

(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 5 月 1 日(01.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/065073 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/28 (2006.01) *H05B 33/26* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075983
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)
- (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 2012-232933 2012 年 10 月 22 日(22.10.2012) 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: 飯島 貴之(IIJIMA, Takayuki); 〒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). 尾関 秀謙(OZEKI, Hidekane); 〒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). 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).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 17 階 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, 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).

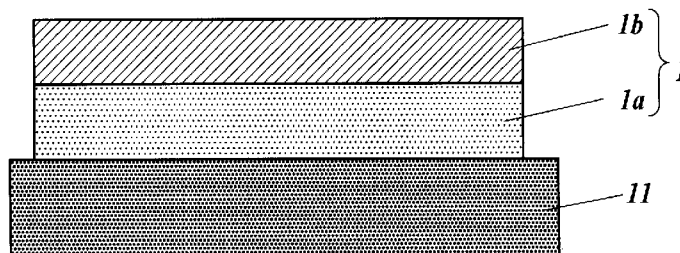
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(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エレクトロルミネッセンス素子

FIG.1



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a transparent electrode that has adequate conductivity and optical transparency and that exhibits excellent durability. The transparent electrode (1) of the present invention comprises a conductive layer (1b) and an intermediate layer (1a) that is provided adjacent to the conductive layer (1b) and is characterized by the conductive layer (1b) being configured using silver as a main component thereof and by the intermediate layer (1a) containing an organic compound in which the LUMO energy level is within the range of -2.2 to -1.6 eV.

(57) 要約: 本発明の課題は、十分な導電性と光透過性とを兼ね備え、耐久性に優れた透明電極を提供することである。本発明の透明電極(1)は、導電性層(1b)と、導電性層(1b)に隣接して設けられる中間層(1a)と、を備え、導電性層(1b)が、銀を主成分として構成され、中間層(1a)には、LUMOのエネルギー準位が-2.2～-1.6 eVの範囲内である有機化合物が含有されていることを特徴とする。



WO 2014/065073 A1

明 細 書

発明の名称：

透明電極、電子デバイスおよび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、透明電極、電子デバイスおよび有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に導電性と光透過性とを兼ね備え、かつ耐久性に優れた透明電極、この透明電極を用いた電子デバイスおよび有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

[0002] 有機材料のエレクトロルミネッセンス (e l e c t r o l u m i n e s c e n c e : 以下ELと記す。) を利用した有機EL素子 (有機電界発光素子ともいう。) 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EL素子は、2枚の電極間に有機材料からなる発光層を配置した構成であり、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 ($\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$: I n d i u m T i n O x i d e : I T O) 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 (たとえば、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。

[0005] そこで、電気伝導率の高い銀 (A g) とマグネシウム (M g) との合金を用いて薄膜を構成することで透過率と導電性との両立を図った技術 (特許文

献3参照。)や、安価で入手容易な亜鉛(Zn)やスズ(Sn)を原料として薄膜を構成する技術(特許文献4参照。)、銀とアルミニウムとの合金を用いて薄膜を構成することで短波長領域の光を透過させる技術(特許文献5参照。)等が提案されている。

しかしながら、特許文献3に開示されている電極の抵抗値はせいぜい100Ω/□前後で、電極の導電性としては不十分であり、加えて、マグネシウムが酸化され易いため、経時劣化が著しいという問題があった。

特許文献4に開示されている電極では、十分な抵抗値が得られない、Znを含有したZnO系の薄膜は水と反応して性能が変動し易い、Snを含有したSnO₂系の薄膜はエッチングが困難である、等の問題があった。

特許文献5に開示されている電極の抵抗値は、せいぜい128Ω/□であり、十分な導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極とは言えない。

[0006] 一方、陰極として銀を膜厚15nmで蒸着した有機EL素子について開示されている(特許文献6参照)。

しかしながら、特許文献6に開示されている銀膜においては、薄膜化すると、銀がマイグレーションし易いため電極特性を維持することが困難であり、新たな技術の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2002-015623号公報

