

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4951829号
(P4951829)

(45) 発行日 平成24年6月13日 (2012. 6. 13)

(24) 登録日 平成24年3月23日 (2012. 3. 23)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 11/06 (2006.01)

G09F 9/30 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

H05B 33/02 (2006.01)

H05B 33/04 (2006.01)

C09K 11/06 620

C09K 11/06 655

G09F 9/30 310

G09F 9/30 338

G09F 9/30 365Z

請求項の数 5 (全 55 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-256036 (P2001-256036)
 (22) 出願日 平成13年8月27日 (2001. 8. 27)
 (65) 公開番号 特開2002-249765 (P2002-249765A)
 (43) 公開日 平成14年9月6日 (2002. 9. 6)
 審査請求日 平成19年2月19日 (2007. 2. 19)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-290466 (P2000-290466)
 (32) 優先日 平成12年9月25日 (2000. 9. 25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-385286 (P2000-385286)
 (32) 優先日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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
 (74) 代理人 110001254
 特許業務法人光陽国際特許事務所
 (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 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 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

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

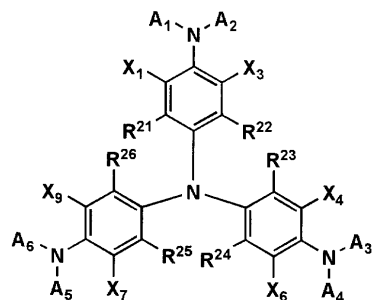
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基体上に単層又は複数層の有機化合物薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜層の少なくとも一層が下記一般式 (VI) で表される化合物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)



〔式中、 R^{21} 、 R^{23} 及び R^{25} は各々メチル基、エチル基、メトキシ基または塩素原子を表し、 R^{22} 、 R^{24} 及び R^{26} は各々水素原子またはメチル基を表し、 X_1 、 X_3

、 X_4 、 X_6 、 X_7 及び X_9 は各々水素原子、メチル基または塩素原子を表す。 $A_1 \sim A_6$ は各々置換基を有してもよいフェニル基、または A_1 と A_2 、 A_3 と A_4 、 A_5 と A_6 は、それぞれ結合する窒素原子とともにカルバゾール環を形成する原子群を表す。]

【請求項 2】

有機化合物薄膜層と陰極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】

基体がプラスチックフィルムである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。

【請求項 4】

前記基体と共同して前記有機エレクトロルミネッセンス素子を覆う封止部材を設け封止され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】

請求項 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が、同一基体上に並置されていることを特徴とする表示装置。

【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、単に有機 EL ともいう）素子、有機エレクトロルミネッセンス素子材料および表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、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、該発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

【0003】

最近開発された、有機エレクトロルミネッセンス素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、該薄膜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るが、数 V ~ 数 10 V 程度の低電圧で発光が可能であり、自己発光型であるために視野角依存性に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるので省スペース、携帯する用途等の観点から注目されている。

【0004】

これまで、様々な有機 EL 素子が報告されているが、青 ~ 青紫色の発光を示すものについては、発光輝度及び発光寿命などの諸性能において、十分な性能を満たすものはいまだに報告された例がない。

【0005】

たとえば、特開平 3 - 152897 号では、p - クォーターフェニルを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子が、420 nm に発光することが報告されているが、発光輝度が低く十分なものではなかった。

【0006】

また、特開平 10 - 92578 号、同 10 - 106749 号にはベンズイミダゾールを分子内に取り込んだ化合物を検討しているが、発光輝度がこれらでも十分ではなかった。

【0007】

特開平 6 - 184531 号には、ピラゾリン化合物からなる蛍光材料が開示されているが、有機 EL 素子用の材料として用いるには、熱安定性の観点からも不十分であった。

【0008】

また、特開平 8 - 286033 号において、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）が 420 nm に EL 発光することが知られているが、色変換フィルターにより赤色を出そうとする

10

20

30

40

50

と、その色純度が悪いという欠点を有していた。

【0009】

これらの観点から、青～青紫色に発光する有機EL素子の発光材料としては、より高輝度な素子が求められており、エネルギー変換効率、発光量子効率の更なる向上が期待されている。

【0010】

また、青～青紫色以外に発光する有機EL素子においても、正孔輸送材料としては熱安定性に優れた、発光層を高輝度に発光させることのできる材料が求められている。

【0011】

一方、有機EL素子あるいは有機EL素子を用いた表示装置を携帯する目的で使用する場合、基体としてガラスをもちいたものはフレキシブル性（可撓性）がないために落下等の不慮の衝撃により壊れる可能性があった。

10

【0012】

また、大気中の水分が有機EL素子内に浸入することにより発光面にダークスポット（黒点）を形成し、有機EL素子の発光特性の劣化を招く原因となっていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は、発光輝度・寿命に優れた青～青紫色の発光を可能にする有機EL素子を提供することにある、

第二の目的は、発光輝度・寿命に優れた有機EL素子を提供することにある、

20

第三の目的は、発光輝度・寿命に優れた青～青紫色の発光を可能にする有機EL素子材料を提供することにある、

第四の目的は、長寿命の有機EL素子を構成する正孔輸送材料を提供することにある。

【0014】

第五の目的は、前記有機EL素子を用いた表示装置を提供することにある。

第六の目的はフレキシブル性のある有機EL素子を提供することにある。

【0015】

第七の目的は、大気中においても安定した発光特性を維持する有機EL素子を提供することにある。

【0016】

30

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成によって達成される。

【0025】

1．基体上に単層又は複数層の有機化合物薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜層の少なくとも一層が前記一般式（VI）で表される化合物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。

【0026】

2．有機化合物薄膜層と陰極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。

【0029】

40

3．基体がプラスチックフィルムである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。

【0030】

4．前記基体と共同して前記有機エレクトロルミネッセンス素子を覆う封止部材を設け封止されていることを特徴とする前記1～3のいずれか1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0031】

5．前記1～4のいずれか1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子が、同一基体上に並置されていることを特徴とする表示装置。

【0032】

50

即ち、本発明者らは、上記の目的で鋭意検討した結果、特定の化合物を有機EL素子に用いることで発光輝度・寿命に優れた青～青紫色に発光する素子を見出し、本発明を完成するに至った。

【0033】

さらに鋭意検討した結果、トリアリールアミンの中心の窒素-炭素結合をアリール基の2位に置換基を入れることでねじった化合物が良いということを本発明者らは見出した。さらにこの場合、発光層と陰極の間に陰極バッファ層を積層したら素子の発光輝度が向上することを見出した。

【0034】

また、本発明の化合物を正孔輸送材料として用いると、従来の正孔輸送材料を用いた場合よりも発光寿命が向上することも見出した。

10

【0035】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の有機化合物が発光する色は、分光放射輝度計CS-1000（ミノルタ製）で測定した結果を、「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記載のCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

【0039】

また、本発明における「陰極バッファ層」とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために陰極と有機層間に設けられる層のことで、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586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。

20

【0040】

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0.1～100nmの範囲が好ましい。

【0041】

以下に、本発明の前記一般式(VI)で表される化合物について詳しく説明する。

【0048】

30

一般式(VI)において、 R^{21} 、 R^{23} 及び R^{25} は各々メチル基、エチル基、メトキシ基または塩素原子を表し、 R^{22} 、 R^{24} 及び R^{26} は各々水素原子またはメチル基を表し、 X_1 、 X_3 、 X_4 、 X_6 、 X_7 及び X_9 は各々水素原子、メチル基または塩素原子を表す。 $A_1 \sim A_6$ は各々置換基を有してもよいフェニル基、または A_1 と A_2 、 A_3 と A_4 、 A_5 と A_6 は、それぞれ結合する窒素原子とともにカルバゾール環を形成する原子群を表す。

【0050】

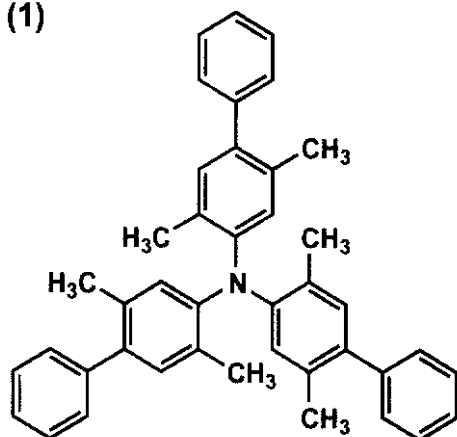
以下に、本発明の一般式(VI)で表される化合物及び参考例の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

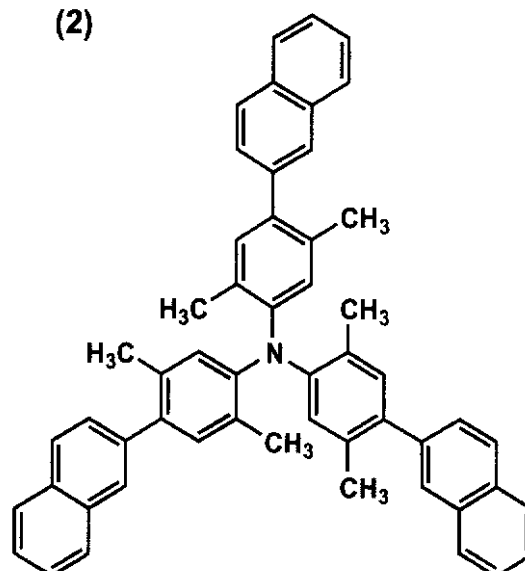
40

【化7】

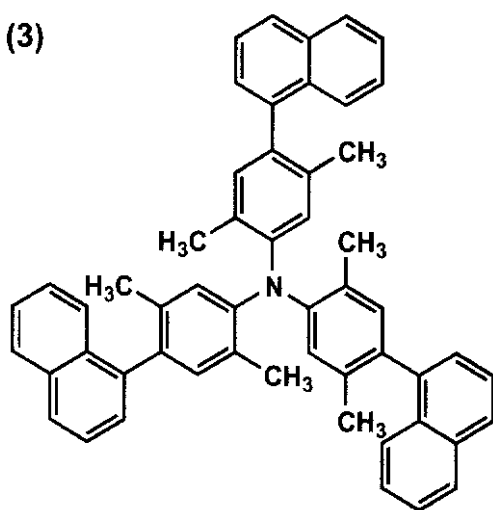
(1)



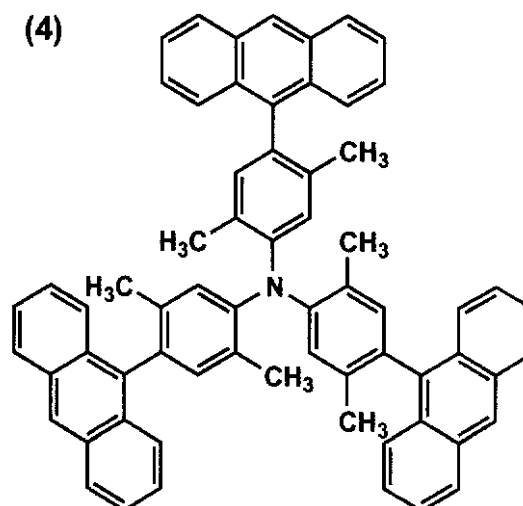
(2)



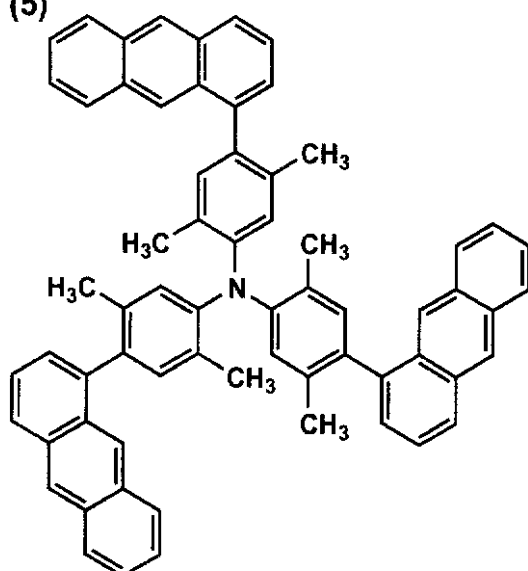
(3)



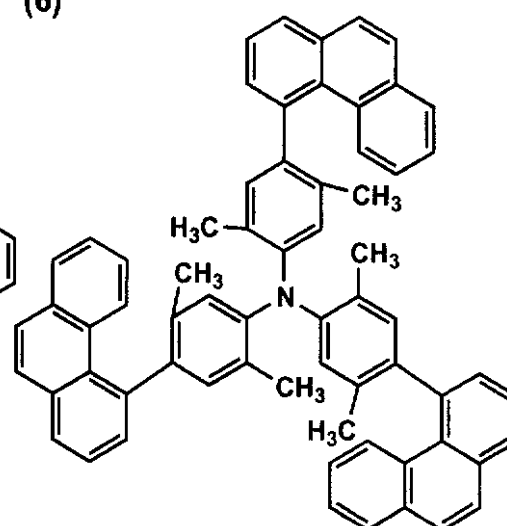
(4)



(5)



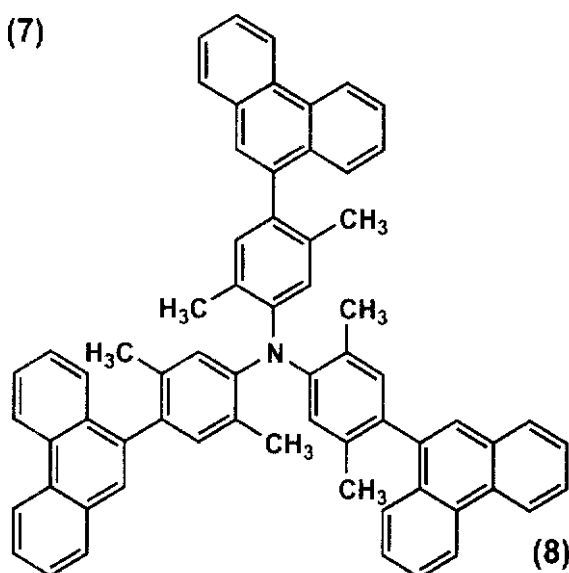
(6)



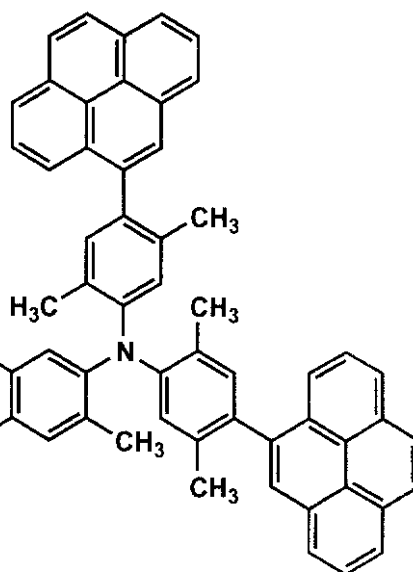
【 0 0 5 2 】

【 化 8 】

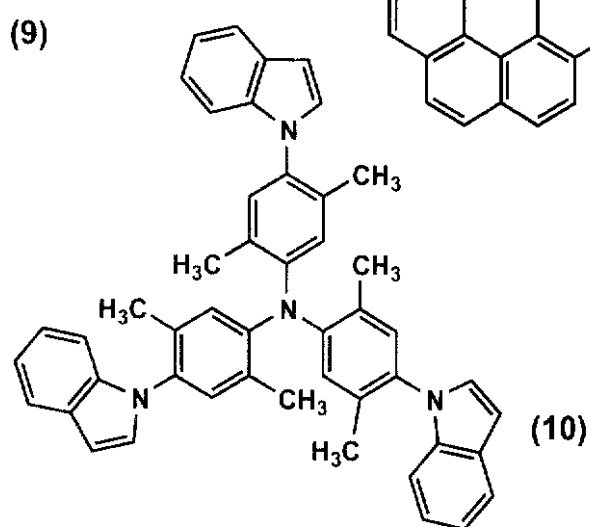
(7)



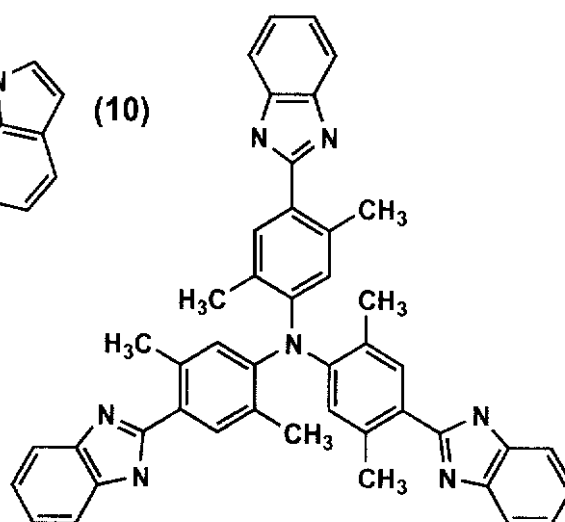
(8)



(9)



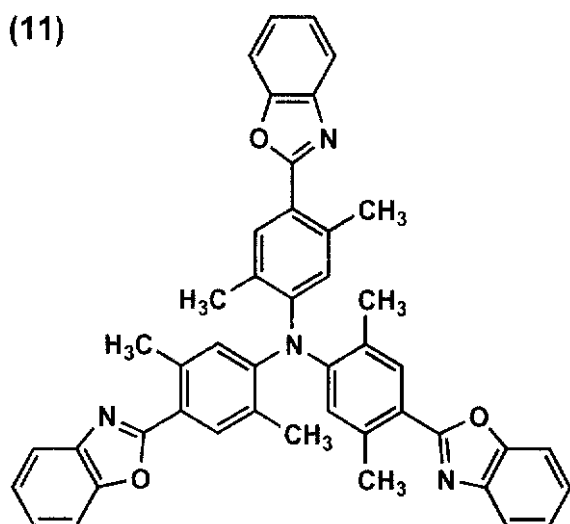
(10)



