

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 3 月 2 日 (02.03.2006)

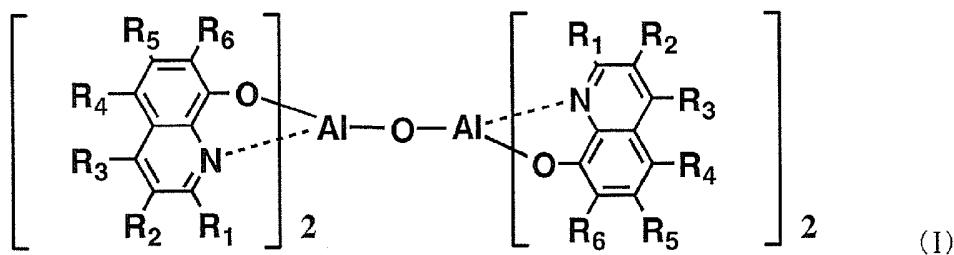
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/022160 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H05B 33/14, C09K 11/06 (74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外(NARUSE, Katsuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014895
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 15 日 (15.08.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (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 2004-242160 2004 年 8 月 23 日 (23.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 2 1 番 1 1 号 Tokyo (JP). パイオニア株式会社 (PIONEER CORPORATION) [JP/JP]; 〒1538654 東京都目黒区目黒 1 丁目 4 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): 松尾 真嗣 (MATSUO, Shinji) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 宮崎 浩 (MIYAZAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 辻 大志 (TSUJI, Taishi) [JP/JP]; 〒3502288 埼玉県鶴ヶ島市富士見 6 丁目 1 番 1 号 パイオニア株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子



(57) Abstract: An organic electroluminescent element (organic EL element) which is improved in element luminescent efficiency, has sufficient operation stability and a simple constitution, and utilizes phosphorescence. This organic EL element comprises a substrate and, superposed thereon, an anode, an organic layer comprising a hole-transporting layer, luminescent layer, and electron-transporting layer, and a cathode, the hole-transporting layer being disposed between the luminescent layer and the anode and the electron-transporting layer being disposed between the luminescent layer and the cathode. The luminescent layer contains a compound represented by the following general formula (I) as a host material and further contains as a guest material an organometal complex containing at least one metal selected among ruthenium, rhodium, palladium, silver, rhenium, osmium, iridium, platinum, and gold. (I) (In the formula, R₁ to R₈ each independently represents hydrogen, alkyl, aralkyl, alkenyl, cyano, alkoxy, an aromatic hydrocarbon group, or an aromatic heterocyclic group.)

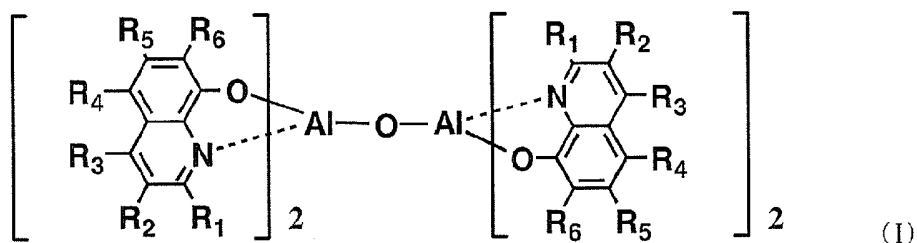
/ 続葉有 /

WO 2006/022160 A1



(57) 要約:

本発明は、素子の発光効率を改善し、駆動安定性を十分に確保し、かつ簡略な構成をもつ
 燐光発光を利用した有機電界発光素子(有機EL素子)に関する。この有機EL素子は、基板上
 に、陽極、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を含む有機層並びに陰極が積層されてなり、
 発光層と陽極の間に正孔輸送層を有し、発光層と陰極の間に電子輸送層を有する有機EL素
 子であって、発光層中に、ホスト材料として下記一般式(I)で表わされる化合物を、ゲスト材料と
 してルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選
 ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有する。



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、ア
 ルコキシ基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す)

明 細 書

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(以下、有機EL素子という)に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

