(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
2013 年 10 月 24 日(24.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/157451 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *C07F 5/02* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/060755

(22) 国際出願日: 2013 年 4 月 9 日(09.04.2013)

(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 2012-093083 2012 年 4 月 16 日(16.04.2012) JP
特願 2012-193519 2012 年 9 月 3 日(03.09.2012) JP
特願 2012-228460 2012 年 10 月 15 日(15.10.2012) JP
特願 2013-039901 2013 年 2 月 28 日(28.02.2013) JP

(71) 出願人: 日本放送協会 (NIPPON HOSO KYOKAI) [JP/JP]; 〒1508001 東京都渋谷区神南二丁目２番１号 Tokyo (JP). 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 深川 弘彦 (FUKAGAWA Hirohiko); 〒1578510 東京都世田谷区砧一丁目１０番１１号 日本放送協会放送技術研究所内 Tokyo (JP). 清水貴央 (SHIMIZU Takahisa); 〒1578510 東京都世田谷区砧一丁目１０番１１号 日本放送協会放送技術研究所内 Tokyo (JP). 森井 克行 (MORII Katsuyuki); 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 有元 洋一 (ARIMOTO Yoichi); 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

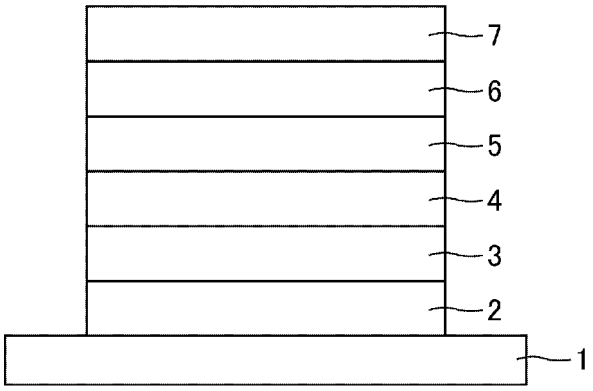
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) **Title**: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : 有機電界発光素子及びその製造方法

[図16]



(57) **Abstract**: To provide: (1) an organic-inorganic hybrid-type organic electroluminescent element having excellent light-emission characteristics in which even when a low-molecular compound layer is used as the layer constituting the organic electroluminescent element, crystallization of the low-molecular compounds is suppressed; (2) an organic-inorganic hybrid-type organic electroluminescent element having even better light-emission characteristics than conventional organic-inorganic hybrid-type organic electroluminescent elements; and (3) an organic electroluminescent element that is easy to manufacture and that has excellent light-emission efficiency and lifespan. The present invention is an organic electroluminescent element having a structure in which a plurality of layers are stacked, the organic electroluminescent element being characterized in having a metal oxide layer between a first electrode and a second electrode and having, on the metal oxide layer, a buffer layer formed from an organic compound.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/157451 A1

(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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

（１）有機電界発光素子を構成する層として低分子化合物層を用いた場合でも低分子化合物の結晶化が抑制され、発光特性に優れた有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子を提供すること、（２）従来の有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子よりも更に発光特性に優れた有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子を提供すること、及び、（３）製造しやすく、また、発光効率および寿命にも優れた有機電界発光素子を提供する。 本発明は、複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子であって、該有機電界発光素子は、第１の電極と第２の電極との間に金属酸化物層を有し、該金属酸化物層上に、有機化合物によって形成されるバッファ層を有することを特徴とする有機電界発光素子である。

明　細　書

発明の名称 ： 有機電界発光素子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機電界発光素子及びその製造方法に関する。より詳しくは、電子機器の表示部等の表示装置や照明装置等としての利用可能な有機電界発光素子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 表示用デバイスや照明に適用できる新しい発光素子として有機電界発光素子（有機ＥＬ素子）が期待されている。

有機電界発光素子は、薄く、柔軟でフレキシブルであるという特徴を有し、また、表示装置として用いた場合には、現在主流となっている液晶やプラズマの表示装置に比べ、高輝度、高精細な表示が可能となり、液晶表示装置に比べて視野角も広い等の優れた特徴を有することから、今後テレビや携帯電話のディスプレイ等としての利用の拡大や、照明装置としての利用が期待されている素子である。

有機ＥＬ素子は、陽極と陰極との間に発光性有機化合物を含んで形成される発光層を含む１種または複数種の層を挟んだ構造を持ち、陽極から注入されたホールと陰極から注入された電子が再結合する時のエネルギーを利用して発光性有機化合物を励起させ、発光を得るものである。有機ＥＬ素子は電流駆動型の素子であり、流れる電流をより効率的に活用するため、素子構造が種々改良され、また、素子を構成する層の材料についても種々検討されている。

[0003] 有機電界発光素子は、陰極と陽極との間に、電子輸送層、発光層、正孔輸送層等の複数の層が積層された構造を有しており、各層を構成するのに適した材料について、研究、開発が行われている。例えば、ホウ素原子を有する特定の構造を有する化合物を含む発光材料が開示されている（特許文献１参照。）。また、ホウ素原子を有する特定の構造を有する化合物が有機電界発光

素子の正孔阻止層として好適であることが開示されている（特許文献２参照。）。

[0004] また、陽極から注入されたホールと陰極から注入された電子との再結合時のエネルギーを利用して発光性有機化合物を励起させ、発光を得る有機電界発光素子では、陽極からのホール注入、陰極からの電子注入がともにスムーズに行われることが重要であるため、よりスムーズなホール注入、電子注入が行われるよう、正孔注入層、電子注入層の材料についても種々検討され、最近では塗布できる電子注入層の材料として、ポリエチレンイミンやポリエチレンイミンを修飾した化合物を用いた順構造の有機電界発光素子が報告されている（非特許文献１～３参照。）。

[0005] ところで、陰極と陽極との間の層が全て有機化合物で形成された有機電界発光素子は、結果として酸素や水によって劣化しやすく、これらの侵入を防ぐために厳密な封止が不可欠である。このことは、有機電界発光素子の製造工程を煩雑なものとする原因となっている。これに対し、陰極と陽極との間の層の一部が無機酸化物で形成された有機無機ハイブリッド型の電界発光素子（ＨＯＩＬＥＤ素子）が提案されている（特許文献３参照。）。この素子では、正孔輸送層、電子輸送層を無機酸化物に変えることで、陰極として導電性酸化物電極であるＦＴＯやＩＴＯ、陽極として金を使用することが可能になった。このことは素子駆動の観点からは電極に対する制約がなくなったことを意味する。結果、アルカリ金属やアルカリ金属化合物等、仕事関数の小さな金属を用いる必要がなくなり、厳密な封止無しで発光させることが可能となっている。加えてこのＨＯＩＬＥＤ素子は、陰極が基板直上にあることが標準であり、上部電極に陽極がくる逆構造という特徴を有している。酸化物ＴＦＴの発展に伴い、大型有機ＥＬディスプレイへの適用が検討される中、ｎ型である酸化物ＴＦＴの特徴から逆構造の有機ＥＬが注目されて来ている。本ＨＯＩＬＥＤ素子は逆構造有機ＥＬ素子の候補として発展が期待されている。

[0006] 従来の有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子としては、陽極および陰

極と、前記陽極と前記陰極とに挟まれた１層または複数層の有機化合物層と、前記陽極と前記有機化合物層との間及び前記陰極と前記有機化合物層との間に、少なくとも１種類以上の金属酸化物薄膜を有する有機薄膜発光素子が開示されている（特許文献４参照。）。また、陽極、陰極と、陽極と陰極とに挟まれた１層または複数層の有機化合物層と、陽極と有機化合物層との間または陰極と有機化合物層との間に、少なくとも１種類以上の金属酸化物薄膜を有し、それら各層間に１層または複数層の、主たるキャリアにとってエネルギー障壁となり、逆のキャリアにとってエネルギー障壁とならない自己組織化単分子膜を有する有機薄膜電界発光素子が開示されている（特許文献５参照。）。更に、ポリビニルカルバゾールポリマーにドーパントとしてイリジウム化合物を添加したものを金属酸化物層の上に積層した構造を有する有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子（非特許文献４参照。）や、ポリ（９，９－ジオクチルフルオレニル－２，７－ジイル）にイリジウム化合物を添加したものを発光層とする有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子（非特許文献５参照。）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１１－１８４４３０号公報

特許文献2：国際公開２００５／０６２６７６号

特許文献3：特開２００９－７０９５４号公報

特許文献4：特開２００７－５３２８６号公報

特許文献5：特開２０１２－４４９２号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：タオ　シオン（Ｔａｏ　Ｘｉｏｎｇ）外３名「アプライド　フィジクス　レターズ（Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｐｈｙｓｉｃｓ　Ｌｅｔｔｅｒｓ）」９３巻、２００８年、ｐｐ１２３３１０－１

非特許文献2：インファ　ジョウ（Ｙｉｎｈｕａ　Ｚｈｏｕ）外２１名「サイエンス（Ｓｃｉｅｎｃｅ）」３３６号、２０１２年、ｐｐ３２７

非特許文献3：ジャンシャン　チェン（Ｊｉａｎｓｈａｎ　Ｃｈｅｎ）外６名「ジャーナル　オブ　マテリアルズ　ケミストリー（Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ）」２０１２年、２２巻、ｐｐ５１６４

非特許文献4：ヘンク　Ｊ．ボリンク（Ｈｅｎｋ　Ｊ．Ｂｏｌｉｎｋ）外３名「アドバンスト　マテリアルズ（Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）」、２０１０年、第２２巻、ｐ２１９８－２２０１

非特許文献5：ヘンク　Ｊ．ボリンク（Ｈｅｎｋ　Ｊ．Ｂｏｌｉｎｋ）外２名「ケミストリー　オブ　マテリアルズ（Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ｏｆ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）」、２００９年、第２１巻、ｐ４３９－４４１

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記のように、有機電界発光素子を構成する各層が全て有機物で構成された有機電界発光素子とともに有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子についても研究、開発が行われている。

有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子は、有機成分が有する柔軟性や成形性と、無機成分が有する強度や耐久性とを併せ持つことが可能であると考えられ、また、有機化合物のみで各層が構成された有機電界発光素子に比べて酸素や水に対する耐性が高いため素子内部の各層を厳密に密閉する必要性が低減され、製造時の手間も少ない等の利点を有しており、実用化が期待されるものである。一方で、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子は、有機電界発光素子を構成する各層が全て有機物で構成された有機電界発光素子に比べて発光特性等の各種特性にまだ改善の余地があるため、更に発光特性等の特性を向上させた有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子の開発が求められている。

一般に、有機電界発光素子を構成する各層が全て有機物で構成された有機電界発光素子においては、真空蒸着等の方法によって複数種類の低分子化合物層を積層する方法や、ホスト分子中にゲスト分子をドーピングさせる方法な

どによって、高い発光特性を持つ素子が得られることが知られている。一方、従来から研究されている有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子の構成は、発光層として高分子化合物を塗布成膜したものが主流であった。これに対し、本発明者は、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子の発光特性を改善するため、発光層や正孔輸送層等を形成する材料としてとして低分子化合物を用い、真空蒸着等の方法によって複数種類の低分子化合物層を積層する形態や、ホスト分子中にゲスト分子をドーピングさせる形態について種々検討した。そうしたところ、陰極上に形成される酸化物層と低分子化合物層とが接するような構成とすると、酸化物層に接する低分子化合物層の結晶化が起こることによってリーク電流が増大して電流効率が低下し、顕著な場合では結晶化により均一な面発光が得られないという不具合が発生するという、新たな課題が生じることを見出した。このことは観測されないものの塗布型高分子有機層を有する素子においても悪影響があると考えられ、本課題を解決することは有機無機ハイブリッド型有機電界発光素子の長寿命化に重要だと考えられる。

また、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子では、陽極からの正孔の注入に比べて陰極からの電子の注入が少なく、陽極から注入される正孔を発光のために充分に活用できていないという課題がある。加えて、元来、無機層と有機層の長期に渡る良好な物理的電気的接触は難しく、このことはデバイスの短寿命につながり大きな課題である。

表示装置や照明装置等の用途への利用の拡大が期待される有機電界発光素子は、製造しやすいことも重要な要素であるため、厳密な封止を必要としない有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子への期待は高く、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子の発光効率および寿命を更に高める方法が求められている。加えて、ディスプレイ用途においては、逆構造を有するＨＯＩＬＥＤ素子は回路上有用であり、その発展が待ち望まれている。

[0010] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、（１）有機電界発光素子を構成する層として低分子化合物層を用いた場合でも低分子化合物の結晶化

が抑制され、発光特性に優れた有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子を提供すること、（２）従来の有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子よりも更に発光特性に優れた有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子を提供すること、及び、（３）製造しやすく、また、発光効率および寿命にも優れた有機電界発光素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、第１の電極と第２の電極との間に金属酸化物層を有する有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子において、金属酸化物層上に、有機化合物によって形成されるバッファ層を有するものとすることで、上記課題を解決できることを見出した。ここで言うバッファ層とは、上記した有機無機ハイブリッド型有機電界発光素子の課題である発光層などの有機層の結晶化、低い電子注入能、そして界面の物理的化学的な長期安定性を解決する層である。具体的には、酸化物表面上に存在する凹凸などに起因する結晶化を防ぐために、より高分子量な有機物が好適であり、加えて、電子注入能向上のためには発光層までのエネルギー準位を階段状に形成することが好適であり、さらには逆構造特有の問題として存在するエネルギーのポンピング（エネルギーの階段（アップヒル）を上がっていくこと）をスムーズにするべくドーピングなどの手法によりキャリア数を増やすことがさらに好適である。電子注入能を向上させるためには、窒素元素を多く表面上に配することにより界面双極子を発生させる方法もあり、これも好適である。そして、これらを長期に安定に存在させるには、局所的な電場の存在を防ぐもしくはそれに耐えうる化学結合を用意することが好適である。前者は、ドーピングなどの手法により実現したキャリア数増大による幅の広いエネルギー準位変化と階段状のバランスの良い電子準位形成である。後者は、酸化物表面の金属元素などとのバッファ層有機物の化学的結合である。具体例を以下に記す。

本発明者は、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子の発光特性を改善する方法について種々検討する中で見出された低分子化合物層の結晶化という新たな課題の解決手段について検討したところ、陰極上に形成される酸化

物層と、発光層等の低分子化合物層との間に有機化合物を塗布することで形成した所定の膜厚のバッファ層を配置し、このバッファ層の上に発光層等の低分子化合物層を積層した構成にすると、低分子化合物層における低分子化合物の結晶化が抑制され、これによって、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子が発光層等として低分子化合物から形成される層を有する場合でもリーク電流の抑制と、均一な面発光を得ることができることを見出した。更に本発明者は、バッファ層を形成する有機化合物として、特定の構造を有するホウ素含有化合物又はホウ素含有重合体を用いると、当該有機化合物から形成されるバッファ層が電子輸送層としての優れた機能も発揮することを見出した。

更に本発明者は、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子の発光特性を改善する方法について種々検討したところ、第１の電極と第２の電極との間に金属酸化物層を有し、該金属酸化物層上に、有機化合物によって形成されるバッファ層を有する構成の有機電界発光素子とし、この有機電界発光素子のバッファ層に還元剤を含ませると、還元剤が電子を供給するｎ－ドーパントとして働き、従来の有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子に比べて発光特性に優れた有機電界発光素子となることを見出した。更に第１の電極と第２の電極との間に、第１の金属酸化物層、バッファ層、該バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層、及び、第２の金属酸化物層をこの順に有する構成の有機電界発光素子とし、この有機電界発光素子のバッファ層に還元剤を含ませた形態の有機電界発光素子が好適であることも見出した。

更に本発明者は、厳密な封止を必要としない有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子の発光効率および寿命を更に高める方法について種々検討したところ、陽極と陰極との間に有する金属酸化物層上に所定の厚みの窒素含有膜を形成すると、電子注入特性が向上し、素子が長寿命化することを見出した。中でも、窒素含有膜を構成する原子中の窒素原子比率が高い窒素含有膜や窒素含有化合物を分解させて窒素含有膜を形成する方法により形成した窒

素含有膜を有するものがより好適であることも見出し、さらに、窒素含有化合物の分解により形成され、かつ、窒素含有膜を構成する原子中の窒素原子比率が高いものが更に好適であることを見いだした。本発明者は、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子を構成する層としてこのような窒素含有膜を用いると、発光効率に優れるだけでなく、駆動安定性が高く、駆動寿命の長い有機電界発光素子となることを見いだし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

[0012] すなわち本発明は、複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子であって、上記有機電界発光素子は、第１の電極と第２の電極との間に金属酸化物層を有し、上記金属酸化物層上に、有機化合物によって形成されるバッファ層を有することを特徴とする有機電界発光素子である。

また、複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子であって、上記有機電界発光素子は、第１の電極と第２の電極との間に、第１の金属酸化物層、バッファ層、上記バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層、及び、第２の金属酸化物層をこの順に有し、上記バッファ層は有機化合物を含む溶液を塗布することで形成される平均厚さが５～５０ｎｍの層であることを特徴とする有機電界発光素子は、本発明の有機電界発光素子の第１の好適な形態である。

更に、複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子であって、上記有機電界発光素子は、第１の電極と第２の電極との間に、第１の金属酸化物層、バッファ層、上記バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層、及び、第２の金属酸化物層をこの順に有し、上記バッファ層は、還元剤を含むことを特徴とする有機電界発光素子は、本発明の有機電界発光素子の第２の好適な形態である。

更に、陽極と、基板上に形成された陰極との間に複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子であって、上記有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に金属酸化物層を有し、上記金属酸化物層上に、窒素含有膜からなり、平均厚さが３～１５０ｎｍの層を有することを特徴とする有機電界発光素

子は、本発明の有機電界発光素子の第３の好適な形態である。

以下に本発明を詳述する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を２つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

[0013] 本発明の有機電界発光素子は、複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子であって、第１の電極と第２の電極との間に金属酸化物層を有し、該金属酸化物層上に、有機化合物によって形成されるバッファ層を有するものである。

第１電極が基板上に形成された陰極であり、第２の電極である陽極との間に金属酸化物層、そして有機化合物により形成されたバッファ層をこの順に有することは、本発明の有機電界発光素子の好ましい形態である。

また、バッファ層が有機化合物を含む溶液を塗布することで形成される平均厚さ３ｎｍ以上の層であり、該バッファ層が金属酸化物層上に隣接して形成されていることも、本発明の有機電界発光素子の好ましい形態である。

本発明の有機電界発光素子には、素子の層構成やバッファ層の異なる３つの好適な形態がある。以下においては、これら３つの好適な形態について順に説明する。なお、これら３つの好適な形態の２つ以上に該当することもまた、本発明の有機電界発光素子の好適な形態である。

[0014] ［本発明の第１の好適な形態の有機電界発光素子］

本発明の第１の好適な形態の有機電界発光素子（以下、本発明の第１の有機電界発光素子とも記載する）は、第１の電極と第２の電極との間に第１の金属酸化物層、バッファ層、該バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層、及び、第２の金属酸化物層をこの順に有し、バッファ層の平均厚さが３ｎｍであるものである。更に、バッファ層の平均厚さが５～５０ｎｍであることが好ましい。また、バッファ層が、基板上に形成された電極から発光層までの各層の電子準位の高さの順が、これらの層の積層順になるような電子準位を有するものであることも好ましい。

本発明の第１の有機電界発光素子は、このような構成を有することにより、

発光層等の有機電界発光素子を構成する層を低分子化合物層とした場合でも、低分子化合物層の結晶化を抑制することができ、リーク電流を抑制し、均一な面発光を得ることができる。

有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子において、低分子化合物層が結晶化する原因は以下のように考えられる。

有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子では、ガラス等の基板上に配置された第１の電極と、第１の金属酸化物層が存在し、その上に発光層を含む低分子化合物層を成膜することになる。ここで、従来の方法によれば第１の金属酸化物層はスプレー熱分解法、ゾルゲル法、スパッタ法等の方法で成膜され、表面は平滑ではなく凹凸を持つ。この第１の金属酸化物層の上に、真空蒸着等の方法で発光層を含む低分子化合物層を成膜した場合、第１の金属酸化物層の表面の凹凸が結晶核となり、第１の金属酸化物層に接する低分子化合物層の結晶化が促進される。このため、有機電界発光素子を完成させたとしても、大きなリーク電流が流れ、発光面が不均一化して、実用に耐える素子は得られないことになる。

一方で、第１の電極上に第１の金属酸化物層を有さない、いわゆる通常構造の有機電界発光素子においては、第１の電極表面が十分平滑に研磨されたものが入手可能であり、たとえ第１の電極表面上に発光層を含む低分子化合物層を直接成膜したとしても、結晶化という問題は起こりにくい。したがって、このような結晶化は、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子に特有の課題であり、本発明の第１の有機電界発光素子は、上記のような構成を有することで、このような有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子に特有の課題を解決することができるものである。

[0015] 本発明の第１の有機電界発光素子が上記好ましい構造のものである場合、第１の電極と第２の電極との間に、第１の金属酸化物層、有機化合物から形成される平均厚さが５～５０ｎｍのバッファ層、該バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層、及び、第２の金属酸化物層をこの順に有するものである限り、これら以外の他の層を有していてもよい。

なお、本発明において低分子化合物とは、高分子化合物（重合体）ではない化合物を意味し、分子量が低い化合物を必ずしも意味するものではない。

[0016] 上記発光層を含む低分子化合物層とは、低分子化合物によって形成される１つの層又は低分子化合物によって形成される複数の層が積層されたものであって、その中の１つの層が発光層であるものである。すなわち、発光層を含む低分子化合物層とは、低分子化合物によって形成される発光層、又は、低分子化合物によって形成される発光層と低分子化合物によって形成されるその他の層とが積層されたもの、のいずれかである。低分子化合物によって形成されるその他の層は、１層であってもよく２層以上であってもよい。また、発光層とその他の層の積層される順番は特に制限されない。

[0017] 上記低分子化合物によって形成されるその他の層は、正孔輸送層又は電子輸送層であることが好ましい。すなわち、低分子化合物層が複数の層からなるものである場合、発光層以外のその他の層として、正孔輸送層及び／又は電子輸送層を有することが好ましい。このように、有機電界発光素子が、発光層とは異なる独立した層として正孔輸送層及び／又は電子輸送層を有することは、本発明の第１の有機電界発光素子の好適な実施形態の１つである。

本発明の第１の有機電界発光素子が正孔輸送層を独立した層として有する場合、発光層と第２の金属酸化物層との間に正孔輸送層を有することが好ましい。本発明の第１の有機電界発光素子が電子輸送層を独立した層として有する場合、有機化合物から形成されるバッファ層と発光層との間に電子輸送層を有することが好ましい。

本発明の第１の有機電界発光素子が独立した層として正孔輸送層や電子輸送層を有さない場合、本発明の第１の有機電界発光素子の必須の構成として有する層のいずれかが、これらの層の機能を兼ねることになる。

[0018] 本発明の第１の有機電界発光素子の好ましい形態の１つは、有機電界発光素子が、第１の電極、第１の金属酸化物層、有機化合物から形成されるバッファ層、発光層、正孔輸送層、第２の金属酸化物層、第２の電極のみからなり、これらの層のいずれかが電子輸送層の機能を兼ねる形態である。

また、有機電界発光素子が、第１の電極、第１の金属酸化物層、有機化合物から形成されるバッファ層、発光層、第２の金属酸化物層、第２の電極のみからなり、これらの層のいずれかが正孔輸送層及び電子輸送層の機能を兼ねる形態もまた、本発明の第１の有機電界発光素子の好ましい形態の１つである。

[0019] 本発明の第１の有機電界発光素子において、第１の電極は陰極であり、第２の電極は陽極である。本発明の有機電界発光素子において、陽極及び陰極としては、公知の導電性材料を適宜用いることができるが、光取り出しのために少なくともいずれか一方は透明であることが好ましい。公知の透明導電性材料の例としてはＩＴＯ（錫ドープ酸化インジウム）、ＡＴＯ（アンチモンドープ酸化インジウム）、ＩＺＯ（インジウムドープ酸化亜鉛）、ＡＺＯ（アルミニウムドープ酸化亜鉛）、ＦＴＯ（フッ素ドープ酸化インジウム）、In_3O_3、SnO_2、Ｓｂ含有SnO_2、Ａｌ含有ＺｎＯ等の酸化物等が挙げられる。不透明な導電性材料の例としては、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、錫、インジウム、銅、銀、金、白金やこれらの合金などが挙げられる。

陰極としては、この中でも、ＩＴＯ、ＩＺＯ、ＦＴＯが好ましい。

陽極としては、Ａｕ、Ｐｔ、Ａｇ、Ｃｕ、Ａｌまたはこれらを含む合金等が挙げられる。これらの中でも、Ａｕ、Ａｇ、Ａｌが好ましい。

上記のように、一般に陽極に用いられる金属を陰極及び陽極に用いる事ができる事から、上部電極からの光の取り出しを想定する場合（トップエミッション構造の場合）も容易に実現でき、上記電極を種々選んでそれぞれの電極に用いる事ができる。例えば、下部電極としてＡｌ、上部電極にＩＴＯなどである。

[0020] 上記第１の電極の平均厚さは、特に制限されないが、１０～５００ｎｍであることが好ましい。より好ましくは、１００～２００ｎｍである。第１の電極の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定することができる。

上記第２の電極の平均厚さは、特に限定されないが、１０～１０００ｎｍであることが好ましい。より好ましくは、３０～１５０ｎｍである。また、不透過な材料を用いる場合でも、例えば平均厚さを１０～３０ｎｍ程度にすることで、トップエミッション型及び透明型の陽極として使用することができる。

第２の電極の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

[0021] 上記第１の金属酸化物層は、電子注入層又は電極（陰極）として機能し、第２の金属酸化物層は、正孔注入層として機能する層である。

第１の金属酸化物層としては、単体の金属酸化物膜の一層からなる層、もしくは、単体又は二種類以上の金属酸化物を積層及び／又は混合した層である半導体もしくは絶縁体積層薄膜の層である。金属酸化物を構成する金属元素としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、インジウム、ガリウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ケイ素、錫からなる群から選ばれる。これらのうち、積層又は混合金属酸化物層を構成する金属元素の少なくとも一つが、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、チタン、亜鉛、錫からなる層であることが好ましく、その中でも単体の金属酸化物ならば、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫からなる群から選ばれる金属酸化物を含むことが好ましい。

[0022] 上記単体又は二種類以上の金属酸化物を積層及び／又は混合した層の例としては、酸化チタン／酸化亜鉛、酸化チタン／酸化マグネシウム、酸化チタン／酸化ジルコニウム、酸化チタン／酸化アルミニウム、酸化チタン／酸化ハフニウム、酸化チタン／酸化ケイ素、酸化亜鉛／酸化マグネシウム、酸化亜鉛／酸化ジルコニウム、酸化亜鉛／酸化ハフニウム、酸化亜鉛／酸化ケイ素

、酸化カルシウム／酸化アルミニウムなどの金属酸化物の組合せを積層及び／又は混合したものや、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化マグネシウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化ジルコニウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化アルミニウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化ハフニウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化ケイ素、酸化インジウム／酸化ガリウム／酸化亜鉛などの三種の金属酸化物の組合せを積層及び／又は混合したものなどが挙げられる。これらの中には、特殊な組成として良好な特性を示す酸化物半導体であるＩＧＺＯやエレクトライドである１２ＣａＯ・７Ａｌ$_2$Ｏ$_3$も含まれる。

なお、本発明においては、シート抵抗が１００Ω／□より低い物は導電体、シート抵抗が１００Ω／□より高い物は半導体または絶縁体として分類される。従って、透明電極として知られているＩＴＯ（錫ドープ酸化インジウム）、ＡＴＯ（アンチモンドープ酸化インジウム）、ＩＺＯ（インジウムドープ酸化亜鉛）、ＡＺＯ（アルミニウムドープ酸化亜鉛）、ＦＴＯ（フッ素ドープ酸化インジウム）等の薄膜は、導電性が高く半導体または絶縁体の範疇に含まれないことから本発明の第１の金属酸化物層を構成する一層に該当しない。

[0023] 上記第２の金属酸化物層としては、特に制限されないが、酸化バナジウム（Ｖ$_2$Ｏ$_5$）、酸化モリブテン（ＭｏＯ$_3$）、酸化タングステン（ＷＯ$_3$）、酸化ルテニウム（ＲｕＯ$_2$）等の１種又は２種以上を用いることができる。これらの中でも、酸化バナジウム又は酸化モリブテンを主成分とするものが好ましい。第２の金属酸化物層が酸化バナジウム又は酸化モリブテンを主成分とするものにより構成されると、第２の金属酸化物層が第２の電極から正孔を注入して発光層又は正孔輸送層へ輸送するという正孔注入層としての機能により優れたものとなる。また、酸化バナジウム又は酸化モリブテンは、それ自体の正孔輸送性が高いため、第２の電極から発光層又は正孔輸送層への正孔の注入効率が低下するのを好適に防止することもできるという利点がある。より好ましくは、酸化バナジウム及び／又は酸化モリブテンから構成されるものである。

[0024] 上記第１の金属酸化物層の平均厚さは、１ｎｍから数μｍ程度まで許容でき、特に限定されないが、低電圧で駆動できる有機電界発光素子とする点から、１～１０００ｎｍであることが好ましい。より好ましくは、２～１００ｎｍである。

上記第２の金属酸化物層の平均厚さは、特に限定されないが、１～１０００ｎｍであることが好ましい。より好ましくは、５～５０ｎｍである。

第１の金属酸化物層の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定することができる。

第２の金属酸化物層の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

[0025] 発光層の材料としては、発光層の材料として通常用いることができるいずれの低分子化合物も用いることができ、これらを混合して用いてもよい。

低分子系のものとしては、配位子に２，２’－ビピリジン－４，４’－ジカルボン酸を持つ３配位のイリジウム錯体、ファクトリス（２－フェニルピリジン）イリジウム（Ｉｒ（ｐｐｙ）$_3$）、８－ヒドロキシキノリン　アルミニウム（ＡｌＱ$_3$）、トリス（４－メチル－８キノリノレート）　アルミニウム（III）（ＡｌｍＱ$_3$）、８－ヒドロキシキノリン　亜鉛（ＺｎＱ$_2$）、（１，１０－フェナントロリン）－トリス－（４，４，４－トリフルオロ－１－（２－チエニル）－ブタン－１，３－ジオネート）ユーロピウム（III）（Ｅｕ（ＴＴＡ）$_3$（ｐｈｅｎ））、２，３，７，８，１２，１３，１７，１８－オクタエチル－２１Ｈ，２３Ｈ－ポルフィン　プラチナム（II）のような各種金属錯体；ジスチリルベンゼン（ＤＳＢ）、ジアミノジスチリルベンゼン（ＤＡＤＳＢ）のようなベンゼン系化合物、ナフタレン系化合物、フェナントレン系化合物、クリセン系化合物、ペリレン系化合物、コロネン系化合物、アントラセン系化合物、ピレン系化合物、ピラン系化合物、アクリジン系化合物、スチルベン系化合物、カルバゾール系化合物、チオフェン系化合物、ベンゾオキサゾール系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、ブタジエン系化合物、ナフタルイミド系化合物、クマリン系

化合物、ペリノン系化合物、オキサジアゾール系化合物、アルダジン系化合物、シクロペンタジエン系化合物、キナクリドン系化合物、ピリジン系化合物、２，２’，７，７’－テトラフェニル－９，９’－スピロビフルオレンのようなスピロ化合物、金属または無金属のフタロシアニン系化合物、さらには特開２００９－１５５３２５号公報、特願２０１０－２８２７３号、特願２０１０－２３０９９５号及び特願２０１１－６４５８号に記載のホウ素化合物材料等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

[0026] 上記発光層は、ドーパントを含んでいてもよい。ドーパントとしては、ドーパントとして通常用いることができるいずれの化合物も用いることができる。ドーパントとして用いることができる化合物の例としては、イリジウム化合物；４、４’－ビス（９－エチル－３－カルバゾビニレン）－１，１’－ビフェニル（ＢＣｚＶＢｉ）等の低分子有機化合物等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

[0027] 上記発光層がドーパントを含む場合、ドーパントの含有量は、発光層を形成する材料１００質量％に対して、０．５～２０質量％であることが好ましい。このような含有量であると、発光特性をより良好なものとすることができる。より好ましくは、０．５～１０質量％であり、更に好ましくは、１～６質量％である。

[0028] 上記発光層の平均厚さは、特に限定されないが、１０～１５０ｎｍであることが好ましい。より好ましくは、２０～１００ｎｍである。更に好ましくは、４０～１００ｎｍである。

発光層の平均厚さは、低分子化合物の場合は水晶振動子膜厚計により、高分子化合物の場合は接触式段差計により測定することができる。

[0029] 上記正孔輸送層の材料としては、正孔輸送層の材料として通常用いることができるいずれの低分子化合物も用いることができ、これらを混合して用いてもよい。

低分子化合物としては、リールシクロアルカン系化合物、アリールアミン系

化合物、フェニレンジアミン系化合物、カルバゾール系化合物、スチルベン系化合物、オキサゾール系化合物、トリフェニルメタン系化合物、ピラゾリン系化合物、ベンジン（シクロヘキサジエン）系化合物、トリアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、アントラセン系化合物、フルオレノン系化合物、アニリン系化合物、シラン系化合物、ピロール系化合物、フローレン系化合物、ポルフィリン系化合物、キナクリドン系化合物、金属または無金属のフタロシアニン系化合物、金属または無金属のナフタロシアニン系化合物、ベンジジン系化合物等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

これらの中でも、Ｎ，Ｎ’－ジ（１－ナフチル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン（α－ＮＰＤ）、ＴＰＴＥのようなアリールアミン系化合物が好ましい。

[0030] 本発明の第１の有機電界発光素子が独立した層として正孔輸送層を有する場合、正孔輸送層の平均厚さは、特に限定されないが、１０～１５０ｎｍであることが好ましい。より好ましくは、２０～１００ｎｍであり、更に好ましくは、４０～１００ｎｍである。

正孔輸送層の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

[0031] 上記電子輸送層の材料としては、電子輸送層の材料として通常用いることができるいずれの低分子化合物も用いることができ、これらを混合して用いてもよい。

電子輸送層の材料として用いることができる低分子化合物の例としては、後述する式（１）で表されるホウ素含有化合物の他、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、トリアジン誘導体、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、芳香環テトラカルボン酸無水物、ビス［２－（２－ヒドロキシフェニル）ベンゾチアゾラト］亜鉛（Ｚｎ（ＢＴＺ）$_2$）、トリス（８－ヒドロキシキノリナト）アルミニウム（Ａｌｑ$_3$）など

に代表される各種金属錯体、シロール誘導体に代表される有機シラン誘導体等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

これらの中でも、Ａｌｑ$_3$のような金属錯体、トリス－１，３，５－（３’－（ピリジン－３’’－イル）フェニル）ベンゼン（ＴｍＰｙＰｈＢ）のようなピリジン誘導体が好ましい。

[0032] 本発明の第１の有機電界発光素子が独立した層として電子輸送層を有する場合、電子輸送層の平均厚さは、特に限定されないが、１０～１５０ｎｍであることが好ましい。より好ましくは、２０～１００ｎｍであり、更に好ましくは、４０～１００ｎｍである。

電子輸送層の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

[0033] 本発明の第１の有機電界発光素子において、第１、第２の金属酸化物層、第２の電極、発光層、正孔輸送層、電子輸送層を形成する方法は特に制限されず、気相成膜法であるプラズマＣＶＤ、熱ＣＶＤ、レーザーＣＶＤ等の化学蒸着法（ＣＶＤ）、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式メッキ法、溶射法、そして液相成膜法である電解メッキ、浸漬メッキ、無電解メッキ等の湿式メッキ法、ゾル・ゲル法、ＭＯＤ法、スプレー熱分解法、微粒子分散液を用いたドクターブレード法、スピンコート法、インクジェット法、スクリーンプリンティング法等の印刷技術、原子層堆積（ＡＬＤ）法等を用いることができ、材料に応じた適切な方法を選択して用いることができる。

[0034] 本発明の第１の有機電界発光素子が含むバッファ層は、有機化合物を含む溶液を塗布することで形成される層である。塗布により所定の厚みのバッファ層を形成することでバッファ層上に成膜する低分子化合物の結晶化を効果的に抑制することが可能となる。

上記有機化合物を含む溶液を塗布する方法は特に制限されず、スピンコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、スリットコート法、

ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法等の各種塗布方法を用いることができる。この中でも、スピンコート法が好ましい。

バッファ層を塗布成膜することで、第１の金属酸化物層表面に存在する凹凸が平滑化されるため、次にバッファ層上に成膜する低分子化合物の結晶化が抑制される。

[0035] 上記有機化合物を含む溶液を調製するために使用する溶媒としては、有機化合物を溶解することができるものである限り特に制限されないが、例えば、硝酸、硫酸、アンモニア、過酸化水素、水、二硫化炭素、四塩化炭素、エチレンカーボネイト等の無機溶媒や、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、セロソルブ系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、芳香族複素環化合物系溶媒、アミド系溶媒、ハロゲン化合物系溶媒、エステル系溶媒、硫黄化合物系溶媒、ニトリル系溶媒、有機酸系溶媒のような各種有機溶媒、または、これらを含む混合溶媒等が挙げられる。これらの中でも、ＴＨＦ、トルエン、クロロホルムが好ましい。

[0036] 上記有機化合物を含む溶液は、溶媒中の有機化合物の濃度が０．０５～１０質量％であることが好ましい。このような濃度であると、塗布した時の塗りムラや凹凸の発生を抑えることができる。溶媒中の有機化合物の濃度はより好ましくは、０．１～５質量％であり、更に好ましくは０．１～３質量％である。

[0037] 上記バッファ層は、基板上に形成された電極から発光層までの各層の電子準位の高さの順が、これらの層の積層順になるような電子準位を有するものであることが好ましい。基板上に形成された電極（陰極）から発光層までの各層の電子準位の高さの順番が積層順と同じであり、電極（陰極）から発光層に向けて電子準位の高さが段階的に高くなることで電極（陰極）から発光層までの電子移動がアップヒルの中でも比較的スムーズに行われる。

[0038] 上記バッファ層は、平均厚さが５～５０ｎｍであることが好ましい。平均厚

さがこのような範囲であることで、発光層を含む低分子化合物層の結晶化を抑制する効果を充分に発揮することができる。バッファ層の平均厚さが５ｎｍより薄いと、第１の金属酸化物表面に存在する凹凸を十分に平滑化できず、リーク電流が大きくなって本発明の効果を充分に発揮することができないおそれがある。また、バッファ層の平均厚さが５０ｎｍより厚いと、駆動電圧が上昇し実用上好ましくない。また、有機化合物として、後述する本発明における好ましい構造の化合物を用いた場合には、バッファ層は電子輸送層としての機能も充分に発揮することができる。上記バッファ層の平均厚さは、より好ましくは、１０～３０ｎｍである。

バッファ層の平均厚さは触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定することができる。

[0039] ところで、上述した特開２０１２－４４９２号公報（特許文献５）には、陽極、陰極と、陽極と陰極とに挟まれた１層または複数層の有機化合物層と、陽極と有機化合物層との間または陰極と有機化合物層との間に、少なくとも１種類以上の金属酸化物薄膜を有し、それら各層間に１層または複数層の、主たるキャリアにとってエネルギー障壁となり、逆のキャリアにとってエネルギー障壁とならない自己組織化単分子膜を有する有機薄膜電界発光素子が開示されている。該特許文献は有機無機ハイブリッド型電界発光素子において、特定のエネルギー準位を持った自己組織化単分子膜を酸化物基板上に（塗布を含む成膜方法によって）成膜することで主たるキャリアとは逆のキャリアがトンネリングによってキャリア注入されるという素子構成について記載されている。さらに、トンネリングによるキャリア注入は該自己組織化単分子膜が２ｎｍ以下の薄膜である場合に好ましく機能すると記載されている（特許文献５の記載から、有機化合物層の平均厚さは２ｎｍ以下であると推定される）。一方で、後述の実施例にあるように、本発明で解決しようとしている課題に対しては充分な効果を得るためには、有機化合物層の平均厚さが５ｎｍ以上であることが必要である。

このように、本発明と特許文献５に開示されている発明とは解決すべき課題

、解決の手段が本質的に異なるものであり、明確に区別されるべきものである。

[0040] 本発明の第１の有機電界発光素子は、基板上に有機電界発光素子を構成する各層が積層されたものであってもよい。基板上に各層が積層されたものである場合、基板上に形成された第１の電極上に、各層が形成されたものであることが好ましい。この場合、本発明の第１の有機電界発光素子は、基板がある側とは反対側に光を取り出すトップエミッション型のものであってもよく、基板がある側に光を取り出すボトムエミッション型のものであってもよい。

[0041] 上記基板の材料としては、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、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレートのような樹脂材料や、石英ガラス、ソーダガラスのようなガラス材料等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

また、トップエミッション型の場合には、不透明基板も用いることができ、例えば、アルミナのようなセラミックス材料で構成された基板、ステンレス鋼のような金属基板の表面に酸化膜（絶縁膜）を形成したもの、樹脂材料で構成された基板等も用いることができる。

[0042] 上記基板の平均厚さは、０．１～３０ｍｍであることが好ましい。より好ましくは、０．１～１０ｍｍである。

基板の平均厚さはデジタルマルチメーター、ノギスにより測定することができる。

[0043] 本発明の第１の有機電界発光素子は、有機化合物を含む溶液を塗布してバッファ層を形成し、その上に発光層等の低分子化合物層を積層した構成を有し、これにより低分子化合物の結晶化という有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子に特有の課題を解決することができるものである。このような本発明の第１の好適な形態の有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子の製造方法、すなわち、複数の層を積層した構造を有する有機電界発光素子の製

造方法であって、該製造方法は、有機電界発光素子が、第１の電極と第２の電極との間に、第１の金属酸化物層、バッファ層、該バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層、及び、第２の金属酸化物層をこの順に有するものとなるように有機電界発光素子を構成する各層を積層する工程を含み、該積層工程は、有機化合物を含む溶液を塗布して平均厚さが３ｎｍ以上のバッファ層を形成する工程を含むことを特徴とする本発明の第１の好適な形態の有機電界発光素子の製造方法もまた、本発明の１つである。

本発明の有機電界発光素子の製造方法において、有機化合物を含む溶液を塗布してバッファ層を形成する工程は、平均厚さが５～５０ｎｍのバッファ層を形成する工程であることが好ましい。

[0044] 上記本発明の第１の好適な形態の有機電界発光素子の製造方法は、上記工程を含むものである限り、その他の工程を含んでいてもよく、第１、第２の金属酸化物層、バッファ層、発光層を含む低分子化合物層以外の層を形成する工程を含んでいてもよい。また、有機電界発光素子の各層を形成する材料、形成方法、有機化合物、有機化合物を含む溶液を調製するために用いる溶媒、及び、各層の厚みは、本発明の第１の有機電界発光素子と同様であり、好ましいものも同様である。

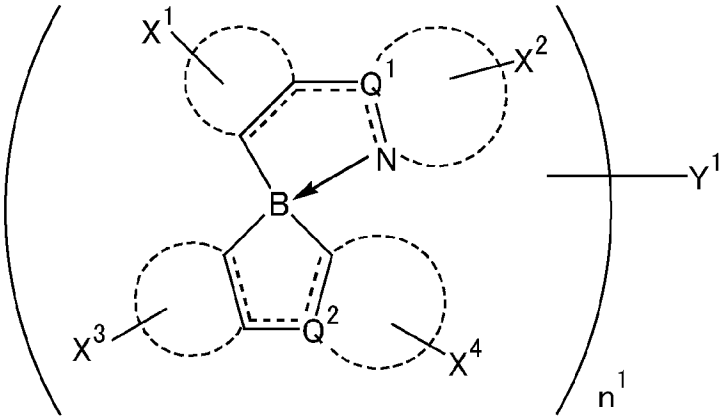
[0045] 本発明の第１の有機電界発光素子において、バッファ層を形成する有機化合物は、塗布により有機化合物の層の形成が可能なものであれば特に制限されないが、有機化合物の例としては、トランス型ポリアセチレン、シス型ポリアセチレン、ポリ（ジーフェニルアセチレン）（ＰＤＰＡ）、ポリ（アルキル，フェニルアセチレン）（ＰＡＰＡ）のようなポリアセチレン系化合物；ポリパラフェニレンビニレン系化合物；ポリチオフェン系化合物；ポリフルオレン系化合物；ポリパラフェニレン系化合物；ポリカルバゾール系化合物；ポリシラン系化合物、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）や、下記式（１）で表されるホウ素含有化合物、下記式（２）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体等のホウ素含有化合物、または３ＴＰＹＭＢ：Ｔｒｉｓ（２，４，６－ｔｒｉＭｅｔｈｙｌ－３－（

ｐｙｒｉｄｉｎ－３－ｙｌ）ｐｈｅｎｙｌ）ｂｏｒａｎｅなどのホウ素含有電子輸送材料が挙げられる。これらは１種を用いてもよく、２種以上を用いてもよい。

[0046] 本発明の第１の有機電界発光素子において、バッファ層を形成する有機化合物は、ホウ素原子を有する有機化合物であることが好ましい。より好ましくは、ホウ素原子を有する有機化合物が下記式（１）で表される構造の化合物であるか、又は、下記式（２）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体である。

すなわち、本発明の第１の有機電界発光素子において、バッファ層を形成するホウ素原子を有する有機化合物は、下記式（１）；

[0047] [化1]

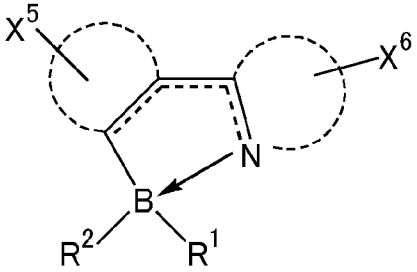


(1)

[0048] （式中、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる１対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Q^1及びQ^2は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。X^1、X^2、X^3及びX^4は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。n^1は２～１０の整数を表す。Y^1は直接結合又はn^1価の連結基であり、n^1個存在するY^1以外の構造部

分とそれぞれ独立に、点線の円弧部分を形成する環構造、Ｑ[1]、Ｑ[2]、Ｘ[1]、Ｘ[2]、Ｘ[3]、Ｘ[4]におけるいずれか１箇所で結合していることを表す。）で表されるホウ素含有化合物であるか、又は、下記式（２）；

[0049] [化2]



(2)

[0050] （式中、点線の円弧は、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と共に環構造が形成されていることを表す。ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線部分は、少なくとも１対の原子が二重結合で結ばれることを表し、該二重結合が環構造と共役していてもよい。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Ｘ[5]及びＸ[6]は、同一若しくは異なって、水素原子又は環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。Ｒ[1]及びＲ[2]は、同一若しくは異なって、水素原子又は１価の置換基を表す。Ｘ[5]、Ｘ[6]、Ｒ[1]及びＲ[2]のうち少なくとも１つは、反応性基を有する置換基である。）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体であることが好ましい。

[0051] 有機無機ハイブリッド型電界発光素子は、陽極からのホール注入が陰極からの電子注入よりも効率よく起こり、発光位置は陰極側酸化物（本発明における第１の金属酸化物に相当）界面近傍に存在することが知られている。第１の金属酸化物層に接するバッファ層からの発光を避けるため、バッファ層を形成する有機化合物としては、発光層に含まれる発光性化合物のＨＯＭＯ準位よりも深いＨＯＭＯ準位を持つ化合物を選択することが好ましい。さらに、発光層で生成したエキシトンのエネルギーがバッファ層の化合物に移動して発光することを避けるため、発光層に含まれる発光性化合物のＨＯＭＯ－

ＬＵＭＯエネルギーギャップよりも広いＨＯＭＯ－ＬＵＭＯエネルギーギャップを持つ化合物を選択することがより好ましい。上記式（１）で表されるホウ素含有化合物や、式（２）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体は非常に深いＨＯＭＯと、広いＨＯＭＯ－ＬＵＭＯエネルギーギャップを併せ持ち、塗布可能な化合物であるため様々な種類の発光層に対して有効に機能することができる。

また、ホウ素原子を有する有機化合物がこのような構造を有する化合物であると、有機化合物から形成されるバッファ層が電子輸送層としての機能にも優れたものとなり、バッファ層と別に電子輸送層を設ける必要がなくなる。

以下においては、まず、上記式（１）で表されるホウ素含有化合物について記載し、次に、上記式（２）で表されるホウ素含有化合物含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体について記載する。

[0052] 上記式（１）で表されるホウ素含有化合物は、（ｉ）熱的に安定な化合物である、（ｉｉ）ＨＯＭＯ、ＬＵＭＯのエネルギー準位が低い、（ｉｉｉ）良好な塗布膜を作製することが可能である等の種々の特性を有するものであり、本発明の第１の有機電界発光素子の材料として好適に用いることができるものである。

[0053] 上記式（１）において、点線の円弧は、実線で表される骨格部分、すなわちホウ素原子とQ^1と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部又はホウ素原子とQ^2とを繋ぐ骨格部分の一部、と共に環構造が形成されていることを表している。これは、上記式（１）で表される化合物が構造中に少なくとも４つ環構造を有し、上記式（１）において、ホウ素原子とQ^1と窒素原子とを繋ぐ骨格部分及びホウ素原子とQ^2とを繋ぐ骨格部分が、該環構造の一部として含まれていることを表している。なお、X^1の結合する環構造は、その環構造骨格が炭素原子以外の原子を含まず、炭素原子からなるものである。

上記式（１）において、実線で表される骨格部分、すなわちホウ素原子とQ^1と窒素原子とを繋ぐ骨格部分及びホウ素原子とQ^2とを繋ぐ骨格部分、における点線部分は、それぞれの骨格部分において点線で結ばれる１対の原子が二

重結合で結ばれていてもよいことを表す。

[0054] 上記式（１）において、窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。ここで、配位しているとは、窒素原子がホウ素原子に対して配位子と同様に作用して化学的に影響していることを意味し、配位結合（共有結合）となっていてもよく、配位結合を形成していなくてもよい。好ましくは、配位結合となっていることである。

[0055] 上記式（１）において、Q^1及びQ^2は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しているものであって、置換基を有していてもよい。これは、Q^1及びQ^2がそれぞれ、該環構造の一部として組み込まれていることを表している。

上記式（１）において、X^1、X^2、X^3及びX^4は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。すなわち、X^1、X^2、X^3及びX^4が水素原子である場合には、上記式（１）で表される化合物の構造中、X^1、X^2、X^3及びX^4を有する４つの環構造は置換基を有していないことを示し、X^1、X^2、X^3及びX^4のいずれか、又は、全てが、１価の置換基である場合には、該４つの環構造のいずれか、又は、いずれもが置換基を有することとなる。その場合には、１つの環構造の有する置換基の数は１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。

なお、本明細書中において置換基とは、炭素を含む有機基と、ハロゲン原子、ヒドロキシ基等の炭素を含まない基とを含めた基を意味している。

[0056] 上記式（１）において、n^1は２～１０の整数を表し、Y^1は、直接結合又はn^1価の連結基である。すなわち、上記式（１）で表される化合物においては、Y^1が、直接結合であり、２個存在するY^1以外の構造部分どうしがそれぞれ独立に、点線の円弧部分を形成する環構造、Q^1、Q^2、X^1、X^2、X^3、X^4におけるいずれか１箇所で結合しているか、又は、Y^1がn^1価の連結基であり、上記式（１）におけるY^1以外の構造部分が複数存在し、それらが連結基

であるＹ^{1}を介して結合することとなる。

[0057] 上記式（１）において、Ｙ^{1}が、直接結合である場合、上記式（１）は、２個存在するＹ^{1}以外の構造部分の一方の、点線の円弧部分を形成する環構造、Ｑ^{1}、Ｑ^{2}、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｘ^{3}、Ｘ^{4}におけるいずれか１箇所と、もう一方の、点線の円弧部分を形成する環構造、Ｑ^{1}、Ｑ^{2}、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｘ^{3}、Ｘ^{4}におけるいずれか１箇所とが直接結合していることを表す。当該結合位置は特に制限されないが、Ｙ^{1}以外の構造部分の一方のＸ^{1}が結合している環又はＸ^{2}が結合している環と、もう一方のＸ^{1}が結合している環又はＸ^{2}が結合している環とが直接結合していることが好ましい。より好ましくは、Ｙ^{1}以外の構造部分の一方のＸ^{2}が結合している環と、もう一方のＸ^{2}が結合している環とが直接結合していることである。

この場合、２個存在するＹ^{1}以外の構造部分の構造は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0058] 上記式（１）において、Ｙ^{1}が、ｎ^{1}価の連結基であり、上記式（１）におけるＹ^{1}以外の構造部分が複数存在し、それらが連結基であるＹ^{1}を介して結合している場合、このように複数存在する上記式（１）におけるＹ^{1}以外の構造部分が連結基であるＹ^{1}を介して結合する構造は、Ｙ^{1}以外の構造部分が直接結合している構造よりも、更に酸化に強くなり製膜性も向上することから、より好ましい。

なお、Ｙ^{1}が、ｎ^{1}価の連結基である場合、Ｙ^{1}は、ｎ^{1}個存在するＹ^{1}以外の構造部分とそれぞれ独立に、点線の円弧部分を形成する環構造、Ｑ^{1}、Ｑ^{2}、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｘ^{3}、Ｘ^{4}におけるいずれか１箇所で結合しているものであるが、これは、Ｙ^{1}以外の構造部分が、点線の円弧部分を形成する環構造、Ｑ^{1}、Ｑ^{2}、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｘ^{3}、Ｘ^{4}におけるいずれか１箇所でＹ^{1}と結合していればよく、Ｙ^{1}以外の構造部分のＹ^{1}との結合部位は、ｎ^{1}個存在するＹ^{1}以外の構造部分それぞれに独立であって、全て同一部位であってもよいし、一部が同一部位であってもよいし、全て異なる部位であってもよい、ということを意味している。当該結合位置は特に制限されないが、ｎ^{1}個存在するＹ^{1}以外の構造部分の

全てが、X^1が結合している環又はX^2が結合している環でY^1と結合していることが好ましい。より好ましくは、n^1個存在するY^1以外の構造部分の全てが、X^2が結合している環でY^1と結合していることである。

また、n^1個存在するY^1以外の構造部分の構造は、全て同一であってもよいし、一部が同一であってもよいし、全て異なっていてもよい。

[0059] 上記式（１）におけるY^1がn^1価の連結基である場合、該連結基としては、例えば、置換基を有していてもよい鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、置換基を有していてもよいヘテロ元素を含む基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基が挙げられる。これらの中でも、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基といった芳香環を有する基であることが好ましい。すなわち、上記式（１）におけるY^1は、芳香環を有する基であることもまた、本発明の好適な実施形態の１つである。

更に、Y^1は、上述した連結基が複数組み合わさった構造を有する連結基であってもよい。

[0060] 上記鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基としては、下記式（３－１）～（３－８）のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、下記式（３－１）、（３－７）がより好ましい。

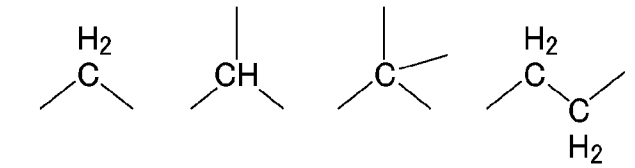
上記ヘテロ元素を含む基としては、下記式（３－９）～（３－１３）のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、下記式（３－１２）、（３－１３）がより好ましい。

[0061] 上記アリール基としては、下記式（３－１４）～（３－２０）のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、下記式（３－１４）、（３－２０）がより好ましい。

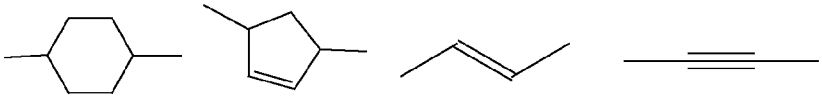
[0062] 上記複素環基としては、下記式（３－２１）～（３－２７）のいずれかで表される基であることが好ましい。これらの中でも、下記式（３－２３）、（３－２４）がより好ましい。

[0063]

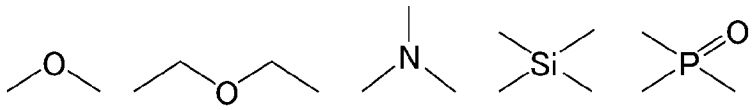
[化3]



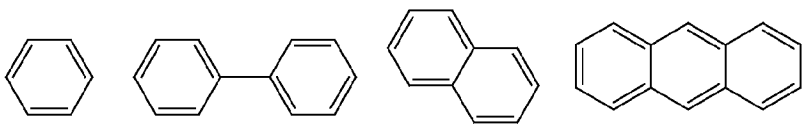
(3-1) (3-2) (3-3) (3-4)



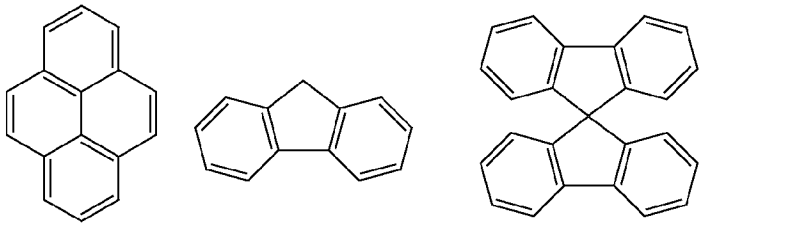
(3-5) (3-6) (3-7) (3-8)



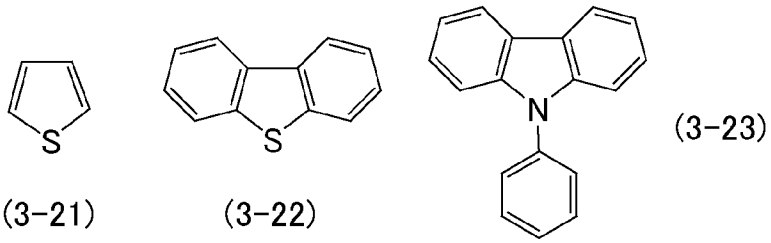
(3-9) (3-10) (3-11) (3-12) (3-13)



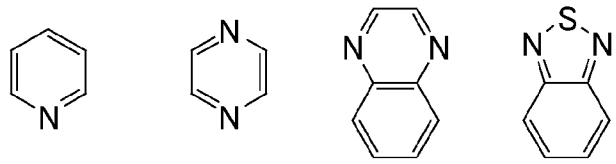
(3-14) (3-15) (3-16) (3-17)



(3-18) (3-19) (3-20)



(3-21) (3-22) (3-23)



(3-24) (3-25) (3-26) (3-27)

[0064] 上記鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、アリール

基、複素環基が有する置換基としては、ハロゲン原子；ハロアルキル基；炭素数１～２０の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；炭素数５～７の環状アルキル基；炭素数１～２０の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基；ニトロ基；シアノ基；炭素数１～１０のアルキル基を有するジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、カルバゾリル基等のジアリールアミノ基；アシル基；炭素数２～３０のアルケニル基；炭素数２～３０のアルキニル基；ハロゲン原子やアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基等で置換されていてもよいアリール基；ハロゲン原子やアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基で置換されていてもよい複素環基；Ｎ，Ｎ－ジアルキルカルバモイル基；ジオキサボロラニル基、スタニル基、シリル基、エステル基、ホルミル基、チオエーテル基、エポキシ基、イソシアネート基等が挙げられる。なお、これらの基は、ハロゲン原子やヘテロ元素、アルキル基、芳香環等で置換されていてもよい。

これらの中でも、Y^1における鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、アリール基、複素環基が有する置換基としては、ハロゲン原子、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、複素環基、ジアリールアミノ基が好ましい。より好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ジアリールアミノ基である。

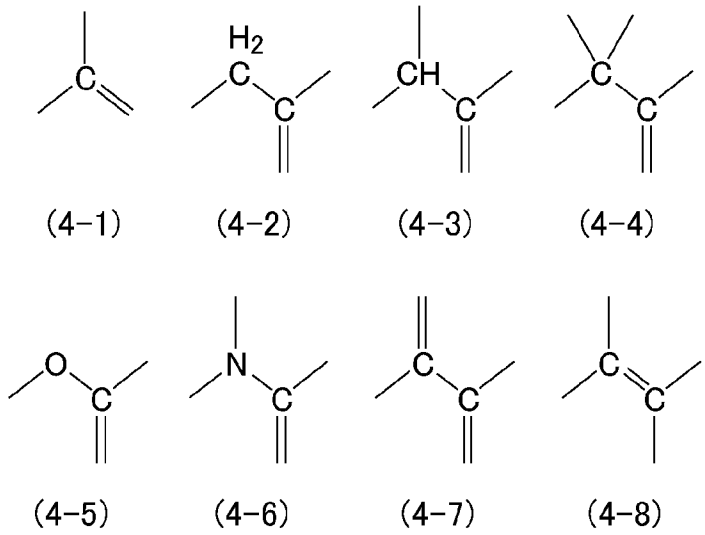
上記Y^1における鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、ヘテロ元素を含む基、アリール基、複素環基が置換基を有する場合、置換基が結合する位置や数は特に制限されない。

[0065] 上記式（１）におけるn^1は、２～１０の整数を表すが、好ましくは、２～６である。より好ましくは、２～５の整数であり、更に好ましくは、２～４の整数であり、特に好ましくは、溶媒への溶解性の観点から、２又は３である。最も好ましくは２である。すなわち、上記式（１）で表されるホウ素含有化合物は、二量体であることが最も好ましい。

[0066] 上記式（１）におけるQ^1及びQ^2としては、下記式（４－１）～（４－８）

;

[0067] [化4]



[0068] で表される構造が挙げられる。なお、上記式（４－２）は、炭素原子に水素原子が２つ結合し、更に３つの原子が結合する構造であるが、当該水素原子以外の、炭素原子に結合する３つの原子は、いずれも水素原子以外の原子である。上記式（４－１）～（４－８）の中でも、（４－１）、（４－７）、（４－８）のいずれかが好ましい。より好ましくは、（４－１）である。すなわち、Q^1及びQ^2が、同一又は異なって、炭素数１の連結基を表すこともまた、本発明の好適な実施形態の１つである。

[0069] 上記式（１）において、点線の円弧と、実線で表される骨格部分の一部とによって形成される環構造は、X^1の結合する環構造の骨格が炭素原子からなる限り、環状構造であれば特に制限されない。

上記式（１）において、Y^1が直接結合であって、n^1が２である場合、X^1が結合している環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、トリフェニレン環、ピレン環、フルオレン環、インデン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、インドール環、ジベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ベンゾイ

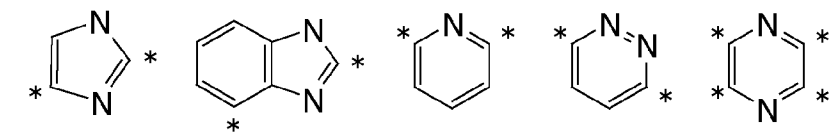
ミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、ベンゾチアジアゾール環が挙げられる。

これらの中でも、環構造骨格が炭素原子のみからなるものが好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、トリフェニレン環、ピレン環、フルオレン環、インデン環が好ましい。より好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環であり、更に好ましくは、ベンゼン環である。

