(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
2014 年 6 月 5 日(05.06.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/084170 A1

(51) 国際特許分類:
H05B 33/28 (2006.01) *C07D 471/04* (2006.01)
C07D 213/24 (2006.01) *C07D 471/14* (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) *C07D 519/00* (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) *H05B 33/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081653

(22) 国際出願日: 2013 年 11 月 25 日(25.11.2013)

(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 2012-260041 2012 年 11 月 28 日(28.11.2012) JP

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

(72) 発明者: 吉田 和央(YOSHIDA Kazuhiro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 波木井 健(HAKII Takeshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 石代 宏(ISHIDAI Hiroshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 木下 敏幸(KINOSHITA Toshiyuki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人信友国際特許事務所(SHINYU INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1510073 東京都渋谷区笹塚２－１－６ 笹塚センタービル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

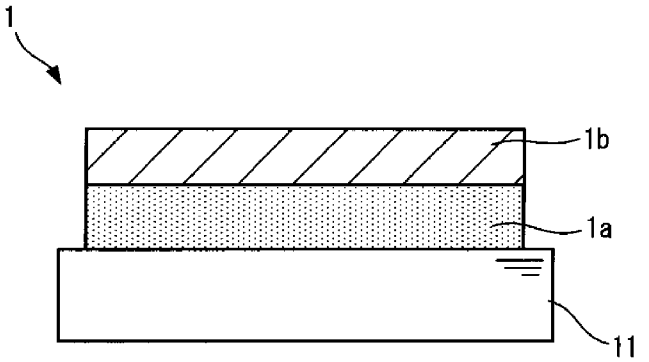
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

[続葉有]

(54) **Title**: TRANSPARENT ELECTRODE, ELECTRONIC DEVICE, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称 : 透明電極、電子デバイス、および有機電界発光素子

FIG. 1



(57) **Abstract**: A transparent electrode provided with a nitrogen-containing layer and an electrode layer provided adjacent to the nitrogen-containing layer. The nitrogen-containing layer is configured using a compound that contains nitrogen atoms and in which the effective unshared electron pair content ratio [n/M] is such that $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$, where n represents the number of unshared electron pairs in the nitrogen atom that do not contribute towards aromaticity and are not coordinated to a metal, and M represents the molecular weight. The electrode layer has silver as a principal component, and contains, as an additive element, at least one element selected from aluminum, gold, indium, copper, palladium, and platinum.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/084170 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

窒素含有層と、これに隣接して設けられた電極層とを備えた透明電極である。窒素含有層は、窒素原子を含有すると共に当該窒素原子が有する非共有電子対のうち芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない非共有電子対の数をｎ、分子量をＭとした場合の有効非共有電子対含有率[n/M]が2.0×10^{-3}≦[n/M]となる化合物を用いて構成されている。電極層は、銀を主成分とし、添加元素としてアルミニウム、金、インジウム、銅、パラジウム、プラチナのうちの少なくとも１種を含有している。

明　細　書

発明の名称 ： 透明電極、電子デバイス、および有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、透明電極、電子デバイス、および有機電界発光素子に関し、特には導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極、さらにはこの透明電極を用いた電子デバイスおよび有機電界発光素子に関する。

背景技術

[0002] 有機材料のエレクトロルミネッセンス（electroluminescence：以下ＥＬと記す）を利用した有機電界発光素子（いわゆる有機ＥＬ素子）は、数Ｖ～数十Ｖ程度の低電圧で発光が可能な薄膜型の完全固体素子であり、高輝度、高発光効率、薄型、軽量といった多くの優れた特徴を有する。このため、各種ディスプレイのバックライト、看板や非常灯等の表示板、照明光源等の面発光体として近年注目されている。

[0003] このような有機電界発光素子は、２枚の電極間に有機材料を用いて構成された発光層を挟持した構成であり、発光層で生じた発光光は電極を透過して外部に取り出される。このため、２枚の電極のうちの少なくとも一方は透明電極として構成される。

[0004] 透明電極としては、酸化インジウムスズ（$SnO_2-In_2O_3$：Indium Tin Oxide：ＩＴＯ）等の酸化物半導体系の材料が一般的に用いられているが、ＩＴＯと銀とを積層して低抵抗化を狙った検討もなされている（例えば下記特許文献１，２参照）。しかしながら、ＩＴＯはレアメタルのインジウムを使用しているため、材料コストが高く、また抵抗を下げるために成膜後に３００℃程度でアニール処理する必要がある。そこで、電気伝導率の高い銀等の金属材料を薄膜化した構成や、銀にアルミニウムを混ぜることにより銀単独よりも薄い膜厚で導電性を確保する構成（例えば下記特許文献３参照）、さらには銀以外の金属からなる下地層上に銀薄膜層を設けた積層構造とすることにより光透過性を確保する構成（例えば下記特許文献４参照）が提案さ

れている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００２－１５６２３号公報

特許文献2：特開２００６－１６４９６１号公報

特許文献3：特開２００９－１５１９６３号公報

特許文献4：特開２００８－１７１６３７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、電気伝導率の高い銀やアルミニウムを用いて構成された透明電極であっても、十分な導電性と光透過性との両立を図ることは困難であった。

[0007] そこで本発明は、十分な導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極を提供すること、およびこの透明電極を用いることによって性能の向上が図られた電子デバイスおよび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

[0008] このような目的を達成するための本発明の透明電極は、次のような構成である。窒素原子を含有すると共に当該窒素原子が有する非共有電子対のうち芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない非共有電子対の数をｎ、分子量をＭとした場合の有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］となる化合物を用いて構成された窒素含有層を有する。また、銀（Ａｇ）を主成分とし添加元素としてアルミニウム（Ａｌ）、金（Ａｕ）、インジウム（Ｉｎ）、銅（Ｃｕ）、パラジウム（Ｐｄ）、プラチナ（Ｐｔ）のうちの少なくとも１種を含有し、前記窒素含有層に隣接して設けられた電極層を有する。

[0009] また本発明の電子デバイスは、上記構成の透明電極を有することを特徴としている。電子デバイスは、例えば有機電界発光素子であることとする。

[0010] 以上のように構成された透明電極は、窒素原子を含有する化合物を用いて構成された窒素含有層に対して、銀を主成分とした電極層を隣接させて設けた構成である。これにより銀を主成分とする電極層は、窒素含有層を構成する窒素原子との相互作用により、隣接界面においての銀の拡散距離が減少して凝集が抑えられたものとなる。このため、一般的には核成長型（Ｖｏｌｕｍｅｒ－Ｗｅｂｅｒ：ＶＷ型）での膜成長により島状に孤立し易い銀薄膜が、単層成長型（Ｆｒａｎｋ－ｖａｎ　ｄｅｒ　Ｍｅｒｗｅ：ＦＭ型）の膜成長によって成膜されるようになる。したがって、薄い膜厚でありながらも、均一な膜厚の電極層が得られるようになる。

[0011] また窒素含有層に対する電極層を構成する銀の結合安定性の指標として、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］を適用し、この値が２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］となる化合物を用いて窒素含有層を構成するようにした。これにより、上述したような「銀の凝集を抑える」効果が確実に得られる窒素含有層を、電極層に隣接して設けることが可能になる。これは、後の実施例で詳細に説明するように、このような窒素含有層上には、６ｎｍと言った極薄膜でありながらもシート抵抗の測定が可能な電極層が形成されることからも確認された。

[0012] そして特に、銀（Ａｇ）を主成分とする電極層には、銀に対する固溶元素であるアルミニウム（Ａｌ）、金（Ａｕ）、インジウム（Ｉｎ）、銅（Ｃｕ）、パラジウム（Ｐｄ）、プラチナ（Ｐｔ）のうちの少なくとも１種を含有させている。これにより、電極層は、銀（Ａｇ）とこれらの添加元素との固溶体で構成されたものとなり、銀（Ａｇ）のマイグレーションが抑制されたものとなる。

[0013] したがって、この透明電極においては、薄い膜厚であることで光透過性を確保しつつも、均一な膜厚であることで導電性が確保された電極層を確実に得ることができ、かつマイグレーションの発生が抑えられたことにより、このような光透過性および導電性を維持することができる。これにより、銀を用いた透明電極における導電性の向上と光透過性の向上との両立と共に、信

頼性の向上を図ることが可能になる。

発明の効果

[0014] 以上説明したように本発明によれば、透明電極における導電性の向上と光透過性の向上との両立を図ると共に信頼性の向上を図ることが可能になり、またこの透明電極を用いた電子デバイスおよび有機電界発光素子の性能の向上を図ることが可能になる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の透明電極の構成を示す断面模式図である。

[図2]窒素原子の結合様式を説明するためのＴＢＡＣとＩｒ（ｐｐｙ）$_3$の構造式を示す図である。

[図3]ピリジン環の構造式と分子軌道を示す図である。

[図4]ピロール環の構造式と分子軌道を示す図である。

[図5]イミダゾール環の構造式と分子軌道を示す図である。

[図6]δ－カルボリン環の構造式と分子軌道を示す図である。

[図7]本発明の透明電極を用いた有機電界発光素子の第１例を示す断面構成図である。

[図8]本発明の透明電極を用いた有機電界発光素子の第２例を示す断面構成図である。

[図9]本発明の透明電極を用いた有機電界発光素子の第３例を示す断面構成図である。

[図10]本発明の透明電極を用いた有機電界発光素子の第４例を示す断面構成図である。

[図11]窒素含有層の有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］と、窒素含有層に積層された電極層のシート抵抗との関係を示すグラフである。

[図12]実施例２で作製したボトムエミッション型の有機電界発光素子を説明する断面構成図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施の形態を、図面に基づいて次に示す順に説明する。

１．透明電極

２．透明電極の用途

３．有機電界発光素子の第１例（トップエミッション型）

４．有機電界発光素子の第２例（ボトムエミッション型）

５．有機電界発光素子の第３例（両面発光型）

６．有機電界発光素子の第４例（逆積み構成）

７．有機電界発光素子の用途

８．照明装置I

９．照明装置II

[0017] ≪１．透明電極≫

図１は、本発明の実施形態の透明電極の構成を示す断面模式図である。この図に示すように、透明電極１は、窒素含有層１ａと、これに隣接して設けられた電極層１ｂとを積層した２層構造であり、例えば基材１１の上部に、窒素含有層１ａ、電極層１ｂの順に設けられている。このうち、透明電極１における電極部分を構成する電極層１ｂは、銀（Ａｇ）を主成分として構成された層である。また窒素含有層１ａは、窒素原子（Ｎ）を含有する化合物を用いて構成されており、特に電極層１ｂを構成する主材料である銀と安定的に結合する窒素原子の非共有電子対を［有効非共有電子対］とし、この［有効非共有電子対］の含有率が所定範囲である化合物を用いていることを特徴としている。さらに、電極層１ｂは、銀（Ａｇ）を主成分とし、添加元素としてアルミニウム（Ａｌ）、金（Ａｕ）、インジウム（Ｉｎ）、銅（Ｃｕ）、パラジウム（Ｐｄ）、プラチナ（Ｐｔ）のうちの少なくとも１種を含有していることを特徴としている。

[0018] 以下に、このような積層構造の透明電極１が設けられる基材１１、透明電極１を構成する窒素含有層１ａおよび電極層１ｂの順に、詳細な構成を説明する。尚、本発明の透明電極１の透明とは波長５５０ｎｍでの光透過率が５０％以上であることをいう。

[0019] ＜基材１１＞

本発明の透明電極１が形成される基材１１は、例えばガラス、プラスチック等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、基材１１は透明であっても不透明であってもよい。本発明の透明電極１が、基材１１側から光を取り出す電子デバイスに用いられる場合には、基材１１は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な基材１１としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基材１１は、透明電極１およびこれを用いて構成される有機電界発光素子などの電子デバイスにフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0020] ガラスとしては、例えば、シリカガラス、ソーダ石灰シリカガラス、鉛ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。これらのガラス材料の表面には、窒素含有層１ａとの密着性、耐久性、平滑性の観点から、必要に応じて、研磨等の物理的処理を施したり、無機物または有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたハイブリッド被膜が形成される。

[0021] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（ＴＡＣ）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（商品名ＪＳＲ社製）あるいはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等が挙げられる。

[0022] 樹脂フィルムの表面には、無機物または有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたハイブリッド被膜が形成されていてもよい。このような被膜およびハイブリッド被膜は、ＪＩＳ－Ｋ－７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（２５±０．５℃、相対湿度９０±２％ＲＨ）が０．０１ｇ／（m^2・２４時間）以下のバリア性フィルム（バリア膜等ともいう）であることが好ましい。またさらには、ＪＩＳ－Ｋ－７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が10^{-3}ｍｌ／（m^2・２４時間・ａｔｍ）以下、水蒸気透過度が10^{-5}ｇ／（m^2・２４時間）以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0023] 以上のようなバリア性フィルムを形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに当該バリア性フィルムの脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層（有機層）の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0024] バリア性フィルムの形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマＣＶＤ法、レーザーＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、コーティング法等を用いることができるが、特開２００４－６８１４３号公報に記載の大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0025] 一方、基材１１が不透明なものである場合、例えば、アルミニウム、ステンレス等の金属基板、不透明樹脂基板、セラミック製の基板等を用いることができる。これらの基板は、フレキシブルに屈曲するフィルム状であっても良い。

[0026] ＜窒素含有層１ａ＞

窒素含有層１ａは、電極層１ｂに隣接して設けられた層であり、窒素原子

（Ｎ）を含有する化合物を用いて構成されている。そして特にこの化合物は、当該化合物に含有される窒素原子のうち、特に電極層１ｂを構成する主材料である銀と安定的に結合する窒素原子の非共有電子対を［有効非共有電子対］とし、この［有効非共有電子対］の含有率が所定範囲であることを特徴としている。

[0027] ここで［有効非共有電子対］とは、化合物に含有される窒素原子が有する非共有電子対のうち、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない非共有電子対である。ここでの芳香族性とは、π電子を持つ原子が環状に並んだ不飽和環状構造を言い、いわゆる「ヒュッケル則」に従う芳香族性であって、環上のπ電子系に含まれる電子の数が「４ｎ＋２」（ｎ＝０、または自然数）個であることを条件としている。

[0028] 以上のような［有効非共有電子対］は、その非共有電子対を備えた窒素原子自体が、芳香環を構成するヘテロ原子であるか否かにかかわらず、窒素原子が有する非共有電子対が芳香族性と関与しているか否かによって選択される。例えば、ある窒素原子が芳香環を構成するヘテロ原子であっても、その窒素原子の非共有電子対が、芳香族性に必須要素として直接的に関与しない非共有電子対、すなわち共役不飽和環構造（芳香環）上の非局在化したπ電子系に芳香族性発現のために必須のものとして関与していない非共有電子対であれば、その非共有電子対は［有効非共有電子対］の一つとしてカウントされる。これに対して、ある窒素原子が芳香環を構成するヘテロ原子でない場合であっても、その窒素原子の非共有電子対が芳香族性に関与していれば、その窒素原子の非共有電子対は［有効非共有電子対］としてカウントされることはない。尚、各化合物において、上述した［有効非共有電子対］の数ｎは、［有効非共有電子対］を有する窒素原子の数と一致する。

[0029] 次に、上述した［有効非共有電子対］について、具体例を挙げて詳細に説明する。

[0030] 窒素原子は、第１５族元素であり、最外殻に５個の電子を有する。このうち３個の不対電子は他の原子との共有結合に用いられ、残りの２個は一対の

非共有電子対となる。このため、通常、窒素原子の結合本数は３本である。

[0031] 例えば、窒素原子を有する基として、アミノ基（－ＮＲ^{1}Ｒ^{2}）、アミド基（－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ^{1}Ｒ^{2}）、ニトロ基（－ＮＯ$_{2}$）、シアノ基（－ＣＮ）、ジアゾ基（－Ｎ$_{2}$）、アジド基（－Ｎ$_{3}$）、ウレア結合（－ＮＲ^{1}Ｃ＝ＯＮＲ^{2}－）、イソチオシアネート基（－Ｎ＝Ｃ＝Ｓ）、チオアミド基（－Ｃ（＝Ｓ）ＮＲ^{1}Ｒ^{2}）などが挙げられる。尚、Ｒ^{1}，Ｒ^{2}は、それぞれ水素原子（Ｈ）または置換基である。これらの基を構成する窒素原子の非共有電子対は、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していないため、［有効非共有電子対］に該当する。このうち、ニトロ基（－ＮＯ$_{2}$）の窒素原子が有する非共有電子対は、酸素原子との共鳴構造に利用されているものの、以降の実施例で示すように良好な効果が得られていることから、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない［有効非共有電子対］として窒素上に存在すると考えられる。

[0032] また、窒素原子は、非共有電子対を利用することで４本目の結合を作り出すこともできる。この場合の一例を図２を用いて説明する。図２は、テトラブチルアンモニウムクロライド（ＴＢＡＣ）の構造式と、トリス（２－フェニルピリジン）イリジウム（III）［Ｉｒ（ｐｐｙ）$_{3}$］の構造式である。

[0033] このうち、ＴＢＡＣは、四つのブチル基のうちの１つが窒素原子とイオン結合しており、対イオンとして塩化物イオンを有する第四級アンモニウム塩である。この場合、窒素原子の非共有電子対を構成する電子のうちの１つは、ブチル基とのイオン結合に供与される。このため、ＴＢＡＣの窒素原子は、そもそも非共有電子対が存在していないと同等になる。したがって、ＴＢＡＣを構成する窒素原子の非共有電子対は、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない［有効非共有電子対］には該当しない。

[0034] また、Ｉｒ（ｐｐｙ）$_{3}$は、イリジウム原子と窒素原子とが配位結合している中性の金属錯体である。このＩｒ（ｐｐｙ）$_{3}$を構成する窒素原子の非共有電子対は、イリジウム原子に配位していて、配位結合に利用されている。したがって、Ｉｒ（ｐｐｙ）$_{3}$を構成する窒素原子の非共有電子対も、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない［有効非共有電子対］には該当しない

。

[0035] また、窒素原子は、芳香環を構成することのできるヘテロ原子として一般的であり、芳香族性の発現に寄与することができる。この「含窒素芳香環」としては、たとえば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

[0036] 図３は、以上に例示した基のうちの一つであるピリジン環の構造式と分子軌道を示す図である。図３に示すとおり、ピリジン環は、６員環状に並んだ共役（共鳴）不飽和環構造において、非局在化したπ電子の数が６個であるため、４ｎ＋２（ｎ＝０または自然数）のヒュッケル則を満たす。６員環内の窒素原子は、－ＣＨ＝を置換したものであるため、１個の不対電子を６π電子系に動員するのみで、非共有電子対は芳香族性発現のために必須のものとして関与していない。

[0037] したがって、ピリジン環を構成する窒素原子の非共有電子対は、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない［有効非共有電子対］に該当する。

[0038] 図４は、ピロール環の構造式と分子軌道を示す図である。図４に示すとおり、ピロール環は、５員環を構成する炭素原子のうちの一つが窒素原子に置換された構造であるが、やはりπ電子の数は６個であり、ヒュッケル則を満たした含窒素芳香環である。ピロール環の窒素原子は、水素原子とも結合しているため、非共有電子対が６π電子系に動員される。

[0039] したがって、ピロール環の窒素原子は、非共有電子対を有するものの、この非共有電子対は、芳香族性発現のために必須のものとして利用されているため、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない［有効非共有電子対］には該当しない。

[0040] 図５は、イミダゾール環の構造式と分子軌道を示す図である。図５に示すとおり、イミダゾール環は、二つの窒素原子N^1，N^2が、５員環内の１、３位に置換した構造を有しており、やはりπ電子数が６個の含窒素芳香環である。このうち一つの窒素原子N^1は、１個の不対電子のみを６π電子系に動員

し、非共有電子対を芳香族性発現のために利用していないピリジン環型の窒素原子であり、この窒素原子N^1の非共有電子対は、［有効非共有電子対］に該当する。これに対して、他方の窒素原子N^2は、非共有電子対を６π電子系に動員しているピロール環型の窒素原子であるため、この窒素原子N^2の非共有電子対は、［有効非共有電子対］に該当しない。

[0041] したがって、イミダゾール環においては、これを構成する二つの窒素原子N^1，N^2のうちの一つの窒素原子N^1の非共有電子対のみが、［有効非共有電子対］に該当する。

[0042] 以上のような「含窒素芳香環」の窒素原子における非共有電子対の選別は、含窒素芳香環骨格を有する縮環化合物の場合も同様に適用される。

[0043] 図６は、δ－カルボリン環の構造式と分子軌道を示す図である。図６に示すとおり、δ－カルボリン環は、含窒素芳香環骨格を有する縮環化合物であり、ベンゼン環骨格、ピロール環骨格、およびピリジン環骨格がこの順に縮合したアザカルバゾール化合物である。このうち、ピリジン環の窒素原子N^3は１個の不対電子のみをπ電子系に動員し、ピロール環の窒素原子N^4は非共有電子対をπ電子系に動員しており、環を形成している炭素原子からの１１個のπ電子とともに、全体のπ電子数が１４個の芳香環となっている。

[0044] したがって、δ-カルボリン環の二つの窒素原子N^3，N^4のうち、ピリジン環を構成する窒素原子N^3の非共有電子対は［有効非共有電子対］に該当するが、ピロール環を構成する窒素原子N^4の非共有電子対は、［有効非共有電子対］に該当しない。

[0045] このように、縮環化合物を構成する窒素原子の非共有電子対は、縮環化合物を構成するピリジン環やピロール環等の単環中の結合と同様に、縮環化合物中の結合に関与する。

[0046] そして以上説明した［有効非共有電子対］は、電極層１ｂの主成分である銀と強い相互作用を発現するために重要である。そのような［有効非共有電子対］を有する窒素原子は、安定性、耐久性の観点から、含窒素芳香環中の窒素原子であることが好ましい。したがって、窒素含有層１ａに含有される

化合物は、［有効非共有電子対］を持つ窒素原子をヘテロ原子とした芳香族複素環を有することが好ましい。

[0047] 特に本実施形態においては、このような化合物の分子量Ｍに対する［有効非共有電子対］の数ｎを、例えば有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］と定義する。そして窒素含有層１ａは、この［ｎ／Ｍ］が、２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］となるように選択された化合物を用いて構成されているところが特徴的である。また窒素含有層１ａは、以上のように定義される有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が、３．９×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］の範囲であれば好ましく、６．５×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］の範囲であればさらに好ましい。

[0048] また窒素含有層１ａは、有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が上述した所定範囲である化合物を用いて構成されていれば良く、このような化合物のみで構成されていても良く、またこのような化合物と他の化合物とを混合して用いて構成されていても良い。他の化合物は、窒素原子が含有されていてもいなくても良く、さらに有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が上述した所定範囲でなくても良い。

[0049] 窒素含有層１ａが、複数の化合物を用いて構成されている場合、例えば化合物の混合比に基づき、これらの化合物を混合した混合化合物の分子量Ｍを求め、この分子量Ｍに対しての［有効非共有電子対］の合計の数ｎを、有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］の平均値として求め、この値が上述した所定範囲であることが好ましい。つまり窒素含有層１ａ自体の有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲であることが好ましい。

[0050] 尚、窒素含有層１ａが、複数の化合物を用いて構成されている場合であって、膜厚方向に化合物の混合比（含有比）が異なる構成であれば、電極層１ｂと接する側の窒素含有層１ａの表面層における有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲であれば良い。

[0051] ［化合物Ｉ］

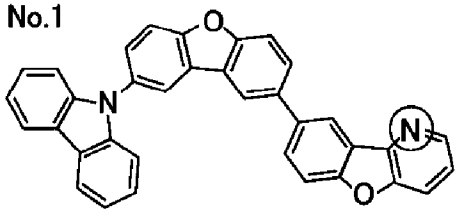
以下に、窒素含有層１ａを構成する化合物として、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］を満たす化合物の具体例

（No.１～No.４８）を示す。各化合物No.１～No.４８には、［有効非共有電子対］を有する窒素原子に対して○を付した。また、下記表１には、これらの化合物No.１～No.４８の分子量Ｍ、［有効非共有電子対］の数ｎ、および有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］を示す。下記化合物３３の銅フタロシアニンにおいては、窒素原子が有する非共有電子対のうち銅に配位していない非共有電子対が［有効非共有電子対］としてカウントされる。

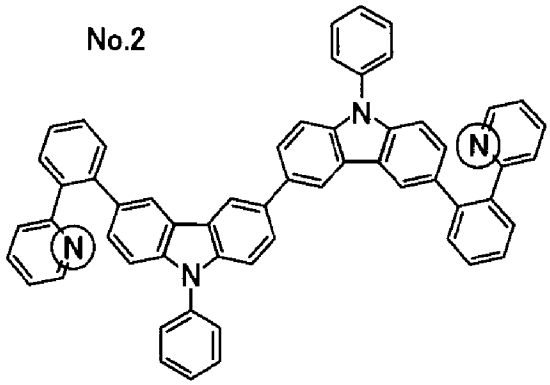
[0052]

[化14]

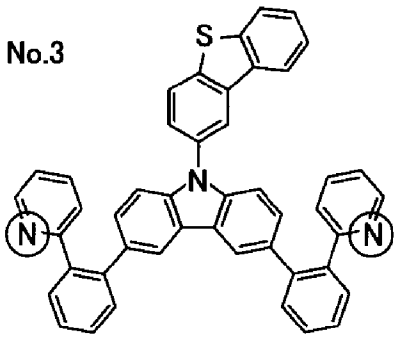
No.1



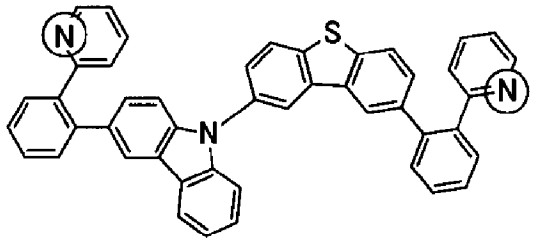
No.2



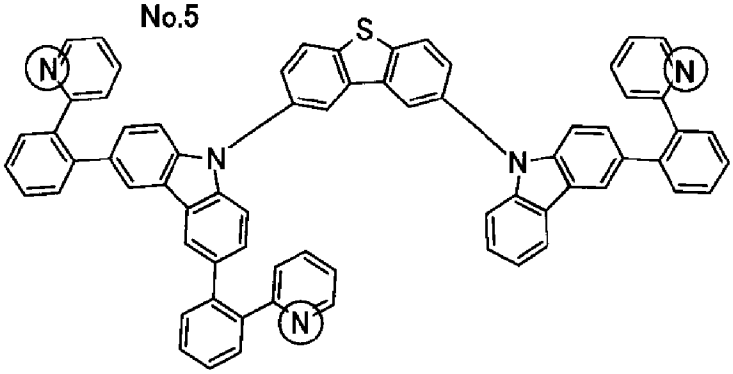
No.3



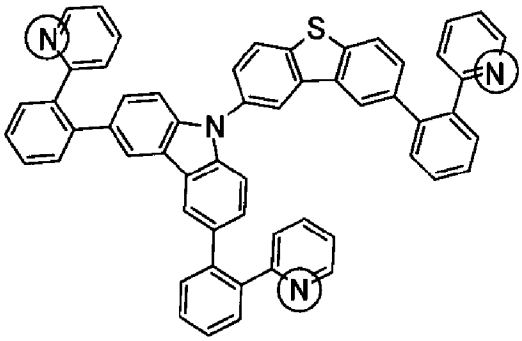
No.4



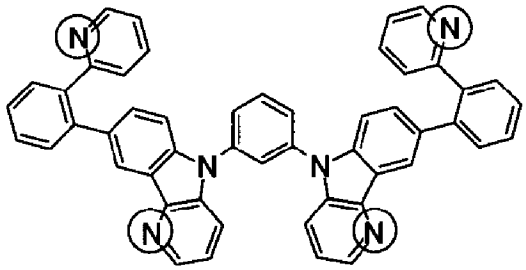
No.5



No.6

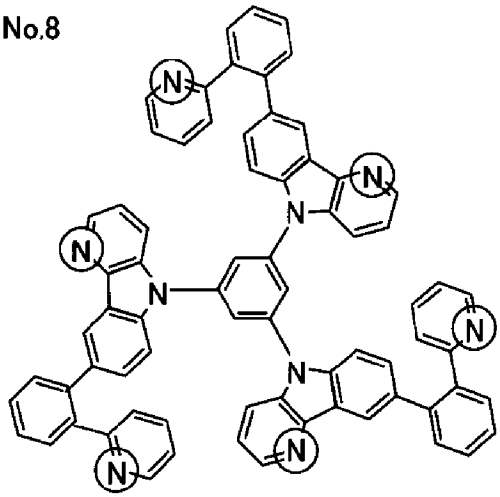


No.7

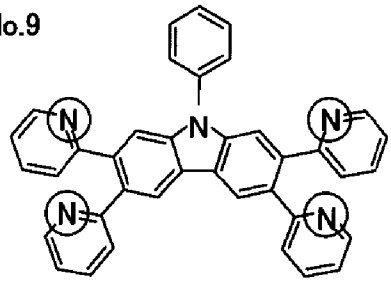


[0053] [化15]

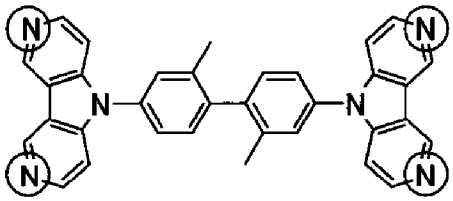
No.8



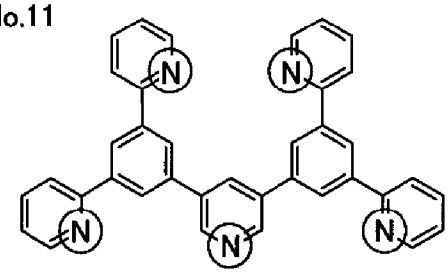
No.9



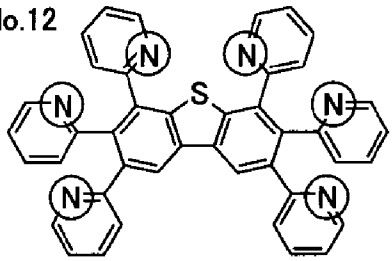
No.10



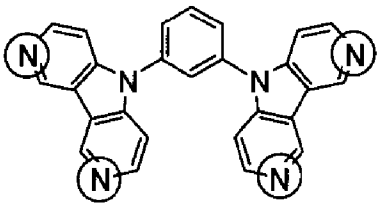
No.11



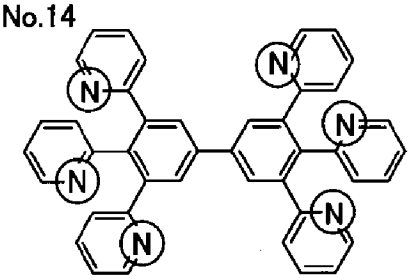
No.12



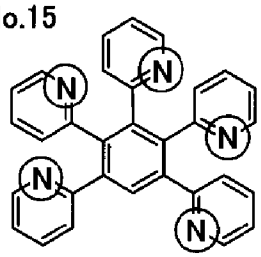
No.13



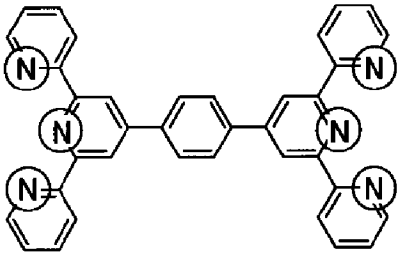
No.14



No.15

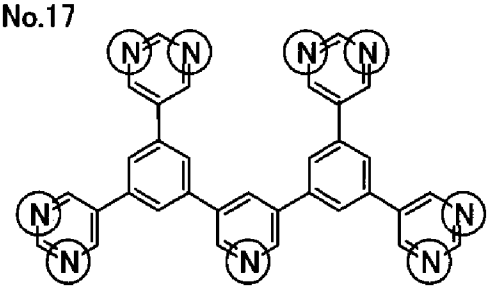


No.16

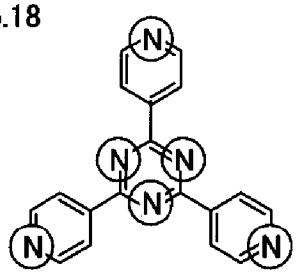


[0054] [化16]

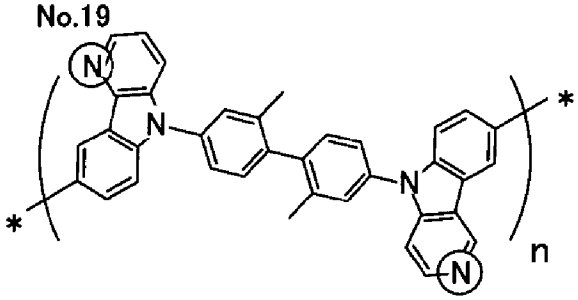
No.17



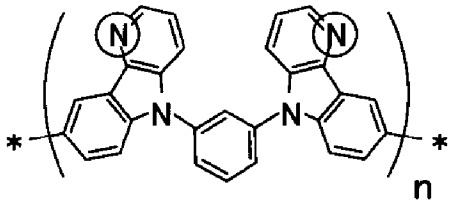
No.18



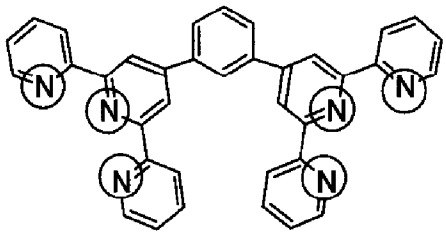
No.19



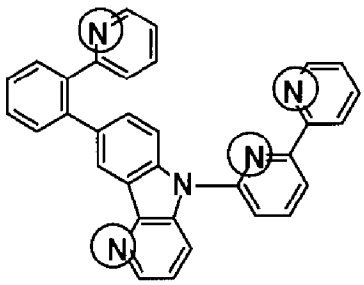
No.20



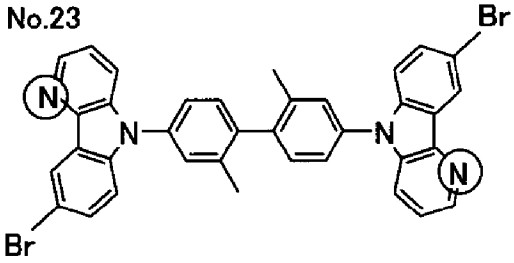
No.21



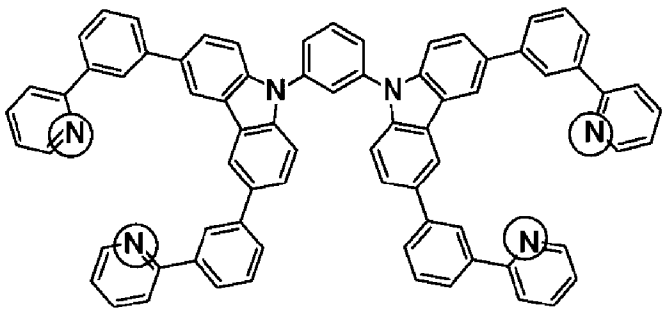
No.22



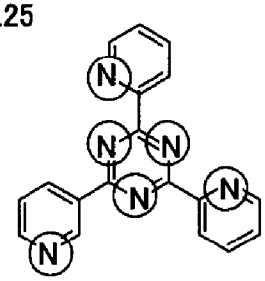
No.23



No.24

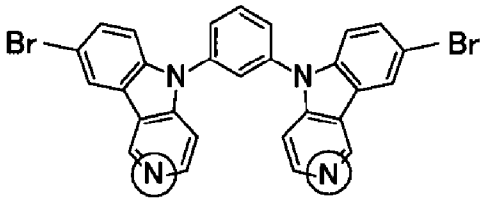


No.25

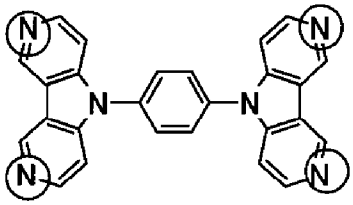


[0055] [化17]

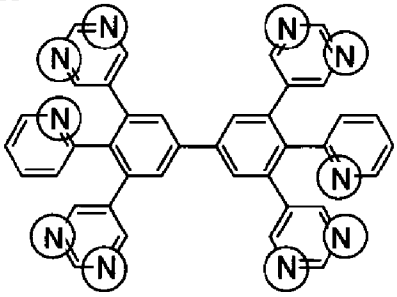
No.26



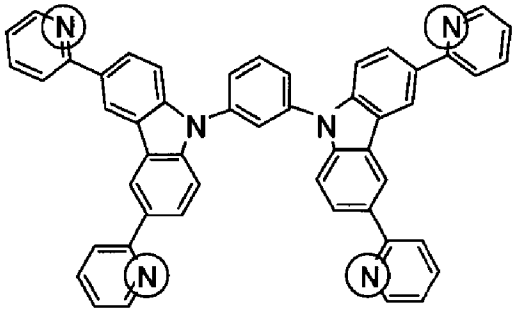
No.27



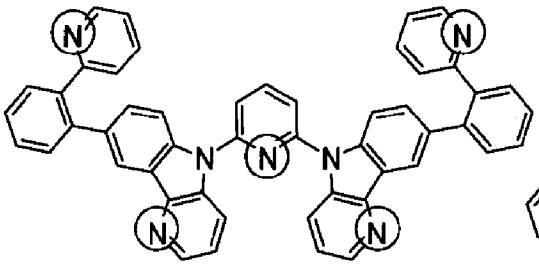
No.28



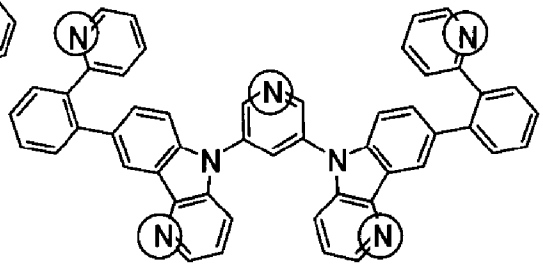
No.29



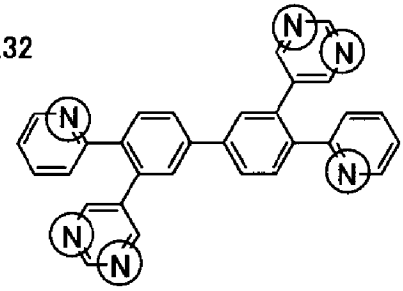
No.30



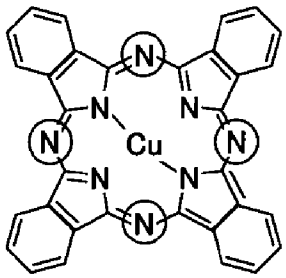
No.31



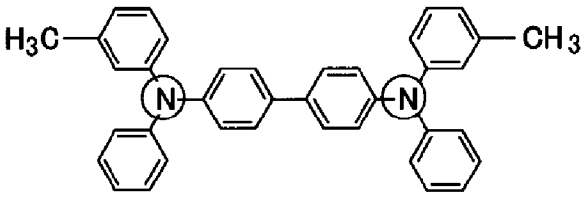
No.32



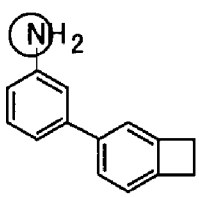
No.33



No.34

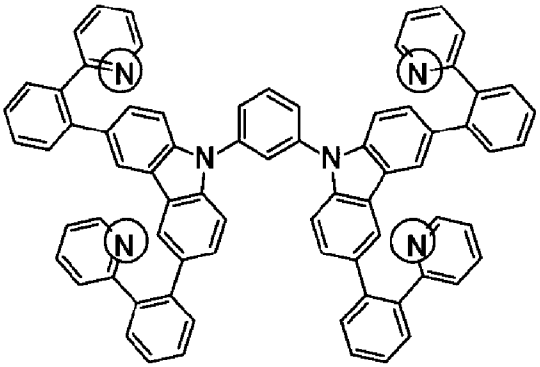


No.35

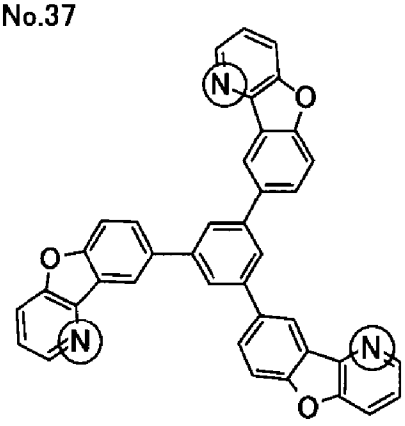


[0056] [化18]

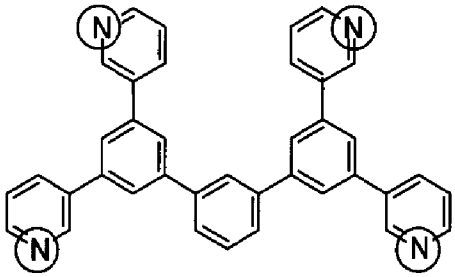
No.36



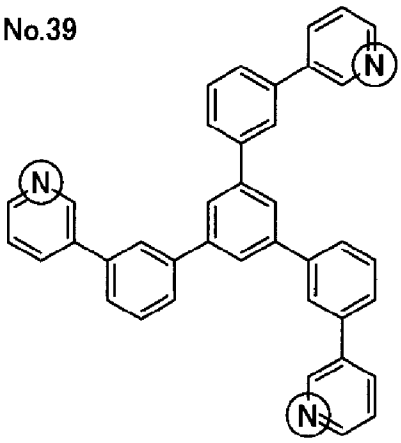
No.37



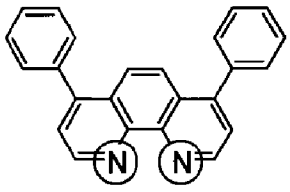
No.38



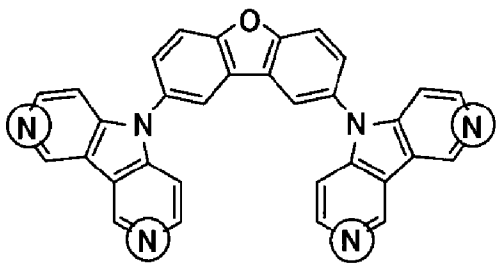
No.39



No.40

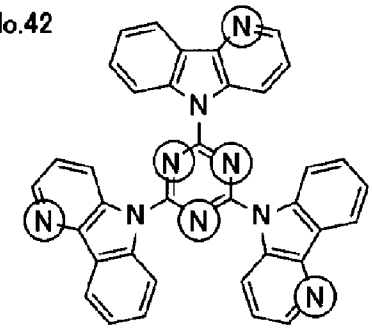


No.41

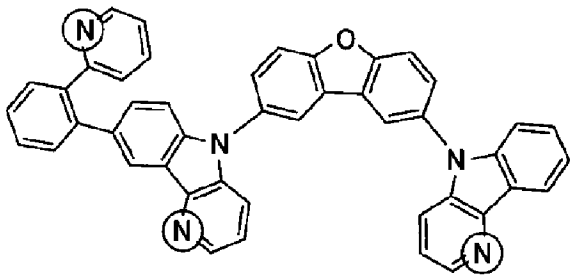


[0057] [化19]

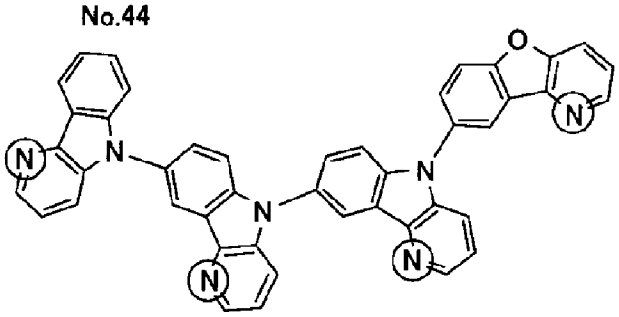
No.42



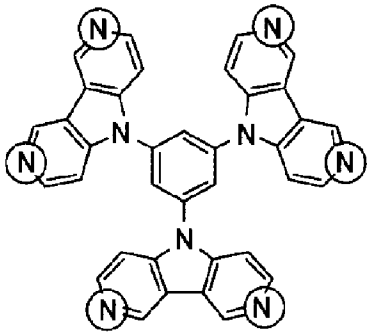
No.43



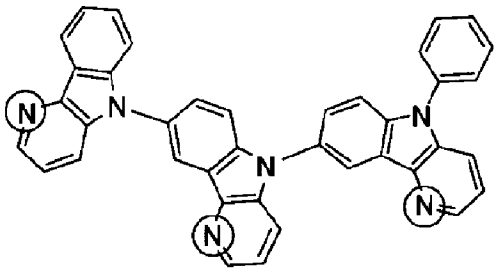
No.44



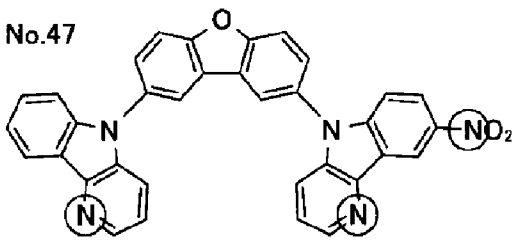
No.45



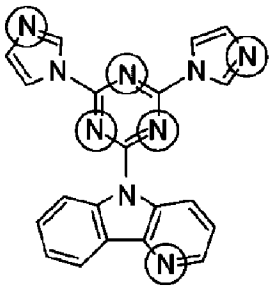
No.46



No.47



No.48



[0058]

[表1]

