(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6094480号
(P6094480)
(45)発行日　平成29年3月15日(2017.3.15)　(24)登録日　平成29年2月24日(2017.2.24)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/14	B
H05B 33/10	(2006.01)	H05B	33/22	D
C09K 11/06	(2006.01)	H05B	33/10	
G09F 9/30	(2006.01)	C09K	11/06	660
H01L 27/32	(2006.01)	G09F	9/30	365

請求項の数 10　(全 98 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2013-520541(P2013-520541)
(86)(22)出願日　平成24年6月11日(2012.6.11)
(86)国際出願番号　PCT/JP2012/064884
(87)国際公開番号　WO2012/173079
(87)国際公開日　平成24年12月20日(2012.12.20)
審査請求日　平成26年12月19日(2014.12.19)
(31)優先権主張番号　特願2011-133044(P2011-133044)
(32)優先日　平成23年6月15日(2011.6.15)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000001270
コニカミノルタ株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目７番２号
(74)代理人　110001254
特許業務法人光陽国際特許事務所
(72)発明者　谷　邦夫
東京都千代田区丸の内二丁目７番２号　コニカミノルタ株式会社内
(72)発明者　片倉　利恵
東京都千代田区丸の内二丁目７番２号　コニカミノルタ株式会社内
(72)発明者　井上　暁
東京都千代田区丸の内二丁目７番２号　コニカミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置、表示装置及び有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

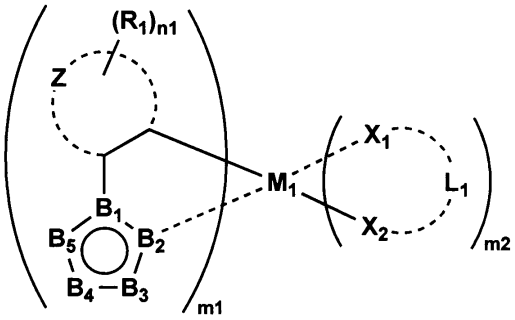
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

陽極と陰極の間に、少なくとも１層の発光層と該発光層に隣接する正孔輸送層とが挟持された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層が、少なくとも一種の発光極大波長が４８０ｎｍ以下である 下記一般式（１）で表されるリン光発光性化合物と一般式（２）で表される化合物とを含有し、前記発光層に隣接する正孔輸送層が、有機金属錯体を含有し、かつエレクトロルミネッセンスの強度減衰率（ΔＥＬ）に対するフォトルミネッセンスの強度減衰率（ΔＰＬ）の比ΔＰＬ／ΔＥＬで定義される発光層寄与率が、ΔＥＬが０．５のとき０．３以上１．０以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化１】

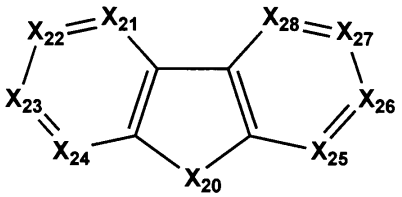
一般式(1)



（式中、R_1は置換基を表す。Ｚは５～７員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ｎ１は０～５の整数を表す。B_1～B_5は炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。これら５つの原子により単環の芳香族含窒素複素環が形成される。M_1は元素周期表における８～１０族の金属を表す。X_1及びX_2は炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、L_1はX_1及びX_2と共に２座の配位子を形成する原子群を表す。ｍ１は１～３の整数を表し、ｍ２は０～２の整数を表すが、ｍ１＋ｍ２は２又は３である。）

【化Ａ】

一般式(2)



（式中、X_{20}はＯを表し、X_{21}～X_{28}はＣ（R_{20}）又はＮを表し、R_{20}は水素原子又は置換基を表す。R_{20}のうち少なくとも１つは下記一般式（ｂ１）で表される。）

【化Ｂ】

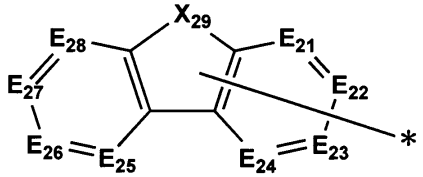
一般式(b1)

$$Ar_{20}-(L_{20})_{n23}-*$$

（式中L_{20}は芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から誘導される２価の連結基を表す。ｎ２３は０又は１～３の整数を表し、ｎ２３が２以上の場合複数のL_{20}は同じでも異なっていてもよい。＊は一般式（２）の母核との連結部位を表す。Ar_{20}は下記一般式（ｂ２）で表される基を表す。）

【化Ｃ】

一般式(b2)



（式中、X_{29}はＮ（R_{21}）、Ｏ又はＳを表し、E_{21}～E_{28}はＣ（R_{22}）又はＮを表し、R_{21}及びR_{22}は水素原子、置換基又はL_{20}との連結部位を表す。＊はL_{20}との連結部位を表す。）

【請求項２】

前記発光層の単膜における耐ＵＶ光劣化比の値が、０．６以上であることを特徴とする

請求項１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項３】

前記発光層に含有される前記少なくとも一種のリン光発光性化合物のイオン化ポテンシャルが、前記発光層に隣接する正孔輸送層に含まれる少なくとも一種の正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルに対して、－０．３～０．２ｅＶの範囲内であることを特徴とする請求項１又は２に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項４】

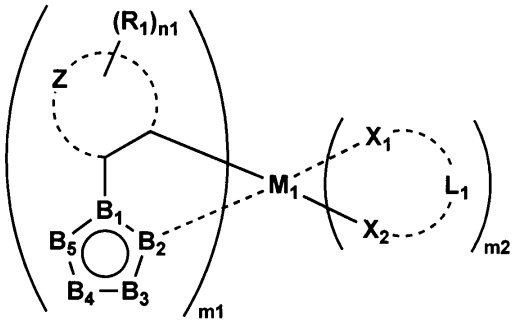
前記陽極と前記発光層に隣接する正孔輸送層との間に正孔注入層が挟持され、かつ前記正孔注入層に含まれる少なくとも一種の正孔注入材料のイオン化ポテンシャルが、前記陽極の仕事関数に対して－０．２～０．３ｅＶの範囲内であり、且つ、前記正孔輸送層に含まれる少なくとも１つの正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルに対して－０．３～０．２ｅＶの範囲内であることを特徴とする請求項３に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項５】

前記発光層に隣接する正孔輸送層に含有される有機金属錯体が、一般式（１）で表されることを特徴とする請求項１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化Ｄ】

一般式(1)



（式中、R_1は置換基を表す。Ｚは５～７員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ｎ１は０～５の整数を表す。B_1～B_5は炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。これら５つの原子により単環の芳香族含窒素複素環が形成される。M_1は元素周期表における８～１０族の金属を表す。X_1及びX_2は炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、L_1はX_1及びX_2と共に２座の配位子を形成する原子群を表す。ｍ１は１～３の整数を表し、ｍ２は０～２の整数を表すが、ｍ１＋ｍ２は２又は３である。）

【請求項６】

前記正孔輸送層に隣接する発光層に含有されるリン光発光性化合物と、該正孔輸送層に含まれる少なくとも一種の有機金属錯体が同一であることを特徴とする請求項５に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項７】

白色に発光することを特徴とする請求項１～６のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項８】

請求項１～７のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする照明装置。

【請求項９】

請求項１～７のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。

【請求項１０】

請求項１～７までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を製造する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、前記一般式（２）で表される

化合物を含有した層を湿式法により成膜し、形成する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子、それを用いた照明装置、表示装置及び有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（以下、ＥＬＤと略記する）がある。ＥＬＤの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子（以下、無機ＥＬ素子ともいう）や有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子ともいう）が挙げられる。無機ＥＬ素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

【０００３】

一方、有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（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・リン光）を利用して発光する素子であり、数Ｖ～数十Ｖ程度の範囲内の電圧で発光が可能であり、更に自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【０００４】

また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、従来実用に供されてきた主要な光源、例えば、発光ダイオードや冷陰極管と異なり、面光源であることも大きな特徴である。この特性を有効に活用できる用途として、照明用光源や様々なディスプレイのバックライトがある。特に近年、需要の増加が著しい液晶フルカラーディスプレイのバックライトとして用いることも好適である。

【０００５】

有機エレクトロルミネッセンス素子をこのような照明用光源、あるいはディスプレイのバックライトとして用いる場合には、白色若しくは、いわゆる電球色（以下、総合して白色と称す）を呈する光源として用いることになる。有機エレクトロルミネッセンス素子で白色発光を得るには、１つの素子中に発光波長の異なる複数の発光ドーパントを調整し、混色により白色を得る方法、多色の発光画素、例えば、青・緑・赤の３色を塗りわけ同時に発光させ、混色して白色を得る方法、色変換色素を用いて白色を得る方法（例えば、青発光材料と色変換蛍光色素の組み合わせ）などがある。

【０００６】

しかしながら、低コスト、高生産性、簡便な駆動方法など照明用光源、バックライトに求められる様々な要求から判断すると、１つの素子中に発光波長の異なる複数の発光ドーパントを調整し、混色により白色を得る方法がこれらの用途には有効であり、近年、研究開発が意欲的に進められている。

【０００７】

上述の方法により白色光を得る方法について更に詳細に述べれば、素子中に補色の関係にある２色の発光ドーパント、例えば、青色発光ドーパントと黄色発光ドーパントを用い混色して白色を得る方法、青・緑・赤の３色の発光ドーパントを用い、混色して白色を得る方法が挙げられる。

【０００８】

例えば、効率の高い青、緑、赤の３色の蛍光体を発光材料としてドープすることによって、白色の有機エレクトロルミネッセンス素子を得る方法が開示されている（例えば、特許文献１、２参照）。

【０００９】

また、白色発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光色の異なる層を各々別個の層にするのではなく、２色以上の発光ドーパントを１層中に共存させ、高エネルギー準位の発光ドーパントから相対的にエネルギー準位の低い発光ドーパントへのエネルギー移動により、多色を発光させる方式がある。この方式は、有機層数を削減できること、また発光ドーパントの使用量を減少できることから、白色発光の有機ＥＬ素子を得るにあたり有力な方法の一つである。例えば、特許文献３には、陽極から赤色発光層及び青色発光層が順次設けられてなり、かつ赤色発光層は少なくとも一つの緑色発光ドーパントを含有することを特徴とする有機電界発光素子が開示されている。

【００１０】

ところで、近年、蛍光材料（蛍光発光ドーパント）に対し、より高輝度の有機エレクトロルミネッセンス素子が得られるリン光発光性化合物（以下リン光発光ドーパントともいう）の開発が精力的に進められている（例えば、特許文献４、非特許文献１及び２参照）。従来の蛍光材料からの発光は、励起一重項からの発光であり、一重項励起子と三重項励起子の生成比が１：３であるため、発光性励起種の生成確率は２５％であるのに対し、励起三重項からの発光を利用するリン光発光ドーパントの場合には、励起子生成比率と一重項励起子から三重項励起子への内部変換により、内部量子効率の上限が１００％となるため、蛍光発光ドーパントの場合に比べ、原理的に発光効率が最大４倍となる。

【００１１】

しかしながら、リン光発光ドーパントを用いて、２色以上の発光ドーパントを１層に共存させ、高エネルギー準位の発光ドーパントから相対的にエネルギー準位の低い発光ドーパントにエネルギー移動により多色を発光させることにより、白色発光の有機エレクトロルミネッセンス素子を得ようとした場合、発光色の異なる複数層を積層して白色を得る場合に比し駆動条件やデバイスの駆動経時、あるいは保存経時に対する色度の安定性、長寿命、駆動電圧が必ずしも十分なレベルにはないことが判ってきた。とりわけ照明光源用途においては、発光色の安定性に対する要求は厳しく、有機エレクトロルミネッセンス素子を照明光源用途に実用化するには、いかに色度の安定性を確保するかが重要な課題となっている。また、長時間駆動によるダークスポット（スポット状の非発光部）の発生も課題として残っており、更なる改良技術が不可欠であることが判ってきた。

【００１２】

例えば、特許文献５、６及び７には正孔注入材料又は正孔輸送材料として金属錯体を用いることで画素欠陥がなく、低電圧で高効率な素子を提供する手法が開示されているが、青色に発光するリン光発光材料を使用した白色素子での構成例は開示されておらず、更に、照明用途に必要な経時での色度変化を目的としているとは言えず、また、リン光発光性化合物、金属錯体のイオン化ポテンシャル（以下ＩＰともいう）についての記載もない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１３】

【特許文献１】特開平６－２０７１７０号公報
【特許文献２】特開２００４－２３５１６８号公報
【特許文献３】国際公開第２００４／０７７８８６号パンフレット
【特許文献４】米国特許第６，０９７，１４７号明細書
【特許文献５】特開２００８－１４７３９８号公報
【特許文献６】特開２００８－１４７３９９号公報
【特許文献７】特開２００８－１４７４００号公報

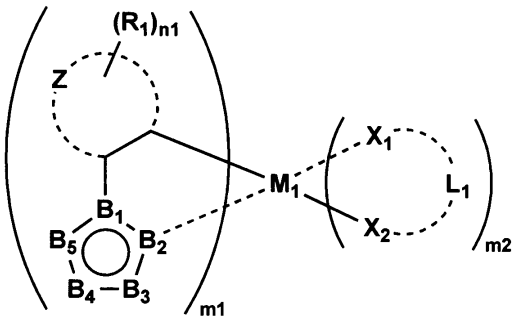
【非特許文献】

【００１４】

【非特許文献１】Ｍ．Ａ．Ｂａｌｄｏ　ｅｔ　ａｌ．，ｎａｔｕｒｅ、３９５巻、１５１～１５４頁（１９９８年）
【非特許文献２】Ｍ．Ａ．Ｂａｌｄｏ　ｅｔ　ａｌ．，ｎａｔｕｒｅ、４０３巻、１７号、７５０～７５３頁（２０００年）

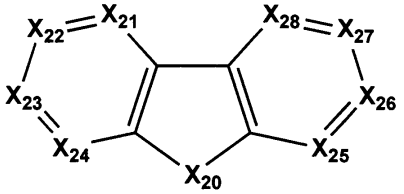
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１５】
本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、その解決課題は、発光波長の異なる複数の発光ドーパントを有し、白色発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子において、長寿命、低電圧駆動、安定性に優れ、かつダークスポットが少ない白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子と、それを用いた照明装置、表示装置及び有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【００１６】
本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。
【００１７】
１．陽極と陰極の間に、少なくとも１層の発光層と該発光層に隣接する正孔輸送層とが挟持された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層が、少なくとも一種の発光極大波長が４８０ｎｍ以下である 下記一般式（１）で表されるリン光発光性化合物と一般式（２）で表される化合物とを含有し、前記発光層に隣接する正孔輸送層が、有機金属錯体を含有し、かつエレクトロルミネッセンスの強度減衰率（ΔＥＬ）に対するフォトルミネッセンスの強度減衰率（ΔＰＬ）の比ΔＰＬ／ΔＥＬで定義される発光層寄与率が、ΔＥＬが０．５のとき０．３以上１．０以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
【化１】

一般式(1)



（式中、R_1は置換基を表す。Ｚは５～７員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ｎ１は０～５の整数を表す。B_1～B_5は炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。これら５つの原子により単環の芳香族含窒素複素環が形成される。M_1は元素周期表における８～１０族の金属を表す。X_1及びX_2は炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、L_1はX_1及びX_2と共に２座の配位子を形成する原子群を表す。ｍ１は１～３の整数を表し、ｍ２は０～２の整数を表すが、ｍ１＋ｍ２は２又は３である。）
【００１８】
【化Ａ】

一般式(2)



（式中、X_{20}はＯを表し、X_{21}～X_{28}はＣ（R_{20}）又はＮを表し、R_{20}は水素原子又は置換基を表す。R_{20}のうち少なくとも１つは下記一般式（ｂ１）で表される。）

【化Ｂ】

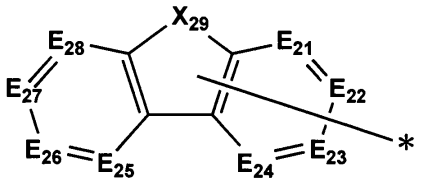
一般式(b1)

$$Ar_{20}-(L_{20})_{n23}-*$$

（式中L_{20}は芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から誘導される２価の連結基を表す。ｎ２３は０又は１～３の整数を表し、ｎ２３が２以上の場合複数のL_{20}は同じでも異なっていてもよい。＊は一般式（２）の母核との連結部位を表す。Ar_{20}は下記一般式（ｂ２）で表される基を表す。）

【化Ｃ】

一般式(b2)



（式中、X_{29}はＮ（R_{21}）、Ｏ又はＳを表し、E_{21}～E_{28}はＣ（R_{22}）又はＮを表し、R_{21}及びR_{22}は水素原子、置換基又はL_{20}との連結部位を表す。＊はL_{20}との連結部位を表す。）

【００１９】

２．前記発光層の単膜における耐ＵＶ光劣化比の値が、０．６以上であることを特徴とする前記１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【００２０】

３．前記発光層に含有される前記少なくとも一種のリン光発光性化合物のイオン化ポテンシャルが、前記発光層に隣接する正孔輸送層に含まれる少なくとも一種の正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルに対して、－０．３～０．２ｅＶの範囲内であることを特徴とする前記１又は２に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【００２１】

４．前記陽極と前記発光層に隣接する正孔輸送層との間に正孔注入層が挟持され、かつ前記正孔注入層に含まれる少なくとも一種の正孔注入材料のイオン化ポテンシャルが、前記陽極の仕事関数に対して－０．２～０．３ｅＶの範囲内であり、且つ、前記正孔輸送層に含まれる少なくとも１つの正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルに対して－０．３～０．２ｅＶの範囲内であることを特徴とする前記３に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

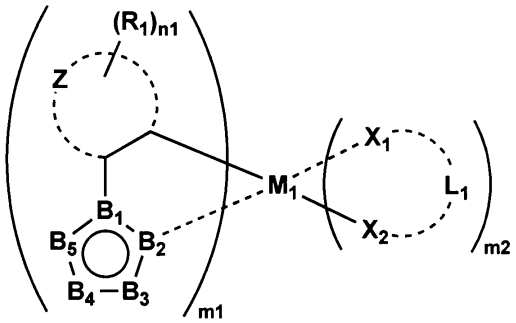
【００２４】

５．前記発光層に隣接する正孔輸送層に含有される有機金属錯体が、一般式（１）で表されることを特徴とする前記１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【００２５】

【化Ｄ】

一般式(1)



【００２６】

（式中、R_1は置換基を表す。Ｚは５～７員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ｎ１は０～５の整数を表す。B_1～B_5は炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。これら５つの原子により単環の芳香族含窒素複素環が形成される。M_1は元素周期表における８～１０族の金属を表す。X_1及びX_2は炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、L_1はX_1及びX_2と共に２座の配位子を形成する原子群を表す。ｍ１は１～３の整数を表し、ｍ２は０～２の整数を表すが、ｍ１＋ｍ２は２又は３である。）

【００２７】

６．前記正孔輸送層に隣接する発光層に含有されるリン光発光性化合物と、該正孔輸送層に含まれる少なくとも一種の有機金属錯体が、同一であることを特徴とする前記５に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【００３３】

７．白色に発光することを特徴とする前記１～６のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【００３４】

８．前記１～７のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする照明装置。

【００３５】

９．前記１～７のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。

１０．請求項１～７までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を製造する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、前記一般式（２）で表される化合物を含有した層を湿式法により成膜し、形成する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の効果】

【００３６】

本発明により、発光波長の異なる複数の発光ドーパントを有し、白色発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子において、長寿命、低電圧駆動、安定性に優れ、かつダークスポットが少ない白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子と、それを用いた照明装置、表示装置及び有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【００３７】

【図１】有機ＥＬ素子から構成される表示装置の一例を示した模式図

【図２】表示部Ａの模式図

【図３】画素の模式図

【図４】パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図

【図５】照明装置の概略図

【図６】照明装置の断面図

【図７】有機ＥＬフルカラー表示装置の概略構成図

【発明を実施するための形態】

【００３８】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

【００３９】

《発光層寄与率》

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、陽極と陰極の間に、少なくとも１層の発光層と該発光層に隣接する正孔輸送層とが挟持されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層が、少なくとも一種の発光極大波長が４８０ｎｍ以下である 下記一般式（１）で表されるリン光発光性化合物と一般式（２）で表される化合物とを含有し、前記発光層に隣接する正孔輸送層が、有機金属錯体を含有し、かつエレク

トロルミネッセンスの強度減衰率（ΔＥＬ）に対するフォトルミネッセンスの強度減衰率（ΔＰＬ）の比ΔＰＬ／ΔＥＬで定義される発光層寄与率が、ΔＥＬが０．５のとき０．３以上１．０以下である場合に目的の効果を達成することを見いだし、本発明に至った次第である。

【００４０】

ここでΔＥＬ、ΔＰＬはそれぞれ駆動後のエレクトロルミネッセンス（ＥＬ）、フォトルミネッセンス（ＰＬ）の強度減衰率を表し、以下の式で表すことかできる。

【００４１】

ΔＥＬ＝１－［ＥＬ（駆動後）／ＥＬ（初期）］

ΔＰＬ＝１－［ＰＬ（駆動後）／ＰＬ（初期）］

本発明ではΔＥＬが半分になったときの値を用いる。すなわち有機ＥＬ素子をエレクトロルミネッセンスの発光強度が初期強度から半分になるまで駆動させた後（この状態をΔＥＬ＝０．５とする）、ＰＬ（フォトルミネッセンス）スペクトル測定から得られる発光極大の強度を測定し、この強度とＥＬ駆動前の初期のＰＬの強度とから減衰率を測定することで算出することができる。

【００４２】

発光層寄与率ΔＰＬ／ΔＥＬは０．４～１．０の範囲内がより好ましく、０．５～１．０の範囲内が更に好ましい。上限は１．０以下である。

【００４３】

上記した範囲内であることで、発光層内で効率的に発光しているためと推定している。つまりＰＬ（フォトルミネッセンス）駆動では素子への光照射が面で行われ発光も面で起こるのに対し、ＥＬ駆動では、局所（特に発光層の界面部分）での発光が存在し、この局所的な発光の寄与が高いと、局所部分での発光負荷が高いため寿命や発光の安定性を損なうためであると考えられる。上記で定義した発光層寄与率が界面等の局所発光部分を除いた発光に寄与する指標であると推定している。

【００４４】

ＰＬスペクトル測定にはＵＳＢ２０００（Ｏｃｅａｎ　Ｏｐｔｉｃｓ製）を用い、２３℃、励起波長３６５ｎｍで行うことができる。有機ＥＬ素子を強度が初期から半分になるまで駆動させた後、２時間以内に測定することができる。

【００４５】

また、目的の効果は発光層が厚い方がより顕著であり、２０～１５０ｎｍの範囲内が好ましく、特に好ましくは５０～１３０ｎｍの範囲内である。更に、発光層は単一層でも複数層でも構わないが、単一層である方がΔＰＬ／ΔＥＬ、及び色度安定性の観点からは好ましい。これらの態様によりＥＬ駆動による局所的な発光を軽減させる効果が大きいためと推定している。更に、一般式（１）、一般式（２）で表される化合物を用いることで目的の効果が顕著であり、これらを組み合わせて用いることが好ましい。

【００４６】

《耐ＵＶ光劣化比》

本発明における耐ＵＶ光劣化比とは、耐ＵＶ光劣化比＝ＰＬ（ＵＶ光照射後）／ＰＬ（ＵＶ光照射前）で表され、石英基板上に発光層のみを５０ｎｍの膜厚にて蒸着、又はスピンコート法に代表される湿式法にて単膜を設けた後、２３℃にて、スポット光源・ライトニングキュアＬＣ８（浜松ホトニクス製）を用いて３６５ｎｍに発光極大を有する光を照射距離１ｃｍ、２０ｍｉｎ．照射し、照射前後でのＰＬスペクトル測定（ＵＳＢ２０００にて測定）から得られる発光極大の強度比のことをいう。スポット光源の出力は各素子において吸収フォント数が一定となるように調整した。なお、本発明におけるリン光青色発光ドーパントの吸収極大波長が、約３６５ｎｍであることから、３６５ｎｍの照射光に統一して評価を実施した。

【００４７】

耐ＵＶ光劣化比の値が０．６以上であると、長寿命だけでなく、色度安定性への効果は大きいことが分かった。この値はＥＬ駆動において、発光層の界面以外の発光部分の非局

在性と関連していると考えられ、好ましくは０．７以上で、上限は１．０以下である。

【００４８】

《仕事関数、イオン化ポテンシャル》

ＩＴＯ（インジウム錫酸化物）の仕事関数（ｅＶ）から発光層の発光材料のＩＰ（イオン化ポテンシャル：ｅＶ）までがフラットであるほど本発明の効果は大きく、中でも発光層が正孔輸送層に隣接し、発光層に含有される少なくとも１つのリン光発光性化合物のＩＰが、正孔輸送層に含まれる少なくとも１つの正孔輸送材料のＩＰに対して、－０．３～０．２ｅＶの範囲内であることが好ましい。この場合驚くべきことに発光不良（ダークスポット）の低減にも効果があることを見いだした。これは、ＥＭＬ（発光層）－ＨＴＬ（正孔輸送層）間のＩＰの差を制御することでＥＭＬとＨＴＬ間のエネルギー障壁に由来するジュール熱が小さくなり、材料の熱劣化や低Ｔｇ材料の結晶化、再配向が減少し、ダークスポットの発生が減少しているのではないかと推測している。また、発光ドーパント及びＨＴ（正孔輸送）材料が共に金属錯体であることで目的の効果はより顕著であることも見いだした。これは界面での電荷移動が良化しことで、上述したような効果が出ているのではないかと推定している。

【００４９】

白色発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも１つのリン光発光性化合物は、最もＩＰの小さいドーパントであり、これは発光層に含まれるドーパントの内、最もＩＰの小さいドーパントがキャリアトラップとなり易いためであり、素子性能に与える影響が大きいからである。

【００５０】

また、最もＩＰの小さいドーパントは、白色発光を呈する多色有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられるリン光発光性化合物を同一層で用いる場合は、青色発光ドーパントである事が好ましい。これは、白色発光原理の１つにより、最も高い三重項励起状態の青色発光材料から緑色・赤色発光材料へのエネルギー移動が起きるからである。

【００５１】

また、陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層（ＨＩＬ）が設けられ、かつ正孔注入層のＩＰが、陽極の仕事関数に対して－０．２～０．３ｅＶの範囲内であり、且つ、正孔輸送層に含まれる少なくとも１つの正孔輸送材料のＩＰに対して－０．３～０．２ｅＶの範囲内であるであることも好ましい態様である。

【００５２】

イオン化ポテンシャルは化合物のＨＯＭＯ（最高占有軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、本発明においては下記に示す方法により求めることができる。

【００５３】

イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定する方法により求めることができる。例えば、理研計器社製の低エネルギー電子分光装置「Ｍｏｄｅｌ　ＡＣ－１」、アルバック－ファイ（株）製ＥＳＣＡ　５６００　ＵＰＳ（ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔ　ｐｈｏｔｏ　ｅｍｉｓｓｉｏｎ　ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）を用いて、あるいは紫外光電子分光として知られている方法を好適に用いることができる。

【００５４】

本発明における金属錯体、正孔輸送材料、正孔注入材料のイオン化ポテンシャル（最高電子占有準位（ＨＯＭＯ）準位）は、例えば紫外光電子分光法（ＵＰＳ）等を用いることで求めることができる。即ち、これらの化合物の単体膜を、ガラス基板上に成膜した薄膜のＵＰＳを測定することでＩＰ値を測定することができる。

【００５５】

《一般式（１）で表される化合物》

本発明においては、上記一般式（１）で表される金属錯体は後述する発光層に含まれるリン光発光性化合物である。

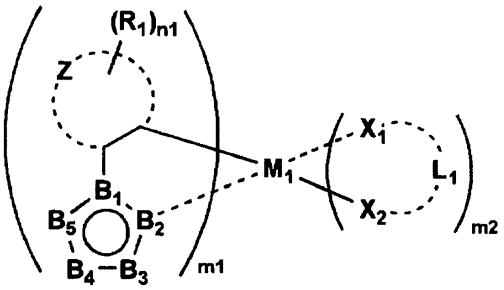
【００５６】

また正孔輸送材料として上記一般式（１）で表される有機金属錯体を含有することも好ましい態様である。

【００５７】

【化５】

一般式(1)



【００５８】

式中、R_1は置換基を表す。Ｚは５～７員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ｎ１は０～５の整数を表す。B_1～B_5は炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。これら５つの原子により単環の芳香族含窒素複素環が形成される。M_1は元素周期表における８～１０族の金属を表す。X_1及びX_2は炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、L_1はX_1及びX_2と共に２座の配位子を形成する原子群を表す。ｍ１は１～３の整数を表し、ｍ２は０～２の整数を表すが、ｍ１＋ｍ２は２又は３である。

【００５９】

R_1で表される置換基としては、例えばアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、芳香族炭化水素環基（芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、ｐ－クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニリル基等）、芳香族複素環基（例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基（例えば、１，２，４－トリアゾール－１－イル基、１，２，３－トリアゾール－１－イル基等）、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基（前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等）、複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、シクロアルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等）、シクロアルキルチオ基（例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基

等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、２－ピリジルアミノスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、２－エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等）、アミド基（例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、２－エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等）、カルバモイル基（例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、２－エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、２－ピリジルアミノカルボニル基等）、ウレイド基（例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、２－ピリジルアミノウレイド基等）、スルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、２－エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、２－ピリジルスルフィニル基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、２－エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等）、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、２－ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、２－エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、２－ピリジルアミノ基等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等）等が挙げられる。

【００６０】

また、複数のR_1がお互いに結合して縮合環を形成しても良い。

【００６１】

これらの置換基のうち、好ましいものはアルキル基若しくはアリール基である。さらに好ましいものは無置換のアルキル基若しくはアリール基である。

【００６２】

Ｚは５～７員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Ｚにより形成される５～７員環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環及びチアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ベンゼン環である。

【００６３】

B_1～B_5は炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。これら５つの原子により形成される単環の芳香族含窒素複素環としては、例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサジアゾ

ール環及びチアジアゾー環ル等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ピラゾール環、イミダゾール環であり、さらに好ましくはイミダゾール環である。

【００６４】

これら５つの原子により形成される芳香族含窒素複素環は置換基を有しても良い。置換基としては前記R_1と同じ置換基を挙げることができる。さらに複数の置換基がお互いに結合して縮合環を形成しても良い。また該置換基が前記Ｚを含む５～７員環と結合して３環の縮合環を形成することもできる。

【００６５】

L_1はX_1、X_2と共に２座の配位子を形成する原子群を表す。$X_1-L_1-X_2$で表される２座の配位子の具体例としては、例えば、置換又は無置換のフェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボール及びアセチルアセトン等が挙げられる。これらの基は上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。

【００６６】

ｍ１は１～３の整数を表し、ｍ２は０～２の整数を表すが、ｍ１＋ｍ２は２又は３である。中でも、ｍ２は０が好ましい。

【００６７】

M_1で表される金属としては、元素周期表の８～１０族の遷移金属元素（単に遷移金属ともいう）が用いられるが、中でも、イリジウム、白金が好ましく、さらに好ましくはイリジウムである。

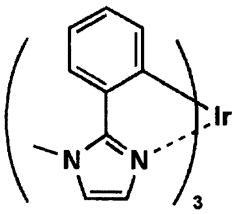
【００６８】

以下に本発明に係る一般式（１）で表されるリン光発光ドーパントと正孔輸送材料の具体的な例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

