

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4707082号  
(P4707082)

(45) 発行日 平成23年6月22日 (2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日 (2011.3.25)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 4 O

C O 7 D 213/26 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

C O 7 D 213/79 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 5 O

C O 7 D 215/30 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

請求項の数 6 (全 50 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-342192 (P2002-342192)  
 (22) 出願日 平成14年11月26日 (2002.11.26)  
 (65) 公開番号 特開2004-178895 (P2004-178895A)  
 (43) 公開日 平成16年6月24日 (2004.6.24)  
 審査請求日 平成17年11月9日 (2005.11.9)  
 審判番号 不服2007-34296 (P2007-34296/J1)  
 審判請求日 平成19年12月20日 (2007.12.20)

(73) 特許権者 000001270  
 コニカミノルタホールディングス株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号  
 (72) 発明者 福田 光弘  
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
 社内  
 (72) 発明者 山田 岳俊  
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
 社内  
 (72) 発明者 北 弘志  
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子および表示装置

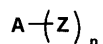
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1層の発光層を有し、発光層からの発光が燐光発光を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、該素子を構成するいずれか1層に下記一般式1で表されるカルバゾール誘導体を少なくとも1種含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

一般式1



(一般式1においてAは置換されていてもよいベンゼンを表し、Zは下記一般式2で表される1価の有機基を表す。nは3～6の自然数であり、同時にこの化合物はn回回転軸をもたない。)

## 【化 2】

## 一般式2

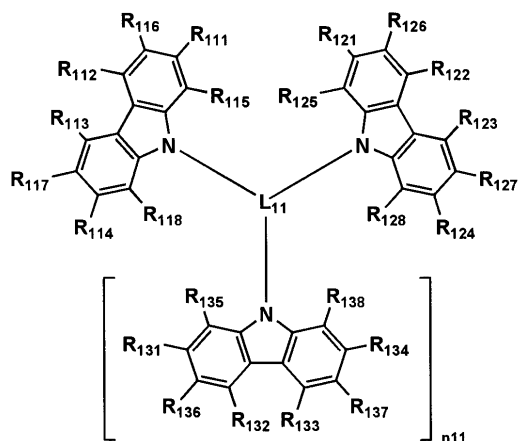


(一般式 2 において L は結合手もしくは置換されてもよいフェニレンを表し、Cz は置換または無置換のカルバゾール残基を表す。

但し、下記一般式 (I)、および (II) で表される化合物を除く。

## 【化 A】

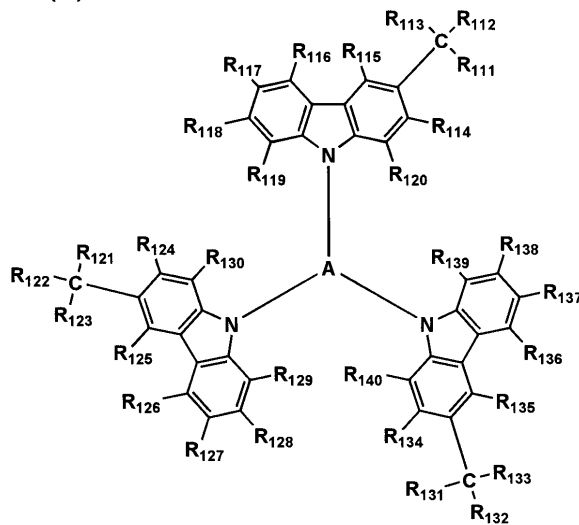
## 一般式(I)



(一般式 (I) 中、 $R_{111}$ 、 $R_{112}$ 、 $R_{113}$ 、 $R_{114}$ 、 $R_{121}$ 、 $R_{122}$ 、 $R_{123}$ 、 $R_{124}$ 、 $R_{131}$ 、 $R_{132}$ 、 $R_{133}$  及び  $R_{134}$  は、それぞれハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。 $R_{115}$ 、 $R_{116}$ 、 $R_{117}$ 、 $R_{118}$ 、 $R_{125}$ 、 $R_{126}$ 、 $R_{127}$ 、 $R_{128}$ 、 $R_{135}$ 、 $R_{136}$ 、 $R_{137}$  及び  $R_{138}$  は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。 $n_{11}$  は 0 又は 1 を表す。 $L_{11}$  は、アリーレン基、アリーレンとアルキレンの組み合わせからなる基又はアリアルトリイル基を表す。 $R_{111} \sim R_{118}$ 、 $R_{121} \sim R_{128}$  及び  $R_{131} \sim R_{138}$  は互いに連結して環を形成してもよい。但し、 $n_{11}$  が 1 を表し、更に  $R_{116}$ 、 $R_{126}$  及び  $R_{136}$  が 1 級アルキル基以外のアルキル基を表し、更に  $R_{117}$ 、 $R_{127}$  及び  $R_{137}$  がアルキル基を表すことはない。)

## 【化 B】

## 一般式(II)



10

(一般式(II)中、 $R_{111}$ 、 $R_{112}$ 、 $R_{121}$ 、 $R_{122}$ 、 $R_{131}$ 及び $R_{132}$ は、それぞれアルキル基又はアリール基を表す。 $R_{113}$ 、 $R_{123}$ 及び $R_{133}$ は、それぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_{117}$ 、 $R_{127}$ 及び $R_{137}$ は、それぞれアルキル基を表す。 $R_{114}$ 、 $R_{115}$ 、 $R_{116}$ 、 $R_{118}$ 、 $R_{119}$ 、 $R_{120}$ 、 $R_{124}$ 、 $R_{125}$ 、 $R_{126}$ 、 $R_{128}$ 、 $R_{129}$ 、 $R_{130}$ 、 $R_{134}$ 、 $R_{135}$ 、 $R_{136}$ 、 $R_{138}$ 、 $R_{139}$ 及び $R_{140}$ は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。 $A$ はアリールトリイル基を表す。)

20

## 【請求項 2】

前記一般式 1 の化合物が発光層に含有されることを特徴とする、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 3】

前記一般式 1 において  $n$  が 3 であり、かつ前記一般式 1 で表される化合物が分子全体としては 3 回回転軸をもたないことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

## 【請求項 4】

前記一般式 1 において、 $n$  個の置換基  $Z$  のうちの少なくとも 1 つが、他の  $Z$  と異なる構造を有していることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 5】

前記一般式 2 において  $L$  が結合手を表すことを特徴とする請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子をその構成中に有する表示装置。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）及び表示装置に関し、詳しくは発光輝度、発光効率及び耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、及びそれをその構成中に有する表示装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

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

50

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 ( 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。

【 0 0 0 3 】

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

10

【 0 0 0 4 】

今後の実用化に向けた有機 E L 素子の開発としては、さらに低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機 E L 素子が望まれており、例えば、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体又はトリススチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成する技術 ( 例えば、特許文献 1 参照。 )、8 - ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子 ( 例えば、特許文献 2 参照。 )、8 - ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子 ( 例えば、特許文献 3 参照。 ) 等が知られている。

20

【 0 0 0 5 】

上記文献に開示されている技術では、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が 1 : 3 であるため発光性励起種の生成確率が 2 5 % であることと、光の取り出し効率が約 2 0 % であるため、外部取り出し量子効率 (  $\eta_{ext}$  ) の限界は 5 % とされている。

【 0 0 0 6 】

ところが、プリンストン大より、励起三重項からの燐光発光を用いる有機 E L 素子の報告 ( 例えば、非特許文献 1 参照。 ) がされて以来、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきている ( 例えば、非特許文献 2 及び特許文献 4 参照。 )。

【 0 0 0 7 】

励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が 1 0 0 % となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が 4 倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり注目されている。

30

【 0 0 0 8 】

例えば、多くの化合物がイリジウム錯体系など重金属錯体を中心に合成検討されている ( 例えば、非特許文献 3 参照。 )。

【 0 0 0 9 】

又、ドーパントとして、トリス ( 2 - フェニルピリジン ) イリジウムを用いた検討がされている ( 例えば、非特許文献 2 参照。 )。

【 0 0 1 0 】

その他、ドーパントとして  $L_2Ir(acac)$  [ ここにおいて L はリガンドを表す ]、例えば  $(ppy)_2Ir(acac)$  ( 例えば、非特許文献 4 参照。 ) を、又、ドーパントとして、トリス ( 2 - ( p - トリル ) ピリジン ) イリジウム (  $Ir(ptpy)_3$  )、トリス ( ベンゾ [ h ] キノリン ) イリジウム (  $Ir(bzq)_3$  )、 $Ir(bzq)_2ClP(Bu)_3$  等を用いた検討 ( 例えば、非特許文献 5 参照。 ) が行われている。

40

【 0 0 1 1 】

又、高い発光効率を得るために、ホール輸送性の化合物を燐光性化合物のホストとして用いている ( 例えば、非特許文献 6 参照。 )。

【 0 0 1 2 】

また、各種電子輸送性材料を燐光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯

50

体をドーブして用いている（例えば、非特許文献4参照）。さらに、ホールブロック層の導入により高い発光効率を得ている（例えば、非特許文献5参照。）。

【0013】

しかし、緑色発光については理論限界である20%近くの外部取り出し効率が達成されているものの、その他の発光色についてはまだ十分な効率が得られておらず改良が必要であり、また、今後の実用化に向けた有機EL素子では、更に、低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

【0014】

こうした課題を解決すべく、前述の通りこれまでに多くの化合物が提案されているが、そうした化合物の一種として、カルバゾール誘導体について検討が行われている。例えば、特許文献5には、電子輸送材料としてN-フェニルカルバゾールの誘導体が開示されており、特許文献6には正孔注入材料としてビニレン基を介して連結されたビスカルバゾール類が開示されている。又特許文献7にはカルバゾール骨格を有するポリマーを用いた燐光発光素子を提案されており、さらに特許文献8においては、カルバゾールのN-位にアリール基が結合した化合物が開示されている。しかしながらこれら公知の文献に記載された化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子のいずれも、実用化に向けての課題とされる量子効率、発光輝度、耐久性などの諸性能すべてを十分に満たしているとはいえない。

【0015】

【特許文献1】

日本国特許第3093796号明細書

【0016】

【特許文献2】

特開昭63-264692号公報

【0017】

【特許文献3】

特開平3-255190号公報

【0018】

【特許文献4】

米国特許第6,097,147号明細書

【0019】

【特許文献5】

特開平8-60144号公報

【0020】

【特許文献6】

特開平5-194943号公報

【0021】

【特許文献7】

特開2001-257076号公報

【0022】

【特許文献8】

特開2002-100476号公報

【0023】

【非特許文献1】

M. A. Baldo et al., nature、395巻、151-154ページ(1998年)

【0024】

【非特許文献2】

M. A. Baldo et al., nature、403巻、17号、750-753ページ(2000年)

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

【非特許文献 3】

S . L a m a n s k y e t a l . , J . A m . C h e m . S o c . , 1 2 3 巻、 4 3 0 4 ページ ( 2 0 0 1 年 )

【 0 0 2 6 】

【非特許文献 4】

M . E . T o m p s o n e t a l . , T h e 1 0 t h I n t e r n a t i o n a l W o r k s h o p o n I n o r g a n i c a n d O r g a n i c E l e c t r o l u m i n e s c e n c e ( E L ' 0 0 、 浜 松 )

【 0 0 2 7 】

10

【非特許文献 5】

M o o n - J a e Y o u n . O g , T e t s u o T s u t s u i e t a l . , T h e 1 0 t h I n t e r n a t i o n a l W o r k s h o p o n I n o r g a n i c a n d O r g a n i c E l e c t r o l u m i n e s c e n c e ( E L ' 0 0 、 浜 松 )

【 0 0 2 8 】

【非特許文献 6】

I k a i e t a l . , T h e 1 0 t h I n t e r n a t i o n a l W o r k s h o p o n I n o r g a n i c a n d O r g a n i c E l e c t r o l u m i n e s c e n c e ( E L ' 0 0 、 浜 松 )

20

【 0 0 2 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高い発光輝度を示し、量子効率に優れ、且つ、半減寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子とも略記する）及び表示装置を提供することである。特に、青色発光において、素子の発光輝度、発光効率の向上および耐久性の両立を目的になされたものであり、本発明は、青色発光において、発光輝度、発光効率の向上および耐久性の両立が達成された有機エレクトロルミネッセンス素子、および該有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた高い発光輝度を有し、耐久性の良好な表示装置を提供するものである。

【 0 0 3 0 】

30

【課題を解決するための手段】

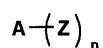
本発明の上記目的は、以下（ 1 ）～（ 6 ）の手段によって達成される。なお、 1 ～ 9 は参考手段である。

（ 1 ） 少なくとも 1 層の発光層を有し、発光層からの発光が燐光発光を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、該素子を構成するいずれか 1 層に下記一般式 1 で表されるカルバゾール誘導体を少なくとも 1 種含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 C】

一般式1

40



（一般式 1 において A は置換されていてもよいベンゼンを表し、Z は下記一般式 2 で表される 1 価の有機基を表す。n は 3 ～ 6 の自然数であり、同時にこの化合物は n 回回転軸をもたない。）

