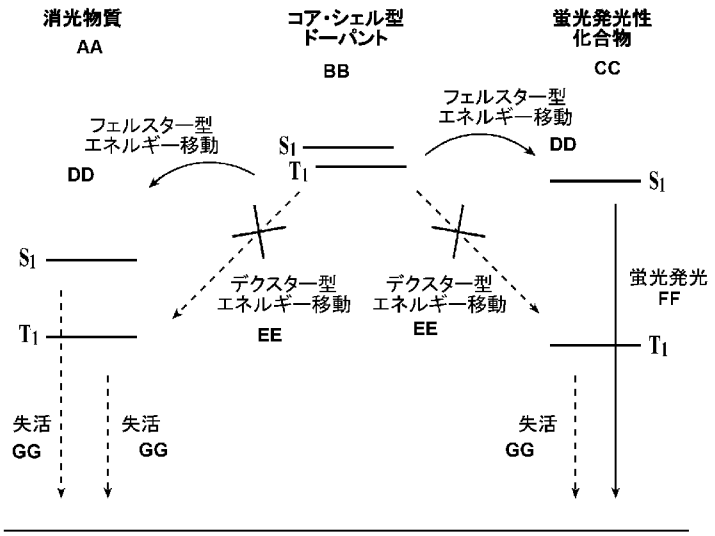


FIG. 7:
AA Quenching substance
BB Core-shell type dopant
CC Fluorescent compound
DD Förster-type energy transfer
EE Dexter-type energy transfer
FF Fluorescence
GG Deactivation

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: an organic electroluminescent element which is capable of emitting light with high luminous efficiency, while having a long service life; and a composition for organic materials. An organic electroluminescent element according to the present invention comprises a positive electrode, a negative electrode and one or more organic functional layers arranged between the positive electrode and the negative electrode, and is characterized in that: the organic functional layers contain a phosphorescent metal complex and a fluo-

WO 2018/097156 A1

［続葉有］

田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 井 宏元(II, Hiromoto); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番３号 東京宝塚ビル１７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

rescent compound; the phosphorescent metal complex is a compound having a structure that is represented by a specific general formula; and the phosphorescent metal complex is a core-shell type dopant that satisfies a specific formula.

(57) 要約：本発明の課題は、高発光効率かつ高寿命で発光できる有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機材料用組成物を提供することである。 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、陰極及び当該陰極と当該陽極との間に備えられた一つ又は複数の有機機能層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機機能層が、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有し、当該リン光発光性金属錯体が、特定の一般式で表される構造を有する化合物であり、かつ、当該リン光発光性金属錯体が、特定の式を満たすコア・シェル型ドーパント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及び有機材料用組成物

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及び有機材料用組成物に関し、より詳しくは、高効率、高寿命で発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機材料用組成物に関する。

背景技術

[0002] 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。）は、発光性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る。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が広く、視認性が高い。また、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。今後の有機ＥＬ素子としては、更に低消費電力で、効率よく高輝度に発光する有機ＥＬ素子の開発が望まれている。

蛍光発光性化合物は、最低三重項励起状態（以下「T_1」と略記する。）からの発光を

行うことができないため、電界駆動させ蛍光発光性化合物で電子と正孔を再結合した際、生成する７５％の３重項励起子は、無放射失活（熱失活）で浪費されるため、発光効率に問題を抱えている。一方で、ＩｒやＰｔといった重原子を有する金属錯体は、重原子効果によって一重項励起状態から三重項励起状態への本来禁制であるスピン反転が可能であり、原理的には最大１００％の内部量子効率を実現し得る。そのため、高輝度化の観点から、発光材料としては蛍光発光性化合物より発光効率の優れるリン光発光性化合物が着目されている。しかしながら、特に青色リン光発光性化合物に関しては、寿

命及び色純度の点で満足できるレベルのものは見いだされていない。

[0003] そこで、リン光発光性化合物（特にリン光発光性金属錯体）と蛍光発光性化合物とを共存させて発光させ、高発光効率と高寿命を両立させる試みがなされている。

[0004] 例えば、白色発光素子では、青色蛍光発光性化合物と緑色リン光発光性金属錯体、赤色リン光発光性化合物とを共存させて光らせる素子が多い。しかし、リン光発光性金属錯体のT_1から青色蛍光発光性化合物のT_1準位へエネルギー移動をし、青色蛍光発光性化合物のT_1から熱失活が生じるため、高効率・高寿命の発光が難しいという問題があった（図１参照。）。

[0005] また、色純度が良く高寿命の蛍光発光性化合物を高効率発光させる試みがなされている。例えば、リン光発光性金属錯体と蛍光発光性化合物とを共存させ、リン光発光性化合物のT_1から、蛍光発光性化合物の最低一重項励起状態（以下「S_1」と略記する）へエネルギー移動させ蛍光発光性化合物のS_1から蛍光発光させる（すなわち、リン光発光性金属錯体を蛍光増感剤として用いる）ことで、高効率で蛍光発光させる手段が提案されている（例えば、特許文献１及び非特許文献１参照。）。

[0006] しかしながら、リン光発光性金属錯体と蛍光発光性化合物とを共存させ、リン光発光性金属錯体を蛍光増感剤として用いて蛍光発光させる有機ＥＬ素子は、青色光源も含めた全光源がリン光発光性である素子に比較すると高効率化はいまだ充分とはいえない。その原因として、リン光発光性金属錯体のT_1から蛍光発光性化合物のT_1へデクスター型のエネルギー移動をし、蛍光発光性化合物のT_1から熱失活してしまうことが原因として挙げられる（図２参照。）。

[0007] すなわち、リン光発光性金属錯体と蛍光発光性化合物のそれぞれから発光させる場合及びリン光発光性金属錯体を、蛍光発光性化合物からの蛍光発光の増感剤として使用する場合のいずれにおいても、高効率発光を低下させている原因は、リン光発光性金属錯体のT_1から蛍光発光性化合物のT_1へのデクスター型のエネルギー移動と、それに伴う蛍光発光性化合物のT_1からの熱失

活であった。

[0008] これらの問題点について、さらに詳細に説明する。リン光発光性金属錯体は、リン光の励起子寿命（τ）が数μｓ～数１００μｓ程度であり、原理上、蛍光発光性化合物の蛍光寿命と比較して２～３オーダー長くなっている。

[0009] そのため、リン光発光性金属錯体と蛍光発光性化合物とを共存させた場合には、リン光発光性金属錯体のT_1から蛍光発光性化合物の最低三重項励起状態にデクスター型のエネルギー移動を引き起こしやすい。

[0010] 例えば、図１に示すように、緑色リン光発光性金属錯体と青色蛍光発光性化合物とを併用した場合には、緑色リン光発光性金属錯体のT_1から青色蛍光発光性化合物のT_1にデクスター型のエネルギー移動をし、蛍光発光性化合物のT_1から熱失活してしまう。その結果、緑色リン光発光性金属錯体の緑色リン光発光効率の低下を引き起こすという問題があった。なお、この場合には、緑色リン光発光性金属錯体のT_1よりエネルギー準位の高い青色蛍光発光性化合物の最低一重項励起状態（以下「S_1」ともいう。）にはフェルスター型のエネルギー移動は生じない。すなわち蛍光増感が無い。

[0011] 次に、図２に示すように、リン光発光性金属錯体を蛍光増感剤として用いた場合には、リン光発光性金属錯体のT_1から蛍光発光性化合物のS_1にフェルスター型のエネルギー移動する（蛍光増感する）のと並行して、蛍光発光性化合物の最低三重項励起状態にもデクスター型のエネルギー移動を引き起こしやすい。結果、蛍光発光性化合物のT_1励起子は発光せず熱失活を引き起こすため、発光効率の低下を引き起こしていた。

[0012] また、通常リン光発光性金属錯体の励起子寿命は蛍光発光性化合物の蛍光寿命に対し十分長いため、リン光発光性金属錯体上で生成した励起子は、電界駆動経時に生成され蓄積した消光物質にエネルギー移動しやすくなる。その結果、消光物質からの熱失活を生じさせてしまうため、素子駆動経時での輝度低下を生じる。このようにして、有機ＥＬ素子の発光強度が低下するため、リン光発光性金属錯体を蛍光増感剤として用いた場合には、結果的に有機ＥＬ素子を低寿命化させてしまうという問題を有する（図３参照。）。

[0013] ここで、リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動による消光現象は、下記に示すＳｔｅｒｎ－Ｖｏｌｍｅｒの式（数式（ＳＶ））によって説明することができる。

[0014] [数1]

数式（ＳＶ）

$$\frac{PL(with\ Quencher)}{PL0(without\ Quencher)} = \frac{1}{1 + Kq \times [Q] \times \tau 0} = \frac{1}{1 + Kq \times (Kd \times t) \times \tau 0}$$

[0015] （前記数式（ＳＶ）中、ＰＬ（ｗｉｔｈ　Ｑｕｅｎｃｈｅｒ）は消光物質存在下における発光強度、ＰＬ０（ｗｉｔｈｏｕｔ　Ｑｕｅｎｃｈｅｒ）は消光物質不存在下における発光強度、Ｋｑは発光材料から消光物質へのエネルギー移動速度、［Ｑ］（＝Ｋｄ×ｔ）は消光物質濃度、Ｋｄは凝集・分解等による消光物質の生成速度、ｔは光又は電流による積算励起時間、τ_0は消光物質が存在しない場合の発光材料のリン光寿命である。）

数式（ＳＶ）から明らかなように、リン光金属錯体はその長い励起子寿命から、消光物質へのエネルギー移動が生じやすい。さらに、特に青色リン光発光性金属錯体では、三重項励起状態の準位が高いためにドーパントの発光スペクトルと消光物質の吸収スペクトルとに重なりが生じ易く、エネルギー移動速度（Ｋｑ）が大きくなっている。そのため、青色リン光発光性金属錯体は原理的に消光が起き易く、増感剤として用いると高寿命化に対して問題がある。

また、リン光金属錯体のリン光寿命の長さは、当該リン光金属錯体上の励起子が滞留する長さを意味し、特に高電流密度下での素子駆動において、つまりは励起状態となる分子が多く存在するようになると、低電流密度では問題にならなかった、発光性を低下させる要因として知られるＴＴＡ（Ｔｒｉｐｌｅｔ－Ｔｒｉｐｌｅｔ　Ａｎｎｉｈｉｌａｔｉｏｎ）が発生しやすくなり、ひいては素子の輝度半減寿命（以下、「半減寿命」ともいう。）の大幅な低下が引き起こされる。これはロールオフ$Ｊ_0$や加速係数で評価され、高励起子密度下で駆動した際にも低励起子密度下で駆動した状態と同様な発光寿

命を示す場合、加速係数は１となり、駆動条件に関わらず輻射失活できていることを意味し、J_0値が大きければ電流駆動条件によらず発光性を維持できることを意味する。

なお、J_0とは、有機ＥＬ素子において、電流密度を増大させて最大となるＥＱＥの半分の値となるＥＱＥになる電流密度をいう。

また、加速係数とは、下記（Ｅ）式中のｎである。

$t_1 / t_2 = (L_1 / L_2)^{-n}$ ・・・（Ｅ）

［L_1：電流密度２．５ｍＡ／ｃｍ^{2}印加時の初期輝度

L_2：電流密度１６．２５ｍＡ／ｃｍ^{2}印加時の初期輝度

t_1：輝度L_1（低輝度・低電流２．５ｍＡ／ｃｍ^2）での素子の輝度半減寿命

t_2：輝度L_2（高輝度・高電流１６．２５ｍＡ／ｃｍ^2）での素子の輝度半減寿命］

[0016] また、最近ではリン光発光性金属錯体以外の蛍光発光増感剤、例えば熱活性化遅延蛍光（以下、ＴＡＤＦと略記する。）化合物をアシスト剤として用い、高効率で蛍光発光させるという提案がなされている（例えば特許文献２参照。）。

[0017] しかし、ＴＡＤＦ化合物はリン光発光性金属錯体よりもさらに長い励起子寿命を有することから、増感剤として用いた場合には、消光物質などを経由して熱失活を生じさせやすく、高寿命化に問題を有する。

[0018] 以上の背景から、ＴＡＤＦ化合物よりも、消光物質などによる熱失活を生じさせにくい高い励起子耐性を有するリン光発光性金属錯体を用いて、高発光効率かつ高寿命で発光させる技術の提案が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0019] 特許文献1：特許４５７１３５９号公報

特許文献2：特開２０１５－１４４２２４号公報

非特許文献

[0020] 非特許文献1：Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｙｓｉｃｓ　Ｄ：Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ．Ｖｏｌ．４１（２００８）　１２５１０８

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0021] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、高発光効率かつ高寿命で発光できる有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機材料用組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

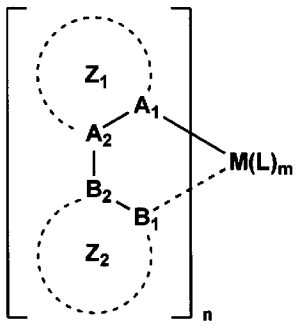
[0022] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、特定のリン光発光性金属錯体と、蛍光発光性化合物とを有機機能層に含有する有機エレクトロルミネッセンス素子により、高発光効率かつ高寿命で発光できる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供できることを見いだし本発明に至った。

[0023] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0024] １．陽極、陰極及び当該陰極と当該陽極との間に備えられた一つ又は複数の有機機能層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機機能層が、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有し、当該リン光発光性金属錯体が、下記一般式（１）で表される構造を有する化合物であり、かつ、当該リン光発光性金属錯体が、下記式（ａ）を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0025] [化1]

一般式(1)



[0026] 〔前記一般式（１）において、Ｍは、Ｉｒ又はＰｔを表す。A_1、A_2、B_1及びB_2は、それぞれ独立に炭素原子又は窒素原子を表す。環Z_1は、A_1及びA_2と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は５員若しくは６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。環Z_2は、B_1及びB_2と共に形成される５員若しくは６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。A_1とＭとの結合及びB_1とＭとの結合は、一方が配位結合であり、他方は共有結合を表す。環Z_1及び環Z_2は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいが、下記一般式（２）で表される置換基を少なくとも一つ有する。環Z_1及び環Z_2の置換基が、結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_1と環Z_2とで表される配位子同士が連結していてもよい。Ｌは、Ｍに配位したモノアニオン性の二座配位子を表し、置換基を有していてもよい。ｍは、０～２の整数を表す。ｎは、１～３の整数を表す。ＭがＩｒの場合のｍ＋ｎは３であり、ＭがＰｔの場合のｍ＋ｎは２である。ｍ又はｎが２以上のとき、環Z_1と環Z_2とで表される配位子又はＬは各々同じでも異なっていてもよく、環Z_1と環Z_2とで表される配位子とＬとは連結していてもよい。

[0027] 一般式（２）

$$*-L'-(CR_2)_{n'}-A$$

〔前記一般式（２）において、記号＊は、前記一般式（１）における環Z_1又は環Z_2との連結箇所を表す。Ｌ′は、単結合又は連結基を表す。Ｒは、水素原子又は置換基を表す。ｎ′は、３以上の整数を表す。複数のＲは、同じでも異なっていてもよい。Ａは、水素原子又は置換基を表す。〕

[0028] 式（ａ）：$\{V_{all}/V_{core}\}>2$

〔前記式（ａ）において、V_{all}は、環Z_1及び環Z_2に結合する置換基を含めた前記一般式（１）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３及びｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２及びｍ＝０と仮定する。V_{core}は、V_{all}の分子体積を表す前記化学構造から環Z_1及び環Z_2に結合する置換基を除き

水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Z_1と環Z_2とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}及びV_{core}は、前記式（ａ）を満たす。〕

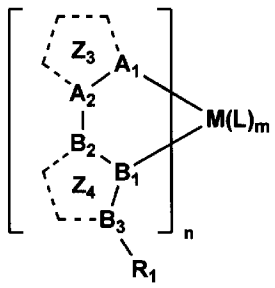
[0029] ２．前記一般式（２）におけるＬ′が、非共役連結基を表すことを特徴とする第１項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0030] ３．前記一般式（１）における環Z_1と環Z_2とで表される配位子が、三つ以上の置換基を有することを特徴とする第１項又は第２項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

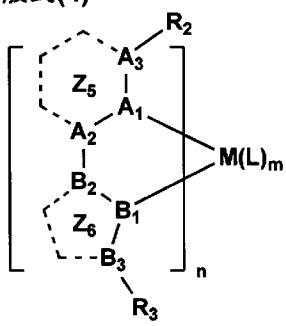
[0031] ４．陽極、陰極及び当該陰極と当該陽極との間に備えられた一つ又は複数の有機機能層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機機能層が、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有し、当該リン光発光性金属錯体が、下記一般式（３）～（５）のいずれかで表される化学構造を有する化合物であり、かつ、当該リン光発光性金属錯体が、下記式（ｂ）を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0032] [化2]

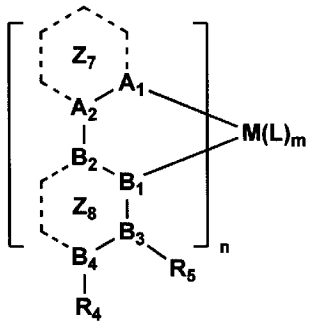
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



[0033] 〔前記一般式（３）～（５）において、Ｍは、Ｉｒ又はＰｔを表す。A_1～A_3及びB_1～B_4は、それぞれ独立に炭素原子又は窒素原子を表す。A_1とＭとの結合及びB_1とＭとの結合は、一方が配位結合であり、他方は共有結合を表す。Ｌは、Ｍに配位したモノアニオン性の二座配位子を表し、置換基を有していてもよい。ｍは、０～２の整数を表す。ｎは、１～３の整数を表す。ＭがＩｒの場合のｍ＋ｎは、３であり、ＭがＰｔの場合のｍ＋ｎは、２である。ｍ

又はｎが２以上のとき、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで表される配位子、環Z_7と環Z_8とで表される配位子又はＬは、各々同じでも異なっていてもよく、これらの配位子とＬとは互いに連結していてもよい。

[0034] 前記一般式（３）において、環Z_3は、A_1及びA_2と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。環Z_4は、B_1～B_3と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。R_1は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_3及び環Z_4はR_1以外に置換基を有していてもよく、環Z_3及び環Z_4の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_3と環Z_4とで表される配位子同士が連結していてもよい。

[0035] 前記一般式（４）において、環Z_5は、A_1～A_3と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表し、環Z_6は、B_1～B_3と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。R_2及びR_3は、各々水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_5及び環Z_6は、R_2及びR_3以外に置換基を有していてもよく、環Z_5及び環Z_6の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_5と環Z_6とで表される配位子同士が連結していてもよい。

[0036] 前記一般式（５）において、環Z_7は、A_1及びA_2と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。環Z_8は、B_1～B_4と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。R_4及びR_5は、それぞれ水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_7及び環Z_8は、R_4及びR_5以外に置換基を有していてもよく、環Z_7及び環Z_8の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_7と環Z_8とで表される配位子同士が連結していてもよい。〕

式（ｂ）：$\{V_{all}/V_{core}\}>2$

〔前記式（ｂ）において、V_{all}は、環Z_3～環Z_8に結合する置換基を含めた一

般式（３）～（５）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３、ｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２、ｍ＝０と仮定する。V_{core}は、V_{all}の分子体積を表す前記化学構造から環Z_3～環Z_8に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで表される配位子及び環Z_7と環Z_8とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}及びV_{core}は、前記式（ｂ）を満たす。〕

[0037] ５．前記一般式（３）における環Z_3と環Z_4とで表される配位子、前記一般式（４）における環Z_5と環Z_6とで表される配位子又は前記一般式（５）における環Z_7と環Z_8とで表される配位子が、三つ以上の置換基を有することを特徴とする第４項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0038] ６．前記リン光発光性金属錯体の発光スペクトルと前記蛍光発光性化合物の吸収スペクトルの間に重なりを有していることを特徴とする第１項から第５項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0039] ７．前記リン光発光性金属錯体及び前記蛍光発光性化合物が、下記式（ｃ）又は式（ｄ）の少なくとも一方を満たすことを特徴とする第１項から第６項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

式（ｃ）

Ｐ（ＨＯＭＯ）＞ＦＬ（ＨＯＭＯ）

〔前記式（ｃ）において、Ｐ（ＨＯＭＯ）は、リン光発光性金属錯体のＨＯＭＯエネルギー準位、ＦＬ（ＨＯＭＯ）は、蛍光発光性化合物のＨＯＭＯエネルギー準位を表す。〕

式（ｄ）

Ｐ（ＬＵＭＯ）＜ＦＬ（ＬＵＭＯ）

〔前記式（ｄ）において、Ｐ（ＬＵＭＯ）は、リン光発光性金属錯体のＬＵＭＯエネルギー準位、ＦＬ（ＬＵＭＯ）は、蛍光発光性化合物のＬＵＭＯエネルギー準位を表す。〕

[0040] ８．ＪＩＳ　Ｋ　７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された水蒸気透過度が０．００１～１ｇ／（ｍ²・ｄａｙ）の範囲内で、かつＪＩＳ　Ｋ　７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が０．００１～１ｍＬ／（ｍ²・ｄａｙ）の範囲内のガスバリアー層を有することを特徴とする第１項から第７項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

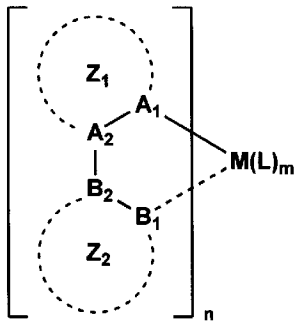
[0041] ９．リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有する有機材料用組成物であって、

当該リン光発光性金属錯体が、下記一般式（１）で表される構造を有する化合物であり、かつ、

当該リン光発光性金属錯体が、下記式（ａ）を満たすことを特徴とする有機材料用組成物。

[0042] [化3]

一般式(1)



〔前記一般式（１）において、Ｍは、Ｉｒ又はＰｔを表す。A_1、A_2、B_1及びB_2は、それぞれ独立に炭素原子又は窒素原子を表す。環Z_1は、A_1及びA_2と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は５員若しくは６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。環Z_2は、B_1及びB_2と共に形成される５員若しくは６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。A_1とＭとの結合及びB_1とＭとの結合は、一方が配位結合であり、他方は共有結合を表す。環Z_1及び環Z_2は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいが、下記一般式（２）で表される置換基を少なくとも一つ有する。環Z_1及び環Z_2の置換基

が、結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_1と環Z_2とで表される配位子同士が連結していてもよい。Ｌは、Ｍに配位したモノアニオン性の二座配位子を表し、置換基を有していてもよい。ｍは、０～２の整数を表す。ｎは、１～３の整数を表す。ＭがＩｒの場合のｍ＋ｎは３であり、ＭがＰｔの場合のｍ＋ｎは２である。ｍ又はｎが２以上のとき、環Z_1と環Z_2とで表される配位子又はＬは各々同じでも異なっていてもよく、環Z_1と環Z_2とで表される配位子とＬとは連結していてもよい。

一般式（２）

$$*-L'-(CR_2)_{n'}-A$$

〔前記一般式（２）において、記号＊は、前記一般式（１）における環Z_1又は環Z_2との連結箇所を表す。Ｌ′は、単結合又は連結基を表す。Ｒは、水素原子又は置換基を表す。ｎ′は、３以上の整数を表す。複数のＲは、同じでも異なっていてもよい。Ａは、水素原子又は置換基を表す。〕

式（ａ）：$\{V_{all}/V_{core}\}>2$

〔前記式（ａ）において、V_{all}は、環Z_1及び環Z_2に結合する置換基を含めた前記一般式（１）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３及びｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２及びｍ＝０と仮定する。V_{core}は、V_{all}の分子体積を表す前記化学構造から環Z_1及び環Z_2に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Z_1と環Z_2とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}及びV_{core}は、前記式（ａ）を満たす。〕

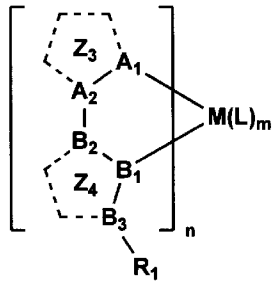
[0043] １０．リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有する有機材料用組成物であって、

当該リン光発光性金属錯体が、下記一般式（３）～（５）のいずれかで表される化学構造を有する化合物であり、かつ、

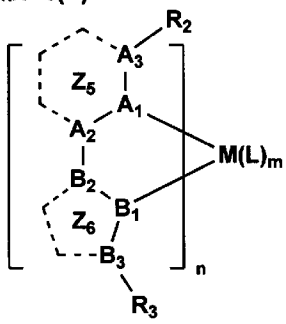
当該リン光発光性金属錯体が、下記式（ｂ）を満たすことを特徴とする有機材料用組成物。

[0044] [化4]

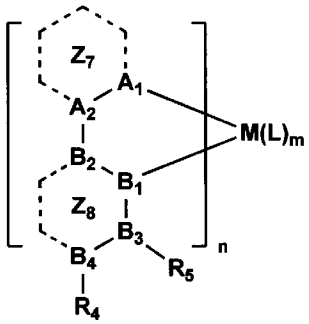
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



〔前記一般式（３）～（５）において、Ｍは、Ｉｒ又はＰｔを表す。A_1～A_3及びB_1～B_4は、それぞれ独立に炭素原子又は窒素原子を表す。A_1とＭとの結合及びB_1とＭとの結合は、一方が配位結合であり、他方は共有結合を表す。Ｌは、Ｍに配位したモノアニオン性の二座配位子を表し、置換基を有していてもよい。ｍは、０～２の整数を表す。ｎは、１～３の整数を表す。ＭがＩｒの場合のｍ＋ｎは、３であり、ＭがＰｔの場合のｍ＋ｎは、２である。ｍ又はｎが２以上のとき、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで表される配位子、環Z_7と環Z_8とで表される配位子又はＬは、各々同じでも異なっていてもよく、これらの配位子とＬとは互いに連結していてもよい。

前記一般式（３）において、環Z_3は、A_1及びA_2と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。環Z_4は、B_1～B_3と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。R_1は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_3及び環Z_4はR_1以外に置換基を有していてもよく、環Z_3及び環Z_4の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_3と環Z_4とで表される配位子同士が連結していてもよい。

前記一般式（４）において、環Z_5は、A_1～A_3と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表し、環Z_6は、B_1～B_3と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。R_2及びR_3は、各々水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_5及び環Z_6は、R_2及びR_3以外に置換基を有していてもよく、環Z_5及び環Z_6の

置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_5と環Z_6とで表される配位子同士が連結していてもよい。

前記一般式（５）において、環Z_7は、A_1及びA_2と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。環Z_8は、B_1～B_4と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。R_4及びR_5は、それぞれ水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_7及び環Z_8は、R_4及びR_5以外に置換基を有していてもよく、環Z_7及び環Z_8の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_7と環Z_8とで表される配位子同士が連結していてもよい。〕

式（ｂ）：$\{V_{all}/V_{core}\}>2$

〔前記式（ｂ）において、V_{all}は、環Z_3～環Z_8に結合する置換基を含めた一般式（３）～（５）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３、ｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２、ｍ＝０と仮定する。V_{core}は、V_{all}の分子体積を表す前記化学構造から環Z_3～環Z_8に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで表される配位子及び環Z_7と環Z_8とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}及びV_{core}は、前記式（ｂ）を満たす。〕

発明の効果

[0045] 本発明の上記手段により、リン光発光性金属錯体と蛍光発光性化合物とが含有される発光層において高発光効率かつ高寿命で発光（リン光発光及び蛍光発光）できる有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機材料用組成物を提供することができる。また、より好ましい効果としては、リン光発光性金属錯体により蛍光発光性化合物からの蛍光発光を増加（蛍光増感）できるエレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

[0046] 本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

[0047] まず、リン光発光性金属錯体からリン光発光させる場合について推察する。

＜リン光発光性金属錯体からのリン光発光効率低下＞

図１に示すように、緑色リン光発光性金属錯体と青色蛍光発光性化合物とを併用した場合には、緑色リン光発光性金属錯体のT_1から青色蛍光発光性化合物のT_1にデクスター型のエネルギー移動をし、蛍光発光性化合物のT_1から熱失活してしまう。結果、緑色リン光発光性金属錯体からの緑色リン光発光の効率低下を引き起こす

＜リン光発光性金属錯体からのリン光発光効率低下の抑制＞

リン光発光効率低下を抑制し、高効率で蛍光発光させるためには、効率低下を引き起こすリン光発光性金属錯体のT_1から蛍光発光性化合物のT_1へのデクスター型エネルギー移動を経由した熱失活を抑制することで達成することができる。そこで本発明者らは、リン光発光性金属錯体として、コア部とシェル部とを備えるドーパント（以下、「コア・シェル型ドーパント」ともいう）を用いることとした。

[0048] 図４に示すように、コア・シェル型ドーパント１０は、コア部１１の周囲にシェル部１２を備えている。よって、コア・シェル型ドーパント１０は、通常のドーパント２０と比較して、発光中心であるコア部１１と蛍光発光性化合物１３との物理的な距離を設けることができる。

[0049] なお、デクスター型エネルギー移動は、距離依存性が大きく化合物間距離が大きいとエネルギー移動しにくくなる。一方フェルスター型エネルギー移動は距離依存性が小さく化合物間距離が大きくてもエネルギー移動は減少しにくい。

[0050] その結果、図５に示すように、エネルギー移動の距離依存性が大きいデクスター型エネルギー移動を抑制し、高効率でリン光発光をさせることが可能となる。

[0051] つぎに、リン光発光性金属錯体を蛍光発光の増感剤として用い蛍光発光性化合物から蛍光発光させる場合について推察する。

[0052] ＜リン光発光性金属錯体による蛍光増感の発現＞

リン光発光性金属錯体による蛍光増感は、図２に示すようにリン光発光性金属錯体のT_1から蛍光発光性化合物のS_1へのフェルスター型エネルギー移動を経由し、蛍光発光性化合物が蛍光発光することで引き起こる。このフェルスター型のエネルギー移動は、発光性金属錯体の発光スペクトルと蛍光発光性化合物の吸収スペクトルの間に重なりを有しているときに生じやすい。したがって、本発明の効果を出すためには、発光性金属錯体、蛍光発光性化合物が前記条件を満たすことが好ましい。

[0053] ＜高効率蛍光発光の発現機構＞

リン光発光性金属錯体を増感剤として用い、従来よりも高効率で蛍光発光させるためには、効率低下を引き起こすリン光発光性金属錯体のT_1から蛍光発光性化合物のT_1へのデクスター型エネルギー移動を経由した熱失活を抑制することで達成することができる。

[0054] そこで本発明者らは、リン光発光性金属錯体として、コア・シェル型ドーパントを用いることとした。

[0055] なお、デクスター型エネルギー移動は、距離依存性が大きく化合物間距離が大きいとエネルギー移動しにくくなる。一方フェルスター型エネルギー移動は距離依存性が小さく化合物間距離が大きくてもエネルギー移動は減少しにくい。

[0056] その結果、図６に示すように、エネルギー移動の距離依存性が大きいデクスター型エネルギー移動を優先的に抑制し、高効率で蛍光発光させることが可能となる。

[0057] ＜高発光効率・高寿命蛍光発光の同時発現機構＞

リン光発光性金属錯体を増感剤として用い、従来よりも高効率、高寿命で蛍光発光させるためには、寿命低下を引き起こす増感剤から消光物質へのエネルギー移動を抑制することも重要である。この課題もコア・シェル型ドー

パントを増感剤として用いることで解決することができる。すなわち、図７に示すようにコア・シェル型ドーパントを用いると、蛍光発光性化合物と同時に駆動経時で生成する消光物質との物理的距離も離すことができる。

[0058] その結果、消光物質へのデクスター移動による失活（数式（ＳＶ）中のＫｑ）を抑制できる。したがって、駆動経時で消光物質が生成しても、熱失活が生じにくい有機ＥＬ素子を得ることができる。

加えて、リン光発光性化合物単体では成し遂げることのできなかった超高速な励起子排出により、高電流密度下で駆動させた場合にもロールオフが起きづらく、ひいては、高電流密度下での駆動においても、低電流密度下での駆動状況と近しい、つまりは加速係数の増大を抑えた（すなわち、加速係数ｎが１に近い）素子を提供できる。

[0059] このようにして従来よりも高寿命、高効率の発光素子を作製することができるものと推察している。

[0060] なお、消光物質のS_1へのフェルスター型エネルギー移動での消光は、蛍光発光性化合物のS_1へのフェルスター型エネルギー移動と競争関係にある。

[0061] したがって、蛍光発光性化合物のS_1へのフェルスター型エネルギー移動を優先して起こすことで、消光物質による失活をさらに抑制することが可能であると推察している。

[0062] 例えば、リン光発光性金属錯体の発光スペクトルと蛍光発光性化合物の吸収スペクトルの間の重なりを、より大きくすることにより、蛍光発光性化合物のS_1へのフェルスター
型エネルギー移動を優先して生じさせ、さらに高発光効率かつ高寿命で蛍光発光させることができるものと推察している。

[0063] また、消光物質による失活の抑制は、消光物質である水や酸素に対する耐性を向上させることになる。この結果、本願発明に係るガスバリアー層においては、従来採用されているような高いガスバリアー性を必要としない。従来は、例えば、フレキシブルな有機ＥＬ素子の信頼性を確保するには、フレキシブルな基板に対し、ガスバリアー性の高いガスバリアー層を有すること

が必要であり、コストを高くする一因となっていた。本発明に係る発光材料は水や酸素に対する耐性があるため、ガスバリアー性の高いガスバリアー層を必要とせず、この結果、ガスバリアー性の低いガスバリアー層を採用した場合であっても実用に耐えることができ、ひいては、コストを抑えることができる。

本発明に係るガスバリアー層の性能としては、ＪＩＳ　Ｋ　７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された水蒸気透過度（ＷＶＴＲ）が０．００１～１ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）で、かつＪＩＳ　Ｋ　７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度（ＯＴＲ）が０．００１～１ｍＬ／（ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）のガスバリアー性を有することが好ましく、従来のような高いガスバリアー性、例えばＷＶＴＲが１．０×１０$^{-5}$ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）以下のガスバリアー性を有していなくとも実用に耐えられる。本発明に係るガスバリアー層の性能は、さらに好ましくはＷＶＴＲが０．０１～１ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）の範囲内、ＯＴＲが０．０１～１ｍＬ／（ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）の範囲内である。本発明のガスバリアー層は、有機ＥＬ素子において、基材上に形成され若しくは封止部材として、又はその両方の態様で備えられていればよく、有機ＥＬ素子の形態により任意に設定できる。

[0064] 以下に、本発明の有機ＥＬ素子と従来の有機ＥＬ素子との違いについて、図８Ａ及び図８Ｂを用いて更に説明する。

（１）低電流密度下駆動時

発光層内にできる励起子量は少ない。

そのため、リン光発光性化合物とホスト化合物を用いた従来技術であっても生成した励起子はＴＴＡなど相互作用し無輻射失活することは少ない。

[0065] （２）ＴＴＡなどによる発光性低減抑制

発光層内にできる励起子量は多い。

そのため、従来技術では励起子排出能がμ秒と低いため、ＴＴＡなどの相互作用により無輻射失活が発現する（図８Ａ参照。）。

一方、本発明では、生成した励起子は速やかに基底状態へと輻射失活可能

であるためＴＴＡが起こりづらく発光性を維持することができる（図８Ｂ参照。）。そのため、低電流密度下駆動と近しい状態で発光可能であり、加速係数は１に近くなる。

[0066] （３）再結合位置による発光性低減抑制

高電流密度下などでの駆動により、キャリアバランスが崩れＨＴＬ及びＥＴＬのいずれかの界面近くで発光してしまう場合、従来技術では（２）同様ＴＴＡなどの相互作用による無輻射失活過程を引き起こす（図８Ａ参照。）。一方、本発明では、再結合位置は従来技術同様界面に寄ってしまった際にも、フェルスターエネルギー移動により蛍光発光性化合物へとエネルギー移動が可能であるため、従来技術よりも発光領域を広く使うことができ、励起子密度の緩和が可能となる（図８Ｂ参照。）。加えて、蛍光発光性化合物へとエネルギー移動することで励起子滞留時間を大幅に短寿命化できるため、更に無輻射失活を引き起こしにくくなる。

[0067] （４）素子駆動中の発光位置変動による発光性低減抑制

初期状態では理想の発光位置で再結合していた場合でも、素子駆動中に通電や駆動の熱により膜質が変動し、キャリアバランスが変わることで、上記（３）で述べたような発光性が低減することがある（図８Ａ参照。）。本発明では、上記（３）で述べたように、駆動中に再結合位置が変動した際にも発光領域を広く使うことができるだけでなく、励起子の排出を速やかに行うことが可能であるために、駆動中の再結合位置の変動に起因して発光性が低減することの抑制にも大きく効果を発現する（図８Ｂ参照。）。

図面の簡単な説明

[0068] [図1]従来の緑色発光性金属錯体と、青色蛍光発光性化合物とを併用した場合におけるエネルギー準位を示す図（蛍光増感が無い場合）

[図2]従来のリン光発光性金属錯体を用いて蛍光増感する場合におけるリン光発光性金属錯体と蛍光発光性化合物とのエネルギー準位を示す図

[図3]従来のリン光発光性金属錯体を用いて蛍光増感する場合におけるリン光発光性金属錯体と蛍光発光性化合物、消光物質とのエネルギー準位を示す図

[図4]コア・シェル型ドーパントと蛍光発光性化合物との関係及び通常のドーパント（リン光発光性金属錯体）と蛍光発光性化合物との関係を説明する概念図

[図5]緑色発光性コア・シェル型ドーパントと青色蛍光発光性化合物とを併用した場合におけるエネルギー準位を示す図（蛍光増感が無い場合）

[図6]コア・シェル型ドーパントを用いて蛍光増感する場合における、コア・シェル型ドーパントと蛍光発光性化合物とのエネルギー準位を示す図

[図7]コア・シェル型ドーパントを用いて蛍光増感する場合における、コア・シェル型ドーパントと蛍光発光性化合物、消光物質とのエネルギー準位を示す図

[図8A]従来の有機ＥＬ素子の発光層内における発光を説明する概略図

[図8B]本発明に係る有機ＥＬ素子の発光層内における発光を説明する概略図

[図9]本発明の有機ＥＬ素子を用いた表示装置の一例を示した概略斜視図

[図10]図９に示す表示部Ａの構成の一例を示した概略斜視図

[図11]本発明の有機ＥＬ素子を用いた照明装置の一例を示した概略斜視図

[図12]本発明の有機ＥＬ素子を用いた照明装置の一例を示した概略断面図

[図13]本発明の可撓性有機ＥＬ素子を用いた照明装置の一例を示した概略断面図

発明を実施するための形態

[0069] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、陰極及び当該陰極と当該陽極との間に備えられた一つ又は複数の有機機能層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機機能層が、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有し、当該リン光発光性金属錯体が、前記一般式（１）で表される構造を有する化合物であり、かつ、当該リン光発光性金属錯体が、前記式（ａ）を満たすことを特徴とする。この特徴は、下記各実施態様に共通する又は対応する技術的特徴である。

[0070] 実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記一般式（２）におけるＬ′が、非共役連結基を表すことが、高発光効率かつ高寿命で発光でき

る有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる観点から、好ましい。また高発光効率かつ高寿命で蛍光増感して蛍光発光できるという観点でも好ましい。

[0071] さらに、前記一般式（１）における環Z_1と環Z_2とで表される配位子が、三つ以上の置換基を有することが好ましい。これにより、高発光効率かつ高寿命で蛍光発光できる有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。また高発光効率かつ高寿命で蛍光増感して蛍光発光できるという観点でも好ましい。

[0072] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、陰極及び当該陰極と当該陽極との間に備えられた一つ又は複数の有機機能層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機機能層が、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有し、当該リン光発光性金属錯体が、前記一般式（３）～（５）のいずれかで表される化学構造を有する化合物であり、かつ、当該リン光発光性金属錯体が、前記式（ｂ）を満たしている。

[0073] 実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記一般式（３）における環Z_3と
環Z_4とで表される配位子、前記一般式（４）における環Z_5と環Z_6とで表される配位子
又は前記一般式（５）における環Z_7と環Z_8とで表される配位子が、三つ以上の置換基を有することが、高発光効率かつ高寿命で発光できる有機エレクトロルミネッセンス素子が得られることから、好ましい。また高発光効率かつ高寿命で蛍光増感して蛍光発光できるという観点でも好ましい。

[0074] また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記リン光発光性金属錯体の発光スペクトルと前記蛍光発光性化合物の吸収スペクトルの間に重なりを有していることが、高発光効率かつ高寿命で蛍光発光できる有機エレクトロルミネッセンス素子が得られるという観点から、好ましい。

[0075] また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記リン光発光性金属錯体及び前記蛍光発光性化合物が、前記式（ｃ）又は式（ｄ）の少なくとも一方

を満たすことが、高発光効率かつ高寿命で発光できる有機エレクトロルミネッセンス素子が得られるという観点から、好ましい。また高発光効率かつ高寿命で蛍光増感して蛍光発光できるという観点でも好ましい。

[0076] 本発明の実施態様としては、ＪＩＳ　Ｋ　７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された水蒸気透過度が０．００１～１ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）の範囲内で、かつＪＩＳ　Ｋ　７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が０．００１～１ｍＬ／（ｍ^2・ｄａｙ）までの範囲内のガスバリアー層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であることができる。

このように、本発明によれば、このようなガスバリアー性のあまり高くないガスバリアー層を有する場合でも実用に耐えることができるため、コストを抑えることができる。

本発明の有機材料用組成物は、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有する有機材料用組成物であって、当該リン光発光性金属錯体が、前記一般式（１）で表される構造を有する化合物であり、かつ、当該リン光発光性金属錯体が、前記式（ａ）を満たしている。

また、本発明の有機材料用組成物は、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有する有機材料用組成物であって、当該リン光発光性金属錯体が、前記一般式（３）～（５）のいずれかで表される化学構造を有する化合物であり、かつ、当該リン光発光性金属錯体が、前記式（ｂ）を満たしている。

上記有機材料用組成物は、有機機能層に含有させることができる。

[0077] 以下、本発明とその構成要素及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

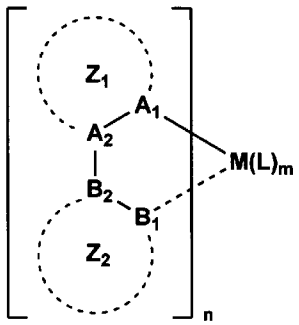
≪本発明の第１の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の概要≫

本発明の第１の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、陰極及び当該陰極と当該陽極との間に備えられた一つ又は複数の有機機

能層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機機能層が、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有し、当該リン光発光性金属錯体が、下記一般式（１）で表される構造を有する化合物であり、かつ、当該リン光発光性金属錯体が、下記式（ａ）を満たすことを特徴とする。

[0078] [化5]

一般式(1)



[0079] 〔前記一般式（１）において、Ｍは、Ｉｒ又はＰｔを表す。A_1、A_2、B_1及びB_2は、それぞれ独立に炭素原子又は窒素原子を表す。環Z_1は、A_1及びA_2と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は５員若しくは６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。環Z_2は、B_1及びB_2と共に形成される５員若しくは６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。A_1とＭとの結合及びB_1とＭとの結合は、一方が配位結合であり、他方は共有結合を表す。環Z_1及び環Z_2は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいが、下記一般式（２）で表される置換基を少なくとも一つ有する。環Z_1及び環Z_2の置換基が、結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_1と環Z_2とで表される配位子同士が連結していてもよい。Ｌは、Ｍに配位したモノアニオン性の二座配位子を表し、置換基を有していてもよい。ｍは、０～２の整数を表す。ｎは、１～３の整数を表す。ＭがＩｒの場合のｍ＋ｎは３であり、ＭがＰｔの場合のｍ＋ｎは２である。ｍ又はｎが２以上のとき、環Z_1と環Z_2とで表される配位子又はＬは各々同じでも異なっていてもよく、環Z_1と環Z_2とで表される配位子とＬとは連結していてもよい。

[0080] 一般式（２）

＊－Ｌ′－（ＣＲ$_2$）$_{n'}$－Ａ

〔前記一般式（２）において、記号＊は、前記一般式（１）における環Ｚ$_1$又は環Ｚ$_2$との連結箇所を表す。Ｌ′は、単結合又は連結基を表す。Ｒは、水素原子又は置換基を表す。ｎ′は、３以上の整数を表す。複数のＲは、同じでも異なっていてもよい。Ａは、水素原子又は置換基を表す。〕

[0081] 式（ａ）：｛Ｖ$_{all}$／Ｖ$_{core}$｝＞２

〔前記式（ａ）において、Ｖ$_{all}$は、環Ｚ$_1$及び環Ｚ$_2$に結合する置換基を含めた前記一般式（１）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３及びｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２及びｍ＝０と仮定する。Ｖ$_{core}$は、Ｖ$_{all}$の分子体積を表す前記化学構造から環Ｚ$_1$及び環Ｚ$_2$に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Ｚ$_1$と環Ｚ$_2$とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、Ｖ$_{all}$及びＶ$_{core}$は、前記式（ａ）を満たす。〕

[0082] ＜第１の実施形態に係るリン光発光性金属錯体＞

本発明の第１の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、リン光発光性金属錯体を含有することを特徴とする。また、当該リン光発光性金属錯体が、前記一般式（１）で表される化学構造を有する化合物であることを特徴とする。

（第１の実施形態に係るリン光発光性金属錯体の化学構造）

第１の実施形態に係るリン光発光性金属錯体は、前記一般式（１）で表される化学構造を有する。

[0083] 第１の実施形態に係るリン光発光性金属錯体は、前記一般式（２）で表される炭素数３以上の直鎖アルキレン構造を環Ｚ$_1$又は環Ｚ$_2$に有することによって、発光中心であるコア部と消光物質との間に物理的距離を設け、消光物質へのエネルギーの移動を抑制することができる。

[0084] 消光物質へのエネルギーの移動をより抑制する観点から、前記一般式（２）のｎ′は４以上の整数が好ましく、６以上の整数がより好ましい。

[0085] 第１の実施形態に係るリン光発光性金属錯体は、前記一般式（２）のＬ′が非共役連結基であることが好ましい。Ｌ′を非共役連結基とすることで、ＨＯＭＯ（最高被占分子軌道）部及びＬＵＭＯ（最低空分子軌道）部が中心金属、環Z_1及び環Z_2に局在化しやすくなる。

[0086] すなわち、シェル部を形成する置換基部分へのＨＯＭＯ部及びＬＵＭＯ部の非局在化を抑制することができる。その結果、発光中心であるコア部と消光物質との間に物理的距離を十分に設けることができる。したがって、高発光効率かつ高寿命で発光できる効果をより大きくできる。また高発光効率かつ高寿命で蛍光増感して蛍光発光できるという効果もより大きくできる。

[0087] ここで、非共役連結基とは、連結基が単結合（一重結合ともいう。）と二重結合の繰り返しによって表記できない場合又は連結基を構成する芳香環同士の共役が立体的に切断されている場合を意味する。例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基等である。また、芳香環に置換した置換基による立体障害等により、二つの芳香環の平面構造が直交した化学構造を有する場合も、芳香環同士の共役が立体的に切断されているとする。

第１の実施形態に係るリン光発光性金属錯体は、一般式（１）における環Z_1と環Z_2とで表される配位子が、三つ以上の置換基を有することが、高発光効率かつ高寿命で発光できる観点から好ましい。ｎが２以上の場合、各配位子が三つ以上の置換基を有することが、好ましい。

[0088] このような構成とすることにより、発光中心であるコア部に対して３次元的にシェル部を形成することができ、全方位において消光物質との物理的距離を設けることができる。