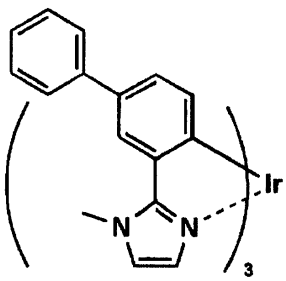
【００６９】

【化６】

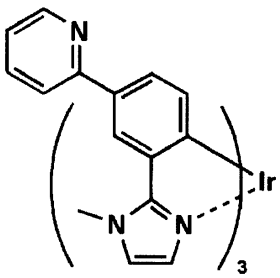
1−1



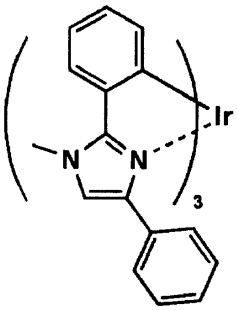
1−2



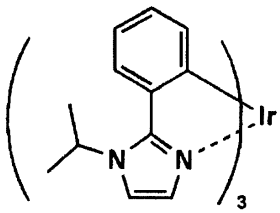
1−3



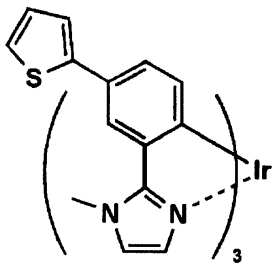
1−4



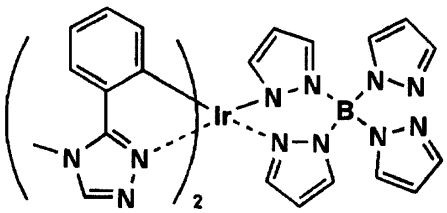
1−5



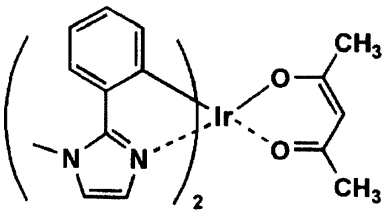
1−6



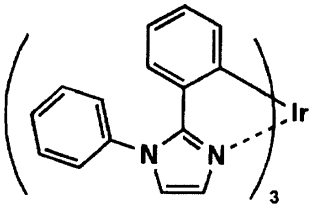
1−7



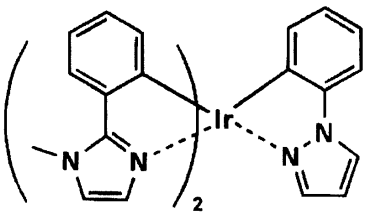
1−8



1−9



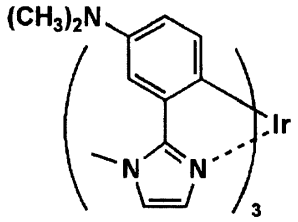
1−10



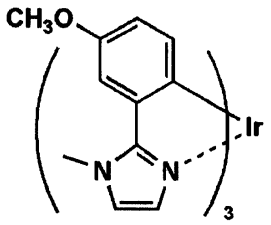
【００７０】

【化７】

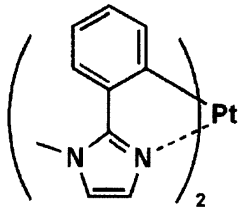
1－11



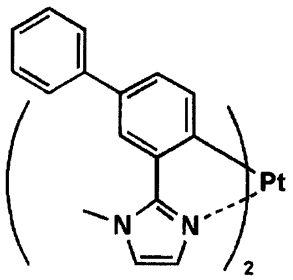
1－12



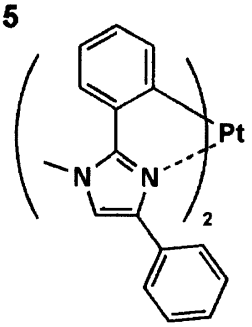
1－13



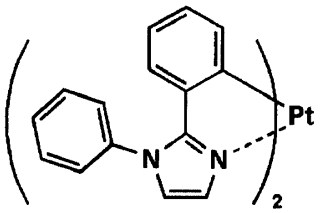
1－14



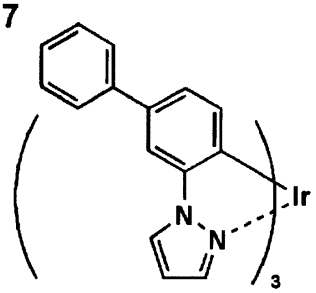
1－15



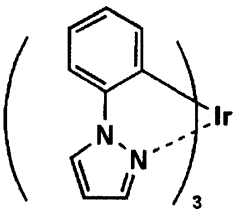
1－16



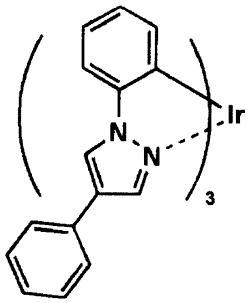
1－17



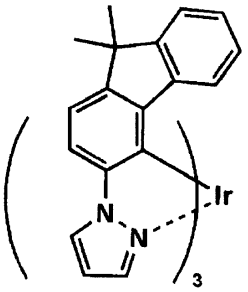
1－18



1－19



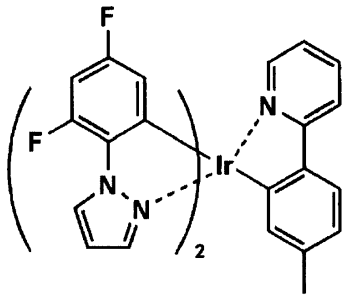
1－20



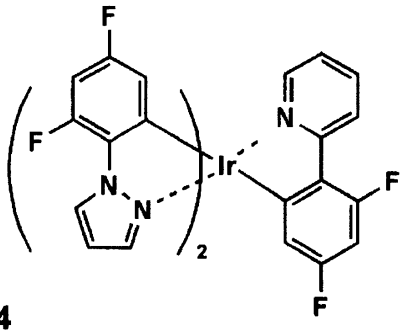
【００７１】

【化８】

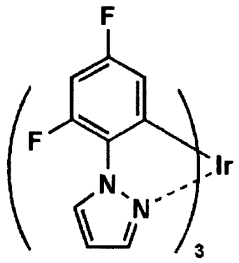
1－21



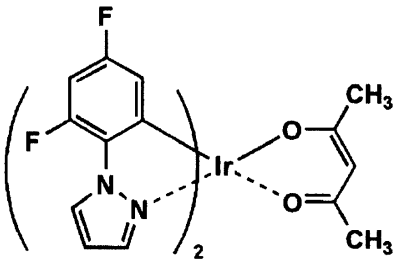
1－22



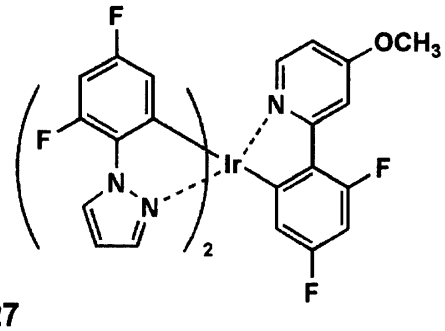
1－23



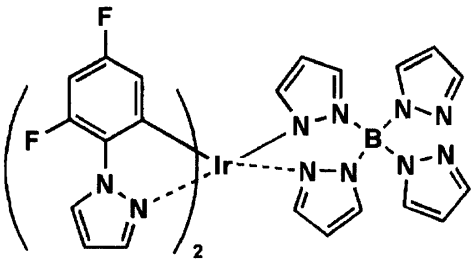
1－24



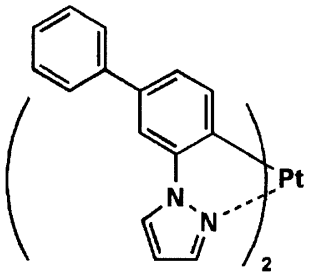
1－25



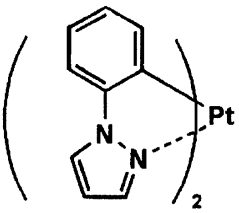
1－26



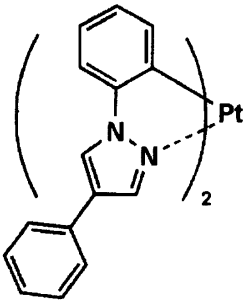
1－27



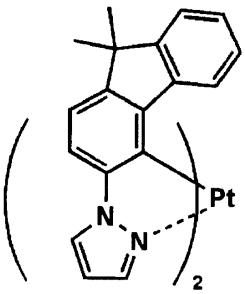
1－28



1－29



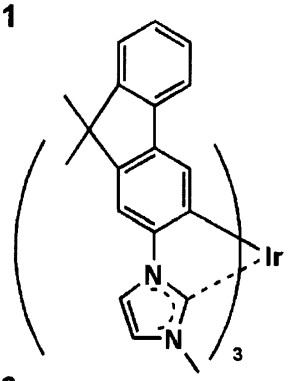
1－30



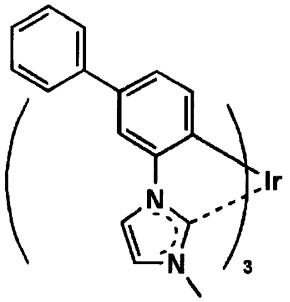
【００７２】

【化９】

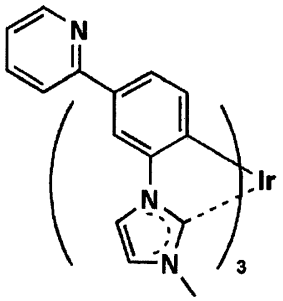
1－31



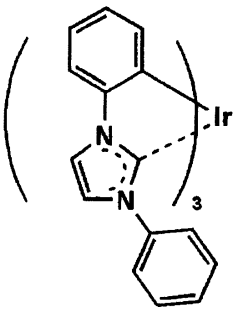
1－32



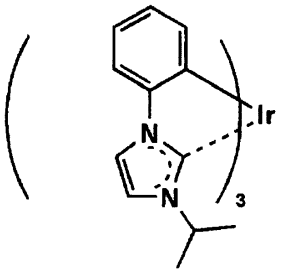
1－33



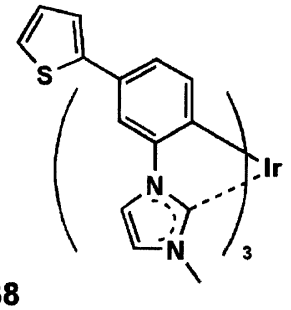
1－34



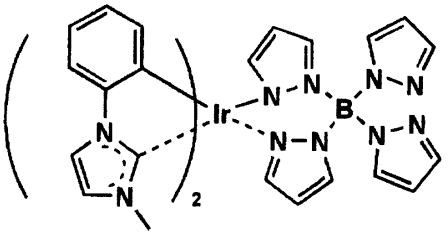
1－35



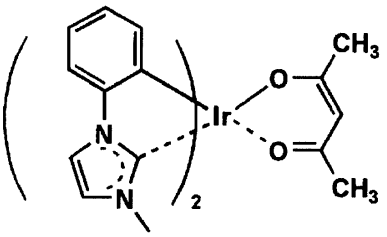
1－36



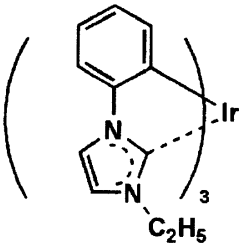
1－37



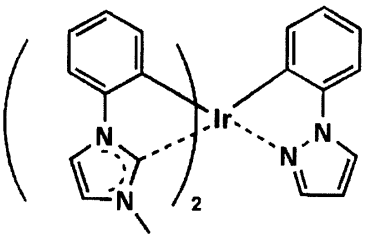
1－38



1－39



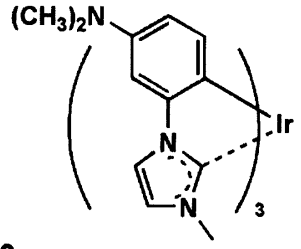
1－40



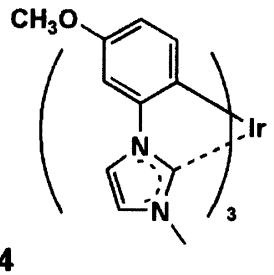
【００７３】

【化１０】

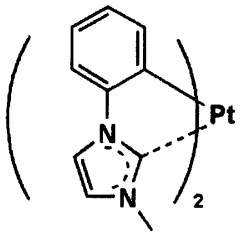
1－41



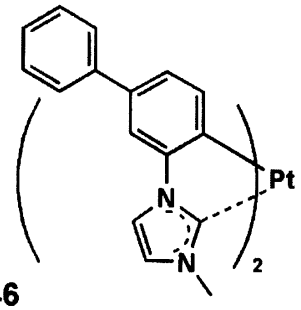
1－42



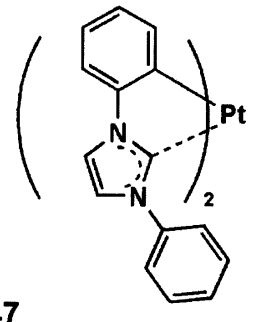
1－43



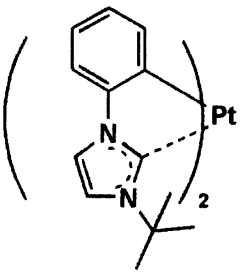
1－44



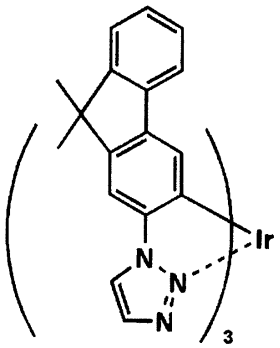
1－45



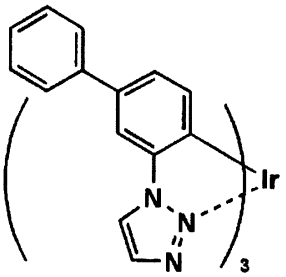
1－46



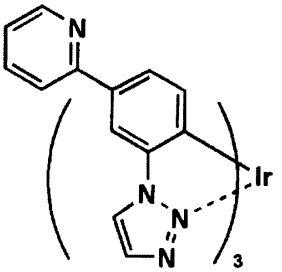
1－47



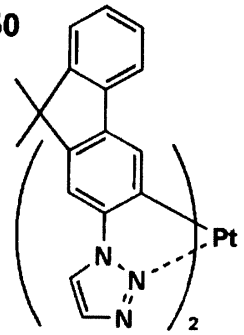
1－48



1－49



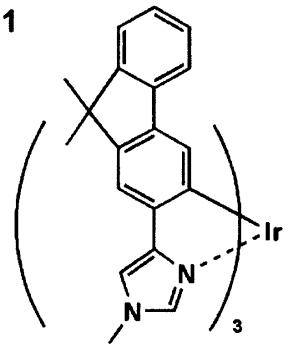
1－50



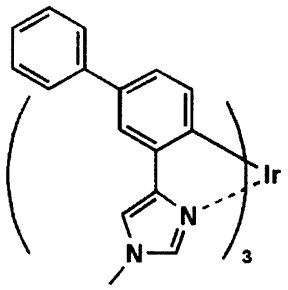
【００７４】

【化１１】

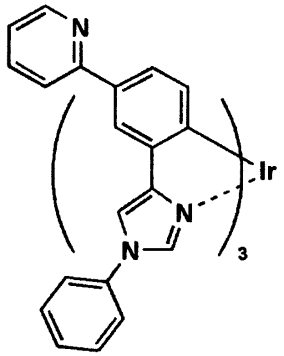
1－51



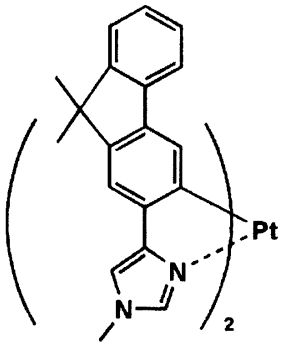
1－52



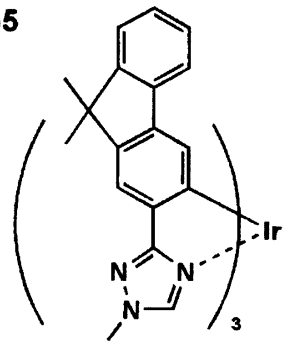
1－53



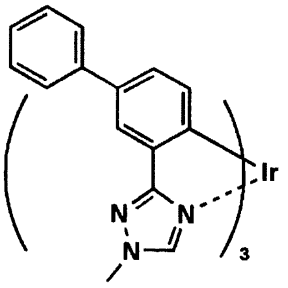
1－54



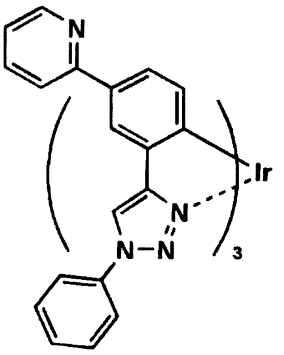
1－55



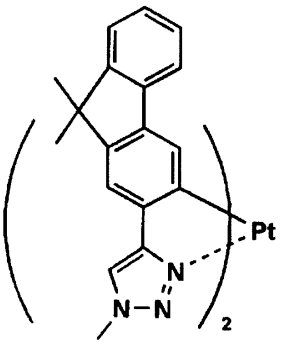
1－56



1－57



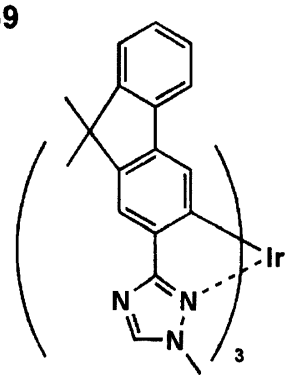
1－58



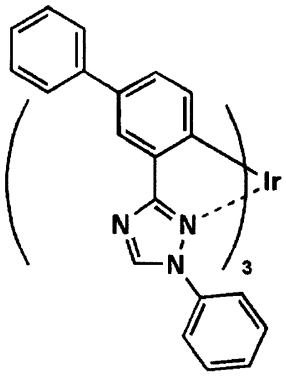
【００７５】

【化１２】

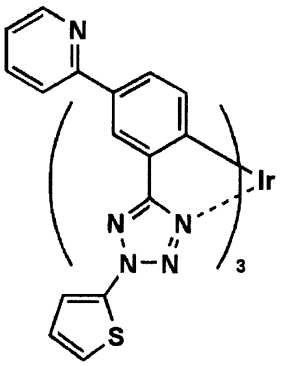
1－59



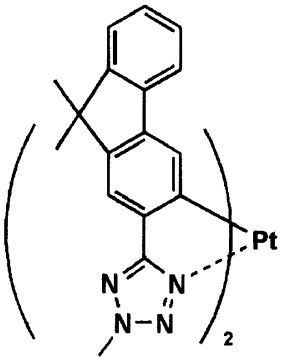
1－60



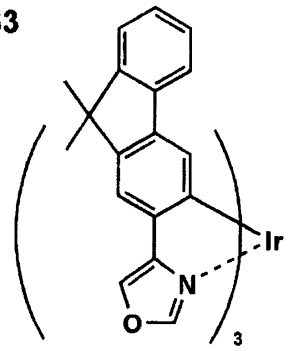
1－61



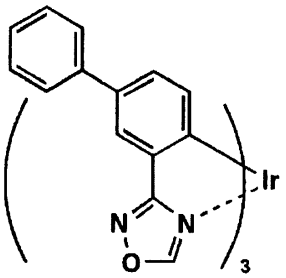
1－62



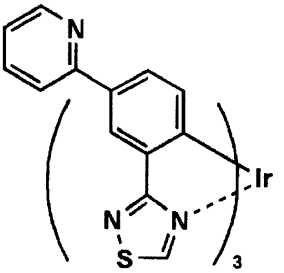
1－63



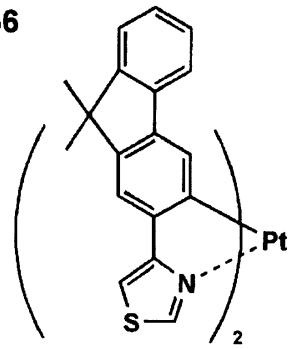
1－64



1－65



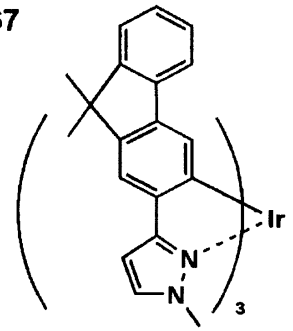
1－66



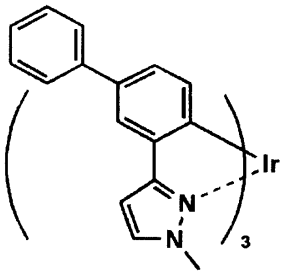
【００７６】

【化１３】

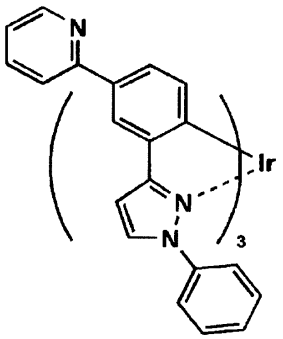
1－67



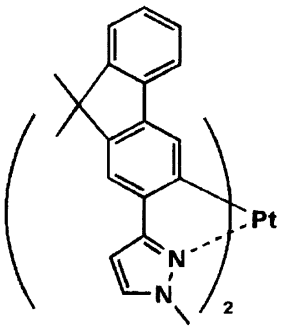
1－68



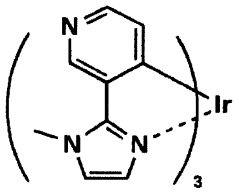
1－69



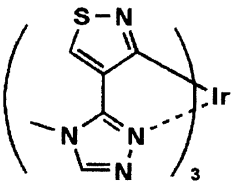
1－70



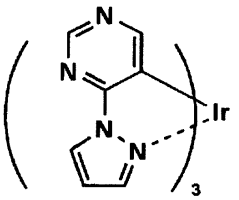
1－71



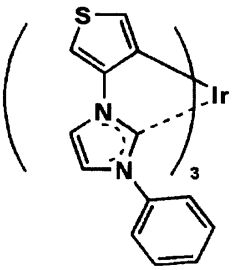
1－72



1－73



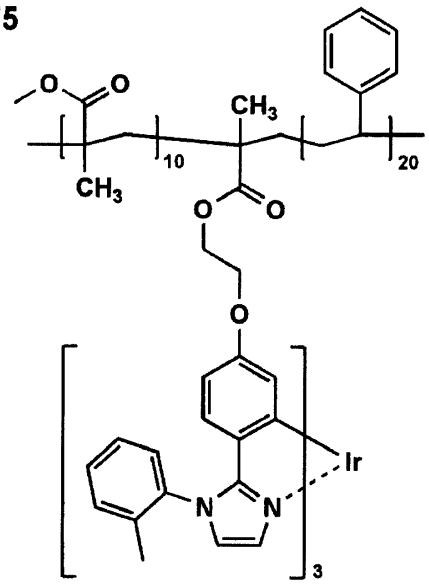
1－74



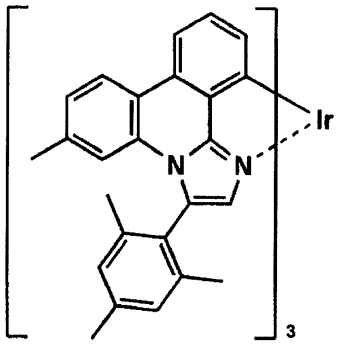
【００７７】

【化１４】

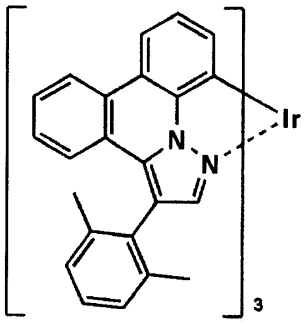
1−75



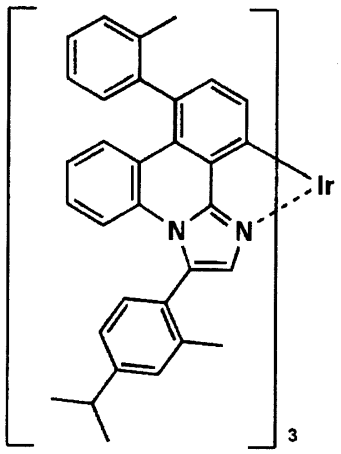
1−76



1−77



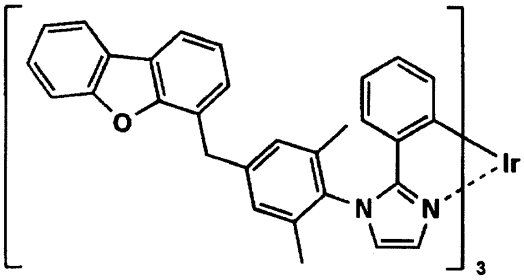
1−78



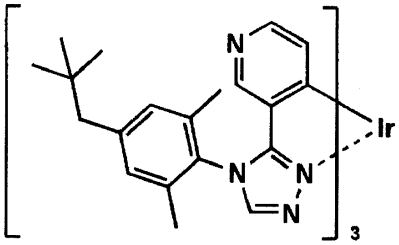
【００７８】

【化１５】

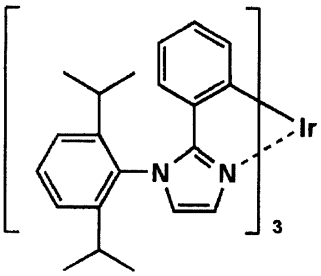
1−79



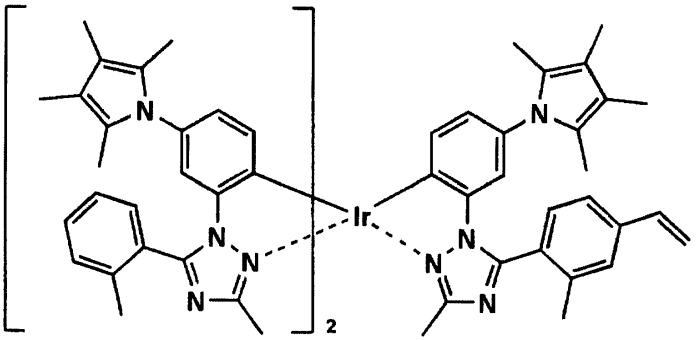
1−80



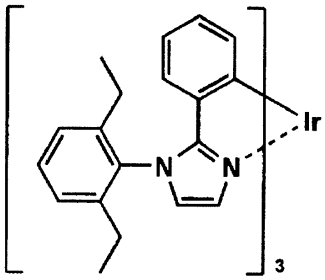
1−81



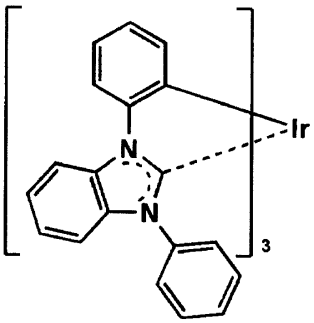
1−82



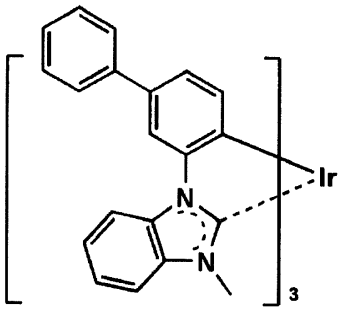
1−83



1−84



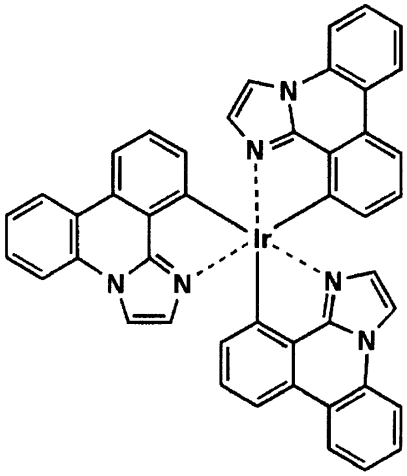
1−85



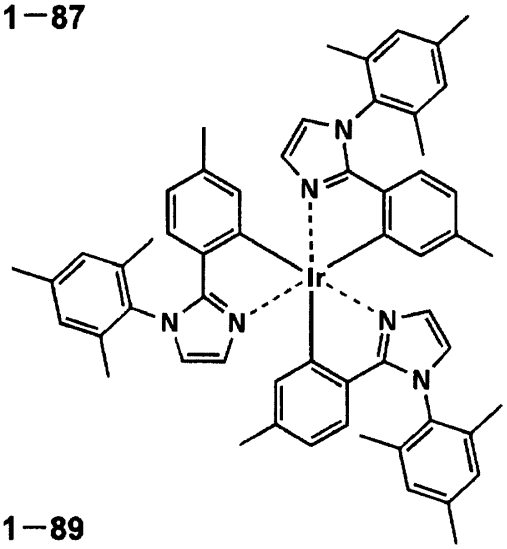
【００７９】

【化１６】

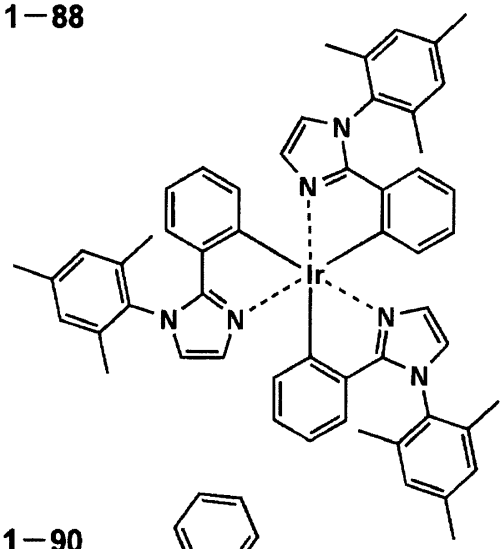
1−86



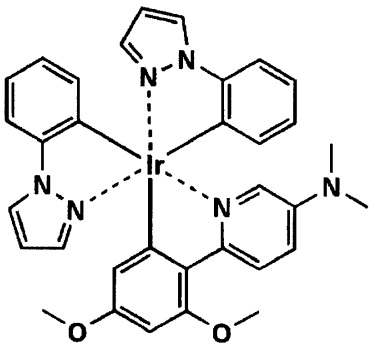
1−87



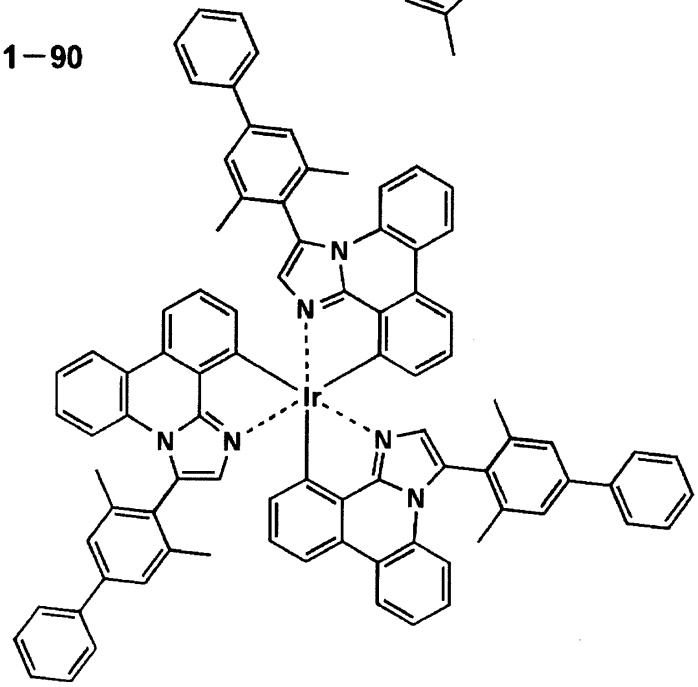
1−88



1−89



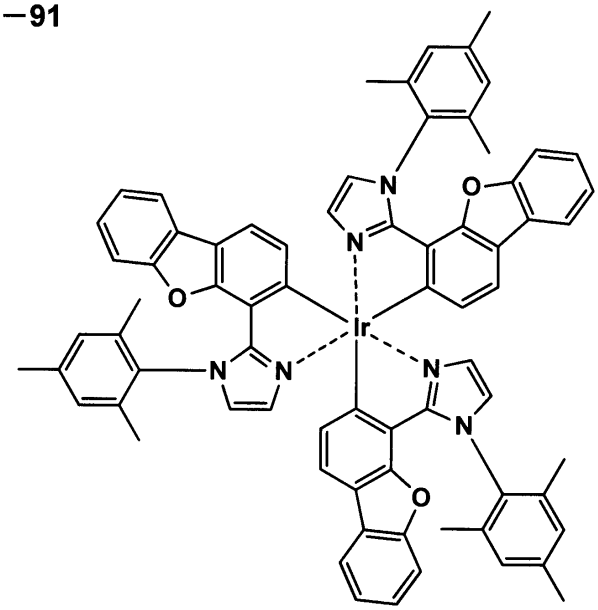
1−90



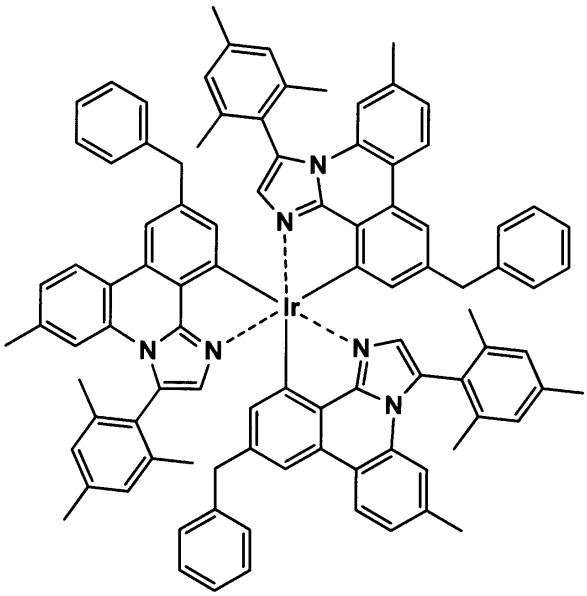
【００８０】

【化１７】

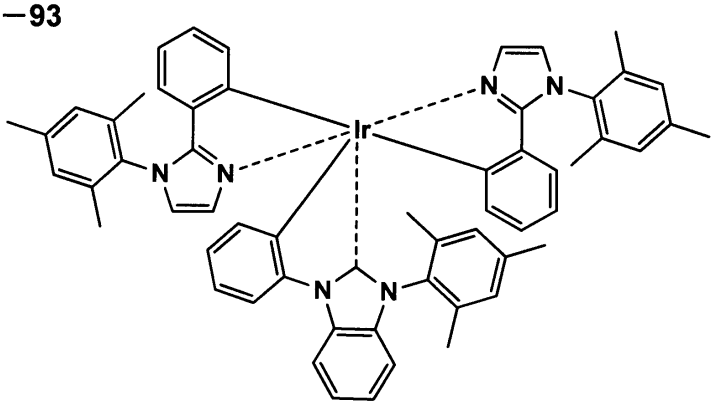
1−91



1−92



1−93



【００８１】

これらの金属錯体は、例えば、Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｌｅｔｔｅｒ誌，ｖｏｌ３，Ｎｏ．１６，２５７９〜２５８１頁（２００１）、Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，第３０巻，第８号，１６８５〜１６８７頁（１９９１年）、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１２３巻，４３０４頁（２００１年）、Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，第４０巻，第７号，１７０４〜１７１１頁（２００１年）、Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｈｅｍ

ｉｓｔｒｙ，第４１巻，第１２号，３０５５～３０６６頁（２００２年）、Ｎｅｗ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，第２６巻，１１７１頁（２００２年）、Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，第４巻，６９５～７０９頁（２００４年）、さらにこれらの文献中に記載の参考文献等の方法を適用することにより合成できる。

【００８２】

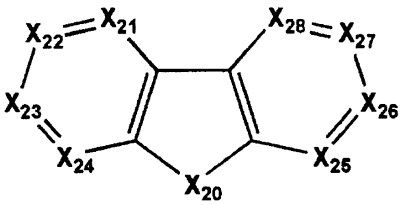
《一般式（２）で表される化合物》

リン光発光性化合物を含有する発光層が一般式（２）で表される化合物を含有する。

【００８３】

【化１８】

一般式(2)



【００８４】

（式中、X_{20}はＯを表し、X_{21}～X_{28}はＣ（R_{20}）又はＮを表し、R_{20}は水素原子又は置換基を表す。R_{20}のうち少なくとも１つは下記一般式（ｂ１）で表される。）

【化１９】

一般式(b1)

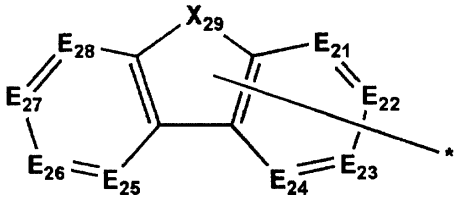
$$Ar_{20}-(L_{20})_{n23}-*$$

【００８５】

（式中L_{20}は芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から誘導される２価の連結基を表す。ｎ２３は０又は１～３の整数を表し、ｎ２３が２以上の場合複数のL_{20}は同じでも異なっていてもよい。＊は一般式（２）の母核との連結部位を表す。Ar_{20}は下記一般式（ｂ２）で表される基を表す。）

【化２０】

一般式(b2)



【００８６】

（式中、X_{29}はＮ（R_{21}）、Ｏ又はＳを表し、E_{21}～E_{28}はＣ（R_{22}）又はＮを表し、R_{21}及びR_{22}は水素原子、置換基又はL_{20}との連結部位を表す。＊はL_{20}との連結部位を表す。）

