

(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
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/014976 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/JP2011/067258
- (22) 国際出願日: 2011年7月28日(28.07.2011)
- (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 2010-172095 2010年7月30日(30.07.2010) JP
特願 2010-238178 2010年10月25日(25.10.2010) JP
特願 2011-007614 2011年1月18日(18.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人九州大学(Kyushu University, National University Corporation) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP). 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 安達 千波矢(ADACHI Chihaya) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 八尋 正幸(YAHIRO

Masayuki) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 合志 憲一(GOUSHI Kenichi) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 平田 修造(HIRATA Shuzo) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). ホヒョ ジョン(HEO Hyo Jung) [KR/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 久保田 是史(KUBOTA Korefumi) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 平田 修(HIRATA Osamu) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 柴野 佑紀(SHIBANO Yuki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小島 隆司(KOJIMA Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

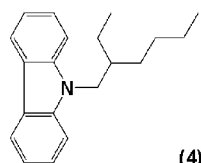
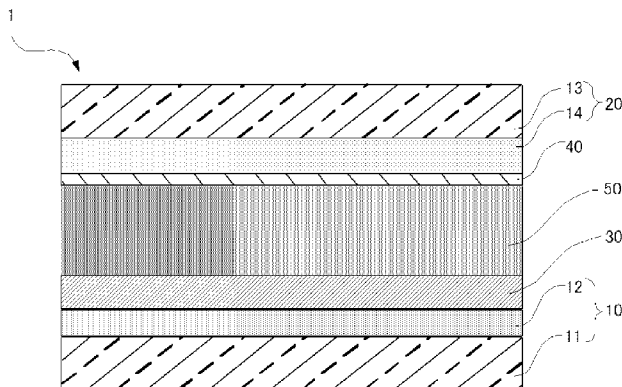
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子

[図1]



(4)

(57) Abstract: An organic electroluminescent element (1) comprising an anode (10), a cathode (20), and a light-emitting layer (50) which is intercalated between the electrodes (10, 20), comprises, for example, a carbazole derivative represented by formula (4) or the like or rubrene or the like, and has a liquid form at ambient temperature, wherein the light-emitting layer (50) contains an ionic material such as a tetraalkyl ammonium salt. It is possible to provide an organic EL element which has a liquid light-emitting layer and has improved EL properties including driving voltage, luminance, current density and external luminous efficiency.

(57) 要約: 陽極10と、陰極20と、これら各極10、20間に介在する、例えば、式(4)で示されるカルバゾール誘導体等と、ルブレン等を含んで構成され、常温で液体の発光層50とを備え、この発光層50が、例えば、テトラアルキルアンモニウム塩等のイオン性材料を含んでいる有機電界発光素子1。これによれば、液状の発光層を有し、駆動電圧、輝度、電流密度および外部発光効率等のEL特性が向上された有機EL素子を提供することができる。



BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機電界発光素子に関し、さらに詳述すると、常温で液体の発光層を備えた有機電界発光素子に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子（有機発光素子）（以下、有機ＥＬ素子という）は、陰極と陽極との間に、少なくとも１種の発光性有機化合物を含む薄膜の有機層（発光層）を挟んだ構成を有しており、この薄膜に電子および正孔（ホール）を注入・輸送して再結合させて励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光させる素子である。

この有機ＥＬ素子は、発光性有機化合物を発光層に用いた発光素子であるため、軽量かつフレキシブル、そして安価で大面積のフルカラー表示が可能なディスプレイとして応用が期待されている。

[0003] この有機ＥＬ素子で用いられる発光層では、正孔および電子両方のキャリア（電荷）の輸送、それらキャリアの再結合による励起子の形成、そして光放出の３つの過程によって駆動する。

そのため、発光層には、これら３つの機能を満たす材料が必要不可欠であり、通常、その材料としては、これら３つの機能を発揮するキャリア輸送性発光材料や、３つの機能を補うために複数種の有機物を混合させたキャリア輸送材料／発光材料が用いられている。

[0004] 上記キャリア輸送材料／発光材料を発光層に用いた場合、発光材料がキャリア輸送材料で希釈されることから、濃度消光が抑えられ、高い発光効率を有する有機ＥＬ素子が得られると期待されている。このため、発光材料とキャリア輸送材料との多種多様な組み合わせについて精力的に研究がなされている。

ところで、発光層用の発光材料には、単純に目的の蛍光波長および高い量子収率を持つものを用いればよいというわけではなく、特定の蛍光色素に適したキャリア輸送材料の選定を行う必要がある。この理由は、キャリア輸送材料中に輸送されたキャリアが再結合し、そこで生じる励起エネルギーがキャリア輸送材料中にドーピングされている蛍光色素の発光を誘起するためである。

そのため、発光材料／キャリア輸送材料の各成分のHOMO／LUMOのエネルギー準位の相互関係、あるいは、それらの効率的なエネルギー移動の組み合わせの選定が、デバイスの駆動や発光効率の向上に努めるために必要不可欠な課題となってくる。

[0005] また、有機EL素子の高い発光効率を達成する手段には、発光材料およびキャリア輸送材料の選定のほか、キャリアの注入、輸送、再結合を促す材料を複数の層に分離する手法が用いられている。

これは、1987年、Kodak社のTangらによって報告された機能性分離薄膜積層型有機EL素子（以下、薄膜積層型有機EL素子）を起源とし、現在においては、陰極／電子注入層／電子輸送層／正孔ブロック層／発光層／電子ブロック層／正孔輸送層／正孔注入層／陽極等の各機能を有する材料を幾層にも張り合わせた薄膜積層型有機EL素子の開発が進められてきている。

[0006] この薄膜積層型有機EL素子においては、各機能を有する材料を幾層にも積み上げる必要があるため、そのプロセスの利便性の観点から、薄膜積層型有機EL素子の作製法は、ウェットプロセスより蒸着プロセスが主流に研究されているが、特許文献1では、ウェットプロセス可能なホールブロック層も報告されており、これは発光層と陰極との間に酸化チタンを製膜することで、ホールの陰極へのリーク電流を減らし、高い輝度や発光効率を得ることができるというものである。

また、薄膜積層型有機EL素子とは別の手法として、非特許文献1に開示されているような、高分子発光材料中に有機塩を添加して、キャリアの注入

効率を向上させることで、低駆動電圧および高輝度の発光素子が得られることが報告されている。

[0007] 一方、有機EL素子の特性を向上させる研究のほか、その素子の焼付けと呼ばれる劣化も重要な課題の一つとなっている。この現象は、有機EL素子に長時間電圧を印加することで、不純物が有機EL素子を構成する材料を分解もしくは変性することに起因するものと考えられている。

この劣化を防ぐためには、電極表面の水分、酸素や、構成する有機薄膜に含まれる僅かな不純物等の除去が必要となる。

その具体的な手法としては、有機EL素子を構成する有機物の純度および安定性の向上や、外部からの酸素および水分の混入を防ぐために乾燥剤等を封止する方法が利用されている。

[0008] しかしながら、実用的な面から、有機EL素子の寿命は少なくとも1000cd/m²で10万時間は必要とされており、その間の有機物の分解や、発生した不純物による素子の劣化は不可避といえる。

上述した既存の有機EL素子は、これら各有機層の焼付けが素子の劣化の原因になっており、有機EL素子を構成する複数ある有機層のうち一層でも劣化すれば、素子全体の寿命に大きく影響する。

仮に、この劣化した有機層を、例えばカートリッジ等により、交換可能な構造とすれば、新たな有機層を供給し続けることができる結果、有機EL素子を半永久的に駆動できると考えられる。

しかし、上述した既存の有機EL素子のほとんどは、固体の有機薄膜が用いられており、劣化した有機層のみを交換することは非常に困難である。

[0009] 近年、上記課題の解決につながるような技術が開発されつつあり、例えば、非特許文献2では、発光層を液状化した有機EL素子が報告されている。発光層を液状化あるいは半固形状にすることにより、劣化した液状の発光層は固体薄膜層と比較して交換し易いと言え、少なくとも発光層については、交換可能な発光素子となり得ると考えられる。

しかし、非特許文献2に開示されている、発光層を液状化した有機EL素

子は、既存の照明やディスプレイに置き換え可能なほどの高い特性を示す有機ＥＬ素子とは言い難く、その液体発光層やデバイス構造は、最適化が必要である。

また、非特許文献１における素子構造は、陰極／発光層／正孔注入層／陽極と比較的単純なものとされているが、上述したように高い有機ＥＬ特性を向上させるためには、薄膜積層型有機ＥＬ構造へと改良する余地が残っている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献１：特開２００６－２６１５７６号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献１：Synthetic Metals, 123, 207 (2001)

非特許文献２：Appl. Phys. Lett., 95, 053304 (2009)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、液状の発光層を有し、駆動電圧、輝度、電流密度および外部発光効率等のＥＬ特性が向上された有機ＥＬ素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

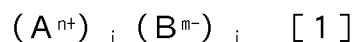
[0013] 本発明者らは、常温で液体、かつ、駆動時および非駆動時ともに液状を維持し得る発光層を見出し、この発光層を備えた有機電界発光素子（有機ＥＬ素子）を既に報告している（PCT/JP2010/062225）が、この有機ＥＬ素子には、上記非特許文献２に関して述べたような、ＥＬ特性という点では更なる改良の余地があった。

そこで、本発明者らは、液状発光層を備えた有機ＥＬ素子のＥＬ特性の更

なる向上を図るべく鋭意検討を重ねた結果、発光層にイオン性材料を添加することで、より高輝度、低駆動電圧、高発光効率を有する有機電界発光素子（有機EL素子）が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0014] すなわち、本発明は、

1. 陽極と、陰極と、これら各極間に介在する、常温で液体の発光層とを備え、前記発光層が、イオン性材料を含むことを特徴とする有機電界発光素子、
2. 前記発光層が、キャリア輸送能および発光能を有する材料と、イオン性材料とから構成される1の有機電界発光素子、
3. 前記発光層が、キャリア輸送材料と、発光材料と、イオン性材料とから構成される1の有機電界発光素子、
4. 前記イオン性材料が、液状の有機塩、液状の無機塩、液状のキャリア輸送材料または液状の発光材料に分散可能な有機塩、および液状のキャリア輸送材料または液状の発光材料に分散可能な無機塩から選ばれる1種または2種以上である3の有機電界発光素子、
5. 前記イオン性材料が、式[1]で示される化合物を含む1～4のいずれかの有機電界発光素子、



[式中、 A^{n+} は、 n （ n は1～10の整数を表す）価のカチオン成分であって、金属イオン、または窒素原子、リン原子、硫黄原子もしくは酸素原子を含むオニウムイオンを表し、 B^{m-} は、 m （ m は1～10の整数を表す）価のアニオン成分であって、ハロゲン化物イオン、オキソ酸アニオン、ホウ素原子を含むアニオン、リン原子を含むアニオン、イミド系アニオンを表す。 i および j は、それぞれ1～100の整数、かつ、式[1]で表されるイオン性材料が電気的中性となる整数である。]

6. 前記イオン性材料が、発光層中に、0.01～50質量%含まれる1～5のいずれかの有機電界発光素子、
7. 前記発光層を含む少なくとも3層の機能層を備える機能分離型薄膜構

造を有する 1～6 のいずれかの有機電界発光素子、

8. 前記機能層として、前記陰極および発光層の間に介在するホールブロック層を有する 1～7 のいずれかの有機電界発光素子、

9. 前記ホールブロック層が、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属酸化窒化物、高分子化合物を含む 8 の有機電界発光素子、

10. 前記ホールブロック層が、Ti, Zr, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta および Sb から選ばれる金属元素を少なくとも 1 種含む、酸化物、窒化物、硫化物および酸化窒化物から選ばれる 1 種または 2 種以上を含む 9 の有機電界発光素子を提供する。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、駆動電圧が低く、輝度および EL 外部量子効率が高く、良好な発光特性を示す、液体発光層を有する有機電界発光素子を提供できる。

この有機電界発光素子は、駆動時および非駆動時ともに発光層が液状を維持し得る。このため、発光層が劣化した場合に、発光層のみを交換する構成（例えば、カートリッジ、循環による抜き出し・再注入）とすることも可能である。

また、発光層が液体であることから、塗布プロセスを用いて素子を製造することができるため、大面積の照明素子にも応用可能である。

さらに、既存の固体の有機薄膜からなる有機 EL 素子よりも、フレキシビリティの高い表示素子の作製も可能になる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の第 1 の実施形態に係る有機 EL 素子を示す概略断面図である。

[図2]本発明の第 2 の実施形態に係る有機 EL 素子を示す概略断面図である。

[図3]実施例 1 および比較例 1 で作製した EL 素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図4]実施例 1 および比較例 1 で作製した EL 素子の EL 外部量子収率－電流

密度特性を示す図である。

[図5]実施例2および比較例2で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図6]実施例2および比較例2で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

[図7]実施例3および比較例3で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図8]実施例3で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

[図9]実施例4および比較例4で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図10]実施例4および比較例4で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

[図11]実施例5および比較例5で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図12]実施例5で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

[図13]実施例6で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図14]実施例6で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

[図15]実施例7で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図16]実施例7で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

[図17]実施例8で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図18]実施例8で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

す図である。

[図19]実施例9および実施例1で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図20]実施例9および実施例1で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

[図21]実施例10および実施例2で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図22]実施例10および実施例2で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

[図23]実施例11および実施例3で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図24]実施例11および実施例3で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

[図25]実施例12で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図26]実施例12で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

[図27]実施例13で作製したEL素子の電流密度－電圧－輝度特性を示す図である。

[図28]実施例13で作製したEL素子のEL外部量子収率－電流密度特性を示す図である。

[図29]実施例12、14および15で作製したEL素子の輝度－電圧特性の比較を示す図である。

[図30]実施例16～18で作製したEL素子の輝度－電圧特性の比較を示す図である。

[図31]実施例19および実施例20で作製したEL素子のEL外部量子収率とTiO₂層の膜厚の関係を示す図である。

[図32]実施例19および実施例20で作製したEL素子における、ITO陰

極上の TiO_2 層のAFM像を示し、(i) TiO_2 層なし、(ii) TiO_2 層3.5 nm、(iii) TiO_2 層10 nmをそれぞれ示す。

[図33]実施例21で作製したITO (anode) / 0.1質量%-(n-Bu)₄NPF₆, EHPy (10 μm) / ITO (cathode) からなるEL素子における、液体発光材料を流動させながらの電界を印加した際の発光の様子を示す図である。

[図34]合成例1で得られたEHPyの¹H-NMRスペクトル図である。

[図35]合成例2で得られたIr(ehppy)₃ (ゲスト化合物1) の¹H-NMRスペクトル図である。

[図36]合成例2で得られたIr(ehppy)₃ (ゲスト化合物1) のMALDI-TOF-MSスペクトル図である。

[図37]合成例3で得られたゲスト化合物2の¹H-NMRスペクトル図である。

[図38]実施例22で作製したITO (anode) / 0.3質量%-(n-Bu)₄NPF₆, 83.1質量%-EHCz, ゲスト化合物2 16.6質量% (10 μm) / ITO (cathode) からなるEL素子における、液体発光材料を劣化するまで発光させた後、再度液体発材料を注入させ、素子の発光が復元する様子を示した図である。

[図39]実施例23で作製したEL素子の直流および交流電圧印加時の輝度-電圧特性の比較を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る有機電界発光素子は、陽極と、陰極と、これら各極間に介在する、常温で液体の発光層とを備え、この発光層が、イオン性材料を含むものである。

ここで、常温とは、JIS Z 8703で規定されている、20℃±15℃ (5～35℃) の範囲を意味する。

[0018] 液体の発光層としては、発光層全体として液体の性状を示すものであれば

よく、発光層の構成材料であるキャリア輸送材料および発光材料の少なくとも一方が液体であるとともに、発光層を構成する組成物全体として液状のものを用いることができる。

なお、物質によっては、キャリア輸送能および発光能の両機能を明確に分離できず、例えば、カルバゾール、トリアリールアミン、炭素縮合環系色素等の中には、両機能を併せ持つものも存在する。

本発明では、発光層全体として液体の性状を示す限りにおいて、このような両機能を併せ持つ物質を用いることができ、また、液状を示すものであれば、それ単独で用いることもできる。

[0019] 本発明において、液体のキャリア輸送材料としては、式（１）で示される化合物を好適に用いることができる。

[化1]



[0020] ここで、Xは、電荷輸送部であって、カルバゾール、トリアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、2，5-ジフェニル-1，3，4-オキサジアゾール、アリールシクロアルカン、トリアリールアミン、フェニレンジアミン、スチルベン、オキサゾール、トリフェニルメタン、ピラゾリン系化合物、アントラセン、フルオレノン、ポリアニリン、シラン、ピロール、フルオレン、ポルフィリン、キナクリドン、トリフェニルホスフィンオキシド、アントラセン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ルブレン誘導体、デカシクレン誘導体、ペリレン誘導体等の炭素縮合環系色素、金属または無金属のフタロシアニン、金属または無金属のナフタロシアニン、ベンジジンを表す。

これらの中でも、優れた正孔輸送性能を有するという点から、カルバゾールが好ましい。

[0021] 一方、Yは、上記電荷輸送部Xに連結する少なくとも1つの置換基であって、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、炭酸エステル結合またはアミド結合を含んでいてもよい炭素数1～30のアルキル基を表す。な

お、これらエーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、炭酸エステル結合、アミド結合は、XとYとの連結部に存在していてもよい（この点は、後述するZでも同様である）。

この場合、アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖状のアルキル基を用いた場合、アルキル鎖同士のパッキング等の分子間相互作用により、結晶性の向上や粘度の増加が考えられるため、分岐状のアルキル基がより好ましい。

このような炭素数1～30のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*c*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*c*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチル-*n*-ブチル、2-メチル-*n*-ブチル、3-メチル-*n*-ブチル、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル、*c*-ペンチル、2-メチル-*c*-ブチル、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*-ペンチル、2-メチル-*n*-ペンチル、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル、1-エチル-*n*-ブチル、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル、*c*-ヘキシル、1-メチル-*c*-ペンチル、1-エチル-*c*-ブチル、1, 2-ジメチル-*c*-ブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシル、*n*-ノナデシル、*n*-エイコシル基等が挙げられる。

[0022] エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、炭酸エステル結合またはアミド結合を含んでいる炭素数1～30のアルキル基とは、上述したようなアルキル基の任意の位置にこれらの結合を有するものが挙げられ、具体的に下記のような置換基が挙げられる。