[0089] 前記一般式（１）における置換基（一般式（２）で表される置換基以外）、一般式（２）のＲの置換基、Ａの置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、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、ビフェニリル基等）、芳香族複素環基（例えば、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジニル基、トリアジル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基（例えば、１，２，４－トリアゾール－１－イル基、１，２，３－トリアゾール－１－イル基等）、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、アザカルバゾリル基（前記カルバゾリル基のカルバゾール環を構成する炭素原子の任意の一つ以上が窒素原子で置き換わったものを示す）、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等）、複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、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、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシ

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

、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、２－エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、２－ピリジルスルフィニル基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、２－エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等）、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、２－ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、２－エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、２－ピリジルアミノ基等）、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、メルカプト基、シリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等）、ホスホノ基等が挙げられる。

[0090] 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く、更に、これらの置換基は複数が互いに結合して環構造を形成してもよい。

[0091] 一般式（２）のＬ′の連結基としては、特に制限はないが、例えば、置換若しくは無置換の炭素数１～１２のアルキレン基、置換若しくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリーレン基、環形成原子数５～３０のヘテロアリーレン基又はこれらの組み合わせからなる二価の連結基等が挙げられる。

[0092] そして、炭素数１～１２のアルキレン基は、直鎖状であっても分岐構造を有していてもよく、また、シクロアルキレン基のように環状構造であってもよい。また、環形成炭素数６～３０のアリーレン基は、非縮合であっても縮合環であってもよい。

[0093] 環形成炭素数６～３０のアリーレン基としては、例えば、ｏ－フェニレン

基、ｍ－フェニレン基、ｐ－フェニレン基、ナフタレンジイル基、フェナントレンジイル基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、クォーターフェニレン基、トリフェニレンジイル基、フルオレンジイル基等が挙げられる。

[0094] 環形成原子数５～３０のヘテロアリーレン基としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピペリジン環、トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、インドール環、イソインドール環、ベンゾイミダゾール環、フラン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、シロール環、ベンゾシロール環、ジベンゾシロール環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、アクリジン環、フェナジン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、フェノキサチイン環、ピリダジン環、アクリジン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾジフラン環、チエノチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、ベンゾジチオフェン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キニンドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、アントラジン環、ペリミジン環、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ベンゾジチオフェン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフェン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフェン環、アントラジチオフェン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、ナフトチオフェン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（カルバゾール環を構成する炭素原子の任意の二つ以上が窒素原子で置き換わったものを表す）、アザジベンゾフラン環（ジベンゾフラン環を構成する炭素原子の任意の一つ以上が窒素原子で置き換わったものを表す）、アザジベンゾチオフェン環（ジベンゾチオフェン環を構成する炭素原子の任意の一つ以上が窒素原子で置き換わったものを表す）、インドロカルバゾール環、インデノインドール環、等から水素原子を二つ除くことにより導かれる二価の基が挙げられる。

[0095] より好ましいヘテロアリーレン基としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピペリジン環、トリアジン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環等から水素原子を二つ除くことにより導かれる二価の基が挙げられる。

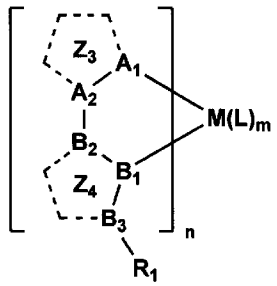
[0096] これらの連結基は、前記した置換基によって置換されていてもよい。

[0097] ≪本発明の第２の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の概要≫

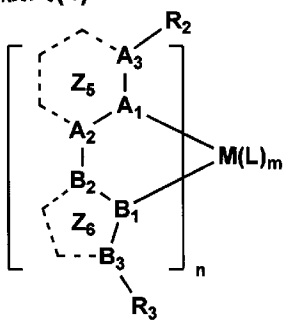
本発明の第２の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、陰極及び当該陰極と当該陽極との間に備えられた一つ又は複数の有機機能層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機機能層が、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有し、当該リン光発光性金属錯体が、下記一般式（３）～（５）のいずれかで表される化学構造を有する化合物であり、かつ、当該リン光発光性金属錯体が、下記式（ｂ）を満たすことを特徴とする。

[0098] [化6]

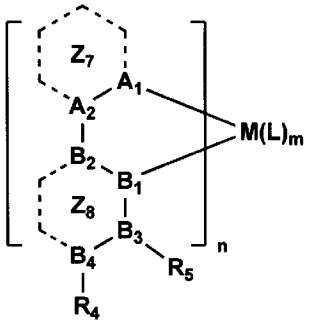
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



[0099] 〔前記一般式（３）～（５）において、Ｍは、Ｉｒ又はＰｔを表す。A_1～A_3及びB_1～B_4は、それぞれ独立に炭素原子又は窒素原子を表す。A_1とＭとの結合及びB_1とＭとの結合は、一方が配位結合であり、他方は共有結合を表す。Ｌは、Ｍに配位したモノアニオン性の二座配位子を表し、置換基を有していてもよい。ｍは、０～２の整数を表す。ｎは、１～３の整数を表す。ＭがＩｒの場合のｍ＋ｎは、３であり、ＭがＰｔの場合のｍ＋ｎは、２である。ｍ又はｎが２以上のとき、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで

表される配位子、環Z_7と環Z_8とで表される配位子又はＬは、各々同じでも異なっていてもよく、これらの配位子とＬとは互いに連結していてもよい。

[0100] 前記一般式（３）において、環Z_3は、A_1及びA_2と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。環Z_4は、B_1～B_3と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。R_1は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_3及び環Z_4はR_1以外に置換基を有していてもよく、環Z_3及び環Z_4の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_3と環Z_4とで表される配位子同士が連結していてもよい。

[0101] 前記一般式（４）において、環Z_5は、A_1～A_3と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表し、環Z_6は、B_1～B_3と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。R_2及びR_3は、各々水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_5及び環Z_6は、R_2及びR_3以外に置換基を有していてもよく、環Z_5及び環Z_6の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_5と環Z_6とで表される配位子同士が連結していてもよい。

[0102] 前記一般式（５）において、環Z_7は、A_1及びA_2と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。環Z_8は、B_1～B_4と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。R_4及びR_5は、それぞれ水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_7及び環Z_8は、R_4及びR_5以外に置換基を有していてもよく、環Z_7及び環Z_8の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_7と環Z_8とで表される配位子同士が連結していてもよい。〕

[0103] 式（ｂ）：$\{V_{all}/V_{core}\}>2$

〔前記式（ｂ）において、V_{all}は、環Z_3～環Z_8に結合する置換基を含めた一般式（３）～（５）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。

ただし、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３、ｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２、ｍ＝０と仮定する。V_{core}は、V_{all}の分子体積を表す前記化学構造から環Z_3～環Z_8に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで表される配位子及び環Z_7と環Z_8とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}及びV_{core}は、前記式（ｂ）を満たす。〕

[0104] ＜第２の実施形態に係るリン光発光性金属錯体＞

本発明の第２の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、リン光発光性金属錯体を含有することを特徴とする。また、当該リン光発光性金属錯体が、前記一般式（３）～一般式（５）の化学構造を有する化合物であることを特徴とする。

（第２の実施形態に係るリン光発光性金属錯体の化学構造）

第２の実施形態に係るリン光発光性金属錯体は、前記一般式（３）～（５）で表される化学構造を有する化合物である。

[0105] 第２の実施形態に係るリン光発光性金属錯体は、前記一般式（３）～（５）のR_1～R_5に炭素数２以上の置換基を有することによって、発光中心であるコア部と消光物質との間に物理的距離を設け、消光物質へのエネルギーの移動を抑制することができる。したがって、高発光効率かつ高寿命で発光することができる。また高発光効率かつ高寿命で蛍光増感して蛍光発光することもできる。

[0106] 消光物質へのエネルギーの移動をより抑制するため、前記の置換基は炭素数３以上の置換基であることが好ましく、炭素数４以上の置換基であることがより好ましい。

[0107] 第２の実施形態に係るリン光発光性金属錯体は、一般式（３）における環Z_3と環Z_4とで表される配位子、一般式（４）における環Z_5と環Z_6とで表される配位子又は一般式（５）における環Z_7と環Z_8とで表される配位子が、三つ以上の置換基を有することが好ましい。ｎが２以上の場合は、各配位子が

三つ以上の置換基を有することが好ましい。

[0108] このような化学構造とすることにより、発光中心であるコア部に対して３次元的にシェル部を形成することができ、全方位において消光物質との物理的距離を設けることができる。

[0109] なお、一般式（３）～（５）における置換基は、一般式（１）の置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。

＜本発明に係るリン光発光性金属錯体（コア・シェル型ドーパント）の分子体積＞

本発明に係るリン光発光性金属錯体（第１の実施形態及び第２の実施形態に係るリン光発光性金属錯体）は、前記の特定の化学構造を有し、かつ、下記式（ａ）又は式（ｂ）を満たすことを特徴とする。

[0110] 第１の実施形態である一般式（１）で表される化学構造を有するリン光発光性金属錯体の場合には、

式（ａ）：｛V_{all}／V_{core}｝＞２

〔前記式（ａ）において、V_{all}は、環Z_1及び環Z_2に結合する置換基を含めた前記一般式（１）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３及びｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２及びｍ＝０と仮定する。V_{core}は、V_{all}の分子体積を表す前記化学構造から環Z_1及び環Z_2に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Z_1と環Z_2とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}及びV_{core}は、前記式（ａ）を満たす。〕を満たし、

第２の実施形態である一般式（３）～（５）で表される化学構造を有するリン光発光性金属錯体の場合には、

式（ｂ）：｛V_{all}／V_{core}｝＞２

〔前記式（ｂ）において、V_{all}は、環Z_3～環Z_8に結合する置換基を含めた一般式（３）～（５）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３、ｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合には

ｎ＝２、ｍ＝０と仮定する。V_{core}は、V_{all}の分子体積を表す前記化学構造から環Z_3～環Z_8に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで表される配位子及び環Z_7と環Z_8とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}及びV_{core}は、前記式（ｂ）を満たす。〕を満たす。

[0111] 前記式（ａ）又は式（ｂ）において、V_{all}は、各一般式（１）、（３）～（５）において、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３、ｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２、ｍ＝０と仮定するとともに、環Z_1～環Z_8に結合する置換基を含めた構造の分子体積を表す。

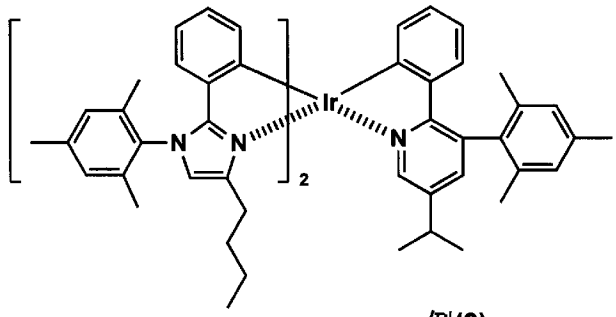
[0112] 一方、V_{core}は、V_{all}の分子体積を表す前記化学構造から環Z_1～環Z_8に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造の分子体積を表す。また、環Z_1～環Z_8が芳香族縮合環である場合、V_{core}は前記芳香族縮合環に結合する置換基を水素原子と置換した構造の分子体積を表す。

[0113] ただし、V_{all}は、環Z_1と環Z_2とで表される配位子、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで表される配位子及び、環Z_7と環Z_8とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}、V_{core}は、前記式（ａ）又は式（ｂ）を満たす必要がある。具体的には、以下のとおりである。

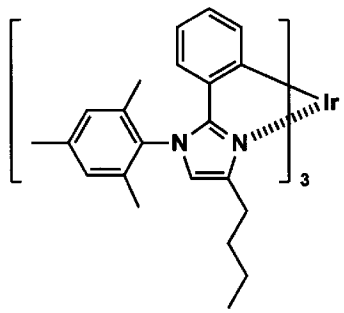
[0114] 下記例（１）のように、一般式（４）の環Z_5と環Z_6、一般式（５）の環Z_7と環Z_8で表される配位子がそれぞれ存在する発光性金属錯体の場合、ｎ＝３、ｍ＝０と仮定した化学構造としては、下記例（２）、下記例（３）の二つの化学構造が考えられる。下記例（２）の化学構造の分子体積をV_{all}、下記例（３）の化学構造の分子体積をV_{all2}とすると、下記例（２）の化学構造のV_{core}は下記例（４）で表される化学構造の化合物の分子体積であり、下記例（３）の化学構造のV_{core}は下記例（５）で表される化学構造の化合物の分子体積（V_{core2}と定義する）である。そして、V_{all}／V_{core}、V_{all2}／V_{core2}はいずれも前記式（ｂ）を満たす必要がある。

[0115] [化7]

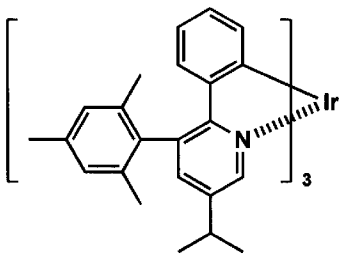
例(1)



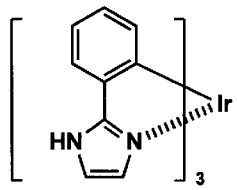
例(2)



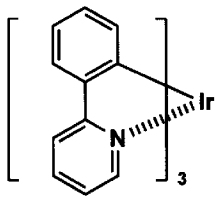
例(3)



例(4)



例(5)



[0116] なお、V_{all}、V_{core}は、詳細には、ファンデルワールス分子体積であり、分子描画ソフト、例えば、Ｗｉｎｍｏｓｔｏｒ（株式会社クロスアビリティ製）によって算出することができる。

本発明に係るリン光発光性金属錯体は、V_{core}に対するV_{all}の体積比率（V_{all}／V_{core}）が２より大きい。体積比率（V_{all}／V_{core}）が、２．５以上であることが、高発光効率かつ高寿命で発光できる観点から好ましい。また高発光効率かつ高寿命で蛍光増感して蛍光発光できるという観点でも好ましい。

[0117] リン光発光性金属錯体を前記体積比率が大きくなるように分子設計することにより、コア・シェル型ドーパントから消光物質へのエネルギーの移動を好適に抑制することができる。

[0118] 前記体積比率の上限は、特に限定されないものの、製造容易性の観点から、５以下が好ましく、３以下がより好ましい。

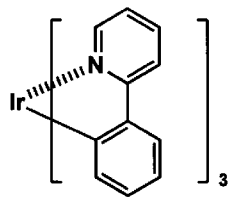
[0119] 例えば、下記例（６）のように、緑色リン光発光する錯体として周知である Ｉｒ（ｐｐｙ）$_3$は、シェル部を有していないため、V_{all}／V_{core}が２以下となる。詳細には、V_{all}＝V_{core}＝０．４５００４ｎｍ^{3}であり、V_{all}／V_{core}＝１となる。

[0120] 一方、下記例（７）のように、Ｉｒ（ｐｐｙ）$_3$に対して前記一般式（２）を満たす置換基を導入してシェル部を備えた金属錯体は、V_{all}／V_{core}が２を超える。詳細には、

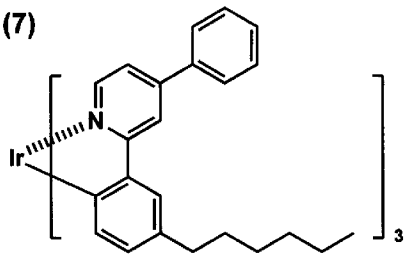
V_{all}＝０．９６００５ｎｍ^3、V_{core}＝０．４５００４ｎｍ^{3}であり、V_{all}／V_{core}＝２．１３となる。

[0121] [化8]

例(6)



例(7)



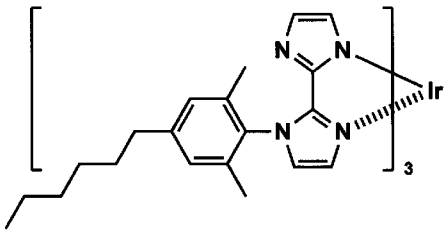
[0122] 本発明に係るリン光発光性金属錯体は、上記のように前記式（ａ）又は式（ｂ）を満たし、コア部とシェル部とから構成される「コア・シェル型ドーパント」である。

[0123] 以下、本発明に係る発光性金属錯体の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

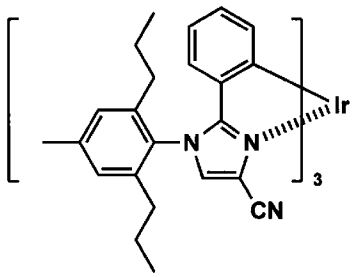
[0124]

[化9]

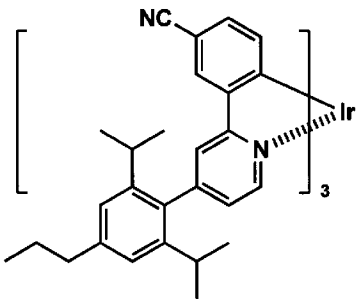
CD−1



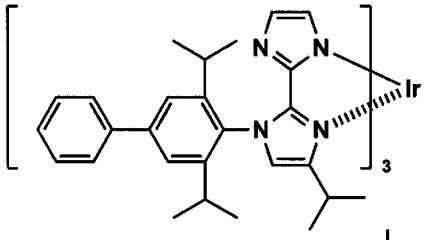
CD−2



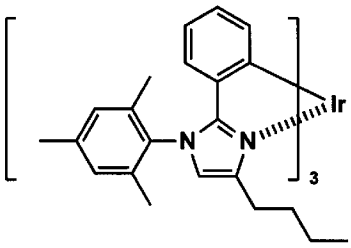
CD−3



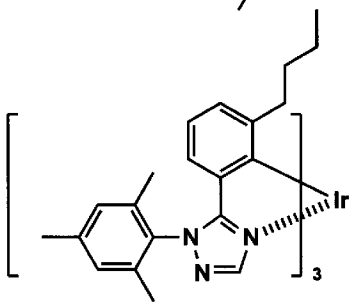
CD−4



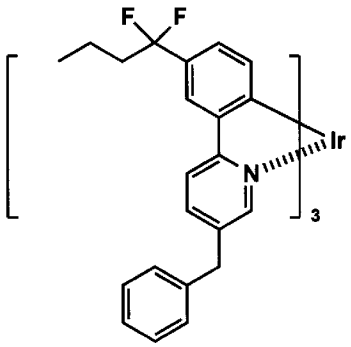
CD−5



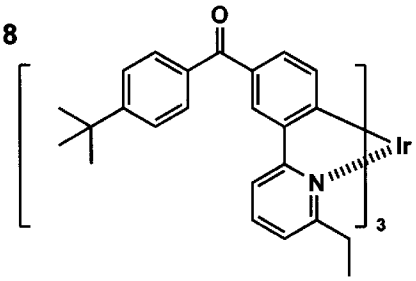
CD−6



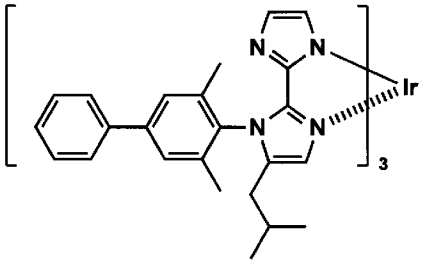
CD−7



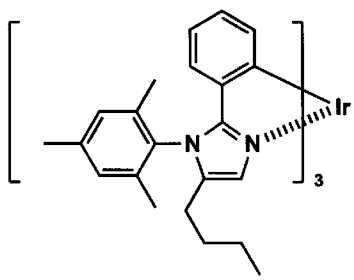
CD−8



CD−9



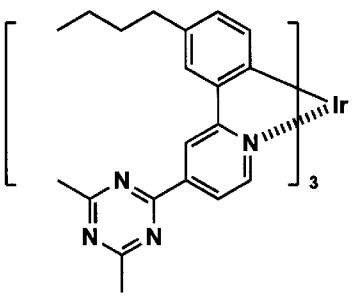
CD−10



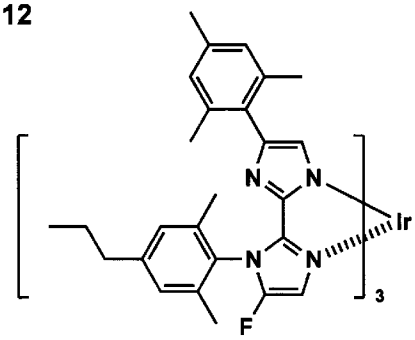
[0125]

[化10]

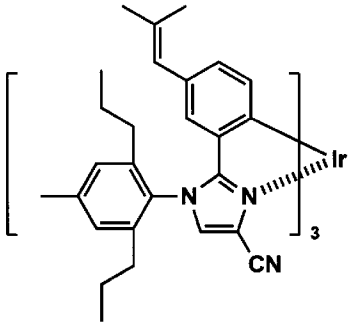
CD−11



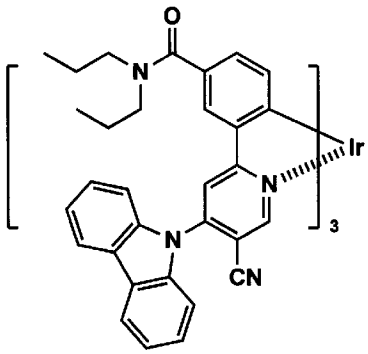
CD−12



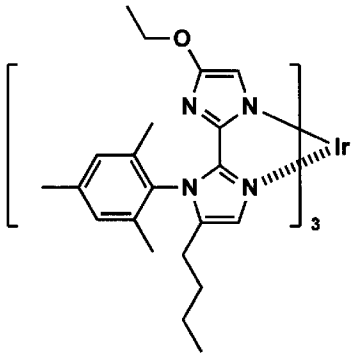
CD−13



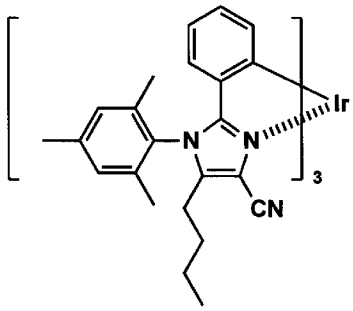
CD−14



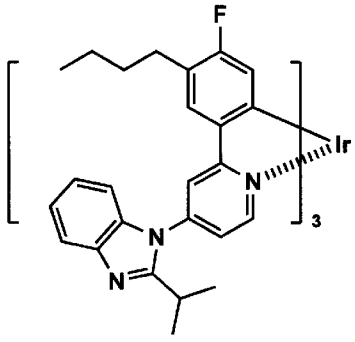
CD−15



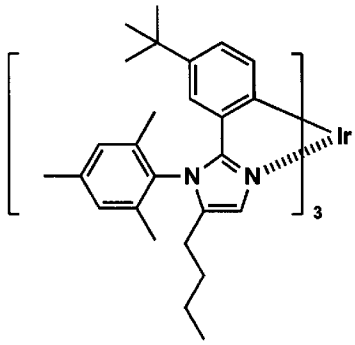
CD−16



CD−17



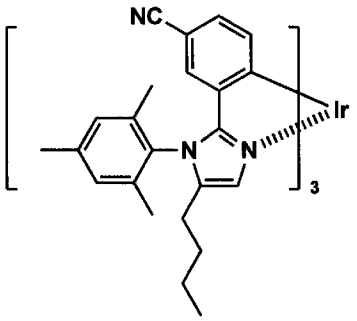
CD−18



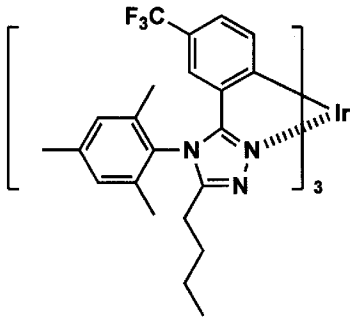
[0126]

[化11]

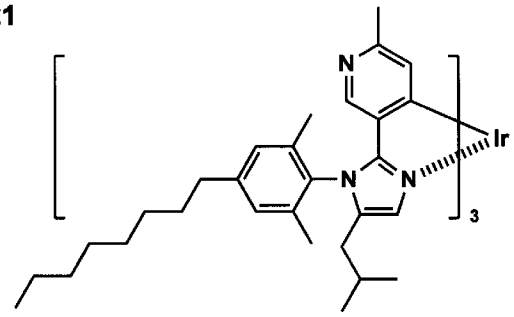
CD−19



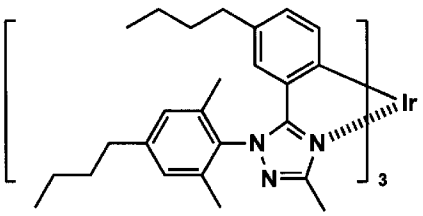
CD−20



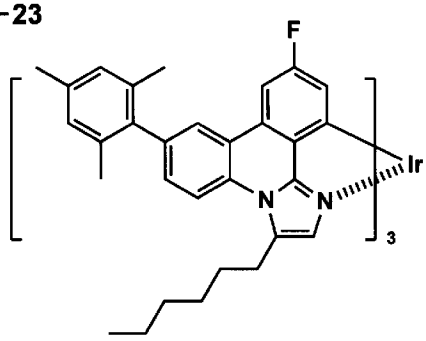
CD−21



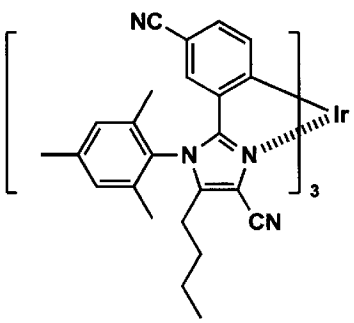
CD−22



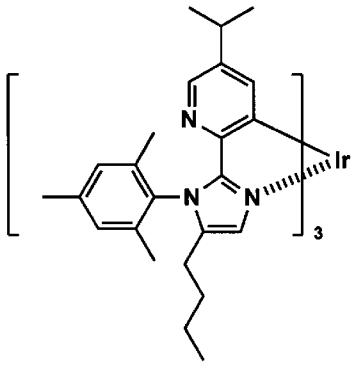
CD−23



CD−24



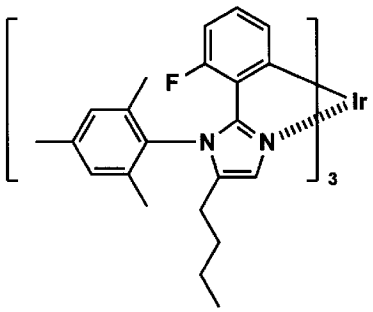
CD−25



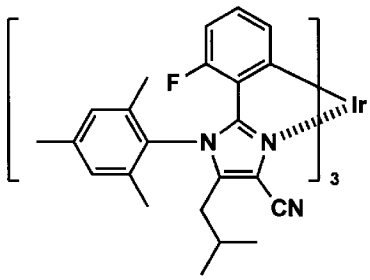
[0127]

[化12]

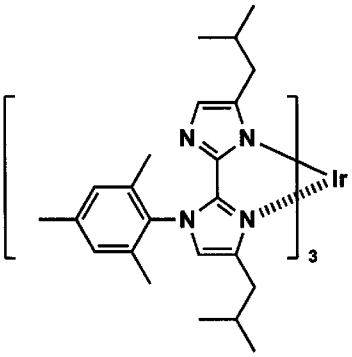
CD−26



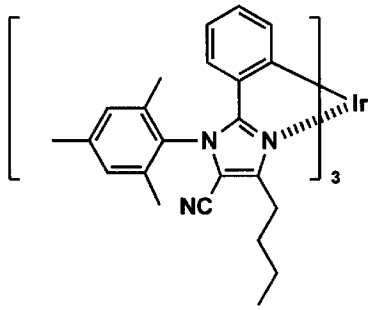
CD−27



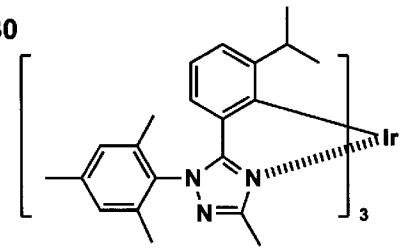
CD−28



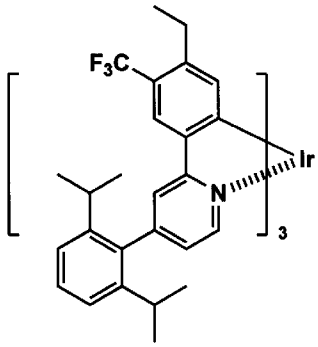
CD−29



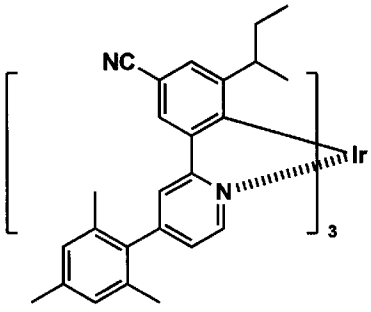
CD−30



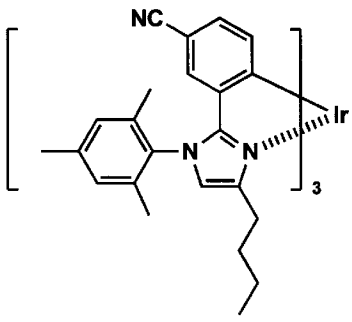
CD−31



CD−32



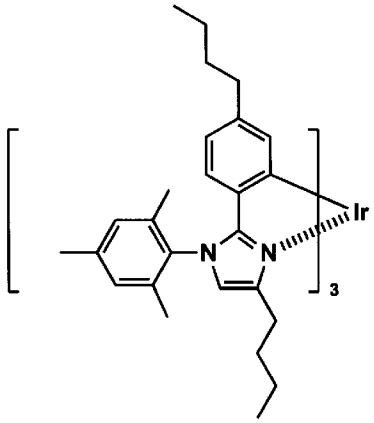
CD−33



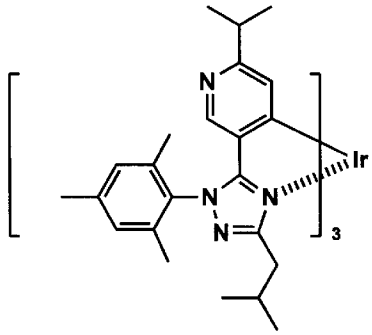
[0128]

[化13]

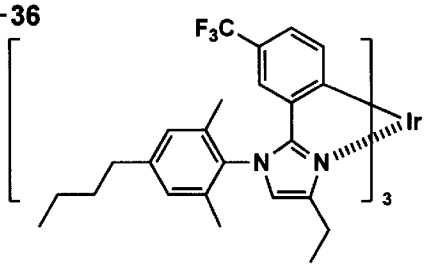
CD−34



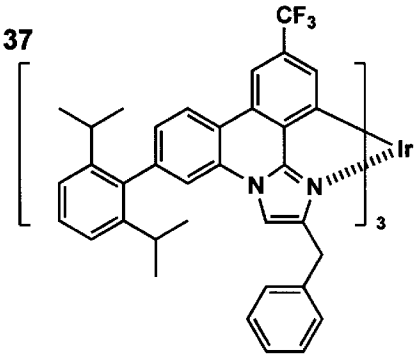
CD−35



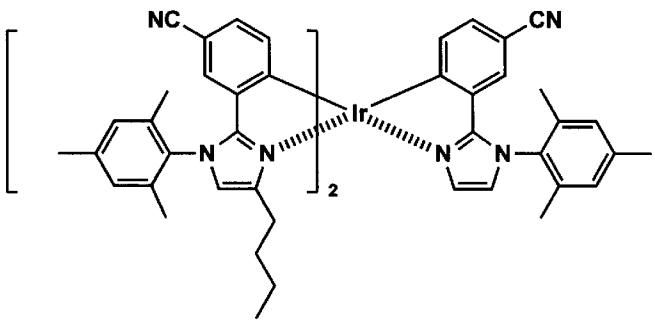
CD−36



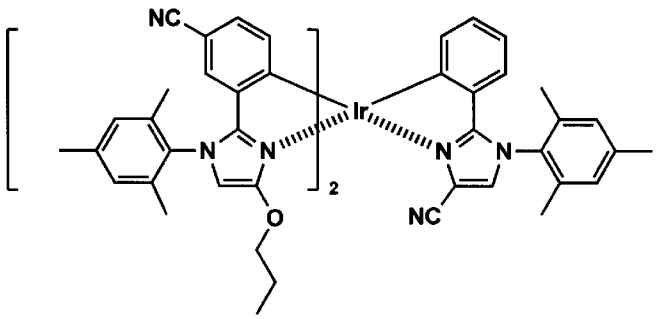
CD−37



CD−38



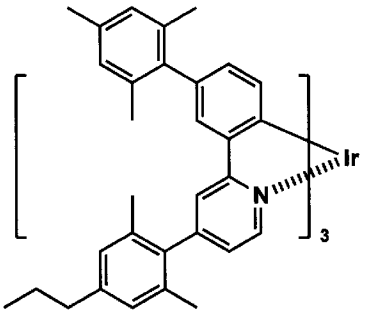
CD−39



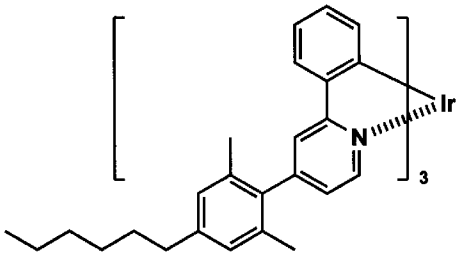
[0129]

[化14]

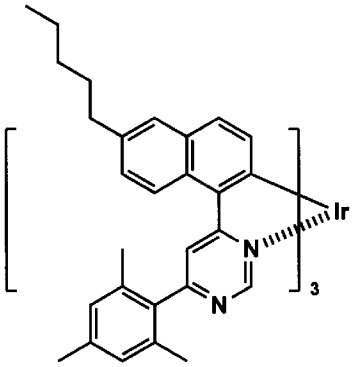
CD−40



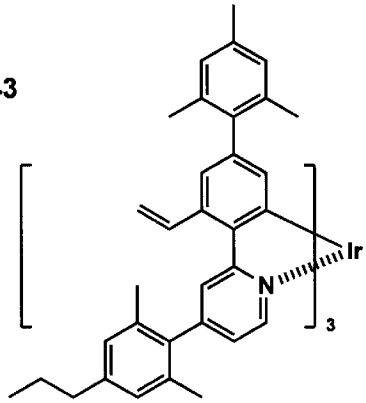
CD−41



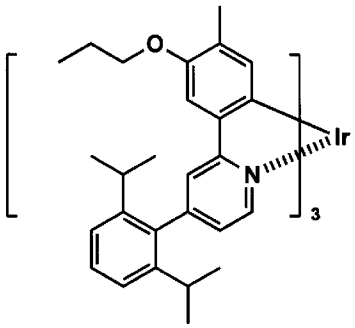
CD−42



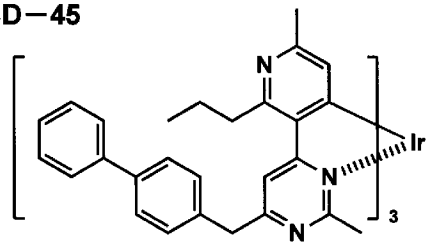
CD−43



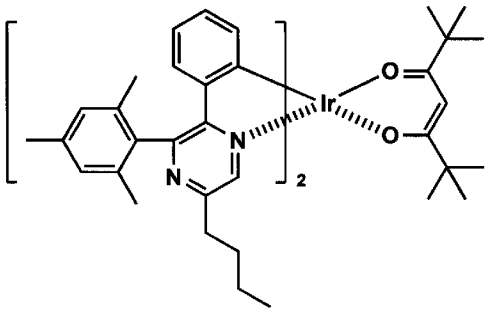
CD−44



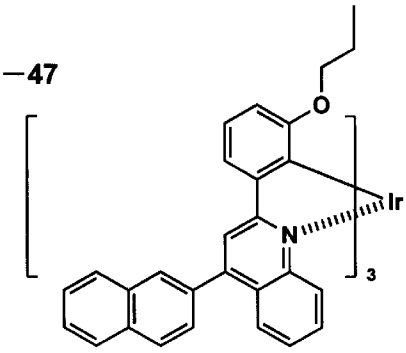
CD−45



CD−46



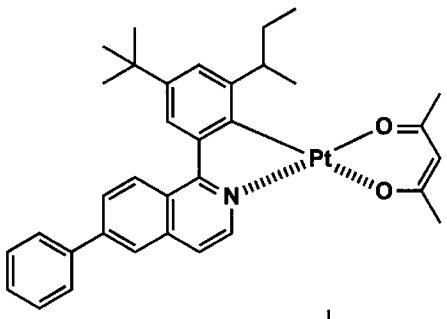
CD−47



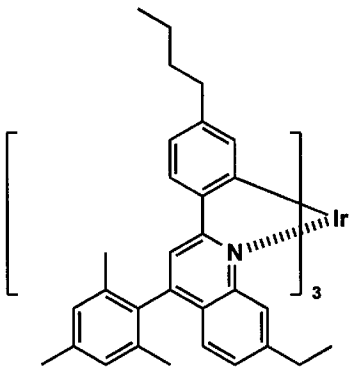
[0130]

[化15]

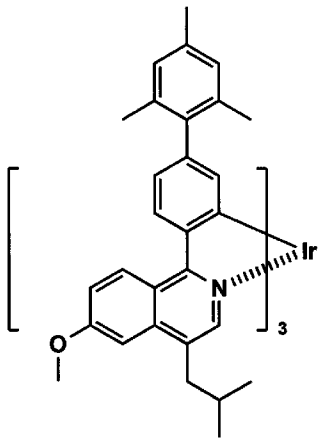
CD－48



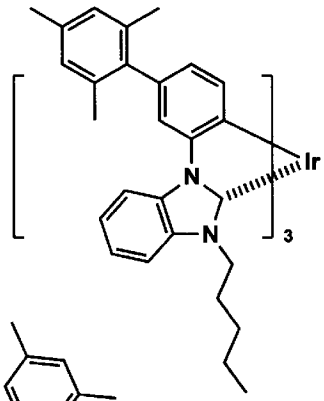
CD－49



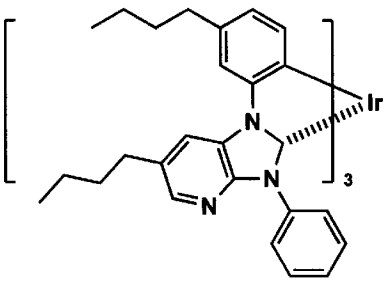
CD－50



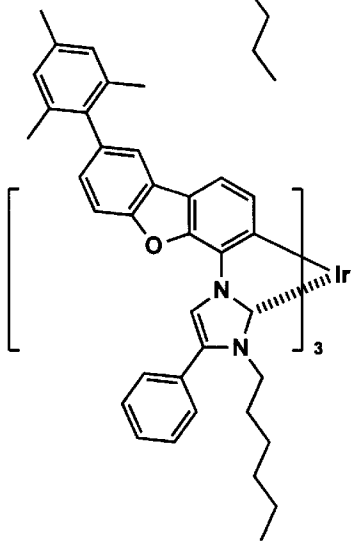
CD－51



CD－52



CD－53



[0131] 本発明に係るリン光発光性金属錯体の分子量に特に制限はない。

[0132] 本発明に係るリン光発光性金属錯体は、有機機能層中に１～５０質量％の範囲内で含有されることが、好ましい。

＜蛍光発光性化合物＞

本発明に用いられる蛍光発光性化合物は、一重項励起状態からの発光が可能な化合物であり、一重項励起状態からの発光が観測される限り特に限定さ

れない。

[0133] 本発明に用いられる蛍光発光性化合物としては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、アリールアセチレン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ホウ素錯体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、シアニン誘導体、クロコニウム誘導体、スクアリウム誘導体、オキソベンツアントラセン誘導体、フルオレセイン誘導体、ローダミン誘導体、ピリリウム誘導体、ポリチオフェン誘導体、又は希土類錯体系化合物等が挙げられる。

[0134] また、近年では遅延蛍光を利用した発光性ドーパントも開発されており、これらを用いてもよい。

[0135] 遅延蛍光を利用した発光性ドーパントの具体例としては、例えば、国際公開第２０１１／１５６７９３号、特開２０１１－２１３６４３号公報、特開２０１０－９３１８１号公報等に記載の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

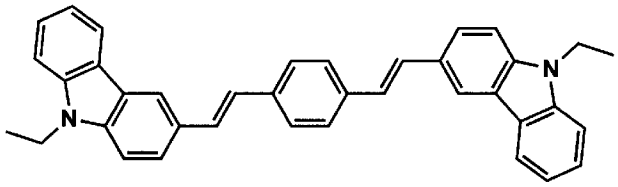
[0136] 本発明に係る蛍光発光性化合物の分子量に特に制限はない。

[0137] 本発明に係る蛍光発光性化合物の一例を以下に挙げるが、これに限るものではない。

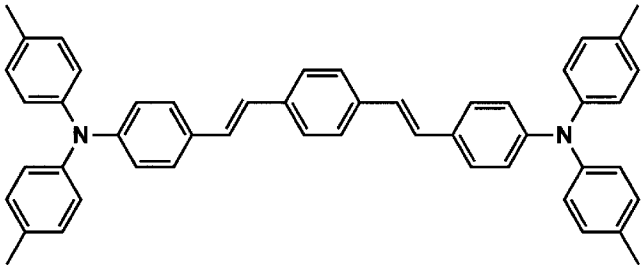
[0138]

[化16]

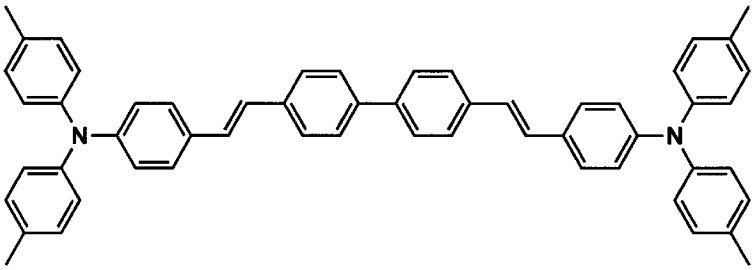
A−1



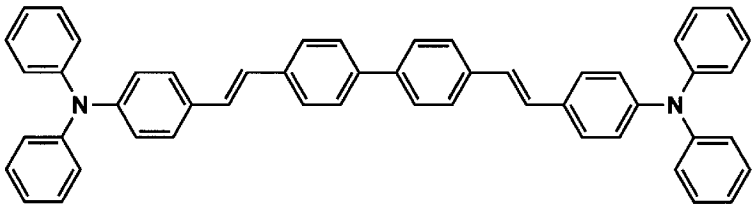
A−2



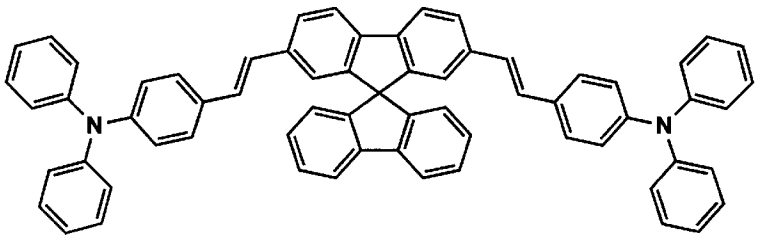
A−3



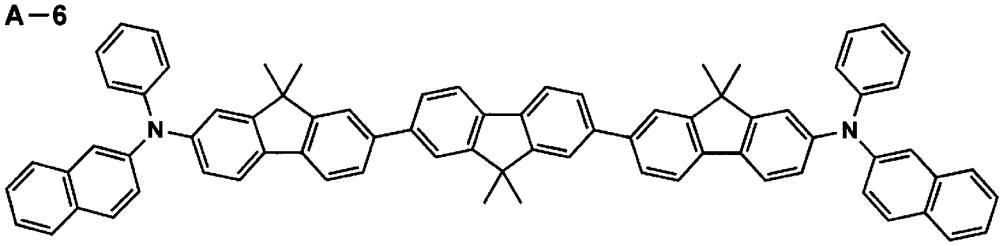
A−4



A−5



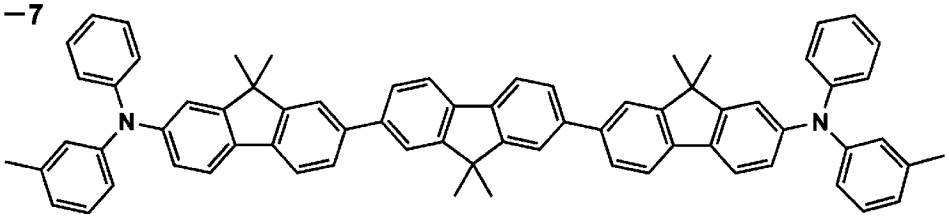
A−6



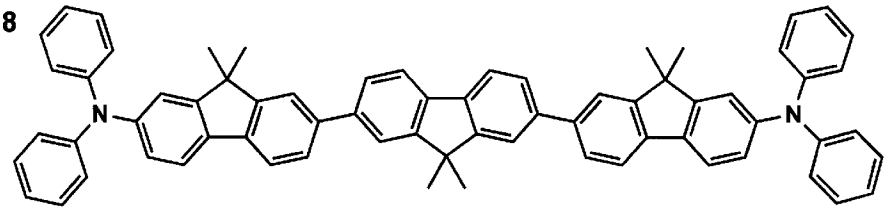
[0139]

[化17]

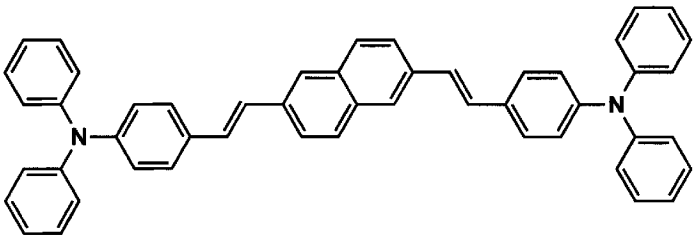
A−7



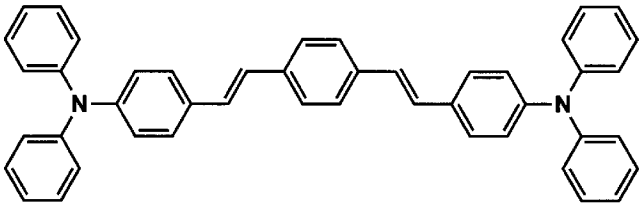
A−8



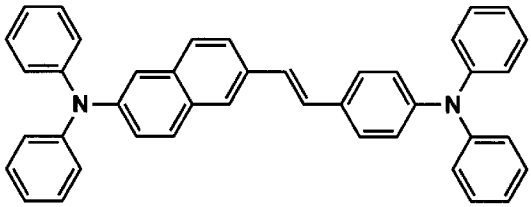
A−9



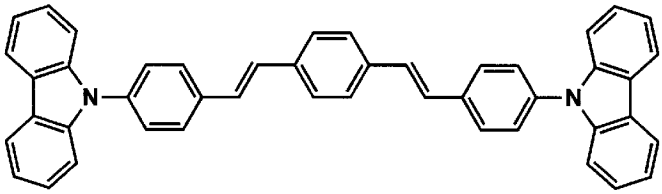
A−10



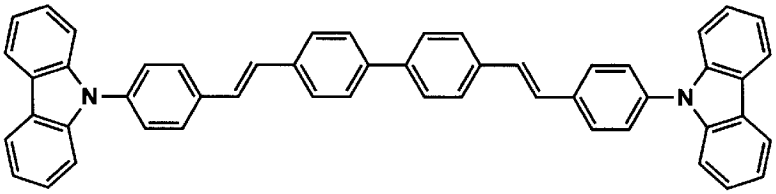
A−11



A−12



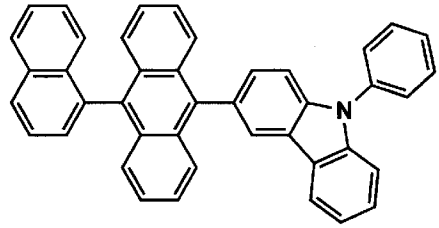
A−13



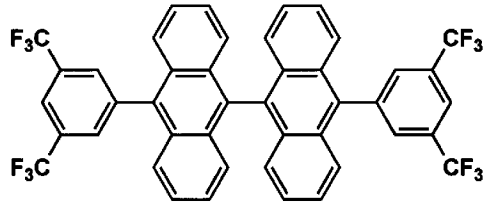
[0140]

