

(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
2012 年 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/121101 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) C07D 405/10 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 405/14 (2006.01)
C07D 209/86 (2006.01) C07D 409/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055228
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 1 日(01.03.2012)
- (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 2011-047301 2011 年 3 月 4 日(04.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大久 哲 (OOHISA, Satoru) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 硯里 善幸 (SUZURI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市

さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 朱里 (SATO, Shuri) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

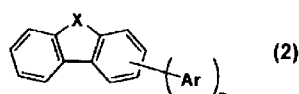
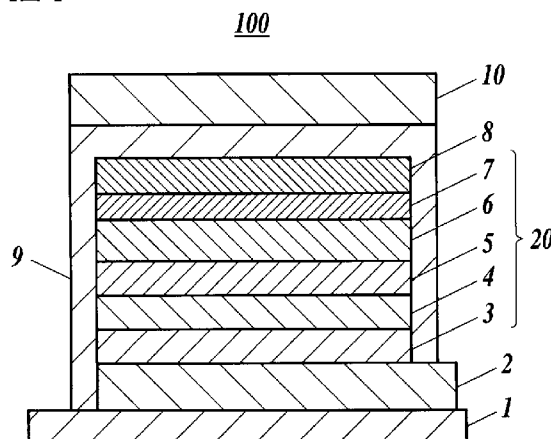
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1620832 東京都新宿区岩戸町 1 8 番地 日交神楽坂ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子

【図1】



(57) Abstract: Provided is an organic EL element having a high emission efficiency, a long emission life, and excellent high-temperature preservation stability. This organic electroluminescence element has at least one light-emitting layer between a positive electrode and a negative electrode. The light-emitting layer comprises at least one type of light-emitting dopant and at least three types of non-emitting organic materials represented by general formula (2); of the non-emitting organic materials, the material with the largest molecular weight has a molecular weight of 1,500 or less; and the minimum content of the non-emitting organic materials is 1 mass% or greater.

(57) 要約: 発光効率が高く、長発光寿命であり、且つ、高温保存安定性の高い有機EL素子を提供する。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極及び陰極間に少なくとも一層の発光層を有し、該発光層が少なくとも1種の発光性ドーパントと少なくとも3種の下記一般式(2)で表される非発光性有機材料とを含有し、且つ、前記非発光性有機材料のうち分子量の一番大きいものが1500以下であり、且つ、前記非発光性有機材料の最小含有率が1質量%以上であることを特徴とする。



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー 添付公開書類:

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、高発光効率であり、長時間の駆動安定性が向上し、且つ、高温保存性にも優れた有機エレクトロルミネッセンス素子に関わる。

背景技術

[0002] 近年、有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下において、適宜、「有機EL素子」と略称する。）は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視されており、活発な研究開発が進められている。

[0003] 有機EL素子は、フィルム上に形成された1対の陽極と陰極との間に、有機発光物質を含有する厚さ僅か0.1 μm 程度の有機機能層（単層部又は多層部）で構成する薄膜型の全固体素子である。

[0004] この様な有機EL素子に2～20Vの範囲内程度の比較的低い電圧を印加すると、有機化合物層に陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出することにより発光が得られることが知られており、次世代の平面ディスプレイや照明として期待されている技術である。

[0005] 更に、最近発見されたリン光発光を利用する有機EL素子では、以前の蛍光発光を利用するそれに比べ、原理的に約4倍の発光効率の実現可能であることから、その材料開発を始めとし、発光素子の層構成や電極の研究開発が世界中で行われている。

[0006] 特に、地球温暖化防止策の一つとして、人類のエネルギー消費の多くを占める照明器具への応用が検討されはじめ、従来の照明器具に置き換わりうる白色発光パネルの実用化に向けて、性能向上やコストダウンの試みが盛んである。

- [0007] 照明用白色発光パネルにおいては、高効率・長寿命が求められ特に長寿命化においては、蛍光灯、白色LEDに対して性能が低いのが現状である。そのため、有機EL素子の高効率化・長寿命化のために様々な試みが行われている。
- [0008] 有機EL素子の性能に大きく関わるものに、薄膜のモルフォロジーが挙げられる。有機ELの薄膜は一般に非晶質のものが好適に用いられる。
- [0009] そのために、有機層材料を不活性ガス雰囲気中で塗布した後、不活性ガス雰囲気中において、ガラス転移温度 T_g よりも 10°C 以上低い温度で加熱乾燥を行うことにより、加熱時における有機物の結晶化を防ぐ方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。
- [0010] 最近、非晶質の膜の中でも、分子の配向状態を制御することで有機EL素子の電気物性・光学物性を制御することが重要であるといわれている。横山らは非晶質膜内における分子配向について詳細な追跡を行い、分子配向が電荷輸送特性に大きな影響を与えることを示した（例えば、非特許文献1参照）。
- [0011] 平面分子を用いることでパッキングが密になり、 π 電子間の相互作用が大きくなることで、電気特性が向上する。しかし、この方法では一般に平面でないドーパント分子を含有する発光層では使用できない。
- [0012] また、発光層の電気特性を向上させるために、2種のホスト分子を併用して用いることが提案されており、正孔を輸送するホストと電子を輸送するホストを混ぜ合わせることで、電気特性の向上をはかっている（例えば、特許文献2参照）。
- [0013] この方法では、1種の分子では合わせにくいキャリアバランスを合わせることが容易にできる。しかし、この方法でも分子を密に充填することは難しい。また、単一キャリアで見れば、充填状態の変化により1種でそれぞれのホストを用いた場合よりも電気輸送特性が低下してしまう恐れがある。
- [0014] また、非発光性有機材料PVK、OXD-7を含む発光層に3種のホストを用いると性能が向上することが示されている（例えば、非特許文献2参照）。

）。

[0015] 3種目のS i m C P 2を8質量%添加しただけで大幅な効率の向上が見られ、なぜ効率と寿命が向上したかは詳細には議論されていないが、T 1が大きいS i m C P 2による励起子の閉じ込め効果と推測される。しかし、効率及び寿命は、更に向上することが求められていた。

[0016] 一般的に非晶質の膜はその分子の向いている方向がばらばらであるために、分子間の相互作用が小さく電気特性は決して良くないという問題を有している。また、一部が微結晶として存在すると、その部分が核となって膜中で結晶成長した際、粒界の影響が大きくなり、キャリアが散乱されて電気特性が低下し、結果的に素子の寿命が短くなってしまうという問題点がある。

[0017] また、微結晶膜は高温になると成長するため、高温保存安定性は良くないという問題点があった。

[0018] このように非晶質膜には多くの改善する点が存在し、更に、低分子の塗布膜では不明瞭な点も多く、これらの問題点の解決が要望されている。

先行技術文献

特許文献

[0019] 特許文献1：特開2005-310639号公報

特許文献2：特表2007-515788号公報

非特許文献

[0020] 非特許文献1：A p p l . P h y s . L e t t . 95, 243303
(2009)

非特許文献2：S I D 2010 予稿集 39. 1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0021] 本発明の課題は、パワー効率が高く、長時間の駆動安定性に優れ、高温保存安定性（高温保存時の電圧上昇の抑制）の高い有機E L素子を提供することである。

課題を解決するための手段

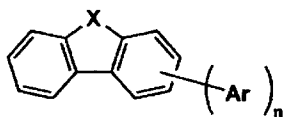
[0022] 本発明の上記課題は下記の構成により達成された。

[0023] 1. 陽極、陰極間に少なくとも一層の発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が少なくとも1種の発光性ドーパントと少なくとも3種の下記一般式(2)で表される非発光性有機材料とを含有し、且つ、前記非発光性有機材料のうち分子量の一番大きいものが1500以下であり、且つ、前記非発光性有機材料の最小含有率が1質量%以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0024] [化1]

一般式(2)

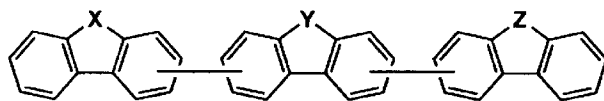


[式中、XはNR'、O、S、PR'、PR'R''R'''、CR'R''、又はSiR'R''を表す。R'、R''、R'''は各々水素原子又は置換基を表す。Arは芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。nは0～8の整数を表す。]

2. 前記一般式(2)で表される少なくとも3種の非発光性有機材料のうち少なくとも1種が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0025] [化2]

一般式(3)



[式中、X、Y、ZはNR'、O、S、PR'、PR'R''R'''、CR'R''R''、又はSiR'R''を表す。R'R''R'''は各々水素原子又は置換基を表す。更にベンゼン環は置換基を有しても良い。]

3. 前記一般式(2)で表される非発光性有機材料が5種以上含有されていることを特徴とする前記1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0026] 4. 前記一般式(2)で表される複数種の非発光性有機材料の分子量が大きい順に、含有量(質量%)が多いことを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

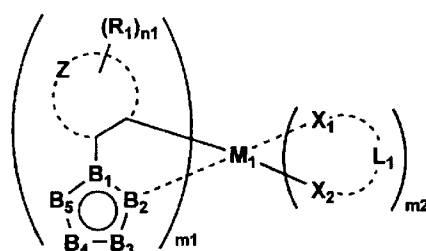
[0027] 5. 前記一般式(2)で表される非発光性有機材料のうち、一番大きい分子量 $M(\max)$ と一番小さい分子量 $M(\min)$ の差が250未満であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0028] 6. 前記発光性ドーパントの少なくとも1つがリン光発光性ドーパントであることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0029] 7. 前記リン光発光性ドーパントが下記一般式(1)で示されることを特徴とする前記6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0030] [化3]

一般式(1)



[式中、 R_1 は置換基を表す。 Z は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0～5の整数を表す。 $B_1 \sim B_5$ は炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。 X_1 及び X_2 は炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、 L_1 は X_1 及び X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2、又は3の整数を表し、 m_2 は0、1又は2を表すが、 $m_1 + m_2$ は2又は3である。]

発明の効果

[0031] 本発明により、発光効率が高く、長発光寿命であり、且つ、高温保存安定性の高い有機ＥＬ素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図１]有機エレクトロルミネッセンス素子の概略的な構成を示す断面図。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、図面を参照しながら本発明の好ましい実施形態について説明する。

[0034] 《有機エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ素子）の構成》

図１は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ素子）の概略的な構成を示す断面図であり、好ましい実施形態の一例を示すものである。

[0035] 図１において、有機エレクトロルミネッセンス素子１００（以下、有機ＥＬ素子ともいう）は、可撓性支持基板１を有しており、該可撓性支持基板１上には陽極２が形成され、陽極２上には有機機能層２０が形成され、次いで、有機機能層２０上には陰極８が形成されている。

[0036] 有機機能層２０とは、陽極２と陰極８との間に設けられている有機エレクトロルミネッセンス１００を構成する各層をいう。

[0037] 有機機能層２０には、例えば、正孔注入層３、正孔輸送層４、発光層５、電子輸送層６、電子注入層７が含まれ、そのほかに正孔ブロック層や電子ブロック層等が含まれてもよい。

[0038] 可撓性支持基板１上の陽極２、有機機能層２０、陰極８は封止接着剤９を介して可撓性封止部材１０によって封止されている。

[0039] なお、有機ＥＬ素子１００のこれらの層構造（図１参照）は単に好ましい具体例を示したものであり、本発明はこれらに限定されない。

[0040] 例えば、本発明の有機ＥＬ素子１００は下記に示すような（ｉ）～（viii）の層構造を有していてもよい。

[0041] （ｉ）可撓性支持基板／陽極／発光層／電子輸送層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

(ii) 可撓性支持基板／陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

(iii) 可撓性支持基板／陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

(iv) 可撓性支持基板／陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

(v) 可撓性支持基板／陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

(vi) ガラス支持体／陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極／封止部材

(vii) ガラス支持体／陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極／封止部材

(viii) ガラス支持体／陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極／封止部材

《有機EL素子の有機機能層20》

次いで、本発明の有機EL素子を構成する有機機能層の詳細について説明する。

[0042] (1) 発光層5

以下、本発明の有機EL素子に係る発光層について説明する。

[0043] 本発明の有機EL素子に係る発光層は、電極（陰極、陽極）、電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

[0044] 本発明に係る発光層の膜厚の総和は1～100nmの範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは、より低い駆動電圧を得ることができることから

50 nm以下である。なお、本発明でいう発光層の膜厚の総和とは、発光層間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む膜厚である。

[0045] 個々の発光層の膜厚としては1～50 nmの範囲に調整することが好ましい。青、緑、赤の各発光層の膜厚の関係については、特に制限はない。

[0046] 発光層の作製には、後述する発光材料やホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。

[0047] 本発明においては、各発光層には複数の発光材料を混合してもよく、またリン光発光材料と蛍光発光材料を同一発光層中に混合して用いてもよい。

[0048] また、本発明に係る発光層の構成として、ホスト化合物、発光材料（発光性ドーパント、発光性ドーパント化合物ともいう）を含有し、発光材料より発光させることが好ましい。

[0049] なお、ホスト化合物、発光材料については、後に詳細に説明する。

[0050] 本発明者らは、有機エレクトロルミネッセンス素子の性能向上を鋭意検討したところ、発光層が、少なくとも1種の発光性ドーパントと少なくとも3種の上記一般式（2）で表される非発光性有機材料とを含有し、且つ、前記少なくとも3種の非発光性有機材料とを含有し、該非発光性有機材料のうち分子量の一番大きいものが1500以下であり、且つ、前記非発光性有機材料の最小含有率が1質量%以上であることにより、本発明に記載の効果（素子の発光効率の向上、長寿命化及び高温保存安定性の向上）が得られることを見いだした。

[0051] 《一般式（2）で表される非発光性有機材料》

本発明に係る、上記一般式（2）で表される非発光性有機材料について説明する。

[0052] 本発明に係る、上記一般式（2）で表される非発光性有機材料は、キャリア輸送性を持っていても良いが、本発明ではキャリア輸送性を持たないものも含まれる。

[0053] 上記一般式（2）で表される非発光性有機材料の含有種類数は3種類以上

であるが、４種以上含有することが好ましく、高い発光効率が得られることから、５種以上含有することがさらに好ましく、１０種以上含有することがさらに好ましく、更に好ましくは、１０種～１５種である。

[0054] また、本発明の有機ＥＬ素子は発光層を複数層有していても構わないが、本発明に記載の効果をを得るためには、発光層が、上記一般式（２）で表される非発光性有機材料を少なくとも３種含有し、且つ、前記非発光性有機材料のうち分子量の一番大きいものが１５００以下であり、且つ、前記非発光性有機材料の最小含有率が１質量％以上であることが本願発明の特徴である。

[0055] また、少なくとも３種の一般式（２）で表される非発光層有機材料は、同一の発光層に含有されていてもよいし、本発明の有機ＥＬ素子が、複数の発光層を有する場合には、一つの発光層が２種の一般式（２）で表される非発光性有機材料を含有し、別の発光層が１種の一般式（２）で表される非発光性有機材料を含有するという形態をとることもできる。

[0056] 即ち、本発明の有機ＥＬ素子を構成する発光層が単一層である場合、複数層である場合も含め、発光層全体において、少なくとも３種の一般式（２）で表される非発光性有機材料が含有されていればよい。

[0057] 上記の中でも好ましいのは、同一の発光層が少なくとも３種の一般式（２）で表される非発光性有機材料を含有する場合である。

[0058] ここで、非発光性有機材料の『非発光性』とは有機ＥＬ素子を発光させた際に、可視光（４００～７８０ｎｍの範囲内）において、発光性ドーパントにより発せられる光子数に対し、その材料による発せられる光子数が１％以下であることを示すものである。

[0059] 本発明に係る発光層が少なくとも３種の一般式（２）で表される非発光性有機材料を含有することにより、本発明の有機ＥＬ素子の電気特性が良化し、長寿命化した理由は分かっていないが、本発明者等は、以下に述べるようにパッキングが改善されたためと考えている。

[0060] 非特許文献１に記されているように、非晶質膜の電気特性を良化させるためには分子間の相互作用（特に $\pi-\pi$ 相互作用）を増大させることが有効で

あり、分子間の相互作用を増大させるためには、分子間の波動関数の重なりを大きくすることが重要となる。

[0061] しかし、非晶質膜では、分子の向きが揃っていない、また、充填密度が小さく分子間の距離が広いために波動関数の重なりが結晶に比べて小さくなってしまう。

[0062] 一般的に波動関数の重なりが大きい方がキャリアの移動はしやすい。本発明では異なる3種以上の非発光性有機材料を発光層中に含有させることで、非晶質膜における充填密度を高めることができ、その結果、分子間距離が短くなること、分子の異方性の効果が小さくなることで波動関数の重なりが大きくなり、結果として電気特性が良化したと考えている。

[0063] また、本発明の有機EL素子は効率の向上により長寿命化するが、その理由としては、本発明に係る発光層（単一の発光層の場合もあり、複数の発光層の場合もある）の上記一般式（2）で表される非発光性有機材料を3種以上含有することにより、結晶成長が抑制され、高温保存安定性が向上すると考えられる。

[0064] 非特許文献2でも3種目を添加することにより効率の向上がなされているが、これは3種目の三重項エネルギーがドーパントの三重項エネルギーよりも十分に大きいことによる励起子の閉じ込めの効果と推測される。

[0065] 一方、本発明の構成（少なくとも3種の下記一般式（2）で表される非発光性有機材料を含有する）により得られる効果は、発光層の充填密度を高めることによる電気特性の良化であり、非特許文献2とは効果が異なる。また、本発明の有機EL素子は、高温保存性が良好なことが特徴である。

[0066] また、前記非発光性有機材料の含有量（質量%）の割合に制限はなく、含有量（質量%）を多い順に H_n （ n が小さい方が含有質量が大きい）としたとき、 $50\text{質量}\% \leq H_1 \leq 98\text{質量}\%$ 、 $1\text{質量}\% \leq H_2 \leq 49\text{質量}\%$ 、 $1\text{質量}\% \leq H_3 \leq 33.3\text{質量}\%$ 、 $1\text{質量}\% \leq H_4 \leq 25\text{質量}\%$ 、 $1\text{質量}\% \leq H_5 \leq 20\text{質量}\%$ の範囲で好適に用いられるが、好ましくは、 $50\text{質量}\% \leq H_1 \leq 97\text{質量}\%$ 、 $1\text{質量}\% \leq H_2 \leq 48\text{質量}\%$ 、 $1\text{質量}\% \leq H_3 \leq 32.3$

質量%、 $1 \text{ 質量}\% \leq H4 \leq 25 \text{ 質量}\%$ 、 $1 \text{ 質量}\% \leq H5 \leq 20 \text{ 質量}\%$ 、さらに好ましくは、 $50 \text{ 質量}\% \leq H1 \leq 96 \text{ 質量}\%$ 、 $1 \text{ 質量}\% \leq H2 \leq 47 \text{ 質量}\%$ 、 $1 \text{ 質量}\% \leq H3 \leq 31.3 \text{ 質量}\%$ 、 $1 \text{ 質量}\% \leq H4 \leq 24 \text{ 質量}\%$ 、 $1 \text{ 質量}\% \leq H5 \leq 20 \text{ 質量}\%$ 、さらに好ましくは、 $70 \text{ 質量}\% \leq H1 \leq 96 \text{ 質量}\%$ 、 $1 \text{ 質量}\% \leq H2 \leq 30 \text{ 質量}\%$ 、 $1 \text{ 質量}\% \leq H3 \leq 15 \text{ 質量}\%$ 、 $1 \text{ 質量}\% \leq H4 \leq 10 \text{ 質量}\%$ 、 $1 \text{ 質量}\% \leq H5 \leq 5 \text{ 質量}\%$ である。

[0067] 上記の少なくとも3種の上記一般式(2)で表される非発光性有機材料を含有量が多い順に H_n (n が小さいほど含有量が多い)と命名すると、 H_n の分子量 M_{Hn} は、 $M_{H1} > M_{H2} > M_{H3} > \dots$ のように n が大きくなるとともに小さくなるのが好ましい。