背景技術

- [0002] 有機材料を用いた電界発光素子の開発は、電極からの電荷注入効率向上を目的として電極の種類の最適化し、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体(以下、Alq3という)からなる発光層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用を目指して進められてきた。
- [0003] このような有機EL素子の効率を更に改善するため、上記の陽極／正孔輸送層／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入層、電子注入層や電子輸送層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極や、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極などの構成のものが知られている。この正孔輸送層は、正孔注入層から注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。なお、正孔注入層を陽極バッファ層、電子注入層を陰極バッファ層と称するときもある。
- [0004] そして、この正孔輸送層を発光層と正孔注入層間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、更に発光層に陰極又は電子輸送層より注入された電子は、正孔輸送層が電子を極めて流しにくいので、発光層中に蓄積され、発光効率が上昇することが知られている。
- [0005] 同様に、電子輸送層を発光層と電子注入層間に介在させることによって、より低い

電界で多くの電子が発光層に注入され、更に発光層に陽極又は正孔輸送層より注入された正孔は、電子輸送層が正孔を流しにくいので、発光層に蓄積され、発光効率が上昇することが知られている。こうした構成層の機能にあわせて、これまでに多くの有機材料の開発が進められてきた。

[0006] 一方、上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層とAlq3からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、燐光発光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光(一重項)を用いた素子と比べて、3倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されてきたが、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。

[0007] その後、白金錯体(PtOEP等)を用いることで、高効率の赤色発光が可能なが報告された。その後、イリジウム錯体(Ir(ppy)₃等)を発光層にドーピングすることで、緑色発光で効率が大きく改善されることが報告された。

[0008] なお、上記PtOEPやIr(ppy)₃等の化学式は下記特許文献等に記載されているので、それが参照される。また、ホスト材料、ゲスト材料や、正孔注入層、電子輸送層等の有機層に一般的に使用される化合物の構造式、略号も下記特許文献に記載されているので、参照される。

特許文献1:特開5-198377号公報

特許文献2:特開2001-313178号公報

特許文献3:特開2002-352957号公報

特許文献4:WO01/41512号公報

非特許文献1:Appl. Phys. Lett., 77巻、904頁、2000年

[0009] 燐光有機EL素子開発においてホスト材料として提案されているのは、特許文献2で紹介されている4,4'-ビス(9-カルバゾリル)ビフェニル(以下、CBPという)である。緑色燐光発光材料のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(以下、Ir(ppy)₃という)のホスト材料としてCBPを用いると、CBPは正孔を流し易く電子を流しにくい特性上、電荷注入バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送側に流出し、結果としてIr(ppy)₃からの

発光効率が低下する。

[0010] 上記の解決手段として、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を設ける手段がある。この正孔阻止層により正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、発光層中での電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。現状一般的に用いられている正孔阻止材料として、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(以下、BCPという)及びp-フェニルフェノラート-ビス(2-メチル-8-キノリノラート-N1,O8)アルミニウム(以下、BAIqという)が挙げられる。これにより電子輸送層で電子とホールとの再結合が起こることを防止できるが、BCPは室温でも結晶化し易く材料としての信頼性に欠けるため、素子寿命が極端に短い。またBAIqは比較的良好な素子寿命結果が報告されているが、正孔阻止能力が十分でなく、Ir(ppy)₃からの発光効率は低下する。加えて、層構成が1層増すことから素子構造が複雑になり、コストが増加するという問題がある。

[0011] 一方、特許文献3で紹介されている3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール(以下、TAZという)も燐光有EL素子のホスト材料として提案されているが、電子を流しやすく正孔を流しにくい特性上、発光領域が正孔輸送層側に偏る。従って正孔輸送層の材料によってはIr(ppy)₃との相性問題により、Ir(ppy)₃からの発光効率が低下する。例えば、正孔輸送層として高性能、高信頼性、高寿命の点から最も良く使用されている4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(以下、 α -NPDという)は、Ir(ppy)₃との相性が悪く、TAZから α -NPDにエネルギー遷移が起き、Ir(ppy)₃へのエネルギー遷移の効率が低下し、結果的に発光効率が低下するという問題がある。

[0012] 上記の解決手段として、4,4'-ビス(N,N'-(3-トルイル)アミノ)-3,3'-ジメチルビフェニル(以下、HMTPDという)のようなIr(ppy)₃からエネルギー遷移が起こらない材料を正孔輸送層として用いる手段がある。

非特許文献1では、発光層のホスト材料にTAZ、1,3-ビス(N,N'- π -ブチル-フェニル)-1,3,4-オキサゾール又はBCPを使用し、ゲスト材料にIr(ppy)₃、電子輸送層にAlq₃、正孔輸送層にHMTPDを使用することで燐光発光素子において3層構造で高効率発光を得ることが可能であり、特にTAZを用いた系で優れていると報告している。しかし

