

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5888096号
(P5888096)

(45) 発行日 平成28年3月16日 (2016. 3. 16)

(24) 登録日 平成28年2月26日 (2016. 2. 26)

(51) Int. Cl.

F I

H05B 33/26 (2006.01)

H05B 33/26 A

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14 A

H05B 33/12 (2006.01)

H05B 33/26 Z

G09F 9/30 (2006.01)

H05B 33/12 C

H01L 27/32 (2006.01)

G09F 9/30 365

請求項の数 7 (全 110 頁)

(21) 出願番号 特願2012-101312 (P2012-101312)
 (22) 出願日 平成24年4月26日 (2012. 4. 26)
 (65) 公開番号 特開2013-229218 (P2013-229218A)
 (43) 公開日 平成25年11月7日 (2013. 11. 7)
 審査請求日 平成26年10月14日 (2014. 10. 14)

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110000925
 特許業務法人信友国際特許事務所
 (72) 発明者 池津 勇一
 東京都八王子市石川町2970番地 コニ
 カミノルタアドバンストレイヤー株式会
 社内
 (72) 発明者 石代 宏
 東京都八王子市石川町2970番地 コニ
 カミノルタアドバンストレイヤー株式会
 社内
 審査官 高松 大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極と、

有機材料を用いて構成された異なる発光色の発光層を有し、前記電極間に重ねて配置された複数の発光ユニットと、

銀または銀を主成分とした合金を用いて構成され、前記発光ユニット間に配置された透明導電層と、

窒素原子を含有する化合物を用いて構成され、前記透明導電層と前記発光ユニットとの間に当該透明導電層に隣接して配置された窒素含有層とを備え、

前記各発光ユニットは、各々少なくとも正孔注入層、正孔輸送層、前記発光層、電子輸送層、および電子注入層を有し、

前記窒素含有層を構成する化合物は、下記式(1)で表される銀との有効作用エネルギー ΔE_{ef} が下記式(2)を満たす

表示装置。

【数 1】

$$\Delta E_{ef} = n \times \Delta E / s \quad \cdots \text{式(1)}$$

n : 銀 (Ag) と安定的に結合する化合物中の窒素原子 (N) の数
 ΔE : 窒素原子 (N) と銀 (Ag) との相互作用エネルギー
s : 化合物の表面積

$$-0.5 \leq \Delta E_{ef} \leq -0.10 \text{ [kcal/mol} \cdot \text{\AA}^2] \quad \cdots \text{式(2)}$$

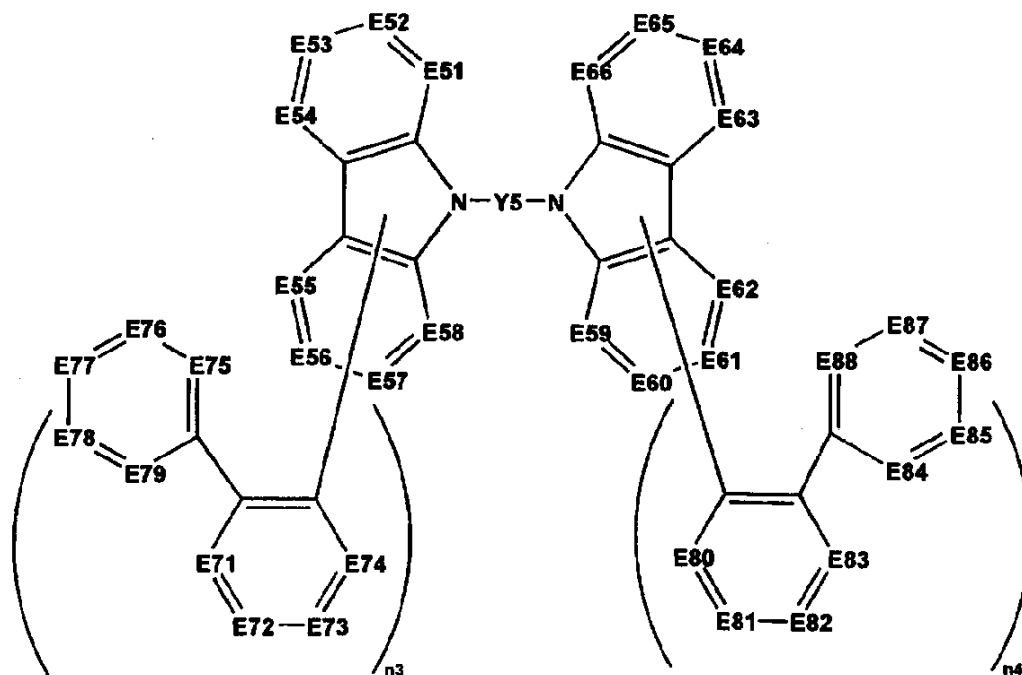
【請求項 2】

前記化合物は、下記一般式 (1) で表される化合物を含む
請求項 1 に記載の表示装置。

10

【化 1】

一般式 (1)



20

30

〔ただし一般式 (1) 中、Y5 は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる 2 価の連結基を表す。〕

E51 ~ E66、E71 ~ E88 は、各々 - C (R3) = または - N = を表し、R3 は水素原子または置換基を表す。

また E71 ~ E79 の少なくとも 1 つおよび E80 ~ E88 の少なくとも 1 つは - N = を表す。n3 および n4 は 0 ~ 4 の整数を表すが、n3 + n4 は 2 以上の整数である。〕

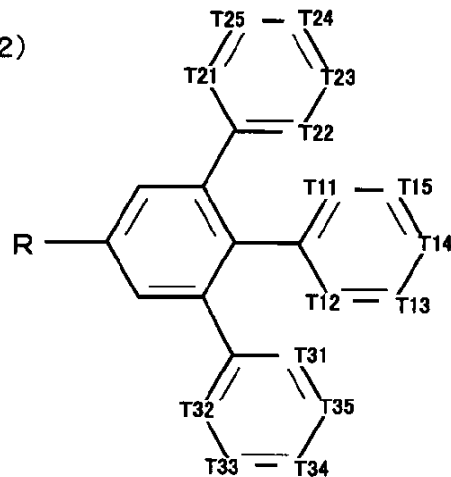
【請求項 3】

前記化合物は、下記一般式 (2) で表される化合物を含む
請求項 1 に記載の表示装置。

40

【化 2】

一般式(2)



10

〔ただし一般式(2)中、T11, T12のうち少なくとも1つは窒素原子であり、T21 ~ T25のうち少なくとも1つは窒素原子であり、T31 ~ T35のうち少なくとも1つは窒素原子である。〕

またRは置換基を表す。〕

【請求項4】

前記複数の発光ユニットは、青色の発光光が得られる発光ユニット、緑色の発光光が得られる発光ユニット、および赤色の発光光が得られる発光ユニットである

20

請求項1~3の何れかに記載の表示装置。

【請求項5】

前記一对の電極のうち的一方は、光取り出し側の透明電極として構成され、

前記複数の発光ユニットは、光取り出し側に近く配置されるものほど発光波長が短い

請求項1~4のいずれかに記載の表示装置。

【請求項6】

前記一对の電極のうち的一方は、一方向に延設された複数の電極パターンとして構成され、

前記一对の電極のうちの方および前記透明導電層のそれぞれは、前記一方向と交差する他方向に延設された複数の電極パターンとして構成され、

30

前記発光ユニットは、前記一对の電極と前記透明導電層との間に連続膜として形成されている

請求項1~5の何れかに記載の表示装置。

【請求項7】

前記一对の電極のうち的一方および前記透明導電層は、複数の画素電極として構成され、

前記一对の電極のうちの方、共通電極として前記複数の画素電極に対向配置され、

前記発光ユニットは、前記複数の画素電極と前記共通電極との間に連続膜として形成されている、

40

請求項1~5の何れかに記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表示装置に関し、特に有機材料を用いて構成された発光層を有する発光ユニットを複数層重ねて配置したタンデム構造の有機電界発光素子を用いた表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機材料のエレクトロルミネッセンス(electroluminescence:以下ELと記す)を利

50

用した有機電界発光素子（いわゆる有機 EL 素子）は、数 V ～ 数十 V 程度の低電圧で発光が可能な薄膜型の完全固体素子であり、高輝度、高発光効率、薄型、軽量といった多くの優れた特徴を有する。このような有機電界発光素子を用いた表示装置は、薄型でかつ軽量であるだけでなく、フレキシブルな屈曲性を有する表示装置が実現可能であるとして注目されている。

【 0 0 0 3 】

近年、このような有機電界発光素子を用いた表示装置においては、画素の微細化を図ることを一つの目的とし、複数色の発光ユニットを積層させたタンデム構造の有機電界発光素子を用いる構成が提案されている。この場合、発光ユニット間には、各発光ユニットにおける発光を制御するための中間電極を配置する必要があるが、この中間電極には発光光の吸収を抑えた光透過性が要求されている。このような中間電極として、Mg、Mg / Ag、さらにはヒ素（As）のような仕事関数が小さい金属層と、酸化インジウムスズ（ $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$: Indium Tin Oxide : ITO）との積層体が開示されている（下記特許文献 1 参照）。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特許 3 4 9 6 6 8 1 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 0 5 】

しかしながら、金属層と ITO との積層構造で構成された中間電極は、十分な導電性と光透過性との両立を図ることが困難であり、表示装置においての色再現性を低下させる要因になっている。

【 0 0 0 6 】

そこで本発明は、十分な導電性と光透過性とを兼ね備えた中間電極を用いることにより、タンデム型の有機電界発光素子における色調の制御性が良好で、これにより色再現性に優れた表示装置を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

30

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【 0 0 0 8 】

1 . 一対の電極と、

有機材料を用いて構成された異なる発光色の発光層を有し、前記電極間に重ねて配置された複数の発光ユニットと、

銀または銀を主成分とした合金を用いて構成され、前記発光ユニット間に配置された透明導電層と、

窒素原子を含有する化合物を用いて構成され、前記透明導電層に隣接して配置された窒素含有層と、

を備えた表示装置。

40

【 0 0 0 9 】

2 . 前記窒素含有層を構成する化合物は、下記式（ 1 ）で表される銀との有効作用エネルギー ΔE_{ef} が下記式（ 2 ）を満たす

前記 1 に記載の表示装置。

【数 1】

$$\Delta E_{ef} = n \times \Delta E / s \quad \cdots \text{式(1)}$$

n : 銀(Ag)と安定的に結合する化合物中の窒素原子(N)の数

ΔE : 窒素原子(N)と銀(Ag)との相互作用エネルギー

s : 化合物の表面積

$$-0.5 \leq \Delta E_{ef} \leq -0.10 \text{ [kcal/mol} \cdot \text{\AA}^2] \quad \cdots \text{式(2)}$$

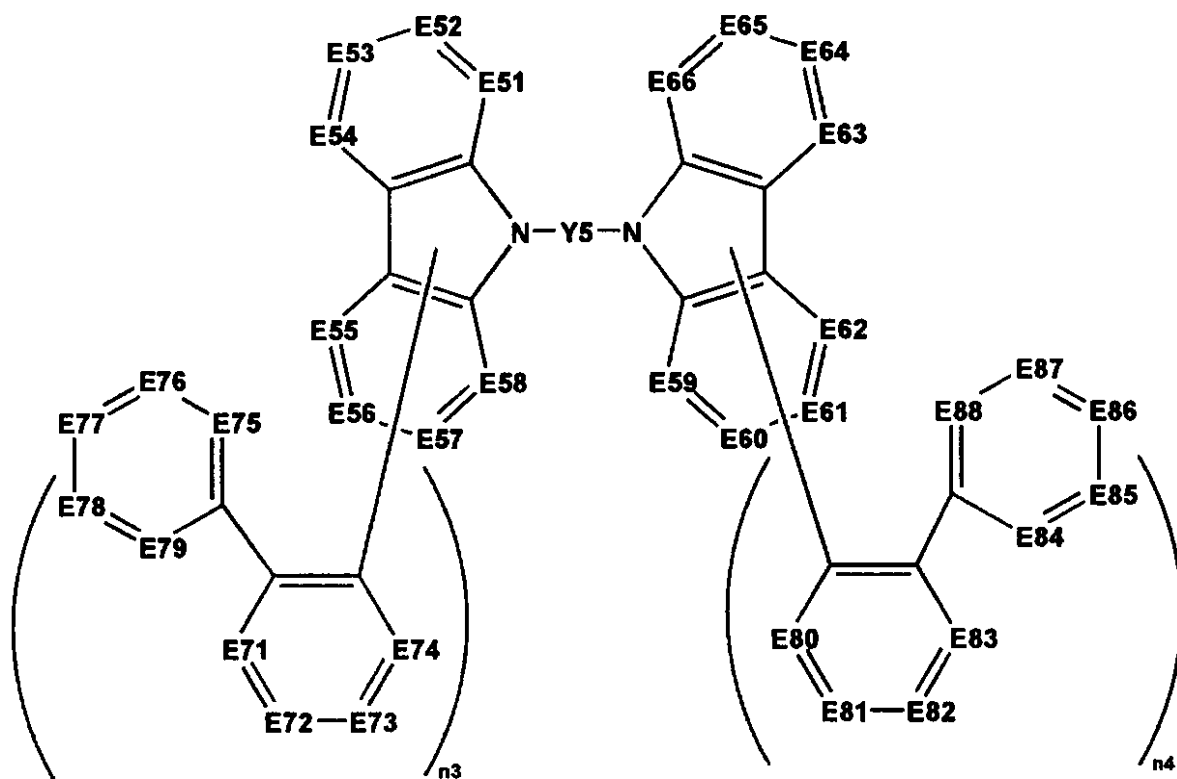
【0010】

10

3. 前記化合物は、下記一般式(1)で表される化合物を含む
前記1または2に記載の表示装置。

【化1】

一般式(1)



20

30

〔ただし一般式(1)中、Y5は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる2価の連結基を表す。〕

E51～E66、E71～E88は、各々-C(R3)=または-N=を表し、R3は水素原子または置換基を表す。

40

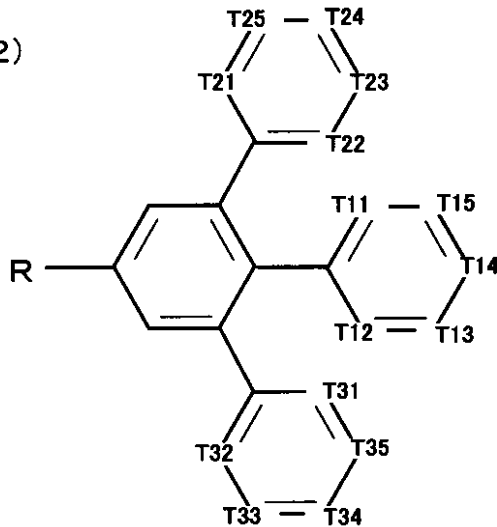
またE71～E79の少なくとも1つおよびE80～E88の少なくとも1つは-N=を表す。n3およびn4は0～4の整数を表すが、n3+n4は2以上の整数である。〕

【0011】

4. 前記化合物は、下記一般式(2)で表される化合物を含む
前記1または2に記載の表示装置。

【化 2】

一般式(2)



10

〔ただし一般式(2)中、T11, T12のうち少なくとも1つは窒素原子であり、T21 ~ T25のうち少なくとも1つは窒素原子であり、T31 ~ T35のうち少なくとも1つは窒素原子である。〕

またRは置換基を表す。〕

【0012】

20

5. 前記複数の発光ユニットは、青色の発光光が得られる発光ユニット、緑色の発光光が得られる発光ユニット、および赤色の発光光が得られる発光ユニットである

前記1~4の何れかに記載の表示装置。

【0013】

6. 前記一対の電極のうち的一方は、光取り出し側の透明電極として構成され、
前記複数の発光ユニットは、光取り出し側に近く配置されるものほど発光波長が短い
前記1~5のいずれかに記載の表示装置。

【0014】

7. 前記一対の電極のうち的一方は、一方向に延設された複数の電極パターンとして構成され、

30

前記一対の電極のうちの他方および前記透明導電層のそれぞれは、前記一方向と交差する他方向に延設された複数の電極パターンとして構成され、

前記発光ユニットは、前記一対の電極と前記透明導電層との間に連続膜として形成されている

前記1~6の何れかに記載の表示装置。

【0015】

8. 前記一対の電極のうち的一方および前記透明導電層は、複数の画素電極として構成され、

前記一対の電極のうちの他方は、共通電極として前記複数の画素電極に対向配置され、

前記発光ユニットは、前記複数の画素電極と前記共通電極との間に連続膜として形成されている

40

前記1~6の何れかに記載の表示装置。

【0016】

以上のように構成された本発明の表示装置は、発光ユニット間に、銀または銀を主成分とした合金で構成された透明導電層と、これに隣接させた窒素含有層とを挟持させた構成である。ここで窒素含有層に隣接させた透明導電層は、これを構成する銀原子が窒素含有層を構成する窒素原子と相互作用し、窒素含有層表面においての拡散距離が減少して銀の凝集が抑えられたものとなる。このため、透明導電層は、一般的には核成長型(Volmer-Weber: VW型)での膜成長により島状に孤立し易い銀薄膜が、単層成長型(Frank-van der Merwe: FW型)の膜成長によって成膜され、これ

50

によって薄い膜厚でありながらも均一な膜厚を有する層となっている。したがって、発光ユニット間には、より薄い膜厚として光透過率を保ちつつも、導電性が確保された透明導電層が挟持されることになる。

【 0 0 1 7 】

この結果、透明導電層を中間電極として用いることで、複数の発光ユニットにおいての発光を高精度に制御しつつも、透明導電層においての発光光の吸収を防止することができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

以上説明したように本発明によれば、複数の発光ユニットにおいての発光を高精度に制御しつつも、透明導電層においての発光光の吸収を防止することが可能となることにより、タンデム型の有機電界発光素子において積層された各発光ユニットからの光取出し効率を低下させることなく色調の制御性が向上し、この結果としてこの有機電界発光素子を用いた表示装置の明度および色再現性の向上を図ることが可能になる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】実施形態の表示装置に用いる透明導電層の構成を示す断面模式図である。

【 図 2 】実施形態の表示装置に用いるタンデム構造の有機電界発光素子の構成を説明するための要部の断面模式図である。

【 図 3 】有機電界発光素子を用いたパッシブマトリックス型の表示装置の構成を説明するための平面模式図である。

【 図 4 】図 3 の表示装置における 3 画素分の断面模式図である。

【 図 5 】有機電界発光素子を用いたアクティブマトリックス型の表示装置の構成を説明するための平面模式図である。

【 図 6 】図 5 の表示装置における 3 画素分の断面模式図である。

【 図 7 】有機電界発光素子を用いた他のアクティブマトリックス型の表示装置の構成を説明するための 3 画素分の断面模式図である。

【 図 8 】実施例で作製した透明電極における有効作用エネルギー ΔE_{ef} とシート抵抗との関係を示すグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明の実施の形態を、図面に基づいて次に示す順に説明する。

- 1 . 表示装置に用いる透明導電層の構成
- 2 . 表示装置に用いる有機電界発光素子の構成
- 3 . 有機電界発光素子を用いたパッシブマトリックス型の表示装置
- 4 . 有機電界発光素子を用いたアクティブマトリックス型の表示装置
- 5 . 有機電界発光素子を用いた他のアクティブマトリックス型の表示装置
- 6 . 変形例 1
- 7 . 変形例 2

【 0 0 2 1 】

- 1 . 表示装置に用いる透明導電層の構成

図 1 は、タンデム構造の有機電界発光素子に用いる透明導電層の構成を示す断面模式図である。この図に示すように、透明導電層 1 b は、窒素含有層 1 a に隣接して設けられていることを特徴としている。この透明導電層 1 b は、銀 (Ag) または銀を主成分とした合金を用いて構成されている。また窒素含有層 1 a は、窒素原子を含有する化合物を用いて構成され、特に透明導電層 1 b を構成する主材料である銀との間に、以降に説明する有効作用エネルギー ΔE_{ef} が特定の関係を有する材料を用いて構成された層であることを特徴としている。

【 0 0 2 2 】

< 窒素含有層 1 a >

窒素含有層 1 a は、窒素原子を含有する化合物のうち、透明導電層 1 b を構成する主材料である銀 (Ag) との間に、特定の関係を有する化合物を用いて構成された層である。ここでは、化合物と銀との間に相互に作用するエネルギーとして、下記式 (1) で示される有効作用エネルギー ΔE_{ef} を定義した。そして、この有効作用エネルギー ΔE_{ef} が下記式 (2) を満たす、特定の関係を有する化合物を用いて窒素含有層 1 a を構成する。

【0023】

【数2】

$$\Delta E_{ef} = n \times \Delta E / s \quad \cdots \text{式(1)}$$

n : 銀 (Ag) と安定的に結合する化合物中の窒素原子 (N) の数

ΔE : 窒素原子 (N) と銀 (Ag) との相互作用エネルギー

s : 化合物の表面積

10

$$-0.5 \leq \Delta E_{ef} \leq -0.10 \text{ [kcal/mol} \cdot \text{\AA}^2] \quad \cdots \text{式(2)}$$

【0024】

銀と安定的に結合する化合物中の窒素原子の数 [n] とは、化合物中に含有される窒素原子のうちから、銀と安定的に結合する窒素原子のみを、特定の窒素原子として選択してカウントした数である。選択対象となる窒素原子は、化合物中に含まれる全ての窒素原子であり、複素環を構成する窒素原子に限定されることはない。このような化合物中に含まれる全ての窒素原子の中からの、特定の窒素原子の選択は、例えば分子軌道計算法によって算出される銀と化合物中の窒素原子との結合距離 [$r(\text{Ag} \cdot \text{N})$]、または化合物中の窒素原子を含む環に対して当該窒素原子と銀とのなす角度、すなわち二面角 [D] を指標として次のように行われる。尚、分子軌道計算は、例えば Gaussian 03 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003) を用いて行われる。

20

【0025】

先ず、結合距離 [$r(\text{Ag} \cdot \text{N})$] を指標とした場合、各化合物の立体的な構造を考慮し、当該化合物において窒素原子と銀とが安定的に結合する距離を、「安定結合距離」として設定しておく。そして、当該化合物に含有される各窒素原子について、分子軌道計算法を用いて結合距離 [$r(\text{Ag} \cdot \text{N})$] を算出する。そして算出された結合距離 [$r(\text{Ag} \cdot \text{N})$] が、「安定結合距離」と近い値を示す窒素原子を、特定の窒素原子として選択する。このような窒素原子の選択は、複素環を構成する窒素原子が多く含まれる化合物、および複素環を構成しない窒素原子が多く含まれる化合物に対して適用される。

30

【0026】

また二面角 [D] を指標とした場合、分子軌道計算法を用いて上述した二面角 [D] を算出する。そして算出された二面角 [D] が所定角度をなす窒素原子を、特定の窒素原子として選択する。ここでは、例えば $D < 10$ 度をなす窒素原子を特定の窒素原子として選択する。このような二面角 [D] を指標とした窒素原子の選択は、複素環を構成する窒素原子が多く含まれる化合物に対して適用される。尚、上記窒素原子の選択において、二面角 [D] の閾値を 10 度とした理由は、次の通りである。すなわち、窒素原子の二面角 [D] が 10 度以上となる化合物を用いて構成された窒素含有層 1 a に隣接させて光透過性を有する程度の薄膜で透明導電層 1 b を形成した場合、この透明導電層 1 b においてはシート抵抗値が測定不可であることが確認された。このことから、二面角 [D] が 10 度以上となる窒素原子は、銀との相互作用に関与しないと推測される。このため、二面角 [D] を指標とする場合、二面角 [D] が $D < 10$ 度をなす窒素原子のみを特定の窒素原子として選択することとした。

40

【0027】

また、銀 (Ag) と化合物中における窒素 (N) との相互作用エネルギー [ΔE] は、分子軌道計算法によって算出することができ、上記のように選択された窒素と銀との間の

50

相互作用エネルギーである。

【 0 0 2 8 】

さらに表面積 [s] は、Tencube/WM (株式会社テンキューブ製) を用いて算出される。

【 0 0 2 9 】

以上のように定義される有効作用エネルギー ΔE_{ef} は、下記式 (3) を満たす範囲であればさらに好ましい。

【 0 0 3 0 】

【 数 3 】

$$\Delta E_{ef} \leq -0.20 \text{ [kcal/mol} \cdot \text{\AA}^2 \text{] } \quad \cdots \text{式(3)}$$

10

【 0 0 3 1 】

また窒素含有層 1 a を構成する窒素原子を含有する化合物としては、例えば窒素原子 (N) をヘテロ原子とした複素環を含む化合物が用いられる。窒素原子 (N) をヘテロ原子とした複素環としては、アジリジン、アジリン、アゼチジン、アゼト、アゾリジン、アゾール、アジナン、ピリジン、アゼパン、アゼピン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾリン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、モルホリン、チアジン、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、カルバゾール、ベンゾ - C - シンノリン、ポルフィリン、クロリン、コリン等が挙げられる。中でも、1 つまたは 2 つの窒素原子を含有して構成される複素環化合物が例示される。

20

【 0 0 3 2 】

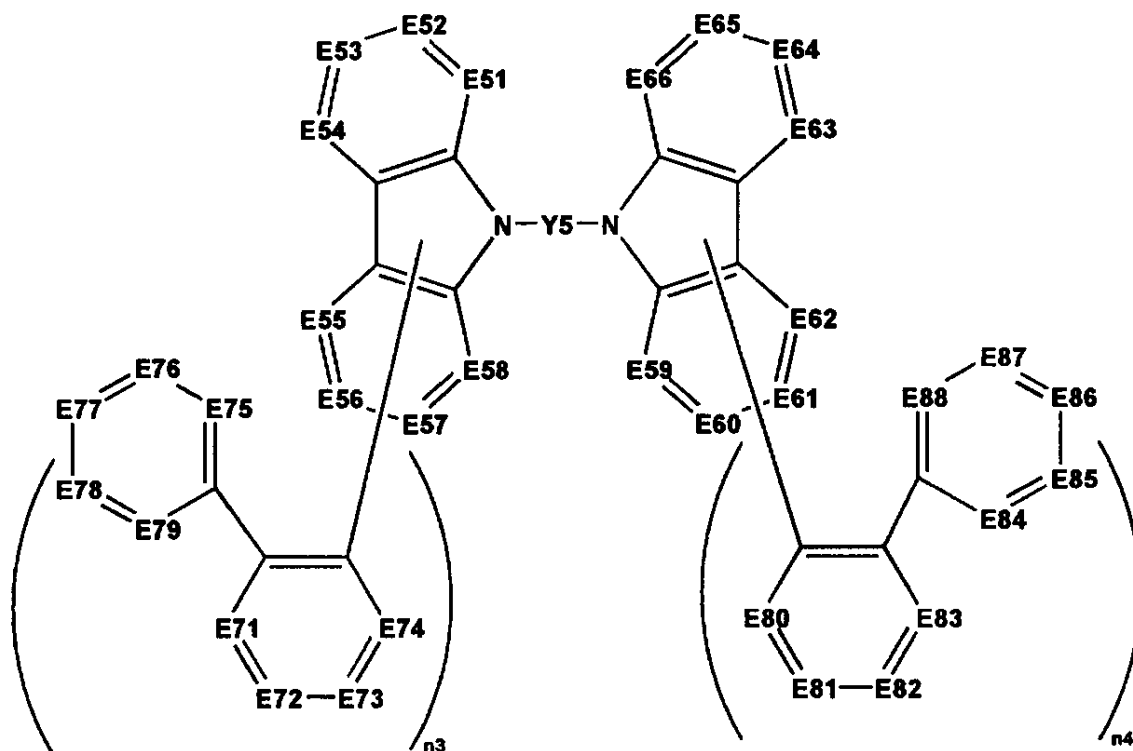
また窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する化合物として、好ましく用いられる化合物は、例えば下記一般式 (1) で表される化合物や、以降に示す一般式 (2) で表される化合物が例示される。本発明において、透明導電層 1 b に隣接して設けた窒素含有層 1 a は、上述した式 (1) または式 (2) に当てはまる化合物の中から、これらの一般式 (1) または一般式 (2) で示される化合物が選択して用いられる。

【 0 0 3 3 】

【 化 3 】

一般式(1)

30



40

50

【 0 0 3 4 】

上記一般式(1)の式中、Y5は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる2価の連結基を表す。E51～E66、E71～E88は、各々-C(R3)=または-N=を表し、R3は水素原子または置換基を表す。但し、E71～E79の少なくとも1つ及びE80～E88の少なくとも1つは-N=を表す。n3及びn4は0～4の整数を表すが、n3+n4は2以上の整数である。

【 0 0 3 5 】

一般式(1)において、Y5で表されるアリーレン基としては、例えば、o-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ナフタセンジイル基、ピレンジイル基、ナフチルナフタレンジイル基、ピフェニルジイル基(例えば、[1,1'-ピフェニル]-4,4'-ジイル基、3,3'-ピフェニルジイル基、3,6-ピフェニルジイル基等)、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、セキシフェニルジイル基、セプチフェニルジイル基、オクチフェニルジイル基、ノピフェニルジイル基、デシフェニルジイル基等が例示される。

【 0 0 3 6 】

また一般式(1)において、Y5で表されるヘテロアリーレン基としては、例えば、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(モノアザカルボリン環ともいい、カルボリン環を構成する炭素原子のひとつが窒素原子で置き換わった構成の環構成を示す)、トリアゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、キノキサリン環、チオフェン環、オキサジアゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、インドール環からなる群から導出される2価の基等が例示される。

【 0 0 3 7 】

Y5で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる2価の連結基の好ましい態様としては、ヘテロアリーレン基の中でも、3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基を含むことが好ましく、また、当該3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基としては、ジベンゾフラン環から導出される基またはジベンゾチオフェン環から導出される基が好ましい。

【 0 0 3 8 】

一般式(1)において、E51～E66、E71～E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基の例としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジニル基、イミダゾリジニル基、モルホリル基、オキサゾリジニル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例

えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2 - ピリジルアミノスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2 - エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等）、アミド基（例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2 - エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等）、カルバモイル基（例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2 - エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2 - ピリジルアミノカルボニル基等）、ウレイド基（例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2 - ピリジルアミノウレイド基等）、スルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2 - エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2 - ピリジルスルフィニル基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2 - エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等）、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2 - ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2 - ピリジルアミノ基、ピペリジル基（ピペリジニル基ともいう）、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、フッ化炭化水素基（例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等）、リン酸エステル基（例えば、ジヘキシルホスホリル基等）、亜リン酸エステル基（例えばジフェニルホスフィニル基等）、ホスホノ基等が挙げられる。

【0039】

これらの置換基の一部は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0040】

一般式(1)において、E51 ~ E58のうちの6つ以上及びE59 ~ E66のうちの6つ以上が、各々 - C(R3) = で表されることが好ましい。

【0041】

一般式(1)において、E75 ~ E79の少なくとも1つ及びE84 ~ E88の少なく

10

20

30

40

50

とも１つが - N = を表すことが好ましい。

【 0 0 4 2 】

さらには、一般式（１）において、E 7 5 ~ E 7 9 のいずれか１つ及び E 8 4 ~ E 8 8 のいずれか１つが - N = を表すことが好ましい。

【 0 0 4 3 】

また、一般式（１）において、E 7 1 ~ E 7 4 及び E 8 0 ~ E 8 3 が、各々 - C (R 3) = で表されることが好ましい態様として挙げられる。

【 0 0 4 4 】

さらに、一般式（１）で表される化合物において、E 5 3 が - C (R 3) = で表され、且つ、R 3 が連結部位を表すことが好ましく、さらに、E 6 1 も同時に - C (R 3) = で表され、且つ、R 3 が連結部位を表すことが好ましい。

10

【 0 0 4 5 】

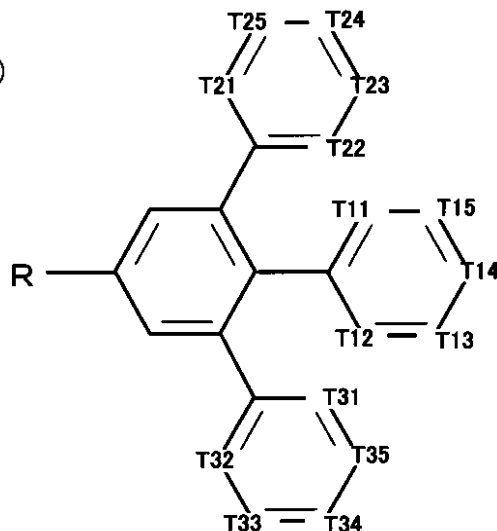
さらに、E 7 5 及び E 8 4 が - N = で表されることが好ましく、E 7 1 ~ E 7 4 及び E 8 0 ~ E 8 3 が、各々 - C (R 3) = で表されることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

また窒素含有層 1 a を構成する化合物の他の例として、下記一般式（２）で表される化合物が用いられる。

【 化 4 】

一般式(2)



20

30

【 0 0 4 7 】

上記一般式（２）の式中、T 1 1 および T 1 2 のうちの少なくとも１つは窒素原子であり、T 2 1 ~ T 2 5 のうちの少なくとも１つは窒素原子であり、T 3 1 ~ T 3 5 のうちの少なくとも１つは窒素原子である。

【 0 0 4 8 】

また一般式（２）のうち、R は置換基を示す。置換基の例としては、一般式（１）の R 3 として例示した置換基が同様に適用される。

40

【 0 0 4 9 】

以上のような窒素含有層 1 a が基板上に成膜されたものである場合、その成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、E B 法など）、スパッタ法、C V D 法などのドライプロセスを用いる方法などが挙げられる。なかでも蒸着法が好ましく適用される。

【 0 0 5 0 】

〔化合物の具体例〕

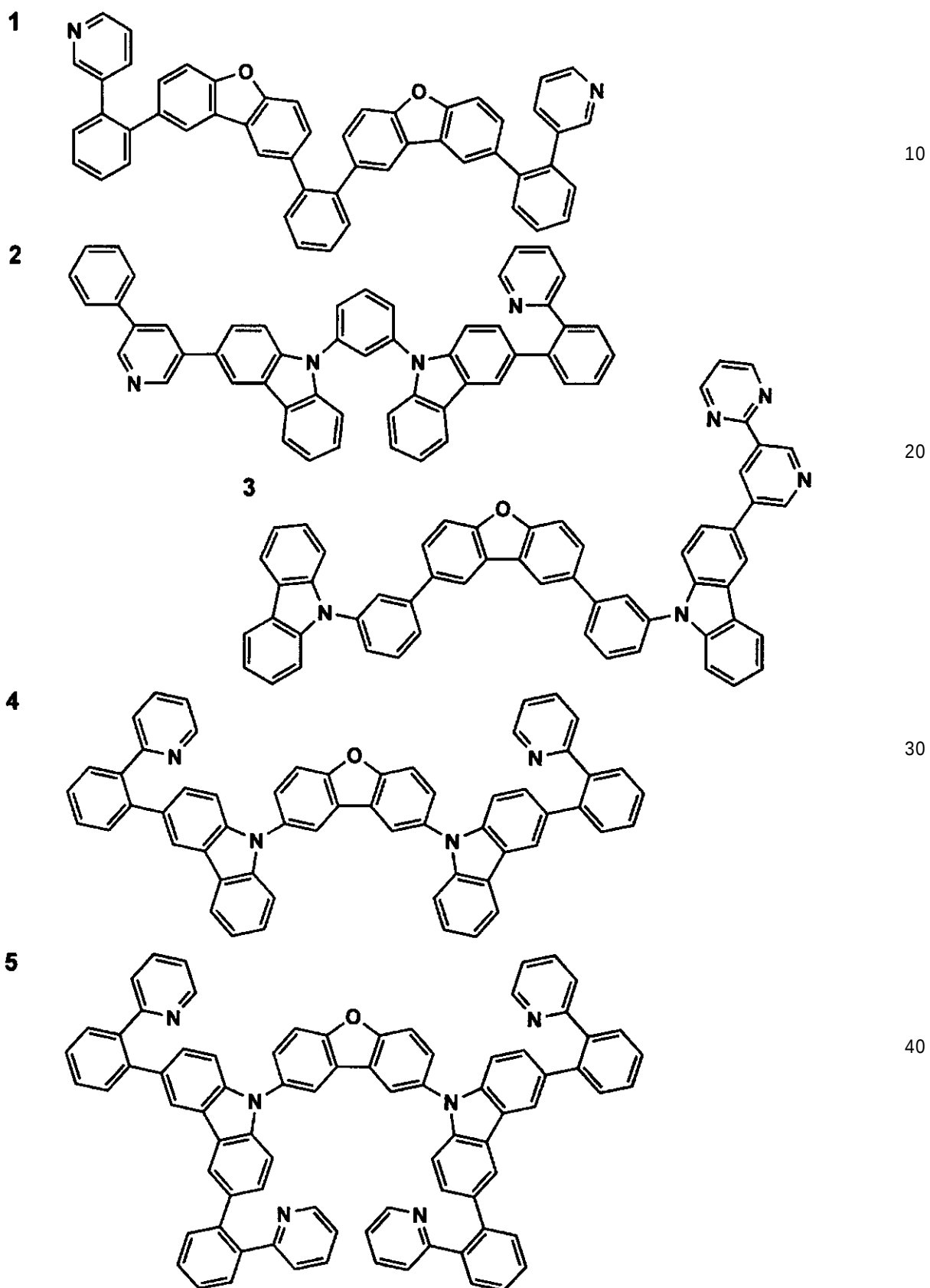
以下に、窒素含有層 1 a を構成する化合物の具体例（１ ~ １ 1 8 ）を示すが、これらに限定されない。尚、ここでは、上記一般式（１）および一般式（２）には含まれない化合物も例示している。また本発明において透明導電層 1 b に隣接して設けられる窒素含有層