本発明においては、特に、エーテル結合を含む炭素数1～30のアルキル基を採用することで、イオン性材料をよく溶かすキャリア輸送材料とすることができる。

[0023] エーテル結合を含んでいる上記アルキル基の具体例としては、 CH_2OCH_3

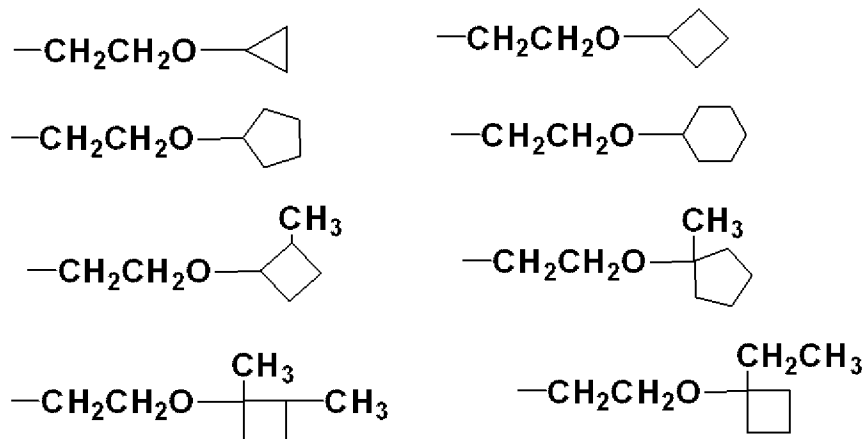
[illegible]

[illegible]

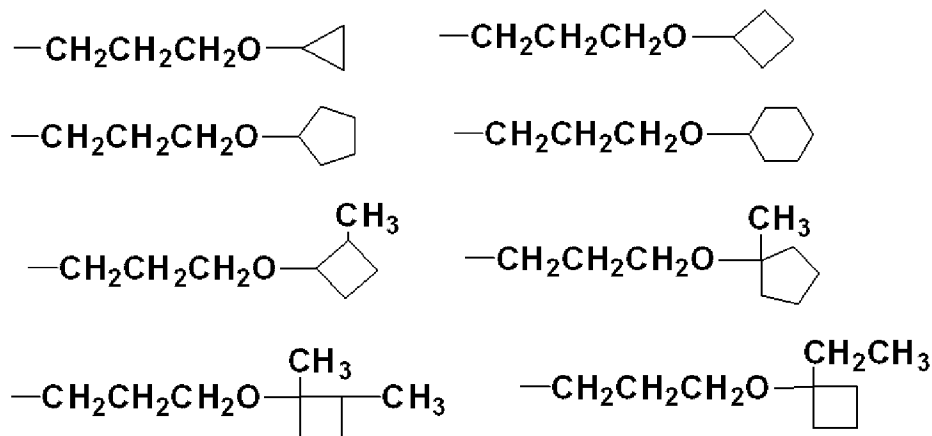
[illegible]

[0024]

[化2]



[0025] [化3]



[0026] チオエーテル結合を含んでいる上記アルキル基の具体例としては、上記エーテル結合を含んでいるアルキル基の酸素原子（O）を、硫黄原子（S）に代えた基等が挙げられる。

エステル結合を含んでいる上記アルキル基の具体例としては、上記エーテル結合を含んでいるアルキル基の酸素原子（O）を、C（O）OまたはOC（O）に代えた基等が挙げられる。

炭酸エステル結合を含んでいる上記アルキル基の具体例としては、上記エーテル結合を含んでいるアルキル基の酸素原子（O）を、OC（O）Oに代えた基等が挙げられる。

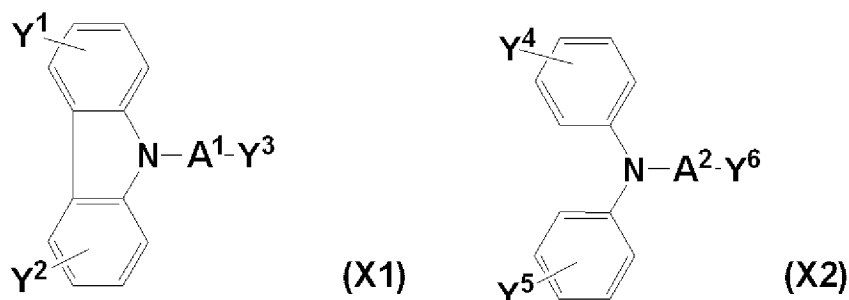
アミド結合を含んでいる炭素数 1 ～ 30 のアルキル基の具体例としては、上記エーテル結合を含んでいるアルキル基の酸素原子 (O) を、C (O) N H または N H C (O) に代えた基等が挙げられる。

[0027] これらの中でも、液体になり易いという点から、炭素数 6 ～ 30 の置換基が好ましく、具体的には、*c*-ヘキシル、1-メチル-*c*-ペンチル、1-エチル-*c*-ブチル、1, 2-ジメチル-*c*-ブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシル、*n*-ノナデシル、*n*-エイコシル基、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ 、C

[illegible]

N, N-二置換またはN, N, N-三置換のアリールアミン (X2) 等が挙げられる。

[0030] [化4]



[0031] 上記式中、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、またはエーテル結合、チオエーテル、エステル結合、炭酸エステル結合もしくはアミド結合等を含んでもよい炭素数1～30のアルキル基を表し（ただし、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ の少なくとも1つ、および $\text{Y}^4 \sim \text{Y}^6$ の少なくとも1つは上記アルキル基である）、 A^1 および A^2 は、単結合、または置換もしくは非置換の芳香族環を表す。

ここで、‘アルキル基’という用語は、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシルのような線状、分岐型、環状アルキルを含み、これは上記一般式(1)の融点を降下させる官能基(Y)に相当し、その具体例および好適例は上述のとおりである。

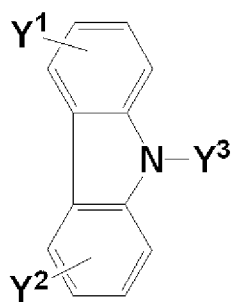
芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

[0032] 本発明では、分子量の増加による粘度の増加を防ぐべく、 Y^1 、 Y^2 、 Y^4 および Y^5 が水素原子、 Y^3 および Y^6 がアルキルのものがより好ましく、さらには、 A^1 、 A^2 がベンゼン環または単結合のものが好ましい。

これらの点から、下記化合物(X3)が好ましく、化合物(3)がより好ましく、化合物(4)または化合物(5)がより一層好ましいが、これらに限定されるものではない。

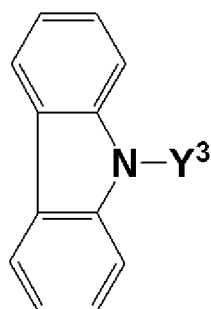
[0033]

[化5]



(X3)

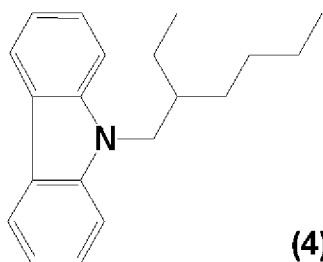
[0034] [化6]



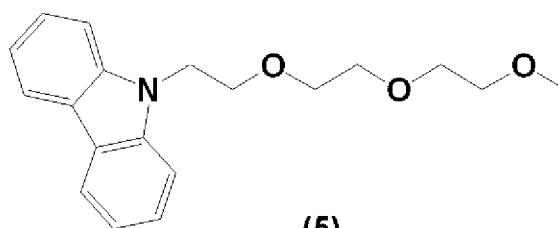
(3)

(式中、Y³は上記と同じ意味を表す。)

[0035] [化7]



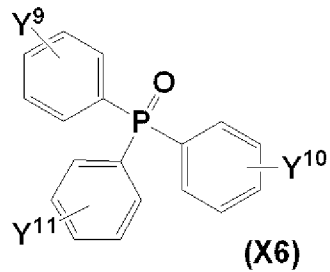
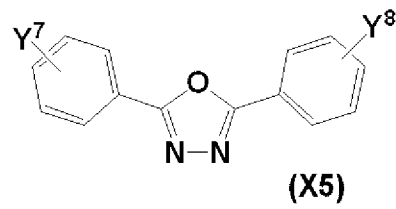
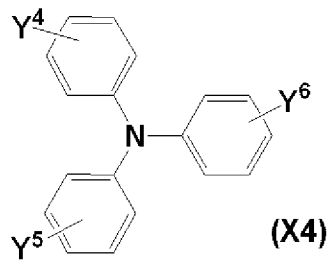
(4)



(5)

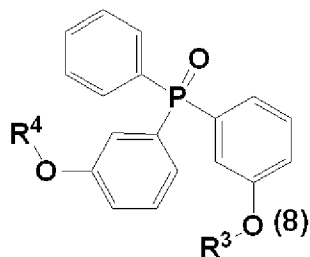
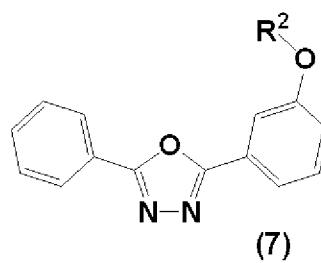
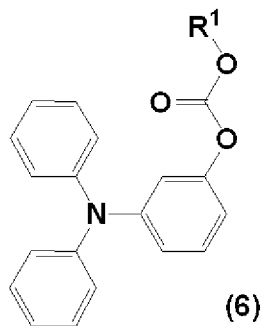
[0036] また、下記で示される化合物も好適に用いることができる。

[化8]



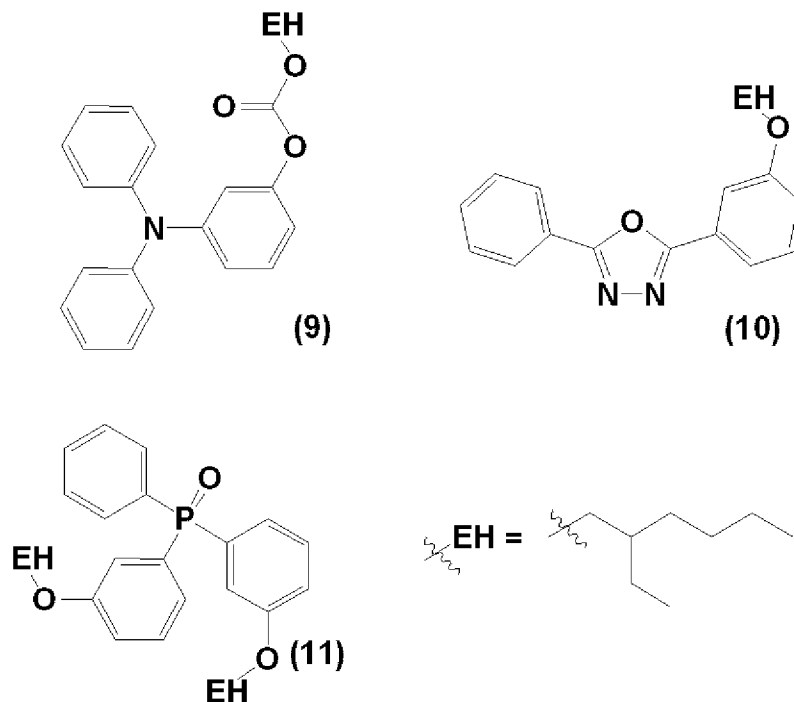
(式中 $Y^4 \sim Y^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、またはエーテル結合、チオエーテル、エステル結合、炭酸エステル結合もしくはアミド結合等を含んでもよい炭素数1～30のアルキル基を表す(ただし、 $Y^4 \sim Y^6$ の少なくとも1つ、 Y^7 および Y^8 の少なくとも1つ、 $Y^9 \sim Y^{11}$ の少なくとも1つは上記アルキル基である。)。)

[0037] [化9]



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに独立して、炭素数1～30のアルキル基を示す。)

[0038] [化10]



[0039] なお、後述する発光材料として液体材料を用いる場合、発光層を構成する材料全体として液体となる限りにおいて、キャリア輸送材料として常温で固体のものを用いることもできる。

このような、キャリア輸送材料としては、従来公知の材料から適宜選択すればよく、例えば、(トリフェニルアミン)ダイマー誘導体(TPD)、(α -ナフチルジフェニルアミン)ダイマー(α -NPD)、[(トリフェニルアミン)ダイマー]スピロダイマー(Spiro-TAD)等のトリアールアミン類、4, 4', 4''-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4, 4', 4''-トリス[1-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(1-TNATA)等のスターバーストアミン類; 5, 5''-ビス-[4-[ビス(4-メチルフェニル)アミノ]フェニル]-2, 2': 5', 2''-ターチオフェン(BMA-3T)等のオリゴチオフェン類、ポリビニルカルバゾール類などの正孔輸送材料; Alq₃、BAIq、DPVBi、(2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)(PBD)、トリアゾール誘導体(TAZ)、バソクプロイン(BCP)、シ

ロール誘導体などの電子輸送材料が挙げられる。

[0040] 本発明の発光層を構成するもう一方の材料である発光材料としては、公知のものから適宜選択すればよく、例えば、アントラセン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ルブレン誘導体、デカシクレン誘導体等の炭素縮合環系色素；ペリレンジイミド等のペリレン誘導体；ローダミンB等のキサンテン系色素；シアニン系色素；クマリン6やC 5 4 5 T等のクマリン系色素；Q d 4やD E Q等のキナクリドン系色素；スクアリウム系色素；スチリル系色素；ピラゾロン誘導体；N i l e R e d等のフェノキサゾン系色素；カルバゾール；トリアリールアミン；トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）（I r（p p y）₃）、トリス〔2-フェニル-4-（2-エチルシクロヘキシルオキシ）ピリジン〕イリジウム（III）（I r（e h p p y）₃）等のイリジウム錯体；アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾリル亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体等の、A l、Z n、B eまたはT b、E u、D y等の希土類金属からなる中心金属、およびオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等の配位子から構成される金属錯体などを用いることができる。

これらの中でも、発光効率に優れるという点から、ルブレン誘導体が好ましい。

[0041] また、本発明においては、発光材料として、式（2）で示される液状の化合物を用いることもできる。

[0042] [化11]



[0043] ここで、Zは、色素部であって、炭素縮合環系色素、ペリレン誘導体、キサンテン系色素、シアニン系色素、クマリン系色素、キナクリドン系色素、スクアリウム系色素、スチリル系色素、ピラゾロン誘導体、フェノキサゾン系色素、カルバゾール、トリアリールアミン、イリジウム錯体、A l、Z n

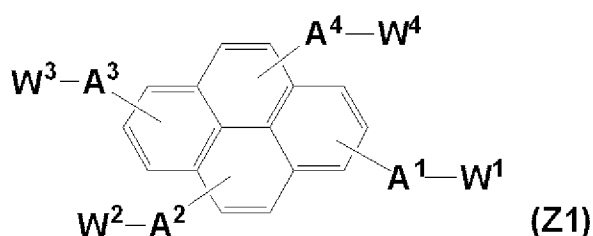
、Beまたは希土類金属からなる中心金属および配位子から構成される金属錯体を表し、Wは、上記色素部Zに連結する少なくとも1つの置換基であって、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、炭酸エステル結合またはアミド結合を含んでいてもよい炭素数1～30のアルキル基を表す。

上記色素部およびアルキル基の具体例としては、上記と同様のものが挙げられる。

[0044] 好適なZとしては、炭素縮環系色素、特に、ルブレン誘導体、ピレン誘導体が挙げられ、好適なWとしては、炭素数1～30のアルキル基、特に、炭素数6～30のアルキル基が挙げられる。

具体的な発光材料としては、例えば、発光特性に優れる炭素縮合環系色素である、下記ピレン誘導体（Z1）が挙げられる。

[0045] [化12]



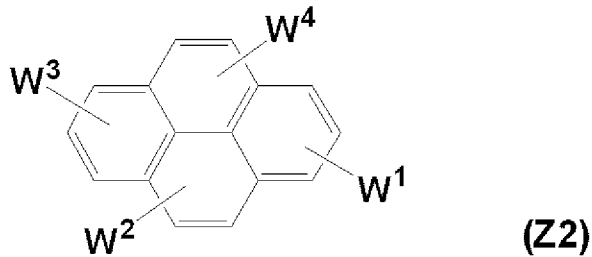
[0046] 上記式中、W¹～W⁴は、それぞれ独立して、水素原子、またはエーテル結合、チオエーテル、エステル結合、炭酸エステル結合もしくはアミド結合等を含んでもよい炭素数1～30のアルキル基を表し（ただし、W¹～W⁴の少なくとも1つは上記アルキル基である）、A¹～A⁴は、単結合、または置換もしくは非置換の芳香族環を表す。ここで、アルキル基の具体例としては、上記Yと同様のものが挙げられ、芳香族環の具体例としては、上記と同様のものが挙げられる。

[0047] この場合も、分子量の増加に伴う粘度上昇を防止すべく、A¹～A⁴が単結合のもの、すなわち、W¹～W⁴が、炭素縮合環に直接結合した化合物（Z2）が好ましく、さらには、W¹～W⁴の少なくとも1つが水素原子のもの、特に、3つが水素原子のものがより好ましい。

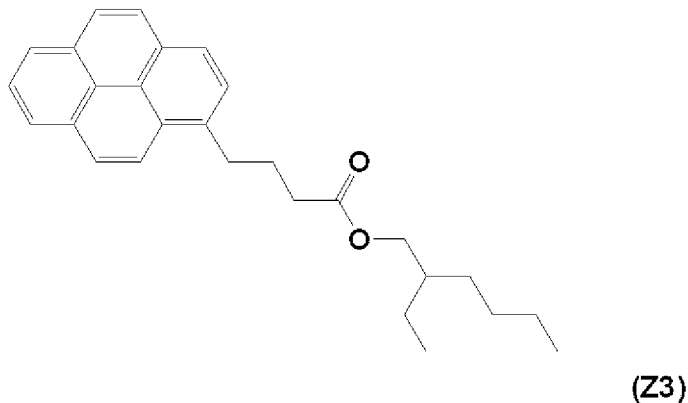
これらの点から、下記化合物（Z3）が好ましいが、これに限定されるも

のではない。

[0048] [化13]



[0049] [化14]



[0050] 上記（Z1）～（Z3）で示される化合物を液体発光材料としてホストゲストシステムではない発光層を備える有機EL素子とすることもできる。

[0051] なお、キャリア輸送材料が液体の場合、発光層を構成する材料全体として液体となる限りにおいて、発光材料として常温で固体のものを用いることもできる。

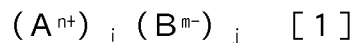
このような、発光材料としては、従来公知の材料から適宜選択すればよく、例えば、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム（III）（Alq₃）、ビス（8-キノリノラート）亜鉛（II）（Znq₂）、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（p-フェニルフェノラート）アルミニウム（III）（BAIq）、4,4'-ビス（2,2-ジフェニルビニル）ビフェニル（DPVBi）等が挙げられる。