化合物	有効非共有電子対の個数[n]	分子量[M]	[n／M]	該当一般式
No. 1	1	500.55	2.0E-03	(1b)
No. 2	2	790.95	2.5E-03	
No. 3	2	655.81	3.0E-03	
No. 4	2	655.81	3.0E-03	
No. 5	3	974.18	3.1E-03	(2)
No. 6	3	808.99	3.7E-03	
No. 7	4	716.83	5.6E-03	(1a-1)、(2)
No. 8	6	1036.19	5.8E-03	(1a-1)、(4)
No. 9	4	551.64	7.3E-03	
No. 10	4	516.60	7.7E-03	(1a-2)、(3)
No. 11	5	539.63	9.3E-03	
No. 12	6	646.76	9.3E-03	(5)
No. 13	4	412.45	9.7E-03	(1a-2)、(3)
No. 14	6	616.71	9.7E-03	(5)
No. 15	5	463.53	1.1E-02	(2)
No. 16	6	540.62	1.1E-02	(6)
No. 17	9	543.58	1.7E-02	
No. 18	6	312.33	1.9E-02	
No. 19	2	512.60	3.9E-03	(1a-1)
No. 20	2	408.45	4.9E-03	(1a-1)
No. 21	6	540.62	1.1E-02	(6)
No. 22	4	475.54	8.4E-03	(1a-1)
No. 23	2	672.41	3.0E-03	(1a-1)
No. 24	4	1021.21	3.9E-03	
No. 25	6	312.33	1.9E-02	(6)
No. 26	2	568.26	3.5E-03	(1a)
No. 27	4	412.45	9.7E-03	(1a-2)、(3)
No. 28	10	620.66	1.6E-02	(5)
No. 29	4	716.83	5.6E-03	
No. 30	5	717.82	7.0E-03	(1a-1)、(2)
No. 31	5	717.82	7.0E-03	(1a-1)、(2)
No. 32	6	464.52	1.3E-02	
No. 33	4	576.10	6.9E-03	
No. 34	2	516.67	3.9E-03	
No. 35	1	195.26	5.1E-03	
No. 36	4	1021.21	3.9E-03	(2)
No. 37	3	579.60	5.2E-03	(1b)
No. 38	4	538.64	7.4E-03	
No. 39	3	537.65	5.6E-03	
No. 40	2	332.40	6.0E-03	
No. 41	4	502.15	8.0E-03	(1a-2)、(3)
No. 42	6	579.19	1.0E-02	(1a-1)
No. 43	3	653.22	4.6E-03	(1a-1)
No. 44	4	667.21	6.0E-03	(1a-1)、(1b)
No. 45	6	579.19	1.0E-02	(1a-2)、(3)
No. 46	3	576.65	5.2E-03	(1a-1)
No. 47	3	545.55	5.5E-03	(1a-1)
No. 48	6	379.38	1.6E-02	(1a-1)、(7)、(8a)

[0059] 尚、上記表１には、これらの例示化合物が、以降に説明する他の化合物ＩＩを表す一般式（１）～（８ａ）にも属する場合の該当一般式を示した。

[0060] ［化合物ＩＩ］

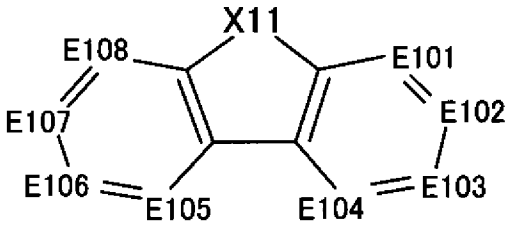
また窒素含有層１ａを構成する化合物としては、以上のような有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が上述した所定範囲である化合物に加え、他の化合物を用いても良い。窒素含有層１ａに用いられる他の化合物は、有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が上述した所定範囲で有る無しにかかわらず、窒素原子を含有する化合物が好ましく用いられる。中でも［有効非共有電子対］を有する窒素原子を含有する化合物が特に好ましく用いられる。また窒素含有層１ａに用いられる他の化合物は、この窒素含有層１ａを備えた透明電極１が適用される電子デバイスごとに必要とされる性質を有する化合物が用いられる。例えば、この透明電極１が、有機電界発光素子の電極として用いられる場合、その成膜性や、電子輸送性の観点から、窒素含有層１ａを構成する化合物として、以降に説明する一般式（１）～（８ａ）で表される構造を有する化合物が好ましく用いられる。

[0061] これらの一般式（１）～（８ａ）で示される構造を有する化合物の中には、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］の範囲に当てはまる化合物も含まれ、このような化合物であれば単独で窒素含有層１ａを構成する化合物として用いることができる（上記表１参照）。一方、下記一般式（１）～（８ａ）で示される構造を有する化合物が、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］の範囲に当てはまらない化合物であれば、有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が上述した範囲の化合物と混合することで窒素含有層１ａを構成する化合物として用いることができる。

[0062]

[化20]

一般式(1)



[0063] 上記一般式（１）中におけるＸ１１は、－Ｎ（Ｒ１１）－または－Ｏ－を表す。また一般式（１）中におけるＥ１０１～Ｅ１０８は、各々－Ｃ（Ｒ１２）＝または－Ｎ＝を表す。Ｅ１０１～Ｅ１０８のうち少なくとも１つは－Ｎ＝である。上記Ｒ１１およびＲ１２は、それぞれが水素原子（Ｈ）または置換基を表す。

[0064] この置換基の例としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、芳香族炭化水素基（芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、ｐ－クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニリル基）、芳香族複素環基（例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基（前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、フタラジニル基等）、複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）、ア

ルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、シクロアルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等）、シクロアルキルチオ基（例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、２－ピリジルアミノスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、２－エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等）、アミド基（例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、２－エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニ

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

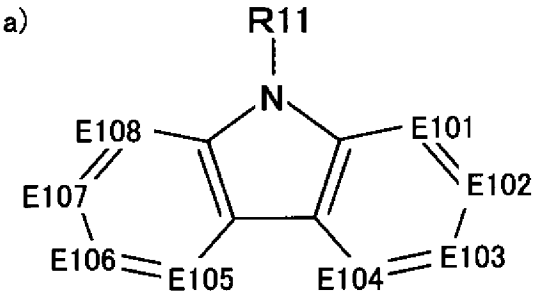
（例えばジフェニルホスフィニル基等）、ホスホノ基等が挙げられる。

[0065] これらの置換基の一部は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。これらの置換基は、化合物と銀（Ａｇ）との相互作用を阻害することのないものが好ましく用いられ、さらには上述した有効非共有電子対を有する窒素を有するものが特に好ましく適用される。尚、以上の置換基に関する記述は、以降に説明する一般式（２）～（８ａ）の説明において示される置換基に対して同様に適用される。

[0066] 以上のような一般式（１）で表される構造を有する化合物は、化合物中の窒素と、電極層１ｂを構成する銀との間で強力な相互作用を発現できるため、好ましい。

[0067] [化21]

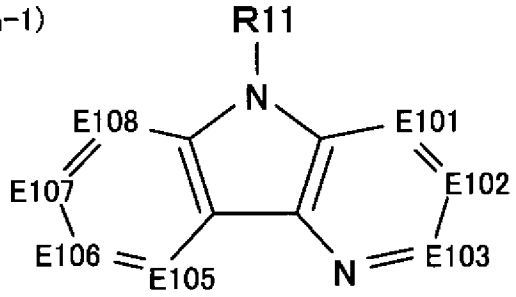
一般式(1a)



[0068] 上記一般式（１ａ）で示される構造を有する化合物は、上記一般式（１）で示される構造を有する化合物の一形態であり、一般式（１）におけるＸ１１を－Ｎ（Ｒ１１）－とした化合物である。このような化合物であれば、上記相互作用をより強力に発現できるため、好ましい。

[0069] [化22]

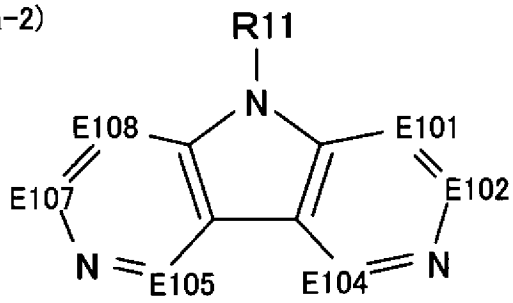
一般式(1a-1)



[0070] 上記一般式（１ａ－１）で示される構造を有する化合物は、上記一般式（１ａ）で示される構造を有する化合物の一形態であり、一般式（１ａ）におけるＥ１０４を－Ｎ＝とした化合物である。このような化合物であれば、より効果的に上記相互作用を発現できるため、好ましい。

[0071] [化23]

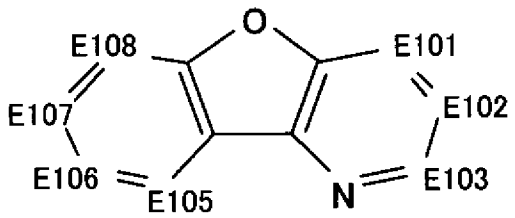
一般式(1a-2)



[0072] 上記一般式（１ａ－２）で示される構造を有する化合物は、上記一般式（１ａ）で示される構造を有する化合物の他の一形態であり、一般式（１ａ）におけるＥ１０３およびＥ１０６を－Ｎ＝とした化合物である。このような化合物は、窒素原子の数が多いことから、より強力に上記相互作用を発現できるため、好ましい。

[0073] [化24]

一般式(1b)



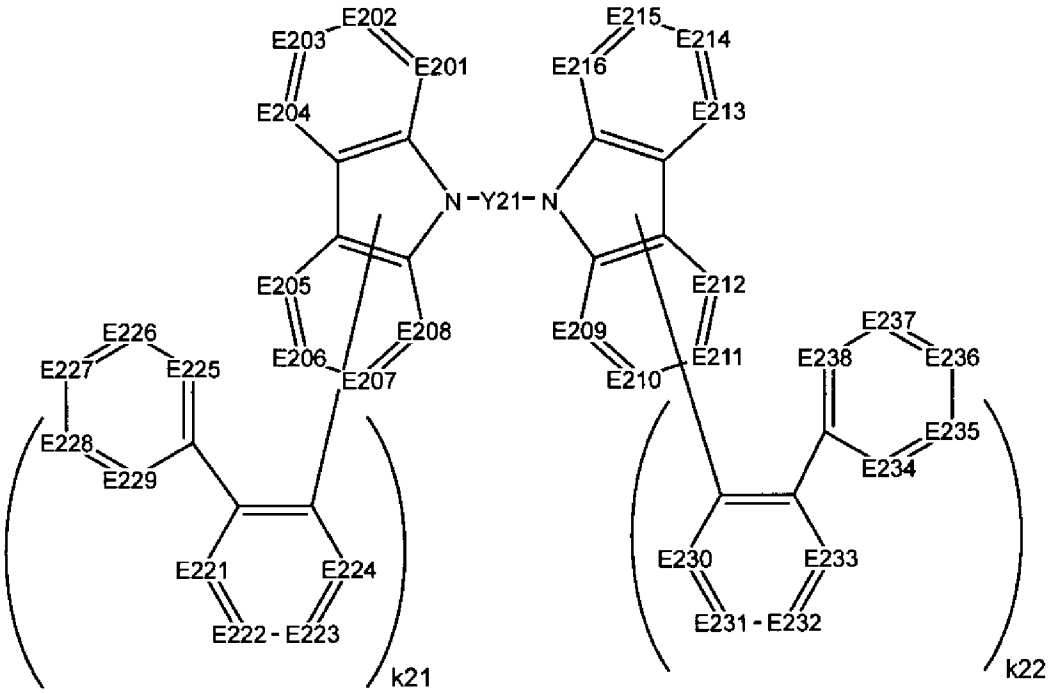
[0074] 上記一般式（１ｂ）で示される構造を有する化合物は、上記一般式（１）で示される構造を有する化合物の他の一形態であり、一般式（１）におけるＸ１１を－Ｏ－とし、Ｅ１０４を－Ｎ＝とした化合物である。このような化

合物であれば、より効果的に上記相互作用を発現できるため、好ましい。

[0075] さらに、以下の一般式（２）～（８ａ）で表される構造を有する化合物であれば、より効果的に上記相互作用を発現できるため、好ましい。

[0076] [化25]

一般式(2)



[0077] 上記一般式（２）は、一般式（１）の一形態でもある。上記一般式（２）の式中、Ｙ２１は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる２価の連結基を表す。Ｅ２０１～Ｅ２１６、Ｅ２２１～Ｅ２３８は、各々－Ｃ（Ｒ２１）＝または－Ｎ＝を表す。Ｒ２１は水素原子（Ｈ）または置換基を表す。ただし、Ｅ２２１～Ｅ２２９の少なくとも１つ、およびＥ２３０～Ｅ２３８の少なくとも１つは－Ｎ＝を表す。ｋ２１およびｋ２２は０～４の整数を表すが、ｋ２１＋ｋ２２は２以上の整数である。

[0078] 一般式（２）において、Ｙ２１で表されるアリーレン基としては、例えば、ｏ－フェニレン基、ｐ－フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ナフタセンジイル基、ピレンジイル基、ナフチルナフタレンジ

イル基、ビフェニルジイル基（例えば、［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジイル基、３，３’－ビフェニルジイル基、３，６－ビフェニルジイル基等）、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、セキシフェニルジイル基、セプチフェニルジイル基、オクチフェニルジイル基、ノビフェニルジイル基、デシフェニルジイル基等が例示される。

[0079] また一般式（２）において、Ｙ２１で表されるヘテロアリーレン基としては、例えば、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（モノアザカルボリン環ともいい、カルボリン環を構成する炭素原子のひとつが窒素原子で置き換わった構成の環構成を示す）、トリアゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、キノキサリン環、チオフェン環、オキサジアゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、インドール環からなる群から導出される２価の基等が例示される。

[0080] Ｙ２１で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる２価の連結基の好ましい態様としては、ヘテロアリーレン基の中でも、３環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基を含むことが好ましく、また、当該３環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基としては、ジベンゾフラン環から導出される基またはジベンゾチオフェン環から導出される基が好ましい。

[0081] 一般式（２）において、Ｅ２０１～Ｅ２０８のうちの６つ以上、およびＥ２０９～Ｅ２１６のうちの６つ以上が、各々－Ｃ（Ｒ２１）＝で表されることが好ましい。

[0082] 一般式（２）において、Ｅ２２５～Ｅ２２９の少なくとも１つ、およびＥ２３４～Ｅ２３８の少なくとも１つが－Ｎ＝を表すことが好ましい。

[0083] さらには、一般式（２）において、Ｅ２２５～Ｅ２２９のいずれか１つ、およびＥ２３４～Ｅ２３８のいずれか１つが－Ｎ＝を表すことが好ましい。

[0084] また、一般式（２）において、Ｅ２２１～Ｅ２２４およびＥ２３０～Ｅ２３３が、各々－Ｃ（Ｒ２１）＝で表されることが好ましい態様として挙げら

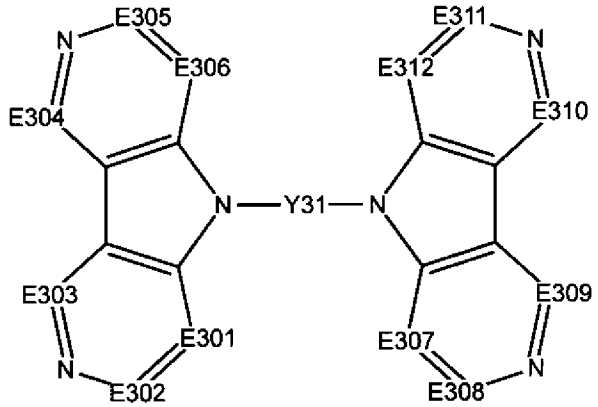
れる。

[0085] さらに、一般式（２）で表される化合物において、Ｅ２０３が－Ｃ（Ｒ２１）＝で表され、かつＲ２１が連結部位を表すことが好ましく、さらに、Ｅ２１１も同時に－Ｃ（Ｒ２１）＝で表され、かつＲ２１が連結部位を表すことが好ましい。

[0086] さらに、Ｅ２２５及びＥ２３４が－Ｎ＝で表されることが好ましく、Ｅ２２１～Ｅ２２４およびＥ２３０～Ｅ２３３が、各々－Ｃ（Ｒ２１）＝で表されることが好ましい。

[0087] [化26]

一般式(3)



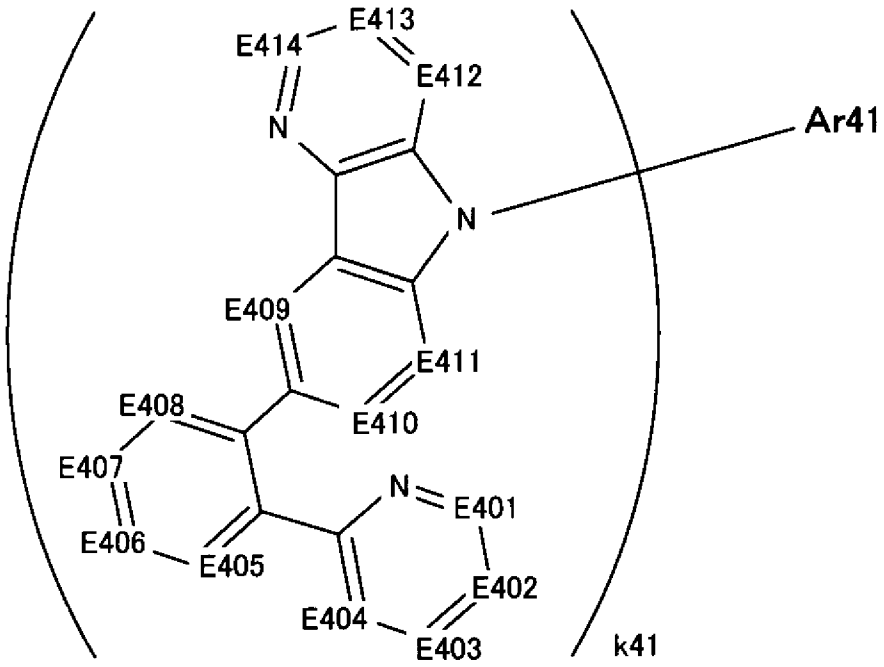
[0088] 上記一般式（３）は、一般式（１ａ－２）の一形態でもある。上記一般式（３）の式中、Ｅ３０１～Ｅ３１２は、各々－Ｃ（Ｒ３１）＝を表し、Ｒ３１は水素原子（Ｈ）または置換基を表す。また、Ｙ３１は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる２価の連結基を表す。

[0089] また一般式（３）において、Ｙ３１で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる２価の連結基の好ましい態様としては、一般式（２）のＹ２１と同様のものが挙げられる。

[0090]

[化27]

一般式(4)



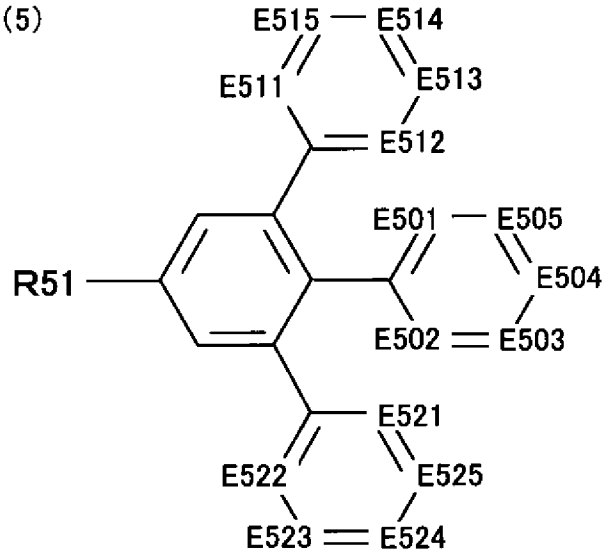
[0091] 上記一般式（４）は、一般式（１ａ－１）の一形態でもある。上記一般式（４）の式中、Ｅ４０１～Ｅ４１４は、各々－Ｃ（Ｒ４１）＝を表し、Ｒ４１は水素原子（Ｈ）または置換基を表す。またＡｒ４１は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表す。さらにｋ４１は３以上の整数を表す。

[0092] また一般式（４）において、Ａｒ４１が芳香族炭化水素環を表す場合、この芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、ｏ－テルフェニル環、ｍ－テルフェニル環、ｐ－テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。これらの環は、さらに一般式（１）のＲ１１，Ｒ１２として例示した置換基を有しても良い。

[0093] また一般式（４）において、Ａｒ４１が芳香族複素環を表す場合、この芳香族複素環としては、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環等が挙げられる。尚、アザカルバゾール環とは、カルバゾール環を構成するベンゼン環の炭素原子が１つ以上窒素原子で置き換わったものを示す。これらの環は、さらに一般式（１）において、Ｒ１１，Ｒ１２として例示した置換基を有しても良い。

[0094] [化28]

一般式(5)

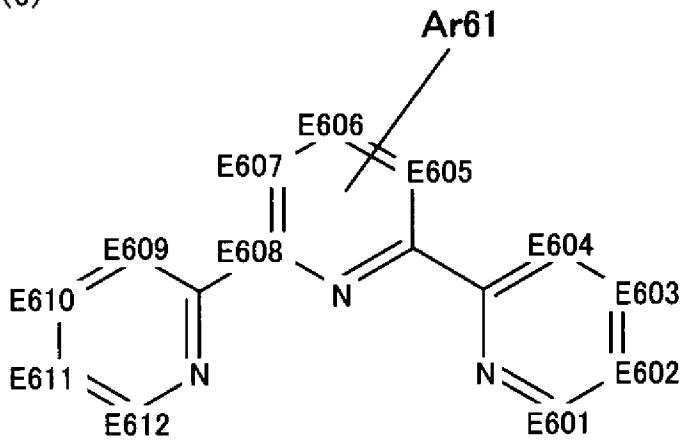


[0095] 上記一般式（５）の式中、Ｒ５１は置換基を表す。Ｅ５０１，Ｅ５０２、Ｅ５１１～Ｅ５１５、Ｅ５２１～Ｅ５２５は、各々－Ｃ（Ｒ５２）＝または－Ｎ＝を表す。Ｅ５０３～Ｅ５０５は、各々－Ｃ（Ｒ５２）＝を表す。Ｒ５２は、水素原子（Ｈ）または置換基を表す。Ｅ５０１およびＥ５０２のうちの少なくとも１つは－Ｎ＝であり、Ｅ５１１～Ｅ５１５のうちの少なくとも

１つは－Ｎ＝であり、Ｅ５２１～Ｅ５２５のうちの少なくとも１つは－Ｎ＝である。

[0096] [化29]

一般式(6)

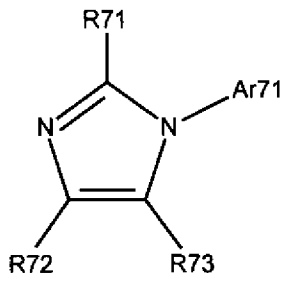


[0097] 上記一般式（６）の式中、Ｅ６０１～Ｅ６１２は、各々－Ｃ（Ｒ６１）＝または－Ｎ＝を表し、Ｒ６１は水素原子（Ｈ）または置換基を表す。またＡｒ６１は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表す。

[0098] また一般式（６）において、Ａｒ６１が表す、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環は、一般式（４）のＡｒ４１と同様のものが挙げられる。

[0099] [化30]

一般式(7)

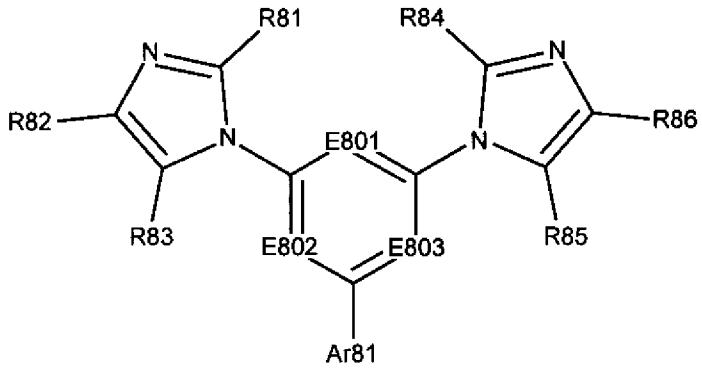


[0100] 上記一般式（７）の式中、Ｒ７１～Ｒ７３は、各々水素原子（Ｈ）または置換基を表し、Ａｒ７１は、芳香族炭化水素環基あるいは芳香族複素環基を表す。

[0101] また一般式（７）において、Ａｒ７１が表す芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環は、一般式（４）のＡｒ４１と同様のものが挙げられる。

[0102] [化31]

一般式(8)



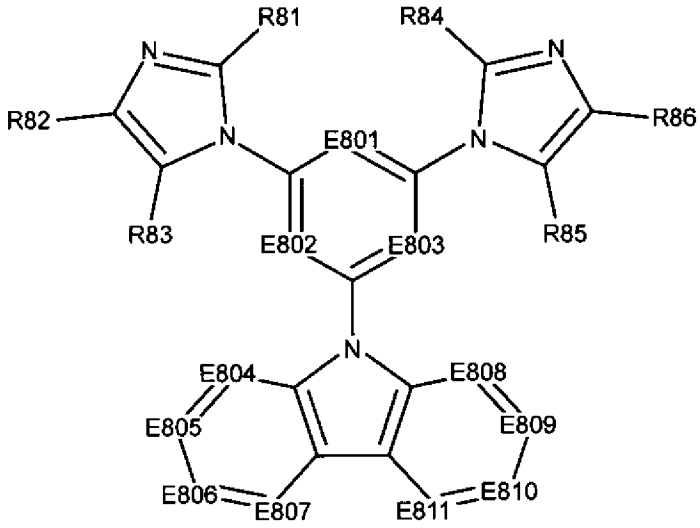
[0103] 上記一般式（８）は、一般式（７）の一形態でもある。上記一般式（８）の式中、Ｒ８１～Ｒ８６は、各々水素原子（Ｈ）または置換基を表す。Ｅ８０１～Ｅ８０３は、各々－Ｃ（Ｒ８７）＝または－Ｎ＝を表し、Ｒ８７は水素原子（Ｈ）または置換基を表す。Ａｒ８１は、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表す。

[0104] また一般式（８）において、Ａｒ８１が表す、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環は、一般式（４）のＡｒ４１と同様のものが挙げられる。

[0105]

[化32]

一般式(8a)



[0106] 上記一般式（８ａ）で示される構造を有する化合物は、上記一般式（８）で示される構造を有する化合物の一形態であり、一般式（８）におけるＡｒ８１がカルバゾール誘導体である。上記一般式（８ａ）の式中、Ｅ８０４～Ｅ８１１は、各々－Ｃ（Ｒ８８）＝または－Ｎ＝を表し、Ｒ８８は水素原子（Ｈ）または置換基を表す。Ｅ８０８～Ｅ８１１のうち少なくとも一つは－Ｎ＝であり、Ｅ８０４～Ｅ８０７、Ｅ８０８～Ｅ８１１は、各々互いに結合して新たな環を形成してもよい。

[0107] ［化合物III］

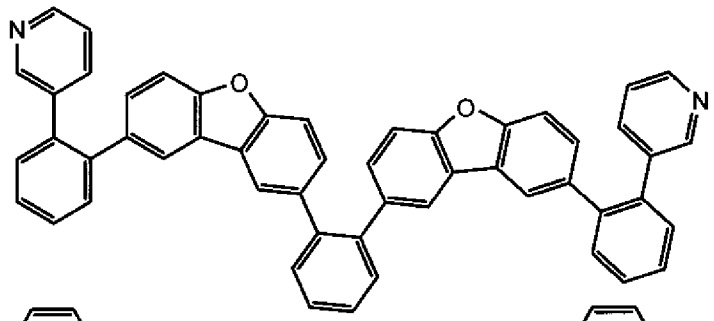
また窒素含有層１ａを構成するさらに他の化合物として、以上のような一般式（１）～（８ａ）で表される化合物の他、下記に具体例を示す化合物１～１６６が例示される。これらの化合物は、電極層１ｂを構成する銀と相互作用する窒素原子を含有する化合物である。また、これらの化合物は、電子輸送性または電子注入性を備えた材料である。したがって、これらの化合物を用いて窒素含有層１ａを構成した透明電極１は、有機電界発光素子における透明電極として好適であり、有機電界発光素子における電子輸送層または

電子注入層として窒素含有層１ａを用いることができるのである。尚、これらの化合物１～１６６の中には、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］の範囲に当てはまる化合物も含まれ、このような化合物であれば単独で窒素含有層１ａを構成する化合物として用いることができる。さらに、これらの化合物１～１６６の中には、上述した一般式（１）～（８ａ）に当てはまる化合物もある。

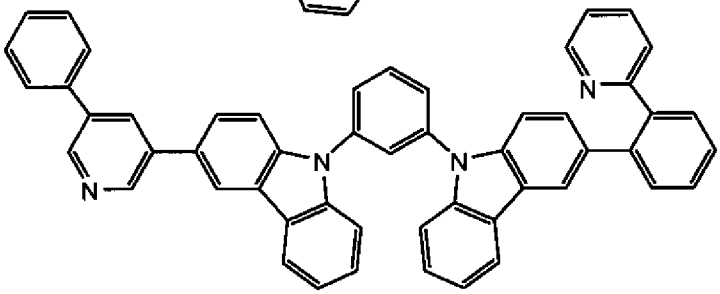
[0108]

[化33]

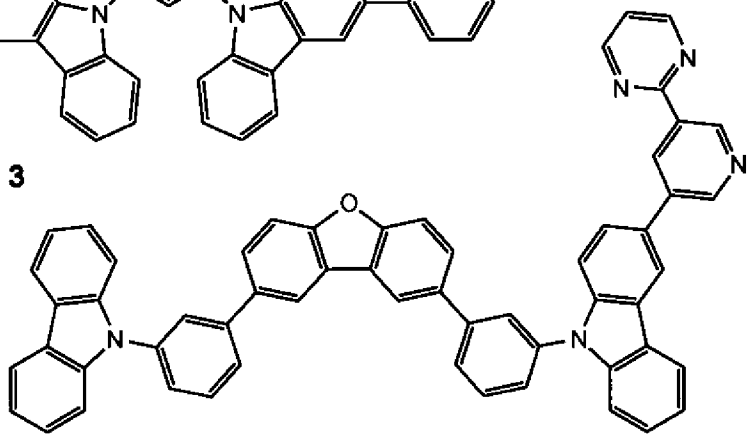
1



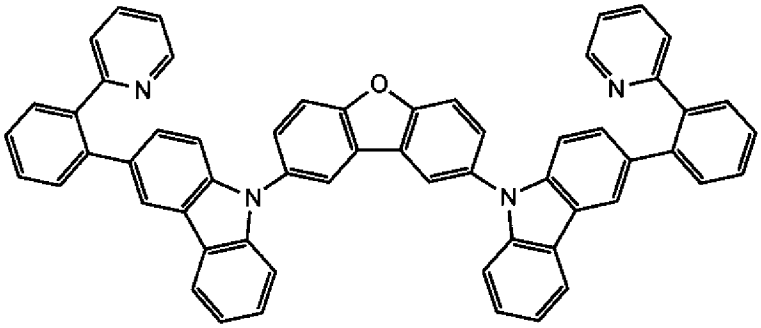
2



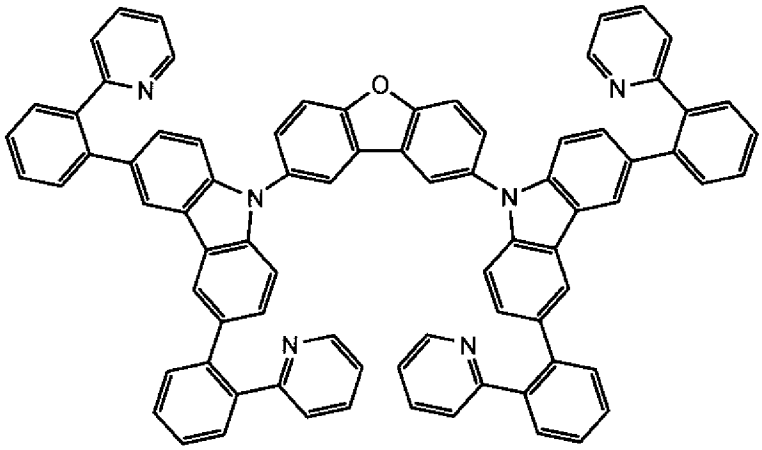
3



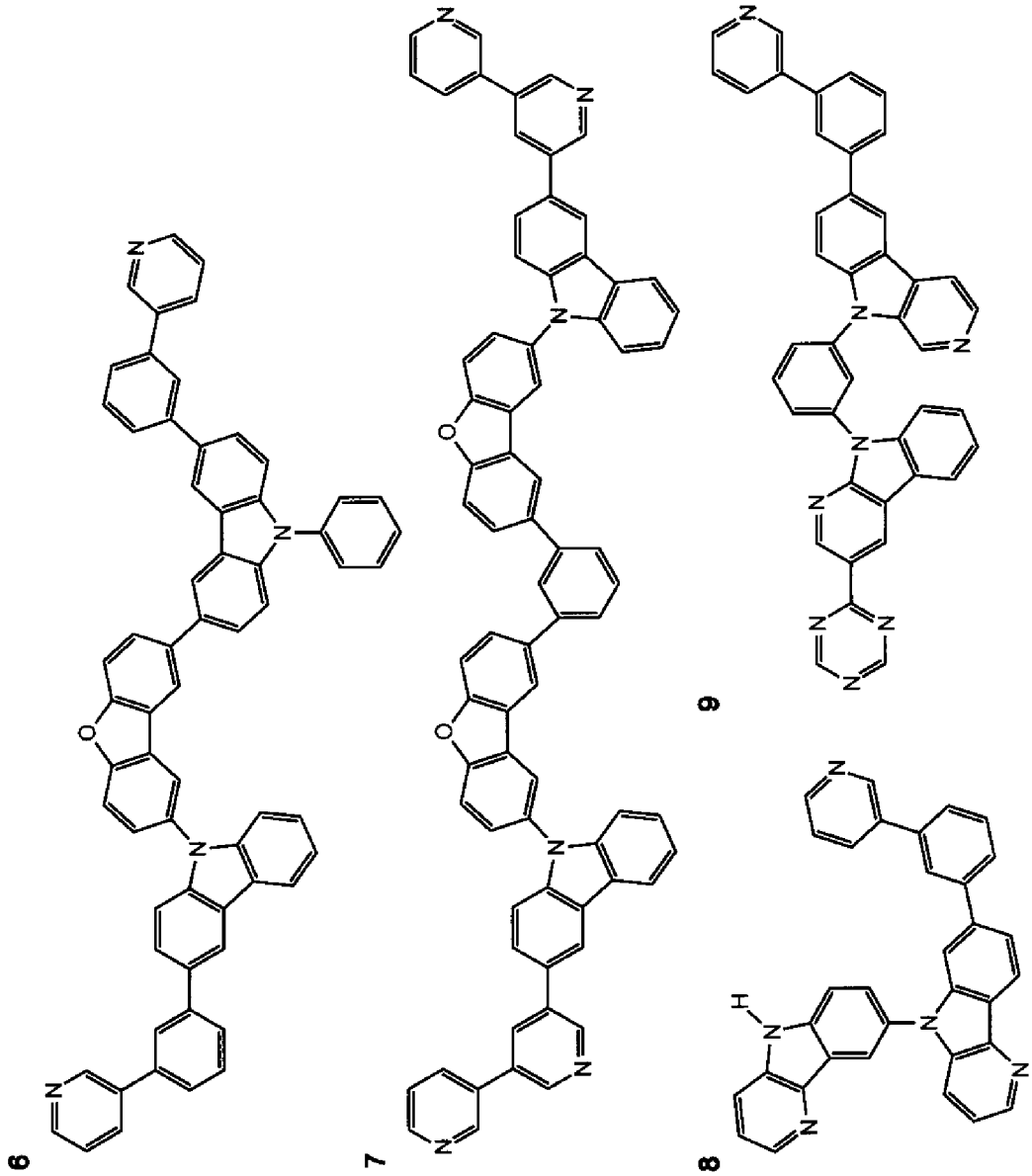
4



5

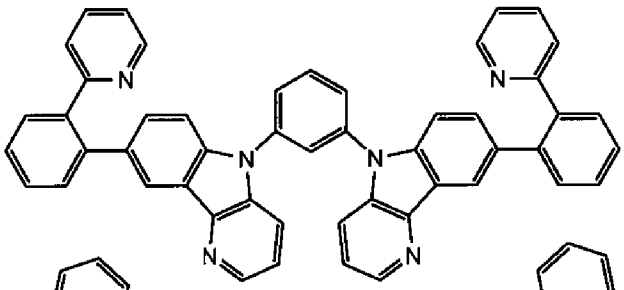


[0109] [化34]

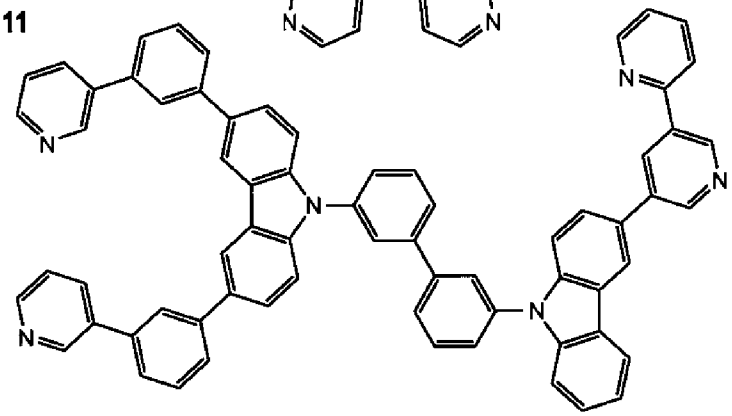


[0110] [化35]

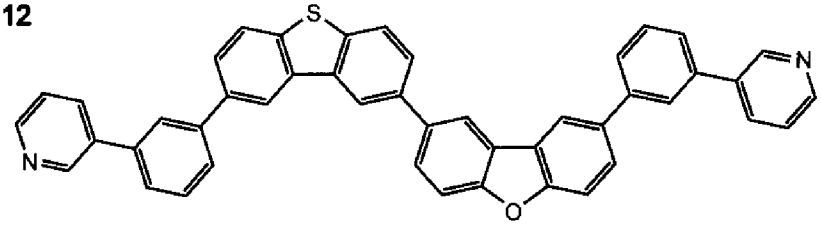
10



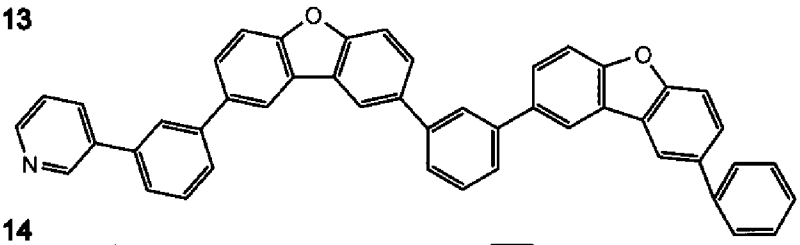
11



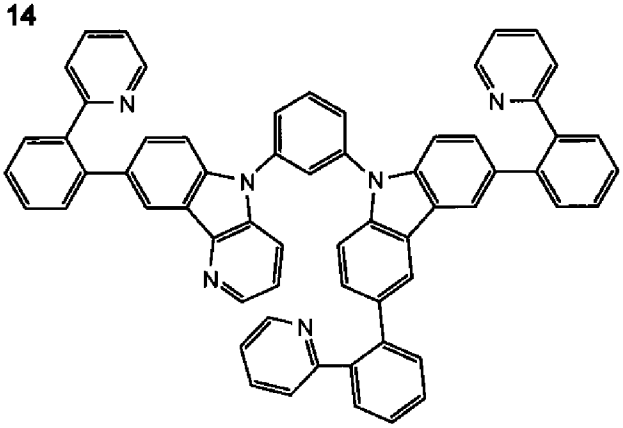
12



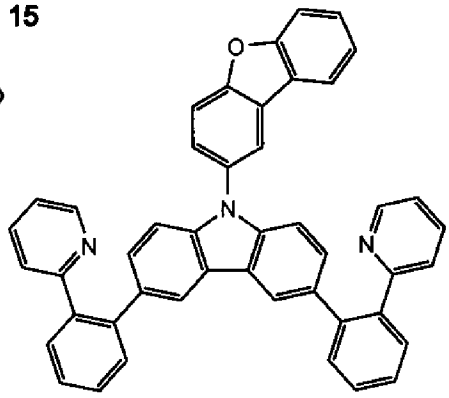
13



14

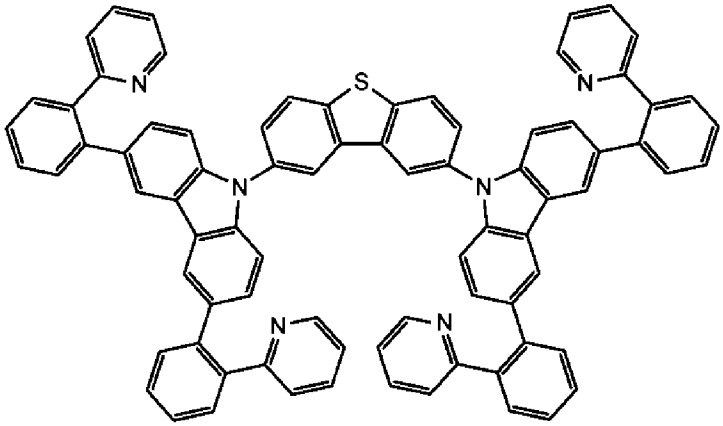


15

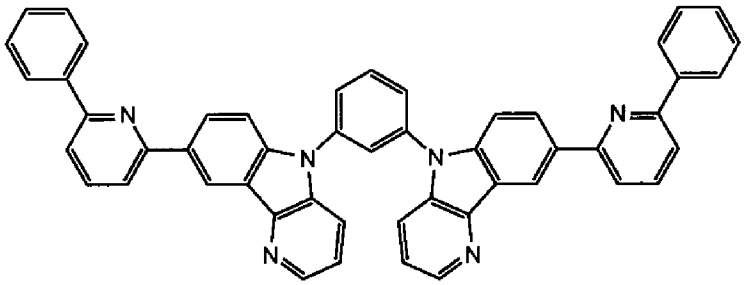


[0111] [化36]

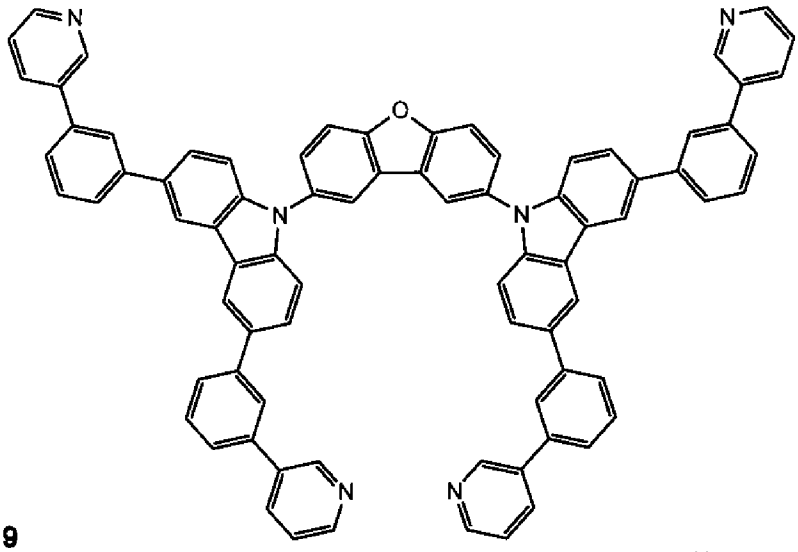
16



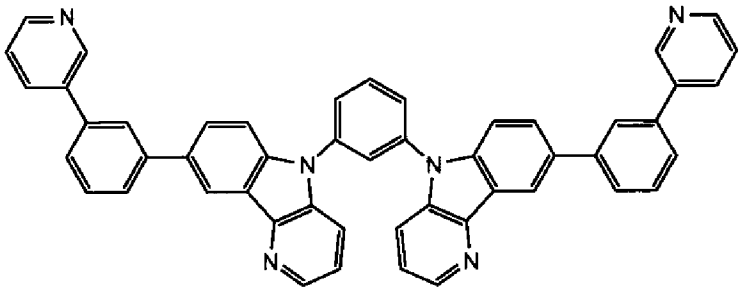
17



18

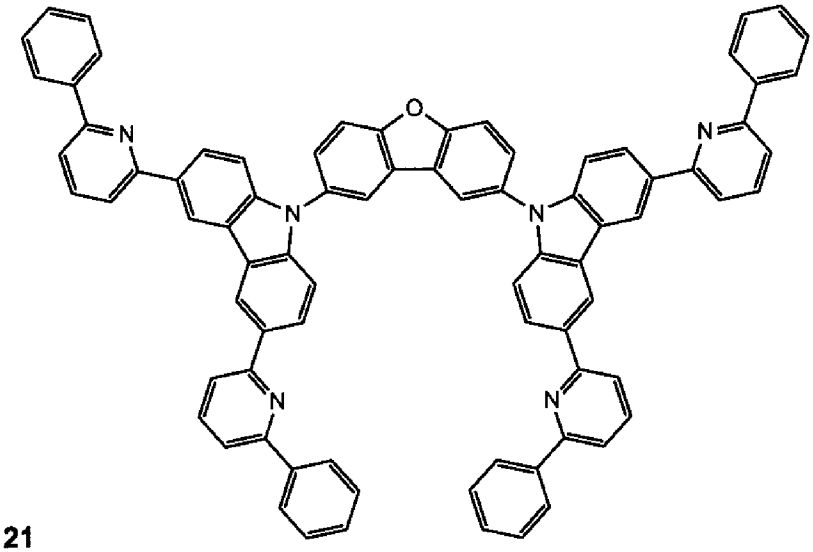


19

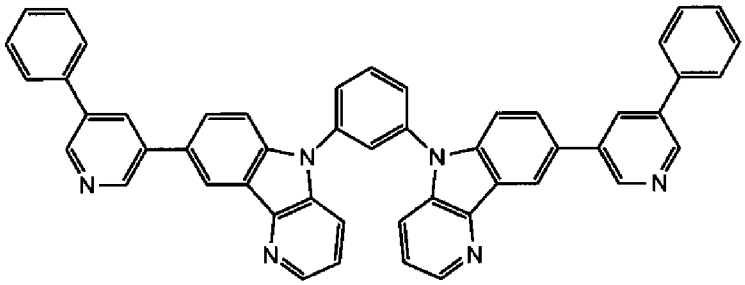


[0112] [化37]

