

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-8991

(P2011-8991A)

(43) 公開日 平成23年1月13日(2011.1.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H05B 33/26 (2006.01)</b>	H05B 33/26 Z	3K107
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/22 B	
<b>C09K 11/06 (2006.01)</b>	H05B 33/14 B	
	C09K 11/06 660	
	C09K 11/06 690	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 70 頁)

(21) 出願番号 特願2009-149728 (P2009-149728)  
 (22) 出願日 平成21年6月24日 (2009. 6. 24)

(71) 出願人 000001270  
 コニカミノルタホールディングス株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号  
 (72) 発明者 ▲高▼ 秀雄  
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル  
 タテクノロジーセンター株式会社内  
 (72) 発明者 尾関 秀謙  
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル  
 タテクノロジーセンター株式会社内  
 (72) 発明者 硯里 善幸  
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル  
 タテクノロジーセンター株式会社内  
 Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC09  
 CC21 DD26 DD47Y DD53 DD58  
 DD67 DD68 DD69 DD74 DD78  
 DD87

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、白色有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置

(57) 【要約】

【課題】 発光効率、発光寿命の優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、該素子を用いる表示装置及び照明装置を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極の間に挟持された有機層を有するリン光発光性の有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層の少なくとも1層は、該陰極に隣接する、低分子量化合物を含有し、湿式法による成膜工程を経て形成された電子輸送層と、少なくとも炭素数6から17の飽和炭化水素である有機溶媒を含有する導電性ペーストを用いて湿式法による成膜工程を経て形成された陰極と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、白色有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

陽極と陰極の間に挟持された有機層を有するリン光発光性の有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層の少なくとも 1 層は、該陰極に隣接する、湿式法による成膜工程を経て形成された低分子量化合物を含有する電子輸送層であって、かつ、少なくとも炭素数 6 から 17 の飽和炭化水素である有機溶媒を含有する導電性ペーストを用いて湿式法による成膜工程を経て形成された陰極と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。

## 【請求項 2】

前記飽和炭化水素が、炭素数 6 から 17 の分岐した飽和炭化水素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。

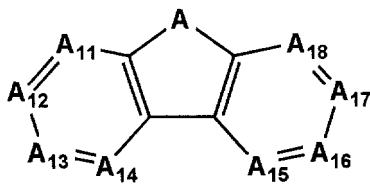
10

## 【請求項 3】

前記低分子量化合物が下記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物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。

## 【化 1】

一般式(1)



20

〔式中、A は、 $-O-$ 、 $-S-$  または  $-N(R_1)-$  を表し、 $A_{11} \sim A_{18}$  は、各々窒素原子または  $-C(R_2)-$  を表す。 $R_1$ 、 $R_2$  は、各々結合手、水素原子または置換基を表す。但し、 $-C(R_2)-$  が複数の場合、各々の  $-C(R_2)-$  は同じでも異なっても良い。〕

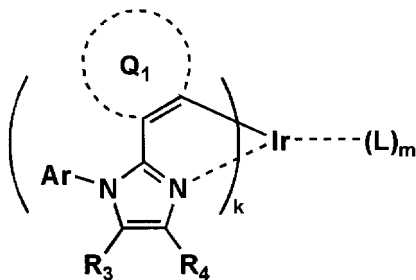
## 【請求項 4】

30

前記電子輸送層に隣接するリン光発光性の発光層を有し、かつ、該発光層は、少なくともリン光発光性ドーパントと発光ホストを含有し、該リン光発光性ドーパントが下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化 2】

一般式(2)



40

〔式中、 $Q_1$  は 5 員または 6 員の芳香環を表す。Ar は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$  は水素原子または置換基を表す。 $k$  は 2 または 3 の整数を示し

50

、イリジウムの価数を満足するようにm個の副配位子Lを有する。]

【請求項5】

前記リン光発光性の発光層が、少なくともリン光発光性ドーパントと発光ホストを含有し、且つ、前記一般式(1)で表される化合物を発光ホストとして用いることを特徴とする請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備したことを特徴とする白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】

請求項1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子または請求項6に記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子を具備したことを特徴とする表示装置。

10

【請求項8】

請求項1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子または請求項6に記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子を具備したことを特徴とする照明装置。

【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、白色有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来、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(ELD)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。無機エレクトロルミネッセンス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EL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・燐光)を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度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。

30

【0004】

実用化に向けた有機EL素子の開発としては、プリンストン大より、励起三重項からのリン光発光を用いる有機EL素子の報告がされて以来(例えば、非特許文献1参照)、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきて(例えば、非特許文献2参照、特許文献1参照)いる。

40

【0005】

更に、最近発見されたリン光発光を利用する有機EL素子では、以前の蛍光発光を利用する素子に比べ原理的に約4倍の発光効率を実現可能であることから、その材料開発を初めとし、発光素子の層構成や電極の研究開発が世界中で行われている。例えば、多くの化合物がイリジウム錯体系等重金属錯体を中心に合成検討がなされて(例えば、非特許文献3参照)いる。

【0006】

このように大変ポテンシャルの高い方式であるが、リン光発光を利用する有機ELデバイスにおいては、蛍光発光を利用する有機ELデバイスとは大きく異なり、発光中心の位置をコントロールする方法、とりわけ発光層の内部で再結合を行い、いかに発光を安定に

50

行わせることができるかが、素子の効率・寿命を捕らえる上で重要な技術的な課題となっている。そこで近年、発光層に隣接する形で、（発光層の陽極側に位置する）正孔輸送層と（発光層の陰極側に位置する）電子輸送層のようなキャリア輸送層を備えた多層積層型の素子が良く知られて（例えば、非特許文献4参照）いる。

【0007】

一方で、大面積化、低コスト化、高生産性に対する要求から、ウエットプロセスに対する期待が大きく、有機層のみならず、電極成膜における脱真空化が強く求められている。ウエットプロセスによる電極成膜の例としては、ITO陽極に代わってPEDOT/PSSを用いること等、また、低融金属ペーストの塗布成膜（例えば、特許文献2参照。）、や導電性ペースト材料の塗布成膜（例えば、特許文献3参照。）等による陰極形成方法が報告されている。

10

【0008】

しかしながら、成膜時の有機層へのダメージ等に課題があり、更なる改良技術が不可欠である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第6,097,147号明細書

【特許文献2】特開2005-285732号公報

【特許文献3】特表2005-514729号公報

20

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】M. A. Baldo et al., nature, 395巻、151~154ページ(1998年)

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

【非特許文献3】S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304頁(2001年)

【非特許文献4】有機ELハンドブック P-198 リアライズ理工センター、2004年発行

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、発光効率、発光寿命の優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、該素子を用いる表示装置及び照明装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

【0013】

1. 陽極と陰極の間に挟持された有機層を有するリン光発光性の有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層の少なくとも1層は、該陰極に隣接する、湿式法による成膜工程を経て形成された低分子量化合物を含有する電子輸送層であって、かつ、少なくとも炭素数6から17の飽和炭化水素である有機溶媒を含有する導電性ペーストを用いて湿式法による成膜工程を経て形成された陰極と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。

40

【0014】

2. 前記飽和炭化水素が、炭素数6から17の分岐した飽和炭化水素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。

【0015】

3. 前記低分子量化合物が下記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物である

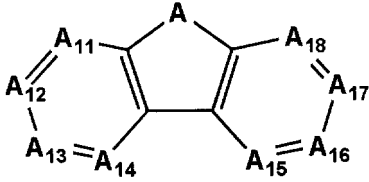
50

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。

【 0 0 1 6 】

【 化 1 】

一般式(1)



10

【 0 0 1 7 】

〔式中、A は、 $-O-$ 、 $-S-$  または  $-N(R_1)-$  を表し、 $A_{11} \sim A_{18}$  は、各々窒素原子または  $-C(R_2)-$  を表す。 $R_1$ 、 $R_2$  は、各々結合手、水素原子または置換基を表す。但し、 $-C(R_2)-$  が複数の場合、各々の  $-C(R_2)-$  は同じでも異なっても良い。〕

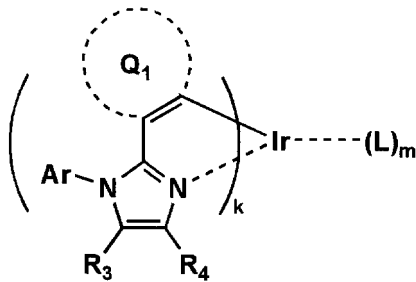
4. 前記電子輸送層に隣接するリン光発光性の発光層を有し、かつ、該発光層は、少なくともリン光発光性ドーパントと発光ホストを含有し、該リン光発光性ドーパントが下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする前記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【 0 0 1 8 】

【 化 2 】

一般式(2)



30

【 0 0 1 9 】

〔式中、 $Q_1$  は 5 員または 6 員の芳香環を表す。 $Ar$  は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$  は水素原子または置換基を表す。 $k$  は 2 または 3 の整数を示し、イリジウムの価数を満足するように  $m$  個の副配位子  $L$  を有する。〕

40

5. 前記リン光発光性の発光層が、少なくともリン光発光性ドーパントと発光ホストを含有し、且つ、前記一般式(1)で表される化合物を発光ホストとして用いることを特徴とする前記 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【 0 0 2 0 】

6. 前記 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備したことを特徴とする白色有機エレクトロルミネッセンス素子。

【 0 0 2 1 】

7. 前記 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子または前記 6 に記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子を具備したことを特徴とする表示装置

50

。

## 【 0 0 2 2 】

8. 前記 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子または前記 6 に記載の白色有機エレクトロルミネッセンス素子を具備したことを特徴とする照明装置

。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 3 】

本発明により、外部取り出し量子効率が高く、発光寿命が長く、且つ、整流比が向上した有機エレクトロルミネッセンス素子、該素子を備えた白色有機エレクトロルミネッセンス素子や、表示装置及び照明装置を提供することができた。

10

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 有機 E L 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。

【 図 2 】 表示部の模式図である。

【 図 3 】 画素の模式図である。

【 図 4 】 パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図である。

【 図 5 】 照明装置の概略図である。

【 図 6 】 照明装置の断面図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 5 】

20

以下本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の有機 E L 素子は、陽極と陰極の間に挟持された有機層を有するリン光発光性の有機 E L 素子であり、該有機層の構成層として該陰極に隣接する低分子量化合物を含有し、湿式法による成膜工程を経て形成された電子輸送層を有し、該陰極が少なくとも炭素数 6 から 17 の飽和炭化水素である有機溶媒を含有する導電性ペーストを用いて湿式法により成膜される工程を経て形成されたことを特徴とする。

## 【 0 0 2 7 】

ここで、湿式法については、有機 E L 素子の製造方法のところで詳細に説明する。

30

## 【 0 0 2 8 】

## 《 低分子化合物 》

本発明に係る低分子化合物について説明する。

## 【 0 0 2 9 】

一般式 ( 1 ) において、 $R_1$  又は  $R_2$  表される置換基としては、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、1-プロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、イソプロペニル基等 )、アルキニル基 ( 例えば、エチニル基、プロパルギル基等 )、芳香族炭化水素基 ( 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、等 )、芳香族複素環基 ( 例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、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任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す )、フタラジニル基等 )、複素環基 ( 例えば、ピロリジル基、イミダゾリル基、モルホルル基、オキサゾリル基等 )、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

40

50

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また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)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、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)、ホスホノ基等が挙げられる。

【0030】

これらの置換基は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0031】

10

20

30

40

50

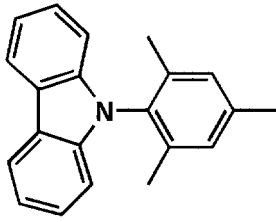
以下、本発明に係る低分子化合物として好ましく用いられる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 0 3 2 】