[0052] 上述したキャリア輸送材料および発光材料の配合比率は、組成物全体が液体となる範囲であれば特に限定されるものではなく、質量比で、キャリア輸送材料：発光材料＝99.99：0.01～50：50程度とすることがで

きるが、99 : 1 が好ましい。

[0053] 本発明の有機電界発光素子において、上記液体発光材料とともに用いられるイオン性材料としては、イオン性材料であれば特に限定されるものではなく、上述した液状の発光材料およびキャリア輸送材料の少なくとも一方に溶解または分散するイオン性材料を適宜選択して用いればよい。

その具体例としては、下記式〔1〕で示される化合物が挙げられる。



上記式中、 A^{n+} は、 n (n は1～10の整数を表す) 価のカチオン成分であって、金属イオン、または窒素原子、リン原子、硫黄原子もしくは酸素原子を含むオニウムイオンを表し、 B^{m-} は、 m (m は1～10の整数を表す) 価のアニオン成分であって、ハロゲン化物イオン、オキソ酸アニオン、ホウ素原子を含むアニオン、リン原子を含むアニオン、イミド系アニオンを表す。 i および j は、それぞれ1～100の整数、かつ、式〔1〕で表されるイオン性材料が電気的中性となる整数である。

[0054] 窒素原子を含むオニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラ (n -ブチル) アンモニウムカチオン、1- (n -ブチル) -1-メチルピロリジニウムカチオン等のテトラアルキルアンモニウムカチオン； N ， N' -ジメチルイミダゾリウムカチオン、 N ， N' -エチルメチルイミダゾリウムカチオン、 N ， N' -ブチルメチルイミダゾリウムカチオン等の N ， N' -ジアルキルイミダゾリウムカチオンなどが挙げられる。

リン原子を含むオニウムイオンとしては、テトラメチルホスホニウムカチオン、テトラエチルホスホニウムカチオン、テトラ (n -ブチル) ホスホニウムカチオン等のテトラアルキルホスホニウムカチオン； PH_4^+ などが挙げられる。

硫黄原子を含むオニウムイオンとしては、トリメチルスルホニウムカチオン、トリエチルスルホニウムカチオン、トリ (n -ブチル) スルホニウムカチオン等のトリアルキルスルホニウムカチオンなどが挙げられる。

酸素原子を含むオニウムイオンとしては、トリメチルオキソニウムカチオン、トリエチルオキソニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）オキソニウムカチオン等のトリアルキルオキソニウムカチオンなどが挙げられる。

[0055] ハロゲン化物イオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- が挙げられる。

オキソ酸アニオンとしては、ホウ酸アニオン、炭酸アニオン、酢酸アニオン、硫酸アニオン、リン酸アニオンなどが挙げられる。

ホウ素原子を含むアニオンとしては、 BF_4^- ；テトラメチルボレート、テトラエチルボレート等のテトラアルキルボレート；テトラフェニルボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等のテトラアリーールボレートなどが挙げられる。

リン原子を含むアニオンとしては、 PF_6^- などが挙げられる。

イミド系アニオンとしては、ビス（トリフルオロメタンシルホニル）イミドアニオン等のビス（パーフルオロアルカンシルホニル）イミドアニオンなどが挙げられる。

[0056] イオン性材料の具体例としては、テトラ（*n*-ブチル）アンモニウムヘキサフルオロホスフェイト、1-（*n*-ブチル）-1-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンシルホニル）イミド、1-（*n*-プロピル）-1-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンシルホニル）イミド等のテトラアルキルアンモニウム塩；N，N'-ブチルメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェイト等のイミダゾリウム塩；テトラ（*n*-ブチル）ホスホニウムビス（トリフルオロメタンシルホニル）イミド、トリ（*n*-ブチル）メチルホスホニウムビス（トリフルオロメタンシルホニル）イミド等のテトラアルキルホスホニウム塩；トリエチルスルホニウムビス（トリフルオロメタンシルホニル）イミド等のトリアルキルスルホニウム塩；トリメチルオキソニウムテトラフルオロボレート等のトリアルキルオキソニウム塩などが挙げられる。

[0057] これらの中でも、得られる電界発光素子の特性をより向上させることを考慮すると、窒素原子、リン原子、硫黄原子または酸素原子を含むオニウムイ

オンを有する有機塩が好ましく、窒素原子を含むオニウムイオンを有する有機塩が好ましく、特にテトラ（*n*-ブチル）アンモニウムヘキサフルオロホスフェイト、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-プロピル-1-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド等が好適である。

[0058] イオン性材料の添加量は、特に限定されるものではないが、本発明においては、発光層中に0.01～50質量%程度、好ましくは、0.1～1.0質量%という少量添加でも、十分な効果を発揮させることができる。

発光材料やキャリア輸送材料と、イオン性材料とを混合する手法は任意であるが、固体の成分を使用する場合、液体成分に固体成分を混合する手法が好適である。

[0059] 本発明の有機電界発光素子では、上述の液体発光層に特徴があるため、その他の素子の構成部材には特に制限はなく、従来公知のものを適宜採用することができる。

例えば、陽極材料としては、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）に代表される透明電極や、高電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体、ポリアニリン誘導体などを用いることができる。

陰極材料としては、アルミニウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム-リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、セシウム添加ITOなどを用いることができる。

[0060] また、本発明の有機電界発光素子は、陽極および陰極の間に、発光層を含む少なくとも3層の機能層を備える機能分離型薄膜構造を採用することが好ましい。

このような機能層としては、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層、キャリアブロック層（ホールブロック層、電子ブロック層）などが挙げられる。

[0061] 正孔輸送層は、陽極と発光層との間に設けられ、陽極から注入された正孔を発光層へ輸送する機能を有する層であり、その材料としては、上記キャリ

ア輸送材料で例示した正孔輸送材料と同様のものが挙げられる。

また、正孔注入層は、正孔輸送層と陽極との間に設けられ、陽極からの正孔注入効率を高める機能を有する層である。

正孔注入層を形成する材料としては、銅フタロシアニン、4, 4', 4"-トリリス〔3-メチルフェニル(フェニル)アミノ〕トリフェニルアミン(m-MTDATA)等が挙げられる。

[0062] 電子輸送層は、陰極と発光層との間に設けられ、陰極から注入された電子を発光層へ輸送する機能を有する層であり、その材料としては、上記キャリア輸送材料で例示した電子輸送材料と同様のものが挙げられる。

電子注入層は、電子輸送層と陰極との間に設けられ、陰極からの電子注入効率を高める機能を有する層である。

このような電子注入層を形成する材料としては、酸化リチウム(Li₂O)、酸化マグネシウム(MgO)、アルミナ(Al₂O₃)、フッ化リチウム(LiF)、フッ化マグネシウム(MgF₂)、フッ化ストロンチウム(SrF₂)、Li(acac)、酢酸リチウム、安息香酸リチウム等が挙げられる。

[0063] キャリアブロック層は、発光領域をコントロールするための層であり、上述した任意の層間に形成し得る層であり、陽極と発光層との間に形成される電子ブロック層と、陰極と発光層との間に形成されるホールブロック層とがあるが、本発明では、ホールブロック層を設けることが好ましい。このような構成とすることで、有機電界発光素子の外部量子効率および輝度をより向上し得る。

このホールブロック層に使用可能な材料は、液状発光層からの正孔の移動を阻害でき、さらに液状発光層に不溶な電子輸送性材料であれば特に限定されることはなく、一般的にホールブロック層に用いられる、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属酸化窒化物、高分子化合物から選ばれる1種または2種以上が好ましい。

金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属酸化窒化物としては、例えば、Ti, Zr, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na,

Cd, Mg, Si, TaおよびSbから選ばれる金属元素を少なくとも1種含む、酸化物、窒化物、硫化物および酸化窒化物が挙げられ、これらの中でも、酸化チタン、酸化ジルコニウム、硫化亜鉛、硫化カドミウム等がより好ましい。

高分子化合物としては、例えば、アニリン系共重合体、オリゴまたはポリチオフェン、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが挙げられる。

[0064] ホールブロック層の成膜は、真空蒸着法、スパッタリング法等などの乾式法、インクジェット法、キャスト法、ディップコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等の湿式法により行うことができる。

ホールブロック層の膜厚は、十分なホールブロック能を確保し、かつ駆動電圧の上昇を防ぐという観点から、1～1000nm程度が好ましく、より好ましくは5～50nm程度である。

[0065] なお、本発明の有機電界発光素子は、直流電圧および交流電圧のいずれにおいても駆動させることができる。

[0066] 次に、本発明の電界発光素子の実施の一形態を、図面を参照しつつ説明する。

図1には、本発明の一実施形態に係る電界発光素子である、有機EL素子1が示されている。

この有機EL素子1は、陽極10と、陽極10上に積層された正孔注入層30と、陰極20と、陰極20上に積層されたホールブロック層40と、これら正孔注入層30およびホールブロック層40間に介在する、常温で液体かつイオン性材料を含む発光層50（以下、液体発光層50という）とを備えている。

[0067] 本実施形態において、陽極10は、ガラス基板11と、この上に成膜されたITO基板12とから構成されている。

一方、陰極20は、ガラス基板13と、この上に成膜されたITO基板1

4 とから構成されている。

また、ホールブロック層 4 0 は酸化チタンから構成され、正孔注入層 3 0 は、PEDOT : PSS 膜から構成されている。

[0068] 液体発光層 5 0 は、キャリア輸送材料、発光材料およびイオン性材料を含んで構成されており、本実施形態では、液体キャリア輸送材料である 9 - (2 - エチルヘキシル) カルバゾール (EHCz) と、常温で固体の発光材料であるルブレんと、常温で固体のイオン性材料であるテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェイト (TBAPF₆) とを含んで構成されている。

[0069] 以上のように構成される有機 EL 素子の作製方法としては特に制限はないが、例えば、下記のような手法を用いることができる。

まず、陽極 1 0 上に、PEDOT : PSS をスピンコート法によって塗布し、これを加熱して正孔注入層 3 0 を成膜する。

一方、ガラス基板 1 3 および ITO 基板 1 4 の積層体上に、酸化チタンをスパッタ法によって積層し、ホールブロック層 4 0 を成膜する。

続いて、陽極 1 0 (正孔注入層 3 0) 上に、ルブレんと TBAPF₆ を所定量含有する 9 - (2 - エチルヘキシル) カルバゾール (EHCz) 液を滴下して液体発光層 5 0 を形成し、その上にホールブロック層 4 0 を積層した陰極 2 0 を適切な圧力で押しつけて有機 EL 素子 1 を得る。

[0070] なお、各層を構成する材料は、上記実施形態で用いた材料に限定されるものではなく、各層の機能を発揮する限りにおいて、先に例示した各種材料から適宜選択して用いることができる。

また、各層の成膜方法も上記実施形態の手法に限定されるものではなく、用いる材料に応じて、蒸着法、スプレー法、インクジェット法、スパッタリング法等の公知の手法を適宜採用することができる。

さらに、ホールブロック層や正孔注入層等は必要に応じて形成される層であり、例えば、図 2 に示されるように、ホールブロック層を有しない有機 EL 素子 2 のような構成を採用することもできる。

実施例

[0071] 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例で用いた測定装置は以下のとおりである。

(1) 電流－電圧－輝度特性

フォトディテクター付き半導体パラメーターアナライザー（アジレント社製、B1500A）と光パワーメーター（ニューポート、1930C）によって計測した。

(2) EL発光スペクトル

マルチチャンネル分光器（PMA-11，浜松ホトニクス（株）製）によって計測した。

(3) ^1H －NMR

装置：AVANCE 500、Bruker社製

装置：JNM-LA400、日本電子データム（株）製

(4) マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析

マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置（MALDI-TOF-MS）、Autoflex-III、Bruker Daltonics社製

(5) 原子間力顕微鏡（AFM）

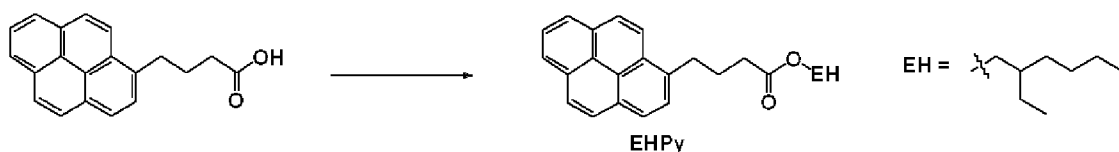
装置：走査型プローブ顕微鏡（JSPM-5400，JEOL社製）

(6) 交流電圧印加時の電圧－輝度特性

交流電源（エー・アンド・デー社製、SWEEP FUNCTION GENERATOR AD-8623）で発生させたシグナルを電圧増幅器（エヌエフコーポレーション社製、HIGH SPEED BIPOLAR AMPLIFIER 4101）で増幅し、EL素子に印加することで駆動させた。輝度は光パワーメーター（ニューポート、1930C）で、電圧はオシロスコープ（アジレント社製、MSO6104A）で測定した。

[0072] [合成例1] EHPyの合成

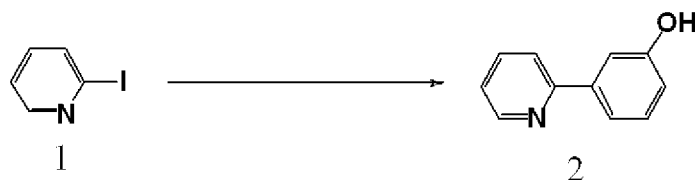
[化15]



[0073] 4-(1-ピレニル)酪酸 (5.8 g, 20.0 mmol)、1-ブロモ-2-エチルヘキサン (7.7 g, 40.0 mmol) および炭酸カリウム (8.3 g, 60.0 mmol) をDMF (7.1 mL) に加え、90℃で4時間撹拌した。溶媒を減圧留去した後、クロロホルム (50 mL) を加えて水洗 (50 mL × 3) した。硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、カラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/クロロホルム=8/2 (v/v)) にて精製し、無色透明の液体としてEHPy (7.41 g) を得た。同定は¹H-NMRスペクトルにて行った。NMRスペクトルを図34に示す。

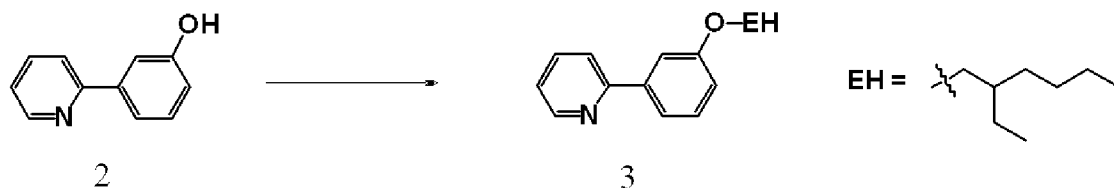
[0074] [合成例2] Ir(ehppy)₃ (ゲスト化合物1) の合成

[化16]



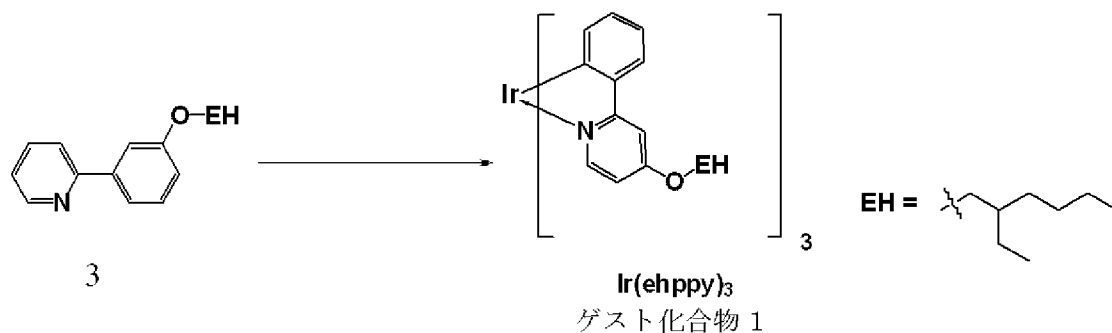
[0075] 2-ヨードピリジン (3.1 g, 15.0 mmol)、3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェノール (5.0 g, 23.0 mmol)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロライド (1.8 g, 2.0 mmol)、および炭酸カリウム (9.3 g, 68.0 mmol) をDMF (110 mL)/水 (60 mL) 混合溶媒に懸濁させ、90℃にて3時間撹拌した。その後、反応溶液から減圧ろ過により不溶物を取り除き、溶媒を減圧留去した。残渣にクロロホルム (100 mL) を加え、水洗 (100 mL × 3) した。硫酸マグネシウムで乾燥後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム/メタノール=99/1 (v/v)) により化合物2 (2.1 g, 収率82%) を得た。

[0076] [化17]



[0077] 上記で得られた化合物 2 (860 mg, 5.00 mmol)、1-ブロモ-2-エチルヘキサン (1.1 g, 6.00 mmol) および炭酸カリウム (3.5 g, 25.0 mmol) を DMF (17 mL) に加え、90℃で3時間加熱撹拌した。反応溶液を放冷した後、溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, クロロホルム) にて精製し、無色透明の液状の化合物 3 (1.4 g, 収率 71%) を得た。

[0078] [化18]



