

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4686895号
(P4686895)

(45) 発行日 平成23年5月25日 (2011.5.25)

(24) 登録日 平成23年2月25日 (2011.2.25)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/12 (2006.01)

H O 5 B 33/12 B

C O 9 K 11/06 (2006.01)

H O 5 B 33/12 E

G O 9 F 9/30 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 2 O

H O 1 L 27/32 (2006.01)

G O 9 F 9/30 3 6 5 Z

請求項の数 6 (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願2001-131667 (P2001-131667)
 (22) 出願日 平成13年4月27日 (2001.4.27)
 (65) 公開番号 特開2002-329577 (P2002-329577A)
 (43) 公開日 平成14年11月15日 (2002.11.15)
 審査請求日 平成19年2月7日 (2007.2.7)

(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 松浦 光宜
 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 押山 智寛
 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 植田 則子
 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

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及び表示装置

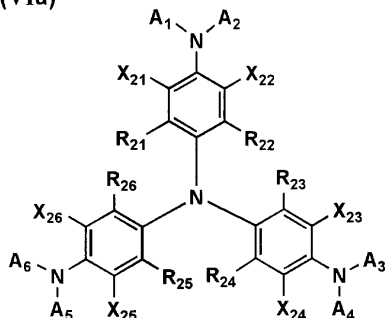
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、陰極、陽極及び発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層に下記一般式 (VI a) で表される有機化合物及び蛍光体を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 A】

一般式 (VI a)



10

(式中、R₂₁ ~ R₂₆ は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基

20

を表し、 $R_{2,1} \sim R_{2,6}$ の少なくとも3つは、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基から選ばれるいずれかの基を表す。 $X_{2,1} \sim X_{2,6}$ は各々水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基から選ばれる基を表し、 $A_1 \sim A_6$ は各々アルキル基、アルコキシ基またはフェニル基を置換基として有しても良いフェニル基を表し、該フェニル基は互いに連結して窒素原子とともにカルバゾール環を形成しても良い。)

【請求項2】

陰極と発光層との間に、陰極バッファ層を有す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】

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を有することを特徴とする表示装置。

10

【請求項4】

異なる発光極大波長を有する2種以上の、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を同一基板上に並置することを特徴とするフルカラー表示装置。

【請求項5】

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の発光を吸収し、それとは異なる極大波長の光を発光する変換層を有することを特徴とする表示装置。

【請求項6】

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、及び有機エレクトロルミネッセンス素子の発光を吸収し、それとは異なる極大波長の光を発光する変換層からなる発光ユニットを同一基板上に2種以上並置することを特徴とするフルカラー表示装置。

20

【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（以下有機ELと略記する場合もある）素子及び表示装置に関し、詳しくは、発光輝度・寿命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有する表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子が挙げられる。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。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。

30

【0003】

しかしながら、今後の実用化に向けた有機エレクトロルミネッセンス素子には、さらなる低消費電力で高効率、高輝度、長寿命に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子の開発が望まれている。また、低コストの有機エレクトロルミネッセンス素子の開発が望まれている。

40

【0004】

発光効率の向上、素子の長寿命化の手段として、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層中に微量（10モル%以下）の蛍光体を混入し、発光層からの発光を蛍光体からの発光に変換するという技術（ドーピング）が知られている。具体的なドーピングの技術としては次のものが挙げられる。

【0005】

50

特許第 3 0 9 3 7 9 6 号では、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体またはトリスチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーピングし、発光効率の向上、素子の長寿命化を達成している。

【 0 0 0 6 】

また、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ピングした有機発光層を有する素子（特開昭 6 3 - 2 6 4 6 9 2 号公報）、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ピングした有機発光層を有する素子（特開平 3 - 2 5 5 1 9 0 号公報）が知られている。

【 0 0 0 7 】

しかし、このようなドーピングにおいても、発光効率の向上、素子の長寿命化が十分とはいえず、さらなる発光効率の向上、素子の長寿命化が求められている。

【 0 0 0 8 】

また、特許第 2 7 9 5 9 3 2 号、特開平 9 - 2 4 5 5 1 1 号、同 5 - 2 5 8 8 6 0 号等で、有機エレクトロルミネッセンス素子からの発光を吸収して、それとは別の極大発光波長の発光を得る方法が知られている。有機エレクトロルミネッセンス素子の発光を変換する化合物としては、有機蛍光色素が例示されている。上記特許の構成は、色変換層に用いる有機蛍光体を変更するだけで所望の発光色を得ることができ、通常、フルカラーの有機 EL の製造に要する煩雑なパターンニングが不要となり、低コスト化が可能である。しかし、上記特許に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子では発光強度が十分ではなく、変換後に得られる発光の強度はまだ十分なものではなかった。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は、発光効率の向上または長寿命化した有機エレクトロルミネッセンス素子、及びこれを用いた低消費電力、長寿命の表示装置を提供することである。第二の目的はこの有機エレクトロルミネッセンス素子と色変換層を用いた低コストの表示装置を提供することである。

【 0 0 1 0 】

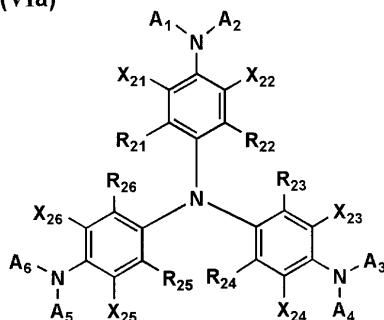
【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記 (1) ~ (6) の構成により達成された。

(1) 基板上に、陰極、陽極及び発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層に下記一般式 (VI a) で表される有機化合物及び蛍光体を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 B】

一般式(VI a)



(式中、 $R_{21} \sim R_{26}$ は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表し、 $R_{21} \sim R_{26}$ の少なくとも 3 つは、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基から選ばれるいずれかの基を表す。 $X_{21} \sim X_{26}$ は各々水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基から選ばれる基を表し、 $A_1 \sim A_6$ は各々アルキル基、アルコキシ基また

はフェニル基を置換基として有しても良いフェニル基を表し、該フェニル基は互いに連結して窒素原子とともにカルバゾール環を形成しても良い。)

(2) 陰極と発光層との間に、陰極バッファ層を有す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。

(3) 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を有することを特徴とする表示装置。

(4) 異なる発光極大波長を有する2種以上の、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を同一基板上に並置することを特徴とするフルカラー表示装置。

(5) 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の発光を吸収し、それとは異なる極大波長の光を発光する変換層を有することを特徴とする表示装置。

10

(6) 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、及び有機エレクトロルミネッセンス素子の発光を吸収し、それとは異なる極大波長の光を発光する変換層からなる発光ユニットを同一基板上に2種以上並置することを特徴とするフルカラー表示装置。

なお、以下1～16については参考とされる構成である。

【0011】

1. 陰極、陽極及び発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層に2.96～3.80 eVのバンドギャップを有し分子量が600～2000である有機化合物及び蛍光体を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

【0012】

2. 前記有機化合物が分子内に窒素原子を少なくとも1個有することを特徴とする上記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0013】

3. 前記有機化合物が分子内にヘテロ原子を少なくとも1個有する複素環化合物であることを特徴とする上記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。

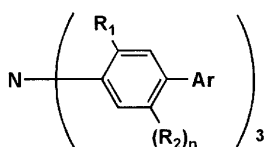
【0014】

4. 前記有機化合物が下記一般式(I)で表されることを特徴とする上記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

【化C】

一般式(I)



40

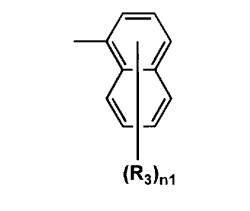
(式中、R₁及びR₂は各々置換基を表し、Arは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環または芳香族複素環基を表し、nは0～3の整数を表す。)

【0015】

5. 前記一般式(I)におけるArが、下記一般式(II)で表されることを特徴とする上記4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化D】

一般式(II)



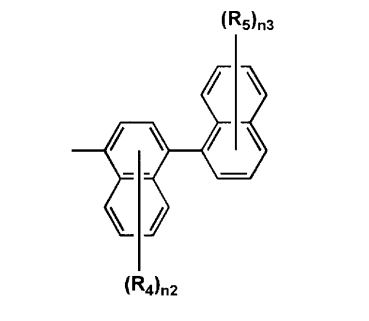
(式中、一つまたは複数の R_3 は各々置換基を表し、 n_1 は 0 ~ 7 の整数を表す。)

【 0 0 1 6 】

6. 前記一般式 (I) における Ar が、下記一般式 (III) で表されることを特徴とする上記 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 E】

一般式(III)



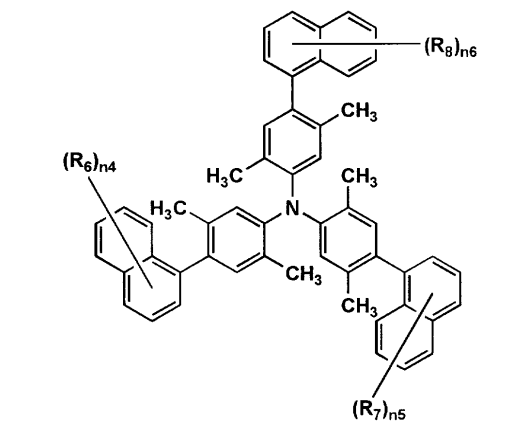
(式中、一つまたは複数の R_4 、 R_5 は各々置換基を表し、 n_2 は 0 ~ 6 の整数を表し、 n_3 は 0 ~ 7 の整数を表す。)

【 0 0 1 7 】

7. 前記有機化合物が下記一般式 (IV) で表されることを特徴とする上記 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。

【化 F】

一般式(IV)



10

20

30

40

50

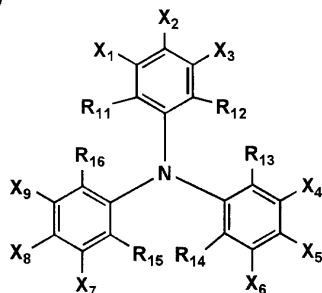
(式中、一つまたは複数の R_6 、 R_7 及び R_8 は各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環基の中から選ばれる置換基を表し、 n_4 、 n_5 及び n_6 は各々 0 ~ 7 の整数を表す。)

【0018】

8. 前記有機化合物が下記一般式(V)で表されることを特徴とする上記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。

【化G】

一般式(V)



10

(式中、 $R_{11} \sim R_{16}$ 及び $X_1 \sim X_9$ は水素原子または置換基を表し、それぞれ異なっても同一でもよい。ただし、 $R_{11} \sim R_{16}$ のそれぞれの立体パラメータ $ES_{R11} \sim ES_{R16}$ 値の合計値は、 $ES_{R11} + ES_{R12} + ES_{R13} + ES_{R14} + ES_{R15} + ES_{R16} - 2.0$ を満たす。)

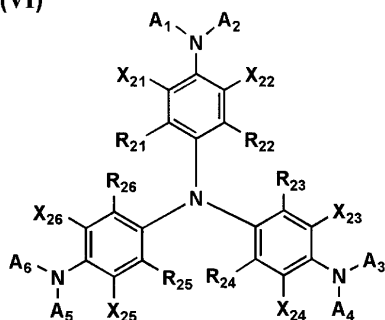
20

【0019】

9. 前記有機化合物が下記一般式(VI)で表されることを特徴とする上記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。

【化H】

一般式(VI)



30

(式中、 $R_{21} \sim R_{26}$ 、 $X_{21} \sim X_{26}$ 及び $A_1 \sim A_6$ は水素原子または置換基を表す。ただし、 $R_{21} \sim R_{26}$ のそれぞれの立体パラメータ $ES_{R21} \sim ES_{R26}$ の合計値は、 $ES_{R21} + ES_{R22} + ES_{R23} + ES_{R24} + ES_{R25} + ES_{R26} - 2.0$ を満たす。)

40

【0020】

10. 前記有機化合物のバンドギャップが 3.20 ~ 3.60 eVであることを特徴とする上記1 ~ 9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。

【0021】

11. 陰極と発光層との間に、陰極バッファ層を有することを特徴とする上記1 ~ 10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。

【0022】

50

12. 上記1～11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有することを特徴とする表示装置。

【0023】

13. 異なる発光極大波長を有する2種以上の、上記1～11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同一基板上に並置することを特徴とするフルカラー表示装置。

【0024】

14. 異なる発光極大波長を有する2種以上の、有機エレクトロルミネッセンス素子に含有される有機化合物が、バンドギャップが2.96～3.80 eV、分子量が600～2000の同一化合物であることを特徴とする上記13に記載のフルカラー表示装置。

10

【0025】

15. 上記1～11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光を吸収し、それとは異なる極大波長の光を発光する変換層を有することを特徴とする表示装置。

【0026】

16. 上記1～11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、及び有機エレクトロルミネッセンス素子の発光を吸収し、それとは異なる極大波長の光を発光する変換層からなる発光ユニットを同一基板上に2種以上並置することを特徴とするフルカラー表示装置。

【0027】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明者は鋭意研究の結果、発光層に2.96～3.80 eVのバンドギャップを有し分子量が600～2000である有機化合物及び蛍光体を含有することにより、発光効率の向上または長寿命化した有機エレクトロルミネッセンス素子が得られることを見出した。また、本発明の効果をより発現するためには、上記有機化合物が請求項2～10に記載のような特定の有機化合物であることが好ましい。

20

【0028】

また、この有機エレクトロルミネッセンス素子及び/または変換層を用いることにより、低消費電力、長寿命の表示装置及び/またはフルカラー表示装置が得られることを見出した。

【0029】

次に、本発明に用いられる有機化合物のバンドギャップについて説明する。

30

本発明でいうバンドギャップとは、化合物のイオン化ポテンシャルと電子親和力の差である。イオン化ポテンシャル及び電子親和力は真空準位を基準として決定される。イオン化ポテンシャルは、化合物のHOMO（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、電子親和力は、真空準位にある電子が物質のLUMO（最低空分子軌道）レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。

【0030】

本発明では、バンドギャップは有機化合物をガラス上に100 nm蒸着したときの蒸着膜の吸収スペクトルを測定し、その吸収端の波長Y nmをX eVに換算して求める。このときに、以下の換算式を使用する。

【0031】

$$Y = 10^7 / (8065.541 \times X)$$

40

尚、イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定するか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の場合は、例えば、飽和甘コウ電極（SCE）を基準電極として用いたとき、イオン化ポテンシャル＝酸化電位（vs. SCE）+ 4.3 eVで表される（“Molecular Semiconductors”，Springer-Verlag，1985年、98頁）。

【0032】

本発明では、有機化合物のイオン化ポテンシャルI_pは光電子分光法で直接測定した。具体的には、理研計器社製低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」により測定した値とした。

50

【 0 0 3 3 】

また、電子親和力は、バンドギャップの定義式である下記式に従って求めた。

(バンドギャップ) = (イオン化ポテンシャル) - (電子親和力)

また、本発明における置換基の立体パラメータ E_s とは、T a f t によって定義された置換基定数であり、例えば「薬物の構造活性相関 化学の領域 増刊 1 2 2 号 南江堂社刊」に記載されている。特に本発明で言う E_s 値とは、水素原子を基準としたものであり、すなわち $E_s (H = 0)$ の値であり、メチル基を基準とした $E_s (CH_3 = 0)$ 値から 1 . 2 4 を差し引いた値を示す。その代表的な値を表 1 に示す。

【 0 0 3 4 】

【表 1】

置換基	E_s 値
H	0.00
CH ₃	-1.24
C ₂ H ₅	-1.31
i-C ₃ H ₇	-1.71
t-C ₄ H ₉	-2.78
F	-0.46
Cl	-0.97
Br	-1.16
CF ₃	-2.40
CCl ₃	-3.30
OCH ₃	-0.55
OH	-0.55
SH	-1.07
CN	-0.51

【 0 0 3 5 】

次に、発光層について説明する。

本明細書でいう発光層は、広義の意味では、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する層を指す。具体的には、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する有機化合物を含有する層を指す。通常、発光層は一对の電極の間に発光層を挟持する構造をとる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、必要に応じ発光層の他に、正孔輸送層、電子輸送層、陽極バッファ層及び陰極バッファ層等を有し、陰極と陽極で挟持された構造をとる。

【 0 0 3 6 】

具体的には、

- (1) 陽極 / 発光層 / 陰極
- (2) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- (3) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (4) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (5) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極等の構造がある。

【 0 0 3 7 】

本発明の発光層は、2 . 9 6 ~ 3 . 8 0 e V のバンドギャップを有し、分子量が 6 0 0 ~ 2 0 0 0 である有機化合物と蛍光体を含有する層により形成される。

【 0 0 3 8 】

ここで、本発明に記載の蛍光体とは、蛍光体を含有することにより、含有しない場合とは異なる極大発光波長の発光が有機エレクトロルミネッセンス素子から得られる化合物であり、前記有機化合物と比較して、バンドギャップが小さいことが好ましい。

【 0 0 3 9 】

好ましい蛍光体は、溶液状態で蛍光量子収率が高い蛍光性有機分子、または希土類錯体系蛍光体である。ここで、蛍光量子収率は 1 0 % 以上、特に 3 0 % 以上が好ましい。

【 0 0 4 0 】

蛍光量子収率が高い蛍光性有機分子としては、市販のレーザー色素等が挙げられ、例えばクマリン系色素、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、オキソペ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。

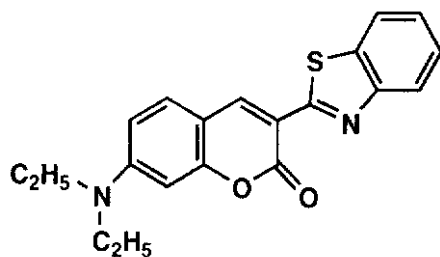
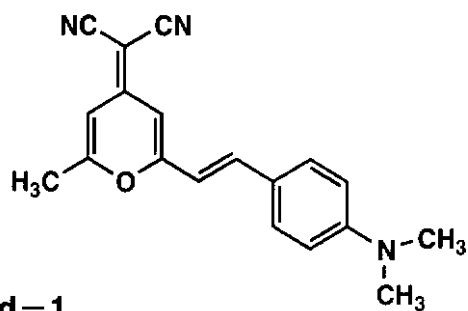
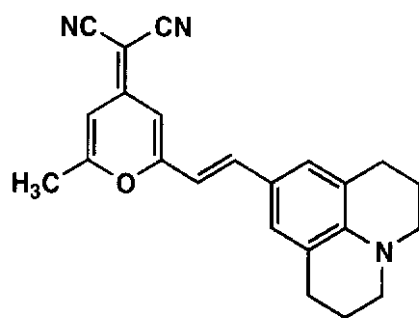
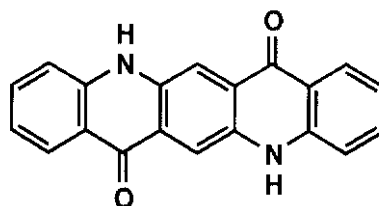
10

【 0 0 4 1 】

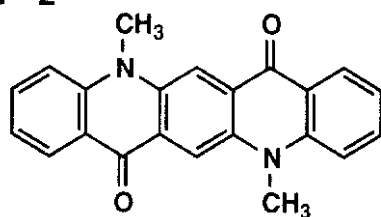
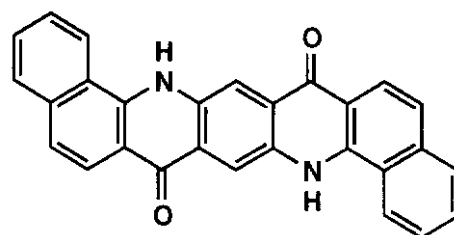
以下に、本発明で用いられる蛍光性有機分子の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

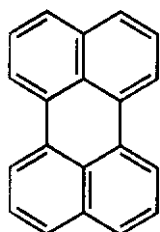
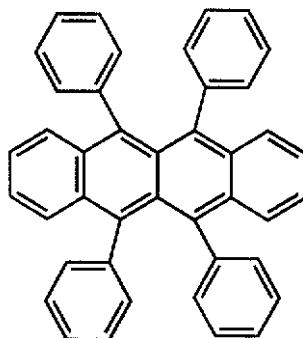
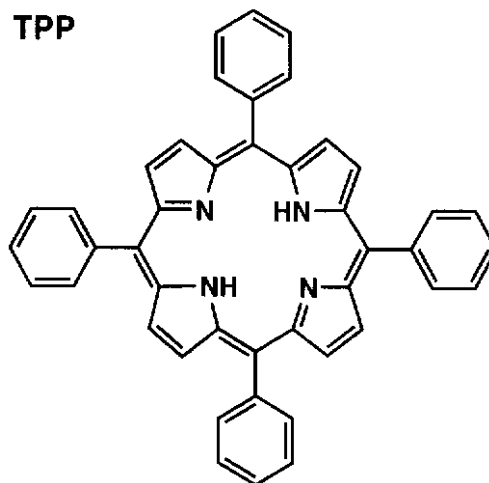
【 化 7 】

