

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5912224号
(P5912224)

(45) 発行日 平成28年4月27日 (2016.4.27)

(24) 登録日 平成28年4月8日 (2016.4.8)

(51) Int.Cl.		F I			
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/14		B
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	660	
		C09K	11/06	690	

請求項の数 6 (全 55 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-73235 (P2010-73235)</p> <p>(22) 出願日 平成22年3月26日 (2010.3.26)</p> <p>(65) 公開番号 特開2011-205027 (P2011-205027A)</p> <p>(43) 公開日 平成23年10月13日 (2011.10.13)</p> <p>審査請求日 平成24年8月6日 (2012.8.6)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 512253626 ユー・ディー・シー アイランド リミテッド アイランド ダブリン 4 ボールスブリッジ ザ スウィープステークス アレクサンドラ ハウス</p> <p>(74) 代理人 100107515 弁理士 廣田 浩一</p> <p>(72) 発明者 板井 雄一郎 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内</p> <p>審査官 濱野 隆</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白色有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極と陰極との間に、発光層、及び正孔輸送層を少なくとも有してなる白色有機電界発光素子であって、

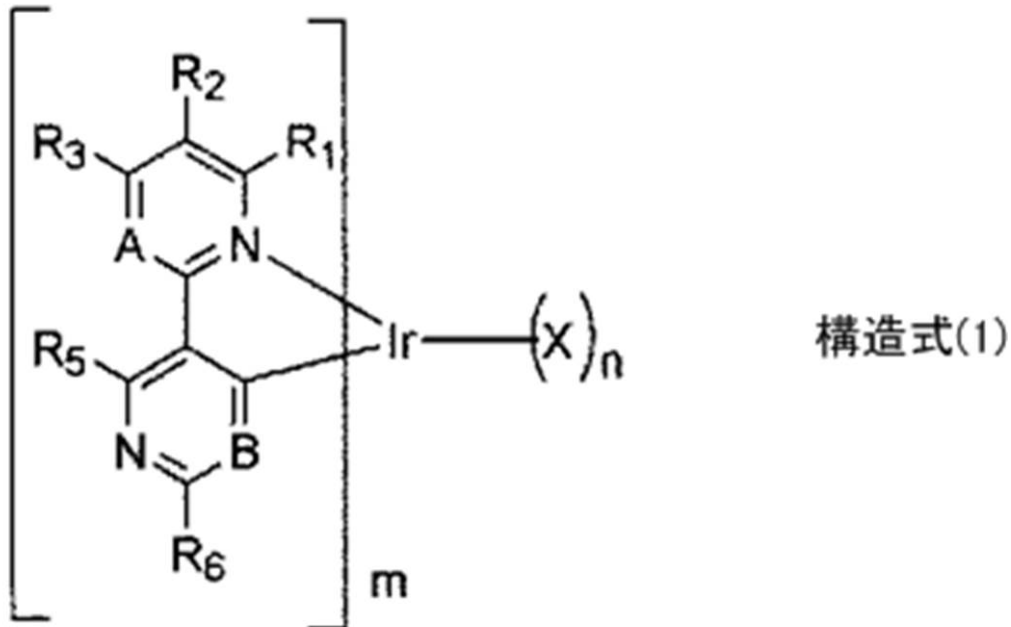
前記発光層が、下記構造式(1)で表されるイリジウム錯体化合物を含有し、かつ

前記発光層が、さらに少なくとも1つの発光可能な発光材料を含有し、

前記発光材料が、下記の一般式(1)、一般式(2)、及び一般式(3)のいずれかで表されるイリジウム錯体、又は下記の白金錯体のいずれかであり、

前記正孔輸送層が、少なくともN, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ピフェニル]-4, 4'-ジアミン(NPD)を含有することを特徴とする白色有機電界発光素子。

【化1】



10

但し、前記構造式(1)中、Aは、 $-C(R_4)-$ 又は $-N-$ を表し、Bは、 $-C(R_7)-$ 又は $-N-$ を表し、

20

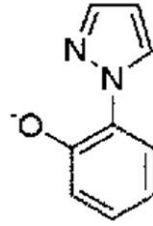
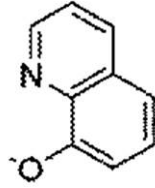
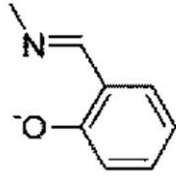
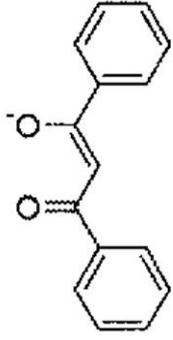
R_1 、 R_2 、 $R_4 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアリールアルキル基、炭素数2~20のアルキルアルコキシ基、炭素数7~20のアリールアルコキシ基、炭素数6~20のアリールアミノ基、炭素数1~20のアルキルアミノ基、炭素数1~20のジアルキルアミノ基、炭素数2~20のヘテロ環基を表し、 R_4 と R_5 、 R_4 と R_6 は、互いに連結されて飽和又は不飽和の炭素環、飽和又は不飽和のヘテロ環を形成していてもよく、

R_3 は、水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、塩素原子、臭素原子及び沃素原子から選択されるハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアリールアルキル基、炭素数2~20のアルキルアルコキシ基、炭素数7~20のアリールアルコキシ基、炭素数6~20のアリールアミノ基、炭素数1~20のアルキルアミノ基、炭素数1~20のジアルキルアミノ基、炭素数2~20のヘテロ環基を表し、

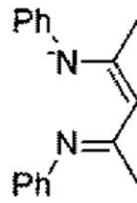
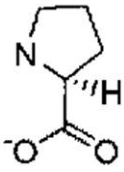
30

Xは、下記のいずれかから選択される1価アニオン性二座配位子を表し、

【化2】



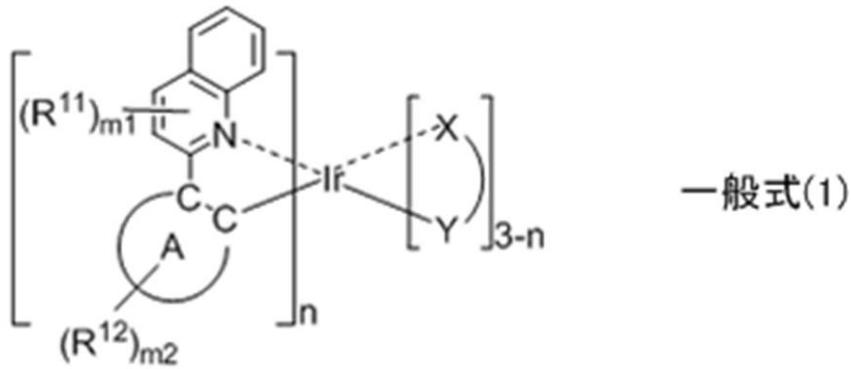
10



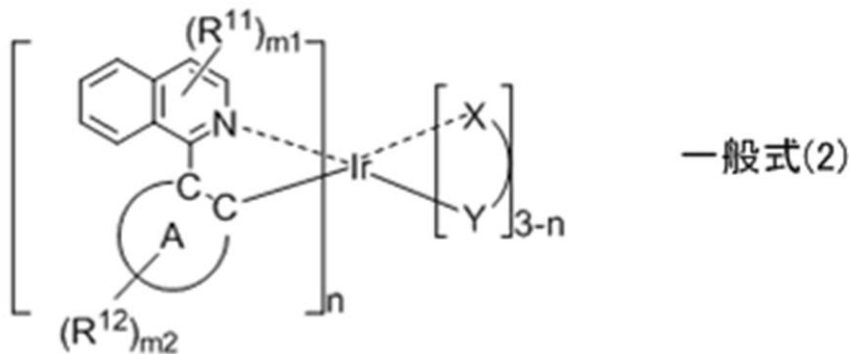
20

mは、2又は3を表し、nは、0又は1を表し、mとnとの和は、3である。

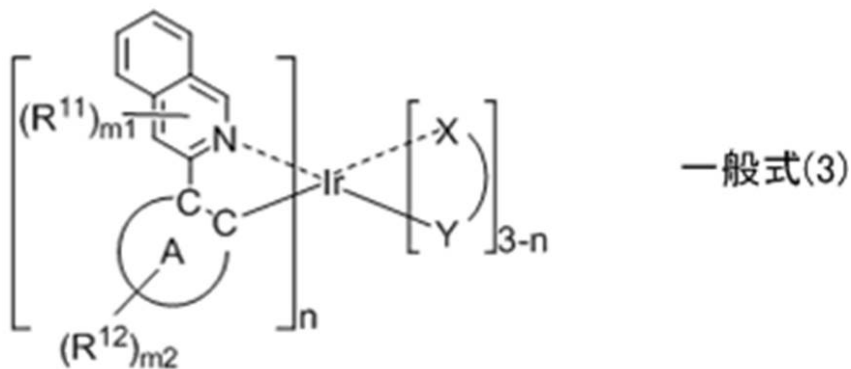
【化3】



10



20

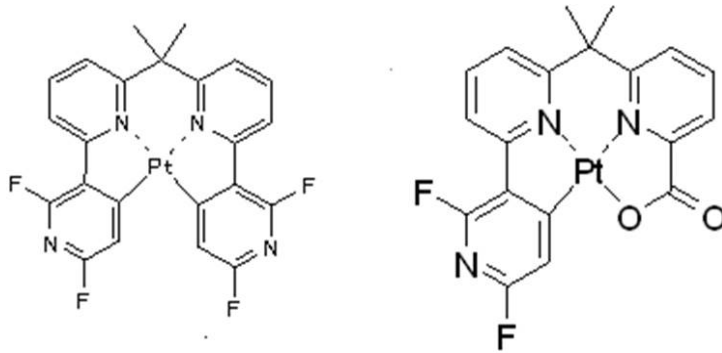


30

ただし、前記一般式(1)、(2)及び(3)中、 n は、1～3の整数を表す。 $X - Y$ は、二座配位子を表す。環Aは、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでいてもよい環構造を表す。 R^{11} は、置換基を表し、 m_1 は、0～6の整数を表す。 m_1 が2以上の場合には隣接する R^{11} どうしが結合して窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでいてもよい環を形成してもよく、該環は更に置換基により置換されていてもよい。 R^{12} は、置換基を表し、 m_2 は、0～4の整数を表す。 m_2 が2以上の場合には隣接する R^{12} どうしが結合して窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでいてもよい環を形成してもよく、該環は更に置換基により置換されていてもよい。なお、 R^{11} と R^{12} とが結合して窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでいてもよい環を形成してもよく、該環は更に置換基により置換されていてもよい。

40

【化 4】



10

【請求項 2】

発光材料の含有量が、発光層に対して 0.01 質量% ~ 60 質量% である請求項 1 に記載の白色有機電界発光素子。

【請求項 3】

発光材料の発光ピーク波長が、400 nm ~ 800 nm である請求項 1 から 2 のいずれかに記載の白色有機電界発光素子。

【請求項 4】

イリジウム錯体化合物の発光層における含有量が、1 質量% ~ 50 質量% である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の白色有機電界発光素子。

20

【請求項 5】

イリジウム錯体化合物が、400 nm ~ 450 nm の青色の発光ピーク波長で発光する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の白色有機電界発光素子。

【請求項 6】

発光層が、さらにホスト材料を含有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載の白色有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、白色に発光する有機電界発光素子（以下、「有機エレクトロルミネッセンス素子」、「有機 EL 素子」と称することもある）に関する。

30

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子は、自発光、高速応答などの特長を持ち、照明、液晶ディスプレイのバックライトなどへの適用が期待されており、特に、正孔輸送性の有機薄膜（正孔輸送層）と電子輸送性の有機薄膜（電子輸送層）とを積層した 2 層型（積層型）のものが報告されて以来、10V 以下の低電圧で発光する大面積発光素子として関心を集めている。積層型の有機電界発光素子は、正極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 負極、を基本構成としている。

40

【0003】

ところで、有機電界発光素子を照明、液晶ディスプレイのバックライトなどとして用いる場合、白色光が必要となる。白色光は、単一の発光材料の発光で得ることができないため、複数の発光材料の混合によって白色光を得ることが行われており、例えば、発光層に緑色から赤色に発光するイリジウム錯体、白金錯体などからなるドーパ材料を含有させることで、低電圧で高い発光効率を実現した白色の有機電界発光素子が提案されている（特許文献 1）。

【0004】

しかしながら、この提案は、ドーパ材料の濃度を上げることで低電圧とすることができるが、ドーパ材料の濃度を上げると、緑色から赤色がより強く発光するので、白色を発光

50

させるために色度の調整を行うことが困難であるといった問題があった。

【0005】

したがって、低電圧、高い発光効率、及び色のバランスの調整を両立することができる白色の有機電界発光素子の速やかな開発が強く求められているのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-319780号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、低電圧、高い発光効率、色のバランスの調整が可能な白色有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

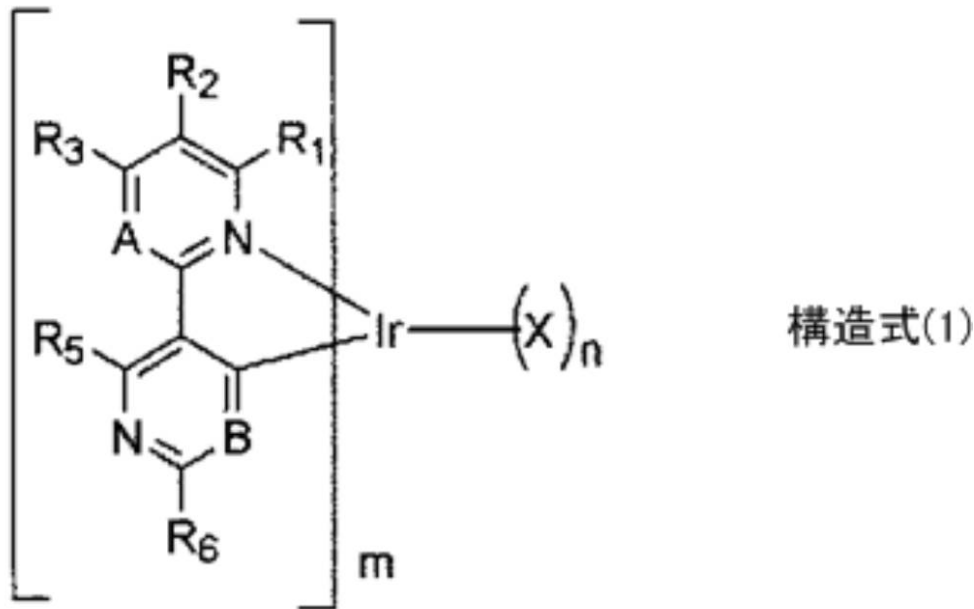
【0008】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

< 1 > 陽極と陰極との間に、発光層を少なくとも有してなる白色有機電界発光素子であって、前記発光層が、下記構造式(1)で表されるイリジウム錯体化合物を含有することを特徴とする白色有機電界発光素子である。

20

【化1】



30

但し、前記構造式(1)中、Aは、 $-C(R_4)-$ 又は $-N-$ を表し、Bは、 $-C(R_7)-$ 又は $-N-$ を表し、 $R_1 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアリールアルキル基、炭素数2~20のアルキルアルコキシ基、炭素数7~20のアリールアルコキシ基、炭素数6~20のアリールアミノ基、炭素数1~20のアルキルアミノ基、炭素数1~20のジアルキルアミノ基、炭素数2~20のヘテロ環基を表し、 R_4 と R_5 、 R_4 と R_6 は、互いに連結されて飽和又は不飽和の炭素環、飽和又は不飽和のヘテロ環を形成していてもよい。Xは、1価アニオン性二座配位子を表し、mは、2又は3を表し、nは、0又は1を表し、mとnとの和は、3である。

40

本発明の白色有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に、発光層を少なくとも有してなる。前記発光層が、前記構造式(1)で表されるイリジウム錯体化合物を含有される。前

50

記構造式(1)で表されるイリジウム錯体化合物は、420nm~450nm付近の青色の発光強度が高い。これにより、青色の強度が補強され、色のバランス調整が容易となる。

<2> 発光層が、さらに発光可能な発光材料を含有する前記<1>に記載の白色有機電界発光素子である。

<3> 発光材料が、白金錯体発光材料、及びイリジウム錯体発光材料から選択される少なくとも1種である前記<2>に記載の白色有機電界発光素子である。

<4> 発光材料の含有量が、発光層に対して0.01質量%~60質量%である前記<2>から<3>のいずれかに記載の白色有機電界発光素子である。

<5> 発光材料の発光ピーク波長が、400nm~800nmである前記<2>から<4>のいずれかに記載の白色有機電界発光素子である。

<6> イリジウム錯体化合物の発光層における含有量が、1質量%~50質量%である前記<1>から<5>のいずれかに記載の白色有機電界発光素子である。

<7> イリジウム錯体化合物が、400nm~450nmの青色の発光ピーク波長で発光する前記<1>から<6>のいずれかに記載の白色有機電界発光素子である。

<8> 発光層が、さらに宿主材料を含有する前記<1>から<7>のいずれかに記載の白色有機電界発光素子である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、低電圧、高い発光効率、色のバランスの調整が可能な白色有機電界発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の白色有機電界発光素子の層構成の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(白色有機電界発光素子)

