

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-103436

(P2017-103436A)

(43) 公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C07D 403/14 (2006.01)	C07D 403/14 CSP	4C063
C07D 407/14 (2006.01)	C07D 407/14	5C094
C07D 409/14 (2006.01)	C07D 409/14	
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 690	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-237945 (P2015-237945)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(22) 出願日	平成27年12月4日 (2015.12.4)	(74) 代理人	110001807 特許業務法人磯野国際特許商標事務所
		(72) 発明者	杉田 修一 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
		(72) 発明者	加藤 栄作 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
		(72) 発明者	杉野 元昭 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

最終頁に続く

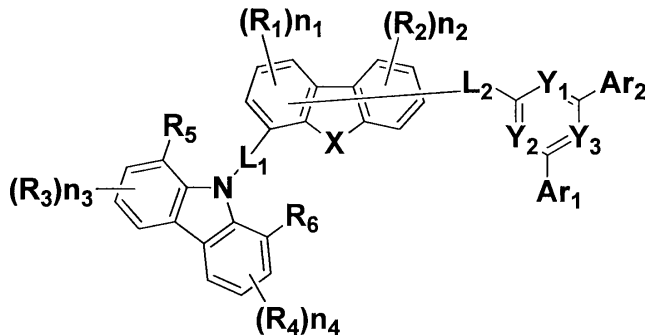
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置、照明装置及び芳香族複素環誘導体

(57) 【要約】

【課題】有機EL素子用の新規な芳香族複素環誘導体を用いた、発光効率が高く、発光寿命が長く、高温下での使用においても経時変化が小さい有機EL素子を提供する。また、当該有機EL素子が具備された表示装置及び照明装置を提供する。更に、有機EL素子用の新規な芳香族複素環誘導体を提供する。

【解決手段】陽極と陰極の間に、発光層を含む少なくとも1層の有機層が挟持された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機層のうち少なくとも1層に、下記一般式(1)で表される構造を有する芳香族複素環誘導体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式(1)



【選択図】なし

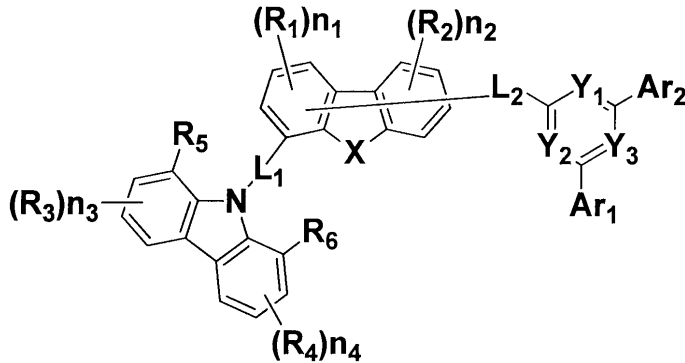
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極の間に、発光層を含む少なくとも 1 層の有機層が挟持された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機層のうち少なくとも 1 層に、下記一般式 (1) で表される構造を有する芳香族複素環誘導体を含む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)



10

(一般式 (1) 中、

Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、それぞれ独立に、C R 又は窒素原子を表し、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 の少なくとも一つは窒素原子である。

20

R 、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立に、

水素原子、

置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は、

置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表す。

R 、 Ar_1 及び Ar_2 が全て同時に水素原子であることはない。

L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、

単結合、

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、

置換若しくは無置換の環形成原子数 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 2 価の連結基を表す。

30

R_1 ~ R_4 は、それぞれ独立に、置換基を表す。

R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、

水素原子、

置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は、

置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表す。

R_5 及び R_6 が同時に水素原子であることはない。

n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。

n_2 は、0 ~ 4 の整数を表す。

なお、 n_1 ~ n_4 がそれぞれ 2 以上の場合、 R_1 ~ R_4 は、それぞれ同一でも異なってもよく、 R_1 ~ R_4 が隣接する場合、環を形成してもよい。

40

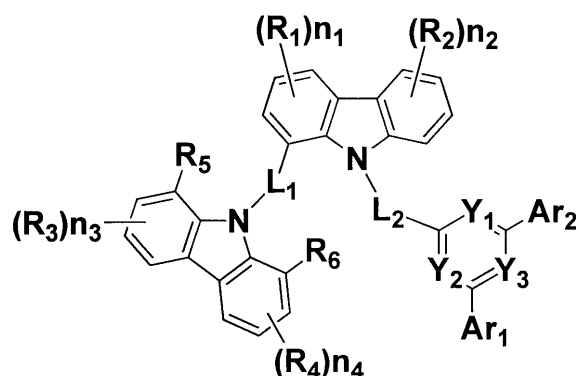
X は、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を表す。)

【請求項 2】

前記一般式 (1) で表される化合物が下記一般式 (2) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化2】

一般式(2)



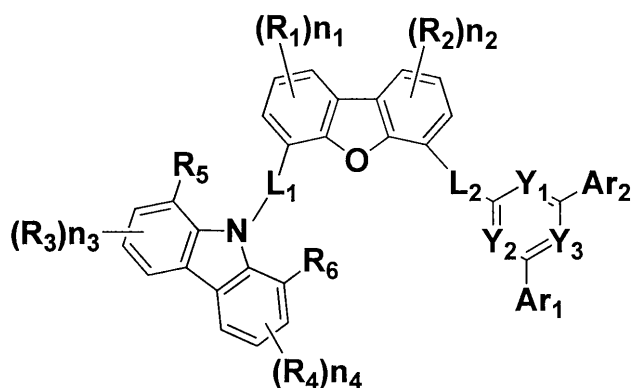
10

【請求項3】

前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化3】

一般式(3)



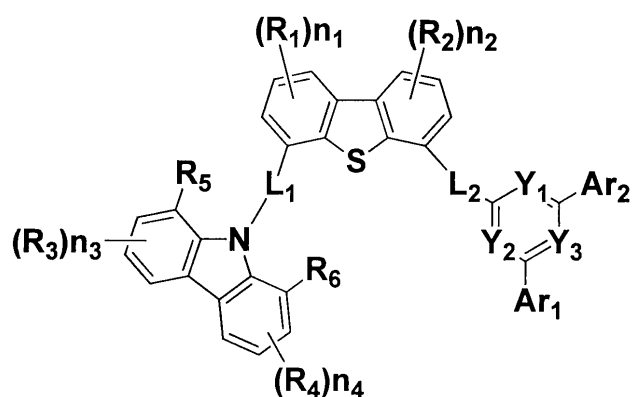
20

【請求項4】

前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化4】

一般式(4)



40

【請求項5】

前記一般式(1)~(4)において、 Y_1 ~ Y_3 が、全て窒素原子を表すことを特徴とする請求項1から請求項4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6】

前記一般式(1)~(4)において、 Ar_1 及び Ar_2 が、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基を表す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】

前記発光層が、前記芳香族複素環誘導体を含むことを特徴とする請求項1から請求

50

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。

【請求項 8】

前記発光層が、前記芳香族複素環誘導体を宿主化合物として含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】

前記発光層が、リン光発光性ドーパントを含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 8 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 10】

前記発光層が、前記芳香族複素環誘導体とは異なる構造を有する宿主化合物を更に含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 9 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。

10

【請求項 11】

請求項 1 から請求項 10 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を具備することを特徴とする表示装置。

【請求項 12】

請求項 1 から請求項 10 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を具備することを特徴とする照明装置。

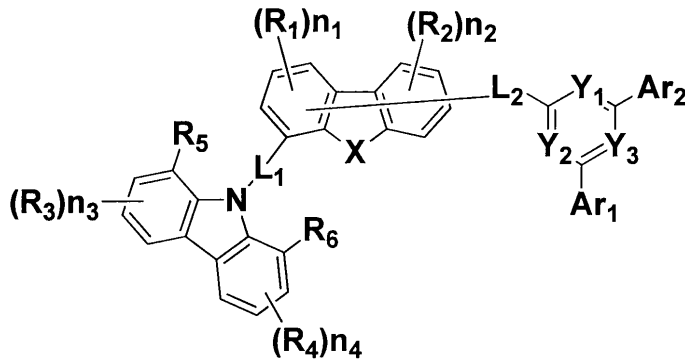
【請求項 13】

下記一般式 (1) で表される構造を有することを特徴とする芳香族複素環誘導体。

【化 5】

20

一般式(1)



30

(一般式(1)中、

Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、それぞれ独立に、C R 又は窒素原子を表し、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 の少なくとも一つは窒素原子である。

R、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立に、水素原子、

置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表す。

R、 Ar_1 及び Ar_2 が全て同時に水素原子であることはない。

L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、

単結合、

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、

置換若しくは無置換の環形成原子数 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 2 価の連結基を表す。

40

R_1 ~ R_4 は、それぞれ独立に、置換基を表す。

R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、

水素原子、

置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は、

置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表す。

R_5 及び R_6 が同時に水素原子であることはない。

50

n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。

n_2 は、0 ~ 4 の整数を表す。

なお、 $n_1 \sim n_4$ がそれぞれ 2 以上の場合、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R_1 \sim R_4$ が隣接する場合、環を形成してもよい。

X は、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を表す。)

【発明の詳細な説明】

【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、表示装置、照明装置及び芳香族複素環誘導体に関する。

10

【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、陽極と陰極の間を、有機発光物質が含有された有機薄膜層（単層部又は多層部）で構成する薄膜型の全固体素子である。このような有機EL素子に電圧を印加すると、有機薄膜層に陰極から電子が、陽極から正孔が注入され、これらが発光層（有機発光物質含有層）において再結合して励起子が生じる。有機EL素子はこれら励起子からの光の放出（蛍光・リン光）を利用した発光素子であり、次世代の平面ディスプレイや照明として期待されている技術である。

【0003】

20

更に、蛍光発光を利用する有機EL素子に比べ、原理的に約4倍の発光効率が実現可能である励起三重項からのリン光発光を利用する有機EL素子がプリンストン大学から報告されて以来、室温でリン光を示す材料の開発を始めとし、発光素子の層構成や電極の研究開発が世界中で行われている。

【0004】

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

30

【0005】

そこで、近年は発光層に隣接する形で、発光層の陽極側に位置する正孔輸送層や、発光層の陰極側に位置する電子輸送層等を備えた多層積層型の素子が良く知られている。また、発光層には発光ドーパントとしてのリン光発光性化合物とホスト化合物とを用いた混合層が多く用いられている。

【0006】

一方、材料の観点からは、素子性能向上に対する新規材料創出の期待が大きい。特にリン光発光性化合物のホスト化合物として、含窒素多縮環化合物を用いた有機EL用材料が報告されている（例えば、特許文献1、2参照）。

【0007】

40

しかし、これら特許文献1、2に記載の化合物では、有機EL素子材料として用いるにあたり、素子の寿命、発光効率はある程度改良されているが、十分とはいえず、さらなる改良が求められていた。また、これらの化合物を用いた有機EL素子は熱安定性に劣るという欠点、すなわち、高温下での使用において経時変化が大きいという欠点を有していることが分かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第2015/14435号

【特許文献2】国際公開第2013/35275号

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

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、有機EL素子用の新規な芳香族複素環誘導体を用いた、発光効率が高く、発光寿命が長く、高温下での使用においても経時変化が小さい有機EL素子を提供することである。また、当該有機EL素子が具備された表示装置及び照明装置を提供することである。更に、有機EL素子用の新規な芳香族複素環誘導体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

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した結果、特定構造を有する芳香族複素環誘導体が、上記課題の解決に有効であることを見出し本発明に至った。

【0011】

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。

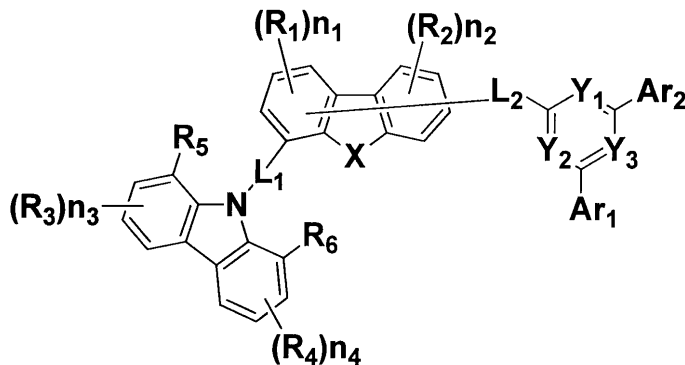
【0012】

1. 陽極と陰極の間に、発光層を含む少なくとも1層の有機層が挟持された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機層のうち少なくとも1層に、下記一般式(1)で表される構造を有する芳香族複素環誘導体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0013】

