

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-71189

(P2009-71189A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 L 51/50 (2006.01)</b>	HO 5 B 33/14 B	3 K 1 O 7
	HO 5 B 33/22 B	
	HO 5 B 33/22 D	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 59 頁)

(21) 出願番号 特願2007-240036 (P2007-240036)  
 (22) 出願日 平成19年9月14日 (2007.9.14)

(71) 出願人 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (74) 代理人 100085279  
 弁理士 西元 勝一  
 (74) 代理人 100099025  
 弁理士 福田 浩志  
 (72) 発明者 飛世 学  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

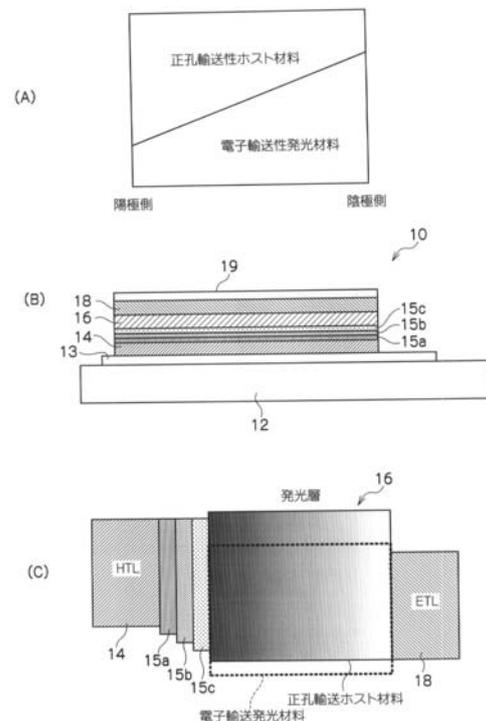
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率が高く、色度の変動幅が小さい有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 発光層16中に、発光材料及びホスト材料として正孔輸送性材料及び電子輸送性材料を含み、少なくとも一方が、該発光層の厚さ方向に濃度勾配を有する。さらに、正孔輸送層14と発光層に隣接し、正孔輸送層から発光層へ正孔の輸送を仲介する複数の正孔輸送中間層15a, 15b, 15cが配置されており、前記複数の正孔輸送中間層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルをそれぞれ $I_p(Lh-a)$ 、 $I_p(Lh-b)$ 、 $I_p(Lh-c)$ 、前記発光層に含まれる正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルを $I_p(発光層)$ 、前記正孔輸送層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを $I_p(H)$ とすると、該複数の正孔輸送中間層が、 $I_p(H) < I_p(Lh-a) < I_p(Lh-b) < I_p(Lh-c) < I_p(Oh)$ である有機電界発光素子10。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

陽極及び陰極からなる一对の電極と、  
 前記一对の電極間に配置された発光層と、  
 前記陽極と前記発光層との間に配置された正孔輸送層と、  
 前記陰極と前記発光層との間に配置された電子輸送層を含み、  
 前記発光層中に、発光材料及びホスト材料として、正孔輸送性材料及び電子輸送性材料を含み、該正孔輸送性材料及び電子輸送性材料の少なくとも一方が、該発光層の厚さ方向に濃度勾配を有し、且つ、

前記正孔輸送層と前記発光層の間に、正孔輸送層から発光層へ正孔の輸送を仲介する複数 (n 層 : n - 2) の正孔輸送中間層が陽極に最も近い層から順に、正孔輸送中間層 1・  
 ・正孔輸送中間層 n と配置され、および / 又は、前記電子輸送層と前記発光層の間に、  
 電子輸送層から発光層へ電子の輸送を仲介する複数 (m 層 : m - 2) の電子輸送中間層が  
 陰極に最も近い層から順に、電子輸送中間層 1・  
 ・電子輸送中間層 m と配置されており、  
 前記複数の正孔輸送中間層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルをそれぞれ  $I_p$  (正  
 孔輸送中間層 1)・  
 ・ $I_p$  (正孔輸送中間層 n)、前記発光層に含まれる正孔輸送材料  
 のイオン化ポテンシャルを  $I_p$  (発光層)、前記正孔輸送層に含まれる材料のイオン化ポ  
 テンシャルを  $I_p$  (正孔輸送層)、前記複数の電子輸送中間層に含まれる材料の電子親和  
 力をそれぞれ  $E_a$  (電子輸送中間層 1)・  
 ・ $E_a$  (電子輸送中間層 m)、前記発光層に  
 含まれる電子輸送材料の電子親和力を  $E_a$  (発光層)、前記電子輸送層に含まれる材料の  
 電子親和力を  $E_a$  (電子輸送層) とすると、それぞれ

$I_p$  (正孔輸送層) <  $I_p$  (正孔輸送中間層 1) < ・  
 ・ <  $I_p$  (正孔輸送中間層 n) <  $I_p$  (発光層) および / 又は

$E_a$  (電子輸送層) >  $E_a$  (電子輸送中間層 1) > ・  
 ・ >  $E_a$  (電子輸送中間層 m) >  $E_a$  (発光層)

となることを特徴とする有機電界発光素子。

## 【請求項 2】

前記発光材料が、前記発光層の厚さ方向に濃度勾配を有することを特徴とする請求項 1  
 に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 3】

前記発光層中に、前記正孔輸送性材料となる正孔輸送性ホスト材料と、前記電子輸送性  
 材料となる電子輸送性発光材料とを含み、前記電子輸送性発光材料の濃度が前記陰極側か  
 ら前記陽極側に向けて漸減しており、且つ、

前記複数の正孔輸送中間層が配置されており、該複数 (n 層 : n - 2) の正孔輸送中間  
 層が、いずれも、該正孔輸送中間層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを陽極に最も  
 近い層から順に、 $I_p$  (Oh-1)・  
 ・ $I_p$  (Oh-n)、前記発光層に含まれる前記ホ  
 スト材料のイオン化ポテンシャルを  $I_p$  (Lh)、及び前記正孔輸送層に含まれる材料の  
 イオン化ポテンシャルを  $I_p$  (H) としたときに、 $I_p$  (H) <  $I_p$  (Oh-1) < ・  
 ・ <  $I_p$  (Oh-n) <  $I_p$  (Lh) の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 又は請求  
 項 2 に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 4】

前記発光層中に、前記正孔輸送性材料となる正孔輸送性ホスト材料と、前記電子輸送性  
 材料となる電子輸送性発光材料とを含み、前記電子輸送性発光材料の濃度が前記陰極側か  
 ら前記陽極側に向けて漸減しており、且つ、

前記複数の電子輸送中間層が配置されており、該複数 (m 層 : m - 2) の電子輸送中間  
 層が、いずれも、該電子輸送中間層に含まれる材料の電子親和力を陰極に最も近い層から  
 順に、 $E_a$  (Oe-1)・  
 ・ $E_a$  (Oe-m)、前記発光層に含まれる前記発光材料の電  
 子親和力を  $E_a$  (Ll)、及び前記電子輸送層に含まれる材料の電子親和力を  $E_a$  (E)  
 としたときに、 $E_a$  (E) >  $E_a$  (Oe-1) > ・  
 ・ >  $E_a$  (Oe-m) >  $E_a$  (Ll)  
 の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか一項に記載の有機電界発光素子。

10

20

30

40

50

## 【請求項 5】

前記発光層の前記陽極側界面付近の領域における前記電子輸送性発光材料の濃度が、前記発光層の前記陰極側界面付近の領域における濃度に対して0%以上50%以下であることを特徴とする請求項3又は請求項4に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 6】

前記発光層中に、前記電子輸送性材料となる電子輸送性ホスト材料と、前記正孔輸送性材料となる正孔輸送性発光材料とを含み、前記正孔輸送性発光材料の濃度が前記陽極側から前記陰極側に向けて漸減しており、且つ、

前記複数の電子輸送中間層が配置されており、該複数(m層:m 2)の電子輸送中間層が、いずれも、該電子輸送中間層に含まれる材料の電子親和力を陰極に最も近い層から順に、 $E_a(Oe-1) \cdots E_a(Oe-m)$ 、前記発光層に含まれる前記ホスト材料の電子親和力を $E_a(Lh)$ 、及び前記電子輸送層に含まれる材料の電子親和力を $E_a(E)$ としたときに、 $E_a(E) > E_a(Oe-1) > \cdots > E_a(Oe-m) > E_a(Lh)$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機電界発光素子。

10

## 【請求項 7】

前記発光層中に、前記電子輸送性材料となる電子輸送性ホスト材料と、前記正孔輸送性材料となる正孔輸送性発光材料とを含み、前記正孔輸送性発光材料の濃度が前記陽極側から前記陰極側に向けて漸減しており、且つ、

前記複数の正孔輸送中間層が配置されており、該複数(n層:n 2)の正孔輸送中間層が、いずれも、該正孔輸送中間層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを陽極に最も近い層から順に、 $I_p(Oh-1) \cdots I_p(Oh-n)$ 、前記発光層に含まれる前記発光材料のイオン化ポテンシャルを $I_p(Ll)$ 、及び前記正孔輸送層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを $I_p(H)$ としたときに、 $I_p(H) < I_p(Oh-1) < \cdots < I_p(Oh-n) < I_p(Ll)$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1、請求項2、及び請求項6のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

20

## 【請求項 8】

前記発光層の前記陰極側界面付近の領域における前記正孔輸送性発光材料の濃度が、前記発光層の前記陽極側界面付近の領域における濃度に対して0%以上50%以下であることを特徴とする請求項6又は請求項7に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 9】

前記正孔輸送中間層、および/又は、前記電子輸送中間層の総数がそれぞれ2層以上5層以下であることを特徴とする請求項3～請求項8のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

30

## 【請求項 10】

前記複数の正孔輸送中間層のそれぞれの厚さ、および/又は、前記複数の電子輸送中間層のそれぞれの厚さが、0.1nm以上5nm以下であることを特徴とする請求項1～請求項9のいずれか一項に記載の有機発光素子。

## 【請求項 11】

前記複数の正孔輸送中間層の全体の厚さ、および/又は、前記複数の電子輸送中間層の全体の厚さが、それぞれ0.2nm以上30nm以下であることを特徴とする請求項1～請求項10のいずれか一項に記載の有機発光素子。

40

## 【請求項 12】

発光スペクトルのピーク波長が430nmから480nmの間であることを特徴とする請求項1～請求項11のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機電界発光素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

50

近年、有機電界発光素子（有機EL素子）を用いた発光装置が開発されている。図7は、有機EL素子1の構成を概略的に示している。ガラス等の基板2上に、陽極3、有機EL層8（正孔輸送層4、発光層5、及び電子輸送層6）、陰極7等が積層されている。図中、隔壁、絶縁膜、封止部材等は省略されている。また、図7に示したような構成に限らず、例えば輸送層4, 6が無い場合や、電極3, 7と輸送層4, 6との間に電荷注入層を設ける場合もある。両極3, 7の引出配線（端子）を介して外部の配線と接続し、電界を印加することにより、電極3, 7間に挟まれた領域の発光層5において正孔と電子が再結合して発光する。

#### 【0003】

カラー表示が可能な表示装置を製造する場合は、例えば、基板上に陽極をストライプ状に形成した後、陽極上に赤（R）、緑（G）、青（B）に対応した有機EL層が繰り返し現れるように有機色素材料等でパターンニングを行う。次いで、有機EL層上に陰極を形成し、さらに、各電極の端子（外部接続端子）に制御配線、信号配線等の外部配線を接続する。これにより、RGBに対応した有機EL層素子が並んで画素を構成し、カラー表示を行うことができる。

10

#### 【0004】

発光層を構成する材料は、発光効率が良いこと、キャリア輸送性が良いこと、成膜性が良いことなどの条件が要求され、発光材料だけで構成される場合があるほか、発光材料のほかに、発光せずに電荷輸送性を有するホスト材料等を混ぜて構成される場合もある。

また、発光層の構成材料に濃度勾配を持たせることにより、発光効率の向上や長寿命化などを図った発光素子が提案されている（例えば特許文献1～4参照）。

20

#### 【0005】

【特許文献1】特開2001-155862号公報

【特許文献2】特開2001-189193号公報

【特許文献3】特開2004-6102号公報

【特許文献4】特開2002-313583号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明は、発光効率が高く、色度の変動幅が小さい有機電界発光素子を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

上記目的を達成するため、本発明では以下の有機電界発光素子が提供される。

< 1 > 陽極及び陰極からなる一对の電極と、

前記一对の電極間に配置された発光層と、

前記陽極と前記発光層との間に配置された正孔輸送層と、

前記陰極と前記発光層との間に配置された電子輸送層を含み、

前記発光層中に、発光材料及びホスト材料として、正孔輸送性材料及び電子輸送性材料を含み、該正孔輸送性材料及び電子輸送性材料の少なくとも一方が、該発光層の厚さ方向に濃度勾配を有し、且つ、

40

前記正孔輸送層と前記発光層の間に、正孔輸送層から発光層へ正孔の輸送を仲介する複数（ $n$ 層： $n \geq 2$ ）の正孔輸送中間層が陽極に最も近い層から順に、正孔輸送中間層1・・・正孔輸送中間層 $n$ と配置され、および/又は、前記電子輸送層と前記発光層の間に、電子輸送層から発光層へ電子の輸送を仲介する複数（ $m$ 層： $m \geq 2$ ）の電子輸送中間層が陰極に最も近い層から順に、電子輸送中間層1・・・電子輸送中間層 $m$ と配置されており、前記複数の正孔輸送中間層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルをそれぞれ $I_p$ （正孔輸送中間層1）・・・ $I_p$ （正孔輸送中間層 $n$ ）、前記発光層に含まれる正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルを $I_p$ （発光層）、前記正孔輸送層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを $I_p$ （正孔輸送層）、前記複数の電子輸送中間層に含まれる材料の電子親和

50

力をそれぞれ  $E_a$  (電子輸送中間層 1)  $\cdots$   $E_a$  (電子輸送中間層 m)、前記発光層に含まれる電子輸送材料の電子親和力を  $E_a$  (発光層)、前記電子輸送層に含まれる材料の電子親和力を  $E_a$  (電子輸送層) とすると、それぞれ

$I_p$  (正孔輸送層)  $< I_p$  (正孔輸送中間層 1)  $< \cdots < I_p$  (正孔輸送中間層 n)  $< I_p$  (発光層) および / 又は

$E_a$  (電子輸送層)  $> E_a$  (電子輸送中間層 1)  $> \cdots > E_a$  (電子輸送中間層 m)  $> E_a$  (発光層)

となることを特徴とする有機電界発光素子。

【0008】

< 2 > 前記発光材料が、前記発光層の厚さ方向に濃度勾配を有することを特徴とする < 1 > に記載の有機電界発光素子。 10

【0009】

< 3 > 前記発光層中に、前記正孔輸送性材料となる正孔輸送性ホスト材料と、前記電子輸送性材料となる電子輸送性発光材料とを含み、前記電子輸送性発光材料の濃度が前記陰極側から前記陽極側に向けて漸減しており、且つ、

前記複数の正孔輸送中間層が配置されており、該複数 (n 層: n - 2) の正孔輸送中間層が、いずれも、該正孔輸送中間層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを陽極に最も近い層から順に、 $I_p(O_h - 1) \cdots I_p(O_h - n)$ 、前記発光層に含まれる前記ホスト材料のイオン化ポテンシャルを  $I_p(L_h)$ 、及び前記正孔輸送層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを  $I_p(H)$  としたときに、 $I_p(H) < I_p(O_h - 1) < \cdots < I_p(O_h - n) < I_p(L_h)$  の関係を満たすことを特徴とする < 1 > 又は < 2 > に記載の有機電界発光素子。 20

【0010】

< 4 > 前記発光層中に、前記正孔輸送性材料となる正孔輸送性ホスト材料と、前記電子輸送性材料となる電子輸送性発光材料とを含み、前記電子輸送性発光材料の濃度が前記陰極側から前記陽極側に向けて漸減しており、且つ、

前記複数の電子輸送中間層が配置されており、該複数 (m 層: m - 2) の電子輸送中間層が、いずれも、該電子輸送中間層に含まれる材料の電子親和力を陰極に最も近い層から順に、 $E_a(O_e - 1) \cdots E_a(O_e - m)$ 、前記発光層に含まれる前記発光材料の電子親和力を  $E_a(L_l)$ 、及び前記電子輸送層に含まれる材料の電子親和力を  $E_a(E)$  としたときに、 $E_a(E) > E_a(O_e - 1) > \cdots > E_a(O_e - m) > E_a(L_l)$  の関係を満たすことを特徴とする < 1 > ~ < 3 > のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。 30

< 5 > 前記発光層の前記陽極側界面付近の領域における前記電子輸送性発光材料の濃度が、前記発光層の前記陰極側界面付近の領域における濃度に対して 0% 以上 50% 以下であることを特徴とする < 3 > 又は < 4 > に記載の有機電界発光素子。

【0011】

< 6 > 前記発光層中に、前記電子輸送性材料となる電子輸送性ホスト材料と、前記正孔輸送性材料となる正孔輸送性発光材料とを含み、前記正孔輸送性発光材料の濃度が前記陽極側から前記陰極側に向けて漸減しており、且つ、 40

前記複数の電子輸送中間層が配置されており、該複数 (m 層: m - 2) の電子輸送中間層が、いずれも、該電子輸送中間層に含まれる材料の電子親和力を陰極に最も近い層から順に、 $E_a(O_e - 1) \cdots E_a(O_e - m)$ 、前記発光層に含まれる前記ホスト材料の電子親和力を  $E_a(L_h)$ 、及び前記電子輸送層に含まれる材料の電子親和力を  $E_a(E)$  としたときに、 $E_a(E) > E_a(O_e - 1) > \cdots > E_a(O_e - m) > E_a(L_h)$  の関係を満たすことを特徴とする < 1 > 又は < 2 > に記載の有機電界発光素子。

【0012】

< 7 > 前記発光層中に、前記電子輸送性材料となる電子輸送性ホスト材料と、前記正孔輸送性材料となる正孔輸送性発光材料とを含み、前記正孔輸送性発光材料の濃度が前記陽極側から前記陰極側に向けて漸減しており、且つ、 40

前記複数の正孔輸送中間層が配置されており、該複数（ $n$ 層： $n \geq 2$ ）の正孔輸送中間層が、いずれも、該正孔輸送中間層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを陽極から最も近い順に、 $I_p(O_h-1) \cdots I_p(O_h-n)$ 、前記発光層に含まれる前記発光材料のイオン化ポテンシャルを  $I_p(L1)$ 、及び前記正孔輸送層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを  $I_p(H)$  としたときに、 $I_p(H) < I_p(O_h-1) < \cdots < I_p(O_h-n) < I_p(L1)$  の関係を満たすことを特徴とする < 1 >、< 2 >、及び < 6 > いずれかに記載の有機電界発光素子。

【0013】

< 8 > 前記発光層の前記陰極側界面付近の領域における前記正孔輸送性発光材料の濃度が、前記発光層の前記陽極側界面付近の領域における濃度に対して 0% 以上 50% 以下であることを特徴とする < 6 > 又は < 7 > に記載の有機電界発光素子。

10

【0014】

< 9 > 前記複数の正孔輸送中間層、および / 又は、前記複数の電子輸送中間層の総数がそれぞれ、2層以上5層以下であることを特徴とする < 3 > ~ < 8 > に記載の有機電界発光素子。

【0015】

< 10 > 前記複数の正孔輸送中間層のそれぞれの厚さ、又は、前記複数の電子輸送中間層のそれぞれの厚さが、0.1 nm 以上 5 nm 以下であることを特徴とする < 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の有機発光素子。

20

【0016】

< 11 > 前記複数の正孔輸送中間層の全体の厚さ、又は、前記複数の電子輸送中間層の全体の厚さが、それぞれ 0.2 nm 以上 30 nm 以下であることを特徴とする < 1 > ~ < 10 > のいずれかに記載の有機発光素子。

