

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 5 B 33/26		H 0 5 B 33/26	A 3 K 0 0 7
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 2
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25数)

(21)出願番号	特願2002 - 370084(P2002 - 370084)	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成14年12月20日(2002.12.20)	(72)発明者	新居 一巳 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フ イルム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2001 - 393758(P2001 - 393758)	(74)代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外 4 名)
(32)優先日	平成13年12月26日(2001.12.26)	F タ-ム (参考)	3K007 AB02 AB03 AB06 CC00 DB03 FA01 4J032 BA03 BA04 BA13 BD02 CA03 CA12 CA14 CF02 CG01
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 導電性高分子を含有する層を有する有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】高い発光効率での発光、低電圧駆動が可能で、特に青色領域でも高い発光効率で発光し、高輝度発光時にも高い耐久性を有する有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】陽極及び陰極の間に、蒸着により形成された発光層を有し、発光層は三重項励起状態から発光する発光材料を少なくとも1種含有し、発光層の陽極側及び陰極側の少なくとも一方に隣接する隣接層を有し、隣接層は導電性高分子を含有する有機電界発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極及び陰極の間に、蒸着により形成された発光層を有し、

発光層は三重項励起状態から発光する発光材料を少なくとも 1 種含有し、発光層の陽極側及び陰極側の少なくとも一方に隣接する隣接層を有し、隣接層は導電性高分子を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】 発光材料の最低励起三重項エネルギー準位が 6.3 kcal/mol 以上 8.1 kcal/mol 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】 発光材料の燐光の量子収率が 0.5 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】 発光材料を除いた発光層の最低励起三重項エネルギー準位が 6.4 kcal/mol 以上 8.2 kcal/mol 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】 隣接層の電気伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

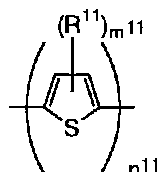
【請求項 6】 導電性高分子が、芳香族炭素環または芳香族ヘテロ環を二価以上の連結基で連結した非共役高分子または共役高分子であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】 導電性高分子がドーパントをドーパされた共役高分子であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】 導電性高分子が下記一般式 (I) で表される部分構造を有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

一般式 (I)

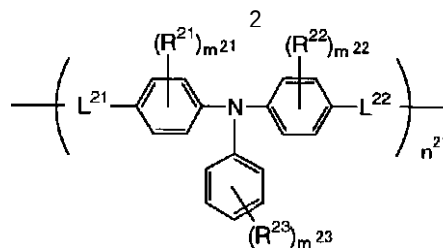
【化 1】



式中、 R^{11} は置換基を表し、 m^{11} は 0 ないし 2 の整数を表す。 m^{11} が 2 を表すとき、複数の R^{11} は互いに同一であって異なってもよく、互いに連結して環を形成してもよい。 n^{11} は 1 以上の整数を表す。

【請求項 9】 導電性高分子が下記一般式 (II) で表される部分構造を有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機電界発光素子。一般式 (II)

【化 2】

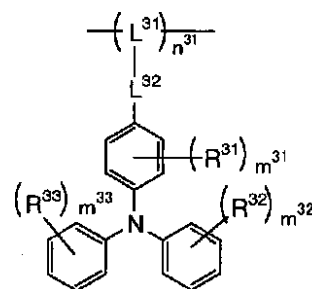


式中、 L^{21} 、 L^{22} は 2 価の連結基を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は置換基を表し、 m^{21} 、 m^{22} は 0 ないし 4 の整数を表し、 m^{23} は 0 ないし 5 の整数を表す。 m^{21} 、 m^{22} が 2 ないし 4 の整数を、 m^{23} が 2 ないし 5 の整数を表すとき、複数の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよく、互いに連結して環を形成してもよい。 n^{21} は 1 以上の整数を表す。

【請求項 10】 導電性高分子が下記一般式 (III) で表される部分構造を有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

一般式 (III)

【化 3】



式中、 L^{31} は 3 価の連結基、 L^{32} は単結合または 2 価の連結基を表す。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} は置換基を表し、 m^{31} は 0 ないし 4 の整数を表し、 m^{32} 、 m^{33} は 0 ないし 5 の整数を表す。 m^{31} が 2 ないし 4 の整数を、 m^{32} 、 m^{33} が 2 ないし 5 の整数を表すとき、複数の R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよく、互いに連結して環を形成してもよい。 n^{31} は 1 以上の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、バックライト、フラットパネルディスプレイ、照明光源、表示素子、電子写真、有機半導体レーザー、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、光通信デバイスなどの分野に利用可能な有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 今日、多様な発光素子の研究開発が活発に行われているが、その中で有機電界発光 (EL) 素子は、超薄型・軽量性、高速応答性、広視野角性、低電圧駆動などの特長を有しており、有望な発光素子として注目されている。一般に有機 EL 素子は、発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されており、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が再結合し、生成した励起子からの発光を利用するものである。

【0003】現在、低電圧で高輝度に発光する有機EL素子としては、Tangらによって示された積層構造を有するものが知られている（非特許文献1参照）。この素子は、電子輸送材料と発光材料とを兼ねた材料と、ホール輸送材料とを積層することにより、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で、輝度は数千cd/m²に達している。しかしながら実用的な素子と考えた場合、更なる高輝度、高効率発光素子の開発が望まれている。最近、更に高効率に発光可能な素子として、イリジウムのオルトメタル化錯体（Ir(ppy)₃: tris-ortho-iridated complex with 2-Phenylpyridine）を発光材料として用いた発光素子が報告された（非特許文献2参照）。この発光素子は三重項励起子からの燐光発光を利用したものであり、その外部量子効率（発光効率）は8.3%で、従来、限界といわれていた外部量子効率5%を超えるものであり、優れている。通常、蛍光発光に寄与する一重項励起子と燐光発光に寄与する三重項励起子との比率は、1:3であり、三重項励起子を利用することで発光効率を向上することができる。しかしながら、前記イリジウムのオルトメタル化錯体は、緑色発光素子に限定されているため、フルカラーディスプレイや白色発光素子に応用する場合には、その他の色、特に青色についても高効率に発光する素子の開発が必要である。

【0004】上記のイリジウムのオルトメタル化錯体のような三重項励起子を利用する発光素子においては、発光層中のホスト材料の最低励起三重項エネルギー準位が発光材料より低いと、素子の発光効率が低下してしまうので、ホスト材料の最低励起三重項エネルギー準位は発光材料のそれより高くしなければならない。特に、三重項励起子を利用する発光素子が色純度に優れた青色発光する場合、発光材料の発光スペクトルは短波になる、つまり該発光材料の最低励起三重項エネルギー準位が高くなる。そして、発光材料の最低励起三重項エネルギー準位が高くなるに伴い、ホスト材料の最低励起三重項エネルギー準位も高くする必要がある。ホスト材料の最低励起三重項エネルギー準位が高くなると電荷注入性が低下してしまい、電荷注入性を維持しようとする駆動電圧が高くなり、素子の耐久性を落としてしまいかねない。したがって、三重項励起子を利用する発光素子において高効率発光を達成するためには、ホスト材料に電荷を効率よく注入する方法の開発が望まれていた。また、高効率発光には発光層の隣接する層の最低励起三重項エネルギー準位も重要と考えられ、隣接する層の最低励起三重項エネルギー準位が発光材料の最低励起三重項エネルギー準位より低い場合、ホスト材料中で生成した三重項励起子が発光材料にエネルギー移動するのではなく、隣接する層にエネルギー移動し、発光効率が低下してしまうことがあり、隣接する層が発光材料へのエネルギー移動を妨げないような素子の開発が望まれていた。さらに、

高輝度発光時の耐久性に優れた素子の開発が望まれていた。

【0005】

【非特許文献1】アプライド フィジックス レターズ（Applied Physics Letters）、1987年、51巻、913頁

【非特許文献2】アプライド フィジックス レターズ（Applied Physics Letters）、1999年、75巻、4頁

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記諸問題に鑑み、高い発光効率で発光し、低電圧駆動が可能な有機電界発光素子、特に青色領域でも高い発光効率で発光する有機電界発光素子を提供することを課題とする。また、高輝度発光時にも高い耐久性を有する有機電界発光素子を提供することも課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、三重項青色発光素子を高効率発光させる手法を鋭意検討した結果、導電性高分子を蒸着型発光層に隣接させることにより、高効率な青色発光を実現できることを見出した。すなわち、上記課題は下記手段によって達成される。

（1）陽極及び陰極の間に、蒸着により形成された発光層を有し、発光層は三重項励起状態から発光する発光材料を少なくとも1種含有し、発光層の陽極側及び陰極側の少なくとも一方に隣接する隣接層を有し、隣接層は導電性高分子を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【0008】（2）発光材料の最低励起三重項エネルギー準位が6.3kcal/mol以上8.1kcal/mol以下であることを特徴とする上記（1）に記載の有機電界発光素子。

（3）発光材料の燐光の量子収率が0.5以上であることを特徴とする上記（1）又は（2）に記載の有機電界発光素子。

（4）発光材料を除いた発光層の最低励起三重項エネルギー準位が6.4kcal/mol以上8.2kcal/mol以下であることを特徴とする上記（1）～（3）のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【0009】（5）隣接層の電気伝導度が 10^{-6} S/cm以上であることを特徴とする上記（1）～（4）のいずれかに記載の有機電界発光素子。

