

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5218185号
(P5218185)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int. Cl.	F I				
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/22	B			
HO 5 B 33/26 (2006.01)	HO 5 B 33/14	A			
GO 9 F 9/30 (2006.01)	HO 5 B 33/26	Z			
HO 1 L 27/32 (2006.01)	GO 9 F 9/30	3 6 5	Z		

請求項の数 7 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2009-66192 (P2009-66192)	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成21年3月18日 (2009.3.18)		コニカミノルタホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2010-219410 (P2010-219410A)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(43) 公開日	平成22年9月30日 (2010.9.30)	(74) 代理人	110001254
審査請求日	平成23年9月7日 (2011.9.7)		特許業務法人光陽国際特許事務所
		(72) 発明者	尾関 秀謙
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	硯里 善幸
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	▲高▼ 秀雄
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、それを用いた表示装置及び照明装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持基板上に少なくとも陽極、有機物から成る発光層、及び陰極を有し、前記陰極と発光層との間にバッファ層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記バッファ層が、Hard and Soft Acids and Bases 則で定義されるソフトな塩基を有するアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の少なくとも一方を含み、

前記陰極が銀を含む金属から成り、前記陰極の表面の銀原子に、前記ソフトな塩基が吸着しており、

前記バッファ層が、有機物から成る電子輸送材料とアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の少なくとも一方とを混合した溶液を塗布することにより形成され、

前記陰極が、銀ナノ粒子を塗布して形成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】

前記ソフトな塩基が、硫黄原子を含む化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

前記ソフトな塩基が、RS⁻ (Rは置換基を表す。) で表される化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】

前記アルカリ金属塩が、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、又はセシウム (Cs) の塩であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

発光色が、白色であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光効率が高く、高い発光輝度を示す有機エレクトロルミネッセンス素子、それを用いた表示装置及び照明装置に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機 EL 素子は発光する化合物を含有する発光層を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子 (エキシトン) を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出 (蛍光・リン光) を利用して発光する素子であり、数 V ~ 数十 V 程度の電圧で発光が可能であり、更に自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0004】

しかしながら、今後の実用化に向けた有機 EL 素子においては、更に低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機 EL 素子の開発が望まれている。

【0005】

特許第 3093796 号公報では、スチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体またはトリススチルルアリーレン誘導体に微量の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している。また、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子 (例えば特許文献 1 参照)、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子等が知られている (例えば特許文献 2 参照)。

【0006】

上記文献に開示されている技術では、励起一重項からの発光を用いる場合一重項励起子と三重項励起子の生成比が 1 : 3 であるため、発光性励起種の生成確率が 25% であることと、光の取り出し効率が約 20% であるため外部取り出し量子効率 () の限界は 5% とされている。

【0007】

ところが、プリンストン大より励起三重項からのリン光発光を用いる有機 EL 素子の報告 (M. A. Baldo et al., Nature, 395 巻、151 ~ 154 頁 (

10

20

30

40

50

1998年)) がされて以来、室温でリン光を示す材料の研究が活発になってきている。

【0008】

例えば、M. A. Baldo et al., Nature, 403巻、17号、750~753頁(2000年)、また米国特許第6,097,147号明細書等にも開示されている。

【0009】

励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られる可能性があることから照明用途としても注目されている。

【0010】

例えば、S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304頁(2001年)等においては、多くの化合物がイリジウム錯体系等重金属錯体を中心に合成検討されている。

【0011】

また、前述のM. A. Baldo et al., Nature, 403巻、17号、750~753頁(2000年)においては、ドーパントとして、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを用いた検討がされている。

【0012】

また、有機EL素子は電極と電極の間を厚さわずか0.1μm程度の有機材料の膜で構成するオールソリッド素子であり、なお且つその発光が比較的2~20Vの低い電圧で達成できることから、次世代の平面ディスプレイや照明として期待されている技術である。

【0013】

しかしながら、有機EL素子の構成は透明電極と対抗電極に有機層が挟まれただけの単純なものであり、平面ディスプレイの代表である液晶ディスプレイに比べ、部品点数が圧倒的に少ないため製造コストも低く抑えられるはずであるが、現状では必ずしもそうではなく、性能的にもコスト的にも液晶ディスプレイに大きく水をあけられている。

【0014】

特にコストに対しては、生産性の悪さがその要因と考えられる。現在商品化されている有機ELの殆どが低分子材料を蒸着して成膜する、所謂蒸着法で製造されている。この蒸着法は精製が容易な低分子化合物を有機EL材料として用いることができる(高純度材料が得やすい)こと、更に積層構造を作るのが容易なことから、効率、寿命という面で非常に優れているが、反面 10^{-4} Pa以下という高真空条件下で蒸着を行うため、成膜する装置に制約が加わり、実際には小さい面積の基板にしか適用できず、更に複数層積層するとなると成膜に時間がかかり、スループットが低いことが欠点である。特に照明用途や大面積の電子ディスプレイに適用する場合は問題となり、有機ELがそのようなアプリケーションに実用されていない一つの原因となっている。

【0015】

一方、有機層をスピコート、インクジェット、印刷、スプレーといったプロセスで製造する塗布法は常圧で薄膜を作製することでき、更に大面積に均一な膜を作製するのに適している。

【0016】

また、有機EL素子は、有機層をITO電極やAlやAgなどの金属電極で挟んだ素子であるため、そのままでは、有機層-金属電極の界面で、注入障壁が生じ、電圧上昇が起こってしまう。特に、陰極側では、有機層材料のLUMOと、AlやAgなどの陰極金属の仕事関数との差により、電子注入障壁が生じて駆動電圧が大きく上昇する。代表的な例としては、陰極と接する有機層にAlq₃、陰極としてAlやAgを用いた場合、Alq₃のLUMOは2.9eV、AlやAgの仕事関数が、4.3eVであるため、大きな電子注入障壁が生じる。本来、電子注入障壁を小さくするためには、アルカリ金属などの仕事関数の小さな金属を陰極として用いるのが理想であるが、アルカリ金属は不安定なため、AlやAgなどの安定で仕事関数の大きな陰極金属上に電子注入層としてアルカリ金属

10

20

30

40

50

塩など (CsCO_3 、 LiF など) を薄く蒸着して使用することが多い。この場合、アルカリ金属塩はそのままでは機能せず、蒸着の際に分解され、アルカリ金属や、アルカリ金属イオンとして機能していると考えられている (非特許文献 1 ~ 4 参照)。つまり、これらは蒸着の際の高温プロセスが必須とされる。したがって塗布などの低温プロセスでは、これらの機能を発現することができないことが大きな問題である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献 1】特開昭 63 - 264692 号公報

【特許文献 2】特開平 3 - 255190 号公報

10

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献 1】*Appl Phys Lett*, Vol. 93, 183302 (2008)

【非特許文献 2】*Appl Phys Lett*, Vol. 90, 012119 (2007)

【非特許文献 3】*Appl Phys Lett*, Vol. 87, 212108 (2005)

【非特許文献 4】*Appl Phys Lett*, Vol 82, 3218 (2003)

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明は、上記問題・状況にかんがみて成されたものであり、その解決課題は、高い発光輝度且つ低駆動電圧の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。また、当該有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた照明装置及び表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、陰極に銀、電子注入材料に硫黄原子を含むアルカリ金属塩を用いることにより、低温プロセスで電子注入機能を発現することを発見し、本発明に至った。すなわち、本発明の上記課題は、以下の手段により解決される。

30

【0021】

1. 支持基板上に少なくとも陽極、有機物から成る発光層、及び陰極を有し、前記陰極と発光層との間にバッファ層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記バッファ層が、Hard and Soft Acids and Bases 則で定義されるソフトな塩基を有するアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の少なくとも一方を含み、

前記陰極が銀を含む金属から成り、前記陰極の表面の銀原子に、前記ソフトな塩基が吸着しており、

40

前記バッファ層が、有機物から成る電子輸送材料とアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の少なくとも一方とを混合した溶液を塗布することにより形成され、

前記陰極が、銀ナノ粒子を塗布して形成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0023】

2. 前記ソフトな塩基が、硫黄原子を含む化合物であることを特徴とする前記 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0024】

3. 前記ソフトな塩基が、 RS^- (R は置換基を表す。) で表される化合物であることを特徴とする前記 1 または前記 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

【0025】

4. 前記アルカリ金属塩が、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、又はセシウム(Cs)の塩であることを特徴とする前記1から前記3のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0029】

5. 発光色が、白色であることを特徴とする前記1から前記4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0030】