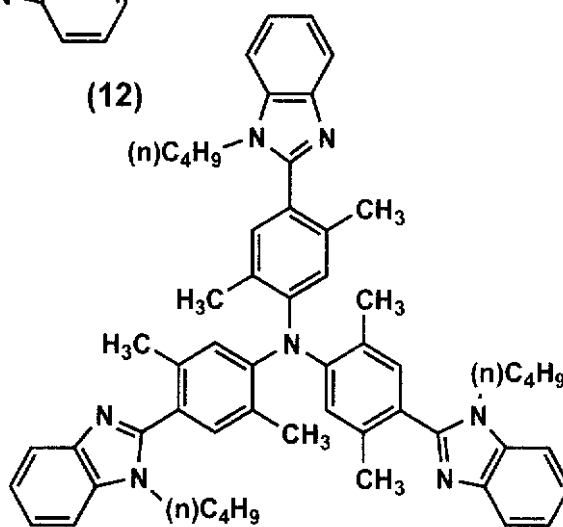
【 0 0 5 3 】

【 化 9 】

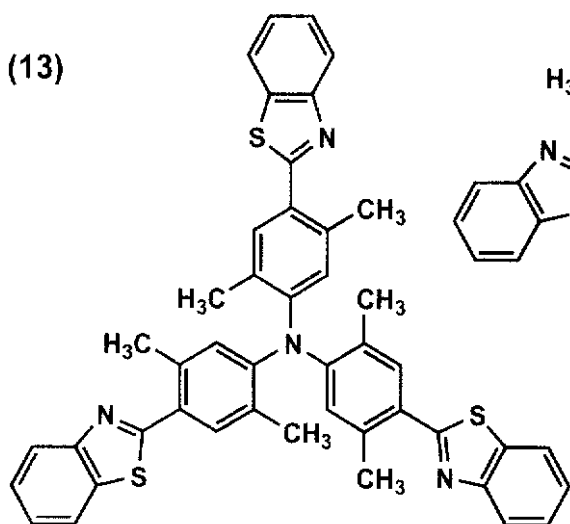
(11)



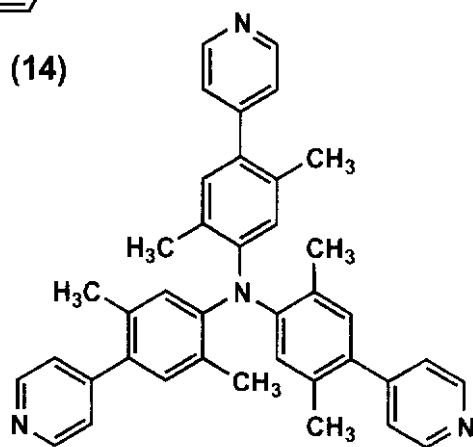
(12)



(13)



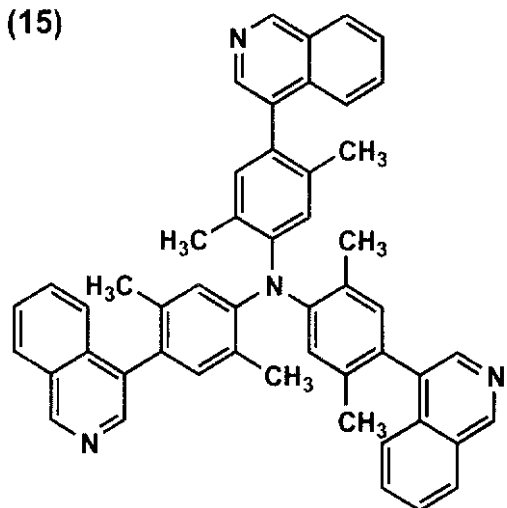
(14)



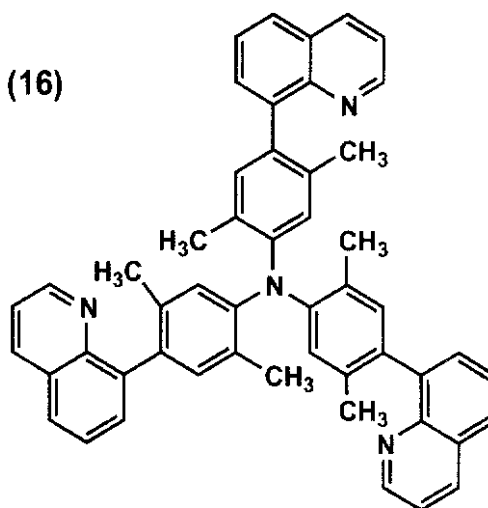
【 0 0 5 4 】

【 化 1 0 】

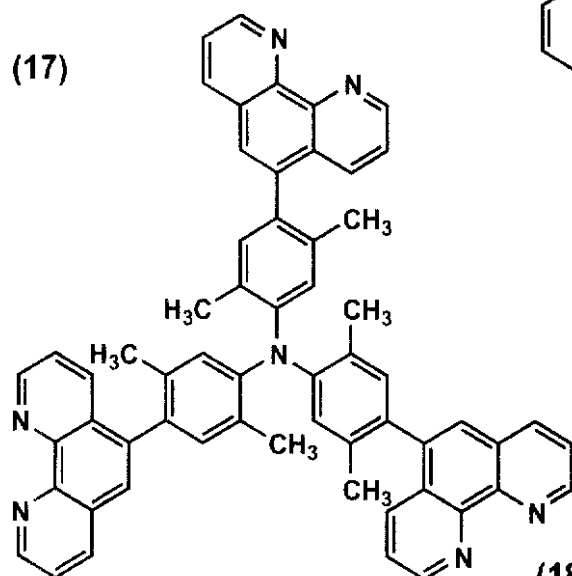
(15)



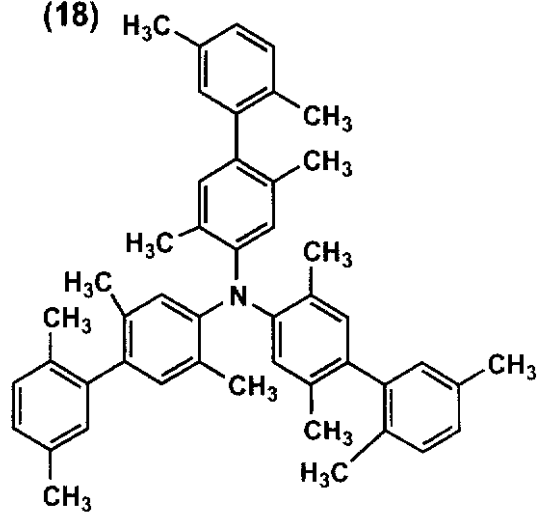
(16)



(17)



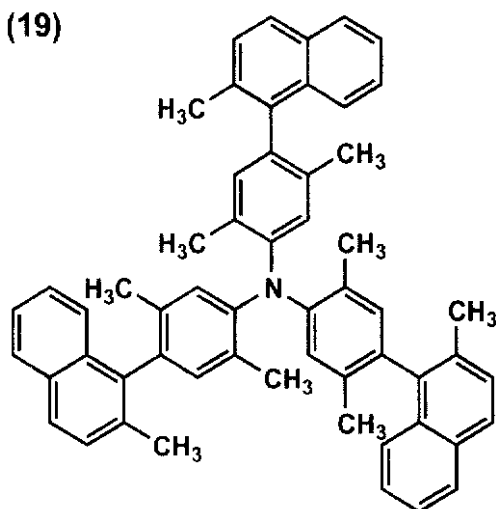
(18)



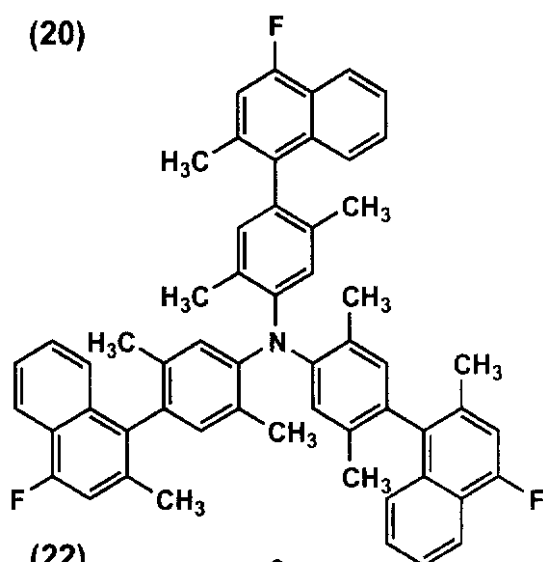
【 0 0 5 5 】

【 化 1 1 】

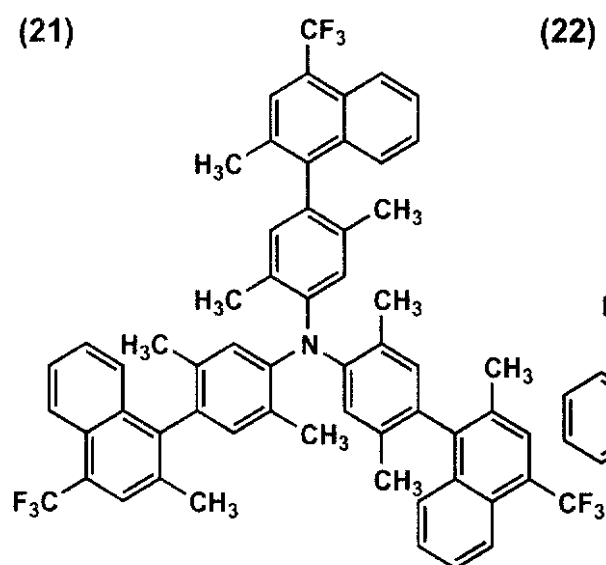
(19)



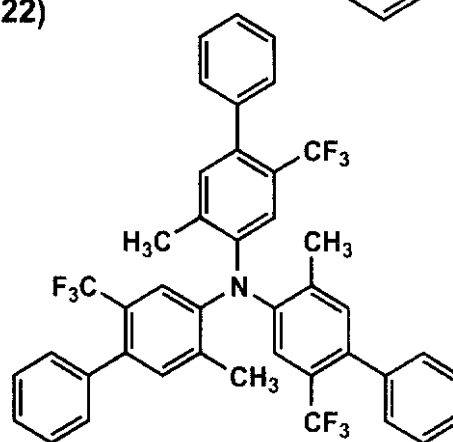
(20)



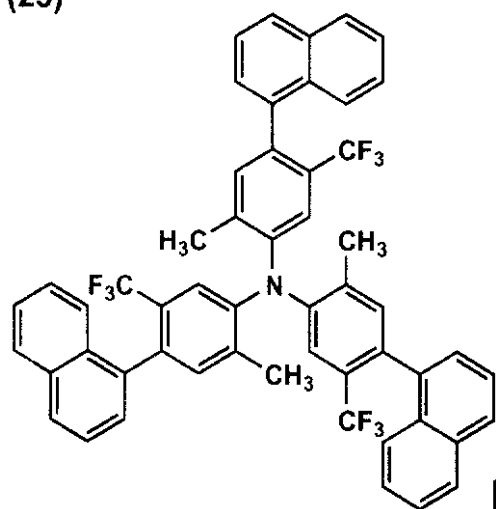
(21)



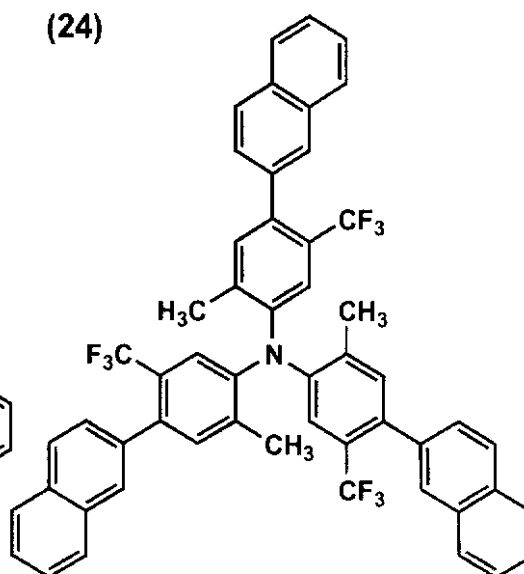
(22)



(23)



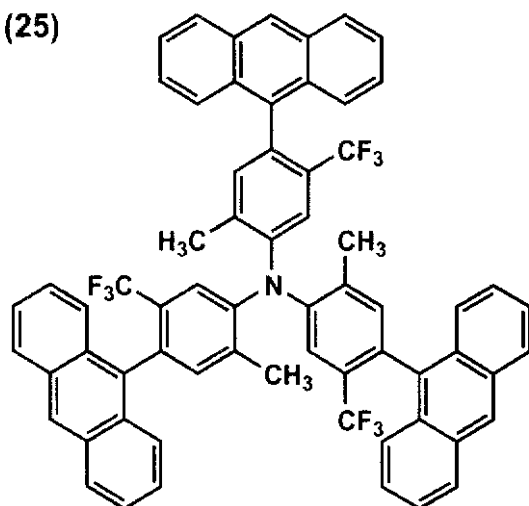
(24)



【 0 0 5 6 】

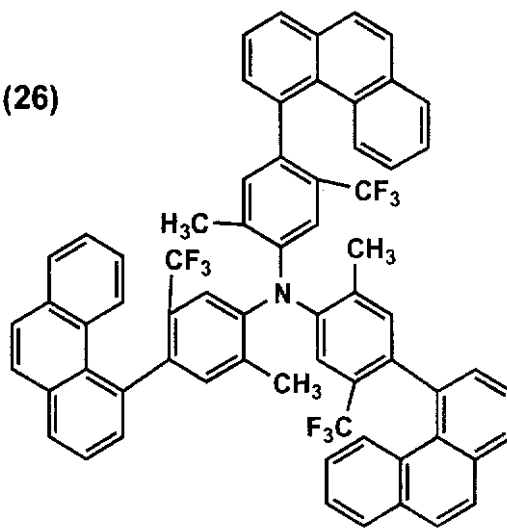
【 化 1 2 】

(25)



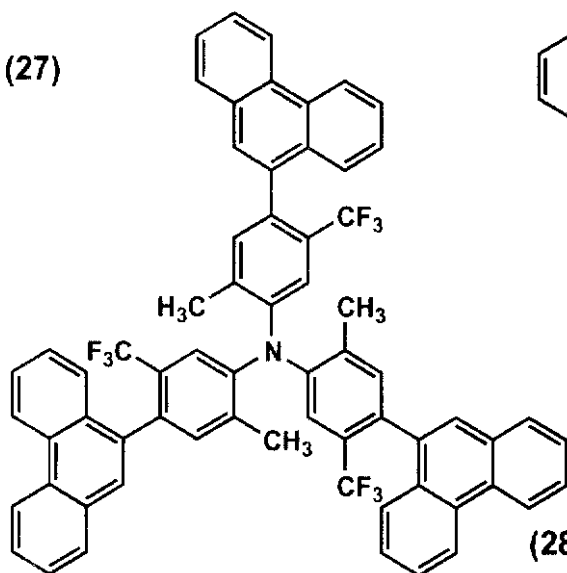
10

(26)



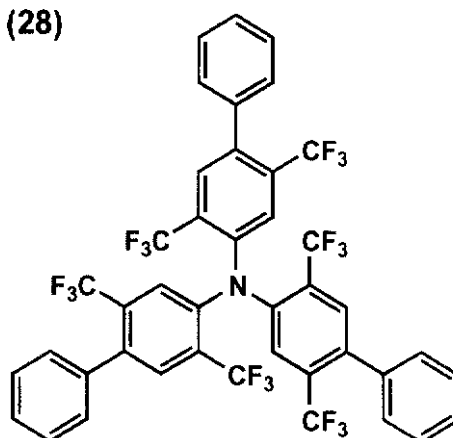
20

(27)



30

(28)

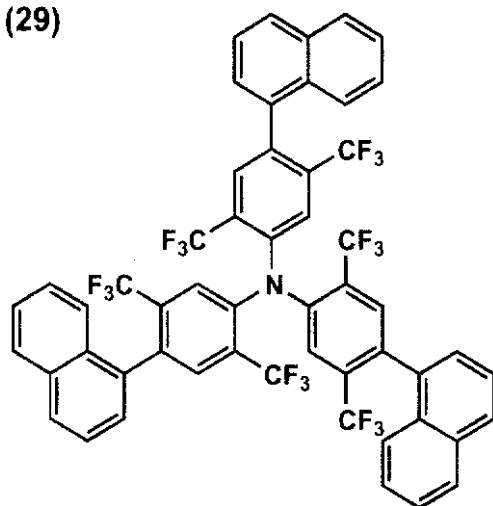


40

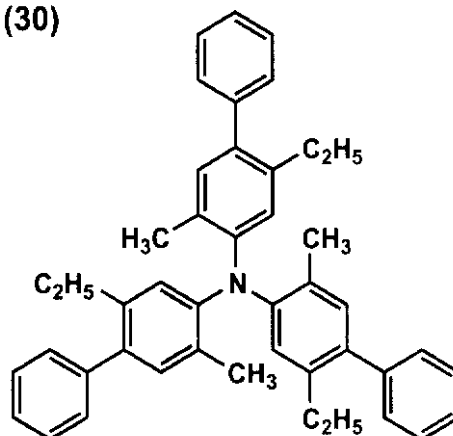
【 0 0 5 7 】

【 化 1 3 】

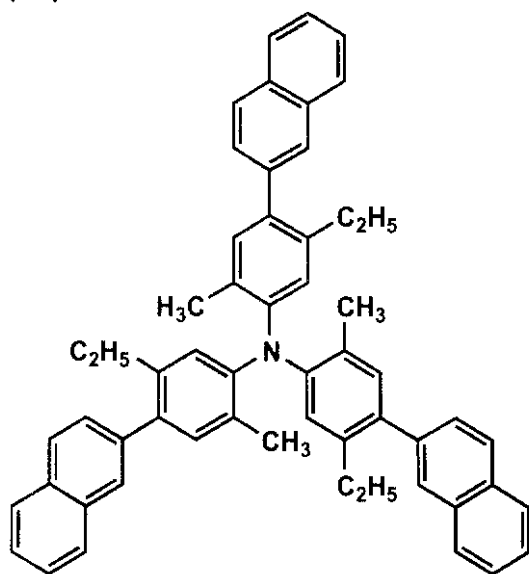
(29)



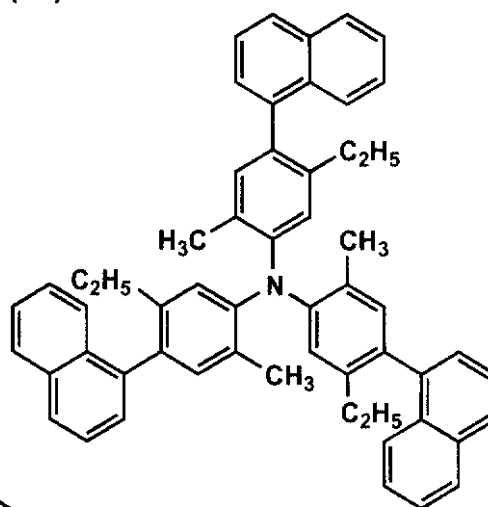
(30)



