

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月7日(07.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/100907 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037607

(22) 国際出願日: 2017年10月17日(17.10.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-231746 2016年11月29日(29.11.2016) JP

(71) 出願人: コニカ ミノルタ 株式会社 (**KONICA MINOLTA, INC.**) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 及 川 和 博 (**OIKAWA Kazuhiro**); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカ ミノルタ 株式会社内 Tokyo (JP).

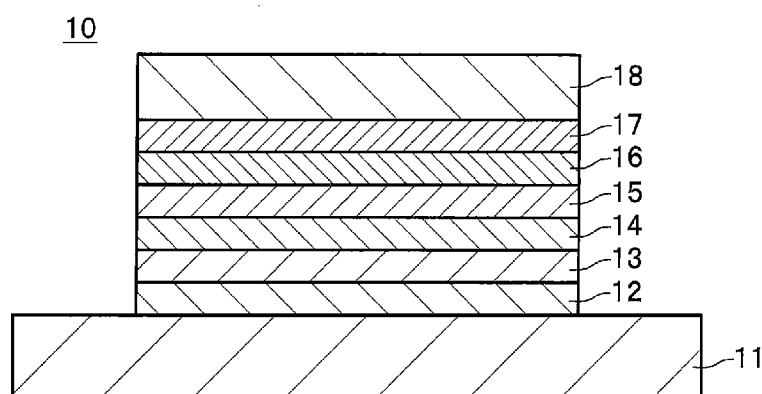
木村 彰宏 (**KIMURA Akihiro**); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカ ミノルタ 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人磯野国際特許商標事務所 (**ISONO INTERNATIONAL PATENT OFFICE, P.C.**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目1番18号 ヒューリック虎ノ門ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) **Abstract:** Provided is an organic electroluminescent element having high efficiency, a long life, and bending resistance. An organic electroluminescent element (10) comprises, between a positive electrode (12) and a negative electrode (18): a light emitting layer (15); and an electron transport layer (16) adjoining the light emitting layer (15), wherein the ionization potential of a host compound of the light emitting layer (15) is deeper than the ionization potential of a light emitting dopant of the light emitting layer (15) by at least 0.3 eV, and the molecule dipole moment of at least one organic compound contained in the electron transport layer (16) is at least 6.0 debye.

[続葉有]

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 高効率、長寿命、かつ屈曲耐性のある有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。陽極(12)と陰極(18)との間に、発光層(15)と、発光層(15)に隣接する電子輸送層(16)とを備える有機エレクトロルミネッセンス素子(10)であって、発光層(15)のホスト化合物のイオン化ポテンシャルが発光層(15)の発光ドーパントのイオン化ポテンシャルより0.3 eV以上深く、電子輸送層(16)に含まれる少なくとも1つの有機化合物の分子双極子モーメントが6.0デバイ以上である。

明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、適宜、有機ＥＬ素子という）の面発光及び高効率光源としての魅力が高まるにつれ、高効率、長寿命、低コストの全てを満足させる有機ＥＬ素子が必要とされている。

更に、光源における、薄い、軽い、曲がるといった魅力を最大限に発揮するため、フレキシブルパネル上に有機ＥＬ素子を形成したフレキシブルディスプレイやフレキシブル照明の開発が進められている。そして、これらフレキシブルディスプレイやフレキシブル照明を実現するために、高い製造技術及び素材技術が必要とされている。特に、屈曲に対し、輝度低下、ダークスポットの発生、輝度ムラの無いフレキシブルパネルが求められている。

[0003] これらの要求に対しては、各機能材料を用い、蒸着法により多積層構造を形成する方法により高性能化が進んでいる。しかしながら、高い真空度を実現するための製造設備や材料利用効率の低さから、製造コストが高くなる問題がある。一方、製造コストを下げる方法として、湿式法（塗布法ともいう）により各機能材料を積層する方法がある。

[0004] しかしながら、層を構成する機能材料の多くは、化学的に似たような構造骨格からなる物質が多く、このことは塗布により積層するための溶媒への溶解性が近く、積層時に混合してしまうことを意味する。溶媒と溶質の溶解度差により積層を試みた場合でも、３～４層の積層が限界である。そのため、湿式法の場合、蒸着法のような機能分離多積層構造をとることが難しく、湿式法により各機能材料を積層する方法において、低電圧による高効率化と長寿命化とを両立するためには、技術的に非常に高いハードルがあった。

[0005] また、高効率化と長寿命化との両立を図るため、電子輸送材に極性化合物

を使用する技術が開示されている（例えば、特許文献１～４参照）。

特許文献１には、極性正孔阻止材料としてヘテロ窒素を含む多員環化合物が開示されている。しかしながら、これらの化合物は、成膜に溶剤を使用した場合の膜密度や膜内の電子輸送性を考慮したものではなく、これらの化合物を用いた有機ＥＬ素子は、性能において改善の余地がある。

[0006] また、特許文献２では、フォスフィンオキシド系電子輸送材とアルカリ金属錯体を共蒸着することで高極性を実現している。しかしながら、アルカリ金属錯体がクエンチャーを生成するため、有機発光素子の性能が低下する問題がある。また、塗布により成膜する場合には、錯体の解離が十分ではなく、フォスフィンオキシド系電子輸送材とアルカリ金属錯体を用いる効果が得られない。

[0007] また、特許文献３では、電子輸送層を構成する材料に、２デバイ以上の双極子モーメントを有する材料を混合している。しかしながら、２デバイ以上の双極子モーメントを有する材料として発光性のドーパントと同じ化合物を使用しており、少なからず電子輸送材との界面発光が存在する。そのため、有機ＥＬ素子において高性能を得るためには十分とは言えない。また、発光層の成分と同じ成分を塗布して電子輸送層を成膜する場合、可溶溶媒により下層が洗い流されるため、塗布型の有機ＥＬ素子では十分な効果が得られない問題がある。

[0008] また、特許文献４では、ホスト材料として極性の高い電子輸送材を使用し、低電圧化を図っている。しかしながら、極性が強すぎると再結合確率の低下及び発光材料との相互作用による発光効率の低下を引き起こすため、有機ＥＬ素子の性能は十分とは言えない。また、電子移動が速くなりすぎること、発光材と電子輸送材とが共存してしまうことが問題となる。

[0009] 更に、いずれの特許文献においても、フレキシブル基板上に素子を作製した場合の屈曲耐久性については触れておらず、これらの極性化合物を用いた有機ＥＬ素子は、屈曲耐久性において改善の余地がある。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特許第4 6 2 6 5 1 5号公報
特許文献2：特許第5 9 3 3 6 9 1号公報
特許文献3：特許第4 9 1 5 6 5 1号公報
特許文献4：特開2 0 1 5 - 0 3 7 1 6 8号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、高効率、長寿命、かつ屈曲耐性のある有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、以下の事項を見出した。

高効率、長寿命の青色りん光発光が得られる材料は、高S 1化及び高T 1化の観点から、また、不純物や未反応基によるクエンチの観点から、低分子の物質である。これらの高性能化のために、発光層の隣接層には、発光層からの電荷ブロック及び励起子ブロックの機能が必要となる。更に、発光層及び電子輸送層に双極子モーメントの大きい材料を使用することで発生する界面電界により、注入障壁を緩和し低電圧化を図ることができる。

- [0013] 本発明では、双極子モーメントが6. 0デバイ以上の電子輸送材により低電圧化及び長寿命化を達成することができる。

ただし、低分子の発光材料が、ヘテロ原子が多く含まれる塩基性（求核性）の大きい電子輸送材に直接接触すると、配位子交換や錯形成等により発光のクエンチャーが生成し、発光効率が低下する問題がある。

- [0014] 本発明では、発光層に発光材料よりも深いイオン化ポテンシャル（以下、適宜、 I_p という）（ $\Delta 0.3\text{ eV}$ 以上）のホスト化合物を使用することで、高効率、長寿命の両立が可能であることを見出した。これは、ドーパントの I_p がホールトラップとなり正孔輸送層側で再結合するため、電子輸送材

の影響を受けにくいためと考えられる。

[0015] 更に、電子輸送材分子の π 共役内において、N（窒素）間の距離が短いこと及びダイポールが大きいことで分子内輸送性が向上する。また、N密度が高いことで各種溶媒への溶解性が高くアモルファス性を維持できる一方で、隣接分子間相互作用が多く、膜形成時に高密度化し、性能低下要因である溶媒を追い出し易いだけでなく、基板に並行に分子配向するため外部取り出し効率が向上する。また、N密度が高いことで高密度化した膜は、素子駆動で発生する熱による膜質変化に強い。更に、N密度が高いことで高密度化した膜は、素子内に侵入してくる酸素・水等の発光層への到達を抑制するため、高温保存時の輝度低下が抑制され、曲げにより有機層にクラックが入った場合の高電圧化も抑制できることが分かった。

[0016] 本発明の効果は、発光層及び電子輸送層が共に塗布により成膜される場合に発揮されやすい。塗布により成膜される場合のほうが、蒸着により成膜する場合よりも界面混合が顕著であり、発光材料が電子輸送材料の影響をより受けやすいが、このような場合でも、高効率化、長寿命化、屈曲耐久性の効果を発揮することができ、また、ブロック層などを挿入する必要がなくなるため、製造コストを下げるができる。本発明は、特に、積層数が増やせない塗布による成膜により製造される場合に適したものである。

[0017] 本発明の上記課題は、以下の手段により解決される。

[0018] 1. 陽極と陰極との間に、発光層と、前記発光層に隣接する電子輸送層とを備える有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層のホスト化合物のイオン化ポテンシャルが前記発光層の発光ドーパントのイオン化ポテンシャルより0.3 eV以上深く、前記電子輸送層に含まれる少なくとも1つの有機化合物の分子双極子モーメントが6.0デバイ以上である有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0019] 2. 前記有機化合物の分子双極子モーメントが8.0デバイ以上である前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0020] 3. 前記有機化合物の分子双極子モーメントが10.0デバイ以上である

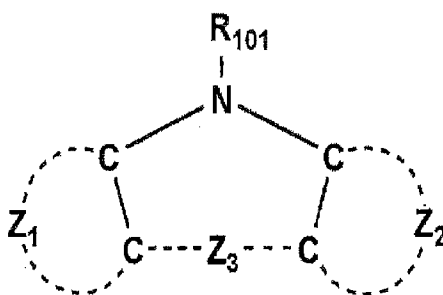
前記 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0021] 4. 前記有機化合物の分子双極子モーメントが 12.0 デバイ以上である
前記 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0022] 5. 前記有機化合物が下記一般式 (1) で表される化合物である前記 1 から前記 4 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0023] [化1]

一般式(1)



[0024] [式中 Z_1 と Z_2 は、各々独立に、置換基を有していてもよい、6 員の芳香族炭化水素環又は 6 員の芳香族複素環を表し、 Z_3 は単なる結合手を表す。 R_{101} は置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。]