【0017】

< 12 > 発光スペクトルのピーク波長が 430 nm から 480 nm の間であることを特徴とする < 1 > ~ < 11 > のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、発光効率が高く、色度の変動幅が小さい有機電界発光素子が提供される。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、添付の図面を参照しながら、本発明に係る有機電界発光素子について説明する。

図 8 は、3つのタイプの有機 EL 素子について、それぞれ正孔輸送層、発光層、及び電子輸送層のエネルギー準位をモデル化して示した図である。

発光層と隣接層とのエネルギー障壁が大きな場合、駆動電圧の変動で電荷の注入量が大きく変化する。つまり発光層内での再結合位置が駆動電圧によって移動するため、駆動電圧、すなわち輝度によって色度が変わってしまう問題がある。しかし発光層に発光材料の濃度差が無ければ（図 8（A））、色度の変化は小さく、それほど問題にはならない。

【0020】

40

一方、本発明者らの実験によると、例えば、発光スペクトルのピーク波長が 430 nm から 480 nm の間にある有機 EL 素子における発光層内の発光分布は、電子輸送層（ETL）側に寄った分布であることが実験的に示された。これは、発光層内のキャリアバランスが正孔過多、電子不足の状態にあるためであり、このような局所発光は発光効率の低下、発光負荷集中による耐久性の悪化を引き起こすと考えられる。

【0021】

このような ETL 側局所発光に対し、例えば正孔輸送性を示すホスト材料と、電子輸送性を示す発光材料を用い、発光材料の濃度を高めることで発光層により多くの電子を注入できるとも考えられる。ところが、電子輸送性を示す発光材料を高濃度とした発光層では、正孔輸送層（HTL）側と電子輸送層（ETL）側の両方に寄った発光分布が観測され

50

てしまう。すなわち、発光層中の電子輸送性の発光材料の濃度を高めると、電子が発光層に注入されるものの、注入された電子は再結合に寄与することなくHTL側界面付近まで移動してしまい、結果として界面付近での局所発光の問題を解決することができないと考えられる。

#### 【0022】

そこで、発光効率及び耐久性の向上のために、電子輸送性発光材料の濃度をETL側からHTL側に向けて減少させたところ(図8(B))、発光分布は全体発光に近づき、効率及び耐久性の向上が観測された。発光層に注入された電子がHTL側に進むにつれて移動が抑制され、発光層の中央部でも再結合するようになったと考えられる。これにより、陰極側に寄った発光分布が大きく改善され、発光効率及び耐久性の向上を図ることができる。

10

#### 【0023】

しかし、発光層に上記のような濃度勾配を持たせると、駆動電圧が下がり、発光層と正孔輸送層間のイオン化ポテンシャルの差が大きい場合、正孔の発光層への注入が困難となるため、駆動電圧によって正孔の注入量の変化が大きくなり、発光位置が駆動電圧依存で変化するようになる。そして、発光位置で発光材料の濃度が異なるため、駆動電圧、すなわち輝度により発光位置が変化することで色度が大きく変化してしまう。

#### 【0024】

そこで、本発明者らは、発光層の構成材料が厚さ方向に濃度勾配を有しても、色度の変動を抑制することができる有機EL素子について鋭意検討を重ねた。その結果、発光層とその隣接層(電子輸送層又は正孔輸送層)との間に、電子又は正孔に係る発光層-隣接層間の障壁差を小さくするため、複数の電子輸送中間層および/又は正孔輸送中間層を設けて障壁を段階的に低減させることにより(図8(C))、濃度勾配を持つ発光層での発光位置の輝度(駆動電圧)依存性が小さくなり、輝度によらず色度の変化を小さくすることができることを見出し、本発明の完成に至った。

20

#### 【0025】

図1~図4は、それぞれ本発明に係る有機電界発光素子の典型例を示している。本発明に係る有機電界発光素子は、陽極及び陰極からなる一对の電極と、前記一对の電極間に配置された発光層と、前記陽極と前記発光層との間に配置された正孔輸送層と、前記陰極と前記発光層との間に配置された電子輸送層を含み、前記発光層中に、発光材料及びホスト材料として、正孔輸送性材料及び電子輸送性材料を含み、該正孔輸送性材料及び電子輸送性材料の少なくとも一方が、該発光層の厚さ方向に濃度勾配を有している。さらに、前記正孔輸送層と前記発光層に隣接し、正孔輸送層から発光層へ正孔の輸送を仲介する複数(n層:n-2)の正孔輸送中間層が陽極に最も近い層から順に、正孔輸送中間層1...正孔輸送中間層nと配置され、および/又は、前記電子輸送層と前記発光層に隣接し、電子輸送層から発光層へ電子の輸送を仲介する複数(m層:m-2)の電子輸送中間層が陰極に最も近い層から順に、電子輸送中間層1...電子輸送中間層mと配置されており前記複数の正孔輸送中間層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルをそれぞれ $I_p$ (正孔輸送中間層1)... $I_p$ (正孔輸送中間層n)、前記発光層に含まれる正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルを $I_p$ (発光層)、前記正孔輸送層に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを $I_p$ (正孔輸送層)、前記複数の電子輸送中間層に含まれる材料の電子親和力をそれぞれ $E_a$ (電子輸送中間層1)... $E_a$ (電子輸送中間層m)、前記発光層に含まれる電子輸送材料の電子親和力を $E_a$ (発光層)、前記電子輸送層に含まれる材料の電子親和力を $E_a$ (電子輸送層)とすると、それぞれ

30

$$I_p(\text{正孔輸送層}) < I_p(\text{正孔輸送中間層1}) < \dots < I_p(\text{正孔輸送中間層n}) <$$

$$I_p(\text{発光層}) \quad \text{および/又は}$$

$$E_a(\text{電子輸送層}) > E_a(\text{電子輸送中間層1}) > \dots > E_a(\text{電子輸送中間層m}) >$$

$$E_a(\text{発光層})$$

となることを特徴とする。

40

#### 【0026】

50

図1は、本発明に係る有機電界発光素子の構成の一例(第1実施形態)を示している。

本実施形態では、支持基板12上に有機EL素子10が形成されており、発光層16中に、正孔輸送性材料となる正孔輸送性ホスト材料と、電子輸送性材料となる電子輸送性発光材料とを含み、電子輸送性発光材料の濃度が陰極19側から陽極13側に向けて漸減している。そして、発光層16と正孔輸送層14の間に、正孔輸送層14から発光層16へ正孔の輸送を仲介する複数の正孔輸送中間層15a, 15b, 15cが配置されている。さらに、該複数の正孔輸送中間層15a, 15b, 15cは、いずれも、各正孔輸送中間層15a, 15b, 15cに含まれる材料のイオン化ポテンシャルをそれぞれ、 $I_p(O_h-a)$ 、 $I_p(O_h-b)$ 、 $I_p(O_h-c)$ 、発光層16に含まれるホスト材料のイオン化ポテンシャルを $I_p(L_h)$ 、及び正孔輸送層14に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを $I_p(H)$ としたときに、それぞれ $I_p(H) < I_p(O_h-a) < I_p(O_h-b) < I_p(O_h-c) < I_p(L_h)$ の関係を満たすように構成されている(図1(C))。

10

#### 【0027】

図1(B)では、正孔輸送中間層15a, 15b, 15cは3層形成されているが、これに限定されず2層以上であればよい。ただし、正孔輸送中間層15a, 15b, 15c全体の厚さが大きすぎると、発光層16への正孔の注入の妨げとなったり、生産性の低下を招くおそれもあるため、2層以上5層以下とすることが好ましい。

#### 【0028】

図2は、本発明に係る有機電界発光素子の構成の、他の例(第2実施形態)を示している。この有機EL素子20の発光層16は、第1実施形態と同様、正孔輸送性ホスト材料と、電子輸送性発光材料とを含み、電子輸送性発光材料の濃度が陰極19側から陽極13側に向けて漸減している。一方、発光層16と前記電子輸送層18の間に、電子輸送層18から発光層16へ電子の輸送を仲介する複数の電子輸送中間層17a, 17b, 17cが配置されており、該複数の電子輸送中間層17a, 17b, 17cは、各電子輸送中間層17a, 17b, 17cに含まれる材料の電子親和力をそれぞれ、 $E_a(O_e-a)$ 、 $E_a(O_e-b)$ 、 $E_a(O_e-c)$ 、前記発光層16に含まれる前記電子輸送性発光材料の電子親和力を $E_a(L_l)$ 、及び前記電子輸送層18に含まれる材料の電子親和力を $E_a(E)$ としたときに、いずれも、 $E_a(E) > E_a(O_e-a) > E_a(O_e-b) > E_a(O_e-c) > E_a(L_l)$ の関係を満たすように構成されている(図2(C))。

20

30

#### 【0029】

図2(B)では、発光層16と電子輸送層18の間に、電子輸送中間層17a, 17b, 17cは3層形成されているが、これに限定されず2層以上であればよい。ただし、電子輸送中間層17a, 17b, 17c全体の厚さが大きすぎると、発光層16への電子の注入を妨げたり、生産性の低下を招くおそれもあるため、2層以上5層以下とすることが好ましい。

#### 【0030】

図3は、本発明に係る有機電界発光素子の構成の他の例(第3実施形態)を示している。この有機EL素子30では、発光層16中に、電子輸送性ホスト材料と、正孔輸送性発光材料とを含み、正孔輸送性発光材料の濃度が陽極13側から陰極19側に向けて漸減している。そして、発光層16と電子輸送層18の間に、電子輸送層18から発光層16へ電子の輸送を仲介する複数の電子輸送中間層17a, 17b, 17cが配置されている。さらに、各電子輸送中間層17a, 17b, 17cに含まれる材料の電子親和力をそれぞれ、 $E_a(O_e-a)$ 、 $E_a(O_e-b)$ 、 $E_a(O_e-c)$ 、発光層16に含まれるホスト材料の電子親和力を $E_a(L_h)$ 、及び電子輸送層18に含まれる材料の電子親和力を $E_a(E)$ としたときに、いずれも、 $E_a(E) > E_a(O_e-a) > E_a(O_e-b) > E_a(O_e-c) > E_a(L_h)$ の関係を満たすように構成されている(図3(C))。

40

#### 【0031】

50

この実施形態でも、前記第2の実施形態と同様の理由により、発光層16と電子輸送層18との間の電子輸送中間層17a, 17b, 17cは、2層以上5層以下とすることが好ましい。

【0032】

図4は、本発明に係る有機電界発光素子の構成の他の例(第4実施形態)を示している。この有機EL素子40の発光層16は、第3実施形態と同様、電子輸送性ホスト材料と、正孔輸送性発光材料とを含み、正孔輸送性発光材料の濃度が陽極13側から陰極19側に向けて漸減している。一方、発光層16と正孔輸送層14の間に、正孔輸送層14から発光層16へ正孔の輸送を仲介する複数の正孔輸送中間層15a, 15b, 15cが配置されている。そして、各正孔輸送中間層15a, 15b, 15cに含まれる材料のイオン化ポテンシャルをそれぞれ、 $I_p(O_h - a)$ 、 $I_p(O_h - b)$ 、 $I_p(O_h - c)$ 、発光層16に含まれる前記発光材料のイオン化ポテンシャルを $I_p(L1)$ 、及び正孔輸送層14に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを $I_p(H)$ としたときに、いずれも、 $I_p(H) < I_p(O_h - a) < I_p(O_h - b) < I_p(O_h - c) < I_p(L1)$ の関係を満たすように構成されている(図4(C))。

10

【0033】

この実施形態でも、前記第1の実施形態と同様の理由により、発光層16と正孔輸送層14との間の正孔輸送中間層15a, 15b, 15cは、2層以上5層以下とすることが好ましい。

【0034】

なお、本発明において、電子輸送性発光材料とは、正孔輸送性よりも電子輸送性が強く、かつ、発光する材料であり、正孔輸送性ホスト材料とは、電子輸送性よりも正孔輸送性が強く、かつ、発光しない材料である。また、正孔輸送性発光材料とは、電子輸送性よりも正孔輸送性が強く、かつ、発光する材料であり、電子輸送性ホスト材料とは、正孔輸送性よりも電子輸送性が強く、かつ、発光しない材料である。

20

【0035】

以上のような第1実施形態～第4実施形態のいずれかの形態を有する有機EL素子10, 20, 30, 40であれば、発光層16と正孔輸送層14および/又は電子輸送層18との間で複数の正孔輸送中間層15a～15c及び/又は電子輸送中間層17a～17cが設けられており、このような正孔輸送中間層を1層設ける場合に比べ、正孔および/又は電子の発光層への注入障壁を大幅に小さくすることができる。従って、発光層16が濃度勾配を持っていても、発光位置の輝度(駆動電圧)依存性が小さくなり、輝度によらず色度の変化を極めて小さくすることができる。

30

【0036】

なお、本発明に係る有機EL素子の発光層16は、例えば図5に示すように、発光材料、電子輸送性ホスト材料、及び正孔輸送性ホスト材料を含み、発光材料は濃度勾配を持たず、電子輸送性ホスト材料と正孔輸送性ホスト材料とが所定の方向に濃度勾配を持つようにすることもできる。このように発光層16の濃度が厚さ方向で均一であっても、駆動電圧によって発光位置が変化し、それにより色度の変動幅が大きくなる場合がある。そのような場合でも、前記したイオン化ポテンシャルおよび/又は電子親和力の関係を満たすように、複数の正孔輸送中間層15a, 15b, 15c、および/又は、複数の電子輸送中間層17a, 17b, 17cを設けることで色度の変動幅を小さくすることができる。

40

【0037】

ただし、図1～図4に示したように発光材料が発光層16の厚さ方向に濃度勾配を有する場合に発光効率が向上する一方、色度の変動幅が大きくなり易い。従って、本発明は、発光効率がより向上するとともに、色度の変動幅をより効果的に抑制することができ、好ましい。

以下、本発明に係る有機EL素子の構成要素についてより具体的に説明する。

【0038】

<支持基板>

50

支持基板 1 2 は、有機 E L 素子 1 0 , 2 0 , 3 0 , 4 0 を支持することができる強度、光透過性等を有するものであれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。例えば、ジルコニア安定化イットリウム ( Y S Z )、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)等の有機材料が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

支持基板 1 2 としてガラスを用いる場合、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。ソーダライムガラスを用いる場合には、シリカなどのバリアコートをしたものを使用することが好ましい。

10

【 0 0 4 0 】

有機材料からなる支持基板 1 2 を用いる場合には、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。特にプラスチック製の支持基板 1 2 を用いる場合には、水分や酸素の透過を抑制するため、支持基板 1 2 の片面又は両面に透湿防止層又はガスバリア層を設けることが好ましい。透湿防止層又はガスバリア層の材料としては、窒化珪素、酸化珪素などの無機物を好適に用いることができる。透湿防止層又はガスバリア層は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。

また、熱可塑性の支持基板を用いる場合には、更に必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

20

【 0 0 4 1 】

支持基板 1 2 の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、有機 E L 表示素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、支持基板 1 2 の形状としては、取り扱い性、有機 E L 素子の形成容易性等の観点から、板状であることが好ましい。支持基板 1 2 の構造は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。また、支持基板 1 2 は、単一部材で構成されていてもよいし、2つ以上の部材で構成されていてもよい。

【 0 0 4 2 】

なお、有機 E L 素子による発光装置には、一般的に、発光層から発せられた光を支持基板 1 2 側から取り出すボトムエミッション方式と、支持基板 1 2 の反対側から取り出すトップエミッション方式があり、本発明はいずれの方式も採用することができる。トップエミッション方式の有機 E L 発光装置を製造する場合には、支持基板 1 2 側から光を取り出す必要がないため、例えば、ステンレス、Fe、Al、Ni、Co、Cu やこれらの合金等の金属基板やシリコン基板を用いることができる。このような金属等の支持基板であれば、厚みが薄くても、強度が高く、大気中の水分や酸素に対して高いガスバリア性を有するものとなる。なお、金属製の支持基板を用いる場合には、支持基板 1 2 と下部電極 1 3 との間に電気絶縁性を確保するための絶縁膜を設ければよい。

30

【 0 0 4 3 】

< 有機 E L 素子 >

本発明に係る有機 E L 素子 1 0 , 2 0 , 3 0 , 4 0 は、複数の正孔輸送中間層 1 5 a ~ 1 5 c、及び、複数の電子輸送中間層 1 7 a ~ 1 7 c を除き、例えば以下のような層構成を採用することができる。ただし、層構成はこれらに限定されず、目的等に応じて適宜決めればよい。

40

【 0 0 4 4 】

- ・ 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・ 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・ 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- ・ 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・ 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

極

50

- ・陽極 / 正孔輸送層 / ブロック層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔輸送層 / ブロック層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔注入層 / ブロック層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔注入層 / ブロック層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

極

#### 【0045】

通常は、支持基板12側の電極(下部電極)13を陽極とし、封止基板(不図示)側の電極(上部電極)19を陰極とするが、下部電極を陰極、上部電極を陽極とすることもできる。以下の説明においては支持基板12上に陽極13から順次形成していく構成について説明するが、支持基板12上に陰極から逆に形成することも可能である。

10

#### 【0046】

- 陽極 -

陽極13は、有機EL層に正孔を供給する電極としての機能を有するものであれば、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、有機EL素子の用途、目的等に応じて公知の電極材料から適宜選択することができる。

陽極13を構成する材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、導電性化合物、又はこれらの混合物が好適に挙げられる。具体例として、アンチモンやフッ素等をドーパした酸化錫(ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からはITOが好ましい。

20

#### 【0047】

陽極13を形成する方法としては、例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式が挙げられ、陽極13を構成する材料との適性等を考慮して適宜選択すればよい。例えば、陽極材料としてITOを用いる場合には、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って陽極13を形成することができる。

30

陽極13を形成する位置は、有機EL素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができ、支持基板12の全体に形成してもよいし、一部に形成してもよい。

#### 【0048】

陽極13を形成する際のパターンニングは、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよい。また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等を行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

#### 【0049】

陽極13の厚みは、陽極13を構成する材料等に応じて適宜選択すればよいが、通常は10nm~50μm程度であり、50nm~20μmが好ましい。

40

また、陽極13の抵抗値は、有機EL層に確実に正孔を供給するために、 $10^3$  / 以下が好ましく、 $10^2$  / 以下がより好ましい。

#### 【0050】

陽極側から光を取り出す場合は、その光透過率は60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。透明陽極については、沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊(1999)に詳述があり、ここに記載されている事項を本発明でも適用することができる。例えば、耐熱性の低いプラスチック製の支持基板を用いる場合は、ITO又はIZOを使用し、150以下の低温で成膜した透明陽極が好ましい。

#### 【0051】

50

- 有機 E L 層 -

本発明に係る有機 E L 素子は、いずれも陽極 13 と陰極 19 の間に有機 E L 層が挟まれた構造を有する。有機 E L 層を構成する各層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、転写法、印刷法等いずれによっても好適に形成することができる。

【 0 0 5 2 】

- 発光層 -

発光層 16 は、電界印加時に、陽極側から正孔を、陰極側から電子をそれぞれ受け取り、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層である。

本発明では、発光材料及びホスト材料として、正孔輸送性材料及び電子輸送性材料を含み、該正孔輸送性材料及び電子輸送性材料の少なくとも一方が、該発光層 16 の厚さ方向に濃度勾配を有する発光層 16 とする。例えば、図 1 ( A ) に示したように、第 1 実施形態に係る有機 E L 素子 10 は、発光層 16 中に、正孔輸送性のホスト材料と、電子輸送性の発光材料とを含み、電子輸送性発光材料の濃度が陰極 19 側から陽極 13 側に向けて漸減している。

10

【 0 0 5 3 】

なお、特に、発光スペクトルのピーク波長が 430 nm から 480 nm の間にある有機 E L 素子における発光層内の発光分布は、通常、発光層内のキャリアバランスが正孔過多、電子不足の状態となり易い。しかし、本発明に係る有機 E L 素子は、上記のように濃度勾配を持たせることで、発光層内における正孔と電子のキャリアバランスが均等に近い状態となり、発光層全体において電子と正孔とが再結合して発光することができる。従って、本発明に係る有機 E L 素子は、特に、発光スペクトルのピーク波長が 430 nm から 480 nm の間にある有機 E L 素子に適用した場合に顕著な効果を奏することができる。

