

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4789474号  
(P4789474)

(45) 発行日 平成23年10月12日(2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年7月29日(2011.7.29)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/22 B
CO 9 K 11/06 (2006.01)	CO 9 K 11/06 660
	CO 9 K 11/06 690
	HO 5 B 33/14 B

請求項の数 6 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2005-21266 (P2005-21266)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成17年1月28日(2005.1.28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2005-294248 (P2005-294248A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成17年10月20日(2005.10.20)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成19年6月21日(2007.6.21)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2004-66779 (P2004-66779)	(74) 代理人	100132986
(32) 優先日	平成16年3月10日(2004.3.10)		弁理士 矢澤 清純
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	三島 雅之
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	小笠原 淳
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		審査官	小西 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極間に、少なくとも正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層および電子輸送層を含む有機化合物層を有する発光素子であって、

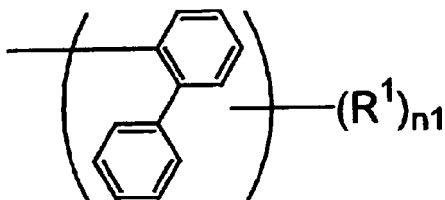
正孔ブロック層が、電子輸送材と、乾式製膜可能で、最高占有軌道と最低非占有軌道とのエネルギー差  $E_g$  が  $4.0 \text{ eV}$  以上である 下記一般式(1)で示される化合物とを含むことを特徴とする発光素子。

一般式(1)  $L - (Ar)_m$

一般式(1)中、Arは下記一般式(2)で表される基、Lは3価以上のベンゼン骨格を表し、mは3又は4を表す。

【化1】

一般式(2)



一般式(2)中、 $R^1$ はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリーール基、アミノ基、アルコキシ基、アリーールオキシ基、ヘテロアリーールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリーールチオ基、ヘテロアリーールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基又はシリル基を表し、 $R^1$ が複数存在する場合、互いに同じでも異なっていてもよい。 $n1$ は0~9の整数を表す。

10

【請求項2】

前記 $R^1$ がアルキル基、アリーール基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基又はイミノ基であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】

前記 $R^1$ がアルキル基、アリーール基又はアルコキシ基であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項4】

発光層が燐光発光材料を含むことを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項5】

前記一般式(1)で表される化合物の三重項最低励起準位 $T_1$ が、2.7 eV以上であることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の発光素子。

20

【請求項6】

前記一般式(1)で表される化合物のイオン化ポテンシャル $I_p$ が、6.1 eV以上であることを特徴とする請求項1~5のいずれか一項に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐久性が極めて優れ、かつ発光輝度、発光効率が極めて高い発光素子に関し、特に有機電界発光素子として好適な発光素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

有機物質を使用した有機発光素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機発光素子は、発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。発光は、この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】

しかしながら、このような有機発光素子の場合、無機LED素子や、蛍光管に比べ非常に発光効率が低いという大きな問題がある。

40

現在提案されている有機発光素子の殆どは、有機発光材料の一重項励起子から得られる蛍光発光を利用したものである。単純な量子化学のメカニズムにおいては、励起子状態において、蛍光発光が得られる一重項励起子と、燐光発光が得られる三重項励起子との比は、1対3であり、蛍光発光を利用している限りは励起子の25%しか有効活用できず発光効率は低いものとなる。

それに対して三重項励起子から得られる燐光を利用できるようになれば、発光効率を向上でき、実際に、近年、イリジウムのフェニルピリジン錯体を用いた燐光利用の有機発光素子が報告され、従来の蛍光利用の有機発光素子に対して、2~3倍の発光効率を示す旨が報告されている(例えば、特許文献1、非特許文献1、非特許文献2参照)。

50

## 【 0 0 0 4 】

燐光利用の有機発光素子の多くは、陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 陰極の素子構成を有する。ここで、正孔輸送層は陽極から発光層に正孔を輸送する層である。電子輸送層は陰極から電子を発光層に輸送する層である。ブロック層の働きは、一つは発光層で生成した三重項励起子の拡散を抑制（ブロック）することであり、また一つは正孔が発光層を通り抜け電子輸送層、陰極に抜けることを抑制（ブロック）することである。このように、ブロック層により三重項励起子または正孔あるいはこの両者をブロックすることにより、発光効率の向上を図ることができる。

## 【 0 0 0 5 】

ブロック層に用いられる材料としては、三重項励起子ブロックのためには三重項最低励起準位 T 1 が大きい電子輸送材が、また正孔ブロックのためにはイオン化ポテンシャルが大きい電子輸送材が選ばれる。

代表的材料としては、バソクプロイン（BCP）がある。BCPのT 1は2.5 eV、イオン化ポテンシャルは6.5 eVと大きく、これをブロック層に用いると発光効率を向上させることができる。一方で、このBCPは材料の安定性が劣っており、耐久性劣化の大きな要因となっている。

またアルミニウム（III）ビス（2 - メチル - 8 - キノリナート）4 - フェニルフェノレート（Balq）もよく用いられる（例えば、非特許文献3参照）。この物質は、耐久性は優れているもののT 1は2.4 eVより小さく、またイオン化ポテンシャルも5.8 eVと小さいためブロッキング能力は劣り、発光効率は低下してしまう。

以上のように、励起子ブロック、正孔ブロック能力いずれも優れ、かつ耐久性が優れたブロック層が実現されていないのが現状である。

## 【 0 0 0 6 】

最近になって、ブロック層に、最高占有軌道と最低非占有軌道とのエネルギー差 E g の大きな材料を用い、ブロック材料の濃度を薄めることで、発光効率を上げる方法が報告されている（例えば、非特許文献4参照）。ここでは、E g の大きな材料としてはオクタフェニルシクロオクタテトラエンやヘキサフェニレン化合物を用いているが、これらのE g はそれぞれ3.3 eV、3.6 eVと十分に大きいとは言えず、発光効率の向上率は小さい。

また電氣的に不活性なポリマーバインダーを含ませる手段も開示されている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、ポリマーを用いるために発光素子の製法が湿式製膜法に限られ、蒸着等の乾式製膜法には応用することはできない。

【特許文献1】米国特許6303238号明細書

【特許文献2】特開2002-180040号公報

【非特許文献1】アプライド フィジクスレター, 1999年, 75巻, 4頁

【非特許文献2】ジャパニーズジャーナル オブ アプライド フィジクス, 1999年, 38巻, 1502~1504頁

【非特許文献3】アプライド フィジクスレター, 2002年, 81巻, 162頁

【非特許文献4】オーガニック エレクトロニクス, 2003年, 4巻, 77頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 7 】

以上の通り、発光効率が優れ、かつ耐久性が優れた発光素子が強く望まれているのが現状である。

本発明の目的は、このような事情に鑑み、耐久性に優れ、しかも発光効率および発光輝度の高い発光素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

本発明によれば、下記の発光素子が提供され、本発明の上記目的が達成される。

〔1〕 一対の電極間に、少なくとも正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層および電子輸送

10

20

30

40

50

層を含む有機化合物層を有する発光素子であって、

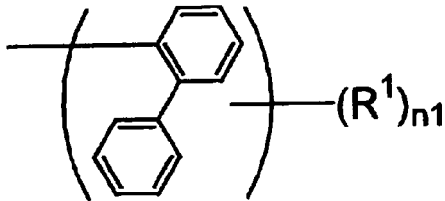
正孔ブロック層が、電子輸送材と、乾式製膜可能で、最高占有軌道と最低非占有軌道とのエネルギー差  $E_g$  が  $4.0 \text{ eV}$  以上である下記一般式 (1) で示される化合物とを含むことを特徴とする発光素子。

一般式 (1)  $L - (Ar)_m$

一般式 (1) 中、 $Ar$  は下記一般式 (2) で表される基、 $L$  は 3 価以上のベンゼン骨格を表し、 $m$  は 3 又は 4 を表す。

【化 1】

### 一般式(2)



一般式 (2) 中、 $R^1$  はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基又はシリル基を表し、 $R^1$  が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。 $n_1$  は 0 ~ 9 の整数を表す。

〔2〕前記  $R^1$  がアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基又はイミノ基であることを特徴とする〔1〕に記載の発光素子。

〔3〕前記  $R^1$  がアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であることを特徴とする〔1〕に記載の発光素子。

〔4〕発光層が燐光発光材料を含むことを特徴とする〔1〕~〔3〕のいずれか一項に記載の発光素子。

〔5〕前記一般式 (1) で表される化合物の三重項最低励起準位  $T_1$  が、 $2.7 \text{ eV}$  以上であることを特徴とする〔1〕~〔4〕のいずれか一項に記載の発光素子。

〔6〕前記一般式 (1) で表される化合物のイオン化ポテンシャル  $I_p$  が、 $6.1 \text{ eV}$  以上であることを特徴とする〔1〕~〔5〕のいずれか一項に記載の発光素子。

本発明は上記の〔1〕~〔6〕に関するものであるが、その他の事項についても記載した。

< 1 > 一对の電極間に、少なくとも正孔輸送層、発光層、ブロック層および電子輸送層を含む有機化合物層を有する発光素子であって、

ブロック層が、電子輸送材と、乾式製膜可能で、最高占有軌道と最低非占有軌道とのエネルギー差  $E_g$  が  $4.0 \text{ eV}$  以上である電氣的に不活性な有機化合物とを含むことを特徴とする発光素子。

< 2 > 発光層が燐光発光材料を含むことを特徴とする上記 < 1 > に記載の発光素子。

< 3 > 前記電氣的に不活性な有機化合物の三重項最低励起準位  $T_1$  が、 $2.7 \text{ eV}$  以上であることを特徴とする上記 < 1 > または < 2 > に記載の発光素子。

< 4 > 前記電氣的に不活性な有機化合物のイオン化ポテンシャル  $I_p$  が、 $6.1 \text{ eV}$  以上であることを特徴とする上記 < 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載の発光素子。

< 5 > 前記電氣的に不活性な有機化合物が、芳香族炭化水素化合物であることを特徴と

10

20

30

40

50

する上記< 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載の発光素子。

< 6 > 前記電氣的に不活性な有機化合物が、下記一般式(1)で示される化合物であることを特徴とする上記< 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の発光素子。

【0009】

一般式(1)  $L - (Ar)_m$

【0010】

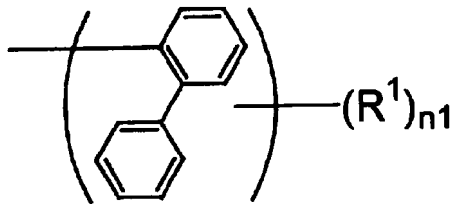
一般式(1)中、Arは下記一般式(2)で表される基、Lは3個以上のベンゼン骨格を表し、mは3以上の整数を表す。

【0011】

【化3】

10

### 一般式(2)



【0012】

20

一般式(2)中、 $R^1$ は置換基を表し、 $R^1$ が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。 $n1$ は0~9の整数を表す。

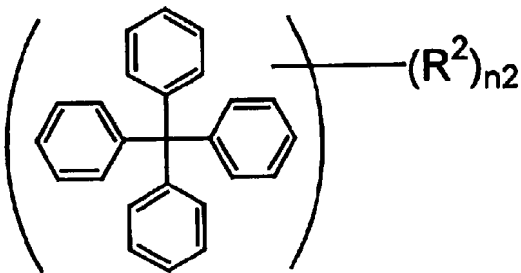
【0013】

< 7 > 前記電氣的に不活性な有機化合物が、下記一般式(3)で示される化合物であることを特徴とする上記< 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の発光素子。