Coumarin6**DCM1****DCM2****Qd-1**

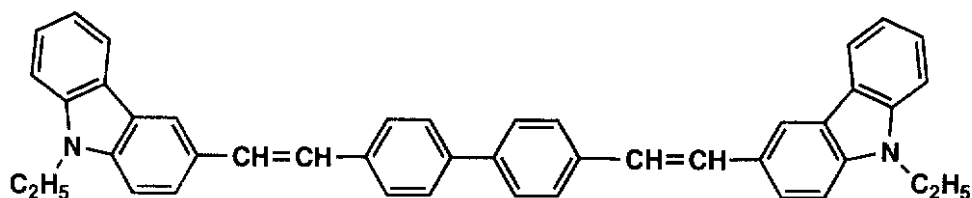
10

Qd-2**Qd-3**

20

Perylene**Rubrene****TPP**

30

BCzVBi

40

【 0 0 4 3 】

また、希土類錯体系蛍光体の例としては、後述の色変換層に用いられる希土類錯体系蛍光体が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

また、前記有機化合物が分子内に窒素原子を少なくとも1個有する有機化合物であると、

50

さらに高輝度に発光し、より高輝度な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【0045】

さらに、前記有機化合物がヘテロ原子を少なくとも1個有する複素環化合物であると、より一層高輝度に発光し、さらに高輝度な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【0046】

窒素原子を少なくとも1個有する有機化合物としては、下記一般式(I)～(VI)で表される化合物であることが好ましい。以下に、一般式(I)～(VI)で表される化合物について詳しく説明する。

【0047】

前記一般式(I)において、 n は0～3の整数を表し、 R_1 及び R_2 は各々、置換基を表し、置換基として好ましくは、アルキル基(メチル、エチル、 i -プロピル、ヒドロキシエチル、メトキシメチル、トリフルオロメチル、 t -ブチル等)、ハロゲン原子(弗素、塩素等)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、 i -プロポキシ、ブトキシ等)が挙げられる。 Ar は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環または芳香族複素環基を表し、好ましくはナフチル、ピナフチル、キノリル、イソキノリル、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル等を表す。 n が2以上の整数を表すとき、複数の R_1 、 R_2 は同一であっても異なってもよい。

【0048】

一般式(II)において、 n_1 は0～7の整数を表し、一つまたは複数の R_3 は置換基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。置換基としては、ハロゲン原子(弗素、塩素等)、アルキル基(メチル、エチル、 i -プロピル、ヒドロキシエチル、メトキシメチル、トリフルオロメチル、 t -ブチル等)、シクロアルキル基(シクロペンチル、シクロヘキシル等)、アラルキル基(ベンジル、2-フェネチル等)、アリール基(フェニル、ナフチル、 p -トリル、 p -クロロフェニル等)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、 i -プロポキシ、ブトキシ等)、アリールオキシ基(フェノキシ等)、シアノ基、複素環基(ピロリル、ピロリジル、ピラゾリル、イミダゾリル、ピリジル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、ベンゾオキサゾリル等)等が挙げられ、これらの基は更に置換されてもよい。

【0049】

一般式(III)において、 n_2 は0～6の整数を表し、 n_3 は0～7の整数を表す。一つまたは複数の R_4 及び R_5 は置換基を表し、それぞれ異なっても同一でもよい。置換基としては、上述の R_3 の例に挙げたものと同様のものが挙げられ、これらの基は更に置換されてもよい。

【0050】

一般式(IV)において、 n_4 、 n_5 及び n_6 は各々0～7の整数を表す。一つまたは複数の R_6 、 R_7 及び R_8 は各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環基の中から選ばれる置換基を表し、メチル基、ナフチル基が特に好ましい。

【0051】

$n_1 \sim n_6$ が2以上の整数を表すとき、複数の $R_3 \sim R_8$ は同一であっても異なってもよい。

【0052】

一般式(V)及び(VI)において、 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 $R_{21} \sim R_{26}$ 、 $X_1 \sim X_9$ 及び $A_1 \sim A_6$ は水素原子または置換基を表し、それぞれ異なっても同一でもよい。ただし、 $R_{11} \sim R_{16}$ のそれぞれの立体パラメータ $E_{SR11} \sim E_{SR16}$ 値の合計値は、 $E_{SR11} + E_{SR12} + E_{SR13} + E_{SR14} + E_{SR15} + E_{SR16} - 2 \cdot 0$ を満たし、 $R_{21} \sim R_{26}$ のそれぞれの立体パラメータ $E_{SR21} \sim E_{SR26}$ 値の合計値は、 $E_{SR21} + E_{SR22} + E_{SR23} + E_{SR24} + E_{SR25} + E_{SR26} - 2 \cdot 0$ を満たす。尚、互いに隣接する置換基は縮合して環構造を形成してい

10

20

30

40

50

てもよい。X₁ ~ X₉で表される置換基としてはアルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基等が好ましく、特にX₂、X₅、X₈はアリール基またはアミノ基（特にジアリールアミノ基）であることがさらに好ましい。またA₁ ~ A₆で表される置換基はアリール基であることが好ましく、これらの基はさらに置換していてもよい。

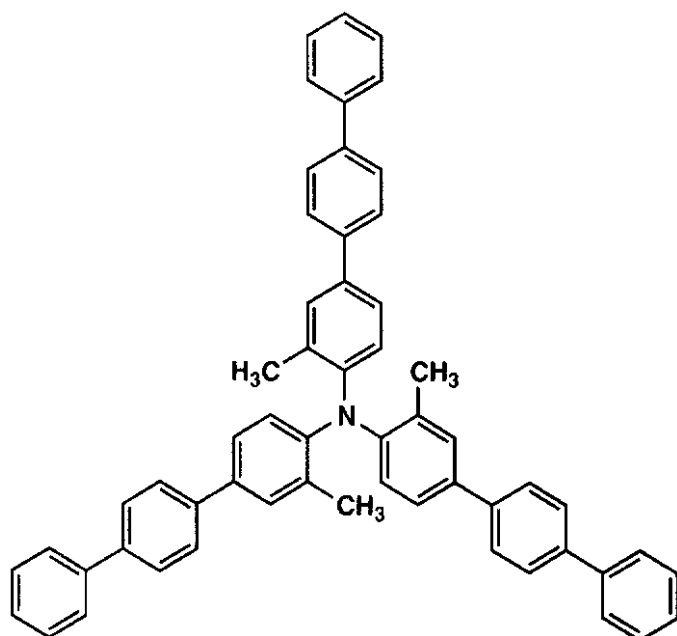
【 0 0 5 3 】

以下に、本発明における一般式（Ⅰ）～（Ⅵ）で表される化合物の具体例を示すが、本発明化合物は（ 5 7 ）～（ 6 8 ）であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 4 】

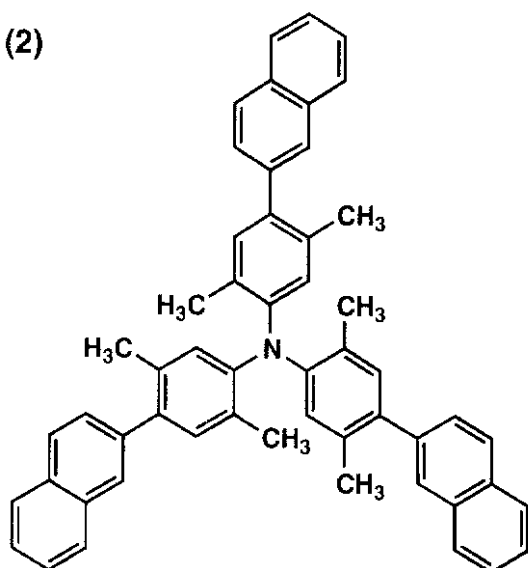
【 化 8 】

(1)

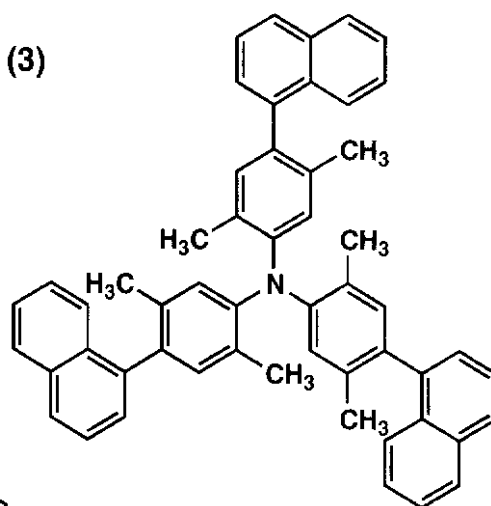


10

(2)

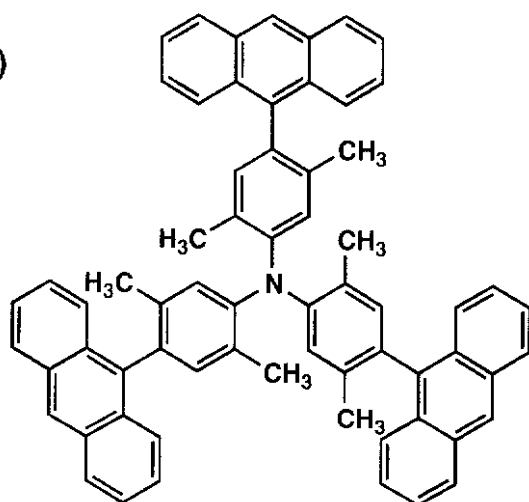


(3)



20

(4)



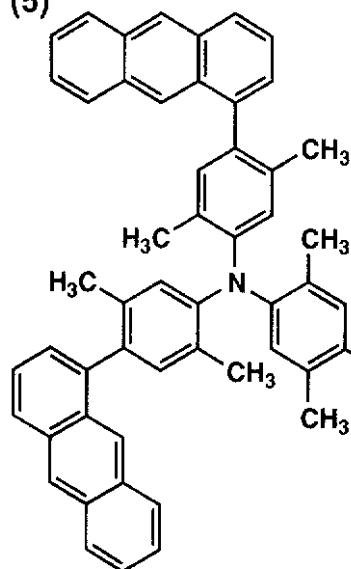
30

40

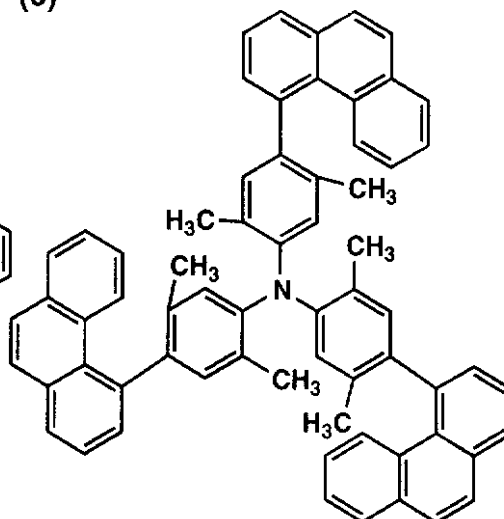
【 0 0 5 5 】

【 化 9 】

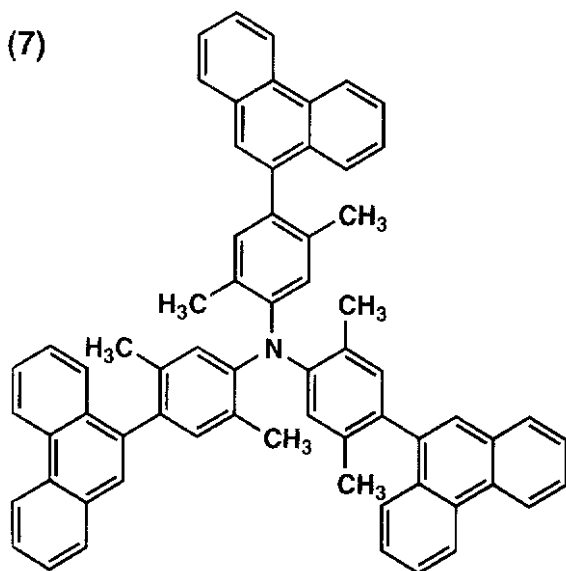
(5)



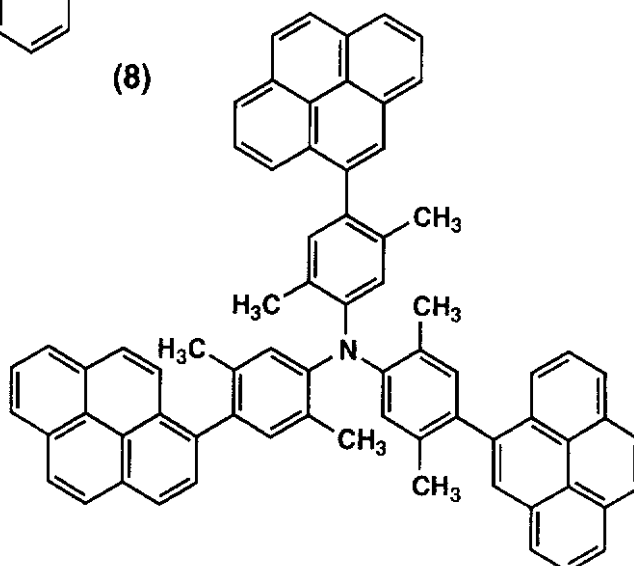
(6)



(7)

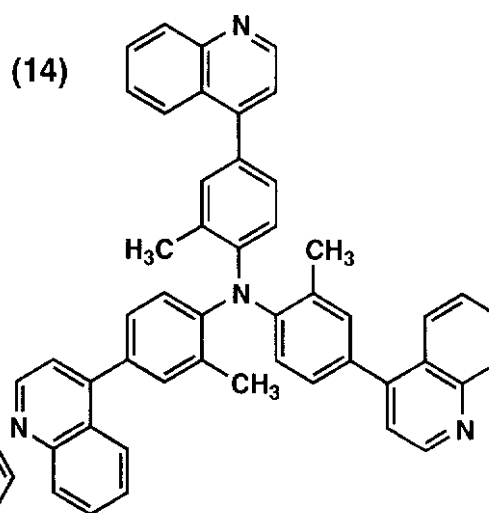
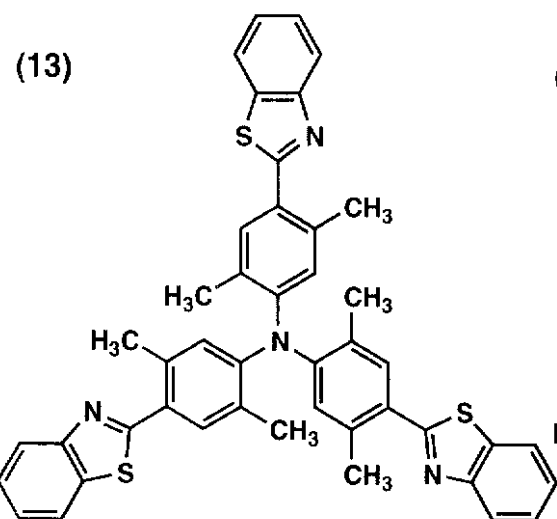
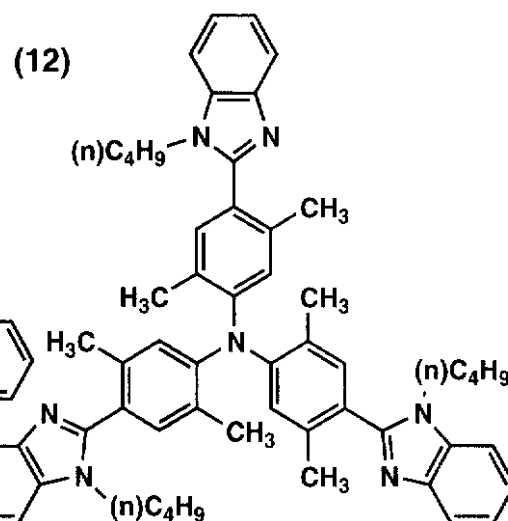
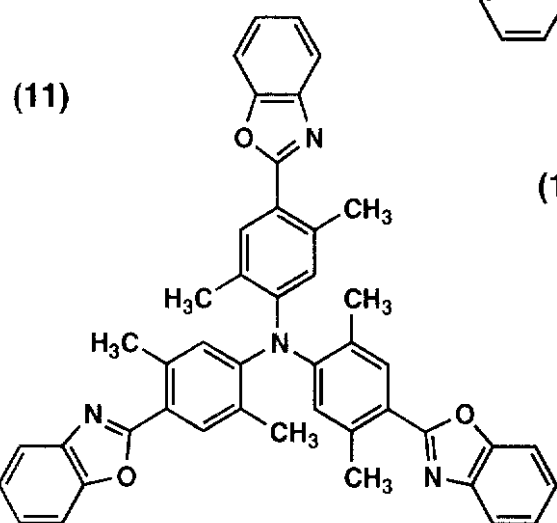
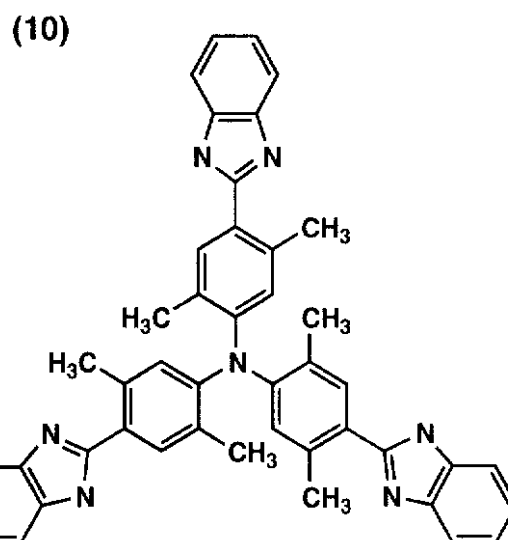
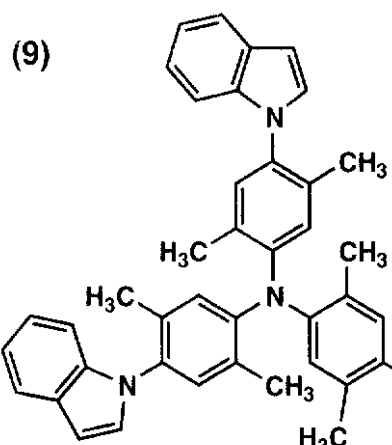


(8)



【 0 0 5 6 】

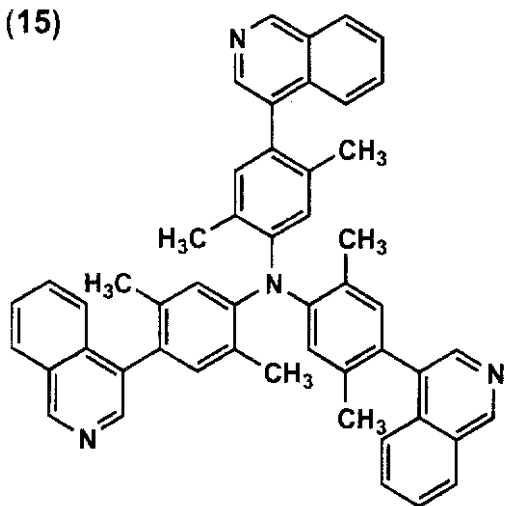
【 化 1 0 】



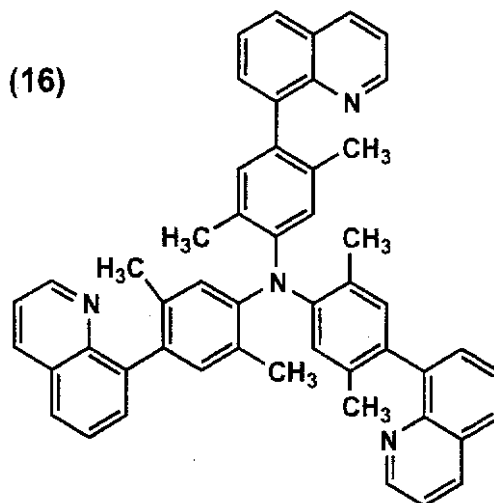
【 0 0 5 7 】

【 化 1 1 】

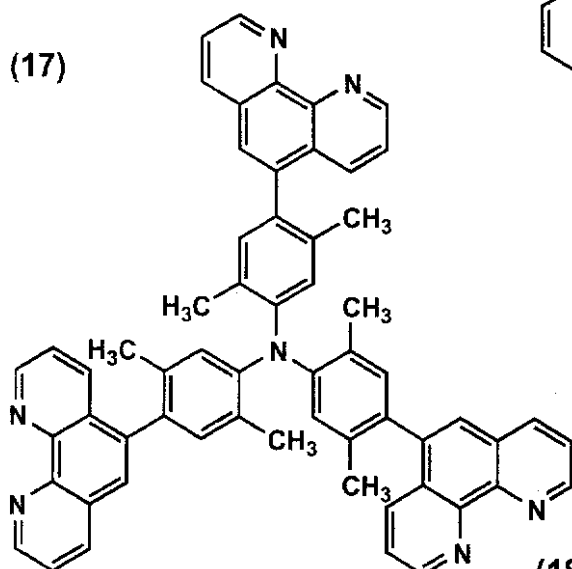
(15)