20

【 0 0 5 4 】

( A ) 電子輸送性の発光材料

電子輸送性の発光材料は、公知の電子輸送性発光材料を用いることができ、蛍光発光材料でも、燐光発光材料であっても良い。

好ましくは、その電子親和力 (  $E_a$  ) が 2 . 5 e V 以上 3 . 5 e V 以下であり、イオン化ポテンシャル (  $I_p$  ) が 5 . 7 e V 以上 7 . 0 e V 以下の電子輸送性発光材料である。

【 0 0 5 5 】

燐光発光材料としては、一般に、遷移金属原子又はランタノイド原子を含む錯体を挙げることができる。

30

遷移金属原子としては、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、及び白金が挙げられ、より好ましくは、レニウム、イリジウム、及び白金であり、更に好ましくはイリジウム、白金である。

ランタノイド原子としては、例えばランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、およびルテシウムが挙げられる。これらのランタノイド原子の中でも、ネオジウム、ユーロピウム、及びガドリニウムが好ましい。

【 0 0 5 6 】

錯体の配位子としては、例えば、G . W i l k i n s o n 等著 , C o m p r e h e n s i v e C o o r d i n a t i o n C h e m i s t r y , P e r g a m o n P r e s s 社 1 9 8 7 年 発 行、H . Y e r s i n 著 , 「 P h o t o c h e m i s t r y a n d P h o t o p h y s i c s o f C o o r d i n a t i o n C o m p o u n d s 」 S p r i n g e r - V e r l a g 社 1 9 8 7 年 発 行、山本明夫著「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」裳華房社 1 9 8 2 年 発 行 等 に 記 載 の 配 位 子 等 が 挙 げ ら れ る。

40

具体的な配位子としては、好ましくは、ハロゲン配位子 ( 好ましくは塩素配位子 )、芳香族炭素環配位子 ( 例えば、シクロペンタジエニルアニオン、ベンゼンアニオン、またはナフチルアニオンなど )、含窒素ヘテロ環配位子 ( 例えば、フェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ピピリジル、またはフェナントロリンなど )、カルベン配位子、ジケトン配位子 ( 例えば、アセチルアセトンなど )、カルボン酸配位子 ( 例えば、酢酸配

50

位子など)、アルコラト配位子(例えば、フェノラト配位子など)、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子であり、より好ましくは、含窒素ヘテロ環配位子である。

上記錯体は、化合物中に遷移金属原子を一つ有してもよいし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。異種の金属原子を同時に含有していてもよい。

【0057】

これらの中でも、発光材料の具体例としては、例えば、US 6 3 0 3 2 3 8 B 1、US 6 0 9 7 1 4 7、WO 0 0 / 5 7 6 7 6、WO 0 0 / 7 0 6 5 5、WO 0 1 / 0 8 2 3 0、WO 0 1 / 3 9 2 3 4 A 2、WO 0 1 / 4 1 5 1 2 A 1、WO 0 2 / 0 2 7 1 4 A 2、WO 0 2 / 1 5 6 4 5 A 1、WO 0 2 / 4 4 1 8 9 A 1、特開 2 0 0 1 - 2 4 7 8 5 9、特願 2 0 0 0 - 3 3 5 6 1、特開 2 0 0 2 - 1 1 7 9 7 8、特開 2 0 0 2 - 2 2 5 3 5 2、特開 2 0 0 2 - 2 3 5 0 7 6、特願 2 0 0 1 - 2 3 9 2 8 1、特開 2 0 0 2 - 1 7 0 6 8 4、EP 1 2 1 1 2 5 7、特開 2 0 0 2 - 2 2 6 4 9 5、特開 2 0 0 2 - 2 3 4 8 9 4、特開 2 0 0 1 - 2 4 7 8 5 9、特開 2 0 0 1 - 2 9 8 4 7 0、特開 2 0 0 2 - 1 7 3 6 7 4、特開 2 0 0 2 - 2 0 3 6 7 8、特開 2 0 0 2 - 2 0 3 6 7 9、特開 2 0 0 4 - 3 5 7 7 9 1、特願 2 0 0 5 - 7 5 3 4 0、特願 2 0 0 5 - 7 5 3 4 1 等の特許文献に記載の燐光発光化合物などが挙げられる。

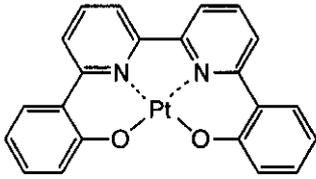
10

具体的白金錯体の例を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されものではない。

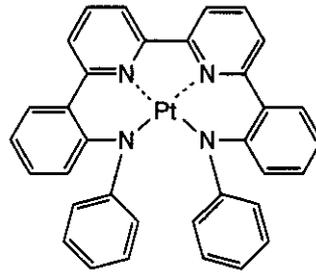
【0058】

【化 1】

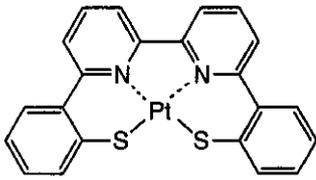
化合物 (1)



化合物 (6)

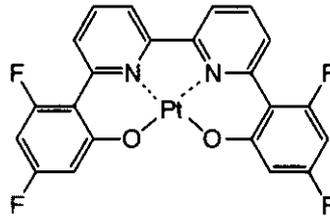


化合物 (2)

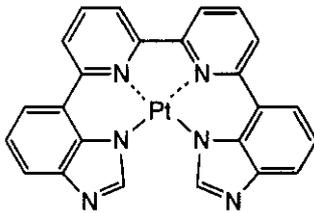


10

化合物 (12)

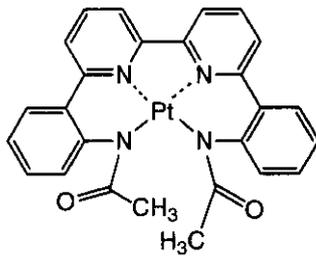


化合物 (3)



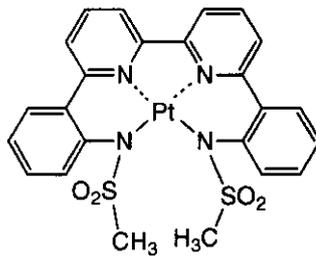
20

化合物 (4)



30

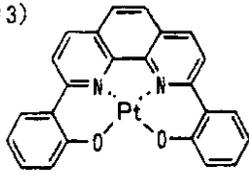
化合物 (5)



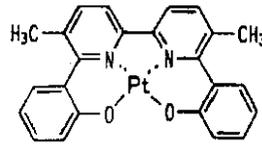
【 0 0 5 9 】

【化 2】

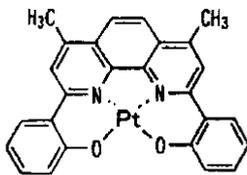
化合物(13)



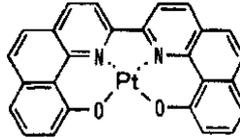
化合物(18)



化合物(14)

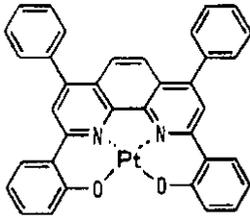


化合物(19)

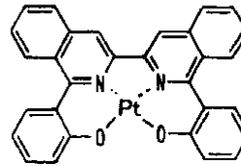


10

化合物(15)

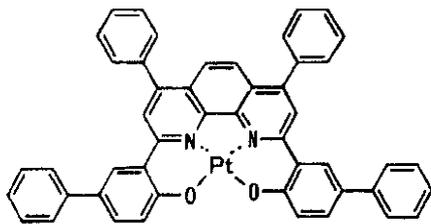


化合物(20)

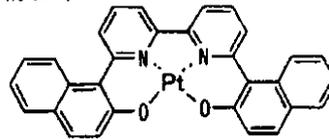


20

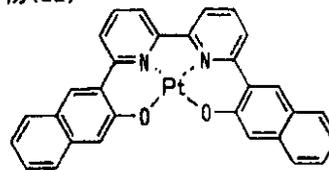
化合物(16)



化合物(21)

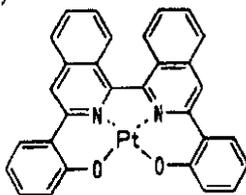


化合物(22)



30

化合物(17)



化合物(23)

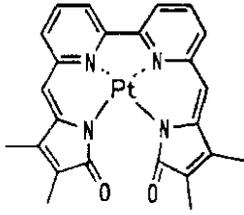


40

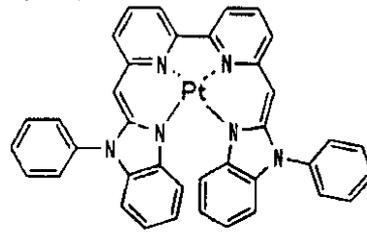
【 0 0 6 0 】

【化 3】

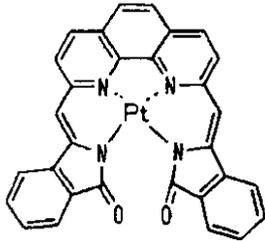
化合物(24)



化合物(29)

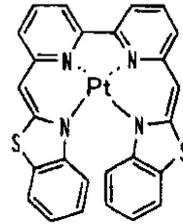


化合物(25)

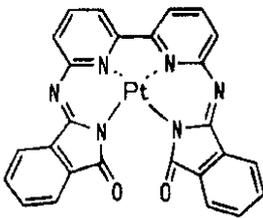


10

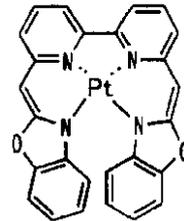
化合物(30)



化合物(26)

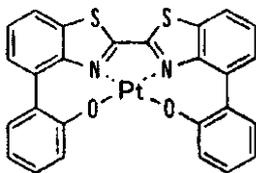


化合物(31)

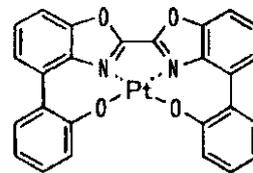


20

化合物(27)

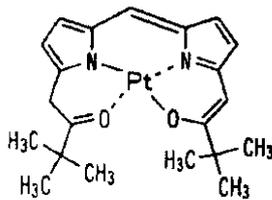


化合物(32)



30

化合物(28)

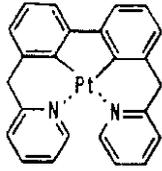


40

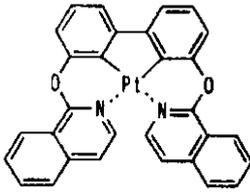
【 0 0 6 1 】

【化 4】

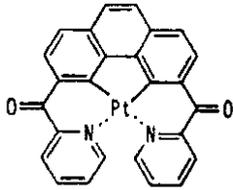
化合物(33)



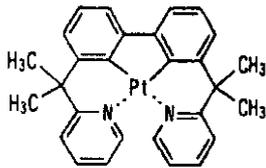
化合物(34)



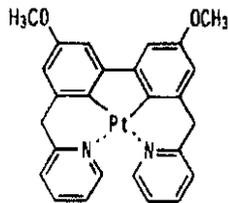
化合物(35)



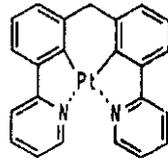
化合物(36)



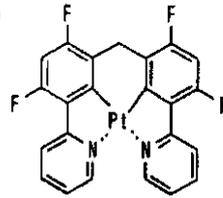
化合物(37)



化合物(38)

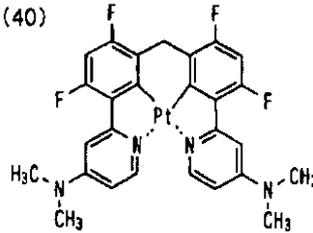


化合物(39)



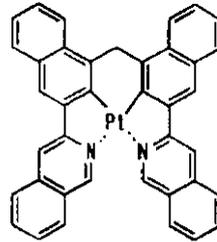
10

化合物(40)

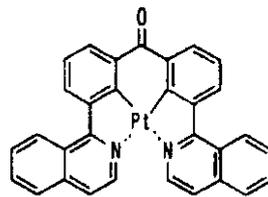


20

化合物(41)

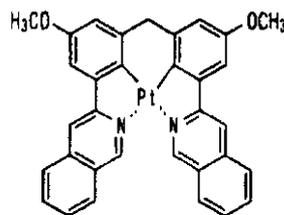


化合物(42)



30

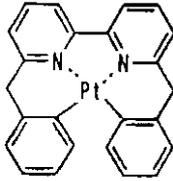
化合物(43)



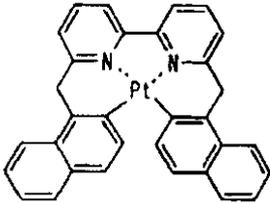
40

## 【化 5】

化合物(44)

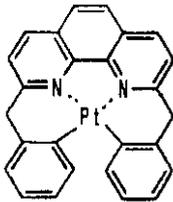


化合物(45)



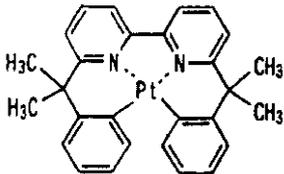
10

化合物(46)



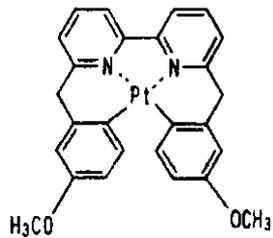
20

化合物(47)



30

化合物(48)

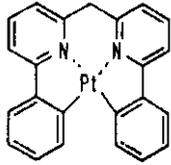


40

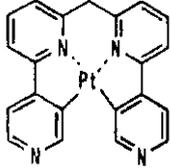
【 0 0 6 3 】

【化 6】

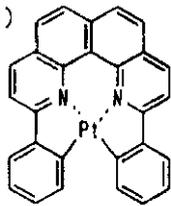
化合物(49)



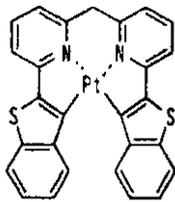
化合物(50)



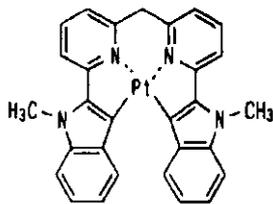
化合物(51)



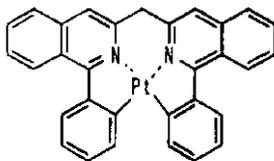
化合物(52)



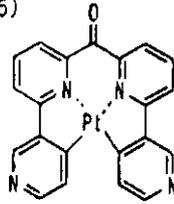
化合物(53)



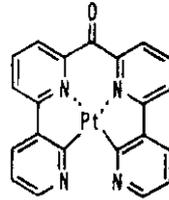
化合物(54)



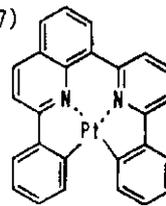
化合物(55)



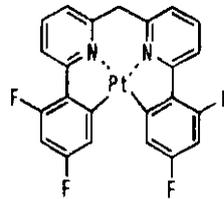
化合物(56)



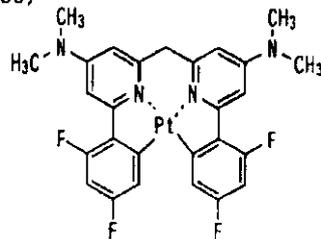
化合物(57)



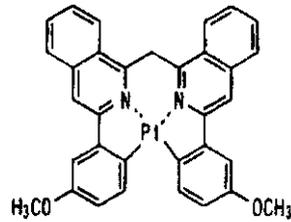
化合物(58)



化合物(59)



化合物(60)



10

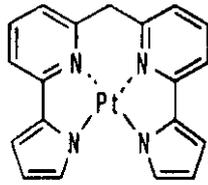
20

30

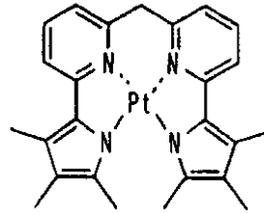
40

【化 7】

化合物(61)

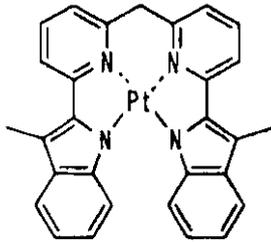


化合物(63)

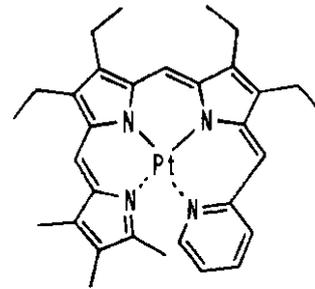


10

化合物(62)

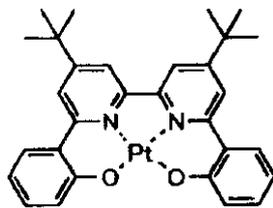


化合物(64)



20

化合物(65)

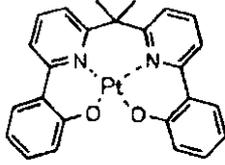


【 0 0 6 5 】

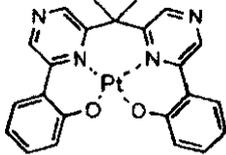
30

【化 8】

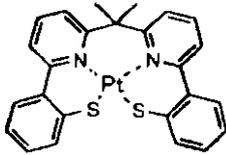
化合物 (66)



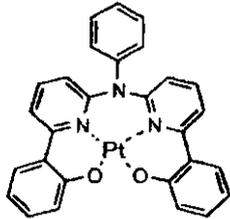
化合物 (67)



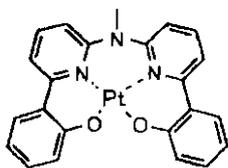
化合物 (68)



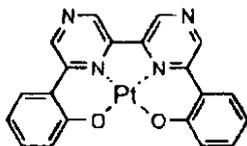
化合物 (69)



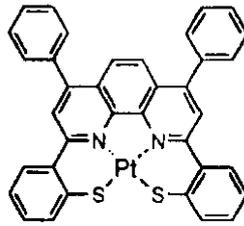
化合物 (70)



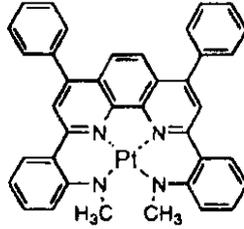
化合物 (71)



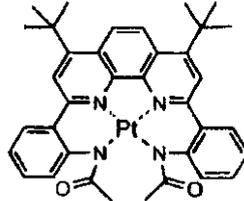
化合物 (72)



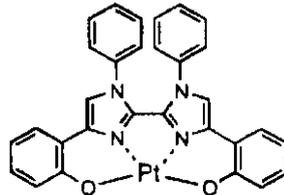
化合物 (73)



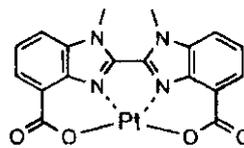
化合物 (74)



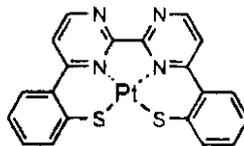
化合物 (75)



化合物 (76)



化合物 (77)



【 0 0 6 6 】

10

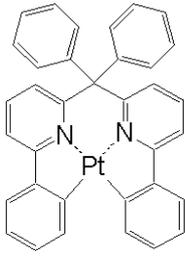
20

30

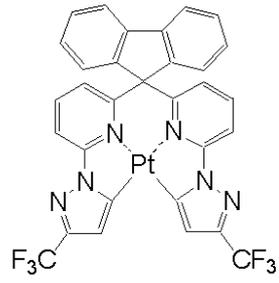
40

## 【化 9】

化合物(78)

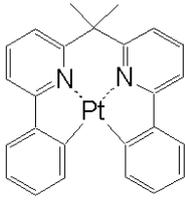


化合物(81)