さらにより好ましくは、一般式（２）で表される化合物は、分子内に少なくとも１つの窒素原子を含む６員芳香族複素環、又は、縮合環を構成する環の１つとして少なくとも１つの窒素原子を含む６員芳香族複素環、を有する縮合環を有する。

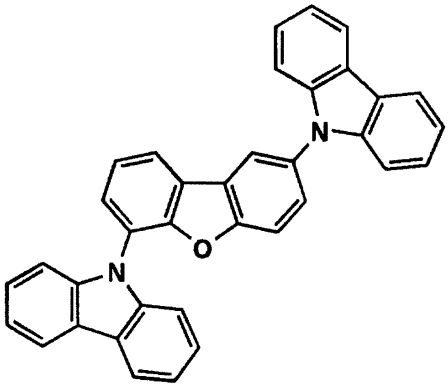
【００８７】

以下に一般式（２）で表される化合物と参考とされる化合物の具体例を示す。

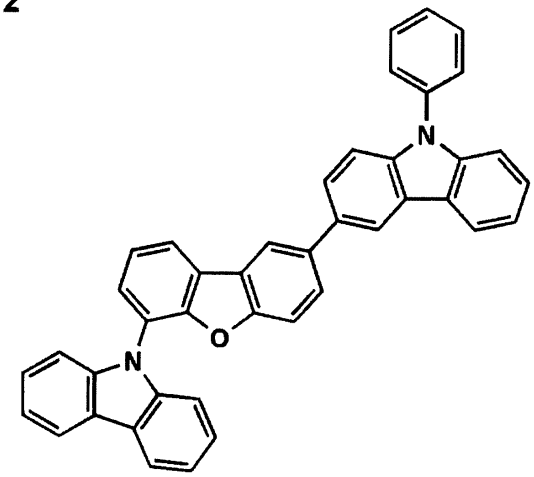
【００８８】

【化２１】

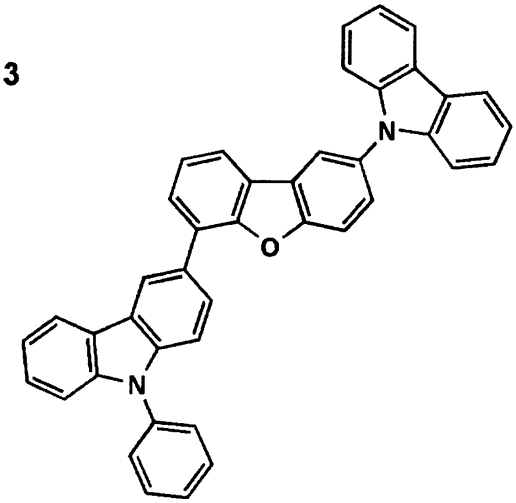
1



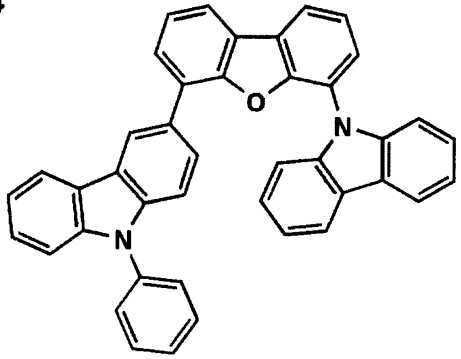
2



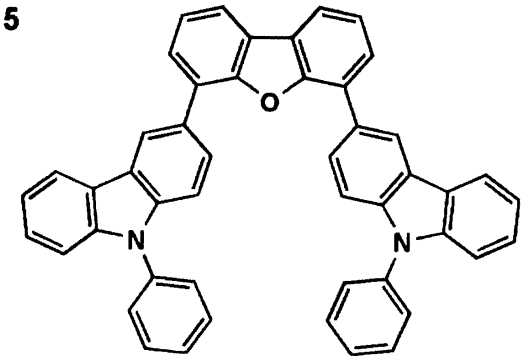
3



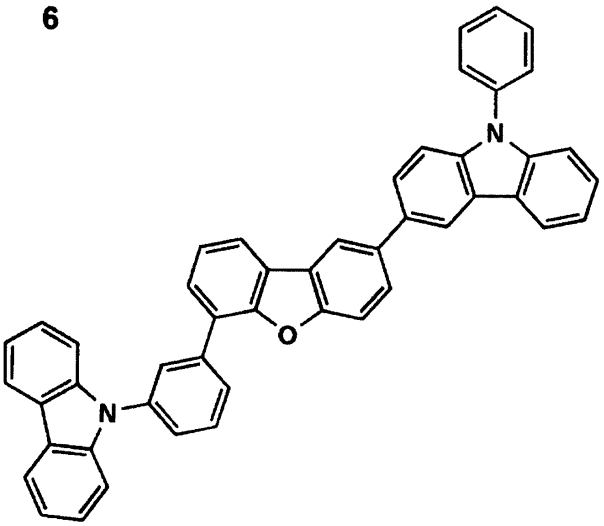
4



5



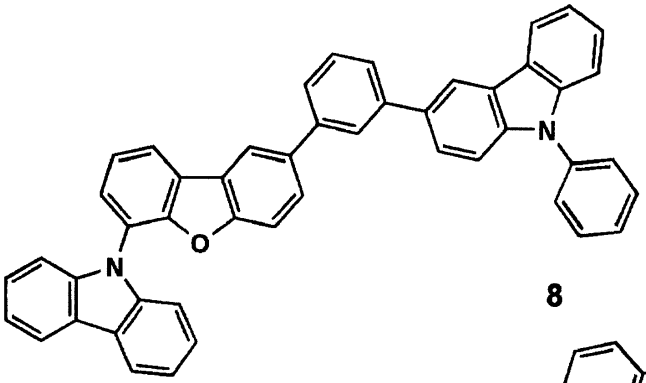
6



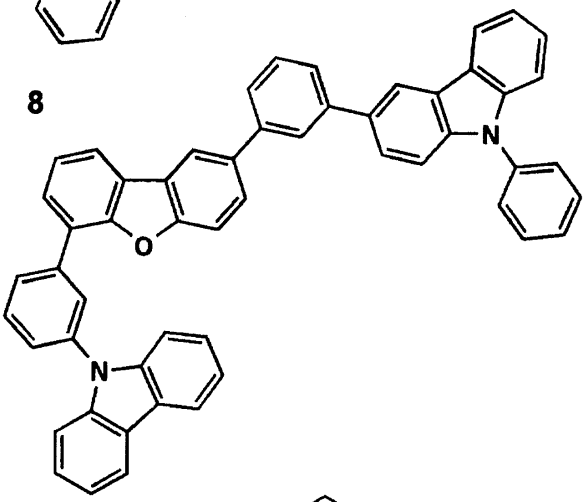
【００８９】

【化２２】

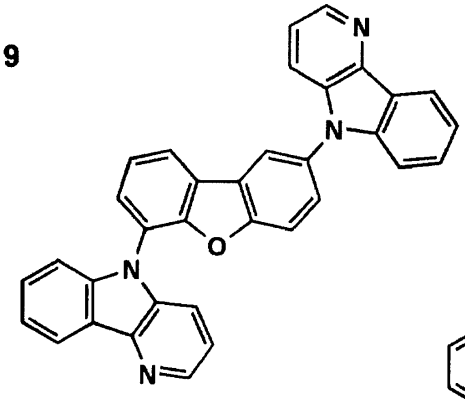
7



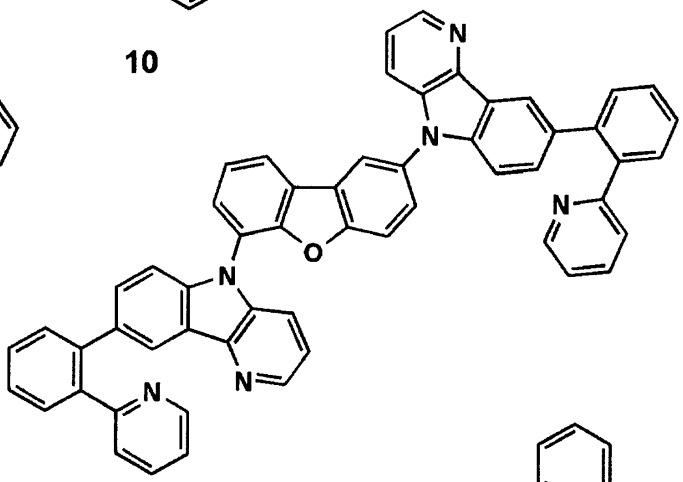
8



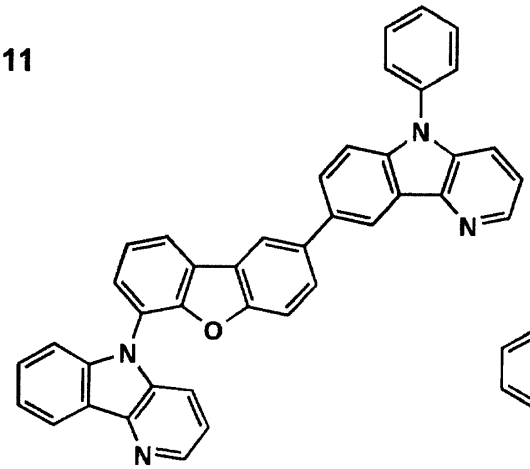
9



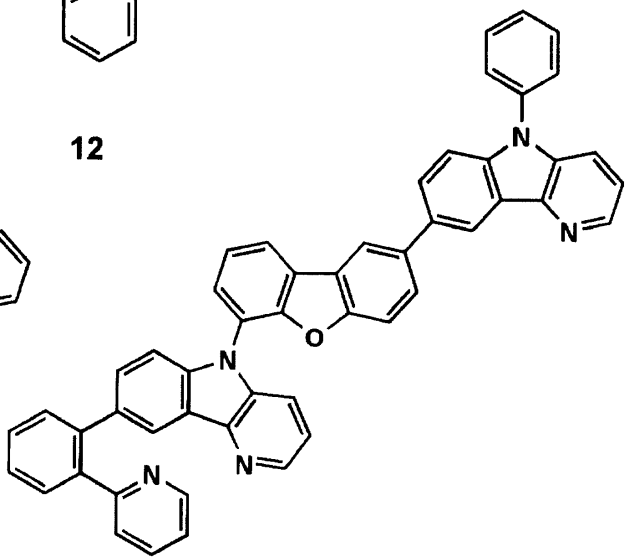
10



11



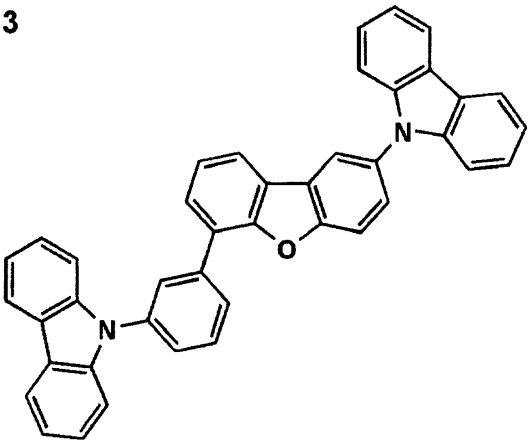
12



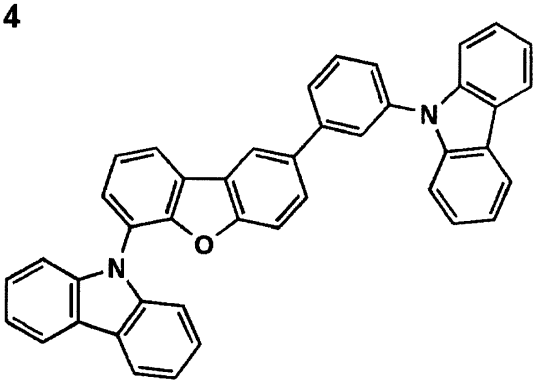
【００９０】

【化２３】

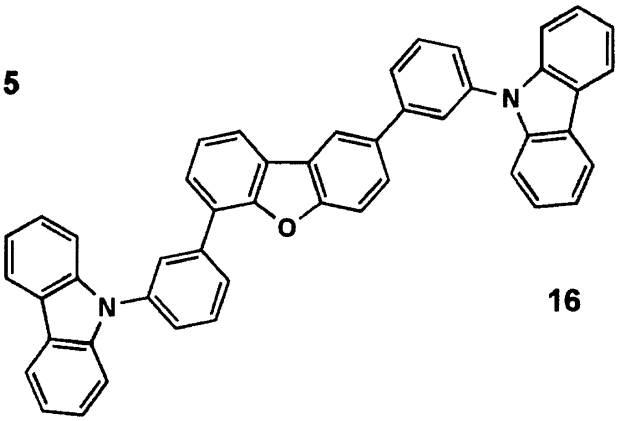
13



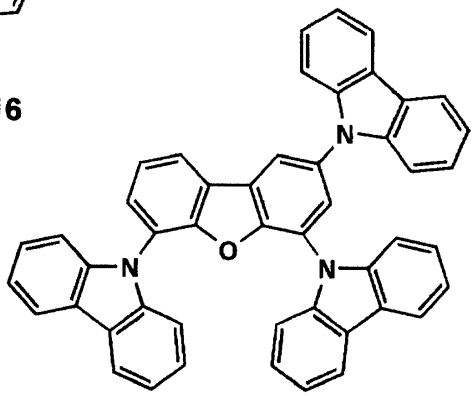
14



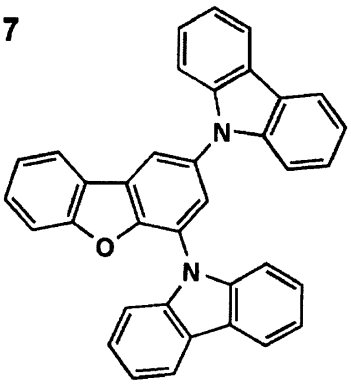
15



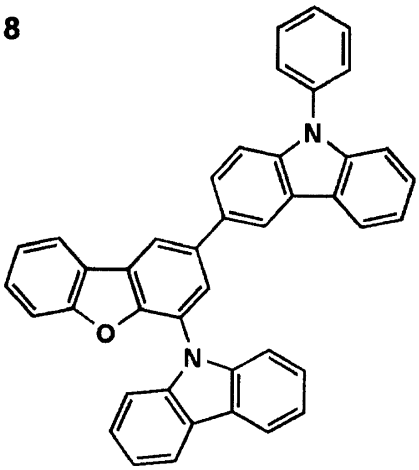
16



17



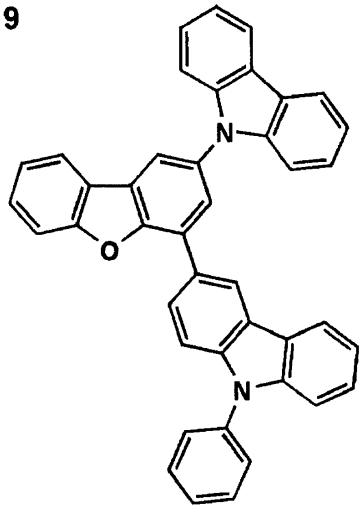
18



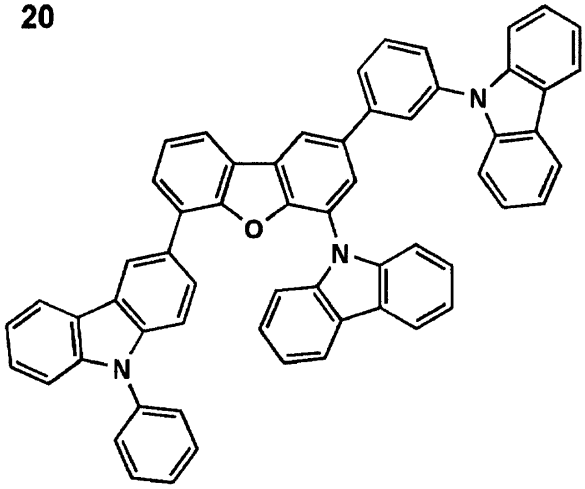
【００９１】

【化２４】

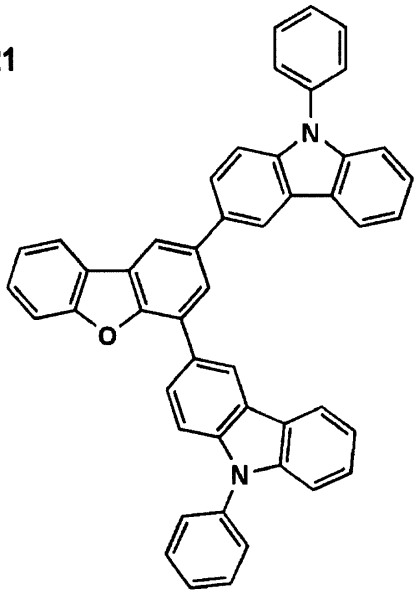
19



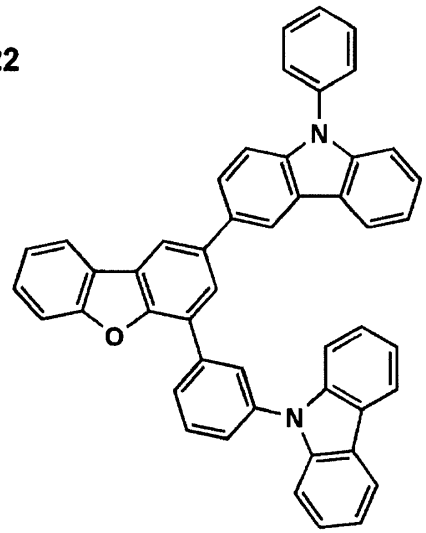
20



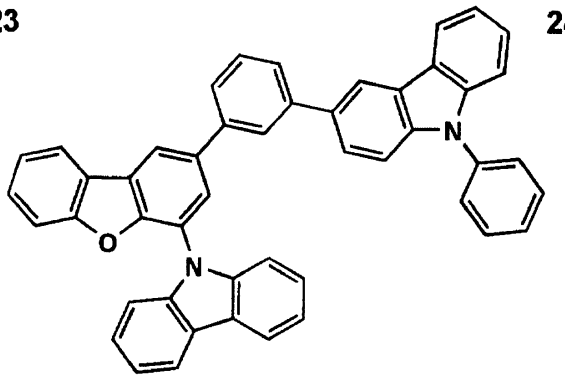
21



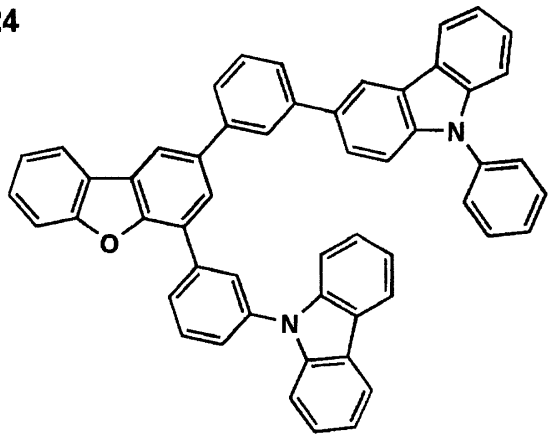
22



23



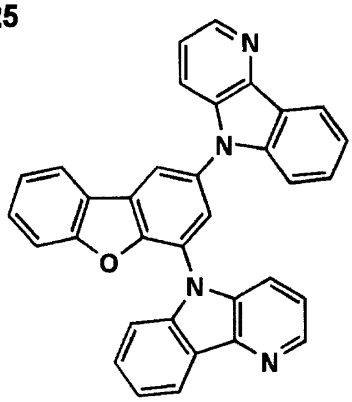
24



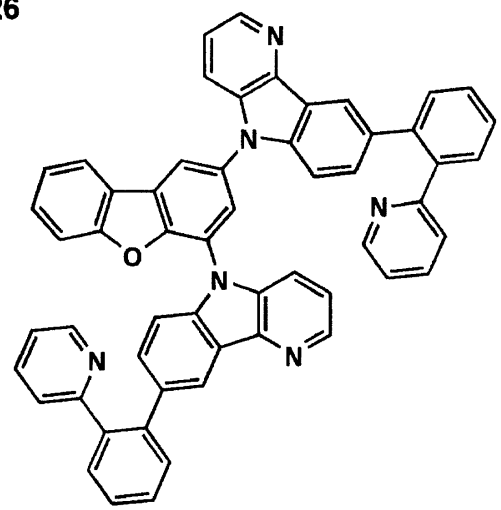
【００９２】

【化２５】

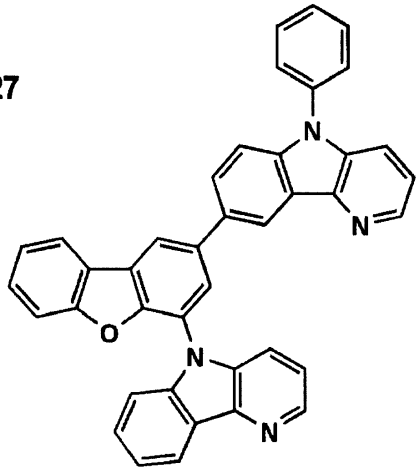
25



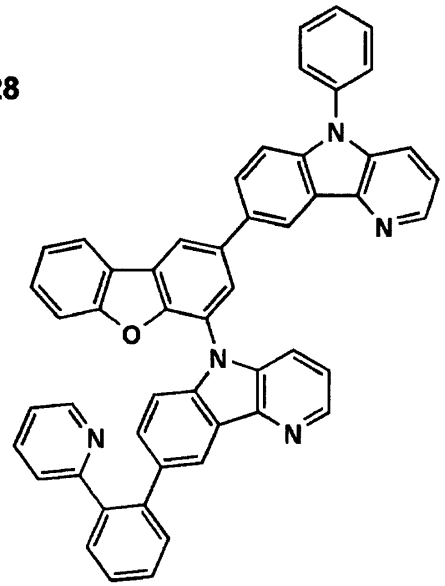
26



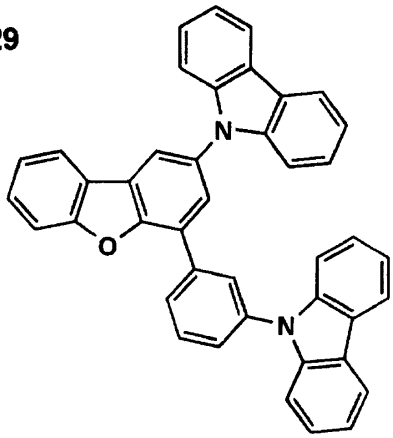
27



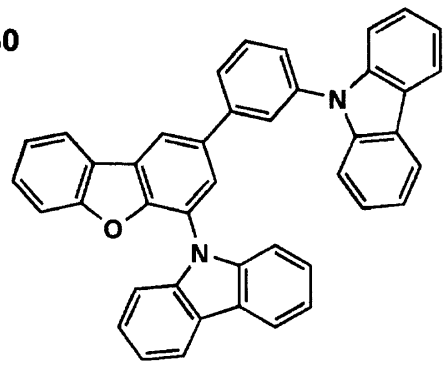
28



29



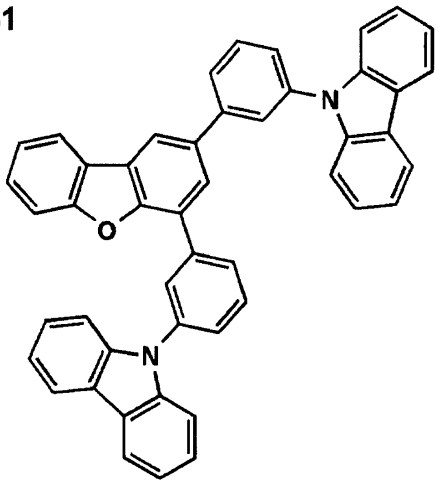
30



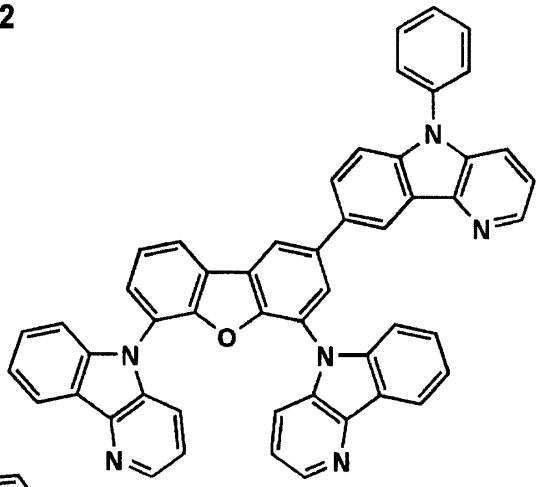
【００９３】

【化２６】

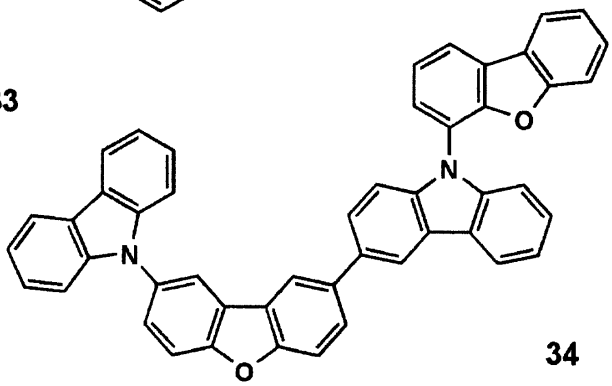
31



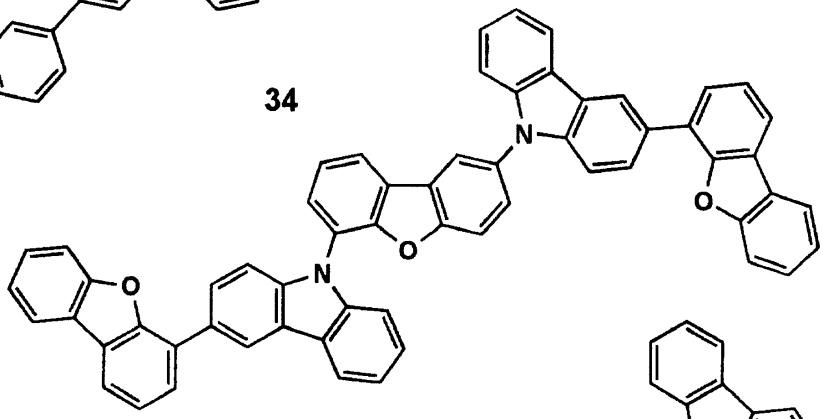
32



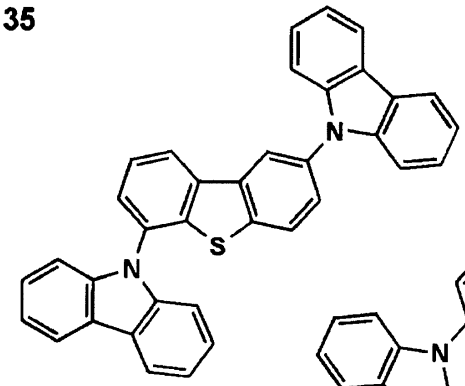