、HMTPDはガラス転移温度(以下、Tgという)が約50℃であるため、結晶化し易く材料としての信頼性に欠ける。したがって、素子寿命が極端に短く、商業的応用は難しい上、駆動電圧が高いという問題点もある。

- [0013] ところで、特許文献1には、 $(R-Q)_2-Al-O-Al-(Q-R)_2$ で表される8-キノリレート環含有化合物を青色発光層に存在させること及びペリレン等の蛍光色素と併用することを開示しているが、これは燐光発光を教えるものではない。また、特許文献4には、4,4'-N,N'-ジカルバゾールービフェニル(CBP)と(2-フェニルベンゾチアゾール)イリジウムアセチルアセトネート(BTIrという)を発光層に存在させた燐光発光を開示している。

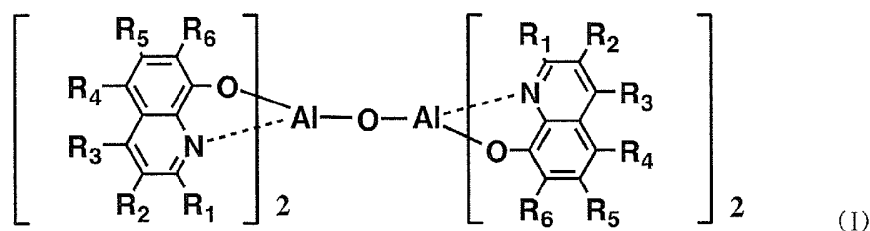
発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0014] 有機EL素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率かつ長寿命、かつ簡略化された素子構成を可能ならしめる実用上有用な有機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

- [0015] すなわち、本発明は、基板上に、陽極、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を含む有機層並びに陰極が積層されてなり、発光層と陽極の間に正孔輸送層を有し、発光層と陰極の間に電子輸送層を有する有機電界発光素子であって、発光層が、ホスト材料として下記一般式(I)で表わされる化合物を、ゲスト材料としてルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスmium、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有することを特徴とする有機電界発光素子である。



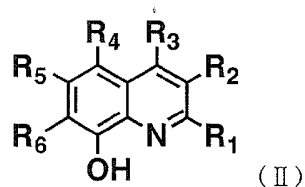
(式中、 $R_1 \sim R_8$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す)

- [0016] 本発明の有機EL素子は、発光層に、前記一般式(I)で表される化合物と、周期律表7～11族から選ばれる少なくとも1つの金属を含む燐光性有機金属錯体とを含む、いわゆる燐光を利用した有機EL素子に関するが、ホスト材料として一般式(I)で表される化合物を、またゲスト材料としてRu、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt及びAuから選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有する発光層を有する。
- [0017] ここで、ホスト材料とは該層を形成する材料のうち50重量%以上を占めるものを意味し、ゲスト材料とは該層を形成する材料のうち50重量%未満を占めるものを意味する。本発明の有機EL素子において、発光層に含まれる一般式(I)で表される化合物は、該層に含まれる燐光性有機金属錯体の励起三重項準位より高いエネルギー状態の励起三重項準位を有することが基本的に必要である。
- [0018] また、安定な薄膜形状を与え、かつ／又は高いTgを有し、正孔及び／又は電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。更に電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求されるとともに、燐光性有機錯体の発光が正孔輸送層の励起3重項準位に影響されにくくするため、発光領域が正孔輸送層界面よりも適度に距離を保てる正孔注入能力を有することも重要である。
- [0019] これらの条件を満たす発光層を形成する材料として、本発明では前記一般式(I)で表わされる化合物をホスト材料として用いる。一般式(I)において、 $R_1 \sim R_6$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。アルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基(以下、低級アルキル基という)が好ましく例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が好ましく例示され、アルケニル基としては、炭素数1～6の低級アルケニル基が好ましく例示され、アルコキシ基のアルキル部としては、炭素数1～6の低級アルキルが好ましく例示される。

