

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 9 月 21 日 (21.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/098209 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

1918511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノル
タテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304554

(22) 国際出願日: 2006 年 3 月 9 日 (09.03.2006)

(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2005-077336 2005 年 3 月 17 日 (17.03.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニ
カミノルタホールディングス株式会社 (KONICA
MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京
都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安川 則子 (YA-
SUKAWA, Noriko) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市
石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタテクノロジーセ
ンター株式会社内 Tokyo (JP). 北 弘志 (KITA, Hiroshi)
[JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番
地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会
社内 Tokyo (JP). 伊藤 博人 (ITOH, Hiroto) [JP/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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE MATERIAL, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE, IL-
LUMINATING DEVICE AND DISPLAY

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

(57) Abstract: Disclosed is an organic electroluminescent device material having high luminous efficiency and excellent durabil-
ity. Also disclosed is an organic electroluminescent device comprising such an organic electroluminescent device material. Fur-
ther disclosed are a display and an illuminating device respectively using such an organic electroluminescent device. The organic
electroluminescent device material contains an orthometalated iridium complex and a group 8-10 metal other than iridium, and is
characterized in that the group 8-10 metal content relative to the orthometalated iridium complex is 0.01-100 ppm.

(57) 要約: 本発明は、発光効率が高く、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子材料、該有機エレク
トロルミネッセンス素子材料を有する有機エレクトロルミネッセンス素子、更には該有機エレクトロルミネッセ
ンス素子を用いた表示装置、照明装置を提供する。この有機エレクトロルミネッセンス素子材料は、オルトメタル化
イリジウム錯体とイリジウムを除く周期表 8 ~ 10 族の金属とを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子材料
であって、該金属の含有率が該オルトメタル化イリジウム錯体に対して 0.01 ~ 100 ppm であることを特徴
とする。

WO 2006/098209 A1

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置及び表示装置

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材料、及びそれを含む有機エレクトロルミネッセンス素子、更には該有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた照明装置及び表示装置に関する。

背景技術

[0002] 発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(以下、ELDと略記する)がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子(無機EL素子)や有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子ともいう)が挙げられる。

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

[0004] しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子には、更なる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。

[0005] 上記のような有機EL素子の公知技術としては、例えば、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体またはトリススチリルアリーレン誘導体に微量の蛍光体をドーピングし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している方法(例えば、特許文献1参照。)、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーピングした有機発光層を有する素子(例えば、特許文献2参照。)、8-ヒドロ

キシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーピングした有機発光層を有する素子(例えば、特許文献3参照。)等があり、いずれの技術も蛍光量子収率の高い蛍光体をドーピングすることによって、従来の素子に比べて発光輝度を向上させている。

[0006] しかし、上記のドーピングされる微量の蛍光体からの発光は励起一重項からの発光であり、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1:3であるため、発光性励起種の生成確率が25%であることと、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率(η_{ext})の限界は5%とされている。ところが、プリンストン大から励起三重項からのリン光発光を用いる有機EL素子が報告(例えば、非特許文献1参照。)がされて以来、室温でリン光を示す材料の研究が活発になってきている(例えば、非特許文献2及び特許文献4参照。)。励起三重項を使用すると内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が最大4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり注目されている。

[0007] 例えば、多くの化合物が、イリジウム錯体系など重金属錯体を中心に合成検討されている(例えば、非特許文献3参照。)。また、ドーパントとして、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを用いた検討がされている(例えば、非特許文献2参照。)。その他、ドーパントとして $L_2Ir(acac)$ (ここでLは2座の配位子、acacはアセチルアセトンを表す)、例えば、 $(ppy)_2Ir(acac)$ (例えば、非特許文献5参照。)を、またドーパントとして、トリス(2-(p-トリル)ピリジン)イリジウム($Ir(ppy)_3$)、トリス(ベンゾ[h]キノリン)イリジウム($Ir(bzq)_3$)、 $Ir(bzq)_2ClP(Bu)_3$ 等を用いた検討(例えば、非特許文献6参照。)が行われている。

[0008] また高い発光効率を得るために、正孔輸送性の化合物をリン光性化合物のホストとして用いている(例えば、非特許文献4参照)。また各種電子輸送性材料をリン光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯体をドーピングして用いている(例えば、非特許文献4参照)。更にホールブロック層の導入により高い発光効率を得ている(例えば、非特許文献5参照。)

[0009] しかし、緑色発光については理論限界である20%近くの外部取り出し効率が達成

されているものの、特に、高輝度発光時における効率の大幅な低下という問題があり、またその他の発光色については、未だ十分な効率を得られておらず改良が必要である。例えば、高効率な青色発光を実現する有機EL素子の検討例(例えば、特許文献5参照。)がある。加えて今後の実用化に向けた有機EL素子では、更に低消費電力で耐久性のある有機EL素子の開発が望まれている。

[0010] 有機EL素子に用いられるリン光性ドーパントについては、これまでも非常に多くの開示がある(例えば、特許文献4、6、7、8、9及び10等参照。)

[0011] これらの開示の多くは、高い発光効率、高い色純度、優れた耐久性を目的としている。しかしながら、現在までのところ、有機EL素子に用いられるリン光性ドーパント化合物として要求される諸要素について未だ充分とはいえず、より新しい観点からの改良が必要である。

[0012] 一方、有機EL素子を大面積化するにあたり、低分子化合物を用いた有機EL素子の作製において、一般的である真空蒸着法による製造は、設備やエネルギー効率の面で問題があることが知られており、インクジェット法やスクリーン印刷法などを含む印刷法もしくはスピコートあるいはキャストコートといった塗布法が望ましいと考えられている。

[0013] また、例えば、白色発光素子を作製する際には、異なる発光極大波長をもつ複数の発光性化合物を発光層に設置しなければならないが、特にリン光発光素子の場合、真空蒸着法で複数のリン光性ドーパントを毎回同じ比率で蒸着することは困難であり、製造時の歩留まりに問題の出ることが予想されるが、溶剤溶解性に優れた材料を用いて前記印刷法や塗布法による有機EL素子の作製が可能となれば、リン光性ドーパントを同じ比率で混合した溶液を調製することによって、製造されるいずれの有機EL素子に対しても同じ比率のリン光性ドーパントを含有せしめることができ、同じ発光色の白色発光有機EL素子を安定的に作製することが可能となる。

[0014] 塗布法の例として、例えば、PPV、ポリアルキルフルオレン誘導体(PAF)等の高分子である発光体(例えば、非特許文献7、8参照。)や、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、PVK等の高分子中に低分子の発光色素を分散、または溶解させる技術(例えば、特許文献11、非特許文献9参照)が知られている。また、ビニルカルバゾー

ル重合体とイリジウム錯体の共重合体が非常に優れた有機EL素子となることが報告されている(例えば、非特許文献10参照)が、このような従来の有機EL素子では発光輝度、発光効率(例えば、外部取り出し量子効率等)、耐久性、駆動電力において、十分に満足のできる性能が得られていなかった。

特許文献1:特許第3093796号公報

特許文献2:特開昭63-264692号公報

特許文献3:特開平3-255190号公報

特許文献4:米国特許第6,097,147号明細書

特許文献5:特開2002-100476号公報

特許文献6:特開2001-247859号公報

特許文献7:特開2002-83684号公報

特許文献8:特開2002-175884号公報

特許文献9:特開2002-338588号公報

特許文献10:特開2003-7469号公報

特許文献11:特開平4-212286号公報

非特許文献1:M. A. Baldo et al., Nature, 395巻、151~154頁(1998年)

非特許文献2:M. A. Baldo et al., Nature, 403巻、17号、750~753頁(2000年)

非特許文献3:S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304頁(2001年)

非特許文献4:Ikai et al., The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)

非特許文献5:M. E. Thompson et al., The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)

非特許文献6:Moon-Jae Youn, Og, Tetsuo Tsutsui et al., The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)

非特許文献7:Nature, 357巻、477頁(1992年)

非特許文献8:アドバンスドマテリアルズ、4項(1992年)

非特許文献9:第38回応用物理学関係連合講演会予稿集31頁－G－12(1991年)