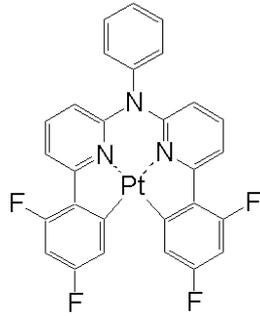


10

化合物(79)

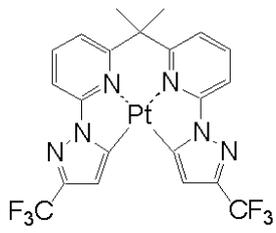


化合物(82)

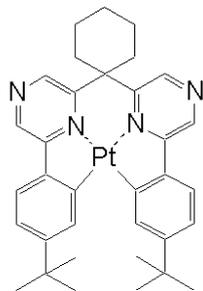


20

化合物(80)



化合物(83)

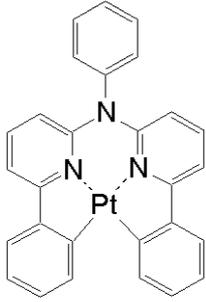


30

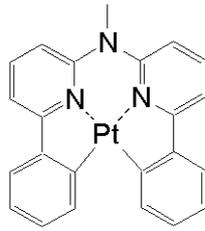
【 0 0 6 7 】

【化 1 0】

化合物 (84)

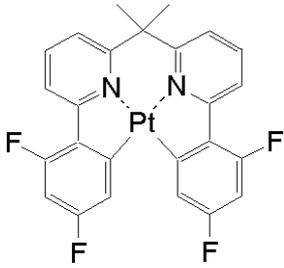


化合物 (87)

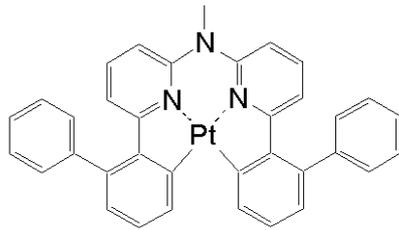


10

化合物 (85)

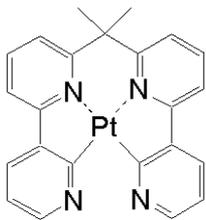


化合物 (88)

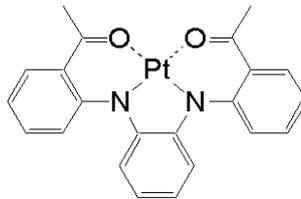


20

化合物 (86)



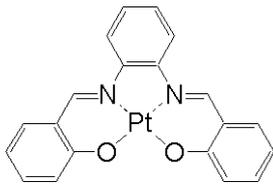
化合物 (89)



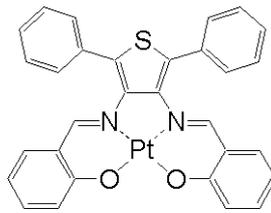
30

【 0 0 6 8 】

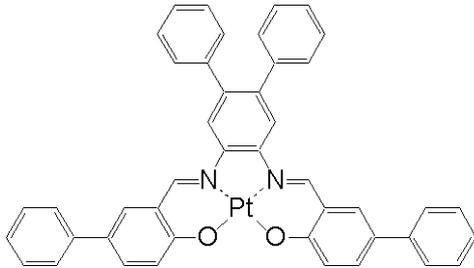
【化 1 1】  
化合物 (90)



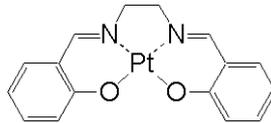
化合物 (93)



化合物 (91)

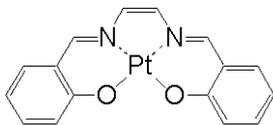


化合物 (94)

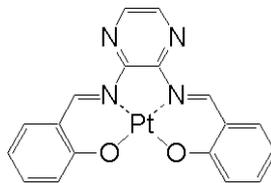


10

化合物 (92)



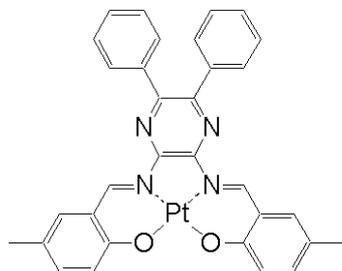
化合物 (95)



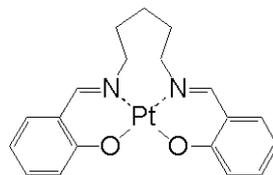
20

【 0 0 6 9 】

【化 1 2】  
化合物 (96)

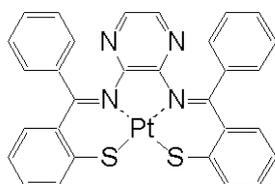


化合物 (98)

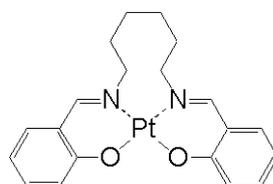


30

化合物 (97)



化合物 (99)



40

【 0 0 7 0 】

( B ) 正孔輸送性のホスト材料

本発明に係る発光層 16 に用いられる正孔輸送性ホスト材料としては、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、イオン化ポテンシャル  $I_p$  が 5.1 eV 以上 6.4 eV 以下であ

50

ることが好ましく、 $5.4\text{ eV}$ 以上 $6.2\text{ eV}$ 以下であることがより好ましく、 $5.6\text{ eV}$ 以上 $6.0\text{ eV}$ 以下であることが更に好ましい。また、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、電子親和力 $E_a$ が $1.2\text{ eV}$ 以上 $3.1\text{ eV}$ 以下であることが好ましく、 $1.4\text{ eV}$ 以上 $3.0\text{ eV}$ 以下であることがより好ましく、 $1.8\text{ eV}$ 以上 $2.8\text{ eV}$ 以下であることが更に好ましい。

【0071】

このような正孔輸送性ホストとしては、具体的には、例えば、以下の材料を挙げることができる。

ピロール、カルバゾール、ピラゾール、イミダゾール、アザカルバゾール、インドール、アザインドール、ポリアリーラルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーラルアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマチオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、カーボン膜、及びそれらの誘導体等が挙げられる。

10

中でも、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、アザインドール誘導体、アザカルバゾール誘導体、芳香族第三級アミン化合物、またはチオフェン誘導体が好ましく、特に分子内にインドール骨格、カルバゾール骨格、アザインドール誘導体、アザカルバゾール誘導体および/または芳香族第三級アミン骨格を複数個有するものが好ましい。

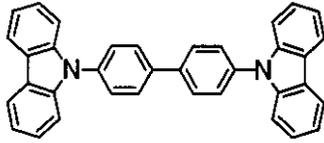
20

このような正孔輸送性ホストとしての具体的化合物としては、例えば下記のもものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

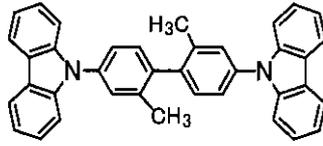
【0072】

【化 1 3】

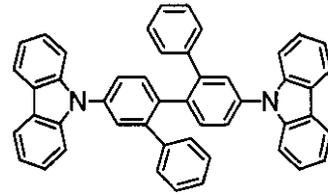
H-1



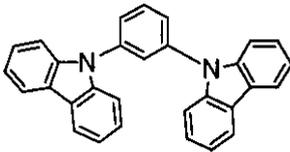
H-2



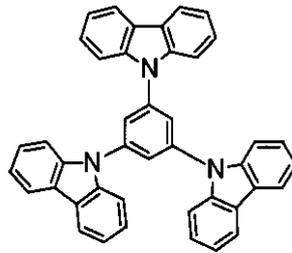
H-3



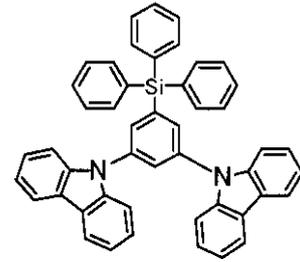
H-4



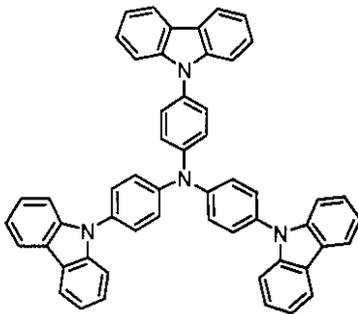
H-5



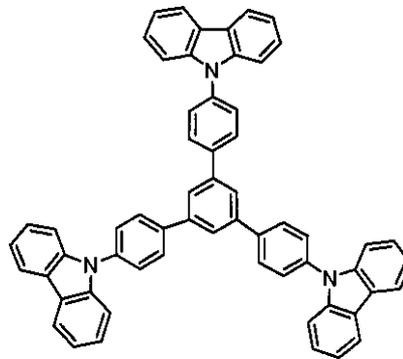
H-6



H-7



H-8



10

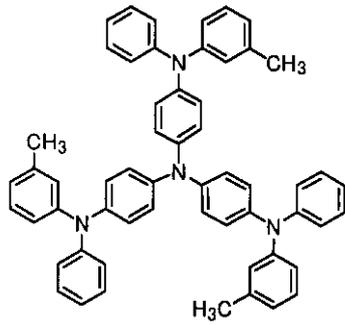
20

30

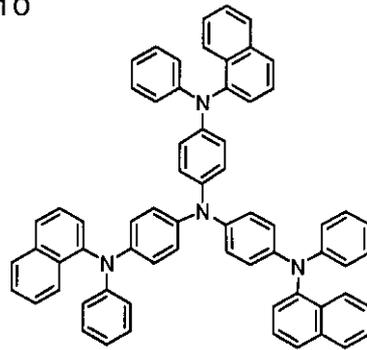
【 0 0 7 3】

【化 1 4】

H-9

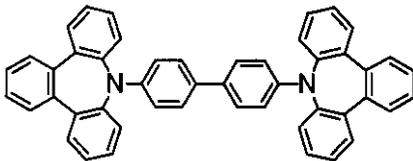


H-10

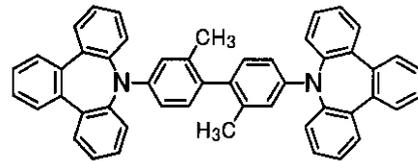


10

H-11

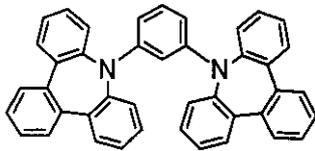


H-12

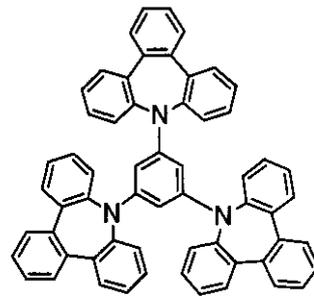


20

H-13

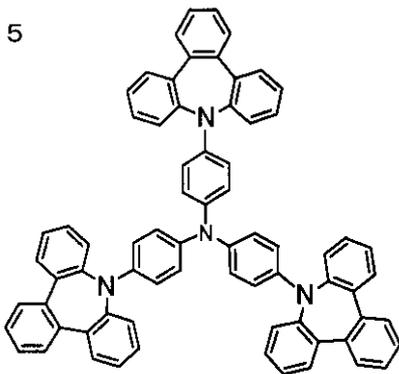


H-14

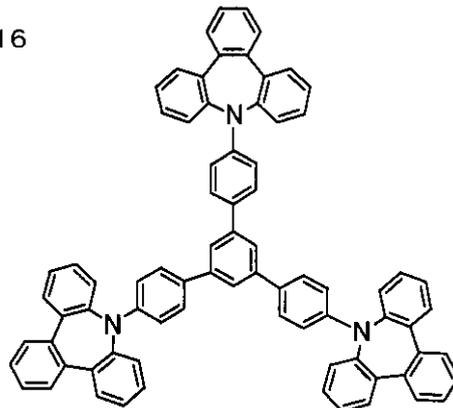


30

H-15



H-16

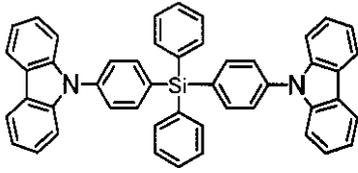


40

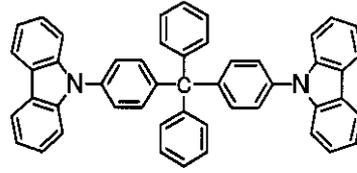
【 0 0 7 4 】

【化 1 5】

H-17

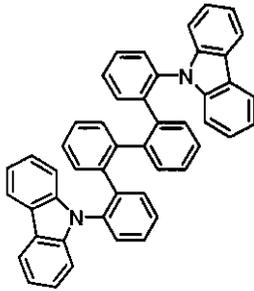


H-18

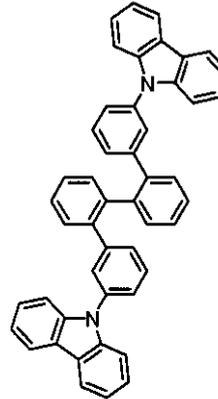


10

H-19

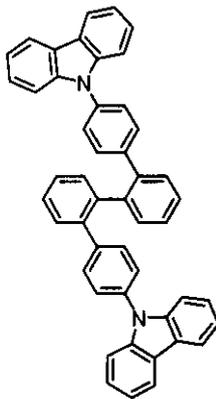


H-20

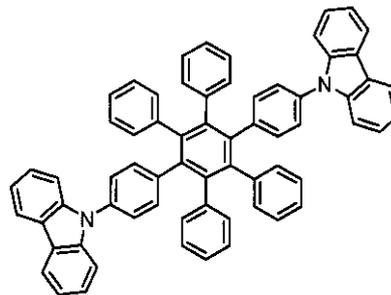


20

H-21

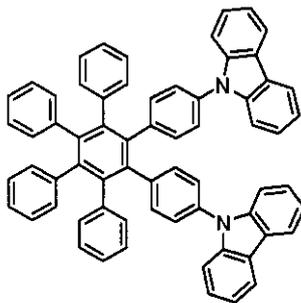


H-22



30

H-23

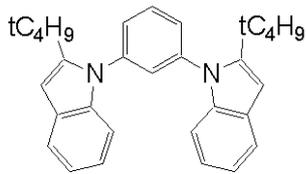


40

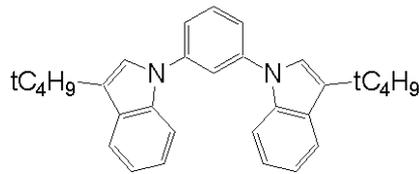
【 0 0 7 5 】

## 【化 1 6】

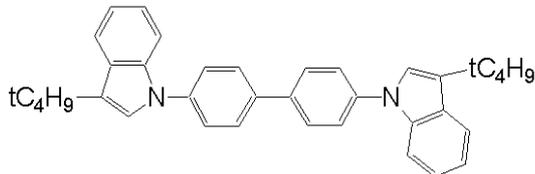
H-24



H-25



H-26



10

## 【0076】

(C) 正孔輸送性の発光材料

正孔輸送性の発光材料は、蛍光発光材料でも、燐光発光材料であっても良い。その電子親和力 (Ea) は、好ましくは 1.2 eV 以上 3.1 eV 以下であり、より好ましくは 1.4 eV 以上 3.0 eV 以下であり、さらに好ましくは 1.8 eV 以上 2.8 eV 以下である。またイオン化ポテンシャル (Ip) は、好ましくは 5.1 eV 以上 6.4 eV 以下であり、より好ましくは 5.4 eV 以上 6.2 eV 以下であり、さらに好ましくは 5.6 eV 以上 6.0 eV 以下である。

20

## 【0077】

このようなホール輸送性発光材料としては、具体的には、例えば、以下の材料を挙げることができる。

ピロール系化合物、インドール系化合物、カルバゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ポリアリールアルカン系化合物、アリールアミン系化合物、スチリル系化合物、スチリルアミン系化合物、チオフエン系化合物、芳香族多環縮合系化合物などのほか、金属錯体などが挙げられる。

30

前記金属錯体中の金属イオンは、特に限定されないが、発光効率向上、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、遷移金属イオン、希土類金属イオンであることが好ましく、より好ましくは、イリジウムイオン、白金イオン、金イオン、レニウムイオン、タングステンイオン、ロジウムイオン、ルテニウムイオン、オスミウムイオン、パラジウムイオン、銀イオン、銅イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、鉛イオン、希土類金属イオン (例えば、ユーロピウムイオン、ガドリニウムイオン、テルビウムイオンなど) が好ましく、更に好ましくは、イリジウムイオン、白金イオン、金イオン、レニウムイオン、タングステンイオン、ユーロピウムイオン、カドリニウムイオン、テルビウムイオンであり、特に好ましくは、イリジウムイオン、白金イオン、レニウムイオン、ユーロピウムイオン、ガドリニウムイオン、テルビウムイオンであり、最も好ましくは、イリジウムイオンである。イリジウムイオンを有する金属錯体の中でも特に好ましくは、炭素 - Ir 結合、窒素 - Ir 結合 (この場合の結合は、配位結合、イオン結合、共有結合のいずれであってもよい) を有する金属錯体である。

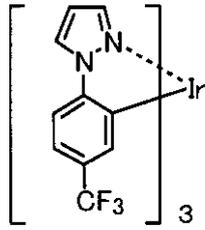
40

イリジウム錯体の具体的を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

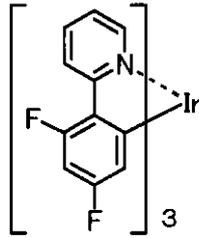
## 【0078】

【化 1 7】

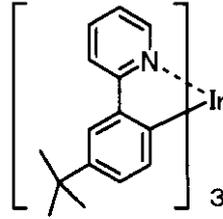
D-1



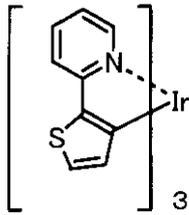
D-2



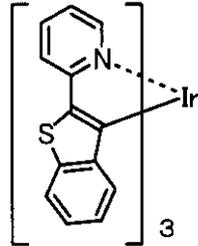
D-3



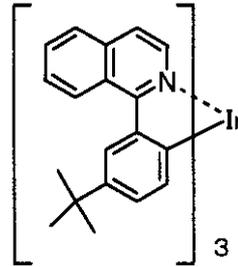
D-4



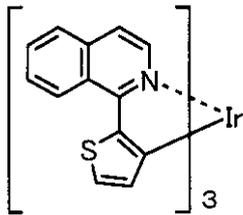
D-5



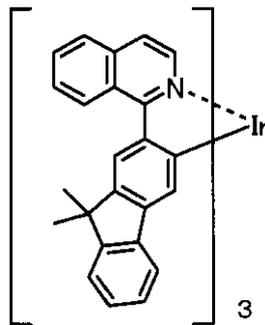
D-6



D-7



D-8



10

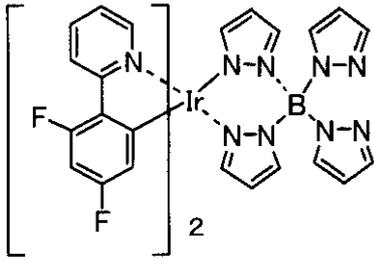
20

30

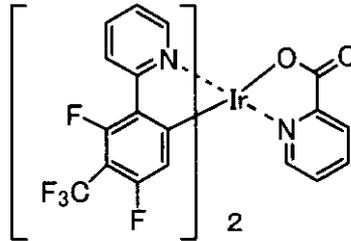
【 0 0 7 9 】

## 【化 1 8】

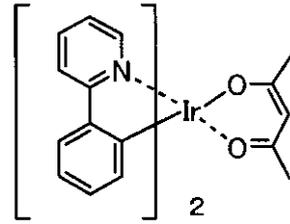
D-9



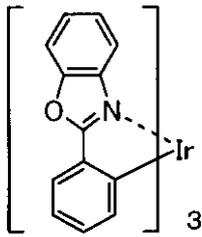
D-10



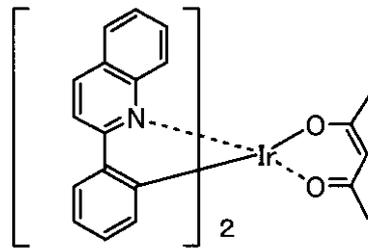
D-11



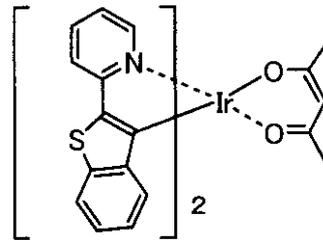
D-12



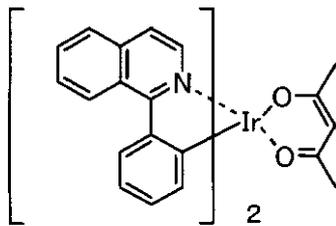
D-13



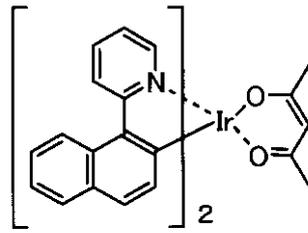
D-14



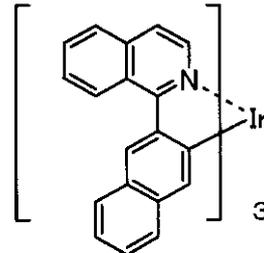
D-15



D-16



D-18



## 【0080】

## (D) 電子輸送性のホスト材料

電子輸送性のホスト材料としては、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、電子親和力  $E_a$  が  $2.5 \text{ eV}$  以上  $3.5 \text{ eV}$  以下であることが好ましく、 $2.6 \text{ eV}$  以上  $3.2 \text{ eV}$  以下であることがより好ましく、 $2.8 \text{ eV}$  以上  $3.1 \text{ eV}$  以下であることが更に好ましい。また、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、イオン化ポテンシャル  $I_p$  が  $5.7 \text{ eV}$  以上  $7.5 \text{ eV}$  以下であることが好ましく、 $5.8 \text{ eV}$  以上  $7.0 \text{ eV}$  以下であることがより好ましく、 $5.9 \text{ eV}$  以上  $6.5 \text{ eV}$  以下であることが更に好ましい。