（6）導電性高分子が、芳香族炭素環または芳香族ヘテロ環を二個以上の連結基で連結した非共役高分子または共役高分子であることを特徴とする上記（1）～

（5）のいずれかに記載の有機電界発光素子。

（7）導電性高分子がドーパントをドーブされた共役高分子であることを特徴とする上記（1）～（6）のいずれかに記載の有機電界発光素子。

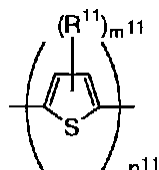
（8）導電性高分子が下記一般式（I）で表される部

5

分構造を有することを特徴とする上記(1)~(7)のいずれかに記載の有機電界発光素子。一般式(I)

【0010】

【化4】

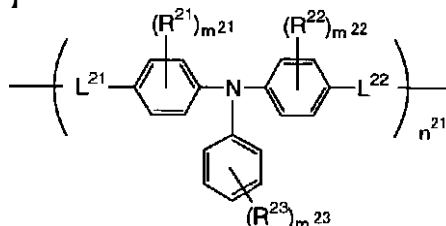


【0011】式中、 R^{11} は置換基を表し、 m^{11} は0ないし2の整数を表す。 m^{11} が2を表すとき、複数の R^{11} は互いに同一であっても異なってもよく、互いに連結して環を形成してもよい。 n^{11} は1以上の整数を表す。

【0012】(9) 導電性高分子が下記一般式(II)で表される部分構造を有することを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載の有機電界発光素子。一般式(II)

【0013】

【化5】

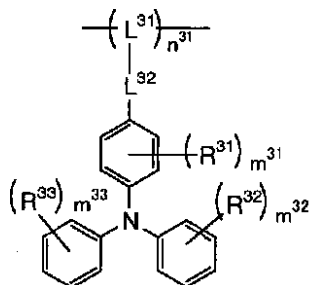


【0014】式中、 L^{21} 、 L^{22} は2価の連結基を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は置換基を表し、 m^{21} 、 m^{22} は0ないし4の整数を表し、 m^{23} は0ないし5の整数を表す。 m^{21} 、 m^{22} が2ないし4の整数を、 m^{23} が2ないし5の整数を表すとき、複数の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよく、互いに連結して環を形成してもよい。 n^{21} は1以上の整数を表す。

【0015】(10) 導電性高分子が下記一般式(III)で表される部分構造を有することを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載の有機電界発光素子。一般式(III)

【0016】

【化6】



【0017】式中、 L^{31} は3価の連結基、 L^{32} は単結合または2価の連結基を表す。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} は置換基を表し、 m^{31} は0ないし4の整数を表し、 m^{32} 、 m^{33} は

6

0ないし5の整数を表す。 m^{31} が2ないし4の整数を、 m^{32} 、 m^{33} が2ないし5の整数を表すとき、複数の R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよく、互いに連結して環を形成してもよい。 n^{31} は1以上の整数を表す。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の有機電界発光素子は、一对の電極間に少なくとも1層の発光層を有する有機電界発光素子であって、発光層の隣接層は導電性高分子を含有し、かつ発光層が蒸着法により製膜され、三重項励起状態から発光する発光材料を少なくとも1種含有することを特徴とする。隣接層は発光層に対して陽極側又は陰極側の両方に有することが可能であるが、陽極側に有することが好ましい。この場合、有機電界発光素子の最小の層構成は、陽極/隣接層/発光層/陰極(/:界面)である。所望する機能や性質に応じてこれ以外にも、ホール注入層、ホール輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよいし、隣接層がこれら各層の機能を備えたものであってもよい。

【0019】隣接層の電気伝導度(単位: $S \cdot cm^{-1}$)は、 $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ 以上とするのが好ましく、 $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 以上がより好ましく、 $10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ 以上が特に好ましい。隣接層の電気伝導度が高いほど、発光層への電荷注入輸送性が上がり発光効率を高めることができる。また素子の駆動電圧を抑えるのにも効果がある。本発明では、隣接層を設けることで、電極と発光層との間に準位が生じるため、発光層への電荷注入が行なわれやすくなる。ここで準位とはイオン化ポテンシャル又は電子親和力をさす。

【0020】本発明で隣接層に含有される導電性高分子は、好ましくは芳香族炭素環または芳香族ヘテロ環を単結合または二価以上の連結基で連結した非共役高分子または共役高分子である。ここで、芳香族炭素環としては、例えばベンゼン環が挙げられ、更に縮環を形成してもよい。また、芳香族ヘテロ環としては例えばピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、インドール環、カルバゾール環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾピリジン環などが挙げられ、更に縮環を形成してもよく、置換基を有してもよい。また、芳香族炭素環または芳香族ヘテロ環を連結する二価以上の連結基としては、単結合、炭素原子、珪素原子、窒素原子、硼素原子、酸素原子、硫黄原子、金属、金属イオンなどで形成される連結基が挙げられる。好ましくは単結合、炭素原子、窒素原子、珪素原子、硼素原子、酸素原子、硫黄原子およびこれらの組み合わせから形成され

る基であり、組み合わせにより形成される基としては、置換もしくは無置換のメチレン基、カルボニル基、イミノ基、スルホニル基、スルフィニル基、エステル基、アミド基、シリル基などが挙げられる。

【0021】導電性高分子としては、発光層への電荷注入性を良くし発光効率を上げる観点から、共役高分子であることが更に好ましい。共役高分子の例としては、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリ(パラフェニレン)、ポリフルオレン、ポリアズレン、ポリ(パラフェニレンサルファイド)、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリイソチアナフテン、ポリアニリン、ポリ(パラフェニレンビニレン)、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)、複鎖型共役系高分子(ポリペリナフタレンなど)、金属フタロシアニン系高分子、その他共役系高分子(ポリ(パラキシリレン)、ポリ[α -(5,5'-ピチオフェンジイル)ベンジリデン]など)が挙げられる。好ましくはポリ(パラフェニレン)、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリ(パラフェニレンビニレン)、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)が挙げられ、より好ましくはポリ(パラフェニレン)、ポリチオフェン、ポリ(パラフェニレンビニレン)などが挙げられる。共役系高分子として特に好ましくは、上記一般式(I)で表される部分構造を有する導電性高分子である。上記一般式(I)中、 R^{11} は置換基を表し、 m^{11} は0ないし2の整数を表す。 m^{11} が2を表すとき、複数の R^{11} は、互いに同一であっても異なっても良く、互いに連結して環を形成してもよい。

【0022】 R^{11} が表す置換基としては、アルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、2-オクテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。)、

【0023】アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピパロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、

【0024】アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、

【0025】カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好

ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、

【0026】ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 で、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。具体的には、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、

ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数 3 ~ 40、より好ましくは 3 ~ 30、特に好ましくは 3 ~ 24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。)

【0027】上記置換基は、さらに置換されていてもよい。また、置換基を複数有する場合、それらの置換基は互いに同じでも異なってもよく、また可能な場合は連結して環を形成してもよい。形成される環としては例えば、ベンゼン環、チオフェン環、ジオキサン環、ジチアン環等が挙げられる。

【0028】 R^{11} が表す置換基として、好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基であり、さらに好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基である。特に好ましくは、 m^{11} が 2 のとき、2 つの R^{11} が環を形成したアルコキシ基、アルキルチオ基であり、例えば、ジオキサン環、ジチアン環等が挙げられる。 m^{11} が 1 のとき、 R^{11} はアルキル基である(炭素数 2 ~ 8 のアルキル基が好ましい)。また、 R^{11} が、アルキル基であるポリ(3-アルキルチオフェン)であるとき、隣り合ったチオフェン環との連結様式はすべて 2-5' で連結した立体規則的なものと、2-2'、5-5' 連結が含まれる立体不規則的なものがあるが、立体的不規則なものが好ましい。