【化 D】

## 一般式2

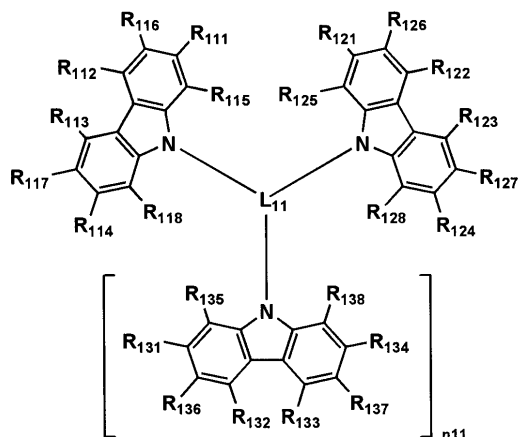


(一般式2においてLは結合手もしくは置換されてもよいフェニレンを表し、Czは置換または無置換のカルバゾール残基を表す。

但し、下記一般式(I)、および(II)で表される化合物を除く。

## 【化E】

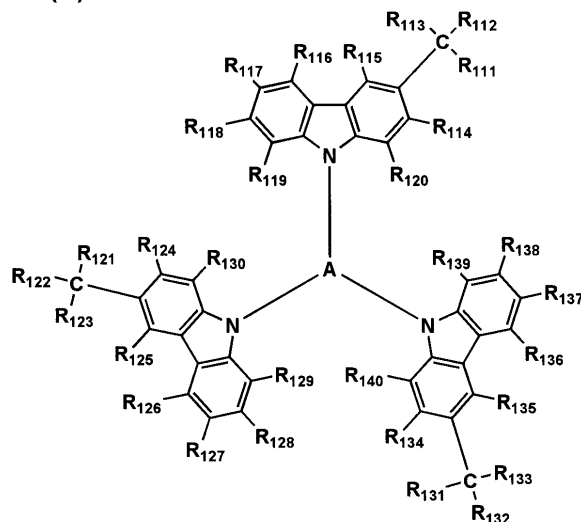
## 一般式(I)



(一般式(I)中、 $R_{111}$ 、 $R_{112}$ 、 $R_{113}$ 、 $R_{114}$ 、 $R_{121}$ 、 $R_{122}$ 、 $R_{123}$ 、 $R_{124}$ 、 $R_{131}$ 、 $R_{132}$ 、 $R_{133}$ 及び $R_{134}$ は、それぞれハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。 $R_{115}$ 、 $R_{116}$ 、 $R_{117}$ 、 $R_{118}$ 、 $R_{125}$ 、 $R_{126}$ 、 $R_{127}$ 、 $R_{128}$ 、 $R_{135}$ 、 $R_{136}$ 、 $R_{137}$ 及び $R_{138}$ は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。 $n_{11}$ は0又は1を表す。 $L_{11}$ は、アリーレン基、アリーレンとアルキレンの組み合わせからなる基又はアリールトリイル基を表す。 $R_{111} \sim R_{118}$ 、 $R_{121} \sim R_{128}$ 及び $R_{131} \sim R_{138}$ は互いに連結して環を形成してもよい。但し、 $n_{11}$ が1を表し、更に $R_{116}$ 、 $R_{126}$ 及び $R_{136}$ が1級アルキル基以外のアルキル基を表し、更に $R_{117}$ 、 $R_{127}$ 及び $R_{137}$ がアルキル基を表すことはない。)

## 【化F】

## 一般式(II)



10

20

30

40

50

(一般式(II)中、 $R_{111}$ 、 $R_{112}$ 、 $R_{121}$ 、 $R_{122}$ 、 $R_{131}$ 及び $R_{132}$ は、それぞれアルキル基又はアリール基を表す。 $R_{113}$ 、 $R_{123}$ 及び $R_{133}$ は、それぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_{117}$ 、 $R_{127}$ 及び $R_{137}$ は、それぞれアルキル基を表す。 $R_{114}$ 、 $R_{115}$ 、 $R_{116}$ 、 $R_{118}$ 、 $R_{119}$ 、 $R_{120}$ 、 $R_{124}$ 、 $R_{125}$ 、 $R_{126}$ 、 $R_{128}$ 、 $R_{129}$ 、 $R_{130}$ 、 $R_{134}$ 、 $R_{135}$ 、 $R_{136}$ 、 $R_{138}$ 、 $R_{139}$ 及び $R_{140}$ は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。 $A$ はアリールトリイル基を表す。)

(2) 前記一般式1の化合物が発光層に含有されることを特徴とする、(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(3) 前記一般式1において $n$ が3であり、かつ前記一般式1で表される化合物が分子全体としては3回回転軸をもたないことを特徴とする(1)または(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

(4) 前記一般式1において、 $n$ 個の置換基 $Z$ のうちの少なくとも1つが、他の $Z$ と異なる構造を有していることを特徴とする(1)~(3)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(5) 前記一般式2において $L$ が結合手を表すことを特徴とする(4)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(6) (1)~(5)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子とその構成中に有する表示装置。

#### 【0031】

1. 少なくとも1層の発光層を有し、発光層からの発光が燐光発光を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、該素子を構成するいずれか1層に前記一般式1で表されるカルバゾール誘導体を少なくとも1種含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

#### 【0032】

2. 前記一般式1の化合物が発光層に含有されることを特徴とする、前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【0033】

3. 前記一般式1において $n$ が3であり、かつ前記一般式1で表される化合物が分子全体としては3回回転軸をもたないことを特徴とする前記1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

#### 【0034】

4. 前記一般式1において、 $A$ の芳香族環残基骨格部分がベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,2,4-トリアジン、ピロール、フラン、チオフェン、およびそれらが任意に縮合した芳香族縮合環から選ばれるいずれかであることを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【0035】

5. 前記一般式1において、 $n$ 個の置換基 $Z$ のうちの少なくとも1つが、他の $Z$ と異なる構造を有していることを特徴とする前記1~4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

#### 【0036】

6. 前記一般式1において、 $A$ の芳香族環残基骨格部分がベンゼン、ピリジン、1,3,5-トリアジンのいずれかから選ばれることを特徴とする前記1~5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【0037】

7. 前記一般式2において $L$ が結合手、アリーレン、ヘテロアリーレン、ビニレン、 $-Si(R)_2-$ ( $R$ は1価の有機基)のいずれかから選ばれることを特徴とする前記1~6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【0038】

8. 前記一般式2において $L$ が結合手を表すことを特徴とする前記7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

50



トロールミネッセンス素子。

【 0 0 3 9 】

9 . 前記 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子とその構成中に有する表示装置。

【 0 0 4 0 】

以下、本発明の化合物について詳しく説明する。

前記一般式 1 における A は、芳香族環残基を表す。芳香族環残基の骨格部分となる芳香族環の例としてはベンゼン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 3, 5 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、ピロール、イミダゾール、フラン、チオフェンが挙げられるが、さらにこれらの環の任意の組み合わせによる芳香族縮合環であってもよく、こうした芳香族縮合環の例としてはナフタレン、アントラセン、ジチエノベンゼン、カルバゾール、キノリンなどを挙げることができる。さらにはフルオレン、アズレン、フェノチアジンなど、先に挙げた以外の芳香族縮合環であってもよい。本発明において一般式 1 における A は、ベンゼンを表す。

【 0 0 4 1 】

これらの芳香族環は置換基を有していてもよく、置換基の例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、( t ) ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（例えば、プロパルギル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、複素環基（例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スルホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等）、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）、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）、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)、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またはアリールスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子等が挙げられる。なおこれらの基は、更に上記の置換基によって置換されていてもよいし、また、それらが互いに縮合して更に環を形成してもよい。

#### 【0042】

一般式1におけるZは一般式2によって表される構造であり、nは3~6の整数を表す。好ましいnの値は3である。

#### 【0043】

一般式2においてLは結合手(ここで結合手とは、連結する置換基同士を直接結合する結合手という意味である)もしくは2価の連結基を表し、2価の連結基としてはアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリーレンなどの炭化水素基のほか、ヘテロ原子を含むものであってもよい。例えばチオフェン-2,5-ジイル基や、ピラジン-2,3-ジイル基のような、ヘテロ芳香族化合物に由来する2価の連結基であってもよいし、酸素や硫黄などのカルコゲン原子であってもよい。また、アルキルイミノ基、ジアルキルシランジイル基やジアリールゲルマンジイル基のような、ヘテロ原子を会して一般式1のAと一般式2のC<sub>z</sub>を連結する基であってもよい。これらの連結基は置換されていてもよく、置換基の例としては一般式1のAについて述べたのと同じ例を挙げることができる。一般式2のLとして好ましいのは結合手、アリーレン、ヘテロアリーレン、アルケニレン、2置換ケイ素原子、およびこれらの任意の組み合わせによって形成される連結基である。本発明において、Lは結合手もしくは置換されてもよいフェニレンを表す。

#### 【0044】

一般式2におけるC<sub>z</sub>は置換または無置換のカルバゾール残基を表す。置換基の例としては一般式1のAについて述べたのと同じ例を挙げることができる。好ましくはアルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基、アルキルチオ基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、シアノ基であり、とくに好ましくはアルキル基、フルオロアルキル基、アリール基、複素環基、フッ素原子、シアノ基である。Lとの結合位置は特に制限されないが、カルバゾールの2位、3位、もしくは9位(N位)にてLと結合していることが好ましい。

#### 【0045】

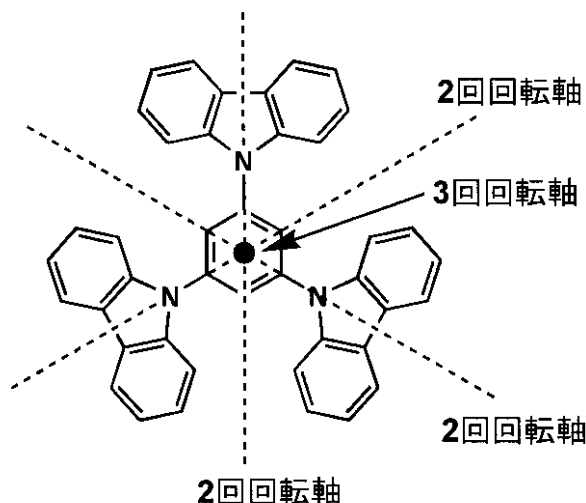
本発明に係る一般式1で表される化合物は、芳香族環残基に3~6個のカルバゾール誘導体残基が、直接にまたは連結基を介して結合した構造を有しているが、1つの芳香族環残基に結合したカルバゾール誘導体残基の個数をnとした場合に、分子全体としてはn回回転軸をもたないことが特徴である。例えば下記の構造式1に示した化合物の場合、芳香族環骨格としてのベンゼン環に3つのカルバゾール残基が結合しているが、この分子はベンゼン環骨格の形成する平面に垂直な、3回回転軸をもっている。したがってn個のカルバゾール誘導体残基をもつ分子がn回回転軸を有することになり、構造式1の化合物は本発明の範疇からは外れる。これに対して構造式2の化合物では、同じカルバゾール残

基3つが芳香族環残基に結合した構造の分子ながら、該カルバゾール残基はピリダジン環に結合しているため、ピリダジンの2位炭素原子と4位炭素原子を結ぶ方向に2回回転軸を残すものの、3回回転軸は消失している。さらに構造式3のごとく、ピラジン環に同じカルバゾール残基3つが結合した分子を考えると、この場合には構造式2の分子がもっていた2回回転軸もなくなって、対称性をもたない分子となる。なお簡単のために比較的低分子量の化合物を用いて説明したが、分子内に一般式1の構造を複数有している分子、たとえば芳香族環残基に結合したカルバゾール誘導体残基が、さらに一般式2で表されるような置換基を有している場合においても、対称性については同様に考えることが可能であり、一般式1においてAで表される芳香族環残基のいずれかについて、結合したカルバゾール誘導体残基の個数と同じ数の回転対称性を有している場合には、その化合物は本発明の範疇を外れるものである。参考に構造式4にはそうした化合物即ち3回回転軸を有する化合物の例を、構造式5には、分子内に一般式Aで表すことのできる部分構造を複数有する本発明に係る化合物の例を示した。

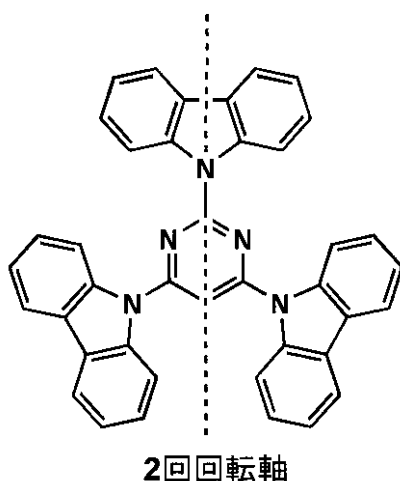
【0046】

【化3】

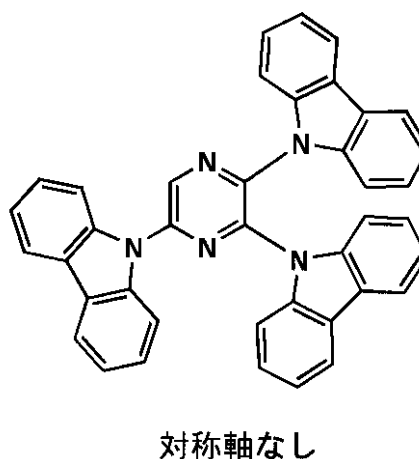
構造式1 (特開2002-100476にて開示の化合物)



構造式2 (本発明に係る化合物)



構造式3 (本発明に係る化合物)