## 【0081】

このような電子輸送性ホストとしては、具体的には、例えば、以下の材料を挙げることができる。

ピリジン、ピリミジン、トリアジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フッ素置換芳香族化合物、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、およびそれらの誘導体（他の環と縮合環を形成してもよい）、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等を挙げることがで

10

20

30

40

50

きる。

#### 【0082】

電子輸送性ホストとして好ましくは、金属錯体、アゾール誘導体（ベンズイミダゾール誘導体、イミダゾピリジン誘導体等）、アジン誘導体（ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体等）であり、中でも、本発明においては耐久性の点から金属錯体化合物が好ましい。金属錯体化合物は金属に配位する少なくとも1つの窒素原子または酸素原子または硫黄原子を有する配位子をもつ金属錯体がより好ましい。

金属錯体中の金属イオンは特に限定されないが、好ましくはベリリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、インジウムイオン、錫イオン、白金イオン、またはパラジウムイオンであり、より好ましくはベリリウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、白金イオン、またはパラジウムイオンであり、更に好ましくはアルミニウムイオン、亜鉛イオン、またはパラジウムイオンである。

#### 【0083】

前記金属錯体中に含まれる配位子としては種々の公知の配位子が有るが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」、Springer-Verlag社、H. Yersin著、1987年発行、「有機金属化学 - 基礎と応用 -」、裳華房社、山本明夫著、1982年発行等に記載の配位子が挙げられる。

#### 【0084】

前記配位子として、好ましくは含窒素ヘテロ環配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数3～15であり、単座配位子であっても2座以上の配位子であっても良い。好ましくは2座以上6座以下の配位子である。また、2座以上6座以下の配位子と単座の混合配位子も好ましい。

配位子としては、例えばアジン配位子（例えば、ピリジン配位子、ビピリジル配位子、及びターピリジン配位子など）、ヒドロキシフェニルアゾール配位子（例えば、ヒドロキシフェニルベンズイミダゾール配位子、ヒドロキシフェニルベンズオキサゾール配位子、ヒドロキシフェニルイミダゾール配位子、ヒドロキシフェニルイミダゾピリジン配位子など）、アルコキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、及び2-エチルヘキシロキシなど）、アリーロキシ配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ、2,4,6-トリメチルフェニルオキシ、及び4-ピフェニルオキシなど）などが挙げられる。

#### 【0085】

また、ヘテロアリーロキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジロキシ、ピリミジルオキシ、およびキノリルオキシなど）、アルキルチオ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなど）、アリールチオ配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなど）、ヘテロアリールチオ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミダゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、および2-ベンズチアゾリルチオなど）、シロキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数3～25、特に好ましくは炭素数6～20であり、例えば、トリフェニルシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、およびトリイソプロピルシロキシ基など）、芳香族炭化水素アニオン配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～25、特に好ましくは炭素数6～20であり、例えばフェニルアニオン、ナフチルアニオン、およびアントラニルアニオンなど）、芳香族ヘテロ環アニオン配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましく

10

20

30

40

50

は炭素数 2 ~ 25、特に好ましくは炭素数 2 ~ 20 であり、例えばピロールアニオン、ピラゾールアニオン、トリアゾールアニオン、オキサゾールアニオン、ベンゾオキサゾールアニオン、チアゾールアニオン、ベンゾチアゾールアニオン、チオフェンアニオン、およびベンゾチオフェンアニオンなど)、インドレニンアニオン配位子などが挙げられ、好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリールオキシ配位子、ヘテロアリールオキシ基、シロキシ配位子、芳香族炭化水素アニオン配位子、または芳香族ヘテロ環アニオン配位子であり、更に好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリールオキシ配位子、シロキシ配位子、芳香族炭化水素アニオン配位子、または芳香族ヘテロ環アニオン配位子である。

【0086】

金属錯体電子輸送性ホストの例としては、例えば特開 2002 - 235076、特開 2004 - 214179、特開 2004 - 221062、特開 2004 - 221065、特開 2004 - 221068、特開 2004 - 327313 等の各公報に記載の化合物が挙げられる。

10

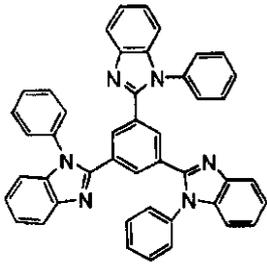
【0087】

このような電子輸送性ホストとしては、具体的には、例えば、以下の材料を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

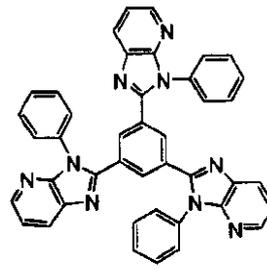
【0088】

【化 1 9】

E-1

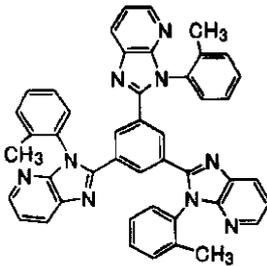


E-2

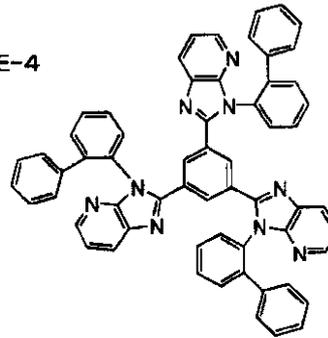


10

E-3

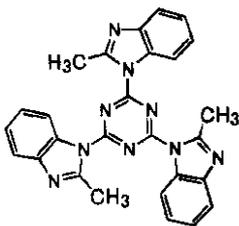


E-4

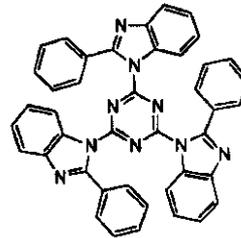


20

E-5

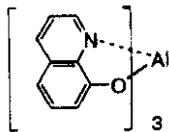


E-6

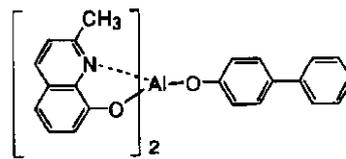


30

E-7



E-8

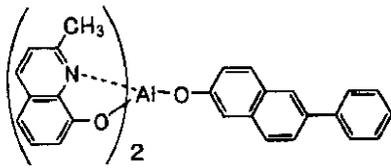


40

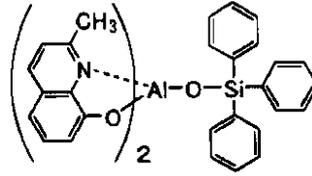
【 0 0 8 9】

【化 2 0】

E-9

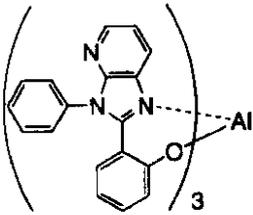


E-10

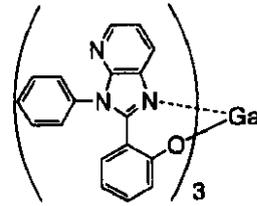


10

E-11

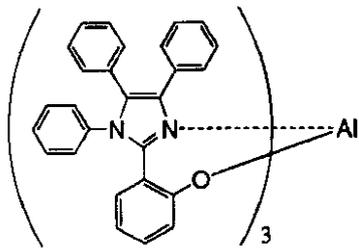


E-12

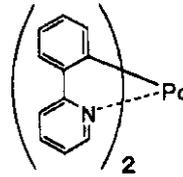


20

E-13

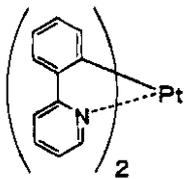


E-14

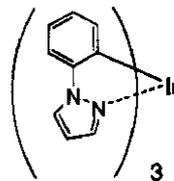


30

E-15



E-16

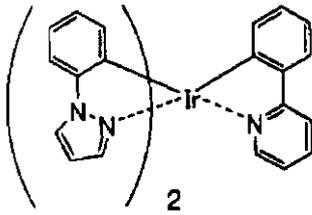


40

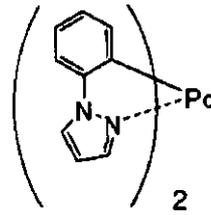
【 0 0 9 0 】

## 【化 2 1】

E-17

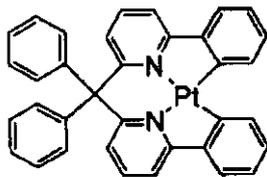


E-18

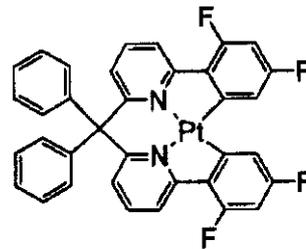


10

E-19

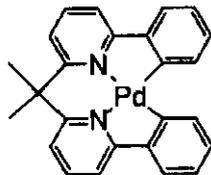


E-20

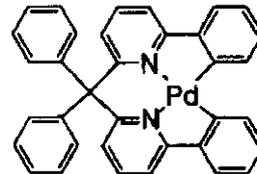


20

E-21



E-22



30

## 【 0 0 9 1 】

発光層 16 を構成する各材料の濃度分布については、例えば、図 1 及び図 2 に示したように電子輸送性の発光材料の濃度が陰極 19 側から陽極 13 側に向けて漸減しているか、図 3 及び図 4 に示したように正孔輸送性の発光材料の濃度が陽極 13 側から陰極 19 側に向けて漸減させるが、例えば発光層 16 の陰極 19 側において電子輸送性材料の濃度が低過ぎると発光層 16 中に電子が十分注入されず、また、発光層 16 の陽極 13 側界面で電子輸送材料の濃度が高過ぎると隣接層へ電子が漏れ、発光効率低下を招くおそれがある。

40

## 【 0 0 9 2 】

電子輸送性の発光材料の濃度が陰極側から陽極側に向けて漸減している場合、陽極側界面付近の領域における電子輸送性の発光材料の濃度が、陰極側界面付近の領域における電子輸送性の発光材料の濃度に対して 0 % 以上 50 % 以下であることが好ましく、より好ましくは、0 % 以上 20 % 以下である。

正孔輸送性の発光材料の濃度が陽極側から陰極側に向けて漸減している場合、陰極側界面付近の領域における正孔輸送性の発光材料の濃度が、陽極側界面付近の領域における正孔輸送性の発光材料の濃度に対して 0 % 以上 50 % 以下であることが好ましく、より好ましくは、0 % 以上 20 % 以下である。

なお、本願明細書において、「発光層の陰極側界面付近の領域」とは、発光層の陰極側

50

界面から発光層全体の厚みの10%の厚みの領域を指すものと定義され、「発光層の陽極側界面付近の領域」とは、発光層の陽極側界面から発光層全体の厚みの10%の厚みの領域を指すものと定義される。また、その領域における濃度とは、その領域における平均濃度を指すものとして定義される。さらに、「発光層の陰極側（陽極側）界面付近の領域」における各材料の濃度は、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）、エッチングX線光電子分光分析（XPS/ESCA）などの方法によって測定することができる。

#### 【0093】

- 電氣的に不活性な材料 -

本発明に係る有機EL素子は、発光層16中に上記のような発光材料及びホスト材料（電子輸送性材料及び正孔輸送性材料）を含むが、発光層16中に電氣的に不活性な材料を含ませることもできる。電氣的に不活性な材料とは、電荷輸送性（電子輸送性及び正孔輸送性）を有さず、かつ、発光しない材料であり、バインダとも呼ばれる。発光層に含まれる電氣的に不活性な材料は、最高占有軌道と最低非占有軌道とのエネルギー差Egが4.0eV以上の有機材料が好ましく、より好ましくは該Egが4.1eV以上(a)5.0eV以下、さらに好ましくは4.2eV以上5.0eV以下である。該Egが4.0eV以上であれば、正孔及び/又は電子が不活性材料に入ることを防ぎ、キャリア移動度をより適正に保つことができ、発光効率及び耐久性をより高めることができる。発光層16に含み得る電氣的に不活性な材料としては、有機材料及び無機材料のいずれも用いることができる。

10

20

#### 【0094】

このような電氣的に不活性な材料（バインダ）を発光層16中に含ませることで、例えば発光層16内での正孔の移動を抑制する効果を発揮する。このようなバインダによる効果を十分得る場合には、発光層16中に10~60質量%含有されることが好ましく、20~60質量%含有されることがより好ましい。

なお、バインダを含む場合、例えば図6に示すように、バインダは濃度勾配を持たず、正孔輸送性材料と電子輸送性材料がそれぞれ濃度勾配を持つようにしてもよいし、バインダも発光層16の厚さ方向に濃度勾配を有するように含ませてもよい。

#### 【0095】

発光層16中の発光材料の濃度の漸減又は漸増の仕方は特に限定されず、例えば、陰極19側から陽極13側に向けて直線状又は曲線状に連続的に漸増してもよいし、段階的に漸増してもよい。また、発光層中のホスト材料又は電氣的に不活性な材料が濃度勾配を有する場合も、発光層の厚さ方向に直線状又は曲線状に連続的に低減又は増加してもよいし、段階的に漸減又は漸増してもよい。

30

#### 【0096】

上記のような発光材料及びホスト材料（電子輸送性材料及び正孔輸送性材料）、さらに必要に応じ、バインダ（電氣的に不活性な材料）を用い、好ましくは発光材料が所定の方角に向けて漸減するように発光層16を形成する。このような発光層16を形成する方法は、発光材料の濃度が前記したような濃度勾配を有するように形成することができれば特に限定されず、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、転写法、印刷法等いずれを用いても良いが、共蒸着が好適である。共蒸着であれば、各材料の蒸着速度を制御することにより、発光層16の厚さ方向において所望の濃度分布をつけることができる。

40

#### 【0097】

また、発光層16の厚さは特に限定されるものではないが、発光層16におけるピンホールの発生を防ぐこと、十分な発光強度を得ることなどの観点から、通常、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。

#### 【0098】

- 正孔注入層、正孔輸送層 -

正孔注入層及び正孔輸送層14は、陽極13又は陽極側から正孔を受け取り、発光層側

50

(陰極側)に輸送する機能を有する層である。正孔注入層及び正孔輸送層14は、具体的には、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、インドール誘導体、アザインドール誘導体、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、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、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、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、有機シラン誘導体、カーボン、フェニルアゾールやフェニルアジンを配位子に有するIr錯体に代表される各種金属錯体等を含有する層であることが好ましい。

#### 【0099】

本発明の有機EL素子の正孔注入層および/または正孔輸送層は低電圧化、駆動耐久性の観点から、電子受容性ドーパントを好ましく含有することができる。

正孔注入層、あるいは正孔輸送層に導入する電子受容性ドーパントとしては、電子受容性で有機化合物を酸化する性質を有すれば、無機化合物でも有機化合物でも使用でき、具体的には、無機化合物は塩化第二鉄や塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、五塩化アンチモンなどのハロゲン化合物、五酸化バナジウム、三酸化モリブデン等の金属酸化物を好適に用いることができる。

#### 【0100】

有機化合物の場合は、置換基としてニトロ基、ハロゲン、シアノ基、トリフルオロメチル基などを有する化合物、キノン系化合物、酸無水物系化合物、フラレーンなどを好適に用いることができる。

具体的にはヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、p-フルオラニル、p-クロラニル、p-プロマニル、p-ベンゾキノ、2,6-ジクロロベンゾキノ、2,5-ジクロロベンゾキノ、テトラメチルベンゾキノ、1,2,4,5-テトラシアノベンゼン、o-ジシアノベンゼン、p-ジシアノベンゼン、1,4-ジシアノテトラフルオロベンゼン、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノ、p-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、o-ジニトロベンゼン、p-シアノニトロベンゼン、m-シアノニトロベンゼン、o-シアノニトロベンゼン、1,4-ナフトキノ、2,3-ジクロロナフトキノ、1-ニトロナフタレン、2-ニトロナフタレン、1,3-ジニトロナフタレン、1,5-ジニトロナフタレン、9-シアノアントラセン、9-ニトロアントラセン、9,10-アントラキノ、1,3,6,8-テトラニトロカルバゾール、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,3,5,6-テトラシアノピリジン、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、フラレーンC60、およびフラレーンC70などが挙げられる。この他にも、特開平6-212153、同11-111463、同11-251067、特開2000-196140、同2000-286054、同2000-315580、2001-102175、同2001-160493、同2002-252085、同2002-56985、同2003-157981、同2003-217862、同2003-229278、同2004-342614、同2005-72012、同2005-166637、同2005-209643号公報等に記載の化合物を好適に用いることができる。

#### 【0101】

このうちヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、p-フルオラニル、p-クロラニル、p-プロマニル、p-ベンゾキノ、2,6-ジクロロベンゾキノ、2,5-ジクロロベンゾキノ、1,2,4,5-テトラシアノベンゼン、1,4-ジシアノテトラフルオロベンゼン、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノ、p-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、o-ジニトロベンゼン、1,4-ナフトキノ、2,3-ジクロロナフトキノ、1,3-ジニトロナフタレン、1,5-ジニトロナフタレン、9,10-アントラキノ、1,3,6,8-テトラニトロカルバゾール、

10

20

30

40

50

2, 4, 7 - トリニトロ - 9 - フルオレノン、2, 3, 5, 6 - テトラシアノピリジン、または C 6 0 が好ましく、ヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、p - フルオラニル、p - クロラニル、p - プロマニル、2, 6 - ジクロロベンゾキノン、2, 5 - ジクロロベンゾキノン、2, 3 - ジクロロナフトキノン、1, 2, 4, 5 - テトラシアノベンゼン、2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノベンゾキノン、または 2, 3, 5, 6 - テトラシアノピリジンがより好ましく、テトラフルオロテトラシアノキノジメタンが特に好ましい。

#### 【0102】

これらの電子受容性ドーパントは、単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。電子受容性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、正孔輸送層材料に対して 0.01 質量% ~ 50 質量% であることが好ましく、0.05 質量% ~ 20 質量% であることが更に好ましく、0.1 質量% ~ 10 質量% であることが特に好ましい。該使用量が、正孔輸送層材料に対して 0.01 質量% 以上のときには、本発明の効果を十分に発揮することができ、50 質量% 以下であれば正孔輸送能力を損なうことがなく、好ましい。