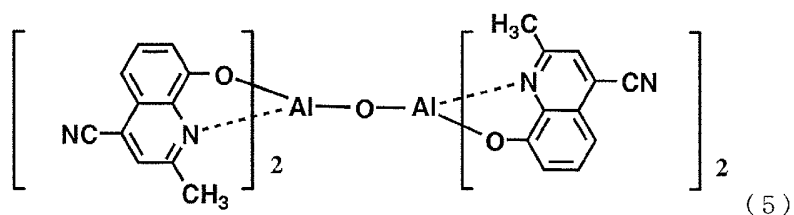
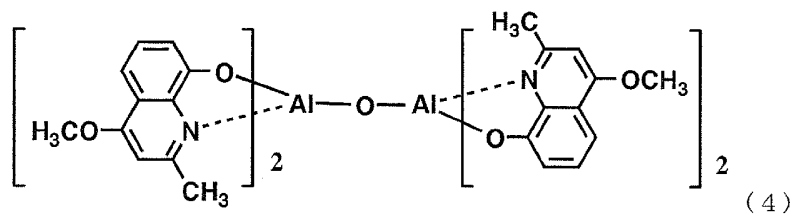
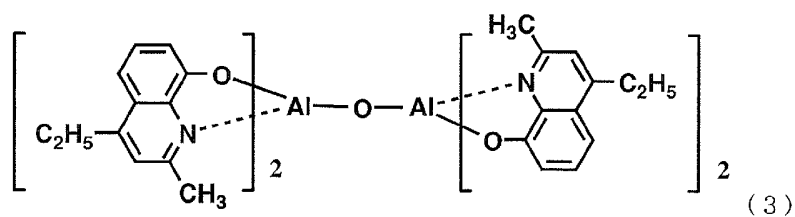
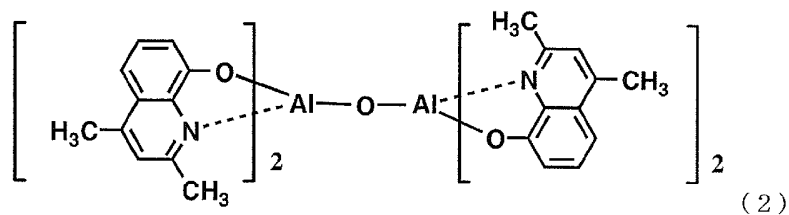
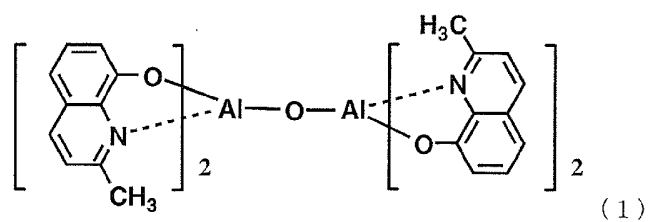
[0020] また、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アセナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素基が好ましく例示され、芳香族複素環基としては、ピリジル基、キノリル基、チエニル基、カルバゾル基、インドリル基、フリル基等の芳香族複素環基が好ましく例示される。これらが置換基を有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である場合は、置換基としては、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0021] 一般式(I)で表わされる化合物は、より好ましくは $R_1 \sim R_6$ が水素原子、低級アルキル基又は低級アルコキシ基である化合物が選ばれる。

[0022] この一般式(I)で表される化合物は、前記特許文献1等で公知であり、これらに記載の化合物が上記 $R_1 \sim R_6$ の定義を満足する限り使用可能である。これらの化合物は、対応する金属塩と式(II)で表される化合物との間の錯体形成反応により合成される。合成反応は、例えば、Y. Kushiらにより示される方法(J.Amer.Chem.Soc., vol.92, p 91, 1970)で行われる。なお、式(II)において、 $R_1 \sim R_6$ は一般式(I)の $R_1 \sim R_6$ と対応する。



[0023] 以下に一般式(I)を満足する化合物の化学式を例示するが、下記の化合物に限定されるものではない。化学式の末尾に記載の番号は、実施例と共通して使用される化合物番号である。