10

20

30

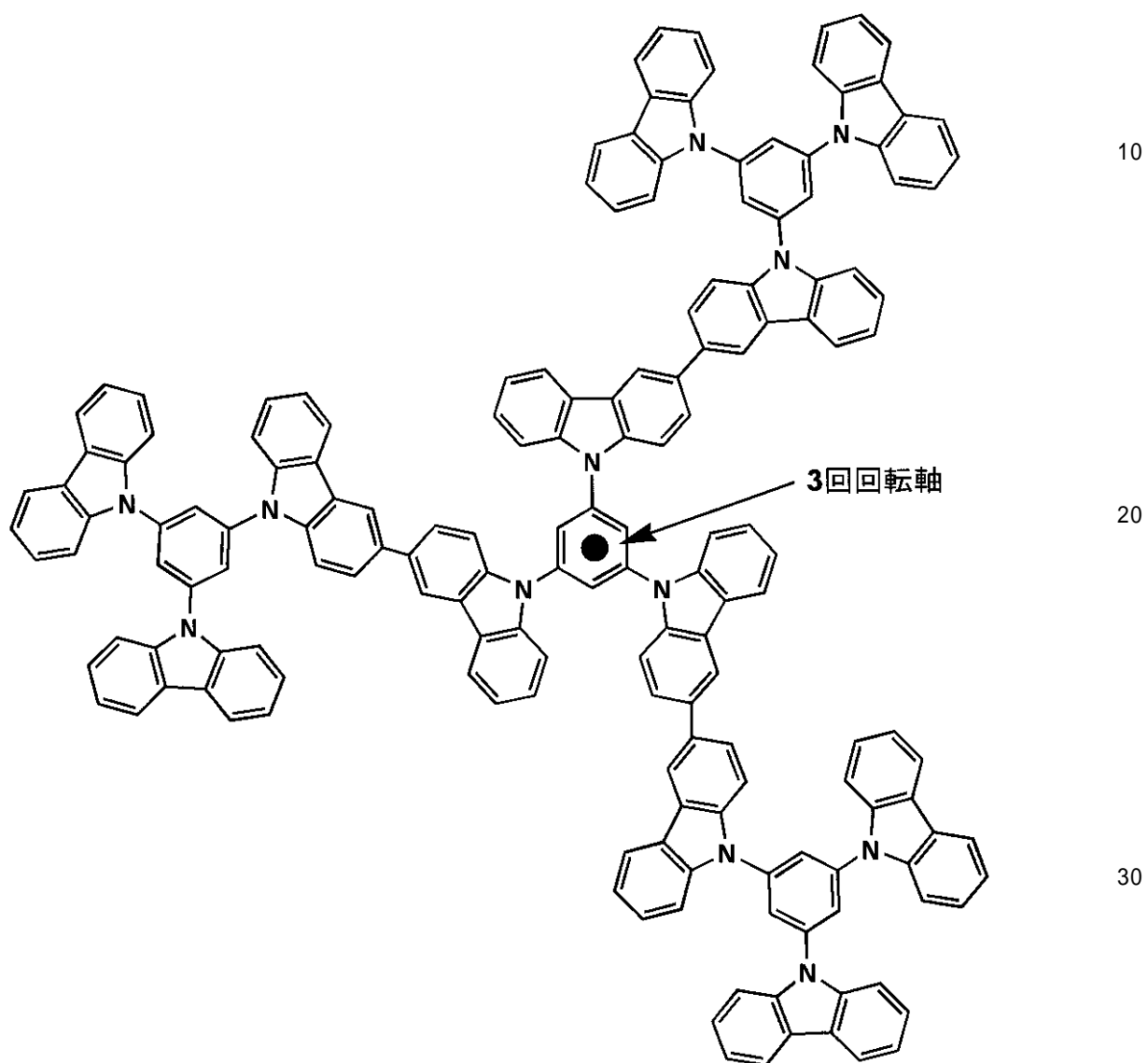
40

50

【 0 0 4 7 】

【 化 4 】

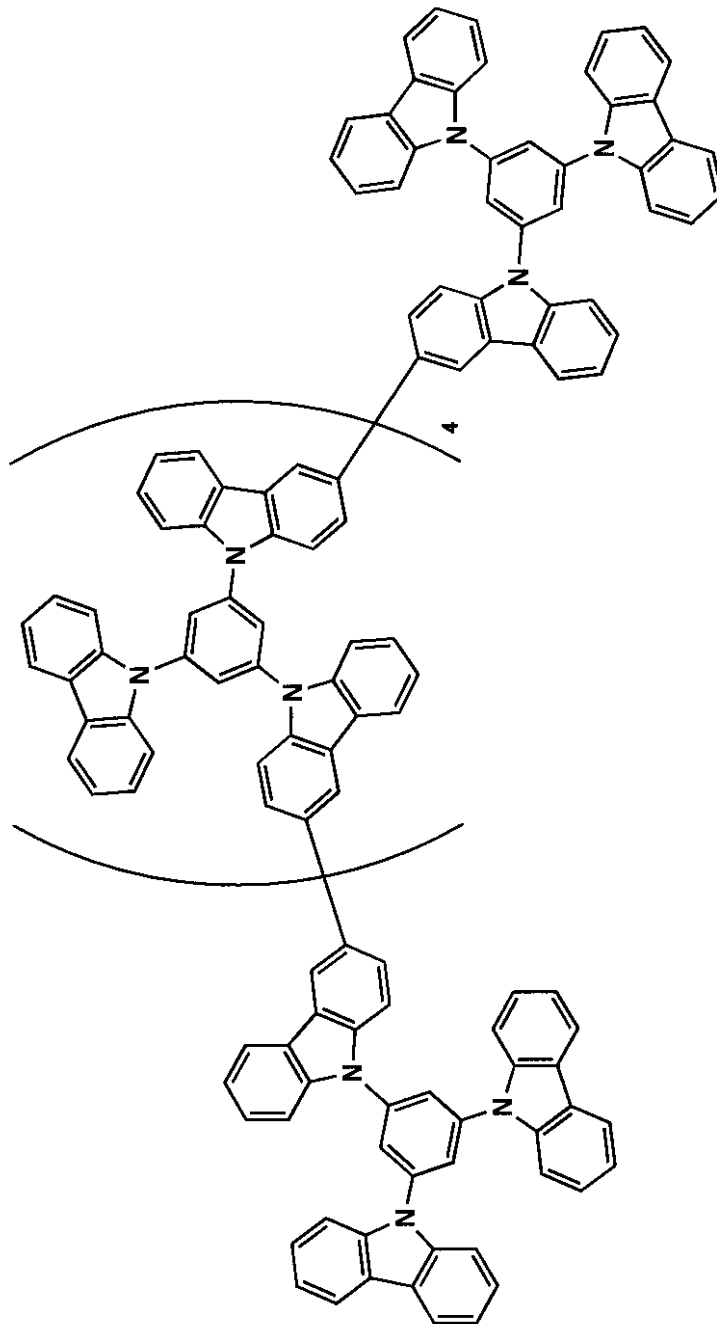
構造式4 (一般式2の構造を複数有し、かつ回転軸をもつ分子)



【 0 0 4 8 】

【 化 5 】

構造式5 (一般式2の構造を複数有するが回転軸をもたず対称性のない分子、本発明の範疇に属する)



10

20

30

## 【0049】

40

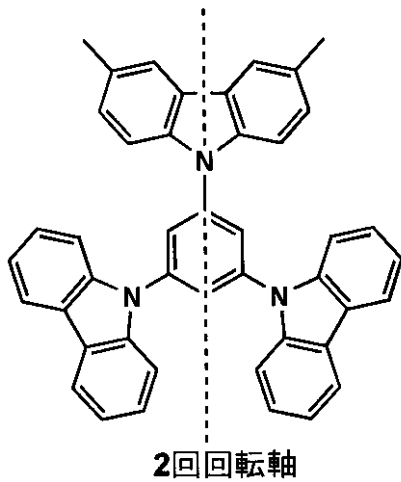
また、本発明においては一般式1のZで表されるn個の構造が互いに異なる化合物も好ましく用いられる。例えば前記構造式1～3においては一般式1における芳香族環残基の骨格構造Aが異なりZで表される部分構造については同じカルバゾリル基であったが、構造式6のごとく部分構造Zのうちのいくつかが異なる化合物であれば、芳香族環残基の骨格構造Aがベンゼン環のときn個の部分構造Zを有する化合物がn回回転軸をもたないという本発明の範疇に属するものである。一般式1においてZで表される部分構造が異なる場合、構造式6に示した化合物のごとく一般式2においてC<sub>z</sub>で表されるカルバゾール誘導体残基の構造が異なってもよいし、構造式7に示した化合物のごとくLで表される連結基部分の構造が異なってもよく、構造式8におけるように一般式2におけるC<sub>z</sub>とLの両方が異なってもよい。

50

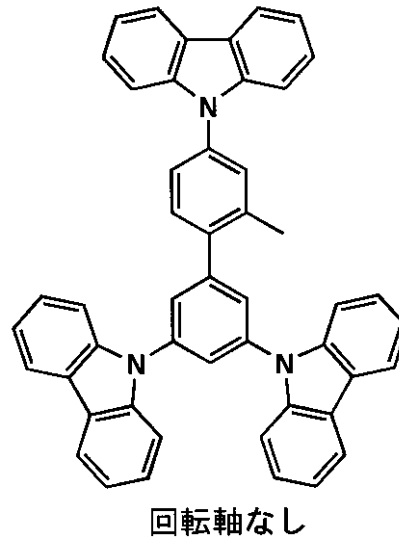
【 0 0 5 0 】

【 化 6 】

構造式6(本発明に係る化合物)



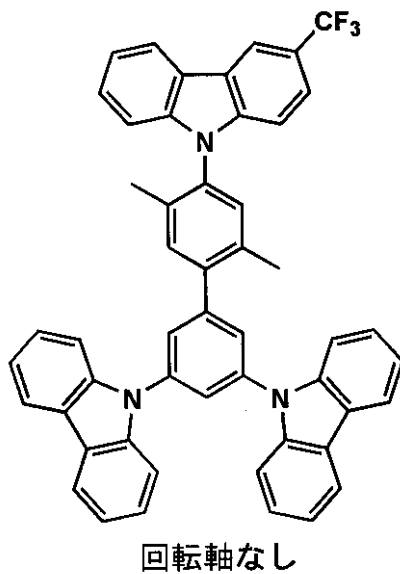
構造式7(本発明に係る化合物)



10

20

構造式8(本発明に係る化合物)



30

【 0 0 5 1 】

本発明に係る化合物は、後述する有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子の正孔輸送層、電子輸送層、発光層のいずれに用いることも可能であるが、好ましくは電子輸送層ないし発光層、とくに好ましくは発光層において燐光発光性化合物へエネルギーを移動させて自身は発光することのない、当業に従事する技術者に「ホスト化合物」として知られる材料として用いた場合、量子効率と発光輝度に優れ、とくに耐久性について高い性能を示す有機EL素子を作製することができる。本発明に係る化合物が公知の材料に対して優れた特性を示すことができる理由ないし動作機構についてはつまびらかでないが、対称性を有していないという分子構造上の特徴が、連続動作時や保存時において、材料薄膜中で化合物の一部が結晶化するために発光機構の正常な動作を妨げるという、好ましくない現象を防止しているためではないかと推測される。つまり3つのカルバゾール誘導体残基と3

40

50

回回転軸をもつ構造式 1 の化合物は、その対称性のために連続動作時や保存時において非晶質状態から結晶状態に移行しやすく、一方構造式 2 の化合物ではもともとプロペラ型の対称性が高い配座をとらないために、容易には結晶化することがなく、そのため長期間にわたり非晶質の材料薄膜として維持され、これにより耐久性の高い有機 EL 素子の作製に好適なのではないかと考えられる。

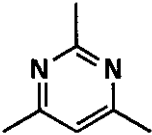
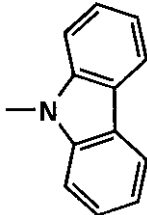
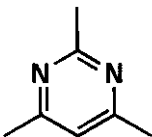
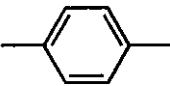
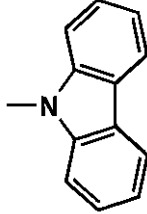
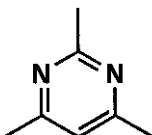
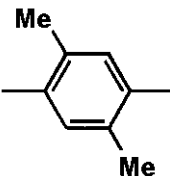
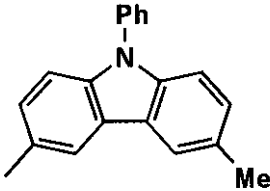
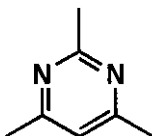
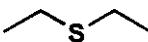
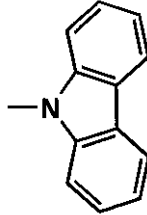
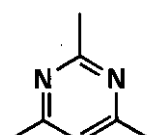
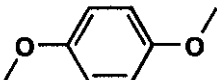
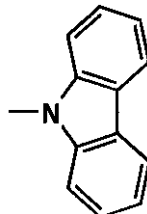
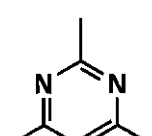
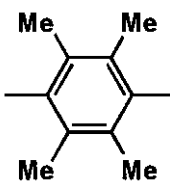
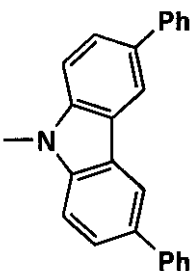
【 0 0 5 2 】

以下に本発明に係る化合物また参考化合物の具体例を示すが、発明の趣旨を超えないかぎりにおいて、本発明の態様がこれら化合物例によって限定されるものではない。以下において、化合物 No. 1 ~ 2 6、No. 3 3 ~ 3 9、No. 4 1 ~ 4 3 は参考化合物であり、No. 2 7 ~ 3 2、No. 4 0、No. 4 4 ~ 4 6 は本発明の化合物である。