[0068] 即ち、分子量が大きく含有量(質量%)が大きいもので発光層の多くの部分を占め、それだけではパッキングがしにくく充填密度が低くなってしまうところを小さい分子量の分子が入り込むことで充填密度が上がる。

[0069] また、前記非発光性有機材料のうち、一番大きい分子量 $M_{\max}$ と一番小さい分子量 $M_{\min}$ の差が $M_{\max} - M_{\min} < 250$ であれば、より一層の高温保存安定性良化がなされることが判った。

[0070] また、一般式(2)で表される非発光性有機材料は、 $\pi - \pi$ 相互作用を通じたキャリア移動を起こしやすい構造を有することが好ましく、また、少なくとも3種の上記一般式(2)で表される非発光性有機材料が同じ芳香族骨格(具体的には、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を構成として有することである。)を持つことが好ましい。

[0071] 本発明においては、一般式(2)で表される化合物を構成する芳香族骨格(芳香族環)の占める含有量の好ましい範囲は発光層に使用される非発光性有機材料の全質量のうち、60%以上であることが好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。

[0072] また、一般式(2)で表される非発光性有機材料は、本発明の有機EL素子においてホスト化合物として好ましく用いることができる。なお、ホスト化合物については、後に詳細に説明する。

[0073] 以下、上記一般式（２）で表される非発光性有機材料の構造について説明する。

[0074] 前記一般式（２）において、 X は NR' 、 O 、 S 、 PR' 、 $PR'R''R'''$ 、 $CR'R''$ 、又は $SiR'R''$ を表す。

[0075] 一般式（２）の X において、 R' 、 R'' 、 R''' で各々表される置換基としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 t -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）、芳香族炭化水素環基（芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、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、ビフェニリル基等）、芳香族複素環基（例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基（例えば、１，２，４-トリアゾール-１-イル基、１，２，３-トリアゾール-１-イル基等）、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、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炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等）、複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）、アルコキシ基（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又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-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。

[0076] これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。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。

[0077] 中でも、Xとしては NR_2 又はOが好ましく、また、 R_2 としては、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)、又は芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基、ジベンゾフラニル基等)が特に好ましい。

[0078] 上記の芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基は、各々一般式(2)のXにおいて、 R' 、 R'' 、 R''' で各々表される置換基と同義の置換基を有してもよい。

[0079] 一般式(2)において、 A_r は芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。

[0080] 前記 A_r で表される芳香族炭化水素環基としては、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から導出される基が挙げられる。

[0081] 上記の中でも、一般式(2)において、 A_r で表される芳香族炭化水素環基として、好ましく用いられるのは、ベンゼン環から導出される基であり、更に好ましく用いられるのは、置換基を有するベンゼン環から導出される基であり、特に好ましくはカルバゾリル基を有するベンゼン環から導出される基が挙げられる。

[0082] また、一般式(2)において、 A_r で表される芳香族炭化水素環基としては、各々3環以上の縮合環から導出される基も好ましい一態様として挙げられ、3環以上が縮合した芳香族炭化水素縮合環から導出される基としては、具体的には、ナフタセン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環

、ヘキサセン環、フェナントレン環、ピレン環、ベンゾピレン環、ベンゾアズレン環、クリセン環、ベンゾクリセン環、アセナフテン環、アセナフチレン環、トリフェニレン環、コロネン環、ベンゾコロネン環、ヘキサベンゾコロネン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ペリレン環、ナフトペリレン環、ペンタベンゾペリレン環、ベンゾペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピラントレン環、コロネン環、ナフトコロネン環、オバレン環、アンスラアントレン環等から導出される基が挙げられる。

[0083] なお、これらの環は、更に、各々一般式(2)のXにおいて、R'、R''、R'''で各々表される置換基と同義の置換基を有してもよい。

[0084] 前記Arで表される芳香族複素環基としては、例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、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、インダゾール環、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、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つが更に窒素原子で置換されている環を示す)等から導出される基が挙げられる。

[0085] また、一般式(2)において、Arで表される芳香族複素環基としては、3環以上が縮合した芳香族複素環から導出される基も好ましい態様として挙げることができ、具体的には、アクリジン環、ベンゾキノリン環、カルバゾール環、カルボリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、カルボリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キニンドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、アントラジン環、ペリミジン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭素原子の任意の一つが窒素原子で置き換わったものを表す)、フェナントロリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン

環、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフェン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフェン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフェン環、アントラジチオフェン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、チオファントレン環（ナフトチオフェン環）等から導出される基を挙げることができる。

[0086] 上記の中でも、一般式（2）において、 A_r で表される芳香族複素環基としては、好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ジベンゾフラン環から導出される基であり、更に好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環から導出される基であり、特に好ましくはカルバゾリル基を有するベンゼン環から導出される基が挙げられる。

[0087] なお、これらの環は、更に一般式（2）において、 R' 、 R'' 、 R''' で各々表される置換基と同義の置換基を有してもよい。

[0088] また、一般式（2）において、 n は0～8の整数を表すが、0～2であることが好ましく、特に X がO、Sである場合には1～2であることが好ましい。

[0089] （一般式（3）で表される化合物）

上記一般式（2）で表される化合物の中でも、更に好ましく用いられるのは、上記一般式（3）で表される化合物である。

[0090] 一般式（3）の X 、 Y 、 Z で各々表される、 NR' 、O、S、 PR' 、 $PR'R''R'''$ 、 $CR'R''$ 、又は $SiR'R''$ において、 R' 、 R'' 、 R''' で各々表される置換基は、各々一般式（2）の X において、 R' 、 R'' 、 R''' で各々表される置換基と同義である。一般式（3）の3つの縮合環は、縮合環同士が直接結合し、結合位置は縮合環のどの位置でも良い。更にベンゼン環は置換基を有しても良い。

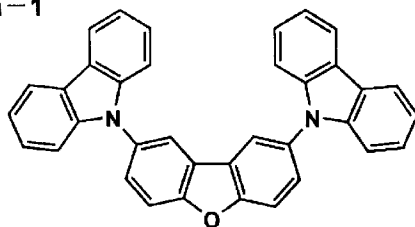
[0091] 本発明に係る非発光性有機材料として、上記一般式（2）又は（3）で表される化合物が好ましく用いられ、また、該一般式（2）又は（3）で表される化合物は、本発明の有機EL素子に係る発光層のホスト化合物として好ましく用いられる。また、ホスト化合物としては、特に、ジベンゾフラン環

とカルバゾール環をともに有するホスト化合物が好ましい。

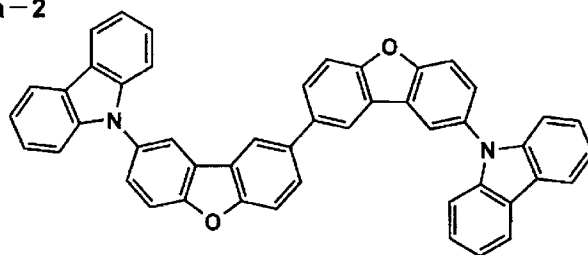
[0092] 以下に、一般式(2)で表されるホスト化合物の具体例(a-1～a-41)を示すが、これらに限定されない。なお、下記の具体例のうち、a-1, 2, 3, 5, 6, 11, 13, 20, 27, 29, 35, 36, 39, 41は一般式(3)で表される化合物でもある。

[0093] [化4]

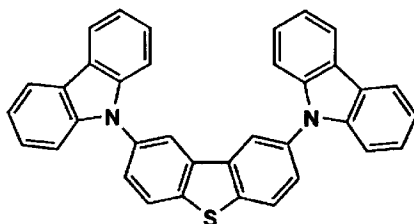
a-1



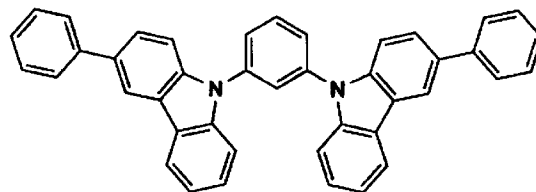
a-2



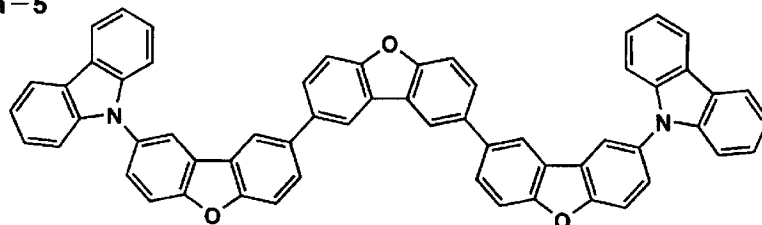
a-3



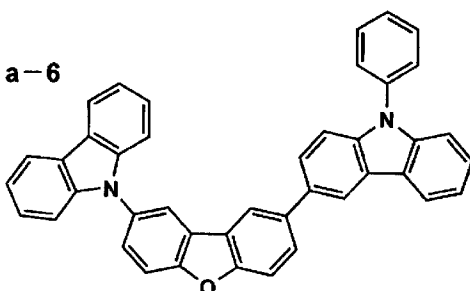
a-4



a-5

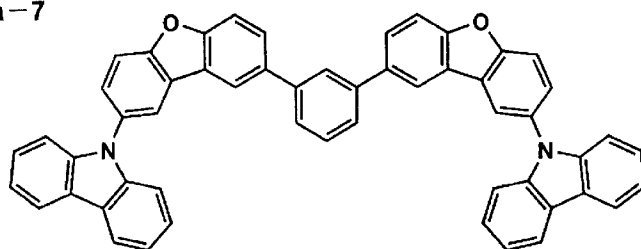


a-6

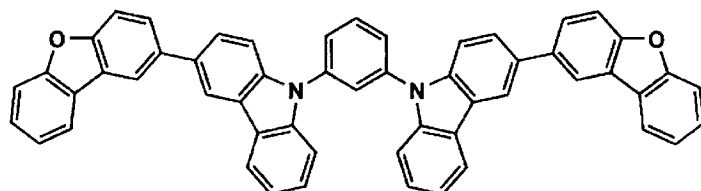


[0094] [化5]

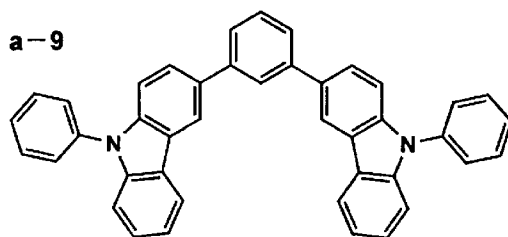
a-7



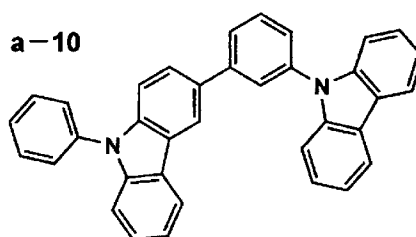
a-8



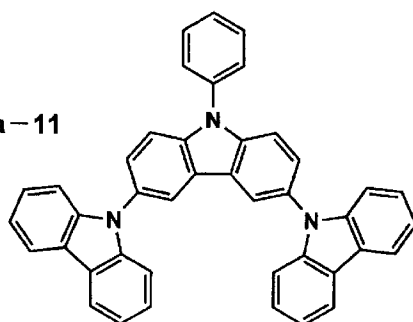
a-9



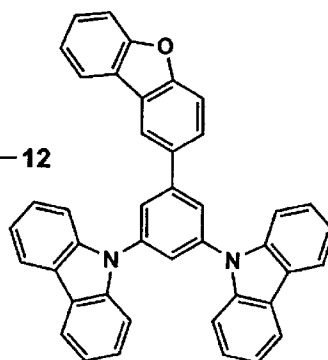
a-10



a-11



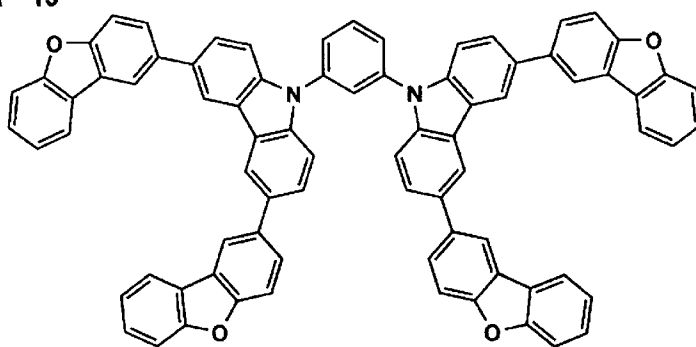
a-12



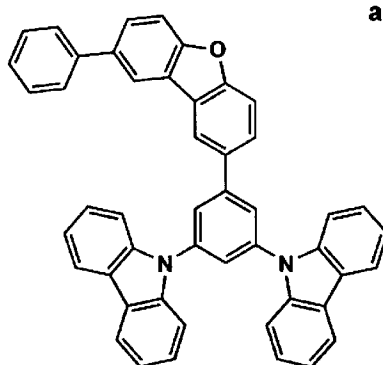
[0095]

[化6]

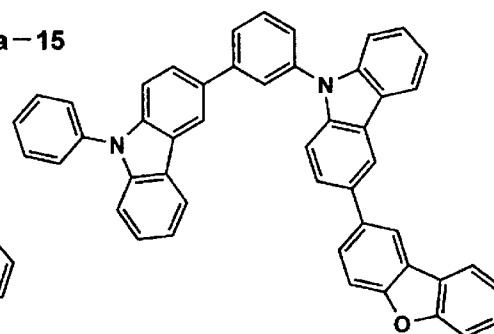
a-13



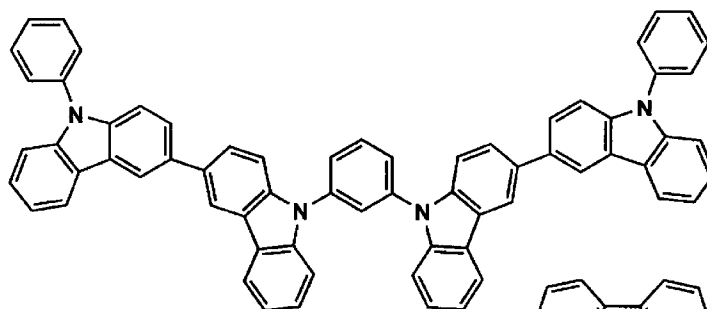
a-14



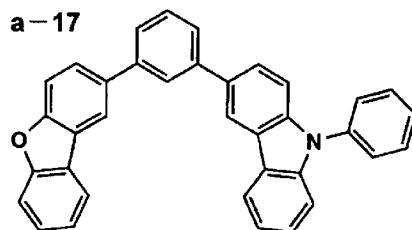
a-15



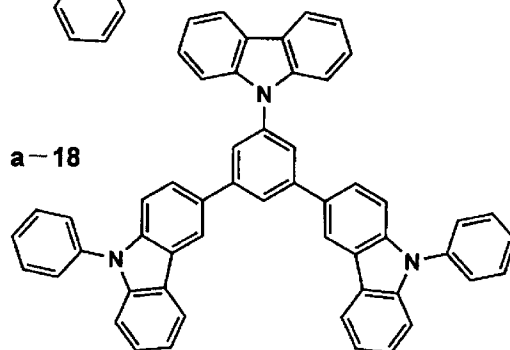
a-16



a-17

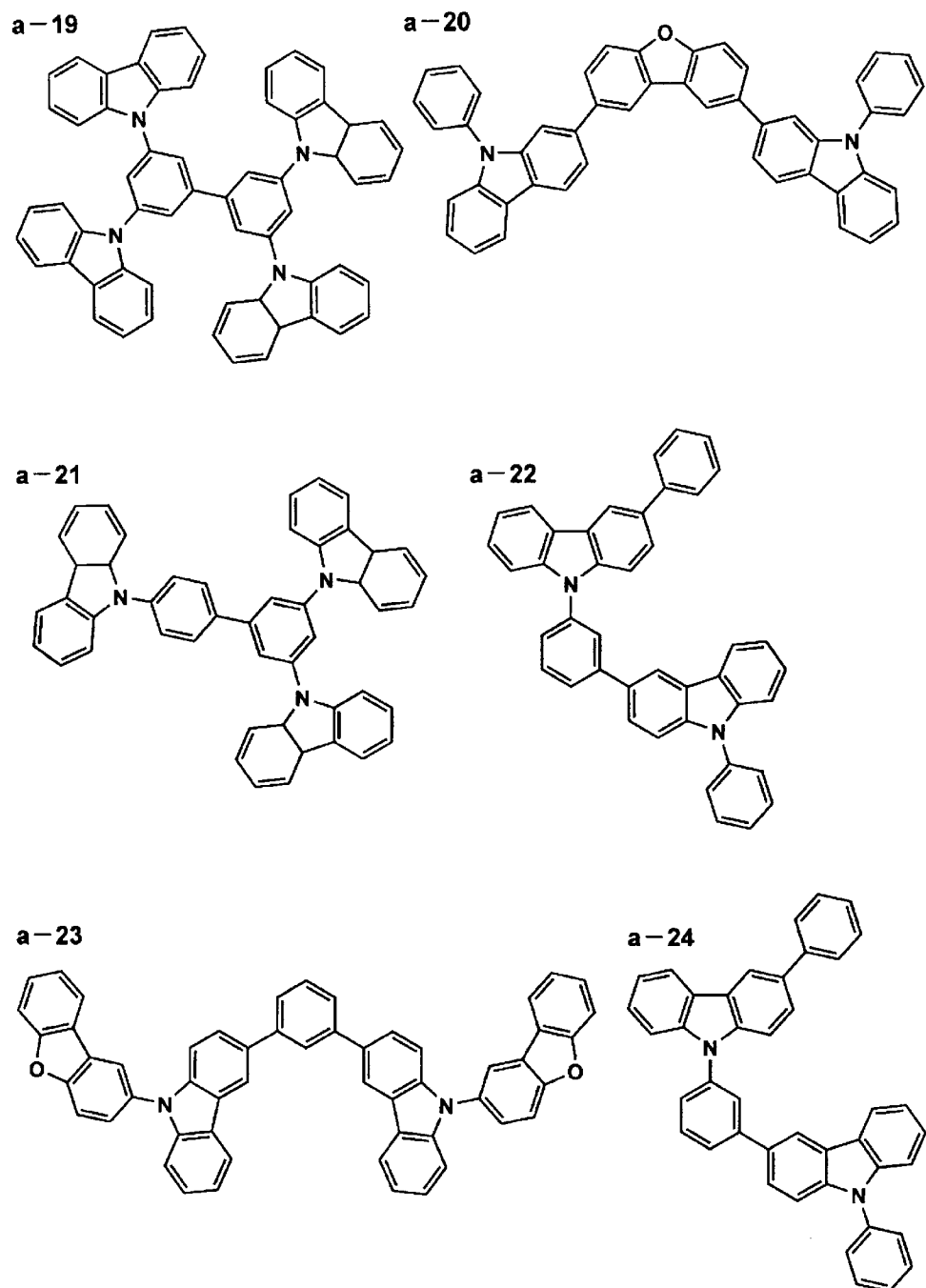


a-18



[0096]

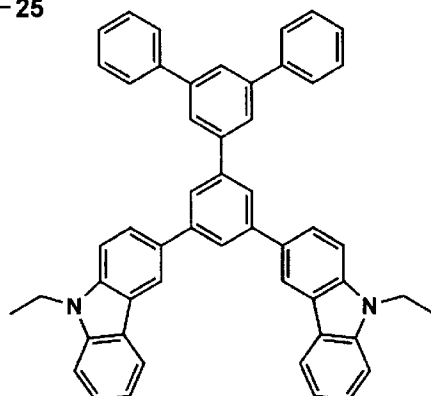
[化7]



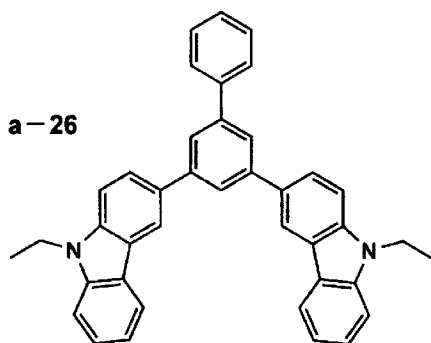
[0097]