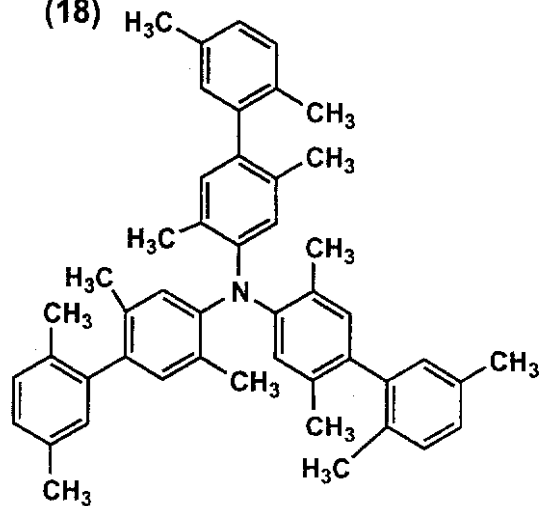
(16)



(17)



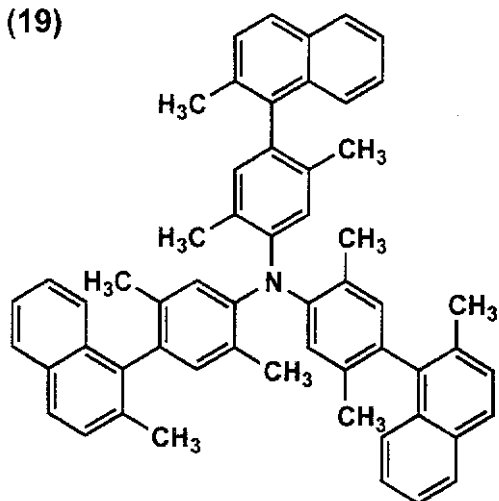
(18)



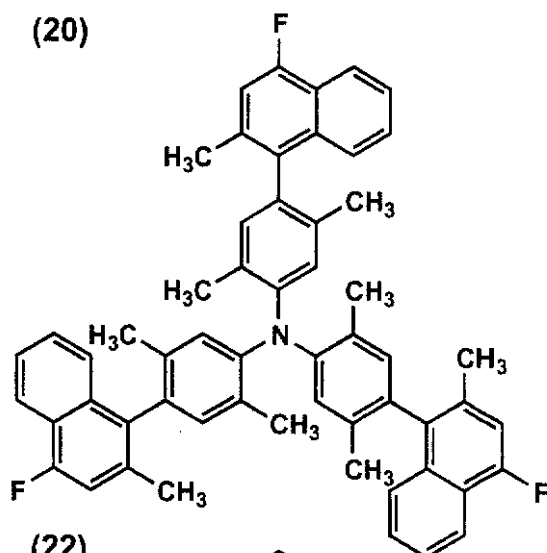
【 0 0 5 8 】

【 化 1 2 】

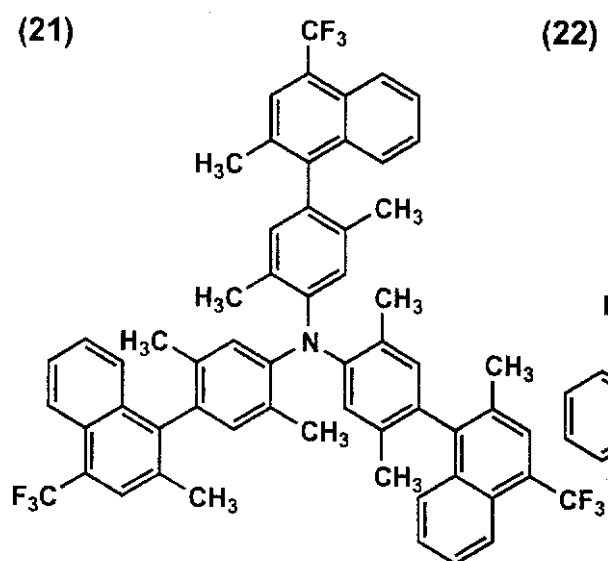
(19)



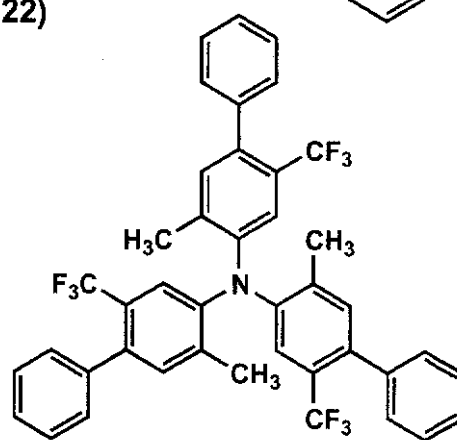
(20)



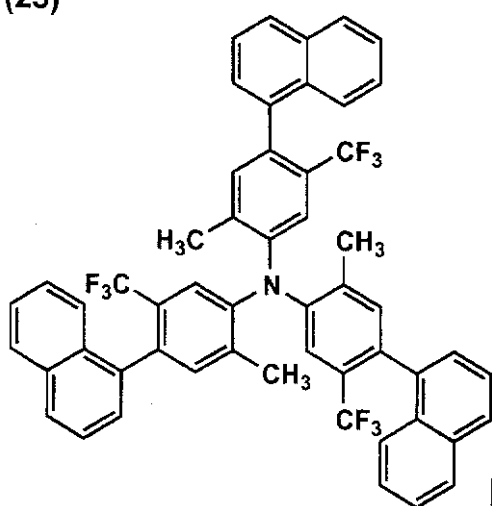
(21)



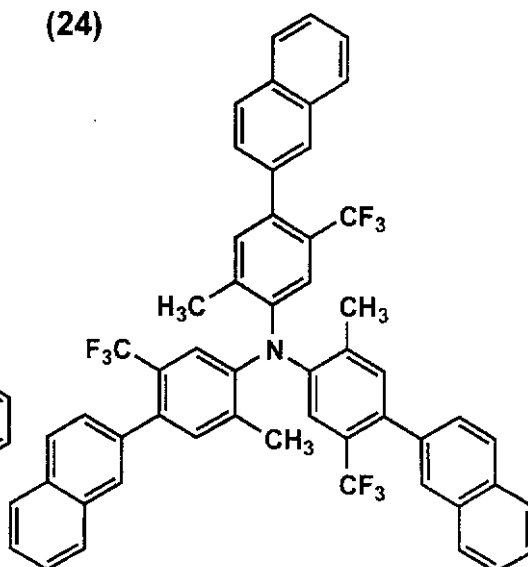
(22)



(23)



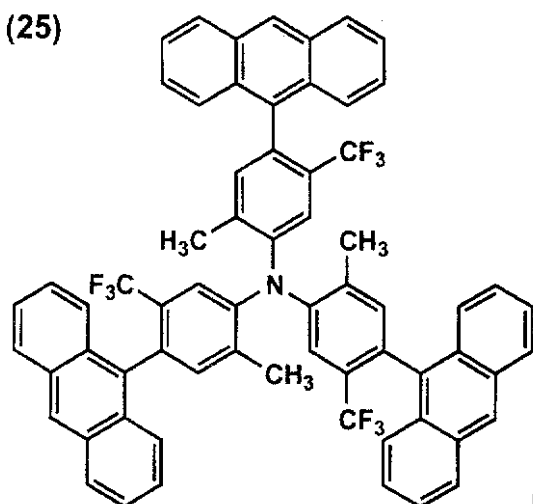
(24)



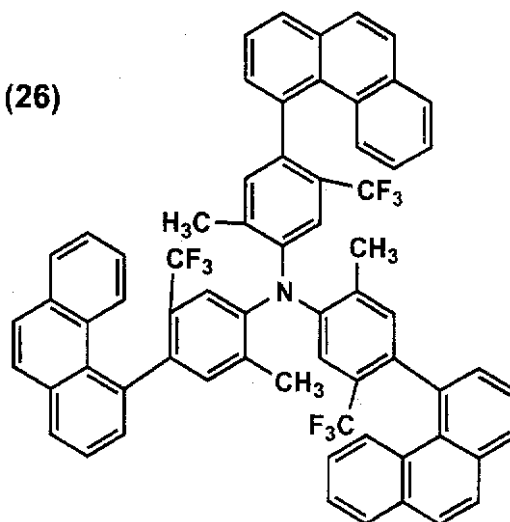
【 0 0 5 9 】

【 化 1 3 】

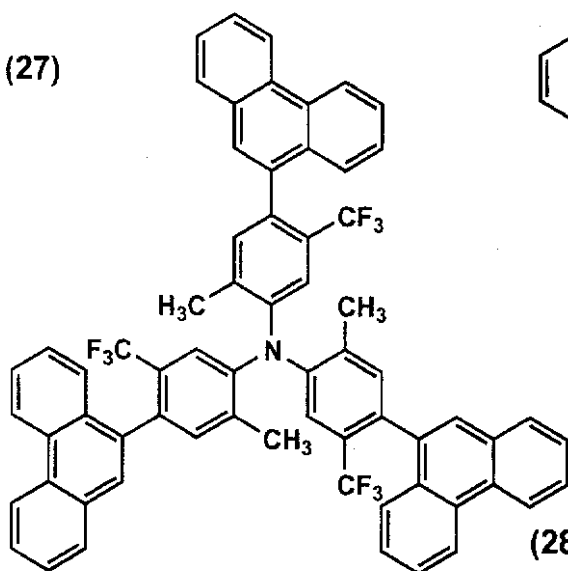
(25)



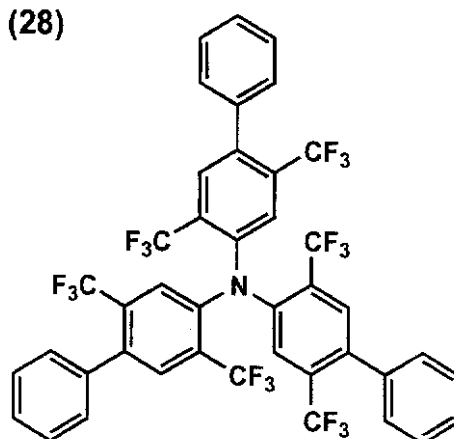
(26)



(27)



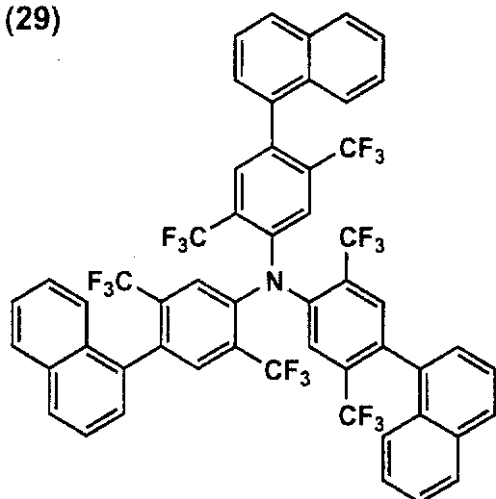
(28)



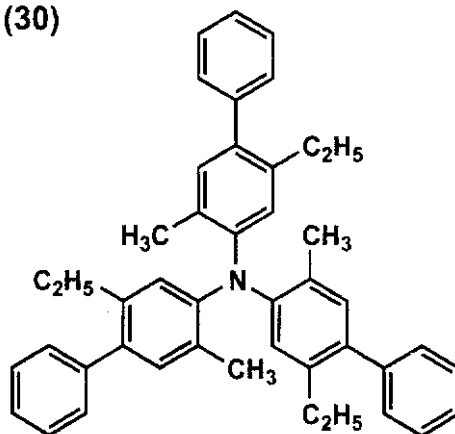
【 0 0 6 0 】

【 化 1 4 】

(29)

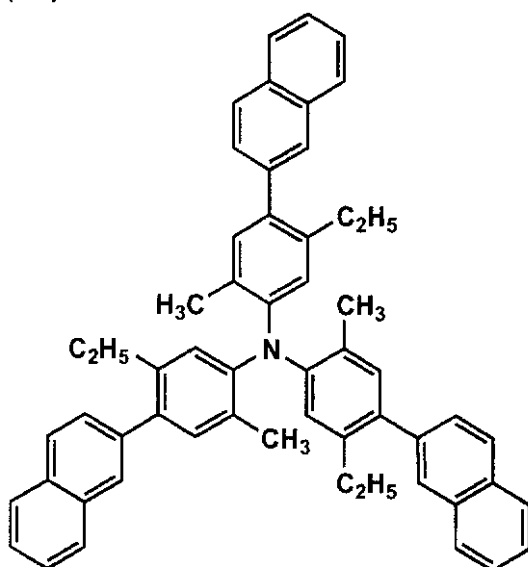


(30)

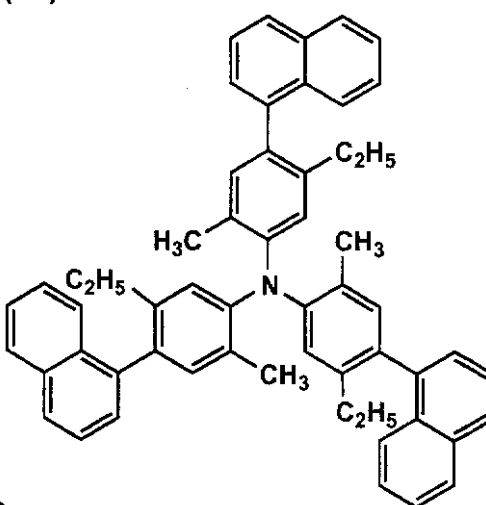


10

(31)

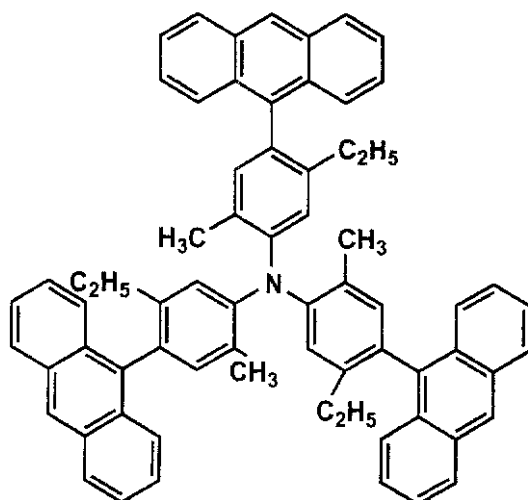


(32)

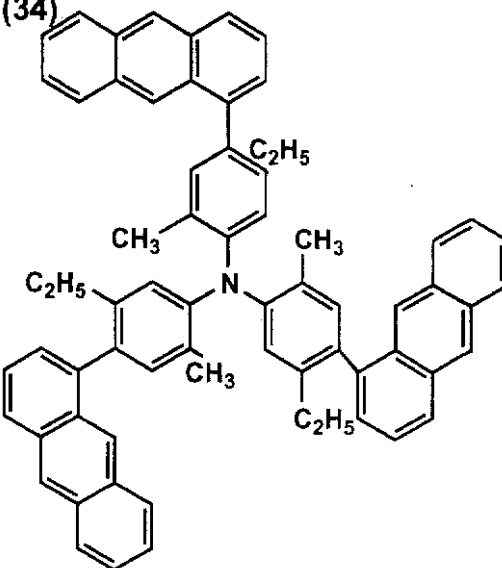


20

(33)



(34)



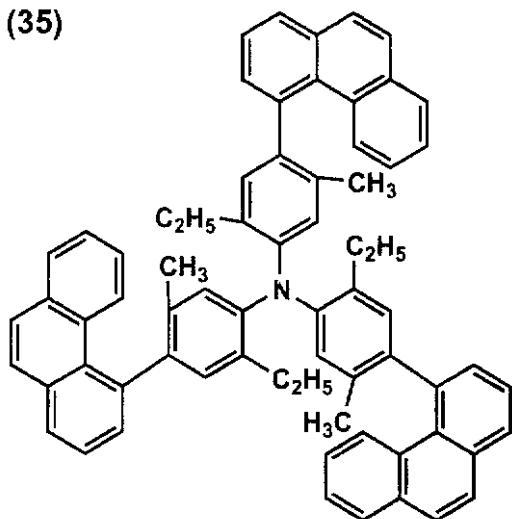
30

40

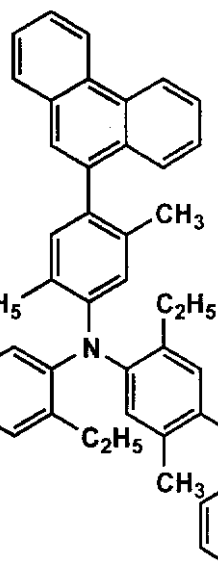
【 0 0 6 1 】

【 化 1 5 】

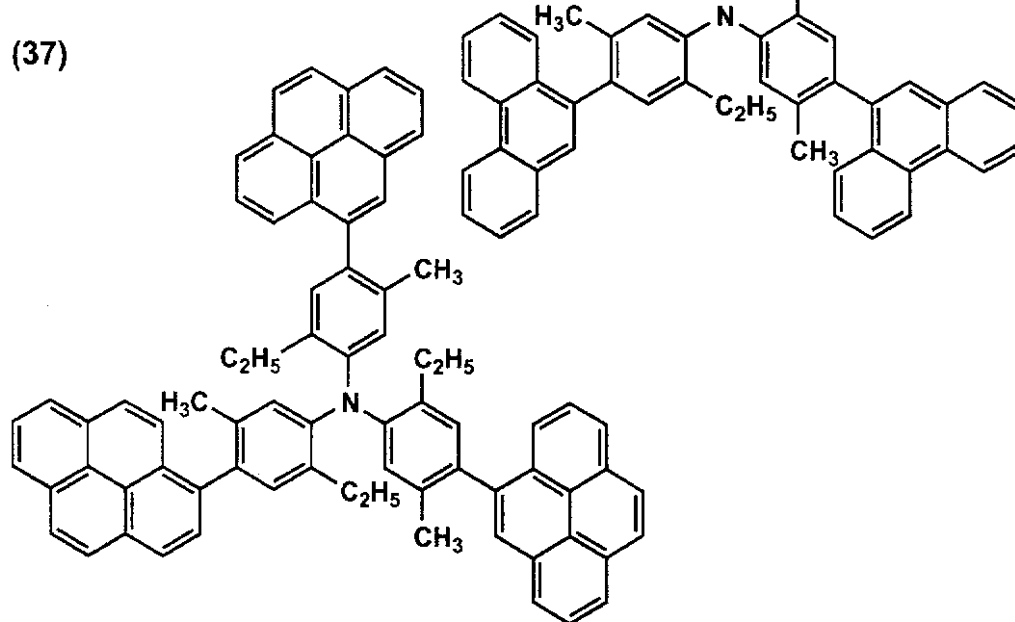
(35)



(36)



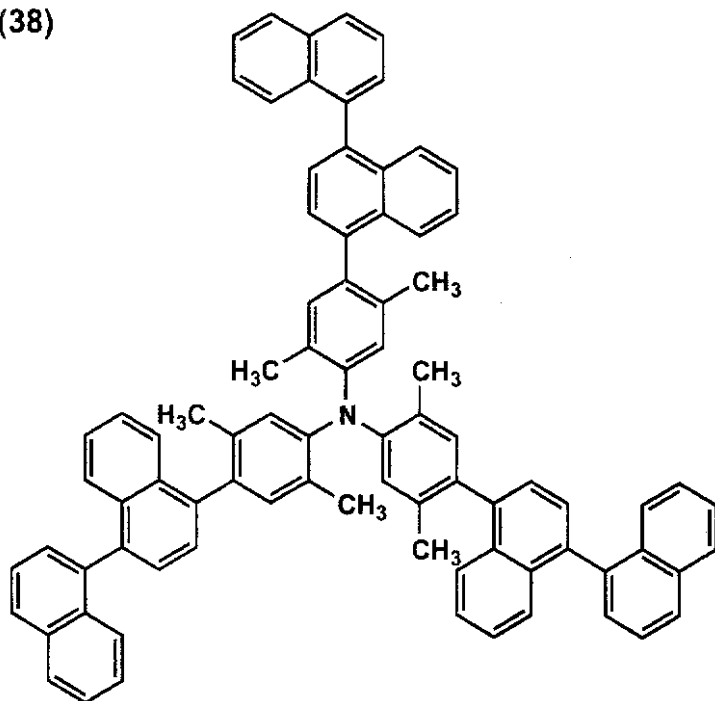
(37)