特許文献2：特開2006-164961号公報

特許文献3：特開2006-344497号公報

特許文献4：特開2007-031786号公報

特許文献5：特開2009-151963号公報

特許文献6：米国特許出願公開第2011/0260148号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は十分な導電性と光透過性とを兼ね備え、かつ耐久性に優れた透明電極、当該透明電極を備えた電子デバイスおよび有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討した結果、導電性層と、導電性層に隣接して設けられる中間層と、を備え、導電性層が、銀を主成分として構成され、中間層には、LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) のエネルギー準位が $-2.2 \sim -1.6$ eVの範囲内である有機化合物が含有されることで、優れた導電性と光透過性とを両立し、かつ耐久性に優れた透明電極を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

[0010] すなわち、本発明にかかる上記課題は、以下の手段により解決される。

[0011] 1. 導電性層と、前記導電性層に隣接して設けられる中間層と、を備える透明電極において、

前記導電性層が、銀を主成分として構成され、

前記中間層には、LUMOのエネルギー準位が $-2.2 \sim -1.6$ eVの範囲内である有機化合物が含有されていることを特徴とする透明電極。

[0012] 2. 前記有機化合物のLUMOのエネルギー準位が、 $-2.05 \sim -1.75$ eVの範囲内であることを特徴とする第1項に記載の透明電極。

[0013] 3. 前記有機化合物が、芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子を有する芳香族複素環化合物であることを特徴とする第1項または第2項に記載の透明電極。

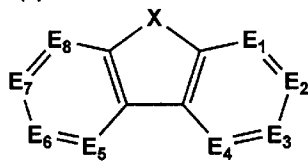
[0014] 4. 前記芳香族複素環化合物が、芳香族六員環骨格を有する化合物であることを特徴とする第3項に記載の透明電極。

[0015] 5. 前記芳香族六員環骨格を有する化合物が、一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする第4項に記載の透明電極。

[0016]

[化1]

一般式(I)

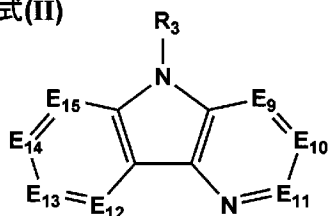


[0017] 一般式 (I) 中、Xは、 NR_1 、酸素原子または硫黄原子を表す。E₁～E₈は、それぞれ独立に、 CR_2 または窒素原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。R₁およびR₂は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

[0018] 6. 前記一般式 (I) で表される化合物が、一般式 (II) で表される化合物であることを特徴とする第5項に記載の透明電極。

[0019] [化2]

一般式(II)

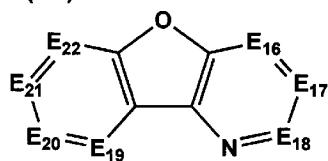


[0020] 一般式 (II) 中、E₉～E₁₅は、それぞれ独立に、 CR_4 を表す。R₃およびR₄は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

[0021] 7. 前記一般式 (I) で表される化合物が、一般式 (III) で表される化合物であることを特徴とする第5項に記載の透明電極。

[0022] [化3]

一般式(III)



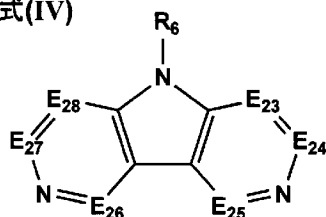
[0023] 一般式 (III) 中、E₁₆～E₂₂は、それぞれ独立に、 CR_5 を表す。R₅は、水素原子または置換基を表す。

[0024] 8. 前記一般式 (I) で表される化合物が、一般式 (IV) で表される化合物

物であることを特徴とする第5項に記載の透明電極。

[0025] [化4]

一般式(IV)



[0026] 一般式(IV)中、 $E_{23} \sim E_{28}$ は、それぞれ独立に、 CR_7 を表す。 R_6 および R_7 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