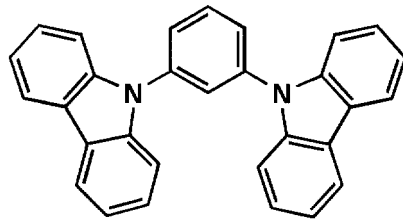


【化 3】

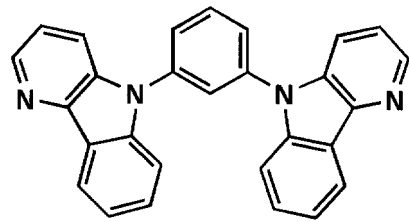
HS-1



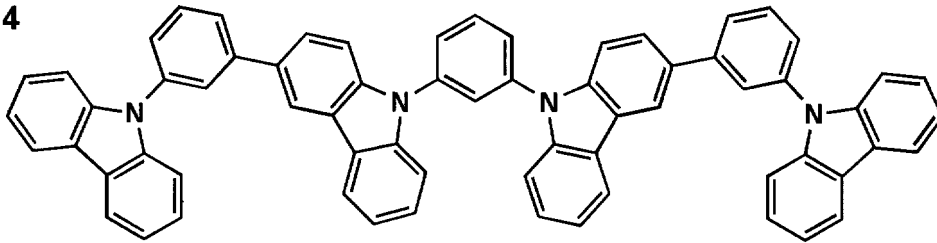
HS-2



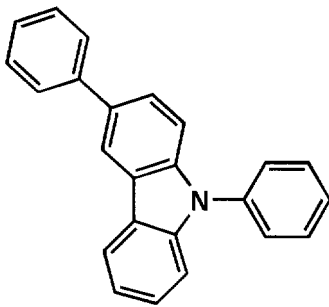
HS-3



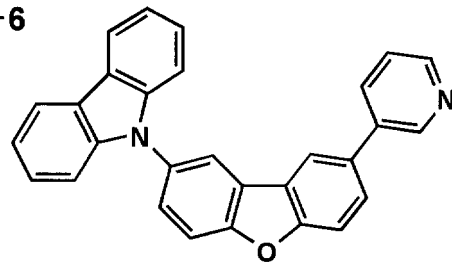
HS-4



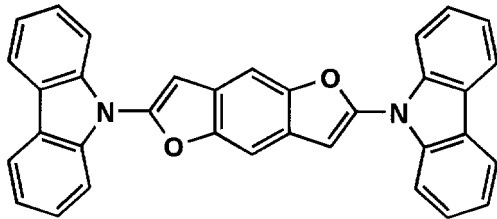
HS-5



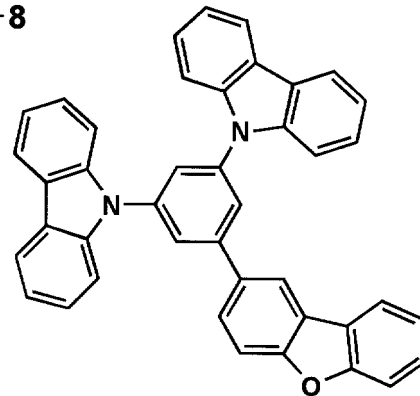
HS-6



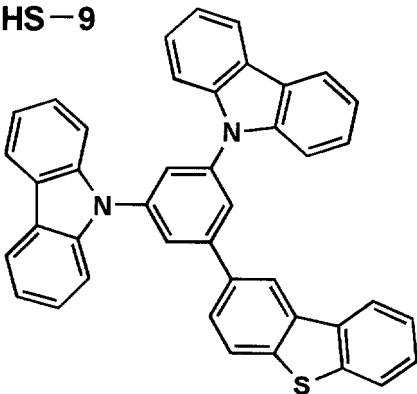
HS-7



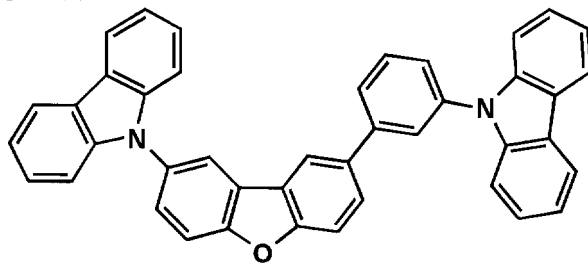
HS-8



HS-9



HS-10



10

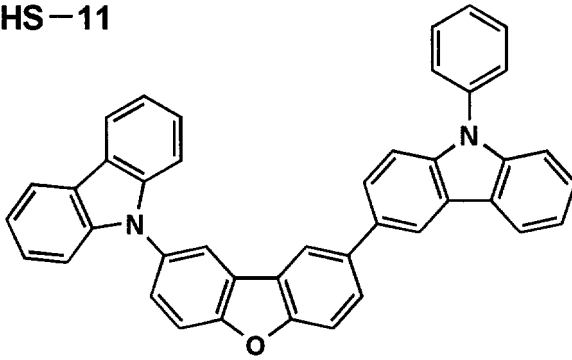
20

30

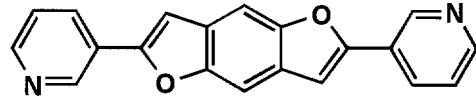
40

【化 4】

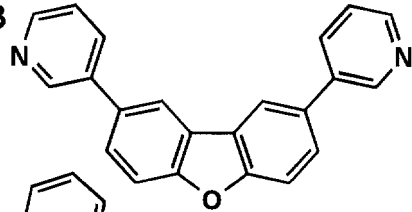
HS-11



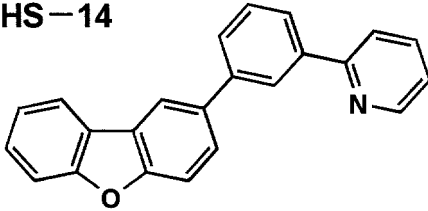
HS-12



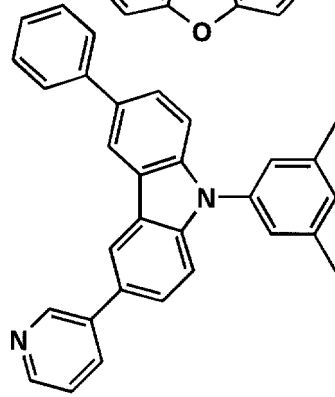
HS-13



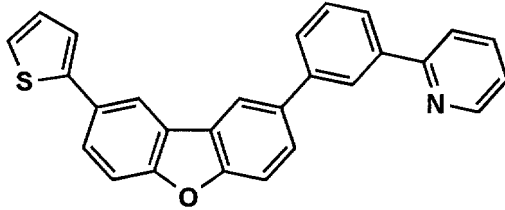
HS-14



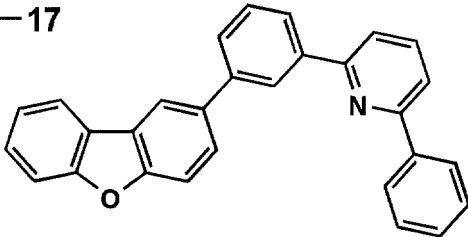
HS-15



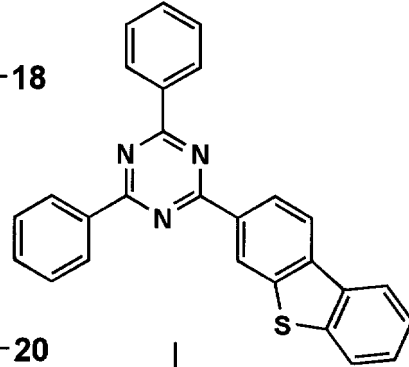
HS-16



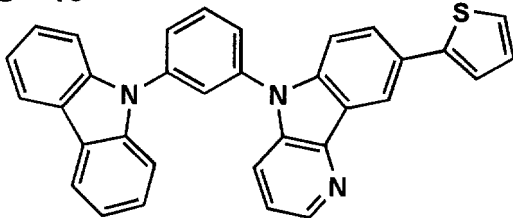
HS-17



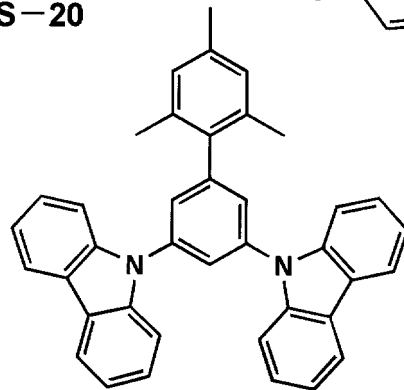
HS-18



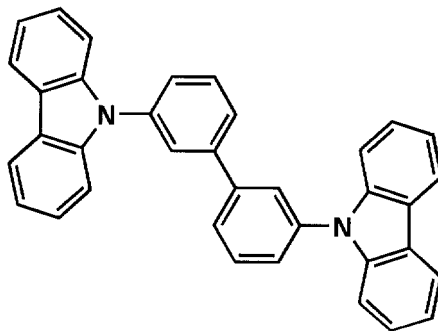
HS-19



HS-20



HS-21



10

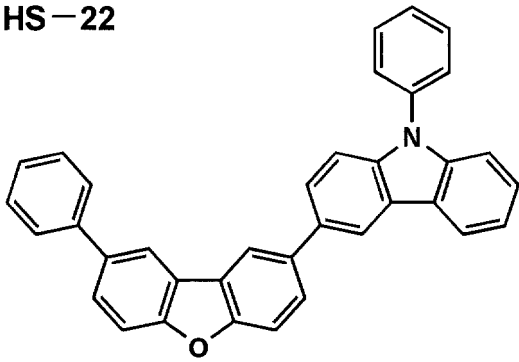
20

30

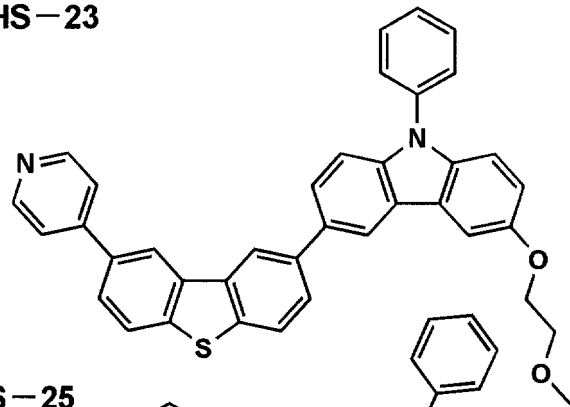
40

【化 5】

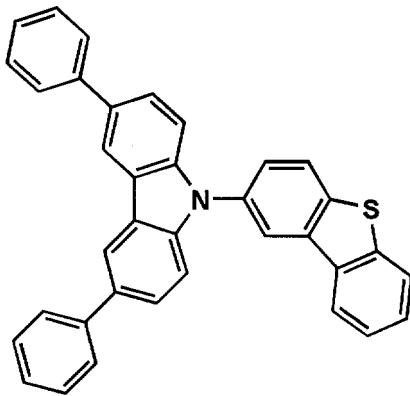
HS-22



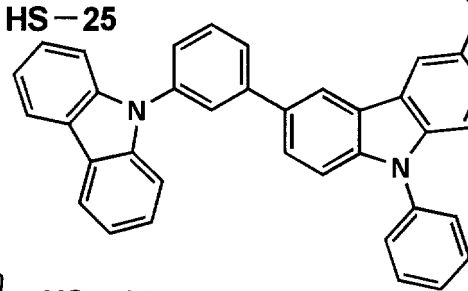
HS-23



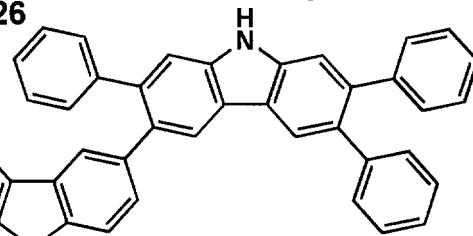
HS-24



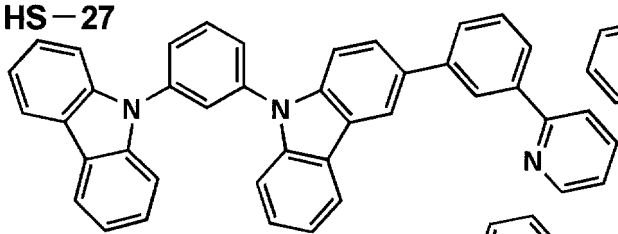
HS-25



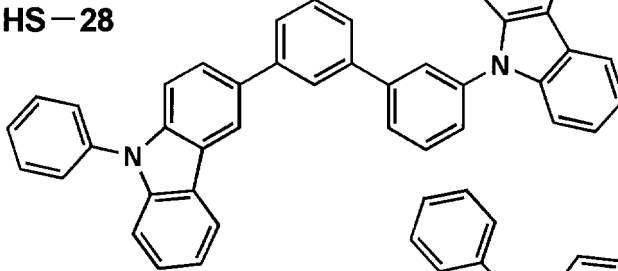
HS-26



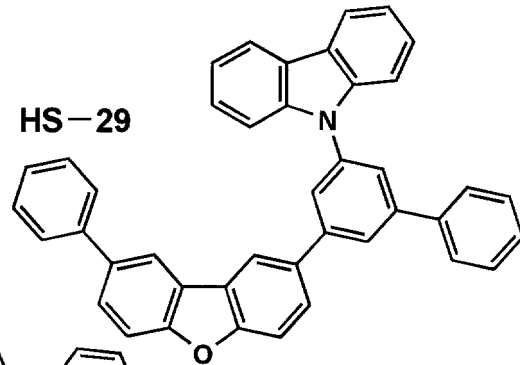
HS-27



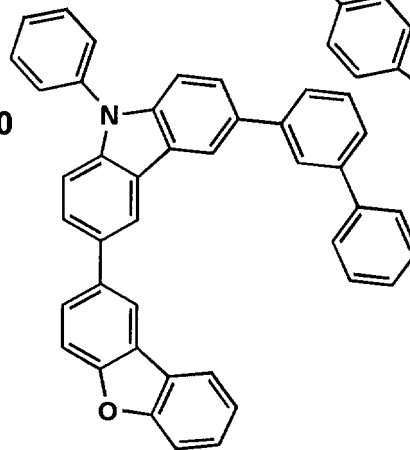
HS-28



HS-29



HS-30



10

20

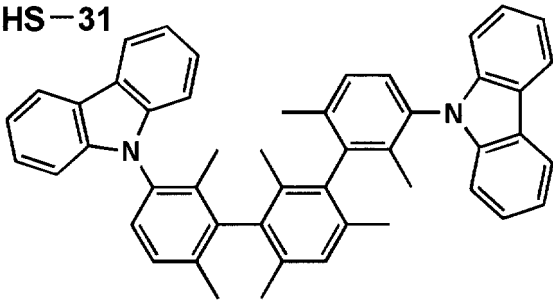
30

40

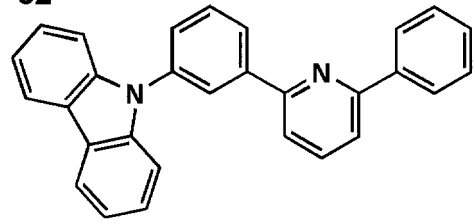
【 0 0 3 5 】

【化 6】

HS-31

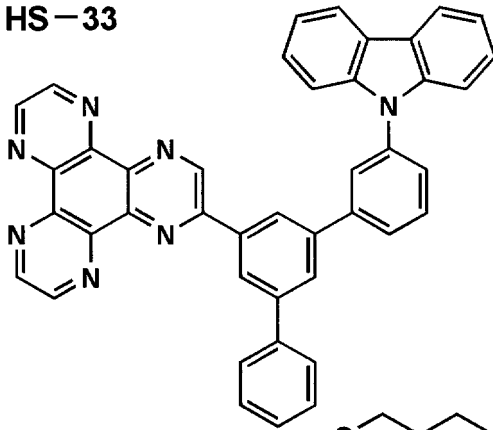


HS-32

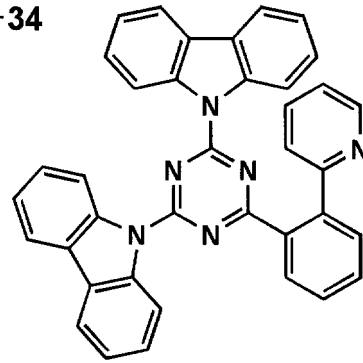


10

HS-33

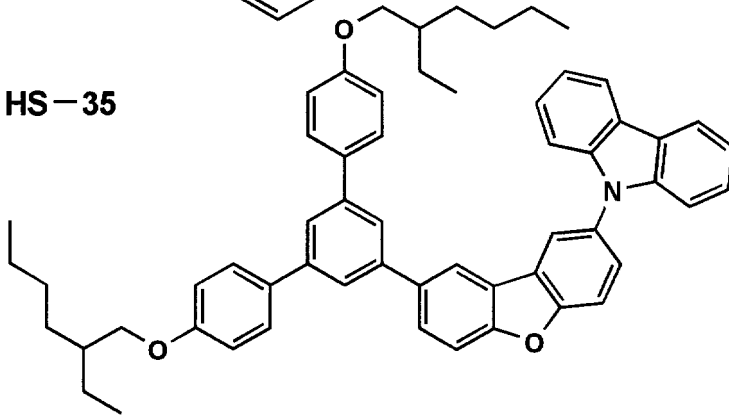


HS-34

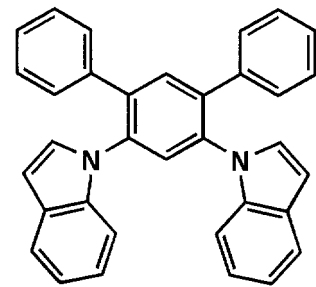


20

HS-35

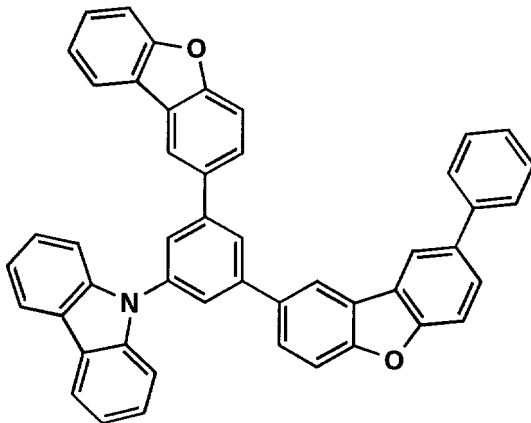


HS-36

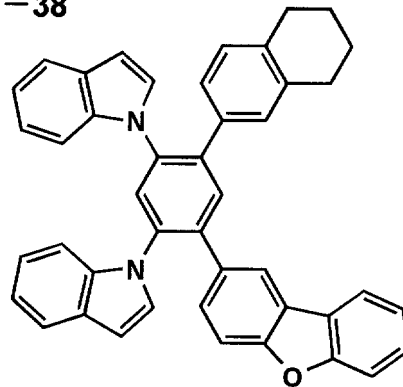


30

HS-37



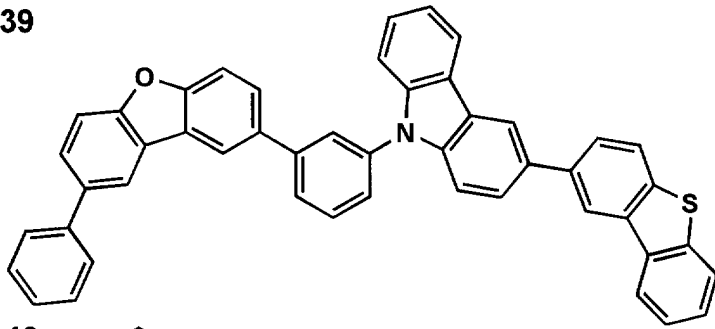
HS-38



40

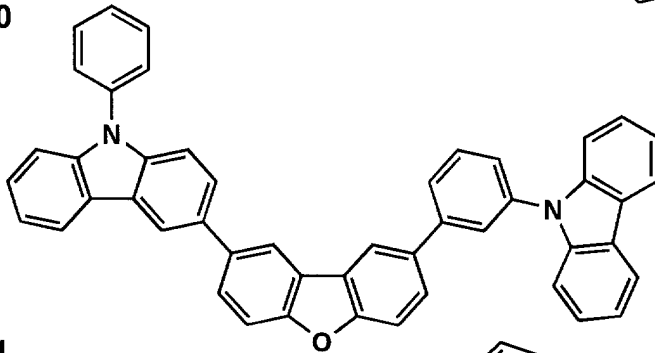
【化7】

HS-39



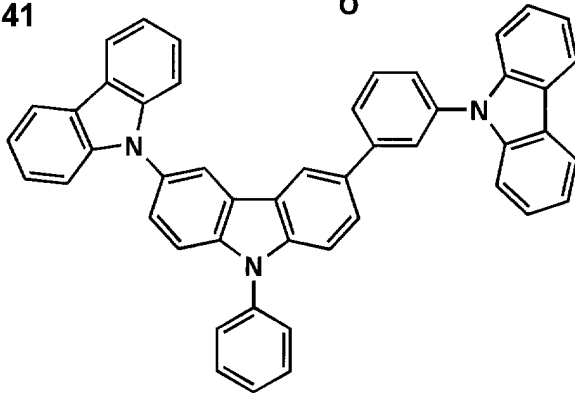
10

HS-40



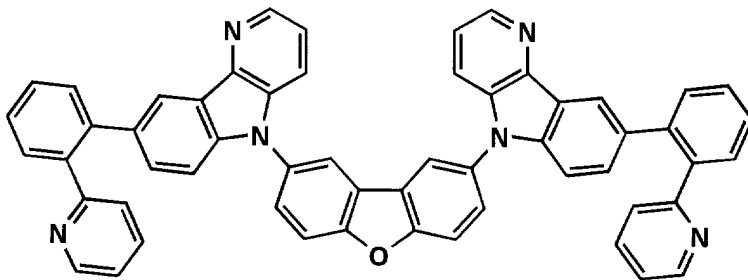
20

HS-41



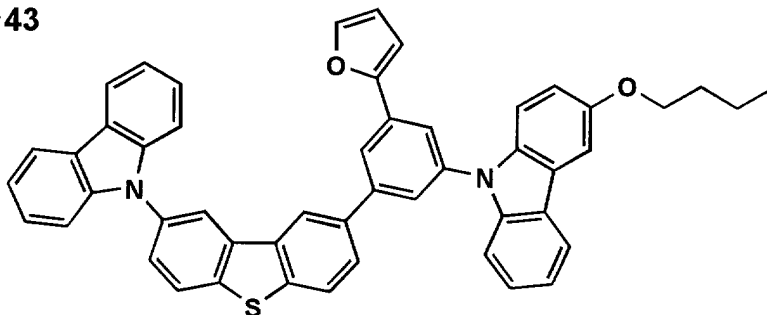
30

HS-42



40

HS-43

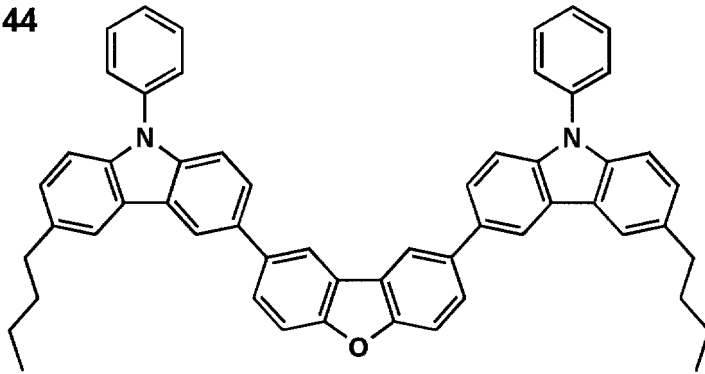


50

【0037】

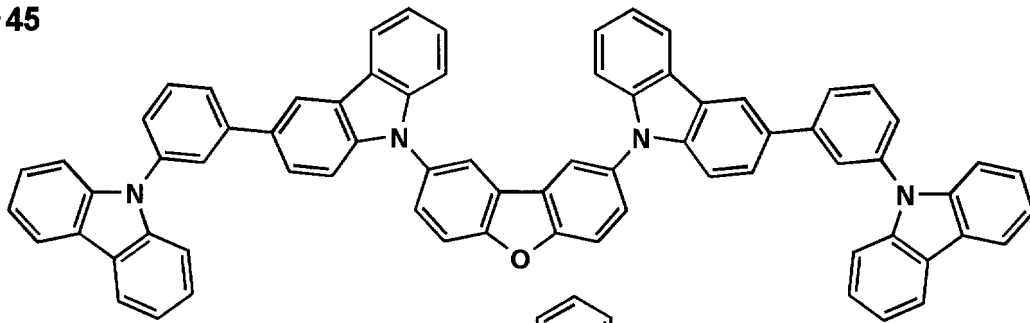
【化 8】

HS-44



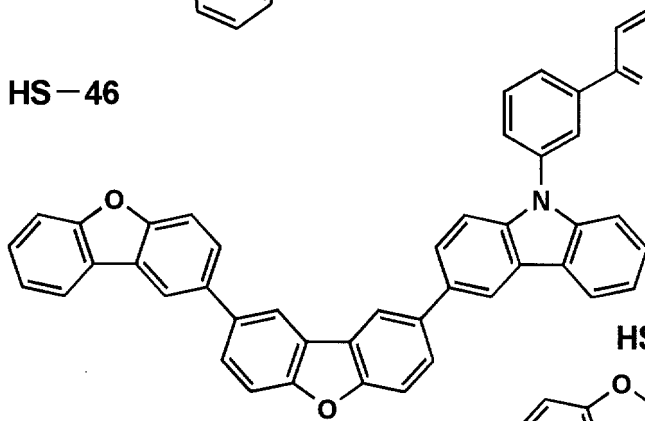
10

HS-45

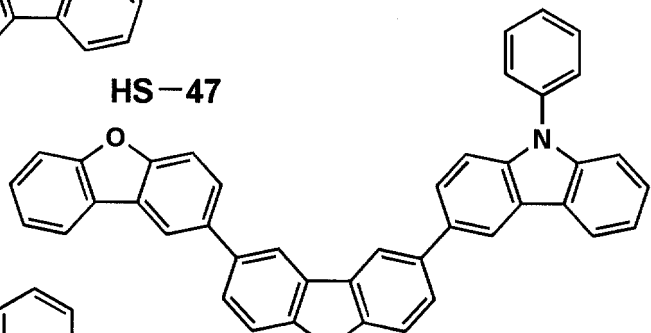


20

HS-46

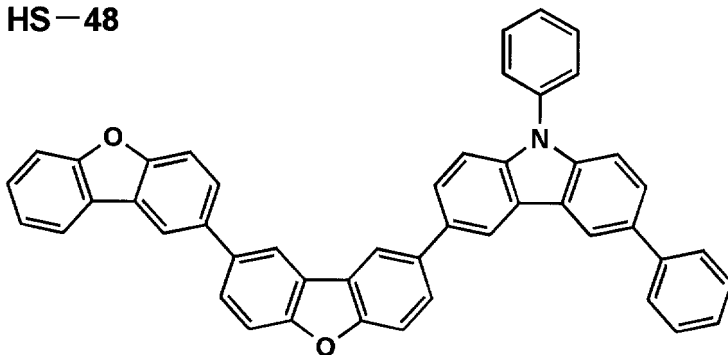


HS-47



30

HS-48

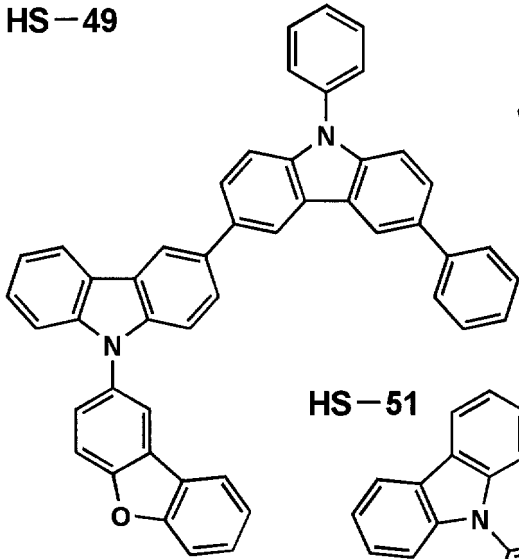


40

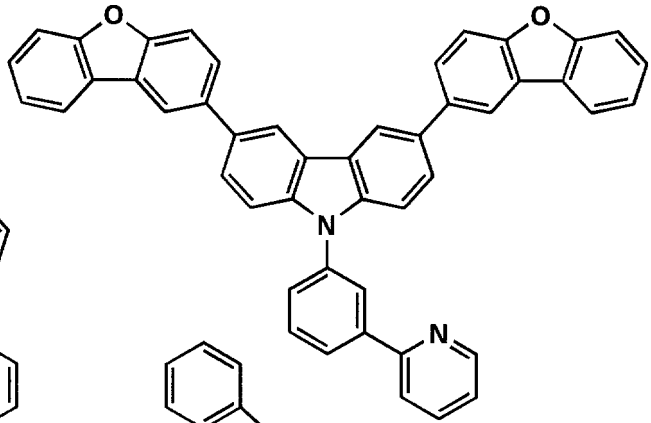
【 0 0 3 8 】

【化 9】

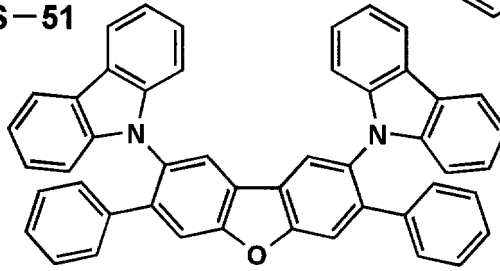
HS-49



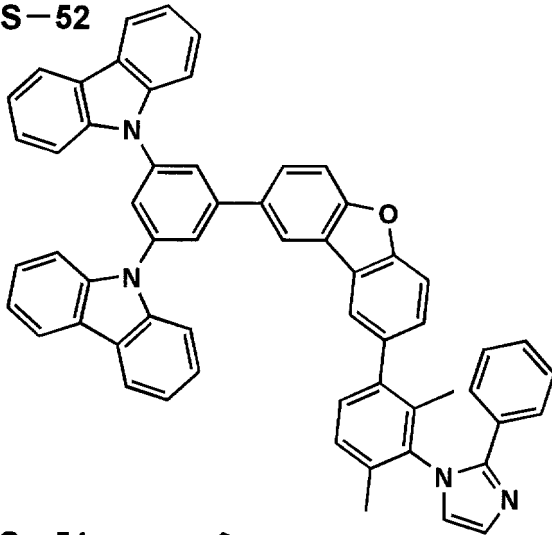
HS-50



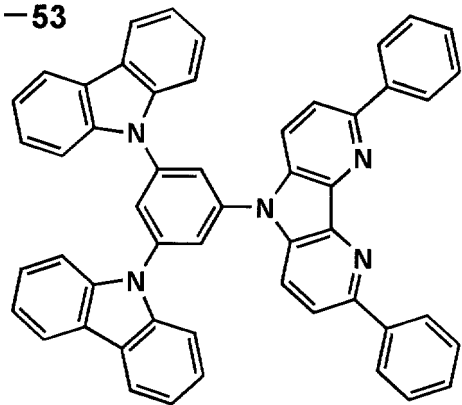
HS-51



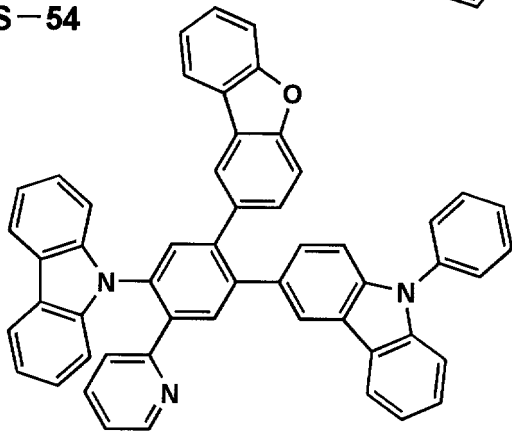
HS-52



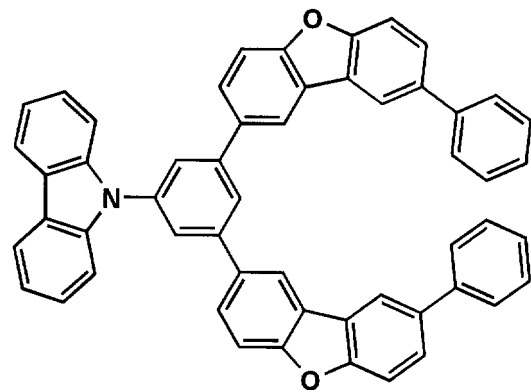
HS-53



HS-54



HS-55



10

20

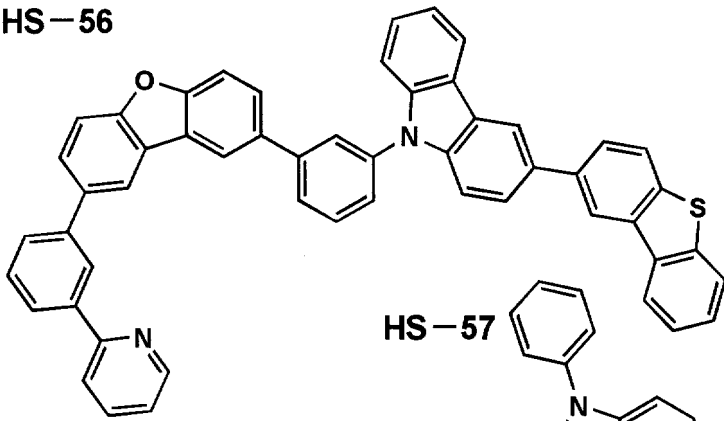
30

40

【 0 0 3 9 】

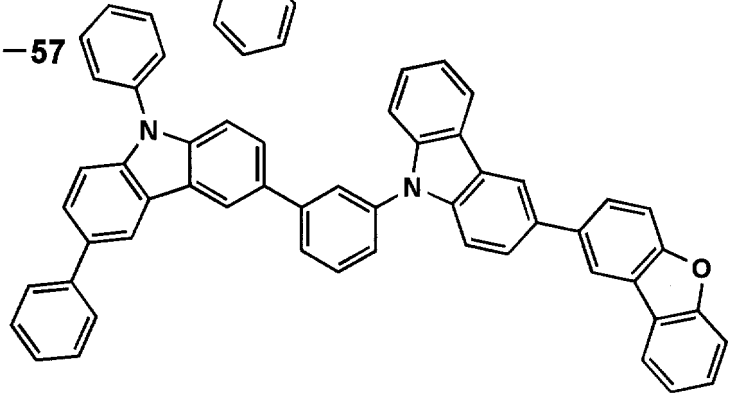
【化 1 0】

HS-56



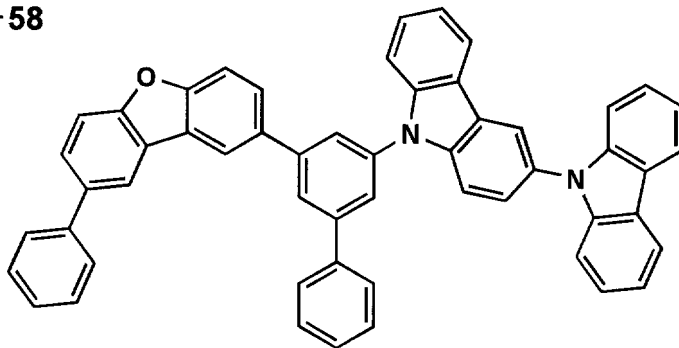
10

HS-57



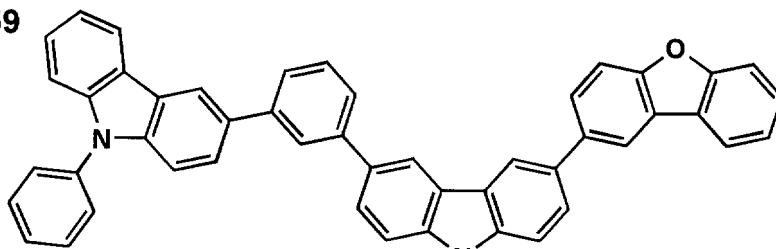
20

HS-58



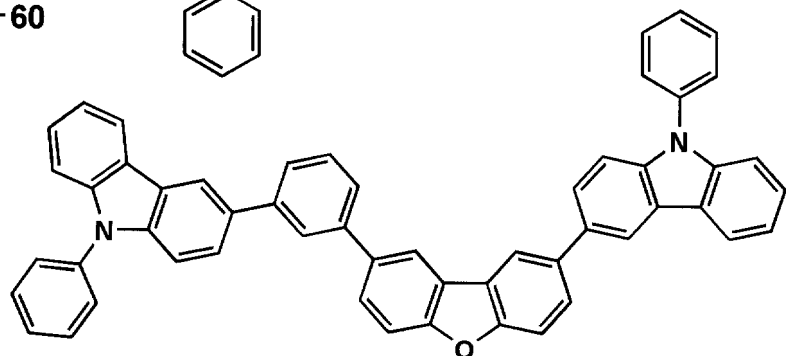
30

HS-59



40

HS-60



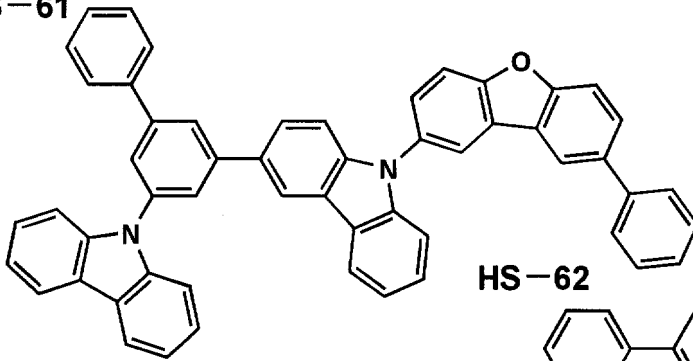
50

【 0 0 4 0】

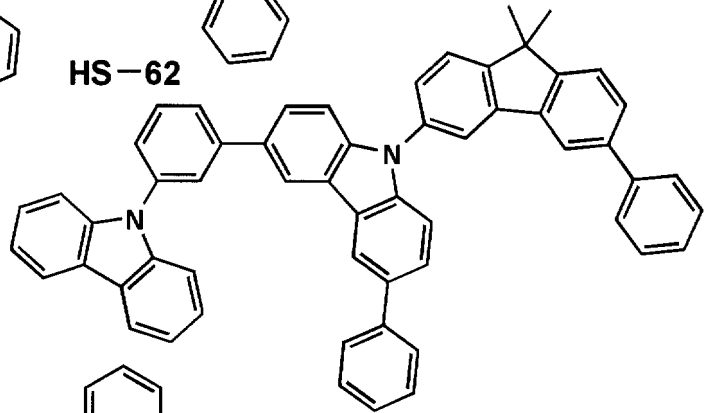


【化 1 1】

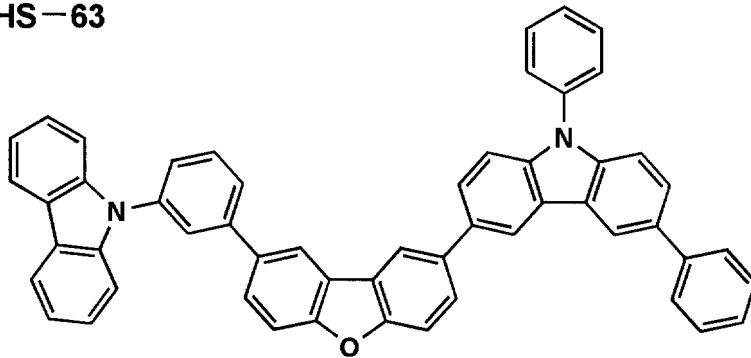
HS-61



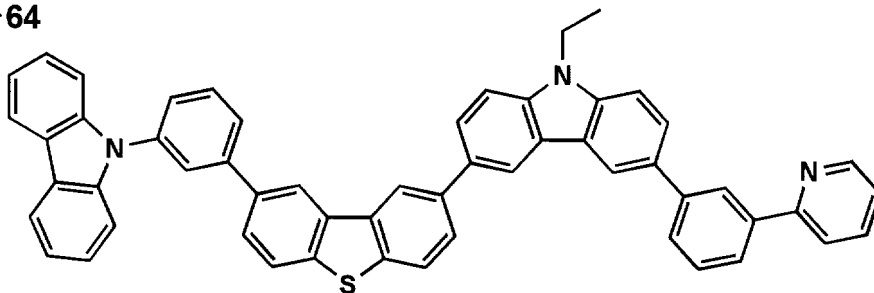
HS-62



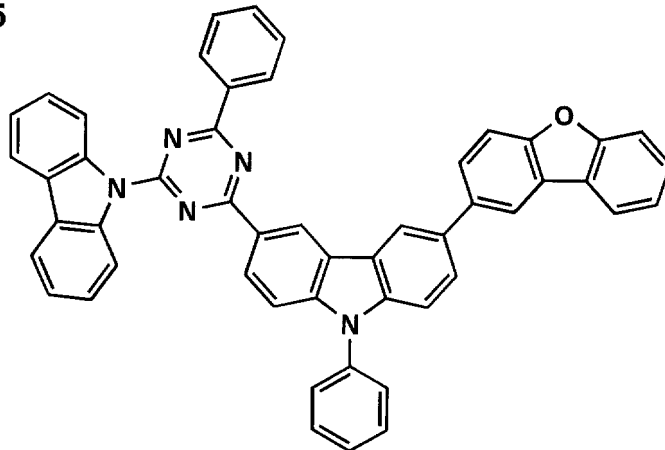
HS-63



HS-64



HS-65



10

20

30

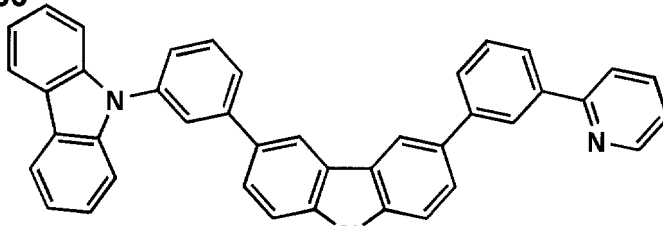
40