[化8]

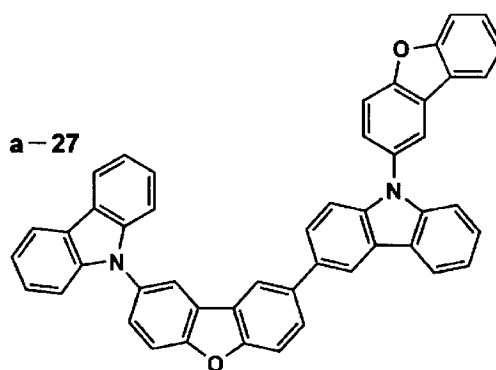
a-25



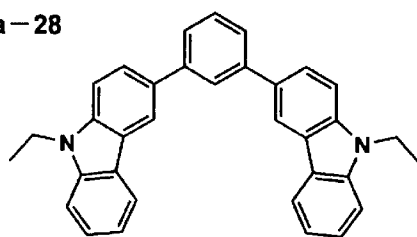
a-26



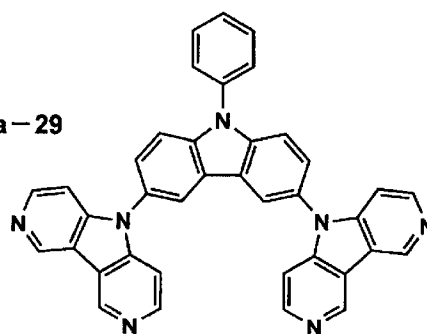
a-27



a-28



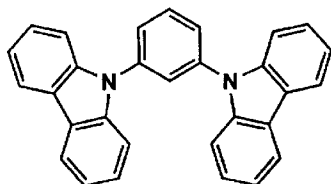
a-29



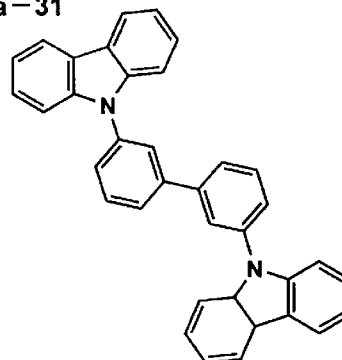
[0098]

[化9]

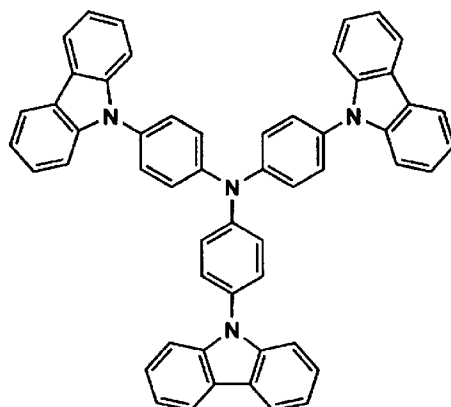
a-30



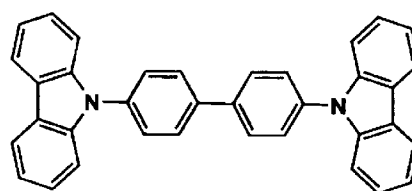
a-31



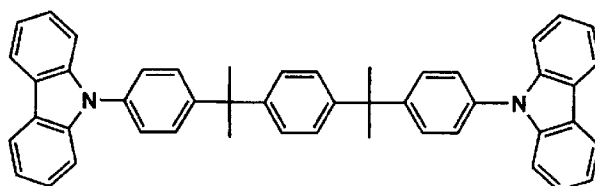
a-32



a-33

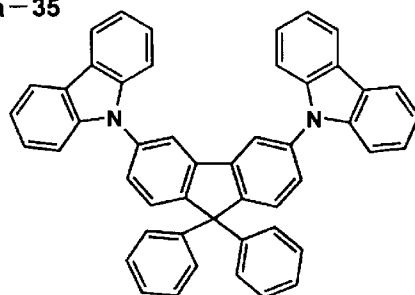


a-34

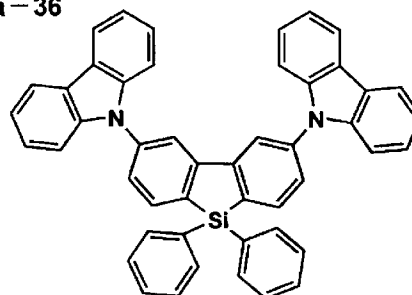


[0099] [化10]

a-35

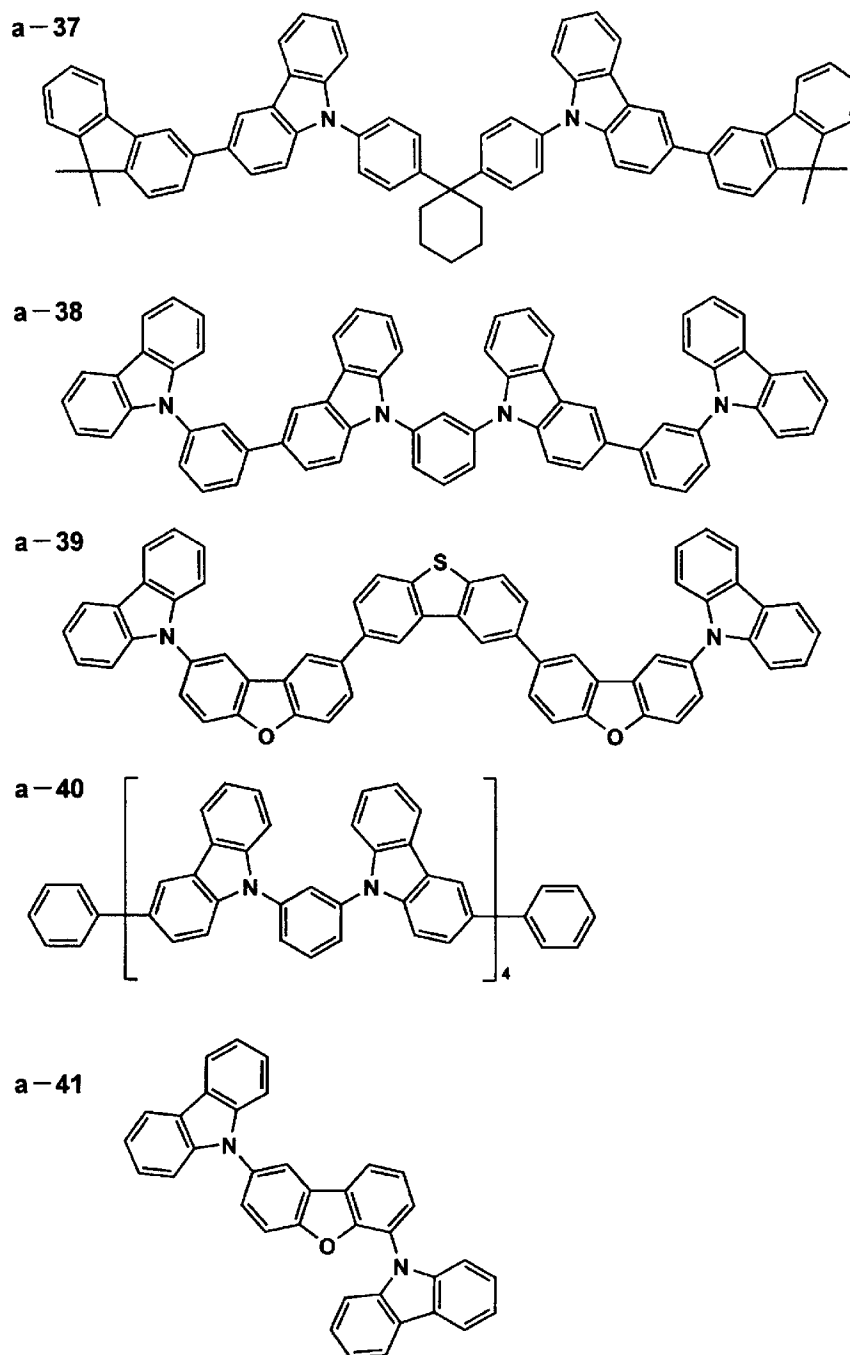


a-36



[0100]

[化11]



[0101] 《ホスト化合物》

本発明の有機EL素子に用いられるホスト化合物について説明する。

[0102] 本発明の有機EL素子の発光層に含有されるホスト化合物は、室温（25℃）におけるリン光発光のリン光量子収率が0.1未満の化合物が好ましく、更に好ましくは、リン光量子収率が0.01未満である。

- [0103] 本発明においては、本発明に係る非発光性有機材料として用いられる上記一般式（２）又は（３）で表される化合物がホスト化合物として用いることが好ましい。
- [0104] また、前記非発光性有機材料又はホスト化合物として、従来公知のホスト化合物を上記一般式（２）又は（３）で表される化合物と併用してもよい。併用においては、単独でも複数種でもよい。
- [0105] また、後述する発光材料を複数種用いることで異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。
- [0106] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高 T_g （ガラス転移温度）である化合物が好ましい。
- [0107] ここで、ガラス転移点（ T_g ）とは、DSC（Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。
- [0108] 公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。例えば、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

－ 2 9 9 0 6 0 号公報、同 2 0 0 2 － 3 0 2 5 1 6 号公報、同 2 0 0 2 － 3 0 5 0 8 3 号公報、同 2 0 0 2 － 3 0 5 0 8 4 号公報、同 2 0 0 2 － 3 0 8 8 3 7 号公報等が挙げられる。

[0109] 本発明に用いられるホスト化合物は、カルバゾール誘導体であることが好ましい。

[0110] 上記の従来公知のホスト化合物も、本発明に係る非発光性有機材料として用いることができる。

[0111] 《発光性ドーパント（発光性ドーパント化合物ともいう）》

本発明に係る発光性ドーパントについて説明する。

[0112] 本発明に係る発光材料（発光性ドーパント）としては、少なくとも 1 種のリン光発光性ドーパント（リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう）が用いられる。

[0113] 本発明において、リン光発光性ドーパントとは、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。

[0114] 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、本発明においてリン光発光材料を用いる場合、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）が達成できればよい。

[0115] リン光発光性ドーパントの発光原理としては 2 種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光発光性ドーパントに移動させることでリン光発光性ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光発光性ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光発光性ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光発光性ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合におい

ても、リン光発光性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。

[0116] リン光発光性ドーパントは、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、好ましくは元素の周期表で8族～10族の遷移金属元素を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、又は白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物であり、更に具体的には、上記一般式（1）で表されるリン光発光性ドーパントが好ましく用いられる。

[0117] （一般式（1）で表されるリン光発光性ドーパント）

一般式（1）において、 R_1 で表される置換基としては、例えば、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）、芳香族炭化水素環基（芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、*p*-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニリル基等）、芳香族複素環基（例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基（例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等）、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、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

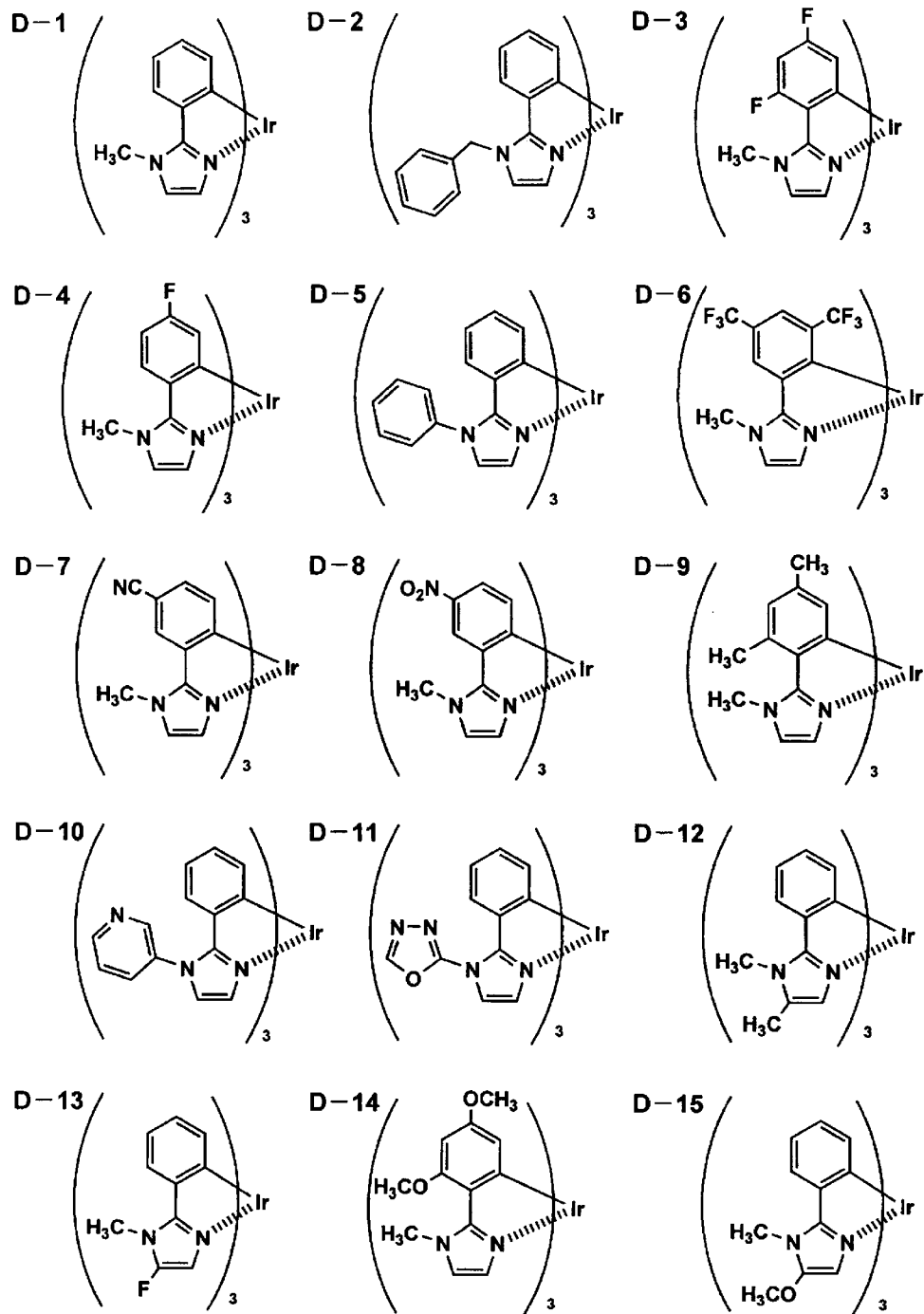
ン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、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

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又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-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基のうち、好ましいものはアルキル基若しくはアリール基である。

- [0118] 一般式(1)において、Zにより形成される5員環～7員環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環及びチアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ベンゼン環である。
- [0119] 一般式(1)において、 $B_1 \sim B_5$ により形成される芳香族含窒素複素環としては単環が好ましく、例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサジアゾール環及びチアジアゾール環等が挙げられる。
- [0120] これらのうちで好ましいものは、ピラゾール環、イミダゾール環であり、特に好ましくは B_2 、 B_5 が窒素原子であるイミダゾール環である。
- [0121] これらの環は、一般式(1)において、 R_1 で表される置換基によって更に置換されていてもよい。置換基として好ましいものはアルキル基及びアリール基であり、更に好ましくはアリール基である。
- [0122] 一般式(1)において、 L_1 は、 X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子の具体例としては、例えば、フェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボル、ピコリン酸及びアセチルアセトン等が挙げられる。
- [0123] なお、これらの基は、一般式(1)において、 R_1 で表される置換基によって更に置換されていてもよい。
- [0124] 一般式(1)において、 m_1 は、1、2又は3の整数を表し、 m_2 は0、1又は2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2又は3である。中でも、 m_2 は0である場合が好ましい。
- [0125] 一般式(1)において、 M_1 で表される遷移金属元素としては、元素周期表の8族～10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)が用いられるが、中でもイリジウム、白金が好ましく、更に好ましくはイリジウムである。

[0126] 以下に、一般式（１）で表されるリン光発光性ドーパント（リン光発光性化合物）の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

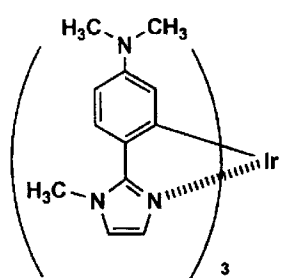
[0127] [化12]



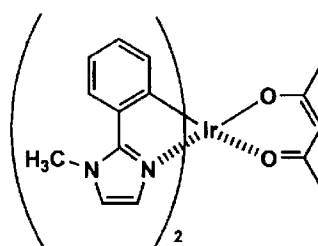
[0128]

[化13]