10

#### 【0103】

正孔注入層及び正孔輸送層 14 の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々 500 nm 以下であることが好ましい。

正孔輸送層 14 の厚さとしては、1 nm ~ 500 nm であるのが好ましく、5 nm ~ 200 nm であるのがより好ましく、10 nm ~ 200 nm であるのが更に好ましい。また、正孔注入層の厚さとしては、0.1 nm ~ 200 nm であるのが好ましく、0.5 nm ~ 200 nm であるのがより好ましく、1 nm ~ 200 nm であるのが更に好ましい。

20

#### 【0104】

- 正孔輸送層から発光層へ正孔の輸送を仲介する正孔輸送中間層 -

前記第 1 実施形態及び第 4 実施形態では、複数の正孔輸送中間層 15 a, 15 b, 15 c が配置される。

#### 【0105】

このような正孔輸送中間層 15 a, 15 b, 15 c を構成する材料としては、前記、正孔輸送性ホスト、正孔注入層、正孔輸送層に使用する材料と同じものが例として挙げられる。

30

また、例えば、前記正孔輸送層に使用する材料に F 4 - TCNQ (2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) のような電子受容性ドーパントをドーピングして各正孔輸送中間層 15 a, 15 b, 15 c をそれぞれ形成することもできる。

#### 【0106】

そして、第 1 実施形態の有機 EL 素子 10 とする場合は、上記正孔輸送中間層 15 a, 15 b, 15 c に含まれる材料のイオン化ポテンシャルをそれぞれ、 $I_p(O_h - a)$ 、 $I_p(O_h - b)$ 、 $I_p(O_h - c)$ 、発光層 16 に含まれる正孔輸送性ホスト材料のイオン化ポテンシャルを  $I_p(L_h)$ 、及び正孔輸送層 14 に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを  $I_p(H)$  としたときに、いずれの正孔輸送中間層 15 a, 15 b, 15 c も、 $I_p(H) < I_p(O_h - a) < I_p(O_h - b) < I_p(O_h - c) < I_p(L_h)$  の関係を満たすように、正孔輸送層 14、正孔輸送中間層 15 a, 15 b, 15 c、及び発光層 16 の各構成材料を選択して順次形成すればよい。

40

#### 【0107】

一方、第 4 実施形態の有機 EL 素子 40 とする場合は、上記正孔輸送中間層 15 a, 15 b, 15 c に含まれる材料のイオン化ポテンシャルをそれぞれ、 $I_p(O_h - a)$ 、 $I_p(O_h - b)$ 、 $I_p(O_h - c)$ 、発光層 16 に含まれる正孔輸送性発光材料のイオン化ポテンシャルを  $I_p(L_l)$ 、及び正孔輸送層 14 に含まれる材料のイオン化ポテンシャルを  $I_p(H)$  としたときに、いずれの正孔輸送中間層 15 a, 15 b, 15 c も、 $I_p(H) < I_p(O_h - a) < I_p(O_h - b) < I_p(O_h - c) < I_p(L_l)$  の関係を満たすように、正孔輸送層 14、正孔輸送中間層 15 a, 15 b, 15 c、及び発光層

50

16の各構成材料を選択して順次形成すればよい。

【0108】

このような発光層16と正孔輸送層14に隣接する正孔輸送中間層15a, 15b, 15cの厚さは、隣接する正孔輸送層14や発光層16よりも薄くすることが好ましい。具体的には、正孔輸送中間層15a, 15b, 15cのそれぞれの厚さが0.1nm以上5nm以下であり、正孔輸送中間層15a, 15b, 15cの全体の厚さが、0.2nm以上30nm以下であることが好ましい。このような範囲の厚みであれば、正孔輸送中間層15a, 15b, 15c全体でも極めて薄く、他の層の材料の移動度や耐久性の影響をほとんど受けずに注入性を効果的に向上させることができ、正孔輸送層-発光層間の障壁差をより効果的に小さくすることができる。なお、正孔輸送中間層15a, 15b, 15cの全体の厚さは、より好ましくは1nm以上30nm以下、特に好ましくは3nm以上30nm以下である。

10

【0109】

- 電子注入層、電子輸送層 -

電子注入層及び電子輸送層18は、陰極19又は陰極側から電子を受け取り、発光層側(陽極側)に輸送する機能を有する層である。電子注入層及び電子輸送層18は、具体的には、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、等を含む層であることが好ましい。

20

【0110】

本発明の有機EL素子の電子注入層および/または電子輸送層は、低電圧化、駆動耐久性向上の観点から電子供与性ドーパントを含むことが好ましい。

電子注入層、あるいは電子輸送層に導入される電子供与性ドーパントとしては、電子供与性で有機化合物を還元する性質を有していればよく、Liなどのアルカリ金属、Mgなどのアルカリ土類金属、希土類金属を含む遷移金属や還元性有機化合物などが好適に用いられる。

30

金属としては、特に仕事関数が4.2eV以下の金属が好適に使用でき、具体的には、Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Cs、La、Sm、Gd、およびYbなどが挙げられる。

また、還元性有機化合物としては、例えば、含窒素化合物、含硫黄化合物、含リン化合物等が挙げられる。この他にも、特開平6-212153、特開2000-196140、同2003-68468、同2003-229278、同2004-342614号公報等に記載の材料を用いることができる。

【0111】

これらの電子供与性ドーパントは、単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。電子供与性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、電子輸送層材料に対して0.1質量%~99質量%であることが好ましく、1.0質量%~80質量%であることが更に好ましく、2.0質量%~70質量%であることが特に好ましい。該使用量が、電子輸送層材料に対して0.1質量%以上であれば、本発明の効果を十分発揮することができ、99質量%以下であれば電子輸送能力が損なわれず、好ましい。

40

【0112】

電子注入層及び電子輸送層18の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々500nm以下であることが好ましい。

電子輸送層18の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。また、電子注入層の厚さとしては、0.1nm~200nmであるのが好ましく、0.2nm

50

~ 100 nmであるのがより好ましく、0.5 nm ~ 50 nmであるのが更に好ましい。

【0113】

- 電子輸送層から発光層へ電子の輸送を仲介する電子輸送中間層 -

前記第2実施形態及び第3実施形態では、発光層16と電子輸送層18に隣接し、電子輸送層18から発光層16へ電子の輸送を仲介する複数の電子輸送中間層17a, 17b, 17cが配置される。

【0114】

このような電子輸送中間層17a, 17b, 17cを構成する材料としては、前記、電子輸送性ホスト、電子注入層、電子輸送層に使用する材料と同じものが例として挙げられる。

また、例えば、前記電子輸送層に使用する材料にLiのような電子供与性ドーパントをドーピングして電子輸送中間層17a, 17b, 17cをそれぞれ形成することもできる。

【0115】

そして、第2実施形態の有機EL素子20とする場合は、上記電子輸送中間層17a, 17b, 17cに含まれる材料の電子親和力をそれぞれ、 $E_a(Oe-a)$ 、 $E_a(Oe-b)$ 、 $E_a(Oe-c)$ 、発光層16に含まれる発光材料の電子親和力を $E_a(L1)$ 、及び電子輸送層18に含まれる材料の電子親和力を $E_a(E)$ としたときに、いずれの電子輸送中間層17a, 17b, 17cも、 $E_a(E) > E_a(Oe-a) > E_a(Oe-b) > E_a(Oe-c) > E_a(L1)$ の関係を満たすように、発光層16、電子輸送中間層17a, 17b, 17c、及び電子輸送層18の各構成材料を選択して順次形成すればよい。

【0116】

一方、第3実施形態の有機EL素子30とする場合は、上記電子輸送中間層17a, 17b, 17cに含まれる材料の電子親和力をそれぞれ、 $E_a(Oe-a)$ 、 $E_a(Oe-b)$ 、 $E_a(Oe-c)$ 、発光層16に含まれるホスト材料の電子親和力を $E_a(Lh)$ 、及び電子輸送層18に含まれる材料の電子親和力を $E_a(E)$ としたときに、いずれの電子輸送中間層17a, 17b, 17cも、 $E_a(E) > E_a(Oe-a) > E_a(Oe-b) > E_a(Oe-c) > E_a(Lh)$ の関係を満たすように、発光層16、電子輸送中間層17a, 17b, 17c、及び電子輸送層18の各構成材料を選択して順次形成すればよい。

【0117】

このような発光層16と電子輸送層18に隣接する電子輸送中間層17a, 17b, 17cの厚さは、隣接する電子輸送層18や発光層16よりも薄くすることが好ましく、具体的には、電子輸送中間層17a, 17b, 17cのそれぞれの厚さが0.1 nm以上5 nm以下であり、電子輸送中間層17a, 17b, 17cの全体の厚さが、0.2 nm以上30 nm以下であることが好ましい。このような範囲の厚みであれば、電子輸送中間層17a, 17b, 17c全体でも極めて薄く、他の層の材料の移動度や耐久性の影響をほとんど受けずに注入性を効果的に向上させることができ、電子輸送層-発光層間の障壁差をより効果的に小さくすることができる。なお、電子輸送中間層17a, 17b, 17cの全体の厚さは、より好ましくは1 nm以上30 nm以下、特に好ましくは3 nm以上30 nm以下である。

【0118】

- 正孔ブロック層 -

正孔ブロック層は、陽極側から発光層16に輸送された正孔が、陰極側に通ることを防止する機能を有する層である。例えば、正孔輸送層14と発光層16との間に正孔の輸送を仲介する複数の正孔輸送中間層15a, 15b, 15cを設ける場合に、発光層16と陰極側で隣接する正孔ブロック層を設けることができる。

正孔ブロック層を構成する有機化合物の例としては、BALq (Aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato)-4-phenylphenolate) 等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導

10

20

30

40

50

体、BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 等のフェナントロリン誘導体、等が挙げられる。

正孔ブロック層の厚さとしては、1 nm ~ 500 nmであるのが好ましく、5 nm ~ 200 nmであるのがより好ましく、10 nm ~ 100 nmであるのが更に好ましい。

正孔ブロック層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

#### 【0119】

- 陰極 -

陰極19は、通常、有機EL層に電子を注入する電極としての機能を有し、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、有機EL素子の用途、目的等に応じて公知の電極材料の中から適宜選択することができる。陰極19を構成する材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられる。具体例としてアルカリ金属（たとえば、Li、Na、K、Cs等）、アルカリ土類金属（たとえばMg、Ca等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点から、2種以上を好適に併用することができる。

10

#### 【0120】

これらの中でも、陰極19を構成する材料としては、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点でアルミニウムを主体とする材料が好ましい。アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと0.01~10質量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金若しくはこれらの混合物（例えば、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金など）をいう。なお、陰極19の材料については、例えば、特開平2-15595号公報及び特開平5-121172号公報に詳述されており、これらの公報に記載の材料は本発明においても適用することができる。

20

#### 【0121】

陰極19の形成方法については特に制限はなく、公知の方法に従って形成することができる。例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD法、プラズマCVD法等の化学的方式などの中から、陰極19を構成する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って形成することができる。例えば、陰極19の材料として金属等を選択する場合には、その1種又は2種以上を同時に又は順次、スパッタ法等に従って陰極19を形成することができる。

30

#### 【0122】

陰極19の厚みは、陰極19を構成する材料や光の取り出し方向に応じて適宜選択すればよく、通常は1 nm ~ 5 μm程度である。

#### 【0123】

陰極19を形成するに際してのパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよい。また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等によって行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

40

陰極19の形成位置は特に制限はなく、有機EL層上の全体に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

#### 【0124】

陰極19と有機EL層との間に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物、酸化物等による誘電体層を0.1~5 nmの厚みで形成してもよい。この誘電体層は、一種の電子注入層と解することもできる。誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

#### 【0125】

50

支持基板 12 上に、下部電極 13、有機 EL 層 14 ~ 18、及び上部電極 19 を順次形成することで、図 1 ~ 図 4 に示したように一对の電極 13、19 間に、発光層 16 等を含む有機 EL 層 14 ~ 18 が配置された有機 EL 素子 10、20、30、40 を作製することができる。これにより電極 13、19 間に挟まれた発光層 16 が発光することになる。例えば、RGB が基板 12 上に繰り返し並列するように各色に対応した発光層 16 を形成すれば、両極 13、19 間に挟まれた発光層 16 を含む有機 EL 素子が画素を構成する。

【0126】

- 封止等 -

陰極 19 を形成した後、水分や酸素による有機 EL 素子の劣化を抑制するため、封止部材（保護層）により被覆して封止することが好ましい。封止部材としては、ガラス、金属、プラスチック等を用いることができる。

さらに、各電極 13、19 に対して、それぞれ制御配線、信号配線等の外部配線を接続する。これにより、有機 EL 素子による発光装置あるいは表示装置を製造することができる。

そして、上記のような方法により製造された有機 EL 素子は、発光層 16 における発光分布が全体発光に近づき、発光効率及び耐久性を向上するとともに、駆動電圧による色度の変動幅が小さいものとなる。

【実施例】

【0127】

以下、本発明の実施例及び比較例を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、下記の実施例及び比較例において、「x% y%」とは、陽極側の濃度（質量%）が x%、陰極側の濃度（質量%）が y% であり、陽極側から陰極側に向けて連続的に濃度変化していることを示す。

【0128】

< 実施例 1 >

陽極：

支持基板（材質：ガラス）上に ITO 膜（厚さ 100 nm）を形成した。

【0129】

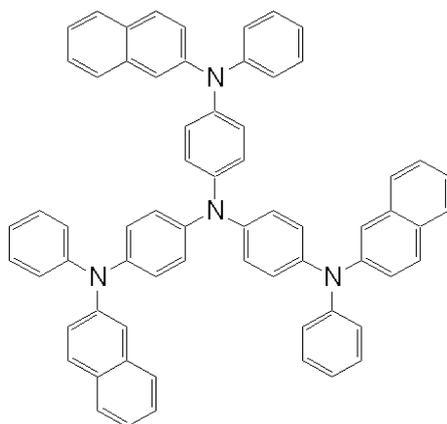
正孔注入層：

ITO 膜（陽極）を形成した後、真空蒸着装置（ $1 \times 10^{-6}$  torr）を用いて、2-TNATA（4,4',4''-トリス（2-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン）に F4-TCNQ を 1.0% ドープして 160 nm の厚さで形成した。

2-TNATA 及び F4-TCNQ の構造式は下記の通りである。

【0130】

【化 2 2】



2-TNATA

【0131】

10

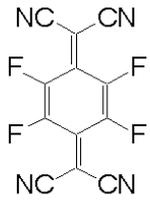
20

30

40

50

【化 2 3】



F4-TCNQ

【 0 1 3 2】

正孔輸送層：

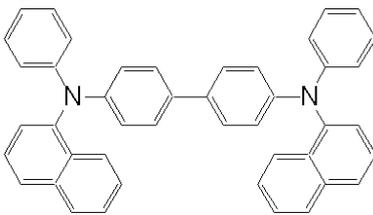
10

NPD (N, N' - ジナフチル - N, N' - ジフェニル - [ 1, 1' - ビフェニル ] - 4, 4' - ジアミン) により 10 nm の厚さで形成した。

NPD の構造式は下記の通りである。

【 0 1 3 3】

【化 2 4】



NPD

20

【 0 1 3 4】

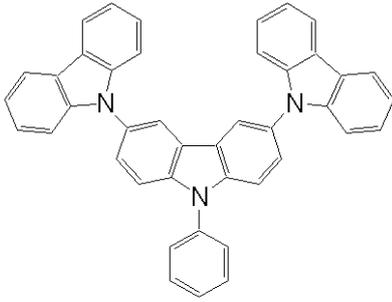
複数の正孔輸送中間層：

正孔輸送層を形成した後、化合物 B を用い、厚さ 3 nm の正孔輸送中間層を成膜した。次いで、化合物 A を用い、厚さ 3 nm の正孔輸送中間層を成膜した。

化合物 A 及び化合物 B の構造式は下記の通りである。

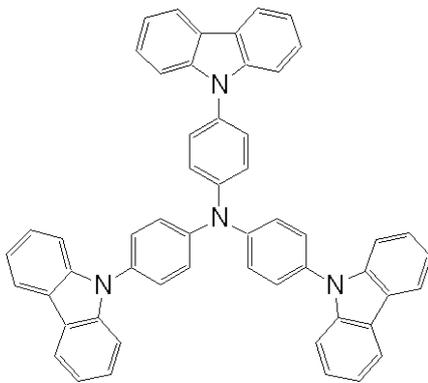
【 0 1 3 5】

## 【化 2 5】



化合物A

10



化合物B

20

## 【 0 1 3 6】

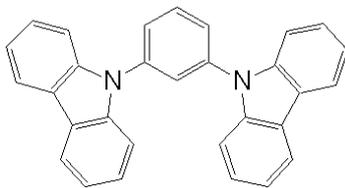
発光層：

発光層は、正孔輸送性のホスト材料としてmCP（N,N-ジカルバゾリル-3,5-ベンゼン）を、電子輸送性の発光材料として化合物Eをそれぞれ用いて共蒸着により混合層（厚さ90nm）とした。共蒸着の際、各構成材料の蒸着速度を変化させることで、電子輸送性発光材料の濃度を、陽極側界面から陰極側界面に向けて0質量%から60質量%に連続的に増加させた。陽極側界面付近の領域における各材料の濃度は、化合物Eが1.3質量%、mCPが98.7質量%であり、陰極側界面付近の領域では、化合物Eが59.7質量%、mCPが40.3質量%であった。mCP及び化合物Eの構造式は下記の通りである。

30

## 【 0 1 3 7】

## 【化 2 6】

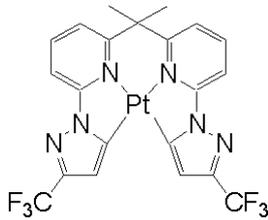


mCP

40

## 【 0 1 3 8】

## 【化 27】



化合物E

## 【0139】

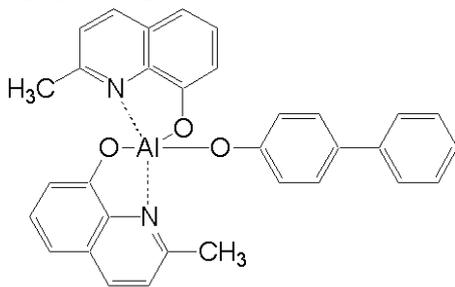
10

電子輸送層（正孔ブロック層）：

発光層を形成した後、BAIqを40nmの厚さで成膜した。BAIqの構造式は下記の通りである。

## 【0140】

## 【化 28】



BAIq

20

## 【0141】

陰極等：

LiF膜を1nmの厚さで積層し、さらにAl（厚さ100nm）を積層させた。

## 【0142】

30

上記のようにして有機EL素子を作製した。この素子の層構成、各層の厚み等は以下の通りである。

ITO（100nm）/ 2-TNATA + 1.0質量% F4-TCNQ（160nm）  
/ NPD（10nm）/ 化合物B（3nm）/ 化合物A（3nm）/ mCP + 0.60質量%  
化合物E（90nm）/ BAIq（40nm）/ LiF（1nm）/ Al（100nm）

また、各層のイオン化ポテンシャルは以下の通りである。

$I_p(\text{Oh}-1) : 5.7$ （化合物B）

$I_p(\text{Oh}-2) : 5.8$ （化合物A）

$I_p(\text{Lh}) : 6.0$

$I_p(\text{H}) : 5.4$

## 【0143】

40

得られた有機EL素子（発光素子）の外部量子効率、駆動電圧、及び色度変動幅を測定した。

## 【0144】

<外部量子効率の測定>

作製した発光素子をKEITHLEY製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電圧を発光素子に印加し、発光させた。その発光スペクトルと光量をトプコン社製輝度計SR-3を用いて測定し、発光スペクトル、光量、及び測定時の電流から外部量子効率を計算した。