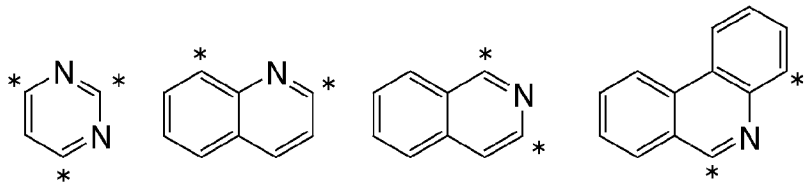
[0070] 上記式（１）において、Y^1が直接結合であって、n^1が２である場合、X^2が結合している環としては、例えば、下記式（５－１）～（５－１７）で表される環が挙げられる。なお、下記式（５－１）～（５－１７）中の＊印は、X^1が結合している環を構成し、かつ、上記式（１）におけるホウ素原子とQ^1と窒素原子とを繋ぐ骨格部分を構成する炭素原子が、＊印の付された炭素原子のいずれか１つと結合することを表している。また、＊印の付された炭素原子を除く位置で他の環構造と縮環していてもよい。これらの中でも、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、フェナントリジン環が好ましい。より好ましくは、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環である。更に好ましくは、ピリジン環である。

[0071]

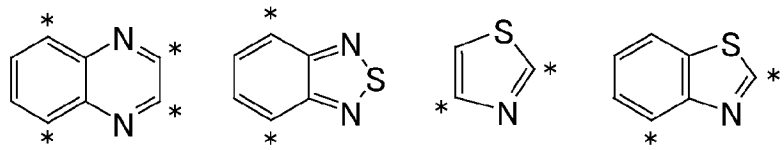
[化5]



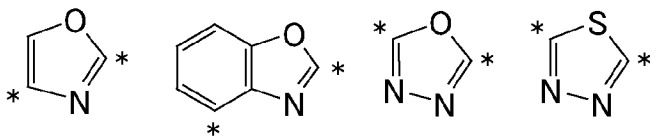
(5-1) (5-2) (5-3) (5-4) (5-5)



(5-6) (5-7) (5-8) (5-9)



(5-10) (5-11) (5-12) (5-13)



(5-14) (5-15) (5-16) (5-17)

[0072] また、上記式（１）において、Ｙ[1]が直接結合であって、ｎ[1]が２である場合、Ｘ[3]が結合している環及びＸ[4]が結合している環としては、上記Ｙ[1]が直接結合であって、ｎ[1]が２である場合、Ｘ[1]が結合している環と同様の環が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン環、ナフタレン環、ベンゾチオフェン環が好ましい。より好ましくは、ベンゼン環である。

[0073] 上記式（１）において、Ｘ[1]、Ｘ[2]、Ｘ[3]及びＸ[4]は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる１価の置換基を表す。該１価の置換基としては特に制限されないが、Ｘ[1]、Ｘ[2]、Ｘ[3]及びＸ[4]としては、例えば、水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、複素環基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、シリル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、チオール基、エポキシ基、アシル基、置換基を有していてもよいオリゴアリール基、１価のオリゴ複素環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、

アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アゾ基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、置換基を有していてもよいアリールカルボニル基、置換基を有していてもよいアルキルカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールスルホニル基、置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基、置換基を有していてもよいアリールスルフィニル基、置換基を有していてもよいアルキルスルフィニル基、ホルミル基、シアノ基、ニトロ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基；メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基等のアルキルスルホネート基；ベンゼンスルホネート基、ｐ－トルエンスルホネート基等のアリールスルホネート基；ベンジルスルホネート基等のアリールアルキルスルホネート基、ボリル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、アリールスルホネート基、アルデヒド基、アセトニトリル基等が挙げられる。

[0074] 上記X^1、X^2、X^3及びX^4における置換基としては、ハロゲン原子；ハロアルキル基；炭素数１～２０の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；炭素数５～７の環状アルキル基；炭素数１～２０の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基；ヒドロキシ基；チオール基；ニトロ基；シアノ基；アミノ基；アゾ基；炭素数１～４０のアルキル基を有するモノ又はジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、カルバゾリル基などのアミノ基；アシル基；炭素数２～２０のアルケニル基；炭素数２～２０のアルキニル基；アルケニルオキシ基；アルキニルオキシ基；フェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基、ピレニルオキシ基等のアリールオキシ基；パーフルオロ基及び更に長鎖のパーフルオロ基；ボリル基；カルボニル基；カルボニルオキシ基；アルコキシカルボニル基；スルフィニル基；アルキルスルホニルオキシ基；アリールスルホニルオキシ基；ホスフィノ基；シリル基；シリルオキシ基；スタニル基；ハロゲン原子やアルキル基、アルコキシ基等で置換されていてもよいフェニル基、

２，６－キシリル基、メシチル基、デュリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、トルイル基、アニシル基、フルオロフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、フェナンスレニル基等のアリール基；チエニル基、フリル基、シラシクロペンタジエニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、アクリジニル基、キノリル基、キノキサロイル基、フェナンスロリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ピロリル基、ベンゾオキサゾリル基、ピリミジル基、イミダゾリル基等のヘテロ環基；カルボキシル基；カルボン酸エステル；エポキシ基；イソシアノ基；シアネート基；イソシアネート基；チオシアネート基；イソチオシアネート基；カルバモイル基；Ｎ，Ｎ－ジアルキルカルバモイル基；ホルミル基；ニトロソ基；ホルミルオキシ基；等が挙げられる。なお、これらの基は、ハロゲン原子やアルキル基、アリール基等で置換されていてもよく、更に、これらの基がお互いに任意の場所で結合して環を形成していてもよい。

[0075] これらの中でも、X^1、X^2、X^3及びX^4としては、水素原子；ハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシ基、チオール基、エポキシ基、アミノ基、アゾ基、アシル基、アリル基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、シアノ基、シリル基、スタニル基、ボリル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基等の反応性基；炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基；炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基又は該反応性基で置換された、炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基；炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基；炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基又は該反応性基で置換された、

炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基；アリール基；炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基又は該反応性基で置換された、アリール基；オリゴアリール基；炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基又は該反応性基で置換された、オリゴアリール基；１価の複素環基；炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基又は該反応性基で置換された、１価の複素環基；１価のオリゴ複素環基；炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基又は該反応性基で置換された、１価のオリゴ複素環基；アルキルチオ基；アリールオキシ基；アリールチオ基；アリールアルキル基；アリールアルコキシ基；アリールアルキルチオ基；アルケニル基；炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基又は該反応性基で置換された、アルケニル基；アルキニル基；炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基又は該反応性基で置換された、アルキニル基が好ましい。

より好ましくは、水素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アミノ基、ボリル基、アルキニル基、アルケニル基、ホルミル基、シリル基、スタニル基、ホスフィノ基、該反応性基で置換されたアリール基、該反応性基で置換されたオリゴアリール基、１価の複素環基又は該反応性基で置換された１価の複素環基、該反応性基で置換された１価のオリゴ複素環基、アルケニル基又は該反応

性基で置換されたアルケニル基、アルキニル基又は該反応性基で置換されたアルキニル基である。中でも、X^1及びX^2として更に好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、含窒素複素芳香族基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基等の還元に強い官能基である。特に好ましくは、水素原子、アリール基、含窒素複素芳香族基である。また、X^3及びX^4として更に好ましくは、水素原子、カルバゾリル基、トリフェニルアミノ基、チエニル基、フラニル基、アルキル基、アリール基、インドリル基等の酸化に強い官能基である。特に好ましくは、水素原子、カルバゾリル基、トリフェニルアミノ基、チエニル基である。このように、X^1及びX^2として還元に強い官能基を有し、X^3及びX^4として酸化に強い官能基を有するものとすると、ホウ素含有化合物全体として更に還元にも酸化にも強い化合物となるものと考えられる。

なお、上記式（１）において、X^1、X^2、X^3及びX^4が１価の置換基である場合、環構造に対するX^1、X^2、X^3及びX^4の結合位置や結合する数は、特に制限されない。

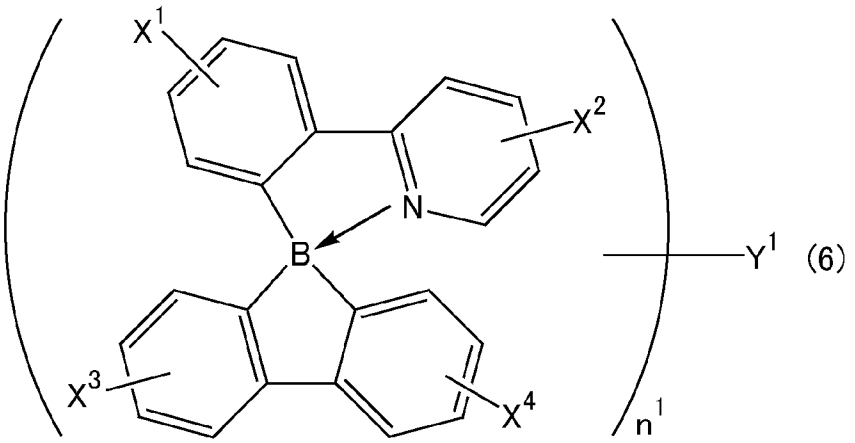
[0076] 上記式（１）において、Y^1がn^1価の連結基であり、n^1が２～１０である場合、X^1が結合している環としては、上記式（１）において、Y^1が直接結合であり、n^1が２である場合にX^1が結合している環と同様である。それらの環の中でも、ベンゼン環、ナフタレン環、ベンゾチオフェン環が好ましい。より好ましくは、ベンゼン環である。

[0077] 上記式（１）において、Y^1がn^1価の連結基であり、n^1が２～１０である場合、X^2が結合している環、X^3が結合している環、及び、X^4が結合している環としては、それぞれ、上記式（１）においてY^1が直接結合であり、n^1が２である場合にX^2が結合している環、X^3が結合している環、及びX^4が結合している環として挙げられた環と同様であり、好ましい構造も同様である。

[0078] すなわち、上記式（１）におけるY^1が直接結合であって、n^1が２である場合、及び、Y^1がn^1価の連結基であり、n^1が２～１０である場合のいずれの場合においても、上記式（１）で表されるホウ素含有化合物が、下記式（６

）；

[0079] [化6]



[0080] （式中、窒素原子からホウ素原子への矢印、X^1、X^2、X^3、X^4、n^1及びY^1は式（１）と同様である。）で表されるホウ素含有化合物であることもまた、本発明の好適な実施形態の１つである。

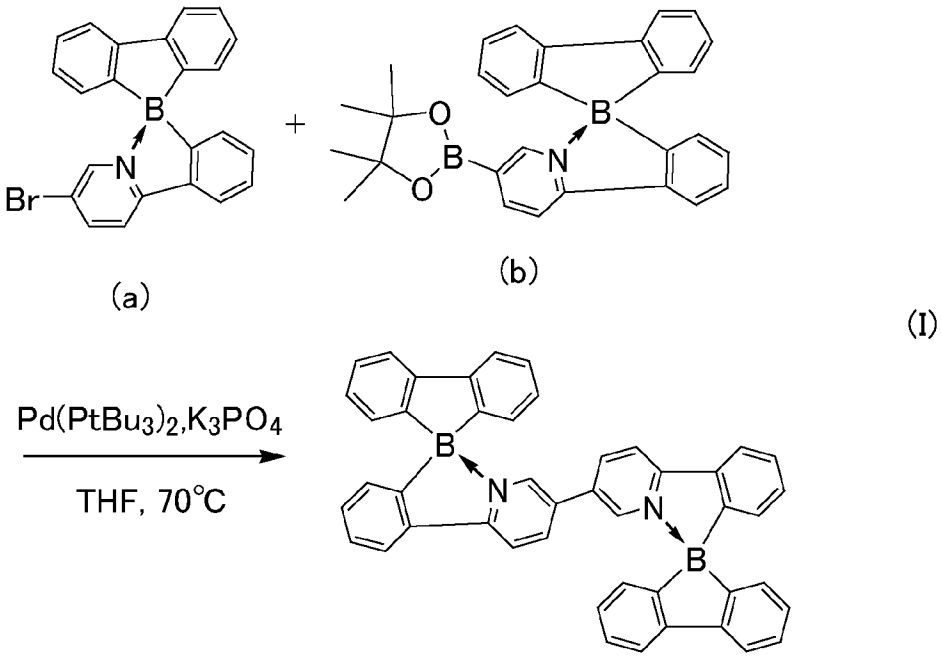
[0081] 上記式（１）で表されるホウ素含有化合物は、Ｓｕｚｕｋｉカップリング反応等の通常用いられる種々の反応を用いることにより合成することができる。また、ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー（Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ）、２００９年、第１３１巻、第４０号、１４５４９－１４５５９頁に記載の手法によっても合成可能である。

上記式（１）で表されるホウ素含有化合物の合成スキームの一例を挙げると下記反応式のように表される。下記反応式（Ｉ）は、上記式（１）で表されるホウ素含有化合物であって、Y^1が直接結合であり、n^1が２であるものの合成スキームの一例を表し、下記反応式（ＩＩ）は、上記式（１）で表されるホウ素含有化合物であって、Y^1がn^1価の連結基であり、n^1が２～１０であるものの合成スキームの一例を表している。ただし、上記式（１）で表されるホウ素含有化合物の製造方法は、これに制限されない。

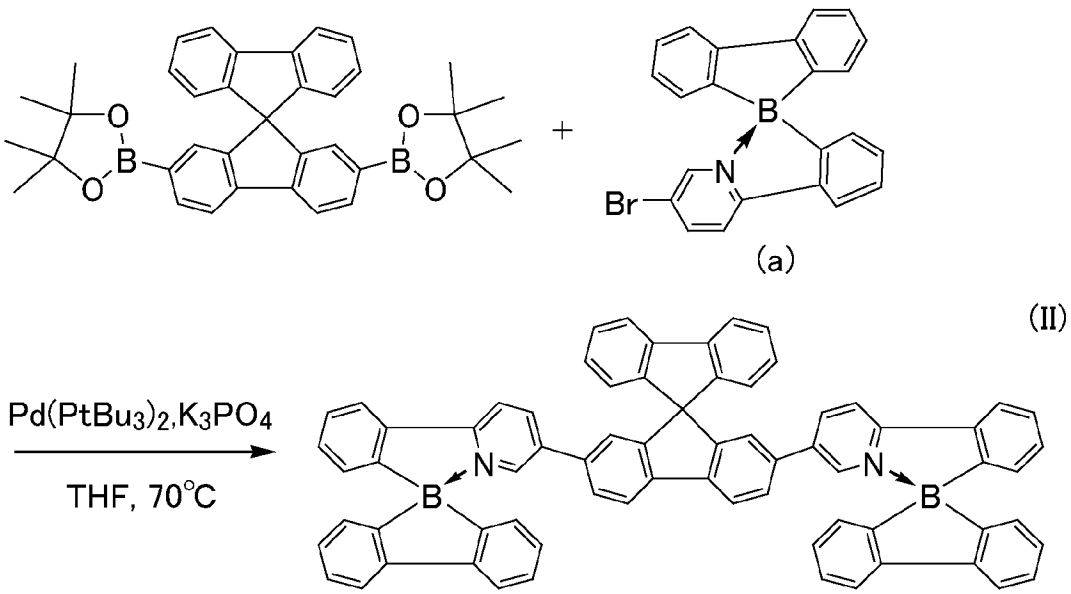
なお、下記スキームにおいて、原料となる（ａ）の化合物は、例えば、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー（Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｏｒ

ｇａｎｉｃ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ）、２０１０年、第７５巻、第２４号、８７０９－８７１２頁に記載の手法により合成可能である。また、原料となる（ｂ）の化合物は、（ａ）の化合物に対して下記反応式（ＩＩＩ）で表されるホウ素化反応により合成することができる。

[0082] [化7]

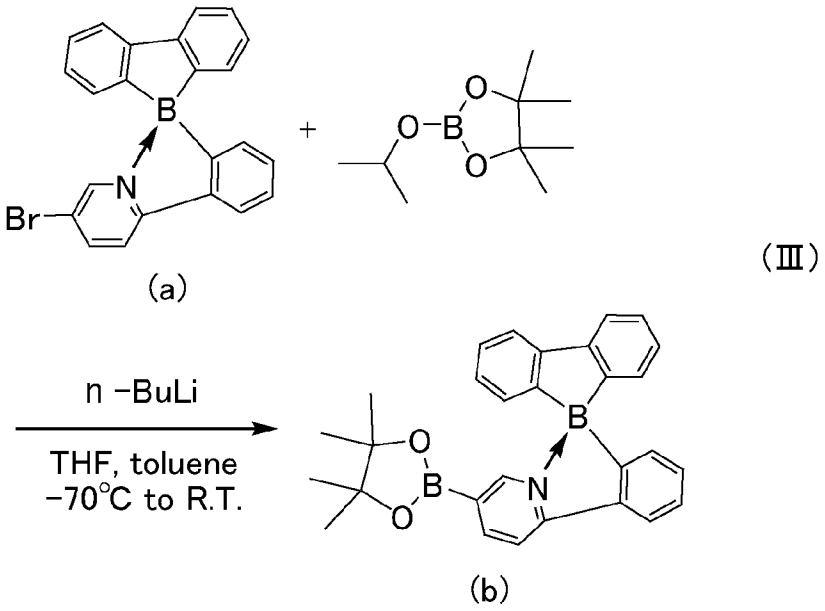


[0083] [化8]



[0084]

[化9]



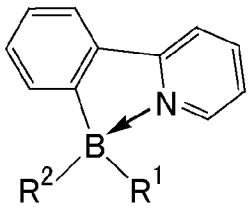
[0085] 次に上記式（２）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体について記載する。

上記式（２）において、点線の円弧は、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と共に環構造が形成されていることを表す。すなわち、上記式（２）で表されるホウ素含有化合物が構造中に少なくとも２つ環構造を有し、上記式（２）において、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分が、該環構造の一部として含まれていることを表している。

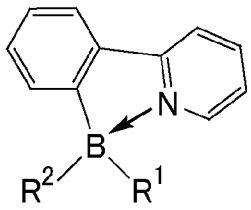
上記式（２）において、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線部分は、少なくとも１対の原子が二重結合で結ばれることを表し、該二重結合が環構造と共役していてもよいことを表す。式（１）で表される化合物のうち、二重結合が環構造と共役するものとしては、例えば、下記式（７－１）～（７－４）のような構造のものが挙げられる。

[0086]

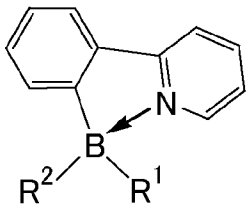
[化10]



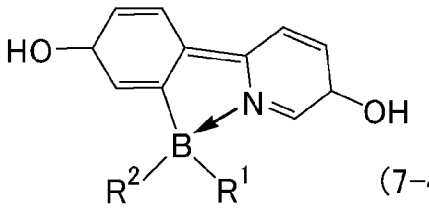
(7-1)



(7-2)



(7-3)



(7-4)

[0087] 上記式（２）において、窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。配位しているとは、上記式（１）における窒素原子のホウ素原子への配位と同様の意味である。

上記式（２）において、X^5及びX^6は、同一若しくは異なって、水素原子又は環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。すなわち、X^5及びX^6が水素原子である場合には、式（２）で表されるホウ素含有化合物の構造中、X^5及びX^6を有する２つの環構造は置換基を有していないことを示し、X^5及び／又はX^6が１価の置換基である場合には、該２つの環構造のいずれか、又は、いずれも置換基を有することとなる。その場合には、１つの環構造の有する置換基の数は１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。

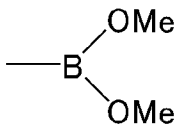
[0088] 上記式（２）において、R^1及びR^2は、同一若しくは異なって、水素原子又は１価の置換基を表す。該R^1及びR^2は、同一であっても異なっていてもよいが、同一であることが好適である。該R^1及びR^2としては、特に制限されないが、例えば、水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、シリル基、ヒドロキシ基、ボリルオキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、R^1とR^2とが結合してなる２，２’－ビフェニル基、置換基を有していてもよいオリゴアリール基

、１価のオリゴ複素環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アゾ基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基；アルキルスルホネート基；アリールスルホネート基；アリールアルキルスルホネート基；下記式（８－１）～（８－４）で表される基等のボリル基；下記式（８－５）～（８－６）で表される基等のスルホニウムメチル基；下記式（８－７）で表される基等のホスホニウムメチル基；下記式（８－８）で表される基等のホスホネートメチル基；アリールスルホネート基；アルデヒド基；アセトニトリル基；下記式（８－９）で表されるハロゲン化マグネシウム等が挙げられる。

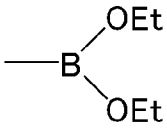
なお、式中、Ｍｅは、メチル基を表す。Ｅｔは、エチル基を表す。Ｘは、ハロゲン原子を表す。Ｒ´は、アルキル基、アリール基、又は、アリールアルキル基を表す。

[0089]

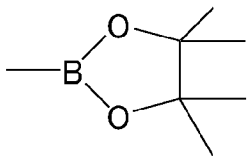
[化11]



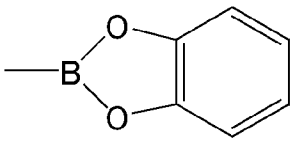
(8-1)



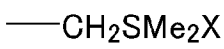
(8-2)



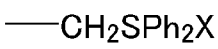
(8-3)



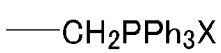
(8-4)



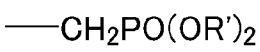
(8-5)



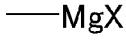
(8-6)



(8-7)



(8-8)



(8-9)

[0090] 上記アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、テトラヒドロナフチル基、インデニル基、インダニル基等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基が好ましい。

上記複素環基としては、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、ピペリジニル基、ピペリジノ基、フリル基、チエニル基等が挙げられる。これらの中でも、ピリジル基、チエニル基が好ましい。

上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、これらの中でも臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

[0091] 上記アルキル基としては、炭素数１～３０の直鎖状又は分岐状炭化水素基、

炭素数３～３０の脂環式炭化水素基が挙げられる。すなわち、本発明の第１の有機電界発光素子において、バッファ層が上記式（２）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体から形成され、式（２）で表されるホウ素含有化合物におけるR^1及びR^2が、同一若しくは異なって、炭素数１～３０の直鎖状若しくは分岐状炭化水素基、又は、炭素数３～３０の脂環式炭化水素基であることもまた、本発明の好適な実施形態の１つである。

上記アルキル基としては、これらの中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、オクチル基が好ましい。より好ましくは、メチル基、エチル基、イソブチル基、オクチル基である。

[0092] 上記R^1及びR^2における置換基としては、上記式（１）のX^1～X^4における置換基と同様の置換基が挙げられる。

これらの中でも、上記R^1及びR^2における１価の置換基の有する置換基としては、ハロゲン原子、炭素数１～４の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数１～８の直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基、アリール基、ハロアルキル基が好ましい。より好ましくは、エチル基、イソプロピル基、オクチル基、フッ素原子、臭素原子、ビニル基、エチニル基、ジフェニルアミノ基、ジフェニルアミノフェニル基、トリフルオロメチル基である。

[0093] 上記R^1及びR^2としては、上述したものの中でも、水素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｎ－オクチル基、フェニル基、４－メトキシフェニル基、４－トリフルオロメチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、４－ブロモフェニル基、２，２’－ビフェニル基、スチリル基、ジフェニルアミノフェニル基がより好ましい。更に好ましくは、臭素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｎ－オクチル基、フェニル基、４－メトキシフェニル基、４－トリフルオロメチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、４－ブロモフェニル基、２，２’－ビフェニル基、スチリル基、ジフェニルアミノフェニル基であり、特に好ましくは、臭素原子、イソプロピル基、イソブチル基、ｎ－オクチル基、

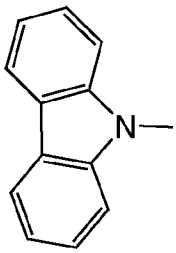
フェニル基、４－トリフルオロメチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、４－ブロモフェニル基、２，２’－ビフェニル基、スチリル基、ジフェニルアミノフェニル基である。

[0094] 上記式（２）において、X^5及びX^6は、同一若しくは異なって、水素原子又は環構造の置換基となる１価の置換基を表す。該１価の置換基としては特に制限されないが、上記R^1及びR^2と同様のものが挙げられる。

[0095] これらの中でも、X^5及びX^6としては、水素原子；ハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基、チオール基、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、アゾ基、アシル基、アリル基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、シアノ基、シリル基、スタニル基、ボリル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基等の反応性基；炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基又は該反応性基で置換された炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基；炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基又は該反応性基で置換された炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基；アリール基又は該反応性基で置換されたアリール基；オリゴアリール基又は該反応性基で置換されたオリゴアリール基；１価の複素環基又は該反応性基で置換された１価の複素環基；１価のオリゴ複素環基又は該反応性基で置換された１価のオリゴ複素環基；アルキルチオ基；アリールオキシ基；アリールチオ基；アリールアルキル基；アリールアルコキシ基；アリールアルキルチオ基；アルケニル基又は該反応性基で置換されたアルケニル基；アルキニル基又は該反応性基で置換されたアルキニル基が好ましい。より好ましくは、水素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ボリル基、アルキニル基、アルケニル基、ホルミル基、スタニル基、ホスフィノ基、アリール基又は該反応性基で置換されたアリール基、該反応性基で置換されたオリゴアリール基、ジフェニルアミノ基等のアミノ基、下記式（８－１０）で表される基等の１価の複素環基又は該反応性基で置換された１価の複素環基、該反応性基で置換された１価のオリゴ複素環基、アルケニル基又は該反応性基で置換されたアルケニル基、ア

ルキニル基又は該反応性基で置換されたアルキニル基である。

[0096] [化12]



(8-10)

[0097] 上記式（２）におけるX^5、X^6、R^1及びR^2のうち少なくとも１つは、反応性基を有する置換基である。反応性基を有する置換基としては、ハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基、チオール基、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、アゾ基、アシル基、アリル基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、シアノ基、シリル基、スタニル基、ボリル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基等の反応性基；該反応性基で置換された炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基；該反応性基で置換された炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基；該反応性基で置換されたアリール基；該反応性基で置換されたオリゴアリール基；該反応性基で置換された１価の複素環基；該反応性基で置換された１価のオリゴ複素環基；アルケニル基又は該反応性基で置換されたアルケニル基；アルキニル基又は該反応性基で置換されたアルキニル基が好ましい。より好ましくは、臭素原子、ヨウ素原子、ボリル基、ホルミル基、スタニル基、ホスフィノ基、該反応性基で置換されたアリール基、該反応性基で置換されたオリゴアリール基、該反応性基で置換された１価の複素環基、該反応性基で置換された１価のオリゴ複素環基、アルケニル基又は該反応性基で置換されたアルケニル基、アルキニル基又は該反応性基で置換されたアルキニル基である。更に好ましくは、臭素原子、ボリル基、ホルミル基、スタニル基、ホスフィノ基、該反応性基で置換されたアリール基、該反応性基で置換されたオリゴアリール基、該反応性基で置換された１価の複素環基、該反応性基で置換された１価のオリゴ複素環基、アルケニル基又は該反応性基で置換されたアルケニル基、アルキニル基

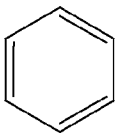
又は該反応性基で置換されたアルキニル基である。

上記X^5、X^6、R^1及びR^2のうち２つが反応性基を有する置換基である場合には、これら２つの置換基の有する反応性基を異なるものとし、１種のホウ素含有化合物が単独で重縮合し得る反応性基の組み合わせとなるようにするか、式（２）で表されるホウ素含有化合物を２種以上含み、これらのホウ素含有化合物が共重合し得るような反応性基の組み合わせを有するものとなるようにするか、又は、式（２）で表されるホウ素含有化合物を１種又は２種以上と反応性基を少なくとも１つ有する他の化合物とが共重合し得るような反応性基の組み合わせを有するものとなるようにすることにより、重合体の原料として好適に用いることができる。

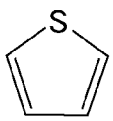
[0098] 上記式（２）においてX^5が結合している環としては、例えば、ベンゼン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環が挙げられ、これらはそれぞれ、下記式（９－１）～（９－１７）で表される。これらの中でも、ベンゼン環、ナフタレン環、ベンゾチオフェン環が好ましい。

[0099]

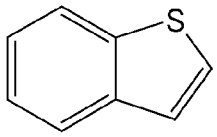
[化13]



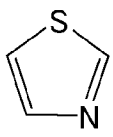
(9-1)



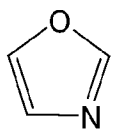
(9-2)



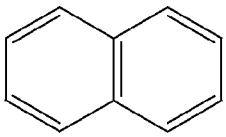
(9-3)



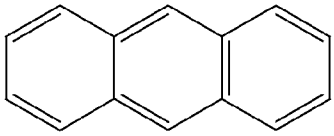
(9-4)



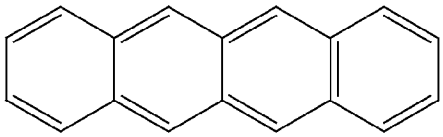
(9-5)



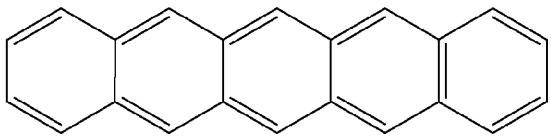
(9-6)



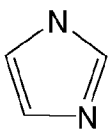
(9-7)



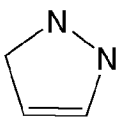
(9-8)



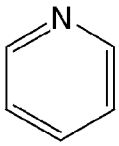
(9-9)



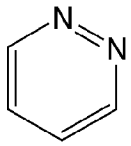
(9-10)



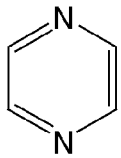
(9-11)



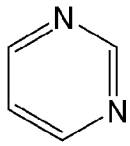
(9-12)



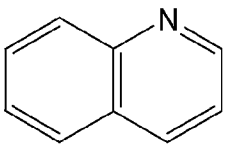
(9-13)



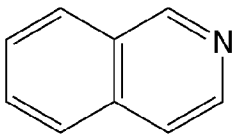
(9-14)



(9-15)



(9-16)

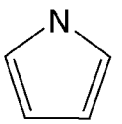


(9-17)

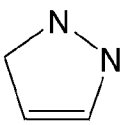
[0100] また、上記式（２）においてＸ^{6}が結合している環としては、例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリミジン環、インドール環、イソインドール環、キノリン環、イソキノリン環、フェナントリジン環、チアゾール環、オキサゾール環が挙げられる。これらはそれぞれ、下記式（１０－１）～（１０－１４）で表される

。これらの中でも、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、フェナントリジン環が好ましい。より好ましくは、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環である。

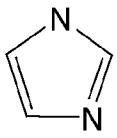
[0101] [化14]



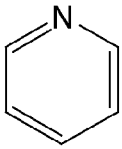
(10-1)



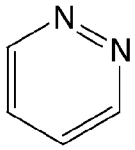
(10-2)



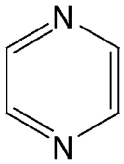
(10-3)



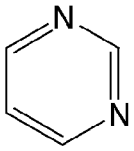
(10-4)



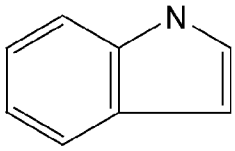
(10-5)



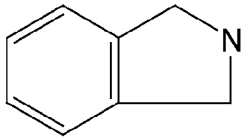
(10-6)



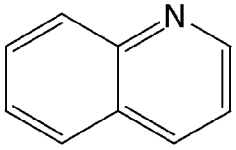
(10-7)



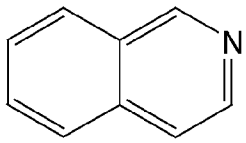
(10-8)



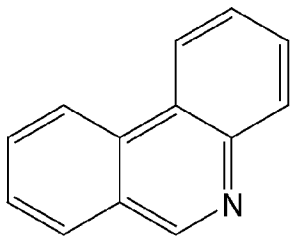
(10-9)



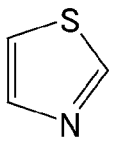
(10-10)



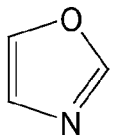
(10-11)



(10-12)



(10-13)



(10-14)

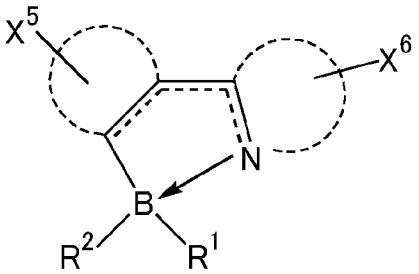
[0102] 上記式（２）で表されるホウ素含有化合物において、X^5及び／又はX^6が１価の置換基である場合、環構造に対するX^5及び／又はX^6の結合位置や結合する数は、特に制限されない。

また、X^5として環構造に少なくとも２つの１価の置換基が結合しており、該

１価の置換基のうちの１つが置換基を有していてもよいボリル基であり、該１価の置換基のうちの他の１つが置換基を有していてもよいピリジル基であって、該ピリジル基の窒素原子が該ボリル基のホウ素原子に配位している形態もまた本発明の好適な実施形態の１つである。すなわち、上記式（２）で表されるホウ素含有化合物は、窒素原子がホウ素原子に配位している部分が構造中に２つ以上あることもまた、本発明の好適な実施形態の１つである。

[0103] 本発明においては、上記式（２）において、X^5及びX^6の少なくとも一方が、末端部に２つの原子が二重結合で結ばれた構造を有し、該２つの原子のうちの一方の原子で点線の円弧部分を形成する環構造と結合した構造を有するような置換基であることもまた、本発明の好適な実施形態の１つである。すなわち、有機電界発光素子のバッファ層を形成するホウ素原子を有する有機化合物がホウ素含有重合体であって、該ホウ素含有重合体の原料となる単量体成分が含むホウ素含有化合物が、ホウ素原子及び二重結合を有するホウ素含有化合物であって、該ホウ素含有化合物は、下記式（２）；

[0104] [化15]



(2)

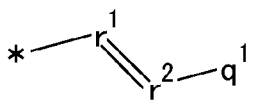
[0105] （式中、点線の円弧は、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と共に環構造が形成されていることを表す。ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線部分は、少なくとも１対の原子が二重結合で結ばれることを表し、該二重結合が環構造と共役していてもよい。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。X^5及びX^6は、同一又は異なって、水素原子又は環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。R^1及びR^2は、同一若しくは異なって、水素原子又は１価の置換基を表す。）で表

され、上記Ｘ^{5}及びＸ^{6}の少なくとも一方は、末端部に２つの原子が二重結合で結ばれた構造を有し、該２つの原子のうちの一方の原子で点線の円弧部分を形成する環構造と結合した構造を有することを特徴とするホウ素含有化合物であることもまた本発明の好適な実施形態の１つである。

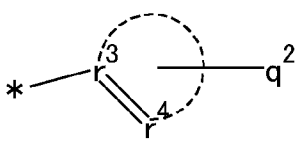
[0106] 上記末端部に２つの原子が二重結合で結ばれた構造を有し、該２つの原子のうちの一方の原子で点線の円弧部分を形成する環構造と結合した構造とは、すなわち、Ｘ^{5}及び／又はＸ^{6}を構成する原子団において、それぞれ構造の末端部は少なくとも２つ存在するが、該末端部のうち、上記式（２）において点線の円弧部分を形成する環構造と結合する末端部が、点線の円弧部分を形成する環構造と結合する原子と、該原子の隣の原子とが二重結合で結ばれた構造を有していることを意味している。そのような置換基としては、下記式（１１－１）～（１１－２）で表されるような構造が挙げられる。

なお、式（１１－１）～（１１－２）中、＊は、式（２）において点線の円弧部分を形成する環構造と結合している原子を表している。ｒ^{1}、ｒ^{2}、ｒ^{3}及びｒ^{4}は、同一又は異なって、ｒ^{1}とｒ^{2}との間、及び、ｒ^{3}とｒ^{4}との間で、それぞれ二重結合を形成することが出来る原子を表している。式（１１－１）中、ｑ^{1}は、水素原子又は１価の有機基を表し、ｒ^{2}の原子価に応じてｒ^{2}に複数個結合していてもよいことを表している。式（１１－２）中、点線の円弧は、ｒ^{3}及びｒ^{4}により形成される二重結合部分と共に環構造が形成されていることを表している。ｑ^{2}は、水素原子又は環構造の置換基となる１価の置換基を表し、式（１１－２）における点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよいことを表している。

[0107] [化16]



(11-1)



(11-2)

[0108] 上記式（１１－１）～（１１－２）において、ｒ^{1}、ｒ^{2}、ｒ^{3}及びｒ^{4}は、同一又は異なって、ｒ^{1}とｒ^{2}との間、及び、ｒ^{3}とｒ^{4}との間で、それぞれ二重

結合を形成することが出来る原子を表しているが、炭素原子、窒素原子、リン原子、硫黄原子であることが好ましい。より好ましくは、炭素原子、窒素原子である。

[0109] 上記式（１１－１）において、ｑ[1]は、水素原子又は１価の有機基を表し、ｒ[2]の原子価に応じてｒ[2]に複数個結合していてもよいことを表しているが、これは、例えば、ｒ[2]が窒素原子である場合には、ｑ[1]はｒ[2]に１つ結合することとなり、ｒ[2]が炭素原子である場合には、ｑ[1]はｒ[2]に２つ結合することとなる、ということを示している。ｑ[1]が、ｒ[2]に複数個結合している場合には、ｑ[1]は、全て同一であってもよいし、それぞれ異なっていてもよい。上記１価の有機基としては特に制限されず、上記式（２）における、Ｒ[1]及びＲ[2]と同様のものが挙げられる。

[0110] これらの中でも、ｑ[1]としては、水素原子；ハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基、チオール基、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、アゾ基、アシル基、アリル基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、シアノ基、シリル基、スタニル基、ボリル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基等の反応性基；炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基又は該反応性基で置換された炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基；炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基又は該反応性基で置換された炭素数１～８の直鎖状若しくは分岐鎖状アルコキシ基；アリール基又は該反応性基で置換されたアリール基；オリゴアリール基又は該反応性基で置換されたオリゴアリール基；１価の複素環基又は該反応性基で置換された１価の複素環基；１価のオリゴ複素環基又は該反応性基で置換された１価のオリゴ複素環基；アルキルチオ基；アリールオキシ基；アリールチオ基；アリールアルキル基；アリールアルコキシ基；アリールアルキルチオ基；アルケニル基又は該反応性基で置換されたアルケニル基；アルキニル基又は該反応性基で置換されたアルキニル基が好ましい。より好ましくは、水素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ボリル基、アルキニル基、アルケニル基、ホルミル基、ス

タニル基、ホスフィノ基、アリール基又は該反応性基で置換されたアリール基、該反応性基で置換されたオリゴアリール基、該反応性基で置換された１価の複素環基、該反応性基で置換された１価のオリゴ複素環基、アルケニル基又は該反応性基で置換されたアルケニル基、アルキニル基又は該反応性基で置換されたアルキニル基である。

[0111] 上記式（１１－２）において、q^2は、水素原子又は環構造の置換基となる１価の置換基を表し、式（１１－２）における点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよいことを表している。

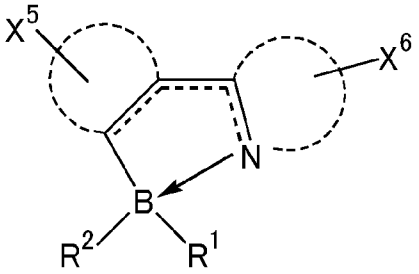
すなわち、q^2が水素原子である場合には、式（１１－２）で表される構造中、q^2を有する環構造は置換基を有していないことを示し、q^2が１価の置換基である場合には、該環構造は置換基を有することとなる。その場合には、該環構造の有する置換基の数は１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。

上記１価の置換基としては上記式（２）における、X^5及びX^6と同様のものが挙げられるが、これらの中でも、上記式（８－１０）で表される基、ナフチル基、フェニル基であることが特に好ましい。

[0112] 本発明においては更には、上記式（２）におけるX^5及びX^6のいずれもが、末端部に２つの原子が二重結合で結ばれた構造を有し、該２つの原子のうちの一方の原子で点線の円弧部分を形成する環構造と結合した構造を有するような置換基であることもまた、本発明の好適な実施形態の１つである。すなわち、有機電界発光素子のバッファ層を形成するホウ素原子を有する有機化合物が、ホウ素含有重合体であり、該ホウ素含有重合体の原料となる単量体成分が含むホウ素含有化合物が、ホウ素原子及び二重結合を有するホウ素含有化合物であって、該ホウ素含有化合物は、下記式（２）；

[0113]

[化17]



(2)

[0114] （式中、点線の円弧は、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と共に環構造が形成されていることを表す。ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線部分は、少なくとも１対の原子が二重結合で結ばれることを表し、該二重結合が環構造と共役していてもよい。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Ｘ[5]及びＸ[6]は、同一又は異なって、環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。Ｒ[1]及びＲ[2]は、同一若しくは異なって、水素原子又は１価の置換基を表す。）で表され、上記Ｘ[5]及びＸ[6]はいずれも、末端部に２つの原子が二重結合で結ばれた構造を有し、該２つの原子のうちの一方の原子で点線の円弧部分を形成する環構造と結合した構造を有することを特徴とするホウ素含有化合物であることもまた本発明の好適な実施形態の１つである。

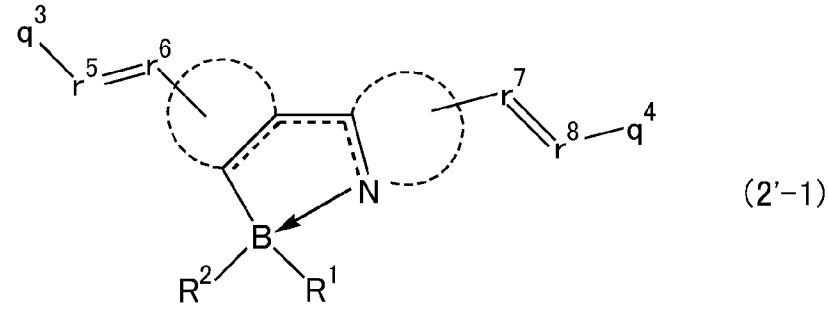
[0115] 上記式（２）においてＸ[5]及びＸ[6]がいずれも、末端部に２つの原子が二重結合で結ばれた構造を有し、該２つの原子のうちの一方の原子で点線の円弧部分を形成する環構造と結合した構造を有するホウ素含有化合物としては、大きくは、上記式（２）において点線の円弧部分を形成する環構造と結合している原子が構成している上記二重結合部分が、環構造を構成しない形態と、環構造の一部分を構成する形態とが挙げられ、具体的には、下記式（２´－１）～（２´－４）の形態が挙げられる。

なお、式（２´－１）～（２´－４）中、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線部分、窒素原子からホウ素原子への矢印、及び、Ｒ[1]及びＲ[2]は、式（１）と同様である。式（２´－１）中、点線の円弧は、式（２）

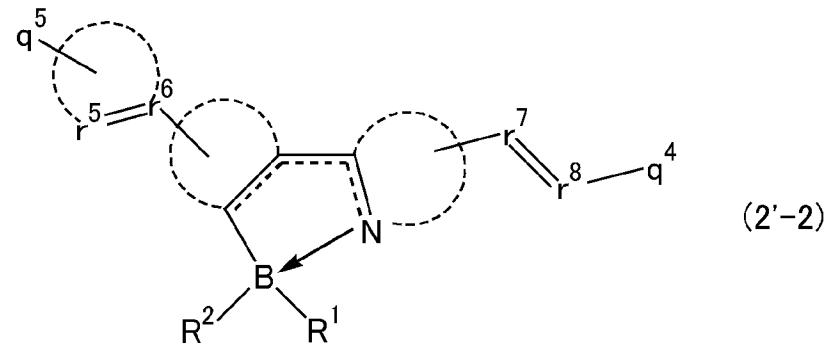
と同様である。式（２´－２）～（２´－４）中、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と接している点線の円弧は、式（２）と同様にホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と共に環構造が形成されていることを表し、また、r^5及びr^6が形成する二重結合部分並びに／又はr^7及びr^8が形成する二重結合部分と接している点線の円弧は、該当する二重結合部分と共に環構造が形成されていることを表す。r^5～r^8は、同一又は異なって、上記式（１１－１）～（１１－２）における、r^1～r^4と同様である。q^3及びq^4は、同一又は異なって、上記式（１１－１）における、q^1と同様である。q^5及びq^6は、同一又は異なって、上記式（１１－２）における、q^2と同様である。ただし、ホウ素含有化合物が式（２´－４）の形態のものである場合、q^5、q^6の少なくとも一方は、反応性基を有する置換基である。

[0116]

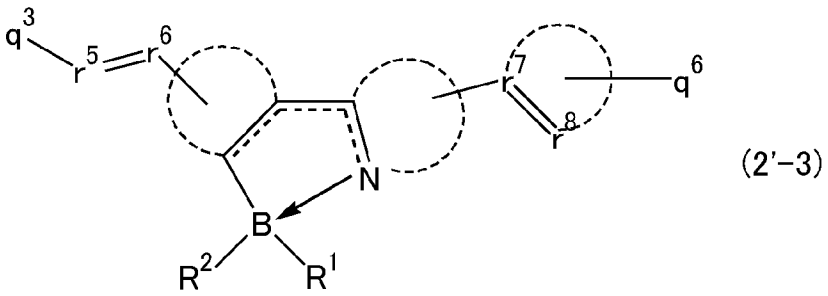
[化18]



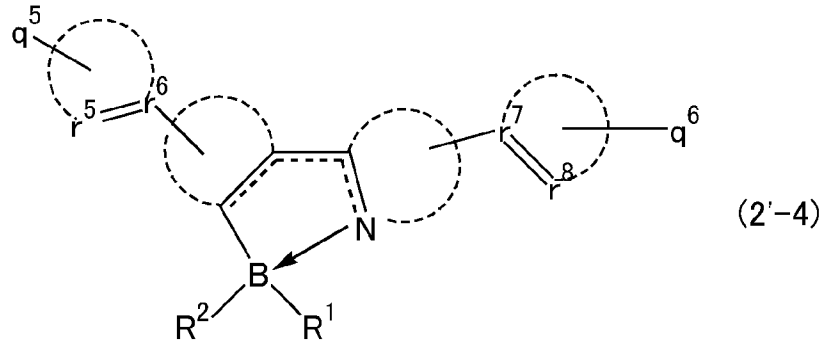
(2'-1)



(2'-2)



(2'-3)



(2'-4)

[0117] これらの形態の中でも、上記式（２）において点線の円弧部分を形成する環構造と結合している原子が構成している二重結合部分が共に、環構造を構成しない形態のものであるか、又は、環構造の一部分を構成する形態のものであるか、のいずれかであるものが好ましい。すなわち、上記式（２´－１）、（２´－４）の形態であることが好ましい。

このような、有機電界発光素子のバッファ層を形成するホウ素原子を有する有機化合物が、上記式（２´－１）で表されるホウ素含有化合物、又は、上記式（２´－４）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体であることもまた本発明の好適な実施形態の１つである。

[0118] 上記式（２´－１）において、点線の円弧は、式（１）と同様に、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と共に環構造が形成されていることを表すが、上記式（２´－１）において、点線の円弧と、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部とによって形成される環構造は、環状構造であれば特に制限されず、式（２´－１）においてｑ^{3}を有する基が結合している環としては、式（２）におけるＸ^{5}が結合している環と同様のものが挙げられる。また、式（２´－１）においてｑ^{4}を有する基が結合している環としては、式（２）におけるＸ^{6}が結合している環と同様のものが挙げられる。

[0119] 上記式（２´－２）～（２´－４）において、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と接している点線の円弧は、式（２）と同様にホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と共に環構造が形成されていることを表し、また、ｒ^{5}及びｒ^{6}が形成する二重結合部分並びに／又はｒ^{7}及びｒ^{8}が形成する二重結合部分と接している点線の円弧は、該当する二重結合部分と共に環構造が形成されていることを表す。すなわち、上記式（２´－２）～（２´－３）で表されるホウ素含有化合物は、構造中に少なくとも３つ環構造を有し、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分、及び、１つの二重結合部分が、該環構造の一部として含まれていることを表している。また、上記式（２´－４）で表されるホウ素含有化合物は、構造中に少なくとも４つ環構造を有し、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分、及び、２つの二重結合部分が、該環構造の一部として含まれていることを表している。

[0120] 上記式（２´－２）～（２´－４）において、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と接している点線の円弧と、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部とによって形成される環構造は、環状構造であれば特に制

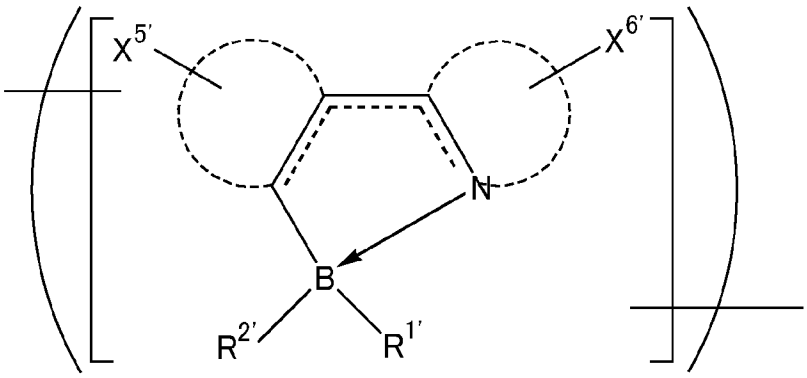
限されないが、ｒ[5]及びｒ[6]が形成する二重結合部分を含む基が結合している環としては、式（２）におけるＸ[5]が結合している環と同様のものが挙げられる。また、ｒ[7]及びｒ[8]が形成する二重結合部分を含む基が結合している環としては、式（２）におけるＸ[6]が結合している環と同様のものが挙げられる。

[0121] また、上記式（２´－２）～（２´－４）において、ｒ[5]及びｒ[6]が形成する二重結合部分並びに／又はｒ[7]及びｒ[8]が形成する二重結合部分と接している点線の円弧と、該当する二重結合部分とによって形成される環構造としては、例えば、式（２）におけるＸ[5]が結合している環、及び、式（２）におけるＸ[6]が結合している環と同様のものが挙げられる。なお、上記式（２´－４）においては、ｒ[5]及びｒ[6]が形成する二重結合部分並びにｒ[7]及びｒ[8]が形成する二重結合部分と接している点線の円弧と、該二重結合部分とによって形成される環構造が少なくとも２つ存在するが、それらは同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0122] 上記式（２）で表されるホウ素含有化合物の製造方法は特に制限されないが、例えば、特開２０１１－１８４４３０号公報に記載の方法により製造することができる。

[0123] 上記式（２）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体は、式（２）中のＸ[5]、Ｘ[6]、Ｒ[1]及びＲ[2]の少なくとも２つの基が重縮合するか、又は、少なくとも１つの基が重合して形成される繰り返し単位を有するものである。すなわち、下記式（１２）；

[0124] [化19]



(12)

[0125] （式中、点線の円弧、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線

部分、窒素原子からホウ素原子への矢印は、式（２）と同様である。Ｘ^{5}´、Ｘ^{6}´、Ｒ^{1}´及びＲ^{2}´は、それぞれ、式（２）のＸ^{5}、Ｘ^{6}、Ｒ^{1}及びＲ^{2}と同様の基、２価の基、３価の基、又は、直接結合を表す。）で表される繰り返し単位の構造を有するホウ素含有重合体である。上記式（１２）は、Ｘ^{5}´、Ｘ^{6}´、Ｒ^{1}´及びＲ^{2}´のうち、いずれか１つ以上が、重合体の主鎖の一部として結合を形成することを意味する。上記式（２）中のＸ^{5}、Ｘ^{6}、Ｒ^{1}及びＲ^{2}の少なくとも２つの基が重縮合してホウ素含有重合体が形成された場合、上記式（１２）におけるＸ^{5}´、Ｘ^{6}´、Ｒ^{1}´及びＲ^{2}´のうち少なくとも２つが２価の基、又は、直接結合である。上記式（２）中のＸ^{5}、Ｘ^{6}、Ｒ^{1}及びＲ^{2}の少なくとも１つの基が単独で重合してホウ素含有重合体が形成された場合、上記式（１２）におけるＸ^{5}´、Ｘ^{6}´、Ｒ^{1}´及びＲ^{2}´のうち少なくとも１つが３価の基、又は、直接結合である。

上記式（１２）で表される繰り返し単位を有するホウ素含有重合体は、上記式（１２）で表される構造の１種からなるものであってもよく、上記式（１２）で表される２種以上の構造を含むものであってもよい。上記式（１２）で表される２種以上の構造を含むものである場合、当該２種以上の構造は、ランダム重合体であっても、ブロック重合体でも、グラフト重合体等であってもよい。また、高分子主鎖に枝分かれがあり末端部が３つ以上ある場合やデンドリマーでもよい。

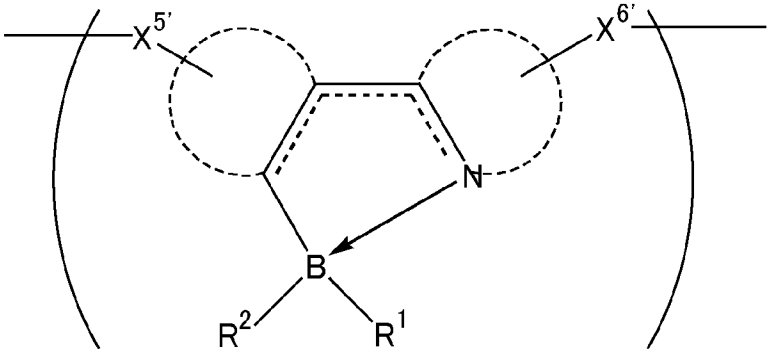
[0126] 上記式（１２）で表される繰り返し単位の構造を有するホウ素含有重合体の中でも、上記式（１２）中のＲ^{1}´及びＲ^{2}´が、それぞれ式（２）中のＲ^{1}及びＲ^{2}と同様の基であることが好ましい。そして、上記式（１２）中のＲ^{1}´及びＲ^{2}´が、炭素数１～３０の直鎖状又は分岐状炭化水素基、炭素数３～３０の脂環式炭化水素基であることが更に好ましい。

すなわち、有機電界発光素子のバッファ層を形成するホウ素原子を有する有機化合物が、式（２）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体であって、式（２）におけるＲ^{1}及びＲ^{2}が、同一若しくは異なって、炭素数１～３０の直鎖状若しくは分岐状炭化水素基

、又は、炭素数３～３０の脂環式炭化水素基であることもまた、本発明の好適な実施形態の１つである。

[0127] 上記式（１２）で表される繰り返し単位の構造の具体例のうち、重縮合によって得られる構造としては、例えば、以下の式（１３－１）～（１３－６）のような構造がある。これらの中でも、（１３－１）、（１３－６）の構造であることが好ましい。より好ましくは、（１３－１）の構造である。すなわち、式（２）で表される構造を有し、式（２）におけるX^5及びX^6が、反応性基を有する置換基であるホウ素含有化合物から得られるホウ素含有重合体もまた、本発明の１つである。

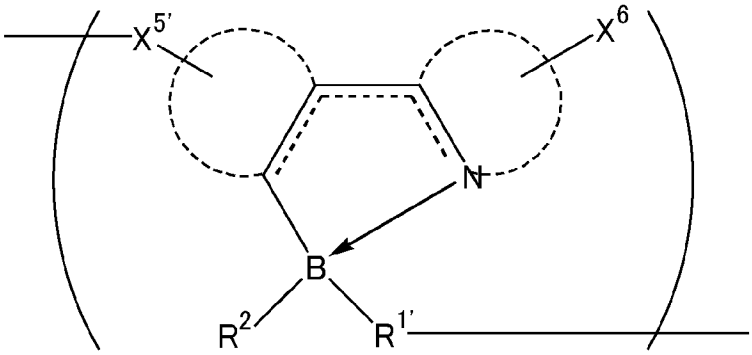
[0128] [化20-1]



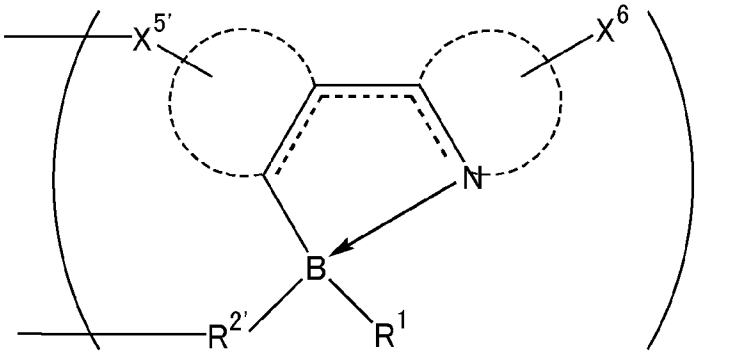
(13-1)

[0129]

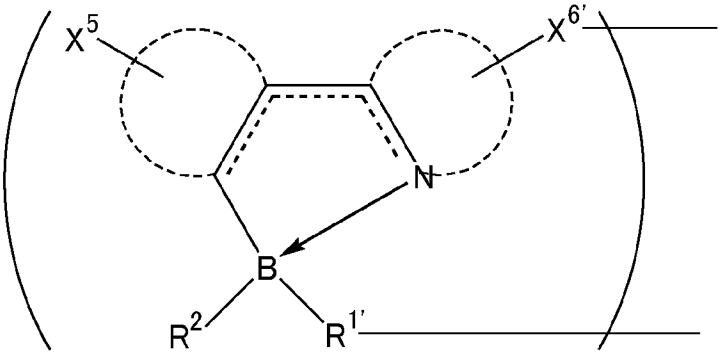
[化20-2]



(13-2)



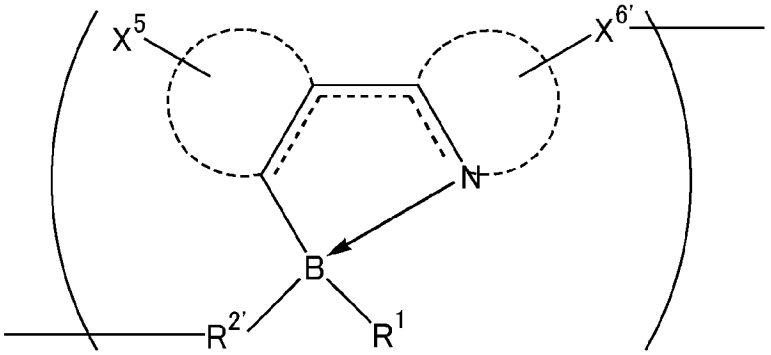
(13-3)



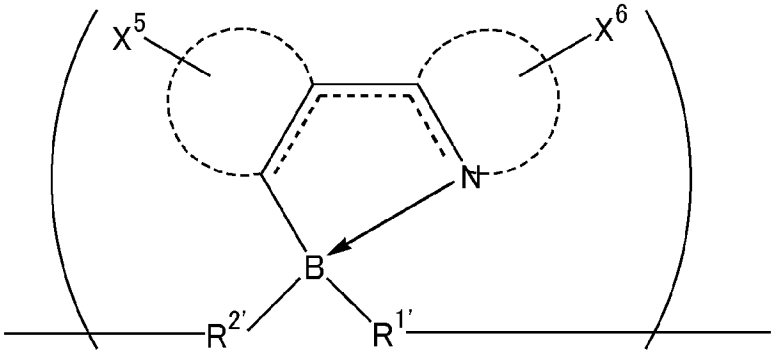
(13-4)

[0130]

[化20-3]



(13-5)



(13-6)

[0131] 上記重縮合し得る反応性基の組み合わせとしては、重合し得るものであれば特に制限されないが、例えば、カルボキシル基とヒドロキシ基、カルボキシル基とチオール基、カルボキシル基とアミノ基、カルボン酸エステルとアミノ基、カルボキシル基とエポキシ基、ヒドロキシ基とエポキシ基、チオール基とエポキシ基、アミノ基とエポキシ基、イソシアネート基とヒドロキシ基、イソシアネート基とチオール基、イソシアネート基とアミノ基、ヒドロキシ基とハロゲン原子、チオール基とハロゲン原子、ボリル基とハロゲン原子、スタニル基とハロゲン原子、アルデヒド基とホスホニウムメチル基、ビニル基とハロゲン原子、アルデヒド基とホスホネートメチル基、ハロアルキル基とハロアルキル基、スルホニウムメチル基とスルホニウムメチル基、アルデヒド基とアセトニトリル基、アルデヒド基とアルデヒド基、ハロゲン原子とボリル基、ハロゲン原子とハロゲン化マグネシウム、ハロゲン原子とハロゲン原子等が挙げられる。

これらの中でも、ハロゲン原子とボリル基との組み合わせ、ハロゲン原子とハロゲン原子との組み合わせが好ましい。

[0132] 上記式（２）中のＸ[5]、Ｘ[6]、Ｒ[1]及びＲ[2]の少なくとも２つの基が重縮合してホウ素含有重合体が形成される場合、上記式（１２）におけるＸ[5]´、Ｘ[6]´、Ｒ[1]´及びＲ[2]´のうち少なくとも２つが２価の基、又は、直接結合を表すが、該２価の基は、反応性基を有する置換基間の重縮合反応により脱離しない残基を表すこととなる。上記重縮合し得る反応性基の組み合わせとなるような反応性基を有する置換基が重縮合反応した場合には、残基が重合体中に残る場合と、残らない場合とがあり、前者の場合には、Ｘ[5]´、Ｘ[6]´、Ｒ[1]´及びＲ[2]´のうち少なくとも１つは、反応性基を有する置換基間の重縮合反応により脱離しない残基を表し、後者の場合には、Ｘ[5]´、Ｘ[6]´、Ｒ[1]´及びＲ[2]´のうち少なくとも１つは、直接結合を表すこととなる。

また、上記式（１２）で表される繰り返し単位が２つ以上続く場合には、２つの繰り返し単位の間に、例えば、－Ｘ[5]´－Ｘ[6]´－のように、Ｘ[5]´、Ｘ[6]´、Ｒ[1]´及びＲ[2]´のうちの２つが連続する結合が形成されることになるが、この場合、当該２つのうちいずれか一方は、直接結合である。

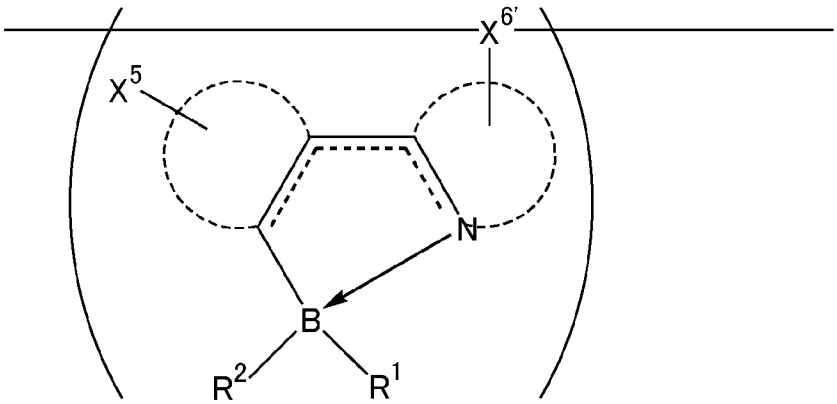
[0133] 上記重縮合し得る反応性基の組み合わせとなるような反応性基を有する置換基が重縮合反応して残基が重合体中に残る場合の具体的としては、カルボキシル基を有する置換基とヒドロキシ基を有する置換基との組み合わせが挙げられる。例えば、－ＣＨ$_2$ＣＯＯＨ基と－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＨ基とが重縮合反応した場合、重合体中に残る残基は－ＣＨ$_2$（ＣＯ）－Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－基となる。また、例えば、－ＣＯＯＨ基と－ＯＨ基との反応のように、反応性基を有する置換基が反応性基のみから構成される場合、重合体中に残る残基は－（ＣＯ）－Ｏ－基となる。