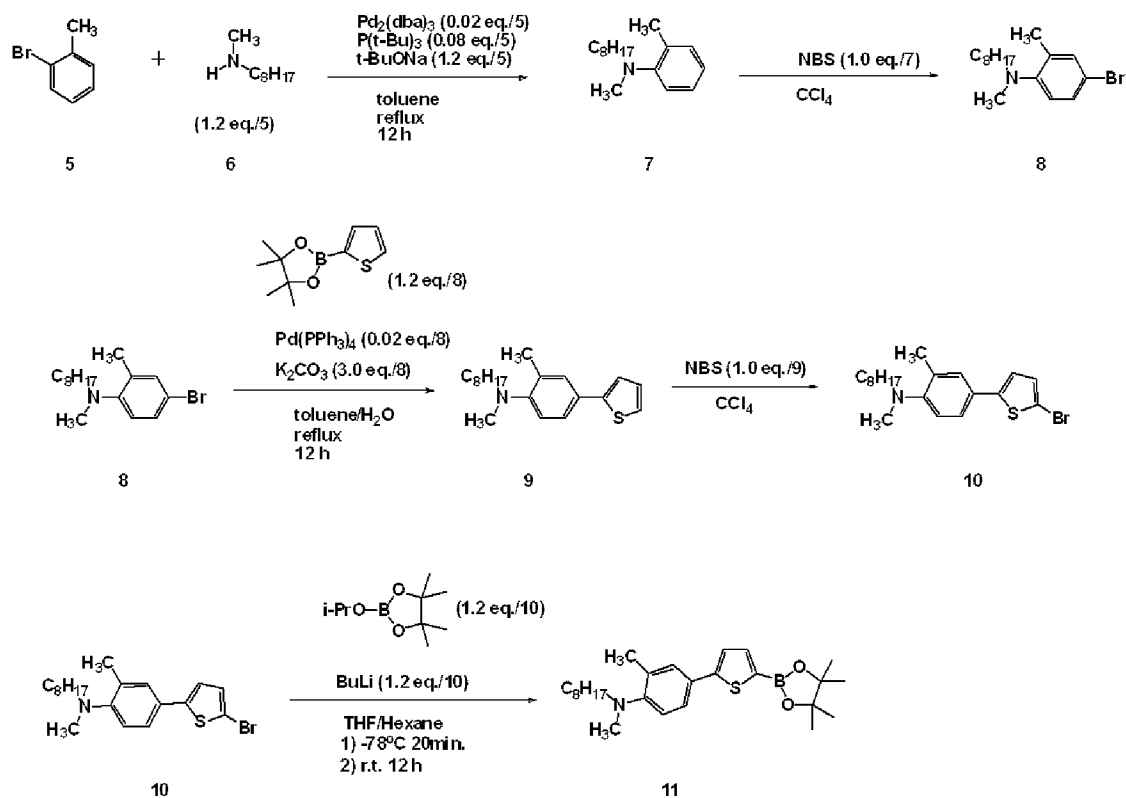
[0079] 窒素気流下、上記で得られた化合物 3 (850 mg, 3.00 mmol) およびトリス (2, 4-ペンタンジオナト) イリジウム (III) (240 mmg, 0.50 mmol) をエチレングリコール (5.0 mL) に加え、190℃で80時間加熱撹拌した。反応溶液にクロロホルム (100 mL) を加え、1 N 塩酸にて2回洗浄した後、2回水洗した。硫酸マグネシウムを用いて有機相を乾燥後、溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, クロロホルム / n-ヘキサン = 1 : 9 ~ 3 : 7 (v/v)) にて精製し、メタノールで固液洗浄して褐色固体状の Ir(ehppy)₃ (40 mg, 収率 7.8%) を得た。同定は¹H-NMRスペクトルおよびMALDI-TOF-MSスペクトルにて行った。NMRスペクトルを図35、MALDI-TOF-MSスペクトルを図36に示す。

[0080] [合成例3] ゲスト化合物2の合成

下記スキーム1, 2に従って、ゲスト化合物2を合成した。ゲスト化合物2の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図37に示す。

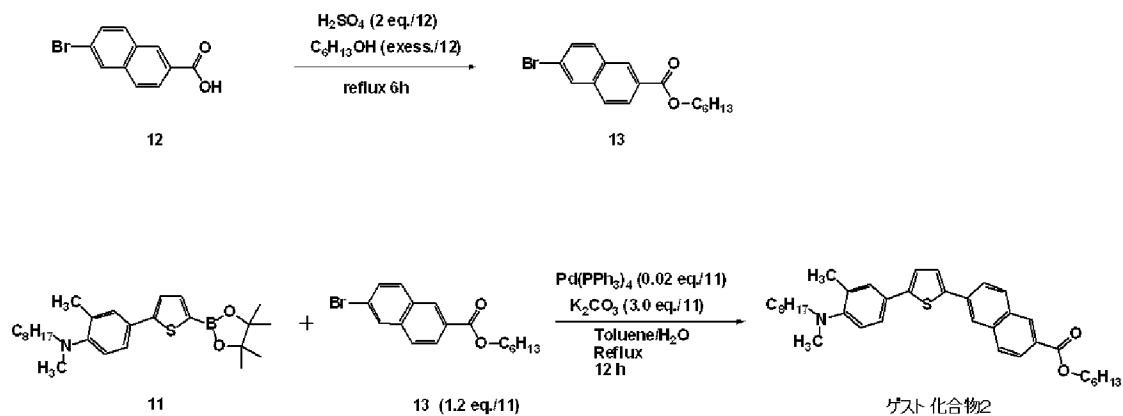
[化19]

スキーム1



[0081] [化20]

スキーム2



[0082] [1] ホストゲストシステムにおける塩添加によるデバイス特性の向上

[実施例 1]

室温で液体状のホスト化合物として 9-（2-エチルヘキシル）カルバゾール（以下、EHCz）83.2質量部に、合成例3で得られたゲスト化合物216.7質量部、イオン性材料であるテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェイト（以下、TBAPF₆）0.1質量部を加え、ゲスト化合物2およびTBAPF₆をEHCz中に完全に溶解させて液体発光材料を調製した。

[0083] EL素子の作製は以下のようにして行った。

界面活性剤、純水、イソプロパノールの順で超音波洗浄し、UV/オゾン処理（フィルゲン社製、UV253S）を12分間施したITOガラス基板を2枚用意した。

一方のITO12付きガラス基板11に、PEDOT:PSS（バイエル社製、PI4083）を3000rpmの回転数で30秒間スピコートして成膜した後、200℃、10分間、大気中で加熱し、ホール注入層30がITO12上に成膜された陽極側基板10を得た。

次に、もう一方のITO14付きガラス基板13からなる陰極側基板20をグローブボックス中に入れ、先に調製した液体発光材料をITO14が成膜された側に少量滴下し、PEDOT:PSSが成膜されたITO陽極側基板10と挟みこみ、クリップ（図示省略）で固定することで、図2に示されるような、ガラス基板/ITO（陽極）/PEDOT:PSS40nm/液体発光層/ITO（陰極）/ガラス基板からなるEL素子2を作製した。素子面積は2mm×2mmである。

[0084] 作製したEL素子の電流密度-電圧-輝度および発光スペクトルを測定した。結果を図3および図4に示す。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ1100nmであった。

図3および図4に示されるように、発光は18.0Vから観測され、62.0V印加時に0.99mA/cm²の電流密度、2.3cd/m²の最大輝度、そして0.051%のEL外部量子効率が得られた。また、531nmに

発光ピークを有する緑色の電界発光が得られた。

[0085] [比較例 1]

液体発光材料に T B A P F₆ を添加しない以外は実施例 1 と同様に E L 素子を作製し、同様の評価を行った。結果を図 3, 4 に示す。

このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 1 1 0 0 n m であった。図 3 および 4 に示されるように、発光は 3 4. 1 V から観測され、7 9 V 印加時に 0. 9 5 m A / c m² の電流密度、0. 0 1 5 c d / m² の最大輝度、0. 0 0 0 3 4 % の E L 外部量子効率が得られ、実施例 1 と同様に 5 3 1 n m に発光ピークを有する緑色発光が得られた。

[0086] [実施例 2]

E H C z 9 8. 9 質量部に、ゲスト化合物として 5, 6, 1 1, 1 2-テトラフェニルナフタセン（以下、ルブレン）1. 0 質量部、T B A P F₆ 0. 1 質量部加え、ルブレンおよび T B A P F₆ を E H C z 中に完全に溶解させることで液体発光材料を作製した。

上記液体発光材料を用いた以外は、実施例 1 と同様に E L 素子を作製し、同様の評価を行った。結果を図 5 および図 6 に示す。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 3 8 0 n m であった。

図 5 および図 6 に示されるように、発光は 6. 6 V から観測され、1 5. 0 V 印加時に 0. 1 1 m A / c m² の電流密度、0. 0 3 4 c d / m² の最大輝度、0. 0 1 4 % の E L 外部量子効率が得られ、5 5 7 n m の発光ピークを有するオレンジ色発光が得られた。

[0087] [比較例 2]

液体発光材料に T B A P F₆ を添加しない以外は実施例 2 と同様に E L 素子を作製し、同様に評価を行った。結果を図 5, 6 に示す。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 5 3 0 n m であった。

図 5 および図 6 に示されるように、発光は 4 0. 1 V から観測され、9 3. 2 V 印加時に 0. 2 1 m A / c m² の電流密度、0. 0 2 3 c d / m² の最大

輝度、 0.0048% のEL外部量子効率を得られ、実施例2と同様に 557 nm の発光ピークを有するオレンジ色発光が得られた。

[0088] 以上のとおり、実施例1および2と比較例1および2とを比較すると、液状のホストに、蛍光発光性の色素を溶解させ、さらに有機塩を添加すると、駆動電圧が低下するとともに、輝度およびELの外部量子効率が向上することがわかる。

[0089] [2] ホストゲストシステムを用いない系における塩添加によるデバイス特性の向上

[実施例3]

液体発光材料にゲスト化合物1を添加しない以外は実施例1と同様にEL素子を作製し、同様の評価を行った。結果を図7および図8に示す。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 800 nm であった。

図7および図8に示されるように、このデバイスでは、発光は 15.8 V から観測され、 80.6 V 印加時に $1.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度と $0.13\text{ cd}/\text{m}^2$ の最大輝度、 71.4 V 印加時に $0.96\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度と 0.017% のEL外部量子効率を得られ、 476 nm に発光ピークを有する青色発光が得られた。

[0090] [比較例3]

液体発光材料にTBAPF₆を添加しない以外は実施例3と同様にEL素子を作製し、同様の評価を行った。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 900 nm であった。図7に示されるように、このデバイスでは、 100 V 印加時に $0.11\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を得たが、発光は観測されなかった。

[0091] [実施例4]

合成例1で得られた液状ホスト化合物EHPy99.9質量部およびTBAPF₆0.1質量部からなる液体発光材料を用いた以外は、実施例1と同様にEL素子を作製し、同様の評価を行った。結果を図9および図10に示す

。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 1150 nm であった。

図9および図10に示されるように、発光は18.4 Vから観測され、64.4 V印加時に146 mA/cm²の電流密度、416 cd/m²の最大輝度、46.8 V印加時に2.9 mA/cm²の電流密度と0.13%の最大のEL外部量子効率が得られ、486 nmにピークを有する青緑色の電界発光が得られた。

[0092] [比較例4]

TBAPF₆を添加しない以外は実施例4と同様にEL素子を作製し、同様の評価を行った。結果を図9および図10に示す。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ690 nmであった。

図9および図10に示されるように、電界発光は60.8 Vから観測され、100 V印加時に0.067 mA/cm²の電流密度と0.58 cd/m²の最大輝度、0.23%のEL外部量子効率が得られ、実施例4と同様に486 nmに発光ピークを有する青緑色の電界発光が得られた。

[0093] 上記実施例3および4と比較例3および4とを比較すると、電荷輸送性および発光性を兼ねる液状化合物を、液体発光材料を発光層とするEL素子においても、液体発光材料へ有機塩を添加することにより駆動電圧が低下するとともに、輝度およびELの外部量子効率が向上していることがわかる。

[0094] [3]りん光発光性のゲストを用いた系における電界発光

[実施例5]

ホスト化合物として合成例1で得られたEHcz92.7質量部、ゲスト化合物として合成例2で得られたIr(ehppy)₃(ゲスト化合物1)7.2質量部、およびTBAPF₆0.1質量部からなる液体発光材料を用いた以外は実施例1と同様にEL素子を作製し、同様の評価を行った。結果を図11および図12に示す。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ1230 nmであった。

図11および図12に示されるように、発光は44.8 Vから観測され、

93.6 V印加時に1.3 mA/cm²の電流密度、2.9 cd/m²の最大輝度、0.052%の最大のEL外部量子効率が得られ、559 nmに発光ピークを有するオレンジ色の電界発光が得られた。

[0095] [比較例5]

TBAPF₆を添加しない以外は実施例5と同様にEL素子を作製し、同様の評価を行った。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ930 nmであった。このデバイスからは、図11に示されるように、100 V印加時に0.19 mA/cm²の電流密度を得たが、発光は観測されなかった。

[0096] 上記実施例5と比較例5とを比較すると、液状のホストにりん光発光性の色素を溶解させた液体発光材料においても、有機塩を添加すると駆動電圧が低下し、結果として輝度やELの外部量子効率がともに向上し、良好な発光特性が得られることがわかる。

[0097] [4] その他のゲスト化合物やホスト化合物を用いた系
[実施例6]

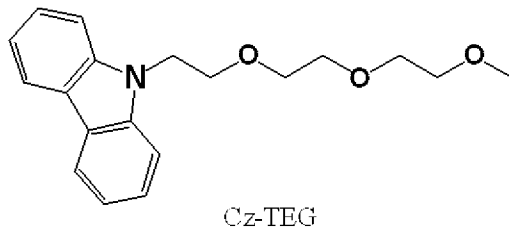
ホスト化合物として下記式で示されるCz-TEG89.9質量部、ゲスト化合物として下記式で示されるゲスト化合物3（アメリカンダイソース社製）10.0質量部およびTBAPF₆0.1質量部からなる液体発光材料を用いた以外は実施例1と同様にEL素子を作製し、同様の評価を行った。結果を図13および図14に示す。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ1090 nmであった。

図13および図14に示されるように、発光は16.0 Vから観測され、40.0 V印加時に0.52 mA/cm²の電流密度、0.25 cd/m²の最大輝度、0.074%のEL外部量子効率が得られ、419 nmに発光ピークを有する青色の発光が得られた。

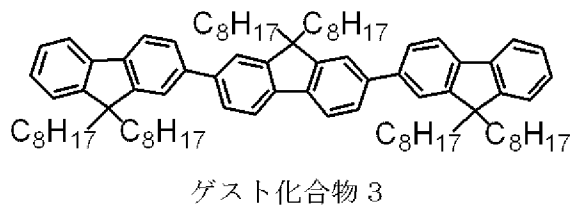
なお、Cz-TEGはSynthetic Metals, 89 (3), 171 (1997)に記載の方法を参考に合成した。

[0098]

[化21]



[0099] [化22]

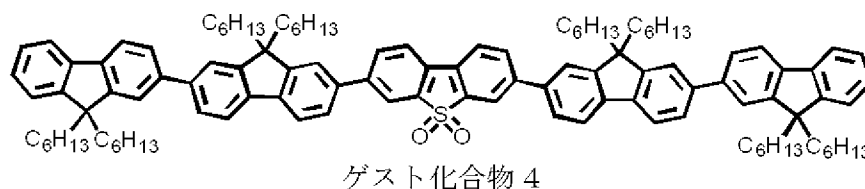


[0100] [実施例 7]

Cz-TEG 69.9 質量部、ゲスト化合物として下記式で示されるゲスト化合物 4（アメリカンダイソース社製）30.0 質量部、TBAPF₆O.1 質量部からなる液体発光材料を用いた以外は実施例 1 と同様に EL 素子を作製し、同様の評価を行った。結果を図 15 および図 16 に示す。

このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 1090 nm であった。図 15 および図 16 に示されるように、発光は 15.8 V から観測され、40.0 V 印加時に 0.17 mA/cm² の電流密度、0.83 cd/m² の最大輝度、0.24 % の EL 外部量子効率が得られ、470 nm の発光ピークを有する青色の発光が得られた。

[0101] [化23]



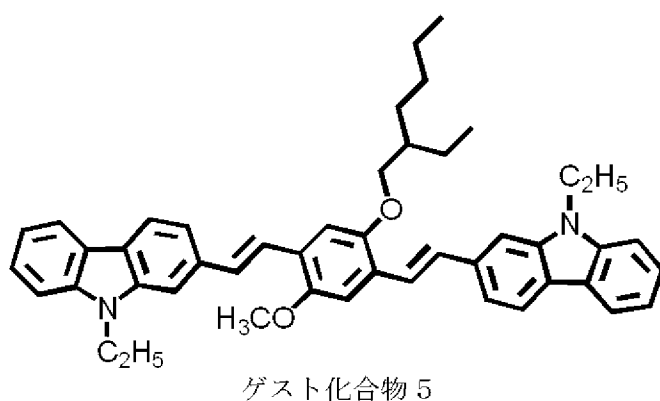
[0102] [実施例 8]

Cz-TEG を 79.9 質量部、ゲスト化合物として下記式で示されるゲスト化合物 5（アメリカンダイソース社製）20.0 質量部、TBAPF₆O.1 質量部からなる液体発光材料を用いた以外は実施例 1 と同様に EL 素子

を作製し、同様の評価を行った。結果を図 17 および図 18 に示す。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 390 nm であった。

図 17 および図 18 に示されるように、発光は 3.6 V から観測され、20.0 V 印加時に 1.35 mA/cm² の電流密度、7.0 cd/m² の最大輝度、0.23 % の EL 外部量子効率が得られ、514 nm の発光ピークを有する緑色の発光が得られた。

[0103] [化24]



[0104] 実施例 6～8 に示されるように、EHCz と異なるホスト化合物や、各種のゲスト化合物を用いた場合にも、有機塩を添加した素子からは、低い駆動電圧と 0.1 % を超える EL 外部量子効率が得られていることがわかる。

[0105] [5] ホールブロック層による発光の外部量子効率の向上

[実施例 9]

界面活性剤、純水、イソプロパノールの順で超音波洗浄し、UV/オゾン処理（フィルゲン社製、UV253S）を 12 分間ほどこした ITO ガラス基板を 2 枚用意した。

一方の ITO 付きガラス基板 11 に PEDOT:PSS（バイエル社製、PI4083）を 3000 rpm の回転数で 30 秒間スピンコートして成膜した後、200℃、10 分間、大気中で加熱してホール注入層 30 が ITO 12 上に成膜された陽極側基板 10 を得た。

次に、もう一方の ITO 付きガラス基板 13 の ITO 側に、Ti

O₂をスパッタ法により10 nmの膜厚で成膜し、ホールブロック層40が形成された、陰極側基板20を得た。このホールブロック層40の上に、実施例1と同様の液体発光材料を少量滴下し、PEDOT:PSSが成膜された陽極側基板10と挟みこみ、クリップ（図示省略）で固定することで、図1に示されるような、ガラス基板／ITO（陽極）／PEDOT:PSS40 nm／液体発光層／TiO₂（ホールブロック層）10 nm／ITO（陰極）／ガラス基板からなるEL素子1を作製した。素子面積は2 mm×2 mmである。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ1100 nmであった。実施例1と同様に、電流密度、輝度、電圧、ELの外部量子効率、発光スペクトルを評価した。結果を図19および図20に示す。

図19および図20に示されるように、発光は15.0 Vから観測され、100 V印加時に3.72 mA/cm²の電流密度、76.8 cd/m²の最大輝度、0.37%の最大のEL外部量子効率を得られ、実施例1と同様に531 nmの発光ピークを有する緑色の電界発光が得られた。

[0106] [実施例10]

EHcz98.9質量部、ゲスト化合物としてルブレン1.0質量部およびTBAPF₆O.1質量部からなる液体発光材料を用いた以外は実施例9と同様にEL素子を作製し、同様の評価を行った。結果を図21および図22に示す。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ1210 nmであった。

図21および図22に示されるように、発光は15.6 Vから観測され、47.2 V印加時に0.64 mA/cm²の電流密度、5.0 cd/m²の最大輝度、0.16%の最大のEL外部量子効率を得られ、実施例2と同様に558 nmをピークとするオレンジ色の電界発光が得られた。