【 0 0 4 1 】

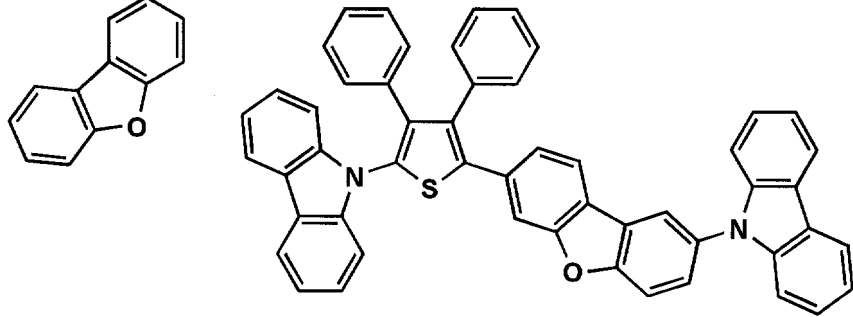
50

【化 1 2】

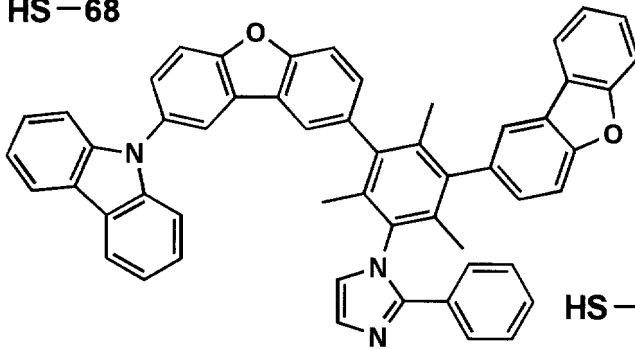
HS-66



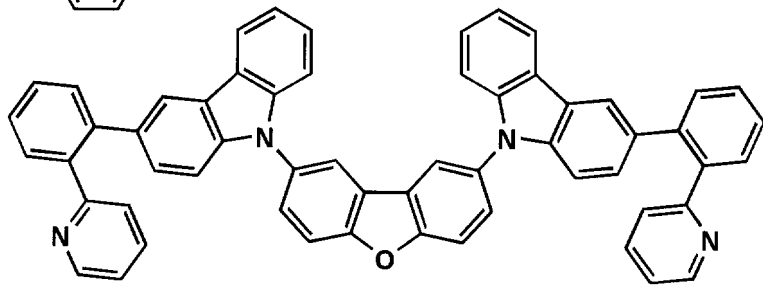
HS-67



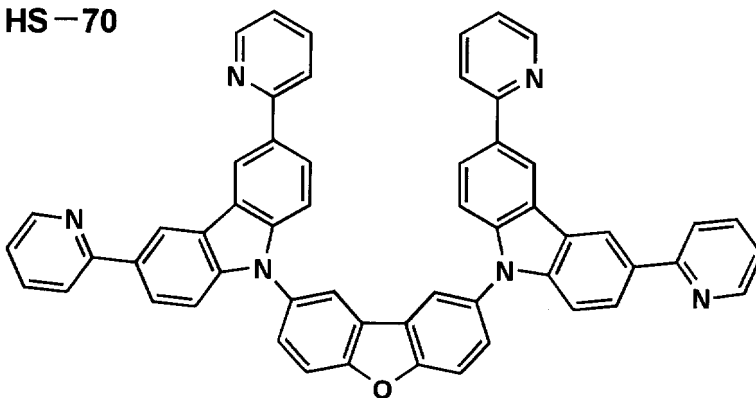
HS-68



HS-69



HS-70



10

20

30

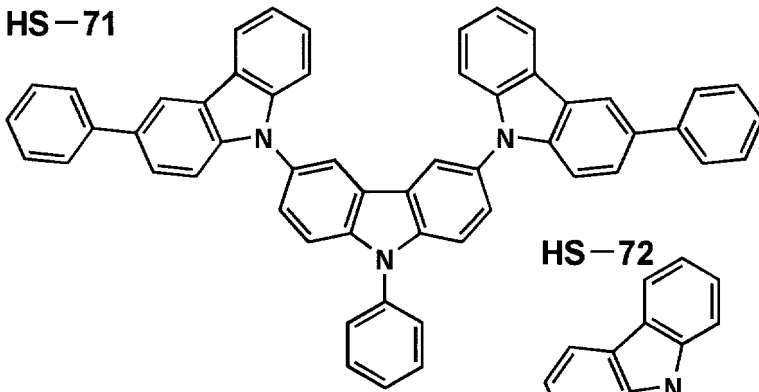
40

【 0 0 4 2】

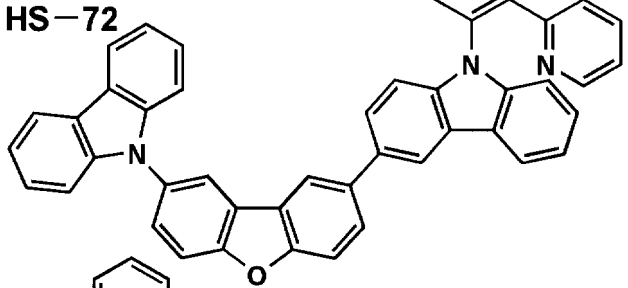
50

【化 1 3】

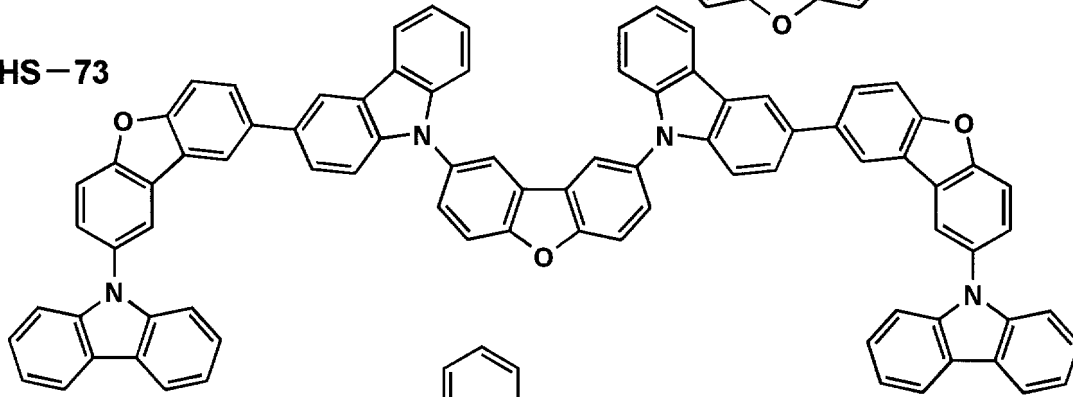
HS-71



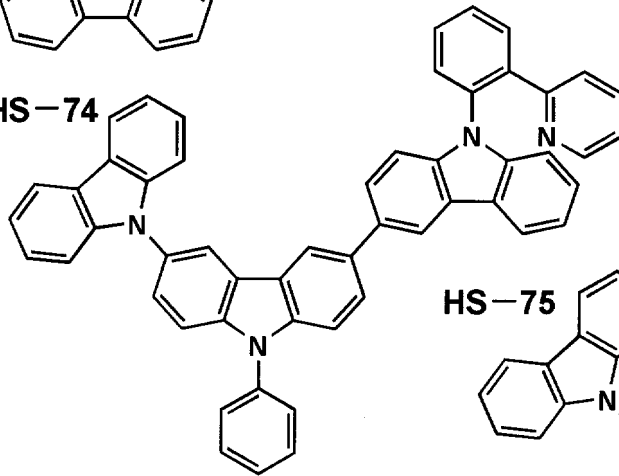
HS-72



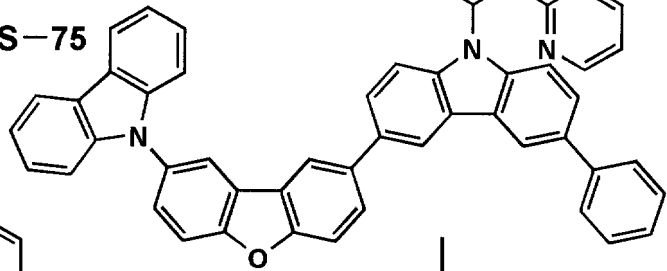
HS-73



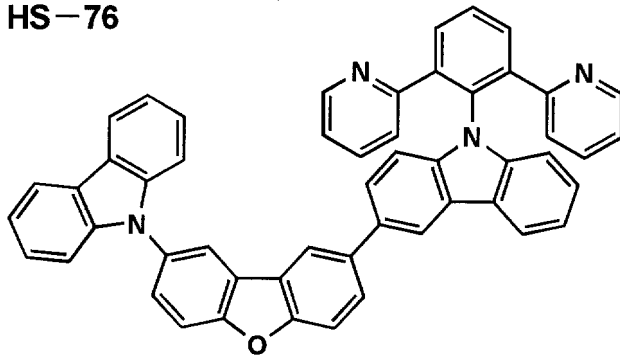
HS-74



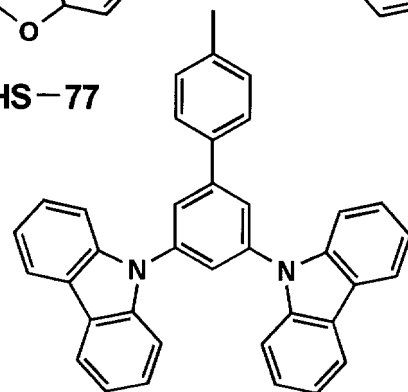
HS-75



HS-76



HS-77



10

20

30

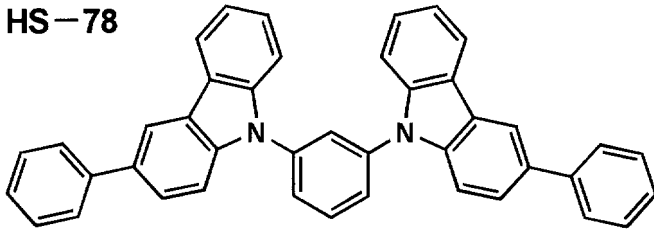
40

【 0 0 4 3】

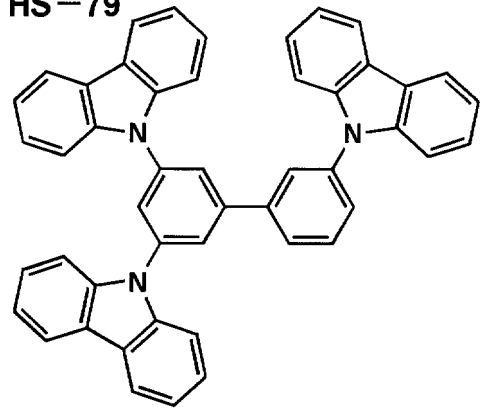
50

【化 1 4】

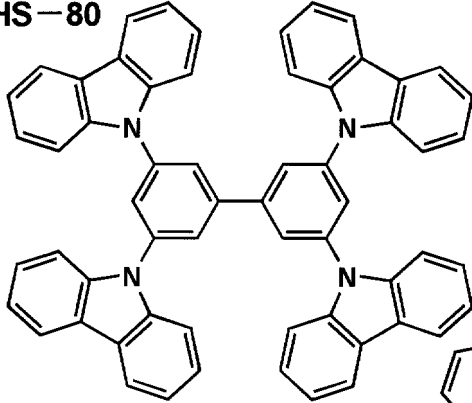
HS-78



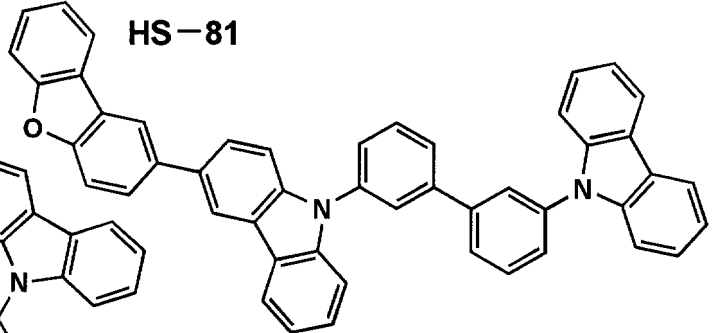
HS-79



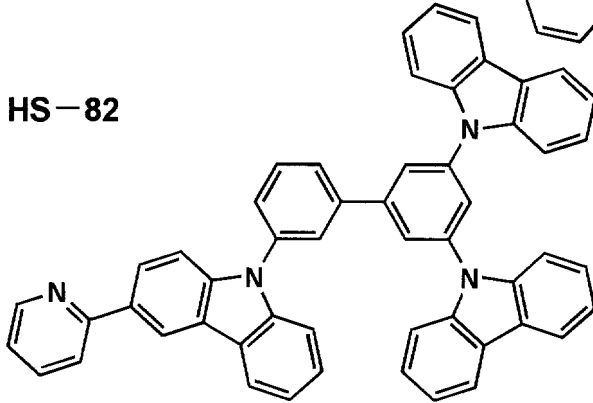
HS-80



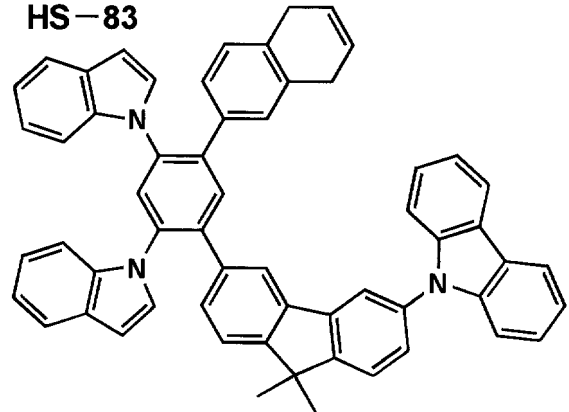
HS-81



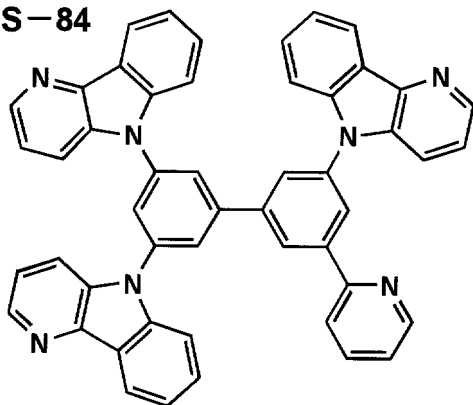
HS-82



HS-83



HS-84



10

20

30

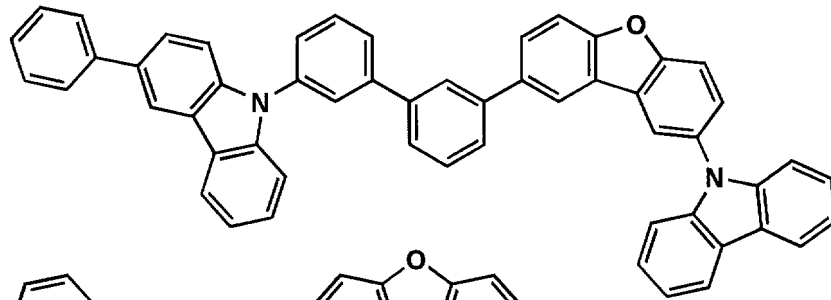
40

【 0 0 4 4】

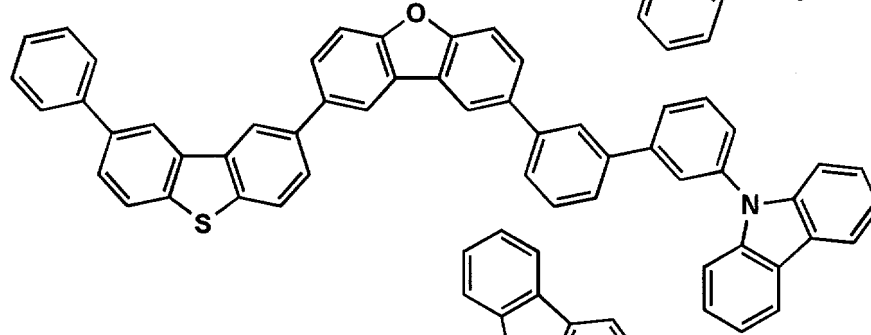
50

【化 1 5】

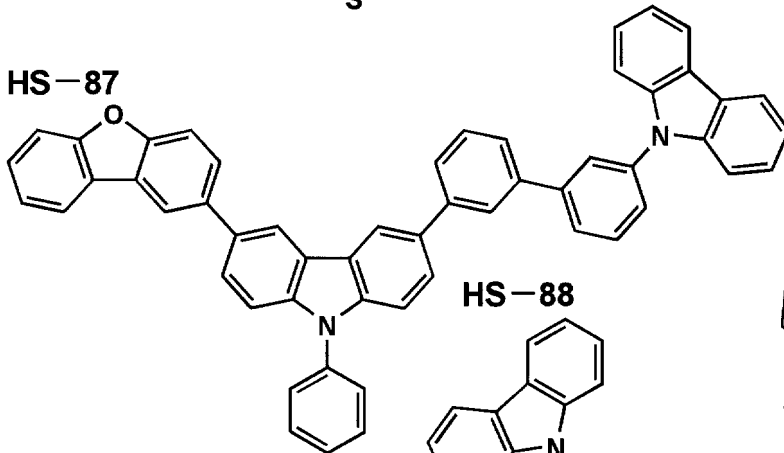
HS-85



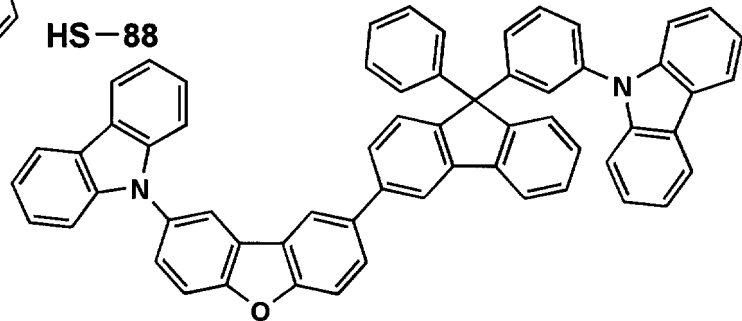
HS-86



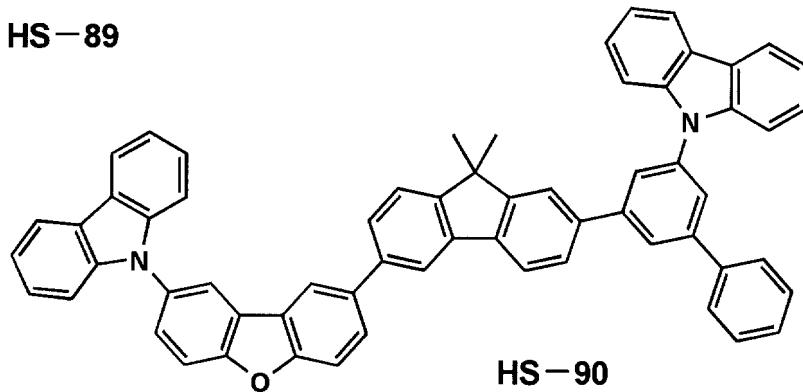
HS-87



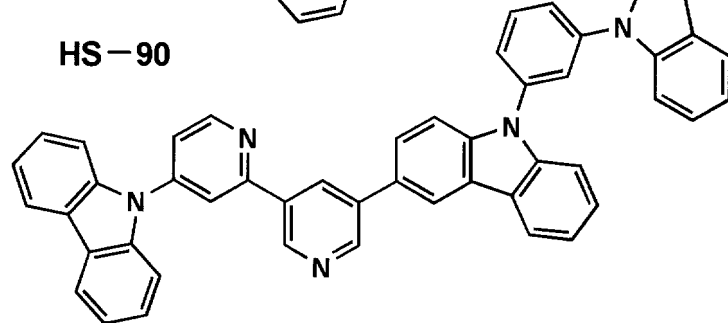
HS-88



HS-89



HS-90



10

20

30

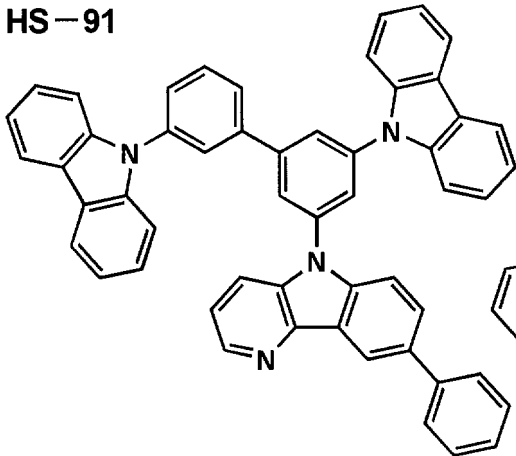
40

【 0 0 4 5 】

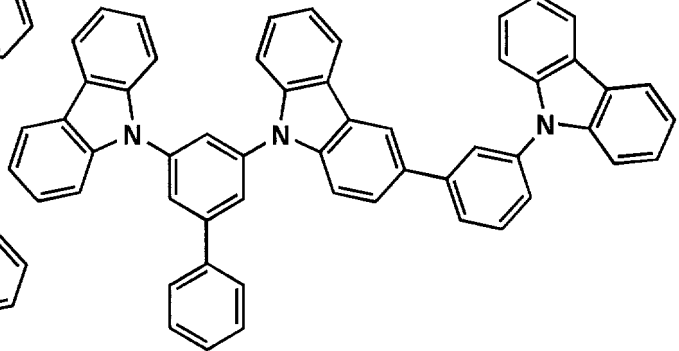
50

【化 1 6】

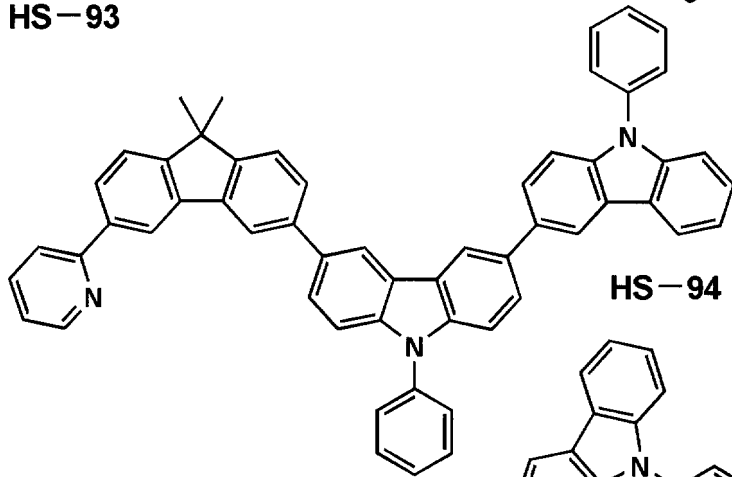
HS-91



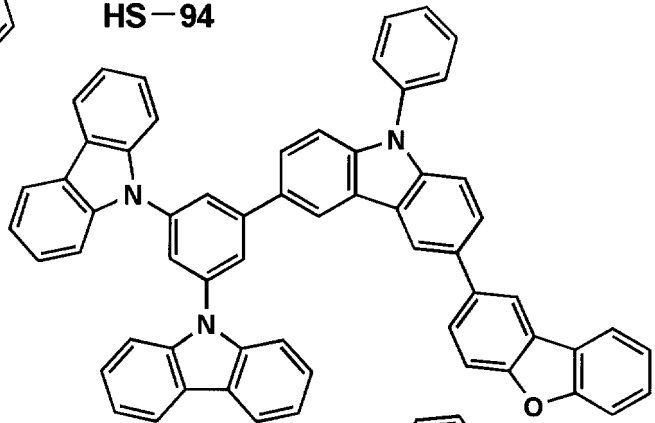
HS-92



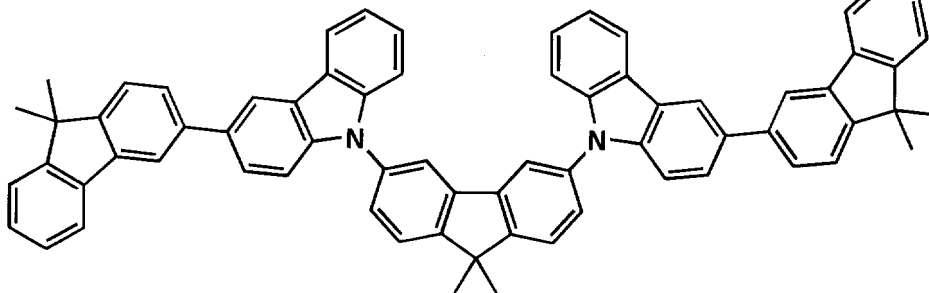
HS-93



HS-94



HS-95



10

20

30

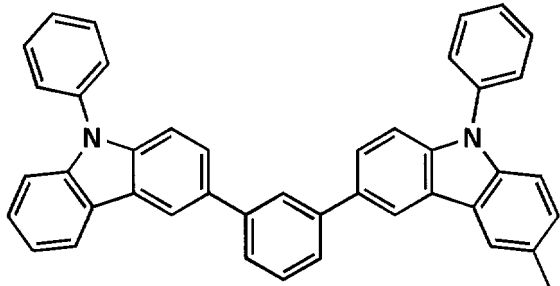
40

【 0 0 4 6 】

50

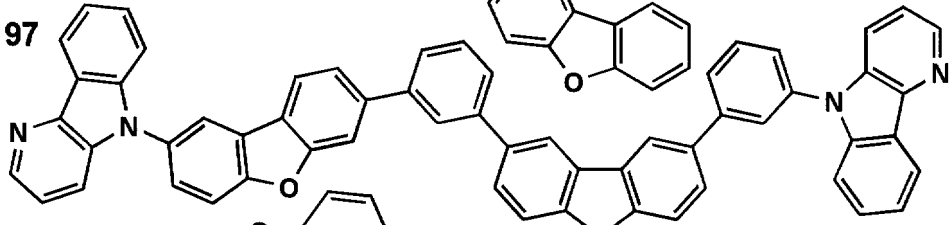
【化 17】

HS-96

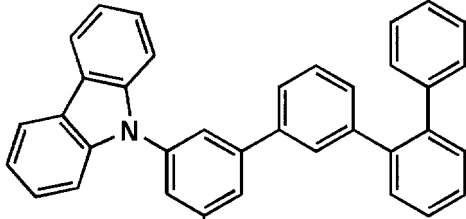


10

HS-97

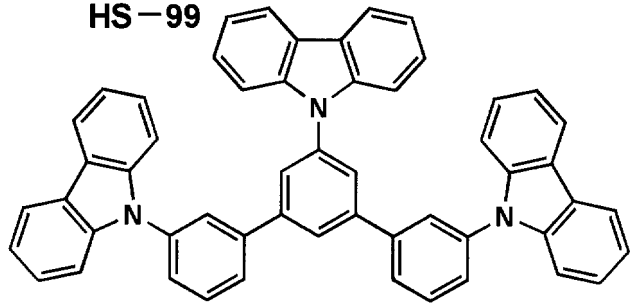


HS-98



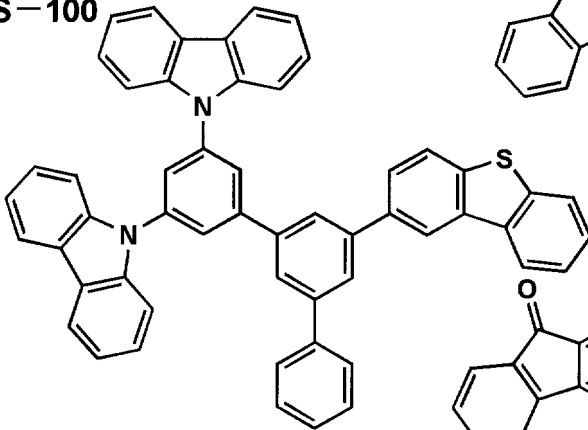
20

HS-99

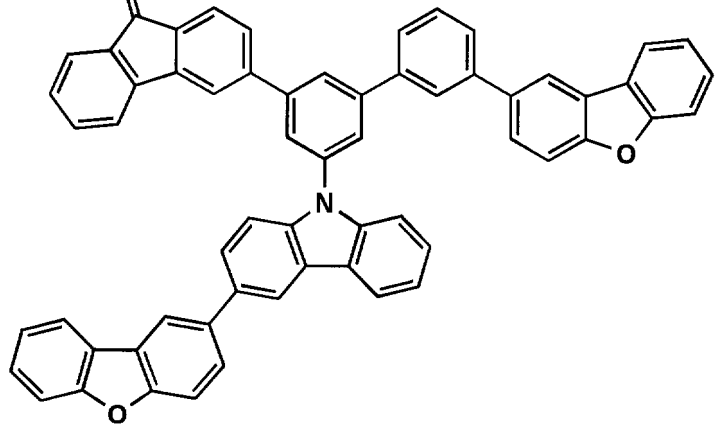


30

HS-100



HS-101



40

【 0 0 4 7 】

50

本発明に係る低分子化合物は、特開2007-288035号公報、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。

【0048】

《導電性ペースト》

本発明の有機EL素子を構成する陰極(陰極、陽極、有機層等については後に詳細に説明する。)は、炭素数6から17の飽和炭化水素である有機溶媒を含有する導電性ペーストを用いて湿式法により成膜される。炭素数6から17の飽和炭化水素は、炭素数6から17の分岐した飽和炭化水素がより好ましい。より好ましくは、炭素数6から10の分岐した飽和炭化水素である。また分岐数は、分岐数2以上が好ましく、さらに好ましくは分岐数3以上である。本発明において分岐した飽和炭化水素とは、IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)命名法(A-2.1)記載の分岐飽和炭化水素に準拠し、また分岐数とは前記命名法によって表記した側鎖の数を表す。例えば、メチルペンタンの分岐数は1、2、2、4-トリメチルペンタンの分岐数は3である。

10

【0049】

具体例を下記に例示するが、本発明はこれらに限定されない。2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2,2,3-トリメチルブタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,4-ジメチルヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン、3,4-ジメチルヘキサン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、4-メチルヘプタン、2,2,3,3-テトラメチルブタン、2,2,4-トリメチルペンタン、重水素化2,2,4-トリメチルペンタン、2,3,4-トリメチルペンタン、2,3-ジメチルヘプタン、2-メチルオクタン、2,2,4-トリメチルヘキサン、2-メチルノナン、3-メチルノナン、4-メチルノナン、4-エチル-3,3-ジメチルヘプタン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン、5-メチル-6-プロピルノナン等を挙げることができる。

20

【0050】

本発明に係る導電性ペーストは、導電性分散液または低融点金属化合物を含有することが好ましい。

30

【0051】

ここで、

(a)導電性分散液が、金属ナノ粒子分散液であることが好ましい。ここで、金属ナノ粒子分散液とは、平均粒径1nm~100nmの金属のナノ粒子が、溶媒中に懸濁している溶液を指す。

【0052】

前記溶液においては、金属ナノ粒子どうしの再凝集を防ぐために、分散安定剤、保護剤等を混入しても良い。また、使用目的や装置仕様にあわせて、金属のナノ粒子濃度や溶媒の種類を選択することで、粘度等の調整が可能である。

40

【0053】

本発明に関する金属ナノ粒子の金属種としては、Ag、Au、Cu、Pd、Sn、In、Co、Bi、Al、Zn等が挙げられる。

【0054】

また、Alナノ粒子の製造については、2008年9月24日産総研プレスリリース「プラスチックフィルム上に金属電極を低温で印刷形成する技術」等を参照することもできる。

【0055】