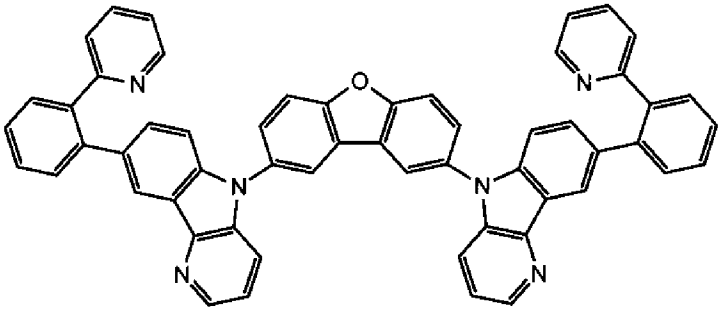
20



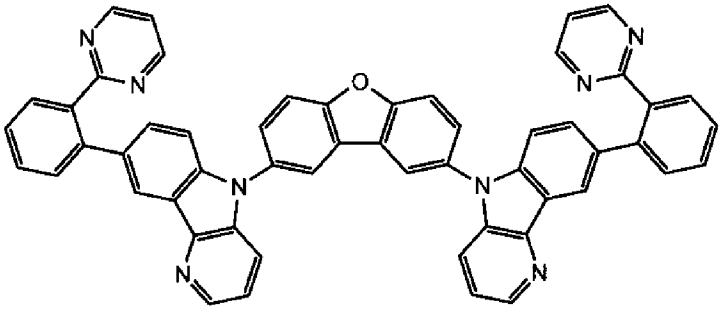
21



22

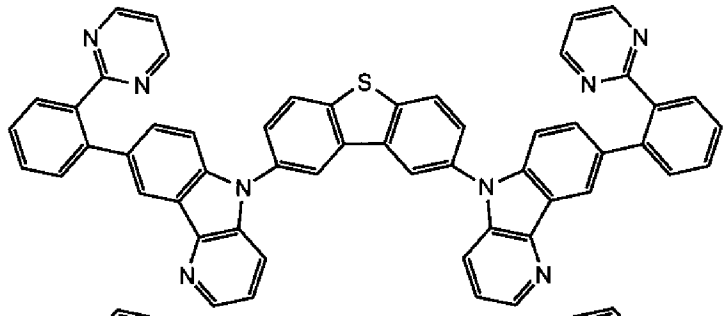


23

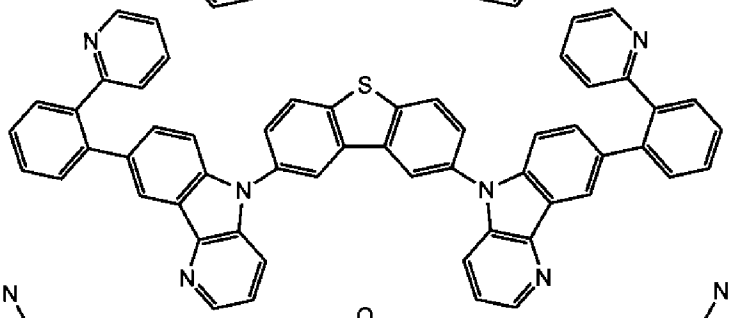


[0113] [化38]

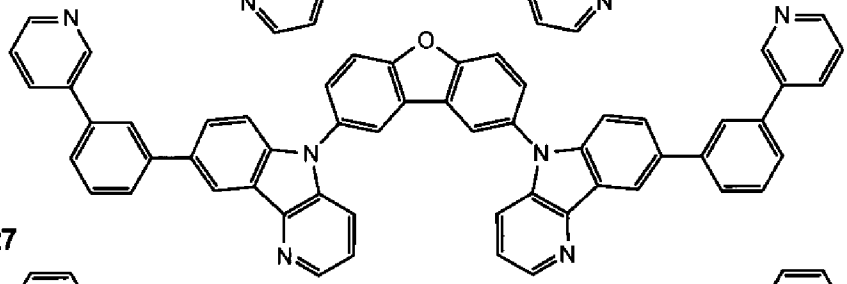
24



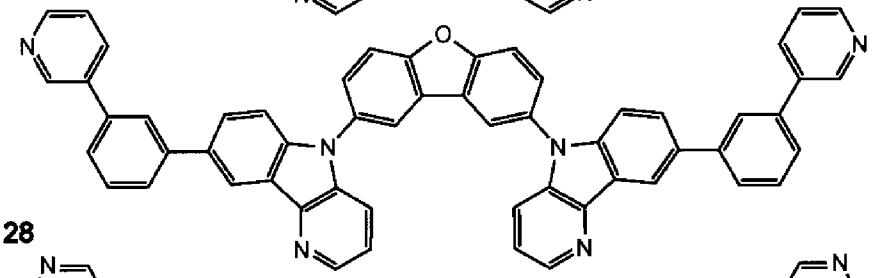
25



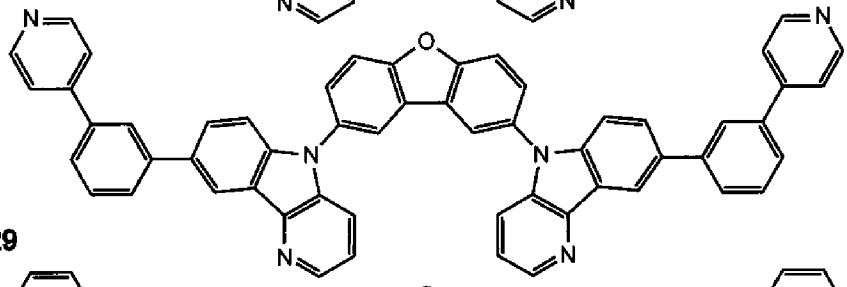
26



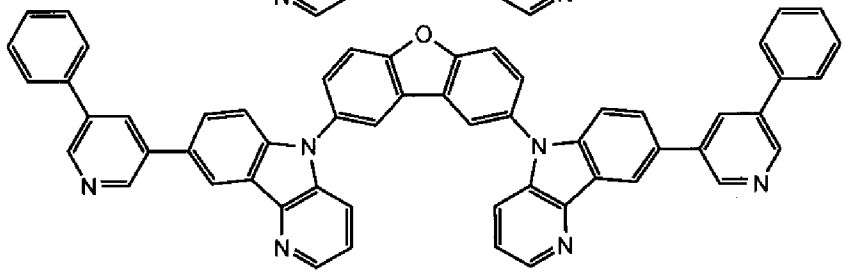
27



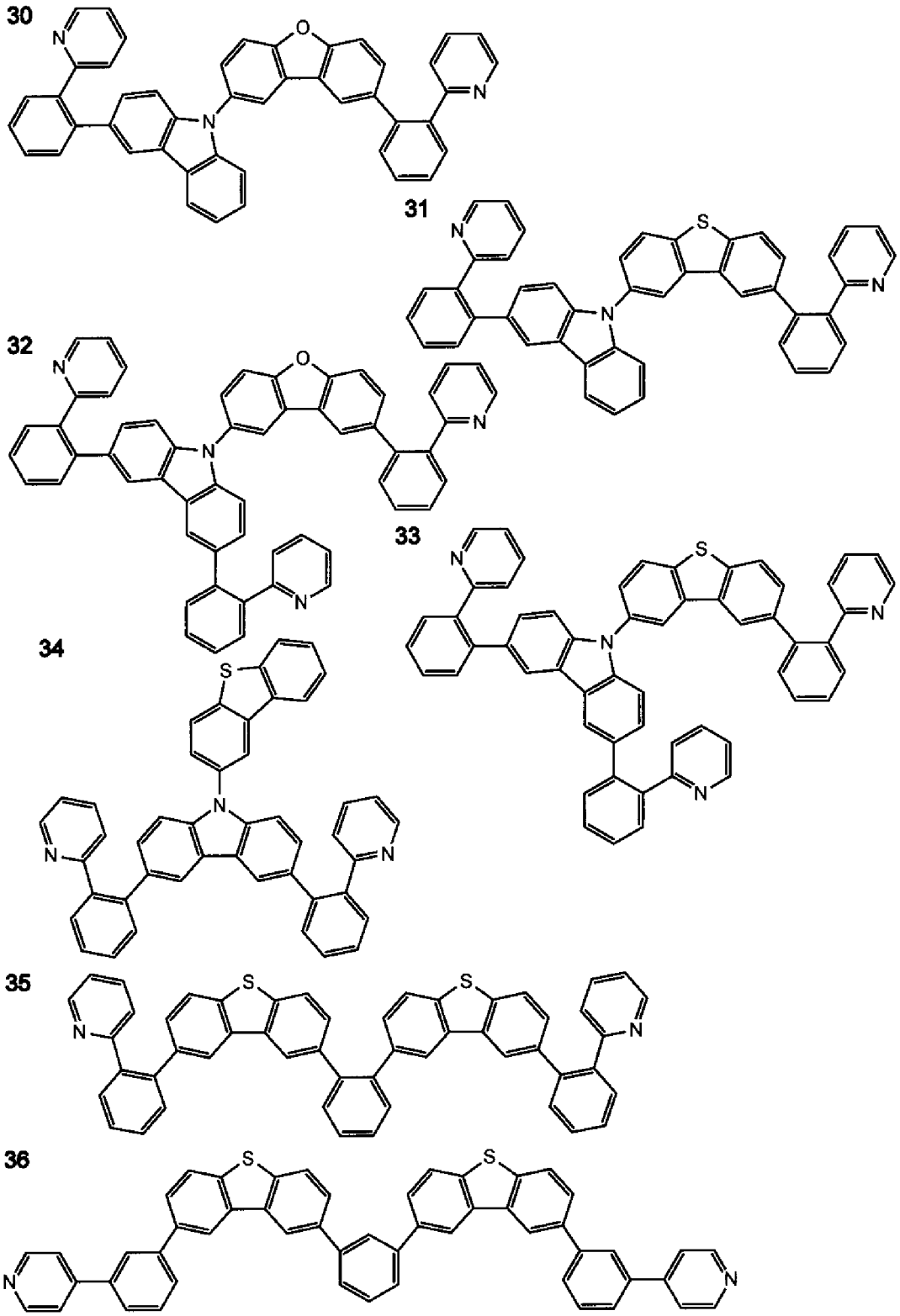
28



29

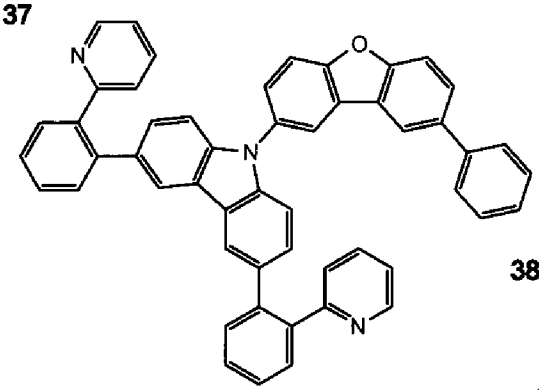


[0114] [化39]

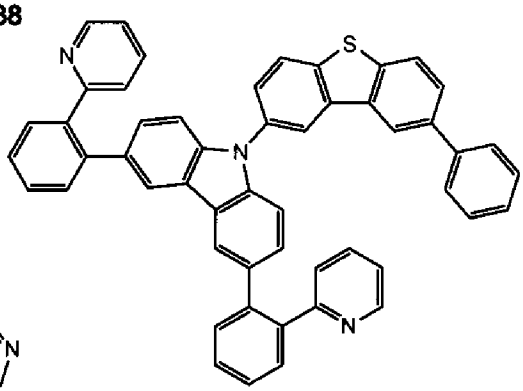


[0115] [化40]

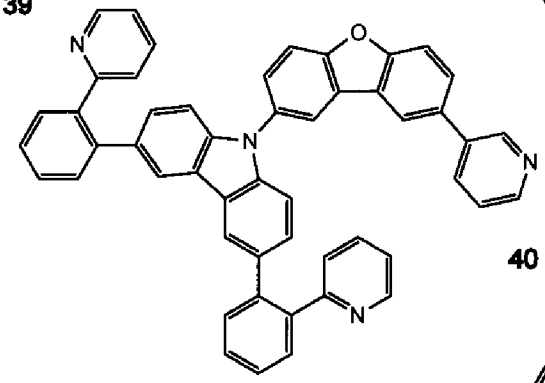
37



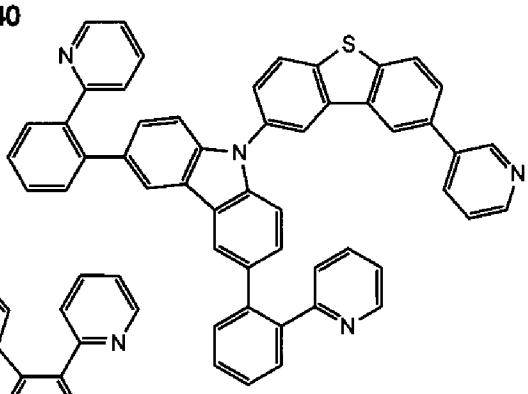
38



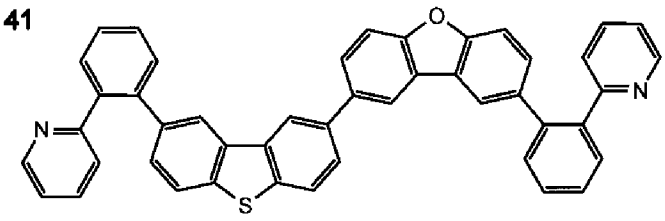
39



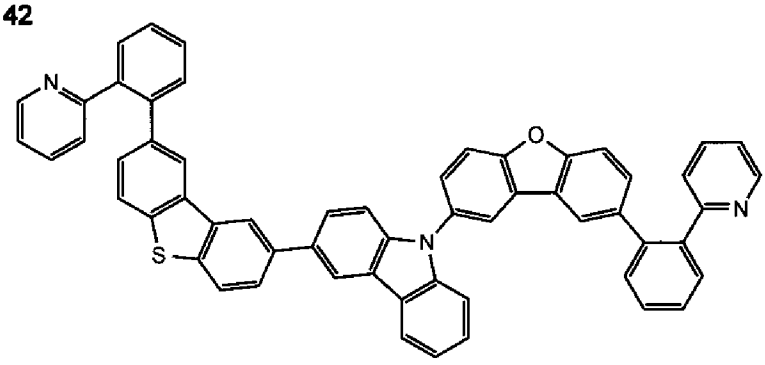
40



41

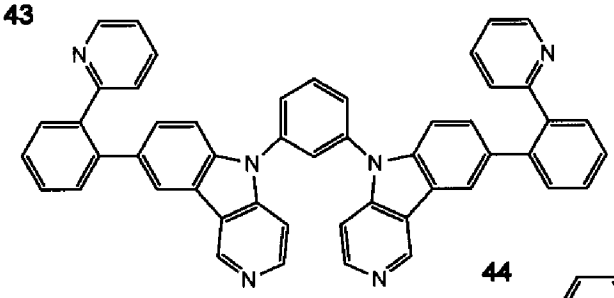


42

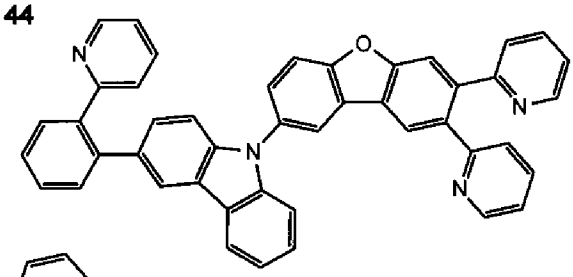


[0116] [化41]

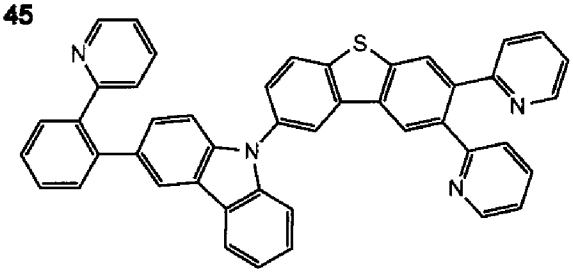
43



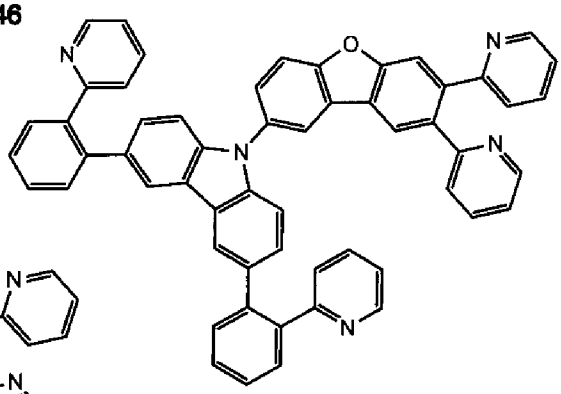
44



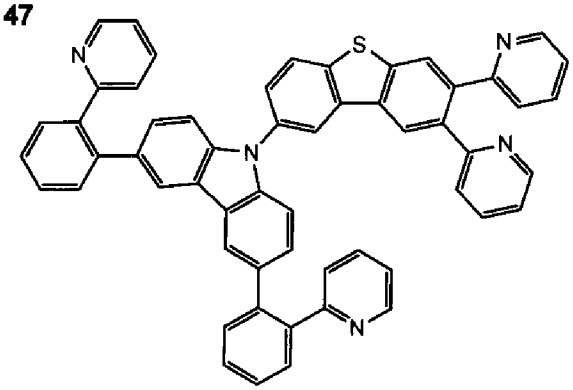
45



46

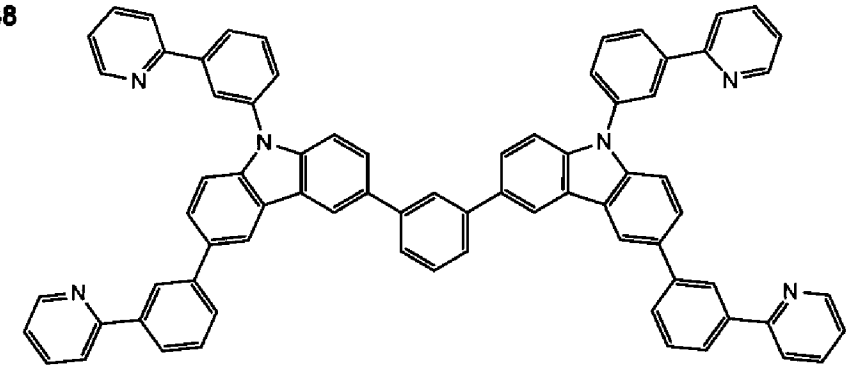


47

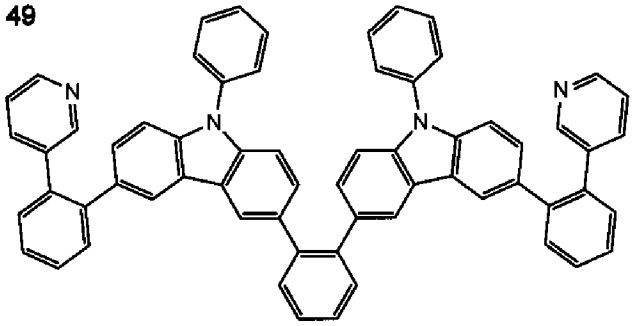


[0117] [化42]

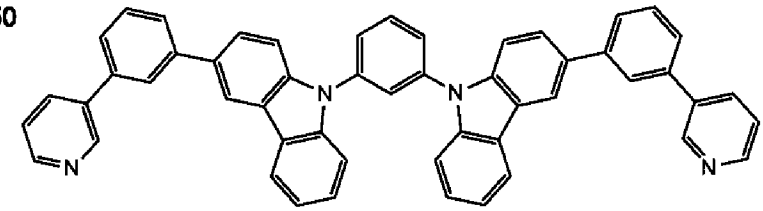
48



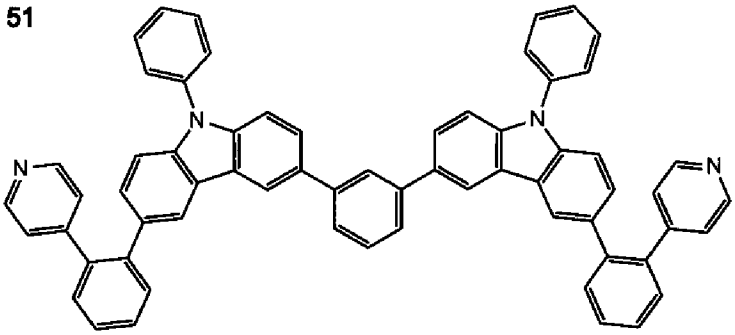
49



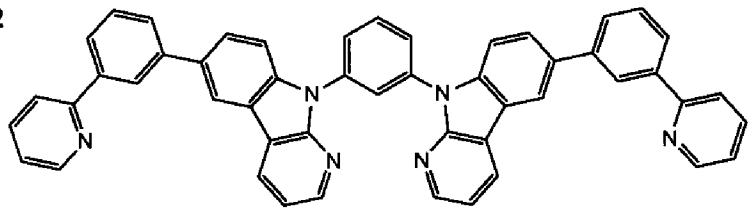
50



51

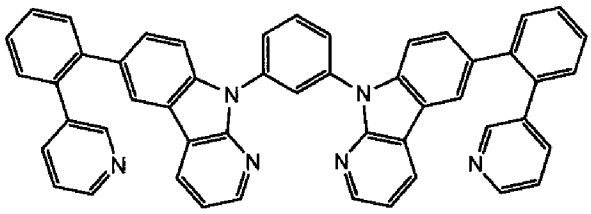


52

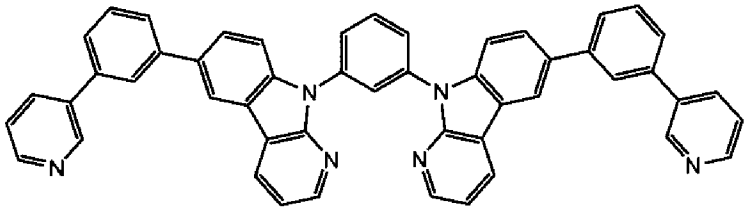


[0118] [化43]

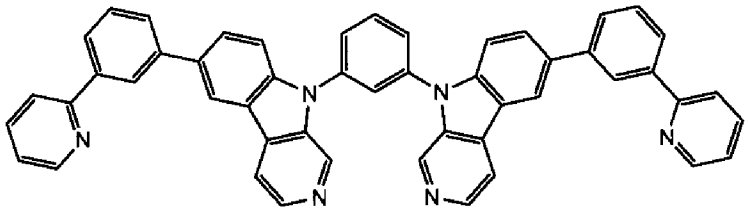
53



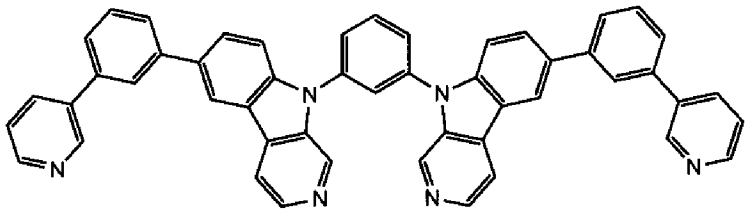
54



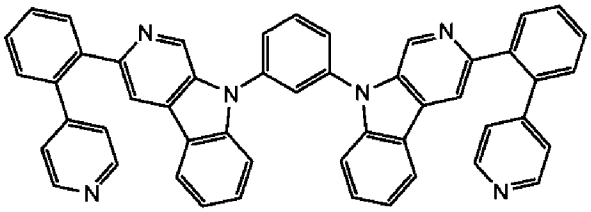
55



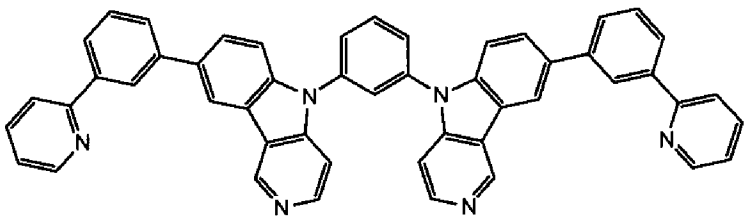
56



57

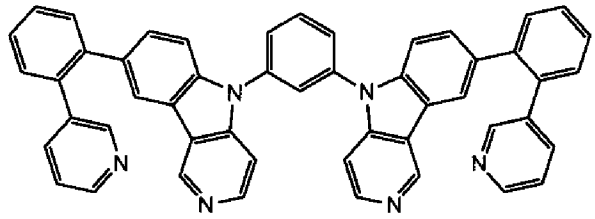


58

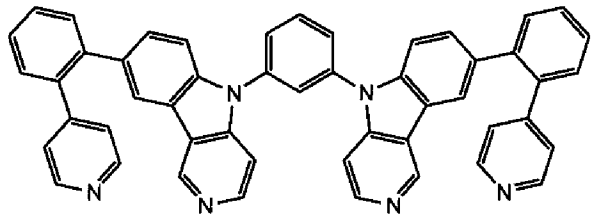


[0119] [化44]

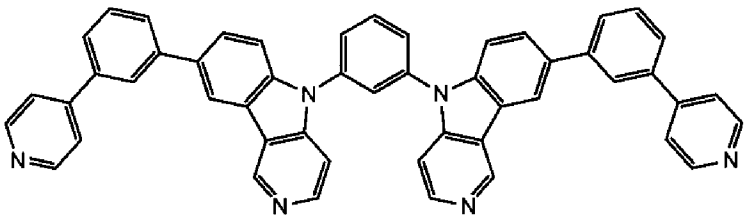
59



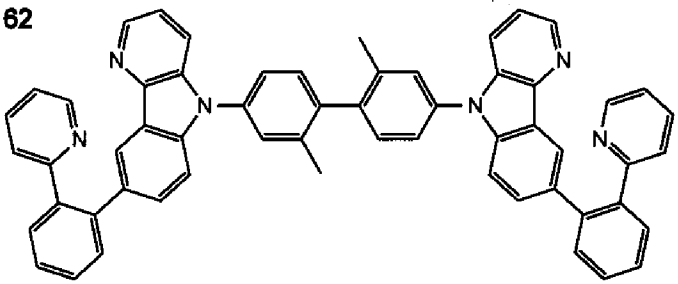
60



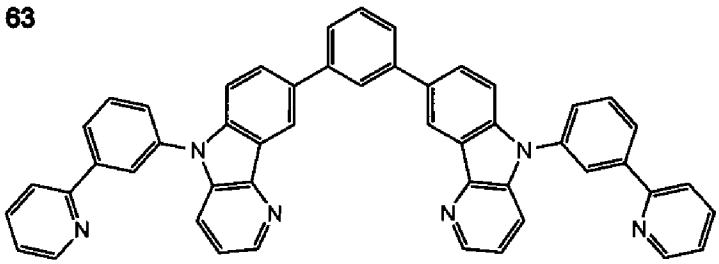
61



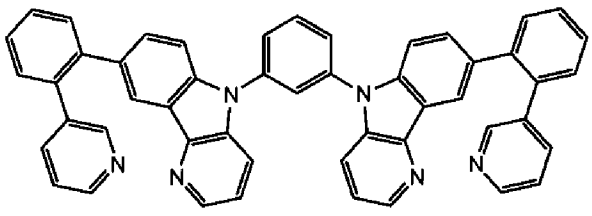
62



63

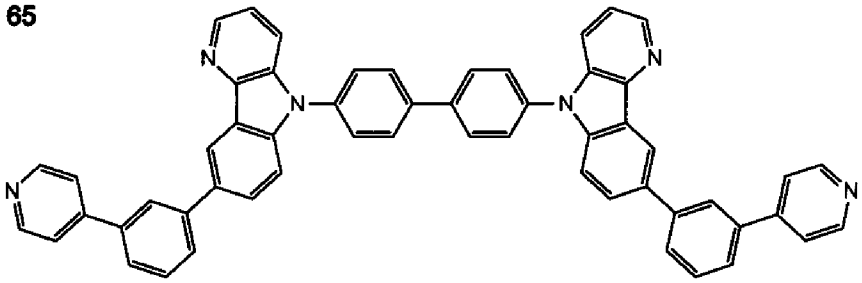


64

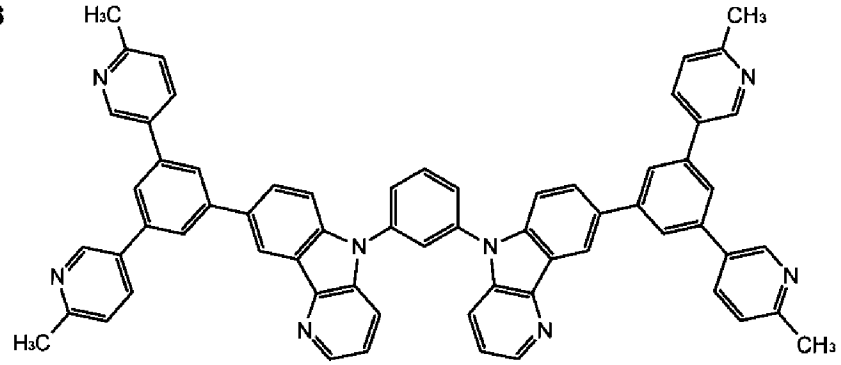


[0120] [化45]

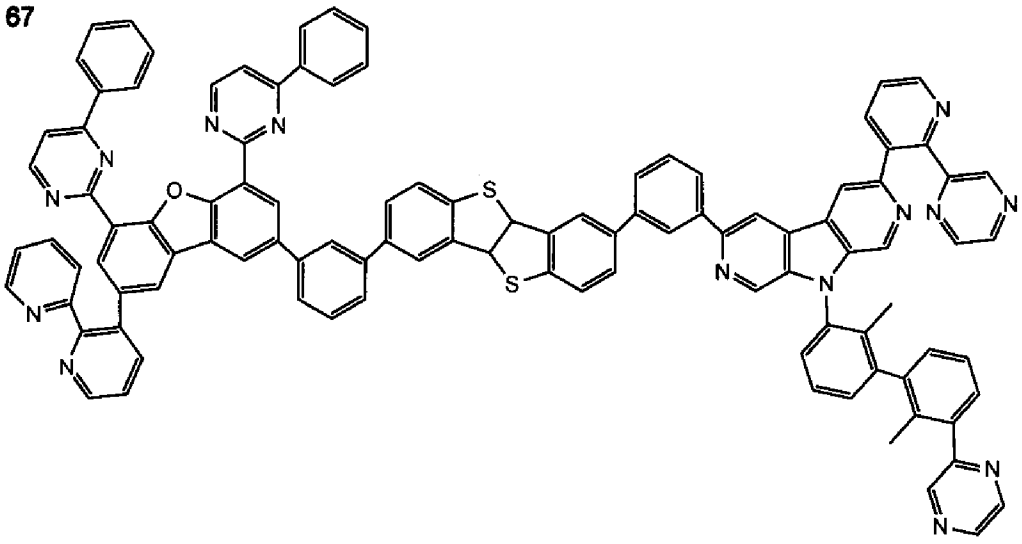
65



66

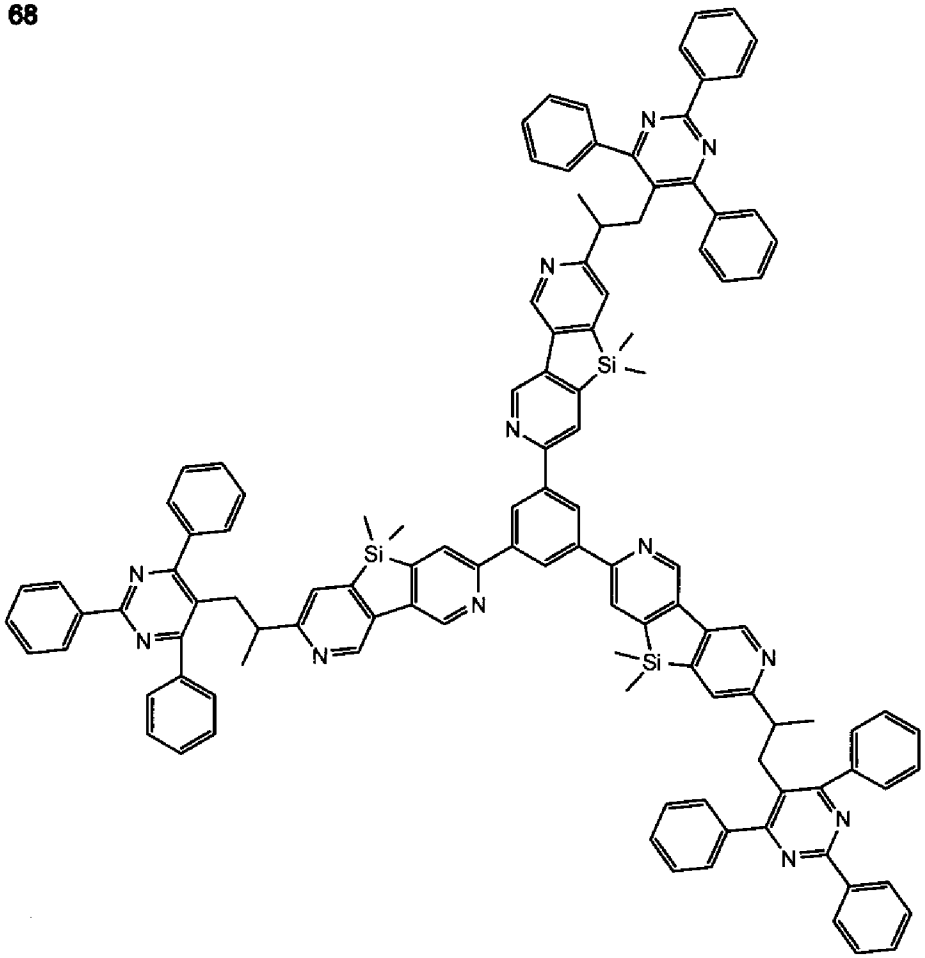


67

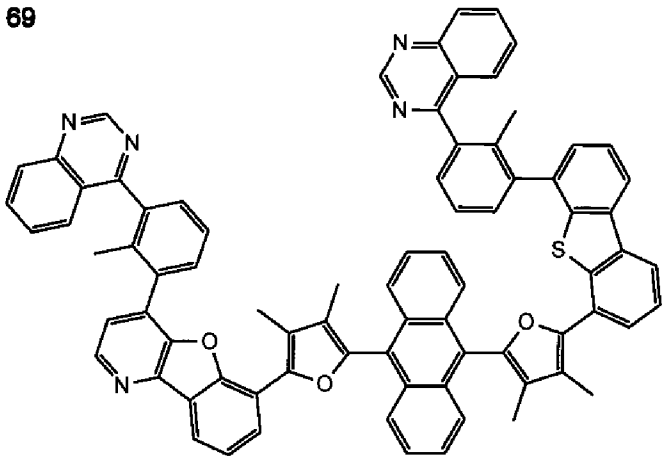


[0121] [化46]

68

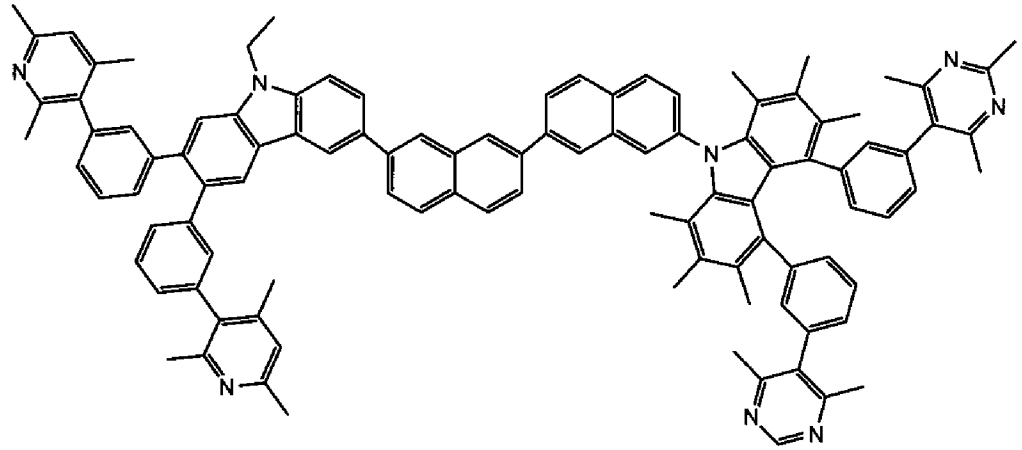


69

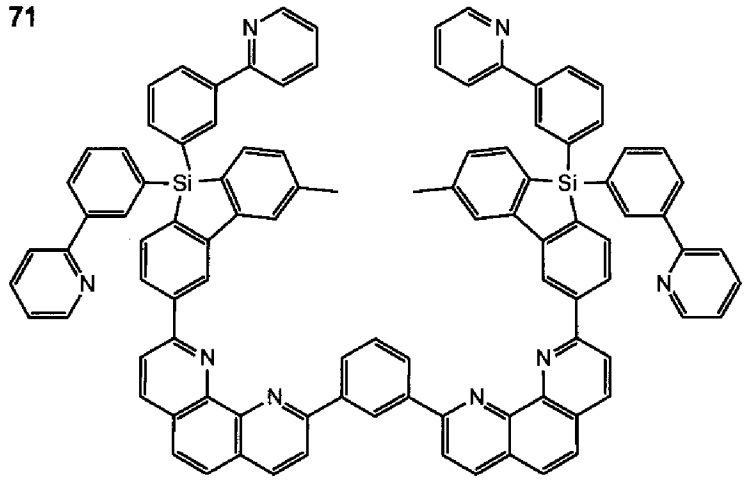


[0122] [化47]

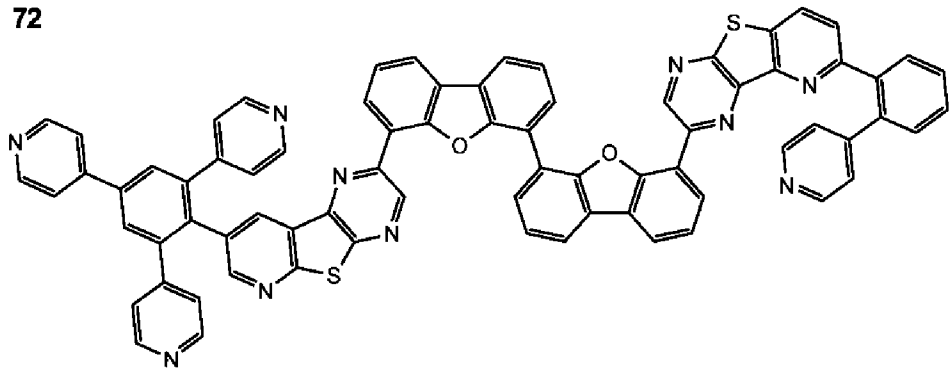
70



71

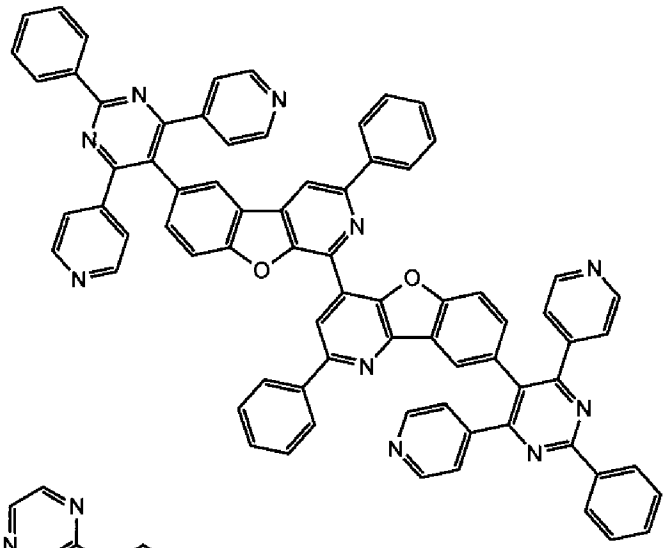


72

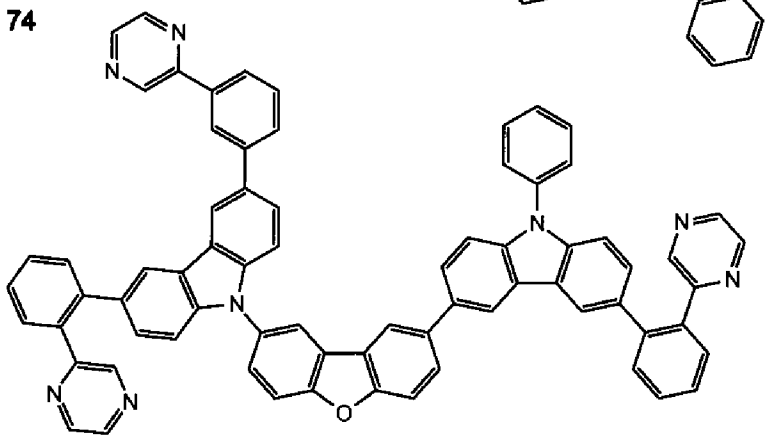


[0123] [化48]

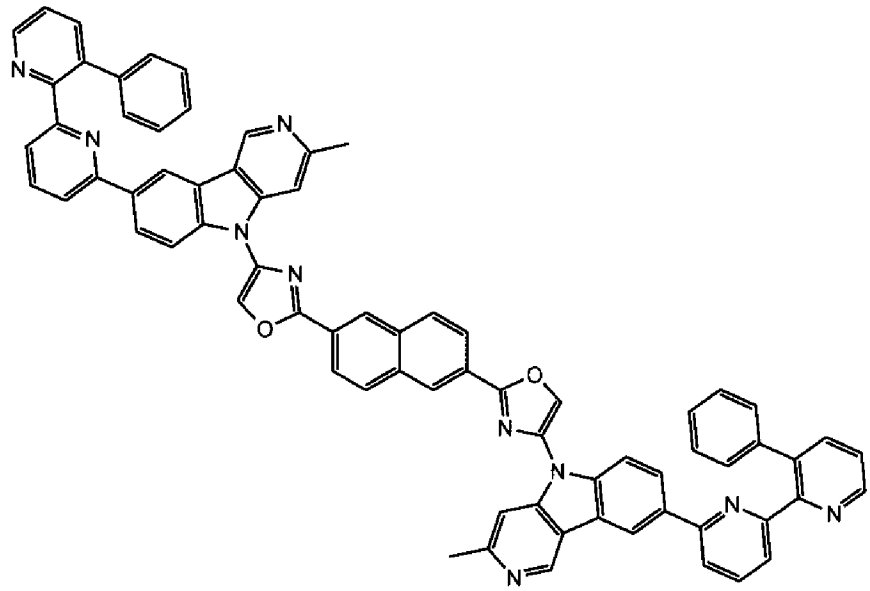
73



74

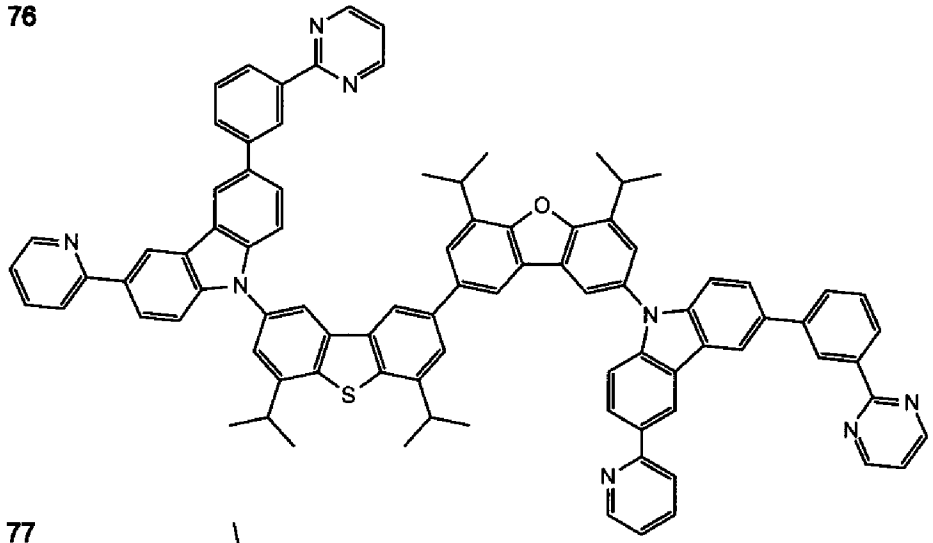


75

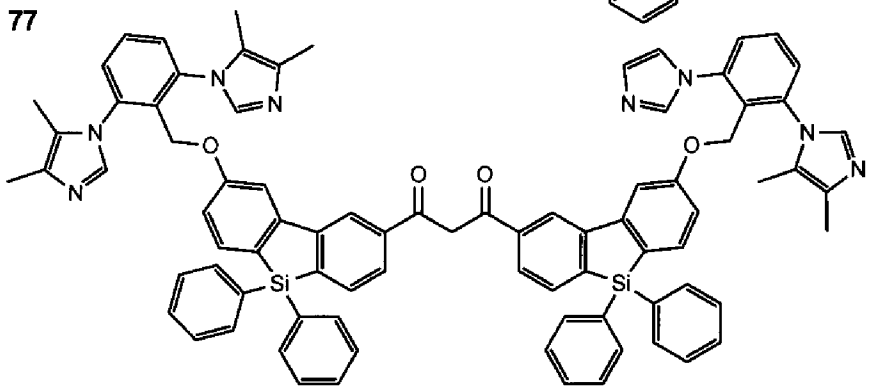


[0124] [化49]