【 0 0 6 2 】

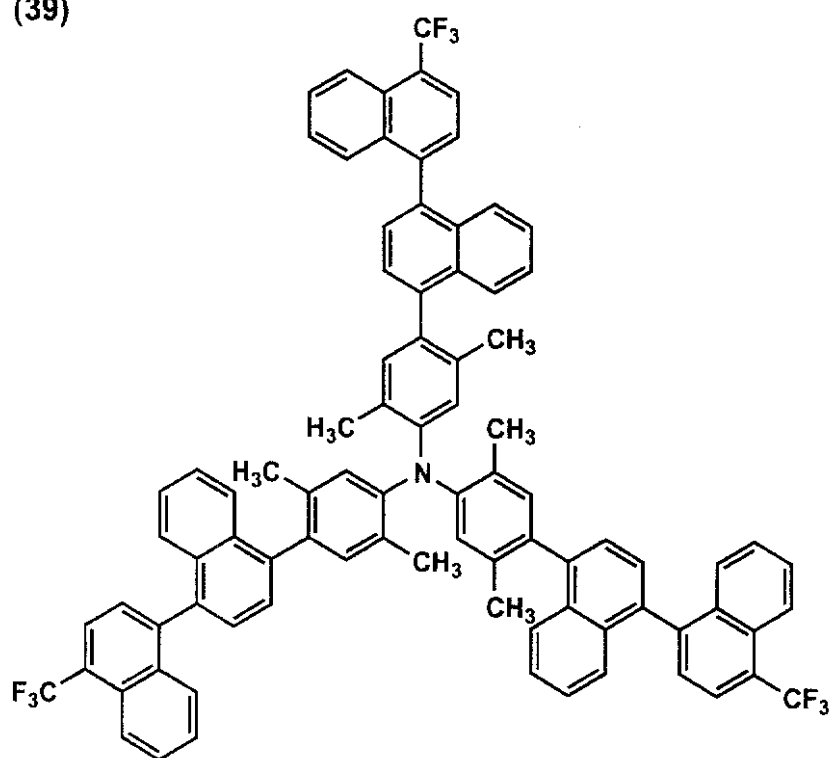
【 化 1 6 】

(38)



10

(39)



20

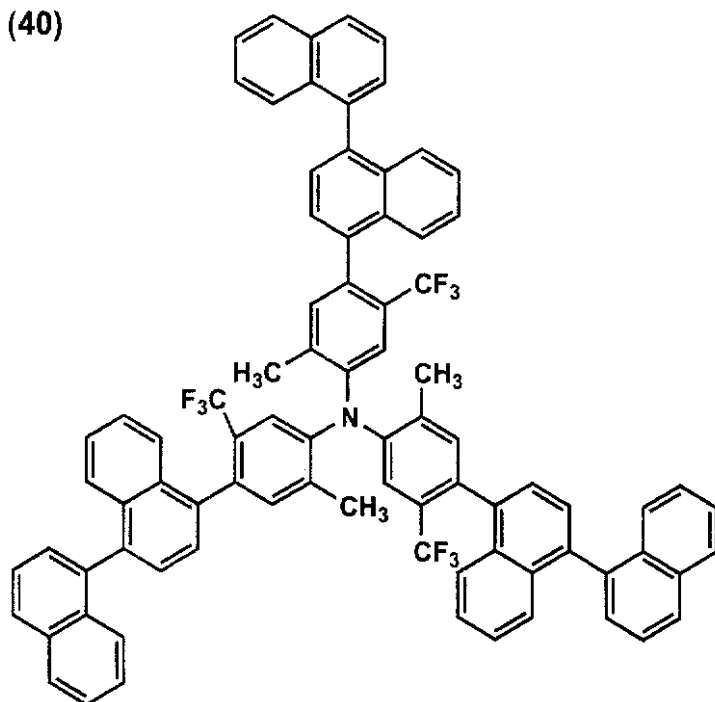
30

40

【 0 0 6 3 】

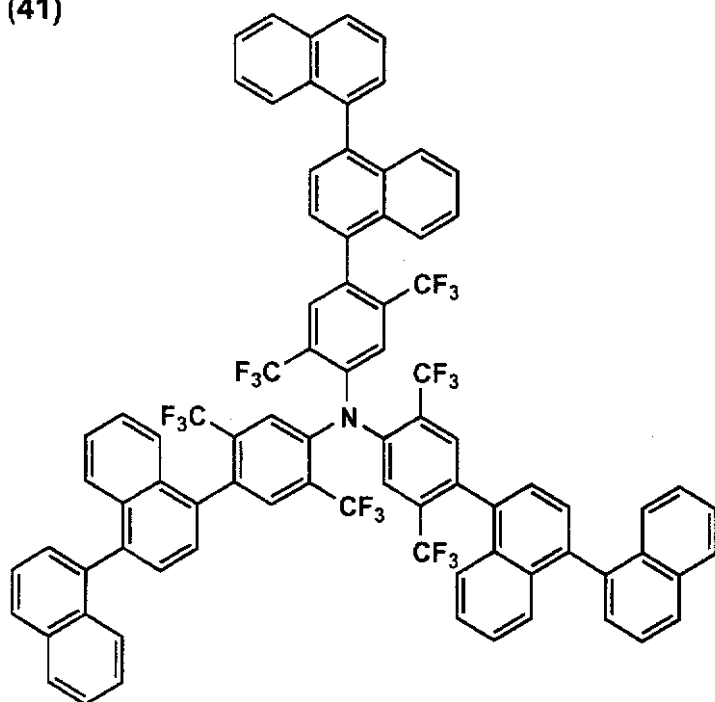
【 化 1 7 】

(40)



10

(41)



20

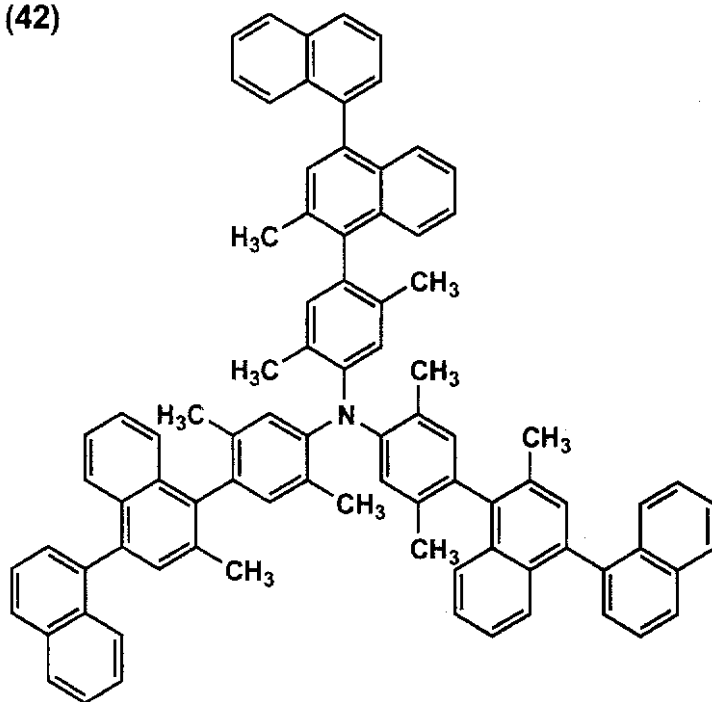
30

40

【 0 0 6 4 】

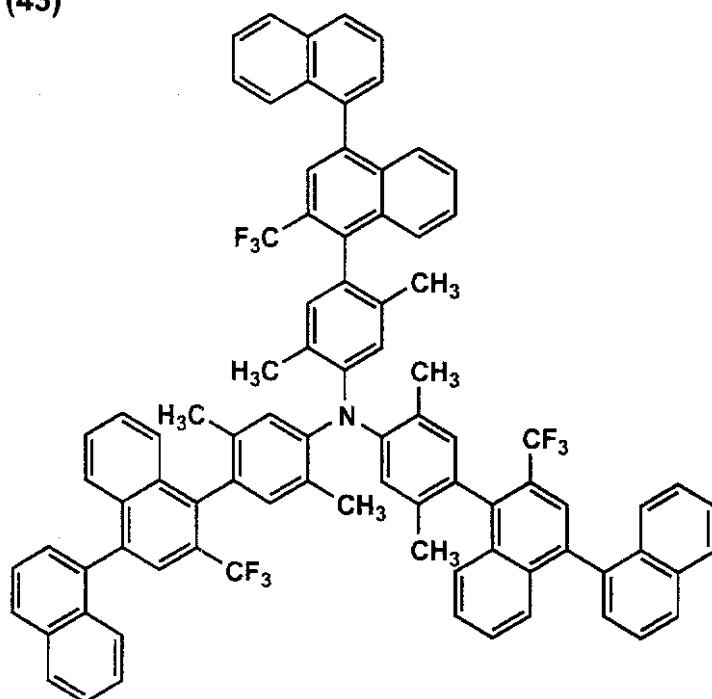
【 化 1 8 】

(42)



10

(43)



20

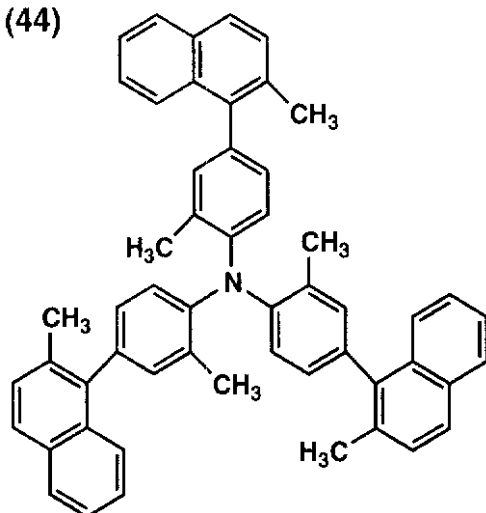
30

40

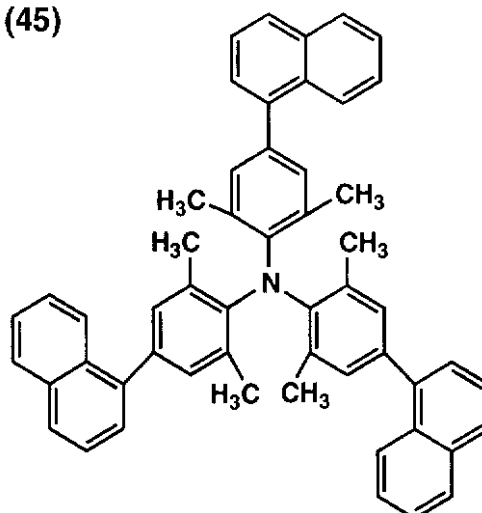
【 0 0 6 5 】

【 化 1 9 】

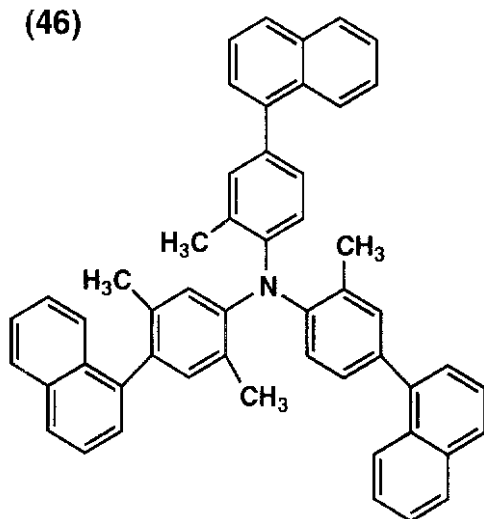
(44)



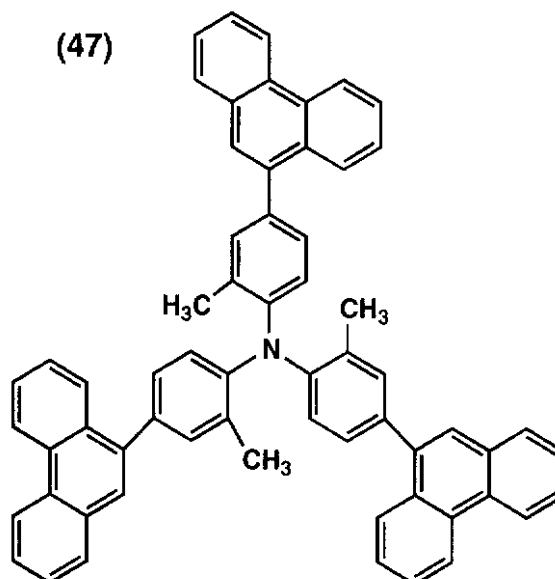
(45)



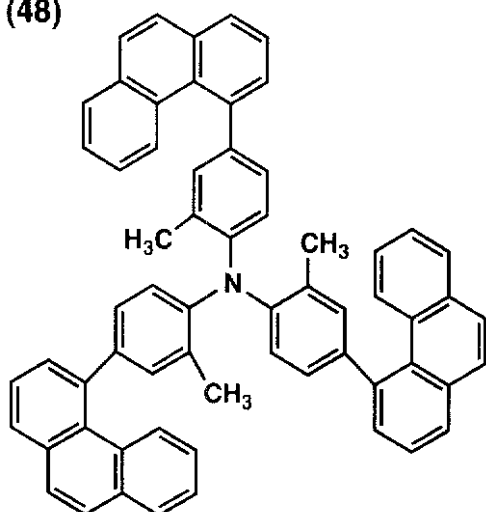
(46)



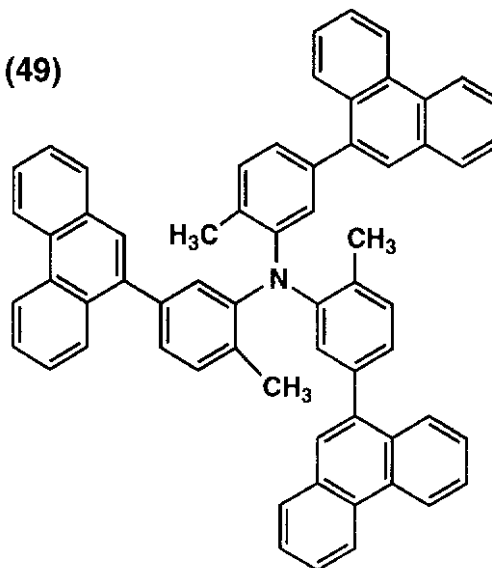
(47)



(48)



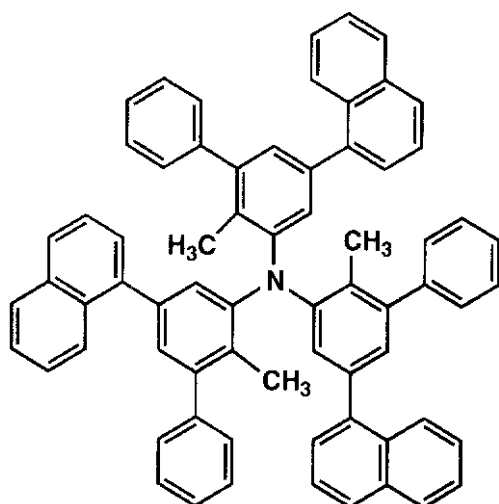
(49)



【 0 0 6 6 】

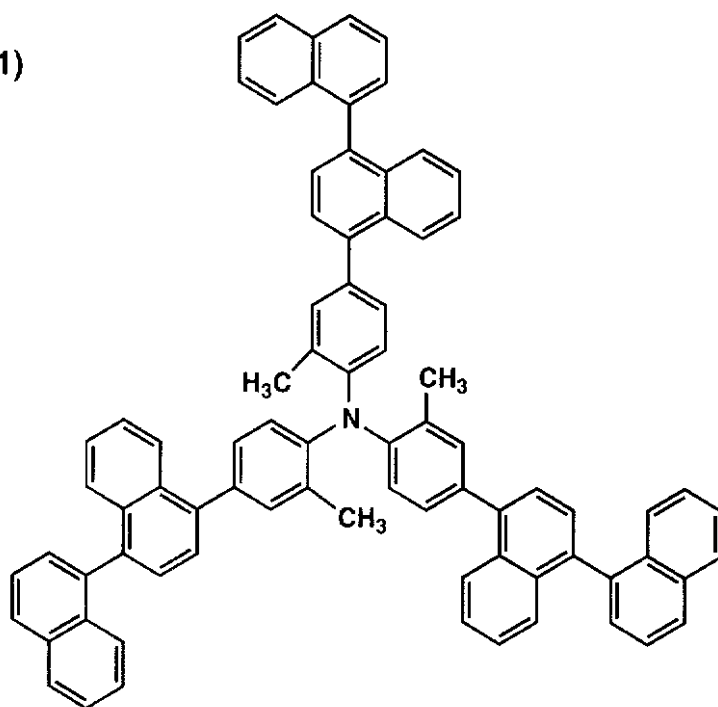
【 化 2 0 】

(50)



10

(51)



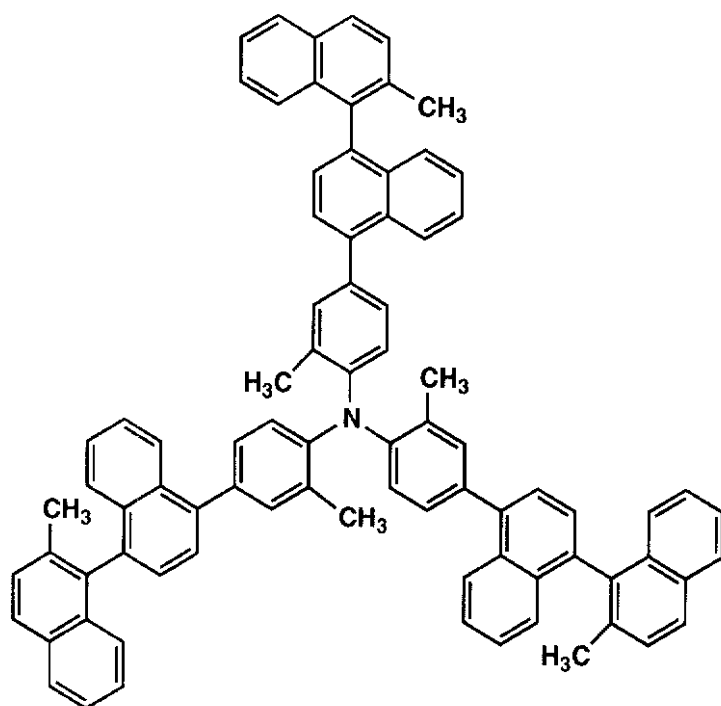
20

30

【 0 0 6 7 】

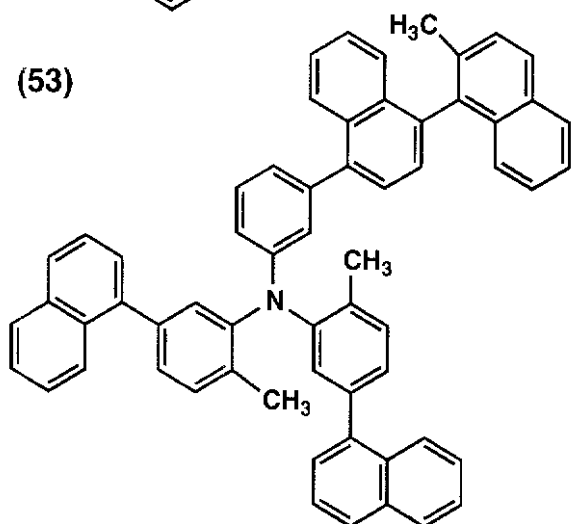
【 化 2 1 】

(52)



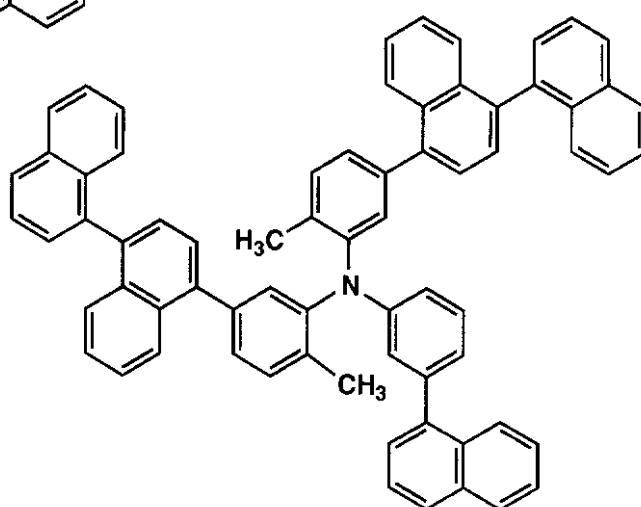
10

(53)



20

(54)