また、上記重縮合し得る反応性基の組み合わせが重縮合反応して残基が重合体中に残らない場合の具体例としては、ボリル基とハロゲン原子、ハロゲン原子とハロゲン原子との組み合わせが挙げられる。

[0134] 上記式（１２）で表される繰り返し単位の構造の具体例のうち、上記式（２）中のＸ[5]、Ｘ[6]、Ｒ[1]及びＲ[2]の少なくとも１つの基が単独で重合して得られる構造として、例えば、Ｘ[6]が重合して得られる構造は、下記式（１４）のよ

うな構造である。このように、式（２）中のＸ^{6}が、構造中に単独で重合し得る反応性基を有する置換基である場合、Ｘ^{6}´が３価の基又は直接結合である構造の繰り返し単位となる。同様に、式（２）中のＸ^{5}、Ｘ^{6}、Ｒ^{1}又はＲ^{2}のいずれかが、構造中に単独で重合し得る反応性基を有する置換基である場合、それぞれ、Ｘ^{5}´、Ｘ^{6}´、Ｒ^{1}´、Ｒ^{2}´が３価の基又は直接結合である構造の繰り返し単位となる。

[0135] [化21]



(14)

[0136] 上記単独で重合し得る反応性基としては、３，５－ジブロモフェニル基、アルケニル基、アルキニル基、エポキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。上記式（２）のホウ素含有化合物がこれらの基のいずれかを少なくとも１つ有することで、上記式（２）のホウ素含有化合物は単独で重合することができる。これらの中でも、アルケニル基、エポキシ基、３，５－ジブロモフェニル基が好ましい。

[0137] 上記式（２）中のＸ^{5}、Ｘ^{6}、Ｒ^{1}及びＲ^{2}の中で、重縮合する基は、上記重縮合し得る反応性基を構造中に有する置換基であればよい。同様に、単独重合する基は、上記単独で重合し得る反応性基を構造中に有する置換基であればよい。このような置換基としては、炭素数１～４の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数３～７の環状アルキル基、炭素数１～８の直鎖状又は分岐状アルコキシ基、アリール基や複素環基等のいずれかの基の水素原子が上記重縮合し得る反応性基や単独で重合し得る反応性基で置換された基が挙げられる。これらの中でも、スチリル基、３，５－ジブロモフェニル基が好ましい。

[0138] 本発明のホウ素含有重合体は、上記式（２）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分から得られるものである限り、単量体成分にその他の単量体が含まれていてもよい。

すなわち、式（２）で表されるホウ素含有化合物と、下記式（１５）；

[0139] [化22]

X^7——A——X^8　　(15)

[0140] （式中、Ａは、２価の基を表す。X^7及びX^8は、同一若しくは異なって、水素原子又は１価の置換基を表し、X^7及びX^8の少なくとも１つの基は、反応性基を有する置換基である。）で表されるその他の単量体とを重合して形成されるホウ素含有重合体もまた、本発明におけるホウ素含有重合体に含まれる。

[0141] 上記式（１５）におけるＡは、２価の基であれば、特に制限されないが、その構造を相当する化合物名として挙げると例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、クリセン、ルブレン、ピレン、ペリレン、インデン、アズレン、アダマンタン、フルオレン、フルオレノン、ジベンゾフラン、カルバゾール、ジベンゾチオフェン、フラン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、チオフェン、ジオキソラン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラン、ピリジン、ピペリジン、ジオキサン、モルホリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、トリアジン、トリチアン、ノルボルネン、ベンゾフラン、インドール、ベンゾチオフェン、ベンズイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、クマリン、シノリン、キノキサリン、アクリジン、フェナントロリン、フェノチアジン、フラボン、トリフェニルアミン、アセチルアセトン、ジベンゾイルメタン、ピコリン酸、シロール、ポルフィリン、イリジウム等の金属配位化合物、又は、それらが置換基を有している誘導体、それら誘導体の構造を含むポリマー若しくはオリゴマー等が挙げられる。

なお、上記置換基としては、上記Ｒ[1]及びＲ[2]における置換基と同様のものを用いることができる。

[0142] 上記Ａとしては、上述したものに加えて、例えば、下記式（１６－１）～（１６－４）の構造が挙げられる。

[0143] [化23]

——Ar1—— (16-1)

——Ar1—Z1—(Ar2-Z2)a—Ar3— (16-2)

——Ar1—Z2— (16-3)

—Z2— (16-4)

[0144] （式中、Ａｒ１、Ａｒ２、Ａｒ３は、同一若しくは異なって、アリーレン基、２価の複素環基又は金属錯体構造を有する２価の基を表す。Ｚ１は、－Ｃ≡Ｃ－、－Ｎ（Ｑ３）－、－（ＳｉＱ４Ｑ５）ｂ－、又は、直接結合を示す。Ｚ２は、－ＣＱ１＝ＣＱ２－、－Ｃ≡Ｃ－、－Ｎ（Ｑ３）－、－（ＳｉＱ４Ｑ５）ｂ－、又は、直接結合を表す。Ｑ１及びＱ２は、同一若しくは異なって、水素原子、アルキル基、アリール基、１価の複素環基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、又は、シアノ基を表す。Ｑ３、Ｑ４及びＱ５は、同一若しくは異なって、水素原子、アルキル基、アリール基、１価の複素環基、又は、アリールアルキル基を示す。ａは０～１の整数を表す。ｂは１～１２の整数を表す。）

[0145] 上記アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子２個を除いた原子団であり、環を構成する炭素数は通常６～６０程度であり、好ましくは６～２０である。該芳香族炭化水素としては、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環２個以上が直接又はビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。

上記アリーレン基としては、例えば、下記式（１７－１）～（１７－２３）で表される基等が挙げられる。これらの中でもフェニレン基、ビフェニレン

基、フルオレンージイル基、スチルベンージイル基が好ましい。

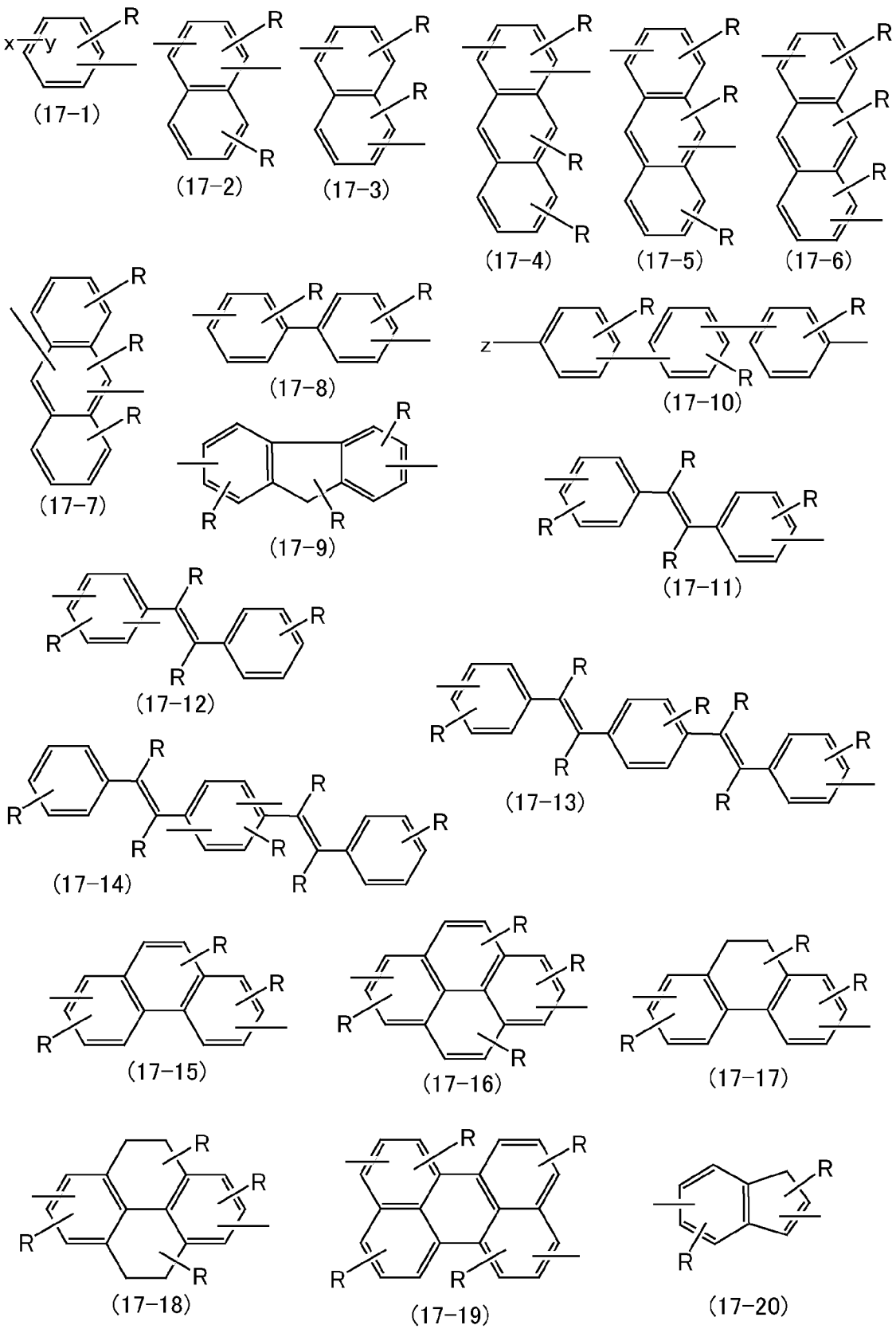
なお、式（１７－１）～（１７－２３）において、Ｒは、同一若しくは異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、１価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。

式（１７－１）中においてｘ－ｙで示した線のように、環構造に交差して付された線は、環構造が被結合部分における原子と直接結合していることを意味する。すなわち、式（１７－１）においては、ｘ－ｙで示される線が付された環を構成する炭素原子のいずれかと直接結合することを意味し、その環構造における結合位置は限定されない。式（１７－１０）中においてｚ－で示した線のように、環構造の頂点に付された線は、その位置において環構造が被結合部分における原子と直接結合していることを意味する。また、環構造に交差して付されたＲの付いた線は、Ｒが、その環構造に対して１つ結合していてもよく、複数結合していてもよいことを意味し、その結合位置も限定されない。

また、式（１７－１）～（１７－１０）及び（１７－１５）～（１７－２０）において、炭素原子は、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子と置き換えられていてもよく、水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

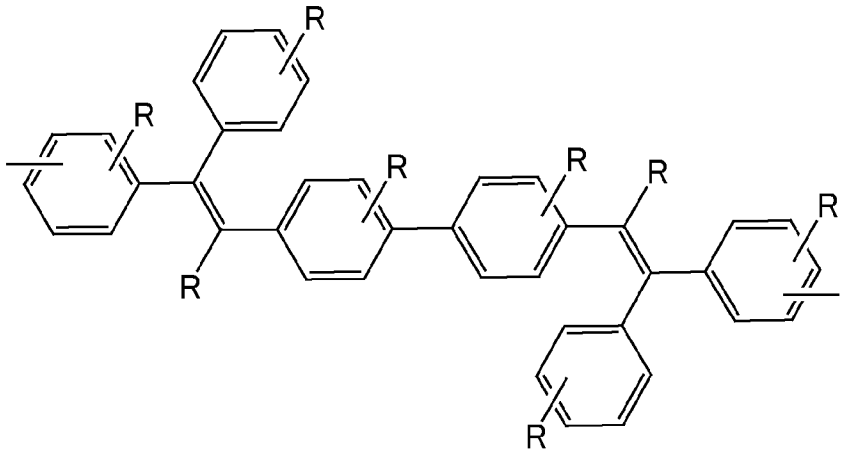
[0146]

[化24-1]

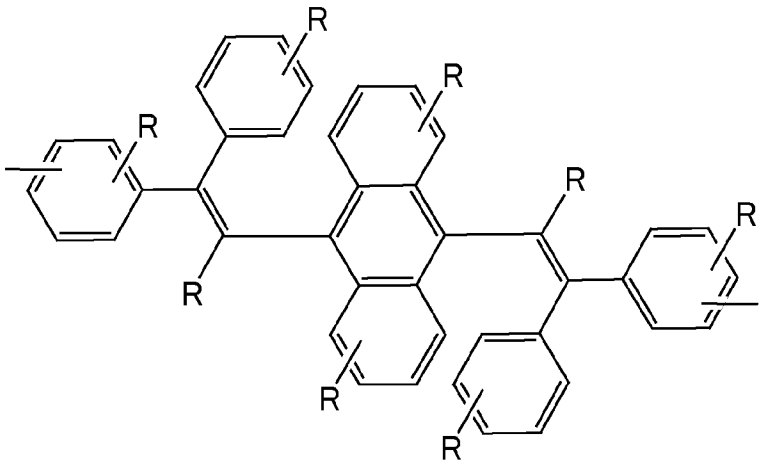

(17-1)
(17-2)
(17-3)
(17-4)
(17-5)
(17-6)
(17-7)
(17-8)
(17-9)
(17-10)
(17-11)
(17-12)
(17-13)
(17-14)
(17-15)
(17-16)
(17-17)
(17-18)
(17-19)
(17-20)

[0147]

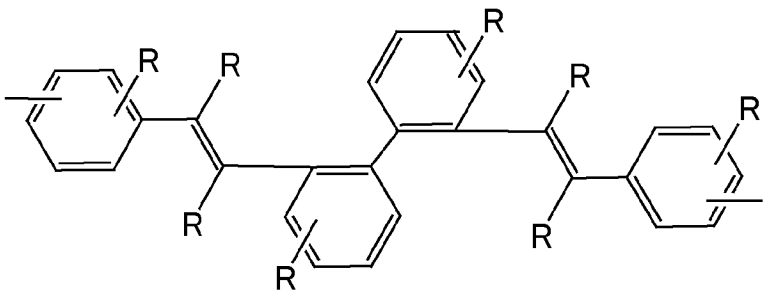
[化24-2]



(17-21)



(17-22)



(17-23)

[0148] 上記２価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子２個を除いた残りの原子団をいい、環を構成する炭素数は通常３～６０程度である。該複素環化合物としては、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものも含まれる。

[0149] 上記２価の複素環基としては、例えば、下記式（１８－１）～（１８－３８

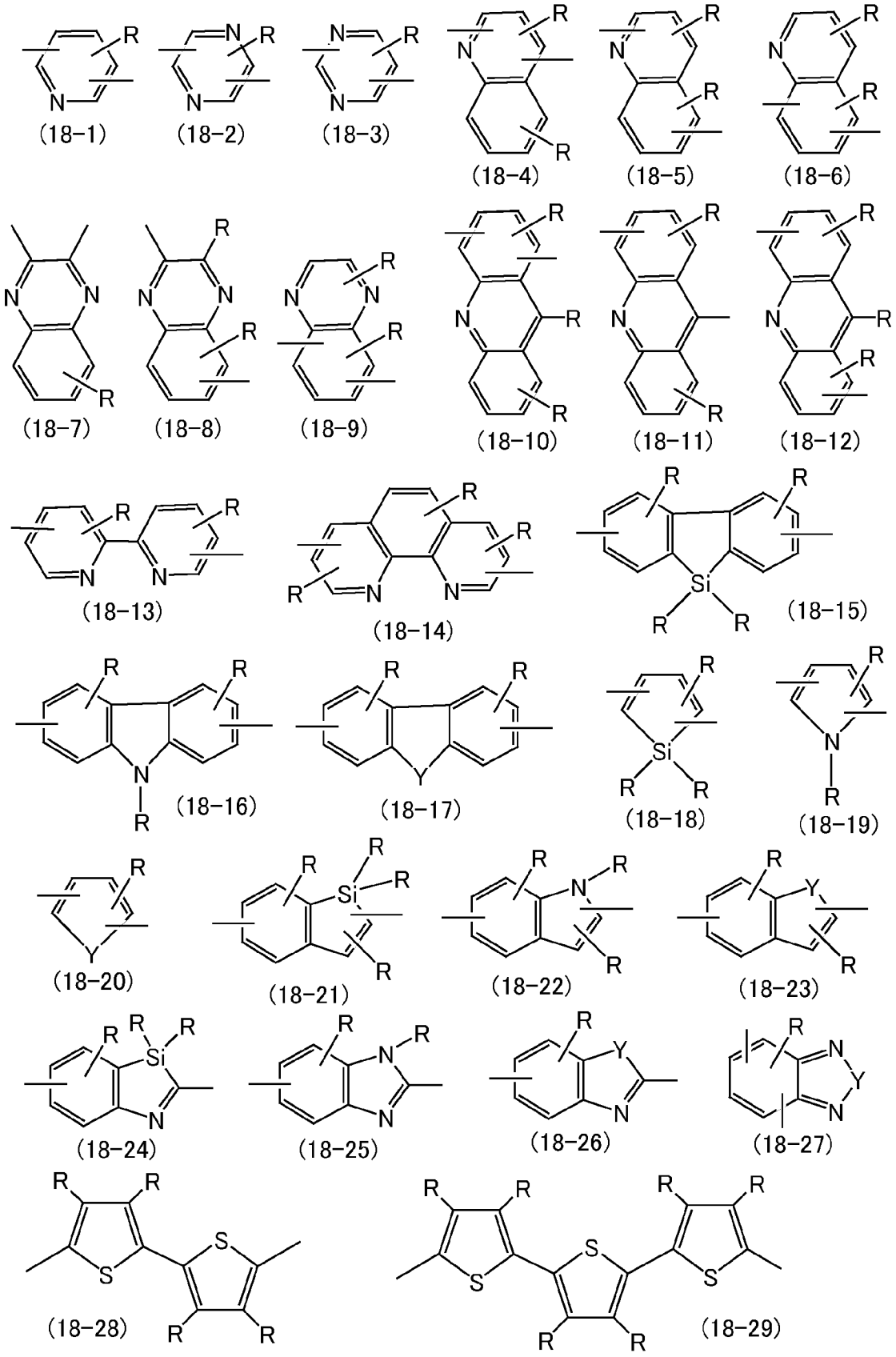
）で表される複素環基等が挙げられる。

なお、式（１８－１）～（１８－３８）において、Ｒは、上記アリーレン基の有するＲと同様である。Ｙは、Ｏ、Ｓ、ＳＯ、SO_2、Ｓｅ、又は、Ｔｅを表す。環構造に交差して付された線、環構造の頂点に付された線、環構造に交差して付されたＲの付いた線については、式（１７－１）～（１７－２３）と同様である。

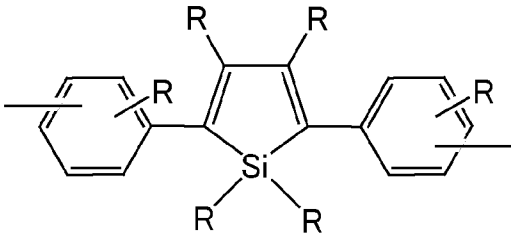
また、式（１８－１）～（１８－３８）において、炭素原子は、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子と置き換えられていてもよく、水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

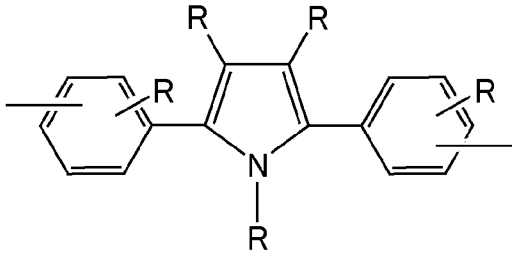
[0150]

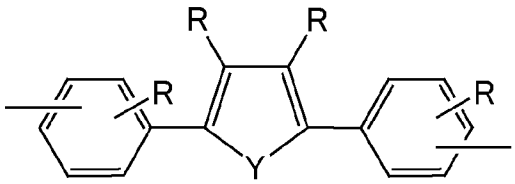
[化25-1]

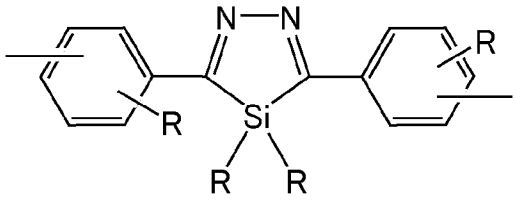

(18-1)
(18-2)
(18-3)
(18-4)
(18-5)
(18-6)
(18-7)
(18-8)
(18-9)
(18-10)
(18-11)
(18-12)
(18-13)
(18-14)
(18-15)
(18-16)
(18-17)
(18-18)
(18-19)
(18-20)
(18-21)
(18-22)
(18-23)
(18-24)
(18-25)
(18-26)
(18-27)
(18-28)
(18-29)

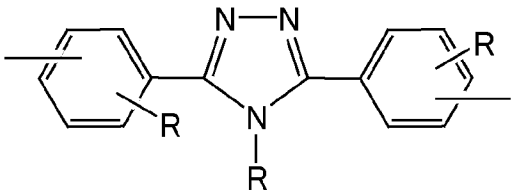
[0151] [化25-2]

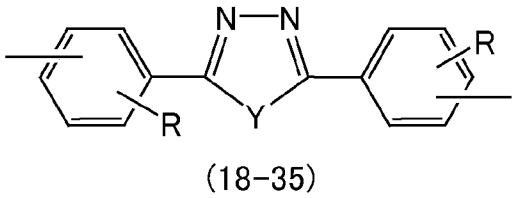

(18-30)

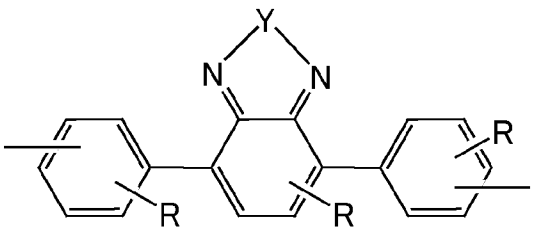

(18-31)

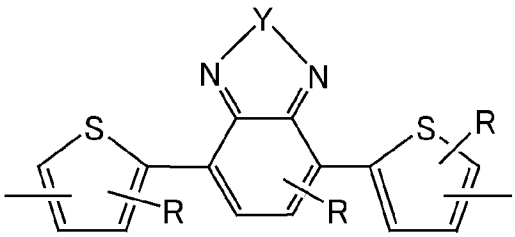

(18-32)

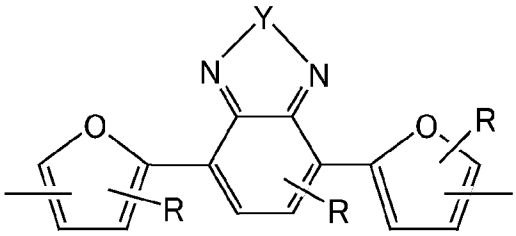

(18-33)


(18-34)


(18-35)


(18-36)


(18-37)


(18-38)

[0152] 上記金属錯体構造を有する２価の基とは、有機配位子を有する金属錯体の有機配位子から水素原子を２個除いた残りの２価の基である。該有機配位子の炭素数は、通常４～６０程度であり、例えば、８－キノリノール及びその誘

導体、ベンゾキノリノール及びその誘導体、２－フェニルーピリジン及びその誘導体、２－フェニルーベンゾチアゾール及びその誘導体、２－フェニルーベンゾキサゾール及びその誘導体、ポルフィリン及びその誘導体等が挙げられる。

[0153] 上記金属錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられ、上記有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知の金属錯体、三重項発光錯体などが挙げられる。

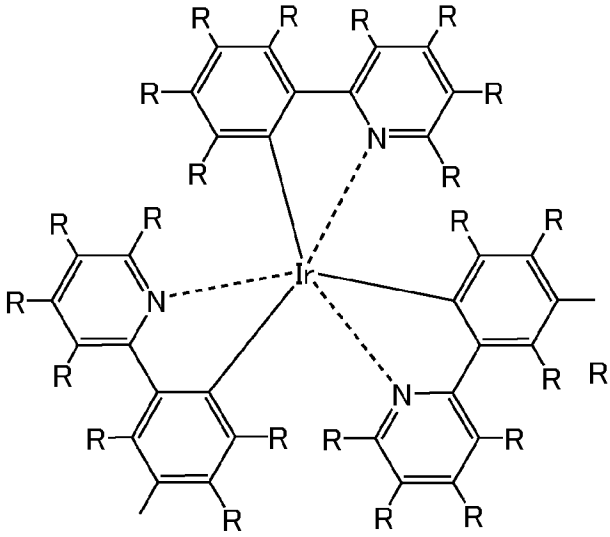
[0154] 上記金属錯体構造を有する２価の基としては、具体的には、例えば下記式（１９－１）～（１９－７）で表される基が挙げられる。

なお、式（１９－１）～（１９－７）において、Ｒは、上記アリーレン基の有するＲと同様である。環構造の頂点に付された線については、式（１７－１）～（１７－２３）と同様、直接結合を意味する。

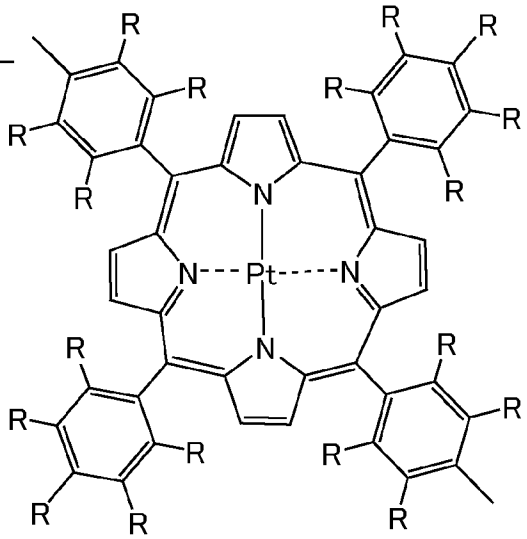
また、式（１９－１）～（１９－７）において、炭素原子は、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子と置き換えられていてもよく、水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

[0155]

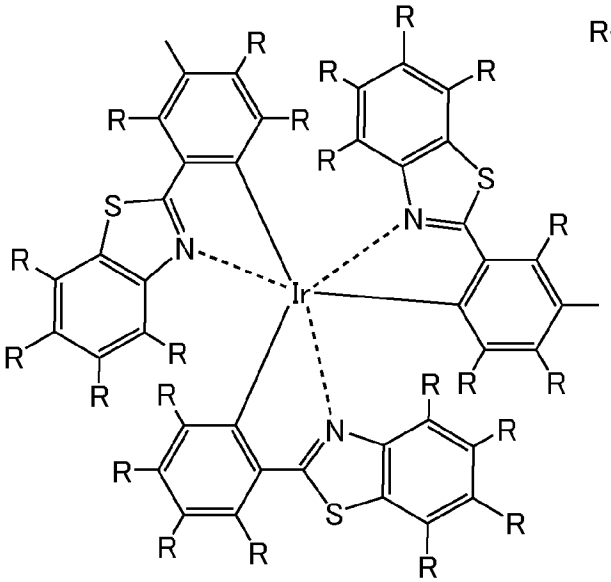
[化26-1]



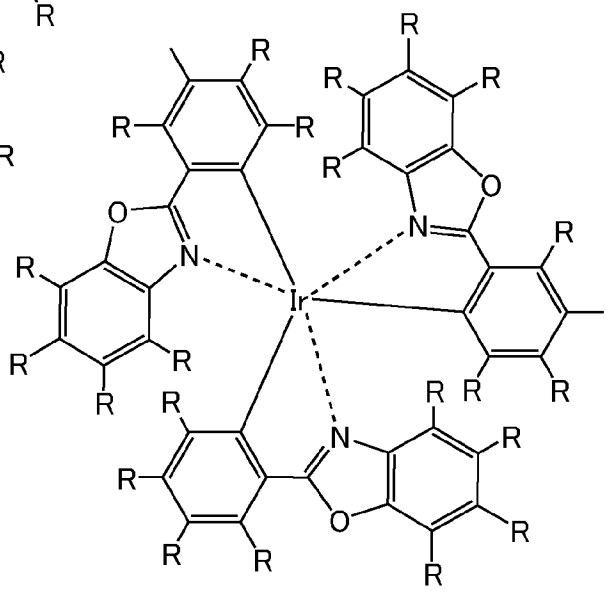
(19-1)



(19-2)



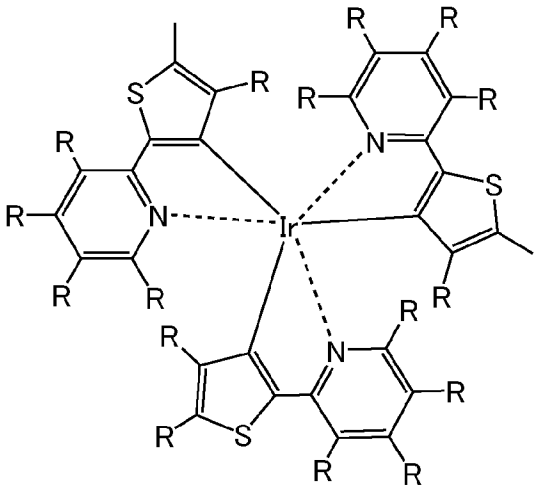
(19-3)



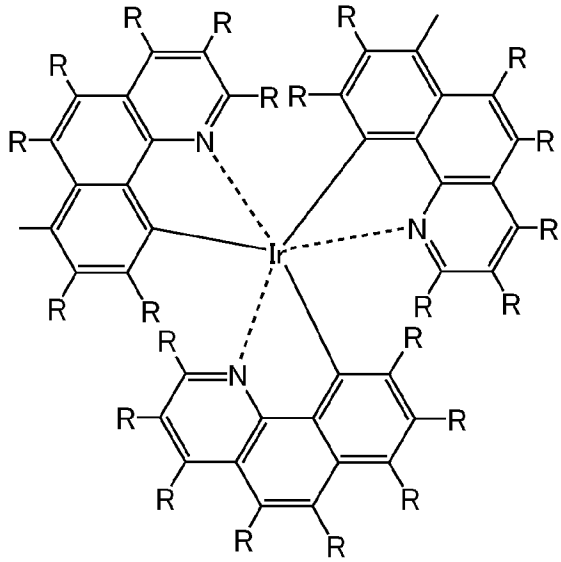
(19-4)

[0156]

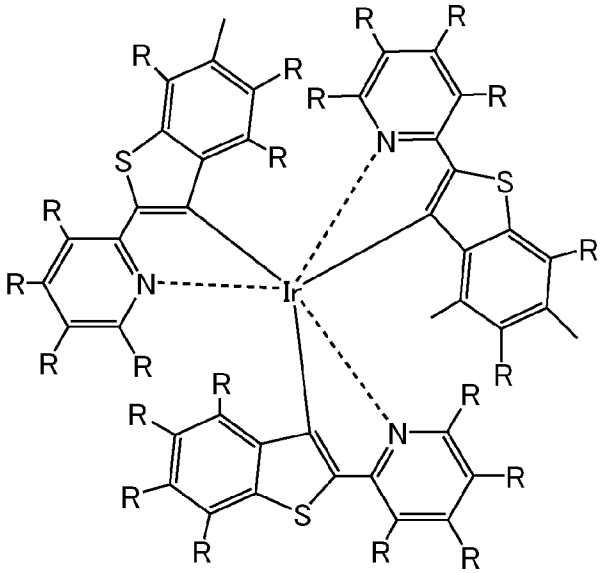
[化26-2]



(19-5)



(19-6)

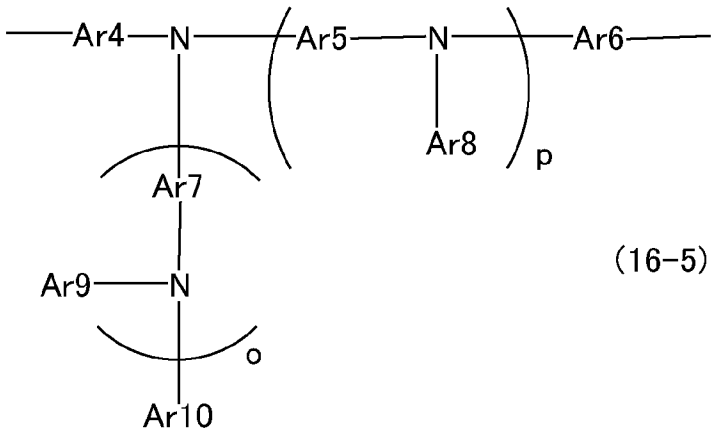


(19-7)

[0157] また、Ａの構造としては、下記式（１６－５）のような構造も挙げられる。

[0158]

[化27]



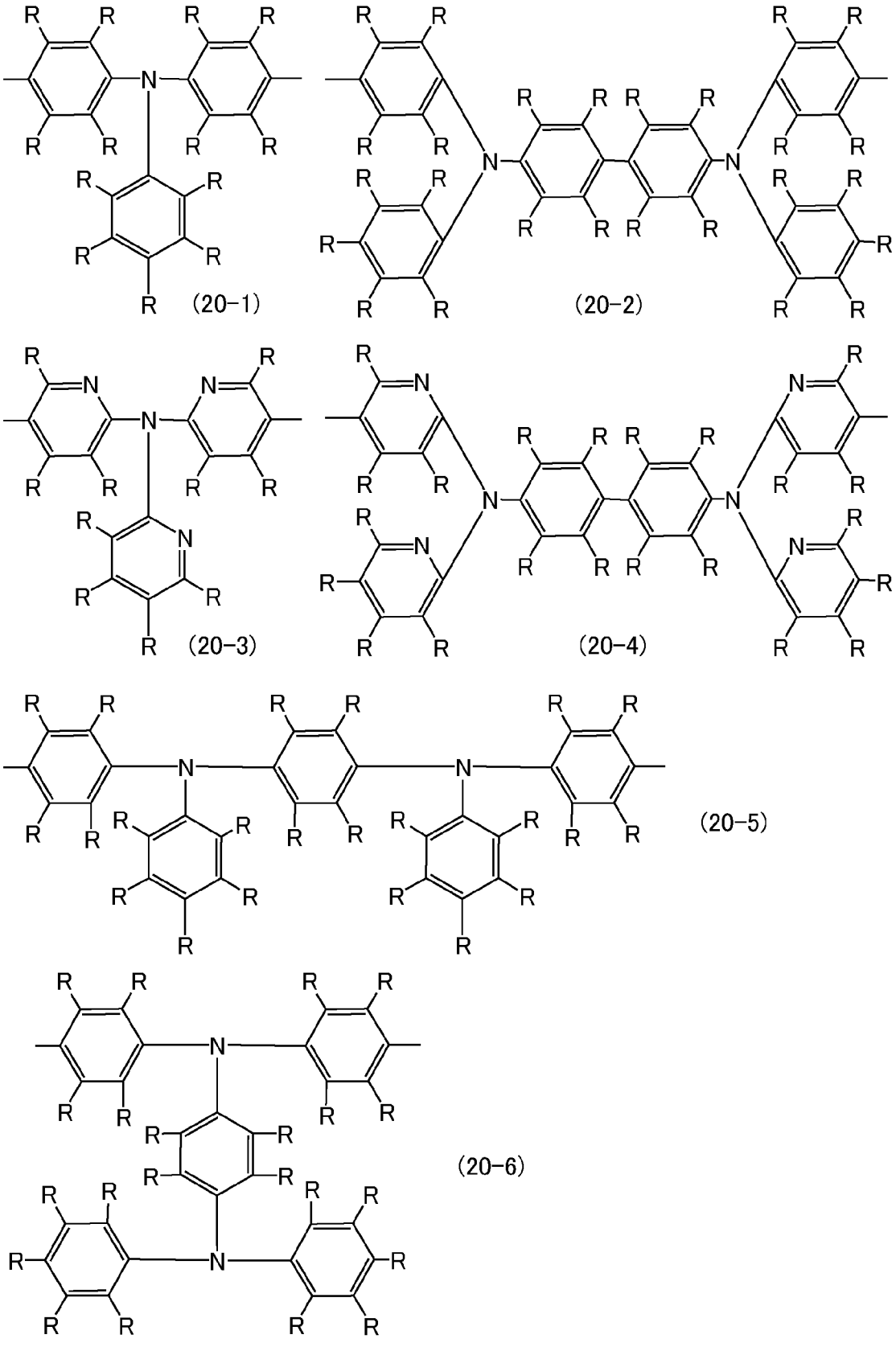
(16-5)

[0159] （式中、Ａｒ４、Ａｒ５、Ａｒ６及びＡｒ７は、同一又は異なって、アリーレン基又は２価の複素環基を表す。Ａｒ８、Ａｒ９及びＡｒ１０は、同一又は異なって、アリール基又は１価の複素環基を表す。ｏ及びｐは、同一又は異なって、０又は１を表し、０≦ｏ＋ｐ≦１である。）

[0160] 上記式（１６－５）で表される構造の具体例としては、下記式（２０－１）～（２０－８）で表される構造が挙げられる。

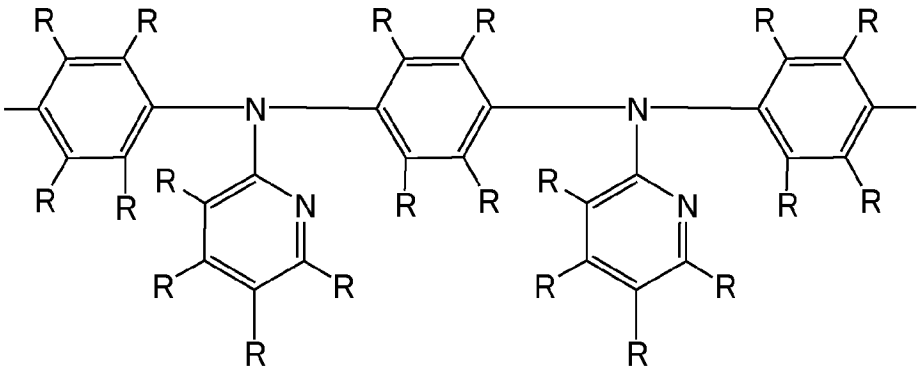
[0161]

[化28-1]

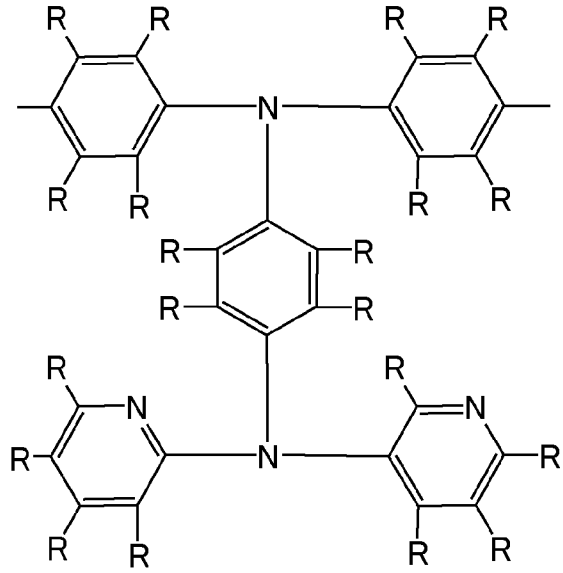


[0162]

[化28-2]



(20-7)



(20-8)

[0163] なお、式（２０－１）～（２０－８）において、Ｒは、上記アリーレン基の有するＲと同様である。環構造の頂点に付された線については、式（１７－１）～（１７－２３）と同様、直接結合を意味する。上記式（２０－１）～（２０－８）において、１つの構造式中に複数のＲを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子以外を１つ以上有していることが好ましく、また置換基を含めた構造の形状の対称性が少ないことが好ましい。更に、上記式（２０－１）～（２０－８）において、Ｒがアリール基や複素環基をその一部に含む場合は、それらが更に１つ以上の置換基を有していてもよい。また、Ｒがアルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐若しくは環状のいずれか又はそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合としては、例えば、イソアミル基、２－エチルヘキシル基、３，７－ジメチルオクチ

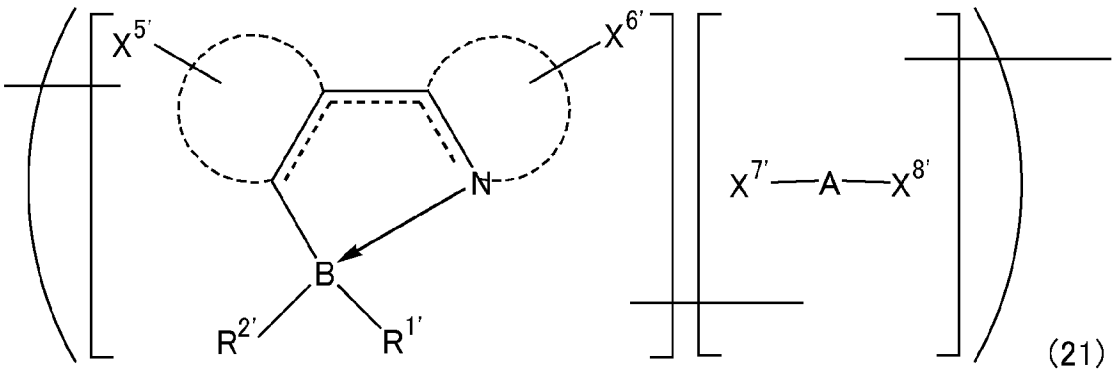
ル基、シクロヘキシル基、４－Ｃ１～Ｃ１２アルキルシクロヘキシル基等が挙げられる。本発明のホウ素含有共重合体の溶媒への溶解性を高めるためには、１つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。

また、複数のＲが連結して環を形成していてもよい。更に、Ｒがアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。該ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

[0164] 上記Ａの構造としては、上述したものの中でも、式（１６－５）、式（１７－９）式（１８－１６）、式（１８－２８）であることが好ましい。

[0165] 上記ホウ素含有重合体は、式（２）中のX^5、X^6、R^1及びR^2の少なくとも１つの基と式（１５）中のX^7及びX^8の少なくとも１つの基とが重合して形成される繰り返し単位を有するものである。すなわち、下記式（２１）；

[0166] [化29]



(21)

[0167] （式中、点線の円弧、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線部分、窒素原子からホウ素原子への矢印は、式（２）と同様である。$X^{5'}$、$X^{6'}$、$R^{1'}$及び$R^{2'}$は、式（１２）と同様である。Ａは、同一若しくは異なって、２価の基を表す。$X^{7'}$及び$X^{8'}$は、それぞれ式（１５）のX^7及びX^8と同様の基、２価の基、３価の基、又は、直接結合を表す。）で表される繰り返し単位の構造を有するホウ素含有重合体もまた本発明におけるホウ素含有重合体に含まれる。

上記式（２１）は、$X^{5'}$、$X^{6'}$、$R^{1'}$及び$R^{2'}$のうち、いずれか１つ以

上、かつ、$X^{7'}$及び$X^{8'}$のうち、いずれか１つ以上が、重合体の主鎖の一部として結合を形成することを意味する。

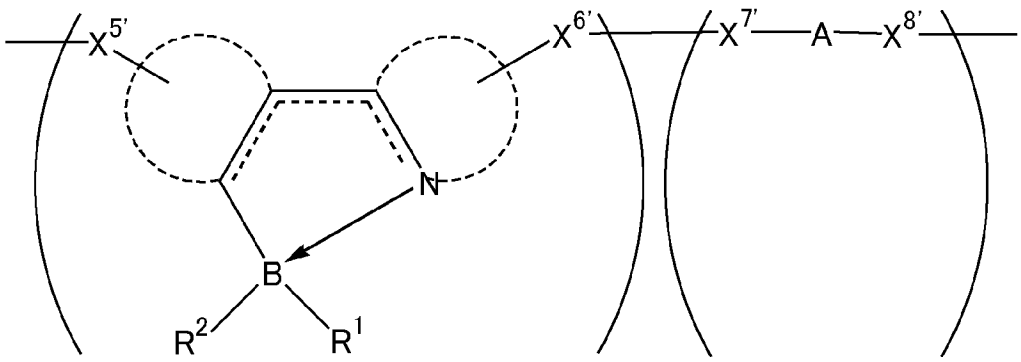
上記式（２１）で表される繰り返し単位を有するホウ素含有重合体において、上記式（２）由来の繰り返し単位、上記式（１５）由来の繰り返し単位は、ランダム重合体であっても、ブロック重合体でも、グラフト重合体あってもよい。また、高分子主鎖に枝分かれがあり末端部が３つ以上ある場合やデンドリマーでも良い。また、上記式（２）で表されるホウ素含有化合物と上記式（１５）で表される化合物とが重縮合して形成される重合体であってもよい。

また、上記式（２１）で表される繰り返し単位を有するホウ素含有重合体は、上記式（２）由来の繰り返し単位、上記式（１５）由来の繰り返し単位をそれぞれ１種含むものであってもよく、２種以上含むものであってもよい。繰り返し単位を２種以上含むものである場合、当該２種以上の構造は、ランダム重合体であっても、ブロック重合体でも、グラフト重合体あってもよい。また、高分子主鎖に枝分かれがあり末端部が３つ以上ある場合やデンドリマーでも良い。

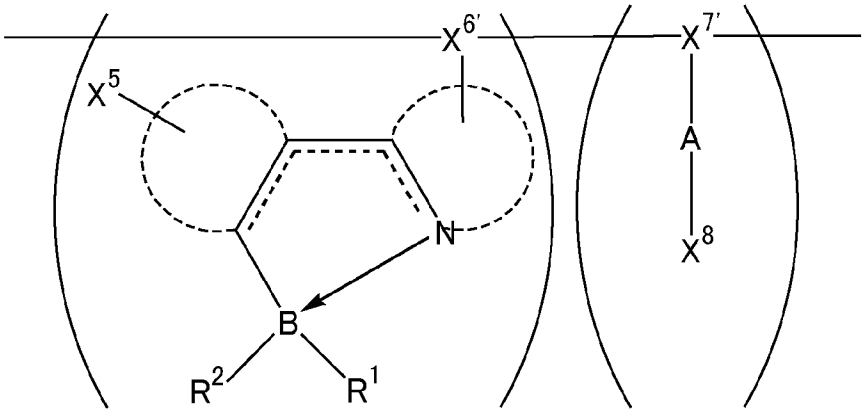
[0168] 上記式（２１）で表されるホウ素含有重合体としては、（ｉ）上記式（２）中のX^5、X^6、R^1及びR^2のうち、いずれか２つと、上記式（１５）中のX^7及びX^8とが、重合体の主鎖の一部として結合を形成する場合、（ｉｉ）上記式（２）中のX^5、X^6、R^1及びR^2のうち、いずれか１つと、上記式（１５）中のX^7及びX^8のいずれか１つの基とが、重合体の主鎖の一部として結合を形成する場合がある。これらの場合の繰り返し単位の構造の具体例として、例えば、下記式（２２）、（２３）のような構造がある。

[0169]

[化30]



(22)

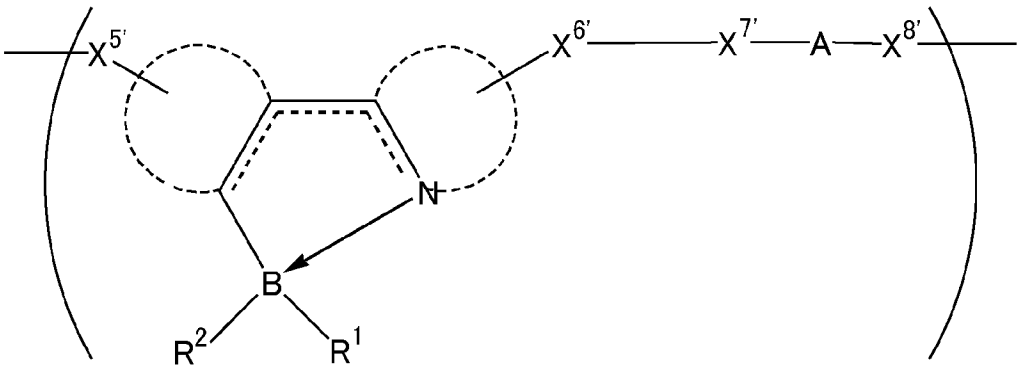


(23)

[0170] （ｉ）上記式（２）中のＸ[5]、Ｘ[6]、Ｒ[1]及びＲ[2]のうち、いずれか２つと、上記式（１５）中のＸ[7]及びＸ[8]とが、重合体の主鎖の一部として結合を形成する場合、上記式（２）由来の繰り返し単位、上記式（１５）由来の繰り返し単位がランダム付加したものであってもよく、ブロック付加したものであってもよく、上記式（２）中のＸ[5]、Ｘ[6]、Ｒ[1]及びＲ[2]のいずれかの基と上記式（１５）中のＸ[7]及び／又はＸ[8]とが重縮合したものであってもよいが、これらの中でも、上記式（２）中のＸ[5]、Ｘ[6]、Ｒ[1]及びＲ[2]のいずれか２つの基と上記式（１５）中のＸ[7]及び／又はＸ[8]とが重縮合した重合体の一例として上記式（２）中のＸ[5]、Ｘ[6]と上記式（１５）中のＸ[7]及びＸ[8]とが重縮合したものは、下記式（２４）で表される構造を繰り返し単位とする重合体となる。

[0171]

[化31]



(24)

[0172] 上記（ｉ）の構造の場合、上記式（２１）で表される繰り返し単位のうち、上記式（２）由来の構造部分の具体例としては、上記式（１３－１）～（１３－６）のような構造がある。これらの中でも、（１３－１）、（１３－６）の構造であることが好ましい。より好ましくは、（１３－１）の構造である。

[0173] 上記式（２）中のＸ[5]、Ｘ[6]、Ｒ[1]及びＲ[2]のいずれかの基と、上記式（１５）中のＸ[7]及びＸ[8]のいずれかの基とが重縮合する場合の反応性基の組み合わせとしては、上述したものと同様のものが挙げられる。すなわち、上記式（２）中のＸ[5]、Ｘ[6]、Ｒ[1]及びＲ[2]のいずれかの基と、上記式（１５）中のＸ[7]及びＸ[8]のいずれかの基とが重縮合する場合、上記式（１５）中のＸ[7]及びＸ[8]のうち、当該重縮合する基としては、上述した重縮合し得る反応性基を構造中に有する置換基のいずれかであることが好ましい。

また、上記式（１５）中のＸ[7]及びＸ[8]のいずれかが、単独で重合し得る反応性基を構造中に有する置換基である場合、当該置換基は、上述した単独で重合し得る反応性基を構造中に有する置換基のいずれかであることが好ましい。

[0174] 本発明のホウ素含有重合体の両末端に結合している基は、特に制限されず、また、同一であっても良く、異なっていてもよい。上記両末端に結合している基としては、例えば、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基、オリゴアリール基、１価の複素環基、１価のオリゴ複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリー

ルチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリル基、アミノ基、アゾ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、スタニル基、ボリル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基等が挙げられる。

[0175] 本発明におけるホウ素含有重合体は、重量平均分子量が10^3～10^8であることが好ましい。重量平均分子量がこのような範囲であると、良好に薄膜化できる。より好ましくは、10^3～10^7であり、更に好ましくは10^4～10^6である。

上記重量平均分子量は、ポリスチレン換算によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ装置、展開溶媒；クロロホルム）によって以下の装置、及び、測定条件で測定することができる。

高速ＧＰＣ装置：ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー社製）

展開溶媒　クロロホルム

カラム　ＴＳＫ－ｇｅｌ　ＧＭＨＸＬ　×２本

溶離液流量　１ｍｌ／ｍｉｎ

カラム温度　４０℃

[0176] 本発明におけるホウ素含有重合体は、上記式（２）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合することにより製造される。該単量体成分は、上記式（２）で表されるホウ素含有化合物を含む限り、その他の単量体を含んでいてもよいが、単量体成分全体１００質量％に対して、上記式（２）で表されるホウ素含有化合物を０．１～９９．９質量％含んでいることが好ましい。より好ましくは、１０～９０質量％である。

また、重合反応の際には、単量体成分の固形分濃度は、０．０１質量％～溶解する最大濃度の範囲で適宜設定することができるが、希薄すぎると反応の効率が悪く、濃すぎると反応の制御が難しくなる恐れがあることから、好ましくは、０．１～２０質量％である。

[0177] 上記その他の単量体としては、上記式（１５）で表される構造を有するものであることが好ましい。なお、上記単量体成分は、上記式（２）で表されるホウ素含有化合物、式（１５）で表される化合物とも、１種含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。

[0178] 上記その他の単量体としては、上記式（１５）で表される構造を有する化合物を含む場合、単量体成分に含まれる上記式（２）で表されるホウ素含有化合物１モルに対して、上記式（１５）で表される構造を有する化合物を０．３～３モルの割合で含むことが好ましい。より好ましくは、上記式（２）で表されるホウ素含有化合物１モルに対して、０．２～２モルの割合である。

[0179] 上記式（１５）で表される化合物において、X^7及びX^8は、上述したX^5及びX^6における反応性基を有する置換基と同様のものを用いることができる。

[0180] 本発明におけるホウ素含有重合体が重縮合反応により形成される場合、ホウ素含有重合体の製造方法は特に制限されないが、例えば、特開２０１１－１８４４３０号公報に記載の製造方法により製造することができる。

[0181] 上記式（１）で表されるホウ素含有化合物や、上記式（２）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体は、いずれも塗布による均一な成膜が可能であり、低いＨＯＭＯ、ＬＵＭＯ準位を持つため、本発明の第１の有機電界発光素子の材料として好適に用いることができるものである。

[0182] ［本発明の第２の好適な形態の有機電界発光素子］

本発明の第２の好適な形態の有機電界発光素子（以下、本発明の第２の有機電界発光素子とも記載する）は、バッファ層が、還元剤を含むものである。

本発明の有機電界発光素子においては、後述するように、第１の電極が陰極、第２の電極が陽極であり、バッファ層は、バッファ層を形成する材料の選択により、電子輸送層としての機能を発揮し得る層である。

有機電界発光素子では、陽極からホールが、陰極から電子が供給され、これらが発光層で再結合して発光することになるが、陽極から供給されるホールの一部は第２の金属酸化物層、発光層、バッファ層、第１の金属酸化物層を

通過して陰極にまで達し、これが有機電界発光素子の効率を低下させる一因であると考えられる。所定の厚みのバッファ層を設けることで、ホールが陰極まで達することを抑制できるため、素子の効率を高めることができる。しかし一方で、バッファ層の厚みを厚くすると、陰極から発光層への電子の移動が妨げられ、バッファ層の厚みの影響が比較的少ないエッジ部とエッジ部以外の部分とで発光層にまで達する電子の割合に差が生じ、エッジ部のみが発光する現象がおこる。これに対し、バッファ層に電子を供給する機能を有する還元剤を含ませると、発光層へ充分な電子が供給されて電子とホールとの再結合が有効に行われることになり、発光に必要な駆動電圧も低くなる。これにより、発光効率が飛躍的に優れた有機電界発光素子とすることができる。

[0183] 本発明の第２の有機電界発光素子は、第１の電極と第２の電極との間に、第１の金属酸化物層、バッファ層、該バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層、及び、第２の金属酸化物層をこの順に有し、該バッファ層が、還元剤を含むものであることが好ましい。

本発明の第２の有機電界発光素子は、第１の電極と第２の電極との間に、第１の金属酸化物層、バッファ層、該バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層、及び、第２の金属酸化物層をこの順に有するものである限り、これら以外の他の層を有していてもよい。本発明における低分子化合物の意味は上述したとおりである。

[0184] 本発明の第２の有機電界発光素子において、バッファ層は、有機化合物を含む溶液を塗布することで形成される平均厚さが５～１００ｎｍの層であることが好ましい。

本発明の第２の有機電界発光素子において、第１の金属酸化物層の上に発光層を含む低分子化合物層を積層させる構成とした場合、金属酸化物層に接する低分子化合物層の結晶化が起こることによってリーク電流が増大して電流効率が低下し、顕著な場合では結晶化により均一な面発光が得られないという不具合が発生するおそれがある。有機無機ハイブリッド型の有機電界発光

素子において、低分子化合物層が結晶化する原因は上述したとおりである。このような結晶化は、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子に特有の課題であり、発光層のホストとして低分子化合物を用いる場合に新たに生じる課題である。

この課題に対し、第１の金属酸化物層と発光層を含む低分子化合物層との間に有機化合物を含む溶液を塗布することで形成される平均厚さが５～１００ｎｍのバッファ層を設けると、低分子化合物層における低分子化合物の結晶化が抑制され、これによって、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子が発光層等として低分子化合物から形成される層を有する場合でもリーク電流を抑制することができ、また、リーク電流を原因とする不均一な面発光は抑制することができる。

上述したように、バッファ層の厚みを厚くすると、発光層のエッジ部分のみが他の部分に比べて強く発光する現象が観察されるようになるが、これに対しては、バッファ層に還元剤を含ませることで、このようなエッジ部のみの発光を抑制し、均一な面発光を得ることができるようになる。したがって、本発明を用いれば、バッファ層の平均厚さが５～１００ｎｍであっても良好な素子特性が得られる。

本発明の第２の有機電界発光素子は、このように、電子輸送層として機能しうるバッファ層を塗布により形成し、そのバッファ層にｎ－ドーパントである還元剤を含ませたものであり、このような構成とすることで、発光層を低分子化合物で形成することも可能となり、また発光効率にも優れたものとなる。

バッファ層の形成方法や材料、好ましい厚み等については、後述する。

[0185] 上記バッファ層が含む還元剤は、電子供与性の化合物であれば特に制限されないが、ヒドリド還元を行うことができるヒドリド還元剤であることが好ましい。

ヒドリド還元剤としては、２，３－ジヒドロベンゾ［ｄ］イミダゾール化合物；２，３－ジヒドロベンゾ［ｄ］チアゾール化合物；２，３－ジヒドロベ

ンゾ［ｄ］オキサゾール化合物；トリフェニルメタン化合物；ジヒドロピリジン化合物等の１種又は２種以上を用いることができる。

このように、ヒドリド還元剤が、２，３－ジヒドロベンゾ［ｄ］イミダゾール化合物、２，３－ジヒドロベンゾ［ｄ］チアゾール化合物、２，３－ジヒドロベンゾ［ｄ］オキサゾール化合物、トリフェニルメタン化合物、及び、ジヒドロピリジン化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物であることは本発明の好適な実施形態の１つである。

ヒドリド還元剤としては、この中でも、２，３－ジヒドロベンゾ［ｄ］イミダゾール化合物や、ジヒドロピリジン化合物が好ましい。より好ましくは、（４－（１，３－ジメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－ベンゾイミダゾール－２－イル）フェニル）ジメチルアミン（Ｎ－ＤＭＢＩ）、または２，６－ジメチル－１，４－ジヒドロピリジン－３，５－ジカルボン酸ジエチル（ハンチュエステル）である。

[0186] 上記バッファ層が含む還元剤の量は、バッファ層を形成する有機化合物１００質量％に対して、０．１～１５質量％であることが好ましい。還元剤をこのような割合で含むと、有機電界発光素子の発光効率を充分に高いものとすることができる。より好ましくは、バッファ層を形成する有機化合物１００質量％に対して、０．５～１０質量％であり、更に好ましくは、１～５質量％である。

[0187] 本発明の第２の有機電界発光素子は、バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層を含むが、発光層を含む低分子化合物層とは、低分子化合物によって形成される１つの層又は低分子化合物によって形成される複数の層が積層されたものであって、その中の１つの層が発光層であるものである。すなわち、発光層を含む低分子化合物層とは、低分子化合物によって形成される発光層、又は、低分子化合物によって形成される発光層と低分子化合物によって形成されるその他の層とが積層されたもの、のいずれかである。低分子化合物によって形成されるその他の層は、１層であってもよく２層以上であってもよい。また、発光層とその他の層の積層される順番は特に制限

されない。

[0188] 上記低分子化合物によって形成されるその他の層は、正孔輸送層又は電子輸送層であることが好ましい。すなわち、低分子化合物層が複数の層からなるものである場合、発光層以外のその他の層として、正孔輸送層及び／又は電子輸送層を有することが好ましい。このように、有機電界発光素子が、発光層とは異なる独立した層として正孔輸送層及び／又は電子輸送層を有することは、本発明の第２の有機電界発光素子の好適な実施形態の１つである。

本発明の第２の有機電界発光素子が正孔輸送層を独立した層として有する場合、発光層と第２の金属酸化物層との間に正孔輸送層を有することが好ましい。本発明の第２の有機電界発光素子が電子輸送層を独立した層として有する場合、バッファ層と発光層との間に電子輸送層を有することが好ましい。

本発明の第２の有機電界発光素子が独立した層として正孔輸送層や電子輸送層を有さない場合、本発明の第２の有機電界発光素子の必須の構成として有する層のいずれかが、これらの層の機能を兼ねることになる。

[0189] 本発明の第２の有機電界発光素子の好ましい形態の１つは、有機電界発光素子が、第１の電極、第１の金属酸化物層、バッファ層、発光層、正孔輸送層、第２の金属酸化物層、第２の電極のみからなり、これらの層のいずれかが電子輸送層の機能を兼ねる形態である。

また、有機電界発光素子が、第１の電極、第１の金属酸化物層、バッファ層、発光層、第２の金属酸化物層、第２の電極のみからなり、これらの層のいずれかが正孔輸送層及び電子輸送層の機能を兼ねる形態もまた、本発明の第２の有機電界発光素子の好ましい形態の１つである。

[0190] 本発明の第２の有機電界発光素子において、第１の電極は陰極であり、第２の電極は陽極である。第１の電極、第２の電極として使用可能な化合物、及び、その中で好ましいものは、上述した本発明の第１の有機電界発光素子と同様である。

また、第１の電極、第２の電極の平均厚さの好ましい値も上述した本発明の第１の有機電界発光素子と同様である。

[0191] 上記第１の金属酸化物層は、電子注入層として機能し、第２の金属酸化物層は、正孔注入層として機能する層である。

第１の金属酸化物層、第２の金属酸化物層を形成する化合物の具体例、及び、その中で好ましいものは、上述した本発明の第１の有機電界発光素子と同様である。

[0192] 上記第１の金属酸化物層の平均厚さは、特に限定されないが、１～１０００ｎｍであることが好ましい。より好ましくは、２～１００ｎｍである。

上記第２の金属酸化物層の平均厚さは、特に限定されないが、１～１０００ｎｍであることが好ましい。より好ましくは、５～５０ｎｍである。

第１の金属酸化物層の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定することができる。

第２の金属酸化物層の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

[0193] 発光層の材料としては、発光層の材料として通常用いることができるいずれの低分子化合物も用いることができ、これらを混合して用いてもよい。

低分子系のものとしては、上述した本発明の第１の有機電界発光素子におけるものと同様のものを用いることができる。

[0194] 上記発光層は、ドーパントを含んでいてもよい。ドーパントとしては、上述した本発明の第１の有機電界発光素子におけるものと同様のものを用いることができ、発光層がドーパントを含む場合のドーパントの含有量の好ましい範囲も上述した本発明の第１の有機電界発光素子の場合と同様である。