【化1】

一般式(1)



【0014】

(一般式(1)中、

Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、それぞれ独立に、C R 又は窒素原子を表し、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 の少なくとも一つは窒素原子である。

R、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立に、水素原子、

置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表す。

R、 Ar_1 及び Ar_2 が全て同時に水素原子であることはない。

L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、単結合、

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、置換若しくは無置換の環形成原子数 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 2 価の連結基を表す。

R_1 ~ R_4 は、それぞれ独立に、置換基を表す。

R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、水素原子、

10

20

30

40

50

置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は、
置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表す。

R_5 及び R_6 が同時に水素原子であることはない。

n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。

n_2 は、0 ~ 4 の整数を表す。

なお、 $n_1 \sim n_4$ がそれぞれ 2 以上の場合、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R_1 \sim R_4$ が隣接する場合、環を形成してもよい。

X は、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を表す。)

【0015】

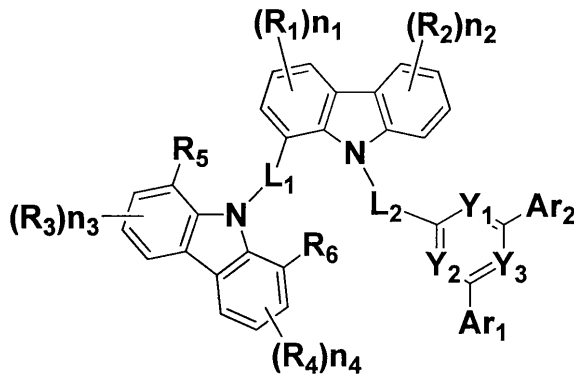
2. 前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(2)で表されることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【0016】

【化2】

一般式(2)



20

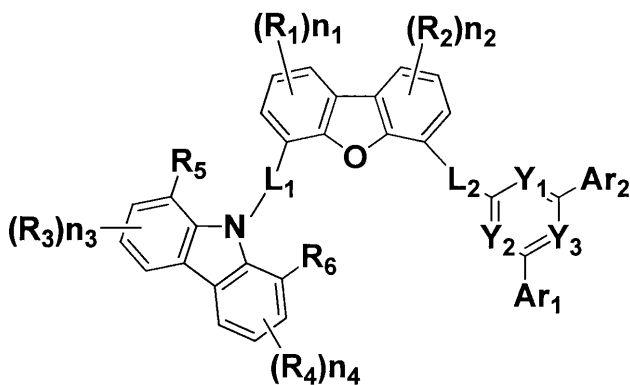
【0017】

3. 前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(3)で表され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。

【0018】

【化3】

一般式(3)



30

【0019】

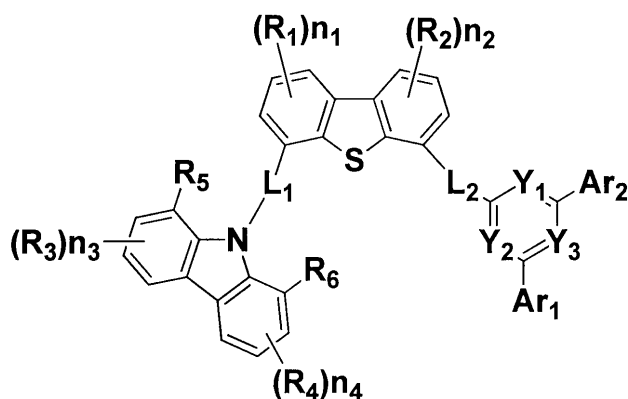
4. 前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(4)で表されることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【0020】

【化4】

一般式(4)



10

【0021】

5. 前記一般式(1)~(4)において、 Y_1 ~ Y_3 が、全て窒素原子を表すことを特徴とする前記1から前記4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。

【0022】

6. 前記一般式(1)~(4)において、 Ar_1 及び Ar_2 が、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基を表すことを特徴とする前記1から前記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。

20

【0023】

7. 前記発光層が、前記芳香族複素環誘導体を含むことを特徴とする前記1から前記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。

【0024】

8. 前記発光層が、前記芳香族複素環誘導体をホスト化合物として含むことを特徴とする前記1から前記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。

【0025】

9. 前記発光層が、リン光発光性ドーパントを含むことを特徴とする前記1から前記8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。

【0026】

10. 前記発光層が、前記芳香族複素環誘導体とは異なる構造を有するホスト化合物を更に含むことを特徴とする前記1から前記9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。

30

【0027】

11. 前記1から前記10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を具備することを特徴とする表示装置。

【0028】

12. 前記1から前記10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を具備することを特徴とする照明装置。

【0029】

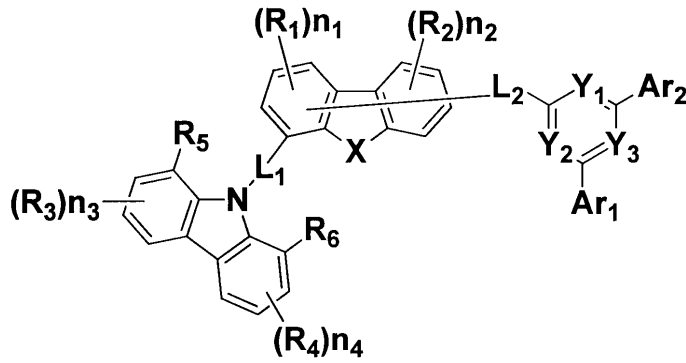
13. 下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴とする芳香族複素環誘導体。

40

【0030】

【化5】

一般式(1)



10

【0031】

(一般式(1)中、

Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、それぞれ独立に、C R 又は窒素原子を表し、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 の少なくとも一つは窒素原子である。

R 、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立に、
水素原子、

置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は、
置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表す。

R 、 Ar_1 及び Ar_2 が全て同時に水素原子であることはない。

20

L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、
単結合、

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、
置換若しくは無置換の環形成原子数 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 2 価の連結基を表す。

R_1 ~ R_4 は、それぞれ独立に、置換基を表す。

R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、
水素原子、

置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は、
置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表す。

30

R_5 及び R_6 が同時に水素原子であることはない。

n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。

n_2 は、0 ~ 4 の整数を表す。

なお、 n_1 ~ n_4 がそれぞれ 2 以上の場合、 R_1 ~ R_4 は、それぞれ同一でも異なっているてもよく、 R_1 ~ R_4 が隣接する場合、環を形成してもよい。

X は、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を表す。)

【発明の効果】

【0032】

本発明の上記手段により、有機 EL 素子用の新規な芳香族複素環誘導体を用いた、発光効率が高く、発光寿命が長く、高温下での使用においても経時変化が小さい有機 EL 素子を提供することができる。また、当該有機 EL 素子が具備された表示装置及び照明装置を提供することができる。更に、有機 EL 素子用の新規な芳香族複素環誘導体を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】本発明の表示装置の構成の一例を示した概略斜視図である。

【図2】図1に示す表示部 A の構成の一例を示した概略斜視図である。

【図3】本発明の有機 EL 素子を用いた照明装置の一例を示す概略斜視図である。

【図4】本発明の有機 EL 素子を用いた照明装置の一例を示す概略断面図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0034】

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。

以下に本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

《本発明の効果の発現機構ないし作用機構》

まず、本発明の効果の発現機構ないし作用機構について説明する。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。

【0036】

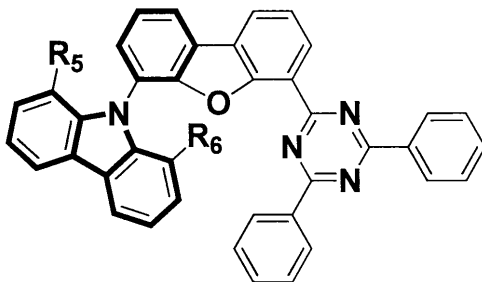
一般に分子の励起状態と基底状態との構造変化が大きいと、分子が不安定化することが知られており、有機EL素子の膜中においては状態変化が起こりやすくなる可能性がある。有機EL素子の発光寿命と発光効率の観点からは、励起状態と基底状態との構造変化は小さい方が好ましいと考えられる。

構造変化を小さくする方法として分子に剛直性を付与することが知られている。そこで、本発明の芳香族複素環誘導体においては、本発明の一般式(1)で示したカルバゾール基に置換基 R_5 及び R_6 を導入した。この基の導入により置換基 R_5 及び R_6 を置換したカルバゾール基と、Xを含有する複素環部と、の間により大きな二面角をもたせることが可能となった。

例えば、国際公開第2015/14435号の明細書に記載されている下記化合物($R_5, R_6 = H$)における太い線で描いたカルバゾール環とベンゼン環との角度である二面角は65度となる。これに対して本発明の一般式(1)の化合物($R_5, R_6 =$ メチル基)の二面角は76度となる(分子軌道計算Gaussian)。

【0037】

【化6】



【0038】

本発明の一般式(1)の化合物のように、カルバゾール基に置換基 R_5 及び R_6 を導入することによって分子に剛直性が増し、励起状態と基底状態との構造変化を抑えることが可能となり、素子寿命が向上したと推測している。

また、一般にカルバゾール環のような環が多環縮環構造に置換し平面構造をとった場合、 T_g (ガラス転移点)が上昇するとともに、結晶化しやすくなるという傾向が見られる。前述した置換基 R_5 及び R_6 をカルバゾール環の特定の位置に導入して分子間相互作用をコントロールすることによって T_g を下げずに凝集及び結晶化が抑制できるようになる。その結果、膜質の熱安定性が向上し、高温下での使用においても経時変化が小さい安定した素子性能を発揮することが可能になったと推測している。

【0039】

《有機エレクトロルミネッセンス素子》

次に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極と陰極の間に、発光層を含む少なくとも1層の有機層が挟持された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機

10

20

30

40

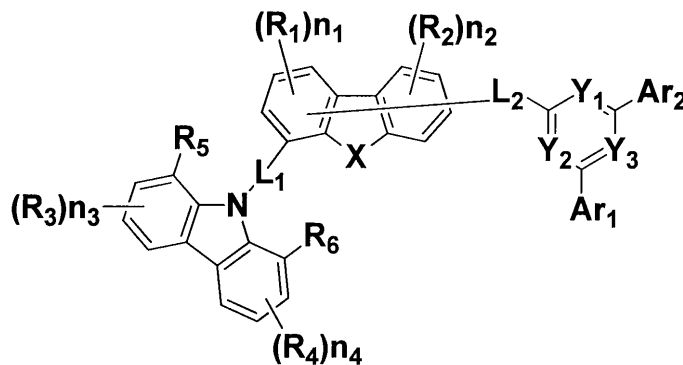
50

層のうち少なくとも1層に、下記一般式(1)で表される構造を有する芳香族複素環誘導体を含むことを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項12までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0040】

【化7】

一般式(1)



10

【0041】

一般式(1)中、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、それぞれ独立に、C R 又は窒素原子を表し、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 の少なくとも一つは窒素原子である。

【0042】

より好ましくは Y_1 、 Y_2 及び Y_3 の内、二つ又は三つが窒素原子であり、より好ましくは Y_1 、 Y_2 及び Y_3 が全て窒素原子である。

20

【0043】

R、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~12のアルキル基、又は、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基を表す。但し、R、 Ar_1 及び Ar_2 が全て同時に水素原子であることはない。

【0044】

R、 Ar_1 又は Ar_2 で表される炭素数1~12のアルキル基は、本発明の化合物の機能を阻害しない範囲であれば、直鎖状であっても分岐構造を有していてもよく、また、シクロアルキル基のように環状構造であってもよい。

【0045】

R、 Ar_1 又は Ar_2 で表される炭素数1~12のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソプロピル基、ネオペンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

30

【0046】

R、 Ar_1 又は Ar_2 で表される環形成炭素数6~30のアリール基(芳香族炭化水素環基ともいう)としては、非縮合であっても縮合環であってもよく、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、クリセニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、アセナフテニル基、インデニル基、インデノフルオレニル基等が挙げられる。