6. 前記1から前記5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。

10

【0031】

7. 前記1から前記5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする照明装置。

【発明の効果】

【0032】

本発明の上記手段により、高い発光輝度且つ低駆動電圧の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。また、当該有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた照明装置及び表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0033】

20

【図1】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図

【図2】表示部Aの模式図

【図3】画素の模式図

【図4】パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図

【図5】照明装置の概略図

【図6】照明装置の模式図

【発明を実施するための形態】

【0034】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、支持基板上に少なくとも陽極、有機物から成る発光層、及び陰極を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、当該陰極が銀を含む金属から成り、当該陰極の表面の銀原子に、Hard and Soft Acids and Bases則で定義されるソフトな塩基が吸着していることを特徴とする。

30

【0035】

なお、本願において、「吸着」とは、吸着媒体(例えば電極表面の銀原子)と吸着質(例えばソフトな塩基)との間で化学結合を形成して吸着する化学吸着、及び物理的なファンデルワールス力等で吸着する物理吸着の両者を含む現象をいう。

【0036】

本発明の実施態様としては、本発明の効果の観点から、前記陰極と発光層との間にバッファ層を有し、当該バッファ層が、前記ソフトな塩基を有するアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の少なくとも一方を含む態様であることが好ましい。また、前記ソフトな塩基が、硫黄原子を含む化合物であることが好ましい。この場合、当該ソフトな塩基が、RS⁻(Rは置換基を表す。)で表される化合物であることが好ましい。

40

【0037】

さらには、前記アルカリ金属塩が、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、又はセシウム(Cs)の塩であることが好ましい。

【0038】

また、前記バッファ層が、有機物から成る電子輸送材料を含有することが好ましい。更に、当該バッファ層が、前記電子輸送材料とアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の少なくとも一方とを混合した溶液を塗布することにより形成されたものであることが好

50

ましい。

【0039】

本発明においては、前記陰極が、銀ナノ粒子を塗布して形成されることが好ましい。

【0040】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、その発光色が白色であることが好ましい。

【0041】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素は、表示装置や照明装置に好適に用いることができる。

【0042】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様等について詳細な説明をする。

【0043】

(ソフトな塩基)

本発明においては、陰極の表面の銀原子に、Hard and Soft Acids and Bases 則で定義されるソフトな塩基が吸着していることを特徴とする。

【0044】

本発明では、陰極に銀、電子注入材料に硫黄原子を含むアルカリ金属塩を用いることにより、低温プロセスで電子注入機能を発現する。この電子注入機能は、以下の反応により機能すると推測される。

【0045】

例えば、電子注入材料の塩としてRS...X、陰極金属とし銀(Ag)を用いた場合、下記(式1)あるいは(式2)で表される。

(式1) $RS...X + Ag \rightarrow RS...Ag + X$

(式2) $RS...X + Ag + ET \rightarrow RS...Ag + X + ET^-$

(Xはアルカリ金属、Rは置換基、...は吸着を表す。)

ここで、RS...Xは、Hard and Soft Acids and Bases 則(以下「HSAB則」と略す。)のアルカリ金属Xとソフトな塩基RSとの組み合わせの塩であり、RS...Agはソフトな金属とソフトな塩基の組み合わせ塩である。

【0046】

また、これら機能は、硫黄原子を含むソフトな塩基と、アルカリ金属の組み合わせの塩だけでなく、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属と、HSAB則で定義されるソフトな塩基との組み合わせの塩でも発現されることを発見した。

【0047】

また、HSAB則で定義される「ソフトな塩基」(「軟らかい塩基」ともいう。)とは、例えば、 R_2S 、 RSH 、 RS^- 、 I^- 、 SCN^- 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 R_3P 、 R_3As 、 $(RO)_3P$ 、 CN^- 、 RNC 、 CO 、 C_2H_4 、 C_6H_6 、 H^- 、 R^- などが挙げられる。

【0048】

前記Rは置換基を表し、置換基としては、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、1-プロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、イソプロペニル基等)、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(芳香族炭化水素環基、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、ピフェニル基等)、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、

10

20

30

40

50

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、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）を挙げることができる。

【0049】

また、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、ベンチルオキシ基、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）、アリーロキシ基（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、ベンチルチオ基、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）、アリーロキシカルボニル基（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）を挙げることができる。

【0050】

さらに、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、ベ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、ベ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）を挙げることができる。

【0051】

また、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、ベ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、ベンチルウレイド基、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

10

20

30

40

50

キシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2 - ピリジルアミノ基等)、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)、ホスホノ基等が挙げられる。

【0052】

なお、H S A B 則で定義されるソフトな塩基は上に示したものに限られるものではない。

【0053】

また、前記ソフトな塩基は、アルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩として用いられることが好ましく、特にLi、Na、K、又はCsとの塩であることが好ましい。

【0054】

また前記ソフトな塩基を有する塩は、発光層中に混合しても良いが、陰極と発光層との間の陰極に接するバッファ層として用いることが好ましい。前記バッファ層はソフトな塩基を有する塩を単独で電子注入層として用いても良いが、電子輸送材料とソフトな塩基を有する塩を含む電子輸送層であることが好ましい。前記電子輸送材料は、特に限定しないが、カルバゾール誘導体あるいはアザカルバゾール誘導体を有する化合物であることが好ましい。また前記カルバゾール誘導体あるいは前記アザカルバゾール誘導体は、ピリジン、イミダゾール、ピラジン、トリアジン、インドール及びインダゾールを有することが好ましい。前記電子輸送層は、前記電子輸送材料とソフトな塩基を有する塩とを混合した溶液を塗布することにより形成されることが好ましい。

【0055】

また本発明における陰極電極は、Ag電極あるいはAgを含む金属電極であることが好ましい。前記Ag電極あるいは前記Agを含む金属電極は蒸着によって形成されてもよいが、銀ナノ粒子を塗布して50 ~ 250 Åアニール(焼成)することにより形成されることが好ましい。

【0056】

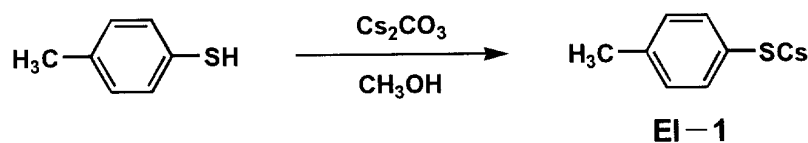
以下、本発明に係る代表的な化合物の合成例を示す。

【0057】

《EI-1の合成例》

【0058】

【化1】



【0059】

工程：

炭酸セシウム0.26molをメタノール5mlに分散させ、メチルチオフェノール5mmolを滴下し、室温で30分攪拌した。反応溶液をセラライトでろ過し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残留物にメタノールを加え完全に溶解させた後、ジエチルエーテルを加え、結晶を析出させた。得られた結晶をろ過し、ジエチルエーテルで洗浄することによりEI-1を収率85%で得た。

【0060】

(有機エレクトロルミネッセンス素子)

以下、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子(以下「有機EL素子」という。)の構成層について説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

《有機EL素子の構成層》

本発明の有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 0 6 2 】

- (i) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極
- (ii) 陽極 / 電子阻止層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極
- (iii) 陽極 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極
- (iv) 陽極 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極
- (v) 陽極 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極 10
- (vi) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極
- (vii) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極

《電子輸送層》

「電子輸送層」とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

【 0 0 6 3 】

本発明に係るソフトな塩基を有する塩は、電子輸送層に混合して用いられることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる。）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることもでき、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【 0 0 6 6 】

また、8 - キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス（8 - キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5, 7 - ジクロロ - 8 - キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7 - ジブromo - 8 - キノリノール）アルミニウム、トリス（2 - メチル - 8 - キノリノール）アルミニウム、トリス（5 - メチル - 8 - キノリノール）アルミニウム、ビス（8 - キノリノール）亜鉛（Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

【 0 0 6 7 】

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、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型 - Si、n型 - SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0068】

またカルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体も電子輸送材料として優れている。

【0069】

電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μm程度、好ましくは5 nm ~ 200 nm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。

【0070】

本発明では、ソフトな塩基を有する塩をこれらの電子輸送層に混合して用いることにより、電子注入性に優れた電子輸送層を提供することが可能となった。

10

【0071】

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

【0072】

発光層の膜厚の総和は特に制限はないが、膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2 nm ~ 5 μmの範囲に調整することが好ましく、更に好ましくは2 nm ~ 200 nmの範囲に調整され、特に好ましくは、10 nm ~ 20 nmの範囲である。

20

【0073】

発光層の作製は、後述する発光ドーパントやホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法を適用して差成膜・形成することができる。