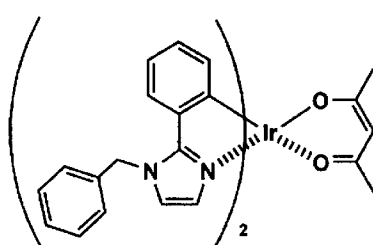
D-16



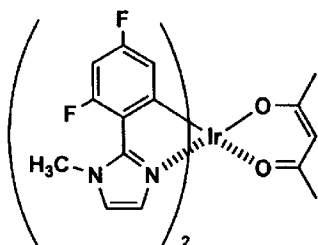
D-17



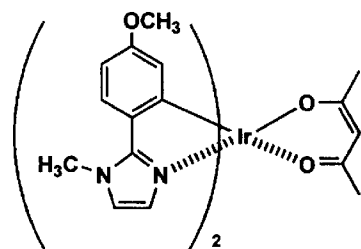
D-18



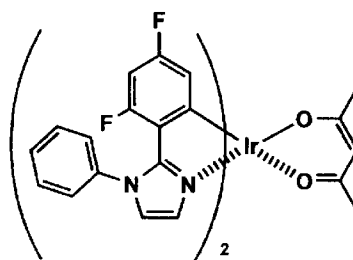
D-19



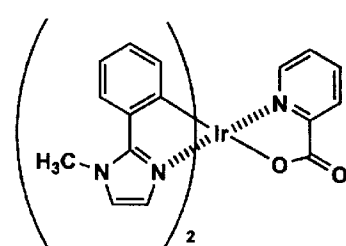
D-20



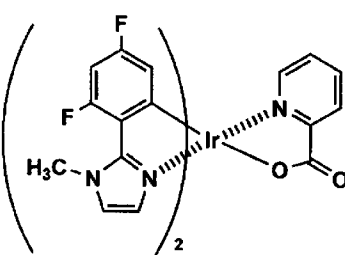
D-21



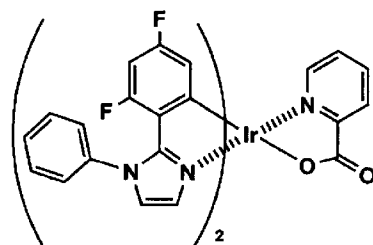
D-22



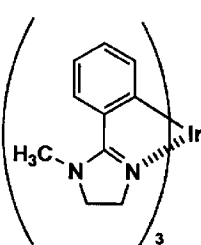
D-23



D-24

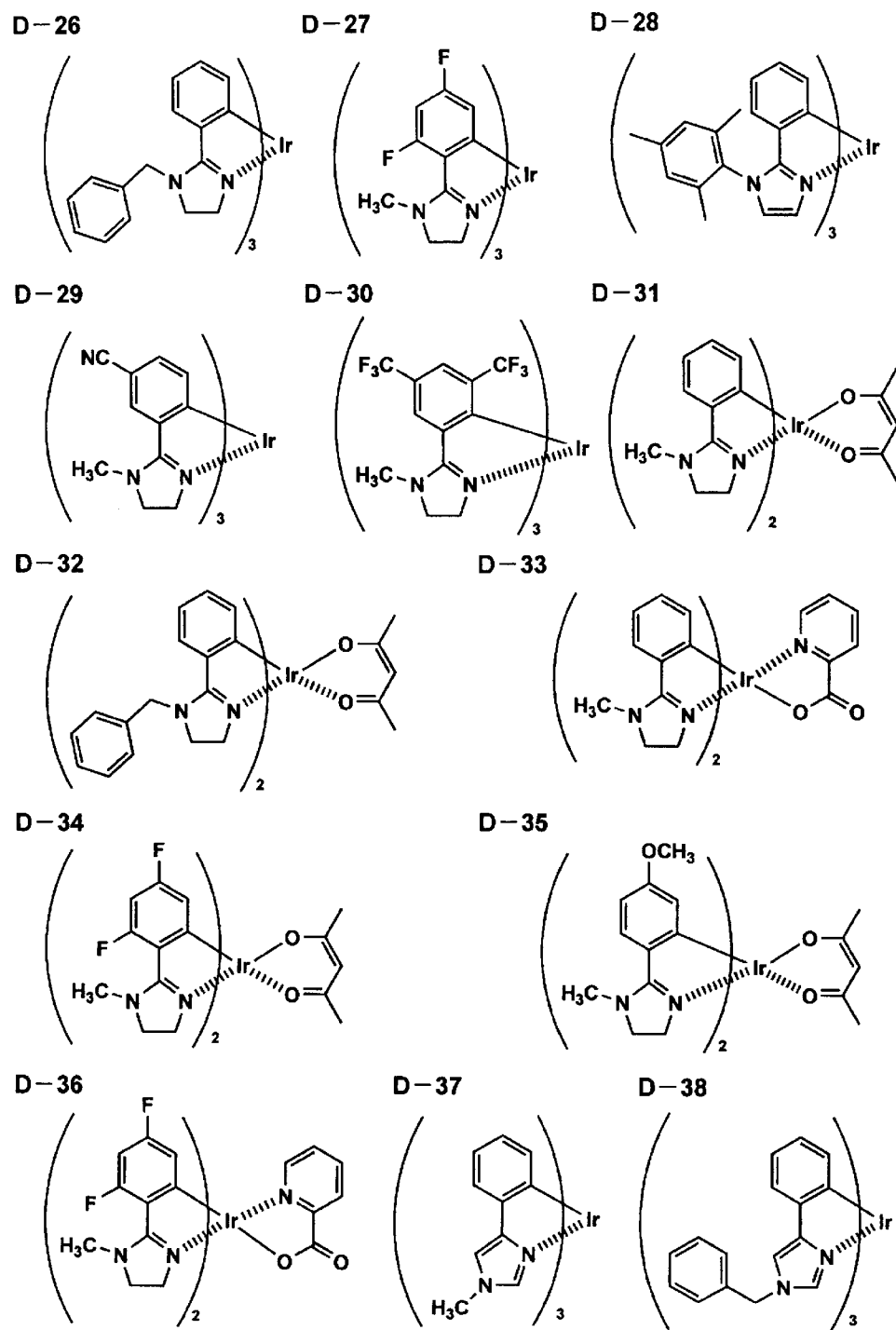


D-25



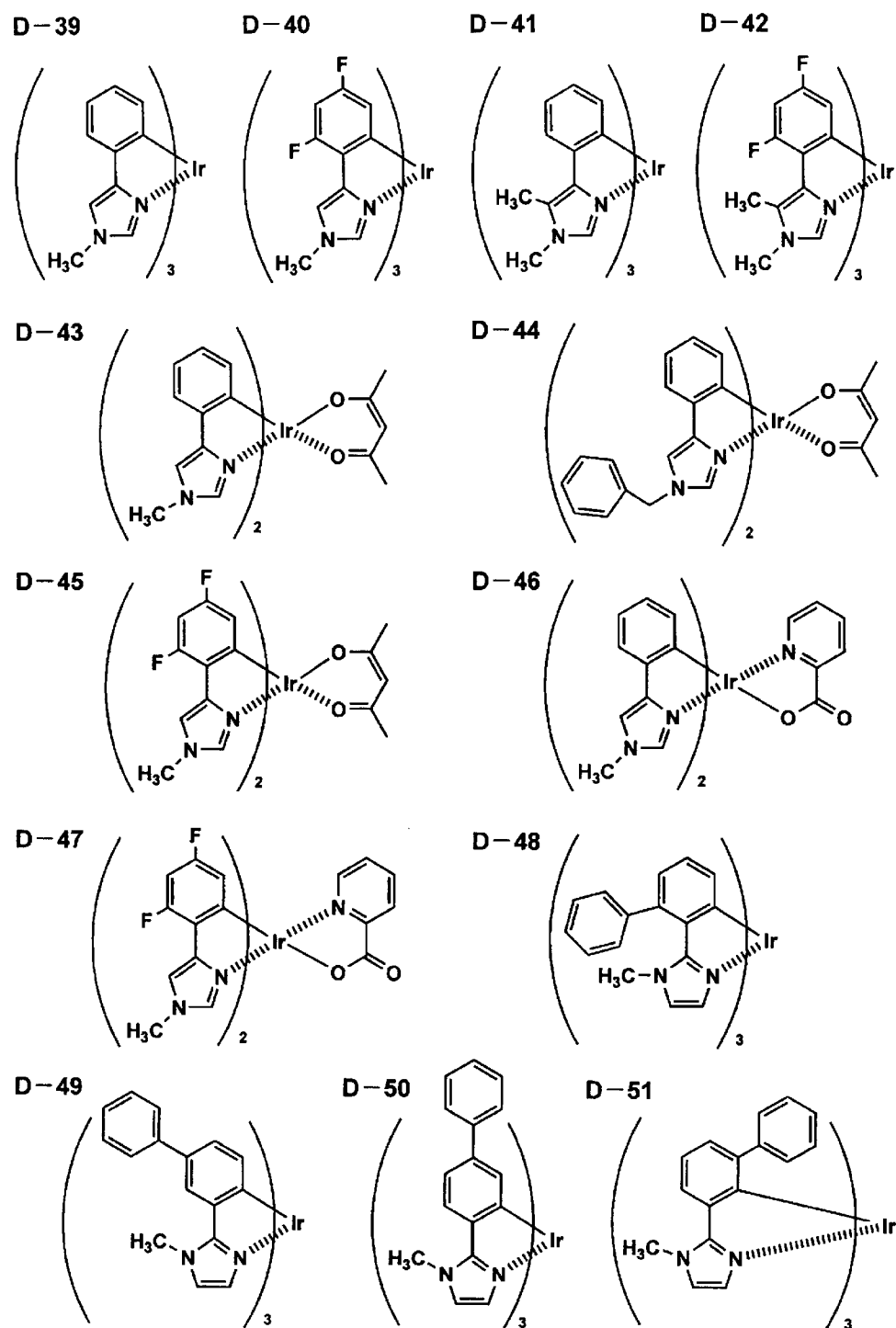
[0129]

[化14]



[0130]

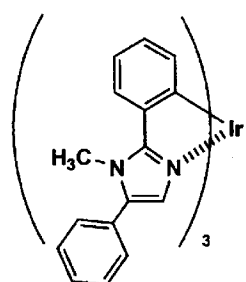
[化15]



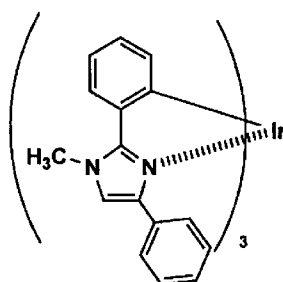
[0131]

[化16]

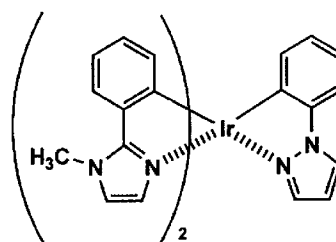
D-52



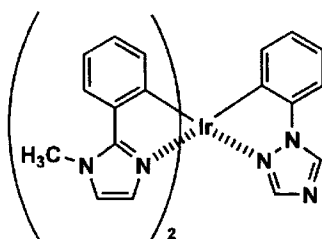
D-53



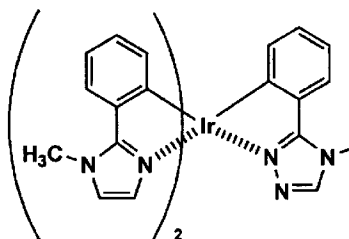
D-54



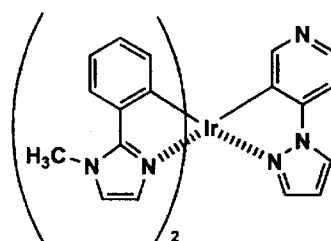
D-55



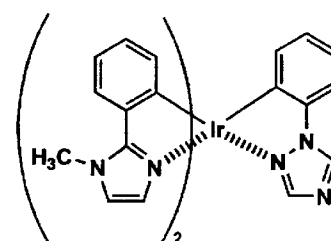
D-56



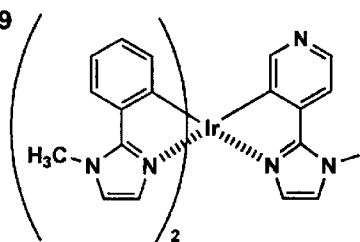
D-57



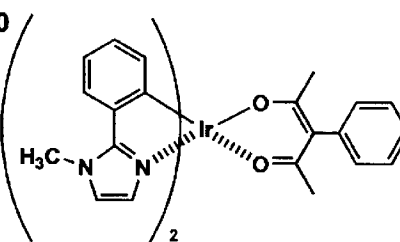
D-58



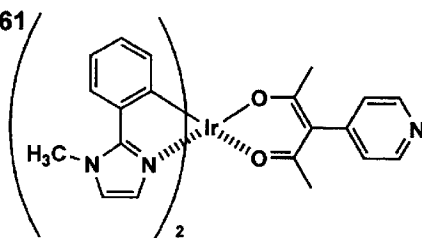
D-59



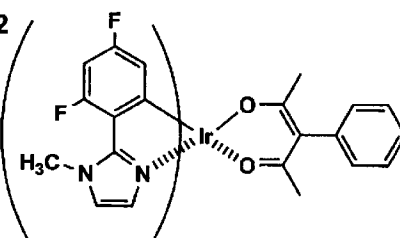
D-60



D-61



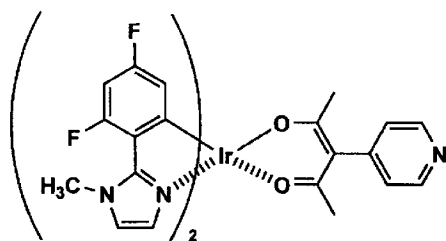
D-62



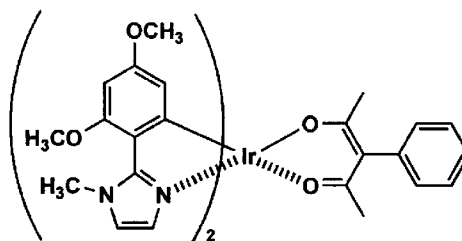
[0132]

[化17]

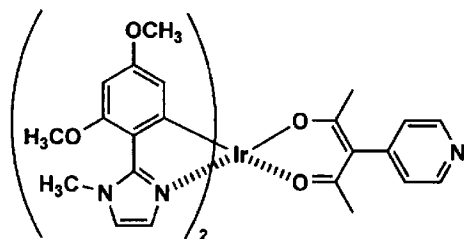
D-63



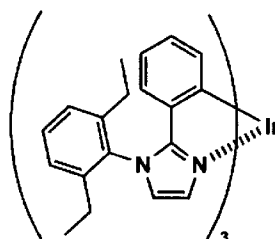
D-64



D-65



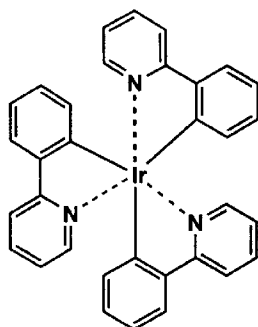
D-66



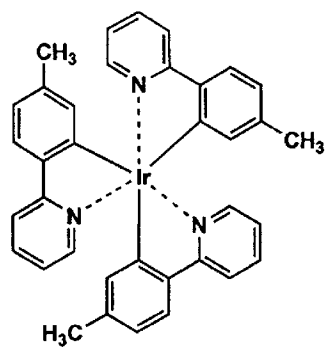
[0133]

[化18]

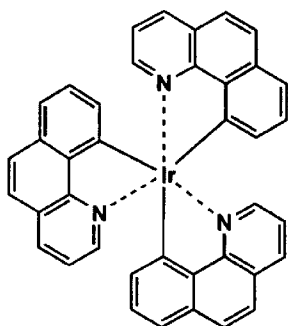
D-67



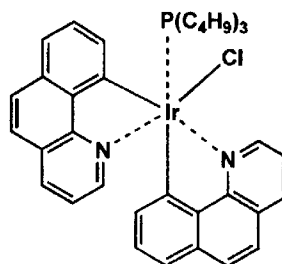
D-68



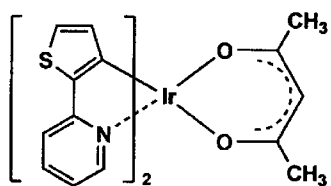
D-69



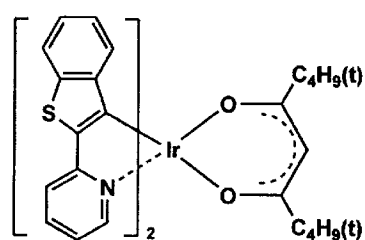
D-70



D-71



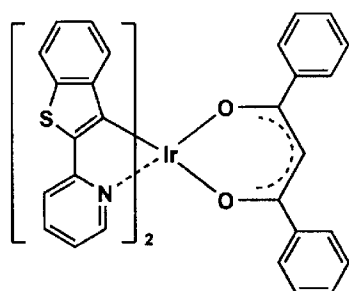
D-72



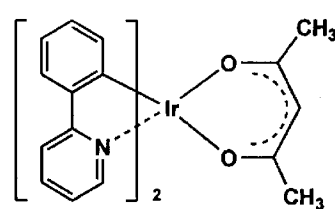
[0134]

[化19]

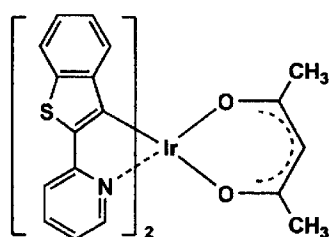
D-73



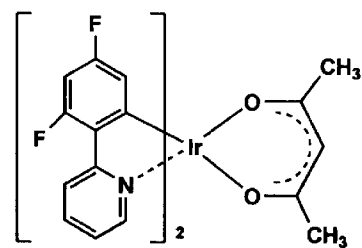
D-74



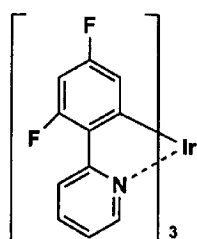
D-75



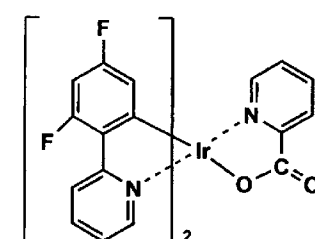
D-76



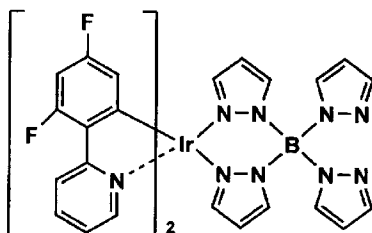
D-77



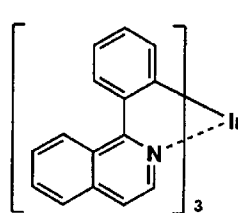
D-78



D-79



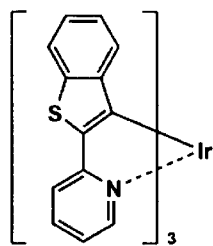
D-80



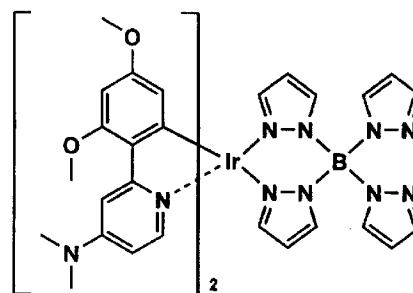
[0135]

[化20]

D-81

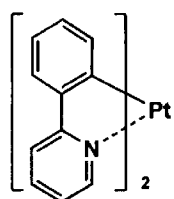


D-82

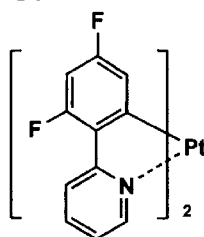


[0136] [化21]

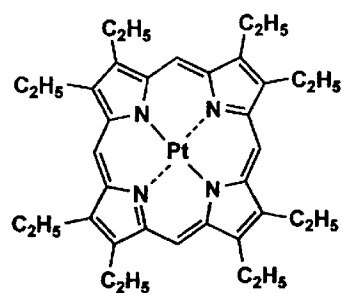
D-83



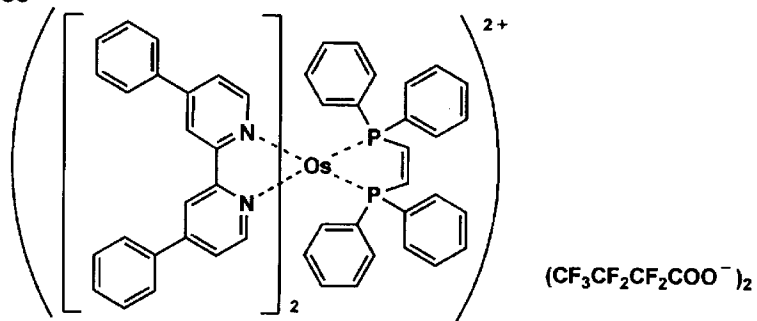
D-84



D-85



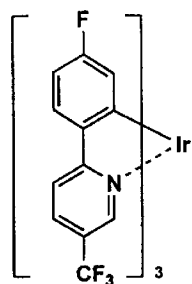
D-86



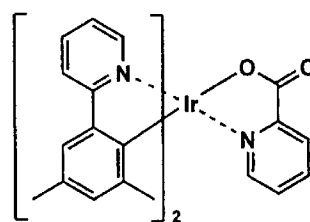
[0137]

[化22]

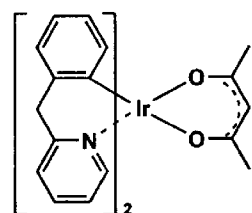
D-87



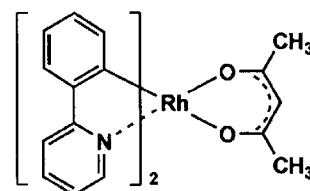
D-88



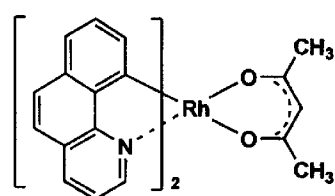
D-89



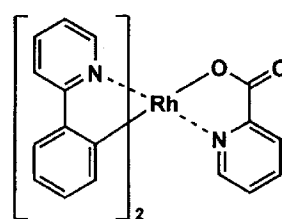
D-90



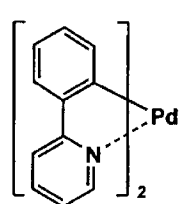
D-91



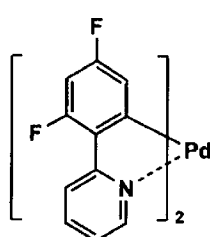
D-92



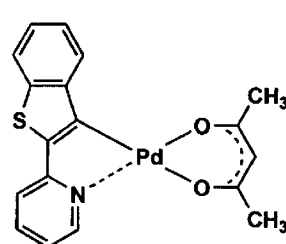
D-93



D-94

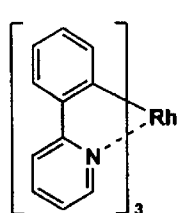


D-95

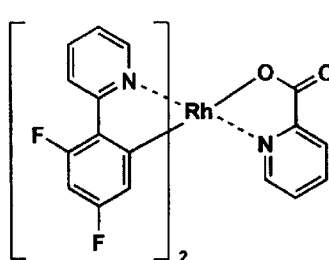


[0138] [化23]