非特許文献10:平成15年度NHK放送技研公開予稿集、52～57頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0015] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、発光効率が高く、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子材料、該有機エレクトロルミネッセンス素子材料を有する有機エレクトロルミネッセンス素子、更には該有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた表示装置及び照明装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明の上記目的は、下記構成により達成された。
- [0017] 1. オルトメタル化イリジウム錯体と、イリジウムを除く周期表8～10族の金属とを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子材料であって、該イリジウムを除く周期表8～10族の金属の含有率が、該オルトメタル化イリジウム錯体に対して0.01ppm以上、100ppm以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [0018] 2. 前記イリジウムを除く周期表8～10族の金属が、Fe、Ru、Rh、Pt及びPdから選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [0019] 3. 基板上に第一電極と、少なくとも発光層を含む構成層と、第二電極とがこの順で積層された有機エレクトロルミネッセンス素子において、該構成層の少なくとも1層が、前記1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0020] 4. 前記構成層の少なくとも1層が、発光層であることを特徴とする前記3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0021] 5. 前記構成層の少なくとも1層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を溶解した塗布液を用いて作製されたことを特徴とする前記3または4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [0022] 6. 前記作製が、インクジェット法により行われることを特徴とする前記5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0023] 7. 前記構成層の少なくとも1層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を分散した塗布液を用いて作製されたことを特徴とする前記3または4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0024] 8. 発光が白色であることを特徴とする前記3乃至7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0025] 9. 前記3乃至8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。
- [0026] 10. 前記3乃至8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする照明装置。
- [0027] 11. 前記10に記載の照明装置と、表示手段としての液晶素子とを有することを特徴とする表示装置。

発明の効果

- [0028] 本発明により、発光効率が高く、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子材料、該有機エレクトロルミネッセンス素子材料を有する有機エレクトロルミネッセンス素子、更には該有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた表示装置及び照明装置を提供することができた。

図面の簡単な説明

- [0029] [図1]有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。
- [図2]表示部Aの模式図である。
- [図3]画素を構成する駆動回路の等価回路図である。
- [図4]パッシブマトリックス方式による表示装置の模式図である。
- [図5]照明装置の概略図である。
- [図6]照明装置の断面図である。

符号の説明

- [0030] 1 ディスプレイ
- 3 画素

- 5 走査線
- 6 データ線
- 7 電源ライン
- 10 有機EL素子
- 11 スイッチングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ
- 13 コンデンサ
- A 表示部
- B 制御部
- 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

発明を実施するための最良の形態

- [0031] 本発明者等は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、リン光性ドーパントとしてオルトメタル化イリジウム錯体を用いる際、イリジウムを除く周期表8～10族の金属を微量混合したものをを用いると、駆動電圧が低下して素子の耐久性が向上することを見いだした。
- [0032] また、本発明の有機EL素子材料を溶媒に溶解して塗布法で作製した有機EL素子では、特に、素子の駆動電圧が低下し、耐久性が向上することを見いだした。更に、本発明の有機EL素子材料を溶媒に分散して塗布法で作製した有機EL素子でも、効果的に駆動電圧が低下し、素子の耐久性が向上することを見いだした。
- [0033] 以下、本発明を詳細に説明する。
- [0034] (オルトメタル化イリジウム錯体)
- 本発明の有機EL素子材料は、オルトメタル化イリジウム錯体(orthometalated Ir Complexes)からなる材料である。オルトメタル化金属錯体とは、例えば、「有機金

属化学－基礎と応用－」p150、232 裳華房社 山本明夫著 1982年発行、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」p71～77、p135～146、Springer－Verlag社、H. Yersin著1987年発行等に記載されている化合物群の総称である。

[0035] オルトメタル化イリジウム錯体のイリジウムの価数は、特に限定しないが、3価が好ましい。オルトメタル化イリジウム錯体の配位子は、オルトメタル化錯体を形成し得るものであれば特に問わないが、例えば、アリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体(アリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基などが挙げられ、更に、炭素環、ヘテロ環と縮環を形成してもよい。含窒素ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフトリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジンなどが挙げられる)、ヘテロアリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体(ヘテロアリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ヘテロアリール基としては、例えば、前記の含窒素ヘテロ環誘導体を含有する基、チエニル基、フリル基などが挙げられる)、7, 8－ベンゾキノリン誘導体、ホスフィノアリール誘導体、ホスフィノヘテロアリール誘導体、ホスフィノキシアリール誘導体、ホスフィノキシヘテロアリール誘導体、アミノメチルアリール誘導体、アミノメチルヘテロアリール誘導体等が挙げられる。

[0036] 本発明に係る化合物は、オルトメタル化錯体を形成するのに必要な配位子以外に他の配位子を有していてもよい。他の配位子としては種々の公知の配位子があるが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer－Verlag社 H. Yersin著 1987年発行、「有機金属化学－基礎と応用－」裳華房社 山本明夫著 1982年発行 等に記載の配位子(例えば、ハロゲン配位子(好ましくは塩素配位子)、含窒素ヘテロ環配位子(例えば、ビピリジル、フェナントロリンなど)、ジケトン配位子など)が挙げられる。本発明に係る化合物の配位

子の種類は1種類でもよいし、複数の種類があってもよい。錯体中の配位子の数は好ましくは1～3種類であり、特に好ましくは1、2種類であり、更に好ましくは1種類である。

[0037] (イリジウムを除く周期表8～10族の金属)

本発明に係るイリジウムを除く周期表8～10族の金属としては、好ましくはFe、Ru、Rh、Pt、Pdが挙げられる。

[0038] (イリジウムを除く周期表8～10族の金属の含有量)

本発明の有機EL素子材料中のイリジウムを除く周期表8～10族の金属の含有量は、0.01ppm以上、100ppm以下であることが、本発明に記載の効果をj得るための必須要件であるが、好ましい範囲を段階的に示すと0.01ppm以上、10ppm以下、より好ましくは0.01ppm以上、1ppm以下、特に好ましくは0.01ppm以上、0.1ppm以下である。イリジウムを除く周期表8～10族の金属の含有量については、0.01ppm未満では添加効果が極めて小さく、また100ppmを超えると発光効率の低下及び駆動電圧の上昇を招来してしまう。ここで、本発明では、ppmのディメンションは[mg/kg]である。

[0039] (イリジウムを除く周期表8～10族の金属の存在形態)

本発明の有機EL素子材料中に含まれるイリジウムを除く周期表8～10族の金属は、どのような形で含有(存在しているともいう)されていてもよく、金属単体、金属の酸化物または金属塩等の状態で含有されていることが好ましい。

[0040] (イリジウムを除く周期表8～10族の金属を含有させる方法)

本発明の有機EL素子材料中にイリジウムを除く周期表8～10族の金属を含有させる方法は、公知の添加方法を適用することができ、添加の時期は有機EL素子の作製時でもよく、前記有機化合物含有層を構成する材料中に含有させておいてもよい。

[0041] 有機EL素子作製時に導入する場合は、イリジウムを除く周期表8～10族の金属を含有させる有機化合物含有層(有機膜ともいう)を先に形成しておいて、後からイオンドーピング法などでドーピングしてもよいし、共蒸着してもよい。また、溶液からの塗布で薄膜形成が可能な場合には、スピンコーティング法やディップコーティング法などの

溶液からの塗布法が使用できる。この場合、ドーピングされる有機化合物とドーピングするイリジウムを除く周期表8～10族の金属を不活性なポリマー中に分散して用いてもよい。

[0042] (有機EL素子材料中のイリジウムを除く周期表8～10族の金属含有量の測定方法)

本発明において、有機EL素子材料中のイリジウムを除く周期表8～10族の金属の含有量を求める方法としては、二次イオン質量分析法(以下SIMSという)を用いる。二次イオン質量分析法の詳細は、日本表面科学会編、二次イオン質量分析法(丸善(東京)、(1999))を参照することができる。二次イオン質量分析法は、用いる一次イオンの電流密度からダイナミック-SIMSとスタティック-SIMSとに分類されるが、本発明においては、スタティックモードで、特にイオンの透過率が高いTOF-SIMS(飛行時間型二次イオン質量分析計)が用いられる。

[0043] 測定においては、予めイリジウムを除く周期表8～10族の金属の含有量既知の原料粉体をシリコンウエハー上に塗布、あるいは付着させ基準試料とする。この基準試料と素子それぞれを同じ条件で測定し、基準試料測定から得られたイリジウムを除く周期表8～10族の金属のイオン信号強度と素子から得られた信号強度とを比較して素子中の該金属の量を算出する。TOF-SIMSを用いての詳細な測定条件は、実施例において記載する。