(b)低融点金属化合物とは、低融点合金は100以下の融点を持つ合金をさす、用途や扱いの違いによりアルカリ金属系とそれ以外のものに分けられる。アルカリ金属系は

50



、アルカリ金属間の合金でNaKが知られているが、空気や水と激しく反応するため、密閉された状態で、主に熱媒体として利用される。本発明においては、特にアルカリ金属系以外の亜鉛、インジウム、ガリウム、スズ、ビスマス、鉛などを主成分とした種々の合金が好ましい態様である。

【0056】

例えば、錫の合金であるはんだや、ガリウム合金であるガリNSTAN（組成はガリウム68.5%、インジウム21.5%、錫10%）、ビスマス合金であるウッドメタル（組成はビスマス50%、鉛26.7%、錫13.3%、カドミウム10%）等があり、合金の組成比を変化させることで、融点を変化させることが可能である。

【0057】

また、本発明では、

（c）導電性ペーストが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物を含有することが好ましい。

【0058】

本発明では、電子輸送層と隣接する陰極の界面に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物を含有することが好ましい。その態様として、陰極に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物を含有する。もしくは電子輸送層に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物を含有することが好ましい。

【0059】

《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/陰極からなる素子の製造方法について説明する。

【0060】

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

【0061】

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、電子輸送層等の有機化合物を含有する薄膜を形成させる。

【0062】

ここで、湿式法としては、スピコート法、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。

【0063】

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1 $\mu$ m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。

【0064】

また、順序を逆にして、陰極、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。

【0065】

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。尚、印加する交流の波形は任意でよい。

【0066】

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等の配慮が必要となる。

【0067】

10

20

30

40

50

## 《有機EL素子の層構成》

次に、本発明の有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

## 【0068】

(i) 陽極 / 発光層ユニット / 電子輸送層 / 陰極

(ii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層ユニット / 電子輸送層 / 陰極

(iii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層ユニット / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極

(iv) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層ユニット / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極

(v) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層ユニット / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極 10

## 《発光層》

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、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であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

## 【0069】

発光層の膜厚は、特に制限はないが、形成する膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2 nm ~ 200 nmの範囲に調整することが好ましく、更に好ましくは5 nm ~ 100 nmの範囲に調整される。 20

## 【0070】

本発明の有機EL素子の発光層には、発光ホスト化合物とゲスト材料としての発光ドーパントの少なくとも一種を含有することが好ましく、発光ホスト化合物と3種以上の発光ドーパントを含有することがさらに好ましい。以下に発光層に含まれるホスト化合物（発光ホスト等ともいう）と発光ドーパント（発光ドーパント化合物ともいう）について説明する。

## 【0071】

(ホスト化合物)

本発明に係るホスト化合物について説明する。

## 【0072】

ここで、本発明においてホスト化合物とは、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%以上であり、かつ室温(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。

## 【0073】

本発明に係る前記一般式(1)で表される化合物は、本発明に係るホスト化合物としても好ましく用いられる。

## 【0074】

ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物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。また、後述する発光ドーパントを複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。 40

## 【0075】

また、本発明に用いられる発光ホストとしては、従来公知の低分子化合物でも、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（蒸着重合性発光ホスト）でもよい。

## 【0076】

併用してもよい公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、か 50

つ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T<sub>g</sub>（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

【0077】

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。

【0078】

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。

10

【0079】

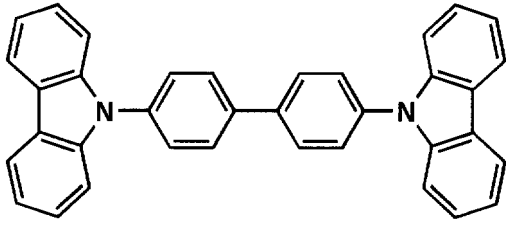
以下、本発明の有機EL素子の発光層のホスト化合物として併用してもよい化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