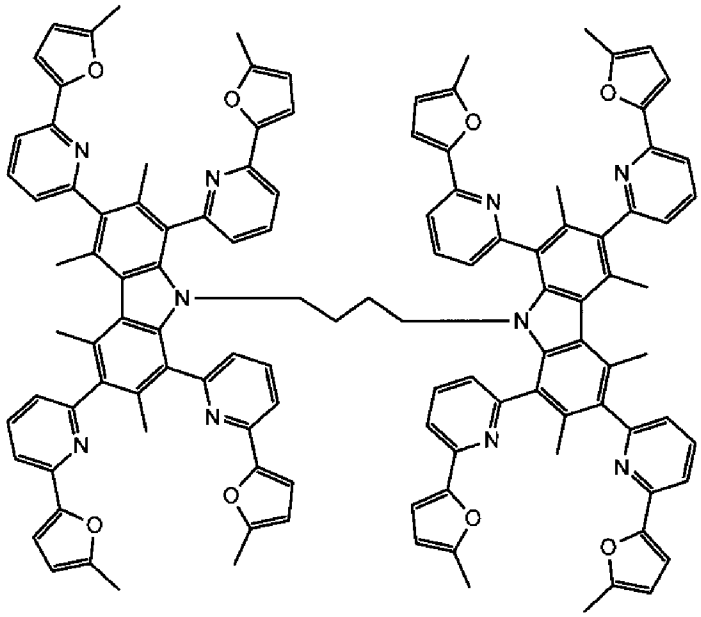
76



77

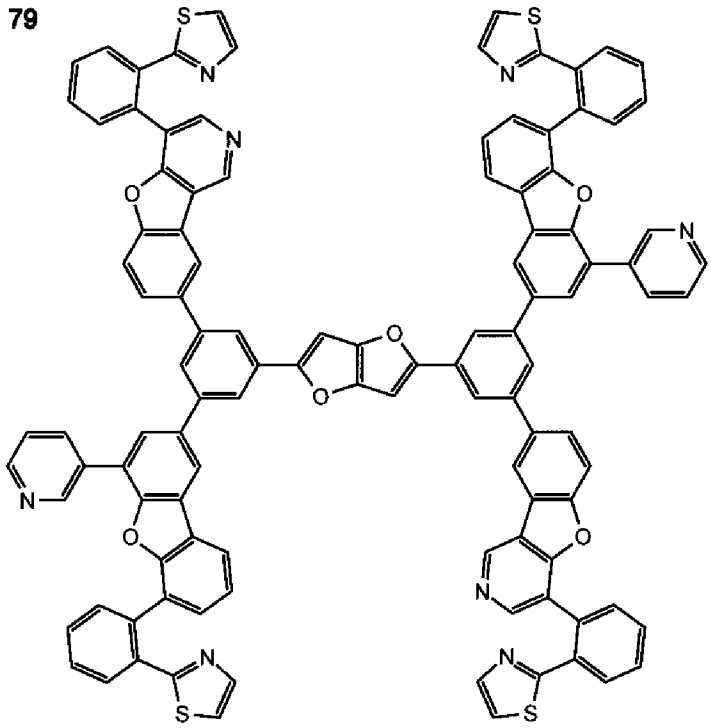


78

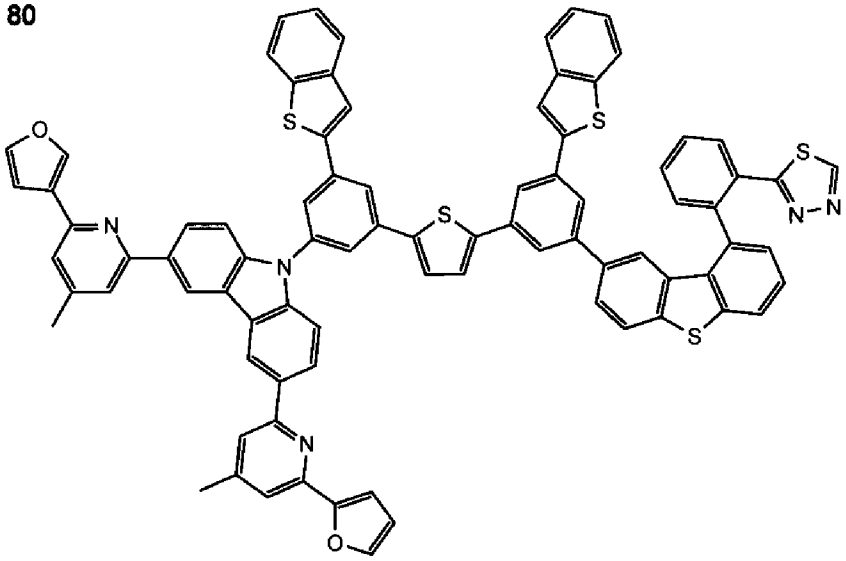


[0125] [化50]

79

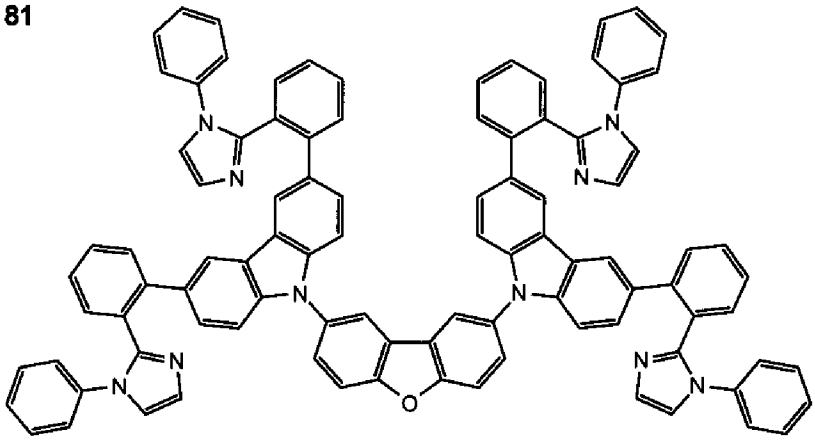


80

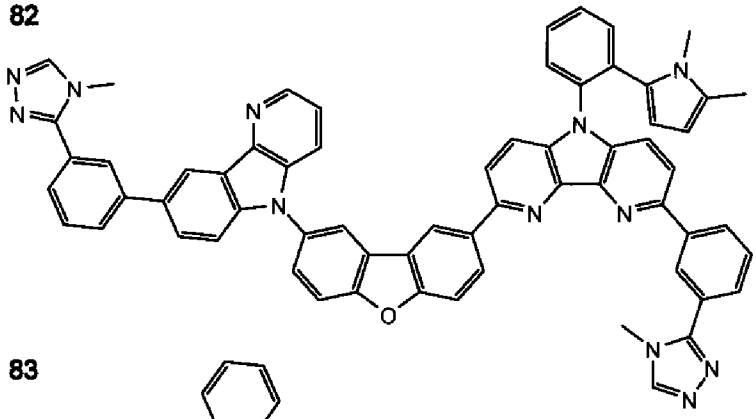


[0126] [化51]

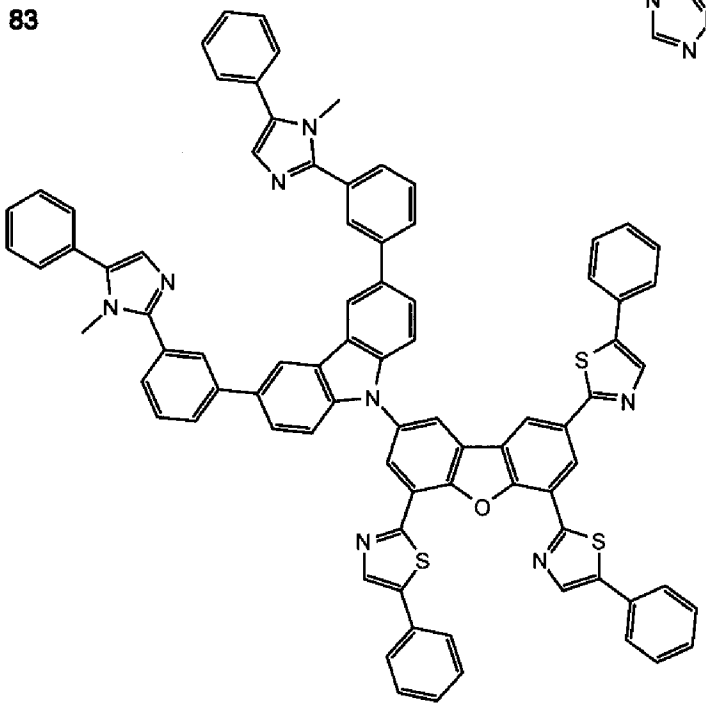
81



82

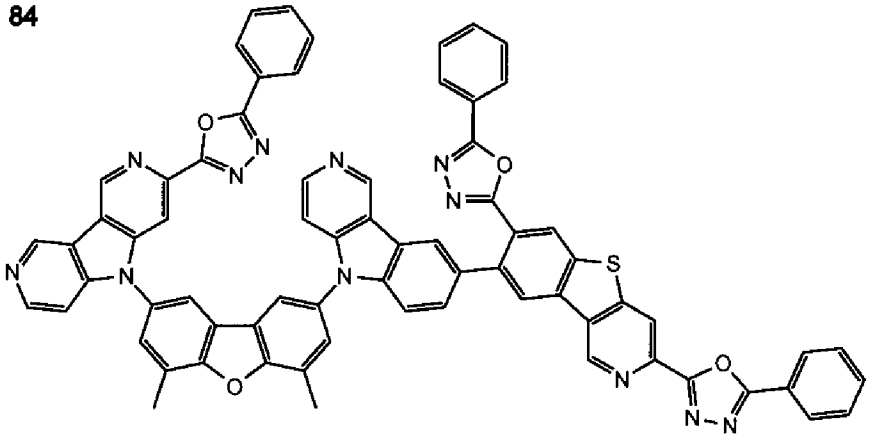


83

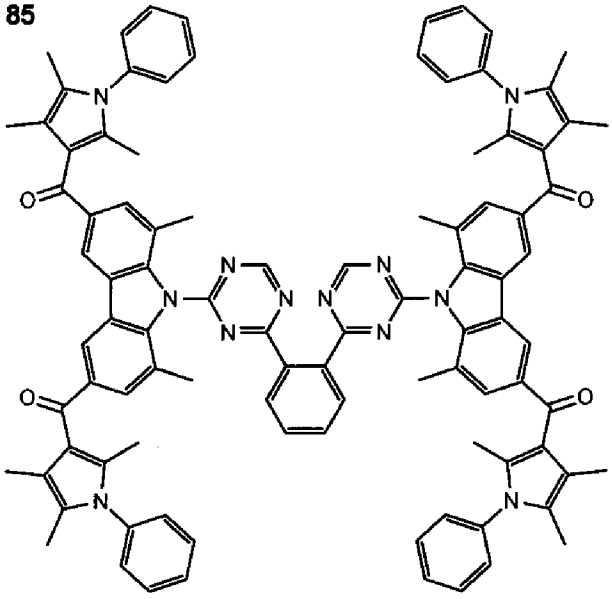


[0127] [化52]

84

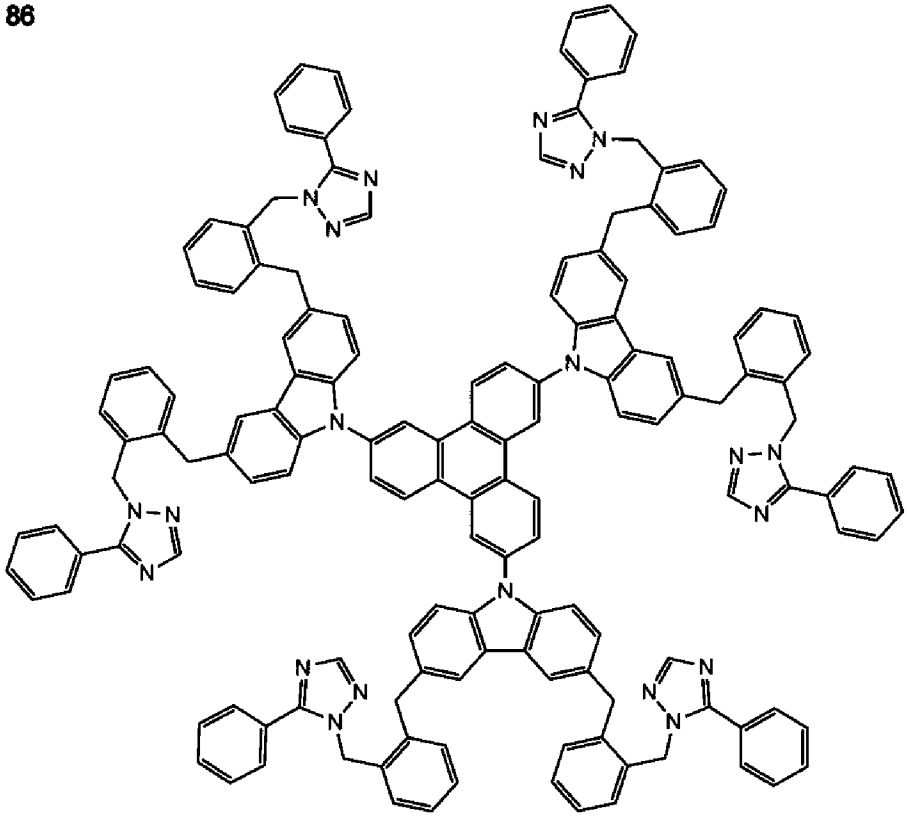


85

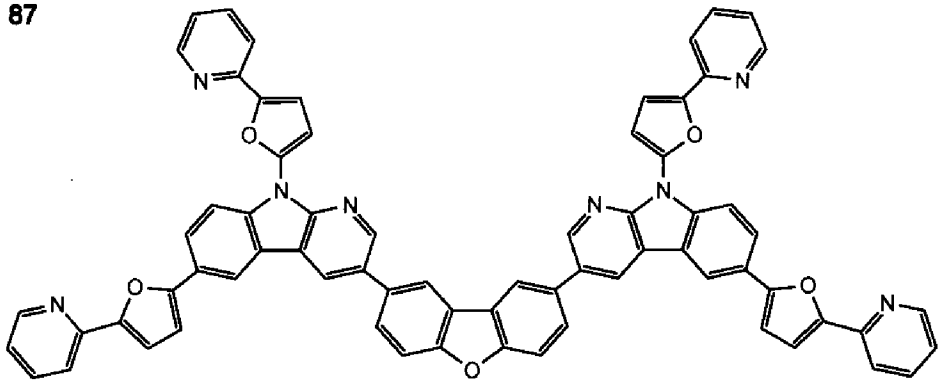


[0128] [化53]

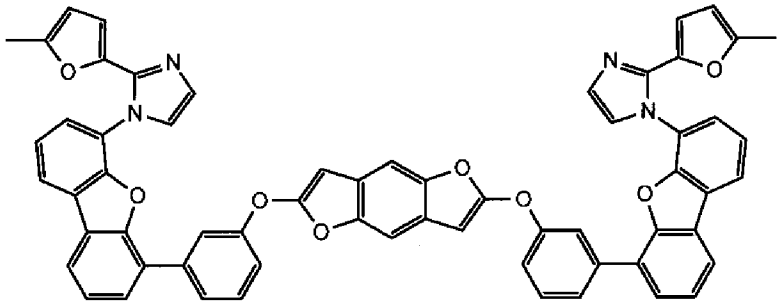
86



87

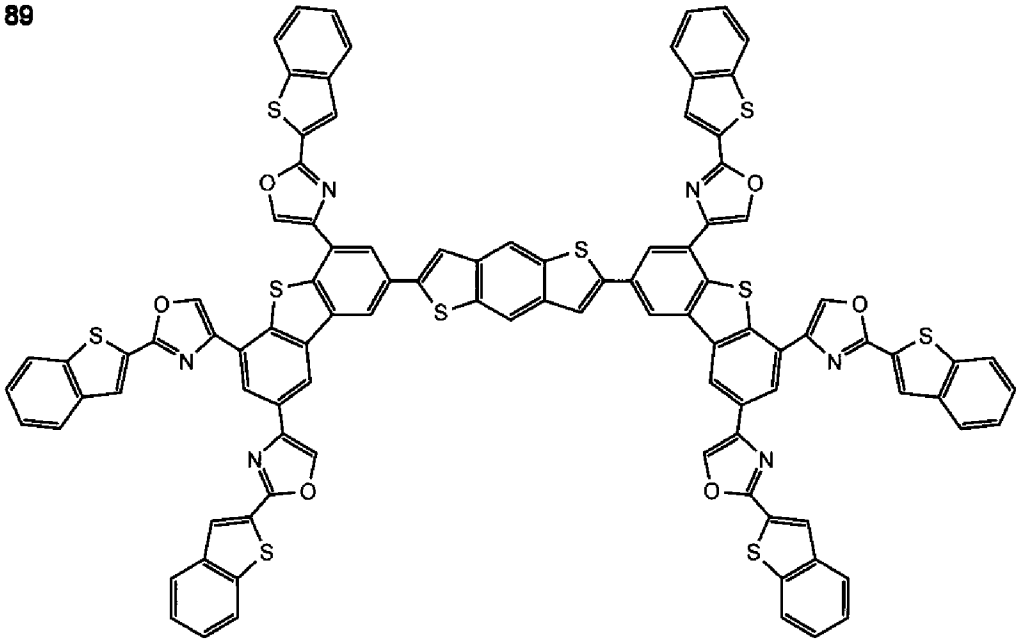


88

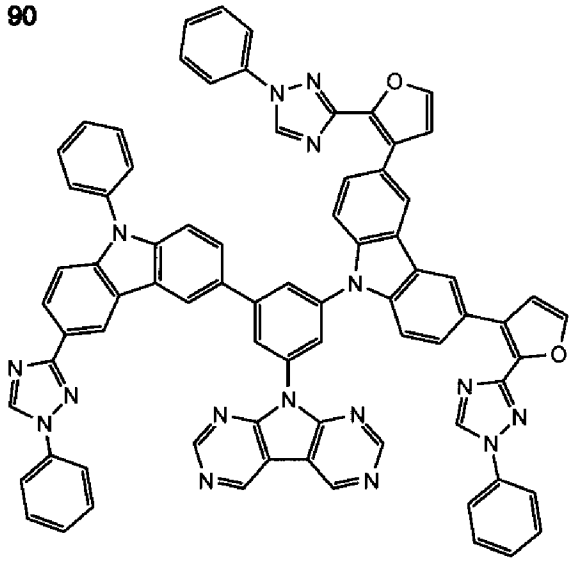


[0129] [化54]

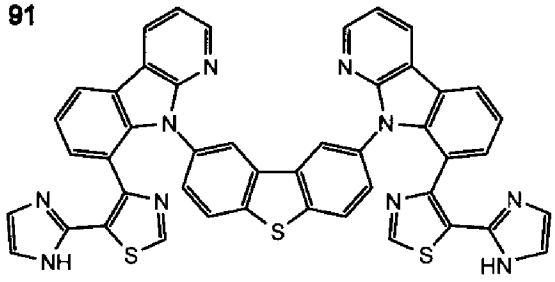
89



90

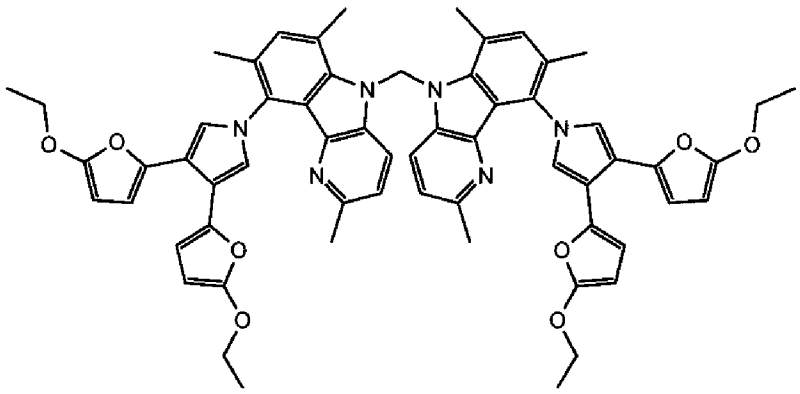


91

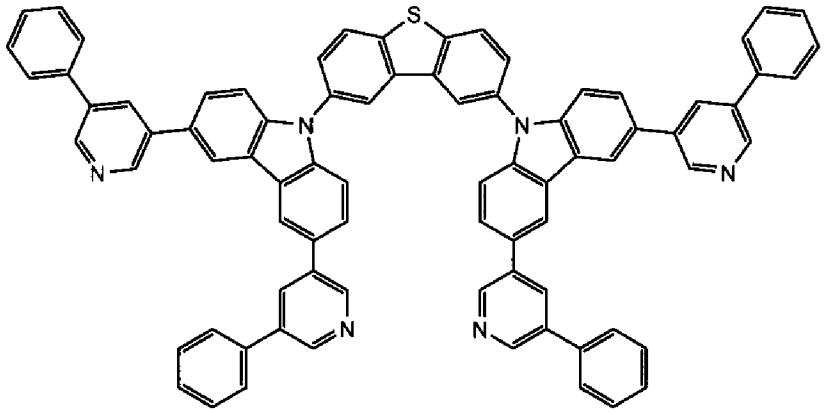


[0130] [化55]

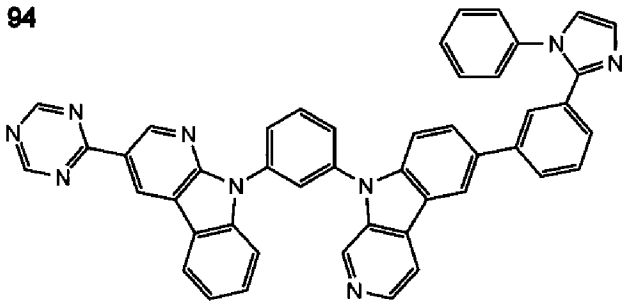
92



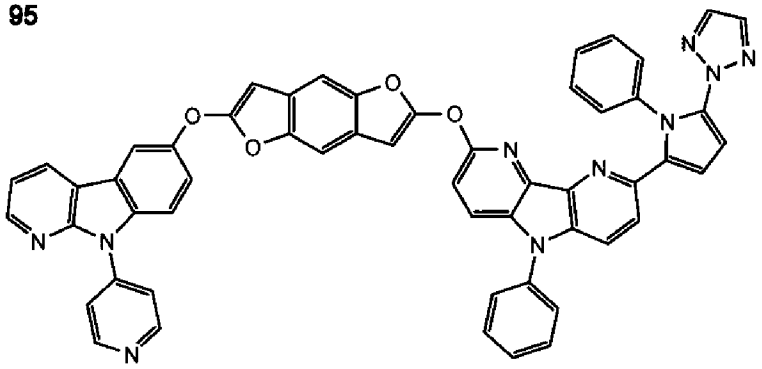
93



94

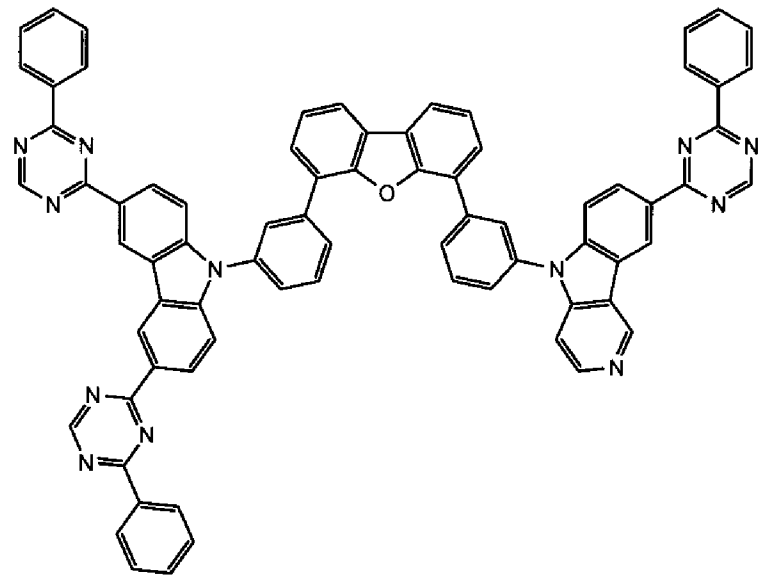


95

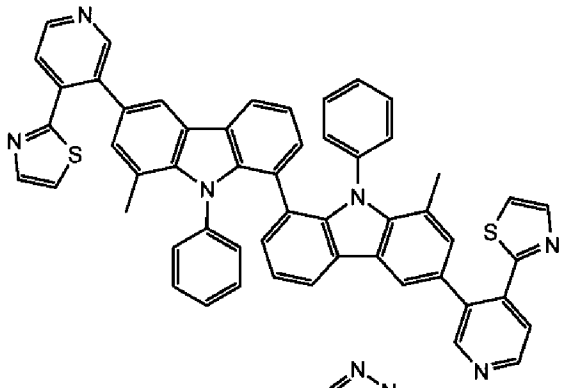


[0131] [化56]

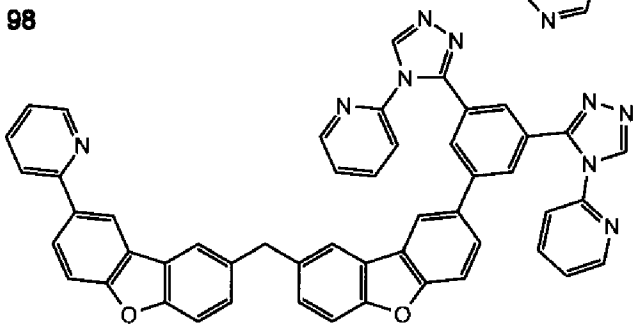
96



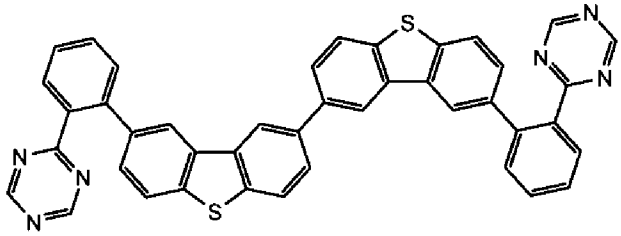
97



98

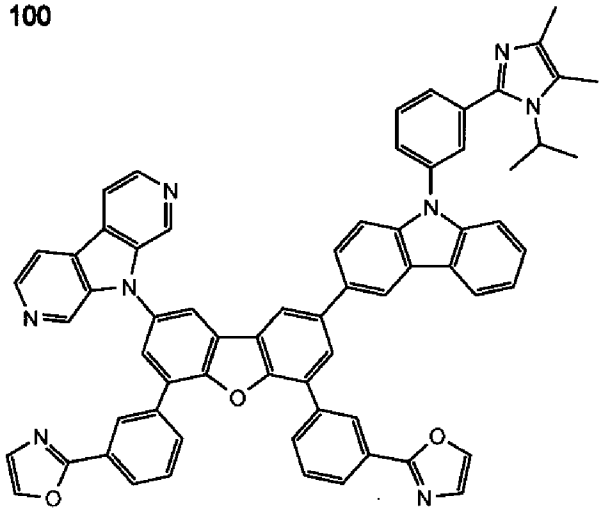


99

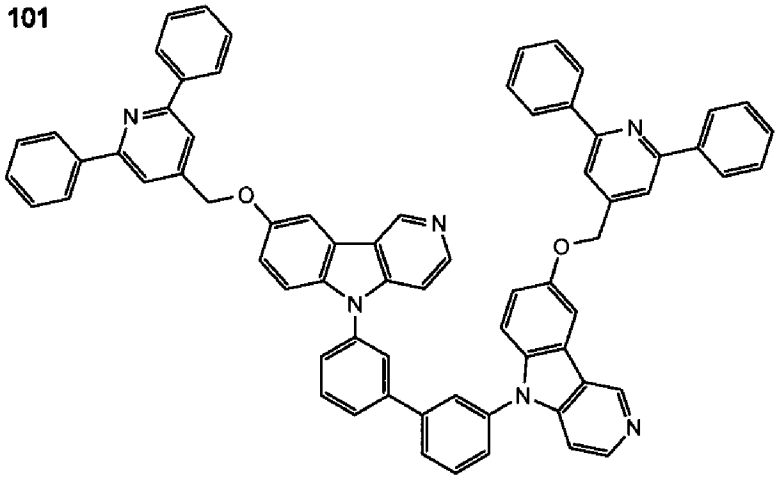


[0132] [化57]

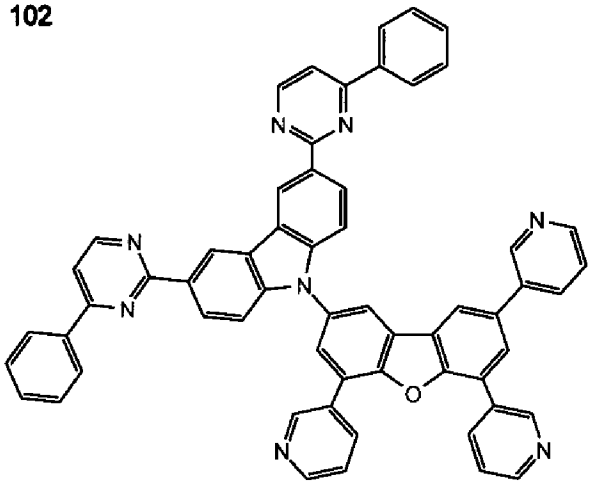
100



101

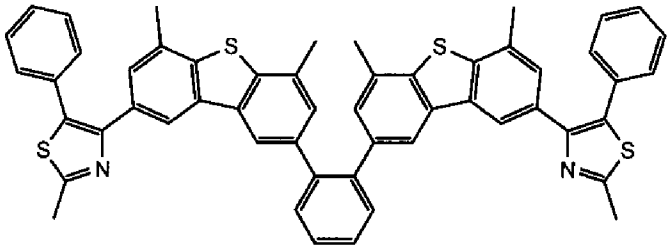


102

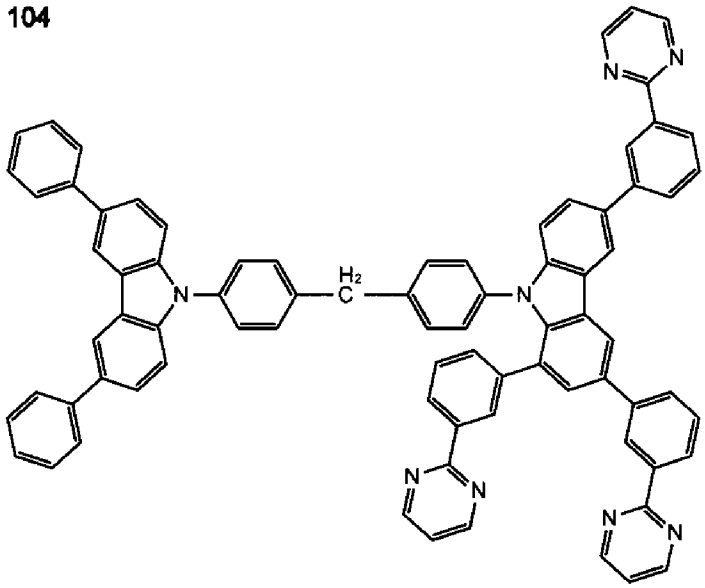


[0133] [化58]

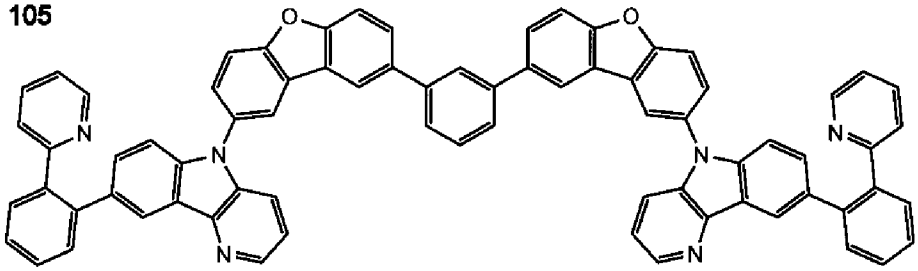
103



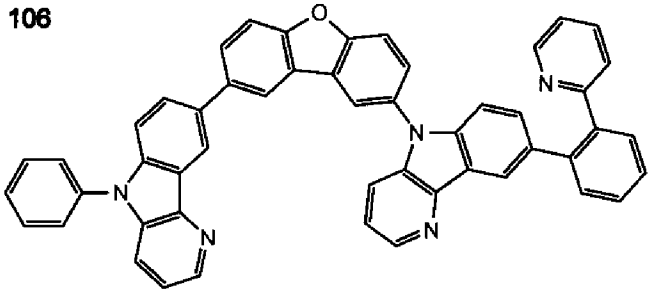
104



105

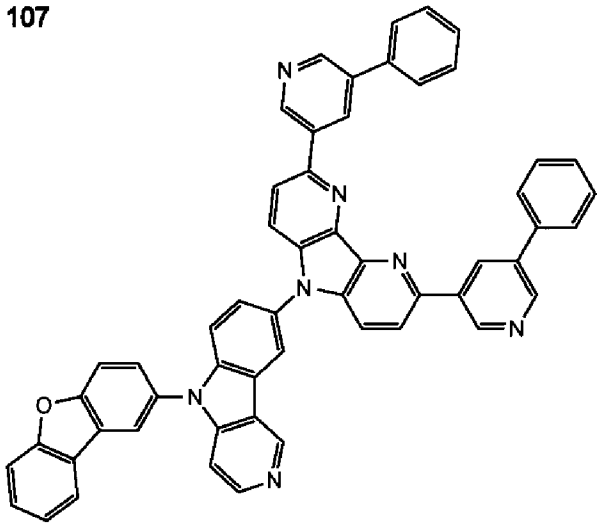


106

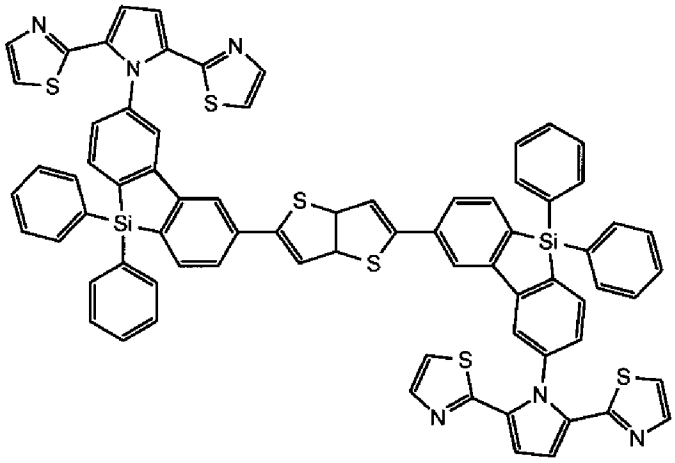


[0134] [化59]

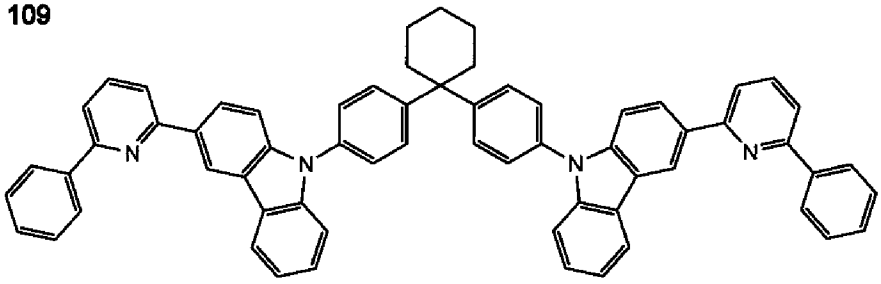
107



108

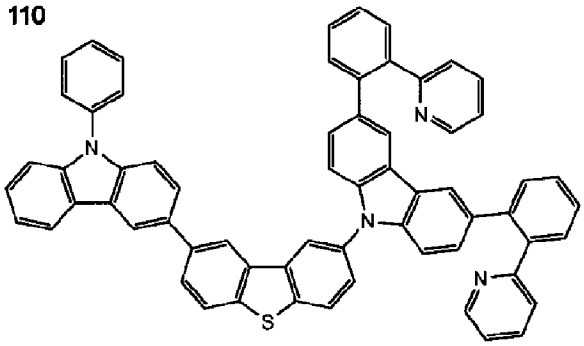


109

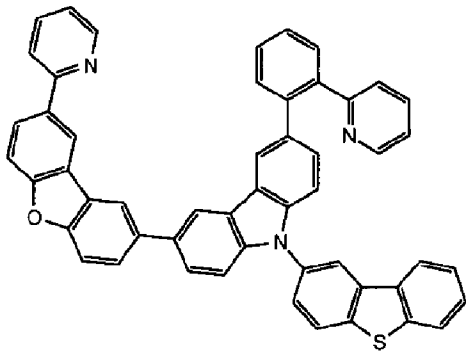


[0135] [化60]

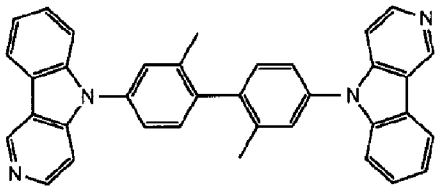
110



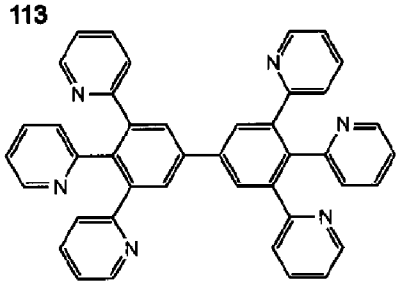
111



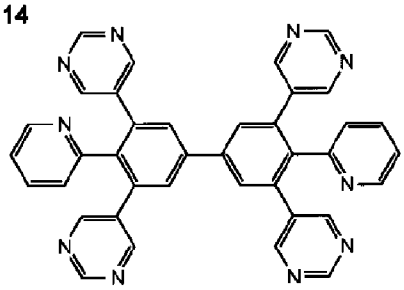
112



113

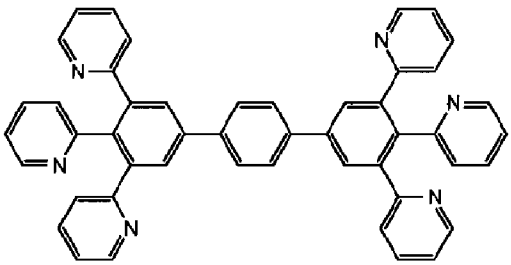


114

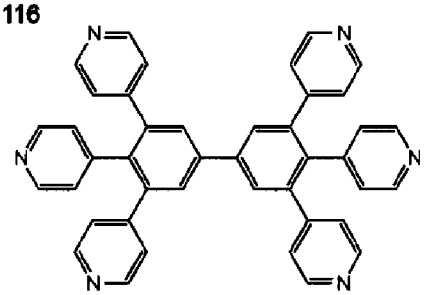


[0136] [化61]

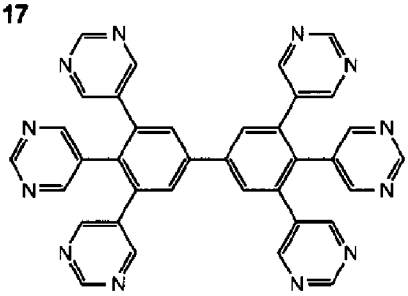
115



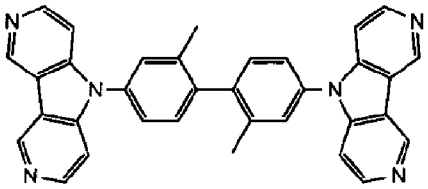
116



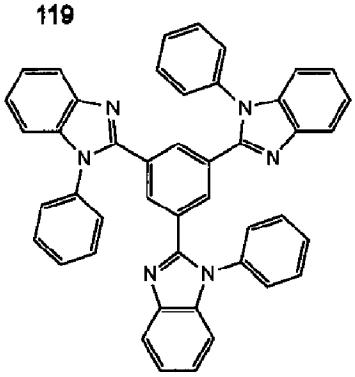
117



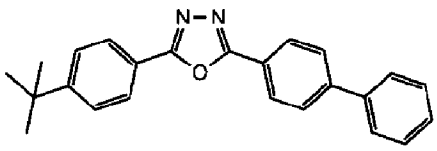
118



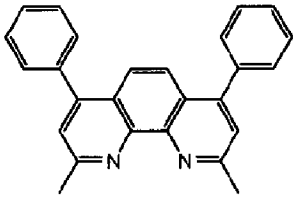
119



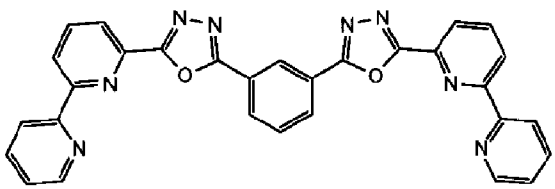
120



121



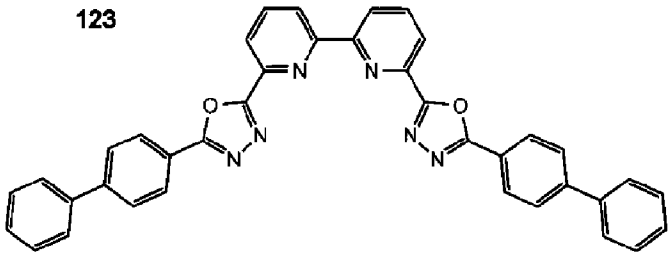
122



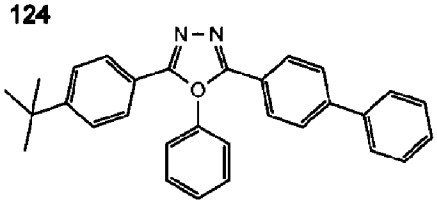
[0137]

[化62]

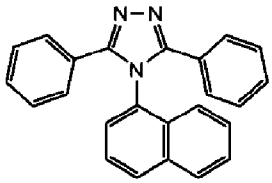
123



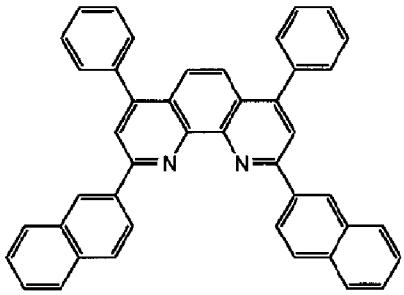
124



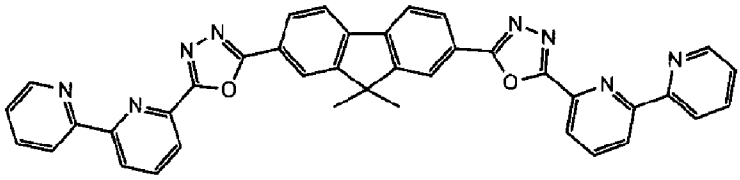
125



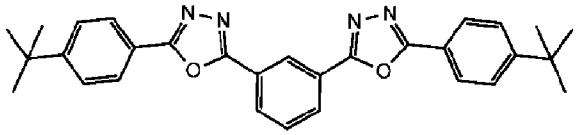
126



127



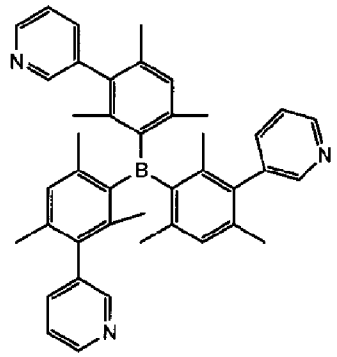
128



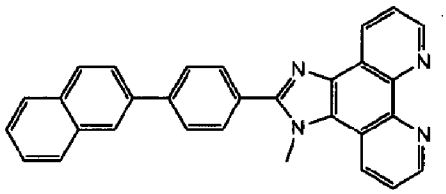
[0138]

[化63]

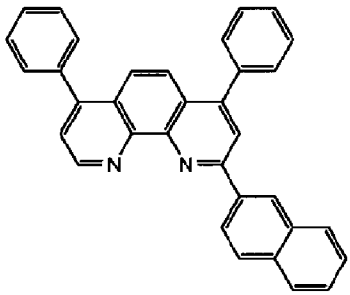
129



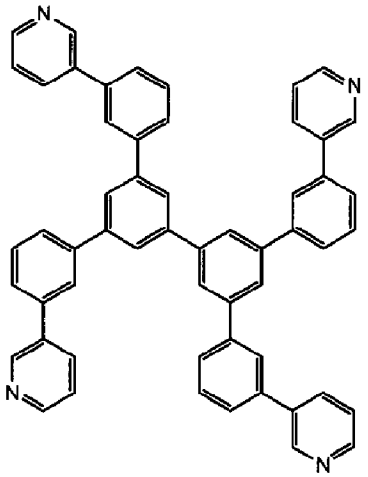
130



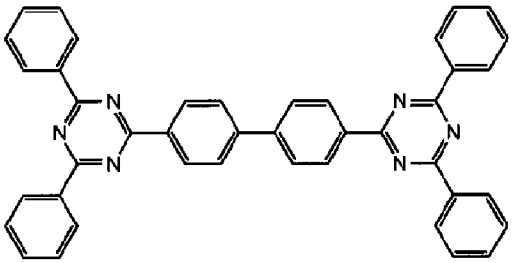
131



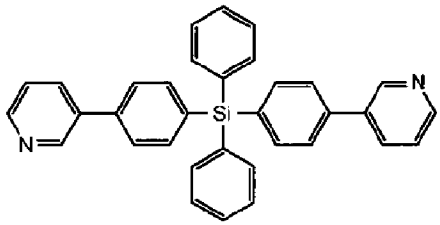
132



133



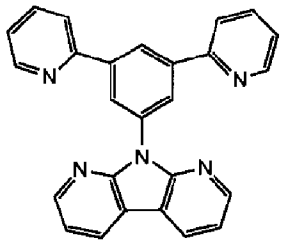
134



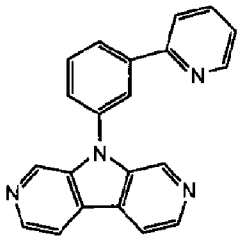
[0139]

[化64]

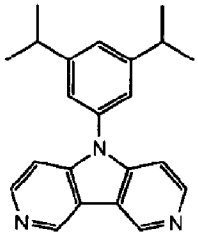
135



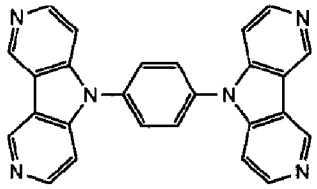
136



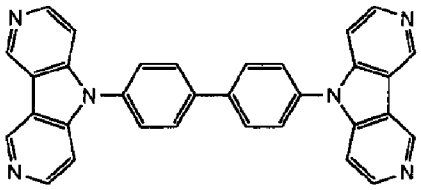
137



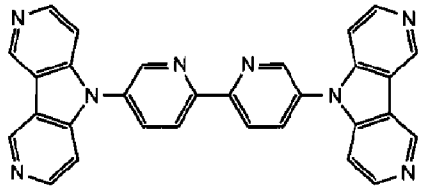
138



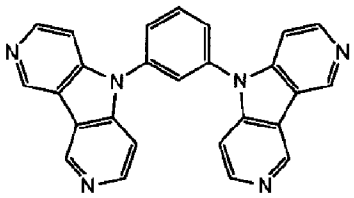
139



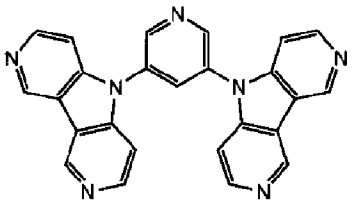
140



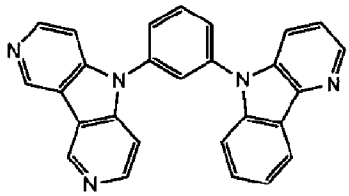
141



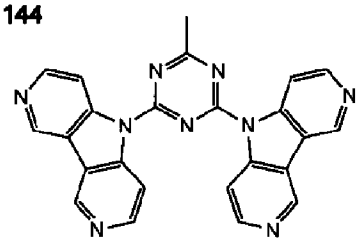
142



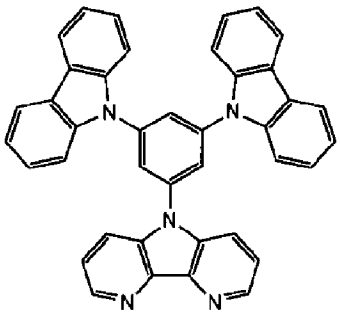
143



144



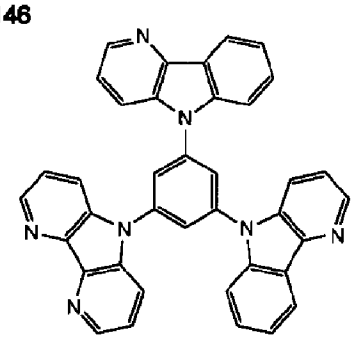
145



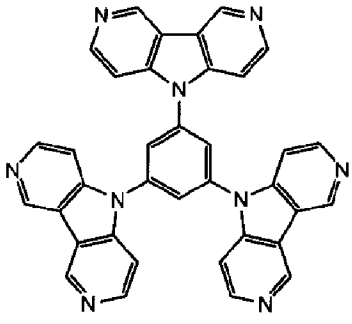
[0140]