[0025] 6. 前記一般式 (1) 中、 Z_1 が置換基を有していてもよいピリジン環を表し、 Z_2 が置換基を有していてもよいベンゼン環を表す前記 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0026] 7. 前記一般式 (1) 中、 Z_1 及び Z_2 が置換基を有していてもよいピリジン環を表す前記 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0027] 8. 前記有機化合物が炭素と窒素と水素のみから成る、一般式 (1) で表される化合物である前記 5 から前記 7 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0028] 9. 前記有機エレクトロルミネッセンス素子の各構成層全体として、極性フッ化溶媒が 1000 質量 ppm 以下含有されている前記 1 から前記 8 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [0029] 10. 前記極性フッ化溶媒が、フッ化アルコール、フッ化エステル及びフッ化エーテルから選ばれるいずれか1つ以上の溶媒である前記9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0030] 11. 前記極性フッ化溶媒が、炭素原子数3～5のフッ化アルコールを含有する前記9又は前記10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0031] 12. 前記発光層が、分子量3000以下の化合物で構成されている前記1から前記11のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0032] 13. 前記発光層の膜厚が50nm以上である前記1から前記12のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

発明の効果

- [0033] 本発明によれば、高効率、長寿命、かつ屈曲耐性のある有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0034] [図1]有機EL素子の概略断面図である。

発明を実施するための形態

- [0035] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

- [0036] 《有機エレクトロルミネッセンス素子》

有機EL素子は、陽極と陰極との間に、発光層と、発光層に隣接する電子輸送層とを備える。

そして、有機EL素子は、発光層のホスト化合物のイオン化ポテンシャルが発光層の発光ドーパントのイオン化ポテンシャル(I_p)より0.3eV以上深い。

更に、有機EL素子は、電子輸送層に含まれる少なくとも1つの有機化合物の分子双極子モーメントが6.0デバイ以上である。

- [0037] イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO（最高被占分子軌道）レベルに

ある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーとして、また、双極子モーメントは化合物の密度汎関数計算から求められる電子密度の偏りの負電荷から正電荷へのベクトルとその大きさの積で定義され、例えば下記に示すような方法により求めることができる。

[0038] (1) イオン化ポテンシャル及び双極子モーメントは、米国 Gaussian 社製の分子軌道計算用ソフトウェアである Gaussian 98 (Gaussian 98、Revision A. 11. 4, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.) を用い、キーワードとして B3LYP/6-31G* を用いて構造最適化を行うことによりそれぞれ算出した値 (イオン化ポテンシャルの場合は eV 単位換算値、双極子モーメントの場合は デバイ 単位換算値) の小数点第 2 位、あるいは第 3 位を四捨五入した値として求めることができる。この計算値が有効な背景には、この手法で求めた計算値と実験値の相関が高いためである。

[0039] (2) イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定する方法により求めることもできる。例えば、理研計器社製の低エネルギー電子分光装置「Model AC-2」を用いて、あるいは紫外光電子分光として知られている方法を好適に用いることができる。

[0040] 《有機 EL 素子の構成》

本発明の有機 EL 素子の構成について、図 1 を参照して説明する。図 1 は、有機 EL 素子の一例である有機 EL 素子 10 の概略断面図である。

[0041] 有機 EL 素子 10 は、基材 11、陽極 12、正孔注入層 13、正孔輸送層 14、発光層 15、電子輸送層 16、電子注入層 17 及び陰極 18 をこの順に備えている。

[0042] 有機 EL 素子の素子構成としては、図 1 に示す構成例に限られるものではなく、例えば、代表的な素子構成の層構成として以下の構成を挙げることができる。

(1) 発光層／電子輸送層

(2) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層

(3) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層

(4) 正孔注入層／正孔輸送層／発光層／／電子輸送層

(5) 正孔注入層／正孔輸送層／発光層／／電子輸送層／電子注入層

(6) 正孔注入層／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／電子輸送層／電子注入層

上記の中で(5)及び(6)の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

[0043] 発光層は、単層又は複数層で構成される。また、必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層（正孔障壁層）や電子注入層（陰極バッファ層）等が設けられてもよく、発光層と陽極との間に電子阻止層（電子障壁層）や正孔注入層（陽極バッファ層）等が設けられてもよい。これらの各層は、本発明の規定を満たす限り、公知の材料及び方法で形成することができる。

[0044] 《発光層》

発光層は、電極又は隣接層から注入される電子と正孔とが再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層である。発光層は、発光ドーパント（発光性ドーパント化合物、ドーパント化合物、単にドーパントともいう。）と、ホスト化合物（マトリックス材料、発光ホスト化合物、単にホストともいう。）とを含有する。

[0045] また、発光層を構成する発光層材料は、分子量3000以下の化合物であるものとしてもよい。分子量3000以下の化合物とすることで、溶媒に対する溶解性が向上する。なお、好ましくは、分子量500以上である。

[0046] また、発光層材料として使用される発光ドーパント及びホスト化合物の分子量は特に限定されるものではないが、本発明に係る発光層は、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環又はカルバゾール環を有し、かつアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリールアルキル基を有しない化合物を含有することが好ましい。

[0047] 発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、再結合領域と電子輸送層

との距離の観点から、50 nm以上であることが好ましく、70 nm以上であることがより好ましい。また、駆動電圧の観点から、150 nm以下であることが好ましい。

[0048] 発光層の形成方法は特に制限はなく、例えば、従来公知の真空蒸着法や湿式法等により形成することができる。中でも、有機EL素子の製造コストを低減する観点から、湿式法で形成することが好ましい。

[0049] 湿式法としては、例えば、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュアープロジェクト法）等を用いることができる。中でも、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法等のロールtoロール方式に適用可能な方法が好ましい。

[0050] 湿式法において、発光層材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の有機溶媒を用いることができる。

また、発光層材料を液媒体中に分散させる場合には、例えば、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散させることができる。

[0051] また、発光層の形成方法として蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 10^{-6} ～ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃、層厚0.1 nm～5 μm、好ましくは5～200 nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0052] [1. 発光ドーパント]

発光ドーパントとしては、蛍光発光性ドーパント（蛍光ドーパント、蛍光

性化合物ともいう。)又はリン光発光性ドーパント(リン光ドーパント、リン光性化合物ともいう。)が好ましく用いられる。発光層中の発光ドーパントの濃度については、使用される特定のドーパント及びデバイスの必要条件に基づいて、任意に決定することができる。発光ドーパントの濃度は、発光層の層厚方向に対し、均一な濃度で含有されていてもよいし、任意の濃度分布を有していてもよい。

[0053] また、発光層には、複数種の発光ドーパントが含まれていてもよい。例えば、構造の異なるドーパント同士の組み合わせや、蛍光発光性ドーパントとリン光発光性ドーパントとを組み合わせ用いてもよい。これにより、任意の発光色を得ることができる。

[0054] 有機EL素子は、1層又は複数層の発光層が、発光色の異なる複数の発光ドーパントを含有し、有機EL素子全体として白色発光を示すことが好ましい。白色を示す発光ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば青と橙との組み合わせや、青と緑と赤との組み合わせ等が挙げられる。有機EL素子における白色としては、2度視野角正面輝度を分光放射輝度計により測定した際に、 1000 cd/m^2 でのCIE 1931表色系における色度が $x = 0.39 \pm 0.09$ 、 $y = 0.38 \pm 0.08$ の領域内にあることが好ましい。

[0055] [1-1. リン光発光性ドーパント]

リン光発光性ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温(25℃)にてリン光発光する化合物であり、25℃においてリン光量子収率が0.01以上の化合物である。発光層に用いられるリン光発光性ドーパントにおいて、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0056] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できる。発光層に用いられるリン光発光性ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以

上)が達成されればよい。

[0057] リン光発光性ドーパントは、有機EL素子の発光層に使用される公知の材料から適宜選択して用いることができる。

[0058] 中でも、好ましいリン光発光性ドーパントとしては、Irを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。更に好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含む錯体が好ましい。

[0059] [1-2. 蛍光発光性ドーパント]

蛍光発光性ドーパントは、励起一重項からの発光が可能な化合物であり、励起一重項からの発光が観測される限り特に限定されない。

[0060] 蛍光発光性ドーパントとしては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、アリールアセチレン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ホウ素錯体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、シアニン誘導体、クロコニウム誘導体、スクアリウム誘導体、オキソベンツアントラセン誘導体、フルオレセイン誘導体、ローダミン誘導体、ピリリウム誘導体、ペリレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、又は希土類錯体系化合物等が挙げられる。

[0061] また、蛍光発光性ドーパントして、遅延蛍光を利用した発光ドーパント等を用いてもよい。

遅延蛍光を利用した発光ドーパントの具体例としては、例えば、国際公開第2011/156793号、特開2011-213643号公報、特開2010-93181号公報等に記載の化合物が挙げられる。

[0062] [2. ホスト化合物]

ホスト化合物は、発光層において主に電荷の注入及び輸送を担う化合物であり、有機EL素子においてそれ自体の発光は実質的に観測されない。

好ましくは室温(25℃)においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物であり、更に好ましくは、リン光量子収率が0.01未満の

化合物である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

[0063] また、ホスト化合物の励起状態エネルギーは、同一層内に含有される発光ドーパントの励起状態エネルギーよりも高いことが好ましい。

ホスト化合物は、単独で用いてもよく、又は複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子の高効率化が可能となる。

[0064] 発光層に用いられるホスト化合物としては、従来有機EL素子で用いられる化合物を用いることができる。例えば、低分子化合物や、繰り返し単位を有する高分子化合物でもよいし、ビニル基やエポキシ基のような反応性基を有する化合物でもよい。

[0065] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有しつつ、発光の長波長化を防ぎ、更に、有機EL素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対する安定性の観点から、高いガラス転移温度（ T_g ）を有することが好ましい。ホスト化合物としては、 T_g が80℃以上であることが好ましく、より好ましくは100℃以上である。

ここで、ガラス転移点（ T_g ）とは、DSC（Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

[0066] ただし、発光ドーパントの材料及びホスト化合物の材料としては、後述するように、発光層のホストの I_p が発光層のドーパントの I_p より0.3 eV以上深くなるように選択する。

[0067] 本発明の有機EL素子においては、発光層のホスト化合物の I_p が発光層の発光ドーパントの I_p より0.3 eV以上深い。

発光層のホスト化合物の I_p を発光層の発光ドーパントの I_p より0.3 eV以上深くすることで、正孔輸送層側で再結合するため、電子輸送材料の影響を受けにくくなる。これにより、発光効率が向上するとともに、素子寿命が長くなる。

[0068] 発光層のホスト化合物の I_p の深さが、発光層の発光ドーパントの I_p の深さに対して 0.3 eV 未満であると、電子輸送材料の影響を受けやすくなり、発光効率が低下するとともに素子寿命が短くなる。

したがって、発光層のホスト化合物の I_p を発光層の発光ドーパントの I_p より 0.3 eV 以上深くする。深さの差は、電子輸送材料の影響をより受けにくくする観点から、好ましくは 0.5 eV 以上、より好ましくは 0.7 eV 以上である。

[0069] なお、 I_p の深さの差の上限については特に規定されないが、バンドギャップおよび電子親和力の設計のしやすさの観点から、好ましくは 2.0 eV 以下、より好ましくは 1.5 eV 以下である。