33



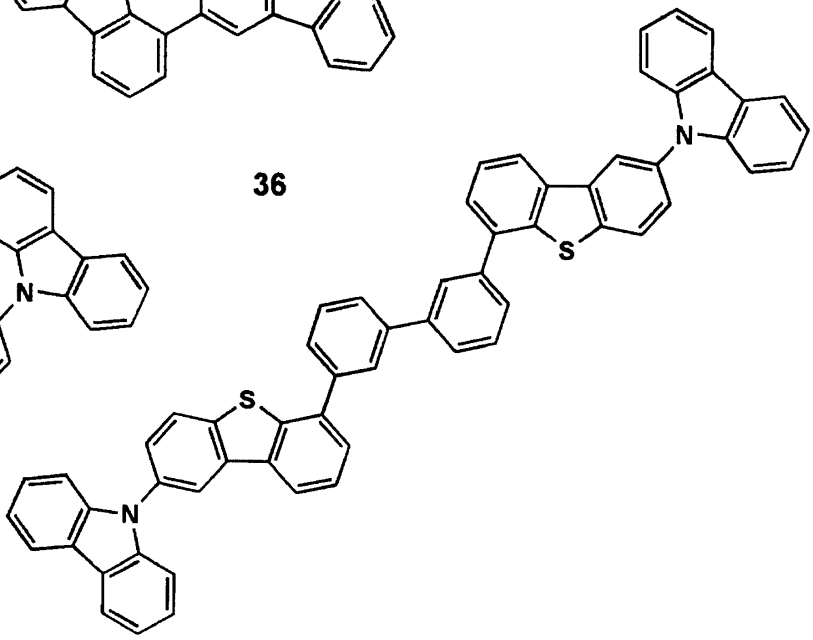
34



35



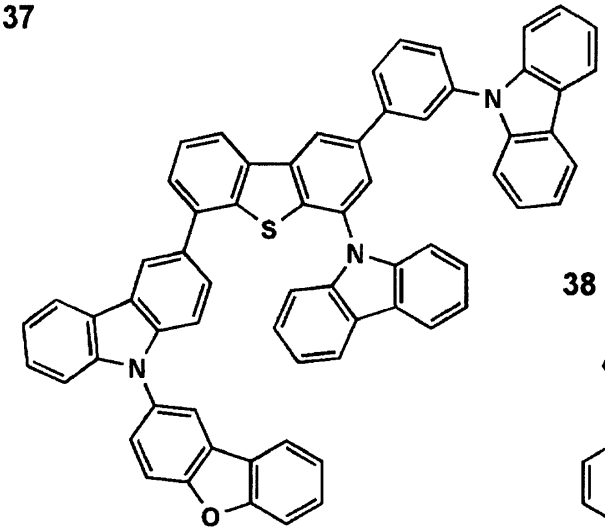
36



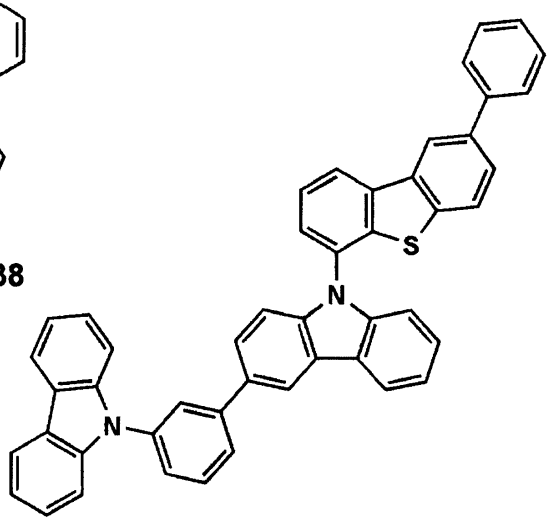
【００９４】

【化２７】

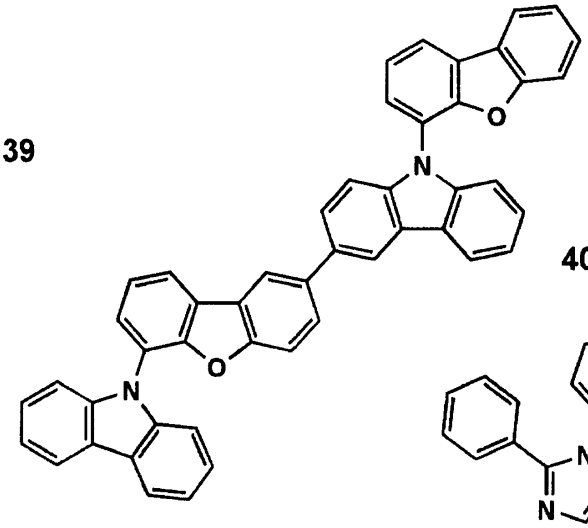
37



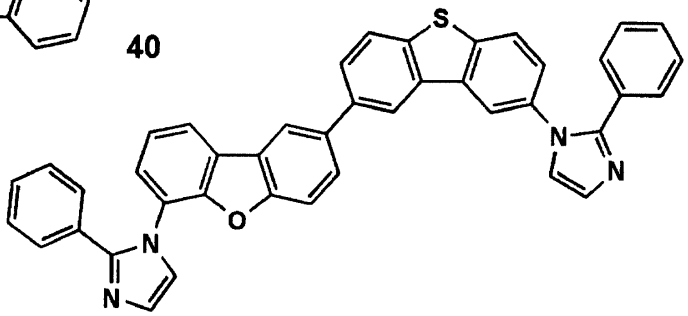
38



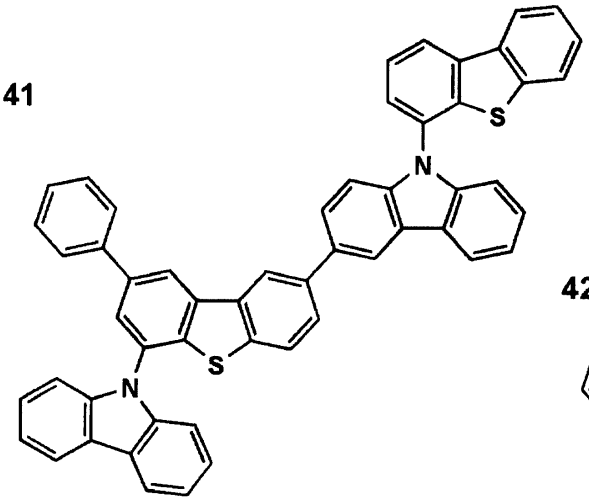
39



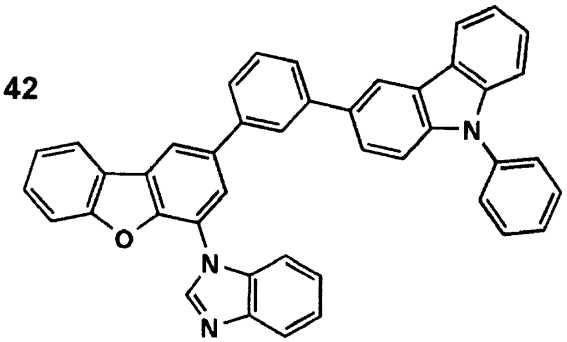
40



41



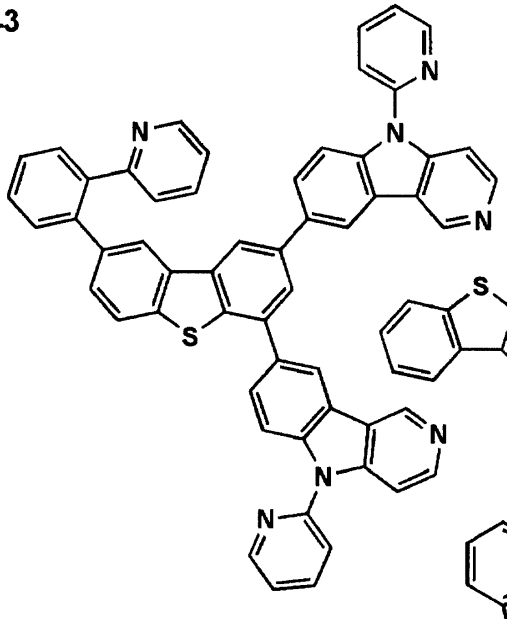
42



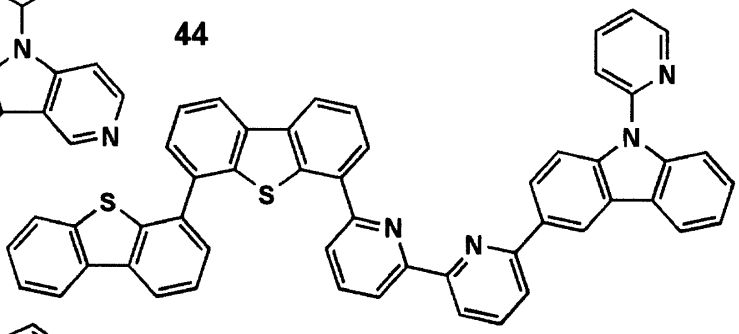
【００９５】

【化２８】

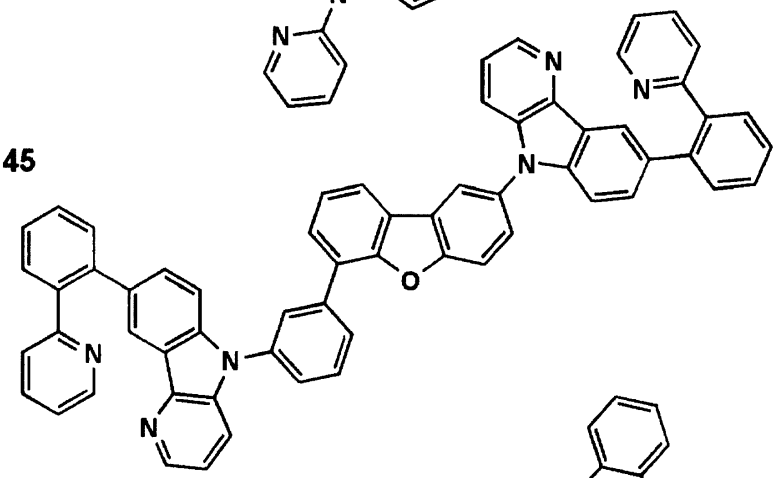
43



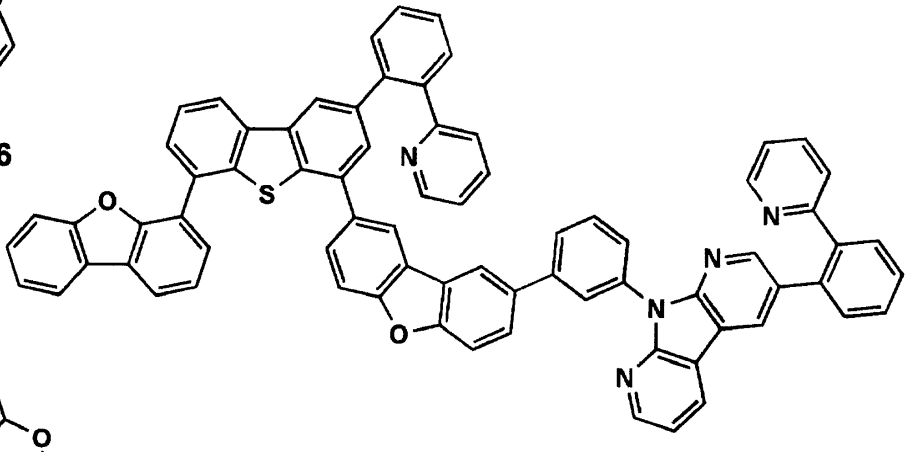
44



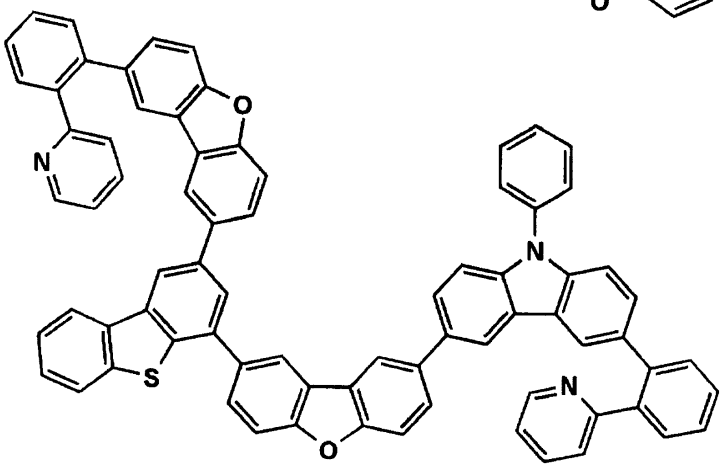
45



46



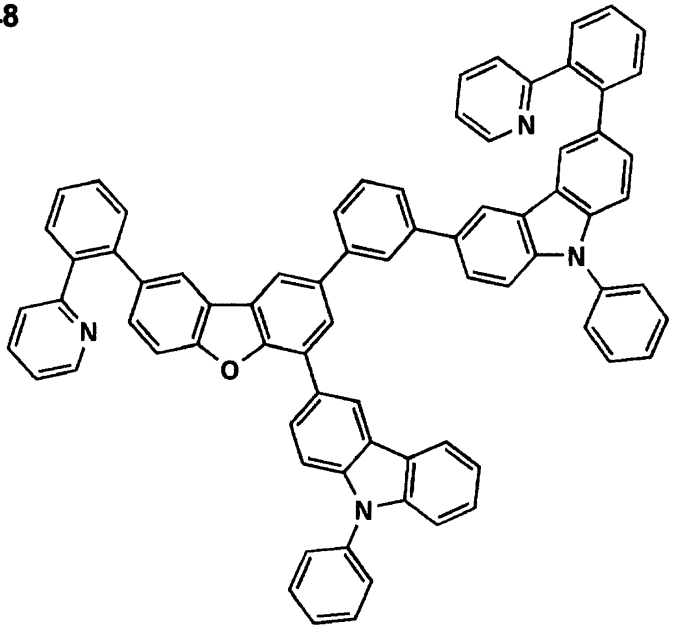
47



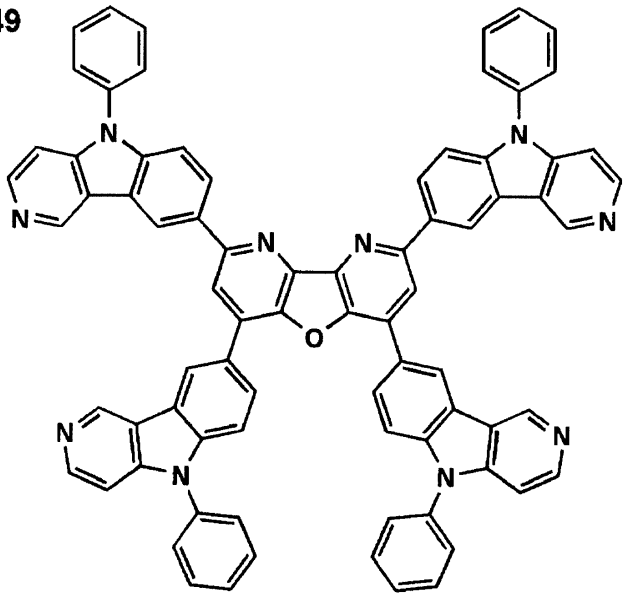
【００９６】

【化２９】

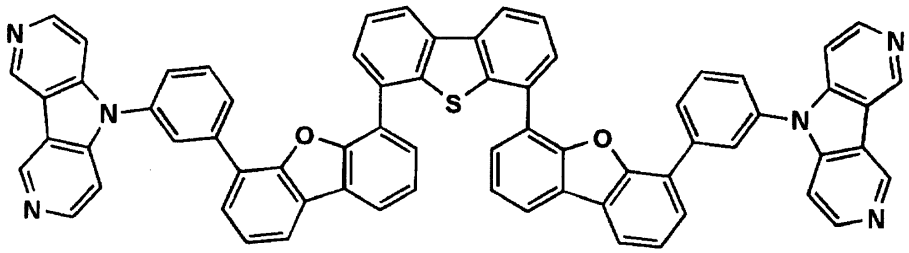
48



49



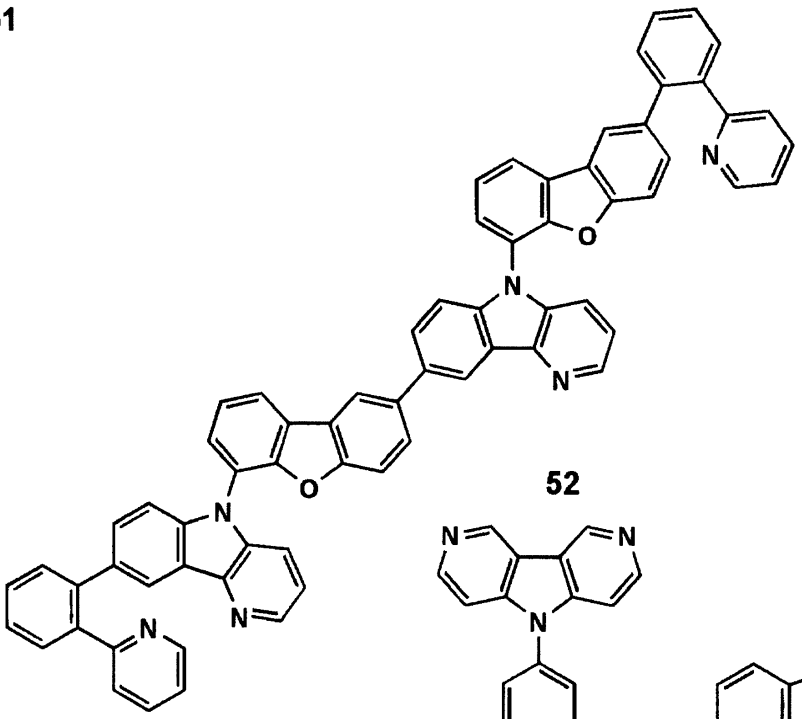
50



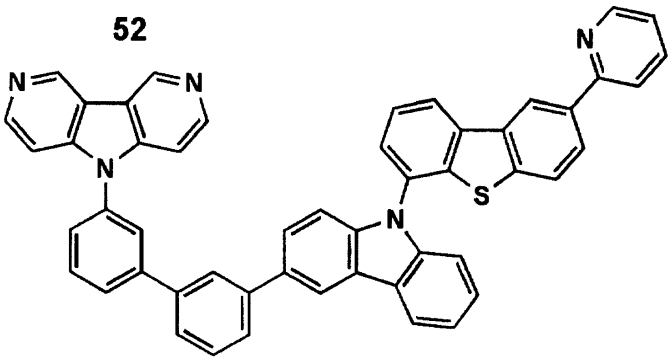
【００９７】

【化３０】

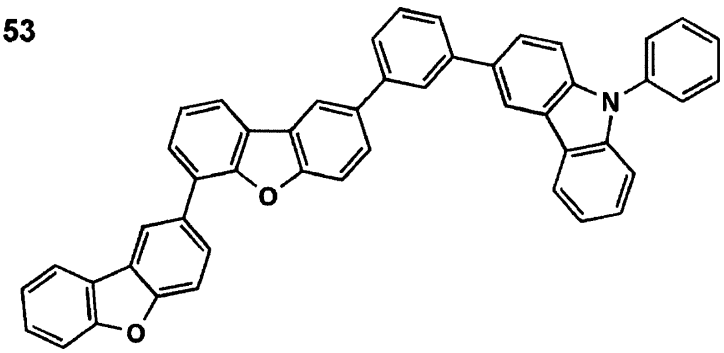
51



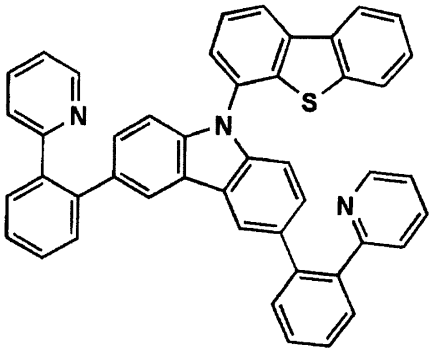
52



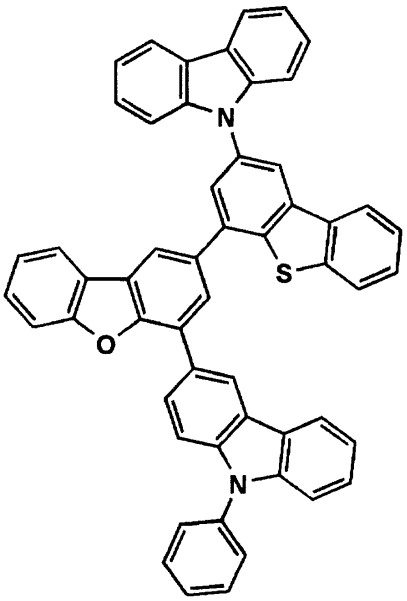
53



54



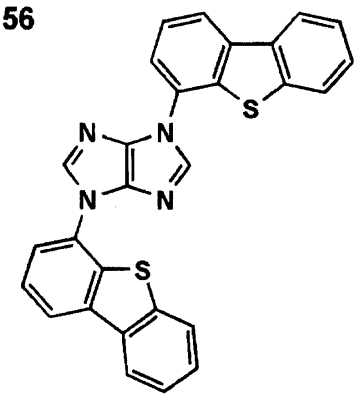
55



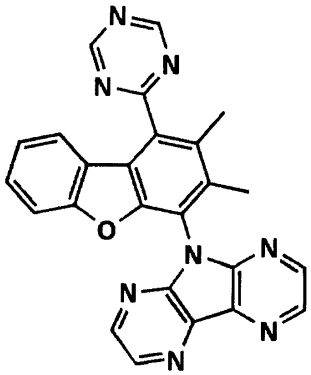
【００９８】

【化３１】

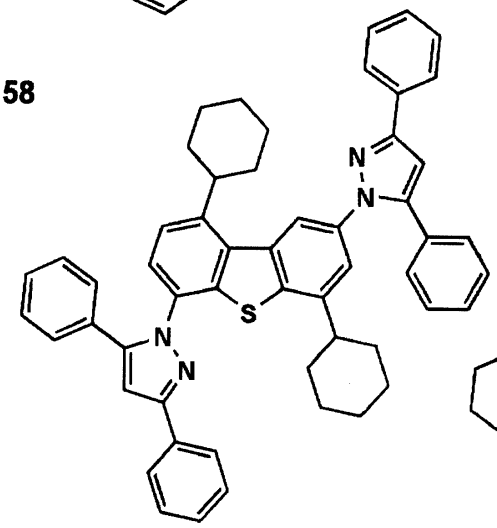
56



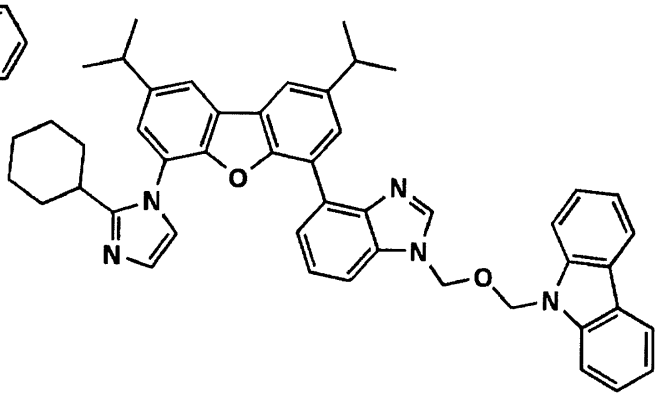
57



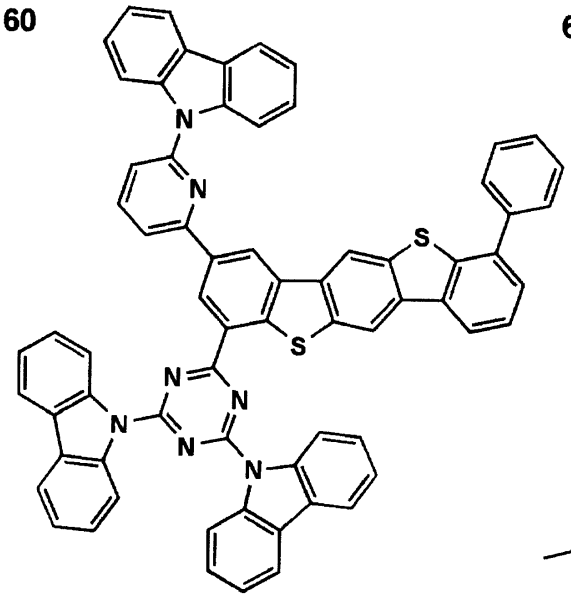
58



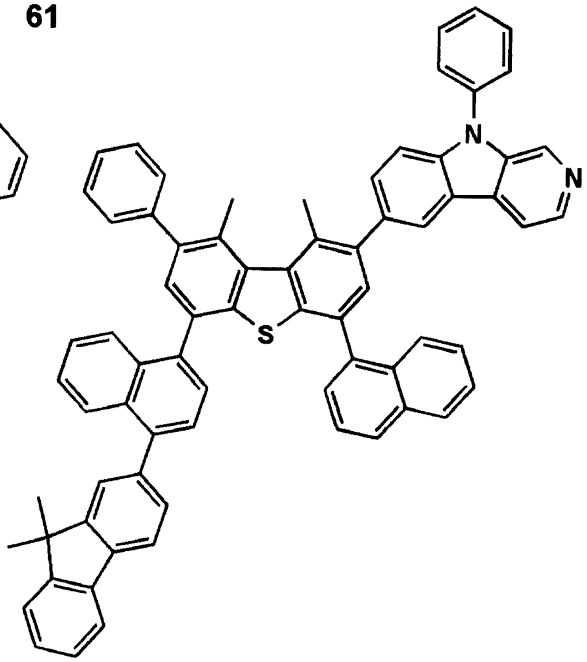
59



60



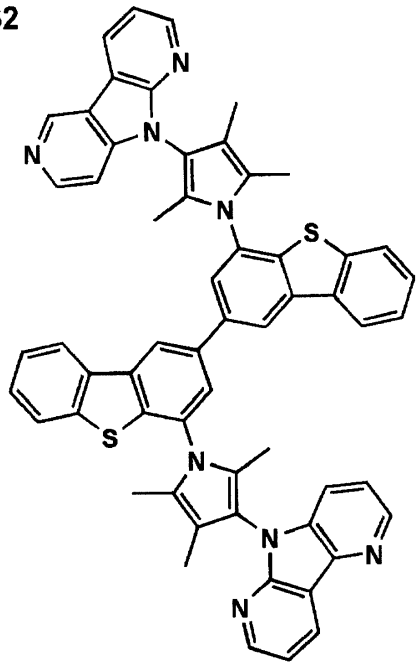
61



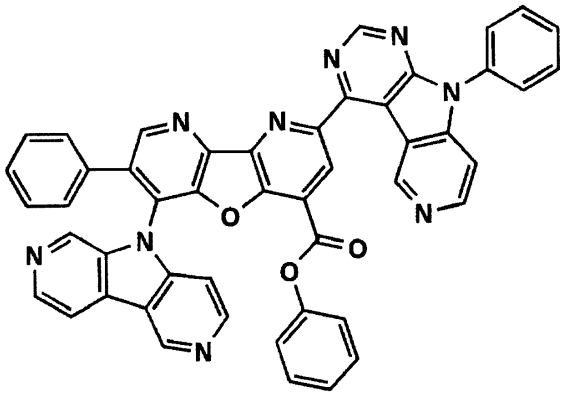
【００９９】

【化３２】

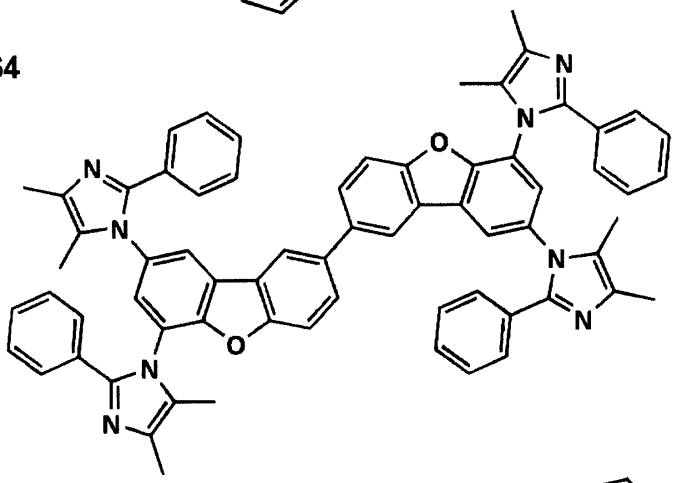
62



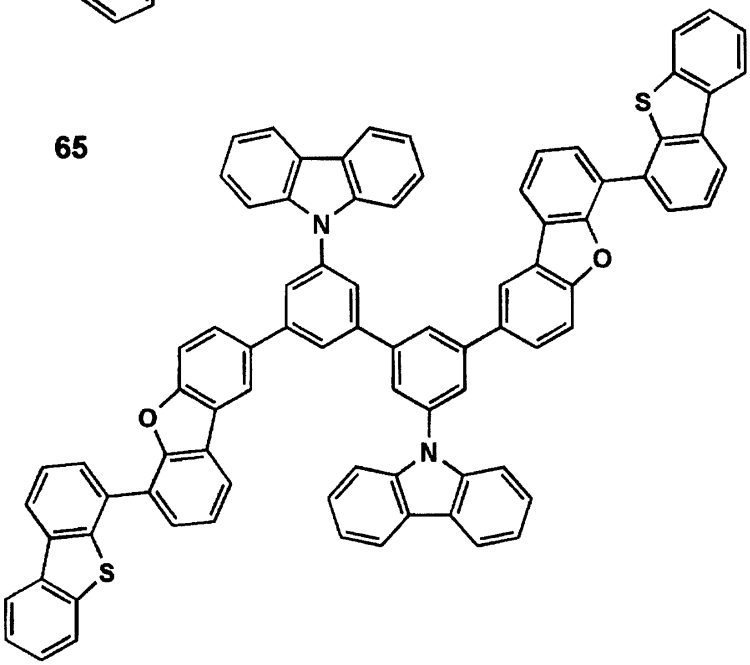
63



64



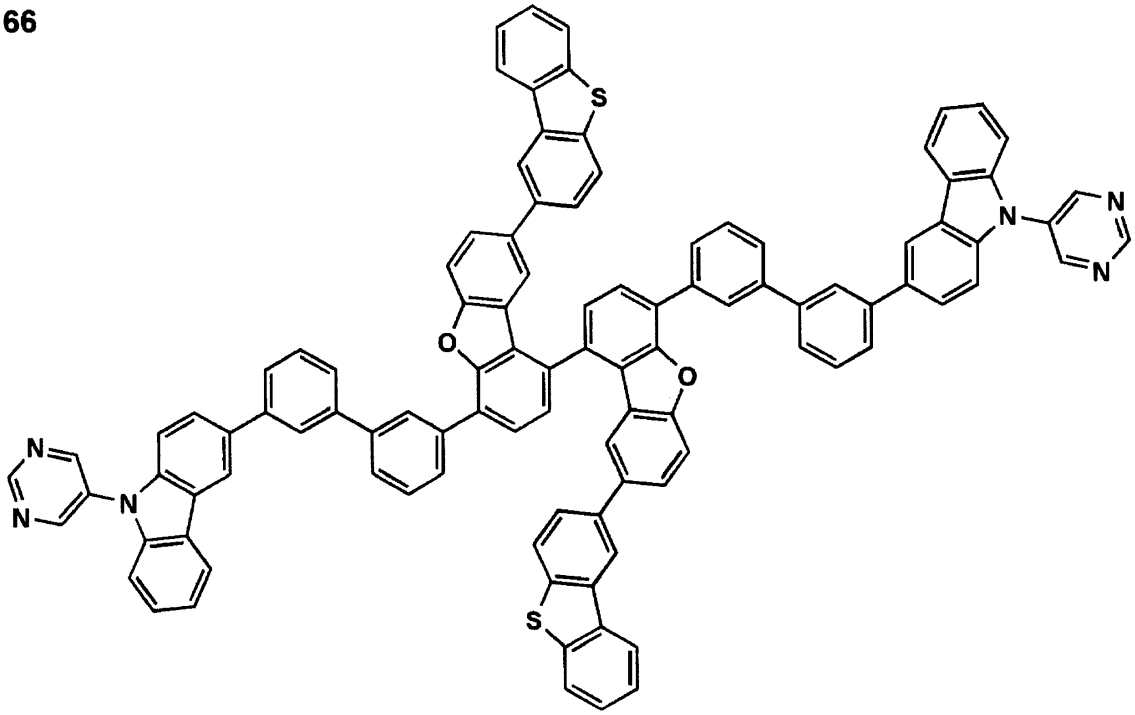
65



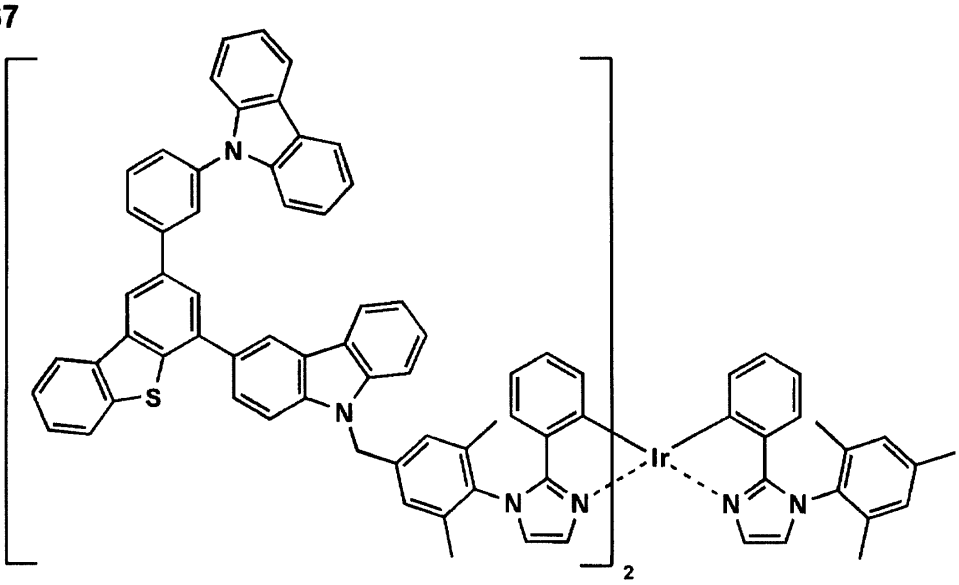
【０１００】

【化３３】

66



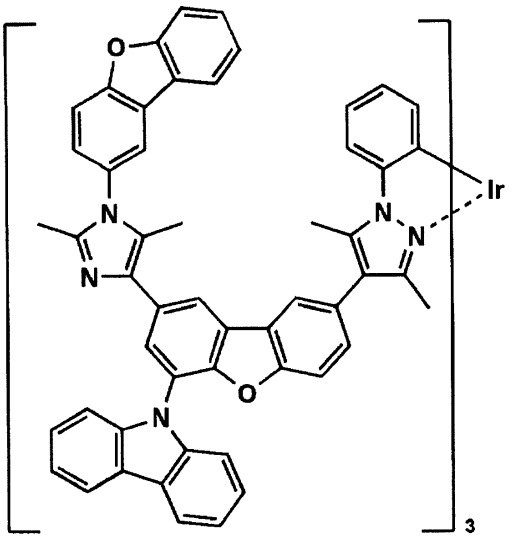
67



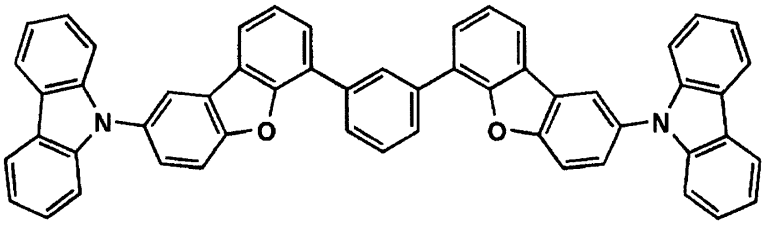
【０１０１】

【化３４】

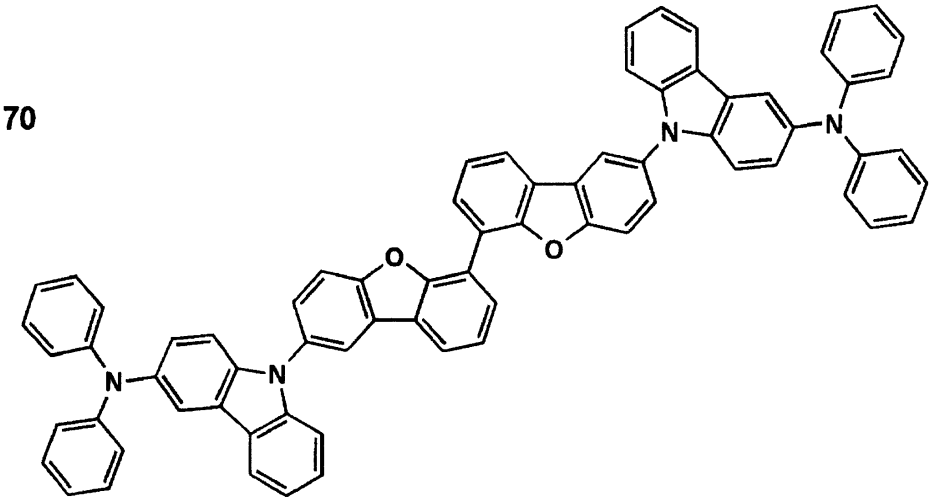
68



69



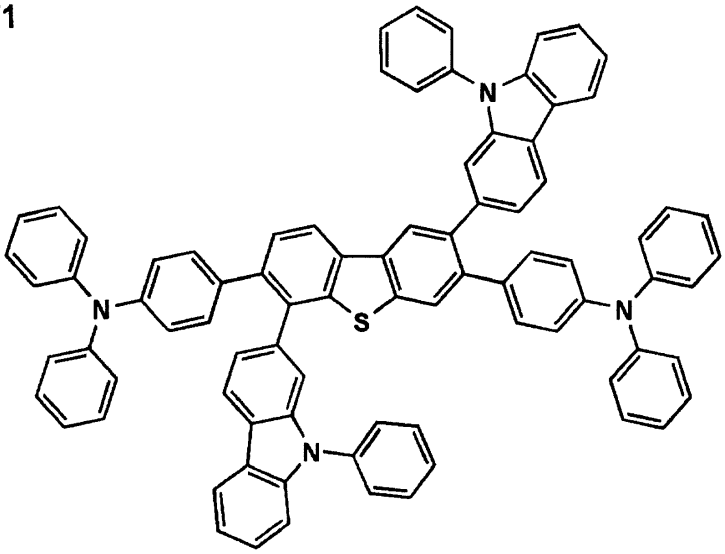
70



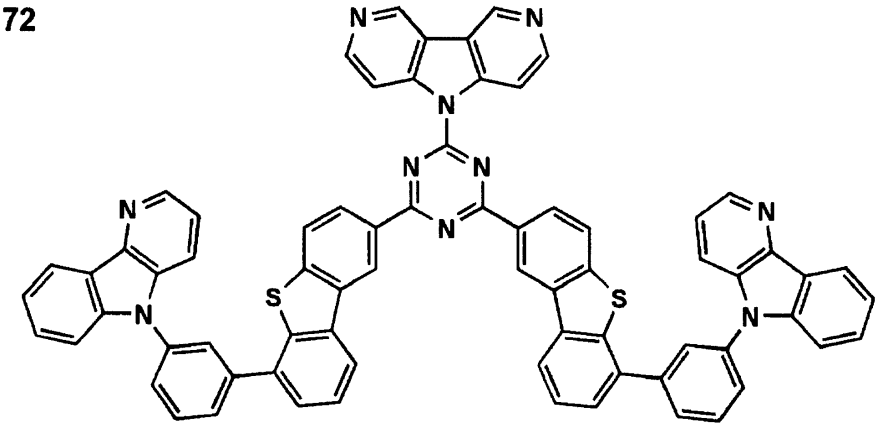