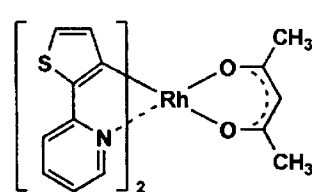
D-96



D-97

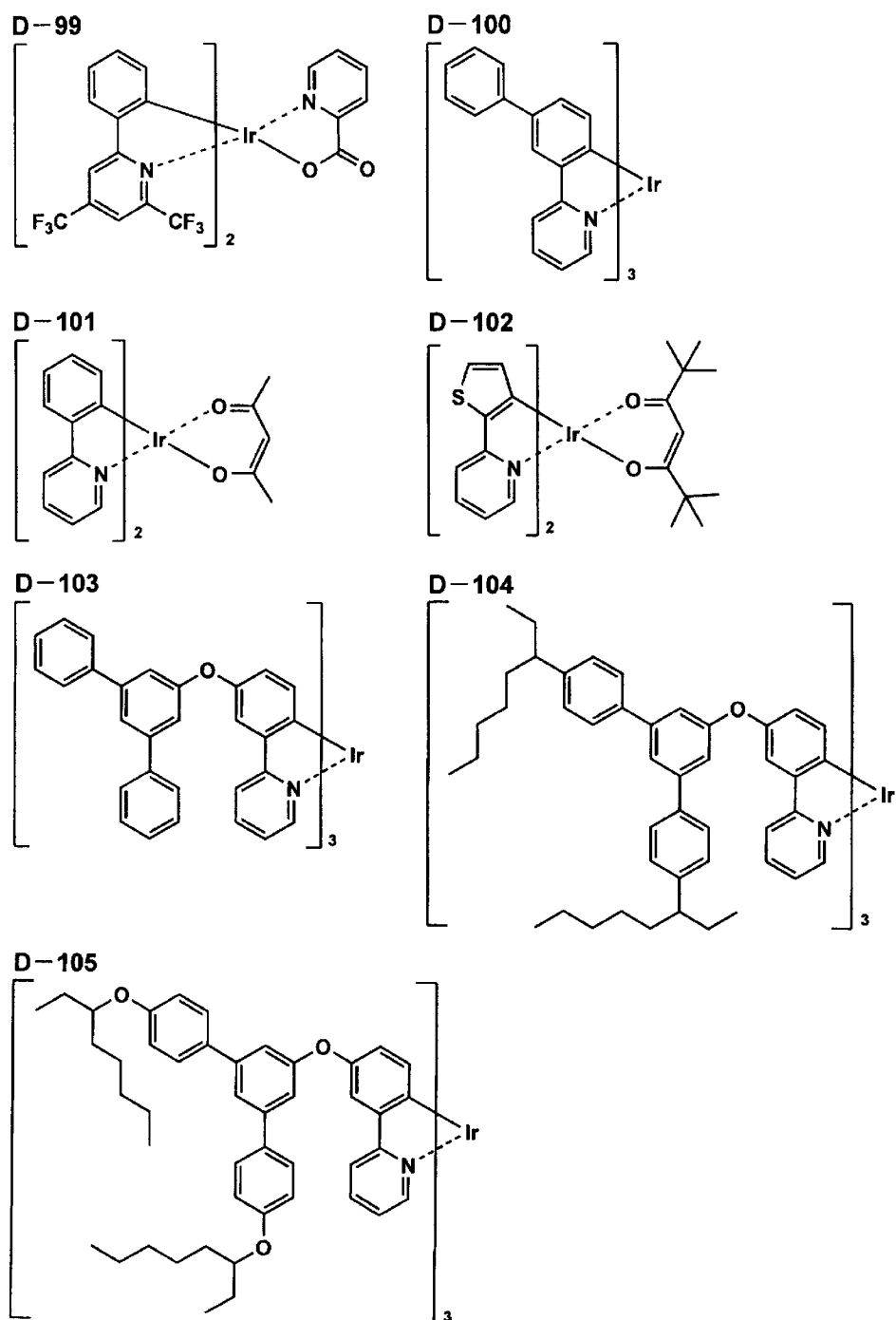


D-98



[0139]

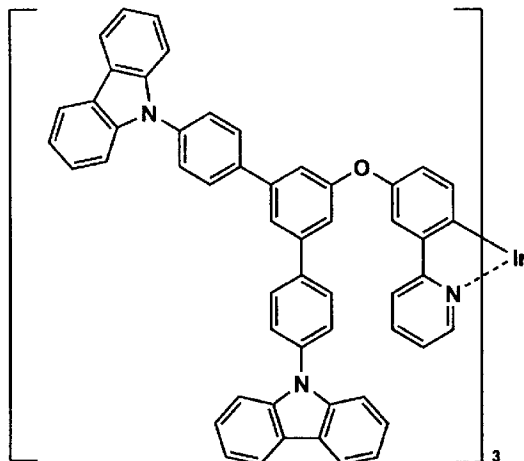
[化24]



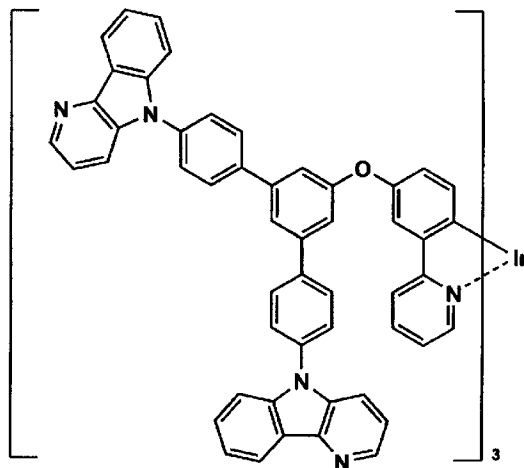
[0140]

[化25]

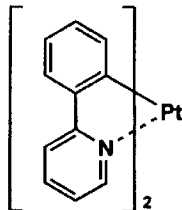
D-106



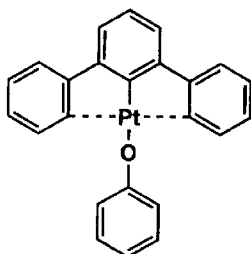
D-107



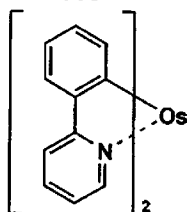
D-108



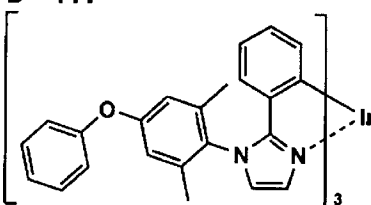
D-109



D-110

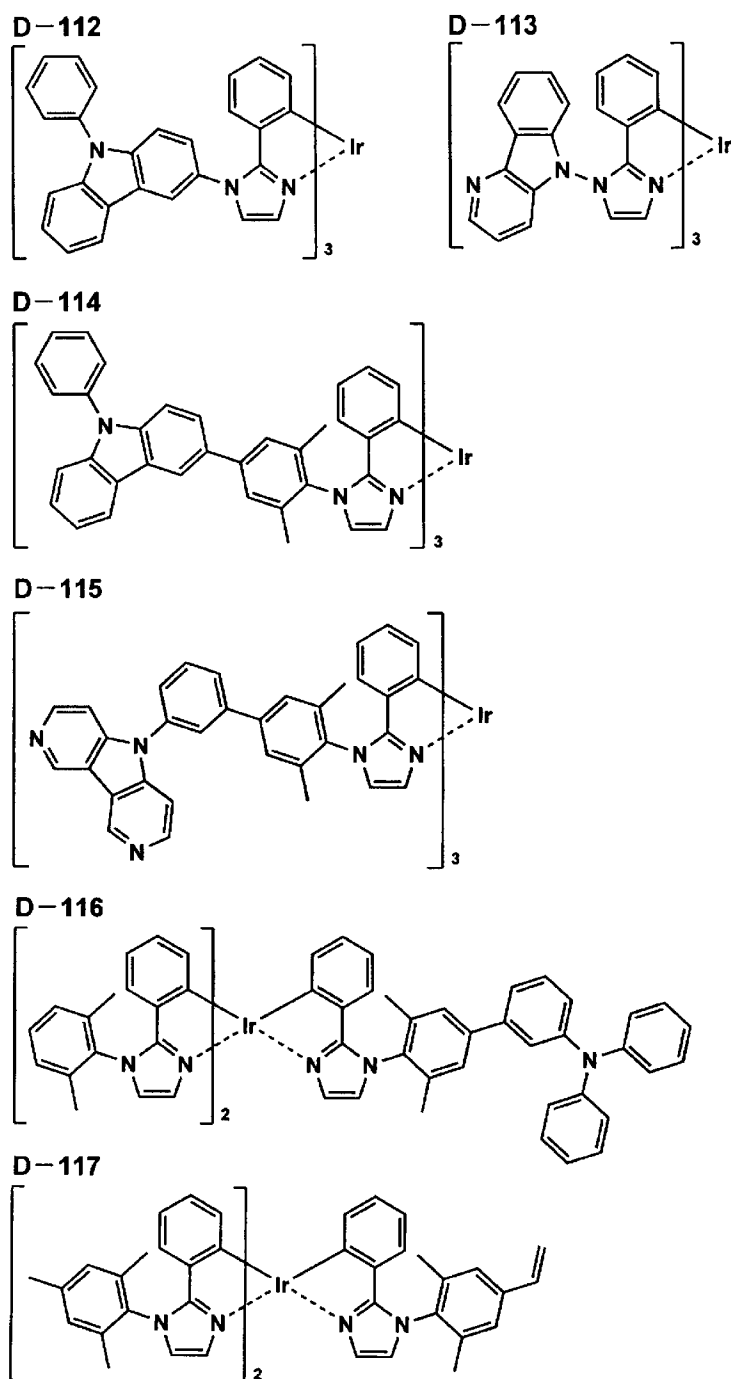


D-111



[0141]

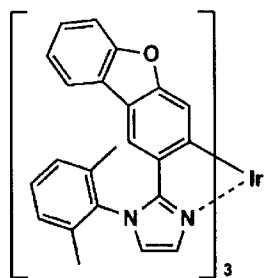
[化26]



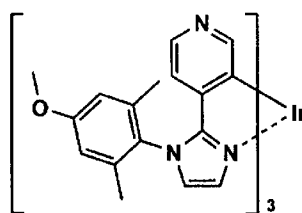
[0142]

[化27]

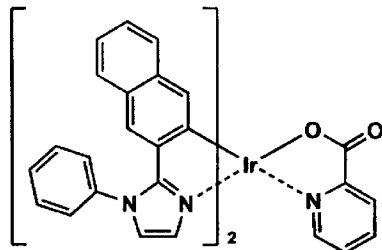
D-118



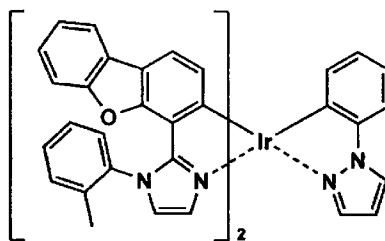
D-119



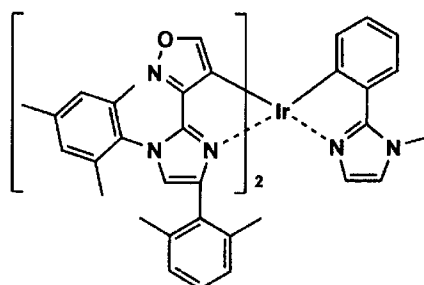
D-120



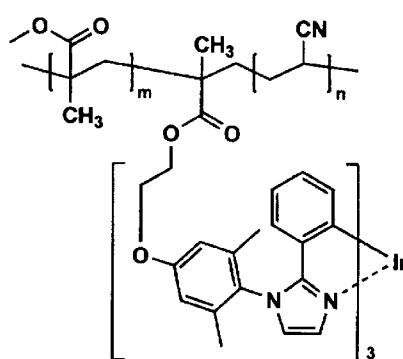
D-121



D-122



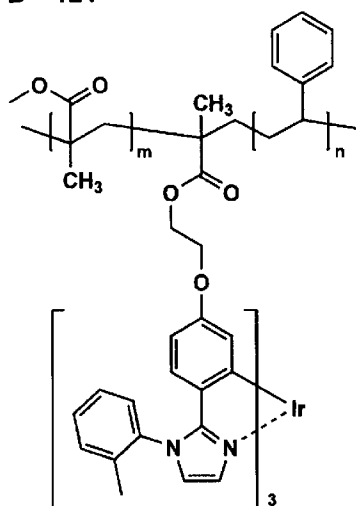
D-123



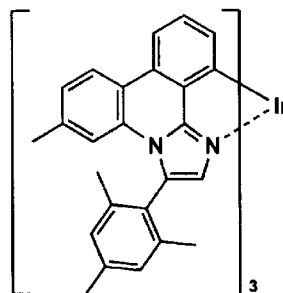
[0143]

[化28]

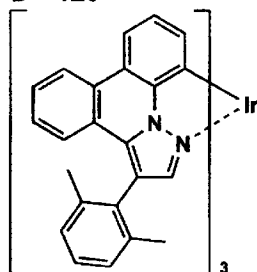
D-124



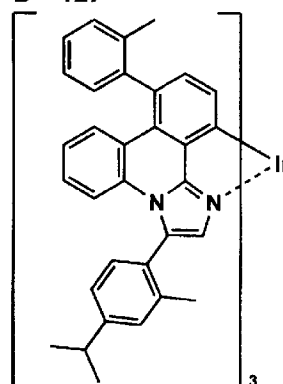
D-125



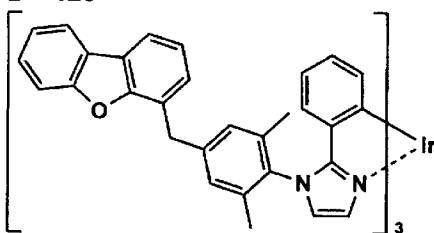
D-126



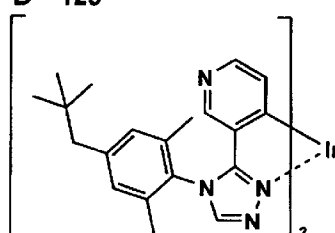
D-127



D-128

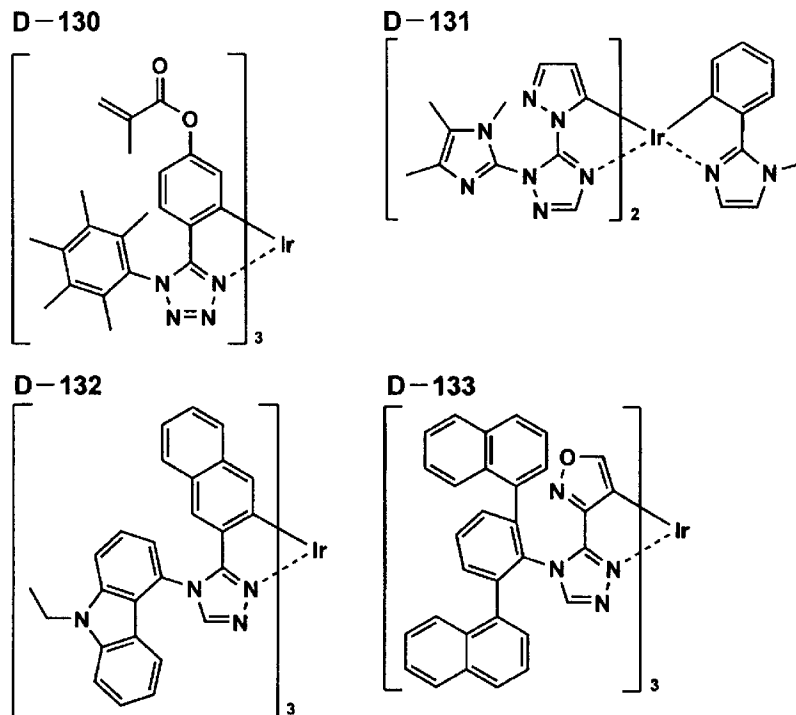


D-129



[0144]

[化29]



[0145] 本発明に係る一般式(1)で表されるリン光発光性ドーパント(リン光発光性化合物)は、HOMO(最高被占軌道)のエネルギーが $-5.15 \sim -3.50$ eVの範囲内、LUMO(最低空軌道)のエネルギーが $-1.25 \sim +1.00$ eVの範囲内であり、好ましくはHOMOのエネルギーが $-4.80 \sim -3.50$ eVの範囲内、LUMOのエネルギーが $-0.80 \sim +1.00$ eVの範囲内である。

[0146] (2) 注入層：正孔注入層3、電子注入層7

本発明の有機EL素子においては、注入層は必要に応じて設けることができる。注入層としては電子注入層と正孔注入層があり、上記の如く陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0147] 本発明でいう注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機機能層間に設けられる層で、「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頁～166頁)に詳細に記載されており、正孔注入層と電子注入

層とがある。

[0148] 正孔注入層は、例えば、特開平 9-45479 号公報、同 9-26006 2 号公報、同 8-288069 号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に適用可能な正孔注入材料としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体等を含むポリマーやアニリン系共重合体、ポリアリールアルカン誘導体、又は導電性ポリマーが挙げられ、好ましくはポリチオフェン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体であり、さらに好ましくはポリチオフェン誘導体である。

[0149] 電子注入層は、例えば、特開平 6-325871 号公報、同 9-17574 号公報、同 10-74586 号公報等にもその詳細が記載されており、具体的には、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。本発明においては、上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムが好ましい。その膜厚は 0.1~5 μm の範囲内程度、好ましくは 0.1~100 nm の範囲内、さらに好ましくは 0.5~10 nm の範囲内、最も好ましくは 0.5~4 nm の範囲内である。

[0150] (3) 正孔輸送層 4

正孔輸送層を構成する正孔輸送材料としては、上記正孔注入層で適用するのと同様の化合物を使用することができるが、更には、ポルフィリン化合物、芳香族第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第 3 級アミン化合物を用いることが好ましい。芳香族第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニ

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

[0151] 更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[0152] また、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、特開2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95