本発明の白色有機電界発光素子は、陽極と、陰極と、発光層とを有してなり、更に、必要に応じて、その他の層を有してなる。

【0012】

<発光層>

前記発光層は、前記構造式(1)で表されるイリジウム錯体化合物を少なくとも含み、更に、必要に応じて、発光材料と、宿主材料と、その他の成分と、を含有してなる。

【0013】

- イリジウム錯体化合物 -

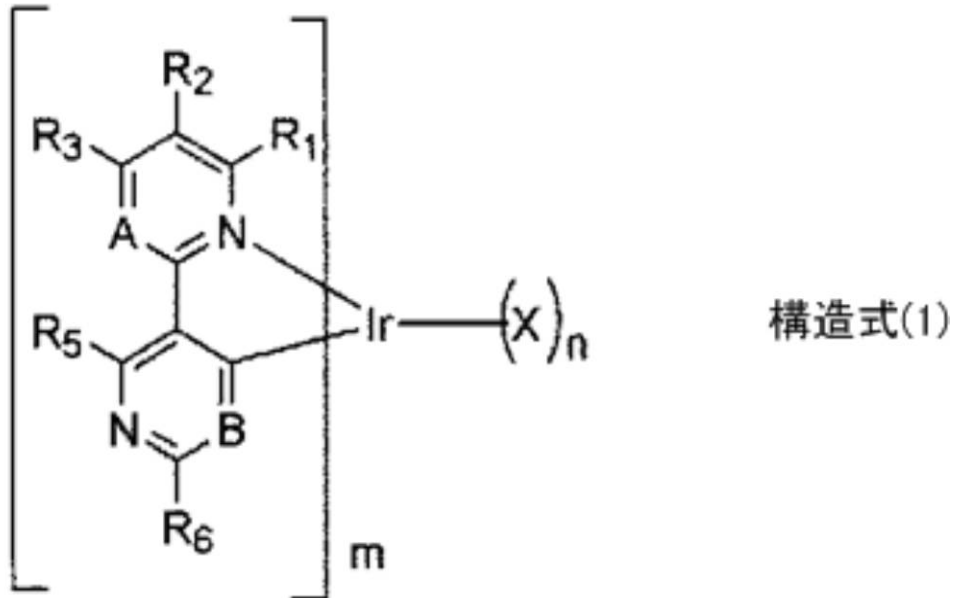
前記イリジウム錯体化合物としては、下記構造式(1)で表される化合物であり、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

20

30

【化2】



10

【0014】

前記構造式(1)におけるAとしては、 $-C(R_4)-$ 又は $-N-$ を表す。これらの中

20

でも、錯体の合成のし易さという点で、 $-C(R_4)-$ が好ましい。

【0015】

前記構造式(1)におけるBとしては、 $-C(R_7)-$ 又は $-N-$ を表す。これらの中

でも、錯体の合成のし易さという点で、 $-C(R_7)-$ が好ましい。

【0016】

前記構造式(1)における $R_1 \sim R_7$ としては、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数が1~20のアルキル基、炭素数が1~20のアルコキシ基、炭素数が6~20のアリール基、炭素数が7~20のアリールアルキル基、炭素数が2~20のアルキルアルコキシ基、炭素数が7~20のアリールアルコキシ基、炭素数が6~20のアリールアミノ基、炭素数が1~20のアルキルアミノ

30

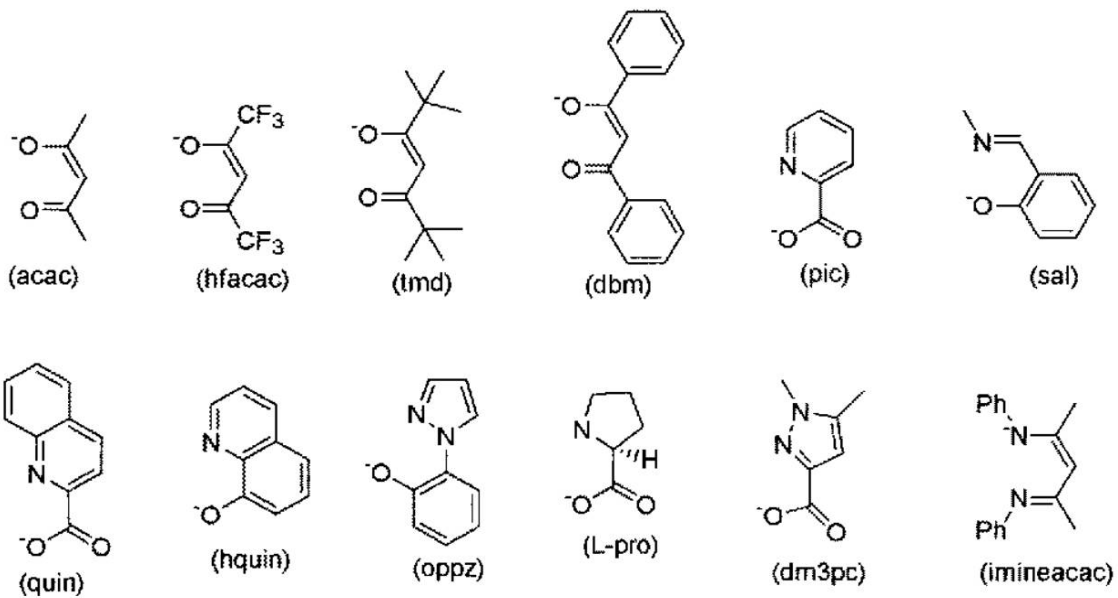
基、炭素数が1~20のジアルキルアミノ基、炭素数が2~20のヘテロ環基を表す。これらの中でも、短波長化という点で、ハロゲン原子、特にフッ素原子を含むことが好ましい。また、 R_4 と R_5 、 R_4 と R_6 は、互いに連結されて飽和又は不飽和の炭素環、飽和又は不飽和のヘテロ環を形成していてもよい。

【0017】

前記構造式(1)におけるXとしては、1価アニオン性二座配位子を表す。

前記1価アニオン性二座配位子としては、例えば、以下の1価アニオン性二座配位子を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【化3】



10

【0018】

前記構造式(1)におけるmとしては、2又は3を表す。これらの中でも、3では錯体1種類しかとりえず、多様な錯体が得られるという点で、2が好ましい。

20

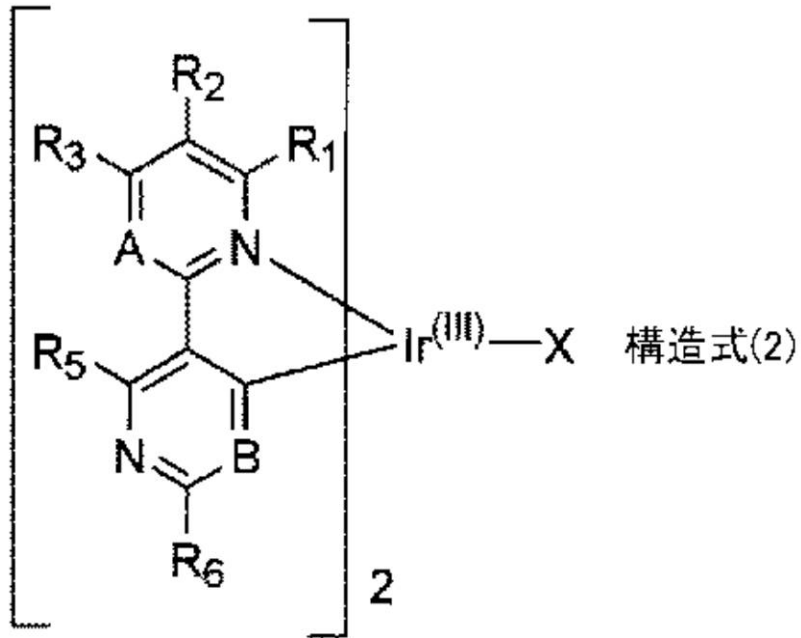
【0019】

前記構造式(1)におけるnとしては、0又は1を表す。これらの中でも、配位子が1つ異なることで多様な錯体が得られるという点で、1が好ましい。

前記mと前記nとの和としては、3が好ましい。イリジウムは、3価をとりやすく配位子も3で化学的に安定となるので、前記和が3未満又は3を超えると、化学的に不安定となることがある。

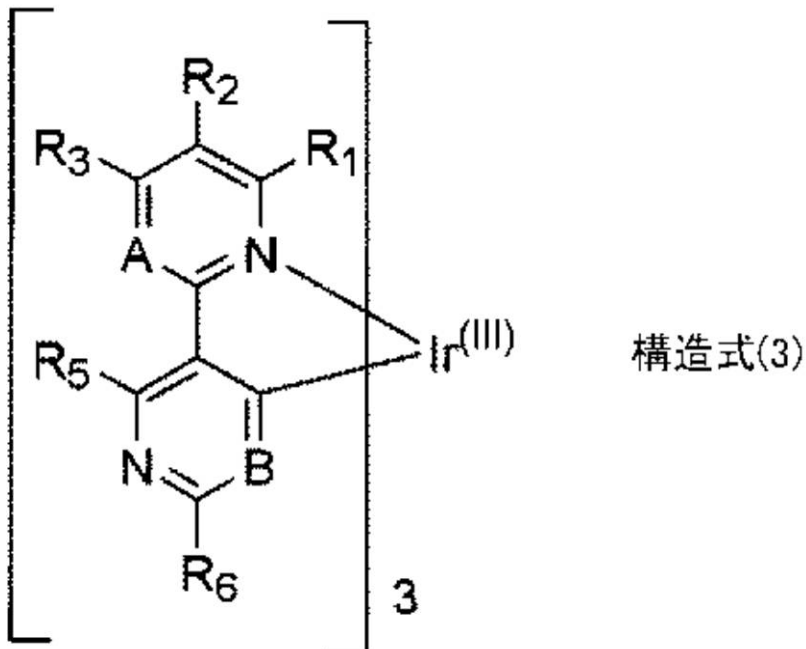
前記mと前記nとの和としては、3が好ましいことから、前記構造式(1)としては、下記構造式(2)及び下記構造式(3)で表すことができる。

【化4】



10

20



30

【0020】

このような前記イリジウム錯体化合物としては、具体的には、例えば、以下の材料を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0021】

【 0 0 2 7 】

前記電子輸送性ホスト材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキソド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フッ素置換芳香族化合物、アゾール誘導体、アジン誘導体、金属錯体などが挙げられる。

前記複素環テトラカルボン酸無水物としては、例えば、ナフタレンペリレンなどが挙げられる。

前記金属錯体としては、例えば、フタロシアニン、8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体などが挙げられる。

前記アゾール誘導体としては、例えば、ベンズイミダゾール誘導体、イミダゾピリジン誘導体などが挙げられる。

前記アジン誘導体としては、例えば、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体などが挙げられる。

これらの中でも、金属錯体、アゾール誘導体、アジン誘導体が好ましく、耐久性の点から金属錯体化合物がより好ましい。

【 0 0 2 8 】

前記金属錯体化合物としては、金属に配位する少なくとも1つの窒素原子、酸素原子、硫黄原子を有する配位子をもつ金属錯体が好ましい。

【 0 0 2 9 】

前記金属錯体中に含まれる金属イオンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、インジウムイオン、錫イオン、白金イオン、パラジウムイオンなどが挙げられる。これらの中でも、ベリリウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、白金イオン、パラジウムイオンが好ましく、アルミニウムイオン、亜鉛イオン、パラジウムイオンより好ましい。

【 0 0 3 0 】

前記金属錯体中に含まれる配位子としては、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」、Springer-Verlag社、H. Yersin著、1987年発行、「有機金属化学 - 基礎と応用 -」、裳華房社、山本明夫著、1982年発行等に記載の配位子が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

前記配位子としては、例えばアジン配位子、ヒドロキシフェニルアゾール配位子、アルコキシ配位子、アリーールオキシ配位子、ヘテロアリーールオキシ配位子、アルキルチオ配位子、アリーールチオ配位子、ヘテロアリーールチオ配位子、シロキシ配位子、芳香族炭化水素アニオン配位子、芳香族ヘテロ環アニオン配位子、インドレニンアニオン配位子などが挙げられる。

前記アジン配位子としては、例えば、ピリジン配位子、ビピリジル配位子、及びターピリジン配位子などが挙げられる。

前記ヒドロキシフェニルアゾール配位子としては、例えば、ヒドロキシフェニルベンズイミダゾール配位子、ヒドロキシフェニルベンゾオキサゾール配位子、ヒドロキシフェニルイミダゾール配位子、ヒドロキシフェニルイミダゾピリジン配位子などが挙げられる。

前記アルコキシ配位子としては、炭素数1~30が好ましく、炭素数1~20がより好ましく、炭素数1~10が特に好ましく、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。

前記アリーールオキシ配位子としては、炭素数6~30が好ましく、炭素数6~20がより好ましく、炭素数6~12が特に好ましく、例えば、フェニルオキシ、1-ナフチルオ

10

20

30

40

50

キシ、2-ナフチルオキシ、2, 4, 6-トリメチルフェニルオキシ、4-ビフェニルオキシなどが挙げられる。

前記ヘテロアリールオキシ配位子としては、炭素数1~30が好ましく、炭素数1~20がより好ましく、炭素数1~12が特に好ましく、例えば、ピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。

前記アルキルチオ配位子としては、炭素数1~30が好ましく、炭素数1~20がより好ましく、炭素数1~12が特に好ましく、例えば、メチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。

前記アリールチオ配位子としては、炭素数6~30が好ましく、炭素数6~20がより好ましく、炭素数6~12が特に好ましく、例えば、フェニルチオなどが挙げられる。

前記ヘテロアリールチオ配位子としては、例えば、炭素数1~30が好ましく、炭素数1~20がより好ましく、炭素数1~12が特に好ましく、例えば、ピリジルチオ、2-ベンズイミダゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。

前記シロキシ配位子としては、例えば、炭素数1~30が好ましく、炭素数3~25がより好ましく、炭素数6~20が特に好ましく、例えば、トリフェニルシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、トリスプロピルシロキシ基などが挙げられる。

前記芳香族炭化水素アニオン配位子としては、例えば、炭素数6~30が好ましく、炭素数6~25がより好ましく、炭素数6~20が特に好ましく、例えば、フェニルアニオン、ナフチルアニオン、アントラニルアニオンなどが挙げられる。

前記芳香族ヘテロ環アニオン配位子としては、炭素数1~30が好ましく、炭素数2~25がより好ましく、炭素数2~20が特に好ましく、例えば、ピロールアニオン、ピラゾールアニオン、トリアゾールアニオン、オキサゾールアニオン、ベンゾオキサゾールアニオン、チアゾールアニオン、ベンゾチアゾールアニオン、チオフエンアニオン、ベンゾチオフエンアニオンなどが挙げられる。

これらの中でも、アジン配位子、ヒドロキシフェニルアゾール配位子、アリールオキシ配位子、ヘテロアリールオキシ基、シロキシ配位子、芳香族炭化水素アニオン配位子、芳香族ヘテロ環アニオン配位子が好ましく、アジン配位子、ヒドロキシフェニルアゾール配位子、アリールオキシ配位子、シロキシ配位子、芳香族炭化水素アニオン配位子、芳香族ヘテロ環アニオン配位子がより好ましい。

【0032】

前記電子輸送性ホスト材料としては、例えば、特開2002-235076、特開2004-214179、特開2004-221062、特開2004-221065、特開2004-221068、特開2004-327313等の各公報に記載の金属錯体の電子輸送性ホスト材料などが挙げられる。

【0033】

このような電子輸送性ホスト材料としては、具体的には、例えば、例えば下記のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

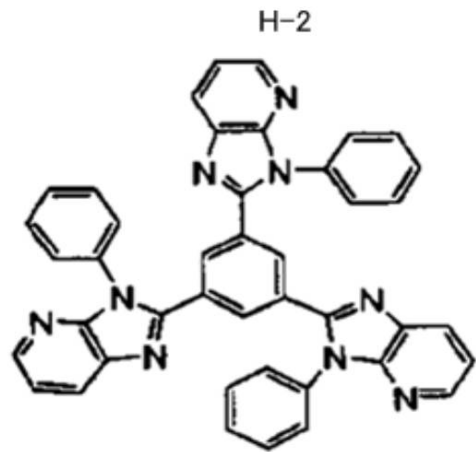
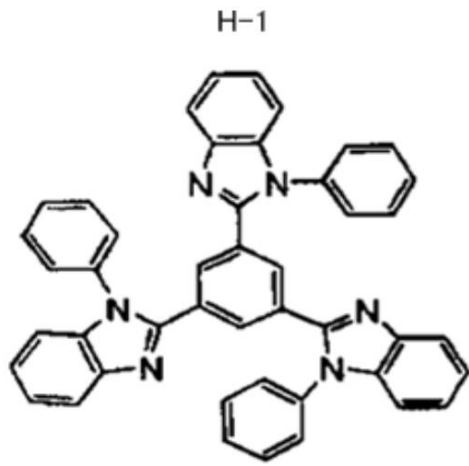
【0034】

10

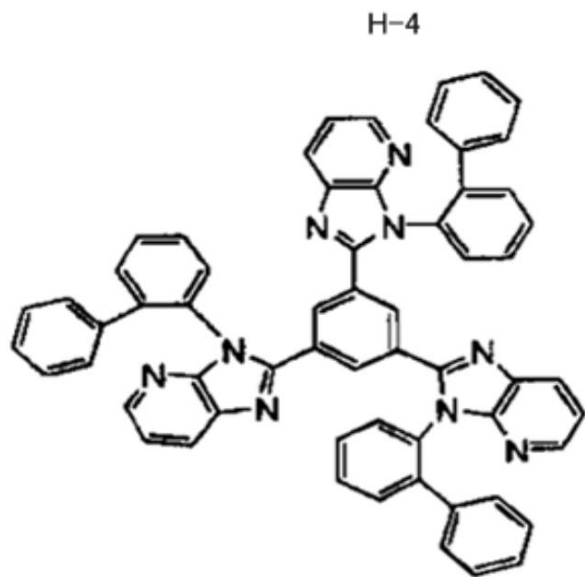
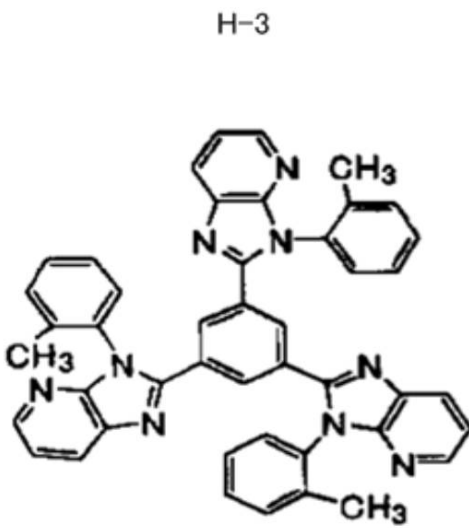
20