【0014】

【化4】

### 一般式(3)



30

【0015】

一般式(3)中、 $R^2$ は置換基を表し、 $R^2$ が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。 $n2$ は0~20の整数を表す。

40

【発明の効果】

【0016】

本発明の発光素子は、以上の構成のように、ブロック層にブロック材料と、最高占有軌道と最低非占有軌道とのエネルギー差  $E_g$  が  $4.0 eV$  以上の電氣的に不活性な有機化合物を用いることにより、励起子の拡散抑制や正孔のブロックをより一層効果的に行うことができる。その結果、発光輝度および発光効率が高い発光素子となる。また、該有機化合物は安定性も高いので、ブロック層の分解も抑制され、耐久性が高い発光素子となる。

本発明の発光素子は、フルカラーディスプレイ、バックライト等の面光源やプリンター等の光源アレイなどに有効に利用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

## 【 0 0 1 7 】

本発明の発光素子は、一对の電極間に、少なくとも正孔輸送層、発光層、ブロック層、電子輸送層を含む有機化合物層を有する発光素子であって、ブロック層が、電子輸送材と、乾式製膜可能で、最高占有軌道と最低非占有軌道とのエネルギー差  $E_g$  が  $4.0 \text{ eV}$  以上である電氣的に不活性な有機化合物とを含む発光素子である。

ここで、ブロック層に含まれる電子輸送材は、電子輸送層側から電子を受け取り、発光層側に渡す役割を担う。また、ブロック層に含まれる前記電氣的に不活性な有機化合物は、励起子の拡散抑制および正孔のブロッキング（筒抜け防止）を行う。電氣的に不活性な有機化合物の最高占有軌道と最低非占有軌道とのエネルギー差  $E_g$  が  $4.0 \text{ eV}$  以上なので、上記効果を発揮することができる。  $E_g$  はさらには  $4.1 \text{ eV}$  以上がより好ましく、  $4.2 \text{ eV}$  以上が特に好ましい。

10

また、電氣的に不活性な化合物は乾式製膜可能であり、ブロック層を乾式製膜することで耐久性が一層向上させることができる。乾式製膜可能な材料とは、蒸着法等の乾式製膜法により分解することなく製膜できる材料のことであり、分子量は  $300$  以上  $2000$  以下が好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

本発明においては、発光効率の点から、発光層に燐光発光材料を用いることが好ましい

。また、前記電氣的に不活性な有機化合物の三重項最低励起準位  $T_1$  は  $2.7 \text{ eV}$  以上であることが好ましい。このようにすると、発光層の発光材料からの励起子拡散が抑制され、発光効率を一層向上させることができる点で好ましい。発光材料が燐光青発光材料の場合、その  $T_1$  は  $2.6 \text{ eV}$  前後であり、これからの三重項励起子拡散抑制のためには、電氣的に不活性な有機化合物の  $T_1$  はそれ以上、すなわち  $2.7 \text{ eV}$  以上であることが好ましく、このようにすることにより燐光青発光素子においても、発光効率を一層向上させることができる。

20

## 【 0 0 1 9 】

さらに本発明においては、電氣的に不活性な有機化合物のイオン化ポテンシャル  $I_p$  は  $6.1 \text{ eV}$  以上であることが好ましい。このようにすると、該電氣的に不活性な有機化合物への発光層の発光材料からの正孔の移動が抑制され、発光効率を一層向上させることができる点で好ましい。さらに  $I_p$  は  $6.2 \text{ eV}$  以上がより好ましく、  $6.3 \text{ eV}$  以上が特に好ましい。特に、発光材料が燐光青発光材料の場合、そのイオン化ポテンシャルは  $5.8 \sim 5.9 \text{ eV}$  であり、この燐光青発光材料から電氣的に不活性な有機化合物へ正孔を移動させないためには、電氣的に不活性な有機化合物のイオン化ポテンシャルはそれ以上、すなわち  $6.0 \text{ eV}$  以上であることが好ましく、このようにすることにより、燐光青発光素子においても、発光効率を一層向上させることができる。特に、燐光発光材料を用いる場合、発光層にホスト材料として用いられる  $\text{CBP}$ （ $4,4'$ - $\text{N},\text{N}'$ -ジカルバゾールピフェニル）のイオン化ポテンシャルは  $6.0 \text{ eV}$  であり、 $\text{CBP}$  からブロック層への正孔の筒抜けを抑制するためには、その値よりも大きいことが好ましく、  $6.1 \text{ eV}$  以上とすることにより、正孔の筒抜けを抑制することができ発光効率を一層向上することができる。

30

40

## 【 0 0 2 0 】

本発明においては、電氣的に不活性な有機化合物は上記条件を満足する化合物であれば特に限定されることはないが、安定性の観点から、芳香族炭化水素化合物が好ましく、下記一般式（1）または一般式（3）で表される化合物がより好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

一般式（1）  $L - (\text{Ar})_m$

## 【 0 0 2 2 】

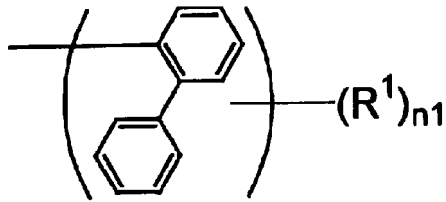
一般式（1）中、 $\text{Ar}$  は下記一般式（2）で表される基、 $L$  は3価以上のベンゼン骨格を表し、 $m$  は3以上の整数を表す。

## 【 0 0 2 3 】

50

【化5】

## 一般式(2)



10

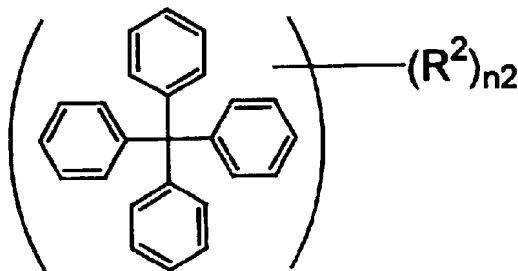
【0024】

一般式(2)中、 $R^1$ は置換基を表し、 $R^1$ が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。 $n_1$ は0～9の整数を表す。

【0025】

【化6】

## 一般式(3)



20

【0026】

一般式(3)中、 $R^2$ は置換基を表し、 $R^2$ が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。 $n_2$ は0～20の整数を表す。

【0027】

まず、一般式(1)について詳細に説明する。

30

一般式(1)に含まれるLは3個以上のベンゼン骨格を表す。Arは一般式(2)で表される基を表し、mは3以上の整数を表す。mは好ましくは3以上6以下であり、さらに好ましくは3または4である。

【0028】

次に、一般式(2)で表される基について説明する。

一般式(2)に含まれる $R^1$ は置換基を表す。ここで置換基としては、例えば、アルキル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる)、アリール基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる)、

40

【0029】

アミノ基(好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる)、アルコ

50

キシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 10 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2 - エチルヘキシロキシなどが挙げられる）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシ、1 - ナフチルオキシ、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる）、ヘテロアリーロキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる）、アシル基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピパロイルなどが挙げられる）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7 ~ 30、より好ましくは炭素数 7 ~ 20、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる）、

【0030】

アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる）、アリーロキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7 ~ 30、より好ましくは炭素数 7 ~ 20、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる）、

【0031】

スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ~ 30、より好ましくは炭素数 0 ~ 20、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる）、ヘテロアリールチオ基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばピリジルチオ、2 - ベンズイミゾリルチオ、2 - ベンズオキサゾリルチオ、2 - ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる）、

【0032】

スルホニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる）、

10

20

30

40

50



## 【 0 0 3 3 】

ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子として、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子などを有し、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる）、シリル基（好ましくは炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは炭素数 3 ~ 24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる）などが挙げられる。

10

## 【 0 0 3 4 】

$R^1$  は、複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよく、これらは互いに結合して環を形成してもよい。また、 $R^1$  は更に置換されてもよい。

## 【 0 0 3 5 】

$n_1$  は 0 から 9 の整数を表す。 $n_1$  として好ましくは 0 から 6 の整数であり、さらに好ましくは 0 から 3 である。

## 【 0 0 3 6 】

続いて、一般式 (3) について説明する。

一般式 (3) における  $R^2$  は置換基を表す。置換基  $R^2$  は、前記置換基  $R^1$  と好ましい態様を含んで同義である。

20

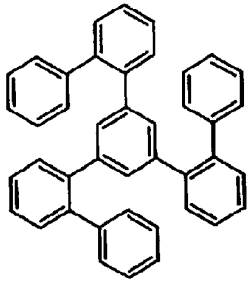
$n_2$  は 0 から 20 の整数を表す。 $n_2$  の好ましい範囲は 0 から 10 であり、さらに好ましくは 0 から 5 である。

## 【 0 0 3 7 】

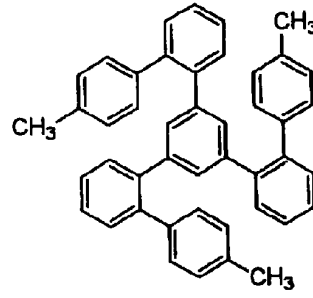
以下に、一般式 (1) または一般式 (3) の化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

## 【 0 0 3 8 】

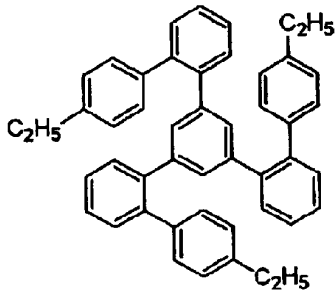
【化7】



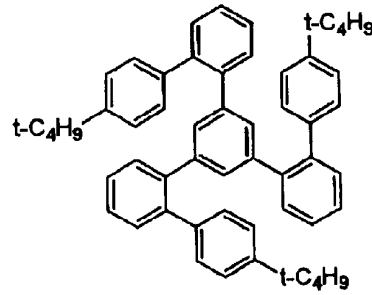
(1)



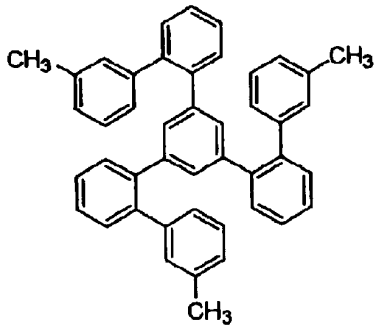
(2)



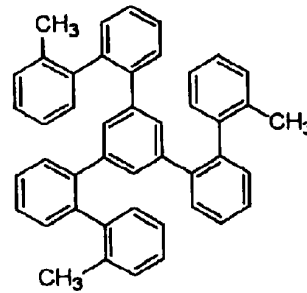
(3)



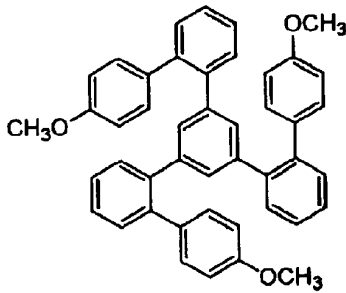
(4)



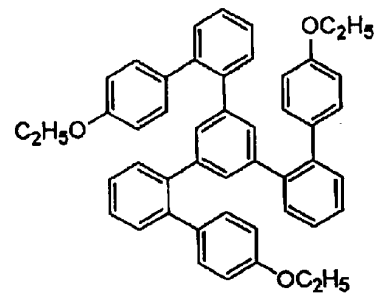
(5)



