

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2014年6月19日(19.06.2014)

(10) 国際公開番号

WO 2014/092014 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 51/50 (2006.01) G09F 9/30 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2013/082802

(22) 国際出願日:

2013年12月6日(06.12.2013)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2012-269238 2012年12月10日(10.12.2012) JP

(71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 押山 智寛(OSHIYAMA, Tomohiro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 大津 信也(OTSU, Shinya); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 片倉 利恵(KATAKURA, Rie); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号

コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 井上 暁(INOUE, Satoru); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

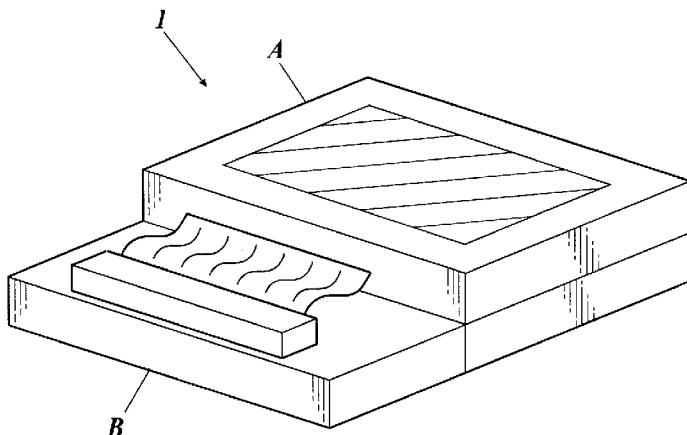
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT, ILLUMINATION DEVICE AND DISPLAY DEVICE

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

FIG.1



(57) **Abstract:** This organic electroluminescence element comprises a positive electrode, a negative electrode and a light-emitting layer, wherein the reorganization energy at the time of electron transition between the ground state (S_0) and the lowest excited triplet state (T_1) of a light-emitting dopant contained in the light-emitting layer is 0eV-0.7eV, and the reorganization energy at the time of electron transfer reaction between the ground state (S_0) and the anion radical (AR) of a host compound contained in the light-emitting layer is 0eV-0.3eV, the molecular weight of the host compound being in the range 500-3000.

(57) **要約:** 陽極、陰極及び発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層に含有する発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、0 eV ~ 0.7 eV であり、かつ、発光層に含有するホスト化合物の基底状態 (S_0) とアニオンラジカル (AR) の間の電子移動反応時の再配向エネルギーが、0 eV ~ 0.3 eV であり、かつ、ホスト化合物の分子量が、500 ~ 3000 の範囲内である。



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ 添付公開書類:
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG). — 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

発明の名称 :

有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置及び表示装置

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、照明装置及び表示装置に
関し、特に、低駆動電圧で、発光効率が高く、耐久性に優れ、ダークスポット
発生防止効果及び塗布液停滞性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素
子、照明装置及び表示装置に関する。

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（E L D）がある。E L D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E L 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。

一方、有機E L 素子は、発光する化合物を含有する発光層を陰極と陽極で
挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることに
より励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の
放出（蛍光・リン光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の
電圧で発光が可能であり、さら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、携帯性等の觀
点から注目されている。

[0003] 実用化に向けた有機E L 素子の開発としては、例えば、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E L 素子の報告がされ、以来
、室温（25°C）でリン光を示す材料の研究が活発になってきている。

[0004] さらに、最近発見されたリン光発光を利用する有機E L 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倍の発光効率が実現可能であ

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おり、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子ともいう。）の発光層に使用されている。

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、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行せることができるかとともに、リン光発光ドーパント自身の発光性を如何に向上させるかが、素子の効率・寿命の面から、重要な技術的な課題となっている。

[0005] リン光発光ドーパントの発光性を向上させるには、最低励起三重項状態 (T_1) から基底状態 (S_0) に失活する際の (1) 輻射速度定数 (k_r) を大きくする、(2) 無輻射速度定数 (k_{nr}) を小さくする、の二つのアプローチが考えられる。

無輻射速度定数 (k_{nr}) を小さくする具体的な手段として、リン光発光ドーパントの配位子の構造を立体的に制御し、基底状態と励起状態の構造変化をより小さくさせる手法が考えられる。代表的なリン光発光ドーパントであるイリジウム錯体では、例えば、特許文献1に開示されているように、ジベンゾフランとピリジンで組み合わされた配位子で立体構造を制御した例が挙げられる。

フェニルピラゾール誘導体（特許文献2参照）、フェニルイミダゾール誘導体（特許文献3参照）、配位子にカルベン部分を含む誘導体から錯形成されるイリジウム錯体（非特許文献1）や、白金錯体でも（非特許文献2）同様な応用例が挙げられる。これらの錯体では、基底状態と励起三重項の間での構造変化が小さいため、再配向エネルギーが小さくなっている。

再配向エネルギーを小さくして無輻射速度定数 (k_{nr}) を小さくするという観点では、ナフタレン環からペンタセン環へ共役系を伸ばしていくことにより再配向エネルギーが小さくなることが知られている（非特許文献3）

。これは電子の非局在化による効果を利用したものである。

発光ホストの再配向エネルギーに関しては、ホスト化合物がアニオンラジカルとなる場合の再配向エネルギーの値が0 eV～0.50 eVである場合に、有機EL素子の発光輝度、発光寿命等の性能向上に寄与できることが知られている（特許文献6, 7）。

[0006] 一方、リン光発光ドーパントの耐久性は、発光ドーパントのみならず、ホスト化合物との組み合わせで大きく変動する。膜中でのホスト化合物と発光ドーパントの相互作用の仕方が、キャリア移動度や耐久性に大きな影響を与えるため、ホスト化合物と発光ドーパントをどのように組み合わせるかが、耐久性向上の重要な因子となりうる。特定のヘテロ環構造を有するホスト化合物と発光ドーパントの組み合わせで発光効率が高く、耐熱性に優れる技術が開示されている（特許文献4, 5）。

発光ドーパントに関しては、300Kで測定した場合の発光スペクトルの最短波側の発光極大波長と、77Kで測定した場合の発光スペクトルの最短波側の発光極大波長との差が0nm以上5nm以下である場合に、有機EL素子の発光効率、発光寿命等の性能向上に寄与できることが知られている（特許文献8）。

しかしながら、高発光効率で低駆動電圧であり、耐熱性及び生保存性に優れ、なおかつ、長寿命である有機EL素子を提供するという観点からは、発光ドーパントの無輻射速度定数（ k_{nr} ）を小さくして発光効率向上につなげたり、最適なホスト化合物と発光ドーパントを組み合わせて耐久性向上につなげること、さらにそれらを両立させる技術手段については、いまだに不十分であり、さらなる解決方法が模索されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-23071号公報

特許文献2：国際公開第2004/085450号パンフレット

特許文献3：特開2010-135467号公報

特許文献4：国際公開第2009／008099号パンフレット

特許文献5：国際公開第2009／008100号パンフレット

特許文献6：特開2004-273389号公報

特許文献7：特開2007-35678号公報

特許文献8：国際公開第2012／111548号パンフレット

非特許文献

[0008] 非特許文献1：笹部久宏ら. , Advanced Materials. , 22巻、5003～5007頁（2010年）

非特許文献2：櫻井芳昭ら， 第71回応用物理学会学術講演会（2010年秋、長崎大学、17p-ZK-5）

非特許文献3：Wei-Qiao Deng and William A. Goddard III, The Journal of Physical Chemistry, B, 108巻、8614～8621ページ（2004年）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、低駆動電圧であり、発光効率が高く、耐久性に優れ、ダークスポット発生防止効果及び塗布液停滞性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置及び表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、発光層に含有する発光ドーパントの基底状態（S₀）と最低励起三重項状態（T₁）の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、0 eV～0.7 eVであり、かつ、発光層に含有するホスト化合物の基底状態（S₀）とアニオンラジカル（A R）の間の電子移動反応時の再配向エネルギーが、0 eV～0.3 eVであり、かつ、ホスト化合物の分子量が、500～3000の範囲内であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子、ま

たは、発光層に含有する発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、 $0 \text{ eV} \sim 0.7 \text{ eV}$ であり、かつ、前記発光層に含有するホスト化合物が、下記一般式 (1) で表され、かつ、前記ホスト化合物の分子量が、 $500 \sim 3000$ の範囲内であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子により、低駆動電圧であり、発光効率が高く、耐久性及び発光色変動に優れ、ダークスポット発生防止効果及び塗布液停滞性に優れることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

1. 陽極、陰極及び発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光層に含有する発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、 $0 \text{ eV} \sim 0.7 \text{ eV}$ であり、かつ、

前記発光層に含有するホスト化合物の基底状態 (S_0) とアニオンラジカル (A R) の間の電子移動反応時の再配向エネルギーが、 $0 \text{ eV} \sim 0.3 \text{ eV}$ であり、かつ、

前記ホスト化合物の分子量が、 $500 \sim 3000$ の範囲内であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [0011] 2. 前記発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、 $0 \text{ eV} \sim 0.5 \text{ eV}$ であることを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0012] 3. 前記ホスト化合物の基底状態 (S_0) とアニオンラジカル (A R) の間の電子移動反応時の再配向エネルギーが、 $0 \text{ eV} \sim 0.15 \text{ eV}$ であることを特徴とする第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
。
- [0013] 4. 陽極、陰極及び発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光層に含有する発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項

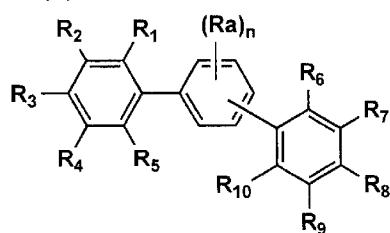
状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、0 eV～0.7 eVであり、かつ、

前記発光層に含有するホスト化合物が、下記一般式(1)で表され、かつ、

前記ホスト化合物の分子量が、500～3000の範囲内であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]

一般式(1)



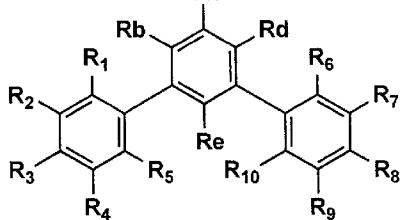
[一般式(1)において、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} 及び R_a は、水素原子又は置換基を表し、 R_8 は水素原子を表し、nは、0～4の整数を表す。]

[0014] 5. 前記発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、0 eV～0.5 eVであることを特徴とする第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0015] 6. 前記ホスト化合物が、下記一般式(2)で表されることを特徴とする第1項～第5項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]

一般式(2)

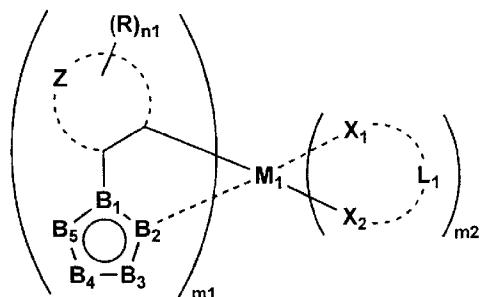


[一般式(2)において、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} 及び $R_b \sim R_e$ は、水素原子又は置換基を表し、 R_8 は水素原子を表す。]

- [0016] 7. 前記一般式（1）及び（2）において、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} のうち少なくとも一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基であることを特徴とする第4項～第6項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0017] 8. 前記一般式（1）及び（2）において、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} のうちただ一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基であることを特徴とする第4項～第6項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0018] 9. 前記一般式（1）及び（2）において、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} のうち少なくとも一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であることを特徴とする第4項～第6項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0019] 10. 前記一般式（1）及び（2）において、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} のうちただ一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であることを特徴とする第4項～第6項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0020] 11. 前記一般式（1）及び（2）において、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} のうちただ一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であり、かつ、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} のうちただ一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基であることを特徴とする第4項～第6項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0021] 12. 前記発光ドーパントが、リン光発光性化合物であることを特徴とする第1項～第11項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0022] 13. 前記リン光発光性化合物が、下記一般式（A1）で表されることを特徴とする第12項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化3]

一般式(A1)



[一般式 (A1)において、Rは置換基を表す。Zは5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。n1は0～5の整数を表す。B₁～B₅は炭素原子、C Ra、窒素原子、NRb、酸素原子又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。Ra及びRbは水素原子又は置換基を表す。B₁～B₅の5つの原子により芳香族含窒素複素環が形成される。B₅とZは互いに連結して環を形成してもよい。M₁は元素周期表における8～10族の金属を表す。X₁及びX₂は炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、L₁はX₁及びX₂とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。m1は1～3の整数を表し、m2は0～2の整数を表すが、m1+m2は2又は3である。]

[0023] 14. 前記発光層が、塗布液を用いて形成された層であることを特徴とする第1項～第13項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0024] 15. 前記発光層が、白色に発光することを特徴とする第1項～第14項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0025] 16. 第1項～第15項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備したことを特徴とする照明装置。

[0026] 17. 第1項～第15項のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備したことを特徴とする表示装置。

発明の効果

[0027] 本発明の上記手段により、低駆動電圧で、発光効率が高く、耐久性及び発光色変動に優れ、ダークスポット発生防止効果及び塗布液停滞性に優れた有

機エレクトロルミネッセンス素子、当該有機エレクトロルミネッセンス素子を具備した照明装置及び表示装置を提供することができる。

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

本発明者等は、従来の金属錯体の問題点の一つとして、発光ドーパントが発光する際に、その分子構造が、基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) で大きく変化することにより、無輻射失活が大きくなり、実用に耐えるような、素子寿命や高発光効率が得られていないのではないかと推定し、問題点について鋭意検討した。

その結果、発光層に含有する発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが $0 \text{ eV} \sim 0.7 \text{ eV}$ であるだけでなく、発光層に含有するホスト化合物の場合は、アニオンラジカルの再配向エネルギーが $0 \text{ eV} \sim 0.3 \text{ eV}$ であり、かつ、ホスト化合物の分子量が $500 \sim 3000$ である場合に、素子寿命が改善され、かつ、発光効率の上昇が得られることを見出した。これは、ホスト化合物が発光層で担う役割が、キャリア移動であることに起因し、さらにカチオンラジカルよりも、アニオンラジカルの方が構造変化が大きいためと推定される。

さらに、ホスト化合物については、その再配向エネルギーが 0.3 eV より大であっても、上記一般式 (1) で表され、かつ、ホスト化合物の分子量が $500 \sim 3000$ の範囲内であるものを組み合わせた場合にも、同様の効果が得られることを見出した。

本発明の発光ドーパントとホスト化合物の組み合わせは、発光を担う発光ドーパントに関しては、 S_0 と T_1 の構造変化が小さくなること、キャリア移動を担うホスト化合物に関しては、 S_0 とアニオンラジカル状態の構造変化が小さくなることが性能向上に大きな影響を及ぼすと推定して種々化合物を合成して検討した結果、この組み合わせで性能向上が見出された。

再配向エネルギーを小さくする実現する手段としては、かさ高い置換基の導入等による立体的な効果と、電子の非局在化等による電子的な効果に基づ

いた分子設計から得られる化合物を、発光層にホスト化合物と発光ドーパントとして導入することにより本発明に至った。

ホスト化合物であるターフェニレン基、クオーターフェニレン基、ペンタフェニレン基等が再配向エネルギーが小さいのは、電子の非局在化による効果と推定される。

このような形で、発光層に含有される異なる二つの材料であるホスト化合物と発光ドーパントを組み合わせることにより、本発明の効果が発現できることが分かってきた。

有機ELの発光層は、主にホストとドーパントの二成分からなり、両者が均一に分散されていることが好ましい。中でも、含有量の多いホストが均一分散し、その状態が製膜後に長時間維持される必要がある。発光層中ではホールと電子がホッピング伝導するため、ホストは基底状態とカチオンラジカル状態の構造変化 (ΔS_c) が少ないと、または、基底状態とアニオンラジカル状態の構造変化 (ΔS_a) が少ないとが好ましい。我々は鋭意検討した結果、 ΔS_a を抑制することが、有機ELの性能向上に、より効果的であることを見出した。これは前述のように ΔS_a の方が ΔS_c よりも値が大きいことに由来するものと考えられる。

一方、ドーパントの発光波形は、ドーパント単独の場合と比べてホストが含有されると λ_{max} や半値幅といった波形のパラメーターに変化がみられる。さらに、ドーパントが同一であってもホスト違いで発光波形の形状が異なる場合が多い。発光波形は、構造変化が大きいとブロードになり、変化が小さいとよりシャープになることが知られているため、ホストとドーパントの二成分系では、ホスト違いでもその影響は無視できない。また、ホストやドーパントの劣化、または、それらの相互作用の影響を受けることで、波形は経時によっても変化する。

これらの観点から、我々は発光層内の高い移動度を維持したまま、発光波形を改善、維持するためには、ホストとドーパントの両者の再配向エネルギーを規定すべきであり、これまで認識していたよりも高いレベルが必要であ

ることが分かってきた（特許文献1，2には、0～0.5 eVとあるが、本発明は0～0.3 eVである）。

具体的には、発光ドーパントでは、基底状態（S₀）と最低励起三重項状態（T₁）の間の電子遷移時の再配向エネルギーが0 eV～0.7 eVであり、ホスト化合物では、基底状態（S₀）とアニオンラジカル（A R）の間の電子移動反応時の再配向エネルギーが0 eV～0.3 eVであり、分子量が500～3000の範囲内となる組み合わせを用いることで、発光効率と耐久性向上の両立につながると推定される。さらに、発光層内の高い移動度を維持したまま、発光波形が改善、維持され、経時による色度変化が小さくなることを見出した。この抑制効果を測定するのは難易度が高いが、計算から求めたパラメーターで定量化できることが分かった。ホストが発光効率の指標となり、ドーパントが発光波形の指標となるが、組み合わせることにより、耐久性も向上できることが分かった。合わせて塗布液停滞性も改善された。ホストよりもドーパントの方が、より大きなエネルギーの範囲が大きいが、これは含有量の違いで許容範囲が異なるためと推定している。

分子量に関しては、500未満だと熱安定性に劣り、素子寿命に大きな影響を及ぼすが、500以上であれば、本発明の範囲内の再配向エネルギーと組み合わせることで、発光効率と耐久性向上の両立につながることが見出された。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図

[図2]表示部Aの模式図

[図3]画素の模式図

[図4]パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図

[図5]照明装置の概略図

[図6]照明装置の模式図

発明を実施するための形態

[0029] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、陰極及び発光層を

有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層に含有する発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、 $0 \text{ eV} \sim 0.7 \text{ eV}$ であり、かつ、前記発光層に含有するホスト化合物の基底状態 (S_0) とアニオンラジカル (AR) の間の電子移動反応時の再配向エネルギーが、 $0 \text{ eV} \sim 0.3 \text{ eV}$ であり、かつ、前記ホスト化合物の分子量が、 $500 \sim 3000$ の範囲内であることを特徴とする。この特徴は、請求項 1～17 までの請求項に係る発明に共通又は対応する技術的特徴である。

[0030] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、 $0 \text{ eV} \sim 0.5 \text{ eV}$ であることが好ましく、また、前記ホスト化合物の基底状態 (S_0) とアニオンラジカル (AR) の間の電子移動反応時の再配向エネルギーが、 $0 \text{ eV} \sim 0.15 \text{ eV}$ であることが好ましい。

[0031] また、前記発光層に含有する発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、 $0 \text{ eV} \sim 0.7 \text{ eV}$ であり、かつ、前記発光層に含有するホスト化合物が、上記一般式 (1) で表され、かつ、前記ホスト化合物の分子量が、 $500 \sim 3000$ の範囲内であることが好ましく、特に、前記発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、 $0 \text{ eV} \sim 0.5 \text{ eV}$ であることが、低駆動電圧で、発光効率が高く、耐久性に優れ、ダークスポット発生防止効果及び塗布液停滞性に優れる点で好ましい。

[0032] また、前記ホスト化合物が、上記一般式 (2) で表されることが好ましい。

また、前記一般式 (1) 及び (2) において、 $R_1 \sim R_{10}$ のうち少なくとも一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基であることが好ましい。

また、前記一般式 (1) 及び (2) において、 $R_1 \sim R_{10}$ のうちただ一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基であることが好ましい。

また、前記一般式（1）及び（2）において、 $R_1 \sim R_{10}$ のうち少なくとも一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であることが好ましい。

また、前記一般式（1）及び（2）において、 $R_1 \sim R_{10}$ のうちただ一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であることが好ましい。

また、前記一般式（1）及び（2）において、 $R_1 \sim R_{10}$ のうちただ一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であり、かつ、 $R_1 \sim R_{10}$ のうちただ一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基であることが好ましい。

[0033] 前記発光ドーパントが、リン光発光性化合物であることが、発光効率向上の点で好ましい。

前記リン光発光性化合物が、上記一般式（A1）で表されることが、素子の耐久性、ダークスポット発生防止の点で好ましい。

[0034] 前記発光層が、塗布液を用いて形成された層であることが、均質な膜の層が得られやすく、かつ、ピンホールが生成しにくい点で好ましい。

前記発光層が、白色に発光することが、経時安定性が良い点で好ましい。

[0035] 本発明の照明装置としては、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を具備することが、高品位な照明装置を得ることができる点で好ましい。

本発明の表示装置としては、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を具備することが、高品位な表示装置を得ることができるとから好ましい。

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0036] [本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の概要]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光層に含有する発光ドーパントの基底状態（ S_0 ）と最低励起三重項状態（ T_1 ）の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、0 eV～0.7 eVであり、かつ、発光層に含有するホスト化合物の基底状態（ S_0 ）とアニオンラジカル（AR）の間の電子移動反応時の再配向エネルギーが、0 eV～0.3 eVである。

特に、発光ドーパントの基底状態（ S_0 ）と最低励起三重項状態（ T_1 ）の

間の電子遷移時の再配向エネルギーは、0 eV～0.5 eVであることが好ましく、ホスト化合物の基底状態 (S_0) とアニオンラジカル (A R) の間の電子移動反応時の再配向エネルギーは、0 eV～0.15 eVであることが好ましい。

また、ホスト化合物は、上記一般式 (1) で表され、かつ、ホスト化合物の分子量が、500～3000の範囲内であることが好ましく、発光ドーパントは、上記一般式 (A 1) で表されることが好ましい。

以下、再配向エネルギーについて説明し、一般式 (1) 及び一般式 (A 1) の詳細については後述する。

[0037] [再配向エネルギー]

本発明でいう再配向エネルギーとは、ドーパント化合物の場合、分子が基底状態である中性分子 (S_0) から最低励起三重項状態 (T_1) となった時の分子の構造変化を表現するエネルギーのパラメーター λ であり、以下の式で表される。

$$\text{式 (1)} : \lambda_1 = E_a - E_b$$

$$\text{式 (2)} : \lambda_2 = E_c - E_d$$

$$\text{式 (3)} : \lambda = \lambda_1 + \lambda_2$$

上記式において、 E_a 、 E_b 、 E_c 及び E_d は、それぞれ、 E_a : S_0 の構造で計算した T_1 のエネルギー、 E_b : T_1 の最適化構造のエネルギー、 E_c : T_1 の構造で計算した基底状態のエネルギー、 E_d : S_0 の最適化構造のエネルギーである。本発明では、 λ_D ($= \lambda_1 + \lambda_2$) をドーパント化合物の再配向エネルギーと定義する。

[0038] ホスト化合物の場合は、上記において T_1 部分をアニオンラジカルに置き換えたものであり、以下の式で表される。

$$\text{式 (4)} : \lambda_3 = E_e - E_f$$

$$\text{式 (5)} : \lambda_4 = E_g - E_h$$

$$\text{式 (6)} : \lambda = \lambda_3 + \lambda_4$$

上記式において、 E_e 、 E_f 、 E_g 及び E_h は、それぞれ、 E_e : S_0 の構

造で計算したアニオンラジカルのエネルギー、 E_f ：アニオンラジカルの最適化構造のエネルギー、 E_g ：アニオンラジカルの構造で計算した基底状態のエネルギー、 E_h ： S_0 の最適化構造のエネルギーである。本発明では、 λ_H ($= \lambda_3 + \lambda_4$) をホスト化合物の再配向エネルギーと定義する。

[0039] 本発明における再配向エネルギーは、Gaussian03 (Revision D.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.) を用いて行った。
。

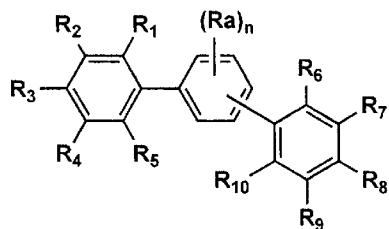
ドーパント、ホスト何れの場合にも汎関数としてB3LYPを、基底関数としては、ドーパントに対してLanL2DZ、ホストに対しては6-31G*を用いて計算した値とする。

[0040] 再配向エネルギーに関しては、“K. Sakanoue, et al., J. Phys. Chem., A 1999, 103, 5551–5556”、“M. Malagoli, et al., Chem. Phys. Letters., 327 (2000) 13–17”等の文献で参照することができる。