【0074】

本発明の有機EL素子の発光層には、発光ホスト化合物と、発光ドーパント（リン光ドーパント（リン光発光性ドーパントともいう）や蛍光ドーパント等）の少なくとも1種類とを含有することが好ましい。

【0075】

（ホスト化合物）

本発明において「ホスト化合物（「発光ホスト」等ともいう。）」とは、室温（25）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物と定義される。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

30

【0076】

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、または複数種併用して用いてもよい。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EL素子を高効率化することができる。また、後述する発光ドーパントを複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

40

【0077】

また、以下に示すような従来公知の発光ドーパントを併用してもよい。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。

【0078】

本発明に併用してもよい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、且つ発光の長波長化を防ぎ、なお且つ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

【0079】

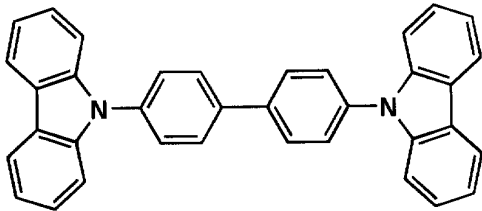
50

以下に、本発明に併用可能なホスト化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

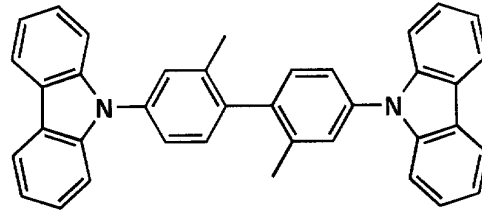
【0080】

【化2】

H1

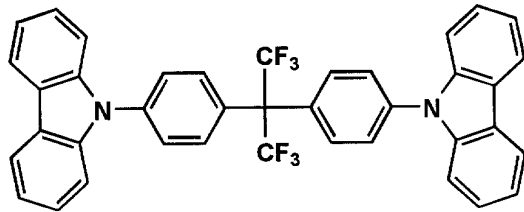


H2

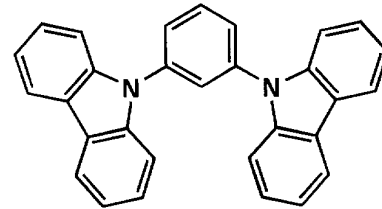


10

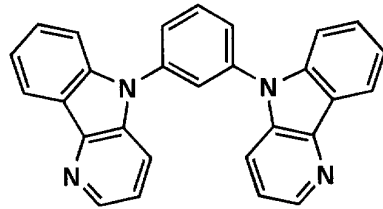
H3



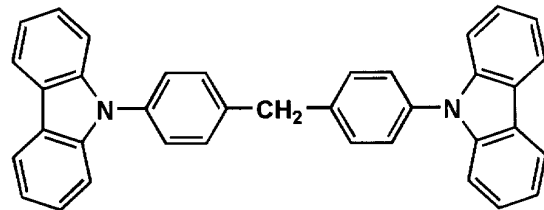
H4



H5

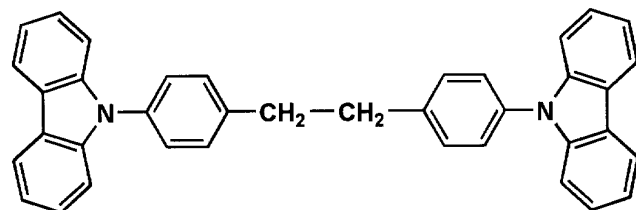


H6



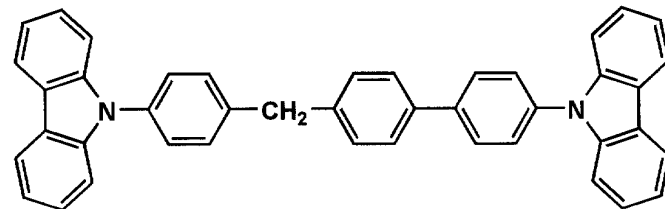
20

H7



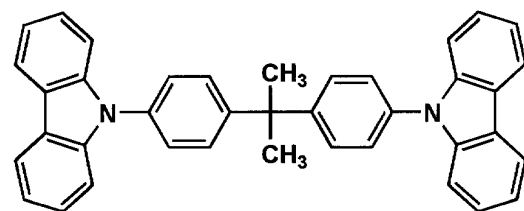
30

H8



40

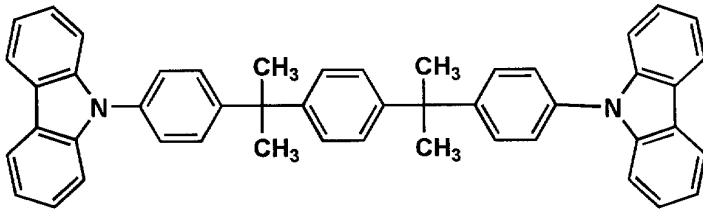
H9



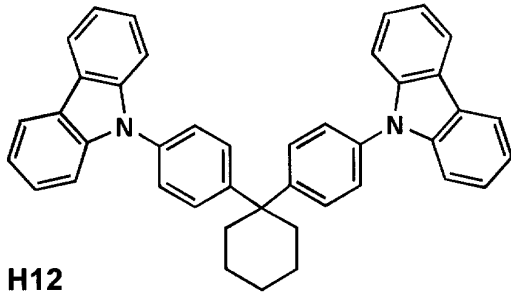
【0081】

【化 3】

H10

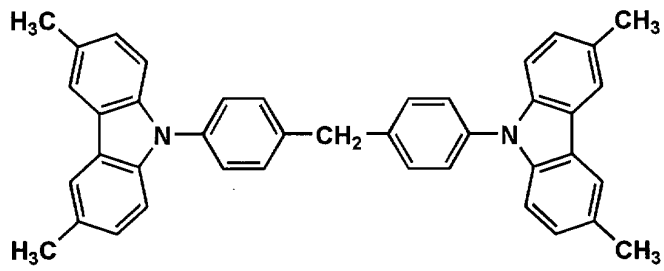


H11



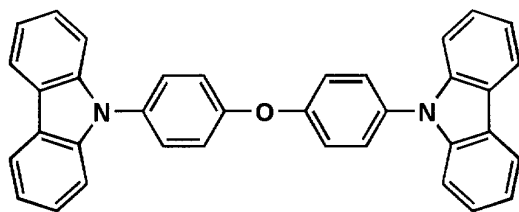
10

H12



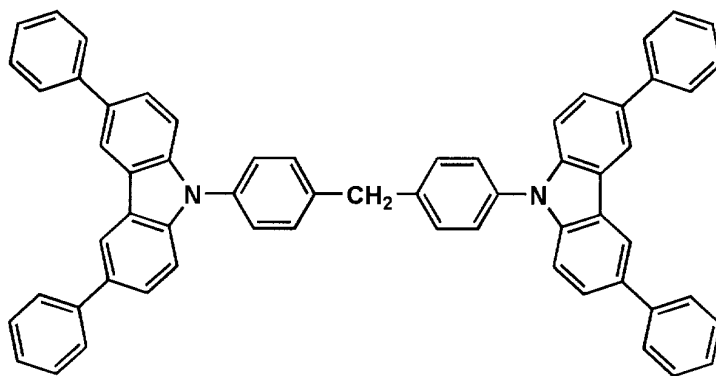
20

H13



30

H14

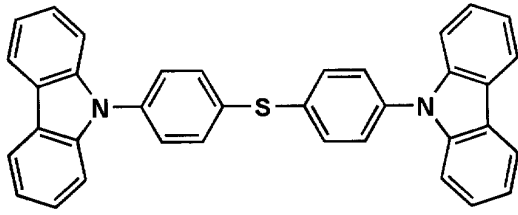


40

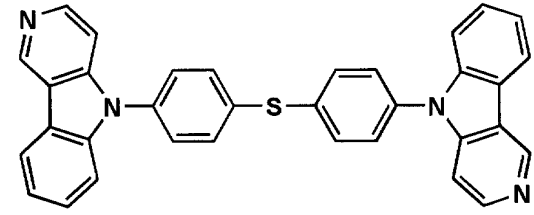
【 0 0 8 2 】

【化4】

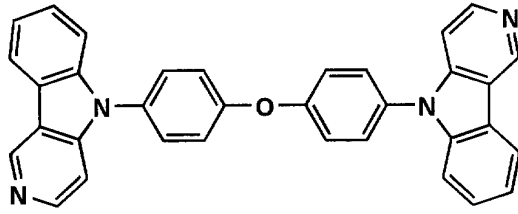
H15



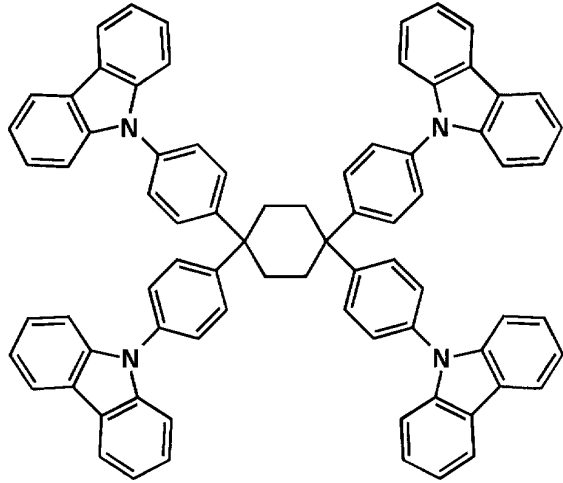