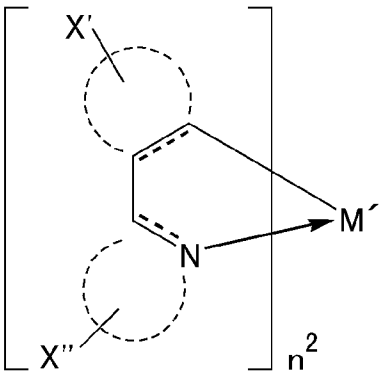
[0195] 本発明の第２の有機電界発光素子の発光層は、上記のものの中でも、リン光発光材料を含むものであることが好ましい。発光層がリン光発光材料を含むことで、有機電界発光素子がより発光効率に優れたものとなる。

発光層がリン光発光材料を含む場合、ホスト材料にゲスト材料（ドーパント）としてリン光発光材料を含ませた材料により発光層が形成されることが好ましい。発光層がこのような材料で形成されるものである場合、発光層を形成する材料に対するリン光発光材料の含有量は、上記発光層がドーパントを

含む場合の発光層を形成する材料に対するドーパントの含有量と同様であることが好ましい。

[0196] 上記リン光発光材料としては、リン光発光材料としては、下記式（２５）、（２６）のいずれかで表される化合物を好適に用いることができる。

[0197] [化32]

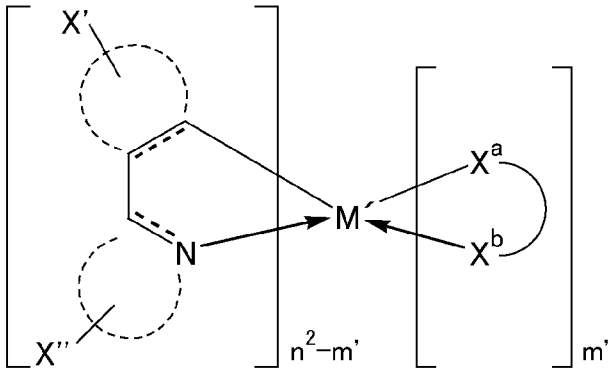


(25)

[0198] （式（２５）中、点線の円弧は、酸素原子と３つの炭素原子とで構成された骨格部分の一部とともに環構造が形成されていることを表し、窒素原子を含んで形成される環構造は、複素環構造である。X’、X’’は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。X’、X’’は、結合して点線の円弧で表される２つの環構造の一部とともに新たな環構造を形成してもよい。また、n^2が２以上である場合には、複数のX’同士又はX’’同士が結合して１つの置換基を形成していてもよい。窒素原子と３つの炭素原子とで構成された骨格部分における点線は、点線で結ばれる２つの原子が単結合又は二重結合で結合していることを表す。M’は、金属原子を表す。窒素原子からM’への矢印は、窒素原子がM’原子へ配位していることを表す。n^2は、金属原子M’の価数を表す。）

[0199]

[化33]



(26)

[0200] （式（２６）中、点線の円弧は、酸素原子と３つの炭素原子とで構成された骨格部分の一部とともに環構造が形成されていることを表し、窒素原子を含んで形成される環構造は、複素環構造である。Ｘ’、Ｘ’’は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。Ｘ’、Ｘ’’は、結合して点線の円弧で表される２つの環構造の一部とともに新たな環構造を形成してもよい。窒素原子と３つの炭素原子とで構成された骨格部分における点線は、点線で結ばれる２つの原子が単結合又は二重結合で結合していることを表す。Ｍ’は、金属原子を表す。窒素原子からＭ’への矢印は、窒素原子がＭ’原子へ配位していることを表す。ｎ^{2}は、金属原子Ｍ’の価数を表す。Ｘ^{a}とＸ^{b}とを結ぶ実線の円弧は、Ｘ^{a}とＸ^{b}とが少なくとも１つの他の原子を介して結合していることを表し、Ｘ^{a}とＸ^{b}とともに環構造を形成していてもよい。Ｘ^{a}、Ｘ^{b}は、同一又は異なって、酸素原子、窒素原子、炭素原子のいずれかを表す。Ｘ^{b}からＭ’への矢印は、Ｘ^{b}がＭ’原子へ配位していることを表す。ｍ’は、１～３の数である。）

[0201] 上記式（２５）及び式（２６）における点線の円弧で表される環構造としては、炭素数２～２０の芳香環や複素環が挙げられ、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香族炭化水素環；ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾチオール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾオキソール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、およびフェナントリジン環、チオフェ

ン環、フラン環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環等の複素環が挙げられる。

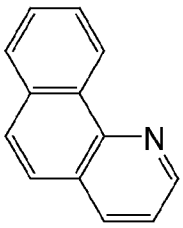
[0202] 上記式（２５）及び式（２６）においてＸ’、Ｘ’’で表される環構造が有する置換基としては、ハロゲン原子、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のアラルキル基、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のアルケニル基、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のアリール基、アリールアミノ基、シアノ基、アミノ基、アシル基、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のアルキルアミノ基、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のジアルキルアミノ基、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のアラルキルアミノ基、炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０のハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、カルバゾール基等が挙げられる。

なお、Ｘ’、Ｘ’’で表される環構造が有する置換基がアリール基、アリールアミノ基である場合、アリール基、アリールアミノ基に含まれる芳香環が更に置換基を有していてもよく、その場合の置換基としては、上記Ｘ’、Ｘ’’で表される置換基の具体例と同じものが挙げられる。

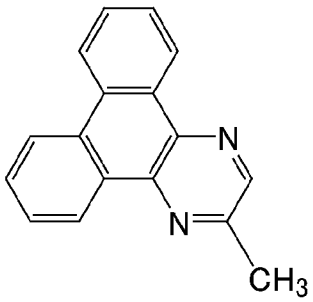
[0203] 上記式（２５）及び式（２６）において、Ｘ’、Ｘ’’で表される置換基同士が結合して点線の円弧で表される２つの環構造の一部とともに新たな環構造を形成している場合、点線の円弧で表される２つの環構造と新たな環構造を合わせた環構造としては、例えば、下記（２７－１）、（２７－２）のような構造が挙げられる。

[0204]

[化34]



(27-1)

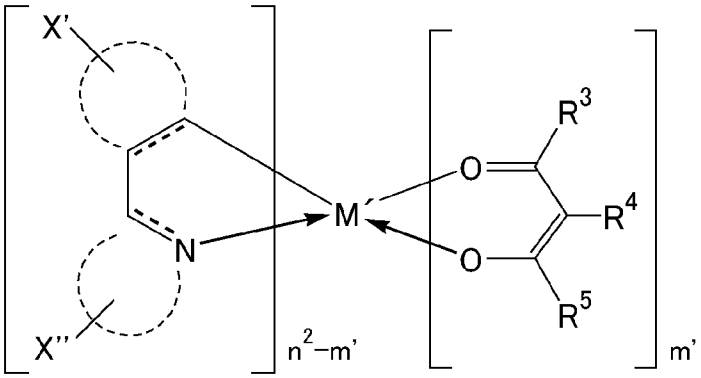


(27-2)

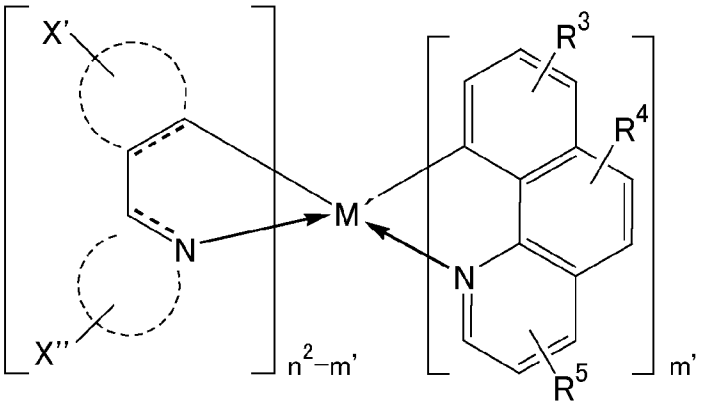
[0205] 上記式（２５）及び式（２６）において、M’で表される金属原子としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金が挙げられる。

[0206] 上記式（２６）で表される構造としては、下記式（２８－１）、（２８－２）の構造等が挙げられる。

[化35]



(28-1)



(28-2)

[0207] （式（２８－１）、（２８－２）中、Ｒ^{3}～Ｒ^{5}は、同一又は異なって、水素原子又は１価の置換基を表す。式（２８－２）において、Ｒ^{3}～Ｒ^{5}が１価の

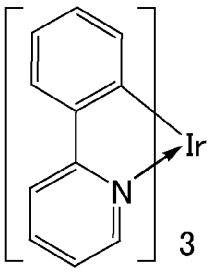
置換基の場合、環構造が複数の１価の置換基を有していてもよい。窒素原子からM’への矢印及び酸素原子からM’への矢印は、窒素原子、酸素原子がM’原子へ配位していることを表す。点線の円弧、窒素原子と３つの炭素原子とで構成された骨格部分における点線、X’、X’’、M’、n^2、m’は、式（２６）と同様である。）

R^3～R^5の１価の置換基としては、上記式（２５）、（２６）においてX’、X’’で表される環構造が有する置換基と同様のものが挙げられる。

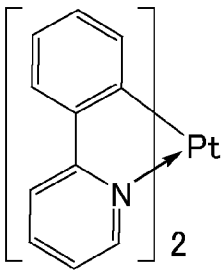
[0208] 上記式（２５）や式（２６）で表される化合物の具体例としては、下記式（２９－１）～（２９－３０）で表される化合物等が挙げられる。

[0209]

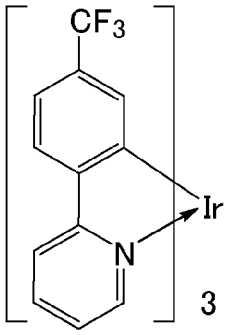
[化36-1]



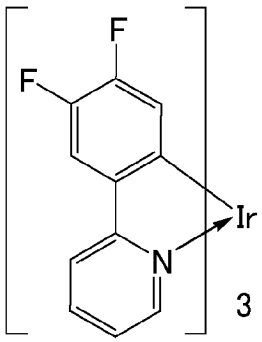
(29-1)



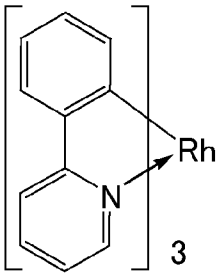
(29-2)



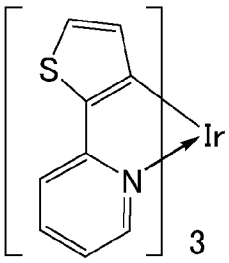
(29-3)



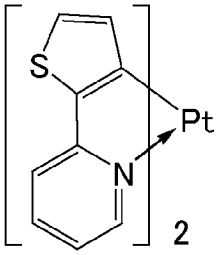
(29-4)



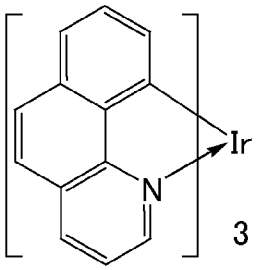
(29-5)



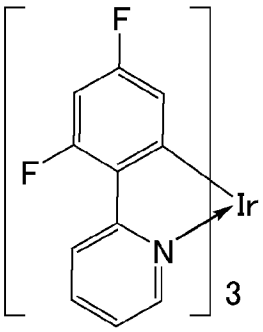
(29-6)



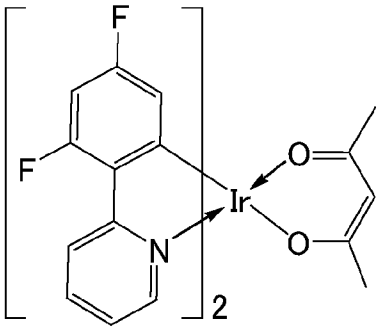
(29-7)



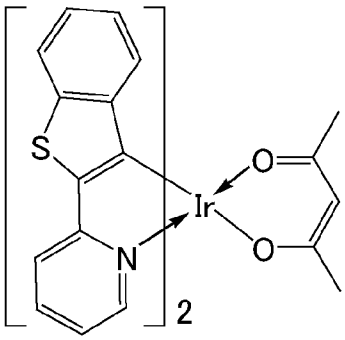
(29-8)



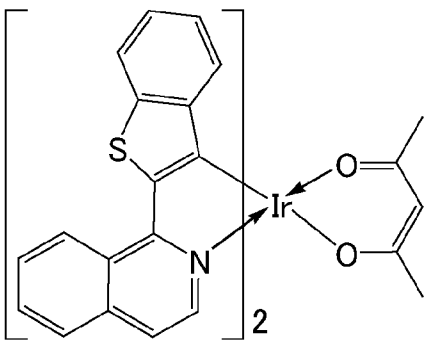
(29-9)



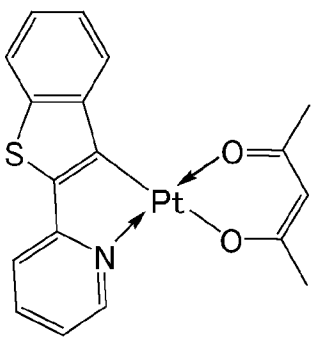
(29-10)



(29-11)

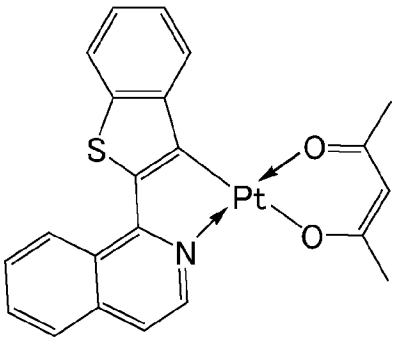


(29-12)

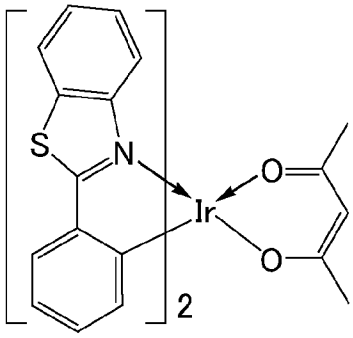


(29-13)

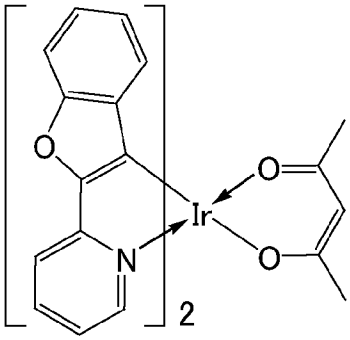
[化36-2]



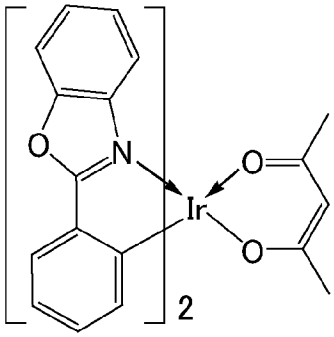
(29-14)



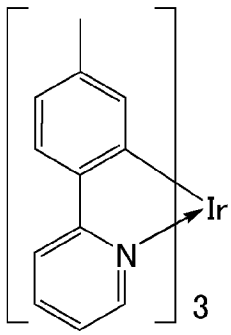
(29-15)



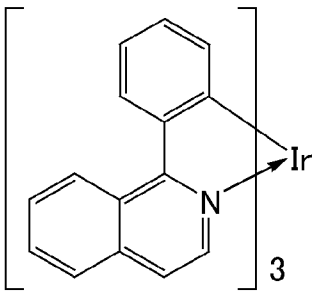
(29-16)



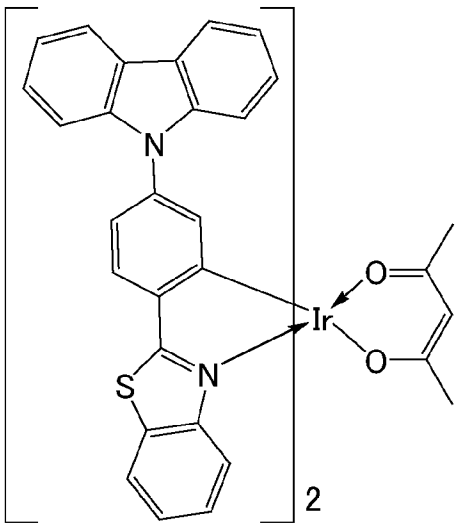
(29-17)



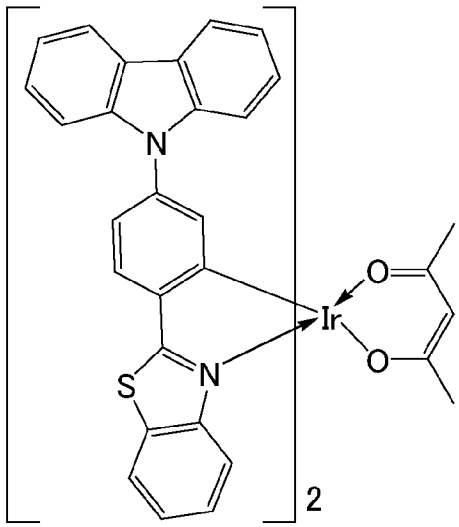
(29-18)



(29-19)

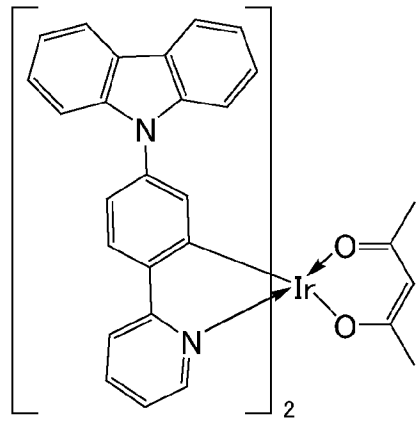


(29-20)

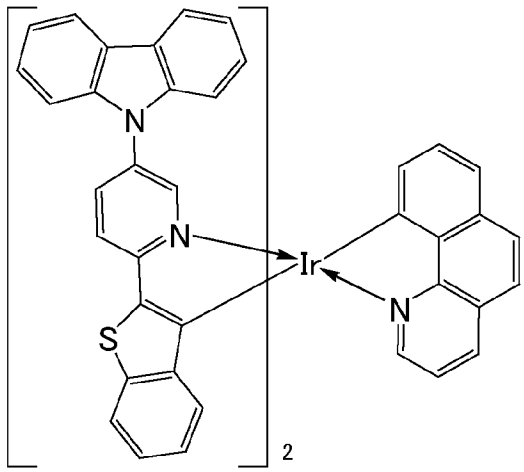


(29-21)

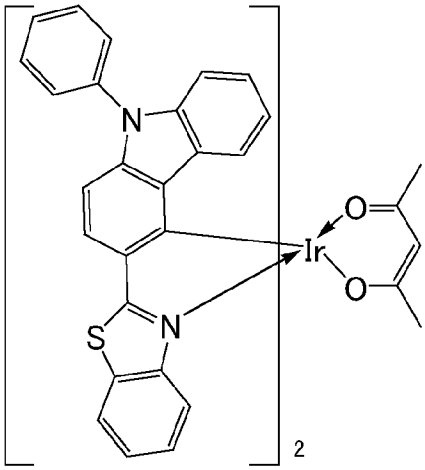
[化36-3]



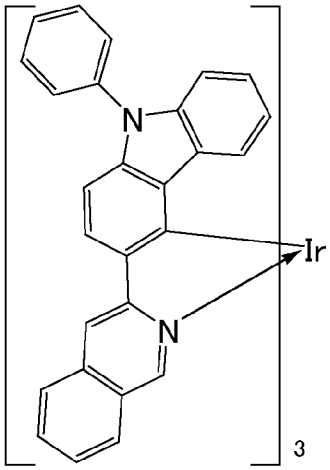
(29-22)



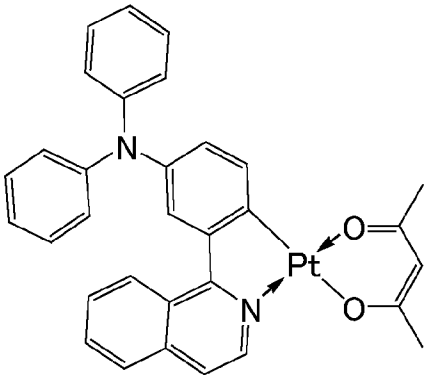
(29-23)



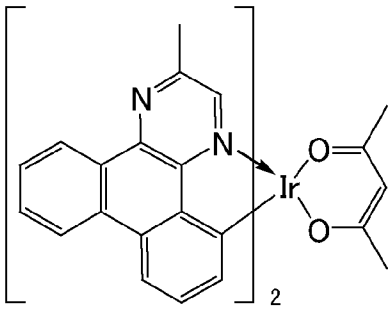
(29-24)



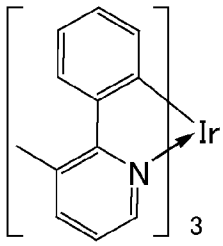
(29-25)



(29-26)

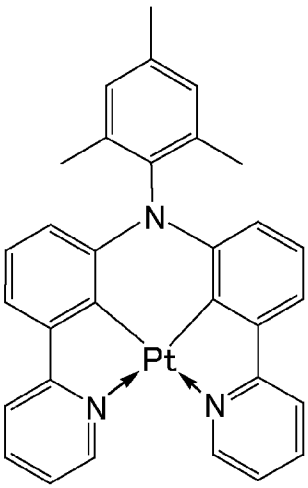


(29-27)

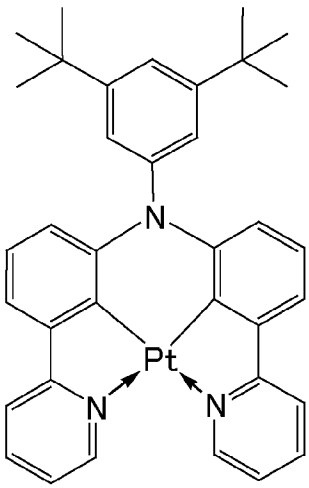


(29-28)

[化36-4]



(29-29)

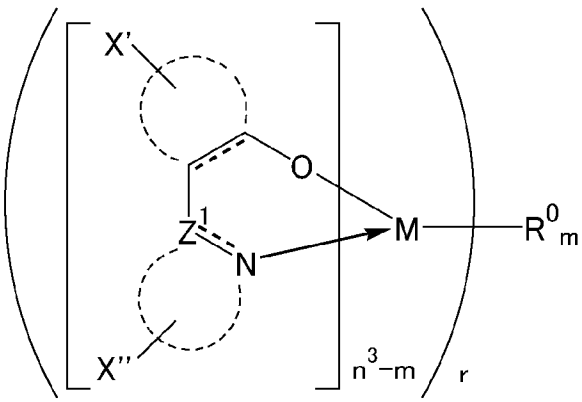


(29-30)

[0210] 本発明におけるリン光発光材料としては、上述のものの１種又は２種以上を用いることができるが、これらの中でも、上記式（２９－１）で表されるイリジウム　トリス（２－フェニルピリジン）（Ｉｒ（ｐｐｙ）$_3$）、上記式（２９－１９）で表されるイリジウム　トリス（１－フェニルイソキノリン）（Ｉｒ（ｐｉｑ）$_3$）、上記式（２９－２７）で表されるイリジウム　ビス（２－メチルジベンゾー［ｆ，ｈ］キノキサリン）（アセチルアセトナート）（Ｉｒ（ＭＤＱ）$_2$（ａｃａｃ））、上記式（２９－２８）で表されるイリジウム　トリス［３－メチル－２－フェニルピリジン］（Ｉｒ（ｍｐｙ）$_3$）等が好ましい。

[0211] 上記ホスト材料としては、下記式（３０）；

[0212] [化37]

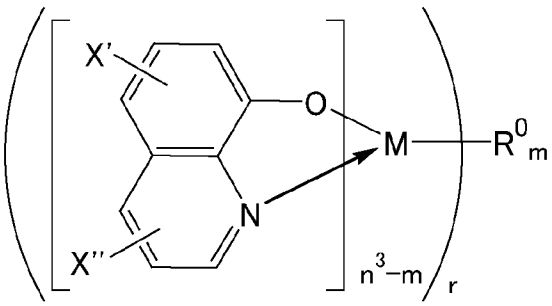


(30)

[0213] （式（３０）中、点線の円弧は、酸素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部とともに環構造が形成されていることを表し、Ｚ[1]と窒素原子とを含んで形成される環構造は、複素環構造である。Ｘ’、Ｘ’’は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。Ｘ’、Ｘ’’は、結合して点線の円弧で表される２つの環構造の一部とともに新たな環構造を形成してもよい。酸素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線は、点線で結ばれる２つの原子が単結合又は二重結合で結合していることを表す。Ｍは、金属原子を表す。Ｚ[1]は、炭素原子又は窒素原子を表す。窒素原子からＭへの矢印は、窒素原子がＭ原子へ配位していることを表す。Ｒ[0]は、１価の置換基又は２価の連結基を表す。ｍはＲ[0]の数を表し、０又は１の数である。ｎ[3]は、金属原子Ｍの価数を表す。ｒは、１又は２の数である。）で表される金属錯体、

下記式（３１）；

[0214] [化38]



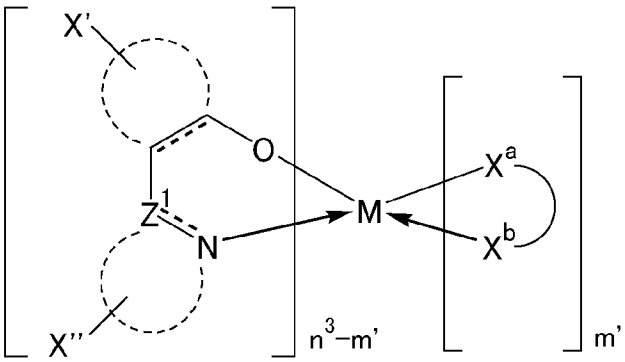
(31)

[0215] （式中、Ｘ’、Ｘ’’は、同一又は異なって、水素原子、又は、キノリン環構造の置換基となる１価の置換基を表し、キノリン環構造に複数個結合していてもよい。Ｍは、金属原子を表す。窒素原子からＭへの矢印は、窒素原子がＭ原子へ配位していることを表す。Ｒ[0]は、１価の置換基又は２価の連結基を表す。ｍはＲ[0]の数を表し、０又は１の数である。ｎ[3]は、金属原子Ｍの価数を表す。ｒは、１又は２の数である。）で表される金属錯体、

下記式（３２）；

[0216]

[化39]



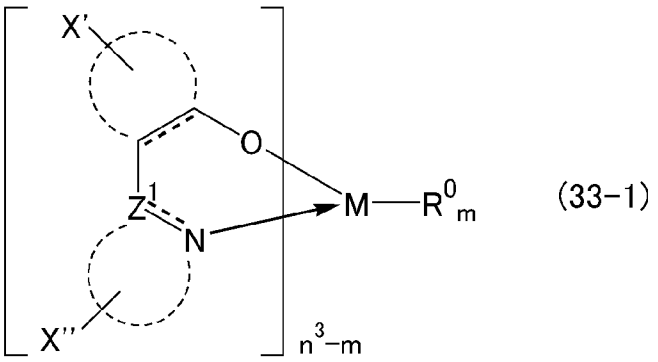
(32)

[0217] （式中、点線の円弧は、酸素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部とともに環構造が形成されていることを表し、Ｚ１と窒素原子とを含んで形成される環構造は、複素環構造である。Ｘ’、Ｘ’’は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。Ｘ’、Ｘ’’は、結合して点線の円弧で表される２つの環構造の一部とともに新たな環構造を形成してもよい。酸素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線は、点線で結ばれる２つの原子が単結合又は二重結合で結合していることを表す。Ｍは、金属原子を表す。Ｚ１は、炭素原子又は窒素原子を表す。窒素原子からＭへの矢印は、窒素原子がＭ原子へ配位していることを表す。ｎ３は、金属原子Ｍの価数を表す。ＸａとＸｂとを結ぶ実線の円弧は、ＸａとＸｂとが少なくとも１つの他の原子を介して結合していることを表し、ＸａとＸｂとともに環構造を形成していてもよい。また少なくとも１つの他の原子を介したＸａとＸｂとの結合の中に配位結合を含んでいてもよい。Ｘａ、Ｘｂは、同一又は異なって、酸素原子、窒素原子、炭素原子のいずれかを表す。ＸｂからＭへの矢印は、ＸｂがＭ原子へ配位していることを表す。ｍ’は、１～３の数である。）で表される金属錯体が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

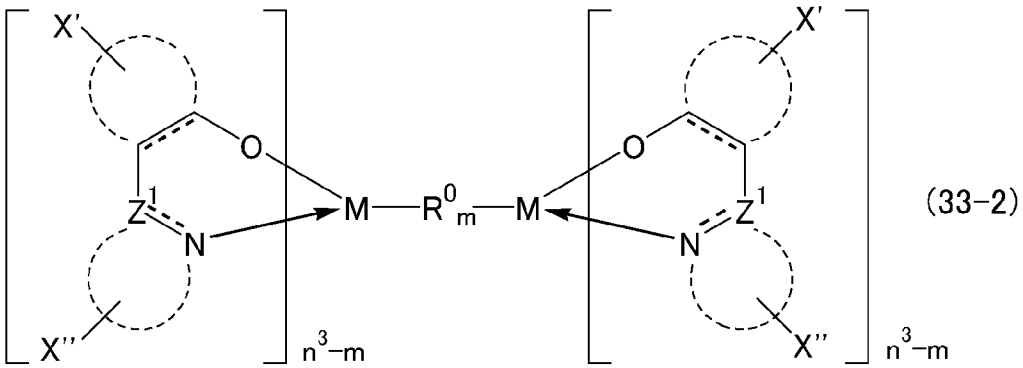
[0218] 上記式（３０）において、ｒが１である場合、Ｍ原子を構造中に１つ有する下記式（３３－１）で表される金属錯体となり、ｒが２である場合、Ｍ原子を構造中に２つ有する下記式（３３－２）で表される金属錯体となる。

[0219]

[化40]



(33-1)



(33-2)

[0220] 上記式（３０）、式（３２）において点線の円弧で表される環構造としては、１つの環からなる環構造であってもよく、２つ以上の環からなる環構造であってもよい。このような環構造としては、炭素数２～２０の芳香環や複素環が挙げられ、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香環；ジアゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ジアジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環等の複素環が挙げられる。

これらの中でも、ベンゼン環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環が好ましい。

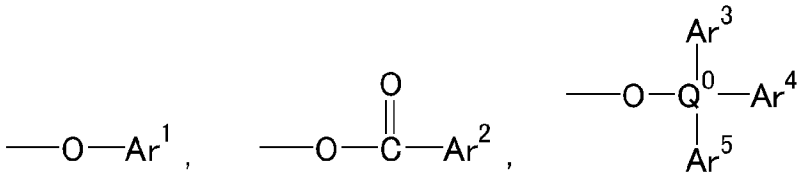
[0221] 上記式（３０）～（３２）においてX’、X’’で表される環構造が有する置換基としては、上記式（２５）、式（２６）においてX’、X’’で表される環構造が有する置換基と同様のものが挙げられる。

上記式（３０）、式（３２）において、X’、X’’で表される環構造が有する置換基同士が結合して点線の円弧で表される２つの環構造の一部とともに新たな環構造を形成している場合、点線の円弧で表される２つの環構造と新たな環構造を合わせた環構造としては、例えば、上記（２７－１）、（２７－２）のような構造が挙げられる。

[0222] 上記式（３０）～（３２）において、Ｍで表される金属原子としては、周期表の第１～３族、９族、１０族、１２族又は１３族の金属原子が好ましく、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、白金、ロジウム、イリジウム、ベリリウム、マグネシウムのいずれかが好ましい。

[0223] 上記式（３０）、式（３１）においてR^{0}が１価の置換基である場合、１価の置換基は、下記式（３４－１）～（３４－３）のいずれかであることが好ましい。

[0224] [化41]



(34-1) (34-2) (34-3)

[0225] （式中、Ａｒ^1～Ａｒ^{5}は、置換基を有していてもよい芳香環、複素環、若しくは、芳香環又は複素環が２つ以上直接に結合した構造を表し、Ａｒ^3～Ａｒ^{5}は、同一の構造であっても異なる構造であっていてもよい。Q^{0}は、ケイ素原子又はゲルマニウム原子を表す。）

Ａｒ^1～Ａｒ^{5}の芳香環又は複素環の具体例としては、上記式（３０）において点線の円弧で表される環構造の芳香環又は複素環の具体例と同様のものを挙げることができ、芳香環又は複素環が２つ以上直接に結合した構造としては、これら芳香環又は複素環の具体例として挙げられた環構造が２つ以上直

接に結合した構造が挙げられる。なおこの場合、直接に結合する２つ以上の芳香環や複素環は同一の環構造であってもよく、異なる環構造であってもよい。

芳香環又は複素環の置換基の具体例としては、上記式（３０）において点線の円弧で表される環構造の芳香環又は複素環の置換基の具体例と同様のものを挙げることができる。

[0226] 上記式（３０）、式（３１）においてR^0が２価の連結基である場合、R^0は－Ｏ－、－ＣＯ－いずれかであることが好ましい。

[0227] 上記式（３２）において、X^a、X^bと、X^aとX^bとを結ぶ実線の円弧とで形成される構造は、環構造を１つ又は複数含んでいてもよい。環構造は、X^a、X^bを含んで形成されていてもよく、その場合の環構造としては、上記式（３０）、式（３２）において点線の円弧で表される環構造と同様のものや、ピラゾール環が挙げられる。好ましくは、X^a、X^bを含んでピラゾール環が形成された構造である。

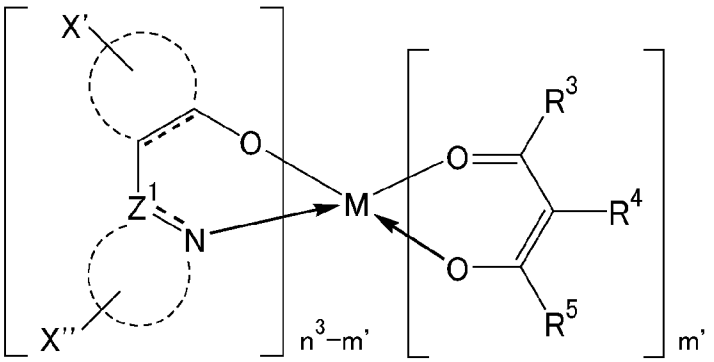
[0228] 上記式（３２）において、X^aとX^bとを結ぶ実線の円弧は、炭素原子のみからなるものであってもよく、他の原子を含んでいてもよい。他の原子としては、ホウ素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

またX^aとX^bとを結ぶ実線の円弧は、X^a、X^bを含んで形成される環構造以外の環構造を１つ又は２つ以上含んでいてもよく、その場合の環構造としては、上記式（３０）、式（３２）において点線の円弧で表される環構造と同様のものや、ピラゾール環が挙げられる。

[0229] 上記式（３２）で表される構造としては、下記式（３５）の構造等が挙げられる。

[0230]

[化42]



(35)

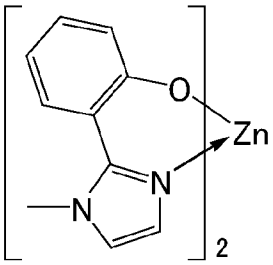
[0231] （式（３５）中、Ｒ[3]～Ｒ[5]は、同一又は異なって、水素原子又は１価の置換基を表す。窒素原子からＭへの矢印及び酸素原子からＭへの矢印は、窒素原子、酸素原子がＭ原子へ配位していることを表す。点線の円弧、酸素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線、Ｘ’、Ｘ’’、Ｍ、Ｚ[1]、ｎ[3]、ｍ’は、式（３２）と同様である。）

式（３５）のＲ[3]～Ｒ[5]の１価の置換基としては、上記式（２５）、（２６）においてＸ’、Ｘ’’で表される環構造が有する置換基と同様のものが挙げられる。

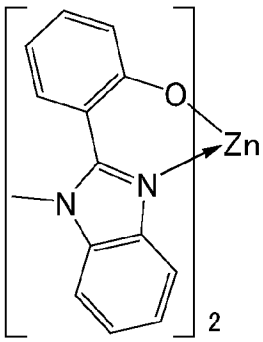
[0232] 上記式（３０）で表される化合物の具体例としては、下記式（３６－１）～（３６－４０）で表される構造の化合物等が挙げられる。

[0233]

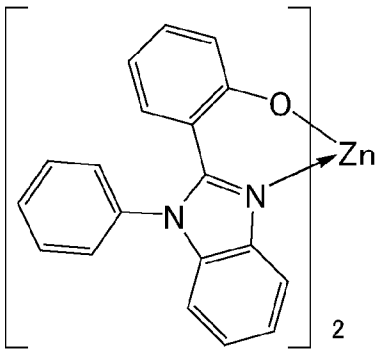
[化43-1]



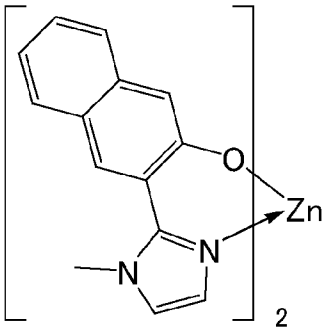
(36-1)



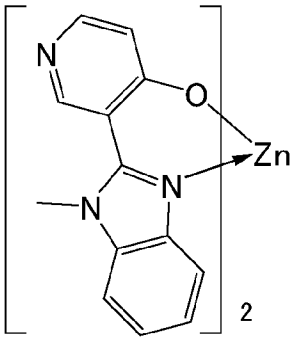
(36-2)



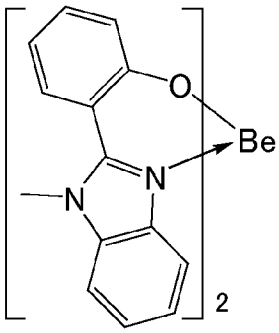
(36-3)



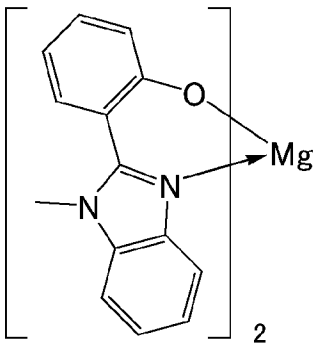
(36-4)



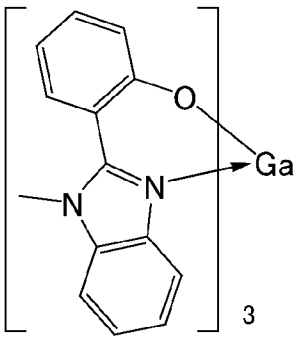
(36-5)



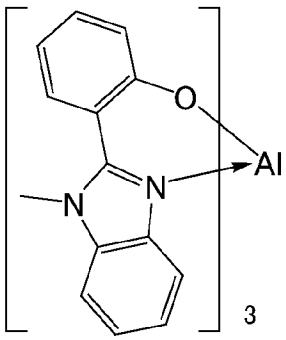
(36-6)



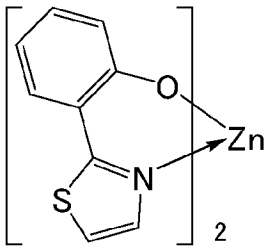
(36-7)



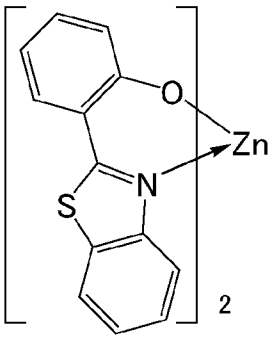
(36-8)



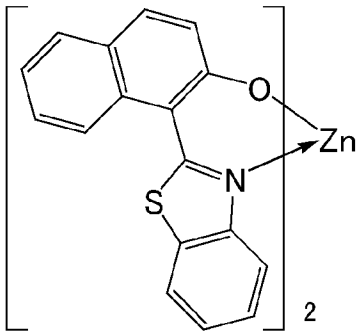
(36-9)



(36-10)

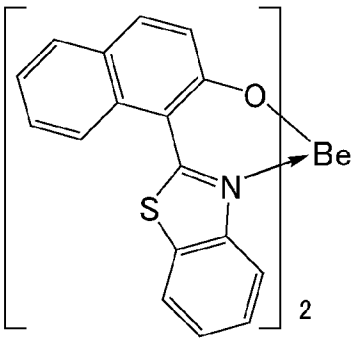


(36-11)

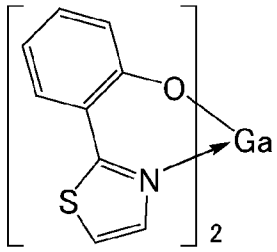


(36-12)

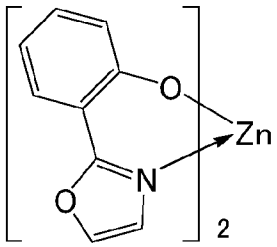
[化43-2]



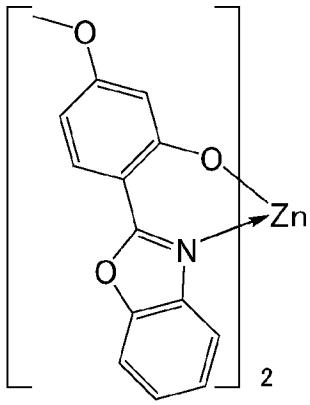
(36-13)



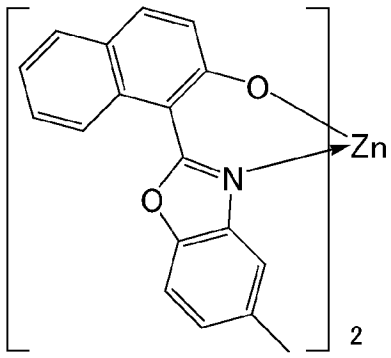
(36-14)



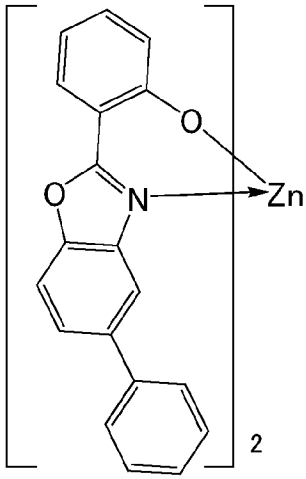
(36-15)



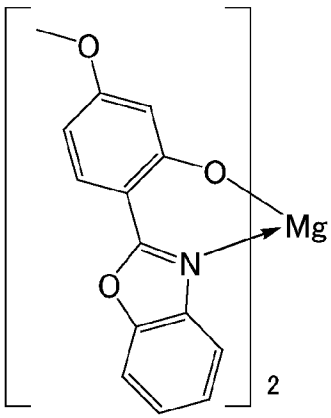
(36-16)



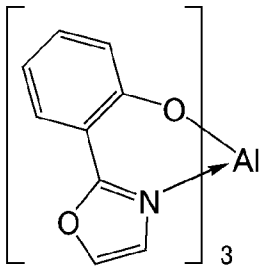
(36-17)



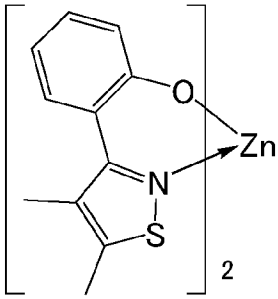
(36-18)



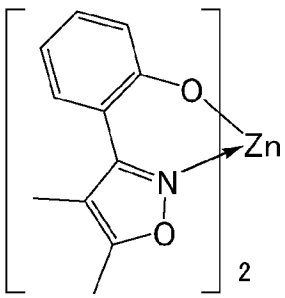
(36-19)



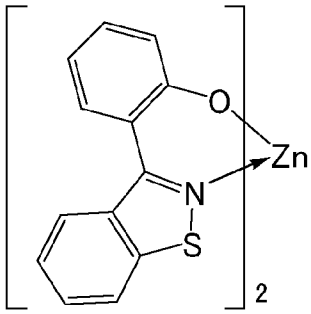
(36-20)



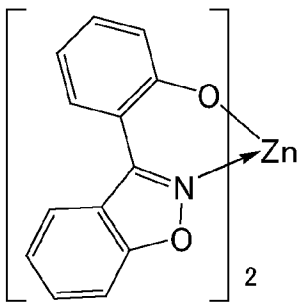
(36-21)



(36-22)

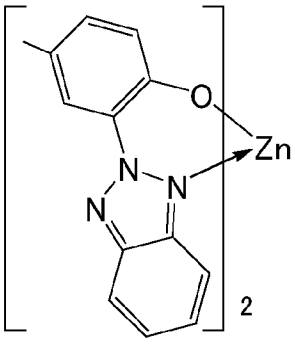


(36-23)

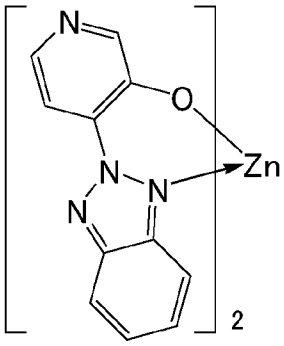


(36-24)

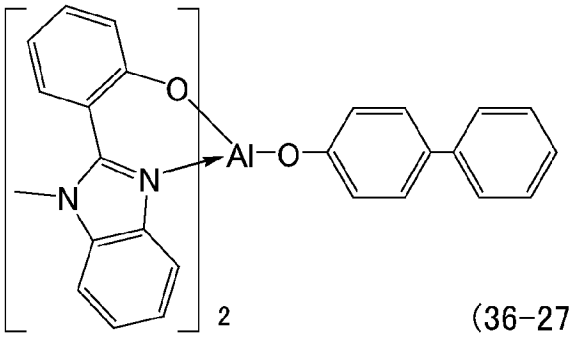
[化43-3]



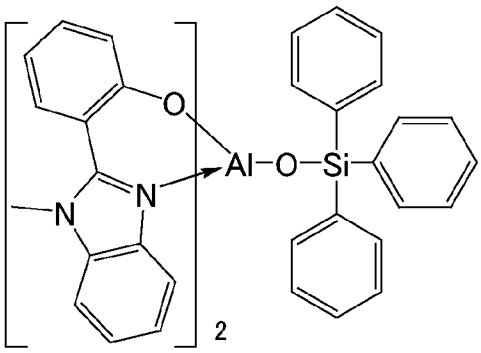
(36-25)



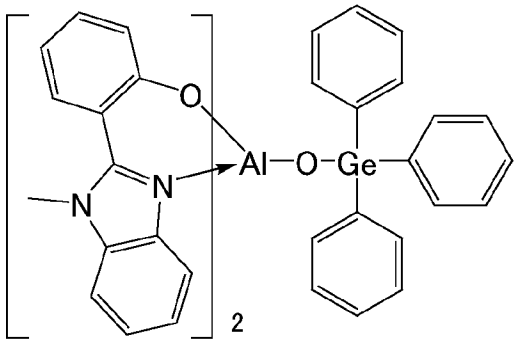
(36-26)



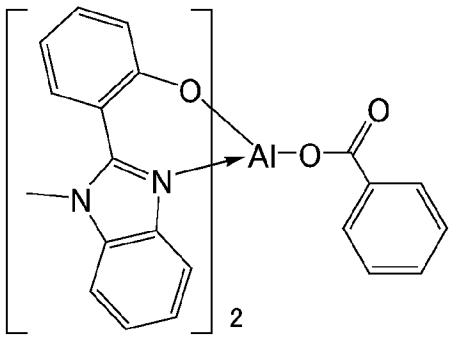
(36-27)



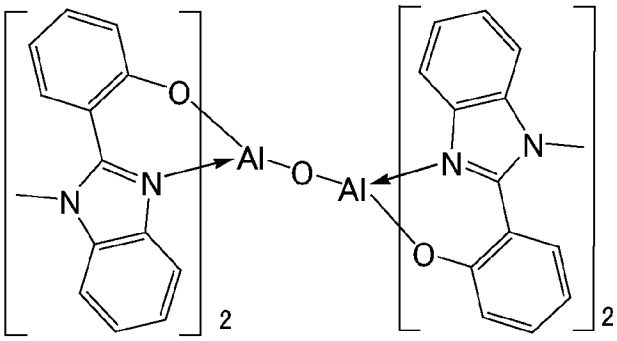
(36-28)



(36-29)

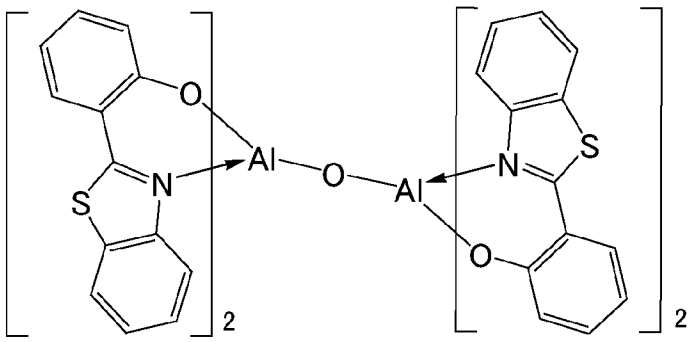


(36-30)

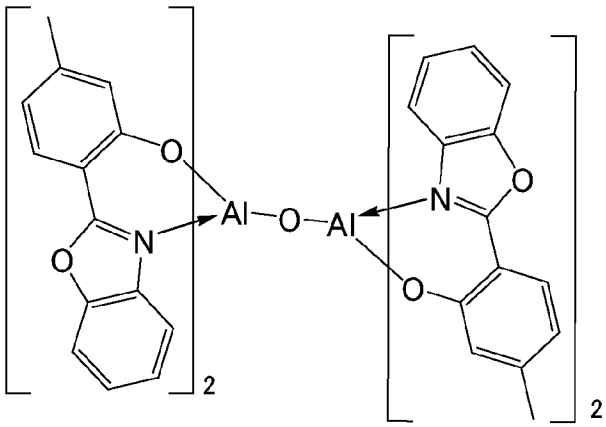


(36-31)

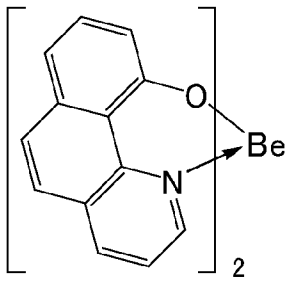
[化43-4]



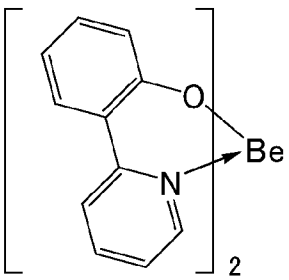
(36-32)



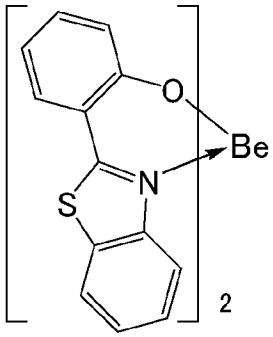
(36-33)



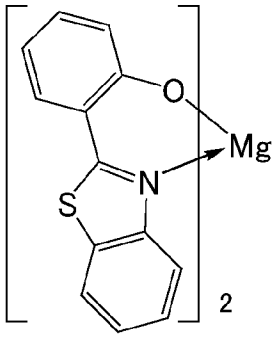
(36-34)



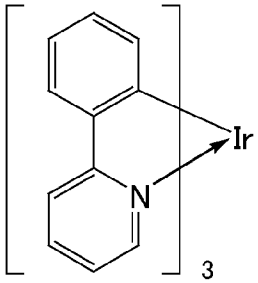
(36-35)



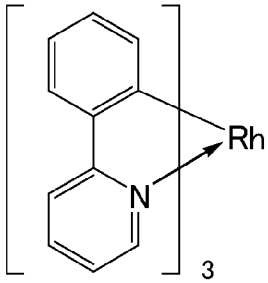
(36-36)



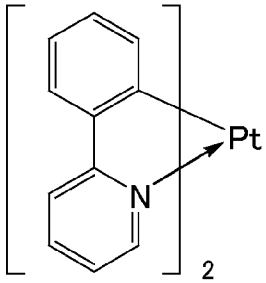
(36-37)



(36-38)



(36-39)

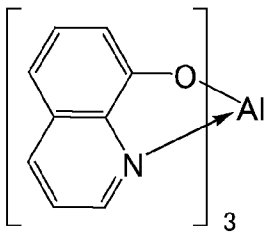


(36-40)

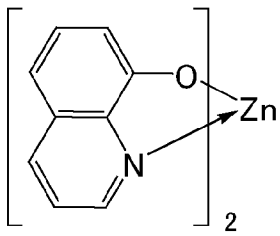
[0234] 上記式（３１）で表される化合物の具体例としては、下記式（３７－１）～

（３７－３）で表される構造の化合物等が挙げられる。

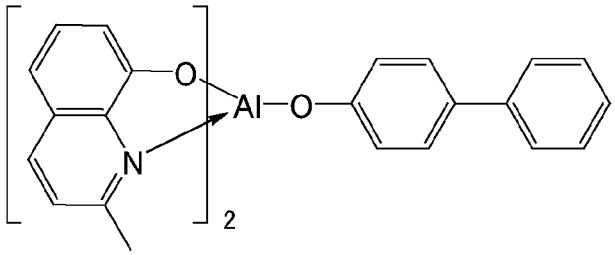
[0235] [化44]



(37-1)



(37-2)

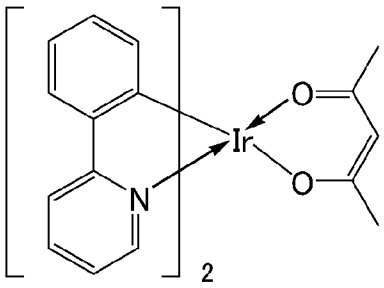


(37-3)

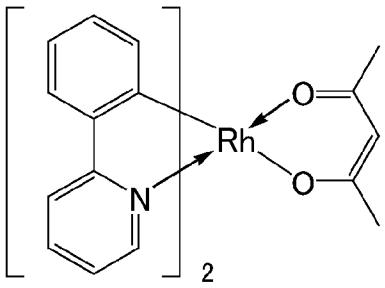
[0236] 上記式（３２）で表される化合物の具体例としては、下記式（３８－１）～（３８－８）で表される構造の化合物等が挙げられる。

[0237]

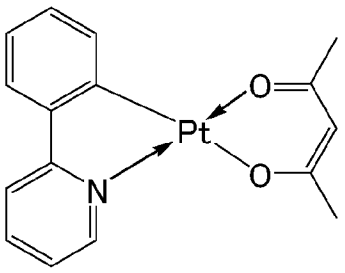
[化45]



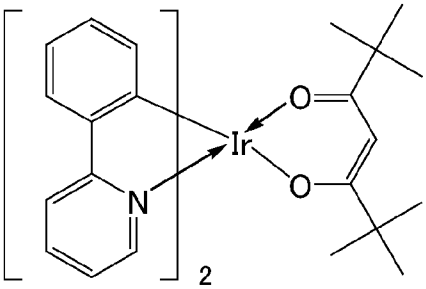
(38-1)



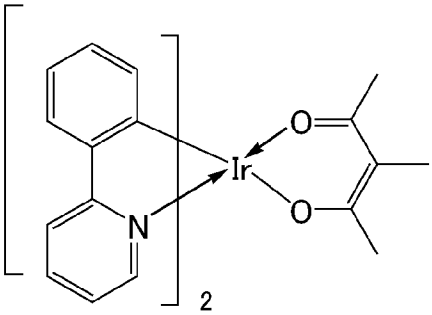
(38-2)



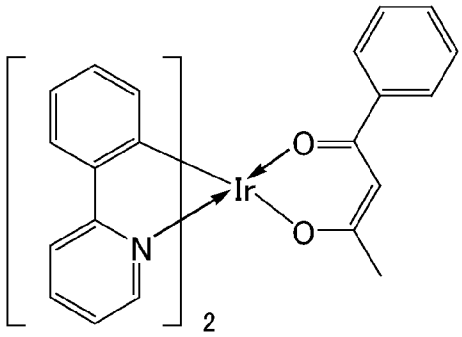
(38-3)



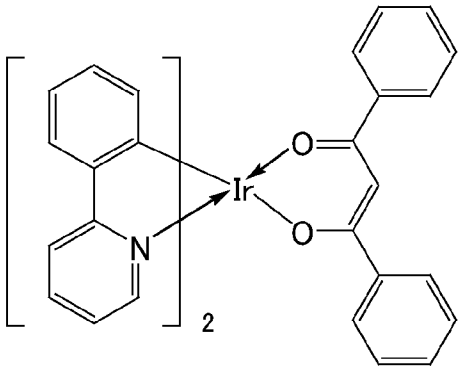
(38-4)



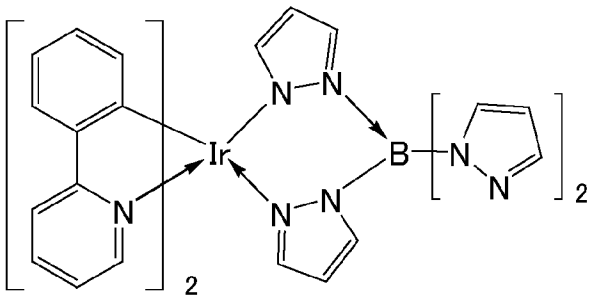
(38-5)



(38-6)



(38-7)



(38-8)

[0238] 本発明におけるホスト材料としては、上述のものの１種又は２種以上を用いることができるが、これらの中でも、上記式（３６－１１）で表されるビス

［２－（２－ベンゾチアゾリル）フェノラト］亜鉛、上記式（３６－３４）で表されるビス（１０－ヒドロキシベンゾ［ｈ］キノリナート）ベリリウム（$Ｂｅｂｑ_2$）、上記式（３６－３５）で表されるビス［２－（２－ヒドロキシフェニル）－ピリジン］ベリリウム（$Ｂｅｐｐ_2$）が好ましい。

[0239] 上記発光層の平均厚さは、特に限定されないが、１０～１５０ｎｍであることが好ましい。より好ましくは、２０～１００ｎｍである。

発光層の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

[0240] 上記正孔輸送層の材料としては、上述した本発明の第１の有機電界発光素子における正孔輸送層の材料と同様のものを用いることができる。

また、正孔輸送層の平均厚さの好ましい値も上述した本発明の第１の有機電界発光素子の場合と同様である。

[0241] 上記電子輸送層の材料としては、上述した本発明の第１の有機電界発光素子における電子輸送層の材料と同様のものを用いることができる。

また、電子輸送層の平均厚さの好ましい値も上述した本発明の第１の有機電界発光素子の場合と同様である。

[0242] 本発明の有機電界発光素子において、第１、第２の金属酸化物層、第２の電極、発光層、正孔輸送層、電子輸送層を形成する方法もまた、上述した本発明の第１の有機電界発光素子におけるこれらの層の形成方法と同様である。

[0243] 本発明の有機電界発光素子が含むバッファ層は、上述のとおり、有機化合物を含む溶液を塗布することで形成される層であることが好ましい。塗布により所定の厚みのバッファ層を形成することでバッファ層上に成膜する低分子化合物の結晶化を効果的に抑制することが可能となる。

上記有機化合物を含む溶液を塗布する方法、有機化合物を含む溶液を調製するために使用する溶媒、及び、溶媒中の有機化合物の濃度もまた、上述した本発明の第１の有機電界発光素子において有機化合物を含む溶液を塗布してバッファ層を形成する場合の方法、及び、溶媒、及び、濃度と同様である。

バッファ層を塗布成膜することで、第１の金属酸化物層表面に存在する凹凸

が平滑化されるため、次にバッファ層上に成膜する低分子化合物の結晶化が抑制される。

このようなバッファ層と特開２０１２－４４９２号公報（特許文献５）に開示されている発明との相違は、上述したとおりである。

[0244] 上記バッファ層は、平均厚さが５～１００ｎｍであることが好ましい。平均厚さがこのような範囲であることで、発光層を含む低分子化合物層の結晶化を抑制する効果を充分に発揮することができる。バッファ層の平均厚さが５ｎｍより薄いと、第１の金属酸化物表面に存在する凹凸を十分に平滑化できず、リーク電流が大きくなってバッファ層を形成することの効果を充分に発揮することができないおそれがある。また、バッファ層の平均厚さが１００ｎｍより厚いと、駆動電圧が上昇し実用上好ましくない。また、有機化合物として、後述する本発明における好ましい構造の化合物を用いた場合には、バッファ層は電子輸送層としての機能も充分に発揮することができる。上記バッファ層の平均厚さは、より好ましくは、１０～６０ｎｍである。

バッファ層の平均厚さは触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定することができる。

[0245] 本発明の第２の有機電界発光素子は、基板上に有機電界発光素子を構成する各層が積層されたものであってもよい。基板上に各層が積層されたものである場合、基板上に形成された第１の電極上に、各層が形成されたものであることが好ましい。この場合、本発明の有機電界発光素子は、基板がある側とは反対側に光を取り出すトップエミッション型のものであってもよく、基板がある側に光を取り出すボトムエミッション型のものであってもよい。

[0246] 上記基板の材料、基板の平均厚さは、上述した本発明の第１の有機電界発光素子における基板の材料、基板の平均厚さと同様である。

[0247] 本発明の第２の有機電界発光素子において、バッファ層を形成する有機化合物の例としては、上述した本発明の第１の有機電界発光素子におけるバッファ層を形成する有機化合物と同様のものが挙げられる。

また、本発明の第２の有機電界発光素子において、バッファ層を形成する有

機化合物は、ホウ素原子を有する有機化合物であることが好ましく、上述した式（１）で表されるホウ素含有化合物であることがより好ましい。このような構造のホウ素含有化合物が好ましい理由は、上述したとおりである。

また式（１）で表されるホウ素含有化合物の中での好ましい構造も、本発明の第１の有機電界発光素子の場合と同様である。

[0248] 上記式（１）で表されるホウ素含有化合物は、塗布による均一な成膜が可能であり、低いＨＯＭＯ、ＬＵＭＯ準位を持つため、本発明の第２の有機電界発光素子の材料として好適に用いることができるものである。

[0249] 本発明の第２の有機電界発光素子は、本発明の有機電解発光素子であって、バッファ層が、還元剤を含むものであり、これにより、有機電解発光素子を発光特性に優れたものとすることが可能となる。このような本発明の第２の有機電界発光素子の中でも、第１の電極と第２の電極との間に、第１の金属酸化物層、バッファ層、該バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層、及び、第２の金属酸化物層をこの順に有し、該バッファ層が、還元剤を含むものが好ましい。

このような本発明の第２の好適な形態の有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子の製造方法、すなわち、複数の層を積層した構造を有する有機電界発光素子の製造方法であって、該製造方法は、有機電界発光素子が、第１の電極と第２の電極との間に、第１の金属酸化物層、還元剤を含むバッファ層、該バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層、及び、第２の金属酸化物層をこの順に有するものとなるように有機電界発光素子を構成する各層を積層する工程を含むことを特徴とする本発明の第２の好適な形態の有機電界発光素子の製造方法もまた、本発明の１つである。