[0041] 本発明において、発光層に含有するホスト化合物の分子量が、500～3000の範囲内であり、かつ、ホスト化合物が下記一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。本発明において、発光層に含有するホスト化合物は、その再配向エネルギーが0eV～0.3eV、好ましくは0eV～0.15eVであり、かつ、分子量が500～3000の範囲内であるが、その再配向エネルギーが0.3eVより大であっても、下記一般式（1）で表される化合物であって、かつ、分子量が500～3000の範囲内であれば、本発明の効果を発揮する。本発明において最も好ましいホスト化合物は、下記一般式（1）で表される化合物であって、かつその再配向エネルギーが0eV～0.3eV、好ましくは0eV～0.15eVであり、かつ分子量が500～3000の範囲内のものである。

[化4]

一般式(1)



[0042] [一般式（1）で表される化合物]

一般式（1）において、R₁～R₇、R₉、R₁₀及びRaは、水素原子又は置換基を表し、R₈は水素原子を表す。

一般式（1）において、R₁～R₇、R₉、R₁₀及びRaが置換基を表す場合、その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、ペントデシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、芳香族炭化水素基（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、ビフェニリル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホ

ニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基

、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシリスルホニル基、2-エチルヘキシリスルホニル基、ドデシリスルホニル基等)、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシリアミノ基、ドデシリアミノ基、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。好ましくは、アルキル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基が挙げられる。

また、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。

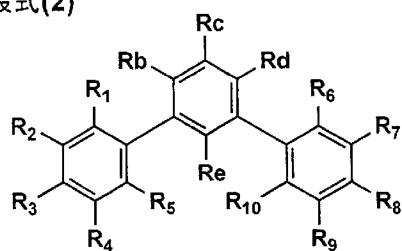
また、これらの置換基は、複数が互いに結合して環を形成していくてもよい。

一般式(1)において、nは0～4の整数を表す。

[0043] 上記一般式(1)で表される化合物は、さらに下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

[化5]

一般式(2)



[0044] 一般式(2)において、R₁～R₇、R₉、R₁₀及びR_b～R_eは、水素原子又は置換基を表し、R₈は水素原子を表す。

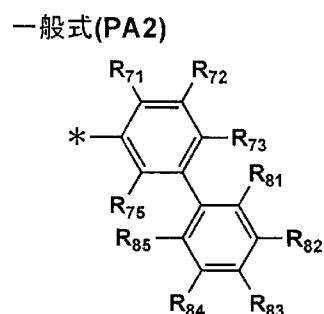
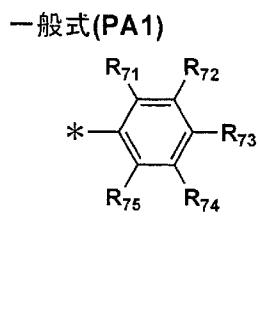
一般式(2)において、R₁～R₇、R₉、R₁₀、R_b、R_c、R_d、R_eが置換基を表す場合、その置換基としては、一般式(1)の場合と同義である。

一般式(1)及び(2)において、置換基として好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。

[0045] 前記一般式(1)及び(2)において、R₁～R₅又はR₆、R₇、R₉、R₁₀は、互いに結合して環を形成してもよい。

前記一般式(1)及び(2)において、R₇が、下記一般式(PA1)又は(PA2)で表される場合が一つの形態として考えられる。

[化6]



[0046] 一般式(PA1)において、R₇₁～R₇₅は、水素原子又は置換基を表す。

一般式(PA1)において、R₇₁～R₇₅が置換基を表す場合、その置換基としては、一般式(1)の場合と同義である。

[0047] 一般式(PA2)において、R₇₁～R₇₃、R₇₅及びR₈₁～R₈₅は、水素原子又は置換基を表す。

一般式(PA2)において、R₇₁～R₇₃、R₇₅及びR₈₁～R₈₅が、置換基を表す場合、その置換基としては、一般式(1)の場合と同義である。

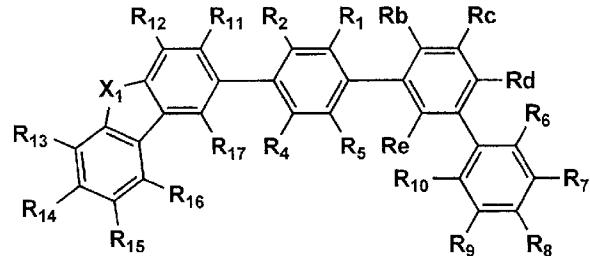
一般式(PA1)及び(PA2)において、*は、R₇との連結部位を表す。

[0048] また、一般式（1）及び（2）において、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} の少なくとも一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基又は $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} のうちのただ一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基又は $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} の少なくとも一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基又は $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} のうちのただ一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であることが好ましい。あるいは、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} のうちただ一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であり、かつ、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} のうちただ一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基であることが好ましい。

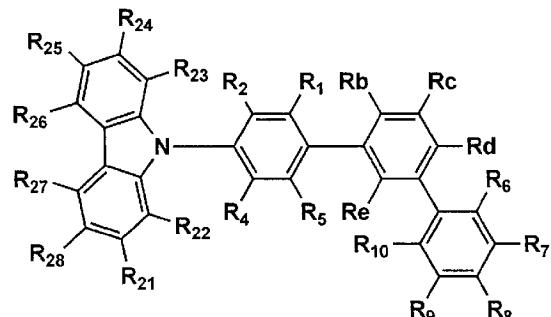
[0049] また、一般式（1）及び（2）は、下記一般式（1-A）、（1-B）、（2-A）又は（2-B）であることが好ましい。

[化7]

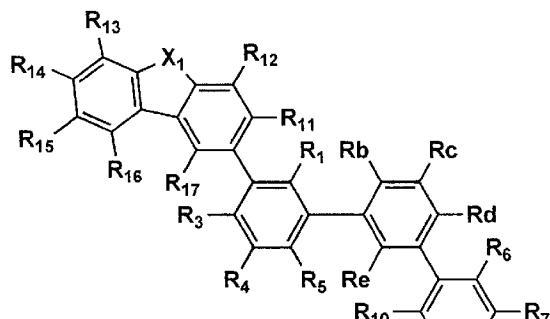
一般式(1-A)



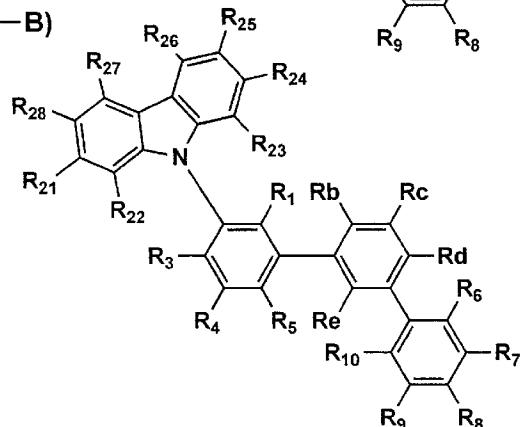
一般式(1-B)



一般式(2-A)



一般式(2-B)



[0050] 一般式(1-A)において、R₁、R₂、R₄～R₇、R₉～R₁₇、R_b～R_eは水素原子又は置換基を表し、R₈は水素原子を表す。一般式(1-A)において、R₁、R₂、R₄～R₇、R₉～R₁₇、R_b～R_eが置換基を表す場合

、一般式(1)のR₁～R₇、R₉、R₁₀及びRaの場合と同義である。

一般式(1-A)において、X₁は酸素原子、硫黄原子、NRxを表す。Rxは水素原子又は置換基を表すが、Rxが置換基を表す場合、一般式(1)のR₁～R₇、R₉、R₁₀及びRaの場合と同義である。

一般式(1-B)において、R₁、R₂、R₄～R₇、R₉、R₁₀、R₂₁～R₂₈、Rb～Reは水素原子又は置換基を表し、R₈は水素原子を表す。一般式(1-B)において、R₁、R₂、R₄～R₇、R₉、R₁₀、R₂₁～R₂₈、Rb～Reが置換基を表す場合、一般式(1)のR₁～R₇、R₉、R₁₀及びRaの場合と同義である。

一般式(2-A)において、R₁、R₃～R₇、R₉～R₁₇、Rb～Reは水素原子又は置換基を表し、R₈は水素原子を表す。R₁、R₃～R₇、R₉～R₁₇、Rb～Reが置換基を表す場合、一般式(1)のR₁～R₇、R₉、R₁₀及びRaの場合と同義である。一般式(2-A)において、X₁は一般式(1-A)のX₁の場合と同義である。

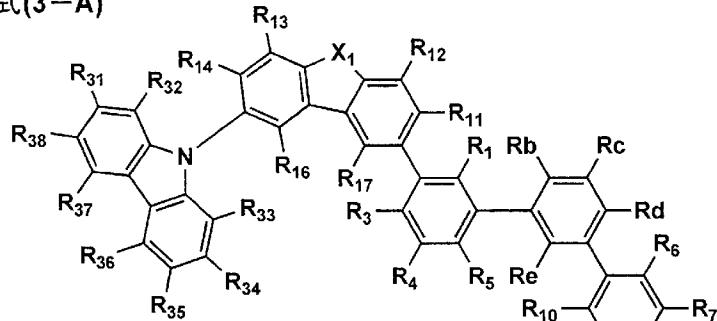
一般式(2-B)において、R₁、R₃～R₇、R₉、R₁₀、R₂₁～R₂₈、Rb～Reは水素原子又は置換基を表し、R₈は水素原子を表す。R₁、R₃～R₇、R₉、R₁₀、R₂₁～R₂₈、Rb～Reが置換基を表す場合、一般式(1)のR₁～R₇、R₉、R₁₀及びRaの場合と同義である。

[0051] 一般式(1-A)、(1-B)、(2-A)又は(2-B)において、R₁～R₇、R₉、R₁₀のうちのただ一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であることが好ましい。

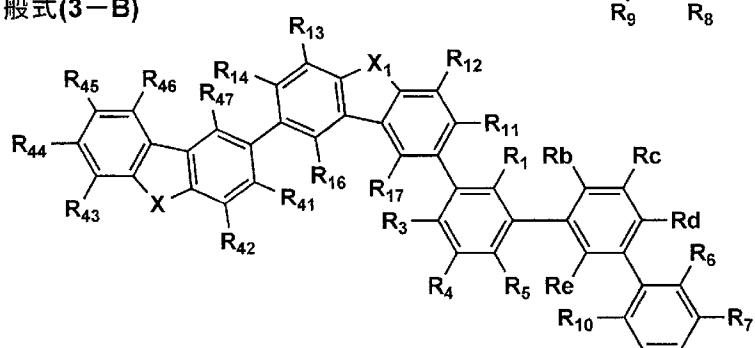
[0052] また、一般式(1)及び(2)は、下記一般式(3-A)、(3-B)又は(3-C)であることが好ましい。

[化8]

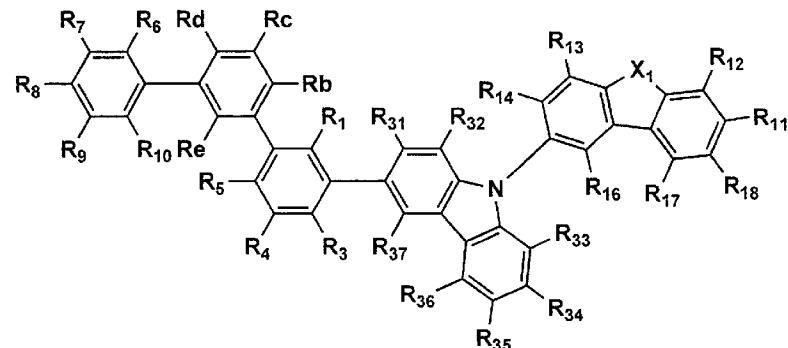
一般式(3-A)



一般式(3-B)



一般式(3-C)



[0053] 一般式(3-A)において、R₁、R₃～R₇、R₉～R₁₄、R₁₆、R₁₇、R₃₁～R₃₈、R_b～R_eは水素原子又は置換基を表し、R₈は水素原子を表す。R₁、R₃～R₇、R₉～R₁₄、R₁₆、R₁₇、R₃₁～R₃₈、R_b～R_eが置換基を表す場合、一般式(1)のR₁～R₇、R₉、R₁₀及びR_aの場合と同義である。一般式(3-A)において、X₁は一般式(1-A)のX₁の場合と同義である。

一般式(3-B)において、R₁、R₃～R₇、R₉～R₁₄、R₁₆、R₁₇、R₄₁～R₄₇、R_b～R_eは水素原子又は置換基を表し、R₈は水素原子を表す。

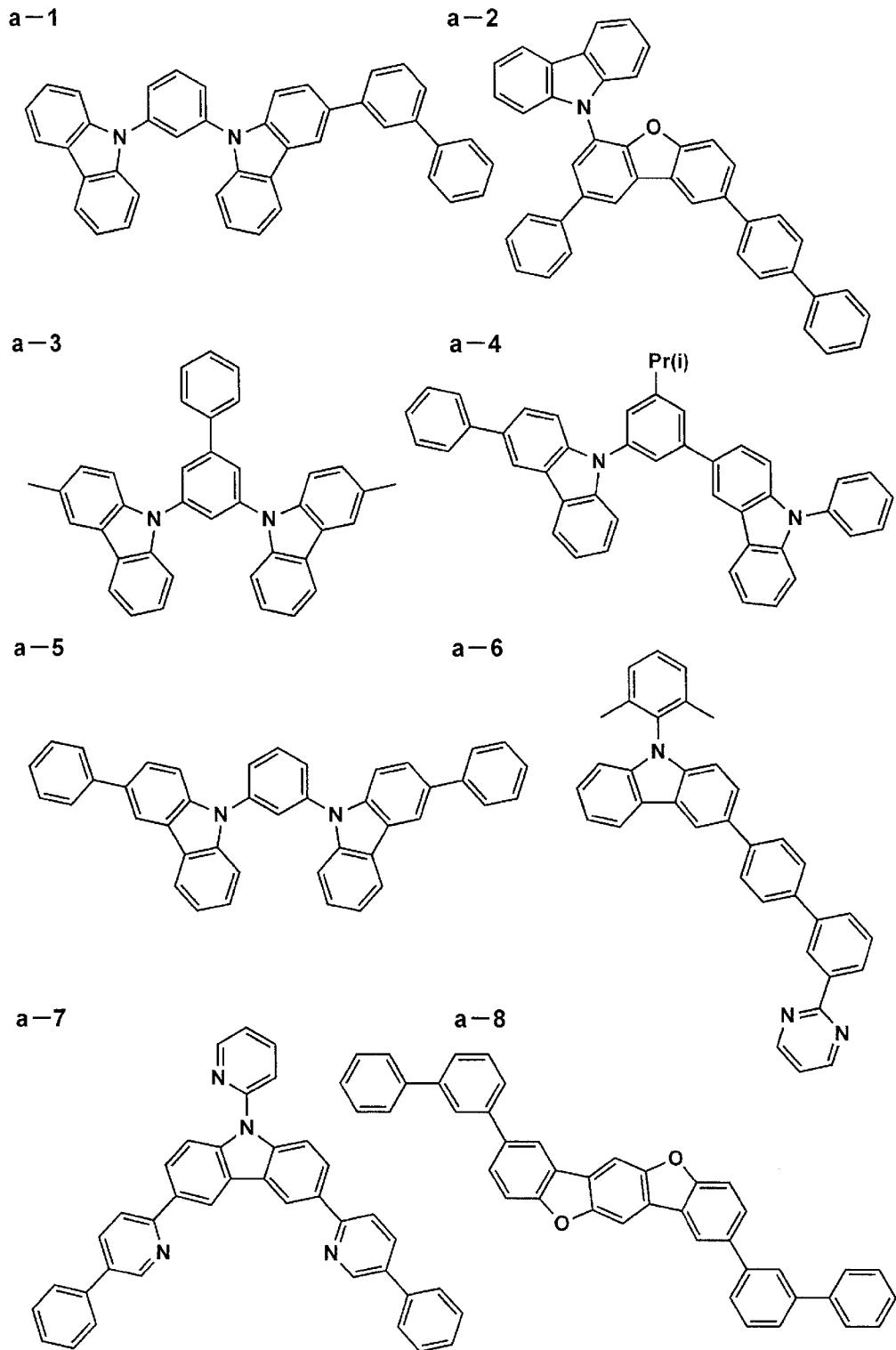
R_1 、 $R_3 \sim R_7$ 、 $R_9 \sim R_{14}$ 、 R_{16} 、 R_{17} 、 $R_{41} \sim R_{47}$ 、 $R_b \sim R_e$ が置換基を表す場合、一般式(1)の $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} 及び R_a の場合と同義である。一般式(3-B)において、 X_1 は一般式(1-A)の X_1 の場合と同義である。一般式(3-B)において X は一般式(1-A)の X_1 の場合と同義である。

一般式(3-C)において、 R_1 、 $R_3 \sim R_7$ 、 $R_9 \sim R_{14}$ 、 $R_{16} \sim R_{18}$ 、 $R_{31} \sim R_{37}$ 、 $R_b \sim R_e$ は水素原子又は置換基を表し、 R_8 は水素原子を表す。 R_1 、 $R_3 \sim R_7$ 、 $R_9 \sim R_{14}$ 、 $R_{16} \sim R_{18}$ 、 $R_{31} \sim R_{37}$ 、 $R_b \sim R_e$ が置換基を表す場合、一般式(1)の $R_1 \sim R_7$ 、 R_9 、 R_{10} 及び R_a の場合と同義である。一般式(3-C)において、 X_1 は一般式(1-A)の X_1 の場合と同義である。

前記一般式(1-A)、(1-B)、(2-A)、(2-B)、(3-A)、(3-B)及び(3-C)において、 R_7 が、前記一般式(PA1)又は(PA2)で表される場合が一つの形態として考えられる。

[0054] 以下に、本発明におけるホスト化合物の具体例を挙げるが、これらに限られるものではない。

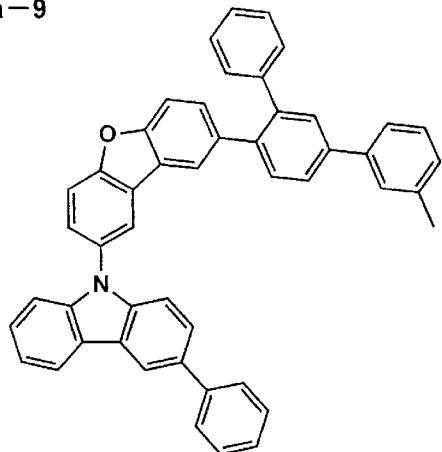
[化9]



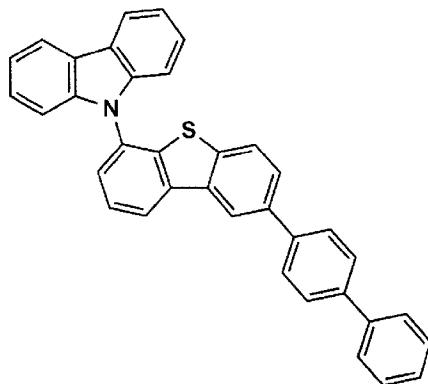
[0055]

[化10]

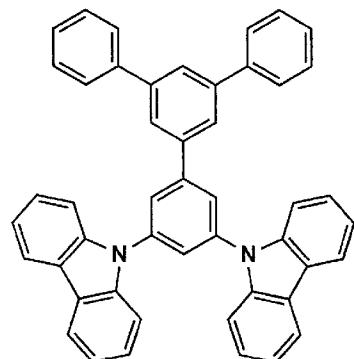
a-9



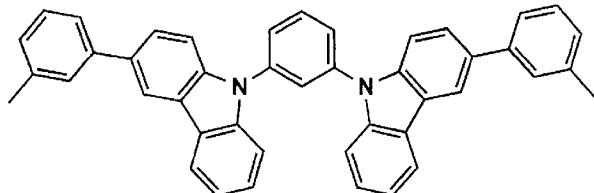
a-10



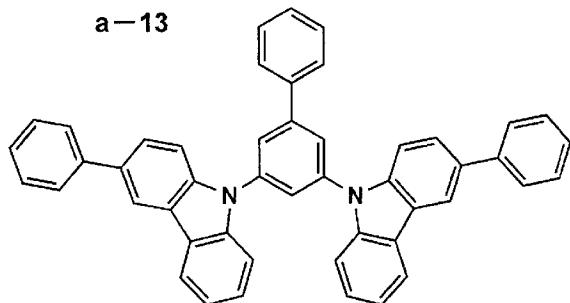
a-11



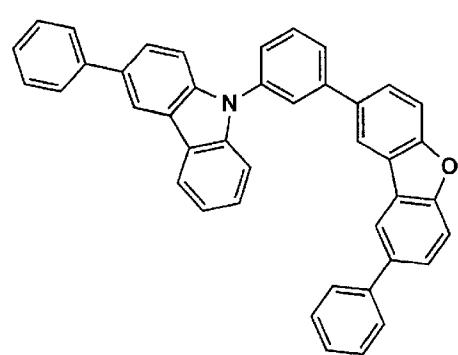
a-12



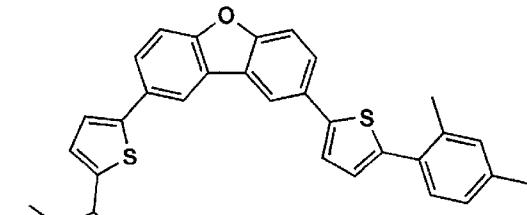
a-13



a-14

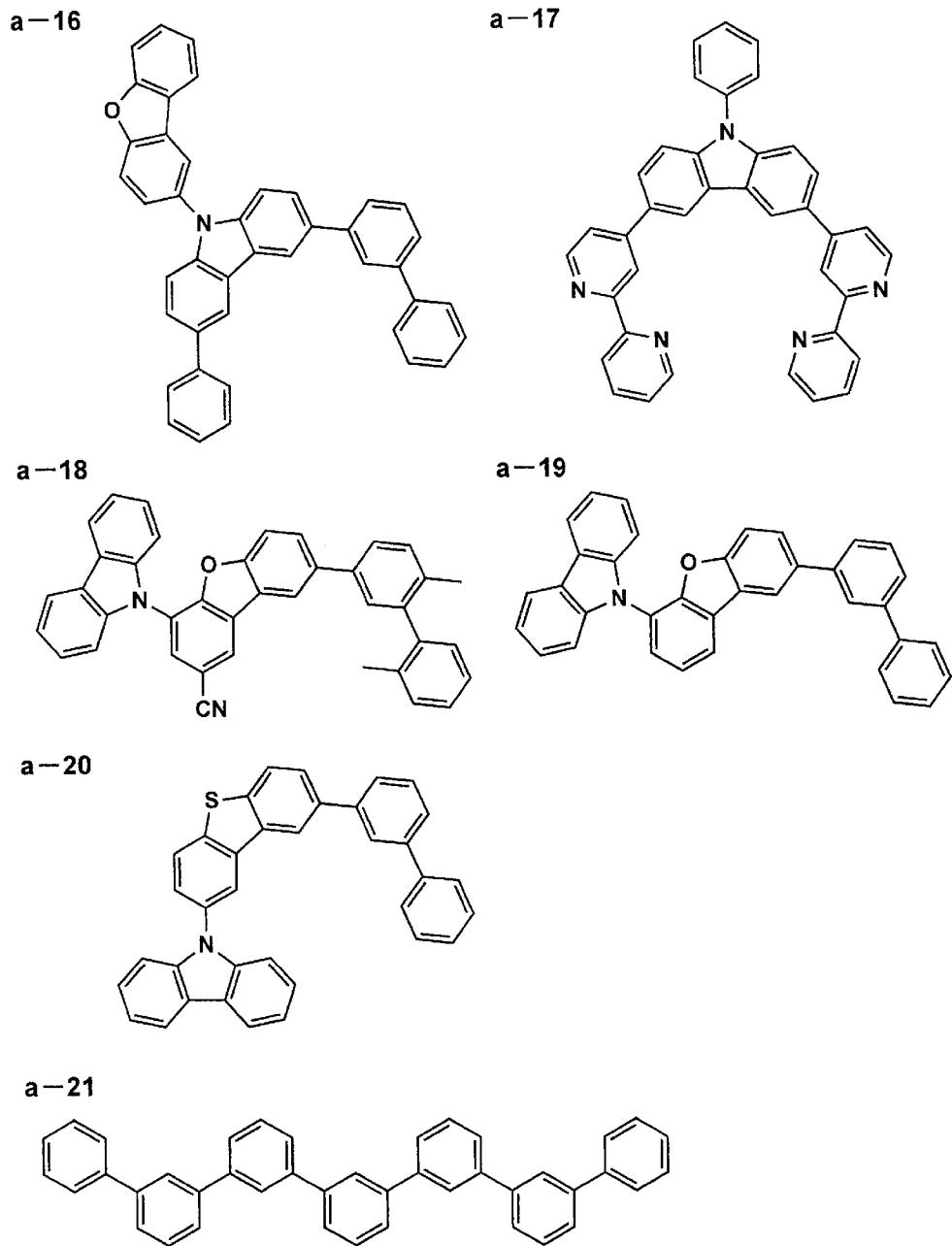


a-15



[0056]