10

【 0 0 5 3 】

【化 7】

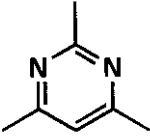
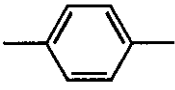
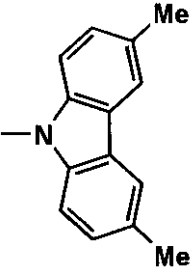
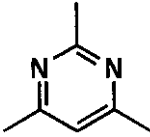
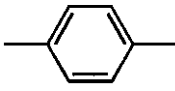
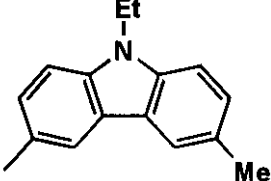
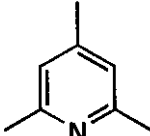
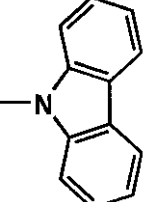
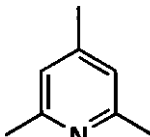
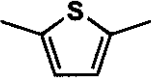
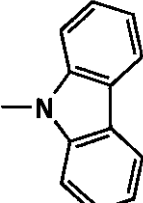
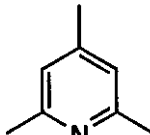
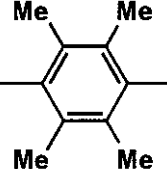
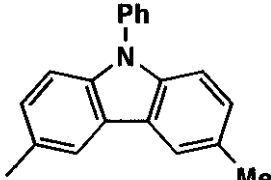
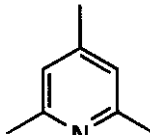
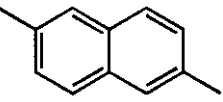
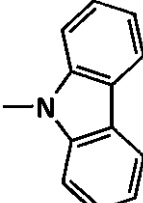
No.	A	Z		n	
		—L—	—Cz—		
1		— *		3	10
2				3	
3				3	20
4				3	
5				3	30
6				3	

\* — はLが結合手である場合を表す

【 0 0 5 4 】

【 化 8 】



No.	A	Z		n
		—L—	—Cz—	
7				3
8				3
9		—		3
10				3
11				3
12				3

【 0 0 5 5 】

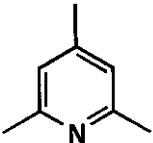

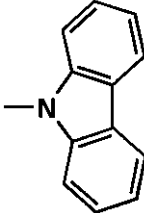
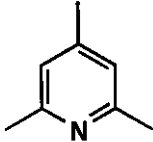
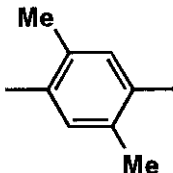
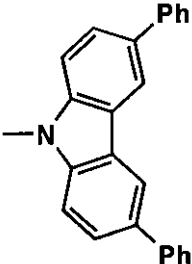
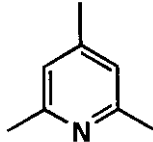
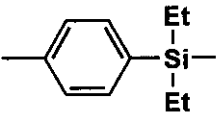
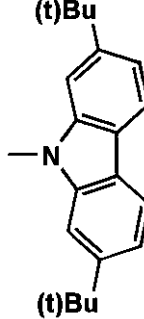
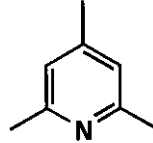
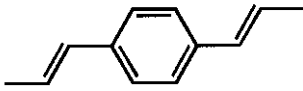
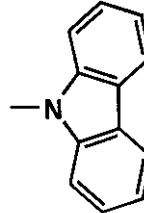
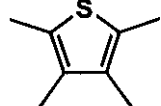
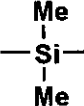
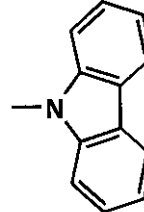
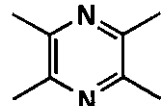
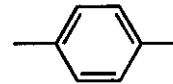
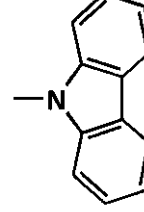
【 化 9 】

10

20

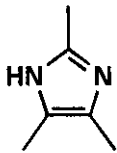
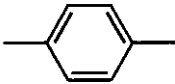
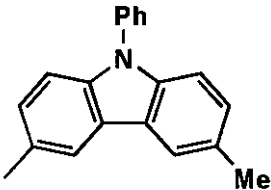
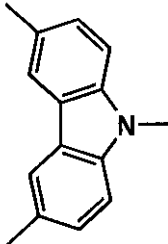
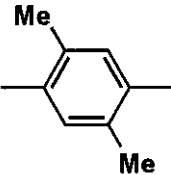
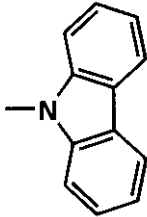
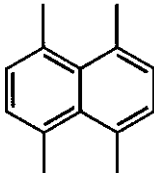
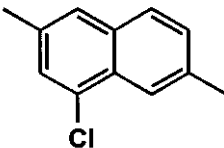
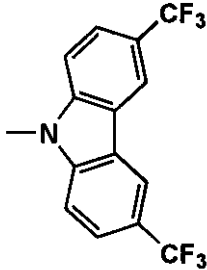
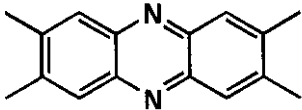

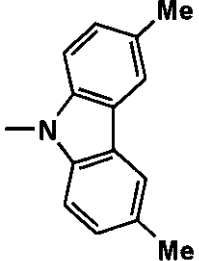
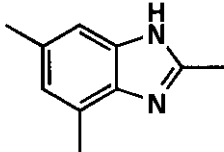
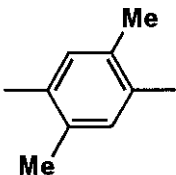
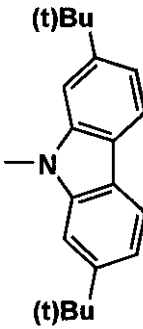
30

40

No.	A	Z		n	
		—L—	—Cz—		
13				3	10
14				3	
15				3	20
16				3	30
17				4	
18				4	40

【 0 0 5 6 】

【 化 1 0 】

No.	A	Z		n
		—L—	—Cz—	
19				3
20				3
21				4
22				3
23				3

10

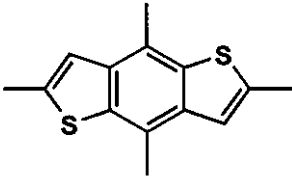
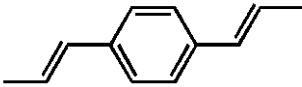
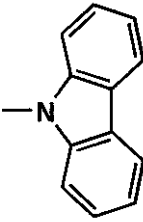
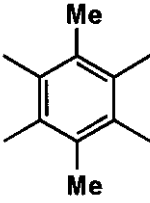
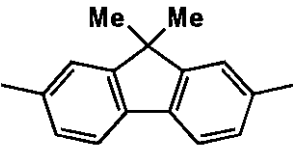
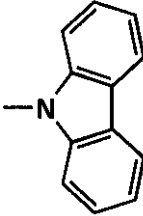
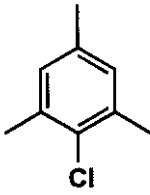
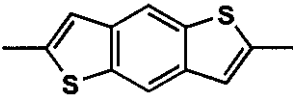
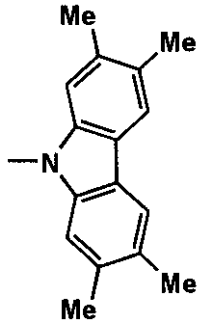
20