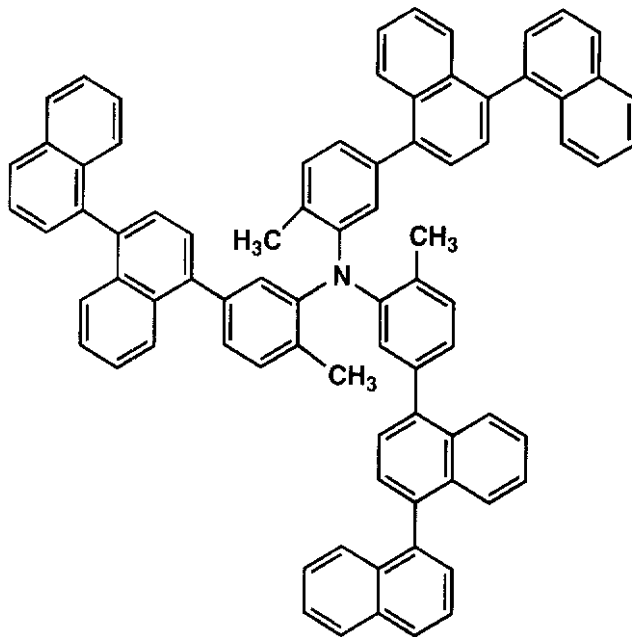


40

【 0 0 6 8 】

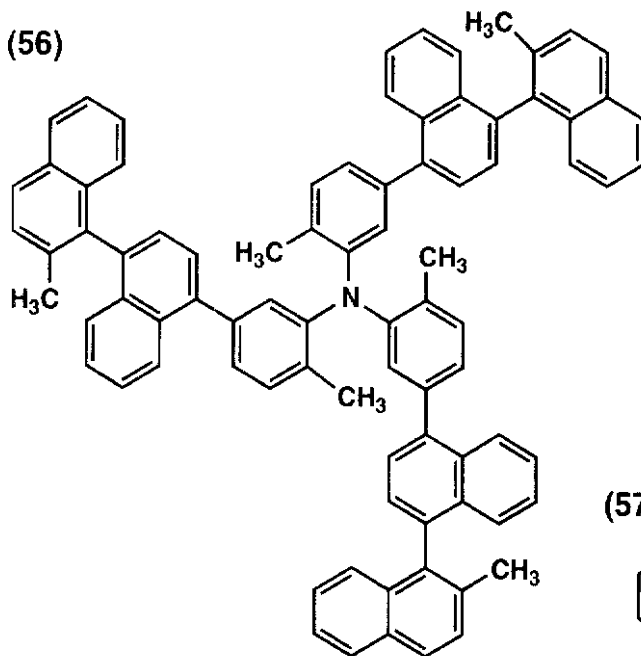
【 化 2 2 】

(55)



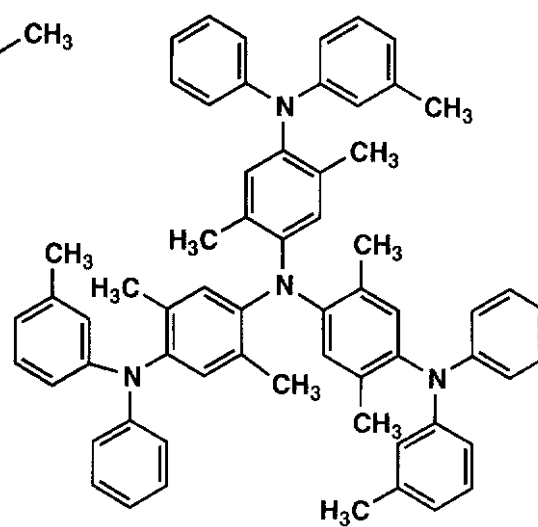
10

(56)



20

(57)



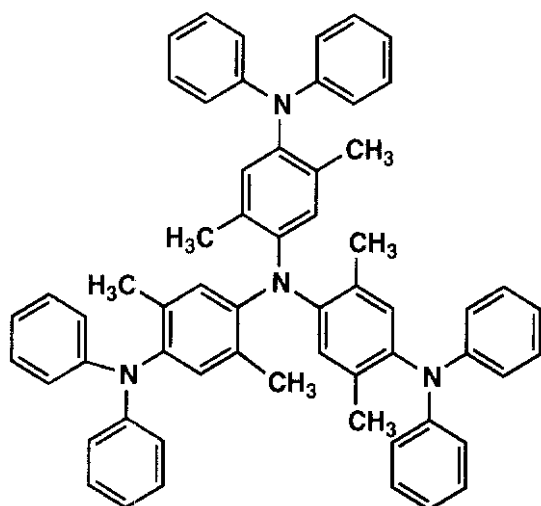
30

40

【 0 0 6 9 】

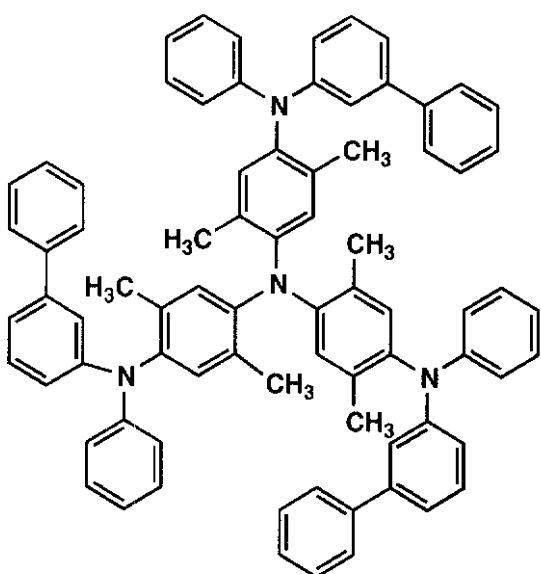
【 化 2 3 】

(58)



10

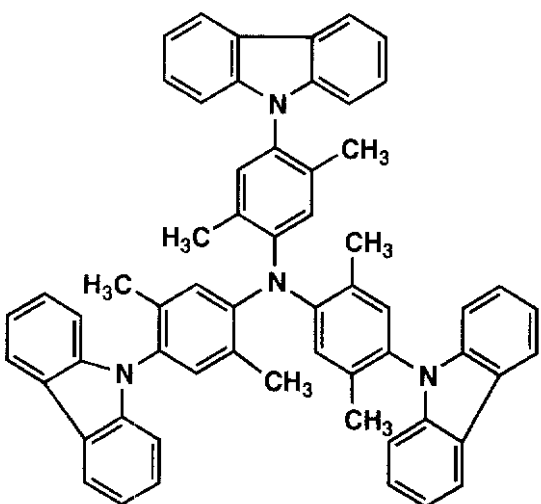
(59)



20

30

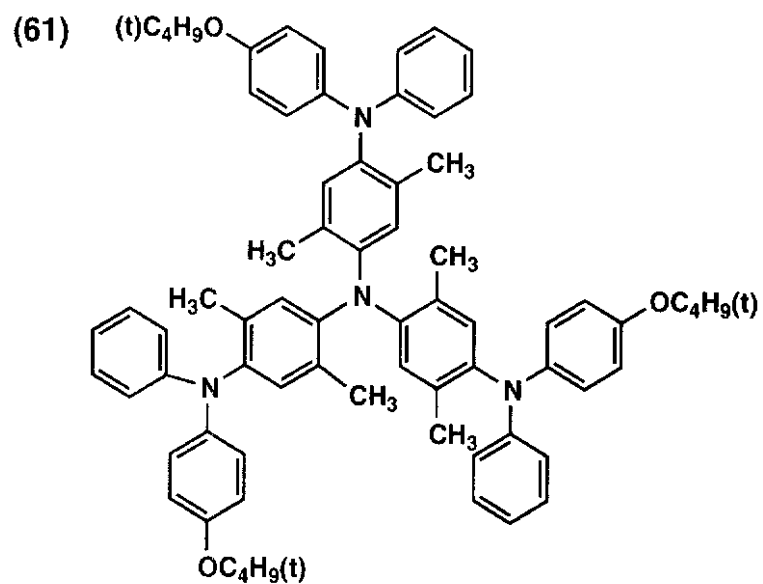
(60)



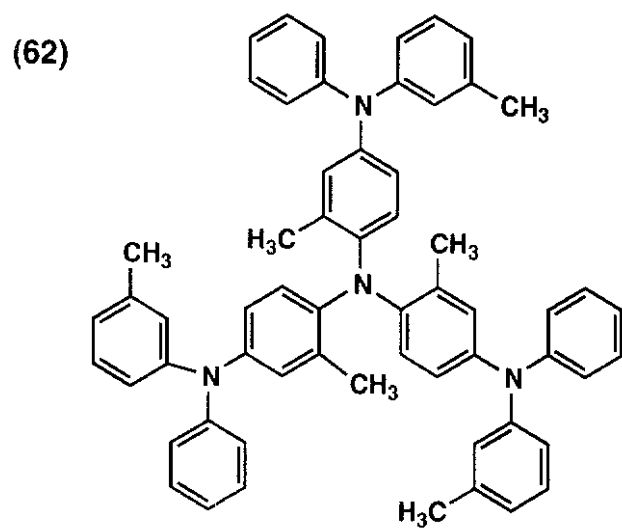
40

【 0 0 7 0 】

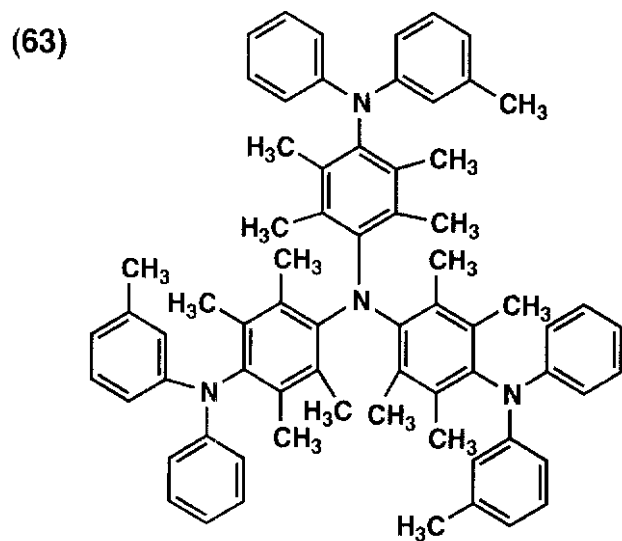
【 化 2 4 】



10



20



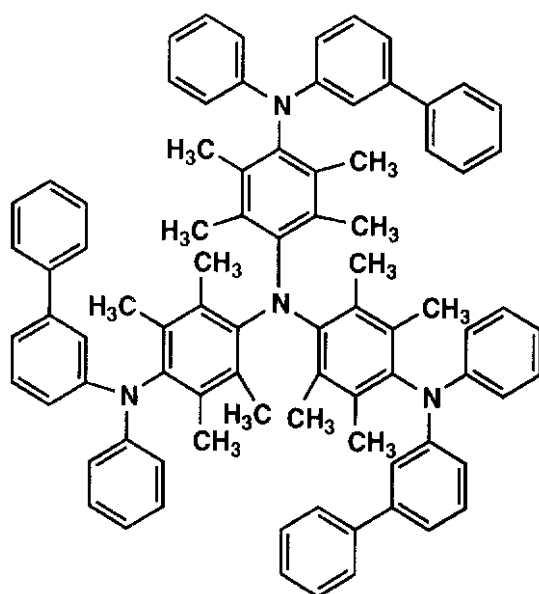
30

40

【 0 0 7 1 】

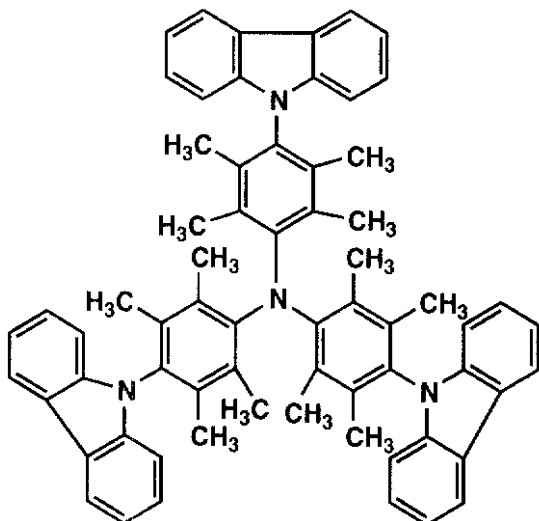
【 化 2 5 】

(64)



10

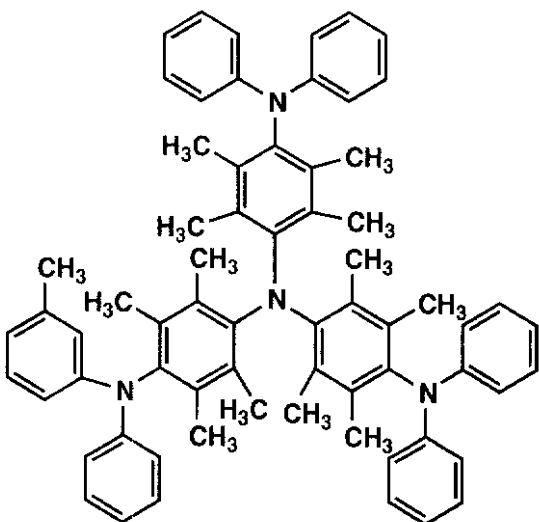
(65)



20

30

(66)

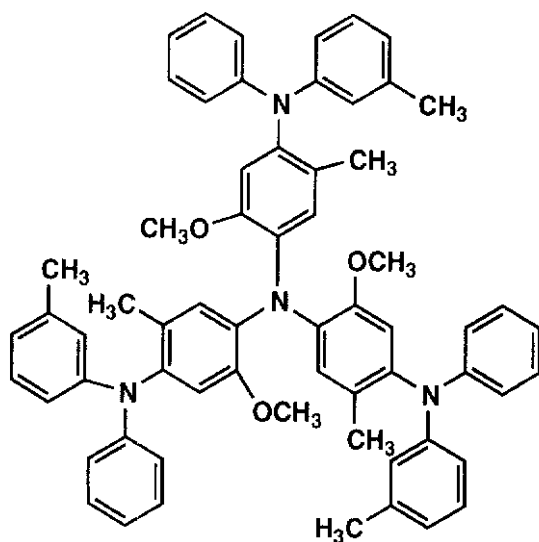


40

【 0 0 7 2 】

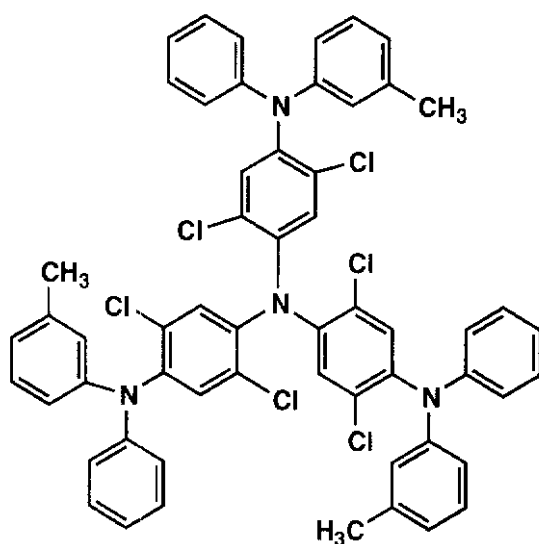
【 化 2 6 】

(67)



10

(68)



20

30

【 0 0 7 3 】

また、前記有機化合物がヘテロ原子を少なくとも1個有する複素環化合物であるときの複素環の例としては、ピロール環、ピロリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンゾオキサゾール環等があげられる。

【 0 0 7 4 】

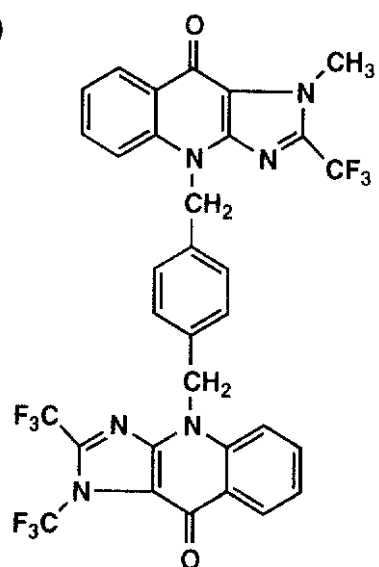
以下に、本発明における複素環化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 7 5 】

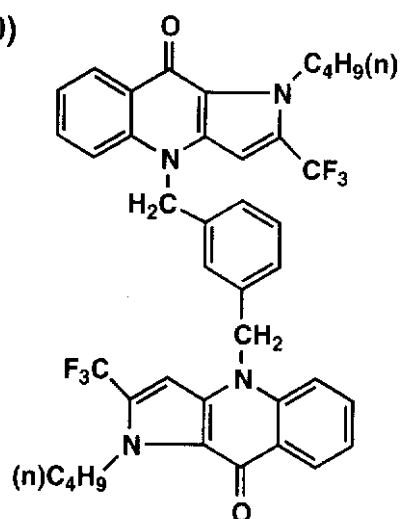
40

【 化 2 7 】

(69)

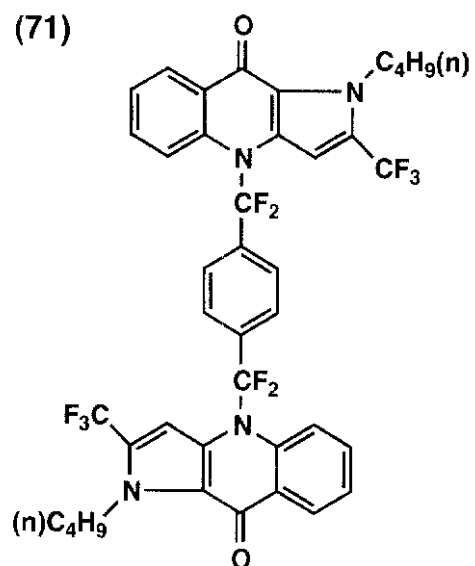


(70)

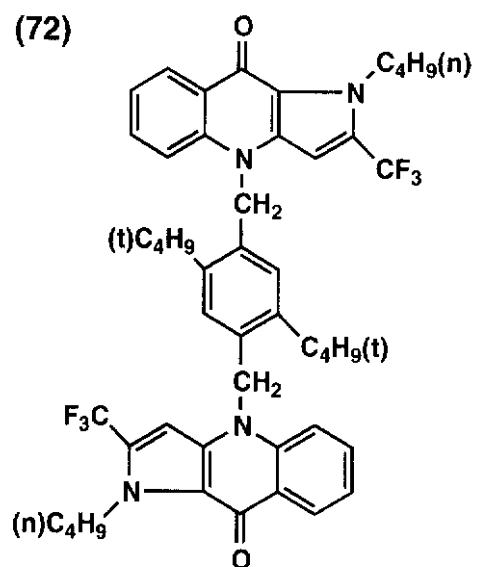


10

(71)

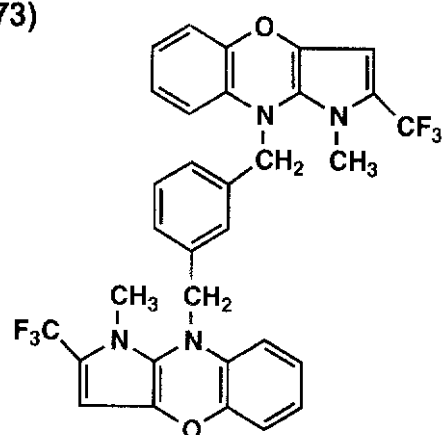


(72)



20

(73)

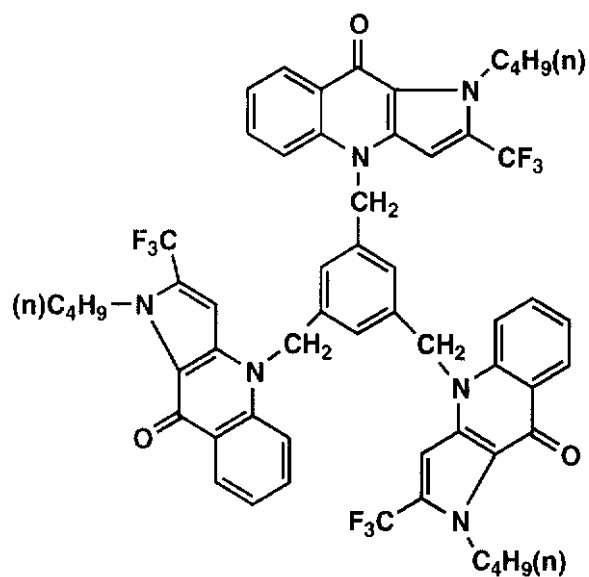


40

【 0 0 7 6 】

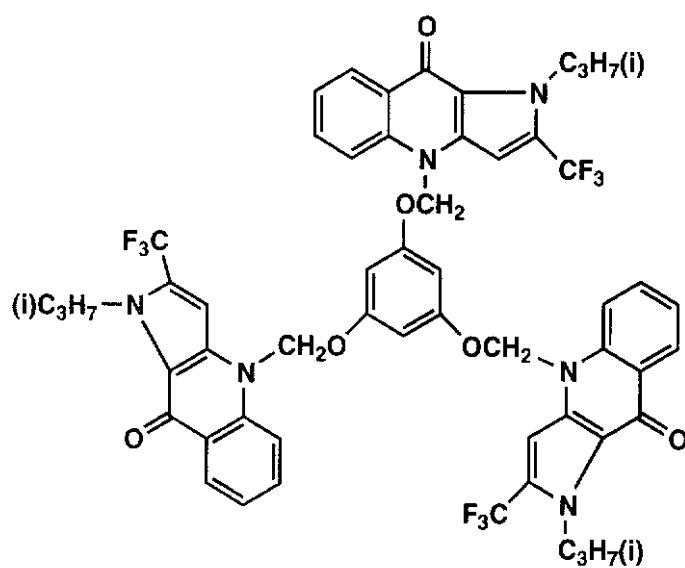
【 化 2 8 】

(74)