[0044] 《有機EL素子の構成層》

本発明の有機EL素子の構成層について説明する。

[0045] 本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0046] (i) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(ii) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(iii) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

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

(v) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層

／陰極バッファ層／陰極

〔陽極〕

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO($\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。また、陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10～1000nm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

[0047] 〔陰極〕

一方、陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10～1000nm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。

[0048] [透明電極、半透明電極]

本発明に係る前記陽極、前記陰極は発光を透過させるために、少なくとも一方が透明電極または半透明電極であることが好ましい。ここで、半透明とは当該業者公知の可視光域で透過率測定を行った場合に、透過率が10%以上のものを半透明と定義し、また透明とは好ましくは前記透過率が80%以上のものを透明と定義する。

[0049] 次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる注入層、正孔輸送層、電子輸送層等について説明する。

[0050] [注入層：電子注入層、正孔注入層]

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

[0051] 注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123～166頁)に詳細に記載されており、正孔注入層(陽極バッファー層)と電子注入層(陰極バッファー層)とがある。

[0052] 陽極バッファー層(正孔注入層)は、例えば、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号の各公報等にその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファー層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファー層、アモルファスカーボンバッファー層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファー層等が挙げられる。

[0053] 陰極バッファー層(電子注入層)は、例えば、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号の各公報等にその詳細が記載されており、具体的には、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファー層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファー層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファー層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファー層等が挙げられる。

[0054] 上記バッファー層(注入層)はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその

膜厚は0.1nm～5 μ mの範囲が好ましい。

[0055] [阻止層：正孔阻止層、電子阻止層]

阻止層は、上記のごとく有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平11-204258号、同11-204359号の各公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日 エヌ・ディー・エス社発行)」の237頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック)層がある。

[0056] 正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層であり、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる正孔阻止層として用いることができる。本発明の有機EL素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

[0057] 一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層であり、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。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、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層、電子輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

[0058] [発光層]

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

[0059] (ホスト化合物)

本発明の有機EL素子の発光層には、以下に示すホスト化合物とリン光性化合物(リン光発光性化合物ともいう)が含有されることが好ましい。本発明においてホスト化合物とは、発光層に含有される化合物の中でその層中での質量比が20%以上であり、且つ室温(25℃)において、リン光発光のリン光量子収率が0.1未満の化合物と定義される。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。

- [0060] 更に、公知のホスト化合物を複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、リン光性化合物を複数種用いることで異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。リン光性化合物の種類、ドーパ量を調整することで白色発光が可能であり、照明、バックライトへの応用もできる。
- [0061] これらの公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、発光の長波長化を防ぎ、且つ高T_g(ガラス転移温度)である化合物が好ましい。
- [0062] 公知のホスト化合物の具体例としては、以下の各公開特許に記載されている化合物が挙げられる。
- [0063] 特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等。
- [0064] 本発明で言うところのリン光発光エネルギーとは、ホスト化合物を基板上に100nmで形成した蒸着膜のフォトルミネッセンスを測定し、そのリン光発光の0-0バンドのピークエネルギーを言う。
- [0065] 本発明において用いるホスト化合物は、リン光発光エネルギーが2.9eV以上で、かつT_gが90℃以上のものであることが好ましい。T_gが90℃より低いと、有機EL素子の長期間にわたる保存での劣化(輝度低下、膜性状の劣化)が大きく、照明装置の光源としての市場ニーズを満足し得ない。即ち、輝度と耐久性の両方を満足するた

めには、リン光発光エネルギーが2.9eV以上、且つT_gが90℃以上のものであることが好ましい。T_gは更に好ましくは100℃以上である。

[0066] (リン光性化合物(リン光発光性化合物))

発光層に使用される材料(以下、発光材料という)として、上記のホスト化合物を含有すると同時にリン光性化合物を含有することが好ましい。これにより、より発光効率の高い有機EL素子とすることができる。本発明に係るオルトメタリイリジウム錯体は、好ましくは、ここで述べるリン光性化合物として用いられる。

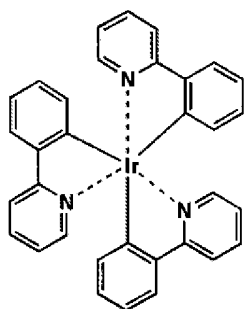
[0067] 本発明に係るリン光性化合物は、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、室温(25℃)にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が25℃において0.01以上の化合物である。リン光量子収率は、好ましくは0.1以上である。上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に用いられるリン光性化合物は、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率が達成されればよい。

[0068] リン光性化合物の発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光性化合物に移動させることでリン光性化合物からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光性化合物がキャリアトラップとなり、リン光性化合物上でキャリアの再結合が起こり、リン光性化合物からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光性化合物の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。リン光性化合物は有機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。

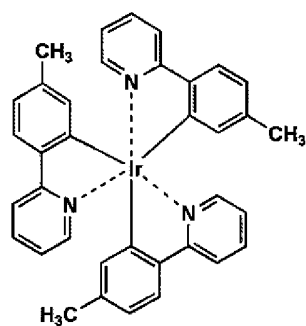
[0069] 以下、本発明に係るオルトメタリイリジウム錯体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。これらの化合物は、例えば、Inorg. Chem. 40巻、1704～1711に記載の方法等により合成できる。

[0070] [化1]

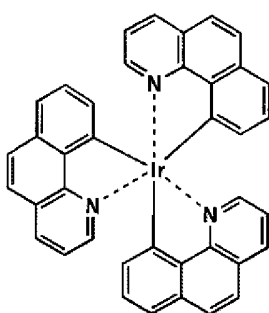
D-1



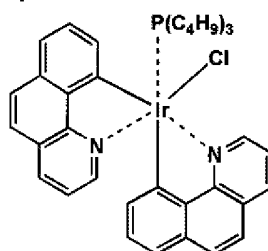
D-2



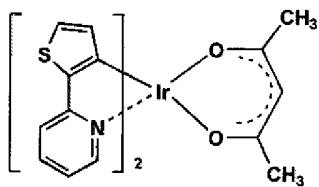
D-3



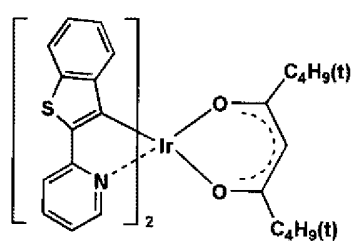
D-4



D-5

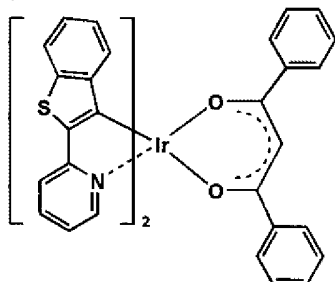


D-6

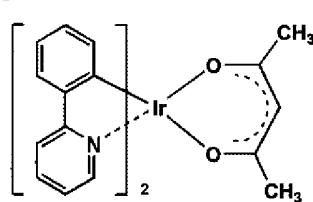


[0071] [化2]