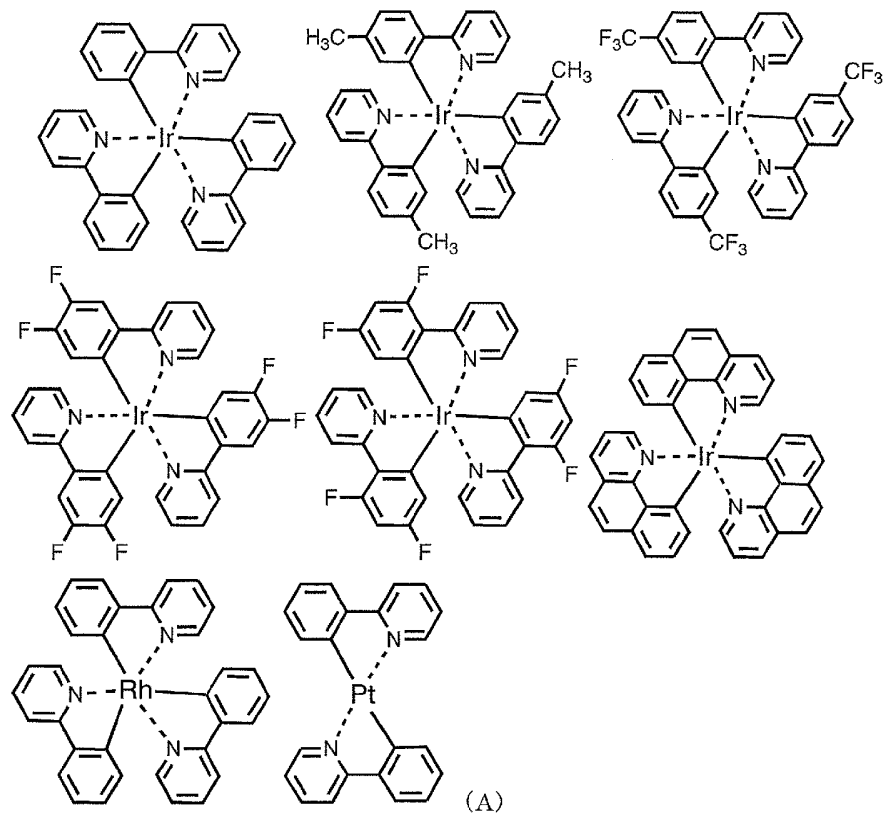


[0024] 発光層におけるゲスト材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスmium、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有する。かかる有機金属錯体は、前記特許文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

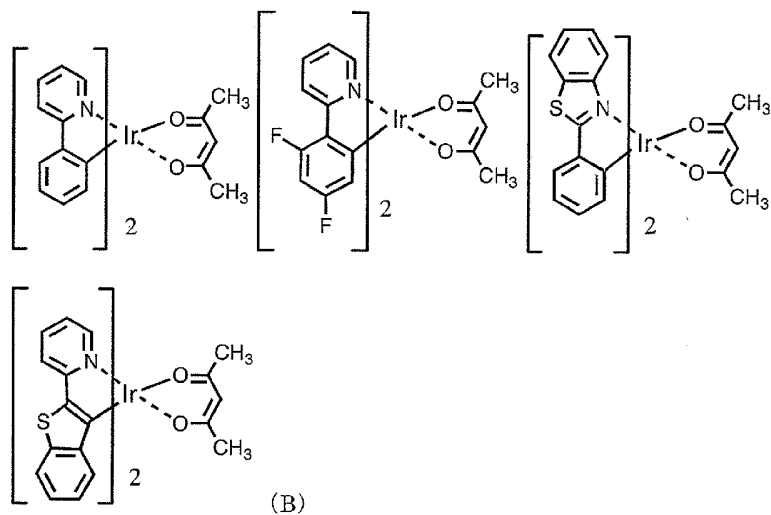
[0025] 好ましい有機金属錯体としては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(Ppy)₃等の錯体類(式A)、Ir(bt)₂・acac₃等の錯体類(式B)、PtOEt₃等の錯体類(式C)が

挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

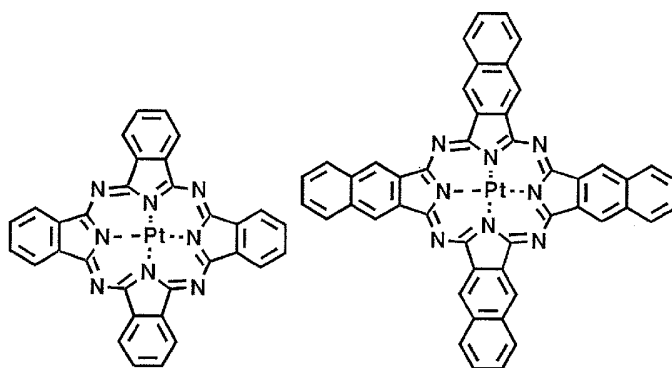
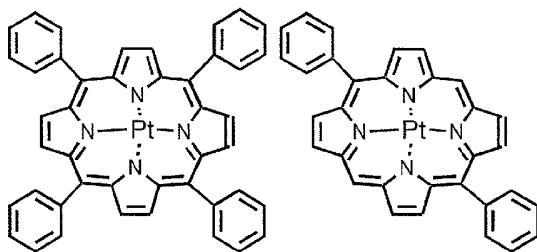
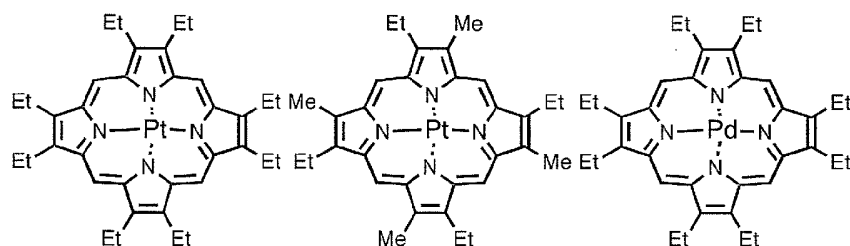
[0026]