40

【0047】

本発明の化合物の励起三重項エネルギー準位(T_1 エネルギー準位)を適度に保つ目的から、R、 Ar_1 又は Ar_2 で表される環形成炭素数6~30のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、トリフェニレニル基、フルオレニル基が好ましい。

【0048】

R、 Ar_1 又は Ar_2 で表される上記のアルキル基及びアリール基は、本発明の化合物の機能を阻害しない範囲で各々更に置換基を有していてもよく、そのような置換基の具

50

体例としては、後述の $R_1 \sim R_4$ で表される置換基と同様の基が挙げられる。

【0049】

好ましくは、 R は水素原子又はアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

【0050】

好ましくは、 Ar_1 及び Ar_2 は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基であり、より好ましくは、炭素数 4 以下のアルキル基又は環形成炭素数 6 ~ 12 のアリール基である。

【0051】

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。 $R_1 \sim R_4$ で表される置換基としては、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、ピフェニル基等）、芳香族複素環基（例えば、ピリジル基、ピラジリル基、ピリミジニル基、トリアジリル基、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、ピロリジリル基、イミダゾリジリル基、モルホリル基、オキサゾリジリル基等）、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-ピリジリ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

10

20

30

40

50

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。

10

20

【0052】

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。

【0053】

一般式(1)中、 n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0~3の整数を表し、 n_2 は、0~4の整数を表す。 $n_1 \sim n_4$ がそれぞれ2以上の場合、すなわち、 $R_1 \sim R_4$ がそれぞれ複数存在する場合、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R_1 \sim R_4$ が隣接する場合、互いに結合し、環を形成してもよい。

30

【0054】

R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~12のアルキル基、又は、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基を表す。但し、 R_5 及び R_6 が同時に水素原子であることはない。

【0055】

R_5 及び R_6 で表されるアルキル基及びアリール基としては、 $R_1 \sim R_4$ で表される基と同様の基を表す。これらの内で好ましいものはアルキル基である。また、 R_5 及び R_6 で表される上記のアルキル基及びアリール基は、本発明の化合物の機能を阻害しない範囲で各々更に置換基を有していてもよく、そのような置換基の具体例としては、前述の $R_1 \sim R_4$ で表される置換基と同様の基が挙げられる。

40

【0056】

L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、単結合、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、置換若しくは無置換の環形成原子数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2価の連結基を表す。

【0057】

L_1 及び L_2 で表される炭素数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。

50

【0058】

炭素数1～12のアルキレン基の具体例としては、前述のR、Ar₁又はAr₂で示した炭素数1～12のアルキル基から、水素原子を一つ除くことにより導かれる2価の基が挙げられる。

【0059】

L₁及びL₂で表される環形成炭素数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く、環形成炭素数6～30のアリーレン基の具体例としては、前述のR、Ar₁又はAr₂で示した環形成炭素数6～30のアリール基から、水素原子を一つ除くことにより導かれる2価の基が挙げられる。

【0060】

本発明の化合物のT₁エネルギー準位を適度に保つ目的から、L₁及びL₂で表される環形成炭素数6～30のアリーレン基としては、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフタレンジル基、フェナントレンジル基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、クォーターフェニレン基、トリフェニレンジル基、フルオレンジル基が好ましい。

10

【0061】

L₁及びL₂で表される環形成原子数5～30のヘテロアリーレン基の例としては、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、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、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2価の基が挙げられる。

20

30

【0062】

L₁及びL₂で表される環形成原子数5～30のヘテロアリーレン基としては、より好ましくは、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2価の基が挙げられる。

40

【0063】

L₁及びL₂で表される上記のアルキレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基は、本発明の化合物の機能を阻害しない範囲で各々更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、前述のR、Ar₁又はAr₂で示した置換基と同様の基が挙げられる。

L₁及びL₂のうち好ましいものは単結合又はアリーレン基であり、特に単結合が好ましい。アリーレン基の場合は、環形成炭素数6～12であるのが好ましい。

【0064】

50

また、一般式(1)中、Xは、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を表す。Xが窒素原子である場合、当該窒素原子は前記したL₂により、Y₁、Y₂及びY₃を含む基と結合されている。

【0065】

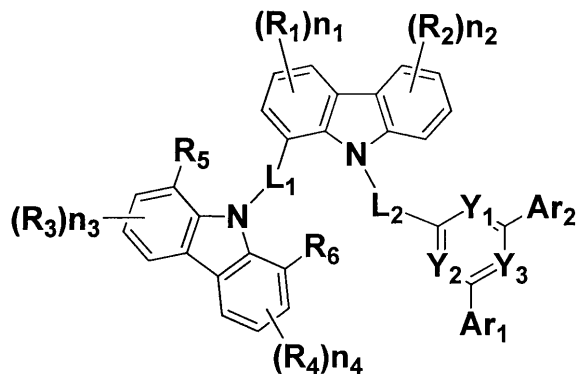
一般式(1)で表される芳香族複素環誘導体は、より好ましくは下記一般式(2)、(3)、及び(4)で表される。なお、一般式(2)、(3)、及び(4)における、Y₁~Y₃、L₁、L₂、R₁~R₆、n₁~n₄、Ar₁及びAr₂は、前述の一般式(1)におけるY₁~Y₃、L₁、L₂、R₁~R₆、n₁~n₄、Ar₁及びAr₂と同義である。

【0066】

10

【化8】

一般式(2)

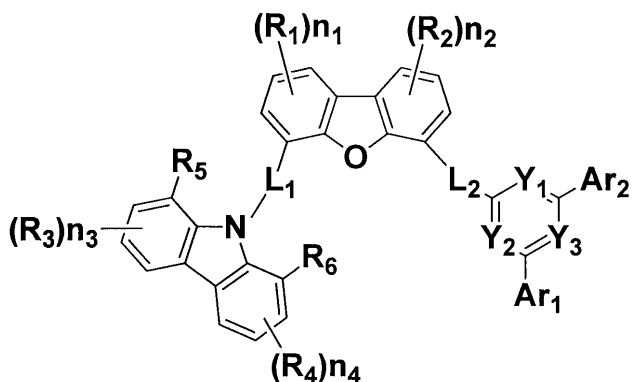


20

【0067】

【化9】

一般式(3)

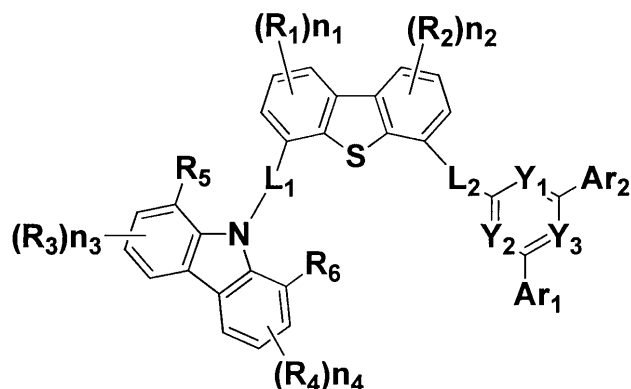


30

【0068】

【化10】

一般式(4)



40

【0069】

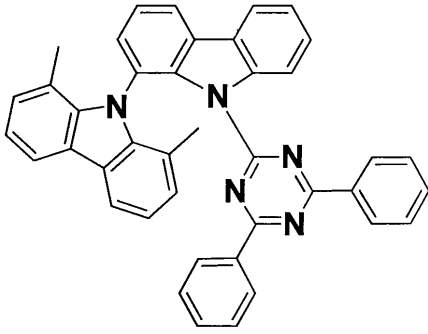
一般式(1)~(4)で表される構造を有する化合物の具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

50

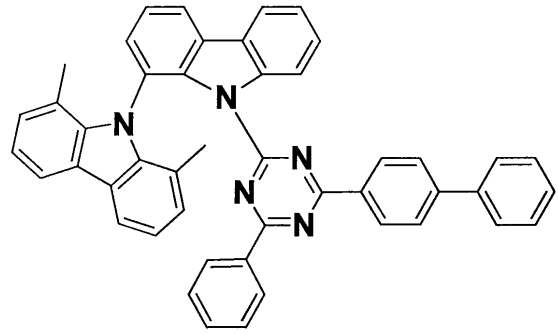
【 0 0 7 0 】

【 化 1 1 】

(1)

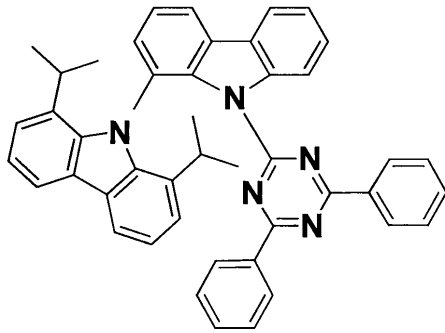


(2)

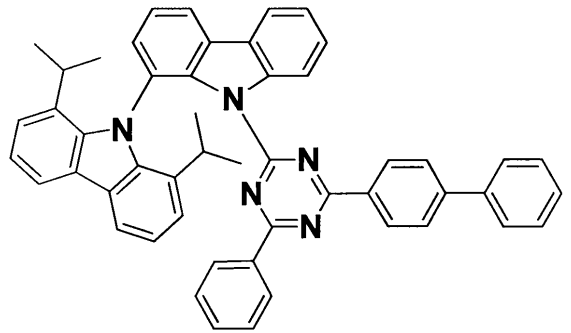


10

(3)

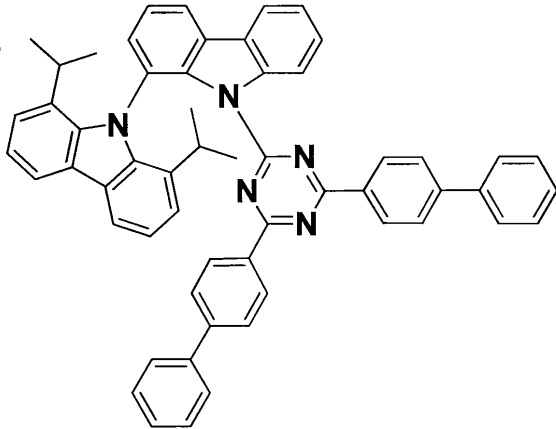


(4)

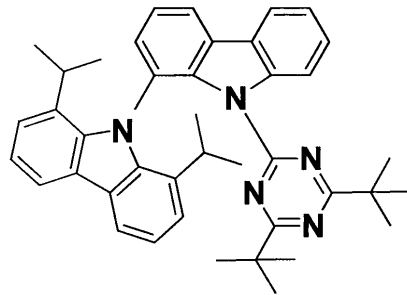


20

(5)

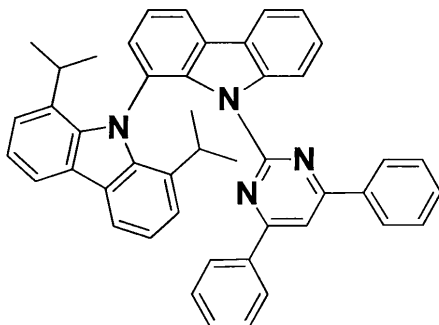


(6)

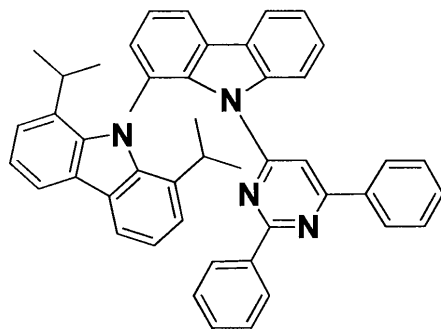


30

(7)



(8)

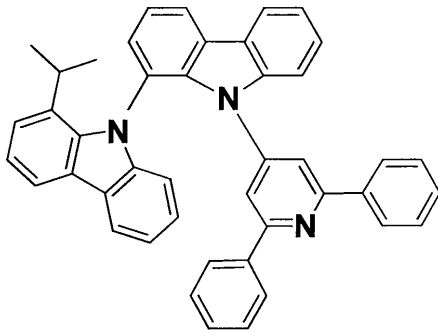


40

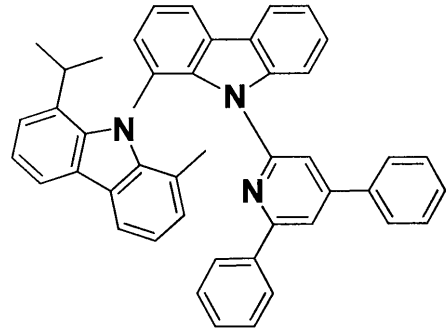
【 0 0 7 1 】

【化 1 2】

(9)