H16



H17

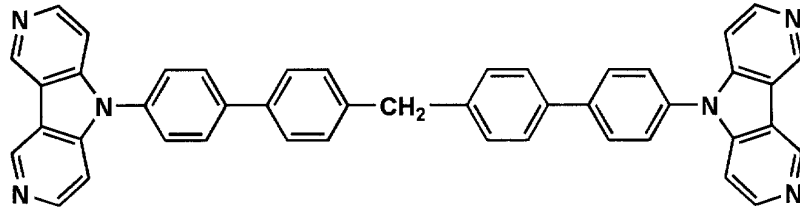


H18

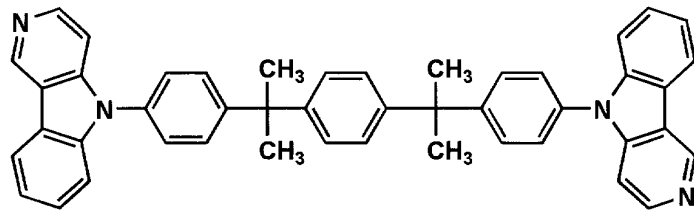


10

H19

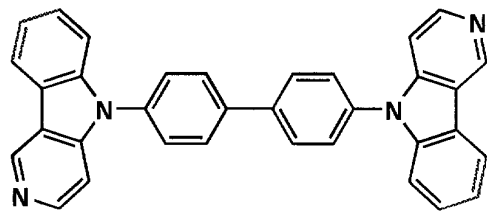


H20

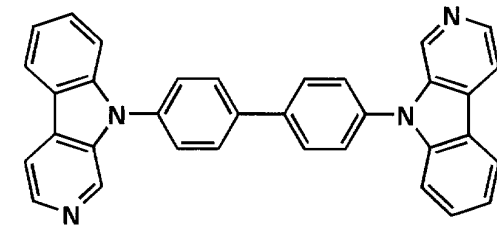


30

H21



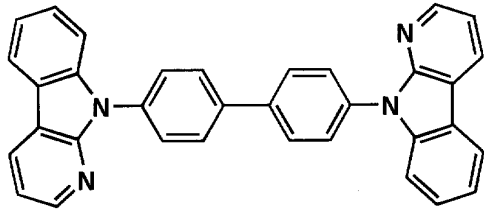
H22



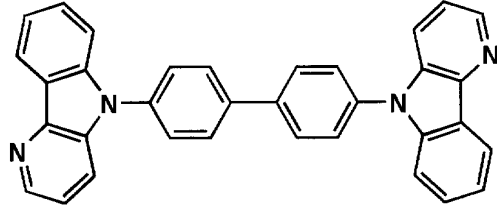
40

【化5】

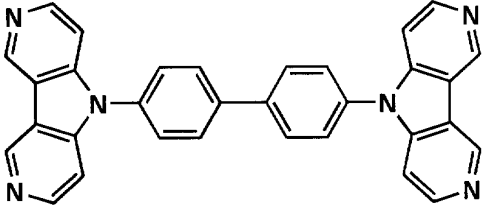
H23



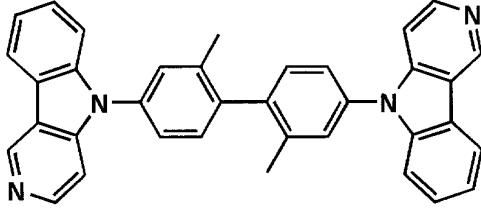
H24



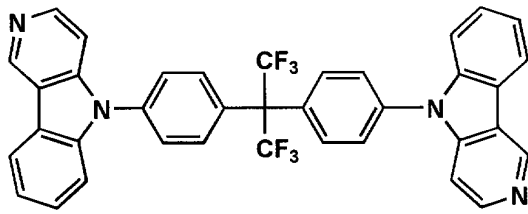
H25



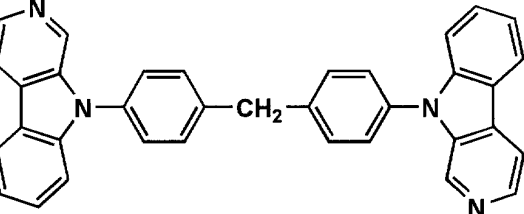
H26



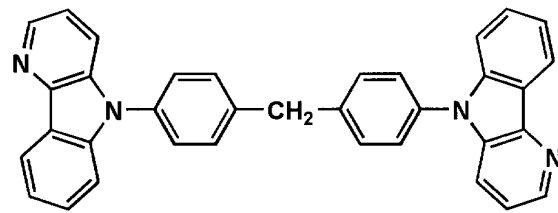
H27



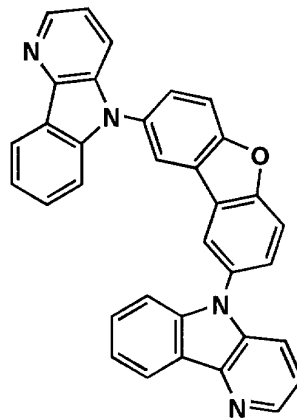
H28



H29



H30



10

20

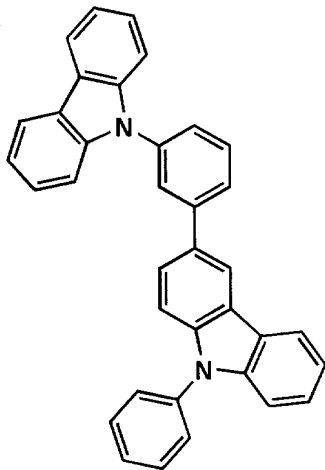
30

40

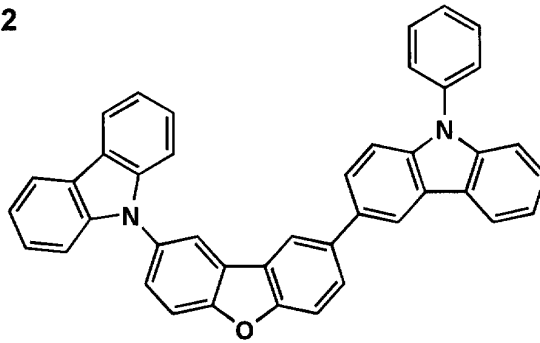
【0084】

【化6】

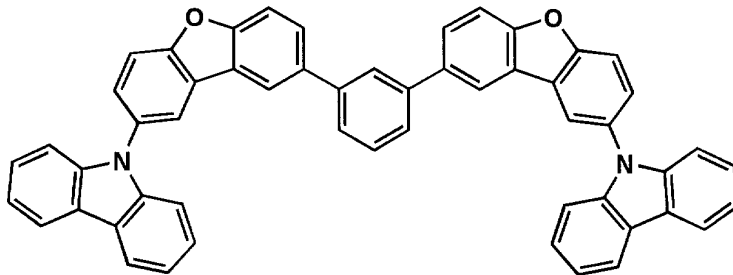
H31



H32



H33



10

20

【0085】

公知のホスト化合物の具体例としては、更に、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。

【0086】

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。

30

40

【0087】

(発光ドーパント)

本発明に係る発光ドーパントとしては、蛍光ドーパント(蛍光性化合物ともいう)、リン光ドーパント(リン光発光体、リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう)を用いることができるが、より発光効率の高い有機EL素子を得る観点からは、本発明の有機EL素子の発光層や発光ユニットに使用される発光ドーパント(単に、発光材料ということもある)としては、上記のホスト化合物を含有すると同時に、リン光ドーパントを含有することが好ましい。

【0088】

50

(リン光ドーパント)

本発明に係るリン光ドーパントは、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)にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

【0089】

上記リン光量子収率は、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。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。

10

【0090】

リン光ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト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、このエネルギーをリン光ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光ドーパントの励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