## 【0145】

上記測定の結果、 $360 \text{ cd/m}^2$ 時の外部量子効率は9.4%であった。

50

また、駆動電圧は 11.7 V であった。

【0146】

<色度の測定>

色度は、CIE表色系を用い、X, Y座標に表示した。

100 ~ 20000 cd/m<sup>2</sup>の変動幅: X = 0.01以下 / Y = 0.01以下  
と、上記評価の結果、色度の変動幅は小さかった。

【0147】

<比較例1>

実施例1における正孔輸送中間層を全く形成しなかった以外は、実施例1と同様の層構成及び厚さで有機EL素子を作製した。この素子の層構成、各層の厚み等は以下の通りである。

【0148】

ITO (100 nm) / 2 - TNATA + 1.0質量% F4 - TCNQ (160 nm) / NPD (10 nm) / mCP + 0.60質量%化合物E (90 nm) / BA1q (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

【0149】

得られた有機EL素子について、外部量子効率、駆動電圧、色度を測定した。その結果、360 cd/m<sup>2</sup>時の外部量子効率は9.1%であり、駆動電圧は12.5 V であった。また、色度の変動幅は

100 ~ 20000 cd/m<sup>2</sup>の変動幅: X = 0.03 / Y = 0.04

と、実施例1の結果に比較し、大きな値を示した。

【0150】

<比較例2>

実施例1の2層の正孔輸送中間層に代えて、化合物Aだけを用いて1層の正孔輸送中間層(厚さ3 nm)を形成した以外は、実施例1と同様の層構成及び厚さで有機EL素子を作製した。この素子の層構成、各層の厚み等は以下の通りである。

ITO (100 nm) / 2 - TNATA + 1.0質量% F4 - TCNQ (160 nm) / NPD (10 nm) / 化合物A (3 nm) / mCP + 0.60質量%化合物E (90 nm) / BA1q (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

また、各層のイオン化ポテンシャルは以下の通りである。ここで、化合物A層のIp値をIp(Oh)とする。

Ip(Oh): 5.8 (化合物A)

Ip(Lh): 6.0

Ip(H): 5.4

【0151】

得られた有機EL素子(発光素子)の外部量子効率、駆動電圧、及び色度変動幅を測定した。その結果、360 cd/m<sup>2</sup>時の外部量子効率は9.2%であり、駆動電圧は12.0 V であった。また、色度の変動幅は、実施例1と比較例2の中間程度であった。

【0152】

<比較例3>

実施例1における2層の正孔輸送中間層(化合物A、化合物B)に代えて、NPD及びmCPの混合層を形成した以外は、実施例2と同様の層構成及び厚さで有機EL素子を作製した。この素子の層構成、各層の厚み等は以下の通りである。

ITO (100 nm) / 2 - TNATA + 1.0質量% F4 - TCNQ (160 nm) / NPD (10 nm) / NPD + 0.100質量% mCP (10 nm) / mCP + 0.60質量%化合物E (90 nm) / BA1q (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

また、各層のイオン化ポテンシャルは以下の通りである。ここで、NPD + 0.100質量% mCP層のIp値をIp(Gh)とする。

Ip(Gh): 5.4 (NPD) / 6.0 (mCP)

10

20

30

40

50

$I_p(Lh) : 6.0$

$I_p(H) : 5.4$

【0153】

得られた有機EL素子について、外部量子効率、駆動電圧、色度を測定した。その結果、 $360\text{cd/m}^2$ 時の外部量子効率は $9.4\%$ であり、駆動電圧は $12.3\text{V}$ であった。また、色度の変動幅は

$100 \sim 20000\text{cd/m}^2$ の変動幅： $X = 0.03 / Y = 0.03$

と実施例1の結果に比較し、大きな値を示した。

【0154】

<比較例4>

実施例1における正孔輸送層と発光層に隣接する2層の正孔輸送中間層(化合物A、化合物B)に代えて、化合物A及び化合物Bの共蒸着により1層の正孔輸送中間層(厚さ $3\text{nm}$ )を形成した以外は、実施例2と同様の層構成及び厚さで有機EL素子を作製した。この素子の層構成、各層の厚み等は以下の通りである。

ITO( $100\text{nm}$ )/2-TNATA+ $1.0$ 質量%F4-TCNQ( $160\text{nm}$ )/NPD( $10\text{nm}$ )/ $50$ 質量%化合物A+ $50$ 質量%化合物B( $3\text{nm}$ )/mCP+ $0.60$ 質量%化合物E( $90\text{nm}$ )/BAIq( $40\text{nm}$ )/LiF( $1\text{nm}$ )/Al( $100\text{nm}$ )

また、各層のイオン化ポテンシャルは以下の通りである。ここで、 $50$ 質量%化合物A+ $50$ 質量%化合物B層部分の $I_p$ 値を $I_p(Mh)$ とする。

$I_p(Mh) : 5.8$  (化合物A) /  $5.7$  (化合物B)

$I_p(Lh) : 6.0$

$I_p(H) : 5.4$

【0155】

得られた有機EL素子について、外部量子効率、駆動電圧、色度を測定した。その結果、 $360\text{cd/m}^2$ 時の外部量子効率は $9.3\%$ であり、駆動電圧は $11.8\text{V}$ であった。また、色度の変動幅は、

$100 \sim 20000\text{cd/m}^2$ の変動幅： $X = 0.01 / Y = 0.02$

と、実施例1と比較例3の中間程度であった。

【0156】

<実施例2>

陽極、正孔注入層、正孔輸送層：

陽極、正孔注入層、及び正孔輸送層は、実施例1と同様に積層した。

【0157】

発光層：

発光層は、電子輸送性ホスト材料として化合物Fを、正孔輸送性発光材料として $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  (tris(2-phenylpyridine)iridium(III))をそれぞれ用いて共蒸着により混合層(厚さ $90\text{nm}$ )とした。共蒸着の際、各構成材料の蒸着速度を変化させることで、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の濃度を、陽極側界面から陰極側界面に向けて $60$ 質量%から $0$ 質量%に連続的に減少させた。陽極側界面付近の領域における各材料の濃度は、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ が $58.5$ 質量%、化合物Fが $41.5$ 質量%であり、陰極側界面付近の領域では、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ が $1.5$ 質量%、化合物Fが $98.5$ 質量%であった。化合物Fの構造式は下記の通りである。

【0158】

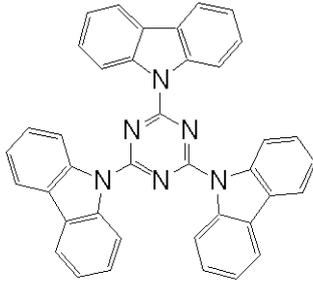
10

20

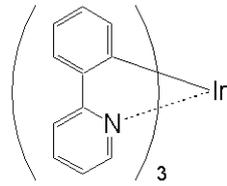
30

40

## 【化29】



化合物F

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

10

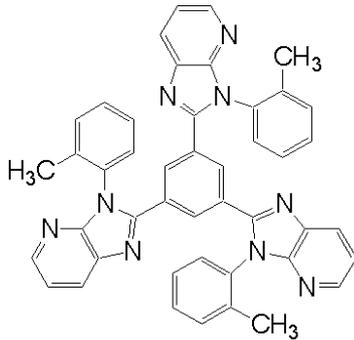
## 【0159】

電子輸送層から発光層へ電子の輸送を仲介する電子輸送中間層：

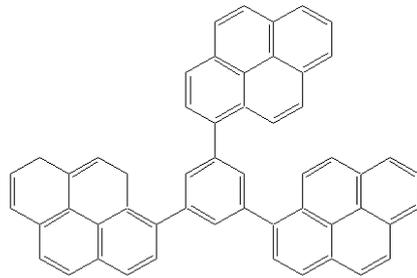
発光層を形成した後、下記構造式で示される化合物Dの電子輸送中間層（厚さ3nm）及び化合物Cの電子輸送中間層（厚さ3nm）を順次成膜した。

## 【0160】

## 【化30】



化合物C



化合物D

20

## 【0161】

電子輸送層（正孔ブロック層）：

BA1qを30nmの厚さで成膜した。

30

## 【0162】

陰極等：

実施例1と同様、LiF膜を1nmの厚さで積層し、さらにAl（厚さ100nm）を積層させた。

## 【0163】

上記のような構成により有機EL素子を作製した。この素子の層構成、各層の厚み等は以下の通りである。

ITO（100nm）/ 2-TNATA + 1.0質量% F4-TCNQ（160nm）/ NPD（10nm）/ 化合物F + 60.0質量% Ir(ppy)<sub>3</sub>（90nm）/ 化合物D（3nm）/ 化合物C（3nm）/ BA1q（30nm）/ LiF（1nm）/ Al（100nm）

40

また、各層の電子親和力は以下の通りである。

Ea(Lh)：2.5（化合物F）

Ea(Oe-1)：2.8（化合物C）

Ea(Oe-2)：2.7（化合物D）

Ea(E)：2.9（BA1q）

## 【0164】

得られた有機EL素子について、外部量子効率、駆動電圧、色度を測定した。その結果、360cd/m<sup>2</sup>時の外部量子効率は8.2%であり、駆動電圧は11.4Vであった。

50

また、 $100 \sim 20000 \text{ cd/m}^2$  の変動幅：  $X = 0.01$  以下 /  $Y = 0.01$  以下と色度の変動幅は小さかった。

【0165】

< 比較例 5 >

以下のような層構成及び各層の厚みを有する有機 EL 素子を作製した。

ITO (100 nm) / 2 - TNATA + 1.0 質量% F4 - TCNQ (160 nm) / NPD (10 nm) / NPD (10 nm) / 化合物 F + 60.0 質量% Ir (ppy)<sub>3</sub> (90 nm) / BA1q + 100.0 質量% 化合物 F (20 nm) / BA1q (20 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

また、各層の電子親和力は以下の通りである。ここで、BA1q + 100.0 質量% 化合物 F 層の  $E_a$  値を  $E_a(\text{Ge})$  とする。

$E_a(\text{Lh})$  : 2.5 (化合物 F)

$E_a(\text{Ge})$  : 2.9 (BA1q) / 2.5 (化合物 F)

$E_a(\text{E})$  : 2.9 (BA1q)

【0166】

得られた有機 EL 素子について、外部量子効率、駆動電圧、色度を測定した。その結果、 $360 \text{ cd/m}^2$  時の外部量子効率は 8.0% であり、駆動電圧は 12.7 V であった。

また、色度の変動幅は

$100 \sim 20000 \text{ cd/m}^2$  の変動幅：  $X = 0.02$  /  $Y = 0.03$  と実施例 2 の結果に比較し、大きな値を示した。

【0167】

< 実施例 3 >

陽極、正孔注入層、正孔輸送層：

陽極、正孔注入層、及び正孔輸送層は、実施例 1 と同様に積層した。

【0168】

複数の正孔輸送中間層：

実施例 1 と同様に、正孔輸送層を形成した後、化合物 B を用い、厚さ 3 nm の正孔輸送中間層を成膜した。次いで、化合物 A を用い、厚さ 3 nm の正孔輸送中間層を成膜した。

【0169】

発光層：

発光層は、電子輸送性ホスト材料として、化合物 G を、正孔輸送性発光材料として、ビス(3,5-ジフルオロ-2-(2-ピリジル)フェニル-(2-カルボキシピリジル)イリジウム(III)(Firpiq)をそれぞれ用いて共蒸着により混合層(厚さ 90 nm)とした。共蒸着の際、各構成材料の蒸着速度を変化させることで、Firpiq の濃度を、陽極側界面から陰極側界面に向けて 60 質量% から 0 質量% に連続的に減少させた。陽極側界面付近の領域における各材料の濃度は、Firpiq が 58.3 質量%、化合物 G が 41.7 質量% であり、陰極側界面付近の領域では、Firpiq が 1.0 質量%、化合物 G が 99.0 質量% であった。化合物 G 及び Firpiq の構造式は下記の通りである。

【0170】

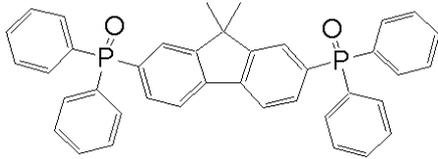
10

20

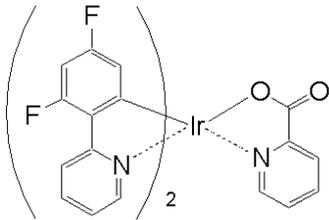
30

40

## 【化 3 1】



化合物G



Firpiq

10

## 【0171】

電子輸送層（正孔ブロック層）：

実施例 1 と同様、発光層を形成した後、BALq を 40 nm の厚さで成膜した。

20

## 【0172】

陰極等：

LiF 膜を 1 nm の厚さで積層し、さらに Al（厚さ 100 nm）を積層させた。

## 【0173】

上記のようにして有機 EL 素子を作製した。この素子の層構成、各層の厚み等は以下の通りである。

ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1.0 質量% F4-TCNQ (160 nm) / NPD (10 nm) / 化合物 B (3 nm) / 化合物 A (3 nm) / 化合物 G + 60 0 質量% Firpiq (90 nm) / BALq (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

30

また、各層のイオン化ポテンシャルは以下の通りである。

$I_p(O_h - 1) : 5.7$  (化合物 B)

$I_p(O_h - 2) : 5.8$  (化合物 A)

$I_p(L1) : 5.9$

$I_p(H) : 5.4$

## 【0174】

得られた有機 EL 素子について、外部量子効率、駆動電圧、色度を測定した。その結果、 $360 \text{ cd/m}^2$  時の外部量子効率は 9.2% であり、駆動電圧は 11.5 V であった。

40

また、色度の変動幅は、

$100 \sim 20000 \text{ cd/m}^2$  の変動幅： $X = 0.01 / Y = 0.02$

と、色度の変動幅は小さかった。

## 【0175】

< 比較例 6 >

正孔輸送中間層を形成しなかった以外は、実施例 3 と同様の層構成及び厚さで有機 EL 素子を作製した。この素子の層構成、各層の厚み等は以下の通りである。

## 【0176】

ITO (100 nm) / 2-TNATA + 1.0 質量% F4-TCNQ (160 nm) / NPD (10 nm) / 化合物 G + 60 0 質量% Firpiq (90 nm) / BALq (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

50

## 【0177】

得られた有機EL素子について、外部量子効率、駆動電圧、色度を測定した。その結果、 $360\text{ cd/m}^2$ 時の外部量子効率は $9.1\%$ であり、駆動電圧は $12.0\text{ V}$ であった。

また、色度の変動幅は

$100 \sim 20000\text{ cd/m}^2$ の変動幅： $X = 0.02 / Y = 0.04$

と、実施例3の結果に比較し、大きな値を示した。

## 【0178】

以上、本発明について説明したが、本発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。

例えば、本発明に係る有機EL素子を備えた発光装置や表示装置を製造する場合、その駆動方式は限定されず、パッシブマトリクス方式及びアクティブマトリクス方式のいずれも採用することができる。発光色も限定されず、単色表示、エリアカラー表示、フルカラー表示のいずれにも本発明を適用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0179】

【図1】本発明に係る有機EL素子の一例（第1実施形態）を示す概略図である。（A）発光層における濃度分布（B）層構成（C）イオン化ポテンシャル準位

【図2】本発明に係る有機EL素子の一例（第2実施形態）を示す概略図である。（A）発光層における濃度分布（B）層構成（C）電子親和力準位

【図3】本発明に係る有機EL素子の一例（第3実施形態）を示す概略図である。（A）発光層における濃度分布（B）層構成（C）電子親和力準位

【図4】本発明に係る有機EL素子の一例（第1実施形態）を示す概略図である。（A）発光層における濃度分布（B）層構成（C）イオン化ポテンシャル準位

【図5】本発明に係る有機EL素子の発光層における濃度分布の他の例を示す図である。

【図6】本発明に係る有機EL素子の発光層における濃度分布のさらに他の例を示す図である。

【図7】有機EL素子の構成の一例を示す概略図である。

【図8】3タイプの有機EL素子における正孔輸送層、発光層、及び電子輸送層のエネルギー準位をモデル化して示した図である。（A）発光層中に濃度勾配がない場合（B）発光層中に濃度勾配がある場合（C）発光層中に濃度勾配があり、かつ、発光層及び正孔輸送層に隣接する複数の正孔輸送中間層がある場合