30

40

【 0 0 5 7 】

【 化 1 1 】

No.	A	Z		n
		—L—	—Cz—	
24				4
25				4
26				3

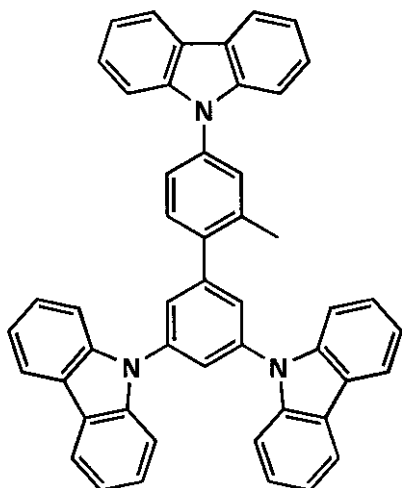
10

20

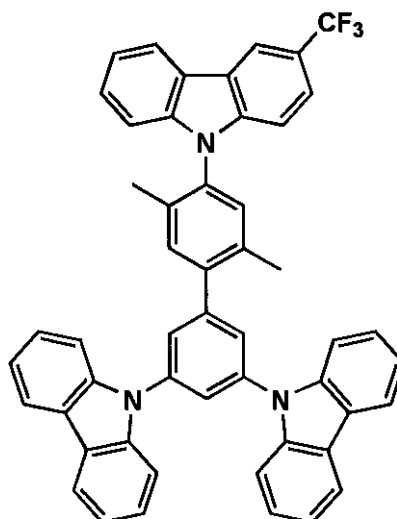
【 0 0 5 8 】

【 化 1 2 】

27

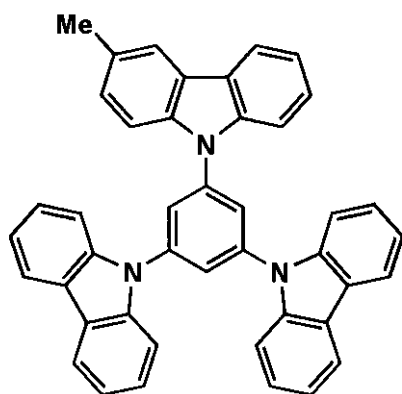


28

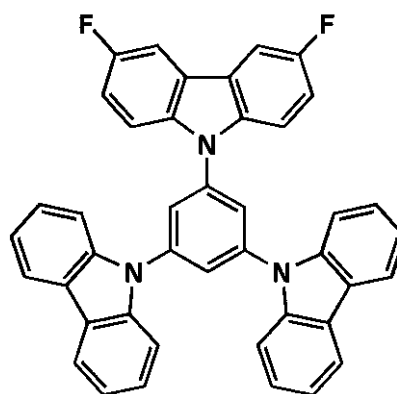


10

29

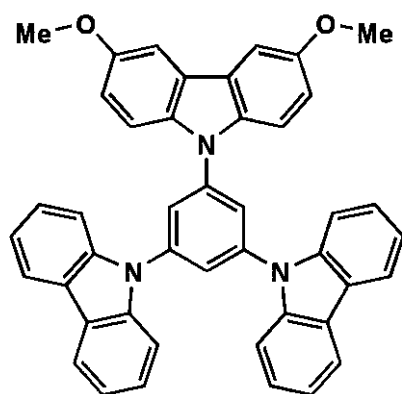


30

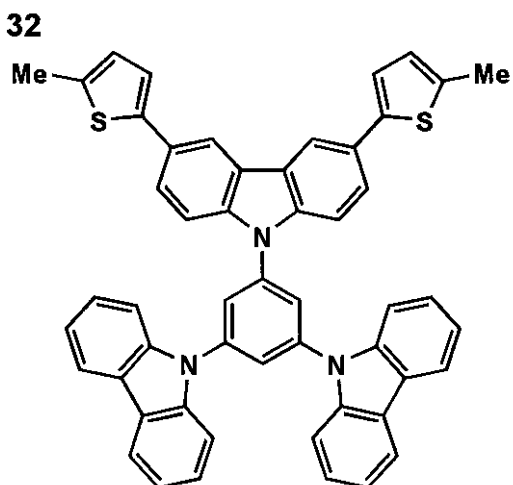


20

31



32



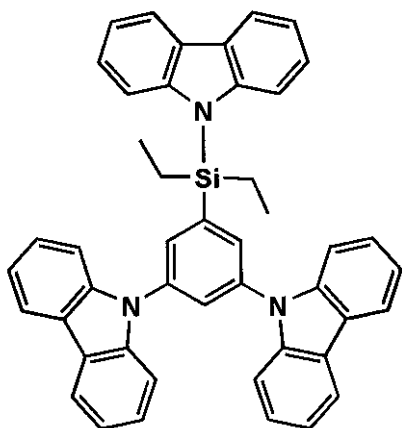
30

40

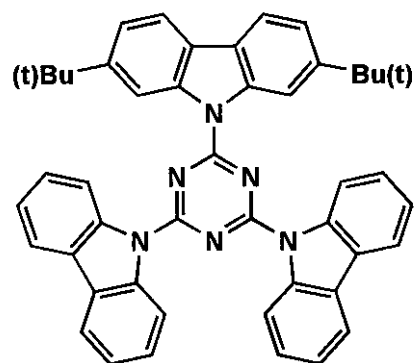
【 0 0 5 9 】

【 化 1 3 】

33

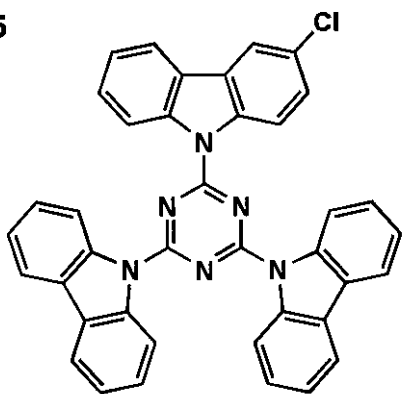


34

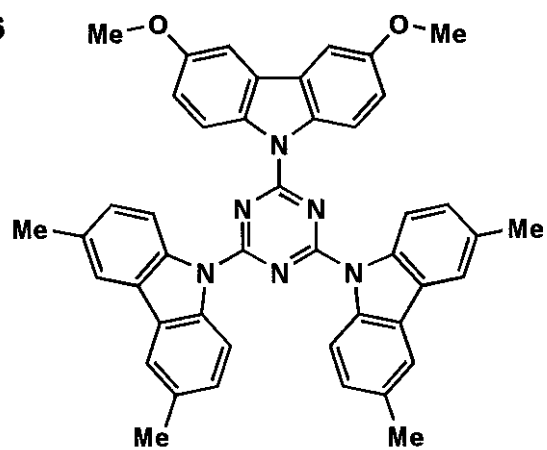


10

35

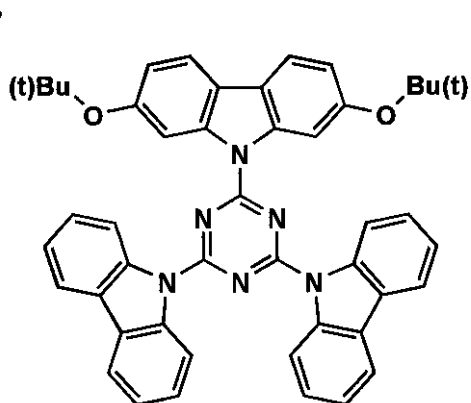


36

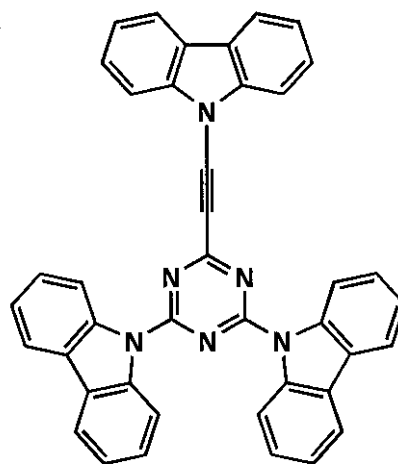


20

37



38

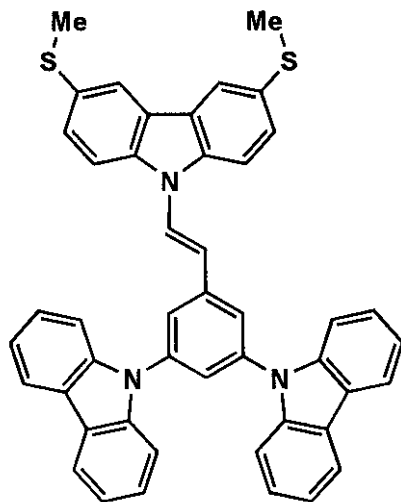


30

【 0 0 6 0 】  
【 化 1 4 】

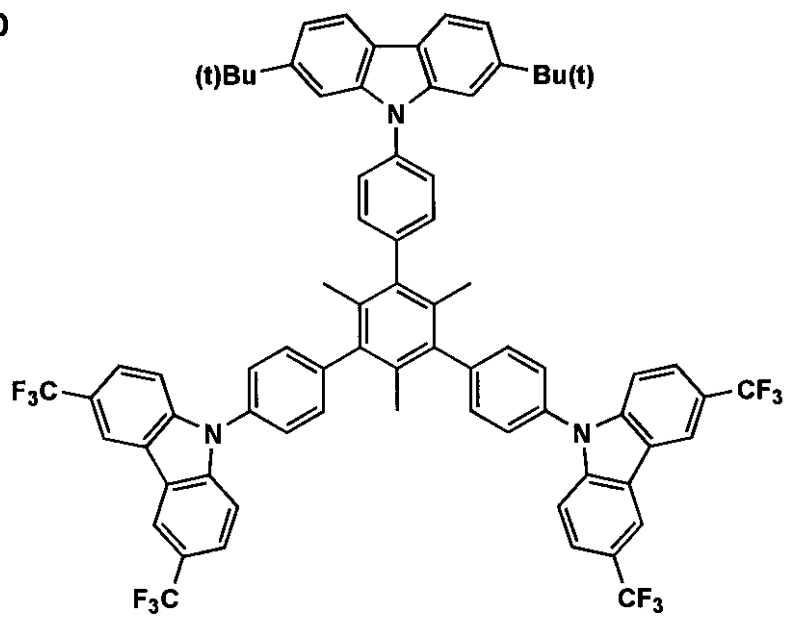
40

39



10

40



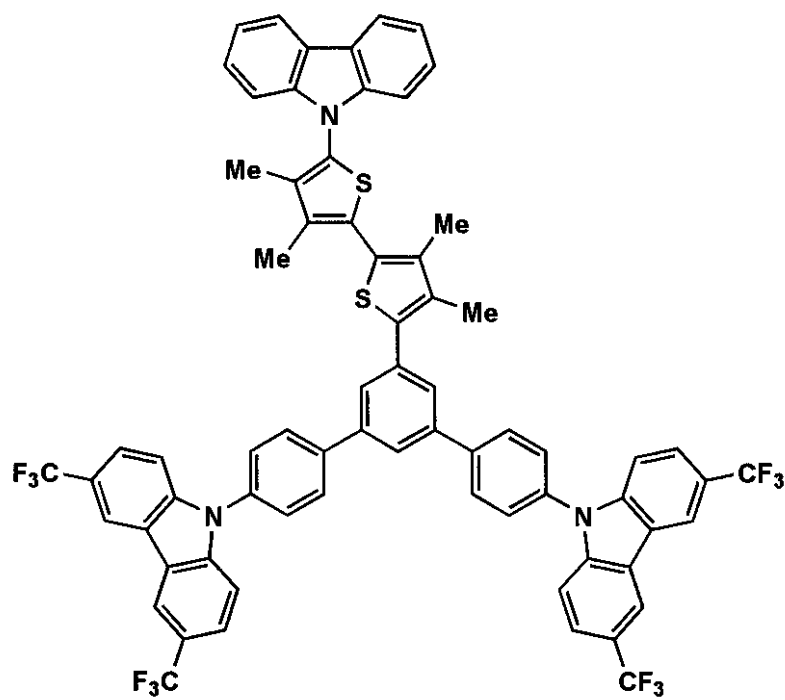
20

30

【 0 0 6 1 】

【 化 1 5 】

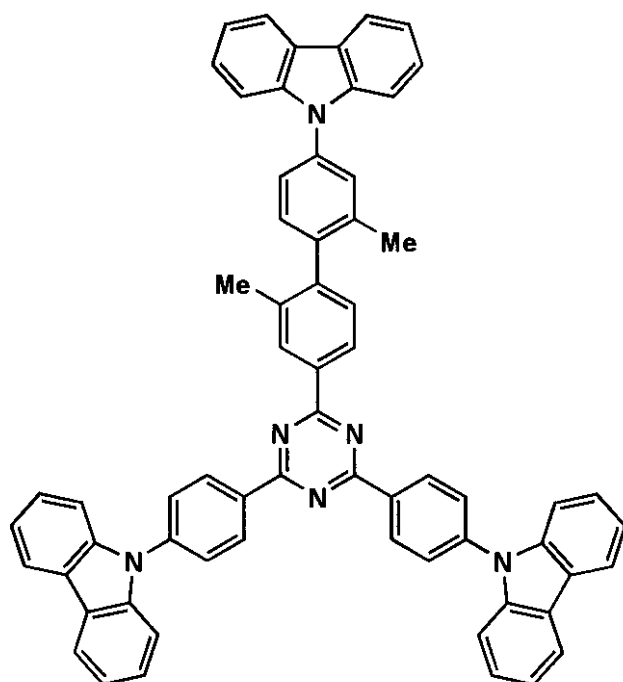
41



10

20

42



30

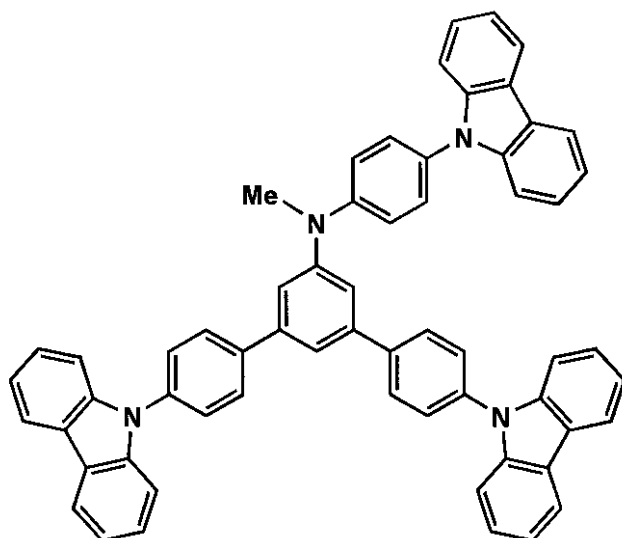
40

【 0 0 6 2 】

【 化 1 6 】

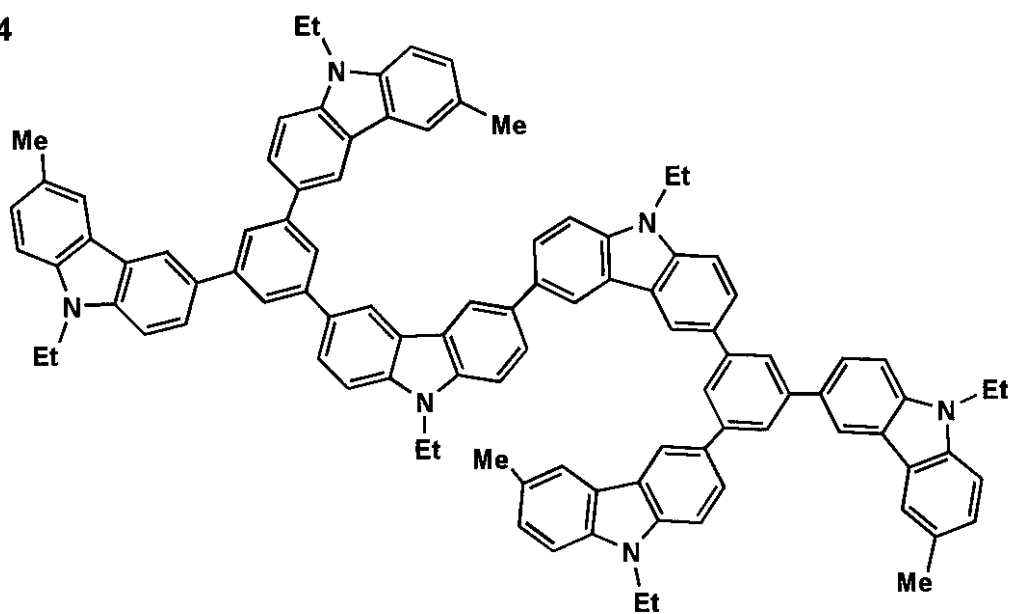


43



10

44



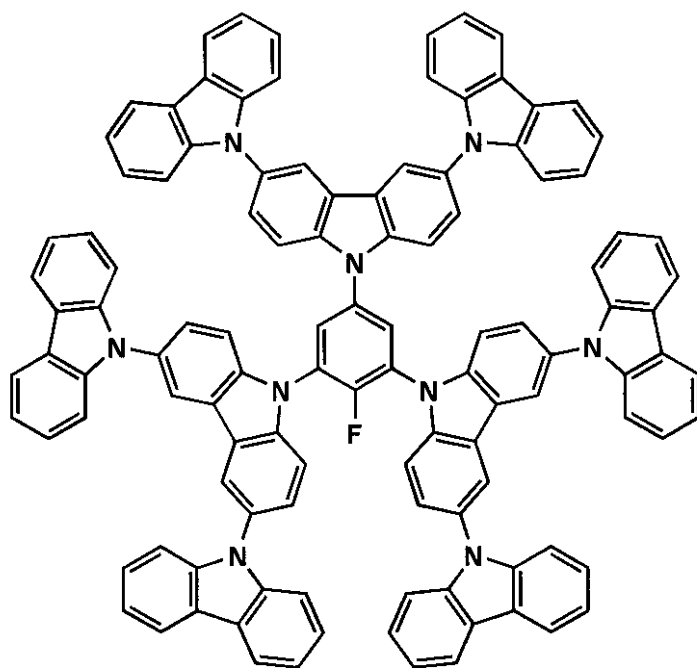
20

30

【 0 0 6 3 】

【 化 1 7 】

45

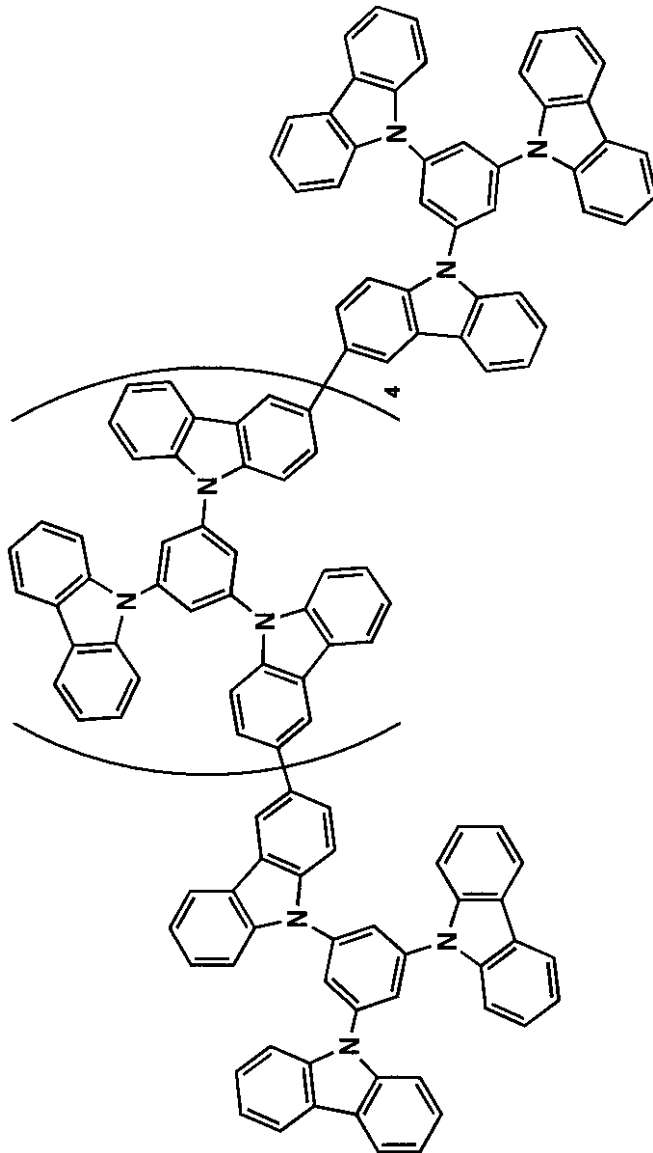


10

20

【 0 0 6 4 】

【 化 1 8 】



10

20

30

46

## 【0065】

又、本発明の化合物の分子量は600～2000であることが好ましい。分子量が600～2000であるとT<sub>g</sub>（ガラス転移温度）が上昇し、熱安定性が向上し、素子寿命が改善される。より好ましい分子量は800～2000である。