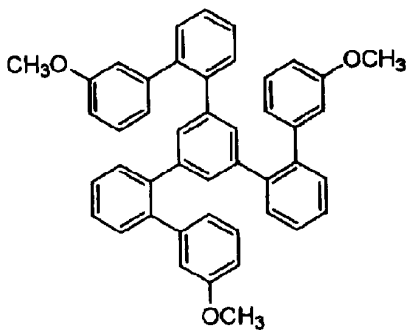
(6)



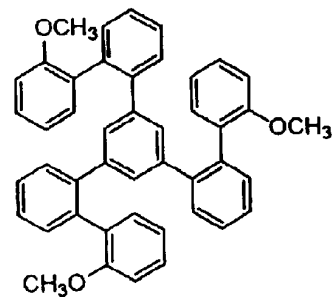
(7)



(8)

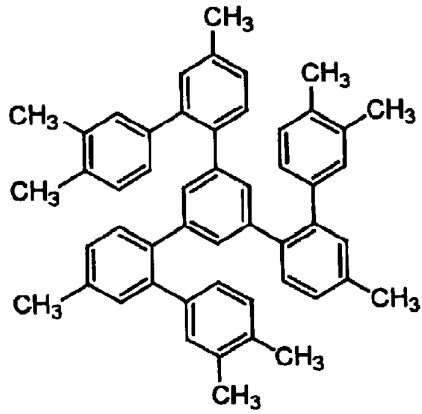


(9)

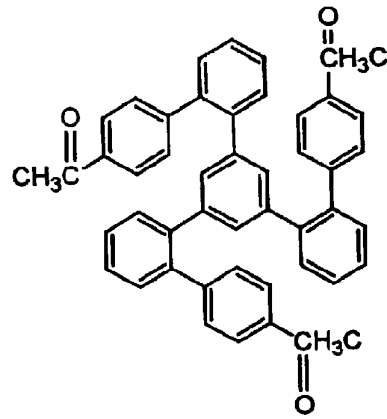


(10)

【化 8】

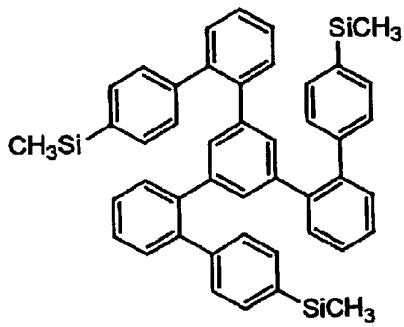


(11)

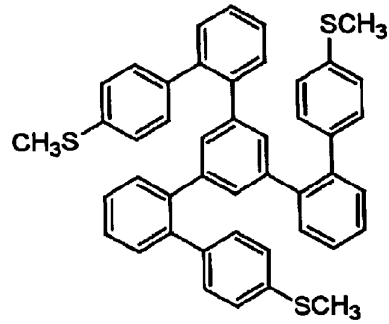


(12)

10

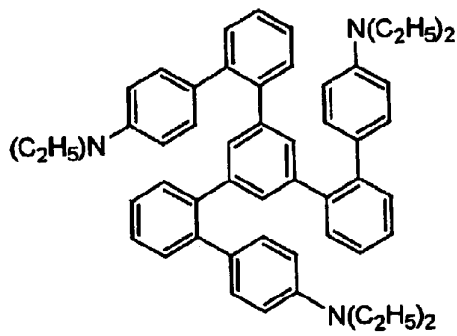


(13)

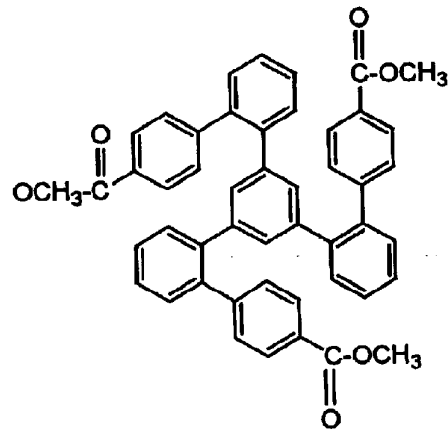


(14)

20

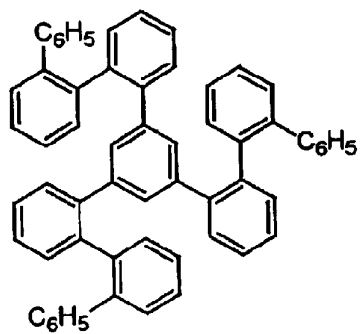


(15)

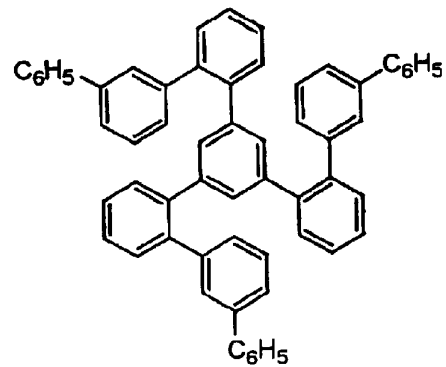


(16)

30



(17)

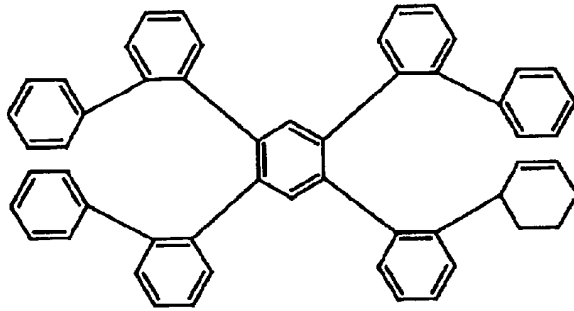


(18)

40

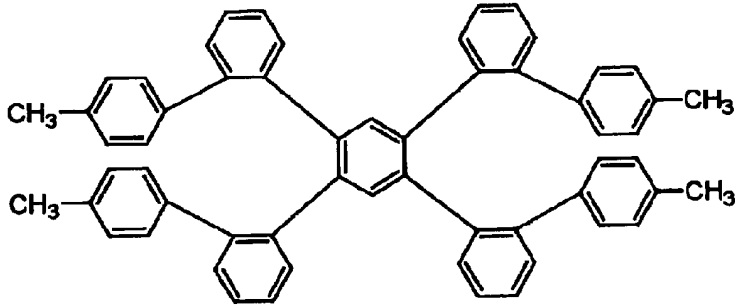
【 0 0 4 0 】

【化 9】



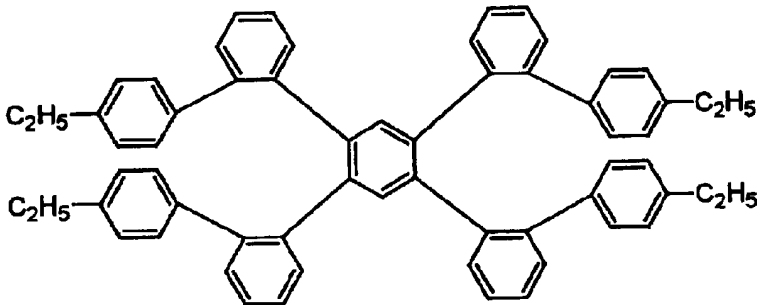
(19)

10



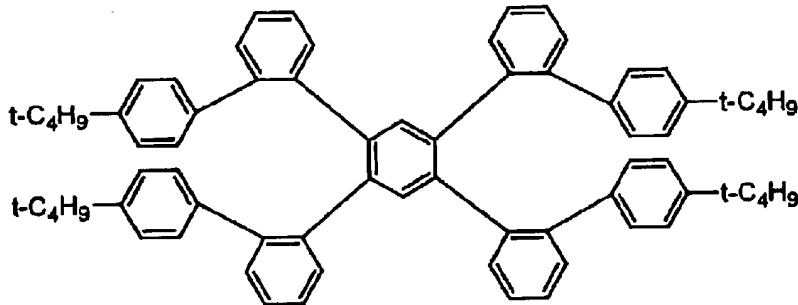
(20)

20



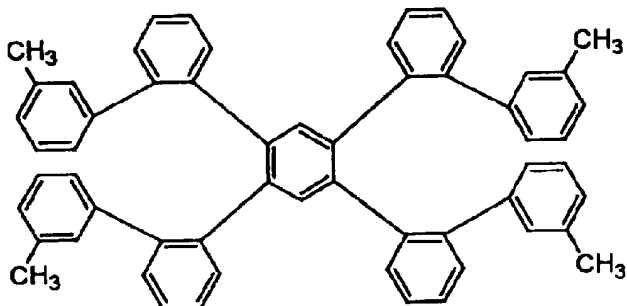
(21)

30



(22)

40

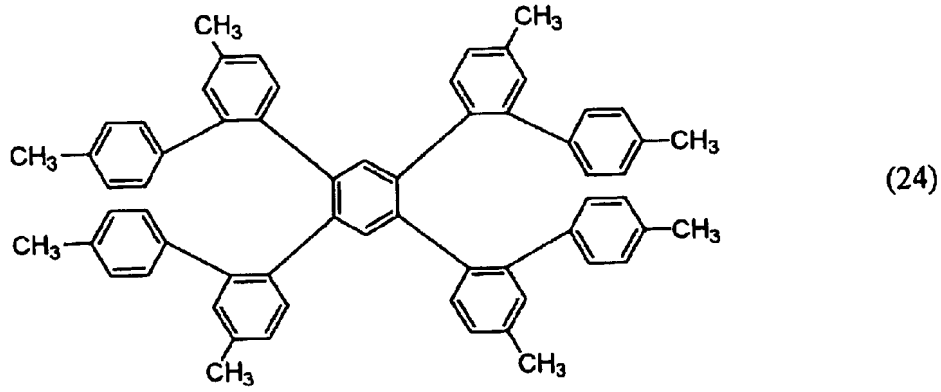


(23)