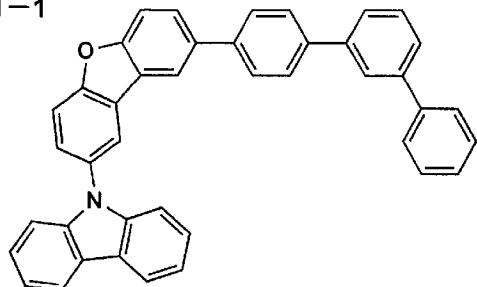
[化11]



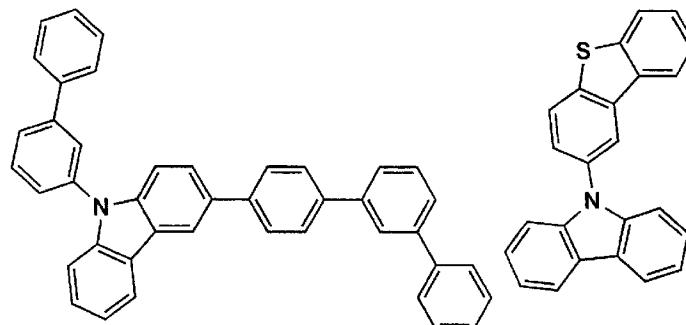
[0057]

[化12]

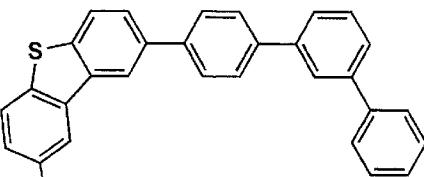
1-1



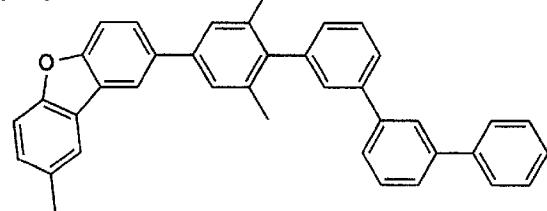
1-2



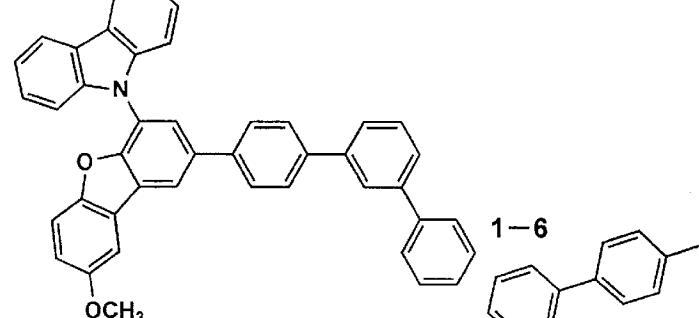
1-3



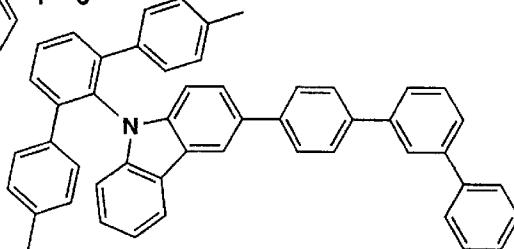
1-4



1-5



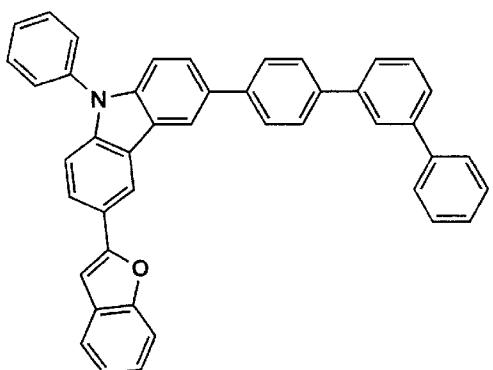
1-6



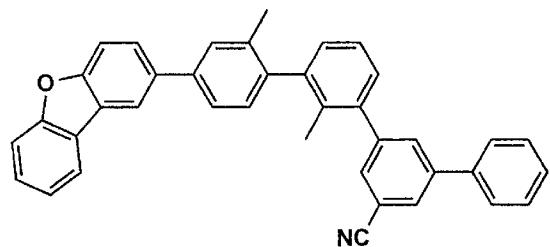
[0058]

[化13]

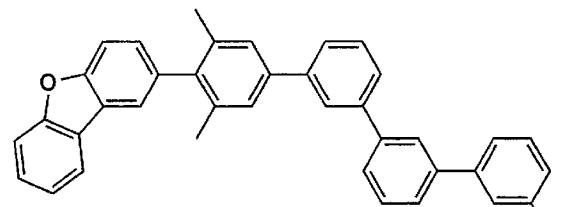
1-7



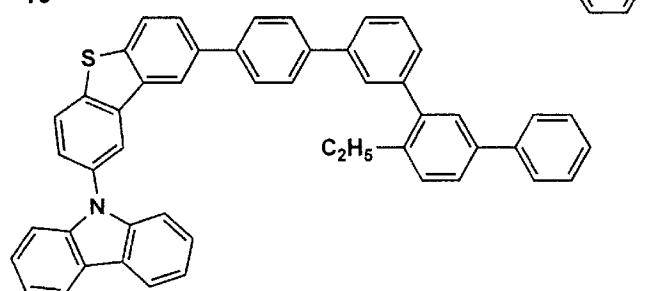
1-8



1-9



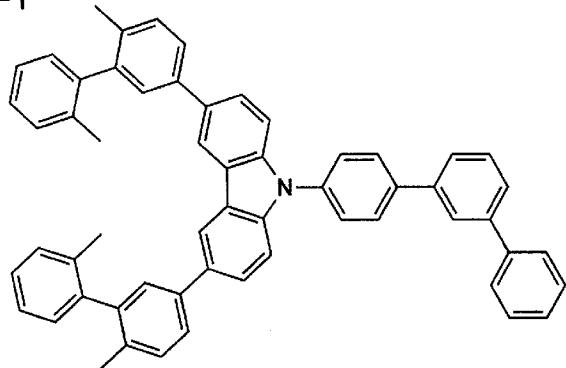
1-10



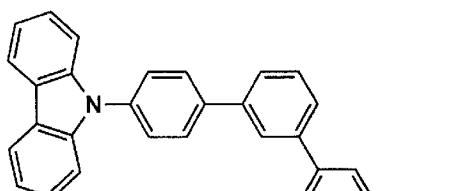
[0059]

[化14]

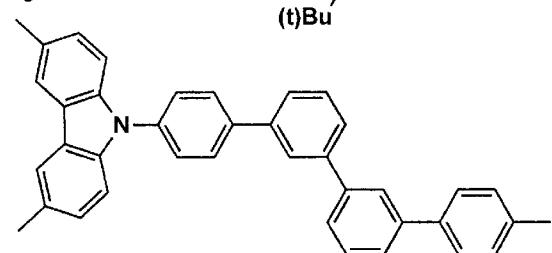
2-1



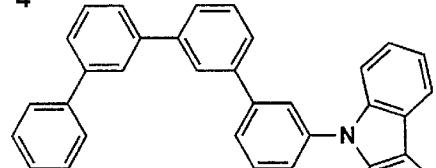
2-2



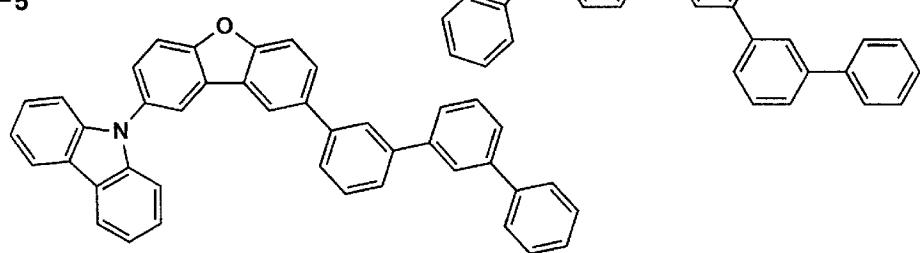
2-3



2-4



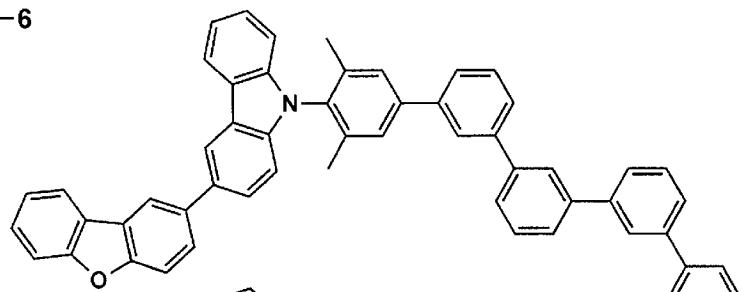
2-5



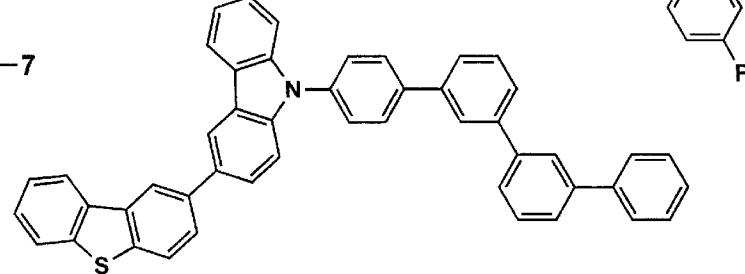
[0060]

[化15]

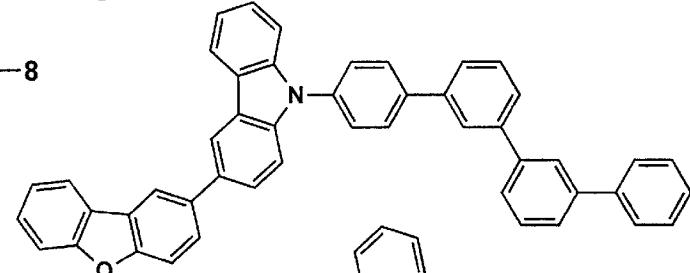
2-6



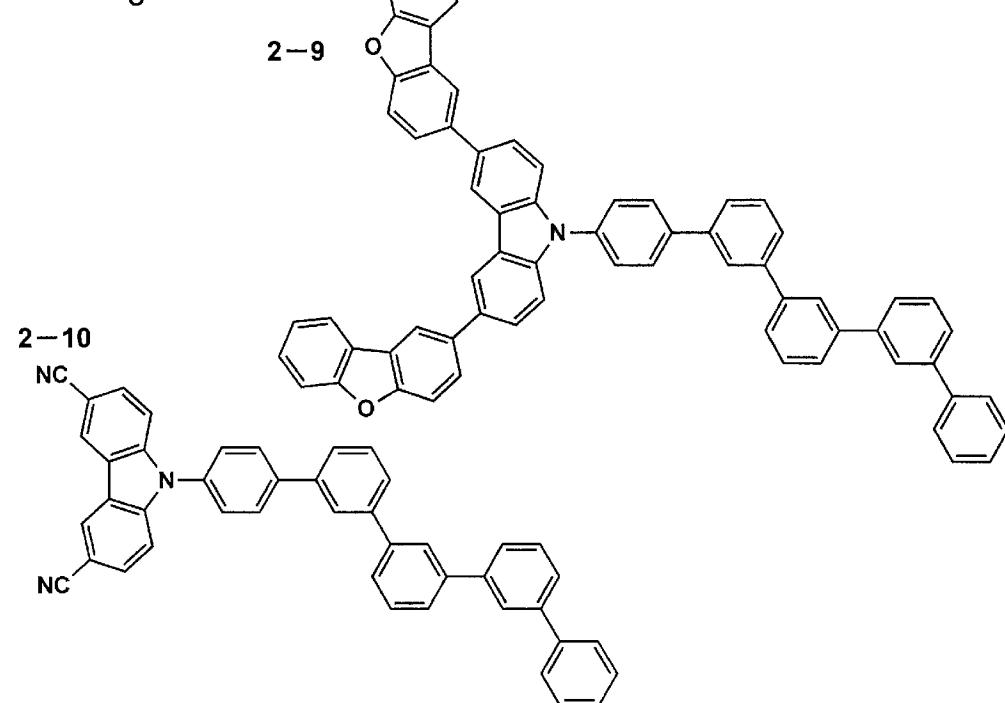
2-7



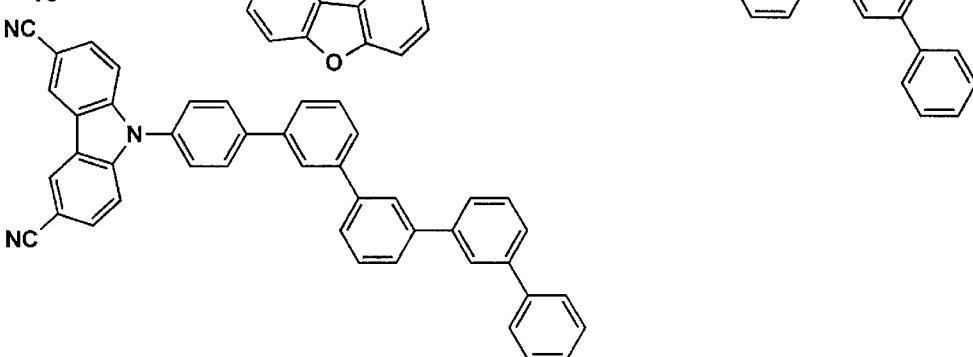
2-8



2-9



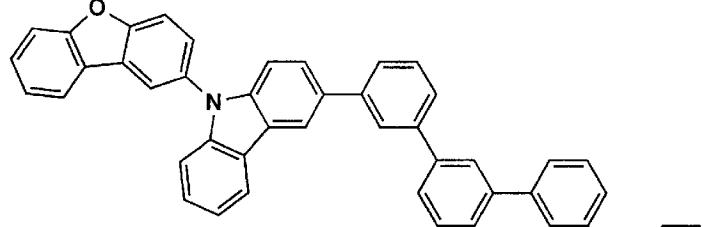
2-10



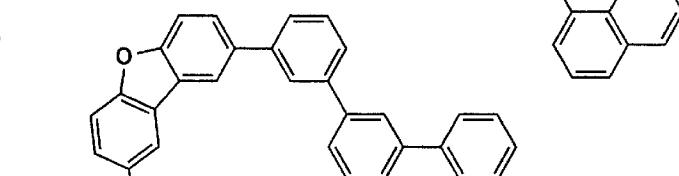
[0061]

[化16]

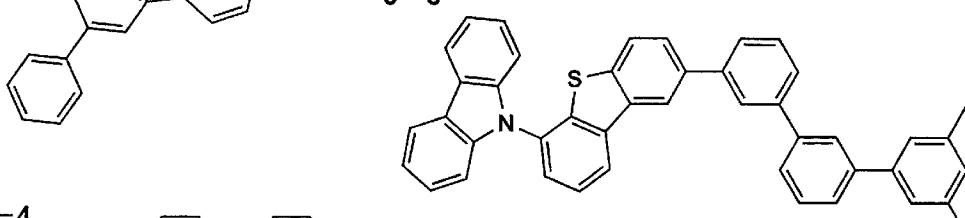
3-1



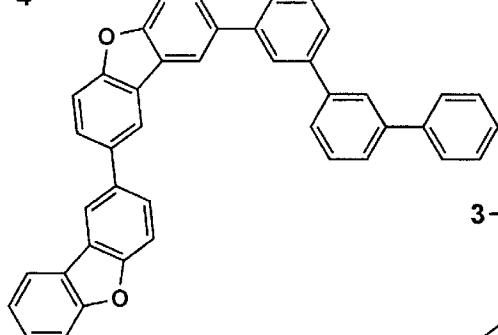
3-2



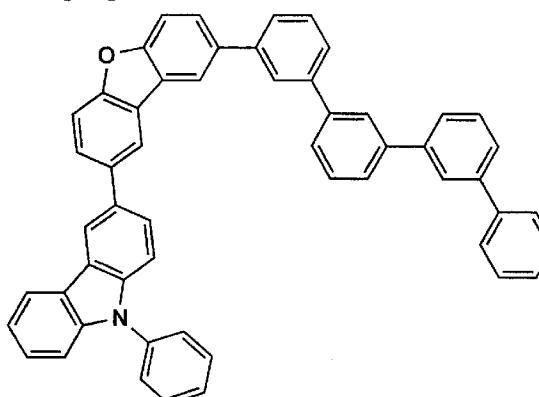
3-3



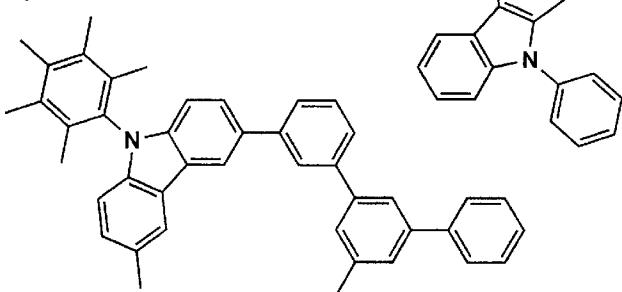
3-4



3-5



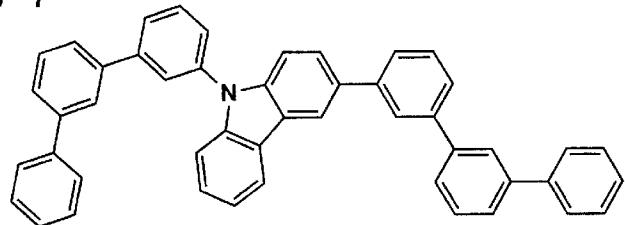
3-6



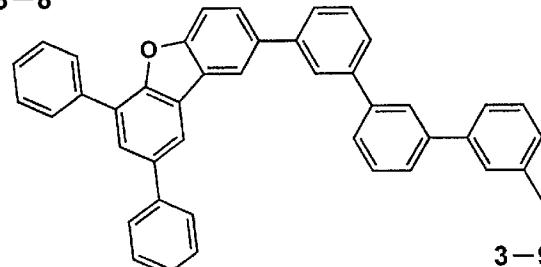
[0062]

[化17]

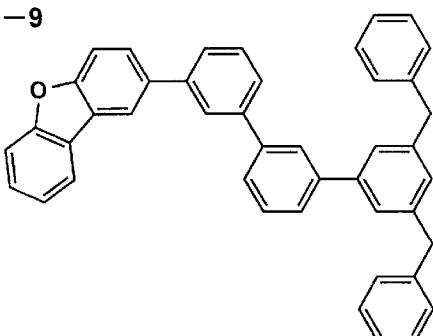
3-7



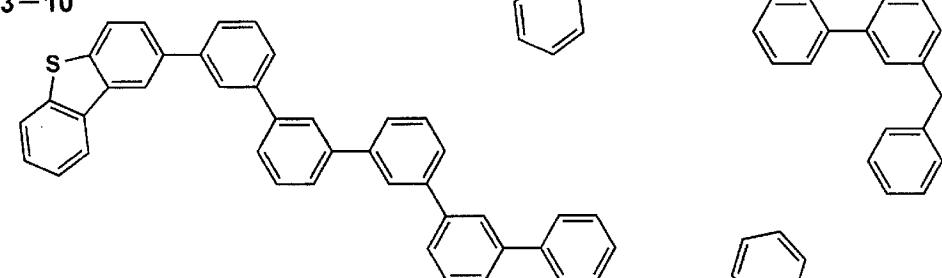
3-8



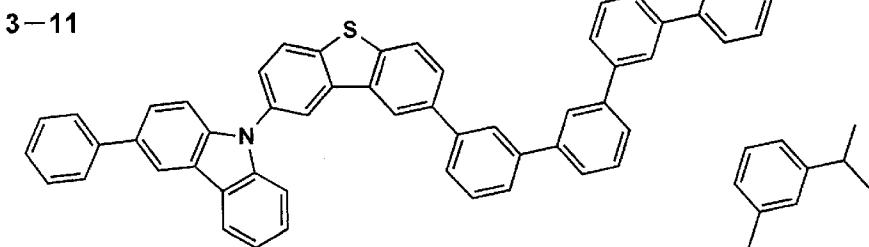
3-9



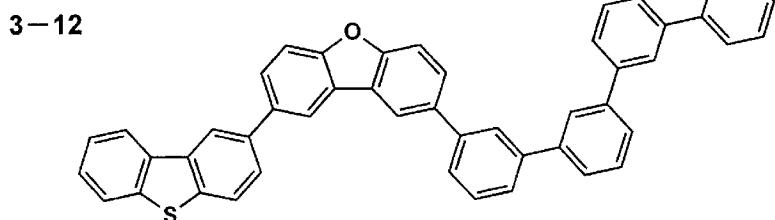
3-10



3-11



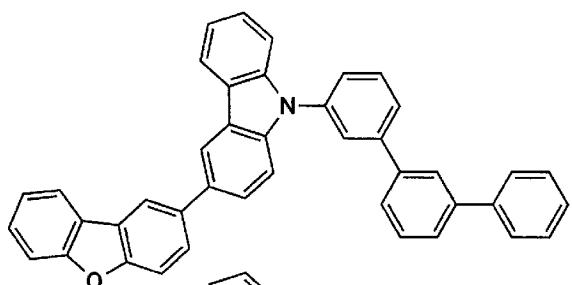
3-12



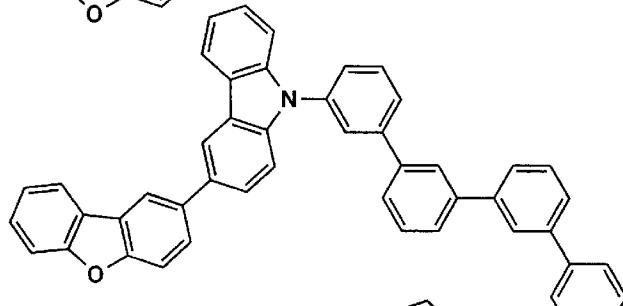
[0063]

[化18]

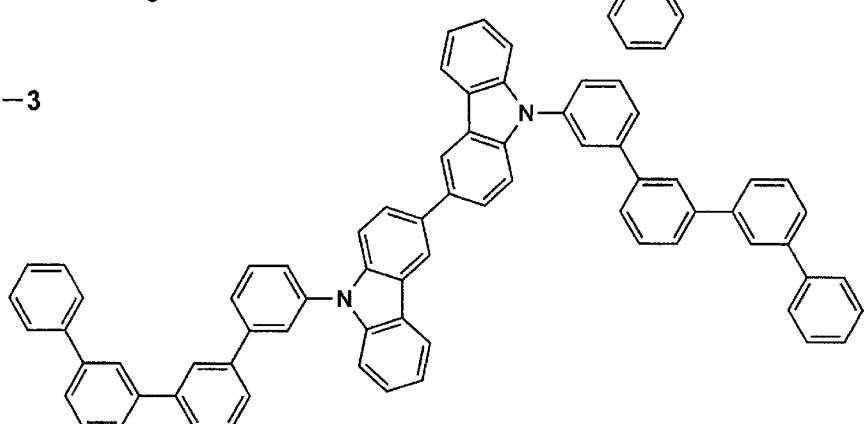
4-1



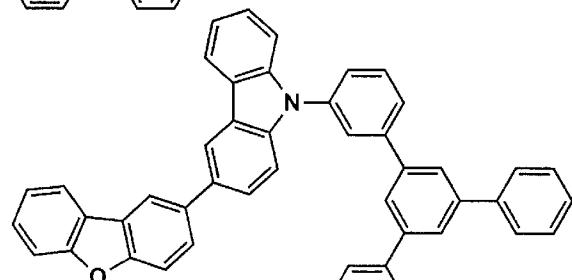
4-2



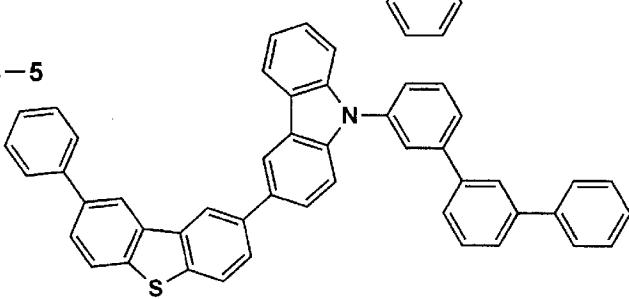
4-3



4-4



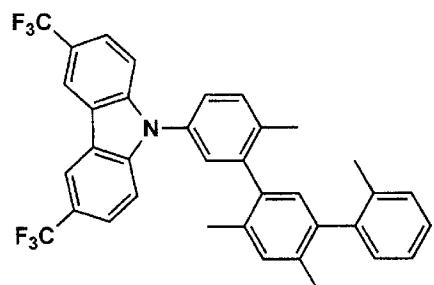
4-5



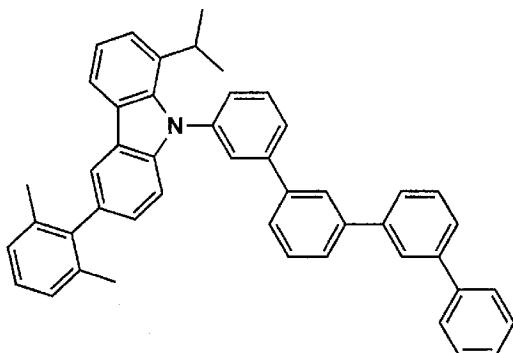
[0064]