## 【0066】

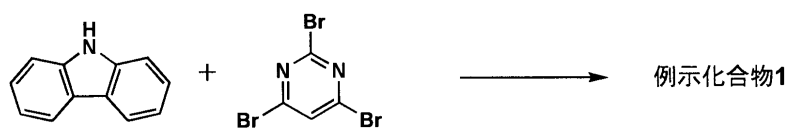
本発明に係る化合物はTetrahedron Lett., 39(1998), 2367-2370ページ、日本国特許3161360号、Angew. Chem. Int. Ed., 37(1998), 2046-2067ページ、Tetrahedron Lett., 41(2000), 481-484ページ、Synth. Commun., 11(7)(1981), 513-519ページ、およびChem. Rev., 2002, 102, 1359-1469ページ等に記載の合成反応等、当業に従事する技術者には周知の合成方法によって製造することができる。以下に、例示した化合物の幾つかについて典型的な合成経路を示す。

40

## 【0067】

## 【化19】

## 参考合成例1 (例示化合物1の合成)

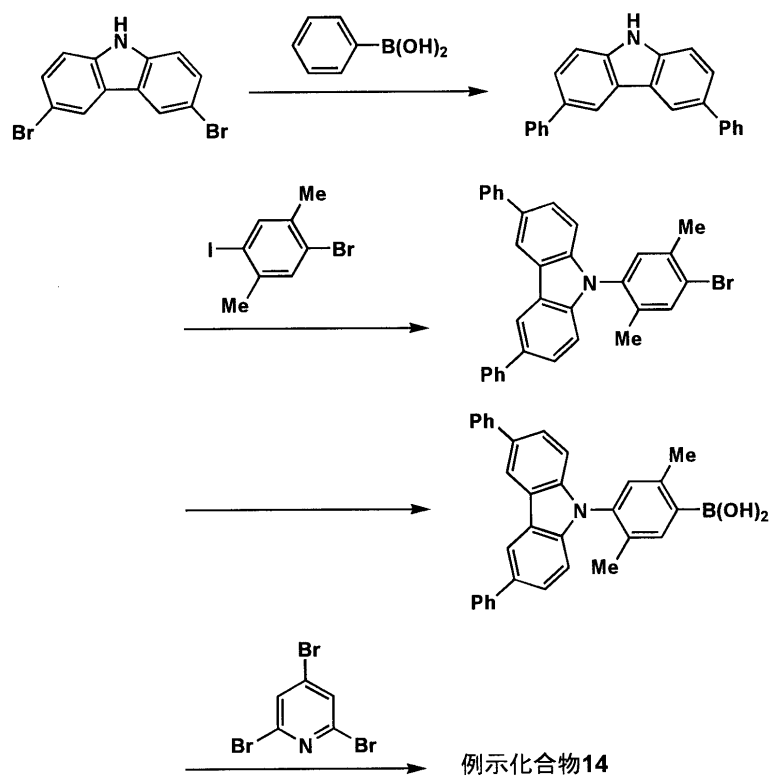


【 0 0 6 8 】

【 化 2 0 】

10

## 参考合成例2 (例示化合物14の合成)



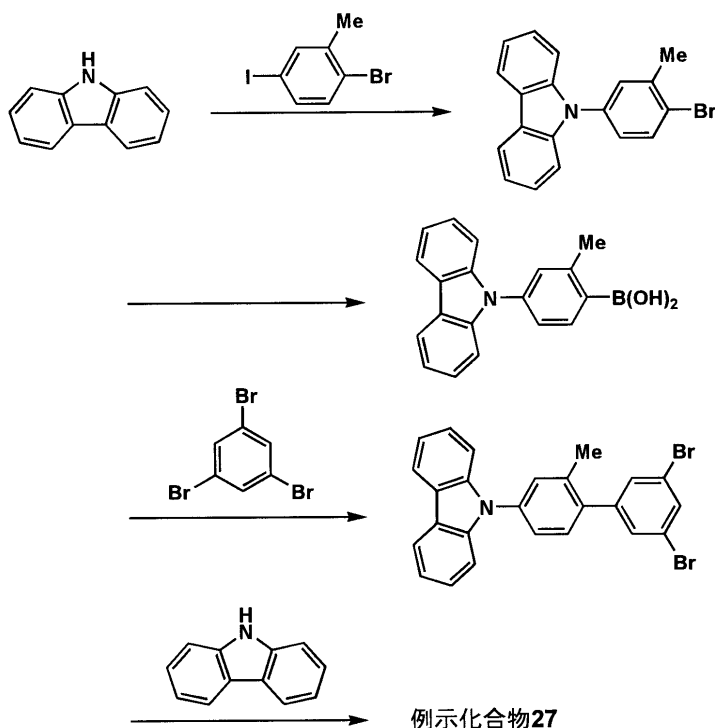
20

30

【 0 0 6 9 】

【 化 2 1 】

## 合成例1 (例示化合物27の合成)



10

20

## 【0070】

## 《有機EL素子の構成層》

本発明の有機EL素子の構成層について説明する。

## 【0071】

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。

30

(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 / 陰極バッファ層 / 陰極

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

## 《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 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。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 ~ 1000 nm、好ましくは10 ~ 200 nmの範囲で選ばれる。

40

## 【0072】

50

## 《陰極》

一方、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。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 / 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm ~ 5 μm、好ましくは50 nm ~ 200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

10

## 【0073】

また、陰極に上記金属を1 ~ 20 nm作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製する事ができる。

20

## 【0074】

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、正孔輸送層、電子輸送層等について説明する。

## 【0075】

《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、上記のごとく陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び、陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

## 【0076】

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

30

## 【0077】

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

40

## 【0078】

陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6 - 325871号公報、同9 - 17574号公報、同10 - 74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1 nm ~ 5 μmの範囲が好ましい。

## 【0079】

《阻止層》：正孔阻止層、電子阻止層

50

阻止層は、上記のごとく、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 1 1 - 2 0 4 2 5 8 号公報、同 1 1 - 2 0 4 3 5 9 号公報、及び「有機 E L 素子とその工業化最前線（1998 年 1 1 月 3 0 日エヌ・ティー・エス社発行）」の 2 3 7 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。

【0080】

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層であり、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。

【0081】

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層であり、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。

10

【0082】

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

【0083】

本発明の有機 E L 素子においては、発光層のホスト、発光層に隣接する正孔輸送層、発光層に隣接する電子輸送層すべての材料の励起 3 重項エネルギーが燐光ドーパントの励起 3 重項エネルギーよりも大きいことが好ましい。特に発光層のホスト、発光層に隣接する正孔輸送層、発光層に隣接する電子輸送層の燐光スペクトルにおける 0 - 0 バンドの波長が 4 5 0 n m 以下であることが好ましい。

20

【0084】

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子およ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良い。

【0085】

発光層に使用される材料（以下、発光材料という）は、蛍光または燐光を発する有機化合物または錯体であることが好ましく、有機 E L 素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。このような発光材料は、主に有機化合物であり、所望の色調により、例えば、Macromol. Synth., 125 巻, 17 ~ 25 頁に記載の化合物等を用いることができる。

30

【0086】

発光材料は、発光性能の他に、正孔輸送機能や電子輸送機能を併せもっていても良く、正孔輸送材料や電子輸送材料の殆どが、発光材料としても使用できる。発光材料は、p - ポリフェニレンビニレンやポリフルオレンのような高分子材料でも良く、さらに前記発光材料を高分子鎖に導入した、または前記発光材料を高分子の主鎖とした高分子材料を使用しても良い。

【0087】

40

この発光層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は 5 n m ~ 5 μ m、好ましくは 5 n m ~ 2 0 0 n m の範囲で選ばれる。この発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。本発明の有機 E L 素子の好ましい態様は、発光層が二種以上の材料からなり、その内の一種が本発明の化合物であるときである。

【0088】

また、この発光層は、特開昭 5 7 - 5 1 7 8 1 号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法な

50

どにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については、特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5 nm ~ 5 μmの範囲、好ましくは5 ~ 200 nmの範囲である。

#### 【0089】

##### 《ホスト化合物》

「ホスト化合物（単にホストともいう）」とは、2種以上の化合物で構成される発光層中にて混合比（質量）の最も多い化合物のことを意味し、それ以外の化合物については「ドーパント化合物（単に、ドーパントともいう）」という。例えば、発光層を化合物A、化合物Bという2種で構成し、その混合比がA : B = 10 : 90であれば化合物Aがドーパント化合物であり、化合物Bがホスト化合物である。更に、発光層を化合物A、化合物B、化合物Cの3種から構成し、その混合比がA : B : C = 5 : 10 : 85であれば、化合物A、化合物Bがドーパント化合物であり、化合物Cがホスト化合物である。

10

#### 【0090】

発光層のホスト化合物は、有機化合物または錯体であることが好ましく、本発明においては、ホスト化合物の励起3重項エネルギーが燐光ドーパントの励起3重項エネルギーよりも大きいことが好ましい。更にホスト化合物の燐光スペクトルにおける0-0バンドの波長が450 nm以下であることが好ましい。これにより可視光、特にBGR発光が可能となる。

#### 【0091】

つまりホスト化合物の励起3重項エネルギーが燐光ドーパントの励起3重項エネルギーよりも大きくすることにより、ホスト化合物からドーパントへのエネルギー移動型のドーパント発光が可能である。またホスト化合物の燐光スペクトルにおける0-0バンドの波長が450 nm以下である化合物は非常にワイドエネルギーギャップ（イオン化ポテンシャル - 電子親和力、HOMO - LUMO）であるので、キャリアトラップ型にも有利に働く。

20

#### 【0092】

このようなホスト化合物としては、有機EL素子に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができ、また後述の正孔輸送材料や電子輸送材料の殆どが発光層ホスト化合物としても使用できる。

#### 【0093】

ポリビニルカルバゾールやポリフルオレンのような高分子材料でもよく、さらに前記ホスト化合物を高分子鎖に導入した、または前記ホスト化合物を高分子の主鎖とした高分子材料を使用してもよい。

30

#### 【0094】

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、なおかつ高T<sub>g</sub>（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

#### 【0095】

##### 《ドーパント》

次にドーパントについて述べる。

#### 【0096】

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、このエネルギーをドーパントに移動させることでドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはドーパントがキャリアトラップとなり、ドーパント化合物上でキャリアの再結合が起こり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、ドーパント化合物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。

40

#### 【0097】

本発明における「燐光ドーパント」「燐光性化合物」とは励起三重項からの発光が観測される化合物であり、燐光量子収率が、25において0.001以上の化合物である。燐

50



光量子収率は好ましくは 0.01 以上、更に好ましくは 0.1 以上である。

【0098】

上記燐光量子収率は、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。溶液中での燐光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に用いられる燐光ドーパントは、任意の溶媒の何れかにおいて上記燐光量子収率が達成されれば良い。

【0099】

本発明で用いられる燐光ドーパントとしては、好ましくは元素の周期律表で8族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくは、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。

10

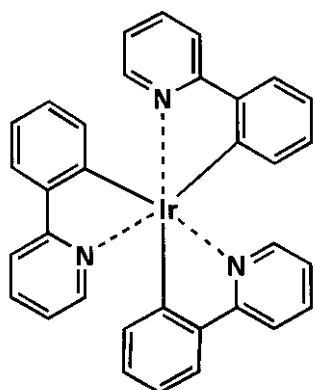
【0100】

以下に、本発明で用いられる燐光性化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、例えば、Inorg. Chem. 40巻、1704~1711に記載の方法等により合成できる。