発光層のホスト化合物を複数含む場合は、発光層の最も I_p が浅いホスト化合物の I_p を発光層の発光ドーパントの I_p より 0.3 eV 以上深くする。また、発光層に発光ドーパントを複数含む場合は、発光層のホスト化合物の I_p を発光層の最も I_p の深い発光ドーパントの I_p より 0.3 eV 以上深くする。

[0070] 本発明の有機EL素子においては、極性フッ化溶媒が、各構成層全体として 1000 質量ppm以下含有されていることが好ましい。この範囲内とすることにより、有機EL素子材料間の電荷授受を損なうことなく、駆動時に発生する熱等のエネルギーにより有機EL素子材料が再配向して結晶粒とならず、結晶粒界の電荷トラップにより輸送性が低下することもない。なお、極性フッ化溶媒は、各構成層全体として 100 質量ppm以上含有されていることが好ましい。

なお、各構成層全体とは、陽極と陰極との間に形成された層（有機層）全体のことである。

極性フッ化溶媒の詳細については、後述する有機EL素子の製造方法で説明する。

[0071] 本発明の有機EL素子において、各構成層全体としての極性フッ化溶媒の含有量は、次のようにして測定することができる。

まず、30mm角のガラス基板上に、測定対象の有機EL素子と同様にし、正孔注入層から電子輸送層までの各層を形成したサンプルを作製する。このサンプルの平坦膜部から1cm口程度のサンプルを2つ切り出す。その一方は、トルエンを浸したクリーンワイパーで正孔注入層から電子輸送層までの全層を一部剥ぎ取って段差をつけ、サンヨー電子社製SC-701MK11ECOでAg薄膜をスパッタ後、Veeco社製WYKOを用いて段差を計測し、膜厚を決定する。更に、切り出したもう一方のサンプルは、正孔注入層から電子輸送層までの全層をトルエン浸漬により除去し、除去前後の質量比から膜面積を求める。上記面積が決定されたサンプルを電子科学社製の昇温熱脱離分析装置により測定し、層の形成に使用した極性フッ化溶媒に対応するマスフラグメントスペクトルから、脱離ガス成分を定量し、各有機層積層体の体積当たりの極性フッ化溶媒の質量比を求める。以上のようにして、極性フッ化溶媒の含有量を求めることができる。

[0072] 《電子輸送層》

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

また、電子輸送層は、以下に説明する電子輸送材料を含有する塗布液を用いて形成することが好ましい。また、当該塗布液は極性フッ化溶媒を含有することが好ましい。極性フッ化溶媒に対する溶解度は、電子輸送層の材料、発光層の材料の順に低くなることが好ましい。

[0073] 従来、電子輸送層（複数層とする場合は陰極側に隣接する電子輸送層）に用いられる電子輸送材料としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、フルオレン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、シロール誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、8-キノリノール誘導体等の金属錯体等が挙げられる。

[0074] その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。

これらの中でもカルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ピリジン誘導体等が本発明では好ましく、アザカルバゾール誘導体であることがより好ましい。

[0075] 電子輸送層は、上記電子輸送材料を、例えば、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができ、好ましくは上記電子輸送材料、フッ化アルコール溶剤とを含有する塗布液を用いたウェットプロセスにより形成することができる。

[0076] 電子輸送層の層厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μm程度、好ましくは5～200 nmである。電子輸送層は上記材料の1種又は2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0077] また、上記電子輸送材料の他に、不純物をゲスト材料としてドーピングしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0078] 本発明における電子輸送層には、有機物のアルカリ金属塩を含有することが好ましい。有機物の種類としては特に制限はないが、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、イソフタル酸塩、テレフタル酸塩、サリチル酸塩、ピルビン酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、アジピン酸塩、メシル酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩が挙げられ、好ましくはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩

、コハク酸塩、安息香酸塩、より好ましくはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩等の脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩が好ましく、脂肪族カルボン酸の炭素原子数が4以下であることが好ましい。最も好ましくは酢酸塩である。

[0079] 有機物のアルカリ金属塩のアルカリ金属の種類としては特に制限はないが、Na、K、Cs、Liが挙げられ、好ましくはK、Cs、更に好ましくはCsである。有機物のアルカリ金属塩としては、前記有機物とアルカリ金属の組み合わせが挙げられ、好ましくは、ギ酸Li、ギ酸K、ギ酸Na、ギ酸Cs、酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、プロピオン酸Li、プロピオン酸Na、プロピオン酸K、プロピオン酸Cs、シュウ酸Li、シュウ酸Na、シュウ酸K、シュウ酸Cs、マロン酸Li、マロン酸Na、マロン酸K、マロン酸Cs、コハク酸Li、コハク酸Na、コハク酸K、コハク酸Cs、安息香酸Li、安息香酸Na、安息香酸K、安息香酸Cs、より好ましくは酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、最も好ましくは酢酸Csである。

これらドーパ材の含有量は、添加する電子輸送層に対し、好ましくは1.5～35質量%であり、より好ましくは3～25質量%であり、最も好ましくは5～15質量%である。

[0080] ただし、電子輸送層の材料としては、後述するように、電子輸送層に含まれる少なくとも1つの有機化合物の分子双極子モーメントが6.0デバイ以上となるように選択する。

[0081] 本発明の有機EL素子においては、電子輸送層に含まれる少なくとも1つの有機化合物の分子双極子モーメントが6.0デバイ以上である。

有機化合物の分子双極子モーメントを6.0デバイ以上とすることで、界面電界により注入障壁が緩和され、低電圧化を図ることができる。

したがって、前記有機化合物の分子双極子モーメントは6.0デバイ以上とする。注入障壁をより緩和する観点から、好ましくは8.0デバイ以上、より好ましくは10.0デバイ以上、更に好ましくは12.0デバイ以上で

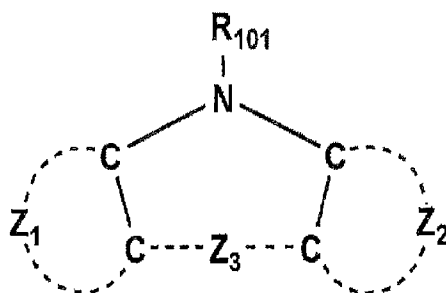
ある。

なお、有機化合物の分子双極子モーメントの上限については特に規定されないが、結晶化および溶媒残留の観点から、好ましくは16.0デバイ以下、より好ましくは14.0デバイ以下である。

[0082] 前記有機化合物は、例えば、下記一般式(1)で表される化合物とすることができる。

[0083] [化2]

一般式(1)



[0084] 一般式(1)中、 Z_1 と Z_2 は、各々独立に、置換基を有していてもよい、6員の芳香族炭化水素環又は6員の芳香族複素環を表し、 Z_3 は単なる結合手を表す。また、一般式(1)中、 R_{101} は置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

[0085] 前記一般式(1)において、 Z_1 、 Z_2 で表される6員の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナфтаセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環及びアンスラアントレン環等が挙げられる。更に、前記6員の芳香族炭化水素環は、後述する R_{101} で表される置換基が置換基として有してもよい置換基群Aを有してもよい。

[0086] 前記一般式(1)において、 Z_1 、 Z_2 で表される6員の芳香族複素環とし

ては、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノキサリン環、カルボリン環、カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子が更に窒素原子で置換されている環等が挙げられる。更に、前記6員の芳香族複素環は、後述する R_{101} で表される置換基が置換基として有してもよい置換基群Aを有してもよい。

[0087] 前記一般式(1)中、 Z_1 が置換基を有していてもよいピリジン環を表し、 Z_2 が置換基を有していてもよいベンゼン環を表すことが好ましい。

あるいは、前記一般式(1)中、 Z_1 及び Z_2 が置換基を有していてもよいピリジン環を表すことが好ましい。

これらの構成であれば、窒素原子上の高い電子密度により求核性および分子内ダイポールをより強く発現できるため、良好な電子注入輸送材となる。

[0088] また、一般式(1)で表される化合物が、炭素と窒素と水素のみから成るものであることが好ましい。

このような構成であれば、分子配列の異方性が強くなり、より良好な電子注入輸送材になる。

[0089] 一般式(1)において、 R_{101} で表される置換基としては、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)等が挙げられる。

[0090] これらの R_{101} で表される置換基は、下記の置換基群Aによって更に置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0091] 置換基群Aとしては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば

、エチニル基、プロパルギル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、芳香族複素環基（例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等）、複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）、アルコキシル基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、シクロアルコキシル基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等）、シクロアルキルチオ基（例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカル

ボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロ

フェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。

[0092] 好ましい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、フッ化炭化水素基、アリール基、芳香族複素環基である。

[0093] Z_3 で表される単なる結合手とは、連結する置換基同士を直接結合する結合手である。

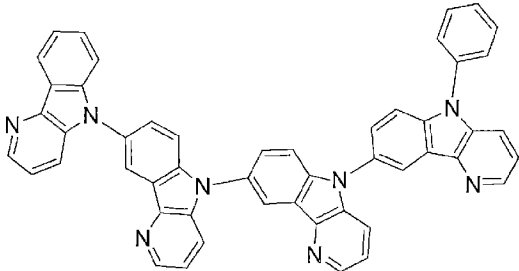
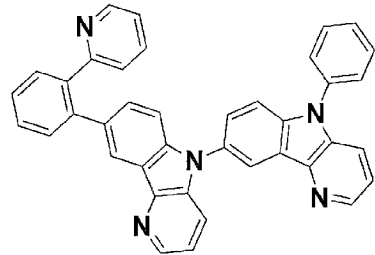
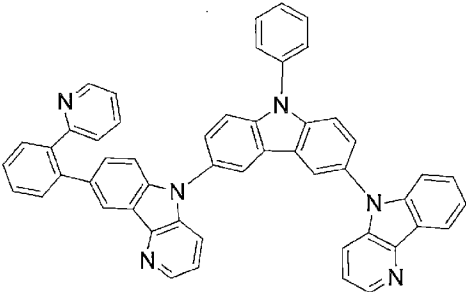
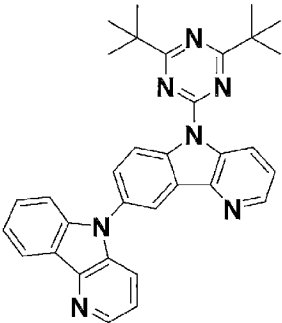
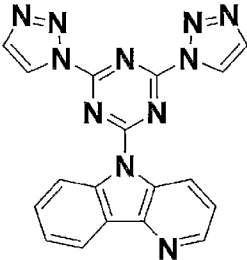
[0094] 本発明においては、前記一般式(1)の Z_1 が6員環であることが特徴である。これにより、より発光効率を高くすることができる。更に、より一層長寿命化させることができる。

[0095] また、本発明においては、前記一般式(1)の Z_2 が6員環であることが特徴である。これにより、より発光効率を高くすることができる。更に、より一層長寿命化させることができる。