【０１０２】

【化３５】

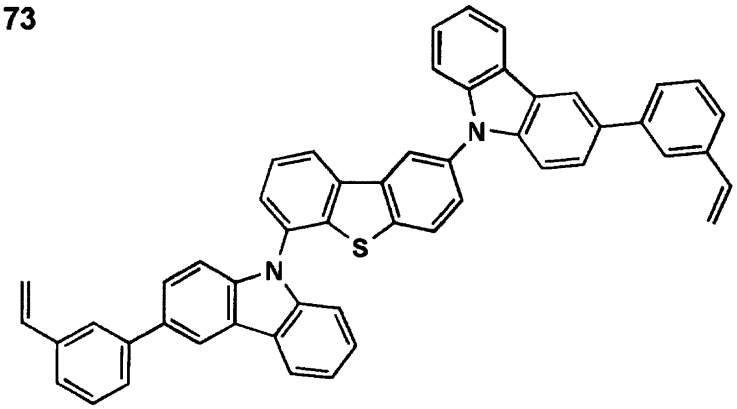
71



72

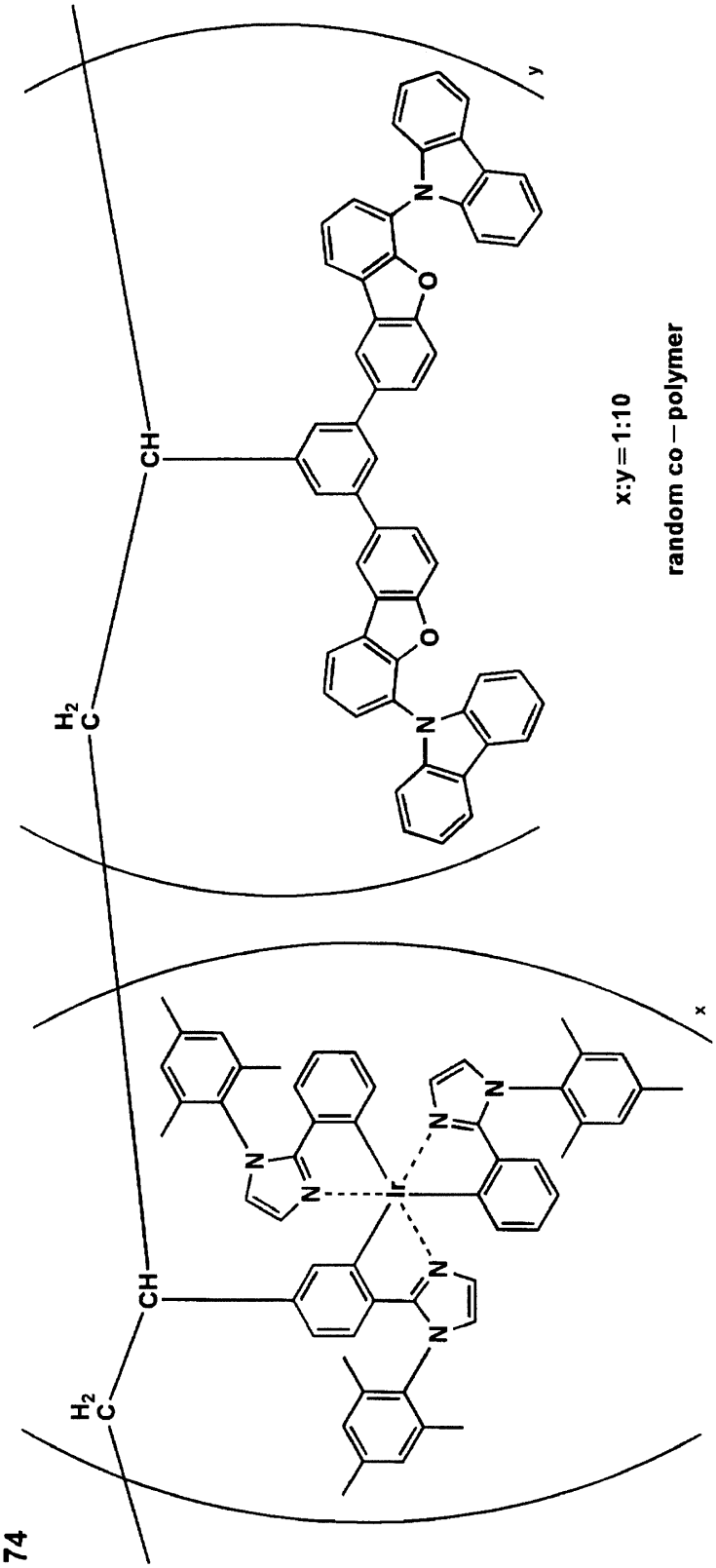


73



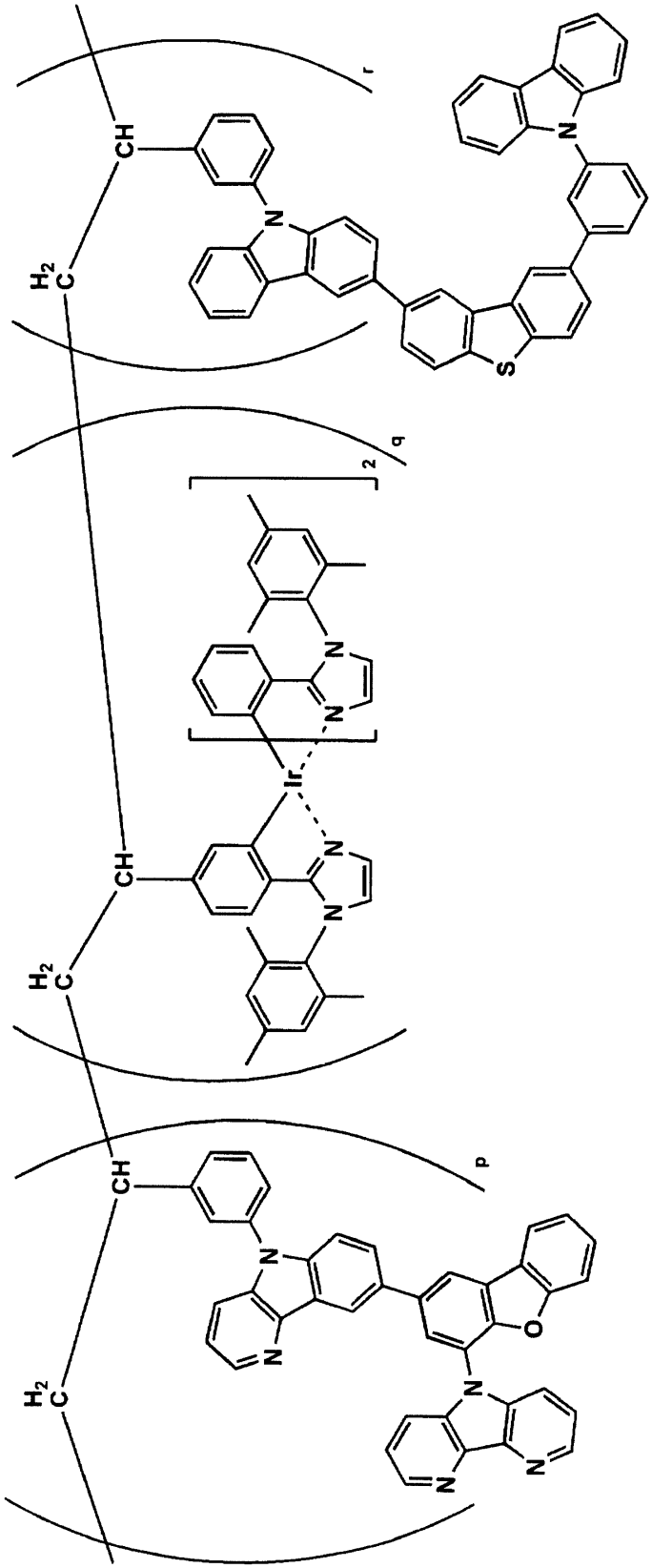
【０１０３】

【化３６】



【０１０４】

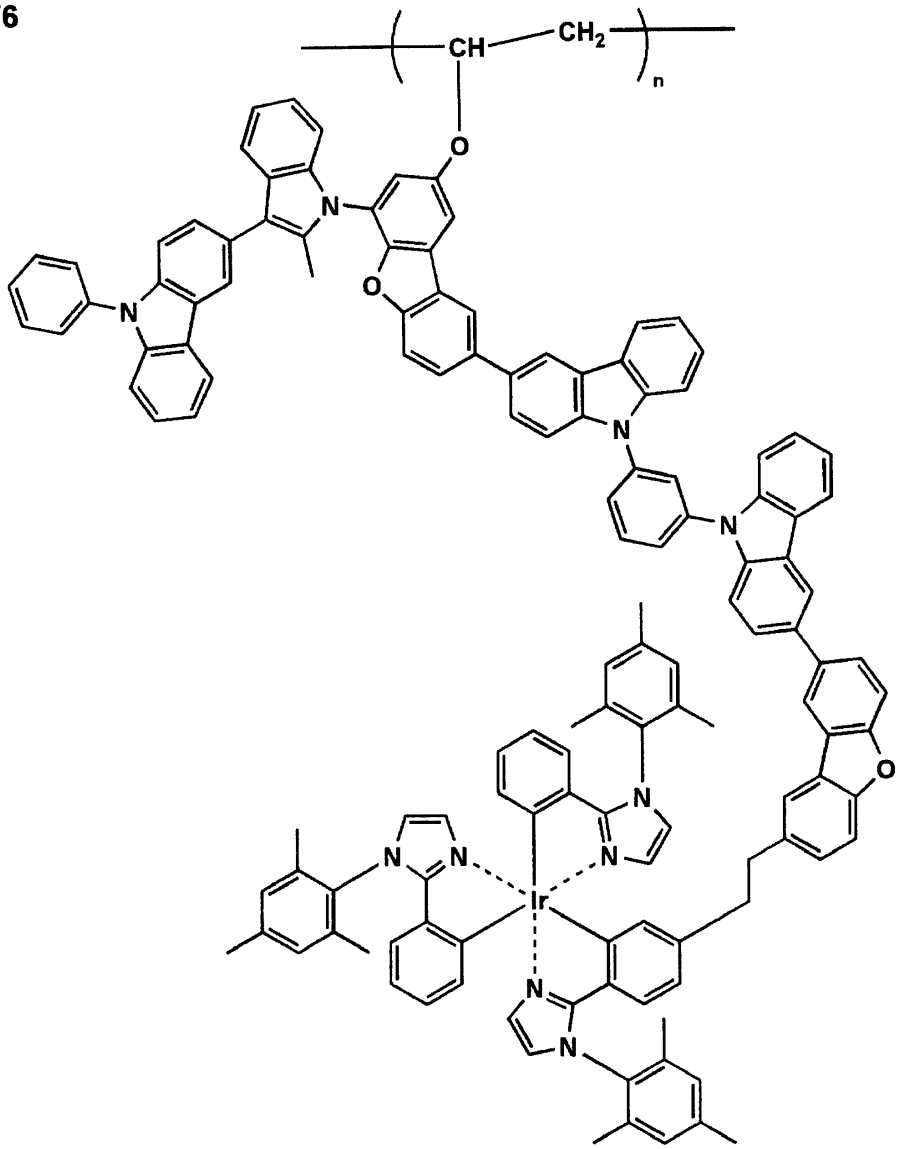
【化３７】



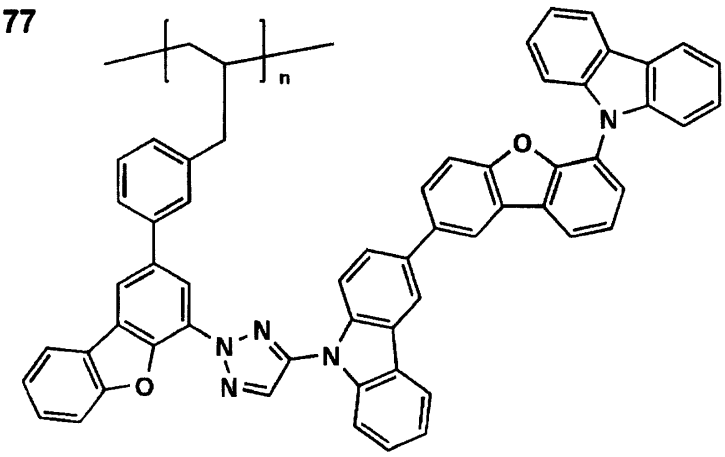
【０１０５】

【化３８】

76



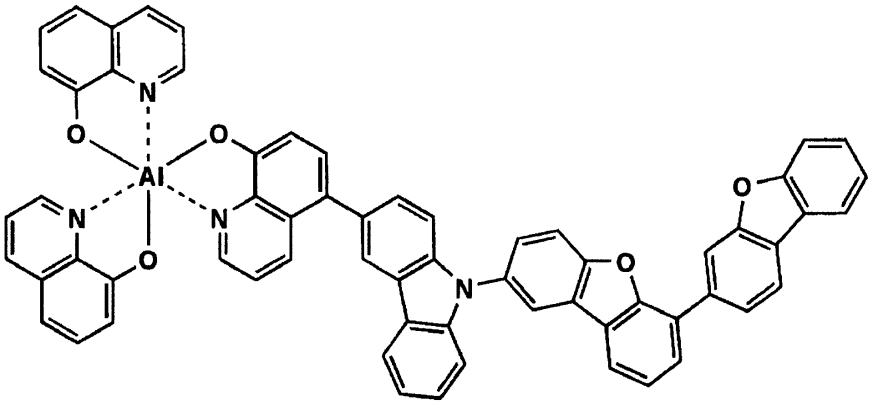
77



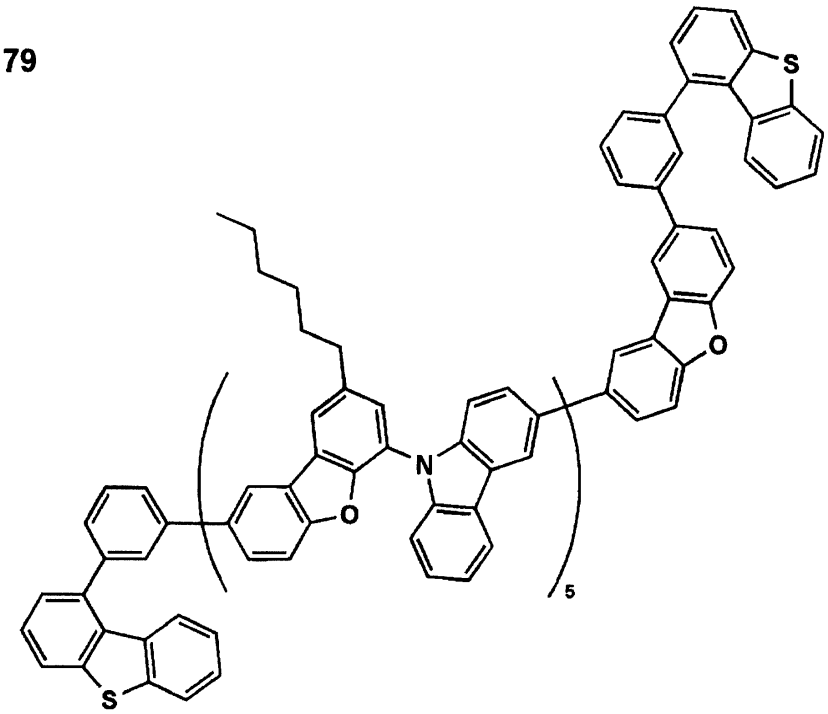
【０１０６】

【化３９】

78



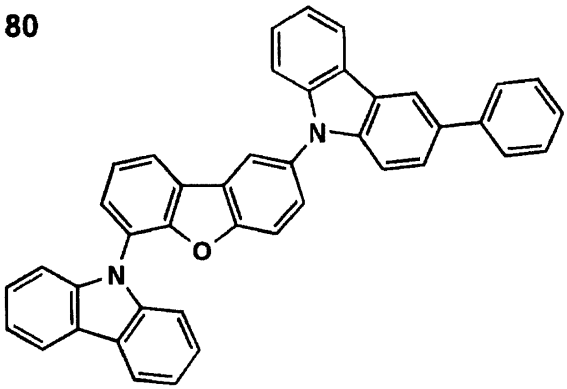
79



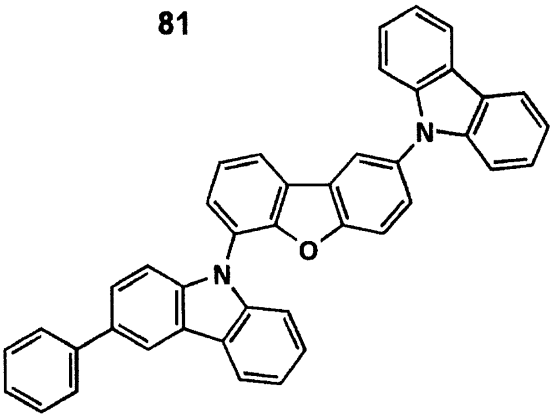
【０１０７】

【化４０】

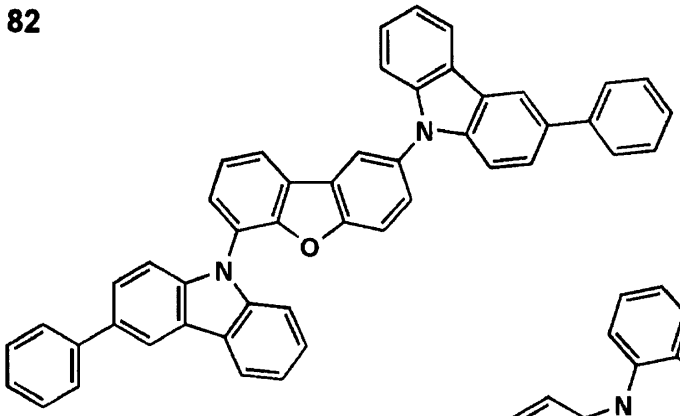
80



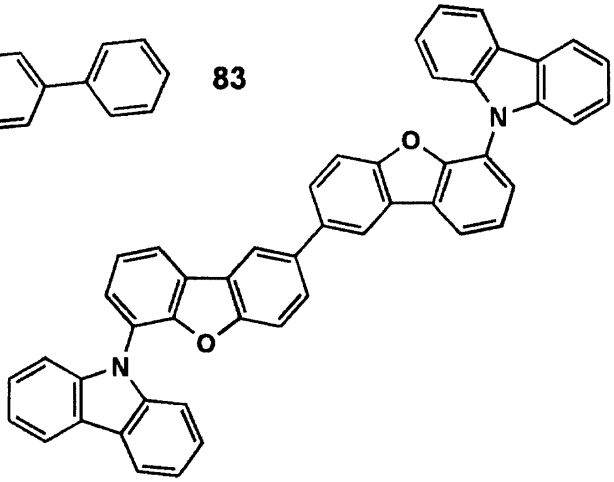
81



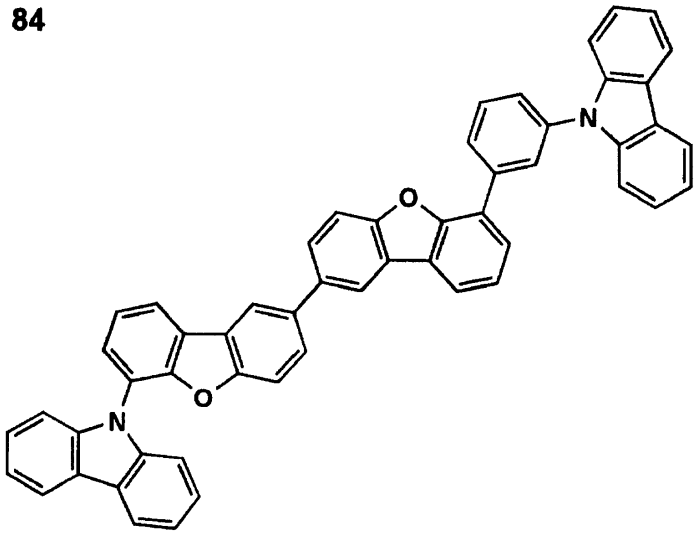
82



83



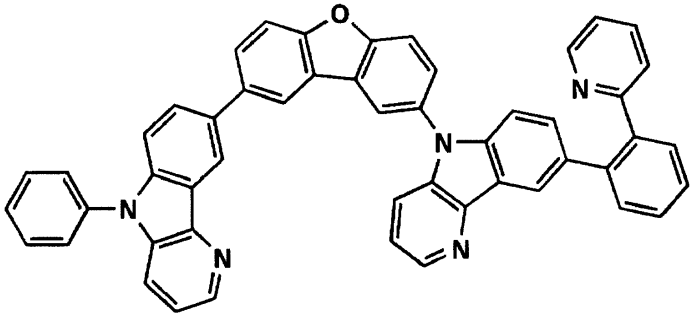
84



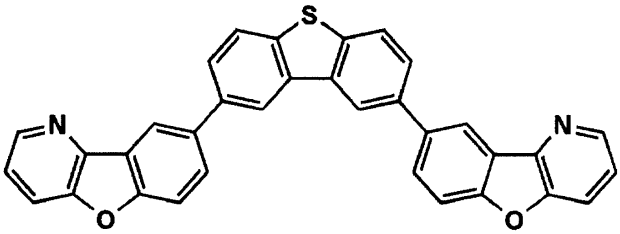
【０１０８】

【化４１】

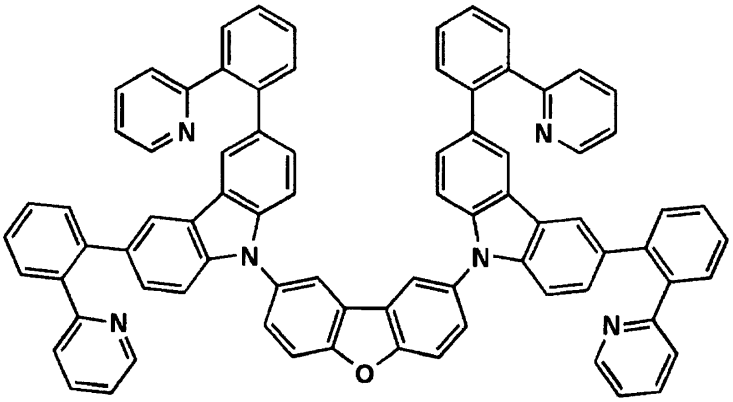
85



86



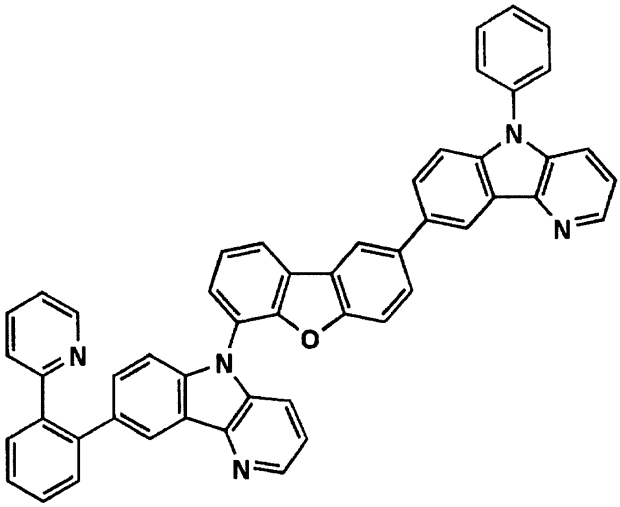
87



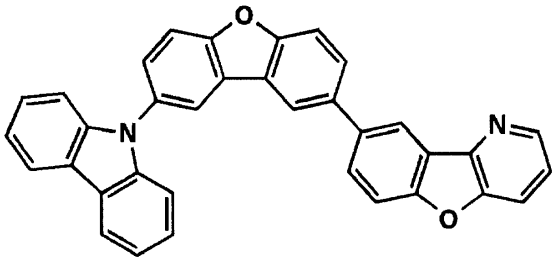
【０１０９】

【化４２】

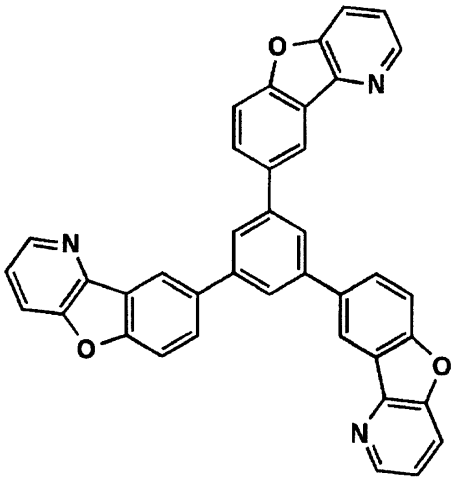
88



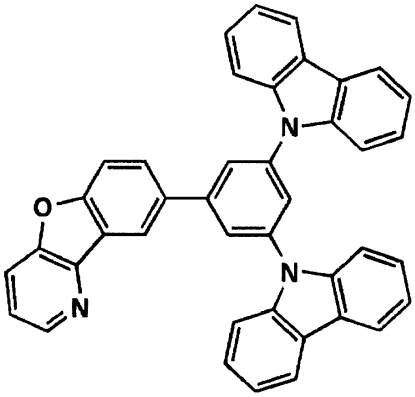
89



90



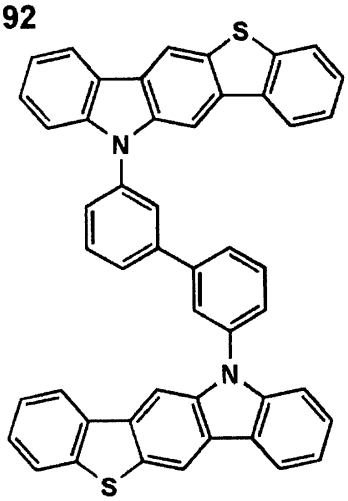
91



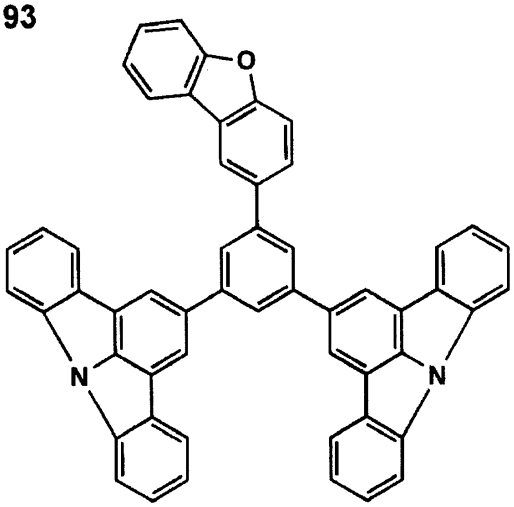
【０１１０】

【化４３】

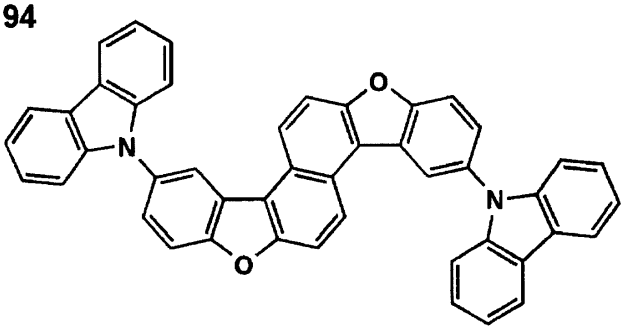
92



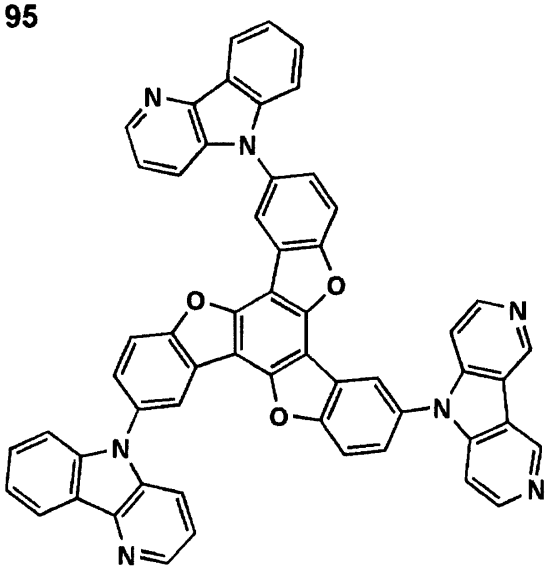
93



94



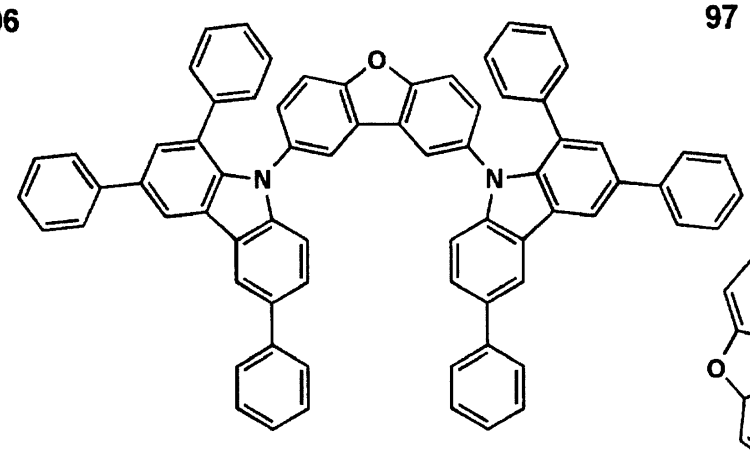
95



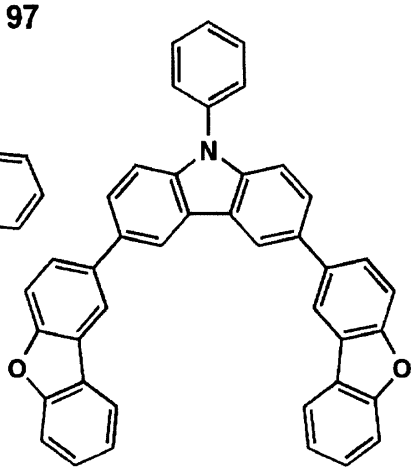
【０１１１】

【化４４】

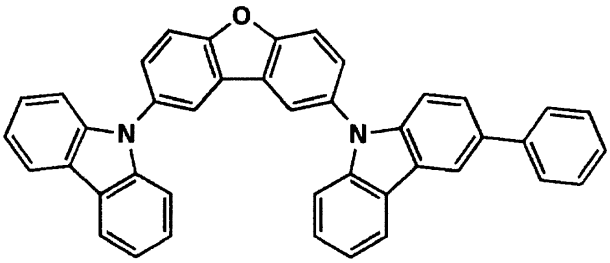
96



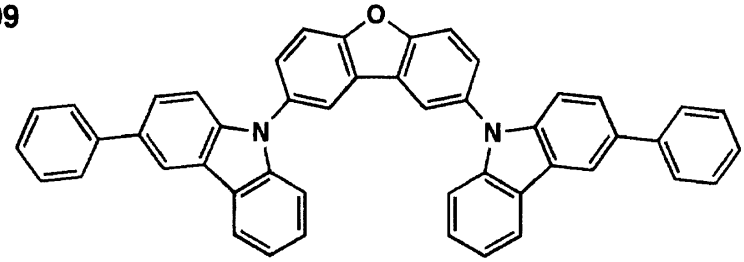
97



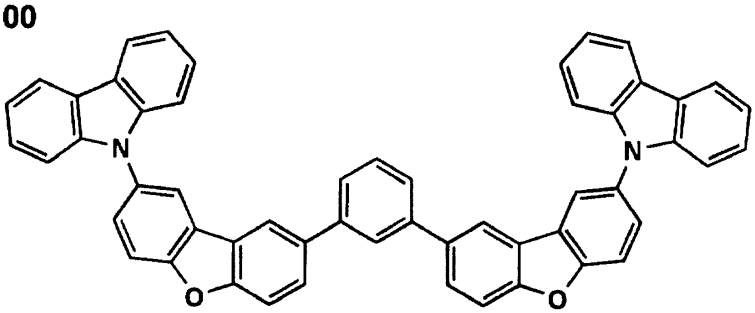
98



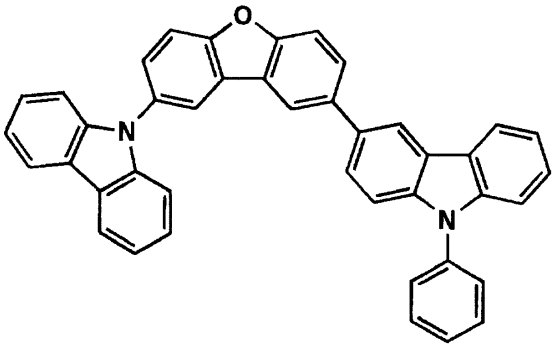
99



100



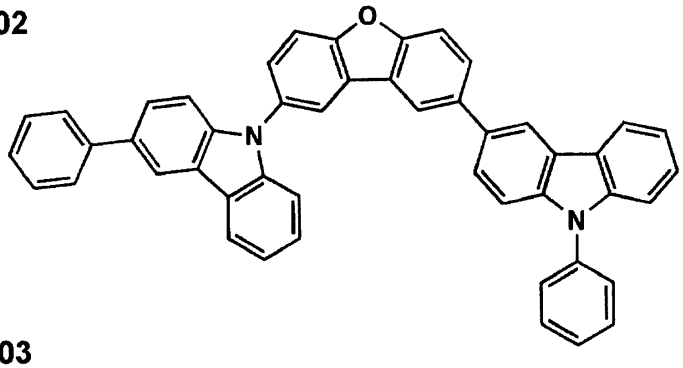
101



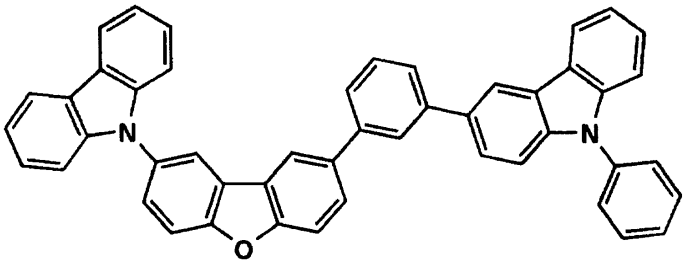
【０１１２】

【化４５】

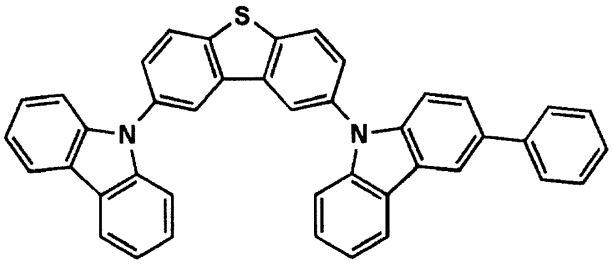
102



103



104



【０１１３】

本発明に係る一般式（２）で表される化合物は、国際公開第０７／１１１１７６号パンフレット、Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．２００８，２０，５９５１、実験化学講座第５版（日本化学会編）等に記載の公知の方法を参照して合成することができる。