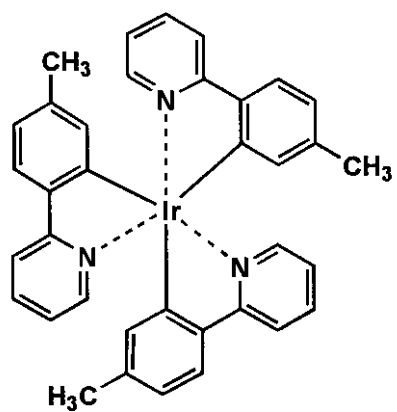
【0101】

【化22】

Ir-1

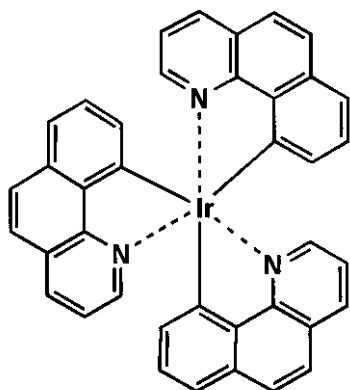


Ir-2

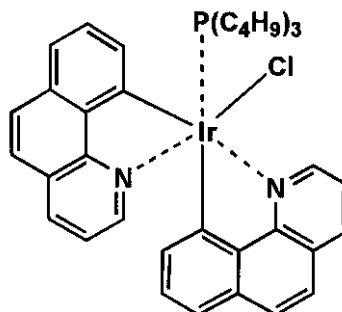


10

Ir-3

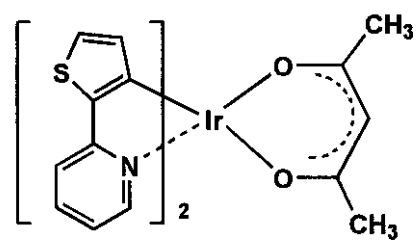


Ir-4

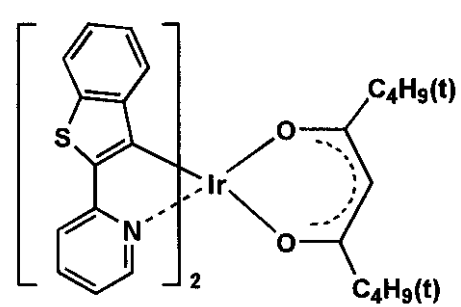


20

Ir-5



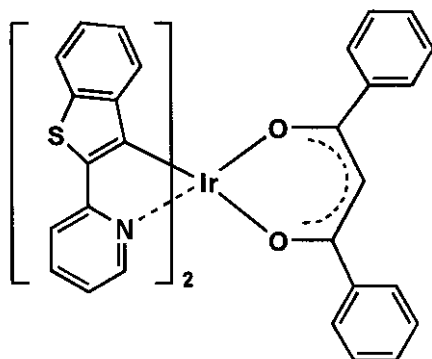
Ir-6



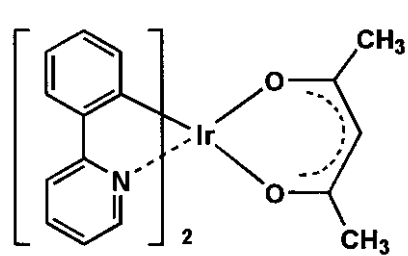
30

40

Ir-7

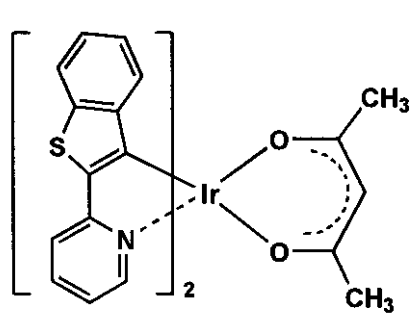


Ir-8

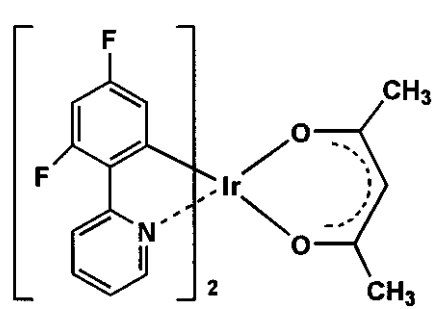


10

Ir-9

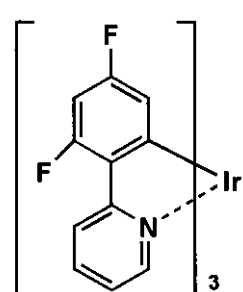


Ir-10

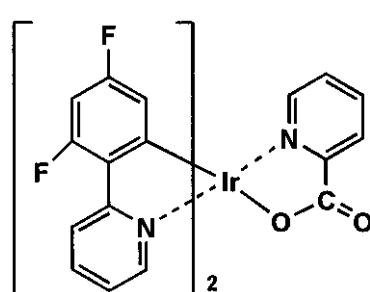


20

Ir-11

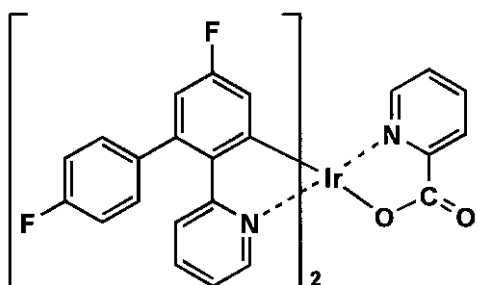


Ir-12



30

Ir-13

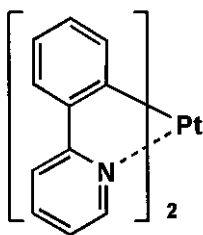


40

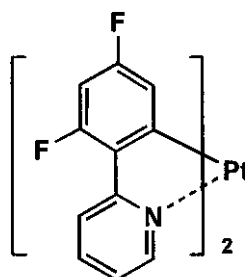
【 0 1 0 3 】

【 化 2 4 】

Pt-1



Pt-2

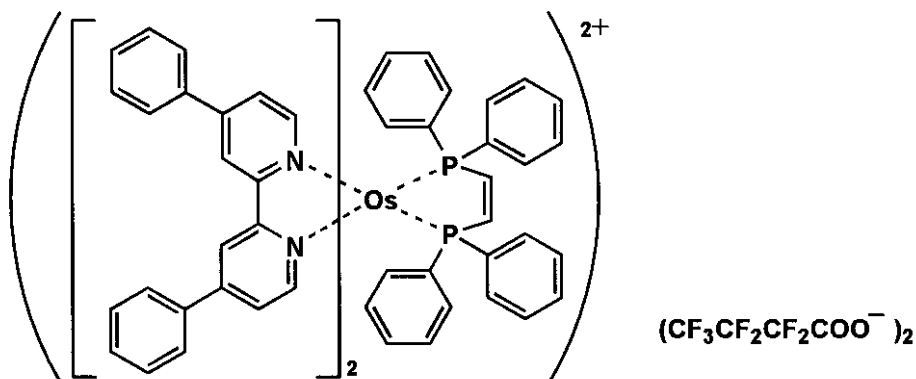


10

Pt-3

2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-  
21H,23H-porphine platinum (II)

A-1



20

## 【0104】

用いられる燐光性化合物の燐光発光極大波長としては特に制限されるものではなく、原理的には、中心金属、配位子、配位子の置換基等を選択することで、得られる発光波長を変化させることができる。また、ホスト化合物および燐光ドーパントを複数種用いても良い。ホスト化合物を複数種もちいることで、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、燐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。燐光ドーパントの種類、ドーパ量を調整することで白色発光が可能であり、照明、バックライトへの応用もできる。

30

## 【0105】

また、別の形態では、ホスト化合物と燐光性化合物の他に、燐光性化合物からの発光の極大波長よりも長波な領域に、蛍光極大波長を有する蛍光性化合物を少なくとも1種含有する場合もある。この場合、ホスト化合物と燐光性化合物から蛍光性化合物へのエネルギー移動で、有機EL素子としての電界発光は蛍光性化合物からの発光により得られる。蛍光性化合物として好ましいのは、溶液状態で蛍光量子収率が高いものである。ここで、蛍光量子収率は10%以上、特に30%以上が好ましい。具体的な蛍光性化合物は、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等が挙げられる。蛍光量子収率は、前記第4版実験化学講座7の分光IIの362頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定することが出来る。

40

## 【0106】

50

本明細書において、発光色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)で測定した結果をCIE色度座標にあてはめたときの色で決定される。

#### 【0107】

この発光層は、燐光ドーパントとホスト化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法、等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。発光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。

#### 【0108】

##### 《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材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

#### 【0109】

正孔輸送材料としては、特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

#### 【0110】

正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、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、アリアルアミン誘導体、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。

#### 【0111】

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、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

#### 【0112】

芳香族第三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。

#### 【0113】

10

20

30

40

50

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

#### 【0114】

また、本発明においては発光層に隣接する正孔輸送層の正孔輸送材料の励起3重項エネルギーが燐光ドーパントの励起3重項エネルギーよりも大きいことが好ましい。更に発光層に隣接する正孔輸送層の正孔輸送材料の燐光スペクトルにおける0-0バンドの波長が450nm以下であることが好ましい。すなわち、正孔輸送材料は、正孔輸送能を有しつつかつ、燐光ドーパントからの発光の失活を防ぎ、なおかつ高Tgである化合物が好ましい。

10

#### 【0115】

正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法、等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、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、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

#### 【0116】

##### 《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。電子輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

20

#### 【0117】

電子輸送層は、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る。

#### 【0118】

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、下記の材料が知られている。

#### 【0119】

電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、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などが挙げられる。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。

30

#### 【0120】

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

#### 【0121】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5,7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5,7-ジプロモ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（Znq）など、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。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基など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など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。

40

50

## 【0122】

また、本発明においては発光層に隣接する電子輸送層の電子輸送材料の励起3重項エネルギーが燐光ドーパントの励起3重項エネルギーよりも大きいことが好ましい。更に発光層に隣接する電子輸送層の電子輸送材料の燐光スペクトルにおける0-0バンドの波長が450nm以下であることが好ましい。

## 【0123】

電子輸送層は、上記電子輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法、等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。電子輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

10

## 【0124】

《基体（基板、基材、支持体等ともいう）》

本発明の有機EL素子に係る基体としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては例えばガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は、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。

## 【0125】

樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。樹脂フィルムの表面には、無機物もしくは有機物の皮膜またはその両者のハイブリッド皮膜が形成されていてもよい。

20

## 【0126】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光の室温における外部取り出し効率は1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。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。

30

## 【0127】

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光のmaxは480nm以下が好ましい。

## 【0128】

《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 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

## 【0129】

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、1μm以下、好ましくは10~200nm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、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。

40

## 【0130】

この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、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、真空蒸着法、スピンコート法、インクジェット法を含む印刷法が特に好ましい。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、一般にボート加

50

熱温度  $50 \sim 450$ 、真空度  $10^{-6} \text{ Pa} \sim 10^{-2} \text{ Pa}$ 、蒸着速度  $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、基板温度  $-50 \sim 300$ 、膜厚  $0.1 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $5 \sim 200 \text{ nm}$  の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0131】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $50 \sim 200 \text{ nm}$  の範囲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、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かまわない。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。

10

【0132】

本発明の多色表示装置は、発光層形成時のみマスクを設け、他層は共通であるのでマスク等のパターンニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

【0133】

発光層のみパターンニングを行う場合、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マスクを用いたパターンニングが好ましい。

【0134】

また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。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  $2 \sim 40 \text{ V}$  程度を印加すると、発光が観測できる。また交流電圧を印加しても良い。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

20

【0135】

本発明の多色表示装置は、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。

【0136】

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

30

【0137】

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。

【0138】

また、本発明に係る有機 EL 素子に共振器構造をもたせた有機 EL 素子として用いてもよい。

40

【0139】

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

【0140】

《表示装置》

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良いし、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）として使用しても良い。動画再生用の表示装置として

50



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良い。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を3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。または、一色の発光色、例えば白色発光をカラーフィルターを用いてBGRにし、フルカラー化することも可能である。さらに、有機ELの発光色を色変換フィルターを用いて他色に変換しフルカラー化することも可能であるが、その場合、有機EL発光のmaxは480nm以下であることが好ましい。

【0141】

本発明の有機EL素子から構成される表示装置の一例を図面に基づいて以下に説明する。

【0142】

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。

【0143】

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。

【0144】

制御部Bは、表示部Aと電氣的に接続され、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。

【0145】

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。

【0146】

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。

【0147】

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

【0148】

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。

【0149】

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。

【0150】

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

【0151】

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。

【0152】

10

20

30

40

50

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。

【0153】

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。

10

【0154】

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。

【0155】

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。

20

【0156】

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。

【0157】

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。

30

【0158】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0159】

実施例 1

有機 EL 素子の作製

40

有機 EL 素子を以下のように作製した。陽極として  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 1.1\text{ mm}$  のガラス基板上に ITO (インジウムチンオキシド) を  $100\text{ nm}$  成膜した基板 (NH テクノグラス社製 NA-45) にパターンニングを行った後、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 分間行なった。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 -NPD を  $200\text{ mg}$  入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに CBP を  $200\text{ mg}$  入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにバソキプロイン (BCP) を  $200\text{ mg}$  入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに燐光性化合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  を  $100\text{ mg}$  入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ポートに  $\text{Alq}_3$  を  $200\text{ mg}$  入れ、真空蒸着装置に取付けた。

50

## 【 0 1 6 0 】

次いで、真空槽を  $4 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した後、 $\alpha$ -NPD の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$  で透明支持基板に蒸着し、膜厚  $25 \text{ nm}$  の正孔輸送層を設けた。更に、CBP と燐光性化合物 Ir(ppy)<sub>3</sub> 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  $0.2 \text{ nm/sec}$ 、 $0.012 \text{ nm/sec}$  で前記正孔輸送層上に共蒸着して膜厚  $35 \text{ nm}$  の発光層を設けた。尚、蒸着時の基板温度は室温であった。更に、BCP の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$  で前記発光層の上に蒸着して膜厚  $10 \text{ nm}$  の正孔阻止の役割も兼ねた電子輸送層を設けた。その上に、更に、Alq<sub>3</sub> の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$  で前記電子輸送層の上に蒸着して更に膜厚  $40 \text{ nm}$  の電子注入層を設けた。尚、蒸着時の基板温度は室温であった。

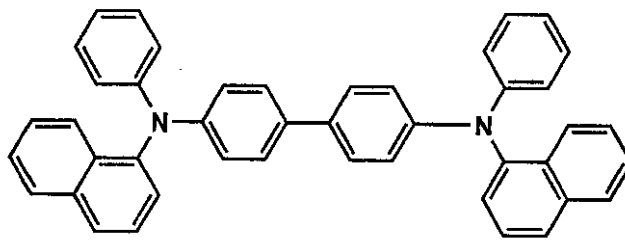
10

## 【 0 1 6 1 】

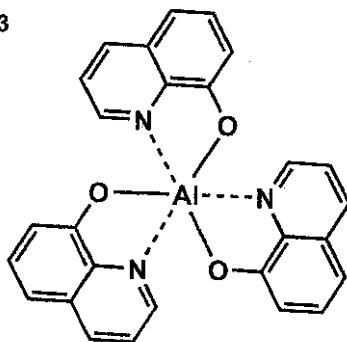
引き続きフッ化リチウム  $0.5 \text{ nm}$  及びアルミニウム  $110 \text{ nm}$  を蒸着して陰極を形成し、有機 EL 素子 OLED 1-1 を作製した。表 1 に示すその他の有機 EL 素子も、発光層に用いた化合物 CBP を表 1 に示す化合物に置き換えた以外は全く同じ方法で有機 EL 素子 OLED 1-2 ~ 1-18 を作製した。上記で使用した化合物の構造を以下に示す。

