(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年1 月11 日 (11.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/004563 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313100

(22) 国際出願日: 2006 年6 月30 日 (30.06.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-197940 2005 年7 月6 日 (06.07.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松浦 正英 (MATSUURA, Masahide) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 長島 英明 (NAGASHIMA, Hideaki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 池田 秀嗣 (IKEDA, Hidetsugu) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 中村 浩昭 (NAKAMURA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP).

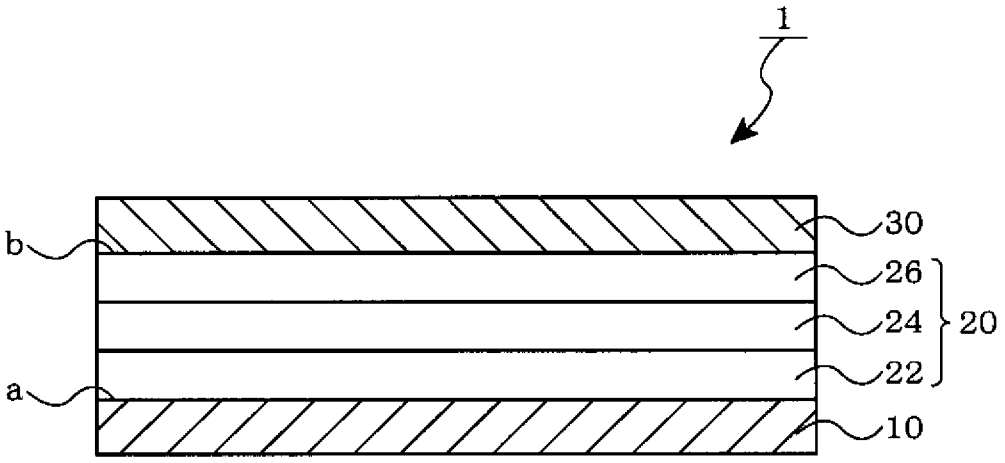
(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目２６番 芝信神田ビル３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title:** ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) **Abstract:** Disclosed is an organic electroluminescent device (1) comprising an anode (10), a cathode (30), and a light-emitting layer (20) arranged between the anode (10) and the cathode (30) and composed of an anode-side region (22), an inner region (24) and a cathode-side region (26). The regions (22, 24, 26) respectively contain a host compound composed of an organic material and a dopant composed of a metal complex of a heavy metal and having luminescence of triplet contribution. The dopant concentration of the inner region (24) is higher than the dopant concentrations of the anode-side region (22) and the cathode-side region (26).

(57) 要約: 陽極（１０）及び陰極（３０）と、陽極（１０）及び陰極（３０）の間に、陽極側領域（２２）、内部領域（２４）及び陰極側領域（２６）からなる発光層（２０）を有し、各領域（２２），（２４），（２６）が、有機材料からなるホスト化合物と、重金属を有する金属錯体からなる三重項寄与の発光性能を有するドーパントとを含有し、内部領域（２４）のドーパント濃度が、陽極側領域（２２）及び陰極側領域（２４）のドーパント濃度より、高い有機エレクトロルミネッセンス素子(１)。

WO 2007/004563 A1

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

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関し、さらに詳しくは、高効率な有機EL素子に関するものである。

背景技術

[0002] 有機物質を使用した有機EL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子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EL素子は、発光層及び該層を挟んだ一対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、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。発光は、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態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] 従来の有機EL素子の構成としては、様々なものが知られているが、例えば、特許文献1には、ITO(インジウムチンオキシド)／正孔輸送層／発光層／陰極の素子構成の有機EL素子が開示されている。さらに、正孔輸送層の材料として、芳香族第三級アミンを用いることが開示されており、この素子構成により、20V以下の印加電圧で数百cd／m^2の高輝度が可能となった。

[0004] さらに、非特許文献1には、りん光性発光ドーパントであるイリジウム錯体を発光層にドーパントとして用いることにより、輝度数百cd／m^2以下で、発光効率が約40ルーメン／W以上であることが報告されている。

しかし、このようなりん光型有機EL素子の多くは、緑色系又は赤色系の発光であり、多色化、さらには、青色発光の高効率化が問題とされている。特に、青色系では、発光量子効率5%以上の素子構成が少ないという問題があった。

[0005] また、有機EL素子をフラットパネルディスプレイ等へ応用する場合、発光効率を改善し、低消費電力化することが求められているが、非特許文献1の素子構成では、発光輝度向上とともに、発光効率が著しく低下するという欠点を有しており、そのためフラットパネルディスプレイの消費電力が低下しないという問題があった。

[0006] 尚、有機EL素子の発光層において濃度勾配を利用した技術として、特許文献2がある。特許文献2の実施例1と比較例1に重金属錯体Irppyを用いた有機EL素子の記載がある。しかし、この実施例1の素子は、錯体を含有する発光層以外の部位もドーピング又は混合層を用いた構成であり、外部量子収率が15%から16%とわずか1%しか上昇していない。さらに、特許文献2ではIrppy即ち発光が緑域への適応のみが記載されており、青色発光、特に重金属錯体を用いた有機EL素子は記載されていない。

[0007] また、特許文献3にも濃度勾配による性能向上の技術が記載されている。しかし、これは、発光層の陽極側と陰極側で単調に濃度勾配を持たせる技術である。

[0008] 特許文献1:特開昭63－295695号公報

特許文献2:特開2005－100767号公報

特許文献3:US2005／0046337A1

非特許文献1:T. Tsutsui. et. al. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38(1999)pp. L1502－L1504

[0009] 本発明の目的は、高電流効率又は高発光効率の有機EL素子、特に青色発光の有機EL素子を提供することである。

発明の開示

[0010] 発光層に用いるドーパントは、発光層内への電荷注入性及び発光性が求められる。本発明者らは、りん光発光型有機EL素子において、この両特性を分離させることによる発光性能の向上を鋭意検討した結果、電荷注入性に優れたドーパント濃度域と発光性に優れたドーパント濃度域があり、これらの濃度域を分離して含有することにより、発光特性を向上させ、より高性能な素子ができることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] 本発明によれば、以下の有機EL素子が提供される。