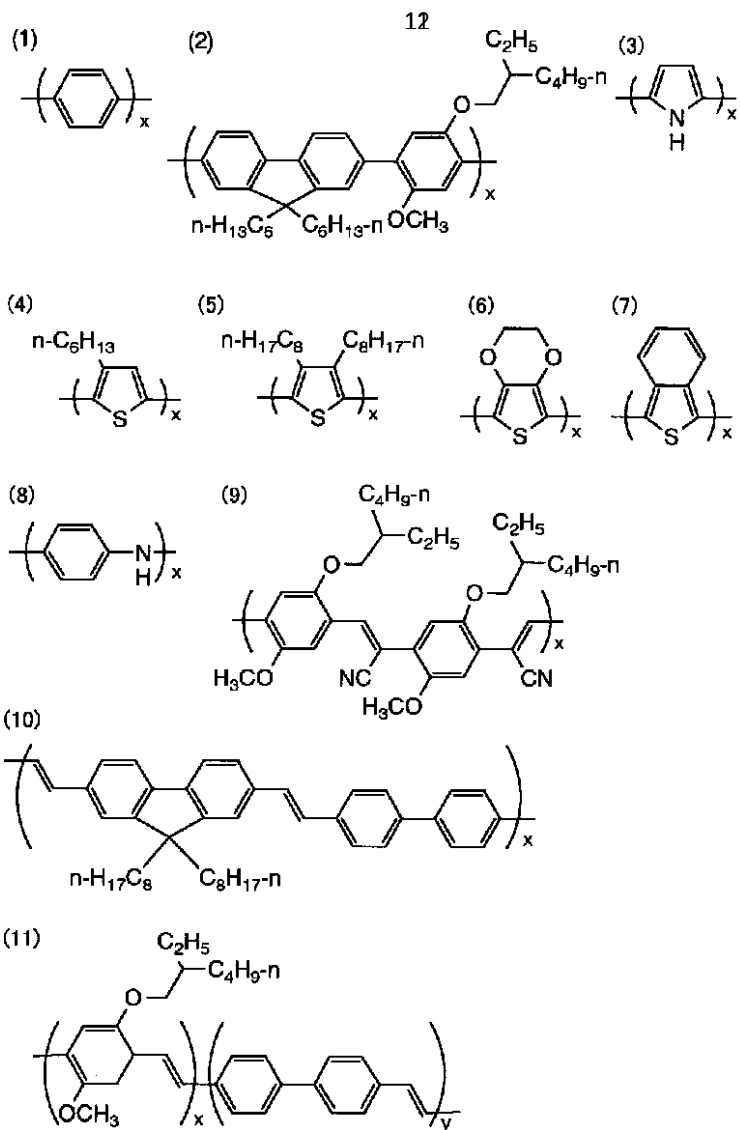
【0029】上記一般式(I)中、 n^{11} は、好ましくは 10 ~ 10000、より好ましくは 50 ~ 5000、特に好ましくは 50 ~ 1000 の整数である。

【0030】以下に、共役系高分子の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、これらの他にも、WO98/01909 記載の化合物等が挙げられる。

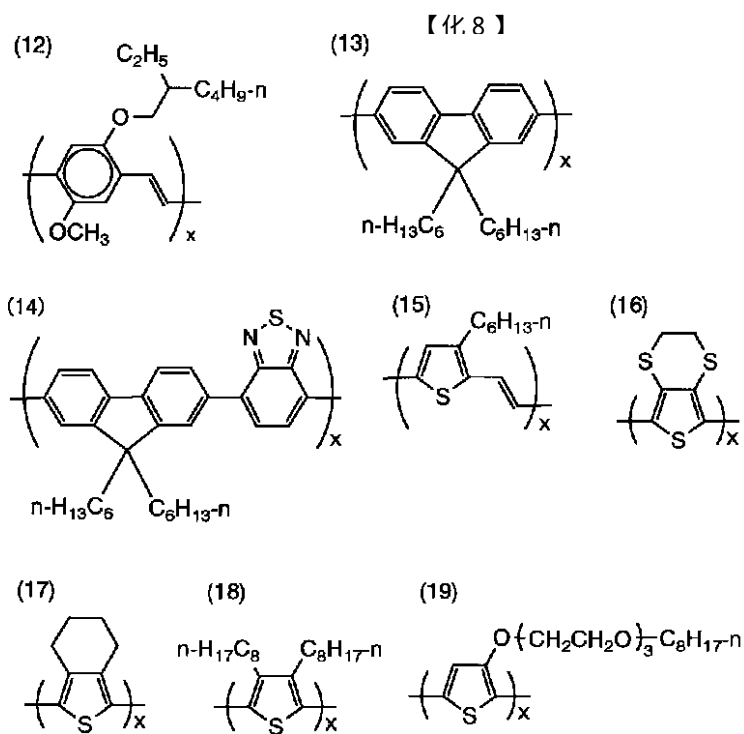
【0031】

【化7】

(7)



【 0032 】



【 化 8 】

【0033】非共役高分子としては、上記一般式(II)または上記一般式(III)で表される部分構造を有する導電性高分子が好ましい。上記一般式(II)または上記一般式(III)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} は置換基を表し、該置換基は上記一般式(I)中の R^{11} と同義である。 m^{21} 、 m^{22} 、 m^{31} は0ないし4の整数を表し、 m^{23} 、 m^{32} 、 m^{33} は0ないし5の整数である。 m^{21} が2以上の整数を表すとき、複数の R^{21} は、互いに同じであっても異なってもよく、互いに連結して環を形成してもよい(m^{22} 、 m^{23} 、 m^{31} 、 m^{32} 、 m^{33} が2以上の整数を表すとき存在する複数の R^{22} 、 R^{23} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} についても同様である)。形成する環は好ましくは、芳香族炭素環または芳香環ヘテロ環である。 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{32} は2価の連結基、 L^{31} は3価の連結基であり、芳香族炭素環、芳香族ヘテロ環、炭素原子、窒素原子、珪素原子、硼素原子、酸素原子および硫黄原子、またはこれらの組み合わせから形成される基であり、組み合わせから形成される基としては、置換または無置換のメチレン基、芳香族炭素環基、カルボニル基、イミノ基、スルホニル基、スルフィニル基、エステル基、アミド基などが挙げられる。

【0034】一般式(II)において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリール基であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基である。 m^{21} 、 m^{22} 、 m^{23} が2以上の整数を表すとき、複数の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は、それぞれ、互いに連結して環を形成してもよく、形成される環は好ましくは、芳香族炭素環、芳香族ヘテロ環などが挙げられる。 R^{23} は特に好ましくはジアリールアミノ基を置換基として有する芳香族炭素環である。 L^{21} 、 L^{22} は好ましくは置換または無

置換のメチレン基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、エステル基、芳香族炭素環、シリル基またはこれらの組み合わせからなる基である。

【0035】一般式(III)において、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} は好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリール基であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基である。 m^{31} 、 m^{32} 、 m^{33} が2以上の整数を表すとき、複数の R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} は、それぞれ、互いに連結して環を形成してもよく、形成される環は好ましくは、芳香族炭素環、芳香族ヘテロ環などが挙げられる。 R^{33} は特に好ましくはジアリールアミノ基を置換基として有する芳香族炭素環である。 L^{21} 、 L^{22} は好ましくは置換または無置換のメチレン基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、エステル基、芳香族炭素環、シリル基またはこれらの組み合わせからなる基である。

【0036】 n^{21} 、 n^{31} は好ましくは5～5000、より好ましくは20～2000、特に好ましくは20～1000の整数である。

【0037】以下に、非共役系高分子の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、これらの他にも、特許第310989号、特開平7-188398号、特開平8-188773号、特開平8-269446号、特開平8-295880号、特開2000-80167号、特開2000-150169号、特開2001-208087号、特開2002-75654号、特開2002-117982号、特開2002-117983号、特表2002-506481号などに記載の化合物などが挙げられる。

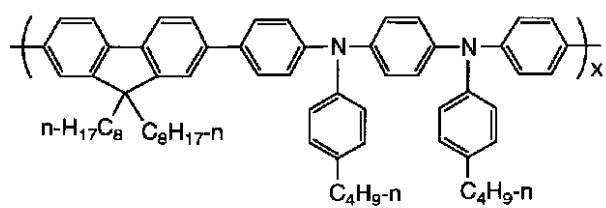
【0038】

【化9】

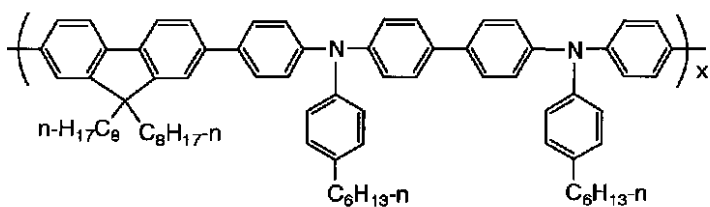
(9)

16

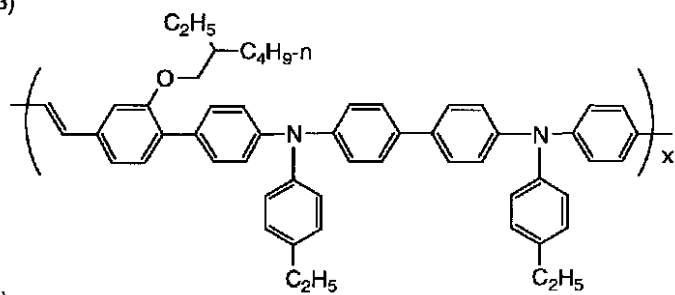
(A-1)



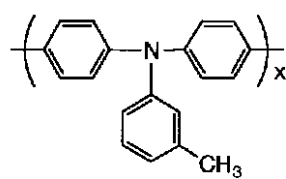
(A-2)



(A-3)



(A-4)



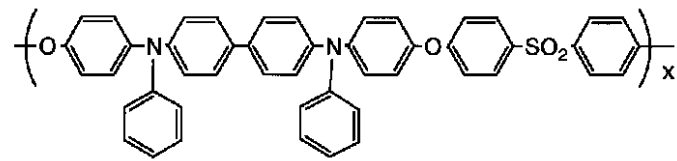
【 0 0 3 9 】

【 化 1 0 】

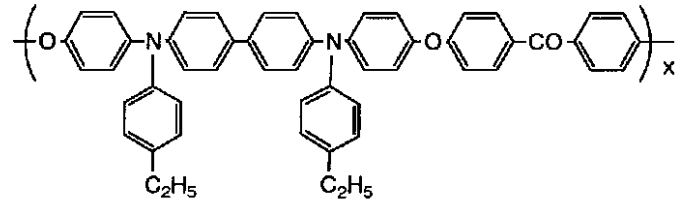
(10)