## 【符号の説明】

## 【0180】

10・・・有機電界発光素子（有機EL素子）

12・・・支持基板

13・・・陽極

14・・・正孔輸送層

15a, 15b, 15c・・・正孔輸送層から発光層へ正孔の輸送を仲介する正孔輸送中間層

16・・・発光層

17a, 17b, 17c・・・電子輸送層から発光層へ電子の輸送を仲介する電子輸送中間層

18・・・電子輸送層

19・・・陰極

20, 30, 40・・・有機電界発光素子（有機EL素子）

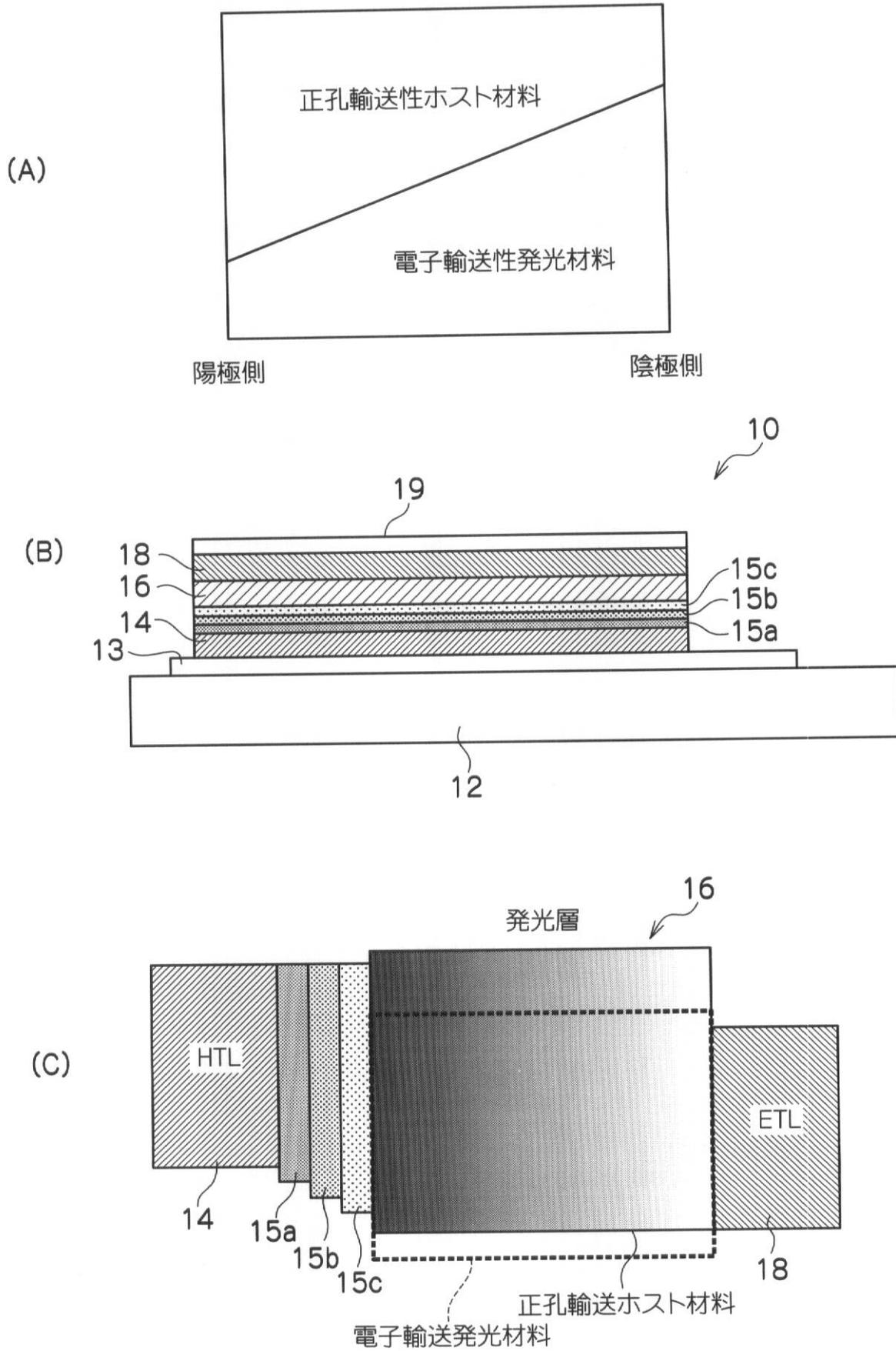
10

20

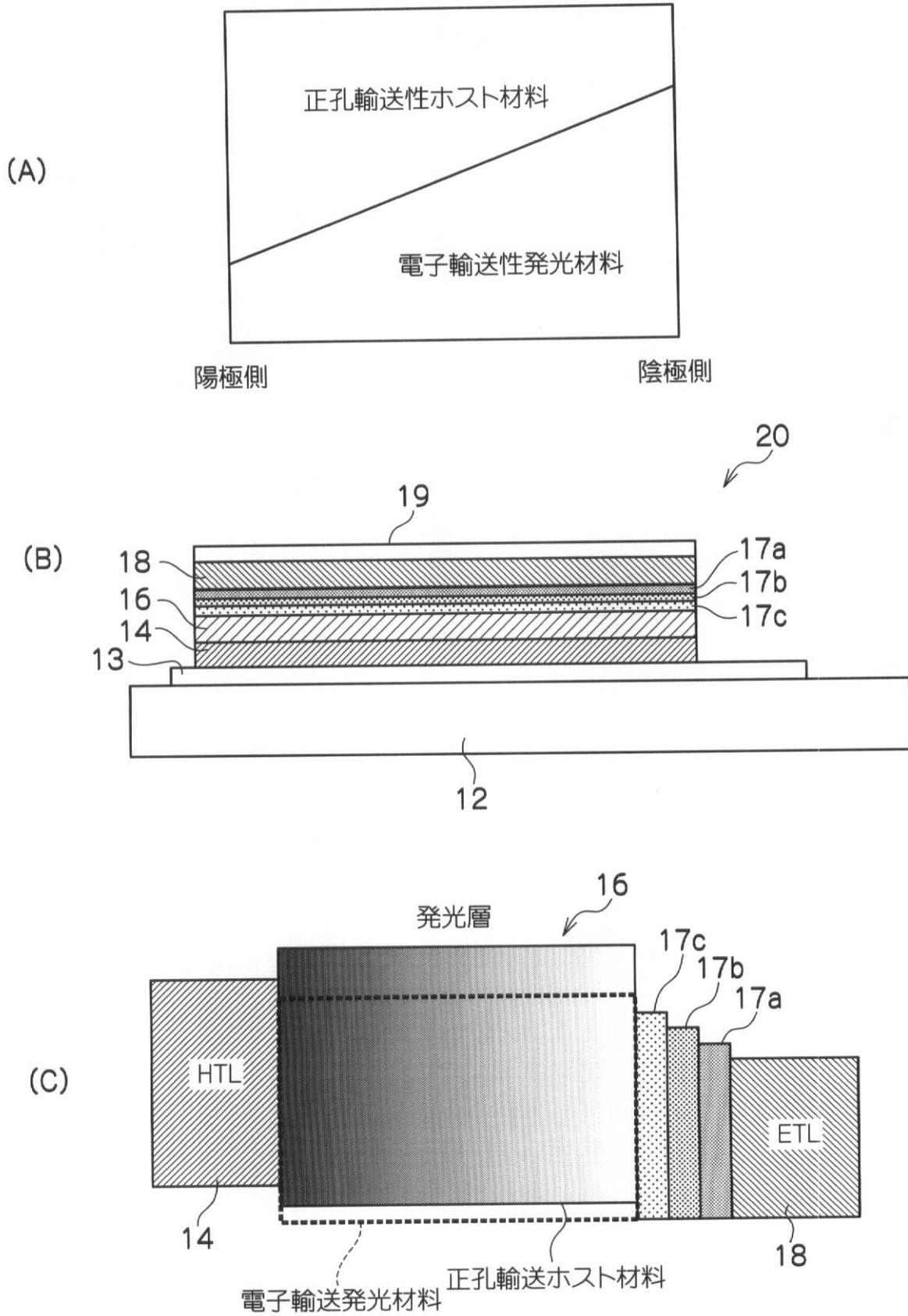
30

40

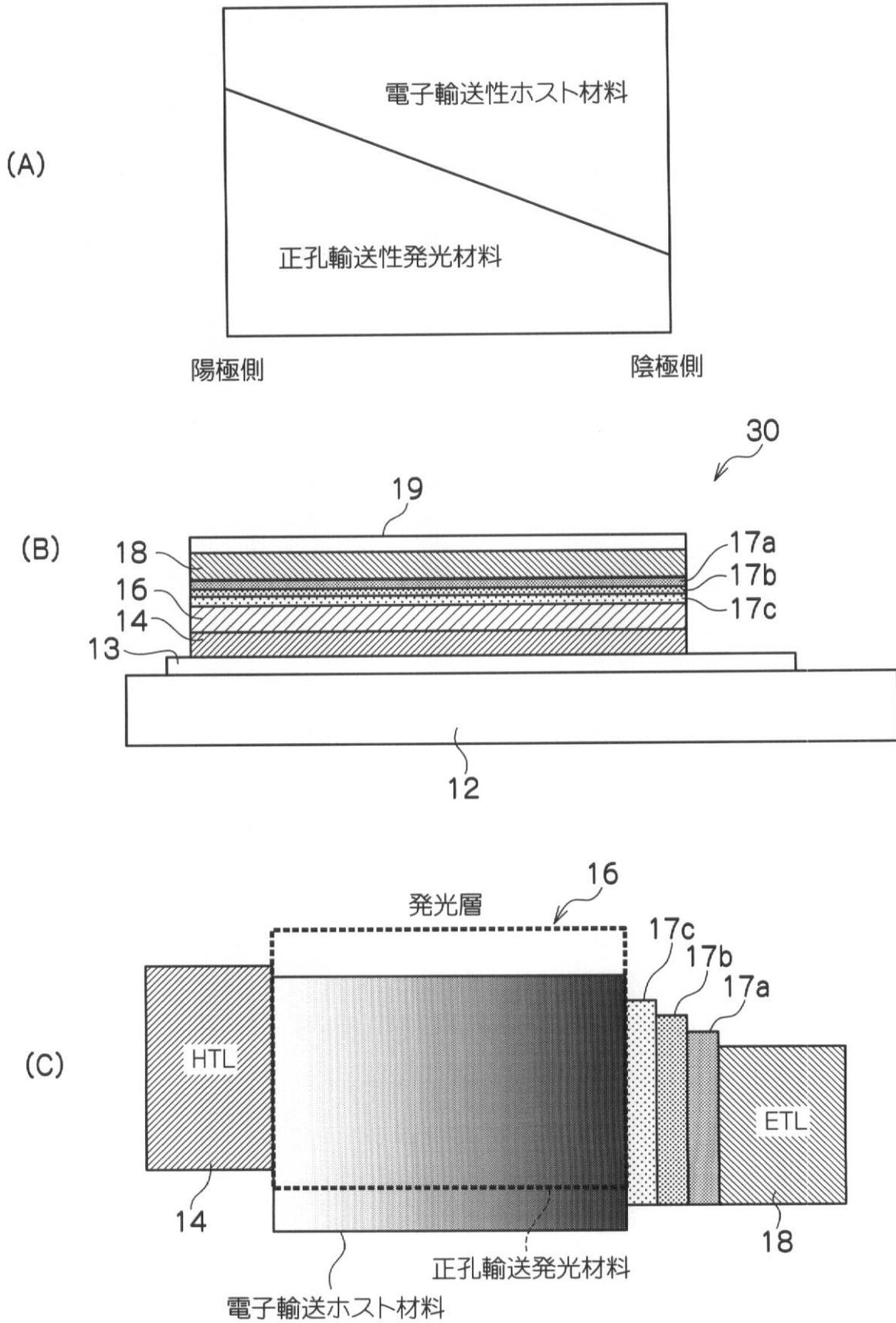
【図1】



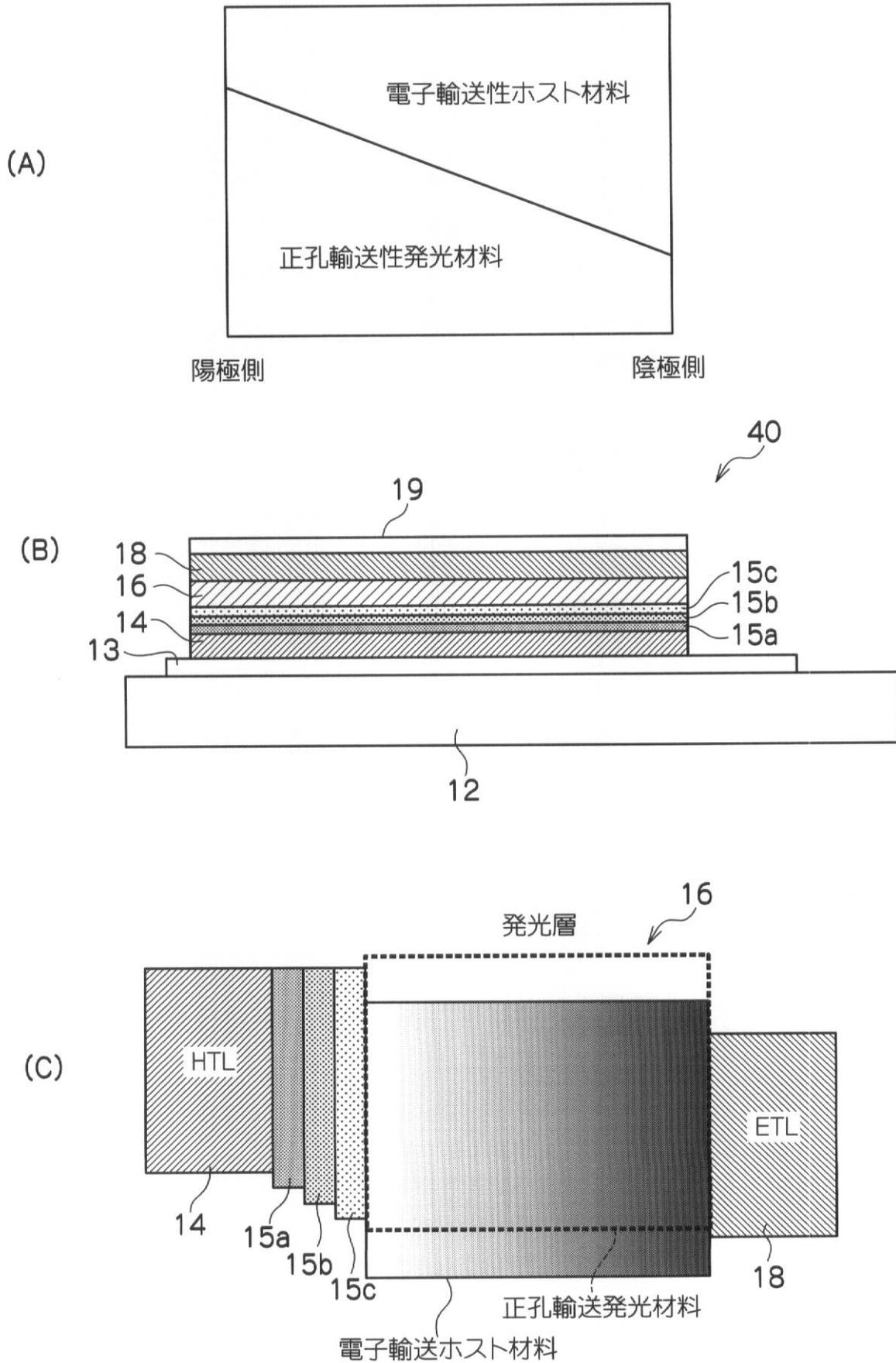
【図2】



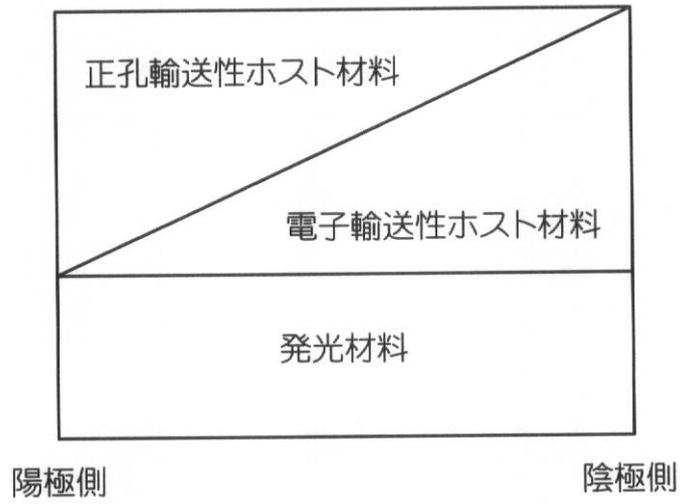
【図3】



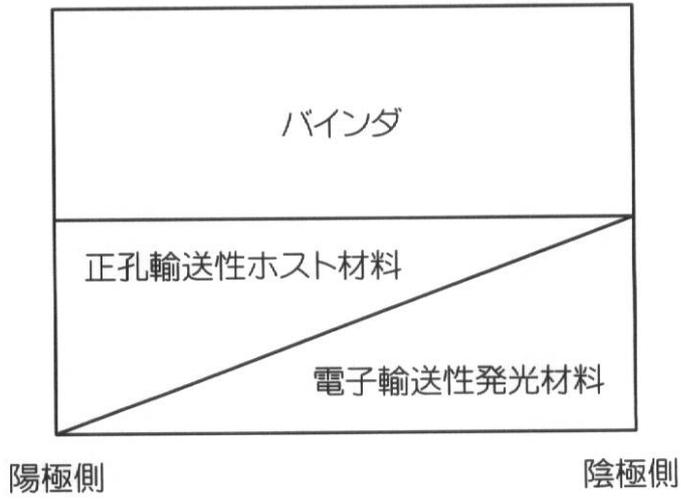
【図4】



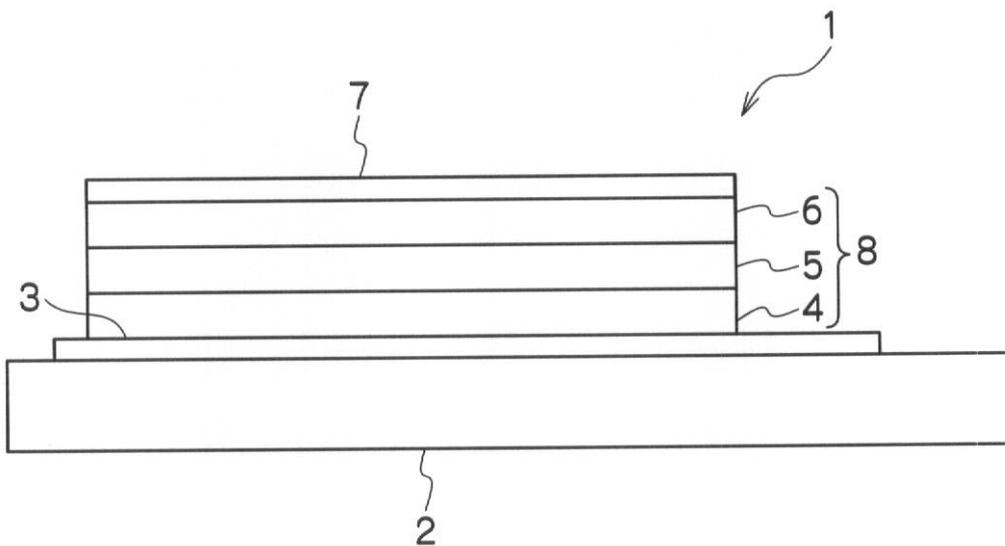
【 図 5 】



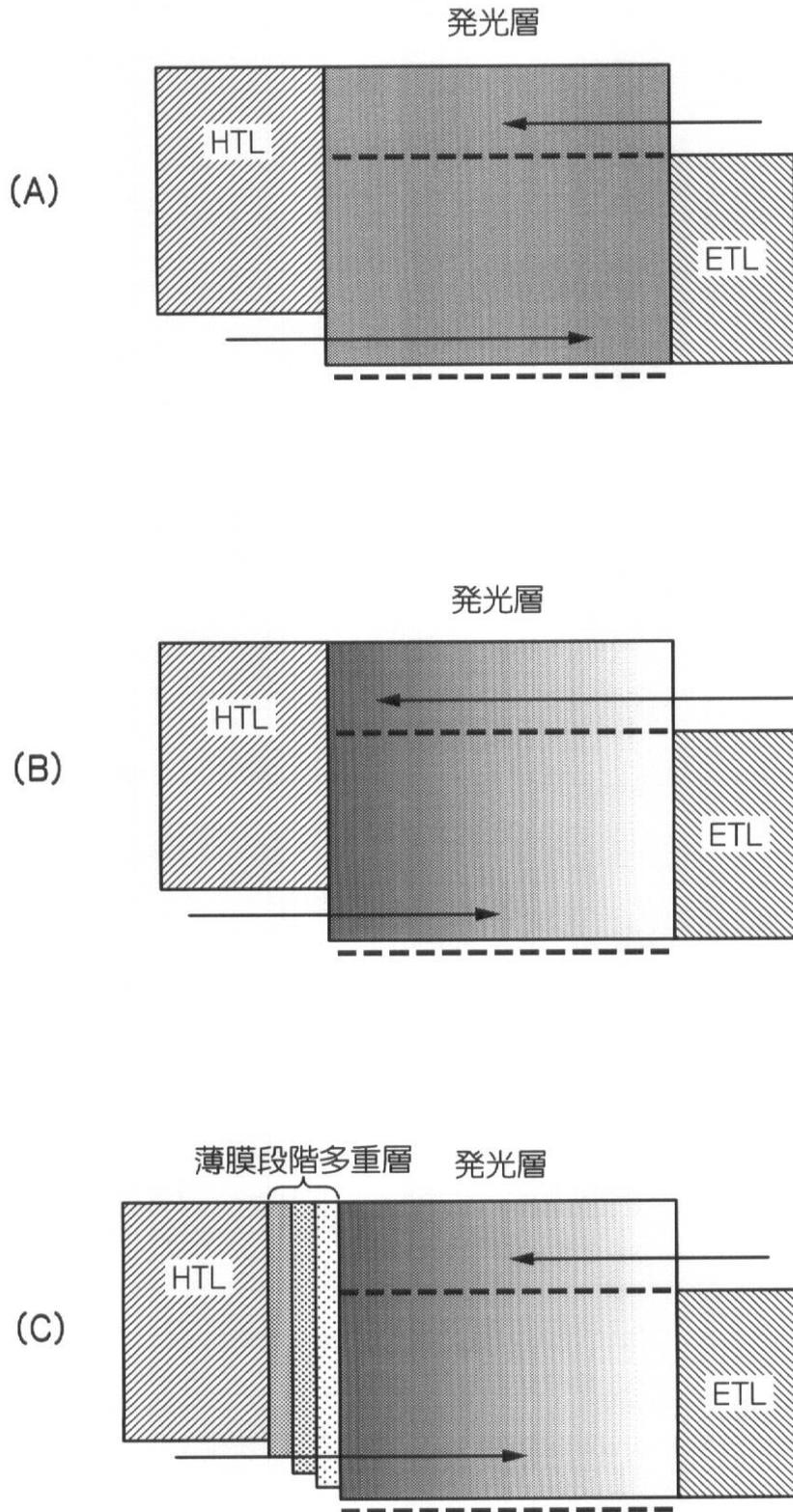
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 木下 正兒

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC06 CC22 DD53 DD68 DD69 DD72 DD75  
DD78 FF14 FF15 FF19