30

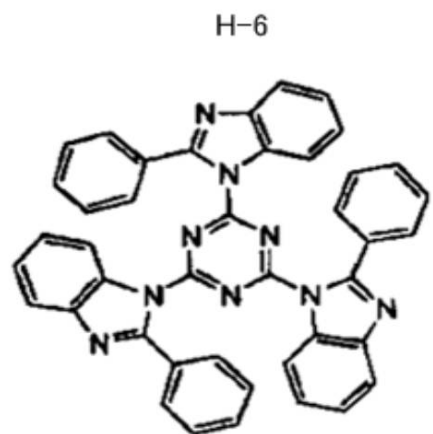
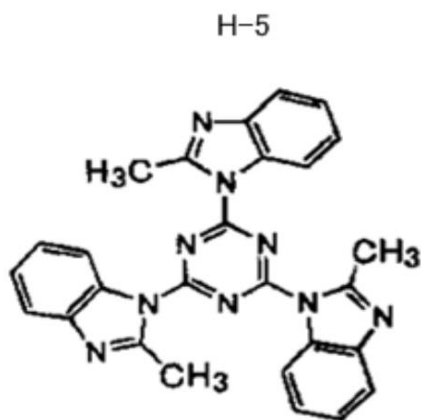
【化6】



10



20



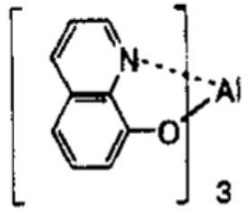
30

40

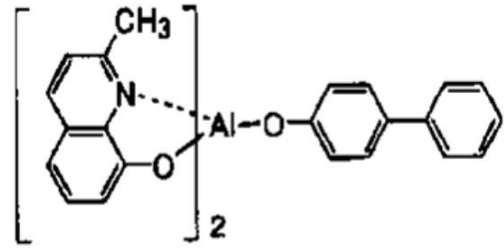
【0035】

【化7】

H-7

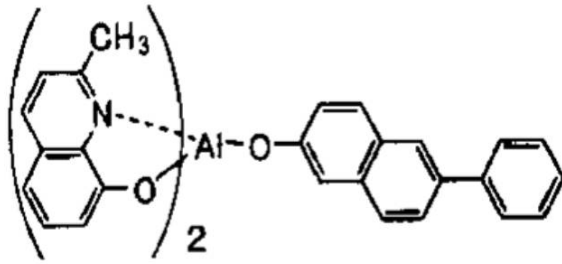


H-8

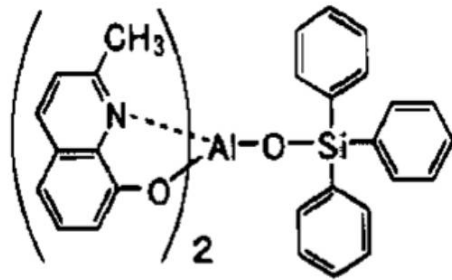


10

H-9

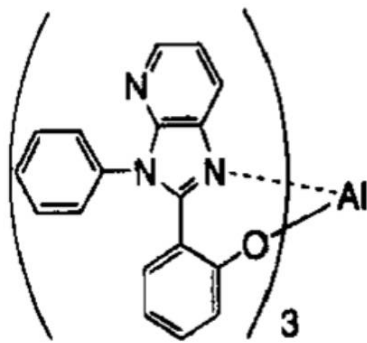


H-10

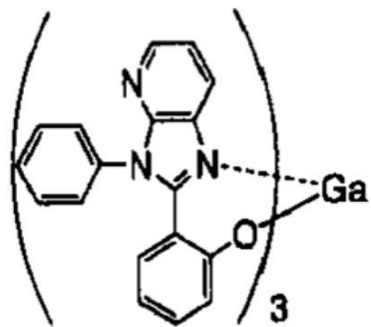


20

H-11



H-12

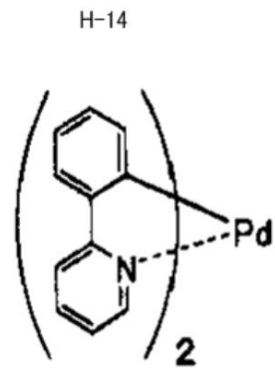
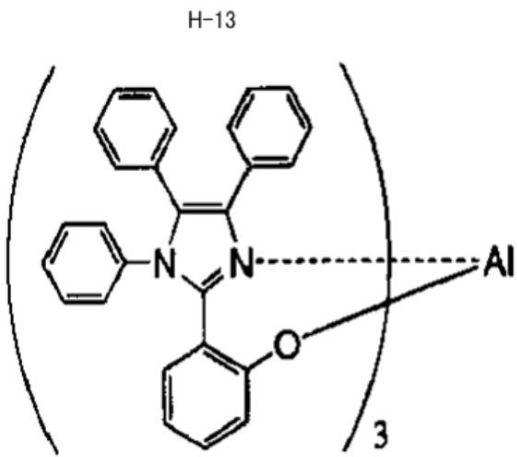


30

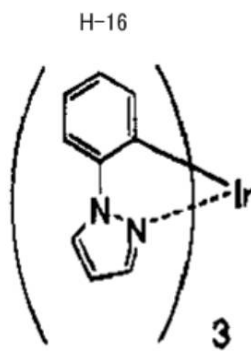
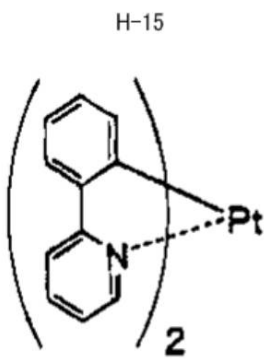
【0036】

40

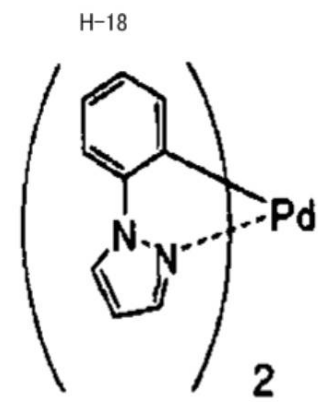
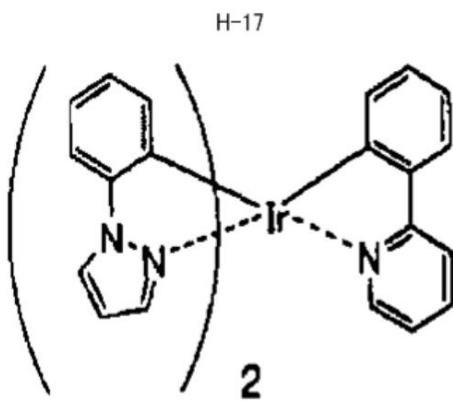
【化 8】



10



20

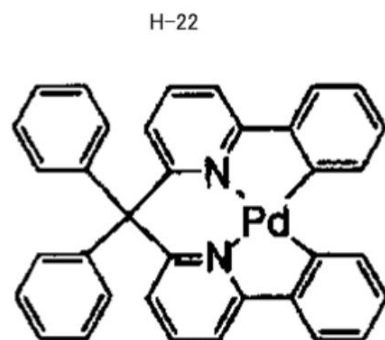
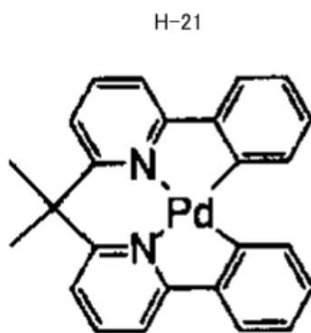
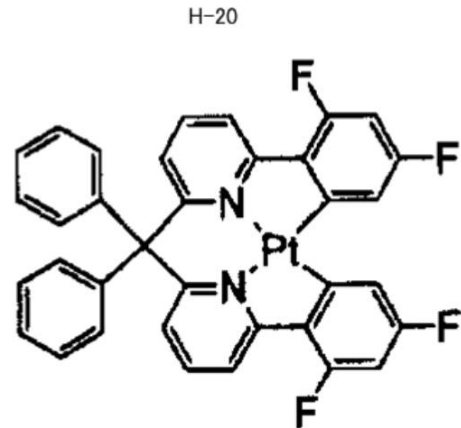
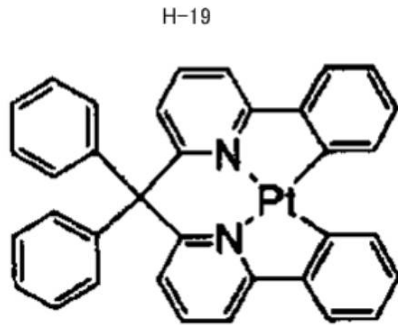


30

【 0 0 3 7 】

40

【化9】



【0038】

- - 正孔輸送性ホスト材料 - -

前記正孔輸送性ホスト材料の電子親和力 E_a としては、 $1.0 \text{ eV} \sim 3.0 \text{ eV}$ が好ましく、 $1.5 \text{ eV} \sim 2.8 \text{ eV}$ がより好ましく、 $2.0 \text{ eV} \sim 2.5 \text{ eV}$ が特に好ましい。

前記電子親和力が、 1.0 eV 未満であると、耐久性が劣り、駆動安定性が低下することがあり、 3.0 eV を超えると、発光層中の発光材料へ電子が移動しにくくなることがある。

【0039】

前記正孔輸送性ホスト材料のイオン化ポテンシャル I_p としては、 $5.0 \text{ eV} \sim 7.0 \text{ eV}$ が好ましく、 $5.2 \text{ eV} \sim 6.5 \text{ eV}$ がより好ましく、 $5.5 \text{ eV} \sim 6.0 \text{ eV}$ が特に好ましい。

前記イオン化ポテンシャルが、 5.0 eV 未満であると、耐久性が劣り、駆動安定性が低下することがあり、 7.0 eV を超えると、発光層中の発光材料へ正孔が移動しにくくなることがある。

【0040】

前記正孔輸送性ホスト材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アントラセン、トリフェニレン、ピロール、インドール、カルバゾール、アザインドール、アザカルバゾール、ピラゾール、イミダゾール、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、カーボン膜、それらの誘導体などが挙げられる。

これらの中でも、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、アザインドール誘導体、ア

10

20

30

40

50

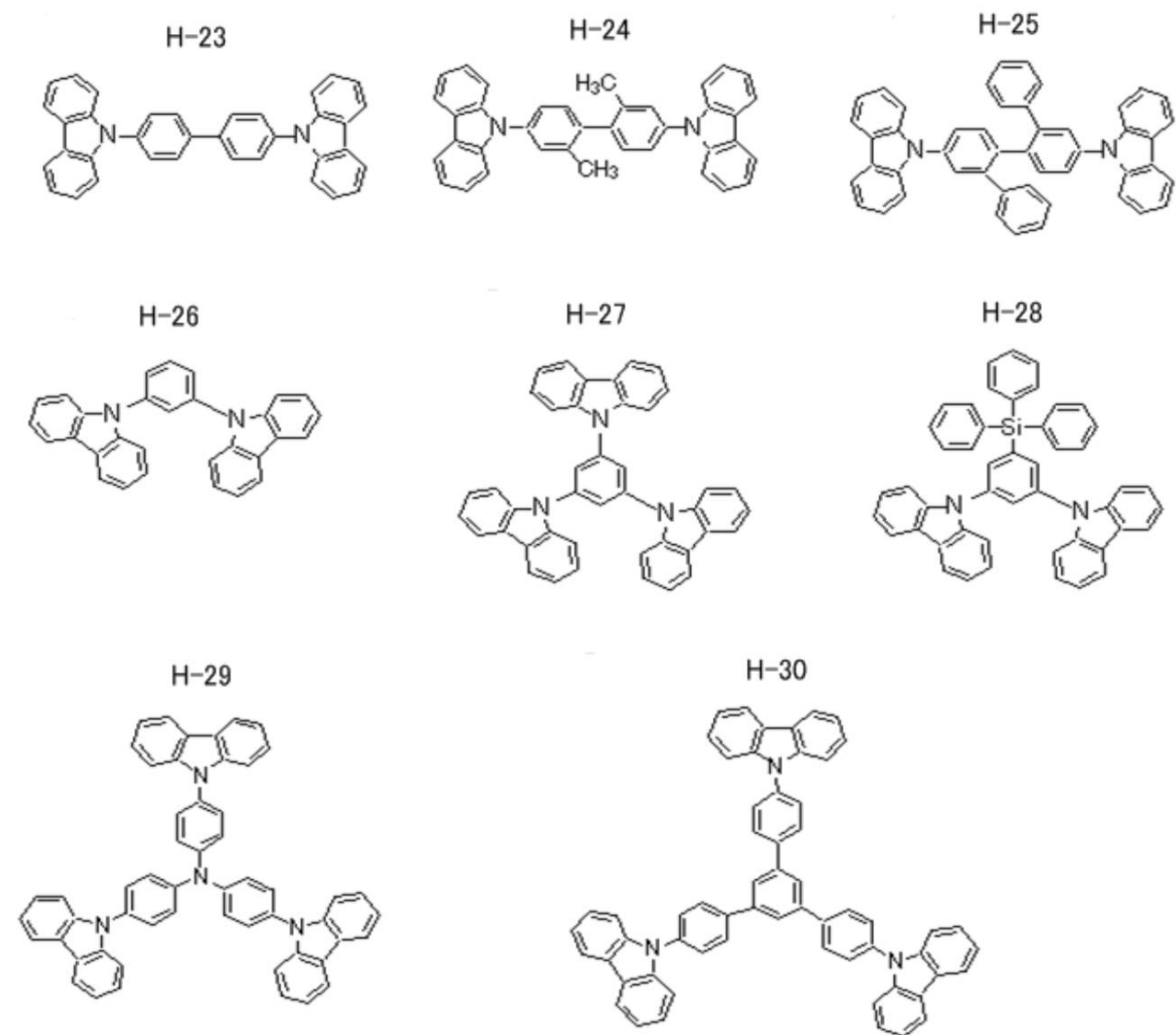
ザカルバゾール誘導体、芳香族第三級アミン化合物、チオフェン誘導体が好ましく、分子内にインドール骨格、カルバゾール骨格、アザインドール骨格、アザカルバゾール骨格、芳香族第三級アミン骨格を有するものがより好ましく、カルバゾール骨格を有する化合物が特に好ましい。