18

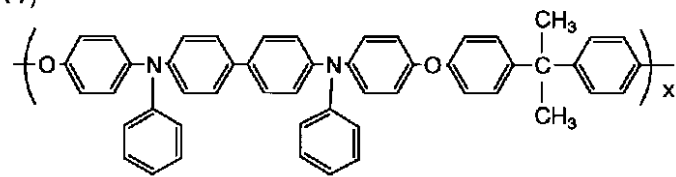
(A-5)



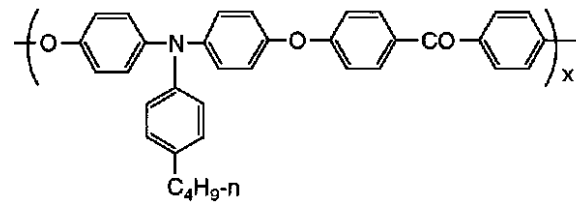
(A-6)



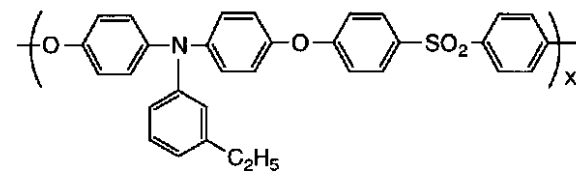
(A-7)



(A-8)



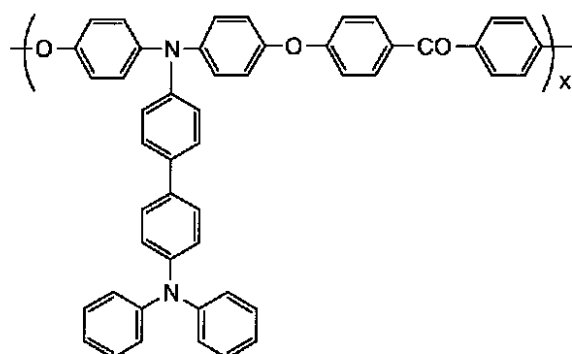
(A-9)



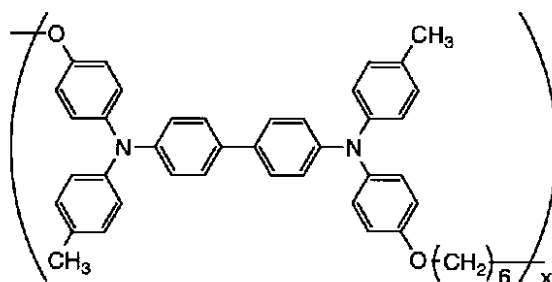
【0040】

【化11】

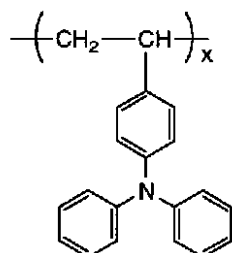
(A-10)



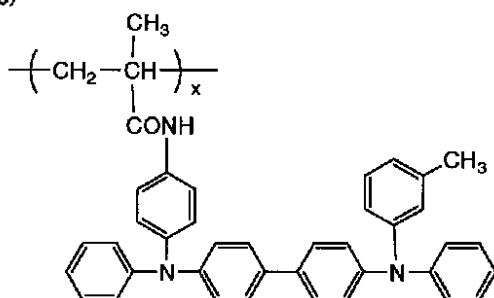
(A-11)



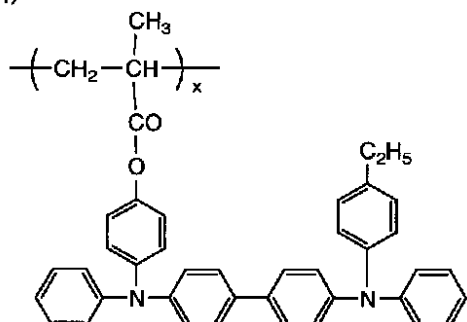
(A-12)



【0041】

【化12】
(A-13)

(A-14)



【0042】本発明で用いる導電性高分子の重量平均分子量は、1000～1000000が好ましく、より好ましくは10000～500000であり、さらに好ましくは10000～100000である。

【0043】隣接層の電気伝導度を上げ、更に発光層への電荷注入性を改善し発光効率を上げる観点から、導電性高分子は、少なくとも一種のドーパントを含有していることが好ましく、前記共役高分子にドーパントを含有させたものであることがより好ましい。導電性高分子に含有されるドーパントとしては、電子受容性（アクセプター）ドーパント、電子供与性（ドナー）ドーパントが挙げられる。

【0044】電子受容性（アクセプター）ドーパントの例としては、ハロゲン（Cl₂、Br₂、I₂、ICl、ICl₃、IBr、IF）、ルイス酸（PF₅、AsF₅、SbF₅、BF₃、BCl₃、BBr₃、SO₃）、プロトン酸（HF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、FSO₃H、ClSO₃H、CF₃SO₃H、各種有機酸、アミノ酸など）、遷移金属化合物（FeCl₃、FeOCl、TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、NbF₅、NbCl₅、TaCl₅、MoF₅、MoCl₅、WF₆、WC
I₆、UF₆、LnCl₃（Ln=La、Ce、Pr、Nd、Smなどのランタノイド）、電解質アニオン（Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻）

$^-$, AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , 各種スルホン酸アニオン)、その他 (O_2^- , XeOF_4^- , (NO_2^+) (SbF_6^-), (NO_2^+) (SbCl_6^-), (NO_2^+) (BF_4^-), $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$, AgClO_4 , H_2IrCl_6 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

【0045】電子供与性(ドナー)ドープアントの例としてはアルカリ金属(Li, Na, K, Rb, Cs)、アルカリ土類金属(Ca, Sr, Ba)、ランタノイド(Euなど)、その他(R_4N^+ , R_4P^+ , R_4As^+ , R_3S^+ , アセチルコリン)等が挙げられる。

【0046】ドープアントと前記共役高分子材料との組み合わせとしては、例えば、ポリアセチレンと I_2 , AsF_5 , FeCl_3 など、ポリ(p-フェニレン)と AsF_5 , K, AsF_6^- など、ポリピロールと ClO_4^- など、ポリチオフェンと ClO_4^- , ポリスチレンスルホン酸、ニトロソニウム塩、アミニウム塩、キノン類など、ポリイソチアナフテンと I_2 など、ポリ(p-フェニレンサルファイド)と AsF_5 , ポリ(p-フェニレンオキシド)と AsF_5 , ポリアニリンとHClなど、ポリ(p-フェニレンビニレン)と H_2SO_4 など、ポリチオフェニレンビニレンと I_2 など、ニッケルフタロシアニンと I_2 など、等が挙げられる。

【0047】また、導電性高分子は高分子鎖に電解質をドープしたイオン導電性高分子であってもよく、高分子鎖の例としては、ポリエーテル(ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなど)、ポリエステル(ポリエチレンサクシネート、ポリ-β-プロピオラクトンなど)、ポリアミン(ポリエチレンイミンなど)、ポリスルフィド(ポリアルキレンスルフィドなど)などが挙げられ、ドープされた電解質としては各種アルカリ金属塩などが挙げられる。

【0048】前記アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属イオンとしては Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ などが、対塩を形成するアニオンとしては F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , BF_4^- , AsF_6^- , BPh_4^- などが挙げられる。

【0049】高分子鎖とアルカリ金属塩の組み合わせとしては例えばポリエチレンオキシドと LiCF_3SO_3 , LiClO_4 など、ポリエチレンサクシネートと LiClO_4 , LiBF_4 , ポリ-β-プロピオラクトンと LiClO_4 など、ポリエチレンイミンと NaCF_3SO_3 , LiBF_4 など、ポリアルキレンスルフィドと AgNO_3 などが挙げられる。

【0050】本発明の有機電界発光素子において、隣接層は発光素子の耐久性向上の観点から、塗布により製膜されることが好ましい。また、大面積に一度に塗布ができるというような素子作製の簡便性の観点からも、塗布による製膜は好ましい。このため、隣接層に含有される導電性高分子は、有機溶剤で塗布できるものが特に好ましい。

【0051】次に発光層を形成する材料について説明する。本発明の素子に含有される発光材料は、自らが発光素子の発光に寄与するものであり、少なくとも1種は三

重項励起状態から発光する三重項発光材料である。三重項発光材料としては、常温で三重項励起状態から発光するものが好ましく、重原子を含有する芳香族炭素環ないし芳香族ヘテロ環など、より好ましくは、芳香族炭素環ないし芳香族ヘテロ環を配位子として持つ遷移金属錯体などが挙げられる。

【0052】遷移金属錯体を構成する遷移金属原子としては特に限定しないが、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タングステン、レニウム、イリジウム、白金であり、より好ましくはルテニウム、レニウム、イリジウム、白金である。遷移金属錯体の配位子としては例えば、G.Wilkinson等著、「Comprehensive Coordination Chemistry」Pergamon Press社 1987年発行、H.Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社 1987年発行、山本明夫著「有機金属化学 - 基礎と応用 -」裳華房社 1982年発行 等に記載の配位子が挙げられ、好ましくは、ハロゲン配位子(好ましくは塩素配位子)、含窒素ヘテロ環配位子(例えばフェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ビピリジル、フェナントロリンなど)、ジケトン配位子(例えばアセチルアセトンなど)、カルボン酸配位子(例えば酢酸配位子など)、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子である。