[化18]

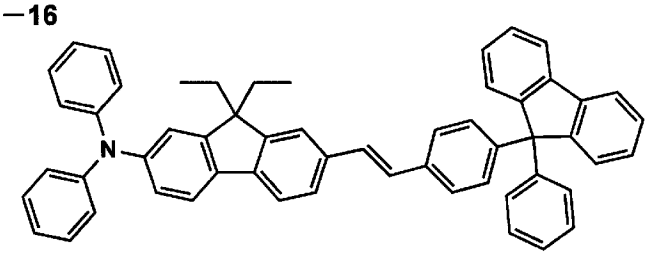
A−14



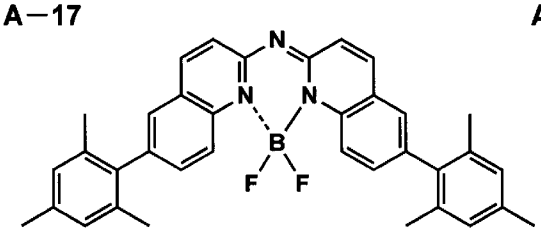
A−15



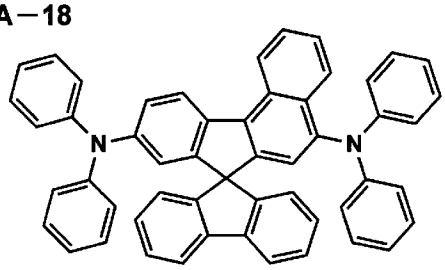
A−16



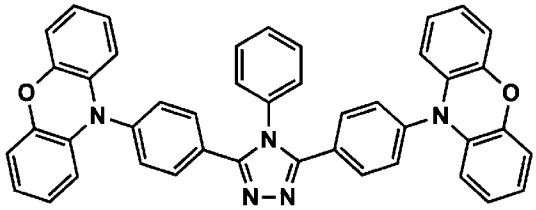
A−17



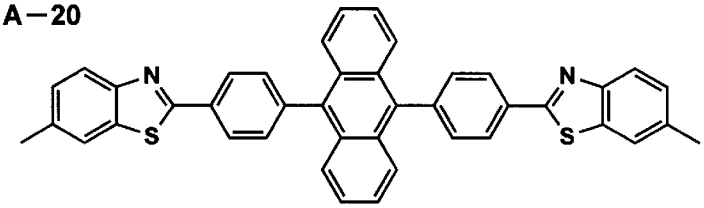
A−18



A−19



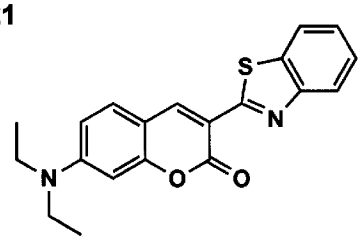
A−20



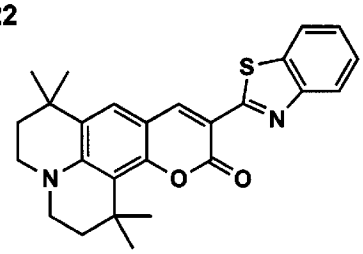
[0141]

[化19]

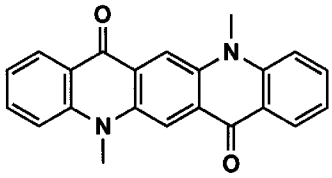
A－21



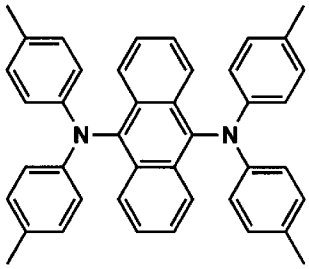
A－22



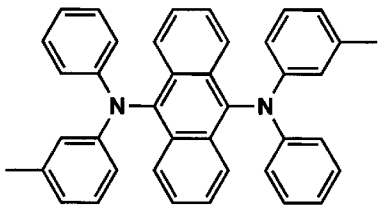
A－23



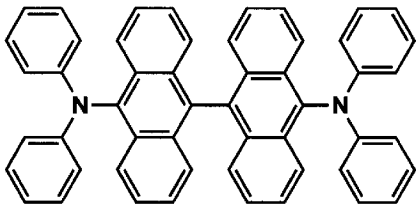
A－24



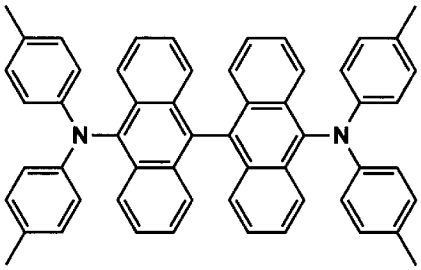
A－25



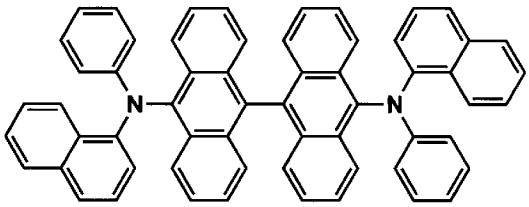
A－26



A－27



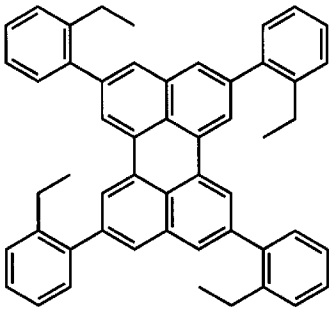
A－28



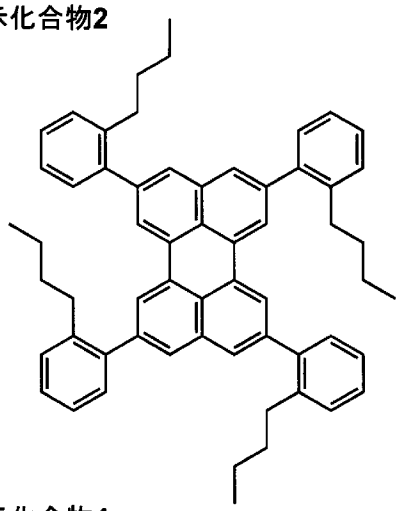
[0142]

[化20]

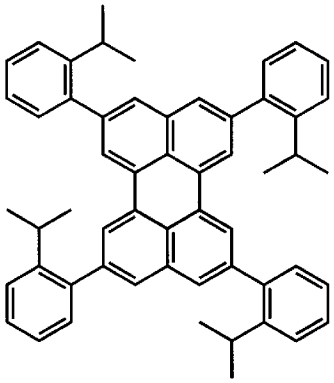
例示化合物1



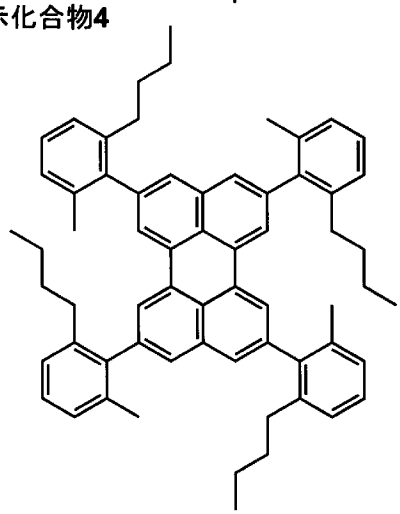
例示化合物2



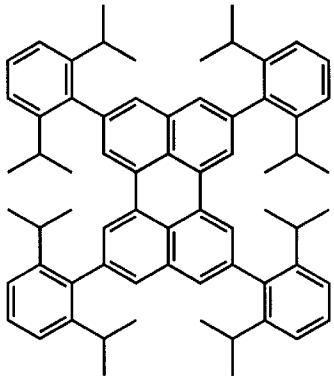
例示化合物3



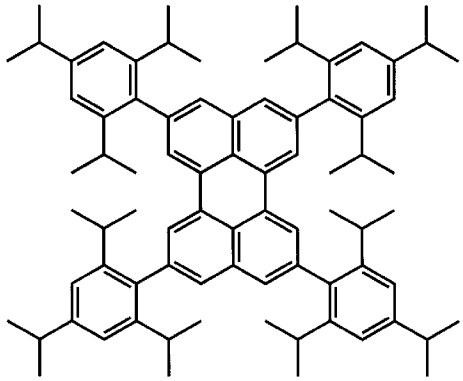
例示化合物4



例示化合物5



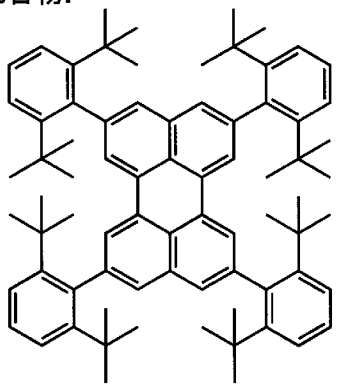
例示化合物6 (F－5)



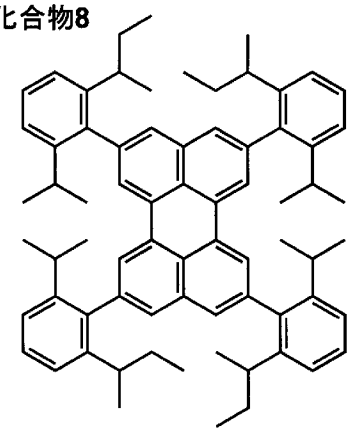
[0143]

[化21]

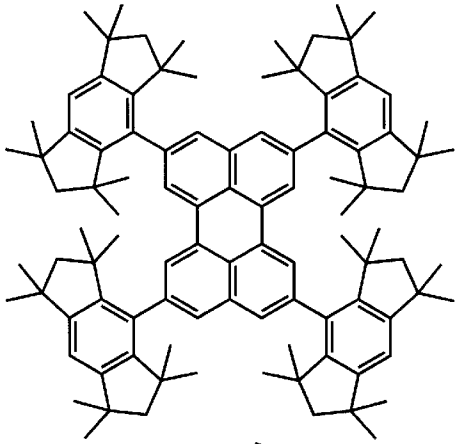
例示化合物7



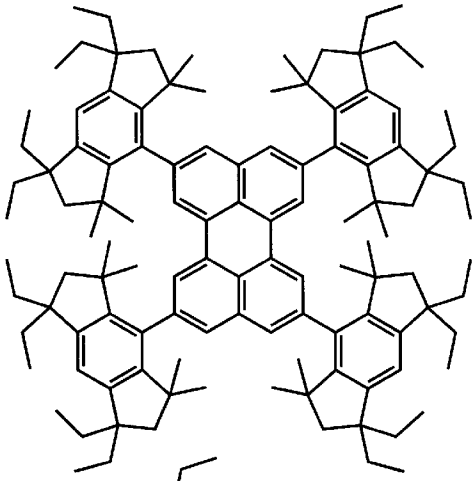
例示化合物8



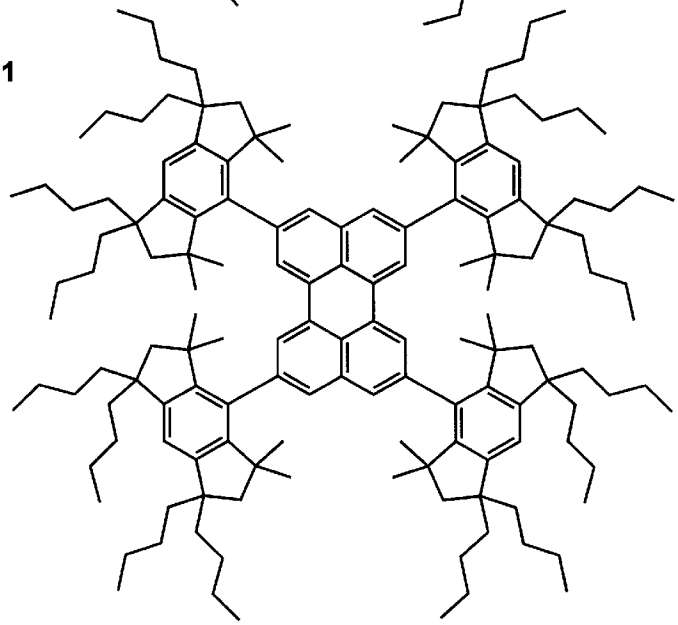
例示化合物9



例示化合物10



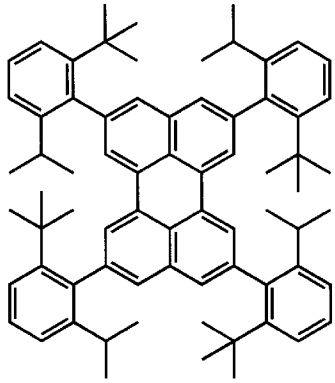
例示化合物11



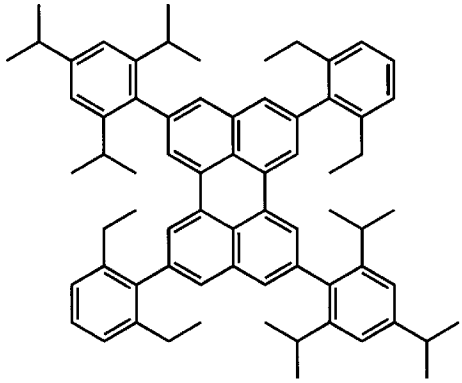
[0144]

[化22]

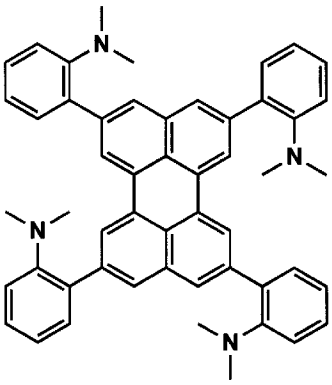
例示化合物12



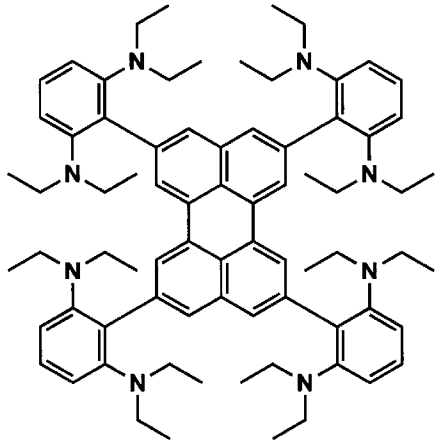
例示化合物13



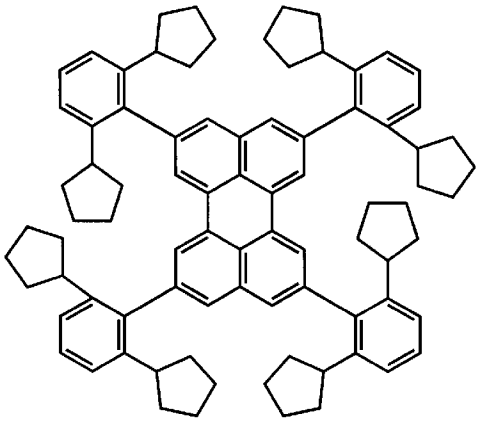
例示化合物14



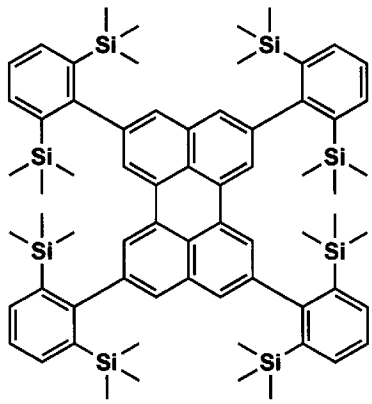
例示化合物15



例示化合物16



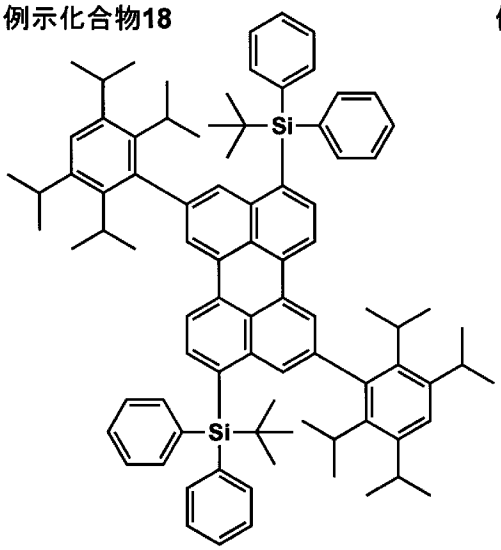
例示化合物17



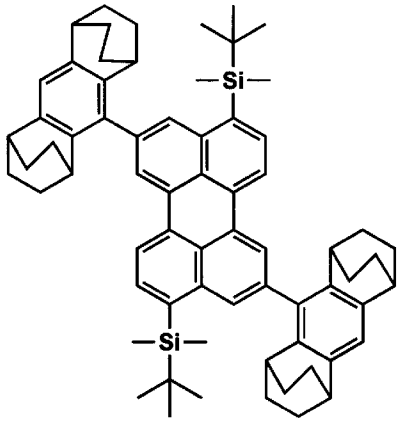
[0145]

[化23]

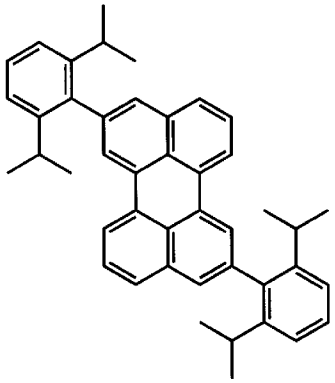
例示化合物18



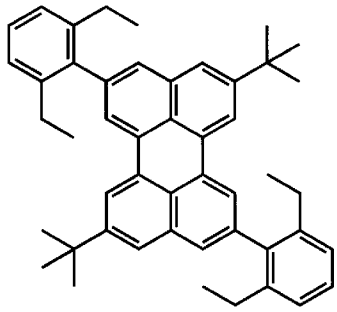
例示化合物19



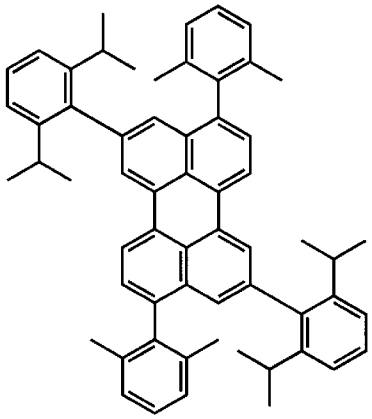
例示化合物20



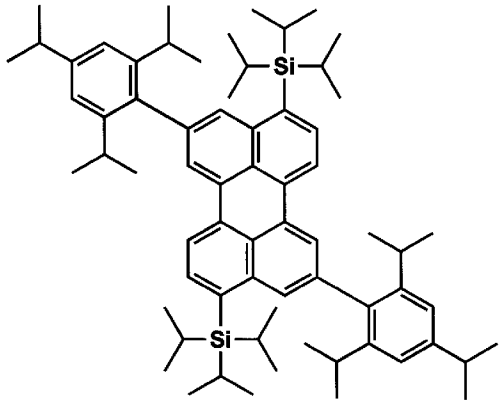
例示化合物21



例示化合物22



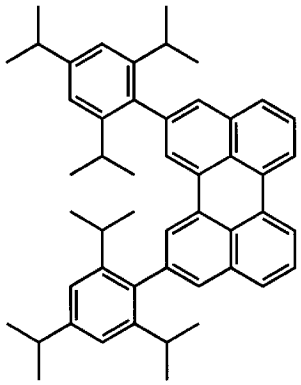
例示化合物23



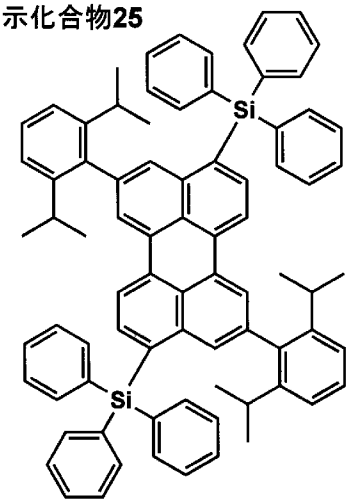
[0146]

[化24]

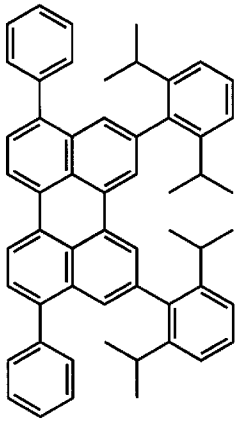
例示化合物24



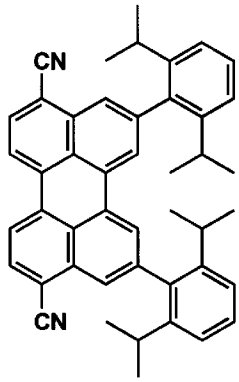
例示化合物25



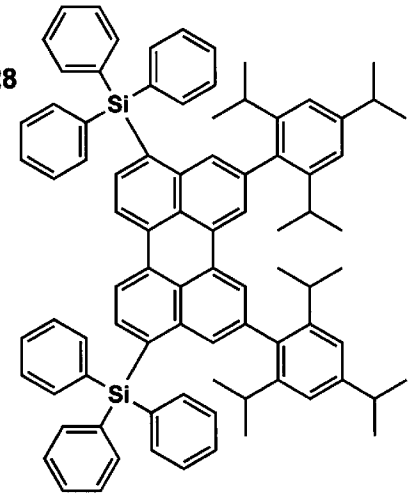
例示化合物26



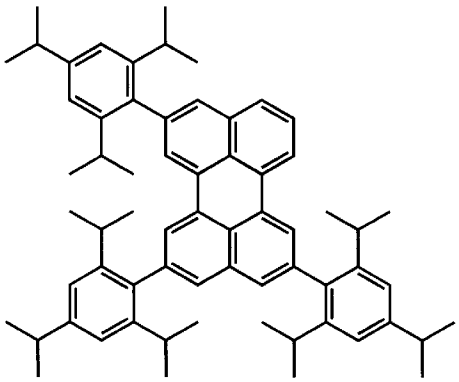
例示化合物27



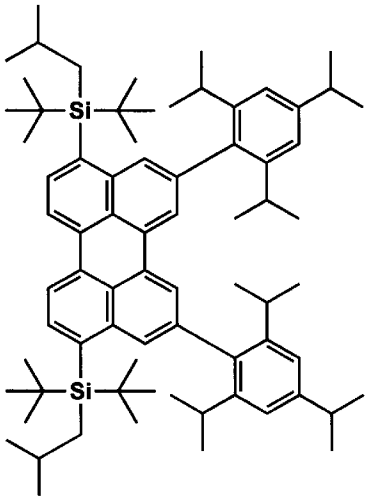
例示化合物28



例示化合物29



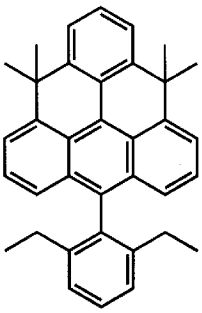
例示化合物30



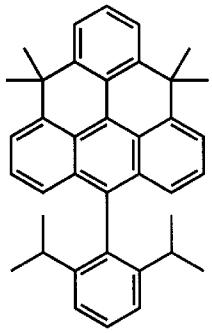
[0147]

[化25]

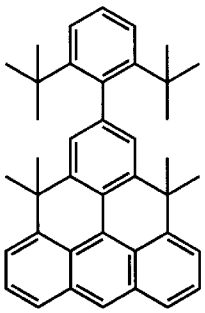
例示化合物31



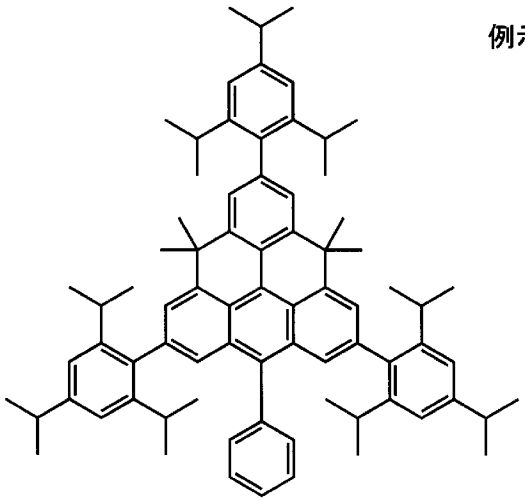
例示化合物32



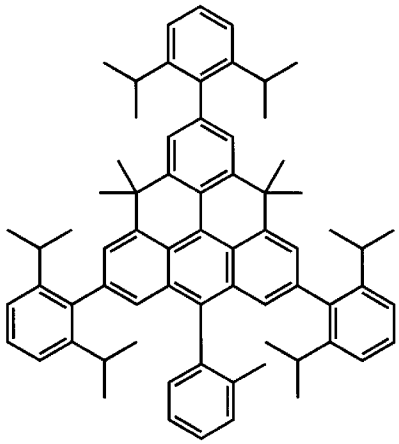
例示化合物33



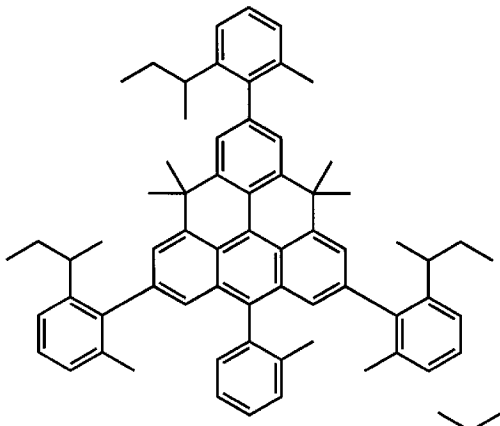
例示化合物34



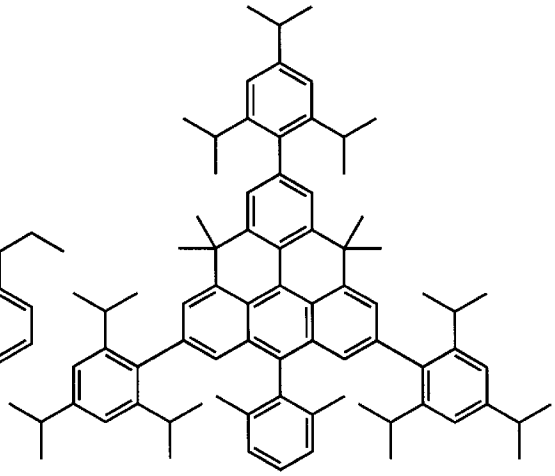
例示化合物35



例示化合物36



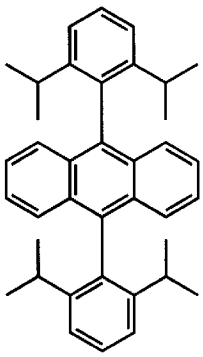
例示化合物37



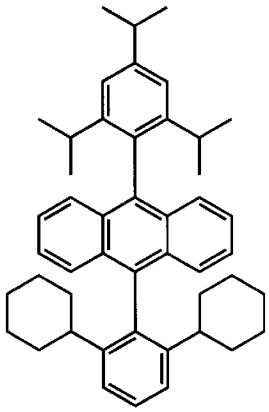
[0148]

[化26]

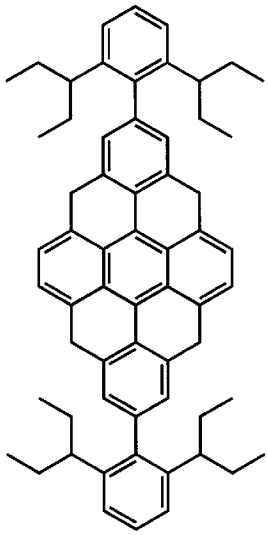
例示化合物38



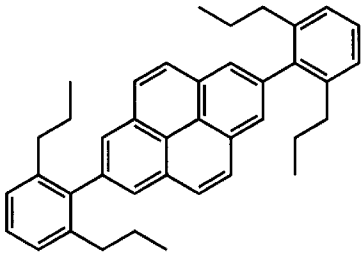
例示化合物39



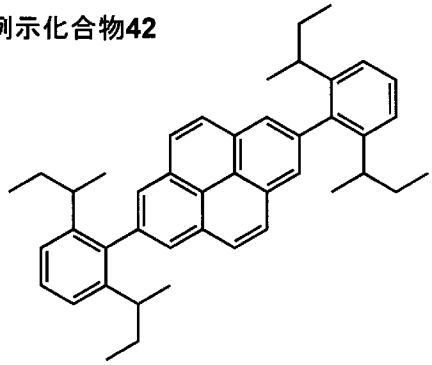
例示化合物40



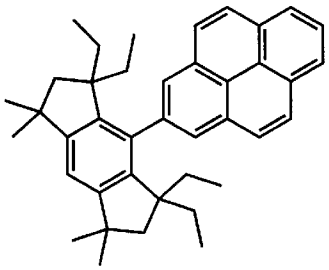
例示化合物41



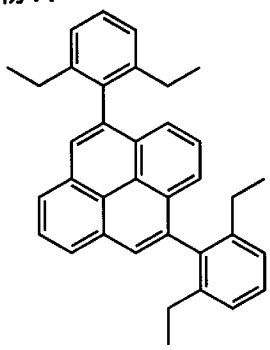
例示化合物42



例示化合物43



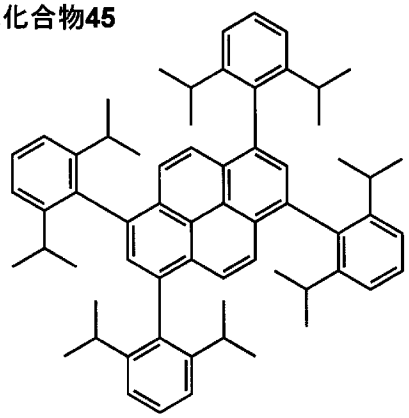
例示化合物44



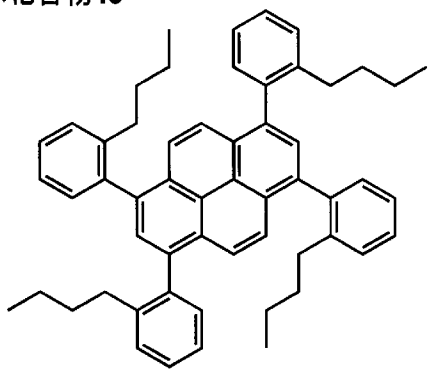
[0149]

[化27]

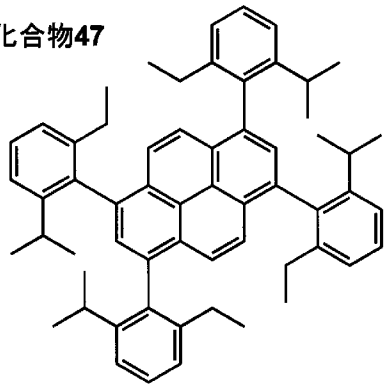
例示化合物45



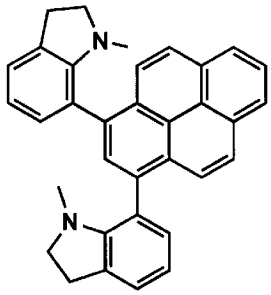
例示化合物46



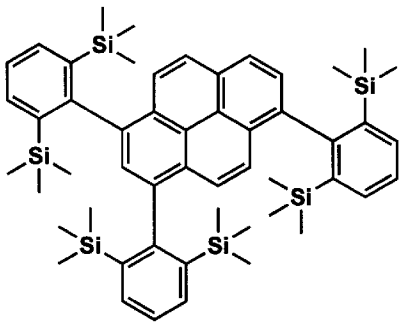
例示化合物47



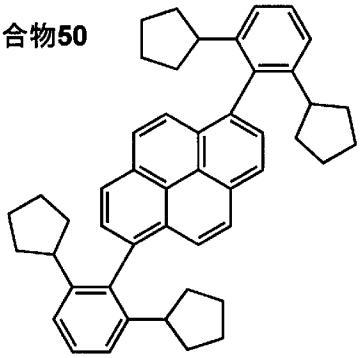
例示化合物48



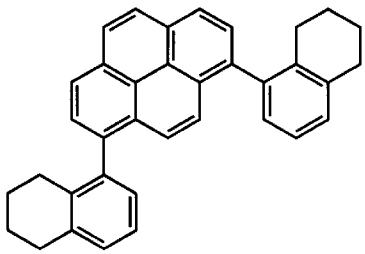
例示化合物49



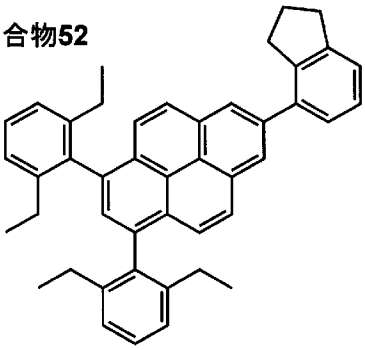
例示化合物50



例示化合物51



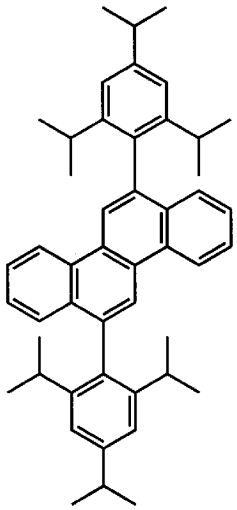
例示化合物52



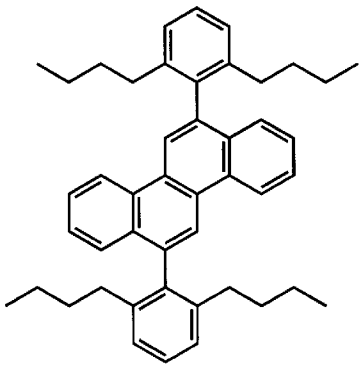
[0150]

[化28]

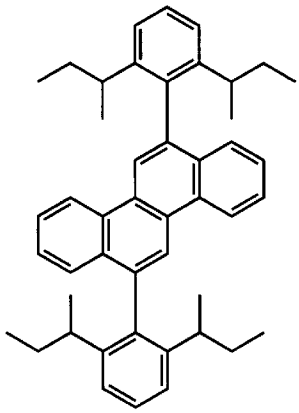
例示化合物53



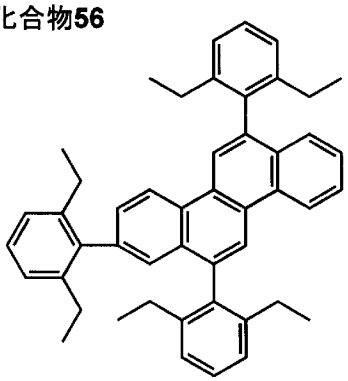
例示化合物54



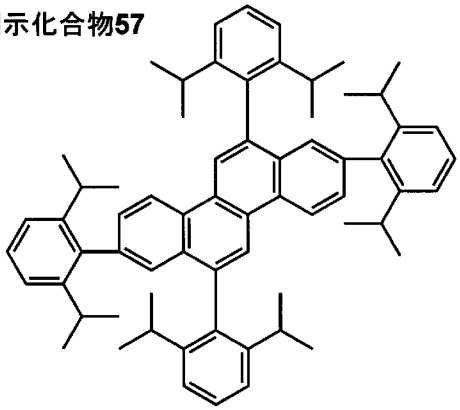
例示化合物55



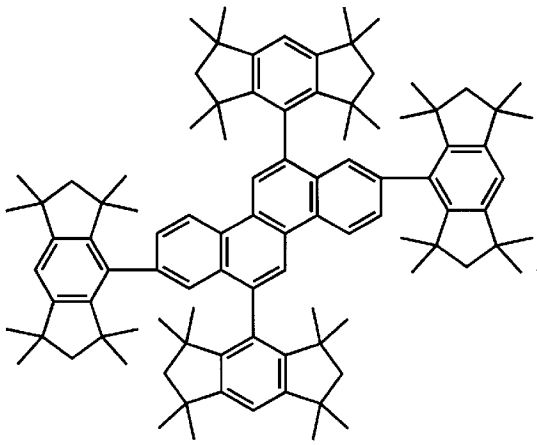
例示化合物56



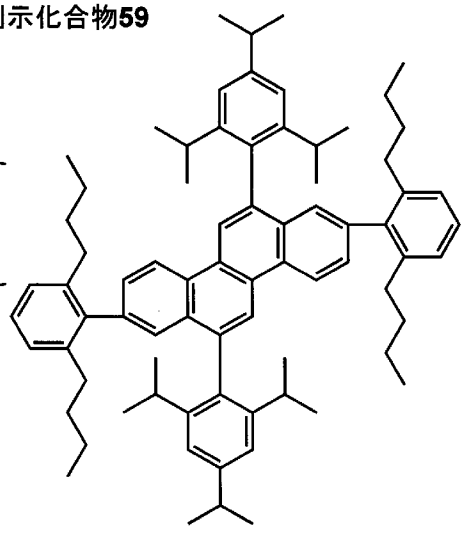
例示化合物57



例示化合物58



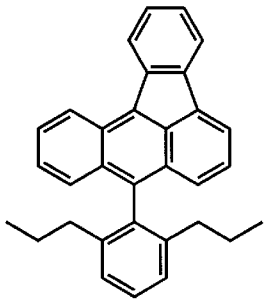
例示化合物59



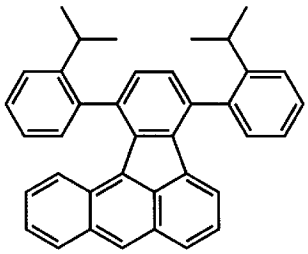
[0151]

[化29]

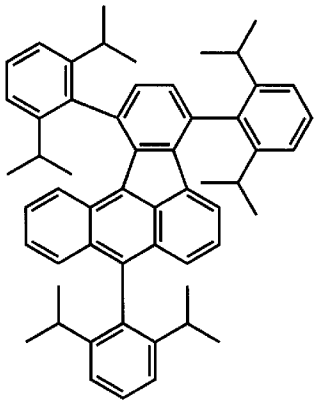
例示化合物60



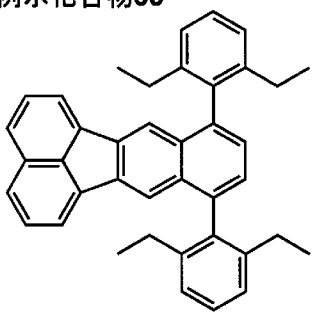
例示化合物61



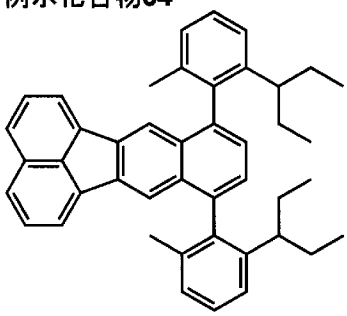
例示化合物62



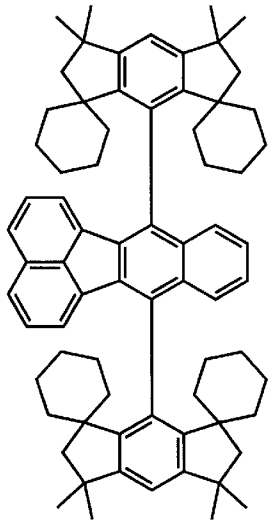
例示化合物63



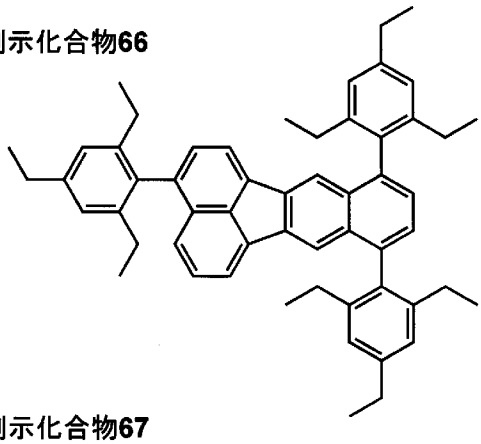
例示化合物64



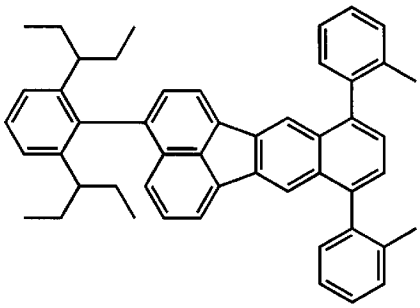
例示化合物65



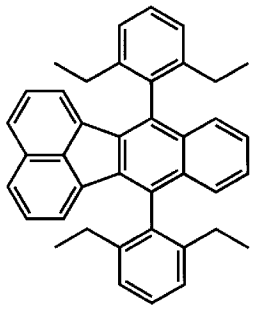
例示化合物66



例示化合物67



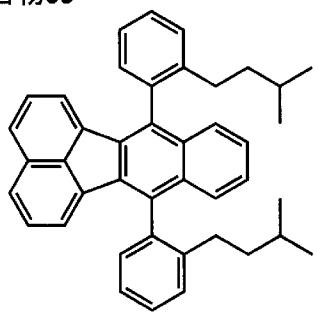
例示化合物68



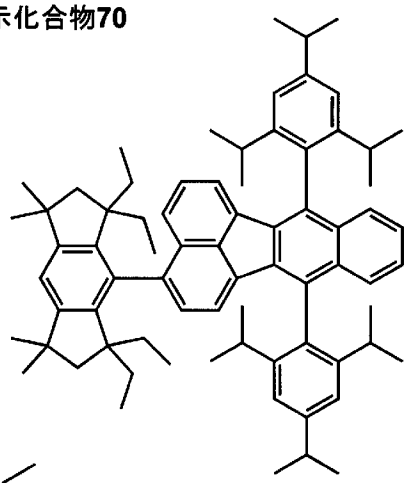
[0152]

[化30]

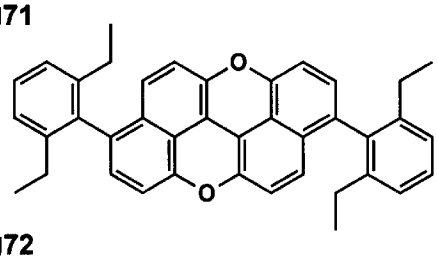
例示化合物69



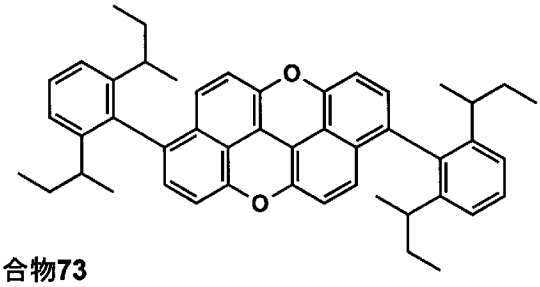
例示化合物70



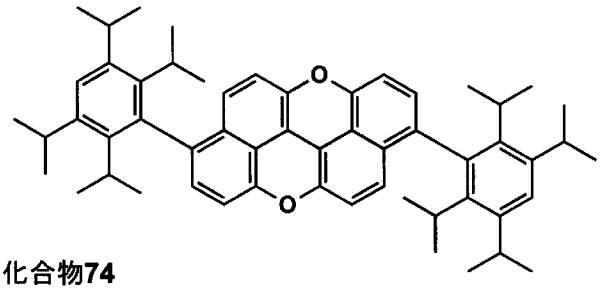
例示化合物71



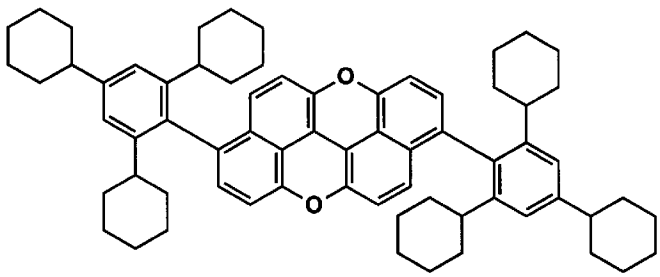
例示化合物72



例示化合物73



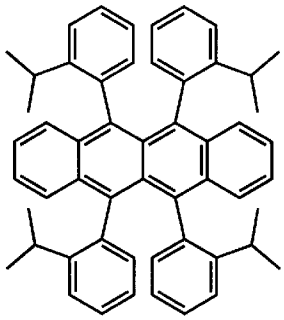
例示化合物74



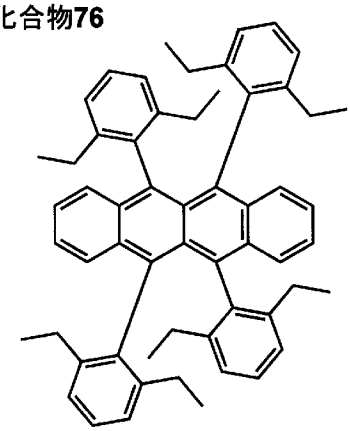
[0153]

[化31]

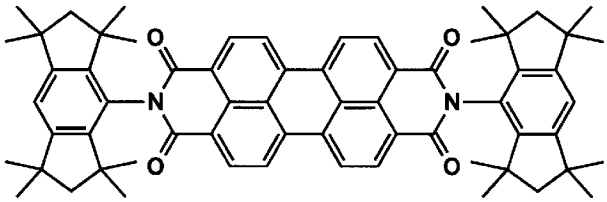
例示化合物75



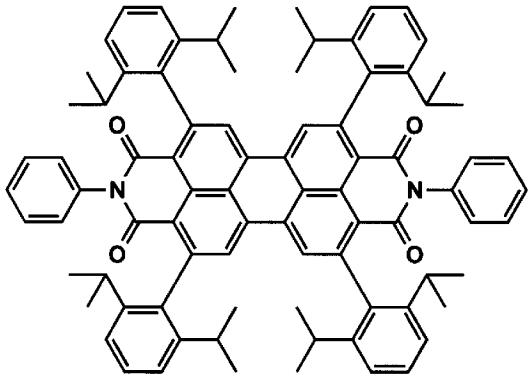
例示化合物76



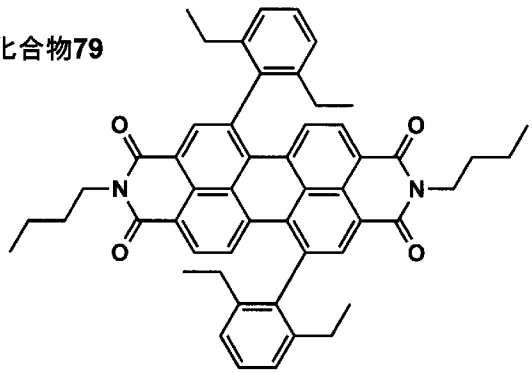
例示化合物77



例示化合物78



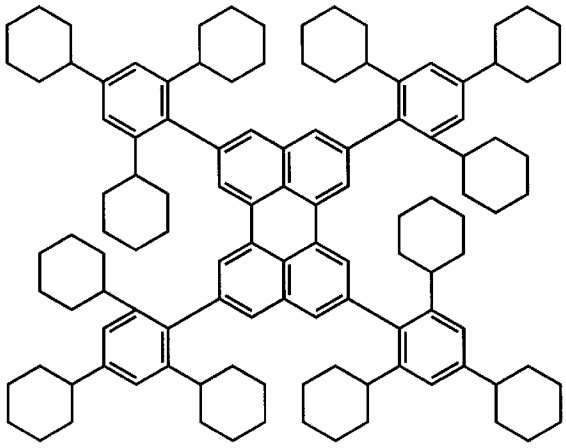
例示化合物79



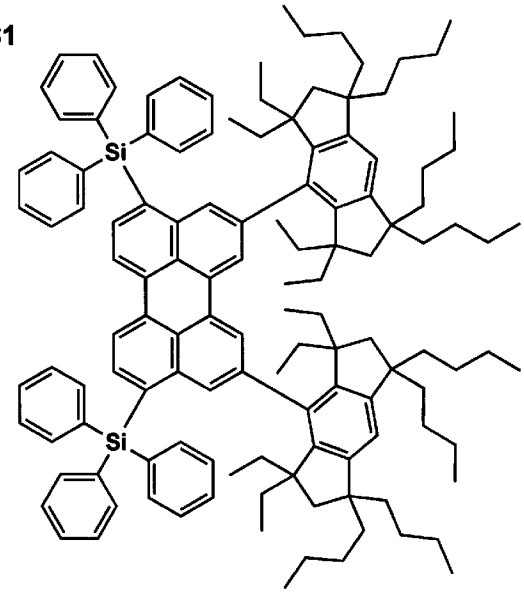
[0154]