【0091】

リン光ドーパントは、有機EL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。

20

【0092】

本発明に係るリン光ドーパントは、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mium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。

【0093】

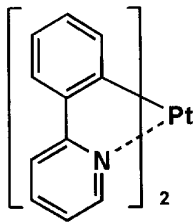
本発明に係るリン光ドーパントとしては、以下に示すような従来公知の発光ドーパントが挙げられる。

【0094】

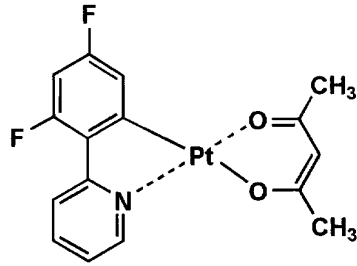
30

【化7】

Pt-1

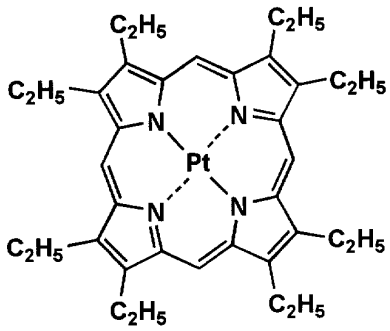


Pt-2



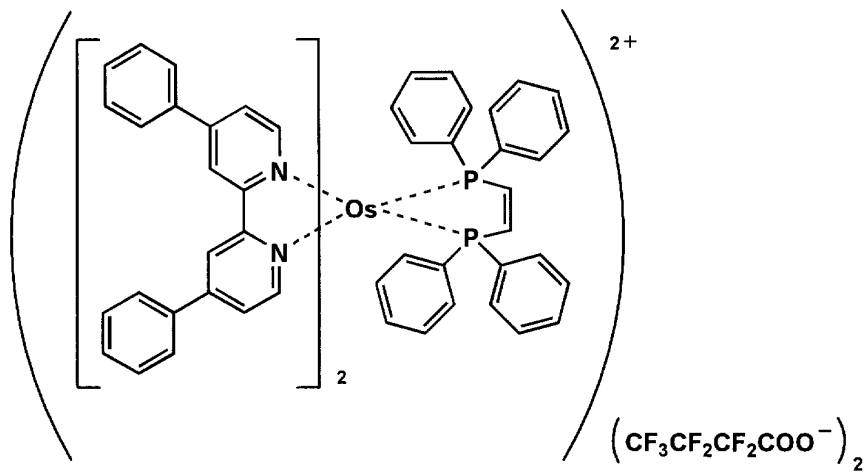
10

Pt-3



20

A-1

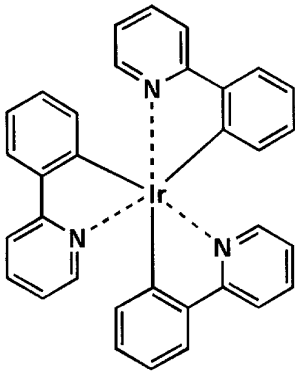


30

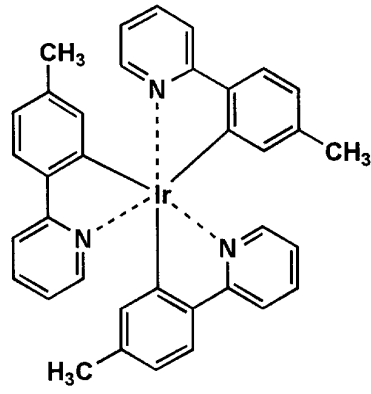
【0095】

【化 8】

Ir-1

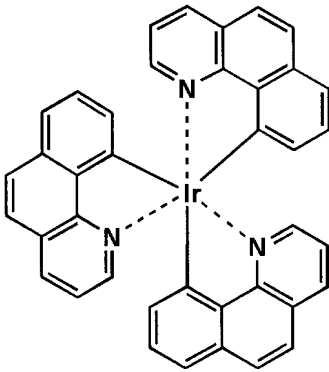


Ir-2

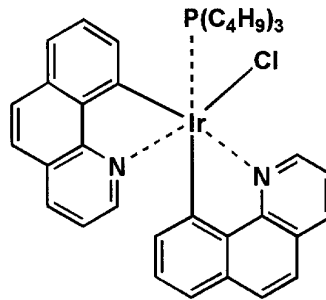


10

Ir-3

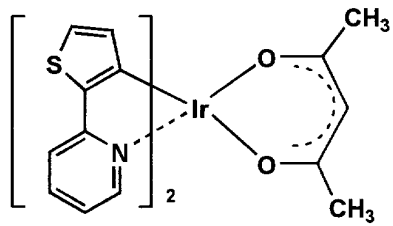


Ir-4

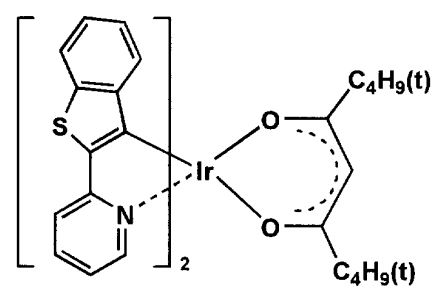


20

Ir-5



Ir-6

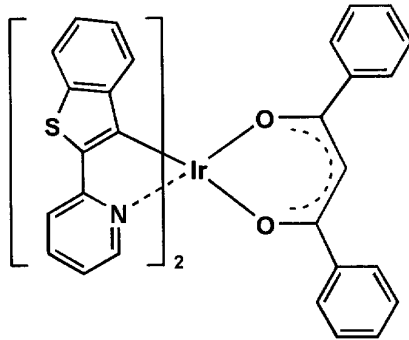


30

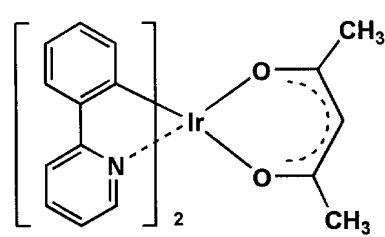
【 0 0 9 6 】

【化9】

Ir-7

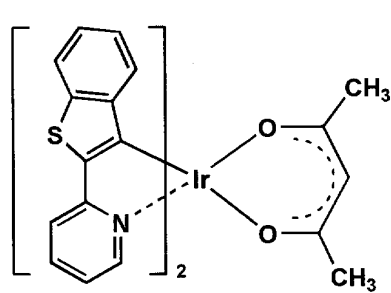


Ir-8

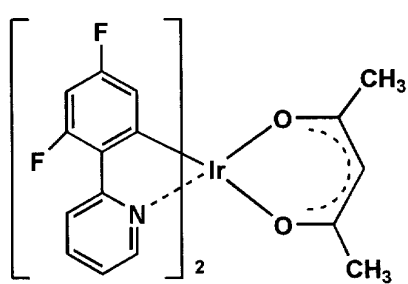


10

Ir-9

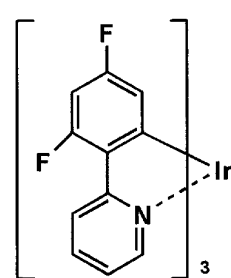


Ir-10

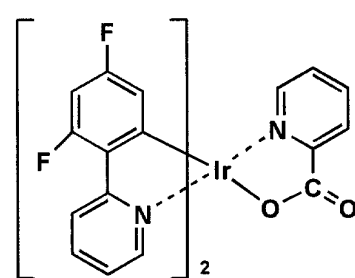


20

Ir-11

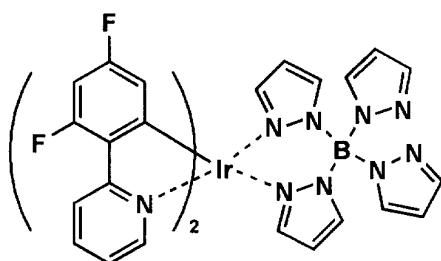


Ir-12

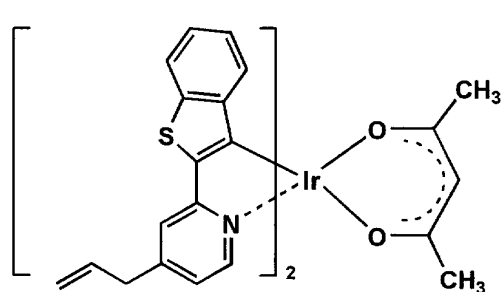


30

Ir-13



Ir-14



40

【0097】

(蛍光ドーパント)

蛍光ドーパント(「光性化合物」ともいう。)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。

50

【0098】

次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる電荷輸送層、すなわち、注入層、阻止層等について説明する。