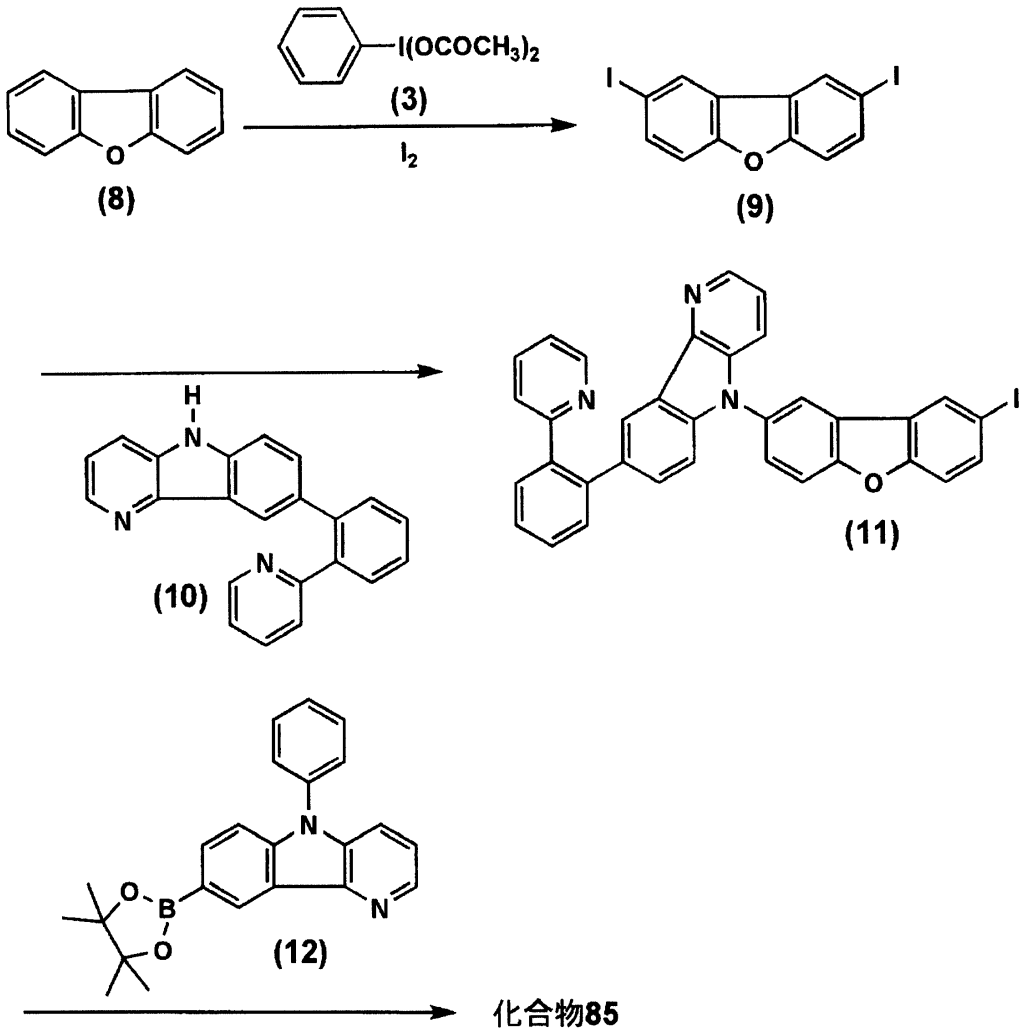
【０１１４】

以下に、上記化合物の具体例の代表的な化合物の合成例を示す。

【０１１５】

《化合物８５の合成》

【化４６】



【０１１６】

酢酸２２ｍｌ、無水酢酸２２ｍｌの溶液に化合物（３）６．３ｇ、ヨウ素４．７ｇを加えた。更に化合物（８）３ｇを５分で添加し、硫酸を２～３滴加え２０分攪拌した。反応液を５％亜硫酸ナトリウム水溶液３００ｍｌにあけ、炭酸ナトリウム１ｇを加えた後、減圧濾過で粗結晶を得た。クロロホルムで再結晶し、化合物（９）４．７ｇ（収率６２．２％）を得た。

【０１１７】

化合物（９）４．７ｇ、化合物（１０）３．２ｇ、炭酸カリウム２．３ｇ、Ｃｕ粉２．１ｇ、ｄｒｙＤＭＡｃ６０ｍｌを混合し、窒素気流下、２０時間攪拌した。（内温１３５～１３７℃）不溶分を減圧濾過した。濾液に井水１５ｍｌを加え析出した固体を減圧濾過した。得られた粗製品をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開液：酢酸エチル／トルエン）で精製し、化合物（１１）を得た。収量３．４ｇ（収率５０％）。

【０１１８】

化合物（１１）３．４ｇ、化合物（１２）２．３ｇ、微粉炭酸カリウム１．０ｇ、ＤＭＳＯ５０ｍｌを混合した後、系内を窒素気流で２０分置換した。続いてＰｄＣｌ２ｄｐｐｆ０．４５ｇを投入し、加熱攪拌２時間行った。（内温７５～８０℃）室温まで冷却し、井水４ｍｌを加えた。室温で攪拌し析出した固体を減圧濾過した。得られた粗製品をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開液：酢酸エチル／トルエン）で精製し、更に、ＴＨＦ／ＭｅＯＨ系で再結晶し化合物（８５）２．７ｇを得た。（収率６６．０％）

構造は^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル及び質量分析スペクトルによって確認した。

【０１１９】

《有機ＥＬ素子の構成層》

本発明の有機ＥＬ素子の構成層について説明する。本発明において、有機ＥＬ素子の層構成の好ましい具体例と参考とされる例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【０１２０】

（ｉ）陽極／発光層／電子輸送層／陰極

（ii）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

（iii）陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

（iv）陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファー層／陰極

（ｖ）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／陰極バッファー層／陰極

（vi）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／陰極バッファー層／陰極

（vii）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極バッファー層／陰極

発光層は、ユニットを形成して発光層ユニットにすることもある。

【０１２１】

更に、発光層間には非発光性の中間層を有していてもよく、中間層は電荷発生層を含んでいてもよい。本発明の有機ＥＬ素子としては白色発光層であることが好ましく、これらを用いた照明装置であることが好ましい。

【０１２２】

本発明の有機ＥＬ素子を構成する各層について説明する。

【０１２３】

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極又は電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内及び発光層と隣接層との界面である。

【０１２４】

発光層の膜厚の総和は特に制限はないが、膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、長寿命かつ、発光色の色度の安定性向上の観点から、２０～１５０ｎｍの範囲内が好ましく、特に好ましくは５０～１３０ｎｍの範囲内である。

【０１２５】

発光層の作製には、後述する発光ドーパントやホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいい、例えば、スピンコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法、ＬＢ法（ラングミュア・ブロジェット（Ｌａｎｇｍｕｉｒ　Ｂｌｏｄｇｅｔｔ法）等を挙げることができる。））等により製膜して形成することができる。本発明に係る化合物を発光層に用いる場合、ウェットプロセスで作製することが好ましい。

【０１２６】

本発明の有機ＥＬ素子の発光層には、発光ドーパントと、ホスト化合物とを含有する。

【０１２７】

（発光ドーパント）

発光ドーパント（ドーパントともいう）について説明する。

【０１２８】

発光ドーパントとしては、蛍光発光ドーパント（蛍光ドーパントともいう）、リン光発光性化合物（リン光発光ドーパント、リン光ドーパントともいう）を用いることができる。

【０１２９】

（リン光発光性化合物）

本発明に係るリン光発光性化合物について説明する。

【０１３０】
本発明に係るリン光ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には室温（２５℃）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、２５℃において０．０１以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は０．１以上である。
【０１３１】
上記リン光量子収率は、第４版実験化学講座７の分光IIの３９８頁（１９９２年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（０．０１以上）が達成されればよい。
【０１３２】
リン光ドーパントの発光は原理としては２種挙げられ、１つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう１つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こり、リン光ドーパント化合物からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光ドーパントの励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。
【０１３３】
また、本発明に係る発光層には、以下の特許公報に記載されている化合物等を併用してもよい。
【０１３４】
例えば、国際公開第００／７０６５５号パンフレット、特開２００２－２８０１７８号公報、特開２００１－１８１６１６号公報、特開２００２－２８０１７９号公報、特開２００１－１８１６１７号公報、特開２００２－２８０１８０号公報、特開２００１－２４７８５９号公報、特開２００２－２９９０６０号公報、特開２００１－３１３１７８号公報、特開２００２－３０２６７１号公報、特開２００１－３４５１８３号公報、特開２００２－３２４６７９号公報、国際公開第０２／１５６４５号パンフレット、特開２００２－３３２２９１号公報、特開２００２－５０４８４号公報、特開２００２－３３２２９２号公報、特開２００２－８３６８４号公報、特表２００２－５４０５７２号公報、特開２００２－１１７９７８号公報、特開２００２－３３８５８８号公報、特開２００２－１７０６８４号公報、特開２００２－３５２９６０号公報、国際公開第０１／９３６４２号パンフレット、特開２００２－５０４８３号公報、特開２００２－１００４７６号公報、特開２００２－１７３６７４号公報、特開２００２－３５９０８２号公報、特開２００２－１７５８８４号公報、特開２００２－３６３５５２号公報、特開２００２－１８４５８２号公報、特開２００３－７４６９号公報、特表２００２－５２５８０８号公報、特開２００３－７４７１号公報、特表２００２－５２５８３３号公報、特開２００３－３１３６６号公報、特開２００２－２２６４９５号公報、特開２００２－２３４８９４号公報、特開２００２－２３５０７６号公報、特開２００２－２４１７５１号公報、特開２００１－３１９７７９号公報、特開２００１－３１９７８０号公報、特開２００２－６２８２４号公報、特開２００２－１００４７４号公報、特開２００２－２０３６７９号公報、特開２００２－３４３５７２号公報、特開２００２－２０３６７８号公報等である。
【０１３５】
（蛍光ドーパント）
蛍光ドーパントとしては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体等や、レーザー色素に代表される蛍光量子収率が高い化合物が挙げられる。
【０１３６】

また本発明に係る発光ドーパントは、複数種の化合物を併用して用いてもよく、構造の異なるリン光ドーパント同士の組み合わせや、リン光ドーパントと蛍光ドーパントを組み合わせて用いてもよい。

【０１３７】

本発明においては、発光層に少なくとも１つのリン光発光性化合物を含有する。

【０１３８】

本発明の有機ＥＬ素子としては白色光を発光することが好ましく、前述した白色素子としての好ましい色度となるよう、発光ドーパントとホスト化合物等を適宜組み合わせて用いることができる。

【０１３９】

発光ドーパントとしては、リン光発光性化合物であることが好ましく、リン光発光性化合物の少なくとも１つは発光極大が４８０ｎｍ以下であることが好ましい。４００ｎｍ～４８０ｎｍに発光極大を持つことがより好ましい。

【０１４０】

本発明において、発光ドーパントとしては、リン光発光性化合物として前述した一般式（１）で表される化合物が特に好ましい。

【０１４１】

さらに、発光層が、前記一般式（１）から選ばれるリン光発光性化合物と、前記一般式（２）から選ばれる化合物とを含有して形成されることがより好ましい。

【０１４２】

また、発光層は単一層でも複数層でも構わないが、単一層である方が好ましい。

【０１４３】

（ホスト化合物（発光ホストともいう））

本発明においてホスト化合物は、発光層に含有される化合物の内で、その層中での質量比が２０％以上であり、且つ室温（２５℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、０．１未満の化合物と定義される。好ましくはリン光量子収率が０．０１未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が２０％以上であることが好ましい。

【０１４４】

本発明に用いることができる発光ホストとしては、特に制限はなく、従来有機ＥＬ素子で用いられる化合物を用いることができる。代表的にはカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、芳香族誘導体、含窒素複素環化合物、チオフェン誘導体、フラン誘導体、オリゴアリーレン化合物等の基本骨格を有するもの、又は、カルボリン誘導体やジアザカルバゾール誘導体（ここで、ジアザカルバゾール誘導体とは、カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の少なくとも１つの炭素原子が窒素原子で置換されているものを表す。）等が挙げられる。

【０１４５】

本発明に用いることができる公知の発光ホストとしては正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高Ｔｇ（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

【０１４６】

また、本発明においては、発光ホストとして（本発明に係る一般式（２）で表される化合物及び／又は公知の発光ホスト）を単独で用いてもよく、又は複数種併用して用いてもよい。

【０１４７】

発光ホストを複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機ＥＬ素子を高効率化することができる。

【０１４８】

また、本発明に用いられる発光ホストとしては、低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物

（重合性発光ホスト）でもよく、このような化合物を一種又は複数種用いても良い。

【０１４９】

公知の発光ホストの具体例としては、以下の文献に記載の化合物が挙げられる。

【０１５０】

特開２００１－２５７０７６号公報、同２００２－３０８８５５号公報、同２００１－３１３１７９号公報、同２００２－３１９４９１号公報、同２００１－３５７９７７号公報、同２００２－３３４７８６号公報、同２００２－８８６０号公報、同２００２－３３４７８７号公報、同２００２－１５８７１号公報、同２００２－３３４７８８号公報、同２００２－４３０５６号公報、同２００２－３３４７８９号公報、同２００２－７５６４５号公報、同２００２－３３８５７９号公報、同２００２－１０５４４５号公報、同２００２－３４３５６８号公報、同２００２－１４１１７３号公報、同２００２－３５２９５７号公報、同２００２－２０３６８３号公報、同２００２－３６３２２７号公報、同２００２－２３１４５３号公報、同２００３－３１６５号公報、同２００２－２３４８８８号公報、同２００３－２７０４８号公報、同２００２－２５５９３４号公報、同２００２－２６０８６１号公報、同２００２－２８０１８３号公報、同２００２－２９９０６０号公報、同２００２－３０２５１６号公報、同２００２－３０５０８３号公報、同２００２－３０５０８４号公報、同２００２－３０８８３７号公報等。

【０１５１】

本発明の有機ＥＬ素子の発光層の発光ホストとして特に好ましいものは、前述した、本発明に係る一般式（２）で表される化合物である。

【０１５２】

一般式（１）で表されるリン光発光性化合物と一般式（２）で表される発光ホストを組み合わせて用いることが本発明の効果を一層高めるため好ましい。

【０１５３】

《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【０１５４】

正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）、有機金属錯体等が挙げられる。

【０１５５】

正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第３級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、有機金属錯体が好ましく、更に好ましくは芳香族第３級アミン化合物と有機金属錯体で、特に有機金属錯体を用いることが好ましい。

【０１５６】

芳香族第３級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラフェニル－４，４′－ジアミノフェニル；Ｎ，Ｎ′－ジフェニル－Ｎ，Ｎ′－ビス（３－メチルフェニル）－〔１，１′－ビフェニル〕－４，４′－ジアミン（ＴＰＤ）；２，２－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）プロパン；１，１－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）シクロヘキサン；Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラ－ｐ－トリル－４，４′－ジアミノビフェニル；１，１－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）－４－フェニルシクロヘキサン；ビス（４－ジメチルアミノ－２－メチルフェニル）フェニルメタン；ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）フェニルメタン；Ｎ，

Ｎ′－ジフェニル－Ｎ，Ｎ′－ジ（４－メトキシフェニル）－４，４′－ジアミノビフェニル；Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラフェニル－４，４′－ジアミノジフェニルエーテル；４，４′－ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフェニル；Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリ（ｐ－トリル）アミン；４－（ジ－ｐ－トリルアミノ）－４′－〔４－（ジ－ｐ－トリルアミノ）スチリル〕スチルベン；４－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノ－（２－ジフェニルビニル）ベンゼン；３－メトキシ－４′－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノスチルベンゼン；Ｎ－フェニルカルバゾール、更には米国特許第５，０６１，５６９号明細書に記載されている２個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、４，４′－ビス〔Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ〕ビフェニル（ＮＰＤ）、特開平４－３０８６８８号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが３つスターバースト型に連結された４，４′，４″－トリス〔Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（ＭＴＤＡＴＡ）等が挙げられる。

【０１５７】

有機金属錯体としては、前記一般式（１）で表される有機金属錯体が好ましい。

【０１５８】

更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【０１５９】

また、ｐ型－Ｓｉ、ｐ型－ＳｉＣ等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

【０１６０】

また、特開平１１－２５１０６７号公報、Ｊ．Ｈｕａｎｇ ｅｔ．ａｌ．著文献（Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ Ｌｅｔｔｅｒｓ ８０（２００２），ｐ．１３９）に記載されているような、いわゆるｐ型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることからこれらの材料を用いることが好ましい。

【０１６１】

正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、ＬＢ法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。

【０１６２】

正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は５ｎｍ～５μｍ程度、好ましくは５ｎｍ～２００ｎｍの範囲内である。この正孔輸送層は上記材料の一種又は２種以上からなる一層構造であってもよい。

【０１６３】

また、不純物をドープしたｐ性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平４－２９７０７６号公報、特開２０００－１９６１４０号公報、同２００１－１０２１７５号公報の各公報、Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，９５，５７７３（２００４）等に記載されたものが挙げられる。

【０１６４】

本発明においては、このようなｐ性の高い正孔輸送層を用いることが、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

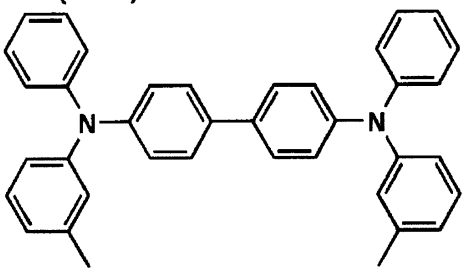
【０１６５】

以下、特に好ましく用いられる一般式（１）で表される金属錯体の他に、本発明の有機ＥＬ素子の正孔輸送層の形成に好ましく用いられる化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

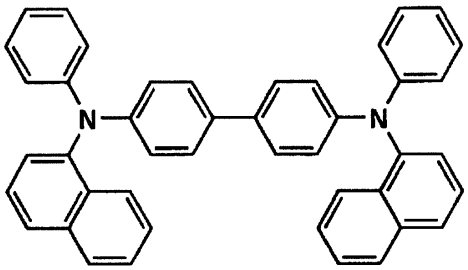
【０１６６】

【化４７】

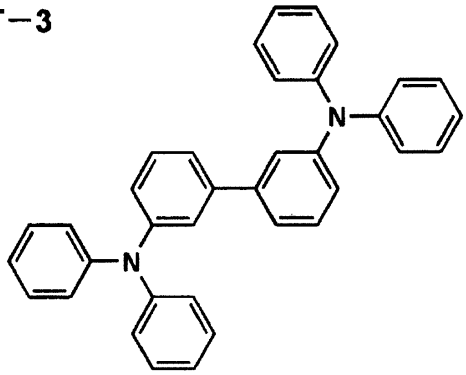
HT－1 (TPD)



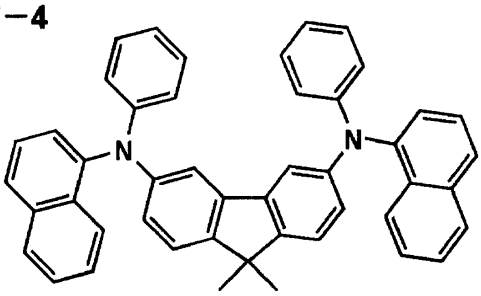
HT－2 (α－NPD)



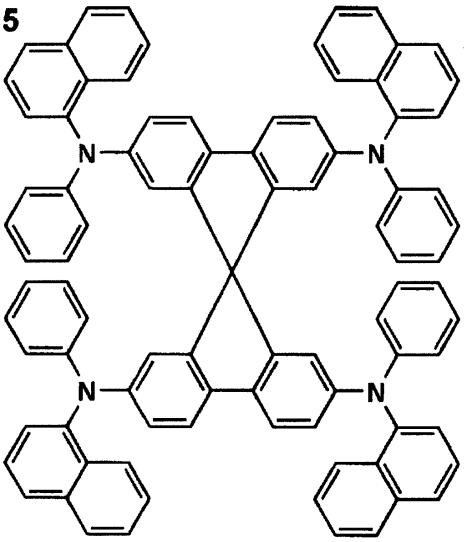
HT－3



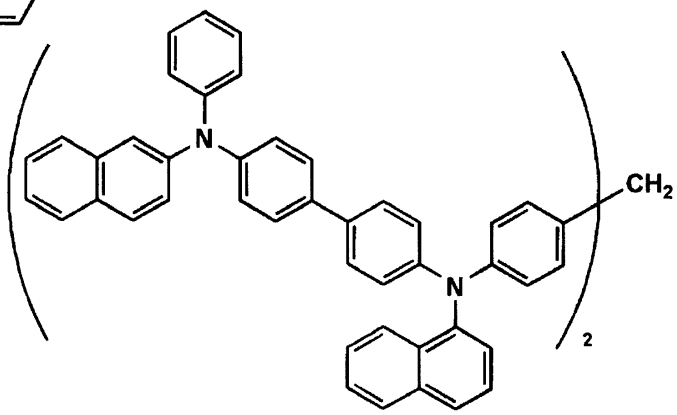
HT－4



HT－5



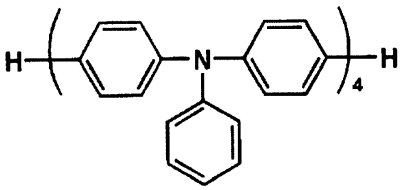
HT－6



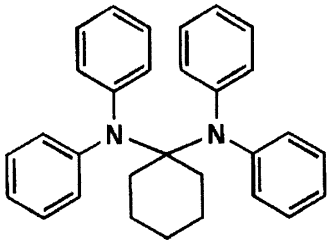
【０１６７】

【化４８】

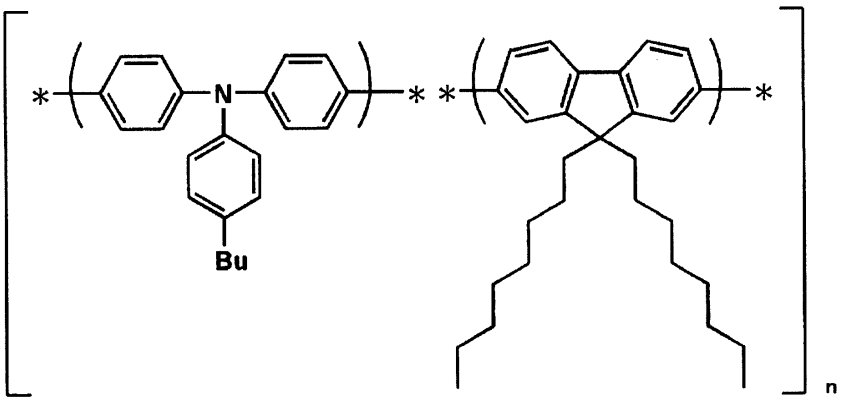
HT−7



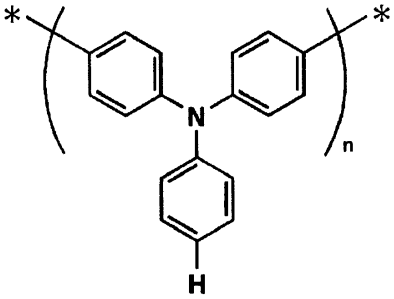
HT−8



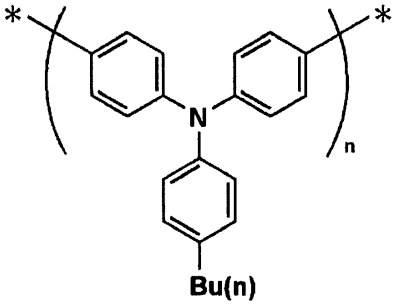
HT−9 (F8−TFB)



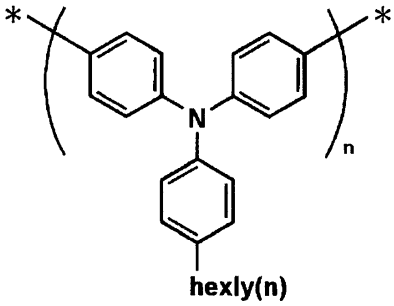
HT−10



HT−11



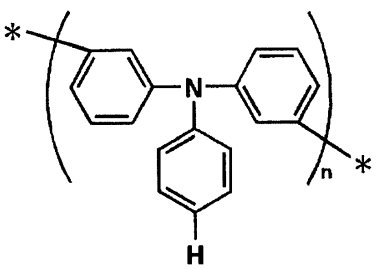
HT−12



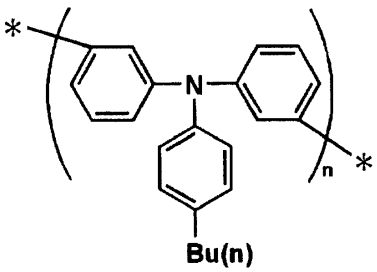
【０１６８】

【化４９】

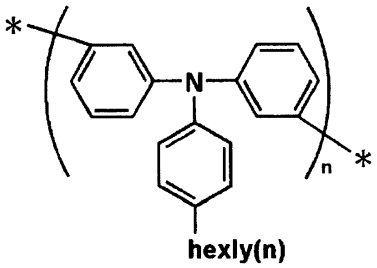
HT－13



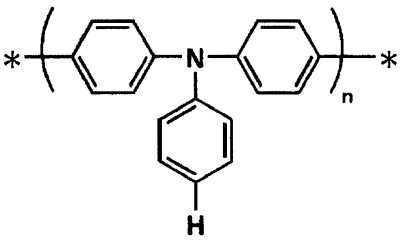
HT－14



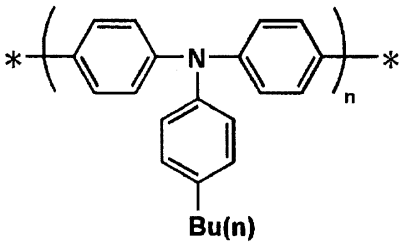
HT－15



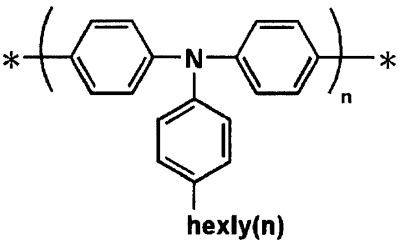
HT－16



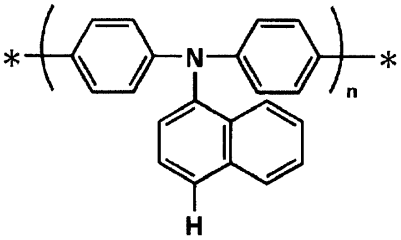
HT－17



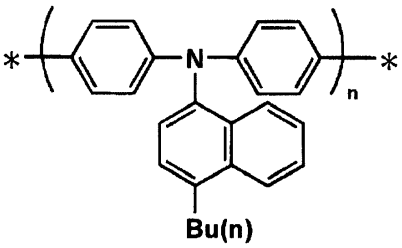
HT－18



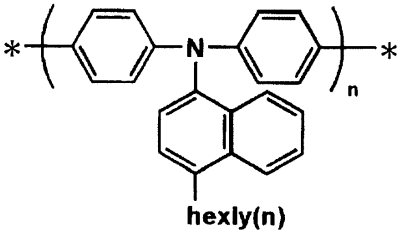
HT－19



HT－20



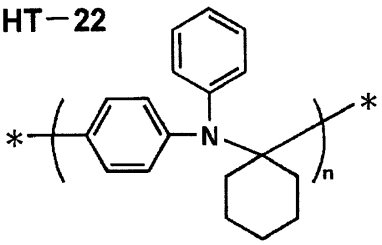
HT－21



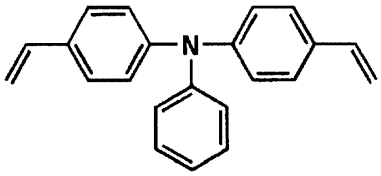
【０１６９】

【化５０】

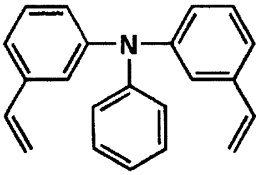
HT－22



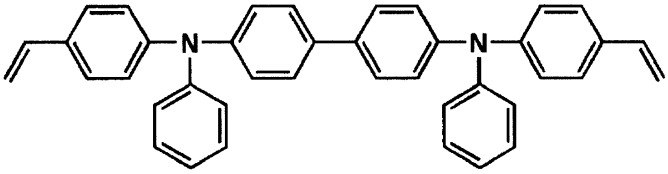
HT－23



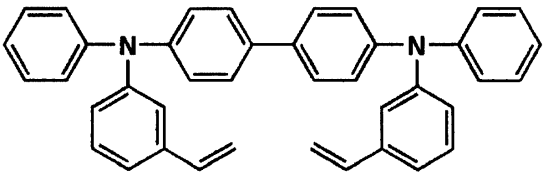
HT－24



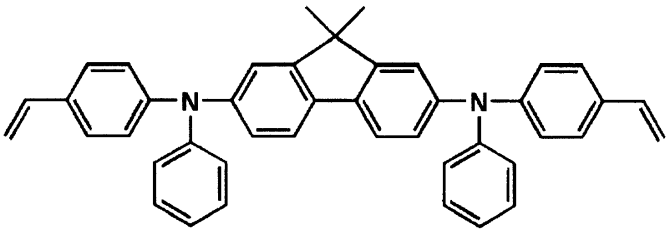
HT－25



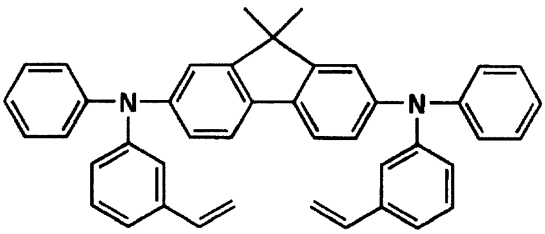
HT－26



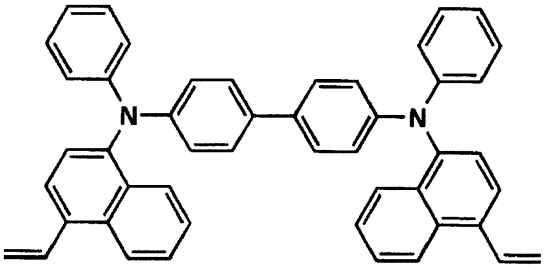
HT－27



HT－28



HT－29



【０１７０】

《阻止層：正孔阻止層、電子阻止層》

阻止層は、上記の如く有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平１１－２０４２５８号公報、同１１－２０４３５９号公報、及び「有機ＥＬ素子とその工業化最前線（１９９８年１１月３０日エヌ・ティー・エス社発行）」の２３７頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

【０１７１】

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【０１７２】

また、前述の電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる正孔阻止層として用いることができる。

【０１７３】

本発明の有機ＥＬ素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

【０１７４】

正孔阻止層には、前述のホスト化合物として挙げた、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体（ここで、アザカルバゾール誘導体とは、カルバゾール環を構成する炭素原子の１つ以上が窒素原子で置き換わったものを示す）を含有することが好ましい。

【０１７５】

また、本発明においては、複数の発光色の異なる複数の発光層を有する場合、その発光極大波長が最も短波にある発光層が、全発光層中、最も陽極に近いことが好ましいが、このような場合、該最短波層と該層の次に陽極に近い発光層との間に正孔阻止層を追加して設けることが好ましい。更には、該位置に設けられる正孔阻止層に含有される化合物の５０質量％以上が、前記最短波発光層のホスト化合物に対しそのイオン化ポテンシャルが０．３ｅＶ以上大きいことが好ましい。

【０１７６】

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【０１７７】

また、前述の正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に係る正孔阻止層、電子阻止層の膜厚としては、好ましくは３ｎｍ～１００ｎｍの範囲内であり、更に好ましくは３ｎｍ～３０ｎｍの範囲内である。

【０１７８】

《注入層：電子注入層（陰極バッファー層）、正孔注入層》

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記の如く陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。

【０１７９】

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機ＥＬ素子とその工業化最前線（１９９８年１１月３０日エヌ・ティー・エス社発行）」の第２編第２章「電極材料」（１２３頁～１６６頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファー層）と電子注入層（陰極バッファー層）とがある。

【０１８０】

正孔注入層（陽極バッファー層）は、特開平９－４５４７９号公報、同９－２６００６２号公報、同８－２８８０６９号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファー層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファー層、アモルファスカーボンバッファー層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファー層等が挙げられる。本発明では、陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層があることが好ましい。

【０１８１】

電子注入層（陰極バッファー層）は、特開平６－３２５８７１号公報、同９－１７５７４号公報、同１０－７４５８６号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファー層、フッ化リチウム、フッ化ナトリウムやフッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物バッファー層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファー層、酸化アルミニウムに代表さ

れる酸化物バッファー層等が挙げられる。上記バッファー層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は０．１ｎｍ～５μｍの範囲が好ましい。

【０１８２】

また、正孔注入層（陽極バッファー層）及び陰極バッファー層に用いられる材料は、他の材料と併用して用いることも可能であり、例えば正孔輸送層や電子輸送層中に混合して用いることも可能である。

【０１８３】

《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層若しくは複数層を設けることができる。

【０１８４】

電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料、電子注入材料も含む）として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ればよく、電子輸送層の構成材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることが可能である。

【０１８５】

電子輸送層に用いられる従来公知の材料（以下、電子輸送材料という）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、カルボリン誘導体、を含むアザカルバゾール誘導体等が挙げられる。

【０１８６】

ここで、アザカルバゾール誘導体とは、カルバゾール環を構成する炭素原子の１つ以上が窒素原子で置き換わったものを示す。

【０１８７】

更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引性基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も電子輸送材料として用いることができる。

【０１８８】

これらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【０１８９】

また、８－キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス（８－キノリノール）アルミニウム（Ａｌｑ）、トリス（５，７－ジクロロ－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（５，７－ジブロモ－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（２－メチル－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（５－メチル－８－キノリノール）アルミニウム、ビス（８－キノリノール）亜鉛（Ｚｎｑ）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がＩｎ、Ｍｇ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｓｎ、Ｇａ又はＰｂに置き替わった金属錯体も電子輸送材料として用いることができる。

【０１９０】

その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも電子輸送材料として用いることができる。

【０１９１】

また、正孔注入層、正孔輸送層と同様にｎ型－Ｓｉ、ｎ型－ＳｉＣ等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【０１９２】

電子輸送層は電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいい、例えば、スピンコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法、ＬＢ法（ラングミュア・ブロジェット（Ｌａｎｇｍｕｉｒ　Ｂｌｏｄｇｅｔｔ法）等を挙げることが

できる。））等により、製膜して形成することが好ましい。

【０１９３】

有機ＥＬ素子の構成層の形成法については、有機ＥＬ素子の作製方法のところで詳細に説明する。

【０１９４】

電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は５ｎｍ～５０００ｎｍ程度、好ましくは５ｎｍ～２００ｎｍの範囲内である。この電子輸送層は上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよい。

【０１９５】

また、不純物をドープしたｎ性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平４－２９７０７６号公報、同１０－２７０１７２号公報、特開２０００－１９６１４０号公報、同２００１－１０２１７５号公報、Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，９５，５７７３（２００４）等に記載されたものが挙げられる。

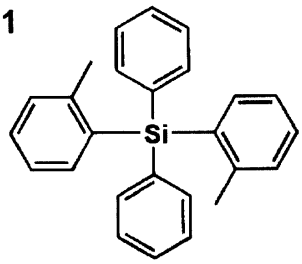
【０１９６】

以下、本発明の白色有機ＥＬ素子の電子輸送層の形成に好ましく用いられる従来公知の化合物（電子輸送材料）の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