1. 陽極及び陰極と、

前記陽極及び陰極の間に、陽極側領域、内部領域及び陰極側領域からなる発光層を有し、

前記各領域が、有機材料からなるホスト化合物と、重金属を有する金属錯体からな

る三重項寄与の発光性能を有するドーパントとを含有し、

前記内部領域のドーパント濃度が、前記陽極側領域及び陰極側領域のドーパント濃度より、高い有機エレクトロルミネッセンス素子。

2. 前記金属錯体の三重項エネルギーギャップが、2. 65eV以上である1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. 前記陽極側領域のドーパント濃度と、前記陰極側領域のドーパント濃度が異なる1又は2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4. 前記陰極側領域のドーパント濃度が、前記陽極側領域のドーパント濃度より、高い3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. 前記内部領域のドーパント濃度が、30重量%以下である1乃至4のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. 前記内部領域のドーパント濃度と、前記陽極側領域又は陰極側領域のドーパント濃度のうち低いドーパント濃度との差が、3重量%～15重量%である1乃至5のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 前記陽極側領域、前記内部領域及び前記陰極側領域の間におけるドーパント濃度の変化が、不連続である1乃至6のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 前記陽極側領域及び陰極側領域が、それぞれ前記陽極又は陰極の界面から5nm以上までの領域である1乃至7のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. さらに、前記発光層と前記陽極の間に正孔輸送層を、又は前記発光層と前記陰極の間に電子輸送層を有し、前記陽極側領域及び陰極側領域が、それぞれ前記正孔輸送層又は電子輸送層と、発光層との界面から5nm以上までの領域である1乃至7のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 前記素子が、350nm以上450nm以下の波長成分を含む光を発する1乃至9記載のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0012] 本発明によれば、高電流効率又は高発光効率の有機EL素子、特に青色発光の有機EL素子が提供できる。

[0013] 本発明では、発光層内全域での平均濃度が、従来の均一濃度の発光層の平均濃度より低くても、従来の素子よりも高効率であり、この結果、錯体の消費を抑えた形態での高効率化を実現した。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明に係る有機EL素子の一実施形態を示す断面図である。

[図2]三重項エネルギーギャップの求め方を説明するための光励起発光スペクトルを示す図である。

[図3]本発明に係る有機EL素子の他の実施形態を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。

図1は、本発明に係る有機EL素子の一実施形態を示す断面図である。

この有機EL素子1は、陽極10、発光層20及び陰極30からなり、発光層20は、層状の陽極側領域22、内部領域24及び陰極側領域26からなる。

[0016] 発光層20全体の膜厚は通常15nm～500nmである。各領域22，24，26の膜厚は、好ましくは5nm以上であり、さらに好ましくは5nm～100nm、より好ましくは5nm～30nmである。面発光として機能させるには層として連続性のある膜が必要であるが、5nm未満ではこの機構を持つことができず、発光性能が不均一性となる場合がある。陽極側領域22及び陰極側領域24は、それぞれ陽極10及び陰極30の界面a，bから5nm以上までの領域であることが好ましい。

[0017] 各領域22，24，26は、それぞれ有機材料からなるホスト化合物と、重金属を有する金属錯体からなる三重項寄与の発光性能を有するドーパントとを含有する。好ましくは、金属錯体の三重項エネルギーギャップは2．65eV以上である。

本発明において、発光層とは、上記のドーパントを含有している有機層である。

[0018] 具体的には、この実施形態では、内部領域24のドーパント濃度は、陽極側領域のドーパント濃度及び陰極側領域のドーパント濃度より高い。ここで各領域のドーパント濃度は、各領域における平均ドーパント濃度である。内部領域のドーパント濃度は、陽極側領域及び陰極側領域のドーパント濃度より、好ましくは2重量%以上、より好ましくは4重量%以上高い

[0019] 陽極側領域22のドーパント濃度と、陰極側領域26のドーパント濃度は同一でも異なってもよい。異なる場合、1重量%以上、異なってよい。

異なるときは、電荷注入性を改善するため、陰極側領域26のドーパント濃度が、陽極側領域24のドーパント濃度より、高いほうが好ましい。

[0020] 各領域22，24，26のドーパント濃度は、好ましくは0．1～30重量%、より好ましくは、0．1～20重量%である。通常、陽極側領域22と陰極側領域26は1重量%～15重量%、内部領域24は5重量%～30重量%であり、好ましくは陽極側領域22と陰極側領域26は3重量%～10重量%、内部領域24は8重量%～20重量%である。

[0021] また、内部領域24と、陽極側領域22及び陰極側領域26とのドーパント濃度差は、陽極側領域22又は陰極側領域26のドーパント濃度のうち低いドーパント濃度との差が3重量%～15重量%であることが好ましい。

[0022] さらに、陽極側領域22、内部領域24及び陰極側領域26の間におけるドーパント濃度の変化が、不連続であることが好ましい。不連続とは、好ましくは、二つの領域間の界面において、ドーパント濃度が連続しないで3重量%以上／10Å(10Å離れた2点間で3重量%以上の差異があること)変化することである。

[0023] ドーパントは、重金属を有する金属錯体からなる。好ましくは金属錯体の三重項エネルギーギャップは2．65eV以上である。即ち、本発明の有機EL素子はりん光型有機EL素子である。さらに好ましくは、有機EL素子1は、緑から青系の光を発する。この場合、「緑から青系発光」を三重項発光が寄与することにより、高効率な発光が実現する。緑から青系光は、少なくとも約420～530nmにピーク波長を有する。

[0024] 三重項エネルギーギャップ(Eg^T)は、77Kで金属錯体の光励起発光スペクトルを測定し、その最短波長値から算出できる。

本発明では、図2に示すように、波長「λo」のエネルギーを換算して、Eg^Tを求める。図2に示す光励起発光スペクトルの短波長側成分で接線を引き、λoを決定する。このλoの値を元に、換算式Eg^T(eV)＝1239．85／λoにより、Eg^T値を決定する。

[0025] 例えば、三重項エネルギーギャップ(Eg^T)は公知のりん光測定法(例えば、「光化学の世界」(日本化学会編・1993)50頁付近の記載方法)により測定できる。具体的には、有機材料を溶媒に溶解(試料10μmol／リットルEPA(ジエチルエーテル:イ