[0027] 9. 第1項～第8項のいずれか一項に記載の透明電極を備えることを特徴とする電子デバイス。

[0028] 10. 第1項～第8項のいずれか一項に記載の透明電極を備え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。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、十分な導電性と光透過性とを兼ね備え、かつ耐久性に優れた透明電極、当該透明電極を備えた電子デバイスおよび有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

[0030] 本発明の効果の発現機構、作用機構については明確にはなっていないが、以下のように推察される。

[0031] すなわち、本発明の透明電極は、中間層の上部に、銀を主成分として構成されている導電性層が設けられており、かつ中間層には銀原子と親和性のある原子を有する化合物（銀親和性化合物）であって、かつLUMOのエネルギー準位が $-2.2 \sim -1.6$ eVの範囲内である有機化合物が含有されている、という構成である。

これにより、中間層の上部に導電性層を成膜する際、導電性層を構成する銀原子が、中間層に含有されているLUMOのエネルギー準位が $-2.2 \sim -1.6$ eVの範囲内である有機化合物と相互作用し、中間層表面上での銀原子の拡散距離が減少し、特異箇所での銀の凝集を抑制することができたも

のである。

すなわち、銀原子は、まず銀原子と親和性のある原子を有する銀親和性化合物を含有する中間層表面上で2次元的な核を形成し、それを中心に2次元の単結晶層を形成するという層状成長型（Frank-van der Merwe：FM型）の膜成長によって成膜されるようになる。

[0032] なお、一般的には、中間層表面において付着した銀原子が表面を拡散しながら結合して3次元的な核を形成し、3次元的な島状に成長するという島状成長型（Volmer-Weber：VW型）での膜成長により、島状に成膜し易いと考えられる。

しかし、本発明においては、中間層に含有されている銀親和性化合物であるLUMOのエネルギー準位が $-2.2 \sim -1.6$ eVの範囲内である有機化合物により、島状成長が抑制され、層状成長が促進されると推察される。

したがって、薄い層厚でありながらも均一な層厚の導電性層が得られるようになる。その結果、より薄い膜厚として光透過性を保ちつつも、導電性が確保された透明電極とすることができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明の透明電極の構成の一例を示す概略断面図である。

[図2]ニトロ基の共鳴式を示す図である。

[図3]窒素原子の結合様式を示す図である。

[図4]ピリジン環の分子軌道を示す模式図である。

[図5]ピロール環の分子軌道を示す模式図である。

[図6]イミダゾール環の分子軌道を示す模式図である。

[図7]δ-カルボリン環の分子軌道を示す模式図である。

[図8]本発明の透明電極を用いた有機EL素子の第1例を示す概略断面図である。

[図9]本発明の透明電極を用いた有機EL素子の第2例を示す概略断面図である。

[図10]本発明の透明電極を用いた有機EL素子の第3例を示す概略断面図で

ある。

[図11]本発明の透明電極を備えた有機EL素子を用いて発光面を大面積化した照明装置の概略断面図である。

[図12]実施例にて作製した有機EL素子を具備した発光パネルの概略断面図である。

[図13]実施例にて作製した有機EL素子を具備した発光パネルの概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0034] 本発明の透明電極は、導電性層と、導電性層に隣接して設けられる中間層と、を備え、導電性層が、銀を主成分として構成され、中間層には、LUMOのエネルギー準位が $-2.2 \sim -1.6$ eVの範囲内である有機化合物が含有されていることを特徴とする。この特徴は、請求項1～10までの請求項にかかる発明に共通する技術的特徴である。

[0035] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、中間層に含有される有機化合物のLUMOのエネルギー準位が、 $-2.05 \sim -1.75$ eVの範囲内であることがより好ましい。

[0036] また、中間層に含有される有機化合物が、芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子を有する芳香族複素環化合物であることが好ましく、さらには、芳香族複素環化合物が芳香族六員環構造を有する化合物であることがより好ましい。