[化65]

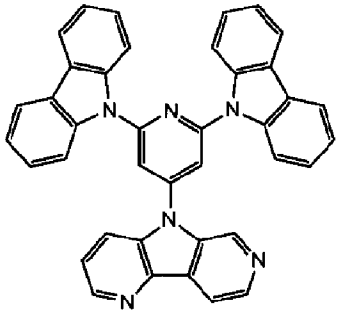
146



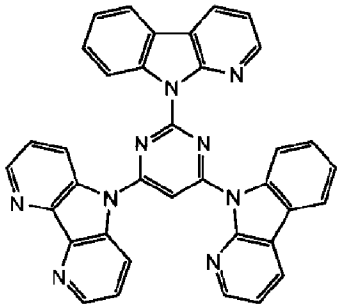
147



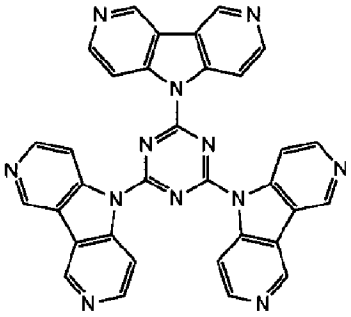
148



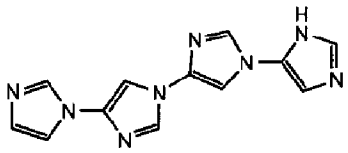
149



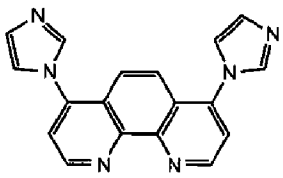
150



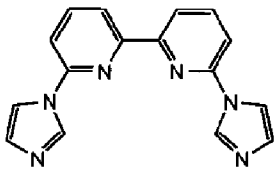
151



152



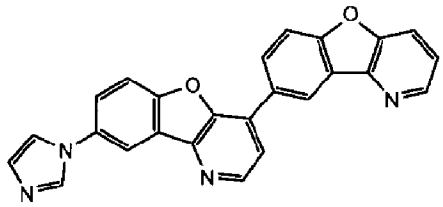
153



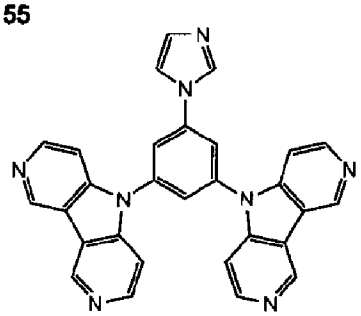
[0141]

[化66]

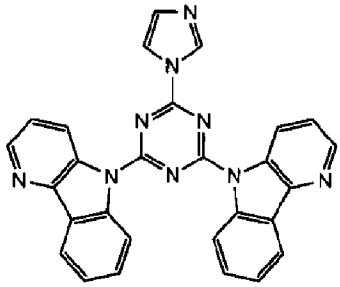
154



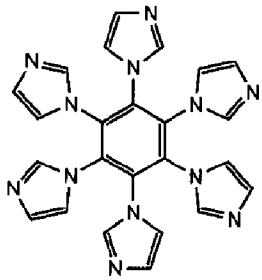
155



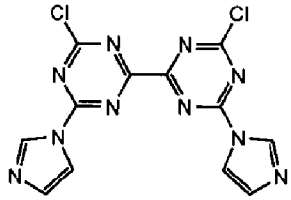
156



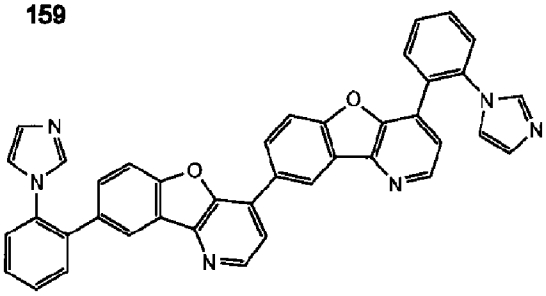
157



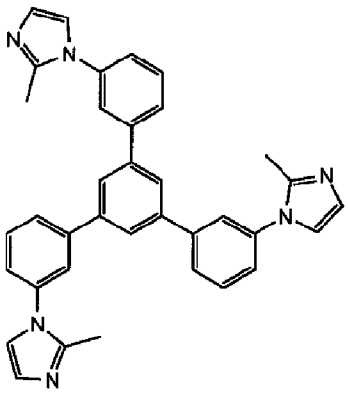
158



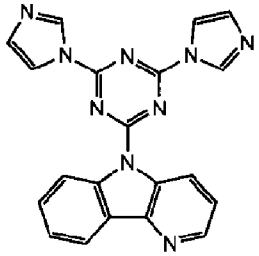
159



160



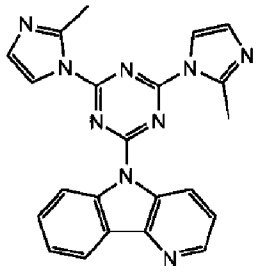
161



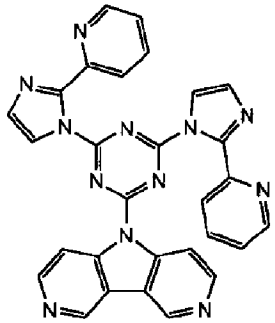
[0142]

[化67]

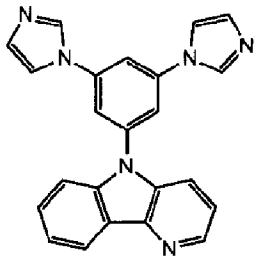
162



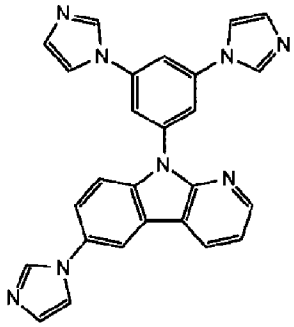
163



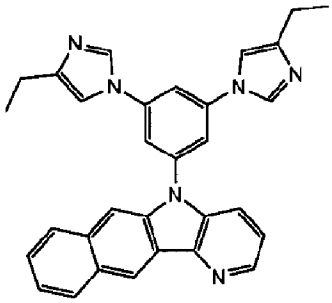
164



165



166

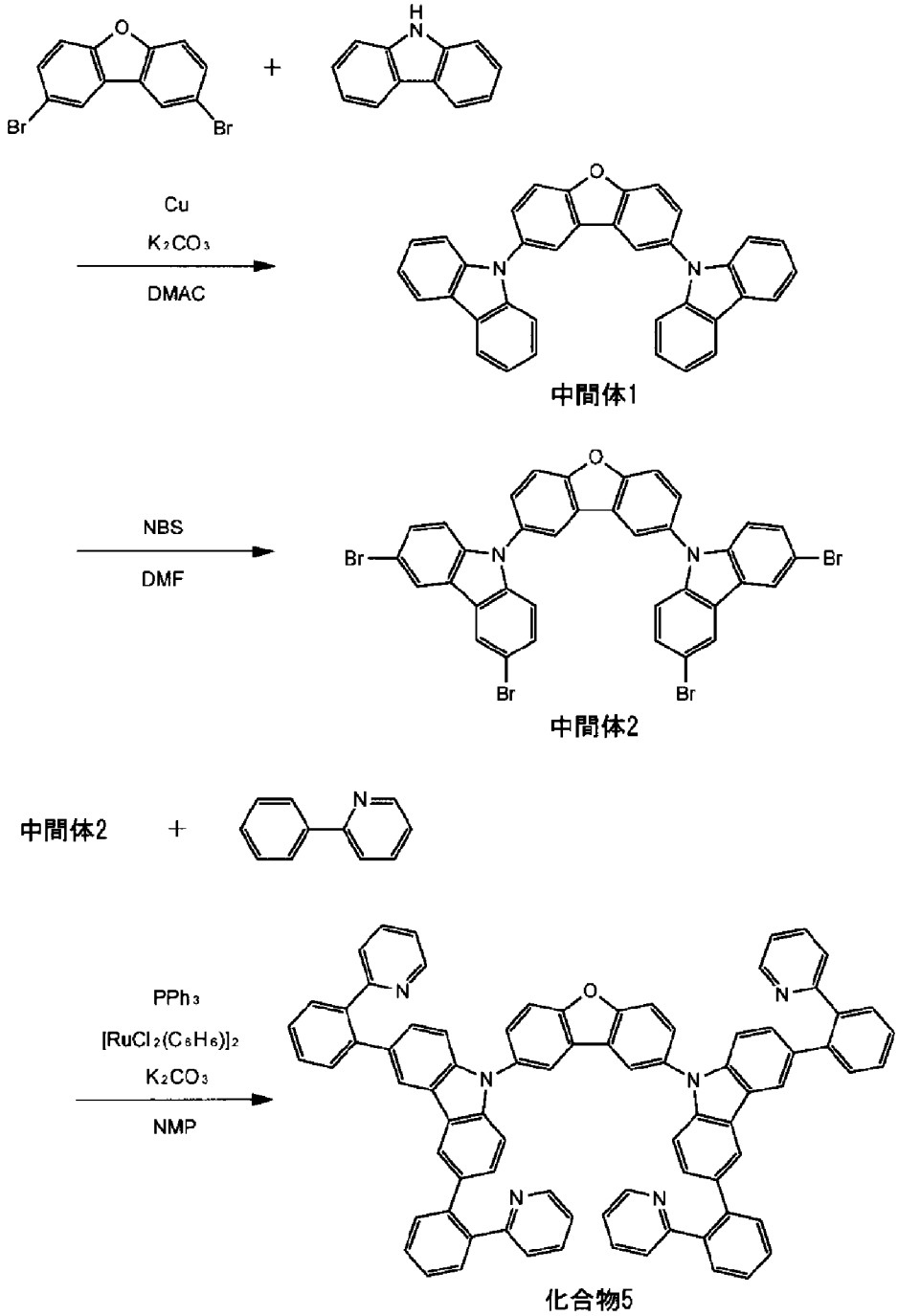


[0143] [化合物の合成例]

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

[0144] [化68]

化合物5の合成



[0145] 工程１：（中間体１の合成）

窒素雰囲気下、２，８－ジブロモジベンゾフラン（１．０モル）、カルバゾール（２．０モル）、銅粉末（３．０モル）、炭酸カリウム（１．５モル）を、ＤＭＡｃ（ジメチルアセトアミド）３００ｍｌ中で混合し、１３０℃で２４時間撹拌した。これによって得た反応液を室温まで冷却後、トルエン１Ｌを加え、蒸留水で３回洗浄し、減圧雰囲気下において洗浄物から溶媒を留去し、その残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラフィー（ｎ－ヘプタン：トルエン＝４：１～３：１）にて精製し、中間体１を収率８５％で得た。

[0146] 工程２：（中間体２の合成）

室温、大気下で中間体１（０．５モル）をＤＭＦ（ジメチルホルムアミド）１００ｍｌに溶解し、ＮＢＳ（Ｎ－ブロモコハク酸イミド）（２．０モル）を加え、一晩室温で撹拌した。得られた沈殿を濾過し、メタノールで洗浄し、中間体２を収率９２％で得た。

[0147] 工程３：（化合物５の合成）

窒素雰囲気下、中間体２（０．２５モル）、２－フェニルピリジン（１．０モル）、ルテニウム錯体［（η_6－C_6H_6）ＲｕＣｌ$_2$］$_2$（０．０５モル）、トリフェニルホスフィン（０．２モル）、炭酸カリウム（１２モル）を、ＮＭＰ（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）３Ｌ中で混合し、１４０℃で一晩撹拌した。

[0148] 反応液を室温まで冷却後、ジクロロメタン５Ｌを加え、反応液を濾過した。次いで減圧雰囲気下（８００Ｐａ、８０℃）において濾液から溶媒を留去し、その残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラフィー（CH_2Cl_2：Et_3N＝２０：１～１０：１）にて精製した。

[0149] 減圧雰囲気下において、精製物から溶媒を留去した後、その残渣をジクロロメタンに再び溶解し、水で３回洗浄した。洗浄によって得られた物質を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧雰囲気下において乾燥後の物質から溶

媒を留去することにより、化合物５を収率６８％で得た。

[0150] ［窒素含有層１ａの成膜方法］

以上のような窒素含有層１ａが基材１１上に成膜されたものである場合、その成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、ＥＢ法など）、スパッタ法、ＣＶＤ法などのドライプロセスを用いる方法などが挙げられる。なかでも蒸着法が好ましく適用される。

[0151] 特に、複数の化合物を用いて窒素含有層１ａを成膜する場合であれば、複数の蒸着源から複数の化合物を同時に供給する共蒸着が適用される。また化合物として高分子材料を用いる場合であれば、塗布法が好ましく適用される。この場合、化合物を溶媒に溶解させた塗布液を用いる。化合物を溶解させる溶媒が限定されることはない。さらに、複数の化合物を用いて窒素含有層１ａを成膜する場合であれば、複数の化合物を溶解させることが可能な溶媒を用いて塗布液を作製すれば良い。

[0152] ＜電極層１ｂ＞

電極層１ｂは、銀を主成分とし添加元素を含有した層であって、窒素含有層１ａに隣接して成膜された層である。電極層１ｂを構成する添加元素は、銀（Ａｇ）と均一に溶け合って固溶体を構成する元素のうち、特に金属元素が用いられる。このような添加元素は、アルミニウム（Ａｌ）、金（Ａｕ）、インジウム（Ｉｎ）、銅（Ｃｕ）、パラジウム（Ｐｄ）、プラチナ（Ｐｔ）である。電極層１ｂは、このうちの少なくとも１種を含有していることとする。

[0153] また電極層１ｂにおける、上述した添加元素の濃度は、０．０１～１０．０原子％の範囲であることとする。

[0154] 以上のような電極層１ｂは、銀を主成分として添加元素を含有する合金層が、必要に応じて複数の層に分けて積層された構成であっても良い。また１層の電極層１ｂまたは複数層からなる電極層１ｂの各層に、複数種類の添加元素が添加されていても良い。

[0155] さらにこの電極層１ｂは、膜厚が４～１２ｎｍの範囲にあることが好ましい。膜厚が１２ｎｍ以下であることにより、層の吸収成分または反射成分が低く抑えられ、電極層１ｂの光透過率が維持されるため好ましい。また、膜厚が４ｎｍ以上であることにより、層の導電性も確保される。

[0156] 以上のような電極層１ｂの成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、ＥＢ法など）、スパッタ法、ＣＶＤ法などのドライプロセスを用いる方法などが挙げられる。

[0157] 例えば、スパッタ法を適用した電極層１ｂの成膜であれば、主材料である銀（Ａｇ）に対して添加元素の濃度があらかじめ調整されたスパッターゲット用意し、このスパッタゲートを用いたスパッタ成膜を行う。

[0158] また特に、添加元素としてアルミニウム（Ａｌ）、金（Ａｕ）、インジウム（Ｉｎ）を用いる場合であれば、蒸着法を適用した電極層１ｂの成膜が行われる。この場合、これらの添加元素と銀（Ａｇ）とを共蒸着する。この際、添加元素の蒸着速度と銀（Ａｇ）の蒸着速度とをそれぞれ調整することにより、主材料である銀（Ａｇ）に対する添加元素の添加濃度を調整した蒸着成膜を行う。

[0159] また電極層１ｂは、窒素含有層１ａ上に成膜されることにより、成膜後の高温アニール処理等がなくても十分に導電性を有することを特徴とするが、必要に応じて、成膜後に高温アニール処理等を行ったものであっても良い。

[0160] 尚、以上のような、窒素含有層１ａとこれに隣接して設けられた電極層１ｂとからなる積層構造の透明電極１は、電極層１ｂの上部が保護膜で覆われていたり、別の導電性層が積層されていても良い。この場合、透明電極１の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び導電性層が光透過性を有することが好ましい。また、窒素含有層１ａの下部、すなわち、窒素含有層１ａと基材１１との間にも、必要に応じた層を設けた構成としても良い。

[0161] ＜透明電極１の効果＞

以上のように構成された透明電極１は、窒素原子を含有する化合物を用い

て構成された窒素含有層１ａに隣接させて、銀を主成分とした電極層１ｂを設けた構成である。これにより、窒素含有層１ａに隣接させて電極層１ｂを成膜する際には、電極層１ｂを構成する銀原子が窒素含有層１ａを構成する窒素原子を含んだ化合物と相互作用し、銀原子の窒素含有層１ａ表面においての拡散距離が減少し、銀の凝集が抑えられる。このため、一般的には核成長型（Ｖｏｌｕｍｅｒ－Ｗｅｂｅｒ：ＶＷ型）での膜成長により島状に孤立し易い銀薄膜が、単層成長型（Ｆｒａｎｋ－ｖａｎ　ｄｅｒ　Ｍｅｒｗｅ：ＦＭ型）の膜成長によって成膜されるようになる。したがって、薄い膜厚でありながらも、均一な膜厚の電極層１ｂが得られるようになる。

[0162] そして特に、窒素含有層１ａに対する電極層１ｂを構成する銀の結合安定性の指標として、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］を適用し、この値が２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］となる化合物を用いて窒素含有層１ａを構成するようにした。これにより、上述したような「銀の凝集を抑える」効果が確実に得られる窒素含有層１ａを設けることが可能になる。これは、後の実施例で詳細に説明するように、このような窒素含有層１ａ上には、６ｎｍと言った極薄膜でありながらもシート抵抗の測定が可能な電極層１ｂが形成されることからも確認された。

[0163] そして特に、銀（Ａｇ）を主成分とする電極層１ｂには、銀（Ａｇ）に対する固溶元素であるアルミニウム（Ａｌ）、金（Ａｕ）、インジウム（Ｉｎ）、銅（Ｃｕ）、パラジウム（Ｐｄ）、プラチナ（Ｐｔ）のうちの少なくとも１種を含有させている。これにより、電極層１ｂは、銀（Ａｇ）とこれらの添加元素とが均一に溶け合った固溶体で構成されたものとなり、電極層１ｂ内においての銀（Ａｇ）のマイグレーションが抑制される。このため、電極層１ｂにおいての銀（Ａｇ）のマイグレーションによる膜質の劣化が防止される。またこの他にも、銀（Ａｇ）にこれらの固溶元素を添加して電極層１ｂとすることにより、電極層１ｂの酸化や硫化が防止される。

[0164] したがって、この透明電極１においては、薄い膜厚であることで光透過性を確保しつつも、均一な膜厚であることで導電性が確保された電極層１ｂを

確実に得ることができ、かつマイグレーションの発生が抑えられたことにより、このような光透過性および導電性を維持することができる。これにより、銀を用いた透明電極１における導電性の向上と光透過性の向上との両立と共に、信頼性の向上を図ることが可能になる。

[0165] またこのような透明電極１は、レアメタルであるインジウム（Ｉｎ）を用いていないため低コストであり、またＺｎＯのような化学的に不安定な材料を用いていないことからも長期信頼性に優れたものとなる。

[0166] ≪２．透明電極の用途≫

上述した構成の透明電極１は、各種電子デバイスに用いることができる。電子デバイスの例としては、有機電界発光素子、ＬＥＤ（light Emitting Diode）、液晶素子、太陽電池、タッチパネル等が挙げられ、これらの電子デバイスにおいて光透過性を必要とされる電極部材として、上述の透明電極１を用いることができる。

[0167] 以下では、用途の一例として、透明電極を陽極および陰極として用いた有機電界発光素子の実施の形態を説明する。

[0168] ≪３．有機電界発光素子の第１例（トップエミッション型）≫

＜有機電界発光素子ＥＬ-1の構成＞

図７は、本発明の透明電極１を用いた有機電界発光素子の第１例を示す断面構成図である。以下にこの図に基づいて有機電界発光素子の構成を説明する。

[0169] 図７に示す有機電界発光素子ＥＬ-1は、基板１３上に設けられており、基板１３側から順に、対向電極５-1、有機材料等を用いて構成された発光機能層３、および透明電極１をこの順に積層して構成されている。この有機電界発光素子ＥＬ-1においては、透明電極１として、先に説明した本発明の透明電極１を用いているところが特徴的である。このため有機電界発光素子ＥＬ-1は、発生させた光（以下、発光光ｈと記す）を、少なくとも基板１３と逆側から取り出すトップエミッション型として構成されている。

[0170] また有機電界発光素子ＥＬ-1の全体的な層構造が限定されることはなく、

一般的な層構造であって良い。ここでは、透明電極１が陰極側に配置され、主に電極層１ｂが陰極として機能する一方、対向電極５-1が陽極として機能する。

[0171] 有機電界発光素子ＥＬ-1における代表的な素子構成としては、以下の構成を上げることができるが、これらに限定されるものではない。

（１）陽極／発光層／陰極

（２）陽極／発光層／電子輸送層／陰極

（３）陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

（４）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

（５）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

（６）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

（７）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／（電子阻止層／）発光層／（正孔阻止層／）電子輸送層／電子注入層／陰極

上記の中で（７）の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

[0172] 本例においては、陽極である対向電極５-1側から順に［正孔注入層３ａ／正孔輸送層３ｂ／発光層３ｃ／電子輸送層３ｄ／電子注入層３ｅ］を積層した構成が例示されるが、このうち少なくとも有機材料を用いて構成された発光層３ｃを有することが必須である。

[0173] 本発明に係る発光層は、単層または複数層で構成されており、発光層が複数の場合は各発光層の間に非発光性の中間層を設けてもよい。

[0174] 必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層（正孔障壁層ともいう）や電子注入層（陰極バッファー層ともいう）を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻止層（電子障壁層ともいう）や正孔注入層（陽極バッファー層ともいう）を設けてもよい。

[0175] 本発明に係る電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層であり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。また、複数層で構成されていてもよい。

[0176] 本発明に係る正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。また、複数層で構成されていてもよい。

[0177] 上記の代表的な素子構成において、陽極と陰極を除いた発光機能層３を「有機層」ともいう。尚、発光機能層３のうち、例えば電子注入層は無機材料で構成されている場合もある。

[0178] またさらに、陰極として設けられた透明電極１のうち、窒素含有層１ａは、電子注入層を兼ねていても良く、電子輸送層および電子注入層を兼ねていても良い。

[0179] （タンデム構造）

また、本発明に係る有機電界発光素子は、少なくとも１層の発光層を含む発光機能層を１つの発光ユニットとし、陽極と陰極との間にこの発光ユニット（発光機能層）を複数積層した、いわゆるタンデム構造の素子であってもよい。

[0180] タンデム構造の代表的な素子構成としては、例えば以下の構成を挙げることができる。

［陽極／第１発光ユニット／中間層／第２発光ユニット／中間層／第３発光ユニット／陰極］

[0181] ここで、上記第１発光ユニット、第２発光ユニット、および第３発光ユニットは、全て同じであっても、異なっていてもよい。また２つの発光ユニットが同じであり、残る１つが異なっていてもよい。

[0182] 複数の発光ユニットは直接積層されていても、中間層を介して積層されていてもよく、中間層は、一般的に中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料構成を用いることができる。

[0183] 中間層に用いられる材料としては、例えば、ＩＴＯ（インジウム・錫酸化物）、ＩＺＯ（インジウム・亜鉛酸化物）、ZnO_2、ＴｉＮ、ＺｒＮ、Ｈｆ

N、TiO_x、VO_x、CuI、InN、GaN、$CuAlO_2$、$CuGaO_2$、$SrCu_2O_2$、LaB_6、RuO_2、Al等の導電性無機化合物層や、Au／Bi_2O_3等の２層膜や、SnO_2／Ag／SnO_2、ZnO／Ag／ZnO、Bi_2O_3／Au／Bi_2O_3、TiO_2／TiN／TiO_2、TiO_2／ZrN／TiO_2等の多層膜、またＣ６０等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0184] 発光ユニット（発光機能層）内の好ましい構成としては、例えば上記の代表的な素子構成で挙げた（１）～（７）の構成から、陽極と陰極を除いたもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。そして、最も陰極側の発光ユニット（発光機能層）が電子注入層または電子輸送層を有する場合、窒素含有層１ａがこれらの層を兼ねてもよい。

[0185] タンデム型の有機電界発光素子の具体例としては、例えば、米国特許第６，３３７，４９２号、米国特許第７，４２０，２０３号、米国特許第７，４７３，９２３号、米国特許第６，８７２，４７２号、米国特許第６，１０７，７３４号、米国特許第６，３３７，４９２号、国際公開第２００５／００９０８７号、特開２００６－２２８７１２号、特開２００６－２４７９１号、特開２００６－４９３９３号、特開２００６－４９３９４号、特開２００６－４９３９６号、特開２０１１－９６６７９号、特開２００５－３４０１８７号、特許第４７１１４２４号、特許第３４９６６８１号、特許第３８８４５６４号、特許第４２１３１６９号、特開２０１０－１９２７１９号、特開２００９－０７６９２９号、特開２００８－０７８４１４号、特開２００７－０５９８４８号、特開２００３－２７２８６０号、特開２００３－０４５６７６号、国際公開第２００５／０９４１３０号

等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0186] 以下、上述した有機電界発光素子ＥＬ-1を構成するための主要各層の詳細

を、基板１３、透明電極１、対向電極５-1、発光機能層３を構成する各層、発光機能層３の形成方法、補助電極１５、および透明封止材１７の順に説明する。その後、有機電界発光素子ＥＬ-1の作製方法を説明する。

[0187] ［基板１３］

基板１３は、先に説明した本発明の透明電極１が設けられる基材と同様のものが用いられる。ただしこの有機電界発光素子ＥＬ-1が、対向電極５-1側からも発光光ｈを取り出す両面発光型である場合、例示した基材のうちから光透過性を有する透明なものが選択して用いられる。

[0188] ［透明電極１（陰極側）］

透明電極１は、先に説明した本発明の透明電極１であり、発光機能層３側から順に、窒素含有層１ａおよび電極層１ｂを順に成膜した構成である。ここでは特に、透明電極１を構成する電極層１ｂが実質的な陰極となる。また有機電界発光素子ＥＬ-1においては、発光機能層３と、実質的な陰極として用いられる電極層１ｂとの間に、有機材料からなる窒素含有層１ａが配置された構成となる。このため本第１例における透明電極１の窒素含有層１ａは、発光機能層３の一部を構成する層であるともみなされる。

[0189] このような窒素含有層１ａは、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲の化合物のなかから、さらに電子輸送性または電子注入性を有する化合物を用いて構成される。または、このような窒素含有層１ａは、窒素含有層１ａ自体が上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］となるように、電子輸送性または電子注入性を有する化合物と、ある程度の大きさの有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］を有する化合物とを混合して用いて構成されていても良い。また図面においては、窒素含有層１ａが発光機能層３上のみに設けられた構成を図示したが、発光機能に影響を及ぼさない場合であれば、窒素含有層１ａは電極層１ｂに隣接する全面に設けても良く、これにより電極層１ｂ全体の導電性を得ることができる。また窒素含有層１ａは、積層構造であっても良い。この場合、窒素含有層１ａにおける電極層１ｂ側の膜厚５ｎｍ程度の界面層が、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］と

なるように構成されていることが好ましい。一方、これよりも発光機能層３側の層は、窒素含有化合物を用いた電子輸送層または電子注入層として構成されていていることが好ましい。

[0190] ［対向電極５-1（陽極）］

対向電極５-1は、発光機能層３に正孔を供給するための陽極として機能する電極膜である。陽極として適する材料としては、仕事関数の大きい（４ｅＶ以上、好ましくは４．５ｅＶ以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Ａｕ等の金属、ＣｕＩ、インジウムチンオキシド（ＩＴＯ）、SnO_2、ＺｎＯ等の導電性透明材料が挙げられる。また、ＩＤＩＸＯ（In_2O_3－ＺｎＯ）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

[0191] 陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（１００μｍ以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

[0192] あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を１０％より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百Ω／ｓｑ．以下が好ましい。

[0193] 陽極の膜厚は材料にもよるが、通常１０ｎｍ～１μｍ、好ましくは１０ｎｍ～２００ｎｍの範囲で選ばれる。

[0194] 尚、この有機電界発光素子ＥＬ-1が、対向電極５-1側からも発光光ｈを取り出す、両面発光型であれば、上述した導電性材料のうち光透過性の良好な導電性材料を選択して対向電極５-1を構成すれば良い。

[0195] ［発光層３ｃ］

本発明に用いられる発光層３ｃは、電極または隣接層から注入されてくる

電子及び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても、発光層と隣接層との界面であってもよい。本発明に係る発光層は、本発明で規定する要件を満たしていれば、その構成に特に制限はない。

[0196] 発光層の膜厚の総和は、特に制限はないが、形成する膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、且つ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、２ｎｍ～５μｍの範囲に調整することが好ましく、より好ましくは２ｎｍ～５００ｎｍの範囲に調整され、更に好ましくは５ｎｍ～２００ｎｍの範囲に調整される。

[0197] また、発光層の膜厚としては、２ｎｍ～１μｍの範囲に調整することが好ましく、より好ましくは２ｎｍ～２００ｎｍｎｍの範囲に調整され、更に好ましくは３ｎｍ～１５０ｎｍの範囲に調整される。

[0198] 発光層には、発光ドーパント（発光性ドーパント化合物、ドーパント化合物、単にドーパントともいう）と、ホスト化合物（マトリックス材料、発光ホスト化合物、単にホストともいう）とを含有することが好ましい。

[0199] （１）発光ドーパント

本発明に係る発光ドーパントについて説明する。

発光ドーパントとしては、蛍光発光性ドーパント（蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう）と、リン光発光性ドーパント（リン光ドーパント、リン光性化合物ともいう）が好ましく用いられる。本発明においては、少なくとも１層の発光層がリン光発光ドーパントを含有することが好ましい。

[0200] 発光層中の発光ドーパントの濃度については、使用される特定のドーパントおよびデバイスの必要条件に基づいて、任意に決定することができ、発光層の膜厚方向に対し、均一な濃度で含有されていてもよく、また任意の濃度分布を有していてもよい。

[0201] また、本発明に係る発光ドーパントは、複数種を併用して用いてもよく、構造の異なるドーパント同士の組み合わせや、蛍光発光性ドーパントとリン光発光性ドーパントとを組み合わせて用いてもよい。これにより、任意の発

光色を得ることができる。

[0202] 本発明の有機ＥＬ素子や本発明に係る化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、１９８５）の１０８頁の図４．１６において、分光放射輝度計ＣＳ－２０００（コニカミノルタセンシング（株）製）で測定した結果をＣＩＥ色度座標に当てはめたときの色で決定される。

[0203] 本発明においては、１層または複数層の発光層が、発光色の異なる複数の発光ドーパントを含有し、白色発光を示すことも好ましい。

[0204] 白色を示す発光ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば青と橙や、青と緑と赤の組み合わせ等が挙げられる。

[0205] 本発明の有機ＥＬ素子における白色とは、２度視野角正面輝度を前述の方法により測定した際に、１０００ｃｄ／ｍ^{2}でのＣＩＥ１９３１表色系における色度がｘ＝０．３９±０．０９、ｙ＝０．３８±０．０８の領域内にあることが好ましい。

[0206] （１．１）リン光発光性ドーパント

本発明に係るリン光発光性ドーパント（以下、「リン光ドーパント」ともいう）について説明する。

[0207] 本発明に係るリン光ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温（２５℃）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、２５℃において０．０１以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は０．１以上である。

[0208] 上記リン光量子収率は、第４版実験化学講座７の分光ＩＩの３９８頁（１９９２年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（０．０１以上）が達成されればよい。

[0209] リン光ドーパントの発光は原理としては二種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励

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

[0210] （さらに本発明においては併用する）リン光ドーパントは、有機ＥＬ素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

[0211] 本発明に使用できる公知のリン光ドーパントの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物等が挙げられる。

[0212] 赤色のリン光ドーパントが記載されている文献：Nature 395,151 (1998)、Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)、Adv. Mater. 19, 739 (2007)、Chern. Mater. 17, 3532 (2005)、Adv. Mater. 17, 1059 (2005)、国際公開第２００９１００９９１号、国際公開第２００８１０１８４２号、国際公開第２００３０４０２５７号、米国特許公開第２００６８３５４６９号、米国特許公開第２００６０２０２１９４号、米国特許公開第２００７００８７３２１号、米国特許公開第２００５０２４４６７３号等である。

[0213] 緑色のリン光ドーパントが記載されている文献：Inorg. Chern. 40, 1704 (2001)、Chern. Mater. 16, 2480 (2004)、Adv. Mater. 16, 2003 (2004)、Angew. Chern. lnt. Ed. 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)、Chern. Lett. 34, 592 (2005)、Chern. Commun. 2906 (2005)、Inorg. Chern. 42, 1248 (2003)、国際公開第２００９０５０２９０号、国際公開第２００２０１５６４５号、国際公開第２００９０００６７３号、米国特許公開第２００２００３４６５６号、米国特許第７３３２２３２号、米国特許公開第２００９０１０８７３７号、米国特許公開第２００９００３９７７６号、米国特許第６９２１９１５号、米国特許第６６８７２６６号、米国特許公

開第２００７０１９０３５９号、米国特許公開第２００６０００８６７０号、米国特許公開第２００９０１６５８４６号、米国特許公開第２００８００１５３５５号、米国特許第７２５０２２６号、米国特許第７３９６５９８号、米国特許公開第２００６０２６３６３５号、米国特許公開第２００３０１３８６５７号、米国特許公開第２００３０１５２８０２号、米国特許第７０９０９２８号等である。

[0214] 青色のリン光ドーパントが記載されている文献：Angew. Chern. lnt. Ed. 47, 1 (2008)、Chern. Mater. 18, 5119 (2006)、Inorg. Chern. 46, 4308 (2007)、Organometallics 23, 3745 (2004)、Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)、国際公開第２００２００２７１４号、国際公開第２００６００９０２４号、国際公開第２００６０５６４１８号、国際公開第２００５０１９３７３号、国際公開第２００５１２３８７３号、国際公開第２００７００４３８０号、国際公開第２００６０８２７４２号、米国特許公開第２００６０２５１９２３号、米国特許公開第２００５０２６０４４１号、米国特許第７３９３５９９号、米国特許第７５３４５０５号、米国特許第７４４５８５５号、米国特許公開第２００７０１９０３５９号、米国特許公開第２００８０２９７０３３号、米国特許第７３３８７２２号、米国特許公開第２００２０１３４９８４号、米国特許第７２７９７０４号、米国特許公開第２００６０９８１２０号、米国特許公開第２００６１０３８７４号等である。

[0215] 青色を中心に各色のリン光ドーパントが記載されている文献：国際公開第２００５０７６３８０号、国際公開第２０１００３２６６３号、国際公開第第２００８１４０１１５号、国際公開第２００７０５２４３１号、国際公開第２０１１１３４０１３号、国際公開第２０１１１５７３３９号、国際公開第２０１００８６０８９号、国際公開第２００９１１３６４６号、国際公開第２０１２０２０３２７号、国際公開第２０１１０５１４０４号、国際公開第２０１１００４６３９号、国際公開第２０１１０７３１４９号、米国特許公開第２０１２２２８５８３号、米国特許公開第２０１２２１２１２６号、特開２０１２－０６９７３７号、特開２０１２－１９５５５４、特開２００

９－１１４０８６号、特開２００３－８１９８８号、特開２００２－３０２６７１号、特開２００２－３６３５５２号等である。

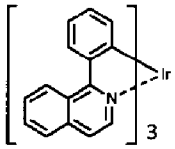
[0216] 中でも、好ましいリン光ドーパントとしてはＩｒを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属－炭素結合、金属－窒素結合、金属－酸素結合、金属－硫黄結合の少なくとも１つの配位様式を含む錯体が好ましい。

[0217] ここで、本発明に使用できる公知のリン光ドーパントの具体例（Ｄ１～Ｄ８１）を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

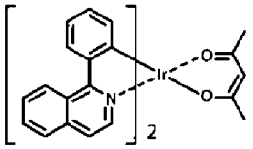
[0218]

[化69]

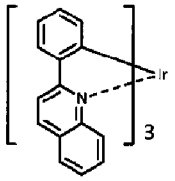
D-1



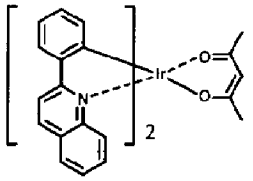
D-2



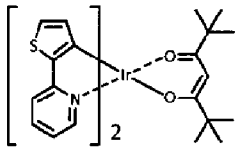
D-3



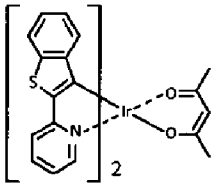
D-4



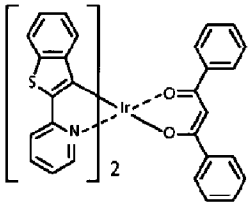
D-5



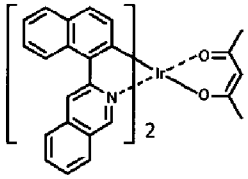
D-6



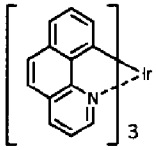
D-7



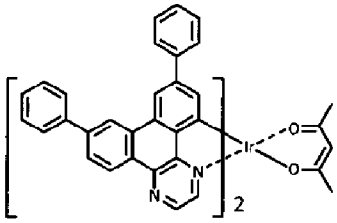
D-8



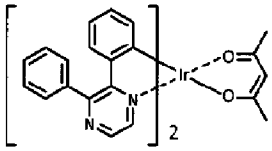
D-9



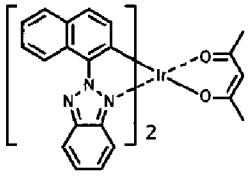
D-10



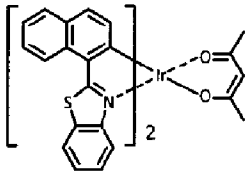
D-11



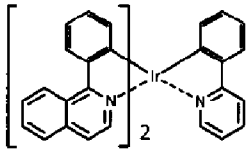
D-12



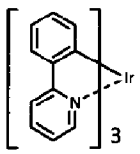
D-13



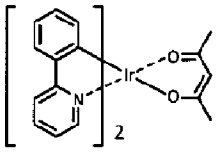
D-14



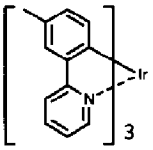
D-15



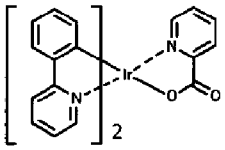
D-16



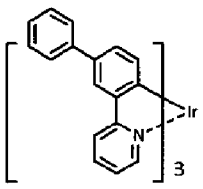
D-17



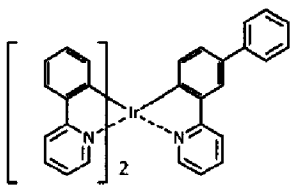
D-18



D-19



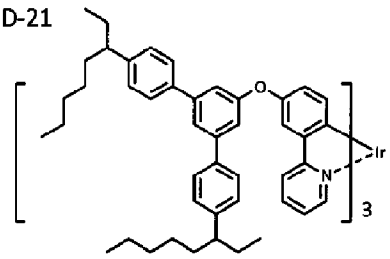
D-20



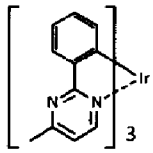
[0219]

[化70]

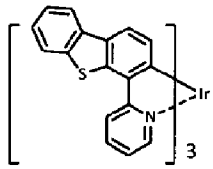
D-21



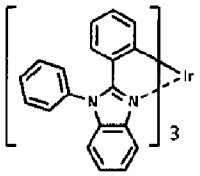
D-22



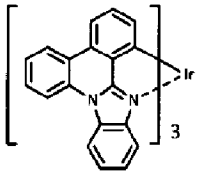
D-23



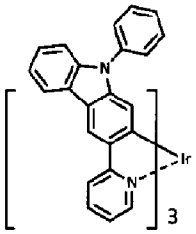
D-24



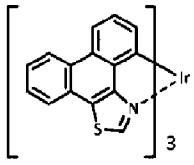
D-25



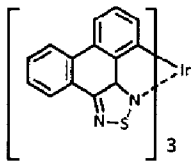
D-26



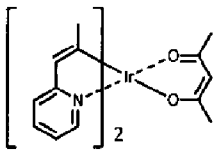
D-27



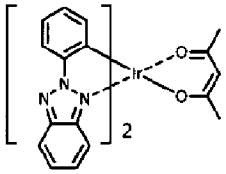
D-28



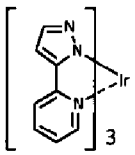
D-29



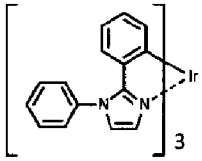
D-30



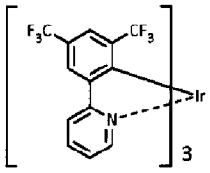
D-31



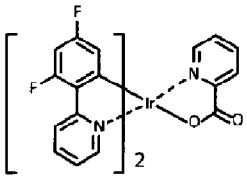
D-32



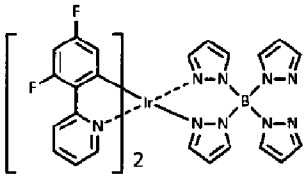
D-33



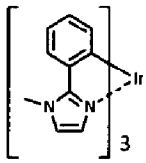
D-34



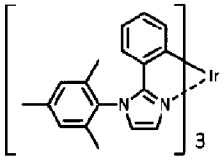
D-35



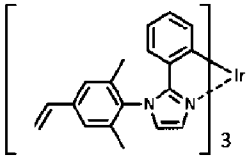
D-36



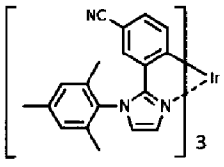
D-37



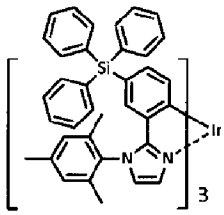
D-38



D-39



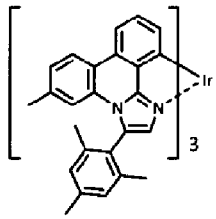
D-40



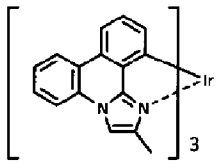
[0220]

[化71]

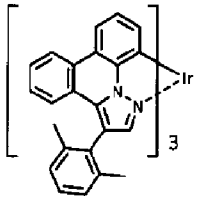
D-41



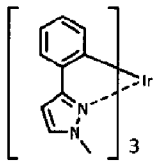
D-42



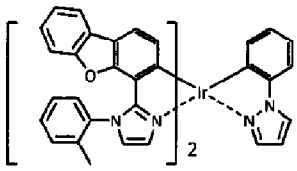
D-43



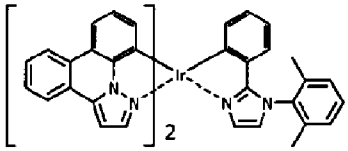
D-44



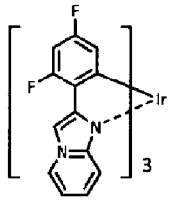
D-45



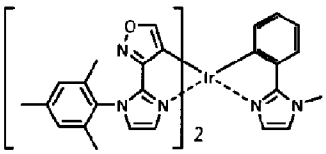
D-46



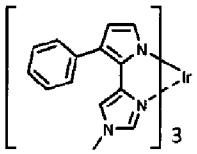
D-47



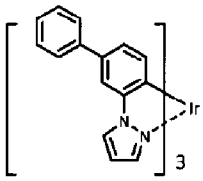
D-48



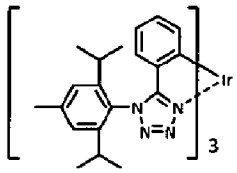
D-49



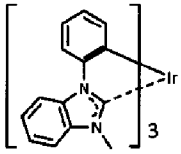
D-50



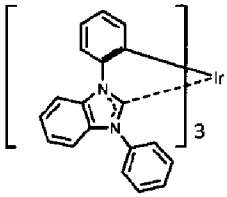
D-51



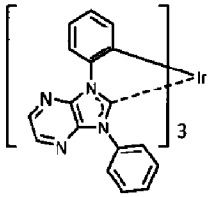
D-52



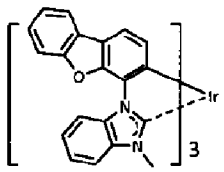
D-53



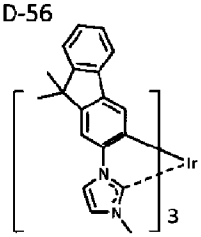
D-54



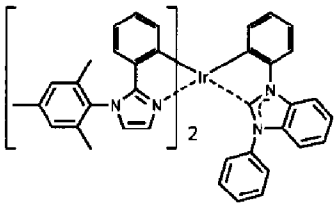
D-55



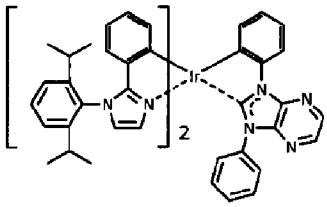
D-56



D-57



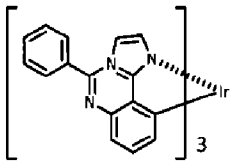
D-58



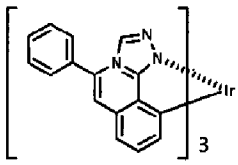
[0221]

[化72]