50

1 a は、以下に例示される化合物 (1 ~ 1 1 8) のうちから、上述した式 (1) または式 (2) に当てはまる化合物が選択して用いられる。

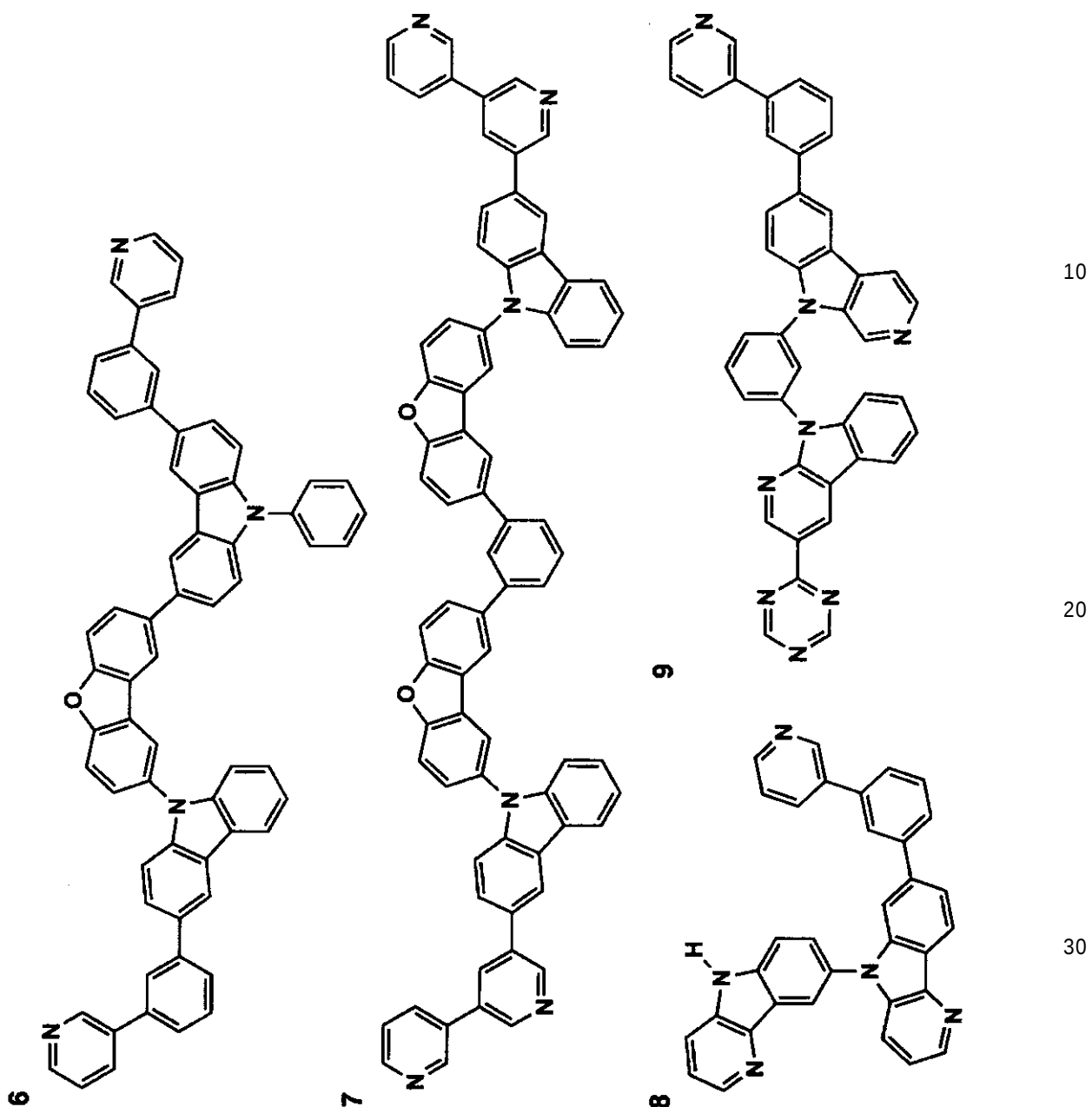
【 0 0 5 1 】

【 化 5 】



【 0 0 5 2 】

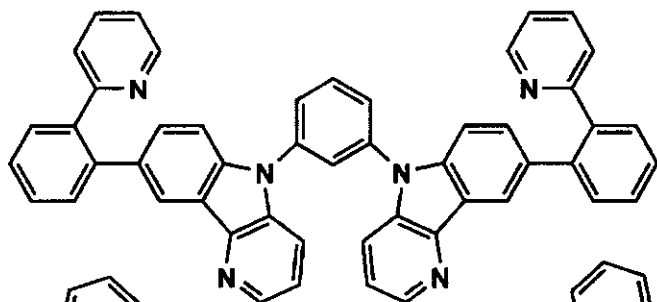
【化 6】



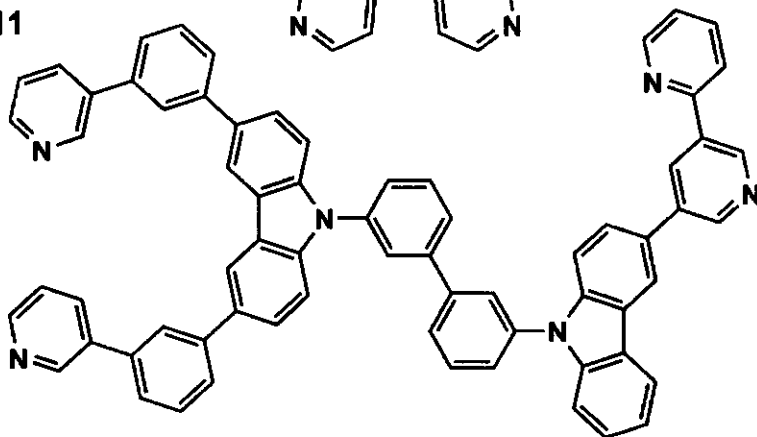
【 0 0 5 3 】

【化 7】

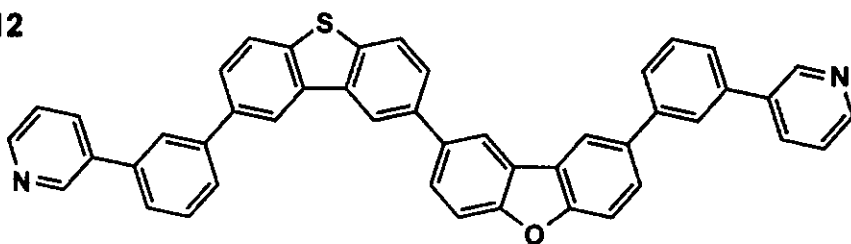
10



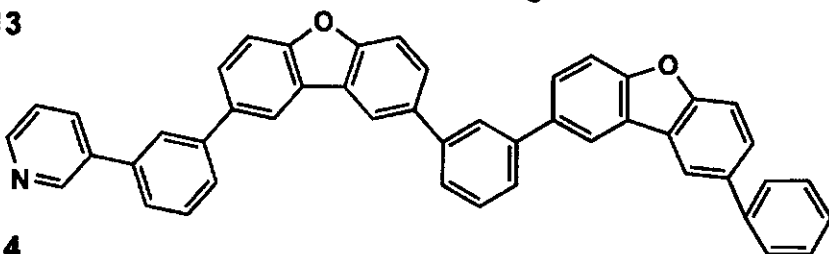
11



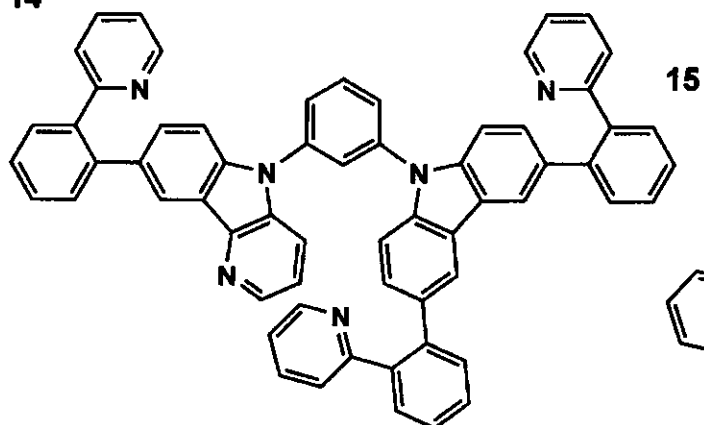
12



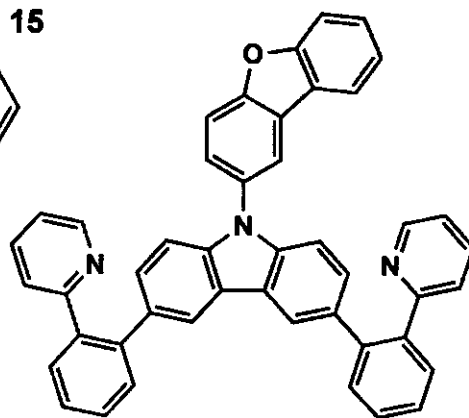
13



14



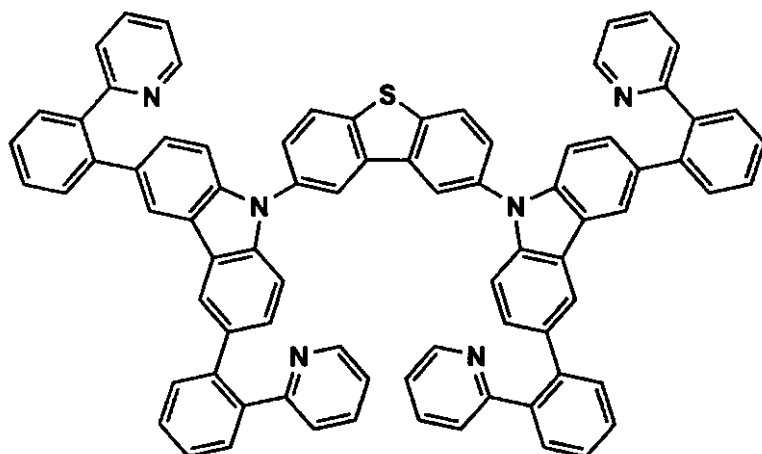
15



【 0 0 5 4 】

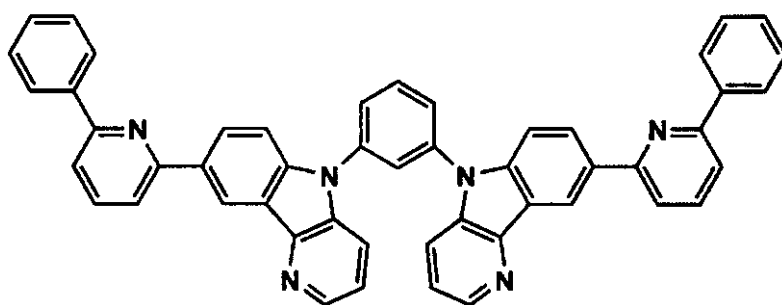
【化 8】

16



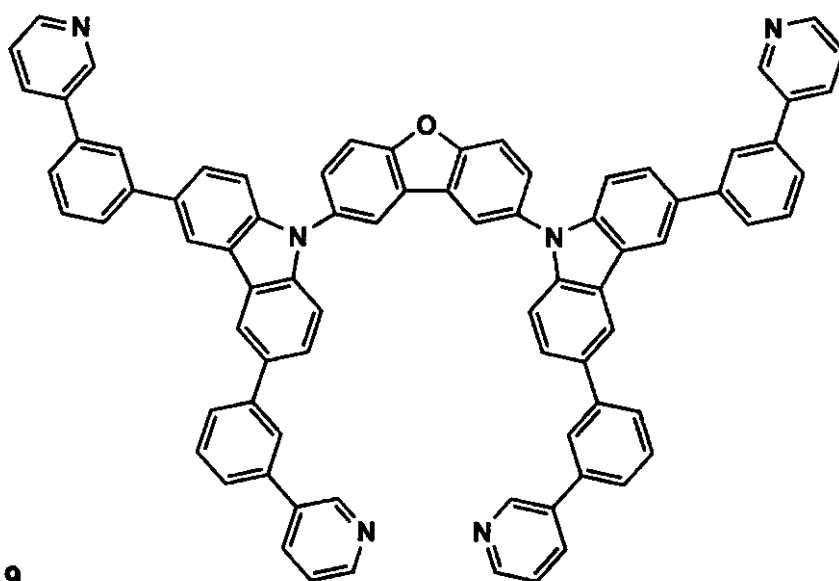
10

17



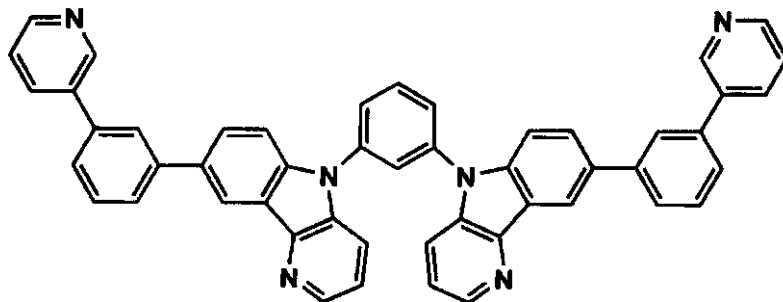
20

18



30

19

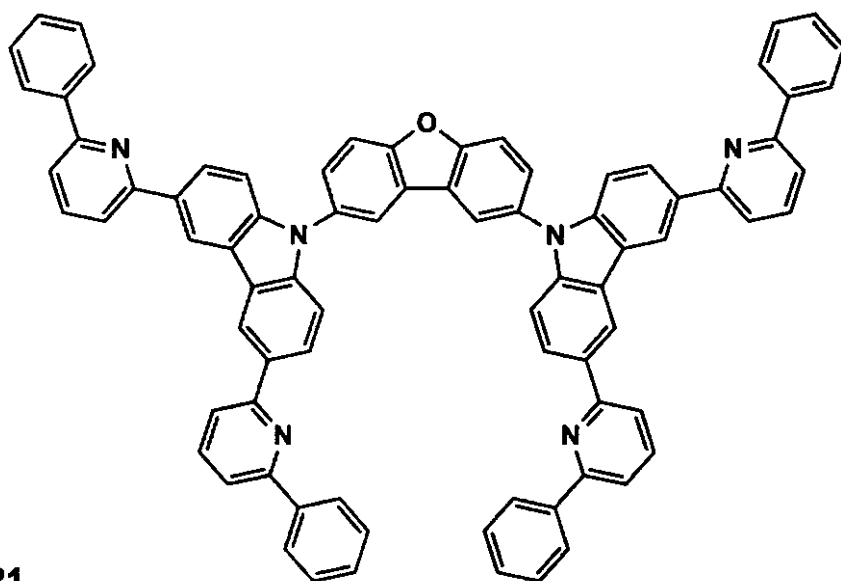


40

【 0 0 5 5 】

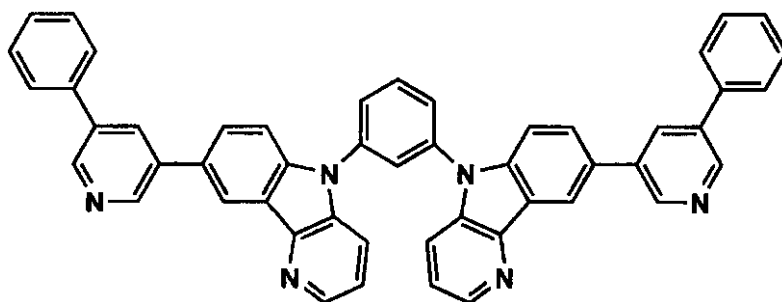
【化 9】

20



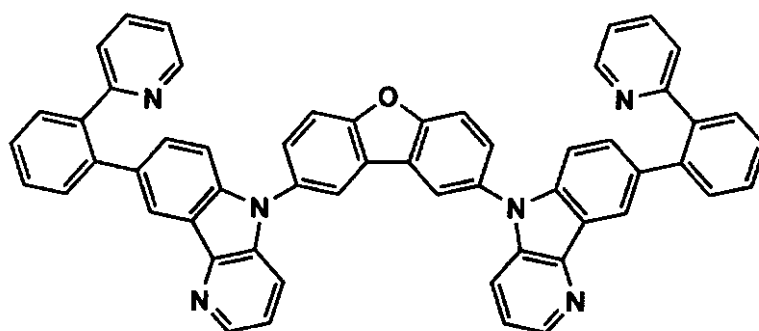
10

21



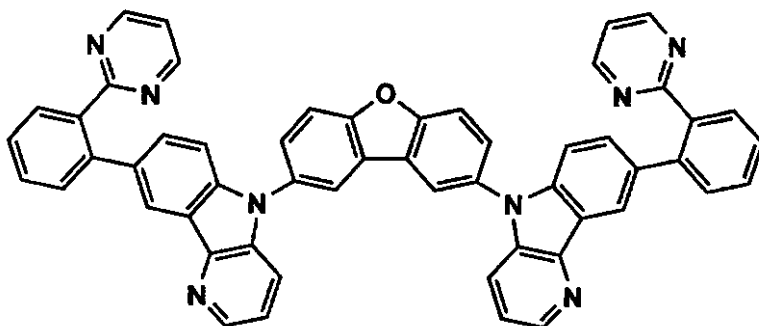
20

22



30

23

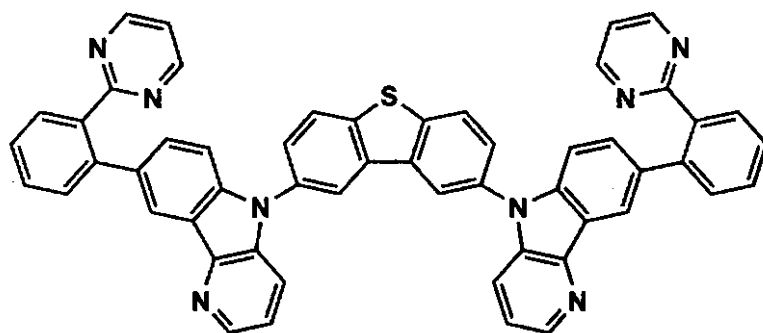


40

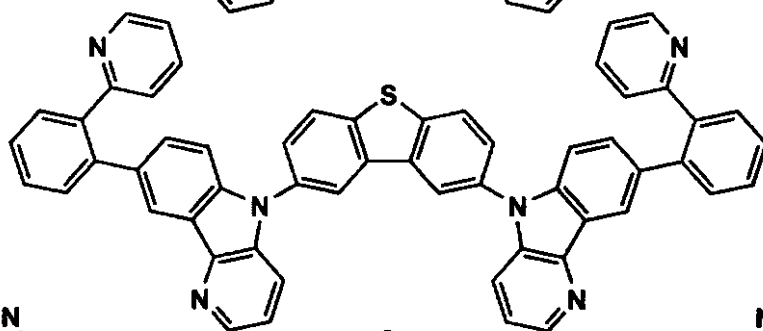
【 0 0 5 6 】

【化 10】

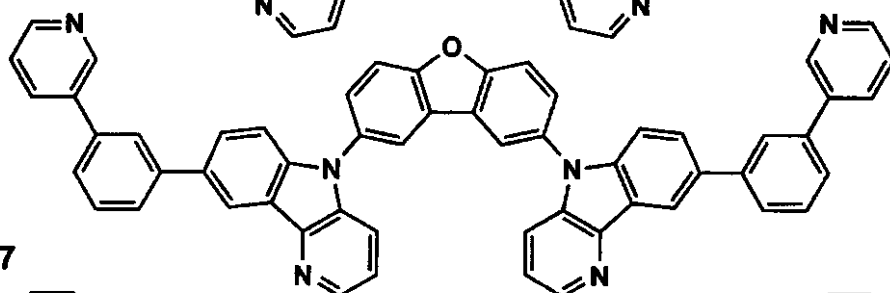
24



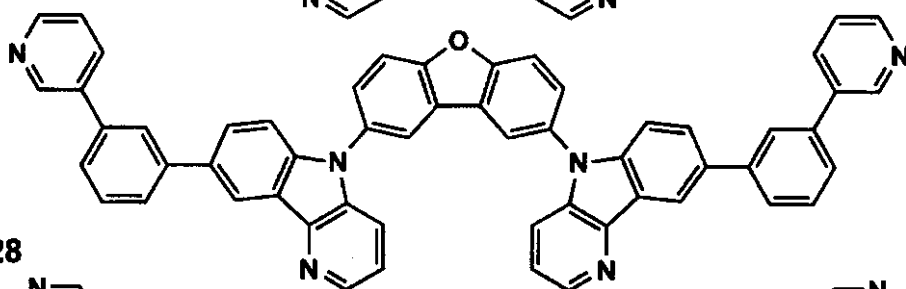
25



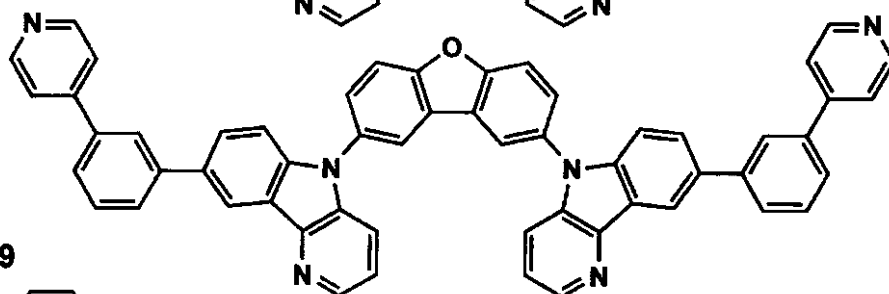
26



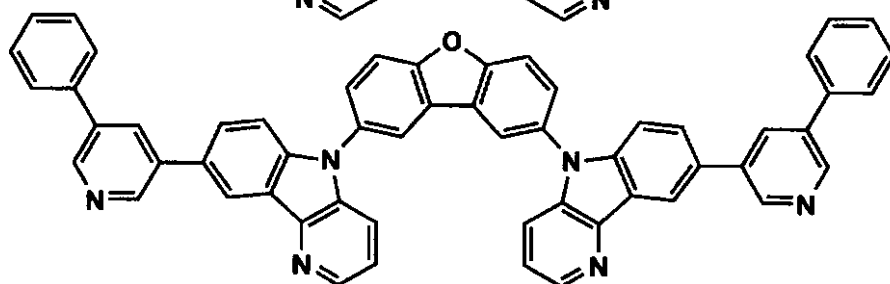
27



28



29



【 0 0 5 7 】

10

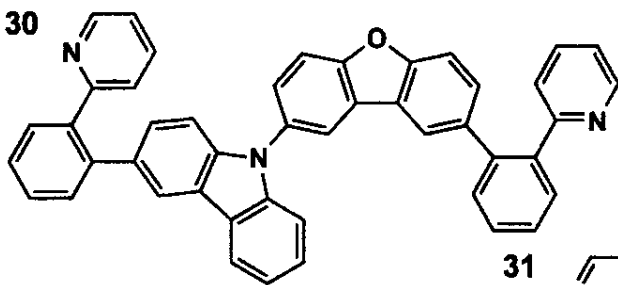
20

30

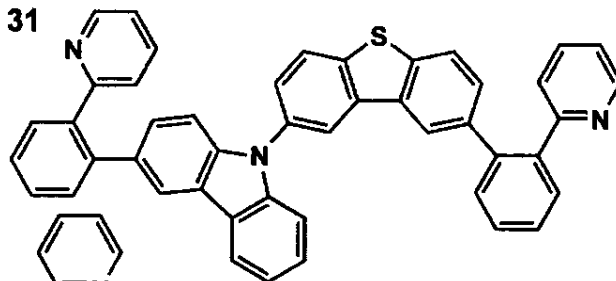
40

【化 1 1】

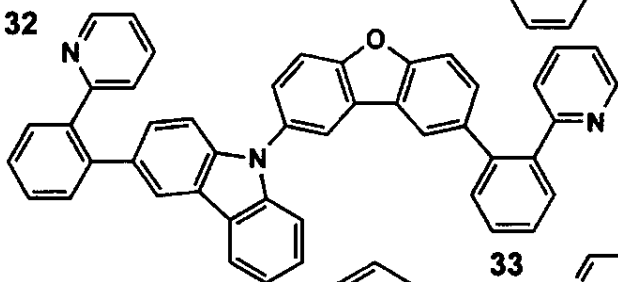
30



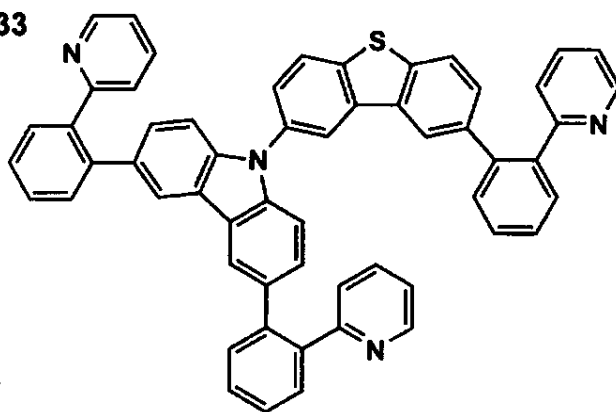
31



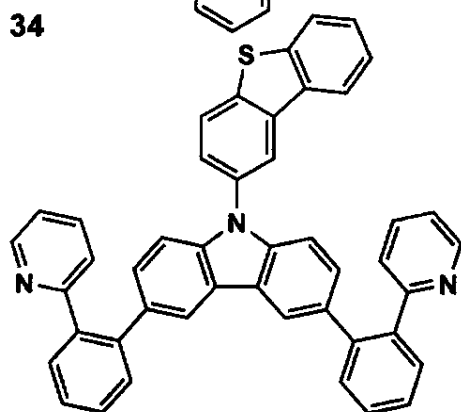
32



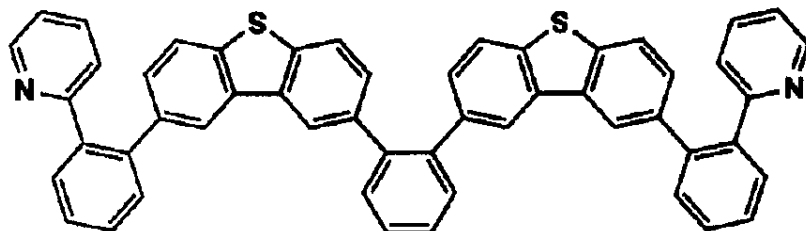
33



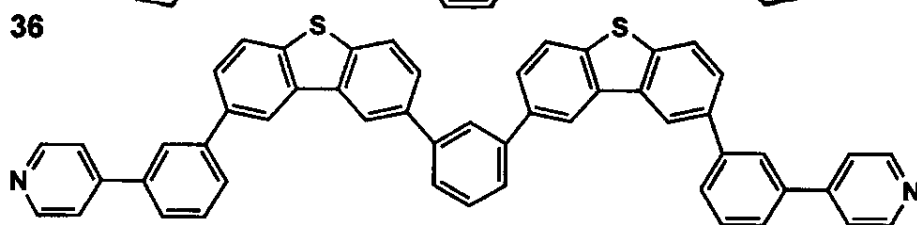
34



35



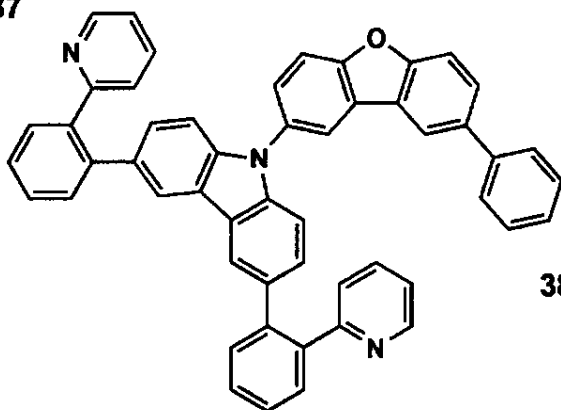
36



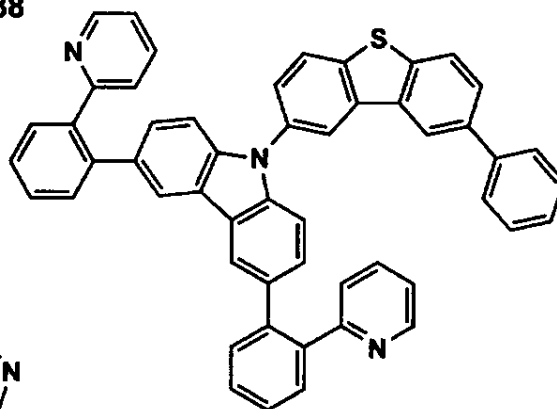
【 0 0 5 8 】

【化 1 2】

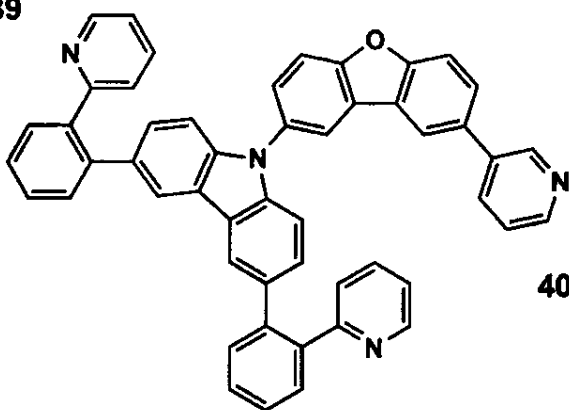
37



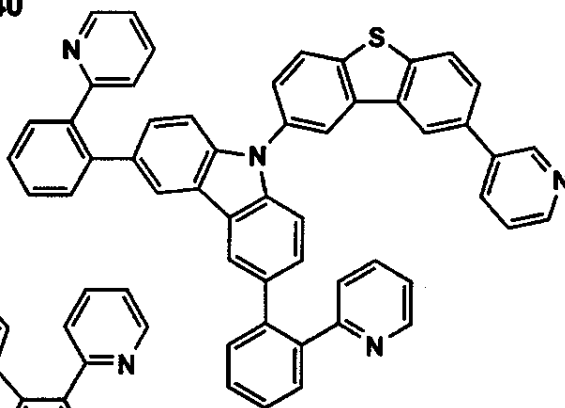
38



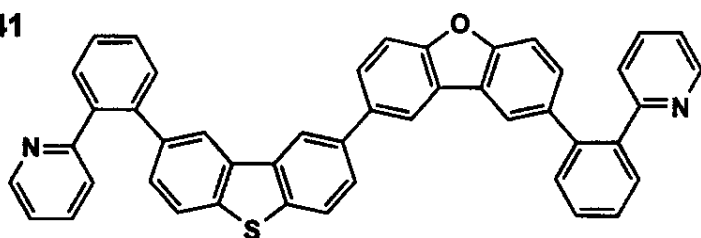
39



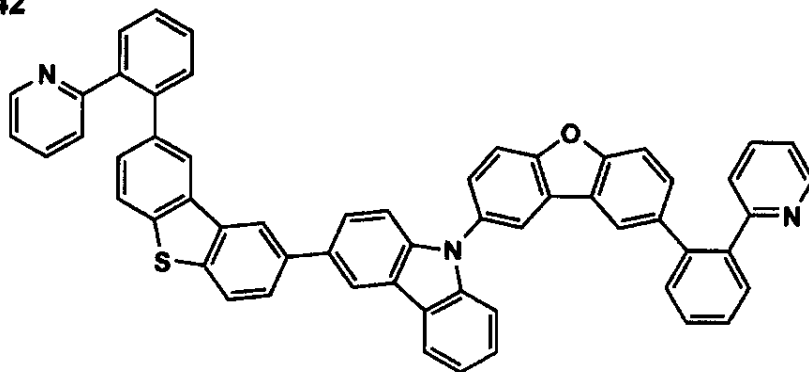
40



41



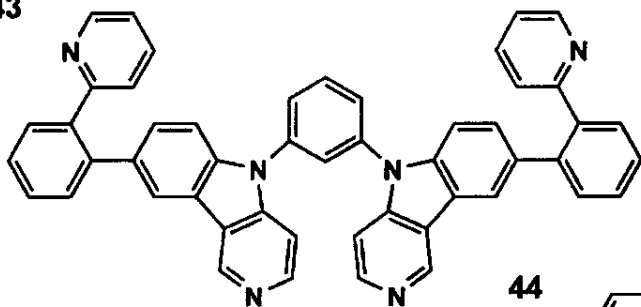
42



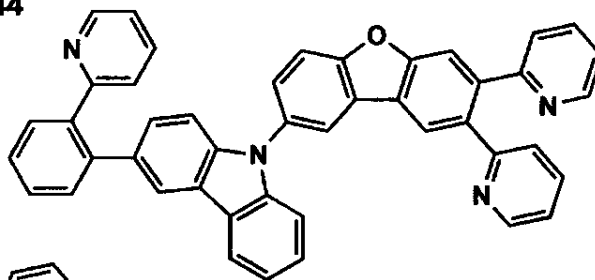
【 0 0 5 9】

【化 1 3】

43

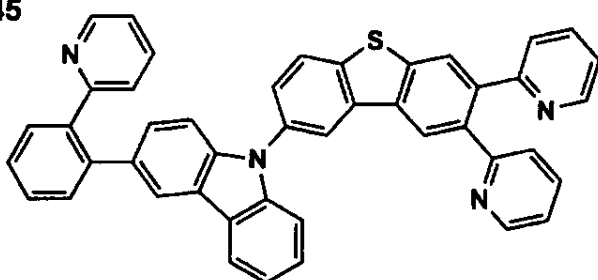


44



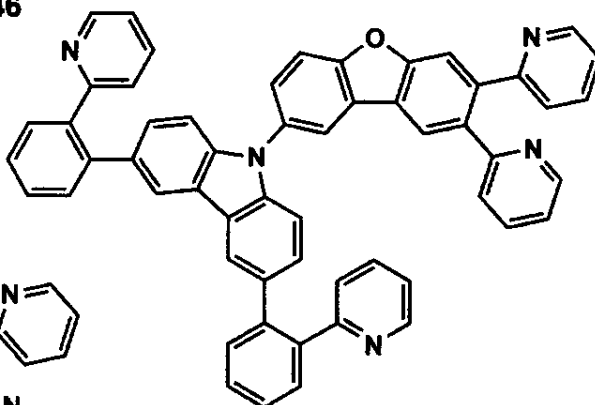
10

45



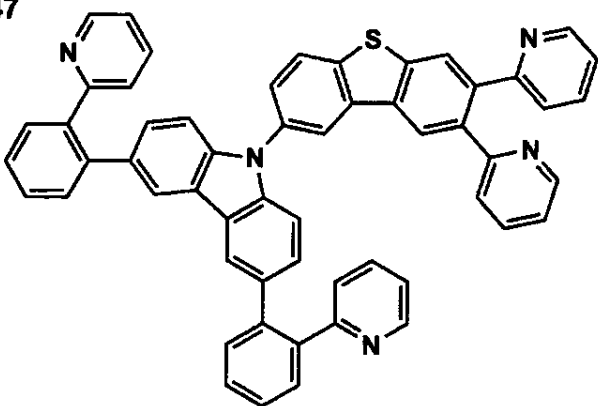
20

46



30

47

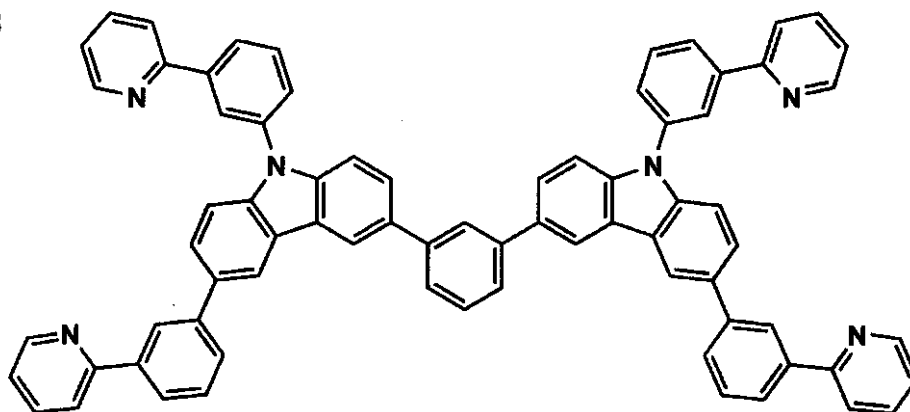


40

【 0 0 6 0 】

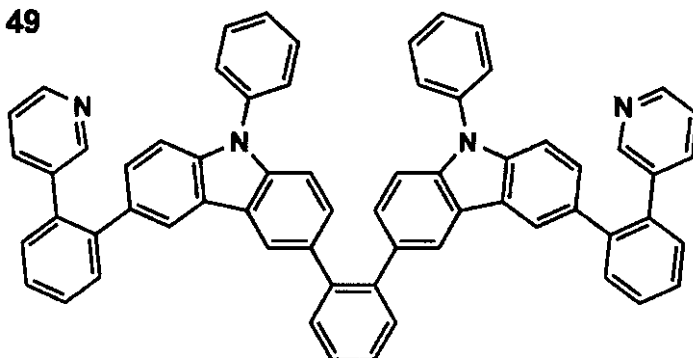
【化 1 4】

48



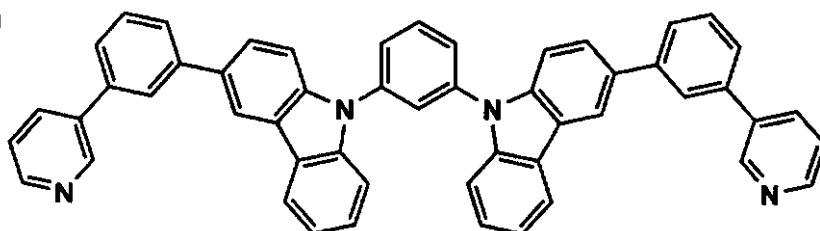
10

49



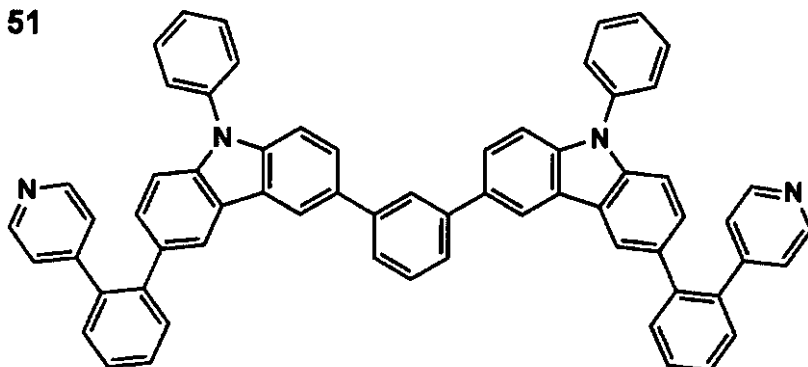
20

50



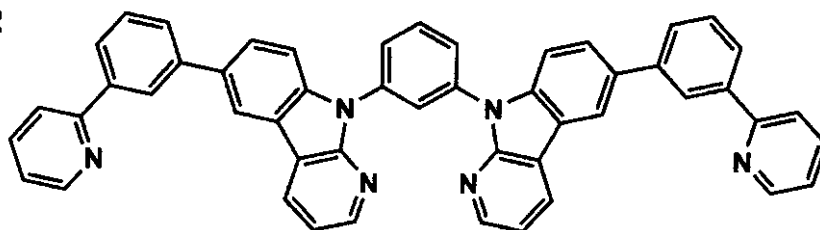
30

51



40

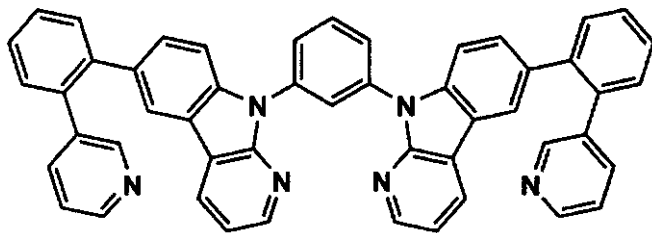
52



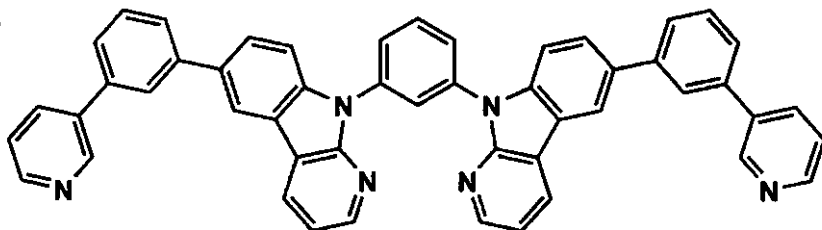
【 0 0 6 1】

【化 1 5】

53

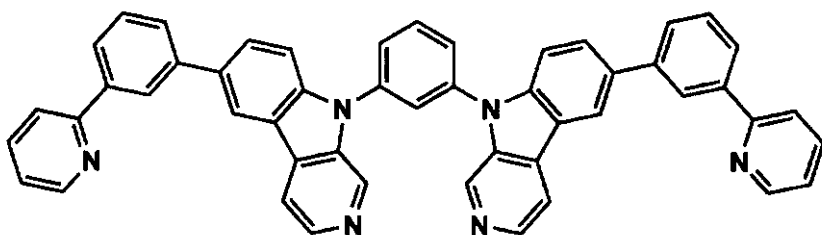


54



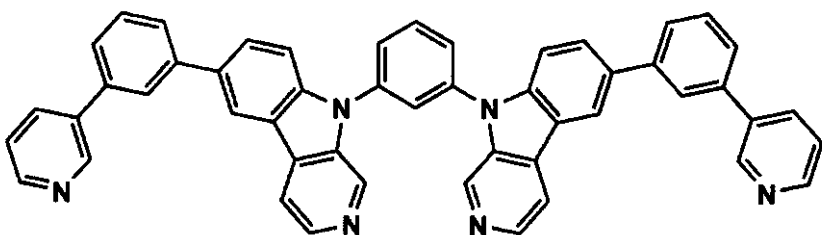
10

55

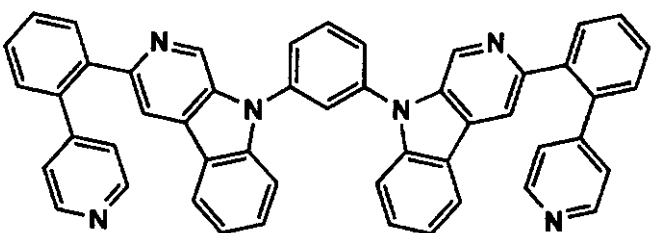


20

56

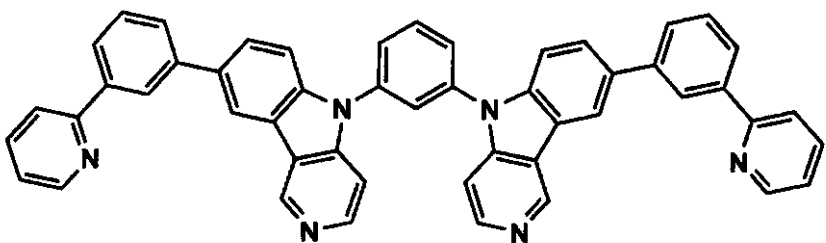


57



30

58

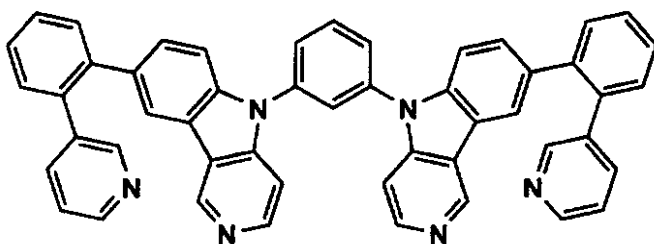


40

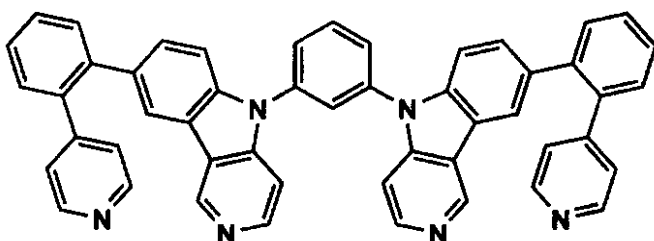
【 0 0 6 2 】

【化 1 6】

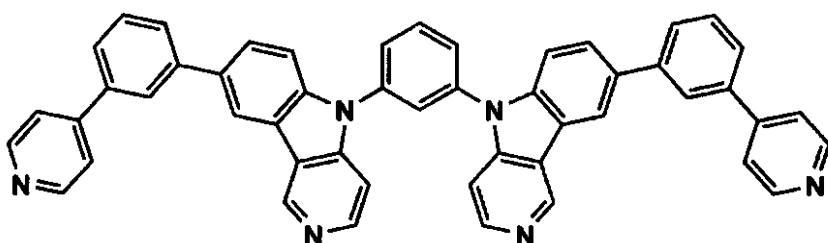
59



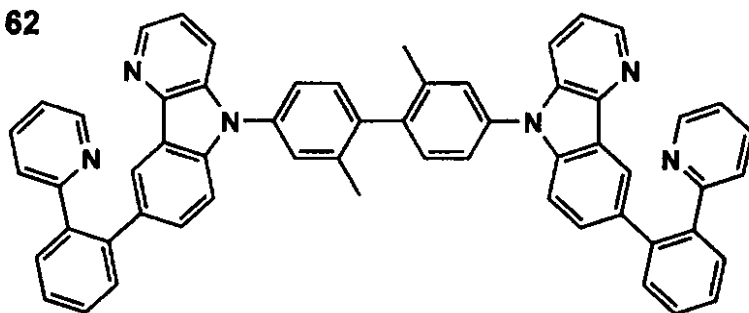
60



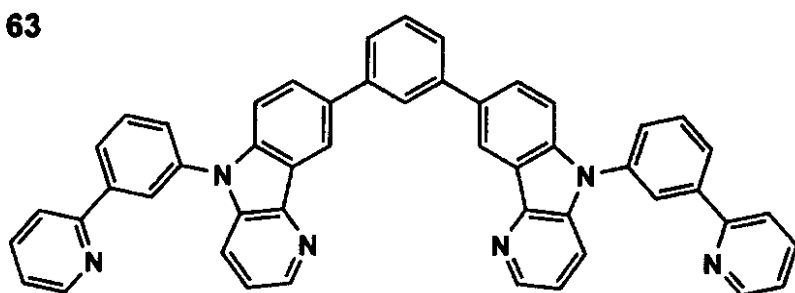
61



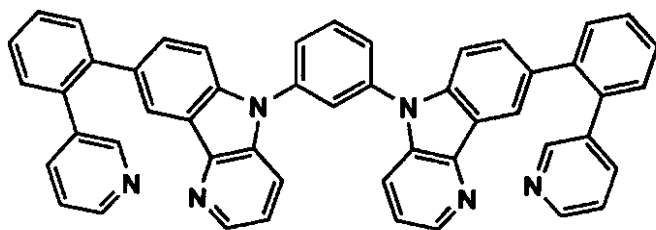
62



63



64



【 0 0 6 3 】

10

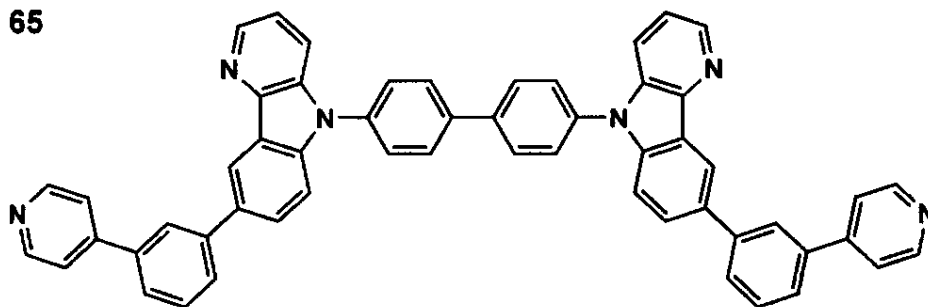
20

30

40

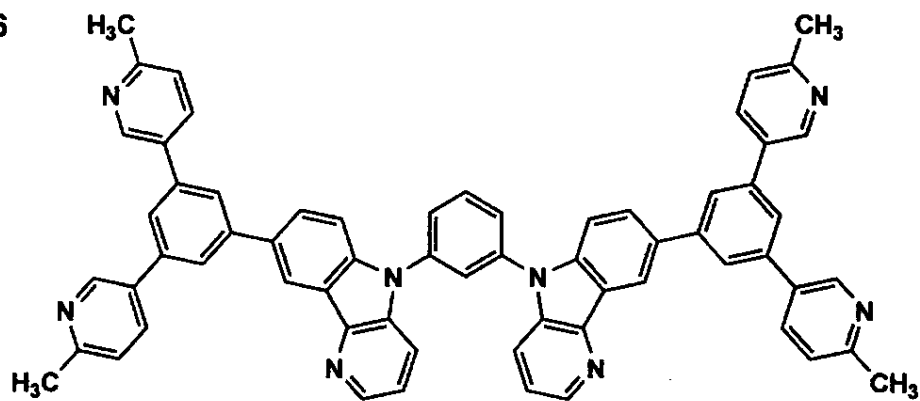
【化 1 7】

65



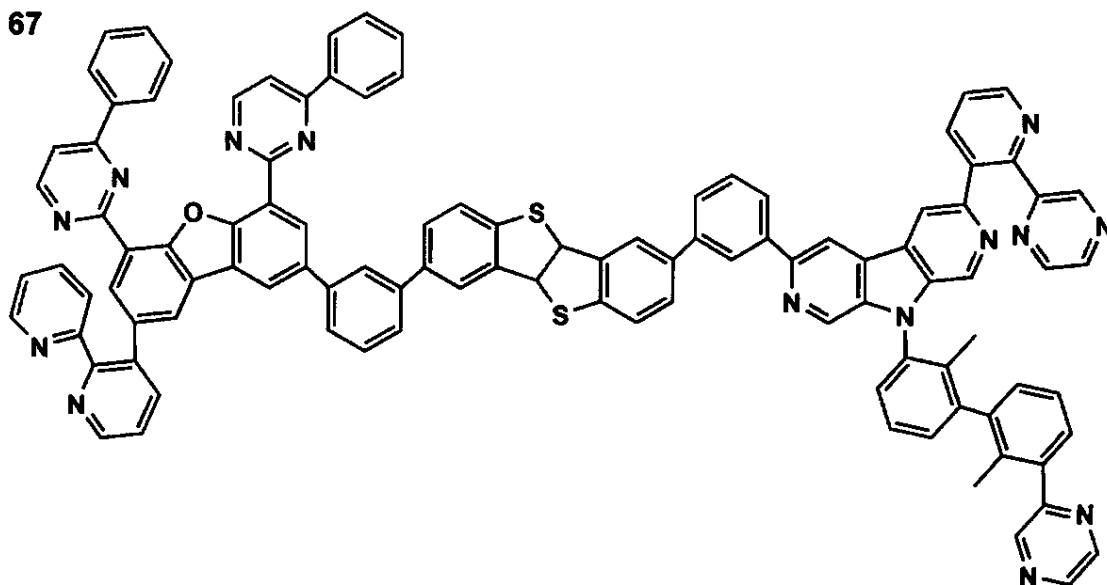
10

66



20

67

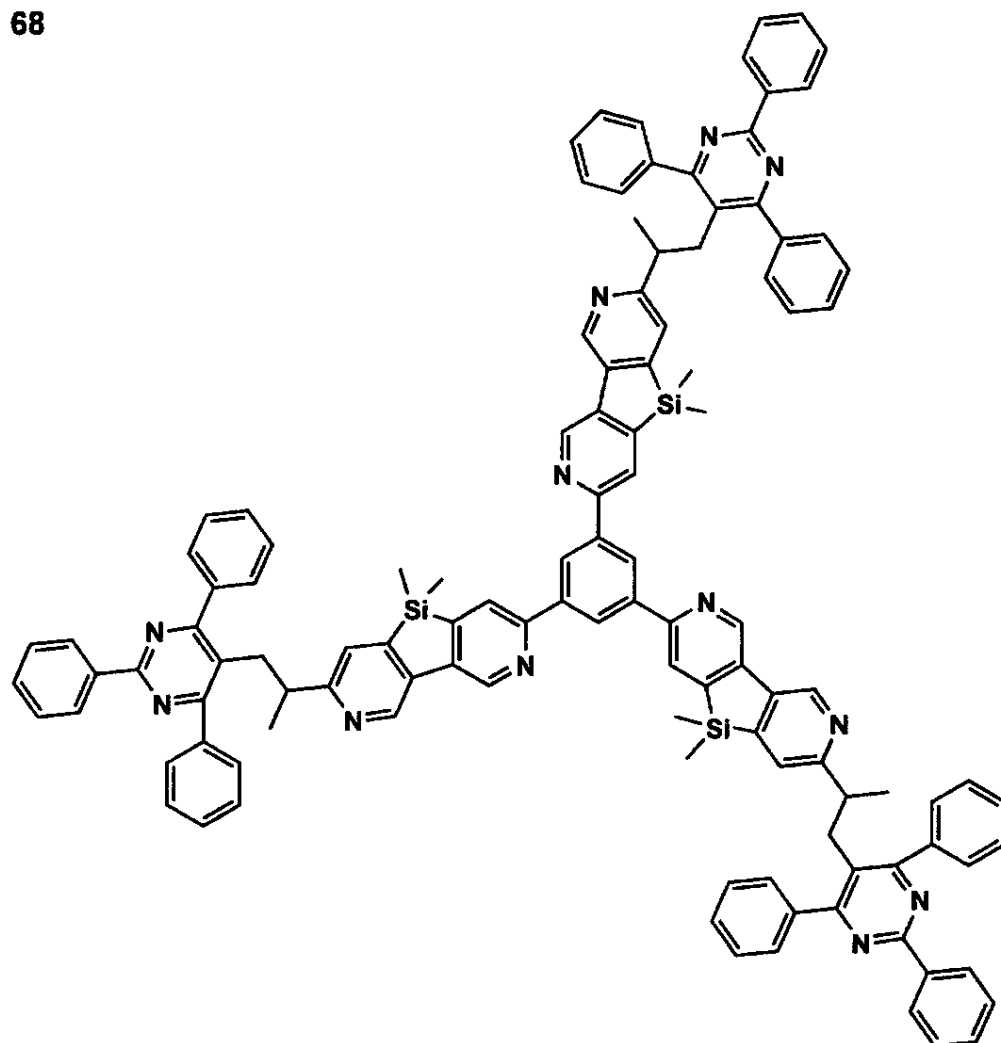


30

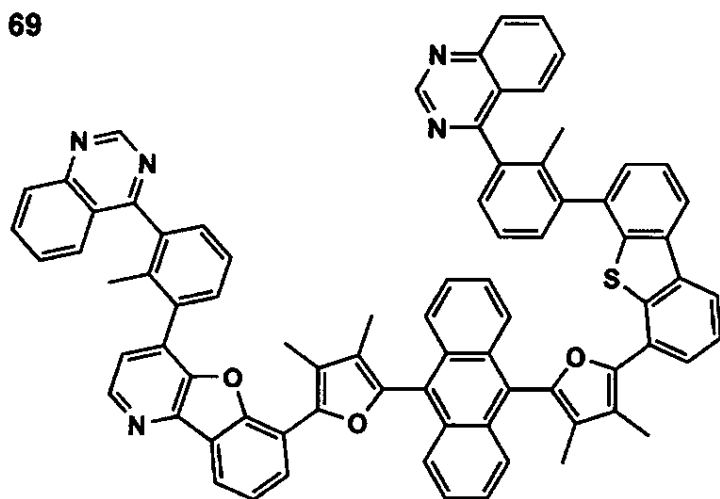
【 0 0 6 4 】

【化 1 8】

68



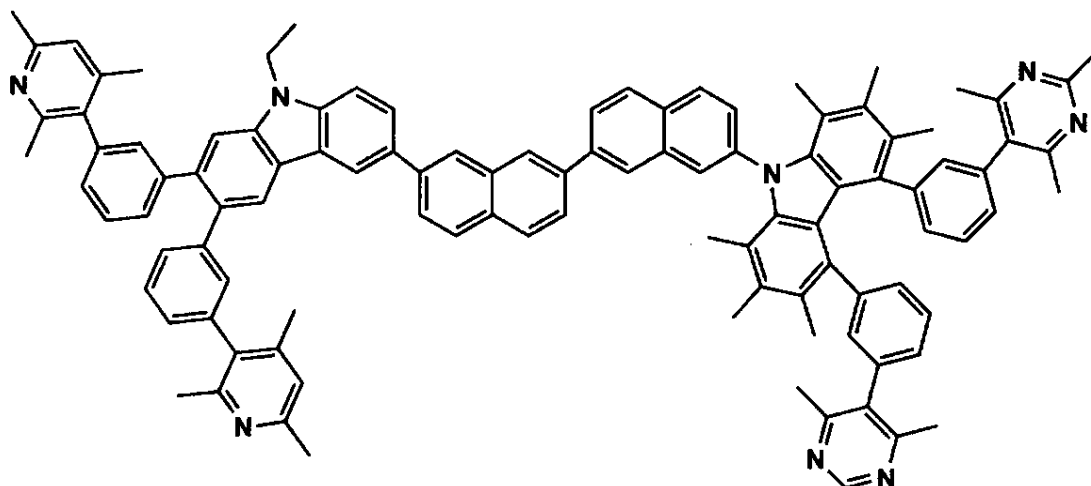
69



【 0 0 6 5 】

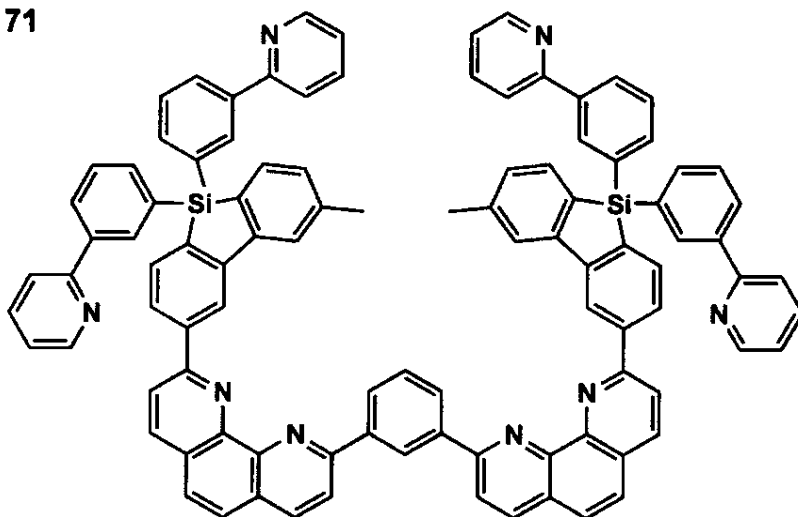
【化 1 9】

70



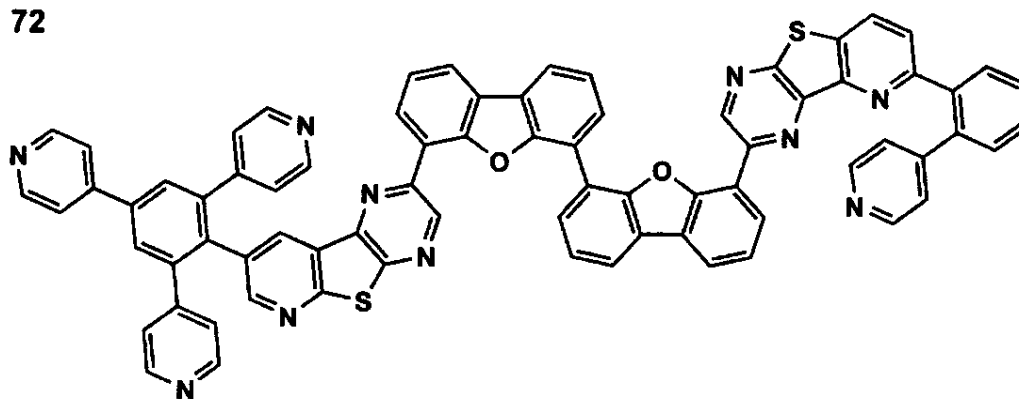
10

71



20

72

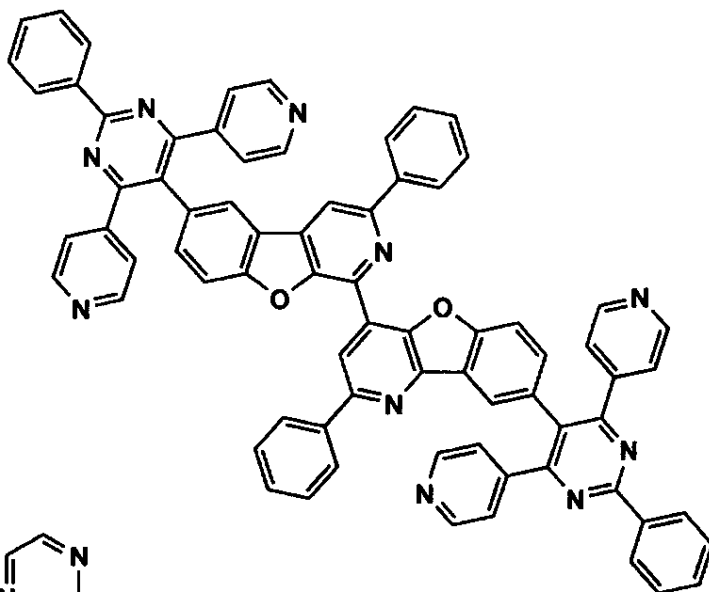


40

【 0 0 6 6 】

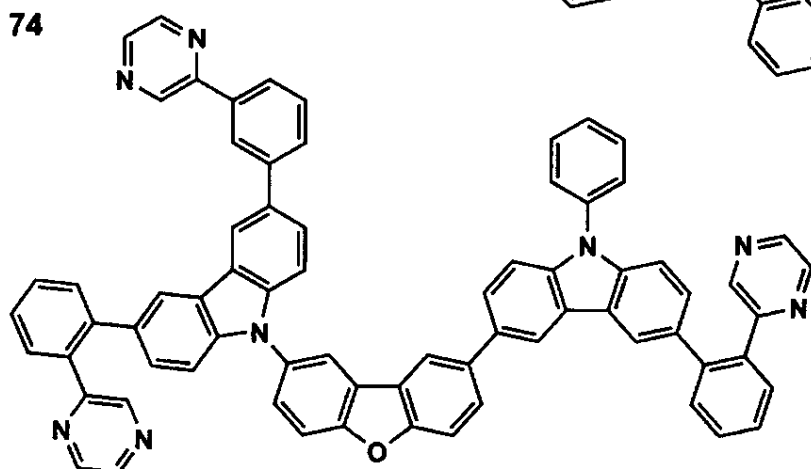
【化 2 0】

73



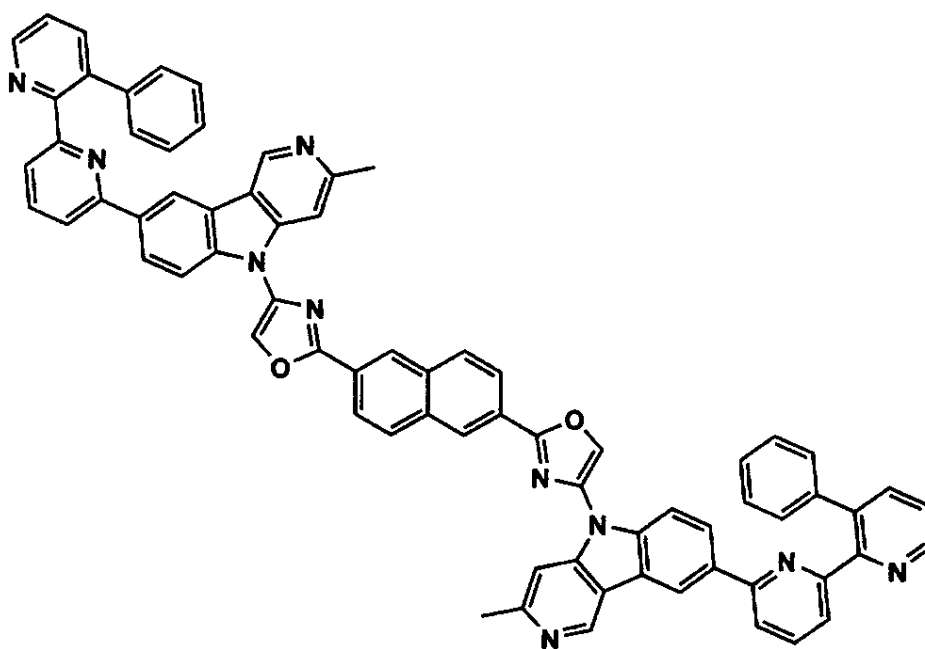
10

74



20

75



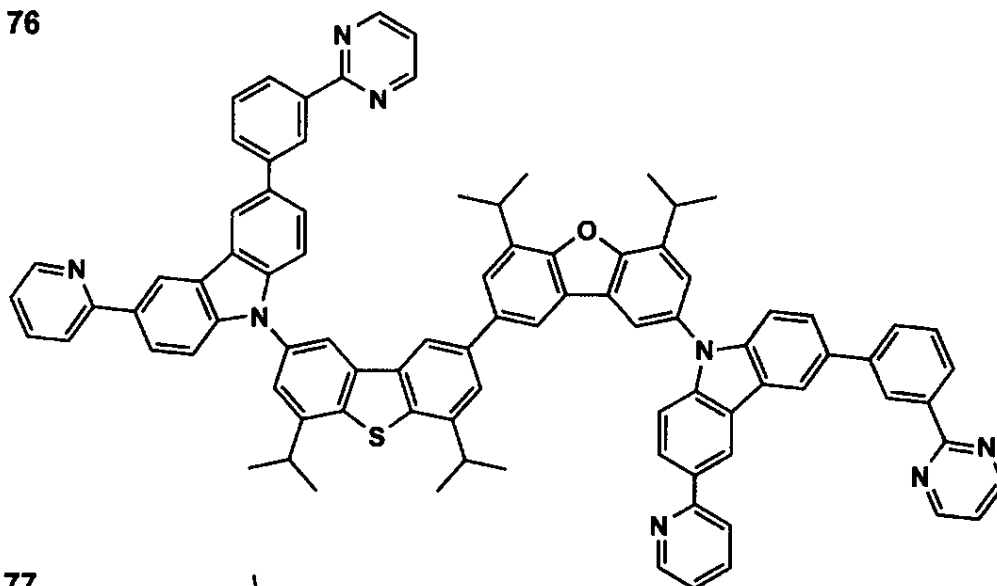
30

40

【 0 0 6 7】

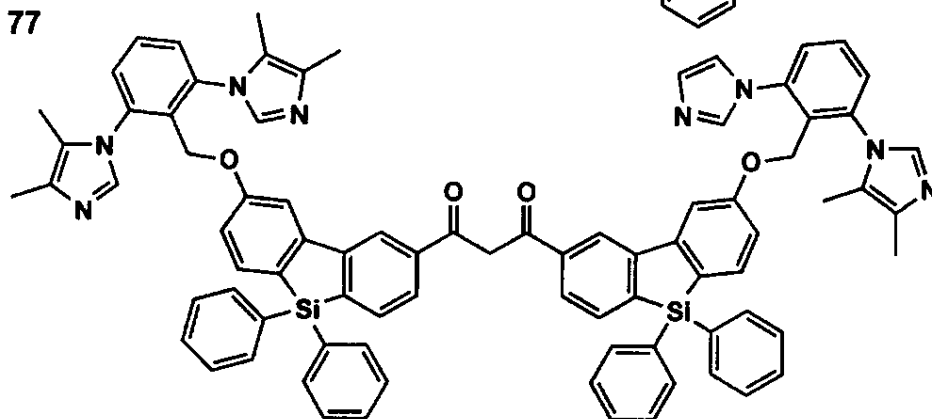
【化 2 1】

76



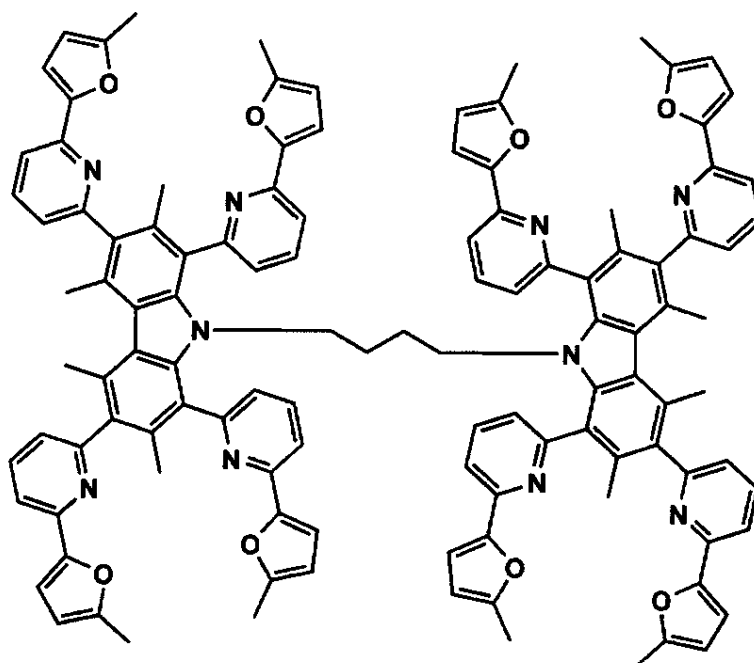
10

77



20

78



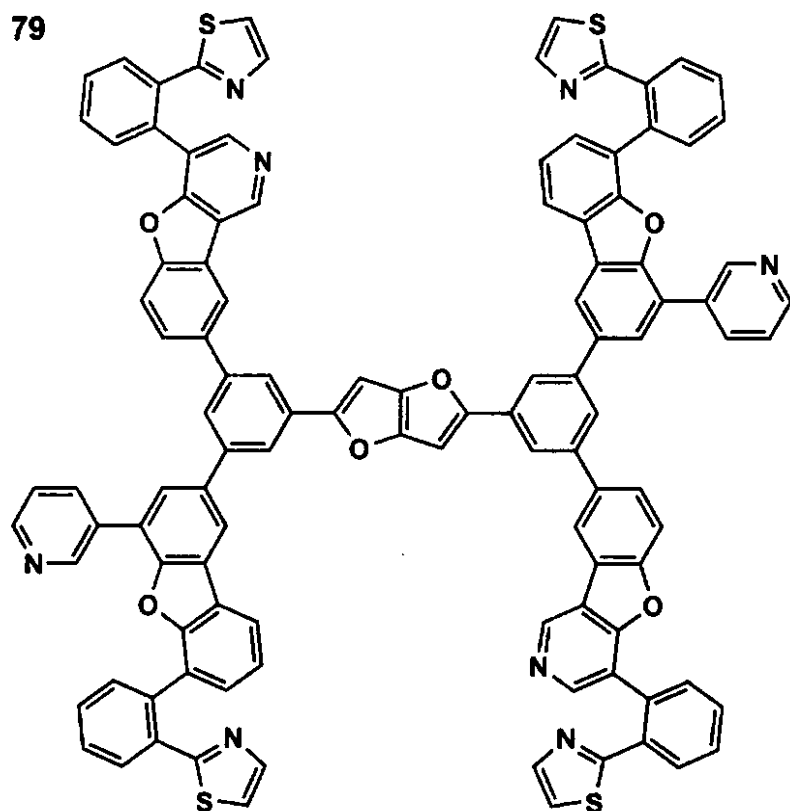
30

40

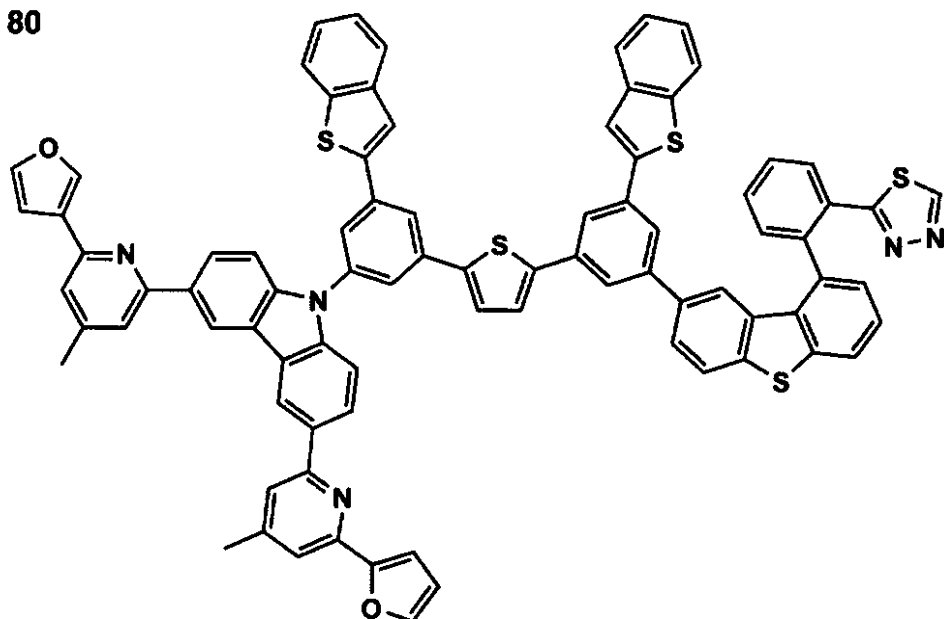
【 0 0 6 8 】

【化 2 2】

79



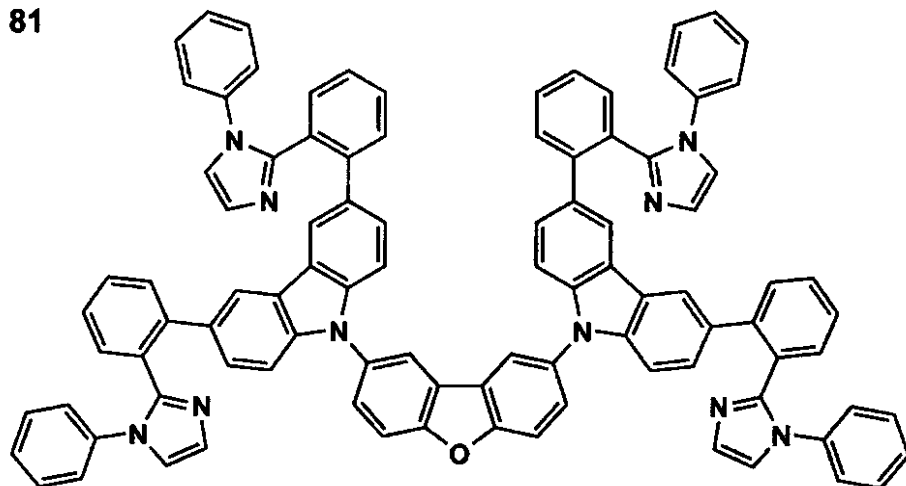
80



【 0 0 6 9 】

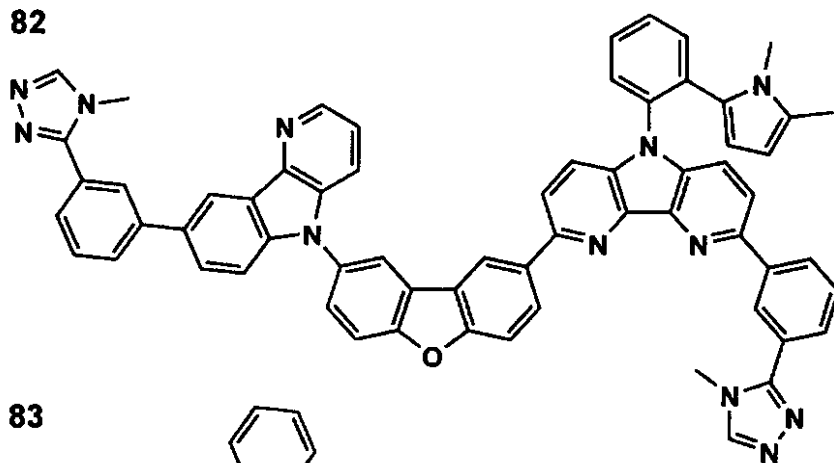
【化 2 3】

81



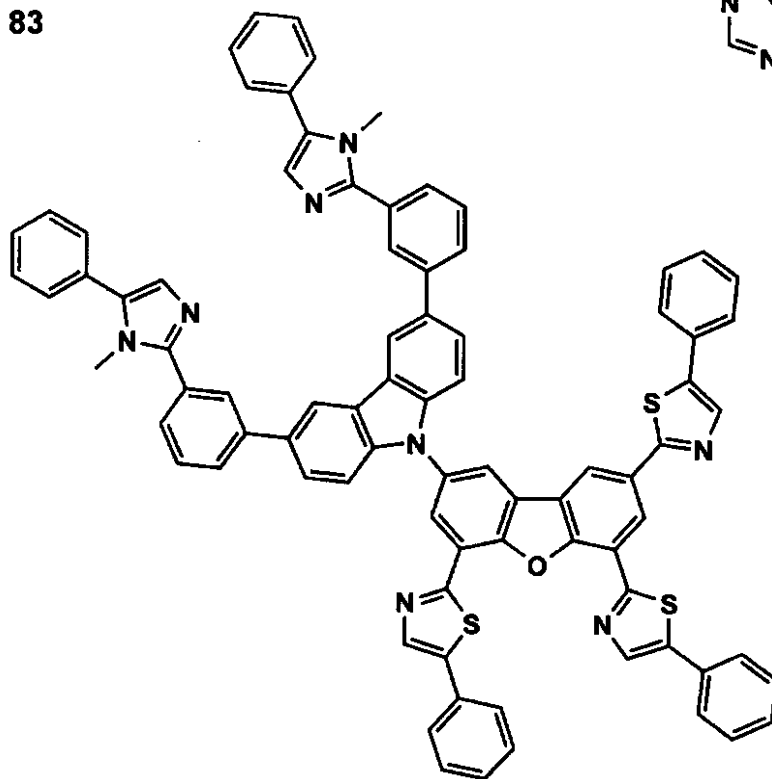
10

82



20

83



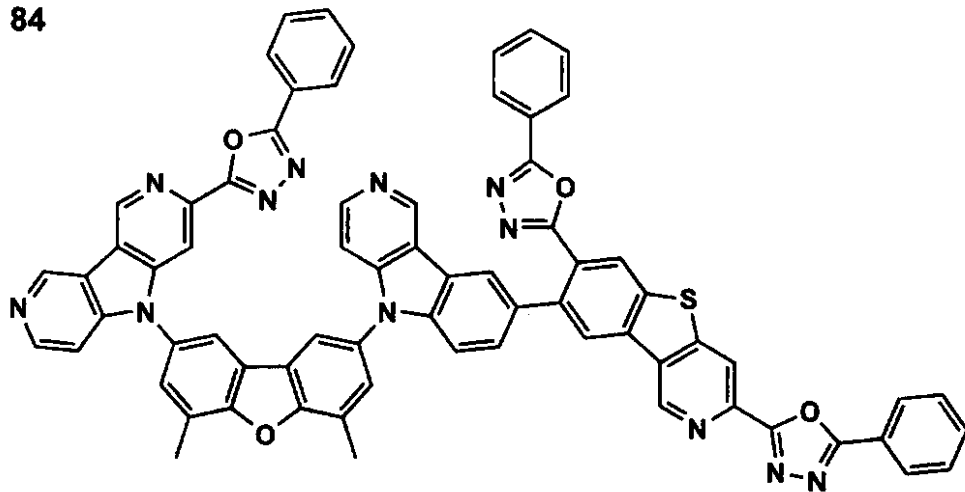
30

40

【 0 0 7 0 】

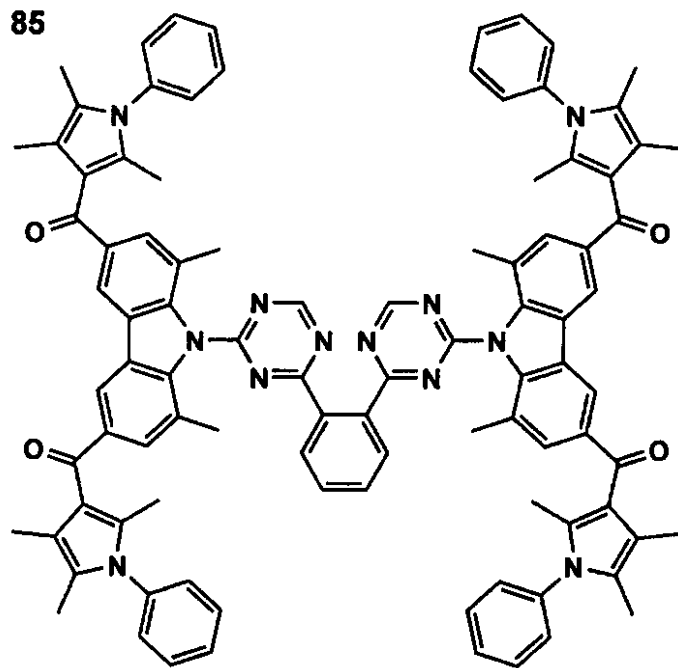
【化 2 4】

84



10

85



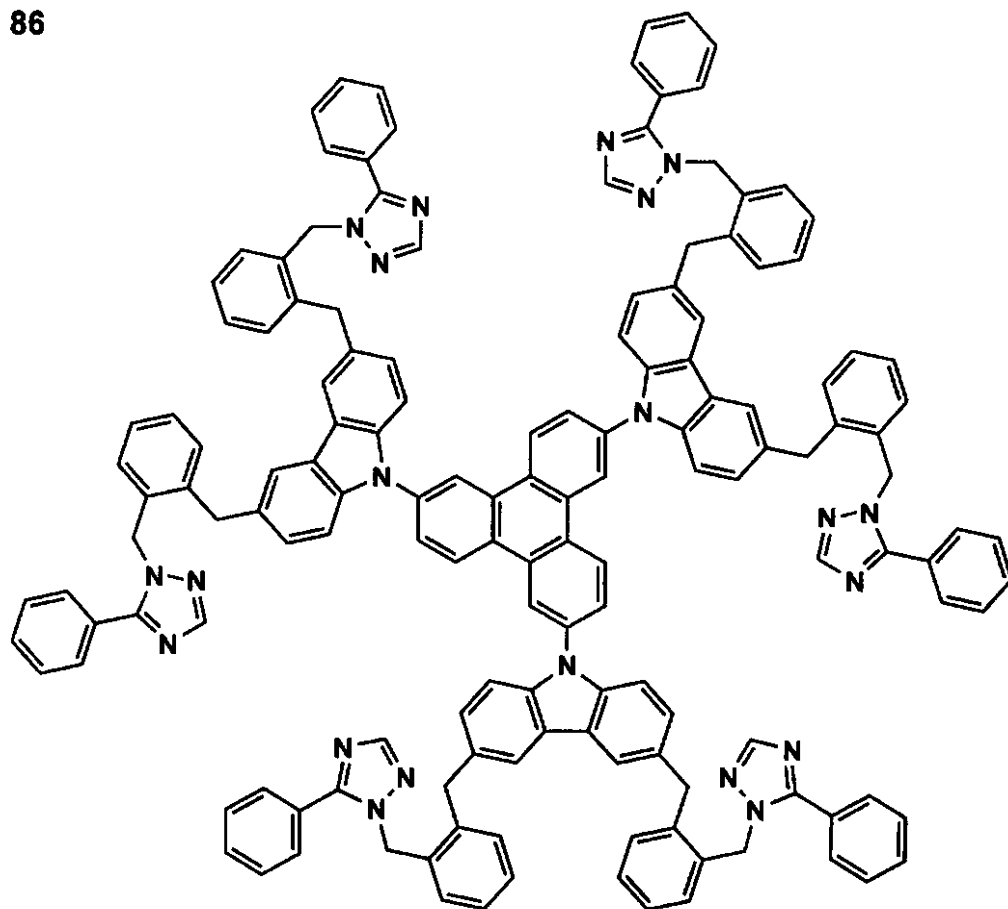
20

30

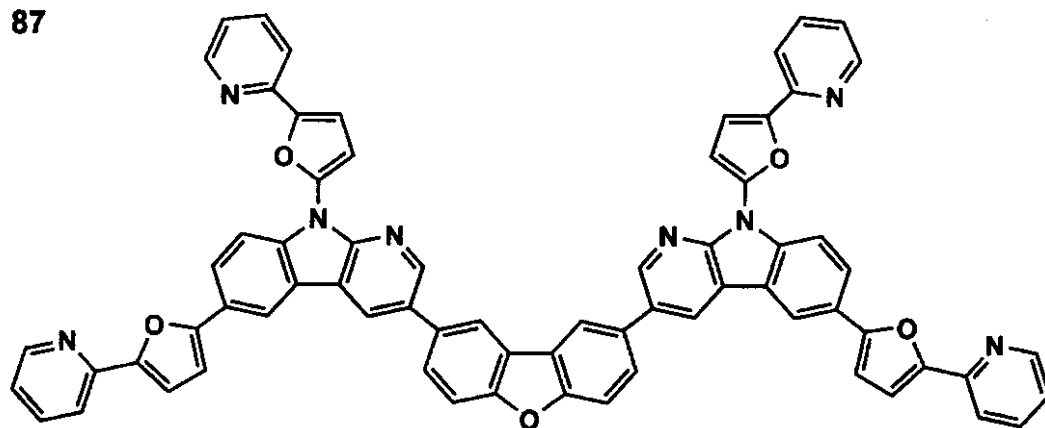
【 0 0 7 1】

【化 2 5】

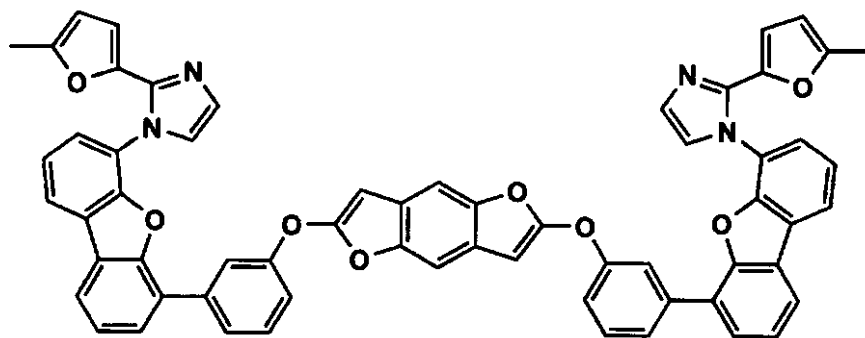
86



87



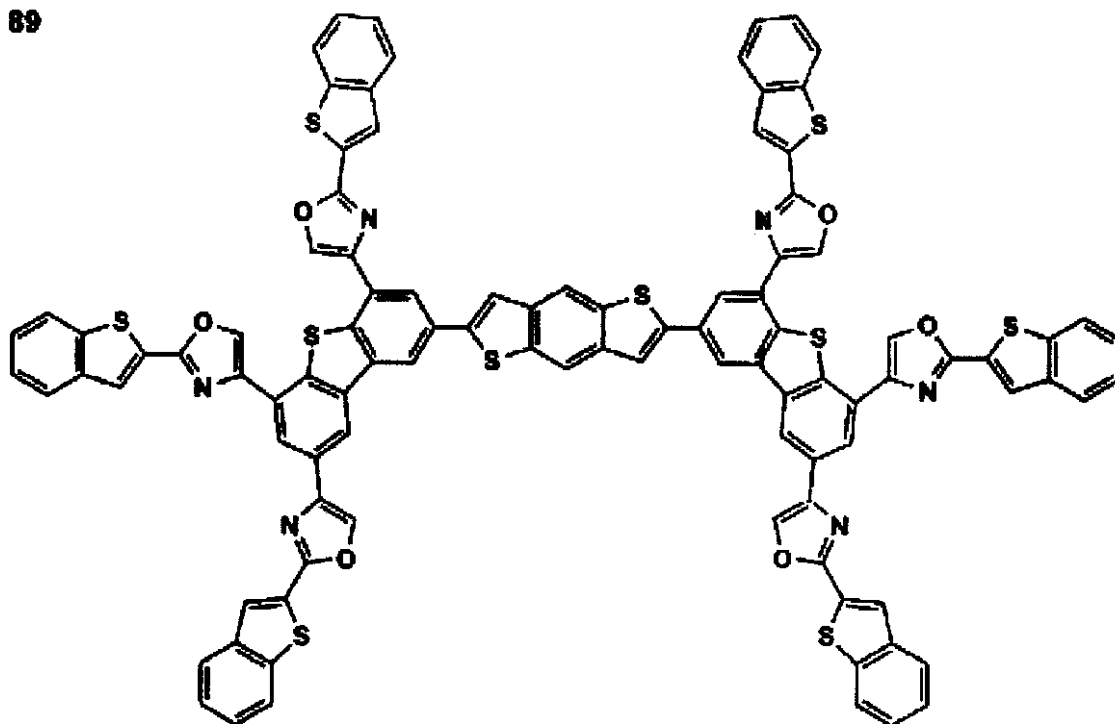
88



【 0 0 7 2】

【化 2 6】

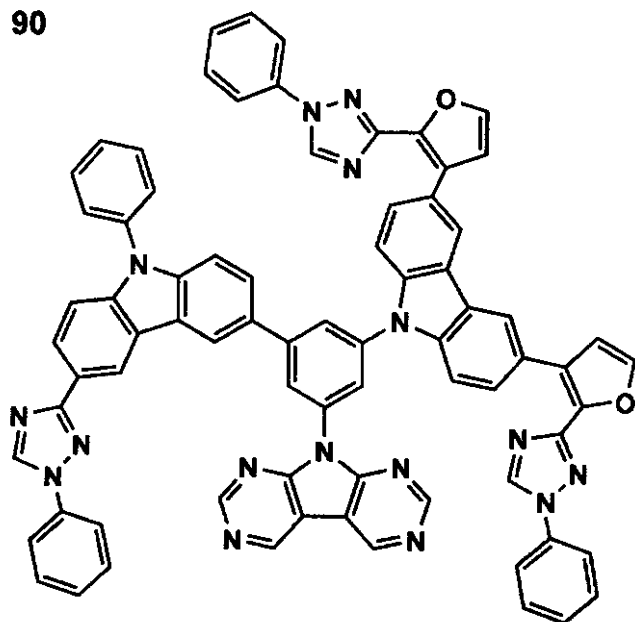
89



10

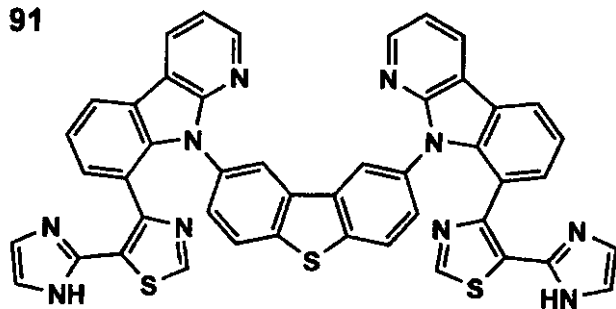
20

90



30

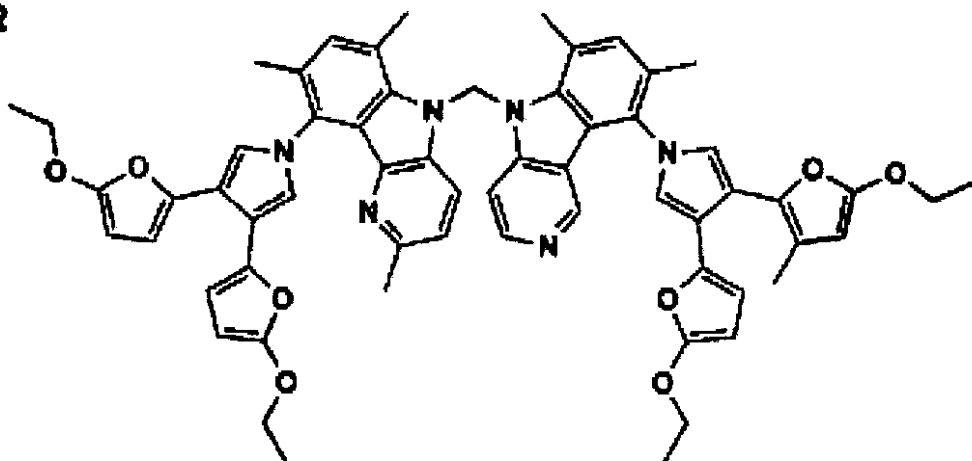
91



40

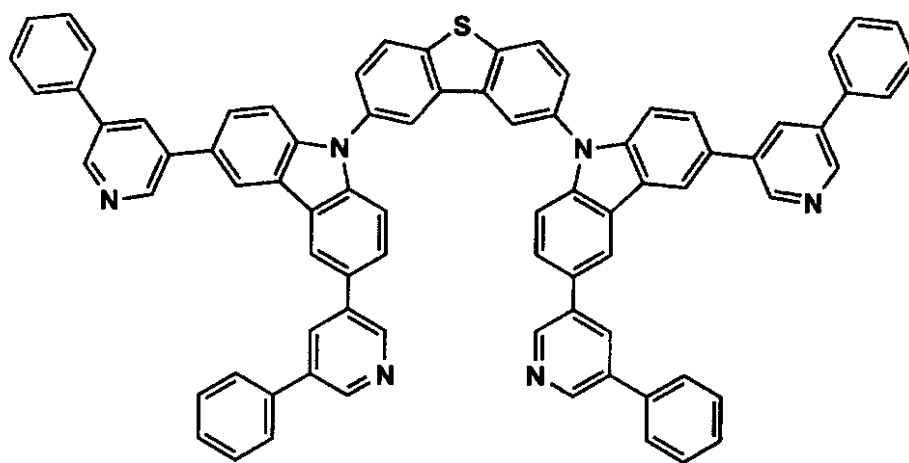
【 0 0 7 3】

92



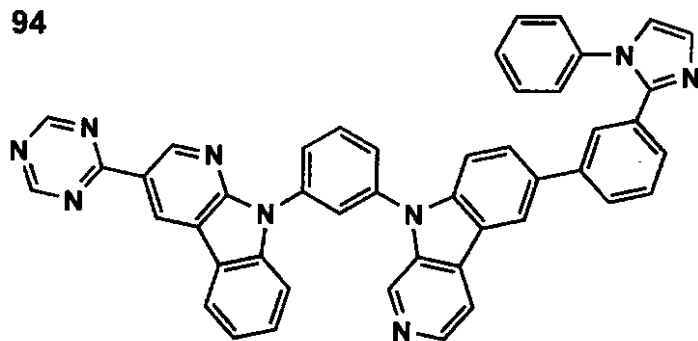
10

93



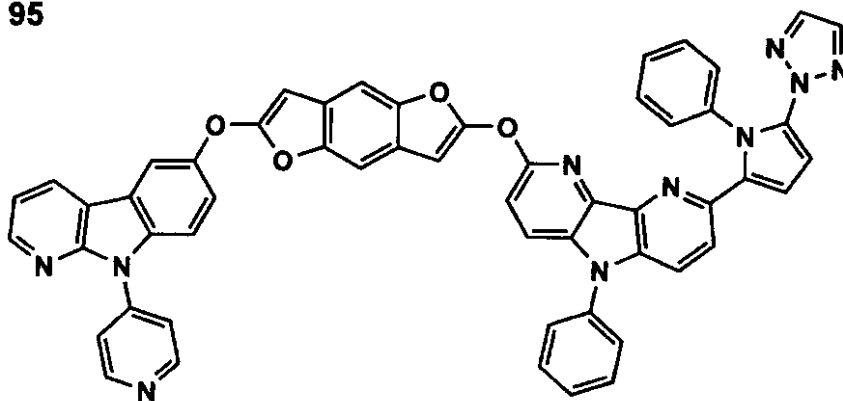
20

94



30

95

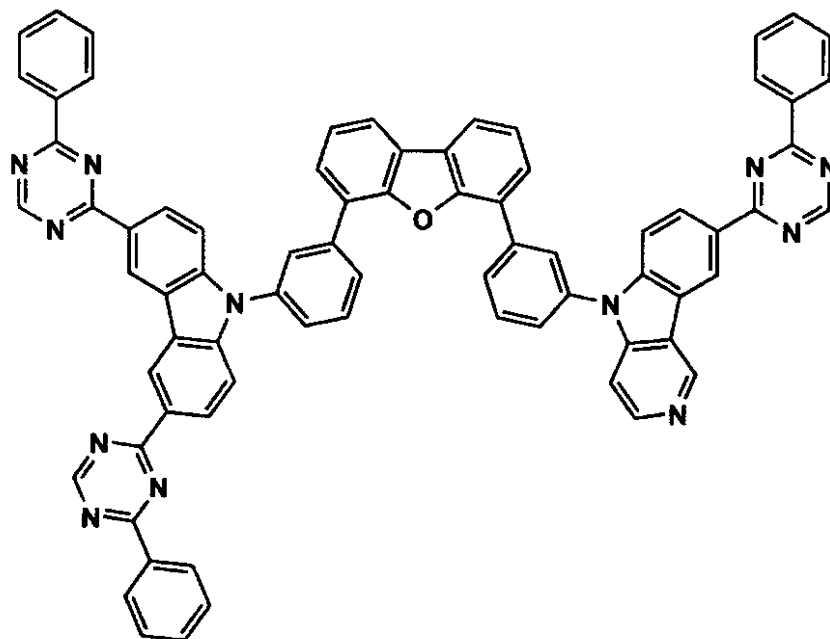


40

【 0 0 7 4 】

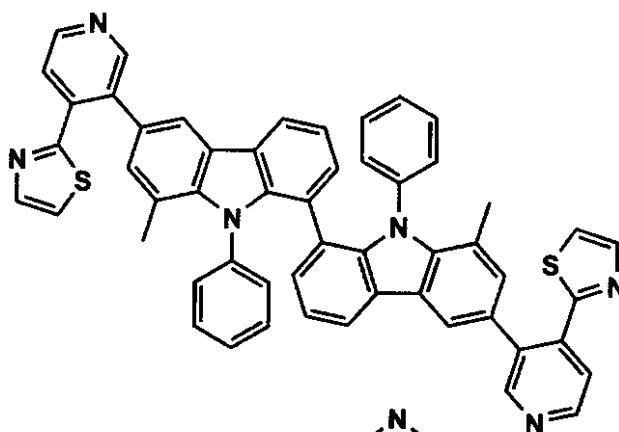
【化 2 8】

96



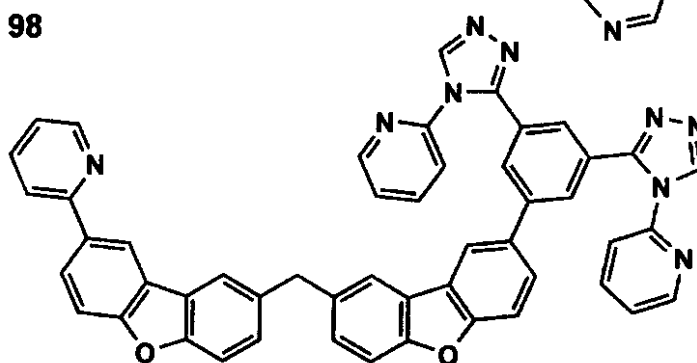
10

97



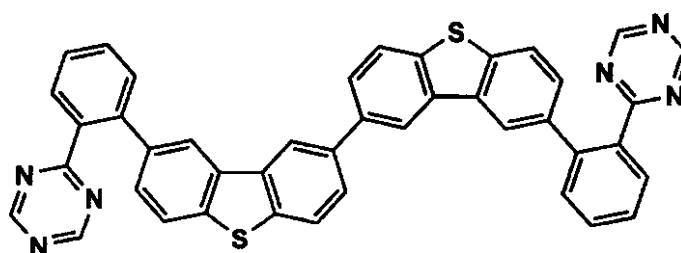
20

98



30

99

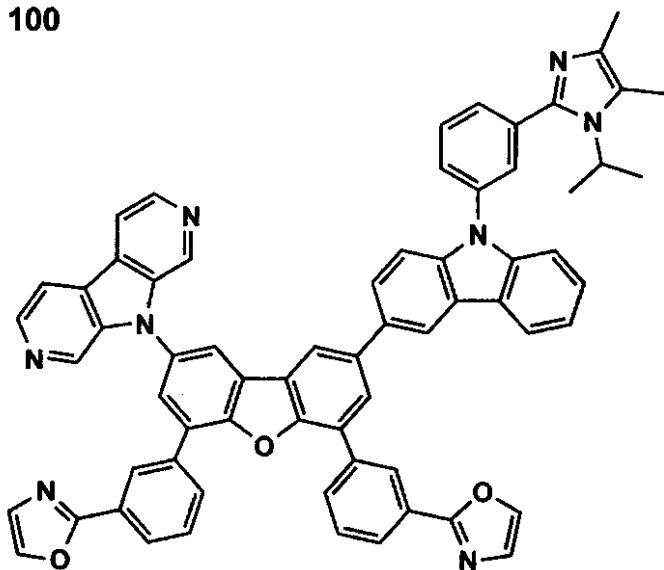


40

【 0 0 7 5】

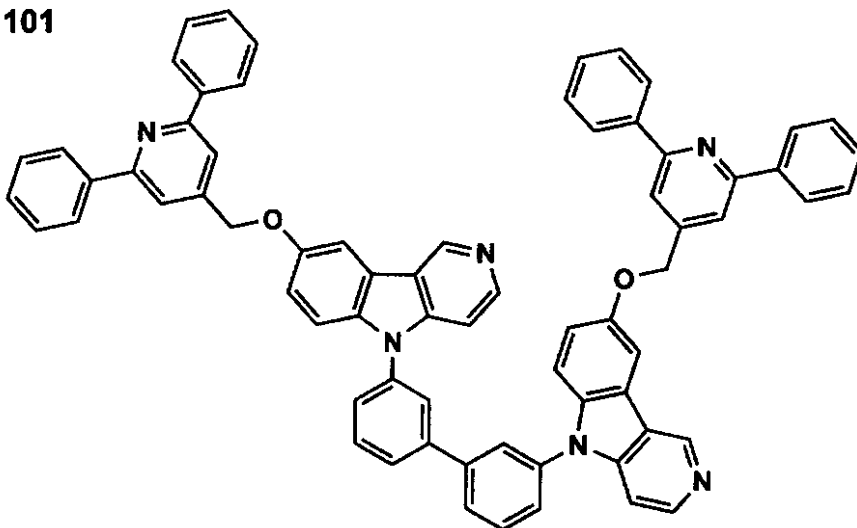
【化 2 9】

100



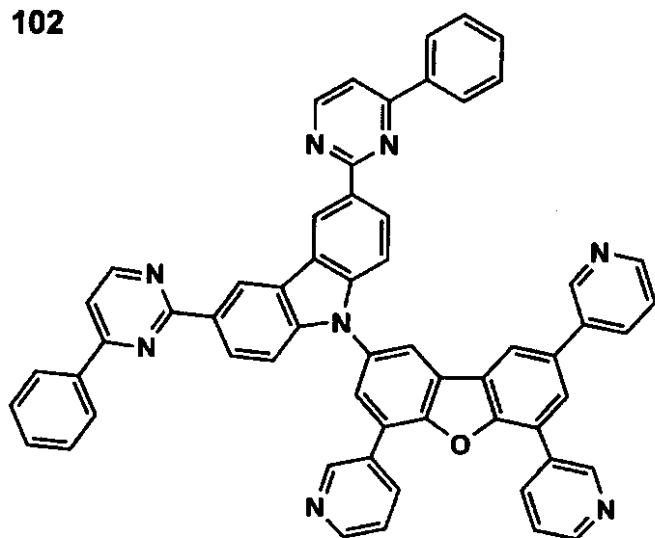
10

101



20

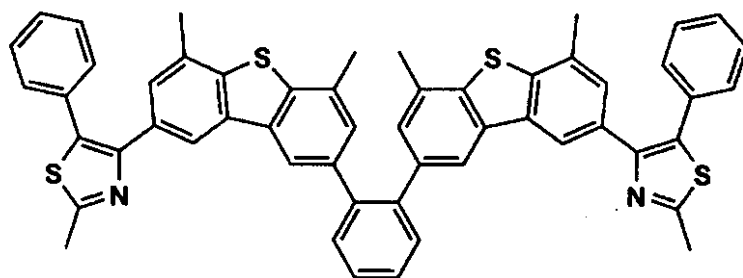
102



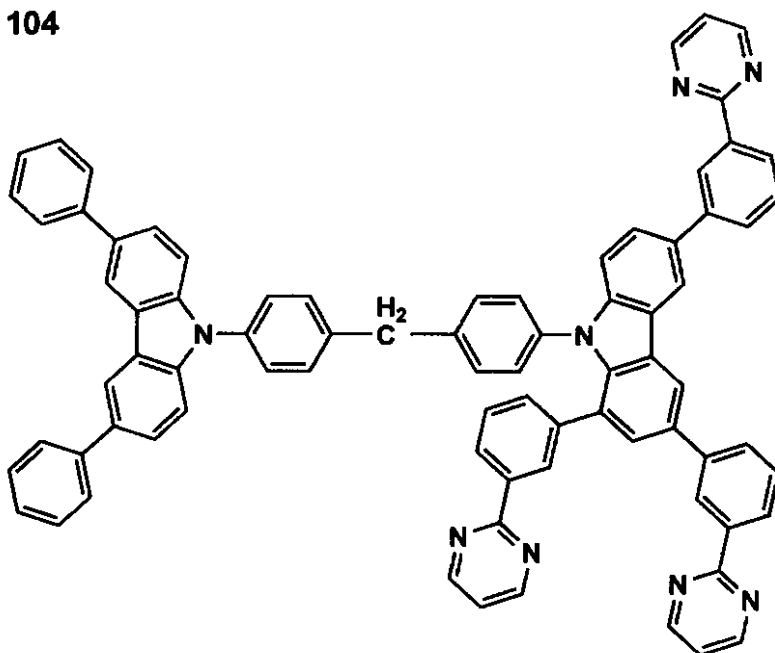
40

【 0 0 7 6】

103

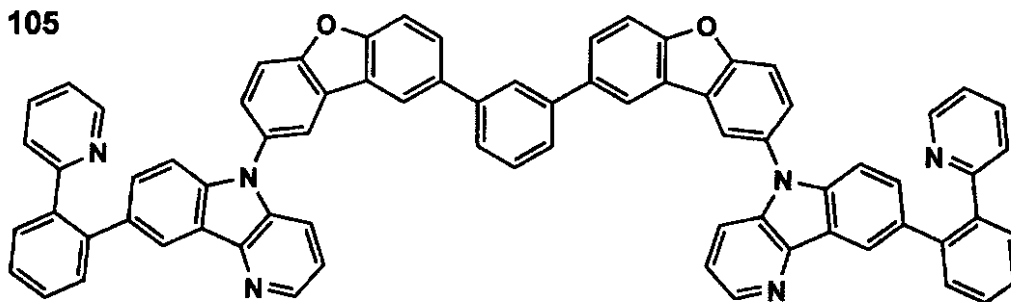


10

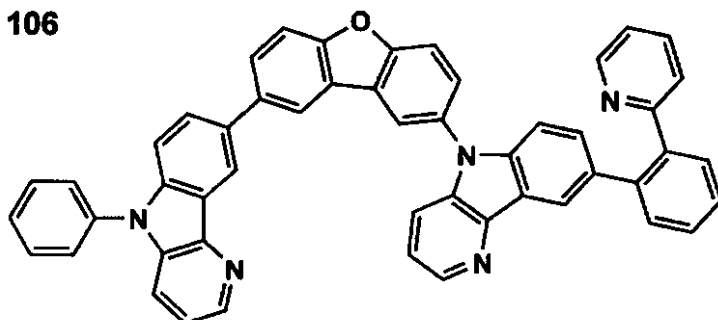


20

30

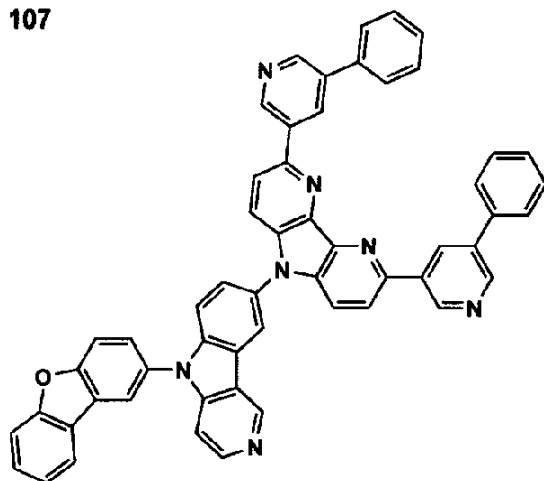


40



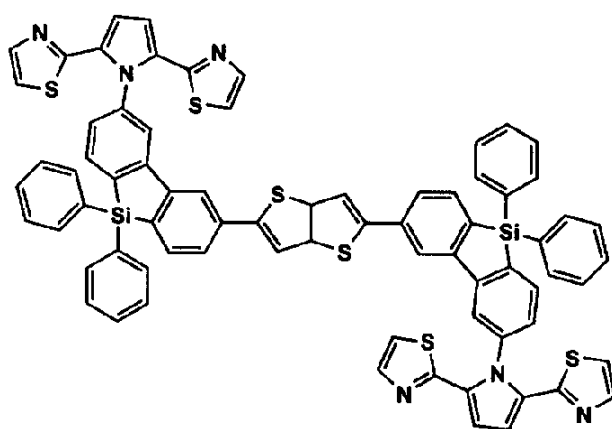
【 0 0 7 7 】

107



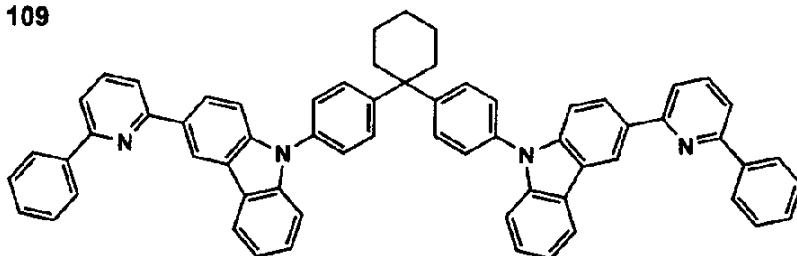
10

108



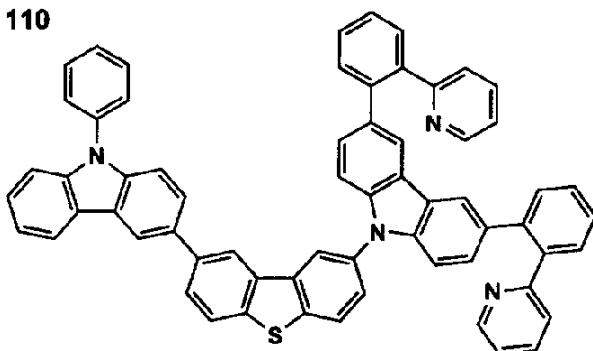
20

109



30

110

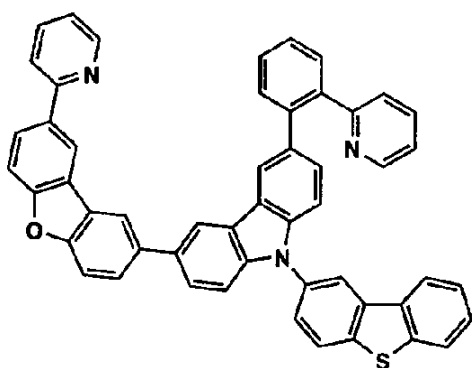


40

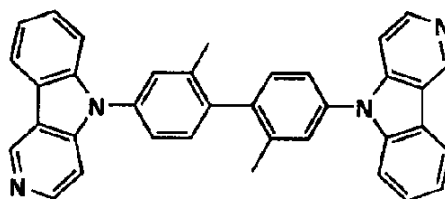
【 0 0 7 8 】

【化 3 2】

111

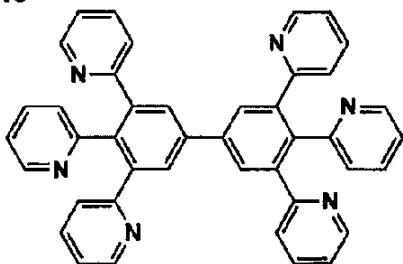


112

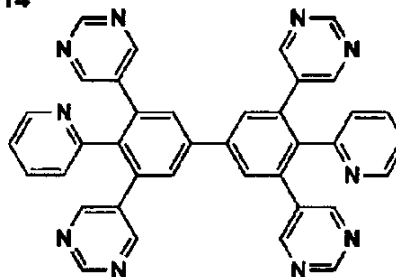


10

113

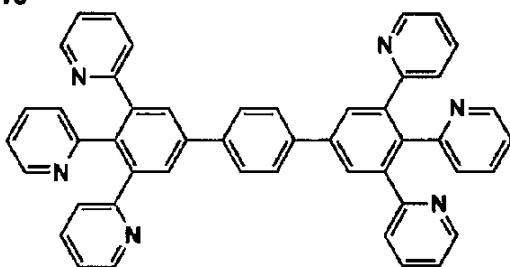


114

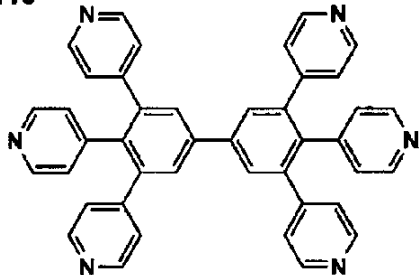