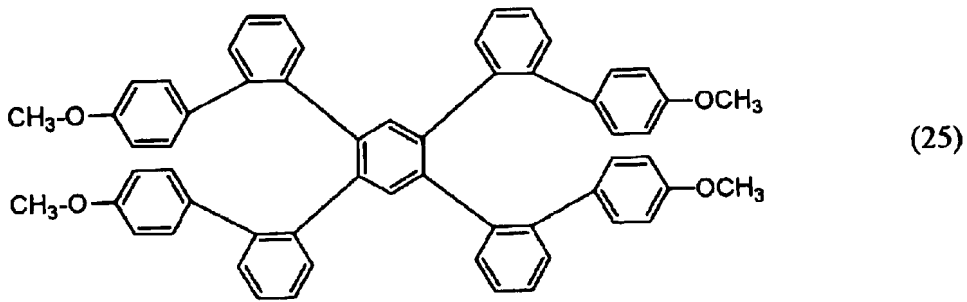
【 0 0 4 1 】

50

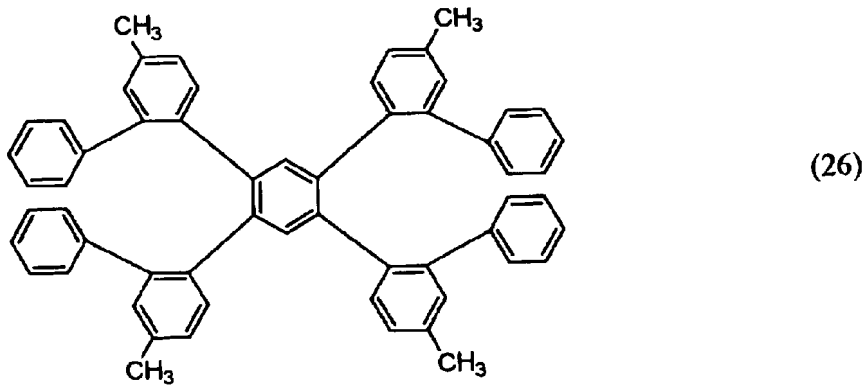
【化10】



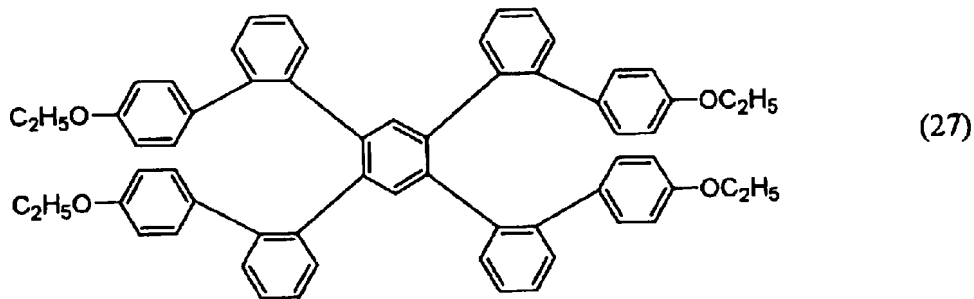
10



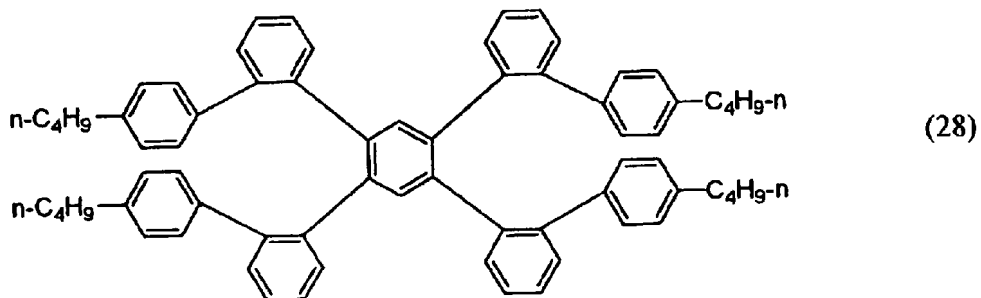
20



30



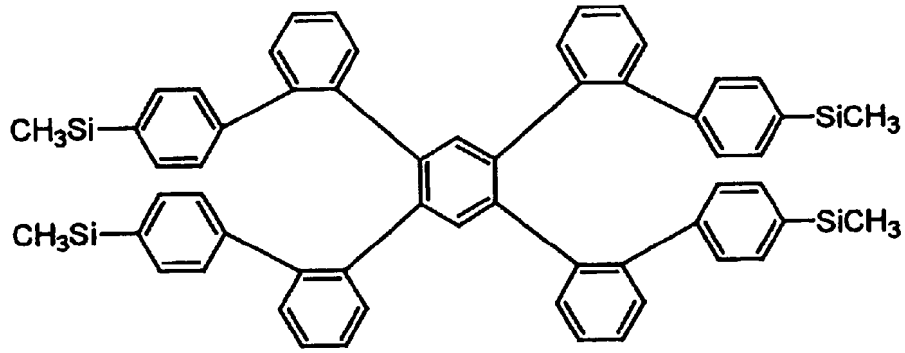
40



【0042】

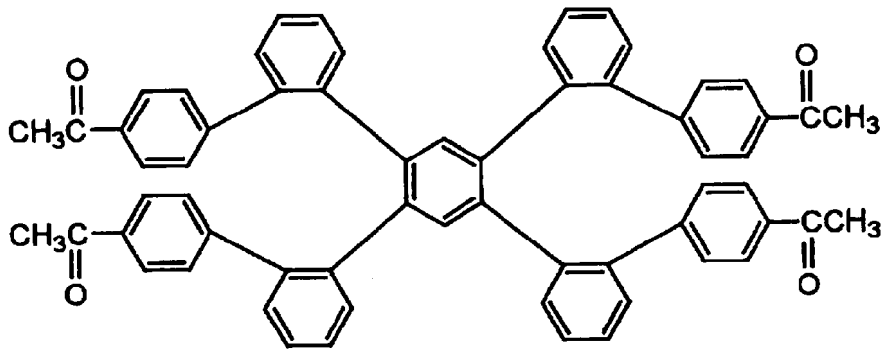
50

【化 1 1】



(29)

10

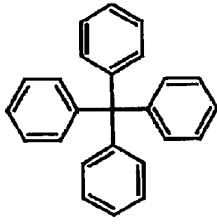


(30)

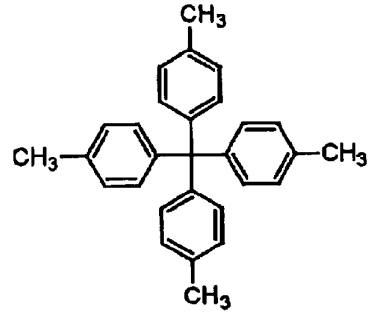
20

【 0 0 4 3 】

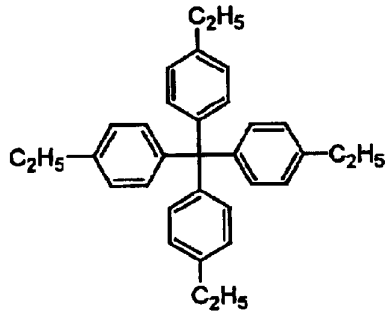
【化 1 2】



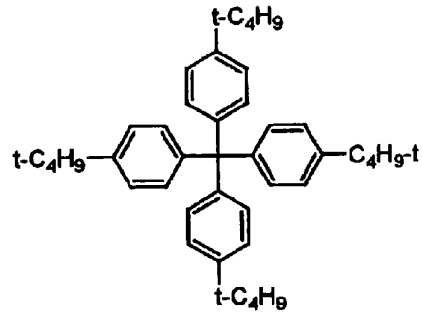
(31)



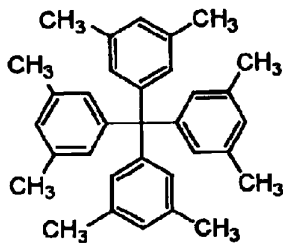
(32)



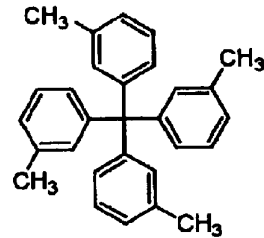
(33)



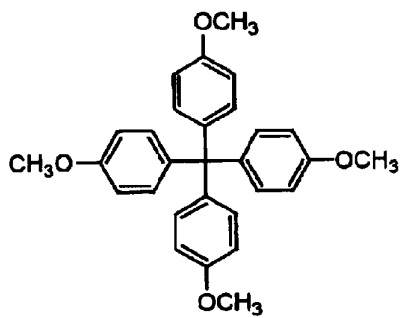
(34)



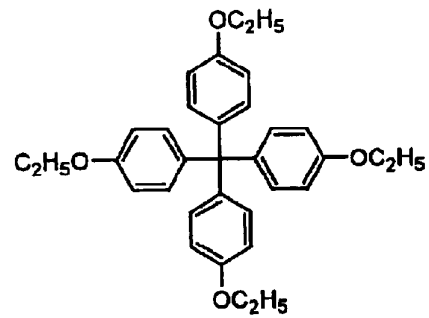
(35)



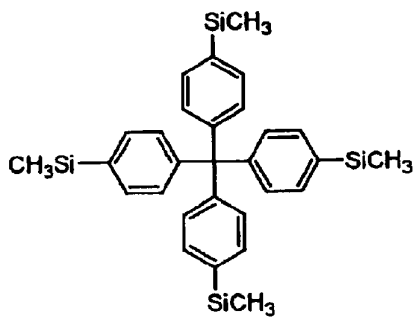
(36)



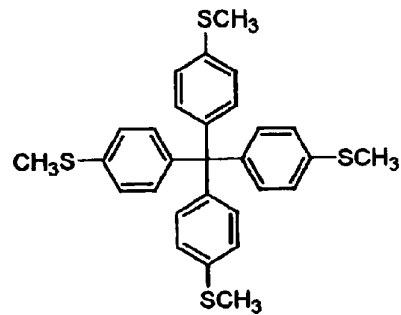
(37)



(38)



(39)



(40)

【 0 0 4 4 】

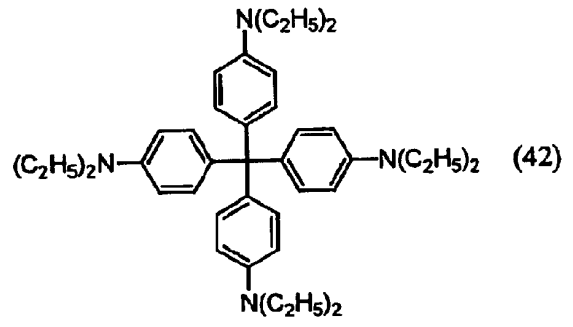
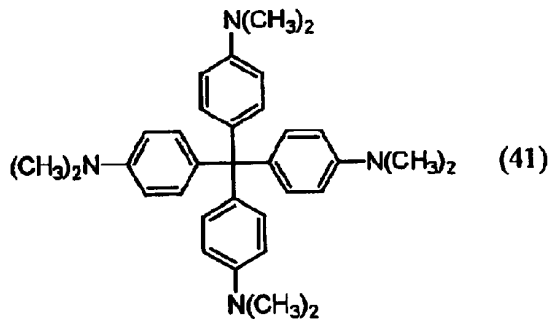
10