[化19]

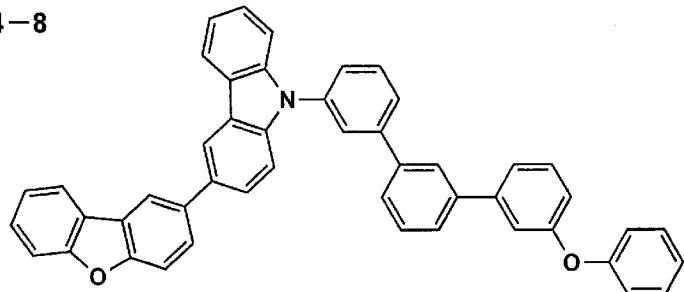
4-6



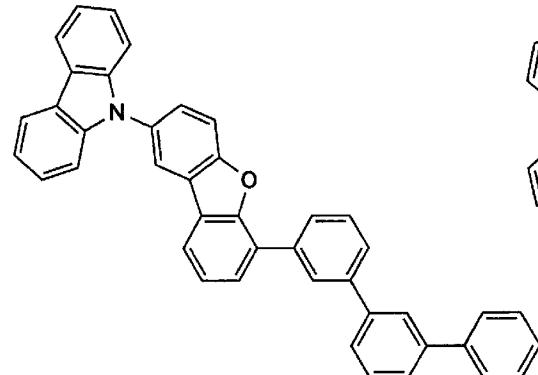
4-7



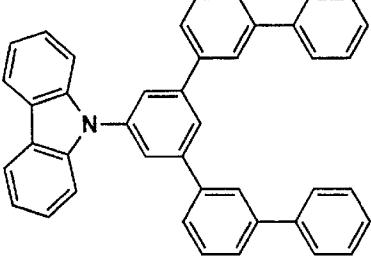
4-8



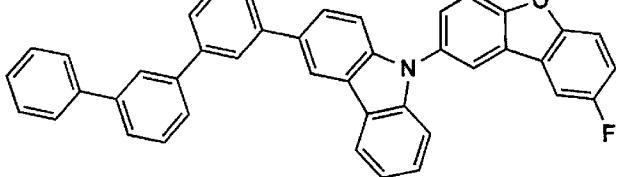
4-9



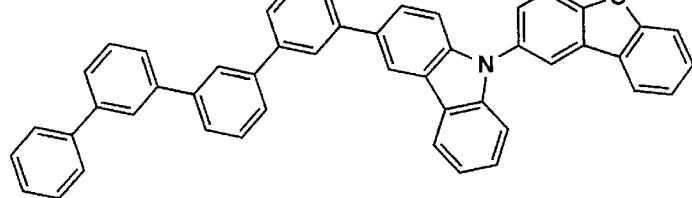
4-10



4-11



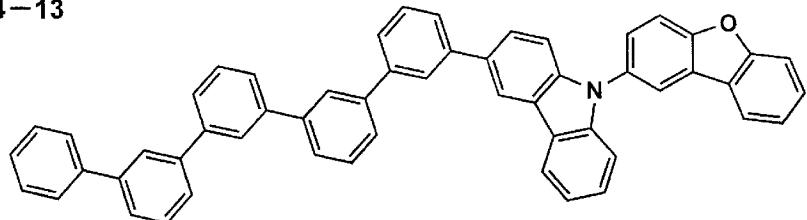
4-12



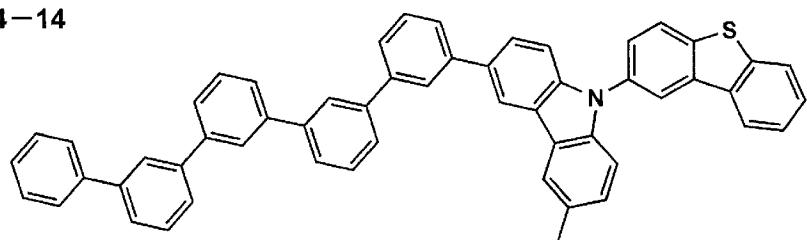
[0065]

[化20]

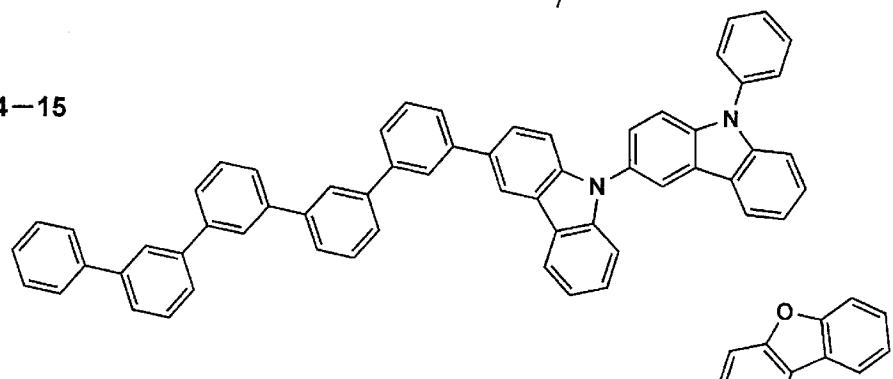
4-13



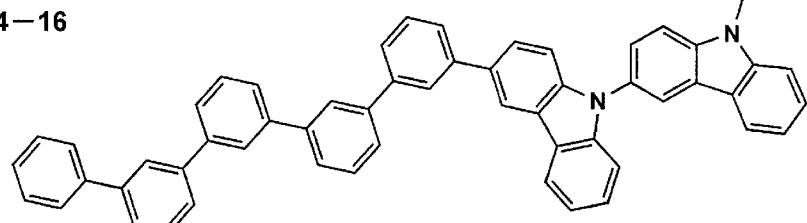
4-14



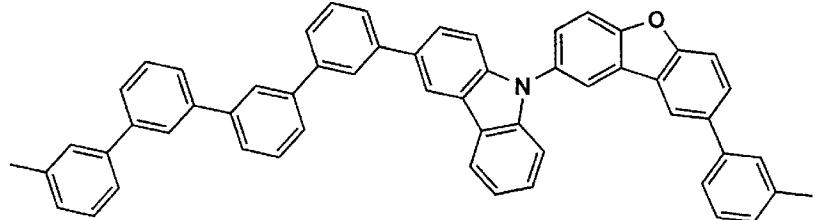
4-15



4-16



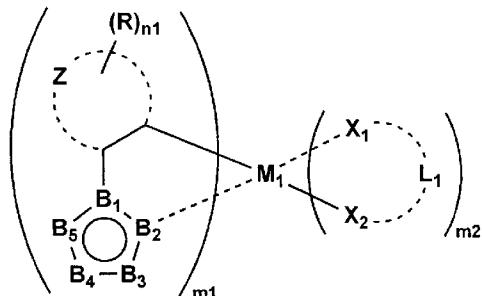
4-17



[0066] 本発明において、発光層に含有する発光ドーパントが、リン光発光性化合物であり、当該リン光発光性化合物が、下記一般式（A1）で表されることが好ましい。

[化21]

一般式(A1)



[0067] [一般式 (A1) で表されるリン光発光性化合物]

一般式 (A1)において、Rが置換基を表す場合、その置換基としては、

一般式 (1) のR₁～R₁₀及びR_aの場合と同義である。

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

n₁は0～5の整数を表す。

[0068] B₁～B₅は炭素原子、CR_a、窒素原子、NR_b、酸素原子又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。

R_a及びR_bは水素原子又は置換基を表す。置換基としては、一般式 (1) のR₁～R₁₀及びR_aの場合と同義である。

B₁～B₅の5つの原子により芳香族含窒素複素環が形成される。芳香族含窒素複素環としては、例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサジアゾール環、カルベンを含む環及びチアジアゾー環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ピラゾール環、イミダゾール環、カルベンを含む環である。

B₅とZは互いに連結して環を形成してもよい。

[0069] L₁はX₁、X₂とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。X₁—L₁—

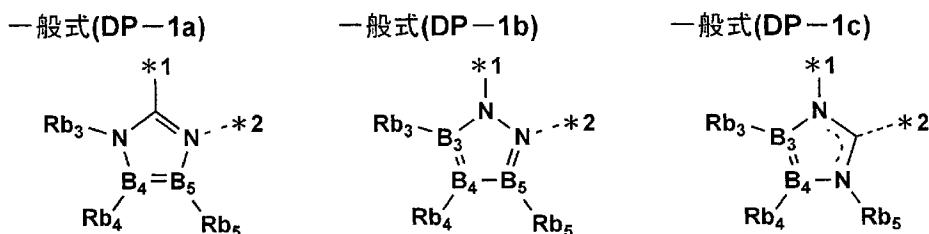
X_2 で表される2座の配位子の具体例としては、例えば、置換又は無置換のフェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボール、イミダゾフェナンスリジン及びアセチルアセトン等が挙げられる。これらの基は上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。

[0070] m_1 は1～3の整数を表し、 m_2 は0～2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2又は3である。中でも、 m_2 は0が好ましい。

[0071] M_1 で表される金属としては、元素周期表の8～10族の遷移金属元素（単に遷移金属ともいう。）が用いられるが、中でも、イリジウム、白金が好ましく、さらに好ましくはイリジウムである。

一般式（A1）において、B₁～B₅で形成される芳香族複素環は、下記一般式（DP-1a）、（DP-1b）及び（DP-1c）のいずれかで表されることが好ましい。

[0072] [化22]



[0073] 一般式（DP-1a）、（DP-1b）及び（DP-1c）において、*1は一般式（A1）のZとの結合部位を表し、*2は一般式（A1）のM₁との結合部位を表す。

Rb₃～Rb₅は水素原子又は置換基を表し、Rb₃～Rb₅で表される置換基としては、前述の一般式（1）のR₁～R₁₀及びRaの場合と同義である。一般式（DP-1c）において、Rb₅は芳香族炭化水素環基、または、芳香族複素環基で表されることが好ましい。

一般式（DP-1a）におけるB₄及びB₅は、炭素原子又は窒素原子であり、より好ましくは少なくとも1つは炭素原子である。

一般式（DP-1b）におけるB₃、B₄及びB₅は、炭素原子又は窒素原子

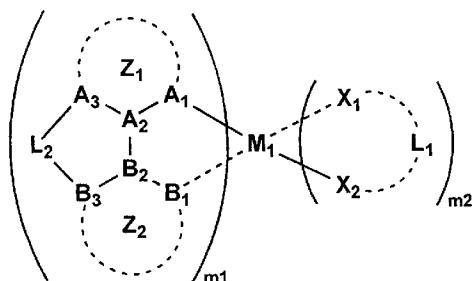
であり、より好ましくは少なくとも1つは炭素原子である。

一般式(DP-1c)におけるB₃及びB₄は、炭素原子又は窒素原子であり、より好ましくは少なくとも1つは炭素原子である。

[0074] また、一般式(A1)の一つの形態として、下記一般式(DP-2)で表すことができる。

[化23]

一般式(DP-2)



一般式(DP-2)において、M₁、X₁、X₂、L₁、m₁、m₂は、一般式(A1)のM₁、X₁、X₂、L₁、m₁、m₂と同義である。

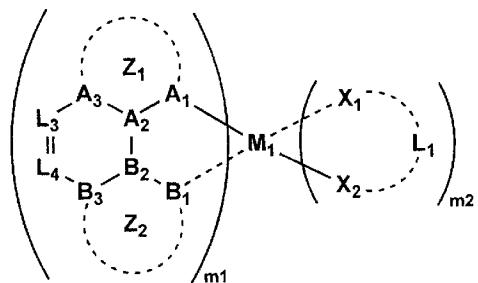
A₁、A₂、A₃、B₁、B₂及びB₃は各々炭素原子又は窒素原子を表す。環Z₁は、A₁及びA₂と共に形成される6員の芳香族炭化水素環、または、5員または6員の芳香族複素環を表し、環Z₂はB₁～B₃と共に形成される5員の芳香族複素環を表す。L₂は2価の連結基を表す。

L₂で表される2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、2価の複素環基、-O-、-S-、またはこれらを任意に組み合わせた連結基等が挙げられる。

[0075] 一般式(DP-2)は、さらに一般式(DP-2a)で表されることが好ましい。

[化24]

一般式(DP-2a)



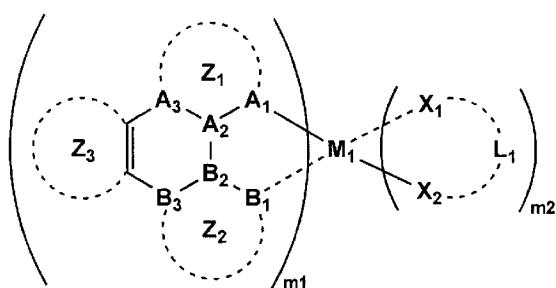
[0076] 一般式 (DP-2a)において、M₁、X₁、X₂、L₁、m₁、m₂、環Z₁、環Z₂、A₁、A₂、A₃、B₁、B₂及びB₃は、一般式 (DP-2) のM₁、X₁、X₂、L₁、m₁、m₂、環Z₁、環Z₂と同義である。

L₃及びL₄はC-R_{b6}または窒素原子を表し、R_{b6}は水素原子または置換基を表す。L₃及びL₄C-R_{b6}の場合は、R_{b6}同士が互いに結合し環を形成してもよい。R_{b6}で表される置換基としては、前述の一般式(1)のR₁～R₁₀及びR_aの場合と同義である。

[0077] 一般式 (DP-2a) は、さらに一般式 (DP-2b) で表されることのが好ましい。

[化25]

一般式(DP-2b)



[0078] 一般式 (DP-2b)において、M₁、X₁、X₂、L₁、m₁、m₂、環Z₁、環Z₂、A₁、A₂、A₃、B₁、B₂及びB₃は、一般式 (DP-2) のM₁、X₁、X₂、L₁、m₁、m₂、環Z₁、環Z₂、A₁、A₂、A₃、B₁、B₂及びB₃と同義である。

好ましくは環Z₃が置換または無置換のベンゼン環、ピリジン環またはチエ

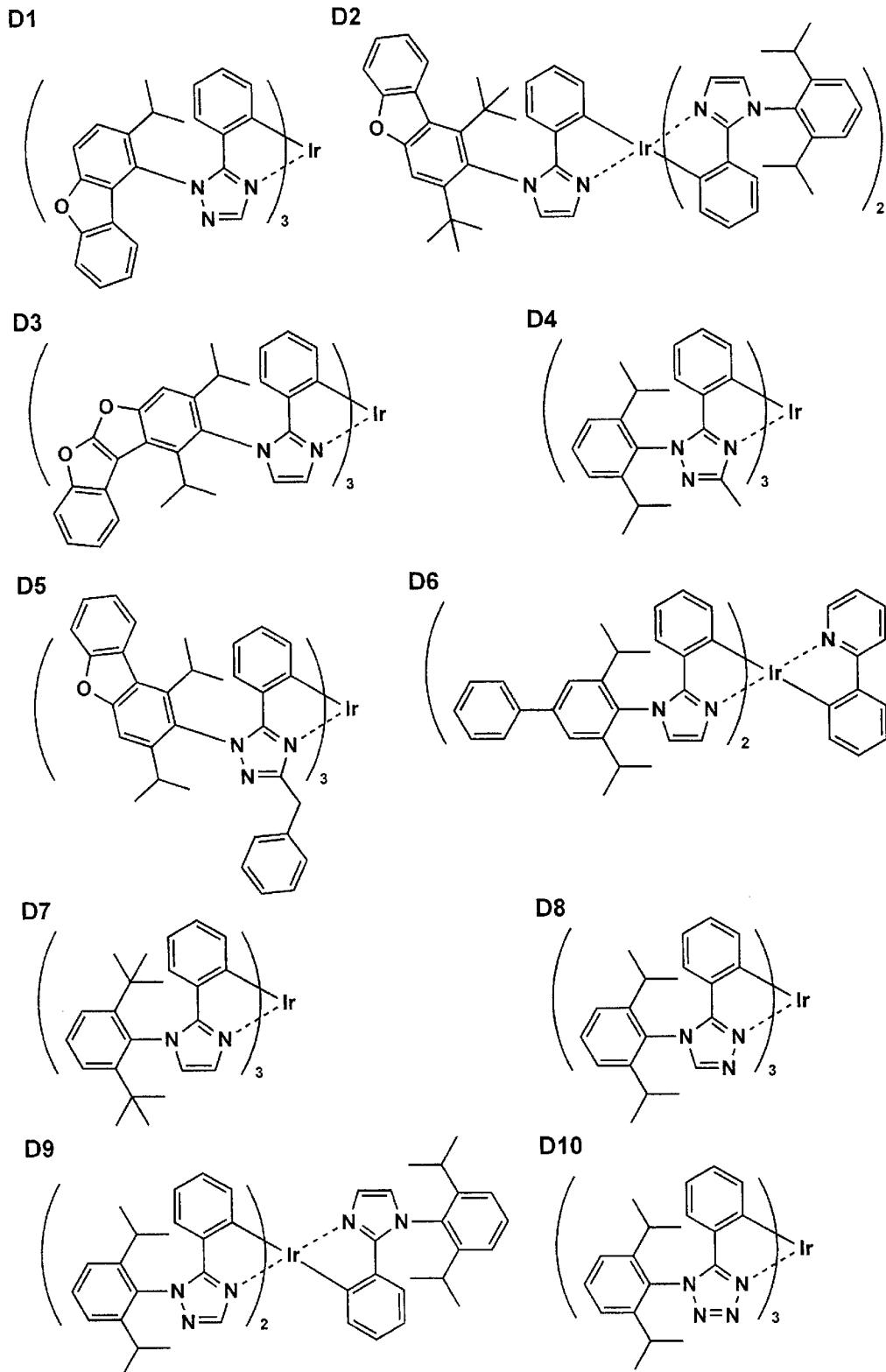
ニル環であり、さらに好ましくはベンゼン環である。

一般式 (DP-2b)において、B₁～B₃とZ₂で形成される芳香族複素環は、前記一般式 (DP-1a)、(DP-1b) 及び (DP-1c) のいずれかで表されることが好ましい。一般式 (DP-1a)、(DP-1b) 及び (DP-1c)において、*1は一般式 (DP-2b) のZ₁との結合部位を表し、*2は一般式 (DP-2b) のM₁との結合部位を表す。

一般式 (DP-1a)、(DP-1b)、(DP-1c)、(DP-2)、(DP-2a) 及び (DP-2b)におけるA₂が炭素原子であることが好ましく、さらにA₁が炭素原子であることが好ましい。より好ましくは環Z₁が置換または無置換のベンゼン環、ピリジン環またはチエニル環であり、さらに好ましくはベンゼン環である。

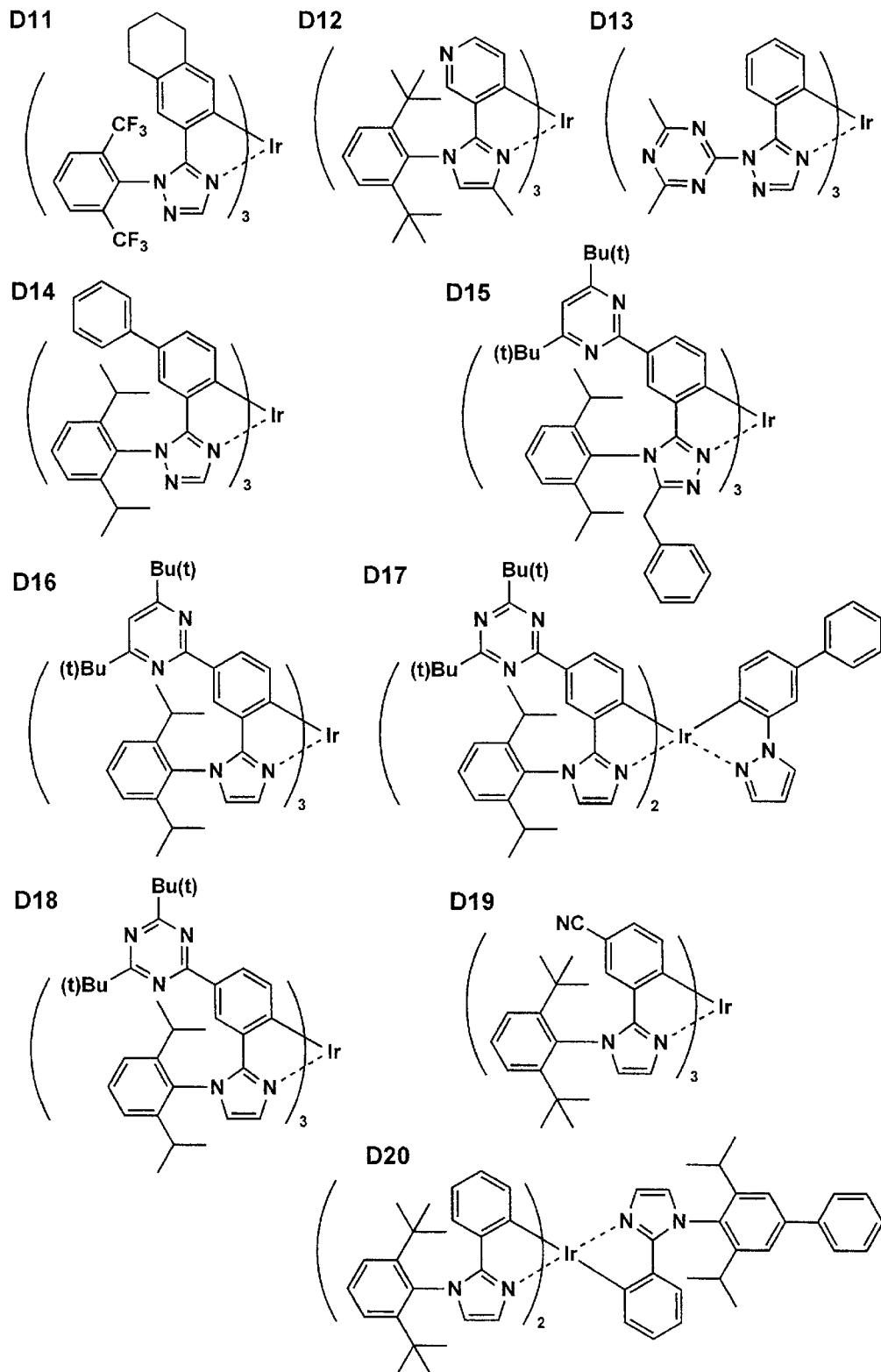
[0079] 以下に、一般式 (A1) で表されるリン光発光性化合物の具体例を挙げるが、これらに限られるものではない。

[化26]



[0080]

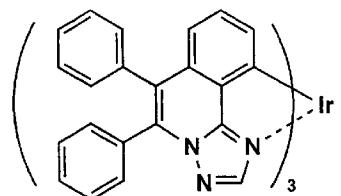
[化27]



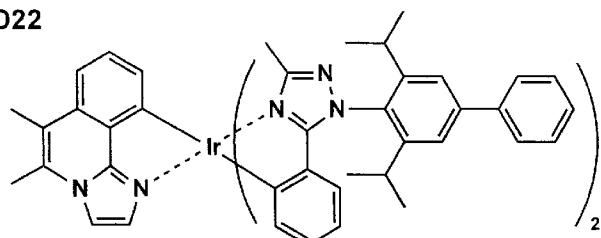
[0081]

[化28]