ソペンタン:エタノール＝5:5:2(容積比))し、りん光測定用試料とする。石英セルへ入れた試料を77Kに冷却、励起光を照射し、該りん光を波長に対し、測定する。図2に示すように、りん光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、該波長値(λo)をエネルギー値に換算した値をEg^Tとする。

[0026] 好ましくは、素子1は、350nm以上450nm以下の波長成分を含む光を発する。350nm以上450nm以下の波長成分を含む光を発すると、色度面において青色化することができる。

[0027] 図3は、本発明に係る有機EL素子の他の実施形態を示す断面図である。

この有機EL素子2は、発光層20と陽極10の間に正孔輸送層40を、発光層20と陰極30の間に電子輸送層50を有する他は、前記実施形態と同じである。正孔輸送層40と電子輸送層50により、より発光層への電荷注入性が改善され、高電流効率(L/J効率)化できる。

[0028] この他、本発明の有機EL素子は他の介在層を含むことでき、例えば以下の構成をとることができる。

(1)陽極/正孔輸送層/発光層/陰極

(2)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/陰極

(3)陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

(4)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

[0029] 上記(3)又は(4)の構成が好ましい。基板上、この順序で又はこの逆の順序で積層する。尚、発光層からの発光を効率よく取り出すために、陽極及び陰極の少なくとも一方は透明又は半透明物質により形成することが好ましい。

本実施形態において、陽極側領域22及び陰極側領域24は、それぞれ正孔輸送層40又は電子輸送層50と、発光層20との界面から5nm以上までの領域であることが好ましい。

[0030] 有機EL素子1の各層10～40の成膜法は特に限定されず、従来の有機EL素子を製造する方法を用いて製造できる。具体的には、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法等により形成することができる。

真空蒸着法では、発光層のホスト化合物の成膜速度とドーパントの成膜速度の調

整により濃度を決定できる。

キャスト法、塗布法、スピンコート法等の湿式成膜の場合は、成膜溶液へのホスト化合物とドーパントの重量比により発光層中の錯体濃度を決定できる。

[0031] 濃度勾配させる方法として例えば、真空蒸着法では、蒸着温度の変更やシャッターの開閉による成膜速度の変更が挙げられる。また、塗布方法では、その濃度相当のホスト材料と錯体重量を混合したインク溶液により作製できる。さらに、キャスト法では、沈殿速度と乾燥速度のバランスにより濃度勾配のある薄膜を作製できる。濃度勾配はこれらの方法により実現できるが、これらに限定されない。

[0032] 本発明の素子構成においては、正孔障壁が電子障壁より小さく、正孔注入性の方が電子注入性より優れていることから、発光層への電荷注入性の観点から、好ましくは、陰極領域のドーパント濃度が、陽極側領域のドーパント濃度より高い。高濃度域の濃度は均一濃度で素子を作製したときの最高効率を得る濃度とするのが好ましい。

[0033] 特に、発光性ドーパントとホスト化合物のイオン化ポテンシャルの差(ΔIp)が以下の条件を満たし、さらに、各濃度域のいずれの濃度も30重量%以下であると、本発明のように濃度域を変えることによる高効率化が一層有効になる。

$-0.4\mathrm{eV} \leqq \Delta Ip \leqq 0.4\mathrm{eV}$

$\Delta Ip = Ip(\text{ドーパント}) - Ip(\text{ホスト化合物})$

上記式は、前述のように本発明での素子構成の場合、正孔障壁が電子障壁より小さく、正孔注入性の方が電子注入性より優れていることから、特に、電流効率向上の効果が顕著になる条件である。さらに好ましい条件を以下に示す。

$-0.3\mathrm{eV} \leqq \Delta Ip \leqq 0.3\mathrm{eV}$

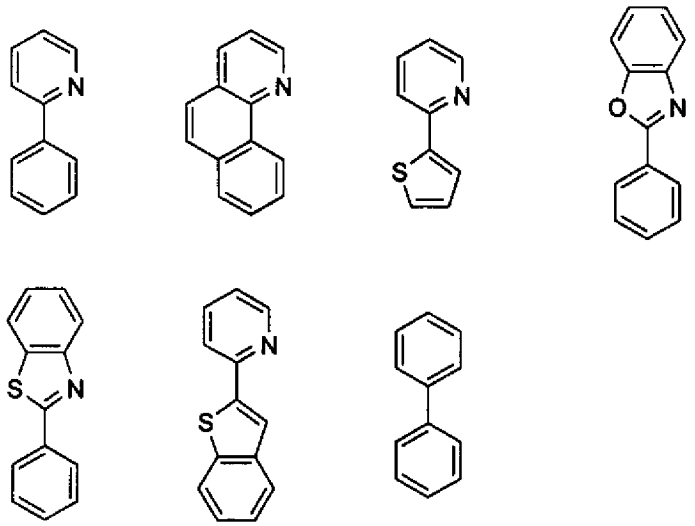
イオン化ポテンシャルは、市販の大気下光電子分光装置AC－1等により測定できる。

[0034] また、青系の場合、特に、三重項からの発光が寄与する場合、ホスト化合物とドーパント化合物の光学エネルギーギャップの差は小さくなる傾向があり、場合によっては、ドーパントの方が広くなる場合もある。特に、重金属錯体の場合、その構造安定性や反応性の観点から、イオン化ポテンシャルがホスト化合物より大きくなる場合があ

る。即ち、発光層内での正孔を止める(溜める)機能が弱くなることがある。このような正孔の溜め込み効果を向上するため、正孔輸送層を有する構成の場合、発光層と陽極の間に、該正孔輸送層とホスト材料の混合層を設ける、又は、非発光性ドーパントを用いることが好ましく、その結果発光安定性が向上する。