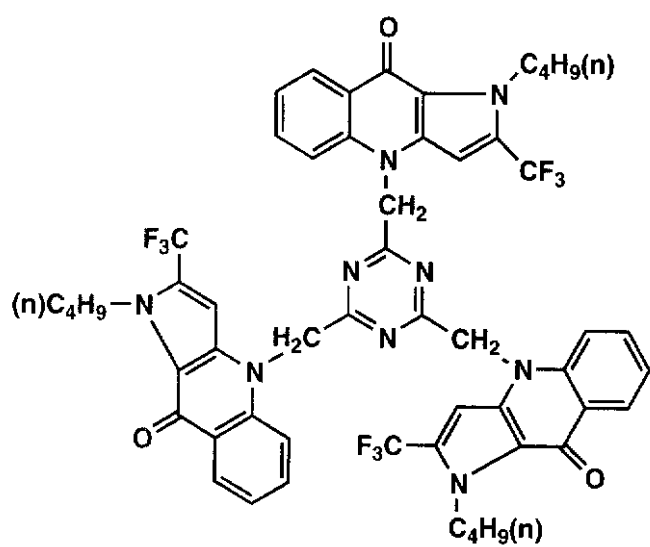
10

(75)



20

(76)



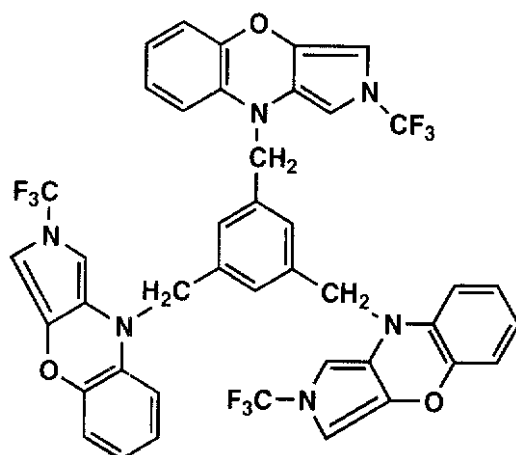
30

40

【 0 0 7 7 】

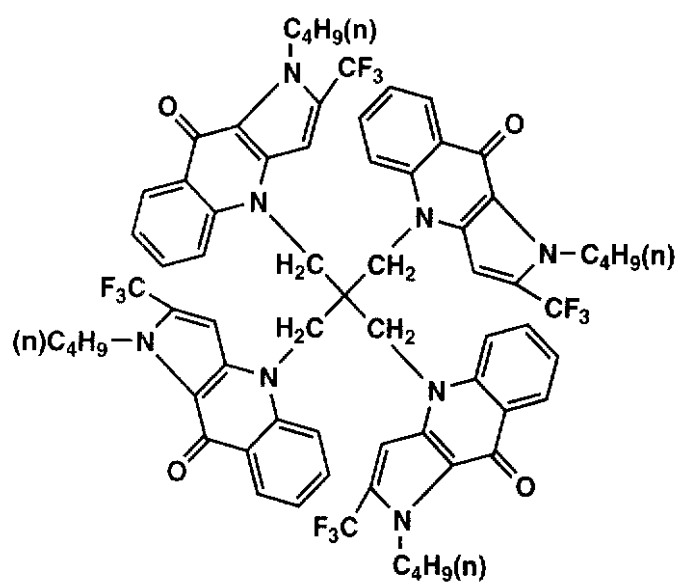
【 化 2 9 】

(77)



10

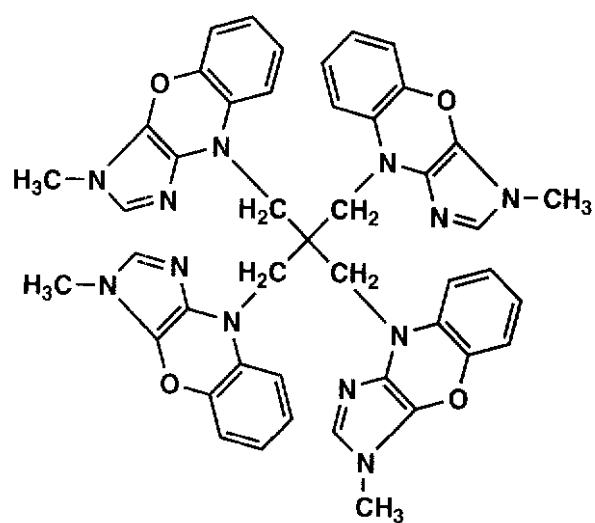
(78)



20

30

(79)

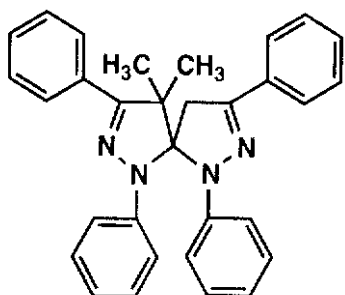


40

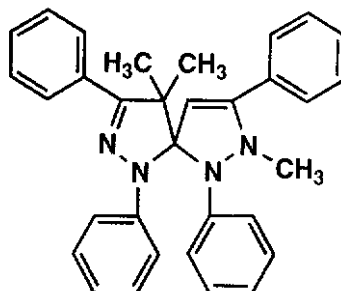
【 0 0 7 8 】

【 化 3 0 】

(80)

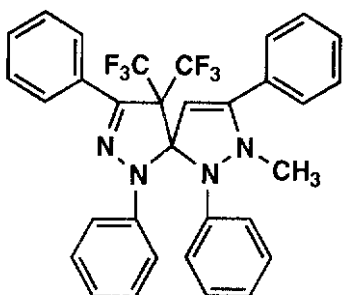


(81)

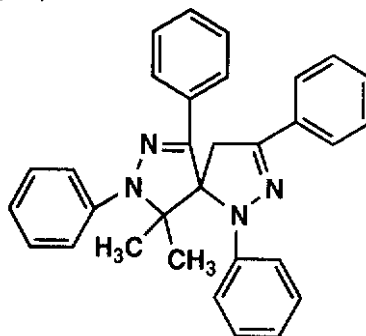


10

(82)

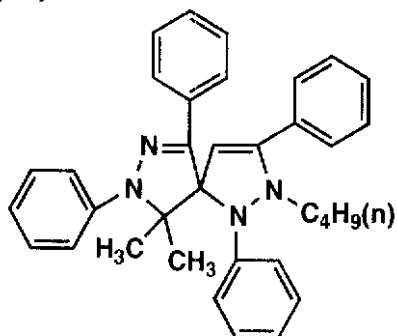


(83)

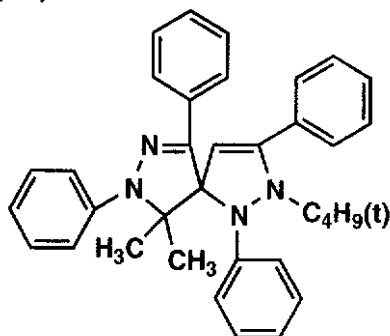


20

(84)



(85)



30

【 0 0 7 9 】

本発明の前記有機化合物が、 $3.20\text{ eV} \sim 3.60\text{ eV}$ のバンドギャップを有する場合、発光輝度、素子寿命の点で特に好ましい。

【 0 0 8 0 】

上記有機化合物及び蛍光体を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法で薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、化合物の熔融状態または液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。

40

【 0 0 8 1 】

また、この発光層は、特開昭57—51781号に記載されているように、樹脂等の結着材と共に上記有機化合物及び蛍光体を溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等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 $5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。用いる蛍光体の濃度は、上記有機化合物に対して $0.001 \sim 10\text{ mol\%}$ が好ましい。

50

【 0 0 8 2 】

次に正孔輸送層及び電子輸送層について説明する。

正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極、陰極バッファ層または電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上する等、発光性能の優れた素子となる。この正孔輸送層の材料（以下、正孔注入材料、正孔輸送材料ともいう）については、前記の性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔輸送材料として慣用されているものやEL素子の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。

10

【 0 0 8 3 】

上記正孔輸送材料は、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。この正孔輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフエンオリゴマー等が挙げられる。正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

20

【 0 0 8 4 】

上記芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノフェニル; N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン(TPD); 2, 2 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' - テトラ - p - トリル - 4, 4' - ジアミノビフェニル; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン; ビス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ(4 - メトキシフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル; N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' - ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N - トリ(p - トリル)アミン; 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4' - [4 - (ジ - p - トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル)ベンゼン; 3 - メトキシ - 4' - N, N - ジフェニルアミノスチルベンゼン; N - フェニルカルバゾール、更には、米国特許5, 061, 569号に記載されている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号に記載されるトリフェニルアミンユニットが三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。

30

40

【 0 0 8 5 】

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。

【 0 0 8 6 】

また、p型 - Si、p型 - SiC等の無機化合物も正孔輸送材料として使用することができる。この正孔輸送層は、上記正孔正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、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

50

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5 nm ~ 5 μm程度である。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く、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0087】

さらに、必要に応じて用いられる電子輸送層は、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。

【0088】

この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、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。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。

【0089】

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。

【0090】

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-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として用いられる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、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0091】

この電子輸送層は、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法等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。電子輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μmの範囲で選ばれる。この電子輸送層は、これらの電子輸送材料一種また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、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0092】

さらに、陽極と発光層または正孔注入層の間、及び陰極と発光層または電子注入層の間にはバッファ層（電極界面層）を存在させてもよい。

【0093】

バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機エレクトロルミネッセンス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、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

【0094】

陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号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。

【 0 0 9 5 】

陰極バッファ層は、特開平 6 - 3 2 5 8 7 1 号、同 9 - 1 7 5 7 4 号、同 1 0 - 7 4 5 8 6 号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。

【 0 0 9 6 】

特に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、陰極バッファ層が存在した場合、駆動電圧低下や発光効率向上が大きく得られた。

【 0 0 9 7 】

上記バッファ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 ~ 1 0 0 n m の範囲が好ましい。

【 0 0 9 8 】

さらに上記基本構成層の他に必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平 1 1 - 2 0 4 2 5 8 号、同 1 1 - 2 0 4 3 5 9 号及び「有機エレクトロルミネッセンス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237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層等のような機能層を有していてもよい。

【 0 0 9 9 】

次に有機エレクトロルミネッセンス素子の電極について説明する。有機エレクトロルミネッセンス素子の電極は、陰極と陽極からなる。

【 0 1 0 0 】

この有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 e V 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 A u 等の金属、C u I、インジウムチンオキsid（I T O）、S n O₂、Z n O 等の導電性透明材料が挙げられる。

【 0 1 0 1 】

上記陽極は、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 μ 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 1 0 % より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百 Ω / □ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常 1 0 n m ~ 1 μ m、好ましくは 1 0 ~ 2 0 0 n m の範囲で選ばれる。

【 0 1 0 2 】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V 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（A l₂O₃）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（A l₂O₃）混合物、リチウム / アルミニウム混合物等が好適である。

【 0 1 0 3 】

更に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に用いる陰極としては、アルミニウム合金が好ましく、特にアルミニウム含有量が 9 0 質量 % 以上 1 0 0 質量 % 未満であることが好ましく、最も好ましくは 9 5 質量 % 以上 1 0 0 質量 % 未満である。これにより、有機エ

10

20

30

40

50

レクトロルミネッセンス素子の発光寿命や、最高到達輝度を非常に向上させることができる。

【0104】

上記陰極は、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 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1 μ m、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機エレクトロルミネッセンス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効率が向上し好都合である。

【0105】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる基板は、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。本発明のエレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる基板としては、例えばガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。

【0106】

光透過性プラスチックフィルムとしては、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。

【0107】

次に、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/陽極バッファ層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極バッファ層/陰極からなるEL素子の作製法について説明する。まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を1 μ m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、この上に陽極バッファ層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極バッファ層の材料からなる薄膜を形成させる。

【0108】

この有機薄膜層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、蒸着法等があるが、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、真空蒸着法またはスピンコート法が特に好ましい。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、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造等により異なるが、一般にボート加熱温度50～450、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300、膜厚5nm～5 μ mの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0109】

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 μ m以下好ましくは50～200nmの膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。この有機エレクトロルミネッセンス素子の作製は、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。その際には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。

【0110】

また作製順序を逆にして、陰極、陰極バッファ層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、陽極バッファ層、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EL素子に、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5～40V程度を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0111】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。動画再生用の表示装置として使用する場合は、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よい。また、異なる発光色を有する本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。この時、発光層に用いる本発明の有機化合物は同一であることが好ましい。そうした場合、発光層以外に用いる材料（バッファ層、正孔輸送層、電子輸送層等に用いる材料）を同一にできる可能性が高く、発光効率や素子寿命等の素子性能の最適化の検討が容易になる。

10

【0112】

次に色変換層について説明する。

本明細書でいう色変換層は、広義の意味では、ある波長の光を異なる波長の光に変換する機能を有する層を言う。具体的には、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層から発せられる光を吸収して異なる波長の光を発する物質を含有する層を言う。これにより有機エレクトロルミネッセンス素子が、発光層から発する光の色のみではなく、色変換層により変換された他の色も表示することが可能となる。

【0113】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層から発せられる光を吸収して異なる波長の光を発する物質としては、蛍光体が挙げられ、蛍光体としては有機蛍光体または無機蛍光体があり、変換したい波長によって使い分けることができる。

20

【0114】

有機蛍光体としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素等が挙げられる。

【0115】

無機蛍光体としては、粒径が3 μm以下の微粒子のものが好ましく、さらにその製法が液相法を経由して合成された単分散に近い超微粒子蛍光体であることが好ましい。

【0116】

無機蛍光体は、結晶母体と賦活剤によって構成される無機系蛍光体、または希土類錯体系蛍光体が挙げられる。

30

【0117】

無機系蛍光体の組成は特に制限はないが、結晶母体である Y_2O_3 、 Zn_2SiO_4 、 $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 等に代表される金属酸化物及び ZnS 、 SrS 、 CaS 等に代表される硫化物に、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 等の希土類金属のイオンや Ag 、 Al 、 Mn 、 In 、 Cu 、 Sb 等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【0118】

結晶母体を更に詳しく説明すると、結晶母体としては金属酸化物が好ましく、例えば、 $(X)_3Al_{16}O_{27}$ 、 $(X)_4Al_{14}O_{25}$ 、 $(X)_3Al_2Si_2O_{10}$ 、 $(X)_4Si_2O_8$ 、 $(X)_2Si_2O_6$ 、 $(X)_2P_2O_7$ 、 $(X)_2P_2O_5$ 、 $(X)_5(PO_4)_3Cl$ 、 $(X)_2Si_3O_8 - 2(X)Cl_2$ 〔ここで、 X はアルカリ土類金属を表す。なお、 X で表されるアルカリ土類金属は単一成分でも2種類以上の混合成分でもよく、その混合比率は任意でよい。〕のようなアルカリ土類金属で置換された酸化アルミニウム、酸化ケイ素、リン酸、ハロリン酸等が代表的な結晶母体として挙げられる。

40

【0119】

その他の好ましい結晶母体としては、亜鉛の酸化物及び硫化物、イットリウムやガドリウム、ランタン等の希土類金属の酸化物及びその酸化物の酸素の一部を硫黄原子に換えた（硫化物）もの、及び希土類金属の硫化物及びそれらの酸化物や硫化物に任意の金属元素を

50

配合したもの等が挙げられる。

【0120】

結晶母体の好ましい例を以下に列挙する。

$Mg_4GeO_{5.5}F$ 、 Mg_4GeO_6 、 ZnS 、 Y_2O_2S 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Y_2SiO_{10} 、 Zn_2SiO_4 、 Y_2O_3 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3$ 、 $(Y, Gd)BO_3$ 、 $(Zn, Cd)S$ 、 $SrGa_2S_4$ 、 SrS 、 GaS 、 SnO_2 、 $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ 、 $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 、 $(La, Ce)PO_4$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、 $GdMgB_5O_{10}$ 、 $Sr_2P_2O_7$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 Y_2SO_4 、 Gd_2O_2S 、 Gd_2O_3 、 YVO_4 、 $Y(P, V)O_4$ 等である。

10

【0121】

以上の結晶母体及び賦活剤または共賦活剤は、同族の元素と一部置き換えたものでも構わないし、とくに元素組成に制限はなく、青紫領域の光を吸収して可視光を発するものであればよい。

【0122】

本発明において、無機系蛍光体の賦活剤、共賦活剤として好ましいものは、 La 、 Eu 、 Tb 、 Ce 、 Yb 、 Pr 等に代表されるランタノイド元素のイオン、 Ag 、 Mn 、 Cu 、 In 、 Al 等の金属のイオンであり、そのドーブ量は母体に対して0.001~100モル%が好ましく、0.01~50モル%がさらに好ましい。

【0123】

20

賦活剤、共賦活剤は、結晶母体を構成するイオンの一部を上記ランタノイドのようなイオンに置き換えることでその結晶の中にドーブされる。

【0124】

蛍光体結晶の実際の組成は、厳密に記載すれば以下のような組成式になるが、賦活剤の量の大小は本質的な蛍光特性に影響を及ぼさないことが多いので、以下特にことわりのない限り下記 x や y の数値は記載しないこととする。例えば $Sr_{4-x}Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}_x$ は、本発明においては $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$ と表記する。

【0125】

以下に代表的な無機系蛍光体（結晶母体と賦活剤によって構成される無機蛍光体）の組成式を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。 $(Ba_zMg_{1-z})_{3-x-y}Al_{16}O_{27} : Eu^{2+}_x, Mn^{2+}_y$ 、 $Sr_{4-x}Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}_x$ 、 $(Sr_{1-z}Ba_z)_{1-x}Al_2Si_2O_8 : Eu^{2+}_x$ 、 $Ba^{2-x}SiO_4 : Eu^{2+}_x$ 、 $Sr^{2-x}SiO_4 : Eu^{2+}_x$ 、 $Mg^{2-x}SiO_4 : Eu^{2+}_x$ 、 $(BaSr)_{1-x}SiO_4 : Eu^{2+}_x$ 、 $Y_{2-x-y}SiO_5 : Ce^{3+}_x, Tb^{3+}_y$ 、 $Sr^{2-x}P_2O_5 : Eu^{2+}_x$ 、 $Sr^{2-x}P_2O_7 : Eu^{2+}_x$ 、 $(Ba_yCa_zMg_{1-y-z})_{5-x}(PO_4)_3Cl : Eu^{2+}_x$ 、 $Sr^{2-x}Si_3O_8 \cdot 2SrCl_2 : Eu^{2+}_x$ [x 、 y 及び z はそれぞれ1以下の任意の数を表す。]

30

以下に本発明に好ましく使用される無機系蛍光体を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【青色発光 無機系蛍光体】

(BL-1) $Sr_2P_2O_7 : Sn^{4+}$

40

(BL-2) $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$

(BL-3) $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$

(BL-4) $SrGa_2S_4 : Ce^{3+}$

(BL-5) $CaGa_2S_4 : Ce^{3+}$

(BL-6) $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17} : Eu^{2+}$

(BL-7) $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu^{2+}$

(BL-8) $BaAl_2SiO_8 : Eu^{2+}$

(BL-9) $Sr_2P_2O_7 : Eu^{2+}$

(BL-10) $Sr_5(PO_4)_3Cl : Eu^{2+}$

(BL-11) $(Sr, Ca, Ba)_5(PO_4)_3Cl : Eu^{2+}$

50

- (B L - 1 2) $B a M g _2 A l _{16} O _{27} : E u ^{2+}$
 (B L - 1 3) $(B a , C a) _5 (P O _4) _3 C l : E u ^{2+}$
 (B L - 1 4) $B a _3 M g S i _2 O _8 : E u ^{2+}$
 (B L - 1 5) $S r _3 M g S i _2 O _8 : E u ^{2+}$
 [緑色発光 無機系蛍光体]
 (G L - 1) $(B a M g) A l _{16} O _{27} : E u ^{2+} , M n ^{2+}$
 (G L - 2) $S r _4 A l _{14} O _{25} : E u ^{2+}$
 (G L - 3) $(S r B a) A l _{12} S i _2 O _8 : E u ^{2+}$
 (G L - 4) $(B a M g) _2 S i O _4 : E u ^{2+}$
 (G L - 5) $Y _2 S i O _5 : C e ^{3+} , T b ^{3+}$
 (G L - 6) $S r _2 P _2 O _7 - S r _2 B _2 O _5 : E u ^{2+}$
 (G L - 7) $(B a C a M g) _5 (P O _4) _3 C l : E u ^{2+}$
 (G L - 8) $S r _2 S i _3 O _8 - 2 S r C l _2 : E u ^{2+}$
 (G L - 9) $Z r _2 S i O _4 , M g A l _{11} O _{19} : C e ^{3+} , T b ^{3+}$
 (G L - 1 0) $B a _2 S i O _4 : E u ^{2+}$
 (G L - 1 1) $S r _2 S i O _4 : E u ^{2+}$
 (G L - 1 2) $(B a S r) S i O _4 : E u ^{2+}$

10

[赤色発光 無機系蛍光体]