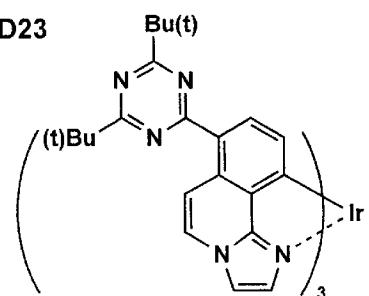
D21



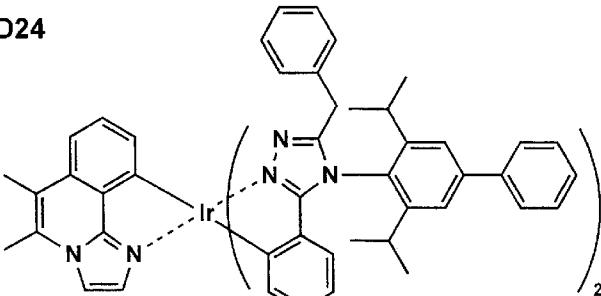
D22



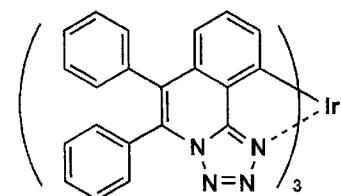
D23



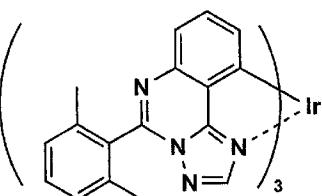
D24



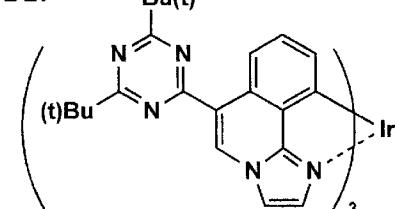
D25



D26



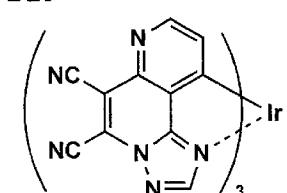
D27



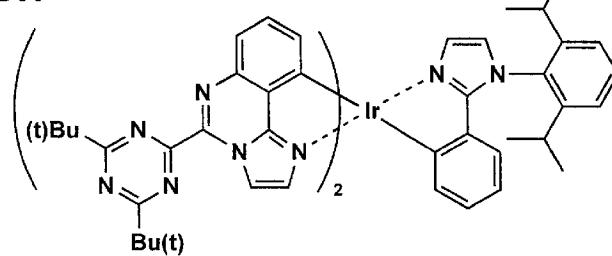
D28



D29

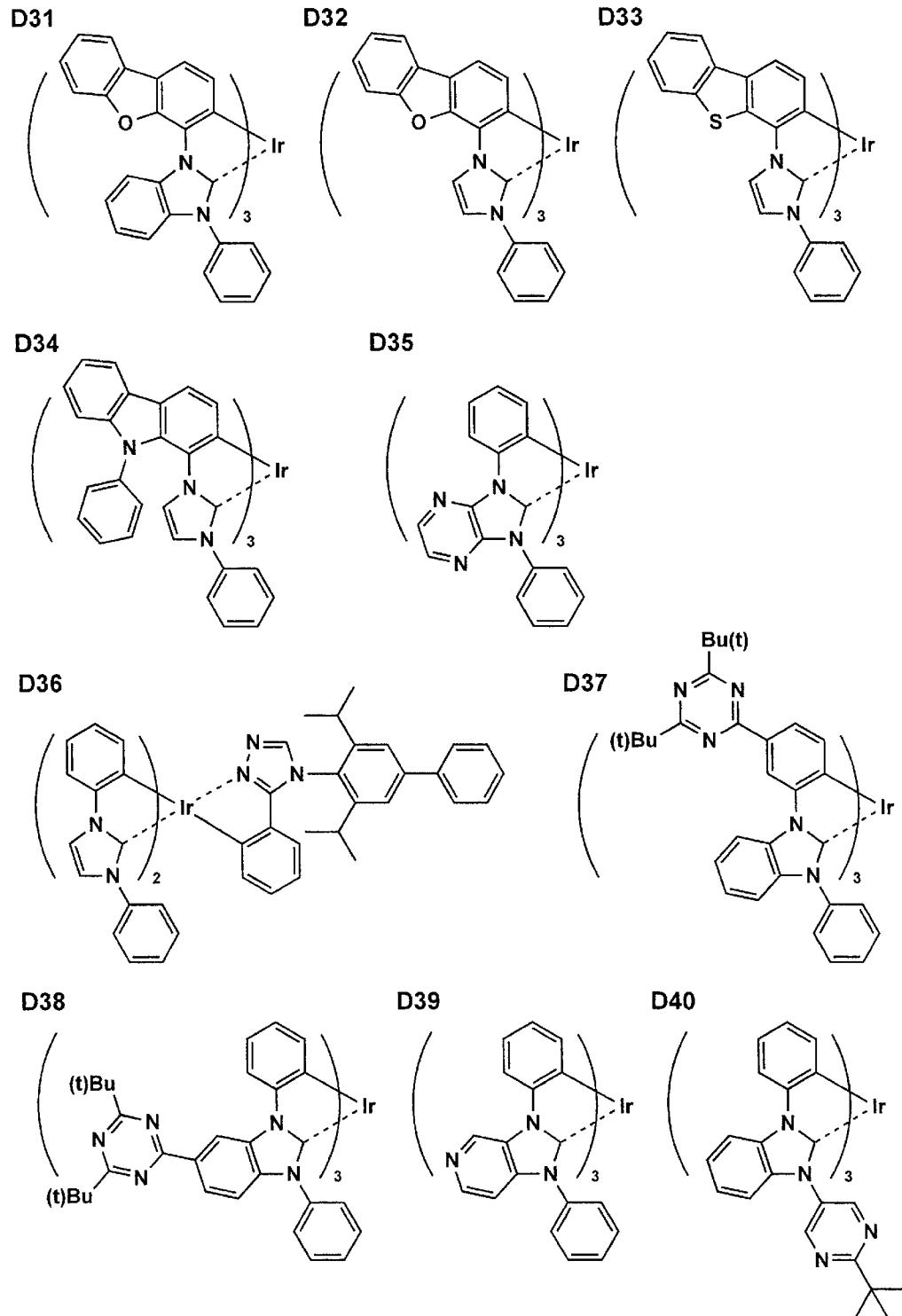


D30



[0082]

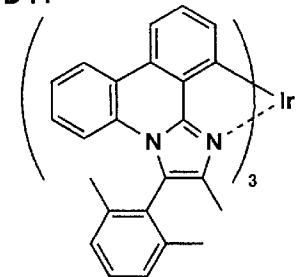
[化29]



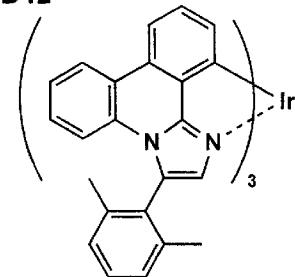
[0083]

[化30]

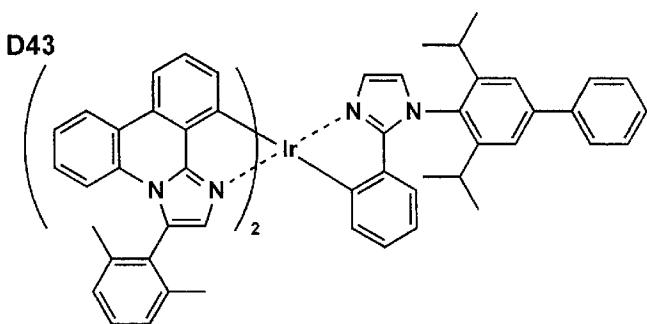
D41



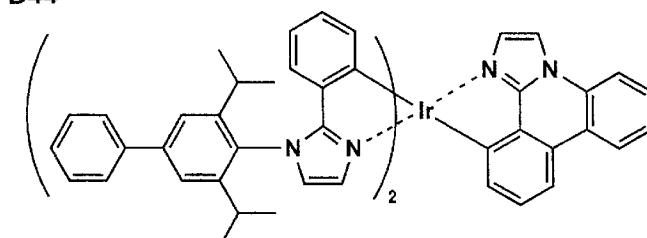
D42



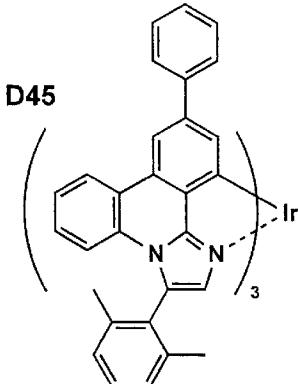
D43



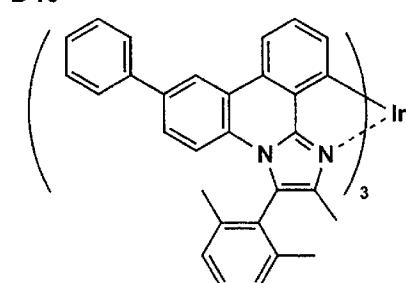
D44



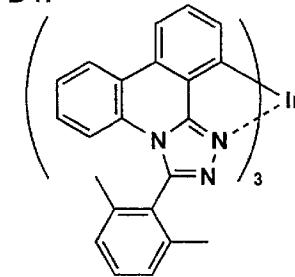
D45



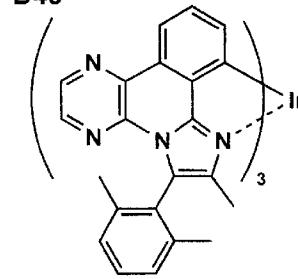
D46



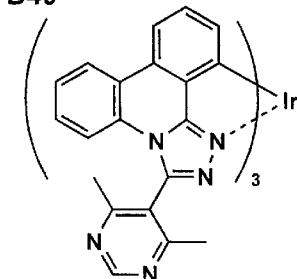
D47



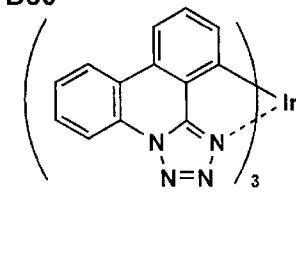
D48



D49

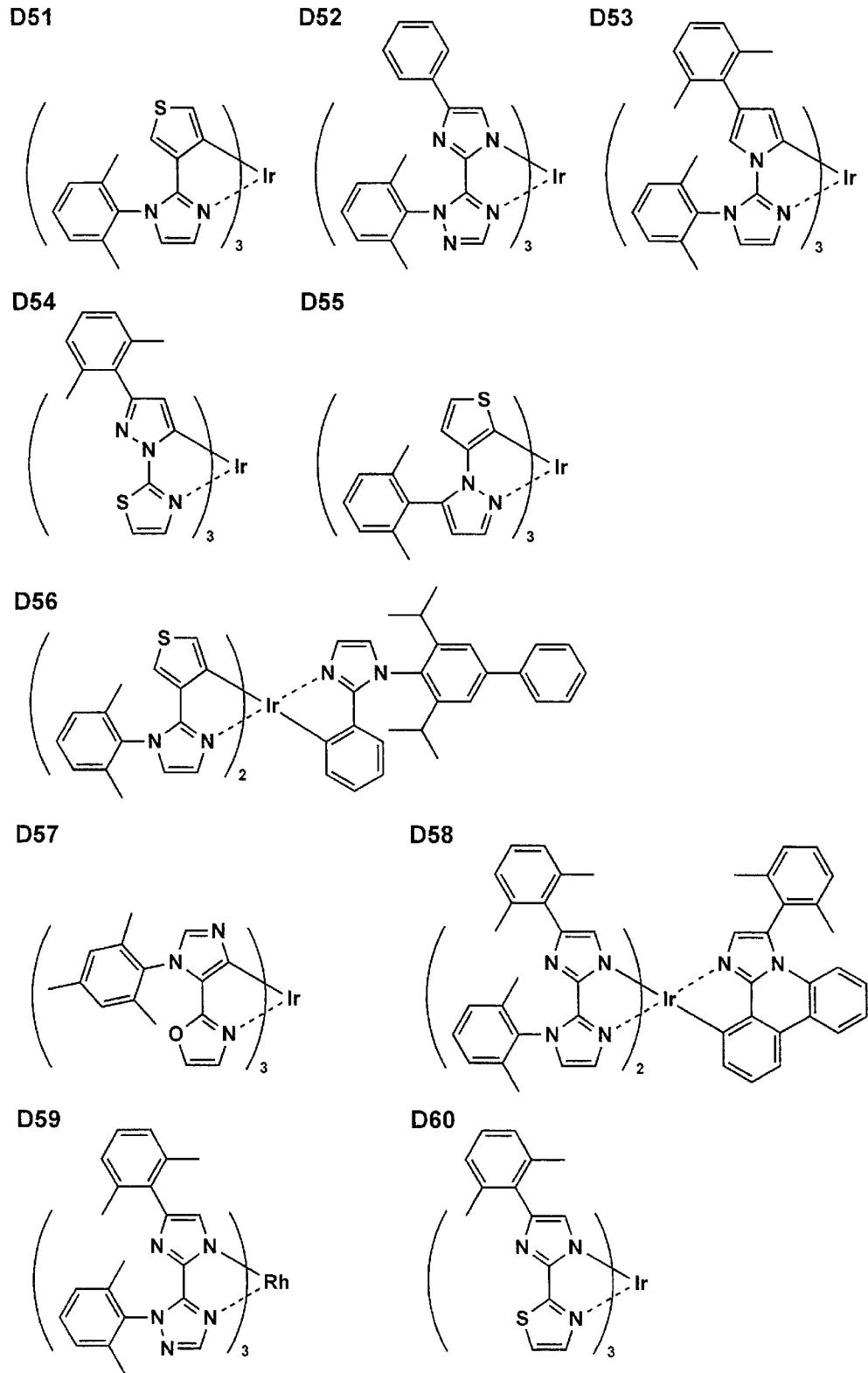


D50



[0084]

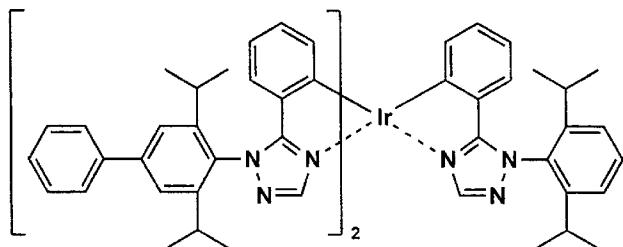
[化31]



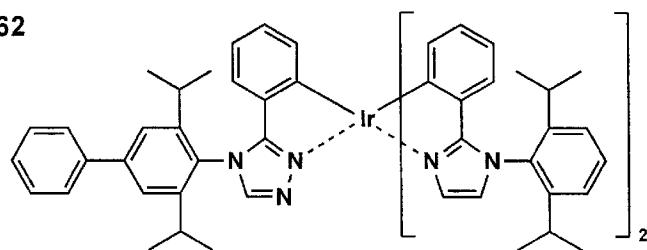
[0085]

[化32]

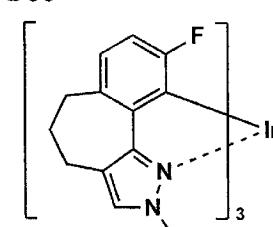
D61



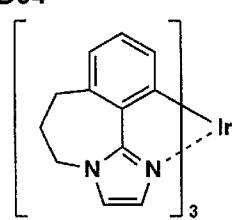
D62



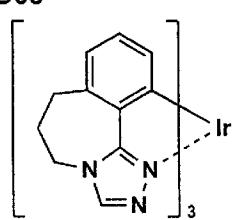
D63



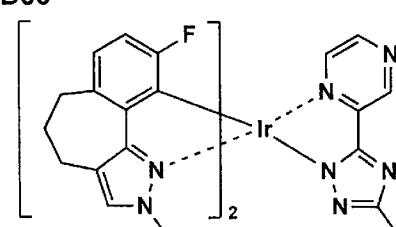
D64



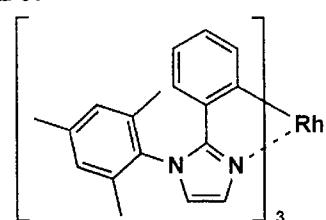
D65



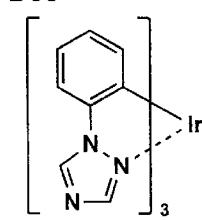
D66



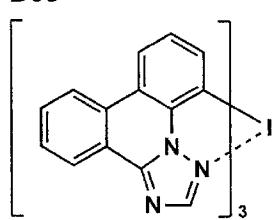
D67



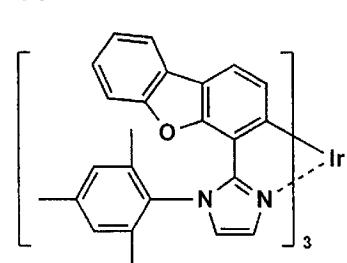
D68



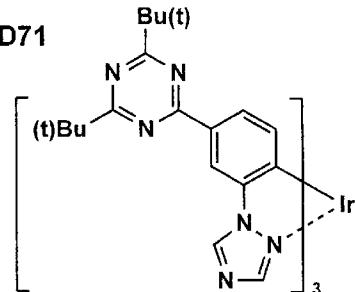
D69



D70



D71



[0086] [有機EL素子の構成層]

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極の間に発光層を有し、当該発光層中に上記一般式（1）で表される化合物と、上記一般式（A1）で表される化

合物とを含有する態様が好ましい態様である。

すなわち、上記一般式（1）で表される化合物は、ホスト化合物として機能し、上記一般式（A1）で表される化合物は、発光ドーパントとして機能する態様が好ましい態様である。

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

- (i) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- (ii) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (iii) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極
- (iv) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファー層／陰極
- (v) 陽極／陽極バッファー層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファー層／陰極
- (vi) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

本発明の有機EL素子においては、青色発光層の発光極大波長は430～480nmの範囲内にあるものが好ましく、緑色発光層は発光極大波長が510～550nmの範囲内、赤色発光層は発光極大波長が600～640nmの範囲内にある単色発光層であることが好ましく、これらを用いた表示装置であることが好ましい。

また、これらの少なくとも3層の発光層を積層して白色発光層としたものであってもよく、これらを用いた照明装置であることがよい。

さらに、発光層間には非発光性の中間層を有していてもよい。

[0087] 本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

<発光層>

本発明に係る発光層は、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。

発光層の膜厚の総和は特に制限はないが、膜の均質性や発光時に不必要的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～5 μmの範囲内に調整することが好ましく、さらに好ましくは2～200 nmの範囲内に調整され、特に好ましくは10～20 nmの範囲内である。

発光層の作製には、後述する発光ドーパントやホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により成膜して形成することができる。

本発明の有機EL素子の発光層には、ホスト化合物と発光ドーパント（リン光ドーパント（リン光発光性ドーパントともいう。）や蛍光ドーパント等）の少なくとも1種類とを含有する。

ホスト化合物としては、上記一般式（1）で表される化合物を用いることが好ましいが、ホスト化合物に用いることができる他の化合物について以下に説明する。また、発光ドーパントとしては、上記一般式（A1）で表される化合物を用いることが好ましいが、用いることができる他の化合物についても以下に説明する。

[0088] 《ホスト化合物》

本発明においてホスト化合物（発光ホストともいう。）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°C）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。

ホスト化合物としては、上記一般式（1）で表される化合物を用い、公知のホスト化合物を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。

また、本発明に用いられるホスト化合物としては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位を持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。

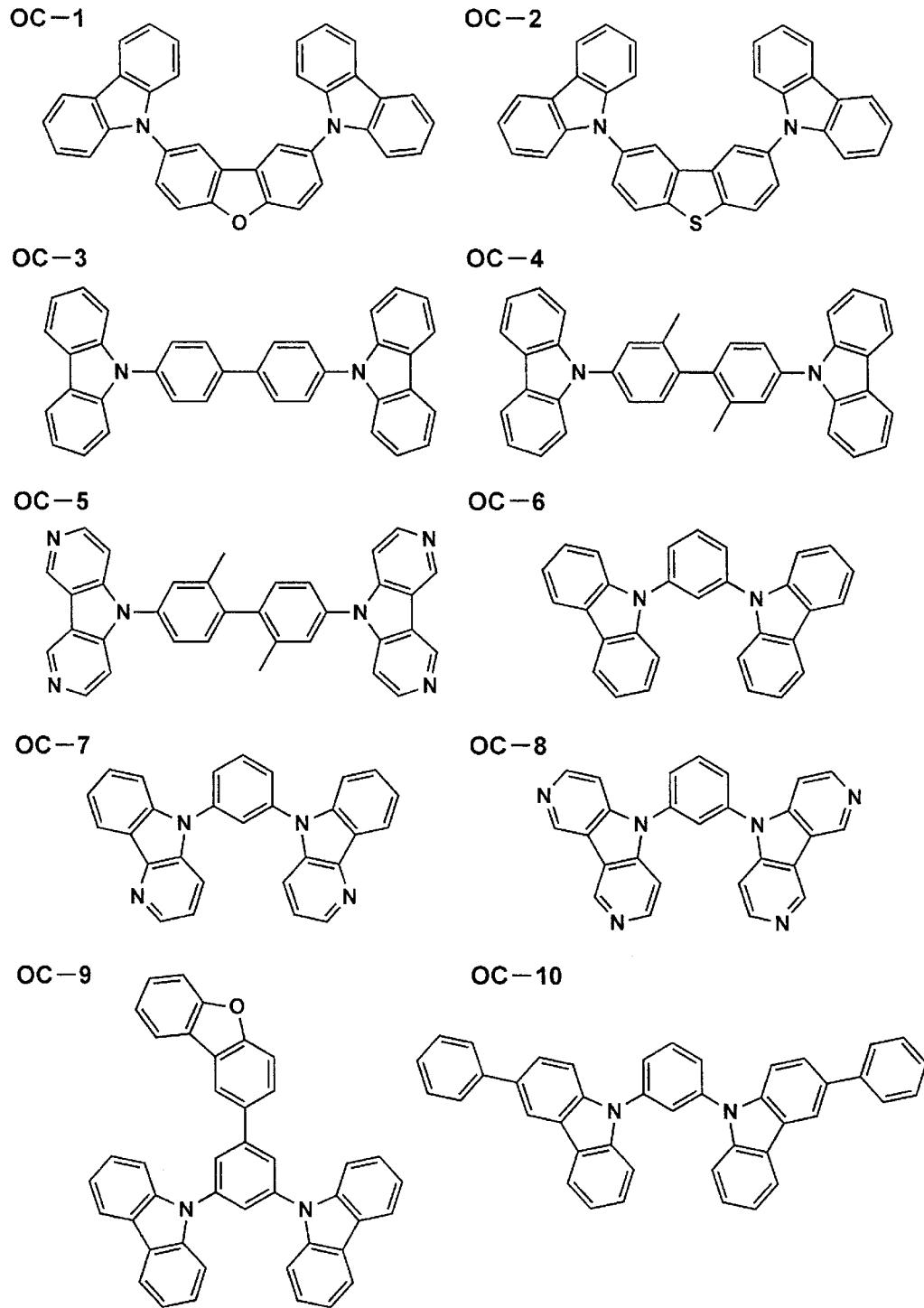
[0089] 上記一般式（1）で表される化合物と併用しても良い公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ発光の長波長化を防ぎ、かつ、高 T_g （ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

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。

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。

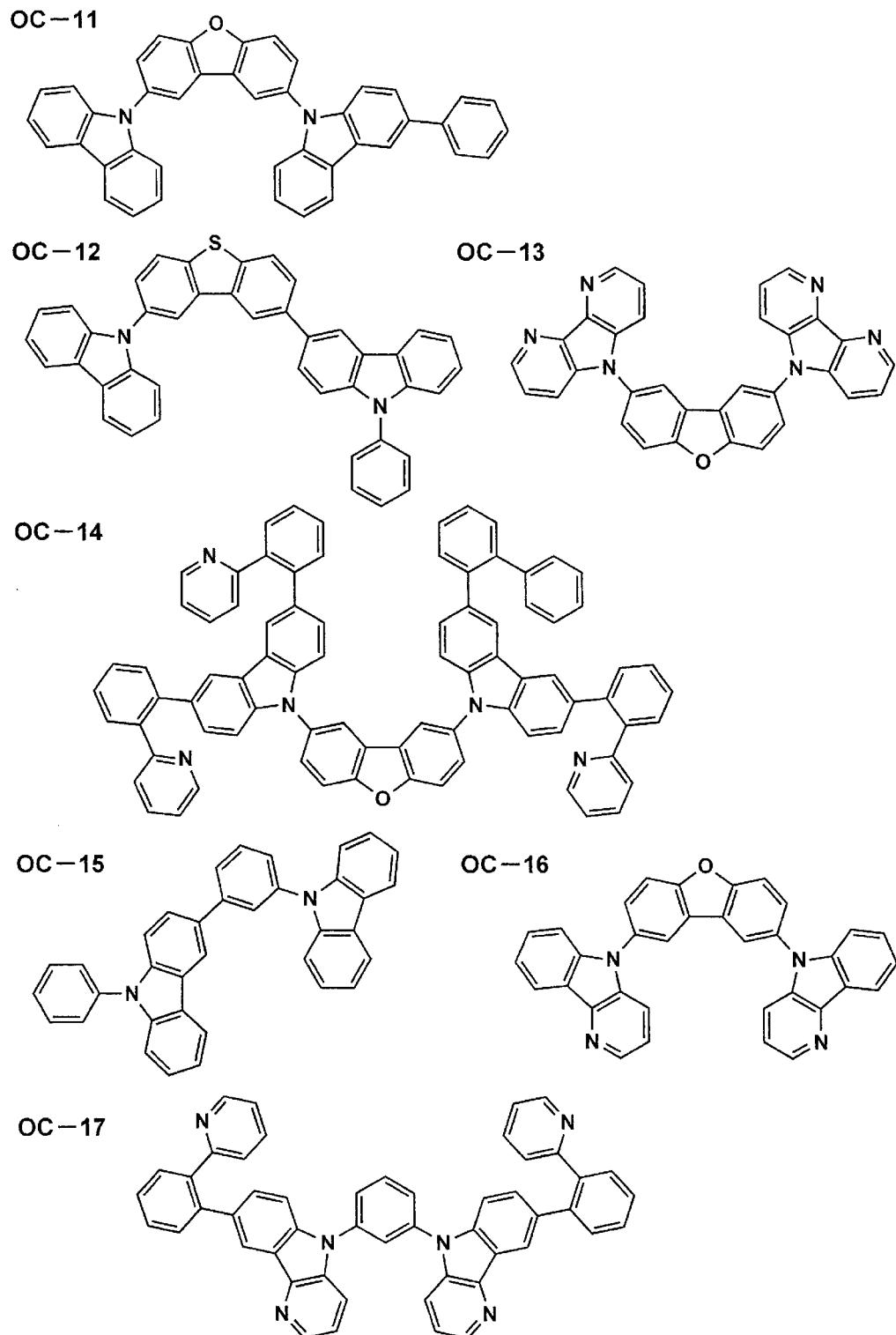
[0090]