【0053】遷移金属錯体としては、オルトメタル化金属錯体が好ましい。オルトメタル化金属錯体とは、例えば「有機金属化学 - 基礎と応用 -」p150, 232 裳華房社 山本明夫著 1982年発行、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」p71-77, p135-146 Springer-Verlag社 H.Yersin著 1987年発行 等に記載されている化合物群の総称である。特に好ましくはオルトメタル化イリジウム錯体(orthometalated Ir Complexes)からなる発光素子材料である。

【0054】オルトメタル化イリジウム錯体のイリジウムの価数は特に限定しないが、3価が好ましい。オルトメタル化イリジウム錯体の配位子は、オルトメタル化錯体を形成し得るものであれば特に問わないが、例えば、アリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体(アリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基などが挙げられ、さらに炭素環、ヘテロ環と縮環を形成してもよい。含窒素ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフチリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジンなどが挙げられる)、ヘテロアリ

ール基置換含窒素ヘテロ環誘導体（ヘテロアリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上である。ヘテロアリール基としては、例えば前記の含窒素ヘテロ環誘導体を含有する基、チエニル基、フリル基などが挙げられる）、7,8-ベンゾキノリン、ホスフィノアリール、ホスフィノヘテロアリール、ホスフィノキシアリール、ホスフィノキシヘテロアリール、アミノメチルアリール、アミノメチルヘテロアリールおよびこれらの誘導体等が挙げられる。好ましくは、アリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環、7,8-ベンゾキノリンおよびこれらの誘導体であり、フェニルピリジン、チエニルピリジン、7,8-ベンゾキノリン、ベンジルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイソキノリン、窒素原子を2つ以上有するアゾールのフェニル置換体及びこれらの誘導体がさらに好ましく、電子吸引性基（例えば、ハロゲン原子、シアノ基、アゾール基）を持つアリール基が置換した芳香族ヘテロ環及びその誘導体が特に好ましい。

【0055】上記のものを含め三重項発光材料の例としては例えば、特開2001-181616号、特開2001-181617号、特開2001-247859号、特願2000-89274号、特開2002-203679号、特開2002-241751号、特開2002-117978号、特開2002-170684号、特願2001-239281号、特願2001-2

48165号、WO00/57676号、WO00/70655号、WO01/39234A2号、WO01/41512A1号、US6097147A号記載の化合物などが挙げられる。

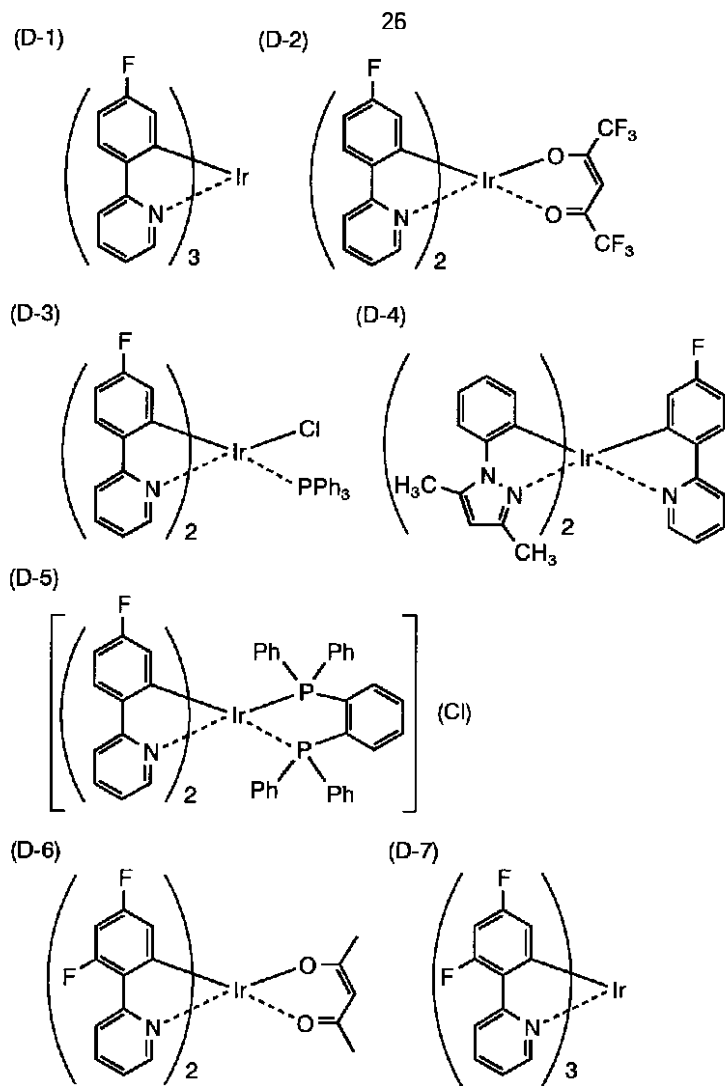
【0056】本発明の有機電界発光素子の発光スペクトルは特に限定されるものではないが、フルカラーディスプレイなどへの適用を考慮した場合、発光極大波長を500nm以下（青色の発光）であることが好ましい。発光材料としては、最低励起三重項エネルギー準位（ T_1 レベル）が45kcal/mol（188kJ/mol）以上90kcal/mol（378kJ/mol）以下であることが好ましく、55kcal/mol（230kJ/mol）以上85kcal/mol（356kJ/mol）以下であることがより好ましく、青色発光素子とするために、63kcal/mol（264kJ/mol）以上81kcal/mol（340kJ/mol）以下であることが特に好ましい。さらに、素子の発光効率を高めるために、発光材料の燐光の量子収率は、好ましくは0.5以上（より好ましくは0.6以上、特に好ましくは0.7以上）である。

【0057】本発明における好ましい発光材料としては、以下の具体例が挙げられる。

【0058】

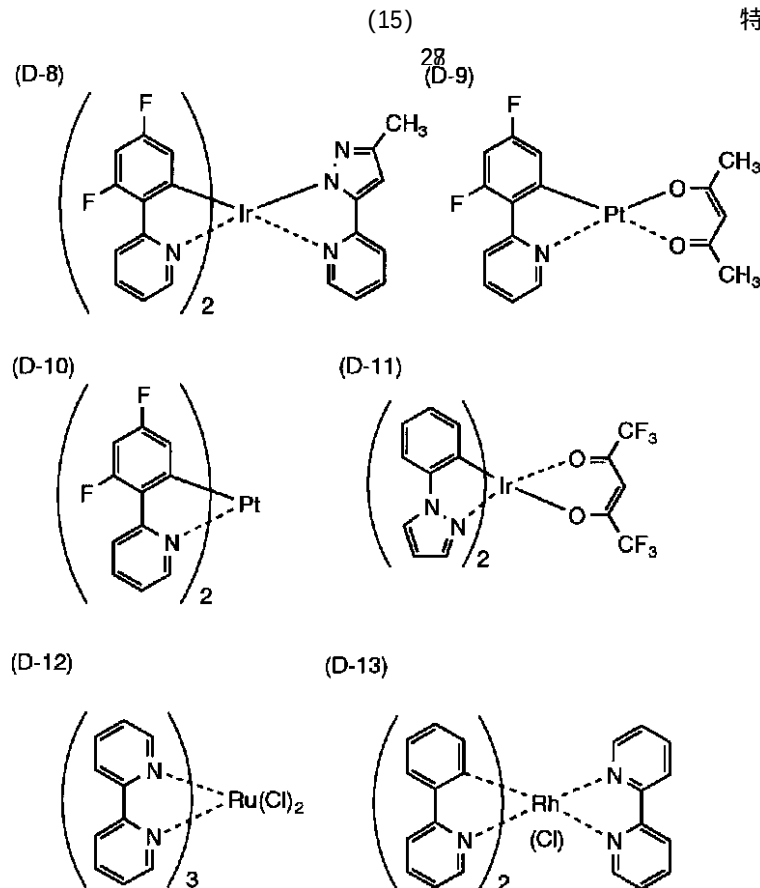
【化13】

(14)



【0059】

【化14】



【0060】次にホスト材料について説明する。ホスト材料は、発光材料とともに発光層を形成するものであり、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を発光層に注入し、陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を発光層に注入する機能を有し、さらに注入された電荷を発光層内で移動させ、正孔と電子の再結合させ、生成した電子・正孔対の励起子を発光材料に引き渡し発光材料を発光させる機能を有するものである。ホスト材料としては上記機能を有するものであれば特に限定されない。本発明の有機電界発光素子にホスト材料として用いられる化合物としては、例えばカルバゾール、インドール、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ピラゾロピリジン、イミダゾロピリジン、イミダゾロピラジン、ベンズイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾールのような含窒素ヘテロ環化合物、チオフェン、ベンズチオフェンのような含イオウヘテロ環化合物、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、フルオレン、芳香族縮環炭素環化合物（ナフタレン、アントラセン、ピレン等）、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、トリアリールアミン化合物、ジアルキルアニリン化合物のようなアニリン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体、有機金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体や上記