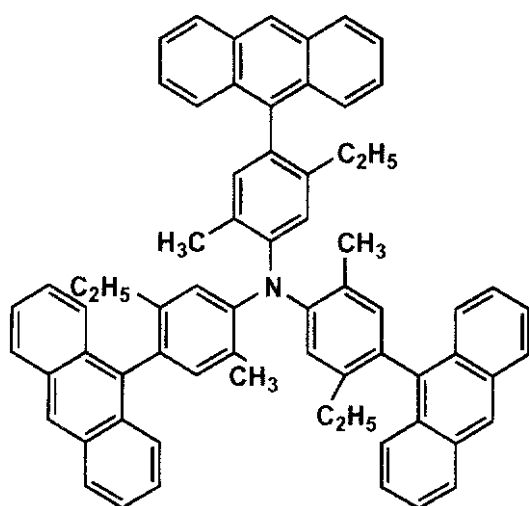
(31)



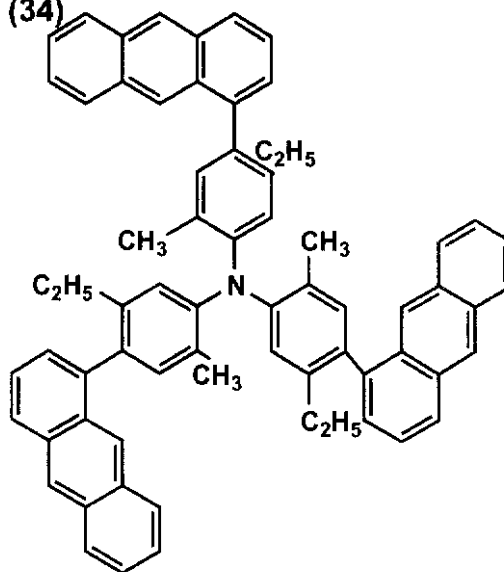
(32)



(33)



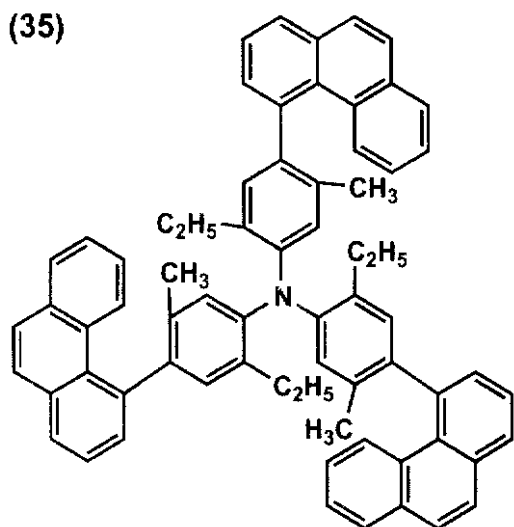
(34)



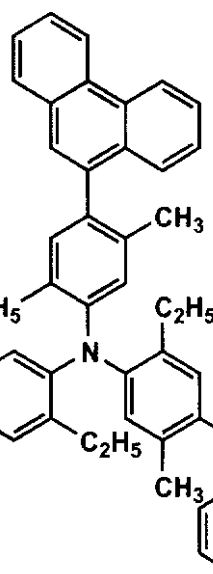
【 0 0 5 8 】

【 化 1 4 】

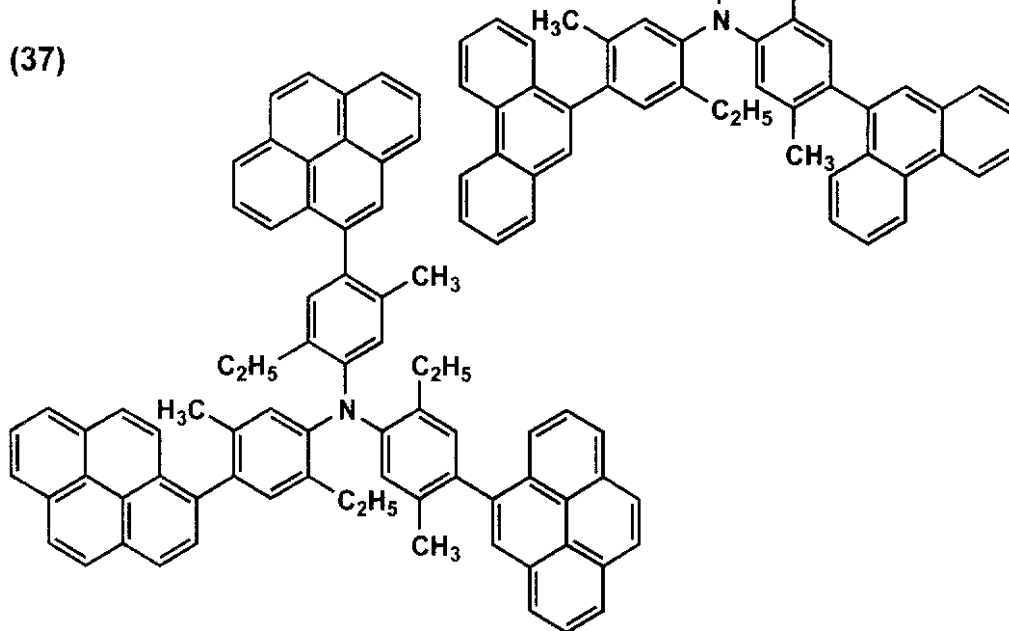
(35)



(36)



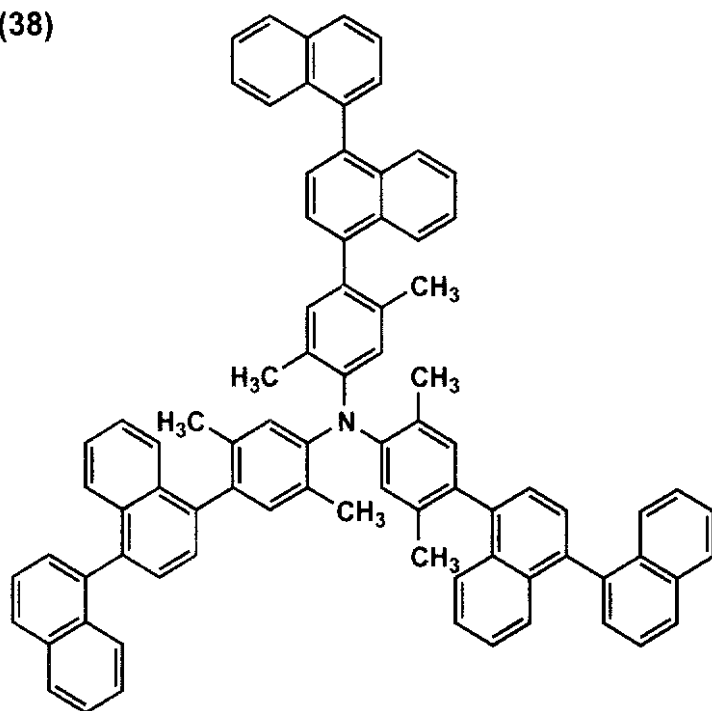
(37)



【 0 0 5 9 】

【 化 1 5 】

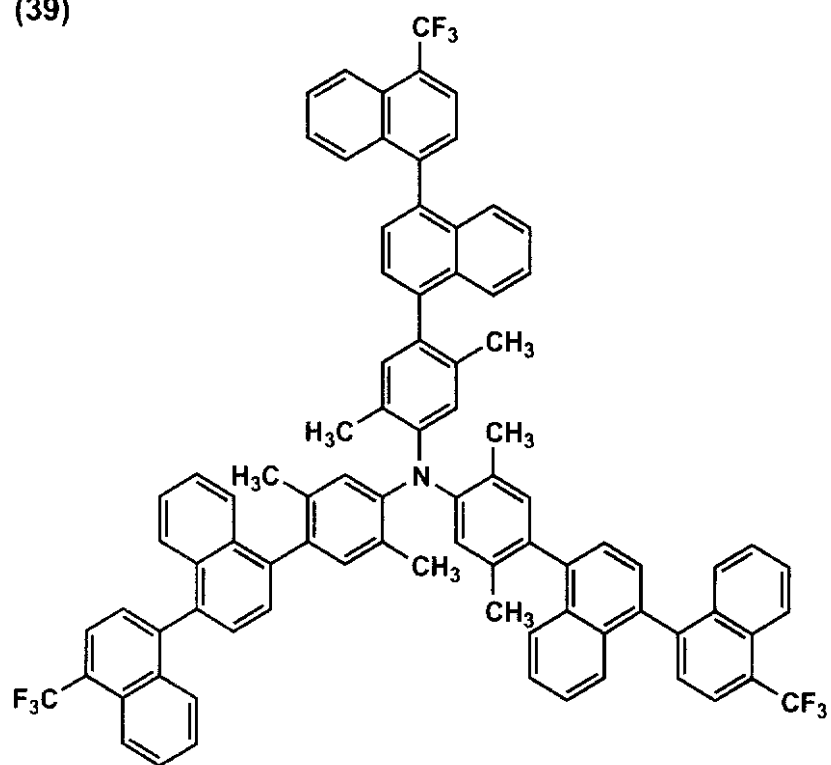
(38)



10

20

(39)



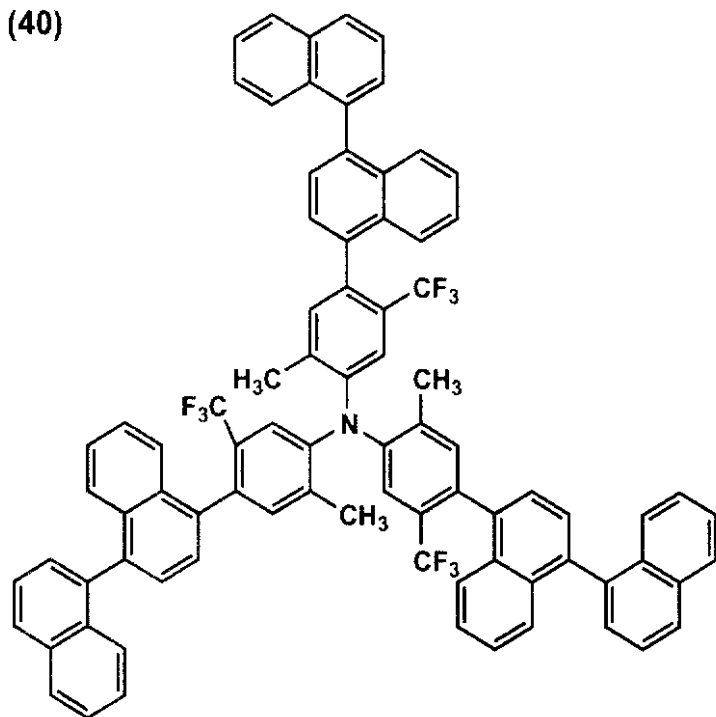
30

40

【 0 0 6 0 】

【 化 1 6 】

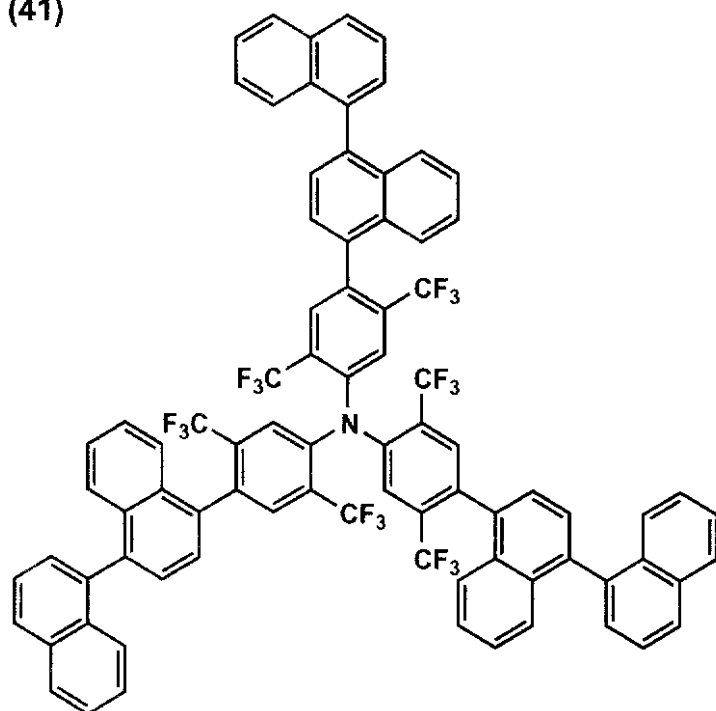
(40)



10

20

(41)



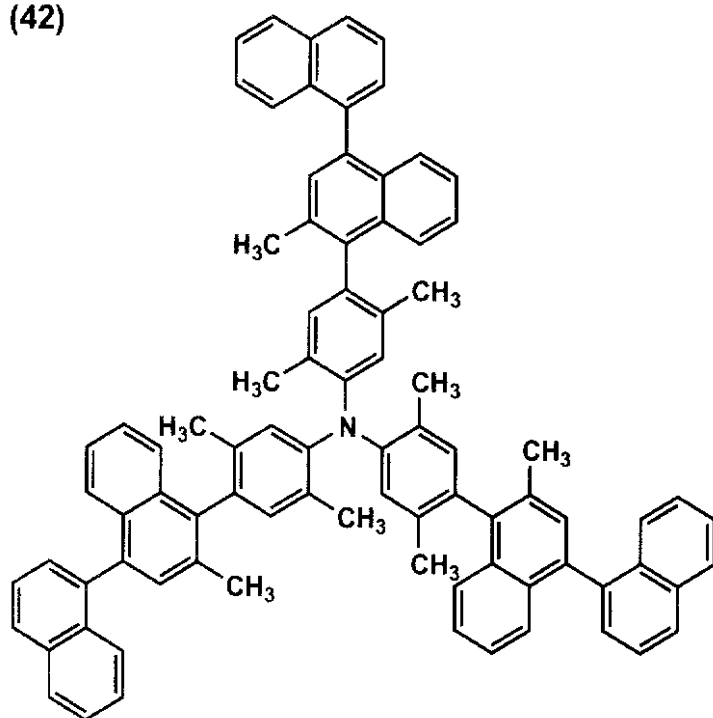
30

40

【 0 0 6 1 】

【 化 1 7 】

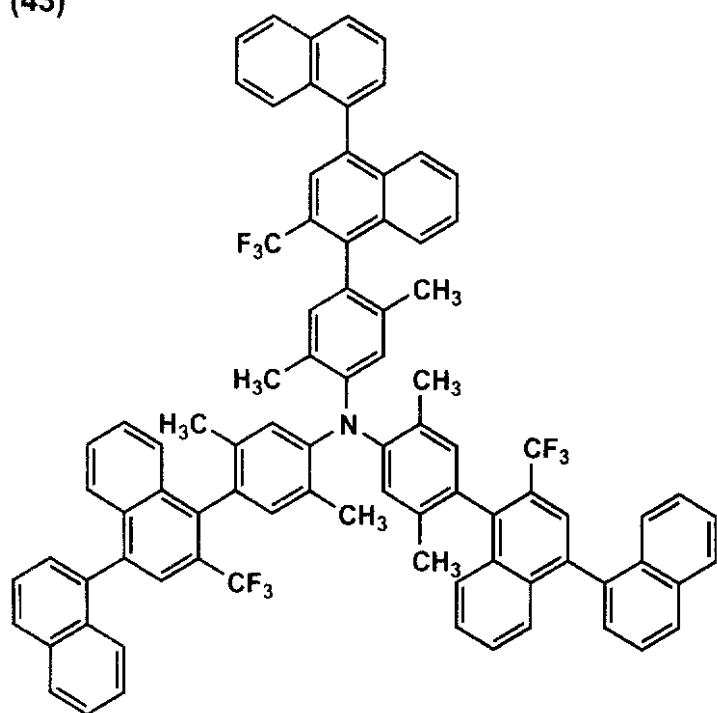
(42)



10

20

(43)



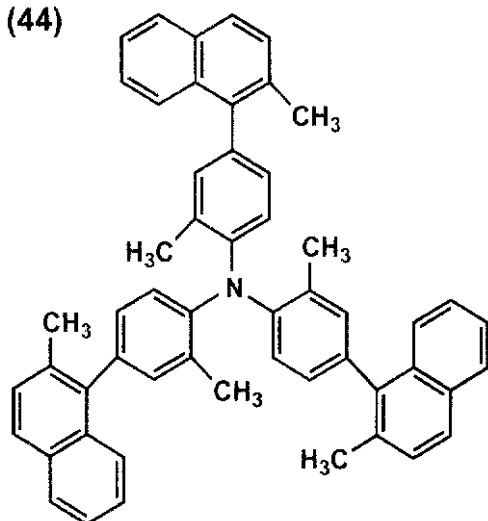
30

40

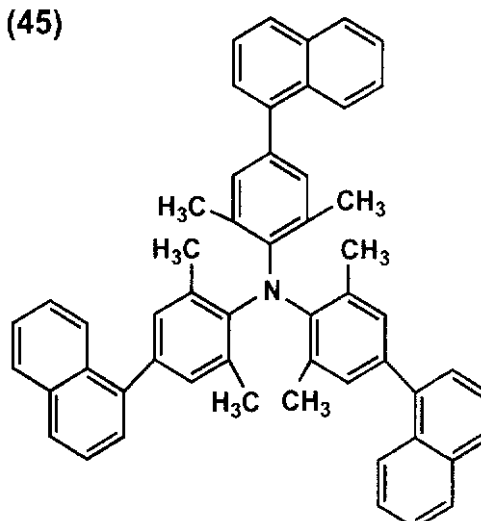
【 0 0 6 2 】

【 化 1 8 】

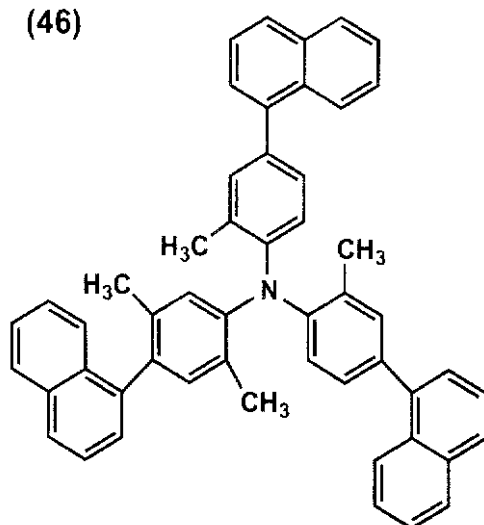
(44)