[化32]

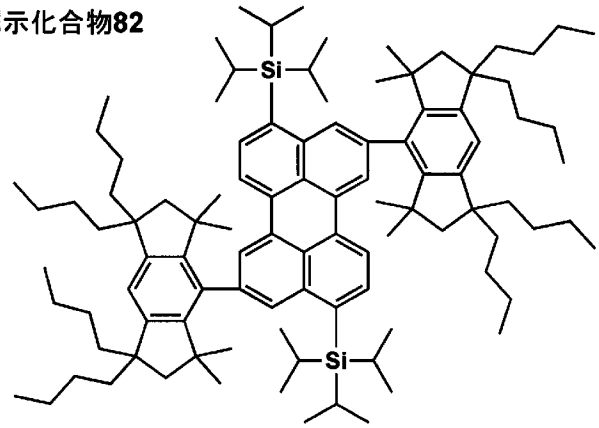
例示化合物80



例示化合物81



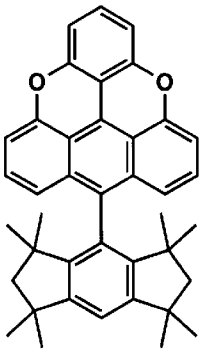
例示化合物82



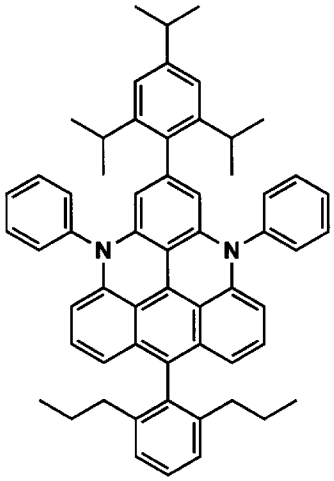
[0155]

[化33]

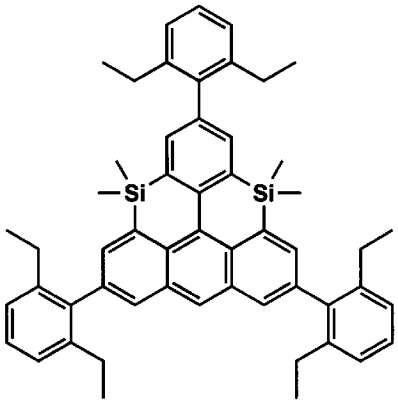
例示化合物83



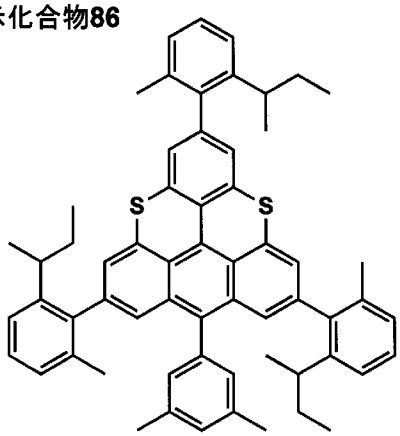
例示化合物84



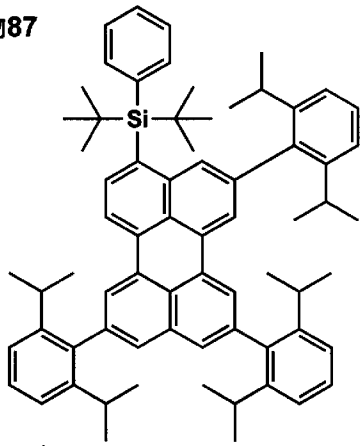
例示化合物85



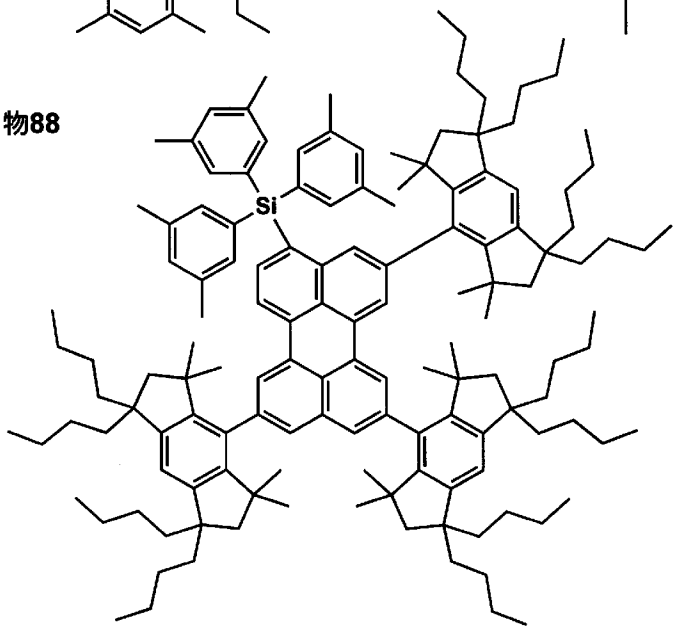
例示化合物86



例示化合物87



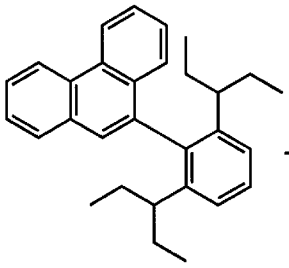
例示化合物88



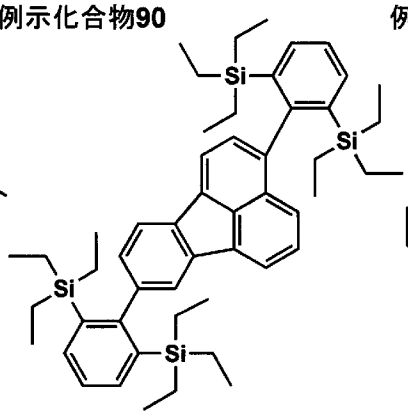
[0156]

[化34]

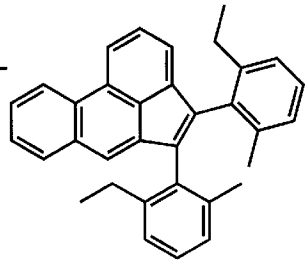
例示化合物89



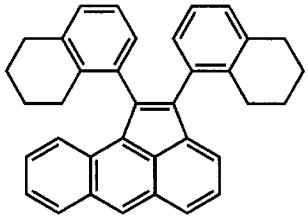
例示化合物90



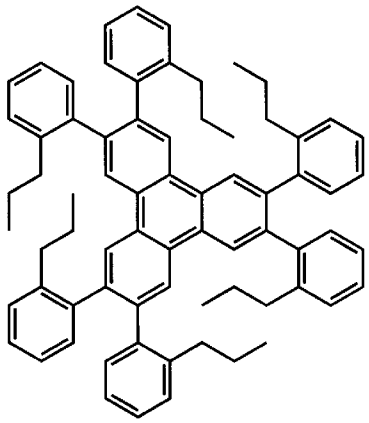
例示化合物91



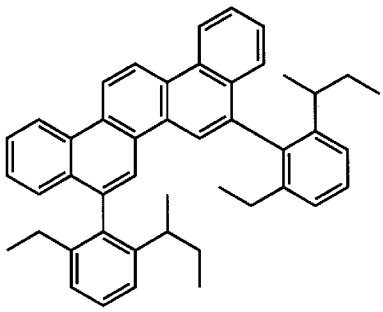
例示化合物92



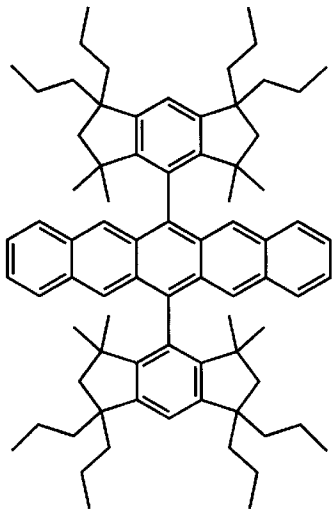
例示化合物93



例示化合物94



例示化合物95



[0157] また、前記リン光発光性金属錯体及び前記蛍光発光性化合物が、下記式（ｃ）又は式（ｄ）の少なくとも一方を満たすことが高発光効率かつ高寿命で発光できる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供できる観点から好まし

い。

式（ｃ）

Ｐ（ＨＯＭＯ）＞ＦＬ（ＨＯＭＯ）

〔前記式（ｃ）において、Ｐ（ＨＯＭＯ）は、リン光発光性金属錯体のＨＯＭＯエネルギー準位、ＦＬ（ＨＯＭＯ）は、蛍光発光性化合物のＨＯＭＯエネルギー準位を表す。〕

[0158] 式（ｄ）

Ｐ（ＬＵＭＯ）＜ＦＬ（ＬＵＭＯ）

〔前記式（ｄ）において、Ｐ（ＬＵＭＯ）は、リン光発光性金属錯体のＬＵＭＯエネルギー準位、ＦＬ（ＬＵＭＯ）は、蛍光発光性化合物のＬＵＭＯエネルギー準位を表す。〕

上記式２、又は式３の少なくとも一方を満たすことで、発光性金属錯体上でキャリヤ再結合しやすくなり、より高効率で発光できるためである。

[0159] ＜ＨＯＭＯ、ＬＵＭＯ＞

ＬＵＭＯとは化合物の最低空分子軌道である。そして、ＬＵＭＯエネルギー準位とは、真空準位にある電子が化合物のＬＵＭＯに落ちて安定化するエネルギーであり、真空準位を０としたときのエネルギーで定義される。

[0160] ＨＯＭＯとは化合物の最高被占分子軌道である。そして、ＨＯＭＯエネルギー準位とは、ＨＯＭＯにある電子を、真空準位に移動させるのに要するエネルギーに－１を掛けて得られた値で定義される。

[0161] 本発明において、ＨＯＭＯエネルギー準位及びＬＵＭＯエネルギー準位の値は、米国Ｇａｕｓｓｉａｎ社製の分子軌道計算用ソフトウェアであるＧａｕｓｓｉａｎ９８（Ｇａｕｓｓｉａｎ９８、Ｒｅｖｉｓｉｏｎ Ａ．１１．４，Ｍ．Ｊ．Ｆｒｉｓｃｈ，ｅｔ ａｌ，Ｇａｕｓｓｉａｎ，Ｉｎｃ．，Ｐｉｔｔｓｂｕｒｇｈ ＰＡ，２００２．）を用いて計算した時の値であり、キーワードとして蛍光発光材料はＢ３ＬＹＰ／６－３１Ｇ＊、発光性金属錯体はＢ３ＬＹＰ／ＬａｎＬ２ＤＺ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）と定義する。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。

[0162] ＜リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有する有機機能層＞

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記リン光発光性金属錯体及び前記蛍光発光性化合物を含有する有機機能層を含むことを特徴とする。

[0163] 本発明に係るリン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有する有機機能層は発光を機能させる層であり、電極又は隣接層から注入されてくる電子及び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層である。発光する部分は当該有機機能層の層内であっても、有機機能層と隣接層との界面であってもよい。

[0164] リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有する有機機能層においては、励起されたリン光発光性化合物からのリン光発光と、蛍光発光性化合物からの蛍光発光が行われる（蛍光増感が無い場合。）。また、蛍光増感がある場合には、リン光発光性金属錯体から、蛍光発光性化合物にエネルギー移動して蛍光発光性化合物から蛍光を発光させ、リン光発光性金属錯体は、蛍光発光を機能させるための増感剤として機能するものと推察される。

[0165] 前記リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有する有機機能層において、含有させるリン光発光性金属錯体と、蛍光発光性化合物との質量比率に特に制限はないが、発光効率の観点から、蛍光発光化合物１質量部に対し、リン光発光性金属錯体を１～５０質量部の範囲内で含有させることが好ましい。

[0166] 本発明に係るリン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有する有機機能層は、一つの層であっても複数の層であっても良い。複数の有機機能層を有する場合には、前記リン光発光性金属錯体と前記蛍光発光性化合物とがそれぞれ異なる層に含有されていても良い。

[0167] 前記リン光発光性金属錯体と前記蛍光発光性化合物とがそれぞれ異なる層に含有されている場合は、リン光発光と蛍光発光がそれぞれの層から発光させることができる。蛍光増感する場合は、リン光発光性金属錯体を含有する

層から、蛍光発光性化合物を含有する層にエネルギー移動して、蛍光発光性化合物からの蛍光発光を増加させると推察している。

[0168] 有機機能層の層厚の総和は、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、２～５０００ｎｍの範囲に調整することが好ましく、より好ましくは２～５００ｎｍの範囲に調整され、更に好ましくは５～２００ｎｍの範囲に調整される。

[0169] また、本発明において個々の有機機能層の層厚としては、２～１０００ｎｍの範囲内に調整することが好ましく、より好ましくは２～２００ｎｍの範囲内に調整され、更に好ましくは３～１５０ｎｍの範囲内に調整される。

[0170] 本発明に係る有機機能層は、前記したリン光発光性金属錯体（コア・シェル型ドーパント）と蛍光発光性化合物とを含有する。

[0171] ただし、本発明に係る有機機能層は、本発明の効果を妨げない範囲内において、別途、以下に記載するホスト化合物やその他のドーパントを含有していてもよい。

[0172] また、本発明に用いられるリン光発光性金属錯体と蛍光発光性化合物は複数種を併用して用いてもよい。これにより、任意の発光色を得ることもできる。

[0173] 本発明の有機ＥＬ素子が発光する色は、「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（株）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。

[0174] 本発明においては、１層又は複数層の有機機能層が、発光色の異なる複数の発光性ドーパントを含有し、白色発光を示すことも好ましい。

[0175] 白色を示す発光性ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば青と橙や、青と緑と赤の組み合わせ等が挙げられる。

[0176] 本発明の有機ＥＬ素子における白色とは、特に限定はなく、橙色寄りの白色であっても青色寄りの白色であってもよいが、２度視野角正面輝度を前述

の方法により測定した際に、１０００ｃｄ／ｍ²でのＣＩＥ１９３１表色系における色度がｘ＝０．３９±０．０９、ｙ＝０．３８±０．０８の領域内にあることが好ましい。

＜ホスト化合物＞

本発明に用いられるホスト化合物（以下単にホストともいう）は、有機機能層（以下「発光層」ともいう。）において主に電荷の注入及び輸送を担う化合物であり、有機ＥＬ素子においてホスト化合物自体の発光は実質的に観測されない。

[0177] ホスト化合物は、好ましくは室温（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、更に好ましくはリン光量子収率が０．０１未満の化合物である。

[0178] また、ホスト化合物の励起状態エネルギーは、同一層内に含有されるリン光発光性金属錯体の励起状態エネルギーよりも高いことが好ましい。

[0179] ホスト化合物は、単独で用いてもよく、又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。

[0180] 本発明で用いることができるホスト化合物としては、特に制限はなく、従来の有機ＥＬ素子で用いられる化合物を用いることができる。低分子化合物でも繰り返し単位を有する高分子化合物でもよく、また、ビニル基やエポキシ基のような反応性基を有する化合物でもよい。

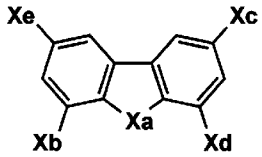
[0181] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有し、かつ、発光の長波長化を防ぎ、更に、有機ＥＬ素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対して安定して動作させる観点から、高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有することが好ましい。好ましくはＴｇが９０℃以上であり、より好ましくは１２０℃以上である。

[0182] ここで、ガラス転移点（Ｔｇ）とは、ＤＳＣ（Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ：示差走査熱量法）を用いて、ＪＩＳ－Ｋ－７１２１に準拠した方法により求められる値である。

[0183] 本発明に係るホスト化合物は、好ましくは下記一般式（ＨＡ）又は（ＨＢ）で表される構造を有する化合物である。

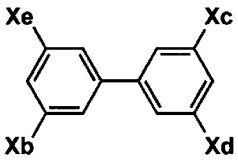
[0184] [化35]

一般式(HA)



[0185] [化36]

一般式(HB)



[0186] 一般式（ＨＡ）及び（ＨＢ）中、Ｘａは、Ｏ又はＳを表す。Ｘｂ、Ｘｃ、Ｘｄ及びＸｅは、それぞれ独立に、水素原子、置換基又は下記一般式（ＨＣ）で表される構造を有する基を表すが、Ｘｂ、Ｘｃ、Ｘｄ及びＸｅのうち少なくとも一つは下記一般式（ＨＣ）で表される構造を有する基を表し、下記一般式（ＨＣ）で表される構造を有する基のうち少なくとも一つはＡｒがカルバゾリル基を表すことが好ましい。

[0187] 一般式（ＨＣ）

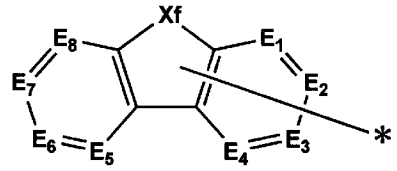
Ａｒ－（Ｌ′）$_n$－＊

[0188] 一般式（ＨＣ）中、Ｌ′は、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から導出される２価の連結基を表す。ｎは０～３の整数を表し、ｎが２以上の場合、複数のＬ′は同じでもあっても異なっていてもよい。＊は、一般式（ＨＡ）又は（ＨＢ）との結合部位を表す。Ａｒは、下記一般式（ＨＤ）で表される構造を有する基を表す。

[0189]

[化37]

一般式(HD)



[0190] 一般式（ＨＤ）中、Ｘｆは、Ｎ（Ｒ′）、Ｏ又はＳを表す。$Ｅ_1$～$Ｅ_8$はＣ（Ｒ″）又はＮを表し、Ｒ′及びＲ″は水素原子、置換基又は一般式（ＨＣ）におけるＬ′との結合部位を表す。＊は、一般式（ＨＣ）におけるＬ′との結合部位を表す。

[0191] 上記一般式（ＨＡ）で表される構造を有する化合物においては、好ましくは、Ｘｂ、Ｘｃ、Ｘｄ及びＸｅのうち少なくとも二つが一般式（ＨＣ）で表され、より好ましくはＸｃが一般式（ＨＣ）で表され、かつ、当該一般式（ＨＣ）におけるＡｒが置換基を有していてもよいカルバゾリル基を表す。

[0192] 一般式（ＨＡ）及び（ＨＢ）におけるＸｂ、Ｘｃ、Ｘｄ及びＸｅで表される置換基、並びに一般式（ＨＤ）におけるＲ′及びＲ″で表される置換基としては、上記一般式（ＤＰ）における環$Ｚ_1$及び環$Ｚ_2$が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

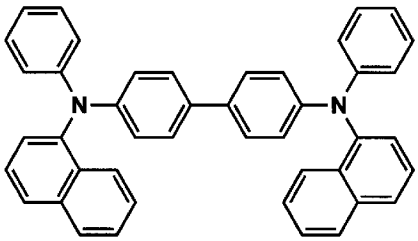
[0193] 一般式（ＨＣ）におけるＬ′で表される芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ｐ－クロロベンゼン環、メシチレン環、トルエン環、キシレン環、ナフタレン環、アントラセン環、アズレン環、アセナフテン環、フルオレン環、フェナントレン環、インデン環、ピレン環、ビフェニル環等が挙げられる。

一般式（ＨＣ）におけるＬ′で表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、キナゾリン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する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。）、フタラジン環等が挙げられる。

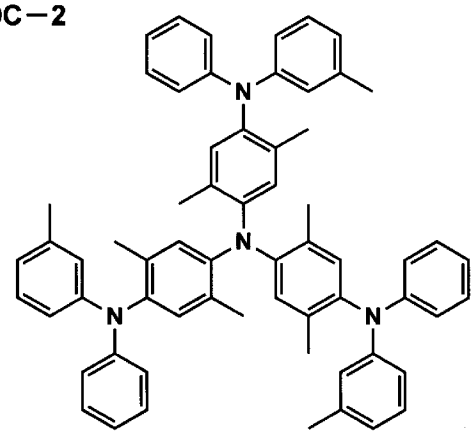
[0194] 以下に、本発明に係るホスト化合物の具体例として、上記一般式（ＨＡ）又は（ＨＢ）で表される構造を有する化合物の他、本発明に適用可能な化合物を挙げるが、本発明はこれらに特に限定されない。

[0195] [化38]

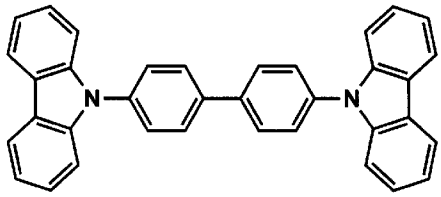
OC－1



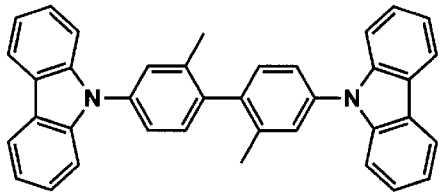
OC－2



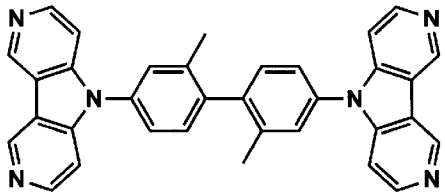
OC－3



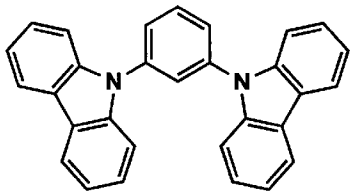
OC－4



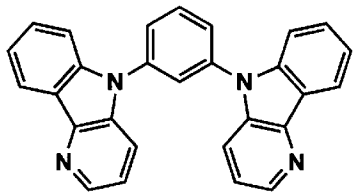
OC－5



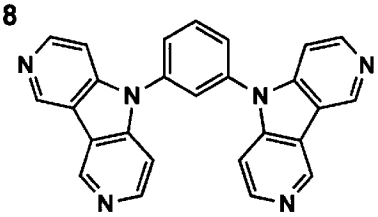
OC－6



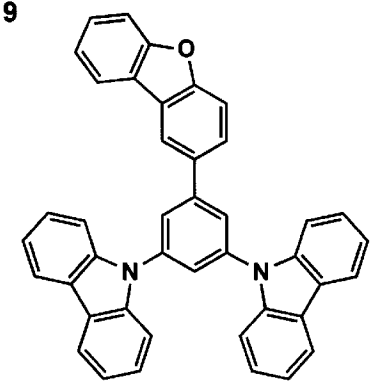
OC－7



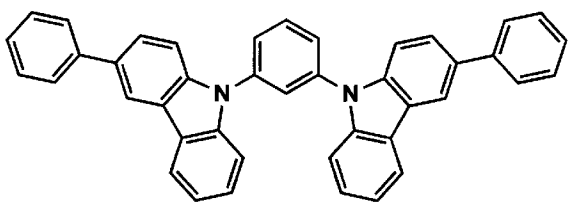
OC－8



OC－9

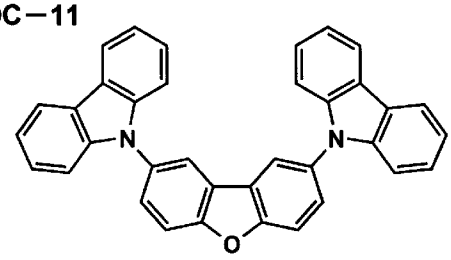


OC－10

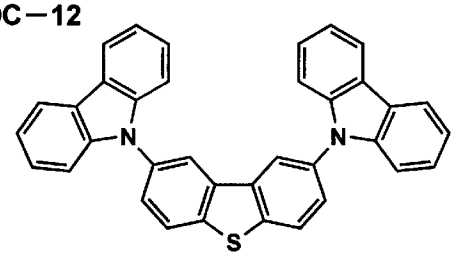


[0196] [化39]

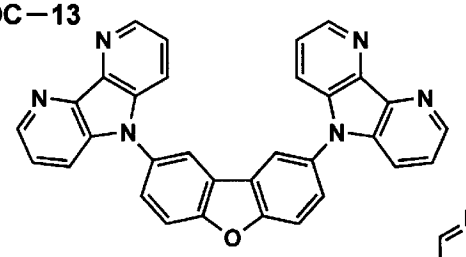
OC－11



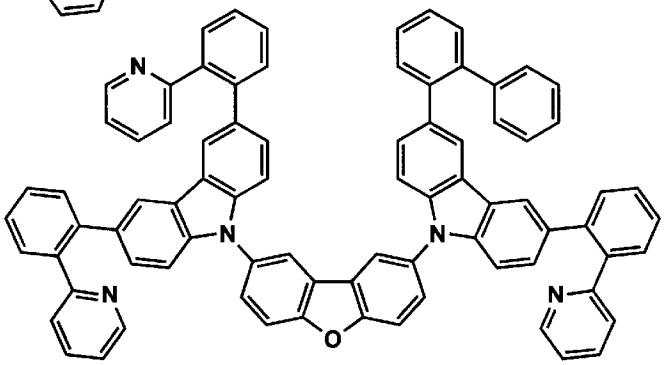
OC－12



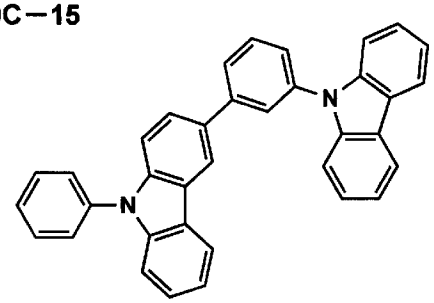
OC－13



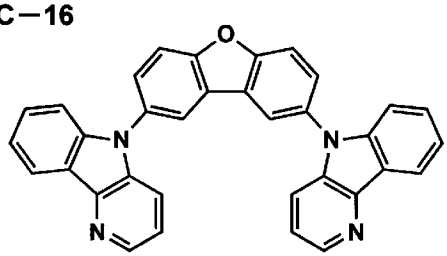
OC－14



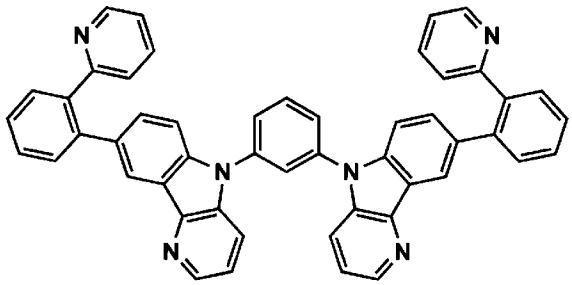
OC－15



OC－16



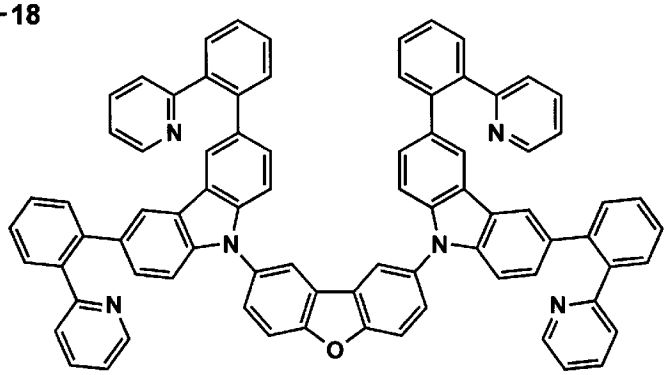
OC－17



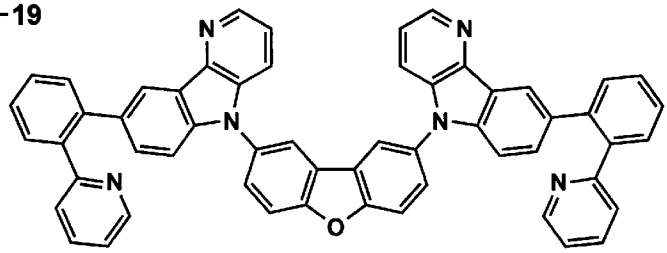
[0197]

[化40]

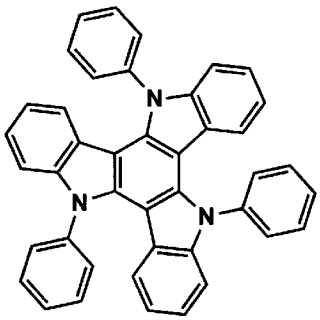
OC－18



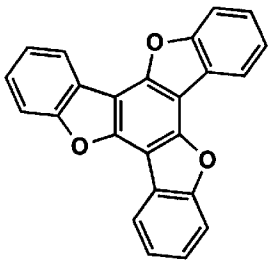
OC－19



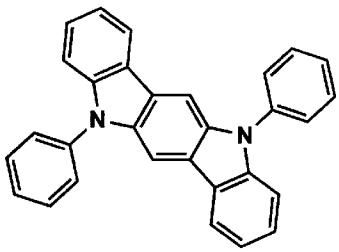
OC－20



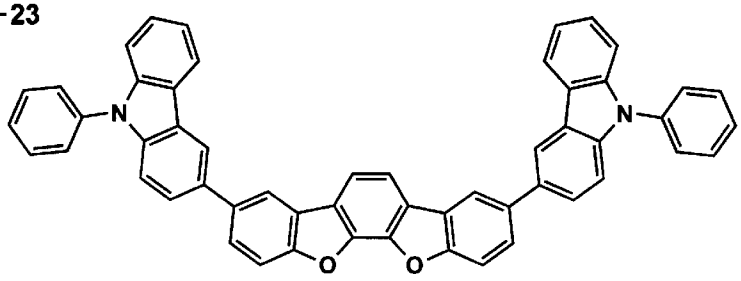
OC－21



OC－22



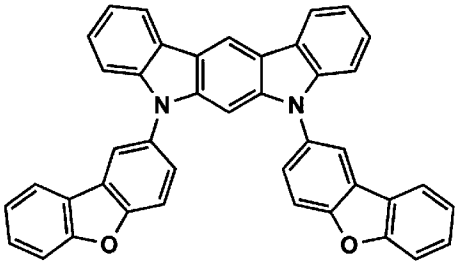
OC－23



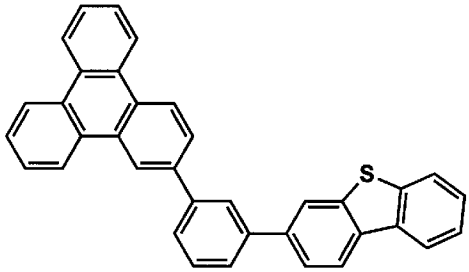
[0198]

[化41]

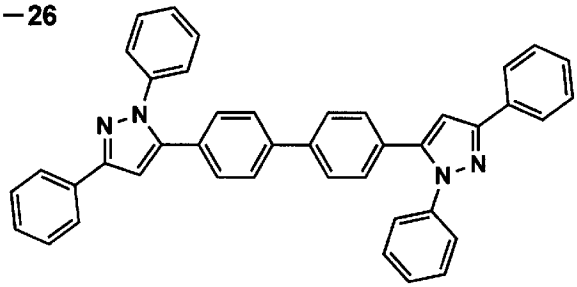
OC－24



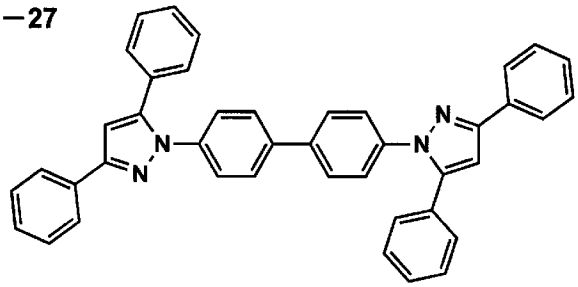
OC－25



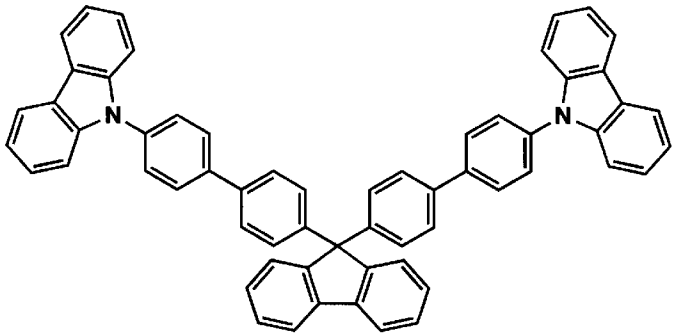
OC－26



OC－27



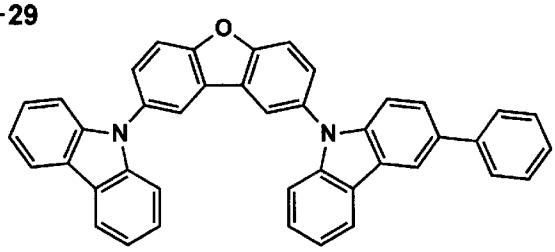
OC－28



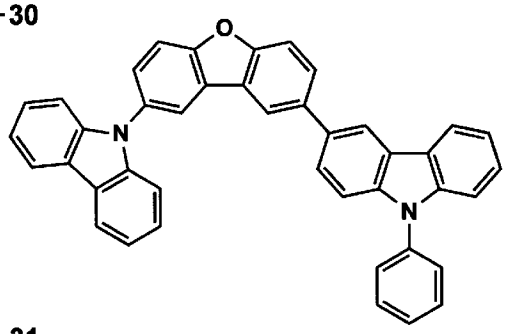
[0199]

[化42]

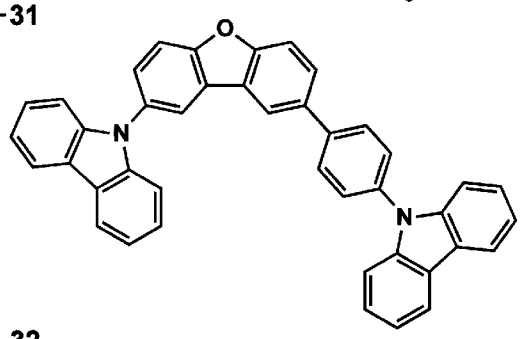
OC－29



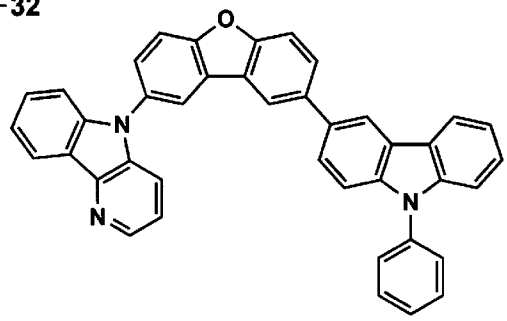
OC－30



OC－31



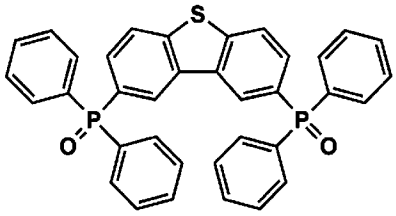
OC－32



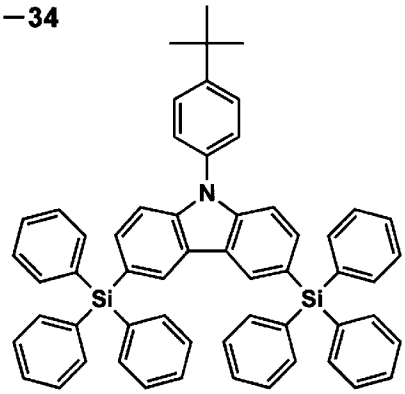
[0200]

[化43]

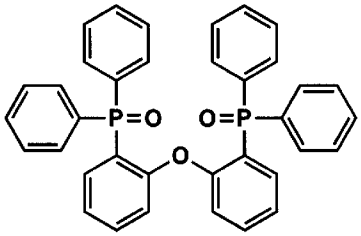
OC－33



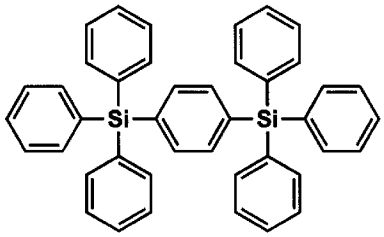
OC－34



OC－35



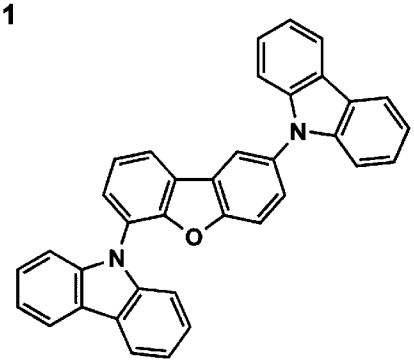
OC－36



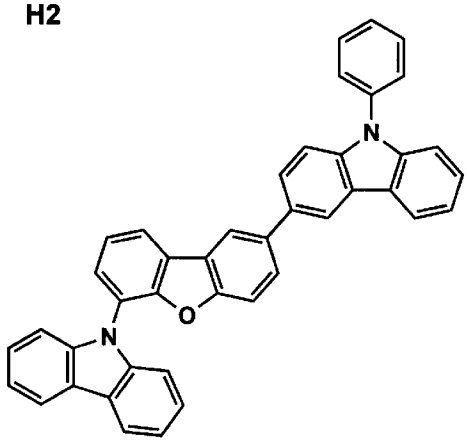
[0201]

[化44]

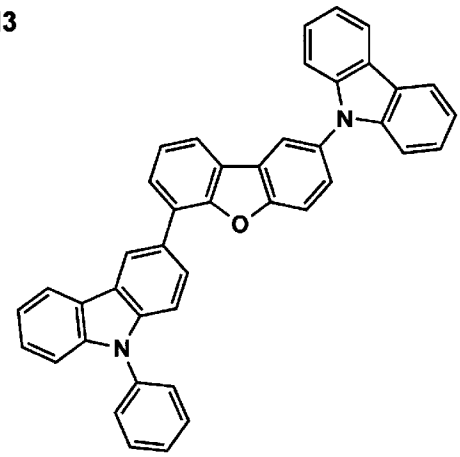
H1



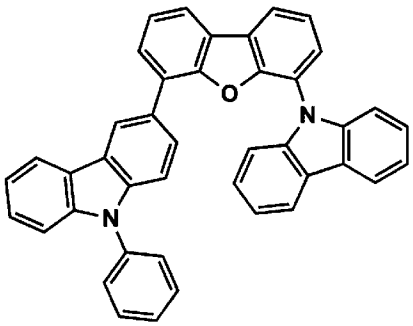
H2



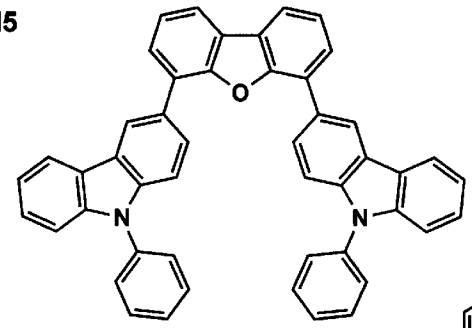
H3



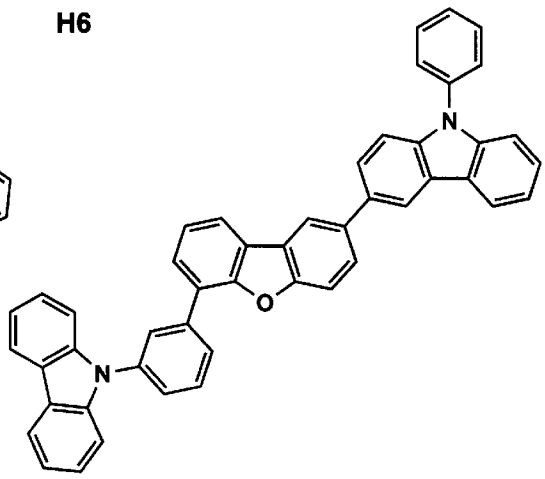
H4



H5



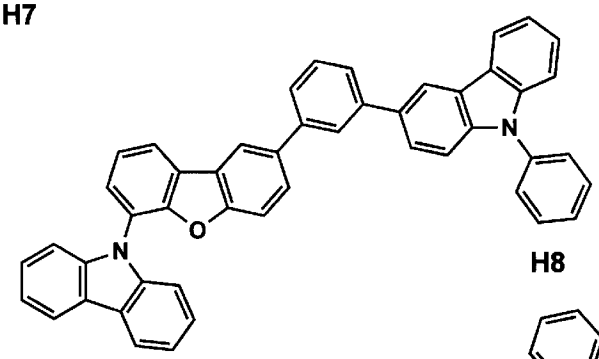
H6



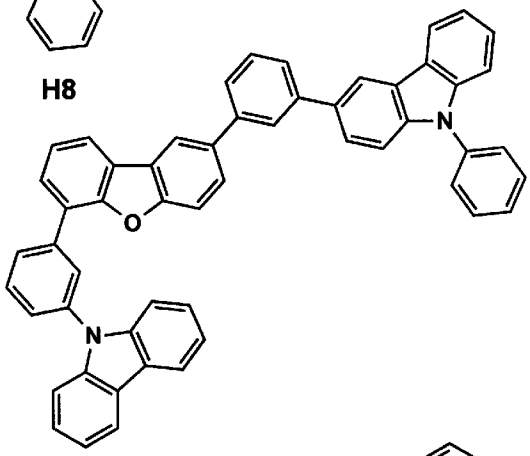
[0202]

[化45]

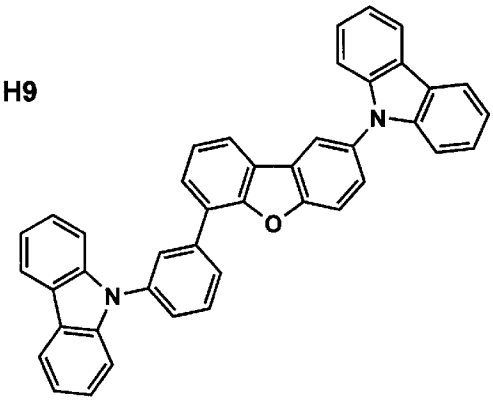
H7



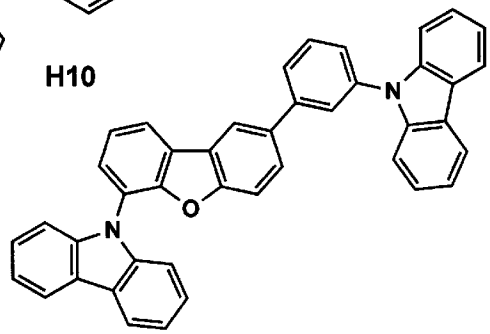
H8



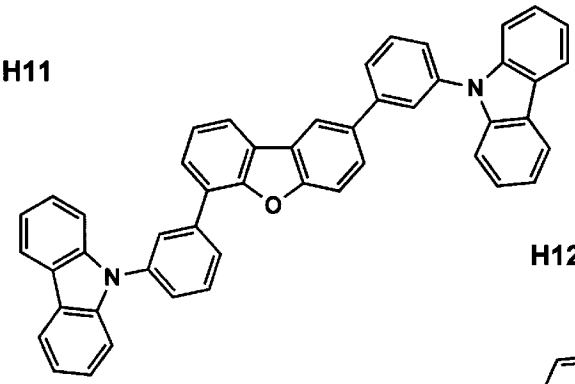
H9



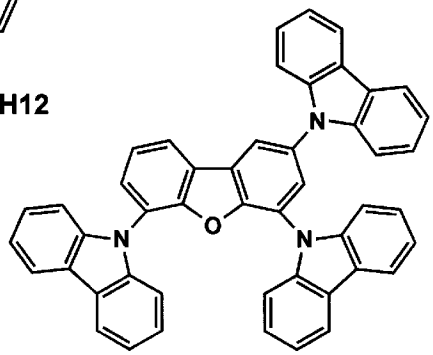
H10



H11



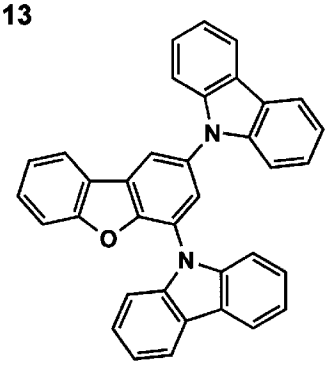
H12



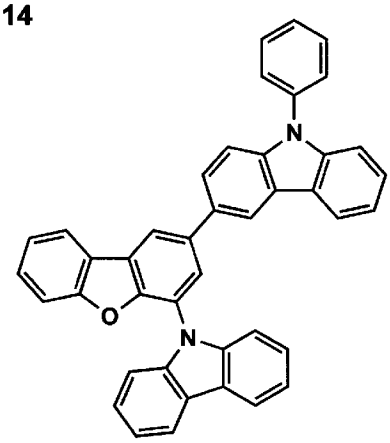
[0203]

[化46]