20

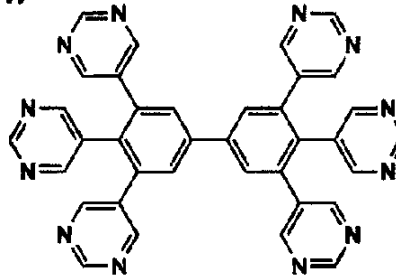
115



116

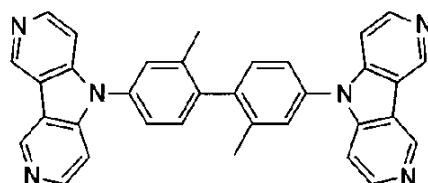


117



30

118



40

【 0 0 7 9】

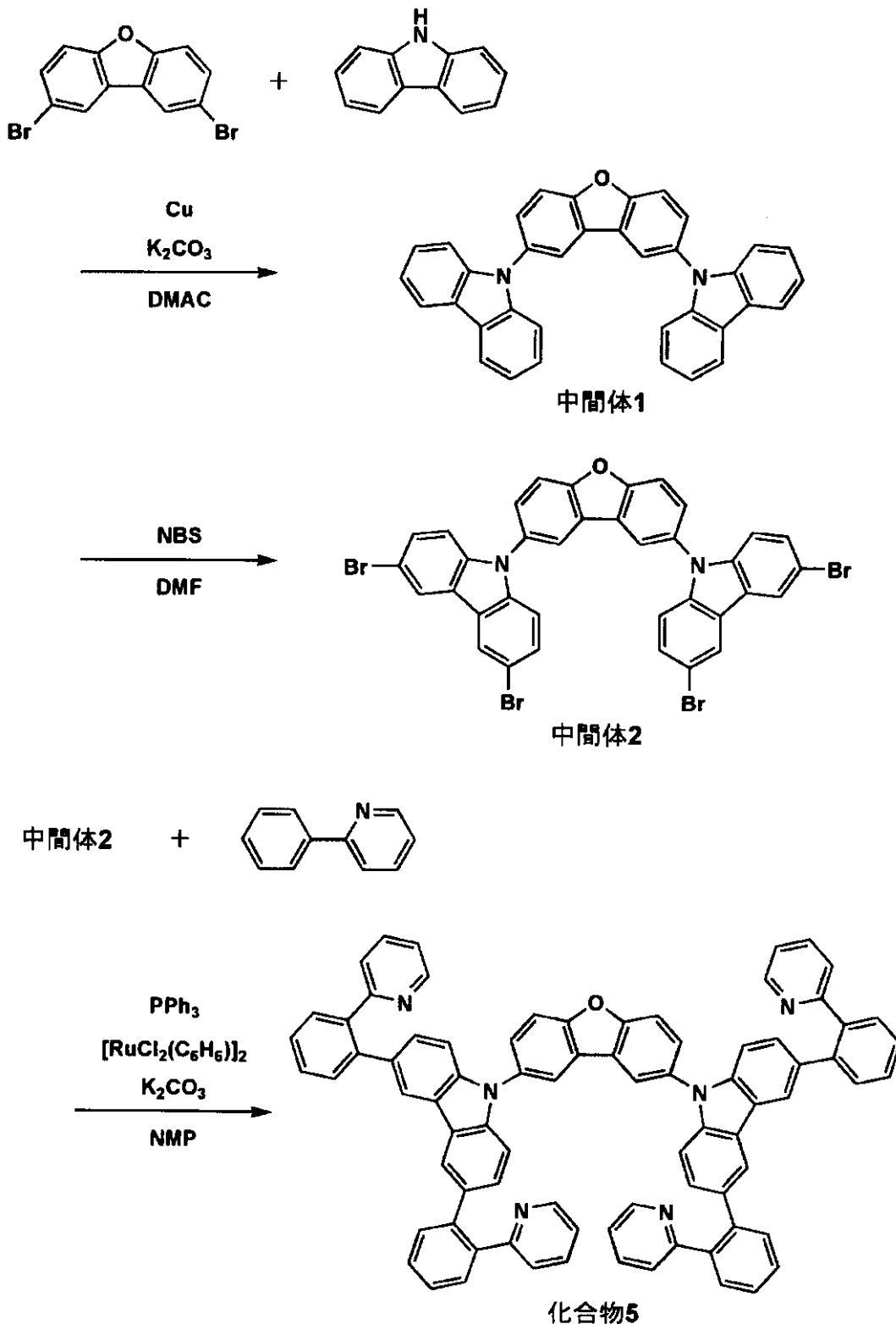
〔化合物の合成例〕

以下に代表的な化合物の合成例として、化合物 5 の具体的な合成例を示すが、これに限定されない。

【 0 0 8 0】

【化 3 3】

化合物5の合成



【0081】

工程 1：（中間体 1 の合成）

窒素雰囲気下、2, 8 - ジブロモジベンゾフラン（1.0 モル）、カルバゾール（2.0 モル）、銅粉末（3.0 モル）、炭酸カリウム（1.5 モル）を、DMAc（ジメチルアセトアミド）300 ml 中で混合し、130℃で24時間撹拌した。これによって得た反応液を室温まで冷却後、トルエン 1 L を加え、蒸留水で 3 回洗浄し、減圧雰囲気下において洗浄物から溶媒を留去し、その残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラフィー（n

- ヘプタン：トルエン = 4 : 1 ~ 3 : 1) にて精製し、中間体 1 を収率 85 % で得た。

【0082】

工程 2 : (中間体 2 の合成)

室温、大気下で中間体 1 (0.5 モル) を DMF (ジメチルホルムアミド) 100 ml に溶解し、NBS (N - ブロモコハク酸イミド) (2.0 モル) を加え、一晩室温で撹拌した。得られた沈殿を濾過し、メタノールで洗浄し、中間体 2 を収率 92 % で得た。

【0083】

工程 3 : (化合物 5 の合成)

窒素雰囲気下、中間体 2 (0.25 モル)、2 - フェニルピリジン (1.0 モル)、ルテニウム錯体 [(η⁶-C₆H₆) RuCl₂]₂ (0.05 モル)、トリフェニルホスフィン (0.2 モル)、炭酸カリウム (12 モル) を、NMP (N - メチル - 2 - ピロリドン) 3 L 中で混合し、140 °C で一晩撹拌した。

【0084】

反応液を室温まで冷却後、ジクロロメタン 5 L を加え、反応液を濾過した。次いで減圧雰囲気下 (800 Pa、80 °C) において濾液から溶媒を留去し、その残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラフィー (CH₂Cl₂ : Et₃N = 20 : 1 ~ 10 : 1) にて精製した。

【0085】

減圧雰囲気下において、精製物から溶媒を留去した後、その残渣をジクロロメタンに再び溶解し、水で 3 回洗浄した。洗浄によって得られた物質を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧雰囲気下において乾燥後の物質から溶媒を留去することにより、化合物 5 を収率 68 % で得た。

【0086】

< 透明導電層 1 b >

透明導電層 1 b は、銀または銀を主成分とした合金を用いて構成された層であって、窒素含有層 1 a に隣接して成膜された層である。

【0087】

透明導電層 1 b が、銀 (Ag) で構成される場合、Ag が 98 atms % 以上で含まれることとする。また透明導電層 1 b が、銀 (Ag) を主成分とする合金で構成される場合、銀 (Ag) を 50 atms % 以上を含むこととする。銀 (Ag) と合わせて用いられる金属は、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、スズ (Sn)、銅 (Cu)、パラジウム (Pd)、金 (Au)、プラチナ (Pt)、マグネシウム (Mg) などである。

【0088】

以上のような透明導電層 1 b は、銀または銀を主成分とした合金の層が、必要に応じて複数の層に分けて積層された構成であっても良い。

【0089】

さらにこの透明導電層 1 b は、膜厚が 4 ~ 12 nm の範囲にあることが好ましい。膜厚が 12 nm 以下であることにより、層の吸収成分または反射成分が低く抑えられ、透明導電層の光透過率が維持されるため好ましい。また、膜厚が 4 nm 以上であることにより、層の導電性も確保される。

【0090】

このような透明導電層 1 b の成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法 (抵抗加熱、EB 法など)、スパッタ法、CVD 法などのドライプロセスを用いる方法などが挙げられる。なかでも蒸着法が好ましく適用される。また透明導電層 1 b は、窒素含有層 1 a 上に成膜されることにより、成膜後の高温アニール処理等がなくても十分に導電性を有することを特徴とするが、必要に応じて、成膜後に高温アニール処理等を行ったものであっても良い。

【0091】

< 透明導電層の効果 >

以上のように構成された透明導電層 1 b は、窒素原子を含有する化合物を用いて構成さ

10

20

30

40

50

れた窒素含有層 1 a に隣接して、銀または銀を主成分とした合金を用いて設けられた構成である。これにより、窒素含有層 1 a に隣接させて透明導電層 1 b を成膜する際には、透明導電層 1 b を構成する銀原子が窒素含有層 1 a を構成する窒素原子を含んだ化合物と相互作用し、銀原子の窒素含有層 1 a 表面においての拡散距離が減少し、銀の凝集が抑えられる。このため、一般的には核成長型 (V o l u m e r - W e b e r : V W 型) での膜成長により島状に孤立し易い銀薄膜が、単層成長型 (F r a n k - v a n d e r M e r w e : F W 型) の膜成長によって成膜されるようになる。したがって、薄い膜厚でありながらも、均一な膜厚の透明導電層 1 b が得られるようになる。

【0092】

そして特に、窒素含有層 1 a を構成する化合物と、透明導電層 1 b を構成する銀との間に相互に作用するエネルギーとして、上記式 (1) に示した有効作用エネルギー ΔE_{ef} を定義し、この値が $-0.5 \leq \Delta E_{ef} \leq 0.10$ となる化合物を用いて窒素含有層 1 a を構成するようにした。これにより、上述したような「銀の凝集を抑える」効果が確実に得られる化合物を用いて、窒素含有層 1 a を形成することが可能になる。これは、後の実施例で詳細に説明するように、このような窒素含有層 1 a 上には、極薄膜でありながらも四探針法などによるシート抵抗の測定が可能な透明導電層 1 b が形成されることから確認された。

【0093】

以上の結果、この様な窒素含有層 1 a に隣接させて、薄い膜厚であることで光透過性を確保しつつも、均一な膜厚であることで導電性が確保された透明導電層 1 b を確実に得ることができ、銀を用いた透明導電層 1 b における導電性の向上と光透過性の向上との両立を図ることが可能になる。

【0094】

またこのような透明導電層 1 b は、レアメタルであるインジウム (I n) を主成分として用いていないため低コストであり、また Z n O のような化学的に不安定な材料を用いていないため長期信頼性にも優れている。

【0095】

2. 表示装置に用いる有機電界発光素子の構成

図 2 は、上述した透明導電層 1 b を用いたタンデム構造の有機電界発光素子 E L の構成を説明するための要部の断面模式図である。以下、この図に基づいて有機電界発光素子 E L の構成を説明する。

【0096】

< 有機電界発光素子 E L の構成 >

図 2 に示す有機電界発光素子 E L は、基板 1 1 上に設けられており、基板 1 1 側から順に、第 1 電極 5、1 つ目の発光ユニット 3 -1、窒素含有層 1 a -1、透明導電層 1 b -1、2 つ目の発光ユニット 3 -2、窒素含有層 1 a -2、透明導電層 1 b -2、3 つ目の発光ユニット 3 -3、および第 2 電極 7 をこの順に積層して構成されている。この有機電界発光素子 E L においては、発光ユニット 3 -1、3 -2 間に、窒素含有層 1 a -1 と透明導電層 1 b -1 との積層体が挟持され、発光ユニット 3 -2、3 -3 間に、窒素含有層 1 a -2 と透明導電層 1 b -2 との積層体が挟持されているところが特徴的である。

【0097】

以下、有機電界発光素子 E L を構成する主要各層の詳細を、基板 1 1、第 1 電極 5 および第 2 電極 7、窒素含有層 1 a -1、1 a -2 および透明導電層 1 b -1、1 b -2、発光ユニット 3 -1、3 -2、3 -3、その他の構成要素、および有機電界発光素子の製造方法の順に説明する。

【0098】

< 基板 1 1 >

有機電界発光素子 E L が設けられる基板 1 1 は、例えばガラス、プラスチック等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、基板 1 1 は透明であっても不透明であってもよい。有機電界発光素子 E L が、基板 1 1 側から光を取り出すボトムエミッション

10

20

30

40

50

型である場合には、基板 11 は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な基板 11 としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。

【0099】

ガラスとしては、例えば、シリカガラス、ソーダ石灰シリカガラス、鉛ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。尚、後述するように、第1電極5も、窒素含有層と透明導電層との積層構造とする場合、これらのガラス材料の表面には、窒素含有層との密着性、耐久性、平滑性の観点から、必要に応じて、研磨等の物理的処理を施したり、無機物または有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたハイブリッド被膜が形成される。

【0100】

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート（TAC）、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（商品名JSR社製）あるいはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等が挙げられる。

【0101】

樹脂フィルムの表面には、無機物または有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたハイブリッド被膜が形成されていてもよい。このような被膜およびハイブリッド被膜は、JIS-K-7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ 25 ± 0.5 、相対湿度 $90 \pm 2\% RH$ ）が $0.01 g / (m^2 \cdot 24 \text{時間})$ 以下のバリア性フィルム（バリア膜等ともいう）であることが好ましい。またさらには、JIS-K-7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $10^{-3} ml / (m^2 \cdot 24 \text{時間} \cdot atm)$ 以下、水蒸気透過度が $10^{-5} g / (m^2 \cdot 24 \text{時間})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

【0102】

以上のようなバリア性フィルムを形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに当該バリア性フィルムの脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層（有機層）の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

【0103】

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

【0104】

一方、基板11が不透明なものである場合、例えば、アルミニウム、ステンレス等の金属基板、不透明樹脂基板、セラミック製の基板等を用いることができる。これらの基板は、フレキシブルに屈曲するフィルム状であっても良い。

【0105】

< 第1電極5および第2電極7 >

10

20

30

40

50

第1電極5および第2電極7は、何れか一方が発光ユニット3-1, 3-2, 3-3に正孔を供給するための陽極として機能し、何れか他方が発光ユニット3-1, 3-2, 3-3に電子を供給するための陰極として機能する。ここでは一例として、基板11側の第1電極5が陽極、これと逆の第2電極7が陰極であることと、それぞれ駆動電圧が印加される構成となっている。

【0106】