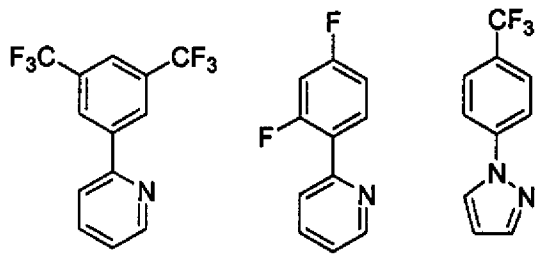
[0035] 本発明のドーパントの重金属としては、例えば、Ir、Pt、Pd、Ru、Rh、Mo又はReが挙げられる。配位子としては、例えば、C, Nが金属に配位又は結合する配位子(CN配位子)があり、具体的には、以下の配位子を例示できる。

[化1]



[0036] 好ましくは、配位子はフッ素原子を有する。例えば、以下の配位子が挙げられる。

[化2]



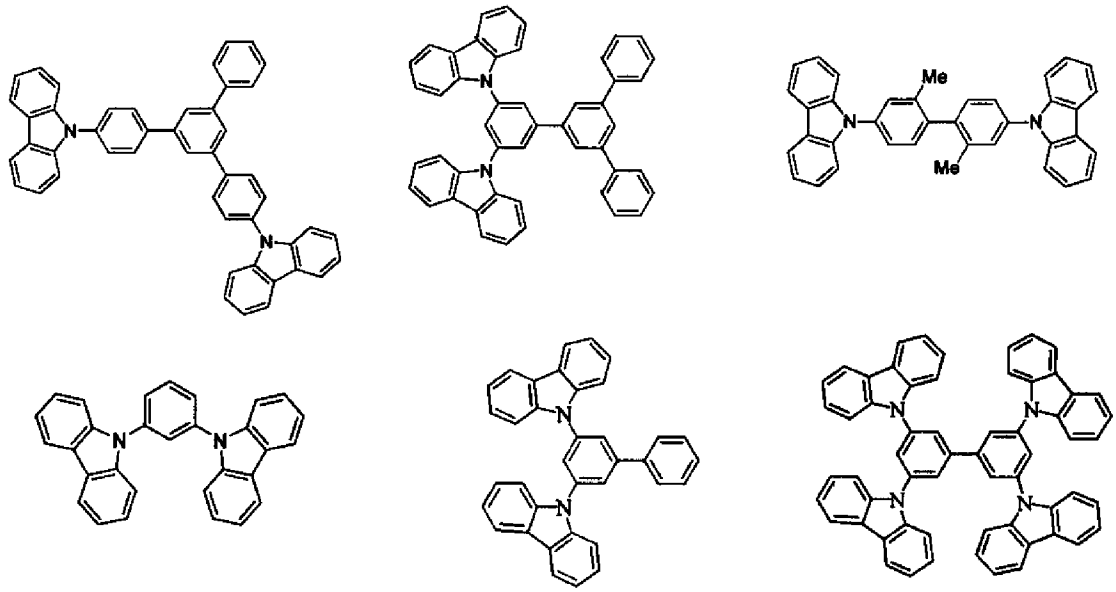
[0037] 発光層のホスト化合物としては、例えば、アミン誘導体、カルバゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系及びベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物又はスチリル系化合物等の薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。

[0038] 好ましいホスト化合物は、少なくとも一つカルバゾリル基を有する有機化合物、具体的には、特願2003－387855やUS6863997B2に挙げられる化合物群である。好ましい構造骨格として、US6863997B2のクレーム1，11記載の骨格が挙げられる。より好ましい化合物としては、US6863997B2のクレーム24，26記載の化合物が挙げられる。

[0039] また、ホスト化合物の3重項準位エネルギーは、ドーパントの3重項準位エネルギーよりも大きいことが好ましい。このような関係により、ホスト化合物のエネルギーが効率よくドーパントへ移動し、発光効率がより向上する。

ホスト化合物の具体的例として、以下のカルバゾリル基含有化合物が挙げられる。

[化3]