20

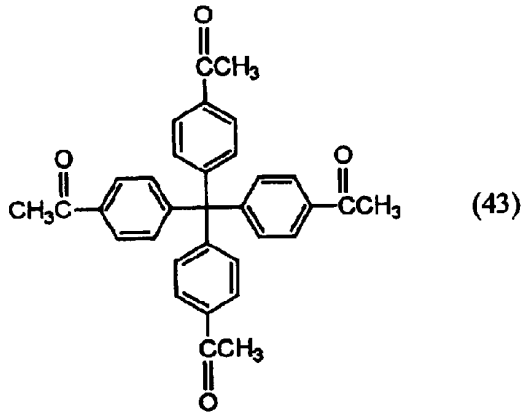
30

40

【化 1 3】



10

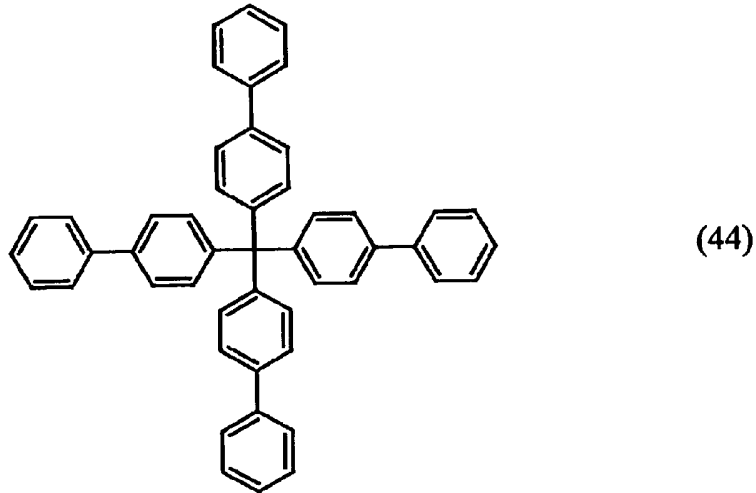


20

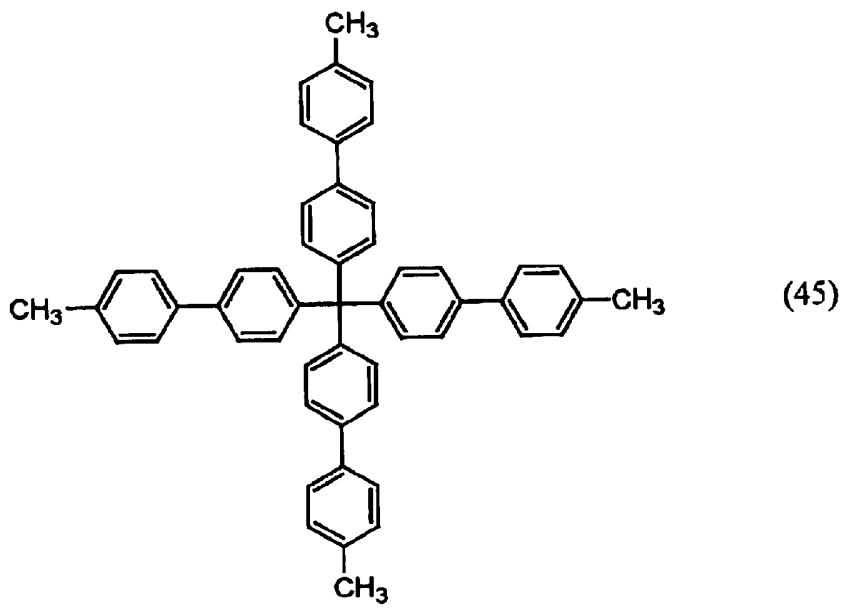
【 0 0 4 5 】



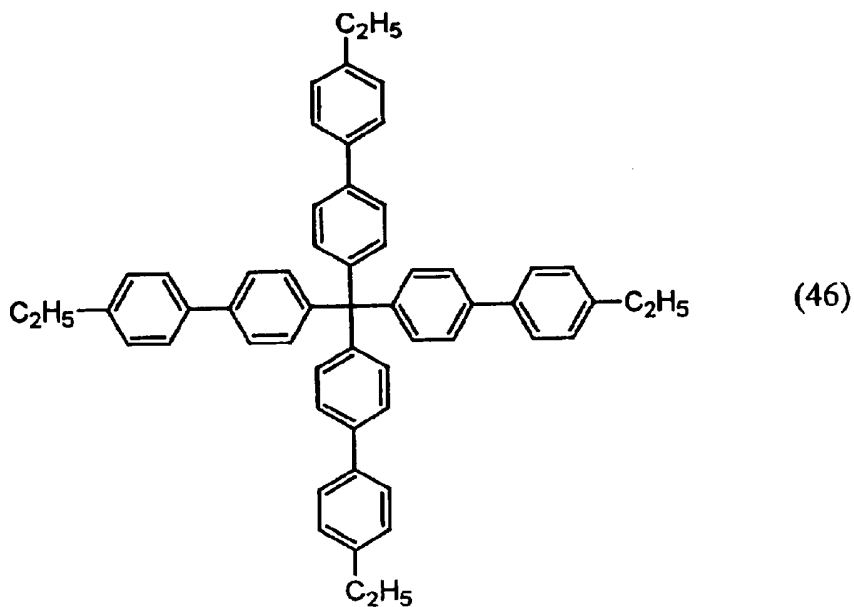
【化 1 4】



10



20



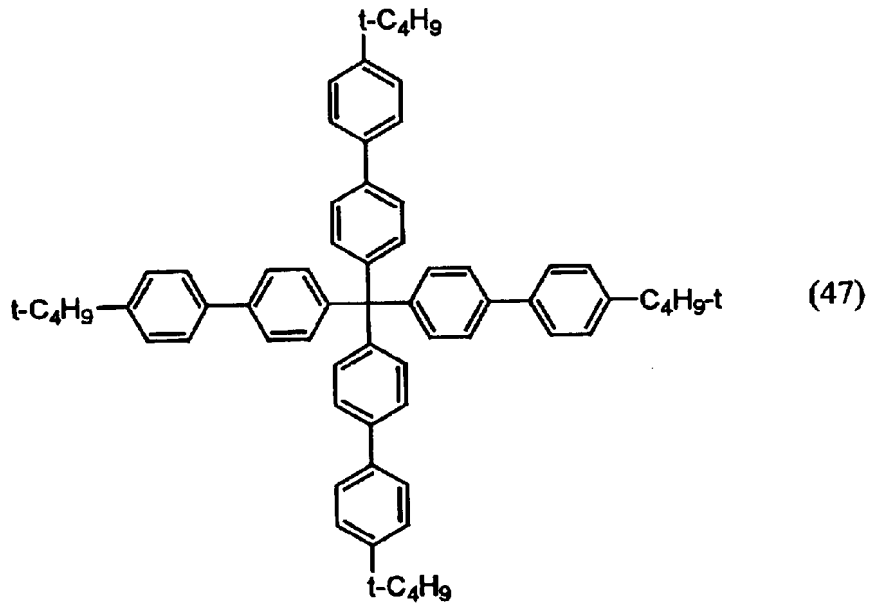
30

40

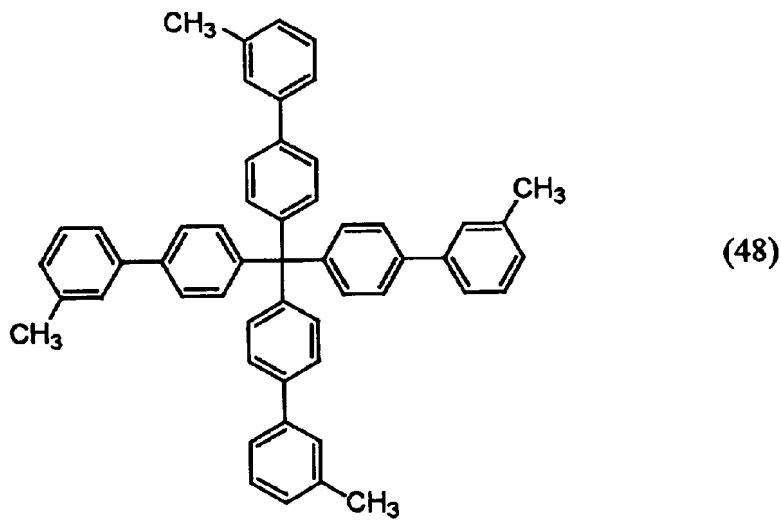
【 0 0 4 6 】

50

【化 1 5】

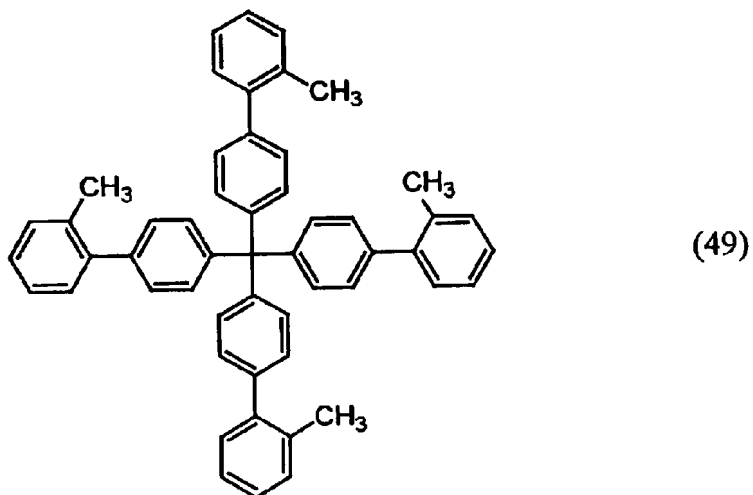


10



20

30

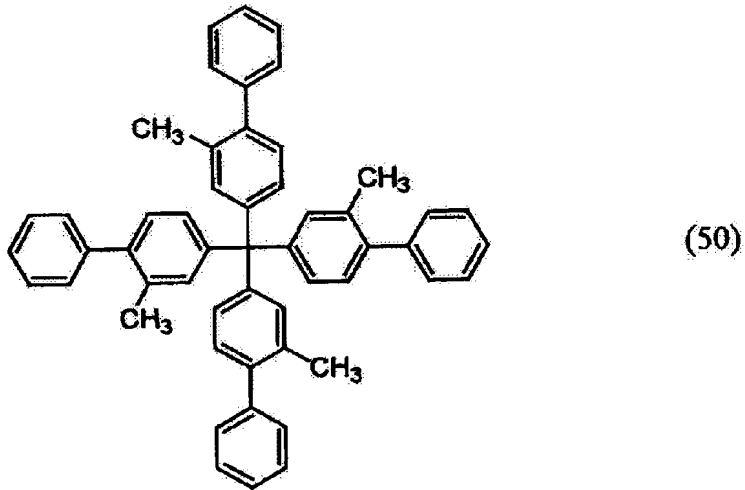


40

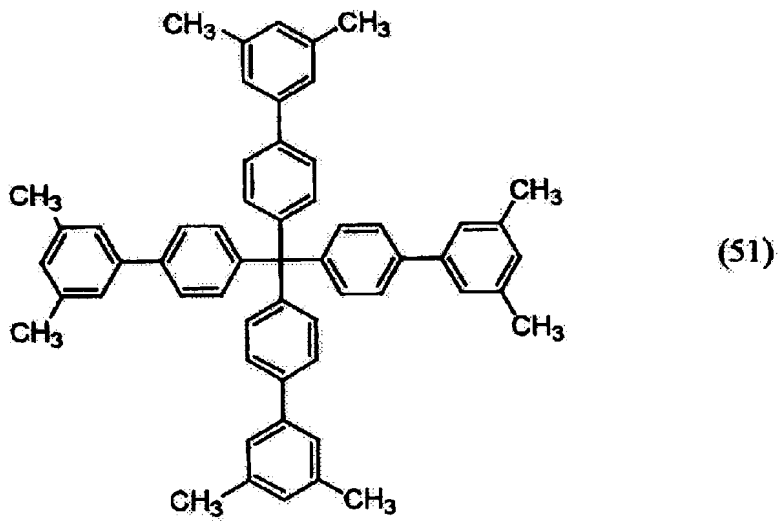
【 0 0 4 7 】

50

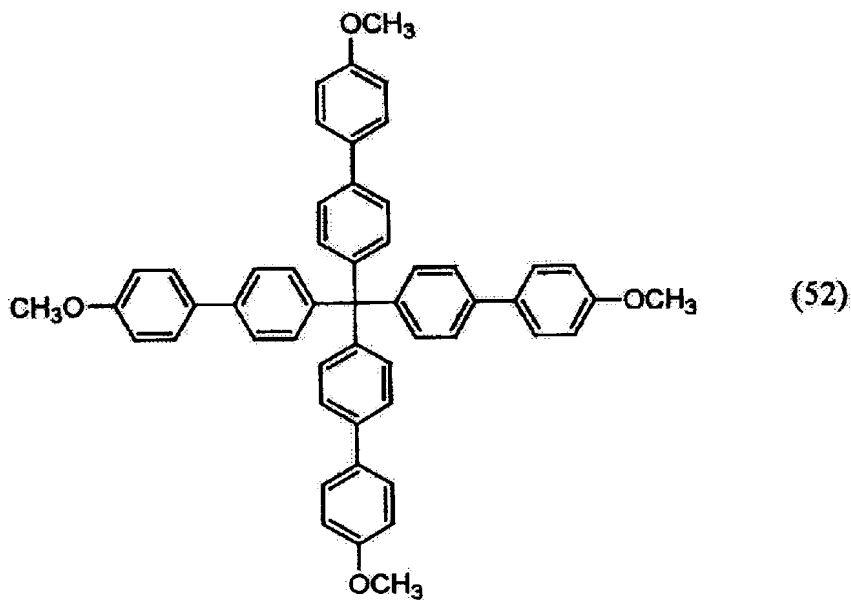
【化 1 6】



10



20



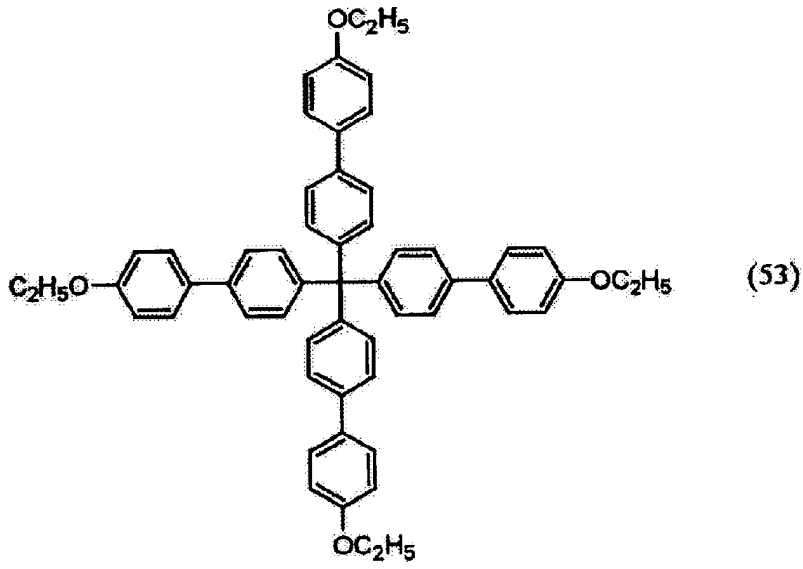
30

40

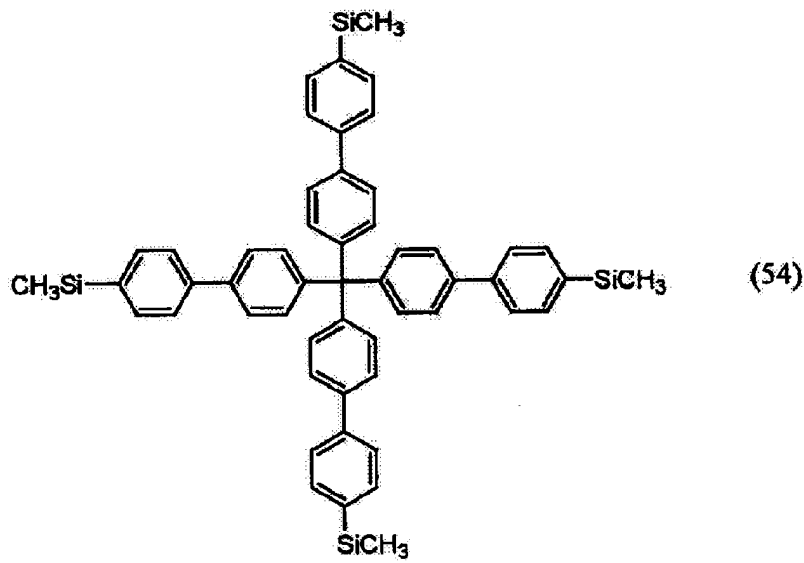
【 0 0 4 8 】

50

【化 1 7】

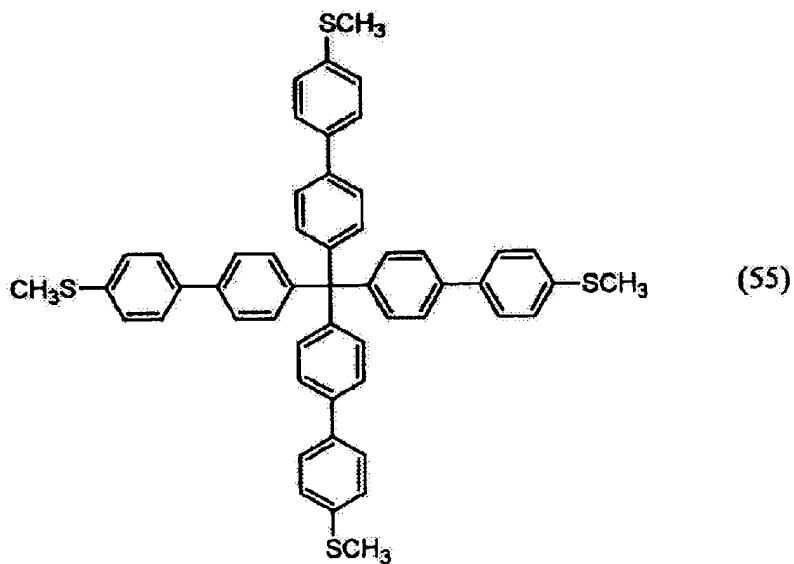


10



20

30

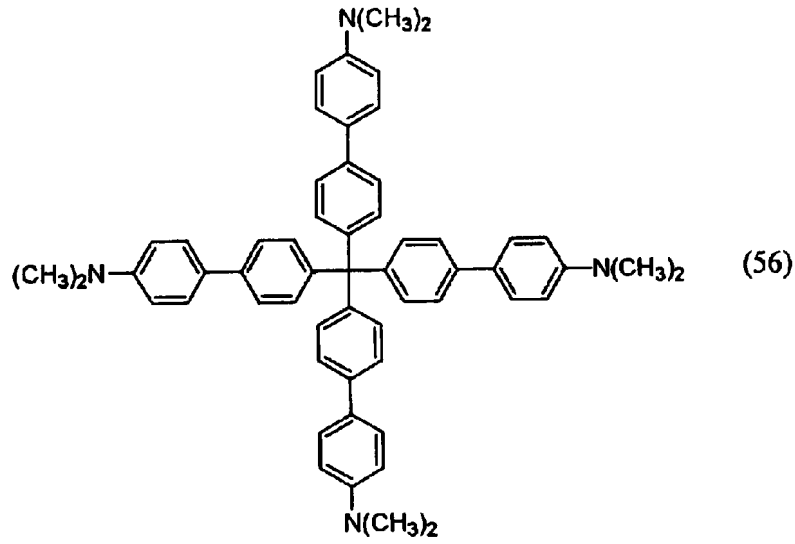