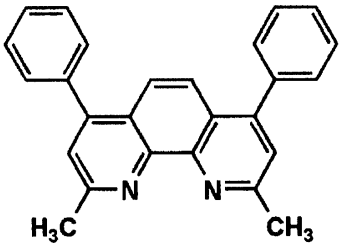
【０１９７】

【化５１】

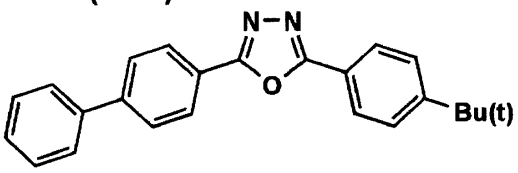
ET−1



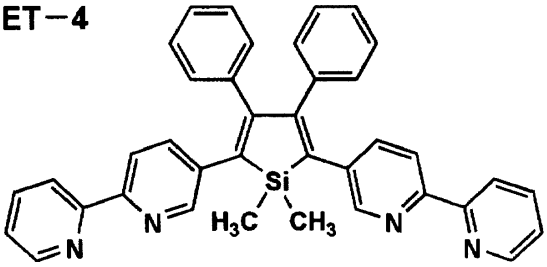
ET−2 (BCP)



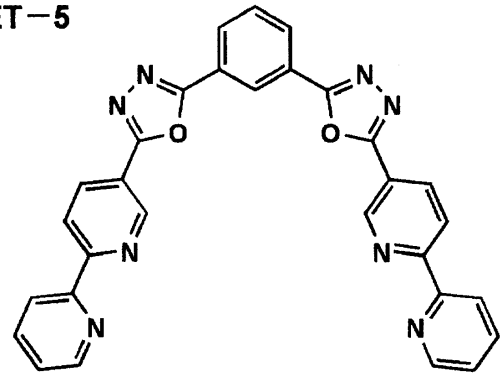
ET−3(PBD)



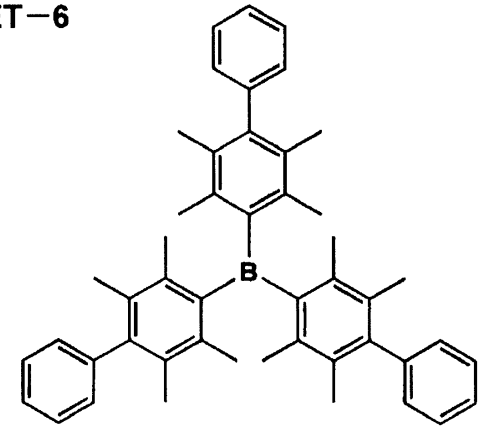
ET−4



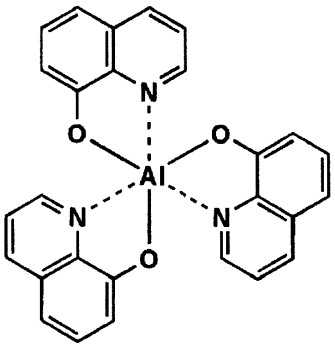
ET−5



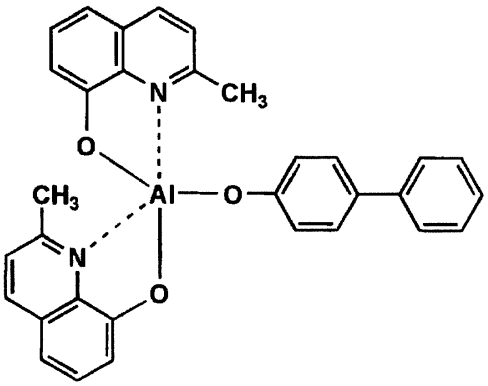
ET−6



ET−7 (Alq_3)



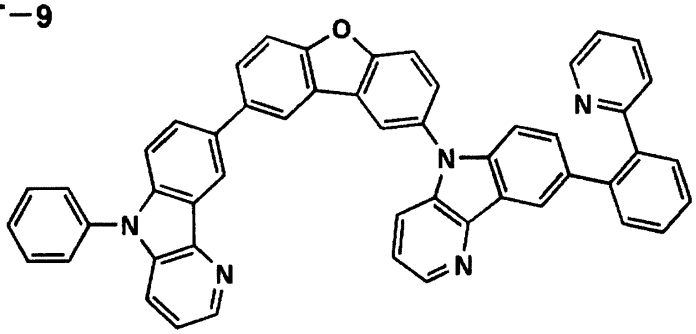
ET−8 (BAlq)



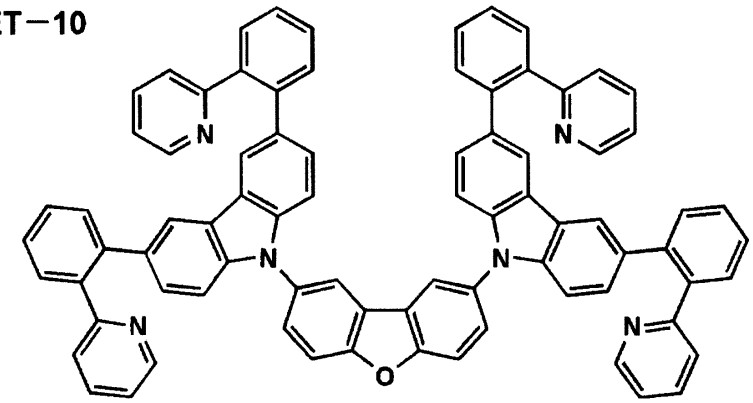
【０１９８】

【化５２】

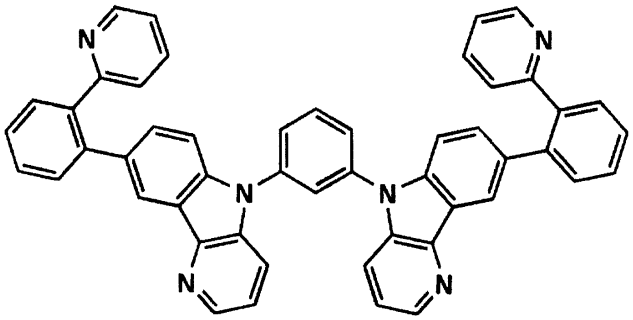
ET−9



ET−10



ET−11



【０１９９】

《陽極》

有機ＥＬ素子における陽極としては、仕事関数の大きい（４ｅＶ以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Ａｕ等の金属、ＣｕＩ、インジウムチンオキシド（ＩＴＯ）、SnO_2、ＺｎＯ等の導電性透明材料が挙げられる。

【０２００】

また、ＩＤＩＸＯ（In_2O_3−ＺｎＯ）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度を余り必要としない場合は（１００μｍ以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

【０２０１】

あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を１０％より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常１０ｎｍ〜１０００ｎｍ、好ましくは１０ｎｍ〜２００ｎｍの範囲で選ばれる。

【０２０２】
《陰極》
一方、陰極としては仕事関数の小さい（４ｅＶ以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（Al_2O_3）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。
【０２０３】
これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（Al_2O_3）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。
【０２０４】
陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましく、膜厚は通常１０ｎｍ～５μｍ、好ましくは５０ｎｍ～２００ｎｍの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機ＥＬ素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。
【０２０５】
また、陰極に上記金属を１ｎｍ～２０ｎｍの範囲内の膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。
【０２０６】
《支持基板》
本発明の有機ＥＬ素子に用いることのできる支持基板（以下、基板ともいう）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基板は、有機ＥＬ素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。
【０２０７】
樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ）、セルロースアセテートフタレート（ＴＡＣ）、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（商品名ＪＳＲ社製）あるいはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。
【０２０８】
樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、ＪＩＳ　Ｋ　７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された、水

蒸気透過度（２５±０．５℃、相対湿度（９０±２）％ＲＨ）が０．０１ｇ／（m^2・２４ｈ）以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、ＪＩＳ　Ｋ　７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が、10^{-3}ｍｌ／（m^2・２４ｈ・ａｔｍ）以下、水蒸気透過度が、10^{-5}ｇ／（m^2・２４ｈ）以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

【０２０９】

バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

【０２１０】

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

【０２１１】

不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

【０２１２】

本発明の有機ＥＬ素子の発光の室温における外部取り出し効率は、１％以上であることが好ましく、より好ましくは５％以上である。

【０２１３】

ここに、外部取り出し量子効率（％）＝有機ＥＬ素子外部に発光した光子数／有機ＥＬ素子に流した電子数×１００である。

【０２１４】

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機ＥＬ素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。

【０２１５】

《有機ＥＬ素子の製造方法》

有機ＥＬ素子の製造方法の一例として、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／陰極バッファー層（電子注入層）／陰極からなる素子の製造方法について説明する。

【０２１６】

まず、適当な基板上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を１μｍ以下、好ましくは１０ｎｍ～２００ｎｍの範囲内の膜厚になるように形成させ、陽極を作製する。

【０２１７】

次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、陰極バッファー層等の有機化合物を含有する薄膜を形成させる。

【０２１８】

リン光発光性の有機ＥＬ素子においては、一般式（２）で表される化合物を含有した層が湿式法により塗布・成膜されることがコスト、生産性の点から好ましい。

【０２１９】

湿式法としては、スピンコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法、ＬＢ法等があるが、精密な薄膜が形成可能で、且つ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法などのロール・ツー・ロール方式適性の

高い方法が好ましい。また、層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。

【０２２０】

本発明に係る有機ＥＬ材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、ＤＭＦ、ＤＭＳＯ等の有機溶媒を用いることができる。

【０２２１】

また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

【０２２２】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を１μｍ以下、好ましくは５０～２００ｎｍの範囲の膜厚になるように形成させ、陰極を設けることにより所望の有機ＥＬ素子が得られる。

【０２２３】

また、順序を逆にして、陰極、陰極バッファー層、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【０２２４】

このようにして得られた多色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には陽極を＋、陰極を－の極性として電圧２Ｖ～４０Ｖ程度を印加すると発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【０２２５】

本発明の有機ＥＬ素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【０２２６】

《封止》

本発明に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。

【０２２７】

封止部材としては、有機ＥＬ素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも平板状でもよい。また透明性、電気絶縁性は特に問わない。

【０２２８】

具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。

【０２２９】

また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブテン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

【０２３０】

本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。

【０２３１】

更には、ポリマーフィルムは、ＪＩＳ　Ｋ　７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が１×１０$^{-3}$ｍｌ／（ｍ^{2}・２４ｈ・ａｔｍ）以下、ＪＩＳ　Ｋ　７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（２５±０．５℃、相対湿度

（９０±２）％ＲＨ）が、１×１０$^{-3}$ｇ／（ｍ^{2}・２４ｈ）以下のものであることが好ましい。

【０２３２】

封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。

【０２３３】

接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、２－シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

【０２３４】

なお、有機ＥＬ素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から８０℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

【０２３５】

また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。

【０２３６】

更に、該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマＣＶＤ法、レーザーＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、コーティング法等を用いることができる。

【０２３７】

封止部材と有機ＥＬ素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

【０２３８】

吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

【０２３９】

《保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基板と対向する側の前記封止膜、あるいは前記封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために保護膜、あるいは保護板を設けてもよい。特に封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム

等を用いることができるが、軽量且つ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

【０２４０】

《光取り出し》

有機ＥＬ素子は空気よりも屈折率の高い（屈折率が１．７～２．１程度）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち１５％から２０％程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度θで界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として光が素子側面方向に逃げるためである。

【０２４１】

この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（米国特許第４，７７４，４３５号明細書）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（特開昭６３－３１４７９５号公報）、素子の側面等に反射面を形成する方法（特開平１－２２０３９４号公報）、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（特開昭６２－１７２６９１号公報）、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（特開２００１－２０２８２７号公報）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法（特開平１１－２８３７５１号公報）等がある。

【０２４２】

本発明においては、これらの方法を本発明の有機ＥＬ素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

【０２４３】

本発明はこれらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度あるいは耐久性に優れた素子を得ることができる。

【０２４４】

透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど外部への取り出し効率が高くなる。

【０２４５】

低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に１．５～１．７程度であるので、低屈折率層は屈折率がおよそ１．５以下であることが好ましい。また、更に１．３５以下であることが好ましい。

【０２４６】

また、低屈折率媒質の厚みは媒質中の波長の２倍以上となるのが望ましい。これは低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。

【０２４７】

全反射を起こす界面若しくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は回折格子が１次の回折や２次の回折といったいわゆるブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間若しくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

【０２４８】

導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折

率分布を持っている一般的な１次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。

【０２４９】

しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

【０２５０】

回折格子を導入する位置としては前述のとおり、いずれかの層間若しくは媒質中（透明基板内や透明電極内）でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。

【０２５１】

このとき、回折格子の周期は媒質中の光の波長の約１／２～３倍程度が好ましい。

【０２５２】

回折格子の配列は正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状等、２次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

【０２５３】

《集光シート》

本発明の有機ＥＬ素子は基板の光取り出し側に、例えば、マイクロレンズアレイ状の構造を設けるように加工したり、あるいはいわゆる集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば、素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

【０２５４】

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が３０μｍでその頂角が９０度となるような四角錐を２次元に配列する。一辺は１０μｍ～１００μｍの範囲内が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

【０２５５】

集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のＬＥＤバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして、例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（ＢＥＦ）等を用いることができる。

【０２５６】

プリズムシートの形状としては、例えば、基板に頂角９０度、ピッチ５０μｍの△状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。

【０２５７】

また、発光素子からの光放射角を制御するために、光拡散板・フィルムを集光シートと併用してもよい。例えば、（株）きもと製拡散フィルム（ライトアップ）等を用いることができる。

【０２５８】

《用途》

本発明の有機ＥＬ素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。発光光源として、例えば、照明装置（家庭用照明、車内照明）、時計や液晶用バックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、特に液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

【０２５９】

本発明の有機ＥＬ素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、素子全層をパターニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

【０２６０】

《有機エレクトロルミネッセンス素子の白色色度》

本発明の有機ＥＬ素子や該素子に係る化合物の発光色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、１９８５）の１０８頁の図４．１６において、分光放射輝度計ＣＳ－１０００（コニカミノルタセンシング社製）で測定した結果を、ＣＩＥ色度座標に当てはめたときの色で決定される。

【０２６１】

本発明における白色素子としての好ましい色度は、相関色温度が２５００Ｋ～７０００Ｋの範囲内、かつＣＩＥ１９３１表色系おいて、各色温度での黒体輻射線上からのｙ値乖離が０．１以下である。

【０２６２】

《表示装置》

本発明の表示装置について説明する。本発明の表示装置は、本発明の有機ＥＬ素子を具備したものである。

【０２６３】

本発明の表示装置は単色でも多色でもよいが、ここでは多色表示装置について説明する。多色表示装置の場合は発光層形成時のみシャドーマスクを設け、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

【０２６４】

発光層のみパターニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、スピンコート法、印刷法である。

【０２６５】

表示装置に具備される有機ＥＬ素子の構成は、必要に応じて上記の有機ＥＬ素子の構成例の中から選択される。

【０２６６】

また、有機ＥＬ素子の製造方法は、上記の本発明の有機ＥＬ素子の製造の一態様に示したとおりである。

【０２６７】

得られた多色表示装置に直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧２Ｖ～４０Ｖ程度を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。更に交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【０２６８】

多色表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の３種の有機ＥＬ素子を用いることによりフルカラーの表示が可能となる。

【０２６９】

表示デバイス、ディスプレイとしては、テレビ、パソコン、モバイル機器、ＡＶ機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。

【０２７０】

発光光源としては家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【０２７１】

以下、本発明の有機ＥＬ素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

【０２７２】

図１は有機ＥＬ素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機ＥＬ素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図であ

る。

【０２７３】

ディスプレイ１は複数の画素を有する表示部Ａ、画像情報に基づいて表示部Ａの画像走査を行う制御部Ｂ等からなる。

【０２７４】

制御部Ｂは表示部Ａと電気的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Ａに表示する。

【０２７５】

図２は表示部Ａの模式図である。

【０２７６】

表示部Ａは基板上に、複数の走査線５及びデータ線６を含む配線部と複数の画素３等とを有する。表示部Ａの主要な部材の説明を以下に行う。

【０２７７】

図においては、画素３の発光した光が白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

【０２７８】

配線部の走査線５及び複数のデータ線６はそれぞれ導電材料からなり、走査線５とデータ線６は格子状に直交して、直交する位置で画素３に接続している（詳細は図示していない）。

【０２７９】

画素３は走査線５から走査信号が印加されると、データ線６から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。

【０２８０】

発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を適宜同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【０２８１】

次に、画素の発光プロセスを説明する。

【０２８２】

図３は画素の模式図である。

【０２８３】

画素は有機ＥＬ素子１０、スイッチングトランジスタ１１、駆動トランジスタ１２、コンデンサ１３等を備えている。複数の画素に有機ＥＬ素子１０として、赤色、緑色、青色発光の有機ＥＬ素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

【０２８４】

図３において、制御部Ｂからデータ線６を介してスイッチングトランジスタ１１のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Ｂから走査線５を介してスイッチングトランジスタ１１のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ１１の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ１３と駆動トランジスタ１２のゲートに伝達される。

【０２８５】

画像データ信号の伝達により、コンデンサ１３が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ１２の駆動がオンする。駆動トランジスタ１２は、ドレインが電源ライン７に接続され、ソースが有機ＥＬ素子１０の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン７から有機ＥＬ素子１０に電流が供給される。

【０２８６】

制御部Ｂの順次走査により走査信号が次の走査線５に移ると、スイッチングトランジスタ１１の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ１１の駆動がオフしてもコ

ンデンサ１３は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ１２の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機ＥＬ素子１０の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ１２が駆動して有機ＥＬ素子１０が発光する。

【０２８７】

即ち、有機ＥＬ素子１０の発光は、複数の画素それぞれの有機ＥＬ素子１０に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ１１と駆動トランジスタ１２を設けて、複数の画素３それぞれの有機ＥＬ素子１０の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

【０２８８】

ここで、有機ＥＬ素子１０の発光は複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、２値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。また、コンデンサ１３の電位の保持は次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

【０２８９】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機ＥＬ素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

【０２９０】

図４はパッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図４において、複数の走査線５と複数の画像データ線６が画素３を挟んで対向して格子状に設けられている。

【０２９１】

順次走査により走査線５の走査信号が印加されたとき、印加された走査線５に接続している画素３が画像データ信号に応じて発光する。

【０２９２】

パッシブマトリクス方式では画素３にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

【０２９３】

《照明装置》

本発明の照明装置について説明する。本発明の照明装置は、本発明の有機ＥＬ素子を有する。

【０２９４】

本発明の有機ＥＬ素子に共振器構造を持たせた有機ＥＬ素子として用いてもよく、このような共振器構造を有した有機ＥＬ素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより上記用途に使用してもよい。

【０２９５】

また、本発明の有機ＥＬ素子は照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。

【０２９６】

動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は、単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。又は、異なる発光色を有する本発明の有機ＥＬ素子を２種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

【０２９７】

また、本発明の有機ＥＬ材料は照明装置として、実質白色の発光を生じる有機ＥＬ素子に適用できる。複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得る。複数の発光色の組み合わせとしては、赤色、緑色、青色の３原色の３つの発光

極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した２つの発光極大波長を含有したものでもよい。

【０２９８】

また複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数のリン光又は蛍光で発光する材料を複数組み合わせたもの、蛍光又はリン光で発光する発光材料と、発光材料からの光を励起光として発光する色素材料との組み合わせたもののいずれでもよいが、本発明に係る白色有機ＥＬ素子においては、発光ドーパントを複数組み合わせ混合するだけでよい。

【０２９９】

発光層、正孔輸送層あるいは電子輸送層等の形成時のみマスクを設け、マスクにより塗り分ける等単純に配置するだけでよく、他層は共通であるのでマスク等のパターニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で例えば電極膜を形成でき、生産性も向上する。

【０３００】

この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機ＥＬ装置と異なり、素子自体が発光白色である。

【０３０１】

発光層に用いる発光材料としては特に制限はなく、例えば、液晶表示素子におけるバックライトであれば、ＣＦ（カラーフィルター）特性に対応した波長範囲に適合するように、本発明に係る金属錯体、また公知の発光材料の中から任意のものを選択して組み合わせて白色化すればよい。

【０３０２】

《本発明の照明装置の一態様》

本発明の有機ＥＬ素子を具備した、本発明の照明装置の一態様について説明する。

【０３０３】

本発明の有機ＥＬ素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚み３００μｍのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して、硬化させて、封止し、図５、図６に示すような照明装置を形成することができる。

【０３０４】

図５は、照明装置の概略図を示し、本発明の有機ＥＬ素子１０１はガラスカバー１０２で覆われている（なお、ガラスカバーでの封止作業は、有機ＥＬ素子１０１を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度９９．９９９％以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）で行った。）。

【０３０５】

図６は、照明装置の断面図を示し、図６において、１０５は陰極、１０６は有機ＥＬ層、１０７は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー１０２内には窒素ガス１０８が充填され、捕水剤１０９が設けられている。

【０３０６】

なお、図５、図６において、発光した光は白矢印方向（下方向）に照射している。

【実施例】

【０３０７】

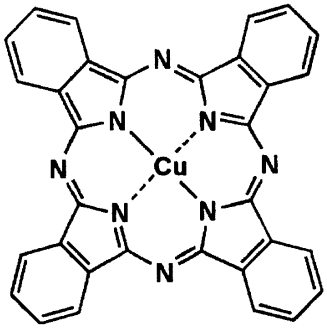
以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「％」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量％」を表す。

【０３０８】

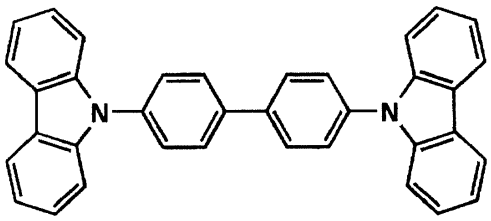
以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。また、実施例に用いられている化合物の記号が、「発明を実施するための形態」に記載の化合物の具体例の記号と一致する場合は、該具体例を意味する。

【０３０９】
また、実施例に用いる化合物の構造を以下に示す。
【０３１０】
【化５３】

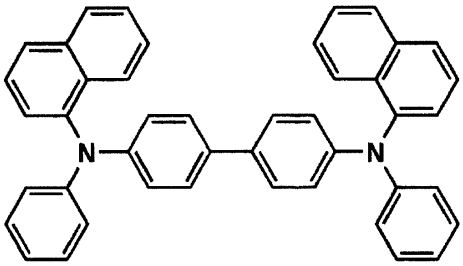
CuPc



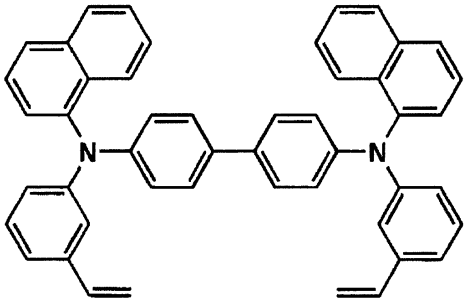
CBP



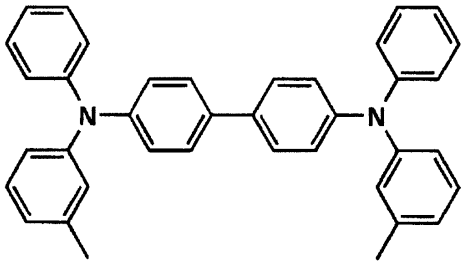
正孔輸送材料1



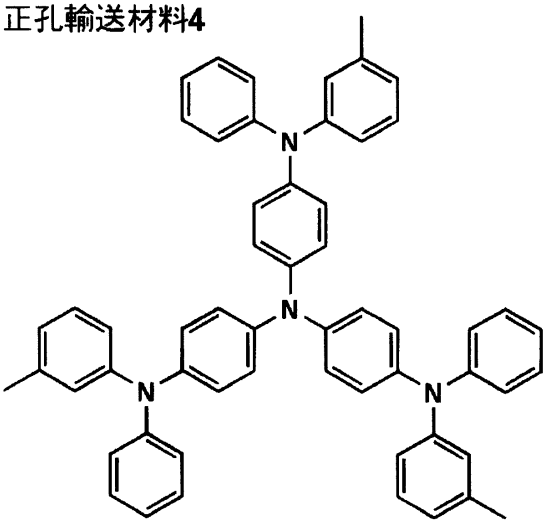
正孔輸送材料2



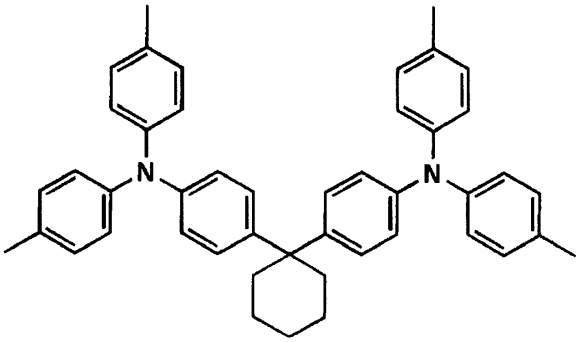
正孔輸送材料3



正孔輸送材料4



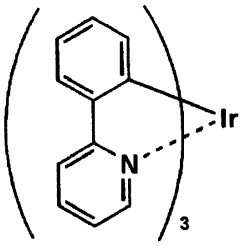
正孔輸送材料5



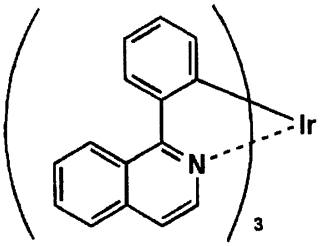
【０３１１】

【化５４】

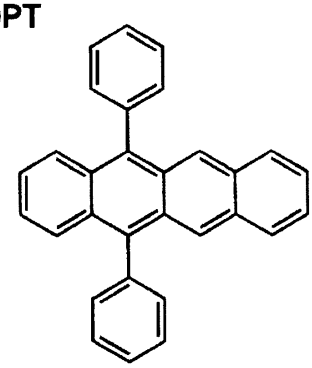
Ir(ppy)3



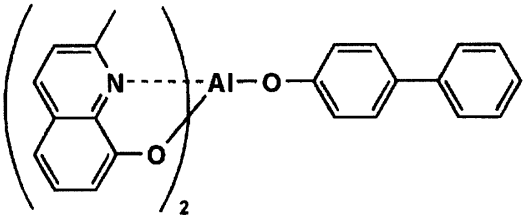
Ir(piq)3



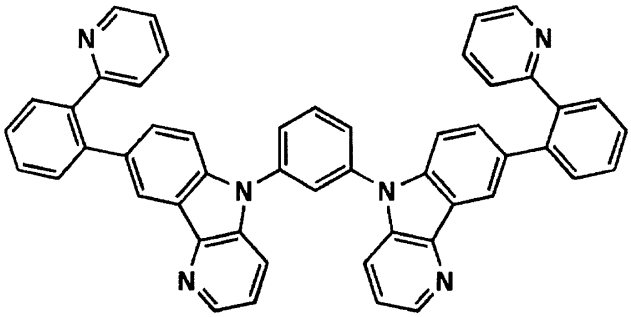
DPT



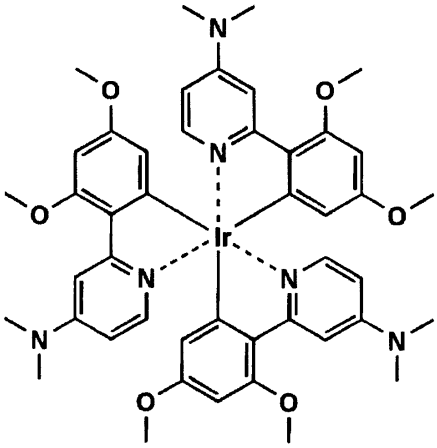
電子輸送材料1



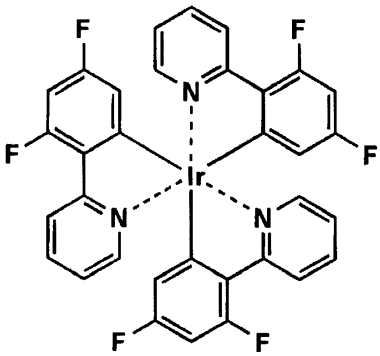
電子輸送材料2



化合物A



化合物B



【０３１２】

実施例１

〈有機ＥＬ素子１－１の作製〉

陽極として１００mm×１００mm×１．１mmのガラス基板上にＩＴＯ（インジウムチンオキシド）を１００nm製膜した基板（ＮＨテクノグラス社製ＮＡ４５）にパターニングを行った後、このＩＴＯ透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、ＵＶオゾン洗浄を５分間行った。

【０３１３】

この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方モリブデン製抵抗加熱ボートに正孔輸送材料３を２００ｍｇ入れ、別のモリブデン抵抗加熱ボートに正孔輸送材料として正孔輸送材料１を２００ｍｇ入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにホスト化合物として一般式（２）で表される例示化合物１を２００ｍｇ入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに発光ドーパントとして青色発光ドーパントＤＰＴを１００ｍｇ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに緑色発光性リン光化合物Ｉｒ（ｐｐｙ）$_3$を１００ｍｇ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに赤色発光性リン光化合物Ｉｒ（ｐｉｑ）$_3$を１００ｍｇ入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに電子輸送材料１を２００ｍｇ入れ、真空蒸着装置に取付けた。

【０３１４】

次いで真空槽を４×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、正孔輸送材料３の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃで透明支持基板に蒸着し２０ｎｍの正孔注入層（ＨＩＬ）を設けた。

【０３１５】

更に正孔輸送材料１の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃで正孔注入層上に蒸着し７０ｎｍの正孔輸送層（ＨＴＬ）を設けた。

【０３１６】

更にホスト化合物１とＤＰＴとＩｒ（ｐｐｙ）$_3$とＩｒ（ｐｉｑ）$_3$の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、ホスト化合物を蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃ、ＤＰＴを０．００９ｎｍ／ｓｅｃ、Ｉｒ（ｐｐｙ）$_3$とＩｒ（ｐｉｑ）$_3$を０．０００３ｎｍ／ｓｅｃで前記正孔輸送層上に共蒸着して３０ｎｍの発光層（ＥＭＬ）を設けた。

【０３１７】

更に電子輸送材料１の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃで前記発光層上に蒸着して膜厚５０ｎｍの電子輸送層（ＥＴＬ）を設けた。

【０３１８】

引き続き、陰極バッファー層としてフッ化リチウム０．５ｎｍを蒸着し、更にアルミニウム１１０ｎｍを蒸着して陰極を形成し、有機ＥＬ素子１－１を作製した。

【０３１９】

《有機ＥＬ素子１－２～１－８》

有機ＥＬ素子１－１において、正孔輸送層（ＨＴＬ）の正孔輸送材料１、発光層（ＥＭＬ）のホスト化合物（例示化合物１）、発光層（ＥＭＬ）の青色発光ドーパントＤＰＴ、電子輸送層（ＥＴＬ）の電子輸送材料１、及び各層の膜厚のみを表１記載のように変えた以外は、有機ＥＬ素子１－１と同様にして有機ＥＬ素子１－２～１－８を作製した。

【０３２０】

作製した有機ＥＬ素子１－２～１－８のそれぞれについて、２３℃で、まず励起波長３６５ｎｍの紫外線を照射し、フォトルミネッセンスを測定した。次いで、各有機ＥＬ素子を２．５ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流条件下で、発光開始直後の発光輝度［ｃｄ／ｍ^2］が半分の輝度に低下するまで連続発光させた。このとき、すなわちΔＥＬが０．５になってから１時間後、再度同条件で励起波長３６５ｎｍの紫外線を照射し、フォトルミネッセンスを測定しフォトルミネッセンスの強度減衰率ΔＰＬを求め、ΔＰＬ／ΔＥＬを算出した。

【０３２１】

なお、ＰＬスペクトル測定にはＵＳＢ２０００（Ｏｃｅａｎ　Ｏｐｔｉｃｓ製）を用いた。また、有機ＥＬ素子の発光輝度の測定はＣＳ－１０００（コニカミノルタセンシング社製）を用いた。

【０３２２】

《有機ＥＬ素子１－１～１－８の評価》

得られた有機ＥＬ素子１－１～１－８を評価するに際しては、作製後の各有機ＥＬ素子の非発光面をガラスカバーで覆い、ガラスカバーと有機ＥＬ素子が作製されたガラス基板とが接触するガラスカバー側の周囲にシール剤としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラクストラックＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを上記陰極側に重ねて前記透明支

持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して硬化させ、封止して、上記の図５、図６に示すような照明装置を形成して評価した。次いで、下記評価を行った。

【０３２３】

（寿命）

有機ＥＬ素子を室温下、２．５ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流条件下による連続発光を行い、初期輝度の半分の輝度になるのに要する時間（$\tau_{1/2}$）を測定し、この値を発光寿命の尺度とした。なお、発光寿命は有機ＥＬ素子１－１を１００と設定する相対値で表した。有機ＥＬ素子の発光輝度の測定はＣＳ－１０００（コニカミノルタセンシング社製）を用いた。

【０３２４】

（色度安定性）

色度変動幅は、分光放射輝度計ＣＳ－１０００（コニカミノルタセンシング社製）を用い、正面輝度３００ｃｄ／ｍ^2～１５００ｃｄ／ｍ^{2}におけるＣＩＥ１９３１、ｘ、ｙ値の変動最大距離ΔＥを下式で求め、結果をＡ～Ｄに分類した。

【０３２５】

なお、発光の色度は上記測定で相関色温度が２５００Ｋ～７０００Ｋの範囲内、かつＣＩＥ１９３１表色系おいて、各色温度での黒体輻射線上からのｙ値乖離が０．１以下の範囲内にあることを確認した。