【0099】

《注入層：電子注入層、正孔注入層》

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記の如く陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

【0100】

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

10

【0101】

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

【0102】

本発明に係るソフトな塩基を有する塩は、電子注入層として用いても良い。従来の陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

20

【0103】

しかしながら、これら従来の電子輸送層は、陰極金属にAlなどを用いた場合は、電子注入効果を発現し低い駆動電圧を実現するが、陰極金属にAgを用いた場合には、電子注入効果がほとんど発現されない。したがって本発明では、これら従来の電子注入層の代わりに、ソフトな塩基を有する塩を用いて電子注入層を形成することにより、陰極にAgを用いた有機EL素子において、低電圧で駆動できる有機EL素子を提供することができた。上記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0.1nm～5μmの範囲が好ましい。

30

【0104】

《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。

【0105】

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、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。

40

【0106】

また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる正孔阻止層として用いることができる。

【0107】

本発明の有機EL素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

【0108】

50

正孔阻止層には、前述のホスト化合物として挙げたカルバゾール誘導体、カルボリン誘導体、ジアザカルバゾール誘導体（カルボリン誘導体の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ものを示す。）を含有することが好ましい。

【0109】

また、本発明においては、複数の発光色の異なる複数の発光層を有する場合、その発光極大波長が最も短波にある発光層が、全発光層中、最も陽極に近いことが好ましいが、このような場合、該最短波層と該層の次に陽極に近い発光層との間に正孔阻止層を追加して設けることが好ましい。更には、該位置に設けられる正孔阻止層に含有される化合物の50質量%以上が、前記最短波発光層のホスト化合物に対しそのイオン化ポテンシャルが0.3 eV以上大きいことが好ましい。

10

【0110】

イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、例えば下記に示すような方法により求めることができる。

【0111】

(1) 米国 Gaussian 社製の分子軌道計算用ソフトウェアである Gaussian 98 (Gaussian 98, Revision A.11.4, M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.) を用い、キーワードとして B3LYP/6-31G* を用いて構造最適化を行うことにより算出した値 (eV 単位換算値) の小数点第2位を四捨五入した値としてイオン化ポテンシャルを求めることができる。この計算値が有効な背景には、この手法で求めた計算値と実験値の相関が高いためである。

20

【0112】

(2) イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定する方法により求めることもできる。例えば、理研計器社製の低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」を用いて、あるいは紫外光電子分光として知られている方法を好適に用いることができる。

【0113】

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し、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。

30

【0114】

また、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。本発明に係る正孔阻止層、電子輸送層の膜厚としては、好ましくは3 nm ~ 100 nm であり、更に好ましくは5 nm ~ 30 nm である。

【0115】

《正孔輸送層》

「正孔輸送層」とは、正孔を輸送する機能を有する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。

【0116】

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、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフエンオリゴマー等が挙げられる。

40

【0117】

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

50

いることが好ましい。

【0118】

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

10

20

【0119】

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。

【0120】

また、特開平11 - 251067号公報、J. Huang et al. 著文献(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。

30

【0121】

正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm ~ 5µm程度、好ましくは5nm ~ 200nm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。

【0122】

また、不純物をドーブしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。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号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

40

【0123】

本発明においては、このようなp性の高い正孔輸送層を用いることが、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。

【0124】

《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(IT

50

O)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。

【0125】

また、 $\text{IDIXO}(\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO})$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

【0126】

あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 Ω 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1000nm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選ばれる。

【0127】

《陰極》

一方、従来、陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が従来、好適とされてきた。

【0128】

しかしながら、これら電極物質は、蒸着やスパッタリングによって形成され、コスト面で優れた塗布やインクジェットなどの湿式法では形成することは非常に難しい。そこで本発明では、塗布やインクジェットなどの湿式法で形成可能な銀ナノ粒子インクや銀ナノ粒子ペースト(例えば、三ツ星ベルト社製 MDot-SL)を用いて陰極を形成した。しかしながら本発明は、銀ナノ粒子インクや銀ナノ粒子ペーストで形成された陰極に限るものではなく、他の銀含有材料を用いても良い。また、陰極形成法も湿式法に限るものではなく、蒸着法などのドライ方式で形成されたAgを含有する電極においても同様の効果が発現された。

【0129】

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

【0130】

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

【0131】

《支持基板》

本発明の有機EL素子に用いることのできる支持基板(以下、基体、基板、基材、支持体等とも言う)としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透

10

20

30

40

50

明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基板は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

【0132】

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を挙げられる。

【0133】

樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、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 $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126 - 1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

【0134】

バリア膜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。更に該膜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。

【0135】

バリア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。

【0136】

不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

【0137】

本発明の有機EL素子の発光の室温における外部取り出し効率は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。

【0138】

ここに、外部取り出し量子効率（%）＝有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 × 100である。

【0139】

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

【 0 1 4 0 】

《封止》

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

【 0 1 4 1 】

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

【 0 1 4 2 】

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

10

【 0 1 4 3 】

本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。

【 0 1 4 4 】

更には、ポリマーフィルムは、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 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、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2 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) % R H) 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。

20

【 0 1 4 5 】

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

【 0 1 4 6 】

接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化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。

30

【 0 1 4 7 】

また、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。

【 0 1 4 8 】

なお、有機 E L 素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から 80 までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

40

【 0 1 4 9 】

また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜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。

【 0 1 5 0 】

更に該膜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の積層構造を持たせることが好ましい。

50

【0151】

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-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。

【0152】

封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、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。

10

【0153】

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。

【0154】

《保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基板と対向する側の前記封止膜、あるいは前記封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために保護膜、あるいは保護板を設けてもよい。特に封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマ板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量且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。

20

【0155】

《光取り出し》

有機EL素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率が1.7～2.1程度）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として光が素子側面方向に逃げるためである。

30

【0156】

この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（米国特許第4,774,435号明細書）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（特開昭63-314795号公報）、有機EL素子の側面等に反射面を形成する方法（特開平1-220394号公報）、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（特開昭62-172691号公報）、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（特開2001-202827号公報）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法（特開平11-283751号公報）等がある。

40

【0157】

本発明においては、これらの方法を本発明に係る有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

50

【0158】

本発明は、これらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度あるいは耐久性に優れた有機EL素子を得ることができる。

【0159】

透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど外部への取り出し効率が高くなる。

【0160】

低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5～1.7程度であるので、低屈折率層は屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましく、更に好ましくは1.35以下であることが好ましい。

10

【0161】

また、低屈折率媒質の厚みは媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。

【0162】

全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は回折格子が1次の回折や2次の回折といった所謂ブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

20

【0163】

導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な1次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。

【0164】

しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

30

【0165】

回折格子を導入する位置としては前述の通り、いずれかの層間もしくは媒質中（透明基板内や透明電極内）でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。

【0166】

このとき、回折格子の周期は媒質中の光の波長の約1/2～3倍程度が好ましい。

【0167】

回折格子の配列は正方形のラチス状、三角形のラチス状、八ニカムラチス状等、二次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

【0168】

《集光シート》

本発明に係る有機EL素子は基板の光取り出し側に、例えば、マイクロレンズアレイ状の構造を設けるように加工し、あるいは所謂集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば、素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

40

【0169】

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が30μmでその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は10μm～100μmが好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

50

【0170】

集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして、例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム(BEF)等を用いることができる。

【0171】

プリズムシートの形状としては、例えば、基材に頂角90度、ピッチ50 μ mの状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。

【0172】

また、発光素子からの光放射角を制御するために、光拡散板・フィルムを集光シートと併用してもよい。例えば、(株)きもと製拡散フィルム(ライトアップ)等を用いることができる。

10

【0173】

《有機EL素子の作製方法》

有機EL素子の製造方法の一例として、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極からなる素子の製造方法について説明する。

【0174】

まず、適当な基体上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を1 μ m以下、好ましくは10~200nmの膜厚になるように形成させ、陽極を作製する。

【0175】

次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層等の有機化合物を含有する薄膜を形成させる。

20

【0176】

本発明の有機EL素子においては、少なくとも陰極と該陰極に隣接する電子輸送層は、湿式法により塗布・成膜した。

【0177】

ここで、湿式法としては、スピコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法等があるが、精密な薄膜が形成可能で、且つ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法などのロール・ツー・ロール方式適性の高い方法が好ましい。また、層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。

30

【0178】

電子輸送層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を1 μ m以下、好ましくは50~200nmの範囲の膜厚になるように形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。

【0179】

また、順序を逆にして、陰極、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【0180】

このようにして得られた多色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には陽極を+、陰極を-の極性として電圧2V~40V程度を印加すると発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。尚、印加する交流の波形は任意でよい。