20

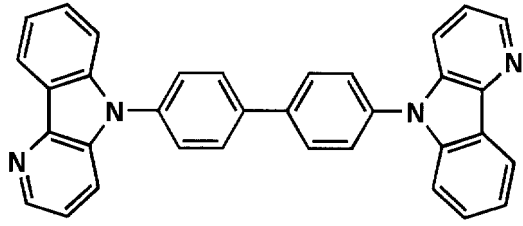
【0080】

【化 1 8】

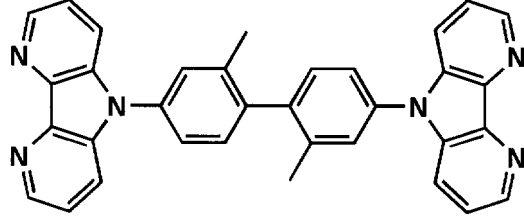
BH-1



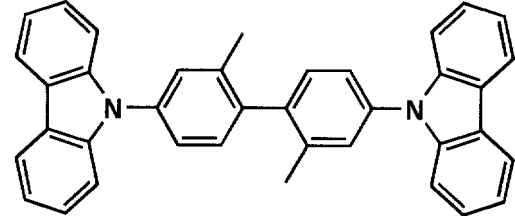
BH-2



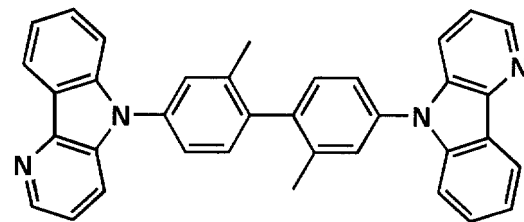
BH-3



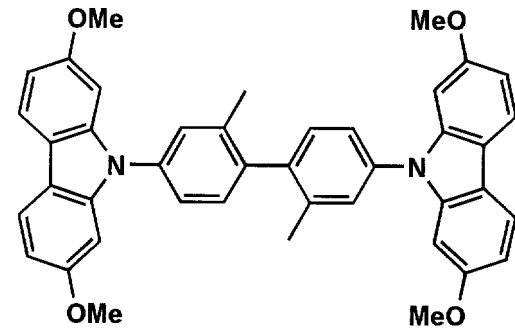
BH-4



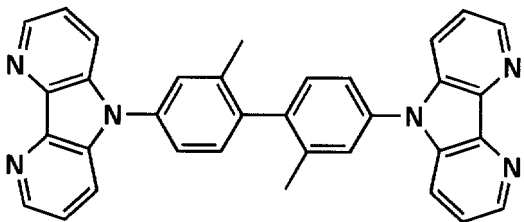
BH-5



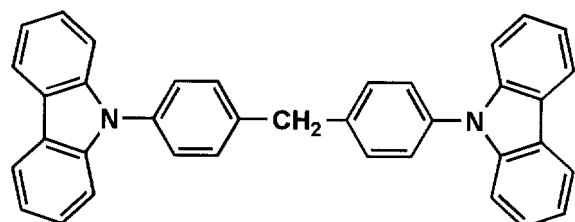
BH-6



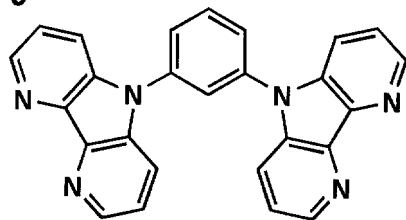
BH-7



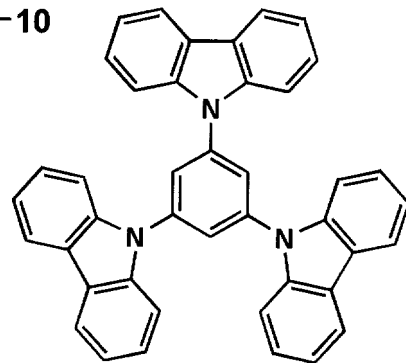
BH-8



BH-9



BH-10



10

20

30

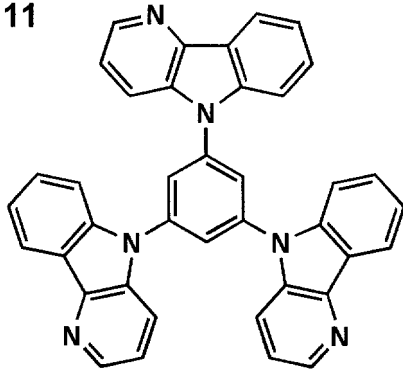
40

【 0 0 8 1】

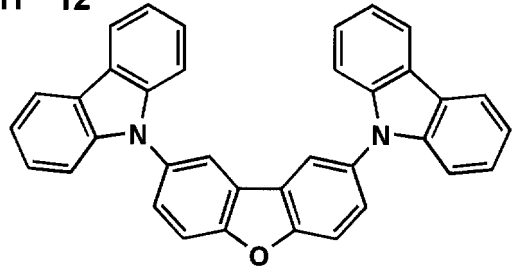
50

【化 1 9】

BH-11

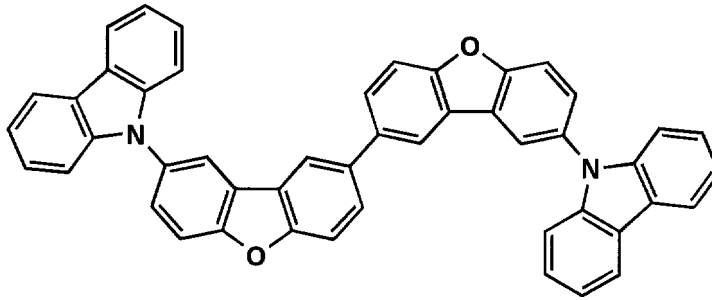


BH-12



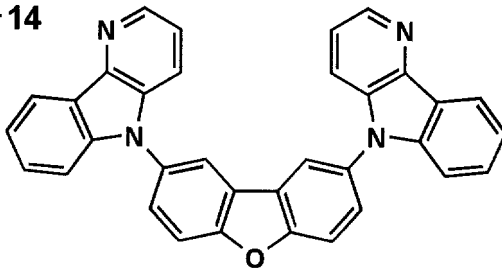
10

BH-13

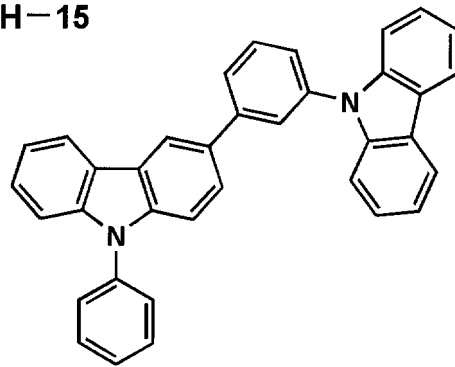


20

BH-14

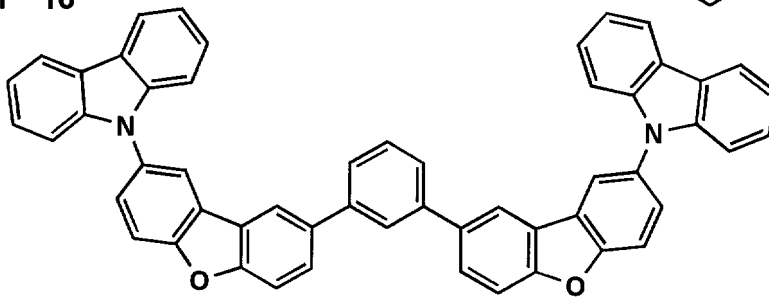


BH-15

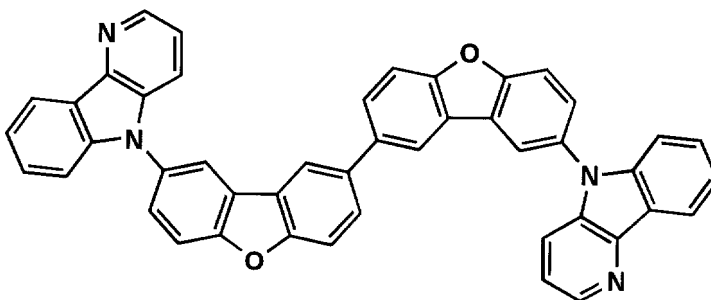


30

BH-16



BH-17



40

【 0 0 8 2 】

50

(発光ドーパント)

本発明に係る発光ドーパントについて説明する。

【0083】

本発明の有機EL素子はリン光発光性であるため、本発明に係る発光ドーパントとしては、少なくともリン光ドーパント(リン光発光体、リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう)を含有するものである。

【0084】

(リン光発光性ドーパント)

本発明に係るリン光発光性ドーパントについて説明する。

【0085】

本発明に係るリン光発光性ドーパントは、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。

【0086】

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発光性ドーパントは、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。

【0087】

リン光ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一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発光性ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光発光性ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光発光性ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光発光性ドーパント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、リン光発光性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。

【0088】

リン光発光性ドーパントは、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

【0089】

本発明に係るリン光発光性ドーパントとしては、好ましくは元素の周期表で8~10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物(白金錯体系化合物)、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

【0090】

本発明に係るリン光発光性ドーパントとしては、前記一般式(2)で表される化合物が好ましく用いられる。

【0091】

《一般式(2)で表される化合物》

本発明に係る一般式(2)で表される化合物について説明する。

【0092】

一般式(2)において、Q<sub>1</sub>で表される5員または6員の芳香環としては、ベンゼン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ジアジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

【0093】

上記の環は、更に縮合環を形成してもよく、また、置換基を有していても良い。

【0094】

10

20

30

40

50

一般式(2)において、Arで表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、一般式(1)において、R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>表される置換基として挙げた芳香族炭化水素基、芳香族複素環基を挙げる事ができる。

【0095】

一般式(2)において、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>で表される置換基は、一般式(1)において、R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>表される置換基として挙げた置換基を挙げる事ができる。

【0096】

一般式(2)において、副配位子Lとしては、オキシカルボン酸、オキシアルデヒド及びその誘導体(例えば、サリチルアルデヒダト、オキシアセトフェノナト等)、ジオキシ化合物(例えば、ピフェノラト等)、ジケトン類(例えば、アセチルアセトナト、ジベンゾイルメタナト、ジエチルマロナト、エチルアセトアセタト等)、オキシキノン類(例えば、ピロメコナト、オキシナフトキノナト、オキシアントラキノナト等)、トロポロン類(例えば、トロポナト、ヒノキチオラト等)、N-オキシド化合物、アミノカルボン酸及び類似化合物(例えば、グリシナト、アラニナト、アントラニラト、ピコリナト等)、ヒドロキシルアミン類(例えば、アミノフェノラト、エタノールアミナト、メルカプトエチルアミナト等)、オキシシム類(例えば、8-オキシキノリナト等)、アルジミン類(例えば、サリチルアルジミナト等)、オキシオキシム類(例えば、ベンゾインオキシマト、サリチルアルドキシマト等)、オキシアゾ化合物(例えば、オキシアゾベンゾナト、フェニルアゾナフトラト等)、ニトロソナフトール類(例えば、-ニトロソ- -ナフトラト等)、トリアゼン類(例えば、ジアゾアミノベンゼナト等)、ピウレット類(例えば、ピウレタト、ポリペプチド基等)、ホルマゼン類及びジチゾン類(例えば、ジフェニルカルバゾナト、ジフェニルチオカルバゾナト等)、ピグアニド類(例えば、ピグアニダト等)、グリオキシム類(例えば、ジメチルグリオキシマト等)等が挙げられる。

10

20

【0097】

また、種々の公知の配位子を用いてもよく、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(例えば、ハロゲン配位子(好ましくは塩素配位子)、含窒素ヘテロ環配位子(例えば、ピピリジル、フェナントロリンなど)、ジケトン配位子など)が挙げられる。

30

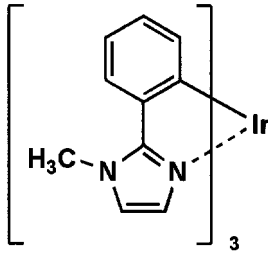
【0098】

以下、リン光発光性ドーパントとして、本発明に係る一般式(2)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