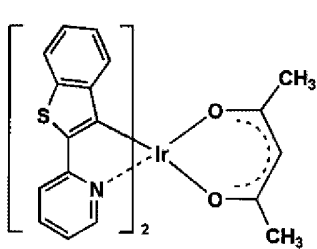
D-7



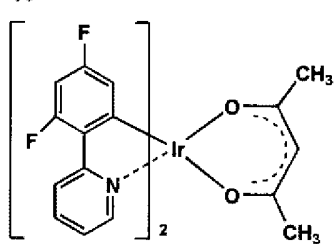
D-8



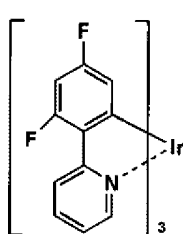
D-9



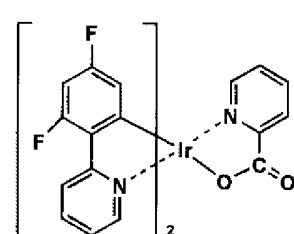
D-10



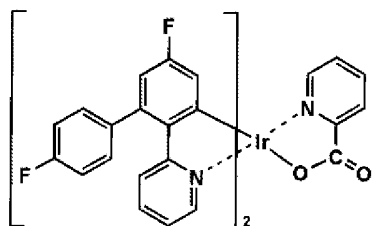
D-11



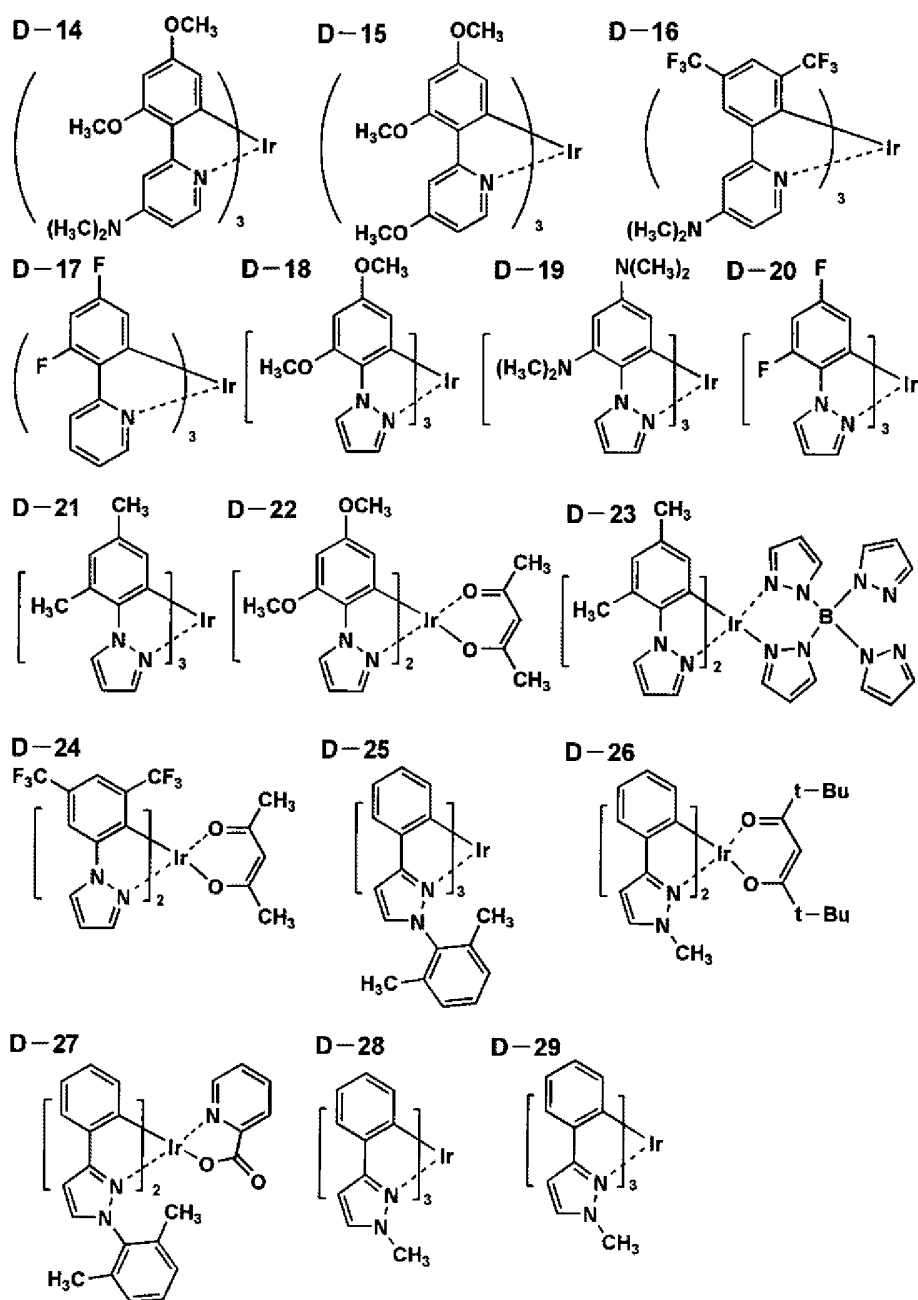
D-12



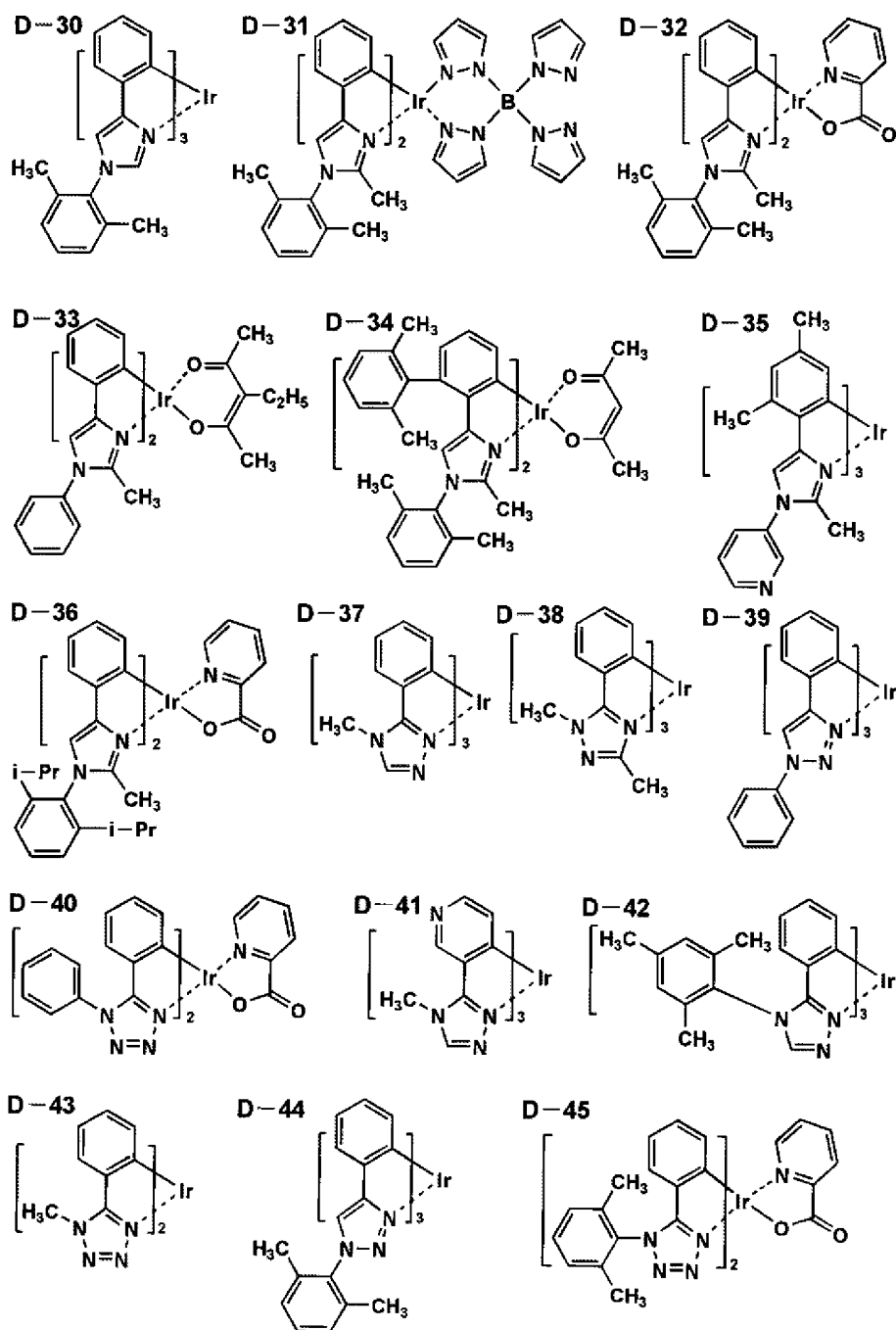
D-13



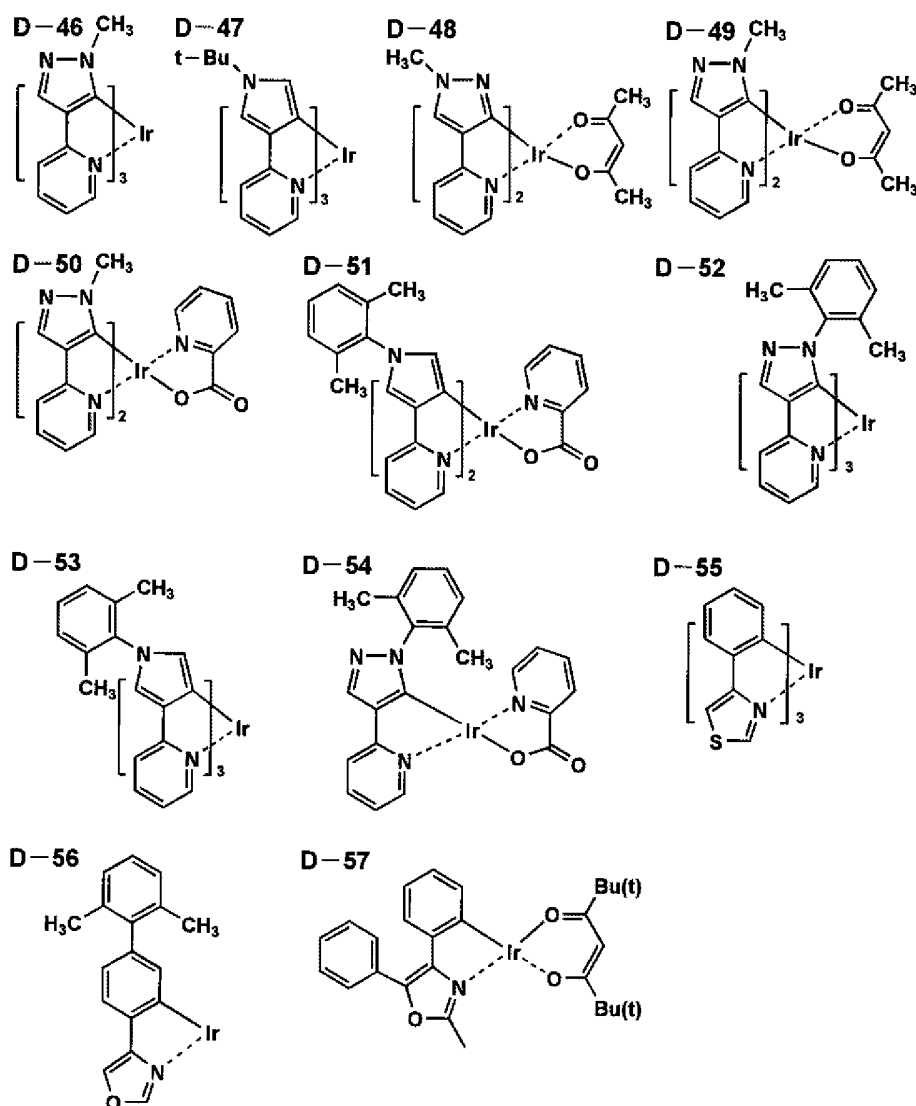
[0072] [化3]



[0073] [化4]



[0074] [化5]



[0075] 本発明の有機EL素子においては、発光層中に上述したオルトメタルイリジウム錯体を含む材料と共に、更に複数のリン光性化合物を含有していてもよい。用いられるリン光性化合物としては、元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、好ましくはイリジウム化合物、オスmium化合物、白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、M. A. Baldo et al., Nature, 403巻、17号、750～753頁(2000年)、S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304頁(2001年)、M. E. Thompson et al., The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)、Moon Jae Youn. Og, Tetsuo Tsutsui et al., The 10th International Wor

kshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)、Ikai et. al., The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)、特開2001-247859号、同2002-105055号、同2002-117978号の各公報等に記載の化合物が挙げられる。

[0076] 発光材料は、p-ポリフェニレンビニレンやポリフルオレンのような高分子材料でもよく、更に前記発光材料を高分子鎖に導入した、または前記発光材料を高分子の主鎖とした高分子材料を使用してもよい。

[0077] この発光層は、上記発光材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5 μ mの範囲で選ばれる。この発光層はこれらの発光材料一種または二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

[0078] また、この発光層は、上記発光材料を溶剤に溶解した塗布液をインクジェット法でパターンニングして製膜することも好ましい。

[0079] また、この発光層は、上記発光材料を溶剤に分散した塗布液を用いて製膜することも好ましい。分散方法として、良く知られた微粒子分散液を製造する方法を用いることができる。例えば、ホモジナイザー(高圧、超音波等)、ビーズミル、ジェットミル、アルティマイザーによる物理的な力による分散や、乳化分散等がある。上記方法に加えて、高分子材料の場合、気相重合、乳化重合、懸濁重合等の方法により、高分子微粒子を合成し、これを分散液(場合によっては、再分散が必要な場合もある)とする方法があり、本発明に係る分散方法に用いることができる。またこれらの方法を複合して用いても構わない。また、ナノ粒子の調整法として再沈法も報告されている(化学と工業、137頁、2002年)。この方法を用いることによりナノサイズの直系を持つナノ粒子の製造が可能であり、本発明の効果をj得る上で好適である(参考:非線形光学材料製造法としてP2723200)。

[0080] 《正孔輸送層》

正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層もしくは複数層設け

ることができる。

- [0081] 正孔輸送材料としては特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。
- [0082] 正孔輸送材料は正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラズリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。
- [0083] 正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。
- [0084] 芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1' -ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' -テトラ-p-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル; N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4' -[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4' -N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、更には米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されて

いる2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4′-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4′, 4″-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

[0085] 更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0086] また、p型-Si, p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[0087] また、本発明においては、正孔輸送層の正孔輸送材料は415nm以下に蛍光極大波長を有することが好ましい。即ち、正孔輸送材料は正孔輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、なお且つ高T_gである化合物が好ましい。

[0088] この正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5～5000nm程度である。この正孔輸送層は上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

[0089] また、不純物をドーピングしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号、特開2000-196140号、同2001-102175号の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)などに記載されたものが挙げられる。

[0090] 本発明においては、このようなp性の高い正孔輸送層を用いることが、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

[0091] [電子輸送層]

電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、下記の材料が知られている。更に電子輸送層は陰極より注入された電子を

発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

[0092] この電子輸送層に用いられる材料(以下、電子輸送材料という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。更に上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も電子輸送材料として用いることができる。