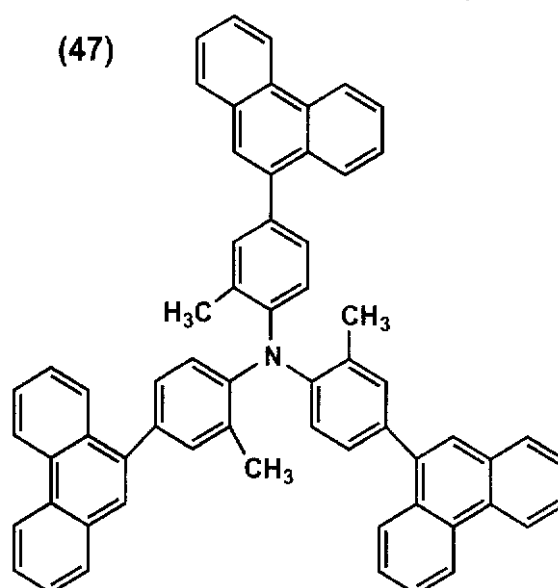
(45)



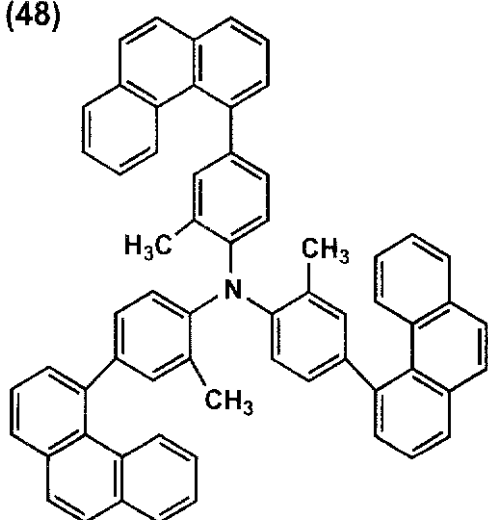
(46)



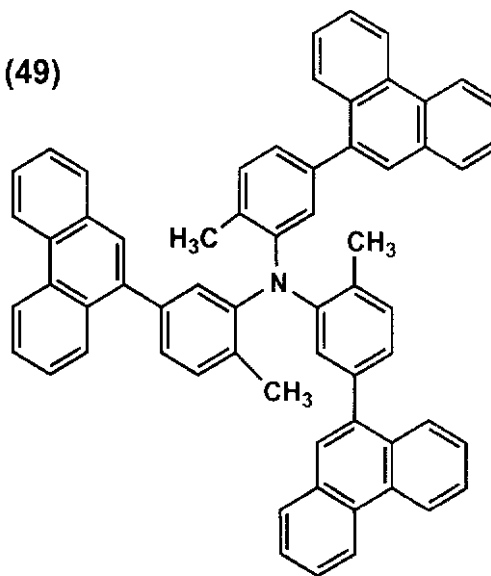
(47)



(48)



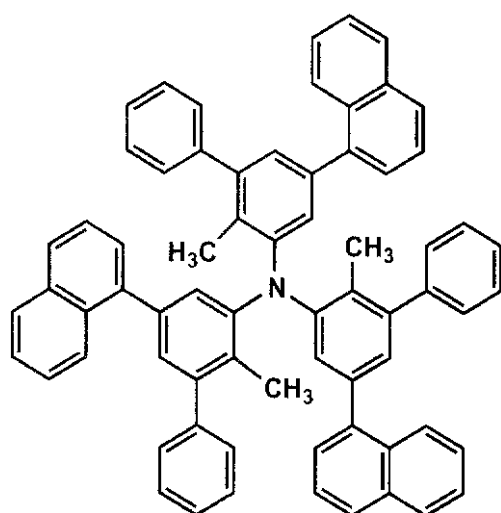
(49)



【 0 0 6 3 】

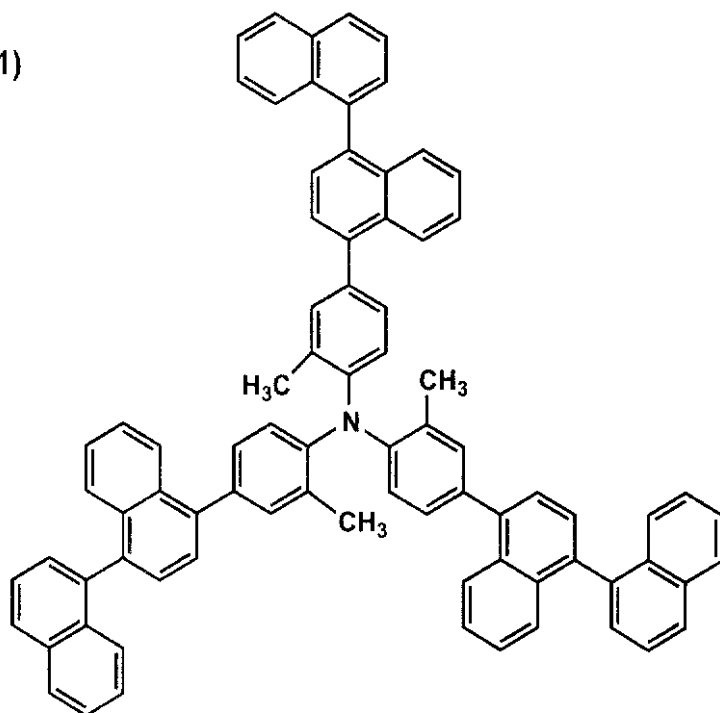
【 化 1 9 】

(50)



10

(51)



20

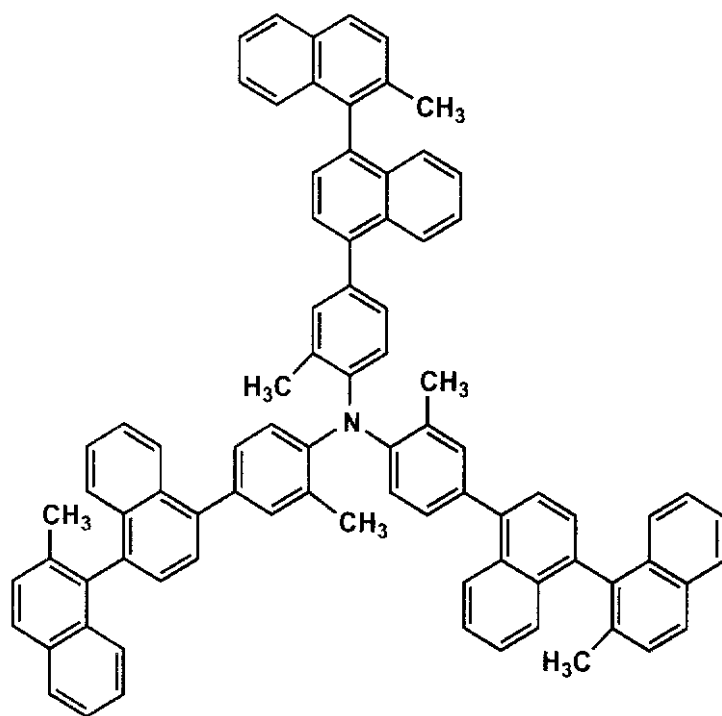
30

【 0 0 6 4 】

【 化 2 0 】

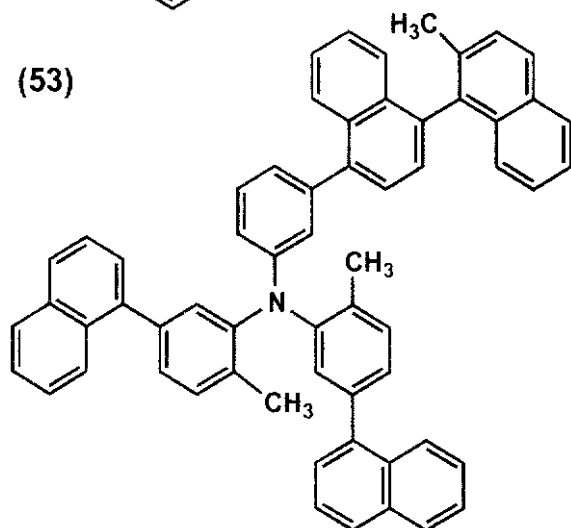
40

(52)



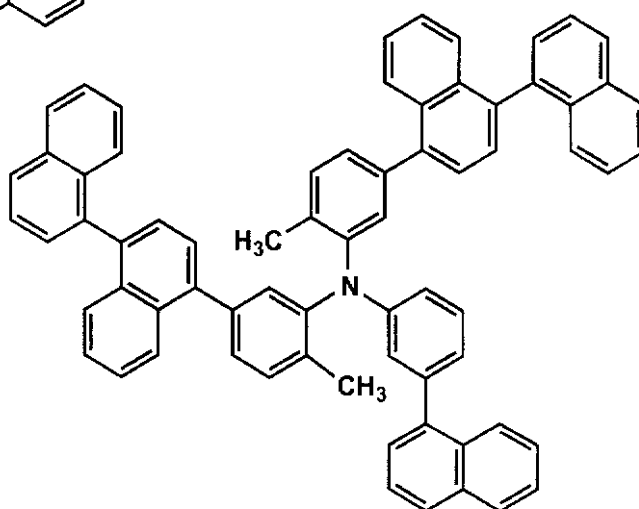
10

(53)



20

(54)

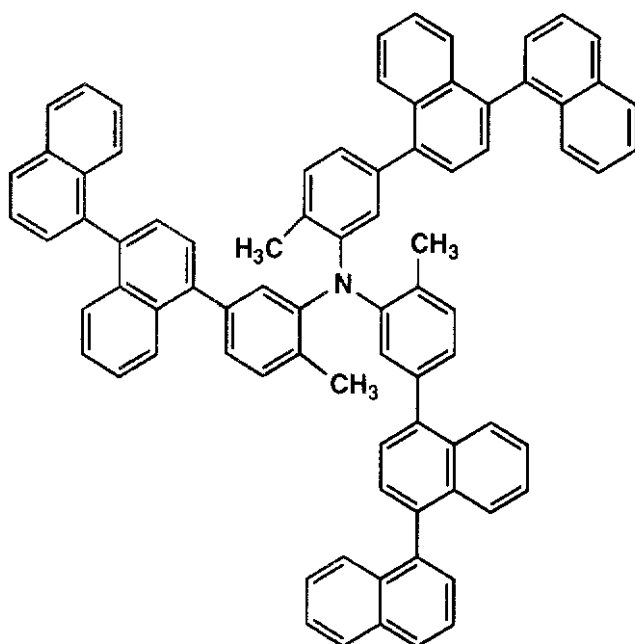


40

【 0 0 6 5 】

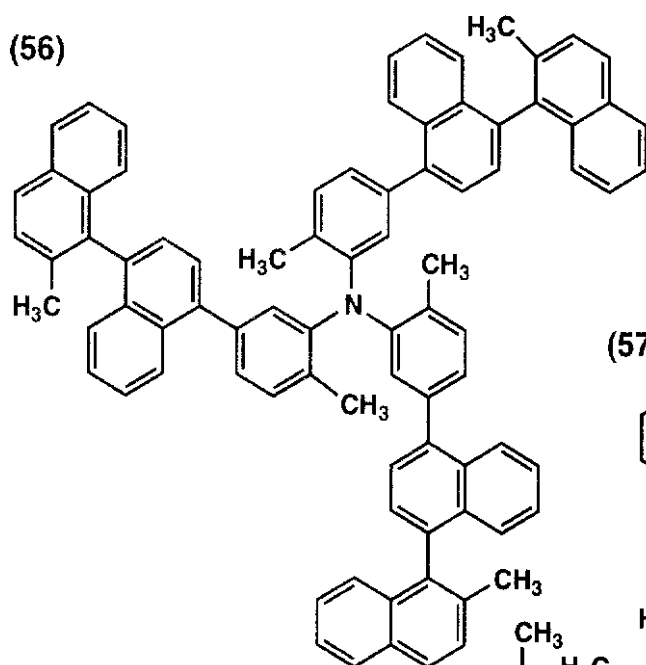
【 化 2 1 】

(55)



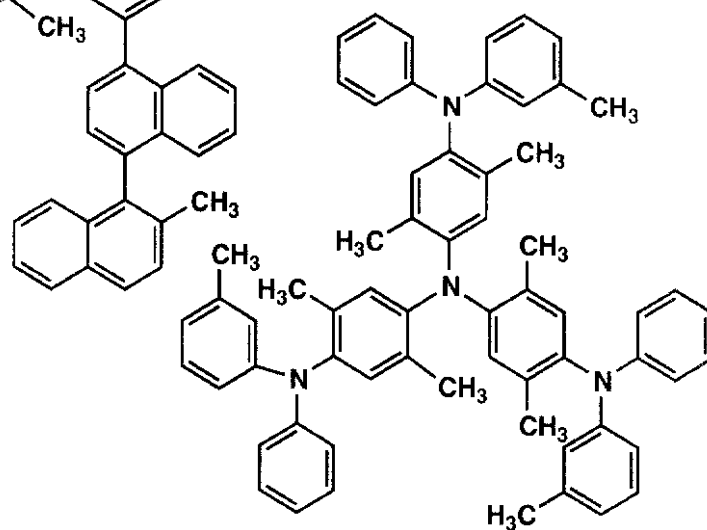
10

(56)



20

(57)



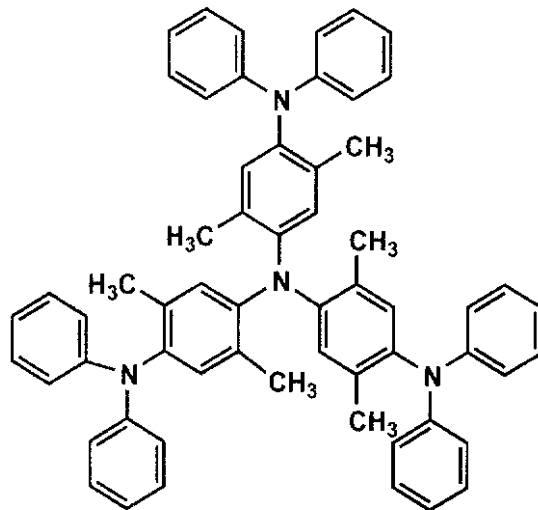
30

40

【 0 0 6 6 】

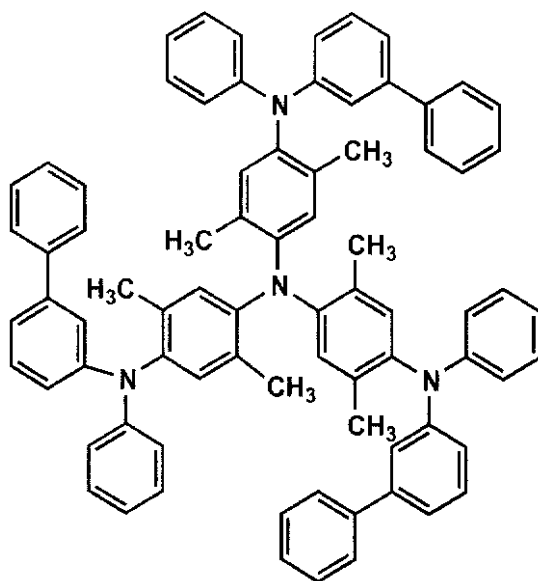
【 化 2 2 】

(58)



10

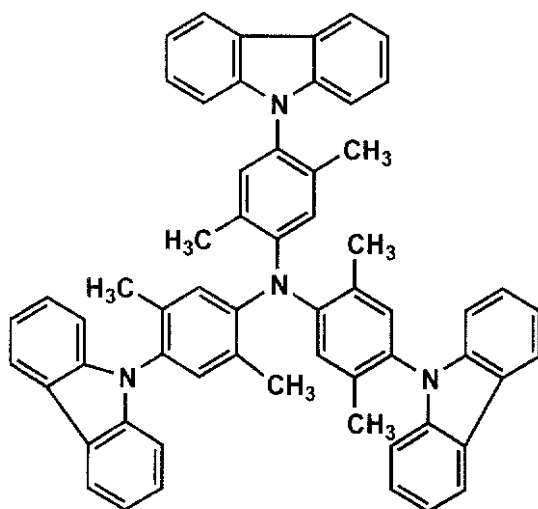
(59)



20

30

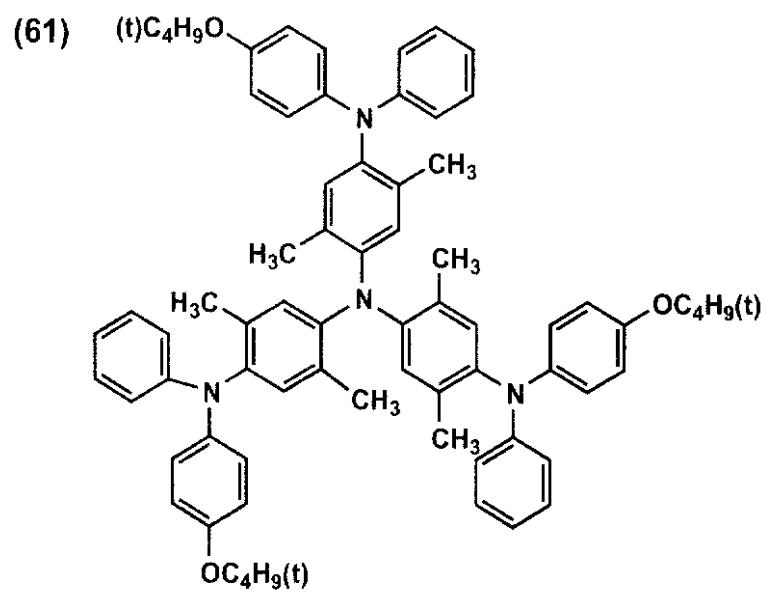
(60)