また第1電極5および第2電極7は、少なくとも一方または両方が透明電極として機能する電極層である。例えば、基板11側の第1電極5が透明電極として構成されている場合、発光ユニット3-1, 3-2, 3-3で発生した発光光hは基板11側から取り出され、この有機電界発光素子ELはボトムエミッション型となる。一方、第2電極7が透明電極として構成されている場合、発光ユニット3-1, 3-2, 3-3で発生した発光光hは基板11と逆側から取り出され、この有機電界発光素子ELはトップエミッション型となる。以上の場合、他方の電極が、反射電極として機能する電極膜であっても良い。これに対して、第1電極5と第2電極7の両方ともが透明電極として構成されている場合、この有機電界発光素子ELは両面発光型となる。ここでは例えば、第1電極5が透明電極として構成されていることとする。

【0107】

以上のような第1電極5および第2電極7は、例えば金属、合金、有機または無機の導電性化合物、およびこれらの混合物が用いられる。具体的には、金、アルミニウム、銀、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、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体などが挙げられる。これらの材料の中から、陰極材料または陽極材料として適する材料を選択して第1電極5および第2電極7が構成されている。

【0108】

また第1電極5および第2電極7のうちの光取り出し側となる電極（ここでは第1電極）は、これらの材料の中から光透過性の良好な材料を用いて構成されていることとする。このような材料としては、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体などが挙げられる。

【0109】

これらの第1電極5および第2電極7は、必要に応じた積層構造であっても良い。このような構成において、第1電極5と第2電極7とで発光ユニット3-1, 3-2, 3-3を挟持した部分のみが、有機電界発光素子ELにおける発光領域となる。

【0110】

以上のような第1電極5および第2電極7は、これらの導電性材料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。この際、第1電極5および第2電極7としてのシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常5nm~5μm、好ましくは5nm~200nmの範囲で選ばれる。また発光ユニット3-3の上部の第2電極7は、蒸着法が適用される。

【0111】

<窒素含有層1a-1, 1a-2および透明導電層1b-1, 1b-2>

窒素含有層1a-1, 1a-2および透明導電層1b-1, 1b-2は、先に説明した構成のものであり、ここでは例えば基板11側から順に、窒素含有層1a-1、透明導電層1b-1が配置され、同様に窒素含有層1a-2、透明導電層1b-2が配置されている。ここで第1電極5が陽極、第2電極7が陰極である場合、透明導電層1b-1は、これよりも第1電極（陽極）5側の発光ユニット3-1に対して陰極として機能し、これよりも第2電極（陰極）7側の発光ユニット3-2に対して陽極として機能する。これは、透明導電層1b-2も同様である。

【0112】

そして、発光ユニット3-1と透明導電層1b-1との間に挟持された窒素含有層1a-1は

10

20

30

40

50

、発光ユニット3-1の一部を構成する層であるともみなされる。同様に、発光ユニット3-2と透明導電層1b-2との間に挟持された窒素含有層1a-2は、発光ユニット3-2の一部を構成する層であるともみなされる。

【0113】

この場合、透明導電層1b-1は発光ユニット3-1に対して陰極として機能し、透明導電層1b-2は発光ユニット3-2に対して陰極として機能する。したがって、窒素含有層1a-1, 1a-2は、上述した式(1)または式(2)を満たす材料のなかから、さらに電子輸送性または電子注入性を有する材料を用いて構成されることが好ましい。またこのような窒素含有層1a-1, 1a-2は、以降において電子輸送材料として例示する材料のなかから、さらに式(1)または式(2)を満たす材料を用いて構成されても良い。

10

【0114】

以上のように窒素含有層1a-1, 1a-2が電子輸送性または電子注入性を有する層として用いられる場合、これらの窒素含有層1a-1, 1a-2には、アルカリ金属やアルカリ金属塩、またはアルカリ土類金属やアルカリ土類金属塩などを混合して含有させることもできる。具体的には、リチウム、カリウム、ナトリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどの金属と、これらの塩を挙げることができる。混合添加する方法としては、窒素含有化合物との共蒸着などが好ましく挙げられる。これにより、陰極から注入された電子の発光層までの移動速度を向上させ、発光効率を向上させることができる。

【0115】

20

尚、第1電極5が陰極、第2電極7が陽極の場合であれば、透明導電層1b-1は第1電極(陰極)5側の発光ユニット3-1に対して陽極として機能する。このため、透明導電層1b-1と発光ユニット3-1との間の窒素含有層1a-1は、正孔輸送性または正孔注入性を有する材料を用いて構成されることが好ましい。これは透明導電層1b-2および窒素含有層1a-2に関しても同様である。

【0116】

このような透明導電層1b-1, 1b-2には、第1電極5および第2電極7と共に、駆動電圧が印加される構成となっている。

【0117】

<発光ユニット3-1, 3-2, 3-3>

30

発光ユニット3-1, 3-2, 3-3は、全体的な層構造が限定されることはなく、それぞれが個別に一般的な層構造を有して良い。一例として、陽極側から順に[正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層]を積層した構成が例示されるが、このうち少なくとも有機材料を用いて構成された発光層を有することが必須である。正孔注入層および正孔輸送層は、正孔輸送/注入層として設けられても良い。電子輸送層および電子注入層は、電子輸送/注入層として設けられても良い。また各発光ユニット3-1, 3-2, 3-3を構成する各層のうち、例えば電子注入層は無機材料で構成されている場合もある。

【0118】

また発光ユニット3-1, 3-2, 3-3は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて必要箇所に積層されていて良い。さらに発光層は、非発光性の中間層を介して複数の発光層を積層させて発光層ユニットとして形成されていて良い。中間層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能しても良い。

40

【0119】

特に各発光ユニット3-1, 3-2, 3-3は、異なる色の発光光hが得られるように構成され、例えば青色(B)の発光光hbが得られる発光ユニット3-1、緑色(G)の発光光hgが得られる発光ユニット3-2、赤色(R)の発光光hrが得られる発光ユニット3-3である。これらの発光ユニット3-1, 3-2, 3-3は、光取り出し側に近く配置されるものほど発光光hの発光波長が短いこととする。このためここでは、基板11側から順に、青色(B)の発光光hbが得られる発光ユニット3-1、緑色(G)の発光光hgが得られる発光ユニット3-2、赤色(R)の発光光hrが得られる発光ユニット3-3が積層される。

50

【 0 1 2 0 】

これにより、エネルギーの高い青色（ B ）の発光光 $h\nu$ によって、その出射側に配置された緑色（ G ）の発光ユニット 3 -2、および赤色（ R ）の発光ユニット 3 -3における発光層の構成物質が励起されることを防止でき、制御性の良好な発光色の発光が基板 1 1 側から取り出されることになる。

【 0 1 2 1 】

以下、発光ユニット 3 -1, 3 -2, 3 -3を構成する各層について、発光層、注入層、正孔輸送層、電子輸送層、阻止層の順に説明する。

【 0 1 2 2 】

[発光層]

本発明に用いられる発光層は、発光材料として例えば燐光発光化合物が含有されている。

10

【 0 1 2 3 】

この発光層は、電極または電子輸送層から注入された電子と、正孔輸送層から注入された正孔と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する層との界面であってもよい。

【 0 1 2 4 】

このような発光層としては、含まれる発光材料が発光要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層であってもよい。この場合、各発光層間には非発光性の中間層（図示せず）を有していることが好ましい。

20

【 0 1 2 5 】

発光層の膜厚の総和は 1 ~ 1 0 0 nm の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは、より低い駆動電圧を得ることができることから 1 ~ 3 0 nm である。尚、発光層の膜厚の総和とは、発光層間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む膜厚である。

【 0 1 2 6 】

複数層を積層した構成の発光層の場合、個々の発光層の膜厚としては、1 ~ 5 0 nm の範囲に調整することが好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 2 0 nm の範囲に調整することがより好ましい。

30

【 0 1 2 7 】

以上のような発光層は、後述する発光材料やホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜形成方法により成膜して形成することができる。

【 0 1 2 8 】

また発光層は、複数の発光材料を混合してもよく、また燐光発光材料と蛍光発光材料（蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう）を同一発光層中に混合して用いてもよい。

【 0 1 2 9 】

発光層の構成として、ホスト化合物（発光ホスト等ともいう）、発光材料（発光ドーパント化合物ともいう）を含有し、発光材料より発光させることが好ましい。

40

【 0 1 3 0 】

（ホスト化合物）

発光層に含有されるホスト化合物としては、室温（ 2 5 ）における燐光発光の燐光量子収率が 0 . 1 未満の化合物が好ましい。さらに好ましくは燐光量子収率が 0 . 0 1 未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での体積比が 5 0 % 以上であることが好ましい。

【 0 1 3 1 】

ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機電界発光素子 E L を高効率化することができる。また、後述する発光材料を複数種

50

用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

【0132】

用いられるホスト化合物としては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもよい。

【0133】

公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、発光の長波長化を防ぎ、かつ高 T_g （ガラス転移温度）化合物が好ましい。ここでいうガラス転移点（ T_g ）とは、DSC（Differential Scanning Colorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

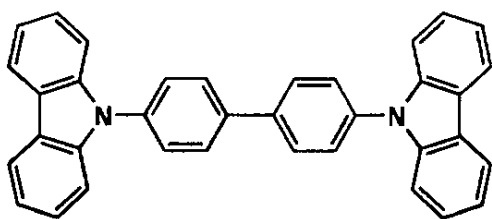
【0134】

以下に、本発明で用いることのできるホスト化合物の具体例（H1～H79）を示すが、これらに限定されない。なお、ホスト化合物H68～H79において、 x 及び y はランダム共重合体の比率を表す。その比率は、例えば、 $x:y=1:10$ などとすることができる。

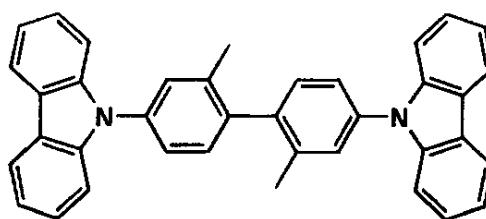
【0135】

【化 3 4】

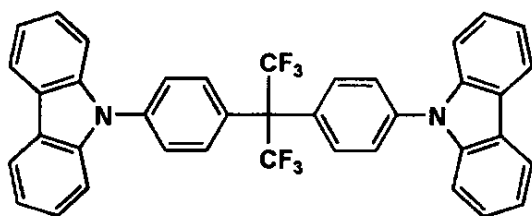
H1



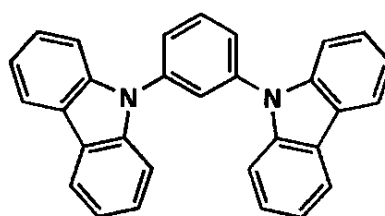
H2



H3

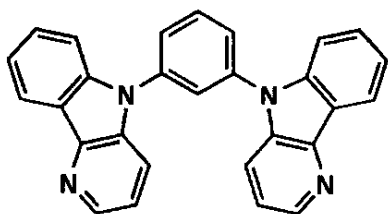


H4

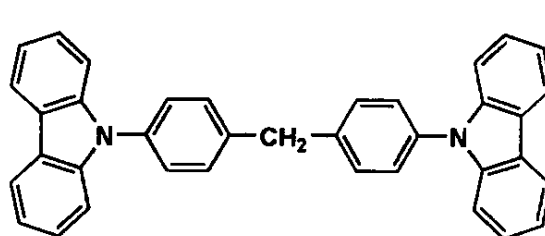


10

H5

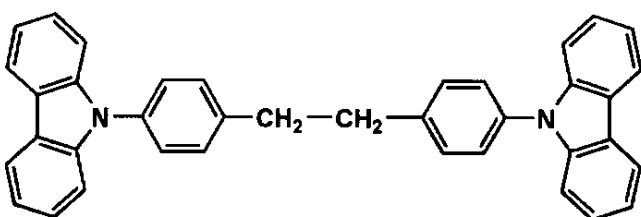


H6

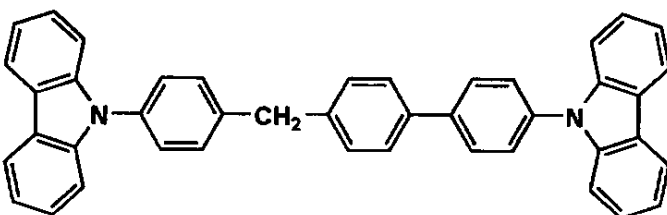


20

H7

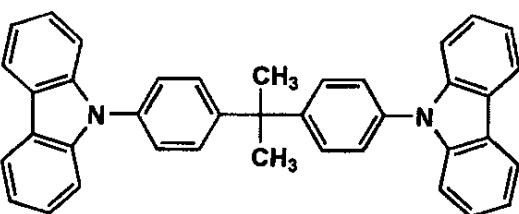


H8



30

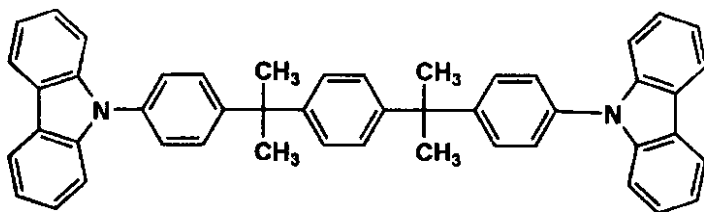
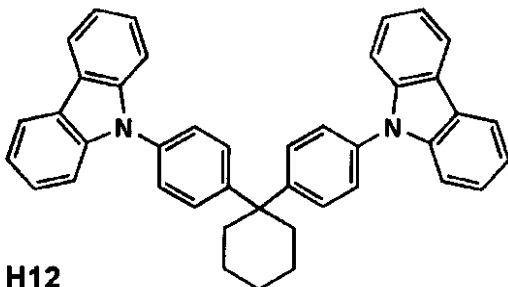
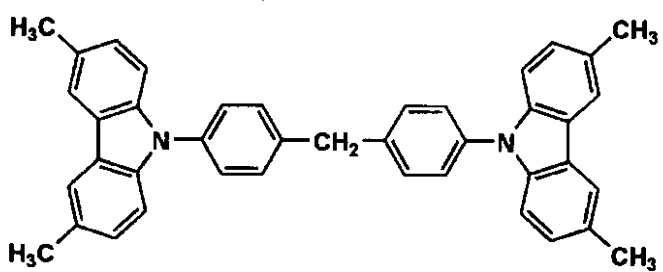
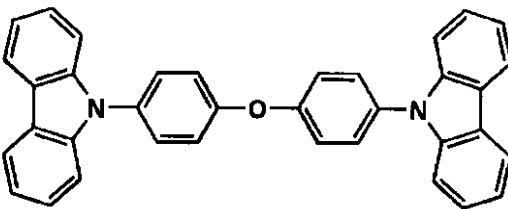
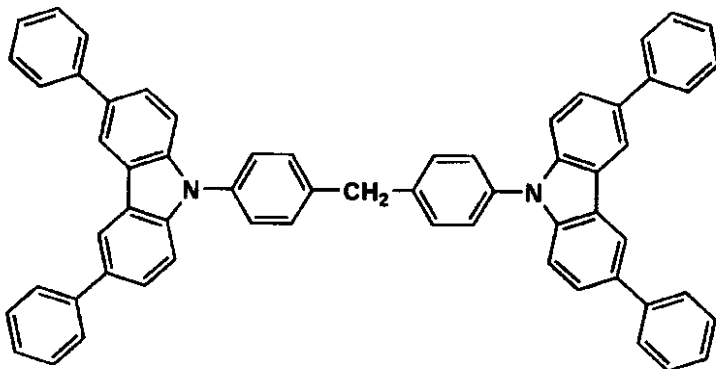
H9