[0096] 以下、本発明に用いる、電子輸送層に含まれる少なくとも1つの有機化合物の具体例を示すが、これらに限られるものではない。なお、表中、分子双極子モーメントの値は、小数点第2位を四捨五入した値である。

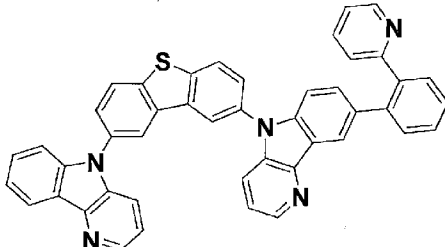
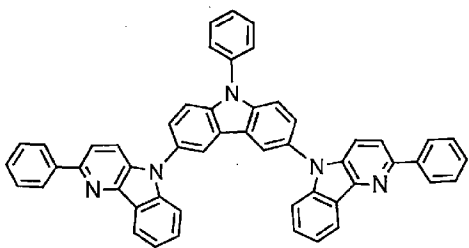
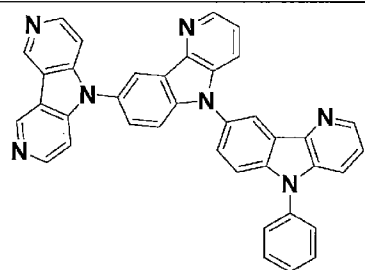
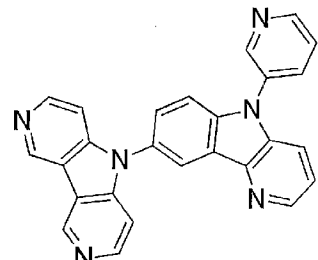
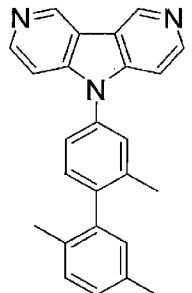
[0097]

[表1]

式番号	構造式	分子双極子 モーメント [Debye]
ET-1		13.8
ET-2		8.6
ET-3		7.6
ET-4		6.6
ET-5		6.6

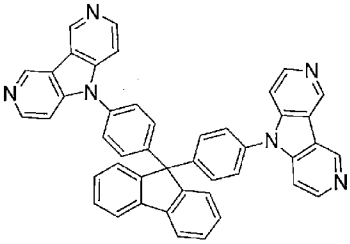
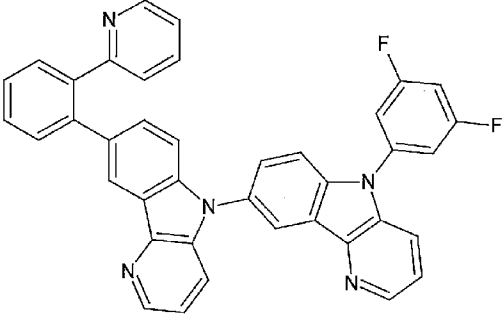
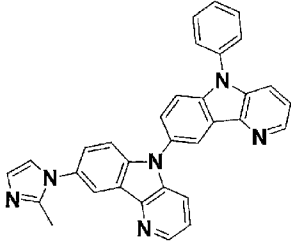
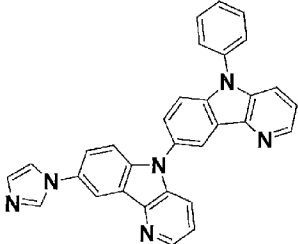
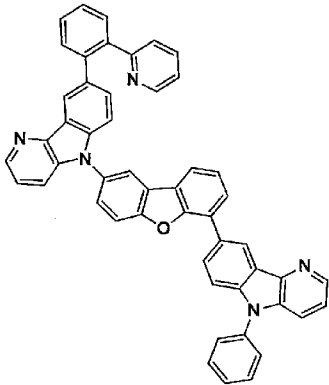
[0098]

[表2]

式番号	構造式	分子双極子 モーメント [Debye]
ET-6		6.2
ET-7		7.6
ET-8		13.8
ET-9		8.9
ET-10		6.2

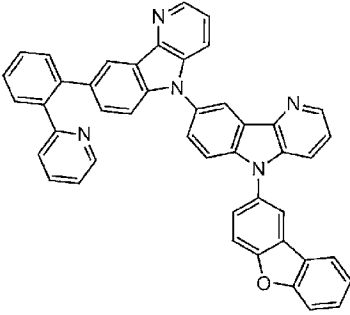
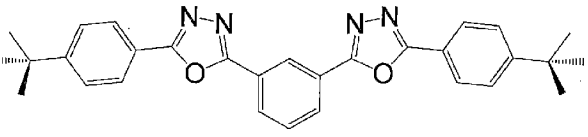
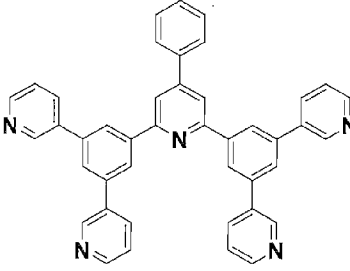
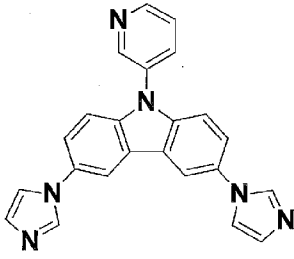
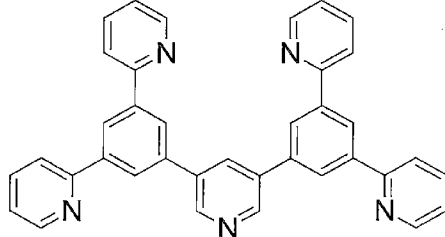
[0099]

[表3]

式番号	構造式	分子双極子 モーメント [Debye]
ET-11		6.3
ET-12		6.7
ET-13		11.3
ET-14		10.6
ET-15		8.4

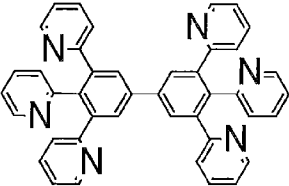
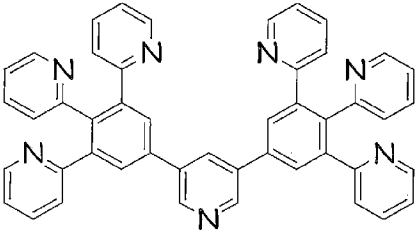
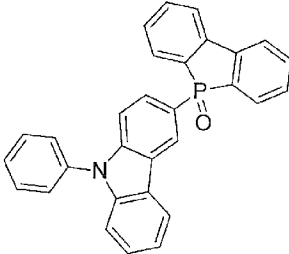
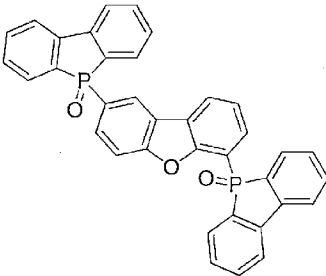
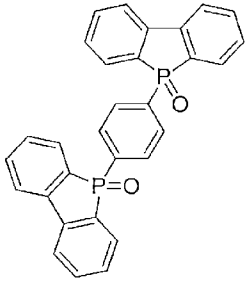
[0100]

[表4]

式番号	構造式	分子双極子 モーメント [Debye]
ET-16		9.9
ET-17		6.6
ET-18		7.6
ET-19		7.5
ET-20		6.9

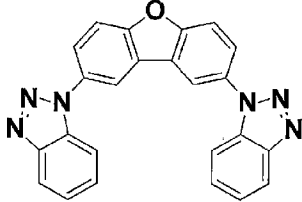
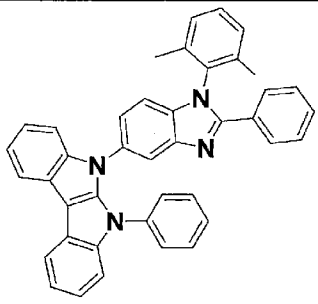
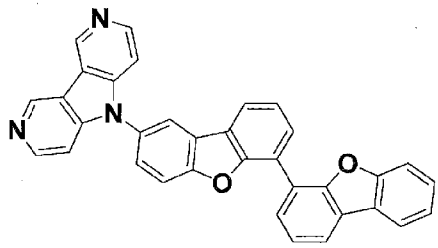
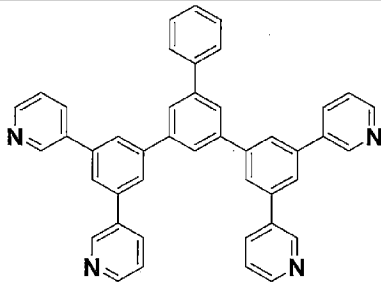
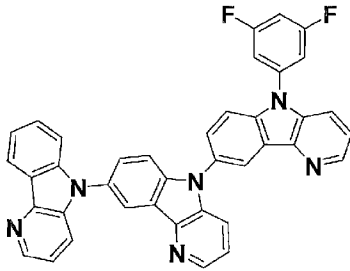
[0101]

[表5]

式番号	構造式	分子双極子 モーメント [Debye]
ET-21		7.4
ET-22		9.3
ET-23		6.2
ET-24		7.1
ET-25		8.5

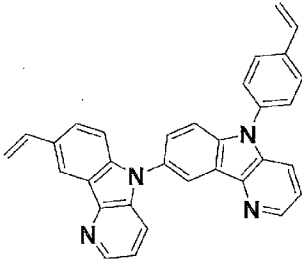
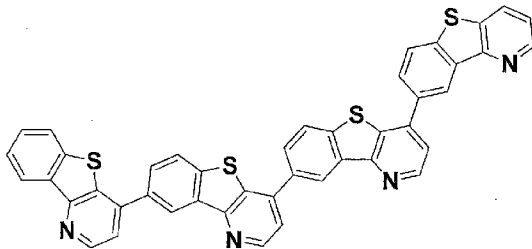
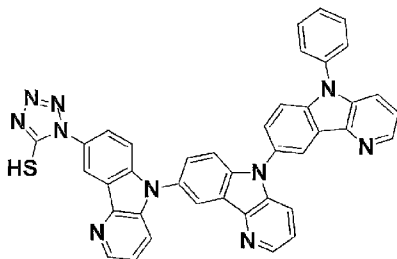
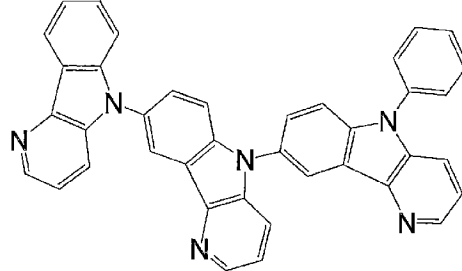
[0102]

[表6]

式番号	構造式	分子双極子 モーメント [Debye]
ET-26		7.1
ET-27		7.8
ET-28		6.4
ET-29		6.4
ET-30		9.7