[0037] 特に、中間層に含有される有機化合物が、一般式(I)～(IV)で表される化合物であることが好ましい。

[0038] また、本発明の電子デバイスは、本発明の透明電極を備えることを特徴とする。

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、本発明の透明電極を備えることを特徴とする。

[0039] なお、本発明におけるLUMOのエネルギー準位は、米国Gaussian社製の分子軌道計算用ソフトウェアであるGaussian03 (Gau

ssian03、Revision D02, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.) を用い、キーワードとしてB3LYP/6-31G*を用いて、対象とする分子構造の構造最適化を行うことにより算出した(eV単位換算値)。

この計算値が有効な背景には、この手法で求めた計算値と実験値の相関が高いことが知られている。

[0040] 以下、本発明とその構成要素および本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。

なお、本発明において示す「～」は、その前後に記載される数値を下限值および上限値として含む意味で使用する。

[0041] ≪1. 透明電極≫

<透明電極の構成>

図1は、本発明の透明電極の構成の一例を示す概略断面図である。

図1に示すように、透明電極1は、中間層1aと、この中間層1aの上部に導電性層1bとが積層された2層構造であり、たとえば、基材11の上部に、中間層1a、導電性層1bの順に設けられている。このうち中間層1aは、LUMOのエネルギー準位が $-2.2 \sim -1.6$ eVの範囲内である有機化合物が含有されて構成されている層であり、導電性層1bは銀を主成分として構成されている層である。

なお、本発明において導電性層1bの主成分とは、導電性層1bを構成する成分のうち、構成比率が最も高い成分をいう。本発明にかかる導電性層1bは、銀を主成分としており、その構成比率としては、60質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることが特に好ましい。

また、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。

[0042] 次に、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 を構成する中間層 1 a および導電性層 1 b の順に、詳細な構成を説明する。

[0043] [基材]

本発明の透明電極 1 が形成される基材 1 1 としては、たとえば、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 1 1 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 1 1 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 1 1 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 1 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。

[0044] ガラスとしては、たとえば、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、中間層 1 a 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が施されていてもよいし、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。

[0045] 樹脂フィルムとしては、たとえば、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。

- [0046] 上記したように、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、J I S K 7 1 2 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 $90 \pm 2\% \text{RH}$) が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 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。さらには、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。
- [0047] 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、水分や酸素等の電子デバイスや有機EL素子の劣化をもたらす要因の浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、たとえば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。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。無機層と有機層と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。
- [0048] バリア性フィルムの作製方法については特に限定はなく、たとえば、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。
- [0049] 一方、基材11を不透明な材料で構成する場合には、たとえば、アルミニウム、ステンレス等の金属基板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等を用いることができる。
- [0050] [中間層]

本発明にかかる中間層1aは、LUMOのエネルギー準位が $-2.2 \sim$

1. 6 e Vの範囲内である有機化合物を用いて構成された層である。このような中間層 1 a が基材 1 1 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、ディップ法等のウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、E B法等）、スパッタ法、C V D法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも蒸着法が好ましく適用される。

[0051] 本発明において、中間層 1 a に含有される有機化合物のL U M Oのエネルギー準位は $-2.2 \sim -1.6$ e Vの範囲内であるが、好ましくは $-2.05 \sim -1.75$ e Vの範囲内である。

[0052] L U M Oのエネルギー準位が -1.6 e Vより大きい場合には、銀（仕事関数： -4.3 e V）とのエネルギー準位が遠く、これにより電子軌道間における相互作用が小さくなり、銀の凝集を抑制できず、膜質を低下させてしまう。L U M Oのエネルギー準位が -2.2 e Vより小さい場合には、発光層から電子や励起子が流れてきてしまい、発光効率が低下してしまう。

[0053] また、本発明の透明電極 1 は、カソードとして好適に用いることができる。

一般に電子注入材料としては、フッ化カリウム（仕事関数： -2.3 e V）が用いられている。しかし、フッ化カリウムは耐湿性の点において問題がある。そこで、より耐湿性の高いフッ化リチウムを電子注入材料として用いることが考えられるが、フッ化リチウムの仕事関数は -3.0 e Vと小さく、発光層へ効果的に電子を輸送するためには、フッ化リチウムのエネルギー準位に近いエネルギー準位を有する材料が必要となる。