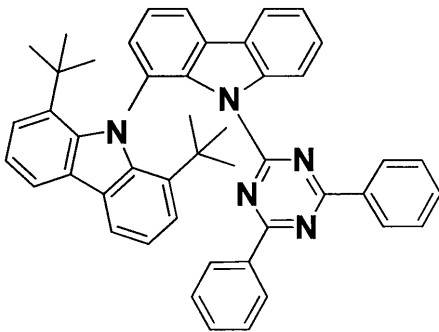


(10)

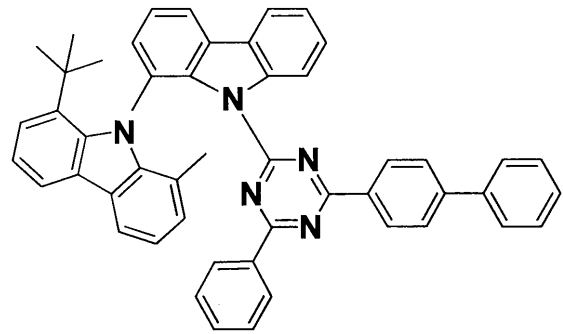


10

(11)

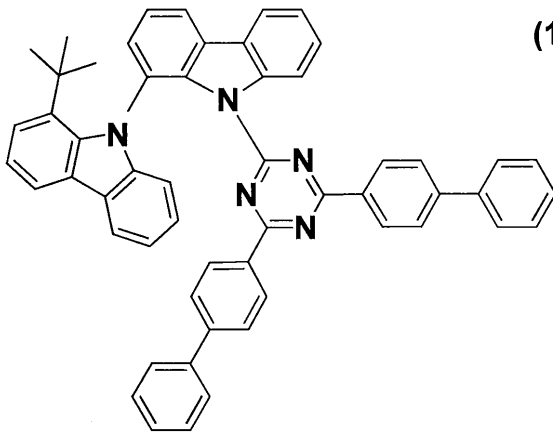


(12)

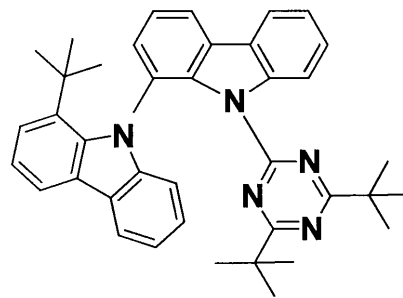


20

(13)

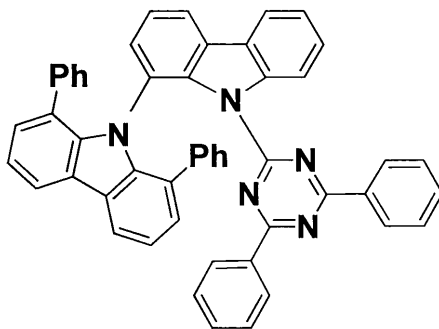


(14)

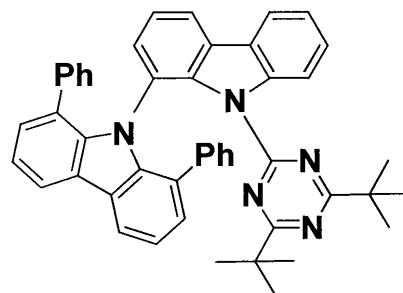


30

(15)



(16)

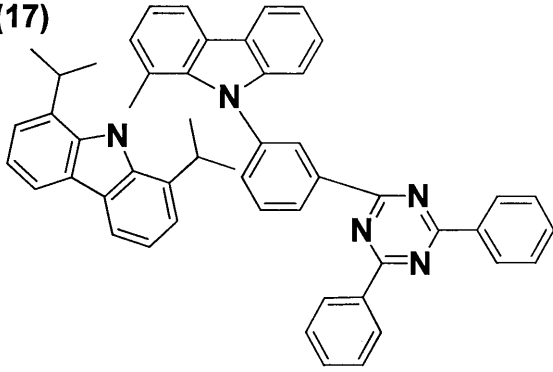


40

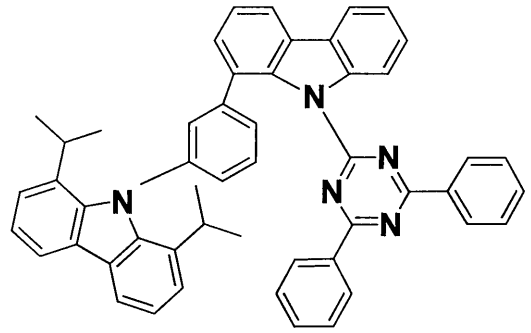
【 0 0 7 2】

【化 1 3】

(17)

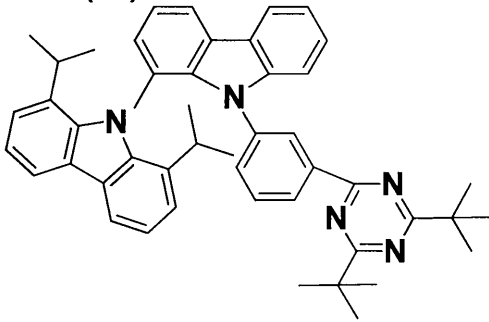


(18)

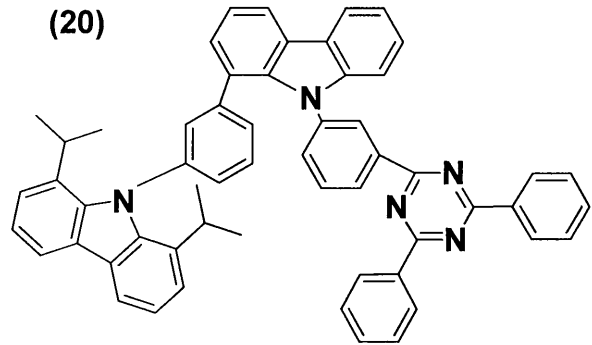


10

(19)

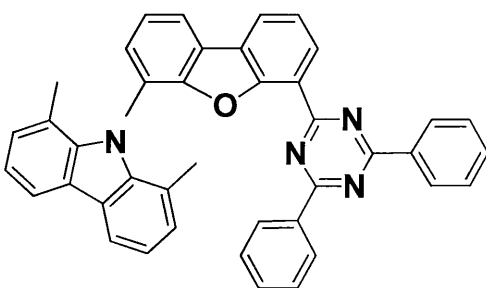


(20)

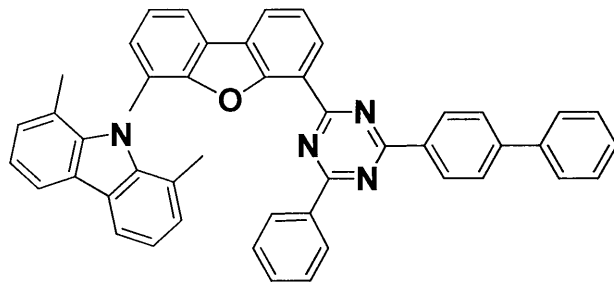


20

(21)

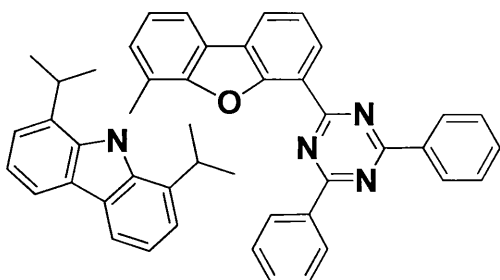


(22)

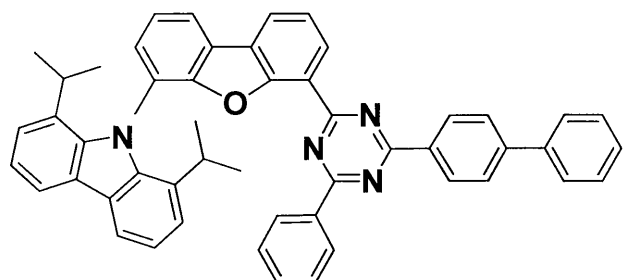


30

(23)



(24)

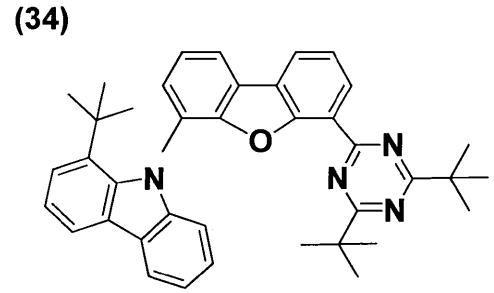
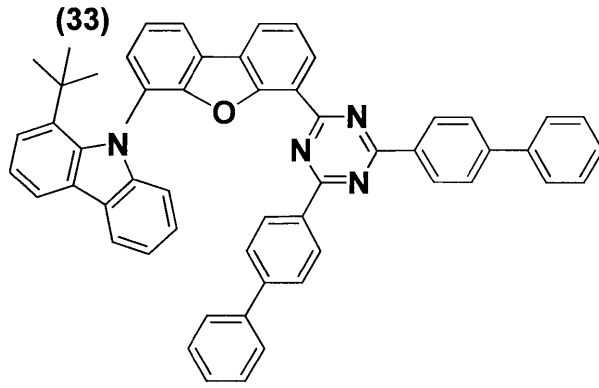


40

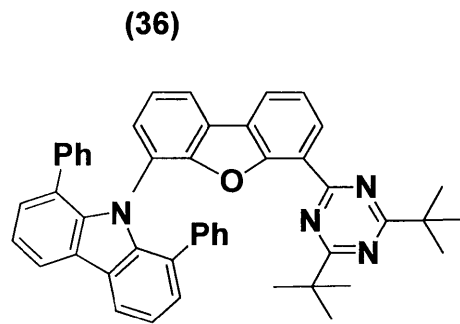
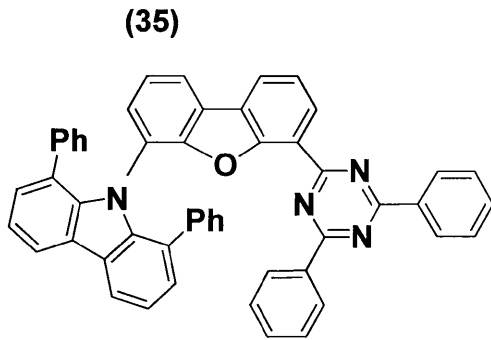
【 0 0 7 3】

50

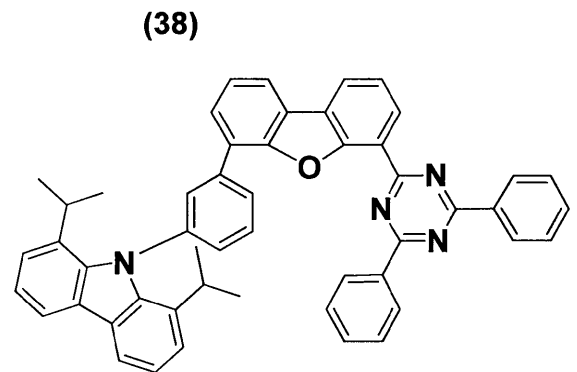
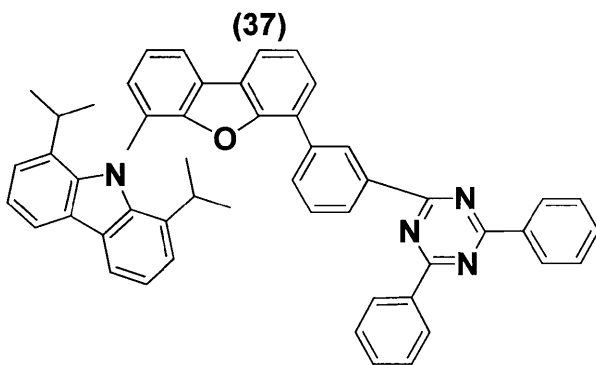
【化 1 5】