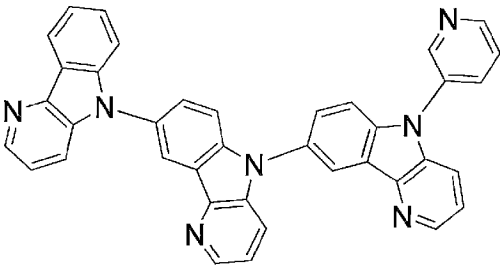
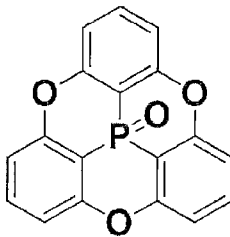
[0103]

[表7]

式番号	構造式	分子双極子 モーメント [Debye]
ET-31		8.0
ET-32		7.3
ET-33		16.2
ET-34		11.3

[0104]

[表8]

式番号	構造式	分子双極子 モーメント [Debye]
ET-35		11.4
ET-36		6.1

[0105] 《正孔輸送層》

正孔輸送層は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料から構成されており、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。また、正孔輸送層は、単層又は複数層設けることができる。

[0106] 正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、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、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、導電性高分子オリゴマー及びチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0107] 正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物を用いることができ、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0108] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル、N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1' -ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(略称: TPD)、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N' -テトラ-p-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン及びN-フェニルカルバゾール等が挙げられる。更には米国特許第5061569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(略称: NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが三つスターバースト型に連結された4, 4', 4'' -トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(略称: MTDATA)等が挙げられる。

[0109] 更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

- [0110] また、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al., Applied Physics Letters, 80 (2002), p. 139に記載されているような、いわゆるp型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られる観点から、これらの材料を用いることが好ましい。
- [0111] 正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の層厚については特に制限はないが、通常は5nm～5μm程度、好ましくは5～200nmの範囲内である。この正孔輸送層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよい。
- [0112] また、正孔輸送層の材料に不純物をドーピングすることにより、p性を高くすることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報及びJ. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。
- [0113] このように、正孔輸送層のp性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。
- [0114] 《注入層》
- 注入層（正孔注入層及び電子注入層）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために、電極と発光層の間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）にその詳細が記載されており、正孔注入層と電子注入層とがある。
- [0115] 注入層は、必要に応じて設けることができる。正孔注入層であれば、アノードと発光層又は正孔輸送層との間、電子注入層であればカソードと発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0116] 正孔注入層は、特開平 9-45479 号公報、同 9-260062 号公報、同 8-288069 号公報等にその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン層、酸化バナジウムに代表される酸化物層、アモルファスカーボン層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子層等が挙げられる。

[0117] 電子注入層は、特開平 6-325871 号公報、同 9-17574 号公報、同 10-74586 号公報等にその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属層、フッ化カリウムに代表されるアルカリ金属ハライド層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物層、酸化モリブデンに代表される酸化物層等が挙げられる。本発明においては、電子注入層はごく薄い膜であることが望ましく、構成材料にもよるが、その層厚は 1 nm~10 μm の範囲が好ましい。

[0118] 《電子阻止層》

電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層の機能を有する。電子阻止層は、正孔を輸送する機能を有しつつ、電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に適用する正孔阻止層の層厚としては、好ましくは 3~100 nm の範囲であり、更に好ましくは 5~30 nm の範囲である。

[0119] 《陽極》

有機 EL 素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV 以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては Au 等の金属、CuI、インジウム・スズ酸化物（ITO）、SnO₂、ZnO、IZO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO（In₂O₃-ZnO）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラ

フィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、パターン精度をあまり必要としない場合は（ $100\mu\text{m}$ 以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。また、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等の湿式製膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を 10% より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。更に、膜厚は材料にもよるが、通常 $10\sim 1000\text{nm}$ の範囲内、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲内で選ばれる。

[0120] 《陰極》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（ 4eV 以下）金属（電子注入性金属と称する。）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、アルミニウム、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常 $10\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $50\sim 200\text{nm}$ の範囲内で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0121] また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0122] 《基材》

有機EL素子に用いられる基材の材料には特に限定はなく、好ましくは、例えば、ガラス、石英又は樹脂フィルム等を挙げることができる。特に好ましくは、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0123] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル又はポリアリレート類、アトロン（商品名、JSR社製）又はアペル（商品名、三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等のフィルムが挙げられる。

[0124] 樹脂フィルムの表面には、無機物若しくは有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜等によるガスバリアー膜が形成されていてもよい。ガスバリアー膜は、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度（25±0.5℃、湿度（90±2）%RH）が0.01g/（m²・24h）以下のガスバリアー性フィルムであることが好ましい。更には

、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ mL} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高ガスバリアー性フィルムであることが好ましい。

[0125] ガスバリアー膜を形成する材料としては、水分や酸素等の浸入を抑制する機能を有する材料であればよい。例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。更に、ガスバリアー膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層との積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0126] ガスバリアー膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。例えば、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが好ましい。

[0127] 《封止》

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

[0128] 封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されていればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に限定されない。

[0129] 具体的には、ガラス板・ガラスフィルム、ポリマー板・ポリマーフィルム、金属板・金属フィルム等が挙げられる。ガラス板・ガラスフィルムとしては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス

、石英等を挙げるができる。また、ポリマー板・ポリマーフィルムとしては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げるができる。金属板・金属フィルムとしては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブテン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

[0130] 本発明においては、有機EL素子を薄膜化できるということからガラスフィルム、ポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。更には、ポリマーフィルムは、酸素透過度 $10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下、水蒸気透過度 $10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。また、前記の水蒸気透過度、酸素透過度がいずれも $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることが、更に好ましい。

[0131] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げるができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げるができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げるができる。

[0132] 前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

[0133] また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に、該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であれば

よく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。更に、該膜の脆弱性を改良するためにこれら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

[0134] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体や、フッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

[0135] 吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0136] 《保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基板と対向する側の封止膜又は封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために、保護膜又は保護板を設けてもよい。特に、封止が封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、上記封止に用いたのと同様なガラスフィルム、ポリマーフィルム、金属フィルム等を用いることができるが、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0137] 《用途》

上述した実施形態の有機EL素子は、面発光体であるため各種の発光光源として用いることができる。例えば、家庭用照明や車内照明等の照明装置、時計や液晶用のバックライト、看板広告用照明、信号機の光源、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これに限定するものではなく、特にカラーフィルターと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

[0138] 《有機EL素子の製造方法》

図1に示す有機EL素子10を製造する場合を例にとって、本発明の有機EL素子の製造方法の一例を具体的に説明する。

まず、基材11上に、陽極12を形成する。次に、陽極12上に、正孔注入層13及び正孔輸送層14をこの順に形成する。次に、極性フッ化溶媒を含有する発光層形成用塗布液を用いて発光層15を形成する。次に、発光層15上に、一般式(1)で表される構造を有する化合物及び極性フッ化溶媒を含有する電子輸送層形成用塗布液を用いて電子輸送層16を形成する。次に、電子輸送層16上に、電子注入層17及び陰極18を形成する。

なお、有機EL素子10を構成する発光層及び電子輸送層以外の各層の形成方法としては、上記したとおり、湿式法、蒸着及びスパッタ等いずれの方法であってもよい。また、発光層及び電子輸送層の形成についても、湿式法に限らず、蒸着やスパッタ等の方法を用いてもよい。ただし、有機EL素子10を構成するいずれの層も、コストの観点から、湿式法を用いることが好ましい。

[0139] 最後に、陰極18を形成した後の素子を封止する。当該素子の封止に用いられる封止手段としては、公知の部材、方法を使用することができる。

以上のようにして有機EL素子10を製造することができる。

[0140] [極性フッ化溶媒]

本発明の有機EL素子の製造方法において、発光層及び電子輸送層の形成

には極性フッ化溶媒が用いられることが好ましい。

ここで、極性フッ化溶媒とは、溶媒分子中にフッ素原子を含み、比誘電率が3以上かつ25℃における水への溶解度が5 g/L以上である溶媒をいう。

なお、溶解度とは、25℃1気圧において、溶媒1 Lあたりに溶解する限界の溶質グラム数を指す。

[0141] 極性フッ化溶媒の沸点としては、50～200℃の範囲内が好ましい。50℃以上とすることで、塗布膜乾燥時の蒸発熱によるムラの発生をより確実に抑制できる。200℃以下とすることで、速やかに溶媒を乾燥させることができ、形成される層内の溶媒含有量が低減するため層内の結晶成長をより確実に抑制できるとともに、溶媒の抜け道が粗とならないため密度が向上し電流効率を上昇させることができる。より好ましくは、70～150℃の範囲内である。

[0142] 極性フッ化溶媒の水分含有量は、極微量であっても発光のクエンチャーとなるため少ない程よく、100 ppm以下が好ましく、20 ppm以下であることがより好ましい。

また、極性フッ化溶媒中の水分以外の不純物含有量も同様に、極微量であっても発光のクエンチャーとなったり、気泡や乾燥後の膜質低下要因となったりするため少ない程よく、100 ppm以下が好ましく、20 ppm以下であることがより好ましい。水分以外の不純物としては、酸素や、窒素、アルゴン及び二酸化炭素等の不活性ガス、調製及び精製時に使用される触媒、吸着材及び器具等から持ち込まれる無機化合物又は金属等が挙げられる。

[0143] 極性フッ化溶媒としては、例えば、フッ化アルコール、フッ化アクリレート、フッ化メタクリレート、フッ化エステル、フッ化エーテル又はフッ化ヒドロキシアルキルベンゼン、フッ化アミンが好ましく、フッ化アルコール、フッ化エステル又はフッ化エーテルがより好ましく、溶解性と乾燥性の観点からフッ化アルコールが更に好ましい。

また、フッ化アルコールの炭素原子数は、沸点及び材料の可溶性の観点か

ら、炭素原子数3～5であることが好ましく、極性フッ化溶媒が、炭素原子数3～5のフッ化アルコールを含有することが好ましい。

[0144] フッ素置換位置としては、例えばアルコールであれば水素の位置が挙げられ、フッ素化率としては、層材料の溶解性を損なわない程度であればよく、下層材料を溶出させない程度にフッ素化されていることが望ましい。

[0145] フッ化アルコールとしては、例えば、1H, 1H-ペンタフルオロプロパノール、6-(パーフルオロエチル)ヘキサノール、1H, 1H-ヘプタフルオロブタノール、2-(パーフルオロブチル)エタノール(FBE)、3-(パーフルオロブチル)プロパノール、6-(パーフルオロブチル)ヘキサノール、2-パーフルオロプロポキシ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2-(パーフルオロヘキシル)エタノール、3-(パーフルオロヘキシル)プロパノール、6-(パーフルオロヘキシル)ヘキサノール、1H, 1H-(パーフルオロヘキシル)ヘキサノール、6-(パーフルオロ-1-メチルエチル)ヘキサノール、1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロパノール(TFPO)、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンタノール(OFAO)、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプタノール(DFHO)、2H-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブタノール(HFBO)、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)プロパノール、1H, 1H-トリフルオロエタノール(TFEO)等が挙げられるが、前述の沸点及び層材料の溶解性の観点からTFPO、OFAO及びHFBOが好ましい。