本発明の第２の好適な形態の有機電界発光素子の製造方法は、有機化合物を含む溶液を塗布して平均厚さが５～１００ｎｍのバッファ層を形成する工程を含むことが好ましい。

[0250] 上記本発明の第２の好適な形態の有機電界発光素子の製造方法は、上記工程を含むものである限り、その他の工程を含んでいてもよく、第１、第２の金

属酸化物層、バッファ層、発光層を含む低分子化合物層以外の層を形成する工程を含んでいてもよい。また、有機電界発光素子の各層を形成する材料、形成方法、有機化合物、有機化合物を含む溶液を調製するために用いる溶媒、及び、各層の厚みは、本発明の第２の有機電界発光素子と同様であり、好ましいものも同様である。

[0251] ［本発明の第３の好適な形態の有機電界発光素子］

本発明の第３の好適な形態の有機発光素子（以下、本発明の第３の有機電界発光素子とも記載する）は、本発明の有機発光素子において、バッファ層が窒素含有膜からなり、平均厚さが３～１５０ｎｍの層であるものである。

本発明の第３の有機電界発光素子は、言い換えると、陽極と、基板上に形成された陰極との間に複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子であって、上記有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に金属酸化物層を有し、上記金属酸化物層上に、窒素含有膜からなり、平均厚さが３～１５０ｎｍの層を有するものである。

窒素含有膜は、電子輸送性を有さないものであることが好ましい。なお、ここでいう電子輸送性を有さないとは、電子移動度が極端に低いことを指す。具体的には電子移動度が10^{-6}ｃｍ^2／Ｖｓ程度より小さい、もしくは、電気伝導率が10^{-6}Ｓ／ｍ程度より小さい、のいずれかに該当することを指す。

[0252] 本発明の第３の有機電界発光素子は、陽極と、基板上に形成された陰極との間に複数の層が積層された構造を有する逆構造の有機電界発光素子であって、陽極と陰極との間に金属酸化物層を有し、該金属酸化物層上に、窒素含有膜からなり、平均厚さが３～１５０ｎｍの層を有するものである限り、他の層の数、他の層を構成する材料や積層する順番は特に制限されないが、金属酸化物層と窒素含有化合物層とが、陰極と発光層との間にあることが好ましい。窒素含有化合物は、電子注入特性に優れたものであり、このような層構成を有する有機電界発光素子は、高い電子注入特性を有することになり、発光効率に優れた素子となる。

[0253] 本発明の第３の有機電界発光素子に用いられる窒素含有膜には、（１）金属

酸化物層上で窒素含有化合物により形成された窒素含有膜、（２）金属酸化物層上で窒素含有化合物により形成された高窒素含有膜、（３）金属酸化物層上で窒素含有化合物を分解させることで形成された窒素含有膜、（４）金属酸化物層上で窒素含有化合物を分解させることで形成された高窒素含有膜の合計４種類が存在する。

このような膜を形成することで有機電界発光素子の性能が向上する理由については以下のように推定される。

まず第一に窒素原子を含む場合、その孤立電子対は基材中の金属原子と結合を作る傾向にある。その金属-窒素結合間の分極が、強い電子注入特性を発現することになる。上記（１）～（４）全ての窒素含有膜において、それは満たされる。より好適には、孤立電子対を有する窒素原子比率が高い上記（２）が適している。

上記（３）、（４）では、膜生成に関わる分解の現象により高密度に窒素原子が基材上に存在する膜となる事が期待され、結果として、多彩な金属－窒素結合が出現することが期待される。そしてその中には、従来よりも強固な金属－窒素結合も存在すると考えられる。さらに、分解の状況によっては、不要な炭素等の他の成分が消失する事により、相対的に窒素原子分率が上昇し、結果として、より好適な環境が実現される場合もある（４）。これらの窒素含有膜では、主たる窒素の起源が金属－窒素結合になることから、通常の分子の物理吸着よりも高密度に窒素原子が集積されていると期待される。これらの要因により、このような窒素含有膜を有することで、有機電界発光素子が、発光効率に優れ、素子駆動安定性と素子寿命に優れたものとなると考えられる。実際、上記窒素含有化合物の分解に起因する現象は、表面分析手法の一つであるＸ線光電子分光法により立証できる。具体的な結果は実施例で示すが、窒素含有化合物として窒素と炭素とを構成元素として含む化合物を用い、この化合物を分解させる処理をすることにより、炭素：窒素比（ＣＮ比）が２：１から１：１にまで高窒素比率になっている事が観測されている。また同時に、上記処理により、窒素のスペクトルの半値幅の増加が観

測されており、この事は、化学環境の広がりを示しており、より強固な金属ー窒素結合の出現も示唆されている。

したがって、窒素含有膜からなる層の下地が金属元素を含む膜であることも上記のような本発明の第３の有機電界発光素子が奏する効果の発現に大きく寄与していると考えられる。

[0254] 上記（１）、（２）の窒素含有膜は、金属酸化物層上に形成された窒素含有化合物からなる膜、すなわち、窒素含有化合物が分解することなく膜を形成したものである。上記（２）の窒素含有膜は、窒素含有化合物として、窒素含有化合物を構成する全原子数に対する窒素原子数の割合が高いものを用いて形成されるものである。

上記（１）、（２）の窒素含有膜の形成方法は特に制限されないが、窒素含有化合物の溶液を金属酸化物層上に塗布した後、溶媒を揮発させる方法が好適に用いられる。

[0255] 上記（３）、（４）の窒素含有膜は、金属酸化物層上で窒素含有化合物を分解させることで形成される膜であるが、窒素含有化合物の一部に分解されないものが残っていてもよい。好ましくは、窒素含有化合物の全てが分解されることである。

上記（３）、（４）の窒素含有膜の形成方法は特に制限されないが、窒素含有化合物の溶液を金属酸化物層上に塗布した後、窒素含有化合物を分解して形成する方法が好適に用いられる。

[0256] 上記窒素含有膜は、金属酸化物層上に窒素含有化合物を含む溶液を塗布する工程を含む方法により形成されたものであることが好ましい。このような工程を含む方法で窒素含有膜を形成することで、金属酸化物層を有する有機電界発光素子がリーク電流の抑制と、均一な面発光を得ることができることになる。

この理由は、上述した本発明の第１の有機発光素子において、有機化合物を含む溶液を塗布することで形成されるバッファ層を有することでリーク電流の抑制と、均一な面発光を得ることができる理由と同じである。

[0257] 上記窒素含有膜は、膜を構成する元素として窒素元素と炭素元素とを含み、該膜を構成する窒素原子と炭素原子との存在比率が

窒素原子数／（窒素原子数＋炭素原子数）＞１／８

の関係を満たすことが好ましい。

このように窒素含有膜中における窒素原子数の割合が高いと、金属－窒素結合の総数が増加し、結果としてより強い分極により電子注入特性が更に高いものとなる。窒素含有膜における窒素原子数／（窒素原子数＋炭素原子数）は、１／５より大きいことがより好ましい。

窒素含有膜中における窒素元素、炭素元素の存在比率は、光電子分光法（ＸＰＳ）により測定することができる。

[0258] 上記（３）、（４）の窒素含有膜は、金属酸化物層上で窒素含有化合物を分解させることで形成されるものである限り、窒素含有化合物を分解させる方法は特に制限されないが、窒素含有化合物を加熱により分解させることで形成されるものであることが好ましい。

窒素含有化合物を加熱により分解させると、金属酸化物層中の金属原子と窒素原子との結合が強化され、これにより、有機電界発光素子が、より長期にわたって高い駆動安定性を発揮するものとなる。

[0259] したがって、上記窒素含有膜は、金属酸化物層上に窒素含有化合物を含む溶液を塗布した後、窒素含有化合物を加熱により分解させることで形成する方法により形成されるものが最も好ましく、このような方法で形成することで、リーク電流の抑制と、均一な面発光を得る効果、及び、有機電界発光素子を、より長期にわたって高い駆動安定性を発揮するものとする効果が得られることになる。

このようなＨＯＩＬＥＤ素子の製造方法、すなわち、陽極と、基板上に形成された陰極との間に複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子の製造方法であって、上記製造方法は、金属酸化物層上に、窒素含有化合物を含む溶液を塗布する工程と、該窒素含有化合物が分解する温度で加熱処理をして本発明の窒素含有膜からなる層を製造する工程とを含む有機電界発光素

子の製造方法もまた、本発明の１つである。

[0260] 上記窒素含有化合物を分解させるための加熱処理は、大気下で行うことが好ましい。大気下で行うことで、窒素含有化合物の分解を充分に促進し、有機電界発光素子を長期にわたってより高い駆動安定性を発揮するものとすることができる。

上記窒素含有化合物を分解させるための加熱処理の温度は、８０～２００℃であることが好ましく、時間は、１～３０分であることが好ましい。

加熱処理の温度や時間は、上記範囲の中で、窒素含有化合物の種類により適宜設定すればよい。例えば、窒素含有化合物として下記ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体を用いる場合、重合体の分子量が大きくなるほど分解温度は高くなるため、重合体の分子量を考慮し、後述する実施例での加熱処理条件を参考にして加熱処理の温度、及び、時間を適宜設定することができる。

窒素含有化合物が分解しているか否かはＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）測定により確認することができる。

[0261] 上記窒素含有膜は、金属酸化物層上で窒素含有化合物を分解させる工程を行った後に、エタノール、メトキシエタノール等の有機溶媒で膜の表面を洗浄する工程を行って形成されるものであってもよい。

[0262] 上記窒素含有化合物としては、例えば、ポリビニルピロリドンのようなピロリドン類、ポリピロールのようなピロール類又はポリアニリンのようなアニリン類、又はポリビニルピリジンのようなピリジン類、同様に、ピロリジン類、イミダゾール類、ピペリジン類、ピリミジン類、トリアジン類などの含窒素複素環を有する化合物や、アミン化合物が挙げられる。その中でも、窒素含有率の多い化合物が好ましく、ポリアミン類又はトリアジン環含有化合物が好ましい。

ポリアミン類は、化合物を構成する全原子数に対する窒素原子数の比率が高いため、有機電界発光素子を高い電子注入性と駆動安定性を有するものとする点から適している。

ポリアミン類としては、塗布により層を形成することができるものが好ましく、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。低分子化合物としては、ジエチレントリアミンのようなポリアルキレンポリアミンが好適に用いられ、高分子化合物では、ポリアルキレンイミン構造を有する重合体が好適に用いられる。特にポリエチレンイミンが好ましい。

なお、ここで低分子化合物とは、高分子化合物（重合体）ではない化合物を意味し、分子量の低い化合物を必ずしも意味するものではない。

[0263] 上記ポリアミン類の中でも、ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有する直鎖状構造の重合体を用いることは、本発明の好適な実施形態の１つである。

ポリアミン類の中でも、このような構造の重合体を用いることで、素子駆動安定性と素子寿命により優れたものとなる。これは、このようなポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体は直鎖状構造であることから固体であり、これにより、デバイス中で安定に存在することによるものと推定される。

このようなポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有する直鎖状構造の重合体によって金属酸化物層上に形成された窒素含有膜は、上記（１）の窒素含有膜となる。

なお、ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有する直鎖状構造の重合体は、主鎖骨格を形成するポリアルキレンイミン構造の大半が直鎖状に連結したものであればよく、一部に分岐構造を有するものであってもよい。好ましくは、主鎖骨格を形成するポリアルキレンイミン構造の８０％以上が直鎖状に連結したものであり、より好ましくは、９０％以上が直鎖状に連結したものであり、更に好ましくは、９５％以上が直鎖状に連結したものであり、最も好ましくは、主鎖骨格を形成するポリアルキレンイミン構造の１００％が直鎖状に連結したものである。

[0264] 上記ポリアルキレンイミン構造を有する重合体のポリアルキレンイミン構造は、炭素数２～４のアルキレンイミンにより形成された構造であることが好

ましい。より好ましくは、炭素数２又は３のアルキレンイミンにより形成された構造である。

[0265] 上記ポリアルキレンイミン構造を有する重合体は、主鎖骨格にポリアルキレンイミン構造を有するものであればよく、ポリアルキレンイミン構造以外の構造を有する共重合体であってもよい。

[0266] 上記ポリアルキレンイミン構造を有する重合体がポリアルキレンイミン構造以外の構造を有する場合、ポリアルキレンイミン構造以外の構造の原料となる単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、アセチレン、アクリル酸、スチレン、又は、ビニルカルバゾール等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。また、これらの単量体の炭素原子に結合した水素原子が他の有機基に置換された構造のものも好適に用いることができる。水素原子と置換する他の有機基としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子からなる群より選択される少なくとも１種の原子を含んでいてもよい炭素数１～１０の炭化水素基等が挙げられる。

[0267] 上記ポリアルキレンイミン構造を有する重合体は、重合体の主鎖骨格を形成する単量体成分１００質量％のうち、ポリアルキレンイミン構造を形成する単量体が５０質量％以上であることが好ましい。より好ましくは、６６質量％以上であり、更に好ましくは、８０質量％以上である。最も好ましくは、ポリアルキレンイミン構造を形成する単量体が１００質量％であること、すなわち、ポリアルキレンイミン構造を有する重合体がポリアルキレンイミンのホモポリマーであることである。

[0268] 上記ポリアルキレンイミン構造を有する重合体は、重量平均分子量が１０００００以下であることが好ましい。このような重量平均分子量のものを用い、重合体が分解する温度での加熱処理を行って層を形成することで、有機電界発光素子をより駆動安定性に優れたものとすることができる。より好ましくは、１００００以下であり、更に好ましくは、１００～１０００である。また、ポリアルキレンイミン構造を有する重合体が上述した直鎖状構造の重合体である場合には、重合体の重量平均分子量は、より好ましくは、２５０

０００以下であり、更に好ましくは、１００００～５００００である。

重量平均分子量は、以下の条件でＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定により求めることができる。

測定機器：Ｗａｔｅｒｓ　Ａｌｌｉａｎｃｅ（２６９５）（商品名、Ｗａｔｅｒｓ社製）

分子量カラム：ＴＳＫｇｕａｒｄ　ｃｏｌｕｍｎ　α、ＴＳＫｇｅｌ　α－３０００、ＴＳＫｇｅｌ　α－４０００、ＴＳＫｇｅｌ　α－５０００（いずれも東ソー社製）を直列に接続して使用

溶離液：１００ｍＭホウ酸水溶液１４３０４gに５０ｍＭ水酸化ナトリウム水溶液９６gとアセトニトリル３６００gを混合した溶液

検量線用標準物質：ポリエチレングリコール（東ソー社製）

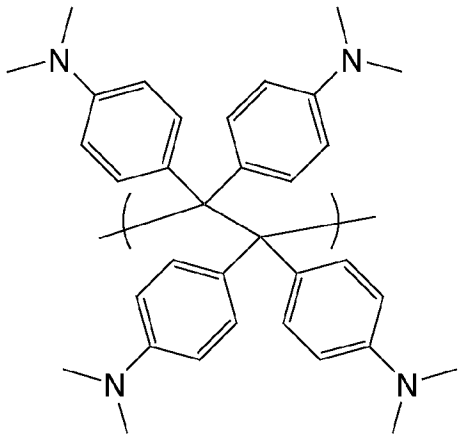
測定方法：測定対象物を固形分が約０．２質量％となるように溶離液に溶解し、フィルターにてろ過した物を測定サンプルとして分子量を測定する。

[0269] 上記トリアジン環含有化合物としては、メラミンやグアナミン類が、窒素含有環状化合物であって、化合物を構成する全原子数に対する窒素原子数の比率が高いことと、剛直であることにより適している。金属酸化物層上にメラミンやグアナミン類からなる膜を形成した場合、上記（２）の高窒素含有膜となる。

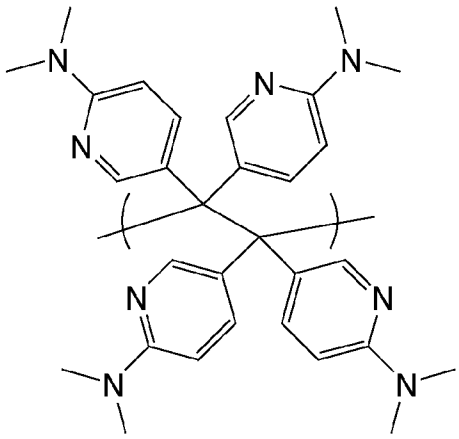
[0270] 上記トリアジン環含有化合物としては、メラミンやベンゾグアナミン／アセトグアナミン等のグアナミン類の他、メチロール化されたメラミンやグアナミン類、メラミン樹脂／グアナミン樹脂等のメラミン／グアナミン骨格を有する化合物の１種又は２種以上を用いることができるが、これらの中でも、化合物を構成する全原子中の窒素原子の割合が高い点でメラミンが好ましい。

[0271] また上記含窒素複素環を有する化合物やアミン化合物としては、下記式（３９）～（４７）で表される構造の繰り返し単位を有する重合体や、式（４８）のトリエチルアミン、式（４９）のエチレンジアミンも好適に用いることができる。

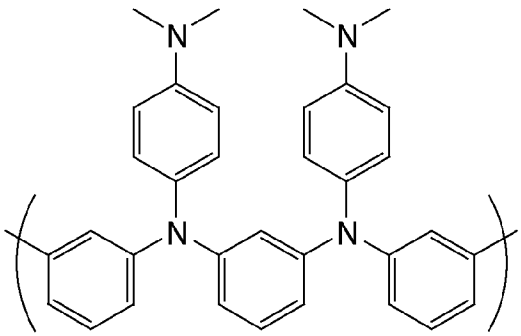
[0272] [化46-1]



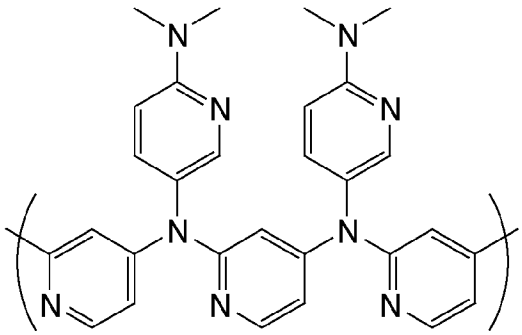
(39)



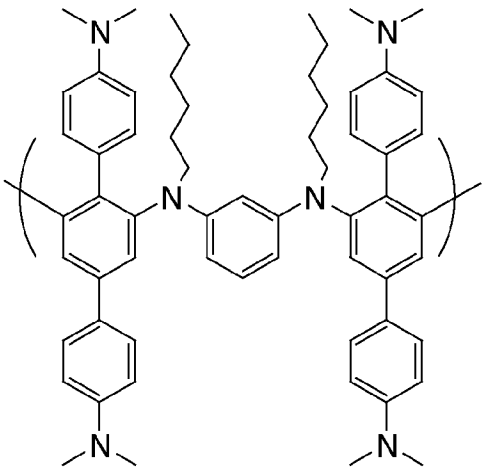
(40)



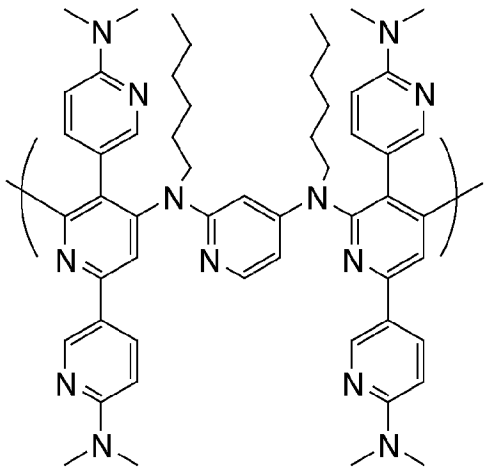
(41)



(42)

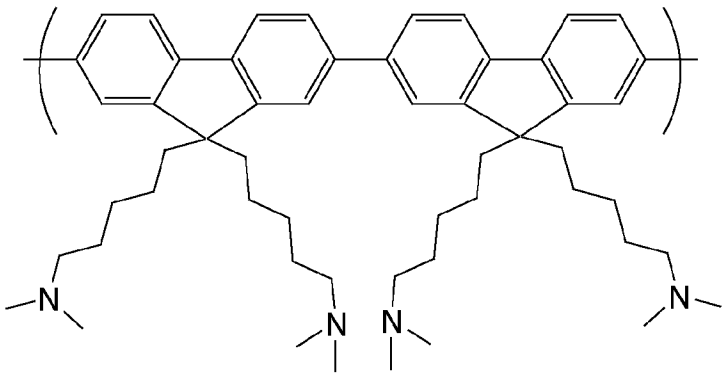


(43)

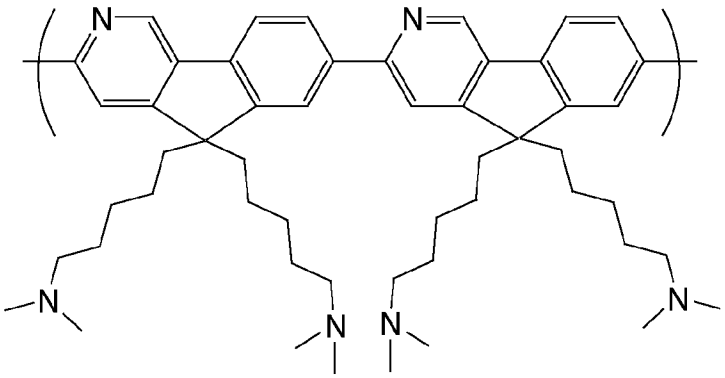


(44)

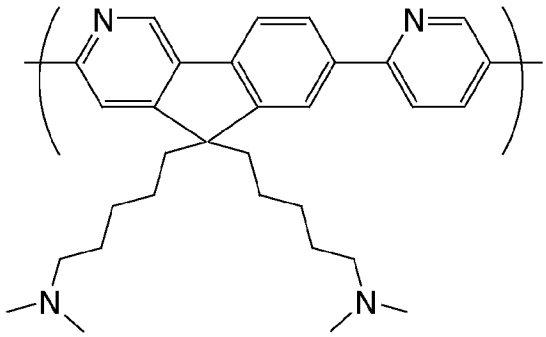
[化46-2]



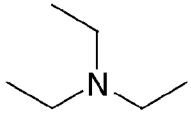
(45)



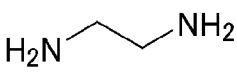
(46)



(47)



(48)



(49)

[0273] また、金属酸化物層上でこれら窒素含有化合物を分解させると、上記（３）の窒素含有膜や（４）の高窒素含有膜となる。窒素含有化合物として、ポリアミン類やトリアジン環含有化合物等のような窒素含有割合の高い化合物を

用いることで金属酸化物層上に窒素含有化合物の分解物をより緻密に堆積させることができると考えられる。このような金属酸化物上の窒素含有薄膜も本特許の発明の一つである。窒素含有薄膜については、更に後で述べる。

[0274] 本発明における窒素含有膜の平均厚さは、３～１５０ｎｍである。窒素含有膜がこのような平均厚さであると、上述した窒素含有膜を有することの効果を良好に発揮することができる。窒素含有膜の平均厚さは、５～１００ｎｍであることが好ましい。より好ましくは５～５０ｎｍである。特に窒素含有化合物が分解してなる窒素含有膜である場合には、５～１００ｎｍであることが好ましく、より好ましくは５～５０ｎｍである。

窒素含有膜の平均厚さは、接触式段差計により成膜時に測定することができる。接触式段差計は、極薄膜の測定時、測定環境に大きく依存して、測定値のバラツキが大きくなる。そのため、本特許内の平均厚さを測定する際は、複数回の測定の平均値により決定している。

[0275] 本発明の第３の有機電界発光素子は、陽極および陰極と、前記陽極と前記陰極とに挟まれた１層または複数層の有機化合物層とを有し、前記陰極と前記有機化合物層との間に、金属酸化物層を有し、更に、前記金属酸化物層と前記有機化合物層との間に本発明の窒素含有膜からなる層を有することが好ましい。ここで有機化合物層は、発光層を含み、必要に応じてその他に電子輸送層や正孔輸送層を含む層である。

その中でも、本発明の第３の有機電界発光素子は、基板上に隣接して陰極が形成され、陽極と陰極との間に金属酸化物層を有する有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子であって、発光層と陽極とを有し、陰極と発光層との間に、電子注入層と、必要に応じて電子輸送層とを有し、陽極と発光層との間に正孔輸送層及び／又は正孔注入層を有する構成の素子であることが好ましい。本発明の第３の有機電界発光素子は、これらの各層の間に他の層を有していてもよいが、これらの各層のみから構成される素子であることが好ましい。すなわち、陰極、電子注入層、必要に応じて電子輸送層、発光層、正孔輸送層及び／又は正孔注入層、陽極の各層がこの順に隣接して積層された

素子であることが好ましい。なお、これらの各層は、１層からなるものであってもよく、２層以上からなるものであってもよい。

上述したように、窒素含有膜は、電子注入特性に優れたものであるから、電子注入側、つまり陰極側に用いられることが好ましい。また金属酸化物層は、後述するように、陰極の一部若しくは電子注入層の一層、及び／又は、陽極の一部若しくは正孔注入層の一層として積層されることが好ましい。

上記構成の有機電界素子において、素子が電子輸送層を有さない場合は、電子注入層と発光層とが隣接することになる。また、素子が正孔輸送層、正孔注入層のいずれか一方のみを有する場合には、当該一方の層が発光層と陽極とに隣接して積層されることになり、素子が正孔輸送層と正孔注入層の両方を有する場合には、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順にこれらの層が隣接して積層されることになる。

[0276] 本発明の第３の有機電界発光素子において、発光層を形成する材料としては、発光層の材料として通常用いることができるいずれの化合物も用いるができ、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよく、これらを混合して用いてもよい。

なお、本発明において低分子材料とは、高分子材料（重合体）ではない材料を意味し、分子量が低い有機化合物を必ずしも意味するものではない。

[0277] 上記発光層を形成する高分子材料としては、例えば、上述した本発明の第１の有機発光素子において、バッファ層を形成する有機化合物の例として記載された化合物のうち、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）を除くそれ以外の化合物や、更には特願２０１０－２３０９９５号、特願２０１１－６４５７号に記載のホウ素化合物系高分子材料等が挙げられる。

[0278] 上記発光層を形成する低分子材料としては、例えば、上述した本発明の第１の有機発光素子において、発光層の材料として用いることができる低分子化合物と同様のものを用いることができる。

[0279] 上記発光層の平均厚さは、特に限定されないが、上述した本発明の第１の有機発光素子の発光層の平均厚さと同様であることが好ましい。

[0280] 本発明の第３の有機電界発光素子が、電子輸送層を有する場合、その材料としては、電子輸送層の材料として通常用いることができるいずれの化合物も用いるができ、これらを混合して用いてもよい。

電子輸送層の材料として用いることができる化合物の例としては、上述した本発明の第１の有機発光素子における電子輸送層の材料として用いることができる低分子化合物と同様の化合物が挙げられ、好ましい化合物も同様である。

[0281] 本発明の第３の有機電界発光素子が、正孔輸送層を有する場合、正孔輸送層として用いる正孔輸送性有機材料には、各種ｐ型の高分子材料や、各種ｐ型の低分子材料を単独または組み合わせて用いることができる。

ｐ型の高分子材料（有機ポリマー）としては、例えば、ポリアリールアミン、フルオレンーアリールアミン共重合体、フルオレンービチオフェン共重合体、ポリ（Ｎービニルカルバゾール）、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリヘキシルチオフェン、ポリ（ｐーフェニレンビニレン）、ポリチニレンビニレン、ピレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂またはその誘導体等が挙げられる。

またこれらの化合物は、他の化合物との混合物として用いることもできる。一例として、ポリチオフェンを含有する混合物としては、ポリ（３，４ーエチレンジオキシチオフェン／スチレンスルホン酸）（ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ）等が挙げられる。

[0282] 上記ｐ型の低分子材料としては、上述した本発明の第１の有機発光素子において正孔輸送層の材料として用いられる低分子化合物と同様の化合物が挙げられる。

[0283] 本発明の第３の有機電界発光素子が、電子輸送層や正孔輸送層を有する場合、これらの層の平均厚さは、特に限定されないが、上述した本発明の第１の有機発光素子における電子輸送層や正孔輸送層の平均厚さと同様であることが好ましい。

電子輸送層や正孔輸送層の平均厚さは、低分子化合物の場合は水晶振動子膜厚計により、高分子化合物の場合は接触式段差計により測定することができる。

[0284] 本発明の第３の有機電界発光素子は、陰極から発光層までの間、陽極から発光層までの間のいずれか又は両方に金属酸化物層を有することになるが、陰極から発光層までの間との発光層から陽極までの間の両方に金属酸化物層を有することが好ましい。陰極から発光層までの間の金属酸化物層を第１の金属酸化物層、陽極から発光層までの間の金属酸化物層を第２の金属酸化物層とし、本発明の第３の有機電界発光素子の好ましい素子の構成の一例を表すと、陰極、第１の金属酸化物層、窒素含有膜からなる層、発光層、正孔輸送層、第２の金属酸化物層、陽極がこの順に隣接して積層された構成である。なお、窒素含有膜からなる層と、発光層との間に必要に応じて電子輸送層を有していてもよい。金属酸化物層の重要性は、第１の金属酸化物層の方が高く、第２の金属酸化物層は、最低非占有分子軌道の極端に深い有機材料、例えば、ＨＡＴＣＮ、$Ｆ_4$ＴＣＮＱでも置き換える事ができる。

[0285] 上記第１の金属酸化物層は、第２の金属酸化物層の材料や層の構成、及び、層の平均厚さは、上述した本発明の第１の有機発光素子におけるものと同様である。

[0286] 本発明の第３の有機発光素子において、陽極及び陰極の材料や平均厚さは、上述した本発明の第１の有機発光素子におけるものと同様である。

[0287] 本発明の第３の有機電界発光素子は、本発明の有機電解発光素子であって、バッファ層が窒素含有膜からなり、平均厚さが３～１５０ｎｍの層であるものであり、これにより、有機電解発光素子を発光効率および寿命に優れたものとすることが可能となる。

このような本発明の第３の好適な形態の有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子の製造方法、すなわち、複数の層を積層した構造を有する有機電界発光素子の製造方法であって、該製造方法は、有機電界発光素子が、第１の電極と第２の電極との間に金属酸化物層、該金属酸化物層上に積層された窒

素含有膜からなる層をこの順に有するものとなるように有機電界発光素子を構成する各層を積層する工程を含み、該積層工程は、平均厚さが３～１５０ｎｍの窒素含有膜を形成する工程を含むことを特徴とする本発明の第３の好適な形態の有機電界発光素子の製造方法もまた、本発明の１つである。

[0288] 上記本発明の第３の好適な形態の有機電界発光素子の製造方法は、上記工程を含むものである限り、その他の工程を含んでいてもよく、金属酸化物層、窒素含有膜からなる層以外の層を形成する工程を含んでいてもよい。また、有機電界発光素子の各層を形成する材料、形成方法、有機化合物、有機化合物を含む溶液を調製するために用いる溶媒、及び、各層の厚みは、本発明の第３の有機電界発光素子と同様であり、好ましいものも同様である。

[0289] 本発明の有機電界発光素子において、有機化合物から形成される層の成膜方法は特に限定されず、材料の特性に合わせて種々の方法を適宜用いることができるが、溶液にして塗布できる場合は上述した本発明の第１の有機発光素子においてバッファ層を形成する際の各種塗布法を用いて成膜することができる。このうち、膜厚をより制御しやすいという点でスピンコート法やスリットコート法が好ましい。塗布しない場合や溶媒溶解性が低い場合は真空蒸着法や、ＥＳＤＵＳ（Ｅｖａｐｏｒａｔｉｖｅ Ｓｐｒａｙ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ ｆｒｏｍ Ｕｌｔｒａ－ｄｉｌｕｔｅ Ｓｏｌｕｔｉｏｎ）法などが好適な例として挙げられる。

[0290] 上記有機化合物から形成される層を、有機化合物溶液を塗布して形成する場合、有機化合物を溶解するために用いる溶媒としては、上述した本発明の第１の有機発光素子において有機化合物を含む溶液を調製するために使用する溶媒と同様のものを用いることができるが、それらの中でも、溶媒としては、非極性溶媒が好適であり、例えば、キシレン、トルエン、シクロヘキシルベンゼン、ジハイドロベンゾフラン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒等が挙げ

られ、これらを単独または混合して用いることができる。

[0291] 上記窒素含有化合物として、ポリアミン類を用いる場合、窒素含有化合物を含む溶液の溶媒として水又は低級アルコールを用いることができる。低級アルコールとしては、炭素数１～４のアルコールを用いることが好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール、エトキシエタノール、メトキシエタノール等を単独または混合して用いることができる。

[0292] 上記陰極、陽極、及び、酸化物層は、上述した第１の有機電界発光素子において、第１、第２の金属酸化物層、第２の電極、発光層、正孔輸送層、電子輸送層を形成する方法と同様の方法により形成することができる。陽極、陰極の形成には、金属箔の接合も用いることができる。これらの方法は各層の材料の特性に応じて選択するのが好ましく、層ごとに作製方法が異なっていても良い。第２の金属酸化物層は、これらの中でも、気相製膜法を用いて形成するのがより好ましい。気相製膜法によれば、有機化合物層の表面を壊すことなく清浄にかつ陽極と接触よく形成することができ、その結果、上述したような第２の金属酸化物層を有することによる効果がより顕著なものとなる。

[0293] 本発明の第３の有機電界発光素子の特性をさらに向上させる等の理由から、必要に応じて例えば正孔阻止層、電子素子層などを有していてもよい。これらの層を形成するための材料としては、これらの層を形成するために通常用いられる材料を用い、また、これらの層を形成するために通常用いられる方法により層を形成することができる。

[0294] 本発明の第３の有機電界発光素子は、素子を構成する全ての層が有機化合物で構成された有機電界発光素子に比べると厳密な封止は必要ないが、必要であれば封止を施しても良い。封止工程としては、通常の方法を適宜使用できる。例えば、不活性ガス中で封止容器を接着する方法や、有機ＥＬ素子の上に直接封止膜を形成する方法などが挙げられる。これらに加えて、水分吸収材を封入する方法を併用してもよい。

[0295] 本発明の第３の有機電界発光素子は、基板上に陰極が隣接して形成される逆

構造の有機電界発光素子である。本発明の第３の有機電界発光素子は、基板がある側とは反対側に光を取り出すトップエミッション型のものであってもよく、基板がある側に光を取り出すボトムエミッション型のものであってもよい。

上記基板の材料、及び、平均厚さは、上述した第１の有機電界発光素子と同様である。

[0296] 本発明の有機電界発光素子は、上述したとおり、金属酸化物層上に窒素含有膜からなる層を有することで、電子注入特性が向上して発光効率に優れるとともに、素子の駆動安定性及び素子寿命にも優れたものとなる。

このような電子注入特性向上の効果は、有機電界発光素子に限らず、太陽電池や有機半導体等の他の光電子デバイスにおいても、性能向上に寄与する有益なものである。このような光電子デバイスの性能向上に寄与する窒素含有膜、すなわち、

窒素を含有する膜であって、該膜は、金属を含有する基材上に形成され、固体の窒素含有化合物で形成されるか、又は、膜を構成する元素として窒素元素と炭素元素とを含み、該膜を構成する窒素原子と炭素原子との存在比率が

窒素原子数／（窒素原子数＋炭素原子数）＞１／８

の関係を満たすことを特徴とする窒素含有膜もまた、本発明の１つである。

本発明の窒素含有膜の好ましい形態や製造方法は、上述した本発明の有機電界発光素子における窒素含有膜からなる層と同様である。

[0297] 本発明の電界発光素子は、陽極と陰極との間に電圧（通常は１５ボルト以下）を印加することによって発光させることができる。通常は直流電圧を印加するが、交流成分が含まれていても良い。

本発明の有機電界発光素子は、有機無機ハイブリッド型の素子でありながら、有機無機ハイブリッド型の素子に特有の低分子化合物の結晶化が抑制され、リーク電流の抑制と、均一な面発光を達成することができるものであって、表示装置や照明装置の材料として好適に用いることができるものである。

本発明の有機電界発光素子は、有機化合物層の材料を適宜選択することによ

って発光色を変化させることができるし、カラーフィルター等を併用して所望の発光色を得ることもできる。そのため、表示装置の発光部位や照明装置として好適に用いることができる。特に、逆構造という特性から、酸化物ＴＦＴと組み合わせた表示装置が好適である。

このような、本発明の有機電界発光素子を用いて形成される表示装置もまた、本発明の１つである。更に本発明の有機電界発光素子を用いて形成される照明装置もまた、本発明の１つである。

発明の効果

[0298] 本発明の第１の有機電界発光素子は、上述の構成よりなり、リーク電流の抑制と、均一な面発光を達成することができるものである。

また本発明の第２の有機電界発光素子は、バッファ層を有することで、従来の有機無機ハイブリッド型有機電界発光素子に比べて発光寿命が長く、また、バッファ層が還元剤を含むことで発光効率に優れるものである。有機無機ハイブリッド型有機電界発光素子は、有機電界発光素子を構成する各層が全て有機物で構成された有機電界発光素子のように各層を厳密に密閉する必要性が低減されたものである等の製造上の利点を有しており、このような利点と、優れた発光寿命、発光効率等の発光特性とを有するものである。

更に本発明の第３の有機電界発光素子は、上述の構成よりなり、厳密な封止を必要としない有機無機ハイブリッド型の逆構造を有した有機電界発光素子であって、発光効率に優れるとともに、発光の繰り返し安定性と発光の均一性に優れた高い駆動安定性を有し、素子の寿命も長いものである。

本発明の有機電界発光素子は、このような優れた特性を有し、表示装置や照明装置の材料等に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0299] [図1]図１は、ホウ素含有化合物１をＴＨＦに溶解させた溶液を、ＩＴＯ付き透明ガラス基板に塗布した際のＳＥＭ写真である。

[図2]実施例１及び比較例１で作製した有機電界発光素子の、電圧－電流効率特性を示すグラフである。

[図3]実施例２～４及び比較例２で作製した有機電界発光素子の、電圧－電流効率特性を示すグラフである。

[図4]実施例５及び比較例２で作製した有機電界発光素子の、電圧－電流効率特性を示すグラフである。

[図5]実施例６及び比較例３で作製した有機電界発光素子の、電圧－電流効率特性を示すグラフである。

[図6]実施例７及び比較例４で作製した有機電界発光素子の、電圧－輝度特性を示すグラフである。

[図7]実施例７及び比較例４で作製した有機電界発光素子の、電流密度－電流効率特性を示すグラフである。

[図8]実施例８及び比較例５で作製した有機電界発光素子の、電圧－輝度特性を示すグラフである。

[図9]実施例８及び比較例５で作製した有機電界発光素子の、電流密度－電流効率特性を示すグラフである。

[図10]実施例９、１０及び比較例６で作製した有機電界発光素子の、電圧－輝度特性を示すグラフである。

[図11]実施例９、１０及び比較例６で作製した有機電界発光素子の、電流密度－電流効率特性を示すグラフである。

[図12]実施例１１及び比較例７で作製した有機電界発光素子の、電圧－輝度特性を示すグラフである。

[図13]実施例１１及び比較例７で作製した有機電界発光素子の、電流密度－電流効率特性を示すグラフである。

[図14]実施例１２及び比較例８で作製した有機電界発光素子の、電圧－輝度特性を示すグラフである。

[図15]実施例１２、１３及び比較例８で作製した有機電界発光素子の、電流密度－電流効率特性を示すグラフである。

[図16]本発明で示される第３の有機電界発光素子の積層構造の一例を示した概略図である。

[図17-1]実施例１４で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図17-2]実施例１４で作製した有機電界発光素子の（ｃ－１）定電流密度下（１００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性、及び、（ｃ－２）定電流密度下（１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性の測定結果を示した図である。

[図18]比較例９で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、及び、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図19-1]実施例１５で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図19-2]実施例１５で作製した有機電界発光素子の（ｃ－２）定電流密度下（１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性の測定結果を示した図である。

[図20-1]実施例１６で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図20-2]実施例１６で作製した有機電界発光素子の（ｃ－２）定電流密度下（１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性の測定結果を示した図である。

[図21]実施例１７で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、及び、（ｃ－１）定電流密度下（１００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性の測定結果を示した図である。

[図22-1]実施例１８で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図22-2]実施例１８で作製した有機電界発光素子（ｃ－１）定電流密度下（１００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性の測定結果を示した図である。

[図23-1]実施例１９で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図23-2]実施例１９で作製した有機電界発光素子の（ｃ－１）定電流密度下（１００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性の測定結果を示した図である。

[図24-1]実施例２０で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図24-2]実施例２０で作製した有機電界発光素子の（ｃ－２）定電流密度下（１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性の測定結果を示した図である。

[図25-1]実施例２１で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図25-2]実施例２１で作製した有機電界発光素子の（ｃ－２）定電流密度下（１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性の測定結果を示した図である。

[図26-1]実施例２２で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図26-2]実施例２２で作製した有機電界発光素子の（ｃ－１）定電流密度下（１００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性の測定結果を示した図である。

[図27-1]実施例２３で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図27-2]実施例２３で作製した有機電界発光素子の（ｃ－２）定電流密度下（１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性の測定結果を示した図である。

[図28]製造例１で作製した窒素含有膜の光電子分光測定を行った結果を示した図である。

[図29]製造例２で作製した窒素含有膜の光電子分光測定を行った結果を示した図である。

[図30]製造例３で作製した窒素含有膜の光電子分光測定を行った結果を示した図である。

[図31]製造例４で作製した窒素含有膜の光電子分光測定を行った結果を示した図である。

[図32]実施例２４－１で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、及び、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図33]実施例２４－２で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、及び、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図34]実施例２５で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、及び、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

[図35]比較例１０で作製した有機電界発光素子の（ａ）電圧－電流密度・輝度特性、及び、（ｂ）電流密度－電流効率特性の測定結果を示した図である。

発明を実施するための形態

[0300] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「％」は「質量％」を意味するものとする。

[0301] 以下の実施例において、各種物性は以下のようにして測定した。

＜^{1}Ｈ－ＮＭＲ＞

得られたホウ素含有化合物を、重水素化クロロホルムの溶液とし、高分解能核磁気共鳴装置（製品名「Ｇｅｍｉｎｉ　２０００」；３００ＭＨｚ、Ｖａｒｉａｎ，Ｉｎｃ．社製）を用いて測定した。化学シフトは、テトラメチルシランから低磁場側における１００万分の１（ｐｐｍ；δスケール）として記録し、テトラメチルシランの水素核（δ０．００）を参照とした。

＜^{13}Ｃ－ＮＭＲ＞

得られたホウ素含有化合物を、重水素化クロロホルムの溶液とし、高分解能核磁気共鳴装置（製品名「Ｇｅｍｉｎｉ　２０００」；７５ＭＨｚ、Ｖａｒｉａｎ，Ｉｎｃ．社製）を用いて測定した。化学シフトは、テトラメチルシランから低磁場側における１００万分の１（ｐｐｍ；δスケール）として記録し、ＮＭＲ溶媒中の炭素核（$CDCl_3$：δ＝７７．０、CD_2Cl_2：δ＝５３．１、CD_3CN：δ＝１．３２、ＤＭＳＯ－d_6：δ＝３９．５２）を参照とした。

＜^{11}Ｂ－ＮＭＲ＞

得られたホウ素含有化合物を、重水素化クロロホルムの溶液とし、高分解能核磁気共鳴装置（製品名「Ｍｅｒｃｕｒｙ－４００」；１２８ＭＨｚ、Ｖａ

ｒｉａｎ，Ｉｎｃ．社製）を用いて測定した。化学シフトは、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体のホウ素核（δ＝０．００）を基準とする１００万分の１（ｐｐｍ；δスケール）として記録した。

[0302] ＜高分解能質量分析スペクトル＞

高分解能質量分析計（製品名「ＪＭＳ－ＳＸ１０１Ａ」、「ＪＭＳ－ＭＳ７００」、「ＪＭＳ－ＢＵ２５０」、日本電子社製）を用いて、電子イオン化法（ＥＩ）又は高速電子衝撃法（ＦＡＢ）により測定した。

＜重量平均分子量＞

重量平均分子量は、ポリスチレン換算によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ装置、展開溶媒；クロロホルム）によって以下の装置、及び、測定条件で測定した。

高速ＧＰＣ装置：ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー社製）

測定条件：

展開溶媒　　クロロホルム

カラム　　ＴＳＫ－ｇｅｌ　ＧＭＨＸＬ　×２本

溶離液流量　１ｍｌ／ｍｉｎ

カラム温度　４０℃

[0303] ＜本発明の第１の有機電界発光素子＞

（合成例１）

（２，７－ビス（３－ジベンゾボロリル－４－ピリジルフェニル）－９，９’－スピロフルオレンの合成）

１００ｍＬ二口ナスフラスコに、２－(ジベンゾボロリルフェニル)－５－ブロモピリジン（２．６ｇ、６．５ｍｍｏｌ）、２，７－ビス（４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラニル）－９，９’－スピロフルオレン（１．５ｇ、２．７ｍｍｏｌ）、Ｐｄ（P^tBu_3）$_2$（１７０ｍｇ、０．３２ｍｍｏｌ）を入れた。フラスコ内を窒素雰囲気下にし、ＴＨＦ（６５ｍＬ）を加え、攪拌した。

これに、２Ｍリン酸三カリウム水溶液（１１ｍＬ、２２ｍｍｏｌ）を加え、

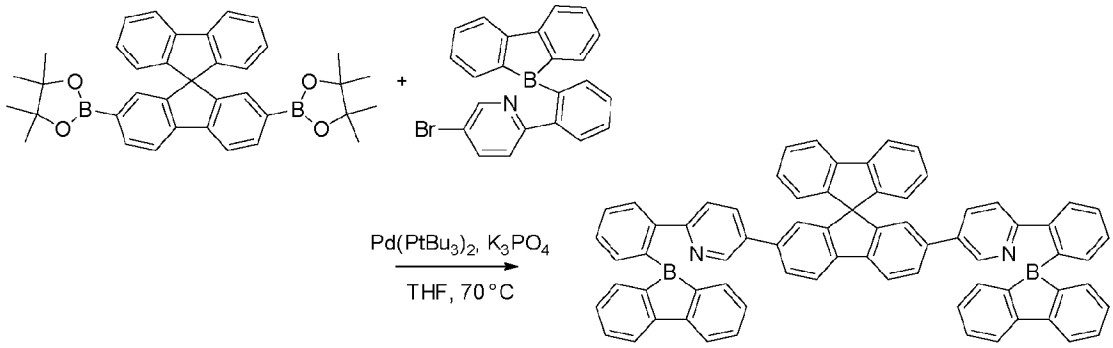
７０℃で還流させながら加熱攪拌した。１２時間後、室温まで冷却し、反応溶液を分液ロートに移して水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を３Ｎ塩酸、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過した濾液を濃縮して、得られた固体をメタノールで洗浄し、２，７－ビス（３－ジベンゾボロリル－４－ピリジルフェニル）－９，９’－スピロフルオレン（ホウ素含有化合物１）を収率４７％で得た（１．２ｇ、１．３ｍｍｏｌ）。

その物性値は以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ６．６７（ｄ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，２Ｈ），６．７５（ｄ，Ｊ＝１．２Ｈｚ，２Ｈ），６．８２（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，４Ｈ），６．９７（ｄｔ，Ｊ＝７．２，１．２Ｈｚ，４Ｈ），７．０９（ｄｔ，Ｊ＝７．２，０．８Ｈｚ，２Ｈ），７．２４－７．４０（ｍ，１４Ｈ），７．７４－７．７７（ｍ，６Ｈ），７．８４－７．９５（ｍ，１０Ｈ）

また、合成例１の反応は、下記反応式のように表される。

[0304] [化47]



[0305] 合成例１において合成されたホウ素含有化合物１について、以下に示す素子物性を評価した。

[0306] ＜塗布製膜性＞

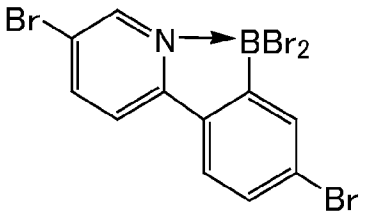
ホウ素含有化合物１をＴＨＦに溶解させた溶液をＩＴＯ付き透明ガラス基板に塗布すると、平滑な薄膜を得ることができた。そのＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）写真（倍率：１００００倍）を図１に示す。この結果から、ホウ素含有化合物１は、低分子でありながら、溶液からの塗布製膜が可能な化合物で

あることが実証された。

[0307] （合成例２）

アルゴン雰囲気下、５－ブロモ－２－（４－ブロモフェニル）ピリジン（９４ｍｇ、０．３０ｍｍｏｌ）を含むジクロロメタン溶液（０．３ｍｌ）に、エチルジイソプロピルアミン（３９ｍｇ、０．３０ｍｍｏｌ）を加えた後、０℃で三臭化ホウ素（１．０Ｍ、０．９ｍｌ、０．９ｍｍｏｌ）を加え、室温で９時間攪拌した。反応溶液を０℃まで冷却した後、飽和炭酸カリウム水溶液を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ濾過した。濾液をロータリーエバポレーターで濃縮した後、生成した白色固体を濾取し、ヘキサンで洗浄することにより、下記式（５０）；

[0308] [化48]



(50)

[0309] で表されるホウ素含有化合物２（４０ｍｇ、０．０８２ｍｍｏｌ）を収率２８％で得た。

その物性値は以下の通りであった。

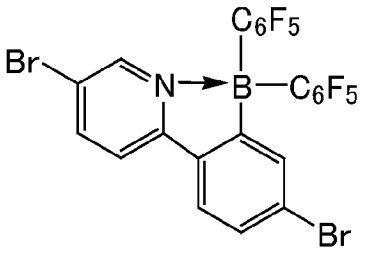
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：７．５７－７．５９（ｍ，２Ｈ），７．８０（ｄｄ，Ｊ＝８．４，０．６Ｈｚ，１Ｈ），７．９９（ｓ，１Ｈ），８．２７（ｄｄ，Ｊ＝８．４，２．１Ｈｚ，１Ｈ），９．０１（ｄ，Ｊ＝１．５Ｈｚ，１Ｈ）；

[0310] （合成例３）

窒素雰囲気下、ペンタフルオロフェニルマグネシウムブロミドのジエチルエーテル溶液（１Ｍ、６１．２ｍｌ、７０．４ｍｍｏｌ）を０℃まで冷却し、ここへ塩化亜鉛のジエチルエーテル溶液（１Ｍ、１７ｍｌ、１７ｍｍｏｌ）を攪拌しながら滴下していく。滴下終了後、室温で１時間攪拌する。そこへ

上記式（２６）で表される５－ブロモ－２－（４－ブロモ－２－ジブロモボリルフェニル）ピリジン(３．８ｇ、８ｍｍｏｌ)を含むトルエン溶液（８０ｍｌ）を加え、８０℃で１５時間加熱攪拌した。室温まで冷却し、反応溶液を氷水に加え、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ濾過した。濾液をロータリーエバポレーターで濃縮した後、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：ジクロロメタン＝１：１）で精製することにより、下記式（５１）；

[0311] [化49]



(51)

[0312] で表されるホウ素含有化合物３（２．２ｇ、４．６１ｍｍｏｌ）を収率５８％で得た。

その物性値は以下の通りであった。

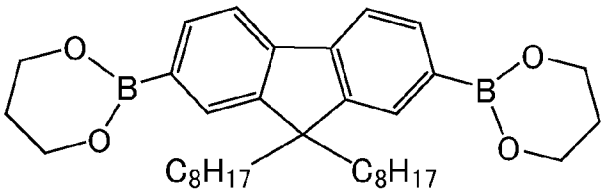
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ７．１６－７．２６（ｍ，１０Ｈ），７．４５－７．４８（ｍ，１Ｈ），７．６９－７．７１（ｍ，１Ｈ），７．８１（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，１Ｈ），７．９０（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ），８．１５－８．１８（ｍ，１Ｈ），８．５６（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，１Ｈ）

[0313] （合成例４）

上記式（５１）で表されるＢＣ６Ｆ５ジブロミド（ホウ素含有化合物３）（３３７ｍｇ、０．５１ｍｍｏｌ）、下記式（５２）で表されるＦ８ボロン酸ジエステル（２９２ｍｇ、０．５２ｍｍｏｌ）をトルエン（３ｍｌ）とＴＨＦ（３ｍｌ）に溶解させ、アルゴン雰囲気下、室温で１０分間攪拌した。ここへ、Ａｌｉｑｕａｔ３３６（２１ｍｇ）、２５質量％Ｅｔ$_4$ＮＯＨ水溶液（０．８６ｍｌ）と蒸留水（０．７５ｍｌ）との混合水溶液を加え、アルゴン雰囲気下、室温でさらに２０分間攪拌し脱気を完了させた。ここにテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（８．９ｍｇ、０．００７ｍｍｏｌ）

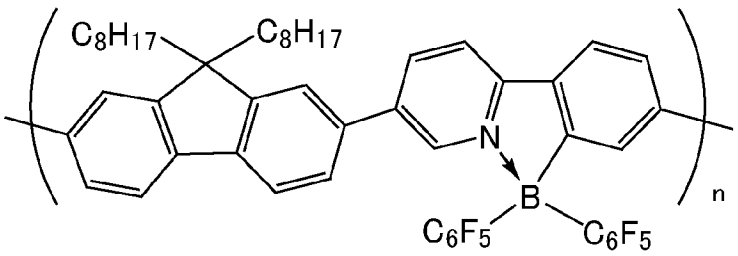
を加えた後、１１５℃で還流させながら４８時間加熱攪拌した。末端封止のため、ブロモベンゼン（１０５ｍｇ、０．６７ｍｍｏｌ）を加え５時間攪拌し、さらにフェニルボロン酸（２９４ｍｇ、２．４１ｍｍｏｌ）を加え５時間攪拌した。室温まで放冷し、トルエンで希釈した反応溶液を塩酸で１回、純水で２回分液洗浄し、有機層を数ｍｌ程度まで濃縮した。濃縮液を３００ｍｌのメタノール中へ滴下させそのまま１０分攪拌し、得られた沈殿を濾取した。同様の精製過程を合計３回繰り返し、固体を減圧乾燥させることで、下記式（５３）で表されるホウ素含有重合体Ｆ８ＢＣ６Ｆ５を得た。ホウ素含有重合体Ｆ８ＢＣ６Ｆ５の重量平均分子量は、１２６０００であった。

[0314] [化50]



(52)

[0315] [化51]



(53)

[0316] （有機電界発光素子の作製）

以下の実施例において、バッファ層の平均厚さは触針式段差計（製品名「アルファステップＩＱ」、ＫＬＡテンコール社製）を用いて測定した。

（実施例１）

［１］市販されている平均厚さ０．７ｍｍのＩＴＯ電極層付き透明ガラス基板を用意した。この時、基板のＩＴＯ電極（第１の電極）は幅２ｍｍにパターニングされているものを用いた。この基板をアセトン中、イソプロパノール中でそれぞれ１０分間超音波洗浄後、イソプロパノール中で５分間煮沸した。この基板をイソプロパノール中から取り出し、窒素ブローにより乾燥さ

せ、ＵＶオゾン洗浄を２０分行った。

［２］この基板を、亜鉛金属ターゲットを持つミラトロンスパッタ装置の基板ホルダーに固定した。約１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、アルゴンと酸素を導入した状態でスパッタし、膜厚約２ｎｍの酸化亜鉛層を作成した。この時にメタルマスクを併用して、電極取り出しのためＩＴＯ電極の一部は酸化亜鉛が成膜されないようにした。

［３］酢酸マグネシウムの１％水ーエタノール（体積比で１：３）混合溶液を作成した。工程［２］で作成した基板を、工程［１］と同様にして再度洗浄した。洗浄した酸化亜鉛薄膜付き基板をスピンコーターにセットした。この基板上に酢酸マグネシウム溶液を滴下し、毎分１３００回転で６０秒間回転させた。これを大気中、４００℃にセットしたホットプレートで２時間焼成することにより、酸化亜鉛／酸化マグネシウム層（第１の金属酸化物層）を形成した。

［４］ホウ素含有化合物１の０．２％テトラヒドロフラン溶液を作成した。工程［３］で作成した酸化亜鉛／酸化マグネシウム薄膜付き基板をスピンコーターにセットした。この基板上にホウ素含有化合物１溶液を滴下し、毎分２０００回転で３０秒間回転させ、ホウ素含有有機化合物からなるバッファ層を形成した。バッファ層の平均厚さは５ｎｍであった。

［５］ホウ素含有有機化合物の層まで形成した基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。４，４’ービス［９ージカルバゾリル］ー２，２’ービフェニル（ＣＢＰ）、イリジウムトリス（１ーフェニルイソキノリン）（Ｉｒ（ｐｉｑ）$_3$）、Ｎ，Ｎ’ージ（１ーナフチル）ーＮ，Ｎ’ージフェニルー１，１’ービフェニルー４，４’ージアミン（α－ＮＰＤ）をそれぞれアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約１×１０$^{-5}$Ｐａまで減圧し、ＣＢＰをホスト、Ｉｒ（ｐｉｑ）$_3$をドーパントとして３５ｎｍ共蒸着し、発光層を成膜した。この時、ドープ濃度はＩｒ（ｐｉｑ）$_3$が発光層全体に対して６重量％となるようにした。次に、α－ＮＰＤを６０ｎｍ蒸着し、正孔輸送層を成膜した。次に、一度窒素パージした後、三酸化モリ

ブデン、金をアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約１×１０$^{-5}$Ｐａまで減圧し、三酸化モリブデン（第２の金属酸化物層）を膜厚１０ｎｍになるように蒸着した。次に、金（第２の電極）を膜厚５０ｎｍになるように蒸着し、有機電界発光素子１－１を作製した。第２の電極を蒸着する時、ステンレス製の蒸着マスクを用いて蒸着面が幅２ｍｍの帯状になるようにした。すなわち、作製した有機電界発光素子の発光面積は、４ｍｍ^{2}とした。

[0317] （比較例１）

工程［４］を省略した以外は実施例１と同様にして、有機電界発光素子１－２を作製した。

[0318] （実施例２）

［１］市販されている平均厚さ０．７ｍｍのＩＴＯ電極層付き透明ガラス基板を用意した。この時、基板のＩＴＯ電極（第１の電極）は幅２ｍｍにパターニングされているものを用いた。この基板をアセトン中、イソプロパノール中でそれぞれ１０分間超音波洗浄後、イソプロパノール中で５分間煮沸した。この基板をイソプロパノール中から取り出し、窒素ブローにより乾燥させ、ＵＶオゾン洗浄を２０分行った。

［２］この基板を、亜鉛金属ターゲットを持つミラトロンスパッタ装置の基板ホルダーに固定した。約１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、アルゴンと酸素を導入した状態でスパッタし、膜厚約２ｎｍの酸化亜鉛層（第１の金属酸化物層）を作成した。この時にメタルマスクを併用して、電極取り出しのためＩＴＯ電極の一部は酸化亜鉛が成膜されないようにした。

［３］ホウ素含有重合体Ｆ８ＢＣ６Ｆ５の０．２％テトラヒドロフラン溶液を作成した。工程［２］で作成した酸化亜鉛薄膜付き基板をスピンコーターにセットした。この基板上にホウ素含有重合体Ｆ８ＢＣ６Ｆ５溶液を滴下し、毎分２０００回転で３０秒間回転させ、ホウ素含有有機化合物からなるバッファ層を形成した。バッファ層の平均厚さは１０ｎｍであった。

［４］ホウ素含有有機化合物の層まで形成した基板を真空蒸着装置の基板ホ

ルダーに固定した。トリス（８－ヒドロキシキノリナト）アルミニウム（Ａｌｑ$_3$）、Ｎ，Ｎ’－ジ（１－ナフチル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン（α－ＮＰＤ）をそれぞれアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧し、Ａｌｑ$_3$を６５ｎｍ共蒸着し、発光層を成膜した。次に、α－ＮＰＤを６０ｎｍ蒸着し、正孔輸送層を成膜した。次に、一度窒素パージした後、三酸化モリブデン、金をアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧し、三酸化モリブデン（第２の金属酸化物層）を膜厚１０ｎｍになるように蒸着した。次に、金（第２の電極）を膜厚３０ｎｍになるように蒸着し、有機電界発光素子１－３を作製した。第２の電極を蒸着する時、ステンレス製の蒸着マスクを用いて蒸着面が幅２ｍｍの帯状になるようにした。すなわち、作製した有機電界発光素子の発光面積は、４ｍｍ^{2}とした。

[0319]（実施例３）

実施例２での工程［３］で使用したホウ素含有重合体Ｆ８ＢＣ６Ｆ５の０．２％テトラヒドロフラン溶液を、市販されているポリ（ジオクチルフルオレン－アルト－ベンゾチアジアゾール）（Ｆ８ＢＴ）の０．２％キシレン溶液に変更した以外は同様にして有機電界発光素子１－４を作製した。バッファ層の平均厚さは１０ｎｍであった。

[0320]（実施例４）

実施例２での工程［３］で使用したホウ素含有重合体Ｆ８ＢＣ６Ｆ５の０．２％テトラヒドロフラン溶液を、市販されているポリ（ジオクチルフルオレン）（ＰＦＯ）の０．２％キシレン溶液に変更した以外は同様にして有機電界発光素子１－５を作製した。バッファ層の平均厚さは１０ｎｍであった。

[0321]（比較例２）

工程［３］を省略した以外は実施例２と同様にして、有機電界発光素子１－６を作製した。

[0322]（実施例５）

実施例２での工程［３］で使用したホウ素含有重合体Ｆ８ＢＣ６Ｆ５の０．２％テトラヒドロフラン溶液を、日本触媒社製ポリエチレンイミン　ＳＰ－２００の１％エタノール溶液に変更した以外は同様にして有機電界発光素子１－７を作製した。バッファ層の平均厚さは１０ｎｍであった。

[0323]（実施例６）

［１］市販されている平均厚さ０．７ｍｍのＩＴＯ電極層付き透明ガラス基板を用意した。この時、基板のＩＴＯ電極（第１の電極）は幅２ｍｍにパターニングされているものを用いた。この基板をアセトン中、イソプロパノール中でそれぞれ１０分間超音波洗浄後、イソプロパノール中で５分間煮沸した。この基板をイソプロパノール中から取り出し、窒素ブローにより乾燥させ、ＵＶオゾン洗浄を２０分行った。

［２］この基板を、チタン金属ターゲットを持つミラトロンスパッタ装置の基板ホルダーに固定した。約１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、アルゴンと酸素を導入した状態でスパッタし、膜厚約２ｎｍの酸化チタン層（第１の金属酸化物層）を作成した。この時にメタルマスクを併用して、電極取り出しのためＩＴＯ電極の一部は酸化チタンが成膜されないようにした。

［３］ホウ素含有重合体Ｆ８ＢＣ６Ｆ５の０．２％テトラヒドロフラン溶液を作成した。工程［２］で作成した酸化チタン薄膜付き基板をスピンコーターにセットした。この基板上にホウ素含有重合体Ｆ８ＢＣ６Ｆ５溶液を滴下し、毎分２０００回転で３０秒間回転させ、ホウ素含有有機化合物からなるバッファ層を形成した。バッファ層の平均厚さは１０ｎｍであった。