[0027]



[0028]



(C)

[0029] 本発明で発光層に使用するホスト材料は、電子と正孔をほぼ均等に流すことができるので、発光層の中央で発光させることができる。したがって、TAZの様に正孔輸送側で発光し、正孔輸送層にエネルギー遷移が発生し効率低下を招くことはないし、CBPのように電子輸送層側で発光し、電子輸送層にエネルギー遷移して効率を落とすこともなく、正孔輸送層として α -NPD、電子輸送層としてAlq3の様な信頼性が高い材料を使用できる。

[0030] 特に、赤色発光では、CBPをホスト材料としてビス(2-(2'-ベンゾ[4,5- α]チエニル)ピリジナト-N,C3')イリジウム(アセチルアセトナト)錯体(以下、btp₂Ir(acac)という)をゲスト材料として使用した場合、CBPが正孔を流し易い欠点を補うために、BCPなどの正

孔阻止層を施す技術が知られているが、本発明の材料を組み合わせると、正孔阻止層なしで同等の性能を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0031] 図1は有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

発明を実施するための最良の形態

[0032] 以下、本発明の有機EL素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層、例えば、正孔注入層は省略可能であり、また必要により他の層を設けてもよい。しかし、本発明の有機EL素子は、正孔阻止層は必要としない。正孔阻止層を設けないことにより、層構造が簡素化され、製造上、性能上の利点をもたらす。

[0033] 基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

[0034] 基板1上には陽極2が設けられるが、陽極は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性

高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる。陽極は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5～1000nm、好ましくは10～500nm程度である。不透明でよい場合、陽極2は基板1と同一でもよい。また、更には上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

[0035] 陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。両者の間には、正孔注入層3を設けることもできる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層5に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、T_gとして85℃以上の値を有する材料が望ましい。

[0036] 本発明の有機EL素子では、正孔輸送材料として、 α -NPDのような公知のトリアリールアミンダイマーを使用することができる。

[0037] なお、必要によりその他の正孔輸送材料として公知の化合物をトリアリールアミンダイマーと併用することもできる。例えば、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン、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等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物、トリフェニルアミンの四量体からなる芳香族アミン化合物、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

また、上記の化合物以外に、正孔輸送層の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン等の高分子材料が挙げられる。

- [0038] 正孔輸送層を塗布法で形成する場合は、正孔輸送材料を1種又は2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。
- [0039] 真空蒸着法で形成する場合は、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、陽極が形成された基板上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、5～300nm、好ましくは10～100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。
- [0040] 正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、前記一般式(I)で表される化合物と、前述した周期律表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体を含むし、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて電子輸送層6を移動する電子との再結合により励起されて、強い発光を示す。なお発光層5は、本発明の性能を損なわない範囲で、他のホスト材料(一般式(I)の化合物と同様の働きを行う)や蛍光色素など、他成分を含んでいてもよい。
- [0041] 前記有機金属錯体が発光層中に含有される量は、0.1～30重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%以下では素子の発光効率向上に寄与できず、30重量%を越えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の濃度消光が起き、発光効率の低下に至る。従来の蛍光(1重項)を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素(ドーパント)の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。有機金属錯体が発光層中に膜厚方向に対して部分的に含まれたり、不均一に分布してもよい。

発光層5の膜厚は、通常10～200nm、好ましくは20～100nmである。正孔輸送層4と同様の方法にて薄膜形成される。

[0042] 素子の発光効率を更に向上させることを目的として、発光層5と陰極7の間に電子輸送層6が設けられる。電子輸送層6は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層6に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極7からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