また、前記正孔輸送性ホスト材料としては、前記正孔輸送性ホスト材料の水素を一部又は全てを重水素に置換したものをを用いることもできる。

【0041】

このような正孔輸送性ホスト材料としての具体的化合物としては、例えば下記のもの挙げられるが、これらに限定されるものではない。

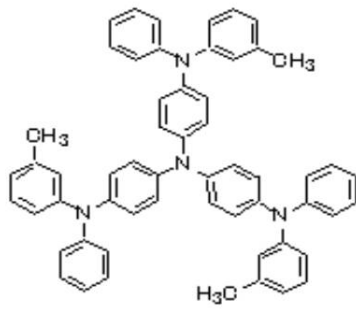
【化10】



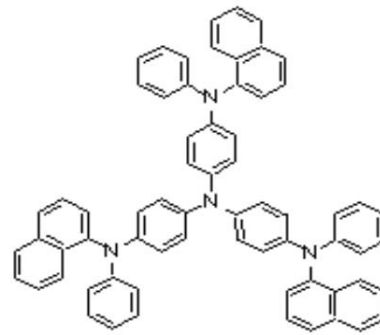
【0042】

【化 1 1】

H-31

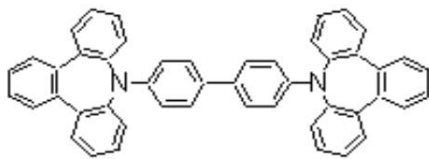


H-32

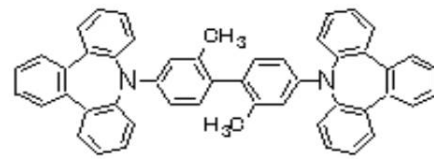


10

H-33

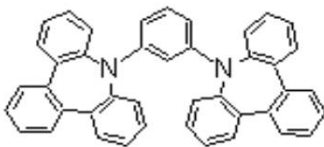


H-34

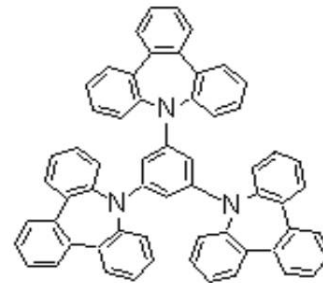


20

H-35

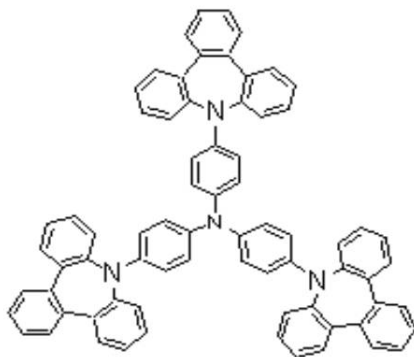


H-36

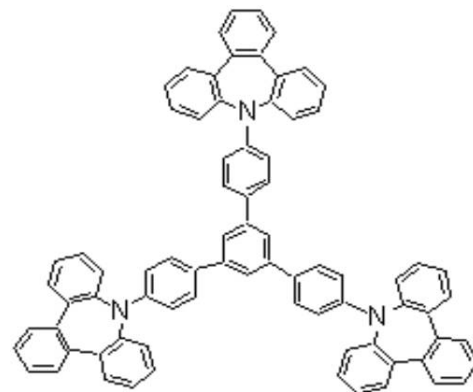


30

H-37



H-38

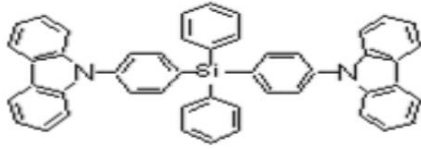


40

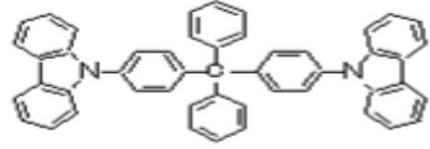
【 0 0 4 3 】

【化 1 2】

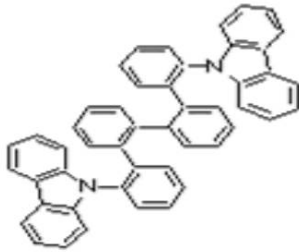
H-39



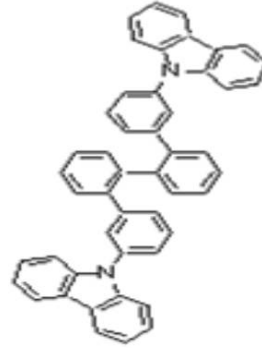
H-40



H-41

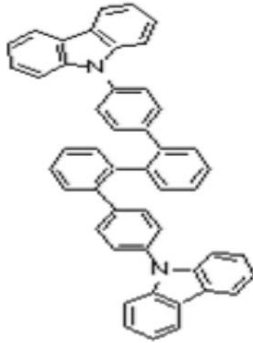


H-42

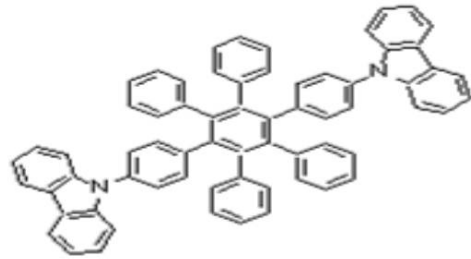


10

H-43

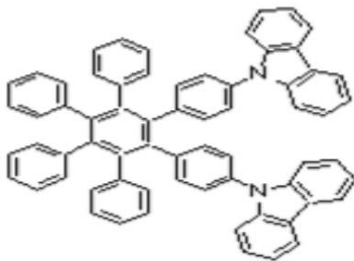


H-44

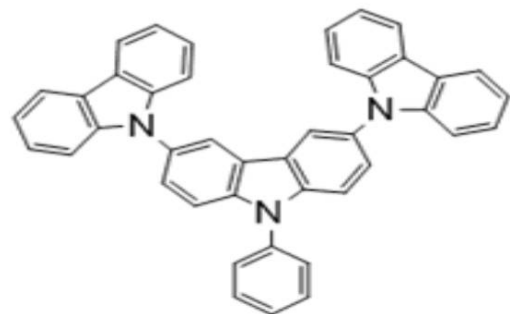


20

H-45



H-46



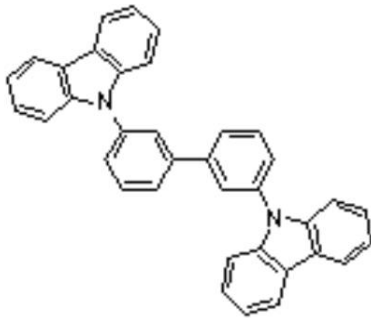
30

40

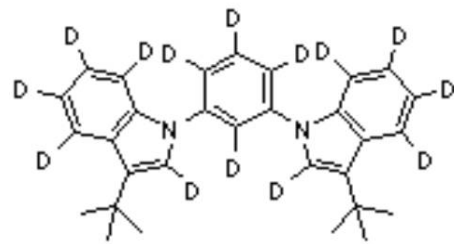
【 0 0 4 4 】

【化 1 3】

H-47

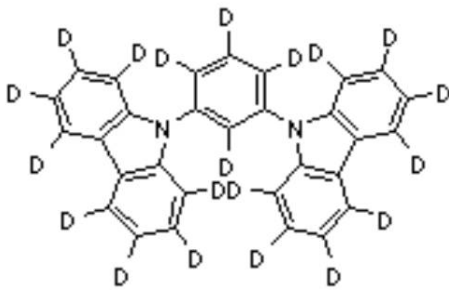


H-48

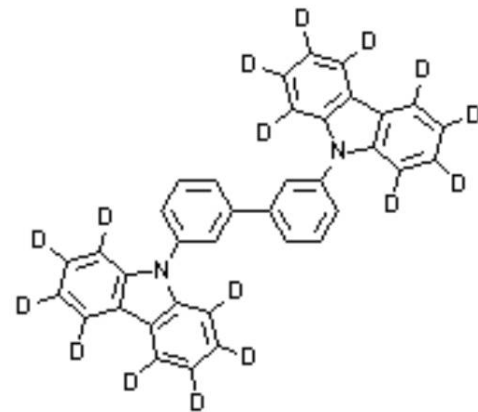


10

H-49



H-50



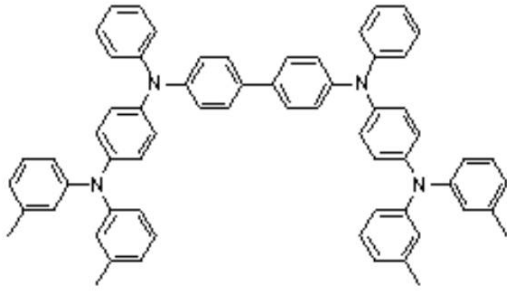
20

【 0 0 4 5 】

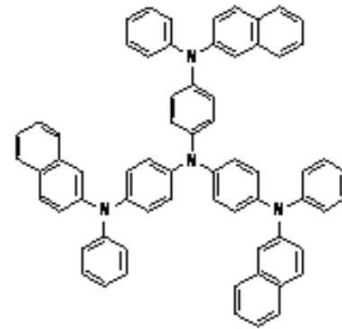
30

【化14】

H-51

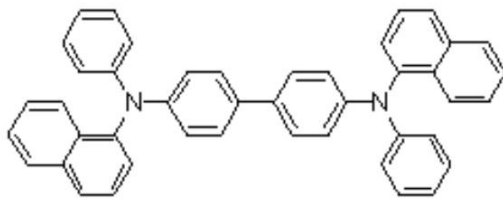


H-52

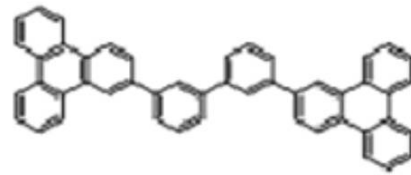


10

H-53

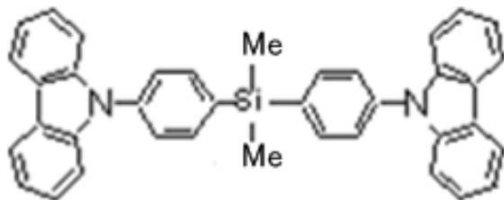


H-54



20

H-55



30

【0046】

- 発光材料 -

前記発光材料とは、前記構造式(1)で表されるイリジウム錯体化合物を除いた発光材料のことを意味する。

【0047】

前記発光材料としては、発光ピーク波長が、450nm~800nmが好ましく、460nm~750nmがより好ましく、470nm~700nmが特に好ましい。

前記発光ピーク波長が、450nm未満であると、前記構造式(1)で表されるイリジウム錯体化合物よりも短波長であることがあり、800nmを超えると、可視領域からはずれることがある。前記発光ピーク波長は、フォトルミネッセンス測定装置で測定することができる。なお、前記発光ピーク波長としては、会合発光による発光ピーク波長であってもよい。

40

【0048】

前記発光材料としては、発光ピーク波長が、450nm~800nmであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば遷移金属原子、ランタノイド原子を含む錯体などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記遷移金属原子としては、例えばルテニウム、ロジウム、パラジウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金などが挙げられる。これらの中でも、レニウ

50

ム、イリジウム、白金が好ましく、イリジウム、白金が特に好ましい。

【0049】

前記ランタノイド原子としては、例えば、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウムなどが挙げられる。これらの中でも、ネオジウム、ユーロピウム、ガドリニウムが特に好ましい。

前記錯体の配位子としては、例えば、G. Wilkinson 等著, Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press 社 1987 年発行、H. Yersin 著, 「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」 Springer-Verlag 社 1987 年発行、山本明夫著「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」裳華房社、1982 年発行等に記載の配位子などが挙げられる。

10

前記配位子としては、例えば、ハロゲン配位子、芳香族炭素環配位子、含窒素ヘテロ環配位子、ジケトン配位子、カルボン酸配位子、アルコラト配位子、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子などが挙げられる。これらの中でも、含窒素ヘテロ環配位子が特に好ましい。

前記ハロゲン配位子としては、例えば、塩素配位子などが挙げられる。

前記芳香族炭素環配位子としては、例えば、シクロペンタジエニルアニオン、ベンゼンアニオン、ナフチルアニオンなどが挙げられる。

前記含窒素ヘテロ環配位子としては、例えば、フェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ピピリジル、フェナントロリンなどが挙げられる。

20

前記ジケトン配位子としては、例えば、アセチルアセトンなどが挙げられる。

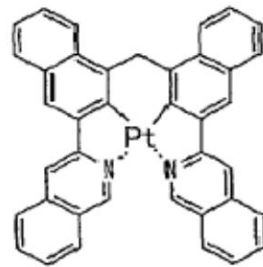
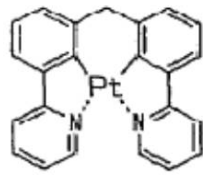
前記カルボン酸配位子としては、例えば、酢酸配位子などが挙げられる。

前記アルコラト配位子としては、例えば、フェノラト配位子などが挙げられる。

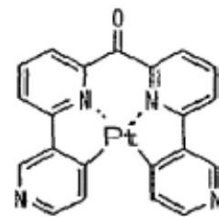
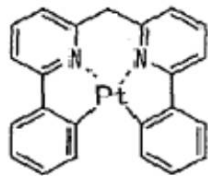
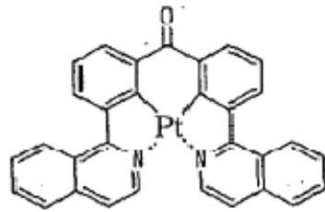
【0050】

前記錯体は、化合物中に遷移金属原子を 1 つ有してもよいし、また、2 つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。異種の金属原子を同時に含有していてもよい。これらの中でも、発光材料としては、例えば下記のもものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

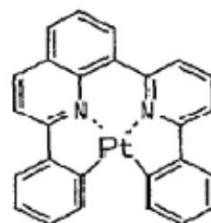
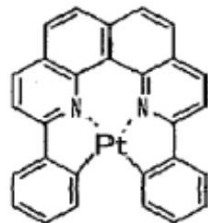
【化 1 5】



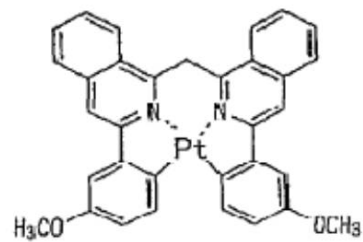
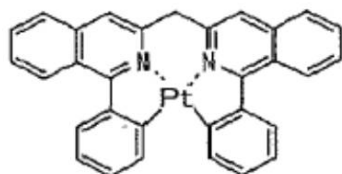
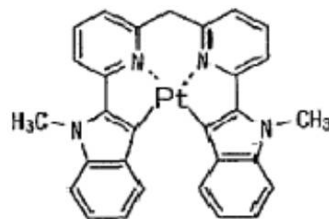
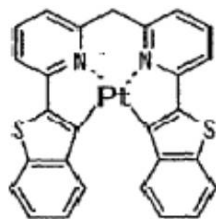
10



20

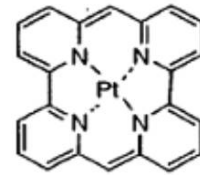
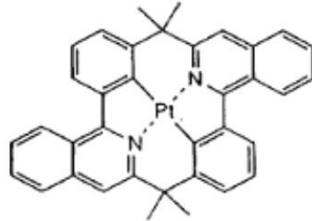
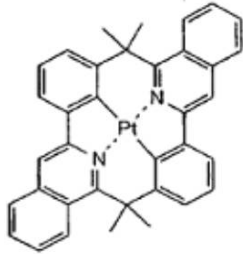
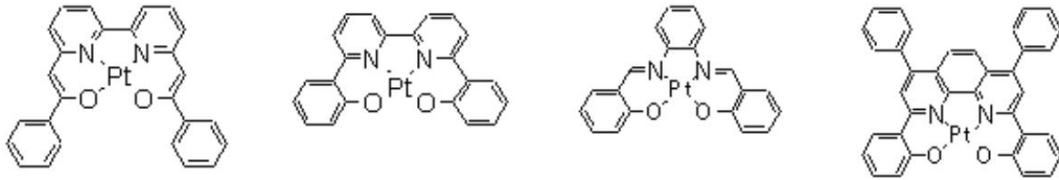


30

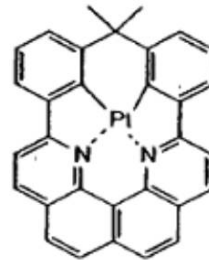
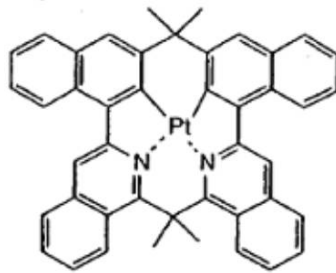
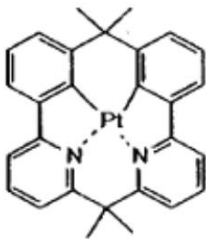


40

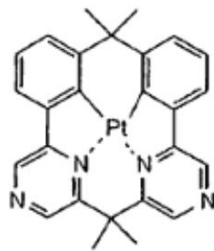
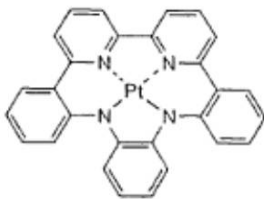
【化 1 6】