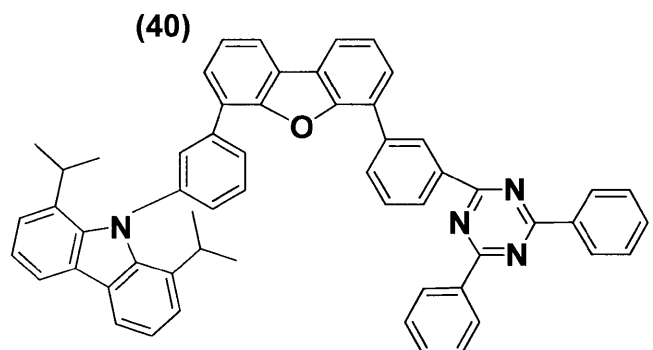
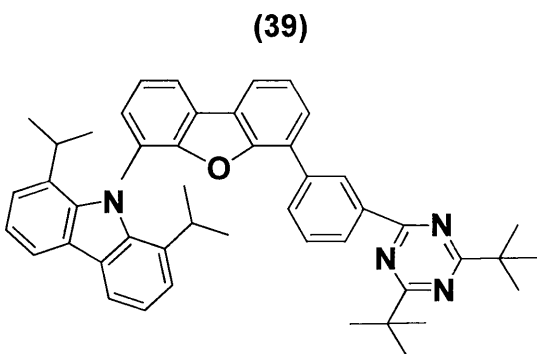
10



20



30

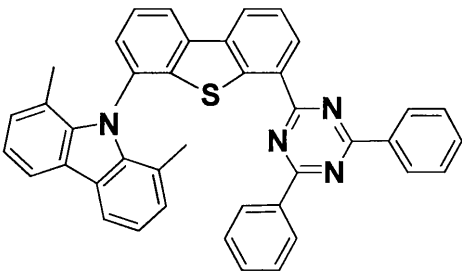


40

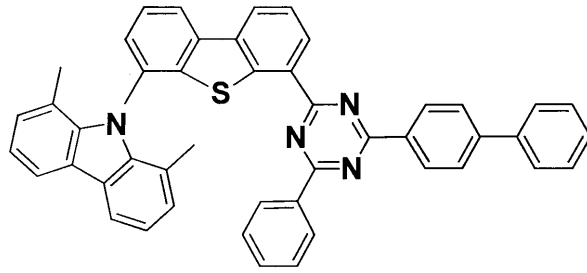
【 0 0 7 5】

【化 1 6】

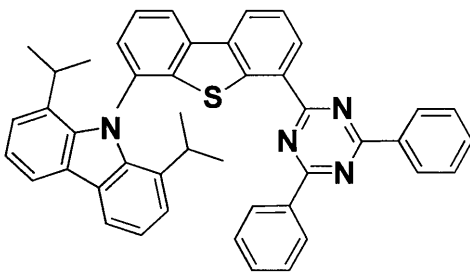
(41)



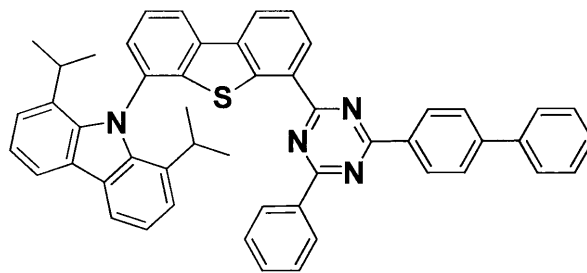
(42)



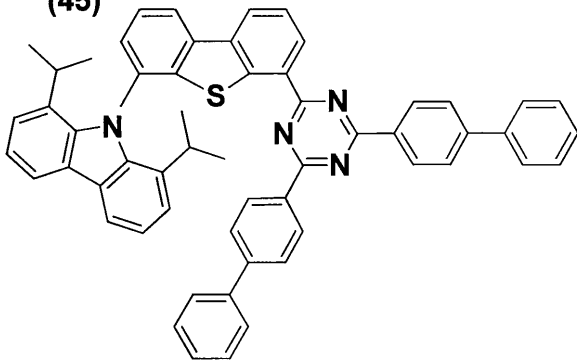
(43)



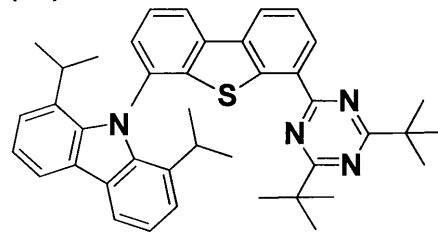
(44)



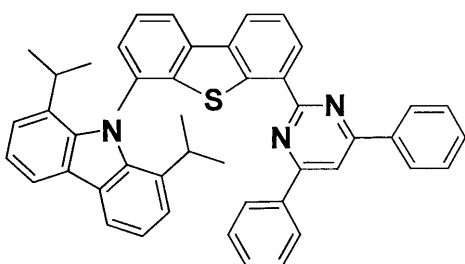
(45)



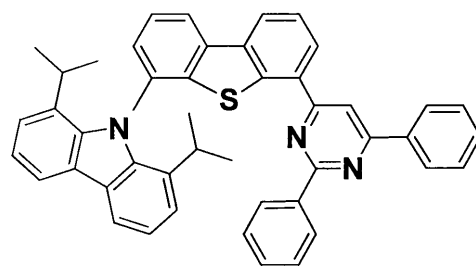
(46)



(47)



(48)



【 0 0 7 6】

10

20

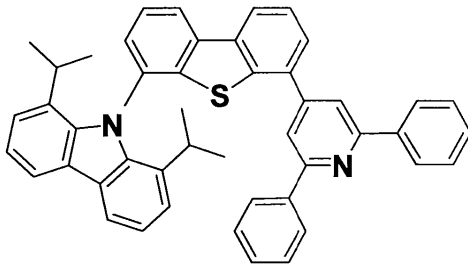
30

40

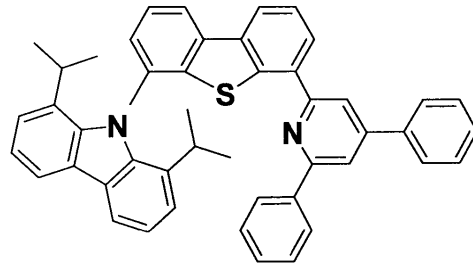
50

【化 17】

(49)

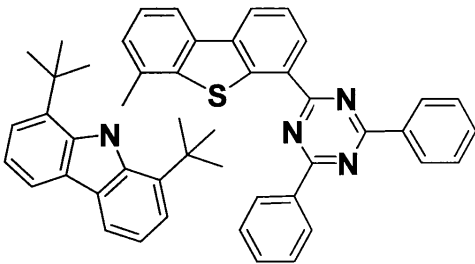


(50)

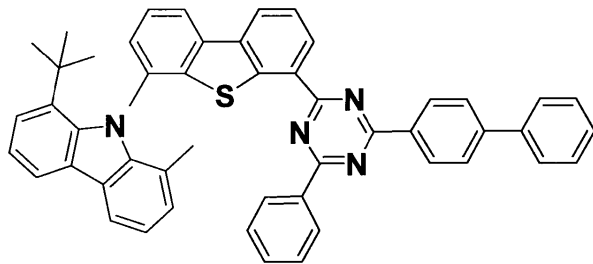


10

(51)

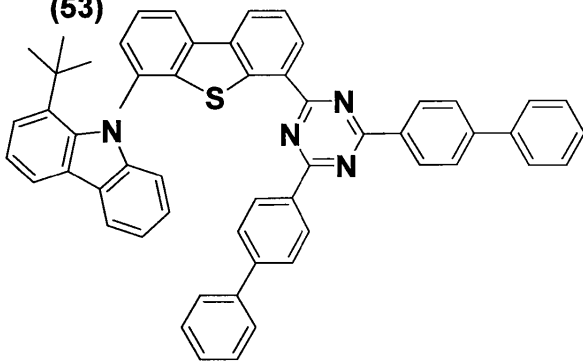


(52)

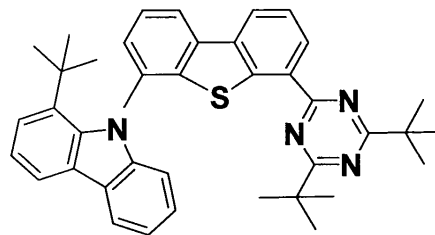


20

(53)

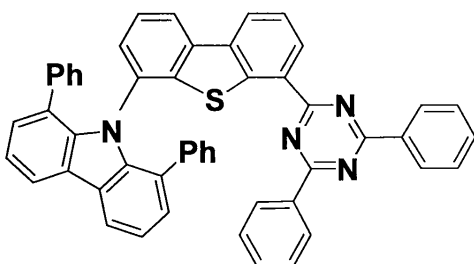


(54)

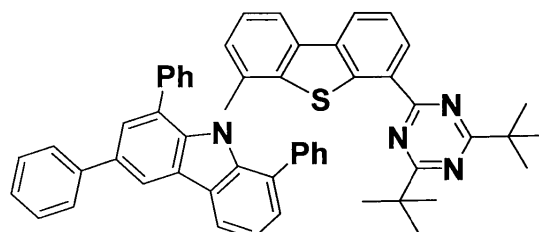


30

(55)



(56)



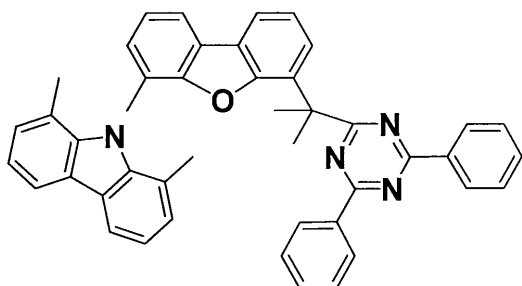
40

【 0 0 7 7 】

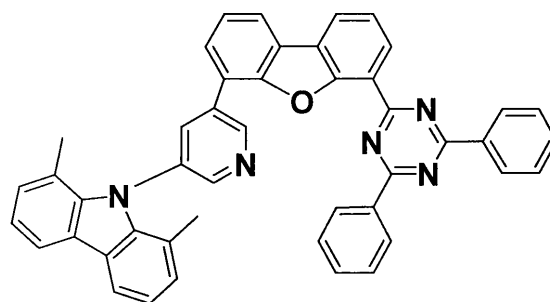
50

【化 1 8】

(57)

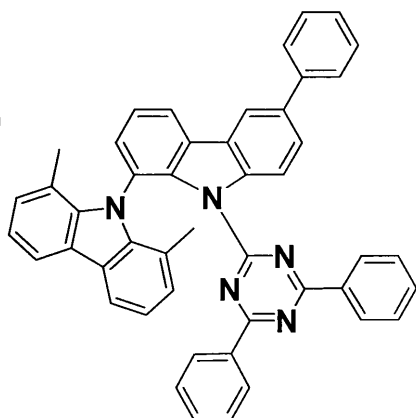


(58)

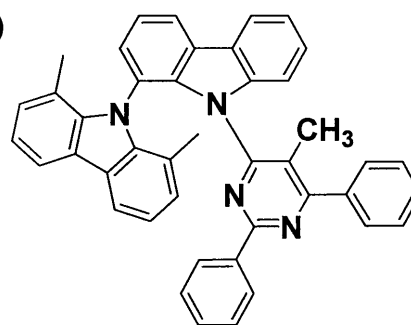


10

(59)

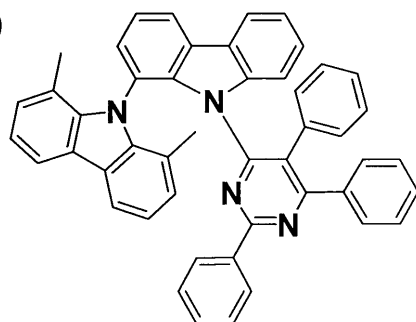


(60)



20

(61)