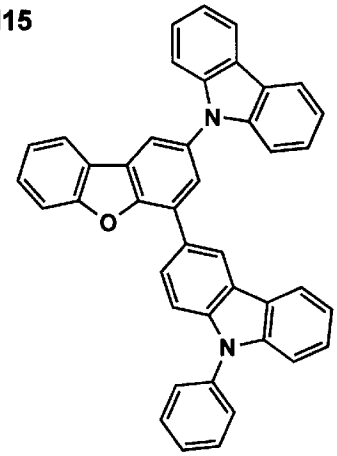
H13



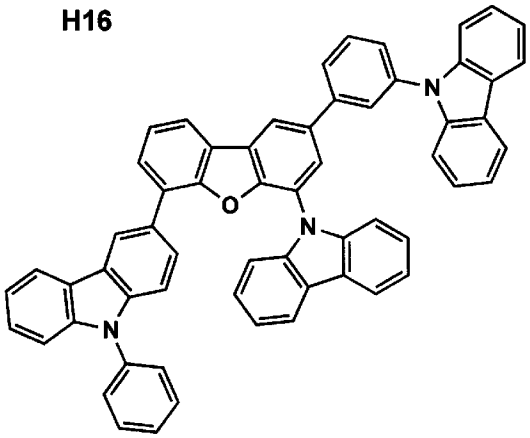
H14



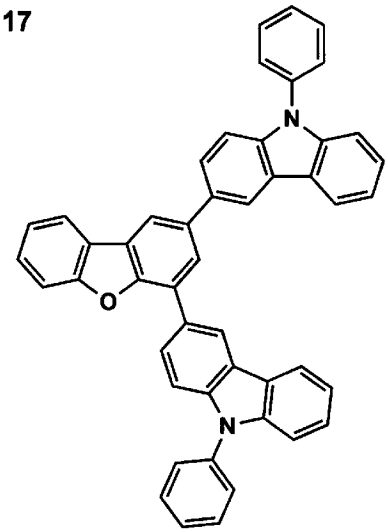
H15



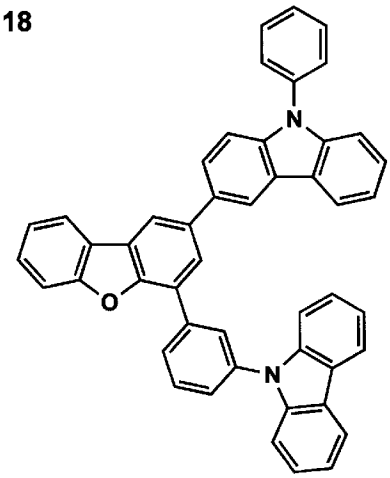
H16



H17



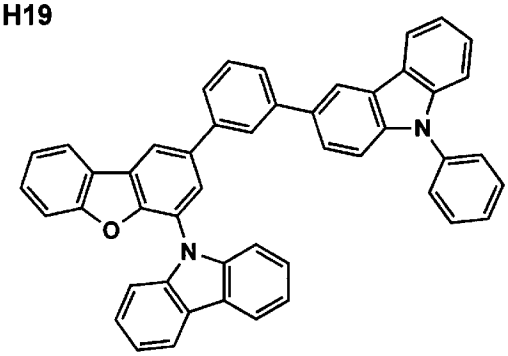
H18



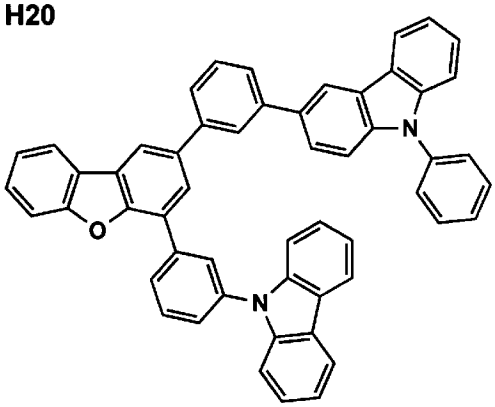
[0204]

[化47]

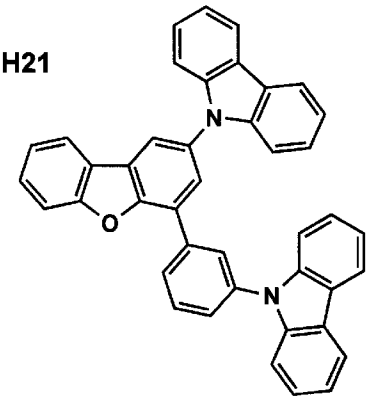
H19



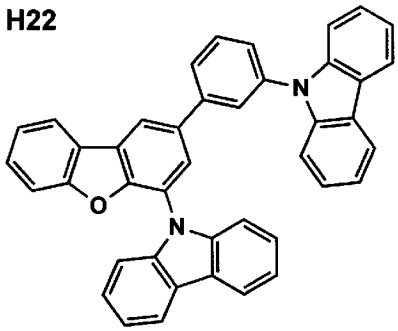
H20



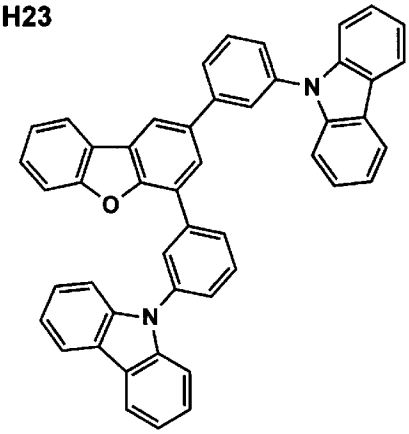
H21



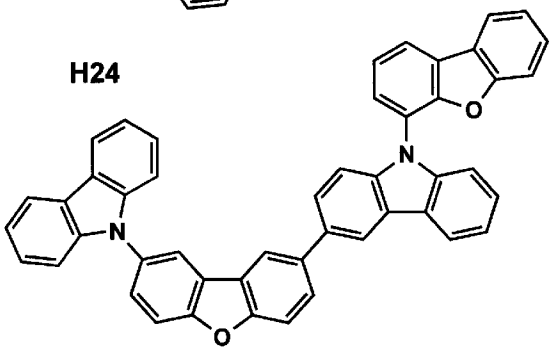
H22



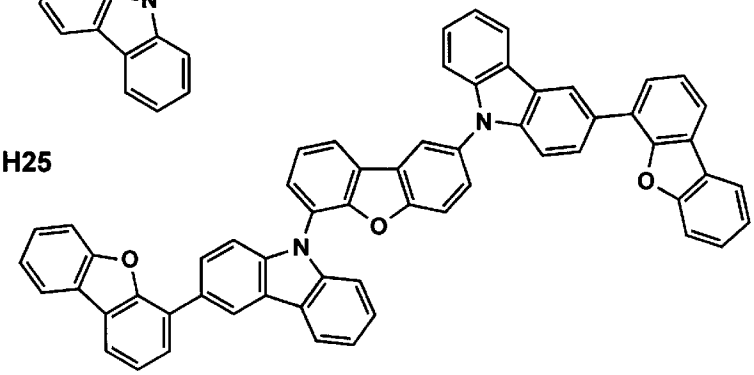
H23



H24



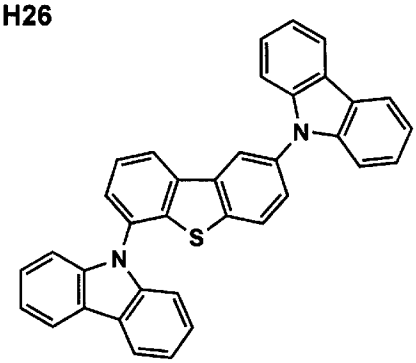
H25



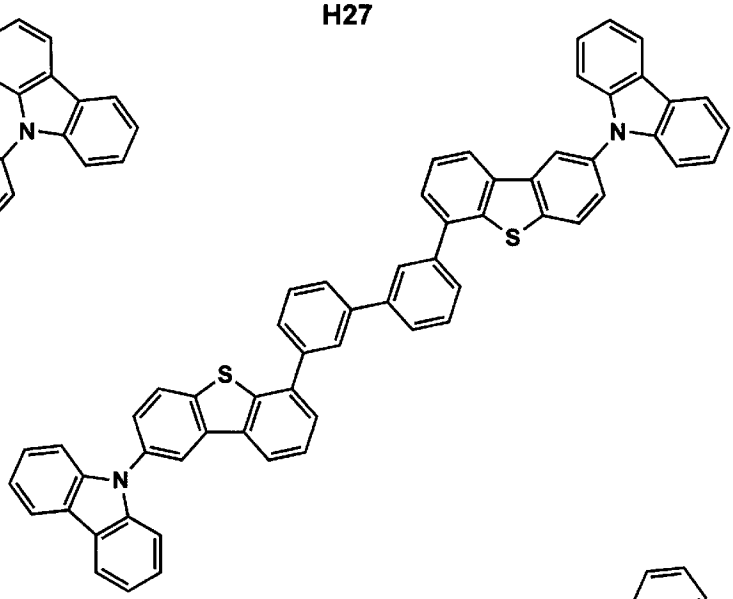
[0205]

[化48]

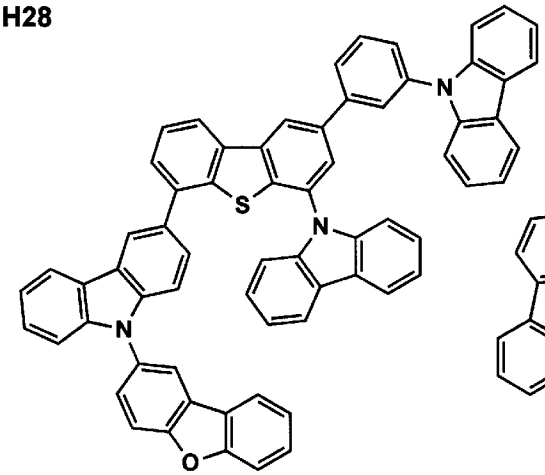
H26



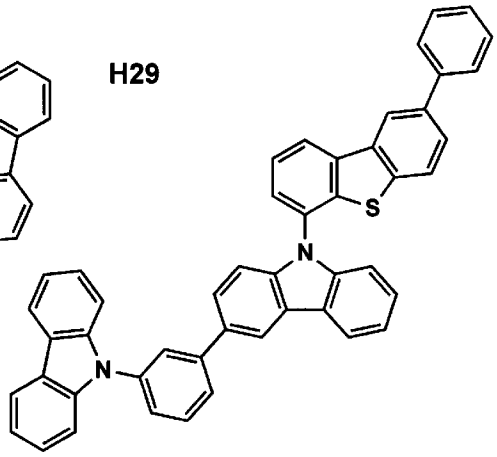
H27



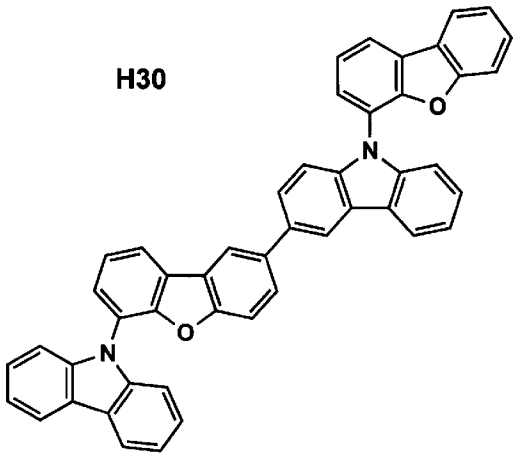
H28



H29



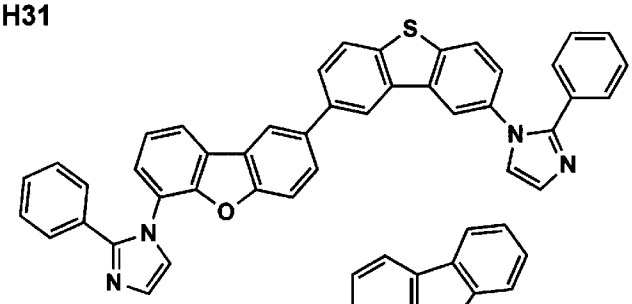
H30



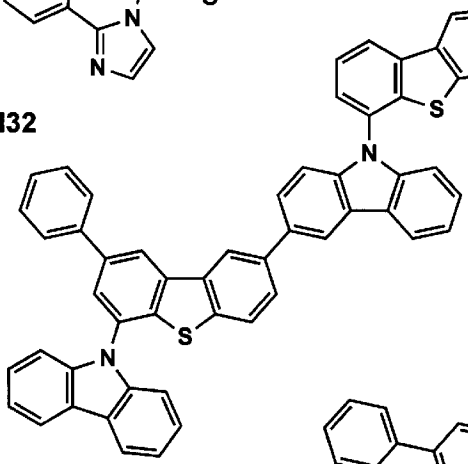
[0206]

[化49]

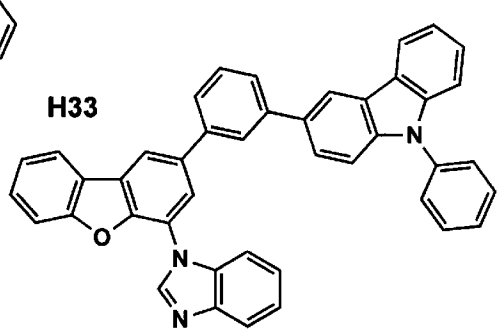
H31



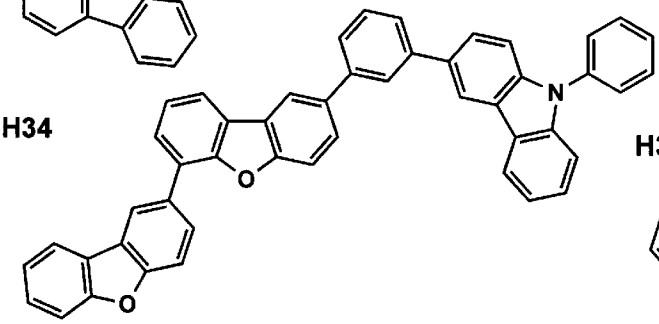
H32



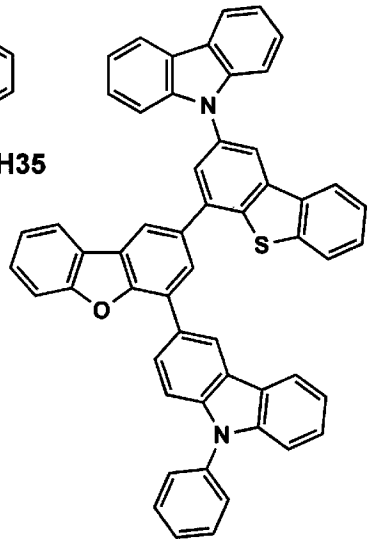
H33



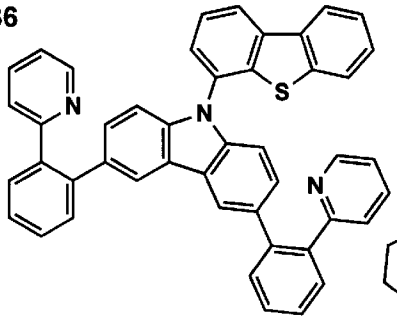
H34



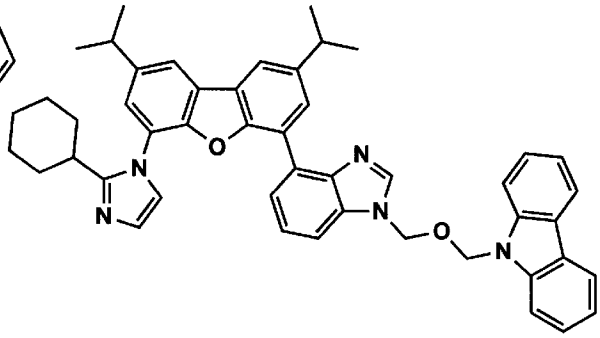
H35



H36



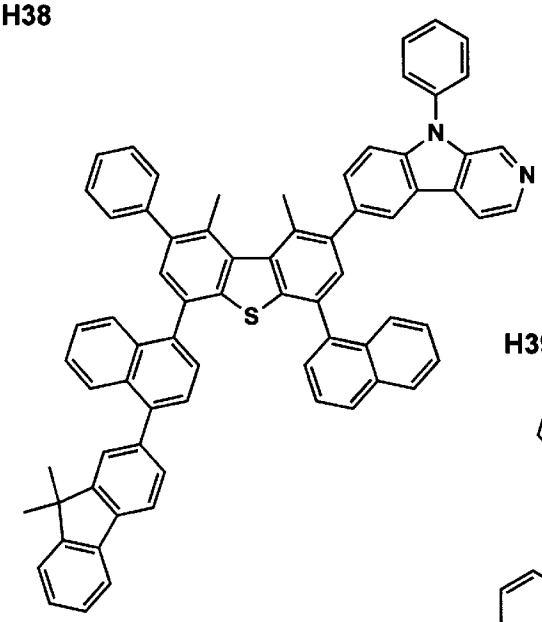
H37



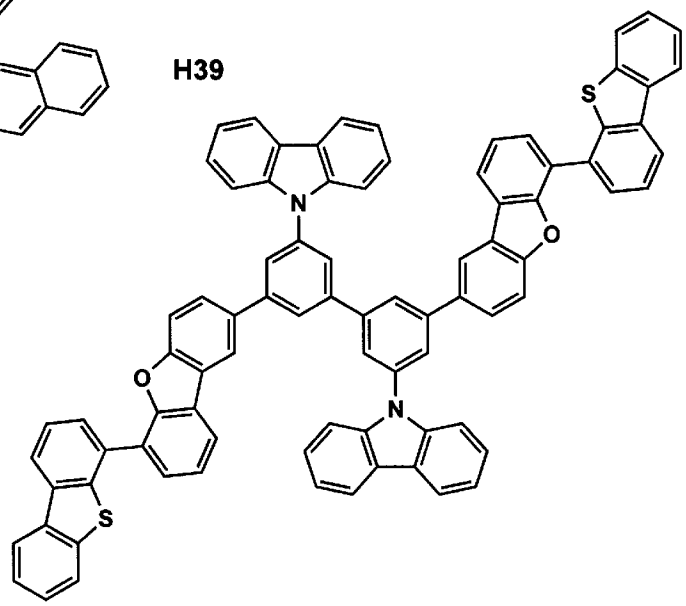
[0207]

[化50]

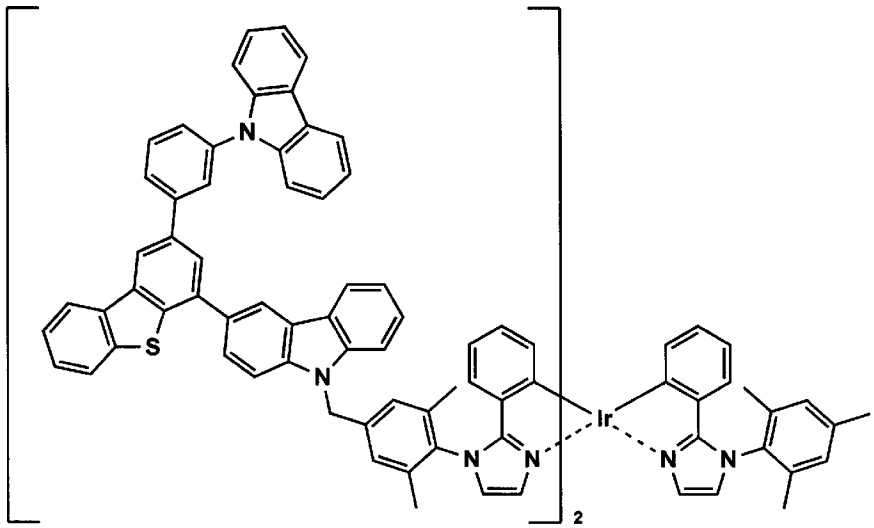
H38



H39



H40



[0208] また、上記化合物のほか、本発明に係るホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0209] 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、米国特許出願公開第２００３／０１７５５３号明細書、米国特許出願公開第２００６／０２８０９６５号明細書、米国特許出願公開第２００５／０１１２４０７号明細書、米国特許出願公開第２００９／００１７３３０号明細書、米国特許出願公開第２００９／００３０２０２号明細書、米国特許出願公開第２００５／０２３８９１９号明細書、国際公開第２００１／０３９２３４号、国際公開第２００９／０２１１２６号、国際公開第２００８／０５６７４６号、国際公開第２００４／０９３２０７号、国際公開第２００５／０８９０２５号、国際公開第２００７／０６３７９６号、国際公開第２００７／０６３７５４号、国際公開第２００４／１０７８２２号、国際公開第２００５／０３０９００号、国際公開第２００６／１１４９６６号、国際公開第２００９／０８６０２８号、国際公開第２００９／００３８９８号、国際公開第２０１２／０２３９４７号、特開２００８－０７４９３９号公報、特開２００７－２５４２９７号公報、欧州特許第２０３４５３８号明細書等である。さらには、特開２０１５－３８９４１号公報の段落［０２５５］～［０２９３

］に記載の化合物Ｈ－１～Ｈ－２３０も好適に使用できる。

[0210] 本発明に用いられるホスト化合物は、有機機能層中での質量比が２０質量％以上の範囲内で含有されることが、リン光発光錯体・蛍光発光性化合物の凝集抑制の面から好ましい。

[0211] ≪有機エレクトロルミネッセンス素子の構成層≫

本発明の有機ＥＬ素子における代表的な素子構成としては、以下の構成を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0212] （１）陽極／発光層／陰極

（２）陽極／発光層／電子輸送層／陰極

（３）陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

（４）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

（５）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

（６）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

（７）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／（電子阻止層／）発光層／（正孔阻止層／）電子輸送層／電子注入層／陰極

前記の中で（７）の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

[0213] 本発明に係る発光層は、単層又は複数層で構成されており、発光層が複数の場合は各発光層の間に非発光性の中間層を設けてもよい。

[0214] 必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層（正孔障壁層ともいう）や電子注入層（陰極バッファー層ともいう）を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻止層（電子障壁層ともいう）や正孔注入層（陽極バッファー層ともいう）を設けてもよい。

[0215] 本発明に係る電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層であり、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。また、複数層で構成されていてもよい。

[0216] 本発明に係る正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、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。また、複数層で

構成されていてもよい。

[0217] （タンデム構造）

また、本発明に係る有機ＥＬ素子は、少なくとも１層の発光層を含む発光ユニットを複数積層した、いわゆるタンデム構造の素子であってもよい。

[0218] タンデム構造の代表的な素子構成としては、例えば以下の構成を挙げることができる。

[0219] 陽極／第１発光ユニット／第２発光ユニット／第３発光ユニット／陰極

陽極／第１発光ユニット／中間層／第２発光ユニット／中間層／第３発光ユニット／陰極

ここで、前記第１発光ユニット、第２発光ユニット及び第３発光ユニットは全て同じであっても、異なっていてもよい。また二つの発光ユニットが同じであり、残る一つが異なっていてもよい。

[0220] また、第３発光ユニットはなくてもよく、一方で第３発光ユニットと電極の間に更に発光ユニットや中間層を設けてもよい。

[0221] 複数の発光ユニットは直接積層されていても、中間層を介して積層されていてもよく、中間層は、一般的に中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料構成を用いることができる。

[0222] 中間層に用いられる材料としては、例えば、ＩＴＯ（インジウム・スズ酸化物）、ＩＺＯ（インジウム・亜鉛酸化物）、ZnO_2、ＴｉＮ、ＺｒＮ、ＨｆＮ、ＴｉＯｘ、ＶＯｘ、ＣｕＩ、ＩｎＮ、ＧａＮ、$CuAlO_2$、$CuGaO_2$、$SrCu_2O_2$、LaB_6、RuO_2、Ａｌ等の導電性無機化合物層や、Ａｕ／Bi_2O_3等の２層膜や、SnO_2／Ａｇ／SnO_2、ＺｎＯ／Ａｇ／ＺｎＯ、Bi_2O_3／Ａｕ／Bi_2O_3、TiO_2／ＴｉＮ／TiO_2、TiO_2／ＺｒＮ／TiO_2等の多層膜、またC_{60}等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物層、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物層等が挙げられるが、本

発明はこれらに限定されない。

[0223] 発光ユニット内の好ましい構成としては、例えば前記の代表的な素子構成で挙げた（１）～（７）の構成から、陽極と陰極を除いたもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0224] タンデム型有機ＥＬ素子の具体例としては、例えば、米国特許第６３３７４９２号明細書、米国特許第７４２０２０３号明細書、米国特許第７４７３９２３号明細書、米国特許第６８７２４７２号明細書、米国特許第６１０７７３４号明細書、米国特許第６３３７４９２号明細書、国際公開第２００５／００９０８７号、特開２００６－２２８７１２号公報、特開２００６－２４７９１号公報、特開２００６－４９３９３号公報、特開２００６－４９３９４号公報、特開２００６－４９３９６号公報、特開２０１１－９６６７９号公報、特開２００５－３４０１８７号公報、特許第４７１１４２４号、特許第３４９６６８１号、特許第３８８４５６４号、特許第４２１３１６９号、特開２０１０－１９２７１９号公報、特開２００９－０７６９２９号公報、特開２００８－０７８４１４号公報、特開２００７－０５９８４８号公報、特開２００３－２７２８６０号公報、特開２００３－０４５６７６号公報、国際公開第２００５／０９４１３０号等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0225] 以下、本発明の有機ＥＬ素子を構成する各層について説明する。

≪有機機能層≫

本発明の有機ＥＬ素子を構成する有機機能層は、少なくとも発光層を備え、必要に応じて発光層以外の有機機能層、例えば正孔注入層、正孔輸送層、阻止層、電子輸送層、電子注入層等を備える。各有機機能層は、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子注入層／陰極の順に積層される。

[0226] 以下、各有機機能層について説明する。

≪発光層≫

本発明に用いられる発光層は、電極又は隣接層から注入されてくる電子及

び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層であり、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。

[0227] 発光層は、有機化合物として、ホスト化合物と、発光材料（発光性ドーパント）とを含有する。

[0228] ホスト化合物及び発光材料を含む発光層において、発光材料の発光波長、種類等を適宜調整することにより、任意の発光色を得ることができる。

[0229] 本発明に係る発光層は、発光層のいずれかの層に、前記のリン光発光性金属錯体（コア・シェル型ドーパント）と前記の蛍光発光性化合物とを含有して構成される。

[0230] ただし、本発明に係る発光層は、本発明の効果を妨げない範囲内において、別途、以下に示す、コア・シェル型ドーパント以外のリン光発光性ドーパントを使用していてもよい。また、前述のホスト化合物を使用することができる。

[0231] 発光層の膜厚の総和は、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、２ｎｍ～５μｍの範囲に調整することが好ましく、より好ましくは２ｎｍ～５００ｎｍの範囲に調整され、更に好ましくは５～２００ｎｍの範囲に調整される。

[0232] また、本発明において個々の発光層の層厚としては、２ｎｍ～１μｍの範囲に調整することが好ましく、より好ましくは２～２００ｎｍの範囲に調整され、更に好ましくは３～１５０ｎｍの範囲に調整される。

[0233] 本発明に用いられる発光層は、単一層であっても複数層で構成されてもよい。

[0234] 本発明においては、１層又は複数層の発光層（例えば、青色光発光層、緑色光発光層、赤色光発光層）が、白色発光を示すことも好ましい。

[0235] 白色を示す発光性ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば青と橙や、青と緑と赤の組合わせ等が挙げられる。

[0236] 本発明に係る発光層は、発光層のいずれかの層に、前記のリン光発光性金属錯体（コア・シェル型ドーパント）と前記の蛍光発光性化合物とを含有して構成される。

[0237] ただし、本発明に係る発光層は、本発明の効果を妨げない範囲内において、別途、以下に示す、コア・シェル型ドーパント以外のリン光発光性ドーパントを使用していてもよい。また、前述の蛍光発光性化合物やホスト化合物を使用することができる。

＜使用できるリン光発光性ドーパント＞

[0238] 本発明において使用できるリン光発光性ドーパントとしては、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。

[0239] 本発明に使用できる公知のリン光発光性ドーパントの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物等が挙げられる。

[0240] Ｎａｔｕｒｅ ３９５，１５１（１９９８）、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．７８，１６２２（２００１）、Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．１９，７３９（２００７）、Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ． １７，３５３２（２００５）、Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．１７，１０５９（２００５）、国際公開第２００９／１００９９１号、国際公開第２００８／１０１８４２号、国際公開第２００３／０４０２５７号、米国特許公開第２００６／８３５４６９号明細書、米国特許公開第２００６／０２０２１９４号明細書、米国特許公開第２００７／００８７３２１号明細書、米国特許公開第２００５／０２４４６７３号明細書、Ｉｎｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．４０，１７０４（２００１）、Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．１６，２４８０（２００４）、Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．１６，２００３（２００４）、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．２００６，４５，７８００、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．８６，１５３５０５（２００５）、Ｃｈｅｍ．Ｌｅｔｔ．３４，５９２（２００５）、Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．２９０６（２００５）、Ｉｎｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．４２，１２４８（２００３）、国際公開第２００９／０５０２９０号、国際公開第２００２／０１

５６４５号、国際公開第２００９／０００６７３号、米国特許公開第２００２／００３４６５６号明細書、米国特許第７３３２２３２号明細書、米国特許公開第２００９／０１０８７３７号明細書、米国特許公開第２００９／００３９７７６号、米国特許第６９２１９１５号明細書、米国特許第６６８７２６６号明細書、米国特許公開第２００７／０１９０３５９号明細書、米国特許公開第２００６／０００８６７０号明細書、米国特許公開第２００９／０１６５８４６号明細書、米国特許公開第２００８／００１５３５５号明細書、米国特許第７２５０２２６号明細書、米国特許第７３９６５９８号明細書、米国特許公開第２００６／０２６３６３５号明細書、米国特許公開第２００３／０１３８６５７号明細書、米国特許公開第２００３／０１５２８０２号明細書、米国特許第７０９０９２８号明細書、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．４７，１（２００８）、Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．１８，５１１９（２００６）、Ｉｎｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．４６，４３０８（２００７）、Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ ２３，３７４５（２００４）、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．７４，１３６１（１９９９）、国際公開第２００２／００２７１４号、国際公開第２００６／００９０２４号、国際公開第２００６／０５６４１８号、国際公開第２００５／０１９３７３号、国際公開第２００５／１２３８７３号、国際公開第２００７／００４３８０号、国際公開第２００６／０８２７４２号、米国特許公開第２００６／０２５１９２３号明細書、米国特許公開第２００５／０２６０４４１号明細書、米国特許第７３９３５９９号明細書、米国特許第７５３４５０５号明細書、米国特許第７４４５８５５号明細書、米国特許公開第２００７／０１９０３５９号明細書、米国特許公開第２００８／０２９７０３３号明細書、米国特許第７３３８７２２号明細書、米国特許公開第２００２／０１３４９８４号明細書、米国特許第７２７９７０４号明細書、米国特許公開第２００６／０９８１２０号明細書、米国特許公開第２００６／１０３８７４号明細書、国際公開第２００５／０７６３８０号、国際公開第２０１０／０３２６６３号、国際公開第２００８／１４０１１５号、国際公開第２００７／０５２４３１号、国際

公開第２０１１／１３４０１３号、国際公開第２０１１／１５７３３９号、国際公開第２０１０／０８６０８９号、国際公開第２００９／１１３６４６号、国際公開第２０１２／０２０３２７号、国際公開第２０１１／０５１４０４号、国際公開第２０１１／００４６３９号、国際公開第２０１１／０７３１４９号、米国特許公開第２０１２／２２８５８３号明細書、米国特許公開第２０１２／２１２１２６号明細書、特開２０１２－０６９７３７号公報、特開２０１２－１９５５５４号公報、特開２００９－１１４０８６号公報、特開２００３－８１９８８号公報、特開２００２－３０２６７１号公報、特開２００２－３６３５５２号公報等である。

[0241] ≪電子輸送層≫

本発明において電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、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い。

[0242] 本発明に用いられる電子輸送層の総層厚については特に制限はないが、通常は２ｎｍ～５μｍの範囲であり、より好ましくは２～５００ｎｍであり、更に好ましくは５～２００ｎｍである。

[0243] また、有機ＥＬ素子においては発光層で生じた光を電極から取り出す際、発光層から直接取り出される光と、光を取り出す電極と対極に位置する電極によって反射されてから取り出される光とが干渉を起こすことが知られている。光が陰極で反射される場合は、電子輸送層の総層厚を５ｎｍ～１μｍの間で適宜調整することにより、この干渉効果を効率的に利用することが可能である。

[0244] 一方で、電子輸送層の層厚を厚くすると電圧が上昇しやすくなるため、特に層厚が厚い場合においては、電子輸送層の電子移動度は10^{-5}ｃｍ^{2}／Ｖｓ以上であることが好ましい。

[0245] 電子輸送層に用いられる材料（以下、「電子輸送材料」ともいう。）としては、電子の注入性又は輸送性、正孔の障壁性のいずれかを有していればよく、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る。

[0246] 例えば、含窒素芳香族複素環誘導体（カルバゾール誘導体、アザカルバゾ

ール誘導体（カルバゾール環を構成する炭素原子の一つ以上が窒素原子に置換されたもの）、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリダジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、アザトリフェニレン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体等）、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、シロール誘導体、芳香族炭化水素環誘導体（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、トリフェニレン等）等が挙げられる。

[0247] また、配位子にキノリノール骨格やジベンゾキノリノール骨格を有する金属錯体、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又は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。

[0248] その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、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。

[0249] また、これらの材料を高分子鎖に導入した、又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。

[0250] 本発明に用いられる電子輸送層においては、電子輸送層にドープ材をゲスト材料としてドープして、ｎ性の高い（電子リッチ）電子輸送層を形成してもよい。ドープ材としては、金属錯体やハロゲン化金属など金属化合物等の

ｎ型ドーパントが挙げられる。このような構成の電子輸送層の具体例としては、例えば、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）等の文献に記載されたものが挙げられる。

[0251] 本発明の有機ＥＬ素子に用いられる、公知の好ましい電子輸送材料の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0252] 米国特許第６５２８１８７号明細書、米国特許第７２３０１０７号明細書、米国特許公開第２００５／００２５９９３号明細書、米国特許公開第２００４／００３６０７７号明細書、米国特許公開第２００９／０１１５３１６号明細書、米国特許公開第２００９／０１０１８７０号明細書、米国特許公開第２００９／０１７９５５４号明細書、国際公開第２００３／０６０９５６号、国際公開第２００８／１３２０８５号、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．７５，４（１９９９）、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．７９，４４９（２００１）、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．８１，１６２（２００２）、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．８１，１６２（２００２）、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．７９，１５６（２００１）、米国特許第７９６４２９３号明細書、米国特許公開第２００９／０３０２０２号明細書、国際公開第２００４／０８０９７５号、国際公開第２００４／０６３１５９号、国際公開第２００５／０８５３８７号、国際公開第２００６／０６７９３１号、国際公開第２００７／０８６５５２号、国際公開第２００８／１１４６９０号、国際公開第２００９／０６９４４２号、国際公開第２００９／０６６７７９号、国際公開第２００９／０５４２５３号、国際公開第２０１１／０８６９３５号、国際公開第２０１０／１５０５９３号、国際公開第２０１０／０４７７０７号、欧州特許第２３１１８２６号明細書、特開２０１０－２５１６７５号公報、特開２００９－２０９１３３号公報、特開２００９－１２４１１４号公報、特開２００８－２７７８１０号公報、特開２００６－１５６

４４５号公報、特開２００５－３４０１２２号公報、特開２００３－４５６６２号公報、特開２００３－３１３６７号公報、特開２００３－２８２２７０号公報、国際公開第２０１２／１１５０３４号等である。

[0253] 本発明におけるよりより好ましい電子輸送材料としては、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、トリアジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体が挙げられる。

[0254] 電子輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0255] ≪正孔阻止層≫

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する層であり、好ましくは電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が小さい材料からなり、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。

[0256] また、前述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。

[0257] 本発明の有機ＥＬ素子に設ける正孔阻止層は、発光層の陰極側に隣接して設けられることが好ましい。

[0258] 本発明に用いられる正孔阻止層の層厚としては、好ましくは３～１００ｎｍの範囲であり、更に好ましくは５～３０ｎｍの範囲である。

[0259] 正孔阻止層に用いられる材料としては、前述の電子輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も正孔阻止層に好ましく用いられる。

[0260] ≪電子注入層≫

本発明に用いられる電子注入層（以下、「陰極バッファー層」ともいう。）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陰極と発光層との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いる。

[0261] 本発明において電子注入層は必要に応じて設け、前記のように陰極と発光層との間、又は陰極と電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0262] 電子注入層はごく薄い膜であることが好ましく、素材にもよるがその層厚は０．１～５ｎｍの範囲が好ましい。また構成材料が断続的に存在する不均一な膜であってもよい。

[0263] 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、電子注入層に好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウムに代表される金属酸化物、リチウム８－ヒドロキシキノレート（Ｌｉｑ）等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、前述の電子輸送材料を用いることも可能である。

[0264] また、前記の電子注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、複数種を併用して用いてもよい。

[0265] ≪正孔輸送層≫

本発明において正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する材料からなり、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有していればよい。

[0266] 本発明に用いられる正孔輸送層の総層厚については特に制限はないが、通常は５ｎｍ～５μｍの範囲であり、より好ましくは２～５００ｎｍであり、更に好ましくは５～２００ｎｍである。

[0267] 正孔輸送層に用いられる材料（以下、「正孔輸送材料」ともいう。）としては、正孔の注入性又は輸送性、電子の障壁性のいずれかを有していればよく、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る。

[0268] 例えば、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、

ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオレン誘導体、フルオレノン誘導体及びポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマー又はオリゴマー（例えばＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ、アニリン系共重合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等）等が挙げられる。

[0269] トリアリールアミン誘導体としては、αＮＰＤに代表されるベンジジン型や、ＭＴＤＡＴＡに代表されるスターバースト型、トリアリールアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。

[0270] また、特表２００３－５１９４３２号公報や特開２００６－１３５１４５号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体も同様に正孔輸送材料として用いることができる。

[0271] 更に不純物をドープした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。

[0272] 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、いわゆるｐ型正孔輸送材料やｐ型－Ｓｉ、ｐ型－ＳｉＣ等の無機化合物を用いることもできる。更にＩｒ（ｐｐｙ）$_3$に代表されるような中心金属にＩｒやＰｔを有するオルトメタル化有機金属錯体も好ましく用いられる。

[0273] 正孔輸送材料としては、前記のものを使用することができるが、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、アザトリフェニレン誘導体、有機金属錯体、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー等が好ましく用いられる。

[0274] 本発明の有機ＥＬ素子に用いられる、公知の好ましい正孔輸送材料の具体例としては、前記で挙げた文献の他、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0275] 例えば、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．６９，２１６０（１９９６）、Ｊ．Ｌｕｍｉｎ．７２－７４，９８５（１９９７）、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．７８，６７３（２００１）、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．９０，１８３５０３（２００７）、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．９０，１８３５０３（２００７）、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．５１，９１３（１９８７）、Ｓｙｎｔｈ．Ｍｅｔ．８７，１７１（１９９７）、Ｓｙｎｔｈ．Ｍｅｔ．９１，２０９（１９９７）、Ｓｙｎｔｈ．Ｍｅｔ．１１１，４２１（２０００）、ＳＩＤ Ｓｙｍｐｏｓｉｕｍ Ｄｉｇｅｓｔ，３７，９２３（２００６）、Ｊ．Ｍａｔｅｒ．Ｃｈｅｍ．３，３１９（１９９３）、Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．６，６７７（１９９４）、Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．１５，３１４８（２００３）、米国特許公開第２００３／０１６２０５３号明細書、米国特許公開第２００２／０１５８２４２号明細書、米国特許公開第２００６／０２４０２７９号明細書、米国特許公開第２００８／０２２０２６５号明細書、米国特許第５０６１５６９号明細書、国際公開第２００７／００２６８３号、国際公開第２００９／０１８００９号、欧州特許第６５０９５５号明細書、米国特許公開第２００８／０１２４５７２号、米国特許公開第２００７／０２７８９３８号明細書、米国特許公開第２００８／０１０６１９０号明細書、米国特許公開第２００８／００１８２２１号明細書、国際公開第２０１２／１１５０３４号、特表２００３－５１９４３２号公報、特開２００６－１３５１４５号公報、米国特許出願番号１３／５８５９８１号等である。

[0276] 正孔輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0277] ≪電子阻止層≫

電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有する層であり、好まし

くは正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が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。

[0278] また、前述する正孔輸送層の構成を必要に応じて、本発明に用いられる電子阻止層として用いることができる。

[0279] 本発明の有機ＥＬ素子に設ける電子阻止層は、発光層の陽極側に隣接して設けられることが好ましい。

[0280] 本発明に用いられる電子阻止層の層厚としては、好ましくは３～１００ｎｍの範囲であり、更に好ましくは５～３０ｎｍの範囲である。

[0281] 電子阻止層に用いられる材料としては、前述の正孔輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も電子阻止層に好ましく用いられる。

[0282] ≪正孔注入層≫

本発明に用いられる正孔注入層（以下、「陽極バッファー層」ともいう。）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陽極と発光層との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いる。

[0283] 本発明において正孔注入層は必要に応じて設け、前記のように陽極と発光層又は陽極と正孔輸送層との間に存在させてもよい。

[0284] 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、正孔注入層に用いられる材料としては、例えば前述の正孔輸送層に用いられる材料等が挙げられる。

[0285] 中でも銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン誘導体、特表２００３－５１９４３２号公報や特開２００６－１３５１４５号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体、酸化バナジウムに代表される金属酸化物、アモルファスカーボン、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、トリス（２－フェニルピリジン）イリジウム錯体等に代表されるオルトメタル化錯体、トリアリールアミン誘導体等が好ましい。

[0286] 前述の正孔注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0287] ≪その他の添加物≫

前述した有機ＥＬ素子を構成する各層は、更にその他の添加物が含まれていてもよい。その他の添加物は、添加剤として組成物に添加されていてもよいし、構成素材の不純物として含まれていてもよい。

[0288] その他の含有物としては、例えば臭素、ヨウ素及び塩素等のハロゲン元素やハロゲン化化合物、Ｐｄ、Ｃａ、Ｎａ等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、遷移金属の化合物や錯体、塩等が挙げられる。

[0289] その他の含有物の含有量は、任意に決定することができるが、含有される層の全質量％に対して１０００ｐｐｍ以下であることが好ましく、より好ましくは５００ｐｐｍ以下であり、更に好ましくは５０ｐｐｍ以下である。

[0290] ただし、電子や正孔の輸送性を向上させる目的や、励起子のエネルギー移動を有利にするための目的等によってはこの範囲内ではない。

[0291] ≪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、好ましくは４．５Ｖ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・スズ酸化物（ＩＴＯ）、SnO_2、ＺｎＯ等の導電性透明材料が挙げられる。また、ＩＤＩＸＯ（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。

[0292] 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ー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、又はパターン精度をあまり必要としない場合は（１００μｍ以上程度）、前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。

[0293] 又は、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製膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を１０％より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましい。

[0294] 陽極の厚さは材料にもよるが、通常１０ｎｍ～１μｍ、好ましくは１０～２００ｎｍの範囲で選ばれる。

[0295] ≪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、アルミニウム、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（Al_2O_3）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

[0296] 陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましく、厚さは通常１０ｎｍ～５μｍ、好ましくは５０～２００ｎｍの範囲で選ばれる。

[0297] なお、発光した光を透過させるため、有機ＥＬ素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0298] また、陰極に前記金属を１～２０ｎｍの厚さで作製した後に、陽極の説明

で挙げる導電性透明材料をその上に作製することで、透明又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。

[0299] ≪支持基板≫

本発明の有機ＥＬ素子に用いることのできる支持基板（以下、基体、基板、基材、支持体等とも言う）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持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支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基板は、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。

[0300] 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（ＴＡＣ）、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又はそれらの誘導体、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、又はポリアリレート類、アートン（登録商標、ＪＳＲ株式会社製）若しくはアペル（登録商標、三井化学株式会社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0301] 樹脂フィルムの表面には、ガスバリアー層として、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよい。このようなガスバリアー層は、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目

的で設けられる。

[0302] バリアー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、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ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。

[0303] ガスバリアー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。

[0304] 不透明な支持基板としては、例えば、アルミニウム、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。

[0305] 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、５％以上であるとより好ましい。

[0306] ここで、外部取り出し量子効率（％）＝有機ＥＬ素子外部に発光した光子数／有機ＥＬ素子に流した電子数×１００である。

[0307] 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。

[0308] ≪封止≫

本発明の有機ＥＬ素子の封止に用いられる封止手段としては、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。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いればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に限

定されない。

[0309] 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又は合金からなるものが挙げられる。

[0310] 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　７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された水蒸気透過度（ＷＶＴＲ）が０．００１～１ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）で、かつＪＩＳ　Ｋ　７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度（ＯＴＲ）が０．００１～１ｍＬ／（ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）のガスバリアー性を有するガスバリアー性フィルム（すなわち、ガスバリアー層。）であることが好ましい。上記ポリマーフィルムは、さらに好ましくはＷＶＴＲが０．０１～１ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）の範囲内、ＯＴＲが０．０１～１ｍＬ／（ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）の範囲内である。

[0311] 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。

[0312] 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。

[0313] 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。

[0314] また、有機機能層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機機能層を被覆し、支持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、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。

[0315] 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。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。

[0316] 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。

[0317] 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、ヨウ化バリウム、ヨウ化マグネシウム等）、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。

[0318] ≪保護膜、保護板≫

有機機能層を挟み支持基板と対向する側の前記封止膜又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、保護膜若しく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。

[0319] ≪光取り出し向上技術≫

有機エレクトロルミネッセンス素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率１．６～２．１程度の範囲内）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち１５％から２０％程度の光しか取り出せないと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。

[0320] 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（例えば、米国特許第４７７４４３５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（例えば、特開昭６３－３１４７９５号公報）、素子の側面等に反射面を形成する方法（例えば、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（例えば、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（例えば、特開２００

１－２０２８２７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）等が挙げられる。

[0321] 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、又は基板、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。

[0322] 本発明は、これらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度又は耐久性に優れた素子を得ることができる。

[0323] 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さで形成すると、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。

[0324] 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程度の範囲内であるので、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。また更に１．３５以下であることが好ましい。

[0325] また、低屈折率媒質の厚さは、媒質中の波長の２倍以上となるのが望ましい。これは、低屈折率媒質の厚さが、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層厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。

[0326] 全反射を起こす界面又は、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、いわゆるブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち、層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間若しくは、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。

[0327] 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一次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。

[0328] 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。

[0329] 回折格子を導入する位置としては、いずれかの層間、若しくは媒質中（透明基板内や透明電極内）でも良いが、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１／２～３倍程度の範囲内が好ましい。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。

[0330] ≪集光シート≫

本発明の有機ＥＬ素子は、支持基板（基板）の光取り出し側に、例えばマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工したり、又は、いわゆる集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

[0331] 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３０μｍ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。一辺は１０～１００μｍの範囲内が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付き、大きすぎると厚さが厚くなり好ましくない。

[0332] 集光シートとしては、例えば液晶表示装置のＬＥＤバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（ＢＥＦ）等を用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば基材に頂角９０度、ピッチ５０μｍ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良

い。

[0333] また、有機ＥＬ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（登録商標））等を用いることができる。

[0334] ≪有機ＥＬ素子を構成する各層の形成方法≫

本発明に用いられる有機ＥＬ素子を構成する各層（正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等）の形成方法について説明する。

[0335] 本発明に用いられる有機ＥＬ素子を構成する各有機機能層の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいう）等による形成方法を用いることができる。ここで、有機機能層が、ウェットプロセスで形成された層であることが好ましい。すなわち、ウェットプロセスで有機ＥＬ素子を作製することが好ましい。有機ＥＬ素子をウェットプロセスで作製することで、均質な膜（塗膜）が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の効果を奏することができる。なお、ここでの膜（塗膜）とは、ウェットプロセスによる塗布後に乾燥させた状態のものである。

[0336] 湿式法としては、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、ＬＢ法（ラングミュアーブロジェット法）等があるが、均質な薄膜が得られやすく、且つ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法等のロール・ｔｏ・ロール方式適性の高い方法が好ましい。

[0337] つぎに、本発明の有機ＥＬ素子を生産するための有機材料用組成物について説明する。

[0338] 本発明に係る化合物を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン

、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、ＤＭＦ、ＤＭＳＯ等の有機溶媒を用いることができる。

[0339] また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

[0340] 更に層毎に異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度５０～４５０℃、真空度１０$^{-6}$～１０$^{-2}$Ｐａ、蒸着速度０．０１～５０ｎｍ／秒、基板温度－５０～３００℃、厚さ０．１ｎｍ～５μｍ、好ましくは５～２００ｎｍの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0341] 本発明の有機ＥＬ素子を生産するための有機材料用組成物としては、本発明の効果の観点から、有機材料用組成物が、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有し、当該リン光発光性金属錯体が、前記一般式（１）で表される構造を有する化合物であり、かつ、当該リン光発光性金属錯体が、前記式（ａ）を満たすことを特徴とする有機材料用組成物であることが、好ましい。