- (R L - 1) $Y _2 O _2 S : E u ^{3+}$
 (R L - 2) $Y A l O _3 : E u ^{3+}$
 (R L - 3) $C a _2 Y _2 (S i O _4) _6 : E u ^{3+}$
 (R L - 4) $L i Y _9 (S i O _4) _6 O _2 : E u ^{3+}$
 (R L - 5) $Y V O _4 : E u ^{3+}$
 (R L - 6) $C a S : E u ^{3+}$
 (R L - 7) $G d _2 O _3 : E u ^{3+}$
 (R L - 8) $G d _2 O _2 S : E u ^{3+}$
 (R L - 9) $Y (P , V) O _4 : E u ^{3+}$
 (R L - 1 0) $M g _4 G e O _{5.5} F : M n ^{4+}$
 (R L - 1 1) $M g _4 G e O _6 : M n ^{4+}$
 (R L - 1 2) $K _5 E u _{2.5} (W O _4) _{6.25}$
 (R L - 1 3) $N a _5 E u _{2.5} (W O _4) _{6.25}$
 (R L - 1 4) $K _5 E u _{2.5} (M o O _4) _{6.25}$
 (R L - 1 5) $N a _5 E u _{2.5} (M o O _4) _{6.25}$

20

30

上記無機系蛍光体は、必要に応じて表面改質処理を施してもよく、その方法としてはシリ
ンカップリング剤等の化学的処理によるものや、サブミクロンオーダーの微粒子等の添加
による物理的処理によるもの、さらにはそれらの併用によるもの等が挙げられる。

【 0 1 2 6 】

希土類錯体系蛍光体としては、希土類金属として C e、P r、N d、P m、S m、E u、
G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b等を有するものが挙げられ、錯体を形成する
有機配位子としては、芳香族系、非芳香族系のどちらでも良く、好ましくは下記一般式 (
B) で表される化合物が好ましい。

40

【 0 1 2 7 】

一般式 (B) $X a - (L _x) - (L _y) _n - (L _z) - Y a$

式中、 $L _x$ 、 $L _y$ 、 $L _z$ はそれぞれ独立に2個以上の結合手を持つ原子を表し、 n は0また
は1を表し、 $X a$ は $L _x$ の隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表し、 $Y a$ は $L _z$ の隣
接位に配位可能な原子を有する置換基を表す。さらに $X a$ の任意の部分と $L _x$ とは互いに
縮合して環を形成してもよく、 $Y a$ の任意の部分と $L _z$ とは互いに縮合して環を形成して
もよく、 $L _x$ と $L _z$ とは互いに縮合して環を形成してもよく、さらに分子内に芳香族炭化水
素環または芳香族複素環が少なくとも一つ存在する。ただし、 $X a - (L _x) - (L _y) _n$
- $(L _z) - Y a$ がβ - ジケトン誘導体やβ - ケトエステル誘導体、β - ケトアミド誘導

50

体または前記ケトンの酸素原子を硫黄原子または $-N(R_{201})-$ に置き換えたもの、クラウンエーテルやアザクラウンエーテルまたはチアクラウンエーテルまたはクラウンエーテルの酸素原子を任意の数だけ硫黄原子または $-N(R_{201})-$ に置き換えたクラウンエーテルを表す場合には芳香族炭化水素環または芳香族複素環は無くてもよい。 $-N(R_{201})-$ において、 R_{201} は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基を表す。

【0128】

一般式 (B) において、 X_a 及び Y_a で表される配位可能な原子とは、具体的には酸素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子であり、特に酸素原子、窒素原子、硫黄原子であることが好ましい。

10

【0129】

一般式 (B) において、 L_x 、 L_y 、 L_z で表される 2 個以上の結合手を持つ原子としては、特に制限はないが、代表的には炭素原子、酸素原子、窒素原子、シリコン原子、チタン原子等が挙げられるが、好ましいのは炭素原子である。

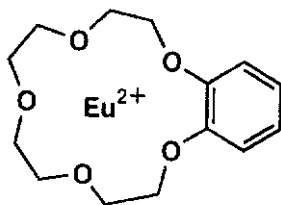
【0130】

以下に一般式 (B) で表される有機配位子を有する希土類錯体系蛍光体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

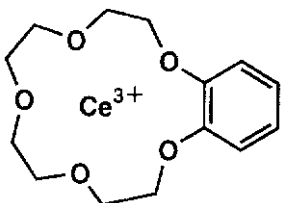
【0131】

【化 3 1】

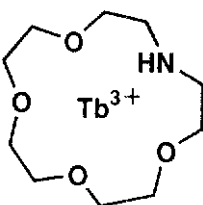
RE-1



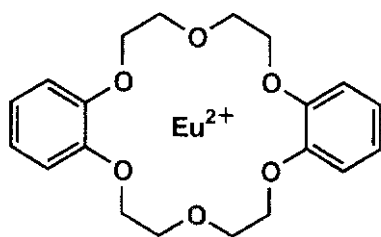
RE-2



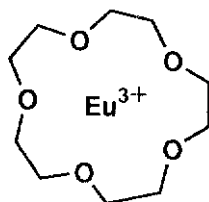
RE-3



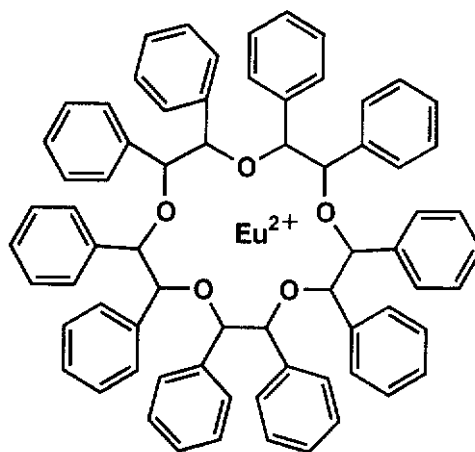
RE-4



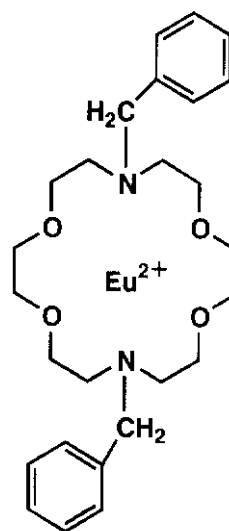
RE-5



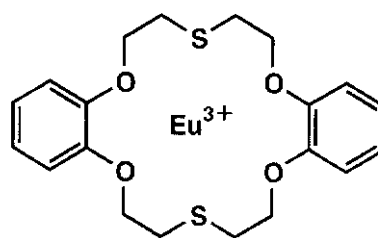
RE-6



RE-7



RE-8



【 0 1 3 2 】

【 化 3 2 】

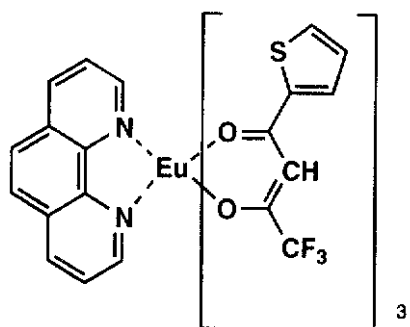
10

20

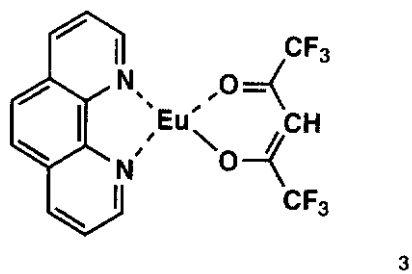
30

40

RE-9

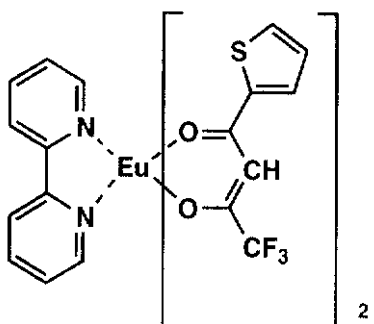


RE-13

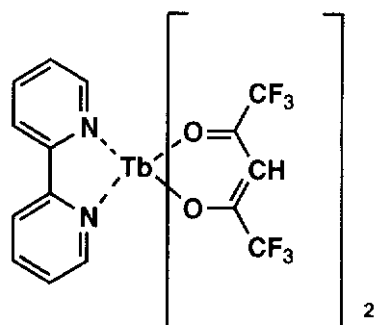


10

RE-10

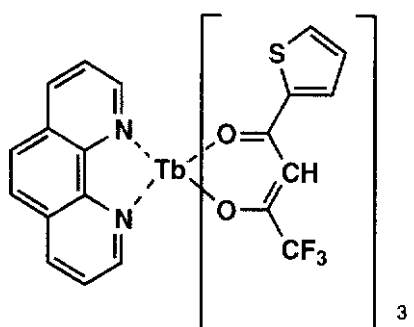


RE-14

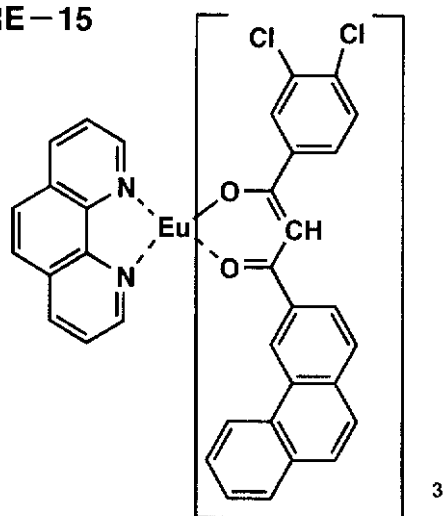


20

RE-11

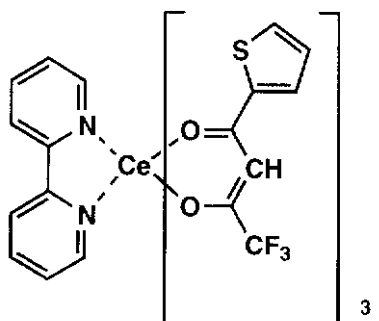


RE-15



30

RE-12

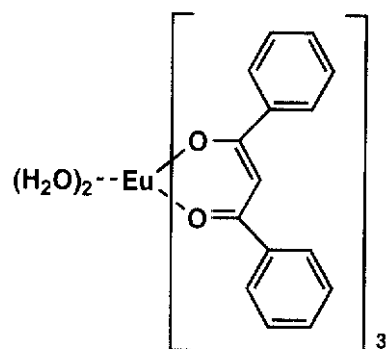


40

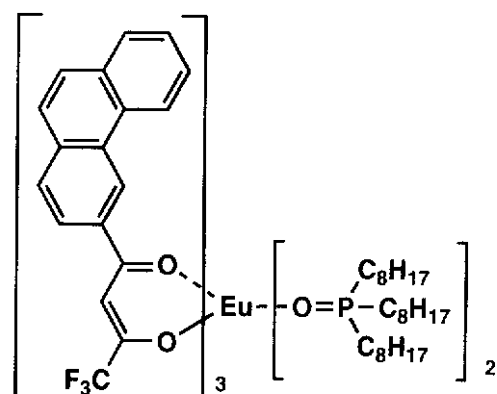
【 0 1 3 3 】

【 化 3 3 】

RE-16

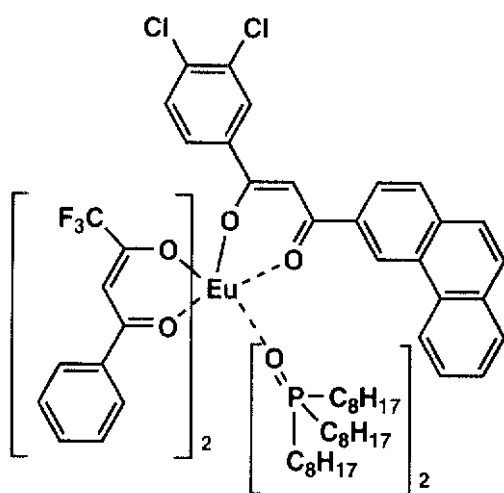


RE-17

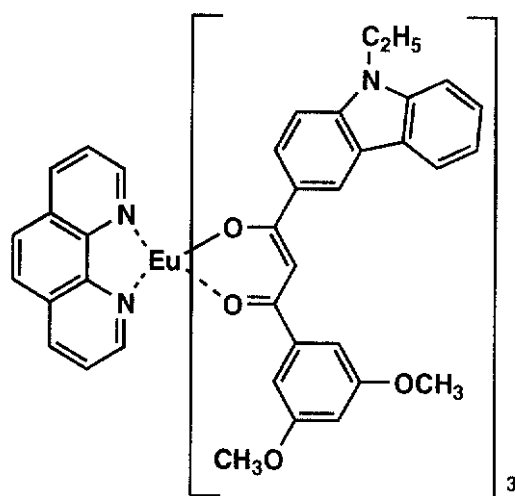


10

RE-18

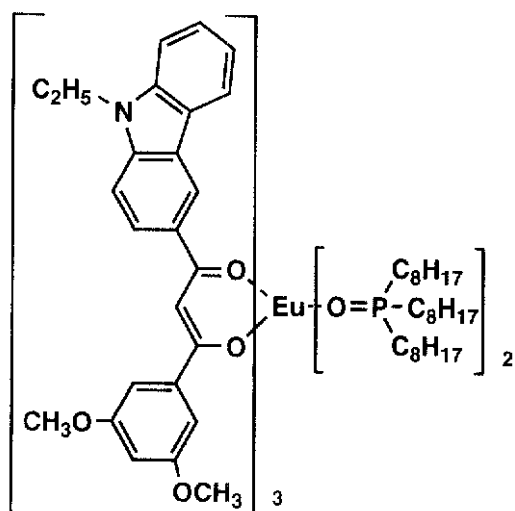


RE-19

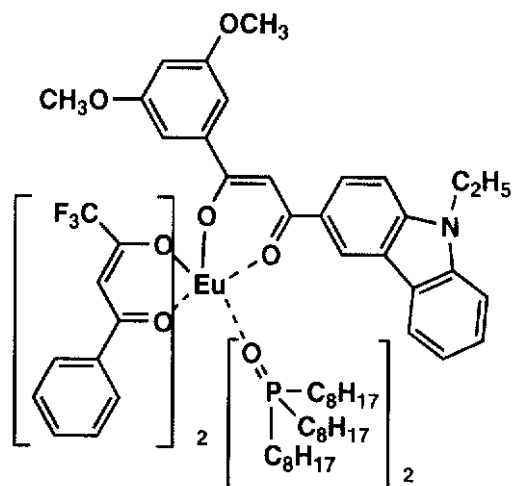


20

RE-20



RE-21



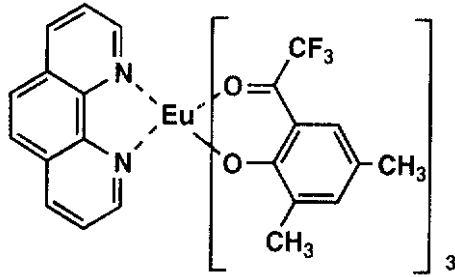
30

40

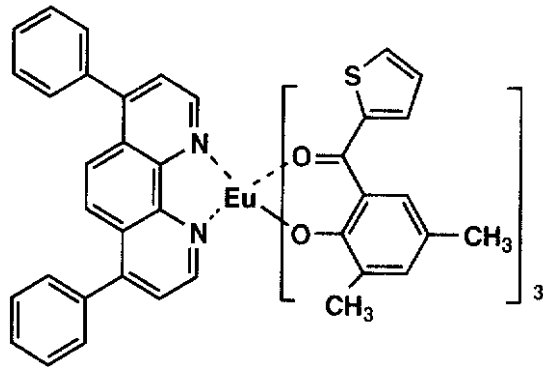
【 0 1 3 4 】

【 化 3 4 】

RF-1

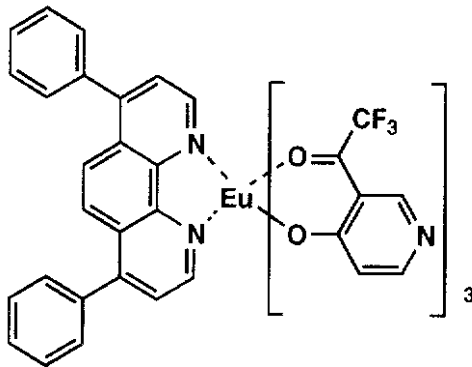


RF-2

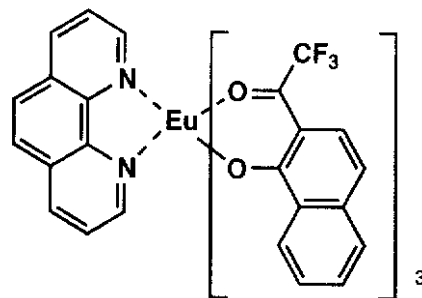


10

RF-3

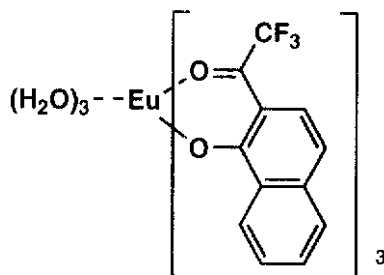


RF-4

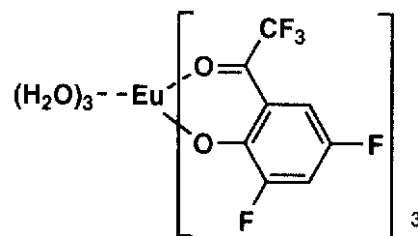


20

RF-5



RF-6



30

【0135】

色変換層を設ける場所は、有機EL部からの発光を吸収できる位置であれば特に限定はないが、透明電極と透明基板との間、または透明基板の前記透明電極とは反対側（発光を取り出す前側）に設けることが好ましい。

【0136】

上記色変換層は、上記蛍光体を蒸着あるいはスパッタリング法による製膜や、適当な樹脂をバインダーとしてその中に分散させた塗布膜等いずれの形態であっても構わない。膜厚は、100nm～5mm程度が適当である。ここで、適当な樹脂をバインダーとしてその中に分散させた塗布膜とする場合、蛍光体の分散濃度は、蛍光の濃度消光を起こすことなく、かつ、有機EL部からの発光を十分に吸収できる範囲であればよい。蛍光体の種類によるが、使用する樹脂1gに対して 10^{-7} ～ 10^{-3} モル程度が適当である。無機蛍光体の場合は、濃度消光がほとんど問題とならないため、樹脂1gに対して0.1～10g程度使用できる。

40

【0137】

本発明に用いられる色変換層として、発光層中の有機化合物の発光波長で励起して400～500nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する無機蛍光体を含有する色変換層、

50

発光層中の有機化合物の発光波長で励起して501～600nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する無機系蛍光体を含有する色変換層、発光層中の有機化合物の発光波長で励起して601～700nmの範囲内に極大発光波長を有して発光する無機系蛍光体を含有する色変換層を少なくとも有しているのが好ましい。これにより、有機エレクトロルミネッセンス素子をフルカラー化することが可能となる。

【0138】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス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。

【0139】

図1は、有機エレクトロルミネッセンス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。有機エレクトロルミネッセンス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。

10

【0140】

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。

【0141】

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。

【0142】

20

図2は、表示部の模式図である。

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。

【0143】

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。

【0144】

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）。

【0145】

30

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。

【0146】

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。

【0147】

画素は、有機エレクトロルミネッセンス素子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。複数の画素に有機エレクトロルミネッセンス素子10として、実施例1～3の赤色、緑色、青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を用い、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。

40

【0148】

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。

【0149】

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、ソースが有機エレクトロルミネッセンス素子 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 から有機エレクトロルミネッセンス素子 10 に電流が供給される。

【0150】

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エレクトロルミネッセンス素子 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 が駆動して有機エレクトロルミネッセンス素子 10 が発光する。

10

【0151】

すなわち、有機エレクトロルミネッセンス素子 10 の発光は、複数の画素それぞれの有機エレクトロルミネッセンス素子 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 それぞれの有機エレクトロルミネッセンス素子 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。

【0152】

ここで、有機エレクトロルミネッセンス素子 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

【0153】

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。

【0154】

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エレクトロルミネッセンス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。

30

【0155】

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。

【0156】

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。

【0157】

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。

【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 赤色発光有機エレクトロルミネッセンス素子

(1-1) 比較用有機エレクトロルミネッセンス素子 (OLED 1-1) の作製
陽極としてガラス上に ITO を 150 nm 製膜した基板 (NH テクノガラス社製: NA-45) にパターニングを行った後、この ITO 透明電極を設けた透明支持基板を i-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UV オゾン洗浄を 5 分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに、m-MTDA T X A を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加

40

50

熱ボートにトリス（８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム（ Alq_3 ）を 200 mg 入れ、さらに他のモリブデン製抵抗加熱ボートに蛍光体（DCM2）200 mg を入れ真空蒸着装置に取付けた。

【0160】

次いで、真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、m-MTDATA の入った前記加熱ボートに通電して、220 °C まで加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/sec}$ で透明支持基板に蒸着し、膜厚 60 nm の正孔輸送層を設けた。蒸着時の基板温度は室温であった。