40

【 0 1 3 6 】

【化 3 5】

H10**H11****H12****H13****H14**

【 0 1 3 7 】

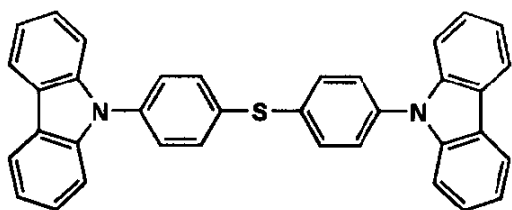
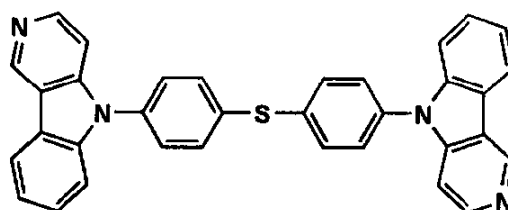
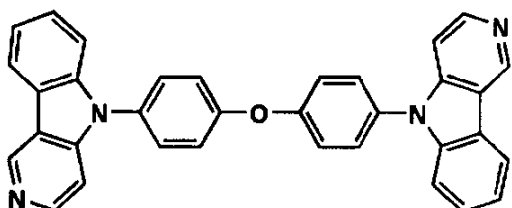
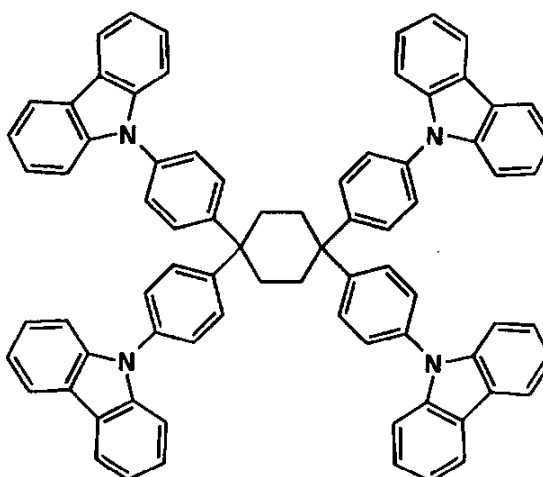
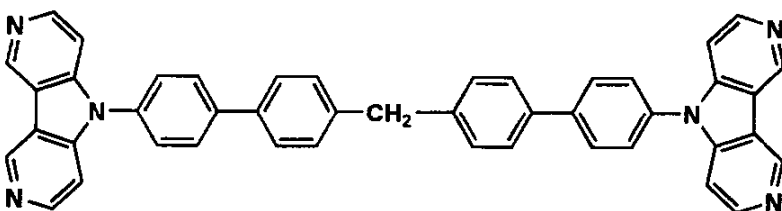
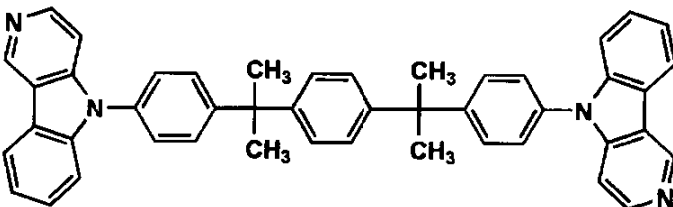
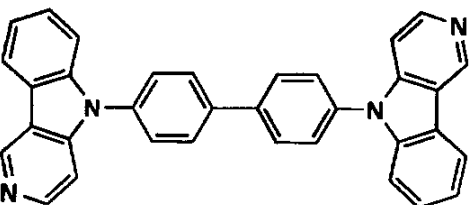
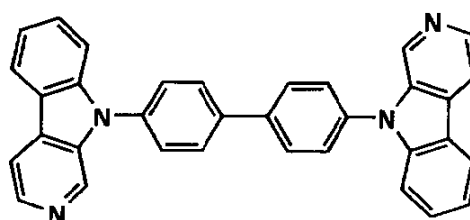
10

20

30

40

【化 3 6】

H15**H16****H17****H18****H19****H20****H21****H22**

【 0 1 3 8 】

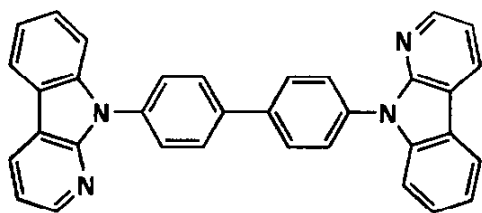
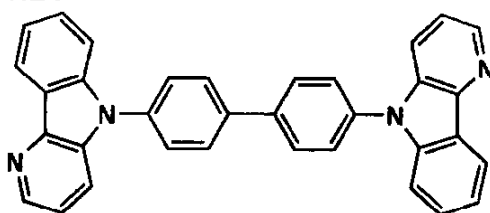
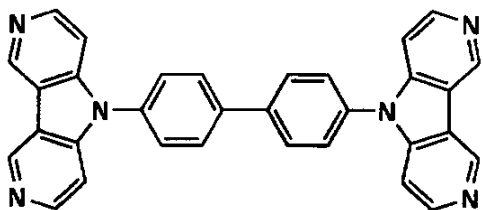
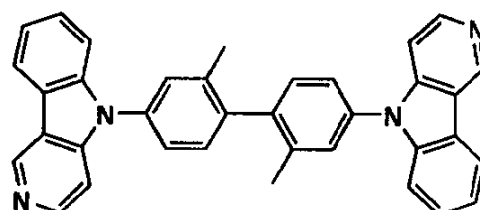
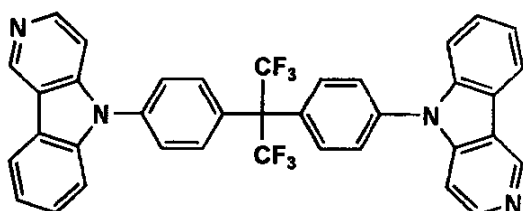
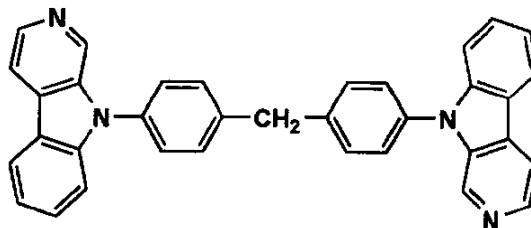
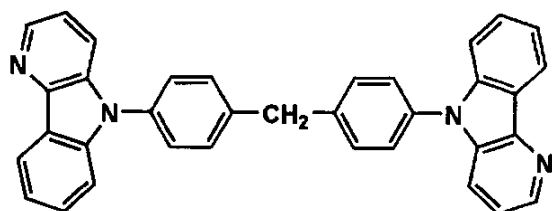
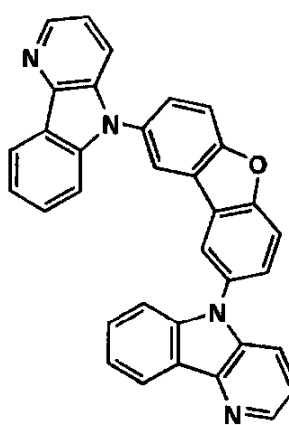
10

20

30

40

【化 3 7】

H23**H24****H25****H26****H27****H28****H29****H30**

【 0 1 3 9 】

10

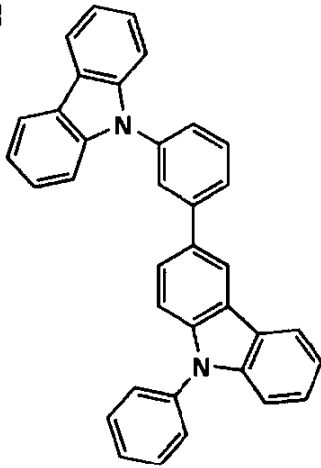
20

30

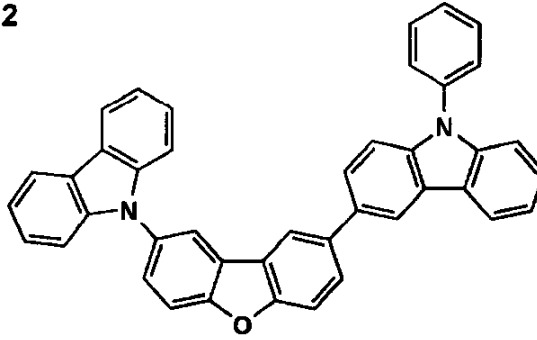
40

【化 3 8】

H31

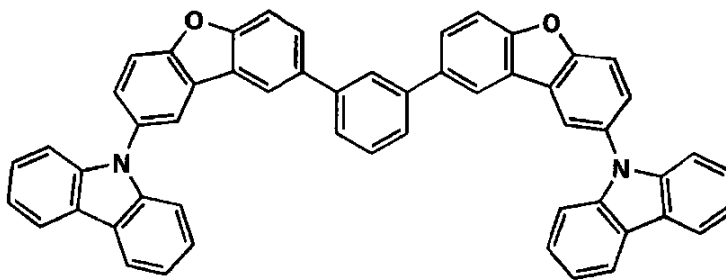


H32



10

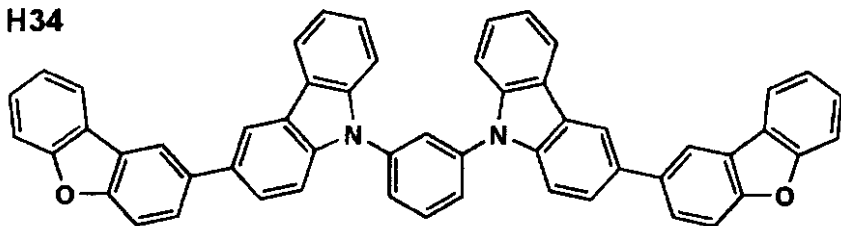
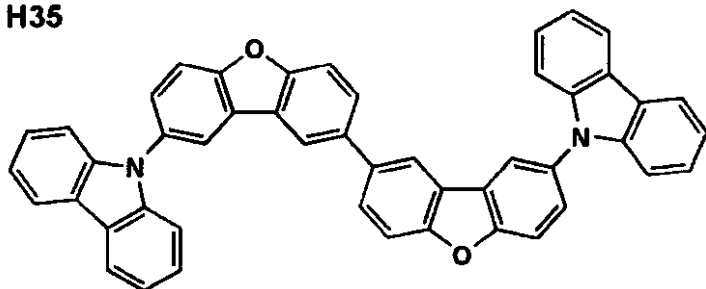
H33



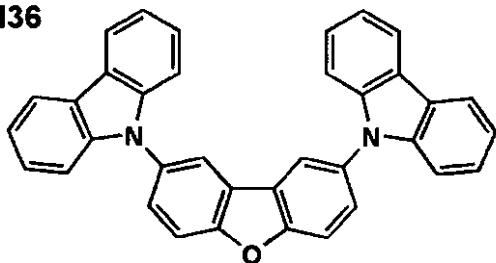
20

【 0 1 4 0】

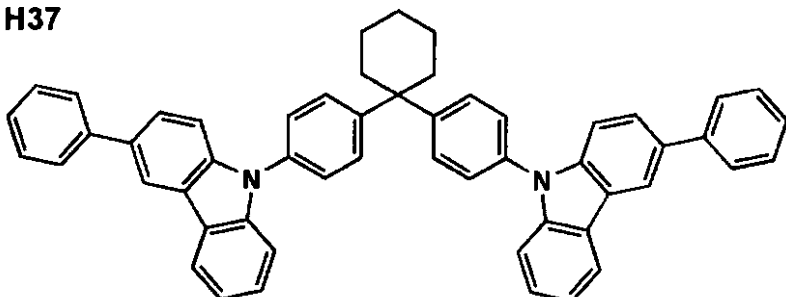
【化 3 9】

H34**H35**

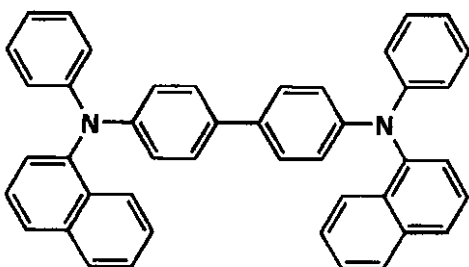
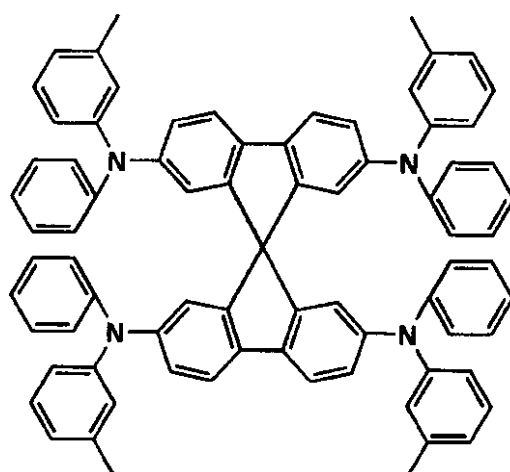
10

H36

20

H37

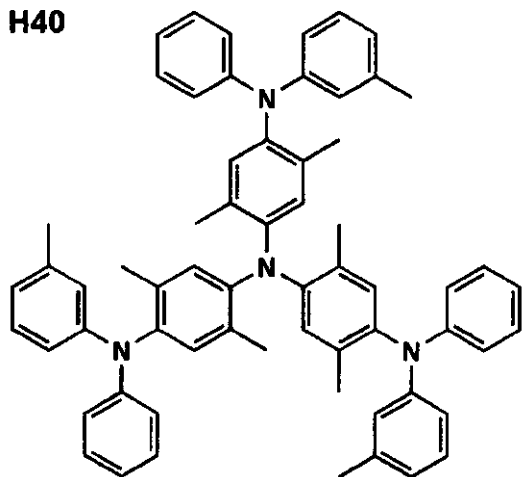
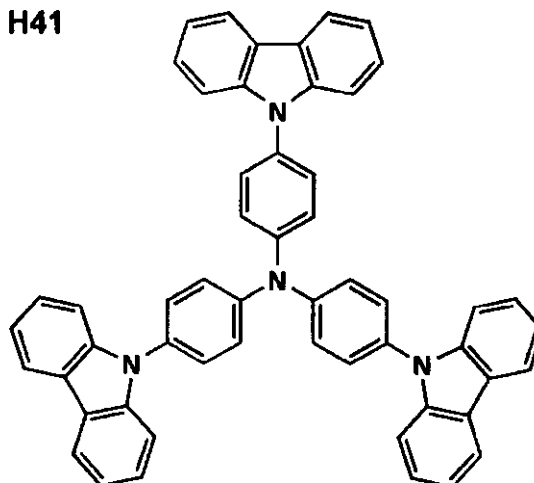
30

H38**H39**

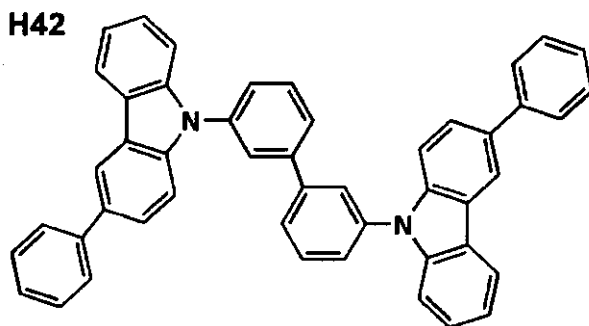
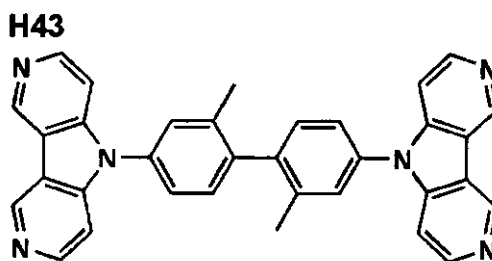
40

【 0 1 4 1 】

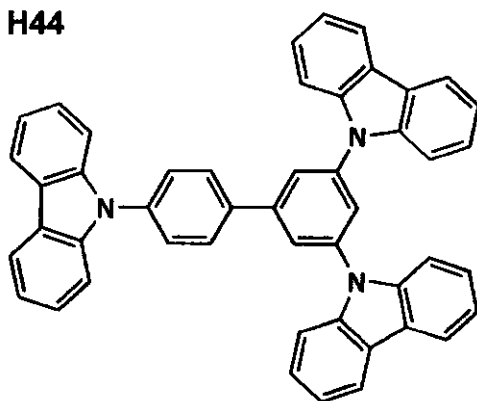
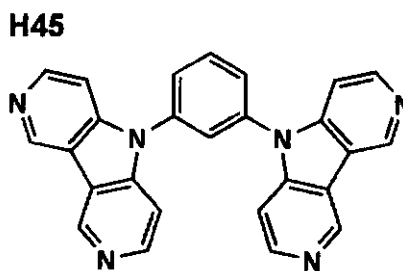
【化 4 0】

H40**H41**

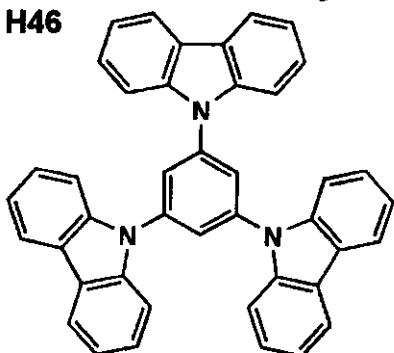
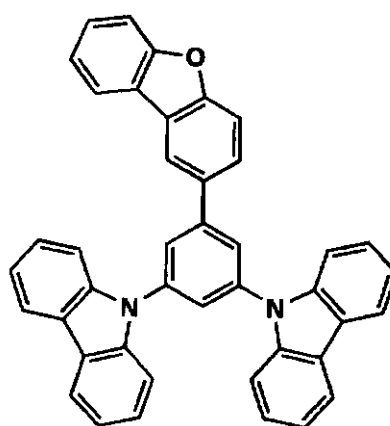
10

H42**H43**

20

H44**H45**

30

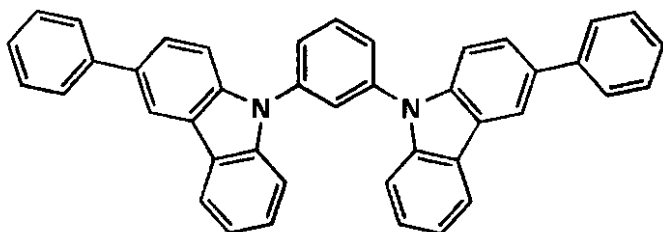
H46**H47**

40

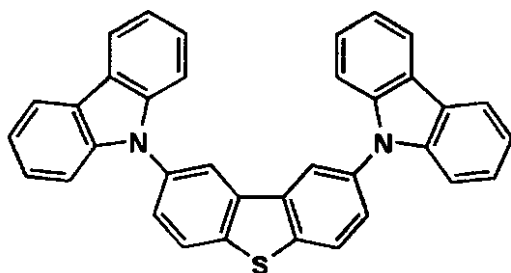
【 0 1 4 2】

【化 4 1】

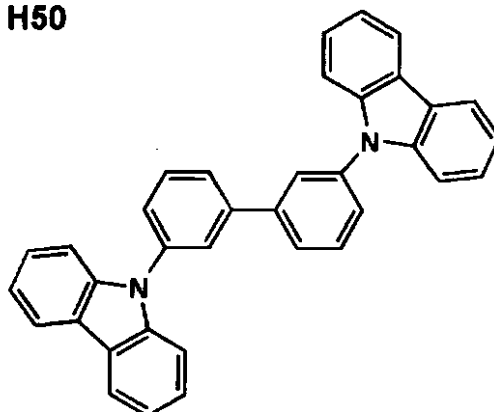
H48



H49

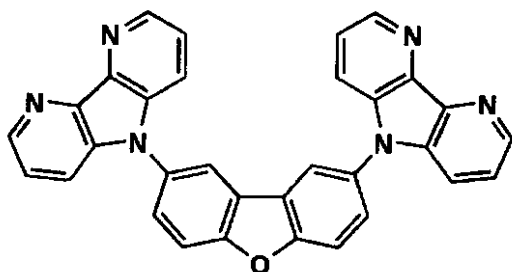


H50



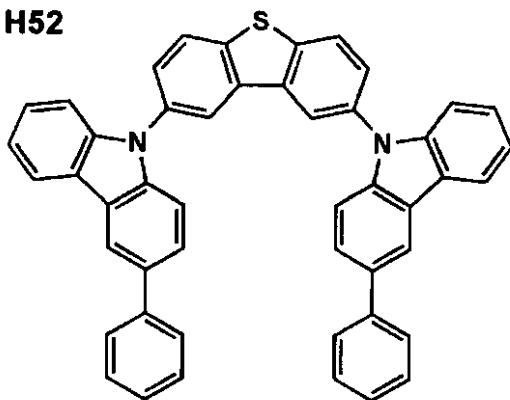
10

H51

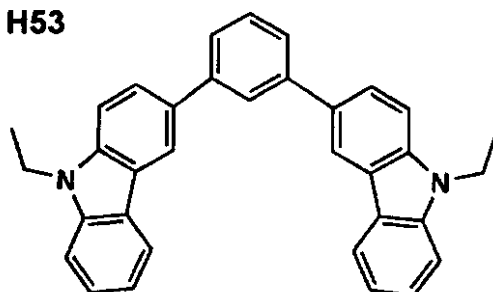


20

H52

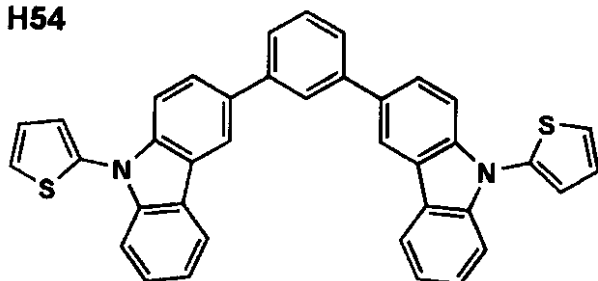


H53

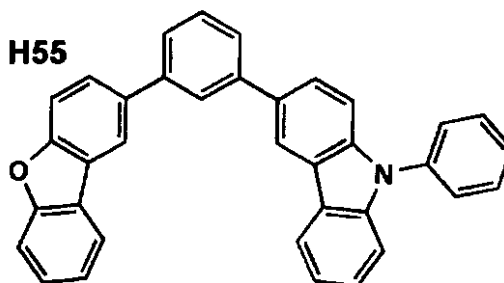


30

H54



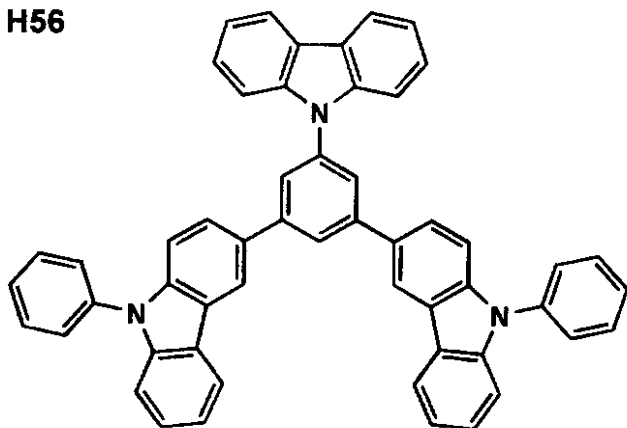
H55



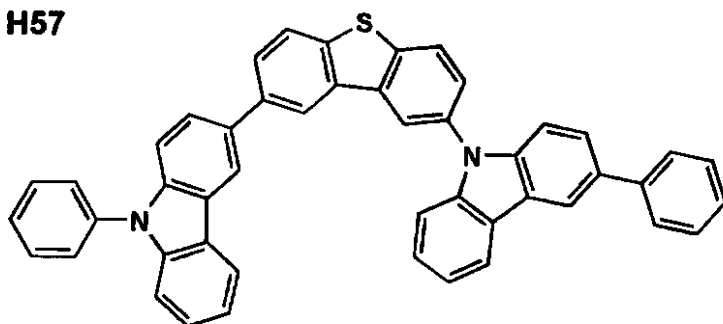
40

【 0 1 4 3 】

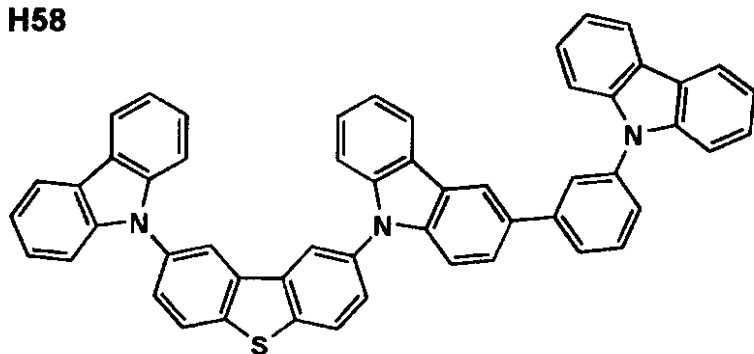
【化 4 2】

H56

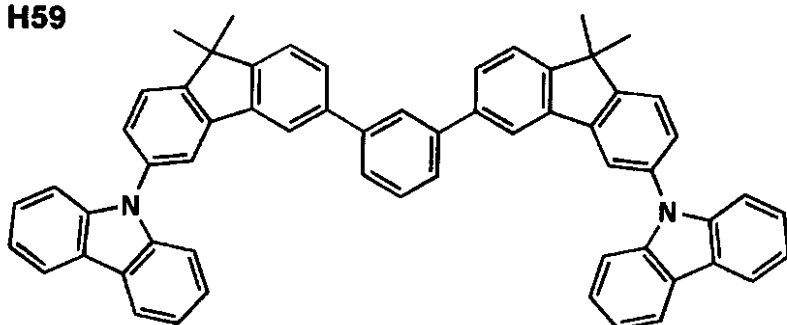
10

H57

20

H58

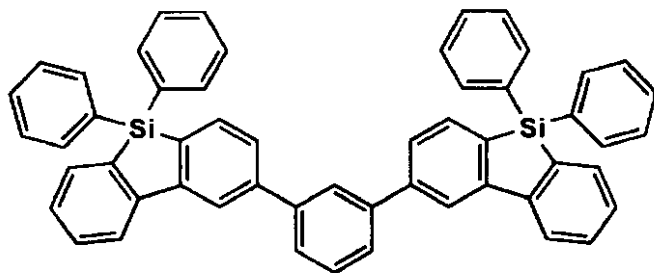
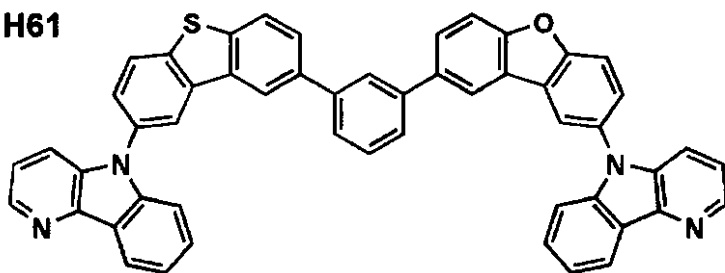
30

H59

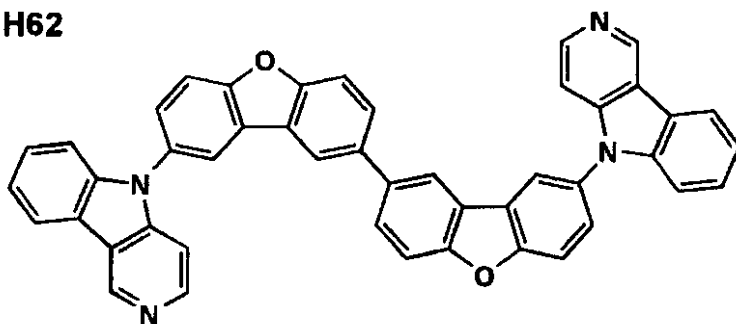
40

【 0 1 4 4 】

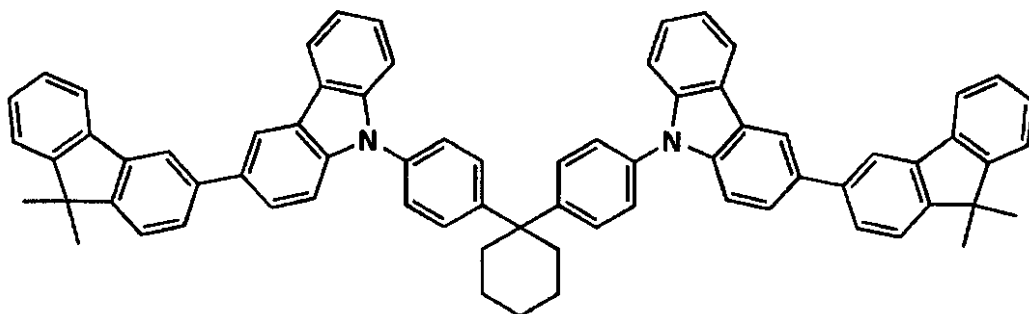
【化 4 3】

H60**H61**

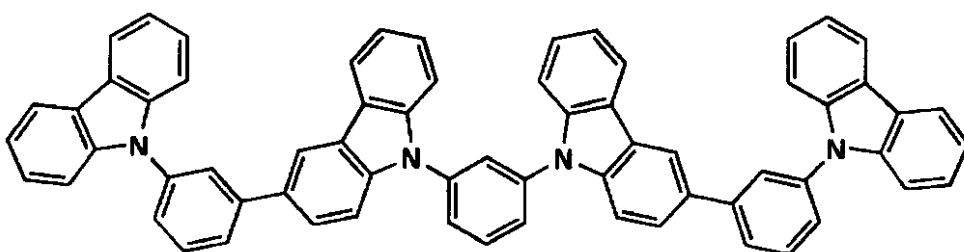
10

H62

20

H63

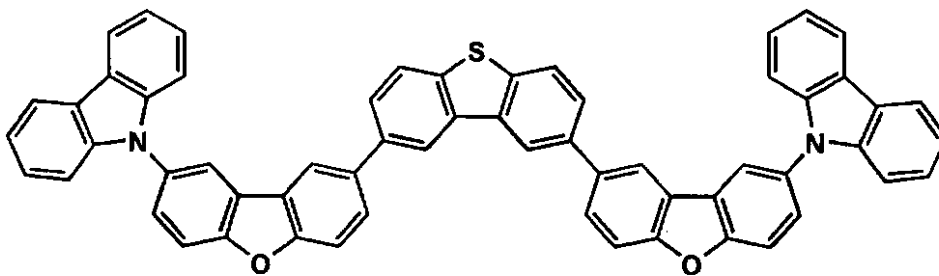
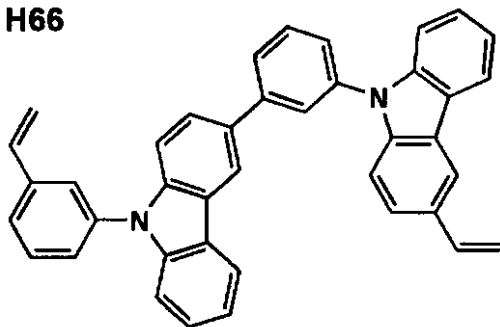
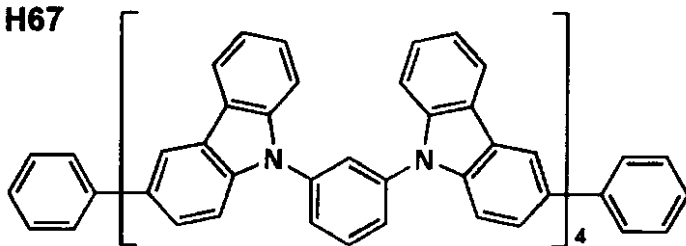
30

H64

40

【 0 1 4 5 】

【化 4 4】

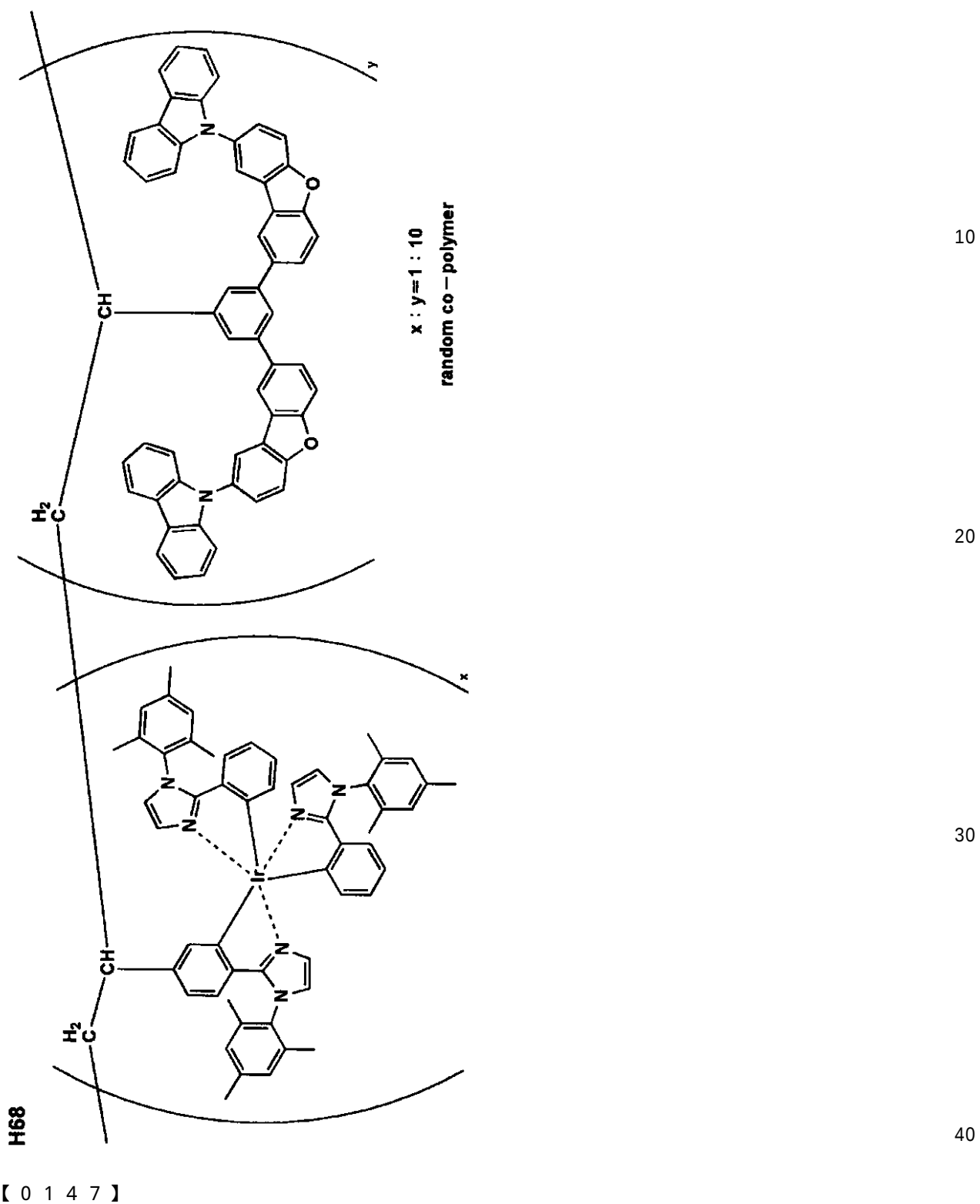
H65**H66****H67**

【 0 1 4 6 】

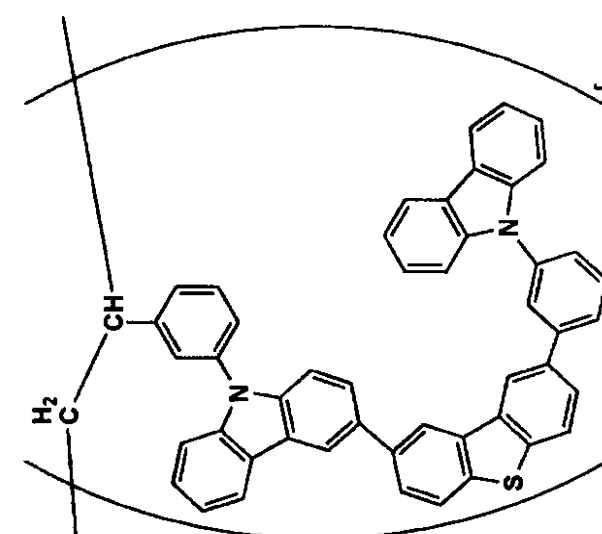
10

20

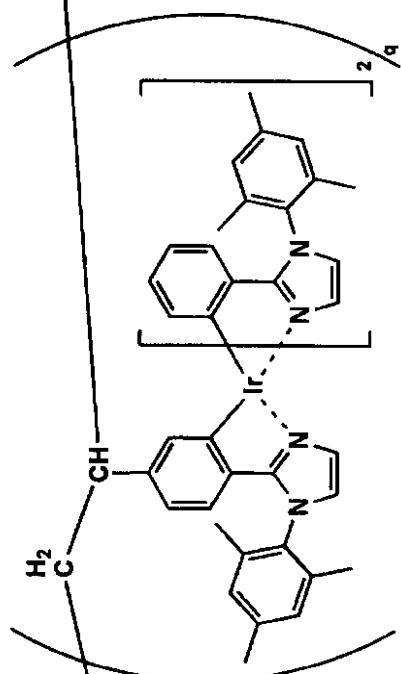
【化 4 5】



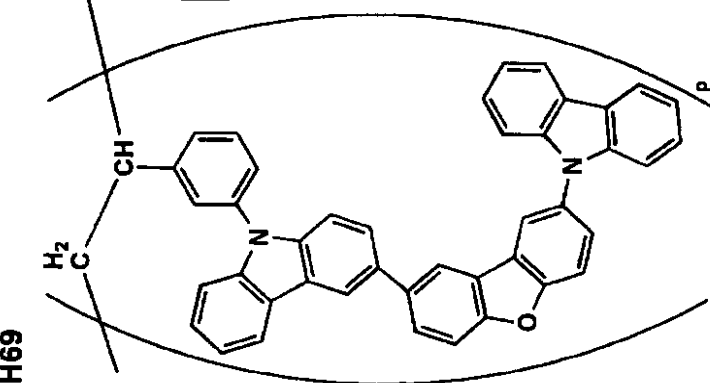
【化 4 6】



10



20

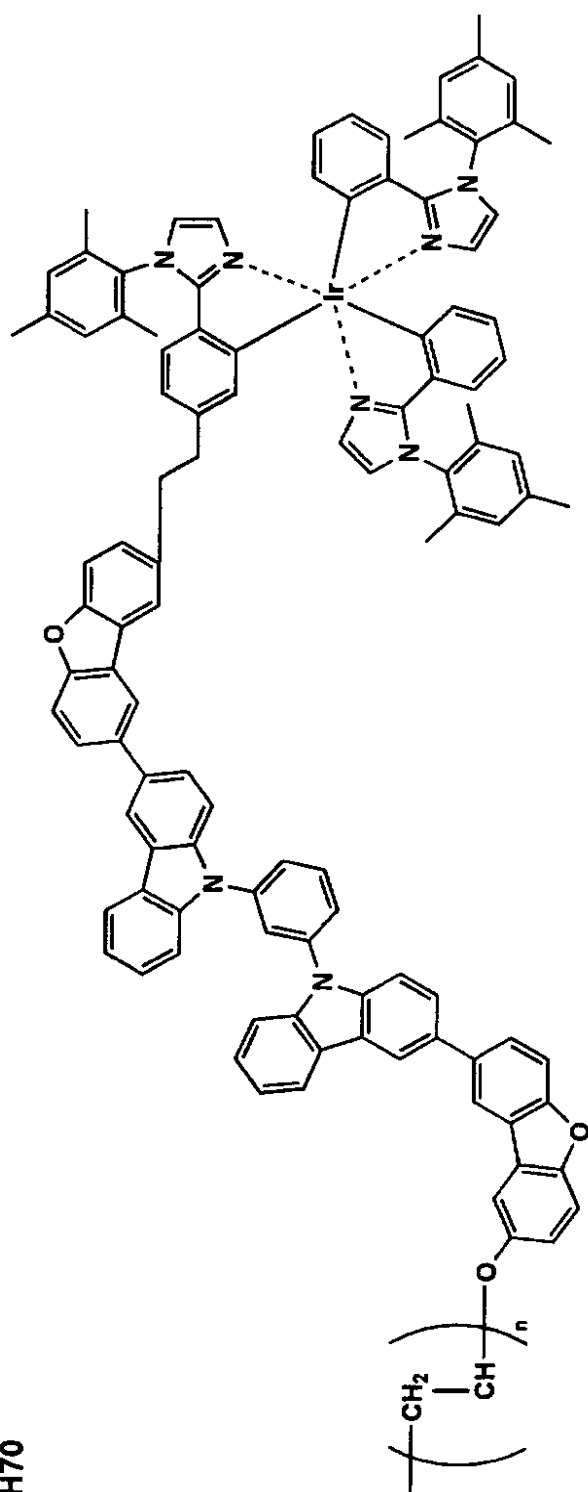


40

H69

【 0 1 4 8 】

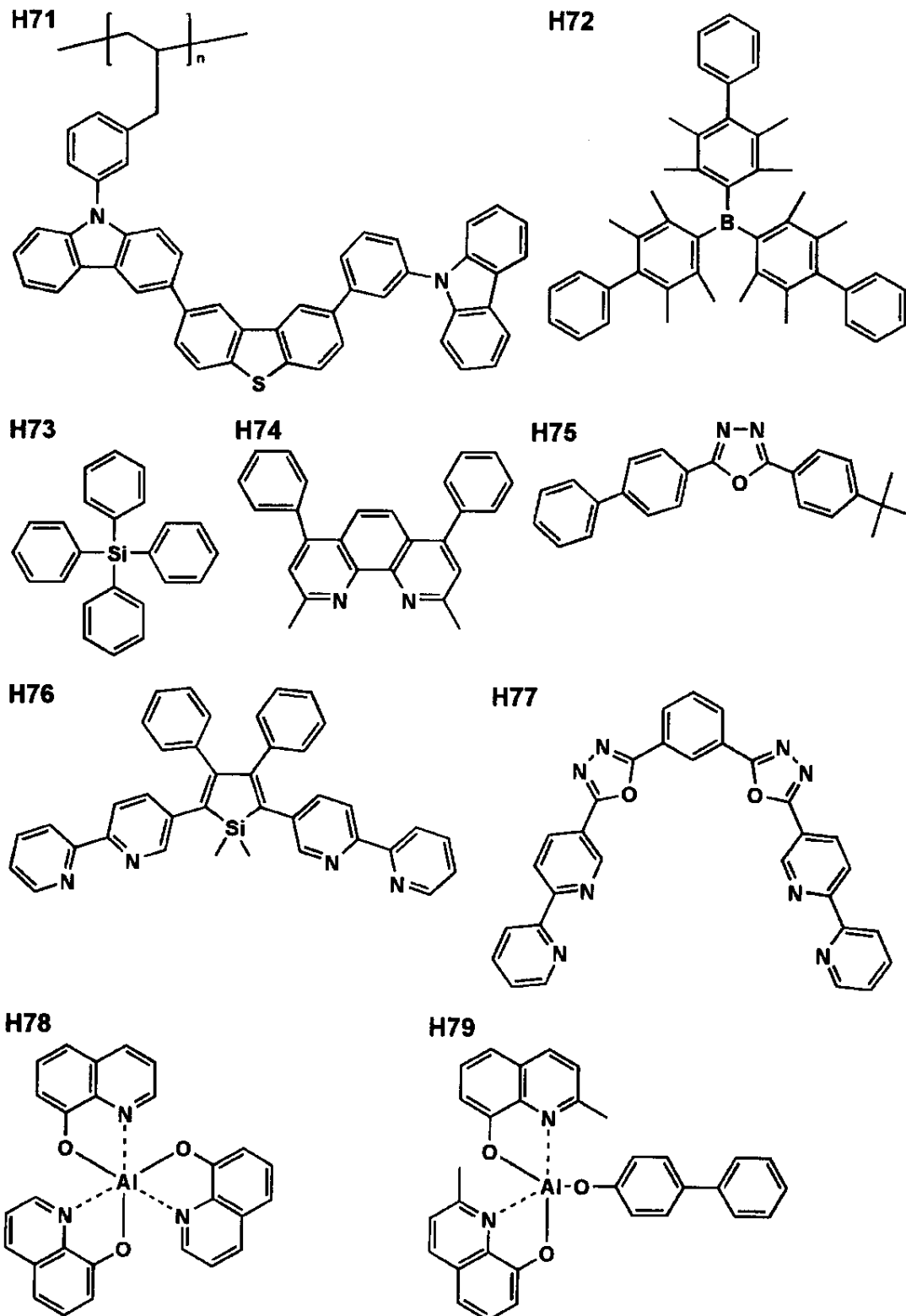
【化 4 7】



H70

【 0 1 4 9 】

【化 4 8】



10

20

30

40

【0150】

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物を用いることもできる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同