の誘導体などが挙げられる。

【0061】ホスト材料自体が、生成した励起子により発光してもよい。その場合、素子全体からの所望の発光域により、許容できる発光域は変わるが、通常、ホスト材料単独膜として紫外から緑色域に発光を有するものが好ましい。そのようなホスト材料としては、好ましくはカルバゾール、インドール、ピロール、ベンズイミダゾール、プリン、ベンズイミダゾール、ピラゾロピリジン、イミダゾロピリジン、イミダゾロピラジンなどの含窒素ヘテロ環、二置換アニリン化合物、チオフェン化合物、ポリフェニル及びこれらの誘導体もしくは有機金属錯体等が挙げられる。ホスト材料として更に好ましくは特開 2002 - 100476 号記載の材料が挙げられる。また、本発明では前記したように、ホスト材料と発光材料からなる発光層は導電性高分子を含有する層と隣接している。

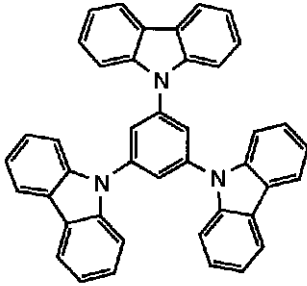
【0062】発光層を形成する材料のうち発光材料を除いた材料（ホスト材料）の励起三重項エネルギー準位（ T_1 レベル）は、発光材料の T_1 レベルより大きいものが望まれる。ホスト材料の T_1 レベルを発光材料の T_1 レベルより大きくすることで、ホスト材料にて生成された励起子が発光材料へ移動し、発光を起こす確率が高くなり、発光効率が向上する。したがって、発光材料を除いた発光層として T_1 レベルは、 45 kcal/mol （ 188 kJ/mol ）以上 90 kcal/mol （ 378 kJ/mol ）以下であることが好ましく、 55 kcal/mol （ 230 kJ/mol ）以上 85 kcal/mol （ 356 kJ/mol ）以下であることがよ

り好ましい。特に青色発光素子の場合は、好ましくは64 kcal/mol (268 kJ/mol) 以上82 kcal/mol (344 kJ/mol) 以下(下限値としては、より好ましくは65 kcal/mol (272 kJ/mol)、特に好ましくは67 kcal/mol (280 kJ/mol)) 以上である。

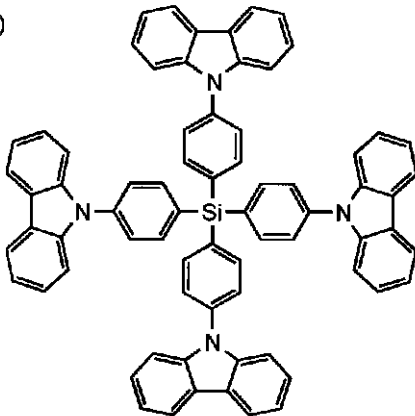
【0063】本発明における好ましいホスト材料としては、以下の具体例が挙げられる。

【0064】

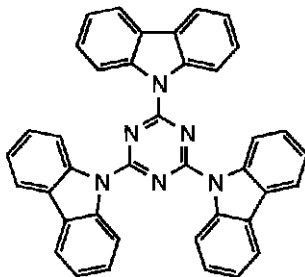
【化15】
(H-1)



(H-2)

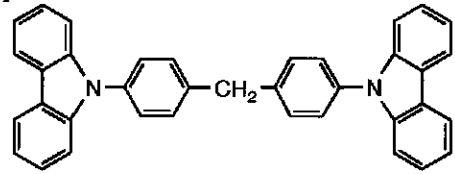


(H-3)

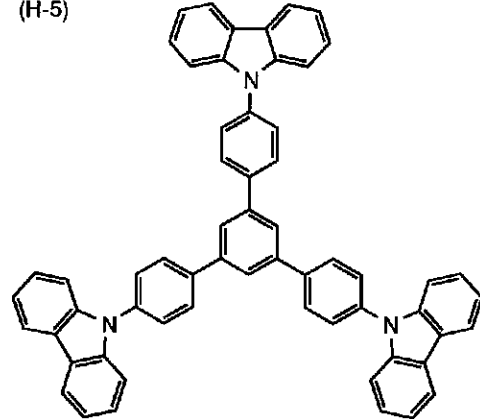


*【0065】

【化16】
(H-4)



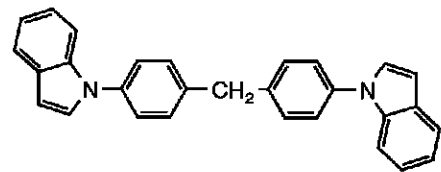
(H-5)



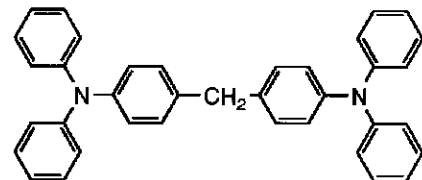
*10

20

(H-6)



(H-7)



30

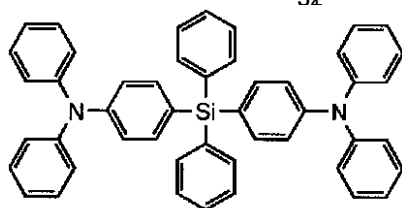
【0066】

【化17】

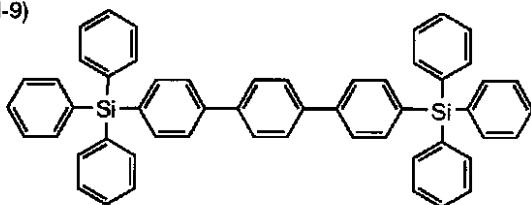
(17)

32

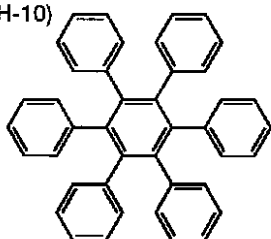
(H-8)



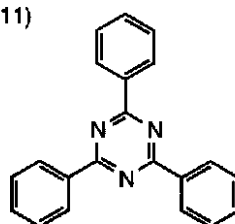
(H-9)



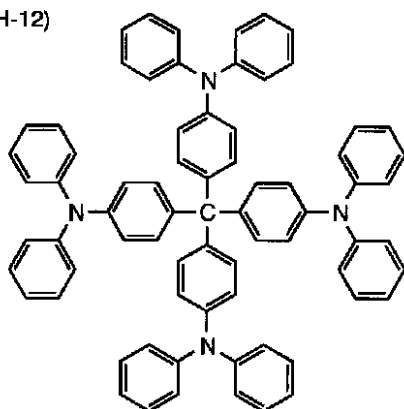
(H-10)



(H-11)



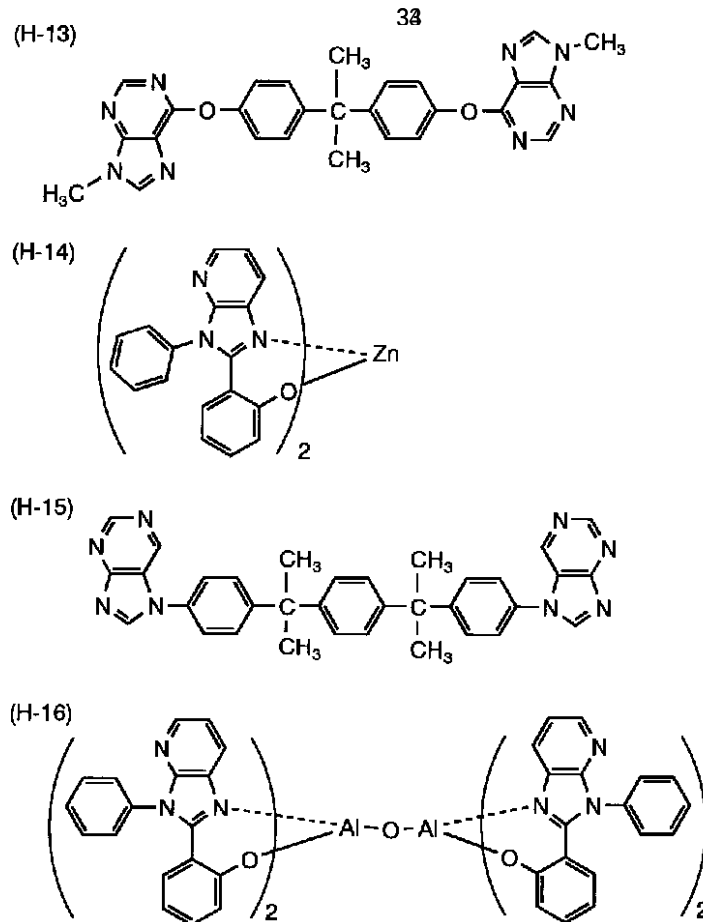
(H-12)



【0067】

【化18】

(18)



【0068】本発明の有機電界発光素子の発光層は、蒸着法により製膜される。蒸着法により製膜することで、塗布法などに比べ高効率発光が可能である。蒸着法としては、抵抗加熱蒸着法などが挙げられる。