[0107] [実施例11]

EHcz99.9質量部およびTBAPF₆O.1質量部からなる液体発光材料を用いた以外は、実施例9と同様にEL素子を作製し、同様の評価を行

った。結果を図 23 および図 24 に示す。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 620 nm であった。

図 23 および図 24 に示されるように、発光は 9.6 V から観測され、 66.6 V 印加時に 8.5 mA/cm^2 の電流密度、 5.7 cd/m^2 の最大輝度、 0.10% の最大の EL 外部量子効率が得られ、実施例 3 と同様に 474 nm を発光ピークとする青色の電界発光が得られた。

[0108] 実施例 9 と実施例 1、実施例 10 と実施例 2、実施例 11 と実施例 3 とをそれぞれ比較すると、有機塩を添加した液体発光材料からなる発光層を有する有機 EL 素子において、陰極と発光層との間にホールブロック層 (TiO_2 層) を導入することで、外部量子効率が向上し、輝度が向上していることわかる。

[0109] [6] イオン性液体添加によるデバイス特性の向上

[実施例 12]

EHCz 99.9 質量部、イオン性材料として、イオン性液体である 1-ブチルー 1-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(以下、BMPyTFSI)を 0.1 質量部からなる液体発光材料を用いた以外は実施例 9 と同様に EL 素子を作製し、同様の評価を行った。結果を図 25 および図 26 に示す。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 960 nm であった。

図 25 および図 26 に示されるように、発光は 27.6 V から観測され、 96.8 V 印加時に 6.67 mA/cm^2 の電流密度、 0.23 cd/m^2 の最大輝度、 0.013% の最大の EL 外部量子効率が得られ、 453 nm をピークとする青色の電界発光が得られた。

[0110] [実施例 13]

EHCz 98.9 質量部、ルブレ 1.0 質量部、BMPyTFSI 0.1 質量部からなる液体発光材料を用いた以外は、実施例 9 と同様に EL 素子を作製し、同様の評価を行った。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 960 nm であった。

図27および図28に示されるように、発光は7.6Vから観測され、45.2V印加時に1.56mA/cm²の電流密度、32.5cd/m²の最大輝度、0.44%の最大のEL外部量子効率を得られ、557nmをピークとするオレンジ色の電界発光が得られた。

[0111] 実施例9と実施例12、および実施例10と実施例13とを比較することで、イオン性液体を添加した場合でも、同等の駆動電圧の低電圧化が達成され、同等の輝度やELの外部量子効率の向上が得られていることがわかる。

[0112] [7] イオン性液体の濃度依存性

[実施例14]

EHCz 99.0質量部、BMPyTFSI 1.0質量部からなる液体発光材料を用いた以外は、実施例12と同様にEL素子を作製し、同様の評価を行った。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ1030nmであった。

また、発光は19.0Vから観測され、67.6V印加時に3.50mA/cm²の電流密度、1.7cd/m²の最大輝度、0.20%の最大のEL外部量子効率を得られ、451nmをピークとする青色の電界発光が得られた。

[0113] [実施例15]

EHCzを90.0質量部、BMPyTFSI 10.0質量部からなる液体発光材料を用いた以外は、実施例12と同様にEL素子を作製し、同様の評価を行った。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ1050nmであった。

また、発光は11.2Vから観測され、44.4V印加時に3.54mA/cm²の電流密度、0.20cd/m²の最大輝度、0.035%の最大のEL外部量子効率を得られ、443nmをピークとする青色の電界発光が得られた。

[0114] 実施例12、実施例14および実施例15のデバイスの輝度電圧特性の比較を図29に示す。図29に示されるように、同じ膜厚の液体発光体層を有

する素子間においてはイオン性化合物の添加量を増やすことで、より低い駆動電圧が達成されていることがわかる。

[0115] [8] 異なるイオン性液体を用いた場合の比較

[実施例 16]

実施例 14 の液体発光材料を用い、実施例 14 と同様に EL 素子を作製し、同様の評価を行った。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 880 nm であった。

[0116] [実施例 17]

イオン性液体として、1-n-プロピル-1-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを用いた以外は、実施例 16 と同様に EL 素子を作製し、同様の評価を行った。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 840 nm であった。

[0117] [実施例 18]

イオン性液体として、トリブチルメチルホスホニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを用いた以外は、実施例 16 と同様に EL 素子を作製し、同様の評価を行った。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ 750 nm であった。

[0118] 上記実施例 16～18 で作製したデバイスの輝度電圧特性を図 30 に示す。図 30 の結果から、イオン性液体の添加により普遍的に低電圧駆動が達成されていることがわかる。

[0119] [9] ホールブロック層の膜厚依存性の評価

[実施例 19]

実施例 9 において、TiO₂の膜厚を 0 nm から 20 nm まで変化させて EL 素子を作製し、実施例 9 と同様に評価した。

[0120] [実施例 20]

実施例 10 において、TiO₂の膜厚を 0 nm から 20 nm まで変化させて EL 素子を作製し、実施例 10 と同様に評価した。

[0121] 上記実施例 19 および実施例 20 で得られた EL 素子における EL 外部量

子収率と TiO_2 層の膜厚の関係を図 3 1 に示す。図 3 1 に示されるように、実施例 1 9 および実施例 2 0 の両者において、 TiO_2 層の膜厚を増加させるに従って EL 外部量子効率も増加し、10 nm 以上の膜厚では飽和していく挙動が観測されていることがわかる。

また、実施例 1 9 および実施例 2 0 で作製した EL 素子における、ITO 陰極上の TiO_2 層の原子間力顕微鏡 (AFM) にて観察した。得られた AFM 像を図 3 2 に示す。

図 3 2 の (i) と (ii) に示されるように、ITO 陰極自体の膜の高低差は 2 nm 程度なのに対して、10 nm 以下の膜厚を有する TiO_2 層の場合は、その TiO_2 層の高低差が 8 nm 程度であることから、 TiO_2 層が ITO 陰極上に完全に被覆されておらず、ドット状の膜質になっていることがわかる。それゆえ、 TiO_2 層が 8 nm 以下である場合、ホールのブロック効果は不十分である。

一方で、図 3 2 (iii) に示されるように、 TiO_2 膜の高低差は 10 nm 以上の膜厚になっても増加せず、8 nm 程度とほぼ一定の値を保つ。このことから 10 nm 以上の膜厚では少なくとも、ITO 陰極上は TiO_2 層で完全に被覆されていることがわかる。それゆえ、 TiO_2 層の膜厚が 10 nm 以上の場合は、良好なホールブロック機能が達成されるため、キャリアの再結合確率が改善し、電界発光の外部量子収率が向上していることがわかる。

[0122] [10] 液体をフローさせながらの電界発光

[実施例 21]

EHPy 99.9 質量部および TBAPF₆O.1 質量部からなる液体発光材料を、10 μm のギャップを有する ITO セル (EHC 社製) の側面に図 3 3 (i) に示すように滴下した。10 μm のギャップを有する ITO セル間を上記液体発光材料が毛細管現象によって移動する様子を、UV ライトにより液体発光材料を発光させながら確認したところ、液体発光材料は図 3 3 (ii) ~ (v) のように上側から下側に約 0.2 mm/分の速度で移動した。

滴下後 5 分後、液体発光材料は図 33 (i i) の状態になり、この際、2 枚の ITO 電極間に 170 V の電圧を印加したところ、図 33 (v i) のように発光は観測されなかった。

滴下後 10 分後、液体発光材料は図 33 (i i i) の状態になり、この際、2 枚の ITO 電極間に 170 V の電圧を印加したところ、図 33 (v i i) のように ITO 電極が交差する箇所からのみ EHPy 由来の青緑色の発光が観測された。

滴下後 15 分後、液体発光材料は図 33 (i v) の状態になり、この際、2 枚の ITO 電極間に 170 V の電圧を印加したところ、図 33 (v i i i) のように ITO 電極が交差する箇所全体から EHPy 由来の青緑色の発光が観測された。

滴下後 30 分後、液体発光材料は図 33 (v) の状態になり、この際、2 枚の ITO 電極間に 170 V の電圧を印加したところ、図 33 (i x) のように ITO 電極が交差する箇所全体から EHPy 由来の青緑色の発光が観測された。

以上のように、液体発光材料が常に電極間を移動しながら、電界発光が観測されることがわかる。

[0123] [実施例 22]

EHCz83. 1 質量部、ゲスト化合物 2 16. 6 質量部および TBAPF₆O. 3 質量部からなる液体発光材料を、実施例 21 と同様の 10 μm のギャップを有する ITO セル (EHC 社製) に注入した。

2 枚の ITO 電極間に 170 V の電圧を印加したところ、図 38 (i) の状態になりゲスト化合物 2 由来の発光が観測された。図 38 (i v) はその時の PL 発光を示した様子である。電圧印加してから 5 分後、ゲスト化合物 2 の発光が消失するまで液体発光材料を劣化させた様子を図 38 (i i) に示している。図 38 (v) の PL 発光においても ITO と接触した部分においては、劣化に由来する発光強度の減少が確認できる。液体発光材料の劣化後、毛細管現象を利用して、新しい液体発光材料を注入させ、170 V の電

圧を印加した様子を図38 (iii) に示す。これは、劣化した発光材料を新たな液体発光材料で置換することで素子の発光が復元することがわかる。また、図38 (vi) のPL発光においては、その劣化した発光材料が流動し、新しい発光材料に置き換わる様子を確認できる。

以上のように、液体発光材料が劣化した後でも新しい液体発光材料を注入することで素子を復元することができる。

[0124] [11] 交流電圧印加時の電界発光

[実施例23]

EHPy99.75質量部およびトリブチル(2-メトキシエチル)ホスホニウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド0.25質量部からなる液体発光材料を用いた以外は、実施例1と同様にEL素子を作製した。このデバイスの液体発光層の膜厚を誘電率測定の結果から算出したところ $1.20 \pm 0.06 \mu\text{m}$ であった。作製したEL素子の直流および交流電圧印加時の輝度-電圧特性を測定した。結果を図39に示す。

図39に示されるように、発光は、直流電圧印加時は2.5Vから観測され、10.5V印加時に 37.4 cd/m^2 の最大輝度が得られたのに対し、1Hzの交流電圧印加時は2.2Vから発光が観測され、12.0V印加時に 115 cd/m^2 の最大輝度が得られた。また、10Hzの交流電圧印加時は10.0Vから発光が観測され、38.0V印加時に 92.3 cd/m^2 の最大輝度が得られた。さらに、100Hzの交流電圧印加時は15.0Vから発光が観測され、42.0V印加時に 22.8 cd/m^2 の最大輝度が得られた。

以上のように、直流電圧および交流電圧いずれの電圧印加時においても発光が観測されており、交流電圧印加時においても、電界発光が観測されることがわかる。

符号の説明

[0125] 1, 2 有機EL素子 (電界発光素子)

10 陽極

- 2 0 陰極
- 3 0 正孔注入層
- 4 0 ホールブロック層
- 5 0 液体発光層

請求の範囲

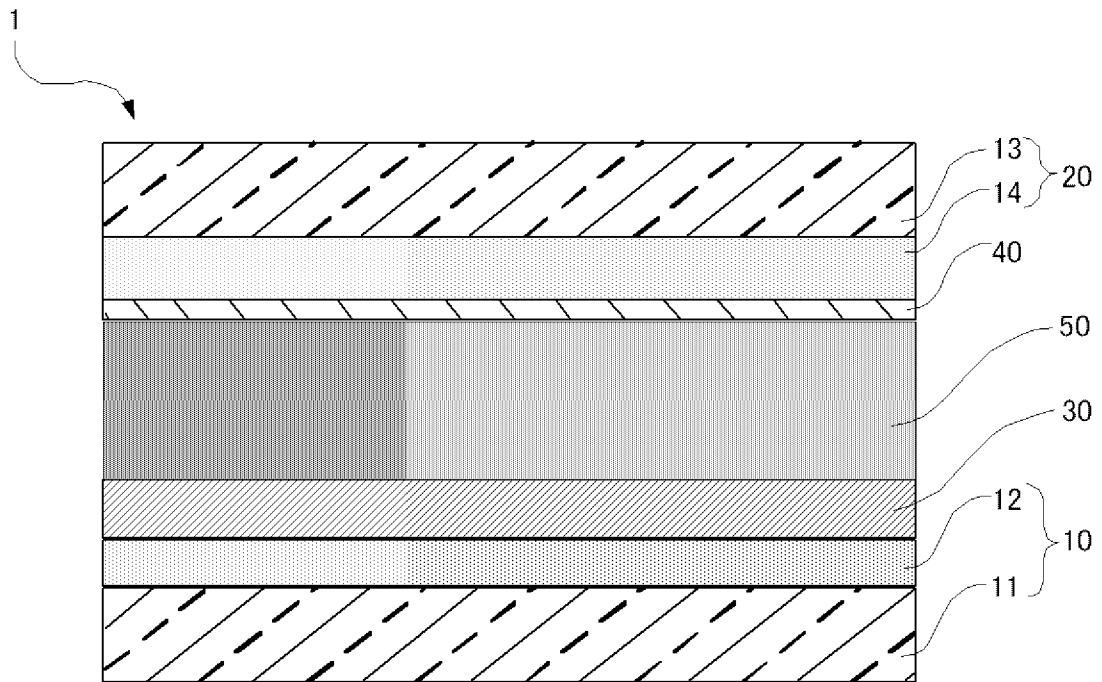
- [請求項1] 陽極と、陰極と、これら各極間に介在する、常温で液体の発光層とを備え、前記発光層が、イオン性材料を含むことを特徴とする有機電界発光素子。
- [請求項2] 前記発光層が、キャリア輸送能および発光能を有する材料と、イオン性材料とから構成される請求項1記載の有機電界発光素子。
- [請求項3] 前記発光層が、キャリア輸送材料と、発光材料と、イオン性材料とから構成される請求項1記載の有機電界発光素子。
- [請求項4] 前記イオン性材料が、液状の有機塩、液状の無機塩、液状のキャリア輸送材料または液状の発光材料に分散可能な有機塩、および液状のキャリア輸送材料または液状の発光材料に分散可能な無機塩から選ばれる1種または2種以上である請求項3記載の有機電界発光素子。
- [請求項5] 前記イオン性材料が、式〔1〕で示される化合物を含む請求項1～4のいずれか1項記載の有機電界発光素子。
- $$(A^{n+})_i (B^{m-})_j \quad [1]$$
- 〔式中、 A^{n+} は、 n (n は1～10の整数を表す) 価のカチオン成分であって、金属イオン、または窒素原子、リン原子、硫黄原子もしくは酸素原子を含むオニウムイオンを表し、 B^{m-} は、 m (m は1～10の整数を表す) 価のアニオン成分であって、ハロゲン化物イオン、オキソ酸アニオン、ホウ素原子を含むアニオン、リン原子を含むアニオン、イミド系アニオンを表す。 i および j は、それぞれ1～100の整数、かつ、式〔1〕で表されるイオン性材料が電気的中性となる整数である。〕
- [請求項6] 前記イオン性材料が、発光層中に、0.01～50質量%含まれる請求項1～5のいずれか1項記載の有機電界発光素子。
- [請求項7] 前記発光層を含む少なくとも3層の機能層を備える機能分離型薄膜構造を有する請求項1～6のいずれか1項記載の有機電界発光素子。
- [請求項8] 前記機能層として、前記陰極および発光層の間に介在するホールブ

ロック層を有する請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の有機電界発光素子。

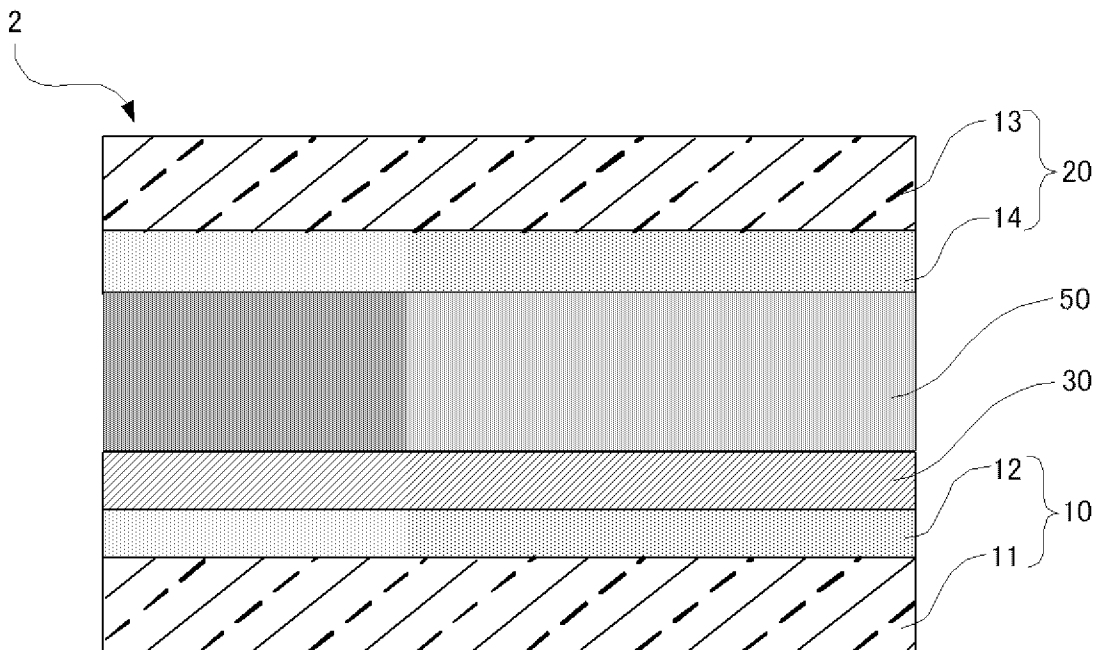
[請求項9] 前記ホールブロック層が、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属酸化窒化物、高分子化合物を含む請求項 8 記載の有機電界発光素子。

[請求項10] 前記ホールブロック層が、Ti, Zr, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, TaおよびSbから選ばれる金属元素を少なくとも1種含む、酸化物、窒化物、硫化物および酸化窒化物から選ばれる1種または2種以上を含む請求項9記載の有機電界発光素子。