50

2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等が挙げられる。

【0151】

10

(発光材料)

本発明で用いることのできる発光材料としては、燐光発光性化合物(燐光性化合物、燐光発光材料ともいう)が挙げられる。

【0152】

燐光発光性化合物とは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には室温(25℃)にて燐光発光する化合物であり、燐光量子収率が25℃において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましい燐光量子収率は0.1以上である。

【0153】

上記燐光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中での燐光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明において燐光発光性化合物を用いる場合、任意の溶媒のいずれかにおいて上記燐光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。

20

【0154】

燐光発光性化合物の発光の原理としては2種挙げられる。一つは、キャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーを燐光発光性化合物に移動させることで燐光発光性化合物からの発光を得るというエネルギー移動型であり、もう一つは、燐光発光性化合物がキャリアトラップとなり、燐光発光性化合物上でキャリアの再結合が起こり燐光発光性化合物からの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、燐光発光性化合物の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件となる。

30

【0155】

燐光発光性化合物は、一般的な有機電界発光素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、好ましくは元素の周期表で8~10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物(白金錯体系化合物)、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

【0156】

本発明においては、少なくとも一つの発光層に2種以上の燐光発光性化合物を含有していてもよく、発光層における燐光発光性化合物の濃度比が発光層の厚さ方向で変化していてもよい。

40

【0157】

燐光発光性化合物は好ましくは発光層の総量に対し0.1体積%以上30体積%未満である。

【0158】

(一般式(3)で表される化合物)

発光層に含まれる化合物(燐光発光性化合物)は、下記一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。

【0159】

なお、一般式(3)で表される燐光発光性化合物(燐光発光性の金属錯体ともいう)は、有機電界発光素子ELの発光層に発光ドーパントとして含有されることが好ましい態様

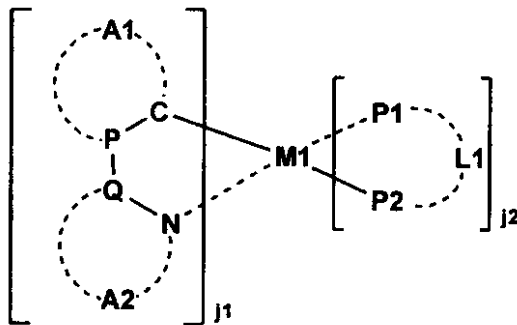
50

であるが、発光層以外の発光機能層に含有されていてもよい。

【 0 1 6 0 】

【 化 4 9 】

一般式(3)



10

【 0 1 6 1 】

上記一般式(3)中、P、Qは、各々炭素原子または窒素原子を表し、A1はP-Cと共に芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成する原子群を表す。A2はQ-Nと共に芳香族複素環を形成する原子群を表す。P1-L1-P2は2座の配位子を表し、P1、P2は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L1はP1、P2と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。j1は1~3の整数を表し、j2は0~2の整数を表すが、j1+j2は2または3である。M1は元素周期表における8族~10族の遷移金属元素を表す。

20

【 0 1 6 2 】

一般式(3)において、P、Qは、各々炭素原子または窒素原子を表す。

【 0 1 6 3 】

そして、一般式(3)において、A1が、P-Cと共に形成する芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ピフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。

30

【 0 1 6 4 】

これらの環はさらに、一般式(1)において、E51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有しても良い。

【 0 1 6 5 】

一般式(3)において、A1が、P-Cと共に形成する芳香族複素環としては、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環等が挙げられる。

40

【 0 1 6 6 】

ここで、アザカルバゾール環とは、前記カルバゾール環を構成するベンゼン環の炭素原子が1つ以上窒素原子で置き換わったものを示す。

【 0 1 6 7 】

これらの環はさらに、一般式(1)において、E51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有しても良い。

【 0 1 6 8 】

一般式(3)において、A2が、Q-Nと共に形成する芳香族複素環としては、オキサ

50

ゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

【 0 1 6 9 】

これらの環はさらに、一般式 (1) において、E 5 1 ~ E 6 6、E 7 1 ~ E 8 8 で各々表される - C (R 3) = の R 3 で表される置換基を有しても良い。

【 0 1 7 0 】

一般式 (3) において、P 1 - L 1 - P 2 は 2 座の配位子を表し、P 1、P 2 は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L 1 は P 1、P 2 と共に 2 座の配位子を形成する原子群を表す。

10

【 0 1 7 1 】

P 1 - L 1 - P 2 で表される 2 座の配位子としては、フェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボール、アセチルアセトン、ピコリン酸等が挙げられる。

【 0 1 7 2 】

一般式 (3) において、j 1 は 1 ~ 3 の整数を表し、j 2 は 0 ~ 2 の整数を表すが、j 1 + j 2 は 2 または 3 を表す、中でも、j 2 は 0 である場合が好ましい。

【 0 1 7 3 】

一般式 (3) において、M 1 は元素周期表における 8 族 ~ 1 0 族の遷移金属元素 (単に遷移金属ともいう) が用いられるが、中でも、イリジウム好ましい。

20

【 0 1 7 4 】

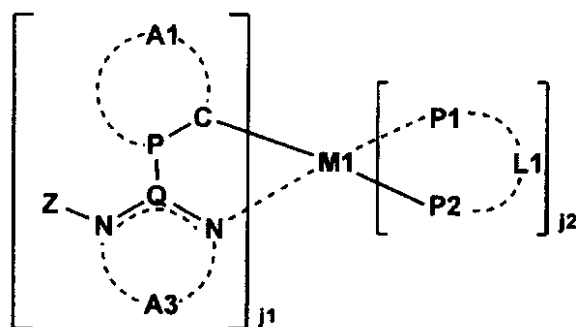
(一般式 (4) で表される化合物)

一般式 (3) で表される化合物の中でも、下記一般式 (4) で表される化合物であることがさらに好ましい。

【 0 1 7 5 】

【 化 5 0 】

一般式(4)



30

【 0 1 7 6 】

上記一般式 (4) 式中、Z は、炭化水素環基または複素環基を表す。P、Q は、各々炭素原子または窒素原子を表し、A 1 は P - C と共に芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成する原子群を表す。A 3 は - C (R 0 1) = C (R 0 2) -、- N = C (R 0 2) -、- C (R 0 1) = N - または - N = N - を表し、R 0 1、R 0 2 は、各々水素原子または置換基を表す。P 1 - L 1 - P 2 は 2 座の配位子を表し、P 1、P 2 は各々独立に炭素原子、窒素原子、または酸素原子を表す。L 1 は P 1、P 2 と共に 2 座の配位子を形成する原子群を表す。j 1 は 1 ~ 3 の整数を表し、j 2 は 0 ~ 2 の整数を表すが、j 1 + j 2 は 2 または 3 である。M 1 は元素周期表における 8 族 ~ 1 0 族の遷移金属元素を表す。

40

【 0 1 7 7 】

一般式 (4) において、Z で表される炭化水素環基としては、非芳香族炭化水素環基、芳香族炭化水素環基が挙げられ、非芳香族炭化水素環基としては、シクロプロピル基、シ

50

クロベンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの基は、無置換あっても良いし、一般式(1)のR3として例示した置換基を有していてもよい。

【0178】

また、芳香族炭化水素環基(芳香族炭化水素基、アリール基等ともいう)としては、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等が挙げられる。

【0179】

これらの基は、無置換でもよく、一般式(1)において、E51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有しても良い。

10

【0180】

一般式(4)において、Zで表される複素環基としては、非芳香族複素環基、芳香族複素環基等が挙げられ、非芳香族複素環基としては、例えば、エポキシ環、アジリジン環、チラン環、オキセタン環、アゼチジン環、チエタン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、ピロリジン環、ピラゾリジン環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、テトラヒドロチオフェン環、スルホラン環、チアゾリジン環、ε-カプロラク톤環、ε-カプロラクタム環、ピペリジン環、ヘキサヒドロピリダジン環、ヘキサヒドロピリミジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、1,3-ジオキサン環、1,4-ジオキサン環、トリオキサン環、テトラヒドロチオピラン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-1,1-ジオキシド環、ピラノース環、ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタン環等から導出される基を挙げられる。

20

【0181】

これらの基は、無置換でもよく、一般式(1)において、E51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有しても良い。

【0182】

芳香族複素環基としては、例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等が挙げられる。

30

【0183】

これらの基は、無置換でもよく、一般式(1)において、E51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有しても良い。

【0184】

好ましくは、Zで表される基は芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基である。

【0185】

一般式(4)において、A1が、P-Cと共に形成する芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。

40

【0186】

これらの環はさらに、一般式(1)において、E51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有しても良い。

【0187】

50

一般式(4)において、A1がP-Cと共に形成する芳香族複素環としては、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、カルバゾール環、カルボリン環、アザカルバゾール環等が挙げられる。

【0188】

ここで、アザカルバゾール環とは、前記カルバゾール環を構成するベンゼン環の炭素原子が1つ以上窒素原子で置き換わったものを示す。

【0189】

これらの環はさらに、一般式(1)において、E51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有しても良い。

【0190】

一般式(4)のA3で表される、-C(R01)=C(R02)-、-N=C(R02)-、-C(R01)=N-において、R01、R02で各々表される置換基は、一般式(1)において、E51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基と同義である。

【0191】

一般式(4)において、P1-L1-P2で表される2座の配位子としては、フェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザポール、アセチルアセトン、ピコリン酸等が挙げられる。

【0192】

また、j1は1~3の整数を表し、j2は0~2の整数を表すが、j1+j2は2または3を表す、中でも、j2は0である場合が好ましい。

【0193】

一般式(4)において、M1で表される元素周期表における8族~10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)は、一般式(3)において、M1で表される元素周期表における8族~10族の遷移金属元素と同義である。

【0194】

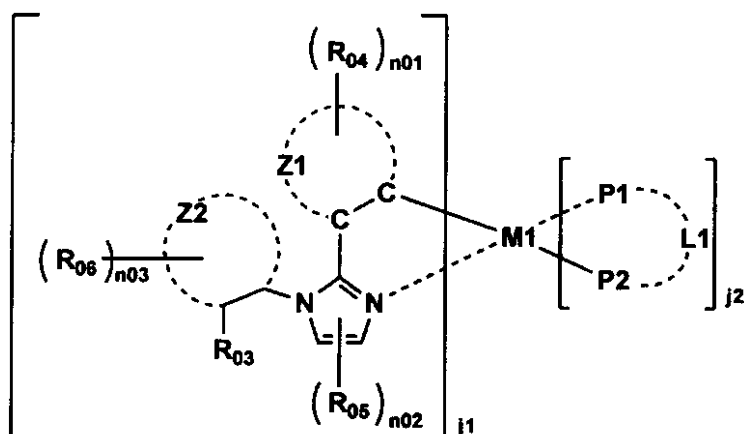
(一般式(5)で表される化合物)

上記一般式(4)で表される化合物の好ましい態様の一つとして、下記一般式(5)で表される化合物が挙げられる。

【0195】

【化51】

一般式(5)



【0196】

上記一般式(5)式中、R03は置換基を表し、R04は水素原子または置換基を表し

10

20

30

40

50

、複数の R_{04} は互いに結合して環を形成してもよい。 n_{01} は 1 ~ 4 の整数を表す。 R_{05} は水素原子または置換基を表し、複数の R_{05} は互いに結合して環を形成してもよい。 n_{02} は 1 ~ 2 の整数を表す。 R_{06} は水素原子または置換基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。 n_{03} は 1 ~ 4 の整数を表す。 Z_1 は C - C と共に 6 員の芳香族炭化水素環もしくは、5 員または 6 員の芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 Z_2 は炭化水素環基または複素環基を形成するのに必要な原子群を表す。 $P_1 - L_1 - P_2$ は 2 座の配位子を表し、 P_1 、 P_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。 L_1 は P_1 、 P_2 と共に 2 座の配位子を形成する原子群を表す。 j_1 は 1 ~ 3 の整数を表し、 j_2 は 0 ~ 2 の整数を表すが、 $j_1 + j_2$ は 2 または 3 である。 M_1 は元素周期表における 8 族 ~ 10 族の遷移金属元素を表す。 R_{03} と R_{06} 、 R_{04} と R_{06} 及び R_{05} と R_{06} は互いに結合して環を形成していてもよい。

10

【0197】

一般式 (5) において、 R_{03} 、 R_{04} 、 R_{05} 、 R_{06} で各々表される置換基は、一般式 (1) において、 $E_{51} \sim E_{66}$ 、 $E_{71} \sim E_{88}$ で各々表される - C (R3) = の R3 で表される置換基と同義である。

【0198】

一般式 (5) において、 Z_1 が C - C と共に形成する 6 員の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環等が挙げられる。

【0199】

これらの環はさらに、一般式 (1) において、 $E_{51} \sim E_{66}$ 、 $E_{71} \sim E_{88}$ で各々表される - C (R3) = の R3 で表される置換基を有してもよい。

20

【0200】

一般式 (5) において、 Z_1 が C - C と共に形成する 5 員または 6 員の芳香族複素環としては、例えば、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアゾール環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

【0201】

これらの環はさらに、一般式 (1) において、 $E_{51} \sim E_{66}$ 、 $E_{71} \sim E_{88}$ で各々表される - C (R3) = の R3 で表される置換基を有してもよい。

30

【0202】

一般式 (5) において、 Z_2 で表される炭化水素環基としては、非芳香族炭化水素環基、芳香族炭化水素環基が挙げられ、非芳香族炭化水素環基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの基は、無置換あっても良いし、一般式 (1) の R3 として例示した置換基を有していてもよい。

【0203】

また、芳香族炭化水素環基 (芳香族炭化水素基、アリール基等ともいう) としては、例えば、フェニル基、p - クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基等が挙げられる。これらの基は、無置換でもよく、一般式 (1) において、 $E_{51} \sim E_{66}$ 、 $E_{71} \sim E_{88}$ で各々表される - C (R3) = の R3 で表される置換基を有してもよい。

40

【0204】

一般式 (5) において、 Z_2 で表される複素環基としては、非芳香族複素環基、芳香族複素環基等が挙げられ、非芳香族複素環基としては、例えば、エボキシ環、アジリジン環、チイラン環、オキセタン環、アゼチジン環、チエタン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、ピロリジン環、ピラゾリジン環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、テトラヒドロチオフェン環、スルホラン環、チアゾリジン環、 ϵ - カプロラクトン環、 ϵ - カプロラクタム環、ピペリジン環、ヘキサヒドロピリダジン環、ヘキサヒドロピリミジン

50

環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、1,3-ジオキサン環、1,4-ジオキサン環、トリオキサン環、テトラヒドロチオピラン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-1,1-ジオキシド環、ピラノース環、ジアザビスクロ[2,2,2]-オクタン環等から導出される基を挙げることができる。これらの基は無置換でもよく、また、一般式(1)において、E51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有してもよい。

【0205】

芳香族複素環基としては、例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等が挙げられる。

【0206】

これらの環は無置換でもよく、さらに、一般式(1)において、E51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有してもよい。

【0207】

一般式(5)において、Z1及びZ2で形成される基としては、ベンゼン環が好ましい。

【0208】

一般式(5)において、P1-L1-P2で表される2座の配位子は、一般式(3)において、P1-L1-P2で表される2座の配位子と同義である。

【0209】

一般式(5)において、M1で表される元素周期表における8族~10族の遷移金属元素は、一般式(3)において、M1で表される元素周期表における8族~10族の遷移金属元素と同義である。

【0210】

また、燐光発光性化合物は、有機電界発光素子ELの発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

【0211】

本発明に係る燐光発光性化合物は、好ましくは元素の周期表で8~10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物(白金錯体系化合物)、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

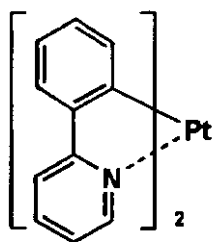
【0212】

本発明に係る燐光発光性化合物の具体例(Pt-1~Pt-3、A-1、Ir-1~Ir-50)を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。なお、これらの化合物において、m及びnは繰り返し数を表す。

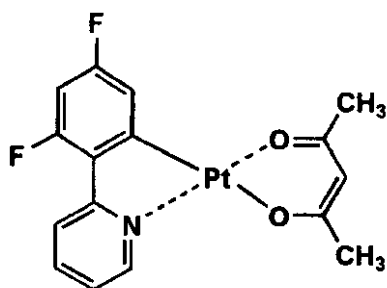
【0213】

【化 5 2】

Pt-1

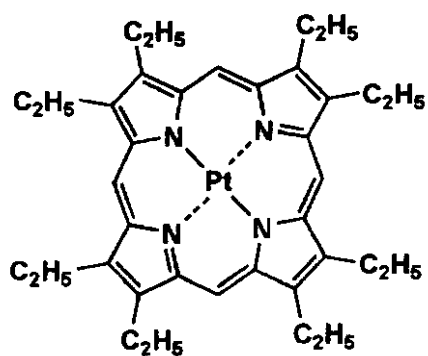


Pt-2



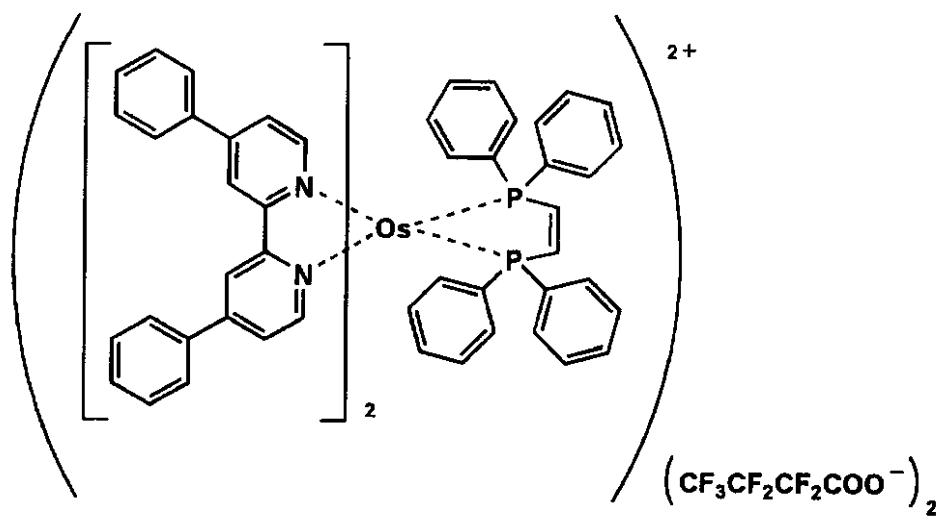
10

Pt-3



20

A-1



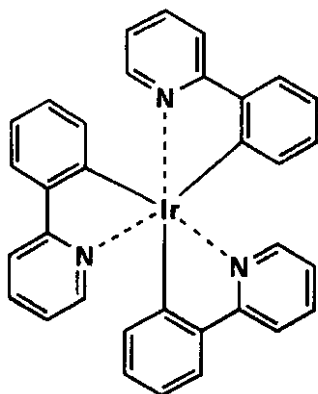
30

【 0 2 1 4】

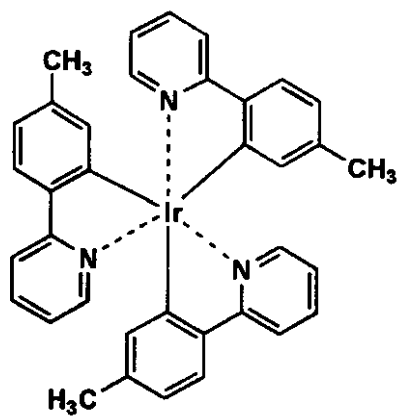
40

【化 5 3】

Ir-1

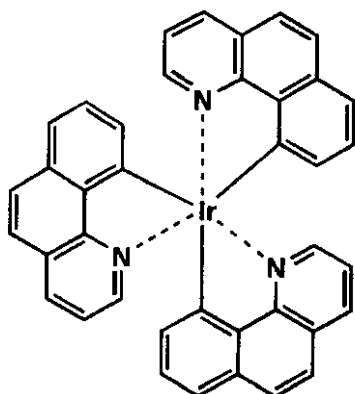


Ir-2

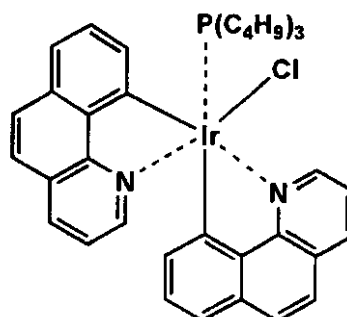


10

Ir-3

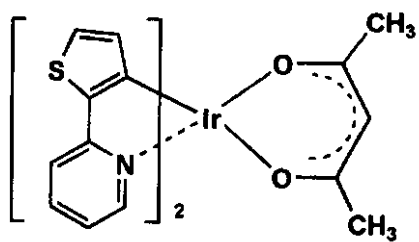


Ir-4

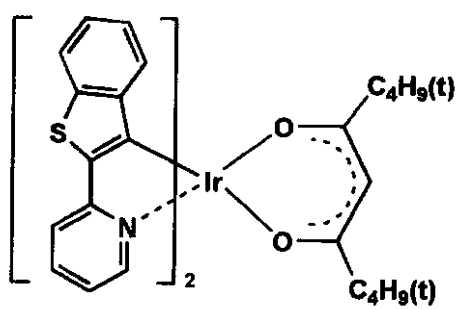


20

Ir-5



Ir-6



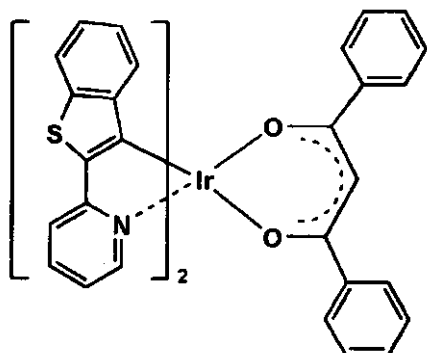
30

【 0 2 1 5 】

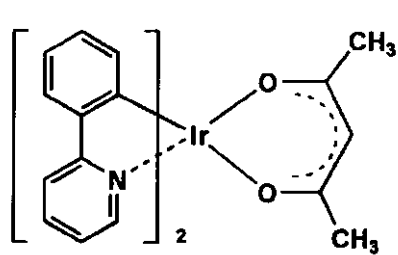
40

【化 5 4】

Ir-7

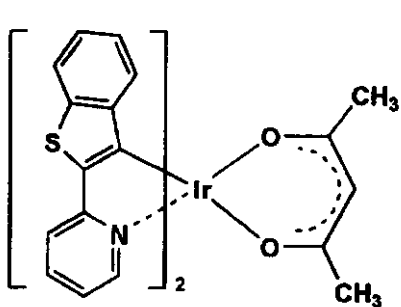


Ir-8

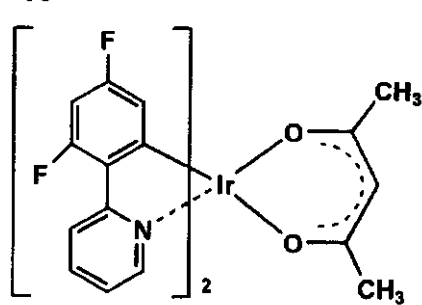


10

Ir-9

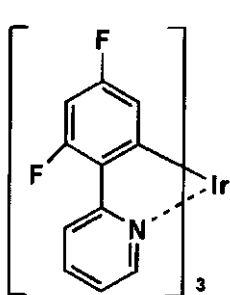


Ir-10

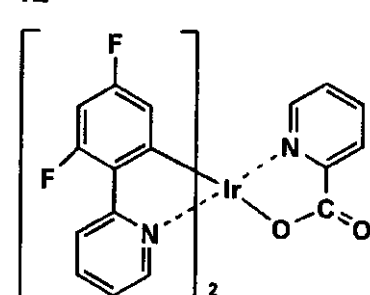


20

Ir-11

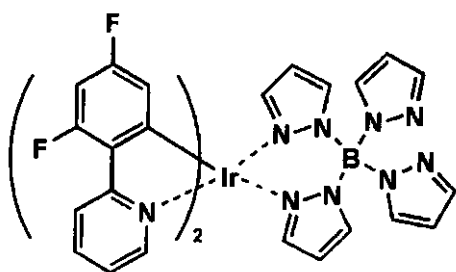


Ir-12

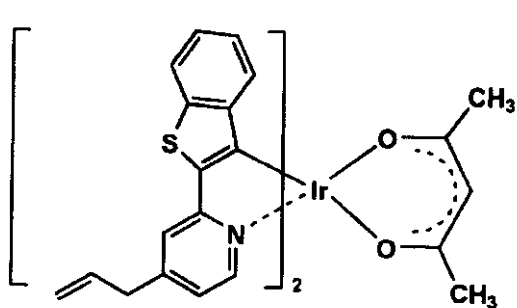


30

Ir-13



Ir-14

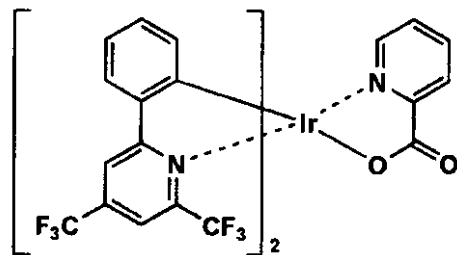


40

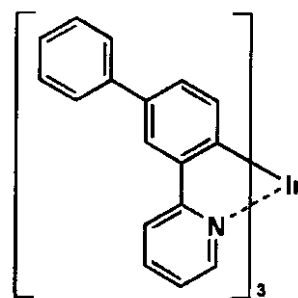
【 0 2 1 6 】

【化 5 5】

Ir-15

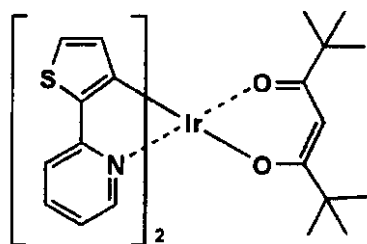


Ir-16

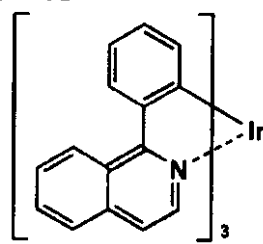


10

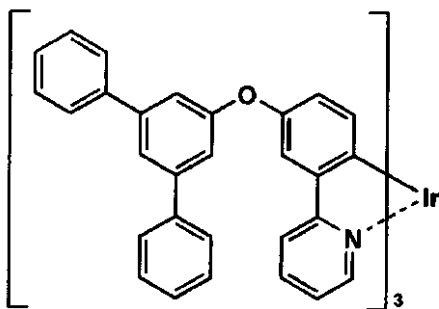
Ir-17



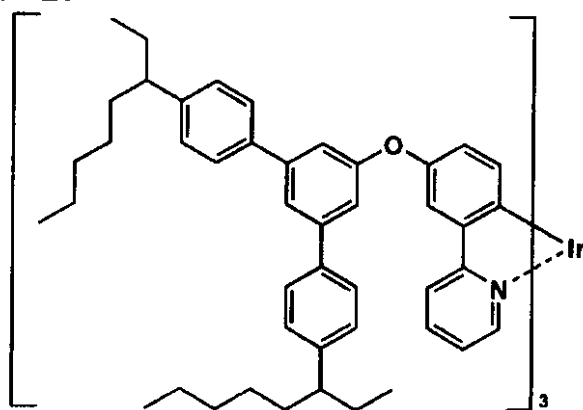
Ir-18



Ir-19



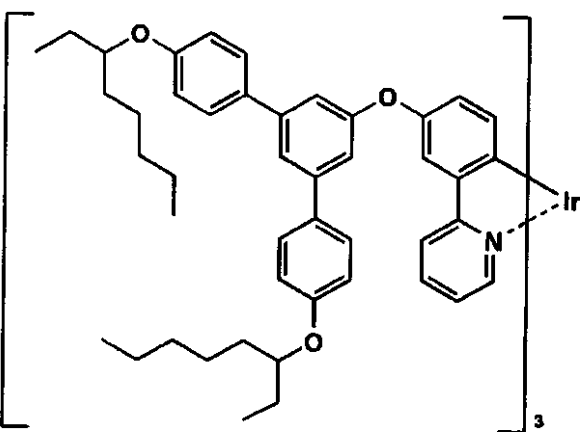
Ir-20



20

30

Ir-21

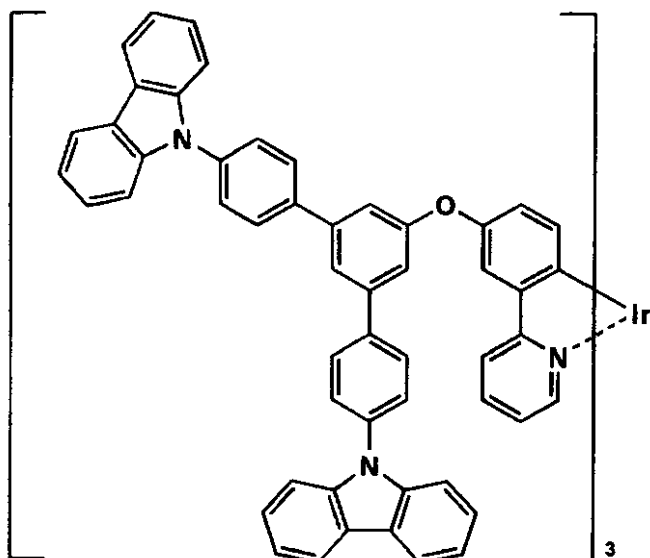


40

【 0 2 1 7 】

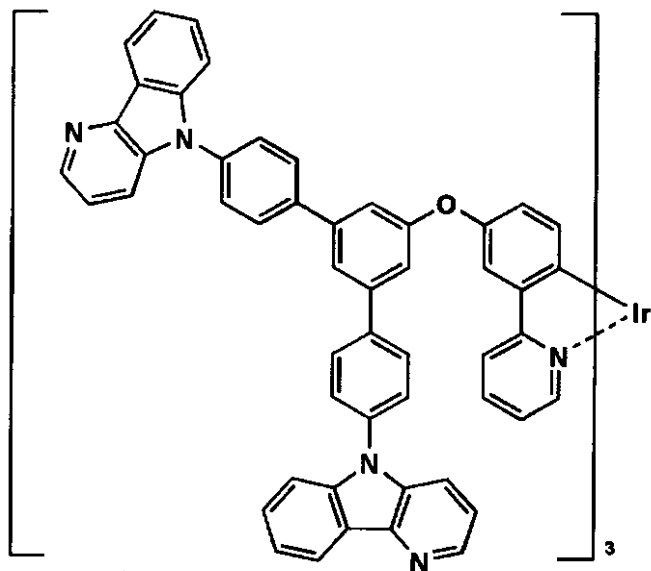
【化 5 6】

Ir-22



10

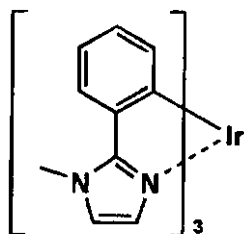
Ir-23



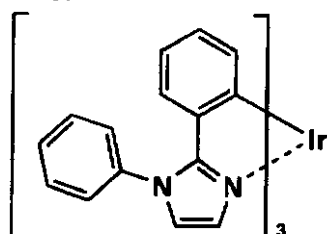
20

30

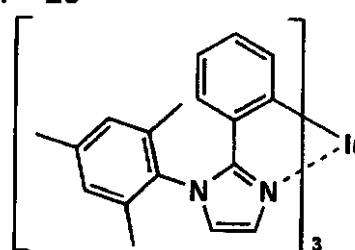
Ir-24



Ir-25



Ir-26

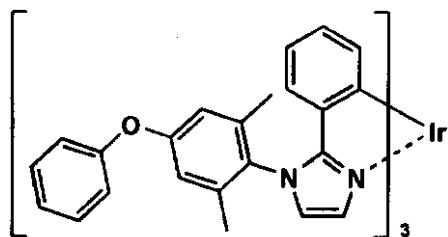


40

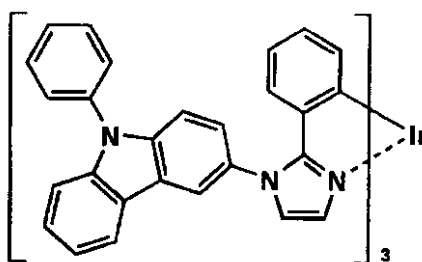
【 0 2 1 8 】

【化 5 7】

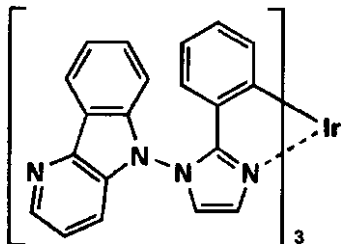
Ir-27



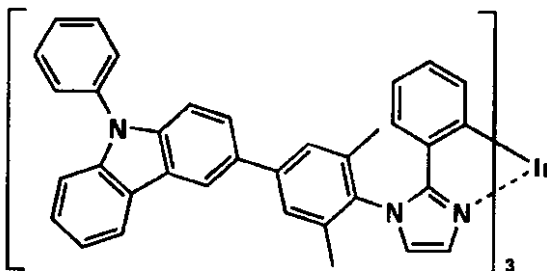
Ir-28



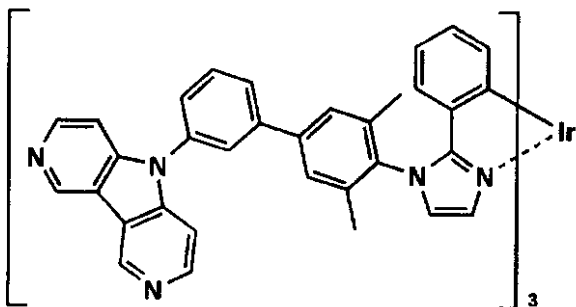
Ir-29



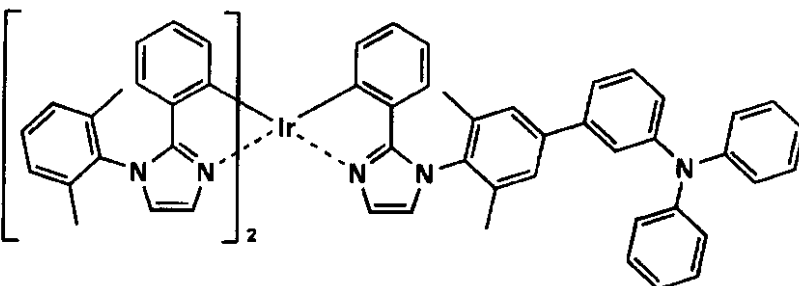
Ir-30



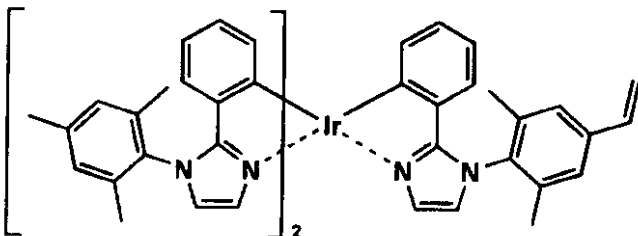
Ir-31



Ir-32



Ir-33



【 0 2 1 9 】

10

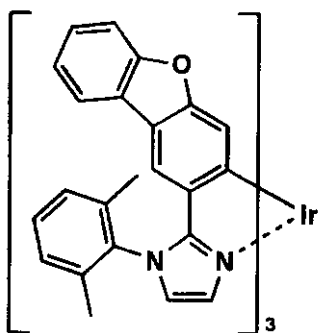
20

30

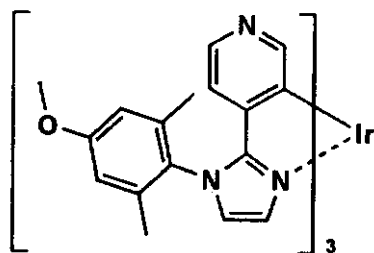
40

【化 5 8】

Ir-34

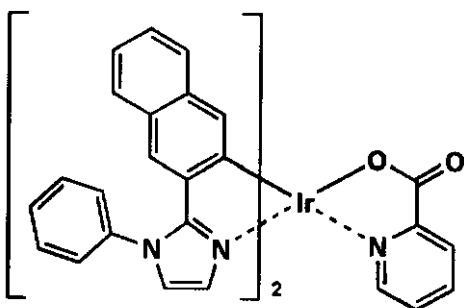


Ir-35

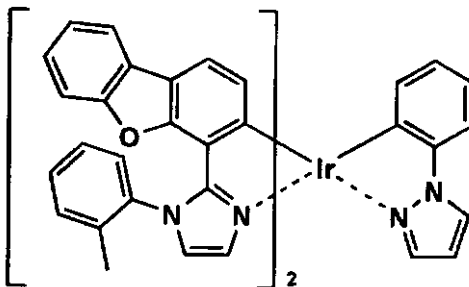


10

Ir-36

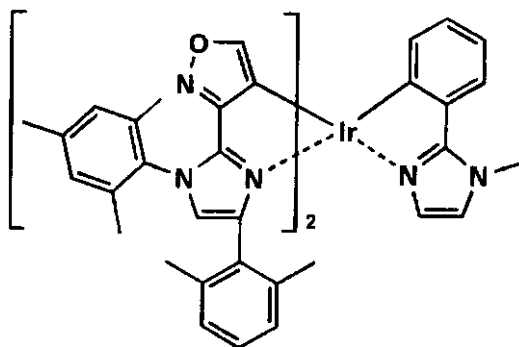


Ir-37

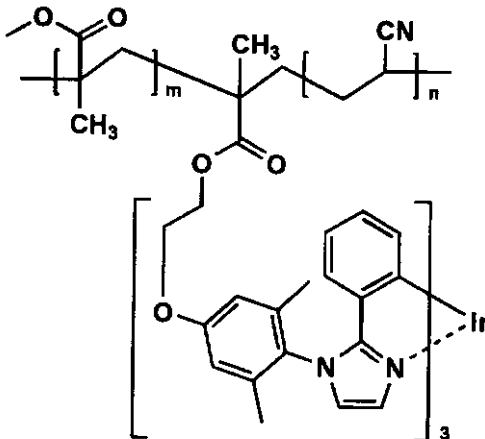


20

Ir-38



Ir-39

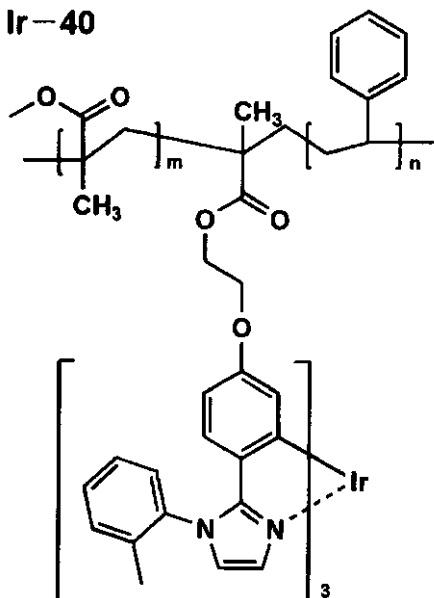


30

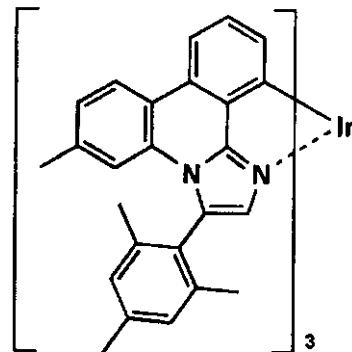
【 0 2 2 0 】

【化 5 9】

Ir-40

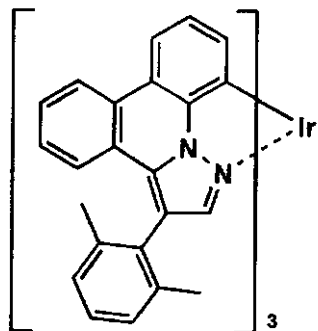


Ir-41

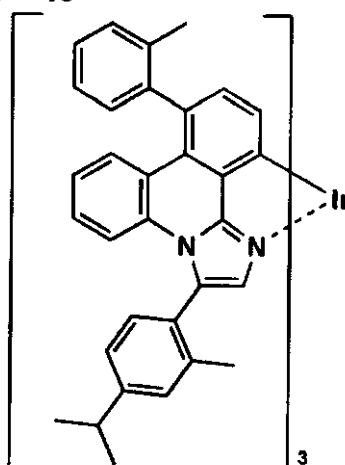


10

Ir-42



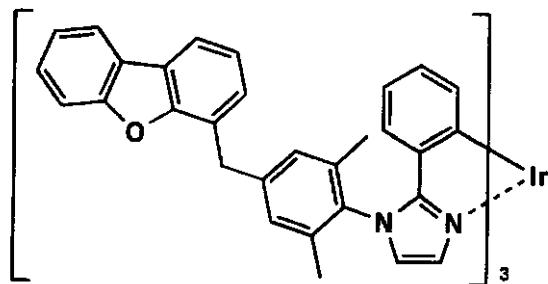
Ir-43



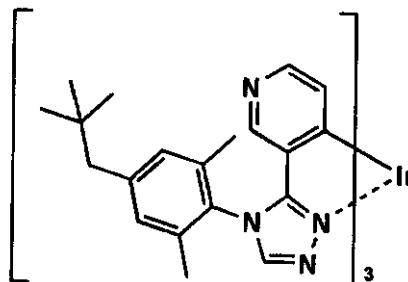
20

30

Ir-44



Ir-45

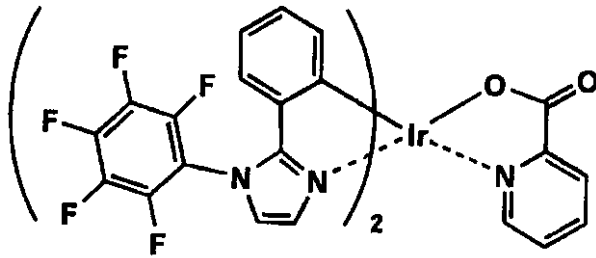


40

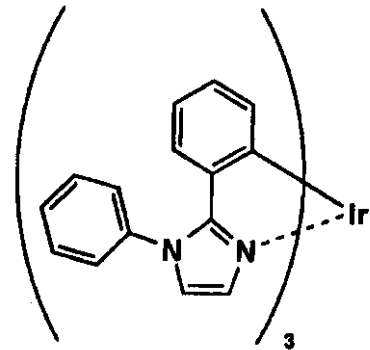
【 0 2 2 1】

【化 6 0】

Ir-46

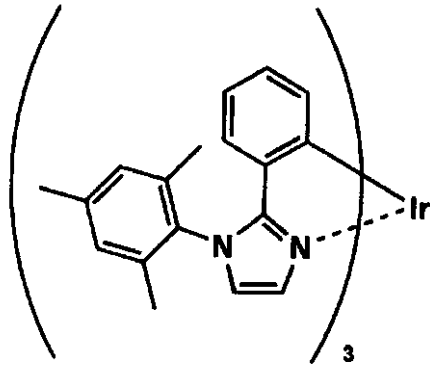


Ir-47

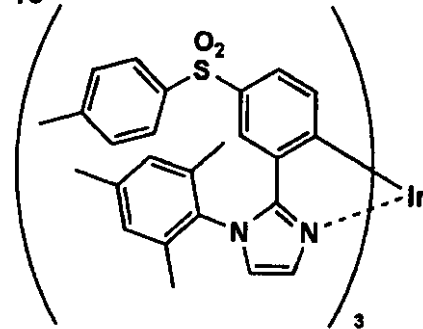


10

Ir-48

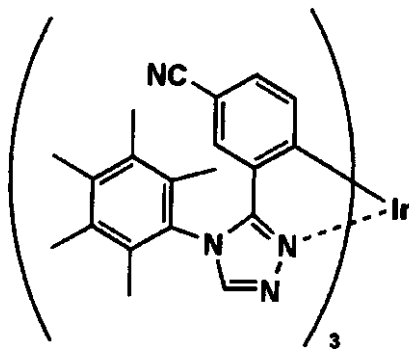


Ir-49



20

Ir-50



30

【0222】

上記の燐光発光性化合物（燐光発光性金属錯体等ともいう）は、例えば、Organic Letter誌、vol 13、No. 16、2579～2581頁（2001）、Inorganic Chemistry、第30巻、第8号、1685～1687頁（1991年）、J. Am. Chem. Soc.、123巻、4304頁（2001年）、Inorganic Chemistry、第40巻、第7号、1704～1711頁（2001年）、Inorganic Chemistry、第41巻、第12号、3055～3066頁（2002年）、New Journal of Chemistry.、第26巻、1171頁（2002年）、European Journal of Organic Chemistry、第4巻、695～709頁（2004年）、さらにこれらの文献中に記載の参考文献等の方法を適用することにより合成できる。