10

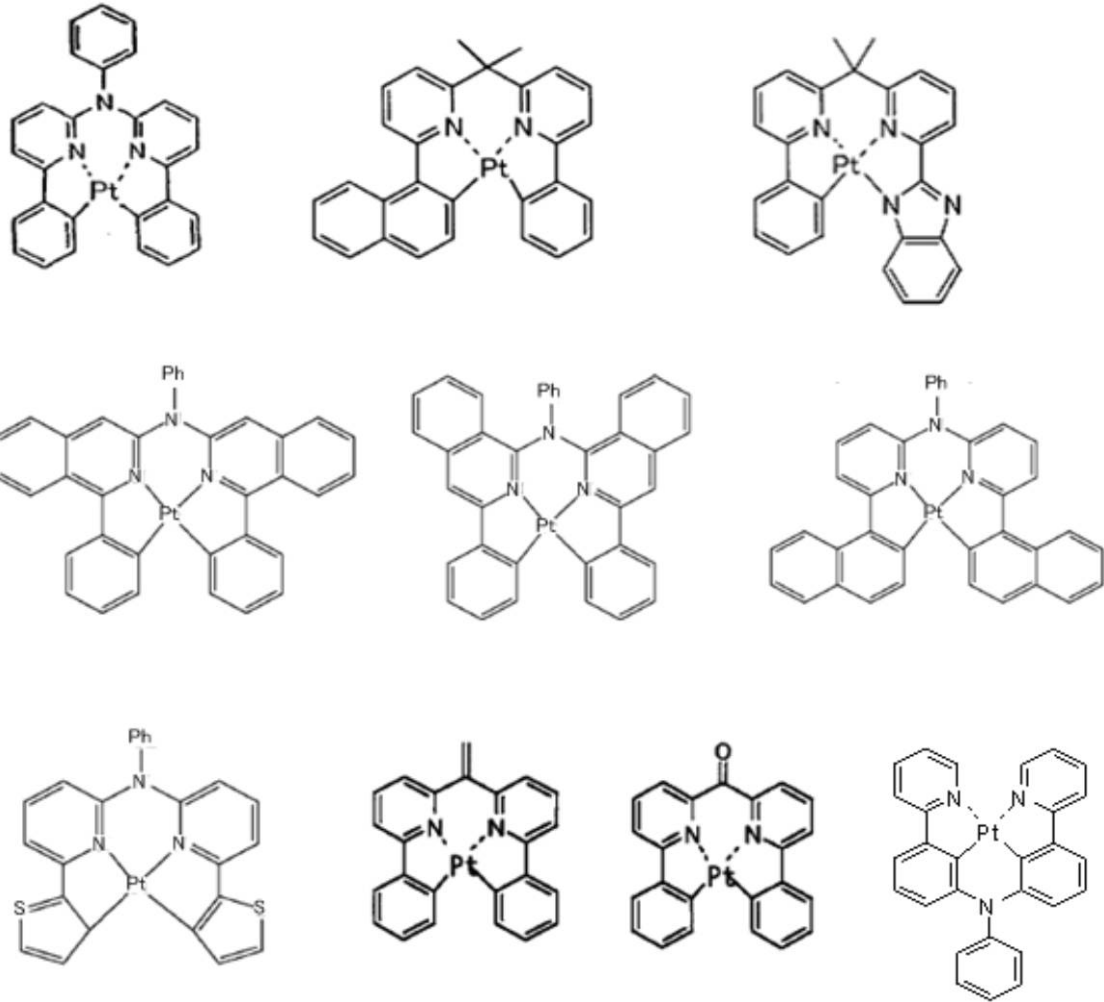


20



30

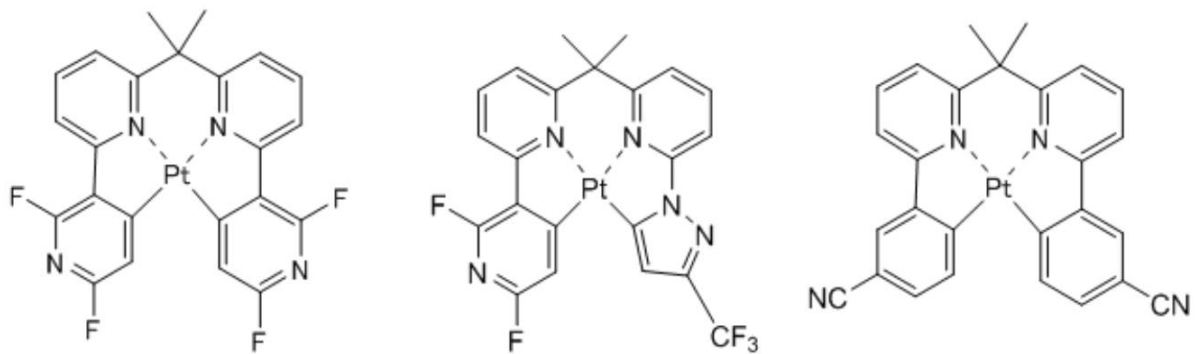
【化17】



10

20

【化18】



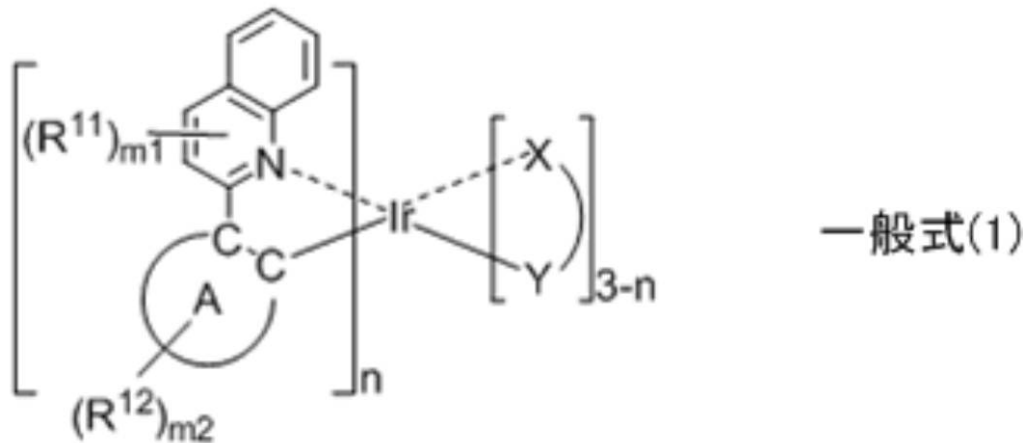
30

【0051】

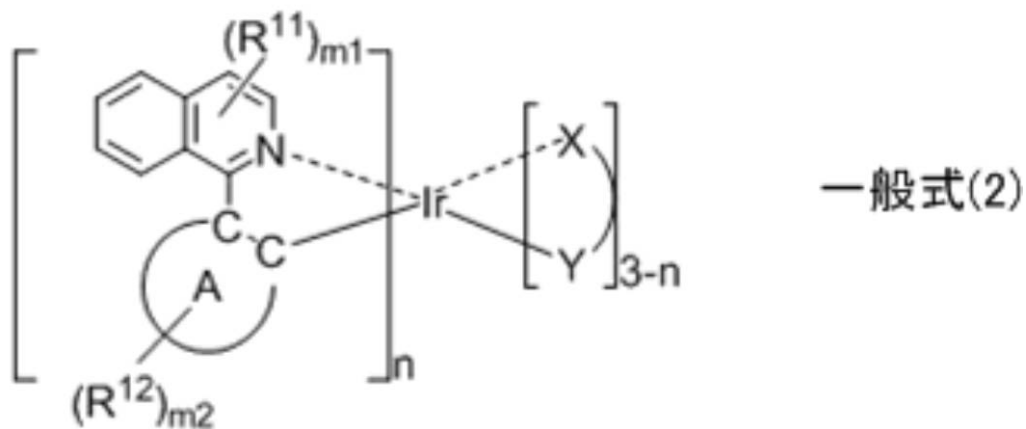
前記イリジウムを含む錯体である発光材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下記一般式(1)、(2)及び(3)のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

40

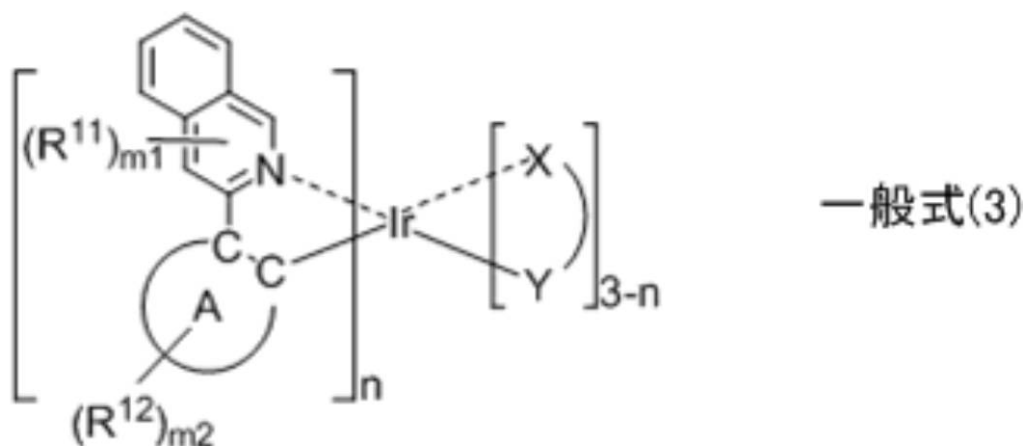
【化 19】



10



20



30

40

ただし、前記一般式(1)、(2)及び(3)中、 n は、1～3の整数を表す。 $X - Y$ は、二座配位子を表す。環Aは、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでもよい環構造を表す。 R^{11} は、置換基を表し、 m_1 は、0～6の整数を表す。 m_1 が2以上の場合には隣接する R^{11} どうしが結合して窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでもよい環を形成してもよく、該環は更に置換基により置換されていてもよい。 R^{12} は、置換基を表し、 m_2 は、0～4の整数を表す。 m_2 が2以上の場合には隣接する R^{12} どうしが結合して窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んで

50

いてもよい環を形成してもよく、該環は更に置換基により置換されていてもよい。なお、 R^{11} と R^{12} とが結合して窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでいてもよい環を形成してもよく、該環は更に置換基により置換されていてもよい。

【0052】

前記環Aは、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれかを含んでいてもよい環構造を表し、5員環、6員環などが好適に挙げられる。該環は置換基で置換されていてもよい。

【0053】

X-Yは、二座配位子を表し、二座のモノアニオン性配位子などが好適に挙げられる。

前記二座のモノアニオン性配位子としては、例えば、ピコリナート(pic)、アセチルアセトナート(acac)、ジピバロイルメタナート(t-ブチルacac)などが挙げられる。

10

上記以外の配位子としては、例えば、Lamanskyらの国際公開第2002/15645号パンフレットの89頁~91頁に記載の配位子が挙げられる。

【0054】

前記 R^{11} 及び R^{12} における置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子、硫黄原子を含んでいてもよいアリール基、窒素原子、硫黄原子を含んでいてもよいアリールオキシ基を表し、これらは更に置換されていてもよい。

前記 R^{11} 及び R^{12} は、互いに隣接するものどうしで結合して、窒素原子、硫黄原子、酸素原子を含んでいてもよい環を形成してもよく、5員環、6員環などが好適に挙げられる。該環は更に置換基で置換されていてもよい。

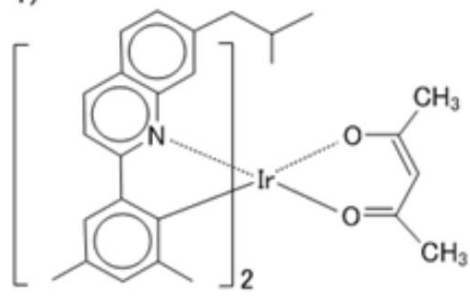
20

【0055】

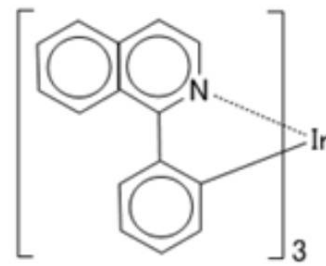
前記一般式(1)、(2)、及び(3)のいずれかで表される具体的化合物としては、例えば下記のもの挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【化 2 0】

(I-1)

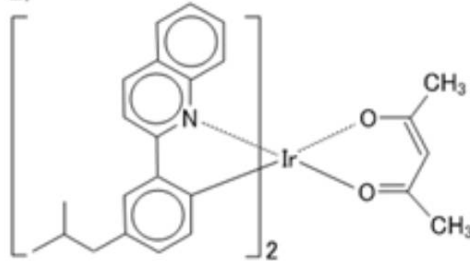


(I-5)

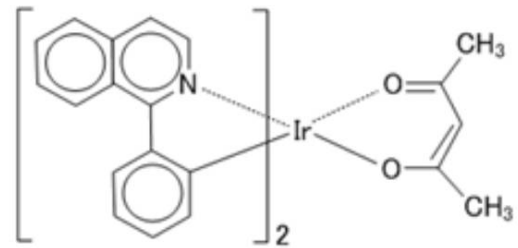


10

(I-2)

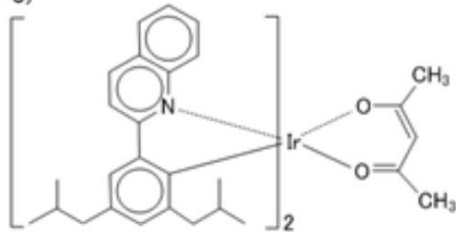


(I-6)

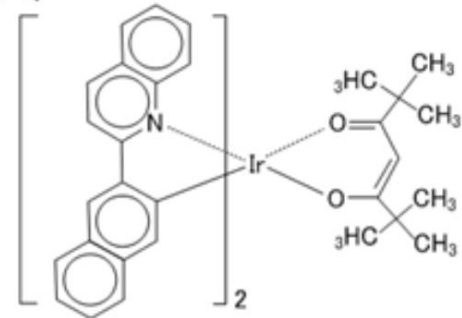


20

(I-3)

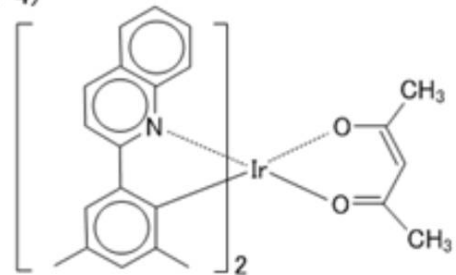


(I-7)



30

(I-4)

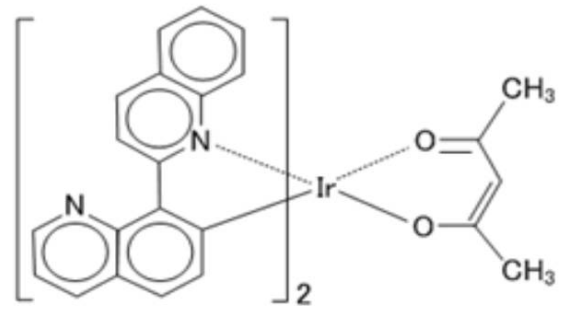


【化 2 1】

(I-8)

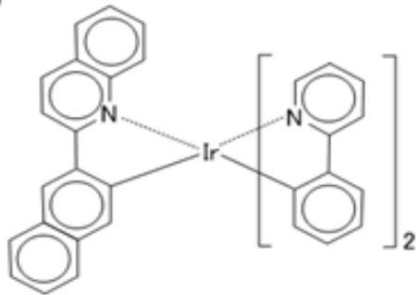


(I-12)

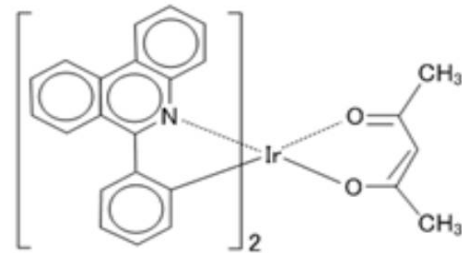


10

(I-9)

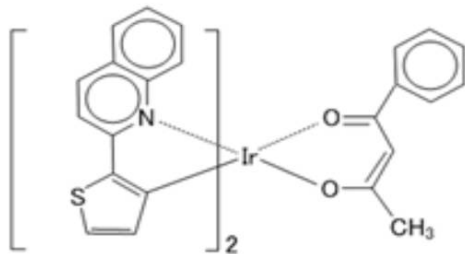


(I-13)

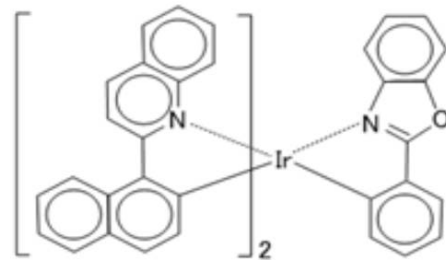


20

(I-10)

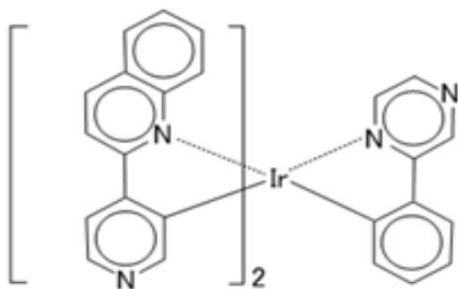


(I-14)

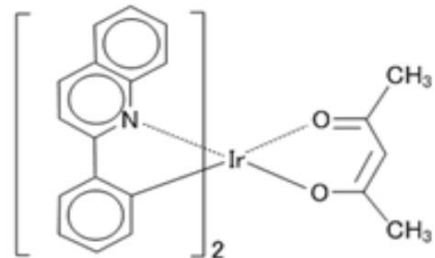


30

(I-11)



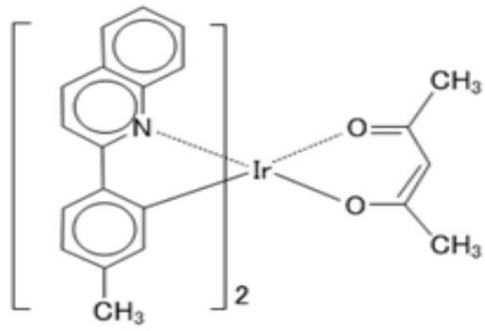
(I-15)



40

【化 2 2】

(I-16)

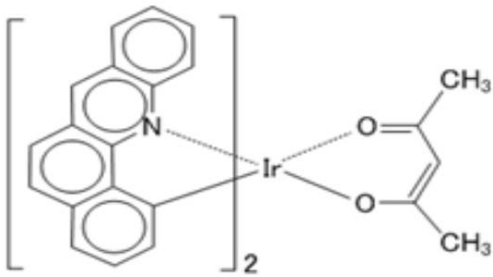


(I-20)



10

(I-17)

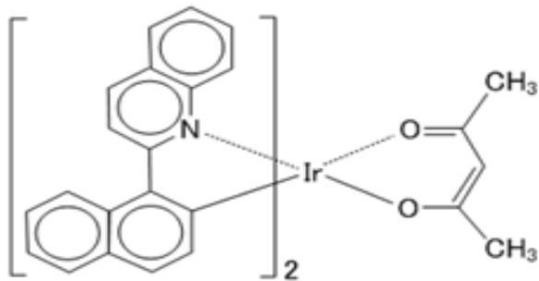


(I-21)

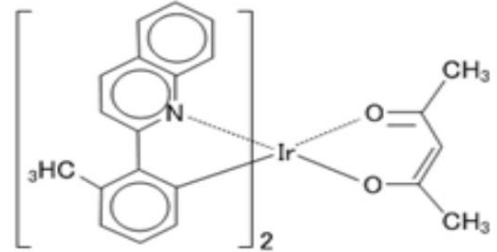


20

(I-18)

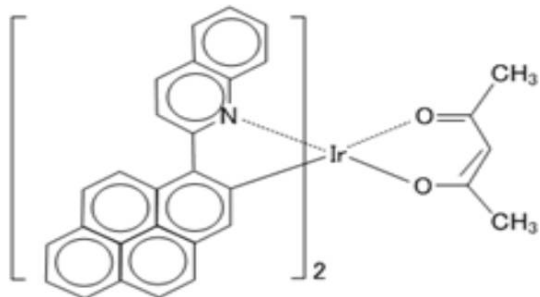


(I-22)

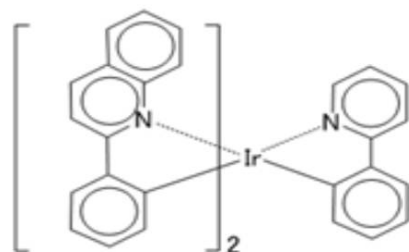


30

(I-19)