また、フッ化エーテルとしては、例えば、ヘキサフルオロジメチルエーテル、ペルフルオロジメトキシメタン、ペルフルオロオキセタン、ペルフルオロ-1, 3-ジオキソラン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル等が挙げられる。

また、フッ化エステルとしては、例えば、メチルパーフルオロブチレート、エチルパーフルオロブチレート、メチルパーフルオロプロピオネート、メ

チルジフルオロアセテート、エチルジフルオロアセテート、メチルー２－トリフルオロメチルー３，３，３－トリフルオロプロピオネート等が挙げられる。

[0146] 発光層形成用塗布液中、極性フッ化溶媒の含有量は９０～９９．９５質量％であることが好ましい。

電子輸送層形成用塗布液中、本発明の一般式（１）で表される構造を有する化合物の含有量は０．０５～１０質量％、極性フッ化溶媒の含有量は９０～９９．９５質量％であることが好ましい。

また、極性フッ化溶媒としては、２種以上の極性フッ化溶媒の混合溶媒でもよいし、極性フッ化溶媒と極性フッ化溶媒以外の溶媒との混合溶媒でもよい。例えば、フッ化アルコールとアルコールとの混合溶媒等を用いることができる。混合溶媒を用いる場合、極性フッ化溶媒の含有量は５０質量％以上であることが好ましい。

[0147] 以上説明したように、本発明によれば、高効率、長寿命、かつ屈曲耐性のある有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

また、高生産性のポテンシャルがある塗布型の有機ＥＬ素子に適した材料を用いて、湿式法で各構成層を形成することができる。そのため、製造コストが低減され、経済性に優れている。

実施例

[0148] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0149] 以下の各実施例において用いる溶媒を表９に示す。

[0150]

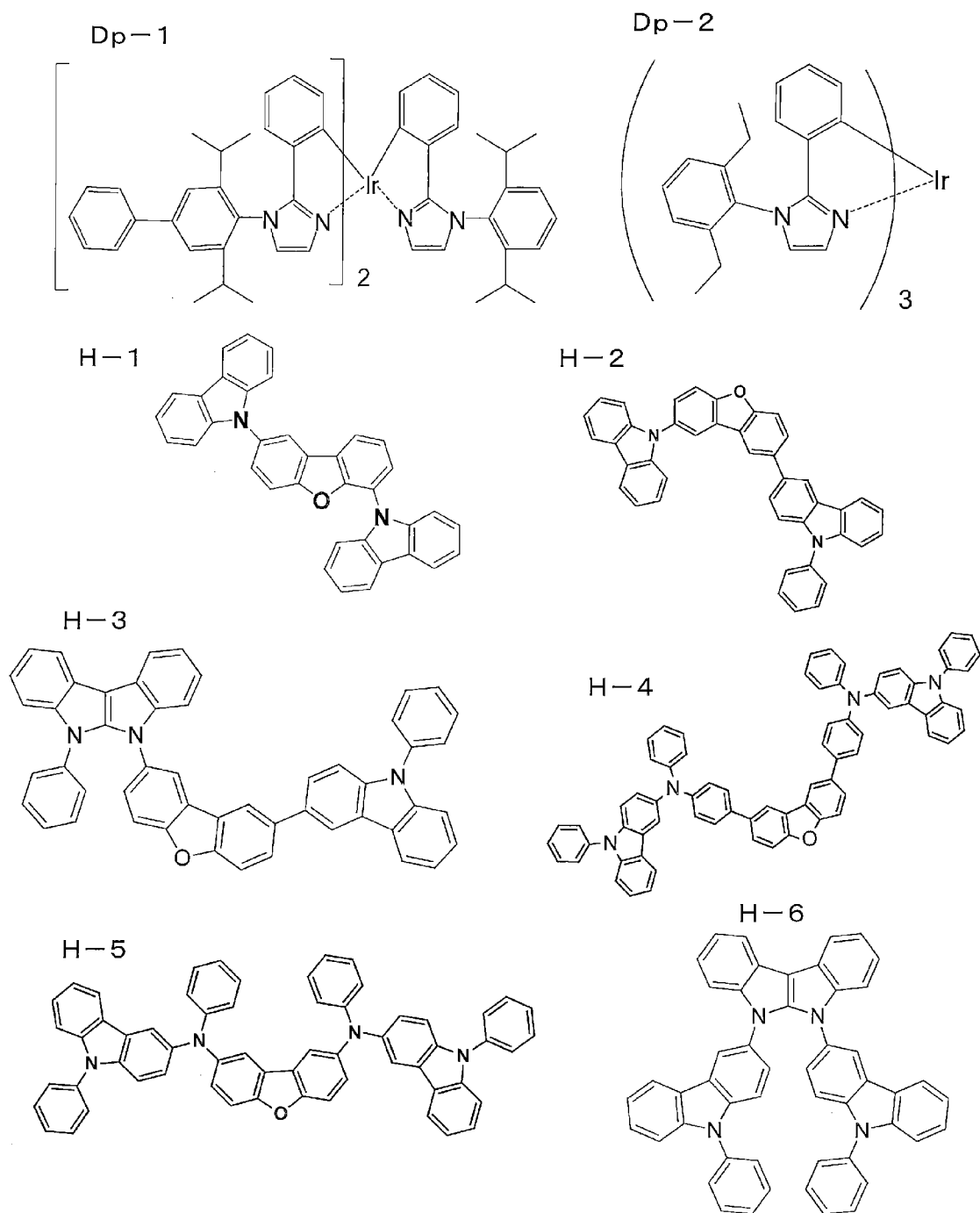
[表9]

溶媒名	略称	溶媒分類	沸点 (°C)
1H, 1H-トリフルオロエタノール	TFEO	フッ化アルコール (炭素原子数:2)	75.0
1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロパノール	TFPO	フッ化アルコール (炭素原子数:3)	109.0
2H-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、1H, 1H, 3H-ヘキサフルオ ロブタノール	HFBO	フッ化アルコール (炭素原子数:4)	111.0
1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンタノール	OFAO	フッ化アルコール (炭素原子数:5)	140.0
2-(パーフルオロブチル)エタノール	FBEO	フッ化アルコール (炭素原子数:6)	143.0
1H, 1H, 7H-デカフルオロヘプタノール	DFHO	フッ化アルコール (炭素原子数:7)	169.0
1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピ ルエーテル	FEFPE	フッ化エーテル	92.0
メチルパーフルオロブチレート	MFBA	フッ化エステル	80.0
1H, 1H-トリデカフルオロヘプチルアミン	TDFHA	フッ化アミン	129.0
1, 3-ビス(ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン	HFHPB	フッ化ヒドロキシ アルキルベンゼン	117.0
イソプロパノール	IPA	アルコール	82.6

[0151] また、以下の各実施例において用いる E T - 1 等は、本明細書中に記載の表 1 ～ 8 の E T - 1 等に対応する。また、以下の各実施例において用いる、ホスト化合物 (H - 1 等)、発光ドーパント (D p - 1 等)、及び、比較例の電子輸送層材料 (E A - 1 等) を以下に示す。なお、表中、イオン化ポテンシャルの値は、小数点第 3 位を四捨五入した値であり、分子双極子モーメントの値は、小数点第 2 位を四捨五入した値である。

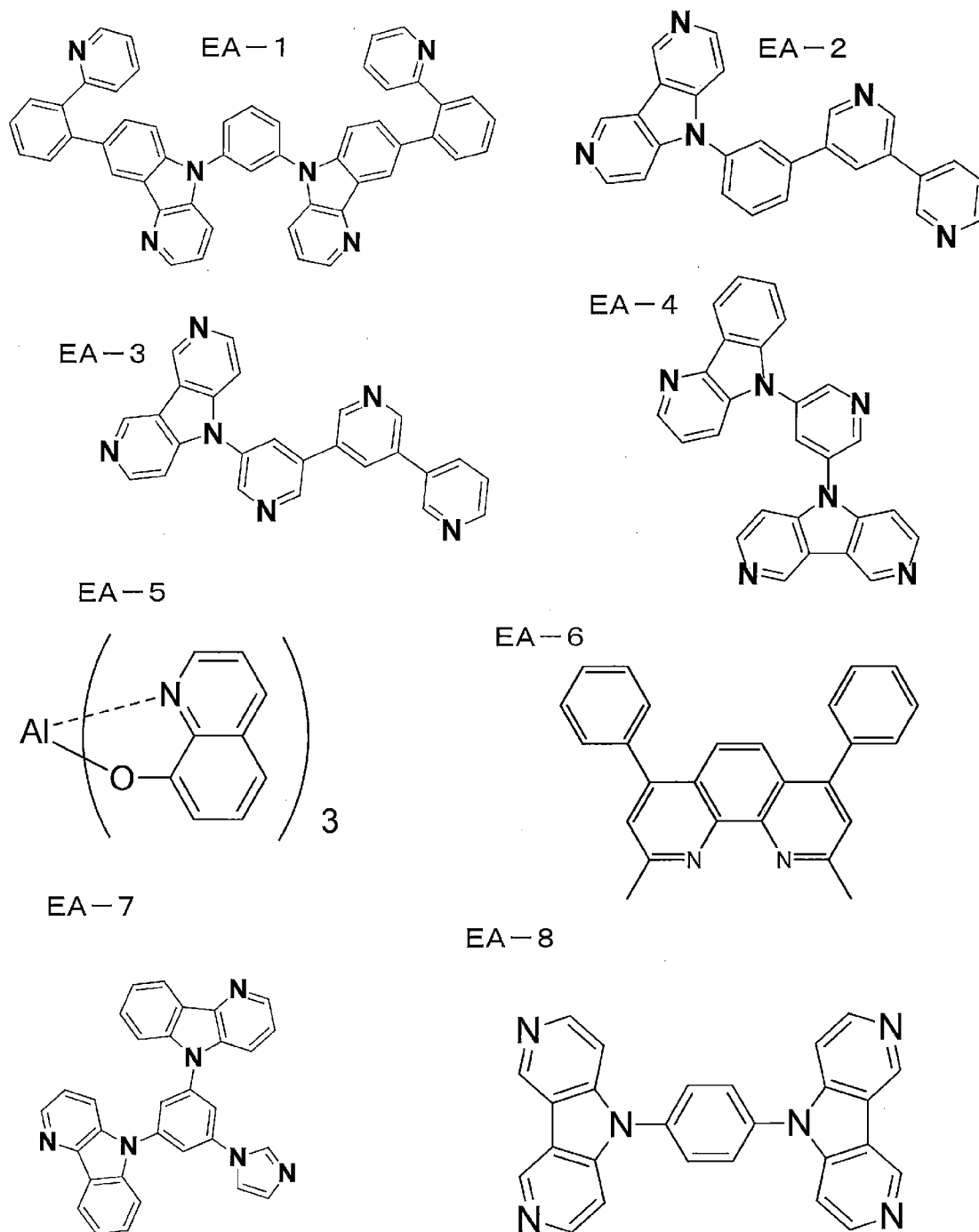
[0152]

[化3]



[0153]

[化4]



[0154] [実施例 1]