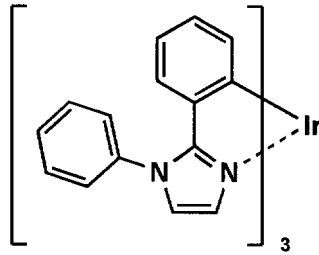
【0099】

【化 2 0】

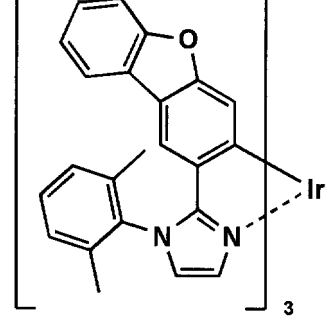
ID-1



ID-2

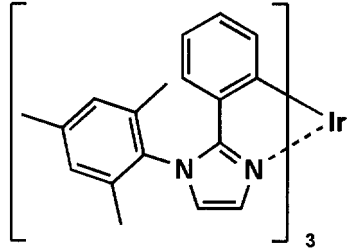


ID-3

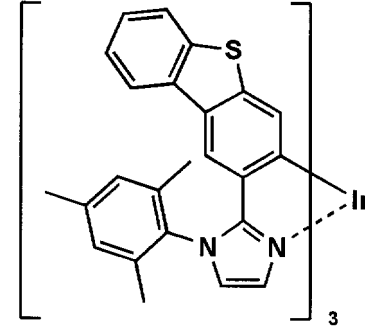


10

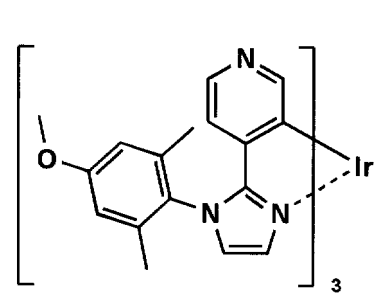
ID-4



ID-5

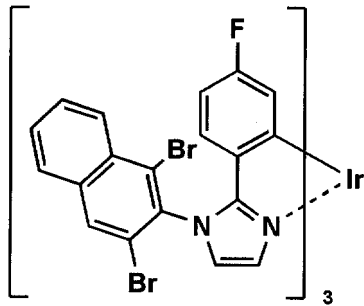


ID-6

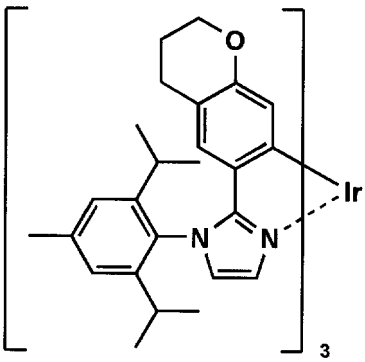


20

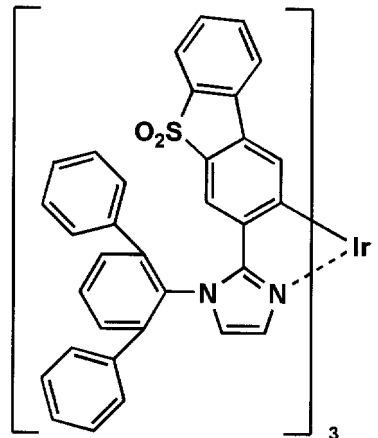
ID-7



ID-8

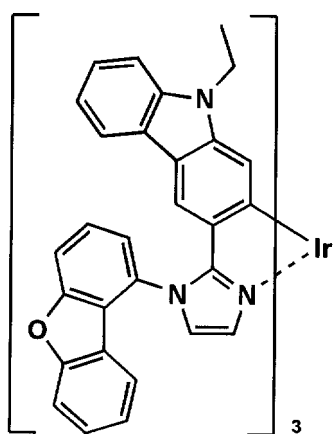


ID-9

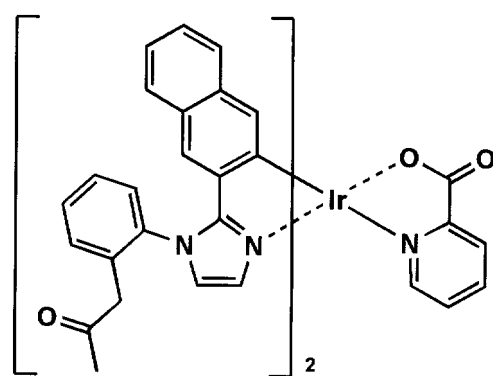


30

ID-10



ID-11



40

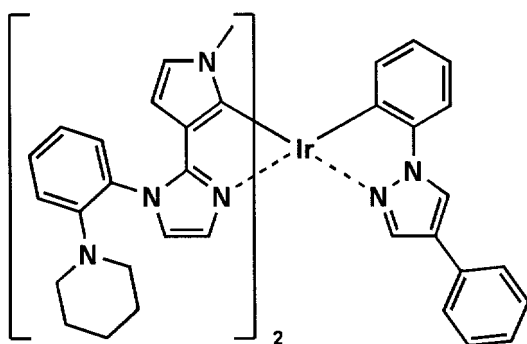
【 0 1 0 0】

50

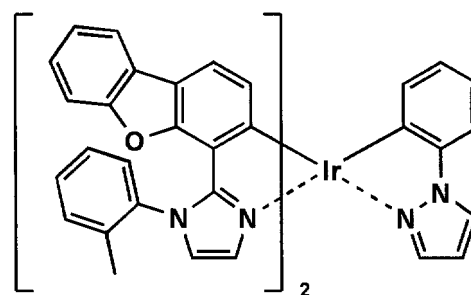


【化 2 1】

ID-12

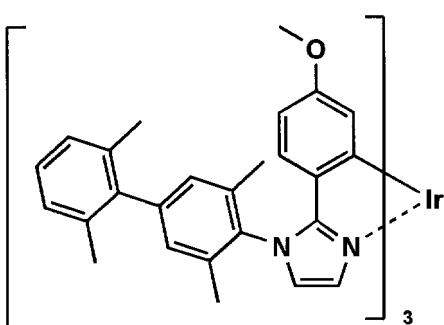


ID-13

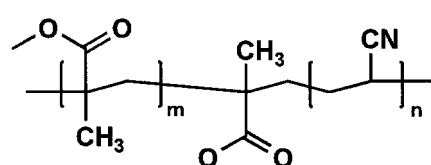


10

ID-14

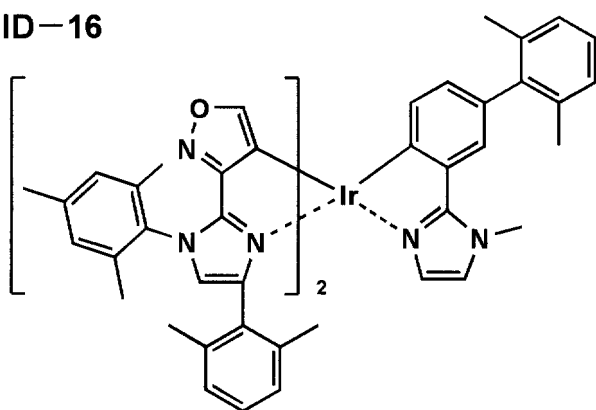


ID-15

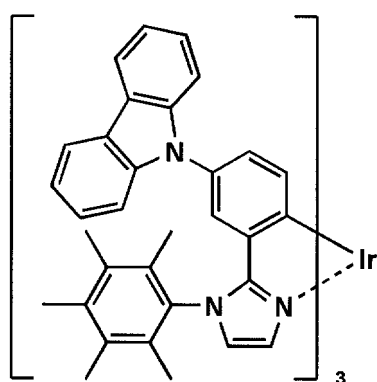


20

ID-16

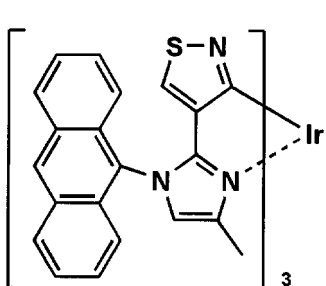


ID-17

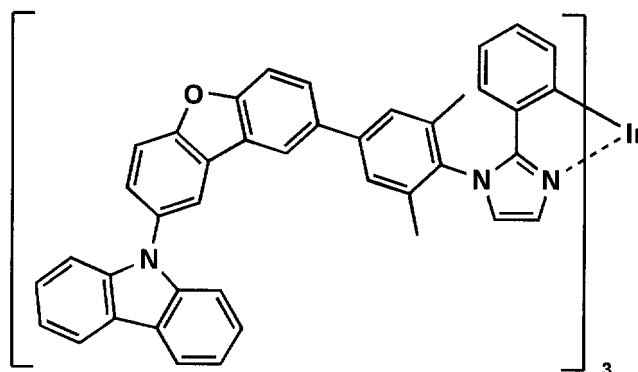


30

ID-18



ID-19



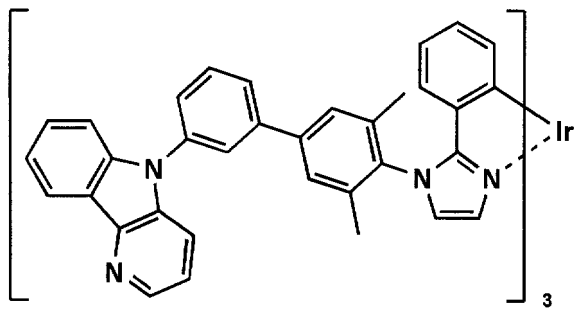
40

【 0 1 0 1 】

50

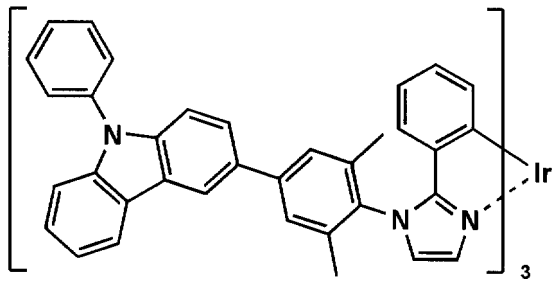
【化 2 2】

ID-20

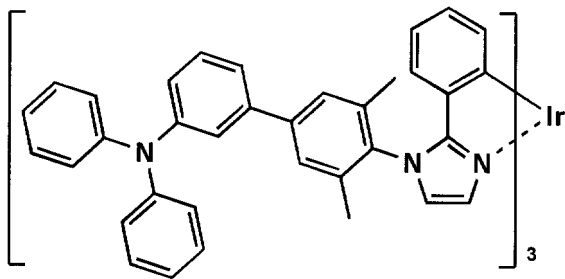


10

ID-21

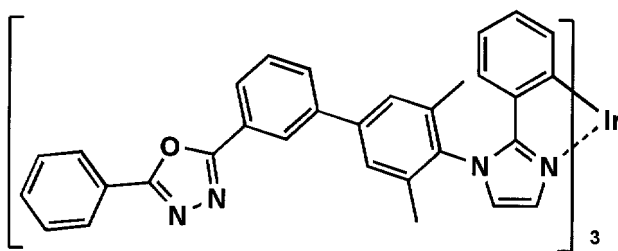


ID-22



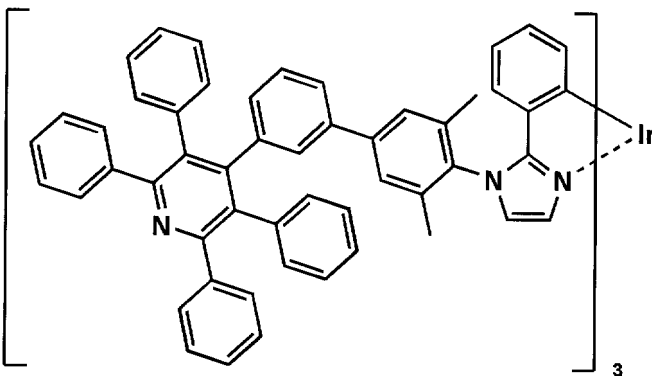
20

ID-23



30

ID-24



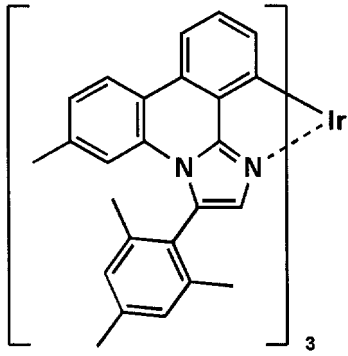
40

【 0 1 0 2】

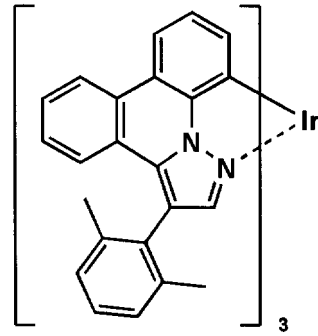
50

【化 2 3】

ID-25

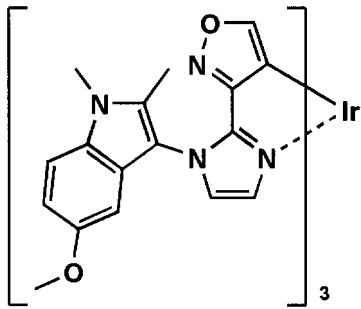


ID-26

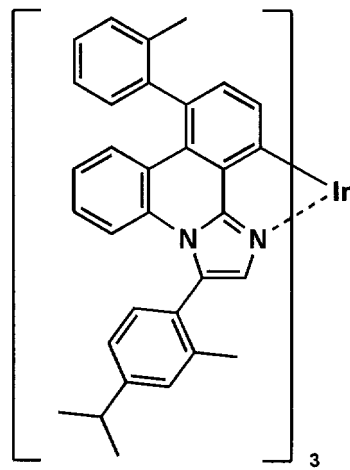


10

ID-27



ID-28

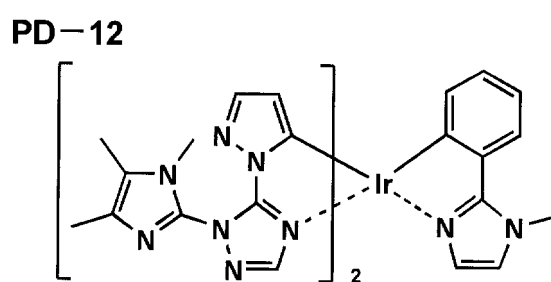
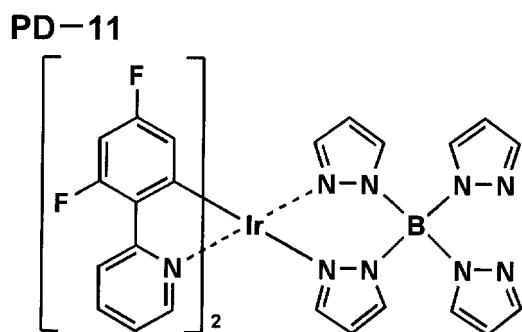
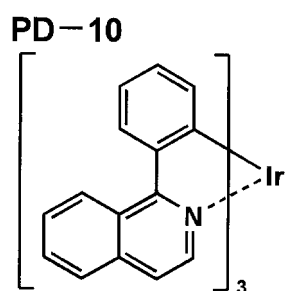
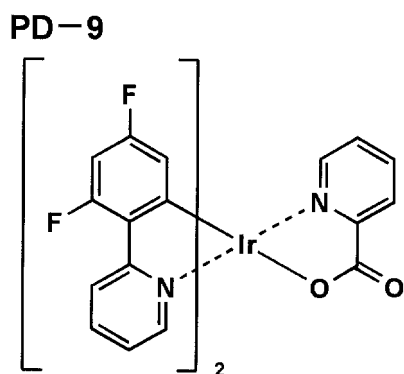
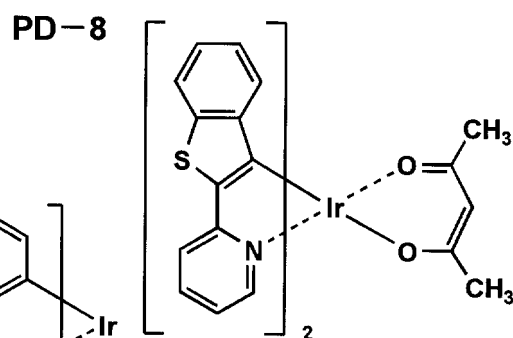
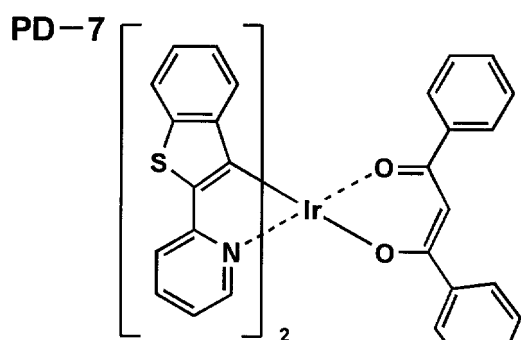
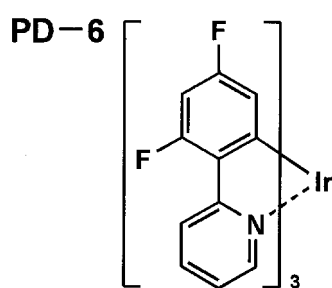
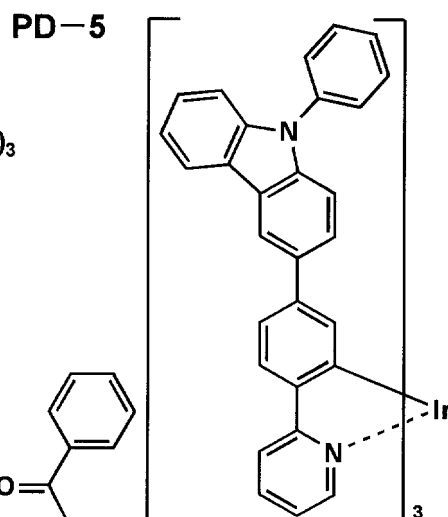
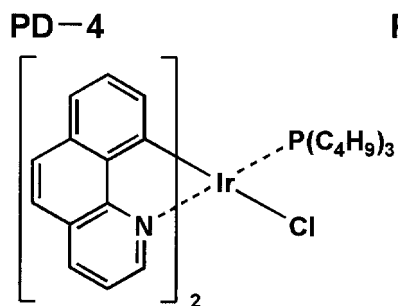
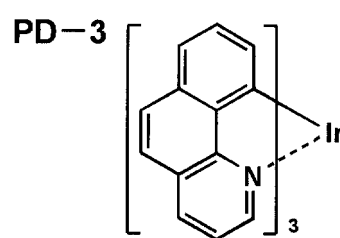
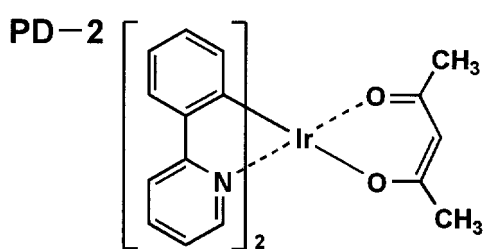
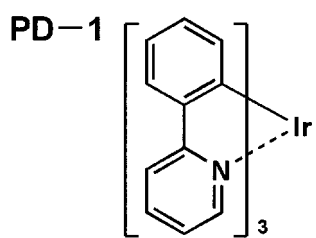


20

30

【 0 1 0 3 】

【化 2 4】



10

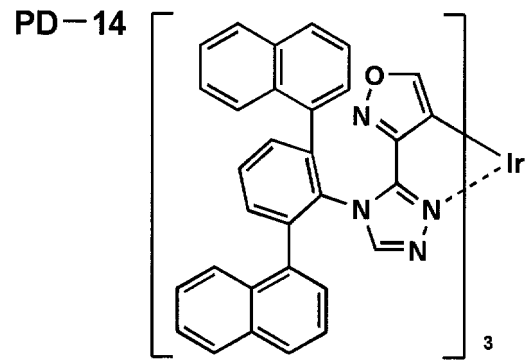
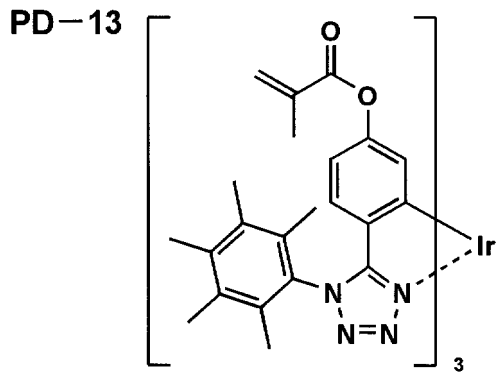
20

30

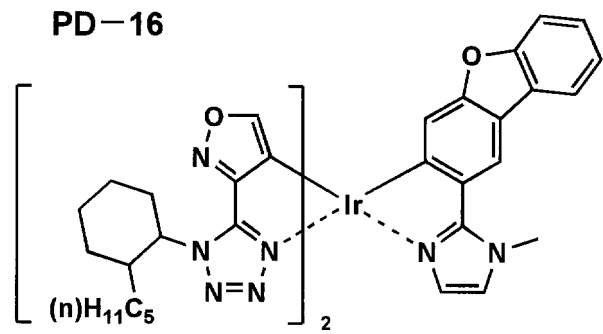
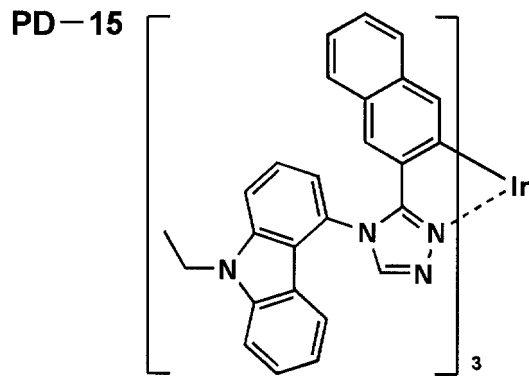
40

【 0 1 0 4 】

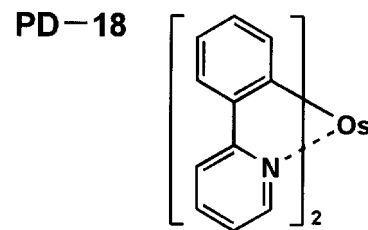
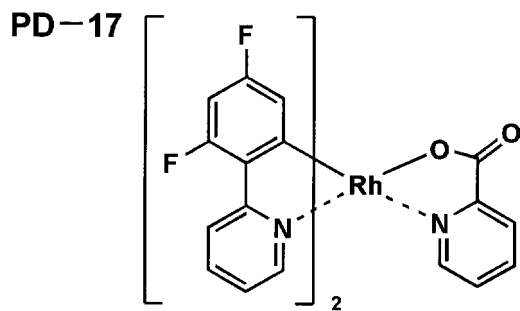
【化 2 5】



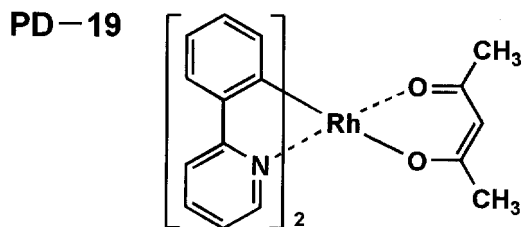
10



20



30



40

【 0 1 0 5】

《電荷注入層：電子注入層、正孔注入層》

50

本発明に係る電荷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または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

【0106】

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」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

【0107】

陽極バッファ層（正孔注入層）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層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルドイン）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層等が挙げられる。

10

【0108】

陰極バッファ層（電子注入層）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層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、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層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層（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。

20

【0109】

《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。

【0110】

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。

30

【0111】

また、後述する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。

【0112】

本発明に係る有機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。

【0113】

正孔阻止層には、前述のホスト化合物として挙げたアザカルバゾール誘導体を含有することが好ましい。

40

【0114】

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。

【0115】

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。

50

## 【0116】

イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO（最高被占分子軌道）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、例えば下記に示すような方法により求めることができる。

## 【0117】

(1) 米国 Gaussian 社製の分子軌道計算用ソフトウェアである Gaussian 98 (Gaussian 98, Revision A.11.4, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.) を用い、キーワードとして B3LYP/6-31G\* を用いて構造最適化を行うことにより算出した値 (eV 単位換算値) の小数点第 2 位を四捨五入した値としてイオン化ポテンシャルを求めることができる。この計算値が有効な背景には、この手法で求めた計算値と実験値の相関が高いためである。

10

## 【0118】

(2) 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もできる。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」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。

## 【0119】

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。また、後述する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、電子輸送層の膜厚としては、好ましくは 3 nm ~ 100 nm であり、更に好ましくは 5 nm ~ 30 nm である。

20

## 【0120】

《電荷輸送層：電子輸送層、正孔輸送層》

本発明に係る電荷輸送層としては、電子輸送層、正孔輸送層等が挙げられる。

## 【0121】

以下、本発明に係る電子輸送層、正孔輸送層について詳細に説明する。

## 【0122】

《正孔輸送層》

30

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。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

## 【0123】

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、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等が挙げられる。

40

## 【0124】

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、特に芳香族第 3 級アミン化合物を用いることが好ましい。

## 【0125】

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(

50

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 - ジアミノピフェニル; 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 - ジアミノピフェニル; 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]ピフェニル(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。

【0126】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、また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。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。

【0127】

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、所謂 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。

【0128】

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。正孔輸送層の膜厚については、5 nm ~ 5 μm の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、5 nm ~ 200 nm である。この正孔輸送層は上記材料の 1 種または 2 種以上からなる一層構造であってもよい。

【0129】

また、不純物をドーブした 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。

【0130】

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。

【0131】

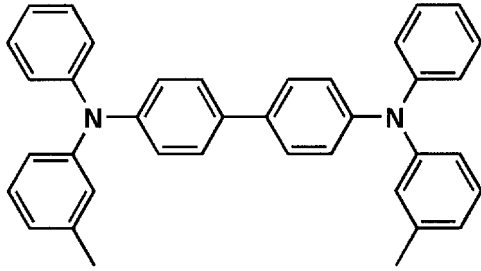
以下、本発明の有機 EL 素子の正孔輸送層の形成に好ましく用いられる化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0132】

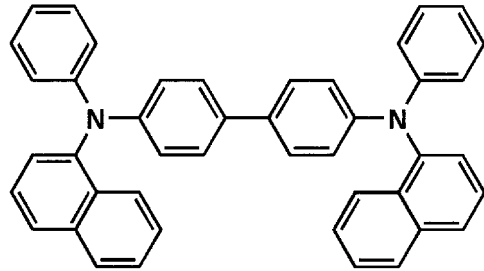


【化 2 6】

HT-1 (TPD)

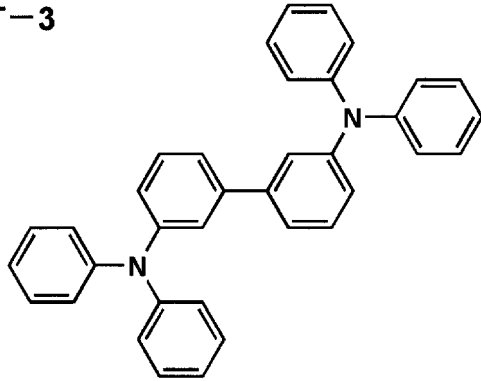


HT-2 ( $\alpha$ -NPD)

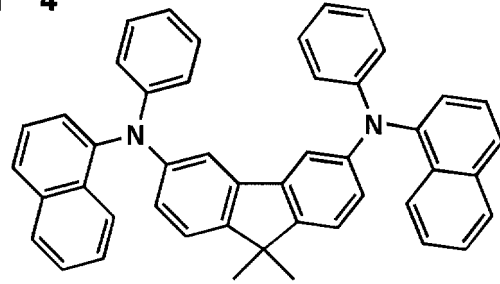


10

HT-3

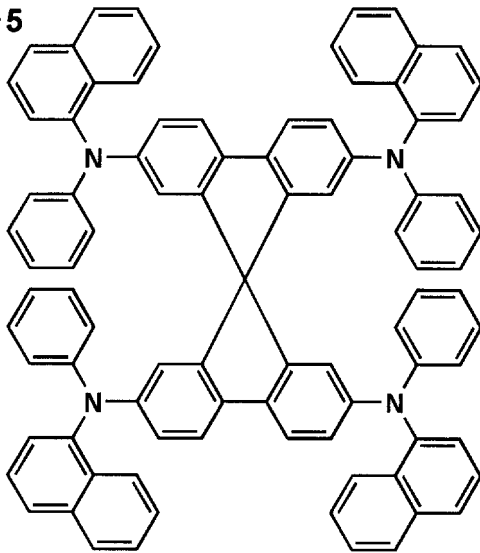


HT-4



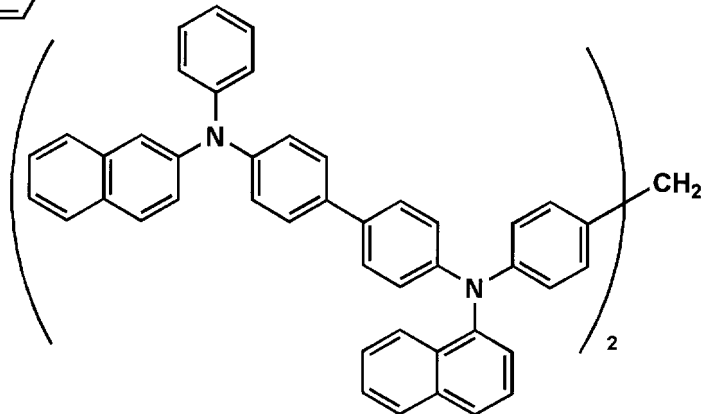
20

HT-5



30

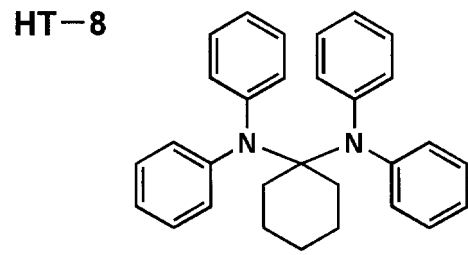
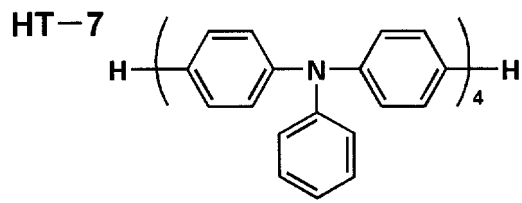
HT-6



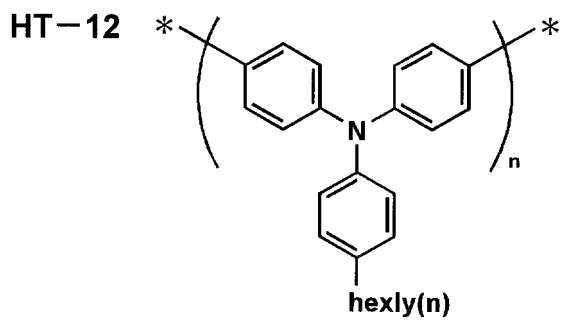
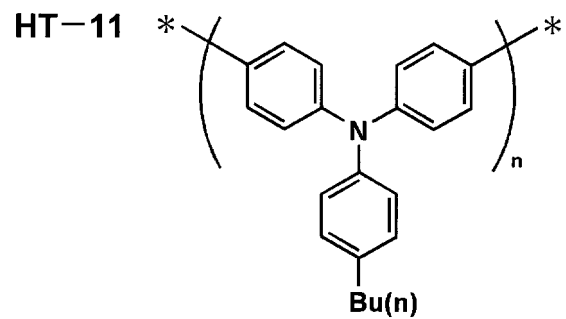
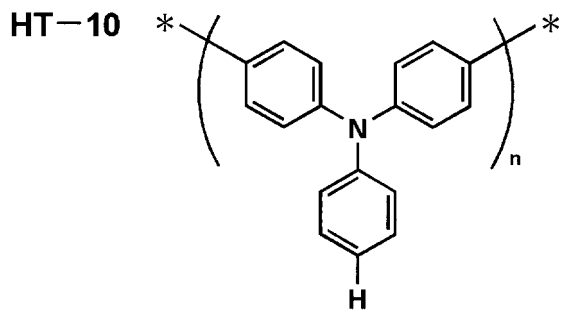
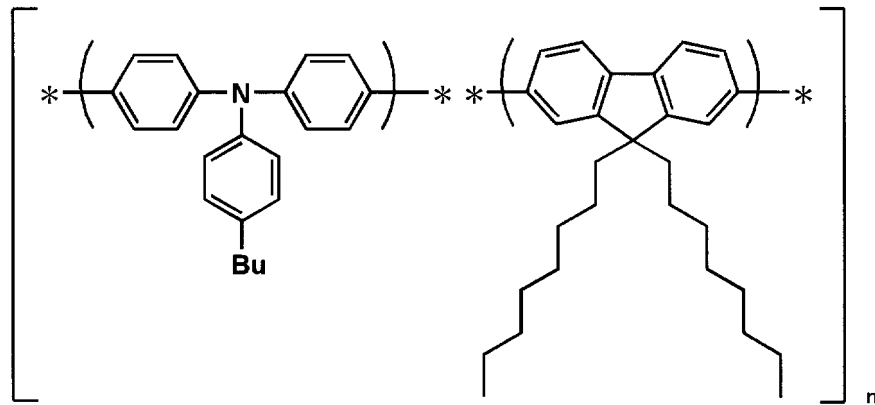
40

【 0 1 3 3 】

【化 2 7】



HT-9 (F8-TFB)



【 0 1 3 4】

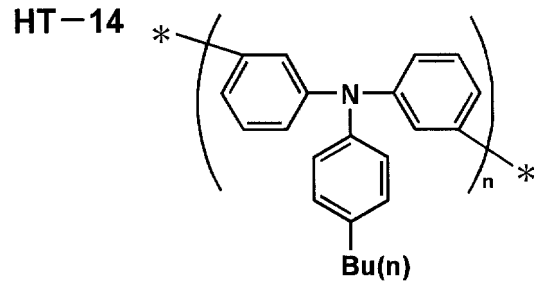
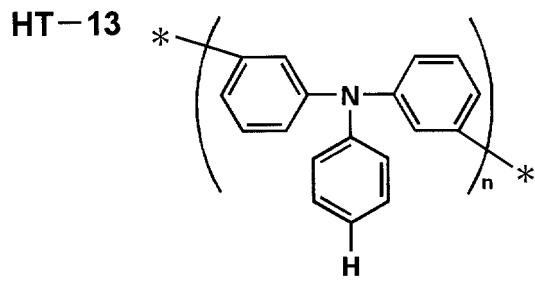
10

20

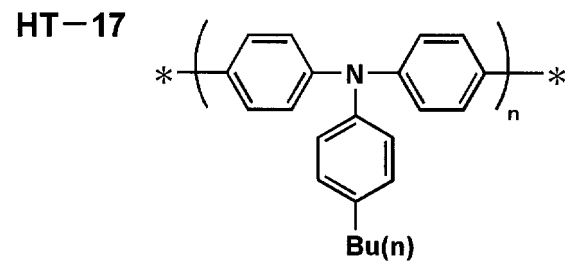
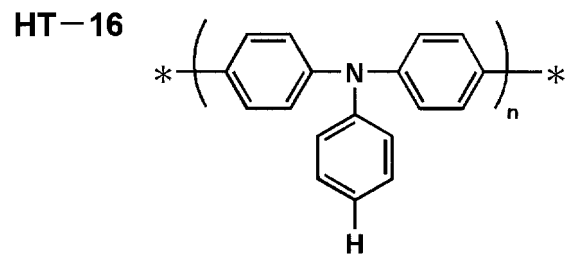
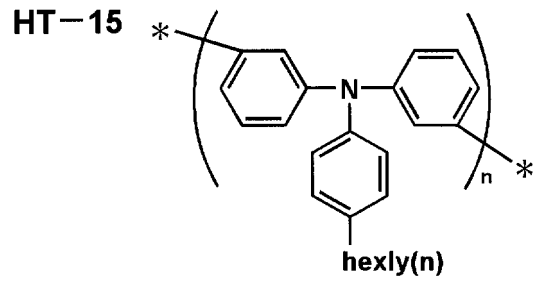
30