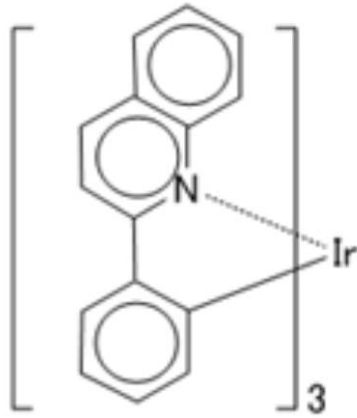
(I-23)



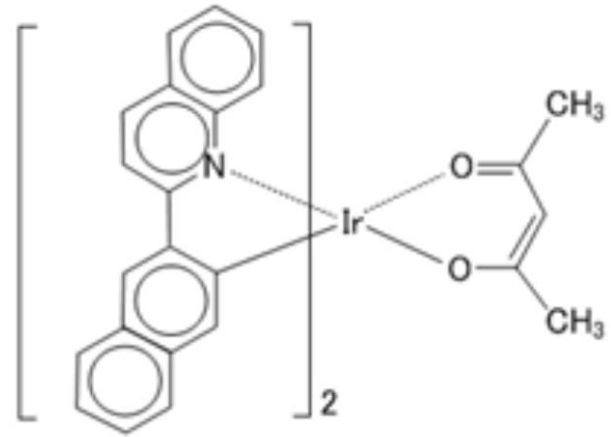
40

【化 2 3】

(I-24)

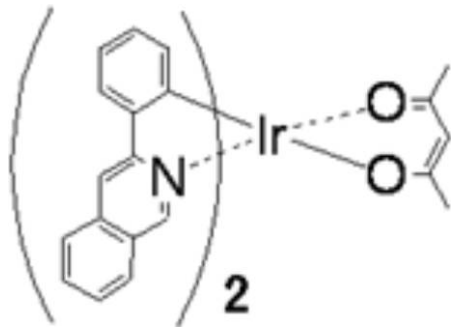


(I-26)



10

(I-25)



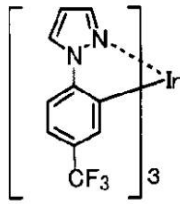
20

【 0 0 5 6 】

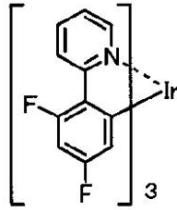
前記発光材料のその他の例としては、以下のような化合物が挙げられる。

【化 2 4】

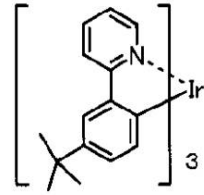
D-1



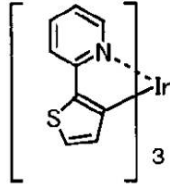
D-2



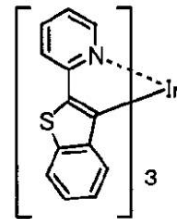
D-3



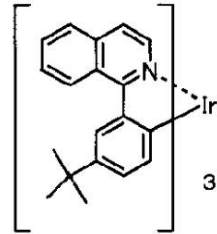
D-4



D-5

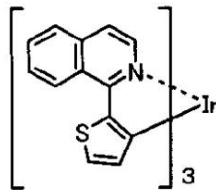


D-6

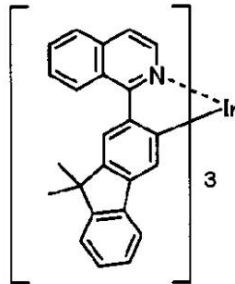


10

D-7



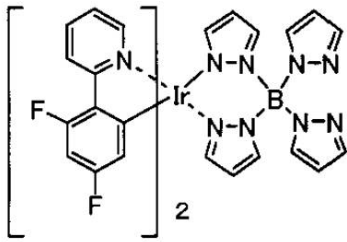
D-8



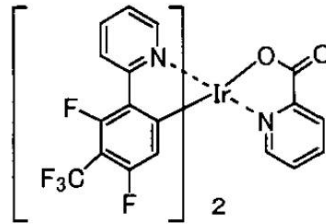
20

【化 2 5】

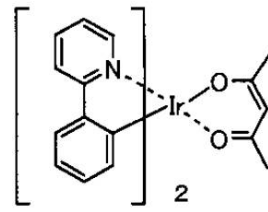
D-9



D-10

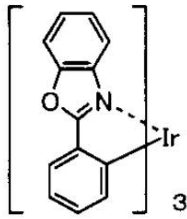


D-11

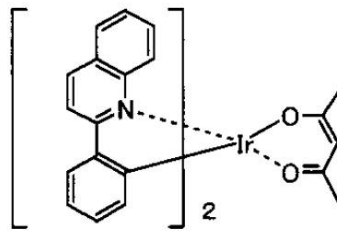


10

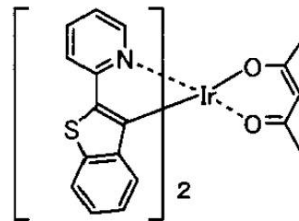
D-12



D-13

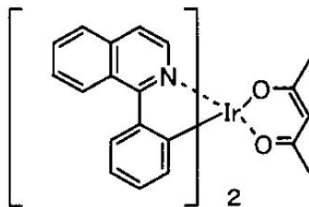


D-14

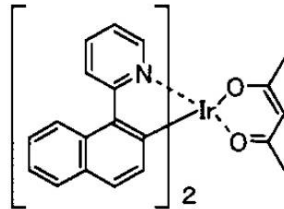


20

D-15



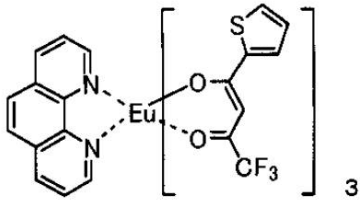
D-16



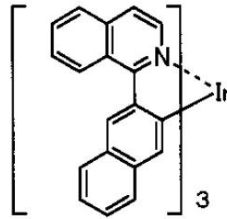
30

【化 2 6】

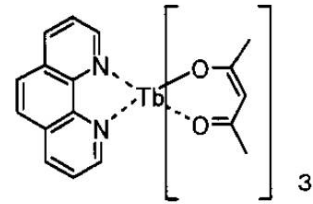
D-17



D-18

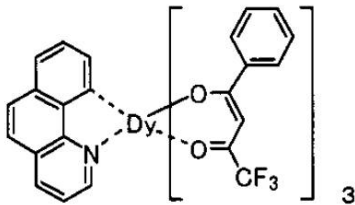


D-19

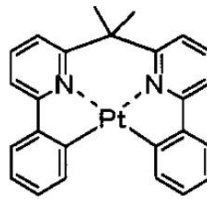


10

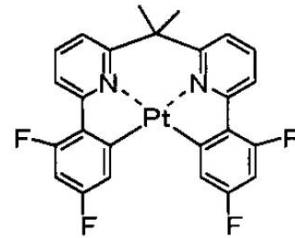
D-20



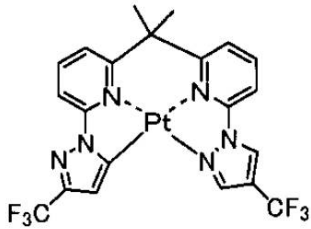
D-21



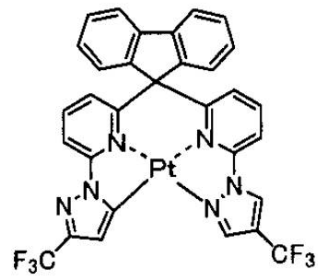
D-22



D-23



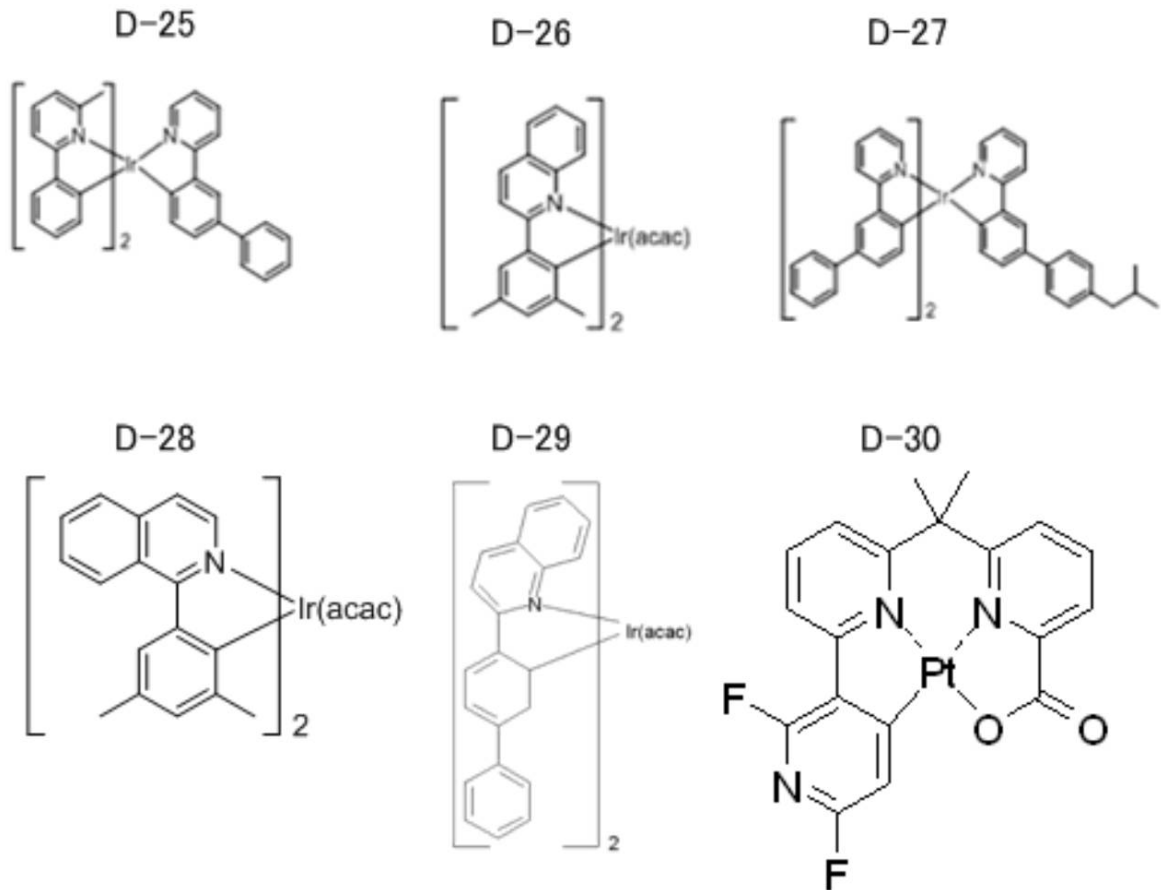
D-24



20

30

【化 27】



10

20

【0057】

前記発光材料の含有量（濃度）としては、前記発光層の質量における含有量が、0.01質量%～60質量%が好ましく、0.05質量%～50質量%がより好ましく、0.1質量%～40質量%が特に好ましい。

30

前記含有量が、0.01質量%未満であると、十分に発光していないため白色とすることができないことがあり、60質量%を超えると、濃度消光が起こることがある。

【0058】

前記発光層の厚みとしては、1nm～100nmが好ましく、3nm～50nmがより好ましく、10nm～30nmが特に好ましい。

前記厚みが、1nm未満であると、発光層として形成されず劣化が著しいことがあり、100nmを超えると、電圧が極端に上昇することがある。前記厚みは、分光光度計で測定することができる。

【0059】

前記発光層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば抵抗加熱蒸着、真空蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などの方法が挙げられる。

40

【0060】

<陽極>

前記陽極としては、前記発光層に正孔を供給する電極としての機能を有していれば特に制限されない。本発明の白色有機電界発光素子の性質上、前記陽極及び前記陰極のうち少なくとも一方は透明であることが好ましい。

前記陽極としては、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、白色有機電界発光素子の用途、目的に応じて公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

50

前記陽極を構成する材料としては、例えば、導電性金属酸化物、金属、これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、無機導電性物質、有機導電性材料、これらとITOとの積層物などが挙げられる。

前記導電性金属酸化物としては、例えば、アンチモン、フッ素等をドーピングした酸化錫(A TO、F TO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(I TO)、酸化亜鉛インジウム(I ZO)などが挙げられる。

前記金属としては、例えば、金、銀、クロム、ニッケルなどが挙げられる。

前記無機導電性物質としては、例えば、ヨウ化銅、硫化銅などが挙げられる。

前記有機導電性材料としては、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどが挙げられる。

10

【0061】

前記陽極の形成方法としては、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができ、例えば、湿式方式、化学的方式、物理的方式などが挙げられる。

前記湿式方式としては、例えば、印刷方式、コーティング方式などが挙げられる。

前記化学的方式としては、例えば、CVD、プラズマCVD法などが挙げられる。

前記物理的方式としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などが挙げられる。

【0062】

なお、前記陽極を形成する際にパターニングを行う場合は、フォトリソグラフィ等による化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザー等による物理的エッチングによって行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

20

【0063】

前記陽極の厚みとしては、特に制限はなく、材料により適宜選択可能であるが、10 nm ~ 5 μmが好ましく、50 nm ~ 10 μmがより好ましい。前記厚みは、触針式段差計で測定することができる。

【0064】

前記陽極の抵抗値としては、発光層などに確実に正孔を供給するために、 10^3 / 以下が好ましく、 10^2 / 以下がより好ましい。

【0065】

30

<陰極>

前記陰極としては、前記発光層に電子を注入する電極としての機能を有していれば特に制限されない。

前記陰極としては、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、有機電界発光素子の用途、目的に応じて公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

前記陰極を構成する材料としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、その他の金属、これらの金属の合金などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2種以上を好適に併用することが好ましい。

前記アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウムなどが挙げられる。

40

前記アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウムなどが挙げられる。

前記その他の材料としては、例えば、金、銀、鉛、アルミニウムなどが挙げられる。

前記希土類金属としては、例えば、インジウム、イッテルビウムなどが挙げられる。

前記合金としては、例えば、ナトリウム - カリウム合金、リチウム - アルミニウム合金、マグネシウム - 銀合金などが挙げられる。

これらの中でも、電子注入性の点で、アルカリ金属、アルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを含有する材料が特に好ましい。前記アルミニウムを含有する材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと0.01質量% ~ 10質量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金若しくはこれらの混合物(例えば、リチウム - アルミニウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金など)を意味する。

50

【0066】

前記陰極の形成方法としては、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができ、例えば、湿式方式、化学的方式、物理的方式などが挙げられる。

前記湿式方式としては、例えば、印刷方式、コーティング方式などが挙げられる。

前記化学的方式としては、例えば、CVD、プラズマCVD法などが挙げられる。

前記物理的方式としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などが挙げられる。

【0067】

なお、前記陰極を形成する際にパターニングを行う場合は、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタなどをして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

10

【0068】

前記陰極の厚みとしては、10nm～1,000nmが好ましく、20nm～500nmがより好ましく、50nm～100nmが特に好ましい。

前記厚みが、10nm未満であると、酸化して劣化することがあり、1,000nmを超えると、成膜時に放射熱を得ることで劣化することがある。前記厚みは、触針式段差計で測定することができる。

【0069】

<その他の層>

20

本発明の白色有機電界発光素子としては、前記その他の層としては、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層、基板などが挙げられる。

【0070】

- 正孔注入層、正孔輸送層 -

前記正孔注入層及び正孔輸送層は、陽極又は陽極側から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。該正孔注入層及び正孔輸送層は、単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

これらの層に用いられる正孔注入材料、又は正孔輸送材料としては、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよく、また、無機化合物であってもよい。

前記正孔注入材料及び正孔輸送材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ピロール誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、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、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、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、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリジン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、チオフェン誘導体、有機シラン誘導体、カーボン、三酸化モリブデンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

【0071】

40

前記正孔注入層及び正孔輸送層としては、電子受容性ドーパントを含有させることができる。

前記電子受容性ドーパントとしては、電子受容性で有機化合物を酸化する性質を有すれば、無機化合物であってもよく、有機化合物であってもよい。

前記無機化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ハロゲン化金属、金属酸化物などが挙げられる。

前記ハロゲン化金属としては、例えば、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、五塩化アンチモンなどが挙げられる。

前記金属酸化物としては、例えば、五酸化バナジウム、三酸化モリブデンなどが挙げられる。

50

前記有機化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば置換基としてニトロ基、ハロゲン、シアノ基、トリフルオロメチル基等を有する化合物、キノン系化合物、酸無水物系化合物、フラレーンなどが挙げられる。

これらの電子受容性ドーパントは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0072】

前記電子受容性ドーパントの使用量としては、材料の種類によって異なるが、正孔輸送材料又は正孔注入材料に対して0.01質量%～50質量%が好ましく、0.05質量%～50質量%がより好ましく、0.1質量%～30質量%が特に好ましい。

【0073】

前記正孔注入層及び正孔輸送層の厚みとしては、1nm～500nmが好ましく、5nm～200nmがより好ましく、10nm～100nmが特に好ましい。

【0074】

- 電子輸送層 -

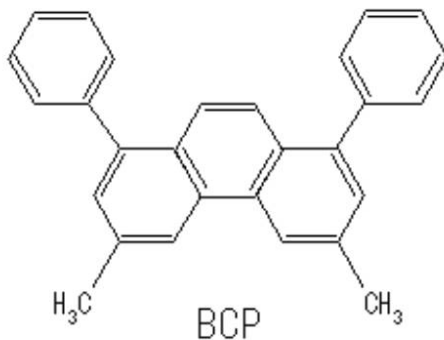
前記電子輸送層は、陰極又は陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層であり、上述したように、前記電子輸送層の三重項エネルギーは、陰極側隣接層の三重項エネルギーよりも大きいことが好ましい。

【0075】

前記電子輸送層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、キノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体などが挙げられる。