[0043] このような条件を満たす電子輸送材料としては、Alq3などの金属錯体、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン、キノキサリン化合物、フェナントロリン誘導体、2-*t*-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、*n*型水素化非晶質炭化シリコン、*n*型硫化亜鉛、*n*型セレン化亜鉛などが挙げられる。電子輸送層6の膜厚は、通常、5～200nm、好ましくは10～100 nmである。

電子輸送層6は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により発光層5上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

[0044] 正孔注入の効率を更に向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層4と陽極2との間に正孔注入層3を挿入することも行われている。正孔注入層3を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極との密着性がよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

[0045] この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物、ポリアニリン、ポリチオフェン等の有機化合物や、スパッタカーボン膜 (Synth. Met., 91巻、73頁、1997年) や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属

酸化物が報告されている。正孔注入層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3～100nm、好ましくは5～50nmである。

[0046] 陰極7は、発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、アルミニウム－リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属からなる陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

更に、陰極と電子輸送層の間に LiF 、 MgF_2 、 Li_2O 等の極薄絶縁膜(0.1～5nm)を、電子注入層として挿入することも素子の効率を向上させる有効な方法である。

[0047] なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機EL素子を設けることも可能である。この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

[0048] 本発明は、有機EL素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX－Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明の有機EL素子によれば、発光層に特定の骨格を有する化合物と、燐光性の金属錯体を含むことにより、従来の一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

[0049] 次に、本発明を、合成例及び実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はその

要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

[0050] 参考例1

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-4} Paで蒸着を行い、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(III) (化合物1)、TAZ又はBAIqを蒸着速度 $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて100nmの厚さに形成した。これを大気中、室温で放置し、結晶化する時間を測定することにより、薄膜安定性に関する検討を行った。結果を表1に示す。

[0051] [表1]

	結晶化までの日数
化合物 1	30 日以上
TAZ	2 日以下
BAIq	20 日程度

実施例 1

[0052] 正孔注入層に銅フタロシアニン(CuPC)を用い、正孔輸送層に α -NPD及び電子輸送層にAlq3を用いた。膜厚110nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO上に正孔注入層としてCuPCを $3.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ で25nmの膜厚で成膜した。次いで、正孔注入層上に、正孔輸送層として α -NPDを蒸着速度 $3.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて55nmの厚さに形成した。

次に、正孔輸送層上に、発光層として化合物1と $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ とを異なる蒸着源から共蒸着し、47.5nmの厚さに形成した。この時、 $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ の濃度は7.0 %であった。次に、電子輸送層としてAlq3を蒸着速度 $3.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて30nmの厚さに形成した。

更に、電子輸送層上に、電子注入層とし酸化リチウム(Li2O)を蒸着速度 $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて1nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を蒸着速度 $10 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて100nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

比較例1

[0053] 発光層のホスト材料としてBAIqを用いた以外は実施例と同様にして有機EL素子を

作成した。

[0054] 実施例1及び比較例2で得られた有機EL素子の100℃保存試験により発光特性を評価した。それぞれを5.5mA/cm²で駆動した場合の経過時間に対する色度、輝度及び電圧の変化を、実施例1を表2に、比較例1を表3に示す。

[0055] [表2]

経過時間 (hours)	色度座標		輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (V)
	CIE _x	CIE _y		
0	0.682	0.318	301	8.54
83	0.680	0.319	315	8.57
167	0.682	0.318	309	8.58
315	0.680	0.318	321	8.57
416	0.681	0.318	326	8.59
550	0.680	0.319	330	8.61

[0056] [表3]

経過時間 (hours)	色度座標		輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (V)
	CIE _x	CIE _y		
0	0.678	0.321	337	9.20
63	0.677	0.323	269	6.93
159	0.576	0.386	66	6.51
324	0.528	0.416	63	6.79
500	0.525	0.423	65	6.92

[0057] また、実施例1の有機EL素子を100℃の環境下550時間保存したところ、初期特性、色度変化ともにほとんど見られなかった。これに対して、比較例の有機EL素子を同様の保存試験を行ったところ100℃、160時間経過時点で輝度が80%低下するとともに、発光色は赤色から黄色へと変化した。

[0058] 化合物1はAlq3と同様に融点を持たないためT_gは観測されないが、その分解温度414℃であり、本材料から作成される薄膜は高温安定性に優れることが推定される。