40

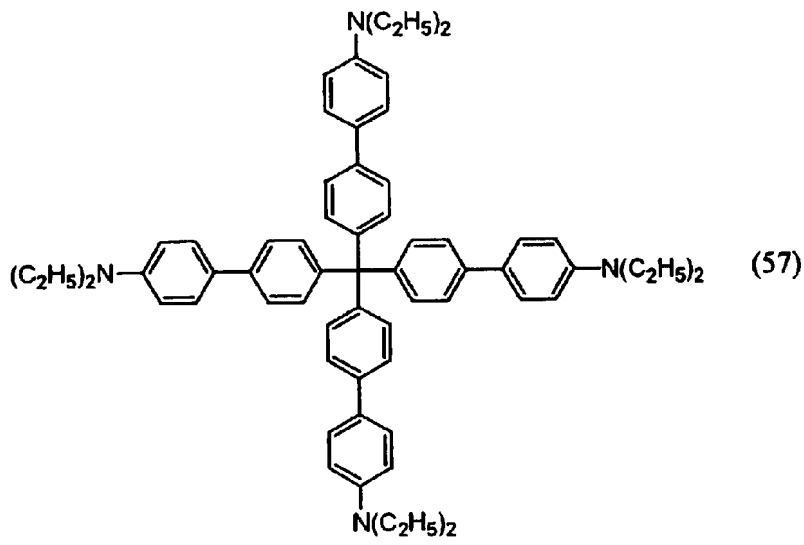
【 0 0 4 9 】

50

【化 1 8】

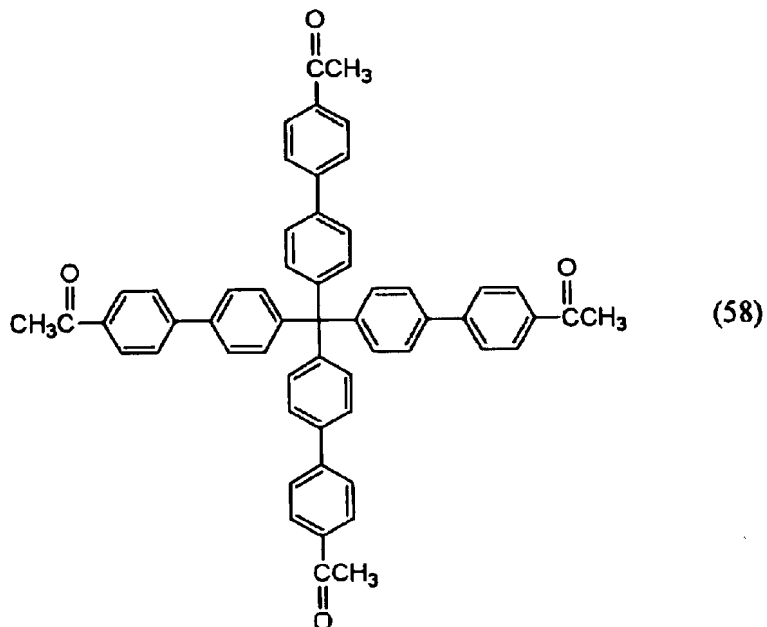


10



20

30



40

【 0 0 5 0 】

50

本発明においてブロック層に用いることができる電子輸送材は、電子輸送層側より電子を受け取り、発光層に渡すことのできる材料で有れば特に限定されることはなく、一般的な電子輸送材を用いることができる。例えば以下の材料を挙げることができる。

すなわち、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキsid誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアンin誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアンin、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物を挙げることができる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0051】

ブロック層における電子輸送材と前記電氣的に不活性な有機化合物の割合は、電子輸送材/電氣的に不活性な有機化合物 = 95/5 (質量%) ~ 10/90 (質量%) が好ましく、80/20 (質量%) ~ 20/80 (質量%) がより好ましい。電氣的に不活性な有機化合物の量が上記範囲であれば、ブロック層の励起子ブロック、正孔ブロックの効果が高く、ブロック層内での電子の移動度も大きく駆動電圧も適切な範囲に保持される。