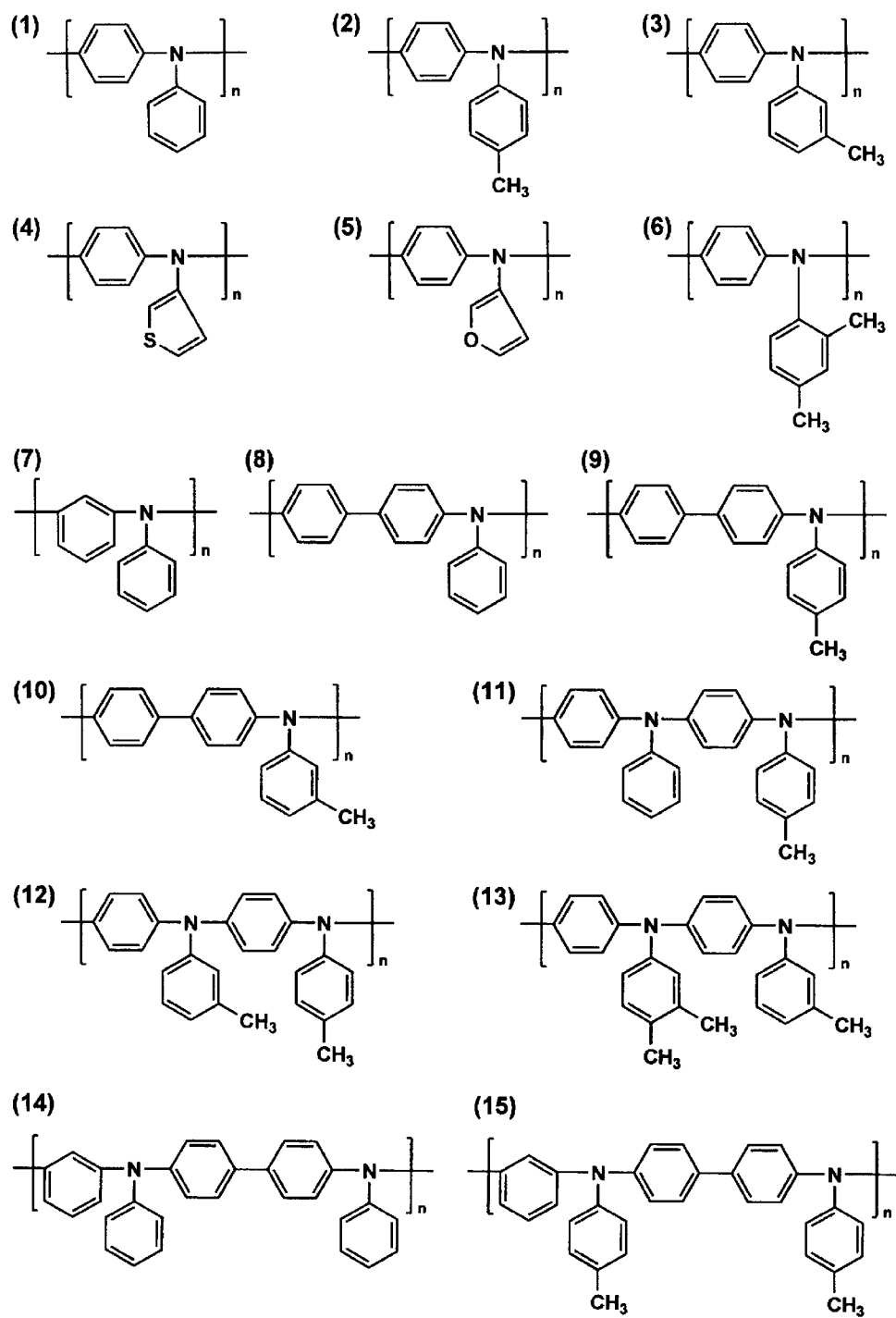
， 5 7 7 3 (2 0 0 4) 、 特 開 平 1 1 - 2 5 1 0 6 7 号 公 報 、 J . H u a n g e t . a l . 著 文 献 (A p p l i e d P h y s i c s L e t t e r s 8 0 (2 0 0 2) , p . 1 3 9) 、 特 表 2 0 0 3 - 5 1 9 4 3 2 号 公 報 に 記 載 さ れ て い る よ う な 、 い わ ゆ る p 型 半 導 体 的 性 質 を 有 す る と さ れ る 正 孔 輸 送 材 料 を 用 い る こ と も で き る 。

[0153] 正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については、特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmの範囲内程度、好ましくは5～200 nmの範囲内である。この正孔輸送層は上記材料の1種又は2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0154] 以下、本発明の有機EL素子の正孔輸送材料に用いられる化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

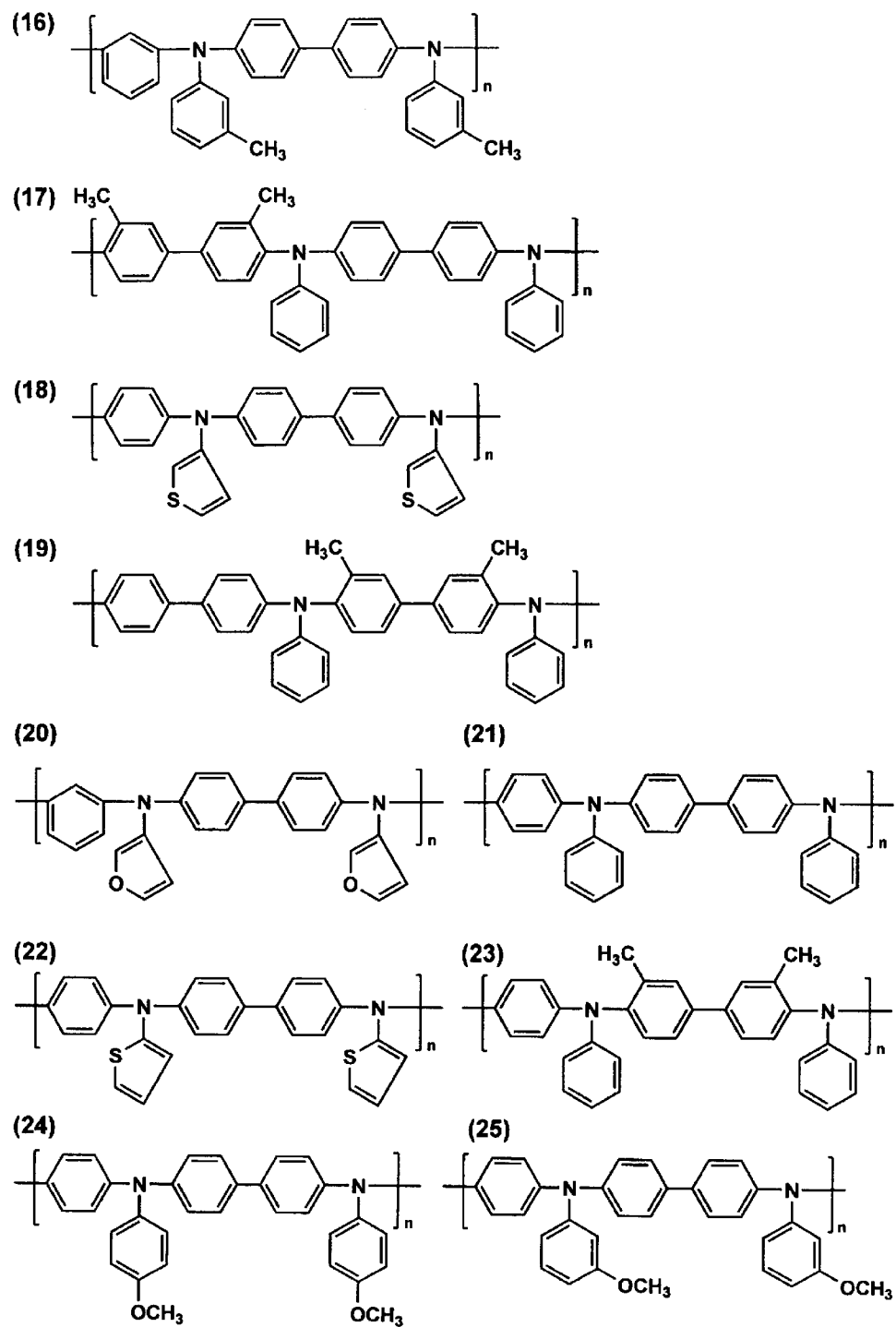
[0155]

[化30]



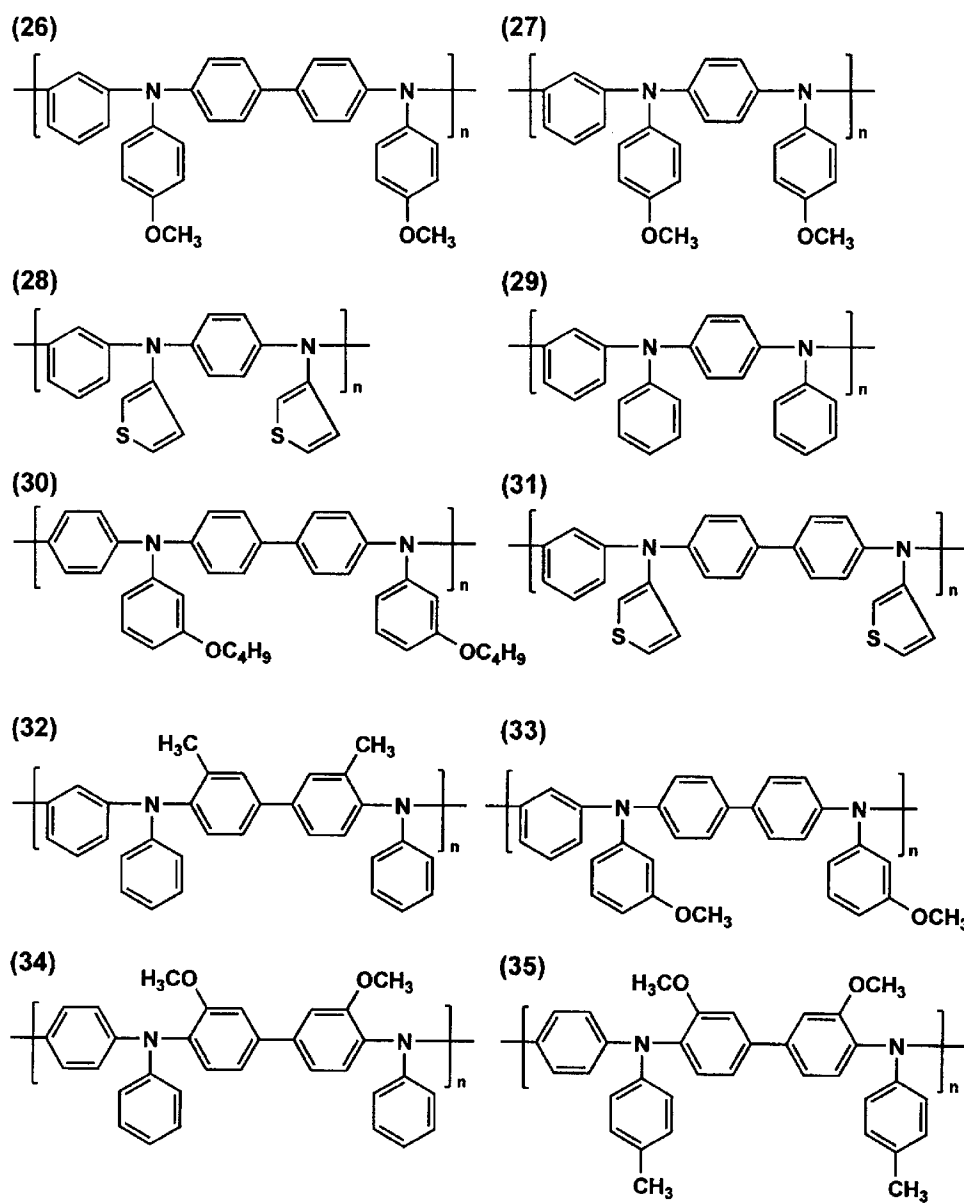
[0156]

[化31]



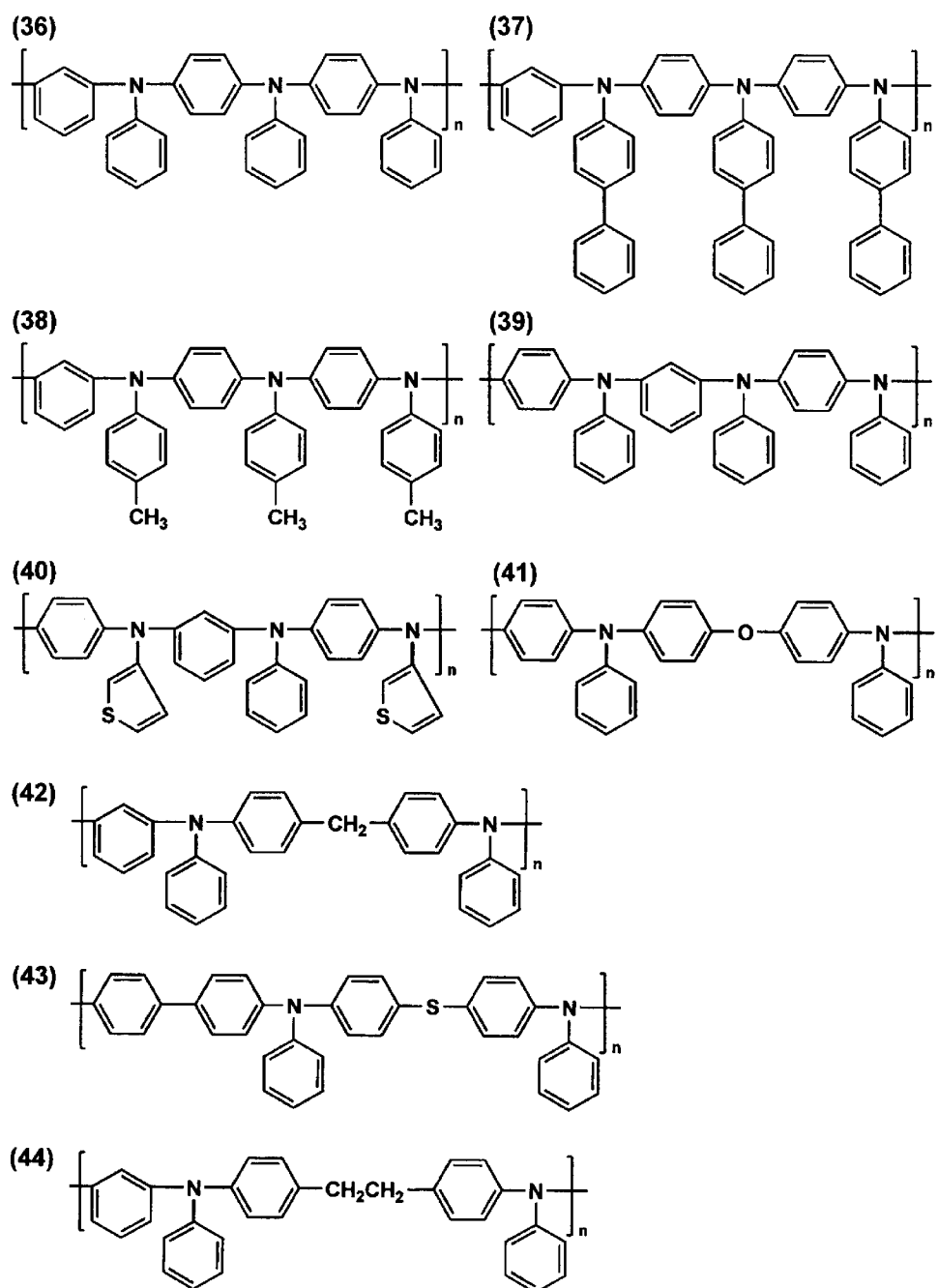
[0157]

[化32]



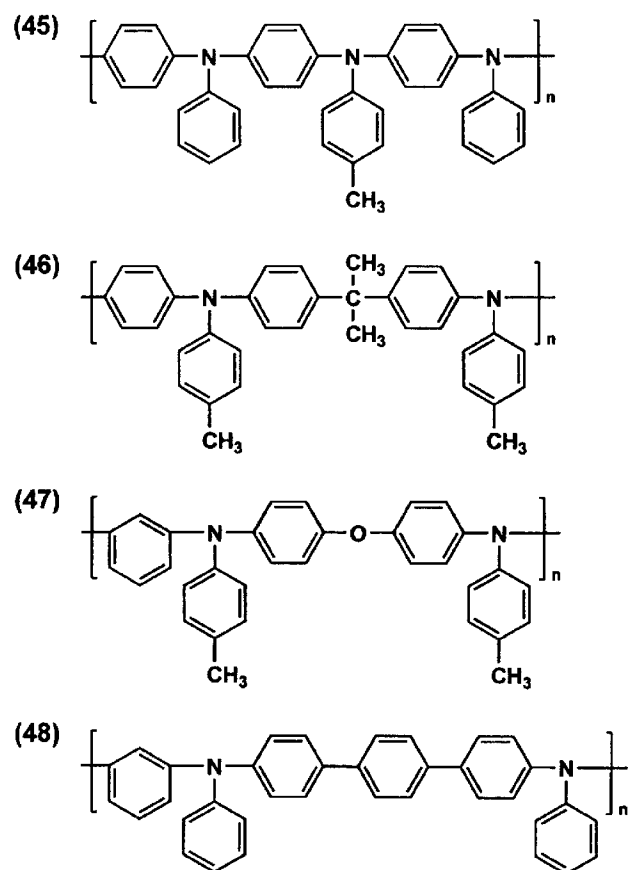
[0158]

[化33]



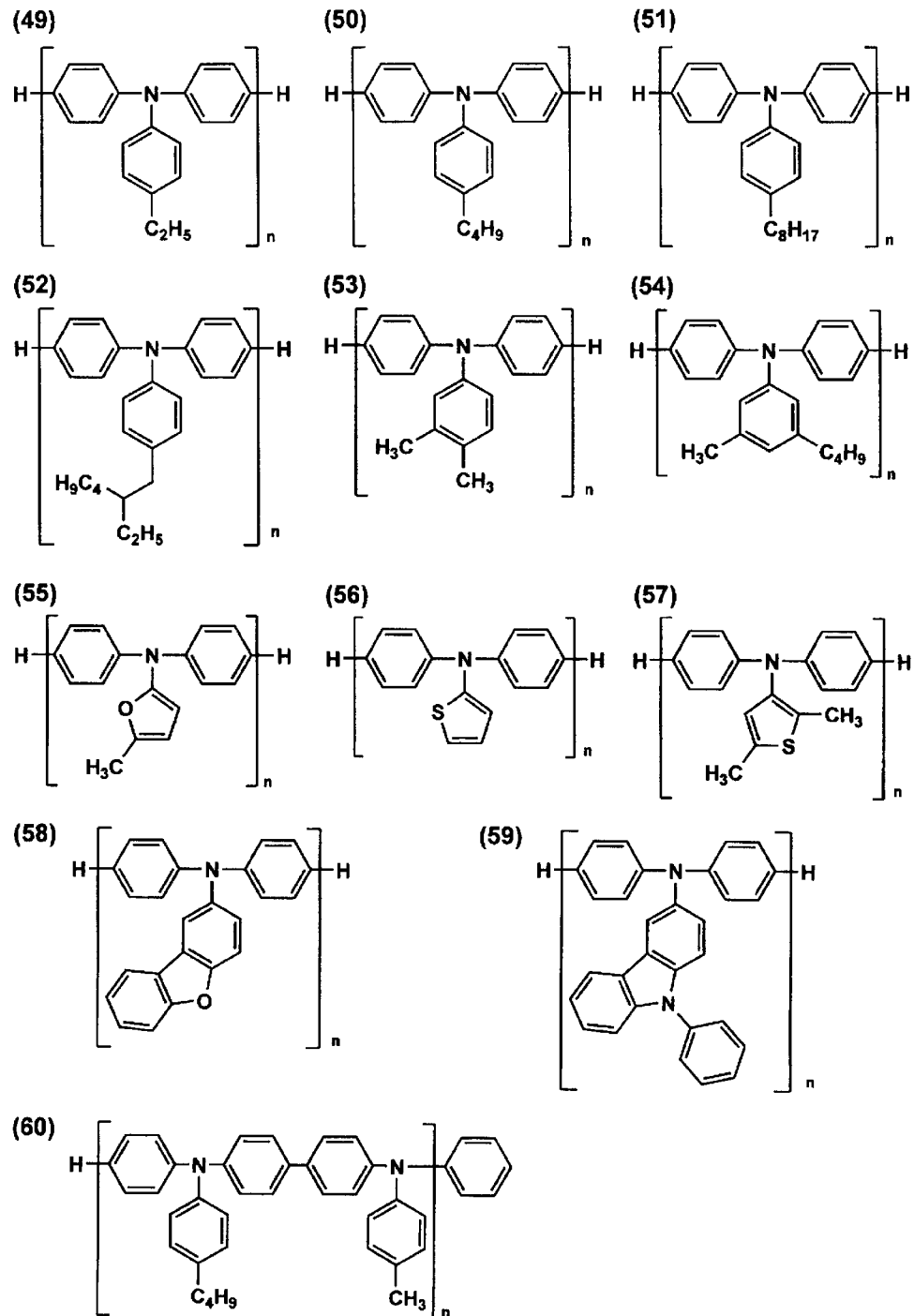
[0159]

[化34]



[0160]

[化35]



[0161] なお、上記例示化合物に記載の n は重合度を表し、重量平均分子量が 50,000~200,000 の範囲となることが、製膜、化合物の精製等の観点から好ましい。

[0162] これらの高分子化合物は、Makromol. Chem., 193, 90

9 頁（1 9 9 2）等に記載の公知の方法で合成することができる。

[0163] （4）電子輸送層 6

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

[0164] 従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔ブロック材料を兼ねる）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、フルオレン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、シロール誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、8-キノリノール誘導体等の金属錯体等が挙げられる。

[0165] その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。

[0166] これらの中でもカルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ピリジン誘導体等が本発明では好ましく、アザカルバゾール誘導体であることがより好ましい。

[0167] 電子輸送層は、上記電子輸送材料を、例えば、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができ、好ましくは上記電子輸送材料、半導体ナノ粒子（後述参照）、フッ化アルコール溶剤とを含有する塗布液を用いたウェットプロセスにより形成することができる。

[0168] 電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmの範囲内程度、好ましくは5～200 nmの範囲内である。電子輸送層は上記材料の1種又は2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0169] また、本発明の半導体ナノ粒子の他に、不純物をゲスト材料としてドーブ

したn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0170] 本発明に用いられる電子輸送層には、有機物のアルカリ金属塩を含有することが好ましい。有機物の種類としては特に制限はないが、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、イソフタル酸塩、テレフタル酸塩、サリチル酸塩、ピルビン酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、アジピン酸塩、メシル酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩が挙げられ、好ましくはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、安息香酸塩、より好ましくはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩等の脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩が好ましく、脂肪族カルボン酸の炭素数が4以下であることが好ましい。最も好ましくは酢酸塩である。

[0171] 有機物のアルカリ金属塩のアルカリ金属の種類としては特に制限はないが、Na、K、Csが挙げられ、好ましくはK、Cs、さらに好ましくはCsである。

[0172] 有機物のアルカリ金属塩としては、前記有機物とアルカリ金属の組み合わせが挙げられ、好ましくは、ギ酸Li、ギ酸K、ギ酸Na、ギ酸Cs、酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、プロピオン酸Li、プロピオン酸Na、プロピオン酸K、プロピオン酸Cs、シュウ酸Li、シュウ酸Na、シュウ酸K、シュウ酸Cs、マロン酸Li、マロン酸Na、マロン酸K、マロン酸Cs、コハク酸Li、コハク酸Na、コハク酸K、コハク酸Cs、安息香酸Li、安息香酸Na、安息香酸K、安息香酸Cs、より好ましくは酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、最も好ましくは酢酸Csである。

[0173] これらドーパ材の含有量は、添加する電子輸送層に対し、好ましくは1.