前記キノリン誘導体としては、例えば、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(バソクプロイン; BCP)、BCPにLiをドーブしたものの、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq)などの8-キノリノール又はその誘導体を配位子とする有機金属錯体、BALq(ビス-(2-メチル-8-キノリノラト)-4-(フェニル-フェノラト)-アルミニウム(III))などが挙げられる。これらの中でも、BCPにLiをドーブしたものの、BALqが特に好ましい。

【化28】



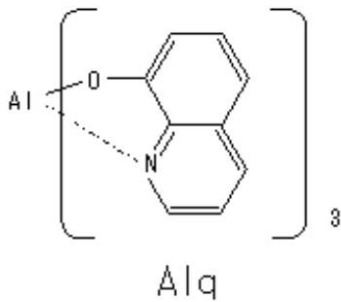
10

20

30

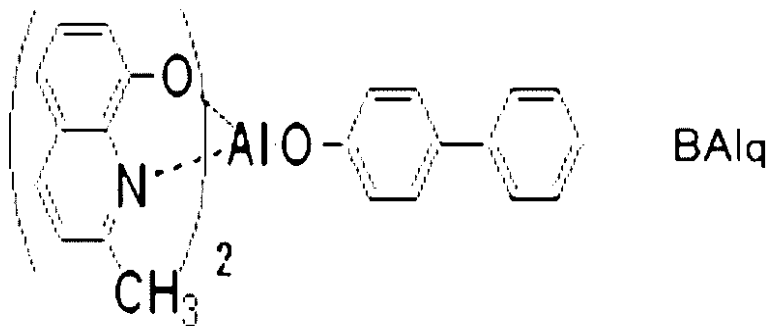
40

【化 2 9】



10

【化 3 0】



20

【 0 0 7 6】

前記電子輸送層の形成方法としては、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（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（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

【 0 0 7 7】

前記電子輸送層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、1 nm ~ 500 nmが好ましく、10 nm ~ 50 nmがより好ましい。

前記電子輸送層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

【 0 0 7 8】

- 電子注入層 -

前記電子注入層は、陰極又は陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。

前記電子注入層は、1種又は2種以上の材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

前記電子注入層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、0.1 nm ~ 200 nmが好ましく、0.2 nm ~ 100 nmがより好ましく、0.5 nm ~ 50 nmが特に好ましい。

【 0 0 7 9】

- 基板 -

本発明の白色有機電界発光素子としては、前記基板上に設けられていることが好ましく、陽極と基板とが直接接する形で設けられていてもよいし、中間層を介在する形で設けられていてもよい。

前記基板の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、無機材料、有機材料などが挙げられる。

前記無機材料としては、例えば、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）、無アルカリ

50

ガラス、ソーダライムガラスなどが挙げられる。

前記有機材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレンなどが挙げられる。

【0080】

前記基板の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、基板の形状としては、板状であることが好ましい。

前記基板の構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、2以上の部材で形成されていてもよい。前記基板は透明でも不透明でもよく、透明な場合は無色透明でも有色透明でもよい。

【0081】

前記基板には、その表面又は裏面に透湿防止層（ガスバリア層）を設けることができる。

前記透湿防止層（ガスバリア層）の材料としては、例えば、窒化珪素、酸化珪素等の無機物などが挙げられる。

前記透湿防止層（ガスバリア層）は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。

【0082】

- 電子ブロック層 -

前記電子ブロック層は、陰極側から発光層に輸送された電子が陽極側に通り抜けることを防止する機能を有する層であり、通常、発光層と陽極側で隣接する有機化合物層として設けられる。

前記電子ブロック層を構成する化合物としては、例えば前述の正孔輸送性ホスト材料として挙げたものが利用できる。また、前記電子ブロック層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

前記電子ブロック層の形成方法としては、特に制限はなく、公知の方法に従って形成することができるが、例えば、蒸着法、スパッタ法等の乾式製膜法、湿式塗布法、転写法、印刷法、インクジェット方式などにより好適に形成することができる。

前記電子ブロック層の厚みとしては、1 nm ~ 200 nmが好ましく、1 nm ~ 50 nmがより好ましく、3 nm ~ 10 nmが特に好ましい。

【0083】

- 保護層 -

本発明の白色有機電界発光素子は、保護層によって全体が保護されていてもよい。

前記保護層に含まれる材料としては、水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂、SiN_x、SiN_xO_y、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質などが挙げられる。

【0084】

前記保護層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。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、MBE（分子線

10

20

30

40

50

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(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法、転写法などが挙げられる。

【0085】

- 封止容器 -

本発明の白色有機電界発光素子としては、封止容器を用いて全体が封止されていてもよい。更に、前記封止容器と白色有機電界発光素子の間の空間には、水分吸収剤又は不活性液体を封入してもよい。

前記水分吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化燐、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウムなどが挙げられる。

前記不活性液体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばパラフィン類、流動パラフィン類、フッ素系溶剤、塩素系溶剤、シリコンオイル類などが挙げられる。

【0086】

- 樹脂封止層 -

本発明の白色有機電界発光素子としては、大気からの酸素や水分による素子性能劣化を樹脂封止層により封止することで抑制するようにしてもよい。

前記樹脂封止層の樹脂素材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、ゴム系樹脂、エステル系樹脂などが挙げられる。これらの中でも、水分防止機能の点からエポキシ樹脂が特に好ましい。前記エポキシ樹脂の中でも熱硬化型エポキシ樹脂、又は光硬化型エポキシ樹脂が好ましい。

【0087】

前記樹脂封止層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、樹脂溶液を塗布する方法、樹脂シートを圧着又は熱圧着する方法、蒸着やスパッタリング等により乾式重合する方法などが挙げられる。

【0088】

(白色有機電界発光素子の層構成)

図1は、本発明の白色有機電界発光素子の層構成の一例を示す概略図である。白色有機電界発光素子10としては、基板1上に形成された陽極2と、正孔注入層3と、正孔輸送層4と、発光層5と、電子輸送層6と、電子注入層7と、陰極8とをこの順に積層してなる。なお、陽極2と陰極8とは電源を介して互いに接続されている。

【実施例】

【0089】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。但し、実施例2及び7を参考例に読み替える。

【0090】

(実施例1)

<白色有機電界発光素子の作製>

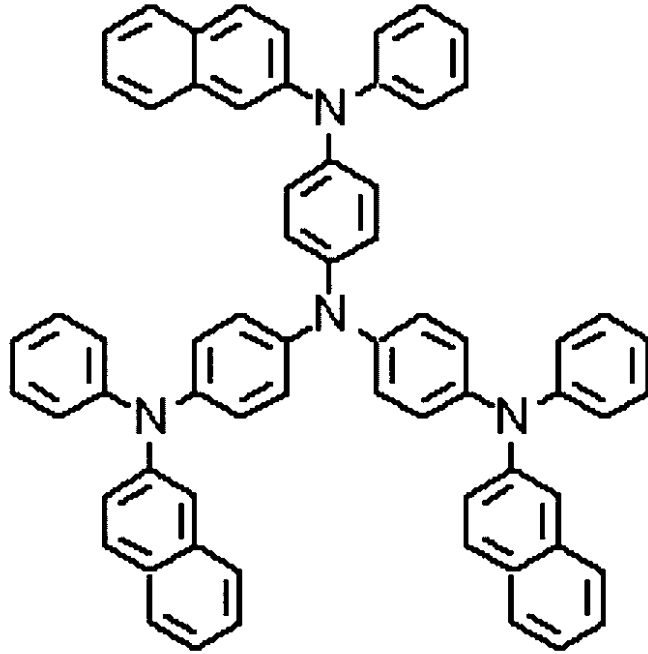
厚み0.5mm、2.5cm角のガラス基板を洗浄容器に入れ、2-プロパノール中で超音波洗浄した後、30分間UV-オゾン処理を行った。このガラス基板上に真空蒸着装置(ALS社製E-200)を用いて真空蒸着法にて以下の各層を蒸着した。なお、以下の実施例及び比較例における真空蒸着法は、全て同条件で行い、蒸着速度は、特に断りのない場合は0.2nm/秒である。蒸着速度は水晶振動子を用いて測定した。また、蒸着温度は、20であり、圧力は、 1×10^{-4} Paである。また、以下の各層の厚みは水晶振動子を用いて測定した。

【0091】

まず、ガラス基板上に、陽極としてITO (Indium Tin Oxide) を厚み100nmにスパッタして設けた。

陽極 (ITO) 上に、下記構造式で表される4,4',4"-トリス(N,N-(2-ナフチル)-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)に、下記構造式で表されるF4-TCNQを0.3質量%ドープした正孔注入層を厚みが120nmになるように真空蒸着することにより形成した。

【化31】

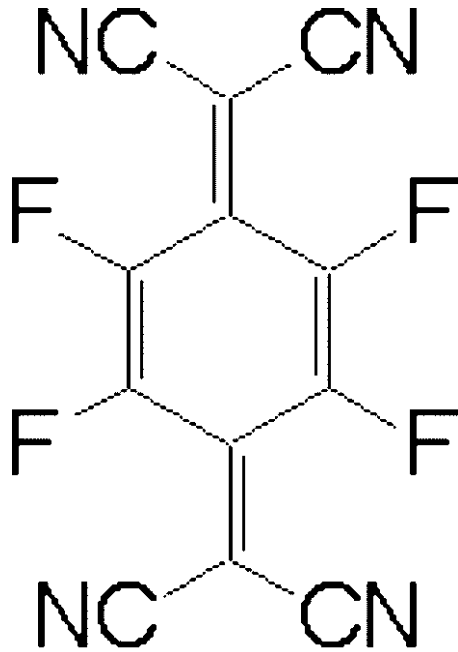


2-TNATA

10

20

【化 3 2】



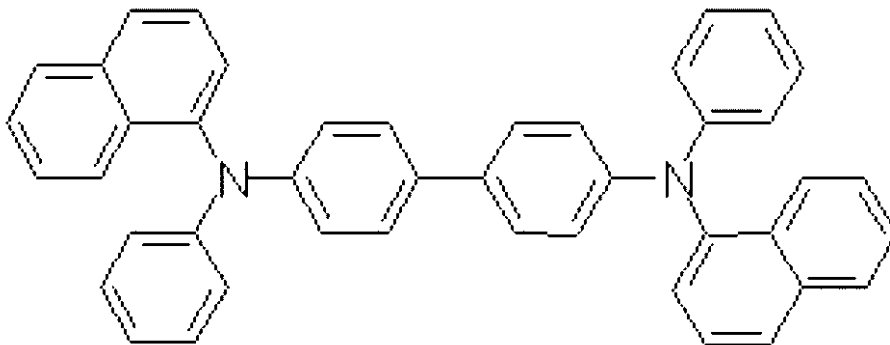
10

20

F4-TCNQ

次に、正孔注入層上に、正孔輸送層として下記構造式で表されるNPD (N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン)を厚みが7 nmとなるように真空蒸着することにより形成した。

【化 3 3】



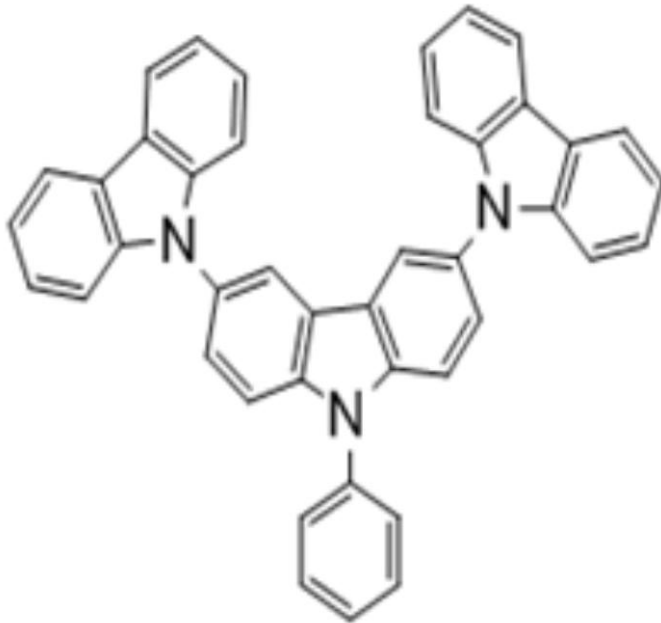
30

40

NPD

正孔輸送層上に、電子ブロック層として下記構造式で表される化合物Aを厚みが3 nmとなるように真空蒸着することにより形成した。

【化 3 4】



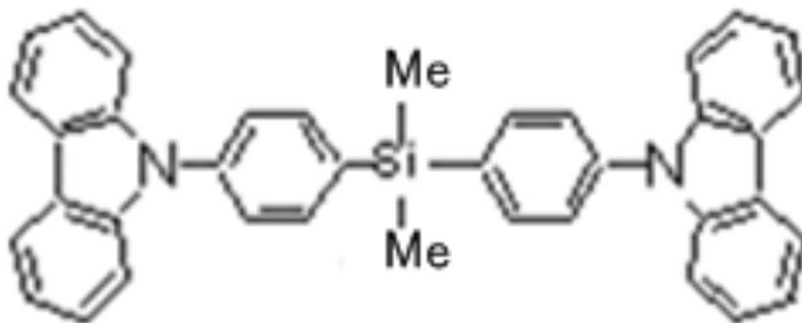
化合物A

10

ホスト材料である下記構造式で表される化合物 B を 94.8 質量%と、該化合物 B に対して下記構造式で表されるイリジウム錯体化合物 A を 5 質量%、下記構造式で表される緑色に発光する発光材料 A を 0.1 質量%、及び下記構造式で表される赤色に発光する発光材料 B を 0.1 質量%ドープした発光層を厚みが 30 nm となるように真空蒸着することにより形成した。イリジウム錯体化合物 A、発光材料 A 及び発光材料 B の発光ピーク波長を分光放射輝度計で測定したところ、イリジウム錯体化合物 A の発光ピーク波長は、443 nm であり、発光材料 A の発光ピーク波長は、530 nm であり、発光材料 B の発光ピーク波長は、622 nm であった。

20

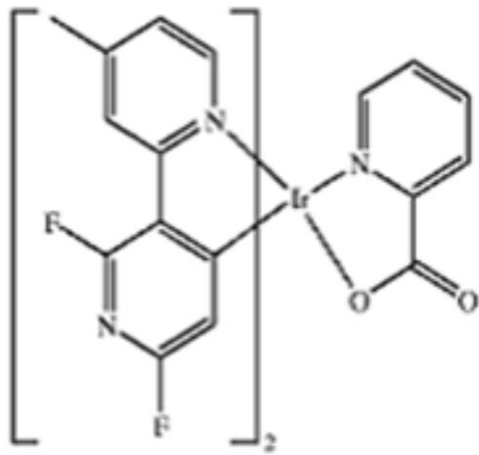
【化 3 5】



化合物B

30

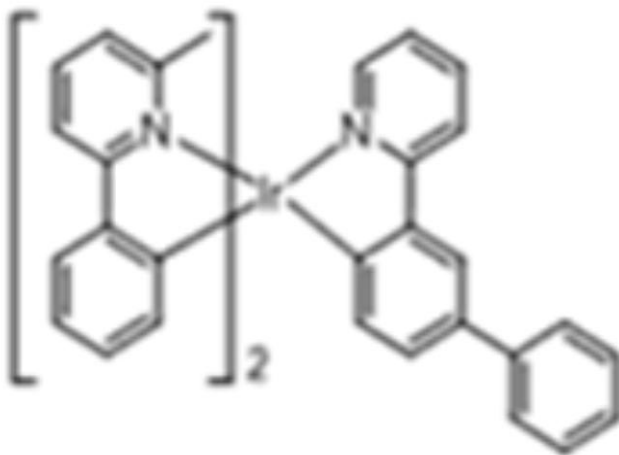
【化 3 6】



イリジウム錯体化合物A

10

【化 3 7】

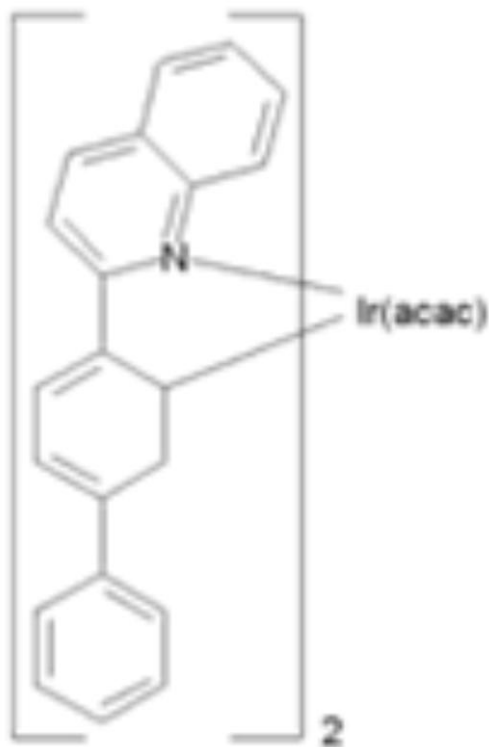


発光材料A

20

30

【化 3 8】



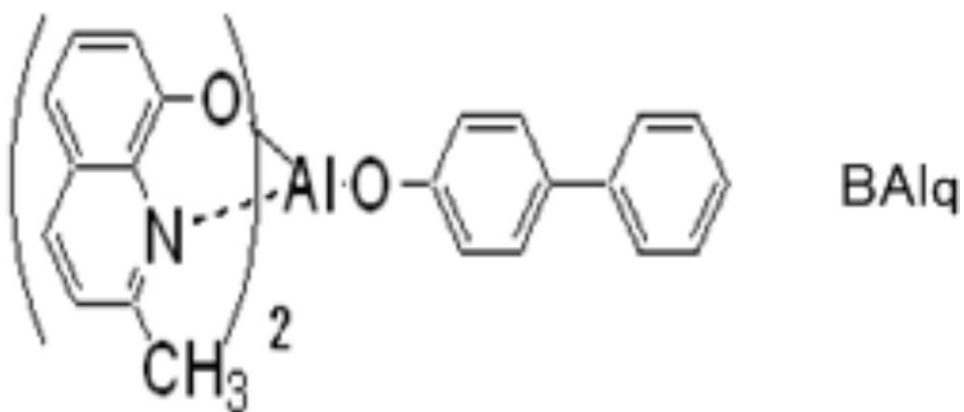
発光材料B

10

20

次に、発光層上に、電子輸送層として下記構造式で表される BAlq (ビス - (2 - メチル - 8 - キノリノラト) - 4 - (フェニル - フェノラト) - アルミニウム (I I I)) を、厚みが 3 0 n m となるように真空蒸着することにより形成した。