【0069】発光層は、前述の発光材料およびホスト材料からなるが、さらに後述の電子輸送層に例示する電子輸送材料を含有してもよい。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

【0070】次に、本発明の有機電界発光素子における、導電性高分子を含む隣接層、発光層以外の層に関して説明する。陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物、または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高伝導性、透明性などの観点からI

TOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

【0071】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂を基板として用い、該基板上に層形成したものが用いられる。基板として、ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは機械的強度を保つのに十分な厚みであれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。

【0072】陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、ITOの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV・オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0073】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送

層、発光層などの陰極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性などを考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Csなど）またはそのフッ化物、その酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Caなど）またはそのフッ化物、その酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム - カリウム合金、またはそれらの混合金属、リチウム - アルミニウム合金、またはそれらの混合金属、マグネシウム - 銀合金、またはそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウムなどの希土類金属が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム - アルミニウム合金、またはそれらの混合金属、マグネシウム - 銀合金、またはそれらの混合金属などである。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm ~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは100 nm ~ 1 μmである。

【0074】陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させても良い。陽極および陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0075】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N - ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマーおよびポリマー、ポリチオフェンなどの導電性高分子オリゴマーおよびポリマー、カーボン膜や上記の誘導体などが挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は材質により特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0076】正孔注入層、正孔輸送層の形成方法として

は、真空蒸着法やLB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法、前記正孔注入材料、正孔輸送材料を溶媒に溶解、または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N - ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0077】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入され得た正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば良い。その具体例としては、ヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレンペリレンなどの芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、8 - キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体や上記の誘導体などが挙げられる。ヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格としては、少なくとも2つ以上のヘテロ原子を含むヘテロ環化合物としては炭素原子、水素原子以外の原子を基本骨格内に2つ以上有する化合物であり、単環または縮環であってもよい。ヘテロ環骨格としては、好ましくはN、O、S原子から選ばれる原子を2つ以上有するものであり、更に好ましくは少なくとも一つN原子を骨格内に有する芳香族ヘテロ環であり、特に好ましくはN原子を骨格内に2つ以上有する芳香族ヘテロ環である。また、ヘテロ原子は縮合位置にあっても、非縮合位置にあってもよい。例えばピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ピラジン、ピリミジン、インダゾール、プリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロロイミダゾール、ピロロトリアゾール、ピラゾロイミダゾール、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロピリミジン、ピラゾロトリアジン、イミダゾイミダゾール、イミダゾピリダジン、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、トリアゾロピリジン、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、トリアジンなどが挙げられる。中でも、

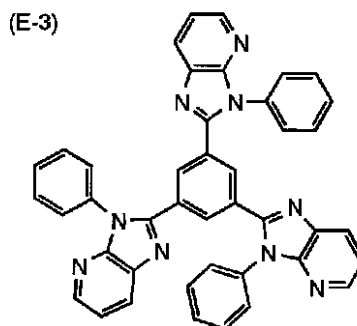
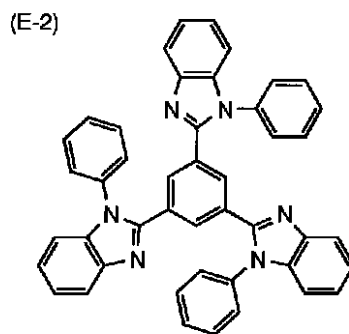
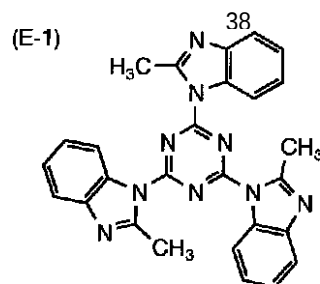
好ましくはトリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、イミダゾピリダジン、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、トリアジンであり、より好ましくはイミダゾピリジン、イミダゾピラジン、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾールであり、更に好ましくはイミダゾピリジン、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、トリアジンである。

【0078】電子注入層、電子輸送層としては、特に好ましくは発光層を形成する材料より高い T_1 レベルを有する化合物からなることが、発光効率の点からは好ましい。そのため、電子輸送材料単独膜の T_1 レベルは、 45 kcal/mol (188 kJ/mol) 以上 90 kcal/mol (378 kJ/mol) 以下であることが好ましく、 58 kcal/mol (243 kJ/mol) 以上 85 kcal/mol (356 kJ/mol) 以下であることがより好ましい。特に青色発光素子の場合、 64 kcal/mol (268 kJ/mol) 以上 82 kcal/mol (344 kJ/mol) 以下であることが好ましい。

【0079】本発明における好ましい電子輸送材料としては、以下の具体例が挙げられる。

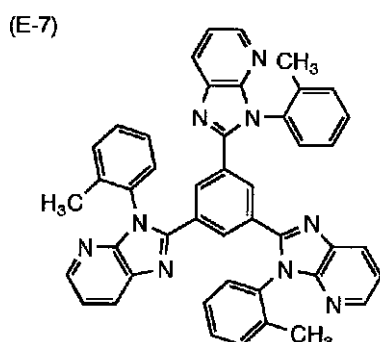
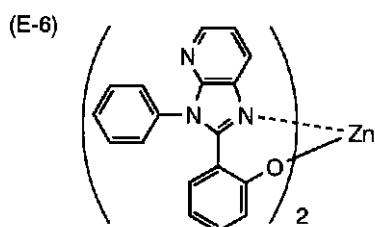
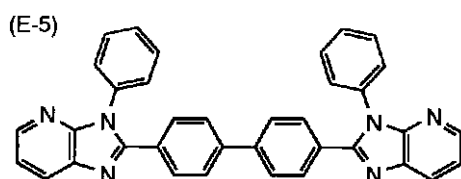
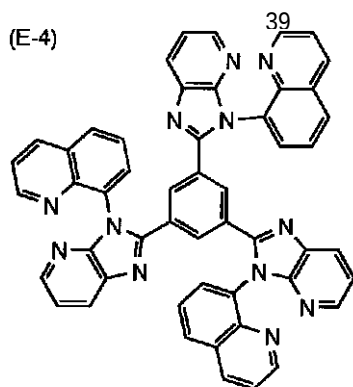
【0080】

【化19】



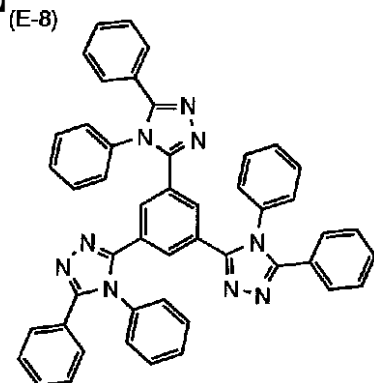
【0081】

【化20】



【0082】

【化21】



【0083】電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入

層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法、前記電子注入材料、電子輸送材料を溶媒に溶解、または分散させてコーティングする方法（スピコート法、キャスト法、ディップコート法など）が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入・輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0084】本発明の発光素子では、最表面に保護層を設けてもよい。保護層の材料としては水分や酸素などの素子劣化を促進するものが素子内に入る事を抑止する機能を有しているものであれば良い。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Niなどの金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂などの金属酸化物、SiNx、SiNxOyなどの窒化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂などの金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質などが挙げられる。

【0085】保護層の形成方法についても特に限定はなく、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、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法を適用できる。

【0086】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例1

25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、隣接層を形成する導電性材料としてBaytron P（PEDOT- PSS水分散物（ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸ドープ体）/バイエル社製）を洗浄した基板上にスピコートし（1000rpm、30秒）、150 にて

1.5時間、真空乾燥した。隣接層の膜厚は50nmであった。この基板を蒸着装置に入れ、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paの真空中で、基板温度室温の条件下、次に発光材料(D-1)及びホスト材料(H-1)をそれぞれ蒸着速度0.04nm/秒、0.4nm/秒で膜厚が36nmとなるように共蒸着し、発光層を形成した。さらに電子輸送材料(E-1)を36nm蒸着し、有機薄膜上にパターンニングしたマスク(発光面積が4mm×5mmとなる)を装着し、フッ化リチウムを5nm蒸着した後、アルミニウムを50nmを蒸着し、引き続き素子を封止しEL素子を作製した(素子No.101)。

【0087】実施例2

実施例1のBaytron Pの代わりに、同じく導電性材料であるTPDPES-TBPAをスピンコートした基板を蒸着装置に入れ、実施例1と同様の素子を作製した(素子No.102)。

【0088】実施例3

実施例2の電子輸送材料(E-1)の代わりにBCPを10nm、その上にAlq₃を30nm蒸着し、実施例1と同様の方法でフッ化リチウム、アルミニウムを蒸着し、引き続き素子を封止しEL素子を作製した(素子No.103)。

【0089】実施例4

実施例3の発光材料(D-1)の代わりにIr(ppy)₃を用い、ホスト材料としてCBPを用いた素子を作製した(素子No.104)。

【0090】比較例1

実施例2と同様にTPDPES-TBPAをスピンコートした基板を蒸着装置に入れ、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paの真

空中で、基板温度室温の条件下、NPDを50nm蒸着した。次に発光材料Ir(ppy)₃及びホスト材料(CBP)をそれぞれ蒸着速度0.04nm/秒、0.4nm/秒で膜厚が36nmとなるように共蒸着し、発光層を形成した。さらにBCPを10nm、その上にAlq₃を30nm蒸着し、実施例1と同様の方法でフッ化リチウム、アルミニウムを蒸着し、引き続き素子を封止しEL素子を作製した(素子No.105)。