5～35質量%の範囲内であり、より好ましくは3～25質量%の範囲内であり、最も好ましくは5～15質量%の範囲内である。

[0174] (5) 陽極2

本発明の有機EL素子を構成する陽極2としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ (IDIXO) 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。

[0175] 陽極2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パターンを形成してもよく、あるいはパターン精度を余り必要としない場合(100 μm 以上程度)は、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。

[0176] 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。

[0177] この陽極2より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常は、10～1000 nmの範囲であり、好ましくは10～200 nmの範囲で選ばれる。

[0178] (6) 陰極8

一方、本発明の有機EL素子を構成する陰極8としては仕事関数の小さい(4 eV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。

[0179] このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム

、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。

[0180] 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。

[0181] 陰極 8 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。

[0182] また、陰極 8 としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常 10 nm ～ 5 μm の範囲内、好ましくは 50 ～ 200 nm の範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機 EL 素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0183] また、陰極 8 に上記金属を 1 ～ 20 nm の範囲内の膜厚で作製した後に、陽極 2 の説明で挙げた導電性透明材料をその上に形成することで、透明又は半透明の陰極 8 を作製することができ、これを応用することで陽極 2 と陰極 8 の両方が透過性を有する有機 EL 素子を作製することができる。

[0184] 《支持基板 1》

本発明の有機 EL 素子に係る支持基板（以下、基体、基板、基材、支持体等ともいう）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板 1 側から光を取り出す場合には、支持基板 1 は透明であることが好ましい。

[0185] 好ましく用いられる透明な支持基板 1 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。リジットな基板よりもフレキシブルな基板において、高温保存安定性や色度変動を抑制する効果が大きく現れるため、特に好ましい支持基板は、有機 EL 素子にフレキシブル性を与えることが可能な可撓性を備えた樹脂フィルムである。

[0186] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)

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

[0187] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定した酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましく、前記の水蒸気透過度が $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることがさらに好ましい。

[0188] バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等の有機EL素子の劣化を招く因子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。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機機能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。

- [0189] バリア膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザー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号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。
- [0190] 不透明な支持基板1としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。
- [0191] 本発明の有機EL素子において、発光の室温における外部取り出し効率は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。
- [0192] ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 × 100である。
- [0193] 《封止（封止接着剤9、封止部材10）》
- 本発明の有機EL素子に適用可能な封止手段としては、例えば、封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。
- [0194] 封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも平板状でもよい。また透明性、電気絶縁性は特に問わない。
- [0195] 具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

- [0196] 本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムは、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、J I S K 7 1 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定された水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。
- [0197] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。
- [0198] 接着剤としては、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。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。
- [0199] なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から 80°C までに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。
- [0200] また、有機機能層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機機能層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパ

ッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

[0201] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相を形成することを目的として、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。

[0202] 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。

[0203] 封止にはケーシングタイプの封止（缶封止）と密着タイプの封止（固体封止）があるが、薄型化の観点からは固体封止が好ましい。また、可撓性の有機EL素子を作製する場合は、封止部材にも可撓性が求められるため、固体封止が好ましい。

[0204] 以下に、固体封止を行う場合の好ましい態様を説明する。

[0205] 本発明に係る封止用接着剤には、熱硬化接着剤や紫外線硬化樹脂などを用いることができるが、好ましくはエポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン樹脂など熱硬化接着剤、より好ましくは耐湿性、耐水性に優れ、硬化時の収縮が少ないエポキシ系熱硬化型接着性樹脂である。

[0206] 本発明に係る封止用接着剤の含水率は、300ppm以下であることが好ましく、0.01～200ppmの範囲内であることがより好ましく、0.

0.1～100 ppmの範囲内であることが最も好ましい。

[0207] 本発明でいう含水率は、いかなる方法により測定しても構わないが、例えば容量法水分計（カールフィッシャー）、赤外水分計、マイクロ波透過型水分計、加熱乾燥重量法、GC/MS、IR、DSC（示差走査熱量計）、TDS（昇温脱離分析）が挙げられる。また、精密水分計AVM-3000型（オムニテック社製）等を用い、水分の蒸発によって生じる圧力上昇から水分を測定でき、フィルムまた固形フィルム等の水分率の測定を行うことができる。

[0208] 本発明において、封止用接着剤の含水率は、例えば、露点温度が -80°C 以下、酸素濃度0.8 ppmの窒素雰囲気下に置き時間を変化させることで調整することができる。また、100 Pa以下の真空状態で置き時間を変化させて乾燥させることもできる。また、封止用接着材は接着剤のみで乾燥させることもできるが、封止部材へあらかじめ配置し乾燥させることもできる。

[0209] 密着封止（固体封止）を行う場合、封止部材としては、例えば、50 μm 厚のPET（ポリエチレンテレフタレート）にアルミ箔（30 μm 厚）をラミネートしたものをを用いる。これを封止部材として、アルミニウム面にディスペンサを使用して均一に塗布し封止用接着剤をあらかじめ配置しておき、樹脂基板1と封止部材5を位置合わせ後、両者を圧着して（0.1～3 MPaの範囲内）、温度80～180 $^{\circ}\text{C}$ の範囲内で密着・接合（接着）して、密着封止（固体封止）する。

[0210] 接着剤の種類また量、そして面積等によって加熱また圧着時間は変わるが0.1～3 MPaの範囲内の圧力で仮接着、また80～180 $^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で、熱硬化時間は5秒～10分間の範囲で選べばよい。

[0211] 加熱した圧着ロールを用いると圧着（仮接着）と加熱が同時にでき、且つ内部の空隙も同時に排除でき好ましい。

[0212] また、接着層の形成方法としては、材料に応じて、ディスペンサを用い、ロールコート、スピンコート、スクリーン印刷法、スプレーコートなどのコーティング法、印刷法を用いることができる。

- [0213] 固体封止は以上のように封止部材と有機EL素子基板との間に空間がなく硬化した樹脂で覆う形態である。封止部材としては、ステンレス、アルミニウム、マグネシウム合金等の金属、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル等のプラスチック、及びこれらの複合物、ガラス等が挙げられ、必要に応じて、特に樹脂フィルムの場合には、樹脂基板と同様、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、窒化ケイ素等のガスバリア層を積層したものをを用いることができる。
- [0214] ガスバリア層は、封止部材成形前に封止部材の両面若しくは片面にスパッタリング、蒸着等により形成することもできるし、封止後に封止部材の両面若しくは片面に同様な方法で形成してもよい。
- [0215] これについても、酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。
- [0216] 封止部材としては、アルミニウム等の金属箔をラミネートしたフィルム等でも良い。金属箔の片面にポリマーフィルムを積層する方法としては、一般に使用されているラミネート機を使用することができる。接着剤としてはポリウレタン系、ポリエステル系、エポキシ系、アクリル系等の接着剤を用いることができる。必要に応じて硬化剤を併用してもよい。ホットメルトラミネーション法やエクストルージョンラミネート法及び共押出しラミネーション法も使用できるがドライラミネート方式が好ましい。
- [0217] また、金属箔をスパッタや蒸着等で形成し、導電性ペースト等の流動性電極材料から形成する場合は、逆にポリマーフィルムを基材としてこれに金属箔を成膜する方法で作製してもよい。
- [0218] 《保護膜、保護板》

有機機能層を挟み支持基板と対向する側の封止膜、あるいは封止用フィルムの外側に、有機EL素子の機械的強度を高めるため、保護膜あるいは保護板を設けてもよい。特に、封止が封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けるこ

とが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量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。

[0219] 本発明において、可撓性支持基板から陽極との間、あるいは可撓性支持基板から光出射側のいずれかの場所に光取出し部材を有することが好ましい。

[0220] 光取出し部材としては、プリズムシートやレンズシート及び拡散シートが挙げられる。また、全反射を起こす界面若しくはいずれかの媒質中に導入される回折格子や拡散構造等が挙げられる。

[0221] 通常、基板から光を放射するような有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光層から放射された光の一部が基板と空気との界面において全反射を起こし、光を損失するという問題が発生する。この問題を解決するために、基板の表面にプリズムやレンズ状の加工を施す、若しくは基板の表面にプリズムシートやレンズシート及び拡散シートを貼り付けることにより、全反射を抑制して光の取り出し効率を向上させる。

[0222] また、光取り出し効率を高めるためには、全反射を起こす界面若しくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法や拡散構造を導入する方法が知られている。

[0223] 《有機EL素子の製造方法》

本発明の有機EL素子の製造方法の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極からなる有機EL素子の製造方法を説明する。

[0224] はじめに、適当な基体上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲内の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の薄膜形成方法により形成させて、陽極を作製する。

[0225] 次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の有機機能層（有機化合物薄膜）を形成させる。

- [0226] 有機機能層を形成する工程は、主に、その有機機能層を構成する塗布液を、支持基板の陽極上に塗布・積層する工程と、塗布・積層後の塗布液を、乾燥させる工程とで構成される。塗布・乾燥する工程は大気下で行っても構わないが、乾燥する工程は窒素などの不活性ガス雰囲気で行われることが好ましく、さらには塗布する工程も不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。
- [0227] ここで、不活性ガス雰囲気は水や酸素を100ppm以下含むことが好ましく、さらに好ましくは10ppm以下であり、さらに好ましくは1ppm以下である。
- [0228] 各層の形成方法として、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス（例えば、スピコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュア・プロジェクト（Langmuir Blodgett法）等を挙げることができる。）を用いることができ、少なくとも正孔注入層はウェットプロセスを用いて形成することが好ましい。
- [0229] 正孔注入層以外の有機機能層の形成においても、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、本発明においてはウェットプロセスが好ましく、中でも、スピコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法等の塗布法による成膜が好ましい。
- [0230] 本発明に係る有機EL材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の有機溶媒を用いることができる。
- [0231] 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。

[0232] また、本発明に係る有機EL材料を溶解又は分散する調液工程は不活性ガス雰囲気下であることが好ましく、前述のウェットプロセスにより基材上に塗布されるまで溶液が塗布雰囲気に曝されない工程であることが好ましい。

[0233] これらの層の塗布・積層及び乾燥工程は枚葉製造であっても、ライン製造であっても良い。また、各層を塗布する際の雰囲気は共通でも良いが、揮発する溶媒の影響の観点から各層の塗布ブースが隔壁などで囲まれ、雰囲気の循環がそれぞれ独立していることが好ましい。更に、乾燥工程はライン上で搬送中に行っても良いが、生産性の観点から堆積あるいはロール状に非接触で巻き取り乾燥しても良い。

[0234] これらの層を乾燥後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。

[0235] 該加熱処理後に前記密着封止あるいは封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着することで有機EL素子を製造することができる。

[0236] 《用途》

本発明の有機EL素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。

[0237] 発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられるが、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。

[0238] 本発明の有機EL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、素子全層をパターニングしてもよく、素子の作製

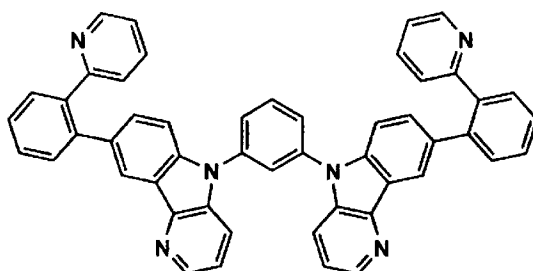
においては、従来公知の方法を用いることができる。

実施例

[0239] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。また、実施例に使用の化合物を以下に示す。

[0240] [化36]

化合物A



実施例 1

《有機EL素子6の作製》：本発明

(可撓性フィルムの作製)

可撓性フィルムとして、ポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュポン社製フィルム、以下、PENと略記する）を用いた。その可撓性フィルムの陽極を形成する側の前面に、特開2004-68143号公報に記載の構成からなる大気圧プラズマ放電処理装置を用いて、連続して、 SiO_x からなる無機物のガスバリア膜を厚さ500nmとなるように形成し、酸素透過度 $0.001\text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度 $0.001\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ 以下のガスバリア性の可撓性フィルムを作製した。

[0241] (陽極の作製)

準備したガスバリア性の可撓性フィルム上に厚さ120nmのITO（インジウムチンオキsid）をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィー法によりパターニングを行い、陽極を作製した。

[0242] なお、パターンは発光面積が50mm平方になるようなパターンとした。

[0243] (正孔注入層の作製)

パターニング後のITO基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSSと略記、Bayer製、Baytron PAI 4083)を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピコート法により製膜した。

[0244] 製膜は、大気雰囲気下において行った。その後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmの正孔注入層を設けた。

[0245] (正孔輸送層の作製)

この基板を、窒素ガス雰囲気下に移し、前記正孔輸送材料である例示化合物(60)(Mw=80,000)をクロロベンゼンに0.5%溶解した溶液を、1500rpm、30秒でスピコート法により製膜し、130℃で30分間乾燥し、膜厚30nmの正孔輸送層とした。

[0246] (発光層の作製)

次いで、下記組成の発光層組成物を1500rpm、30秒でスピコート法によりそれぞれ製膜し、120℃で30分間乾燥し、膜厚40nmの発光層を形成した。

[0247] (発光層組成物)

非発光性有機材料(a-6、a-41、a-31)

a-6	12.000質量部
a-41	1.970質量部
a-31	0.170質量部

なお、a-6、a-41、a-31はホスト化合物である。

[0248] 発光性ドーパント(D-66、D-67、D-80)

D-66	2.450質量部
D-67	0.025質量部
D-80	0.025質量部

溶媒

トルエン

2, 000質量部

(電子輸送層の作製)

続いて、20mgの化合物Aを、4mlのテトラフルオロプロパノール(TFPO)に溶解した溶液を、1500rpm、30秒でスピンコート法により製膜し、120℃で30分間乾燥し、膜厚30nmの電子輸送層とした。

[0249] (電子注入層及び陰極の作製)

続いて、基板(電子輸送層まで設けた作製途中の素子)を真空蒸着装置へ取り付け、また、モリブデン製抵抗加熱ボートにフッ化カリウムを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Paまで減圧した後、前記ボートに通電して加熱してフッ化カリウムを0.02nm/秒で前記電子輸送層上に膜厚2nmの電子注入層を作製した。引き続き、アルミニウムを100nmを蒸着して陰極を形成した。

[0250] (封止及び有機EL素子の作製)

引き続き、市販のロールラミネート装置を用いて封止部材を接着し、有機EL素子6(本発明)を作製した。

[0251] なお、封止部材として、可撓性の厚さ30μmのアルミニウム箔(東洋アルミニウム株式会社製)に、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(12μm厚)をドライラミネーション用の接着剤(2液反応型のウレタン系接着剤)を用いラミネートした(接着剤層の厚さ1.5μm)ものを用いた。

[0252] アルミニウム面に封止用接着剤として、熱硬化性接着剤を、ディスペンサを使用してアルミ箔の接着面(つや面)に沿って厚さ20μmで均一に塗布した。これを100Pa以下の真空下で12時間乾燥させた。

[0253] 更に、露点温度が-80℃以下、酸素濃度0.8ppmの窒素雰囲気下へ移動し、12時間以上乾燥させ、封止用接着剤の含水率を100ppm以下となるように調整した。

[0254] 熱硬化接着剤としては下記の（Ａ）～（Ｃ）を混合したエポキシ系接着剤を用いた。

[0255] （Ａ）ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（ＤＧＥＢＡ）

（Ｂ）ジシアンジアミド（ＤＩＣＹ）

（Ｃ）エポキシアダクト系硬化促進剤

以上のようにして、図１に記載の形態になるよう、封止基板を、取り出し電極及び電極リードの接合部を覆うようにして密着・配置して、圧着ロールを用いて圧着条件、圧着ロール温度１２０℃、圧力０．５ＭＰａ、装置速度０．３ｍ／分で密着封止して、有機ＥＬ素子６（本発明）を作製した。

[0256] 《有機ＥＬ素子１～５（比較例）、７～１３（本発明）、及び１５～２１（本発明）の作製》

有機ＥＬ素子６の作製において、発光層を形成した際に非発光性有機材料及び発光性ドーパントが表１、表２及び表３のようになるように変えた以外は同様にして、有機ＥＬ素子１～５（比較例）、有機ＥＬ素子７～１３（本発明）及び１５～２１（本発明）を各々作製した。

[0257] 《有機ＥＬ素子１４（本発明）の作製》

有機ＥＬ素子６の作製において、発光層を形成した際に発光層組成物が下記のように変えた以外は同様にして、有機ＥＬ素子１４を作製した。

[0258] （発光層組成物）

非発光性有機材料（ａ－６、ａ－１０、ａ－１２、ａ－１７、ａ－２４、
 ａ－２６、ａ－３０、ａ－３１、ａ－３３、ａ－４１）

ａ－６	１．４１４質量部
ａ－１０	１．４１４質量部
ａ－１２	１．４１４質量部
ａ－１７	１．４１４質量部
ａ－２４	１．４１４質量部
ａ－２６	１．４１４質量部
ａ－３０	１．４１４質量部

a-31 1.414 質量部

a-33 1.414 質量部

a-41 1.414 質量部

なお、a-6、a-10、a-12、a-17、a-24、a-26、a-30、a-31、a-33、a-41はホスト化合物である。

[0259] 発光性ドーパント (D-66、D-67、D-80)

D-66 2.450 質量部

D-67 0.025 質量部

D-80 0.025 質量部

溶媒

トルエン 2,000 質量部

[表1]