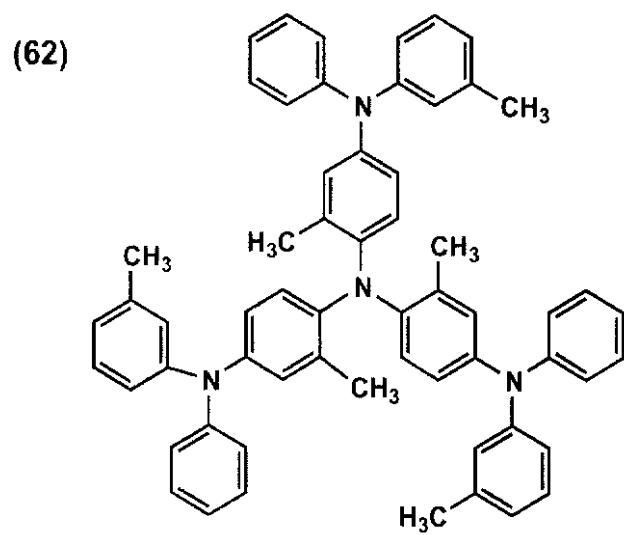
40

【 0 0 6 7 】

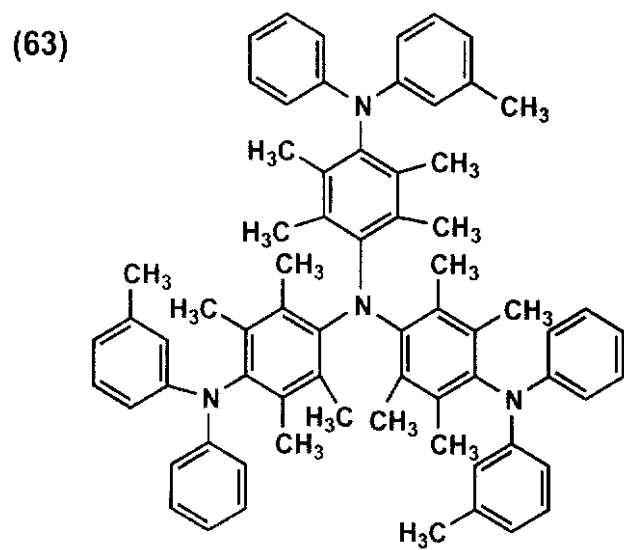
【 化 2 3 】



10



20



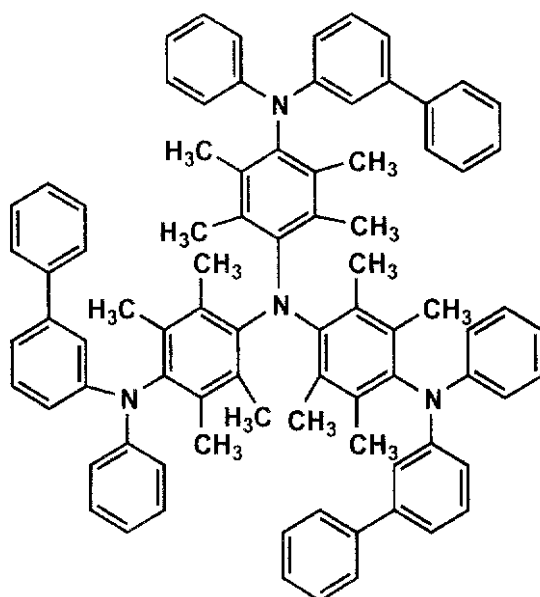
30

40

【 0 0 6 8 】

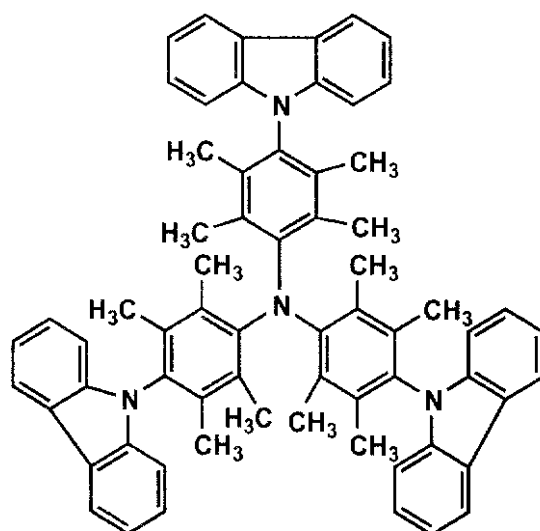
【 化 2 4 】

(64)



10

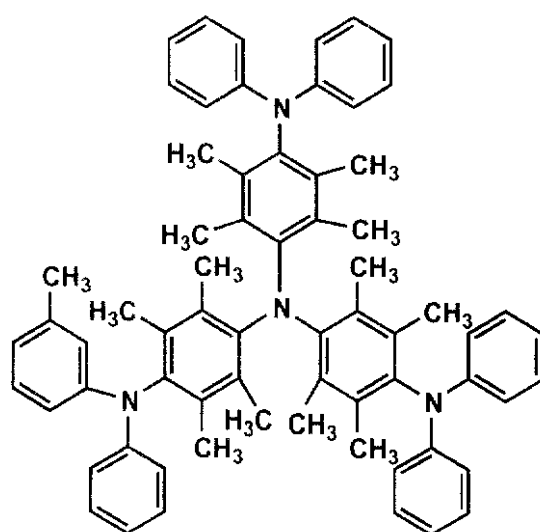
(65)



20

30

(66)

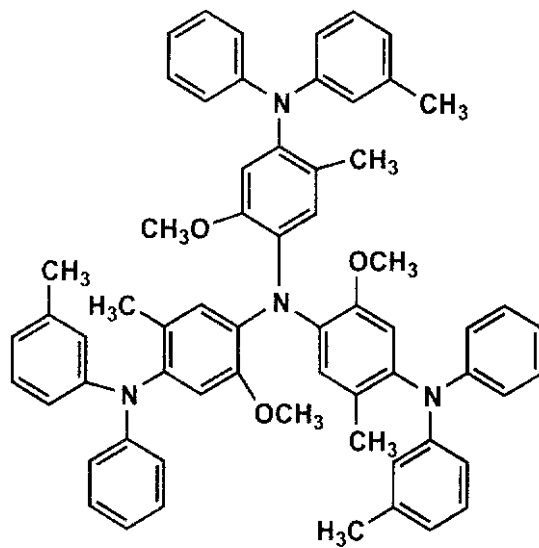


40

【 0 0 6 9 】

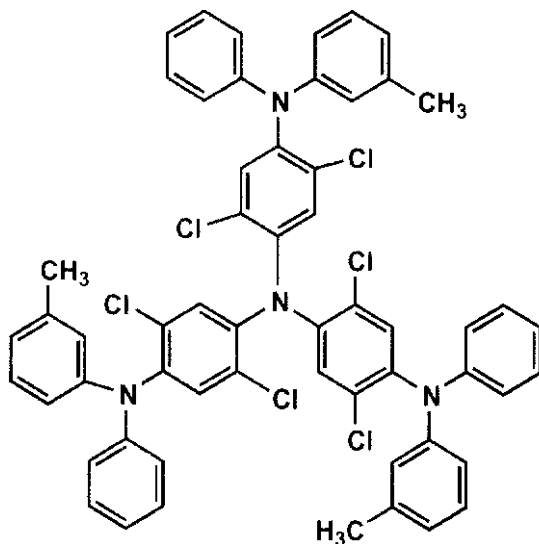
【 化 2 5 】

(67)



10

(68)



20

30

【 0 0 7 0 】

本発明において、有機 E L 素子の有機層の層構成は単層でも多層積層でもよく、例えば多層構成の場合には有機物以外の層（例えばフッ化リチウム層や無機金属塩の層、またはそれらを含む層など）が任意の位置に配置されていてもよい。

【 0 0 7 1 】

本発明の有機 E L 素子は、基本的には一対の電極の間に発光層を挟持し、必要に応じ、正孔注入層や電子注入層を介在させた構造を有する。

【 0 0 7 2 】

具体的には、

(i) 陽極 / 発光層 / 陰極

(ii) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極

(iii) 陽極 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

(iv) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

(v) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極バッファ層 / 陰極

(vi) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極バッファ層 / 陰極

などの構造がある。

【 0 0 7 3 】

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体は、ガラス、プラ

40

50

スティックなど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体としては例えばガラス、石英、光透過性プラスチック基体を挙げることができる。

【0074】

特に携帯用途で有る場合落下等の衝撃による破壊を避けるためフレキシブル性（可撓性）を有する光透過性プラスチックフィルムが好ましい。

【0075】

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。

10

【0076】

上記発光層は電極または電子注入層、正孔注入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。

【0077】

発光層に使用される材料（以下、発光材料ともいう）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EL素子の発光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。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頁に記載の化合物が挙げられる。

20

【0078】

発光材料は発光性能の他に、前記の正孔注入機能や電子注入機能を併せ持っていても良く、前記の正孔注入材料や電子注入材料の殆どが発光材料としても使用できる。

【0079】

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。

【0080】

また、発光層にはドーパント（ゲスト物質）を併用してもよく、有機EL素子のドーパントとして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。

30

【0081】

ドーパントの具体例としては、例えばキナクリドン、DCM、クマリン誘導体、ローダミン、ルブレン、デカシクレン、ピラゾリン誘導体、スクアリリウム誘導体、ユーロピウム錯体等がその代表例として挙げられる。

【0082】

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5nm～5μmの範囲で選ばれる。

40

【0083】

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。

【0084】

また、この発光層は、特開昭57-51781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5nm～5μmの範囲である。

【0085】

50

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

【0086】

バッファ層は、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」（第123頁～第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。

【0087】

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。

10

【0088】

陰極バッファ層は、先にも述べたように、具体的には金属バッファ層、アルカリ金属化合物バッファ層、アルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0089】

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0.1～100nmの範囲が好ましい。

20

【0090】

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11-204258号、同11-204359号および「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層などのような機能層を有していても良い。

【0091】

この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4eV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）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。

30

【0092】

陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度を余り必要としない場合（100μm以上程度）は、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、又、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。更に、膜厚は、材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

【0093】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4eV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（Al₂O₃）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。

40

【0094】

これらの中で、電子注入性及び酸化など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2金属との混合物、例えばマグネシウム

50

／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などが好適である。陰極は、これらの電極物質を、蒸着やスパッタリングなど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。

【0095】

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 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ 、好ましくは $50 \sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。本発明において、有機化合物層と陰極の間に陰極バッファ層を設けた場合には、陰極に用いられる金属は必ずしも仕事関数が小さい必要はなく、アルミニウムのような比較的仕事関数の大きな金属を用いることもでき、さらには前記のITOのような非金属導電性材料を用いることも可能である。

10

【0096】

尚、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極の何れか一方が透明又は半透明であれば、発光効率が向上し好都合である。

【0097】

次に、必要に応じて設けられる正孔注入層は、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、この正孔注入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、その上、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入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など、発光性能の優れた素子となる。

【0098】

20

この正孔注入層の材料（以下、正孔注入材料という）については、前記の好ましい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、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔注入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。

【0099】

上記正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性の何れかを有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。この正孔注入材料としては、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、又、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。

30

【0100】

正孔注入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。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)；

40

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；

50

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) スチルル } 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。

10

【 0101 】

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。

【 0102 】

また、p 型 - Si、p 型 - SiC 等の無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。

【 0103 】

この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法など、公知の方法により薄膜化することにより形成できる。正孔注入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。

20

【 0104 】

この正孔注入層は、上記材料の 1 種又は 2 種以上からなる 1 層構造であってもよく、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。更に、必要に応じて用いられる電子注入層は、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。

【 0105 】

この電子注入層に用いられる材料 (以下、電子注入材料と称する) 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、フルオレニリデンメ

30

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。

【 0106 】

また、特開昭 59 - 194393 号に記載される一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用い得ることが判った。

【 0107 】

更に、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、電子吸引性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及びフェナントロリン誘導体なども、電子注入材料として用いることができる。

40

【 0108 】

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。

【 0109 】

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) 等、及びこれらの金属錯体の中心金属が In、Mg

50

、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も電子注入材料として用いることができる。

【0110】

その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホ基などで置換されているものも、電子注入材料として好ましく用いることができる。又、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、電子注入材料として用いることができるし、正孔注入層と同様に、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0111】

この電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、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。電子注入層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5μmの範囲で選ばれる。

【0112】

この電子注入層は、これらの電子注入材料1種又は2種以上からなる1層構造でもよいし、同一組成又は異種組成の複数層から成る積層構造でもよい。

【0113】

次に、有機EL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/正孔注入層/発光層/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と、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成る薄膜を1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなど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、発光層、電子注入層の材料から成る薄膜を形成させる。

【0114】

また、本発明の前記一般式(I)(IV)、(V)、(VI)で表される化合物及び本発明の請求項2、3の発明の一般式(II)、一般式(III)で表される基を有する化合物は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層、電子輸送層の何れの層に含まれてもよく、単独であるいは他の化合物と混合で層を形成することが出来る。

【0115】

この有機薄膜層の薄膜化の方法としては、スピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、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などの点から、真空蒸着法またはスピ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良い。

【0116】

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、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50～450、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0117】

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、1μm以下好ましくは50～200nm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など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が、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。

【0118】

また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、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有機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

10

20

30

40

50

加する交流の波形は任意でよい。

【0119】

次に本発明において、好ましい色変換部を有する有機EL素子の説明をする。

本発明という好ましい色変換部は、蛍光体、例えば有機蛍光体、無機蛍光体を含む。

【0120】

即ち、色変換部は有機EL素子の発光層からの発光を吸収して、波長変換し、異なる波長の蛍光を発光する蛍光体を含むものである。これにより有機EL素子が、発光層から発する光の色のみではなく、色変換部により変換された他の色も表示することが可能となる。色変換部としては、色変換層であることが好ましい。

【0121】

蛍光体としては、有機蛍光体または無機蛍光体でもよく、変換したい波長によって使い分けができる。

【0122】

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などが挙げられる。

【0123】

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された合成された単分散に近い超微粒子蛍光体（粒径 = 5 nm ~ 2 μm）であることが好ましい。

【0124】

無機蛍光体としては、例えば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。

【0125】

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_2S 、 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。

【0126】

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。〕等の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。

【0127】

その他の好ましい結晶母体としては、亜鉛の酸化物および硫化物、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およ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、および希土類金属の硫化物およびそれらの酸化物や硫化物に任意の金属元素を配合したもの等が挙げられる。結晶母体の好ましい例を以下に列挙する。

【0128】

$Mg_4GeO_{5.5}F$ 、 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 、 $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ 、 $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 、 $(La, Ce)PO_4$ 、 $CeMgAl$

10

20

30

40

50

$_{11}\text{O}_{19}$ 、 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 、 Y_2SO_4 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 Gd_2O_3 、 YVO_4 、 $\text{Y}(\text{P}、\text{V})\text{O}_4$ 等である。

【0129】

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。

【0130】

本発明において、無機蛍光体の賦活剤、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。

10

【0131】

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。

【0132】

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。

【0133】

例えば $\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}_x$ は、本発明においては $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ と表記する。

20

【0134】

以下に代表的な無機蛍光体（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。

【0135】

$(\text{Ba}_z\text{Mg}_{1-z})_{3-x-y}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}_x、\text{Mn}^{2+}_y、\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}_x、$
 $(\text{Sr}_{1-z}\text{Ba}_z)_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_x、\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}_x、\text{Sr}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}_x、$
 $\text{Mg}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}_x、(\text{BaSr})_{1-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}_x、\text{Y}_{2-x-y}\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}_x、$
 $\text{Tb}^{3+}_y、\text{Sr}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}_x、\text{Sr}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}_x、(\text{Ba}_y\text{Ca}_z\text{Mg}_{1-y-z})_{5-x}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}_x、\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_3\text{O}_8-2\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}_x$ [$x、y$ および 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蛍光体の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0136】

[青色発光無機蛍光体]

(BL-1) $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}^{4+}$

(BL-2) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$

(BL-3) $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$

(BL-4) $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$

(BL-5) $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$

40

(BL-6) $(\text{BaSr})(\text{MgMn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$

(BL-7) $(\text{SrCaBaMg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$

(BL-8) $\text{BaAl}_2\text{SiO}_8:\text{Eu}^{2+}$

(BL-9) $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$

(BL-10) $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$

(BL-11) $(\text{Sr}、\text{Ca}、\text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$

(BL-12) $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$

(BL-13) $(\text{BaCa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$

(BL-14) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$

(BL-15) $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$

50

[緑色発光無機蛍光体]

- (GL - 1) $(BaMg)Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$
 (GL - 2) $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$
 (GL - 3) $(Sr, Ba)Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}$
 (GL - 4) $(Ba, Mg)_2SiO_4:Eu^{2+}$
 (GL - 5) $Y_2SiO_5:Ce^{3+}, Tb^{3+}$
 (GL - 6) $Sr_2P_2O_7 - Sr_2B_2O_5:Eu^{2+}$
 (GL - 7) $(BaCaMg)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$
 (GL - 8) $Sr_2Si_3O_8 - 2SrCl_2:Eu^{2+}$
 (GL - 9) $Zr_2SiO_4, MgAl_{11}O_{19}:Ce^{3+}, Tb^{3+}$
 (GL - 10) $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$
 (GL - 11) $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$
 (GL - 12) $(BaSr)SiO_4:Eu^{2+}$

10

[赤色発光無機蛍光体]

- (RL - 1) $Y_2O_2S:Eu^{3+}$
 (RL - 2) $YAlO_3:Eu^{3+}$
 (RL - 3) $Ca_2Y_2(SiO_4)_6:Eu^{3+}$
 (RL - 4) $LiY_9(SiO_4)_6O_2:Eu^{3+}$
 (RL - 5) $YVO_4:Eu^{3+}$
 (RL - 6) $CaS:Eu^{3+}$
 (RL - 7) $Gd_2O_3:Eu^{3+}$
 (RL - 8) $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$
 (RL - 9) $Y(PV)O_4:Eu^{3+}$
 (RL - 10) $Mg_4GeO_{5.5}F:Mn^{4+}$
 (RL - 11) $Mg_4GeO_6:Mn^{4+}$
 (RL - 12) $K_5Eu_{2.5}(WO_4)_{6.25}$
 (RL - 13) $Na_5Eu_{2.5}(WO_4)_{6.25}$
 (RL - 14) $K_5Eu_{2.5}(MoO_4)_{6.25}$
 (RL - 15) $Na_5Eu_{2.5}(MoO_4)_{6.25}$

20

上記無機蛍光体は、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ラ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。

30

【 0 1 3 7 】

希土類錯体系蛍光体としては、希土類金属としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb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、下記一般式(B)で表される化合物が好ましい。

【 0 1 3 8 】

一般式(B) $Xa - (Lx) - (Ly)_n - (Lz) - Ya$

式中、Lx、Ly、Lz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、XaはLxの隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表わし、YaはLzの隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表わす。さらにXaの任意の部分とLxとは互いに縮合して環を形成してもよく、Yaの任意の部分とLzとは互いに縮合して環を形成してもよく、LxとLz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。

40

【 0 1 3 9 】

ただし、 $Xa - (Lx) - (Ly)_n - (Lz) - Ya$ がβ - ジケトン誘導体やβ - ケトエステル誘導体、β - ケトアミド誘導体又は前記ケトンの酸素原子を硫黄原子又は - N(R₂₀₁) - に置き換えたもの、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、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硫黄原子または - N(R₂₀₁) -