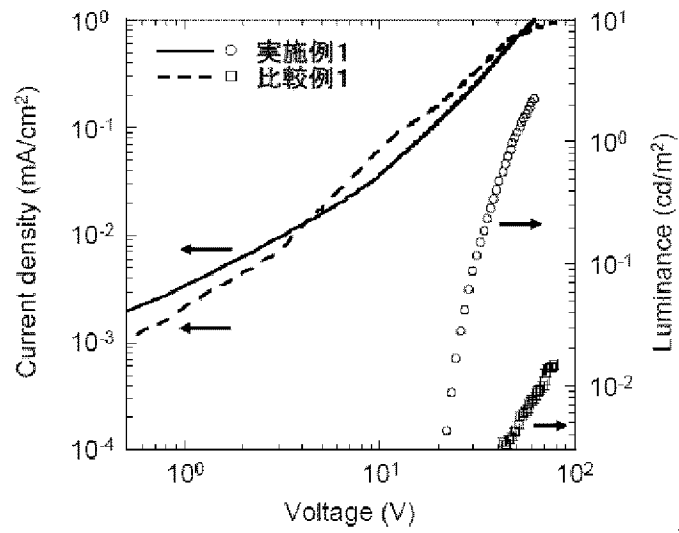
[図1]



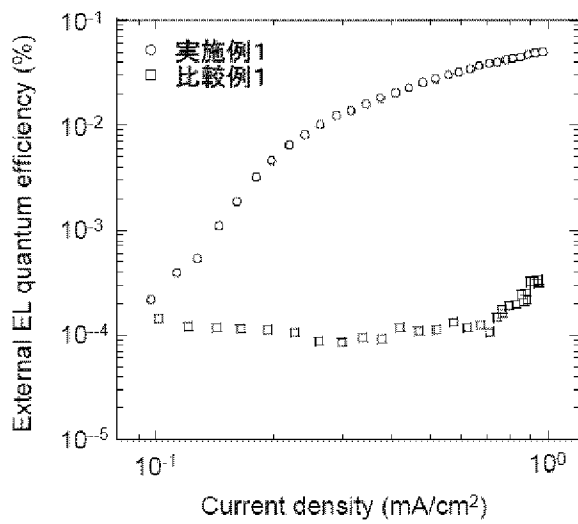
[図2]



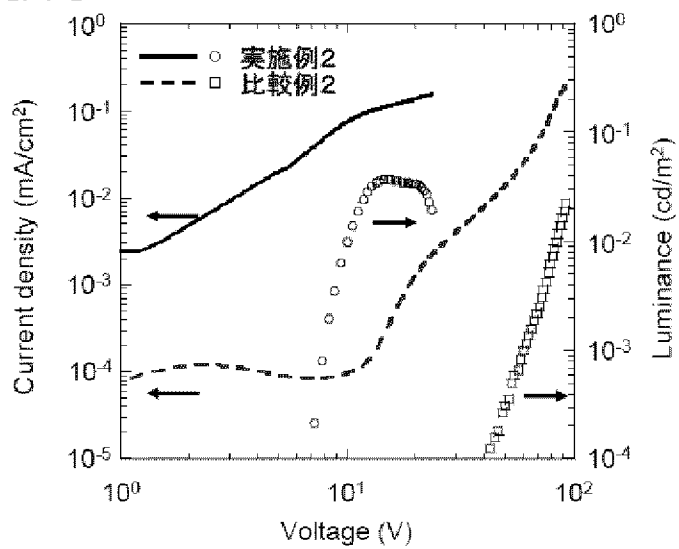
[図3]



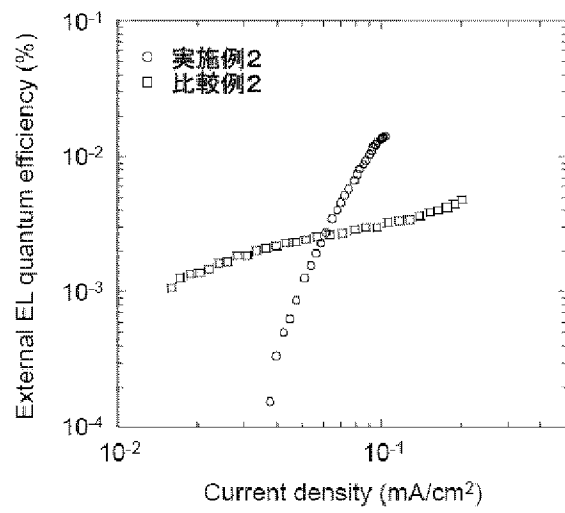
[図4]



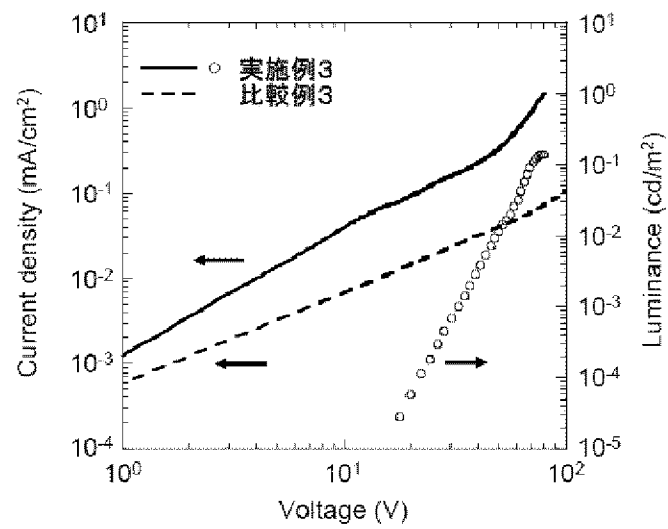
[図5]



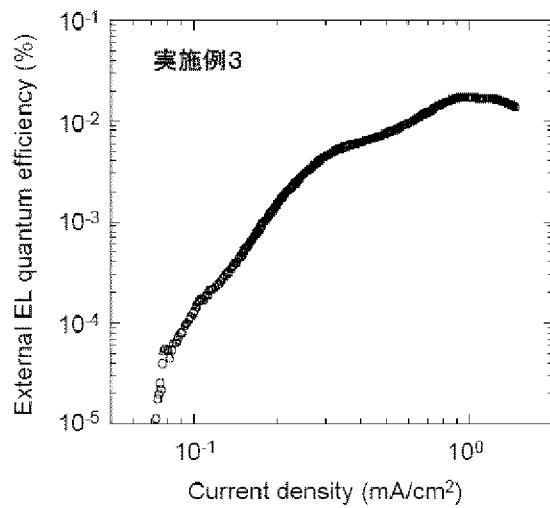
[図6]



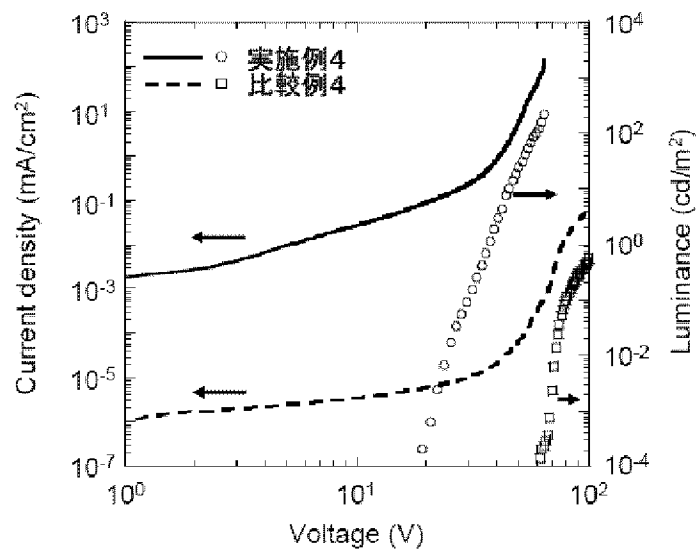
[図7]



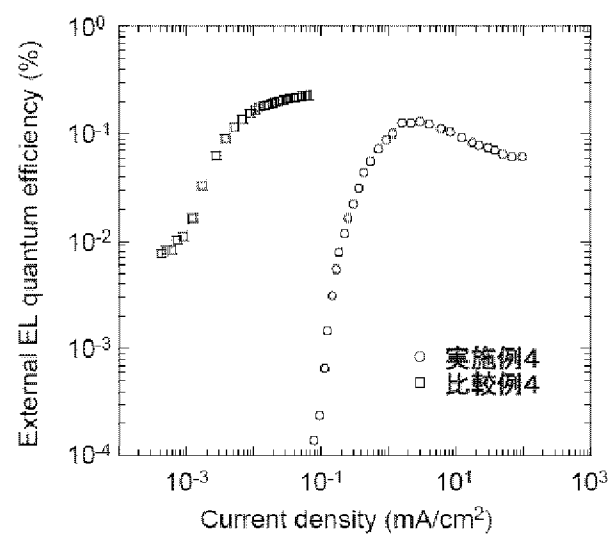
[図8]



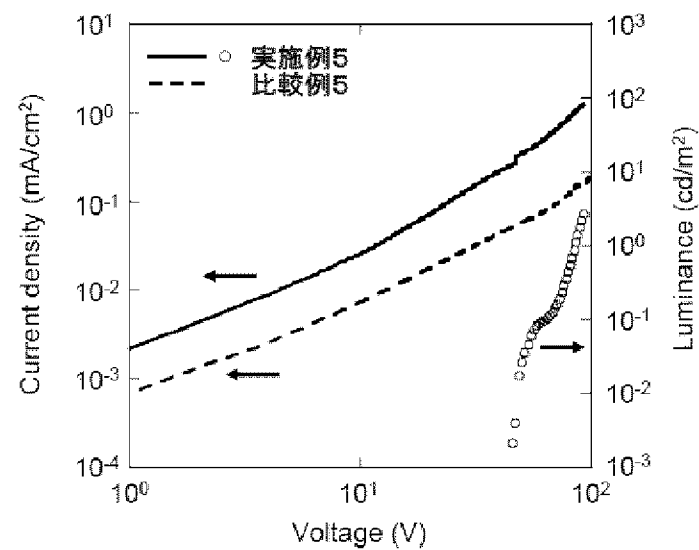
[図9]



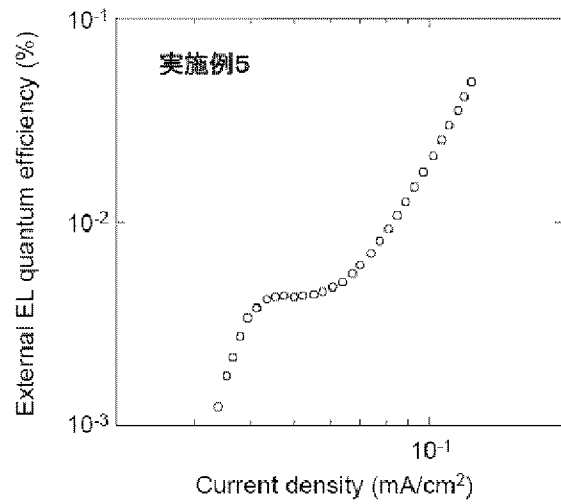
[図10]



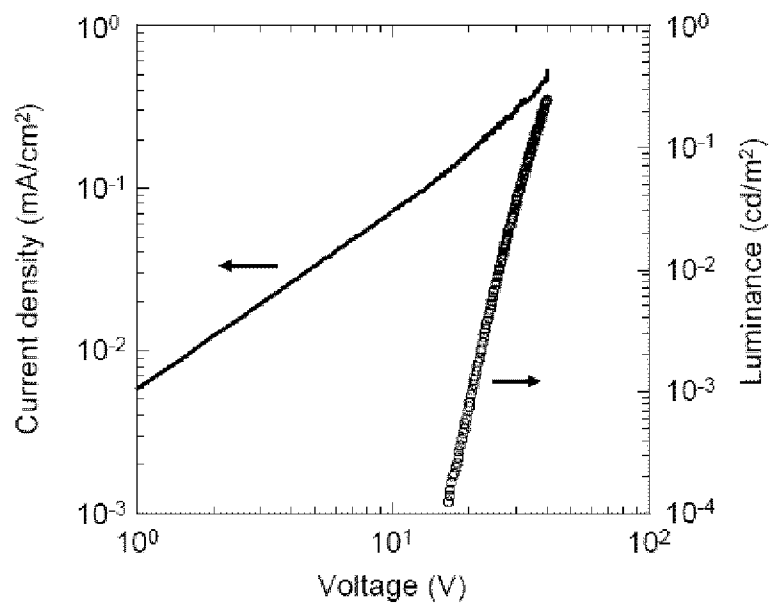
[図11]



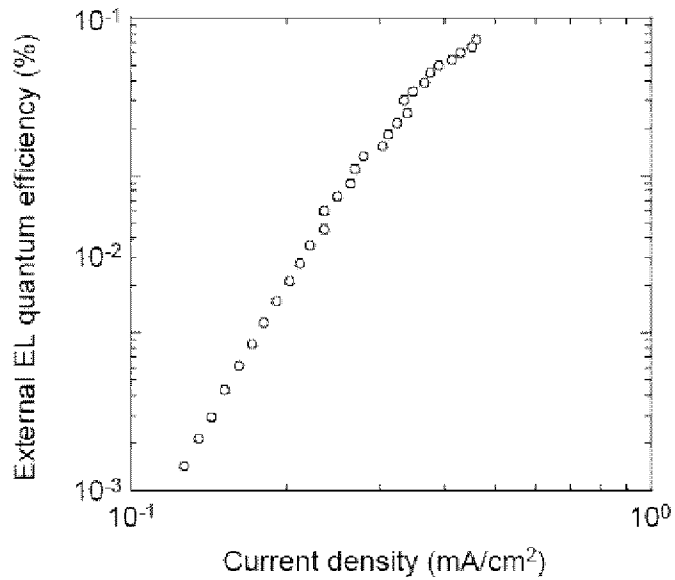
[図12]



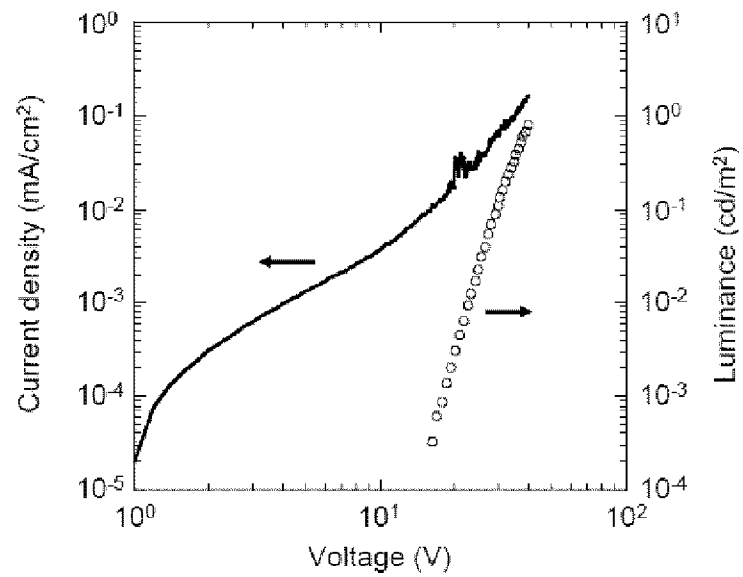
[図13]



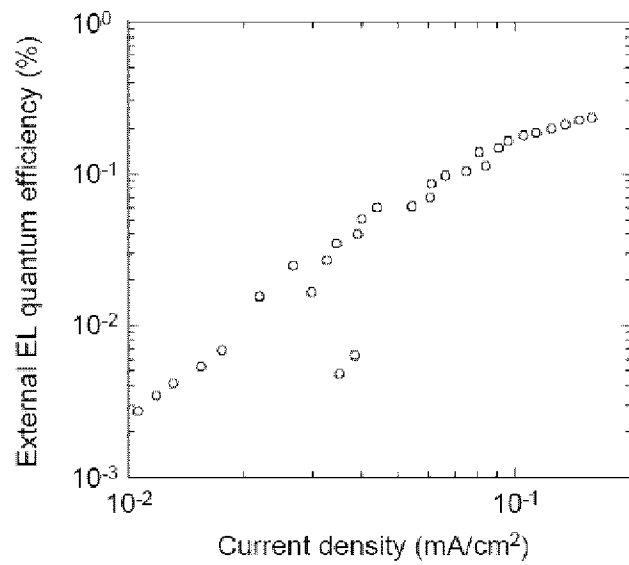
[図14]



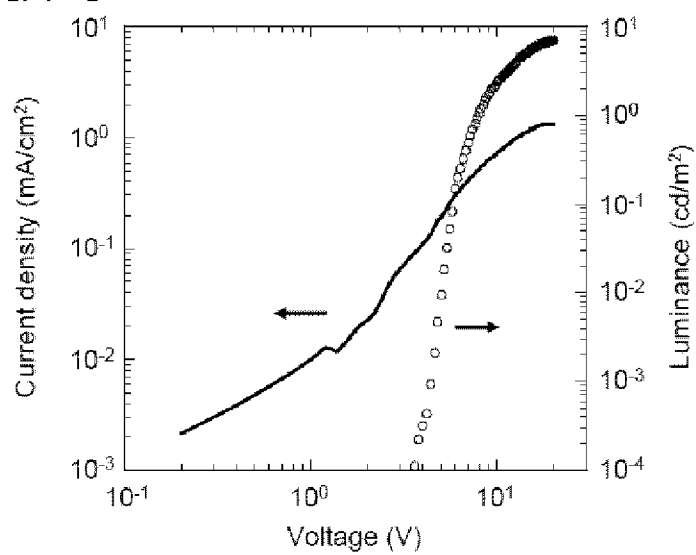
[図15]



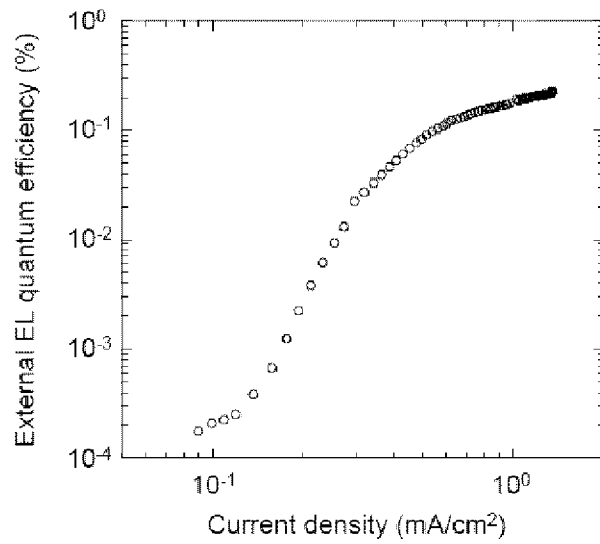
[図16]