[0093] 更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0094] また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジブロモ-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)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基など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など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。

[0095] 電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5 μ m程度、好ましくは5～200nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0096] また、不純物をドーピングしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号、同10-270172号、特開2000-196140号、同2001-102175号の各公報、J. Appl. Phys. , 95, 5773(2004)などに記載されたものが挙げられる。

[0097] 本発明においては、このようなn性の高い電子輸送層を用いることがより低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

[0098] [支持基盤]

本発明の有機EL素子に用いることのできる支持基盤(以下、基体、基板、基材、支持体等ともいう)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。支持基盤側から光を取り出す場合には、支持基盤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盤としては、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盤は、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。

[0099] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)、セルロースアセテートフタレート(TAC)、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン(商品名JSR社製)あるいはアペル(商品名三井化学社製)といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0100] 樹脂フィルムの表面には無機物、有機物の皮膜またはその両者のハイブリッド皮膜が形成されていてもよく、水蒸気透過度が $0.01\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には酸素透過度 $10^{-3}\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過度

$10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

- [0101] 該バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素など素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素など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。
- [0102] 該バリア膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法など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。
- [0103] 不透明な支持基盤としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板・フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。
- [0104] 本発明の有機EL素子において、発光の室温における外部取り出し効率は1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 $\times$ 100である。
- [0105] また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を、蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の λ_{max} は480nm以下が好ましい。
- [0106] 〔封止〕
- 本発明に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と電極、支持基盤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おればよく、凹板状でも平板状でもよい。また透明性、電気絶縁性は特に問わない。

- [0107] 具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブテン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。本発明においては、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酸素透過度 $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過度 $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下のものであることが好ましい。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。
- [0108] 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などの湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。またエポキシ系など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。
- [0109] 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。
- [0110] また有機層を挟み支持基盤と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基盤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、水分や酸素など素子の劣化をもたらすものの侵入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素などを用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するためにこれら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。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、コーティング法などを用いることができる。

[0111] 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。

[0112] 吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物(例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等)、硫酸塩(例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等)、金属ハロゲン化物(例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等)、過塩素酸類(例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等)等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0113] [保護膜、保護板]

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

[0114] 有機EL素子は空気よりも屈折率の高い(屈折率が1.7～2.1程度)層の内部で発光し、発光層で発生した光の内、15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは臨界角以上の角度 θ で界面(透明基板と空気との界面)に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光