本発明の透明電極 1 の中間層 1 a に用いられる有機化合物のL U M Oのエネルギー準位は、フッ化リチウムのエネルギー準位に近いため、フッ化リチウムを電子注入材料として用いることが可能となり、その結果、耐湿性を向上させることができる。

なお、この場合、透明電極 1 の中間層 1 a は電子注入層としても機能している。

[0054] また、中間層 1 a に含有される有機化合物が、芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子を有する芳香族複素環化合物であることが好ましく、さらには、芳香族複素環化合物が芳香族六員環骨格を有する化合物であることがより好ましい。

[0055] なお、本発明において、「芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子」とは、非共有電子対を持つ窒素原子であって、当該非共有電子対が不飽和環状化合物の芳香族性に必須要素として直接的に関与していない窒素原子のことをいう。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、非共有電子対が、化学構造式上、芳香性発現のために必須のものとして関与していない窒素原子をいう。

以下、詳細に説明する。

[0056] 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 個は一对の非共有電子対となるため、通常窒素原子の結合本数は 3 本である。

たとえば、アミノ基 ($-NR^1R^2$)、アミド基 ($-C(=O)NR^1R^2$)、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 ($-NR^1C=ONR^2-$)、イソチオシアネート基 ($-N=C=S$)、チオアミド基 ($-C(=S)NR^1R^2$) などが挙げられ、これらは本発明の「芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子」に該当する。

このうち、たとえば、ニトロ基 ($-NO_2$) の共鳴式は、図 2 のように記すことができる。ニトロ基における窒素原子の非共有電子対は、厳密には、酸素原子との共鳴構造に利用されているが、本発明においては、ニトロ基の窒素原子も非共有電子対を持つこととする。

[0057] 一方、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。たとえば、図 3 で示されるように、テトラブチルアンモニウムクロライド (TBAC) は、四つ目のブチル基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。また、トリス（２－フェニルピリジン）イリジウム（III）（ $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ）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。これらの化合物は、窒素原子を有するものの、その非共有電子対がそれぞれイオン結合、配位結合に利用されてしまっているため、本発明の「芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子」には該当しない。

すなわち、本発明は、結合に利用されていない窒素原子の非共有電子対を有効利用するというものである。

[0058] 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。

[0059] ピリジン環の場合、図４に示すとおり、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、 $-\text{CH}=\text{}$ を置換したものであるため、１個の不対電子を６ π 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。

したがって、ピリジン環の窒素原子は、本発明の「芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子」に該当する。

[0060] ピロール環の場合、図５に示すとおり、５員環内を構成する炭素原子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６ π 電子系に動員されている。

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、芳香族性発現のために必須のものとして利用されてしまっているため、本発明の「芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子」には該当しない。

[0061] イミダゾール環は、図6に示すとおり、5員環内に二つの窒素原子が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。窒素原子N¹は、1個の非共有電子のみを6 π 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る。一方、窒素原子N²は、非共有電子対を6 π 電子系に動員しているピロール環型の窒素原子である。

したがって、イミダゾール環の窒素原子N¹は、本発明の「芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子」に該当する。

[0062] 含窒素芳香環骨格を有する縮環化合物の場合も同様である。たとえば、 δ -カルボリンは、図7に示すとおり、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。ピリジン環の窒素原子N³は1個の非共有電子のみを、ピロール環の窒素原子N⁴は非共有電子対を、それぞれ 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。

したがって、 δ -カルボリンの二つの窒素原子のうち、ピリジン環の窒素原子N³は本発明の「芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子」に該当するが、ピロール環の窒素原子N⁴はこれに該当しない。

このように、ピリジン環やピロール環は、その骨格が縮環化合物中に組み込まれている場合でも、その効果が阻害されたり抑制されたりすることなく、単環として利用したときとなんら相違はない。

[0063] 以上のように、本発明の「芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子」は、その非共有電子対を導電性層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。そのような窒素原子としては、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。