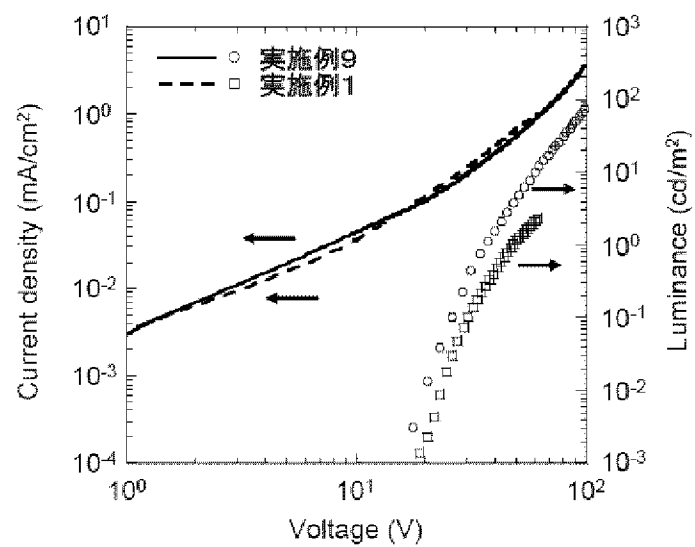
[図17]



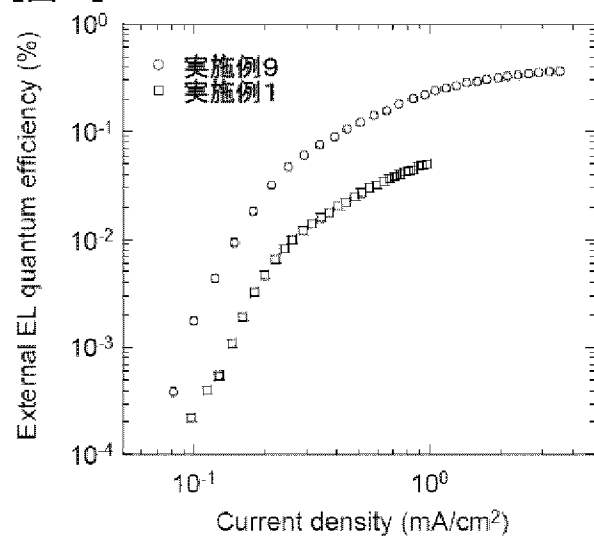
[図18]



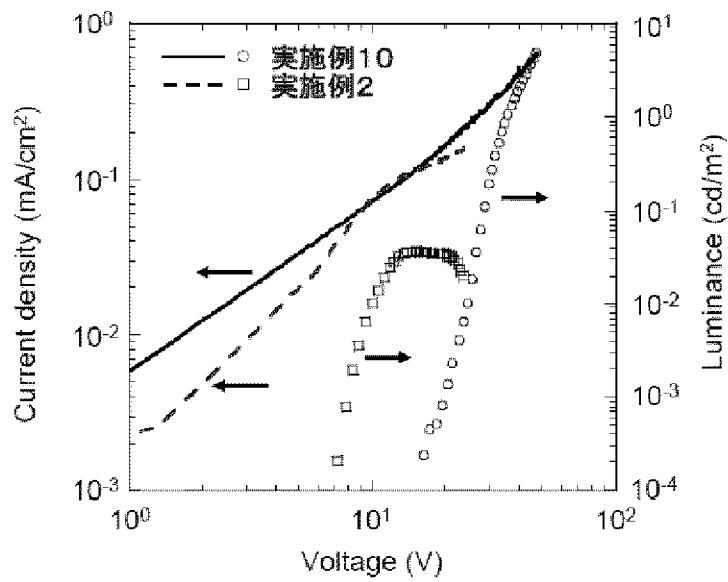
[図19]



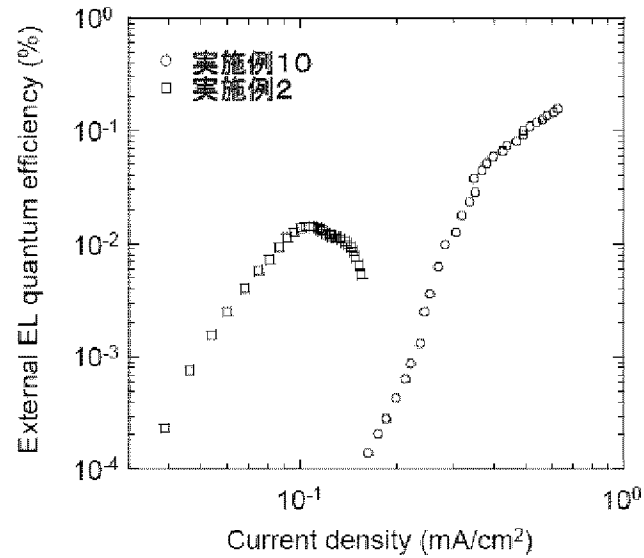
[図20]



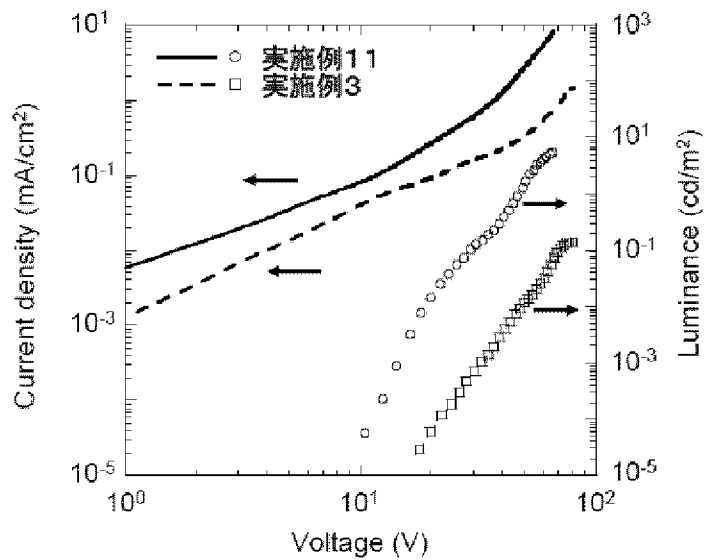
[図21]



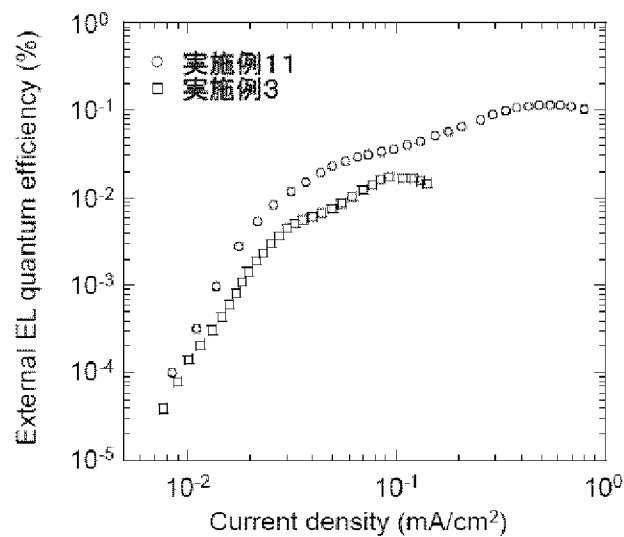
[図22]



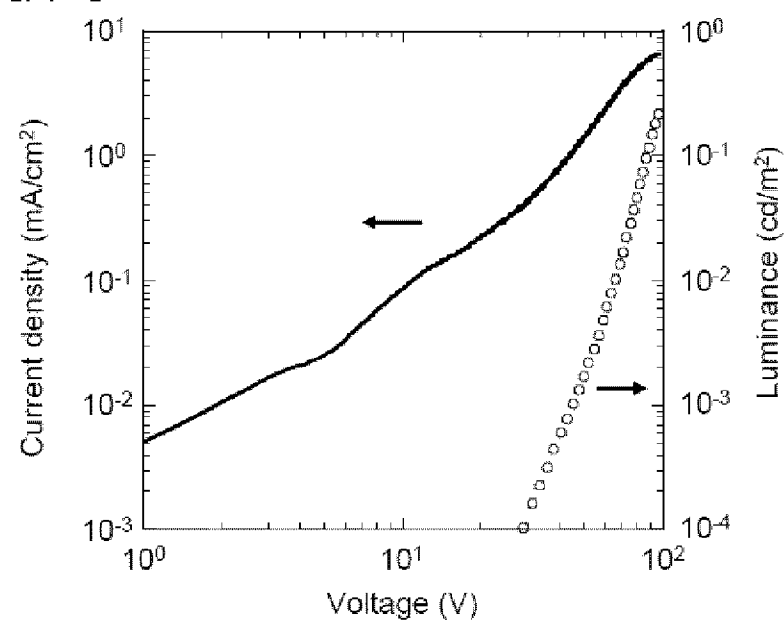
[図23]



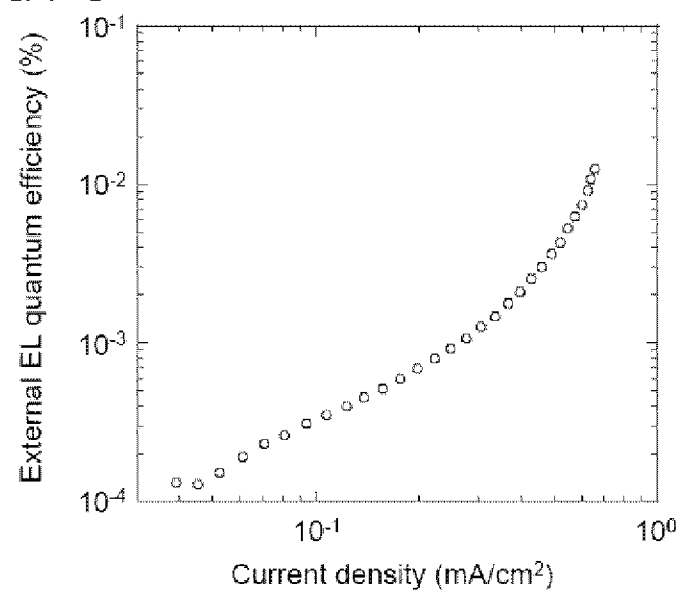
[図24]



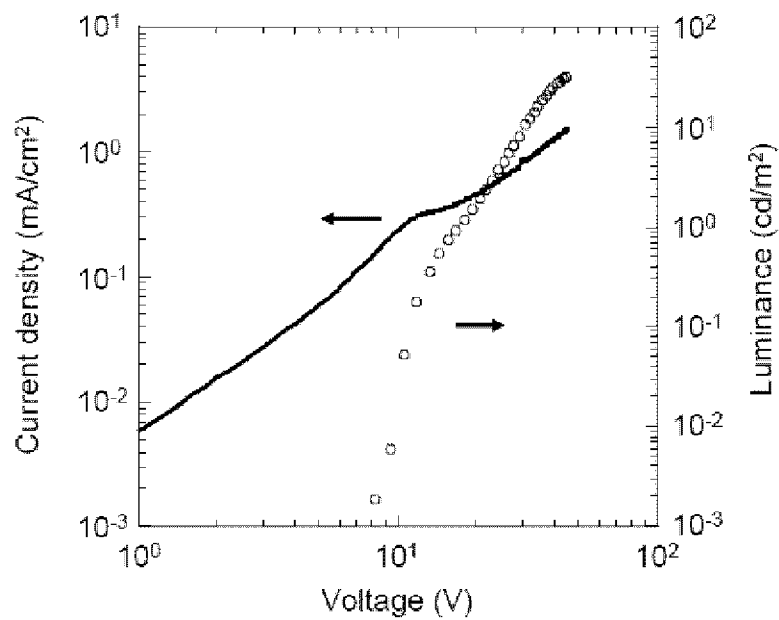
[図25]



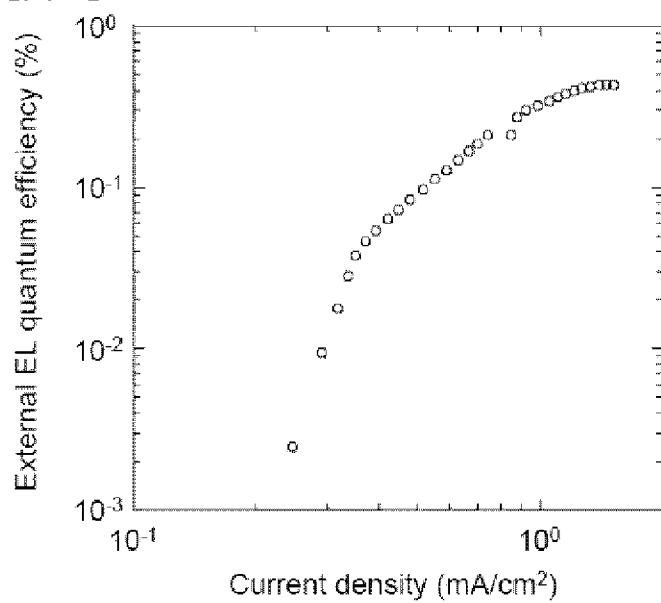
[図26]



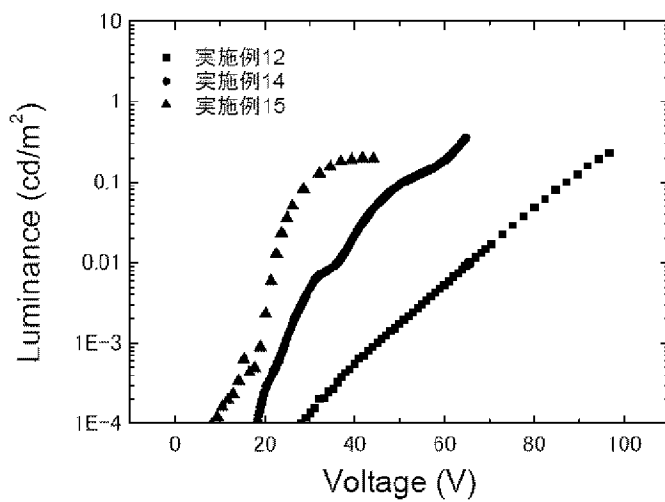
[図27]



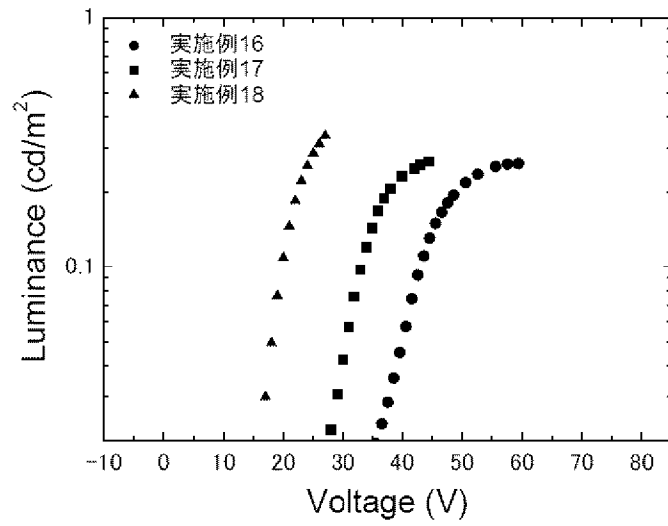
[図28]



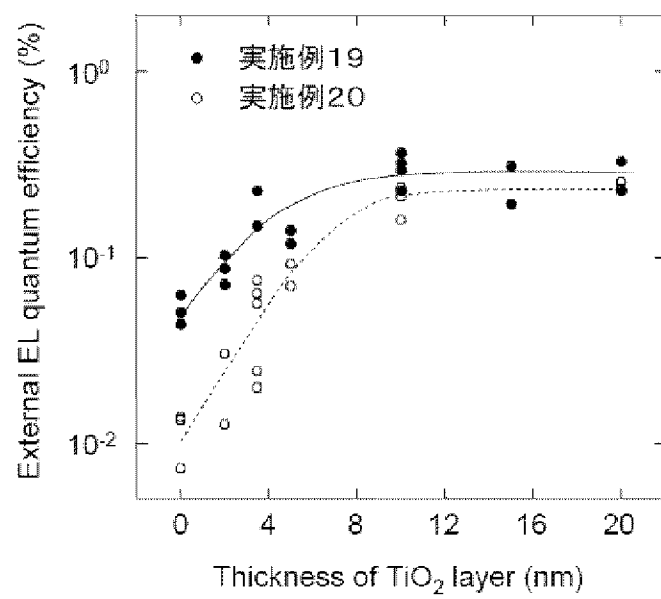
[図29]



[図30]

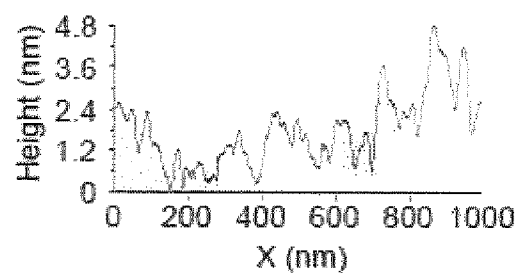
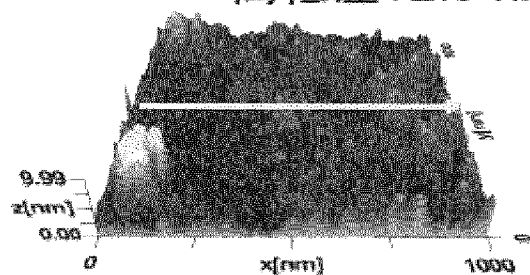


[図31]

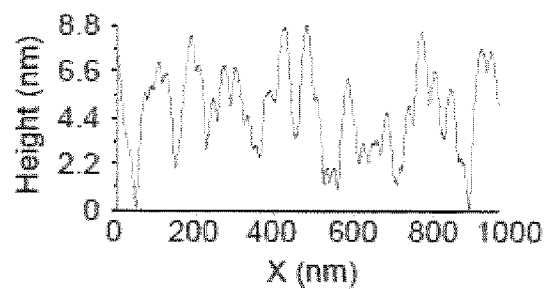
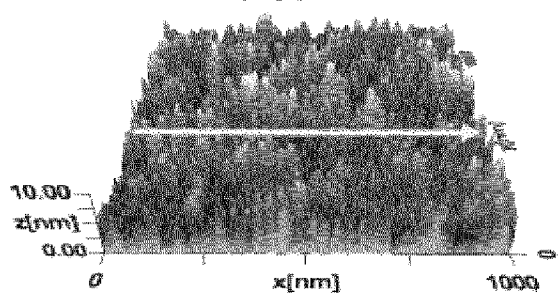


[図32]