ブロック層の膜厚は5 ~ 30 nmが好ましく、5 ~ 20 nmがより好ましい。

#### 【0052】

以下、本発明の発光素子の構成などについて詳細に説明する。

- 有機化合物層 -

- - 有機化合物層の構成 - -

有機化合物層の発光素子における形成位置としては、特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、透明電極(好ましくは陽極)上に又は背面電極(好ましくは陰極)上に形成されるのが好ましい。この場合、該有機化合物層は、透明電極又は背面電極上の全面又は一部に形成される。

有機化合物層の形状、大きさ、厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【0053】

有機化合物層を含め本発明の発光素子の具体的な層構成としては、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、

陽極/正孔輸送層/発光層/ブロック層/電子輸送層/陰極、

陽極/正孔輸送層/発光層/ブロック層/電子輸送層/電子注入層/陰極、

陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/ブロック層/電子輸送層/陰極、

陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/ブロック層/電子輸送層/電子注入層/陰極等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

#### 【0054】

- - 正孔輸送層 - -

本発明において、正孔輸送層は正孔輸送材を含む。正孔輸送材としては正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているもので有れば制限されることはなく、低分子正孔輸送材、高分子正孔輸送材いずれも用いることができ、例えば以下の材料を挙げることができる。

#### 【0055】

カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、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、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメ

10

20

30

40

50

チリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0056】

正孔輸送層の厚みとしては、10～200nmが好ましく、20～80nmがより好ましい。厚みが上記範囲であれば、駆動電圧が適切な範囲に維持され、かつ発光素子が短絡することもない。

【0057】

本発明においては、正孔輸送層と陽極の間に正孔注入層を設けることができる。

正孔注入層とは、陽極から正孔輸送層に正孔を注入しやすくする層であり、具体的には前記正孔輸送材の中でイオン化ポテンシャルの小さな材料が好適に用いられる。例えばフタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物、スターバースト型トリアリールアミン化合物等を挙げることができ、好適に用いることができる。

正孔注入層の膜厚は1～30nmが好ましい。

【0058】

- - 発光層 - -

本発明に用いられる発光層は、少なくとも一種の発光材料を含み、必要に応じて正孔輸送材、電子輸送材、ホスト材を含んでもよい。

本発明に用いられる発光材料としては特に限定されることはなく、蛍光発光材料または燐光発光材料のいずれも用いることができる。発光効率の点から燐光発光材料が好ましい。

【0059】

蛍光発光材料としては、例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0060】

燐光発光材料としては特に限定されることはないが、オルトメタル化金属錯体、又はポルフィリン金属錯体が好ましい。

【0061】

上記オルトメタル化金属錯体とは、例えば山本明夫著「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」150頁、232頁、裳華房社(1982年発行)やH.Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」71～77頁、135～146頁、Springer-Verlag社(1987年発行)等に記載されている化合物群の総称である。該オルトメタル化金属錯体を発光材料として発光層に用いることは、高輝度で発光効率に優れる点で有利である。

【0062】

上記オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては、種々のものがあり、上記文献にも記載されているが、その中でも好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有してもよい。また、上記オルトメタル化金属錯体は、上記配

10

20

30

40

50

位子のほかに、他の配位子を有していてもよい。

【0063】

本発明で用いるオルトメタル化金属錯体は、Inorg Chem., 1991年, 30号, 1685頁、同1988年, 27号, 3464頁、同1994年, 33号, 545頁、Inorg.Chim.Acta, 1991年, 181号, 245頁、J.Organomet.Chem., 1987年, 335号, 293頁、J.Am.Chem.Soc. 1985年, 107号, 1431頁等、種々の公知の手法で合成することができる。

上記オルトメタル化錯体の中でも、三重項励起子から発光する化合物が本発明においては発光効率向上の観点から好適に使用することができる。

【0064】

また、ポルフィリン金属錯体の中ではポルフィリン白金錯体が好ましい。

燐光発光材料は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、蛍光発光材料と燐光発光材料を同時に用いてもよい。

【0065】

ホスト材とは、その励起状態から、蛍光発光材料または燐光発光材料へエネルギー移動を起こし、その結果、蛍光発光材料または燐光発光材料を発光させる機能を有する材料のことである。

【0066】

ホスト材としては、励起子エネルギーを発光材料にエネルギー移動させることのできる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、具体的にはカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、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、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンピニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。これらの化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

ホスト材の発光層における含有量としては0~99.9質量%が好ましく、さらに好ましくは0~99.0質量%である。

【0067】

- - 電子輸送層 - -

本発明においては、電子輸送材を含む電子輸送層を設けることができる。

電子輸送材としては電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば制限されることはなく前述のブロック層の説明時に挙げた電子輸送材を好適に用いることができる。

電子輸送層の厚みとしては、駆動電圧を適切な範囲に維持すること及び発光素子の短絡を起こさない観点から、10~200nmが好ましく、20~80nmがより好ましい。

【0068】

本発明においては、電子輸送層と陰極の間に電子注入層を設けることができる。

電子注入層は、陰極から電子輸送層に電子を注入しやすくする層であり、具体的にはフッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム等のリチウム塩、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属塩、酸化リチウム、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化マグネシウム等の絶縁性金属酸化物等を好適に用いることができる。

10

20

30

40

50



電子注入層の膜厚は0.1～5nmが好ましい。

【0069】

- 有機化合物層の形成 -

有機化合物層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、ディッピング、スピコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の湿式製膜法いずれによっても好適に製膜することができる。

発光効率、耐久性の点から乾式製膜法が好ましい。

【0070】

- 基材 -

本発明の発光素子の基材材料としては、水分を透過させない材料又は水分透過率の極めて低い材料が好ましく、また、有機化合物層から発せられる光の散乱や減衰等を生じさせることのない材料が好ましく、例えばYSZ（イットリウム安定化ジルコニア）、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）等の合成樹脂等の有機材料などが挙げられる。これらの有機材料の場合、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、加工性、低通気性、低吸湿性等に優れていることが好ましい。これらの中でも、透明電極の材料が該透明電極の材料として好適に使用される酸化錫インジウム（ITO）である場合には、該酸化錫インジウム（ITO）との格子定数の差が小さい材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0071】

基材の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、形状は板状である。構造は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、2以上の部材で形成されていてもよい。

【0072】

基材は、無色透明であってもよいし、有色透明であってもよいが、発光層から発せられる光の散乱あるいは減衰等を生じさせることがない点で、無色透明であるのが好ましい。

【0073】

基材には、その表面または裏面（透明電極側）に透湿防止層（ガスバリア層）を設けるのが好ましい。

上記透湿防止層（ガスバリア層）の材料としては、窒化珪素、酸化珪素などの無機物が好適に用いられる。該透湿防止層（ガスバリア層）は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。

基材には、さらに必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

【0074】

- 陽極 -

陽極は、通常、有機化合物層に正孔を供給する機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。

【0075】

陽極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、有機導電性化合物、またはこれらの混合物を好適に挙げられ、仕事関数が4.0eV以上の材料が好ましい。具体例としては、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の半導性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積

10

20

30

40

50

層物などが挙げられる。

【0076】

陽極は例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から上記材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って基板上に形成することができる。例えば、陽極の材料として、ITOを選択する場合には、陽極の形成は、直流あるいは高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って行うことができる。また、陽極の材料として有機導電性化合物を選択する場合には湿式製膜法に従って行うことができる。

【0077】

本発明の発光素子では、陽極の形成位置は、特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、基板上に形成されるのが好ましい。この場合、陽極は、基板の一方の表面の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

【0078】

なお、陽極のパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングにより行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングにより行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等により行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法により行ってもよい。

【0079】

陽極の厚みとしては、材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10nm～50μmであり、50nm～20μmが好ましい。

陽極の抵抗値としては、 $10^3$  / 以下が好ましく、 $10^2$  / 以下がより好ましい。

陽極は、該陽極側から発光を取り出すためには透明であることが好ましく、その透過率としては、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。この透過率は、分光光度計を用いた公知の方法に従って測定することができる。また、この場合、陽極は無色透明であっても、有色透明であってもよい。

【0080】

なお、陽極については、沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊(1999)に詳述があり、これらを本発明に適用することができる。耐熱性の低いプラスチック基材を用いる場合は、ITOまたはIZOを使用し、150 以下の低温で製膜した陽極が好ましい。

【0081】

- 陰極 -

陰極としては、通常、有機化合物層に電子を注入する陰極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。

【0082】

陰極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、仕事関数が4.5eV以下のものが好ましい。具体例としてはアルカリ金属(たとえば、Li、Na、K、Cs等)、アルカリ土類金属(たとえばMg、Ca等)、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2種以上を併用することが好適で好ましい。

【0083】

これらの中でも、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。

上記アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、又はアルミニウムと0.

10

20

30

40

50

0.1 ~ 10 質量%のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属との合金若しくは混合物（例えば、リチウム - アルミニウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金など）をいう。

【0084】

なお、陰極の材料については、特開平2 - 15595号公報、特開平5 - 121172号公報に詳述されている。

【0085】

陰極の形成法は、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から陰極材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って基板上に形成することができる。例えば、陰極の材料として、金属等を選択する場合には、その1種又は2種以上を同時又は順次にスパッタ法等に従って基板上に陰極を形成することができる。

10

【0086】

なお、陰極のパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングにより行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングにより行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等を行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法により行ってもよい。

【0087】

陰極の発光素子における形成位置としては、特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、有機化合物層上に形成されるのが好ましい。この場合、陰極は、有機化合物層上の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

20

また、陰極と有機化合物層との間にアルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物等による誘電体層を0.1 ~ 5 nmの厚みで挿入してもよい。なお、該誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

【0088】

陰極の厚みは、用いる材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10 nm ~ 5 μmであり、50 nm ~ 1 μmが好ましい。

陰極は、透明であってもよいし、不透明であってもよい。なお、透明な陰極は、陰極の材料を1 ~ 10 nmの厚みに薄く製膜し、更に前記ITOやIZO等の透明な導電性材料を積層することにより形成することができる。

30

【0089】

- その他の層 -

本発明の発光素子には、上記以外のその他の層を設けてもよい。その他の層としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、保護層などが挙げられる。

保護層としては、例えば、特開平7 - 85974号公報、同7 - 192866号公報、同8 - 22891号公報、同10 - 275682号公報、同10 - 106746号公報等に記載のものが好適に挙げられる。

40

保護層は、電極および有機化合物層からなる発光積層体において、その最表面に、例えば基材、陽極、有機化合物層および陰極がこの順に積層されている場合には陰極上に形成され、基材、陰極、有機化合物層および陽極がこの順に積層される場合には、陽極上に形成される。

【0090】

保護層の形状、大きさ、厚み等については、適宜選択することができる。その材料としては、水分や酸素等の発光素子を劣化させ得るものを該発光素子内に侵入乃至透過させるのを抑制する機能を有していれば特に制限はなく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム等が挙げられる。

【0091】

50

保護層の形成方法としては、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、分子セリエピタキシ法、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、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等が挙げられる。

【0092】

更に、本発明においては、発光素子の各層への水分や酸素の侵入を防止する目的で、封止層を設けるのも好ましい。

上記封止層の材料としては、例えばテトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとの共重合体；主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレンおよびポリジクロロジフルオロエチレンを構成する繰り返し単位群から選択される2種以上の繰り返し単位からなる共重合体；吸水率1%以上の吸水性物質；吸水率0.1%以下の防湿性物質；In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属；MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物；MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物；パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等の液状フッ素化炭素；液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたもの、などが挙げられる。