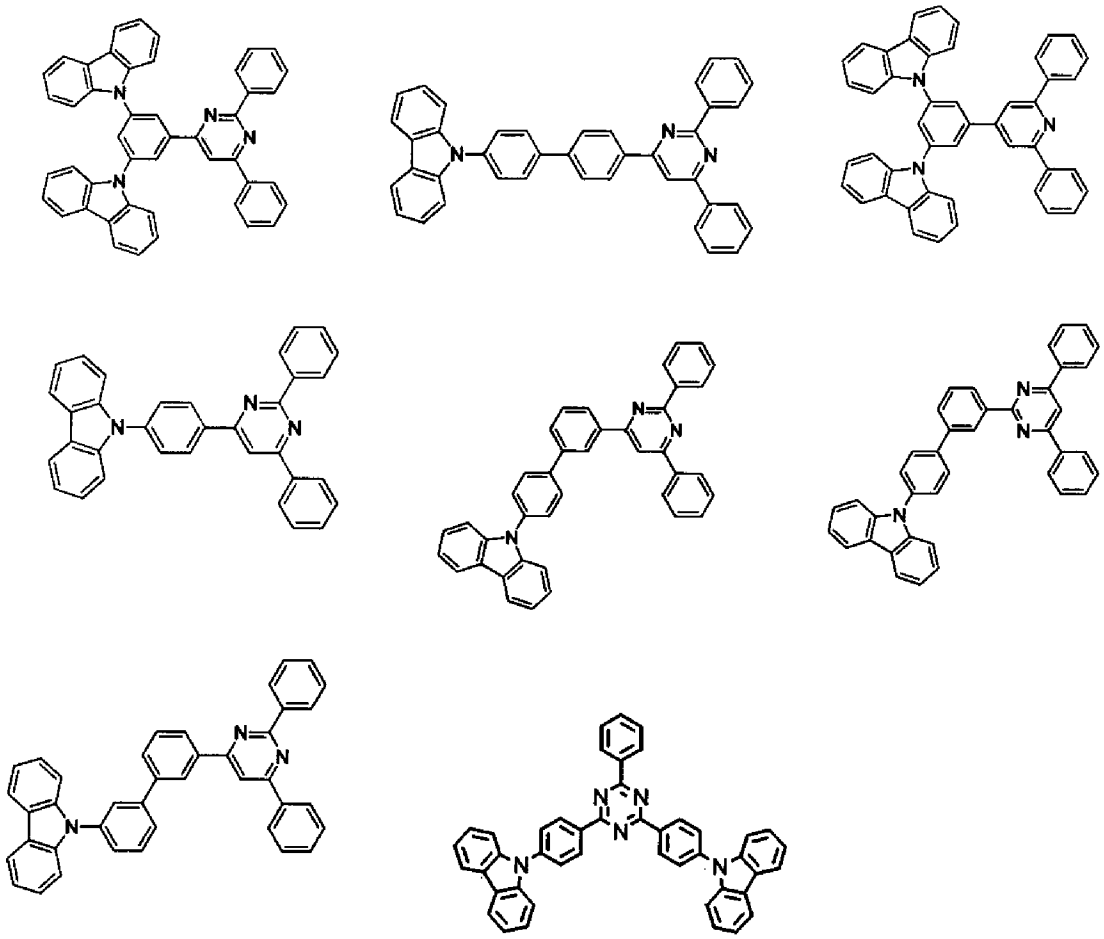
（Meはメチル基である。）

[0040] 正孔注入層や正孔輸送層用材料は、特に制限はなく、従来の有機EL素子に用いられる公知の有機材料を使用できる。具体的には、アミン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシランやアミリン共重合体等が挙げられる。

[0041] また、電子輸送層や電子注入層用材料として、ヘテロ環及びカルバゾリル基含有化合物や従来から用いられているアルミキレート錯体等が挙げられる。特に好ましくは特願2002－299810、特願2004－064004記載の化合物が挙げられる。

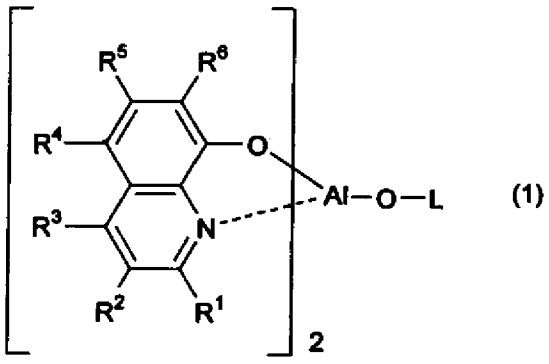
[0042] ヘテロ環及びカルバゾリル基含有化合物として、以下の化合物を例示できる。

[化4]



[0043] また、アルミキレート錯体として、下記式(1)の化合物を例示できる。

[化5]

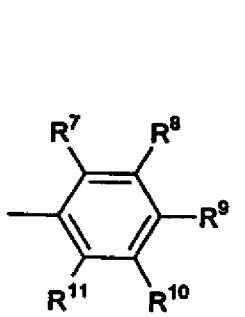


(1)

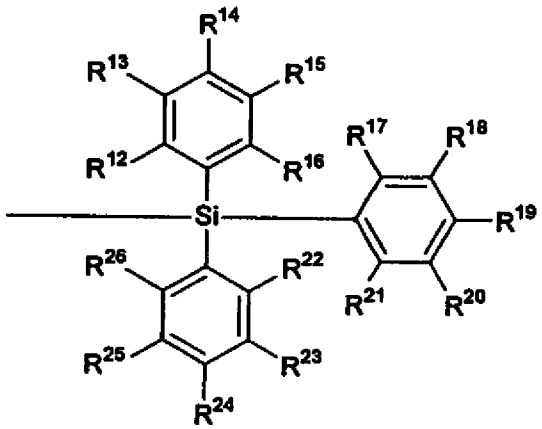
(式中、R^1はアルキル基、オキシ基、アミノ基、R^2, R^3はそれぞれ水素原子、アルキル基、オキシ基、アミノ基、R^4、R^5及びR^6は、それぞれシアノ、ハロゲン、α－ハロアルキル、α－ハロアルコキシ、アミド、スルホニル等から選択され得る。Lは、下記式(2)

又は(3)で示される。

[化6]



(2)

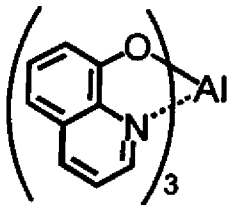


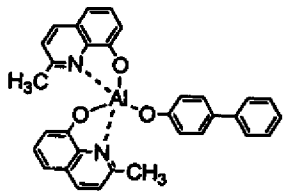
(3)

(式中、R^7～～R^{26}はそれぞれ水素又は炭化水素基を表す。))

[0044] アルミキレート錯体は、具体的には以下の化合物を例示できる。

[化7]





[0045] 本発明の有機EL素子は、基板により支持されることが好ましい。基板の材料については、特に制限はなく、有機EL素子に慣用されているもの、例えば、ガラス、透明プラスチック又は石英等を用いることができる。

[0046] 陽極の材料としては、仕事関数が4eV以上と大きい金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO_2又はZnO等の誘電性透明材料が挙げられる。陽極は、例えば蒸着法や

スパッタリング法等の方法で、前記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。発光層からの発光を陽極より取り出す場合、陽極の透過率は10%より大きいことが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω／□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

[0047] 陰極の材料としては、仕事関数が4eV以下と小さい金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としては、ナトリウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／銅混合物、Al／Al_2O_3、インジウム等が挙げられる。この陰極は、蒸着法やスパッタリング法等の方法で、前記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。発光層からの発光を陰極より取り出す場合、陰極の透過率は10%より大きいことが好ましい。また、陰極のシート抵抗は、数百Ω／□以下が好ましい。陰極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選択される。

[0048] また、本発明の有機EL素子は、さらに電流効率又は発光効率を上げるために、必要に応じて、正孔輸送層及び電子注入層に無機材料を添加してもよい。また、好ましくは、正孔注入層や正孔輸送層に無機材料を用いてもよい。一方、さらに電流（発光）効率を上げるために、電子輸送層と金属陰極との間に無機材料を用いてもよい。具体的には、Li，Mg，Cs等のアルカリ金属の弗化物や酸化物である。

[実施例]

[0049] 実施例1

（有機EL素子の作製）

25mm×75mm×1．1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚100nmの下記HIMからなる正孔注入材料を抵抗加熱蒸着により成膜した。この膜は、正孔注入層（HIL）として機能する。HIMの成膜に続けて、この膜上に膜厚10nmの下記HTMからなる正孔輸送層（HTL）を抵抗加熱蒸着に