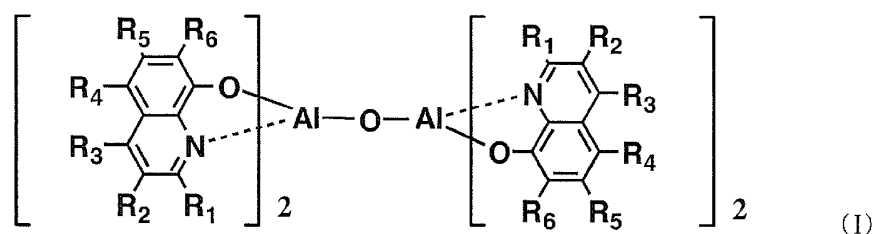
一方、比較例に用いたBAIqは融点が233℃、Tgが99℃であり、100℃における保存試験において素子中で結晶化が進行しているために上記のような劣化が生じたものと考えられる。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明によれば、燐光発光性の有機金属ゲスト材料を用いた発光層を有する有機EL素子において、発光層のホスト材料に上記構造式(I)に示す特定構造のアルミキレート2核錯体を用いることにより、耐熱性に優れ、良好な発光特性を維持したまま長駆動寿命化を達成することができる。従って、本発明による有機EL素子はフラットパネルディスプレイ(例えば、OAコンピュータ用や壁掛けテレビ)、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

請求の範囲

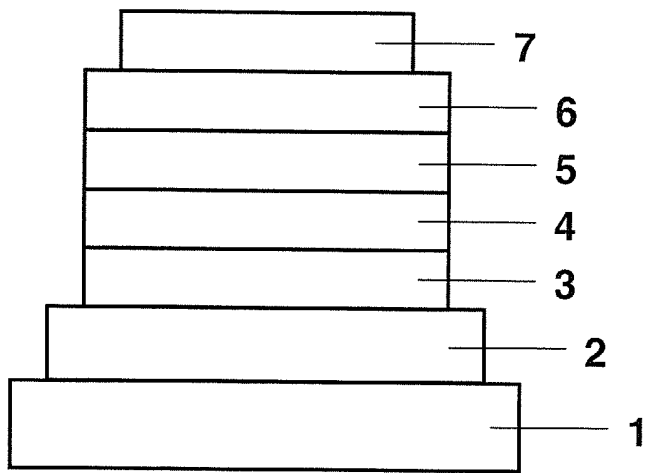
- [1] 基板上に、陽極と、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を含む有機層並びに陰極が積層され、発光層と陽極の間に正孔輸送層を有し、発光層と陰極の間に電子輸送層を有する有機電界発光素子であって、発光層が、ホスト材料として下記一般式(I)で表わされる化合物を、ゲスト材料としてルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスmium、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体含有することを特徴とする有機電界発光素子。



式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。

- [2] 陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層が配されていることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。
- [3] 陰極と電子輸送層の間に電子注入層が配されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014895

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H05B33/14, C09K11/06

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)

Int.Cl.⁷ H05B33/14, 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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-198377 A (Eastman Kodak Co.), 06 August, 1993 (06.08.93), Par. Nos. [0057] to [0065], [0072], [0139] to [0140] & EP 525739 A1	1-3
A	JP 06-192653 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 July, 1994 (12.07.94), Par. Nos. [0014] to [0019] (Family: none)	1-3
A	JP 11-204262 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 30 July, 1999 (30.07.99), Par. Nos. [0046] to [0047] (Family: none)	1-3

☒ 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

31 August, 2005 (31.08.05)

Date of mailing of the international search report

13 September, 2005 (13.09.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014895

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-273866 A (NEC Corp.), 08 October, 1999 (08.10.99), Claim 6; [chemical formulas 47, 48] & US 6630253 B	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H05B33/14, C09K11/06		
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. ⁷ H05B33/14, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005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) CA (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 05-198377 A (イーストマンコダックカンパニー) 1993. 08. 06, 段落【0057】～【0065】 【0072】【0139】～【0140】 & EP 525739 A1	1-3
☒ 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 31. 08. 2005	国際調査報告の発送日 13.09.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 里村 利光 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	2V 9314

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 06-192653 A (電気化学工業株式会社) 1994. 07. 12, 段落【0014】～【0019】 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 11-204262 A (三井化学株式会社) 1999. 07. 30, 段落【0046】～【0047】 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 11-273866 A (日本電気株式会社) 1999. 10. 08, 請求項6, 【化47】【化48】 & US 6630253 B	1-3