40

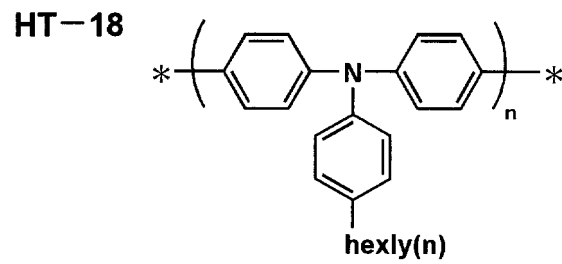
【化 2 8】



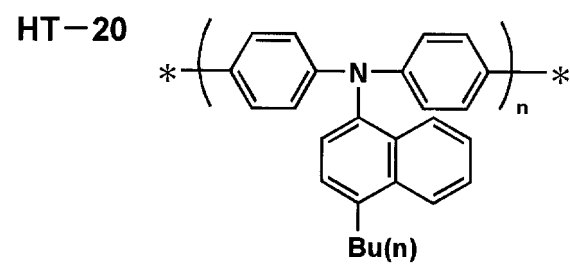
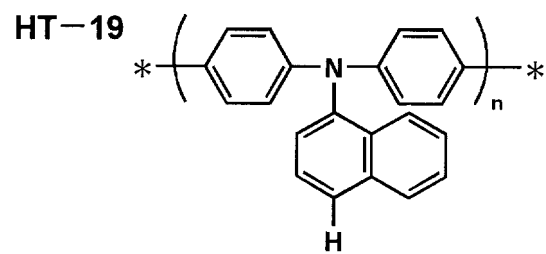
10



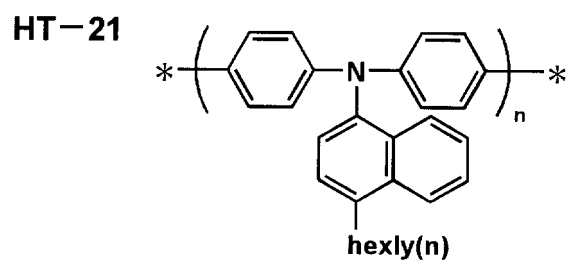
20



30



40

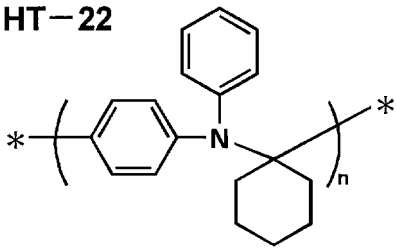


【 0 1 3 5】

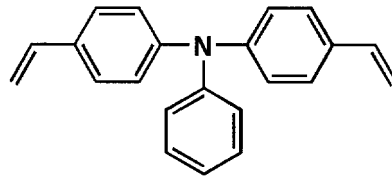
50

【化 2 9】

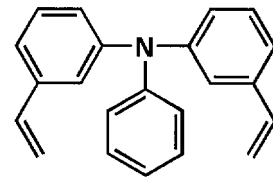
HT-22



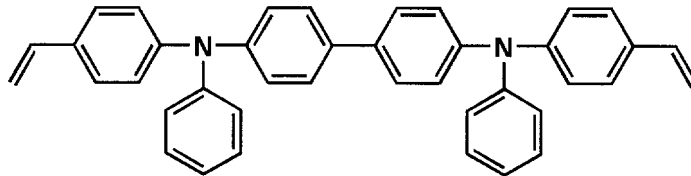
HT-23



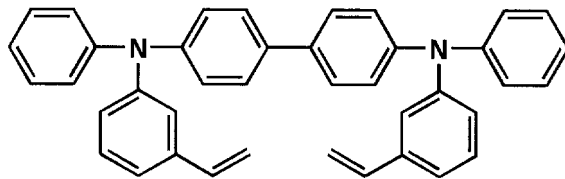
HT-24



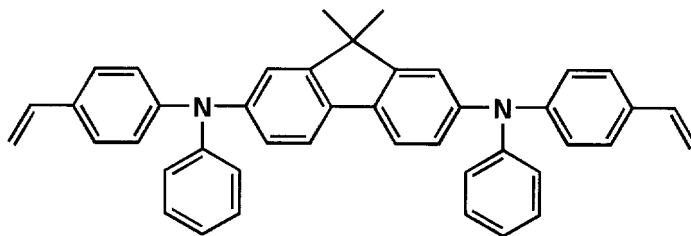
HT-25



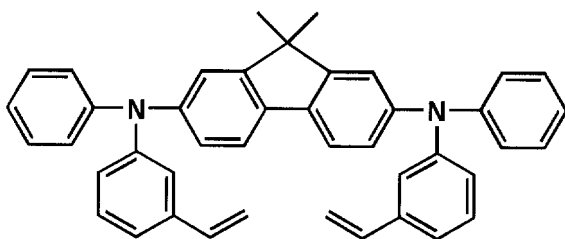
HT-26



HT-27



HT-28



10

20

30

40

50

【 0 1 3 6】

《 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。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

【 0 1 3 7】

従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）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、その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でき、例えば、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、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

誘導体等が挙げられる。

【0138】

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。

【0139】

更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、また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。

【0140】

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(A1q)、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romo-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または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。

10

【0141】

その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアン、また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好ましく用いることができる。

20

【0142】

また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、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。

【0143】

電子輸送層は上記電子輸送材料を、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。

【0144】

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~5μm程度、好ましくは5nm~200nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

30

【0145】

また、不純物をゲスト材料としてドープした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。

【0146】

本発明においては、このようなn性の高い電子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。

40

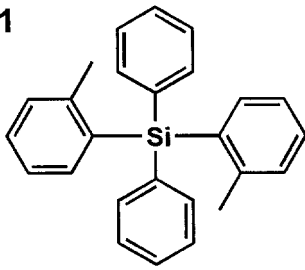
【0147】

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併用される化合物(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。

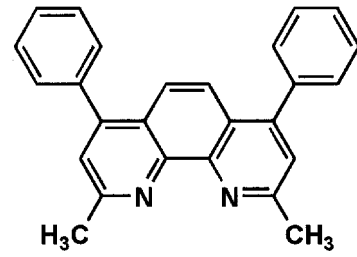
【0148】

【化 3 0】

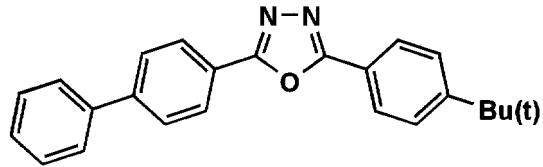
ET-1



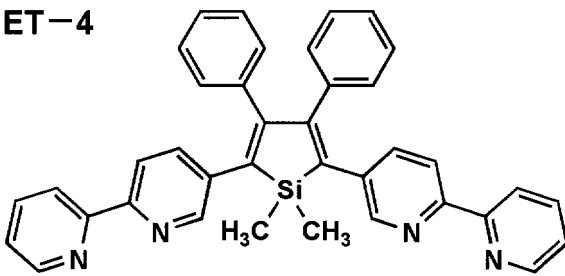
ET-2 (BCP)



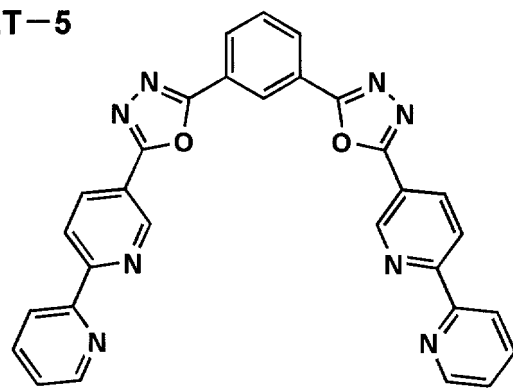
ET-3(PBD)



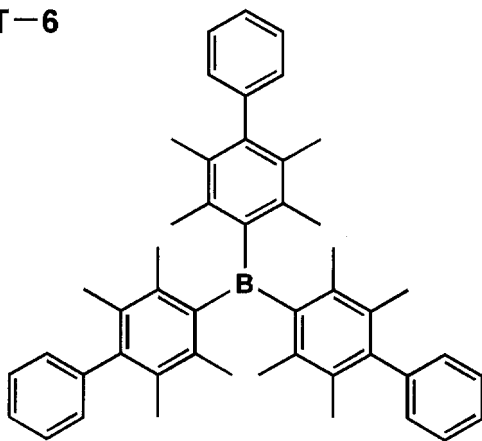
ET-4



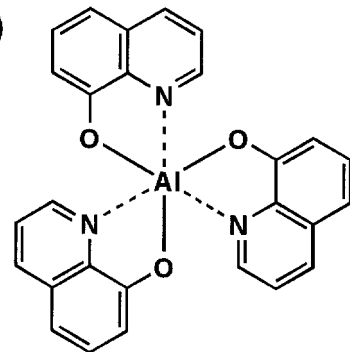
ET-5



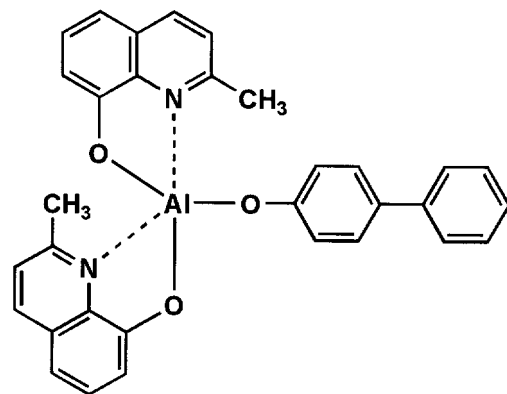
ET-6



ET-7 (Alq3)



ET-8 (BAIq)



10

20

30

40

50

【 0 1 4 9 】

## 《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(4 eV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サイド(ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO( $\text{In}_2\text{O}_3$ -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。

## 【0150】

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あまり必要としない場合は(100  $\mu\text{m}$ 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。

10

## 【0151】

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 / 以下が好ましい。

## 【0152】

更に、膜厚は材料にもよるが、10 nm ~ 1000 nmの範囲が好ましく、更に好ましくは10 nm ~ 200 nmの範囲である。

## 【0153】

20

## 《陰極》

陰極としては仕事関数の小さい(4 eV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。

## 【0154】

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( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )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。

## 【0155】

30

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( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )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。

## 【0156】

本発明では、これらの電極物質(導電性材料ともいう)を導電性ペーストとして用いて湿式法により薄膜を形成させ陰極を作製する。

## 【0157】

陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は、10 nm ~ 5  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、更に好ましくは、50 nm ~ 200 nmの範囲で選ばれる。

40

## 【0158】

尚、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

## 【0159】

また、陰極に上記金属を1 nm ~ 20 nm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、透明また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。

## 【0160】

50

## 《基板》

本発明に係る有機EL素子に用いることのできる基板（以下、基体、基材、支持基板、支持体等とも言う）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。基板側から光を取り出す場合には、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。

## 【0161】

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またはそれらの誘導体、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、シンジオタクチックポリスチレン、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、アトロン（商品名JSR社製）あるいはアベル（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。

## 【0162】

樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜また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（ $25 \pm 0.5$ 、相対湿度（ $90 \pm 2$ ）%RH）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 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、 $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{MPa})$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

## 【0163】

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。さら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。

## 【0164】

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、分子線エピタキシ法、クラスタ・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。

## 【0165】

不透明な基板としては、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。

## 【0166】

本発明に係る有機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。

## 【0167】

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。

## 【0168】

10

20

30

40

50



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。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光のmaxは480nm以下が好ましい。

【0169】

《封止》

本発明に用いられる有機EL素子の封止手段としては、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。

【0170】

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。

10

【0171】

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。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、モリブデン、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または合金からなるものが挙げられる。

20

【0172】

本発明においては、有機EL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。

【0173】

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 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / \text{m}^2 / 24 \text{ h}$ 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( $25 \pm 0.5$ 、相対湿度( $90 \pm 2$ )%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 / 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

【0174】

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。

30

【0175】

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。

【0176】

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。

40

【0177】

また、有機層を挟み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、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。

【0178】

50

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、分子線エピタキシ法、クラスタ・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CVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

#### 【0179】

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。

10

#### 【0180】

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。

20

#### 【0181】

##### 《保護膜、保護板》

有機層を挟み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、軽量か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。

#### 【0182】

##### 《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。

30

#### 【0183】

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）、有機EL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。

40

#### 【0184】

本発明においては、これらの方法を本発明に係る有機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

50

形成する方法を好適に用いることができる。

【0185】

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有機EL素子を得ることができる。

【0186】

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。

【0187】

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く、更に好ましくは1.35以下であることが好ましい。

【0188】

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。

【0189】

全反射を起こす界面も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。

【0190】

この方法は回折格子が1次の回折や2次の回折といった所謂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、いずれかの層間もしくは、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。

【0191】

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。

【0192】

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。

【0193】

回折格子を導入する位置としては前述のとおり、いずれかの層間もしくは媒質中(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。

【0194】

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。

【0195】

回折格子の配列は正方形のラチス状、三角形のラチス状、八ニカムラチス状等、二次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

【0196】

《集光シート》

本発明に係る有機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、あるいは所謂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。

【0197】

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30 $\mu$ mでその頂角

10

20

30

40

50

が90度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は10 $\mu$ m~100 $\mu$ mが好ましい。

【0198】

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。

【0199】

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。

【0200】

プリズムシートの形状としては、例えば、基材に頂角90度、ピッチ50 $\mu$ m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。

【0201】

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。

【0202】

《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。

【0203】

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ンングを施してもよい。パターンングする場合は、電極のみをパターンングしてもよいし、電極と発光層をパターンングしてもよいし、素子全層をパターンングしてもよく、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。

【0204】

本発明の有機EL素子や本発明に係る化合物の発光する色は、「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。

【0205】

また、本発明に係る有機EL素子が白色素子の場合には、白色とは、2度視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、1000cd/m<sup>2</sup>でのCIE1931表色系における色度が、 $X = 0.33 \pm 0.07$ 、 $Y = 0.33 \pm 0.1$ の領域内にあることを言う。

【0206】

《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。

【0207】

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、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

【0208】

発光層のみパターンングを行う場合、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、スピコート法、印刷法である。

【0209】

10

20

30

40

50

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。

【0210】

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。

【0211】

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。尚、印加する交流の波形は任意でよい。

10

【0212】

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。

【0213】

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。

20

【0214】

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。

【0215】

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。

【0216】

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。

30

【0217】

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。

【0218】

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。

【0219】

図2は表示部Aの模式図である。

【0220】

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。

40

【0221】

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。

【0222】

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)。

【0223】

50

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。

【0224】

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。

【0225】

次に、画素の発光プロセスを説明する。

【0226】

図 3 は画素の模式図である。

【0227】

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。

【0228】

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。

【0229】

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。

【0230】

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。

【0231】

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。

【0232】

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。

【0233】

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。

【0234】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 2 3 5 】

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。

【 0 2 3 6 】

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。

【 0 2 3 7 】

《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上記有機 E L 素子を有する。

10

【 0 2 3 8 】

本発明の有機 E L 素子に共振器構造を持たせた有機 E L 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 E L 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、レーザ発振をさせることにより上記用途に使用してもよい。

【 0 2 3 9 】

また、本発明の有機 E L 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。

【 0 2 4 0 】

20

動画再生用の表示装置として使用する場合は、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。または、異なる発光色を有する本発明の有機 E L 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。

【 0 2 4 1 】

また、本発明の有機 E L 材料は照明装置として、実質白色の発光を生じる有機 E L 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、青色、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。

30

【 0 2 4 2 】

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、複数のリン光または蛍光で発光する材料を複数組み合わせたもの、蛍光また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いずれでもよいが、本発明に係る白色有機 E L 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。

【 0 2 4 3 】

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ンニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピコート法、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。

40

【 0 2 4 4 】

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 E L 装置と異なり、素子自体が発光白色である。

【 0 2 4 5 】

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、C F（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で白色化すればよい。

【 0 2 4 6 】

50

《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。

【0247】

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300 $\mu$ m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。

【0248】

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。）。

10

【0249】

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。

【実施例】

【0250】

実施例1

20

（耐溶媒性評価用薄膜TD-1の作製）

陽極として100mm $\times$ 100mm $\times$ 1.1mmのガラス基板上にITO（インジウムチンオキsid）を100nm成膜した基板（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、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0251】

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エン)-ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron PA14083）を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピンコート法により成膜した後、200 $^{\circ}$ Cにて1時間乾燥し、膜厚30nmのPEDOT/PSS層を設けた。

30

【0252】

この薄膜上に、30mgのET-2を脱水トルエン3mlに溶解した溶液を、1000rpm、30秒の条件下、スピンコート法により成膜した。120 $^{\circ}$ Cで1時間加熱乾燥し、膜厚50nmの電子輸送層を設け、耐溶媒性評価用素子TD-1を形成した。後述の方法で残膜率を測定した後、真空蒸着装置に取付け、真空槽を $4 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。次いで、陰極としてフッ化リチウム0.5nm、銀110nmを蒸着して陰極を形成し、これを用いて整流比を測定した。

【0253】

（耐溶媒性評価用薄膜TD-2～20の作製）

40

正孔輸送（HT）層、発光層、電子輸送（ET）層の材料を表1に示したものに変更した以外は、実施例1のTD-1と全く同様にして、TD-2～20を作製した。評価結果を表1に示す。

【0254】

（評価方法）

耐溶媒性の評価は以下のようにして行った。前述の耐溶媒性評価用薄膜を形成したガラス基板をスピンコーター（ミカサ株式会社製MS-A100）にセットし、後述する評価用溶媒0.2mlを、ガラスピペットを用いて、前記TD1～20の薄膜上に滴下した。23 $^{\circ}$ C、乾燥窒素ガス雰囲気下、1000rpm、30秒の条件でスピンコートを行い、前後の残膜率、整流比の測定から、耐溶媒性の評価を行った。

50



## 【0255】

評価用溶媒としては、超純水、メタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-デカノール、ヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン(イソオクタン)、*n*-デカン、*n*-テトラデカン、*n*-ヘプタデカン、1,5-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、ヘキサナール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、蟻酸、酢酸、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、トリエチルアミン、アセトニトリル、トルエン、ピリジンを使用した。また、残膜率、整流比は、以下のようにして測定した。

## 【0256】

<残膜率>

23、乾燥室素ガス雰囲気下、紫外可視近赤外分光光度計(株式会社日立ハイテクノロジー社製 分光光度計U-3300)を用いて、330nmから600nm範囲で吸収スペクトルの測定を行った。スピンコート前の最大吸光度 $A_0$ とスピンコート後の最大吸光度 $A$ を測定した。測定値から $A/A_0$ を算出し、これを残膜率とした。

10

## 【0257】

<整流比>

23、乾燥室素ガス雰囲気下で、実施例1で作製した素子TD1~20の20 $\mu$ A通電時の電圧+V(順バイアス)を測定した。次に、逆バイアスとなる-Vでの電流量-I(A)を測定した。

## 【0258】

測定値より、 $\log\{20 \times 10^{-6} / -I\}$ を算出し、小数点第一位を四捨五入した整数値を整流比とした。

20

## 【0259】

TD-1~TD-20いずれの場合も、溶媒として、メタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-デカノール、1,5-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、ヘキサナール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、蟻酸、酢酸、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、トリエチルアミン、アセトニトリル、トルエン、ピリジンを用いた場合、目視にて有機層のダメージ(有機層の全溶解、部分的な溶解、筋状痕、濁り等の目視可能な変化)が認められ、評価不可であり、有機EL素子に用いる導電性ペーストに含有される主成分として好ましくない事がわかった。

30

## 【0260】

目視にて、変化が認められなかった、超純水、ヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン(イソオクタン)、*n*-デカン、*n*-テトラデカン、*n*-ヘプタデカンでの評価結果を表1に示す。

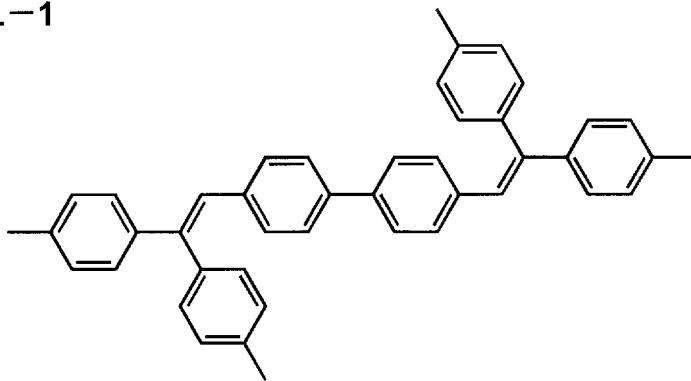
## 【0261】

【表 1】

素子	HT層		発光層		ET層	超純水		へキサ		2,2,4-トリ メチルペンタン		n-デカン		n-テトラ デカン		n-ヘプタ デカン	
	HT材料	ホスト	リン光 ドーパント	ET材料		残膜率	整流比	残膜率	整流比	残膜率	整流比	残膜率	整流比	残膜率	整流比	残膜率	整流比
TD-1	PEDOT/PSS	BH-1	PD-1	ET-2	98	1	89	2	90	3	88	1	83	1	78	1	
TD-2	PEDOT/PSS	BH-1	PD-1	ET-7	100	0	85	2	88	3	89	1	81	1	85	1	
TD-3	PEDOT/PSS	BH-1	PD-1	ET-3	96	1	84	2	91	3	85	2	88	2	83	1	
TD-4	PEDOT/PSS	BH-4	PD-1	ET-1	96	1	88	3	98	3	88	1	83	1	82	1	
TD-5	PEDOT/PSS	BH-4	ID-2	ET-2	95	1	82	2	93	3	80	1	80	1	84	1	
TD-6	PEDOT/PSS	BH-4	PD-6	ET-7	99	0	86	2	90	3	85	1	82	1	80	1	
TD-7	PEDOT/PSS	BH-4	PD-10	ET-3	96	1	81	2	88	4	81	2	80	1	775	1	
TD-8	PEDOT/PSS	BH-12	PD-1	ET-1	98	1	83	2	96	3	86	1	82	1	83	1	
TD-9	PEDOT/PSS	BH-12	PD-1	ET-2	100	1	88	2	98	3	80	1	84	1	80	2	
TD-10	PEDOT/PSS	BH-12	PD-1	ET-3	97	1	82	2	99	3	82	1	81	1	77	1	
TD-11	PEDOT/PSS	BH-12	PD-1	ET-4	99	0	85	2	98	3	83	2	81	1	84	1	
TD-12	PEDOT/PSS	BH-12	PD-1	ET-5	98	1	84	2	99	3	84	1	77	1	76	1	
TD-13	PEDOT/PSS	BH-12	PD-1	ET-6	98	0	81	2	96	3	83	1	81	1	81	1	
TD-14	PEDOT/PSS	BH-12	PD-1	ET-7	96	0	87	2	95	3	84	2	78	1	83	2	
TD-15	なし	HS-45	PD-1	ET-1	99	1	81	2	100	3	83	1	77	1	81	1	
TD-16	なし	HS-45	PD-1	ET-2	98	1	90	2	95	3	82	1	83	1	79	1	
TD-17	なし	HS-45	PD-1	ET-3	99	1	82	2	97	3	89	1	78	1	81	1	
TD-18	PEDOT/PSS	FL-1	FL-2	ET-7	98	1	88	3	98	3	85	2	88	2	77	1	
TD-19	PEDOT/PSS	FL-1	FL-3	ET-3	99	0	81	2	97	3	84	1	85	1	84	1	
TD-20	PEDOT/PSS	FL-1	FL-4	ET-1	98	0	84	2	100	3	88	1	90	1	80	2	