より成膜した。

[0050] この膜上に膜厚30nmで、ホスト化合物（下記HOST、Ip＝6．0eV、Eg^{S}＝3．21eV、Eg^{T}＝2．89eV）とドーパント（下記錯体D、Ip＝6．3eV、Eg^{T}＝2．75eV）を抵抗加熱により共蒸着成膜した。このとき、成膜速度制御により所定の濃度にして膜厚5nmまで共蒸着して陽極側領域を作製し、その後、同様に内部領域の所定濃度にしてさらに膜厚5nmまで共蒸着して内部領域を作製し、その後、さらに陰極側領域の所定濃度に変更してさらに膜厚20nmまで共蒸着して陰極側領域を作製した。陽極側領域、内部領域及び陰極側領域から、発光層（EML）が形成される。

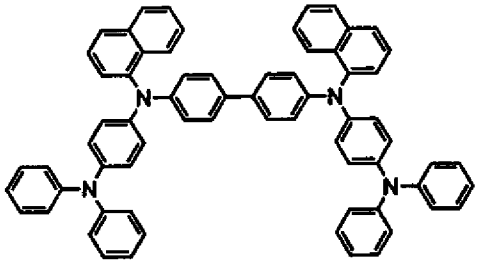
[0051] そして、発光層の成膜に続けて、この発光層上に膜厚25nmの下記ETMからなる電子輸送層（ETL）を抵抗加熱蒸着により成膜し、さらにこの層の上にAlq層（電子注入層）（EIL）を膜厚5nm成膜した。この後、LiFを電子注入性電極（陰極）として成膜速度1Å／minで膜厚0．1nm形成した。このLiF層上に金属Alを蒸着させ、金属陰極を膜厚130nm形成し有機EL素子を形成した。

[0052] ホスト化合物とドーパントのイオン化ポテンシャルは、大気中紫外線光電子分析装置AC－1（理研計器株式会社製）で測定した。Eg^{S}値はホスト化合物のトルエン希薄溶液の吸収スペクトルの測定結果から求めた。Eg^{T}値は前述の方法により決定した。

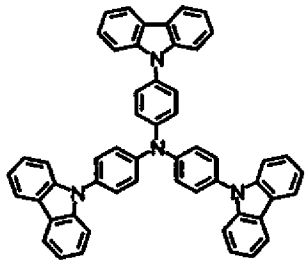
本実施例において各領域内のドーパント濃度はほぼ一定であり、ドーパント濃度はその成膜時の成膜速度より換算した。ドーパント濃度の厚さ方向濃度分布は、XPS（X線光電子分光法）により測定が可能である。結果を表1に示す。

尚、表中の発光層（ELM）欄の括弧書きの数値（%）は、各領域におけるドーパント濃度（重量%）を示す。

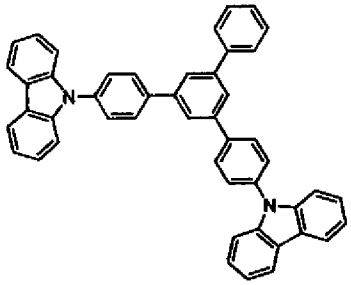
[0053] [化8]



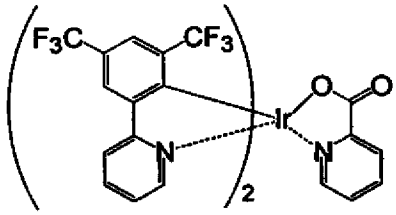
HIM



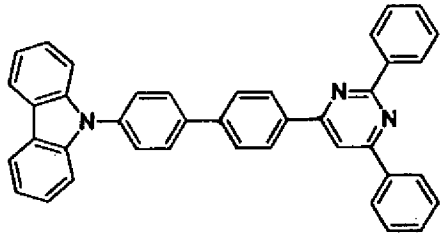
HTM



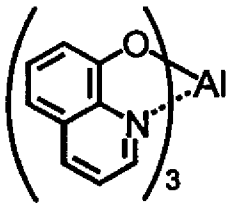
HOST



錯体D



ETM



Alq

[0054] (有機EL素子の評価)

得られた有機EL発光素子について、輝度、効率、色度を所定直流電圧を印加した条件で測定し、発光輝度100cd／m^2程度の発光時の電流効率(＝(輝度)／(電流密度))を算出した。

結果を表1に示す。表中において、Vは印加直流電圧である。Jは電流密度であり、Lは輝度であり、L／Jは電流効率を示す。kは発光効率である。E. Q. E. は外部量子収率であり、同色系ではこの価が大きい程高性能であることを示す。λmaxはELスペクトルのピーク波長である。CIE(x, y)は色度である。

[0055] 比較例1

発光層の各領域においてドーパント濃度を変えず同じにした他は、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1に示す。

[0056] 実施例2－11

発光層の各領域の膜厚及びドーパント濃度を表1－6に示すように変えた他は、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1－6に示す。

[0057] 比較例2－4

発光層のドーパント濃度を表1－6に示すように変えた他は、比較例1と同様に有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1－6に示す。

[0058] [表1]

	HIL	HTL	EML(Av.7.8%) 膜厚(nm)			ETL	EIL	V (V)	J (mA/cm^2)	L (cd/m^2)	L/J (cd/A)	k (lm/W)	E.Q.E. (%)	λmax (nm)	CIE (x)	CIE (y)
	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)	HOST:錯体D (7.1%) 膜厚(nm)	HOST:錯体D (12%) 膜厚(nm)	HOST:錯体D (7.1%) 膜厚(nm)	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)									
実施例1	100	10	5	5	20	25	5	6.8	0.3	101	34	15	14.8	475	0.176	0.396
実施例2	100	10	20	5	5	25	5	6.7	0.4	111	32	15	14.0	475	0.176	0.397
実施例3	100	10	12.5	5	12.5	25	5	6.7	0.3	107	36	17	15.9	475	0.177	0.391
比較例1	100	10	30			25	5	6.8	0.4	115	28.6	13	12.80	475	0.175	0.388

[0059] [表2]