層を導波し、結果として光が素子側面方向に逃げるためである。

- [0115] この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法(米国特許第4, 774, 435号明細書)、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法(特開昭63-314795号公報)、素子の側面等に反射面を形成する方法(特開平1-220394号公報)、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法(特開昭62-172691号公報)、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法(特開2001-202827号公報)、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法(特開平11-283751号公報)などがある。
- [0116] 本発明においては、これらの方法を本発明の有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。
- [0117] 本発明はこれらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度あるいは耐久性に優れた素子を得ることができる。
- [0118] 透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は媒質の屈折率が低いほど外部への取り出し効率が高くなる。
- [0119] 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、フッ素系ポリマーなどが挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5~1.7程度であるので、低屈折率層は屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましい。また更に1.35以下であることが好ましい。
- [0120] また、低屈折率媒質の厚みは媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。
- [0121] 全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は回折格子が1次の回

折や2次の回折といった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内、層間での全反射等により外に出ることができない光をいずれかの層間、もしくは媒質中(透明基板内や透明電極内)に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

[0122] 導入する回折格子は二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な1次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることによりあらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

[0123] 回折格子を導入する位置としては前述のとおり、いずれかの層間、もしくは媒質中(透明基板内や透明電極内)でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は、媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度が好ましい。回折格子の配列は正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状など2次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0124] [集光シートパーツ]

本発明の有機EL素子は、基板の光取り出し側に、例えば、マイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば、素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が 90 度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

[0125] 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)などを用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば、基材に頂角 90 度、ピッチ $50 \mu\text{m}$ の Δ 状のストライプが形成されたものであつ

てもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。

[0126] また、発光素子からの光放射角を制御するため、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)きもと製の拡散フィルム(ライトアップ)などを用いることができる。

[0127] 《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

[0128] まず適当な基体上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次にこの上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。

[0129] この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如くスピコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等がある。更に層ごと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 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\sim 10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $0.1\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0130] これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下好ましくは $50\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は一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、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

[0131] 本発明の有機EL素子は、多色表示装置に用いてもよい。多色表示装置は発光層形成時のみシャドーマスクを設け、他層は共通であるのでシャドーマスク等のパター

ニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

- [0132] 発光層のみパターニングを行う場合その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合においては、シャドーマスクを用いたパターニングが好ましい。
- [0133] また、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。
- [0134] このようにして得られた多色表示装置に直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧2～40V程度を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。更に交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。
- [0135] 本発明の多色の表示装置は、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。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。表示デバイス、ディスプレイとしてはテレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合は、単純マトリックス（パッシブマトリックス）方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでもよい。
- [0136] 発光光源としては、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、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。
- [0137] また、本発明の有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよい。
- [0138] このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては、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、これらに限定されない。またレーザー発振をさせることにより、上記用途に使用してもよい。

[0139] 《表示装置》

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置(ディスプレイ)として使用してもよい。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は、単純マトリックス(パッシブマトリックス)方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでもよい。または異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

[0140] 本発明の有機EL素子から構成される表示装置の一例を、図面に基づいて以下に説明する。

[0141] 図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。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。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。制御部Bは、表示部Aと電氣的に接続され、複数の画素それぞれに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り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

[0142] 図2は、表示部Aの模式図である。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。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。図2において、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。

[0143] 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なり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細は図示せず)。画素3は、走査線5から走査信号が印加されると、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。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、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

[0144] 次に、画素の発光プロセスを説明する。

- [0145] 図3は、画素の模式図である。画素は有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コンデンサ13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色、青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。
- [0146] 図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ11のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。
- [0147] 画像データ信号の伝達により、コンデンサ13が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12は、ドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコンデンサ13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。
- [0148] 即ち、有機EL素子10の発光は複数の画素それぞれの有機EL素子10に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トランジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリックス方式と呼んでいる。
- [0149] ここで、有機EL素子10の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。またコンデンサ13の電位の保持は次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

- [0150] 本発明においては、上述したアクティブマトリックス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子を発光させるパッシブマトリックス方式の発光駆動でもよい。
- [0151] 図4は、パッシブマトリックス方式による表示装置の模式図である。図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。パッシブマトリックス方式では画素3にアクティブ素子がなく、製造コストの低減が計れる。
- [0152] 《照明装置》
- 本発明の有機EL材料は、また照明装置として、実質白色の発光を生じる有機EL素子に適用できる。複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得る。複数の発光色の組み合わせとしては、青色、緑色、青色の3原色の3つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した2つの発光極大波長を含有したものでもよい。
- [0153] また、複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数のリン光または蛍光を発光する材料(発光ドーパント)を複数組み合わせたもの、蛍光またはリン光を発光する発光材料と該発光材料からの光を励起光として発光する色素材料とを組み合わせたもののいずれでもよいが、本発明に係わる白色有機EL素子においては、発光ドーパントを複数組み合わせる方式が好ましい。
- [0154] 複数の発光色を得るための有機EL素子の層構成としては、複数の発光ドーパントを一つの発光層中に複数存在させる方法、複数の発光層を有し、各発光層中に発光波長の異なるドーパントをそれぞれ存在させる方法、異なる波長に発光する微小画素をマトリックス状に形成する方法等が挙げられる。
- [0155] 本発明の白色の有機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い。
- [0156] 発光層に用いる発光材料としては特に制限はなく、例えば、液晶表示素子におけ

るバックライトであれば、CF (カラーフィルター) 特性に対応した波長範囲に適合するように、公知の発光材料の中から任意のものを選択して組み合わせて白色化すればよい。

[0157] このように、白色発光有機EL素子は前記表示デバイス、ディスプレイに加えて、各種発光光源、照明装置として、家庭用照明、車内照明、また露光光源のような1種のランプとして、液晶表示装置のバックライト等、表示装置にも有用に用いられる。

[0158] その他、時計等のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、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、更には表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられる。

実施例

[0159] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0160] 実施例1

《有機EL素子材料の調製》

〔有機EL素子材料Aの調製〕

例示化合物D-12の2.00gを、塩化メチレン100mlに溶解し、テトラクロロ白金酸(II)カリウムの0.5%水溶液と混合し、分液し、濃縮した。これを昇華精製し、有機EL素子材料Aを得た。

[0161] 〔有機EL素子材料Bの調製〕

例示化合物D-12の2.00gを、塩化メチレン100mlに溶解し、テトラクロロ白金酸(II)カリウムの1.0%水溶液と混合し、分液し、濃縮した。これを昇華精製し、有機EL素子材料Bを得た。

[0162] 〔有機EL素子材料Cの調製〕

例示化合物D-12の2.00gを、塩化メチレン100mlに溶解し、テトラクロロ白金酸(II)カリウムの3.0%水溶液と混合し、分液し、濃縮した。これを昇華精製し、有機EL素子材料Cを得た。

[0163] 〔有機EL素子材料Dの調製〕

例示化合物D-12の2.00gを、塩化メチレン100mlに溶解し、テトラクロロ白金酸(II)カリウムの10%水溶液と混合し、分液し、濃縮した。これを昇華精製し、有機EL

素子材料Dを得た。

[0164] [有機EL素子材料Eの調製]

例示化合物D-12の1.00gを、塩化メチレン100mlに溶解し、テトラクロロ白金酸(II)カリウムの10%水溶液と混合し、分液し、濃縮した。これを昇華精製し、有機EL素子材料Eを得た。

[0165] [有機EL素子材料Fの調製]

例示化合物D-12を昇華精製し、これを有機EL素子材料Fとした。

[0166] 《有機EL素子材料中の金属含有量の測定》

上記調製した各有機EL素子材料について、以下に記載の測定条件に従って、白金含有量を測定した。

[0167] (測定条件)

測定装置 : TRIFT-2 (TOF-SIMS、米国ファイ社製)

一次イオン : インジウム

一次イオン加速電圧: 15kV

一次イオン電流 : 20nA

一次イオンパルス幅: 780ps (バンチング後)