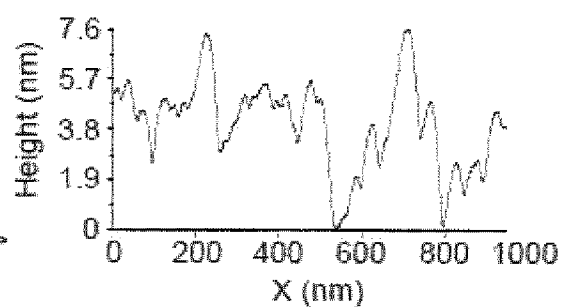
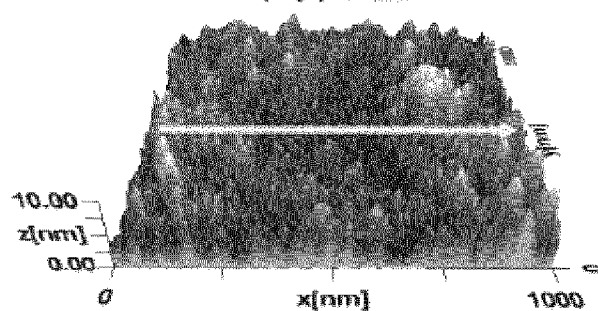
(i) RMS: 0.8 nm
高低差: 2.5 nm



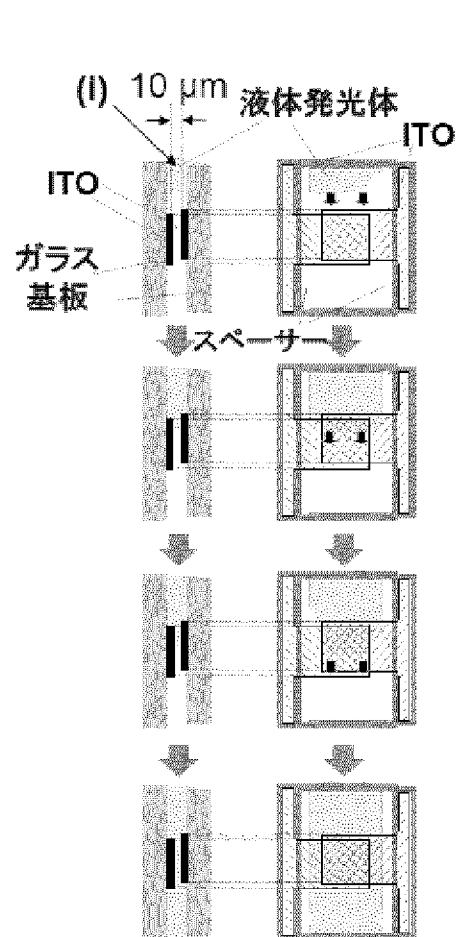
(ii) RMS: 1.7 nm
高低差: 8.7 nm



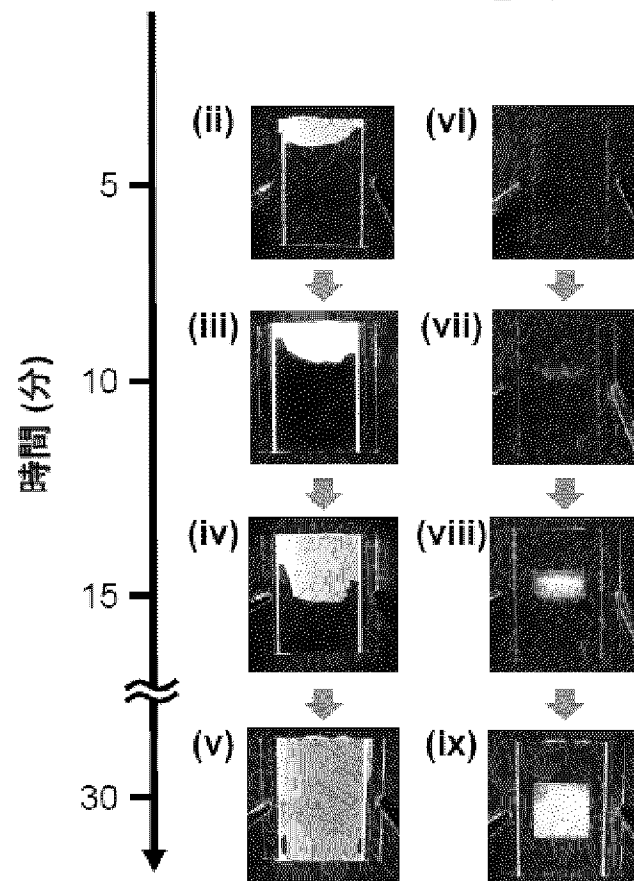
(iii) RMS: 1.3 nm
高低差: 7.6 nm



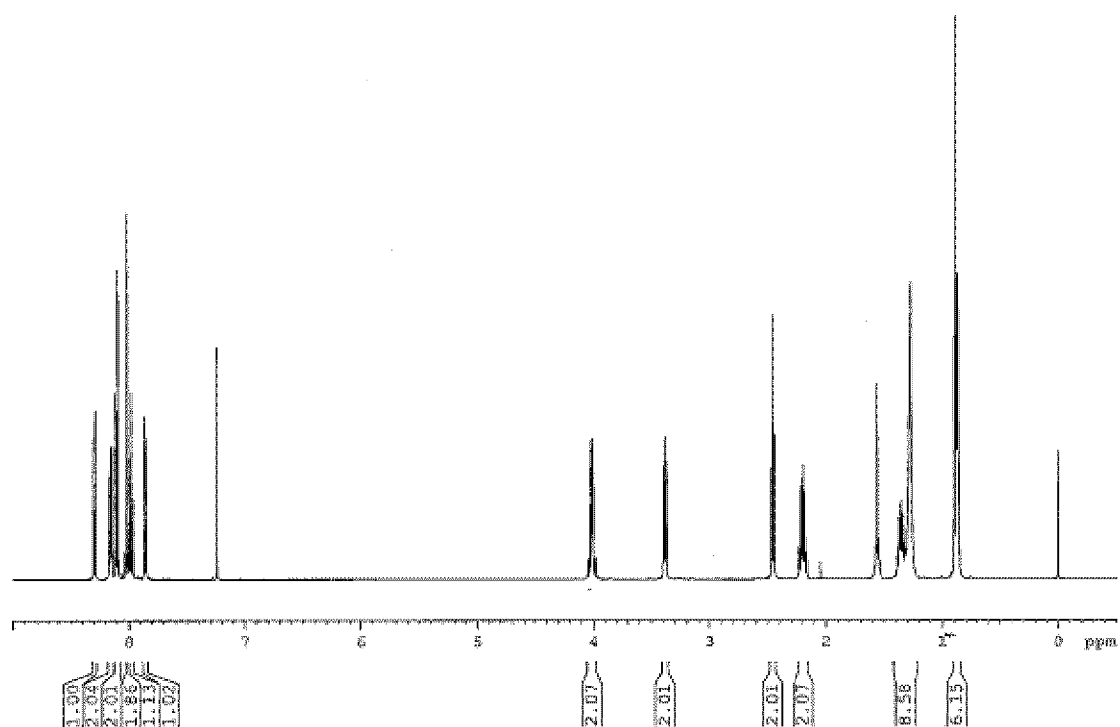
[図33]



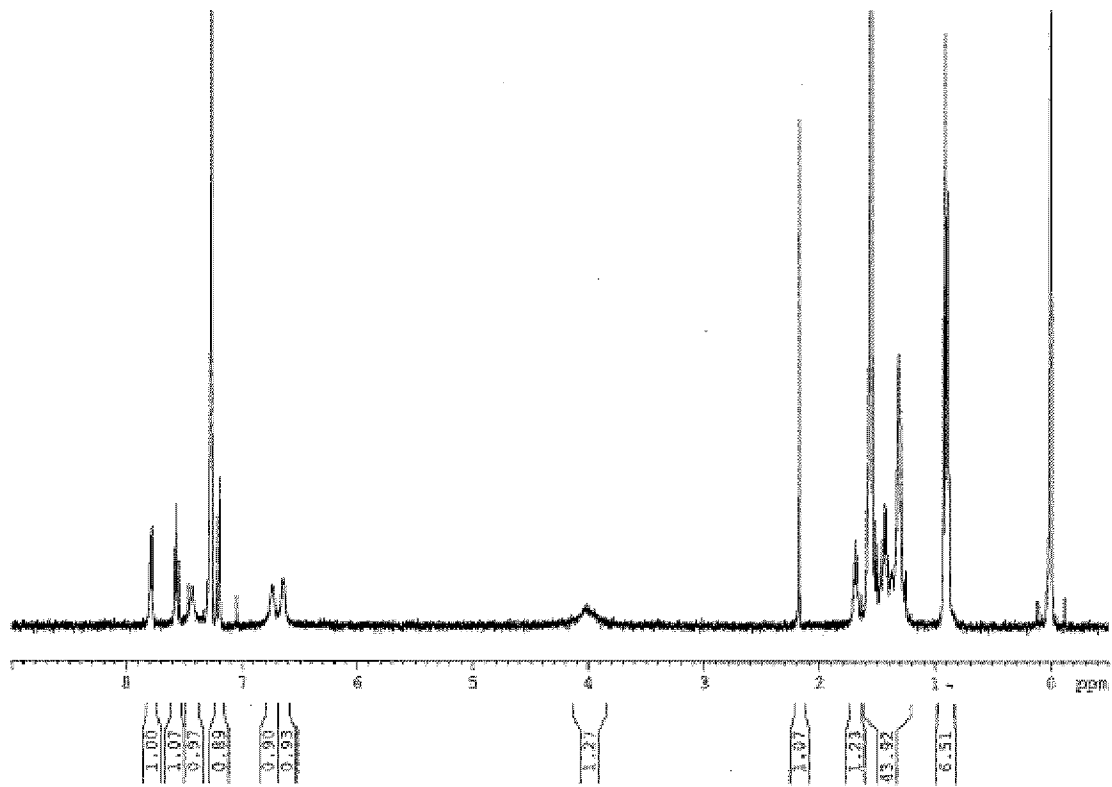
光励起 電気励起



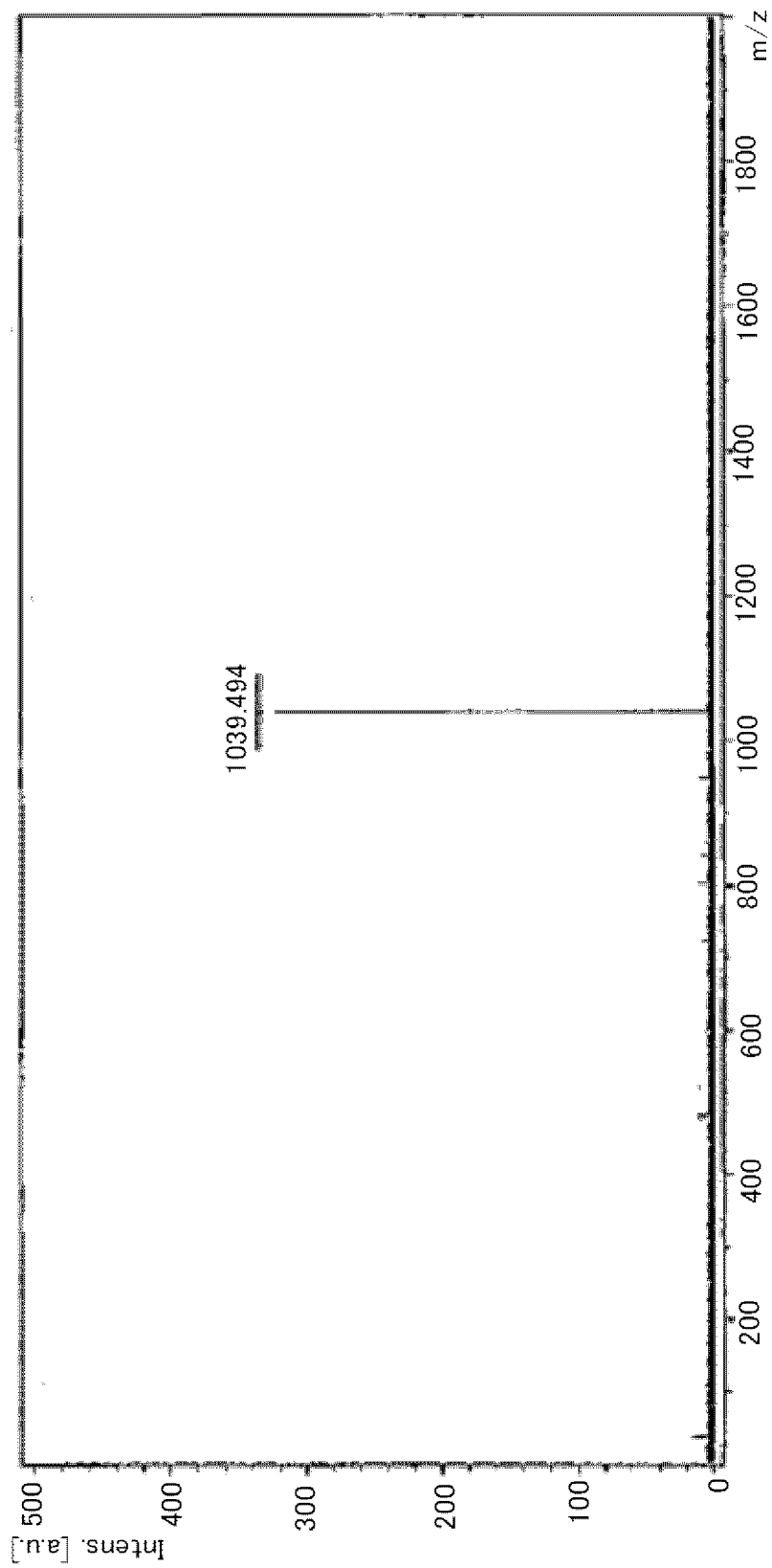
[図34]



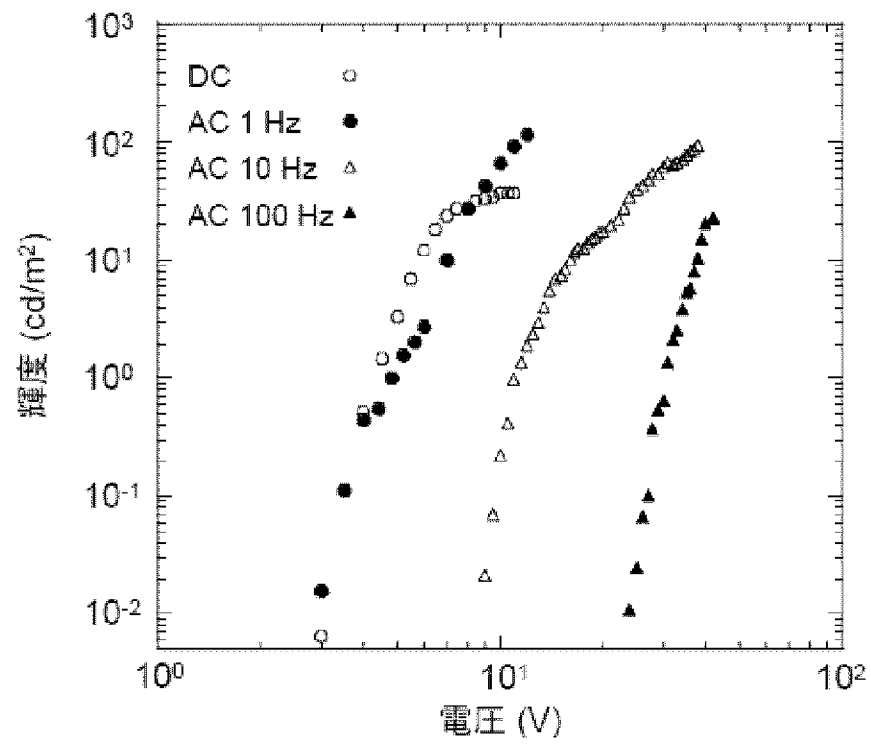
[図35]



[図36]



[図39]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067258

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, C09K11/06

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X	JP 2008-303365 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), paragraphs [0048], [0049], [0134], [0148] (Family: none)	1, 5, 6
Y	Denghui Xu and Chihaya Adachi, Organic light-emitting diode with liquid emitting layer, APPLIED PHYSICS LETTER, 2009.08.06, 95, 053304/1-3	1-10
Y	JP 2007-204749 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), paragraphs [0017] to [0063] & US 2007/0176148 A1 & KR 10-2007-0078596 A & CN 101007940 A	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
18 August, 2011 (18.08.11)

Date of mailing of the international search report
30 August, 2011 (30.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067258

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-261576 A (Fujikura Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), paragraphs [0027] to [0032], [0035], [0041]; fig. 1 to 3 (Family: none)	8-10
P,X	Shuzo Hirata, Korefumi Kubota, Heo Hyo Jung, Osamu Hirata, Kenichi Goushi, Masayuki Yahiro, and Chihaya Adachi, Improvement of Electroluminescence Performance of Organic Light-Emitting Diodes with a Liquid-Emitting Layer by Introduction of Electrolyte and a Hole-Blocking Layer, ADVANCED MATERIALS, 2010.12.22, 23, pp.889-893	1, 3-10
P,A	WO 2011/010656 A1 (Kyushu University), 27 January 2011 (27.01.2011), paragraphs [0015] to [0103]; claims 1 to 15; fig. 1 to 38 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
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（I P C））

Int.Cl. H01L51/50, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 請求項の番号
X	J P 2 0 0 8 - 3 0 3 3 6 5 A (凸版印刷株式会社) 2 0 0 8 . 1 2 . 1 8, 【0 0 4 8】, 【0 0 4 9】, 【0 1 3 4】, 【0 1 4 8】 (ファミリーなし)	1, 5, 6
Y	Denghui Xu and Chihaya Adachi, Organic light-emitting diode with liquid emitting layer, APPLIED PHYSICS LETTER, 2009.08.06, 95, 053304/1-3	1 - 1 0

☒ 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

1 8 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

本田 博幸

2 0

2 9 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2007-204749 A (三星エスディアイ株式会社) 2007. 08. 16, 【0017】 - 【0063】 & US 2007/0176148 A1 & KR 10-2007-0078596 A & CN 101007940 A	1-10
Y	J P 2006-261576 A (株式会社フジクラ) 2006. 09. 28, 【0027】 - 【0032】, 【0035】, 【0041】, 【図1】 - 【図3】 (ファミリーなし)	8-10
P, X	Shuzo Hirata, Korefumi Kubota, Heo Hyo Jung, Osamu Hirata, Kenichi Goushi, Masayuki Yahiro, and Chihaya Adachi, Improvement of Electroluminescence Performance of Organic Light-Emitting Diodes with a Liquid-Emitting Layer by Introduction of Electrolyte and a Hole-Blocking Layer, ADVANCED MATERIALS, 2010.12.22, 23, pp.889-893	1, 3-10
P, A	WO 2011/010656 A1 (国立大学法人九州大学) 2011. 01. 27, [0015] - [0103], [請求項1] - [請求項15], [図1] - [図38] (ファミリーなし)	1-10