40

50

【 0 2 2 3 】

(蛍光発光材料)

蛍光発光材料としては、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、または希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

【 0 2 2 4 】

[注入層：正孔注入層、電子注入層]

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と発光層の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・ディー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層と電子注入層とがある。

10

【 0 2 2 5 】

注入層は、必要に応じて設けることができる。正孔注入層であれば、アノードと発光層または正孔輸送層の間、電子注入層であればカソードと発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

【 0 2 2 6 】

正孔注入層は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン層、酸化バナジウムに代表される酸化物層、アモルファスカーボン層、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層等が挙げられる。

20

【 0 2 2 7 】

電子注入層は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属層、フッ化カリウムに代表されるアルカリ金属ハライド層、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層、酸化モリブデンに代表される酸化物層等が挙げられる。本発明の電子注入層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は1nm～10μmの範囲が好ましい。

【 0 2 2 8 】

[正孔輸送層]

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

30

【 0 2 2 9 】

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

40

【 0 2 3 0 】

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。

【 0 2 3 1 】

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（T

50

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

10

【0232】

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

20

【0233】

また、特開平 11 - 251067 号公報、J. Huang et al., Applied Physics Letters, 80 (2002), p. 139 に記載されているような所謂、p 型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。

【0234】

正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB 法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μm 程度、好ましくは 5 ~ 200 nm である。この正孔輸送層は、上記材料の 1 種または 2 種以上からなる一層構造であってもよい。

30

【0235】

また、正孔輸送層の材料に不純物をドーピングして p 性を高くすることもできる。その例としては、特開平 4 - 297076 号公報、特開 2000 - 196140 号公報、同 2001 - 102175 号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004) 等に記載されたものが挙げられる。

【0236】

このように、正孔輸送層の p 性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

40

【0237】

[電子輸送層]

電子輸送層は、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層 (図示せず) も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層構造または複数層の積層構造として設けることができる。

【0238】

単層構造の電子輸送層、および積層構造の電子輸送層において発光層に隣接する層部分を構成する電子輸送材料 (正孔阻止材料を兼ねる) としては、カソード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良い。このような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。例えば、ニトロ置換フルオレン誘

50

導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン、アントロン誘導体及び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、電子輸送層の材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、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。

【0239】

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(A1q3)、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、電子輸送層の材料として用いることができる。

【0240】

その他、メタルフリーも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、電子輸送層の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も例示されるジスチリルピラジン誘導体も電子輸送層の材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送層の材料として用いることができる。

【0241】

電子輸送層は、上記材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

【0242】

また、電子輸送層に不純物をドーピングし、n性を高くすることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。さらに電子輸送層には、カリウムやカリウム化合物などを含有させることが好ましい。カリウム化合物としては、例えば、フッ化カリウム等を用いることができる。このように電子輸送層のn性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができる。

【0243】

また電子輸送層の材料(電子輸送性化合物)として、好ましくは、下記一般式(6)で表される化合物を用いることができる。

【0244】

(Ar1)_{n1}-Y1...一般式(6)

【0245】

一般式(6)の式中、n1は1以上の整数を表し、Y1はn1が1の場合は置換基を表し、n1が2以上の場合は単なる結合手またはn1価の連結基を表す。Ar1は後記する一般式(A)で表される基を表し、n1が2以上の場合、複数のAr1は同一でも異なってもよい。ただし、前記一般式(6)で表される化合物は分子内に3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環を少なくとも2つ有する。

【0246】

一般式(6)において、Y1で表される置換基の例としては、上述した窒素含有層1aを構成する化合物として示した一般式(1)におけるE51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)-のR3で表される置換基と同義である。

【0247】

一般式(6)において、Y1で表されるn1個の連結基としては、具体的には、2個の連結基、3個の連結基、4個の連結基等が挙げられる。

【0248】

一般式(6)において、Y1で表される2個の連結基としては、アルキレン基(例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、シクロヘキシレン基(例えば、1,6-シクロヘキサンジイル基等)、シクロペンチレン基(例えば、1,5-シクロペンタンジイル基など)等)、アルケニレン基(例えば、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基、1-メチルビニレン基、1-メチルプロペニレン基、2-メチルプロペニレン基、1-メチルペンテニレン基、3-メチルペンテニレン基、1-エチルビニレン基、1-エチルプロペニレン基、1-エチルブテニレン基、3-エチルブテニレン基等)、アルキニレン基(例えば、エチニレン基、1-プロピニレン基、1-ブチニレン基、1-ペンチニレン基、1-ヘキシニレン基、2-ブチニレン基、2-ペンチニレン基、1-メチルエチニレン基、3-メチル-1-プロピニレン基、3-メチル-1-ブチニレン基等)、アリーレン基(例えば、o-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ナフタセンジイル基、ピレンジイル基、ナフチルナフタレンジイル基、ピフェニルジイル基(例えば、[1,1'-ピフェニル]-4,4'-ジイル基、3,3'-ピフェニルジイル基、3,6-ピフェニルジイル基等)、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、セキシフェニルジイル基、セプチフェニルジイル基、オクチフェニルジイル基、ノビフェニルジイル基、デシフェニルジイル基等)、ヘテロアリーレン基(例えば、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(モノアザカルボリン環ともいい、カルボリン環を構成する炭素原子のひとつが窒素原子で置き換わった構成の環構成を示す)、トリアゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、キノキサリン環、チオフェン環、オキサジアゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、インドール環からなる群から導出される2個の基等)、酸素や硫黄などのカルコゲン原子、3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基等(ここで、3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環としては、好ましくはN、O及びSから選択されたヘテロ原子を、縮合環を構成する元素として含有する芳香族複素縮合環であることが好ましく、具体的には、アクリジン環、ベンゾキノリン環、カルバゾール環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、カルボリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キニンドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、アントラジン環、ペリミジン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭素原子の任意の一つが窒素原子で置き換わったものを表す)、フェナントロリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフェン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフェン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフェン環、アントラジチオフェン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、チオファントレン環(ナフトチオフェン環)等)が挙げられる。

【0249】

一般式(6)において、Y1で表される3個の連結基としては、例えば、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブタントリイル基、ペンタントリイル基、ヘキサントリイル基、ヘプタントリイル基、オクタントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基、ウンデカントリイル基、ドデカントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロペンタントリイル基、ペンゼントリイル基、ナフタレントリイル基、ピリジントリイル基、カルバゾールトリイル基等が挙げられる。

【0250】

一般式(6)において、Y1で表される4個の連結基としては、上記の3個の基にさら

10

20

30

40

50

にひとつ結合基がついたものであり、例えば、プロパンジイリデン基、1,3-プロパンジイル-2-イリデン基、ブタンジイリデン基、ペンタンジイリデン基、ヘキサンジイリデン基、ヘプタンジイリデン基、オクタンジイリデン基、ノナンジイリデン基、デカンジイリデン基、ウンデカンジイリデン基、ドデカンジイリデン基、シクロヘキサジイリデン基、シクロペンタンジイリデン基、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基、ピリジンテトライル基、カルバゾールテトライル基等が挙げられる。

【0251】

なお、上記の2価の連結基、3価の連結基、4価の連結基は、各々さらに、一般式(1)におけるE51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有していてもよい。

10

【0252】

一般式(6)で表される化合物の好ましい態様としては、Y1が3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基を表すことが好ましく、当該3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環としては、ジベンゾフラン環またはジベンゾチオフエン環が好ましい。また、n1が2以上であることが好ましい。

【0253】

さらに、一般式(6)で表される化合物は、分子内に上記の3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環を少なくとも2つ有する。

【0254】

また、Y1がn1価の連結基を表す場合、一般式(6)で表される化合物の三重項励起エネルギーを高く保つために、Y1は非共役であることが好ましく、さらに、Tg(ガラス転移点、ガラス転移温度ともいう)を向上させる点から、芳香環(芳香族炭化水素環+芳香族複素環)で構成されていることが好ましい。

20

【0255】

ここで、非共役とは、連結基が単結合(一重結合ともいう)と二重結合の繰り返しによって表記できないか、または連結基を構成する芳香環同士の共役が立体的に切断されている場合を意味する。

【0256】

(一般式(A)で表される基)

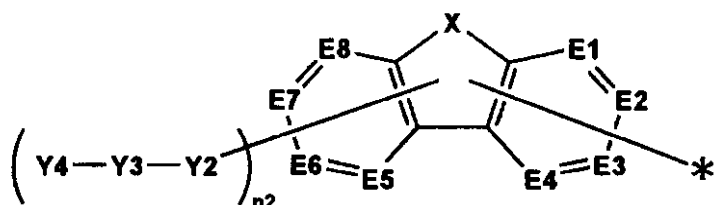
一般式(6)中におけるAr1は、下記一般式(A)で表される基を表す。

30

【0257】

【化61】

一般式(A)



40

【0258】

式中、Xは、-N(R)-、-O-、-S-または-Si(R)(R')-を表し、E1~E8は、-C(R1)=または-N=を表し、R、R'及びR1は水素原子、置換基またはY1との連結部位を表す。*はY1との連結部位を表す。Y2は単なる結合手または2価の連結基を表す。Y3及びY4は、各々5員または6員の芳香族環から導出される基を表し、少なくとも一方は環構成原子として窒素原子を含む芳香族複素環から導出される基を表す。n2は1~4の整数を表す。

【0259】

ここで、一般式(A)のXで表される-N(R)-または-Si(R)(R')-において、さらに、E1~E8で表される-C(R1)=において、R、R'及びR1で各々

50

表される置換基は、一般式(1)におけるE51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基と同義である。

【0260】

また、一般式(A)において、Y2で表される2価の連結基としては、一般式(6)において、Y1で表される2価の連結基と同義である。

【0261】

さらに、一般式(A)において、Y3及びY4で各々表される5員または6員の芳香族環から導出される基の形成に用いられる5員または6員の芳香族環としては、ベンゼン環、オキサゾール環、チオフエン環、フラン環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ジアジン環、トリアジン環、イミダゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

10

【0262】

さらに、Y3及びY4で各々表される5員または6員の芳香族環から導出される基の少なくとも一方は、環構成原子として窒素原子を含む芳香族複素環から導出される基を表すが、当該環構成原子として窒素原子を含む芳香族複素環としては、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ジアジン環、トリアジン環、イミダゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

【0263】

(Y3で表される基の好ましい態様)

20

一般式(A)において、Y3で表される基としては、上記6員の芳香族環から導出される基であることが好ましく、さらに好ましくは、ベンゼン環から導出される基である。

【0264】

(Y4で表される基の好ましい態様)

一般式(A)において、Y4で表される基としては、上記6員の芳香族環から導出される基であることが好ましく、さらに好ましくは、窒素原子を環構成原子として含む芳香族複素環から導出される基であり、特に好ましくは、Y4がピリジン環から導出される基であることである。

【0265】

(一般式(A)で表される基の好ましい態様)

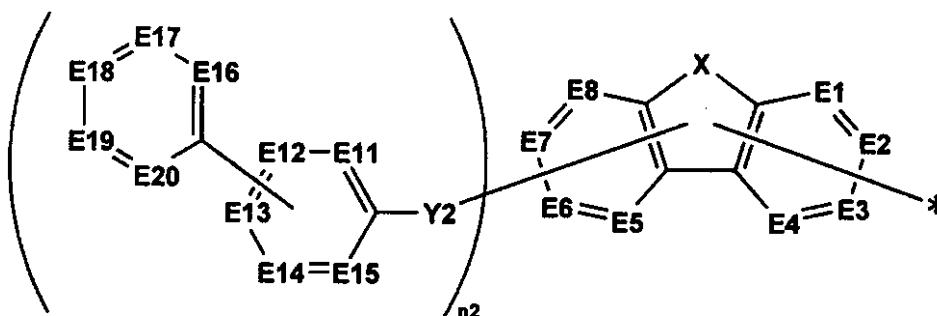
30

一般式(A)で表される基の好ましい態様としては、下記一般式(A-1)、(A-2)、(A-3)、または(A-4)のいずれかで表される基が挙げられる。

【0266】

【化62】

一般式(A-1)



40

【0267】

上記一般式(A-1)の式中、Xは-N(R)-、-O-、-S-または-Si(R)(R')-を表し、E1~E8は-C(R1)=または-N=を表し、R、R'及びR1は水素原子、置換基またはY1との連結部位を表す。Y2は単なる結合手または2価の連結基を表す。E11~E20は、-C(R2)=または-N=を表し、少なくとも1つは

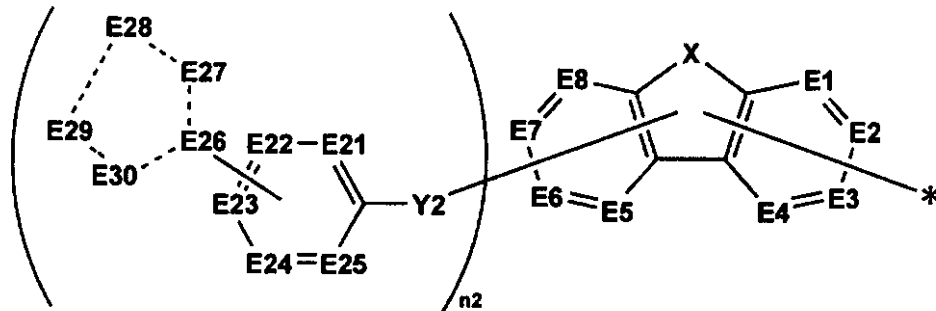
50

- N = を表す。R₂ は、水素原子、置換基または連結部位を表す。但し、E₁₁、E₁₂ の少なくとも1つは - C (R₂) = を表し、R₂ は連結部位を表す。n₂ は1 ~ 4の整数を表す。* は、上記一般式 (6) のY₁との連結部位を表す。

【 0 2 6 8 】

【 化 6 3 】

一般式(A-2)



10

【 0 2 6 9 】

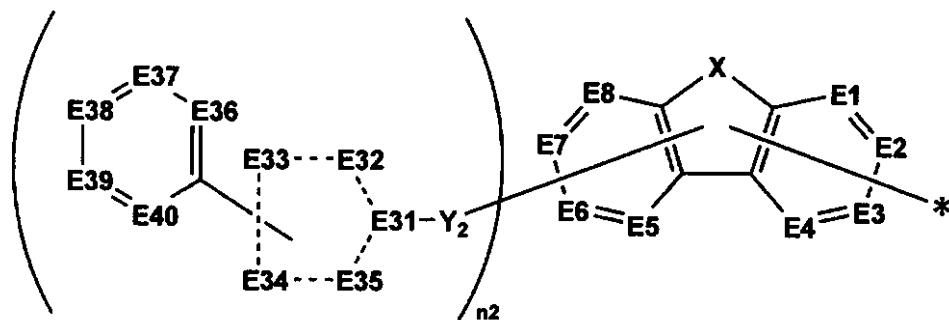
上記一般式 (A - 2) の式中、X は - N (R) - 、 - O - 、 - S - または - Si (R) (R') - を表し、E₁ ~ E₈ は - C (R₁) = または - N = を表し、R、R' 及び R₁ は水素原子、置換基またはY₁との連結部位を表す。Y₂ は単なる結合手または2価の連結基を表す。E₂₁ ~ E₂₅ は - C (R₂) = または - N = を表し、E₂₆ ~ E₃₀ は - C (R₂) = 、 - N = 、 - O - 、 - S - または - Si (R₃) (R₄) - を表し、E₂₁ ~ E₃₀ の少なくとも1つは - N = を表す。R₂ は、水素原子、置換基または連結部位を表し、R₃ 及び R₄ は水素原子または置換基を表す。但し、E₂₁ または E₂₂ の少なくとも1つは - C (R₂) = を表し、R₂ は連結部位を表す。n₂ は1 ~ 4の整数を表す。* は、上記一般式 (6) のY₁との連結部位を表す。

20

【 0 2 7 0 】

【 化 6 4 】

一般式(A-3)



30

【 0 2 7 1 】

上記一般式 (A - 3) の式中、X は - N (R) - 、 - O - 、 - S - または - Si (R) (R') - を表し、E₁ ~ E₈ は - C (R₁) = または - N = を表し、R、R' 及び R₁ は水素原子、置換基またはY₁との連結部位を表す。Y₂ は単なる結合手または2価の連結基を表す。E₃₁ ~ E₃₅ は - C (R₂) = 、 - N = 、 - O - 、 - S - または - Si (R₃) (R₄) - を表し、E₃₆ ~ E₄₀ は - C (R₂) = または - N = を表し、E₃₁ ~ E₄₀ の少なくとも1つは - N = を表す。R₂ は、水素原子、置換基または連結部位を表し、R₃ 及び R₄ は水素原子または置換基を表す。但し、E₃₂ または E₃₃ の少なくとも1つは - C (R₂) = で表され、R₂ は連結部位を表す。n₂ は1 ~ 4の整数を表す。* は、上記一般式 (6) のY₁との連結部位を表す。

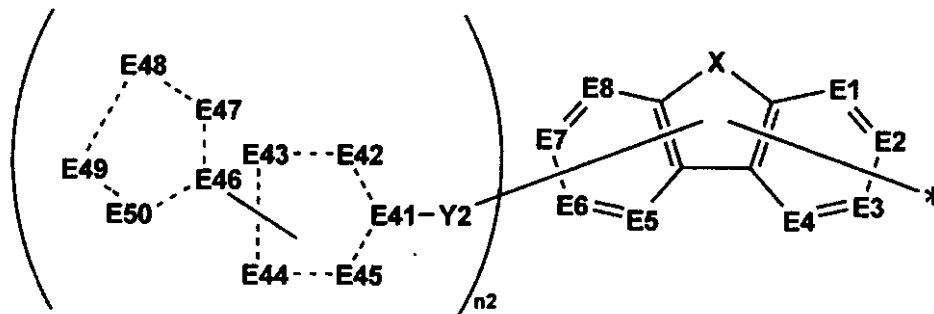
40

【 0 2 7 2 】

50

【化 6 5】

一般式(A-4)



10

【0273】

上記一般式(A-4)の式中、Xは-N(R)-、-O-、-S-または-Si(R)(R')-を表し、E1~E8は-C(R1)=または-N=を表し、R、R'及びR1は水素原子、置換基またはY1との連結部位を表す。Y2は単なる結合手または2価の連結基を表す。E41~E50は-C(R2)=、-N=、-O-、-S-または-Si(R3)(R4)-を表し、少なくとも1つは-N=を表す。R2は、水素原子、置換基または連結部位を表し、R3及びR4は水素原子または置換基を表す。但し、E42またはE43の少なくとも1つは-C(R2)=で表され、R2は連結部位を表す。n2は1~

20

【0274】

以下、一般式(A-1)~(A-4)のいずれかで表される基について説明する。

【0275】

一般式(A-1)~(A-4)で表される基のいずれかのXで表される-N(R)-または-Si(R)(R')-において、さらに、E1~E8で表される-C(R1)=において、R、R'及びR1で各々表される置換基は、一般式(1)におけるE51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基と同義である。

【0276】

一般式(A-1)~(A-4)で表される基のいずれかにおいて、Y2で表される2価の連結基としては、一般式(6)において、Y1で表される2価の連結基と同義である。

30

【0277】

一般式(A-1)のE11~E20、一般式(A-2)のE21~E30、一般式(A-3)のE31~E40、一般式(A-4)のE41~E50で、各々表される-C(R2)=のR2で表される置換基は、一般式(1)におけるE51~E66、E71~E88で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基と同義である。

【0278】

次に、本発明に係る一般式(6)で表される化合物のさらに好ましい態様について説明する。

40

【0279】

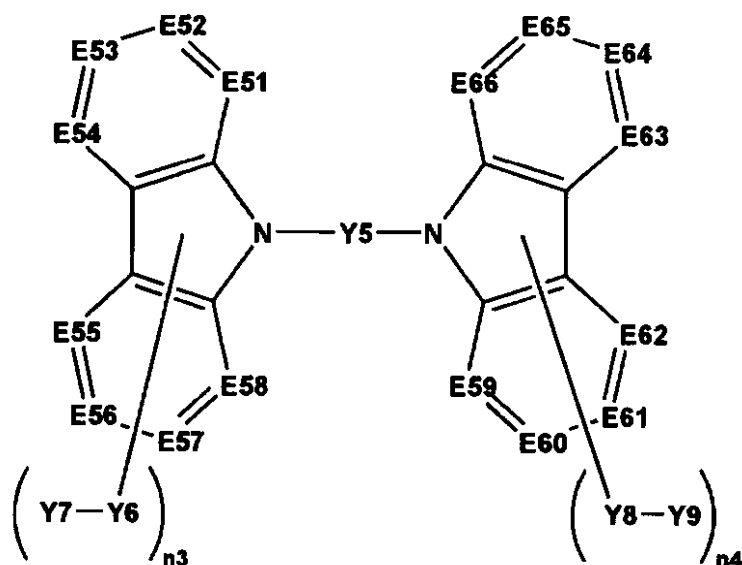
(一般式(7)で表される化合物)

本発明では、上記一般式(6)で表される化合物の中でも、下記一般式(7)で表される化合物が好ましい。この一般式(7)は、窒素含有層1aを構成する化合物として示した一般式(1)を含む。以下、一般式(7)で表される化合物について説明する。

【0280】

【化 6 6】

一般式(7)



10

【0281】

上記一般式(7)の式中、Y5は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる2価の連結基を表す。E51～E66は、各々-C(R3)=または-N=を表し、R3は水素原子または置換基を表す。Y6～Y9は、各々芳香族炭化水素環から導出される基または芳香族複素環から導出される基を表し、Y6またはY7の少なくとも一方、及びY8またはY9の少なくとも一方は、N原子を含む芳香族複素環から導出される基を表す。n3及びn4は0～4の整数を表すが、n3+n4は2以上の整数である。

20

【0282】

一般式(7)におけるY5は、一般式(1)におけるY5と同義である。

【0283】

一般式(7)におけるE51～E66は、一般式(1)におけるE51～E66と同義である。

30

【0284】

一般式(7)において、E51～E66で各々表される基としては、E51～E58のうちの6つ以上及びE59～E66のうちの6つ以上が、各々-C(R3)=で表されることが好ましい。

【0285】

一般式(7)において、Y6～Y9は、各々芳香族炭化水素環から導出される基の形成に用いられる芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。

40

【0286】

さらに、前記芳香族炭化水素環は、一般式(1)におけるE51～E66で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有してもよい。

【0287】

一般式(7)において、Y6～Y9は、各々芳香族複素環から導出される基の形成に用いられる芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピ

50

ロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭素原子の一つがさらに窒素原子で置換されている環を示す）等が挙げられる。

【0288】

さらに、前記芳香族炭化水素環は、一般式(1)におけるE51～E66で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基を有してもよい。

10

【0289】

一般式(7)において、Y6またはY7の少なくとも一方、及びY8またはY9の少なくとも一方で表されるN原子を含む芳香族複素環から導出される基の形成に用いられるN原子を含む芳香族複素環としては、例えば、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭素原子の一つがさらに窒素原子で置換されている環を示す）等が挙げられる。

20

【0290】

一般式(7)において、Y7、Y9で表される基としては、各々ピリジン環から導出される基を表すことが好ましい。

【0291】

また、一般式(7)において、Y6及びY8で表される基としては、各々ベンゼン環から導出される基を表すことが好ましい。

【0292】

以上説明したような一般式(7)で表される化合物の中でもさらに好ましい態様として、窒素含有層1aを構成する化合物として示した一般式(1)で表される化合物が例示される。

30

【0293】

以上のような一般式(6)、(7)、または一般式(1)で表される化合物の具体例として、上記で例示した化合物(1～118)が示される。

【0294】

[阻止層：正孔阻止層、電子阻止層]

阻止層は、上記の如く有機化合物薄膜の基本構成層の他に、必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の237頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック)層がある。

40

【0295】

正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

【0296】

一方、電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層の機能を有する。電子阻止層は、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また

50

、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に係る阻止層の膜厚としては、好ましくは3～100nmであり、さらに好ましくは5～30nmである。

【0297】

<その他の構成要素>

以上のような有機電界発光素子ELは、光取り出し側となる透明電極（例えばここでは第1電極5）の低抵抗化を図ることを目的とし、第1電極5に接して下記の補助電極が設けられていても良い。また有機材料等を用いて構成された発光ユニット3-1、3-2、3-3の劣化を防止することを目的として、基板11上において下記の封止材で封止されている。さらに、基板11との間に有機電界発光素子ELおよび封止材を挟んで、下記の保護膜もしくは保護板を設けても良い。

10

【0298】

[補助電極]

補助電極は、光透過性を有する電極（例えばここでは第1電極5および透明導電層1b-1、1b-2）の抵抗を下げる目的で必要に応じて設けるものであって、第1電極5および透明導電層1b-1、1b-2に接して設けられる。補助電極を形成する材料は、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の抵抗が低い金属が好ましい。これらの金属は光透過性が低いため、光取り出し面からの発光光hの取り出しの影響のない範囲でパターン形成される。このような補助電極の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、印刷法、インクジェット法、エアロゾルジェット法などが挙げられる。補助電極の線幅は、光を取り出す開口率の観点から50μm以下であることが好ましく、補助電極の厚さは、導電性の観点から1μm以上であることが好ましい。

20

【0299】

<有機電界発光素子ELの駆動方法>

以上のような構成の有機電界発光素子ELの駆動に際しては、第1電極5、第2電極7、および透明導電層1b-1、1b-2に印加する電圧を制御することにより、3つの発光ユニット3-1、3-2、3-3においての発光を制御する。これにより、基板11側から、所望の色彩および明度で発光光hが取り出される。

【0300】

<有機電界発光素子ELの作製方法>

30

先ず基板11上に、蒸着法やスパッタ法などの適宜の成膜法によって、光透過性の第1電極5を陽極として形成する。また、第1電極5の形成前後には、必要に応じて補助電極のパターン形成を行う。

【0301】

次にこの上に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の順に成膜し、発光ユニット3-1を形成する。この発光ユニット3-1は、発光層の成膜において適宜選択された発光材料（例えばホスト化合物および発光ドーパント化合物）を用いることにより、青色（B）の発光光hbが得られるように形成する。

【0302】

これらの各層の成膜は、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、スパッタ法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、且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成膜法を適用してもよい。これらの各層の成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度50～450、真空度 10^{-6} Pa～ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01nm/秒～50nm/秒、基板温度-50～300、膜厚0.1μm～5μmの範囲で、各条件を適宜選択することが望ましい。

40

【0303】

次いで、窒素原子を含んだ化合物からなる窒素含有層1a-1を、1μm以下、好ましくは10nm～100nmの膜厚になるように形成する。その後、銀（または銀を主成分とした合金）からなる透明導電層1b-1を、4nm～12nmの膜厚になるように形成する

50

。これらの窒素含有層 1 a および透明導電層 1 b の形成は、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、スパッタ法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法が特に好ましい。

【0304】

その後さらに、透明導電層 1 b -1 上に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の順に成膜し、発光ユニット 3 -2 を形成する。この発光ユニット 3 -2 は、発光層の成膜において適宜選択された発光材料（例えばホスト化合物および発光ドーパント化合物）を用いることにより、緑色（G）の発光光 $h g$ が得られるように形成する。これらの各層の成膜は、発光光の発光ユニット 3 -1 と同様に行われる。

【0305】

次いで、発光ユニット 3 -2 上に、窒素含有層 1 a -2 と透明導電層 1 b -2 とをこの順に形成する。これらは、窒素含有層 1 a -1 および透明導電層 1 b -1 と同様に形成される。

【0306】

その後さらに、透明導電層 1 b -2 上に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の順に成膜し、発光ユニット 3 -3 を形成する。この発光ユニット 3 -3 は、発光層の成膜において適宜選択された発光材料（例えばホスト化合物および発光ドーパント化合物）を用いることにより、赤色（R）の発光光（ $h r$ ）が得られるように形成する。これらの各層の成膜は、発光光の発光ユニット 3 -1 と同様に行われる。

【0307】

以上の後、発光ユニット 3 -3 上に、蒸着法やスパッタ法などの適宜の成膜法によって、第 2 電極 7 を陰極として形成する。

【0308】

これにより、有機電界発光素子 E L が得られる。このような有機電界発光素子 E L の作製においては、一回の真空引きで一貫して発光ユニット 3 -1 から第 2 電極 7 まで作製するのが好ましいが、途中で真空雰囲気から基板 1 1 を取り出して異なる成膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【0309】

< 有機電界発光素子 E L の効果 >

以上説明した有機電界発光素子 E L は、先に説明した導電性と光透過性とを兼ね備えた透明導電層 1 b -1, 1 b -2 を、発光ユニット 3 -1, 3 -2, 3 -3 間に挟持させた構成である。このため、発光ユニット 3 -1, 3 -2, 3 -3 に対して透明導電層 1 b -1, 1 b -2 から十分に電荷を注入して発光効率を確保しつつ、各発光ユニット 3 -1, 3 -2, 3 -3 で発生させた発光光 $h b$, $h g$, $h r$ の透明導電層 1 b -1, 1 b -2 における吸収を抑えることにより、発光効率の向上を図ることが可能になる。またこれにより、所定輝度を得るための駆動電圧の低減による発光寿命の向上を図ることも可能になる。

【0310】

3. 有機電界発光素子を用いたパッシブマトリックス型の表示装置

図 3 は、上述したタンデム構造の有機電界発光素子 E L を用いたパッシブマトリックス型の表示装置 1 0 a の構成を説明するための平面模式図である。また図 4 はこの表示装置 1 0 a における要部の断面模式図であり、図 3 における水平方向の 3 画素分の断面に相当している。以下、これらの図に基づいて表示装置 1 0 a の構成を説明する。尚、図 2 で説明したと同様の構成要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

【0311】

< 表示装置 1 0 a のパネル構成 >

これらの図に示す表示装置 1 0 a は、基板 1 1 の一主面上に、有機電界発光素子 E L が設けられた複数の画素 a が 2 次元的に配列された表示領域 1 3 を有している。この表示領域 1 3 の周辺部分には、有機電界発光素子 E L を駆動するための垂直駆動回路 1 5 および水平駆動回路 1 7、さらにはこれらの回路を制御するための制御回路 1 9 などの周辺回路が設けられている。尚、これらの周辺回路は、表示領域 1 3 が設けられた基板 1 1 とは別の外部基板に設けられていても良い。

【0312】

各画素aに設けられた各有機電界発光素子ELは、例えば図2を用いて説明したと同様の構成のものであり、基板11側から順に、第1電極5、1つ目の発光ユニット3-1、室素含有層1a-1、透明導電層1b-1、2つ目の発光ユニット3-2、室素含有層1a-2、透明導電層1b-2、3つ目の発光ユニット3-3、および第2電極7をこの順に積層して構成されている。

【0313】

このうち第1電極5は、例えば垂直方向に延設された複数の電極パターンとして構成されている。このような第1電極5の形成は、第1電極5として用いる材料によって適宜選択され、例えばマスク蒸着や、レジストパターンをマスクにした電極膜のパターニングによって形成される。これらの第1電極5は、水平駆動回路17に接続され、この水平駆動回路17から各駆動電圧 V_{y1} , ... V_{ym} が印加される。

10

【0314】

透明導電層1b-1、1b-2、および第2電極7は、それぞれが、例えば水平方向に延設された複数の電極パターンとして構成されている。これらの透明導電層1b-1、1b-2、および第2電極7は、第1電極5と交差する位置において、相互に積層して設けられている。このような透明導電層1b-1、1b-2、および第2電極7の形成は、例えばマスク蒸着によって行われる。またこれらの透明導電層1b-1、1b-2、および第2電極7は、それぞれ個別に垂直駆動回路15に接続され、この垂直駆動回路15から各駆動電圧 V_{1x1} , V_{2x1} , V_{3x1} , ... V_{1xn} , V_{2xn} , V_{3xn} が印加される。

20

【0315】

発光ユニット3-1、3-2、3-3は、以上の第1電極5、透明導電層1b-1、1b-2、および第2電極7間において、連続膜として形成されている。これらの発光ユニット3-1、3-2、3-3は、表示領域13を覆う状態で設けられていれば良く、表示領域13内においてパターニングされている必要はない。このため、必要に応じて既に下層に形成されている第1電極5、および透明導電層1b-1、1b-2の端子部分を覆ったマスク蒸着によって形成される。

【0316】

<表示装置10aの封止構成>

以上のようなパネル構成の表示装置10aにおいては、有機電界発光素子ELを覆う状態でここでの図示を省略した封止材や保護材が設けられている。次に、封止材および保護材の詳細を説明する。

30

【0317】

[封止材]

封止材は、有機電界発光素子ELが設けられた表示領域13を覆って設けられる。このような封止材は、板状(フィルム状)の封止部材であって接着剤によって基板11側に固定されるものであっても良く、封止膜であっても良い。またこの封止材は、必要に応じて垂直駆動回路15、水平駆動回路17、さらには制御回路19を覆う状態で設けられていても良い。

【0318】

板状(フィルム状)の封止材としては、具体的には、ガラス基板、ポリマー基板、金属材料基板で構成されたものが挙げられ、これらの基板材料をさらに薄型でフレキシブルに屈曲するフィルム状にして用いても良い。

40

【0319】

ガラス基板としては、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、ポリマー基板としては、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。さらに金属材料基板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタ

50

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。

【0320】

なかでも、表示装置10aの全体を薄膜化できるということから、封止材としてポリマー基板または金属材料基板を薄型のフィルム状にしたものを好ましく使用することができる。ただし、有機電界発光素子ELが、基板11とは逆の第2電極7側からも光を取り出すものである場合、この封止材としては光透過性を有するガラス基板またはポリマー基板が用いられる。

【0321】

フィルム状としたポリマー基板は、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度(25 ± 0.5 、相対湿度(90 ± 2)%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

10

【0322】

また以上のような基板材料は、凹板状に加工して封止材として用いても良い。この場合、上述した基板部材に対してサンドブラスト加工、化学エッチング加工等の加工が施され、凹状が形成される。

【0323】

またこのような板状の封止材を基板11側に固定するための接着剤は、封止材と基板11との間に挟持された有機電界発光素子ELを封止するためのシール剤として用いられる。このような接着剤は、具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。

20

【0324】

またこのような接着剤としては、エポキシ系等の熱及び化学硬化型(二液混合)を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

【0325】

なお、有機電界発光素子EL-1を構成する有機材料は、熱処理により劣化する場合がある。このため、接着剤は、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。

30

【0326】

封止材と基板11との接着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。

【0327】

また板状の封止材と基板11と接着剤との間に隙間が形成される場合、この隙間には、気相及び液相では、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。

40

【0328】

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

【0329】

一方、封止材として封止膜を用いる場合、有機電界発光素子ELにおける発光ユニット

50

3-1, 3-2, 3-3を完全に覆う状態で設けられることが重要である。

【0330】

このような封止膜は、無機材料や有機材料を用いて構成される。特に、水分や酸素等、有機電界発光素子EL-1における発光ユニット3-1, 3-2, 3-3の劣化をもたらす物質の浸入を抑制する機能を有する材料で構成されることとする。このような材料として、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等の無機材料が用いられる。さらに封止膜の脆弱性を改良するために、これら無機材料からなる膜と共に、有機材料からなる膜を用いて積層構造としても良い。

【0331】

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

【0332】

尚、上述した封止材は、さらに電極を備えていても良く、有機電界発光素子ELの第1電極5および第2電極7の端子部分と、この電極とを導通させるように構成されていても良い。

【0333】

[保護膜、保護板]

保護膜もしくは保護板は、有機電界発光素子ELを機械的に保護するためのものであり、特に封止材が封止膜である場合には、有機電界発光素子ELに対する機械的な保護が十分ではないため、このような保護膜もしくは保護板を設けることが好ましい。

【0334】

以上のような保護膜もしくは保護板は、ガラス板、ポリマー板、これよりも薄型のポリマーフィルム、金属板、これよりも薄型の金属フィルム、またはポリマー材料膜や金属材料膜が適用される。このうち特に、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

【0335】

<表示装置10aの駆動方法>

このような構成の表示装置10aの駆動においては、水平駆動回路17によって、各第1電極5への電圧印加を制御しつつ、垂直駆動回路15によって各透明導電層1b-1, 1b-2、および第2電極7に対して表示信号に応じた各電圧を印加する。この際、水平駆動回路17および垂直駆動回路15の少なくとも一方により、第1電極5への電圧印加を走査させるか、透明導電層1b-1, 1b-2、および第2電極7への電圧印加を走査させる。

【0336】

これにより、選択された垂直方向または水平方向に配列された各画素aの有機電界発光素子ELにおいて、第1電極5、透明導電層1b-1, 1b-2、および第2電極7への印加電圧に応じた所望の色彩および明度で発光光hb, hg, hrが発生し、基板11側からこれらの発光光hb, hg, hrが取り出される。

【0337】

<表示装置10aの効果>

以上のように構成された表示装置10aは、図2を用いて説明したように、導電性と光透過性とを兼ね備えた透明導電層1b-1, 1b-2を、発光ユニット3-1, 3-2, 3-3間に挟持させた有機電界発光素子ELを用いて構成されたものである。つまり、表示装置10aは、発光ユニット3-1, 3-2, 3-3に対して透明導電層1b-1, 1b-2から十分に電荷を注入して発光効率を確保しつつ、各発光ユニット3-1, 3-2, 3-3で発生させた発光光hb, hg, hrの透明導電層1b-1, 1b-2においての吸収を抑えることにより、発光効率の向上が図られた有機電界発光素子ELによって構成されている。したがって、タンデム型の有機電界発光素子ELにおいて積層された各発光ユニット3-1, 3-2, 3-3からの光取り出し効率を低下させることなく色調の制御性が向上し、この結果としてこの有機電

10

20

30

40

50

界発光素子 E L を用いた表示装置 10 a において、明度が高く色再現性の良好な表示を行うことが可能になる。

【0338】

4. 有機電界発光素子を用いたアクティブマトリックス型の表示装置

図5は、上述したタンデム構造の有機電界発光素子 E L を用いたアクティブマトリックス型の表示装置 10 b の構成を説明するための平面模式図である。また図6はこの表示装置 10 b における要部の断面模式図であり、図5における水平方向の3画素分の断面に相当している。以下、これらの図に基づいて表示装置 10 b の構成を説明する。尚、図2で説明したと同様の構成要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

【0339】

10

<表示装置 10 b のパネル構成>

これらの図に示す表示装置 10 b は、基板 11 の一主面上に、有機電界発光素子 E L が設けられた複数の画素 a が2次的に配列された表示領域 13 を有している。この表示領域 13 の周辺部分には、有機電界発光素子 E L を駆動するための垂直駆動回路 15 および水平駆動回路 17、さらにはこれらの回路を制御するための制御回路 19 などの周辺回路が設けられている。尚、これらの周辺回路は、表示領域 13 が設けられた基板 11 とは別の外部基板に設けられていても良い。

【0340】

表示領域 13 には、水平方向に複数の走査線 21 が配線されている。これらの走査線 21 は、垂直駆動回路 15 に接続されている。また表示領域 13 には、垂直方向に3本の信号線 23-1, 23-2, 23-3を1組とした複数の信号線の組が配線されている。これらの信号線 23-1, 23-2, 23-3は、水平駆動回路 17 に接続されている。そして、走査線 21 と信号線 23-1, 23-2, 23-3との各交差部に、それぞれ画素 a が配置された構成となっている。

20

【0341】

各画素 a に設けられた各有機電界発光素子 E L は、例えば図2を用いて説明したと同様の構成のものであり、基板 11 側から順に、第1電極 5、1つ目の発光ユニット 3-1、窒素含有層 1a-1、透明導電層 1b-1、2つ目の発光ユニット 3-2、窒素含有層 1a-2、透明導電層 1b-2、3つ目の発光ユニット 3-3、および第2電極 7 をこの順に積層して構成されている。

30

【0342】

このうち第1電極 5 は、表示領域 13 を覆う共通電極として、全画素 a に連続膜の状態で配置されている。このような第1電極 5 の形成は、第1電極 5 として用いる材料によって適宜選択され、パターニングの必要がある場合には、例えば不必要な部分を覆ったマスク蒸着や、レジストパターンをマスクにした電極膜のパターニングによって形成される。この第1電極 5 には、例えば固定電圧 V が印加される構成となっている。

【0343】

一方、透明導電層 1b-1, 1b-2、および第2電極 7 は、それぞれが、画素 a 毎にパターニングされた画素電極として設けられており、各画素 a において積層されている。このような透明導電層 1b-1, 1b-2、および第2電極 7 の形成は、例えばマスク蒸着によ

40

【0344】

発光ユニット 3-1, 3-2, 3-3は、以上の第1電極 5、透明導電層 1b-1, 1b-2、および第2電極 7 間において、連続膜として形成されている。これらの発光ユニット 3-1, 3-2, 3-3は、表示領域 13 を覆う状態で設けられていれば良く、表示領域 13 内においてパターニングされている必要はない。このため、不必要な部分を覆ったマスク蒸着によって形成される。

【0345】

そして各走査線 21 からは、1つの画素 a に対応して3本の分岐配線 21-1, 21-2, 21-3が分岐して設けられている。このうち各分岐配線 21-1は、対応する画素 a にお

50

る透明導電層1b-1に接続されている。また各分岐配線21-2は、対応する画素aにおける透明導電層1b-2に接続されている。そして各分岐配線21-3は、対応する画素aにおける第2電極7に接続されている。

【0346】

また、各信号線23-1には、これに沿って配置された各画素aの分岐配線21-1が、接続されている。また各信号線23-2には、これに沿って配置された各画素aの分岐配線21-2が、接続されている。そして各信号線23-3には、これに沿って配置された各画素aの分岐配線21-3が接続されている。

【0347】

図6に示すように、走査線21、分岐配線21-1、21-2、21-3、および信号線23-1、23-2、23-3は、有機電界発光素子ELを覆う状態で設けられた絶縁膜25、27によって相互に絶縁された状態で、基板11上に配線されていることとする。これらの絶縁膜25、27は、例えば窒化シリコン膜のような封止性の良好な膜であることが好ましい。

【0348】

尚、走査線21、分岐配線21-1、21-2、21-3、および信号線23-1、23-2、23-3の形成は、第1電極5として用いる材料によって適宜選択され、例えばマスク蒸着や、レジストパターンをマスクにした電極膜のパターニングによって形成される。また、分岐配線21-1、21-2、21-3、信号線23-1、23-2、23-3、透明導電層1b-1、1b-2、および第2電極7間相互の接続は、絶縁膜25、27および発光ユニット3-2、3-3に形成した接続孔に導電性材料で埋め込んで形成したビア29によってなされることとする。ただし、発光ユニット3-3を形成した後の工程は、低温プロセスで行われることが好ましい。

【0349】

以上により、画素電極として構成された透明導電層1b-1、1b-2、および第2電極7は、それぞれが走査線21を介して垂直駆動回路15に接続されると共に、信号線23-1、23-2、23-3を介して水平駆動回路17に接続された状態となっている。

【0350】

<表示装置10bの封止構成>

以上のようなパネル構成の表示装置10bにおいては、先に図3および図4を用いて説明した表示装置10aと同様に、封止材を用いて封止され、さらに必要に応じて保護膜や保護板を用いて保護されていることとする。

【0351】

<表示装置10bの駆動方法>

このような構成の表示装置10bの駆動においては、第1電極5に共通の固定電圧Vを印加しておく。この状態で、垂直駆動回路15によって選択された行の各画素aに設けられた透明導電層1b-1、1b-2、および第2電極7に対して、水平駆動回路17から信号線23-1、23-2、23-3を介して表示信号に応じた各電圧を印加する。これにより、透明導電層1b-1、1b-2、および第2電極7への印加電圧に応じた所望の色彩および明度で発光光hb、hg、hrが発生し、基板11側からこれらの発光光hb、hg、hrが取り出される。

【0352】

<表示装置10bの効果>

以上のように構成された表示装置10bは、図2を用いて説明したように、導電性と光透過性とを兼ね備えた透明導電層1b-1、1b-2を、発光ユニット3-1、3-2、3-3間に挟持させた有機電界発光素子ELを用いて構成されたものである。したがって、先に説明した表示装置10aと同様に、明度が高く色再現性の良好な表示を行うことが可能になる。