測定面積 : 60 μ m角

測定質量範囲 : 0.5~1000

以上の方法により得られた結果は、下記の通りである。

〈有機EL素子材料〉	〈白金含有量(ppm)〉
------------	--------------

有機EL素子材料A	0.05ppm
-----------	---------

有機EL素子材料B	0.80ppm
-----------	---------

有機EL素子材料C	7.3ppm
-----------	--------

有機EL素子材料D	36ppm
-----------	-------

有機EL素子材料E	150ppm
-----------	--------

有機EL素子材料F	<0.01ppm
-----------	----------

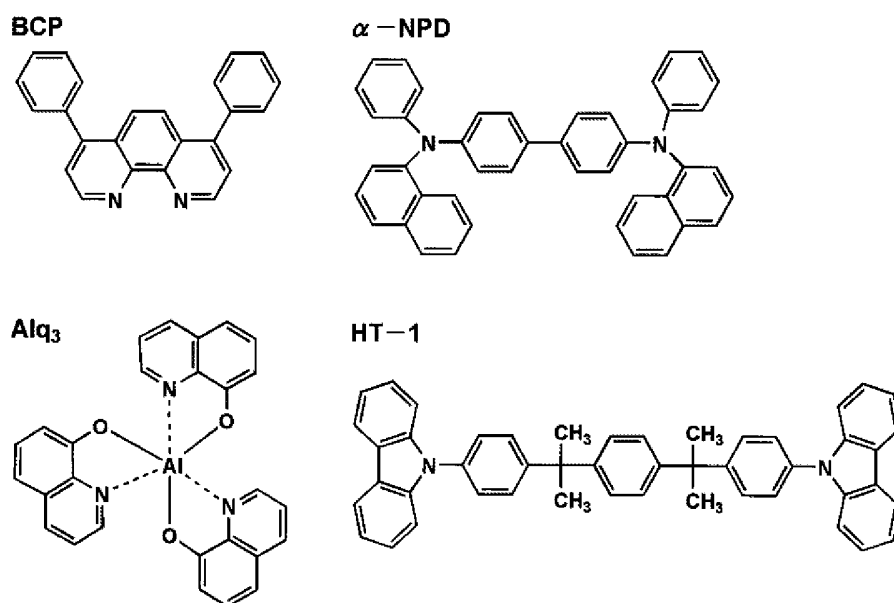
《有機EL素子の作製》

[有機EL素子OLED1-Aの作製]

有機EL素子OLED1-Aを、以下に記載の方法に従って作製した。

- [0168] 陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上に、ITO(インジウムチンオキシド)を150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板を、イソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を真空蒸着装置に取付け、次いで真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDを透明支持基板に共蒸着し、膜厚45nmの正孔輸送層を設けた。次に、HT-1と有機EL素子材料Aを上記正孔輸送層上に、質量比20:1で共蒸着して膜厚20nmの発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。更にBCPを上記発光層の上に蒸着して、膜厚10nmの正孔阻止の役割も兼ねた電子輸送層を設けた。更に、Alq₃を上記電子輸送層の上に蒸着して、更に膜厚40nmの電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

- [0169] [化6]



- [0170] 次いで、フッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子OLED1-Aを作製した。

- [0171] [有機EL素子OLED1-B～OLED1-Fの作製]

上記有機EL素子OLED1-Aの作製において、有機EL素子材料Aを有機EL素

子材料B～有機EL素子材料Fにそれぞれ変更した以外は同様にして、有機EL素子OLED1－B～OLED1－Fを作製した。

《有機EL素子の評価》

以上のようにして作製した有機EL素子OLED1－A～OLED1－Fについて、下記の各評価を行い、得られた結果を表1に示す。

[0172] (発光効率の測定)

有機EL素子OLED1－A～OLED1－Fの発光色は青色であった。有機EL素子OLED1－Aは、初期駆動電圧3Vで電流が流れ始めた。有機EL素子OLED1－A～OLED1－Fについて、温度23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で10V直流電圧を印加した時の発光効率(lm/W)を測定した。なお、発光効率は有機EL素子OLED1－Aのそれを100とした時の相対値で表した。

[0173] (耐久性の評価)

各有機EL素子を10mA/cm²の一定電流で駆動したときに、初期輝度が元の半分に低下するのに要した時間である半減寿命時間を求め、これを耐久性の尺度とした。半減寿命時間は、有機EL素子OLED1－Aを100とした時の相対値で表した。

[0174] [表1]

	発光効率(相対値)	半減時間(相対値)	備 考
O L E D 1 － A	100	100	本発明
O L E D 1 － B	98	73	本発明
O L E D 1 － C	101	57	本発明
O L E D 1 － D	95	31	本発明
O L E D 1 － E	55	10	比較例
O L E D 1 － F	87	20	比較例

[0175] 表1から明らかなように、本発明の有機EL素子材料を用いた有機EL素子は、比較例に対し、発光効率が高く、耐久性が改善されたことから、有機EL素子として非常に有用であることが分かった。

[0176] 実施例2

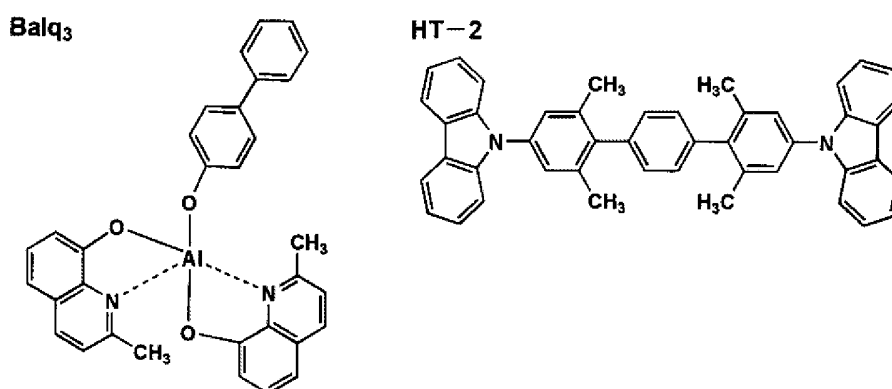
《有機EL素子(塗布系リン光発光素子)の作製》

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上に、ITO(インジウムチンオキシド)を150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA－45)にパターンニングを

行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板を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。

[0177] この2枚の透明支持基板上に、PEDOT/PSS溶液(ポリエチレンジオキシチオフェンポリスルホン酸ドーパ体: baytron(バイエル社製))を膜厚約100nmでスピコートした後、真空加熱乾燥した。この上に、HT-2を10g、例示化合物D-12を250mg、塩化パラジウム1mgをクロロホルム1500mlに溶解し、その溶液をスピコートすることで膜厚150nmの発光層を得た。この基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、 BALq_3 を20nm蒸着し、電子輸送層を形成した後、フッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成した。この有機EL素子は、発光層中で、HT-2に対してパラジウムとして56ppm含有している。この有機EL素子は、塩化パラジウムを添加しなかったものに比べて、発光効率、耐久性が改善されていた。

[0178] [化7]



[0179] 実施例3

《フルカラー表示装置の作製》

実施例1に記載の有機EL素子材料Aの調製において、例示化合物D-12に代えて、例示化合物D-1、例示化合物D-6を各々用いた以外は同様にして、有機EL素子材料AG、有機EL素子材料ARを調製し、それを用いて有機EL素子OLED1-Aと同様の方法で、それぞれ有機EL素子OLED3-AG(緑色発光)、有機EL素子OLED3-AR(赤色発光)を作製した。

[0180] 実施例1で作製した有機EL素子OLED1-A(青色発光)と、上記作製した有機E

L素子の各々を同一基板上に並置し、図1に示すような形態を有するアクティブマトリックス方式フルカラー表示装置を作製した。

[0181] 実施例4

《照明装置の作製》

実施例1で作製した有機EL素子OLED1-Aにおいて、HT-1の入った加熱ボートと有機EL素子材料Aの入ったボート、例示化合物D-9($\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ともいう)、例示化合物D-12の入ったボートをそれぞれ独立に通電して、発光ホストであるHT-1と発光ドーパントである例示化合物D-12及び例示化合物D-9($\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$)の蒸着速度が100:5:0.6になるように調節し、膜厚が30nmになるように発光層を設けた以外は、有機EL素子1-Aと同様の方法で有機EL素子4-1Wを作製した。

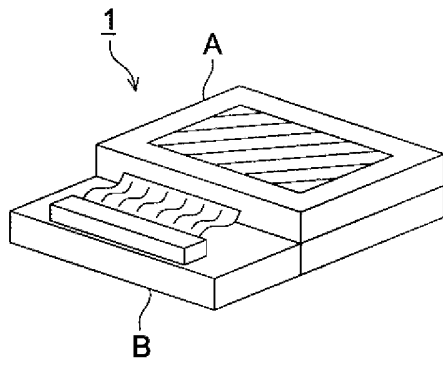
[0182] 得られた有機EL素子4-1Wの非発光面をガラスケースで覆い、照明装置とした。この様にして作製した照明装置は、発光効率が高く、発光寿命の長い白色光を発する薄型の照明装置として使用することができた。図5は照明装置の断面図である。有機EL素子101はガラスカバー102で覆った。105は陰極で106は有機EL層、107は透明電極付きガラス基板である。なお、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている。