［４］ホウ素含有有機化合物の層まで形成した基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。トリス（８－ヒドロキシキノリナト）アルミニウム（Ａｌｑ$_3$）、Ｎ，Ｎ’－ジ（１－ナフチル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン（α－ＮＰＤ）をそれぞれアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧し、Ａｌｑ$_3$を６５ｎｍ共蒸着し、発光層を成膜した。次に、α－ＮＰＤを６０ｎｍ蒸着し、正孔輸送層を成膜した。次に、一度窒素パージした後、三

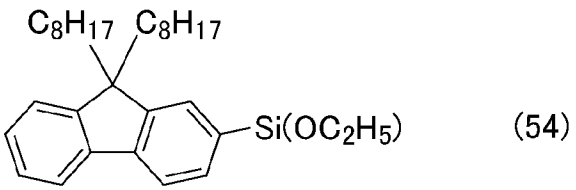
酸化モリブデン、金をアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧し、三酸化モリブデン（第２の金属酸化物層）を膜厚１０ｎｍになるように蒸着した。次に、金（第２の電極）を膜厚３０ｎｍになるように蒸着し、有機電界発光素子１－８を作製した。第２の電極を蒸着する時、ステンレス製の蒸着マスクを用いて蒸着面が幅２ｍｍの帯状になるようにした。すなわち、作製した有機電界発光素子の発光面積は、４ｍｍ^{2}とした。

[0324] （比較例３）

工程［３］に代えて工程［３ｂ］を行った以外は実施例６と同様にして、有機電界発光素子１－９を作製した。

［３ｂ］特開２０１２－４４９２号公報（特許文献５）の段落〔００６４〕～〔００６６〕に記載の自己組織化単分子膜用材料Ｆ８ＴＥＳをエタノールで１％に希釈した溶液を作製した。工程［２］で作成した酸化チタン薄膜付き基板をスピンコーターにセットした。この基板上に自己組織化単分子膜用材料Ｆ８ＴＥＳ溶液を滴下し、毎分２０００回転で３０秒間回転させた。直後に、エタノールによりリンスを行い、さらに１０分間エタノールによる超音波洗浄を行った。リンス後、ホットプレートにより９０℃１０分で固定化を行い、自己組織化単分子膜層を形成した。バッファ層の平均厚さは２ｎｍであった。Ｆ８ＴＥＳは、下記式（５４）の化合物である。

[0325] [化52]



(54)

[0326] （有機電界発光素子の発光特性測定）

ケースレー社製の「２４００型ソースメーター」により、素子への電圧印加と、電流測定を行った。コニカミノルタ社製の「ＬＳ－１００」により、発光輝度を測定した。また、目視により発光面の均一性を確認した。

実施例１および比較例１で作製した有機電界発光素子を、アルゴン雰囲気下

で４Ｖ～１０Ｖまでの直流電圧を印加した時の電圧－電流効率特性を図２に示す。比較例１で作製した素子は電流効率が低く、リーク電流が大きいことが分かる。一方、実施例１で作製した素子は電流効率が高く、リーク電流が抑制されていることが分かる。また、目視観察では実施例１で作製した素子は非常に均一な発光が確認できた。

実施例２～４及び比較例２で作製した有機電界発光素子を、アルゴン雰囲気下で４Ｖ～１５Ｖまでの直流電圧を印加した時の電圧－電流効率特性を図３に示す。また、実施例５及び比較例２で作製した有機電界発光素子を、アルゴン雰囲気下で４Ｖ～１５Ｖまでの直流電圧を印加した時の電圧－電流効率特性を図４に示す。比較例２で作製した素子はリーク電流が非常に大きく全く発光しなかった。一方、実施例２～５で作製した素子は電流効率が高く、リーク電流が抑制されていることが分かる。また、目視観察では実施例２～５で作製した素子は非常に均一な発光が確認できた。

実施例６及び比較例３で作製した有機電界発光素子を、アルゴン雰囲気下で４Ｖ～１５Ｖまでの直流電圧を印加した時の電圧－電流効率特性を図５に示す。比較例３で作製した素子はリーク電流が非常に大きく、一瞬発光した後すぐさま全く発光しなくなった。一方、実施例６で作製した素子は電流効率が高く、リーク電流が抑制されていることが分かる。また、目視観察では実施例６で作製した素子は非常に均一な発光が確認できた。

以上より、有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子において、有機化合物を塗布成膜する層によってリーク電流の抑制と均一な面発光が達成できることが確認された。

[0327] ＜本発明の第２の有機電界発光素子＞

以下の実施例において、有機電界発光素子を構成する各層の平均厚さは触針式段差計（製品名「アルファステップＩＱ」、ＫＬＡテンコール社製）を用いて測定した。

[0328] （有機電界発光素子の作製）

（実施例７）

［１］市販されている平均厚さ０．７ｍｍのＩＴＯ電極層付き透明ガラス基板を用意した。この時、基板のＩＴＯ電極（第１の電極）は幅２ｍｍにパターニングされているものを用いた。この基板をアセトン中、イソプロパノール中でそれぞれ１０分間超音波洗浄後、イソプロパノール中で５分間煮沸した。この基板をイソプロパノール中から取り出し、窒素ブローにより乾燥させ、ＵＶオゾン洗浄を２０分行った。

［２］この基板を、亜鉛金属ターゲットを持つミラトロンスパッタ装置の基板ホルダーに固定した。約１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、アルゴンと酸素を導入した状態でスパッタし、膜厚約２ｎｍの酸化亜鉛層を作成した。この時にメタルマスクを併用して、電極取り出しのためＩＴＯ電極の一部は酸化亜鉛が成膜されないようにした。これを大気中、４００℃にセットしたホットプレートで１時間焼成することにより、酸化亜鉛層（第１の金属酸化物層）を形成した。

［３］上記合成例１で合成したホウ素含有化合物１の０．２％、（４－（１，３－ジメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－ベンゾイミダゾール－２－イル）フェニル）ジメチルアミン（Ｎ－ＤＭＢＩ）の０．００２％の１，２－ジクロロエタン混合溶液を作成した。工程［２］で作成した酸化亜鉛薄膜付き基板をスピンコーターにセットした。この基板上にホウ素含有化合物１、Ｎ－ＤＭＢＩ混合溶液を滴下し、毎分２０００回転で３０秒間回転させ、ホウ素含有有機化合物を含むバッファ層を形成した。さらに、これを窒素雰囲気下１００℃にセットしたホットプレートで１時間アニール処理を施した。バッファ層の平均厚さは１０ｎｍであった。

［４］ホウ素含有有機化合物の層まで形成した基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。ビス（１０－ヒドロキシベンゾ［ｈ］キノリナト）ベリリウム（Ｂｅｂｑ$_2$）、イリジウムトリス（１－フェニルイソキノリン）（Ｉｒ（ｐｉｑ）$_3$）、Ｎ，Ｎ’－ジ（１－ナフチル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン（α－ＮＰＤ）をそれぞれアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約１×１０$^{-5}$Ｐａま

で減圧し、Ｂｅｂｑ$_2$をホスト、Ｉｒ（ｐｉｑ）$_3$をドーパントとして３５ｎｍ共蒸着し、発光層を成膜した。この時、ドープ濃度はＩｒ（ｐｉｑ）$_3$が発光層全体に対して６重量％となるようにした。次に、α－ＮＰＤを６０ｎｍ蒸着し、正孔輸送層を成膜した。

［５］次に、一度窒素パージした後、三酸化モリブデン、金をアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約１×１０$^{-5}$Ｐａまで減圧し、三酸化モリブデン（第２の金属酸化物層）を膜厚１０ｎｍになるように蒸着した。次に、金（第２の電極）を膜厚５０ｎｍになるように蒸着し、有機電界発光素子２－１を作製した。第２の電極を蒸着する時、ステンレス製の蒸着マスクを用いて蒸着面が幅２ｍｍの帯状になるようにした。すなわち、作製した有機電界発光素子の発光面積は４ｍｍ^{2}とした。

[0329]（比較例４）

工程［３］において、ホウ素含有化合物１の０．２％、Ｎ－ＤＭＢＩの０．００２％の１，２－ジクロロエタン混合溶液に代えて、ホウ素含有化合物１の０．２％の１，２－ジクロロエタン溶液を用いた以外は実施例７と同様にして、有機電界発光素子２－２を作製した。

[0330]（実施例８）

工程［３］において、ホウ素含有化合物１の０．２％、Ｎ－ＤＭＢＩの０．００２％の１，２－ジクロロエタン混合溶液に代えて、ホウ素含有化合物１の１％、Ｎ－ＤＭＢＩの０．０１％の１，２－ジクロロエタン混合溶液を用いた以外は実施例７と同様にして、有機電界発光素子２－３を作製した。バッファ層の平均厚さは６０ｎｍであった。

[0331]（比較例５）

工程［３］において、ホウ素含有化合物１の１％、Ｎ－ＤＭＢＩの０．０１％の１，２－ジクロロエタン混合溶液に代えて、ホウ素含有化合物１の１％、１，２－ジクロロエタン溶液を用いた以外は実施例８と同様にして、有機電界発光素子２－４を作製した。

[0332]（実施例９）

工程［４］に代えて工程［４ｂ］を行った以外は実施例８と同様にして、有機電界発光素子２－５を作製した。

［４ｂ］ホウ素含有有機化合物の層まで形成した基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。トリス（８－ヒドロキシキノリナト）アルミニウム（Alq_3）、Ｎ，Ｎ’－ジ（１－ナフチル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン（α－ＮＰＤ）をそれぞれアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約1×10^{-4}Ｐａまで減圧し、Alq_3を３５ｎｍ蒸着し、発光層を成膜した。次に、α－ＮＰＤを６０ｎｍ蒸着し、正孔輸送層を成膜した。

[0333]（実施例１０）

工程［３］において、ホウ素含有化合物１の１％、Ｎ－ＤＭＢＩの０．０１％の１，２－ジクロロエタン混合溶液に代えて、ホウ素含有化合物１の１％、Ｎ－ＤＭＢＩの０．０５％の１，２－ジクロロエタン混合溶液を用いた以外は実施例７と同様にして、有機電界発光素子２－６を作製した。バッファ層の平均厚さは６０ｎｍであった。

[0334]（比較例６）

工程［４］に代えて工程［４ｂ］を行った以外は比較例５と同様にして、有機電界発光素子２－７を作製した。

[0335]（実施例１１）

工程［３］において、ホウ素含有化合物１の１％、Ｎ－ＤＭＢＩの０．０１％の１，２－ジクロロエタン混合溶液に代えて、市販されているポリ（ジオクチルフルオレン－アルト－ベンゾチアジアゾール）（Ｆ８ＢＴ）の１％、Ｎ－ＤＭＢＩの０．０１％テトラヒドロフラン混合溶液を用いた以外は実施例９と同様にして、有機電界発光素子２－８を作製した。

[0336]（比較例７）

工程［３］において、Ｆ８ＢＴの１％、Ｎ－ＤＭＢＩの０．０１％のテトラヒドロフラン混合溶液に代えて、Ｆ８ＢＴの１％のテトラヒドロフラン溶液を用いた以外は実施例１０と同様にして、有機電界発光素子２－９を作製し

た。

[0337] （実施例１２）

工程［３］に代えて工程［３ｂ］を行った以外は実施例９と同様にして、有機電界発光素子２－１０を作製した。

［３ｂ］ホウ素含有化合物１の１％、ロイコクリスタルバイオレットの０．０１％の１，２－ジクロロエタン混合溶液を作成した。工程［２］で作成した酸化亜鉛薄膜付き基板をスピンコーターにセットした。この基板上にホウ素含有化合物１、ロイコクリスタルバイオレット混合溶液を滴下し、毎分２０００回転で３０秒間回転させ、ホウ素含有有機化合物を含むバッファ層を形成した。さらに、これを窒素雰囲気下２００℃にセットしたホットプレートで１時間アニール処理を施した。バッファ層の平均厚さは６０ｎｍであった。

[0338] （比較例８）

工程［３ｂ］において、ホウ素含有化合物１の１％、ロイコクリスタルバイオレットの０．０１％の１，２－ジクロロエタン混合溶液に代えて、ホウ素含有化合物１の１％の１，２－ジクロロエタン溶液を用いた以外は実施例１１と同様にして、有機電界発光素子２－１１を作製した。

[0339] （実施例１３）

工程［３ｂ］において、ロイコクリスタルバイオレットに代えて、ハンチュエステル（＝２，６－ジメチル－１，４－ジヒドロピリジン－３，５－ジカルボン酸ジエチル）を用いた以外は実施例１２と同様にして、有機電界発光素子２－１２を作製した。

[0340] 実施例７～１３、比較例４～８で作製した有機電界発光素子のまとめを表１に示す。還元剤のｗｔ％は、バッファ層に用いた有機化合物の量に対する割合である。

[0341]

[表1]

	陰極	第1の酸化物層	バッファ層	バッファ層に混ぜた還元剤	発光層	正孔輸送層	第2の酸化物層	陽極
実施例7	ITO	ZnO	ホウ素化合物1(10nm) 100℃1時間アニール	N-DMBI (1wt%)	Ir(piq)$_3$:Bebq$_2$(6wt%,35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au
比較例4	ITO	ZnO	ホウ素化合物1(10nm) 100℃1時間アニール	なし	Ir(piq)$_3$:Bebq$_2$(6wt%,35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au
実施例8	ITO	ZnO	ホウ素化合物1(60nm) 100℃1時間アニール	N-DMBI (1wt%)	Ir(piq)$_3$:Bebq$_2$(6wt%,35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au
比較例5	ITO	ZnO	ホウ素化合物1(60nm) 100℃1時間アニール	なし	Ir(piq)$_3$:Bebq$_2$(6wt%,35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au
実施例9	ITO	ZnO	ホウ素化合物1(60nm) 100℃1時間アニール	N-DMBI (1wt%)	Alq_3(35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au
実施例10	ITO	ZnO	ホウ素化合物1(60nm) 100℃1時間アニール	N-DMBI (5wt%)	Alq_3(35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au
比較例6	ITO	ZnO	ホウ素化合物1(60nm) 100℃1時間アニール	なし	Alq_3(35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au
実施例11	ITO	ZnO	F8BT(60nm) 100℃1時間アニール	N-DMBI (1wt%)	Alq_3(35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au
比較例7	ITO	ZnO	F8BT(60nm) 100℃1時間アニール	なし	Alq_3(35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au
実施例12	ITO	ZnO	ホウ素化合物1(60nm) 200℃1時間アニール	ロイコクリスタル バイオレット(1wt%)	Alq_3(35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au
実施例13	ITO	ZnO	ホウ素化合物1(60nm) 200℃1時間アニール	ハンチェエステル (1wt%)	Alq_3(35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au
比較例8	ITO	ZnO	ホウ素化合物1(60nm) 200℃1時間アニール	なし	Alq_3(35nm)	NPD(60nm)	MoO_3	Au

[0342] （有機電界発光素子の発光特性測定）

ケースレー社製の「２４００型ソースメーター」により、素子への電圧印加と、電流測定を行った。コニカミノルタ社製の「ＬＳ－１００」により、発光輝度を測定した。

実施例７～１３および比較例４～８で作製した有機電界発光素子を、アルゴン雰囲気下直流電圧を印加した時の電圧－輝度特性、電流密度－電流効率特性を図６～１５に示す。いずれの場合においても、実施例で作製したドーピングされた素子は比較例で作製したドーピングされていない素子に比べて輝度、電流効率が共に高く優れた特性であることが分かった。

[0343] ＜本発明の第３の有機電界発光素子＞

（有機電界発光素子の作製）

（実施例１４）

［１］市販されている平均厚さ０．７ｍｍのＩＴＯ電極層付き透明ガラス基板１を用意した。この時、基板のＩＴＯ電極２は幅２ｍｍにパターニングされているものを用いた。この基板をアセトン中、イソプロパノール中でそれぞれ１０分間超音波洗浄後、イソプロパノール中で５分間煮沸した。この基板をイソプロパノール中から取り出し、窒素ブローにより乾燥させ、ＵＶオゾン洗浄を２０分行った。

［２］この基板を、亜鉛金属ターゲットを持つミラトロンスパッタ装置の基板ホルダーに再度固定した。約１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、アルゴンと酸素を導入した状態でスパッタし、第１の金属酸化物層３として、膜厚約２ｎｍの酸化亜鉛層を作成した。この時にメタルマスクを併用して、電極取り出しのためＩＴＯ電極の一部は酸化亜鉛が成膜されないようにした。

［３］この基板を、再度［１］の洗浄工程（アセトン中、イソプロパノール中でそれぞれ１０分間超音波洗浄後、イソプロパノール中で５分間煮沸、その後窒素ブローにより乾燥させ、ＵＶオゾン洗浄を２０分行う）の後、４００℃のホットプレート上で１時間アニールを行った。

［４］次に窒素含有膜の層４を形成するため、日本触媒社製ポリエチレンイミン（登録商標：エポミン）をエタノールにより０．５重量％に希釈したものを２０００ｒｐｍ、３０秒の条件でスピンコートした。

ここで用いたエポミンは分子量３００のｓｐ００３であった。

［５］［４］で作製された薄膜（基板）を、大気下ホットプレート上で１５

０℃、５分間アニールを行った。アニール後に測定した窒素含有膜の層の平均厚みは５ｎｍであった。

［６］次に、［５］の処理を行った基板を真空装置に導入し、１×１０$^{-4}$Ｐａ以下まで減圧する。有機化合物層５として、発光層としてＡｌｑ$_3$を正孔輸送層としてα－ＮＰＤをそれぞれ順番に３２．５ｎｍ、６０ｎｍ真空蒸着法により積層した。

［７］次に、有機化合物層５の上に、第２の金属酸化物層６を形成した。ここでは、酸化モリブデンを１０ｎｍ気相製膜法である真空蒸着法により形成した。

［８］次に、最終工程として第２の金属酸化物層６上に陽極７を形成した。ここでは、アルミニウムを１５０ｎｍ真空蒸着法により製膜した。

［９］下記（有機電界発光素子の発光特性測定）および（有機電界発光素子の寿命特性測定）により有機電界発光素子特性（電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性、定電流密度下（１００ｃｄ／ｍ^{2}相当、１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性）を測定した。測定結果をそれぞれ図１７－１、１７－２の（ａ）、（ｂ）、（ｃ－１）及び（ｃ－２）に示す。

[0344] （有機電界発光素子の発光特性測定）

ケースレー社製の「２４００型ソースメーター」により、素子への電圧印加と、電流測定を行った。トプコン社製の「ＢＭ－７」により、発光輝度を測定した。測定はアルゴン雰囲気下で行った。

（有機電界発光素子の寿命特性測定）

システム技研社製の「有機ＥＬ寿命測定装置」により、素子への電圧印加と、相対輝度測定を行った。この装置では素子に一定電流が流れるように電圧を自動的に調整しながら、フォトダイオードによる相対輝度測定が行える。測定開始時の輝度が１００ｃｄ／ｍ^{2}および１０００ｃｄ／ｍ^{2}になるように素子ごとに電流値を設定した。これらの結果をそれぞれの実施例および比較例において（ｃ－１）、（ｃ－２）に示す。

なお、図（ｃ－１）、（ｃ－２）の欄外の例えば、「ｔ$_{1/2}$＝２００ｈ＠１０

００ｃｄ／ｍ^2」等の記載は、半減寿命を表し、上記の場合、初期１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当の電流密度を定電流で与え続けた時の輝度半減寿命が２００時間であることを意味する。

[0345]（比較例９）

実施例１４の工程［４］［５］を省略した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、及び、電流密度－電流効率特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図１８（ａ）、（ｂ）に示す。

[0346]（実施例１５）

実施例１４の工程［４］の工程を以下の［４－２］に変更した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性、及び、定電流密度下（１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図１９－１、１９－２の（ａ）、（ｂ）及び（ｃ－２）に示す。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、６ｎｍであった。

［４－２］次に窒素含有膜の層４を形成するため、日本触媒社製ポリエチレンイミン（登録商標：エポミン）をエタノールにより０．５重量％に希釈したものを２０００ｒｐｍ、３０秒の条件でスピンコートする。ここで用いたエポミンは分子量７００００のＰ１０００である。

[0347]（実施例１６）

実施例１４の工程［４］［５］の工程を以下の［４－３］［５－３］に変更した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性、及び、定電流密度下（１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図２０－１、２０－２の（ａ）、（ｂ）及び（ｃ－２）に示す。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、５ｎｍであった。

［４－３］次に窒素含有膜の層４を形成するため、ジエチレントリアミンをエタノールにより１．０重量％に希釈したものを２０００ｒｐｍ３０秒の条

件でスピンコートする。

［５－３］［４－３］で作製された薄膜（基板）を、大気下ホットプレート上で１００℃、２分間アニールを行った。

[0348]（実施例１７）

実施例１４の工程［５］を省略した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、及び、定電流密度下（１００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図２１（ａ）及び（ｃ－１）に示す。なお、窒素含有膜の層の膜厚は、アニールを行っていないため、本薄膜は固化しておらず測定できなかったが、実施例１４におけるアニール後の窒素含有膜の層の膜厚および大気下のアニールにより膜厚が減少することがわかっていることから、１０ｎｍ程度と推測される。

[0349]（実施例１８）

実施例１４の工程［４］の工程を上記［４－２］に変更し、［５］の工程を以下の［５－５］に変更した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性、及び、定電流密度下（１００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図２２－１、２２－２の（ａ）、（ｂ）及び（ｃ－１）に示す。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、８ｎｍであった。

［５－５］［４－２］で作製された薄膜（基板）を、大気下ホットプレート上で１００℃、１０分間アニールを行った。

[0350]（実施例１９）

実施例１４の工程［４］の工程を上記［４－２］に変更し、［５］の工程を以下の［５－６］に変更した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性、及び、定電流密度下（１００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図２３－１、２３－２の（ａ）

、（ｂ）及び（ｃ－１）に示す。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、７ｎｍであった。

［５－６］［４－２］で作製された薄膜（基板）を、大気下ホットプレート上で１５０℃、１０分間アニールを行った。

[0351]（実施例２０）

実施例１４の工程［４］の工程を上記［４－２］に変更し、［５］の工程を以下の［５－７］に変更した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性、及び、定電流密度下（１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図２４－１、２４－２の（ａ）、（ｂ）及び（ｃ－２）に示す。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、５ｎｍであった。

［５－７］［４－２］で作製された薄膜（基板）を、大気下ホットプレート上で１５０℃、３０分間アニールを行った。

[0352]（実施例２１）

実施例１４の工程［５］の工程を以下の［５－８］に変更した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性、及び、定電流密度下（１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図２５－１、２５－２の（ａ）、（ｂ）及び（ｃ－２）に示す。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、５ｎｍであった。

［５－８］［４］で作製された薄膜（基板）を、大気下ホットプレート上で１００℃、３０分間アニールを行った。

[0353]（実施例２２）

実施例１４の工程［４］の工程を上記［４－２］に変更し、［５］の工程を以下の［５－９］に変更した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性、及び、定電流密度下（１００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆

動特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図２６－１、２６－２の（ａ）、（ｂ）及び（ｃ－１）に示す。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、８ｎｍであった。

［５－９］［４－２］で作製された薄膜（基板）を、窒素下ホットプレート上で１５０℃、１０分間アニールを行った。

[0354]（実施例２３）

実施例１４の工程［５］の工程を以下の［５－１１］に変更した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性、及び、定電流密度下（１０００ｃｄ／ｍ^{2}相当）での連続駆動特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図２７－１、２７－２の（ａ）、（ｂ）及び（ｃ－２）に示す。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、５ｎｍであった。

［５－１１］［４］で作製された薄膜（基板）を、大気下ホットプレート上で１５０℃、５分間アニールを行った。その後、エタノールにてリンスを行った。

[0355]（製造例１）

実施例１４の［１］～［５］までの操作で得られた窒素含有膜について、下記光電子分光測定を行った。

炭素１Ｓ軌道および窒素１Ｓ軌道の測定を同時期に行う事で定量分析を行った。

これらを図２８（ｄ）、（ｅ）に示す。

[0356]（Ｘ線光電子分光法の測定）

日本電子社製（ＪＰＳ－９０００ＭＸ）の光電子分光測定装置を用いて、以下の条件化で測定を行った。

Ｘ線源：ＭｇＫα

ビーム出力（加速電圧一電流量）：１０ｋＶ－１０ｍＡ

ＰａｓｓＥｎｅｒｇｙ：１０ｅＶ

Ｓｔｅｐ：０．１ｅＶ

[0357] （製造例２）

実施例１４の［１］～［４］までの操作で得られた窒素含有膜について、上記光電子分光測定を行った。

炭素１Ｓ軌道および窒素１Ｓ軌道の測定を同時期に行う事で定量分析を行った。

これらを図２９（ｄ）、（ｅ）に示す。

[0358] （製造例３）

実施例１４の[１]～[３]の工程と下記［４－１２］および［５－１２］の工程により作製された窒素含有膜について、上記光電子分光測定を行った。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、１０ｎｍであった。

［４－１２］次に窒素含有膜の層４を形成するため、アルドリッチ製ポリエチレンイミンエトキシレート（分子量：７００００）をエトキシエタノールにより０．４重量％に希釈したものを５０００ｒｐｍ、６０秒の条件でスピンコートする。

［５－１２］［４－１２］で作製された薄膜（基板）を、大気下ホットプレート上で１００℃、１０分間アニールを行った。

炭素１Ｓ軌道および窒素１Ｓ軌道の測定を同時期に行う事で定量分析を行った。

これらを図３０（ｄ）、（ｅ）に示す。

[0359] （製造例４）

実施例１４の［１］～［３］、以下に示す[４－１３]、そして[５]までの操作を順次行い、得られた窒素含有膜について、上記光電子分光測定を行った。なお、窒素含有膜の層の膜厚は複数回の測定によっても平均膜厚を見積もることができないぐらいの膜厚であった。このことから、３ｎｍ未満であると推察される。

［４－１３］次に窒素含有膜の層４を形成するため、日本触媒社製ポリエチレンイミン（登録商標：エポミン）をエタノールにより０．１２５重量％に希釈したものを２０００ｒｐｍ、３０秒の条件でスピンコートする。ここで

用いたエポミンは分子量７００００のＰ１０００である。

炭素１Ｓ軌道および窒素１Ｓ軌道の測定を同時期に行う事で定量分析を行った。

これらを図３１（ｄ）、（ｅ）に示す。

[0360]（実施例２４－１）

実施例１４の工程［４］および［５］の工程を以下の［４－１８］［５－１８］に変更した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図３２（ａ）および（ｂ）に示す。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、１０ｎｍであった。

［４－１８］次に窒素含有膜の層４を形成するため、直鎖ポリエチレンイミン（ポリサイエンス社より購入、分子量：２５０００）をエタノールにより０．１重量％に希釈したものを２０００ｒｐｍ３０秒の条件でスピンコートする。

［５－１８］［４－１８］で作製された薄膜（基板）を、大気下ホットプレート上で１５０℃、５分間アニールを行った。

[0361]（実施例２４－２）

実施例２４－１の工程［５－１８］を省略した以外はすべて同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図３３（ａ）および（ｂ）に示す。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、１２ｎｍであった。

[0362]（実施例２５）

実施例１４の工程［４］および［５］の工程を以下の［４－２０］［５－２０］に変更した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図３４（ａ）および（ｂ）に示す。なお、窒素含有膜の層の平均膜厚は、１０ｎｍであった。

［４－２０］次に窒素含有膜の層４を形成するための窒素含有化合物としてメラミン樹脂を適用するため、メラミンおよびホルムアルデヒドを１：３で混合し、メタノール：水＝１：１の混合溶媒に０．１重量％で溶解させたものを２０００ｒｐｍ３０秒の条件でスピンコートする。

［５－２０］［４－２０］で作製された薄膜（基板）を、大気下ホットプレート上で８０℃、６０分間アニールを行った。

[0363]（比較例１０）

実施例１４の工程［４］および［５］の工程を以下の［４－２１］［５－２１］に変更した以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、実施例１４と同様に有機電界発光素子の電圧－電流密度・輝度特性、電流密度－電流効率特性を測定した。これらの結果をそれぞれ図３５（ａ）および（ｂ）に示す。

［４－２１］次に窒素含有膜の層４の代わりに、窒素を含有しない有機膜としてポリスチレン膜（１０ｎｍ）を、トルエンを用いてスピンコートにより製膜した。

［５－２１］［４－２１］で作製された薄膜（基板）を、大気下ホットプレート上で１５０℃、５分間アニールを行った。

[0364] 図１７～図２７および図３２～図３５について、（ａ）～（ｃ）は、それぞれ以下の内容を示す。

（ａ）電圧－電流密度（黒丸）・輝度（白丸）特性である。第一に、輝度が高いことがよいことである。第二に、より低電圧で高い輝度を発現できる方が良い。

（ｂ）電流密度－電流効率（黒菱形）特性である。第一に、電流効率（以下、「効率」と表現）が高いことが良い事である。第二に、それが一定であることも良い事である。特に高電流密度領域（高輝度領域）において高く一定であることは良い事である。

（ｃ）一定電流下（ここでは初期輝度１０００ｃｄ／ｍ^{2}となる電流値）での電圧経時変化および相対輝度経時変化を示したものである。第一に、相対輝

度経時変化が小さい（長い時間初期の輝度が維持できる）もの（以下、「寿命が長い」と表現）の方が良い。これに関連する内容だが、第二に、その間の電圧上昇が小さい方が良い。

輝度、効率、寿命の３要素全てが重要であるが、その中でも実用上、寿命は第一に優先すべき事である。

[0365] 上記を前提として、図１７～２７、３２～３４の結果を説明していく。

図１７：低電圧（２Ｖあたり）から発光し、６Ｖでは３０００ｃｄ／ｍ^{2}という高輝度に到達している。効率も総じて高く４ｃｄ／Ａ以上である。また、長期変化に関しても、輝度が半減するまで２００時間程度と高い信頼性を実現できた。初期輝度１００ｃｄ／ｍ^{2}の別駆動条件において、数千時間の半減寿命を有すると見積もられたことから、再現性も高いことが明らかとなった。

図１８：図１８は、金属酸化物層と発光層との間に層を有さない素子での測定結果である。輝度、効率ともに図１７の１／１０以下であることがわかる。図１９以下の測定結果では、必ずこの図１８の値より勝っている事から、窒素含有膜の層を有することに効果がある事が示される。

図１９：効率は図１７（実施例１４の素子）に勝るものの、初期数時間での輝度の落ち込みがはげしく、寿命の点では、図１７のほうが優れる結果となった。この結果から、膜としての酸化還元下における安定性では、実施例１４の素子のほうが優れることが推察される。

図２０：輝度、効率ともに図１７（実施例１４の素子）に匹敵する。寿命においても、初期１０時間程度までの推移は図１７と同等である。しかしながら、その後急激な劣化が起る結果となっている。

図１９、２０の結果から、分子量の異なるポリエチレンイミンを用いても初期の特性には大幅な差が生じず、いずれも窒素含有膜を有さないものに比べて優れた結果となっている。しかし、長期安定性については差が生じる結果となっている。

[0366] 図２１～図２７（実施例１７～２３）では、窒素含有化合物を塗布して製膜

した後のプロセス（アニール条件（温度、時間、雰囲気）およびリンス）の素子特性への影響（プロセス依存性）を確認した。加えて、それらに対する、分子量依存性を示した。

図２１：液状である分岐ポリエチレンイミン（低分子量）をアニール無しで用いた場合の素子特性の測定結果である。ほとんど発光は見られず、特性と呼べる水準にない。

図２２および図２３：液状である分岐ポリエチレンイミン（高分子量）を用い、アニール温度を変えて得られた素子の特性を測定した結果である。温度が高い方が、輝度、効率共に良好な結果を得ている。アニール温度の影響は寿命においてやや顕著であり、半減寿命で２倍以上高温でのアニールの方が良好な結果を得ている。その差は、高温でのアニールの方が初期の輝度落ち込みが小さい事に起因しているように見える。図２１を含め、このことは、アニールが長寿命化、つまり酸化還元の長期安定性に効果があることを示唆している。ここには記していないが、２００℃でアニール行った場合、茶色に変色したため素子測定は行わなかった。このことから、アニールの温度に関しては最適値が存在する事が推察される。

図２４：実施例２０は、実施例１７～１９（図２１～２３）の結果から得られたアニール温度の最良値である１５０℃において、アニール時間を変えて窒素含有膜の作製を行った結果である。輝度・効率ともに図２３（実施例１９）に比べてやや低下している。また、寿命曲線に関しても、やや初期の劣化が強めに現れ始めていることがわかる。これらのことから、アニール時間についても最適値が存在することが推察される。

[0367] 図２６：最後に、アニールを行う雰囲気について、上記最良条件において検討を加えた結果である。図２３（実施例１９）の条件による窒素含有膜の作製を窒素下で行った場合、初期特性（輝度・効率）には図２３との間に大きな差は見られない。このことから、ここでの窒素含有膜を有することの効果は、化学吸着ではない物理吸着での金属ー窒素間の分極ならびに分子中の炭素ー窒素間の分極による電子吸引効果であると推察される。注目すべきは、

寿命が図２６では極端に短くなっている事である。このことから、長寿命化を引き起こす本発明中のアニールプロセスは、脱溶媒やモルフォロジーの変化だけではなく、化学的な変化を伴っている可能性が高いと考えられる。（どのような化学変化であるかについては後述する）

図２５：上記考察の結果から、アニール条件は、材料は元より分子量にも依存すると推察される事から、それを検討した結果である。

液状である分岐ポリエチレンイミン（低分子量）について、最良温度よりも低い温度にて長時間アニールを行った結果、初期特性において、輝度・効率ともに、図１７に近い結果を得たが、発光以前の電圧において、また、逆バイアスにおいて、電流密度値が高い事を観測した。このことは、発光に寄与しない無駄な電流の流れ（以下、「リーク電流」と表現）が有る事を意味しており、多くの場合、長期安定性に問題を抱える。今回も、寿命は、初期から輝度が激しく落ちるなど短く、上記リーク電流が原因と考えられる。

この結果から、アニール条件の最良値は、材料は元より分子量にも依存することが明らかとなった。加えて、このように最良温度以下で長時間のアニールを行っても良い特性を得られない事から、材料や分子量に依存した温度の閾値も存在する事が示唆された。

図２７：上記最良条件（実施例１４の条件）下でのリンス効果を確認すると、初期特性（輝度・効率）は、図１７（実施例１４）とほぼ同等であるが、ややリーク電流が大きい。これが、図１７（実施例１４）よりも寿命特性を悪くしている要因と考えられる。しかしながら、この図には現れていないが、作製素子間の特性のばらつきが小さくなっており、再現性という点で向上している。このことは、実用化の観点から重要なプロセスと考えられる。寿命においても、よりよいリンス条件を見いだす事で改善すると考えられる。

[0368] 図３２および図３３：窒素含有化合物として、直鎖ポリエチレンイミンを用いた結果である。アニール処理の有無を問わず、いずれも良好な初期特性（輝度・効率）を示している。このことは、分岐ポリエチレンイミンとは異なり、固体である事が要因であると考えている。つまり、アニールの効果は、

以下の３点であると推察される。（ｉ）固化させる。（ｉｉ）金属－窒素結合の多彩化により、強固な結合種を用意する。（ｉｉｉ）炭素元素：窒素元素比を変化させ、相対的に窒素元素存在比率を向上させる。

これらアニールの効果については、更に後述する。

[0369] 図３４：窒素比率の高い材料として、メラミン樹脂の適用を検討した結果である。図１８に比べて、良好な結果を得ており、効果がある事は確認できた。発光にムラも存在する事から、詳細な良い条件が見いだせれば、より良好な結果が得られると考えられる。

図３５：窒素を含有しない有機膜を適用した結果である。初期特性においても輝度・効率ともに図１９よりも劣る事がわかる。このことから、この有機膜は、単なる絶縁層として機能したと考えられる。また、本素子の寿命は数分と極端に短く、電子注入の機構が発光層での電荷蓄積により発光層のバンド曲がりによるものと予想される。条件の詳細検討により、ポリスチレンにおいても初期特性の改善は可能だと思われるが、駆動機構は上記に示した通りのため、長期信頼性は本発明の素子のようには期待できないと考えられる。

[0370] 次に、図２８～３１（製造例１～４）について説明する。

製造例１～４において、窒素含有膜のアニール前においては、液状である分岐ポリエチレンイミンの全ての場合において、測定不能であった。一方、アニールにより測定は可能になった。このことから、アニールが何らかの効果（この結果だけからは分解であるといった結論には至ることはできない）により固化した事が示唆された（上記効果（ｉ））。

図２８～３１の炭素１ｓ軌道のＸ線光電子分光測定の結果（ｄ）および窒素１ｓ軌道のＸ線光電子分光測定の結果（ｅ）は、全てアニール後の測定結果である。アニール前は、図３０を除いて、全てＣ：Ｎ≒２：１であることは確認されている。図３０は、アニール前Ｃ：Ｎ≒４：１である。これらの比率は、化学構造から見積もられる化学両論比に一致した値である。この元素存在比率は、それぞれの軌道のピーク面積の比率から見積もっている。図２

８および図２９の比較において、アニールの有無により比率の変化が有るものと無いものがあることが確認された。アニールにより、炭素および窒素ともにピーク面積は小さくなっているが、炭素ピークの減少の方が大きく、相対的に窒素元素比率の向上につながっている。図３０において、アニール後もアニール前と（化学両論比と）変化が無い事から、大きな化学変化は無い事がわかる。このことは、上記非特許文献１～３中に記されている、ポリエチレンイミンやポリエチレンイミンを修飾した化合物から形成された薄膜は、本発明内で行う液状である分岐ポリエチレンイミン（低分子量）をアニールにより変化させた薄膜による効果とは同等ではない事が示唆された。図３１は、液状である分岐ポリエチレンイミン（高分子量）を低分子量のものと同等以上に薄膜化する事により、同様のアニール処理を行った結果である。本結果においても、高分子量ポリエチレンイミンは、元素存在比率が変化していない。このことから、炭素元素：窒素元素の存在比率は、ある条件下、例えば低分子量下でないと起らない事が示唆された（上記効果（ｉｉｉ））。

図２８～３０の（ｆ）は、窒素１ｓ軌道のＸ線光電子分光測定の結果についてピーク分割を行った結果を示した図である。本系において、窒素原子の結合の種類は、炭素－窒素結合と金属－窒素結合の２種類が想定される。過去の文献より、最も低エネルギー側のピークが金属－窒素結合であると帰属されている。さらに、次にもう一つのピークに関しては炭素－窒素結合と帰属すると、全ての二つのピーク間のエネルギー差は０．６ｅＶ～０．７ｅＶとほぼ一致しており、これらのピーク分割と帰属が正しい事が示唆される。

なお、ここに示されていないが、アニール前は全ての図２８～図３０の実施例において、半値幅は、全て１．２ｅＶである。この事から、図２８および図３０の場合において半値幅は増大しており、これが長寿命化につながっていると考えられる（上記効果（ｉｉ））。

以上から、図２８のケースでは、上記（ｉ）～（ｉｉｉ）全ての効果が発現されており、初期特性（輝度・効率）および長期信頼性（寿命）を実現でき

ていると考えられる。図３０においては、（ｉ）と（ｉｉ）で初期特性とある程度の寿命が、同様に、図２９においては、（ｉ）の効果で、初期特性とまたある程度の寿命が実現できると推察される。これらのことは、Ｘ線光電子分光測定の結果はないものの、図３２および図３３で用いられた固体である直鎖ポリエチレンイミンは、（ｉ）が実現されている事から、アニールの効果がなくともある程度の寿命を実現できると考えられる。図３４においても、同様である。

[0371] 以上の結果から、以下の事が明らかとなった。

図１８と他の図との比較から、窒素含有薄膜が下部陰極上にある酸化物上に配した場合、輝度や効率などの有機電界発光素子の特性向上につながることが確認された。アニール処理については、図３３より、材料によってはアニールを必要としない場合もあり、必ずしも必須ではないことが確認された。しかしながら、アニールを行う事により、多くの場合で長期信頼性に相当する寿命特性が向上している事が確認された。また、使用材料についても、ポリエチレンイミン（分子量が異なる、または形状が異なる＜直鎖と分岐＞）、ジエチレントリアミン、メラミン樹脂といった多彩な窒素含有化合物の使用が可能である事が確認された。また、それらは、材料だけではなく、分子量や形状に依存してプロセスを選ぶ必要が有る事も確認された。特に、直鎖のポリエチレンイミンは他のポリエチレンイミンとは異なり、固体である事から、アニールがなくとも効果が発現していると考えられる。また、製膜後リンスをすることも効果的である事も確認された。

符号の説明

[0372] １：基板

２：陰極

３：第１の金属酸化物層

４：窒素含有膜の層

５：有機化合物層

６：第２の金属酸化物層

7 ：陽極

請求の範囲

［請求項1］ 複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子であって、
該有機電界発光素子は、第１の電極と第２の電極との間に金属酸化物層を有し、
該金属酸化物層上に、有機化合物によって形成されるバッファ層を有する
ことを特徴とする有機電界発光素子。

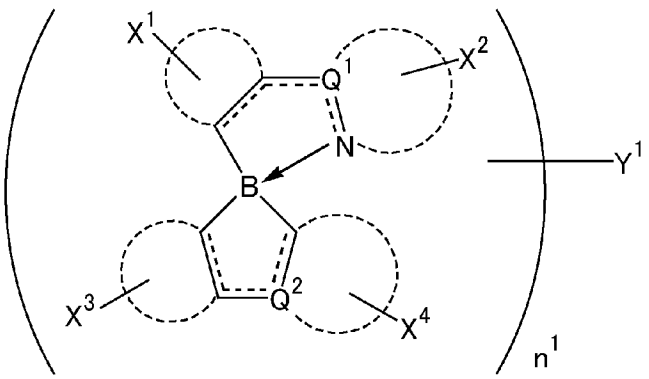
［請求項2］ 前記第１電極が基板上に形成された陰極であり、前記第２の電極である陽極との間に金属酸化物層、そして有機化合物により形成されたバッファ層をこの順に有することを特徴とする請求項１に記載の有機電界発光素子。

［請求項3］ 前記バッファ層が有機化合物を含む溶液を塗布することで形成される平均厚さ３ｎｍ以上の層であり、該バッファ層が金属酸化物層上に隣接して形成されていることを特徴とする請求項１又は２に記載の有機電界発光素子。

［請求項4］ 前記バッファ層は、平均厚さが５～５０ｎｍの層であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の有機電界発光素子。

［請求項5］ 前記有機化合物は、ホウ素原子を有する有機化合物であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の有機電界発光素子。

［請求項6］ 前記ホウ素原子を有する有機化合物は、下記式（１）；
［化1］

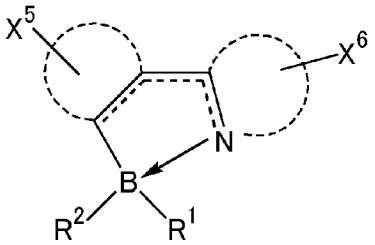


(1)

（式中、点線の円弧は、実線で表される骨格部分と共に環構造が形成

されていることを表す。実線で表される骨格部分における点線部分は、点線で結ばれる１対の原子が二重結合で結ばれていてもよいことを表す。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。Q^1及びQ^2は、同一又は異なって、実線で表される骨格部分における連結基であり、少なくとも一部が点線の円弧部分と共に環構造を形成しており、置換基を有していてもよい。X^1、X^2、X^3及びX^4は、同一又は異なって、水素原子、又は、環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。n^1は２～１０の整数を表す。Y^1は直接結合又はn^1価の連結基であり、n^1個存在するY^1以外の構造部分とそれぞれ独立に、点線の円弧部分を形成する環構造、Q^1、Q^2、X^1、X^2、X^3、X^4におけるいずれか１箇所で結合していることを表す。）で表されるホウ素含有化合物であるか、又は、下記式（２）；

[化2]



(2)

（式中、点線の円弧は、ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分の一部と共に環構造が形成されていることを表す。ホウ素原子と窒素原子とを繋ぐ骨格部分における点線部分は、少なくとも１対の原子が二重結合で結ばれることを表し、該二重結合が環構造と共役していてもよい。窒素原子からホウ素原子への矢印は、窒素原子がホウ素原子へ配位していることを表す。X^5及びX^6は、同一若しくは異なって、水素原子又は環構造の置換基となる１価の置換基を表し、点線の円弧部分を形成する環構造に複数個結合していてもよい。R^1及びR^2は、同一若しくは異なって、水素原子又は１価の置換基を表す。X^5、X

[6]、Ｒ[1]及びＲ[2]のうち少なくとも１つは、反応性基を有する置換基である。）で表されるホウ素含有化合物を含む単量体成分を重合して得られるホウ素含有重合体であることを特徴とする請求項５に記載の有機電界発光素子。

[請求項7] 前記バッファ層は、還元剤を含むことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の有機電界発光素子。

[請求項8] 前記バッファ層は、有機化合物を含む溶液を塗布することで形成される平均厚さが５～１００ｎｍの層であることを特徴とする請求項７に記載の有機電界発光素子。

[請求項9] 前記還元剤は、ヒドリド還元剤であることを特徴とする請求項７又は８に記載の有機電界発光素子。

[請求項10] 前記ヒドリド還元剤は、２，３－ジヒドロベンゾ［ｄ］イミダゾール化合物、２，３－ジヒドロベンゾ［ｄ］チアゾール化合物、２，３－ジヒドロベンゾ［ｄ］オキサゾール化合物、トリフェニルメタン化合物、及び、ジヒドロピリジン化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物であることを特徴とする請求項９に記載の有機電界発光素子。

[請求項11] 前記バッファ層は、窒素含有膜からなり、平均厚さが３～１５０ｎｍの層であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の有機電界発光素子。

[請求項12] 前記窒素含有膜は、窒素含有化合物で形成されるか、又は、膜を構成する元素として窒素元素と炭素元素とを含み、該膜を構成する窒素原子と炭素原子との存在比率が

窒素原子数／（窒素原子数＋炭素原子数）＞１／８

の関係を満たすことを特徴とする請求項１１に記載の有機電界発光素子。

[請求項13] 前記窒素含有膜は、窒素含有化合物を加熱により分解させることで形成されることを特徴とする請求項１１又は１２に記載の有機電界発光

素子。

[請求項14] 前記窒素含有化合物は、ポリアミン類又はトリアジン環含有化合物であることを特徴とする請求項１１～１３のいずれかに記載の有機電界発光素子。

[請求項15] 請求項１～１４のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いて形成されることを特徴とする表示装置。

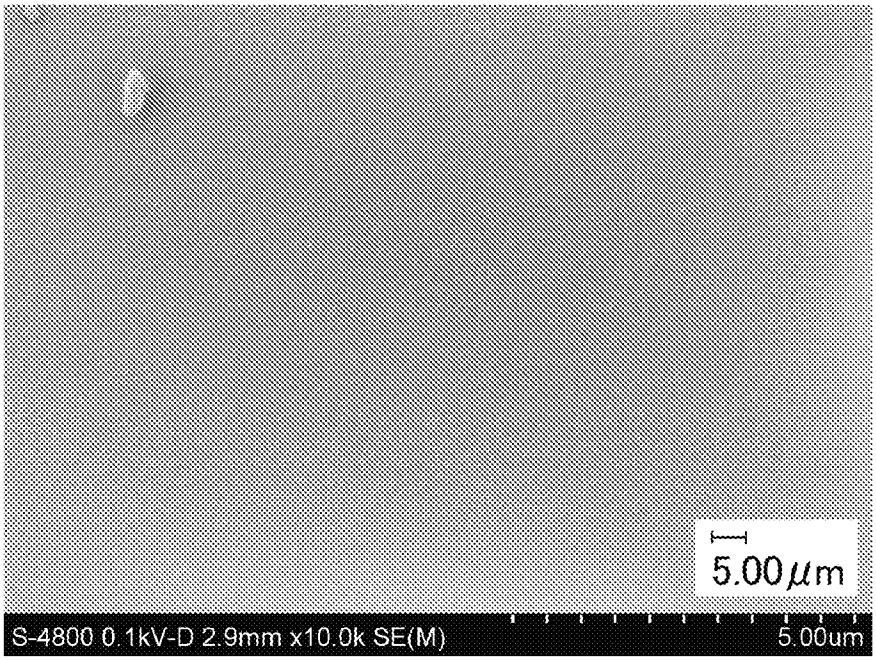
[請求項16] 請求項１～１４のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いて形成されることを特徴とする照明装置。

[請求項17] 複数の層を積層した構造を有する有機電界発光素子の製造方法であって、

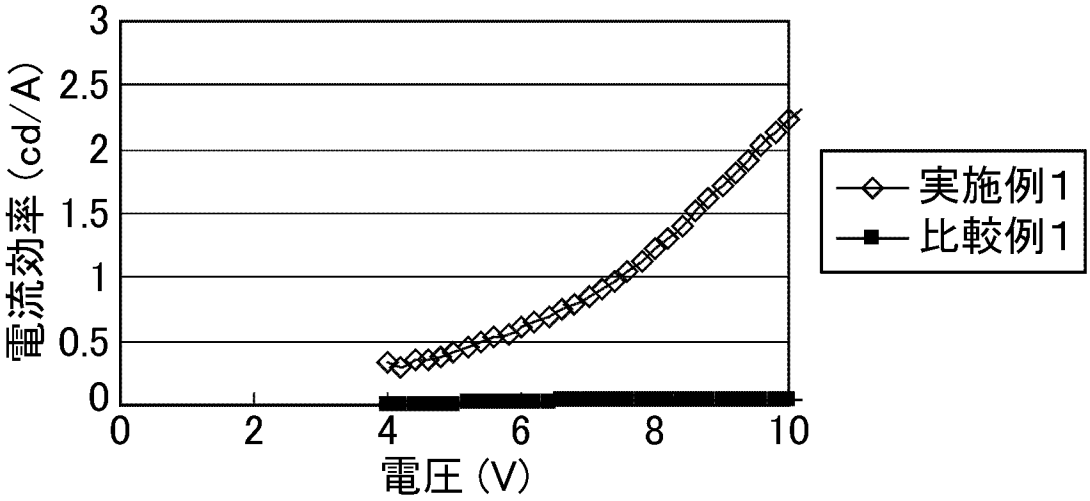
該製造方法は、有機電界発光素子が、第１の電極と第２の電極との間に、第１の金属酸化物層、バッファ層、該バッファ層上に積層された発光層を含む低分子化合物層、及び、第２の金属酸化物層をこの順に有するものとなるように有機電界発光素子を構成する各層を積層する工程を含み、

該積層工程は、有機化合物を含む溶液を塗布して平均厚さが３ｎｍ以上のバッファ層を形成する工程を含むことを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

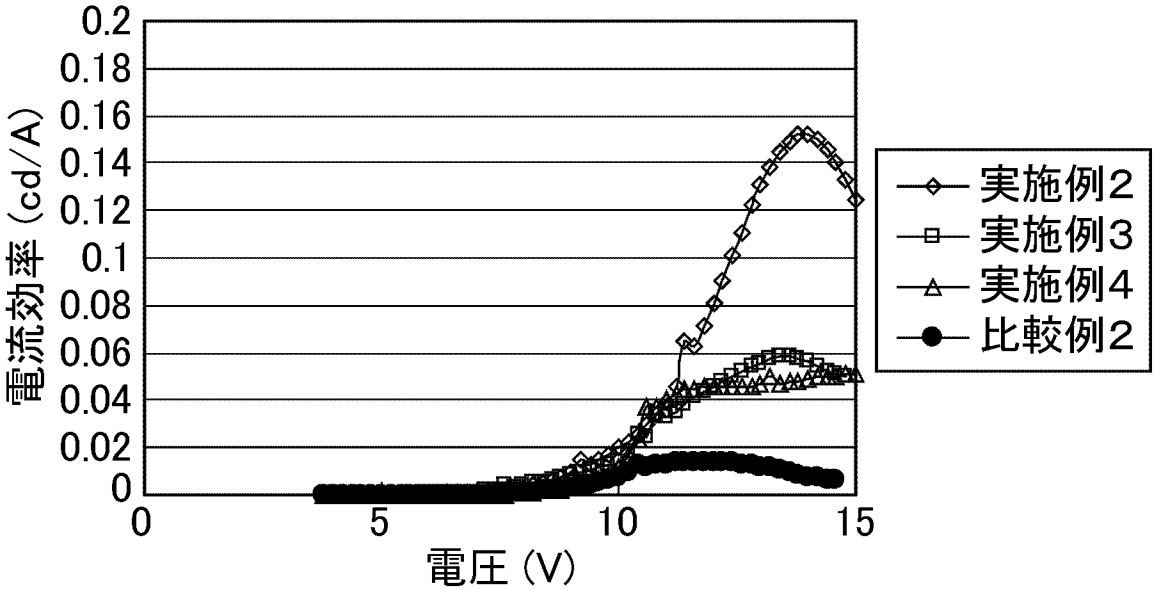
[図1]


5.00μm
S-4800 0.1kV-D 2.9mm x10.0k SE(M)
5.00um

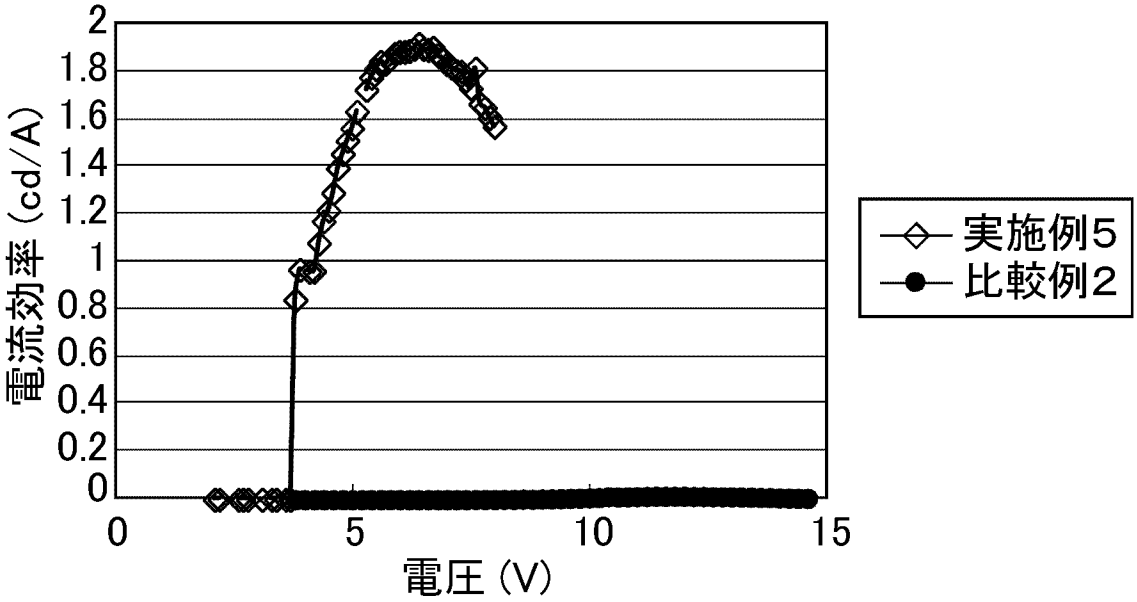
[図2]


電流効率 (cd/A)
電圧 (V)
実施例1
比較例1

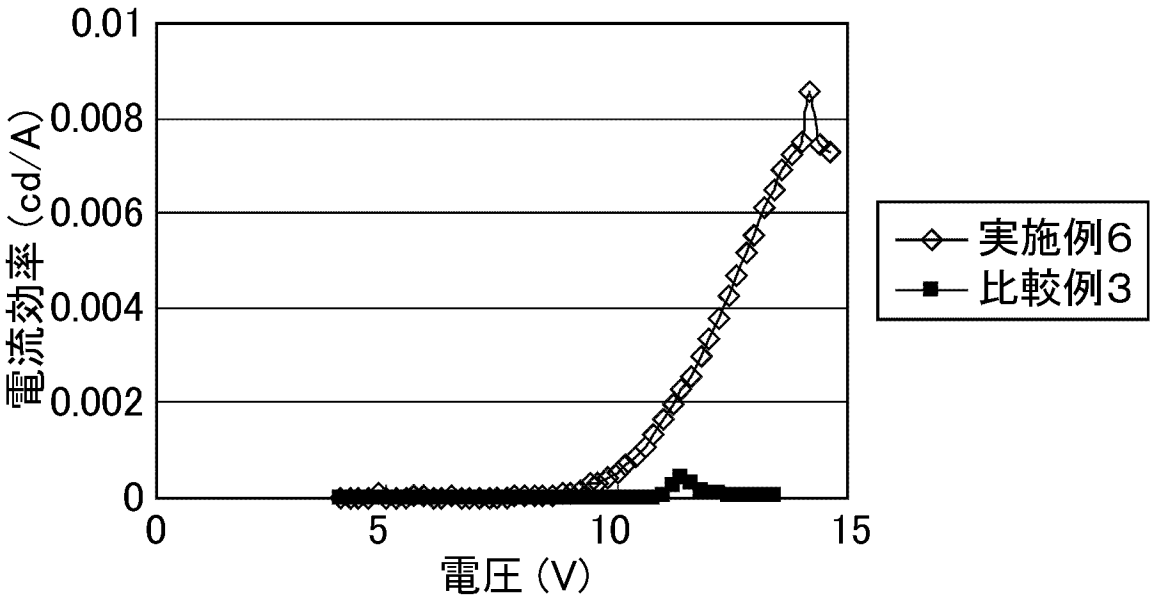
[図3]


電流効率 (cd/A)
電圧 (V)
実施例2
実施例3
実施例4
比較例2

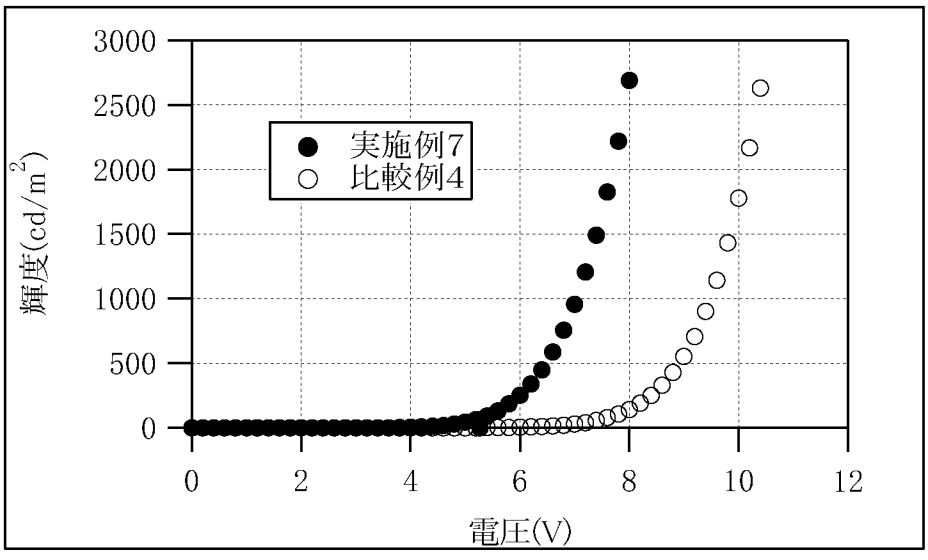
[図4]


電流効率（cd/A）
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
5
10
15
電圧（V）
実施例5
比較例2

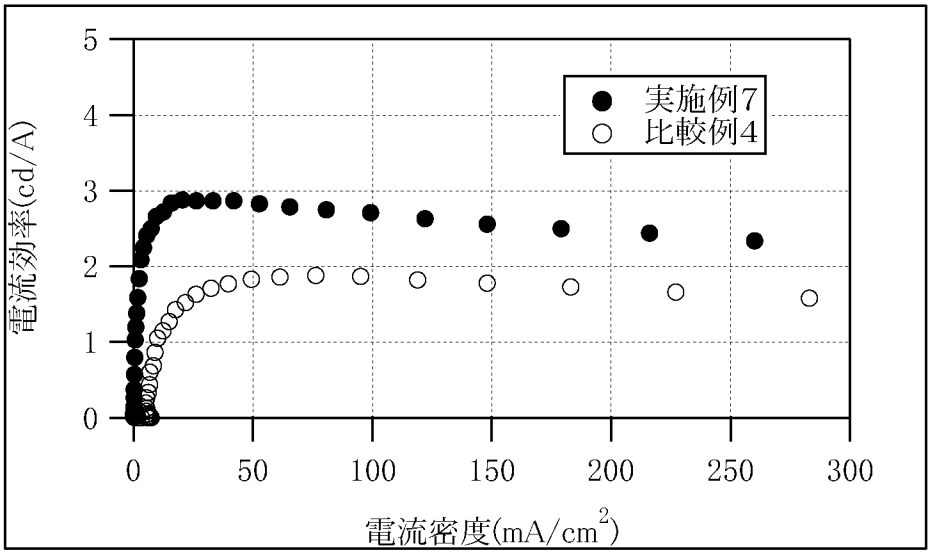
[図5]


電流効率（cd/A）
0.01
0.008
0.006
0.004
0.002
0
0
5
10
15
電圧（V）
実施例6
比較例3

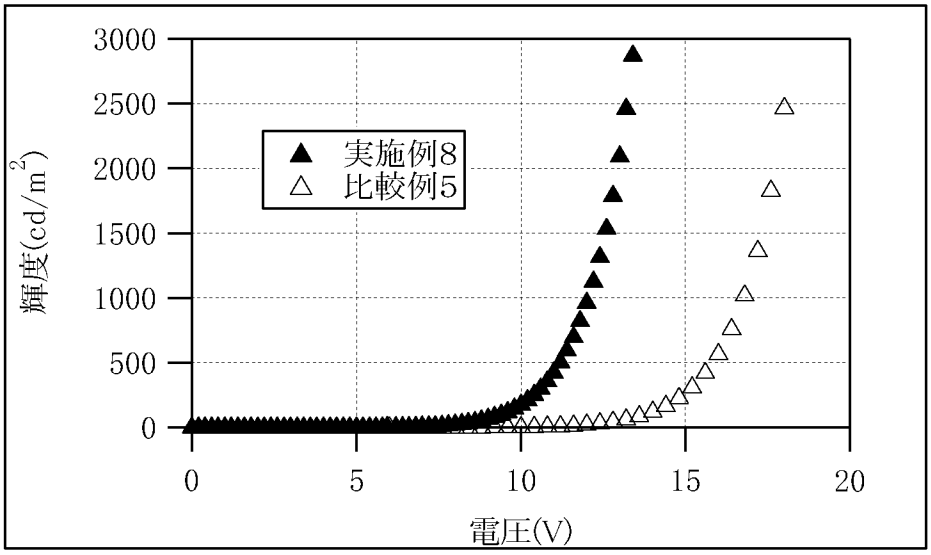
[図6]


輝度(cd/m2)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
2
4
6
8
10
12
電圧(V)
実施例7
比較例4