	HIL	HTL	EML (Av. 6.5%) 膜厚(nm)			ETL	EIL	V (V)	J (mA/cm^2)	L (cd/m^2)	L/J (cd/A)	k (lm/W)	E.Q.E. (%)	λ max (nm)	CIE (x)	CIE (y)
	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)	HOST:錯体D (5%) 膜厚(nm)	HOST:錯体D (14%) 膜厚(nm)	HOST:錯体D (5%) 膜厚(nm)	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)									
実施例4	100	10	20	5	5	25	5	6.3	0.4	108	30.9	15.3	13.9	475	0.174	0.387
実施例5	100	10	5	5	20	25	5	6.9	0.40	103	25.7	12	11.4	476	0.171	0.397
実施例6	100	10	20	5	5	25	5	6.5	0.35	98	27.9	13	12.3	475	0.171	0.401
実施例7	100	10	12.5	5	12.5	25	5	6.7	0.4	104	25.9	12	11.6	475	0.1719	0.3911
比較例2	100	10	30			25	5	6.7	0.5	100	20	9	8.8	475	0.174	0.402

[0060] [表3]

	HIL	HTL	EML (Av. 6.5%) 膜厚 (nm)			ETL	EIL	V (V)	J (mA/cm^2)	L (cd/m^2)	L/J (cd/A)	k (lm/W)	E Q. E. (%)	λ max (nm)	CIE (x)	CIE (y)
	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)	HOST:錯体D (5.5%) 膜厚 (nm)	HOST:錯体D (14%) 膜厚 (nm)	HOST:錯体D (3%) 膜厚 (nm)	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)									
実施例8	100	10	20	5	5	25	5	6.5	0.4	101	28.0	13.9	12.4	475	0.174	0.387

[0061] [表4]

	HIL	HTL	EML(Av.6.5%) 膜厚(nm)			ETL	EIL	V (V)	J (mA/cm^2)	L (cd/m^2)	L/J (cd/A)	k (lm/W)	E.Q.E. (%)	λmax (nm)	CIE (x)	CIE (y)
	膜厚(nm)	膜厚(nm)	HOST:錯体D(3.5%)膜厚(nm)	HOST:錯体D(15%)膜厚(nm)	HOST:錯体D(10%)膜厚(nm)	膜厚(nm)	膜厚(nm)									
実施例9	100	10	20	5	5	25	5	6.7	0.3	110	33.3	15.6	13.0	475	0.170	0.378

[0062] [表5]

	HIL	HTL	EML(Av.11%) 膜厚(nm)			ETL	EIL	V (V)	J (mA/cm²)	L (cd/m²)	L/J (cd/A)	k (lm/W)	E.Q.E. (%)	λmax (nm)	CIE (x)	CIE (y)
	膜厚(nm)	膜厚(nm)	HOST:錯体D(5%) 膜厚(nm)	HOST:錯体D(1.4%) 膜厚(nm)	HDST:錯体D(5%) 膜厚(nm)	膜厚(nm)	膜厚(nm)									
実施例10	100	10	5	20	5	25	5	6.7	0.30	112	37.3	17	16.3	475	0.176	0.407
比較例3	100	10	30			25	5	6.6	0.3	107	35.7	16.9	15.5	475	0.1752	0.4071

[0063] [表6]

	HIL	HTL	EML(Av. 8%) 膜厚(nm)			ETL	EIL	V (V)	J (mA/cm^2)	L (cd/m^2)	L/J (cd/A)	k (lm/W)	E.Q.E. (%)	λ max (nm)	CIE (x)	CIE (y)
	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)	HOST:錯体D (5%) 膜厚(nm)	HOST:錯体D (14%) 膜厚(nm)	HOST:錯体D (5%) 膜厚(nm)	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)									
実施例11	100	10	10	10	10	25	5	6.7	0.35	103	29.4	14	13.0	475	0.173	0.397
比較例4	100	10	30			25	5	6.8	0.4	110	28.9	13	12.86	475	0.175	0.388

[0064] この結果より、実施例では、同じ発光色で、比較例より高電流効率の素子を実現できたことがわかる。

りん光型素子では、高電流効率(L／J(cd. ／A))や高発光効率(k(lm. ／W))を実現するには、従来の蛍光型より高濃度が必要な場合がある。しかし、実施例は、ドーピング量を同等にして高電流効率や高発光効率を実現できた。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明の有機EL素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用できる。

請求の範囲

[1] 陽極及び陰極と、

前記陽極及び陰極の間に、陽極側領域、内部領域及び陰極側領域からなる発光層を有し、

前記各領域が、有機材料からなるホスト化合物と、重金属を有する金属錯体からなる三重項寄与の発光性能を有するドーパントとを含有し、

前記内部領域のドーパント濃度が、前記陽極側領域及び陰極側領域のドーパント濃度より、高い有機エレクトロルミネッセンス素子。

[2] 前記金属錯体の三重項エネルギーギャップが、2．65eV以上である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[3] 前記陽極側領域のドーパント濃度と、前記陰極側領域のドーパント濃度が異なる請求項1又は2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[4] 前記陰極側領域のドーパント濃度が、前記陽極側領域のドーパント濃度より、高い請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[5] 前記内部領域のドーパント濃度が、30重量%以下である請求項1乃至4のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[6] 前記内部領域のドーパント濃度と、前記陽極側領域又は陰極側領域のドーパント濃度のうち低いドーパント濃度との差が、3重量%～15重量%である請求項1乃至5のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[7] 前記陽極側領域、前記内部領域及び前記陰極側領域の間におけるドーパント濃度の変化が、不連続である請求項1乃至6のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[8] 前記陽極側領域及び陰極側領域が、それぞれ前記陽極又は陰極の界面から5nm以上までの領域である請求項1乃至7のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