《有機 EL 素子 101 の作製》

以下のように、基材上に、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極を積層して封止し、ボトムエミッション型の有機 EL 素子 101 を作製した。

[0155] (基材の準備)

まず、ポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュポン社製、以下、PENと略記する。）の陽極を形成する側の全面に、特開2004-68143号公報に記載の構成の大気圧プラズマ放電処理装置を用いて、 SiO_x からなる無機物のガスバリアー層を層厚500nmとなるように形成した。これにより、酸素透過度 $0.001\text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ 以下、水蒸気透過度 $0.001\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ 以下のガスバリアー性を有する可撓性の基材を作製した。

[0156] (陽極の形成)

上記基材上に厚さ120nmのITO（インジウム・スズ酸化物）をスパッタ法により製膜し、フォトリソグラフィー法によりパターニングを行い、陽極を形成した。なお、パターンは発光領域の面積が $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ になるようなパターンとした。

[0157] (正孔注入層の形成)

陽極を形成した基材をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。そして、陽極を形成した基材上に、特許第4509787号公報の実施例16と同様に調製したポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）／ナフィオン（登録商標）の分散液をイソプロピルアルコールで希釈した2質量％溶液をダイコート法にて塗布、自然乾燥し、層厚40nmの正孔注入層を形成した。

[0158] (正孔輸送層の形成)

次に、正孔注入層を形成した基材を、窒素ガス（グレードG1）を用いた窒素雰囲気下に移し、下記組成の正孔輸送層形成用塗布液を用いて、ダイコート法にて $5\text{ m}/\text{min}$ で塗布、自然乾燥した後に、 130°C で30分間保持し、層厚30nmの正孔輸送層を形成した。

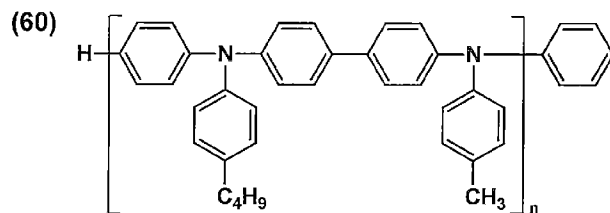
[0159] 〈正孔輸送層形成用塗布液〉

正孔輸送材料（下記化合物（60））（質量平均分子量 $M_w = 80000$ ）

10質量部

クロロベンゼン 3000質量部

[0160] [化5]



[0161] (発光層の形成)

次に、正孔輸送層を形成した基材を、下記組成の発光層形成用塗布液を用い、ダイコート法にて5m/minで塗布し、自然乾燥した後に、120℃で30分間保持し、層厚50nmの発光層を形成した。

[0162] 〈発光層形成用塗布液〉

ホスト化合物H-1 (I_p: -5.39eV) 9質量部

リン光発光ドーパントDp-2 (I_p: -4.40eV) 1質量部

酢酸イソプロピル 2000質量部

ここで、発光ドーパントとホスト化合物のI_pの差(ΔI_p)は-0.99eVである。

[0163] (電子輸送層の形成)

次に、発光層を形成した基材を、下記組成の電子輸送層形成用塗布液を用い、ダイコート法にて5m/minで塗布し、自然乾燥した後に、80℃で30分間保持し、層厚30nmの電子輸送層を形成した。

[0164] 〈電子輸送層形成用塗布液〉

ET-2 6質量部

1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロパノール(TFPO) 2000質量部

[0165] (電子注入層、陰極の形成)

続いて、基板を大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。また、モリブデン製抵抗加熱ボートにフッ化ナトリウム及びフッ化カリウムを入

れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Paまで減圧した。その後、ボートに通電して加熱し、フッ化ナトリウムを 0.02 nm/秒 で前記電子輸送層上に蒸着し、膜厚 1 nm の薄膜を形成した。同様に、フッ化カリウムを 0.02 nm/秒 でフッ化ナトリウム薄膜上に蒸着し、層厚 1.5 nm の電子注入層を形成した。

引き続き、アルミニウムを蒸着して厚さ 100 nm の陰極を形成した。

[0166] (封止)

以上の工程により形成した積層体に対し、市販のロールラミネート装置を用いて封止基材を接着した。

封止基材として、可撓性を有する厚さ $30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔（東洋アルミニウム（株）製）に、ドライラミネーション用の2液反応型のウレタン系接着剤を用いて層厚 $1.5 \mu\text{m}$ の接着剤層を設け、厚さ $12 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムをラミネートしたものを作製した。

[0167] 封止用接着剤として熱硬化性接着剤を、ディスペンサーを使用して封止基材のアルミニウム箔の接着面（つや面）に沿って厚さ $20 \mu\text{m}$ で均一に塗布した。これを 100 Pa 以下の真空下で12時間乾燥させた。更に、その封止基材を露点温度 -80°C 以下、酸素濃度 0.8 ppm の窒素雰囲気下へ移動して、12時間以上乾燥させ、封止用接着剤の含水率が 100 ppm 以下となるように調整した。

[0168] 熱硬化性接着剤としては下記の（A）～（C）を混合したエポキシ系接着剤を用いた。

（A）ビスフェノールAジグリシジルエーテル（DGEBA）

（B）ジシアンジアミド（DICY）

（C）エポキシアダクト系硬化促進剤

[0169] 上記封止基材を上記積層体に対して密着・配置して、圧着ロールを用いて、圧着ロール温度 100°C 、圧力 0.5 MPa 、装置速度 0.3 m/min の圧着条件で密着封止した。

以上のようにして、上述の図1に示す構成の有機EL素子と同様の形態の有機EL素子101を作製した。

[0170] 《有機EL素子102～144の作製》

上記有機EL素子101の作製において、電子輸送層の形成について表10に記載の条件に変更した以外は、同様な方法で有機EL素子102～144を作製した。

[0171] [評価方法]

(1) 発光効率の測定

発光効率の測定は、室温(25℃)で、 2.5 mA/cm^2 の定電流密度条件下による点灯を行い、分光放射輝度計CS-2000(コニカミノルタ社製)を用いて、各素子の発光輝度を測定し、当該電流値における発光効率(外部取り出し効率)を求めた。そして、有機EL素子137(比較)の発光効率を100とする相対値として、各素子の発光効率を求めた。

[0172] (2) 発光寿命の測定

発光寿命の測定は、有機EL素子を室温25℃、湿度55%RHの条件下で連続駆動させ、上記分光放射輝度計CS-2000を用いて輝度を測定し、測定した輝度が半減する時間(半減寿命)を寿命の尺度として求めた。駆動条件は、連続駆動開始時に 10000 cd/m^2 となる電流値とした。そして、有機EL素子137(比較)の発光寿命を100とする相対値として、各素子の発光寿命を求めた。

[0173] (3) 高温保存後の安定性の評価

各有機EL素子を、85℃で24時間保存した後、保存前後における 2.5 mA/cm^2 の定電流駆動における各素子の発光輝度を測定し、各輝度比を下式に従って求め、これを保存性の尺度とした。

保存性(%) = 保存後の輝度(2.5 mA/cm^2) / 保存前の輝度(2.5 mA/cm^2) × 100

[0174] (4) 屈曲耐性試験後の安定性の評価

各有機EL素子を、Al蒸着PET封止面を上にして、 $15\text{ mm}\phi$ のロー

ラーに巻回させ、続けてそれを全て平らに戻す、といった屈曲試験を100回繰り返し実施した。屈曲試験の実施後、 2.5 mA/cm^2 の定電流駆動における各素子の駆動電圧を測定、各駆動電圧比を下式に従って求め、これを屈曲耐性の尺度とした。

屈曲耐性 (%) = 屈曲耐性試験後の電圧 (2.5 mA/cm^2) / 試験前の電圧 (2.5 mA/cm^2) $\times 100$

[0175] (5) 極性フッ化溶媒含有量の測定

30 mm角のガラス基板上に上記有機EL素子と同様に各層を形成した後に、トルエンを浸したクリーンワイパーで薄膜積層体を一部剥ぎ取り、サンヨー電子社製SC-701 Mk II ECOでAg薄膜をスパッタ後、Veeco社製WYKOを用いて薄膜積層体をはぎ取った境目の段差を計測し膜厚を決定した。更に、30 mm角のガラス基板上に上記と同様に各薄膜積層体を形成後、10 mm角程度にウェハーを切削し、前後の質量比から膜面積を求めた。上記面積が決定されたシリコンウェハーを電子科学社製の昇温熱脱離分析装置により測定し、使用したフッ化溶媒に対応するマスフラグメントスペクトルから、脱離ガス成分を定量し各有機層積層体の体積あたりのフッ化溶媒の質量比を求めた。なお、表中、各フッ化溶媒に対応するマスフラグメントスペクトルに優位なピークが検出されなかった場合を、「n. d.」(not detected)と示す。

これらの結果を表10に示す。

[0176]

[表10]

有機EL 素子	発光層	電子輸送層			評価					備考
					素子特性		高温保存 後の 安定性	屈曲耐性 試験後の 安定性	極性フッ化 溶媒含有量 [質量ppm]	
膜厚 [nm]	材料種 [式番号]	分子双極子 モーメント [Debye]	使用溶媒	発光効率	発光寿命	保存性 (%)	屈曲耐性 (%)			
101	60	ET-2	8.6	TFPO	135	149	97	102	275	本発明
102	60	ET-9	8.9	TFPO	132	152	96	103	289	本発明
103	60	ET-15	8.4	TFPO	133	137	93	107	302	本発明
104	60	ET-13	11.3	TFPO	134	143	95	104	266	本発明
105	60	ET-35	11.4	TFPO	133	139	97	105	250	本発明
106	60	ET-14	10.6	TFPO	129	137	93	108	278	本発明
107	60	ET-3	7.6	TFPO	133	135	92	105	311	本発明
108	60	ET-11	6.3	TFPO	129	130	90	106	332	本発明
109	60	ET-6	6.2	TFPO	125	127	89	108	345	本発明
110	60	ET-1	13.8	TFPO	132	137	97	104	298	本発明
111	60	ET-8	13.8	TFPO	132	131	95	105	304	本発明
112	60	ET-33	16.2	TFPO	125	122	93	103	322	本発明
113	60	ET-16	9.9	TFPO	129	125	91	109	298	本発明
114	60	ET-28	6.4	TFPO	121	116	82	118	387	本発明
115	60	ET-7	7.6	TFPO	125	126	88	116	335	本発明
116	80	ET-2	8.6	TFPO	134	137	94	104	322	本発明
117	50	ET-2	8.6	TFPO	128	125	90	108	320	本発明
118	40	ET-2	8.6	TFPO	124	114	82	115	314	本発明
119	60	ET-8	13.8	HFBO	132	140	96	107	299	本発明
120	60	ET-8	13.8	OFAO	128	127	91	109	340	本発明
121	60	ET-8	13.8	FBEO	123	128	89	111	363	本発明
122	60	ET-8	13.8	FEFPE	123	124	93	116	302	本発明
123	60	ET-8	13.8	MFBA	120	121	91	113	287	本発明
124	60	ET-8	13.8	TFEO	115	125	89	116	245	本発明
125	60	ET-8	13.8	DFHO	112	118	81	118	480	本発明
126	60	ET-8	13.8	TDFHA	110	106	75	123	456	本発明
127	60	ET-8	13.8	HFHPB	112	108	73	115	390	本発明
128	60	ET-8	13.8	IPA	112	114	75	128	n.d.	本発明
129	60	ET-19	7.5	TFPO	124	112	81	122	350	本発明
130	60	ET-5	6.6	TFPO	121	118	84	119	365	本発明
131	60	ET-22	9.3	TFPO	125	131	87	115	345	本発明
132	60	ET-21	7.4	TFPO	112	129	85	118	381	本発明
133	60	ET-36	6.1	TFPO	107	108	77	130	412	本発明
134	60	ET-24	7.1	TFPO	110	118	78	129	324	本発明
135	60	ET-25	8.5	TFPO	114	119	81	126	315	本発明
136	60	ET-17	6.6	TFPO	107	112	79	130	354	本発明
137	60	EA-2	5.6	TFPO	100	100	68	138	450	比較例
138	60	EA-1	5.0	TFPO	97	89	60	140	467	比較例
139	60	EA-3	4.3	TFPO	84	85	54	145	490	比較例
140	60	EA-4	2.2	TFPO	79	73	51	145	520	比較例
141	60	EA-5	4.4	TFPO	43	62	48	150	565	比較例
142	60	EA-6	2.8	TFPO	63	56	43	148	538	比較例
143	60	EA-7	1.2	TFPO	60	53	43	150	555	比較例
144	60	EA-8	0.0	TFPO	54	50	40	152	520	比較例