50

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。

【0140】

- N (R₂₀₁) - において、R₂₀₁は、水素原子、置換、無置換のアルキル基又は置換、無置換のアリール基を表す。

【0141】

一般式 (B) において、X_aおよび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。

【0142】

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、好ましいものは炭素原子である。

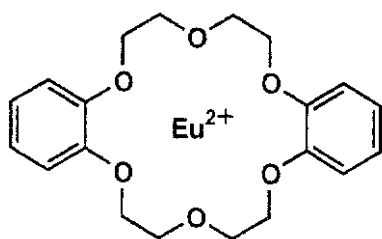
【0143】

以下に一般式 (B) で表され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。

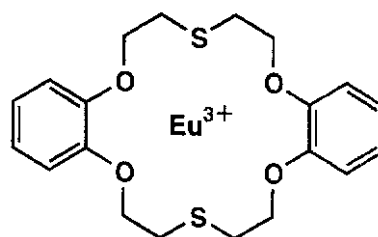
【0144】

【化26】

RE-1

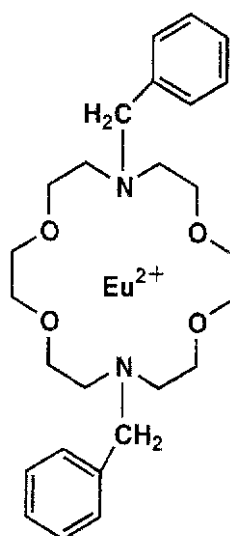


RE-2

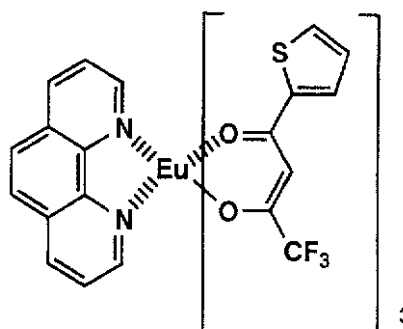


10

RE-3

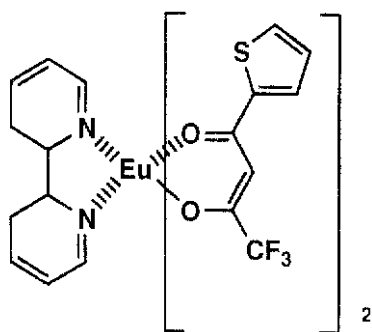


RE-4

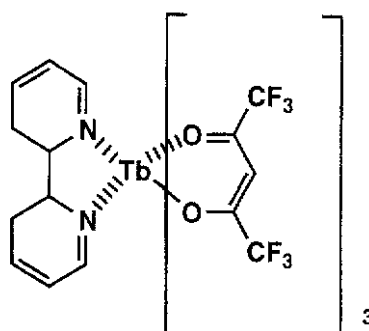


20

RE-5



RE-6



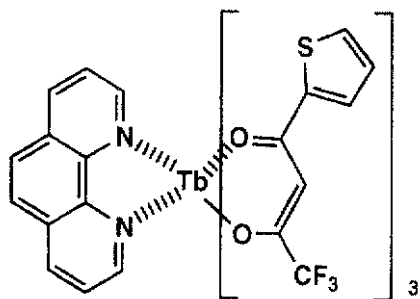
30

【 0 1 4 5 】

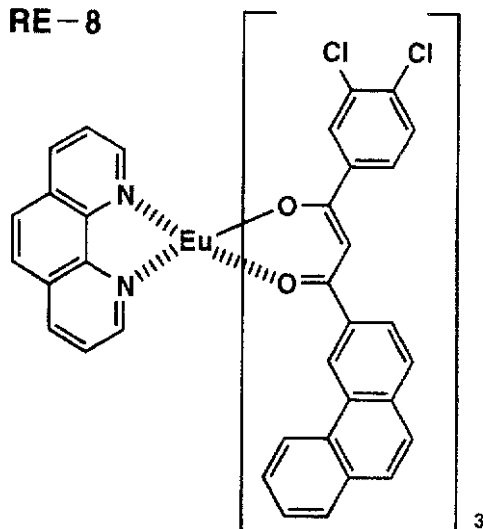
【 化 2 7 】

40

RE-7

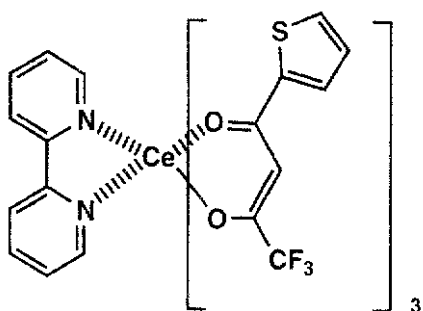


RE-8

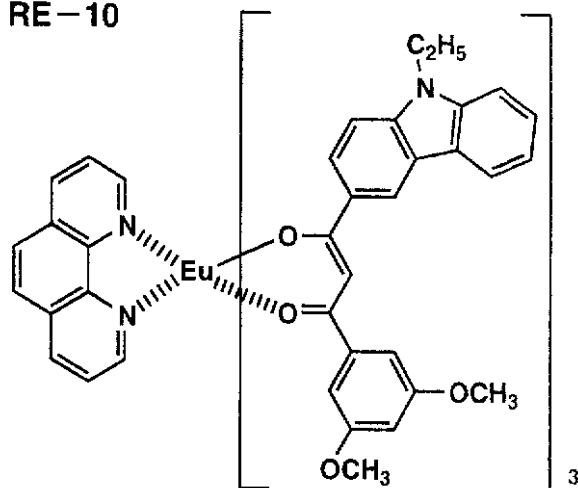


10

RE-9

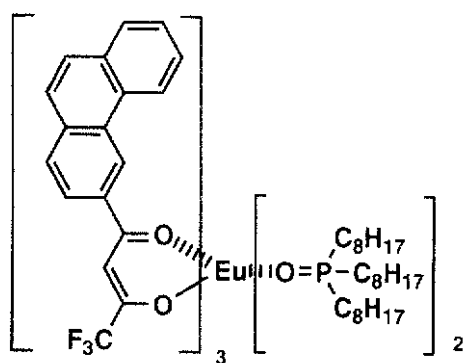


RE-10

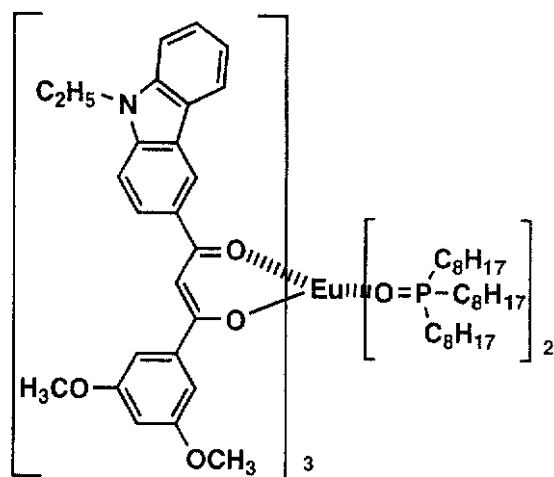


20

RE-11



RE-12



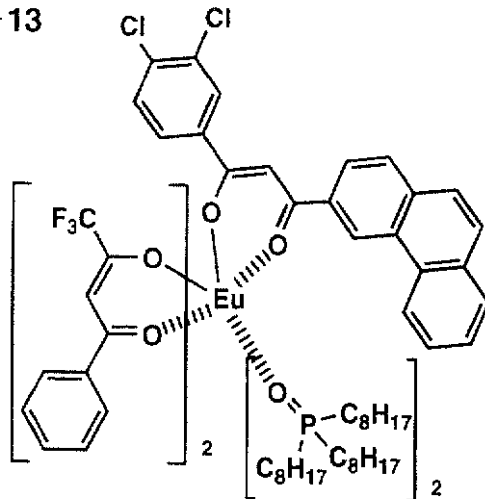
30

40

【 0 1 4 6 】

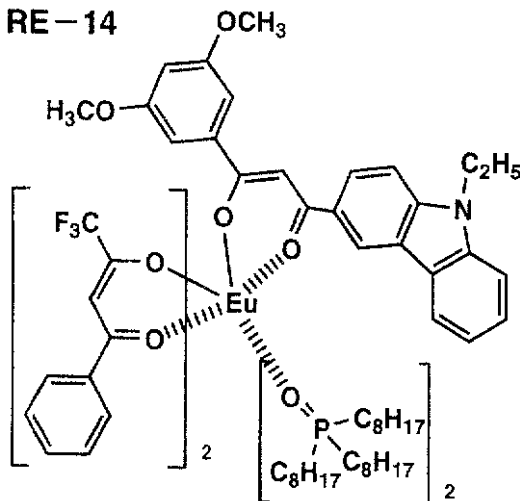
【 化 2 8 】

RE-13

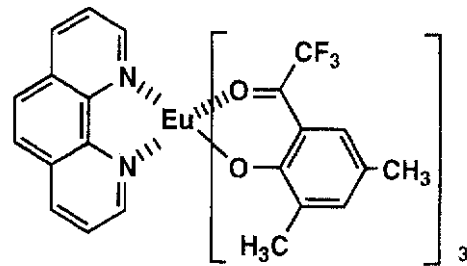


10

RE-14

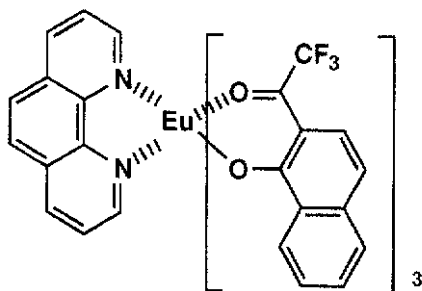


RE-15

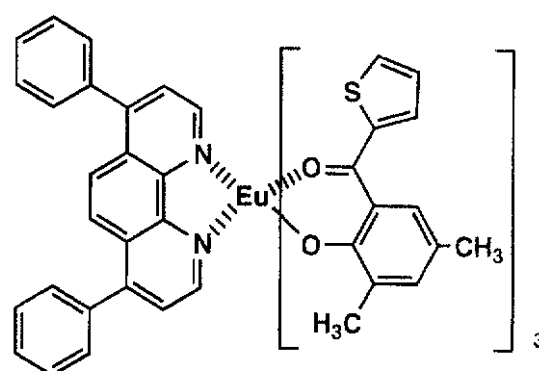


20

RE-16



RE-17



40

【 0 1 4 7 】

色変換部を設ける場所は、前記光学的微小共振構造を有する有機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、透明電極と透明基体との間、または、透明基体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。

【 0 1 4 8 】

上記色変換部は、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が適当である。ここで、適当な樹脂をバインダとしてその中に分散

50

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がなく、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 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルが適当である。

【0149】

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。

【0150】

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

【0151】

封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に問わない。

【0152】

具体的には、ガラス板、ポリマー板、金属板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブテン、シリコン、ゲルマニウムおよびタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。

【0153】

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

【0154】

接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化および熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステルなどの湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系などの熱および化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

【0155】

なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。

【0156】

封止部分への接着剤の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

【0157】

封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相および液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体や、フッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

【0158】

吸湿性化合物としては例えば金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等があげられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物および過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

【 0 1 5 9 】

さらに、本発明の有機 E L 素子は、カラーフィルター等の色相改良フィルターを有していても良い。

【 0 1 6 0 】

また、本発明の有機 E L 素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、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良い。特に、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良い。

【 0 1 6 1 】

【実施例】

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

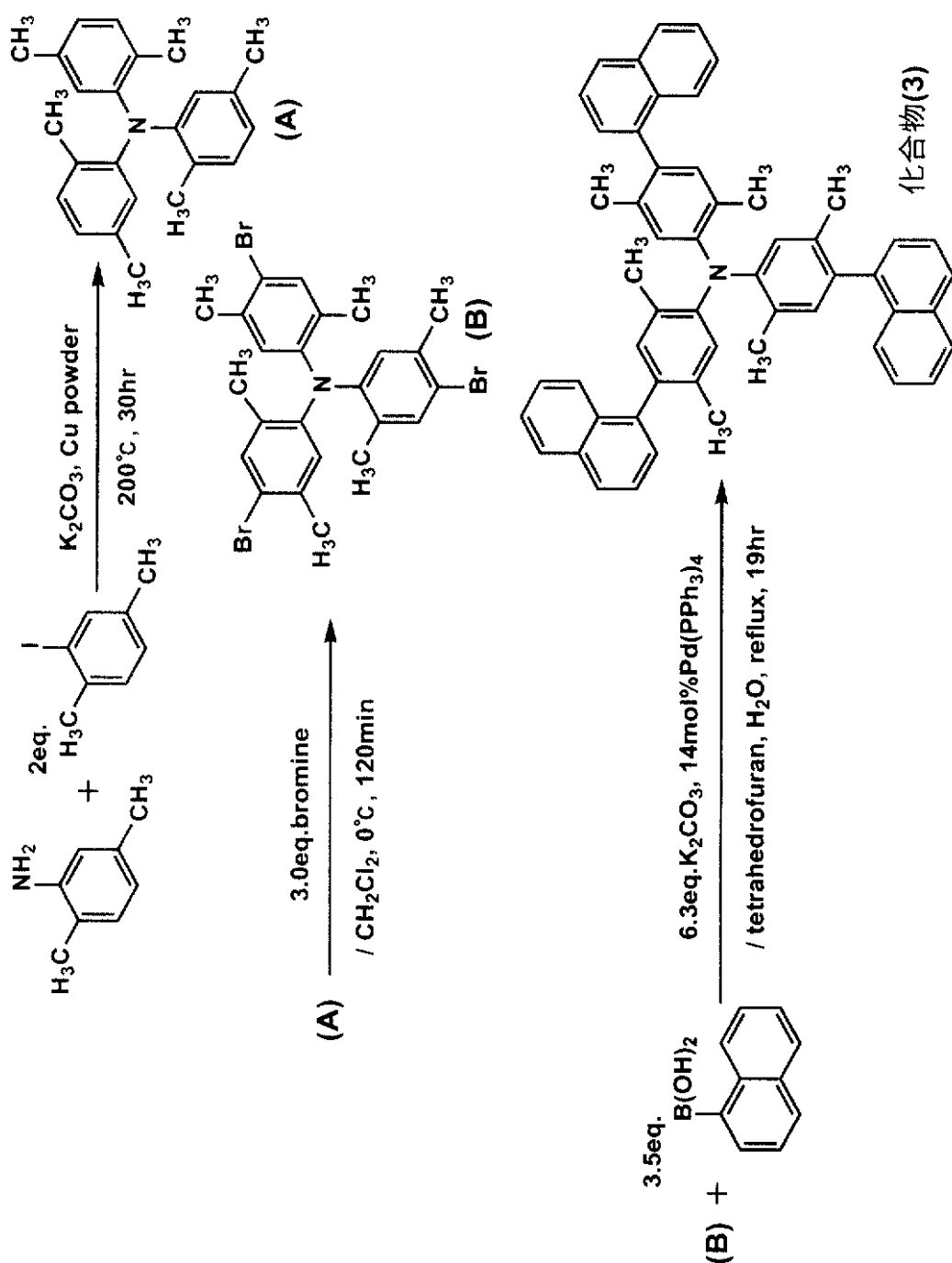
【 0 1 6 2 】

実施例 1

< 例示化合物（ 3 ）の合成 >

【 0 1 6 3 】

【化 2 9 】



【 0 1 6 4 】

2,5-ジメチルアニリン 2.37 g と、2,5-ジメチルヨードベンゼン 10 g と、銅粉 1.25 g と炭酸カリウム 2.98 g を攪拌しながら $200^\circ C$ で 30 時間加熱した。反応溶液にテトラヒドロフランと酢酸エチルと水を加えた後、セライトを用いて濾過し、水層を除去し、残りの有機層を飽和食塩水で洗った後硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮、カラム精製後、酢酸エチルで再結晶することで 5 g のトリフェニルアミン (A) を得た。

【 0 1 6 5 】

次に塩化メチレン 25 ml に (A) 2.0 g を加え、これに $0^\circ C$ で 2.9 g の臭素を滴下し、1 時間攪拌後濃縮、精製することで 2.7 g のトリス (4-プロモ-2,5-ジメチルフェニル) アミン (B) を得た。

【 0 1 6 6 】

(B) 1.00 g をテトラヒドロフラン 50 ml - 水 5 ml の 2 層系の溶媒中、炭酸カリウム、パラジウム触媒の存在下、1.00 g ナフチルボロン酸と反応させることで 690 mg の例示化合物 (3) を得た。NMR 及びマスペクトルにより目的物であることを確認した。

【0167】

例示化合物 (3) : 融点 305 ~ 310 : ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm 1.96 (s, 9H), 2.05 (s, 9H), 6.90 (s, 3H), 7.09 (s, 3H), 7.40 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H), 7.41 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H), 7.47 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H), 7.52 (t, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 3H), 7.54 (m, 3H), 7.84 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 3H), 7.89 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 3H) MS (FAB) m/z : 707 (M^+)

テトラヒドロフラン中で測定した本発明の例示化合物 (3) の吸収、蛍光及び励起スペクトルのチャートを図 1 に示す。なお、蛍光量子収率は 0.59 であった。

【0168】

実施例 2 - 1

< 比較用有機 EL 素子 OLED - 01 の作製 >

陽極としてガラス上に ITO 透明電極を 150 nm 製膜した基板 (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 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。

【0169】

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、化合物 E - 1 を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス (8 - ヒドロキシキノリナート) アルミニウム (Alq3) を 200 mg 入れ、真空蒸着装置に取付けた。

【0170】

次いで、真空槽を $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した後、化合物 H - 1 の入った前記加熱ポートに通電して、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 の正孔注入層を設けた。更に、Alq3 の入った前記加熱ポートに通電して 220 °C まで加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/sec}$ で前記正孔注入層上に蒸着して、膜厚 40 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。

【0171】

次に、真空槽をあけ、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ポ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 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した後、マグネシウム入りのポ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成る対向電極とすることにより、表 1 に示す比較用有機 EL 素子 OLED - 01 を作製した。

【0172】

実施例 2 - 2

< 比較の有機 EL 素子 OLED - 02 ~ 有機 EL 素子 OLED - 04 及び本発明の有機 EL 素子の作製 >

実施例 2 - 1 で作製した有機 EL 素子 OLED - 01 の第 1 層の正孔輸送材料である化合物 H - 1 のみを表 2 に示す化合物に置き換えた有機 EL 素子 OLED - 02 ~ 有機 EL 素子 OLED - 17 を作製した。

【0173】

(正孔輸送材料としての評価)

これらの有機 EL 素子の ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極として温度 23 度、乾燥窒素ガス雰囲気下で 15 V 直流電圧印可による連続点灯を行い、点灯開始