30

【 0 0 7 8 】

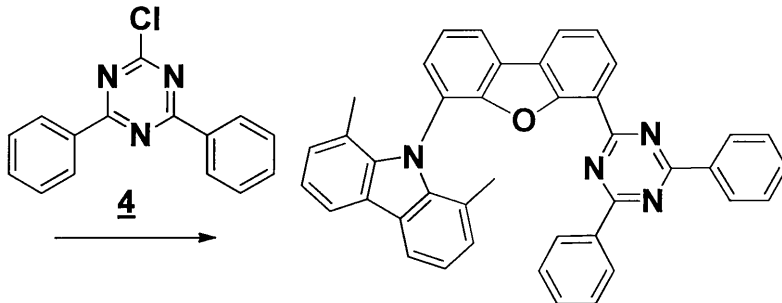
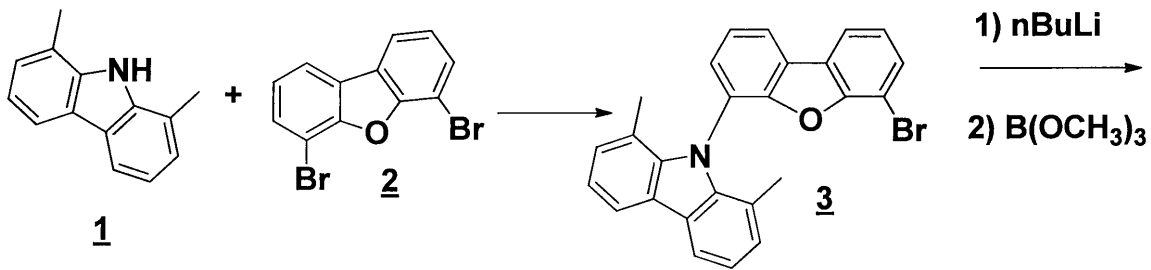
本発明の化合物は、公知の合成法、例えば、*J. Org. Chem.*, 42, 1821 (1977)、*J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4992 (1977)、*Chem. Rev.*, 95, 2457 (1995)、*J. Org. Chem.*, 53, 918 (1988)等に記載の炭素-炭素結合を形成するPdを用いたクロスカップリング反応、*Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2046等に記載のPdを用いた炭素-窒素結合を形成するクロスカップリング反応、*Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 5400に記載のCuを用いた炭素-窒素結合形成反応を用いることにより合成することができる。

40

以下に具体的な合成例として例示化合物(21)の合成を示す。

【 0 0 7 9 】

【化 19】



例示化合物(21)

【0080】

(中間体3の合成)

窒素雰囲気下、中間体1を1.95g(10mmol)、中間体2を3.26gとり、ジメチルスルホキシド30mlに溶解し、更に酸化第一銅を0.29g、ジピバロイルメタンを0.74g、リン酸カリウムを4.24g加え、160℃で8時間撹拌した。次に、不溶分を濾別し、酢酸エチルを加えて抽出、水洗した。有機層を減圧濃縮し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、展開液トルエン/ヘプタン)で精製した。このようにして、中間体3を2.42g得た(収率55%)。当該中間体3に対してNMR、マススペクトル等を用いて構造を確認した。

【0081】

(例示化合物(21)の合成)

窒素雰囲気下、中間体3を1.28g(2.9mmol)とり、無水テトラヒドロフラン30mlに溶解し、ドライアイス/アセトン浴で-70℃に冷却した。n-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.6M)を2.4ml加え、1時間撹拌した。次に、ホウ酸トリメチルを0.39g加え、室温で1時間撹拌した。反応液に純水を3ml、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを0.34g、炭酸カリウムを1.2g、化合物4を0.85g加え、3時間還流した。次に、トルエン50mlを加え、抽出、水洗し、有機層を減圧濃縮し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、展開液トルエン/ヘプタン)で精製した。このようにして、例示化合物(21)を1.2g(白色固体)得た(収率70%)。当該例示化合物(21)に対してNMR、マススペクトル等を用いて構造を確認した。

その他の本発明の化合物も同様の方法で合成することができる。

【0082】

本発明においては、発光層が一般式(1)で表される構造を有する芳香族複素環誘導体を含むことが好ましい。また、発光層が、一般式(1)で表される構造を有する芳香族複素環誘導体をホスト化合物として含むことが好ましい。なお、発光層が、リン光発光性ドーパントを含むことが好ましい。また、発光層が、一般式(1)で表される構造を有する芳香族複素環誘導体とは異なる構造を有するホスト化合物(すなわち、公知のホスト化合物)を更に含むことが好ましい。発光層の詳しい構成、リン光発光性ドーパント、及び一般式(1)で表される構造を有する芳香族複素環誘導体とは異なる構造を有するホスト化合物については後述する。

10

20

30

40

50

【0083】

《芳香族複素環誘導体》

本発明の芳香族複素環誘導体は、一般式(1)で表される構造を有する。一般式(1)で表される構造を有する芳香族複素環誘導体については、前記した有機エレクトロルミネセンス素子で説明したとおりである。

【0084】

《有機EL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、以下の構成を上げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0085】

- (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

上記の中で(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。

【0086】

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。

【0087】

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(陽極バッファ層ともいう)を設けてもよい。

【0088】

本発明に用いられる電子輸送層とは、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。

【0089】

本発明に用いられる正孔輸送層とは、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。

【0090】

上記の代表的な素子構成において、陽極と陰極を除いた層を「有機層」ともいう。

【0091】

(タンデム構造)

また、本発明の有機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。

【0092】

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。

【0093】

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、上記第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もよい。

【0094】

10

20

30

40

50

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。

【0095】

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、公知の材料及び構成を用いることができる。

【0096】

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、 TiO_x 、 VO_x 、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。

10

【0097】

発光ユニット内の好ましい構成としては、例えば上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。

20

【0098】

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。

30

【0099】

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。

【0100】

《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。本発明に用いられる発光層は、本発明で規定する要件を満たしていれば、その構成に特に制限はない。

40

【0101】

発光層の層厚の総和は、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、 $2\text{nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に調整することが好ましく、より好ましくは $2 \sim 500\text{nm}$ の範囲に調整され、更に好ましくは $5 \sim 200\text{nm}$ の範囲に調整される。

【0102】

また、本発明において個々の発光層の層厚としては、 $2\text{nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に調整することが好ましく、より好ましくは $2 \sim 200\text{nm}$ の範囲に調整され、更に好ましくは $3 \sim$

50

150 nmの範囲に調整される。

【0103】

本発明に用いられる発光層は、発光ドーパント（単にドーパントともいう）と、ホスト化合物（発光ホスト、単にホストともいう）とを含有することが好ましい。

【0104】

（1）発光ドーパント

本発明に用いられる発光ドーパントについて説明する。

【0105】

発光ドーパントとしては、リン光発光性ドーパント（リン光ドーパント、リン光性化合物ともいう）と、蛍光発光性ドーパント（蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう）が好ましく用いられる。本発明においては、少なくとも1層の発光層がリン光発光性ドーパントを含有することが好ましい。

10

【0106】

発光層中の発光ドーパントの濃度については、使用される特定のドーパント及びデバイスの必要条件に基づいて、任意に決定することができ、発光層の層厚方向に対し、均一な濃度で含有されていてもよく、また任意の濃度分布を有していてもよい。

【0107】

また、本発明に用いられる発光ドーパントは、複数種を併用して用いてもよく、構造の異なるドーパント同士の組み合わせや、蛍光発光性ドーパントとリン光発光性ドーパントとを組み合わせ用いてもよい。これにより、任意の発光色を得ることができる。

20

【0108】

本発明の有機EL素子や本発明の化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985）の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ（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。

【0109】

本発明においては、1層又は複数層の発光層が、発光色の異なる複数の発光ドーパントを含有し、白色発光を示すことも好ましい。

【0110】

白色を示す発光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。

30

【0111】

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、 1000 cd/m^2 でのCIE 1931表色系における色度が $x = 0.39 \pm 0.09$ 、 $y = 0.38 \pm 0.08$ の領域内にあることが好ましい。

【0112】

（1.1）リン光発光性ドーパント

本発明に用いられるリン光発光性ドーパント（以下、「リン光ドーパント」ともいう）について説明する。

40

【0113】

本発明に用いられるリン光ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、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と定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

【0114】

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ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（0.01以上）が達成されればよい。

50

【0115】

リン光ドーパントの発光は原理としては二種挙げられ、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ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型である。もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光ドーパント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。いずれの場合においても、リン光ドーパント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。

【0116】

本発明において使用できるリン光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。

10

【0117】

本発明に使用できる公知のリン光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。

【0118】

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、米国特許出願公開第2006/835469号明細書、米国特許出願公開第2006/0202194号明細書、米国特許出願公開第2007/0087321号明細書、米国特許出願公開第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2002/015645号、国際公開第2009/000673号、米国特許出願公開第2002/0034656号明細書、米国特許第7332232号明細書、米国特許出願公開第2009/0108737号明細書、米国特許出願公開第2009/0039776号明細書、米国特許第6921915号明細書、米国特許第6687266号明細書、米国特許出願公開第2007/0190359号明細書、米国特許出願公開第2006/0008670号明細書、米国特許出願公開第2009/0165846号明細書、米国特許出願公開第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、米国特許出願公開第2006/0263635号明細書、米国特許出願公開第2003/0138657号明細書、米国特許出願公開第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2005/123873号、国際公開第2007/004380号、国際公開第2006/082742号、米国特許出願公開第2006/0251923号明細書、米国特許出願公開第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、米国特許出願公開第2007/0190359号明細書、米国特許出願公開第2008/0297033号明細書、米国特許第7338722号明細書、米国特許出願公開第2002/0134984号明細書、米国特許第7279704号明細書、

20

30

40

50

米国特許出願公開第2006/098120号明細書、米国特許出願公開第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、米国特許出願公開第2012/228583号明細書、米国特許出願公開第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。

10

【0119】

中でも、好ましいリン光ドーパントとしてはIrを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。更に好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含む錯体が好ましい。

【0120】**(1.2) 蛍光発光性ドーパント**

本発明に用いられる蛍光発光性ドーパント(以下、「蛍光ドーパント」ともいう)について説明する。

【0121】

本発明に用いられる蛍光ドーパントは、励起一重項からの発光が可能な化合物であり、励起一重項からの発光が観測される限り特に限定されない。

20

【0122】

本発明に用いられる蛍光ドーパントとしては、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、ハウ素錯体、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sein誘導体、ローダミン誘導体、ピリリウム誘導体、ペリレン誘導体、ポリチオフエン誘導体、又は希土類錯体系化合物等が挙げられる。

30

【0123】

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

【0124】

遅延蛍光を利用した発光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。

【0125】**(2) ホスト化合物**

本発明に用いられるホスト化合物は、発光層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素子においてそれ自体の発光は実質的に観測されない。

40

【0126】

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。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

【0127】

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発光ドーパントの励起状態エネルギーよりも高いことが好ましい。

【0128】

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

50

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素子の発光を高効率化することができる。

【0129】

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。

【0130】

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つつ、且つ、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(T_g)を有することが好ましい。好ましくはT_gが90以上であり、より好ましくは120以上である。

10

【0131】

ここで、ガラス転移点(T_g)とは、DSC(Differential Scanning Colorimetry: 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(温度)である。

【0132】

本発明の有機EL素子に用いられる、公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0133】

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2003/0175553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、米国特許公開第2005/0238919号明細書、国際公開第2001/039234号、国際出願公開第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。

20

30

40

【0134】

《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。

【0135】

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～

50

5 μm の範囲であり、より好ましくは2 ~ 500 nmであり、更に好ましくは5 ~ 200 nmである。

【0136】

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5 nm ~ 1 μm 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。

【0137】

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 $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

【0138】

電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という）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。

【0139】

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、ジベンゾチオフエン誘導体、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。

【0140】

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romo - 8 - キノリノール）アルミニウム、トリス（2 - メチル - 8 - キノリノール）アルミニウム、トリス（5 - メチル - 8 - キノリノール）アルミニウム、ビス（8 - キノリノール）亜鉛（Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga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。

【0141】

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。

【0142】

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。

【0143】

本発明に用いられる電子輸送層においては、電子輸送層にドーパ材をゲスト材料としてドーピングして、n性の高い（電子リッチ）電子輸送層を形成してもよい。ドーパ材としては、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