40

【0181】

本発明の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。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。

【0182】

《用途》

本発明の有機EL素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。発光光源として、例えば、照明装置(家庭用照明、車内照明)、時計や液晶

50

用バックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、特に液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

【0183】

本発明の有機EL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンングを施してもよい。パターンングする場合は、電極のみをパターンングしてもよいし、電極と発光層をパターンングしてもよいし、素子全層をパターンングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

【0184】

本発明の有機EL素子や本発明に係る化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング社製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

10

【0185】

また、本発明に係る有機EL白色素子の白色とは、2度視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、 1000cd/m^2 での色温度が $7000\text{K} \sim 2500\text{K}$ (黒体軌跡からの偏差 $uv = \pm 0.02$)の領域内にあることを言う。

【0186】

《表示装置》

本発明の表示装置は、本発明の有機EL素子を具備したものである。

20

【0187】

表示装置に具備される有機EL素子の構成は、必要に応じて上記の有機EL素子の構成例の中から選択される。

【0188】

また、有機EL素子の製造方法は、上記の本発明の有機EL素子の製造の一態様に示したとおりである。

【0189】

得られた表示装置に直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 $2\text{V} \sim 40\text{V}$ 程度を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。更に交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。尚、印加する交流の波形は任意でよい。

30

【0190】

表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。

【0191】

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

【0192】

40

発光光源としては家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0193】

以下、本発明の有機EL素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

【0194】

図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

【0195】

50

ディスプレイ 1 は複数の画素を有する表示部 A、画像情報に基づいて表示部 A の画像走査を行う制御部 B 等からなる。

【 0 1 9 6 】

制御部 B は表示部 A と電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部 A に表示する。

【 0 1 9 7 】

図 2 は、表示部 A の模式図である。表示部 A は基板上に、複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と複数の画素 3 等とを有する。表示部 A の主要な部材の説明を以下に行う。

10

【 0 1 9 8 】

図においては、画素 3 の発光した光が白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

【 0 1 9 9 】

配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 はそれぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している（詳細は図示していない）。画素 3 は走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。

【 0 2 0 0 】

発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を適宜同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

20

【 0 2 0 1 】

次に、画素の発光プロセスを説明する。

【 0 2 0 2 】

図 3 は、画素の模式図である。画素は有機 EL 素子 1 0、スイッチングトランジスタ 1 1、駆動トランジスタ 1 2、コンデンサ 1 3 等を備えている。複数の画素に有機 EL 素子 1 0 として、赤色、緑色、青色発光の有機 EL 素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

【 0 2 0 3 】

図 3 において、制御部 B からデータ線 6 を介してスイッチングトランジスタ 1 1 のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部 B から走査線 5 を介してスイッチングトランジスタ 1 1 のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ 1 1 の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ 1 3 と駆動トランジスタ 1 2 のゲートに伝達される。

30

【 0 2 0 4 】

画像データ信号の伝達により、コンデンサ 1 3 が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ 1 2 の駆動がオンする。駆動トランジスタ 1 2 は、ドレインが電源ライン 7 に接続され、ソースが有機 EL 素子 1 0 の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン 7 から有機 EL 素子 1 0 に電流が供給される。

40

【 0 2 0 5 】

制御部 B の順次走査により走査信号が次の走査線 5 に移ると、スイッチングトランジスタ 1 1 の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ 1 1 の駆動がオフしてもコンデンサ 1 3 は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ 1 2 の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機 EL 素子 1 0 の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ 1 2 が駆動して有機 EL 素子 1 0 が発光する。

【 0 2 0 6 】

即ち、有機 EL 素子 1 0 の発光は、複数の画素それぞれの有機 EL 素子 1 0 に対して、

50

アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ 1 1 と駆動トランジスタ 1 2 を設けて、複数の画素 3 それぞれの有機 E L 素子 1 0 の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

【 0 2 0 7 】

ここで、有機 E L 素子 1 0 の発光は複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2 値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。また、コンデンサ 1 3 の電位の保持は次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

【 0 2 0 8 】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機 E L 素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

10

【 0 2 0 9 】

図 4 は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図 4 において、複数の走査線 5 と複数の画像データ線 6 が画素 3 を挟んで対向して格子状に設けられている。

【 0 2 1 0 】

順次走査により走査線 5 の走査信号が印加されたとき、印加された走査線 5 に接続している画素 3 が画像データ信号に応じて発光する。

【 0 2 1 1 】

パッシブマトリクス方式では画素 3 にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

20

【 0 2 1 2 】

《照明装置》

本発明の照明装置は、上記有機 E L 素子を有することを特徴とする。本発明の有機 E L 素子に共振器構造を持たせた有機 E L 素子として用いてもよく、このような共振器構造を有した有機 E L 素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより上記用途に使用してもよい。

【 0 2 1 3 】

また、本発明の有機 E L 素子は照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。

30

【 0 2 1 4 】

動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は、単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。または、異なる発光色を有する本発明の有機 E L 素子を 2 種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

【 0 2 1 5 】

また本発明の有機 E L 材料は照明装置として、実質白色の発光を生じる有機 E L 素子に適用できる。複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得る。複数の発光色の組合せとしては、青色、緑色、青色の 3 原色の 3 つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した 2 つの発光極大波長を含有したものでもよい。

40

【 0 2 1 6 】

また複数の発光色を得るための発光材料の組合せは、複数のリン光または蛍光で発光する材料を複数組み合わせたもの、蛍光またはリン光で発光する発光材料と、発光材料からの光を励起光として発光する色素材料との組み合わせたものいずれでもよいが、本発明に係る白色有機 E L 素子においては、発光ドーパントを複数組合せ混合するだけでよい。

【 0 2 1 7 】

発光層、正孔輸送層あるいは電子輸送層等の形成時のみマスクを設け、マスクにより塗

50

り分ける等単純に配置するだけでよく、他層は共通であるのでマスク等のパターンングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で例えば電極膜を形成でき、生産性も向上する。

【0218】

この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機EL装置と異なり、素子自体が発光白色である。

【0219】

発光層に用いる発光材料としては特に制限はなく、例えば、液晶表示素子におけるバックライトであれば、CF（カラーフィルター）特性に対応した波長範囲に適合するように、本発明に係る金属錯体、また公知の発光材料の中から任意のものを選択して組み合わせ

10

て白色化すればよい。

【0220】

《本発明の照明装置の一態様》

本発明の有機EL素子を具備した、本発明の照明装置の一態様について説明する。

【0221】

本発明の有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚み300 μ mのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLC0629B）を適用し、これを陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からUV光を照射して、硬化させて、封止し、図5、図6に示すような照明装置を形成することができる。

20

【0222】

図5は、照明装置の概略図を示し、本発明の有機EL素子101はガラスカバー102で覆われている（尚、ガラスカバーでの封止作業は、有機EL素子101を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）で行った。）。

【0223】

図6は、照明装置の断面図を示し、図6において、105は陰極、106は有機EL層、107は透明電極付きガラス基板を示す。

【0224】

尚、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている。

30

【実施例】

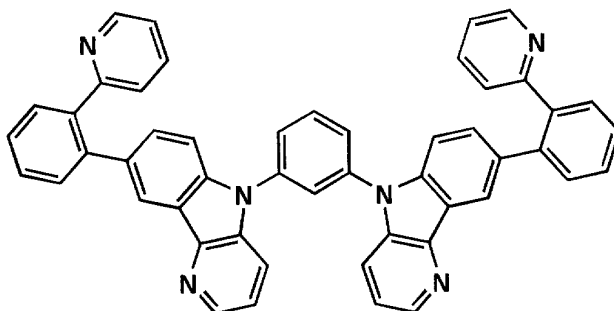
【0225】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。また、以下の実施例において用いられる化合物の構造を下記に示す。

【0226】

【化10】

ET-1



40

【0227】

50

実施例 1

《有機 E L 素子 1 の作製》

陽極として 100 mm × 100 mm × 1.1 mm のガラス基板上に I T O (インジウムチンオキド) を 100 nm 成膜した基板 (NH テクノグラス社製 NA - 45) にパターンニングを行った後、この I T O 透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、U V オゾン洗浄を 5 分間行った。

【0228】

この透明支持基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS、Bayer 社製、Baytron PA14083) を純水で 70% に希釈した溶液を 3000 rpm、30 秒でスピンコート法により成膜した後、200 °C にて 1 時間乾燥し、膜厚 30 nm の正孔輸送層を設けた。