10

20

30

40

50

時の発光輝度 (cd/m^2) および輝度の半減する時間を測定した発光輝度は 100 とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は有機 EL 素子 OLED-01 の輝度が半減する時間を 100 とした相対値で表した。結果を表 2 に示す。

【0174】

【表 2】

EL 素子 No.	第 1 層 正孔輸送材料	発光輝度 (相対値)	発光色	連続発光後の輝度 (相対値)	備考
OLED-01	H-1	100	緑	100	比較例
OLED-02	H-2	120	緑	208	比較例
OLED-03	H-3	115	緑	183	比較例
OLED-04	H-4	101	緑	122	比較例
OLED-05	(2)	139	緑	331	参考
OLED-06	(11)	152	緑	358	参考
OLED-07	(16)	163	緑	362	参考
OLED-08	(18)	148	緑	326	参考
OLED-09	(19)	156	緑	401	参考
OLED-10	(25)	150	緑	403	参考
OLED-11	(31)	147	緑	382	参考
OLED-12	(36)	160	緑	397	参考
OLED-13	(38)	165	緑	423	参考
OLED-14	(42)	163	緑	438	参考
OLED-15	(57)	166	緑	450	本発明
OLED-16	(59)	158	緑	472	本発明
OLED-17	(62)	152	緑	491	本発明

10

20

【0175】

表 2 から明らかなように、本発明の化合物を有機 EL 素子の正孔輸送材料として使用した有機 EL 素子 OLED-15 ~ 有機 EL 素子 OLED-17 は比較の有機 EL 素子に比していずれも発光輝度が高く、また有機 EL 素子の発光寿命も長いことが分かる。

【0176】

実施例 2-3

< 比較の有機 EL 素子 OLED-18 ~ 有機 EL 素子 OLED-20 及び有機 EL 素子 OLED-21 ~ 有機 EL 素子 OLED-32 の作製 >

30

実施例 2-1 で作製した有機 EL 素子の第 1 層の材料を銅フタロシアニンに換え、膜厚を 10 nm にし、第 2 層の発光材料である Alq3 を表 3 に示す化合物に換え、膜厚を 60 nm に換えた有機 EL 素子 OLED-18 ~ 有機 EL 素子 OLED-32 を作製した。

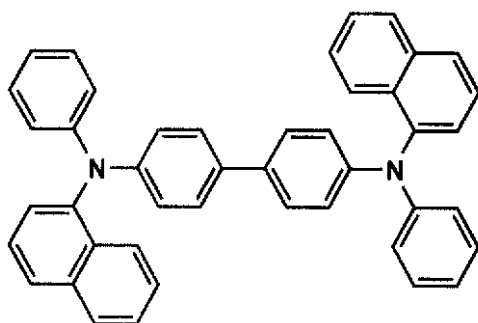
【0177】

以下に実施例 2-1 ~ 2-3 で使用した化合物の構造式を以下に示す。

【0178】

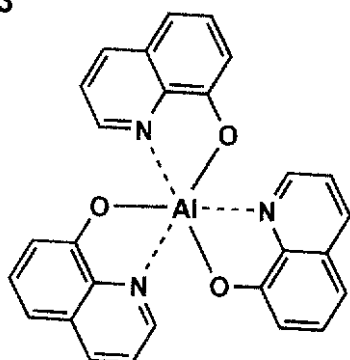
【化 30】

化合物H-1



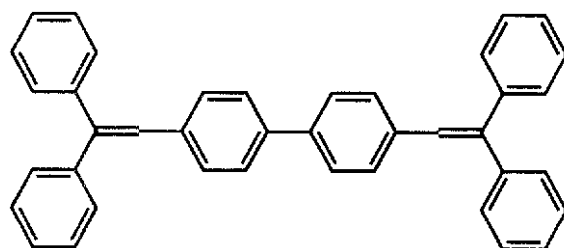
10

Alq3



20

化合物E-1

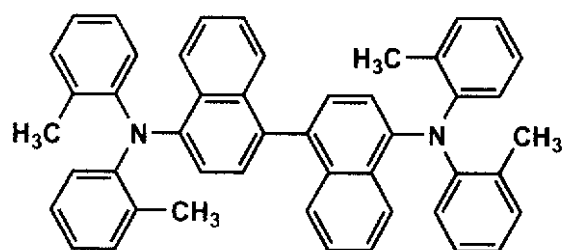


30

【 0 1 7 9 】

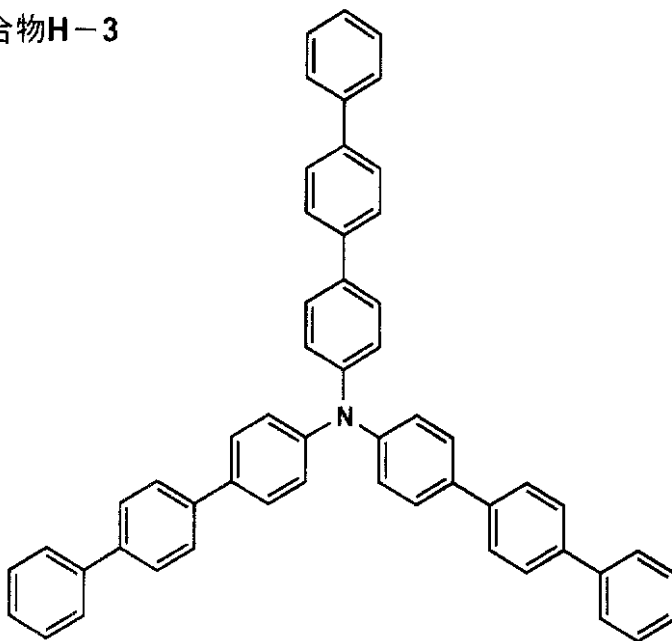
【 化 3 1 】

化合物H-2



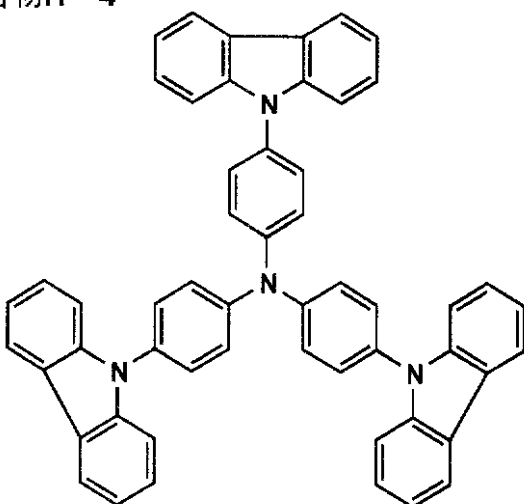
10

化合物H-3



20

化合物H-4



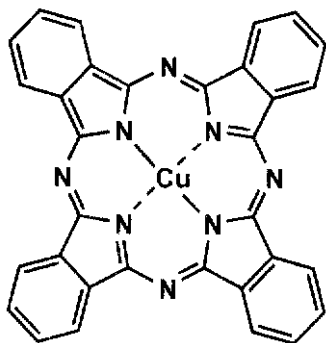
30

40

【 0 1 8 0 】

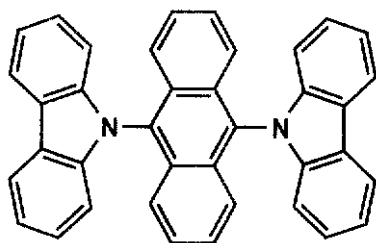
【 化 3 2 】

銅フタロシアニン



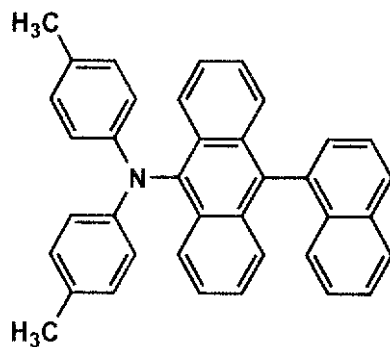
10

化合物E-2



20

化合物E-3



30

【0181】

(発光材料としての評価)

上記有機EL素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で15V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)および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は有機EL素子OLED-18の発光輝度を100としたときの相対値で表し、輝度の半減する時間は有機EL素子OLED-18の輝度が半減する時間を100とした相対値で表した。結果を表3に示す。

【0182】

【表3】

40

EL 素子 No.	第 2 層 発光層	発光輝度 (相対値)	発光色	連続発光後の輝度 (相対値)	備考
OLED-18	E-1	100	青緑	100	比較例
OLED-19	E-2	98	青	88	比較例
OLED-20	E-3	102	青	92	比較例
OLED-21	(3)	182	青紫	169	参考
OLED-22	(6)	190	青紫	208	参考
OLED-23	(10)	188	青紫	175	参考
OLED-24	(12)	222	青紫	210	参考
OLED-25	(19)	201	青紫	168	参考
OLED-26	(23)	235	青紫	172	参考
OLED-27	(27)	228	青紫	203	参考
OLED-28	(38)	250	青	225	参考
OLED-29	(39)	246	青	231	参考
OLED-30	(42)	253	青	228	参考
OLED-31	(7)	295	青紫	315	参考
OLED-32	(49)	273	青紫	301	参考

10

【0183】

表3から明らかなように、有機EL素子OLED-21～有機EL素子OLED-32は、比較の有機EL素子を発光層として使用したものに比して、いずれも発光色が青紫～青色で、発光輝度が高くまた素子の発光寿命も長いことがわかる。

20

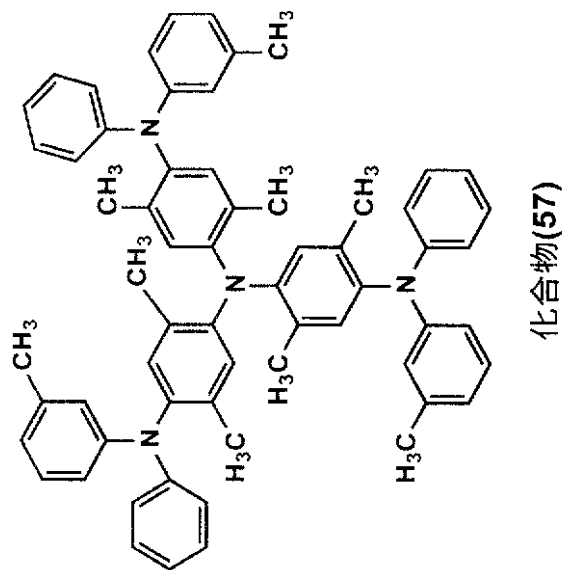
【0184】

実施例3

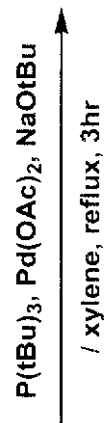
< 例示化合物(57)の合成 >

【0185】

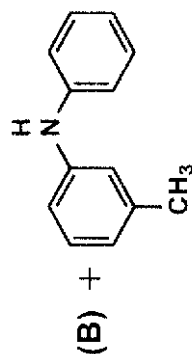
【化33】



10



20



30

【0186】

窒素雰囲気下、酢酸パラジウム80mg及びトリ-tert-ブチルホスフィン300mgを脱水キシレン25mlに加えた。その後、実施例1で合成した、トリス(4-プロモ-2,5-ジメチルフェニル)アミン(B)を2.3g、3-メチルジフェニルアミン2.6g、ナトリウム-tert-ブトキシド1.4gを添加し、4時間加熱還流した。その後、抽出処理、乾燥して、カラムクロマトグラフィーで精製、再結晶することで、目的の例示化合物(57)を800mg得た(収率23%)。

【0187】

例示化合物(57)は融点253~255℃; MS(FAB)m/z 872(M⁺)、テトラヒドロフラン中で測定した例示化合物(57)の吸収、蛍光及び励起スペクトルのチ

40

50

ャートを図 2 に示す。なお、蛍光量子収率は 0 . 1 5 であった。

【 0 1 8 8 】

実施例 4

比較の有機 E L 素子 O L E D - 1 0 1、有機 E L 素子 O L E D - 1 0 2 及び有機 E L 素子 O L E D - 1 0 3 ~ 有機 E L 素子 O L E D - 1 0 8 の作製

実施例 2 - 1 と同様にして、I T O 透明電極を設けた透明支持基板に、m - M T D A T A を膜厚 3 0 n m 蒸着し、正孔輸送層とした。その上に E - 1 を 4 0 n m 蒸着し、発光層とした。

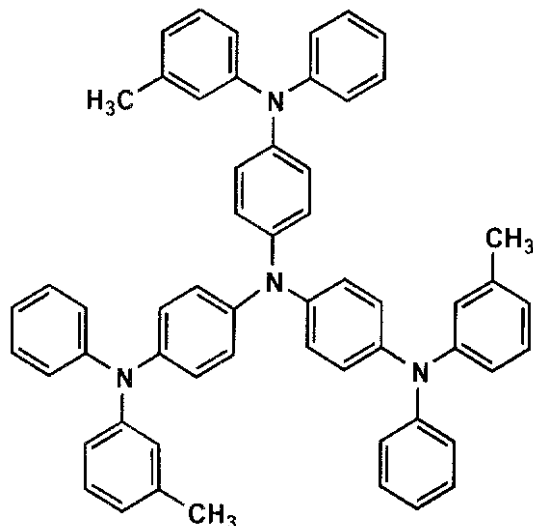
【 0 1 8 9 】

続いてこの上に B C を 3 0 n m 蒸着し、電子輸送層とした。続いてその上にアルミニウムを 1 0 0 n m 蒸着し対向電極とすることにより比較用の有機 E L 素子 O L E D - 1 0 1 を作製した。

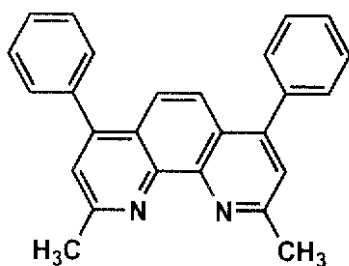
【 0 1 9 0 】

【 化 3 4 】

m-MTDATA



BC



【 0 1 9 1 】

また、電子輸送層とアルミニウムの層の間にフッ化リチウムを膜厚 0 . 5 n m 蒸着して陰極バッファ層とした以外は有機 E L 素子 O L E D - 1 0 1 と同様にして比較用の有機 E L 素子 O L E D - 1 0 2 を作製した。

【 0 1 9 2 】

さらに、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極バッファ層を表 4 に示すような構成にした以外は、有機 E L 素子 O L E D - 1 0 1 と同様にして、有機 E L 素子 O L E D - 1 0 3 ~ 有機 E L 素子 O L E D - 1 0 8 を作製した。

【 0 1 9 3 】

これらの素子のITO電極を陽極、アルミニウムからなる対向電極を陰極として温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で10V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)および輝度の半減する時間を測定した。

【 0 1 9 4 】

発光輝度は有機EL素子OLED-101の発光輝度を100としたときの相対値で表し、輝度の半減する時間は有機EL素子OLED-101の輝度が半減する時間を100とした相対値で表した。結果を表4に示す。

【 0 1 9 5 】

【表4】

EL素子No.	第1層 正孔輸送層	第2層 発光層	第3層 電子輸送層	第4層 陰極バッファ層	発光輝度 (相対値)	発光色	連続発光度の輝度 (相対値)	備考
OLED-101	m-MTDATA	E-1	BC	—	100	青	100	比較例
OLED-102	m-MTDATA	E-1	BC	LiF	132	青	121	比較例
OLED-103	m-MTDATA	(7)	BC	—	140	紫青	128	参考
OLED-104	(59)	E-1	BC	—	161	青	120	本発明
OLED-105	m-MTDATA	(7)	BC	LiF	245	紫青	270	参考
OLED-106	(59)	E-1	BC	LiF	267	青	210	本発明
OLED-107	(57)	(7)	BC	—	250	青紫	281	本発明
OLED-108	(57)	(7)	BC	LiF	410	青紫	378	本発明

【 0 1 9 6 】

表4の結果から以下のことが判る。

- 1) 有機3層構成でも本発明の化合物を用いると効果がある
- 2) 陰極バッファ層を積層すると、従来の化合物にフッ化リチウムを積層したものよりも本発明の化合物の方が効果がある
- 3) 正孔輸送層と発光層に本発明の化合物を併用するとさらに効果的である
- 4) 正孔輸送層と発光層に本発明の化合物を併用し、さらに陰極バッファ層を積層する

とさらに効果的である

５）発光輝度・寿命に優れ、かつ青～青紫色に発光する有機ＥＬ素子を提供をできることが分かる。

【０１９７】

実施例５

<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のアエロジル０．１６ｇにエタノール１５ｇおよび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。この混合物と無機蛍光体ＲＬ-１２、２０ｇとを乳鉢に移し、よくすり混ぜた後、７０のオープンで２時間、さらに１２０のオープンで２時間加熱し、表面改質した無機蛍光体ＲＬ-１２

10

【０１９８】

また、同様にして、無機蛍光体ＧＬ-１０及び無機蛍光体ＢＬ-３の表面改質も行った。

【０１９９】

上記の表面改質を施した無機蛍光体ＲＬ-１２、１０ｇに、トルエン／エタノール＝１／１の混合溶液（３００ｇ）で溶解されたブチラル（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のオープンで４時間加熱乾燥し、本発明の色変換部としての赤色変換フィルター（Ｆ-１）を作製した。

【０２００】

20

また、これと同じ方法で表面改質を施した無機蛍光体ＧＬ-１０を塗設した緑色変換フィルター（Ｆ-２）および表面改質を施した無機蛍光体ＢＬ-３を塗設した青色変換フィルター（Ｆ-３）を作製した。

【０２０１】

色変換部としての色変換フィルターを有する有機ＥＬ素子の作製

続いて、実施例４の有機ＥＬ素子ＯＬＥＤ-１０８の基体の下側に、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ＥＬ素子は、以下のような構成である。

【０２０２】

色変換部／基体／透明電極（ＩＴＯ）／有機化合物薄膜／ＬｉＦ薄膜／金属電極

30

これらの有機ＥＬ素子に１０Ｖの電圧を印加したところ、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。

【０２０３】

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ＥＬ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ＥＬ素子からは、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ＥＬ素子からは、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。

40

【０２０４】

また、以下のような色変換部の位置を透明基体の上側に変更した以下の層構成の有機ＥＬ素子を作製した。

【０２０５】

透明基体／色変換部／透明電極（ＩＴＯ）／有機化合物薄膜／ＬｉＦ薄膜／金属電極

この場合も、上記青、緑、赤色とほぼ同様の極大発光波長、ＣＩＥ色度座標の発光スペクトルが得られ、発光輝度は青、緑、赤色いずれも色変換部が透明基体の下側に有る前記有機ＥＬ素子よりも向上した。