[化33]



[0091]

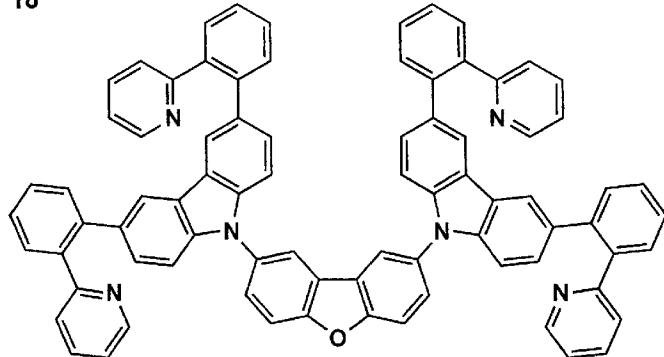
[化34]



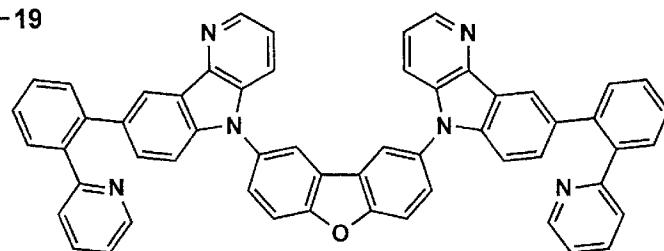
[0092]

[化35]

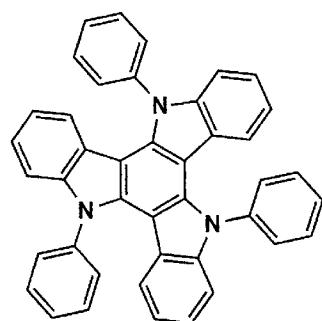
OC-18



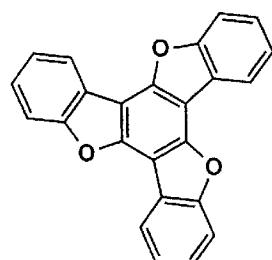
OC-19



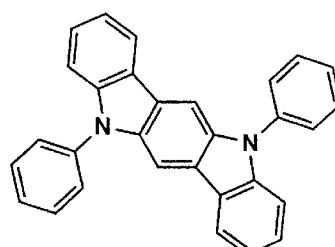
OC-20



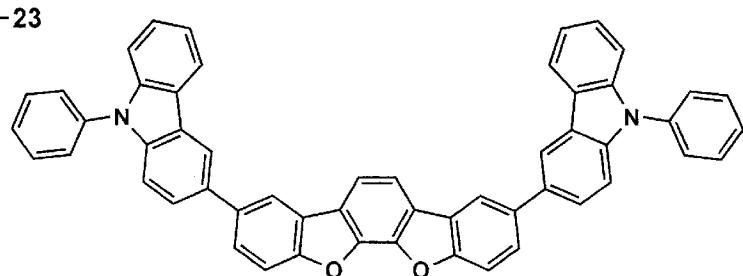
OC-21



OC-22



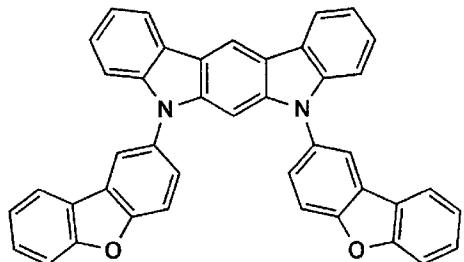
OC-23



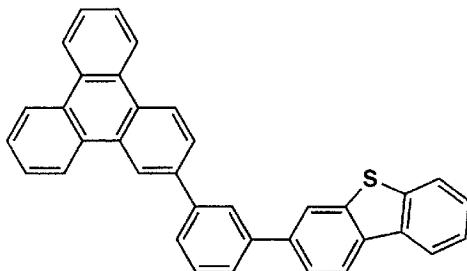
[0093]

[化36]

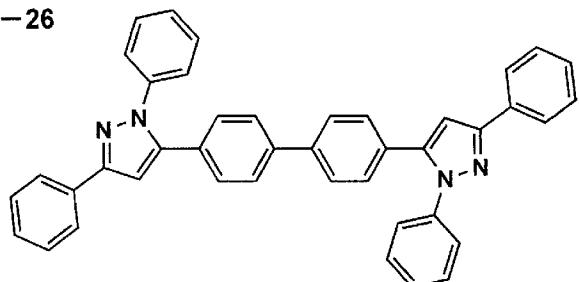
OC-24



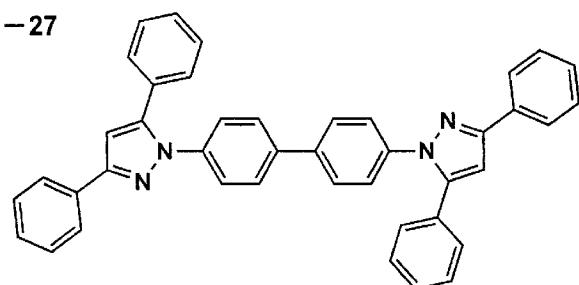
OC-25



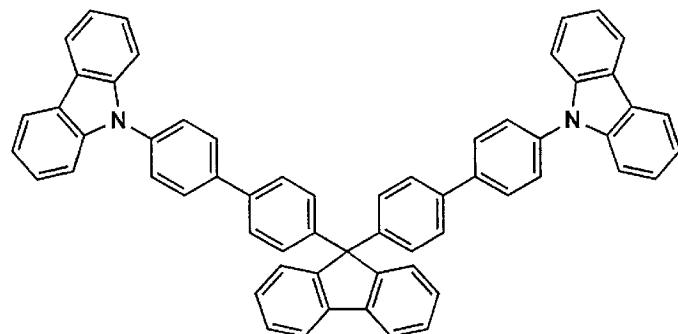
OC-26



OC-27



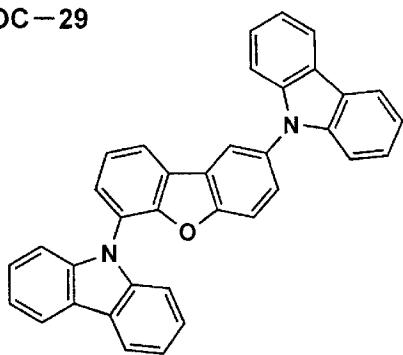
OC-28



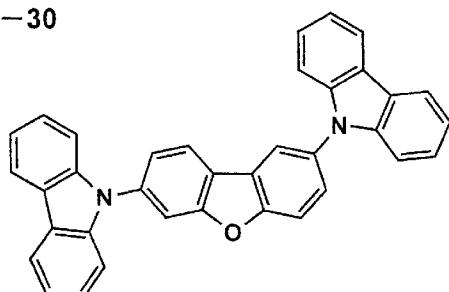
[0094]

[化37]

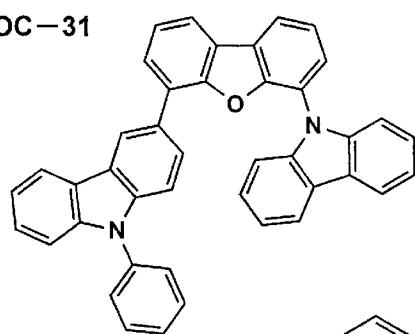
OC-29



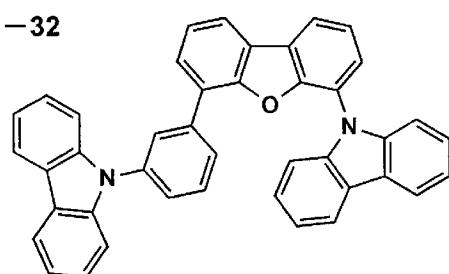
OC-30



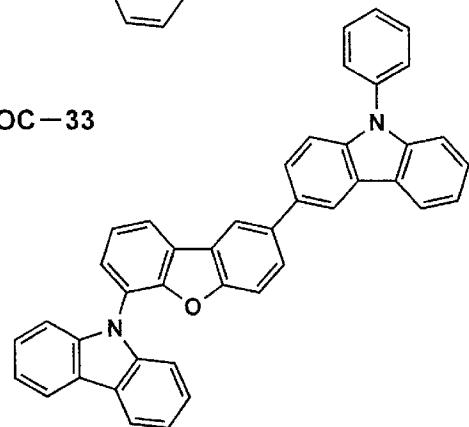
OC-31



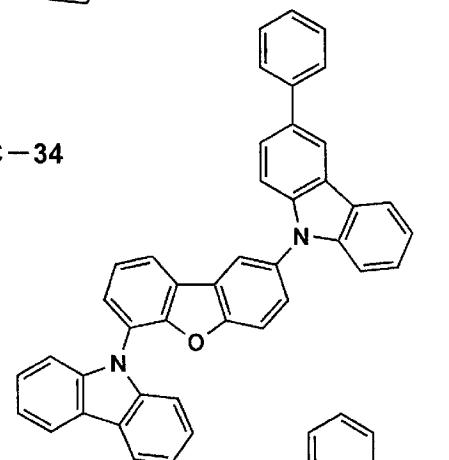
OC-32



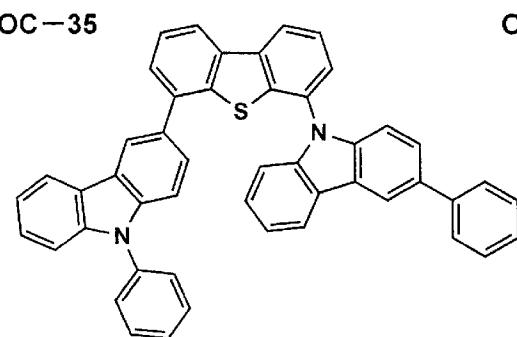
OC-33



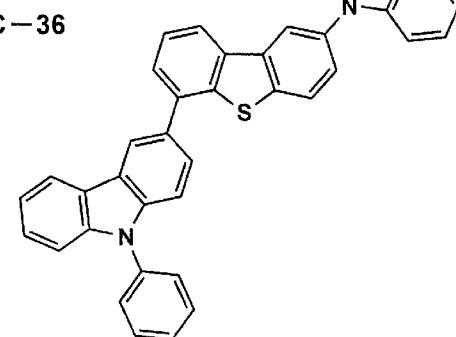
OC-34



OC-35



OC-36



[0095] 《発光ドーパント》

発光ドーパントとしては、蛍光ドーパント（蛍光性化合物ともいう。）、
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。) を用いることができるが、より発光効率の高い有機EL素子を得る観点からは、本発明の有機EL素子の発光層や発光ユニットに使用される発光ドーパント(単に、発光材料ということもある。)としては、上記のホスト化合物を含有すると同時にリン光ドーパントを含有することが好ましい。

[0096] 《リン光ドーパント》

リン光ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には室温(25°C)にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が25°C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。

上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。

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、もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こり、リン光ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光ドーパントの励起状態のエネルギーは、ホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0097] リン光ドーパントは、上記一般式(A1)で表される化合物を使用することができる。

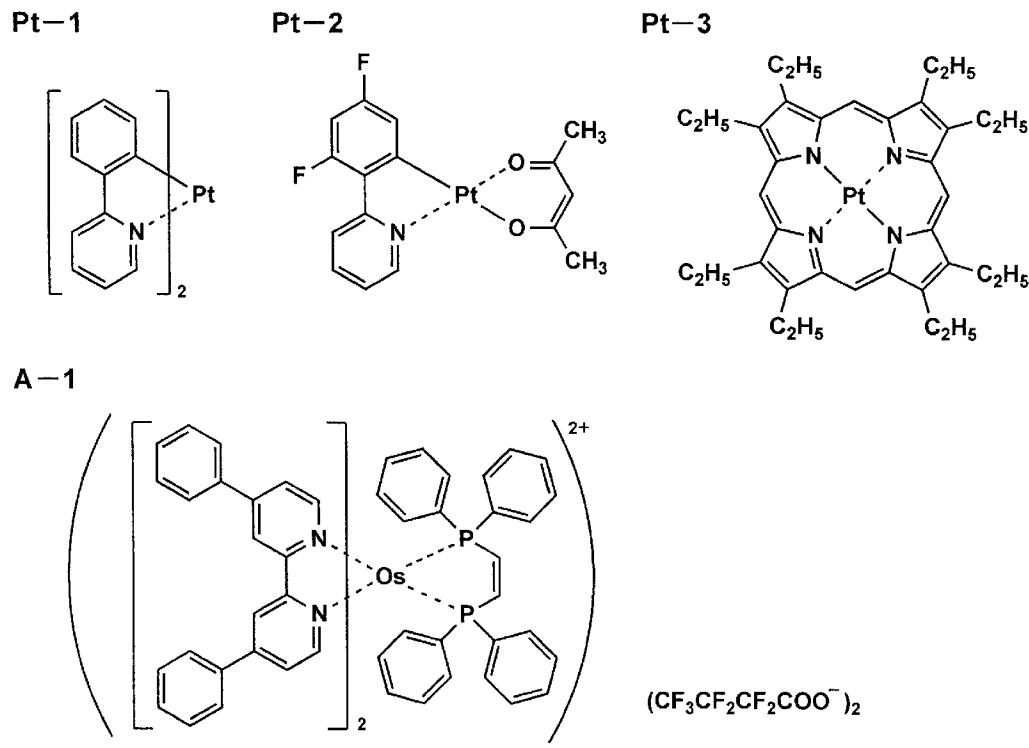
また、本発明に係る発光層には、以下の特許公報に記載されている従来公知の化合物等を併用してもよい。

国際公開第00／70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、特開2001-181616号公報、特開2002-280179号公報、特開2001-181617号公報、特開2002-280180号公報、特開2001-247859号公報、特開2002-299060号公報、特開2001-313178号公報、特開2002-302671号公報、特開2001-345183号公報、特開2002-324679号公報、国際公開第02／15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、特開2002-50484号公報、特開2002-332292号公報、特開2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、特開2002-3338588号公報、特開2002-170684号公報、特開2002-352960号公報、国際公開第01／93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、特開2002-100476号公報、特開2002-173674号公報、特開2002-359082号公報、特開2002-175884号公報、特開2002-363552号公報、特開2002-184582号公報、特開2003-7469号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、特開2002-226495号公報、特開2002-234894号公報、特開2002-235076号公報、特開2002-241751号公報、特開2001-319779号公報、特開2001-319780号公報、特開2002-62824号公報、特開2002-100474号公報、特開2002-203679号公報、特開2002-343572号公報、特開2002-203678号公報等。

本発明に係るリン光ドーパントは、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、オスミウム化合物又は白金化合物（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。

[0098] また、以下に示すような従来公知の発光ドーパントを併用してもよい。

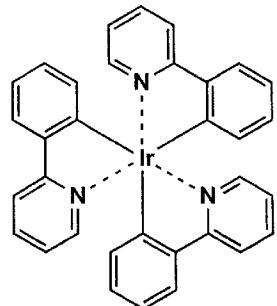
[化38]



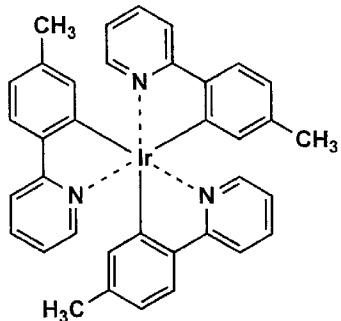
[0099]

[化39]

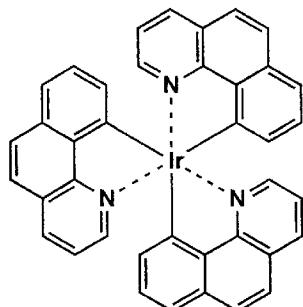
Ir-1



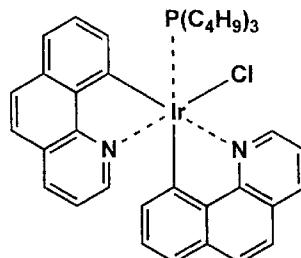
Ir-2



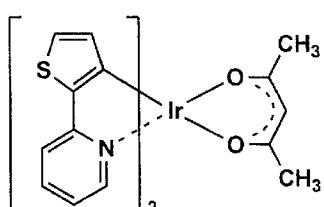
Ir-3



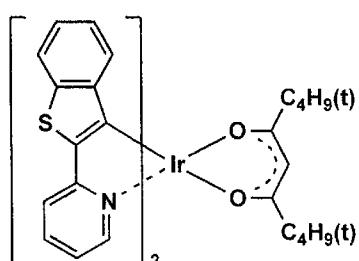
Ir-4



Ir-5



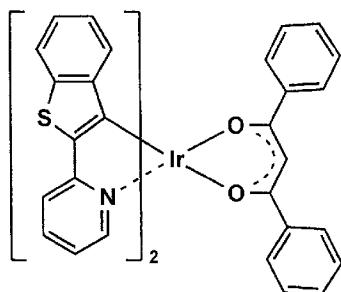
Ir-6



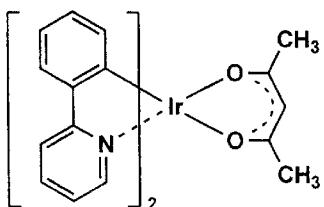
[0100]

[化40]

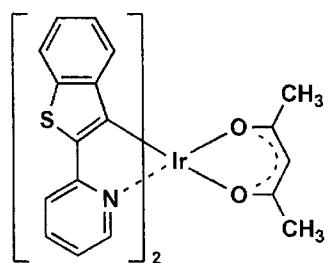
Ir-7



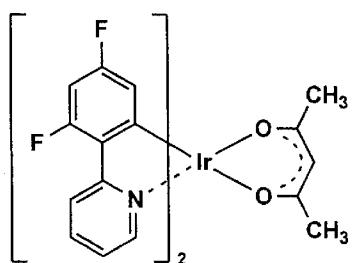
Ir-8



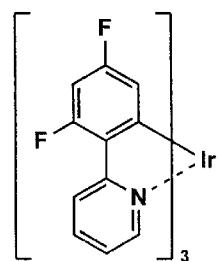
Ir-9



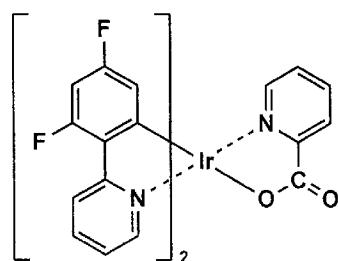
Ir-10



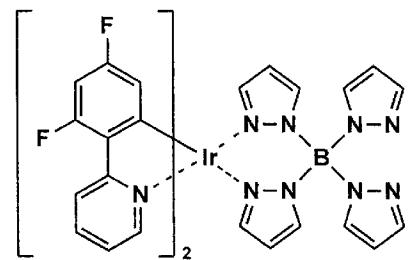
Ir-11



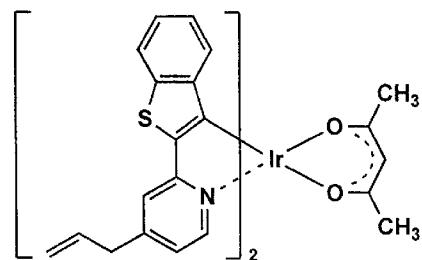
Ir-12(Flrpic)



Ir-13

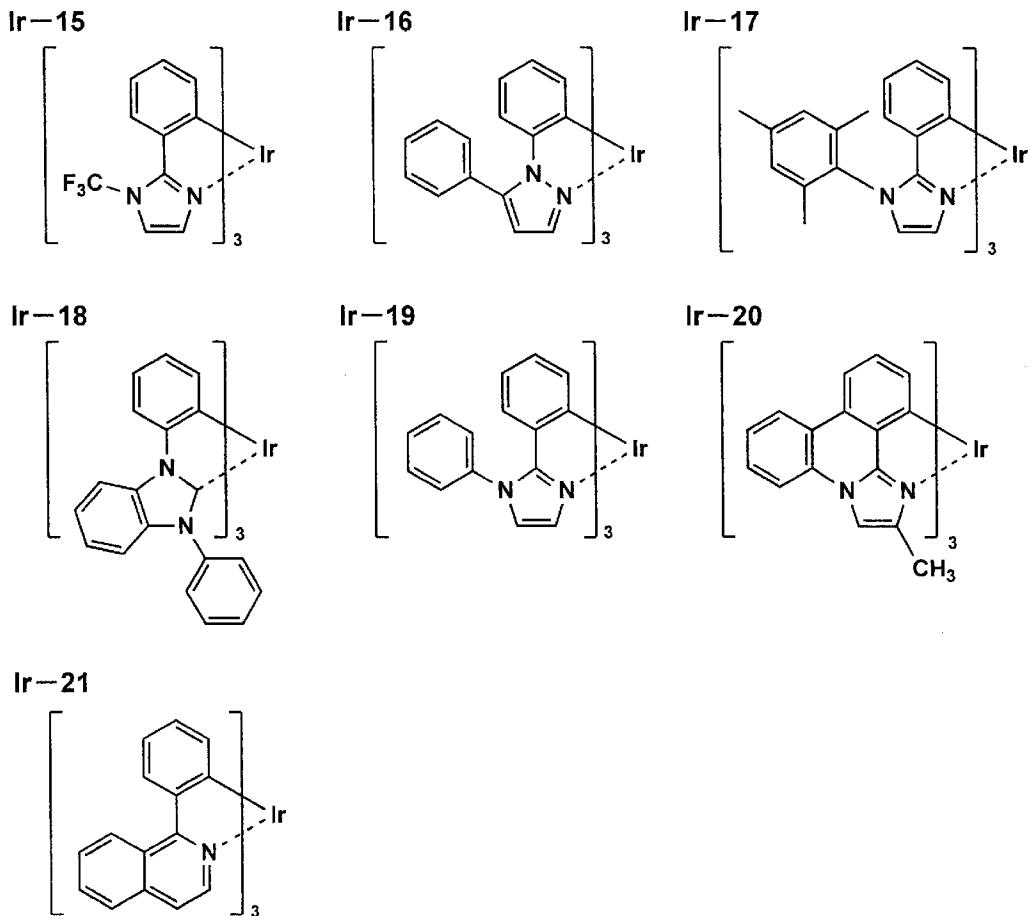


Ir-14



[0101]

[化41]



[0102] 《蛍光ドーパント》

蛍光ドーパント（蛍光性化合物ともいう。）としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素又は希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0103] 次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層、阻止層、正孔輸送層、電子輸送層等について説明する。

〈注入層：電子注入層、正孔注入層〉

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

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（陽極バッファー層）と電子注入層（陰極バッファー層）とがある。

[0104] 陽極バッファー層（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ー層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファー層、アモルファスカーボンバッファー層、ポリアニリン（エメラルдин）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファー層等が挙げられる。

[0105] 陰極バッファー層（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ー層、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ー層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファー層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファー層等が挙げられる。

この注入層は、上記材料を、例えば、真空蒸着法、スピンドル法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成できる。

上記バッファー層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1nm～5μmの範囲内が好ましい。この注入層は上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよい。

[0106] <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。

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。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、正孔阻止層として用いることができる。

正孔阻止層には、カルバゾール誘導体、カルボリン誘導体、ジアザカルバゾール誘導体（カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭素原子のいずれか一つが窒素原子で置き換わったものを示す）を含有することが好ましい。

[0107] 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。さらには、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。

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。

理研計器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。

[0108] 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。上記正孔阻止層、電子阻止層の膜厚としては、好ましくは3~100nmの範囲内であり、さらに好ましくは5~30nmの範囲内である。

[0109] <正孔輸送層>

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

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

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。

[0110] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル、N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル) - [1, 1' -ビフェニル] -4, 4' -ジアミン(TPD)、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N' -テトラ-p-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メト

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

[0111] さらに、これらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。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。

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。

[0112] 正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンドロート法、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特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。この正孔輸送層は上記材料の1種又は2種以上からなる一層構造であってもよい。

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

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。

[0113] <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。電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

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。

[0114]

さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引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。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

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(AIq)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジブロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノ-

ル) 亜鉛 (Znq) 等、及びこれらの金属錯体の中心金属が In 、 Mg 、 Cu 、 Ca 、 Sn 、 Ga 又は Pb に置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0115] その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。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。

[0116] 電子輸送層は、上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンドルコート法、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。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は $5 nm \sim 5 \mu m$ 程度、好ましくは $5 \sim 200 nm$ の範囲内である。電子輸送層は上記材料の 1 種又は 2 種以上からなる一層構造であってもよい。

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

このような n 性の高い電子輸送層を用いることは、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。

[0117] <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、インジウムチノキシド (ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。

また、 IDIXO ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$) 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度を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。

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

[0118] <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。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウムカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。

これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

[0119] 陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を

形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5μmの範囲内、好ましくは50～200nmの範囲内で選ばれる。

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

また、陰極に上記金属を1～20nmの範囲内の膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで透明又は半透明の陰極を作製でき、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。

[0120] <支持基板>

本発明の有機EL素子に用いることのできる支持基板（以下、基体、基板、基材、支持体等ともいう。）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基板は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0121] 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（P E T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）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、セルローストリニアセテート、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（C A P）、セルロースアセテートフタレート（T A C）、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（P E S）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、

ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（J S R 製）あるいはアペル（三井化学製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、J I S K 7 1 2 9 – 1 9 9 2に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（25±0.5°C、相対湿度（90±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、さらにはJ I S K 7 1 2 6 – 1 9 8 7に準拠した方法で測定された酸素透過度が $10^{-3}\text{ ml}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm})$ 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。

[0122] 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。

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

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

本発明の有機EL素子の発光の室温（25°C）における外部取り出し量子効率は、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。

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。

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λmaxは480nm以下が好ましい。

[0123] <封止>

本発明の有機EL素子は、陽極、陰極、及び陰極と陽極との間にある層を外気から密閉するために封止部材で遮断して封止しておくことが好ましい。

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

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。

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、ポリサルファ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1種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

[0124]

本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、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 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度（25±0.5°C、相

対湿度（90±2）%RH）が 1×10^{-3} g／(m²・24h)以下のものであることが好ましい。

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

[0125] 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ができる。

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（25°C）から80°C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。

[0126] また、有機層を挟み、支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し、封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。

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好ましい。これらの膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプローティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができ

る。

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气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。

[0127] 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。

[0128] <保護膜、保護板>

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

[0129] <光取り出し>

有機EL素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率が1.7～2.1程度）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度θで界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子

外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として光が素子側面方向に逃げるためである。

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

[0130] 本発明においては、これらの方法を本発明の有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

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

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さで形成すると、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。

[0131] 低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5～1.7程度であるので、低屈折率層は、屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましい。また、さらに1.35以下であることが好ましい。

また、低屈折率媒質の厚さは、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さが、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。

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。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。

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りない。

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。

回折格子を導入する位置としては前述の通り、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。

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

[0132] <集光シート>

本発明の有機EL素子は、基板の光取り出し側に、例えば、マイクロレンズアレイ状の構造を設けるように加工したり、あるいは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。

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 $30\text{ }\mu\text{m}$ でその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚さが厚くなり好ましくない。

集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のLCD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、住友スリーエム製輝度上昇フィルム（BEF）等を用いることができる。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 $50\text{ }\mu\text{m}$ 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。

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。

[0133] [有機EL素子の作製方法]

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、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／陰極からなる有機EL素子の作製法を説明する。

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 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim200\text{ nm}$ の範囲内の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ陽極を作製する。

次に、この上有機EL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薄膜を形成させる。

[0134] これら各層の形成方法としては、前記の如く蒸着法、ウェットプロセスによる塗布方法（ダイコート法、スピンドルコート法、キャスト法、インクジェット法、スプレー法、印刷法等）等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、本発明においては、蒸着法、スピンドルコート法、インクジェット法及び印刷法による成膜が好ましい。

さらに、層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度50～450℃、真圧度 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01～50nm／秒、基板温度-50～300℃、膜厚0.1～5μmの範囲内で適宜選ぶことが望ましい。

層をウェットプロセスで製膜する場合、本発明に係る有機EL材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシリベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を1μm以下、好ましくは50～200nmの範囲内の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。

この有機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。

[0135] [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。

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トティング法等でパターニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、素子全層をパターニングしてもよく、素子の作製においては従来公知の方法を用いることができる。

[0136] 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。

また、本発明の有機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 1000 cd/m^2 でのCIE 1931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いう。

[0137] [表示装置]

本発明の表示装置は上記有機EL素子を有する。

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シャドーマスクを設け、一面に蒸着法、キャスト法、スピンドルコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

発光層のみパターニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合においては、シャドーマスクを用いたパターニングが好ましい。

また、作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、陽極の順に作製することも可能である。

このようにして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2~40V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。

さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になつたときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0138] 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。

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

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、これに限定するものではない。

[0139] [照明装置]

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

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

[0140] 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。

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。

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。

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。

[0141] 図 2 は、表示部 A の模式図である。

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。

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。図 2 中、符号 L は光を示し、後述の図 5 及び図 6 も同様である。

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）。

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。

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。

[0142] 次に、画素の発光プロセスを説明する。

図 3 は、画素の模式図である。

画素は有機 E L 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 E L 素子 10 として、赤色、緑色、青色発光の有機 E L 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。

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。

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。

[0143] 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。

すなわち、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。

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。

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。

[0144] 図4は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

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。

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。

また、本発明の有機EL材料は照明装置として、実質白色の発光を生じる有機EL素子に適用できる。複数の発光ドーパント（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。

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

発光層もしくは正孔輸送層あるいは電子輸送層等の形成時のみマスクを設け、マスクにより塗り分ける等単純に配置するだけでよく、他層は共通であるのでマスク等のパターニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンドル法、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。この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機EL装置と異なり、素子自体が発光白色である。

発光層に用いる発光ドーパントとしては、例えば、液晶表示素子における

バックライトであれば、CF（カラーフィルター）特性に対応した波長範囲に適合するように、本発明に係る上記一般式（A1）で表される化合物、また公知の発光ドーパントの中から任意のものを選択して組み合わせて白色化すればよい。

[0145] このように、本発明に係る白色発光有機EL素子は、前記表示デバイス、ディスプレイに加えて、各種発光光源、照明装置として、家庭用照明、車内照明、また露光光源のような一種のランプとして、また液晶表示装置のバックライト等、表示装置にも有用に用いられる。

その他、時計等のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、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、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられる。

[0146] <本発明の照明装置の一態様>

本発明の照明装置は、上記有機EL素子を具備している。

本発明の有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ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（東亞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。

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。）。

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。

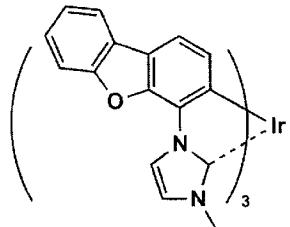
実施例

[0147] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

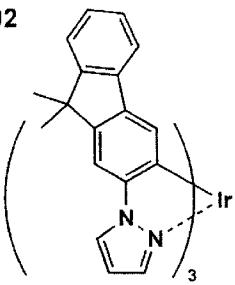
なお、以下の実施例で使用する発光ドーパント及びホスト化合物を示す。

[化42]

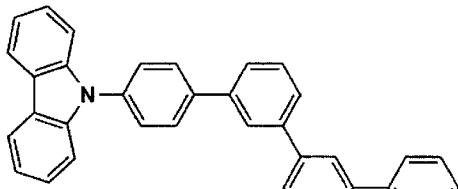
D01



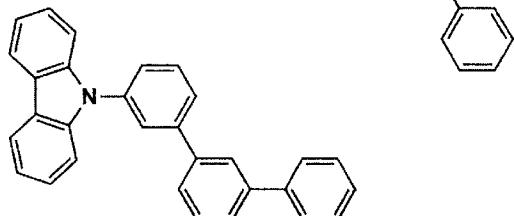
D02



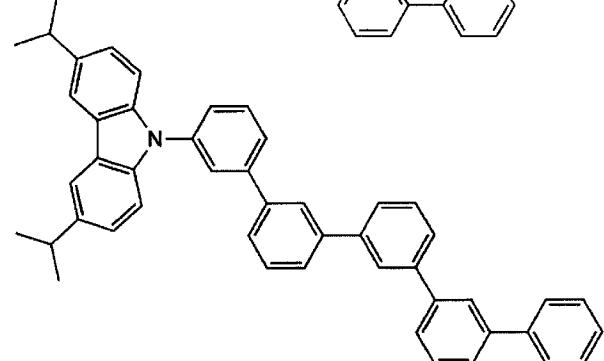
H01



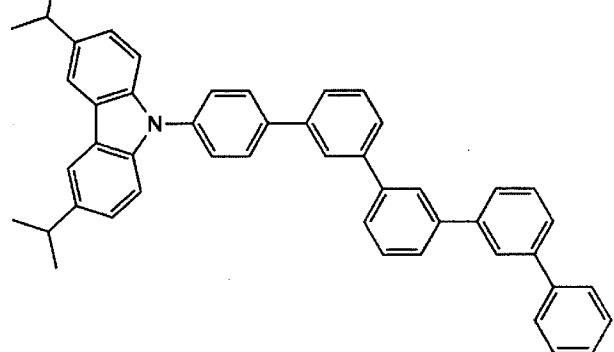
H02



H03



H04



[実施例 1]

<有機EL素子1-1の作製>

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO（インジウムチンオキシド）を100nm成膜した基板（NHTekノグラス社製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに α -NPDを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにホスト化合物としてOC-6を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにBAIqを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに比較化合物1（Ir-12）を100mg入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ポートにAlq₃を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。

次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で透明支持基板に蒸着し、膜厚40nmの正孔輸送層を設けた。

さらに、ホスト化合物OC-6及びドーパント化合物である比較化合物1（Ir-12）の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.2nm/秒、0.012nm/秒で前記正孔輸送層上に共蒸着して、膜厚40nmの発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温（25°C）であった。

さらに、BAIqの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で前記発光層の上に蒸着して膜厚10nmの正孔阻止層を設けた。

その上に、さらに、Alq₃の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で前記正孔阻止層の上に蒸着してさらに膜厚40nmの電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温（25°C）であった。
。

引き続きフッ化リチウム0.5 nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子1-1を作製した。

作製後の各有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ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（東亞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及び図6に示すような照明装置を形成して評価した。

[0148] <有機EL素子1-2～1-45の作製>

有機EL素子1-1の作製において、表1に記載のようなホスト化合物及び発光ドーパントに変更した以外は同様にして、有機EL素子1-2～1-45を作製した。

[0149] <有機EL素子1-1～1-45の評価>

得られた有機EL素子1-1～1-45を評価するに際しては、作製後の各有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ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（東亞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及び図6に示すような照明装置を形成して、以下の項目について評価し、その結果を表1に示した。また、表1に、発光ドーパントの再配向エネルギー λ_D 、ホスト化合物の再配向エネルギー λ_H 及びホスト化合物の分子量を示した。なお、再配向エネルギーについては、上述した方法によって求めた。

[0150] 《発光効率》

有機EL素子を室温(25°C)、2.5mA/cm²の定電流条件下による点灯を行い、点灯開始直後の発光輝度(L) [cd/m²]を測定することにより、発光効率(外部取り出し量子効率ともいう。)(η)を算出し、発光効率の指標とした。

ここで、発光輝度の測定は、CS-1000（コニカミノルタセンシング製）を用いた。外部取り出し量子効率は、有機EL素子1-1の測定値を100とする相対値で表した。

[0151] 《50°C駆動寿命（高温保存時の半減寿命）、発光色変動》

下記に示す測定法に従って、50°C駆動寿命の評価を行った。

各有機EL素子を50°Cの一定条件で初期輝度1000cd/m²を与える電流で定電流駆動して、初期輝度の1/2(500cd/m²)になる時間を求め、これを50°C駆動寿命の尺度とし、耐久性の指標とした。なお、50°C駆動寿命は比較の有機EL素子1-1を100とした時の相対値で表示した。

また、駆動前後の発光色をCS-1000（コニカミノルタセンシング製）を用いて、素子のCIE色度座標を測定した。例えば、駆動前の有機EL素子1-1の、CIE色度座標を、(x1, y1)、駆動後の有機EL素子1-1のCIE色度座標を、(x2, y2)としたときに、下記の式(A)を用いて△C値を求めた。

$$\text{式 (A)} \quad \Delta C = [(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2]^{1/2}$$

得られた結果を表1に示す。

[0152] 《ダークスポット》

各有機EL素子を室温(25°C)下、2.5mA/cm²の定電流条件下による連続点灯を行った際の発光面を目視で評価した。無作為に抽出した10人による目視評価により下記のランク評価を行い、ダークスポット発生防止効果の指標とした。

×：ダークスポットを確認した人数が5人以上の場合

△：ダークスポットを確認した人数が1～4人の場合

○：ダークスポットを確認した人数が0人の場合

とした。

[0153]

[表1-1]

有機EL素子No.	発光ドーパント	λ_D [eV]	ホスト化合物	λ_H [eV]	ホスト化合物分子量	発光効率	高温保存時の半減寿命	発光色変動 Δ_C	ダークスポット	備考
1-1	Ir-12	1.20	OC-6	0.15	408	100	100	0.15	X	比較例
1-2	Ir-12	1.20	2-3	0.29	513	90	85	0.14	X	比較例
1-3	Ir-12	1.20	3-5	0.12	713	92	110	0.17	X	比較例
1-4	Ir-12	1.20	4-1	0.24	561	90	78	0.13	X	比較例
1-5	Ir-12	1.20	a-5	0.26	560	98	85	0.19	X	比較例
1-6	Ir-12	1.20	a-21	0.14	534	77	120	0.18	X	比較例
1-7	Ir-12	1.20	H02	0.34	547	102	43	0.23	X	比較例
1-8	Ir-12	1.20	1-9	0.15	576	98	104	0.12	X	比較例
1-9	D01	0.73	3-5	0.12	713	95	107	0.12	X	比較例
1-10	D02	0.85	3-2	0.20	637	100	105	0.11	X	比較例
1-11	D4	0.62	1-1	0.24	561	113	456	0.01	O	本発明
1-12	D4	0.62	2-3	0.29	513	118	465	0.00	O	本発明
1-13	D4	0.62	3-2	0.20	637	124	550	0.00	O	本発明
1-14	D4	0.62	H03	0.34	547	110	255	0.04	O	本発明
1-15	D27	0.44	a-5	0.26	560	119	480	0.02	O	本発明
1-16	D27	0.44	4-12	0.15	637	127	630	0.00	O	本発明
1-17	D27	0.44	OC-6	0.15	408	90	104	0.10	X	比較例
1-18	D47	0.51	2-3	0.29	513	116	475	0.00	O	本発明
1-19	D47	0.51	1-1	0.24	561	125	550	0.00	O	本発明
1-20	D47	0.51	3-2	0.20	637	120	570	0.00	O	本発明
1-21	D47	0.51	4-1	0.24	561	120	490	0.00	O	本発明
1-22	D70	0.56	a-5	0.26	560	115	440	0.00	O	本発明
1-23	D70	0.56	3-2	0.20	637	120	611	0.00	O	本発明

[表1-2]

有機 EL素子 No.	発光 ドーピント	λ_D [eV]	ホスト 化合物	λ_H [eV]	ホスト 化合物 分子量	発光効率	高温 保存時の 半減寿命	発光色 変動 ΔC	ダーク スポット	備考
1-24	D70	0.56	OC-6	0.15	408	84	103	0.10	x	比較例
1-25	D35	0.50	4-12	0.15	637	124	620	0.00	○	本発明
1-26	D35	0.50	3-5	0.12	713	125	635	0.00	○	本発明
1-27	D35	0.50	H03	0.34	547	112	278	0.04	○	本発明
1-28	D35	0.50	4-1	0.24	561	126	634	0.00	○	本発明
1-29	D52	0.68	a-21	0.26	534	124	620	0.02	○	本発明
1-30	D52	0.68	4-1	0.24	561	120	534	0.00	○	本発明
1-31	D52	0.68	OC-6	0.15	408	90	75	0.10	x	比較例
1-32	D41	0.58	1-2	0.28	547	117	481	0.00	○	本発明
1-33	D41	0.58	2-3	0.29	513	114	475	0.00	○	本発明
1-34	D41	0.58	3-5	0.12	713	123	620	0.00	○	本発明
1-35	D41	0.58	H03	0.34	547	110	285	0.04	○	本発明
1-36	D10	0.55	a-21	0.14	534	119	504	0.02	○	本発明
1-37	D10	0.55	H03	0.34	547	111	284	0.04	○	本発明
1-38	D10	0.55	OC-6	0.15	408	92	89	0.10	x	比較例
1-39	D18	0.42	1-1	0.24	561	120	546	0.00	○	本発明
1-40	D18	0.42	2-3	0.29	513	115	537	0.00	○	本発明
1-41	D18	0.42	3-5	0.12	713	133	690	0.00	○	本発明
1-42	D18	0.42	4-12	0.15	637	124	647	0.00	○	本発明
1-43	D18	0.42	1-9	0.15	576	120	625	0.00	○	本発明
1-44	D18	0.42	H03	0.34	547	113	275	0.04	○	本発明
1-45	D18	0.42	OC-6	0.15	408	68	95	0.10	x	比較例

表1の結果に示されるように、比較例の有機EL素子に比べて、本発明の有機EL素子は、発光効率が高く、高温での劣化が小さく、かつ、ダークス

ポットの生成、色度変動も抑えられていることが明らかである。

[0154] [実施例 2]

<有機EL素子 2-1 の作製>

陽極として 100 mm × 100 mm × 1.1 mm のガラス基板上に ITO (インジウムチンオキシド) を 100 nm 成膜した基板 (Avantate 株式会社製、NA-45) にパターニングを行った。その後、この ITO 透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥して、UV オゾン洗浄を 5 分間行った。

この透明支持基板上に、ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) - ポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS、Bayer 株式会社製、Baytron PAI 4083) を純水で 70% に希釈した溶液をスピンドルコート法により成膜した後、200°C にて 1 時間乾燥し、膜厚 30 nm の第 1 正孔輸送層を設けた。

この第 1 正孔輸送層上に、正孔輸送材料 Poly (N,N'-ビス (4-ブチルフェニル) -N,N'-ビス (フェニル)) ベンジジン (American Dye Source 株式会社製、ADS-254) のクロロベンゼン溶液をスピンドルコート法により成膜した。150°C で 1 時間加熱乾燥し、膜厚 40 nm の第 2 正孔輸送層を設けた。

この第 2 正孔輸送層上に、ホスト化合物 OC-6 及びドーパント化合物である比較化合物 1 (Ir-12) の酢酸ブチル溶液をスピンドルコート法により成膜し、120°C で 1 時間加熱乾燥し、膜厚 40 nm の発光層を設けた。

この発光層上に、電子輸送材料 OC-18 の 1-ブタノールの溶液をスピンドルコート法により成膜し、膜厚 20 nm の不溶化した電子輸送層を設けた。

これを、真空蒸着装置に取付け、真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した。次いで、電子注入層としてフッ化リチウム 1.0 nm、陰極としてアルミニウム 110 nm を蒸着し、有機 EL 素子 2-1 を作製した。

[0155] <有機EL素子 2-2～2-45 の作製>

有機 EL 素子 1-1 の作製において、発光層のホスト化合物 OC-6、ド

一パント化合物 I r - 1 2 を下記表 2 に示す化合物に置き換えた以外は同様にして、有機 E L 素子 2 - 2 ~ 2 - 4 5 を各々作製した。

[0156] <有機 E L 素子 2 - 1 ~ 2 - 4 5 の評価>

得られた有機 E L 素子 2 - 1 ~ 2 - 4 5 を評価するに際しては、作製後の各有機 E L 素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ 300 μm 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（東亞合成社製ラックストラック L C O 6 2 9 B）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 及び図 6 に示すような照明装置を形成して、以下の項目について評価し、その結果を表 2 に示した。また、表 2 に、発光ドーパントの再配向エネルギー λ_D 、ホスト化合物の再配向エネルギー λ_H 及びホスト化合物の分子量を示した。なお、再配向エネルギーについては、上述した方法によって求めた。

[0157] <発光効率>

有機 E L 素子を室温 (25 °C) 、2.5 mA / cm² の定電流条件下による点灯を行い、点灯開始直後の発光輝度 (L) [cd / m²] を測定することにより、発光効率 (外部取り出し量子効率) (η) を算出し、発光効率の指標とした。

ここで、発光輝度の測定は、CS-1000 (コニカミノルタセンシング 製) を用いた。外部取り出し量子効率は、有機 E L 素子 2 - 1 を 100 とする相対値で表した。

[0158] <初期劣化>

下記に示す測定法に従って、初期劣化の評価を行い、耐久性の指標とした。上述の高温保存時の半減寿命の測定時に、輝度が 90 % に到達する時間を測定し、これを初期劣化の尺度とした。なお、初期劣化は比較の有機 E L 素子 2 - 1 を 100 とした。初期劣化は以下の計算式を基に計算した。

初期劣化 = (有機 E L 素子 2 - 1 の輝度 90 % 到達時間) / (各素子の輝度 90 % 到達時間) × 100

即ち、初期劣化の値は、小さいほど初期の劣化が小さいことを示す。

[0159] 『発光層の塗布溶液の停滞安定性』

有機EL素子2-1の作製において、発光層の形成に用いた塗布溶液（O C-6（6.0mg）と、比較化合物1であるIr-12（3.0mg）の混合物をトルエン12mlに溶解した溶液）を室温（25°C）にて1時間放置した後、析出の有無を確認し、塗布溶液の停滞安定性を評価して、ダークス ポット発生防止効果の指標とした。

○：目視で析出なし

△：目視で析出かすかにある

×：目視で明らかに析出あり

[0160]

[表2-1]

有機 EL素子 No.	発光 ドーナツト	λ_D [eV]	ホスト 化合物	λ_H [eV]	ホスト 化合物 分子量	発光効率	初期劣化	停滞 安定性	備考
2-1	Ir-12	1.20	OC-6	0.15	408	100	100	X	比較例
2-2	Ir-12	1.20	2-3	0.29	513	100	88	X	比較例
2-3	Ir-12	1.20	1-9	0.15	576	88	60	△	比較例
2-4	Ir-12	1.20	4-1	0.24	561	99	75	X	比較例
2-5	Ir-12	1.20	a-5	0.26	560	103	56	X	比較例
2-6	Ir-12	1.20	a-21	0.14	534	89	77	△	比較例
2-7	Ir-12	1.20	H01	0.35	547	98	90	X	比較例
2-8	Ir-12	1.20	OC-6	0.15	408	90	104	X	比較例
2-9	D01	0.73	3-5	0.12	713	70	78	△	比較例
2-10	D02	0.85	3-2	0.20	637	60	90	X	比較例
2-11	D4	0.62	1-1	0.24	561	121	35	○	本発明
2-12	D4	0.62	2-8	0.18	637	125	32	○	本発明
2-13	D4	0.62	3-2	0.20	637	127	36	○	本発明
2-14	D4	0.56	4-11	0.18	579	124	30	○	本発明
2-15	D27	0.44	a-5	0.26	560	132	37	○	本発明
2-16	D27	0.44	4-1	0.24	561	130	33	○	本発明
2-17	D27	0.44	OC-6	0.15	408	74	90	X	比較例
2-18	D47	0.51	2-3	0.29	513	126	32	○	本発明
2-19	D47	0.51	1-1	0.24	561	122	41	○	本発明
2-20	D47	0.51	3-2	0.20	637	129	37	○	本発明
2-21	D47	0.51	H04	0.35	547	112	49	○	本発明
2-22	D70	0.56	a-5	0.26	560	130	35	○	本発明
2-23	D70	0.56	4-11	0.18	579	120	32	○	本発明

[表2-2]

有機EL素子No.	発光ドーパント	λ_d^D [eV]	ホスト化合物	λ_h^H [eV]	ホスト化合物分子量	発光効率	初期劣化	停滯安定性	備考
2-24	D70	0.56	OC-6	0.15	408	82	95	×	比較例
2-25	D35	0.50	4-12	0.15	637	131	30	○	本発明
2-26	D35	0.50	H04	0.35	547	112	48	○	本発明
2-27	D35	0.50	3-2	0.20	637	132	36	○	本発明
2-28	D35	0.50	4-1	0.24	561	131	36	○	本発明
2-29	D52	0.68	a-5	0.26	560	128	38	○	本発明
2-30	D52	0.68	4-11	0.18	579	132	34	○	本発明
2-31	D52	0.68	OC-6	0.15	408	84	90	×	比較例
2-32	D41	0.58	1-2	0.28	547	125	30	○	本発明
2-33	D41	0.58	2-3	0.29	513	123	34	○	本発明
2-34	D41	0.58	3-5	0.12	713	126	32	○	本発明
2-35	D41	0.58	4-1	0.24	561	125	34	○	本発明
2-36	D10	0.55	4-11	0.18	579	127	32	○	本発明
2-37	D10	0.55	a-5	0.26	560	125	34	○	本発明
2-38	D10	0.55	OC-6	0.15	408	82	98	×	比較例
2-39	D18	0.42	3-11	0.17	806	130	25	○	本発明
2-40	D18	0.42	2-3	0.29	513	127	30	○	本発明
2-41	D18	0.42	1-9	0.15	576	132	31	○	本発明
2-42	D18	0.42	4-13	0.13	713	130	27	○	本発明
2-43	D18	0.42	a-21	0.14	534	130	25	○	本発明
2-44	D18	0.42	H04	0.35	547	114	47	○	本発明
2-45	D18	0.42	OC-6	0.15	408	65	85	×	比較例

表2に示した結果より、比較例の有機EL素子に比べて、本発明の有機EL素子は、発光効率が高く、高温での劣化が小さく、かつ、塗布液停滞性も改良されていることが明らかである。