10

【0229】

この正孔輸送層上に、15 mg の H - 32 と 3 mg の Ir - 12 を脱水酢酸ブチル 2.5 ml に溶解した溶液を、1500 rpm、30 秒の条件下、スピンコート法により成膜した。120 °C で 1 時間加熱乾燥し、膜厚 50 nm の発光層を設けた。

【0230】

この発光層上に、10 mg の ET - 1 と 5 mg のフッ化リチウムを脱水 1,1,1-3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール 2 ml に溶解した溶液を、1500 rpm、30 秒の条件下、スピンコート法により成膜した。120 °C で 1 時間加熱乾燥し、膜厚 20 nm の電子輸送層を設けた。

20

【0231】

更に、銀ナノ粒子ペースト分散液 (三ツ星ベルト社製 MDot-SL) 20 ml をインクジェットヘッド (エプソン社製; MJ800C) を用いて吐出・パターンニングした後、窒素下で 120 °C、5 分焼成し、厚さ 110 nm の銀陰極を形成し、有機 E L 素子 1 を製造した。

【0232】

《有機 E L 素子 2 ~ 5 の作製》

有機 E L 素子 1 の作製において、電子輸送層中の電子注入材料であるフッ化リチウムを下記の評価結果の欄に記載の化合物に変更した以外は同様にして、有機 E L 素子 2 ~ 5 を作製した。

30

【0233】

《有機 E L 素子の評価》

得られた有機 E L 素子 1 ~ 5 を評価するに際しては、作製後の各有機 E L 素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚み 300 μm のガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤 (東亜合成社製ラックストラック LC0629B) を適用し、これを上記陰極上に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側から U V 光を照射して、硬化させて、封止して、図 5、図 6 に示すような照明装置を形成して評価した。

【0234】

図 5 は照明装置の概略図を示し、有機 E L 素子 101 はガラスカバー 102 で覆われている (尚、ガラスカバーでの封止作業は、有機 E L 素子 101 を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス (純度 99.999% 以上の高純度窒素ガスの雰囲気下) で行った)。

40

【0235】

図 6 は照明装置の断面図を示し、図 6 において、105 は陰極、106 は有機 E L 層、107 は透明電極付きガラス基板を示す。尚、ガラスカバー 102 内には窒素ガス 108 が充填され、捕水剤 109 が設けられている。

【0236】

(外部取り出し量子効率)

有機 E L 素子を室温 (約 23 ~ 25 °C)、2.5 mA / cm² の定電流条件下による点

50

灯を行い、点灯開始直後の発光輝度 (L) [c d / m ²] を測定することにより、外部取り出し量子効率 () を算出した。

【 0 2 3 7 】

ここで、発光輝度の測定は C S - 1 0 0 0 (コニカミノルタセンシング製) を用いた。外部取り出し量子効率は有機 E L 素子 1 を 1 0 0 とする相対値で表した。

【 0 2 3 8 】

(駆動電圧)

有機 E L 素子を室温 (約 2 3 ~ 2 5)、2 . 5 m A / c m ² の定電流条件下により駆動したときの電圧を各々測定し、測定結果を下記に示すように、有機 E L 素子 1 (比較例) を 1 0 0 として各々相対値で示した。

【 0 2 3 9 】

電圧 = (各素子の駆動電圧 / 有機 E L 素子 1 の駆動電圧) × 1 0 0

尚、値が小さいほうが比較に対して駆動電圧が低いことを示す。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 2 4 0 】

【 表 1 】

素子No.	電子注入材料	外部取り出し量子効率 (%)	駆動電圧 (%)	備 考
1	LiF	100	100	比較例
2	BaS ₂ O ₃	135	85	本発明
3	KSCN	141	81	本発明
4	EtSLi	143	74	本発明
5	ET-1	150	70	本発明

【 0 2 4 1 】

上表 1 から明らかなように、本発明では、電子注入材料に H a r d a n d S o f t A c i d s a n d B a s e s 則で定義されるソフトな塩基からなる化合物を用いることにより、銀電極を形成した際に、ソフトな塩基が銀に吸着し、作製した有機 E L 素子は、比較の有機 E L 素子に比べ、高い発光効率と駆動電圧の低下を達成することができた。

【 0 2 4 2 】

実施例 2

《フルカラー表示装置の作製》

(青色発光素子の作製)

実施例 1 の有機 E L 素子 5 を青色発光素子として用いた。

【 0 2 4 3 】

(緑色発光素子の作製)

実施例 1 の有機 E L 素子 5 において、I r - 1 2 を I r - 1 に変更した以外は同様にして緑色発光素子を作製し、これを緑色発光素子として用いた。

【 0 2 4 4 】

(赤色発光素子の作製)

実施例 1 の有機 E L 素子 5 において、I r - 1 2 を I r - 9 変更にした以外は同様にして、赤色発光素子を作製し、これを赤色発光素子として用いた。

【 0 2 4 5 】

上記で作製した赤色、緑色、青色発光有機 E L 素子を同一基板上に並置し、図 1 に記載のような形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。図 2 には、作製した前記表示装置の表示部 A の模式図のみを示した。

【 0 2 4 6 】

即ち、同一基板上に複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と並置した複数の画素 3 (発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等)とを有し、配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 はそれぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している (詳細は図示せず)。

【0247】

前記複数画素 3 は、それぞれの発光色に対応した有機 EL 素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線 5 から走査信号が印加されるとデータ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。このように赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示装置を作製した。

10

【0248】

このフルカラー表示装置は駆動することにより、輝度が高く、高耐久性を有し、且つ、鮮明なフルカラー動画表示が得られることが分かった。

【0249】

実施例 3

《白色発光素子及び白色照明装置の作製》

実施例 1 の有機 EL 素子 5 において、Ir - 12 を、Ir - 1、Ir - 9 及び Ir - 12 に変更した以外は同様にして、白色発光素子を作製し、これを白色発光素子として用いた。

【0250】

20

この素子を実施例 1 と同様な方法及び同様な構造の封止缶を具備させ、図 5、図 6 に示すような平面ランプを作製した。この平面ランプに通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できることが分かった。

【符号の説明】

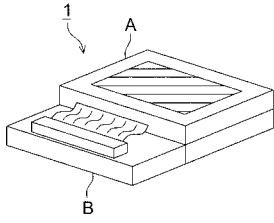
【0251】

- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線
- 7 電源ライン
- 10 有機 EL 素子
- 11 スwitchングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ
- 13 コンデンサ
- A 表示部
- B 制御部
- 102 ガラスカバー
- 105 陰極
- 106 有機 EL 層
- 107 透明電極付きガラス基板
- 108 窒素ガス
- 109 捕水剤

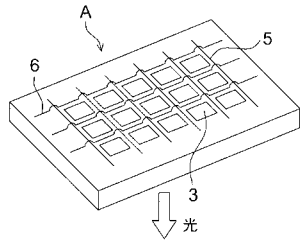
30

40

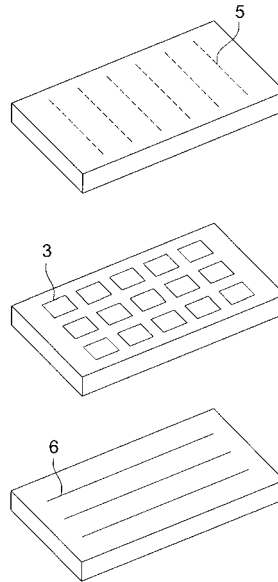
【図1】



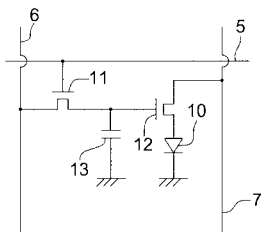
【図2】



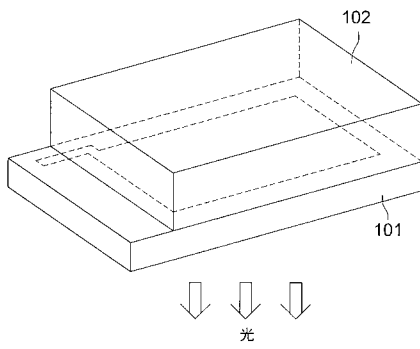
【図4】



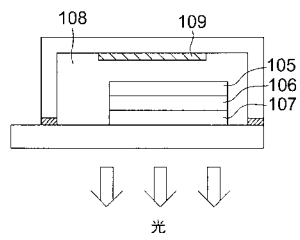
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内

審査官 池田 博一

(56)参考文献 特開2005-353401(JP,A)
特開2006-278255(JP,A)
特開2007-088015(JP,A)
特開2003-257676(JP,A)
特開2003-308984(JP,A)
国際公開第2006/046521(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56

H01L 27/32

H05B 33/00 - 33/28