[0177] 表10から、本発明の有機EL素子101～136は、比較例の有機EL素子137～144に対して、発光効率に優れ、発光寿命が長く、高温保存後の安定性及び屈曲耐性に優れていることがわかる。

[0178] [実施例2]

《有機EL素子201～206の作製》

上記有機EL素子101の作製において、発光層及び電子輸送層の形成について表11に記載の条件に変更した以外は、同様な方法で有機EL素子201～206を作製した。

そして、実施例1と同様の評価を行った。なお、発光効率及び発光寿命は、有機EL素子204（比較）の発光効率及び発光寿命を100とする相対値として、各素子の発光効率及び発光寿命を求めた。これらの結果を表11に示す。

[0179]

[表11]

有機EL素子	発光層				電子輸送層				評価			備考		
	発光ドーパント		ホスト化合物		ΔI_p [eV]	分子双極子モーメント [Debye]		使用溶媒	素子特性		高温保存後の安定性		屈曲耐性試験後の安定性	極性フッ化溶媒含有量 (質量ppm)
	材料種 [式番号]	I_p [eV]	材料種 [式番号]	I_p [eV]		材料種 [式番号]	発光効率	発光寿命	保存性 (%)	屈曲耐性 (%)				
201	Dp-1	-4.43	H-1	-5.39	-0.96	ET-1	13.8	TFPO	138	142	97	103	292	本発明
202	Dp-1	-4.43	H-2	-5.27	-0.84	ET-1	13.8	TFPO	136	134	95	104	292	本発明
203	Dp-1	-4.43	H-3	-4.74	-0.31	ET-1	13.8	TFPO	129	121	92	106	292	本発明
204	Dp-1	-4.43	H-4	-4.65	-0.22	ET-1	13.8	TFPO	100	100	83	114	292	比較例
205	Dp-1	-4.43	H-5	-4.60	-0.17	ET-1	13.8	TFPO	89	75	80	120	292	比較例
206	Dp-1	-4.43	H-6	-4.55	-0.12	ET-1	13.8	TFPO	81	73	78	121	292	比較例

[0180] 表11から、本発明の有機EL素子201～203は、比較例の有機EL素子204～206に対して、発光効率に優れ、発光寿命が長く、高温保存

後の安定性及び屈曲耐性に優れていることがわかる。

[0181] 以上のとおり、本発明によれば、高効率、長寿命、かつ屈曲耐性のある有機EL素子を提供するという課題を解決することができる。更に、本発明の有機EL素子は、高温保存時の輝度低下が抑制される。

符号の説明

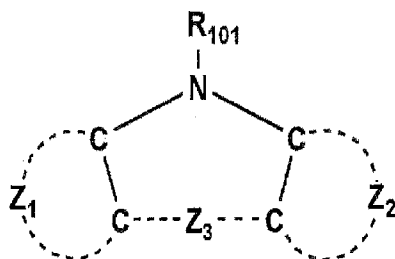
- [0182] 1 0 有機エレクトロルミネッセンス素子
1 1 基材
1 2 陽極
1 3 正孔注入層
1 4 正孔輸送層
1 5 発光層
1 6 電子輸送層
1 7 電子注入層
1 8 陰極

請求の範囲

- [請求項1] 陽極と陰極との間に、発光層と、前記発光層に隣接する電子輸送層とを備える有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
前記発光層のホスト化合物のイオン化ポテンシャルが前記発光層の発光ドーパントのイオン化ポテンシャルより0.3 eV以上深く、
前記電子輸送層に含まれる少なくとも1つの有機化合物の分子双極子モーメントが6.0デバイ以上である有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項2] 前記有機化合物の分子双極子モーメントが8.0デバイ以上である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項3] 前記有機化合物の分子双極子モーメントが10.0デバイ以上である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4] 前記有機化合物の分子双極子モーメントが12.0デバイ以上である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項5] 前記有機化合物が下記一般式(1)で表される化合物である請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]

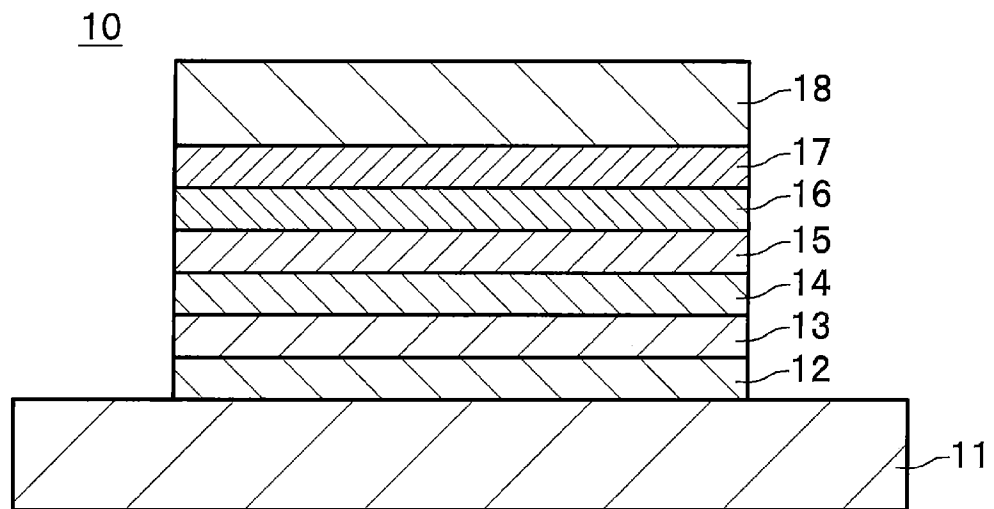
一般式(1)



[式中 Z_1 と Z_2 は、各々独立に、置換基を有していてもよい、6員の芳香族炭化水素環又は6員の芳香族複素環を表し、 Z_3 は単なる結合手を表す。 R_{101} は置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。]

- [請求項6] 前記一般式（１）中、 Z_1 が置換基を有していてもよいピリジン環を表し、 Z_2 が置換基を有していてもよいベンゼン環を表す請求項５に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項7] 前記一般式（１）中、 Z_1 及び Z_2 が置換基を有していてもよいピリジン環を表す請求項５に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項8] 前記有機化合物が炭素と窒素と水素のみから成る、一般式（１）で表される化合物である請求項５から請求項７のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項9] 前記有機エレクトロルミネッセンス素子の各構成層全体として、極性フッ化溶媒が１００質量ppm以下含有されている請求項１から請求項８のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項10] 前記極性フッ化溶媒が、フッ化アルコール、フッ化エステル及びフッ化エーテルから選ばれるいずれか１つ以上の溶媒である請求項９に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項11] 前記極性フッ化溶媒が、炭素原子数３～５のフッ化アルコールを含有する請求項９又は請求項１０に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項12] 前記発光層が、分子量３０００以下の化合物で構成されている請求項１から請求項１１のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項13] 前記発光層の膜厚が５０nm以上である請求項１から請求項１２のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L51/50 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-288988 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 10 October 2003, claims 1-22, paragraphs [0057]-[0093], examples 3-5 (Family: none)	1-4, 12-13
A	JP 2003-7467 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 10 January 2003, paragraph [0105] (Family: none)	1-13
Y	WO 2008/35595 A1 (KONICAMINOLTA HOLDINGS, INC.) 27 March 2008, claims 1-10, paragraphs [0161]-[0208] (Family: none)	1-4, 9-13
Y	JP 2014-519189 A (LG CHEM LTD.) 07 August 2014, claims 1-19, paragraphs [0091]-[0101] & US 2014/0048792 A1, claims 1-19, paragraphs [0159]-[0169] & WO 2013/051875 A2 & EP 2750214 A2 & KR 10-2013-0037186 A & TW 201333017 A & CN 103548172 A	1-4, 9-13
Y	WO 2009/063850 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 22 May 2009, claims 1-14, paragraphs [0217]-[0253] & US 2010/0267180 A1, claims 1-14, paragraphs [0219]-[0272]	9-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 January 2018 (10.01.2018)

Date of mailing of the international search report
23 January 2018 (23.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037607

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-44972 A (KONICA MINOLTA, INC.) 13 March 2014, entire text (Family: none)	1-13
A	US 2015/0200381 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 16 July 2015, entire text & EP 2871687 A2 & CN 104810481 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-288988 A（松下電器産業株式会社）2003.10.10, [請求項1]-[請求項22], [0057]-[0093]（実施例3-5） （ファミリーなし）	1-4, 12-13
A	JP 2003-7467 A（本田技研工業株式会社）2003.01.10, [0105] （ファミリーなし）	1-13
Y	WO 2008/35595 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2008.03.27, [請求項1]-[請求項10], [0161]-[0208]	1-4, 9-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.01.2018

国際調査報告の発送日

23.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 博之

20

3709

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	(ファミリーなし)	
Y	JP 2014-519189 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2014.08.07, [請求項 1]-[請求項 19], [0091]-[0101] & US 2014/0048792 A1, Claims 1-19, [0159]-[0169] & WO 2013/051875 A2 & EP 2750214 A2 & KR 10-2013-0037186 A & TW 201333017 A & CN 103548172 A	1-4, 9-13
Y	WO 2009/063850 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.05.22, [請求項 1]-[請求項 14], [0217]-[0253] & US 2010/0267180 A1, Claims 1-14, [0219]-[0272]	9-11
A	JP 2014-44972 A (コニカミノルタ株式会社) 2014.03.13, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	US 2015/0200381 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 2015.07.16, 全文 & EP 2871687 A2 & CN 104810481 A	1-13