【0091】比較例2

比較例1の発光材料を(D-1)に変更し同様の素子を作製した(素子No.106)。

【0092】比較例3

比較例2のホスト材料を(H-1)に変更し同様の素子を作製した(素子No.107)。

【0093】比較例4

実施例1と同様にPEDOT-PSSをスピンコートした基板の上にポリ(N-ビニルカルバゾール)40mg、Ir(ppy)₃4mgをジクロロエタン2.5mlに溶解したものをスピンコートした。有機層の総膜厚は80nmであった。この基板を蒸着装置に入れ、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paの真空中で、基板温度室温の条件下、次にTAZを30nm、Alq₃を20nm蒸着し、実施例1と同様の方法でフッ化リチウム、アルミニウムを蒸着し、引き続き素子を封止しEL素子を作製した(素子No.108)。

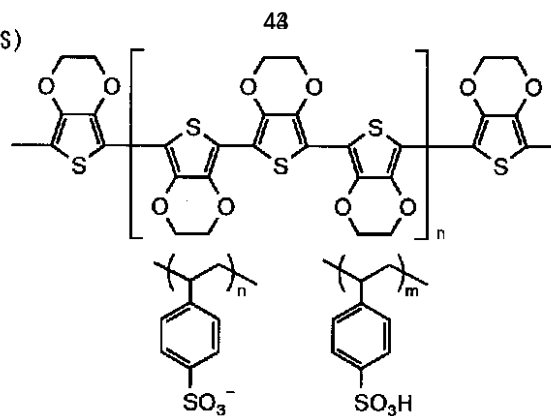
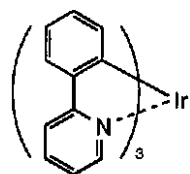
【0094】以下に、本発明で用いた化合物の構造を示す。

【0095】

【化22】

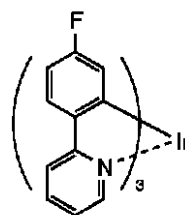
(23)

(PEDOT-PSS)

(Ir(ppy))₃

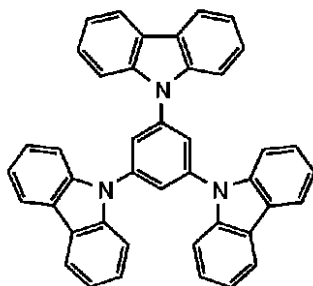
T₁レベル
60kcal/mol
(252kJ/mol)
燐光の量子収率
 $\phi_{ph}=0.70$

(D-1)



T₁レベル
63kcal/mol
(264kJ/mol)
燐光の量子収率
 $\phi_{ph}=0.91$

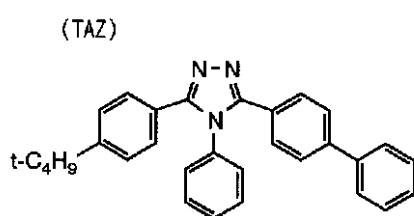
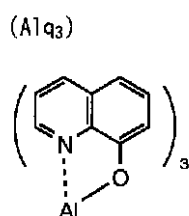
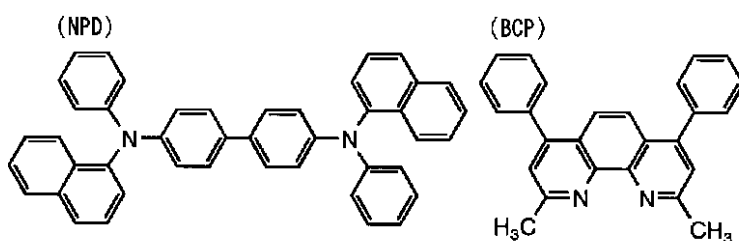
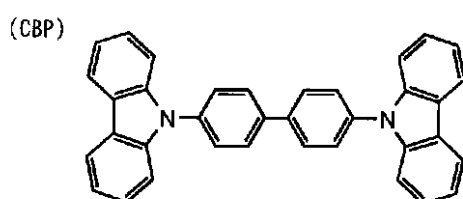
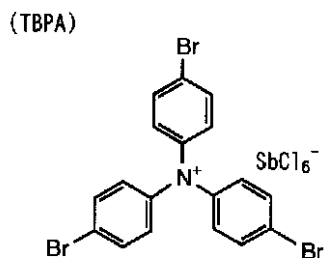
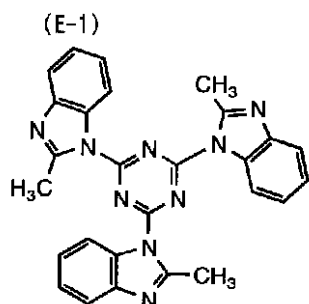
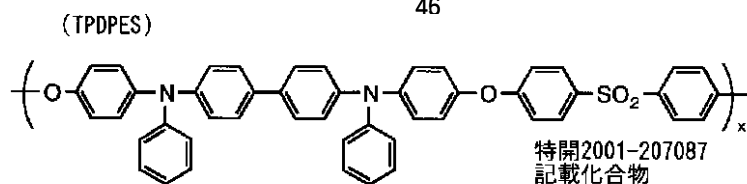
(H-1)



【0096】

【化23】

46



【0097】次に以下のようにして作製した各素子を評価した。評価結果は表1に示す。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400を用いて、ITOを陽極、アルミニウムを陰極として、直流定電流を有機薄膜に印加し、比較例および本発明の素子を発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定し発光効率を求めた。また、素子を初期輝度100cd/m²で定電流駆動し、輝度半減時間を測定した。また、発光層から発光材料を除いた発光層の膜の最低励起三重項エネルギー準位を測定したところ、CBPは62kcal/mol(260kJ/mol)、H-1は65kcal/mol(272kJ/mol)であった。

【0098】

【表1】

素子 No.	ELmax	色度(x,y)	外部量子効率	駆動電圧 (5000cd/m ²)	備考
101	488nm	(0.15,0.52)	22%	10.0V	本発明
102	486nm	(0.17,0.49)	20%	10.2V	本発明
103	484nm	(0.16,0.52)	15%	10.5V	本発明
104	517nm	(0.31,0.61)	17%	10.4V	本発明
105	516nm	(0.31,0.61)	16%	12.0V	比較例
106	485nm	(0.17,0.49)	4%	15.0V	比較例
107	485nm	(0.17,0.49)	5%	14.1V	比較例
108	514nm	(0.31,0.60)	2%	12.3V	比較例

【0099】ここで、色度とは、CIE表色系で定義された色度座標(x , y)の値を示す。

【0100】表1の結果から明らかなように発光層を塗布によって作製した素子(素子No. 108)に比べ発光層を蒸着で作製した素子は発光効率に優れる。そして、高効率緑色発光素子(素子No. 105)の発光材料を青色発光の短波発光材料(D-1)に変更すると、発光効率は大きく低下したが(素子No. 106、107)、発光層に導電性材料層を隣接させ、高い最低励起三重項エネルギー準位を有するホスト材料を用いることにより、高効率発光できることが判る(素子No. 101~103)。また、素子の発光輝度が5000cd/m²の時の駆動電圧を比較すると、本発明素子はほぼ10V程度であり比較素子に比べ低電圧駆動可能である。

本発明の高効率発光素子は耐久性にも優れ、初期輝度5000cd/m²で定電圧駆動を30分間行なった後の輝度維持率を比較すると、素子101/素子107=1.1倍、素子104/素子105=2倍であり、本発明の素子は高輝度発光時の耐久性に優れる。さらに本発明の素子は、比較例素子に比べ、高電圧、高電流下で素子の破壊が起らず、高輝度発光可能である。

【0101】

【発明の効果】本発明により、発光層が蒸着法により形成され、特定の導電性(材料や物性)を隣接層を有するために、低電圧駆動可能で高効率発光する発光素子を得ることができる。特に三重項青色発光素子において高効率発光可能である。

专利名称(译)	一种有机电致发光器件，具有含导电聚合物的层		
公开(公告)号	JP2003257676A	公开(公告)日	2003-09-12
申请号	JP2002370084	申请日	2002-12-20
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	新居 一巳		
发明人	新居 一巳		
IPC分类号	H05B33/26 C08G61/12 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/26.A C08G61/12 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/CC00 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/BA03 4J032/BA04 4J032/BA13 4J032/BD02 4J032/CA03 4J032/CA12 4J032/CA14 4J032/CF02 4J032/CG01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD67 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/FF04 3K107/FF12 3K107/FF20 3K107/GG04 4J032/CA25		
优先权	2001393758 2001-12-26 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种有机电致发光元件，其以高发光效率发光，并且能够以低电压驱动，特别是甚至在蓝色区域中，以高发光效率发光，以及即使在以高亮度进行发光时也具有高耐久性。解决方案：有机电致发光元件包括通过蒸发工艺在阳极和阴极之间形成的发光层，其中发光层具有包含至少一种在三重激发条件下发光的发光材料的邻接层，位于与发光层的阳极侧和阴极侧中的至少任一侧相邻的位置，邻接层含有导电性高分子。Ž