## 【 0 1 6 2 】

## 【化 2 5】

 $\alpha$ -NPD

20

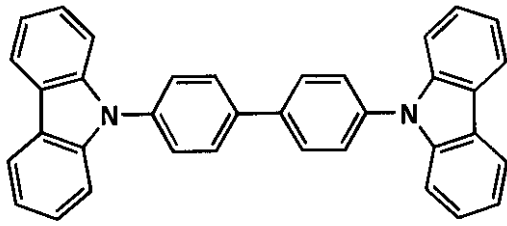
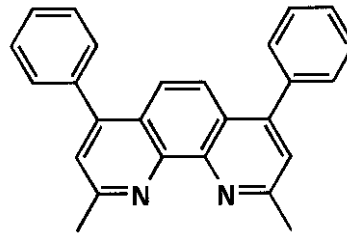
Alq<sub>3</sub>

30

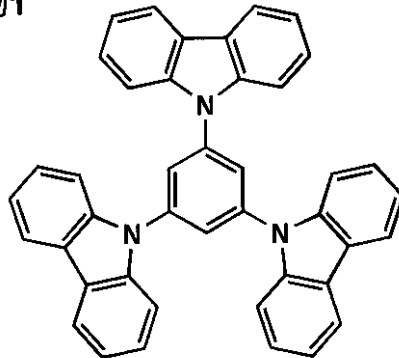
## 【 0 1 6 3 】

## 【化 2 6】

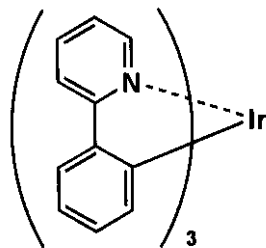
40

**CBP****BCP**

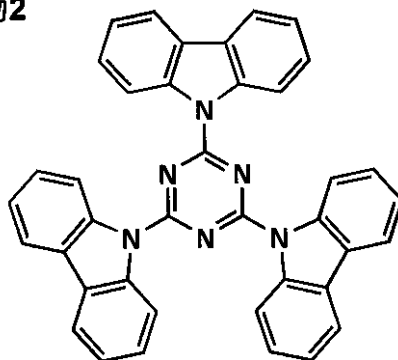
10

**比較化合物1**

20

**Ir(ppy)<sub>3</sub>**

30

**比較化合物2**

40

**【 0 1 6 4 】**

有機 E L 素子の評価

以上のようにして得られた有機 E L 素子の評価を行い、結果を表 1 に示す。

**【 0 1 6 5 】**

(発光輝度、発光効率)

有機 E L 素子 O L E D 1 - 1 では、初期駆動電圧 3 V で電流が流れ始め、発光層のドーパントである燐光性化合物からの緑色の発光を示した。有機 E L 素子 O L E D 1 - 1 の温度

50

23、乾燥窒素ガス雰囲気下で10Vの直流電圧を印加した時の発光輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率( $\text{lm}/\text{W}$ )を測定した。各有機EL素子の発光輝度、発光効率はいずれも有機EL素子OLED1-1についてそれぞれを100とした時の相対値で表した。尚、発光輝度については、CS-1000(ミノルタ製)を用いて測定した。

【0166】

(耐久性)

2.5mA/ $\text{cm}^2$ の一定電流で駆動したときに初期輝度が元の半分に低下するのに要した時間である半減寿命時間を指標として表した。半減寿命時間についても有機EL素子OLED1-1を100とした時の相対値で表した。

【0167】

【表1】

有機EL素子OLED	発光層化合物	発光輝度	発光効率	耐久性	備考
1-1	CBP	100	100	100	比較
1-2	1	140	139	189	参考
1-3	3	172	183	203	参考
1-4	6	166	150	198	参考
1-5	8	180	175	164	参考
1-6	9	192	197	152	参考
1-7	11	185	192	180	参考
1-8	14	179	188	196	参考
1-9	15	139	140	206	参考
1-10	18	202	193	178	参考
1-11	20	185	190	192	参考
1-12	24	140	138	197	参考
1-13	28	175	175	188	本発明
1-14	33	163	174	165	参考
1-15	37	182	179	212	参考
1-16	41	194	197	184	参考
1-17	比較化合物1	142	128	86	比較
1-18	比較化合物2	130	133	107	比較

【0168】

表1から明らかなように、本発明に係る化合物をホスト化合物として用いた有機EL素子は、CBPに比べて発光輝度・発光効率・耐久性に優れ、さらに比較化合物1および2と比較した場合においても、発光輝度や発光効率で同等以上、耐久性においてはこれらを凌ぐ性能を示した。本発明の化合物をホストに用いた有機EL素子は、発光輝度、発光効率が改善され、耐久性が良いことから、有機EL素子として非常に有用であることがわかった。

【0169】

参考例1

実施例1の有機EL素子OLED1-1について、燐光性化合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を $\text{Ir}(\text{pic})$ に置き換えた以外は全く同じ方法で、青色発光有機EL素子OLED2-1を作製した。次いで同様にして、発光層に用いたCBPを表2に示した化合物にかえて有機EL素子OLED2-2~2-9を作製し、実施例1と同様の方法で発光輝度、発光効率を測定して得られた結果を、素子番号および発光層に使用した化合物とともに、表2に示した。

【0170】

【化27】

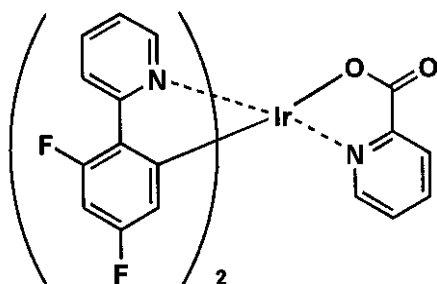
10

20

30

40

Flr(pic)



10

【 0 1 7 1 】

【 表 2 】

有機 EL 素子 OLED	発光層化合物	発光輝度	発光効率	備 考
2-1	CBP	100	100	比 較
2-2	1	136	140	参 考
2-3	3	179	176	参 考
2-4	8	171	169	参 考
2-5	15	185	183	参 考
2-6	20	183	177	参 考
2-7	37	186	192	参 考
2-8	41	182	173	参 考
2-9	比較化合物 1	127	138	比 較

20

【 0 1 7 3 】

参考例 2

実施例 1 の有機 EL 素子 OLED 1 - 1 と全く同じ有機 EL 素子 OLED 3 - 1 を作製し、更に、電子輸送層に用いた化合物 BCP を表 3 に示す化合物に置き換えた以外は、実施例 1 と全く同じ方法で緑色発光有機 EL 素子 OLED 3 - 2 ~ 3 - 9 を作製した。実施例 1 と同様の方法で発光輝度、発光効率および耐久性を測定して得られた結果を、素子番号および電子輸送層に使用した化合物とともに、表 3 に示す。

30

【 0 1 7 4 】

【 表 3 】

有機 EL 素子 OLED	電子輸送層化合物	発光輝度	発光効率	耐久性	備 考
3-1	BCP	100	100	100	比 較
3-2	1	126	129	177	参 考
3-3	3	136	138	219	参 考
3-4	8	134	129	195	参 考
3-5	15	127	122	237	参 考
3-6	20	151	147	167	参 考
3-7	37	145	148	211	参 考
3-8	41	147	142	228	参 考
3-9	比較化合物 1	115	112	91	比 較

40

【 0 1 7 6 】

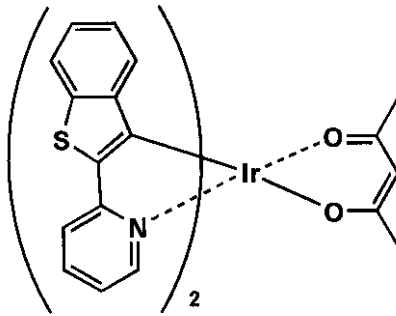
実施例 4

前記実施例で作製したそれぞれ緑色および青色発光有機 EL 素子、および緑色発光有機 EL 素子の燐光性化合物を  $Bt p_2 Ir(acac)$  に置き換えた以外は同様にして作製した赤色発光有機 EL 素子を同一基板上に並置し、図 1、2 に示すアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。

50

【 0 1 7 7 】

【 化 2 8 】

**Btp<sub>2</sub>Ir(acac)**

10

【 0 1 7 8 】

図 2 には作製したフルカラー表示装置の表示部 A の模式図のみを示した。即ち同一基板上に、複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と、並置した複数の画素 3 (発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等)とを有し、配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 はそれぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している(詳細は図示せず)。前記複数画素 3 は、それぞれの発光色に対応した有機 EL 素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。この様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

20

【 0 1 7 9 】

該フルカラー表示装置を駆動することにより、輝度の高く耐久性の良好な、鮮明なフルカラー動画表示が得られた。

30

【 0 1 8 0 】

【 発明の効果 】

本発明により、高い発光輝度を示し、量子効率に優れ、かつ、半減寿命の長い有機 EL 素子及び表示装置を提供することができる。特に、青色発光において、発光輝度、発光効率及び耐久性の両立を達成した有機 EL 素子、及びそれを用いた発光輝度の高い、耐久性の良好な表示装置を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 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である。

【 図 2 】 表示部の模式図である。

40

【 図 3 】 画素の模式図である。

【 図 4 】 パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図である。

【 符号の説明 】

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

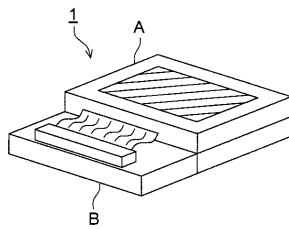
10 有機 EL 素子

11 スwitchングトランジスタ

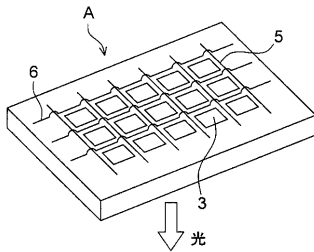
50

- 1 2 駆動トランジスタ
- 1 3 コンデンサ
- A 表示部
- B 制御部

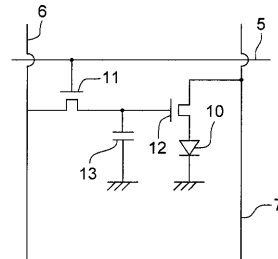
【図 1】



【図 2】

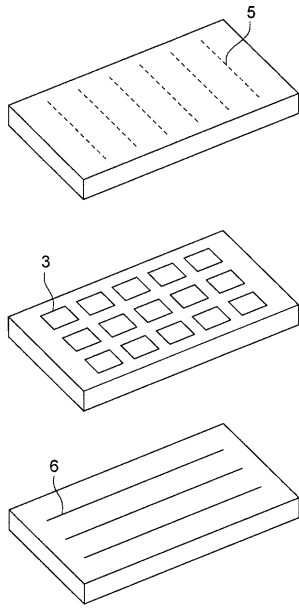


【図 3】





【図 4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 409/04	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 9 0
C 0 7 D 471/04	(2006.01)	H 0 5 B 33/22	B
		C 0 7 D 213/26	
		C 0 7 D 213/79	
		C 0 7 D 215/30	
		C 0 7 D 409/04	
		C 0 7 D 471/04	1 1 2 Z

## 合議体

審判長 柳 和子

審判官 細井 龍史

審判官 橋本 栄和

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 6 7 9 9 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 0 - 6 3 3 3 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 0 - 1 6 9 4 4 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 0 - 1 8 6 0 6 6 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 0 - 4 4 5 1 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 3 3 5 7 5 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 3 3 5 7 5 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 4 - 1 0 7 2 6 3 ( J P , A )  
 国際公開第 0 3 / 7 8 5 4 1 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H05B33/14,33/22

C09K11/06

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP4707082B2</a>	公开(公告)日	2011-06-22
申请号	JP2002342192	申请日	2002-11-26
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
[标]发明人	福田光弘 山田岳俊 北弘志		
发明人	福田 光弘 山田 岳俊 北 弘志		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D213/26 C07D213/79 C07D215/30 C07D409/04 C07D471/04 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1092 H01L51/0035 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0068 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/0081 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/0094 H01L51/5016 H01L2251/308 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.640 C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/22.B C07D213/26 C07D213/79 C07D215/30 C07D409/04 C07D471/04.112.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/BA06 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 4C055/AA01 4C055/BA13 4C055/BA57 4C055/BB13 4C055/BB19 4C055/CA01 4C055/DA01 4C063/AA01 4C063/BB02 4C063/CC94 4C063/DD12 4C063/EE10 4C065/AA04 4C065/BB09 4C065/CC09 4C065/DD02 4C065/EE02 4C065/HH10 4C065/JJ01 4C065/KK10 4C065/PP03		
其他公开文献	JP2004178895A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

# 摘要(译)

要解决的问题：提供具有高发光亮度，优异的量子效率和长半衰期的有机电致发光元件，并提供显示装置。溶解：具有至少一层发光层的有机电致发光元件，其中包括磷光的光在构成该元素的任何一层中含有至少一种由通式1表示的卟啉衍生物。在式1中，A是可以具有取代基的芳环的残基。Z是由通式2表示的一价有机基团，其中L是键合键或二价连接基团，Cz是取代或未取代的残基。卟啉n是3-6的自然数，并且该化合物不同时具有n倍旋转轴。Z