[0161] [実施例3]

前記実施例1で作製した有機EL素子1-11（青色発光有機EL素子）

と、有機EL素子1-11の発光ドーパントD4を前記したIr-1に置き換えた以外は有機EL素子1-1と同様にして作製した有機EL素子（緑色発光有機EL素子）と、有機EL素子1-11の発光ドーパントD4を前記したIr-9に置き換えた以外は有機EL素子1-1と同様にして作製した有機EL素子（赤色発光有機EL素子）と、を同一基板上に並置し、図1に示すアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置（ディスプレイ）1を作製した。

作製したフルカラー表示装置1を駆動することにより、低電圧で輝度が高く耐久性が良好で、駆動時の電圧上昇が小さく、発光効率や経時安定性に優れ、鮮明なフルカラー動画表示が得られた。

[0162] [実施例4]

<白色の有機EL素子の作製>

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO（インジウムチンオキシド）を100nm製膜した基板（NHテクノグラス社製NA-45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

この透明支持基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Baytexon PAI 4083)を純水で70質量%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピンドル法により製膜した後、200°Cにて1時間乾燥し、膜厚30nmの正孔輸送層を設けた。

[0163]

この基板を窒素雰囲気下に移し、正孔輸送層上に、上述したホスト化合物4-2(60mg)、上述したドーパント化合物としてIr-1(1.2mg)、D7(12.0mg)、Ir-9(1.2mg)とを、トルエン6mlに溶解した溶液を用い、1000rpm、30秒の条件下、スピンドル法により製膜した。そして、真空中150°Cで1時間加熱を行い発光層とした。

[0164] さらに、BCP(20mg)をシクロヘキサン6mlに溶解した溶液を用い、1000rpm、30秒の条件下、スピンドル法により製膜した。そして、真空中80°Cで1時間加熱を行い第1電子輸送層とした。

続いて、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートにAl₂O₃を200mg入れ、真空蒸着装置に取り付けた。真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、Al₂O₃の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で前記第1電子輸送層の上に蒸着して、さらに膜厚40nmの第2電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温(25°C)であった。

[0165] 引き続き、フッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、白色発光有機EL素子を作製した。

この素子に通電したところ、ほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できることが分かった。なお、ホスト化合物4-2を、上述した他の例示化合物に置き換えるても同様に白色の発光が得られることが分かった。

[0166] 以上、本発明について実施の形態及び実施例を示して詳細に説明したが、本発明の趣旨は前記した内容に限定されることなく、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて解釈しなければならない。なお、本発明の内容は、前記した記載に基づいて改変・変更等することができるることはいうまでもない。

[0167] 例えば、表示装置や照明装置は、本発明の有機EL素子を含むものであればその形状や用途等はどのようなものであってもよい。また、本発明の有機EL素子を含み、本発明の趣旨を損なわないものであれば、その他の装置等に応用してもよい。そして、その使用用途等に応じて、本発明の有機EL素子材料は、塗料、触媒、酸化剤、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、良熱伝導性の無機材料、防腐剤、潤滑剤等の物質と混合して用いてもよい。

さらには、本発明の有機EL素子材料からなる薄膜は、支持基板や、前記薄膜の下部の膜の全体に形成されていてもよいし、一部に形成されていてもよい。また、あえて均一に成膜しない場合があってもよい。

産業上の利用可能性

[0168] 以上のように、本発明は、低駆動電圧であり、発光効率が高く、耐久性に優れ、ダークスポット発生防止効果及び塗布液停滞性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置及び表示装置を提供することに適している。

符号の説明

- [0169]
- 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

請求の範囲

[請求項1] 陽極、陰極及び発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光層に含有する発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、 $0\text{ eV} \sim 0.7\text{ eV}$ であり、かつ、

前記発光層に含有するホスト化合物の基底状態 (S_0) とアニオンラジカル (A R) の間の電子移動反応時の再配向エネルギーが、 $0\text{ eV} \sim 0.3\text{ eV}$ であり、かつ、

前記ホスト化合物の分子量が、 $500 \sim 3000$ の範囲内であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項2] 前記発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、 $0\text{ eV} \sim 0.5\text{ eV}$ であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項3] 前記ホスト化合物の基底状態 (S_0) とアニオンラジカル (A R) の間の電子移動反応時の再配向エネルギーが、 $0\text{ eV} \sim 0.15\text{ eV}$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項4] 陽極、陰極及び発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

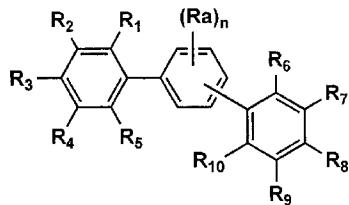
前記発光層に含有する発光ドーパントの基底状態 (S_0) と最低励起三重項状態 (T_1) の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、 $0\text{ eV} \sim 0.7\text{ eV}$ であり、かつ、

前記発光層に含有するホスト化合物が、下記一般式 (1) で表され、かつ、

前記ホスト化合物の分子量が、 $500 \sim 3000$ の範囲内であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]

一般式(1)



[一般式(1)において、R₁～R₇、R₉、R₁₀及びR_aは、水素原子又は置換基を表し、R₈は水素原子を表し、nは、0～4の整数を表す。]

[請求項5]

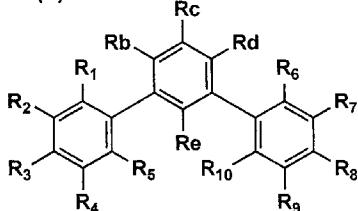
前記発光ドーパントの基底状態(S₀)と最低励起三重項状態(T₁)の間の電子遷移時の再配向エネルギーが、0 eV～0.5 eVであることを特徴とする請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項6]

前記ホスト化合物が、下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]

一般式(2)



[一般式(2)において、R₁～R₇、R₉、R₁₀及びR_b～R_eは、水素原子又は置換基を表し、R₈は水素原子を表す。]

[請求項7]

前記一般式(1)及び(2)において、R₁～R₇、R₉、R₁₀のうち少なくとも一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基であることを特徴とする請求項4～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項8]

前記一般式(1)及び(2)において、R₁～R₇、R₉、R₁₀のう

ちただ一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基であることを特徴とする請求項4～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項9] 前記一般式(1)及び(2)において、R₁～R₇、R₉、R₁₀のうち少なくとも一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であることを特徴とする請求項4～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項10] 前記一般式(1)及び(2)において、R₁～R₇、R₉、R₁₀のうちただ一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であることを特徴とする請求項4～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

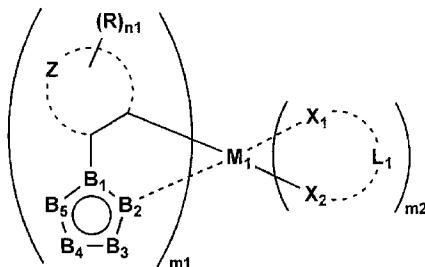
[請求項11] 前記一般式(1)及び(2)において、R₁～R₇、R₉、R₁₀のうちただ一つが置換基を有してもよいジベンゾフラン環基であり、かつ、R₁～R₇、R₉、R₁₀のうちただ一つが置換基を有してもよいカルバゾール環基であることを特徴とする請求項4～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項12] 前記発光ドーパントが、リン光発光性化合物であることを特徴とする請求項1～11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項13] 前記リン光発光性化合物が、下記一般式(A1)で表されることを特徴とする請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化3]

一般式(A1)

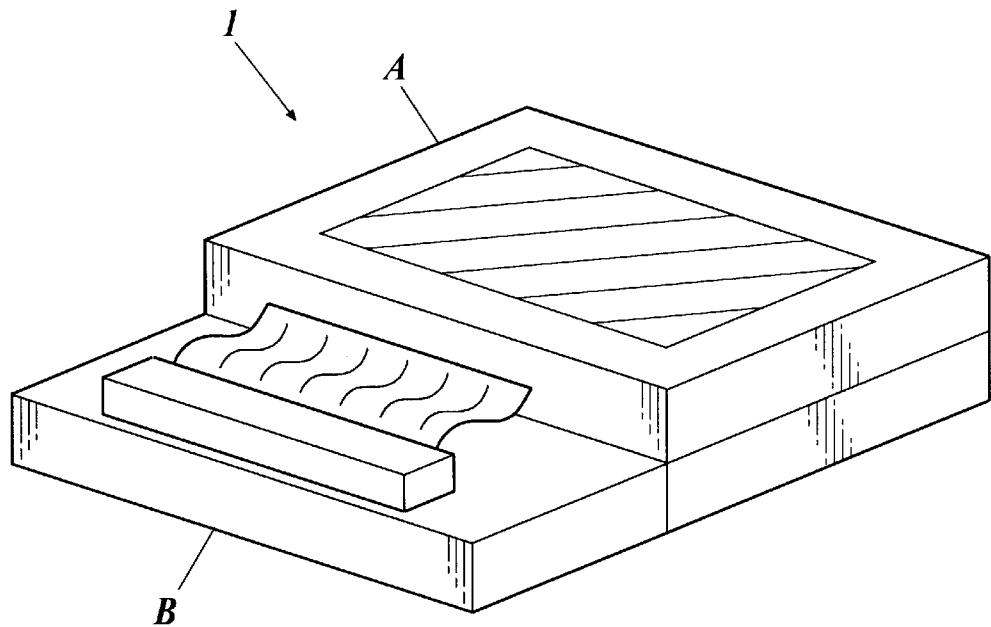


[一般式(A1)において、Rは置換基を表す。Zは5～7員環を形

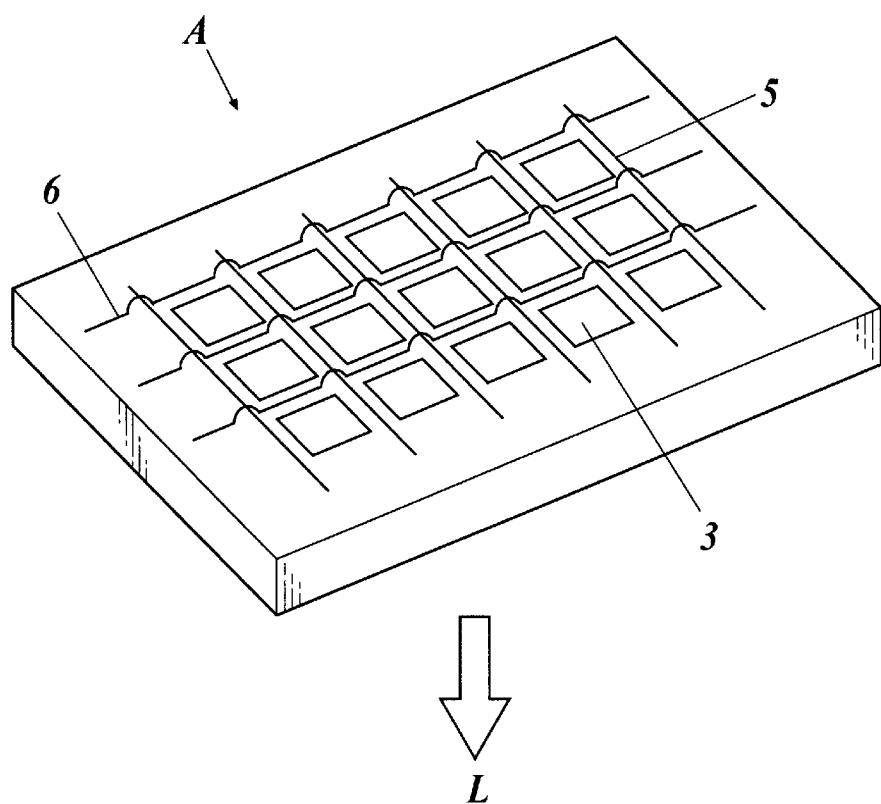
成するのに必要な非金属原子群を表す。n₁は0～5の整数を表す。B₁～B₅は炭素原子、C R a、窒素原子、N R b、酸素原子又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。R a及びR bは水素原子又は置換基を表す。B₁～B₅の5つの原子により芳香族含窒素複素環が形成される。B₅とZは互いに連結して環を形成してもよい。M₁は元素周期表における8～10族の金属を表す。X₁及びX₂は炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、L₁はX₁及びX₂とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。m₁は1～3の整数を表し、m₂は0～2の整数を表すが、m₁+m₂は2又は3である。]

- [請求項14] 前記発光層が、塗布液を用いて形成された層であることを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項15] 前記発光層が、白色に発光することを特徴とする請求項1～14のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項16] 請求項1～15のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備したことを特徴とする照明装置。
- [請求項17] 請求項1～15のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備したことを特徴とする表示装置。

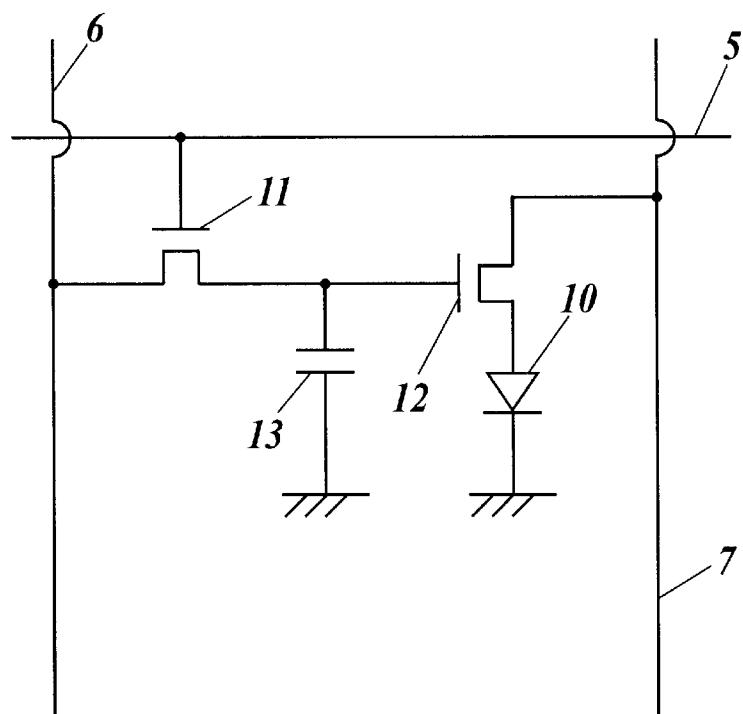
[図1]

FIG.1

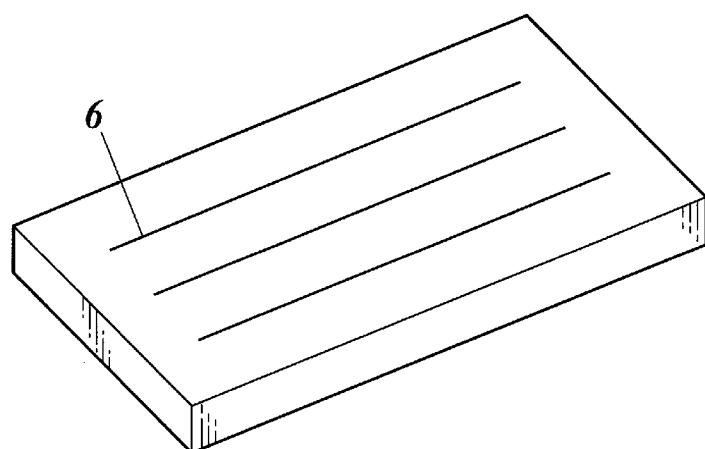
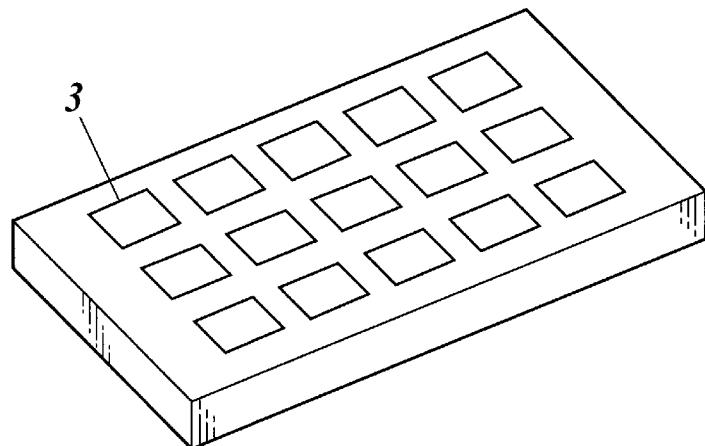
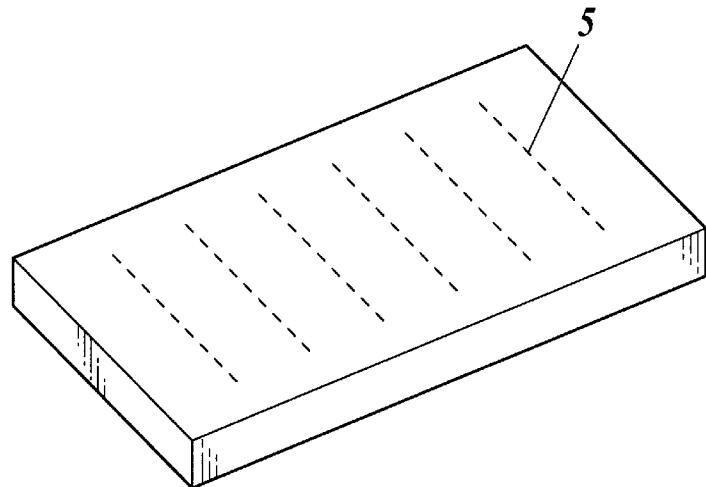
[図2]

FIG.2

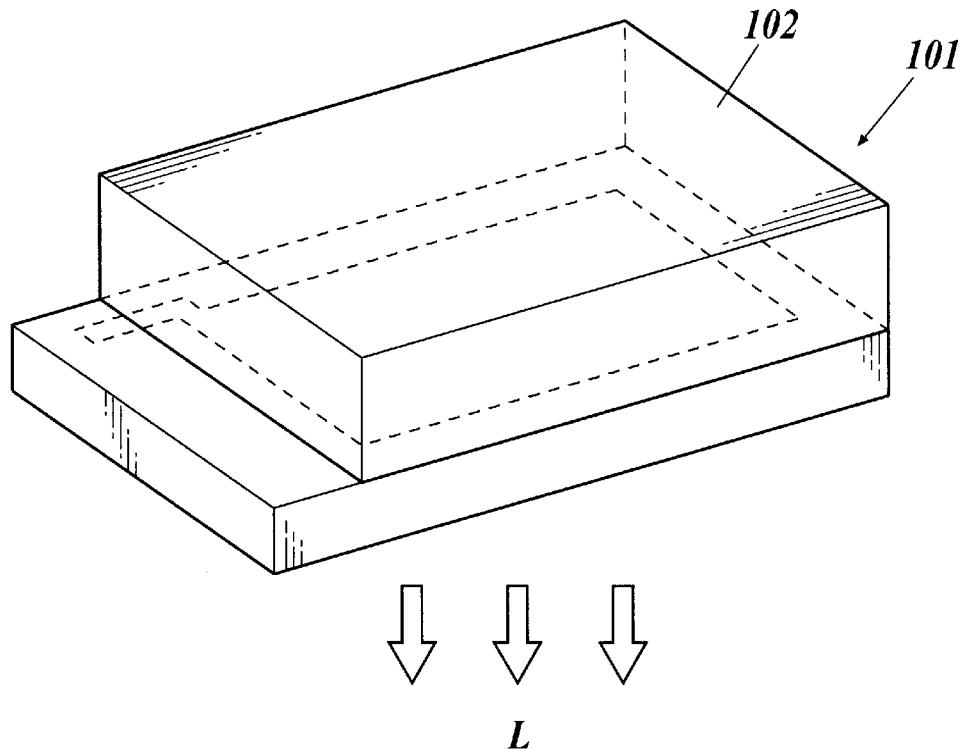
[図3]

FIG.3

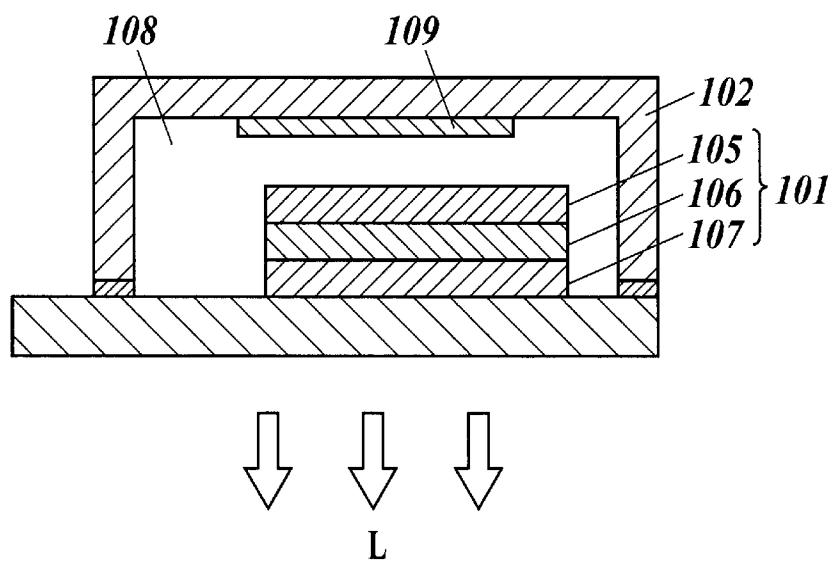
[図4]

FIG.4

[図5]

FIG.5

[図6]

FIG.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32 (2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, C09K11/06, G09F9/30, H01L27/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	<p>WO 2009/008100 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), paragraphs [0009], [0010], [0035], [0040], [0101] & US 2009/0017330 A1 & US 2009/0017331 A1 & US 2012/0097937 A1 & EP 2166584 A1 & EP 2166583 A1 & KR 10-2010-0031736 A & KR 10-2010-0032888 A & TW 200902675 A & TW 200903877 A</p>	1-7, 9, 11-17 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 February, 2014 (26.02.14)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2014 (11.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082802

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2009/008099 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), paragraphs [0009], [0043], [0048], [0049], [0101], [0111]; claims 1, 5, 14, 15 & US 2009/0017330 A1 & US 2009/0017331 A1 & US 2012/0097937 A1 & EP 2166583 A1 & EP 2166584 A1 & KR 10-2010-0031736 A & KR 10-2010-0032888 A & TW 200902675 A & TW 200903877 A	1-8, 12-17 10
X Y	JP 2007-91719 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 April 2007 (12.04.2007), paragraphs [0033], [0037], [0077] to [0110], [0188], [0189], [0249], [0262], [0285], [0286] (Family: none)	1-6, 12-17 10
X Y	US 2012/0086329 A1 (Universal Display Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), paragraphs [0056], [0078]; table 1; paragraphs [0134] to [0140] & WO 2012/048266 A1 & DE 112011103404 T & TW 201231464 A & CN 103155195 A	1-8, 12-17 10
Y	WO 2012/098996 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 26 July 2012 (26.07.2012), paragraph [0054] (Family: none)	1-17
Y	JP 2004-273389 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 30 September 2004 (30.09.2004), claims 1, 2, 4; paragraphs [0026], [0133], [0138] & US 2004/0178721 A1 & EP 1457543 A1	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/50, C09K11/06, G09F9/30, H01L27/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/008100 A1 (出光興産株式会社) 2009.01.15, 段落【0009】,【0010】,【0035】,【0040】,【0101】 & US 2009/0017330 A1 & US 2009/0017331 A1 & US 2012/0097937 A1 & EP 2166584 A1 & EP 2166583 A1 & KR 10-2010-0031736 A & KR 10-2010-0032888 A & TW 200902675 A & TW 200903877 A	1-7, 9, 11-17
Y		10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26. 02. 2014	国際調査報告の発送日 11. 03. 2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 池田 博一 電話番号 03-3581-1101 内線 3271 20 3491

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/008099 A1 (出光興産株式会社) 2009.01.15, 段落【0009】,【0043】,【0048】,【0049】,【0101】,【0111】 , 請求項1, 5, 14, 15 & US 2009/0017330 A1 & US 2009/0017331 A1 & US 2012/0097937 A1 & EP 2166583 A1 & EP 2166584 A1 & KR 10-2010-0031736 A & KR 10-2010-0032888 A & TW 200902675 A & TW 200903877 A	1-8, 12 -17
Y	JP 2007-91719 A (三菱化学株式会社) 2007.04.12, 段落【0033】,【0037】,【0077】-【0110】,【0188】,【0189】,【0249】,【0262】,【0285】,【0286】 (ファミリーなし)	10
X	US 2012/0086329 A1 (Universal Display Corporation) 2012.04.12, [0056], [0078], TABLE1, [0134]-[0140] & WO 2012/048266 A1 & DE 112011103404 T & TW 201231464 A & CN 103155195 A	1-6, 12 -17
Y	WO 2012/098996 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.07.26, 段落【0054】 (ファミリーなし)	10
Y	JP 2004-273389 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.09.30, 請求項1, 2, 4, 段落【0026】,【0133】,【0138】 & US 2004/0178721 A1 & EP 1457543 A1	1-17