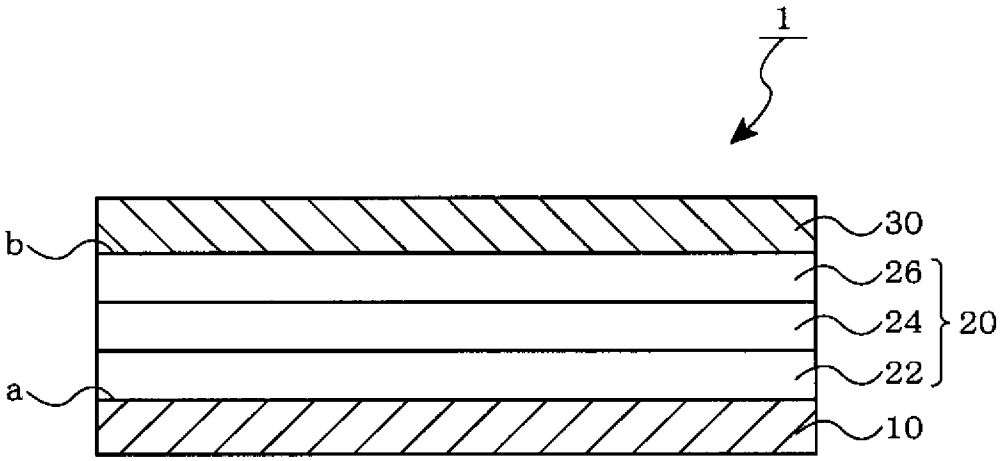
[9] さらに、前記発光層と前記陽極の間に正孔輸送層を、又は前記発光層と前記陰極の間に電子輸送層を有し、

前記陽極側領域及び陰極側領域が、それぞれ前記正孔輸送層又は電子輸送層と

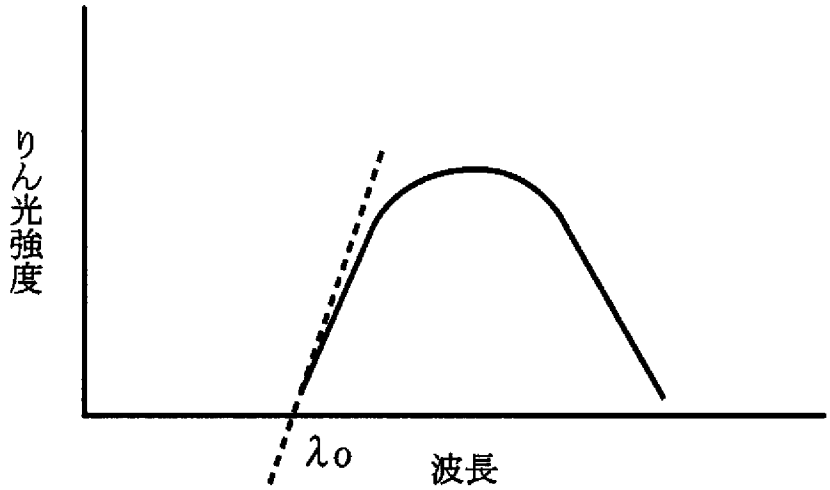
、発光層との界面から5nm以上までの領域である請求項1乃至7のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[10] 前記素子が、350nm以上450nm以下の波長成分を含む光を発する請求項1乃至9のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

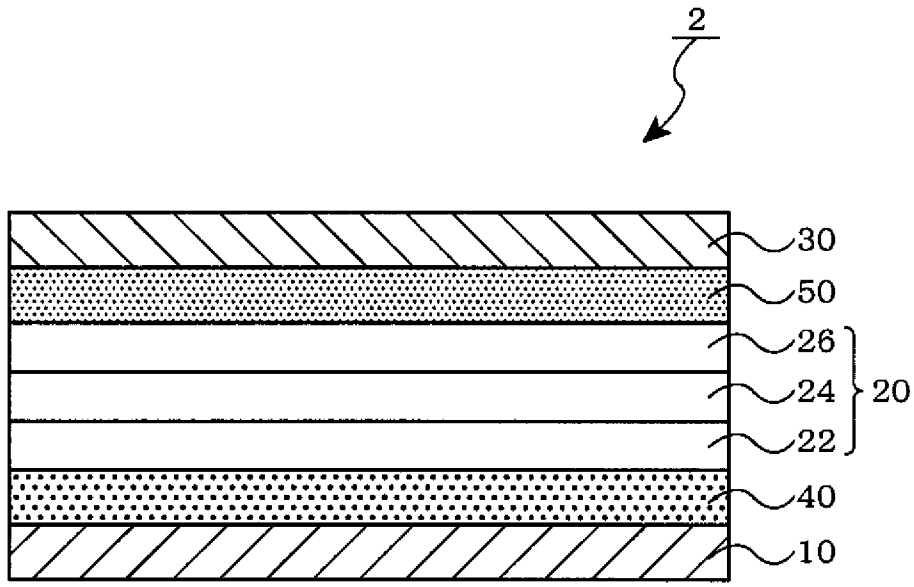
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/313100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/50(2006.01)i, ***C09K11/06***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L51/50(2006.01)i, ***C09K11/06***(2006.01)i

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-108730 B1 (TDK Corp.), 21 April, 2005 (21.04.05), Par. Nos. [0081] to [0101]; Figs. 9, 10 (Family: none)	1-10
Y	JP 2004-6102 B1 (Canon Inc.), 08 January, 2004 (08.01.04), Par. Nos. [0010] to [0012] (Family: none)	1-10
Y	WO 02/091814 A2 (THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY), 21 November, 2002 (21.11.02), Full text; all drawings & US 2002/0197511 A1 & EP 139-962 A2 & KR 2004012843 A & AU 2002305548 A1 & CN 1543659 A & IN 200301950 P1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 July, 2006 (31.07.06)	15 August, 2006 (15.08.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１３１００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i*

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i*

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2005-108730 B1（ＴＤＫ株式会社）2005.04.21, 【００８１】－【０１０１】,【図９】,【図１０】 （ファミリー無し）	1-10
Y	JP 2004-6102 B1（キヤノン株式会社）2004.01.08, 【００１０】－【００１２】 （ファミリー無し）	1-10

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３１．０７．２００６	１５．０８．２００６

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

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　３２０８
東松　修太郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	WO 02/091814 A2 (THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY) 2002.11.21, 全文，全図面 & US 2002/0197511 A1　& EP 139-962 A2 & KR 2004012843 A　& AU 2002305548 A1 & CN 1543659 A　& IN 200301950 P1	1-10