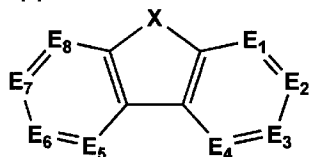
[0064] また、中間層1aに含有される有機化合物が、一般式(I)～(IV)で表される化合物であることが特に好ましい。

[0065] [一般式(I)で表される化合物]

本発明の透明電極 1 において、中間層 1 a に含有される化合物としては、下記一般式 (I) で表される化合物であることが好ましい。

[0066] [化5]

一般式(I)



[0067] 一般式 (I) 中、X は、 NR_1 、酸素原子または硫黄原子を表す。 $\text{E}_1 \sim \text{E}_8$ は、それぞれ独立に、 CR_2 または窒素原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

[0068] 一般式 (I) において、 R_1 で表される置換基としては、アルキル基（たとえば、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（たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（たとえば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（たとえば、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、たとえば、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（たとえば、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（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（たとえば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホルリル基、オキサゾリジル基等）、アルコキシ基（たとえば、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(たとえば、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(たとえば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、ジヘキシルホスホリル基等)、

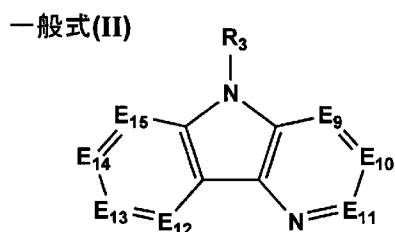
亜リン酸エステル基（たとえば、ジフェニルホスフィニル基等）、ホスホノ基等が挙げられる。

[0069] 一般式（I）において、 R_2 で表される置換基としては、 R_1 で表される置換基と同様のものを挙げるができる。

[0070] [一般式（II）で表される化合物]

上記一般式（I）で表される化合物は、下記一般式（II）で表される化合物であることが好ましい。

[0071] [化6]



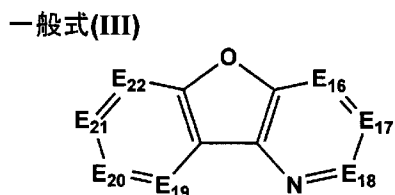
[0072] 一般式（II）中、 $E_9 \sim E_{15}$ は、それぞれ独立に、 CR_4 を表す。 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

[0073] 一般式（II）において、 R_3 および R_4 で表される置換基としては、上記一般式（I）における R_1 で表される置換基と同様のものを挙げるができる。

[0074] [一般式（III）で表される化合物]

上記一般式（I）で表される化合物は、下記一般式（III）で表される化合物であることが好ましい。

[0075] [化7]



[0076] 一般式（III）中、 $E_{16} \sim E_{22}$ は、それぞれ独立に、 CR_5 を表す。 R_5 は、水素原子または置換基を表す。

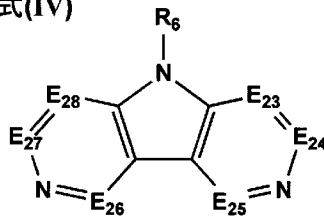
[0077] 一般式 (III) において、 R_5 で表される置換基としては、上記一般式 (I) における R_1 で表される置換基と同様のものを挙げることができる。

[0078] [一般式 (IV) で表される化合物]

上記一般式 (I) で表される化合物は、下記一般式 (IV) で表される化合物であることが好ましい。

[0079] [化8]

一般式(IV)



[0080] 一般式 (IV) 中、 $E_{23} \sim E_{28}$ は、それぞれ独立に、 CR_7 を表す。 R_6 および R_7 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

[0081] 一般式 (IV) において、 R_6 および R_7 で表される置換基としては、上記一般式 (I) における R_1 で表される置換基と同様のものを挙げることができる。

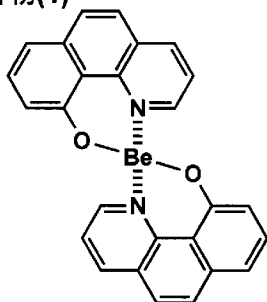
[0082] [中間層に含有される化合物の具体例]