素子		非発光性有機材料					発光性ドーパント			備考
		H1	H2	H3	H4	H5	ドーパント1	ドーパント2	ドーパント3	
1	分子種 ()内は分子量 含有量(質量%)	a-6 (569)	—	—	—	—	D-66	D-67	D-80	比較
		85	—	—	—	—	14.7	0.15	0.15	
2	分子種 ()内は分子量 含有量(質量%)	a-6 (569)	a-41 (499)	—	—	—	D-66	D-67	D-80	比較
		70	15	—	—	—	14.7	0.15	0.15	
3	分子種 ()内は分子量 含有量(質量%)	a-6 (569)	a-41 (499)	a-31 (472)	—	—	D-66	D-67	D-80	比較
		70	14.9	0.1	—	—	14.7	0.15	0.15	
4	分子種 ()内は分子量 含有量(質量%)	a-40 (1778)	a-41 (499)	a-31 (472)	—	—	D-66	D-67	D-80	比較
		70	10	5	—	—	14.7	0.15	0.15	
5	分子種 ()内は分子量 含有量(質量%)	PVK(※) (Mn: 50000)	a-41 (499)	a-31 (472)	—	—	D-66	D-67	D-80	比較
		70	10	5	—	—	14.7	0.15	0.15	
6	分子種 ()内は分子量 含有量(質量%)	a-6 (569)	a-41 (499)	a-31 (472)	—	—	D-66	D-67	D-80	本発明
		70	14	1	—	—	14.7	0.15	0.15	
7	分子種 ()内は分子量 含有量(質量%)	a-6 (569)	a-41 (499)	a-31 (472)	—	—	D-66	D-67	D-80	本発明
		70	10	5	—	—	14.7	0.15	0.15	

(※): Mnは数平均分子量を表す。

[表2]

素子		非発光性有機材料					発光性ドーパント			備考
		H1	H2	H3	H4	H5	ドーパント1	ドーパント2	ドーパント3	
8	分子種	a-6	a-41	a-31	a-30	-	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	(569) 70	(499) 10	(472) 2.5	(402) 2.5	-	14.7	0.15	0.15	
9	分子種	a-6	a-41	a-31	a-30	カルバゾール	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	(569) 70	(499) 10	(472) 2.5	(402) 2.4	(167) 0.1	14.7	0.15	0.15	
10	分子種	a-6	a-41	a-31	a-30	カルバゾール	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	(569) 70	(499) 10	(472) 2.5	(402) 1.5	(167) 1	14.7	0.15	0.15	
11	分子種	a-31	a-41	a-6	a-30	カルバゾール	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	(472) 70	(499) 10	(569) 2.5	(402) 1.5	(167) 1	14.7	0.15	0.15	
12	分子種	a-6	a-41	a-31	a-30	アントラセン	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	(569) 70	(499) 10	(472) 2.5	(402) 1.5	(178) 1	14.7	0.15	0.15	
13	分子種	a-6	a-41	a-31	a-33	a-30	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	(569) 70	(499) 10	(472) 2.5	(472) 1.5	(402) 1	14.7	0.15	0.15	

[0261]

[表3]

素子		非発光性有機材料					発光性ドーパント			備考
		H1	H2	H3	H4	H5	ドーパント1	ドーパント2	ドーパント3	
15	分子種	a-38 (890)	a-4 (560)	a-12 (574)	—	—	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	70	10	5	—	—	14.7	0.15	0.15	
16	分子種	a-19 (890)	a-16 (814)	a-22 (560)	—	—	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	70	10	5	—	—	14.7	0.15	0.15	
17	分子種	a-3 (514)	a-31 (482)	a-41 (498)	カルバゾール (167)	—	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	70	10	2.5	2.5	—	14.7	0.15	0.15	
18	分子種	a-28 (464)	a-41 (498)	a-3 (514)	カルバゾール (167)	—	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	70	10	2.5	2.5	—	14.7	0.15	0.15	
19	分子種	a-31 (482)	a-39 (846)	a-28 (464)	a-30 (408)	—	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	70	10	2.5	2.5	—	14.7	0.15	0.15	
20	分子種	a-14 (650)	a-35 (636)	a-11 (573)	a-1 (498)	a-30 (402)	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	70	10	2.5	1.5	1	14.7	0.15	0.15	
21	分子種	a-20 (650)	a-9 (560)	a-26 (540)	a-31 (482)	a-30 (402)	D-66	D-67	D-80	本発明
	()内は分子量 含有量(質量%)	70	10	2.5	1.5	1	14.7	0.15	0.15	

[0262] 《有機EL素子1～21の評価》

得られた有機EL素子1～5（比較例）、6～14（本発明）及び15～21（本発明）の各々について、下記の各評価を行った。

[0263] 《パワー効率（効率）》

作製した有機EL素子に対し、 2.5 mA/cm^2 定電流を印加したときのパワー効率（ lm/W ）を測定した。なお、測定には分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタセンシング製）を用いた。

[0264] 各素子のパワー効率は、有機EL素子1（比較例）の測定値を100とした相対値で表した。数値が高いほど効率が良いことを示す。

[0265] 《連続駆動安定性（寿命）》

各有機EL素子を半径5 cmの円柱に巻きつけ、素子を折り曲げた状態で連続駆動させ、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタセンシング社製）を用いて輝度を測定し、測定した輝度が半減する時間（LT50）を求めた。

[0266] 駆動条件は、連続駆動開始時に 4000 cd/m^2 となる電流値とした。

[0267] 有機EL素子1（比較例1）のLT50を100とした相対値を求め、これを連続駆動安定性の尺度とした。数値が高いほど寿命が良いことを示す。

[0268] 《高温保存安定性（高温保存時の電圧変化）》

各有機EL素子を半径5 cmの円柱に巻きつけ、折り曲げた状態で 2.5 mA/cm^2 時の電圧を測定した（初期状態）。

[0269] 素子を巻きつけた状態で、 85°C の恒温槽の中に500時間保管した。恒温槽から取り出した素子を巻きつけた状態で 2.5 mA/cm^2 時の電圧を測定した（高温保管後）。

[0270] ここで、電圧変化とは高温保管後（ 2.5 mA/cm^2 時の電圧）－初期状態（ 2.5 mA/cm^2 ）を表す。

[0271] 得られた結果を表4に示す。

[0272]

[表4]

素子	効率	寿命	高温保存時の電圧変化	備考
1	100	100	2.0	比較
2	100	100	1.9	比較
3	103	104	1.9	比較
4	108	107	1.8	比較
5	110	103	2.4	比較
6	112	115	1.5	本発明
7	120	123	1.3	本発明
8	120	123	1.3	本発明
9	122	123	1.3	本発明
10	135	130	1.2	本発明
11	125	123	1.4	本発明
12	123	124	1.3	本発明
13	129	132	0.9	本発明
14	123	127	0.6	本発明
15	111	113	1.6	本発明
16	112	112	1.6	本発明
17	121	125	1.3	本発明
18	123	123	1.3	本発明
19	122	123	1.3	本発明
20	131	132	0.7	本発明
21	133	131	0.7	本発明

表4から、比較の有機EL素子1～5に比べて、本発明の有機EL素子6～21は、効率及び高温保存時の電圧変化（高温時の保存安定性）の全てにおいて、優れていることが明らかである。

[0273] また、本発明の有機EL素子6～21において、発光層に用いる非発光性有機材料の含有種が3から4、5種に増えるにつれて効率、寿命が改善されていることが分かる。

[0274] 更に、本発明の有機EL素子13、14、20及び21では、5種以上の分子量の最大値と最小値の差が250以内のものを使用することにより、著しい高温保存時の安定性が得られていることが判る。

[0275] 以上より、発光層に非発光性有機材料を3種以上用いることにより、パワー効率が高く、長時間の駆動安定性に優れ、高温保存安定性の高い有機EL素子を提供することができることが明確になった。

[0276] 実施例2

《有機EL素子23（本発明）の作製》：本発明

正孔輸送層から電子輸送層までを下述する蒸着法で成膜した以外は、実施

例 1 の有機 E L 素子 1 ～ 2 1 と同様に作製した。

[0277] (正孔輸送層の作製)

基板（正孔注入層まで設けた作製途中の素子）を真空蒸着装置へ取り付け、また、モリブデン製抵抗加熱ボートに α -NPD を入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Pa まで減圧した後、前記ボートに通電して加熱して α -NPD を 0.10 nm/秒 で前記正孔注入層上に膜厚 20 nm の正孔輸送層を作製した。

[0278] (発光層 1 の作製)

次いで、モリブデン製抵抗加熱ボートに下記発光層組成物 1 種につき 1 つのボートに入れたものをそれぞれ用意し、真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Pa まで減圧した後、前記ボートに通電して加熱して共蒸着により、前記正孔輸送層上に膜厚 20 nm の発光層 1 を作製した。発光層組成物全体の蒸着レートは 1.0 nm/秒 とした。

[0279] (発光層組成物)

非発光性有機材料 (a-6、a-31)

a-6	70.000 質量部
-----	------------

a-31	20.000 質量部
------	------------

なお、a-6、a-31 はホスト化合物である。

[0280] 発光性ドーパント (D-67、D-80)

D-67	8.000 質量部
------	-----------

D-80	2.000 質量部
------	-----------

(発光層 2 の作製)

次いで、モリブデン製抵抗加熱ボートに下記発光層組成物 1 種につき 1 つのボートに入れたものをそれぞれ用意し、真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Pa まで減圧した後、前記ボートに通電して加熱して共蒸着により、前記発光層 1 上に膜厚 20 nm の発光層 2 を作製した。発光層組成物全体の蒸着レートは 1.0 nm/秒 とした。

[0281] (発光層組成物)

非発光性有機材料（a-6、a-41）

a-41 70.000質量部

a-6 12.000質量部

なお、a-41はホスト化合物である。

[0282] 発光性ドーパント（D-66）

D-66 18.000質量部

（電子輸送層の作製）

続いて、モリブデン製抵抗加熱ボートに化合物Aを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Paまで減圧した後、前記ボートに通電して加熱して化合物Aを0.10 nm/秒で前記電子輸送層上に膜厚20 nmの電子輸送層を作製した。

[0283] 《有機EL素子22（比較例）、24（本発明）及び25（本発明）の作製》

有機EL素子23の作製において、発光層を形成した際に発光層組成物が表5の記載のように変更した以外は同様にして、有機EL素子22、24及び25を各々作製した。

[0284]

[表5]

素子		発光層 1				発光層 2				備考
		非発光性有機材料		発光性ドーパント		非発光性有機材料			発光性ドーパント	
		H 1	H 2	ドーパント 1	ドーパント 2	H 3	H 4	H 5	ドーパント 3	
22	分子種 ()内は分子量	a-6 (569)	—	D-67	D-80	a-41 (499)	—	—	D-66	比較例
	含有量(質量%)	90.0	—	8.0	2.0	82.0	—	—	18.0	
23	分子種 ()内は分子量	a-6 (569)	a-31 (472)	D-67	D-80	a-41 (499)	a-6 (569)	—	D-66	本発明
	含有量(質量%)	70.0	20.0	8.0	2.0	70.0	12.0	—	18.0	
24	分子種 ()内は分子量	a-6 (569)	a-31 (472)	D-67	D-80	a-41 (499)	a-1 (499)	—	D-66	本発明
	含有量(質量%)	70.0	20.0	8.0	2.0	70.0	12.0	—	18.0	
25	分子種 ()内は分子量	a-6 (569)	a-31 (472)	D-67	D-80	a-41 (499)	a-1 (499)	a-17 (474)	D-66	本発明
	含有量(質量%)	70.0	20.0	8.0	2.0	60.0	15.0	7.0	18.0	

《有機EL素子22～25の評価》

得られた有機EL素子22～25の評価は、実施例1の有機EL素子1～21と同様にして、パワー効率（効率）、連続駆動安定性（寿命）、高温保

存安定性（高温保存時の電圧変化）を各々評価した。

[0285] 得られた結果を表6に示す。

[0286] [表6]

素子	効率	寿命	高温保存時の電圧変化	備 考
22	100	100	1.7	比 較
23	111	110	1.4	本発明
24	112	114	1.4	本発明
25	115	118	1.3	本発明

表6から、比較の有機EL素子22に比べて本発明の有機EL素子23～25は、効率及び高温保存時の電圧変化（高温時の保存安定性）の全てにおいて、優れていることが明らかである。

[0287] 上記から、本発明の有機EL素子では、発光層に非発光性有機材料を3種以上用いることにより、パワー効率が高く、長時間の駆動安定性に優れ、高温保存安定性の高い有機EL素子を提供することができることが明確になった。

産業上の利用可能性

[0288] 本発明の有機EL素子は、発光効率が高く、長発光寿命であり、且つ、高温保存安定性の高いので、画像表示装置及び照明装置等の低電力化に適用できる。

符号の説明

- [0289]
- 1 可撓性支持基板
 - 2 陽極
 - 3 正孔注入層
 - 4 正孔輸送層
 - 5 発光層
 - 6 電子輸送層
 - 7 電子注入層
 - 8 陰極

9 封止接着剤

10 可撓性封止部材

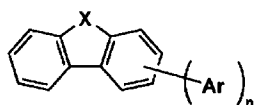
請求の範囲

[請求項1] 陽極、陰極間に少なくとも一層の発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、少なくとも1種の発光性ドーパントと少なくとも3種の下記一般式(2)で表される非発光性有機材料とを含有し、且つ、前記非発光性有機材料のうち分子量の一番大きいものが1500以下であり、且つ、前記非発光性有機材料の最小含有率が1質量%以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]

一般式(2)

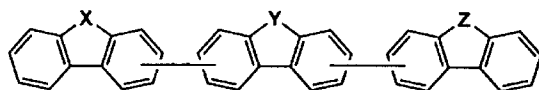


〔式中、Xは、NR'、O、S、PR'、PR'R''R'''、CR'R''、又はSiR'R''を表す。R'、R''及びR'''は、各々水素原子又は置換基を表す。Arは、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。nは0～8の整数を表す。〕

[請求項2] 前記一般式(2)で表される少なくとも3種の非発光性有機材料のうち少なくとも1種が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]

一般式(3)

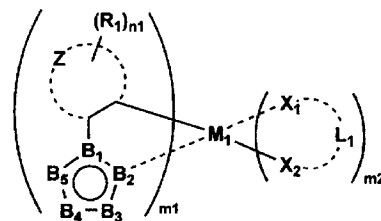


〔式中、X、Y及びZは、NR'、O、S、PR'、PR'R''R'''、CR'R''、又はSiR'R''を表す。R'、R''及びR'''は、各々水素原子又は置換基を表す。更にベンゼン環は、置換基を有しても良い。〕

- [請求項3] 前記一般式(2)で表される非発光性有機材料が、5種以上含有されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4] 前記一般式(2)で表される複数種の非発光性有機材料の分子量が大きい順に、含有量(質量%)が多いことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項5] 前記一般式(2)で表される非発光性有機材料のうち、一番大きい分子量 $M(\max)$ と一番小さい分子量 $M(\min)$ の差が、250未満であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項6] 前記発光性ドーパントの少なくとも1つが、リン光発光性ドーパントであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項7] 前記リン光発光性ドーパントが、下記一般式(1)で示されることを特徴とする請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化3]

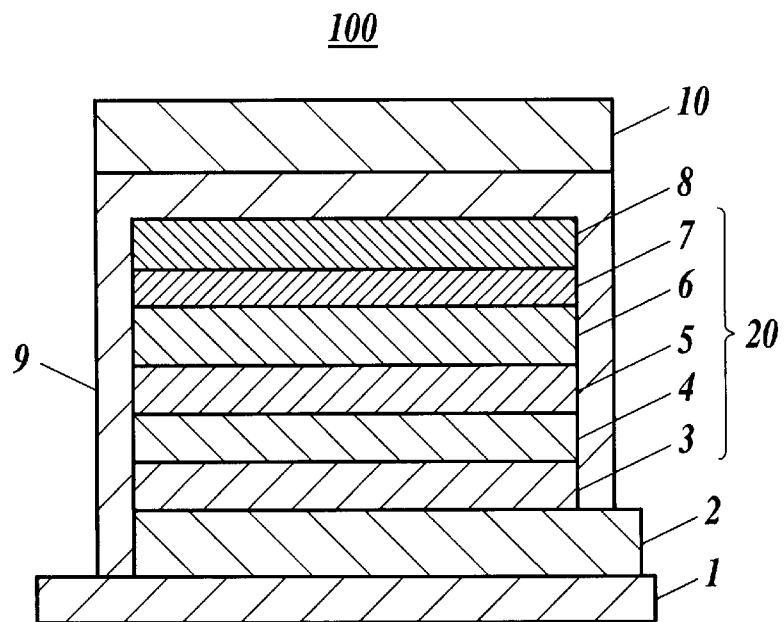
一般式(1)



〔式中、 R_1 は、置換基を表す。 Z は、5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は、0～5の整数を表す。 $B_1 \sim B_5$ は、炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは、窒素原子を表す。 M_1 は、元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。 X_1 及び X_2 は、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、 L_1 は、 X_1 及び X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は、1、2、又は3の整数を表し、 m_2 は、0、1又は2

を表すが、 $m_1 + m_2$ は、2又は3である。]

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)n,
C07D405/10(2006.01)n, C07D405/14(2006.01)n, C07D409/14(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, C09K11/06, C07D209/86, C07D405/10, C07D405/14, C07D409/14

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X	JP 2008-270190 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims; paragraphs [0047], [0048], [0093] to [0126], [0267] to [0271] & US 2008/0238305 A1	1, 2, 4, 6-7
A	WO 2006/112265 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 26 October 2006 (26.10.2006), paragraphs [0312], [0332] to [0334] & US 2009/0236974 A1	1-8
A	JP 2005-228737 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 August 2005 (25.08.2005), claims; paragraph [0055] & US 2005/0158582 A1	1-8

☒ 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
11 May, 2012 (11.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055228

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-266673 A (Toshiba Mobile Display Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims; paragraphs [0038] to [0043] & US 2009/0243466 A1 & US 2011/0089816 A1 & TW 201001697 A	1-8
A	JP 2007-189002 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 26 July 2007 (26.07.2007), claims; paragraph [0113] (Family: none)	1-8
A	JP 2009-93981 A (Seiko Epson Corp.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims; paragraph [0044] (Family: none)	1-8
A	JP 2009-289716 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims; paragraphs [0133] to [0136] (Family: none)	1-8
A	JP 2011-9517 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims; paragraphs [0063] to [0067] (Family: none)	1-8
A	JP 2010-135467 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims; paragraphs [0089] to [0095], [0223], [0227] (Family: none)	1-8
P, X	JP 2011-71452 A (Fujifilm Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; paragraphs [0186], [0419], [0476], [0477] (Family: none)	1, 4-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)n, C07D405/10(2006.01)n, C07D405/14(2006.01)n, C07D409/14(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50, C09K11/06, C07D209/86, C07D405/10, C07D405/14, C07D409/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X	JP 2008-270190 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008.11.06, 【特許請求の範囲】, 段落【0047】, 【0048】, 【0093】 - 【0126】, 【0267】 - 【0271】 & US 2008/0238305 A1	1, 2, 4, 6-7
A	WO 2006/112265 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.10.26, 段落[0312], [0332]-[0334] & US 2009/0236974 A1	1-8

☒ 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

1 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

川村 大輔

2 H

3 1 5 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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
A	JP 2005-228737 A (富士写真フイルム) 2005. 08. 25, 【特許請求の範囲】, 段落【0055】 & US 2005/0158582 A1	1-8
A	JP 2009-266673 A (東芝モバイルディスプレイ株式会社) 2009. 11. 12, 【特許請求の範囲】, 段落【0038】 - 【0043】 & US 2009/0243466 A1 & US 2011/0089816 A1 & TW 201001697 A	1-8
A	JP 2007-189002 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 07. 26, 【特許請求の範囲】, 段落【0113】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-93981 A (セイコーエプソン株式会社) 2009. 04. 30, 【特許請求の範囲】, 段落【0044】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-289716 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009. 12. 10, 【特許請求の範囲】, 段落【0133】 - 【0136】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2011-9517 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011. 01. 13, 【特許請求の範囲】, 段落【0063】 - 【0067】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-135467 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010. 06. 17, 【特許請求の範囲】, 段落【0089】 - 【0095】, 【0223】, 【0227】 (ファミリーなし)	1-8
P, X	JP 2011-71452 A (富士フイルム株式会社) 2011. 04. 07, 【特許請求の範囲】, 段落【0186】, 【0419】, 【0476】, 【0477】 (ファミリーなし)	1, 4-6