10

20

30

40

50

ものが挙げられる。

【0144】

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。

【0145】

米国特許第6528187号明細書、米国特許第7230107号明細書、米国特許出願公開第2005/0025993号明細書、米国特許出願公開第2004/0036077号明細書、米国特許出願公開第2009/0115316号明細書、米国特許出願公開第2009/0101870号明細書、米国特許出願公開第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、米国特許出願公開第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2006-156445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。

10

20

【0146】

本発明における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。

30

【0147】

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。

【0148】

《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。

【0149】

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。

40

【0150】

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。

【0151】

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。

【0152】

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。

50

【 0 1 5 3 】

《 電子注入層 》

本発明に用いられる電子注入層（「陰極バッファ層」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。

【 0 1 5 4 】

本発明において電子注入層は必要に応じて設け、上記の如く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。

【 0 1 5 5 】

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。

10

【 0 1 5 6 】

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（Li q）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。

20

【 0 1 5 7 】

また、上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。

【 0 1 5 8 】

《 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。

【 0 1 5 9 】

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5nm～200nmである。

30

【 0 1 6 0 】

正孔輸送層に用いられる材料（以下、正孔輸送材料という）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。

【 0 1 6 1 】

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、ポリアリーラルカン誘導体、トリアアリーラルアミン誘導体、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。

40

【 0 1 6 2 】

トリアアリーラルアミン誘導体としては、NPD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、トリアアリーラ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。

【 0 1 6 3 】

50

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。

【0164】

更に不純物をドーブした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。

【0165】

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。

10

【0166】

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、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。

【0167】

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、上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。

20

【0168】

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)、米国特許出願公開第2003/0162053号明細書、米国特許出願公開第2002/0158242号明細書、米国特許出願公開第2006/0240279号明細書、米国特許出願公開第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、米国特許出願公開第2008/0124572号明細書、米国特許出願公開第2007/0278938号明細書、米国特許出願公開第2008/0106190号明細書、米国特許出願公開第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。

30

40

【0169】

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。

【0170】

《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。

【0171】

50

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。

【0172】

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。

【0173】

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。

【0174】

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。

10

【0175】

《正孔注入層》

本発明に用いられる正孔注入層（「陽極バッファ層」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。

【0176】

本発明において正孔注入層は必要に応じて設け、上記の如く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。

20

【0177】

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。

【0178】

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。

30

【0179】

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。

【0180】

《含有物》

前述した本発明における有機層は、更に他の含有物が含まれていてもよい。

【0181】

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。

40

【0182】

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。

【0183】

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。

【0184】

50

《有機層の形成方法》

本発明に用いられる有機層（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。

【0185】

本発明に用いられる有機層の形成方法は、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。

10

【0186】

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・プロジェクト法）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・ロール方式に対して適性の高い方法が好ましい。

【0187】

本発明に係る有機EL材料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、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の有機溶媒を用いることができる。

20

【0188】

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。

【0189】

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、一般にポート加熱温度50～450、真空度 10^{-6} ～ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300、厚さ0.1 nm～5 μm、好ましくは5～200 nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

30

【0190】

本発明に用いられる有機層の形成は、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。

【0191】

《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上、好ましくは4.5 V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 （ 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。

40

【0192】

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、又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。

50

【0193】

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 / 以下が好ましい。

【0194】

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。

【0195】

《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。

10

20

【0196】

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 / 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。

【0197】

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。

【0198】

また、陰極に上記金属を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。

30

【0199】

《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。

40

【0200】

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

50

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、アトロン（商品名ＪＳＲ社製）若しくはアペル（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が挙げられる。

【０２０１】

樹脂フィルムの表面には、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く、ＪＩＳ Ｋ ７１２９ - １９９２に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ 25 ± 0.5 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、ＪＩＳ Ｋ ７１２６ - １９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

10

【０２０２】

バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、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。

【０２０３】

バリア膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマＣＶＤ法、レーザーＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、コーティング法等を用いることができるが、特開２００４ - ６８１４３号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

20

【０２０４】

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。

【０２０５】

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、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。

30

【０２０６】

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。

【０２０７】

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。

【０２０８】

《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。

40

【０２０９】

封止部材として具体的には、ガラス板、ポリマー板、金属板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれ

50

る一種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

【0210】

本発明においては、有機EL素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。更には、ポリマーフィルムはJIS K 7126 - 1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、JIS K 7129 - 1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度(25 ± 0.5 、相対湿度(90 ± 2)%)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

【0211】

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。

10

【0212】

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。

【0213】

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。

20

【0214】

また、有機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。

【0215】

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、分子線エビタキシー法、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。

30

【0216】

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。

40

【0217】

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。

【0218】

50

《保護膜、保護板》

有機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、金属板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。

【0219】

《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。

10

【0220】

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2001-202827号公報）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法（特開平11-283751号公報）等が挙げられる。

20

【0221】

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。

30

【0222】

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。

【0223】

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。

【0224】

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。

40

【0225】

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。

【0226】

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

50

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。

【0227】

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。

【0228】

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。

【0229】

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 $1/2 \sim 3$ 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。

【0230】

《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。

【0231】

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二次元に配列する。一辺は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 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。

【0232】

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 $50 \mu\text{m}$ の 状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であっても良い。

【0233】

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）等を用いることができる。

【0234】

《用途》

本発明の有機EL素子は、表示装置、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。

【0235】

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く、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。

【0236】

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

10

20

30

40

50

プリンティング法等でパターンングを施してもよい。パターンングする場合は、電極のみをパターンングしてもよいし、電極と発光層をパターンングしてもよいし、素子全層をパターンングしてもよく、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。

【0237】

《表示装置》

発明の有機EL素子を具備した、本発明の表示装置の一態様について説明する。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。

【0238】

図1は、本発明の有機EL素子を具備した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1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。

10

【0239】

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。

【0240】

図2は、図1に記載の表示部Aの模式図である。

【0241】

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。

20

【0242】

表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

【0243】

図2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)。

【0244】

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。

30

【0245】

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。

【0246】

《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。

【0247】

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300 μ m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(東亜合成社製ラックストラック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3、図4に示すような照明装置を形成することができる。

40

【0248】

図3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102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。)

【0249】

50

図4は、照明装置の断面図を示し、図4において、105は陰極、106は有機EL層、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。

【実施例】

【0250】

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「体積%」を表す。また、表1及び表2の本発明の有機EL素子で使用したホスト化合物の番号は、前記した一般式(1)～(4)で表される化合物の具体例の番号に対応する。

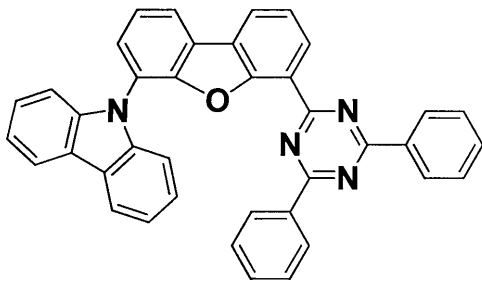
【0251】

《実施例に用いた化合物》

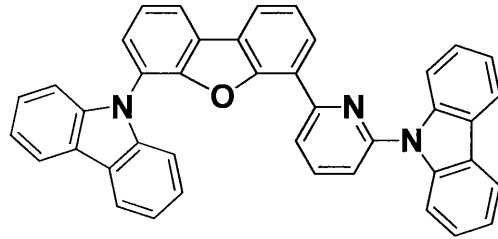
【0252】

【化20】

比較化合物1



比較化合物2

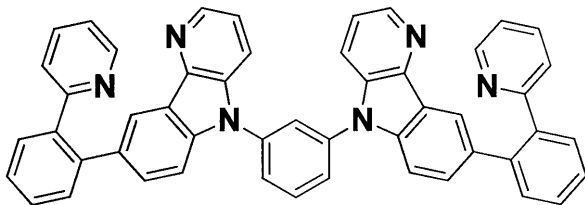


10

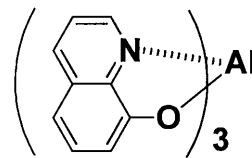
国際公開第2015/14435号記載化合物

国際公開第2013/35275号記載化合物

ET-1

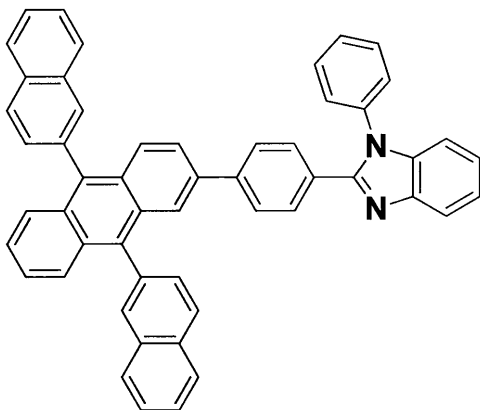


ET-2

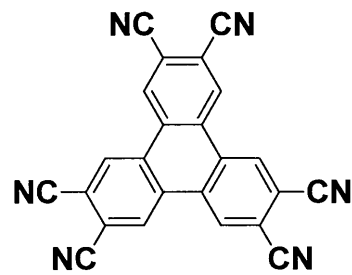


20

ET-3



HI-1



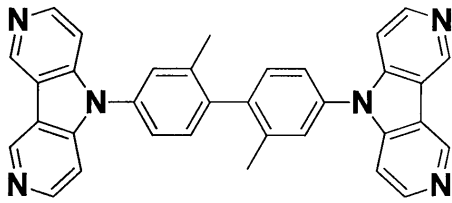
30

40

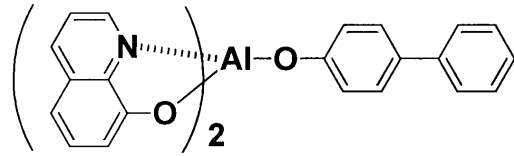
【0253】

【化 2 1】

HB-1

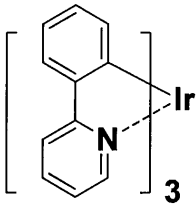


HB-2

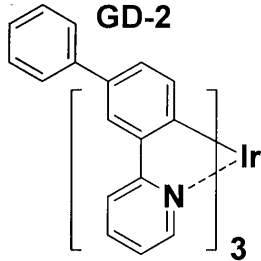


10

GD-1

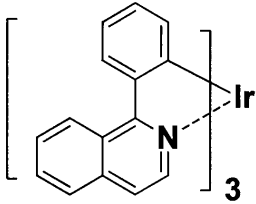


GD-2

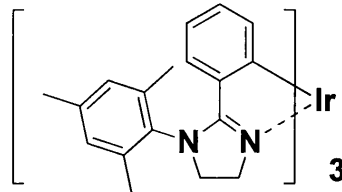


20

RD-1

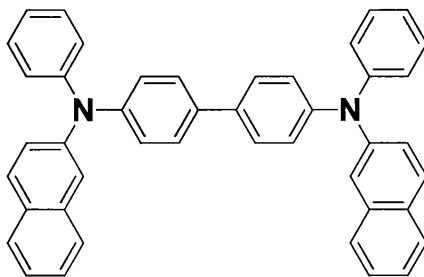


BD-1



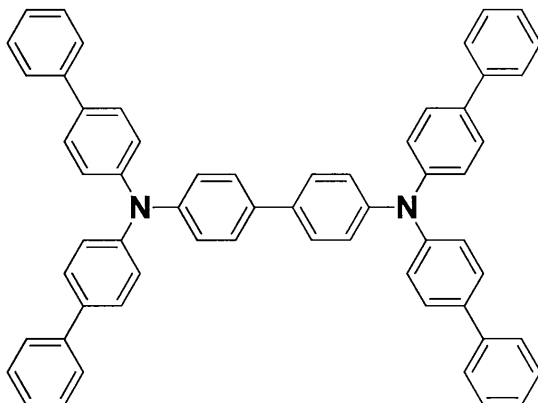
30

HT-1



40

HT-4



【 0 2 5 4 】

50

〔実施例 1〕

《有機 EL 素子の作製》

(1) 有機 EL 素子 101 の作製

50 mm × 50 mm、厚さ 0.7 mm 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 150 nm の厚さで製膜し、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。

【0255】

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ゲステン製を用いた。

10

【0256】

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 0.1 nm/秒で ITO 透明電極上に蒸着し、層厚 15 nm の正孔注入層を形成した。