【0161】

更に、 Alq_3 の入った前記加熱ボートに通電して、膜厚 40 nm の発光層を設けた。このとき同時に蛍光体（DCM2）のボートを加熱し Alq_3 に対して 5 質量 % の蛍光体（DCM2）を混合した。その後、 Alq_3 のみを蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/sec}$ で蒸着し、膜厚 20 nm の電子輸送層を設けた。

10

【0162】

次に、真空槽を開け、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにマグネシウム 3 g を入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を 0.5 g 入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Pa まで減圧した後、マグネシウム入りのボートに通電して蒸着速度 $1.5 \sim 2.0 \text{ nm/sec}$ でマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度 0.1 nm/sec で銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物からなる陰極とすることにより、表 2 に示す比較用赤色発光有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 1-1 を作製した。

20

【0163】

（1-2）比較用有機エレクトロルミネッセンス素子（OLED 1-2 ~ OLED 1-4）の作製

（1-1）で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 1-1 の陰極を Al に置き換え、電子輸送層と陰極の間にフッ化リチウムを膜厚 0.5 nm 蒸着して陰極バッファ層を設けた以外は同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子（OLED 1-2）を作製した。また、有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 1-1 の、発光層の Alq_3 及び電子輸送層の Alq_3 を表 2 に示す化合物にそれぞれ置き換え、比較用有機エレクトロルミネッセンス素子（OLED 1-3、OLED 1-4）を作製した。

30

【0164】

（1-3）有機エレクトロルミネッセンス素子（OLED 1-5 ~ OLED 1-25）の作製

（1-1）で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 1-1 の、発光層の Alq_3 を表 2 に示す化合物に置き換え、電子輸送層を BC に置き換え、有機エレクトロルミネッセンス素子（OLED 1-5 ~ OLED 1-12）を作製した。さらに、（1-2）で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子（OLED 1-2）の発光層の Alq_3 を表 2 に示す化合物に置き換え、電子輸送層を BC に置き換え、有機エレクトロルミネッセンス素子（OLED 1-13 ~ OLED 1-25）を作製した。

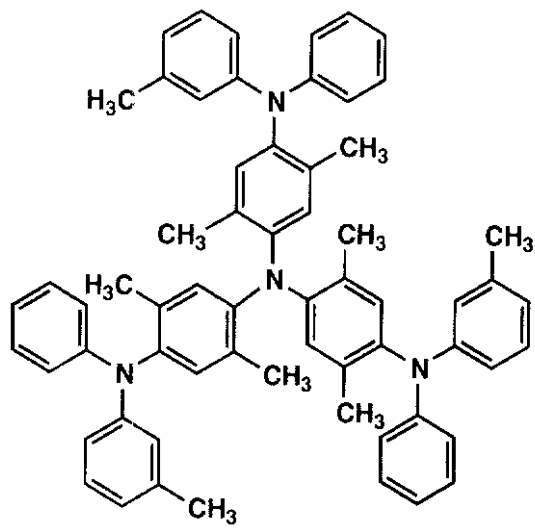
40

【0165】

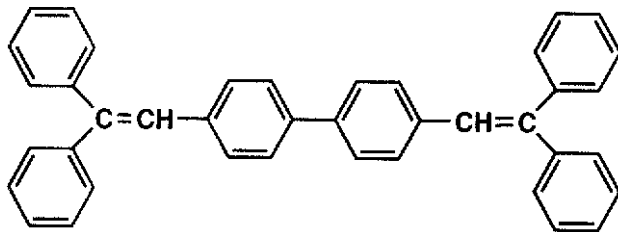
これらの素子を温度 23 度、乾燥窒素ガス雰囲気下で 15 V 直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度 (cd/m^2) 及び輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 1-1 を 100 とした相対値で表し、輝度の半減する時間は有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 1-1 の輝度が半減する時間を 100 とした相対値で表した。測定結果を表 2 に示す。

【0166】

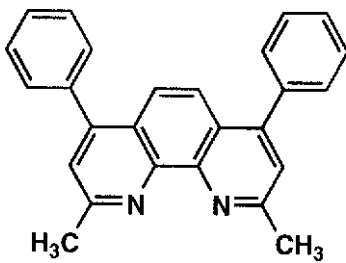
【化 35】

m-MTDATXA

10

DPVBi

20

BC

30

【 0 1 6 7 】

【 表 2 】

	発光層		陰極	陰極 バッファ層	電子 輸送層	発光 輝度	半減 時間	発光 色	備考
	有機 化合物	蛍光 体							
OLED1-1	Alq3	DCM2	Mg-Ag	なし	Alq3	100	100	赤	比較
OLED1-2	Alq3	DCM2	Al	LiF	Alq3	121	119	赤	比較
OLED1-3	Alq3	DCM2	Mg-Ag	なし	BC	95	99	赤	比較
OLED1-4	DPVBi	DCM2	Mg-Ag	なし	BC	93	95	赤	比較
OLED1-5	(7)	DCM2	Mg-Ag	なし	BC	163	405	赤	参考
OLED1-6	(11)	DCM2	Mg-Ag	なし	BC	145	360	赤	参考
OLED1-7	(36)	DCM2	Mg-Ag	なし	BC	155	395	赤	参考
OLED1-8	(38)	DCM2	Mg-Ag	なし	BC	160	401	赤	参考
OLED1-9	(57)	DCM2	Mg-Ag	なし	BC	159	390	赤	本発明
OLED1-10	(70)	DCM2	Mg-Ag	なし	BC	132	340	赤	参考
OLED1-11	(74)	DCM2	Mg-Ag	なし	BC	142	388	赤	参考
OLED1-12	(78)	DCM2	Mg-Ag	なし	BC	136	367	赤	参考
OLED1-13	(7)	DCM2	Al	LiF	BC	220	491	赤	参考
OLED1-14	(11)	DCM2	Al	LiF	BC	182	457	赤	参考
OLED1-15	(18)	DCM2	Al	LiF	BC	196	462	赤	参考
OLED1-16	(19)	DCM2	Al	LiF	BC	203	480	赤	参考
OLED1-17	(36)	DCM2	Al	LiF	BC	204	481	赤	参考
OLED1-18	(38)	DCM2	Al	LiF	BC	208	485	赤	参考
OLED1-19	(57)	DCM2	Al	LiF	BC	201	475	赤	本発明
OLED1-20	(59)	DCM2	Al	LiF	BC	189	465	赤	本発明
OLED1-21	(62)	DCM2	Al	LiF	BC	185	463	赤	本発明
OLED1-22	(70)	DCM2	Al	LiF	BC	153	426	赤	参考
OLED1-23	(74)	DCM2	Al	LiF	BC	152	422	赤	参考
OLED1-24	(78)	DCM2	Al	LiF	BC	155	427	赤	参考
OLED1-25	(82)	DCM2	Al	LiF	BC	154	426	赤	参考

10

20

【0168】

表2より、本発明の試料は、バンドギャップが本発明の範囲外であるAlq3（バンドギャップ＝2.7 eV）及び分子量が本発明の範囲外であるDPVBi（バンドギャップ＝3.15 eV、Mw＝510）と比較して、点灯開始時の発光輝度及び輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。

【0169】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の陰極バッファ層を導入するとさらに効果的であった。

30

【0170】

実施例2 緑色発光有機エレクトロルミネッセンス素子

実施例1で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の、発光層の有機化合物、蛍光体、陰極、陰極バッファ層及び電子輸送層を表3に示す化合物に置き換え、緑色発光有機エレクトロルミネッセンス素子（OLED2-1～OLED2-13）を作製した。

【0171】

実施例1と同様に点灯開始時の発光輝度（cd/m²）及び輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED2-1を100とした相対値で表し、輝度の半減する時間は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED2-1の輝度が半減する時間を100とした相対値で表した。測定結果を表3に示す。

40

【0172】

【表3】

	発光層		陰極	陰極 バッファ層	電子 輸送層	発光 輝度	半減 時間	発光 色	備考
	有機 化合物	蛍光 体							
OLED2-1	Alq3	Qd-2	Mg-Ag	なし	Alq3	100	100	緑	比較
OLED2-2	Alq3	Qd-2	Mg-Ag	なし	BC	94	102	緑	比較
OLED2-3	DPVBi	Qd-2	Mg-Ag	なし	BC	94	98	緑	比較
OLED2-4	Alq3	Qd-2	Al	LiF	BC	110	123	緑	比較
OLED2-5	(7)	Qd-2	Mg-Ag	なし	BC	152	403	緑	参考
OLED2-6	(38)	Qd-2	Mg-Ag	なし	BC	145	399	緑	参考
OLED2-7	(57)	Qd-2	Mg-Ag	なし	BC	146	388	緑	本発明
OLED2-8	(78)	Qd-2	Mg-Ag	なし	BC	128	360	緑	参考
OLED2-9	(7)	Qd-2	Al	LiF	BC	198	492	緑	参考
OLED2-10	(11)	Qd-2	Al	LiF	BC	161	459	緑	参考
OLED2-11	(38)	Qd-2	Al	LiF	BC	188	481	緑	参考
OLED2-12	(57)	Qd-2	Al	LiF	BC	185	471	緑	本発明
OLED2-13	(78)	Qd-2	Al	LiF	BC	139	430	緑	参考

10

【0173】

表3の結果より、実施例1の赤色発光有機エレクトロルミネッセンス素子と同様の効果が確認された。

【0174】

実施例3 青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子

20

実施例1で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の、発光層の有機化合物、蛍光体、陰極、陰極バッファ層及び電子輸送層を表4に示す化合物に置き換え、青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED3-1~OLED3-11)を作製した。

【0175】

実施例1と同様に点灯開始時の発光輝度(cd/m^2)及び輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED3-1の100とした相対値で表し、輝度の半減する時間は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED3-1の輝度が半減する時間を100とした相対値で表した。測定結果を表4に示す。

【0176】

【表4】

30

	発光層		陰極	陰極 バッファ層	電子 輸送層	発光 輝度	半減 時間	発光 色	備考
	有機 化合物	蛍光 体							
OLED3-1	DPVBi	BCzVBi	Mg-Ag	なし	BC	100	100	青	比較
OLED3-2	DPVBi	BCzVBi	Al	LiF	BC	121	134	青	比較
OLED3-3	(7)	BCzVBi	Mg-Ag	なし	BC	172	421	青	参考
OLED3-4	(38)	BCzVBi	Mg-Ag	なし	BC	165	413	青	参考
OLED3-5	(57)	BCzVBi	Mg-Ag	なし	BC	163	403	青	本発明
OLED3-6	(78)	BCzVBi	Mg-Ag	なし	BC	147	383	青	参考
OLED3-7	(7)	BCzVBi	Al	LiF	BC	242	508	青	参考
OLED3-8	(11)	BCzVBi	Al	LiF	BC	202	479	青	参考
OLED3-9	(38)	BCzVBi	Al	LiF	BC	231	502	青	参考
OLED3-10	(57)	BCzVBi	Al	LiF	BC	209	494	青	本発明
OLED3-11	(78)	BCzVBi	Al	LiF	BC	173	444	青	参考

40

【0177】

表4の結果より、実施例1の赤色発光有機エレクトロルミネッセンス素子と同様の効果が確認された。

【0178】

実施例4

実施例1、2、3で作製したそれぞれ赤色、緑色、青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を同一基板上に並置し、フルカラー表示装置を作製した。これらの素子に15V直

50

流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度及び輝度の半減する時間を測定した。その結果、本発明のフルカラー表示装置は、点灯開始時の発光輝度及び輝度の半減する時間が改善されていることが分かった。

【0179】

参考例5 色変換層を有する表示装置

実施例1で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の、発光層の有機化合物を(7)、蛍光体をDPS(Exiton社製レーザー色素)、陰極をAl、陰極バッファ層をLiF、電子輸送層をBCに置き換えた以外は、同様の方法により、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED5-1)を作製した。

【0180】

無機蛍光体を用いた色変換フィルターの作製

平均粒径5nmのエアロジル0.16gにエタノール15g及びγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン0.22gを加えて開放系室温下1時間攪拌した。この混合物と(RL-12)20gとを乳鉢に移し、よくすり混ぜた後、70のオーブンで2時間、さらに120のオーブンで2時間加熱し、表面改質した(RL-12)を得た。

【0181】

また、同様にして、(GL-10)と(BL-3)の表面改質も行った。

上記の表面改質を施した(RL-12)10gに、トルエン/エタノール=1/1の混合溶液(300g)に溶解したブチラール(BX-1)30gを加え、攪拌した後、Wet膜厚200μmでガラス上に塗布した。得られた塗布済みガラスを100のオーブンで4時間加熱乾燥し、ガラス上に色変換層が形成された赤色変換フィルター(F-1)を作製した。

【0182】

また、これと同じ方法で(GL-10)を塗設した緑色変換フィルター(F-2)及び(BL-3)を塗設した青色変換フィルター(F-3)を作製した。

【0183】

続いて、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED5-1)の透明基板の下側に、色変換部として青色変換フィルター(F-3)をストライプ状に貼り付けた。本実施例の有機エレクトロルミネッセンス素子は、以下のような構成である。

【0184】

色変換部/透明基板/陽極/有機化合物薄膜/陰極

この素子に15Vの電圧を印加したところ、320cd/m²鮮明な青色の発光が得られた。発光スペクトルの極大発光波長は448nm、CIE色度座標上で、(0.15、0.06)となった。

【0185】

さらに、上記色変換部の青色変換フィルター(F-3)を、緑色変換フィルター(F-2)または赤色変換フィルター(F-1)に代えた有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。その結果、緑色変換フィルター(F-2)を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子からは、250cd/m²、極大発光波長532nm、CIE色度座標上(0.24、0.63)の緑色光が、赤色変換フィルター(F-1)を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子からは、170cd/m²、極大発光波長615nm、CIE色度座標上(0.63、0.33)の赤色光が、それぞれ得られた。

【0186】

上記、青色光、緑色光及び赤色光の発光輝度は、いずれも特許第2795932号の実施例に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度より優れたものである。

【0187】

また、以下のような色変換部の位置を透明基板の上側に変更した以下の層構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【0188】

透明基板/色変換部/陽極/有機化合物薄膜/陰極

この場合も、上記青、緑、赤色とほぼ同様の極大発光波長、C I E色度座標の発光スペクトルが得られた。

【0189】

参考例6

図2の複数の画素3を有する表示部Aにおいて、複数の画素3が備えている複数の有機エレクトロルミネッセンス素子をすべて、実施例5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子(OLEDS-1)とした表示装置を作製した。この時点で表示装置に電圧を印加すると、すべての画素3から青紫色の発光が得られた。

【0190】

次に、実施例5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子(図5(a))及びこれとは透明基板と色変換層の位置が異なる有機エレクトロルミネッセンス素子(図5(b))を作製した。図5は、色変換層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を厚さ方向から見た断面図である。図5(a)において有機エレクトロルミネッセンス素子10は、ガラス製の透明基板10dの上側に有機EL部Yを、下側に色変換部Xを積層している。

【0191】

図中、参照符号の10aはAl製の陰極、10bは発光層(有機化合物(7)、蛍光体DPSを含む)含む有機化合物薄膜、10cは陽極(ITO透明電極)、10dは透明基板、10eは実施例5で作製した赤色変換フィルター(F-1)、緑色変換フィルター(F-2)、青色変換フィルター(F-3)をストライプ状に並置した色変換層である。

【0192】

陰極10a及び透明電極10cを介して有機化合物薄膜10bに電流が供給されると電流量に応じて発光した。このときの発光は、図中の下側方向へ取り出した。そして、発光した光は透明基板10dを介して色変換層10eに吸収され、色変換層が赤色変換能を有する場合(赤色変換フィルター(F-1)部分)には赤領域の、緑色変換能(緑色変換フィルター(F-2)部分)を有する場合には緑領域の、青色変換能を有する場合(青色変換フィルター(F-3)部分)には青領域の色の発光を、図中白矢印のような方向に取り出すことができた。

【0193】

図5(b)に示すように、透明基板10dの上側に色変換部Xと有機EL部Yをこの順序で積層した場合でも、図5(a)の場合と同様に、赤色、緑色及び青色の発光が得られた。

【0194】

【発明の効果】

本発明により、発光効率の向上または長寿命化した有機エレクトロルミネッセンス素子、及びこれを用いた低消費電力、長寿命の表示装置を提供することができる。また、この有機エレクトロルミネッセンス素子と色変換層を用いた低コスト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】有機エレクトロルミネッセンス素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図2】表示部の模式図である。

【図3】画素の模式図である。

【図4】パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

【図5】色変換層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を厚さ方向から見た断面図である。

【符号の説明】

- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線

10

20

30

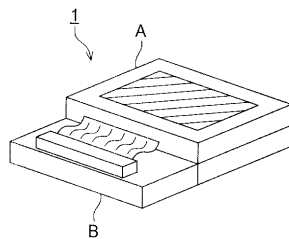
40

50

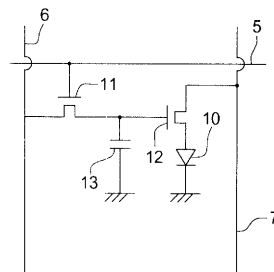
- 7 電源ライン
- 10 有機エレクトロルミネッセンス素子
- 10a 陰極
- 10b 有機化合物薄膜
- 10c 透明電極
- 10d 透明基板
- 10e 色変換層
- 11 スイッチングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ
- 13 コンデンサ
- A 表示部（ディスプレイ）
- B 制御部
- X 色変換部
- Y 有機EL部

10

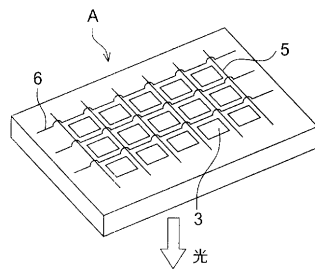
【図1】



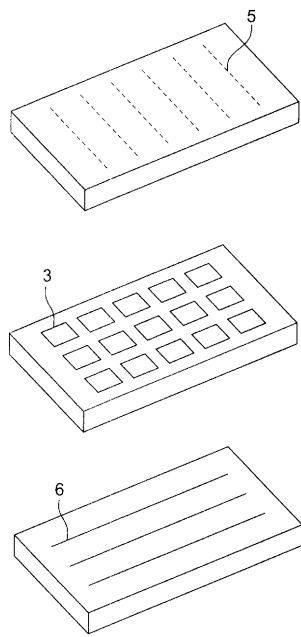
【図3】



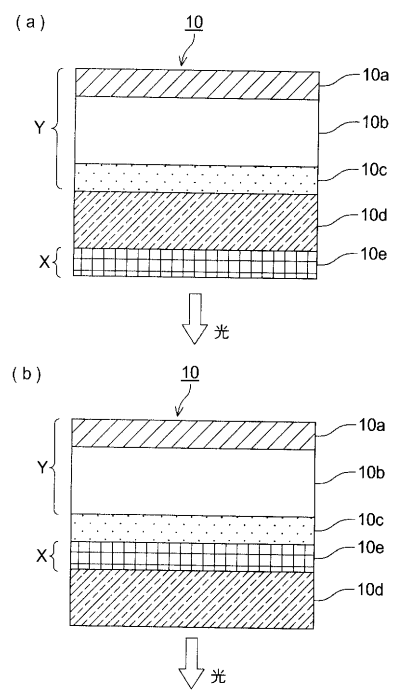
【図2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(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

審査官 中山 佳美

(56)参考文献 欧州特許出願公開第 0 1 0 1 3 7 4 0 (E P , A 1)
特開 2 0 0 2 - 2 4 9 7 6 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 9 2 5 7 8 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 2 9 2 7 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H01L 51/50-51/56
C09K 11/06
G09F 9/30
CA/REGISTRY(STN)
CAplus(STN)

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	JP4686895B2	公开(公告)日	2011-05-25
申请号	JP2001131667	申请日	2001-04-27
[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	松浦光宜 押山智寛 植田則子 山田岳俊 北弘志		
发明人	松浦 光宜 押山 智寛 植田 則子 山田 岳俊 北 弘志		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/12 C09K11/06 G09F9/30 H01L27/32 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/12.B H05B33/12.E C09K11/06.620 G09F9/30.365.Z G09F9/30.365 H01L27/32 H05B33/12.C H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB05 3K007/AB11 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC14 3K107/CC22 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD66 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD74 3K107/EE24 3K107/FF00 3K107/FF13 3K107/FF18 3K107/FF19 5C094/AA10 5C094/AA22 5C094/AA37 5C094/AA44 5C094/BA03 5C094/BA27 5C094/BA32 5C094/CA19 5C094/CA24 5C094/DA14 5C094/FA01 5C094/FB01 5C094/JA20		
审查员(译)	中山 佳美		
其他公开文献	JP2002329577A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高发光效率和长寿命的有机电致发光元件以及使用该元件的低功耗和长寿命的显示装置，并且提供使用有机电致发光元件和颜色转换的低成本显示装置层。解决方案：电致发光元件具有阴极，阳极和发光层，发光层含有带隙为2.96-3.80eV且分子量为600-2,000的有机化合物和荧光体。

一般式(VIa)