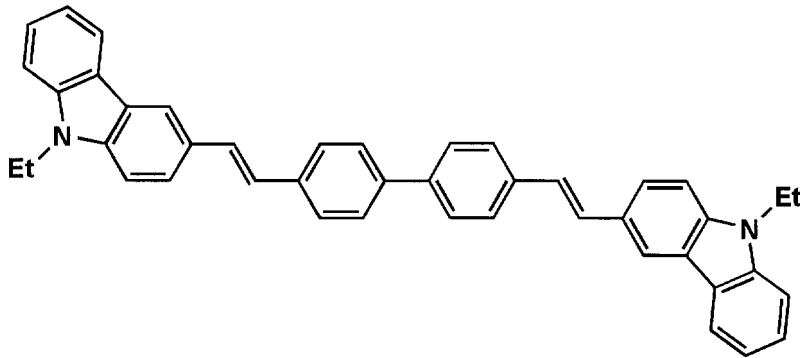
## 【化 3 1】

FL-1



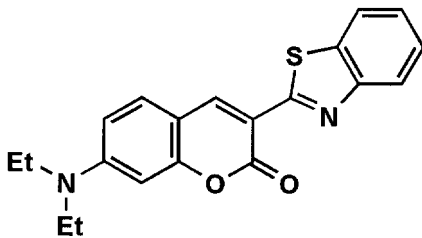
10

FL-2

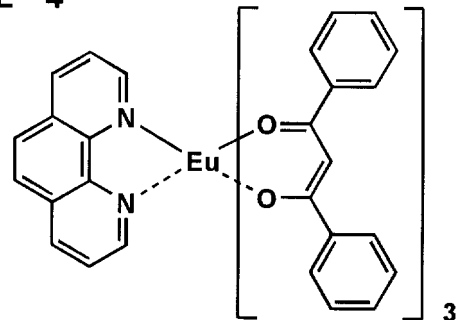


20

FL-3



FL-4



30

## 【 0 2 6 3 】

目視による一次評価結果では、超純水、および飽和炭化水素（ヘキサン、2, 2, 4 - トリメチルペンタン（イソオクタン）、n - デカン、n - テトラデカン、n - ヘプタデカン）が良好な溶媒であることが明らかである。さらに詳細な第2次評価において、残膜率、及び、整流比に明確な差が生じている事が明らかである。超純水の使用により、整流比の大きな低下が観測され、これは発光層中に水が浸入しEL発光を阻害するためと考える。従って本発明の有機ELを用途とする導電性ペーストに含有される溶媒として、好ましくない事がわかった。また、表1の結果より、飽和炭化水素の中でも2, 2, 4 - トリメチルペンタンを用いた場合に非常に良好な整流比が観察され、本発明の有機EL素子に用いる導電性ペーストに含有される有機溶媒として、分岐した飽和炭化水素が好ましい態様である事が明らかである。

40

## 【 0 2 6 4 】

50

## 実施例 2

(耐溶媒性評価用有機EL素子1-1の作製)

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3000rpm、30秒でスピンコート法により成膜した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmの正孔輸送層を設けた。この正孔輸送層上に、HT-11(アメリカン・ダイ・ソース社製 正孔輸送性ポリマーADS-254)5mgを脱水クロロベンゼン1mlに溶解した溶液を、1500rpm、30秒の条件下、スピンコート法により成膜した。160℃で1時間加熱乾燥し、膜厚20nmの第2正孔輸送層を設けた。この第2正孔輸送層上に、この第2正孔輸送層上に、40mgのHS-11と2mgのPD-1を脱水メシチレン2.5mlに溶解した溶液を、1000rpm、30秒の条件下、スピンコート法により成膜した。150℃で1時間加熱乾燥し、膜厚40nmの発光層を設けた。

10

## 【0265】

この発光層上に、30mgのHS-42を脱水1,1,1-3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール6mlに溶解した溶液を、1000rpm、30秒の条件下、スピンコート法により成膜した。120℃で1時間加熱乾燥し、膜厚20nmの電子輸送層を設けた。後述する飽和炭化水素系溶媒による耐溶媒性評価を行った後、真空蒸着装置に取付け、真空槽を $4 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した。次いで、陰極としてフッ化リチウム0.5nm、銀110nmを蒸着して陰極を形成し、耐溶媒性評価用有機EL素子1-1を作製した。なお、評価は各溶媒(評価溶媒数9種)につき1枚を使用するため、全く同じ有機EL素子1-1を9セット作製した。

20

## 【0266】

(耐溶媒性評価用有機EL素子1-2~10の作製)

正孔輸送(HT)層、発光層、電子輸送(ET)層の材料を表2に示したものに変更した以外は、有機EL素子1-1と全く同様にして、有機EL素子1-2~10を各々9セット作製した。

## 【0267】

## 【表2】

有機EL素子	HT層	発光層		ET層
	HT材料	ホスト	リン光ドーパント	ET材料
1-1	HT-9	HS-11	PD-1	HS-42
1-2	HT-9	HS-37	PD-1	HS-6
1-3	HT-9	HS-40	ID-4	HS-90
1-4	HT-11	HS-11	PD-1	HS-42
1-5	HT-11	HS-21	PD-8	HS-69
1-6	HT-11	HS-37	ID-4	HS-42
1-7	HT-11	HS-39	ID-19	HS-74
1-8	HT-11	HS-45	PD-6	HS-6
1-9	HT-14	HS-11	ID-19	HS-42
1-10	HT-14	HS-45	PD-1	HS-69

30

40

## 【0268】

(評価方法)

飽和炭化水素系溶媒に対する耐溶媒性の評価は以下のようにして行った。前記、電子輸送層まで形成した有機EL素子1-1~1-10をスピンコーター(ミカサ株式会社製

50

MS - A 100) にセットし、表 3 に示した飽和炭化水素系溶媒 0.2 ml を、ガラスピペットを用いて、電子輸送層上に滴下した。23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下、1000 rpm、30 秒の条件でスピコートを行い、評価前後の整流比の測定から、耐溶媒性の評価を行った。整流比の測定は実施例 1 と同様に行い、その値を表 3 に示した。

【0269】

【表 3】

炭素数	分枝数	溶媒	有機EL素子												
			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10			
6	0	n-ヘキサン	0	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
	2	2,2-ジメチルブタン	2	3	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2
8	0	n-オクタン	1	0	1	0	1	0	1	0	1	1	1	1	1
	1	2-メチルヘプタン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	2	2,2-ジメチルヘキサン	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	2	2	3
	3	2,2,4-トリメチルペンタン	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3
10	3	2,3,4-トリメチルペンタン	3	3	3	4	3	3	4	3	3	4	3	3	3
	0	n-デカン	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
	1	2-メチルノナン	1	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2

10

20

30

40

【0270】

表 3 に結果を示すが、直鎖飽和炭化水素溶媒の整流比に比べ、分岐した飽和炭化水素溶

50

媒での優位性は明らかであり、本発明の有機EL素子に用いる導電性ペーストに含有される有機溶媒として、分岐した飽和炭化水素が好ましい態様である事が明らかである。また、分岐数が増加するほど整流比も向上する傾向が認められ、分岐した飽和炭化水素においても分岐数が大きい事が望ましい事がわかった。

#### 【0271】

##### 実施例3

##### <有機EL素子2-1の作製>

実施例2で作製した有機EL素子1-4と全く同様にして、電子輸送層を設けた後、銀ナノ粒子ペースト分散液（三ツ星ベルト社製 MDot-SL・デカン分散液）0.1mlを、ドクターブレード（井元製作所社製）を用いて塗布・パターンニングした後、窒素下で130、20分焼成し、厚さ110nmの銀陰極を形成し、有機EL素子2-1を製造した。

10

#### 【0272】

##### <有機EL素子2-2～2-10の作製>

有機EL素子2-1で用いた銀ナノ粒子ペースト分散液を表4のものに変更した以外は全く同様にして、有機EL素子2-2～2-10を製造した。

#### 【0273】

##### <銀ナノ粒子ペースト分散液の調製>

有機EL素子2-3～2-9で用いた、銀ナノ粒子ペースト分散液は、銀ナノ粒子ペースト分散液（三ツ星ベルト社製 MDot-SL・ヘプタン分散液）20gを真空乾燥した後、14gの表4に示した各々の溶媒を加え、超音波バス中で15分間再分散したものをを用いた。

20

#### 【0274】

ただし、n-ペンタン（炭素数5）を用いた場合は、溶媒の沸点（35-36）が低く、塗布・成膜時に銀の析出による短絡が生じ、有機EL素子2-9は測定不可であった。このことから、炭素数5以下の溶媒は、本発明の用途には向かないことがわかった。

#### 【0275】

##### 《有機EL素子2-1～2-10の評価》

得られた有機EL素子2-1～2-10の評価に際しては、製造後の各有機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、これを上記陰極上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、硬化させて、封止して、図5、図6に示すような照明装置を形成し、外部取り出し量子効率、整流比、発光寿命を評価した。また、各々の評価項目における条件を以下に示す。整流比の測定は実施例1の場合と同様である。

30

#### 【0276】

##### 《外部取りだし量子効率》

有機EL素子について、23、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5mA/cm<sup>2</sup>定電流を印加した時の外部取り出し量子効率（%）を測定した。尚、測定には分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ製）を用いた。

40

#### 【0277】

##### 《発光寿命》

23、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5mA/cm<sup>2</sup>の一定電流で駆動したときに、輝度が発光開始直後の輝度（初期輝度）の半分に低下するのに要した時間を測定し、これを半減寿命時間（0.5）として寿命の指標とした。尚、測定には同様に、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ製）を用いた。

#### 【0278】

得られた結果を表4に示す。尚、整流比は実測値を示し、外部取りだし量子効率および発光寿命は有機EL素子2-10のそれを100として相対評価を行った。

#### 【0279】

50

【表 4】

有機EL素子	陰極材料	外部取りだし量子効率	整流比	素子寿命	備考
2-1	銀ナノ粒子ペーस्ट分散液 (三ツ星ベルト社製 Mdot-SL n-デカン分散)	150	1	600	本発明
2-2	銀ナノ粒子ペーस्ट分散液 (三ツ星ベルト社製 Mdot-SL n-ヘプタン分散)	175	2	800	本発明
2-3	銀ナノ粒子ペーस्ट分散液 (2,2-ジメチルブタン分散)	190	4	1000	本発明
2-4	銀ナノ粒子ペーस्ट分散液 (2-メチルヘプタン分散)	180	3	700	本発明
2-5	銀ナノ粒子ペーस्ट分散液 (2,2-ジメチルヘキサン分散)	230	3	1000	本発明
2-6	銀ナノ粒子ペーस्ट分散液 (2,2,4-トリメチルペンタン分散)	250	4	1400	本発明
2-7	銀ナノ粒子ペーस्ट分散液 (2,3,4-トリメチルペンタン分散)	260	4	1500	本発明
2-8	銀ナノ粒子ペーस्ट分散液 (2-メチルノナン分散)	165	3	800	本発明
2-9	銀ナノ粒子ペーस्ट分散液 (n-ペンタン分散)	測定不可	0	測定不可	比較例
2-10	銀ナノ粒子ペーस्ट分散液 (バンドー化学社製 FlowMetal 水分散)	100	0	100	比較例
2-11	蒸着銀	270	4	2000	比較例

10

20

30

40

## 【0280】

表4に示したように、分散媒に炭化水素溶媒を用いた素子（有機EL素子2-1～2-8）の外部取りだし量子効率は、比較の蒸着により陰極形成した有機EL素子2-11と遜色のない素子性能を示すことが明らかであり、脱真空化を可能とする本発明の優位性は高い。

## 【0281】

50



特に有機EL素子2-3~2-8の分岐した飽和炭化水素を分散溶媒に用いた場合、外部取りだし量子効率、整流比、素子寿命が向上し、有機膜に対して非常にイナートな溶媒である事がわかった。さらには、分岐数の高い飽和炭化水素溶媒を用いた有機EL素子2-6および2-7においては、有機EL素子の基本性能である外部取り出し量子効率、素子寿命のみならず、整流比も高く、ウエットプロセスに非常に適した溶媒である事が伺える。

【0282】

実施例4

<有機EL素子3-1~3-24の作製>

実施例3の有機EL素子2-1の作製で用いた化合物を表5に示したものに変更した事  
10  
以外は同様にして、有機EL素子3-1~3-24を製造した。

【0283】

また比較素子として、有機EL素子3-1~3-24の陰極形成材料を、バンドー化学社製 FlowMetal 水分散液、を用いた以外は全く同様にして製造した、有機EL素子3-1S~3-24Sを製造した。

【0284】

【表 5】

有機EL素子	有機層				陰極 (銀ナノ粒子ペーラスト分散液)	比較有機EL素子	有機層	
	正孔輸送層	第2正孔輸送層	発光層					電子輸送層
			ホスト	リン光ドーパント				
3-1	PEDOT/PSS	HT-9	HS-11	ID-4	HS-42	3-1S	有機EL素子3-1と同じ	
3-2	PEDOT/PSS	HT-9	HS-11	ID-4	HS-42	3-2S	有機EL素子3-2と同じ	
3-3	PEDOT/PSS	HT-9	HS-11	ID-4	HS-42	3-3S	有機EL素子3-3と同じ	
3-4	PEDOT/PSS	HT-9	HS-11	ID-4	HS-42	3-4S	有機EL素子3-4と同じ	
3-5	PEDOT/PSS	HT-9	HS-11	ID-4	HS-42	3-5S	有機EL素子3-5と同じ	
3-6	PEDOT/PSS	HT-9	HS-11	ID-4	HS-42	3-6S	有機EL素子3-6と同じ	
3-7	PEDOT/PSS	HT-9	HS-37	ID-4	HS-6	3-7S	有機EL素子3-7と同じ	
3-8	PEDOT/PSS	HT-9	HS-37	ID-4	HS-6	3-8S	有機EL素子3-8と同じ	
3-9	PEDOT/PSS	HT-9	BH-1	PD-1	ET-2	3-9S	有機EL素子3-9と同じ	
3-10	PEDOT/PSS	HT-9	FL-1	FL-4	ET-1	3-10S	有機EL素子3-10と同じ	
3-11	PEDOT/PSS	HT-11	FL-1	FL-2	HS-42	3-11S	有機EL素子3-11と同じ	
3-12	PEDOT/PSS	HT-11	HS-37	ID-4	HS-42	3-12S	有機EL素子3-12と同じ	
3-13	PEDOT/PSS	HT-11	HS-37	ID-4	HS-42	3-13S	有機EL素子3-13と同じ	
3-14	PEDOT/PSS	HT-11	HS-37	ID-4	HS-42	3-14S	有機EL素子3-14と同じ	
3-15	PEDOT/PSS	HT-11	HS-39	ID-19	HS-74	3-15S	有機EL素子3-15と同じ	
3-16	PEDOT/PSS	HT-11	HS-45	PD-6	HS-6	3-16S	有機EL素子3-16と同じ	
3-17	PEDOT/PSS	HT-11	HS-45	PD-6	HS-6	3-17S	有機EL素子3-17と同じ	
3-18	PEDOT/PSS	HT-11	BH-1	PD-1	ET-7	3-18S	有機EL素子3-18と同じ	
3-19	PEDOT/PSS	HT-11	BH-1	PD-1	ET-7	3-19S	有機EL素子3-19と同じ	
3-20	PEDOT/PSS	HT-14	HS-11	ID-19	HS-42	3-20S	有機EL素子3-20と同じ	
3-21	PEDOT/PSS	HT-14	HS-11	ID-19	HS-42	3-21S	有機EL素子3-21と同じ	
3-22	PEDOT/PSS	HT-14	HS-45	PD-1	HS-69	3-22S	有機EL素子3-22と同じ	
3-23	PEDOT/PSS	HT-14	HS-45	PD-1	HS-69	3-23S	有機EL素子3-23と同じ	
3-24	PEDOT/PSS	HT-14	HS-45	PD-1	なし	3-24S	有機EL素子3-24と同じ	

\* A : 銀ナノ粒子ペーラスト分散液(三ツ星ベルト社製 Mdot-SL)

【 0 2 8 5 】

< 有機EL素子 3-1 ~ 3-24 の 構造 >

実施例 2 の場合と全く同様にして、外部取り出し量子効率、整流比、発光寿命を評価した。尚、整流比は実測値を示し、外部取りだし量子効率および発光寿命は有機 EL 素子 3 - 1 ~ 3 - 24 各々の比較素子である有機 EL 素子 3 - 1 S ~ 3 - 24 S のそれを 100 として相対評価を行った。結果を表 6 に示す。

【 0 2 8 6 】

【表 6】

有機EL素子	外部取りだし 量子効率	発光寿命	整流比	備 考
3-1	110	180	1	本発明
3-2	135	500	3	本発明
3-3	110	400	2	本発明
3-4	140	520	3	本発明
3-5	180	1000	4	本発明
3-6	130	350	2	本発明
3-7	115	200	2	本発明
3-8	165	760	4	本発明
3-9	125	350	3	本発明
3-10	102	110	2	本発明
3-11	100	120	2	本発明
3-12	110	150	1	本発明
3-13	120	340	2	本発明
3-14	175	800	4	本発明
3-15	185	800	3	本発明
3-16	115	100	1	本発明
3-17	175	900	4	本発明
3-18	115	280	1	本発明
3-19	120	300	3	本発明
3-20	105	170	1	本発明
3-21	160	650	3	本発明
3-22	110	200	1	本発明
3-23	170	820	3	本発明
3-24	85	15	0	比較例

10

20

30

40

50

【 0 2 8 7 】

表 6 に示した結果から明らかなように、本発明の飽和炭化水素を有機溶媒として含有した導電性ペーストを用いて形成した陰極は、いずれの場合も比較の水系導電性ペーストに比して良好な外部取り出し効率、発光寿命、整流比であり、効果が明らかである。特に、分岐した飽和炭化水素溶媒を用いた場合、効果の点で優位性が示されており、さらには分岐数が大きくなるにつれて整流比の向上が認められ、有機 EL 素子に用いることを目的とする本発明では、最も好ましい態様といえる。また、有機 EL 素子 3 - 10、3 - 11 と本発明の他の素子を比べると、リン光発光を利用した素子での効果が高い事がわかる。こ

れは、蛍光発光を利用した有機EL素子に比して、発光層の制御（発光層への他層からのコンタミや発光層界面の乱れ、発光ドーパント周囲のモルフォロジー等）に対して非常に精密さを求められることに起因すると考えられる。本発明はリン光発光を利用する有機EL素子に対して非常に適した方法であるといえる。このことは、発光層と陰極の間に層を設けていない比較例の有機EL素子3-24と発光層と陰極の間に層を設けた本発明の有機EL素子3-23との差として説明できる。

【0288】

実施例5

《フルカラー表示装置の作製》

（青色発光有機EL素子）

実施例4に記載の有機EL素子3-5を用いた。

10

【0289】

（緑色発光有機EL素子）

実施例4で製造した有機EL素子3-5において、ID-4をPD-1に変更した以外は同様にして、緑色発光有機EL素子3-5Gを作製した。

【0290】

（赤色発光有機EL素子）

実施例4で製造した有機EL素子3-5において、ID-4をPD-10に変更した以外は同様にして、赤色発光有機EL素子3-5Rを作製した。

20

【0291】

上記の赤色、緑色及び青色発光有機EL素子を、同一基板上に並置し、図1に記載の形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製し、図2には、作製した前記表示装置の表示部Aの模式図のみを示した。

【0292】

即ち、同一基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、並置した複数の画素3（発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等）とを有し、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（詳細は図示せず）。

【0293】

前記複数の画素3は、それぞれの発光色に対応した有機EL素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、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。

30

【0294】

この様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示装置を作製した。

【0295】

該フルカラー表示装置を駆動することにより、発光効率が高い発光寿命の長いフルカラー動画表示が得られることを確認することができた。

40

【0296】

実施例6

《白色発光照明装置の作製》

実施例4の有機EL素子3-5の製造において、ID-4をPD-1、PD-10、ID-4に変更した以外は同様にして、白色発光有機EL素子3-5Wを製造した。

【0297】

得られた有機EL素子3-5Wを同様に、非発光面をガラスケースで覆い、照明装置とした。照明装置は、発光効率が高く発光寿命の長い白色光を発する薄型の照明装置として使用することができた。

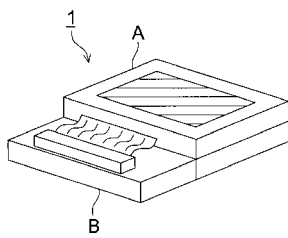
【符号の説明】

【0298】

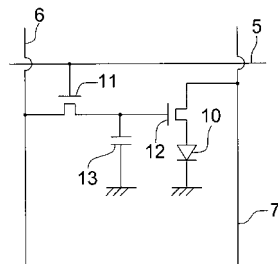
50

- 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
- 107 透明電極付きガラス基板
- 106 有機EL層
- 105 陰極
- 102 ガラスカバー
- 108 窒素ガス
- 109 捕水剤

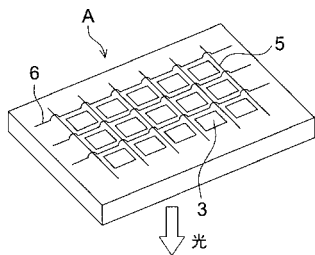
【図1】



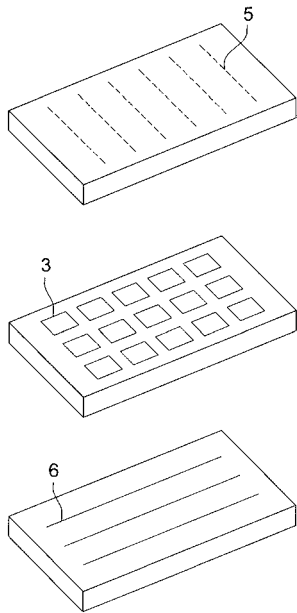
【図3】



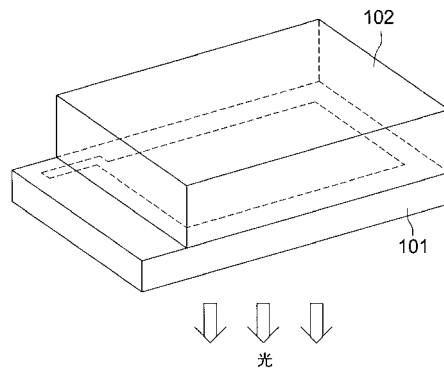
【図2】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