【化 3 9】



30

40

電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム (L i F) を、厚みが 1 n m となるように真空蒸着することにより形成した。

次に、電子注入層上に、陰極としてパターンニングしたマスク (発光領域が 2 m m × 2 m m となるマスク) を設置し、金属アルミニウムを厚み 1 0 0 n m となるように真空蒸着することにより形成した。

以上により作製した積層体を、アルゴンガスで置換したグローブボックス内に入れ、ステンレス製の封止缶、及び紫外線硬化型の接着剤 (X N R 5 5 1 6 H V 、長瀬チバ株式会社製) を用いて封止した。以上により、実施例 1 の白色有機電界発光素子を作製した。

【 0 0 9 2】

50

(評価)

作製した実施例 1 の白色有機電界発光素子の駆動電圧、外部量子効率、及び純白色からの色度のずれ (色度) を以下のように評価した。

【0093】

< 駆動電圧 >

K E I T H L E Y 社製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流電流通電時の電圧を計測した。

【0094】

< 外部量子効率 (EQE) の測定 >

K E I T H L E Y 社製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流電流を実施例 1 の白色有機電界発光素子に印加し、発光させた。発光時の輝度をトプコン社製輝度計 B M - 8 を用いて測定した。発光スペクトルと発光波長は、島津製作所製の発光スペクトル測定システム (E L S 1 5 0 0) を用いて測定した。これらの数値をもとに、外部量子効率を輝度換算法により算出した。

【0095】

< 純白色からの色度ずれ (色度) >

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流定電圧を実施例 1 の白色有機電界発光素子に印加して発光させた。発光スペクトルを島津製作所製の発光スペクトル測定システム (E L S 1 5 0 0) で測定し、得られたスペクトルから C I E 表色系を用い x 値と y 値を算出した。

純白色からの色度のずれ (色度) は、純白色 ($x = 0.33$, $y = 0.33$) からの x 値、y 値のずれ量 (x , y) より $\text{色度} = (y^2 + x^2)^{0.5}$ を算出した。

【0096】

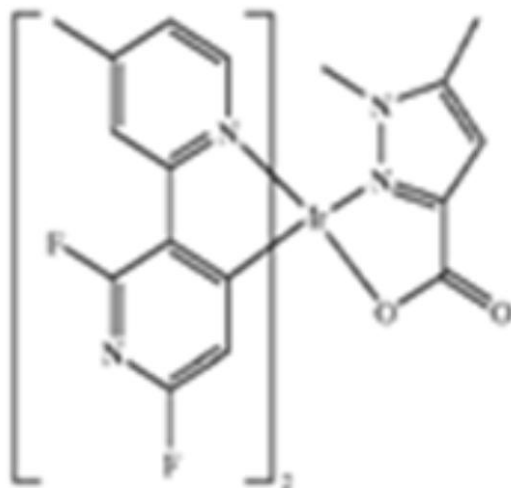
(実施例 2)

< 白色有機電界発光素子の作製 >

実施例 1 において、イリジウム錯体化合物 A を下記構造式で表されるイリジウム錯体化合物 B に代えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 の白色有機電界発光素子を作製した。イリジウム錯体化合物 B の発光ピーク波長を発光スペクトル測定システムで測定したところ、620 nm であった。

実施例 1 と同様に、作製した白色有機電界発光素子の駆動電圧、外部量子効率、純白色からの色度のずれ (色度) を評価した。

【化 40】



イリジウム錯体化合物 B

【0097】

(実施例 3)

< 白色有機電界発光素子の作製 >

実施例 1 において、発光層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 の白色有機電界発光素子を作製した。

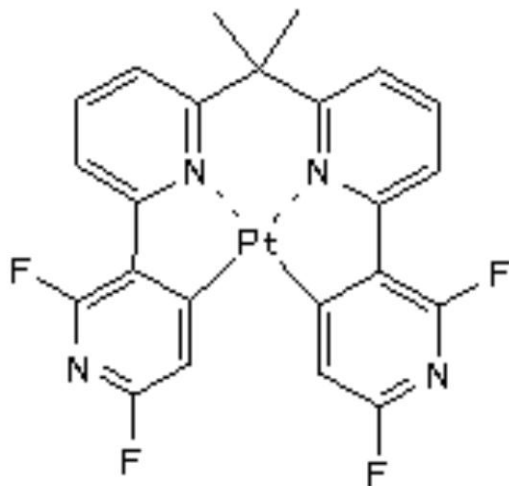
実施例 1 と同様に、作製した白色有機電界発光素子の駆動電圧、外部量子効率、純白色からの色度のずれ（色度）を評価した。

- 発光層の作製 -

ホスト材料である上記構造式で表される化合物 B を 84.98 質量%と、該化合物 B に対して上記構造式で表されるイリジウム錯体化合物 A を 5 質量%、下記構造式で表される青色に発光する下記構造式で表される発光材料 C を 10 質量%、及び上記構造式で表される赤色発光する発光材料 B を 0.02 質量%ドープした発光層を厚みが 30 nm となるように真空蒸着法により形成した。なお、発光材料 C の発光ピーク波長を発光スペクトル測定システムで測定したところ、淡い青(474 nm)と、サブピークとして緑(502 nm)、赤(590 nm)であった。

10

【化 4 1】



発光材料C

20

【0098】

(実施例 4)

< 白色有機電界発光素子の作製 >

実施例 1 において、発光層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 4 の白色有機電界発光素子を作製した。

30

実施例 1 と同様に、作製した白色有機電界発光素子の駆動電圧、外部量子効率、純白色からの色度のずれ（色度）を評価した。

- 発光層の作製 -

ホスト材料である上記構造式で表される化合物 B を 55 質量%と、該化合物 B に対して上記構造式で表されるイリジウム錯体化合物 A を 5 質量%、及び上記構造式で表される発光材料 C を 40 質量%ドープした発光層を厚みが 50 nm となるように真空蒸着法により形成した。

【0099】

(実施例 5)

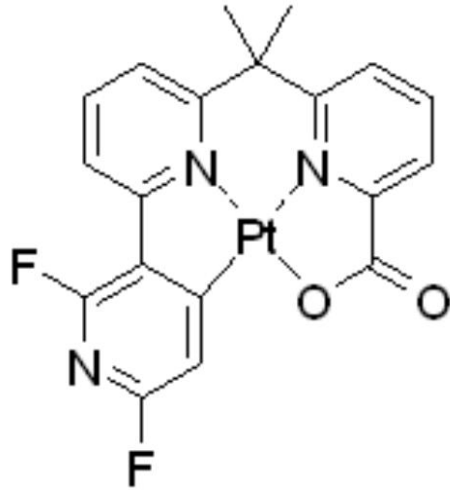
< 白色有機電界発光素子の作製 >

実施例 4 において、上記構造式で表される発光材料 C を下記構造式で表される発光材料 D に代えた以外は、実施例 4 と同様にして実施例 5 の白色有機電界発光素子を作製した。なお、発光材料 D の発光ピーク波長を発光スペクトル測定システムで測定したところ、446 nm であった。

40

実施例 1 と同様に、作製した白色有機電界発光素子の駆動電圧、外部量子効率、純白色からの色度のずれ（色度）を評価した。

【化 4 2】



発光材料D

10

【 0 1 0 0】

(実施例 6)

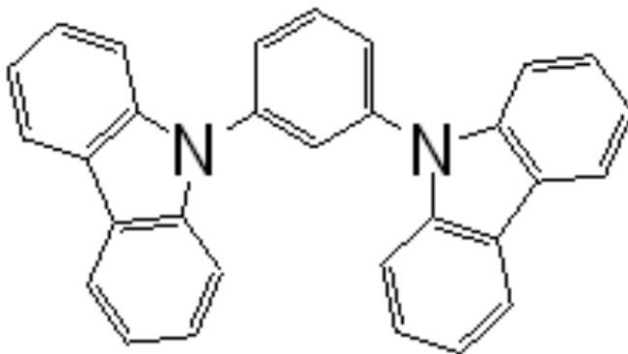
< 白色有機電界発光素子の作製 >

実施例 4 において、ホスト材料としての上記構造式で表される化合物 B を下記構造式で表される化合物 C に代えた以外は、実施例 4 と同様にして実施例 6 の白色有機電界発光素子を作製した。

20

実施例 1 と同様に、作製した白色有機電界発光素子の駆動電圧、外部量子効率、純白色からの色度のずれ (色度) を評価した。

【化 4 3】



化合物C

30

【 0 1 0 1】

(実施例 7)

< 白色有機電界発光素子の作製 >

実施例 4 において、上記構造式で表されるイリジウム錯体化合物 A を上記構造式で表されるイリジウム錯体化合物 B に代えた以外は、実施例 4 と同様にして実施例 7 の白色有機電界発光素子を作製した。

実施例 1 と同様に、作製した白色有機電界発光素子の駆動電圧、外部量子効率、純白色からの色度のずれ (色度) を評価した。

40

【 0 1 0 2】

(実施例 8)

< 白色有機電界発光素子の作製 >

実施例 1 において、発光層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 8 の白色有機電界発光素子を作製した。

実施例 1 と同様に、作製した白色有機電界発光素子の駆動電圧、外部量子効率、純白色からの色度のずれ (色度) を評価した。

- 発光層の作製 -

ホスト材料である上記構造式で表される化合物 B を 4 2 質量 % と、該化合物 B に対して

50

上記構造式で表されるイリジウム錯体化合物 A を 8 質量%、及び上記構造式で表される発光材料 C を 50 質量% ドープした発光層を厚みが 30 nm となるように真空蒸着法により形成した。

【0103】

(比較例 1)

< 白色有機電界発光素子の作製 >

実施例 1 において、発光層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の白色有機電界発光素子を作製した。

実施例 1 と同様に、作製した白色有機電界発光素子の駆動電圧、外部量子効率、純白色からの色度のずれ (色度) を評価した。

10

- 発光層の作製 -

ホスト材料である上記構造式で表される化合物 B を 84.8 質量% と、該化合物 B に対して上記構造式で表される発光材料 C を 15 質量%、上記構造式で表される発光材料 A を 0.1 質量% 及び上記構造式で表される発光材料 B を 0.1 質量% ドープした発光層を厚みが 30 nm となるように真空蒸着法により形成した。

【0104】

(比較例 2)

< 白色有機電界発光素子の作製 >

実施例 1 において、上記構造式で表されたイリジウム錯体化合物 A を上記構造式で表される発光材料 D に代えた以外は、実施例 1 と同様にして比較例 2 の白色有機電界発光素子を作製した。

20

実施例 1 と同様に、作製した白色有機電界発光素子の駆動電圧、外部量子効率、純白色からの色度のずれ (色度) を評価した。

【0105】

実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 2 で作製した白色有機電界発光素子について、駆動電圧、外部量子効率、及び色度変化の評価結果、及び素子構成を表 1 ~ 表 2 に示す。

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
陽極 厚み100nm		ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO
正孔注入層 厚み30nm		2-TNATA ⑨9.7wt% F4-TCNQ (0.3wt%)	2-TNATA ⑨9.7wt% F4-TCNQ (0.3wt%)	2-TNATA ⑨9.7wt% F4-TCNQ (0.3wt%)	2-TNATA ⑨9.7wt% F4-TCNQ (0.3wt%)	2-TNATA ⑨9.7wt% F4-TCNQ (0.3wt%)	2-TNATA ⑨9.7wt% F4-TCNQ (0.3wt%)
正孔輸送層 厚み30nm		NPD	NPD	NPD	NPD	NPD	NPD
発光層	ホスト材料 (wt%)	化合物B ⑨4.8wt%	化合物B ⑨4.8wt%	化合物B (84.98wt%)	化合物B (55wt%)	化合物B (55wt%)	化合物C (55wt%)
	イリジウム 化合物 (wt%)	Ir化合物A (5wt%)	Ir化合物B (5wt%)	Ir化合物A (5wt%)	Ir化合物A (5wt%)	Ir化合物A (5wt%)	Ir化合物A (5wt%)
	発光材料 (wt%)	発光材料A (0.1wt%)	発光材料A (0.1wt%)	発光材料C (10wt%)	発光材料C (40wt%)	発光材料D (40wt%)	発光材料C (40wt%)
	発光材料 (wt%)	発光材料B (0.1wt%)	発光材料B (0.1wt%)	発光材料B (0.02wt%)	-	-	-
厚み[nm]		30	30	30	50	50	50
電子輸送層 厚み30nm		BAq	BAq	BAq	BAq	BAq	BAq
電子注入層 厚み1nm		LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF
陰極 厚み100nm		Al	Al	Al	Al	Al	Al
電圧[V]		6.7	7	6.6	6.8	6.7	6.7
EQE[%]		6.7	6.7	7	6.8	7	6.8
CIE色度(x値,y値)		0.34, 0.34	0.33, 0.34	0.33, 0.33	0.33, 0.34	0.32, 0.35	0.34, 0.36
Δ色度		0.014	0.010	0.000	0.010	0.022	0.022

(表中、「wt%」は、質量%を表す。電圧、EQE(外部量子効率)、CIE色度(x, y)は電流密度が11.6mA/cm²での値である。)

10

20

30

【表 2】

		実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
陽極 厚み100nm		ITO	ITO	ITO	ITO
正孔注入層 厚み30nm		2-TNATA (99.7wt%) F4-TCNQ (0.3wt%)	2-TNATA (99.7wt%) F4-TCNQ (0.3wt%)	2-TNATA (99.7wt%) F4-TCNQ (0.3wt%)	2-TNATA (99.7wt%) F4-TCNQ (0.3wt%)
正孔輸送層 厚み30nm		NPD	NPD	NPD	NPD
発光層	ホスト材料 (wt%)	化合物B (55wt%)	化合物B (42wt%)	化合物B (84.8wt%)	化合物B (94.8wt%)
	イリジウム 化合物 (wt%)	Ir化合物B (5wt%)	Ir化合物A (8wt%)	-	-
	発光材料 (wt%)	発光材料C (40wt%)	発光材料C (50wt%)	発光材料A (0.1wt%)	発光材料A (0.1wt%)
	発光材料 (wt%)	-	-	発光材料B (0.1wt%)	発光材料B (0.1wt%)
	発光材料 (wt%)	-	-	発光材料C (15wt%)	発光材料D (5wt%)
	厚み[nm]	50	30	30	30
電子輸送層 厚み30nm		BAIq	BAIq	BAIq	BAIq
電子注入層 厚み1nm		LiF	LiF	LiF	LiF
陰極 厚み100nm		Al	Al	Al	Al
電圧[V]		6.8	6.5	6.8	6.8
EQE[%]		6.9	7.1	7.4	7.4
CIE色度(x値,y値)		0.34, 0.34	0.31, 0.35	0.38, 0.37	0.38, 0.37
Δ色度		0.014	0.028	0.06	0.06

(表中、「wt%」は、質量%を表す。電圧、EQE(外部量子効率)、CIE色度(x, y)は電流密度が11.6mA/cm²での値である。)

【0106】

実施例1~8は、比較例1~2と比較して低電圧、発光効率の向上、色バランスの調整を両立している。これは400nm~450nmの発光ピーク波長を有するイリジウム錯体化合物の添加により、青色強度が補強されたためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【0107】

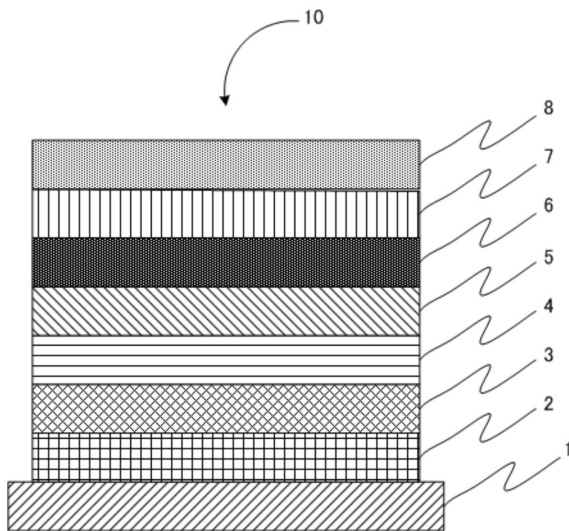
本発明の白色有機電界発光素子は、低電圧、発光効率の向上、色バランスの調整ができるので、例えば、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信などに好適に用いられる。

【符号の説明】

【0108】

- 10 白色有機電界発光素子
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 電子注入層
- 8 陰極

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-220136(JP,A)
特開2007-161673(JP,A)
特開2010-045281(JP,A)
特開2008-108617(JP,A)
特開2009-260286(JP,A)
特表2013-509728(JP,A)
特開2006-182921(JP,A)
特表2013-509727(JP,A)
国際公開第2011/059825(WO,A2)
国際公開第2011/059816(WO,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50
C09K 11/06
CAplus/REGISTRY(STN)