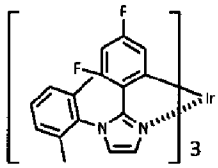
D-59



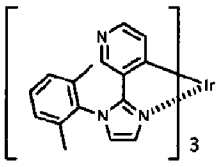
D-60



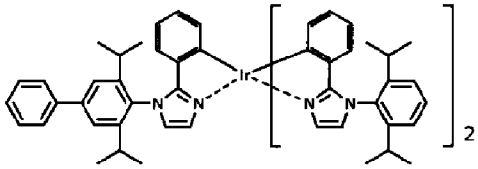
D-61



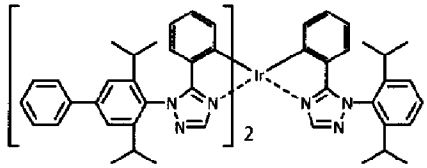
D-62



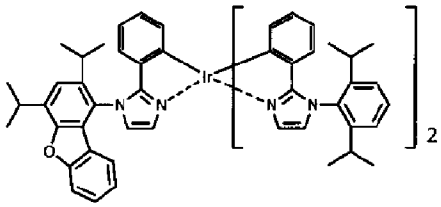
D-63



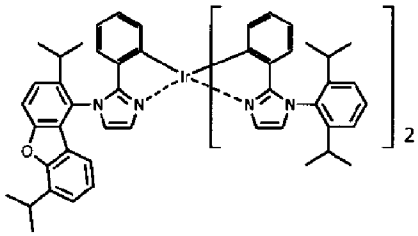
D-64



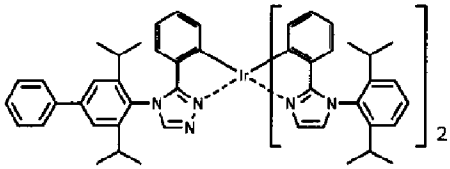
D-65



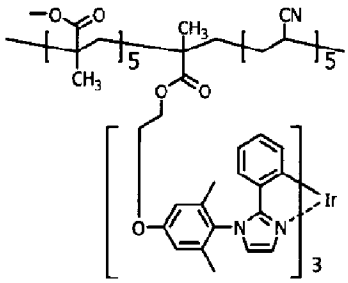
D-66



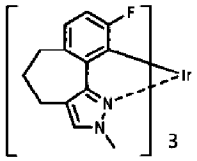
D-67



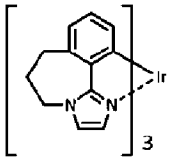
D-68



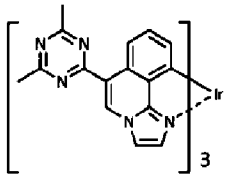
D-69



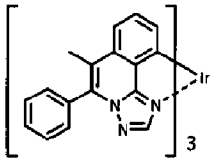
D-70



D-71



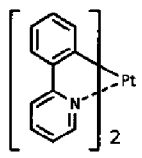
D-72



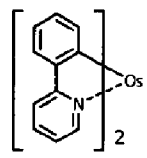
[0222]

[化73]

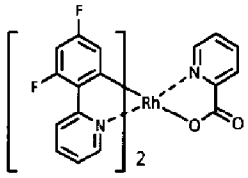
D-73



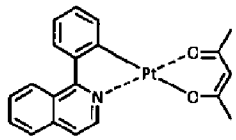
D-74



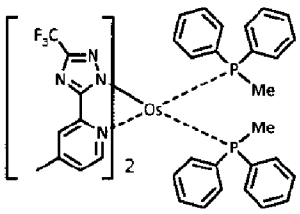
D-75



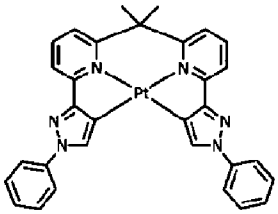
D-76



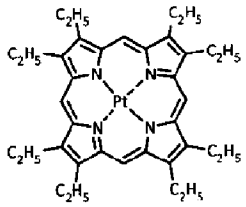
D-77



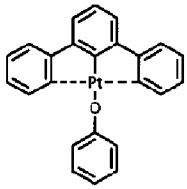
D-78



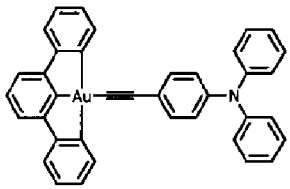
D-79



D-80



D-81



[0223] （１．２）蛍光発光性ドーパント

本発明に係る蛍光発光性ドーパント（以下、「蛍光ドーパント」ともいう）について説明する。

[0224] 本発明に係る蛍光ドーパントは、励起一重項からの発光が可能な化合物であり、励起一重項からの発光が観測される限り特に限定されない。

[0225] 本発明に係る蛍光ドーパントとしては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、アリールアセチレン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ホウ素錯体、クマリン誘導

体、ピラン誘導体、シアニン誘導体、クロコニウム誘導体、スクアリウム誘導体、オキソベンツアントラセン誘導体、フルオレセイン誘導体、ローダミン誘導体、ピリリウム誘導体、ペリレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、又は希土類錯体系化合物等が挙げられる。

[0226] また、近年では遅延蛍光を利用した発光ドーパントも開発されており、これらを用いてもよい。

[0227] 遅延蛍光を利用した発光ドーパントの具体例としては、例えば、国際公開第２０１１／１５６７９３号、特開２０１１－２１３６４３号、特開２０１０－９３１８１号等に記載の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0228] （２）ホスト化合物

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

[0229] 好ましくは室温（２５℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、０．１未満の化合物であり、さらに好ましくはリン光量子収率が０．０１未満の化合物である。また、発光層に含有される化合物の内で、その層中での質量比が２０％以上であることが好ましい。

[0230] また、ホスト化合物の励起状態エネルギーは、同一層内に含有される発光ドーパントの励起状態エネルギーよりも高いことが好ましい。

[0231] ホスト化合物は、単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機ＥＬ素子を高効率化することができる。

[0232] 本発明で用いることができるホスト化合物としては、特に制限はなく、従来有機ＥＬ素子で用いられる化合物を用いることができる。低分子化合物でも繰り返し単位を有する高分子化合物でもよく、また、ビニル基やエポキシ基のような反応性基を有する化合物でもよい。

[0233] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能または電子輸送能を有しつつ、

且つ、発光の長波長化を防ぎ、さらに、有機ＥＬ素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対して安定して動作させる観点から、高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有することが好まし。好ましくはＴｇが９０℃以上であり、より好ましくは１２０℃以上である。

[0234] ここで、ガラス転移点（Ｔｇ）とは、ＤＳＣ（Differential Scanning Colorimetry：示差走査熱量法）を用いて、ＪＩＳ－Ｋ－７１２１に準拠した方法により求められる値である。

[0235] 本発明の有機ＥＬ素子に用いられる、公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0236] 特開２００１－２５７０７６号公報、同２００２－３０８８５５号公報、同２００１－３１３１７９号公報、同２００２－３１９４９１号公報、同２００１－３５７９７７号公報、同２００２－３３４７８６号公報、同２００２－８８６０号公報、同２００２－３３４７８７号公報、同２００２－１５８７１号公報、同２００２－３３４７８８号公報、同２００２－４３０５６号公報、同２００２－３３４７８９号公報、同２００２－７５６４５号公報、同２００２－３３８５７９号公報、同２００２－１０５４４５号公報、同２００２－３４３５６８号公報、同２００２－１４１１７３号公報、同２００２－３５２９５７号公報、同２００２－２０３６８３号公報、同２００２－３６３２２７号公報、同２００２－２３１４５３号公報、同２００３－３１６５号公報、同２００２－２３４８８８号公報、同２００３－２７０４８号公報、同２００２－２５５９３４号公報、同２００２－２６０８６１号公報、同２００２－２８０１８３号公報、同２００２－２９９０６０号公報、同２００２－３０２５１６号公報、同２００２－３０５０８３号公報、同２００２－３０５０８４号公報、同２００２－３０８８３７号公報、米国特許公開第２００３０１７５５５３号、米国特許公開第２００６０２８０９６５号、米国特許公開第２００５０１１２４０７号、米国特許公開第２００９００１７３３０号、米国特許公開第２００９００３０２０２号、米国特許公開

第２００５０２３８９１９号、国際公開第２００１０３９２３４号、国際公開第２００９０２１１２６号、国際公開第２００８０５６７４６号、国際公開第２００４０９３２０７号、国際公開第２００５０８９０２５号、国際公開第２００７０６３７９６号、国際公開第２００７０６３７５４号、国際公開第２００４１０７８２２号、国際公開第２００５０３０９００号、国際公開第２００６１１４９６６号、国際公開第２００９０８６０２８号、国際公開第２００９００３８９８号、国際公開第２０１２０２３９４７号、特開２００８－０７４９３９号、特開２００７－２５４２９７号、ＥＰ２０３４５３８等である。

[0237] ［電子輸送層］

本発明において電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。

[0238] 本発明の電子輸送層の総膜厚については特に制限はないが、通常は２ｎｍ～５μｍの範囲であり、より好ましくは２ｎｍ～５００ｎｍであり、さらに好ましくは５ｎｍ～２００ｎｍである。

[0239] また、有機ＥＬ素子においては発光層で生じた光を電極から取り出す際、発光層から直接取り出される光と、光を取り出す電極と対極に位置する電極によって反射されてから取り出される光とが干渉を起こすことが知られている。光が陰極で反射される場合は、電子輸送層の総膜厚を数ｎｍ～数μｍの間で適宜調整することにより、この干渉効果を効率的に利用することが可能である。

[0240] 一方で、電子輸送層の膜厚を厚くすると電圧が上昇しやすくなるため、特に膜厚が厚い場合においては、電子輸送層の電子移動度は１０－５ｃｍ２／Ｖｓ以上であることが好ましい。

[0241] 電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という）としては、電子の注入性または輸送性、正孔の障壁性のいずれかを有していればよく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

[0242] 例えば、含窒素芳香族複素環誘導体（カルバゾール誘導体、アザカルバゾ

ール誘導体（カルバゾール環を構成する炭素原子の１つ以上が窒素原子に置換されたもの）、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリダジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、アザトリフェニレン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体等）、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、シロール誘導体、芳香族炭化水素環誘導体（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、トリフェニレン等）等が挙げられる。

[0243] また、配位子にキノリノール骨格やジベンゾキノリノール骨格を有する金属錯体、例えば、トリス（８－キノリノール）アルミニウム（Ａｌｑ）、トリス（５，７－ジクロロ－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（５，７－ジブロモ－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（２－メチル－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（５－メチル－８－キノリノール）アルミニウム、ビス（８－キノリノール）亜鉛（Ｚｎｑ）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がＩｎ、Ｍｇ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｓｎ、Ｇａ又はＰｂに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0244] その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にｎ型Ｓｉ、ｎ型ＳｉＣ等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

また、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0245] 本発明に係る電子輸送層においては、電子輸送層にドープ材をゲスト材料としてドープして、ｎ性の高い（電子リッチ）電子輸送層を形成してもよい。ドープ材としては、金属錯体やハロゲン化金属など金属化合物等のｎ型ド

ーパントが挙げられる。このような構成の電子輸送層の具体例としては、例えば、特開平４－２９７０７６号公報、同１０－２７０１７２号公報、特開２０００－１９６１４０号公報、同２００１－１０２１７５号公報、J.Appl. Phys.,95,5773(2004)等の文献に記載されたものが挙げられる。

[0246] 本発明の有機ＥＬ素子に用いられる、公知の好ましい電子輸送材料の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0247] 米国特許第６５２８１８７号、米国特許第７２３０１０７号、米国特許公開第２００５００２５９９３号、米国特許公開第２００４００３６０７７号、米国特許公開第２００９０１１５３１６号、米国特許公開第２００９０１０１８７０号、米国特許公開第２００９０１７９５５４号、国際公開第２００３０６０９５６号、国際公開第２００８１３２０８５号、Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)、Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)、米国特許第７９６４２９３号、米国特許公開第２００９０３０２０２号、国際公開第２００４０８０９７５号、国際公開第２００４０６３１５９号、国際公開第２００５０８５３８７号、国際公開第２００６０６７９３１号、国際公開第２００７０８６５５２号、国際公開第２００８１１４６９０号、国際公開第２００９０６９４４２号、国際公開第２００９０６６７７９号、国際公開第２００９０５４２５３号、国際公開第２０１１０８６９３５号、国際公開第２０１０１５０５９３号、国際公開第２０１００４７７０７号、ＥＰ２３１１８２６号、特開２０１０－２５１６７５号、特開２００９－２０９１３３号、特開２００９－１２４１１４号、特開２００８－２７７８１０号、特開２００６－１５６４４５号、特開２００５－３４０１２２号、特開２００３－４５６６２号、特開２００３－３１３６７号、特開２００３－２８２２７０号、国際公開第２０１２１１５０３４号等である。

[0248] 本発明におけるよりより好ましい電子輸送材料としては、ピリジン誘導体

、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、トリアジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体が挙げられる。

[0249] 電子輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0250] ［正孔阻止層］

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する層であり、好ましくは電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0251] また、前述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。

[0252] 本発明の有機ＥＬ素子に設ける正孔阻止層は、発光層の陰極側に隣接して設けられることが好ましい。

[0253] 本発明に係る正孔阻止層の膜厚としては、好ましくは３～１００ｎｍの範囲であり、更に好ましくは５～３０ｎｍの範囲である。

[0254] 正孔阻止層に用いられる材料としては、前述の電子輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も正孔阻止層に好ましく用いられる。

[0255] ［電子注入層］

本発明に係る電子注入層（「陰極バッファー層」ともいう）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陰極と発光層との間に設けられる層のことで、「有機ＥＬ素子とその工業化最前線（１９９８年１１月３０日エヌ・ティー・エス社発行）」の第２編第２章「電極材料」（１２３～１６６頁）に詳細に記載されている。

[0256] 本発明において電子注入層は必要に応じて設け、上記の如く陰極と発光層との間、または陰極と電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0257] 電子注入層はごく薄い膜であることが好ましく、素材にもよるがその膜厚

は０．１ｎｍ～５ｎｍの範囲が好ましい。また構成材料が断続的に存在する不均一な膜であってもよい。

[0258] 電子注入層は、特開平６－３２５８７１号公報、同９－１７５７４号公報、同１０－７４５８６号公報等にもその詳細が記載されており、電子注入層に好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウムに代表される金属酸化物、リチウム８－ヒドロキシキノレート（Ｌｉｑ）等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、前述の電子輸送材料を用いることも可能である。

また、上記の電子注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、複数種を併用して用いてもよい。

[0259] ［正孔輸送層］

本発明において正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する材料からなり、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有していればよい。

[0260] 本発明の正孔輸送層の総膜厚については特に制限はないが、通常は５ｎｍ～５μｍの範囲であり、より好ましくは２ｎｍ～５００ｎｍであり、さらに好ましくは５ｎｍ～２００ｎｍである。

[0261] 正孔輸送層に用いられる材料（以下、正孔輸送材料という）としては、正孔の注入性または輸送性、電子の障壁性のいずれかを有していればよく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

[0262] 例えば、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオ

レン誘導体、フルオレノン誘導体、、及びポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖または側鎖に導入した高分子材料またはオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマーまたはオリゴマー（例えばＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ、アニリン系共重合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等）等が挙げられる。

[0263] トリアリールアミン誘導体としては、αＮＰＤに代表されるベンジジン型や、ＭＴＤＡＴＡに代表されるスターバースト型、トリアリールアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。

[0264] また、特表２００３－５１９４３２号公報や特開２００６－１３５１４５号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体も同様に正孔輸送材料として用いることができる。

[0265] さらに不純物をドープしたｐ性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平４－２９７０７６号公報、特開２０００－１９６１４０号公報、同２００１－１０２１７５号公報の各公報、J.Appl.Phys.,95,5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0266] また、特開平１１－２５１０６７号公報、Ｊ．Ｈｕａｎｇ　ｅｔ．ａｌ．著文献（Applied Physics Letters 80(2002),p.139）に記載されているような、所謂ｐ型正孔輸送材料やｐ型Ｓｉ、ｐ型ＳｉＣ等の無機化合物を用いることもできる。さらにＩｒ（ｐｐｙ）３に代表されるような中心金属にＩｒやＰｔを有するオルトメタル化有機金属錯体も好ましく用いられる。

[0267] 正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、アザトリフェニレン誘導体、有機金属錯体、芳香族アミンを主鎖または側鎖に導入した高分子材料またはオリゴマー等が好ましく用いられる。

[0268] 本発明の有機ＥＬ素子に用いられる、公知の好ましい正孔輸送材料の具体例としては、上記で挙げた文献の他、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0269] 例えば、Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)、J. Lumin. 72-74, 985 (1997)、Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (

2007)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)、Synth. Met. 87, 171 (1997)、Synth. Met. 91, 209 (1997)、Synth. Met. 111,421 (2000)、SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)、J. Mater. Chern. 3, 319 (1993)、Adv. Mater. 6, 677 (1994)、Chern. Mater. 15, 3148 (2003)、米国特許公開第２００３０１６２０５３号、米国特許公開第２００２０１５８２４２号、米国特許公開第２００６０２４０２７９号、米国特許公開第２００８０２２０２６５号、米国特許第５０６１５６９号、国際公開第２００７００２６８３号、国際公開第２００９０１８００９号、ＥＰ６５０９５５、米国特許公開第２００８０１２４５７２号、米国特許公開第２００７０２７８９３８号、米国特許公開第２００８０１０６１９０号、米国特許公開第２００８００１８２２１号、国際公開第２０１２１１５０３４号、特表２００３－５１９４３２号公報、特開２００６－１３５１４５号、米国特許出願番号１３／５８５９８１号等である。

[0270] 正孔輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0271] ［電子阻止層］

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

[0272] また、前述する正孔輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る電子阻止層として用いることができる。

[0273] 本発明の有機ＥＬ素子に設ける電子阻止層は、発光層の陽極側に隣接して設けられることが好ましい。

[0274] 本発明に係る電子阻止層の膜厚としては、好ましくは３～１００ｎｍの範囲であり、更に好ましくは５～３０ｎｍの範囲である。

[0275] 電子阻止層に用いられる材料としては、前述の正孔輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も

電子阻止層に好ましく用いられる。

［正孔注入層］

本発明に係る正孔注入層（「陽極バッファー層」ともいう）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陽極と発光層との間に設けられる層のことで、「有機ＥＬ素子とその工業化最前線（１９９８年１１月３０日エヌ・ティー・エス社発行）」の第２編第２章「電極材料」（１２３～１６６頁）に詳細に記載されている。

[0276] 本発明において正孔注入層は必要に応じて設け、上記の如く陽極と発光層又は陽極と正孔輸送層との間に存在させてもよい。

[0277] 正孔注入層は、特開平９－４５４７９号公報、同９－２６００６２号公報、同８－２８８０６９号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に用いられる材料としては、例えば前述の正孔輸送層に用いられる材料等が挙げられる。

[0278] 中でも銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン誘導体、特表２００３－５１９４３２や特開２００６－１３５１４５等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体、酸化バナジウムに代表される金属酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子、トリス（２－フェニルピリジン）イリジウム錯体等に代表されるオルトメタル化錯体、トリアリールアミン誘導体等が好ましい。

[0279] 前述の正孔注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0280] ［含有物］

前述した発光機能層を構成する各層は、さらに他の含有物が含まれていてもよい。

含有物としては、例えば臭素、ヨウ素及び塩素等のハロゲン元素やハロゲン化化合物、Ｐｄ、Ｃａ、Ｎａ等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、遷移金属の化合物や錯体、塩等が挙げられる。

[0281] 含有物の含有量は、任意に決定することができるが、含有される層の全質

量％に対して１０００ｐｐｍ以下であることが好ましく、より好ましくは５００ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは５０ｐｐｍ以下である。

[0282] ただし、電子や正孔の輸送性を向上させる目的や、励起子のエネルギー移動を有利にするための目的などによってはこの範囲内ではない。

[0283] ［発光機能層の形成方法］

発光機能層を構成する各層（正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等）の形成方法について説明する。

[0284] 発光機能層を構成する各層の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいう）等による形成方法を用いることができる。

[0285] 湿式法としては、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、ＬＢ法（ラングミュアーブロジェット法）等があるが、均質な薄膜が得られやすく、且つ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法などのロール・ツー・ロール方式適性の高い方法が好ましい。

[0286] 本発明に係る有機ＥＬ材料を溶解または分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、ＤＭＦ、ＤＭＳＯ等の有機溶媒を用いることができる。

[0287] また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

[0288] 更に層毎に異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度５０℃～４５０℃、真空度10^{-6}Ｐａ～10^{-2}Ｐａ、蒸着速度０．０１ｎｍ／秒～５０ｎｍ／秒、基板温度－５０℃～３００℃、膜厚０．１ｎｍ

～５μｍ、好ましくは５ｎｍ～２００ｎｍの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0289] 本発明の有機層の形成は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0290] ［補助電極１５］

補助電極１５は、透明電極１の抵抗を下げる目的で設けるものであって、透明電極１の電極層１ｂに接して設けられる。補助電極１５を形成する材料は、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の抵抗が低い金属が好ましい。これらの金属は光透過性が低いため、光取り出し面１７ａからの発光光ｈの取り出しの影響のない範囲でパターン形成される。このような補助電極１５の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、印刷法、インクジェット法、エアロゾルジェット法などが挙げられる。補助電極１５の線幅は、光を取り出す開口率の観点から５０μｍ以下であることが好ましく、補助電極１５の厚さは、導電性の観点から１μｍ以上であることが好ましい。

[0291] ［透明封止材１７］

透明封止材１７は、有機電界発光素子ＥＬ-1を覆うものであって、板状（フィルム状）の封止部材であって接着剤１９によって基板１３側に固定されるものであっても良く、封止膜であっても良い。この透明封止材１７の表面は、有機電界発光素子ＥＬ-1の発光光ｈを取り出す光取り出し面１７ａとなっている。このような透明封止材１７は、有機電界発光素子ＥＬ-1における透明電極１および対向電極５-1の端子部分を露出させる状態で、少なくとも発光機能層３を覆う状態で設けられている。また透明封止材１７に電極を設け、有機電界発光素子ＥＬ-1の透明電極１および対向電極５-1の端子部分と、この電極とを導通させるように構成されていても良い。

[0292] 板状（フィルム状）の透明封止材１７としては、具体的には、ガラス基板、ポリマー基板が挙げられ、これらの基板材料をさらに薄型のフィルム状にして用いても良い。ガラス基板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム

・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー基板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

[0293] なかでも、素子を薄膜化できるということから、透明封止材１７としてポリマー基板を薄型のフィルム状にしたものを好ましく使用することができる。

[0294] さらには、フィルム状としたポリマー基板は、ＪＩＳ Ｋ ７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が１×１０$^{-3}$ｍｌ／（ｍ^{2}・２４時間・ａｔｍ）以下、ＪＩＳ Ｋ ７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（２５±０．５℃、相対湿度９０±２％ＲＨ）が、１×１０$^{-3}$ｇ／（ｍ^{2}・２４時間）以下のものであることが好ましい。

[0295] また以上のような基板材料は、凹板状に加工して透明封止材１７として用いても良い。この場合、上述した基板部材に対してサンドブラスト加工、化学エッチング加工等の加工が施され、凹状が形成される。

[0296] またこのような板状の透明封止材１７を基板１３側に固定するための接着剤１９は、透明封止材１７と基板１３との間に挟持された有機電界発光素子ＥＬ-1を封止するためのシール剤として用いられる。このような接着剤１９は、具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、２－シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。

[0297] またこのような接着剤１９としては、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

[0298] なお、有機電界発光素子ＥＬ-1を構成する有機材料は、熱処理により劣化する場合がある。このため、接着剤１９は、室温から８０℃までに接着硬化

できるものが好ましい。また、接着剤１９中に乾燥剤を分散させておいてもよい。

[0299] 透明封止材１７と基板１３との接着部分への接着剤１９の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。この接着剤１９は、図示したように透明封止材１７の周縁のみに設けられても良いし、硬化後に十分な光透過性を有する材料であれば、透明封止材１７と有機電界発光素子ＥＬ－１との間に隙間なく充填されても良い。

[0300] また板状の透明封止材１７と基板１３と接着剤１９との間に隙間が形成される場合、この間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

[0301] 吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0302] 一方、透明封止材１７として封止膜を用いる場合、有機電界発光素子ＥＬ-1における発光機能層３を完全に覆い、かつ有機電界発光素子ＥＬ-1における透明電極１および対向電極５-1の端子部分を露出させる状態で、基板１３上に封止膜が設けられる。

[0303] このような封止膜は、無機材料や有機材料を用いて構成される。特に、水分や酸素等、有機電界発光素子ＥＬ-1における発光機能層３の劣化をもたらす物質の浸入を抑制する機能を有する材料で構成されることとする。このよ

うな材料として、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等の無機材料が用いられる。さらに封止膜の脆弱性を改良するために、これら無機材料からなる膜と共に、有機材料からなる膜を用いて積層構造としても良い。

[0304] これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマＣＶＤ法、レーザーＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、コーティング法等を用いることができる。

[0305] ［保護膜、保護板］

尚、ここでの図示は省略したが、基板１３との間に有機電界発光素子ＥＬおよび透明封止材１７を挟んで保護膜もしくは保護板を設けても良い。この保護膜もしくは保護板は、有機電界発光素子ＥＬを機械的に保護するためのものであり、特に透明封止材１７が封止膜である場合には、有機電界発光素子ＥＬに対する機械的な保護が十分ではないため、このような保護膜もしくは保護板を設けることが好ましい。

[0306] 以上のような保護膜もしくは保護板は、ガラス板、ポリマー板、これよりも薄型のポリマーフィルム、金属板、これよりも薄型の金属フィルム、またはポリマー材料膜や金属材料膜が適用される。このうち特に、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0307] また、本発明の有機電界発光素子ＥＬ-1は、発光光ｈの室温における外部取り出し効率は、１％以上であることが好ましく、５％以上であるとより好ましい。ここで、外部取り出し量子効率（％）＝有機電界発光素子の外部に取り出された光子数／有機ＥＬ素子に流した電子数×１００である。また、光取りだし側に配置する状態で、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機ＥＬ素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。

[0308] ［有機電界発光素子の作製方法］

ここでは一例として、図７に示す有機電界発光素子ＥＬ-1の製造方法を説

明する。

[0309] 先ず基板１３上に、先に説明した適宜の方法により、陽極となる対向電極５-1を形成し、さらに発光機能層３を形成する。

[0310] 次いで、窒素含有層１ａを、１μｍ以下、好ましくは１０ｎｍ～１００ｎｍの膜厚になるように形成する。その後、銀（または銀を主成分とした合金）からなる電極層１ｂを、４ｎｍ～１２ｎｍの膜厚になるように形成し、陰極側の透明電極１を作製する。これらの窒素含有層１ａおよび電極層１ｂの形成は、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、スパッタ法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法が特に好ましい。

[0311] また特に電極層１ｂの形成においては、発光機能層３によって対向電極５-1に対して絶縁状態を保ちつつ、発光機能層３の上方から基板１３の周縁に端子部分を引き出した形状にパターン形成する。また、電極層１ｂの形成前後には、必要に応じて補助電極１５のパターン形成を行う。これにより、有機電界発光素子ＥＬ-1が得られる。またその後には、有機電界発光素子ＥＬ-1における透明電極１および対向電極５-1の端子部分を露出させた状態で、少なくとも発光機能層３を覆う透明封止材１７を設ける。この際、接着剤１９を用いて、透明封止材１７を基板１３側に接着し、これらの透明封止材１７－基板１３間に有機電界発光素子ＥＬ-1を封止する。

[0312] 以上により、基板１３上に所望の有機電界発光素子ＥＬ-1が得られる。このような有機電界発光素子ＥＬ-1の作製においては、一回の真空引きで一貫して発光機能層３から対向電極５-1まで作製するのが好ましいが、途中で真空雰囲気から基板１３を取り出して異なる成膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

[0313] このようにして得られた有機電界発光素子ＥＬ-1に直流電圧を印加する場合には、陽極である対向電極５-1を＋の極性とし、陰極である電極層１ｂを－の極性として、電圧２Ｖ以上４０Ｖ以下程度を印加すると発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。尚、印加する交流の波形は任意でよい

。

[0314] ＜有機電界発光素子ＥＬ-1の効果＞

以上説明した有機電界発光素子ＥＬ-1は、本発明の導電性と光透過性とを兼ね備えると共に信頼性の向上が図られた透明電極１を陰極として用い、この透明電極１における窒素含有層１ａ側に発光機能層３と陽極となる対向電極５-1とをこの順に設けた構成である。このため、透明電極1と対向電極５-1との間に十分な電圧を印加して有機電界発光素子ＥＬ-1での高輝度発光を実現しつつ、透明電極１側からの発光光ｈの取り出し効率が向上することによる高輝度化を図ることが可能である。しかも、このような性能を長期的に維持することができ、長期信頼性の向上をも図ることが可能である。さらに、所定輝度を得るための駆動電圧の低減によっても、発光寿命の向上が図られる。

[0315] ≪４．有機電界発光素子の第２例（ボトムエミッション型）≫

＜有機電界発光素子の構成＞

図８は、本発明の透明電極を用いた有機電界発光素子の第２例を示す断面構成図である。この図に示す第２例の有機電界発光素子ＥＬ-2が、図７を用いて説明した第１例の有機電界発光素子ＥＬ-1と異なるところは、透明基板１３’上に透明電極１を設け、この上部に発光機能層３と対向電極５-2とをこの順に積層したところにある。以下、第1例と同様の構成要素についての重複する詳細な説明は省略し、第２例の有機電界発光素子ＥＬ-2の特徴的な構成を説明する。

[0316] 図８に示す有機電界発光素子ＥＬ-2は、透明基板１３’上に設けられており、透明基板１３’側から順に、陽極となる透明電極１、発光機能層３、および陰極となる対向電極５-2が積層されている。このうち、透明電極１として、先に説明した本発明の透明電極１を用いているところが特徴的である。このため有機電界発光素子ＥＬ-2は、少なくとも透明基板１３’側から発光光ｈを取り出すボトムエミッション型として構成されている。

[0317] このような有機電界発光素子ＥＬ-2の全体的な層構造が限定されることは

く、一般的な層構造であって良いことは、第1例と同様である。本第２例の場合の一例としては、陽極として機能する透明電極１の上部に、正孔注入層３ａ／正孔輸送層３ｂ／発光層３ｃ／電子輸送層３ｄ／電子注入層３ｅがこの順に積層され、さらにこの上部に陰極となる対向電極５-2が積層された構成が例示される。ただし、このうち少なくとも有機材料を用いて構成された発光層３ｃを有することが必須である。また、電子輸送層３ｄは、電子注入層３ｅを兼ねたもので、電子注入性を有する電子輸送層３ｄとして設けられていても良い。

[0318] 尚、発光機能層３は、これらの層の他にも、第1例で説明したと同様に、必要に応じたさまざまな構成が採用され、ここでの図示を省略した正孔阻止層や電子阻止層が設けられても良い。以上のような構成において、透明電極１と対向電極５-2とで発光機能層３が挟持された部分のみが、有機電界発光素子ＥＬ-2における発光領域となることも、第1例と同様である。

[0319] また本第２例の有機電界発光素子ＥＬ-2においては、透明電極１のうち実質的に陽極として機能する電極層１ｂ上に、直接、発光機能層３が設けられる。したがって、窒素含有層１ａは、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲の化合物を用いて構成され、さらには窒素含有層１ａ自体の有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲であれば好ましく、正孔輸送性や正孔注入性を有する材料を用いる必要はない。また窒素含有層１ａは、積層構造であっても良い。この場合、窒素含有層１ａにおける電極層１ｂ側の膜厚５ｎｍ程度の界面層が、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］となるように構成されていることが好ましい。

[0320] また以上のような層構成においては、透明電極１の低抵抗化を図ることを目的とし、透明電極１の電極層１ｂに接して補助電極１５が設けられていても良いことは、第１例と同様である。

[0321] さらに、発光機能層３の上方に設けられる対向電極５-2は、陰極として機能する電極膜であり、発光機能層３に接する側の界面層が、陰極として適する材料で構成されていることとする。陰極として適する材料としては、仕事

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

[0322] 陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω／ｓｑ．以下が好ましく、膜厚は通常１０ｎｍ～５μｍ、好ましくは５０ｎｍ～２００ｎｍの範囲で選ばれる。

[0323] またこのようなボトムエミッション型の有機電界発光素子ＥＬ-2を封止する封止材１７’は、光透過性を有している必要はない。このような封止材１７’は、先の第1例で用いた透明封止材と同様の材料の他、金属材料で構成されたものを用いることができる。金属材料としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。このような金属材料は、薄型のフィルム状にして封止材１７’として用いることにより、有機電界発光素子が設けられた発光パネル全体を薄膜化できる。

[0324] 尚、この有機電界発光素子ＥＬ-2が、対向電極５-2側からも発光光ｈを取り出すものである場合、対向電極５-2を構成する材料としては、上述した導

電性材料のうち光透過性の良好な導電性材料を選択して用いれば良い。またこの場合、封止材１７’としては、光透過性を有する透明封止材が用いられる。

[0325] ＜有機電界発光素子ＥＬ-2の効果＞

以上説明した有機電界発光素子ＥＬ-2は、本発明の導電性と光透過性とを兼ね備えると共に信頼性の向上が図られた透明電極１を陽極として用い、この上部に発光機能層３と陰極となる対向電極５-2とを設けた構成である。このため、第１例と同様に、透明電極1と対向電極５-2との間に十分な電圧を印加して有機電界発光素子ＥＬ-2での高輝度発光を実現しつつ、透明電極１側からの発光光ｈの取り出し効率が向上することによる高輝度化を図ることが可能である。しかも、このような性能を長期的に維持することができ、長期信頼性の向上をも図ることが可能である。さらに、所定輝度を得るための駆動電圧の低減によっても、発光寿命の向上が図られる。

[0326] ≪５．有機電界発光素子の第３例（両面発光型）≫

＜有機電界発光素子の構成＞

図９は、本発明の透明電極を用いた有機電界発光素子の第３例を示す断面構成図である。この図に示す第３例の有機電界発光素子ＥＬ-3が、図７を用いて説明した第１例の有機電界発光素子ＥＬ-1と異なるところは、基板として透明基板１３’を用い、２つの透明電極１間に発光機能層３を挟持させたところにある。以下、第1例と同様の構成要素についての重複する詳細な説明は省略し、第３例の有機電界発光素子ＥＬ-3の特徴的な構成を説明する。

[0327] 図９に示す有機電界発光素子ＥＬ-3は、透明基板１３’上に設けられており、透明基板１３’側から順に、陽極となる透明電極１、発光機能層３、および陰極となる透明電極１がこの順に積層されている。このうち、透明電極１として、先に説明した本発明の透明電極１を用いているところが特徴的である。これにより有機電界発光素子ＥＬ-3は、透明基板１３’側およびこれとは逆側の透明封止材１７側の両面から発光光ｈを取り出す両面発光型として構成されている。

[0328] このような有機電界発光素子ＥＬ-3の全体的な層構造が限定されることはく、一般的な層構造であって良いことは、第1例と同様である。本第３例の場合の一例としては、陽極となる透明電極１の上部に、正孔注入層３ａ／正孔輸送層３ｂ／発光層３ｃ／電子輸送層３ｄをこの順に設けた構成が例示され、この上部に陰極となる透明電極１が積層された構成が例示される。図示した例では、電子輸送層３ｄが、電子注入層を兼ねると共に、陰極となる透明電極１の窒素含有層１ａを兼ねて設けられている。

[0329] 尚、発光機能層３は、第1例で説明したと同様に、必要に応じたさまざまな構成が採用され、ここでの図示を省略した正孔阻止層や電子阻止層が設けられても良い。以上のような構成において、２つの透明電極１で挟持された部分のみが、有機電界発光素子ＥＬ-3における発光領域となることも、第1例と同様である。

[0330] また本第３例の有機電界発光素子ＥＬ-3においては、透明基板１３’側に設けられた透明電極１は、透明基板１３’側から窒素含有層１ａ、電極層１ｂの順に設けられ、実質的に陽極として機能する電極層１ｂの上部に発光機能層３が直接設けられた状態となる。したがって、透明基板１３’側の窒素含有層１ａは、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲を満たす化合物を用いて構成されれば良く、さらには窒素含有層１ａ自体の有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲であれば好ましく、正孔輸送性や正孔注入性を有する材料を用いる必要はない。またこの窒素含有層１ａは、積層構造であっても良い。この場合、窒素含有層１ａにおける電極層１ｂ側の膜厚５ｎｍ程度の界面層が、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］となるように構成されていることが好ましい。

[0331] これに対して、発光機能層３上に設けられた透明電極１は、発光機能層３側から窒素含有層１ａ、電極層１ｂの順に設けられ、実質的に陰極として機能する電極層１ｂと発光機能層３との間に窒素含有層１ａが配置された状態となる。このため、発光機能層３上の窒素含有層１ａは、発光機能層３の一部を構成する層ともなる。このような窒素含有層１ａは、上述した有効非共

有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲の化合物のなかから、さらに電子輸送性または電子注入性を有する化合物を用いて構成される。または、このような窒素含有層１ａは、窒素含有層１ａ自体が上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］となるように、電子輸送性または電子注入性を有する化合物と、ある程度の大きさの有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］を有する化合物とを混合して用いて構成されていても良い。尚、図面においては、窒素含有層１ａが発光機能層３における発光層３ｃ上のみに設けられた構成を図示したが、発光機能に影響を及ぼさない場合であれば、窒素含有層１ａは電極層１ｂに隣接する全面に設けても良く、これにより電極層１ｂ全体の導電性を得ることができる。またこの窒素含有層１ａは、積層構造であっても良い。この場合、窒素含有層１ａにおける電極層１ｂ側の膜厚５ｎｍ程度の界面層が、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］となるように構成されていることが好ましい。一方、これよりも発光機能層３側の層は、窒素含有化合物を用いた電子輸送層または電子注入層として構成されていていることが好ましい。

[0332] また以上のような層構成においては、透明電極１の低抵抗化を図ることを目的とし、２つの透明電極１の電極層１ｂに接して補助電極１５が設けられていても良いことも、第１例と同様である。

[0333] さらにこの有機電界発光素子ＥＬ-3は、両面発光型であるため、光透過性を有する透明封止材１７によって封止される。

[0334] ＜有機電界発光素子ＥＬ-3の効果＞

以上説明した有機電界発光素子ＥＬ-3は、本発明の導電性と光透過性とを兼ね備えると共に信頼性の向上が図られた透明電極１を陽極および陰極として用い、この間に発光機能層３を挟持した構成である。このため、第１例と同様に、２つの透明電極１間に十分な電圧を印加して有機電界発光素子ＥＬ-3での高輝度発光を実現しつつ、２つの透明電極１側からの発光光ｈの取り出し効率が向上することによる高輝度化を図ることが可能である。しかも、このような性能を長期的に維持することができ、長期信頼性の向上をも図るこ

とが可能である。さらに、所定輝度を得るための駆動電圧の低減による発光寿命の向上を図ることも可能になる。

[0335] ≪６．有機電界発光素子の第４例（逆積み構成）≫

＜有機電界発光素子の構成＞

図１０は、本発明の透明電極を用いた有機電界発光素子の第４例を示す断面構成図である。この図に示す第４例の有機電界発光素子ＥＬ-4が、図７を用いて説明した第１例の有機電界発光素子ＥＬ-1と異なるところは、透明基板１３’側から順に陰極（透明電極１）、発光機能層３、陽極（対向電極５-4）を設けて積層順を逆にしたところにある。以下、第1例と同様の構成要素についての重複する詳細な説明は省略し、第４例の有機電界発光素子ＥＬ-4の特徴的な構成を説明する。

[0336] 図１０に示す有機電界発光素子ＥＬ-4は、透明基板１３’上に設けられており、透明基板１３’側から順に、陰極となる透明電極１、発光機能層３、および陽極となる対向電極５-4がこの順に積層されている。このうち、透明電極１として、先に説明した本発明の透明電極１を用いているところが特徴的である。このため有機電界発光素子ＥＬ-4は、少なくとも透明基板１３’側から発光光ｈを取り出すボトムエミッション型として構成されている。

[0337] このような有機電界発光素子ＥＬ-4の全体的な層構造が限定されることはく、一般的な層構造であって良いことは、第1例と同様である。本第４例の場合の一例としては、陰極となる透明電極１の上部に、電子注入層３ｅ／電子輸送層３ｄ／発光層３ｃ／正孔輸送層３ｂ／正孔注入層３ａをこの順に設けた構成が例示され、この上部に陽極となる対向電極５-4が積層された構成が例示される。

[0338] 尚、発光機能層３は、第1例で説明したと同様に、必要に応じたさまざまな構成が採用され、ここでの図示を省略した正孔阻止層や電子阻止層が設けられても良い。以上のような構成において、透明電極１と対向電極５-4とで挟持された部分のみが、有機電界発光素子ＥＬ-4における発光領域となることも、第１例と同様である。

[0339] また本第４例の有機電界発光素子ＥＬ-4においては、透明基板１３’側に設けられた透明電極１は、実質的に陰極として機能する電極層１ｂ上に、直接、発光機能層３が設けられた状態となる。したがって窒素含有層１ａは、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲を満たす化合物を用いて構成されれば良く、さらには窒素含有層１ａ自体の有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲であれば好ましく、電子輸送性や電子注入性を有する材料を用いる必要はない。また窒素含有層１ａは、積層構造であっても良い。この場合、窒素含有層１ａにおける電極層１ｂ側の膜厚５ｎｍ程度の界面層が、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］となるように構成されていることが好ましい。

[0340] また以上のような層構成においては、透明電極１の低抵抗化を図ることを目的とし、透明電極１の電極層１ｂに接して補助電極１５が設けられていても良いことも、第１例と同様である。

[0341] さらに、発光機能層３の上方に陽極として設けられる対向電極５-4は、第１例の陽極と同様の材料を用いて構成される。

[0342] 尚、本第４例の変形例として、発光機能層３上の陽極も透明電極１とする構成が例示される。この場合、発光機能層３上に窒素含有層１ａを介して設けられた電極層１ｂが実質的な陽極となる。そして、発光機能層３上に設けられた窒素含有層１ａは、発光機能層３の一部を構成する層ともなる。このような窒素含有層１ａは、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲の化合物なかから、さらに正孔輸送性または正孔注入性を有する化合物を用いて構成される。または、このような窒素含有層１ａは、窒素含有層１ａ自体が上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］となるように、正孔輸送性または正孔注入性を有する化合物と、ある程度の大きさの有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］を有する化合物とを混合して用いて構成されていても良い。この窒素含有層１ａも、積層構造であっても良い。この場合、窒素含有層１ａにおける電極層１ｂ側の膜厚５ｎｍ程度の界面層が、上述した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］となるように構成されていることが好まし

い。一方、これよりも発光機能層３側の層は、窒素含有化合物を用いた正孔輸送層または正孔注入層として構成されていていることが好ましい。

[0343] ＜有機電界発光素子ＥＬ-4の効果＞

以上説明した有機電界発光素子ＥＬ-4は、本発明の導電性と光透過性とを兼ね備えると共に信頼性の向上が図られた透明電極１を陰極として用い、この上部に発光機能層３と陽極となる対向電極５-4とをこの順に設けた構成である。このため、第１例と同様に、透明電極１と対向電極５-4との間に十分な電圧を印加して有機電界発光素子ＥＬ-4での高輝度発光を実現しつつ、透明電極１側からの発光光ｈの取り出し効率が向上することによる高輝度化を図ることが可能である。しかも、このような性能を長期的に維持することができ、長期信頼性の向上をも図ることが可能である。さらに、所定輝度を得るための駆動電圧の低減による発光寿命の向上を図ることも可能になる。

[0344] ≪７．有機電界発光素子の用途≫

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

[0345] また、本発明の有機電界発光素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。この場合、近年の照明装置およびディスプレイの大型化にともない、有機電界発光素子を設けた発光パネル同士を平面的に接合する、いわゆるタイリングによって発光面を大面積化しても良い。

[0346] 動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は、単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも

よい。また異なる発光色を有する本発明の有機電界発光素子を２種以上使用することにより、カラーまたはフルカラー表示装置を作製することが可能である。

[0347] 以下では、用途の一例として照明装置について説明し、次にタイリングによって発光面を大面積化した照明装置について説明する。

[0348] ≪８．照明装置Ｉ≫

本発明の照明装置は、上記有機電界発光素子を有する。

[0349] 本発明の照明装置に用いる有機電界発光素子は、上述した構成の各有機電界発光素子に共振器構造を持たせた設計としてもよい。共振器構造として構成された有機電界発光素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより上記用途に使用してもよい。

[0350] 尚、本発明の有機電界発光素子に用いられる材料は、実質的に白色の発光を生じる有機電界発光素子（白色有機電界発光素子ともいう）に適用できる。例えば、複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得ることもできる。複数の発光色の組み合わせとしては、赤色、緑色、青色の３原色の３つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した２つの発光極大波長を含有したものでもよい。

[0351] また、複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数のリン光または蛍光で発光する材料を複数組み合わせたもの、蛍光またはリン光で発光する発光材料と、発光材料からの光を励起光として発光する色素材料との組み合わせたもののいずれでもよいが、白色有機電界発光素子においては、発光ドーパントを複数組み合わせて混合したものでもよい。

[0352] このような白色有機電界発光素子は、各色発光の有機電界発光素子をアレー状に個別に並列配置して白色発光を得る構成と異なり、有機電界発光素子自体が白色を発光する。このため、素子を構成するほとんどの層の成膜にマ

スクを必要とせず、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で例えば電極膜を形成でき、生産性も向上する。

[0353] またこのような白色有機電界発光素子の発光層に用いる発光材料としては、特に制限はなく、例えば液晶表示素子におけるバックライトであれば、ＣＦ（カラーフィルター）特性に対応した波長範囲に適合するように、本発明に係る金属錯体、また公知の発光材料の中から任意のものを選択して組み合わせて白色化すればよい。

[0354] 以上に説明した白色有機電界発光素子を用いれば、実質的に白色の発光を生じる照明装置を作製することが可能である。

[0355] ≪９．照明装置ＩＩ≫

また本発明の有機電界発光素子は、複数用いて発光面を大面積化した照明装置としても用いることができる。この場合、透明基板上に有機電界発光素子を設けた複数の発光パネルを、支持基板上に複数配列する（すなわちタイリングする）ことによって発光面を大面積化する。支持基板は、封止材を兼ねるものであっても良く、この支持基板と、発光パネルの透明基板との間に有機電界発光素子を挟持する状態で各発光パネルをタイリングする。支持基板と透明基板との間には接着剤を充填し、これによって有機電界発光素子を封止しても良い。尚、発光パネルの周囲には、透明電極および対向電極の端子を露出させておく。