【0093】

本発明の発光素子は、陽極と陰極との間に直流電圧（通常2ボルト～40ボルト、必要に応じて交流成分を含んでもよい）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。

【0094】

本発明の発光素子の駆動については、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同241047号の各公報、米国特許5828429号、同6023308号、日本特許第2784615号の各明細書等に記載の方法を利用することができる。

【実施例】

【0095】

以下に、本発明の発光素子を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0096】

(実施例1)

基材として厚みが0.5mmで2.5cm角のガラス板を用い、この基材を真空チャンバー内に導入し、SnO<sub>2</sub>含有率が10質量%であるITOターゲット（インジウム：錫=95：5（モル比））を用いて、DCマグネトロンスパッタ（条件：基材温度250、酸素圧1×10<sup>-3</sup>Pa）により、透明電極としてITO薄膜（厚み0.2μm）を基材上に形成した。ITO薄膜の表面抵抗は10Ω/□であった。

次に、透明電極を形成した基板を洗浄容器に入れ、IPA洗浄した後、これにUV-オゾン処理を30分行った。

【0097】

この透明電極上に正孔注入層として銅フタロシアニン（銅）を真空蒸着法にて1nm/秒の速度で蒸着して0.01μm設けた。その上に正孔輸送層として、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニルベンジジンを真空蒸着法にて1nm/秒の速度で蒸着して0.03μm設けた。

この上に燐光発光材料であるトリス（2-フェニルピリジル）イリジウム錯体（Ir(pppy)<sub>3</sub>）、およびホスト化合物として、4,4'-N,N'-ジカルバゾールピフェニル（CBP）を蒸着比5/100（モル比、以下同じ）で真空蒸着法にて共蒸着し0.03μmの発光層を設けた。

## 【0098】

その上にブロック層を設けた。ブロック層に用いる電子輸送材としてはBa1q、電氣的に不活性な有機化合物としては前記化合物(1)を用いた。Ba1qと化合物(1)の蒸着比50/50で真空蒸着法にて共蒸着し、0.01 $\mu$ mのブロック層を設けた。

## 【0099】

さらにその上に、電子輸送材としてトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(A1q<sub>3</sub>)を用い、真空蒸着法にて1nm/秒の速度で蒸着して0.04 $\mu$ mの電子輸送層を設けた。

さらにこの上に電子注入層としてLiFを1nm/秒の速度で蒸着して0.002 $\mu$ mの電子注入層を設けた。

さらにこの電子注入層上にパターンニングしたマスク(発光面積が5mm $\times$ 5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でアルミニウムを0.25 $\mu$ m蒸着し、背面電極を形成した。

上記透明電極(陽極として機能する)及び上記背面電極より、それぞれアルミニウムのリード線を結線し、発光積層体を形成した。

## 【0100】

ここで得られた発光積層体を、窒素ガスで置換したグローブボックス内に入れた。内側に凹部を設けたステンレス製の封止カバーに、前記グローブボックス中で水分吸着剤としての酸化カルシウム粉末を10mg入れ、粘着テープで固着した。この封止カバーと、接着剤として紫外線硬化型接着剤(長瀬チバ製、XNR5516HV)を用いて封止した。

以上のようにして、実施例1の発光素子を作成した。

## 【0101】

作成した発光素子について、以下の方法で評価した。

東洋テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電圧を発光素子に印加し発光させて、初期の発光性能を測定した。その時の最高輝度を $L_{max}$ とし、 $L_{max}$ が得られた時の電圧を $V_{max}$ とした。さらに2000Cd/m<sup>2</sup>時の発光効率を外部量子効率( $\eta_{2000}$ )とした。得られた結果は表1に示す。

また、駆動耐久性試験として、初期輝度1000Cd/m<sup>2</sup>から連続駆動させ、輝度が半分になった時間を半減時間( $T_{1/2}$ )を求めた。結果を表1に示す。

## 【0102】

また、電氣的に不活性な有機化合物のEg、T1、Ipは、下記の方法により確認した。それぞれの値を表2に示す。

Egは、化合物(1)単独の蒸着膜の吸収スペクトルの吸収端より求めた。

T1は、化合物(1)のサンプルを液体窒素温度下に冷却し、燐光測定して、その立ち上がり波長から求めた。

Ipは、化合物(1)のサンプルを大気中におき、紫外線光電子分析装置AC-1(理研計器株式会社製)により測定した。

## 【0103】

## (実施例2)

実施例1において、ブロック層に用いる電氣的に不活性な有機化合物として化合物(1)の代わりに、化合物(6)を用いる以外は実施例1と同じ方法で素子作成し、評価した。その結果を表1および表2に示した。

## 【0104】

## (実施例3)

実施例1において、ブロック層に用いる電氣的に不活性な有機化合物として化合物(1)の代わりに、化合物(7)を用いる以外は実施例1と同じ方法で素子作成し、評価した。その結果を表1および表2に示した。

## 【0105】

## (実施例4)

実施例1において、ブロック層に用いる電氣的に不活性な有機化合物として化合物(1)

10

20

30

40

50

)の替わりに、化合物(22)を用いる以外は実施例1と同じ方法で素子作成し、評価した。その結果を表1および表2に示した。

【0106】

(実施例5)

実施例1において、ブロック層に用いる電気的に不活性な有機化合物として化合物(1)の替わりに、化合物(34)を用いる以外は実施例1と同じ方法で素子作成し、評価した。その結果を表1および表2に示した。

【0107】

(実施例6)

実施例1において、ブロック層に用いる電気的に不活性な有機化合物として化合物(1)の替わりに、化合物(44)を用いる以外は実施例1と同じ方法で素子作成し、評価した。その結果を表1および表2に示した。

10

【0108】

(比較例1)

実施例1において、ブロック層に用いる電気的に不活性な有機化合物である化合物(1)は用いず、Ba1q単独のブロック層を設けた。これ以外は実施例1と同じ方法で素子作成し、評価した。その結果を表1および表2に示した。

【0109】

(実施例7)

実施例1において、発光層に用いる燐光発光材料Ir(ppy)<sub>3</sub>の代わりに青色燐光発光材であるイリジウム(III)ビス[(4,6-ジ-フルオロフェニル)-ピリジナト-N,C]ピコリナート(FIrpic)を用いる以外は、実施例1と同じ方法で素子作成し、評価した。その結果を表1および2に示した。

20

【0110】

(比較例2)

実施例7において、ブロック層に用いる電気的に不活性な有機化合物である化合物(1)は用いず、Ba1q単独のブロック層を設けた。これ以外は実施例7と同じ方法で素子作成し、評価した。その結果を表1および2に示した。

【0111】

【表 1】

	$L_{\max}$ (Cd/m <sup>2</sup> )	$V_{\max}$ (V)	$\eta_{2000}$ (%)	$T_{1/2}$ (hour)
実施例 1	78,000	15	14.1	1,600
実施例 2	75,000	15	12.4	1,500
実施例 3	75,000	15	11.3	1,500
実施例 4	68,000	14	13.2	1,800
実施例 5	78,000	14	14.0	1,400
実施例 6	63,000	14	12.5	1,300
実施例 7	38,000	15	11.4	1,300
比較例 1	65,000	13	6.5	700
比較例 2	15,000	10	6.1	400

【 0 1 1 2 】

【表 2】

	電氣的に 不活性な化合物	$E_g$ (eV)	$I_p$ (eV)	$T_1$ (eV)
実施例 1	(1)	4.2	6.3	2.8
実施例 2	(6)	4.1	6.2	2.7
実施例 3	(7)	4.0	6.1	2.7
実施例 4	(22)	4.1	6.2	2.8
実施例 5	(34)	4.1	6.3	2.8
実施例 6	(44)	4.0	6.3	2.8
実施例 7	(1)	4.2	6.3	2.8
比較例 1、2	ブロック層に電氣的に不活性な化合物を用いず			

【 0 1 1 3 】

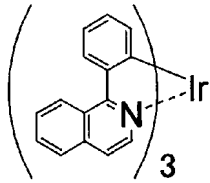
(実施例 8)

実施例 1 において、発光層に用いる  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  の代わりに赤燐光発光材である化合物 A - 1 を用いる以外は、実施例 1 と同じ方法で素子作成し、実施例 1 と同じ方法で評価した。尚、 $300 \text{ Cd/m}^2$  時の発光効率を外部量子効率 ( $\eta_{300}$ ) として表 3 に示した。

また、初期輝度  $300 \text{ Cd/m}^2$  で駆動耐久性試験を実施し、輝度が半分になった時間を半減時間 ( $T_{1/2}$ ) として、試験結果を表 3 に示した。

【 0 1 1 4 】

【 化 1 9 】



10

(A - 1)

【 0 1 1 5 】

【 表 3 】

20

	Lmax (Cd/m <sup>2</sup> )	Vmax (V)	$\eta_{300}$ (%)	T <sub>1/2</sub> (hour)
実施例 8	48,000	14	14.1	58,000
比較例 3	23,000	14	8.1	2,500

【 0 1 1 6 】

( 比較例 3 )

30

実施例 8 において、ブロック層に用いる電氣的に不活性な有機化合物である化合物 ( 1 ) は用いず、Ba1q 単独のブロック層を設けた。これ以外は実施例 8 と同じ方法で素子作成し、評価した。その結果を表 3 に示した。

【 0 1 1 7 】

( 実施例 9 )

実施例 1 において、発光層に用いる  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  の代わりに燐光発光材である化合物 A - 2 を用いる以外は、実施例 1 と同じ方法で素子作成し、実施例 1 と同じ方法で評価した。尚、 $1000 \text{ Cd/m}^2$  時の発光効率を外部量子効率 ( $\eta_{1000}$ ) として表 4 に示した。

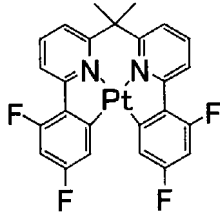
また、初期輝度  $1000 \text{ Cd/m}^2$  で駆動耐久性試験を実施し、輝度が半分になった時間を半減時間 ( $T_{1/2}$ ) として、試験結果を表 4 に示した。

40

【 0 1 1 8 】



【化 2 0】



10

(A-2)

【0119】

【表 4】

	Lmax (Cd/m <sup>2</sup> )	Vmax (V)	$\eta_{1000}$ (%)	T <sub>1/2</sub> (hour)
実施例9	68,000	16	10.2	3,800
比較例4	28,000	16	7.2	800

20

【0120】

(比較例 4)

実施例 9 において、ブロック層に用いる電氣的に不活性な有機化合物である化合物 ( 1 ) は用いず、Ba1q 単独のブロック層を設けた。これ以外は実施例 9 と同じ方法で素子作成し、評価した。その結果を表 4 に示した。

【0121】

これらの結果より、ブロック層に E<sub>g</sub> が 4 . 0 eV 以上である電氣的に不活性な有機化合物を含む本発明の発光素子は、この電氣的に不活性な有機化合物を含まない比較例の発光素子に比べ、発光輝度、発光効率、耐久性において著しく優れていることが分かる。

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-083685(JP,A)  
特開2003-027048(JP,A)  
特開2004-059555(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56  
H01L 27/32  
H05B 33/00 - 33/28  
CAplus(STN)