請求の範囲

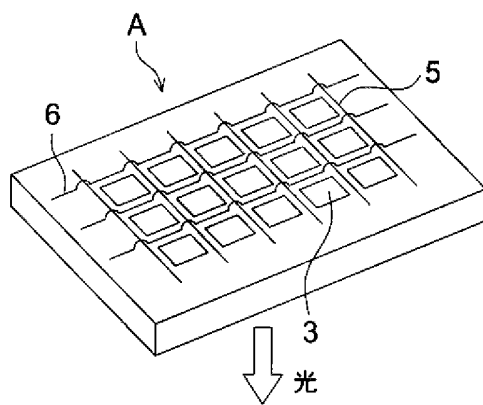
- [1] オルトメタル化イリジウム錯体と、イリジウムを除く周期表8～10族の金属とを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子材料であって、該イリジウムを除く周期表8～10族の金属の含有率が、該オルトメタル化イリジウム錯体に対して0.01ppm以上、100ppm以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [2] 前記イリジウムを除く周期表8～10族の金属が、Fe、Ru、Rh、Pt及びPdから選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
- [3] 基板上に第一電極と、少なくとも発光層を含む構成層と、第二電極とがこの順で積層された有機エレクトロルミネッセンス素子において、該構成層の少なくとも1層が、請求の範囲第1項または第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [4] 前記構成層の少なくとも1層が、発光層であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [5] 前記構成層の少なくとも1層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を溶解した塗布液を用いて作製されたことを特徴とする請求の範囲第3項または第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [6] 前記作製が、インクジェット法により行われることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [7] 前記構成層の少なくとも1層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を分散した塗布液を用いて作製されたことを特徴とする請求の範囲第3項または第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [8] 発光が白色であることを特徴とする請求の範囲第3項乃至第7項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [9] 請求の範囲第3項乃至第8項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。
- [10] 請求の範囲第3項乃至第8項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする照明装置。

- [11] 請求の範囲第10項に記載の照明装置と、表示手段としての液晶素子とを有することを特徴とする表示装置。

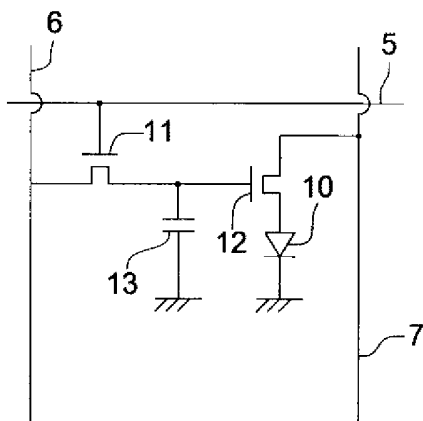
[図1]



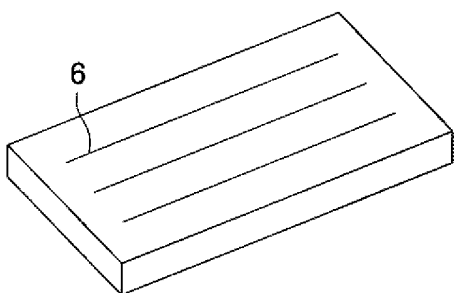
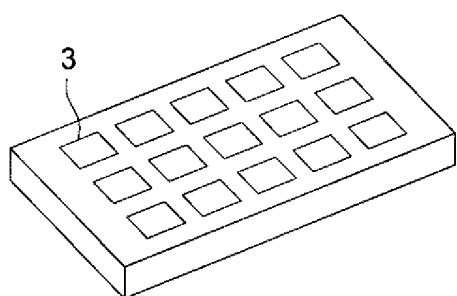
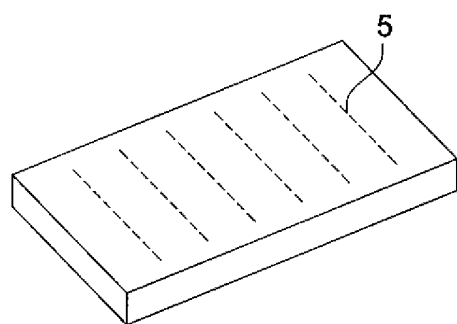
[図2]



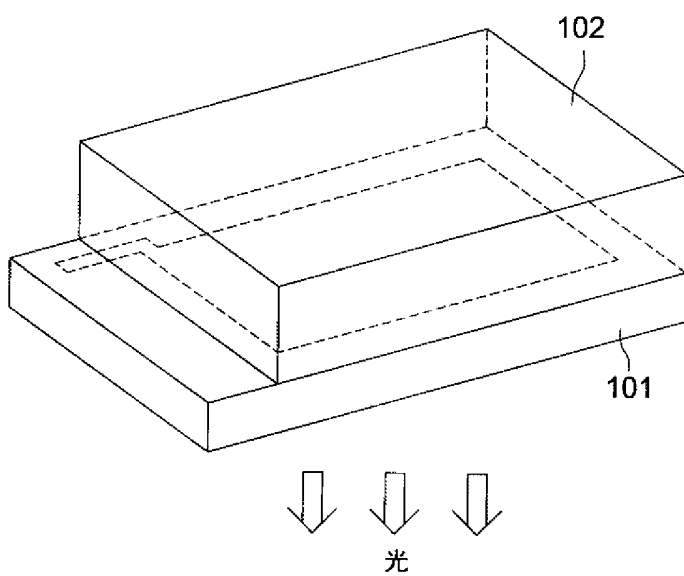
[図3]



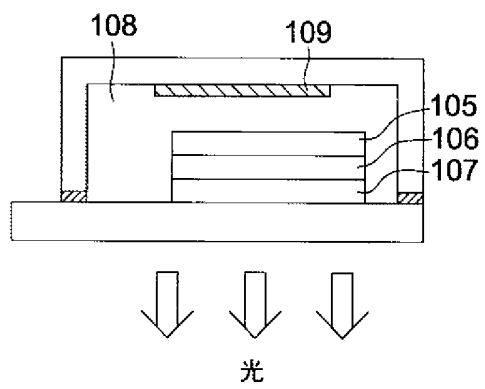
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K11/06 (2006.01), H01L51/50 (2006.01)		
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) C09K11/06, H01L51/50		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/017137 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Full text & EP 1524551 A1 & US 2006-49410 A1	1-11
A	JP 2003-142265 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2002-319491 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text & US 2002-55014 A1	1-11
☒ 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 19 June, 2006 (19.06.06)		Date of mailing of the international search report 27 June, 2006 (27.06.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-117978 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 April, 2002 (19.04.02), Full text & US 2002-24293 A1	1-11
A	JP 2002-50482 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 February, 2002 (15.02.02), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2001-357977 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 December, 2001 (26.12.01), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2001-345183 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Full text & US 2001-19782 A1	1-11
A	JP 2001-247859 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Full text & US 2001-19782 A1	1-11
A	JP 2001-284049 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 October, 2001 (12.10.01), Full text & US 2001-28962 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K11/06(2006.01), H01L51/50(2006.01)			
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. C09K11/06, H01L51/50			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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(STN), 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 請求の範囲の番号	
A	WO 2004/017137 A1（出光興産株式会社）2004.02.26 全文 & EP 1524551 A1 & US 2006-49410 A1	1-11	
A	JP 2003-142265 A（富士写真フイルム株式会社）2003.05.16 全文（ファミリーなし）	1-11	
A	JP 2002-319491 A（富士写真フイルム株式会社）2002.10.31 全文 & US 2002-55014 A1	1-11	
☒ 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 19.06.2006		国際調査報告の発送日 27.06.2006	
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） 滝口 尚良 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 8927

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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-117978 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 04. 19 全文 & US 2002-24293 A1	1-11
A	JP 2002-50482 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 02. 15 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-357977 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 12. 26 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-345183 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 12. 14 全文 & US 2001-19782 A1	1-11
A	JP 2001-247859 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 09. 14 全文 & US 2001-19782 A1	1-11
A	JP 2001-284049 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 10. 12 全文 & US 2001-28962 A1	1-11