[0356] このような構成の照明装置では、各発光パネルの中央が発光領域となり、発光パネル間には非発光領域が発生する。このため、非発光領域からの光取り出し量を増加させるための光取り出し部材を、光取り出し面の非発光領域に設けても良い。光取り出し部材としては、集光シートや光拡散シートを用いることができる。

実施例 1

[0357] ≪透明電極の作製≫

以降の表２に構成を示すように、試料１０１～１４５の各透明電極を、導電性領域の面積が５ｃｍ×５ｃｍとなるように作製した。

[0358] ＜試料１０１，１０２の透明電極の作製手順＞

以下のようにして、ガラス製の基材上に、下記表２に示すそれぞれの膜厚で銀（Ａｇ）からなる電極層を透明電極として形成した。

[0359] 先ず、透明な無アルカリガラス製の基材を、市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定し、真空蒸着装置の真空槽内に取り付けた。またタングステン製の抵抗加熱ボートに銀（Ａｇ）を入れ、当該真空槽内に取り付けた。次に、真空槽内を４×１０-4Ｐａまで減圧した後、抵抗加熱ボートを通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒～０．２ｎｍ／秒で、銀からなる電極層をそれぞれの膜厚で形成した。試料１０１では膜厚６ｎｍで電極層を形成し、試料１０２では膜厚１５ｎｍで電極層を形成した。

[0360] ＜試料１０３の透明電極の作製手順＞

以下のようにして、銀（Ａｇ）にアルミニウム（Ａｌ）を添加した電極層を透明電極として形成した（表２参照）。

[0361] 先ず、透明な無アルカリガラス製の基材を、市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定した。また、タングステン製の各抵抗加熱ボートに、銀（Ａｇ）とアルミニウム（Ａｌ）とをそれぞれ入れ、これらの基板ホルダーと各抵抗加熱ボートとを真空蒸着装置の真空槽内に取り付けた。次に、真空槽内を４×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、各抵抗加熱ボートへの電流調整によって蒸着速度を調整した共蒸着により、銀（Ａｇ）にアルミニウム（Ａｌ）を２０．０原子％の濃度で添加して合金化した電極層を膜厚６ｎｍで形成した。

[0362] ＜試料１０４の透明電極の作製手順＞

以下のようにして、アルミニウム（Ａｌ）と銀（Ａｇ）との積層構造の電極層を透明電極として形成した（表２参照）。

[0363] 先ず、透明な無アルカリガラス製の基材を、市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定した。また、タングステン製の各抵抗加熱ボートに銀（Ａｇ）とアルミニウム（Ａｌ）とをそれぞれ入れ、これらの基板ホルダーと加熱ボートとを真空蒸着装置の真空槽内に取り付けた。次に、真空槽内を４×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、先ずアルミニウム（Ａｌ）が入った抵抗加熱ボートを

通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒～０．２ｎｍ／秒で、アルミニウム（Ａｌ）を０．１ｎｍの膜厚で形成した。次いで、銀（Ａｇ）が入った抵抗加熱ボートを通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒～０．２ｎｍ／秒で、銀（Ａｇ）を６ｎｍの膜厚で形成し、２層構造の電極層を形成した。

[0364] ＜試料１０５～１１３の透明電極の作製手順＞

以下のようにして、ガラス製の基材上に、下記表２に示すそれぞれの材料を用いた窒素含有層と、銀からなる電極層との２層構造の透明電極を形成した。尚、試料１０５では、窒素含有層に換えて窒素を含有しない下地層を形成した。

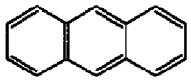
[0365] 先ず、透明な無アルカリガラス製の基材を市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定した。また、各透明電極の作製において、下記表２に示す各化合物をタンタル製の抵抗加熱ボートに入れた。これらの基板ホルダーと抵抗加熱ボートとを真空蒸着装置の第１真空槽内に取り付けた。また、タングステン製の抵抗加熱ボートに銀（Ａｇ）を入れ、第２真空槽内に取り付けた。

[0366] ここで用いた化合物のうち、化合物No．１ｘ～No．５ｘは以下に示すものであり、［有効非共有電子対］を有する窒素原子に対して〇を付した。このうち化合物No．１ｘは窒素原子を含有していないアントラセンであり、化合物No．２ｘ～No．５ｘは窒素を含有するが有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］の値が［ｎ／Ｍ］＜２．０×１０$^{-3}$である。

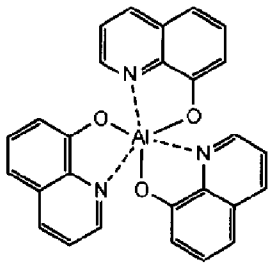
[0367]

[化74]

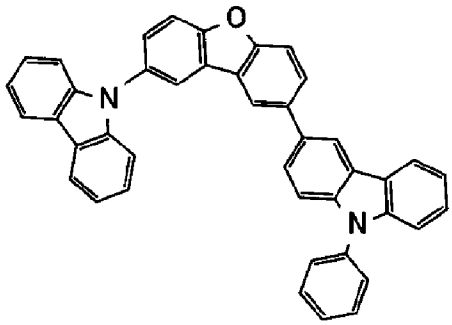
No.1x (アントラセン)



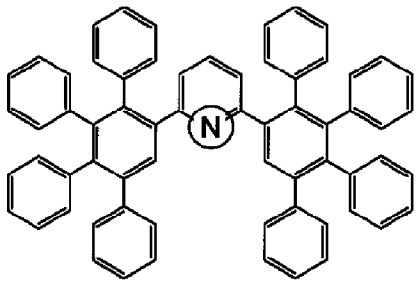
No.2x (Alq3)



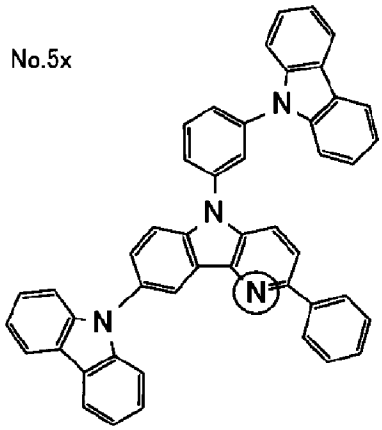
No.3x



No.4x



No.5x



[0368] また、化合物No．１～は、上記表１に示した化合物の中から適宜選択した有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］の値が２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］の化合物である。下記表２にはここで用いた化合物の有効非共有電子対の数［ｎ］、分子量［Ｍ］、および有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］も示した。

[0369] 次いで、第１真空槽内を４×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、各化合物の入った

加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒～０．２ｎｍ／秒で基材上に膜厚２５ｎｍの各化合物で構成された窒素含有層（試料１０５では下地層）を設けた。

[0370] 次に、窒素含有層（下地層）まで成膜した基材を真空のまま第２真空槽内に移し、第２真空槽内を４×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、銀の入った加熱ボートを通電して加熱した。これにより、蒸着速度０．１ｎｍ／秒～０．２ｎｍ／秒で膜厚６ｎｍの銀からなる電極層を形成し、窒素含有層（下地層）とこの上部の電極層との積層構造からなる試料１０５～１１１３の各透明電極を得た。

[0371] ＜試料１１４～１１７の透明電極の作製手順＞

下記表２を参照し、以下のようにして、ガラス製の基材上に、化合物No.１を用いた窒素含有層と、銀（Ａｇ）に添加元素としてアルミニウム（Ａｌ）を各濃度で添加した電極層との２層構造の透明電極を形成した。尚、化合物No.１は、先の実施形態で有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］の値が［ｎ／Ｍ］≧２．０×１０$^{-3}$であるとして示した例示化合物である。下記表２にはここで用いた化合物の有効非共有電子対の数［ｎ］、分子量［Ｍ］、および有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］も示した。

[0372] 先ず、透明な無アルカリガラス製の基材を市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定した。また、各透明電極の作製において、化合物No.１をタンタル製の抵抗加熱ボートに入れた。これらの基板ホルダーと加熱ボートとを真空蒸着装置の第１真空槽内に取り付けた。また、タングステン製の各抵抗加熱ボートに銀（Ａｇ）とアルミニウム（Ａｌ）とをそれぞれ入れ、これらの基板ホルダーと加熱ボートとを真空蒸着装置の第２真空槽内に取り付けた。

[0373] 次に、第１真空槽内を４×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、化合物No.1の入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒～０．２ｎｍ／秒で基材上に膜厚２５ｎｍの化合物No.１からなる窒素含有層を形成した。

[0374] 次に、窒素含有層まで成膜した基材を真空のまま第２真空槽内に移し、第２真空槽内を４×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、各抵抗加熱ボートへの電流調整

によって蒸着速度を調整した共蒸着により、銀（Ａｇ）にアルミニウム（Ａｌ）を各濃度で添加した固溶体からなる電極層を膜厚６ｎｍで形成した。これにより、化合物No.１を用いた窒素含有層と、銀（Ａｇ）に添加元素としてアルミニウム（Ａｌ）を各濃度で添加した電極層とをこの順に積層した試料１１４～１１７の各透明電極を得た。

[0375] ＜試料１１８～１３９の透明電極の作製手順＞

上記試料１１４～１１７と同様の手順で、試料１１８～１３９の各透明電極を得た。ただし、窒素含有層を構成する化合物は、下記表２に示す各化合物である。また、銀（Ａｇ）を主成分とした電極層には、添加元素としてアルミニウム（Ａｌ）を５．０原子％の濃度で添加した。

[0376] ＜試料１４０，１４１の透明電極の作製手順＞

上記試料１１４～１１７と同様の手順で、試料１４０，１４１の各透明電極を得た。ただし、窒素含有層を構成する化合物は、下記表２に示す各化合物である。また、銀（Ａｇ）を主成分とした電極層の膜厚を８ｎｍとし、添加元素としてアルミニウム（Ａｌ）を５．０原子％の濃度で添加した。

[0377] ＜試料１４２，１４３の透明電極の作製手順＞

上記試料１１４～１１７と同様の手順で、試料１４２，１４３の各透明電極を得た。ただし、基材としてポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）を用い、窒素含有層を構成する化合物は、下記表２に示す化合物である。また、銀を主成分とした電極層の膜厚を８ｎｍとし、添加元素としてアルミニウム（Ａｌ）を５．０原子％の濃度で添加した。

[0378] ＜試料１４４，１４５の透明電極の作製手順＞

下記表２に示すそれぞれの材料を用いた窒素含有層を、ＰＥＴからなる基板上に塗布成膜によって形成したこと以外は、上記試料１１４～１１７と同様の手順で試料１４４，１４５の各透明電極を得た。ここで用いた化合物No.７，No.１４は、先の実施形態で示した例示化合物である。窒素含有層の塗布成膜は、次のように行った。

[0379] ８０℃に加熱したトルエン:ＴＦＰ（トリフルオロエチルホスフェイト）＝

１：１の溶媒に各化合物を溶解し、塗布液を作製した。この塗布液を、ＰＥＴ製の基材上にスピンコートした。この際、回転速度１５００ｒｐｍ、３０秒の塗布を行った。その後、１２０℃で３０分の熱処理を行うことにより、塗布液を乾燥させて膜厚２５ｎｍの窒素含有層を形成した。

[0380] 以上の後、窒素含有層上に、銀（Ａｇ）に添加元素としてアルミニウム（Ａｌ）を５．０原子％の濃度で添加した電極層を８ｎｍの膜厚で形成し、窒素含有層とこの上部の電極層との積層構造からなる試料１４４，１４５の各透明電極を得た。

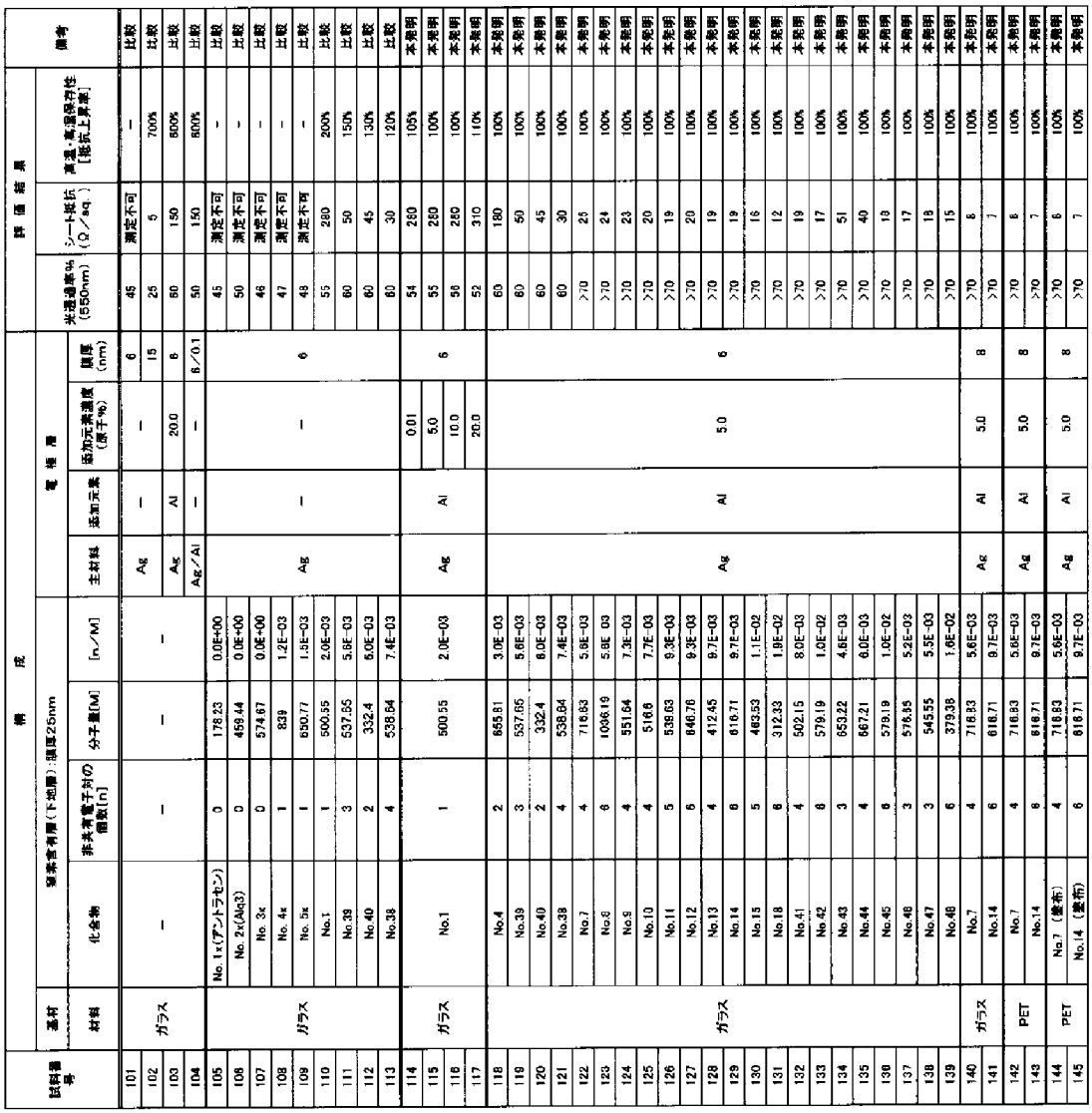
[0381] ＜実施例１の各試料の評価＞

上記で作製した試料１０１～１４５の各透明電極について、（１）波長５５０ｎｍの光に対する光透過率、（２）シート抵抗値、および（３）高温・高湿保存性を測定した。

[0382] （１）光透過率の測定は、分光光度計（日立製作所製Ｕ－３３００）を用い、試料と同じ基材をベースラインとして行った。（２）シート抵抗値の測定は、抵抗率計（三菱化学社製ＭＣＰ－Ｔ６１０）を用い、４端子４探針法定電流印加方式で行った。（３）高温・高湿保存性の測定においては、高温高湿環境（温度６０℃、湿度９０％）下に試料１０１～１４５の各透明電極を３００時間保存した後のシート抵抗値を測定した。そして、保存前のシート抵抗値に対する保存後のシート抵抗値の上昇率を、高温・高湿保存性として算出した。得られた値が小さいほど、好ましい結果であることを表す。この結果を下記表２に合わせて示す。

[0383]

[表2]



試料番号	構成												評価結果			備考
	基材	窒素含有層（下地層）：膜厚25nm				電極層							光透過率%（550nm）	シート抵抗（Ω／sq.）	高温・高湿保存性［抵抗上昇率］	
	材料	化合物	非共有電子対の個数[n]	分子量[M]	[n／M]	主材料	添加元素	添加元素濃度（原子%）	膜厚（nm）							
101	ガラス	–	–	–	–	Ag	–	–	6				45	測定不可	–	比較
102						Ag	Al	20.0	6				25	5	700%	比較
103						Ag／Al	–	–	6／0.1				50	150	600%	比較
104													50	150	600%	比較
105	ガラス	No. 1x（アントラセン）	0	178.23	0.0E+00	Ag	–	–	6				45	測定不可	–	比較
106		No. 2x（Alq3）	0	459.44	0.0E+00								50	測定不可	–	比較
107		No. 3x	0	574.67	0.0E+00								46	測定不可	–	比較
108		No. 4x	1	839	1.2E-03								47	測定不可	–	比較
109		No. 5x	1	690.77	1.5E-03								48	測定不可	–	比較
110		No.1	1	500.55	2.0E-03								55	280	200%	比較
111		No.39	3	537.65	5.6E-03								60	50	150%	比較
112		No.40	2	332.4	6.0E-03								60	45	130%	比較
113		No.38	4	538.64	7.4E-03								60	30	120%	比較
114	ガラス	No.1	1	500.55	2.0E-03	Ag	Al	0.01	6				54	280	105%	本発明
115								5.0					55	250	100%	本発明
116								10.0					56	280	100%	本発明
117								20.0					52	310	110%	本発明
118	ガラス	No.4	2	665.81	3.0E-03	Ag	Al	5.0	6				60	180	100%	本発明
119		No.39	3	537.65	5.6E-03								60	50	100%	本発明
120		No.40	2	332.4	6.0E-03								60	45	100%	本発明
121		No.38	4	538.64	7.4E-03								60	30	100%	本発明
122		No.7	4	718.83	5.6E-03								>70	25	100%	本発明
123		No.8	6	1036.19	5.8E-03								>70	24	100%	本発明
124		No.9	4	551.64	7.3E-03								>70	23	100%	本発明
125		No.10	4	516.6	7.7E-03								>70	20	100%	本発明
126		No.11	5	539.63	9.3E-03								>70	19	100%	本発明
127		No.12	6	646.76	9.3E-03								>70	20	100%	本発明
128		No.13	4	412.45	9.7E-03								>70	19	100%	本発明
129		No.14	6	616.71	9.7E-03								>70	19	100%	本発明
130		No.15	5	462.53	1.1E-02								>70	16	100%	本発明
131		No.18	6	312.33	1.9E-02								>70	12	100%	本発明
132		No.41	4	502.15	8.0E-03								>70	19	100%	本発明
133		No.42	6	579.19	1.0E-02								>70	17	100%	本発明
134		No.43	3	653.22	4.6E-03								>70	51	100%	本発明
135		No.44	4	667.21	6.0E-03								>70	40	100%	本発明
136		No.45	6	579.19	1.0E-02								>70	18	100%	本発明
137		No.46	3	576.85	5.2E-03								>70	17	100%	本発明
138		No.47	3	545.55	5.5E-03								>70	18	100%	本発明
139		No.48	6	379.38	1.6E-02								>70	15	100%	本発明
140	ガラス	No.7	4	718.83	5.6E-03	Ag	Al	5.0	8				>70	8	100%	本発明
141		No.14	6	616.71	9.7E-03								>70	7	100%	本発明
142	PET	No.7	4	718.83	5.6E-03	Ag	Al	5.0	8				>70	8	100%	本発明
143		No.14	6	616.71	9.7E-03								>70	7	100%	本発明
144	PET	No.7（塗布）	4	718.83	5.6E-03	Ag	Al	5.0	8				>70	6	100%	本発明
145		No.14（塗布）	6	616.71	9.7E-03								>70	7	100%	本発明

[0384] ＜実施例１の評価結果＞

表２から明らかなように、試料１１４～１４５の各透明電極、すなわち有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］の化合物No.1～を用いて構成された窒素含有層と、銀（Ａｇ）を主成分としてこれに固溶元素であるアルミニウム（Ａｌ）を添加した電極層とを隣接して設けた透明電極は、実質的な導電性を担う銀を用いた電極層が６ｎｍまたは８ｎｍと極薄膜でありながらも、シート抵抗値の測定が可能であり、単層成長型（Ｆｒａｎｋ－ｖａｎ　ｄｅｒ　Ｍｅｒｗｅ：ＦＭ型）の膜成長によってほぼ均一

な膜厚で形成されていることが確認された。また、これら試料１１４～１４５の透明電極は、光透過率も５０％以上であって透明電極として用いることが可能であることが確認された。

[0385] しかも、これら試料１１４～１４５の透明電極は、高温・高湿保存性の値もほぼ１００％程度であり、高温・高湿耐性に優れていることが確認された。

[0386] 以上の結果は、基材がガラスであってもプラスチック材料（ＰＥＴ）であっても同様であった。さらに、これらの試料１１４～１４５の透明電極は、電極層が６ｎｍであっても８ｎｍであっても、光透過率が５０％以上であり、電極層の６ｎｍから８ｎｍへの厚膜化によるシート抵抗値の低下も確認され、光透過率の向上と導電性の向上との両立が図られていることが確認された。尚、窒素含有層など下地層を設けていない試料１０２は、電極層の膜厚が１５ｎｍと厚膜であるため、シート抵抗は低いものの光透過率が低く透明電極として用いることはできないものであった。

[0387] さらに、試料１１４～１１６の透明電極、すなわち上記試料１１４～１４５の構成のうち電極層における添加元素の濃度のみを０．０１～１０．０原子％の範囲で変更した各透明電極は、高い光透過率と、低いシート抵抗値（３００Ω／ｓｑ．以下）と、良好な高温・高湿保存性が得られていることが確認された。

[0388] また試料１３８の透明電極は、No.47のニトロ基を有する化合物を用いて窒素含有層を形成したものであり、光透過率、シート抵抗、および高温・高湿保存性に良好な結果が得られることが確認された。したがって、ニトロ基（－NO_2）の非共有電子対は、共鳴構造に利用されているものの、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない非共有電子対であって［有効非共有電子対］として、銀（Ａｇ）との結合に効果を発揮していることが確認された。

[0389] 尚、図１１には、有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が、$2.0\times10^{-3}\leqq$［ｎ／Ｍ］$\leqq 1.9\times10^{-2}$である化合物No.１～No.２０を用いた窒素含有層の上部に、膜厚６ｎｍの銀（Ａｇ）からなる電極層を設けた透明電極につ

いて、窒素含有層を構成する化合物の有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］と、各透明電極について測定されたシート抵抗の値をプロットしたグラフを示す。

[0390] 図１１のグラフから、有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］≦１．９×１０$^{-2}$の範囲では、有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］の値が大きいほど、透明電極のシート抵抗が低くなる傾向が見られた。そして有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］＝３．９×１０$^{-3}$を境にして、３．９×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］の範囲であれば、飛躍的にシート抵抗を低下させる効果が得られることが確認された。また、６．５×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］の範囲であれば、確実にシート抵抗を低下させる効果が得られることが確認された。

[0391] また以上の結果は、塗布成膜によって窒素含有層を形成した試料でも同様であった。また、窒素を含有する化合物を他の化合物と混合して窒素含有層を構成した試料でも同様の結果が得られた。

[0392] 以上より、有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］を指標として、電極層に隣接して設けた窒素含有層を構成する化合物を選択して用いることにより、光透過性を得るために薄膜でありながらも低抵抗な電極膜（すなわち透明電極）が得られることが確認された。

実施例 2

[0393] ≪ボトムエミッション型の有機電界発光素子の作製≫

以降の表３に構成を示すように、各構成の透明電極を陽極として発光機能層の下部に設けた試料２０１～２３１のボトムエミッション型の各有機電界発光素子を作製した。図１２を参照し、作製手順を説明する。尚、下記表３には、試料２０１～２３１の有機電界発光素子に用いた透明電極の構成を示した。

[0394] ＜試料２０１～２３１の有機電界発光素子の作製手順＞

（透明電極１の形成）

先ず試料２０１～２３１において、透明なＰＥＴ製の透明基板１３’の上部に、下記表３に示した各構成の透明電極を形成した。各構造の透明電極の

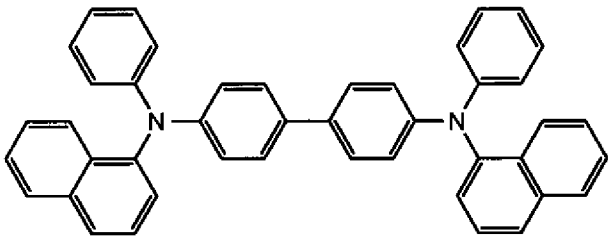
形成手順は、実施例１で対応する構造の透明電極の作製と同様に行った。

[0395] （正孔輸送・注入層３１の形成）

まず、正孔輸送注入材料として下記構造式に示すα－ＮＰＤが入った加熱ボートに通電して加熱し、α－ＮＰＤよりなる正孔注入層と正孔輸送層とを兼ねた正孔輸送・注入層３１を、透明電極１上に成膜した。この際、蒸着速度０．１ｎｍ／秒～０．２ｎｍ／秒、膜厚２０ｎｍとした。

[0396] [化75]

α-NPD



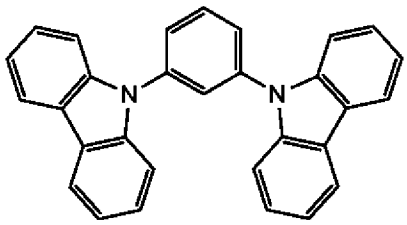
[0397] （発光層３２の形成）

次に、下記構造式に示すホスト材料H-1の入った加熱ボートと、下記構造式に示す燐光発光性化合物Ｉｒ１の入った加熱ボートとを、それぞれ独立に通電し、ホスト材料Ｈ－１と燐光発光性化合物Ｉｒ１とよりなる発光層３２を、正孔輸送・注入層３１上に成膜した。この際、蒸着速度がホスト材料Ｈ－１：燐光発光性化合物Ｉｒ１＝１００：６となるように、加熱ボートの通電を調節した。また膜厚３０ｎｍとした。

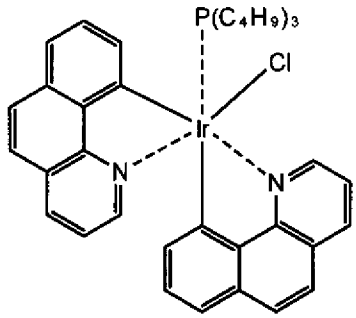
[0398]

[化76]

H-1



Ir1

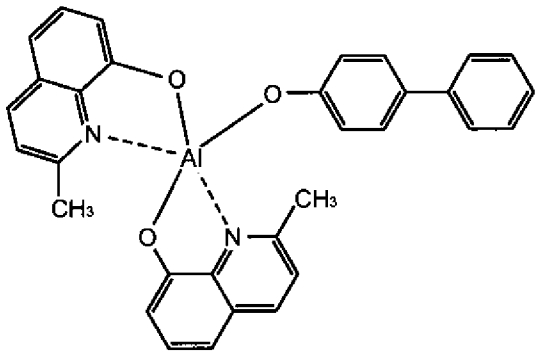


[0399] （正孔阻止層３３の形成）

次いで、正孔阻止材料として下記構造式に示すＢＡｌｑが入った加熱ボートに通電して加熱し、ＢＡｌｑよりなる正孔阻止層３３を、発光層３２上に成膜した。この際、蒸着速度０．１ｎｍ／秒～０．２ｎｍ／秒、膜厚１０ｎｍとした。

[0400] [化77]

BAlq



[0401] （電子輸送・注入層３４の形成）

その後、電子輸送材料として先に構造式を示した化合物１０の入った加熱ボートと、フッ化カリウムの入った加熱ボートとを、それぞれ独立に通電し、化合物１０とフッ化カリウムとよりなる電子注入層と電子輸送層とを兼ね

た電子輸送・注入層３４を、正孔阻止層３３上に成膜した。この際、蒸着速度が化合物１０：フッ化カリウム＝７５：２５になるように、加熱ボートの通電を調節した。また膜厚３０ｎｍとした。尚、化合物１０は、有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が所定範囲である化合物No.７でもある。

[0402] （対向電極５-2：陰極の形成）

以上の後には、発光機能層３が形成された透明基板１３’を、真空蒸着装置の第２真空槽内に移送し、第２真空槽内を４×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、第２真空槽内に取り付けられたアルミニウムの入った加熱ボートを通電して加熱した。これにより、蒸着速度０．３ｎｍ／秒で膜厚１００ｎｍのアルミニウムからなる対向電極５-2を形成した。この対向電極５-2は、陰極として用いられる。以上により透明基板１３’上に、ボトムエミッション型の有機電界発光素子ＥＬ-2を形成した。

[0403] （素子の封止）

その後、有機電界発光素子ＥＬ-2を、厚さ３００μｍのガラス基板からなる封止材１７’で覆い、有機電界発光素子ＥＬ-2を囲む状態で、封止材１７’と透明基板１３’との間に接着剤１９（シール材）を充填した。接着剤１９としては、エポキシ系光硬化型接着剤（東亞合成社製ラックストラックＬＣ０６２９Ｂ）を用いた。封止材１７’と透明基板１３’との間に充填した接着剤１９に対して、ガラス基板からなる封止材１７’側からＵＶ光を照射し、接着剤１９を硬化させて有機電界発光素子ＥＬ-2を封止した。

[0404] 尚、有機電界発光素子ＥＬ-2の形成においては、各層の形成に蒸着マスクを使用し、５ｃｍ×５ｃｍの透明基板１３’における中央の４．５ｃｍ×４．５ｃｍを発光領域Ａとし、発光領域Ａの全周に幅０．２５ｃｍの非発光領域Ｂを設けた。また、陽極である透明電極１の電極層１ｂと、陰極である対向電極５-2とは、正孔輸送・注入層３１～電子輸送・注入層３４によって絶縁された状態で、透明基板１３’の周縁に端子部分を引き出された形状で形成した。

[0405] 以上のようにして、透明基板１３’上に有機電界発光素子ＥＬ-2を設け、

これを封止材１７’と接着剤１９とで封止した試料２０１～２３１の有機電界発光素子の各発光パネルを得た。これらの各発光パネルにおいては、発光層３２で発生した各色の発光光ｈが、透明基板１３’側から取り出される。

[0406] ＜実施例２の各試料の評価＞

試料２０１～２３１で作製した有機電界発光素子ＥＬ-2（発光パネル）について、（１）駆動電圧、（２）輝度の均一性、（３）高温・高湿保存性の各評価を行った。この結果を下記表３に合わせて示す。

[0407] （１）駆動電圧は、各有機電界発光素子ＥＬ-2の透明電極１側（すなわち透明基板１３’側）での正面輝度が１０００ｃｄ／ｍ^{2}となるときの電圧を駆動電圧として測定した。尚、輝度の測定には分光放射輝度計ＣＳ－１０００（コニカミノルタセンシング製）を用いた。得られた駆動電圧の数値が小さいほど、好ましい結果であることを表わす。

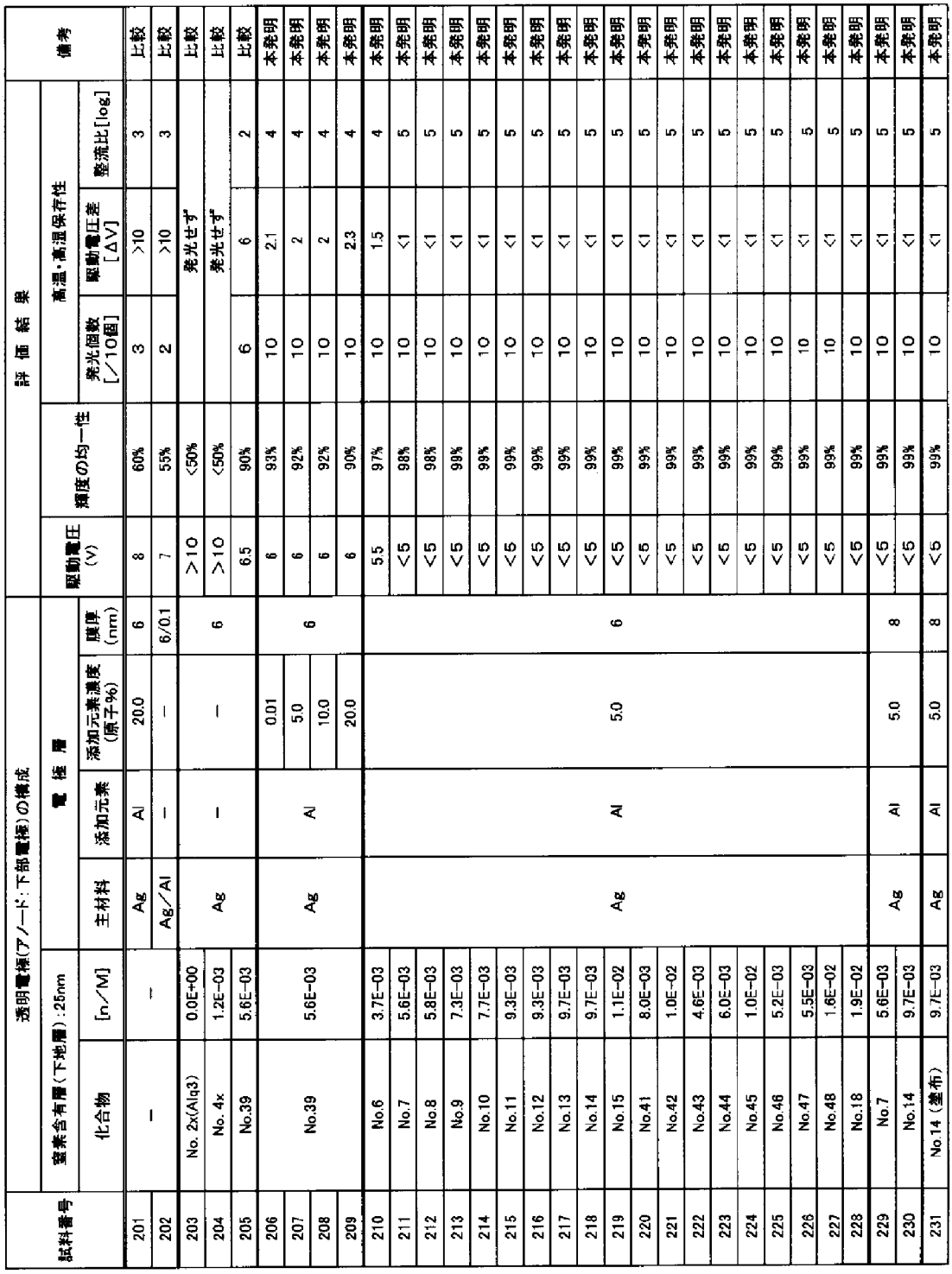
[0408] （２）輝度の均一性は、各有機電界発光素子ＥＬ-2に２．５ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流を加え、透明電極１側（すなわち透明基板１３’側）の発光面における中心の輝度(中心輝度)と、透明電極１側の給電点に近い端部の輝度（端部輝度）とを測定した。輝度の測定には上記分光放射輝度計ＣＳ－１０００（コニカミノルタセンシング製）を用いた。そして、測定された端部輝度に対する中心輝度の値を、輝度の均一性として算出した。このため、輝度の均一性は、１００％に近いほど好ましい結果となる。

[0409] （３）高温・高湿保存性は、試料２０１～２３１のように封止された有機電界発光素子ＥＬ-2のそれぞれを各１０個用意し、これらを高温高湿環境下で保存した後の、ａ）発光個数［／１０個］、ｂ）保存前後での駆動電圧の変化量［ΔＶ］、ｃ）整流比［ｌｏｇ］とで評価した。高温高湿環境は、温度６０℃、湿度９０％とし、保存時間は３００時間とした。保存中においては、各有機電界発光素子ＥＬ-2を、輝度が１０００ｃｄになる駆動電圧で駆動させた。ａ）発光個数［／１０個］は、各１０個の試料２０１～２３１のうち、３００時間の保存後にも発光が確認された個数であり、１０に近いほど好ましい。ｂ）駆動電圧の変化量［ΔＶ］は、各試料２０１～２３１にお

いて保存後に発光が確認された有機電界発光素子ＥＬ-2の平均値として算出し、数値が小さいほど好ましい。ｃ）整流比［ｌｏｇ］は、保存後の各発光パネルに対して、順方向に＋２．５Ｖの駆動電圧を印加した場合の電流値と、逆方向に－２．５Ｖ駆動電圧を印加した場合の電流値を測定し、これらの電流値の比［電流値（＋２．５Ｖ）／電流値（－２．５Ｖ）］の対数値を算出して整流比［ｌｏｇ］とした。整流比［ｌｏｇ］が高いほどリーク特性に優れていることを表す。この結果を下記表３に合わせて示す。

[0410]

[表3]



試料番号	透明電極(アノード:下部電極)の構成							評価結果				備考
	窒素含有層(下地層):25nm		電極層						高温・高湿保存性			
	化合物	[n/M]	主材料	添加元素	添加元素濃度(原子%)	膜厚(nm)	駆動電圧(V)	輝度の均一性	発光個数[/10個]	駆動電圧差[ΔV]	整流比[log]	
201	–	–	Ag	Al	20.0	6	8	60%	3	>10	3	比較
202			Ag/Al	–	–	6/0.1	7	55%	2	>10	3	比較
203	No. 2x(Alq3)	0.0E+00	Ag	–	–	6	>10	<50%	発光せず			比較
204	No. 4x	1.2E-03					>10	<50%	発光せず			比較
205	No.39	5.6E-03					6.5	90%	6	6	2	比較
206	No.39	5.6E-03	Ag	Al	0.01	6	6	93%	10	21	4	本発明
207					5.0		6	92%	10	2	4	本発明
208					10.0		6	92%	10	2	4	本発明
209					20.0		6	90%	10	2.3	4	本発明
210	No.6	3.7E-03	Ag	Al	5.0	6	5.5	97%	10	1.5	4	本発明
211	No.7	5.6E-03					<5	98%	10	<1	5	本発明
212	No.8	5.8E-03					<5	98%	10	<1	5	本発明
213	No.9	7.3E-03					<5	98%	10	<1	5	本発明
214	No.10	7.7E-03					<5	98%	10	<1	5	本発明
215	No.11	9.3E-03					<5	99%	10	<1	5	本発明
216	No.12	9.3E-03					<5	99%	10	<1	5	本発明
217	No.13	9.7E-03					<5	99%	10	<1	5	本発明
218	No.14	9.7E-03					<5	99%	10	<1	5	本発明
219	No.15	1.1E-02					<5	99%	10	<1	5	本発明
220	No.41	8.0E-03					<5	99%	10	<1	5	本発明
221	No.42	1.0E-02					<5	99%	10	<1	5	本発明
222	No.43	4.6E-03					<5	99%	10	<1	5	本発明
223	No.44	6.0E-03					<5	99%	10	<1	5	本発明
224	No.45	1.0E-02					<5	99%	10	<1	5	本発明
225	No.46	5.2E-03					<5	99%	10	<1	5	本発明
226	No.47	5.5E-03					<5	99%	10	<1	5	本発明
227	No.48	1.6E-02					<5	99%	10	<1	5	本発明
228	No.18	1.9E-02					<5	99%	10	<1	5	本発明
229	No.7	5.6E-03	Ag	Al	5.0	8	<5	99%	10	<1	5	本発明
230	No.14	9.7E-03					<5	99%	10	<1	5	本発明
231	No.14(塗布)	9.7E-03	Ag	Al	5.0	8	<5	99%	10	<1	5	本発明

[0411] <実施例2の評価結果>

表3から明らかなように、試料206～231の各有機電界発光素子EL-

2、すなわち有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］である化合物を用いた窒素含有層１ａと、銀（Ａｇ）を主成分としてこれに固溶元素であるアルミニウム（ＡＩ）を添加した電極層１ｂとを隣接して設けた透明電極１を有する有機電界発光素子ＥＬ-2は、駆動電圧が１０Ｖ以下、具体的には６Ｖ以下の低い駆動電圧で１０００ｃｄ／ｍ^{2}の正面輝度の発光が得られることが確認された。

[0412] またこれらの試料２０６～２３１の有機電界発光素子ＥＬ-2は、発光面内における輝度の均一性が９０％以上であり、輝度ムラの発生が小さく抑えられていることが確認された。さらにこれらの試料２０６～２３１の有機電界発光素子ＥＬ-2は、各１０個の試料のうちの全てにおいて、高温・高湿環境下での保存後に発光が確認され、保存前後における駆動電圧の変化量［ΔＶ］の値も２．３Ｖ以下であり、かつ保存後の整流比［ｌｏｇ］も十分でリークが抑えられており、高温・高湿保存性に優れていることが確認された。

[0413] 以上より、本発明構成の透明電極１を用いた有機電界発光素子ＥＬ-2は、低い駆動電圧での高輝度発光が可能でかつ長期信頼性に優れていることが確認された。さらに、所定輝度を得るための駆動電圧の低減と、これによる発光寿命の向上も見込まれることが確認された。

実施例 3

[0414] 実施例１で作製した本発明構成の試料１１４～１４５の透明電極を陽極として用い、この陽極を発光機能層の下部に設けた白色発光のボトムエミッション型の各有機電界発光素子を作製した。作製した各有機電界発光素子について、実施例２と同様の評価を行ったところ、実施例２と同様に、輝度ムラの発生が小さく抑えられ、高温・高湿保存性に優れていることが確認された。これにより、本発明は、白色発光の有機電界発光素子の構成としても有効であることが確認された。

[0415] 尚、実施例３で作製した白色発光の各有機電界発光素子の作製手順は次のようである。

[0416] 先ず、３０ｍｍ×３０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍのガラス製の透明基板上に、

実施例１で作製した本発明構成の試料１１４～１４５の透明電極を陽極として形成した。次いで、各陽極が形成された透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

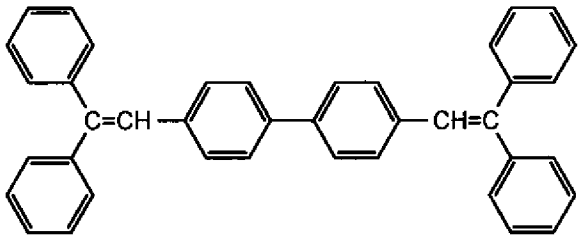
[0417] 一方、真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、次に形成する各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量だけ充填し、真空蒸着装置に固定した。蒸着用るつぼはモリブデン製またはタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0418] その後、真空蒸着装置内を真空度１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、上記α－ＮＰＤの入った蒸着用るつぼに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒で透明電極上に蒸着し、膜厚４０ｎｍの正孔注入輸送層を形成した。

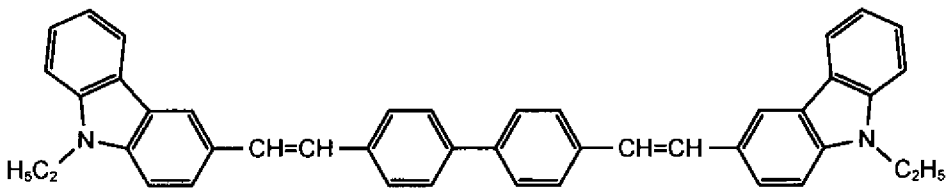
[0419] 次いで、青色の発光ドーパントである下記化合物ＢＤ－１、およびホスト化合物である下記化合物Ｈ－２を、化合物ＢＤ－１が５％の濃度になるように蒸着速度０．１ｎｍ／秒で共蒸着し、膜厚１５ｎｍの青色発光を呈する蛍光発光層を形成した。

[0420] [化78]

BD-1



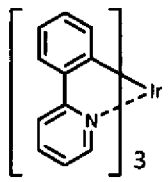
H-2



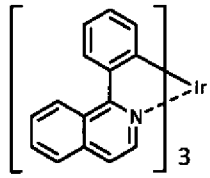
[0421] 次いで、緑色の発光ドーパントである下記化合物ＧＤ－１、赤色の発光ドーパントである下記化合物ＲＤ－１、およびホスト化合物である下記化合物Ｈ－３を、化合物ＧＤ－１が１７％、化合物ＲＤ－１が０．８％の濃度になるように蒸着速度０．１ｎｍ／秒で共蒸着し、膜厚１５ｎｍの黄色を呈するリン光発光層を形成した。尚、化合物ＧＤ－１は先に発光ドーパントとして示した化合物Ｄ－１５であり、化合物ＲＤ－１は先に発光ドーパントとして示した化合物Ｄ－１である。

[0422] [化79]

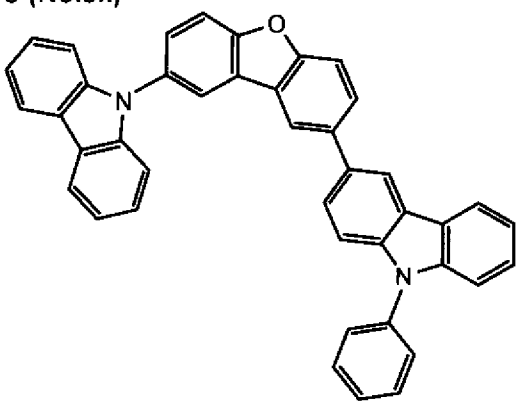
GD-1 (D-15)



RD-1 (D-1)



H-3 (No.3x)

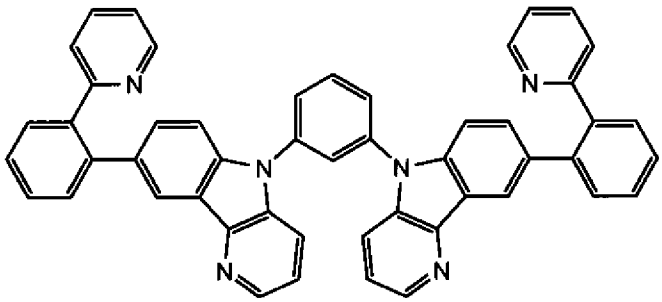


[0423] その後、下記化合物Ｅ－１を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、膜厚３０ｎｍの電子輸送層を形成した。尚、化合物Ｅ－１は、先に窒素含有層を構成する材料として示した化合物１０である。

[0424]

[化80]

E-1 (10)