【０３２６】

$\Delta E = (\Delta x^2 + \Delta y^2)^{1/2}$

Ａ：ΔＥが０．０１未満

Ｂ：ΔＥが０．０１以上０．０１５未満

Ｃ：ΔＥが０．０１５以上０．０２未満

Ｄ：ΔＥが０．０２以上

以上の評価結果を表１に示した。なお、以下の表中、下記の略号を用いた。

【０３２７】

ＨＴＬ：正孔輸送層

ＨＩＬ：正孔注入層

ＥＭＬ：発光層

ＥＭＬ１：発光層１

ＥＭＬ２：発光層２

ＥＴＬ：電子輸送層

ホスト：ホスト化合物

ΔＰＬ／ΔＥＬ：発光層寄与率

寿命：発光寿命

ドーパント：リン光発光性化合物（リン光ドーパント）又は蛍光ドーパント

【表１】

有機EL素子	HTL		EML			ETL		ΔPL／ΔEL	寿命(時間)	色度安定性	備考
	材料	膜厚(nm)	ホスト	青色発光ドーパント	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)				
１－１	正孔輸送材料1	70	1	DPT	30	電子輸送材料1	50	0.20	100	D	比較
１－２	正孔輸送材料1	40	1	１－81	30	電子輸送材料1	50	0.35	240	B	参考例
１－３	正孔輸送材料1	20	1	１－81	80	電子輸送材料1	30	0.45	300	B	参考例
１－４	正孔輸送材料1	40	1	１－81	120	電子輸送材料1	30	0.50	350	B	参考例
１－５	正孔輸送材料1	20	1	１－81	120	電子輸送材料2	20	0.58	320	B	参考例
１－６	１－86	20	1	１－81	60	電子輸送材料2	20	0.68	350	A	本発明
１－７	１－86	20	1	１－81	120	電子輸送材料2	40	0.73	400	A	本発明
１－８	１－86	20	96	１－81	120	電子輸送材料2	40	0.91	380	A	本発明

【０３２８】

表１から明らかな通り、本発明の有機ＥＬ素子は、比較の有機ＥＬ素子に比べ、発光寿命、色度安定性に優れていることが明らかである。蛍光ドーパントであるＤＰＴを用いた場合に比べ、発光ドーパントが一般式（１）で表されるリン光発光性化合物である例示化合物１－８１であり、一般式（２）で表される化合物が発光ホストのとき良好であり、正孔輸送材料に、一般式（１）で表される有機金属錯体を含む場合や、発光層の膜厚が厚い場合に効果の大きいことが分かる。

【０３２９】
実施例２
有機ＥＬ素子１－３の作製において、発光層（ＥＭＬ）のホスト化合物である例示化合物１の代わりにホスト化合物として一般式（２）で表される例示化合物９７を用い、発光層（ＥＭＬ）の青色リン光発光ドーパント１－８１の代わりに青色リン光発光ドーパント化合物Ａを用いた以外は同様にして、有機ＥＬ素子２－１を作製した。
【０３３０】
《有機ＥＬ素子２－２～２－３の作製》
有機ＥＬ素子２－１において、正孔輸送材料、ホスト化合物、青色発光ドーパントを表２記載の化合物に変えて、有機ＥＬ素子２－１と同様にして有機ＥＬ素子２－２～２－３を作製した。
【０３３１】
《有機ＥＬ素子２－４の作製》
陽極として１００mm×１００mm×１．１mmのガラス基板上にＩＴＯ（インジウムチンオキシド）を１００nm製膜した基板（ＮＨテクノグラス社製ＮＡ－４５）にパターニングを行った後、このＩＴＯ透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、ＵＶオゾン洗浄を５分間行った。
【０３３２】
この透明支持基板上に、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）－ポリスチレンスルホネート（ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ、Ｂａｙｅｒ社製、Ｂａｙｔｒｏｎ Ｐ Ａｌ ４０８３）を純水で７０％に希釈した溶液を用い、３０００ｒｐｍ、３０秒の条件でスピンコート法により薄膜を形成した後、２００℃にて１時間乾燥し、膜厚２０ｎｍの正孔注入層を設けた。
【０３３３】
この基板を窒素雰囲気下に移し、正孔注入層上に、５０ｍｇの正孔輸送材料２を１０ｍｌのトルエンに溶解した溶液を１５００ｒｐｍ、３０秒の条件で正孔輸送層上にスピンコーティングし、薄膜を形成した。更に１８０秒間紫外光を照射し、光重合・架橋を行い、膜厚約２０ｎｍの正孔輸送層とした。
【０３３４】
この正孔輸送層上に、１００ｍｇのホスト化合物１と、９ｍｇの青色リン発光ドーパント１－８３、０．３ｍｇのＩｒ（ｐｐｙ）$_3$、０．３ｍｇのＩｒ（ｐｉｑ）$_3$とを１０ｍｌのトルエンに溶解した溶液を用いて６００ｒｐｍ、３０秒の条件でスピンコート法により薄膜を形成した。６０℃で１時間真空乾燥し、膜厚約７０ｎｍの発光層とした。
【０３３５】
次にこの発光層上に、５０ｍｇの電子輸送化合物２を１０ｍｌのヘキサフルオロイソプロパノール（ＨＦＩＰ）に溶解した溶液を用いて、１０００ｒｐｍ、３０秒の条件でスピンコート法により薄膜を形成した。更に６０℃で１時間真空乾燥し、膜厚約３０ｎｍの電子輸送層とした。
【０３３６】
続いて、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、真空槽を４×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、陰極バッファー層としてフッ化リチウムを０．４ｎｍ、更に陰極としてアルミニウムを１１０ｎｍ蒸着して陰極を形成し、有機ＥＬ素子２－１を作製した。
【０３３７】
《有機ＥＬ素子２－１～２－４の評価》
得られた有機ＥＬ素子２－１～２－４を評価するに際しては、作製後の各有機ＥＬ素子の非発光面をガラスカバーで覆い、ガラスカバーと有機ＥＬ素子が作製されたガラス基板とが接触するガラスカバー側の周囲にシール剤としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラクストラックＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを上記陰極側に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して硬化させ、封止して、上記の図５、図６に示すような照明装置を形成して評価した。次いで、下記評価を行った。

【０３３８】
（耐ＵＶ光劣化比）
前記した様に、石英基板上に発光層のみを５０ｎｍの膜厚で設けた後、室温（２３℃）にてスポット光源・ライトニングキュアＬＣ８（浜松ホトニクス製）にて（３６５ｎｍ）の光を照射距離１ｃｍ、２０ｍｉｎ．照射し、照射前後でのＰＬスペクトル測定（分光放射輝度計ＣＳ－１０００（コニカミノルタセンシング社製）を使用）から得られる発光極大の強度比を下記式より算出した。耐ＵＶ光劣化比＝ＰＬ（照射後）／ＰＬ（照射後）。
【０３３９】
ΔＰＬ／ΔＥＬ、発光寿命、色度安定性に関しては、実施例１と同様に実施した。なお、発光色の色度は実施例１と同様に測定して好ましい白色の色度範囲内にあることを確認した。
【０３４０】
以上の結果を表２に示す。
【０３４１】
【表２】

有機EL素子	HTL	EML		ΔPL／ΔEL	耐UV光劣化比	寿命（時間）	色度安定性	備　考
	材料	ホスト	青色発光ドーパント					
２－１	正孔輸送材料1	97	化合物Ａ	0.20	0.35	100	Ｄ	比　較
２－２	１－87	97	１－81	0.43	0.55	280	Ｂ	本発明
２－３	１－87	1	１－81	0.45	0.63	350	Ａ	本発明
２－４	正孔輸送材料2	1	１－83	0.42	0.63	340	Ａ	参考例

【０３４２】
表２から明らかな通り、本発明の有機ＥＬ素子は、比較の有機ＥＬ素子に比べ、発光寿命、色度安定性に優れていることが明らかである。ΔＰＬ／ΔＥＬが０．３～１．０の範囲内であり、且つＵＶ光劣化が０．６以上の時に、長寿命だけでなく、色度安定性への効果は大きいことが分かる。また、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を湿式法で塗布製膜した有機ＥＬ素子２－４でも好ましい結果の得られる事が分かる。
【０３４３】
参考例３
《有機ＥＬ素子３－１の作製》
有機ＥＬ素子２－１の作製において、発光層（ＥＭＬ）のホスト化合物である例示化合物９７の代わりにホスト化合物として例示化合物１を用いた以外は同様にして、有機ＥＬ素子３－１を作製した。
【０３４４】
《有機ＥＬ素子３－２～３－３の作製》
有機ＥＬ素子３－１の作製において、表３記載のように、化合物Ａから一般式（１）で表されるリン光発光性化合物に変えた以外は、有機ＥＬ素子３－１と同様にして有機ＥＬ素子３－２～３－４を作製した。
【０３４５】
なお、正孔輸送層、発光層に用いた各化合物についてイオン化ポテンシャル値をＵＰＳ（アルバックーファイ（株）製ＥＳＣＡ　５６００）にて測定し、また前記した方法にてΔＰＬ／ΔＥＬ、耐ＵＶ光劣化比の値を測定した。
【０３４６】
《有機ＥＬ素子３－１～３－３の評価》
得られた有機ＥＬ素子３－１～３－３を評価するに際しては、作製後の各有機ＥＬ素子の非発光面をガラスカバーで覆い、ガラスカバーと有機ＥＬ素子が作製されたガラス基板とが接触するガラスカバー側の周囲にシール剤としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラクストラックＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを上記陰極側に重ねて前記透明支

持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して硬化させ、封止して、上記の図５、図６に示すような照明装置を形成して評価した。次いで、下記評価を行った。

【０３４７】

発光寿命、色度安定性に関しては、実施例２と同様に実施した。

【０３４８】

なお、発光色の色度は実施例１と同様に測定して好ましい白色の色度範囲内にあることを確認した。

【０３４９】

（ダークスポット（スポット状の非発光部）の評価ランク）

◎：ダークスポットの発生が全くない

○：ダークスポット１個以上、５個未満

△：ダークスポット５個以上、２０個未満

×：ダークスポット２０個以上

以上の結果を表３に示した。

【０３５０】

【表３】

有機EL素子	HTL		EML				ΔIP	ΔPL／ΔEL	耐UV光劣化比	寿命（時間）	色度安定性	ダークスポット	備考
	材料	IP	ホスト	青色発光ドーパント			※１						
				材料	発光極大波長（nm）	IP							
３－１	正孔輸送材料1	5.56	1	化合物A	479	5.01	−0.55	0.22	0.41	110	D	×	比較
３－２	正孔輸送材料1	5.56	1	1－90	467	5.36	−0.20	0.43	0.67	380	A	◎	参考例
３－３	正孔輸送材料1	5.56	1	1－91	497	5.35	−0.21	0.40	0.63	350	B	◎	参考例

※１：（青色発光ドーパントのIP）－（HTLのIP）

【０３５１】

表３から明らかな通り、参考例の有機ＥＬ素子は、比較の有機ＥＬ素子に比べ、発光寿命、色度安定性に優れ、ダークスポットの発生が少ないことが明らかである。ΔＰＬ／ΔＥＬが０．３～１．０の範囲内、ＵＶ光劣化が０．６以上、且つΔＩＰ（青色発光ドーパントのＩＰ－ＨＴＬのＩＰ）が－０．３～０．２ｅＶの範囲内の時に、長寿命、色度安定

性だけでなく、ダークスポット軽減の効果が大きいことが分かる。

【０３５２】

なお、青色以外の緑色発光ドーパントＩｒ（ｐｐｙ）$_3$、赤色発光ドーパントＩｒ（ｐｉｑ）$_3$のＩＰはそれぞれ、５．４８、５．４０と青色発光ドーパントよりもＩＰ値が高いため、素子性能に与える影響は支配的ではなかった。

【０３５３】

実施例４

有機ＥＬ素子２－１の作製において、正孔輸送層（ＨＴＬ）の正孔輸送材料１の代わりに正孔輸送材料５を用いた以外は同様にして、有機ＥＬ素子４－１を作製した。

【０３５４】

《有機ＥＬ素子４－２～４－３の作製》

有機ＥＬ素子４－１の作製において、正孔注入層、正孔輸送層、発光ドーパントを表４記載の化合物に変えた以外は、有機ＥＬ素子４－１と同様にして有機ＥＬ素子４－２～４－３を作製した。

【０３５５】

なお、正孔注入層、正孔輸送層、発光層に用いた各化合物についてイオン化ポテンシャル値を前記ＵＰＳにて測定し、また明細書に記載した方法にてΔＰＬ／ΔＥＬ、耐ＵＶ光劣化比の値を測定した。

【０３５６】

《有機ＥＬ素子４－１～４－３の評価》

得られた有機ＥＬ素子４－１～４－３を評価するに際しては、作製後の各有機ＥＬ素子の非発光面をガラスカバーで覆い、ガラスカバーと有機ＥＬ素子が作製されたガラス基板とが接触するガラスカバー側の周囲にシール剤としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラクストラックＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを上記陰極側に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して硬化させ、封止して、上記の図５、図６に示すような照明装置を形成して評価した。次いで、下記評価を行った。

【０３５７】

発光寿命、色度安定性、ダークスポットに関しては、実施例３と同様に実施した。なお、発光色の色度は実施例１と同様に測定して好ましい白色の色度範囲内にあることを確認した。

【０３５８】

以上の結果を表４に示した。

【０３５９】

【表４】

有機EL素子	HTL 材料	HTL IP	HTL 材料	HTL IP	EML ホスト	EML 青色発光ドーパント 材料	EML 青色発光ドーパント 発光極大波長(nm)	EML 青色発光ドーパント IP	ΔIP ※１	ΔIP ※２	ΔIP ※３	ΔPL／ΔEL	耐UV光劣化比	寿命(時間)	色度安定性	ダークスポット	備　考
４－１	正孔輸送材料3	5.4	正孔輸送材料5	5.8	1	化合物Ａ	479	5.0	−0.79	0.40	0.40	0.24	0.41	120	Ｄ	×	比　較
４－２	正孔輸送材料3	5.4	１－88	5.1	1	１－83	467	5.0	−0.06	0.40	−0.30	0.60	0.61	380	Ｂ	○	本発明
４－３	CuPc	5.1	１－88	5.1	1	１－81	473	5.1	0.02	0.05	0.05	0.71	0.63	420	Ａ	◎	本発明

※１：(青色発光ドーパントのIP)－(HTLのIP)
※２：(HTLのIP)－(ITO仕事関数)
※３：(HTLのIP)－(HILのIP)

【０３６０】
表４から明らかな通り、本発明の有機ＥＬ素子は、比較の有機ＥＬ素子に比べ、発光寿命、色度安定性に優れ、ダークスポットの発生が少ないことが明らかである。ΔＩＰ（青色発光ドーパントのＩＰ－ＨＴＬのＩＰ）が－０．３～０．２ｅＶの範囲内にするだけで

なく、ΔＩＰ（ＨＩＬのＩＰ－ＩＴＯ仕事関数）を－０．２～０．３ｅＶの範囲内、ΔＩＰ（ＨＴＬのＩＰ－ＨＩＬのＩＰ）を－０．３～０．２ｅＶの範囲内にすることによって、長寿命、色度安定性だけでなく、ダークスポット軽減の効果がより顕著になることが分かる。

【０３６１】

実施例５

有機ＥＬ素子２－１の作製において、発光層中のホスト化合物９７に代えてホスト化合物１００を用いた以外は同様にして、有機ＥＬ素子５－１を作製した。

【０３６２】

《有機ＥＬ素子５－２～５－９の作製》

有機ＥＬ素子５－１において、正孔輸送材料、リン光青色発光ドーパントを表５記載の化合物に変えた以外は、有機ＥＬ素子５－１と同様にして有機ＥＬ素子５－２～５－９を作製した。

【０３６３】

なお、正孔輸送層、発光層に用いた各化合物についてイオン化ポテンシャル値を前記ＵＰＳにて測定し、また明細書に記載した方法にてΔＰＬ／ΔＥＬ、耐ＵＶ光劣化比の値を測定した。

【０３６４】

《有機ＥＬ素子５－１～５－９の評価》

得られた有機ＥＬ素子５－１～５－９を評価するに際しては、作製後の各有機ＥＬ素子の非発光面をガラスカバーで覆い、ガラスカバーと有機ＥＬ素子が作製されたガラス基板とが接触するガラスカバー側の周囲にシール剤としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラクストラックＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを上記陰極側に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して硬化させ、封止して、上記の図５、図６に示すような照明装置を形成して評価した。次いで、下記評価を行った。

【０３６５】

発光寿命・色度安定性・ダークスポットに関しては、実施例３と同様に実施した。なお、発光色の色度は実施例１と同様に測定して好ましい白色の色度範囲内にあることを確認した。

【０３６６】

以上の結果を表５に示した。

【０３６７】

【表５】

有機EL素子	HTL		EML				ΔIP	ΔPL／ΔEL	耐UV光劣化比	寿命（時間）	色度安定性	ダークスポット	備　考
	材料	IP	ホスト	青色発光ドーパント			※１						
				材料	発光極大波長（nm）	IP							
５－１	正孔輸送材料1	5.56	100	化合物Ａ	479	5.01	−0.55	0.24	0.45	130	Ｄ	×	比　較
５－２	１－89	5.19	100	１－81	473	5.12	−0.07	0.58	0.71	220	Ｂ	○	本発明
５－３	１－87	4.99	100	１－81	473	5.12	0.13	0.50	0.71	360	Ａ	◎	本発明
５－４	１－92	5.23	100	１－81	473	5.12	−0.11	0.52	0.71	350	Ａ	◎	本発明
５－５	１－93	5.25	100	１－81	473	5.12	−0.13	0.52	0.71	350	Ａ	◎	本発明
５－６	１－81	5.12	100	１－89	479	5.19	0.07	0.56	0.62	230	Ｂ	○	本発明
５－７	１－81	5.12	100	１－92	463	5.23	0.11	0.50	0.61	350	Ａ	◎	本発明
５－８	１－81	5.12	100	１－93	467	5.25	0.13	0.51	0.65	350	Ａ	◎	本発明
５－９	１－87	5.12	100	１－87	473	5.12	0	0.80	0.76	570	Ａ	◎	本発明

※１：（青色発光ドーパントのIP）－（HTLのIP）

【０３６８】

表５から明らかな通り、本発明の有機ＥＬ素子は、比較の有機ＥＬ素子に比べ、発光寿命、色度安定性に優れ、ダークスポットの発生が少ないことが明らかである。表５に示した一般式（１）の化合物を用いることで、長寿命、色度安定性だけでなく、ダークスポッ

ト軽減の効果が大きいことが分かり、また、ＨＴＬ，青色発光ドーパントを揃えることでその効果はより顕著である。

【０３６９】

実施例６

有機ＥＬ素子２－１の作製において、ホスト化合物９７の代わりにＣＢＰ、を用いた以外は同様にして、有機ＥＬ素子６－１を作製した。

【０３７０】

《有機ＥＬ素子６－２～６－８の作製》

有機ＥＬ素子６－１の作製において、正孔輸送層の正孔輸送材料、発光層のホスト化合物、発光ドーパントを表６記載の化合物に変えた以外は、有機ＥＬ素子６－１と同様にして有機ＥＬ素子６－２～６－８を作製した。

【０３７１】

なお、正孔輸送層、発光層に用いた各化合物についてイオン化ポテンシャル値を前記ＵＰＳにて測定し、また明細書に記載した方法にてΔＰＬ／ΔＥＬ、耐ＵＶ光劣化比の値を測定した。

【０３７２】

《有機ＥＬ素子６－１～６－８の評価》

得られた有機ＥＬ素子６－１～６－８を評価するに際しては、作製後の各有機ＥＬ素子の非発光面をガラスカバーで覆い、ガラスカバーと有機ＥＬ素子が作製されたガラス基板とが接触するガラスカバー側の周囲にシール剤としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラクストラックＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを上記陰極側に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して硬化させ、封止して、上記の図５、図６に示すような照明装置を形成して評価した。次いで、下記評価を行った。

【０３７３】

発光寿命・色度安定性・ダークスポットに関しては、実施例３と同様に実施した。なお、発光色の色度は実施例１と同様に測定して好ましい白色の色度範囲内にあることを確認した。

【０３７４】

以上の結果を表６に示した。

【０３７５】

【表６】

有機EL素子	HTL		EML				ΔIP	ΔPL／ΔEL	耐UV光劣化比	寿命（時間）	色度安定性	ダークスポット	備　考
	材料	IP	ホスト	青色発光ドーパント			※１						
				材料	発光極大波長（nm）	IP							
６－１	正孔輸送材料1	5.56	CBP	化合物Ａ	479	5.01	−0.55	0.25	0.40	130	Ｄ	×	比　較
６－２	１－81	5.12	CBP	１－87	474	4.99	−0.13	0.35	0.55	250	Ｂ	○	参考例
６－３	１－81	5.12	98	１－87	474	4.99	−0.13	0.63	0.90	550	Ａ	◎	本発明
６－４	１－81	5.12	99	１－87	474	4.99	−0.13	0.60	0.83	530	Ａ	◎	本発明
６－５	１－81	5.12	1	１－87	474	4.99	−0.13	0.62	0.76	520	Ａ	◎	本発明
６－６	１－81	5.12	100	１－87	474	4.99	−0.13	0.68	0.75	550	Ａ	◎	本発明
６－７	１－81	5.12	101	１－87	474	4.99	−0.13	0.66	0.72	560	Ａ	◎	本発明
６－８	１－81	5.12	102	１－87	474	4.99	−0.13	0.66	0.73	560	Ａ	◎	本発明

※１：（青色発光ドーパントのＩＰ）－（HTLのＩＰ）

【０３７６】

表６から明らかな通り、本発明の有機ＥＬ素子は、比較の有機ＥＬ素子に比べ、発光寿命、色度安定性に優れ、ダークスポットの発生が少ないことが明らかである。表６に示した一般式（２）の化合物を用いることで、長寿命、色度安定性だけでなく、ダークスポット軽減の効果が大きいことが分かる。

【０３７７】
実施例７
〈有機ＥＬ素子７－１の作製〉
有機ＥＬ素子２－１の作製において、正孔輸送材料１の代わりに１－９０、発光ドーパント化合物Ａの代わりに発光ドーパント１－８６、ホスト化合物９７の代わりにホスト化合物１を用い、発光層の膜厚を１２０ｎｍとした以外は同様にして、有機ＥＬ素子７－１を作製した。
【０３７８】
〈有機ＥＬ素子７－２の作製〉
有機ＥＬ素子７－１の作製において、更に別のモリブデン製抵抗加熱ボートにホスト化合物９８を２００ｍｇ入れ、有機ＥＬ素子７－１と同様に真空蒸着装置に取付けた。
【０３７９】
次いで真空槽を４×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、正孔輸送材料３の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃで透明支持基板に蒸着し２０ｎｍの正孔注入層（ＨＩＬ）を設けた。
【０３８０】
次いで真空槽を４×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、正孔輸送材料３の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃで透明支持基板に蒸着し２０ｎｍの正孔注入層（ＨＩＬ）を設けた。
【０３８１】
更に１－９０の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃで正孔注入層上に蒸着し４０ｎｍの正孔輸送層（ＨＴＬ）を設けた。
【０３８２】
更にホスト化合物１と１－８６の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、ホスト化合物を蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃ、１－８６を０．００９ｎｍ／ｓｅｃで前記正孔輸送層上に共蒸着して４０ｎｍの発光層１（ＥＭＬ１）を設けた。
【０３８３】
更にホスト化合物９７とＩｒ（ｐｐｙ）$_3$とＩｒ（ｐｉｑ）$_3$の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、ホスト化合物を蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃ、Ｉｒ（ｐｐｙ）$_3$を０．０００５ｎｍ／ｓｅｃ、Ｉｒ（ｐｉｑ）$_3$を０．０００３ｎｍ／ｓｅｃで前記正孔輸送層上に共蒸着して８０ｎｍの発光層２（ＥＭＬ２）を設けた。
【０３８４】
更に電子輸送材料２の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃで前記発光層上に蒸着して膜厚３０ｎｍの電子輸送層（ＥＴＬ）を設けた。
【０３８５】
引き続き、陰極バッファー層としてフッ化リチウム０．５ｎｍを蒸着し、更にアルミニウム１１０ｎｍを蒸着して陰極を形成し、有機ＥＬ素子７－２を作製した。
【０３８６】
《有機ＥＬ素子７－３の作製》
有機ＥＬ素子７－２において、発光層の構成、膜厚を表７記載の化合物に変えた以外は、有機ＥＬ素子７－２と同様にして有機ＥＬ素子７－３を作製した。
【０３８７】
なお、明細書に記載した方法にてΔＰＬ／ΔＥＬの値を測定し、同時に表に示した。
【０３８８】
《有機ＥＬ素子７－１～７－３の評価》
得られた有機ＥＬ素子７－１～７－３を評価するに際しては、作製後の各有機ＥＬ素子の比発光面をガラスカバーで覆い、ガラスカバーと有機ＥＬ素子が作製されたガラス基板とが接触するガラスカバー側の周囲にシール剤としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラクストラックＬＣ０６２９Ｂ）を適用し、これを上記陰極側に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からＵＶ光を照射して硬化させ、封止して、上記の図５

、図６に示すような照明装置を形成して評価した。次いで、下記評価を行った。

【０３８９】

発光寿命・色度安定性に関しては、実施例１と同様に実施した。なお、発光色の色度は実施例１と同様に測定して好ましい白色の色度範囲内にあることを確認した。

【０３９０】

【表７】

有機EL素子	EML1			EML2			ΔPL／ΔEL	寿命（時間）	色度安定性	備考
	ホスト	ドーパント	膜厚（nm）	ホスト	ドーパント	膜厚（nm）				
７－１	１	１－86	120	－	－	－	0.65	400	B	本発明
７－２	１	１－86	40	98	$Ir(ppy)_3$，$Ir(piq)_3$	80	0.51	360	B	本発明
７－３	１	$Ir(ppy)_3$，$Ir(piq)_3$	80	98	１－81	40	0.46	390	B	本発明

【０３９１】

表７から明らかな通り、本発明の有機ＥＬ素子は、発光寿命に優れ、発光層を２層にしても高寿命、色度安定性を両立することができる。また、ＨＴＬよりの発光層に緑・赤色ドーパントのみを使用した場合においても同様である。

【０３９２】

実施例８

〈有機ＥＬフルカラー表示装置の作製〉

図７は有機ＥＬフルカラー表示装置の概略構成図である。陽極としてガラス基板２０１上にＩＴＯ透明電極（２０２）を１００ｎｍ成膜した基板（ＮＨテクノグラス社製ＮＡ４５）に１００μｍのピッチでパターニングを行った後、このガラス基板上でＩＴＯ透明電極の間に非感光性ポリイミドの隔壁２０３（幅２０μｍ、厚さ２．０μｍ）をフォトリソグラフィーで形成させた。

【０３９３】

ＩＴＯ電極上ポリイミド隔壁の間に下記組成の正孔注入層組成物を、インクジェットヘッド（エプソン社製；ＭＪ８００Ｃ）を用いて吐出注入し、紫外光を２００秒間照射し、６０℃、１０分間の乾燥処理により膜厚４０ｎｍの正孔注入層２０４を作製した。

【０３９４】

この正孔注入層上に、各々下記の青色発光層組成物、緑色発光層組成物、赤色発光層組成物を、同様にインクジェットヘッドを使用して吐出注入し、６０℃、１０分間乾燥処理し、それぞれのそれぞれ青色（Ｂ）、緑色（Ｇ）、赤色（Ｒ）に発光する発光層（２０５Ｂ、２０５Ｇ、２０５Ｒ）を形成させた。

【０３９５】

次に、発光層を覆うように上に化合物例５４を２０ｎｍ蒸着し、更にフッ化リチウムを０．６ｎｍ、陰極としてＡｌ（２０６）を１３０ｎｍ真空蒸着して有機ＥＬ素子を作製した。

【０３９６】

作製した有機ＥＬ素子はそれぞれの電極に電圧を印加することにより各々青色、緑色、赤色の発光を示し、フルカラー表示装置として利用できることがわかった。なお、発光色の色度は実施例１と同様に測定して好ましい白色の色度範囲内にあることを確認した。

【０３９７】

（正孔注入層組成物）

正孔輸送材料１－８７	２０質量部
シクロヘキシルベンゼン	５０質量部
イソプロピルビフェニル	５０質量部

（青色発光層組成物）

一般式（２）－１	０．７質量部
一般式（１）１－８６	０．０４質量部
シクロヘキシルベンゼン	５０質量部
イソプロピルビフェニル	５０質量部

（緑色発光層組成物）

一般式（２）－１	０．７質量部
$Ｉｒ（ｐｐｙ）_3$	０．０４質量部
シクロヘキシルベンゼン	５０質量部
イソプロピルビフェニル	５０質量部

（赤色発光層組成物）

一般式（２）－１	０．７質量部
$Ｉｒ（ｐｉｑ）_3$	０．０４質量部
シクロヘキシルベンゼン	５０質量部
イソプロピルビフェニル	５０質量部

【産業上の利用可能性】

【０３９８】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、長寿命、低電圧駆動、色度安定性に優れ、かつダークスポットが少なく、照明装置及び表示装置に好適に使用できる。

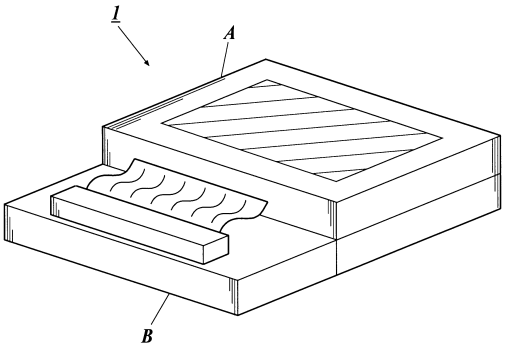
【符号の説明】

【０３９９】

１　ディスプレイ
３　画素
５　走査線
６　データ線
７　電源ライン
１０　有機ＥＬ素子
１１　スイッチングトランジスタ
１２　駆動トランジスタ
１３　コンデンサ
Ａ　表示部
Ｂ　制御部
１０１　有機ＥＬ素子
１０２　ガラスカバー
１０５　陰極
１０６　有機ＥＬ層
１０７　透明電極付きガラス基板
１０８　窒素ガス
１０９　捕水剤
２０１　ガラス基板
２０２　ＩＴＯ透明電極
２０３　隔壁
２０４　正孔注入層
２０５Ｂ、２０５Ｇ、２０５Ｒ　発光層
２０６　Ａｌ

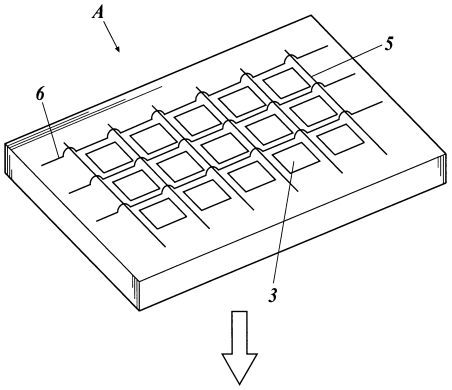
【図１】

FIG.1



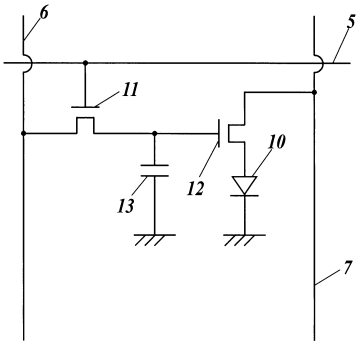
【図２】

FIG.2



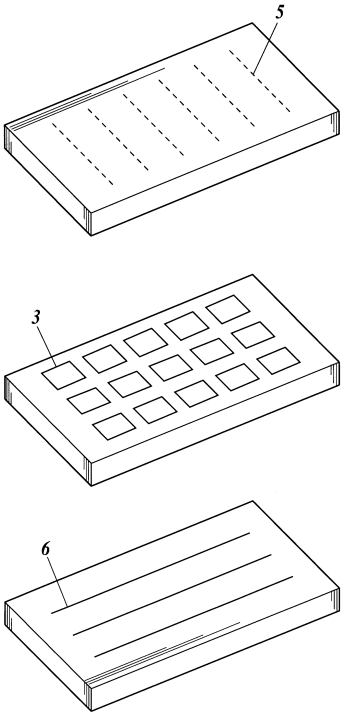
【図３】

FIG.3



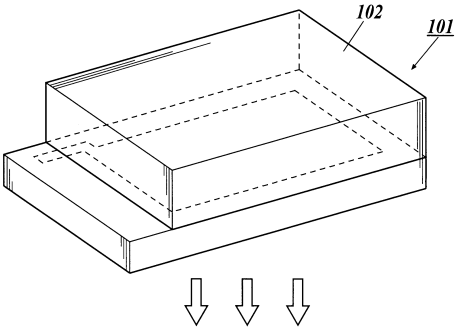
【図４】

FIG.4



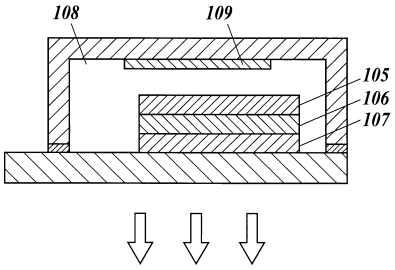
【図５】

FIG.5



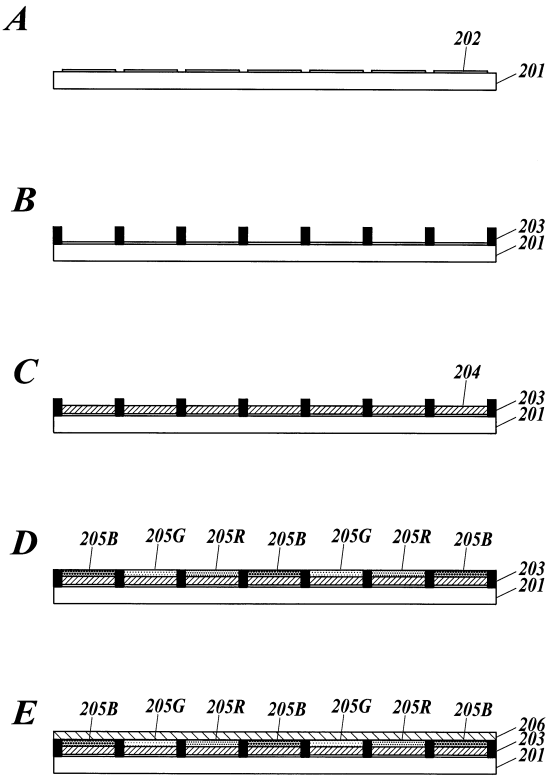
【図６】

FIG.6



【図７】

FIG.7



フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
Ｃ０７Ｆ 15/00 (2006.01) Ｃ０７Ｆ 15/00 Ｅ

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 特開２０１１－０８４５３１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－００８９９１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１３５４６７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１１４１８０（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－００６０６６（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３１１４２４（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１０８０５３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／０６５１３７（ＷＯ，Ａ１）
特開２０１１－１０９１２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３２６１４９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／１２２７０２（ＷＯ，Ａ２）
特開２００４－３３５４３８（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２７０１９０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ ５１／５０
Ｃ０９Ｋ １１／０６
Ｇ０９Ｆ ９／３０
Ｈ０１Ｌ ２７／３２
Ｈ０５Ｂ ３３／１０
Ｃ０７Ｆ １５／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）