[0342] またリン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有し、当該リン光発光性金属錯体が、前記一般式（３）～（５）のいずれかで表される化学構造を有する化合物であり、かつ、当該リン光発光性金属錯体が、前記式（ｂ）を満たすことが、好ましい。

[0343] 有機ＥＬ素子を構成する各層の形成は、１回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0344] ≪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。

[0345] 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。

[0346] 本発明の有機ＥＬ素子においては、必要に応じ製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ニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、素子全層をパターニングしてもよく、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。

[0347] ≪表示装置≫

以下、本発明の有機ＥＬ素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

[0348] 図９は、本発明の有機ＥＬ素子から構成される表示装置の構成の一例を示した概略斜視図であって、有機ＥＬ素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。図９に示すとおり、ディスプレイ１は、複数の画素を有する表示部Ａ、画像情報に基づいて表示部Ａの画像走査を行う制御部Ｂ等からなる。

[0349] 制御部Ｂは表示部Ａと電気的に接続されている。制御部Ｂは、複数の画素それぞれに対し、外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送る。その結果、各画素が走査信号により走査線毎に画像データ信号に応じて順次発光し、画像情報が表示部Ａに表示される。

[0350] 図１０は、図９に記載の表示部Ａの模式図である。

[0351] 表示部Ａは基板上に、複数の走査線５及びデータ線６を含む配線部と、複数の画素３等とを有する。

[0352] 表示部Ａの主要な部材の説明を以下に行う。

[0353] 図１０においては、画素３の発光した光が白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。配線部の走査線５及び複数のデータ線６はそれぞれ導電材料から構成されている。走査線５とデータ線６は互いに格子状に直

交して、その直交する位置で画素３に接続されている（詳細は図示していない）。

[0354] 画素３は、走査線５から走査信号が送信されると、データ線６から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。

[0355] 発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を適宜同一基板上に並列配置することによって、フルカラー表示が可能となる。

[0356] ≪照明装置≫

本発明の有機ＥＬ素子を具備した、本発明の照明装置の一態様について説明する。

[0357] 本発明の有機ＥＬ素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ３００μｍのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亞合成株式会社製アロニックスＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して、硬化させて、封止し、図１１、図１２に示すような照明装置を形成することができる。

[0358] 図１１は、照明装置の概略図を示し、本発明の有機ＥＬ素子１０１はガラスカバー１０２で覆われている（なお、ガラスカバーでの封止作業は、有機ＥＬ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）で行う。）。

[0359] 図１２は、照明装置の断面図を示し、図１２において、１０５は陰極、１０６は有機ＥＬ層（発光ユニット）、１０７は透明電極付きガラス基板を示す。なお、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。

[0360] 図１３は、可撓性支持基板２０１を用いて、塗布液によるウェットプロセスで作製した有機ＥＬ素子を有する照明装置の断面図である。図１３に示すとおり、本発明の好ましい実施形態にかかる有機ＥＬ素子２００は、可撓性支持基板２０１を有している。可撓性支持基板２０１上には陽極２０２が形成され、陽極２０２上には、下記に示す種々の有機機能層が形成され、有機

機能層上には陰極２０８が形成されている。

有機機能層には、例えば、正孔注入層２０３、正孔輸送層２０４、発光層２０５、電子輸送層２０６、電子注入層２０７が含まれ、そのほかに正孔ブロック層や電子ブロック層等が含まれてもよい。

可撓性支持基板２０１上の陽極２０２、有機機能層、陰極２０８は封止接着剤２０９を介して可撓性封止部材２１０によって封止されている。

[0361] なお、本発明を適用可能な実施形態は、上述した実施形態に限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

[0362] 例えば、本発明の実施態様としては、陽極と陰極との間に、当該発光層を備える有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層が、リン光発光性化合物（リン光発光性金属錯体）及び蛍光発光性化合物を含有し、かつ、前記リン光発光性化合物の発光スペクトルと前記蛍光発光性化合物の吸収スペクトルとが、重なりを有しており、前記発光層単層の発光減衰寿命τが下記（Ａ１）式を満たし、前記発光層単層の絶対量子収率ＰＬＱＥが下記（Ａ２）式を満たし、前記リン光発光性化合物と蛍光発光性化合物とが下記（Ａ３）式又は下記（Ａ４）式を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子であってもよい。なお、従来の発光材料を単独で用いた素子では、高輝度下、高電流密度下で電界駆動した際に、ロールオフの増大（J_0の低下）や加速係数が増大することで発光性が低下することに加え、素子の輝度半減寿命の大幅な低下を引き起こしていた。この実施形態ではリン光発光性化合物で生成した励起子を蛍光発光性化合物へのフェルスター型エネルギー移動によって移動させることで、励起子を即座に発光として輻射失活可能でき、ひいては、ロールオフ抑制（J_0の増大）や加速係数の増大を抑制できる。

[0363] $0 < \tau / \tau_0 \leqq 0.7$ ・・・（Ａ１）

$0.6 \leqq PLQE / PLQE_0 \leqq 1$ ・・・（Ａ２）

ＨＯＭＯ（Ｆ）＜ＨＯＭＯ（Ｐ）・・・（Ａ３）

ＬＵＭＯ（Ｐ）＜ＬＵＭＯ（Ｆ）・・・（Ａ４）

［τ：前記発光層単層の発光減衰寿命

τ_0：前記リン光発光性化合物の単膜の発光減衰寿命

ＰＬＱＥ：前記発光層単層の絶対量子収率

$PLQE_0$：前記リン光発光性化合物の単膜の絶対量子収率

ＨＯＭＯ（Ｐ）、ＬＵＭＯ（Ｐ）：それぞれ、前記リン光発光性化合物の最高被占分子軌道（ＨＯＭＯ）と最低空分子軌道（ＬＵＭＯ）のエネルギー準位

ＨＯＭＯ（Ｆ）、ＬＵＭＯ（Ｆ）：それぞれ、前記蛍光発光性化合物の最高被占分子軌道（ＨＯＭＯ）と前記蛍光発光性化合物の最低空分子軌道（ＬＵＭＯ）のエネルギー準位］

[0364] なお、発光層単層とは、ホスト化合物と、リン光発光性化合物と、蛍光発光性化合物とを含有する、スペクトル測定試料として作製される評価用薄膜をいう。なお、この評価用薄膜の具体的な製造方法については、実施例にて詳述する。

また、リン光発光性化合物の単膜とは、ホスト化合物と、リン光発光性化合物と、蛍光発光性化合物とを含有する上記評価用薄膜において、ホスト化合物と、リン光発光性化合物とを含有する薄膜のことをいう。このように、リン光発光性化合物の単膜とは、蛍光発光性化合物を含有せず、本発明に係るτ/τ_0、ϕ/ϕ_0を求めるための評価用の発光性薄膜である。

[0365] ［（Ａ１）～（Ａ４）式の説明］

＜（Ａ１）式＞

発光層がリン光発光性化合物及び蛍光発光性化合物を含有することで、リン光発光性化合物の発光減衰寿命を短縮できることが知られている。

そして、リン光発光性化合物の発光減衰寿命が短いことは、リン光発光性化合物の三重項励起エネルギーが速やかに消費されることを意味するが、本発明者は、リン光発光性化合物の発光減衰寿命の短縮（τ/τ_0）が０．７以下であれば、有機ＥＬ素子の輝度半減寿命の加速係数を下げる効果が大きいことを見いだした。

なお、本発明において、０より大きければ、τ／τ_0は小さいほどよい。

[0366] ＜（Ａ２）式＞

リン光発光性化合物に蛍光発光性化合物を含有することで、リン光発光性化合物の三重項励起状態から、蛍光発光性化合物の三重項励起状態へ、デクスター型エネルギー移動が発生し得る。デクスター型エネルギー移動が発生した場合、蛍光発光性化合物の三重項励起状態からは非発光で失活するので、絶対量子収率（すなわち、発光層単層の絶対量子収率ＰＬＱＥ）は低下する。

しかしながら、有機ＥＬ素子の性能において、発光層単層の絶対量子収率ＰＬＱＥは高い方が望ましい。

実用的なリン光発光性化合物は１００％に近い高い絶対量子収率（すなわち、リン光発光性化合物の単膜の絶対量子収率$PLQE_0$）を有しており、蛍光発光性化合物を添加しても、デクスター型エネルギー移動による絶対量子収率の低下を抑制し、高い絶対量子収率を維持することが望まれる。

以上の観点から、ＰＬＱＥ／$PLQE_0$が０．６～１．０の範囲内であれば、実用的な発光素子性能をより好適に維持することができる。なお、リン光単独の$PLQE_0$を維持する（低下しない）という意味で、ＰＬＱＥ／$PLQE_0$の最大値は１である。

[0367] ＜（Ａ３）又は（Ａ４）式＞

（Ａ３）又は（Ａ４）式を満たすことにより、蛍光発光性化合物上で直接電荷が再結合せず、外部取り出し量子効率（ＥＱＥ）の低下をより好適に抑制できる。

[0368] 発光減衰寿命は、蛍光寿命測定装置（例えば、ストリークカメラＣ４３３４や小型蛍光寿命測定装置Ｃ１１３６７－０３（いずれも浜松ホトニクス社製）など）を用いることで計測可能である。

また、発光減衰寿命τ_0は、光減衰寿命τを計測した薄膜において、蛍光発光性化合物を含有させないほかは同様にして製造した薄膜について、同様に計測すればよい。

[0369] ＰＬＱＥの測定は、絶対量子収率測定装置（例えば、絶対量子収率測定装置Ｃ９９２０－０２（浜松ホトニクス社製））を用いることで可能である。

また、絶対量子収率$PLQE_0$は、ＰＬＱＥを計測した薄膜において、蛍光発光性化合物を含有させないほかは同様にして製造した薄膜について、同様に計測すればよい。

実施例

[0370] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「％」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量％」を表す。

[0371] 次に、本発明の要件を満たす実施例とそうでない比較例とを例示して、本発明に係る薄膜及び有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。

[0372] ［参考例１］

実施例と比較例とを用いて本発明を説明する前に、まず、参考例１では、青色発光を想定したリン光発光性金属錯体を使用し、リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動速度（Ｋｑ）について確認した。

[0373] ≪評価用薄膜の作製≫

５０ｍｍ×５０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍの石英基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、ＵＶオゾン洗浄を５分間行った後、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。真空蒸着装置の蒸着用るつぼの各々に、表Ｉに示す「ホスト」及び「リン光発光性金属錯体」、並びに「消光物質」としてＱ－１を、各々素子作製に最適の量となるように充填した。蒸着用るつぼは、モリブデン性の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0374] 真空蒸着装置内を真空度１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、ホスト、リン光発光性金属錯体、消光物質がそれぞれ８４体積％、１５体積％、１体積％になるように共蒸着させ、膜厚３０ｎｍの評価用薄膜を作製した。

[0375] ＜比較用薄膜の作製＞

比較用薄膜は、消光物質の蒸着を行わない点（消光物質を０体積％、消光

物質を減らした分はホスト化合物に変更）以外は、前記の「評価用薄膜の作製」と同様の方法で作製を行った。

[0376] なお、比較用薄膜は、各評価用薄膜一つに対して一つずつ（具体的には、評価用薄膜１－１に対して消光物質を蒸着させていない比較用薄膜１－１Ｒｅｆ、評価用薄膜１－２に対して消光物質を蒸着させていない比較用薄膜１－２Ｒｅｆ等）作製した。

≪コア・シェル型ドーパントの発光寿命の測定≫

評価用薄膜、比較用薄膜の発光性金属錯体の発光寿命（リン光寿命）について、過渡ＰＬ特性を測定することによって求めた。過渡ＰＬ特性の測定には、小型蛍光寿命測定装置Ｃ１１３６７－０３（浜松ホトニクス社製）を用いた。減衰成分は、３４０ｎｍのＬＥＤを励起光源としたＴＣＣ９００モードにて測定した。

[0377] なお、評価用薄膜１－１に対して無酸素状態で測定を行ったところ、発光寿命は０．８μｓであったのに対し、比較用薄膜１－１－Ｒｅｆの発光寿命は１．６μｓであった。これは、消光物質のＱ－１が添加された評価用薄膜１－１において、発光性金属錯体からＱ－１へのエネルギー移動による消光が一部起こっているため、比較用薄膜１－１－Ｒｅｆよりも短い発光寿命になったものと推察される。

＜リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動速度（Ｋｑ）の算出＞

リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動速度（Ｋｑ）は、前記数式（ＳＶ）を変形した下記数式（ＳＶ２）に基づいて、前記の方法にて求めた評価用薄膜の発光性金属錯体の発光寿命（τ（ｗｉｔｈ　Ｑｕｅｎｃｈｅｒ）、以下、「発光減衰寿命」ともいう。）の値と比較用薄膜の発光性金属錯体の発光寿命（τ_0（ｗｉｔｈｏｕｔ　Ｑｕｅｎｃｈｅｒ））の値を代入することによって算出した。

[0378] なお、評価用薄膜については、消光物質の含有量が１体積％であることから、［Ｑ］には１を代入して算出した。

[0379] [数2]

数式（ＳＶ２）

$$\frac{PL(with\ Quencher)}{PL0(without\ Quencher)}=\frac{\tau(with\ Quencher)}{\tau0(with\ Quencher)}=\frac{1}{1+Kq\times[Q]\times\tau0}$$

[0380] 前記数式（ＳＶ２）中、ＰＬ（ｗｉｔｈ　Ｑｕｅｎｃｈｅｒ）は消光物質存在下における発光強度、PL_0（ｗｉｔｈｏｕｔ　Ｑｕｅｎｃｈｅｒ）は消光物質非存在下における発光強度、Ｋｑは発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動速度、［Ｑ］（＝Ｋｄ×ｔ）は消光物質濃度、Ｋｄは凝集・分解等による消光物質の生成速度、ｔは光又は電流による積算励起時間、τは消光物質が存在する場合の発光性金属錯体のリン光寿命、τ_0は消光物質が存在しない場合の発光性金属錯体のリン光寿命ある。

[0381] 前記の方法によって各評価用薄膜のＫｑを算出し、評価用薄膜１－１のＫｑを１とする相対比（Ｋｑ相対比）を求めた。

≪V_{all}／V_{core}値の算出≫

V_{all}／V_{core}値の算出において、V_{all}、V_{core}は前記した定義のとおりである。そして、V_{all}／V_{core}値は、V_{all}、V_{core}のファンデルワールス分子体積をＷｉｎｍｏｓｔｏｒ（株式会社クロスアビリティ製）によって算出した後、V_{all}をV_{core}で割ることに

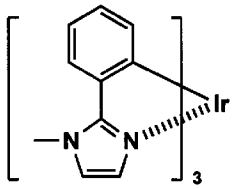
より算出した。

なお、本実施例（［参考例１］～［参考例５］、［実施例１］～［実施例８］）において使用した各種化合物については、前記した化合物に加え、以下の化合物を使用した。

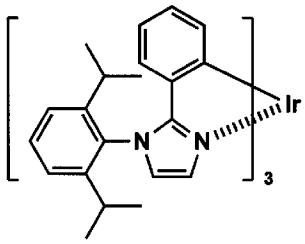
[0382]

[化51]

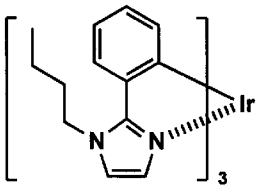
BD−1



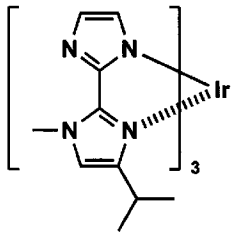
BD−2



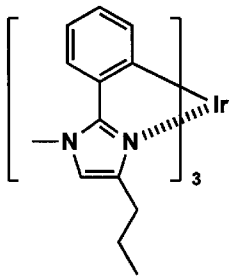
BD−3



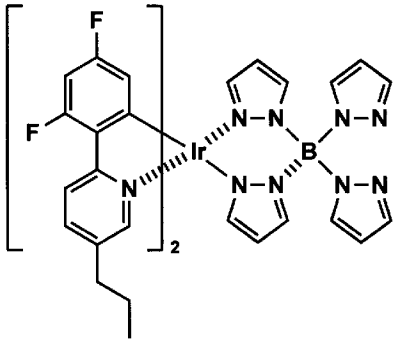
BD−4



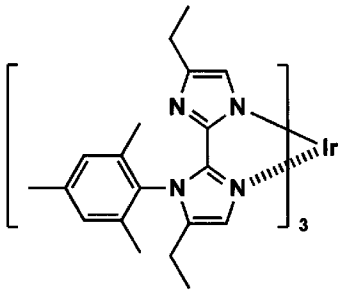
BD−5



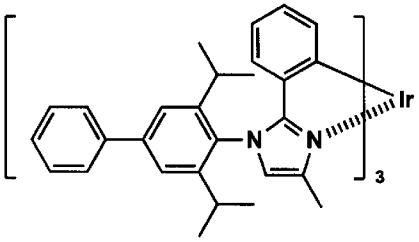
BD−6



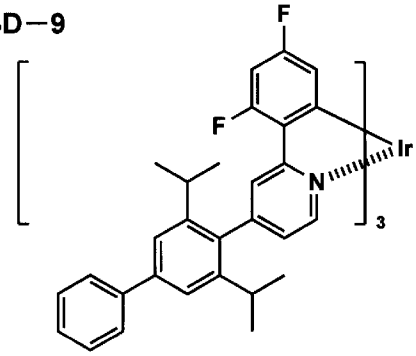
BD−7



BD−8



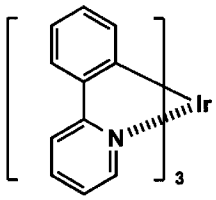
BD−9



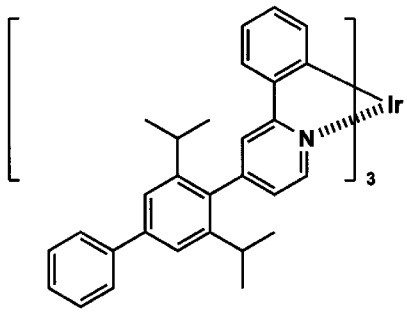
[0383]

[化52]

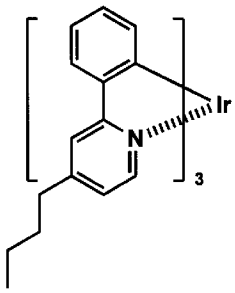
GD−1



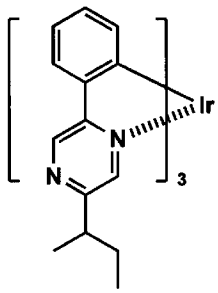
GD−2



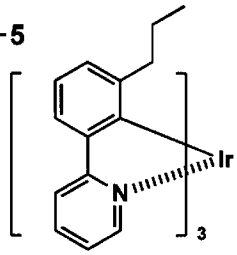
GD−3



GD−4



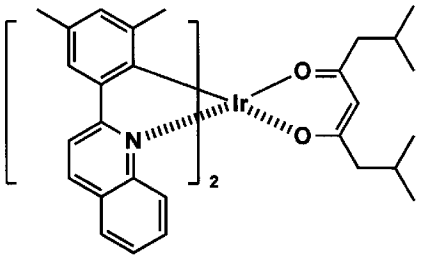
GD−5



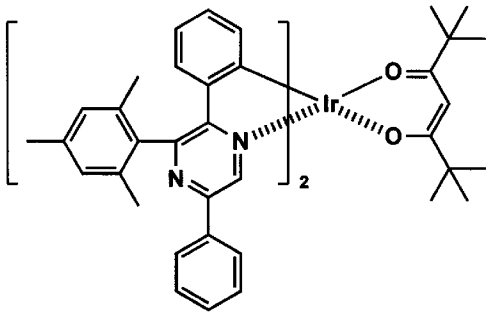
[0384]

[化53]

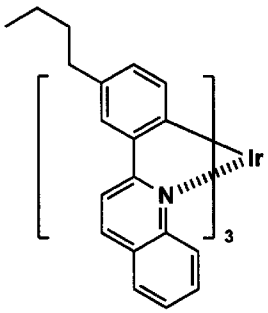
RD−1



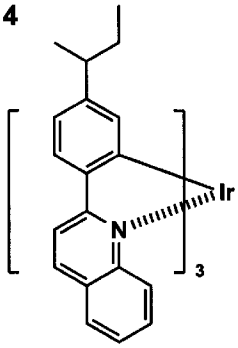
RD−2



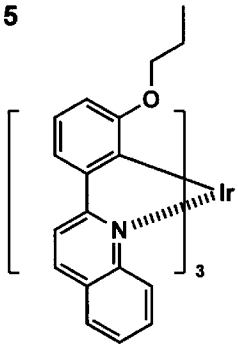
RD−3



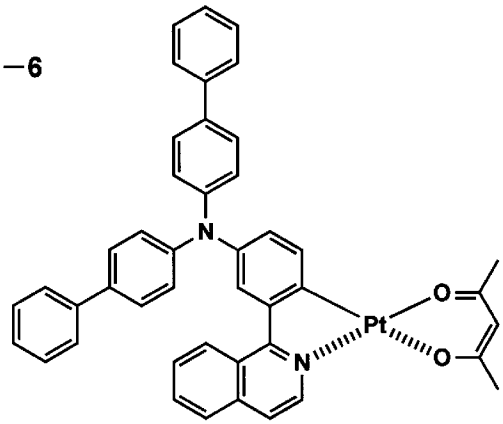
RD−4



RD−5



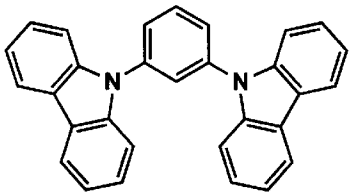
RD−6



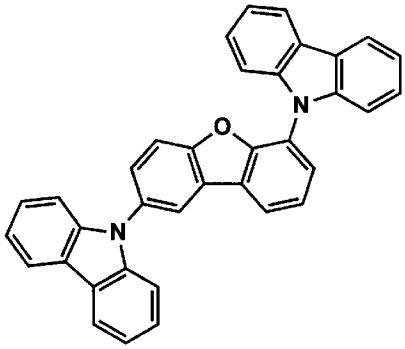
[0385]

[化54]

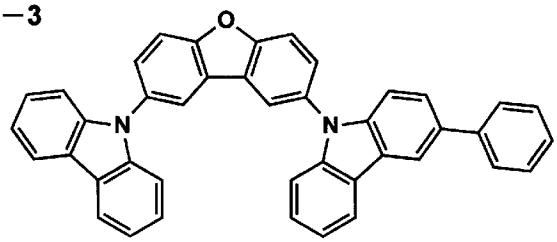
H−1



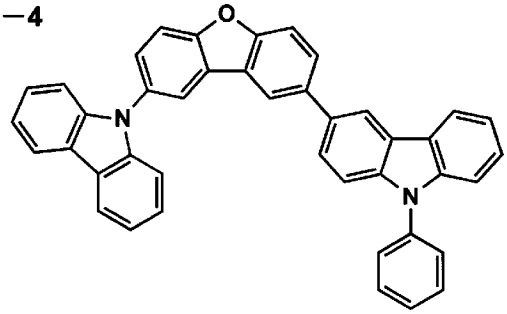
H−2



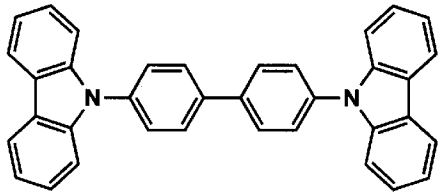
H−3



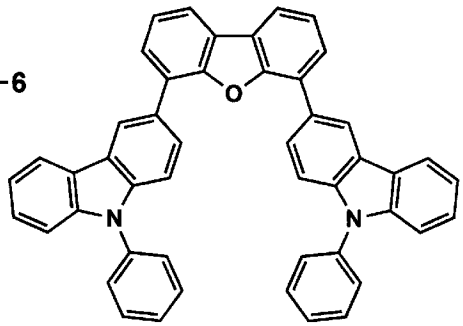
H−4



H−5



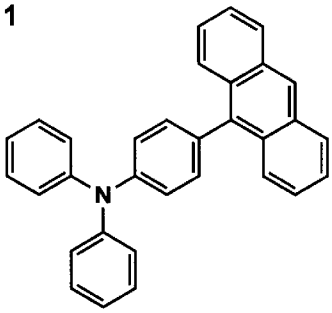
H−6



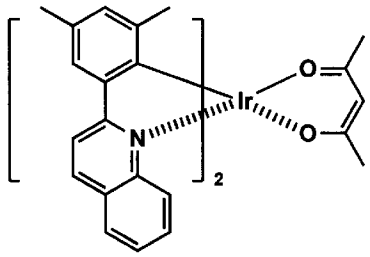
[0386]

[化55]

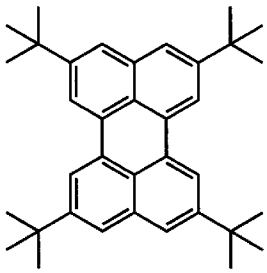
Q−1



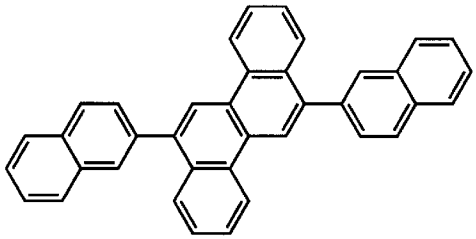
Q−2



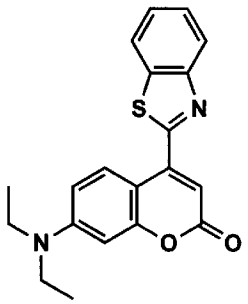
F−1



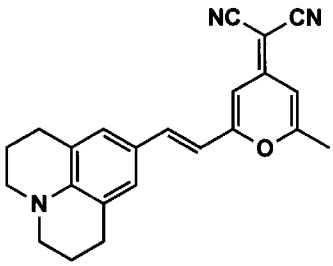
F−2



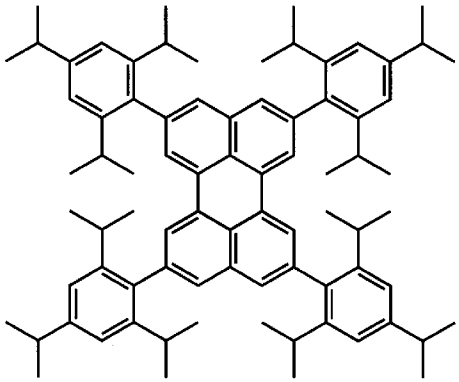
F−3



F−4



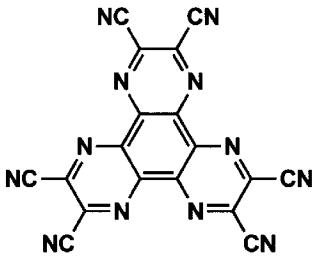
F−5



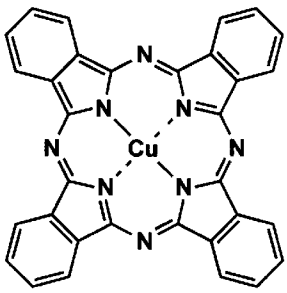
[0387]

[化56]

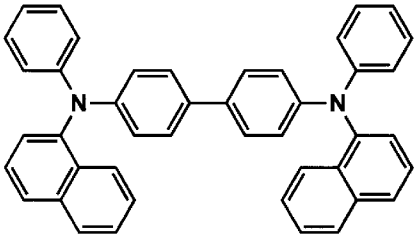
HI−1



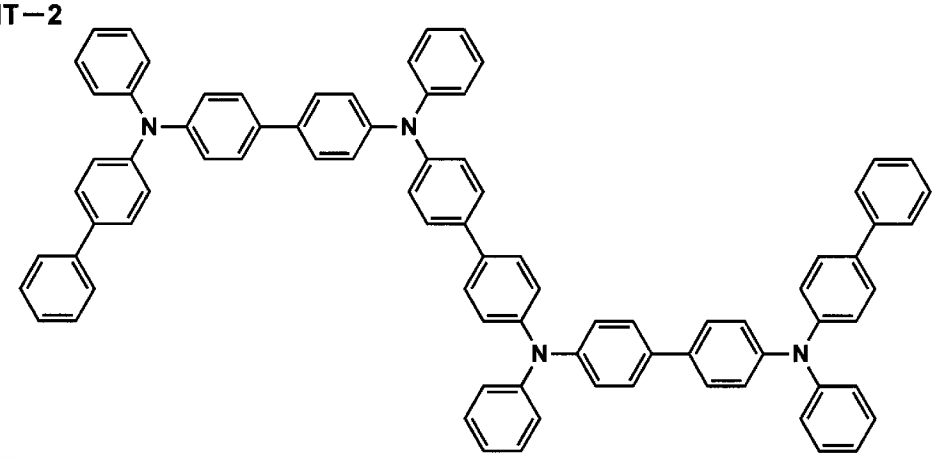
HI−2



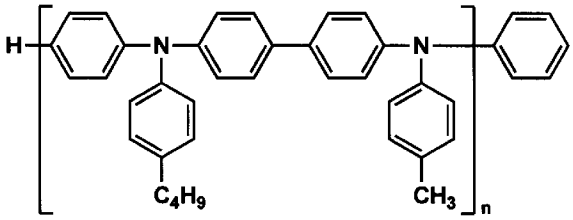
HT−1



HT−2



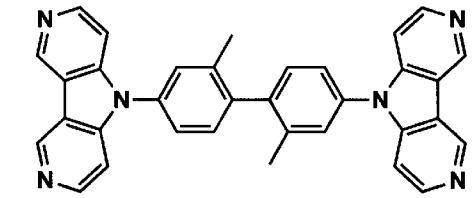
HT−3



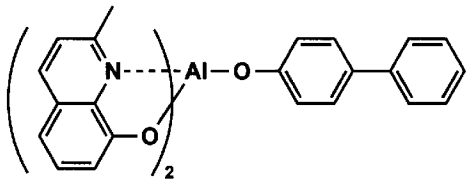
[0388]

[化57]

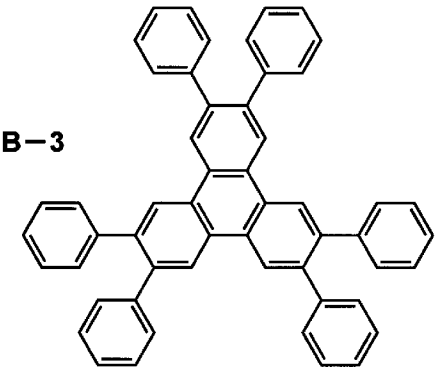
HB−1



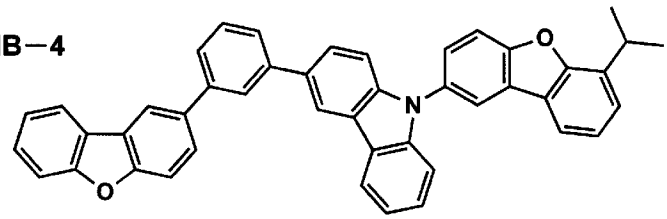
HB−2



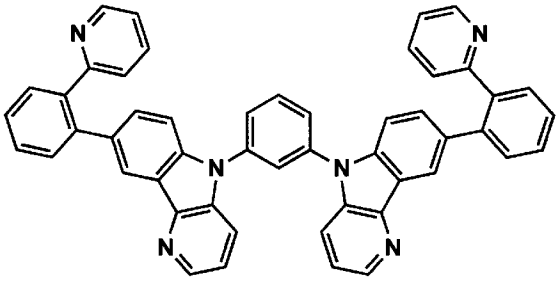
HB−3



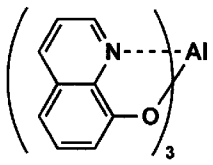
HB−4



ET−1



ET−2



[0389] 以下、各評価の結果を表Ｉに示す。

[0390] なお、表中のホストの番号、ドーパントの番号は、前記した化合物例の番号に対応している。

[0391]

[表1]

表I

薄膜番号	ホスト番号	リン光発光性金属錯体番号	Q－1添加時Kq相対比	V_{all}/V_{core}値
1－1	H－1	BD－1	1.00	1.12
1－2	H－1	BD－2	1.06	2.15
1－3	H－1	BD－3	0.94	1.59
1－4	H－1	BD－4	0.92	1.53
1－5	H－1	BD－5	1.02	1.47
1－6	H－1	BD－6	0.99	1.40
1－7	H－1	BD－7	0.95	2.53
1－8	H－1	BD－8	0.91	2.78
1－9	H－1	BD－9	1.01	2.63
1－10	H－1	CD－1	0.76	2.70
1－11	H－1	CD－2	0.68	2.42
1－12	H－1	CD－3	0.71	2.52
1－13	H－1	CD－4	0.73	3.32
1－14	H－1	CD－5	0.62	2.30
1－15	H－1	CD－6	0.69	2.32
1－16	H－1	CD－7	0.70	2.09
1－17	H－1	CD－8	0.66	2.22

[0392] ＜結果の検討：参考例１＞

表Ｉに示すとおり、評価用薄膜１－１０～１－１７については、ドーパントのV_{all}/V_{core}が２を超えているとともに、本発明で規定する一般式（１）、一般式（３）、一般式（４）又は一般式（５）で表される化学構造を有するコア・シェル型リン光発光性金属錯体を用いたことから、発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動が抑制され、小さいＫｑ値（Ｋｑ相対比）となることが確認できた。

[0393] ［参考例２］

次に、参考例２では、ホストとしてＨ－２を使用した。参考例１と同様に青色発光を想定した化合物を使用し、一般式（１）で表される化学構造を有するリン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動速度について確認した。

[0394] ＜評価用薄膜、比較用薄膜の作製＞

評価用薄膜、比較用薄膜は、表IIに示す「ホスト」及び「リン光発光性金

属錯体」を使用した点以外は、参考例１と同様の方法で作製を行った。

[0395] ≪各値の測定、算出≫

リン光発光性金属錯体の発光寿命の測定、リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動速度（Ｋｑ相対比）の算出、V_{all}／V_{core}値の算出については、参考例１と同様の方法で行った。

[0396] なお、Ｋｑ相対比については、評価用薄膜２－１のＫｑを１とする相対比（Ｋｑ相対比）を求めた。評価結果を表IIに示す。

[0397] [表2]

表II

薄膜番号	ホスト番号	リン光発光性金属錯体番号	Ｑ－１添加時Ｋｑ相対比	V_{all}／V_{core}値
２－１	Ｈ－２	ＢＤ－２	1.00	2.15
２－２	Ｈ－２	ＣＤ－１	0.79	2.70
２－３	Ｈ－２	ＣＤ－２	0.75	2.42
２－４	Ｈ－２	ＣＤ－３	0.77	2.52
２－５	Ｈ－２	ＣＤ－９	0.67	2.99
２－６	Ｈ－２	ＣＤ－10	0.65	2.29
２－７	Ｈ－２	ＣＤ－11	0.64	2.06
２－８	Ｈ－２	ＣＤ－12	0.62	3.34
２－９	Ｈ－２	ＣＤ－13	0.61	2.74
２－10	Ｈ－２	ＣＤ－14	0.66	2.15
２－11	Ｈ－２	ＣＤ－15	0.54	2.90
２－12	Ｈ－２	ＣＤ－16	0.51	2.41
２－13	Ｈ－２	ＣＤ－17	0.58	2.45
２－14	Ｈ－２	ＣＤ－18	0.49	2.75
２－15	Ｈ－２	ＣＤ－19	0.47	2.42
２－16	Ｈ－２	ＣＤ－20	0.50	2.58
２－17	Ｈ－２	ＣＤ－21	0.44	3.31
２－18	Ｈ－２	ＣＤ－22	0.52	2.82
２－19	Ｈ－２	ＣＤ－23	0.49	2.13
２－20	Ｈ－２	ＣＤ－24	0.42	2.64
２－21	Ｈ－２	ＣＤ－25	0.50	2.80
２－22	Ｈ－２	ＣＤ－26	0.51	2.42
２－23	Ｈ－２	ＣＤ－27	0.44	2.52

[0398] ＜結果の検討：参考例２＞

表IIに示すとおり、評価用薄膜２－２～２－２３については、リン光発光性金属錯体のV_{all}／V_{core}が２を超えているとともに、本発明に係るコア・シ

エル型金属錯体を用いたことから、発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動が抑制されることにより、小さいＫｑ値（Ｋｑ相対比）となることが確認できた。特に、一般式（２）におけるＬ′が非共役連結基であった評価用薄膜、又は、環Z_1と環Z_2とで表される配位子が三つ以上の置換基を有していた評価用薄膜については、かなり小さいＫｑ値（Ｋｑ相対比）となることが確認できた。

[0399] ［参考例３］

次に、参考例３では、青色発光を想定した化合物を使用し、本発明に係るリン光発光性金属錯体（コア・シェル型ドーパント）から消光物質へのエネルギー移動速度について確認した。

[0400] ≪評価用薄膜、比較用薄膜の作製≫

評価用薄膜、比較用薄膜は、表IIIに示す「ホスト」及び「リン光発光性金属錯体」を使用し、「消光物質」としてＱ－２を使用し、消光物質を０．１体積％（消光物質を減らした分はホスト化合物に変更）とした点以外は、参考例１と同様の方法で作製を行った。

[0401] ＜各値の測定、算出＞

リン光金属錯体の発光寿命の測定、リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動速度（Ｋｑ相対比）の算出、V_{all}／V_{core}値の算出については、参考例１と同様の方法で行った。

[0402] なお、Ｋｑ相対比については、評価用薄膜３－１のＫｑを１とする相対比（Ｋｑ相対比）を求めた。評価結果を表IIIに示す。

[0403]

[表3]

表III

薄膜番号	ホスト番号	リン光発光性金属錯体番号	Q－2添加時Kq相対比	V_{all}/V_{core}値
3－1	H－3	BD－5	1.00	1.47
3－2	H－3	CD－4	0.73	3.32
3－3	H－3	CD－5	0.69	2.30
3－4	H－3	CD－7	0.69	2.09
3－5	H－3	CD－28	0.57	3.08
3－6	H－3	CD－29	0.52	2.41
3－7	H－3	CD－30	0.55	2.24
3－8	H－3	CD－31	0.51	2.51
3－9	H－3	CD－32	0.49	2.20
3－10	H－3	CD－33	0.51	2.43
3－11	H－3	CD－34	0.52	2.78
3－12	H－3	CD－35	0.49	2.76
3－13	H－3	CD－36	0.51	2.91
3－14	H－3	CD－37	0.50	2.43
3－15	H－3	CD－38	0.48	2.43
3－16	H－3	CD－39	0.49	2.39

[0404] ＜結果の検討：参考例３＞

表IIIに示すとおり、評価用薄膜３－２～３－１６については、リン光発光性金属錯体のV_{all}/V_{core}が２を超えているとともに、本発明に係るリン光発光性金属錯体（コア・シェル型ドーパント）を用いたことから、リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動が抑制されることにより、小さいＫｑ値（Ｋｑ相対比）となることが確認できた。特に、環Z_3～環Z_8で表される配位子が三つ以上の置換基を有していた評価用薄膜については、かなり小さいＫｑ値（Ｋｑ相対比）となることが確認できた。

[0405] ［参考例４］

次に、参考例４では、緑色発光を想定した化合物を使用し、リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動速度について確認した。

[0406] ≪評価用薄膜、比較用薄膜の作製≫

評価用薄膜、比較用薄膜は、表IVに示す「ホスト」及び「リン光発光性金属錯体」を使用した点以外は、参考例１と同様の方法で作製を行った。

[0407] ＜各値の測定、算出＞

金属錯体の発光寿命の測定、リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動速度（Ｋｑ相対比）の算出、V_{all}/V_{core}値の算出については、参考例１と同様の方法で行った。

[0408] なお、Ｋｑ相対比については、評価用薄膜４－１のＫｑを１とする相対比（Ｋｑ相対比）を求めた。評価結果を表IVに示す。

[0409] [表4]

表IV

薄膜番号	ホスト番号	リン光発光性金属錯体番号	Ｑ－１添加時Ｋｑ相対比	V_{all}/V_{core}値
４－１	Ｈ－４	ＧＤ－１	1.00	1.00
４－２	Ｈ－４	ＧＤ－２	1.06	2.56
４－３	Ｈ－４	ＧＤ－３	0.89	1.44
４－４	Ｈ－４	ＧＤ－４	0.92	1.44
４－５	Ｈ－４	ＧＤ－５	1.02	1.30
４－６	Ｈ－４	ＣＤ－40	0.74	2.78
４－７	Ｈ－４	ＣＤ－41	0.75	2.20
４－８	Ｈ－４	ＣＤ－42	0.61	2.07
４－９	Ｈ－４	ＣＤ－43	0.63	2.94
４－10	Ｈ－４	ＣＤ－44	0.52	2.58
４－11	Ｈ－４	ＣＤ－45	0.51	2.64

[0410] ＜結果の検討：参考例４＞

表IVに示すとおり、評価用薄膜４－６～４－１１については、リン光発光性金属錯体のV_{all}/V_{core}が２を超えているとともに、本発明で規定する一般式で表される化学構造を有するコア・シェル型リン光発光性金属錯体を用いたことから、リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動が抑制されることにより、緑色発光の薄膜としても、小さいＫｑ値（Ｋｑ相対比）となることが確認できた。特に、一般式（２）におけるＬ′が非共役連結基であった評価用薄膜、又は、環Z_1と環Z_2とで表される配位子が三つ以上の置換基を有していた評価用薄膜については、かなり小さいＫｑ値（Ｋｑ相対比）となることが確認できた。

[0411] ［参考例５］

次に、参考例５では、赤色発光を想定した化合物を使用し、リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動速度について確認した。

[0412] ＜評価用薄膜、比較用薄膜の作製＞

評価用薄膜、比較用薄膜は、表Ｖに示す「ホスト」及び「リン光発光性金属錯体」を使用した点以外は、参考例１と同様の方法で作製を行った。

[0413] ＜各値の測定、算出＞

リン光発光性金属錯体の発光寿命の測定、リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動速度（Ｋｑ）の算出、V_{all}／V_{core}値の算出については、参考例１と同様の方法で行った。

[0414] なお、Ｋｑ相対比については、評価用薄膜５－１のＫｑを１とする相対比（Ｋｑ相対比）を求めた。評価結果を表Ｖに示す。

[0415] [表5]

表Ｖ

薄膜番号	ホスト番号	リン光発光性金属錯体番号	Ｑ－１添加時Ｋｑ相対比	V_{all}／V_{core}値
５－１	Ｈ－５	ＲＤ－１	1.00	1.15
５－２	Ｈ－５	ＲＤ－２	1.01	2.24
５－３	Ｈ－５	ＲＤ－３	0.99	1.34
５－４	Ｈ－５	ＲＤ－４	0.97	1.33
５－５	Ｈ－５	ＲＤ－５	1.00	1.30
５－６	Ｈ－５	ＲＤ－６	0.97	1.77
５－７	Ｈ－５	ＣＤ－46	0.71	2.20
５－８	Ｈ－５	ＣＤ－47	0.68	2.27
５－９	Ｈ－５	ＣＤ－48	0.59	2.02
５－10	Ｈ－５	ＣＤ－49	0.57	2.08
５－11	Ｈ－５	ＣＤ－50	0.58	2.07

[0416] ＜結果の検討：参考例５＞

表Ｖに示すとおり、評価用薄膜５－７～５－１１については、リン光発光性金属錯体のV_{all}／V_{core}が２を超えているとともに、本発明で規定する一般式で表される化学構造を有するコア・シェル型リン光発光性金属錯体を用いたことから、リン光発光性金属錯体から消光物質へのエネルギー移動が抑制されることにより、赤色発光の薄膜としても、小さいＫｑ値（Ｋｑ相対比）となることが確認できた。

[0417] ［実施例１］

実施例１では、緑色リン光発光性金属錯体と青色蛍光発光性化合物とを含

有する白色光照明装置（有機ＥＬ素子）の特性について評価した。なお実施例１は、蛍光増感が無い場合の実施例である。

[0418] （照明装置１－１の作製）

陽極として厚さ０．７ｍｍのガラス基板上に、ＩＴＯ（インジウム・スズ酸化物）を１１０ｎｍの厚さで成膜した支持基板にパターニングを行った後、このＩＴＯ透明電極を付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分間行った。この基板上に、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製、Ｂａｙｔｒｏｎ　Ｐ　ＡＩ　４０８３）を純水で７０％に希釈した溶液を３０００ｒｐｍ、３０秒でスピンコート法により製膜した後、１３０℃にて１時間乾燥し、膜厚３０ｎｍの正孔注入輸送層を設けた。正孔注入輸送層を設けた後、この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、各層の構成材料を各々素子作製に最適の量、充填した。蒸着用るつぼはモリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0419] 次いで、真空度１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、緑色リン光発光性金属錯体ＧＤ－１、化合物ＲＤ－３、化合物Ｆ－１及び化合物Ｈ－２を、リン光発光性金属錯体が１体積％、化合物ＲＤ－３が０．５体積％、化合物Ｆ－１が１５．５体積％、化合物Ｈ－２が８３体積％になるよう厚さ８０ｎｍで共蒸着し発光層（以下ＥＭＬと略記する。）を形成した。その後、化合物ＥＴ－１を膜厚３０ｎｍに蒸着して電子輸送層を形成し、さらにフッ化カリウム（以下ＫＦと略記載する。）を厚さ２ｎｍで形成した。さらに、アルミニウムを１５０ｎｍ蒸着して陰極を形成した。

[0420] 次いで、上記素子の非発光面をガラスケースで覆い、照明装置１－１を作製した。

[0421] なお、ガラスカバーでの封止作業は、照明装置１－１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。

[0422] 次に、照明装置１－１のリン光発光性金属錯体を、表VIに示すリン光発光性金属錯体に変更した以外は、照明装置１－１と同様の照明装置１－２～１－５を作製した。

[0423] 作製した照明装置１－１～１－５について、下記のように半減寿命を測定し、連続駆動安定性を評価した。また、下記のように外部取り出し量子効率を測定し、発光性の評価を行った。

[0424] ＜半減寿命＞

下記測定法に従って、半減寿命の評価を行った。

[0425] 各照明装置を初期輝度４０００ｃｄ／ｍ^{2}を与える電流で定電流駆動して、初期輝度の１／２になる時間を求め、これを半減寿命の尺度とした。なお、半減寿命は照明装置１－１を１とする相対比で表した。

[0426] なお、値が大きいほうが比較に対して耐久性に優れていることを示す。

[0427] ＜外部取り出し量子効率（ＥＱＥ）＞

各照明装置を室温（約２３℃）、２．５ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流条件下による通電を行い、発光開始直後の発光輝度（Ｌ０）［ｃｄ／ｍ^2］を測定することにより、外部取り出し量子効率（ＥＱＥ）を算出した。

[0428] ここで、発光輝度の測定はＣＳ－２０００（コニカミノルタ（株）製）を用いて行い、外部取り出し量子効率は、照明装置１－１を１とする相対比で表した。なお、値が大きいほうが発光効率に優れていることを示す。評価結果を表VIに示す。

[0429] [表6]

表 VI

照明装置番号	リン光発光性金属錯体番号	リン光発光性金属錯体Ｋｑ相対比	半減寿命相対比	ＥＱＥ相対比	V_{all}/V_{core}値	備考
１－１	ＧＤ－１	1.00	1.0	1.00	1.00	比較例
１－２	ＧＤ－５	1.02	1.2	1.01	1.30	比較例
１－３	ＣＤ－40	0.74	2.3	1.27	2.78	本発明
１－４	ＣＤ－41	0.75	2.1	1.32	2.20	本発明
１－５	ＣＤ－45	0.51	3.3	1.54	2.64	本発明