【0257】

次いで、HT-1 を蒸着速度 0.1 nm/秒で蒸着し、層厚 30 nm の正孔輸送層を形成した。

【0258】

次いで、比較のホスト化合物である比較化合物 1 と GD-1 の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度 0.1 nm/秒、0.010 nm/秒で前記正孔輸送層上に共蒸着し、層厚 40 nm の発光層を形成した。

20

【0259】

次いで、HB-1 を蒸着速度 0.1 nm/秒で蒸着し、層厚 5 nm の第一電子輸送層を形成した。

【0260】

更にその上に、ET-1 を蒸着速度 0.1 nm/秒で蒸着し、層厚 45 nm の第二電子輸送層を形成した。

【0261】

その後、フッ化リチウムを厚さ 0.5 nm になるよう蒸着した後に、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成し、有機 EL 素子 101 を作製した。

30

【0262】

作製後、有機 EL 素子 101 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 300 μm 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 (東亜合成社製ラックストラック 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 3 及び図 4 に示すような構成の照明装置を作製し、これをサンプルとした。

【0263】

《有機 EL 素子 102 ~ 116 の作製》

有機 EL 素子 101 の作製において、ホスト化合物を表 1 に記載の化合物に変更した。それ以外は同様にして、有機 EL 素子 102 ~ 116 を作製した。作製後、同様に図 3 及び図 4 に示すような構成の照明装置を作製し、これをサンプルとした。

40

【0264】

《有機 EL 素子 101 ~ 116 の評価》

各サンプルについて下記の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0265】

【表 1】

有機 EL 素子 No	ホスト化合物	外部取出し量子効率 (相対値)	半減寿命 (相対値)	高温保存安定性 (相対値)	備考
101	比較化合物 1	100	100	100	比較例
102	比較化合物 2	97	98	99	比較例
103	1	133	175	160	本発明
104	3	144	200	201	本発明
105	7	125	145	140	本発明
106	15	125	159	150	本発明
107	21	136	174	160	本発明
108	23	143	200	203	本発明
109	29	115	120	116	本発明
110	41	135	170	162	本発明
111	43	145	202	200	本発明
112	47	124	143	139	本発明
113	20	125	159	150	本発明
114	57	120	143	139	本発明
115	58	121	143	139	本発明
116	9	115	120	116	本発明

10

20

【0266】

(1) 外部取り出し量子効率

有機 EL 素子を室温 (約 23)、 2.5 mA/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 (L_0) [cd/m^2] を測定することにより、外部取り出し量子効率 () を算出した。

【0267】

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有機 EL 素子 101 を 100 とする相対値で表した。値が大きいほうが発光効率に優れていることを示す。

【0268】

(2) 半減寿命

有機 EL 素子を初期輝度 4000 cd/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、半減寿命は有機 EL 素子 101 を 100 とする相対値で表した。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。

30

【0269】

(3) 高温保存安定性

有機 EL 素子を高温条件下 (約 50 ± 5) の恒温槽に入れ、上記 (2) 半減寿命の測定法と同条件で半減寿命の評価を行い、下記式を用いて耐熱性を算出した。

【0270】

$$\text{耐熱性 (\%)} = (\text{高温条件下での半減寿命}) / (\text{室温での半減寿命}) \times 100$$

表 1 には有機 EL 素子 101 を 100 とする相対値で表した。耐熱性の値が大きいほうが比較に対して温度変化に対する耐久性が高い、つまり高温保存安定性が優れていることを示す。

40

【0271】

表 1 より、本発明の有機 EL 素子 103 ~ 116 は比較の有機 EL 素子 101 及び 102 に比べ、外部取り出し量子効率、半減寿命及び高温保存安定性に優れていることが分かった。

【0272】

〔実施例 2〕

50

《有機EL素子の作製》

(1) 有機EL素子201の作製

50 mm × 50 mm、厚さ0.7 mmのガラス基板の上に、陽極としてITO（インジウム・スズ酸化物）を120 nmの厚さで製膜し、パターンニングを行った後、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。

【0273】

この透明支持基板の上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron PA14083)を純水で70%に希釈した溶液を用い、3000 rpm、30秒の条件でスピ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20 nmの正孔注入層を設けた。

10

【0274】

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。

【0275】

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ゲステン製を用いた。

【0276】

真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、HT-4の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1 nm/秒で正孔注入層上に蒸着し、層厚20 nmの正孔輸送層を形成した。

20

【0277】

次いで、比較のホスト化合物である比較化合物1とGD-2の入った抵抗加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.1 nm/秒、0.010 nm/秒で前記正孔輸送層上に共蒸着し、層厚40 nmの発光層を形成した。

【0278】

次いで、HB-1を蒸着速度0.1 nm/秒で蒸着し、層厚5 nmの第一電子輸送層を形成した。

【0279】

更にその上に、ET-3を蒸着速度0.1 nm/秒で蒸着し、層厚30 nmの第二電子輸送層を形成した。

30

【0280】

その後、フッ化リチウムを厚さ0.5 nmになるよう蒸着した後に、アルミニウム100 nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子201を作製した。

【0281】

作製後、有機EL素子201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300 μm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(東亜合成社製ラックストラック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3及び図4に示すような構成の照明装置を作製し、これをサンプルとした。

40

【0282】

《有機EL素子202～212の作製》

有機EL素子201の作製において、ホスト化合物を表2に記載のホスト化合物に変更した。それ以外は同様にして、有機EL素子202～212を作製した。作製後、同様に図3及び図4に示すような構成からなる照明装置を作製し、これをサンプルとした。

【0283】

《有機EL素子201～212の評価》

各サンプルについて下記の評価を行った。

50

【0284】

外部取り出し量子効率、半減寿命、高温保存安定性評価については、実施例1と同様の方法で評価し、有機EL素子201の各特性値を100とする相対値で表した。

【0285】

評価結果を表2に示す。

【0286】

【表2】

有機EL素子 No	ホスト化合物	外部取り出し量子効率 (相対値)	半減寿命 (相対値)	高温保存安定性 (相対値)	備考
201	比較化合物1	100	100	100	比較例
202	比較化合物2	97	98	99	比較例
203	2	135	173	161	本発明
204	4	145	201	201	本発明
205	8	124	146	140	本発明
206	16	125	150	150	本発明
207	22	134	175	160	本発明
208	23	144	201	202	本発明
209	30	114	121	116	本発明
210	42	134	170	162	本発明
211	44	144	203	200	本発明
212	48	123	142	139	本発明

【0287】

表2より、本発明の有機EL素子203～212は比較の有機EL素子201及び202に比べ、外部取り出し量子効率、半減寿命及び高温保存安定性に優れていることが分かる。

【0288】

〔実施例3〕

《フルカラー表示装置の作製》

(1) 青色発光素子の作製

《有機EL素子301の作製》

100mm×100mm×1.1mmのガラス基板の上に、陽極としてITO（インジウム・スズ酸化物）を厚さ100nm製膜した基板（NHテクノグラス社製NA45）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。

【0289】

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、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにHT-1を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにホスト化合物としてmCP（1,3-ビス-Nカルバゾリルベンゼン）を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにHB-2を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに発光ドーパントとしてBD-1を100mg入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ポートにET-2を200mg入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

【0290】

次に、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、HT-1の入った前記モリブデン製抵抗加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、層厚40nmの正孔輸送層を設けた。

更に、mCP（1,3-ビス-Nカルバゾリルベンゼン）とBD-1の入った前記モリブデン製抵抗加熱ポートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.2nm/秒、0.012nm/秒で、前記正孔輸送層上に共蒸着して、厚さ40nmの発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温とした。

【0291】

更に、HB-2の入った前記モリブデン製抵抗加熱ポートを通电して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で、前記発光層上に蒸着して、厚さ10nmの正孔阻止層を設けた。

【0292】

更に、ET-2の入った前記抵抗加熱ポートを通电して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で、前記正孔阻止層上に蒸着して、厚さ40nmの電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温とした。

【0293】

引き続きフッ化リチウム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301を作製した。

10

【0294】

作製後、有機EL素子301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（東亜合成社製ラックストラック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3及び図4に示すような構成の照明装置を構成し、これをサンプルとした。

【0295】

(2) 緑色発光素子の作製

実施例2の有機EL素子208を緑色発光素子として用いた。

【0296】

(3) 赤色発光素子の作製

《有機EL素子302の作製》

緑色発光素子である実施例2の有機EL素子208において、発光ドーパントをGD-2からRD-1に変更した。それ以外は青色発光素子301と同様にして、赤色発光素子である有機EL素子302を作製した。

20

【0297】

(4) 表示装置の作製

上記で作製した赤色、緑色、青色発光有機EL素子を同一基板上に並列配置し、図1に記載のような形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。

【0298】

図2には、作製した前記表示装置の表示部Aの模式図のみを示した。

30

【0299】

図2に示すとおり、表示部Aは同一基板上に複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と並列配置した複数の画素3（発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等）とを有している。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）。

【0300】

複数の画素3は、それぞれの発光色に対応した有機EL素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、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。このように赤、緑、青の画素3を適宜、並列配置することによって、フルカラー表示装置を作製した。

40

【0301】

得られたフルカラーの表示装置は、駆動することにより、輝度が高く、高耐久性を有し、且つ高温時での保存性に優れたフルカラー動画表示が得られることが確認できた。

【符号の説明】

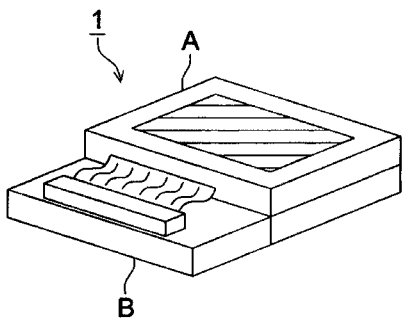
【0302】

- 1 ディスプレイ
- 3 画素

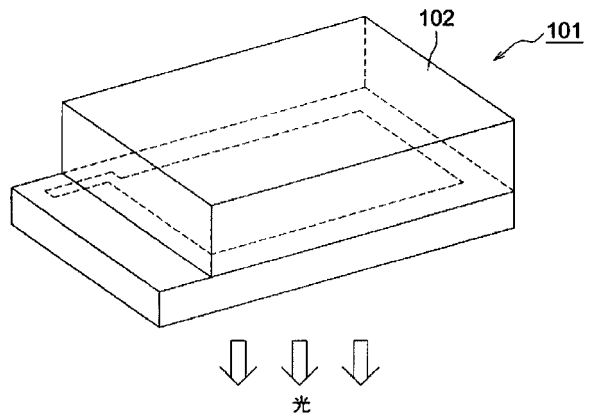
50

- 5 走査線
- 6 データ線
- A 表示部
- B 制御部
- 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

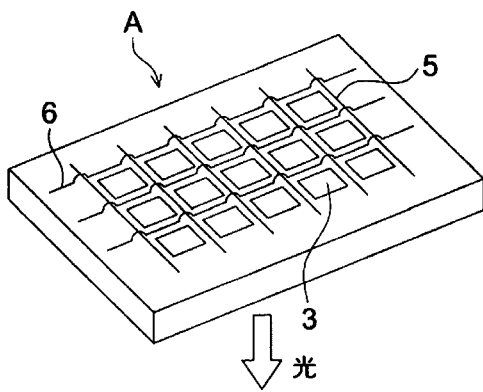
【図1】



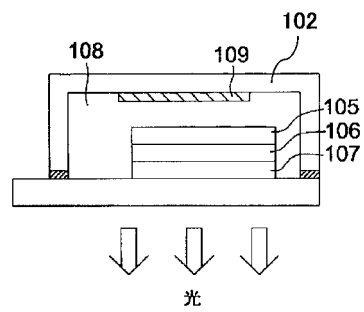
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
G 0 9 F	9/30	(2006.01)	C 0 9 K 11/06 6 6 0	
			G 0 9 F 9/30 3 6 5	

(72)発明者 玉木 継吾
 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

(72)発明者 牧島 幸宏
 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

(72)発明者 大久保 公彦
 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

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC21 CC24 DD53 DD59 DD64 DD67
 DD68 DD69
 4C063 AA03 BB02 CC29 CC43 CC76 CC94 DD08 EE10
 5C094 AA10 AA33 AA37 BA27 CA19 FB01 FB20