【０２０６】

実施例６

50

図 3 は、上記実施例 5 で作製した本発明の有機 EL 素子から構成される本発明の表示装置の一例を示す模式図であり、該図面に基づいて以下に説明する。

【0207】

また、図 3 は、有機 EL 素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等の一例を示すディスプレイの模式図である。

【0208】

ディスプレイ 4 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。

【0209】

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。

10

【0210】

図 4 は、本発明の有機 EL 素子を用いた表示部の一例を示す模式図である。

表示部 A は基体上に、複数の走査線 8 およびデータ線 9 を含む配線部と、複数の画素 6 等を有する。表示部 A の主要な部材の説明を以下に行う。

【0211】

図 4 においては、画素 6 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。

【0212】

20

配線部の走査線 8 および複数のデータ線 9 は、それぞれ導電材料からなり、走査線 8 とデータ線 9 は格子状に直交して、直交する位置で画素 6 に接続している。

【0213】

画素 6 は、走査線 8 から走査信号が印加されると、データ線 9 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。

【0214】

次に、画素 6 の発光プロセスを説明する。

図 5 は、本発明の有機 EL 素子を用いた画素の一例を示す模式図である。

30

【0215】

画素は、有機 EL 素子 11、スイッチングトランジスタ 12、駆動トランジスタ 13、コンデンサ 14 を備えている。

【0216】

図 5 において、制御部 B からデータ線 9 を介してスイッチングトランジスタ 12 のドレイン D 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 8 を介してスイッチングトランジスタ 12 のゲート G に走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ 12 の駆動がオンし、ドレイン D に印加された画像データ信号がコンデンサ 14 と駆動トランジスタ 13 のゲート G₁ に伝達される。

【0217】

40

画像データ信号の伝達により、コンデンサ 14 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 13 の駆動がオンする。駆動トランジスタ 13 は、ドレイン D₁ が電源ライン 10 に接続され、ソース S₁ が有機 EL 素子 11 の電極に接続されており、ゲート G₁ 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 10 から有機 EL 素子 11 に電流が供給される。

【0218】

制御部 B の順次走査により走査信号が次の走査線 8 に移ると、スイッチングトランジスタ 12 の駆動がオフする。

【0219】

しかし、スイッチングトランジスタ 12 の駆動がオフしてもコンデンサ 14 は充電された

50

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 13 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 11 の発光が継続する。

【0220】

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 13 の駆動して有機 EL 素子 11 が発光する。

【0221】

すなわち、有機 EL 素子 11 の発光は、複数の画素のそれぞれの有機 EL 素子 11 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 12 と駆動トランジスタ 13 を設けて、複数の画素 6 それぞれの有機 EL 素子 11 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。

10

【0222】

ここで、有機 EL 素子 11 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良いし、2 値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでも良い。

【0223】

また、コンデンサ 14 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良いし、次の走査信号が印加される直前に放電させても良い。

【0224】

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良い。

20

【0225】

図 6 は、有機 EL 素子を厚さ方向から見た概略図である。

図 6 (a) と図 6 (b) はそれぞれ色変換部の配置が異なる態様を表している。図 6 (a) において有機 EL 素子 11 は、透明基体 11 e の上側に有機 EL 部 Y を、下側に色変換部 X を積層した態様であり、図 6 (b) において有機 EL 素子 11 は、透明基体 11 e 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態様である。

【0226】

図 6 中、11 a は金属電極、11 b は陰極バッファ層、11 c は発光層を含む有機化合物薄膜、11 d は透明電極、11 e は透明基体、11 f は色変換層である。

30

【0227】

金属電極 11 a および透明電極 11 d を介して陰極バッファ層 11 b および有機化合物薄膜 11 c に電流が供給されると電流量に応じて発光する。このときの発光は、図 6 中の下側方向へ取り出される。

【0228】

即ち、透明基体 11 e を介して色変換層 11 f に吸収され、色変換層が赤色変換能を有する場合には赤領域の、緑色変換能を有する場合には緑領域の、青色変換能を有する場合には青領域の色の発光を、図 6 中の白矢印のような方向に取り出すことが出来る。

【0229】

図 7 は、パッシブマトリクス方式によるディスプレイの一例を示す模式図である。

40

【0230】

図 7 において、複数の走査線 8 (図 7 (a)) と複数の画像データ線 9 (図 7 (c)) が画素 6 (図 7 (b)) を挟んで対向して格子状に設けられている。

【0231】

順次走査により走査線 8 の走査信号が印加されたとき、印加された走査線 8 に接続している画素 6 が画像データ信号に応じて発光する。

【0232】

パッシブマトリクス方式では画素 6 にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

【0233】

50

実施例 7

サイズ 25 mm × 75 mm、厚さ 0.1 mm の PES (ポリエーテルスルホン) フィルム (住友ベークライト (株) 製 スミライト FS-1300) の片面に、スパッタリングターゲットとして Si を用いたリアクティブスパッタリング法によって、ケイ素酸化物 (SiO_x) からなる膜厚 600 オングストロームの防湿性無機酸化物膜を形成した。このときのリアクティブスパッタリングは、PES フィルムをスパッタリング装置に装着して真空槽内を 1×10^{-3} Pa 以下にまで減圧し、Ar ガス (純度 99.99%) と O₂ ガス (純度 99.99%) との混合ガスを真空圧が 1.0×10^{-1} Pa になるまで真空槽内に導入した後、ターゲット印加電圧 400 V、基板温度 80 の条件で行った。

【0234】

次に防湿性無機酸化物膜上にスパッタリングターゲットとして Si₃N₄ を用い、Ar ガス (純度 99.99%) と O₂ ガス (純度 99.99%) との混合ガス雰囲気下スパッタリング法によって、ケイ素酸窒化物膜 (SiO_{1.5}N_{0.6}) からなる膜厚 200 オングストロームの防湿性無機酸窒化物膜を形成した。

【0235】

さらに、スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物 (In の原子比 In / (In + Zn) = 0.80) からなる焼結体を用いた DC マグネトロンスパッタリング法によって、上記で形成した防湿性無機酸窒化物膜上に、インジウム元素および亜鉛元素を主要カチオン元素として含有する膜厚 250 nm の非晶質酸化物膜を形成した。

【0236】

このときの DC マグネトロンスパッタリングは、PES フィルムを DC マグネトロンスパッタリング装置に装着して真空槽内を 1×10 Pa 以下にまで減圧し、Ar ガス (純度 99.99%) と O₂ ガス (純度 99.99%) との混合ガスを真空圧が 1.0×10 Pa になるまで真空槽内に導入した後、ターゲット印加電圧 420 V、基板温度 60 の条件で行った。

【0237】

この透明導電膜にパターニングを行った後、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。

【0238】

この透明導電膜を設けた PES フィルム上に実施例 4 と同様の方法で m-MTDATA を膜厚 30 nm 蒸着し、正孔輸送層とした。その上に化合物 (7) を 40 nm 蒸着し、発光層とした。続いてこの上に BC を 30 nm 蒸着し、電子輸送層とした。

【0239】

さら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とし続いてその上にアルミニウムを 100 nm 蒸着し対向電極とすることにより有機 EL 素子 OLED-201 を作製した。

【0240】

また、m-MTDATA に代えて本発明の例示化合物 (57) を用いることにより本発明の有機 EL 素子 OLED-202 を作製した。これらの素子の透明電極を陽極、アルミニウムからなる対向電極を陰極として温度 23 度、乾燥窒素ガス雰囲気下 10 V 直流電圧を印加するといずれも青紫色の発光を示した。

【0241】

図 8 は折り曲げた有機 EL 素子を長辺方向から見た模式図である。

有機 EL 素子 OLED-201 および有機 EL 素子 OLED-202 の短辺に力を加え、図 8 のように折り曲げたがいずれも基体 (フィルム) は割れず、折れ曲がった状態で発光した。

【0242】

この結果から、フレキシブル性 (可撓性) を有する有機 EL 素子を提供することが出来た。

10

20

30

40

50

【 0 2 4 3 】

実施例 8

図 9 は封止された本発明の有機 E L 素子を厚さ方向から見た断面図である。

【 0 2 4 4 】

図 9 において、封止部材 2 0 として凹型のガラス封止缶を用いその底部に吸湿剤 2 1 として酸化バリウムを粘着剤で貼り付け、窒素気流下のドライボックス中にて、この封止部材の周囲の凸の部分に封止剤 2 2 として光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラック L C R 0 6 2 9 B ）を塗布し、実施例 4 の有機 E L 素子 O L E D - 1 0 5 の表示領域を覆うように封止部材をかぶせ、光照射し封止部材の凸部と透明基体 1 1 e 表面および陽極、陰極の取出電極表面を接着させて有機 E L 素子 O L E D - 3 0 1 を作製した。図 9 において有機 E L 素子 O L E D - 3 0 1 は下方に発光する。

10

【 0 2 4 5 】

有機 E L 素子 O L E D - 3 0 1 の発光部について封入直後に 5 0 倍の拡大写真を撮影した。次に、この有機 E L 素子を温度 8 5 の条件で 5 0 0 時間保存した後、発光部について封入直後と同様にして拡大写真を撮影した。これらの拡大写真を比較観察したところダークスポットの成長はほとんど見られなかった。

【 0 2 4 6 】

この結果から、大気中においても安定した発光特性を維持する有機 E L 素子を提供することができた。

【 0 2 4 7 】

20

【発明の効果】

実施例で実証した如く、本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子材料および表示装置は発光輝度・寿命に優れ、フレキシブル性があり、大気中においても安定した発光特性を維持でき、発光輝度・寿命に優れた青～青紫色の発光を可能にし、且つ、発光輝度が長寿命であり優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の例示化合物（ 3 ）の吸収、蛍光及び励起スペクトルを示すチャート図である。

【図 2】本発明の例示化合物（ 5 7 ）の吸収、蛍光及び励起スペクトルを示すチャート図である。

30

【図 3】本発明の有機 E L 素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図 4】本発明の有機 E L 素子を用いた表示部の一例を示す模式図である。

【図 5】本発明の有機 E L 素子を用いた画素の一例を示す模式図である。

【図 6】本発明の有機 E L 素子を厚さ方向から見た一例を示す概略図である。

【図 7】パッシブマトリクス方式によるディスプレイの一例を示す模式図である。

【図 8】折り曲げた本発明の有機 E L 素子を長辺方向から見た模式図である。

【図 9】封止された本発明の有機 E L 素子を厚さ方向から見た断面図である。

【符号の説明】

1 蛍光スペクトル

2 励起スペクトル

40

3 吸収スペクトル

4 ディスプレイ

6 画素

8 走査線

9 データ線

1 0 電源ライン

1 1 有機 E L 素子

1 1 a 金属電極

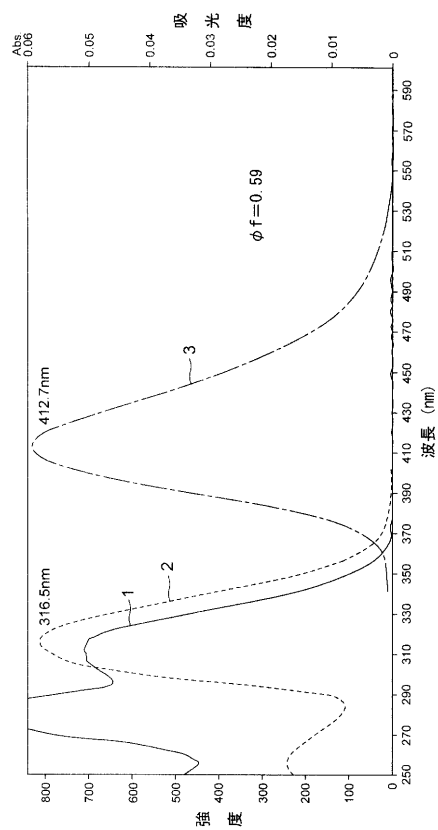
1 1 b 陰極バッファ層

1 1 c 有機化合物薄膜

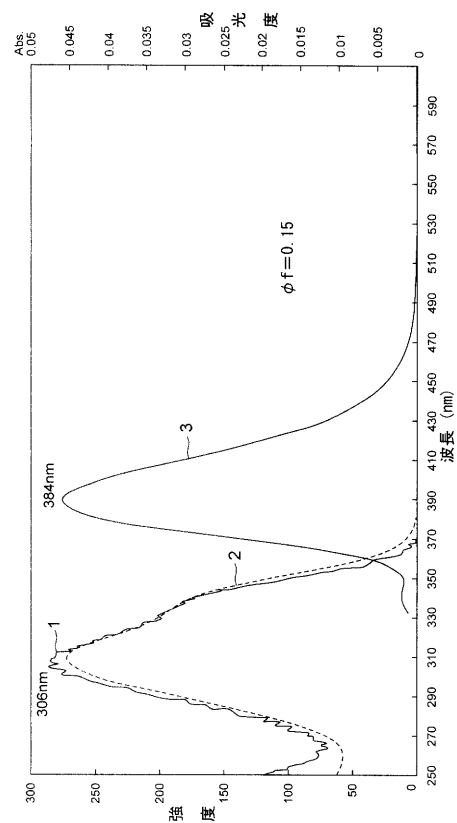
50

- 1 1 d 透明電極
- 1 1 e 透明基体
- 1 1 f 色変換層
- 1 2 スイッチングトランジスタ
- 1 3 駆動トランジスタ
- 1 4 コンデンサ
- 1 5 有機EL素子
- 1 6 a 接線
- 1 6 b 接線
- A 表示部
- B 制御部
- X 色変換部
- Y 有機EL部

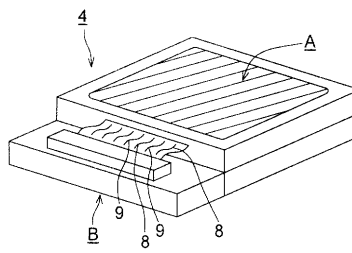
【図1】



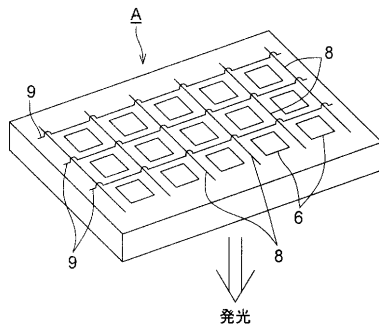
【図2】



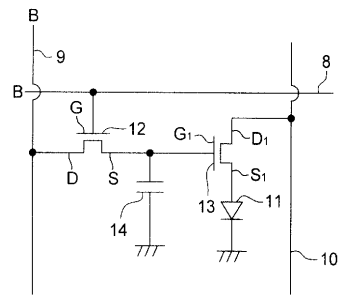
【図 3】



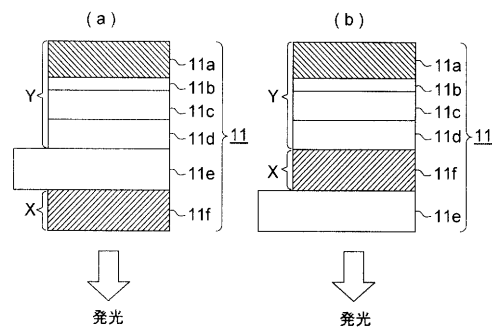
【図 4】



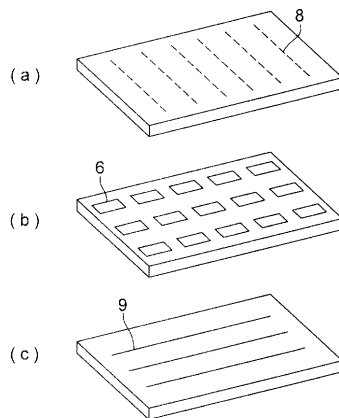
【図 5】



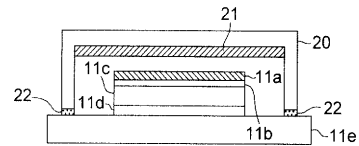
【図 6】



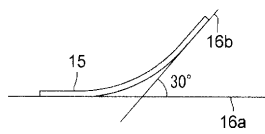
【図 7】



【図 9】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
H 0 5 B 33/12	(2006.01)	H 0 5 B 33/02	
H 0 1 L 51/50	(2006.01)	H 0 5 B 33/04	
		H 0 5 B 33/12	E
		H 0 5 B 33/14	B
		H 0 5 B 33/22	D

(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 福永 千尋

(56)参考文献 欧州特許出願公開第01013740(E P , A 1)
特開平07-188130(J P , A)
特開平08-259934(J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09K 11/06
C08J 7/04
G09F 9/30
H05B 33/02
H05B 33/04
H05B 33/12
CAplus/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	JP4951829B2	公开(公告)日	2012-06-13
申请号	JP2001256036	申请日	2001-08-27
[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	山田 岳俊 植田 則子 松浦 光宜 北 弘志		
发明人	山田 岳俊 植田 則子 松浦 光宜 北 弘志		
IPC分类号	C09K11/06 G09F9/30 H01L27/32 H05B33/02 H05B33/04 H05B33/12 H01L51/50 C08J7/04 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C09K11/06.620 C09K11/06.655 G09F9/30.310 G09F9/30.338 G09F9/30.365.Z H05B33/02 H05B33/04 H05B33/12.E H05B33/14.B H05B33/22.D C08J7/04.CEY C08J7/04.ZCE.Z C08L101/00 G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/BA06 3K007/BA07 3K007/BB06 3K007/BB07 3K007/CA01 3K007/CA06 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EA01 3K007/EB00 3K007/GA04 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/DD16 3K107/DD17 3K107/DD59 3K107/DD74 3K107/EE24 3K107/EE42 4F006/AA22 4F006/AA35 4F006/AA36 4F006/AA40 4F006/AB65 4F006/BA06 4F006/CA05 4F006/CA08 4F006/DA01 5C094/AA07 5C094/AA08 5C094/AA10 5C094/AA24 5C094/AA31 5C094/AA38 5C094/BA03 5C094/BA11 5C094/BA27 5C094/BA32 5C094/CA19 5C094/CA24 5C094/DA06 5C094/DA07 5C094/DA13 5C094/DB01 5C094/DB04 5C094/EA04 5C094/EA05 5C094/EA10 5C094/EB02 5C094/ED03 5C094/ED20 5C094/FA01 5C094/FB01 5C094/FB02 5C094/FB20 5C094/GB10		
优先权	2000290466 2000-09-25 JP 2000385286 2000-12-19 JP		
其他公开文献	JP2002249765A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供能够发射蓝色至蓝紫色光的有机EL元件，其发光亮度和寿命优异。 溶液：在具有单层或多层有机化合物薄膜的有机电致发光元件中，有机化合物薄膜含有由下列通式 (I) 表示的化合物。 嵌入图片

一般式(VI)