[0430] 表VIに示すとおり、リン光発光性金属錯体のV_{all}／V_{core}が２を超えているとともに、本発明で規定する一般式で表される化学構造を有するコア・シェル型金属錯体を用いた照明装置１－３～１－５については、高効率高寿命で白色発光することが明らかとなった。これは、緑色リン光発光性金属錯体から蛍光発光材料のT_1へのデクスター移動による熱失活が抑制され、緑色リン光発光が効率的に行われたためと推察している。

[0431] ［実施例２］

次に、実施例２では、青色蛍光発光する照明装置（有機ＥＬ素子）の特性について確認した。なお、実施例２～実施例８は、蛍光増感がある場合の実施例である。

[0432] ＜評価用照明装置の作製＞

５０ｍｍ×５０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍのガラス基板上に、陽極としてＩＴＯ（インジウムチンオキシド）を１５０ｎｍの厚さで成膜し、パターニングを行った後、このＩＴＯ透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、ＵＶオゾン洗浄を５分間行った後、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

[0433] 真空蒸着装置内の蒸着用の抵抗加熱ボートの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。前記抵抗加熱ボートはモリブデン製又はタングステン製を用いた。

[0434] 真空度１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、ＨＩ－１の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒でＩＴＯ透明電極上に蒸着し、層厚１５ｎｍの正孔注入層を形成した。

[0435] 次いで、ＨＴ－１を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚３０ｎｍの正孔輸送層を形成した。

[0436] 次いで、Ｈ－１、表VIIに示すリン光発光性金属錯体、Ｆ－１の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、ホスト、リン光発光性金属錯体、蛍光発光性化合物がそれぞれ８４体積％、１５体積％、１体積％になるように共蒸着し、層厚４０ｎｍの発光層を形成した。

[0437] 次いで、ＨＢ－１を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚５ｎｍの第一電子輸送層を形成した。さらにその上に、ＥＴ－１を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚４５ｎｍの第二電子輸送層を形成した。その後、フッ化リチウムを層厚０．５ｎｍになるよう蒸着した後に、アルミニウム１００ｎｍを蒸着して陰極を形成し、評価用の有機ＥＬ素子を作製した。

[0438] 有機ＥＬ素子の作製後、有機ＥＬ素子の非発光面を、純度９９．９９９％以上の高純度窒素ガスの雰囲気下にてガラスケースで覆い、厚さ３００μｍのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亞合成株式会社製アロニックスＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを前記陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して、硬化させて、封止して、図１１及び図１２に示すような構成からなる評価用照明装置２－１～２－５を作製した。

[0439] 作製した照明装置２－１～２－５について、実施例１と同様にして半減寿命を測定し、連続駆動安定性を評価した。また、外部取り出し量子効率を測定し、発光性の評価を行った。半減寿命及び外部取り出し量子効率は、照明装置２－１を１とする相対比で表した。

[0440] 評価結果を表VIIに示す。

[0441] [表7]

表 VII

照明装置番号	リン光発光性金属錯体番号	リン光発光性金属錯体Ｋｑ相対比	半減寿命相対比	ＥＱＥ相対比	V_{all}/V_{core}値	備考
２－１	ＢＤ－２	1.00	1.0	1.00	2.15	比較例
２－２	ＣＤ－２	0.75	1.6	1.23	2.42	本発明
２－３	ＣＤ－10	0.65	2.0	1.36	2.29	本発明
２－４	ＣＤ－16	0.51	3.2	1.77	2.41	本発明
２－５	ＣＤ－25	0.50	3.5	1.69	2.80	本発明

[0442] 表VIIに示すとおり、青色蛍光発光する照明装置２－２～２－５については、リン光発光性金属錯体のV_{all}/V_{core}が２を超えているとともに、本発明で規定する一般式で表される化学構造を有するコア・シェル型リン光発光性金属錯体を蛍光増感剤として用いたことから、高発光効率かつ高寿命で青色蛍

光発光することが明らかとなった。

[0443] ［実施例３］

次に、実施例３では、複数の有機機能層を含む青色蛍光発光する照明装置（有機ＥＬ素子）の特性について確認した。

[0444] ＜評価用照明装置の作製＞

５０ｍｍ×５０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍのガラス基板上に、陽極としてＩＴＯ（インジウム・スズ酸化物）を１５０ｎｍの厚さで成膜し、パターニングを行った後、このＩＴＯ透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、ＵＶオゾン洗浄を５分間行った後、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

真空蒸着装置内の蒸着用の抵抗加熱ボートの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。前記抵抗加熱ボートはモリブデン製又はタングステン製を用いた。

[0445] 真空度１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、ＨＩ－２の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒でＩＴＯ透明電極上に蒸着し、層厚１０ｎｍの正孔注入層を形成した。

[0446] 次いで、ＨＴ－２を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚３０ｎｍの正孔輸送層を形成した。

[0447] 次いで、Ｈ－２、Ｆ－２の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、ホスト、蛍光発光性化合物がそれぞれ９９体積%、１体積%になるように共蒸着し、層厚１０ｎｍの第一有機機能層を形成した。次いで、Ｈ－２、表VIIIに示すリン光発光性金属錯体がそれぞれ８５体積%、１５体積%になるように共蒸着し、層厚２０ｎｍの第二有機機能層を形成した。

[0448] 次いで、ＨＢ－２を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚５ｎｍの第一電子輸送層を形成した。さらにその上に、ＥＴ－２を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚４５ｎｍの第二電子輸送層を形成した。その後、フッ化リチウムを層厚０．５ｎｍになるよう蒸着した後に、アルミニウム１００ｎｍを蒸着して陰極を形成し、評価用の有機ＥＬ素子を作製した。

[0449] 有機ＥＬ素子の作製後、有機ＥＬ素子の非発光面を、純度９９．９９９％以上の高純度窒素ガスの雰囲気下にてガラスケースで覆い、厚さ３００μｍのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亞合成株式会社製アロニックスＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを前記陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して、硬化させて、封止して、図１１及び図１２に示すような構成からなる評価用照明装置を作製した。

[0450] ＜連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価＞

連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価は実施例１と同様の手段で行った。

[0451] 各評価用照明装置について、評価用照明装置３－１の半減寿命、外部取り出し量子効率（ＥＱＥ）を１とする相対比を求めた。評価結果を表VIIIに示す。

[0452] [表8]

表 VIII

照明装置番号	リン光発光性金属錯体番号	リン光発光性金属錯体Ｋｑ相対比	半減寿命相対比	ＥＱＥ相対比	V_{all}/V_{core}値	備考
３－１	ＢＤ－２	1.00	1.0	1.00	2.15	比較例
３－２	ＣＤ－４	0.73	1.6	1.31	3.32	本発明
３－３	ＣＤ－７	0.69	1.8	1.38	2.09	本発明
３－４	ＣＤ－35	0.49	3.0	1.69	2.76	本発明
３－５	ＣＤ－38	0.48	3.1	1.65	2.43	本発明

[0453] 表VIIIに示すとおり、青色蛍光発光する照明装置３－２～３－５については、金属錯体のV_{all}/V_{core}が２を超えているとともに、本発明で規定する一般式で表される化学構造を有するコア・シェル型リン光発光性金属錯体を蛍光増感剤として用いたことから、蛍光発光性化合物及びリン光発光性金属錯体が別層に含有される場合の照明装置においても高発光効率かつ高寿命で蛍光発光することが明らかとなった。

[0454] ［実施例４］

次に、実施例４では、青色蛍光発光する照明装置（有機ＥＬ素子）の特性について確認した。

[0455] ＜評価用照明装置の作製＞

５０ｍｍ×５０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍのガラス基板上に、陽極としてＩＴＯ（インジウム・スズ酸化物）を１５０ｎｍの厚さで成膜し、パターニングを行った後、このＩＴＯ透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、ＵＶオゾン洗浄を５分間行った後、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

[0456] 真空蒸着装置内の蒸着用の抵抗加熱ボートの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。前記抵抗加熱ボートはモリブデン製又はタングステン製を用いた。

[0457] 真空度１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、ＨＩ－１の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒でＩＴＯ透明電極上に蒸着し、層厚１５ｎｍの正孔注入層を形成した。

[0458] 次いで、ＨＴ－２を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚３０ｎｍの正孔輸送層を形成した。

[0459] 次いで、Ｈ－３、表IXに示すリン光発光性金属錯体、Ｆ－１の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、ホスト、リン光発光性金属錯体、蛍光発光性化合物がそれぞれ８０体積％、１９体積％、１体積％になるように共蒸着し、層厚４０ｎｍの発光層を形成した。

[0460] 次いで、ＨＢ－１を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚５ｎｍの第一電子輸送層を形成した。さらにその上に、ＥＴ－１を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚４５ｎｍの第二電子輸送層を形成した。その後、フッ化リチウムを層厚０．５ｎｍになるよう蒸着した後に、アルミニウム１００ｎｍを蒸着して陰極を形成し、評価用の有機ＥＬ素子を作製した。

[0461] 有機ＥＬ素子の作製後、有機ＥＬ素子の非発光面を、純度９９．９９９％以上の高純度窒素ガスの雰囲気下にてガラスケースで覆い、厚さ３００μｍのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材としてエポキシ系

光硬化型接着剤（東亞合成株式会社製アロニックスＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを前記陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して、硬化させて、封止して、図１１及び図１２に示すような構成からなる評価用照明装置を作製した。

[0462] ＜連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価＞

連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価は実施例１と同様の手段で行った。

各評価用照明装置について、評価用照明装置４－１の半減寿命、外部取り出し量子効率（ＥＱＥ）を１とする相対比を求めた。また、蛍光発光性化合物、リン光発光性金属錯体の、ＨＯＭＯエネルギー準位、ＬＵＭＯエネルギー準位を、米国Ｇａｕｓｓｉａｎ社製の分子軌道計算用ソフトウェアであるＧａｕｓｓｉａｎ９８（Ｇａｕｓｓｉａｎ９８、Ｒｅｖｉｓｉｏｎ Ａ．１１．４，Ｍ．Ｊ．Ｆｒｉｓｃｈ，ｅｔ ａｌ，Ｇａｕｓｓｉａｎ，Ｉｎｃ．，Ｐｉｔｔｓｂｕｒｇｈ ＰＡ，２００２．）を用いて計算した。

[0463] 結果を、表IX及び表Ｘに示す。

[0464] [表9]

表IX

照明装置番号	リン光発光性金属錯体番号	リン光発光性金属錯体Ｋｑ相対比	半減寿命相対比	ＥＱＥ相対比	V_{all}/V_{core}値	備考
４－１	ＢＤ－８	1.00	1.0	1.00	2.78	比較例
４－２	ＣＤ－18	0.51	3.1	1.61	2.75	本発明
４－３	ＣＤ－19	0.48	2.2	1.31	2.42	本発明
４－４	ＣＤ－24	0.49	3.4	1.59	2.64	本発明

[0465] [表10]

表Ｘ

蛍光発光性化合物・リン光発光性金属錯体	ＬＵＭＯエネルギー準位[eV]	ＨＯＭＯエネルギー準位[eV]
Ｆ－１	－1.7	－4.7
ＣＤ－18	－0.6	－4.3
ＣＤ－19	－1.4	－5.3
ＣＤ－24	－1.8	－5.8

[0466] 表IXに示すとおり、青色蛍光発光する照明装置４－２～４－４については、金属錯体のV_{all}／V_{core}が２を超えているとともに、本発明に係るリン光発光性金属錯体（コア・
シェル型ドーパント）を蛍光増感剤として用いたことから、高発光効率かつ高寿命で蛍光発光することが明らかとなった。特に、コア・シェル型リン光発光性金属錯体と蛍光発光性化合物Ｆ－１とが、式（ｃ）又は式（ｄ）のいずれかを満たしている照明装置４－２、４－４においてはより高効率・高寿命で蛍光発光することが分かった。これは、式（ｃ）又は式（ｄ）の少なくとも一方を満たすことで、蛍光発光性化合物上のキャリヤ直接再結合を抑制できたためだと推察される。

[0467] ［実施例５］

次に、実施例５では、緑色蛍光発光する照明装置（有機ＥＬ素子）の特性について確認した。

＜評価用照明装置の作製＞

５０ｍｍ×５０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍのガラス基板上に、陽極としてＩＴＯ（インジウム・スズ酸化物）を１５０ｎｍの厚さで成膜し、パターニングを行った後、このＩＴＯ透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、ＵＶオゾン洗浄を５分間行った後、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

真空蒸着装置内の蒸着用の抵抗加熱ボートの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。前記抵抗加熱ボートはモリブデン製又はタングステン製を用いた。

真空度１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、ＨＩ－２の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒でＩＴＯ透明電極上に蒸着し、層厚１０ｎｍの正孔注入層を形成した。

次いで、ＨＴ－１を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚２０ｎｍの正孔輸送層を形成した。

[0468] 次いで、Ｈ－４、表XIに示す金属錯体、Ｆ－３の入った抵抗加熱ボートに

通電して加熱し、ホスト、リン光発光性金属錯体、蛍光発光性化合物がそれぞれ８４体積%、１５体積%、１体積%になるように共蒸着し、層厚３０ｎｍの発光層を形成した。

[0469] 次いで、ＨＢ－３を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚１０ｎｍの第一電子輸送層を形成した。さらにその上に、ＥＴ－２を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚４０ｎｍの第二電子輸送層を形成した。その後、フッ化リチウムを層厚０．５ｎｍになるよう蒸着した後に、アルミニウム１００ｎｍを蒸着して陰極を形成し、評価用の有機ＥＬ素子を作製した。有機ＥＬ素子の作製後、有機ＥＬ素子の非発光面を、純度９９．９９９%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下にてガラスケースで覆い、厚さ３００μｍのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亞合成株式会社製アロニックスＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを前記陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して、硬化させて、封止して、図１１及び図１２に示すような構成からなる評価用照明装置を作製した。

＜連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価＞

連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価は実施例１と同様の手段で行った。

各評価用照明装置について、評価用照明装置５－１の半減寿命、外部取り出し量子効率（ＥＱＥ）を１とする相対比を求めた。

[0470] [表11]

表XI

照明装置番号	リン光発光性金属錯体番号	リン光発光性金属錯体Ｋｑ相対比	半減寿命相対比	ＥＱＥ相対比	V_{all}/V_{core}値	備考
５－１	ＧＤ－１	1.00	1.0	1.00	1.00	比較例
５－２	ＧＤ－５	1.02	1.1	1.01	1.30	比較例
５－３	ＣＤ－40	0.74	2.1	1.29	2.78	本発明
５－４	ＣＤ－41	0.75	2.0	1.31	2.20	本発明
５－５	ＣＤ－45	0.51	3.1	1.49	2.64	本発明

[0471] 表XIに示すとおり、緑色蛍光発光する照明装置５－３～５－５については、金属錯体のV_{all}／V_{core}が２を超えているとともに、本発明に係るリン光発光性金属錯体（コア・シェル型ドーパント）を蛍光増感剤として用いたことから、高発光効率かつ高寿命で蛍光発光することが明らかとなった。

[0472] ［実施例６］

次に、実施例６では、赤色蛍光発光する照明装置（有機ＥＬ素子）の特性について確認した。

[0473] ＜評価用照明装置の作製＞

５０ｍｍ×５０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍのガラス基板上に、陽極としてＩＴＯ（インジウム・スズ酸化物）を１２０ｎｍの厚さで成膜し、パターニングを行った後、このＩＴＯ透明電極を付けた透明基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、ＵＶオゾン洗浄を５分間行った。

[0474] この透明基板上に、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　Ｐ　ＡＩ　４０８３）を純水で７０％に希釈した溶液を用い、３０００ｒｐｍ、３０秒の条件でスピンコート法により薄膜を形成した後、２００℃にて１時間乾燥し、層厚２０ｎｍの正孔注入層を設けた。

[0475] 次に、この透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

[0476] 真空蒸着装置内の蒸着用の抵抗加熱ボートの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用抵抗加熱ボートはモリブデン製又はタングステン製を用いた。

[0477] 真空度１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、ＨＴ－２の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒で正孔注入層上に蒸着し、層厚２０ｎｍの正孔輸送層を形成した。

[0478] 次いで、Ｈ－５、表XIIに示す金属錯体、Ｆ－４の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、ホスト、リン光発光性金属錯体、蛍光発光性化合物がそれぞれ８０体積％、１８体積％、２体積％になるように共蒸着し、層厚３０ｎ

ｍの発光層を形成した。

次いで、ＨＢ－２を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚５ｎｍの第一電子輸送層を形成した。

[0479] 次いで、ＥＴ－１を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、層厚４０ｎｍの電子輸送層を形成した。

[0480] その上に、フッ化リチウムを層厚０．５ｎｍになるよう蒸着した後に、アルミニウム１００ｎｍを蒸着して陰極を形成し、評価用の有機ＥＬ素子を作製した。

[0481] 有機ＥＬ素子の作製後、有機ＥＬ素子の非発光面を、純度９９．９９９％以上の高純度窒素ガスの雰囲気下にてガラスケースで覆い、厚さ３００μｍのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亞合成株式会社製アロニックスＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを前記陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して、硬化させて、封止して、図１１及び図１２に示すような構成からなる評価用照明装置を作製した。

[0482] ＜連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価＞

連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価は実施例１と同様の手段で行った。各評価用照明装置について、評価用照明装置６－１の半減寿命、外部取り出し量子効率（ＥＱＥ）を１とする相対比を求めた。

[0483] [表12]

表 XII

照明装置番号	リン光発光性金属錯体番号	リン光発光性金属錯体Ｋｑ相対比	半減寿命相対比	ＥＱＥ相対比	V_{all}/V_{core}値	備考
６－１	ＲＤ－１	1.00	1.0	1.00	1.15	比較例
６－２	ＲＤ－２	1.01	1.1	1.01	2.24	比較例
６－３	ＣＤ－46	0.71	2.2	1.30	2.20	本発明
６－４	ＣＤ－48	0.59	3.0	1.51	2.02	本発明
６－５	ＣＤ－49	0.57	3.2	1.49	2.08	本発明

[0484] 表XIIに示すとおり、赤色蛍光発光する照明装置６－３～６－５については、金属錯体のV_{all}／V_{core}が２を超えているとともに、本発明で規定する一般式で表される化学構造を有するコア・シェル型リン光発光性金属錯体を蛍光増感剤として用いたことから、高発光効率かつ高寿命で蛍光発光することが明らかとなった。

[0485] ［実施例７］

次に、実施例７では、塗布液を用いて、ウェットプロセスにて作製した青色蛍光発光する照明装置（および素子）の特性について確認した。

[0486] ＜＜評価用照明装置の作製＞＞

（基材の準備）

まず、ポリエチレンナフタレートフィルム（以下、ＰＥＮと略記する。）（帝人デュポンフィルム株式会社製）の陽極を形成する側の全面に、特開２００４－６８１４３号公報に記載の構成の大気圧プラズマ放電処理装置を用いて、SiO_xからなる無機物のガスバリアー層を層厚５００ｎｍとなるように形成した。これにより、酸素透過度０．００１ｍＬ／（m^2・２４ｈ）以下、水蒸気透過度０．００１ｇ／（m^2・２４ｈ）以下のガスバリアー性を有する可撓性の基材を作製した。

[0487] （陽極の形成）

上記基材上に厚さ１２０ｎｍのＩＴＯ（インジウム・スズ酸化物）をスパッタ法により製膜し、フォトリソグラフィー法によりパターニングを行い、陽極を形成した。なお、パターンは発光領域の面積が５ｃｍ×５ｃｍになるようなパターンとした。

[0488] （正孔注入層の形成）

陽極を形成した基材をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、ＵＶオゾン洗浄を５分間行った。そして、陽極を形成した基材上に、特許第４５０９７８７号公報の実施例１６と同様に調製したポリ（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）の分散液をイソプロピルアルコールで希釈した２質量％溶

液をダイコート法にて塗布、自然乾燥し、層厚４０ｎｍの正孔注入層を形成した。

[0489] （正孔輸送層の形成）

次に、正孔注入層を形成した基材を、窒素ガス（グレードＧ１）を用いた窒素雰囲気下に移し、下記組成の正孔輸送層形成用塗布液を用いて、ダイコート法にて５ｍ／ｍｉｎで塗布、自然乾燥した後に、１３０℃で３０分間保持し、層厚３０ｎｍの正孔輸送層を形成した。

[0490] 〈正孔輸送層形成用塗布液〉

正孔輸送材料　ＨＴ－３（重量平均分子量Ｍｗ＝８００００）	１０質量部
クロロベンゼン	３０００質量部

[0491] （発光層の形成）

次に、正孔輸送層を形成した基材を、下記組成の発光層形成用塗布液を用い、ダイコート法にて５ｍ／ｍｉｎの塗布速度で塗布し、自然乾燥した後に、１２０℃で３０分間保持し、層厚５０ｎｍの発光層を形成した。

[0492] 〈発光層形成用塗布液〉

ホスト化合物　Ｈ－６	９質量部
表XIIIに示すリン光発光性金属錯体	１質量部
蛍光発光性化合物Ｆ－１	０．１質量部
酢酸イソプロピル	２０００質量部

[0493] （ブロック層の形成）

次に、発光層を形成した基材を、下記組成のブロック層形成用塗布液を用い、ダイコート法にて５ｍ／ｍｉｎの塗布速度で塗布し、自然乾燥した後に、８０℃で３０分間保持し、層厚１０ｎｍのブロック層を形成した。

[0494] 〈ブロック層形成用塗布液〉

ＨＢ－４	２質量部
イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）	１５００質量部
２，２，３，３，４，４，５，５，－オクタフルオロ－１－ペンタノール	５００質量部

（電子輸送層の形成）

次に、ブロック層を形成した基材を、下記組成の電子輸送層形成用塗布液を用い、ダイコート法にて５ｍ／ｍｉｎの塗布速度で塗布し、自然乾燥した後に、８０℃で３０分間保持し、層厚３０ｎｍの電子輸送層を形成した。

〈電子輸送層形成用塗布液〉

ＥＴ－１　６質量部

２，２，３，３－テトラフルオロ－１－プロパノール　２０００質量部

（電子注入層、陰極の形成）

次に、基板を大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。また、モリブデン製抵抗加熱ボートにフッ化ナトリウム及びフッ化カリウムを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を４×１０$^{-5}$Ｐａまで減圧した。その後、ボートに通電して加熱し、フッ化ナトリウムを０．０２ｎｍ／秒で前記電子輸送層上に蒸着し、膜厚１ｎｍの薄膜を形成した。同様に、フッ化カリウムを０．０２ｎｍ／秒でフッ化ナトリウム薄膜上に蒸着し、層厚１．５ｎｍの電子注入層を形成した。

[0495] 引き続き、アルミニウムを蒸着して厚さ１００ｎｍの陰極を形成した。

（封止）

以上の工程により形成した積層体に対し、市販のロールラミネート装置を用いて封止基材を接着した。

[0496] 封止基材として、可撓性を有する厚さ３０μｍのアルミニウム箔（東洋アルミニウム（株）製）に、ドライラミネーション用の２液反応型のウレタン系接着剤を用いて層厚１．５μｍの接着剤層を設け、厚さ１２μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムをラミネートしたものを作製した。

[0497] 封止用接着剤として熱硬化性接着剤を、ディスペンサーを使用して封止基材のアルミニウム箔の接着面（つや面）に沿って厚さ２０μｍで均一に塗布した。これを１００Ｐａ以下の真空下で１２時間乾燥させた。更に、その封止基材を露点温度－８０℃以下、酸素濃度０．８ｐｐｍの窒素雰囲気下へ移

動して、１２時間以上乾燥させ、封止用接着剤の含水率が１００ｐｐｍ以下となるように調整した。

[0498] 熱硬化性接着剤としては下記の（Ａ）～（Ｃ）を混合したエポキシ系接着剤を用いた。

[0499] （Ａ）ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（ＤＧＥＢＡ）

（Ｂ）ジシアンジアミド（ＤＩＣＹ）

（Ｃ）エポキシアダクト系硬化促進剤

上記封止基材を上記積層体に対して密着・配置して、圧着ロールを用いて、圧着ロール温度１００℃、圧力０．５ＭＰａ、装置速度０．３ｍ／ｍｉｎの圧着条件で密着封止した。

[0500] 以上のようにして、図１３に示す構成の有機ＥＬ素子と同様の形態の有機ＥＬ素子７－１～有機ＥＬ素子７－５を作製し、照明装置７－１～照明装置７－５とした。

≪連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価≫

連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価は実施例１と同様の手段で行った。

各評価用照明装置について、評価用照明装置７－１の半減寿命、外部取り出し量子効率（ＥＱＥ）を１とする相対比を求めた。

[0501] [表13]

表XIII

照明装置番号	リン光発光性金属錯体番号	リン光発光性金属錯体Ｋｑ相対比	半減寿命相対比	ＥＱＥ相対比	V_{all}/V_{core}値	備考
７－１	ＢＤ－２	1.00	1.0	1.00	2.15	比較例
７－２	ＣＤ－２	0.75	1.4	1.21	2.42	本発明
７－３	ＣＤ－13	0.61	2.1	1.38	2.74	本発明
７－４	ＣＤ－19	0.47	3.5	1.75	2.42	本発明
７－５	ＣＤ－26	0.51	3.4	1.80	2.42	本発明

[0502] 表XIIIに示すとおり、青色蛍光発光する照明装置７－２～７－５については、金属錯体のV_{all}/V_{core}が２を超えているとともに、本発明で規定する一

般式で表される化学構造を有するコア・シェル型リン光発光性金属錯体を蛍光増感剤として用いたことから、塗布プロセスで作製した照明装置においても高効率高寿命で蛍光発光することが明らかとなった。

[0503] ［実施例８］

次に、実施例８では、インクジェットプロセスで作製した青色蛍光発光する照明装置（および素子）の特性について確認した。

[0504] ＜＜評価用照明装置の作製＞＞

（基材の準備）

まず、ポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製）（以下、ＰＥＮと略記する。）の陽極を形成する側の全面に、特開２００４－６８１４３号公報に記載の構成の大気圧プラズマ放電処理装置を用いて、SiO_xからなる無機物のガスバリアー層を層厚５００ｎｍとなるように形成した。これにより、酸素透過度０．００１ｍＬ／（m^2・２４ｈ）以下、水蒸気透過度０．００１ｇ／（m^2・２４ｈ）以下のガスバリアー性を有する可撓性の基材を作製した。

[0505] （陽極の形成）

上記基材上に厚さ１２０ｎｍのＩＴＯ（インジウム・スズ酸化物）をスパッタ法により製膜し、フォトリソグラフィー法によりパターニングを行い、陽極を形成した。なお、パターンは発光領域の面積が５ｃｍ×５ｃｍになるようなパターンとした。

[0506] （正孔注入層の形成）

陽極を形成した基材をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、ＵＶオゾン洗浄を５分間行った。そして、陽極を形成した基材上に、特許第４５０９７８７号公報の実施例１６と同様に調製したポリ（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）の分散液をイソプロピルアルコールで希釈した２質量％溶液をインクジェット法にて塗布、８０℃で５分乾燥し、層厚４０ｎｍの正孔注入層を形成した。

[0507]（正孔輸送層の形成）

次に、正孔注入層を形成した基材を、窒素ガス（グレードＧ１）を用いた窒素雰囲気下に移し、下記組成の正孔輸送層形成用塗布液を用いて、インクジェット法にて塗布、１５０℃で３０分乾燥し、層厚３０ｎｍの正孔輸送層を形成した。

〈正孔輸送層形成用塗布液〉

正孔輸送材料　ＨＴ－３（重量平均分子量Ｍｗ＝８００００）１０質量部

パラ（ｐ）－キシレン　３０００質量部

（発光層の形成）

次に、正孔輸送層を形成した基材を、下記組成の発光層形成用塗布液を用い、インクジェット法にて塗布し、１３０℃で３０分間乾燥し、層厚５０ｎｍの発光層を形成した。

〈発光層形成用塗布液〉

ホスト化合物　Ｈ－４　９質量部

表XIVに示す金属錯体　１質量部

蛍光材料Ｆ－１　０．１質量部

酢酸ノルマルブチル　２０００質量部

[0508]（ブロック層の形成）

次に、発光層を形成した基材を、下記組成のブロック層形成用塗布液を用い、インクジェット法にて塗布し、８０℃で３０分間乾燥し、層厚１０ｎｍのブロック層を形成した。

[0509]〈ブロック層形成用塗布液〉

ＨＢ－４　２質量部

イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）　１５００質量部

２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロ－１－ペンタノール　５００質量部

[0510]（電子輸送層の形成）

次に、ブロック層を形成した基材を、下記組成の電子輸送層形成用塗布液

を用い、インクジェット法にて塗布し、８０℃で３０分間乾燥し、層厚３０ｎｍの電子輸送層を形成した。

[0511] 〈電子輸送層形成用塗布液〉

ＥＴ－１ ６質量部

２，２，３，３－テトラフルオロ－１－プロパノール ２０００質量部

[0512] （電子注入層、陰極の形成）

続いて、基板を大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。また、モリブデン製抵抗加熱ボートにフッ化ナトリウム及びフッ化カリウムを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を４×１０$^{-5}$Ｐａまで減圧した。その後、ボートに通電して加熱し、フッ化ナトリウムを０．０２ｎｍ／秒で前記電子輸送層上に蒸着し、膜厚１ｎｍの薄膜を形成した。同様に、フッ化カリウムを０．０２ｎｍ／秒でフッ化ナトリウム薄膜上に蒸着し、層厚１．５ｎｍの電子注入層を形成した。

引き続き、アルミニウムを蒸着して厚さ１００ｎｍの陰極を形成した。

[0513] （封止）

以上の工程により形成した積層体に対し、市販のロールラミネート装置を用いて封止基材を接着した。

封止基材として、可撓性を有する厚さ３０μｍのアルミニウム箔（東洋アルミニウム（株）製）に、ドライラミネーション用の２液反応型のウレタン系接着剤を用いて層厚１．５μｍの接着剤層を設け、厚さ１２μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムをラミネートしたものを作製した。

封止用接着剤として熱硬化性接着剤を、ディスペンサーを使用して封止基材のアルミニウム箔の接着面（つや面）に沿って厚さ２０μｍで均一に塗布した。これを１００Ｐａ以下の真空下で１２時間乾燥させた。更に、その封止基材を露点温度－８０℃以下、酸素濃度０．８ｐｐｍの窒素雰囲気下へ移動して、１２時間以上乾燥させ、封止用接着剤の含水率が１００ｐｐｍ以下となるように調整した。

熱硬化性接着剤としては下記の（Ａ）～（Ｃ）を混合したエポキシ系接着剤を用いた。

（Ａ）ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（ＤＧＥＢＡ）

（Ｂ）ジシアンジアミド（ＤＩＣＹ）

（Ｃ）エポキシアダクト系硬化促進剤

上記封止基材を上記積層体に対して密着・配置して、圧着ロールを用いて、圧着ロール温度１００℃、圧力０．５ＭＰａ、装置速度０．３ｍ／ｍｉｎの圧着条件で密着封止した。

以上のようにして、上述の図１に示す構成の有機ＥＬ素子と同様の形態の有機ＥＬ素子８－１を作製した。

[0514] ≪連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価≫

連続駆動安定性（半減寿命）及び発光性（外部取り出し量子効率）の評価は実施例１と同様の手段で行った。

各評価用照明装置について、評価用照明装置８－１の半減寿命、外部取り出し量子効率（ＥＱＥ）を１とする相対比を求めた。

[0515] [表14]

表XIV

照明装置番号	リン光発光性金属錯体番号	リン光発光性金属錯体Ｋｑ相対比	半減寿命相対比	ＥＱＥ相対比	V_{all}/V_{core}値	備考
８－１	ＢＤ－２	1.00	1.0	1.00	2.15	比較例
８－２	ＣＤ－２	0.75	1.3	1.24	2.42	本発明
８－３	ＣＤ－13	0.61	2.0	1.37	2.74	本発明
８－４	ＣＤ－19	0.47	3.2	1.77	2.42	本発明
８－５	ＣＤ－26	0.51	3.5	1.81	2.42	本発明

[0516] 表XIVに示すとおり、青色蛍光発光する照明装置８－２～８－５については、リン光発光性金属錯体のV_{all}/V_{core}が２を超えているとともに、本発明で規定する一般式で表される化学構造を有するコア・シェル型リン光発光性金属錯体を蛍光増感剤として用いたことから、インクジェットプロセスで作製した照明装置においても高効率高寿命で蛍光発光することが明らかとなった

。

[0517] ［実施例９］

（基材の準備）

実施例８における基材の準備で、ガスバリアー層の膜厚を適宜調整し、水蒸気透過度０．００００１～０．８ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）、酸素透過度０．０００００１２～１ｍＬ／（ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）を作製した。

[0518] （発光素子の形成）

実施例８における電子注入層を以下に変えた以外は実施例８と同様にして、表XVに示したガスバリアー層の厚さを有する基材をそれぞれ用いて、照明装置８－１１～１５、８－２１～２５、８－３１～３５、８－４１～４５、８－５１、８－５２を作製した。

[0519] （電子注入層の形成）

実施例８におけるフッ化ナトリウムとフッ化カリウムをフッ化リチウムに変更し、膜厚を１．０ｎｍとして電子注入層を形成した。

[0520] ［ダークスポット（ＤＳ）評価試験］

各照明装置８－１１～１５、８－２１～２５、８－３１～３５、８－４１～４５、８－５１、８－５２を、８５℃、８５％ＲＨの環境下で、５００時間保存した。その後、各照明装置に、１ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流を印加して発光させた。次に、１００倍の光学顕微鏡（株式会社モリテックス製　ＭＳ－８０４、レンズＭＰ－ＺＥ２５－２００）で、照明装置の発光部の一部分を拡大して撮影した。次に、撮影画像を２ｍｍ四方に切り抜き、それぞれの画像について、ダークスポット発生の有無を観察した。観察結果より、発光面積に対するダークスポットの発生面積比率を求め、下記の基準に従って、ダークスポット耐性を評価した。

[0521] ５：ダークスポットの発生は全く認められない

４：ダークスポットの発生面積が、０．１％以上、１．０％未満である

３：ダークスポットの発生面積が、１．０％以上、３．０％未満である

２：ダークスポットの発生面積が、３．０％以上、６．０％未満である

１：ダークスポットの発生面積が、６．０％以上である

[0522] ［連続起動安定性（半減寿命）の評価］

各照明装置８－１１～１５、８－２１～２５、８－３１～３５、８－４１～４５、８－５１、８－５２を、８５℃、８５％ＲＨの環境下で、実施例８に記載の連続起動安定性を評価した。

[0523]

[表15]

表XV

照明装置番号	ガスバリアー層の厚さ [nm]	WVTR [g／(m²・day)]	OTR [mL／(m²・day・atm)]	リン光発光性金属錯体番号	V_{all}/V_{core} 値	DS 評価	半減寿命相対比	備考
8－11	900	1.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}	BD－2	2.15	5	1.00	比較例
8－12	900	1.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}	CD－2	2.42	5	1.24	本発明
8－13	900	1.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}	CD－13	2.74	5	1.37	本発明
8－14	900	1.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}	CD－19	2.42	5	1.77	本発明
8－15	900	1.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}	CD－26	2.42	5	1.81	本発明
8－21	500	1.0×10^{-3}	1.2×10^{-3}	BD－2	2.15	2	0.50	比較例
8－22	500	1.0×10^{-3}	1.2×10^{-3}	CD－2	2.42	5	1.10	本発明
8－23	500	1.0×10^{-3}	1.2×10^{-3}	CD－13	2.74	5	1.30	本発明
8－24	500	1.0×10^{-3}	1.2×10^{-3}	CD－19	2.42	5	1.60	本発明
8－25	500	1.0×10^{-3}	1.2×10^{-3}	CD－26	2.42	5	1.65	本発明
8－31	200	1.0×10^{-1}	1.2×10^{-1}	BD－2	2.15	1	0.20	比較例
8－32	200	1.0×10^{-1}	1.2×10^{-1}	CD－2	2.42	4	0.87	本発明
8－33	200	1.0×10^{-1}	1.2×10^{-1}	CD－13	2.74	5	1.25	本発明
8－34	200	1.0×10^{-1}	1.2×10^{-1}	CD－19	2.42	4	1.24	本発明
8－35	200	1.0×10^{-1}	1.2×10^{-1}	CD－26	2.42	4	1.27	本発明
8－41	50	8.0×10^{-1}	1.0	BD－2	2.15	1	0.05	比較例
8－42	50	8.0×10^{-1}	1.0	CD－2	2.42	3	0.70	本発明
8－43	50	8.0×10^{-1}	1.0	CD－13	2.74	4	1.10	本発明
8－44	50	8.0×10^{-1}	1.0	CD－19	2.42	3	1.02	本発明
8－45	50	8.0×10^{-1}	1.0	CD－26	2.42	3	1.05	本発明
8－51	0	2.0×10	2.5×10	BD－2	2.15	1	0.02	比較例
8－52	0	2.0×10	2.5×10	CD－26	2.42	3	0.63	本発明

[0524] （発明の効果）

表XVに示すとおり、リン光発光性金属錯体の$V_{all}／V_{core}$が２を超えてい

るとともに、規定する一般式で表される化合物を使用した本発明の照明装置は、フレキシブル基材のガスバリアー性が高くなくてもダークスポットの発生がおさえられることが明らかになった。また、上記の８５℃、８５％ＲＨの環境下での駆動評価においても本発明の照明装置は良好な結果を得ることができた。すなわち、厚さを薄くすることで、低コストにしたバリアー基材でも実用上問題ないことが確認された。

[0525] ［実施例１０］

Ｆ－１をＦ－５にしたほかは、実施例２と同様にして照明装置９－２～９－５を作製した。

なお、半減寿命及び外部取出し量子効率の評価については、実施例２と同様に、照明装置２－１を１とする相対比で表した。結果は表XVIに示すとおりである。

[0526] [表16]

表XVI

照明装置番号	リン光発光性金属錯体番号	リン光発光性金属錯体Ｋｑ相対比	半減寿命相対比	ＥＱＥ相対比	V_{all}/V_{core}値	備考
２－１	ＢＤ－２	1.00	1.0	1.00	2.15	比較例
９－２	ＣＤ－２	0.75	1.9	1.47	2.42	本発明
９－３	ＣＤ－10	0.65	2.5	1.55	2.29	本発明
９－４	ＣＤ－16	0.51	3.8	1.84	2.41	本発明
９－５	ＣＤ－25	0.50	4.1	1.78	2.80	本発明

[0527] （まとめ）

実施例２(表VII)と実施例１０(表XVI)の結果を比較してわかるように、本発明のコア・シェル型ドーパントを用い、励起子排出能を上げた実施例１０では実施例２よりもＥＱＥ相対比及び半減寿命相対比がより向上することを明らかとした。

[0528] ［実施例１１］

照明装置９－４の製造において、発光層に蛍光発光性化合物（Ｆ－５）を添加しなかったほかは同様にして照明装置１０－１を作製した。

[0529] 照明装置２－４、９－４及び１０－１について、下記評価を行い表XVIIに

示した。なお、以下の評価はいずれも照明装置１０－１を１とする相対比で表した。

[0530] （加速係数）

２．５ｍＡ／ｃｍ^2、１６．２５ｍＡ／ｃｍ^{2}で電流駆動して、初期輝度が半減する時間から、これを累乗近似曲線で外装した際の乗数を加速係数とした。すなわち、加速係数とは、下記（Ｅ）式における半減寿命の加速係数ｎである。

$t_1 / t_2 = (L_1 / L_2)^{-n}$ ・・・（Ｅ）

［L_1：電流密度２．５ｍＡ／ｃｍ^{2}印加時の初期輝度

L_2：電流密度１６．２５ｍＡ／ｃｍ^{2}印加時の初期輝度

t_1：輝度L_1（低輝度・低電流２．５ｍＡ／ｃｍ^2）での素子の輝度半減寿命

t_2：輝度L_2（高輝度・高電流１６．２５ｍＡ／ｃｍ^2）での素子の輝度半減寿命］

なお、輝度の測定には、分光放射輝度計ＣＳ－２０００（コニカミノルタ（株）製）を用いた。

[0531] [表17]

表XVII

照明装置番号	リン光発光性金属錯体番号	蛍光発光性化合物番号	半減寿命相対比	加速係数相対比	備考
10－1	CD－16	－	1.00	1.00	比較例
２－４	CD－16	Ｆ－１	1.24	0.95	本発明
９－４	CD－16	Ｆ－５	1.55	0.90	本発明

[0532] （まとめ）

照明装置２－４と９－４との比較により、Ｆ－１からＦ－５に変更することで、リン光発光性金属錯体の発光と蛍光発光性化合物の吸収スペクトルの重なりが大きくなり、この結果、フェスルターエネルギー移動がさらに優位に働き、ひいては、半減寿命の長寿命化や加速係数の増大抑制に効率的に寄与することを明らかにした（照明装置２－４、９－４参照。）。

産業上の利用可能性

[0533] 本発明の有機ＥＬ素子は、高発光効率かつ高寿命で発光することができ、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。

符号の説明

[0534]

１	ディスプレイ
３	画素
５	走査線
６	データ線
Ａ	表示部
Ｂ	制御部
１０	コア・シェル型ドーパント
１１	コア部
１２	シェル部
１３	蛍光発光性化合物
１４	ホスト
２０	通常のドーパント
１０１	有機ＥＬ素子
１０２	ガラスカバー
１０５	陰極
１０６	有機ＥＬ層
１０７	透明電極付きガラス基板
１０８	窒素ガス
１０９	捕水剤
２０１	可撓性支持基板
２０２	陽極
２０３	正孔注入層
２０４	正孔輸送層
２０５	発光層

２０６　電子輸送層

２０７　電子注入層

２０８　陰極

２０９　封止接着剤

２１０　可撓性封止部材

２００　有機ＥＬ素子

請求の範囲

[請求項1] 陽極、陰極及び当該陰極と当該陽極との間に備えられた一つ又は複数の有機機能層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

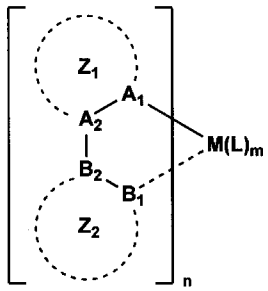
前記有機機能層が、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有し、

当該リン光発光性金属錯体が、下記一般式（１）で表される構造を有する化合物であり、かつ、

当該リン光発光性金属錯体が、下記式（ａ）を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]

一般式(1)



〔前記一般式（１）において、Ｍは、Ｉｒ又はＰｔを表す。A_1、A_2、B_1及びB_2は、それぞれ独立に炭素原子又は窒素原子を表す。環Z_1は、A_1及びA_2と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は５員若しくは６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。環Z_2は、B_1及びB_2と共に形成される５員若しくは６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。A_1とＭとの結合及びB_1とＭとの結合は、一方が配位結合であり、他方は共有結合を表す。環Z_1及び環Z_2は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいが、下記一般式（２）で表される置換基を少なくとも一つ有する。環Z_1及び環Z_2の置換基が、結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_1と環Z_2とで表される配位子同士が連結していてもよい。Ｌは、

Mに配位したモノアニオン性の二座配位子を表し、置換基を有していてもよい。mは、0～2の整数を表す。nは、1～3の整数を表す。MがＩｒの場合のｍ＋ｎは３であり、MがＰｔの場合のｍ＋ｎは２である。m又はnが２以上のとき、環Z_1と環Z_2とで表される配位子又はＬは各々同じでも異なっていてもよく、環Z_1と環Z_2とで表される配位子とＬとは連結していてもよい。

一般式（２）

＊－Ｌ′－（ＣＲ$_2$）$_{n'}$－Ａ

〔前記一般式（２）において、記号＊は、前記一般式（１）における環Z_1又は環Z_2との連結箇所を表す。Ｌ′は、単結合又は連結基を表す。Ｒは、水素原子又は置換基を表す。ｎ′は、３以上の整数を表す。複数のＲは、同じでも異なっていてもよい。Ａは、水素原子又は置換基を表す。〕

式（ａ）：｛V_{all}／V_{core}｝＞２

〔前記式（ａ）において、V_{all}は、環Z_1及び環Z_2に結合する置換基を含めた前記一般式（１）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、Ｍがｉｒの場合にはｎ＝３及びｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２及びｍ＝０と仮定する。V_{core}は、V_{all}の分子体積を表す前記化学構造から環Z_1及び環Z_2に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Z_1と環Z_2とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}及びV_{core}は、前記式（ａ）を満たす。〕

[請求項2] 前記一般式（２）におけるＬ′が、非共役連結基を表す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] 前記一般式（１）における環Z_1と環Z_2とで表される配位子が、三つ以上の置換基を有することを特徴とする請求項１又は請求項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] 陽極、陰極及び当該陰極と当該陽極との間に備えられた一つ又は複数の有機機能層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

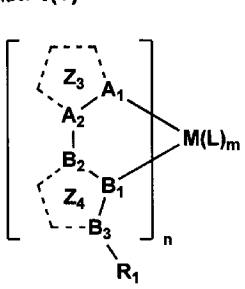
前記有機機能層が、リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有し、

当該リン光発光性金属錯体が、下記一般式（３）～（５）のいずれかで表される化学構造を有する化合物であり、かつ、

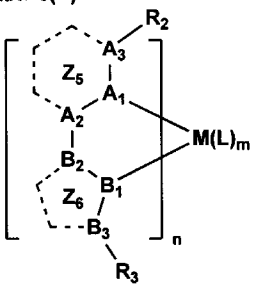
当該リン光発光性金属錯体が、下記式（ｂ）を満たすことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]

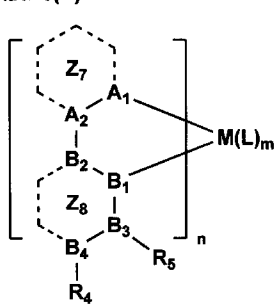
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



〔前記一般式（３）～（５）において、Ｍは、Ｉｒ又はＰｔを表す。A_1～A_3及びB_1～B_4は、それぞれ独立に炭素原子又は窒素原子を表す。A_1とＭとの結合及びB_1とＭとの結合は、一方が配位結合であり、他方は共有結合を表す。Ｌは、Ｍに配位したモノアニオン性の二座配位子を表し、置換基を有していてもよい。ｍは、０～２の整数を表す。ｎは、１～３の整数を表す。ＭがＩｒの場合のｍ＋ｎは、３であり、ＭがＰｔの場合のｍ＋ｎは、２である。ｍ又はｎが２以上のとき、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで表される配位子、環Z_7と環Z_8とで表される配位子又はＬは、各々同じでも異なっていてもよく、これらの配位子とＬとは互いに連結していてもよい。

前記一般式（３）において、環Z_3は、A_1及びA_2と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。環Z_4は、B_1～B_3と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳

香族縮合環を表す。R_1は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_3及び環Z_4はR_1以外に置換基を有していてもよく、環Z_3及び環Z_4の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_3と環Z_4とで表される配位子同士が連結していてもよい。

前記一般式（４）において、環Z_5は、A_1～A_3と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表し、環Z_6は、B_1～B_3と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。R_2及びR_3は、各々水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_5及び環Z_6は、R_2及びR_3以外に置換基を有していてもよく、環Z_5及び環Z_6の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_5と環Z_6とで表される配位子同士が連結していてもよい。