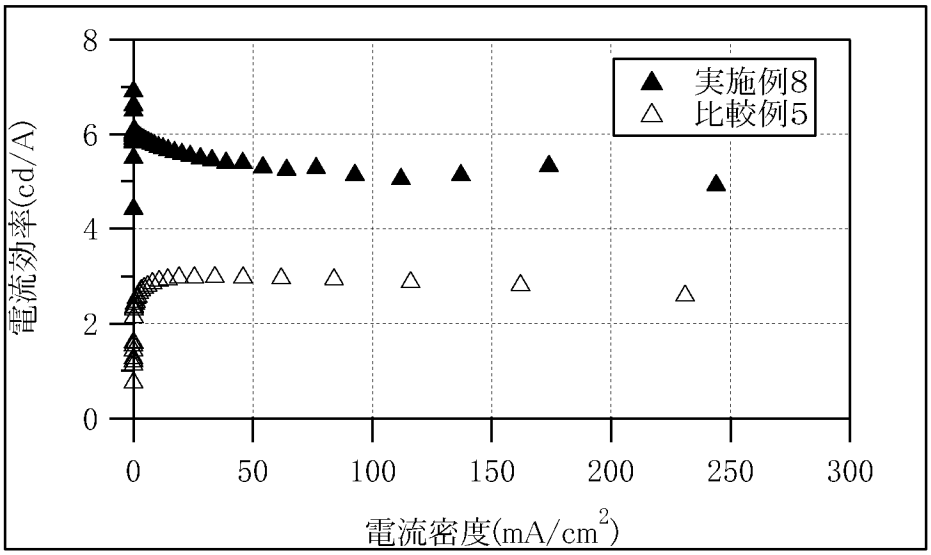
[図7]


電流効率(cd/A)
電流密度(mA/cm2)
実施例7
比較例4
0
1
2
3
4
5
0
50
100
150
200
250
300

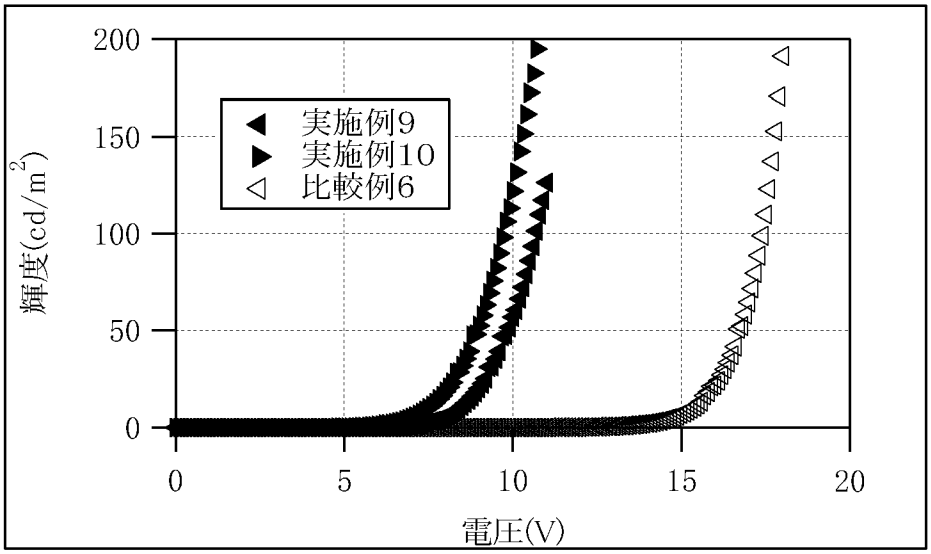
[図8]


輝度(cd/m2)
電圧(V)
実施例8
比較例5
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
0
5
10
15
20

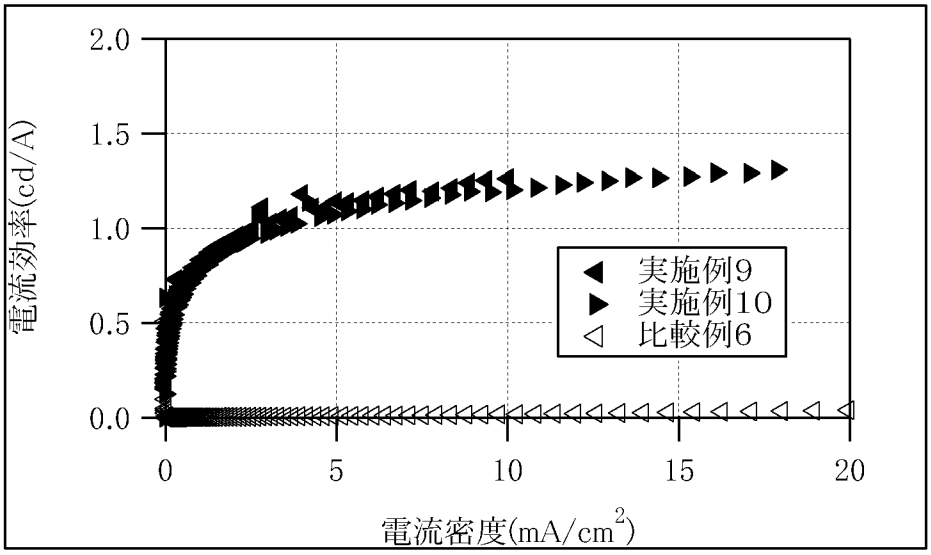
[図9]


電流効率(cd/A)
電流密度(mA/cm2)
実施例8
比較例5
0
2
4
6
8
0
50
100
150
200
250
300

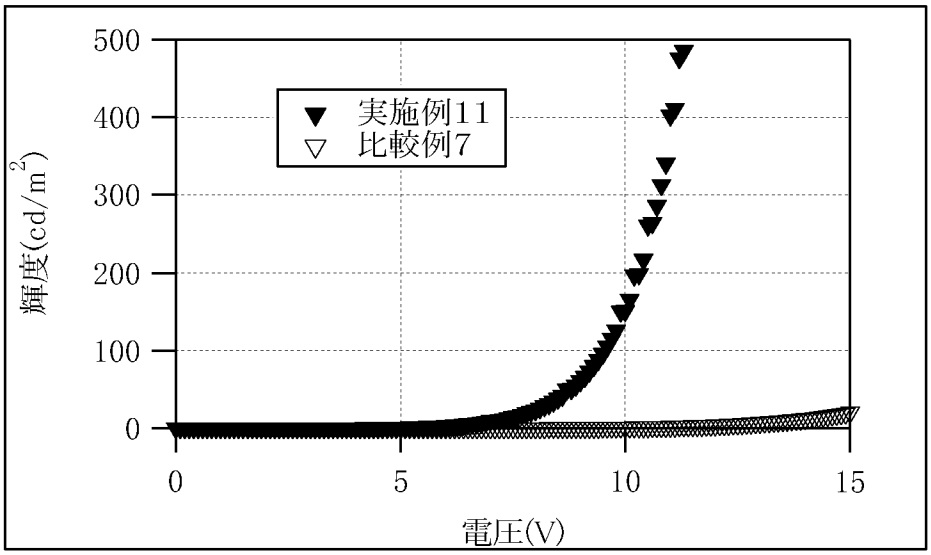
[図10]


200
150
100
50
0
輝度(cd/m2)
実施例9
実施例10
比較例6
0
5
10
15
20
電圧(V)

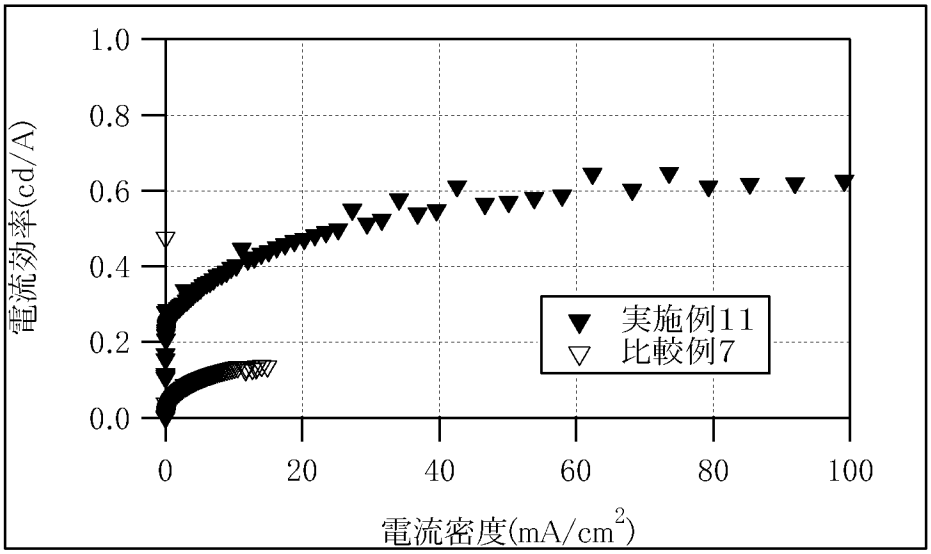
[図11]


2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
電流効率(cd/A)
実施例9
実施例10
比較例6
0
5
10
15
20
電流密度(mA/cm2)

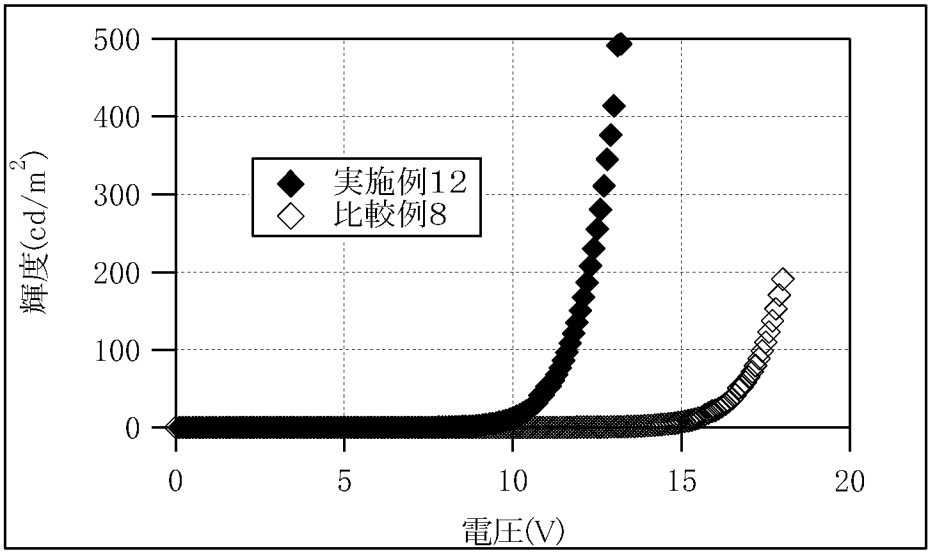
[図12]


500
400
300
200
100
0
輝度(cd/m2)
実施例11
比較例7
0
5
10
15
電圧(V)

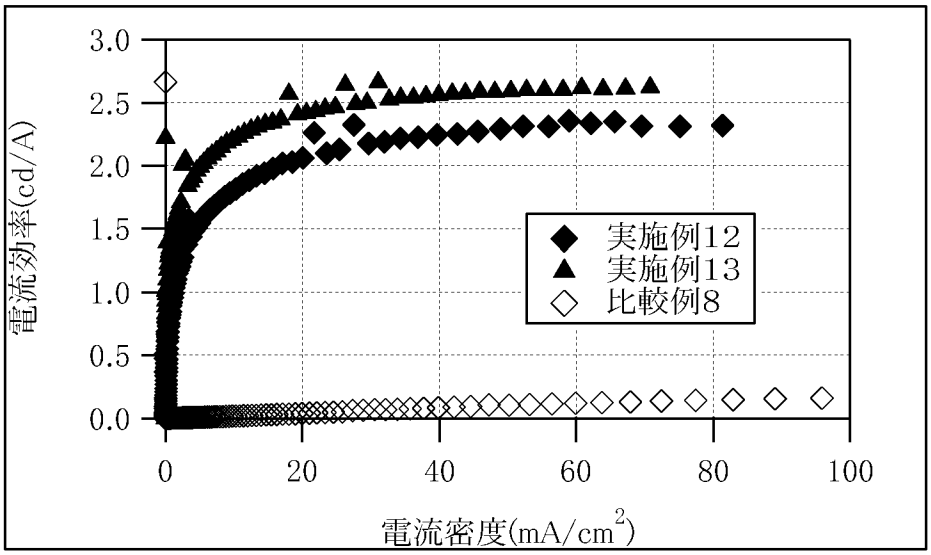
[図13]


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
電流効率(cd/A)
0
20
40
60
80
100
電流密度(mA/cm2)
実施例11
比較例7

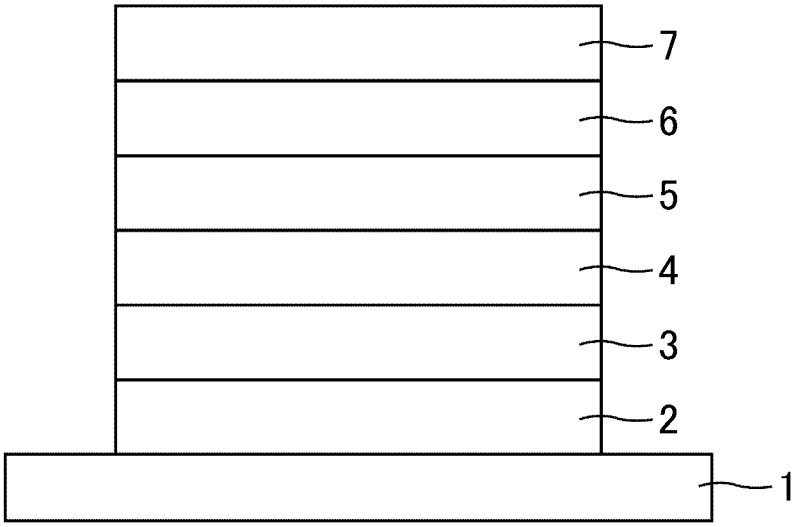
[図14]


500
400
300
200
100
0
輝度(cd/m2)
0
5
10
15
20
電圧(V)
実施例12
比較例8

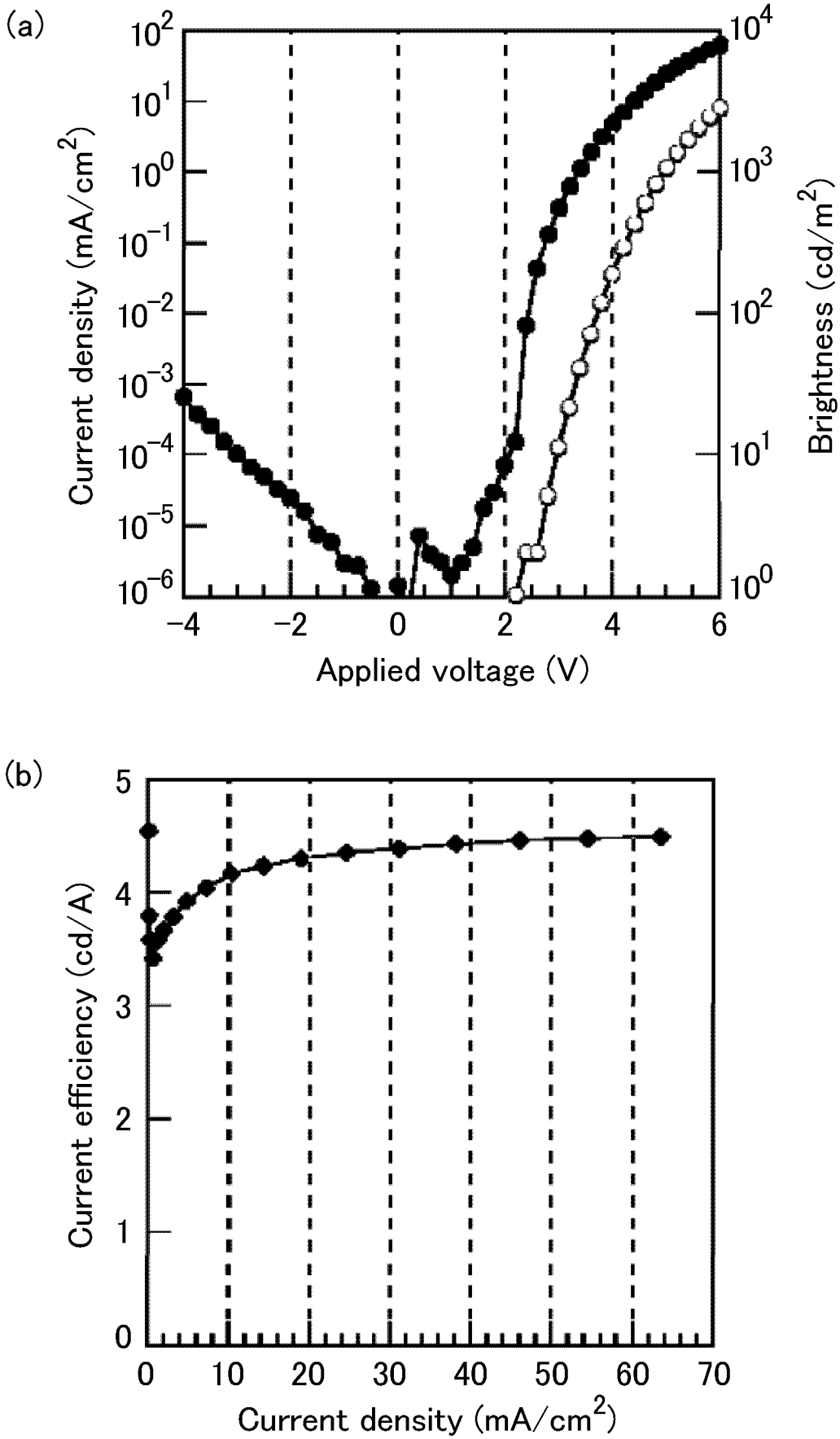
[図15]


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
電流効率(cd/A)
0
20
40
60
80
100
電流密度(mA/cm2)
実施例12
実施例13
比較例8

[図16]

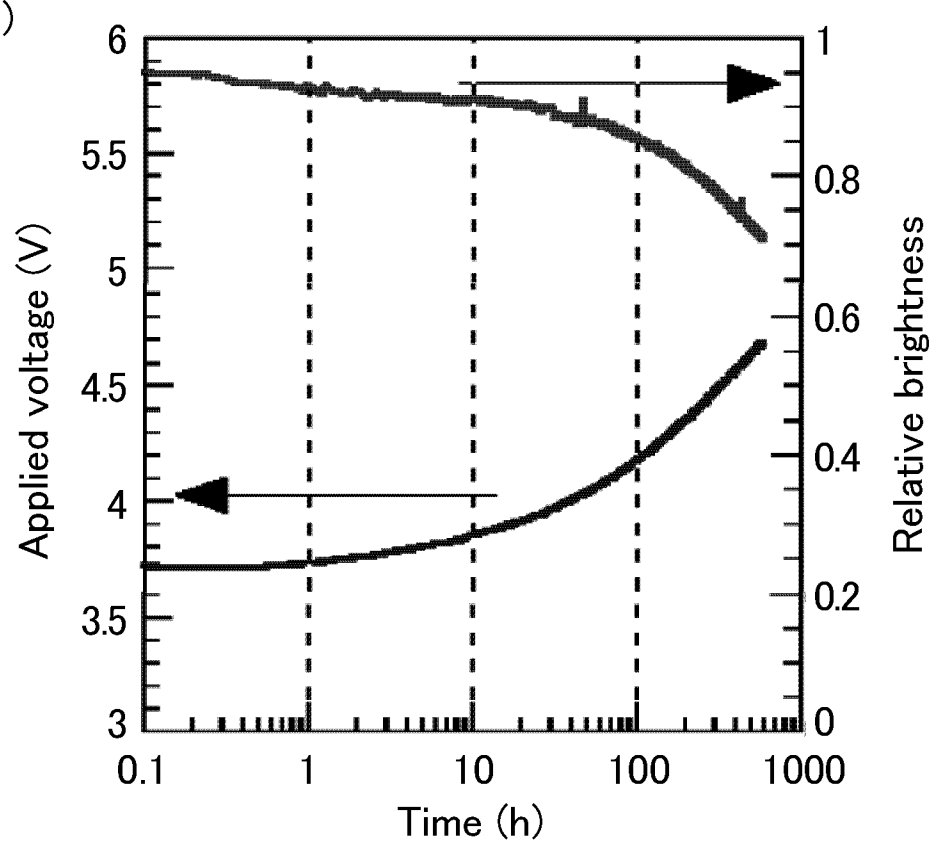


[図17-1]


(a)
Current density (mA/cm2)
Brightness (cd/m2)
Applied voltage (V)
(b)
Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm2)

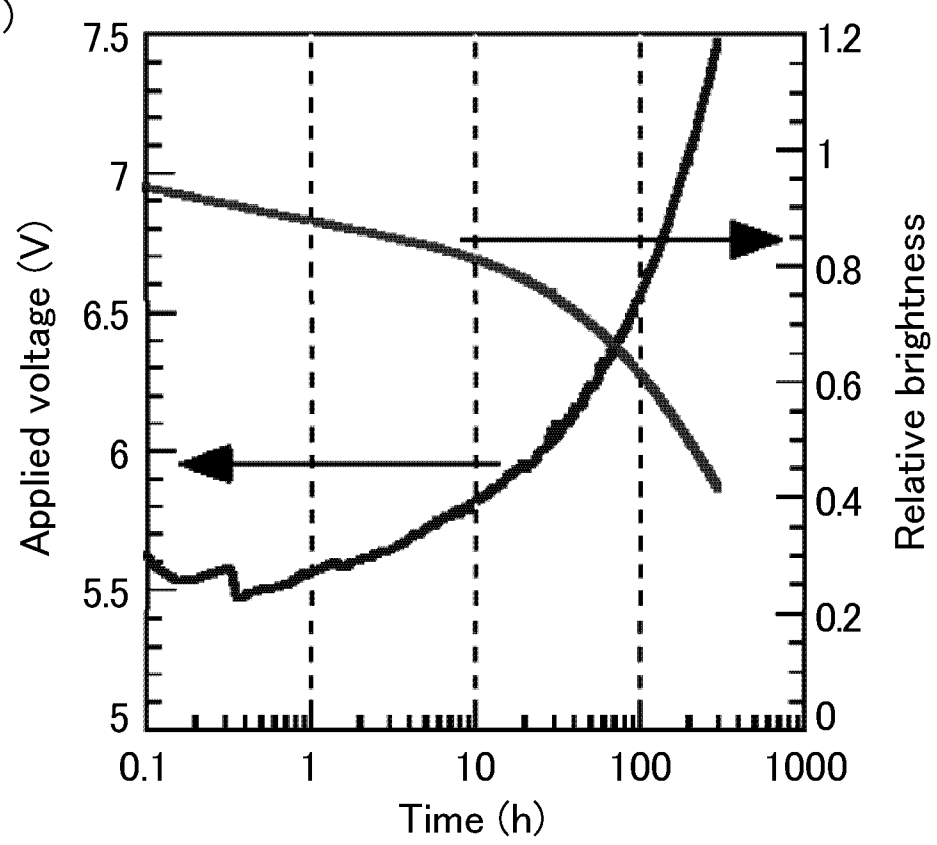
[図17-2]

(c-1)



$t_{1/2}$＞1000h@100cd/m^2

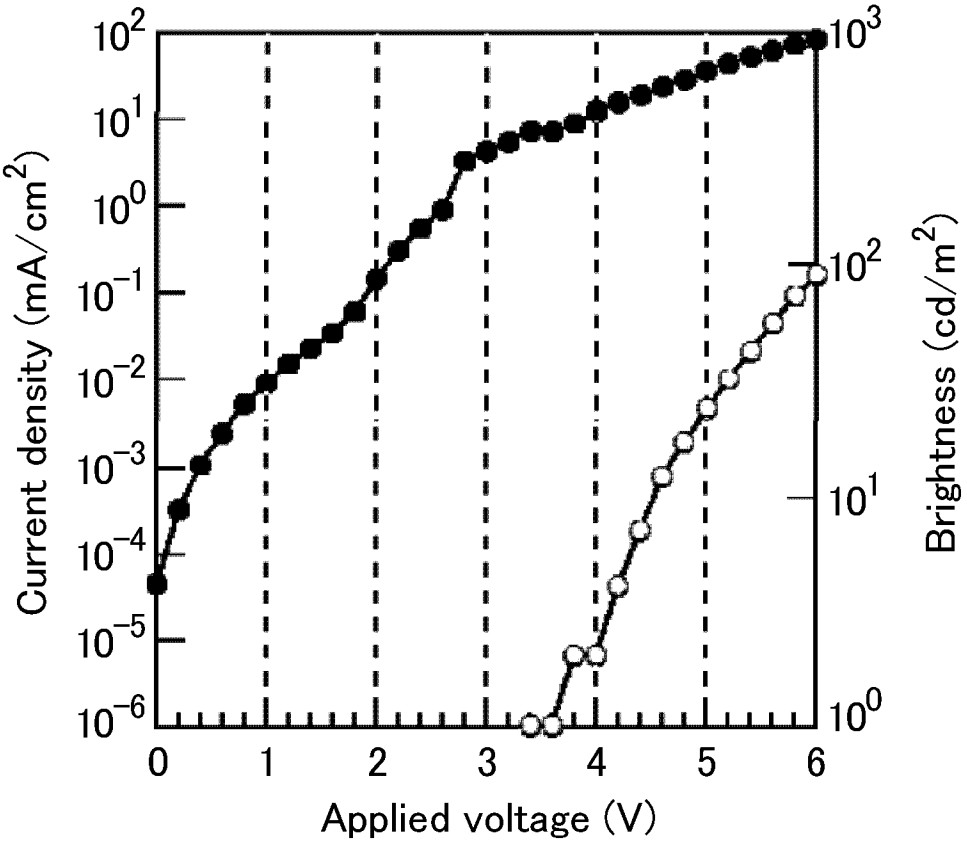
(c-2)



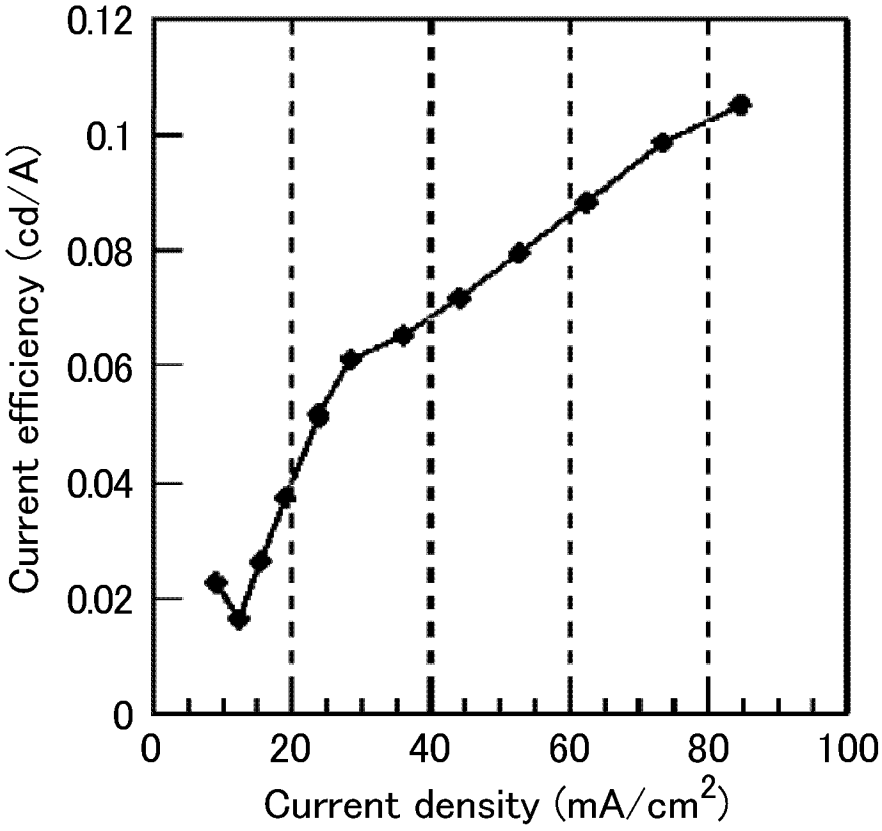
$t_{1/2}$=200h@1000cd/m^2

[図18]

(a)

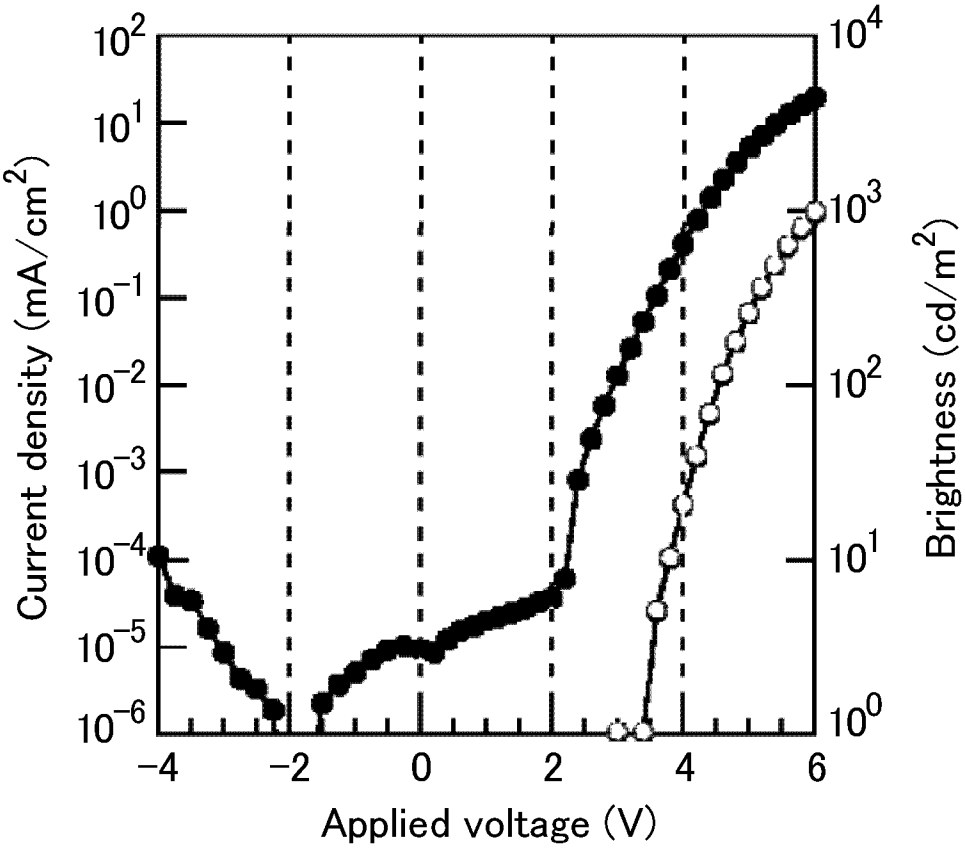

Current density (mA/cm^2)
Brightness (cd/m^2)
Applied voltage (V)
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^3
10^2
10^1
10^0
0
1
2
3
4
5
6

(b)

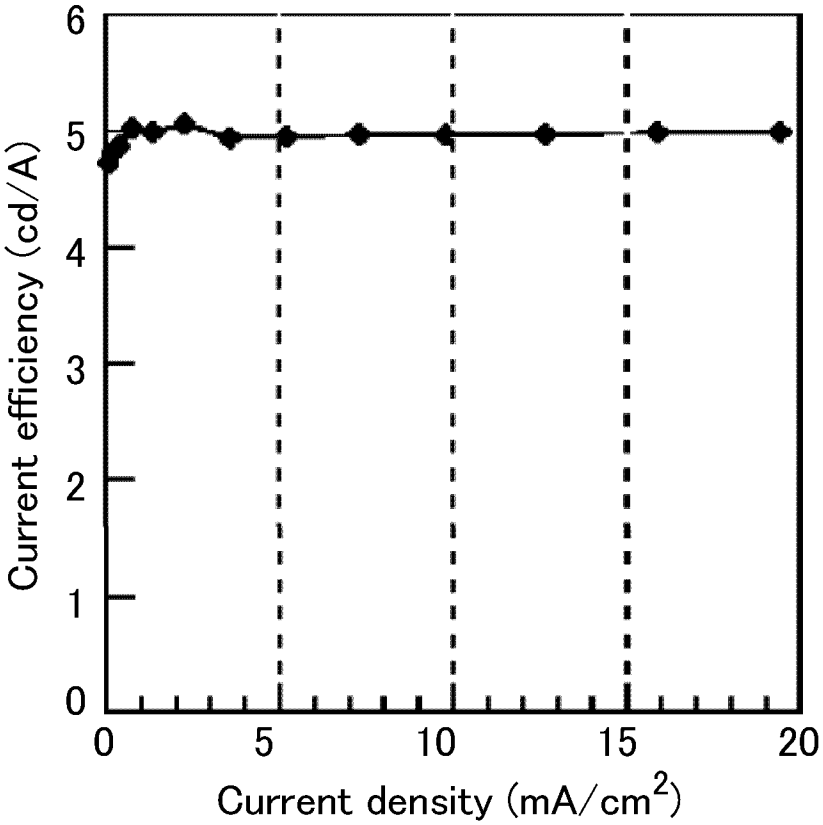

Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm^2)
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
0
20
40
60
80
100

[図19-1]

(a)

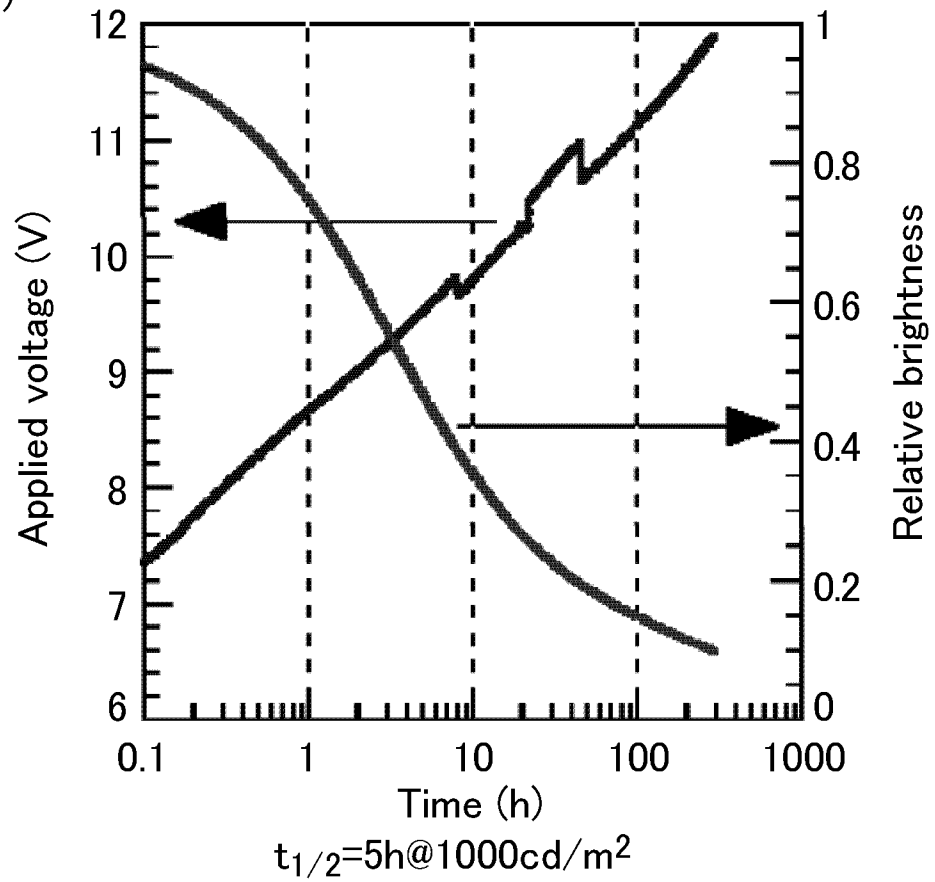

Current density (mA/cm^2)
Brightness (cd/m^2)
Applied voltage (V)
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
−4
−2
0
2
4
6

(b)


Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm^2)
0
1
2
3
4
5
6
0
5
10
15
20

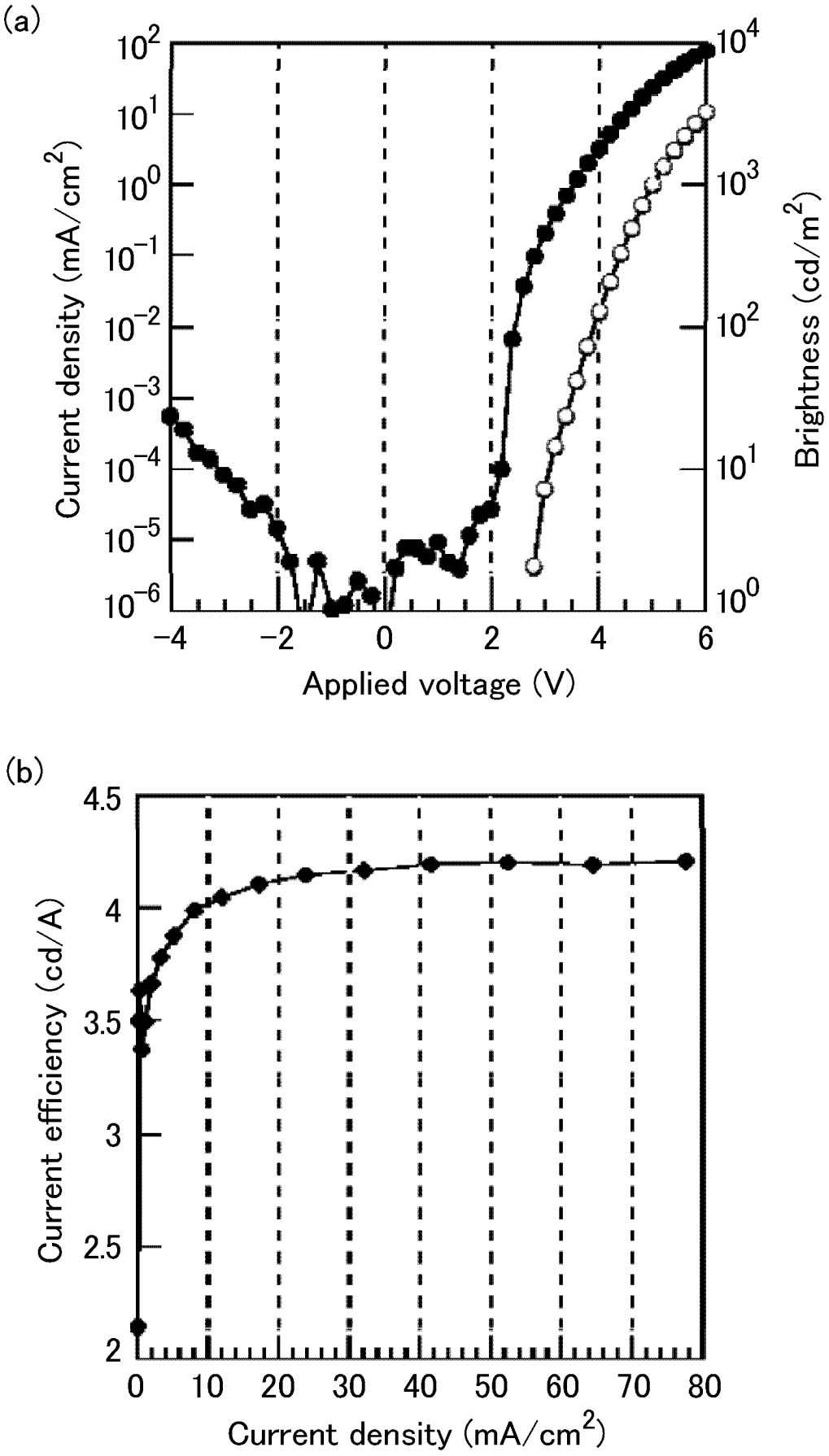
[図19-2]

(c-2)



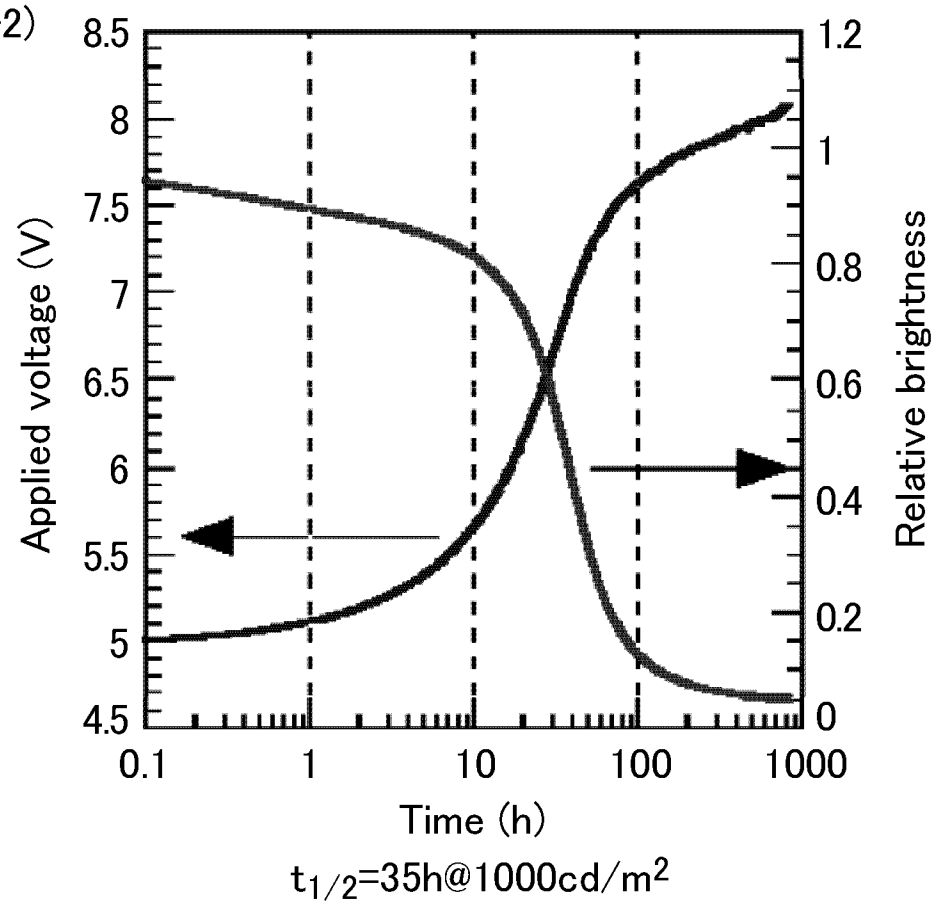
$t_{1/2}$=5h@1000cd/m^2

[図20-1]


(a)
Current density (mA/cm2)
Brightness (cd/m2)
Applied voltage (V)
(b)
Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm2)

[図20-2]

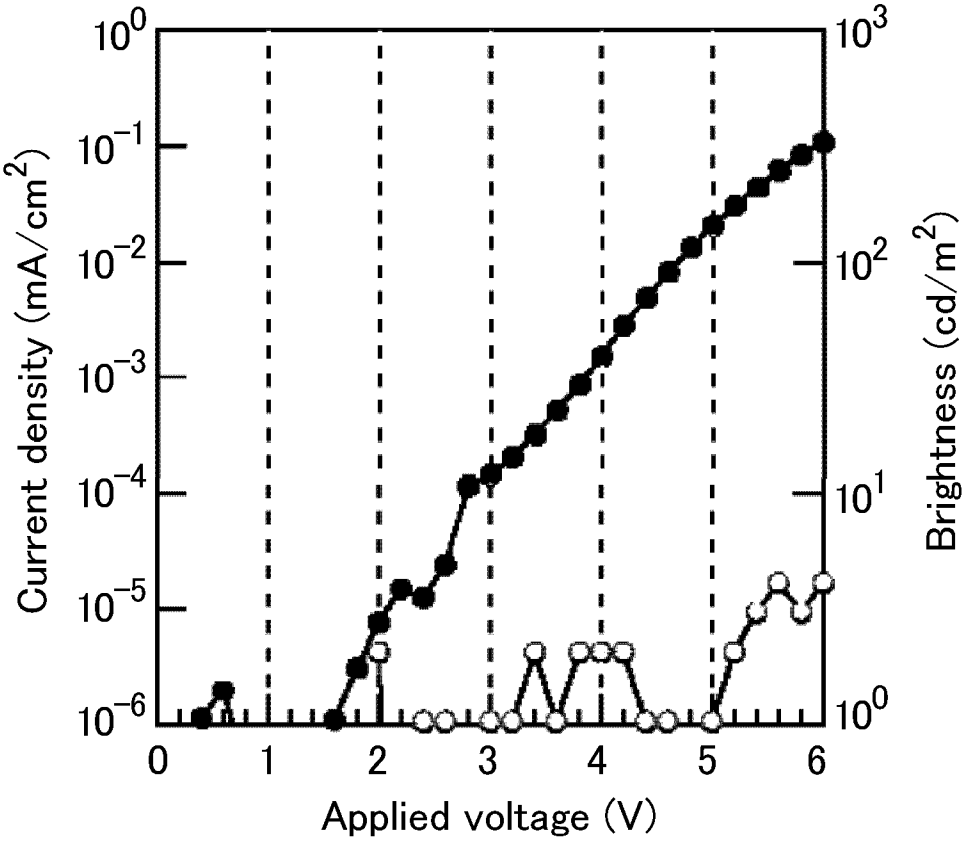
(c-2)



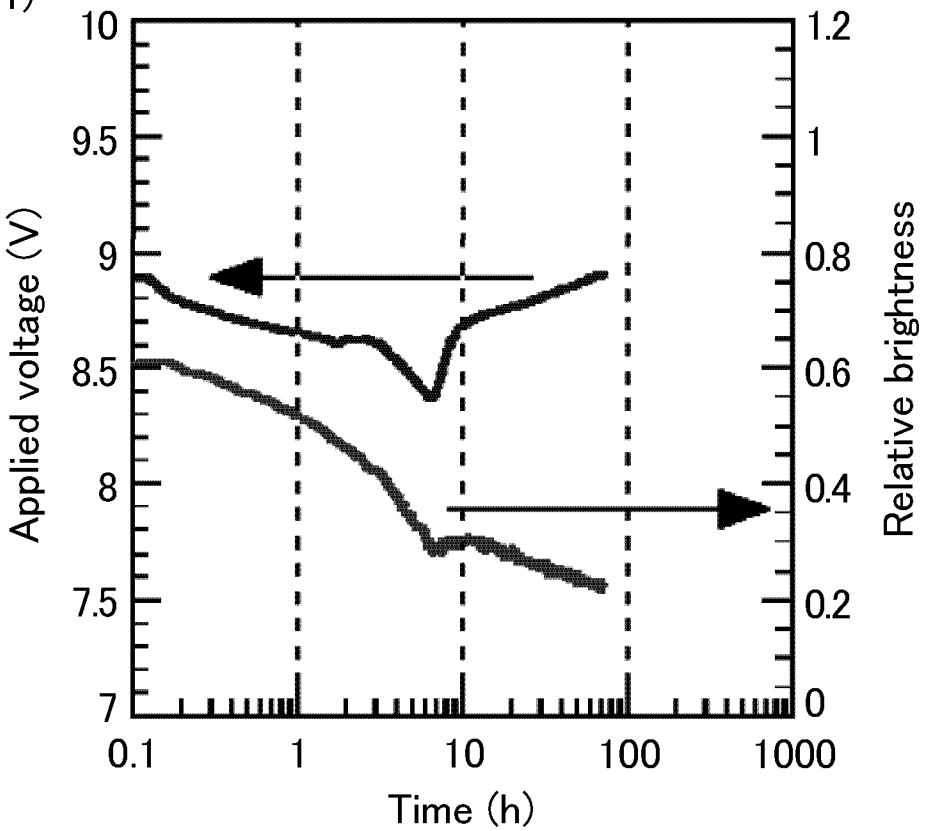
$t_{1/2}$=35h@1000cd/m^2

[図21]

(a)



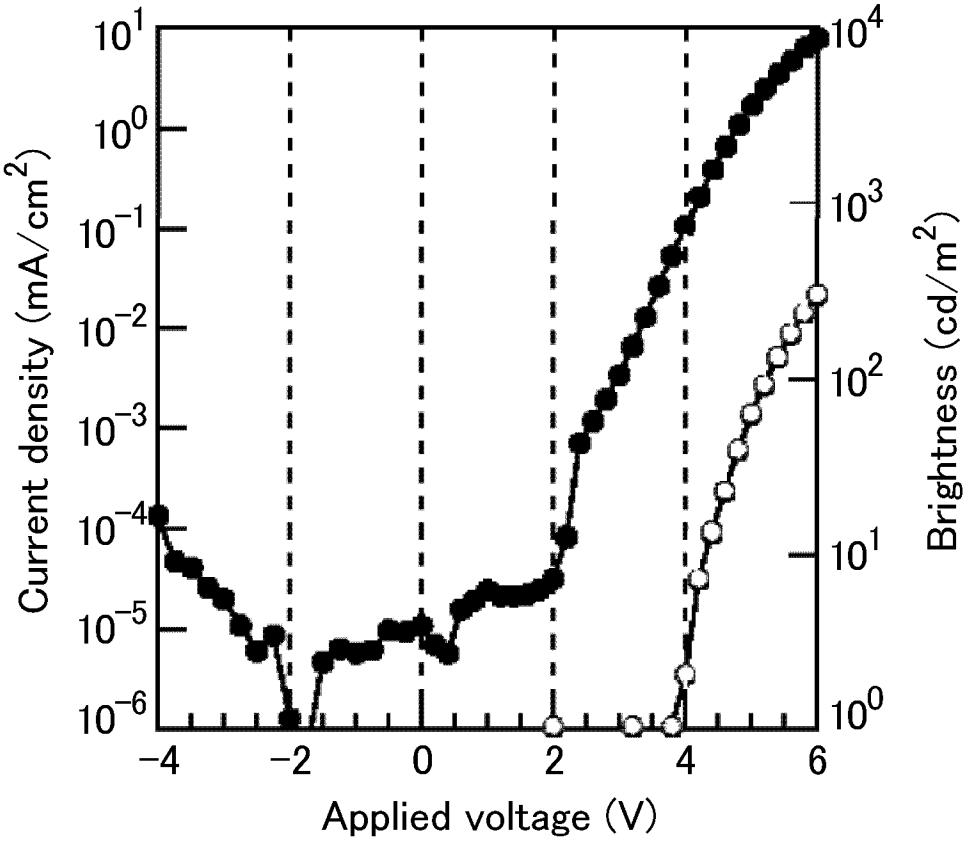
(c-1)



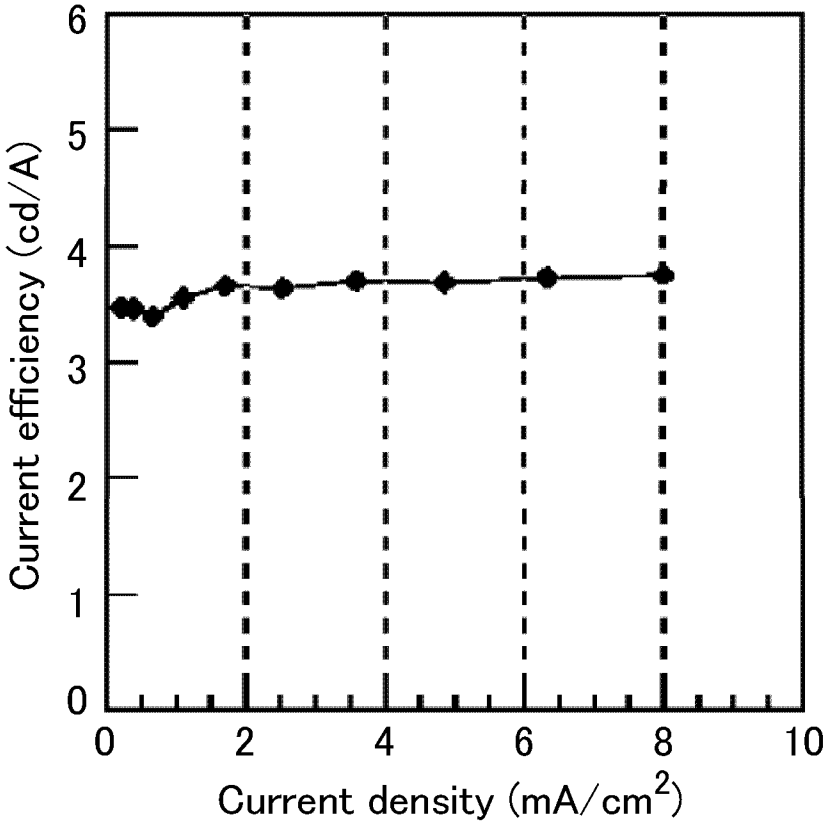
$t_{1/2}$ > 10h@100cd/m^2

[図22-1]

(a)

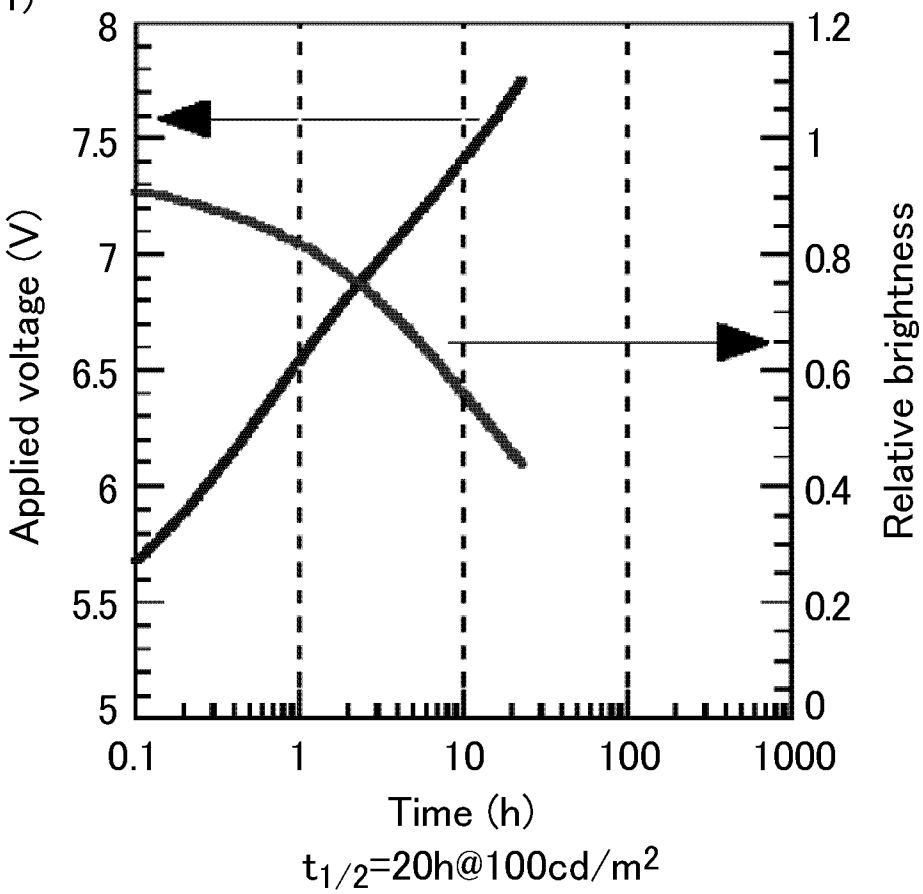

Current density (mA/cm2)
Brightness (cd/m2)
Applied voltage (V)
10^1
10^0
10^-1
10^-2
10^-3
10^-4
10^-5
10^-6
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
-4
-2
0
2
4
6

(b)

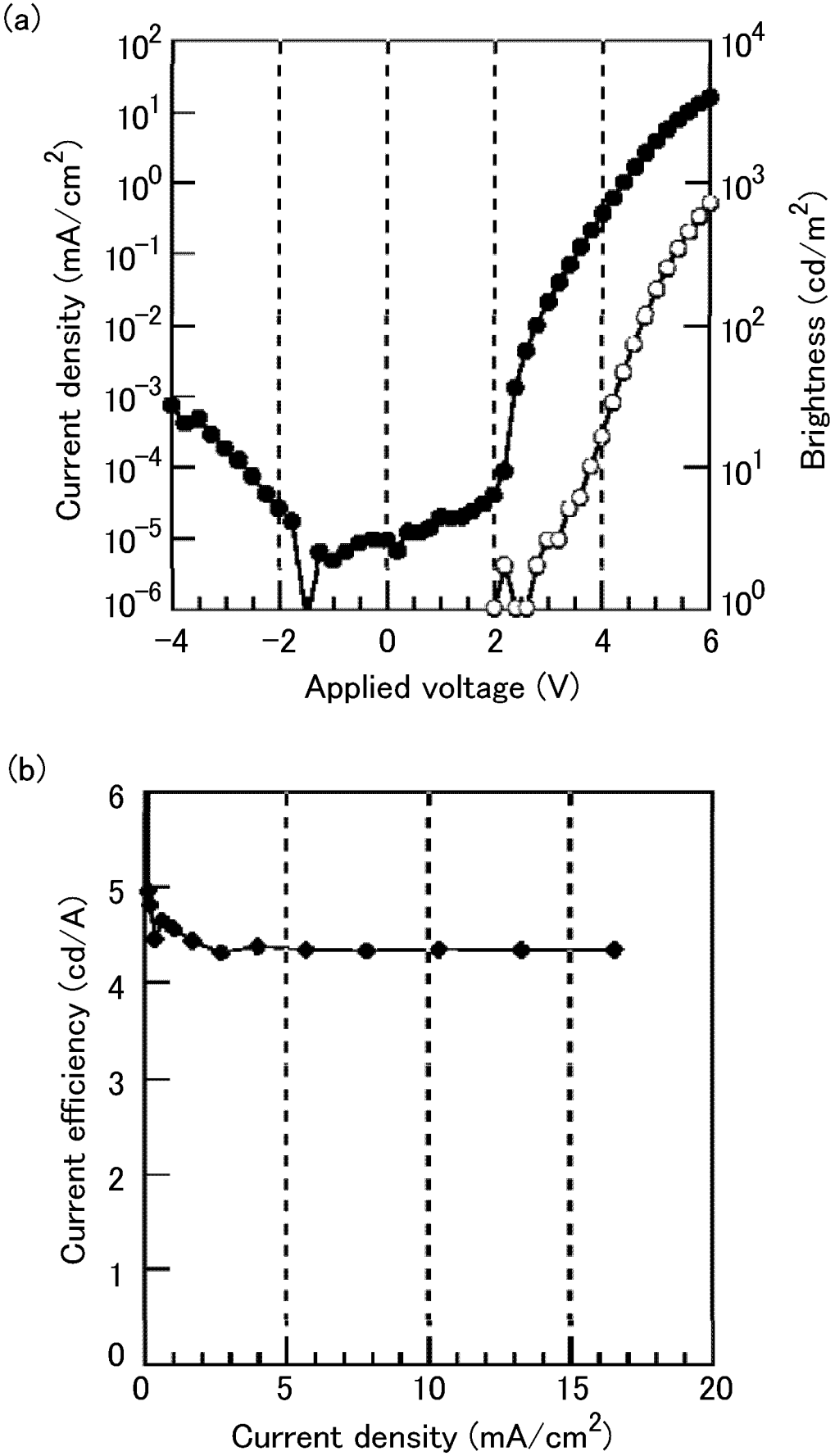

Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm2)
0
1
2
3
4
5
6
0
2
4
6
8
10

[図22-2]

(c-1)

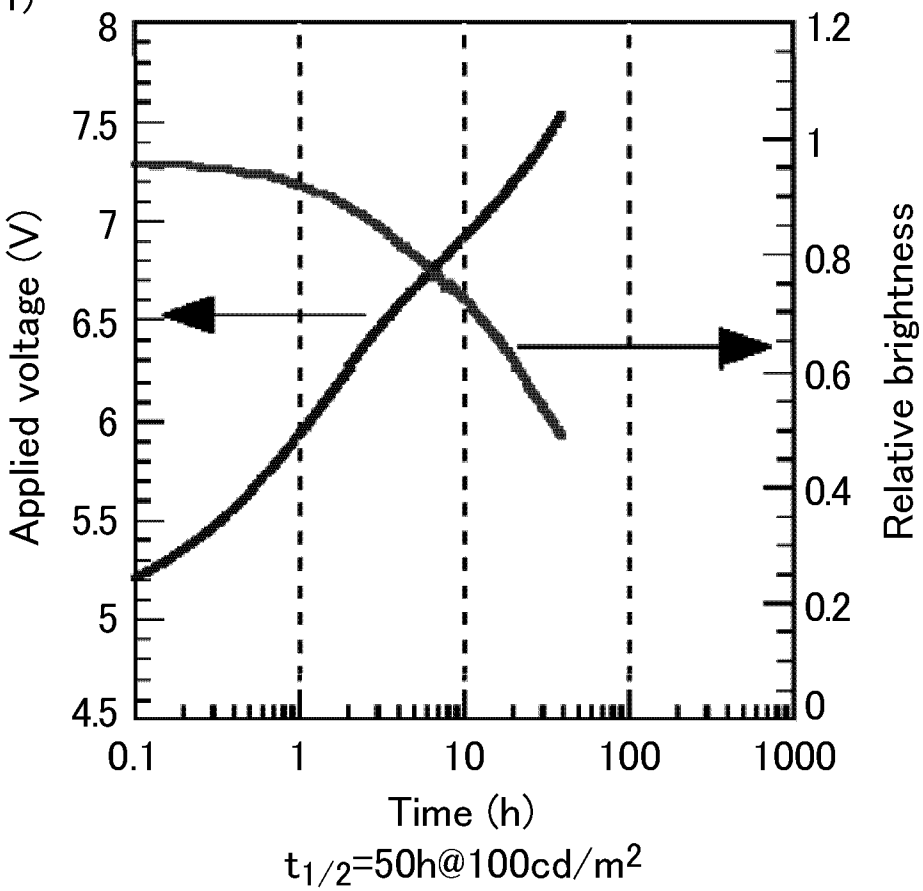

8
7.5
7
6.5
6
5.5
5
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.1
1
10
100
1000
Applied voltage (V)
Relative brightness
Time (h)
$t_{1/2}$=20h@100cd/m^2

[図23-1]


(a)
Current density (mA/cm2)
Brightness (cd/m2)
Applied voltage (V)
(b)
Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm2)