[0425] さらに、ＬｉＦを膜厚１．５ｎｍにて形成した後に、アルミニウム１１０ｎｍを蒸着して陰極を形成した。

[0426] 次いで、上記素子の非発光面をガラスケースで覆い、各有機電界発光素子を作製した。

実施例 4

[0427] 実施例１で作製した本発明構成の試料１１４～１４５の透明電極を陽極として用い、この陽極を発光機能層の下部に設けた白色発光のタンデム型の各有機電界発光素子を作製した。作製した各有機電界発光素子について、実施例２と同様の評価を行ったところ、実施例２と同様に、輝度ムラの発生が小さく抑えられ、高温・高湿保存性に優れていることが確認された。これにより、本発明は、タンデム型の有機電界発光素子の構成としても有効であることが確認された。

[0428] 尚、実施例４で作製したタンデム型の各有機電界発光素子の作製手順は次のようである。

[0429] 先ず、３０ｍｍ×３０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍのガラス製の透明基板上に、実施例１で作製した本発明構成の試料１１４～１４５の透明電極を陽極として形成した。次いで、各陽極が形成された透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

[0430] 一方、真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、次に形成する各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量だけ充填し、真空蒸着装置に固定した。蒸着用るつぼはモリブデン製またはタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0431] その後、真空蒸着装置内を真空度１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した後、上記α－ＮＰＤの入った蒸着用るつぼに通電して加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／秒で透明電極上に蒸着し、膜厚４０ｎｍの正孔注入輸送層を形成した。

[0432] 次いで、青色の発光ドーパントである上記化合物ＢＤ－１、およびホスト化合物である上記化合物Ｈ－２を、化合物ＢＤ－１が５％の濃度になるように蒸着速度０．１ｎｍ／秒で共蒸着し、膜厚３０ｎｍの青色発光を呈する蛍光発光層を形成した。

[0433] 次いで、上記化合物Ｅ－１を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、膜厚３０ｎｍの電子輸送層を形成した。

[0434] 続いて、リチウムを１ｎｍの膜厚に蒸着し、中間金属層を形成した。

[0435] 次いで、上記α－ＮＰＤを蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、膜厚５０ｎｍの正孔注入輸送層を形成した。

[0436] 次いで、緑色の発光ドーパントである上記化合物ＧＤ－１、赤色の発光ドーパントである上記化合物ＲＤ－１、およびホスト化合物である上記化合物Ｈ－３を、化合物ＧＤ－１が１７％、化合物ＲＤ－１が０．８％の濃度になるように蒸着速度０．１ｎｍ／秒で共蒸着し、膜厚３０ｎｍの黄色を呈するリン光発光層を形成した。

[0437] その後、上記化合物Ｅ－１を蒸着速度０．１ｎｍ／秒で蒸着し、膜厚３０ｎｍの電子輸送層を形成した。

[0438] さらに、ＬｉＦを膜厚１．５ｎｍにて形成した後に、アルミニウム１１０ｎｍを蒸着して陰極を形成した。

[0439] 次いで、上記素子の非発光面をガラスケースで覆い、各有機電界発光素子を作製した。

符号の説明

[0440] １…透明電極、１ａ…窒素含有層、１ｂ…電極層、ＥＬ-1，ＥＬ-2，ＥＬ-3，ＥＬ-4…有機電界発光素子（電子デバイス）

請求の範囲

[請求項1] 窒素原子（Ｎ）を含有すると共に当該窒素原子（Ｎ）が有する非共有電子対のうち芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない非共有電子対の数をｎ、分子量をＭとした場合の有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］となる化合物を用いて構成された窒素含有層と、

銀（Ａｇ）を主成分とし添加元素としてアルミニウム（Ａｌ）、金（Ａｕ）、インジウム（Ｉｎ）、銅（Ｃｕ）、パラジウム（Ｐｄ）、プラチナ（Ｐｔ）のうちの少なくとも１種を含有し、前記窒素含有層に隣接して設けられた電極層とを有する

透明電極。

[請求項2] 前記化合物における前記有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が、３．９×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］である

請求項1記載の透明電極。

[請求項3] 前記化合物における前記有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］が、６．５×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］である

請求項１に記載の透明電極。

[請求項4] 前記窒素含有層は、前記電極層側の界面における前記有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］の値が２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］である

請求項１～３の何れかに記載の透明電極。

[請求項5] 前記電極層における前記添加元素の濃度は０．０１～１０．０原子％である

請求項１～４の何れかに記載の透明電極。

[請求項6] 前記窒素含有層は、前記化合物と共に他の化合物を用いて構成され、これらの化合物の混合比を考慮した前記有効非共有電子対含有率［ｎ／Ｍ］の平均値が、２．０×１０$^{-3}$≦［ｎ／Ｍ］である

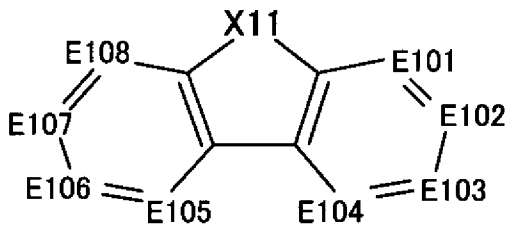
請求項１～５の何れかに記載の透明電極。

[請求項7] 前記窒素含有層は、下記一般式（１）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項１～６の何れかに記載の透明電極。

[化1]

一般式(1)



［ただし一般式（１）中において、

Ｘ１１は、－Ｎ（Ｒ１１）－または－Ｏ－を表し、

Ｅ１０１～Ｅ１０８は、各々－Ｃ（Ｒ１２）＝または－Ｎ＝を表し、Ｅ１０１～Ｅ１０８のうち少なくとも一つは－Ｎ＝であり、

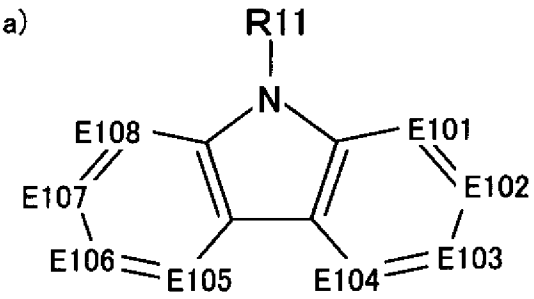
前記Ｒ１１および前記Ｒ１２は、それぞれが水素原子（Ｈ）または置換基を表す。］

[請求項8] 前記窒素含有層は、前記一般式（１）におけるＸ１１を－Ｎ（Ｒ１１）－とした下記一般式（１ａ）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項７に記載の透明電極。

[化2]

一般式(1a)

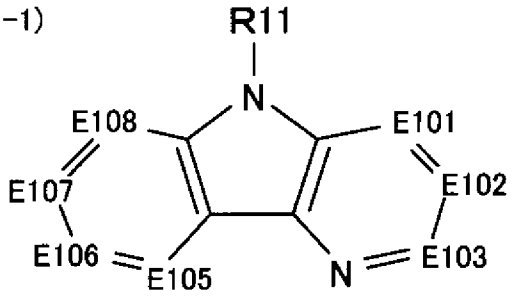


[請求項9] 前記窒素含有層は、前記一般式（１ａ）におけるＥ１０４を－Ｎ＝とした下記一般式（１ａ－１）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項８に記載の透明電極。

[化3]

一般式(1a-1)

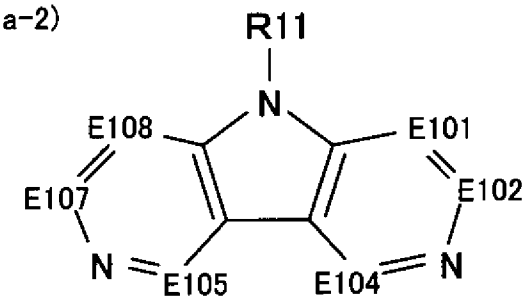


[請求項10] 前記窒素含有層は、前記一般式（１ａ）におけるＥ１０３およびＥ１０６を－Ｎ＝とした下記一般式（１ａ－２）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項８記載の透明電極。

[化4]

一般式(1a-2)

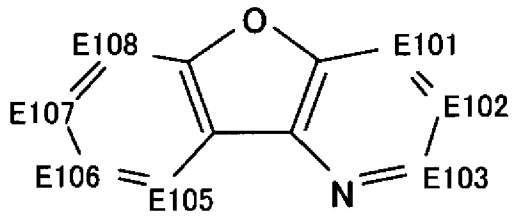


[請求項11] 前記窒素含有層は、前記一般式（１）におけるＸ１１を－Ｏ－とし、Ｅ１０４を－Ｎ＝とした下記一般式（１ｂ）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項７に記載の透明電極。

[化5]

一般式(1b)

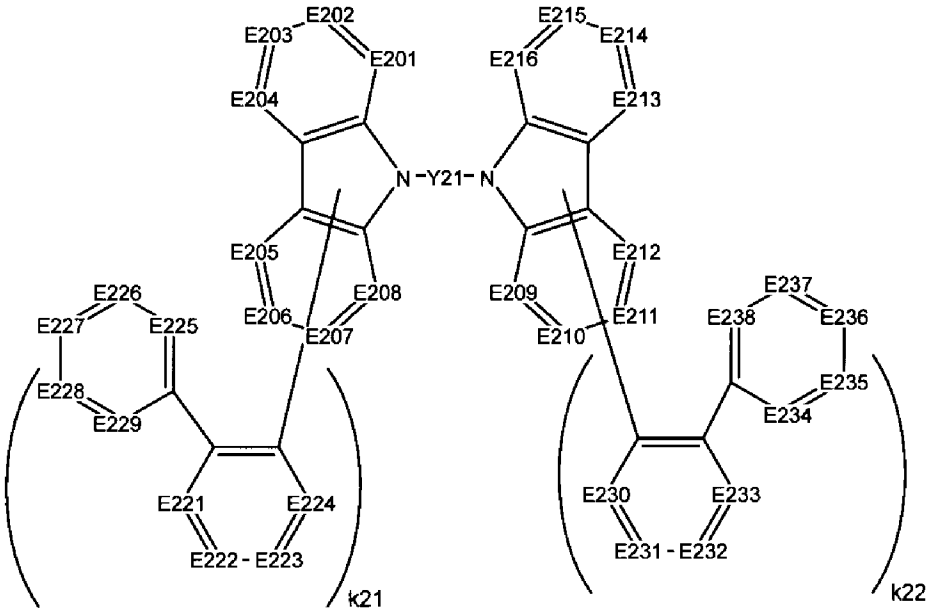


[請求項12] 前記窒素含有層は、下記一般式（２）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項１～６の何れかに記載の透明電極。

[化6]

一般式(2)



[ただし一般式（２）中、

Ｙ２１は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる２価の連結基を表し、

Ｅ２０１～Ｅ２１６、Ｅ２２１～Ｅ２３８は、各々－Ｃ（Ｒ２１）＝または－Ｎ＝を表し、

前記Ｒ２１は、水素原子（Ｈ）または置換基を表し、

Ｅ２２１～Ｅ２２９の少なくとも１つおよびＥ２３０～Ｅ２３８の少なくとも１つは－Ｎ＝であり、

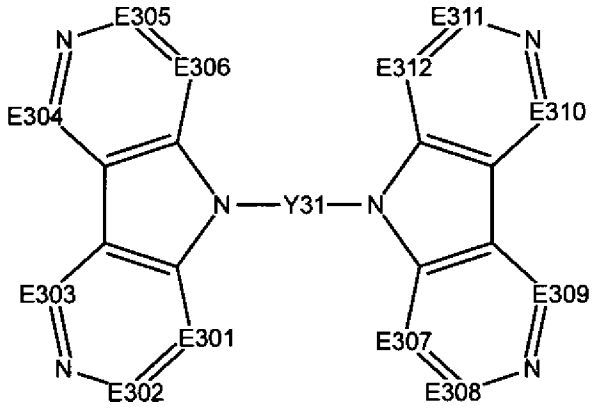
ｋ２１およびｋ２２は、０～４の整数を表すが、ｋ２１＋ｋ２２は２以上の整数である。]

[請求項13] 前記窒素含有層は、下記一般式（３）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項１～６の何れかに記載の透明電極。

[化7]

一般式(3)



[ただし一般式（３）中、

Ｅ３０１～Ｅ３１２は、各々－Ｃ（Ｒ３１）＝を表し、

前記Ｒ３１は水素原子（Ｈ）または置換基を表し、

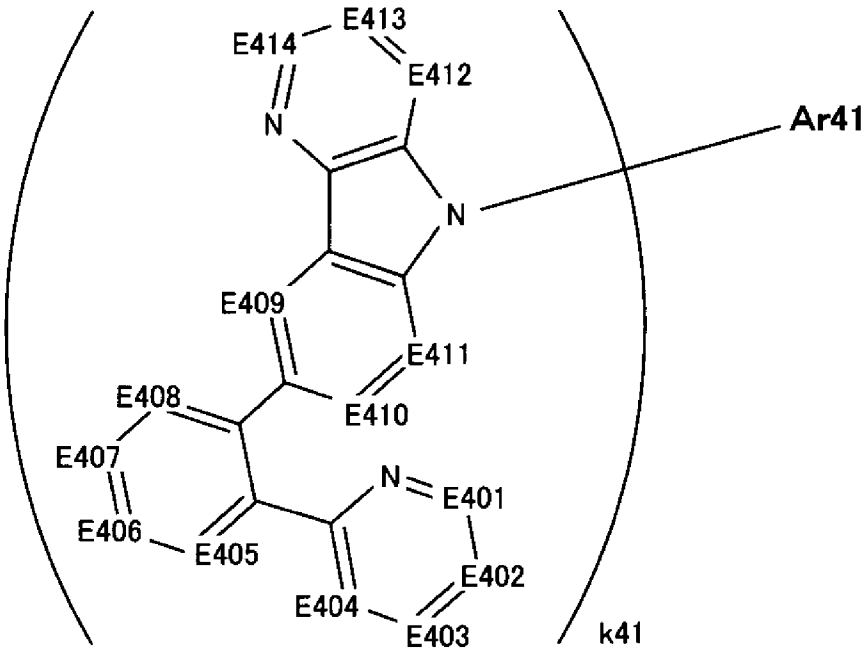
Ｙ３１は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる２価の連結基を表す。]

[請求項14] 前記窒素含有層は、下記一般式（４）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項１～６の何れかに記載の透明電極。

[化8]

一般式(4)



[ただし一般式（４）中、

Ｅ４０１～Ｅ４１４は、各々－Ｃ（Ｒ４１）＝を表し、

前記Ｒ４１は水素原子（Ｈ）または置換基を表し、

Ａｒ４１は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表し、

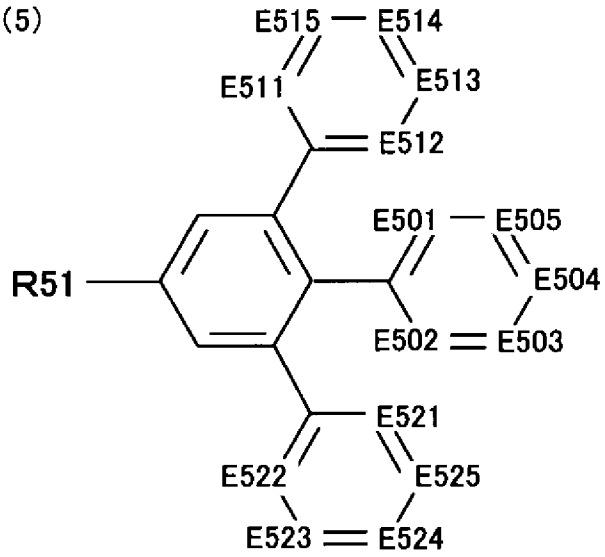
ｋ４１は３以上の整数を表す。]

[請求項15] 前記窒素含有層は、下記一般式（５）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項１～６の何れかに記載の透明電極。

[化9]

一般式(5)



[ただし一般式（５）中、

Ｒ５１は置換基を表し、

Ｅ５０１，Ｅ５０２、Ｅ５１１～Ｅ５１５、Ｅ５２１～Ｅ５２５は、各々－Ｃ（Ｒ５２）＝または－Ｎ＝を表し、

Ｅ５０３～Ｅ５０５は、各々－Ｃ（Ｒ５２）＝を表し、

前記Ｒ５２は、水素原子（Ｈ）または置換基を表し、

Ｅ５０１およびＥ５０２のうち少なくとも１つは－Ｎ＝であり、

Ｅ５１１～Ｅ５１５のうち少なくとも１つは－Ｎ＝であり、

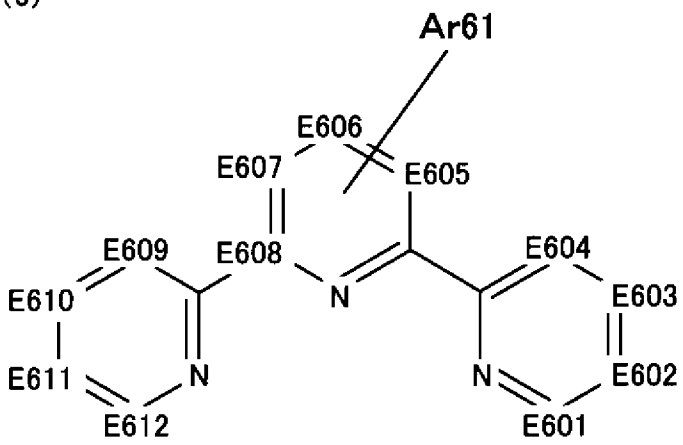
Ｅ５２１～Ｅ５２５のうち少なくとも１つは－Ｎ＝である。]

[請求項16] 前記窒素含有層は、下記一般式（６）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項１～６の何れかに記載の透明電極。

[化10]

一般式(6)



[ただし一般式（６）中、

Ｅ６０１～Ｅ６１２は、各々－Ｃ（Ｒ６１）＝または－Ｎ＝を表し、

前記Ｒ６１は水素原子（Ｈ）または置換基を表し、

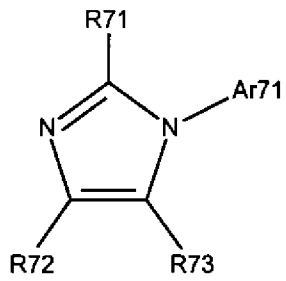
Ａｒ６１は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表す。]

[請求項17] 前記窒素含有層は、下記一般式（７）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項１～６のいずれかに記載の透明電極。

[化11]

一般式(7)



〔ただし一般式（７）中、

Ｒ７１～Ｒ７３は、各々水素原子（Ｈ）または置換基を表し、

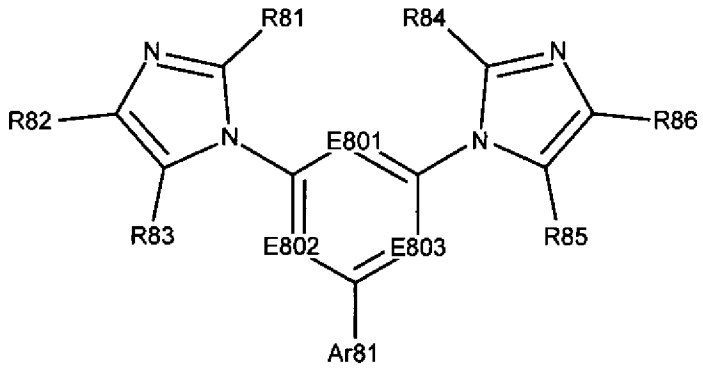
Ａｒ７１は、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表す。〕

[請求項18] 前記窒素含有層は、下記一般式（８）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項１～６のいずれかに記載の透明電極。

[化12]

一般式(8)



〔ただし一般式（８）中、

Ｒ８１～Ｒ８６は、各々水素原子（Ｈ）または置換基を表し、

Ｅ８０１～Ｅ８０３は、各々－Ｃ（Ｒ８７）＝または－Ｎ＝を表し、

前記Ｒ８７は、水素原子（Ｈ）または置換基を表し、

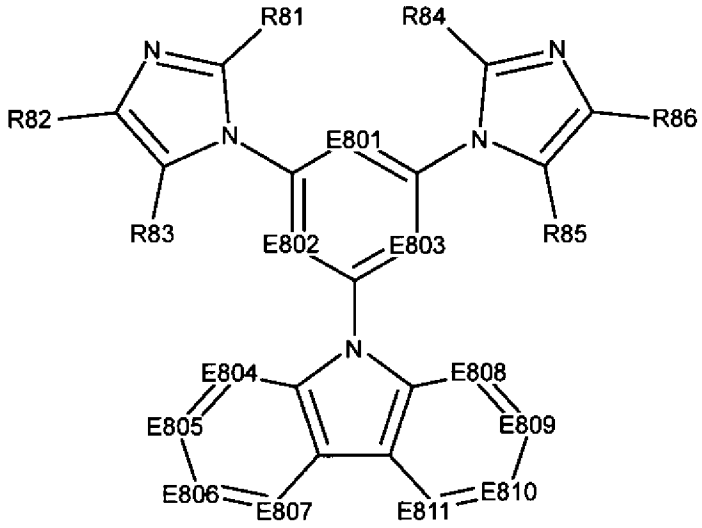
Ａｒ８１は、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表す。〕

[請求項19] 前記窒素含有層は、下記一般式（８ａ）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項１８に記載の透明電極。

[化13]

一般式(8a)



〔ただし一般式（８a）中において、

Ｅ８０４～Ｅ８１１は、各々－Ｃ（Ｒ８８）＝または－Ｎ＝を表し、

前記Ｒ８８は、それぞれが水素原子（Ｈ）または置換基と表し、

Ｅ８０８～Ｅ８１１のうち少なくとも一つは－Ｎ＝であり、

Ｅ８０４～Ｅ８０７、Ｅ８０８～Ｅ８１１は、各々互いに結合して新たな環を形成してもよい。〕

[請求項20] 請求項１～１９の何れかに記載の透明電極を有する

電子デバイス。

[請求項21] 前記電子デバイスが有機電界発光素子である

請求項２０に記載の電子デバイス。

[請求項22] 請求項１～１９の何れかに記載の透明電極と、

前記透明電極における前記電極層側に設けられた発光機能層と、

前記透明電極との間に前記発光機能層を挟持する状態で設けられた対向電極とを有する

有機電界発光素子。

[請求項23] 請求項１～１９の何れかに記載の透明電極と、

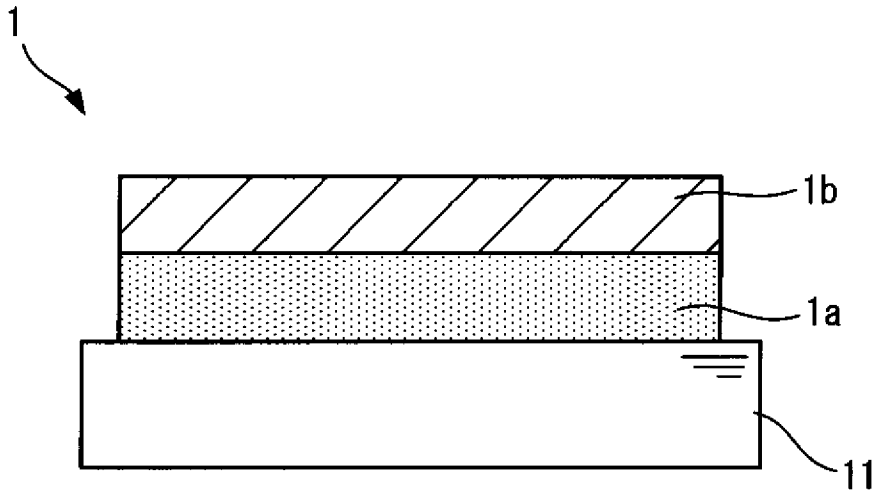
前記透明電極における前記窒素含有層側に設けられた発光機能層と、

前記透明電極との間に前記発光機能層を挟持する状態で設けられた対向電極とを有する

有機電界発光素子。

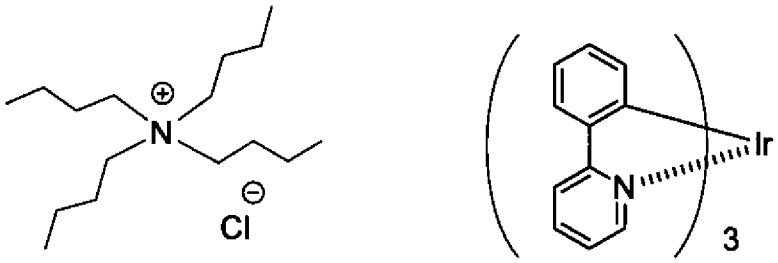
[図1]

FIG. 1



[図2]

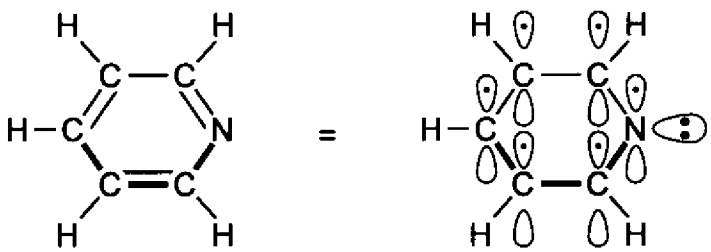
FIG. 2



TBAC Ir(ppy)3

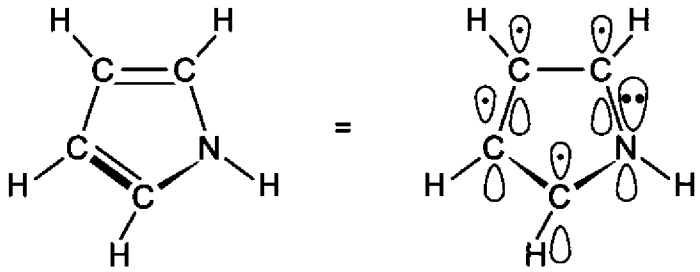
[図3]

FIG. 3



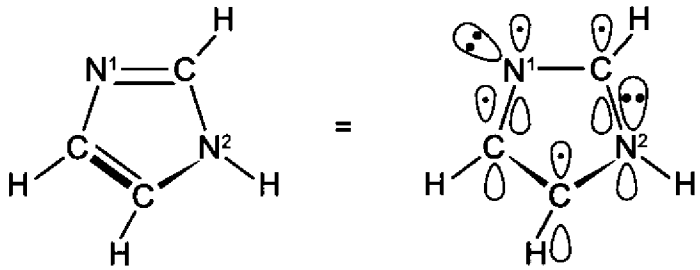
[図4]

FIG. 4



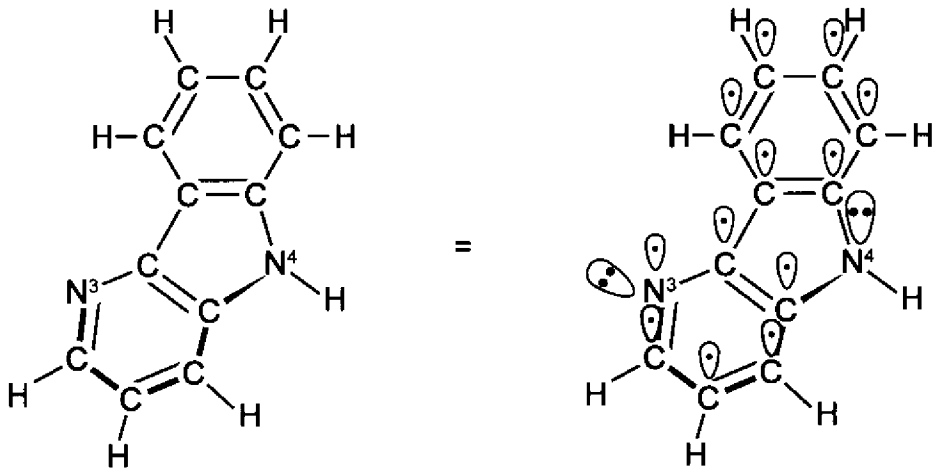
[図5]

FIG. 5



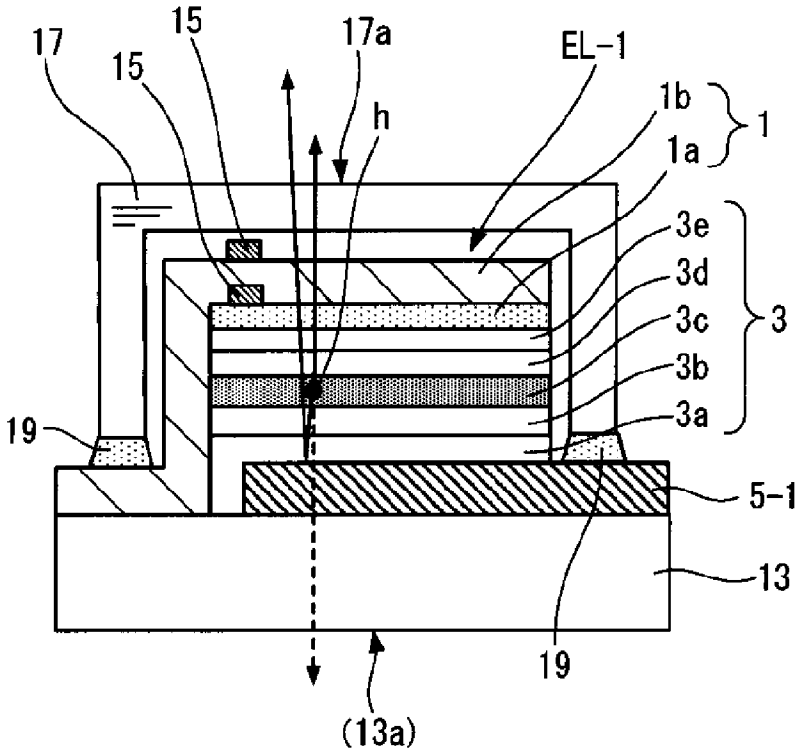
[図6]

FIG. 6



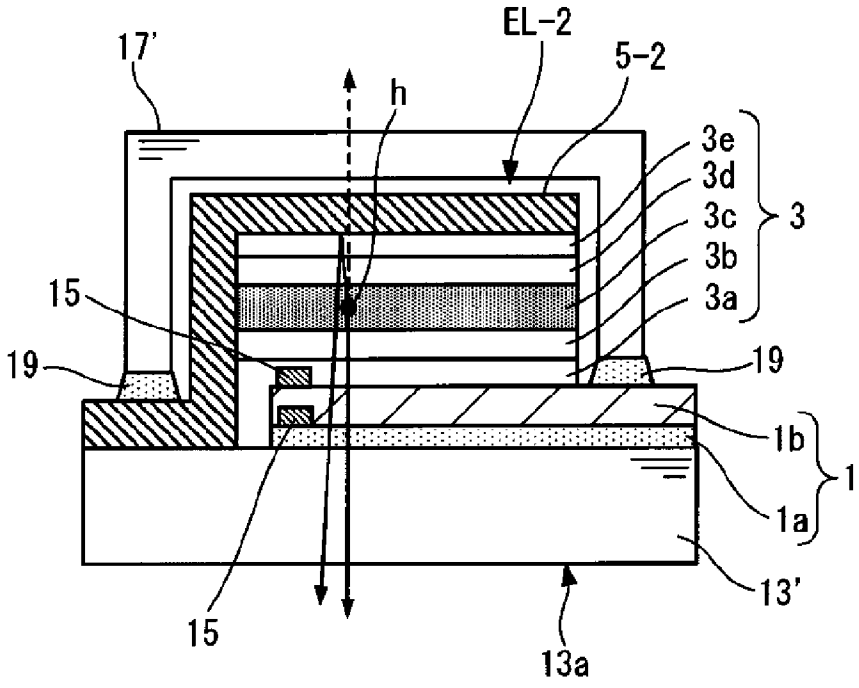
[図7]

FIG. 7



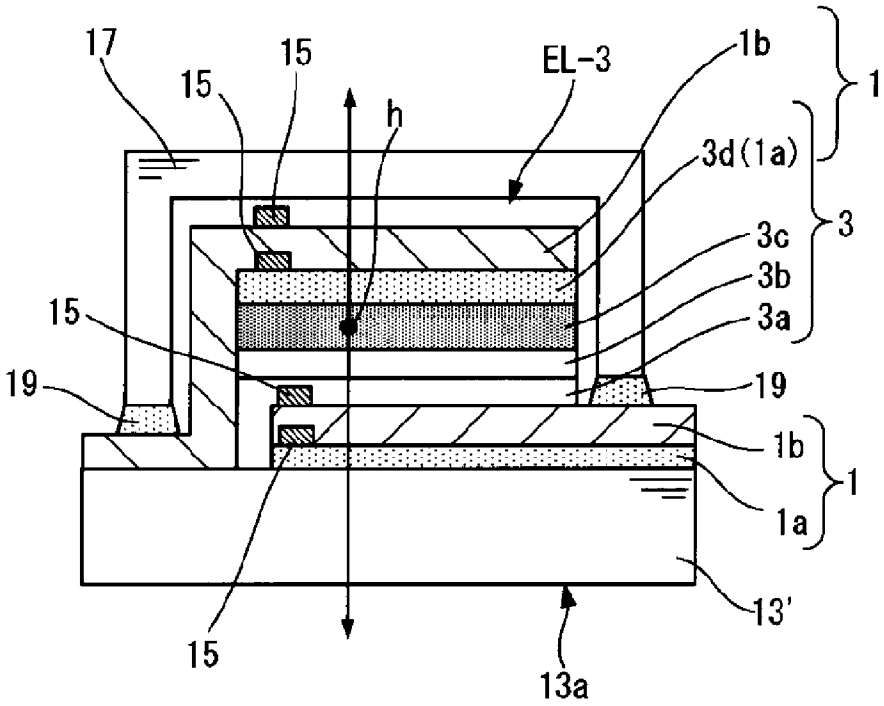
[図8]

FIG. 8



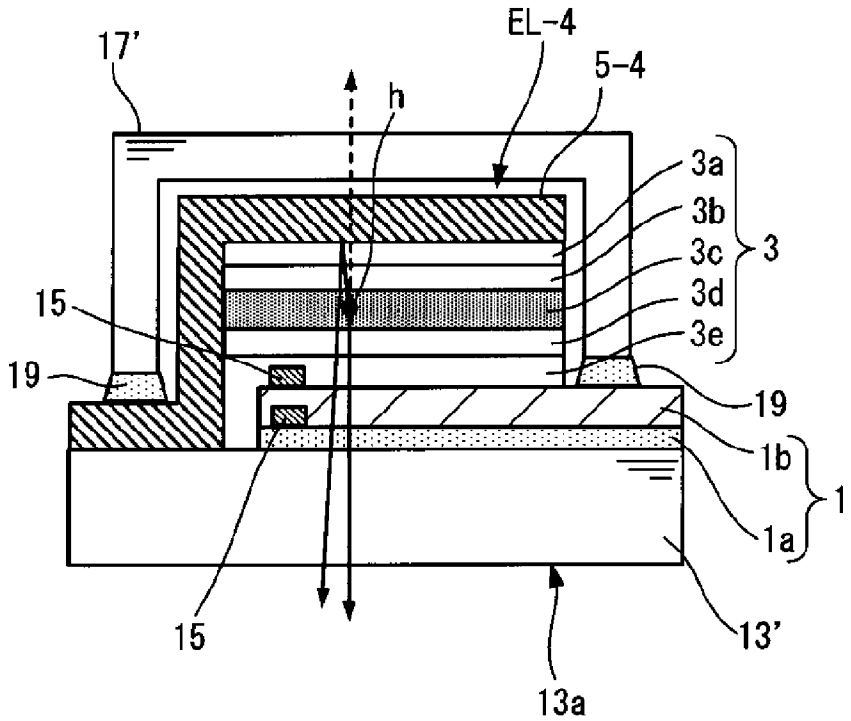
[図9]

FIG. 9



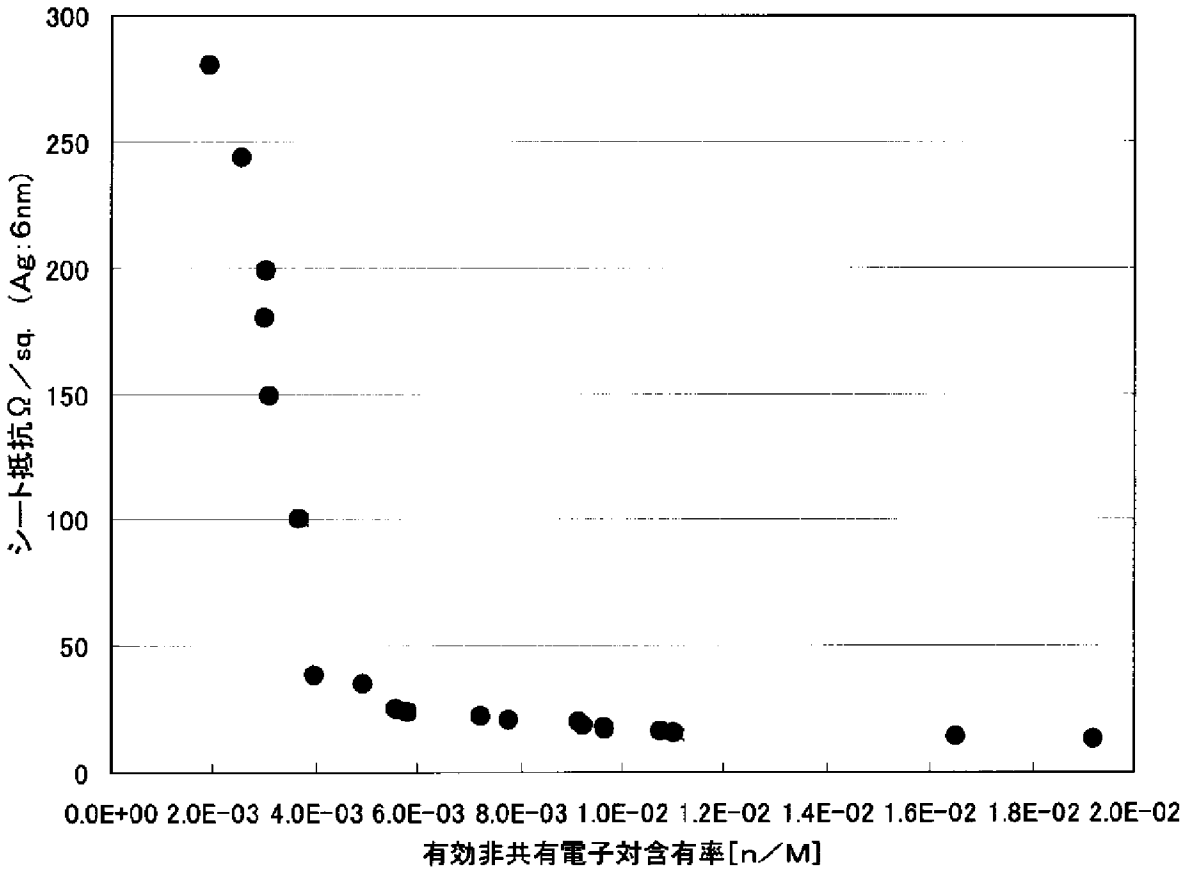
[図10]

FIG. 10



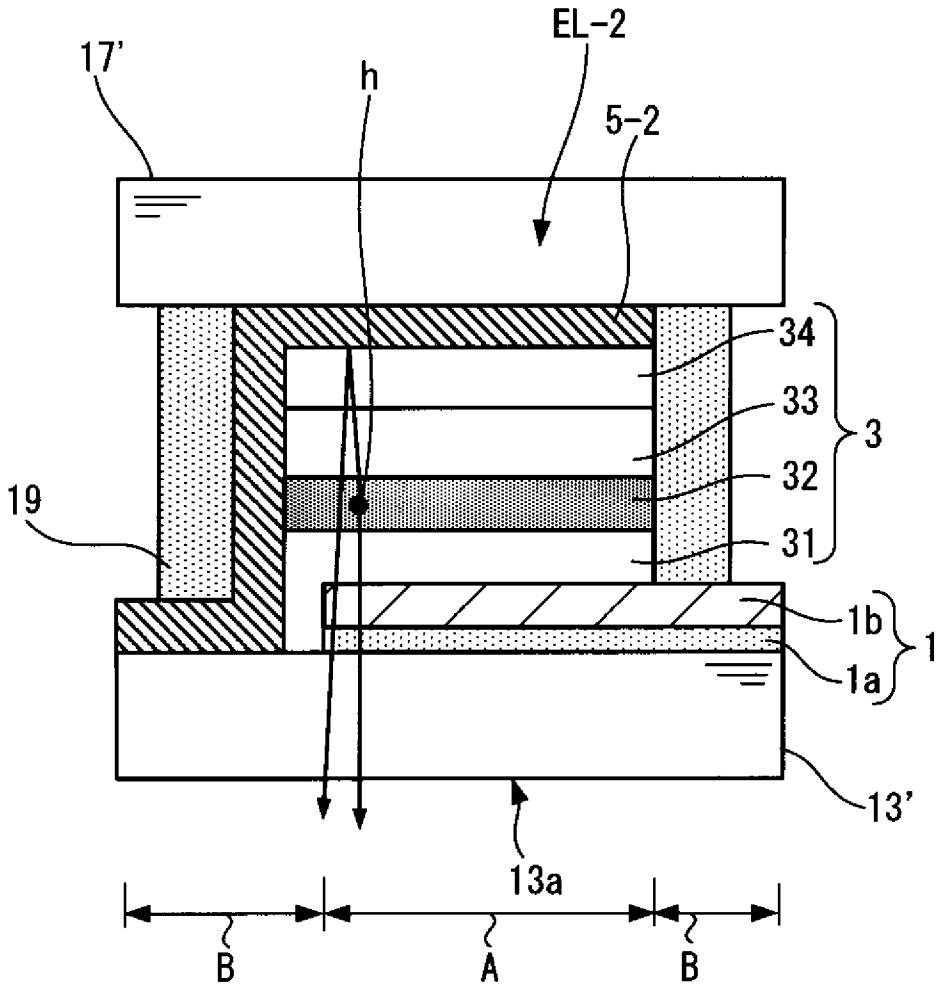
[図11]

FIG. 11


300
250
200
150
100
50
0
シート抵抗Ω／sq. (Ag:6nm)
0.0E+00 2.0E-03 4.0E-03 6.0E-03 8.0E-03 1.0E-02 1.2E-02 1.4E-02 1.6E-02 1.8E-02 2.0E-02
有効非共有電子対含有率[n／M]

[図12]

FIG. 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/081653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05B33/28(2006.01)i, *C07D213/24*(2006.01)i, *C07D401/14*(2006.01)i, *C07D405/14*(2006.01)i, *C07D409/14*(2006.01)i, *C07D471/04*(2006.01)i, *C07D471/14*(2006.01)i, *C07D519/00*(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H05B33/28, C07D213/24, C07D401/14, C07D405/14, C07D409/14, C07D471/04, C07D471/14, C07D519/00, H01L51/50, H05B33/26

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-077028 A (Hitachi Displays, Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0005], [0007], [0024], [0033] to [0037]; fig. 1A & US 2011/0057920 A1	1-13,15-18, 20-23 14,19
Y	JP 2009-301858 A (Seiko Epson Corp.), 24 December 2009 (24.12.2009), paragraphs [0071] to [0081]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-13,15-18, 20-23

☒ 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
20 January, 2014 (20.01.14)	28 January, 2014 (28.01.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/081653

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 2010-251675 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 04 November 2010 (04.11.2010), paragraph [0134], chemical formula 12 (compound 10); paragraph [0143], chemical formula 21 (compound 64); paragraph [0147], chemical formula 25 (compound 73); paragraph [0148], chemical formula 26 (compound 77); paragraph [0151], chemical formula 29 (compound 84) & US 2012/0261654 A1 & US 2012/0326601 A1 & US 2009/0284138 A1 & EP 2123733 A2 & EP 2460866 A2 & EP 2479234 A1	1-12,17-18, 20-23
Y	WO 2011/004807 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 13 January 2011 (13.01.2011), paragraph [0047], chemical formula 4 (material 3) (Family: none)	1-6,13,20-23
Y	WO 2009/054253 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 30 April 2009 (30.04.2009), paragraph [0117], chemical formula 20 (material 1) & JP 2013-128122 A	1-6,15,20-23
Y	JP 2005-026221 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005), paragraph [0057], chemical formula 10 (structural formula (2)) & US 2004/0251466 A1 & US 2005/0147847 A1 & US 2007/0164285 A1 & EP 1486551 A1 & KR 10-2004-0107399 A & CN 1578558 A & KR 10-2012-0013283 A & TW 00I354010 B	1-6,16,20-23
A	JP 2011-054419 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraphs [0017] to [0133]; fig. 1 (Family: none)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/081653

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H05B33/26(2006.01)i

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

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８１６５３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05B33/28(2006.01)i, C07D213/24(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C07D405/14(2006.01)i, C07D409/14(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, C07D471/14(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05B33/28, C07D213/24, C07D401/14, C07D405/14, C07D409/14, C07D471/04, C07D471/14, C07D519/00, H01L51/50, H05B33/26

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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）

CAplus(STN)
REGISTRY(STN)

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
Y	JP 2011-077028 A (株式会社　日立ディスプレイズ) 2011.04.14, [0005], [0007], [0024], [0033]-[0037], 図 1A	1-13, 15-18, 20-23
A	& US 2011/0057920 A1	14, 19
Y	JP 2009-301858 A (セイコーエプソン株式会社) 2009.12.24, [0071]-[0081], 図 1-2 (ファミリーなし)	1-13, 15-18, 20-23

☑　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 ２０．０１．２０１４	国際調査報告の発送日 ２８．０１．２０１４
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　４０８１ 小西　隆 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 2010-251675 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.11.04, [0134],[化 12](化合物 10),[0143],[化 21](化合物 64),[0147],[化 25](化合物 73),[0148],[化 26](化合物 77),[0151],[化 29](化合物 84) & US 2012/0261654 A1 & US 2012/0326601 A1 & US 2009/0284138 A1 & EP 2123733 A2 & EP 2460866 A2 & EP 2479234 A1	1-12,17-18,20-23
Y	WO 2011/004807 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.01.13, [0047],[化 4](材料 3) (ファミリーなし)	1-6,13,20-23
Y	WO 2009/054253 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.04.30, [0117],[化 20](材料 1) & JP 2013-128122 A	1-6,15,20-23
Y	JP 2005-026221 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2005.01.27, [0057],[化 10](構造式(2)) & US 2004/0251466 A1 & US 2005/0147847 A1 & US 2007/0164285 A1 & EP 1486551 A1 & KR 10-2004-0107399 A & CN 1578558 A & KR 10-2012-0013283 A & TW 00I354010 B	1-6,16,20-23
A	JP 2011-054419 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.03.17, [0017]-[0133],図 1 (ファミリーなし)	1-23