前記一般式（５）において、環Z_7は、A_1及びA_2と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。環Z_8は、B_1～B_4と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。R_4及びR_5は、それぞれ水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_7及び環Z_8は、R_4及びR_5以外に置換基を有していてもよく、環Z_7及び環Z_8の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_7と環Z_8とで表される配位子同士が連結していてもよい。〕

式（ｂ）：$\{V_{all}/V_{core}\}>2$

〔前記式（ｂ）において、V_{all}は、環Z_3～環Z_8に結合する置換基を含めた一般式（３）～（５）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３、ｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２、ｍ＝０と仮定する。V_{core}は、V_{all}の分

子体積を表す前記化学構造から環Z_3～環Z_8に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで表される配位子及び環Z_7と環Z_8とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}及びV_{core}は、前記式（ｂ）を満たす。〕

[請求項5] 前記一般式（３）における環Z_3と環Z_4とで表される配位子、前記一般式（４）における環Z_5と環Z_6とで表される配位子又は前記一般式（５）における環Z_7と環Z_8とで表される配位子が、三つ以上の置換基を有することを特徴とする請求項４に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項6] 前記リン光発光性金属錯体の発光スペクトルと前記蛍光発光性化合物の吸収スペクトルの間に重なりを有していることを特徴とする請求項１から請求項５のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項7] 前記リン光発光性金属錯体及び前記蛍光発光性化合物が、下記式（ｃ）又は式（ｄ）の少なくとも一方を満たすことを特徴とする請求項１から請求項６のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

式（ｃ）

Ｐ（ＨＯＭＯ）＞ＦＬ（ＨＯＭＯ）

〔前記式（ｃ）において、Ｐ（ＨＯＭＯ）は、リン光発光性金属錯体のＨＯＭＯエネルギー準位、ＦＬ（ＨＯＭＯ）は、蛍光発光性化合物のＨＯＭＯエネルギー準位を表す。〕

式（ｄ）

Ｐ（ＬＵＭＯ）＜ＦＬ（ＬＵＭＯ）

〔前記式（ｄ）において、Ｐ（ＬＵＭＯ）は、リン光発光性金属錯体のＬＵＭＯエネルギー準位、ＦＬ（ＬＵＭＯ）は、蛍光発光性化合物

のＬＵＭＯエネルギー準位を表す。〕

[請求項8] ＪＩＳ　Ｋ　７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された水蒸気透過度が０．００１～１ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）の範囲内で、かつＪＩＳ　Ｋ　７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が０．００１～１ｍＬ／（ｍ^2・ｄａｙ）の範囲内のガスバリアー層を有することを特徴とする請求項１から請求項７のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

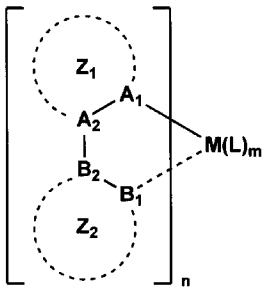
[請求項9] リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有する有機材料用組成物であって、

当該リン光発光性金属錯体が、下記一般式（１）で表される構造を有する化合物であり、かつ、

当該リン光発光性金属錯体が、下記式（ａ）を満たすことを特徴とする有機材料用組成物。

[化3]

一般式(1)



〔前記一般式（１）において、Ｍは、Ｉｒ又はＰｔを表す。A_1、A_2、B_1及びB_2は、それぞれ独立に炭素原子又は窒素原子を表す。環Z_1は、A_1及びA_2と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は５員若しくは６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。環Z_2は、B_1及びB_2と共に形成される５員若しくは６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。A_1とＭとの結合及びB_1とＭとの結合は、一方が配位結合であり、他方は共有結合を表す。環Z_1及び環

Z_2は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいが、下記一般式（２）で表される置換基を少なくとも一つ有する。環Z_1及び環Z_2の置換基が、結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_1と環Z_2とで表される配位子同士が連結していてもよい。Ｌは、Ｍに配位したモノアニオン性の二座配位子を表し、置換基を有していてもよい。ｍは、０～２の整数を表す。ｎは、１～３の整数を表す。ＭがＩｒの場合のｍ＋ｎは３であり、ＭがＰｔの場合のｍ＋ｎは２である。ｍ又はｎが２以上のとき、環Z_1と環Z_2とで表される配位子又はＬは各々同じでも異なっていてもよく、環Z_1と環Z_2とで表される配位子とＬとは連結していてもよい。

一般式（２）

$$*-L'-(CR_2)_{n'}-A$$

〔前記一般式（２）において、記号＊は、前記一般式（１）における環Z_1又は環Z_2との連結箇所を表す。Ｌ′は、単結合又は連結基を表す。Ｒは、水素原子又は置換基を表す。ｎ′は、３以上の整数を表す。複数のＲは、同じでも異なっていてもよい。Ａは、水素原子又は置換基を表す。〕

式（ａ）：$\{V_{all}/V_{core}\}>2$

〔前記式（ａ）において、V_{all}は、環Z_1及び環Z_2に結合する置換基を含めた前記一般式（１）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３及びｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２及びｍ＝０と仮定する。V_{core}は、V_{all}の分子体積を表す前記化学構造から環Z_1及び環Z_2に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Z_1と環Z_2とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}及びV_{core}は、前記式（ａ）を満たす。〕

[請求項10] リン光発光性金属錯体及び蛍光発光性化合物を含有する有機材料用

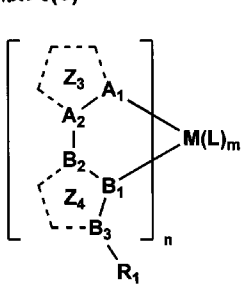
組成物であって、

当該リン光発光性金属錯体が、下記一般式（３）～（５）のいずれかで表される化学構造を有する化合物であり、かつ、

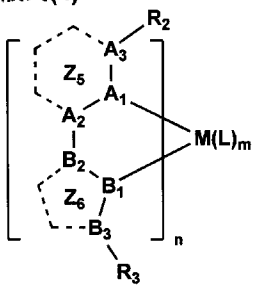
当該リン光発光性金属錯体が、下記式（ｂ）を満たすことを特徴とする有機材料用組成物。

[化4]

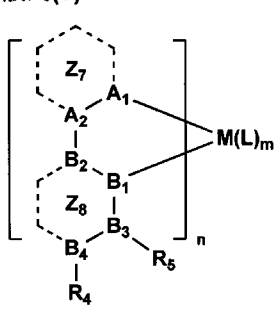
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



〔前記一般式（３）～（５）において、Ｍは、Ｉｒ又はＰｔを表す。A_1～A_3及びB_1～B_4は、それぞれ独立に炭素原子又は窒素原子を表す。A_1とＭとの結合及びB_1とＭとの結合は、一方が配位結合であり、他方は共有結合を表す。Ｌは、Ｍに配位したモノアニオン性の二座配位子を表し、置換基を有していてもよい。ｍは、０～２の整数を表す。ｎは、１～３の整数を表す。ＭがＩｒの場合のｍ＋ｎは、３であり、ＭがＰｔの場合のｍ＋ｎは、２である。ｍ又はｎが２以上のとき、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで表される配位子、環Z_7と環Z_8とで表される配位子又はＬは、各々同じでも異なっていてもよく、これらの配位子とＬとは互いに連結していてもよい。

前記一般式（３）において、環Z_3は、A_1及びA_2と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。環Z_4は、B_1～B_3と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。R_1は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_3及び環Z_4はR_1以外に置換基を有していてもよく、環Z_3及び環Z_4の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_3と

環Z_4とで表される配位子同士が連結していてもよい。

前記一般式（４）において、環Z_5は、A_1～A_3と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表し、環Z_6は、B_1～B_3と共に形成される５員の芳香族複素環又はこの環を含む芳香族縮合環を表す。R_2及びR_3は、各々水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_5及び環Z_6は、R_2及びR_3以外に置換基を有していてもよく、環Z_5及び環Z_6の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_5と環Z_6とで表される配位子同士が連結していてもよい。

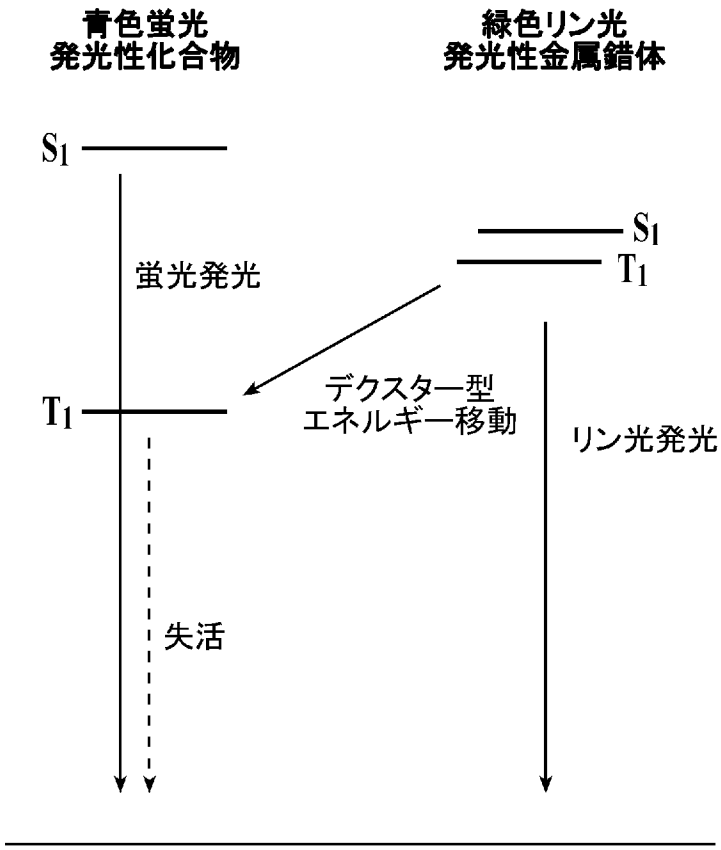
前記一般式（５）において、環Z_7は、A_1及びA_2と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。環Z_8は、B_1～B_4と共に形成される６員の芳香族炭化水素環又は６員の芳香族複素環、又はこれらの環のうちの少なくとも一つを含む芳香族縮合環を表す。R_4及びR_5は、それぞれ水素原子又は置換基を表し、少なくとも一方は炭素数２以上の置換基を表す。環Z_7及び環Z_8は、R_4及びR_5以外に置換基を有していてもよく、環Z_7及び環Z_8の置換基が結合することによって、縮環構造を形成していてもよく、環Z_7と環Z_8とで表される配位子同士が連結していてもよい。〕

式（ｂ）：$\{V_{all}/V_{core}\}>2$

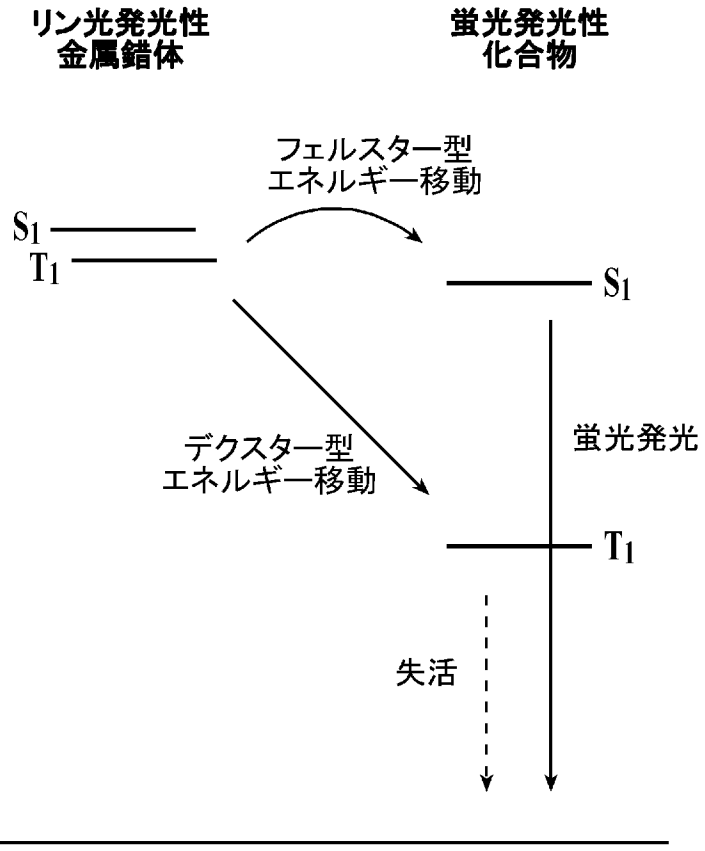
〔前記式（ｂ）において、V_{all}は、環Z_3～環Z_8に結合する置換基を含めた一般式（３）～（５）で表される化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、ＭがＩｒの場合にはｎ＝３、ｍ＝０と仮定し、ＭがＰｔの場合にはｎ＝２、ｍ＝０と仮定する。V_{core}は、V_{all}の分子体積を表す前記化学構造から環Z_3～環Z_8に結合する置換基を除き水素原子と置換した化学構造を有する化合物の分子体積を表す。ただし、環Z_3と環Z_4とで表される配位子、環Z_5と環Z_6とで表される配

位子及び環Z_7と環Z_8とで表される配位子が複数種存在する場合、前記の仮定で表される全ての場合において、V_{all}及びV_{core}は、前記式（ｂ）を満たす。〕

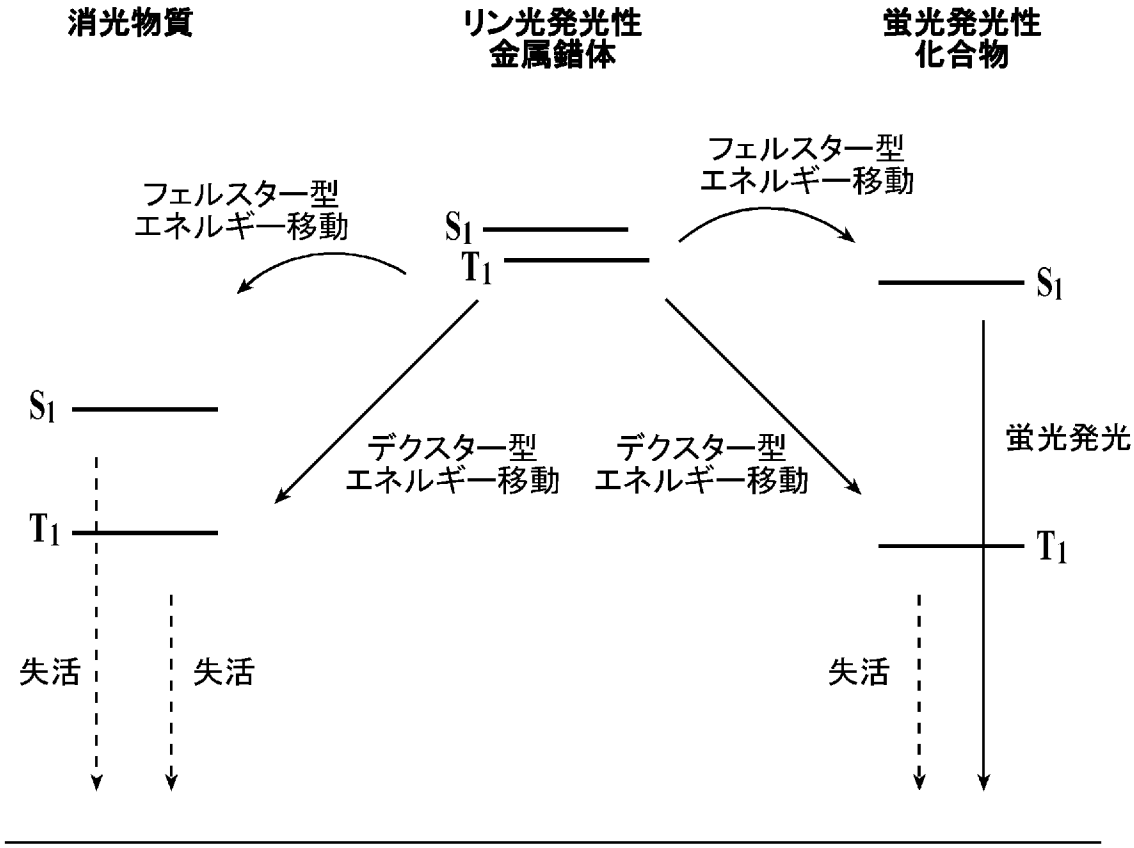
[図1]


青色蛍光
発光性化合物
緑色リン光
発光性金属錯体
S1
T1
S1
T1
蛍光発光
デクスター型
エネルギー移動
リン光発光
失活

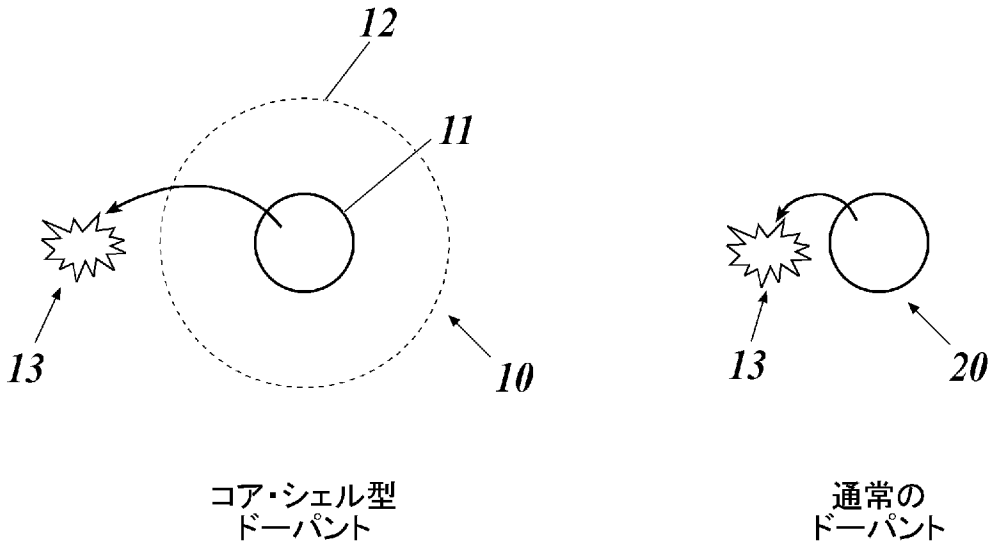
[図2]


リン光発光性
金属錯体
蛍光発光性
化合物
フェルスター型
エネルギー移動
S1
T1
S1
デクスター型
エネルギー移動
蛍光発光
T1
失活

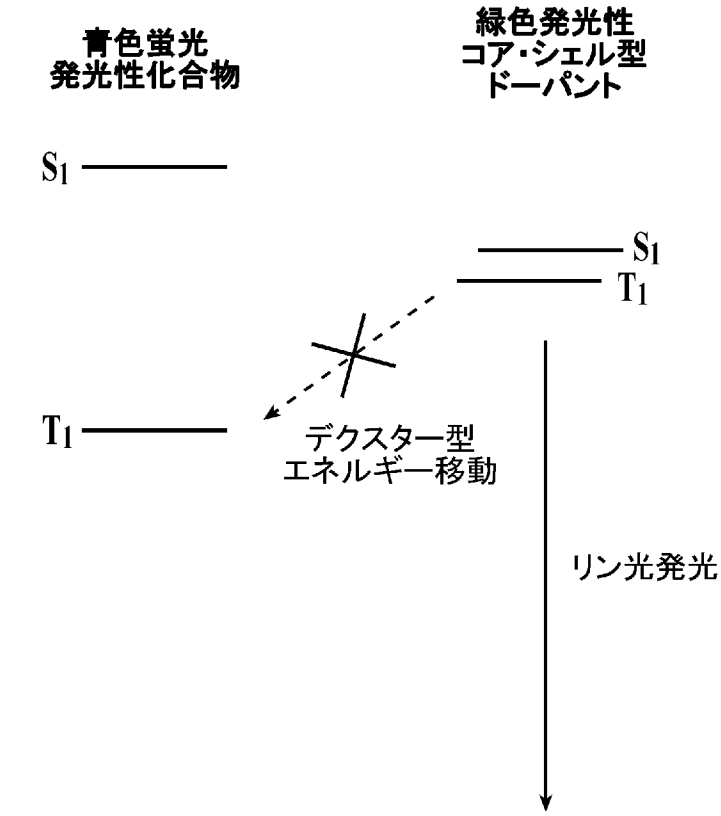
[図3]


消光物質
リン光発光性
金属錯体
蛍光発光性
化合物
フェルスター型
エネルギー移動
フェルスター型
エネルギー移動
S1
T1
S1
T1
S1
T1
デクスター型
エネルギー移動
デクスター型
エネルギー移動
蛍光発光
失活
失活
失活

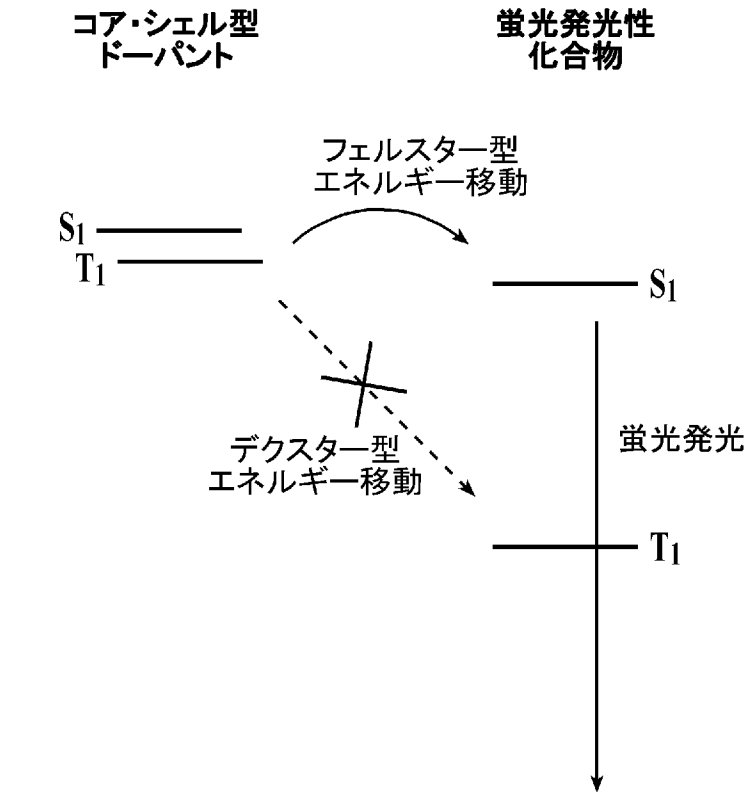
[図4]


12
11
13
10
13
20
コア・シェル型
ドーパント
通常の
ドーパント

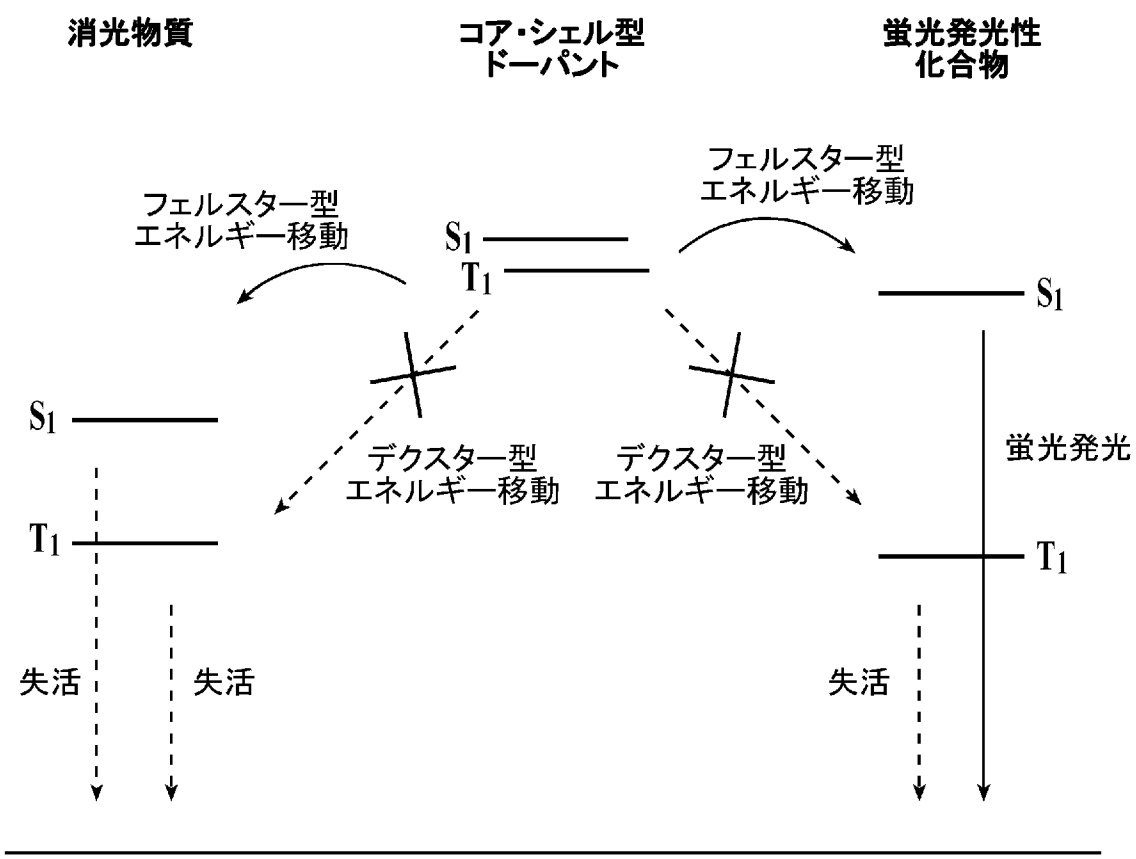
[図5]


青色蛍光
発光性化合物
緑色発光性
コア・シェル型
ドーパント
S1
S1
T1
T1
デクスター型
エネルギー移動
リン光発光

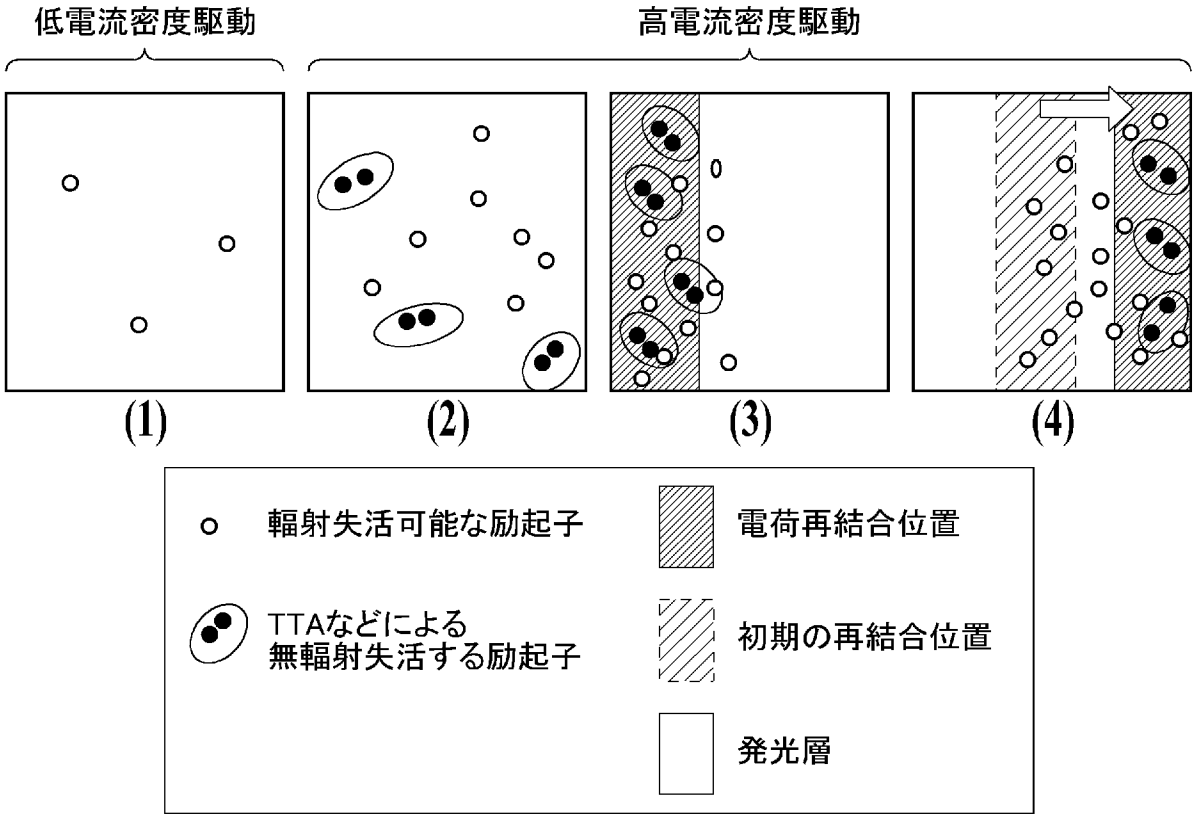
[図6]


コア・シェル型
ドーパント
蛍光発光性
化合物
フェルスター型
エネルギー移動
S1
T1
S1
デクスター型
エネルギー移動
蛍光発光
T1

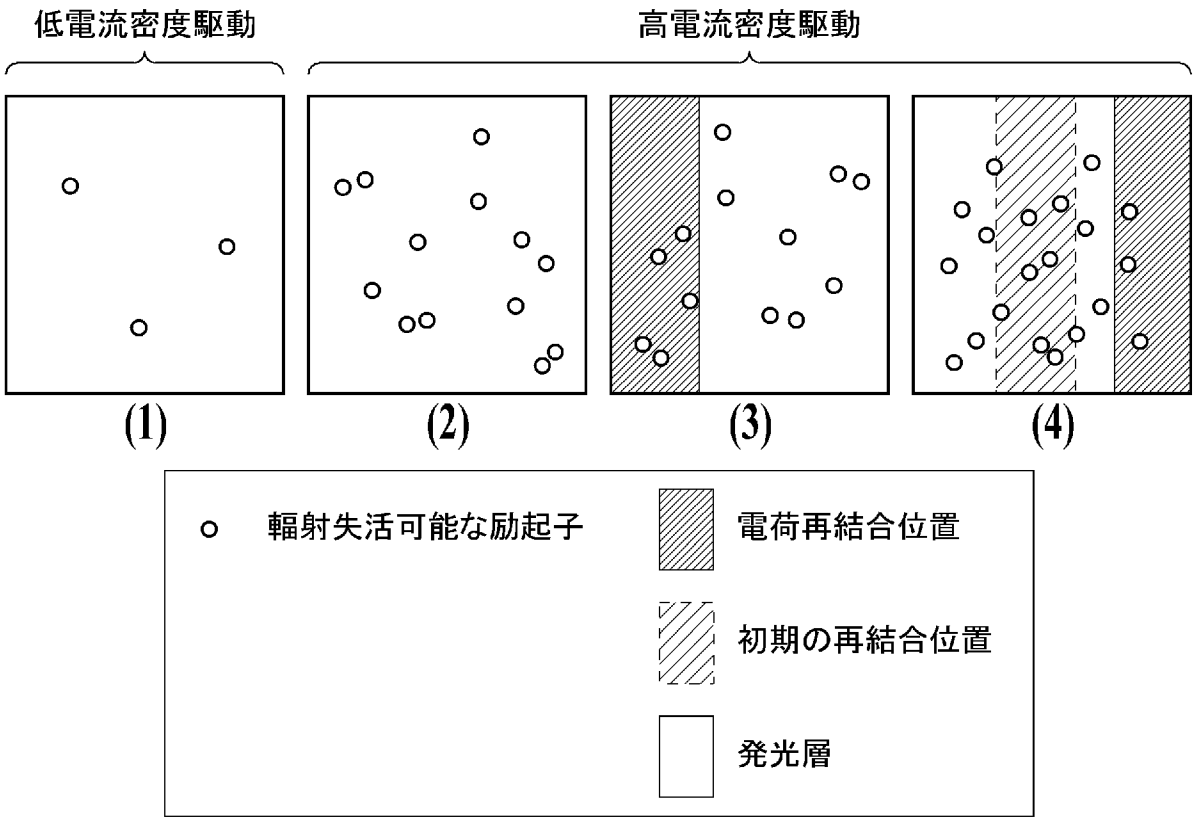
[図7]


消光物質
コア・シェル型
ドーパント
蛍光発光性
化合物
フェルスター型
エネルギー移動
フェルスター型
エネルギー移動
S1
T1
S1
S1
デクスター型
エネルギー移動
デクスター型
エネルギー移動
蛍光発光
T1
T1
失活
失活
失活

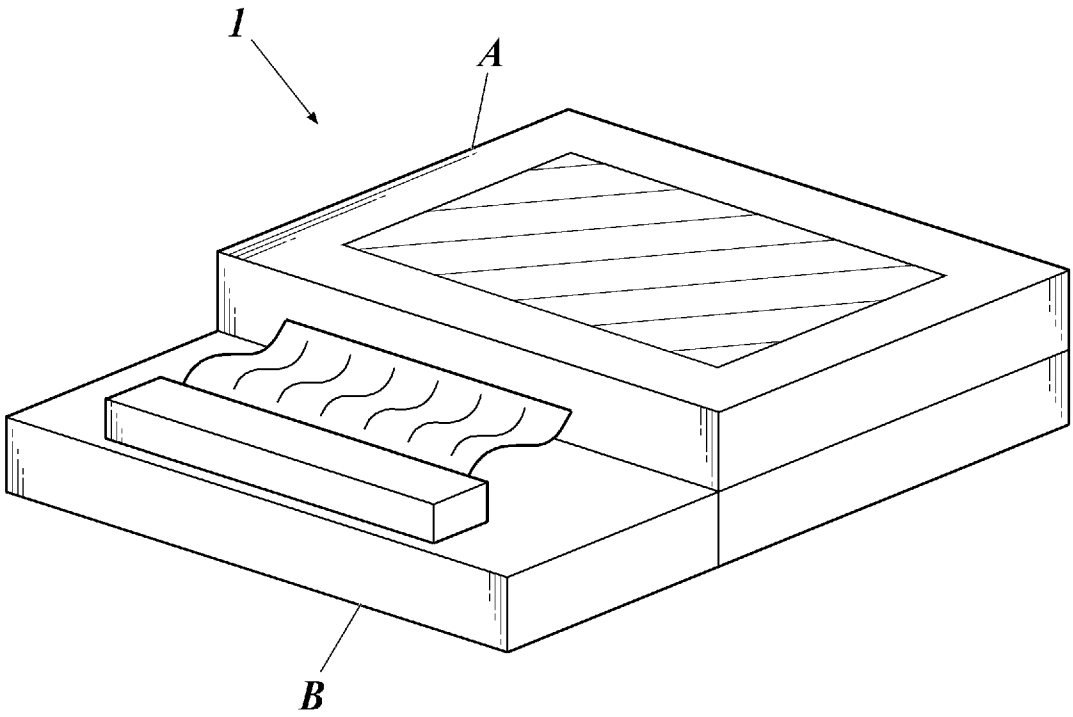
[図8A]


低電流密度駆動
高電流密度駆動
(1)
(2)
(3)
(4)
輻射失活可能な励起子
TTAなどによる
無輻射失活する励起子
電荷再結合位置
初期の再結合位置
発光層

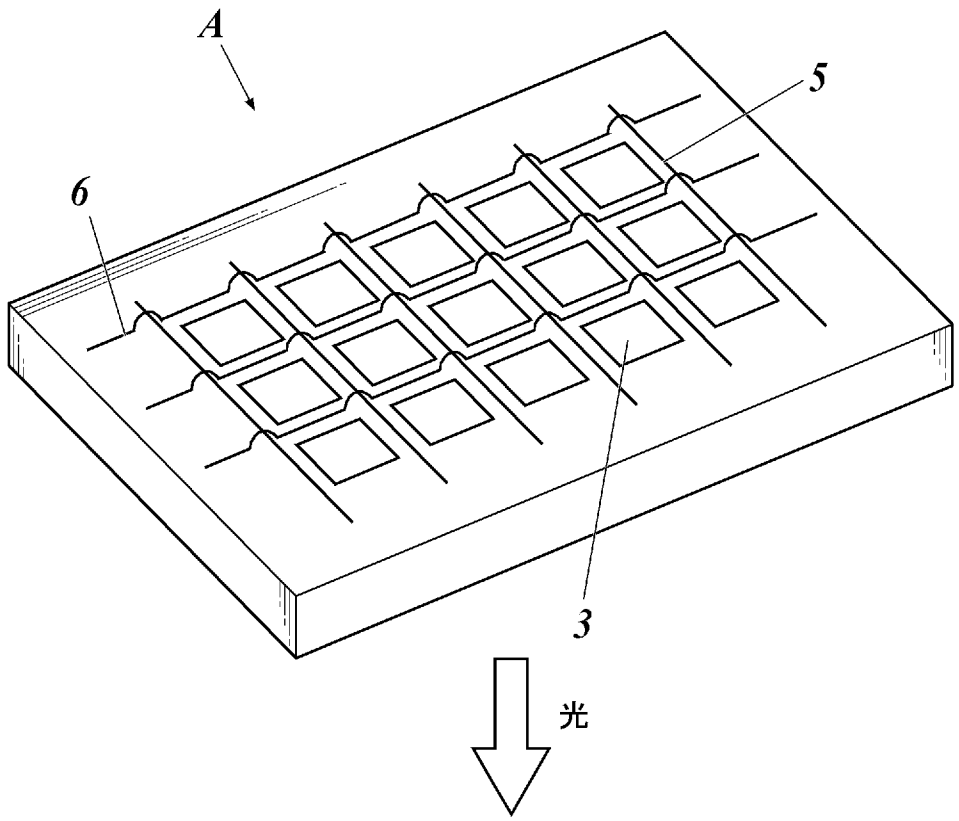
[図8B]


低電流密度駆動
高電流密度駆動
(1)
(2)
(3)
(4)
輻射失活可能な励起子
電荷再結合位置
初期の再結合位置
発光層

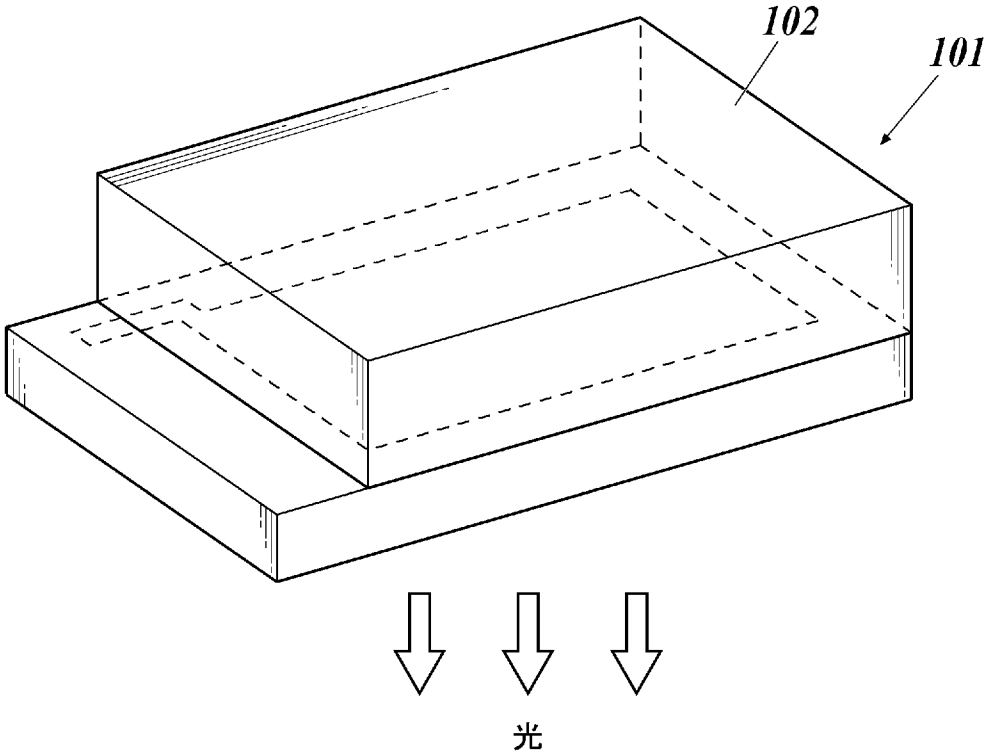
[図9]



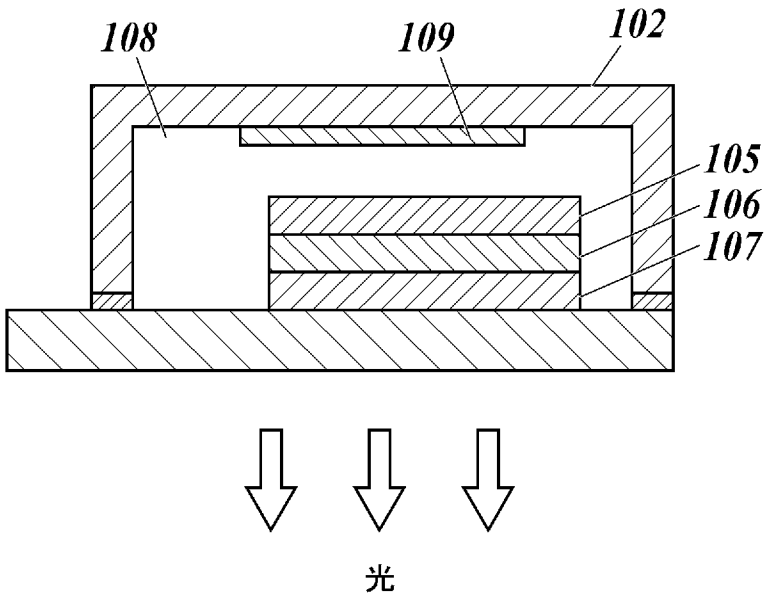
[図10]



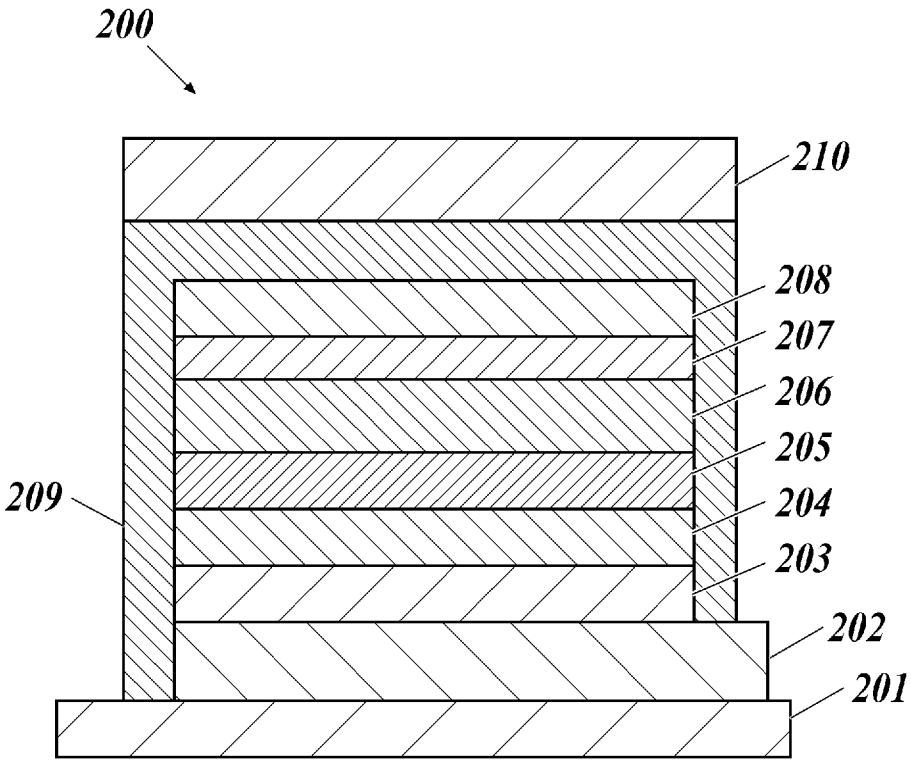
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/041923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i
t
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. H01L51/50, C07F5/02, C07F15/00, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2013/150593 A1 (PIONEER CORP.) 10 October 2013, paragraphs [0049], [0075]-[0087] (Family: none)	1-2, 4, 6-10 3, 5
X A	WO 2013/108787 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 25 July 2013, paragraphs [0260]-[0275] & US 2014/0326975 A1, paragraphs [0360]-[0379] & JP 2013-149375 A & EP 2806713 A1 & CN 104081878 A & KR 10-2014-0112500 A & TW 201336136 A	1, 6-8 2-5, 9-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/041923

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-35600 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 19 February 2015, paragraphs [0219], [0316], [0330]-[0331], [0339], [0342], [0346], [0352], [0354]-[0358] (Family: none)	4, 6-8, 10 1-3, 5, 9
A	WO 2009/008349 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 15 January 2009, paragraphs [0252], [0405]-[0406] & US 2010/0270539 A1, paragraphs [0254], [0386]-[0391] & US 2010/0194270 A1 & WO 2009/008311 A1 & EP 2166590 A1 & CN 101730947 A & KR 10-2010-0031723 A & KR 10-2010-0057593 A & TW 200909562 A & TW 200920178 A	1-10
A	SU, Z., et al., Improved efficiency and colour purity of blue electrophosphorescent devices by cooping a fluorescent emitter, Journal of Physic D: Applied Physics, 21 June 2008, vol. 41, no. 12	1-10
A	JP 2017-502516 A (UDC IRELAND LTD.) 19 January 2017, claims 1, 6, 10 & US 2016/0315274 A1, claims 18, 23, 27 & WO 2015/091716 A1 & TW 201537801 A & KR 10-2016-0100961 A & CN 105993083 A	1-10
P, A	WO 2017/119203 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 13 July 2017, claims (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４１９２３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/50(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, C09K11/06(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/50, C07F5/02, C07F15/00, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	WO 2013/150593 A1 (パイオニア株式会社) 2013.10.10, 段落[0049], [0075]-[0087] (ファミリーなし)	1-2, 4, 6-10 3, 5
X A	WO 2013/108787 A1 (三菱化学株式会社) 2013.07.25, 段落[0260]-[0275] & US 2014/0326975 A1, 段落[0360]-[0379] & JP 2013-149375 A & EP 2806713 A1 & CN 104081878 A & KR 10-2014-0112500 A & TW 201336136 A	1, 6-8 2-5, 9-10

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０２．２０１８	２７．０２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　３１５５
川村　大輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2015-35600 A (住友化学株式会社) 2015.02.19, 段落【0219】,【0316】,【0330】-【0331】,【0339】,【0342】,【0346】,【0352】,【0354】-【0358】 (ファミリーなし)	4, 6-8, 10 1-3, 5, 9
A	WO 2009/008349 A1 (出光興産株式会社) 2009.01.15, 段落[0252],[0405]-[0406] & US 2010/0270539 A1, 段落[0254],[0386]-[0391] & US 2010/0194270 A1 & WO 2009/008311 A1 & EP 2166590 A1 & CN 101730947 A & KR 10-2010-0031723 A & KR 10-2010-0057593 A & TW 200909562 A & TW 200920178 A	1-10
A	Zisheng Su, et al., Improved efficiency and colour purity of blue electrophosphorescent devices by cooping a fluorescent emitter, Journal of Physic D: Applied Physics, 2008.06.21, Volume 41 Number 12	1-10
A	JP 2017-502516 A (ユー・ディー・シー　アイルランド　リミテッド) 2017.01.19, 請求項1, 6, 10 & US 2016/0315274 A1, 請求項18, 23, 27 & WO 2015/091716 A1 & TW 201537801 A & KR 10-2016-0100961 A & CN 105993083 A	1-10
P, A	WO 2017/119203 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2017.07.13, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10