【0353】

5．有機電界発光素子を用いた他のアクティブマトリックス型の表示装置

10

20

30

40

50

図7は、上述したタンデム構造の有機電界発光素子ELを用いた他のアクティブマトリックス型の表示装置10cの構成を説明するための3画素分の断面模式図である。以下、この図に基づいて表示装置10cの構成を説明する。尚、図2で説明したと同様の構成要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

【0354】

<表示装置10cのパネル構成>

これらの図に示す表示装置10cは、基板11の一主面上に、有機電界発光素子ELが設けられた複数の画素aが2次的に配列された表示領域13を有している。この表示領域13の周辺部分には、ここでの図示は省略した垂直駆動回路および水平駆動回路、さらにはこれらの回路を制御するための制御回路などの周辺回路が設けられている。尚、これらの周辺回路は、基板11とは別の外部基板に設けられていても良い。

10

【0355】

基板11上の各画素aには、薄膜トランジスタTrを用いて構成された画素回路が配置されている。これらの画素回路は、ここでの図示を省略した走査線と、これと垂直な方向に延設された信号線とに接続されている。各走査線は、上述した垂直駆動回路に接続されている。一方、各信号線は、上述した水平駆動回路に接続されている。これら薄膜トランジスタTrを用いた画素回路、走査線、および信号線は、層間絶縁膜31によって覆われている。

【0356】

この層間絶縁膜31上の各画素aに、各有機電界発光素子ELが配置されている。各画素aに設けられた各有機電界発光素子ELは、例えば図2を用いて説明したと同様の構成のものであり、基板11側から順に、第1電極5、1つ目の発光ユニット3-1、窒素含有層1a-1、透明導電層1b-1、2つ目の発光ユニット3-2、窒素含有層1a-2、透明導電層1b-2、3つ目の発光ユニット3-3、および第2電極7をこの順に積層して構成されている。

20

【0357】

このうち第1電極5、および透明導電層1b-1、1b-2は、それぞれが、画素a毎にパターンニングされた画素電極として設けられており、各画素aにおいて積層されている。このような第1電極5の形成は、第1電極5として用いる材料によって適宜選択され、例えばマスク蒸着や、レジストパターンをマスクにした電極膜のパターンニングによって形成される。またこのような透明導電層1b-1、1b-2の形成は、例えばマスク蒸着によって行われる。これらの第1電極5、および透明導電層1b-1、1b-2は、それぞれ個別に画素回路を構成する薄膜トランジスタTrに接続されている。これにより、第1電極5、および透明導電層1b-1、1b-2は、画素回路および走査線および信号線を介して周辺回路に接続された構成となっている。

30

【0358】

一方、第2電極7は、表示領域13を覆う共通電極として、全画素aに連続膜の状態配置されている。このような第2電極7の形成は、第1電極5として用いる材料によって適宜選択され、パターンニングの必要がある場合には、例えば不必要な部分を覆ったマスク蒸着や、レジストパターンをマスクにした電極膜のパターンニングによって形成される。この第2電極7には、例えば固定電圧Vが印加される構成となっている。

40

【0359】

発光ユニット3-1、3-2、3-3は、以上の第1電極5、透明導電層1b-1、1b-2、および第2電極7間において、連続膜として形成されている。これらの発光ユニット3-1、3-2、3-3は、表示領域13を覆う状態で設けられていれば良く、表示領域13内においてパターンニングされている必要はない。このため、不必要な部分を覆ったマスク蒸着によって形成される。

【0360】

尚、各薄膜トランジスタTrと、第1電極5および透明導電層1b-1、1b-2との接続は、発光ユニット3-2、3-1および層間絶縁膜31に形成した接続孔に導電性材料で埋め

50

込んで形成したヴィア 3 3 によってなされることとする。

【 0 3 6 1 】

以上により、画素電極として構成された第 1 電極 5 および透明導電層 1 b -1 , 1 b -2 のそれぞれが、画素回路を構成する薄膜トランジスタ T r に接続された状態となっている。

【 0 3 6 2 】

< 表示装置 1 0 c の封止構成 >

以上のようなパネル構成の表示装置 1 0 c においては、先に図 3 および図 4 を用いて説明した表示装置 1 0 a と同様に、封止材を用いて封止され、さらに必要に応じて保護膜や保護板を用いて保護されていることとする。

【 0 3 6 3 】

< 表示装置 1 0 c の駆動方法 >

このような構成の表示装置 1 0 c の駆動においては、第 2 電極 7 に共通の固定電圧 V を印加しておく。この状態で、周辺駆動回路によって画素回路を選択し、選択した画素回路に接続された第 1 電極 5 、および透明導電層 1 b -1 , 1 b -2 に対して表示信号に応じた各電圧を印加する。これにより、第 1 電極 5 、および透明導電層 1 b -1 , 1 b -2 への印加電圧に応じた所望の色彩および明度で発光光 h b , h g , h r が発生し、基板 1 1 側からこれらの発光光 h b , h g , h r が取り出される。

【 0 3 6 4 】

< 表示装置 1 0 c の効果 >

以上のように構成された表示装置 1 0 c は、図 2 を用いて説明したように、導電性と光透過性とを兼ね備えた透明導電層 1 b -1 , 1 b -2 を、発光ユニット 3 -1 , 3 -2 , 3 -3 間に挟持させた有機電界発光素子 E L を用いて構成されたものである。したがって、先に説明した表示装置 1 0 a と同様に、明度が高く色再現性の良好な表示を行うことが可能になる。

【 0 3 6 5 】

6 . 変形例 1

以上説明した各表示装置の実施形態においては、一例として図 2 を用いて説明したように、発光ユニット間のみに図 1 を用いて説明した窒素含有層 1 a -1 , 1 a -2 および透明導電層 1 b -1 , 1 b -2 を設けた有機電界発光素子 E L を適用した構成を説明した。しかしながら、各表示装置に用いられる有機電界発光素子は、さらに光取り出し側となる第 1 電極 5 として図 1 を用いて説明した窒素含有層 1 a に隣接させた透明導電層 1 b を用いても良い。この場合、基板 1 1 側に窒素含有層 1 a を設け、この上部に隣接させて透明導電層 1 b を配置する。

【 0 3 6 6 】

さらに、表示装置に用いる有機電界発光素子が、基板 1 1 と逆側から発光光 h b , h g , h r を取り出すトップエミッション構造であれば、図 2 を用いて説明した構成において、基板 1 1 と逆側に設けた第 2 電極 7 として、図 1 を用いて説明した窒素含有層 1 a に隣接させた透明導電層 1 b を用いても良い。この場合、発光ユニット 3 -3 側に窒素含有層 1 a を設け、この上部に隣接させて透明導電層 1 b を配置する。このため、この窒素含有層 1 a は、発光ユニット 3 -3 として適する特性（例えば電子輸送性）を有する層として形成することが好ましい。またこのような構成であれば、基板 1 1 に近い発光ユニット 3 -1 ほど、発光光の波長が長くなるように設定することで、エネルギーの高い青色（ B ）の発光光 h b によって、その出射側に配置された緑色（ G ）の発光ユニット 3 -2 、および赤色（ R ）の発光ユニット 3 -3 における発光層の構成物質が励起されることを防止でき、制御性の良好な発光色の発光を第 2 電極 7 側から得ることができる。

【 0 3 6 7 】

また第 1 電極 5 と第 2 電極 7 の両方ともを、図 1 を用いて説明した窒素含有層 1 a に隣接させた透明導電層 1 b を用いることで、両面発光とした有機電界発光素子としても良い。

【 0 3 6 8 】

7. 変形例 2

以上説明した各表示装置の実施形態においては、一例として図 2 を用いて説明したように、3 つの発光ユニット 3 -1, 3 -2, 3 -3 を積層させた有機電界発光素子 EL を用いた構成を説明した。しかしながら、各表示装置に用いられる有機電界発光素子は、さらに 4 層目の発光ユニットを積層させた構成や、2 つの発光ユニットを積層させた構成であっても良い。

【0369】

4 層の発光ユニットを積層させる場合であれば、青色 (B) の発光ユニット 3 -1、緑色 (G) の発光ユニット 3 -2、赤色 (R) の発光ユニット 3 -3 の他に、白色 (W) の発光光が得られる発光ユニットを用いる。このような白色 (W) の発光ユニットは、図 1 を用いて説明した窒素含有層 1 a に隣接させた透明導電層 1 b を介して、青色 (B) の発光ユニット 3 -1 よりもさらに光取り出し側に設けることが好ましい。

10

【0370】

一方、2 つの発光ユニットのみを積層させる場合であれば、選択された異なる発光波長が得られる 2 つの発光ユニットを、図 1 を用いて説明した窒素含有層 1 a に隣接させた透明導電層 1 b を介して積層させれば良い。このような構成によれば、カラー表示が可能な表示装置が得られる。

【実施例】

【0371】

透明導電層の作製

20

以下に説明するように、試料 101 ~ 112 の各透明導電層を、導電性領域の面積が 5 cm × 5 cm となるように作製した。

【0372】

試料 101 では、銀を用いた膜厚 5 nm の透明導電層を、単層で作製した。また試料 102 ~ 112 では、各化合物で構成された窒素含有層を形成し、この上部に隣接させて銀を用いた膜厚 5 nm の透明導電層を作製した。

【0373】

試料 102 の透明導電層の作製においては、この下地となる窒素含有層に換えて、化合物として窒素を含有しないアントラセン (化合物 No.01) を用いた層を形成した。

【0374】

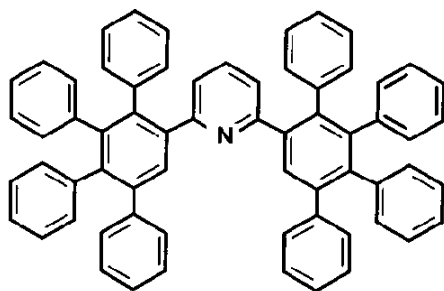
30

一方、試料 103 ~ 112 のそれぞれの透明導電層の作製においては、窒素含有層を構成する化合物として、下記に示すような窒素を含有する各化合物 No.02 ~ No.11 用いた。これらの化合物のうち、化合物 No.03 および No.08 は一般式 (1) に含まれる化合物であり、化合物 No.08 は化合物 10 である。また、化合物 No.11 は一般式 (2) に含まれる化合物である。

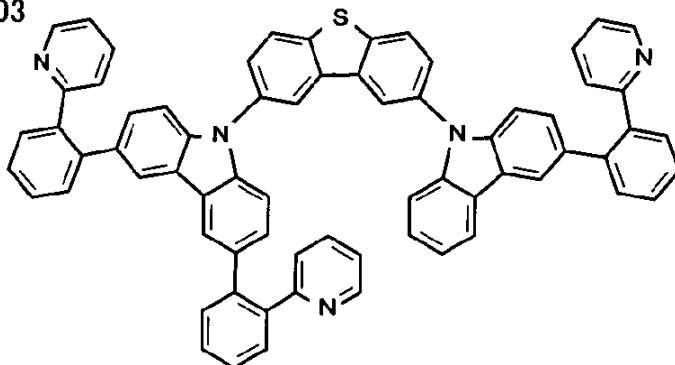
【0375】

【化 6 7】

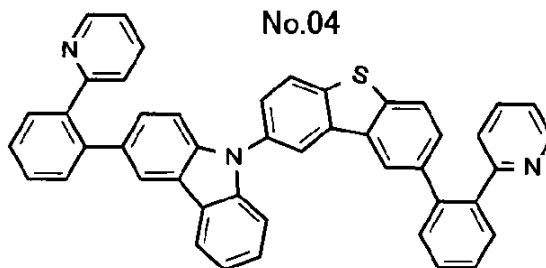
No.02



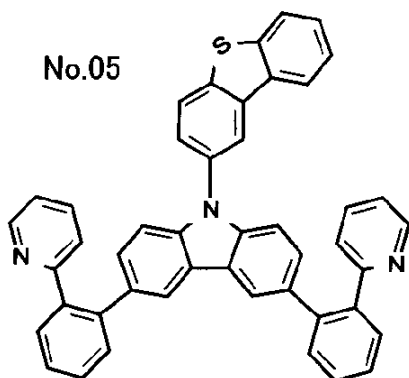
No.03



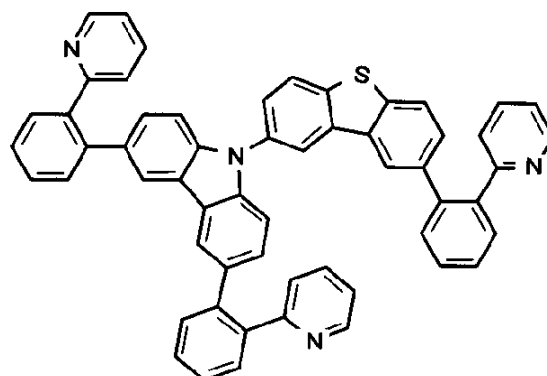
No.04



No.05

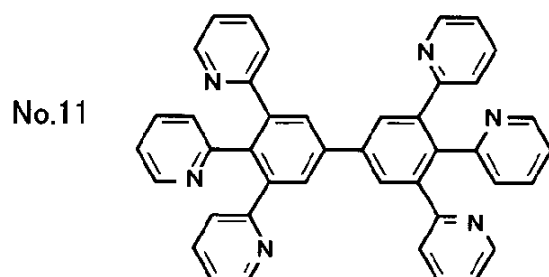
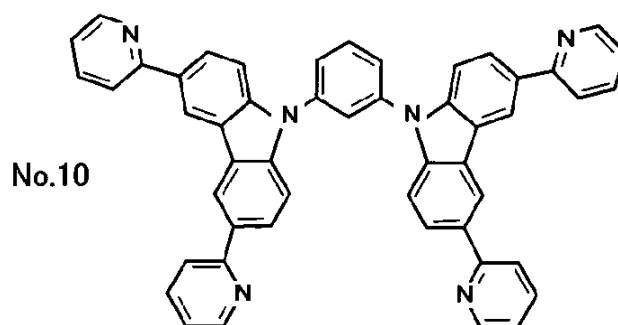
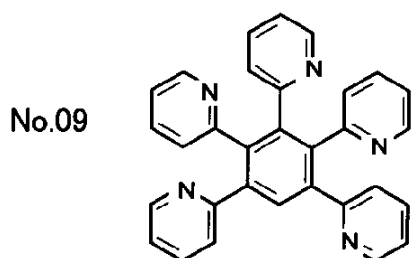
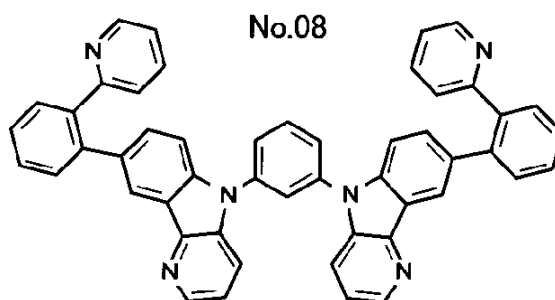
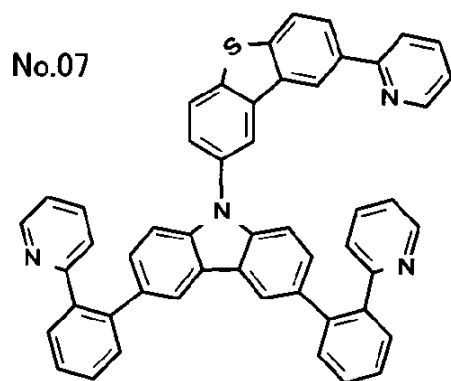


No.06



【 0 3 7 6 】

【化 6 8】



【 0 3 7 7 】

下記表 1 には、試料 1 0 3 ~ 1 1 2 で用いた各化合物No.02 ~ No.11についての、銀 (Ag) と安定的に結合する化合物中の窒素原子の数 [n]、銀 (Ag) と化合物中における窒素 (N) との相互作用エネルギー [ΔE]、および化合物の表面積 [s]、およびこれらから算出した有効作用エネルギー [ΔE_{ef}]を示した。[n]を求めるための化合物中の窒素原子を含む環に対して当該窒素原子と銀とのなす二面角 [D]、および [ΔE] は、Gaussian 03(Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003)を用いて算出した。尚、これらの試料 1 0 3 ~ 1 1 2 で用いた各化合物No.02 ~ No.11においては、二面角 D < 1 0 度の範囲である窒素原子を、数 [n] にカウントした。

【 0 3 7 8 】

【表 1】

試料	窒素含有層 (25nm)					透明導電層 (Ag:5nm)
	化合物	n [個]	ΔE [kcal/mol]	s [Å ²]	ΔE_{ef} [kcal/mol·Å ²]	シート抵抗 [Ω/□]
101	—	—	—	—	—	測定不可
102	No.01 (アントラセン)	—	—	—	—	測定不可
103	No.02	1	-51.6	902.7	-0.057161848	測定不可
104	No.03	3	-36.418	981	-0.111370031	963
105	No.04	2	-48.933	666	-0.146945946	915750
106	No.05	2	-49.419	666	-0.148405405	39120
107	No.06	3	-43.768	821	-0.15993179	769
108	No.07	3	-45.834	739	-0.186064953	3337
109	No.08	4	-41.989	729	-0.230392318	278
110	No.09	2	-56.976	479	-0.237895616	122
111	No.10	4	-45.01	723	-0.249017981	792
112	No.11	4	-57.302	634	-0.361526814	52

【0379】

化合物No.02は、化合物中に含まれる窒素原子 (N) と、透明導電層を構成する銀 (Ag) との関係を示す有効エネルギー [ΔE_{ef}] が、 $\Delta E_{ef} > -0.1$ である。これに対して、化合物No.03~No.11の化合物は、 $\Delta E_{ef} < -0.1$ である。

【0380】

< 試料101の透明導電層の作製手順 >

先ず、透明な無アルカリガラス製の基材を、市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定し、真空蒸着装置の真空槽に取り付けた。またタングステン製の抵抗加熱ポートに銀 (Ag) を入れ、当該真空槽内に取り付けた。次に、真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、抵抗加熱ポートを通电して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で、膜厚 5 nm の銀からなる透明導電層を基材上に形成した。

【0381】

< 試料102~112の透明導電層の作製手順 >

透明な無アルカリガラス製の基材を市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定した。また、各透明導電層の作製において、上記各化合物No.01~No.11をタングステン製の抵抗加熱ポートに入れた。これらの基板ホルダーと加熱ポートとを真空蒸着装置の第1真空槽に取り付けた。また、タングステン製の抵抗加熱ポートに銀 (Ag) を入れ、第2真空槽内に取り付けた。

【0382】

この状態で、先ず、第1真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、各化合物の入った加熱ポートに通电して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で基材上に膜厚 25 nm の各化合物で構成された窒素含有層を設けた。

【0383】

次に、窒素含有層まで成膜した基材を真空のまま第2真空槽に移し、第2真空槽を $4 \times$

10^{-4} Paまで減圧した後、銀の入った加熱ボートに通電して加熱した。これにより、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で膜厚 5 nm の銀からなる透明導電層を形成し、窒素含有層に隣接させた状態で、試料 102 ~ 112 の透明導電層を得た。

【0384】

< 実施例の各試料の評価 >

上記で作製した試料 101 ~ 112 の各透明導電層について、シート抵抗値を測定した。シート抵抗値の測定は、抵抗率計（三菱化学社製 MCP-T610）を用い、四探針法定電流印加方式で行った。この結果を上記表 1 に合わせて示す。

【0385】

< 実施例の評価結果 >

表 1 から明らかなように、有効作用エネルギー ΔE_{ef} が $\Delta E_{ef} = 0.1$ である化合物 No.03 ~ No.11 を用いた窒素含有層に隣接させた試料 104 ~ 112 の透明導電層は、 5 nm と極薄膜でありながらも、シート抵抗値の測定が可能であり、単層成長型（Frank-van der Merwe: FW 型）の膜成長によってほぼ均一な膜厚で形成されていることが確認された。これに対して、窒素含有層を設けていない単層構造の試料 101 の透明導電層、窒素を含有しない化合物 No.1 の下地層に隣接させて設けた試料 102 の透明導電層、および $\Delta E_{ef} > 0.1$ である化合物 No.02 を用いた窒素含有層に隣接させた試料 103 の透明導電層は、シート抵抗の測定が不可能であった。

【0386】

また図 8 には、窒素含有層を構成する化合物 No.03 ~ No.11 についての有効作用エネルギー ΔE_{ef} と、これに隣接する各透明導電層について測定されたシート抵抗との関係を示す。この図 8 から、有効作用エネルギー ΔE_{ef} が $-0.5 \leq \Delta E_{ef} \leq 0.1$ の確認された範囲では、 ΔE_{ef} の値が低いほど、透明導電層のシート抵抗が低くなる傾向が明らかである。また、有効作用エネルギー ΔE_{ef} が $-0.5 \leq \Delta E_{ef} \leq 0.2$ の範囲であれば、シート抵抗が $1000 [\Omega/\square]$ 以下に保たれてさらに好ましい。

【0387】

以上より、有効作用エネルギー ΔE_{ef} を指標として窒素含有層を構成する化合物を選択して用いることにより、光透過性を得るために薄膜でありながらも低抵抗な透明導電層が得られることが確認された。

【符号の説明】

【0388】

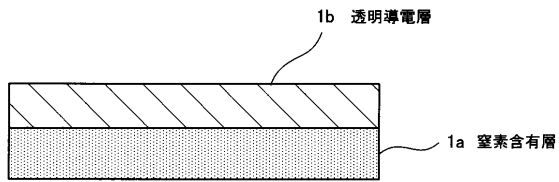
1a-1, 1a-2... 窒素含有層、1b-1, 1b-2... 透明導電層、3-1, 3-2, 3-3 発光ユニット、5... 第 1 電極、7... 第 2 電極、15... 垂直駆動回路、17... 水平駆動回路

10

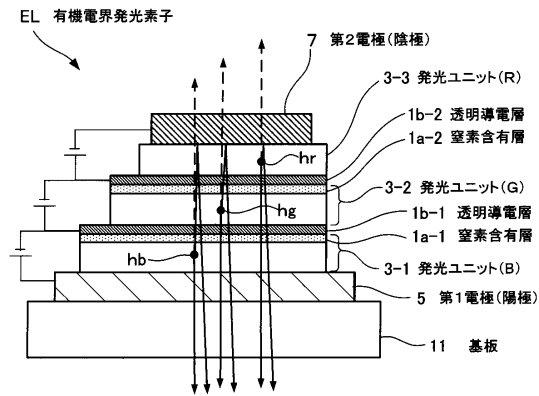
20

30

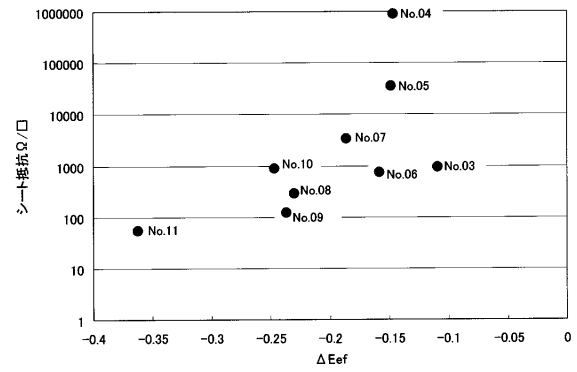
【図 1】



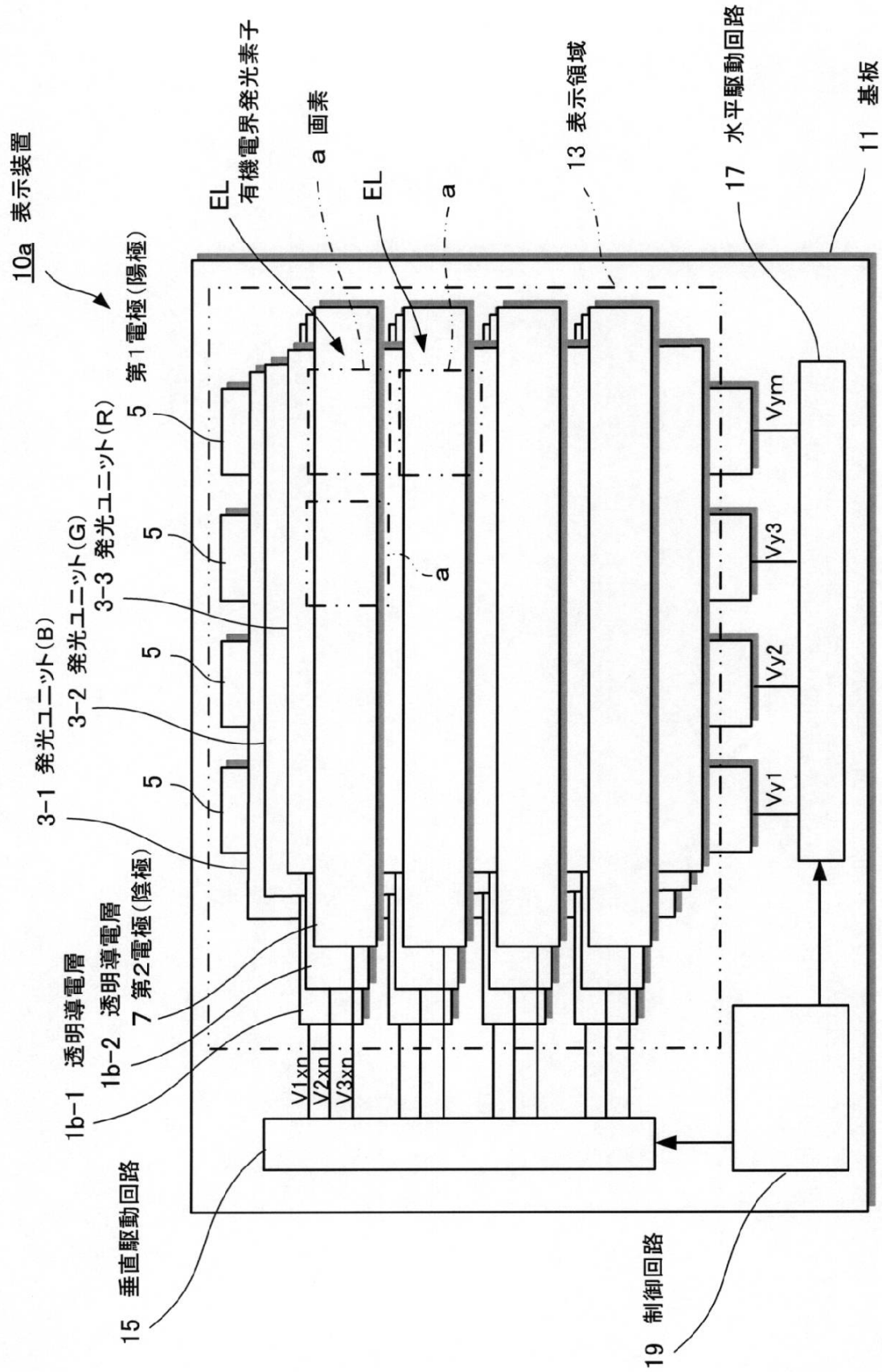
【図 2】



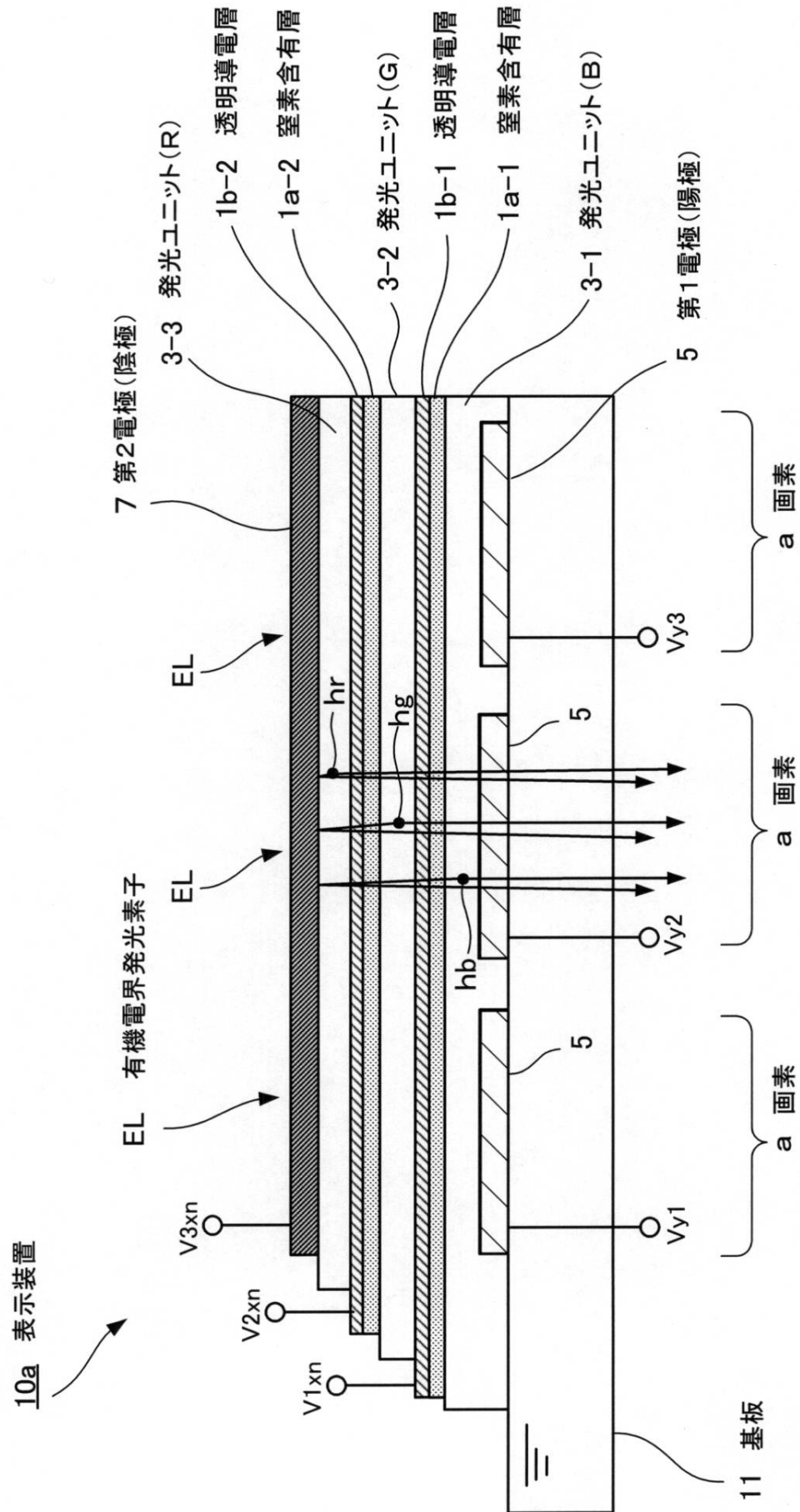
【図 8】



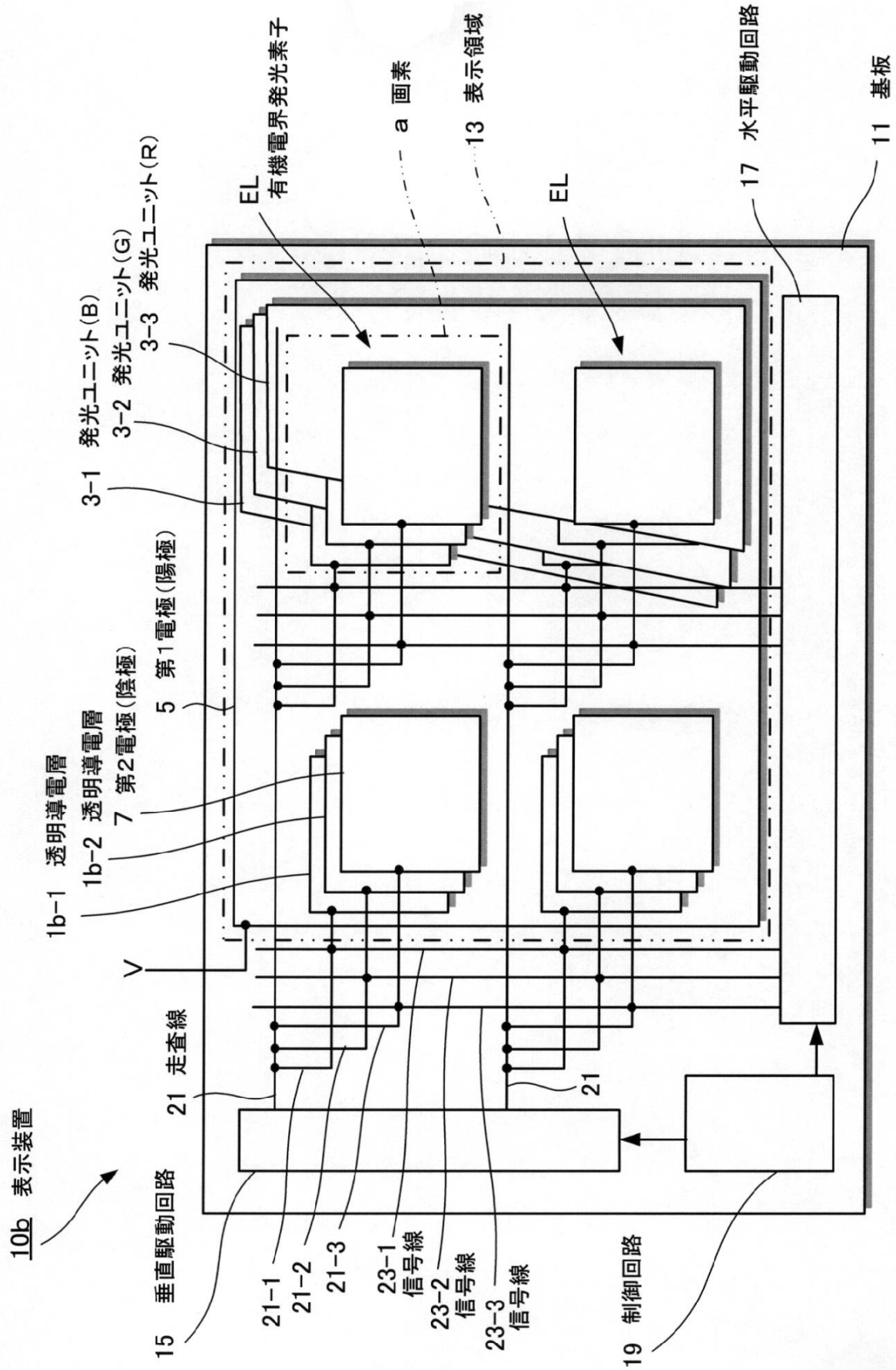
【図3】



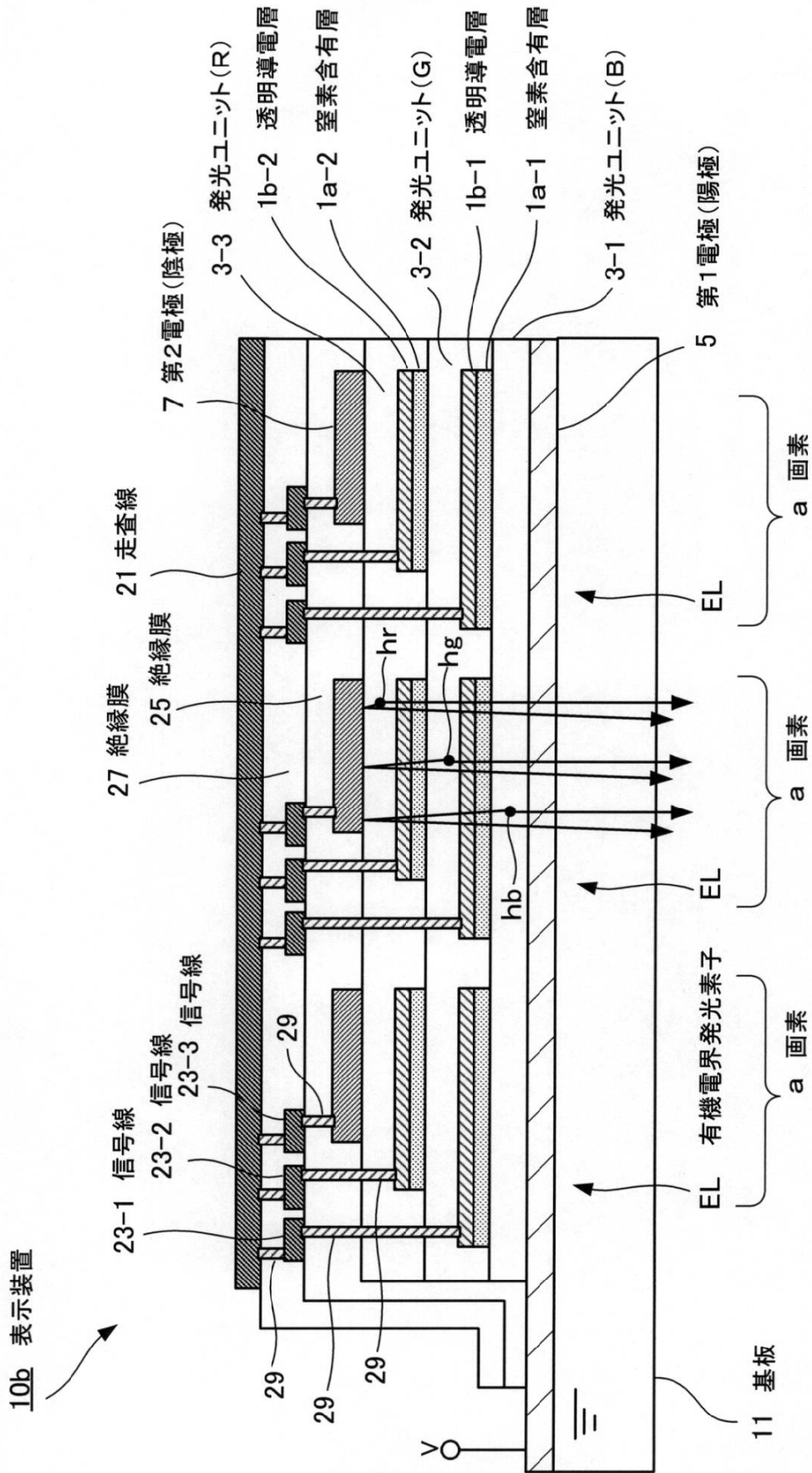
【図4】



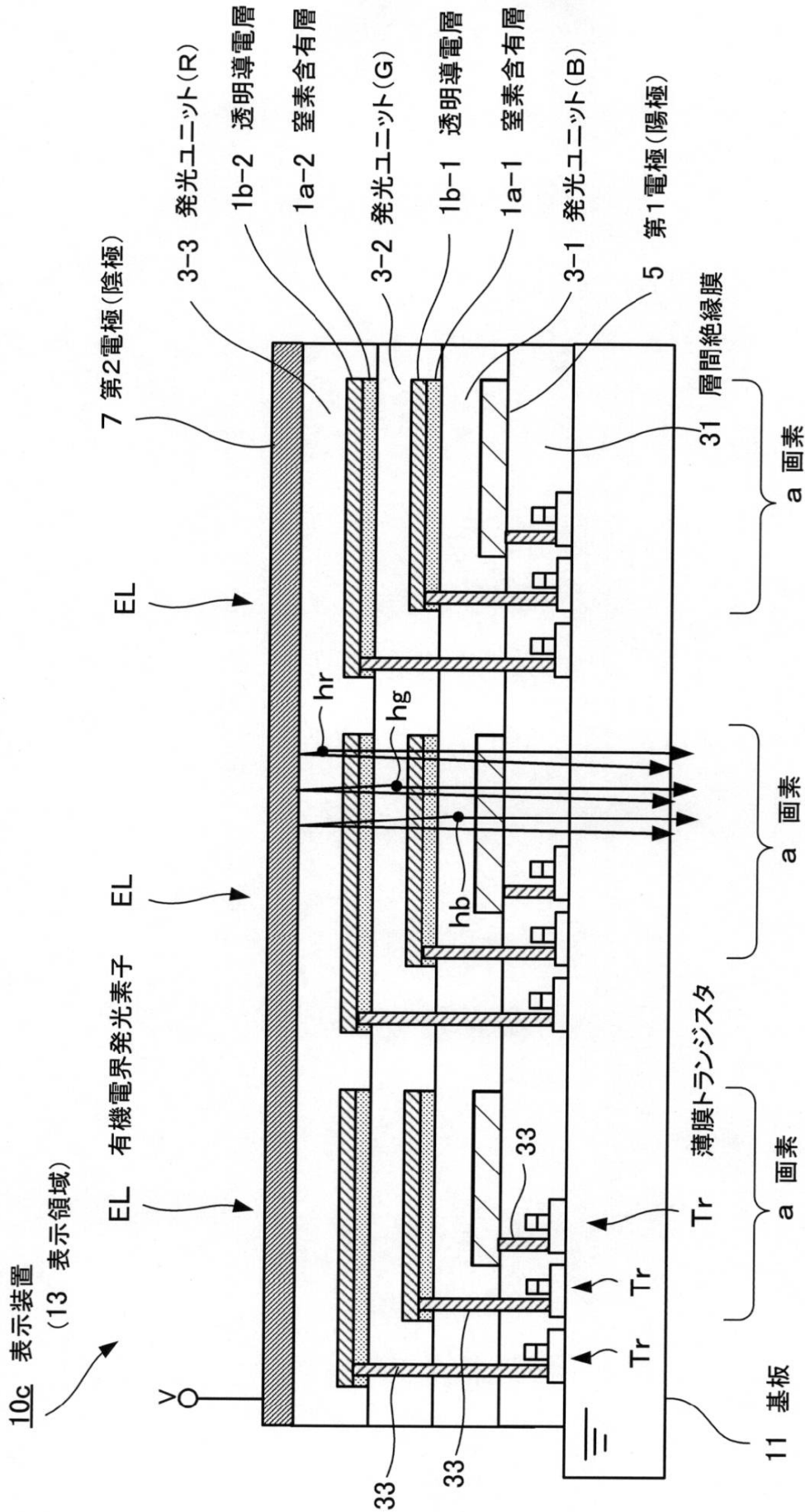
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2010 - 103090 (JP, A)
特開 2010 - 251675 (JP, A)
特開 2011 - 049159 (JP, A)
特開 2006 - 302870 (JP, A)
国際公開第 2009 / 028620 (WO, A1)
国際公開第 2009 / 054253 (WO, A1)
特開 2010 - 073386 (JP, A)
米国特許出願公開第 2011 / 0114981 (US, A1)
特開平 11 - 329749 (JP, A)
国際公開第 2013 / 024787 (WO, A1)
米国特許出願公開第 2009 / 0284138 (US, A1)
特開 2012 - 028318 (JP, A)
米国特許出願公開第 2006 / 0214152 (US, A1)
特開 2009 - 224274 (JP, A)
国際公開第 2013 / 073356 (WO, A1)
特開 2011 - 077028 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B	33 / 26
G09F	9 / 30
H01L	27 / 32
H01L	51 / 50
H05B	33 / 12

专利名称(译)	表示装置		
公开(公告)号	JP5888096B2	公开(公告)日	2016-03-16
申请号	JP2012101312	申请日	2012-04-26
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	池津勇一 石代宏		
发明人	池津 勇一 石代 宏		
IPC分类号	H05B33/26 H01L51/50 H05B33/12 G09F9/30 H01L27/32		
FI分类号	H05B33/26.A H05B33/14.A H05B33/26.Z H05B33/12.C G09F9/30.365 G09F9/30.365.Z H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC31 3K107/CC35 3K107/DD52 3K107/EE11 3K107/FF00 3K107/FF13 5C094/AA08 5C094/BA27 5C094/CA24 5C094/DA13 5C094/EA04 5C094/EA05 5C094/FA01 5C094/FA02 5C094/FB01		
其他公开文献	JP2013229218A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

摘要：要解决的问题：提供一种显示装置，其通过使用具有足够导电性和透光性的中间电极，在串联型有机电致发光元件中表现出优异的色调可控性，从而使得该显示装置在色彩再现性方面优异。。解决方案：显示装置包括：第一电极5和第二电极7;多个发光单元3-1,3-2和3-3，具有不同发光颜色的发光层，通过使用有机材料构成，并且在第一电极5和第二电极7之间一个接一个地设置;透明导电层1b-1和1b-2由主要含银的银或合金组成，设置在发光单元3-1,3-2和3-3之间;含氮层1a-1和1a-2由含氮原子的化合物组成，并设置在透明导电层1b-1和1b-2附近。

(21) 出願番号	特願2012-101312 (P2012-101312)	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成24年4月26日 (2012. 4. 26)		コニカミノルタ株式会社
(65) 公開番号	特開2013-229218 (P2013-229218A)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(43) 公開日	平成25年11月7日 (2013. 11. 7)	(74) 代理人	110000925
審査請求日	平成26年10月14日 (2014. 10. 14)		特許業務法人信友国際特許事務所
		(72) 発明者	池津 勇一
			東京都八王子市石川町2970番地 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社 内
		(72) 発明者	石代 宏
			東京都八王子市石川町2970番地 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社 内
		審査官	高松 大

最終頁に続く