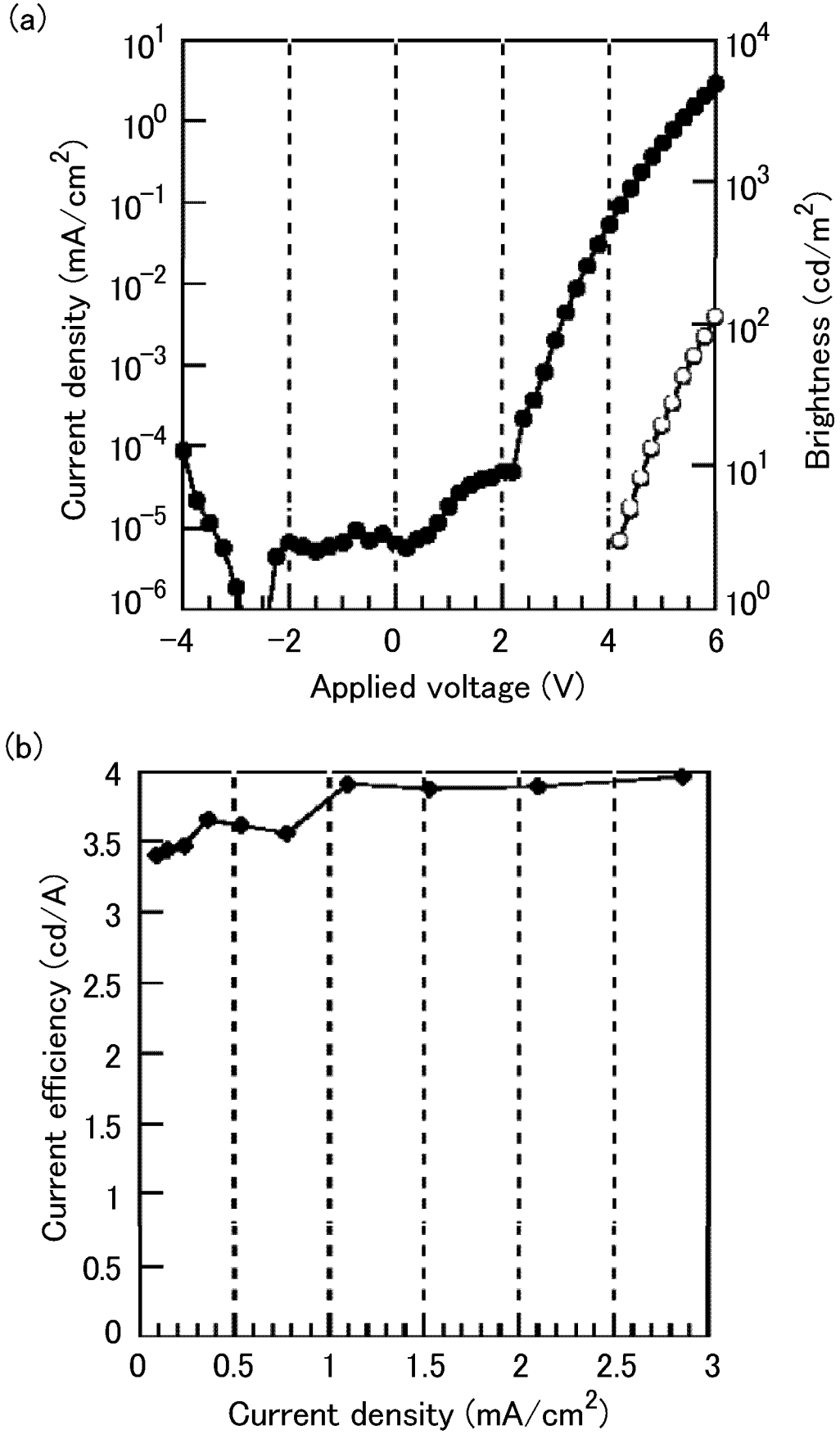
[図23-2]

(c-1)



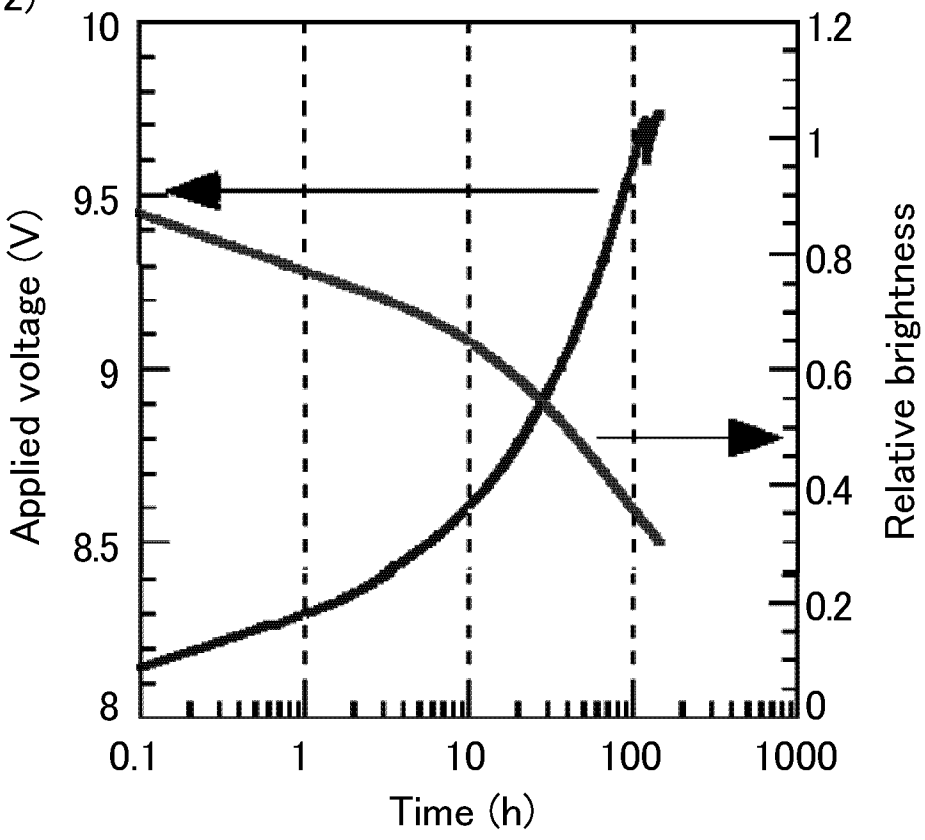
$t_{1/2}$=50h@100cd/m^2

[図24-1]


(a)
Current density (mA/cm2)
Brightness (cd/m2)
Applied voltage (V)
(b)
Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm2)

[図24-2]

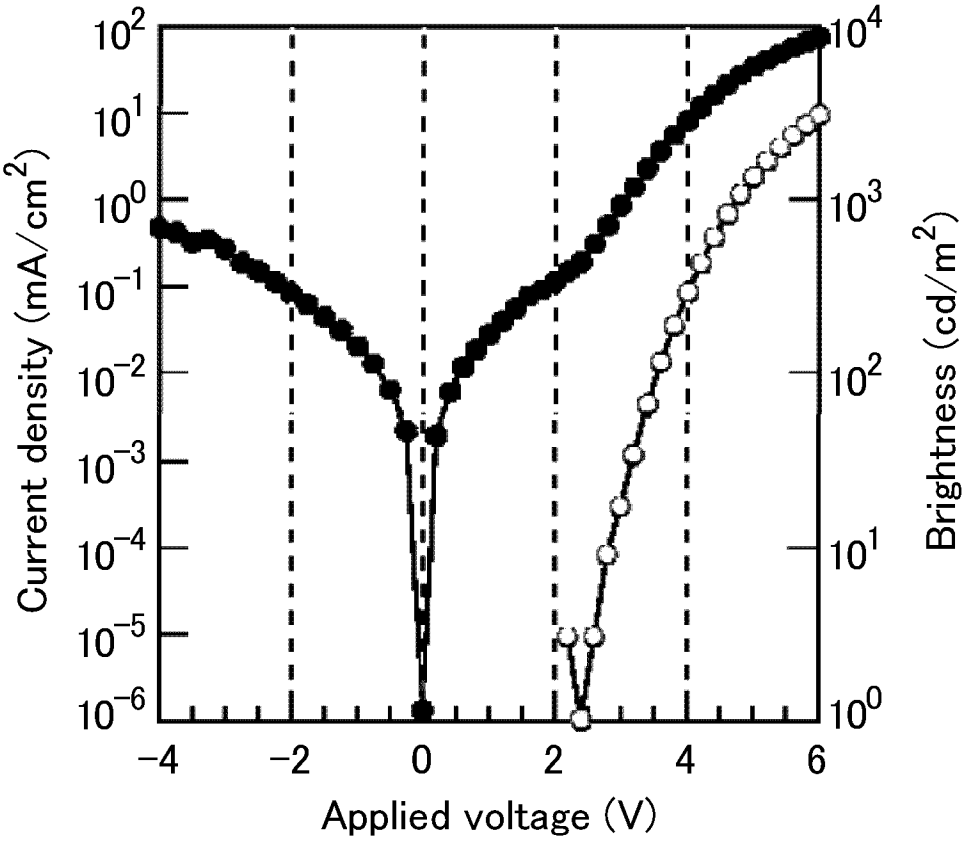
(c-2)



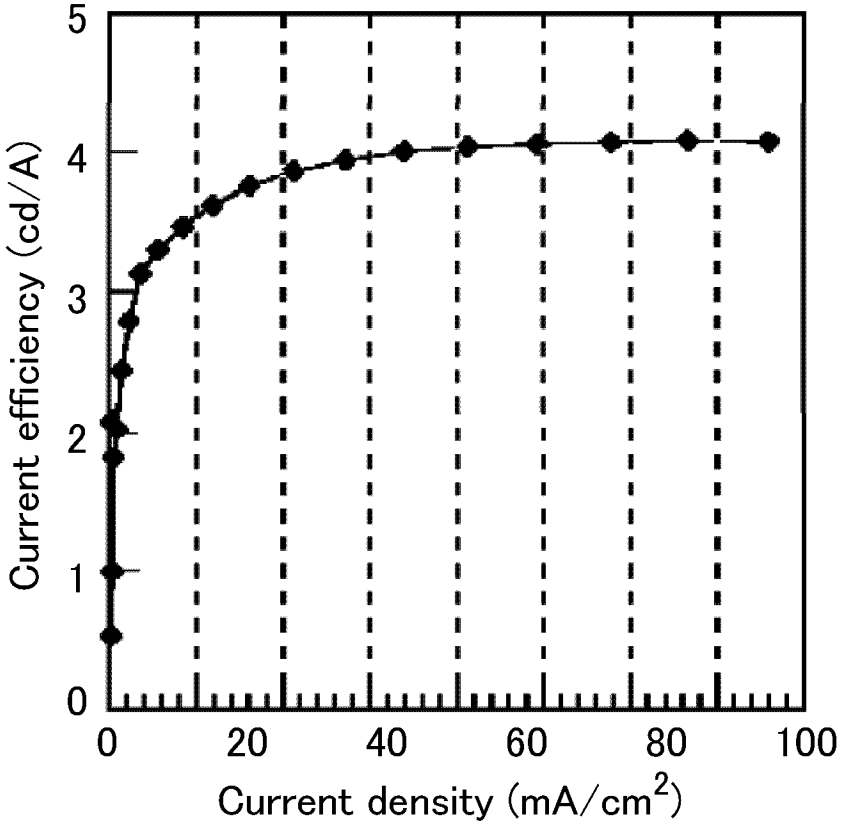
$t_{1/2}$=40h@1000cd/m^2

[図25-1]

(a)

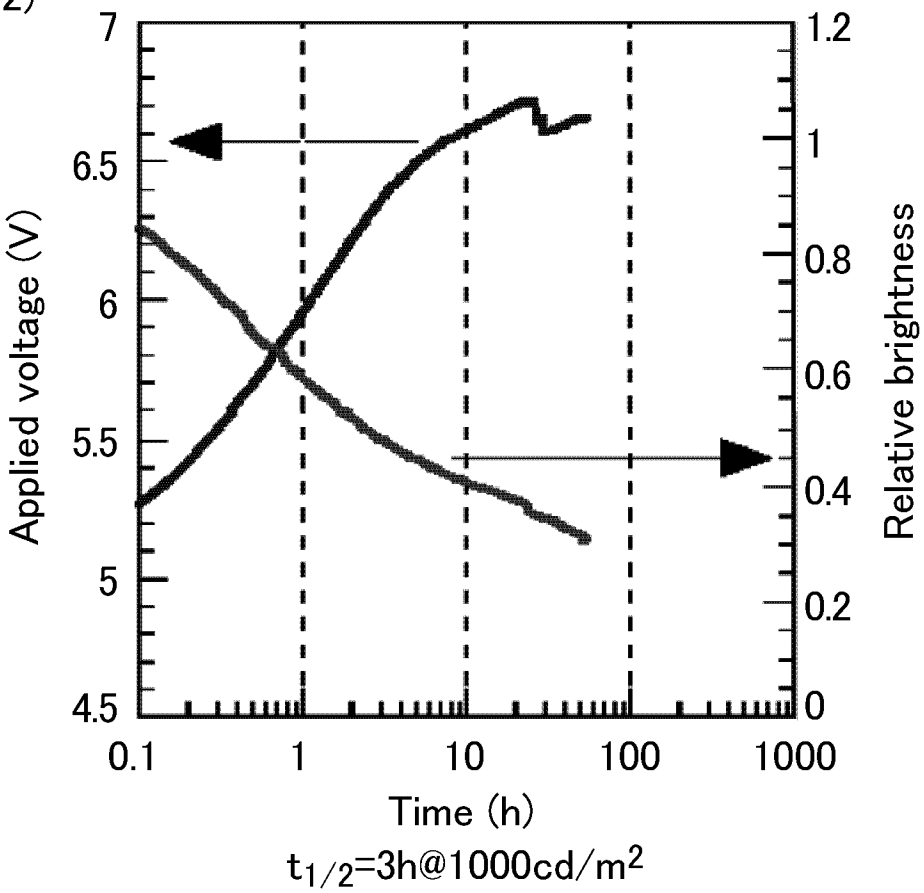

Current density (mA/cm2)
Brightness (cd/m2)
Applied voltage (V)
10^2
10^1
10^0
10^-1
10^-2
10^-3
10^-4
10^-5
10^-6
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
-4
-2
0
2
4
6

(b)


Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm2)
0
1
2
3
4
5
0
20
40
60
80
100

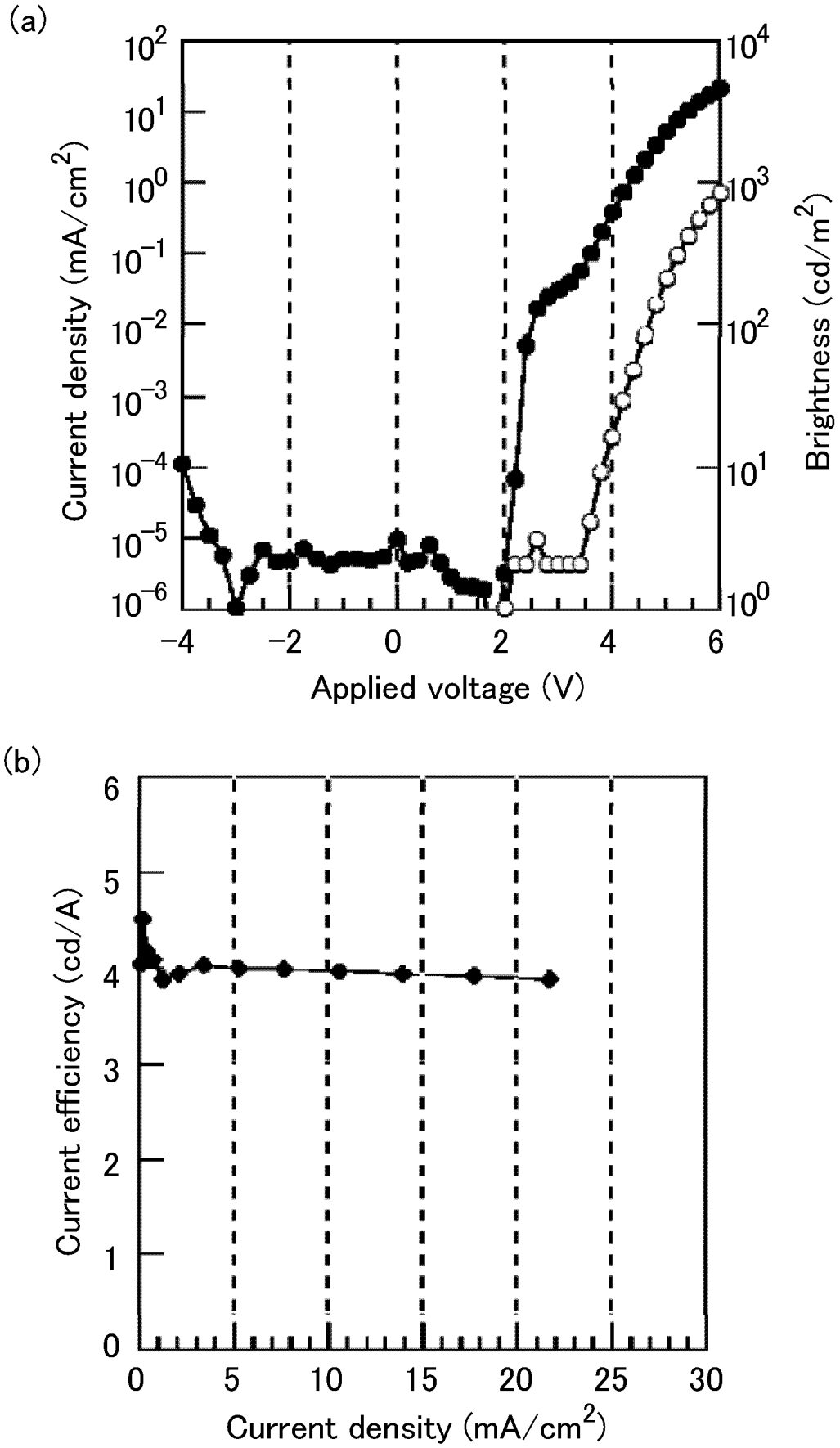
[図25-2]

(c-2)



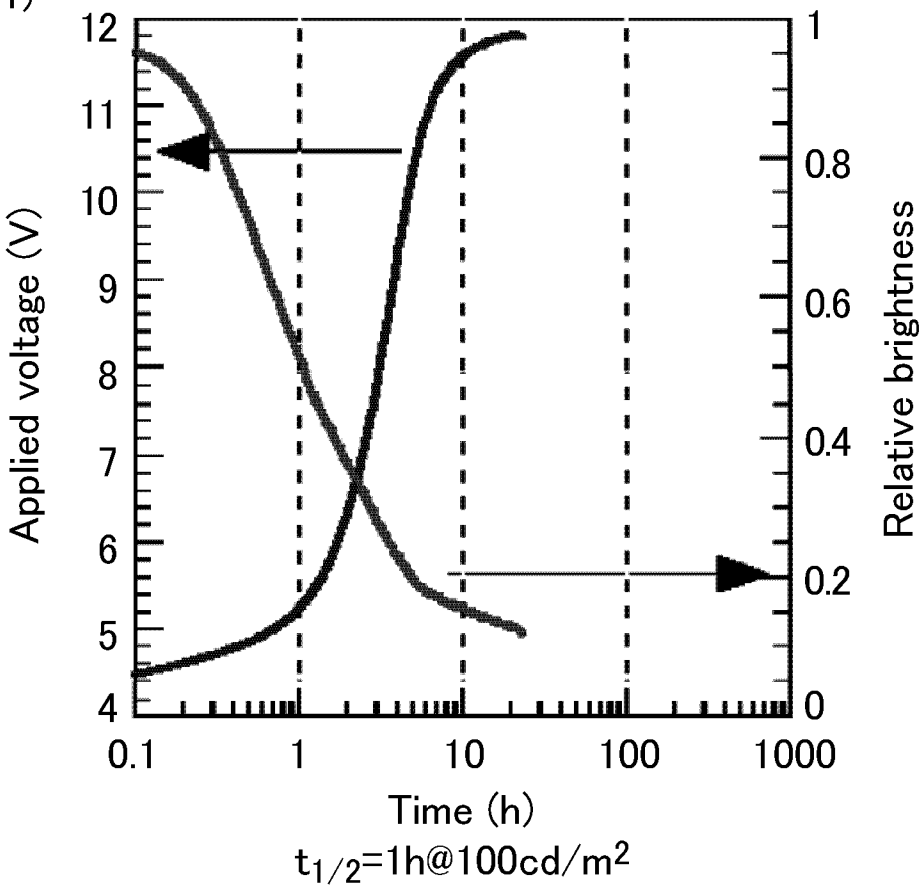
$t_{1/2}$=3h@1000cd/m^2

[図26-1]


(a)
Current density (mA/cm2)
Brightness (cd/m2)
Applied voltage (V)
(b)
Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm2)

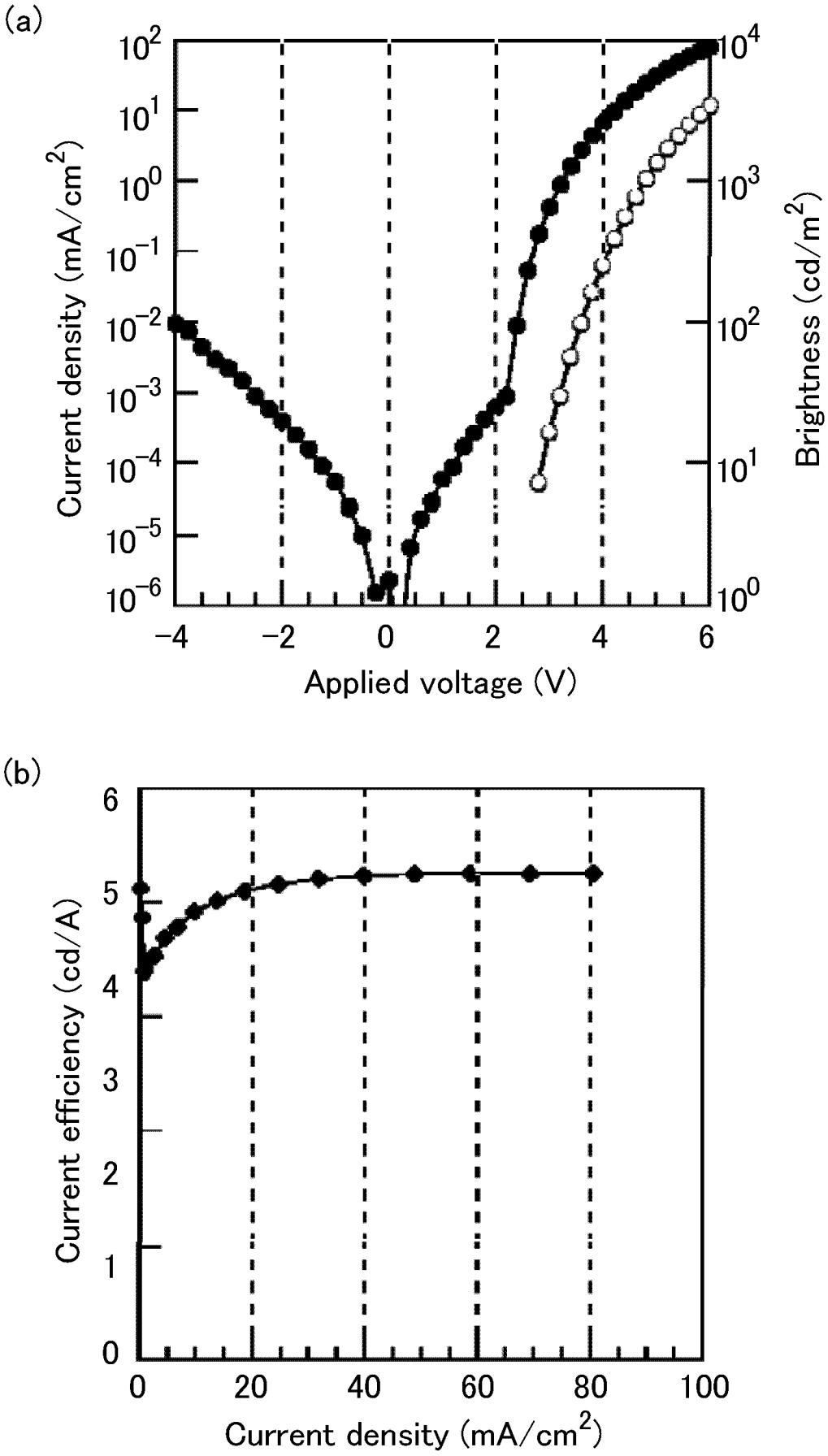
[図26-2]

(c-1)



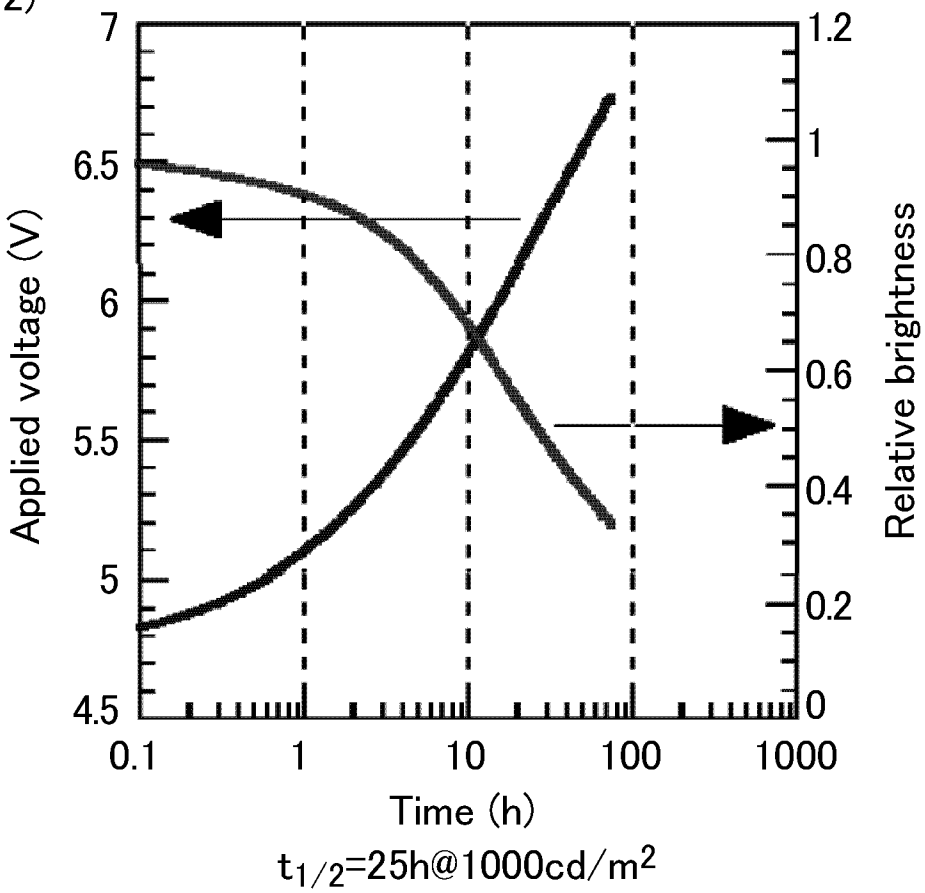
$t_{1/2}$=1h@100cd/m^2

[図27-1]


(a)
Current density (mA/cm^2)
Brightness (cd/m^2)
Applied voltage (V)
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
−4
−2
0
2
4
6
(b)
Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm^2)
0
1
2
3
4
5
6
0
20
40
60
80
100

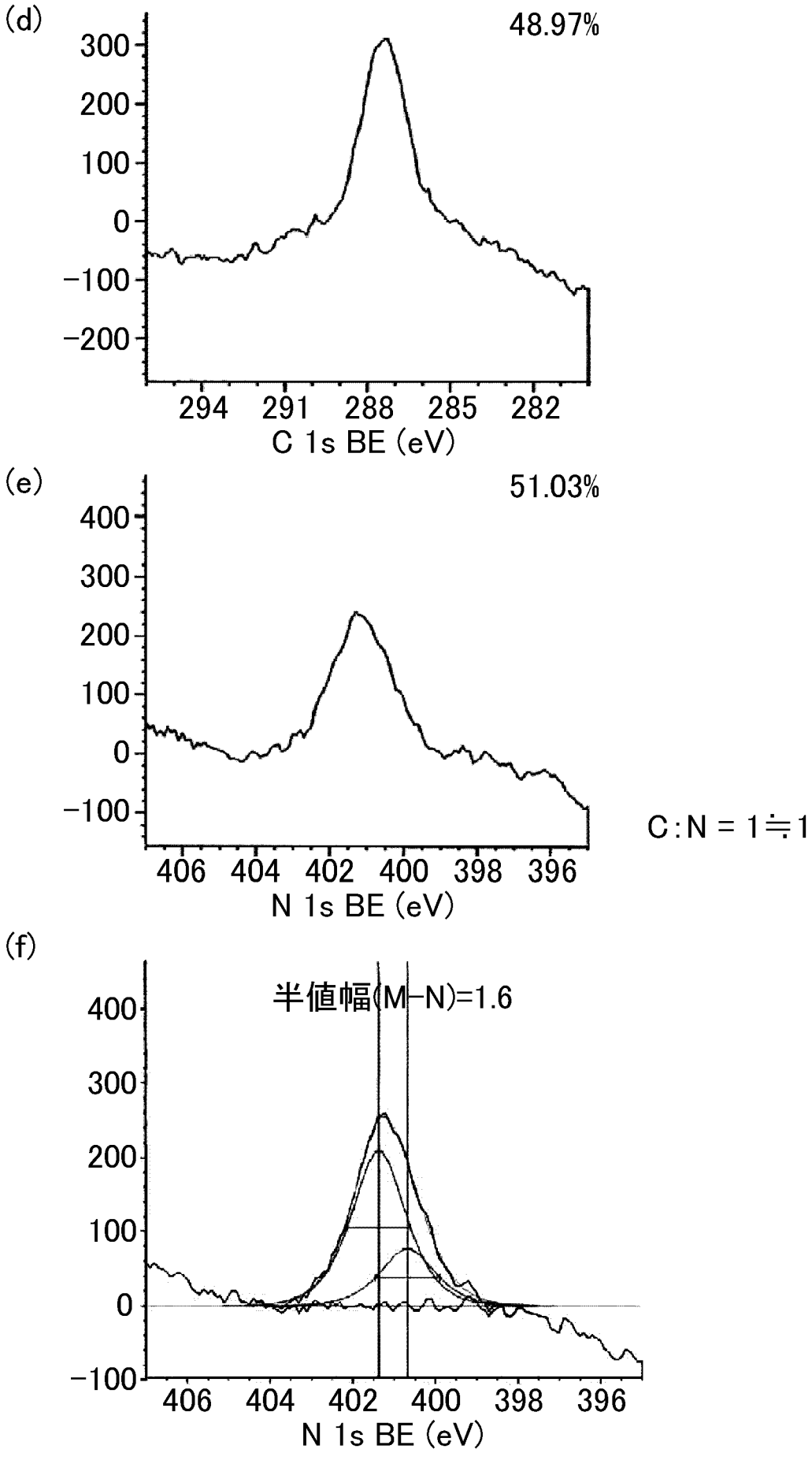
[図27-2]

(c-2)

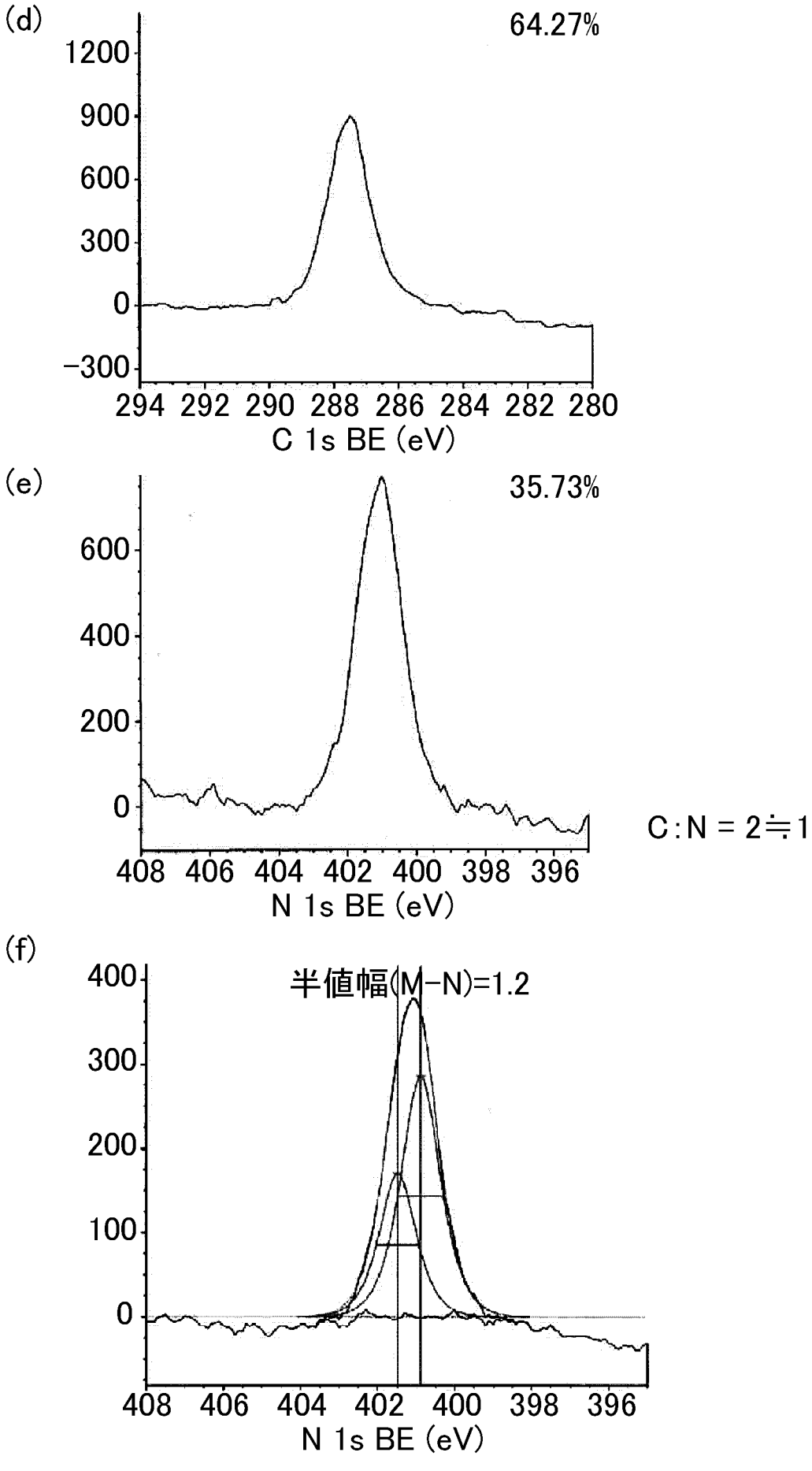


$t_{1/2}$=25h@1000cd/m^2

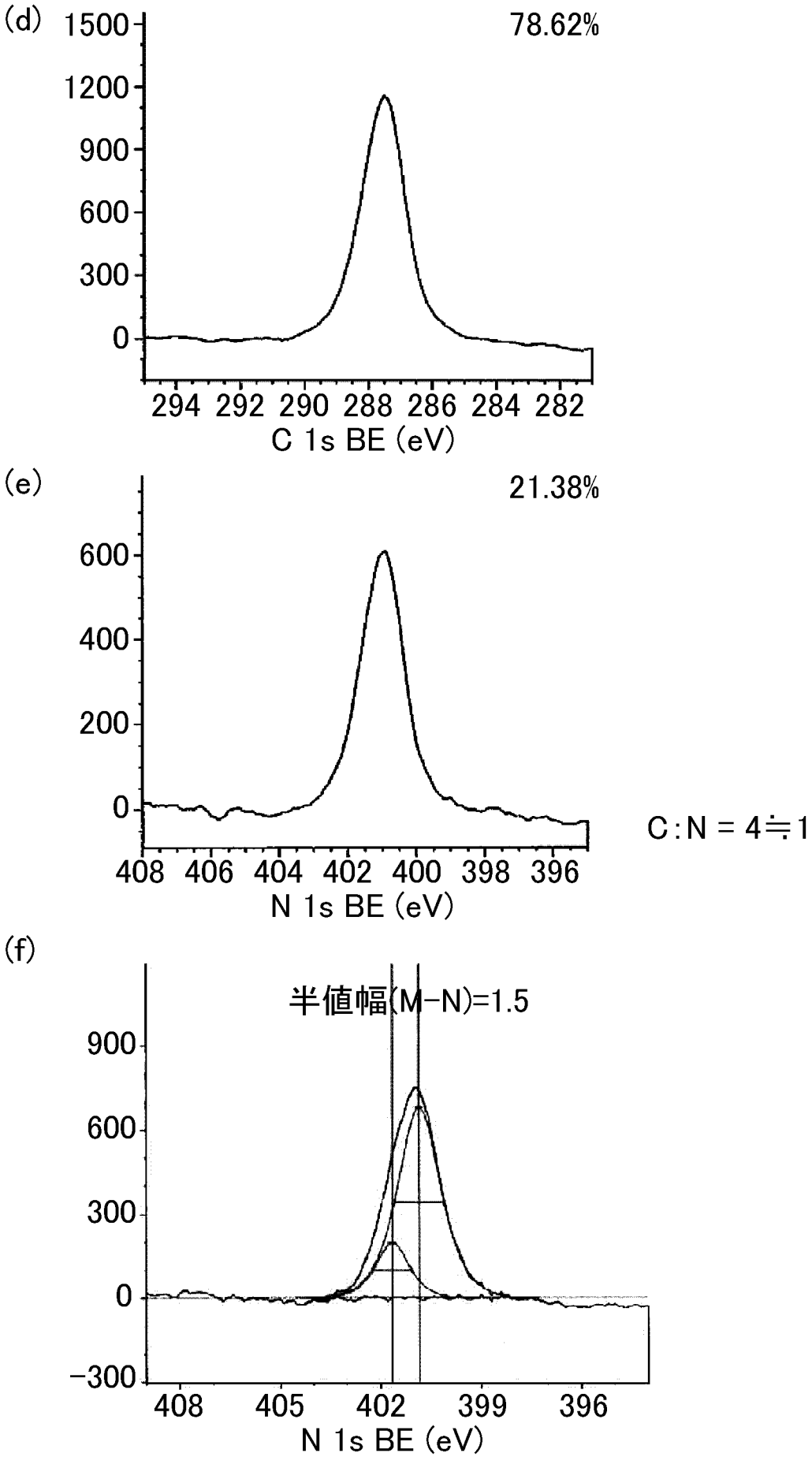
[図28]


(d)
48.97%
300
200
100
0
−100
−200
294 291 288 285 282
C 1s BE (eV)
(e)
51.03%
400
300
200
100
0
−100
406 404 402 400 398 396
N 1s BE (eV)
C:N = 1≒1
(f)
半値幅(M−N)=1.6
400
300
200
100
0
−100
406 404 402 400 398 396
N 1s BE (eV)

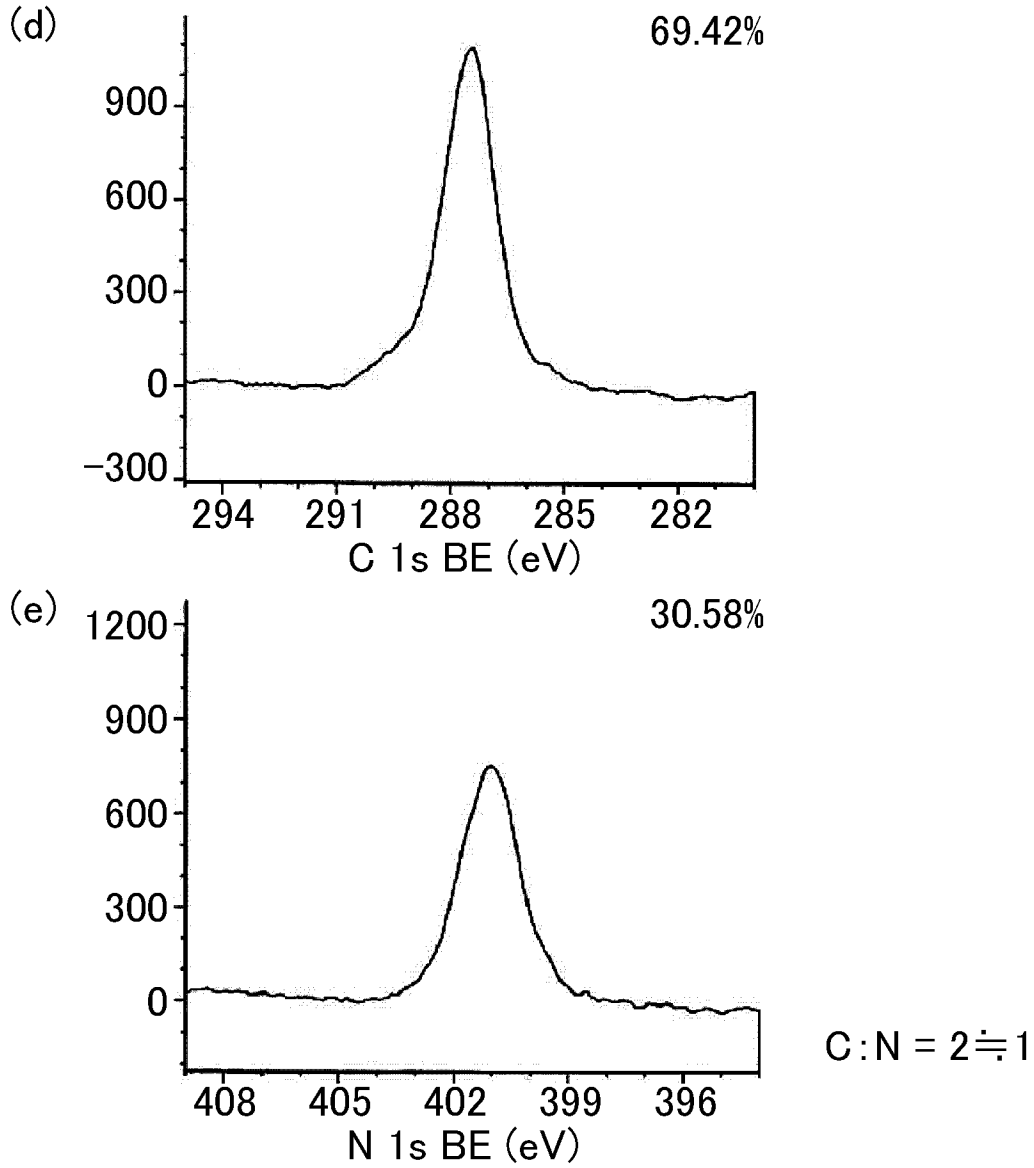
[図29]


(d)
64.27%
1200
900
600
300
0
−300
294 292 290 288 286 284 282 280
C 1s BE (eV)
(e)
35.73%
600
400
200
0
408 406 404 402 400 398 396
N 1s BE (eV)
C:N = 2≒1
(f)
半値幅(M−N)=1.2
400
300
200
100
0
408 406 404 402 400 398 396
N 1s BE (eV)

[図30]


(d)
78.62%
1500
1200
900
600
300
0
294 292 290 288 286 284 282
C 1s BE (eV)
(e)
21.38%
600
400
200
0
408 406 404 402 400 398 396
N 1s BE (eV)
C:N = 4≒1
(f)
半値幅(M-N)=1.5
900
600
300
0
-300
408 405 402 399 396
N 1s BE (eV)

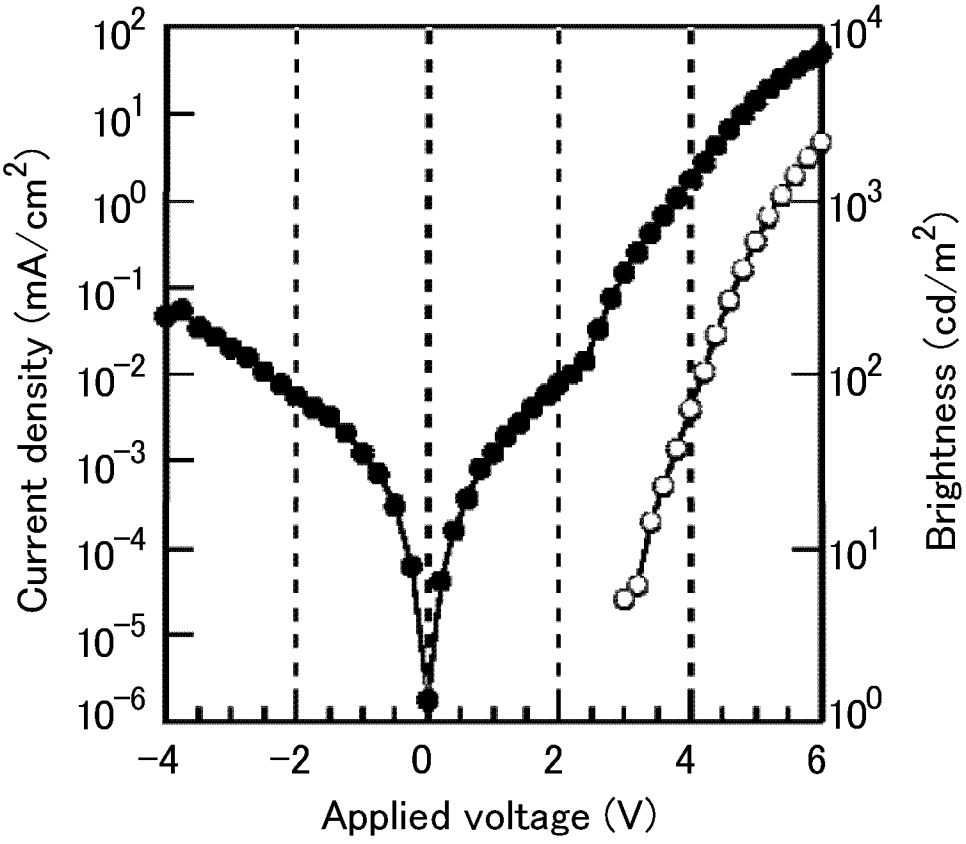
[図31]


(d)
69.42%
900
600
300
0
−300
294
291
288
285
282
C 1s BE (eV)
(e)
30.58%
1200
900
600
300
0
408
405
402
399
396
N 1s BE (eV)

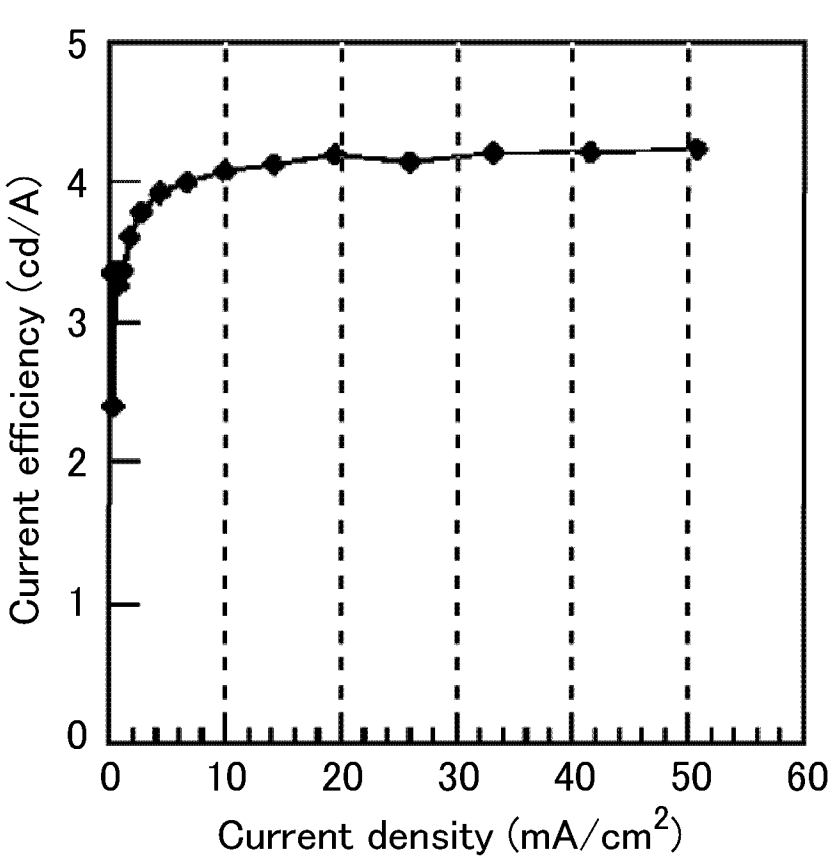
C : N = 2≒1

[図32]

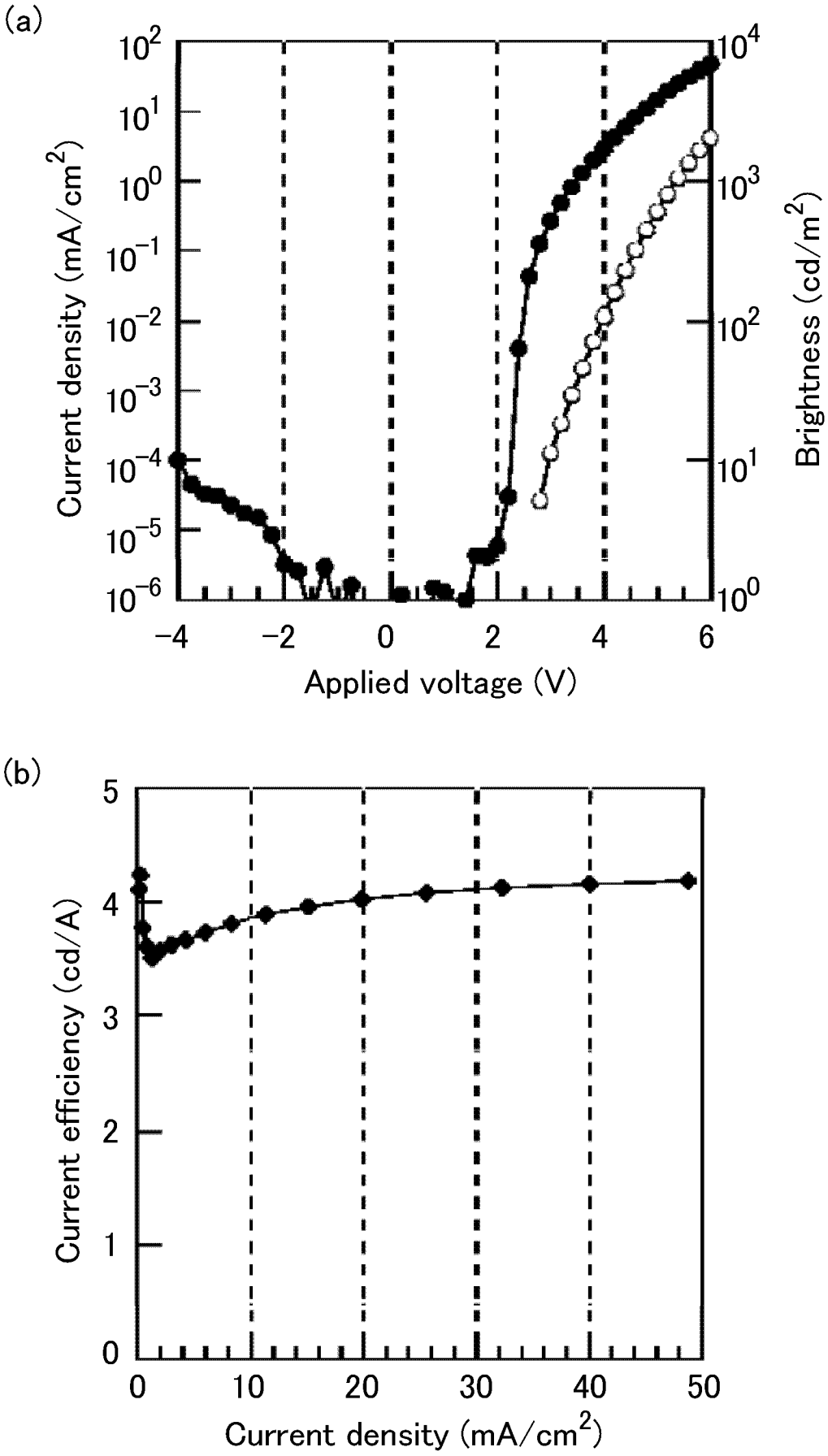
(a)


Current density (mA/cm^2)
Brightness (cd/m^2)
Applied voltage (V)
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
−4
−2
0
2
4
6

(b)

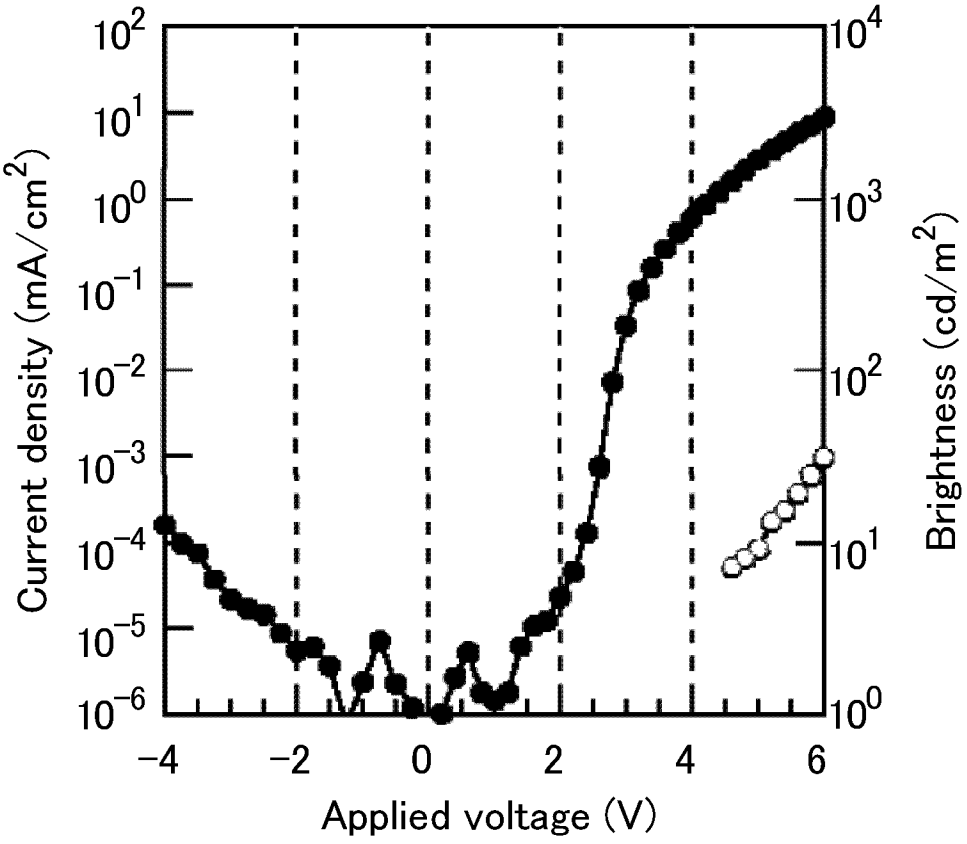

Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm^2)
0
1
2
3
4
5
0
10
20
30
40
50
60

[図33]

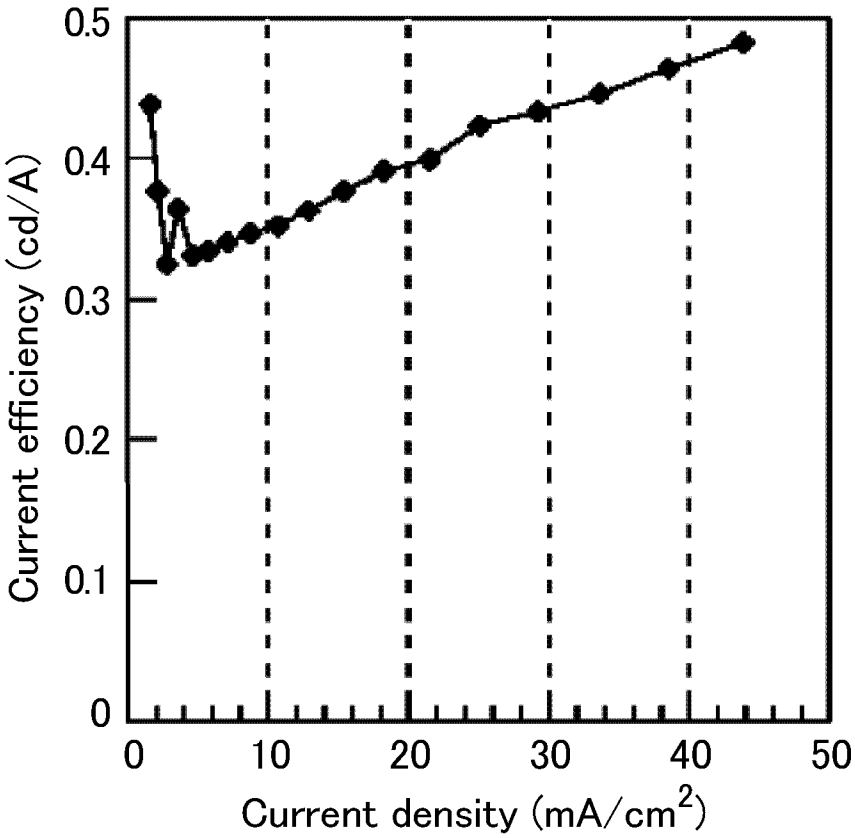

(a)
Current density (mA/cm^2)
Brightness (cd/m^2)
Applied voltage (V)
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
−4
−2
0
2
4
6
(b)
Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm^2)
5
4
3
2
1
0
0
10
20
30
40
50

[図34]

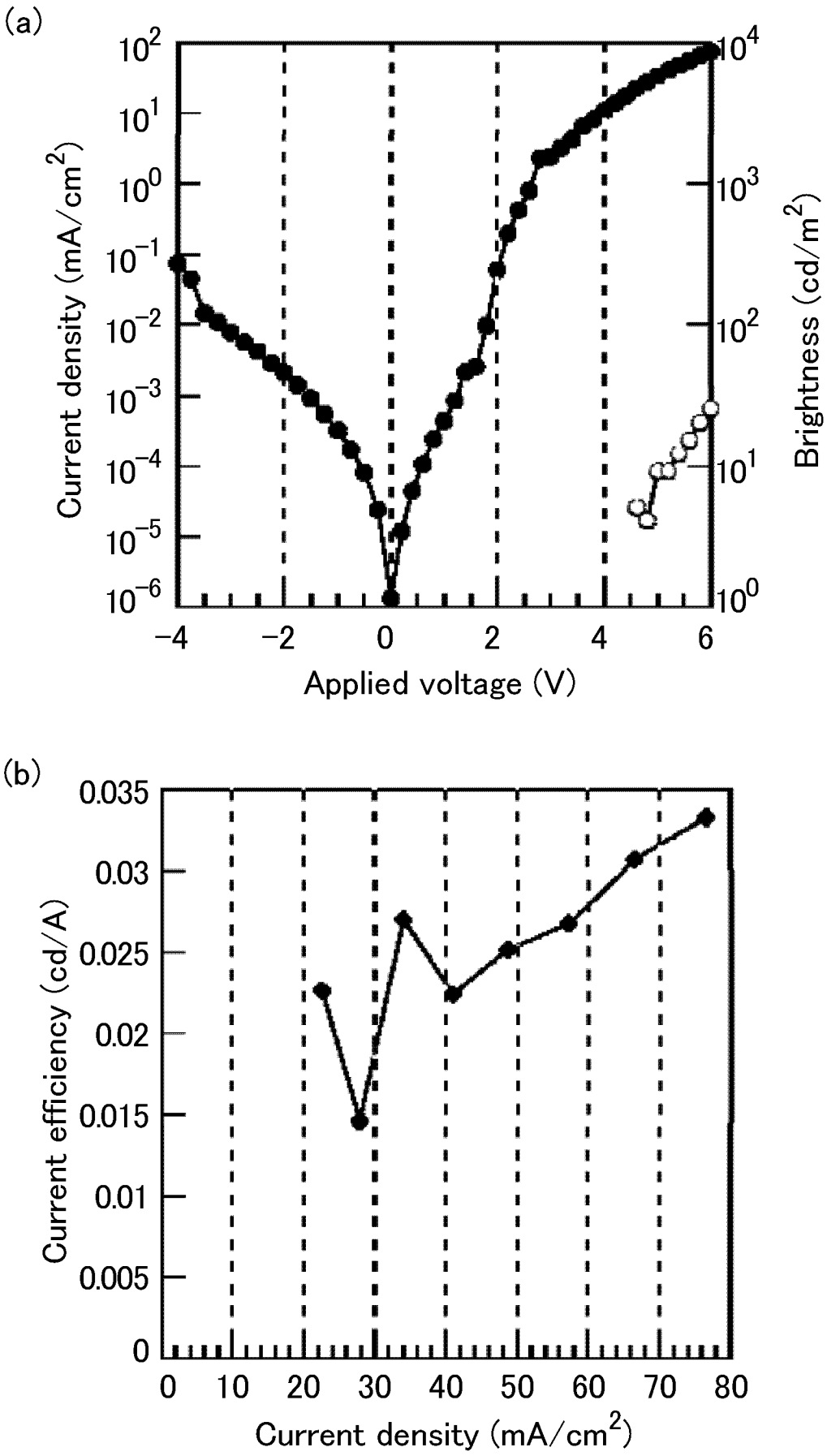
(a)


Current density (mA/cm^2)
Brightness (cd/m^2)
Applied voltage (V)
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
−4
−2
0
2
4
6

(b)


Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm^2)
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
10
20
30
40
50

[図35]


(a)
Current density (mA/cm2)
Brightness (cd/m2)
Applied voltage (V)
(b)
Current efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm2)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/060755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/50(2006.01)i, *C09K11/06*(2006.01)i, *H05B33/10*(2006.01)i, *C07F5/02*(2006.01)n, *G09F9/30*(2006.01)n, *H01L27/32*(2006.01)n

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)
H01L51/50, C09K11/06, H05B33/10, C07F5/02, G09F9/30, H01L27/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 A	JP 2006-114759 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 April 2006 (27.04.2006), paragraphs [0057], [0093] to [0098], [0100]; fig. 1 (Family: none)	1-4,11-17 5-10
X Y A	JP 2011-086796 A (Panasonic Corp.), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraphs [0108] to [0109], [0113], [0118]; fig. 1 & US 2010/0258797 A1	1-4,15-16 5,7-8 6,9-14,17
Y	JP 2010-114232 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), paragraphs [0014] to [0020] (Family: none)	5

☒ 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
"T" 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	Date of mailing of the international search report
04 June, 2013 (04.06.13)	11 June, 2013 (11.06.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/060755

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-067464 A (Hitachi Displays, Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), paragraph [0031] & US 2010/0059778 A1	7-8
A	JP 2009-060012 A (Canon Inc.), 19 March 2009 (19.03.2009), entire text; all drawings & US 2009/0072723 A1	1-17
A	JP 2009-021575 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 29 January 2009 (29.01.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６０７５５

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, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)n, G09F9/30(2006.01)n, H01L27/32(2006.01)n

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, C09K11/06, H05B33/10, C07F5/02, G09F9/30, H01L27/32

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 － A	JP 2006-114759 A（松下電器産業株式会社）2006.04.27, 段落【００５７】,【００９３】－【００９８】,【０１００】, 図１（ファミリーなし）	1-4, 11-17 － 5-10
X － Y － A	JP 2011-086796 A（パナソニック株式会社）2011.04.28, 段落【０１０８】－【０１０９】,【０１１３】,【０１１８】, 図１ & US 2010/0258797 A1	1-4, 15-16 － 5, 7-8 － 6, 9-14, 17

☑　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 ０４．０６．２０１３	国際調査報告の発送日 １１．０６．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　２Ｏ　４０７４ 大竹　秀紀 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
Ｙ	JP 2010-114232 A（株式会社日本触媒）2010.05.20，段落【００１４】－【００２０】（ファミリーなし）	5
Ｙ	JP 2010-067464 A（株式会社　日立ディスプレイズ）2010.03.25，段落【００３１】 & US 2010/0059778 A1	7-8
Ａ	JP 2009-060012 A（キヤノン株式会社）2009.03.19，全文全図 & US 2009/0072723 A1	1-17
Ａ	JP 2009-021575 A（株式会社半導体エネルギー研究所）2009.01.29，全文全図（ファミリーなし）	1-17