以下に、本発明の中間層 1 a に含有される有機化合物の具体例 (例示化合物 (1) ~ (66)) とその LUMO のエネルギー準位 (eV) を示すが、これらに限定されるものではない。

[0083]

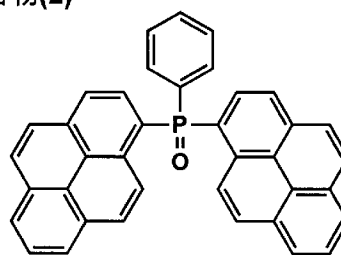
[化9]

化合物(1)



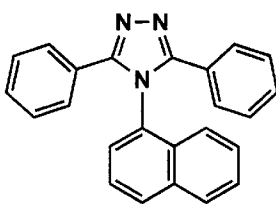
LUMO : -1.72

化合物(2)



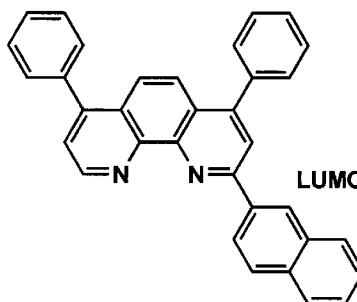
LUMO : -1.77

化合物(3)



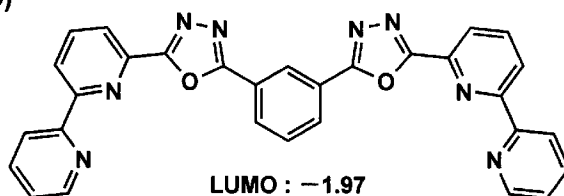
LUMO : -1.60

化合物(4)



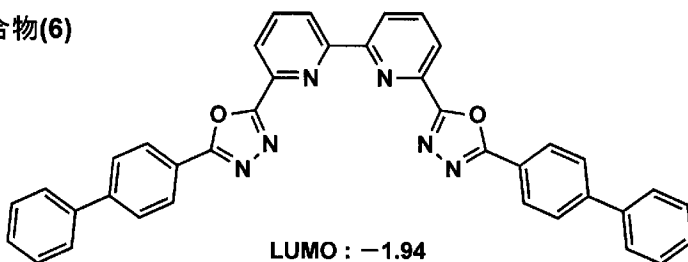
LUMO : -1.67

化合物(5)



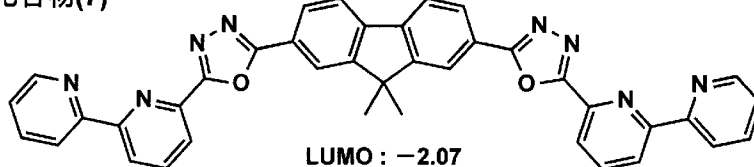
LUMO : -1.97

化合物(6)



LUMO : -1.94

化合物(7)

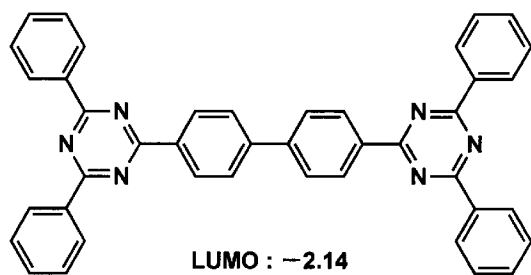


LUMO : -2.07

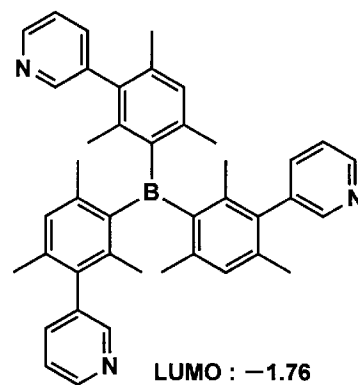
[0084]

[化10]

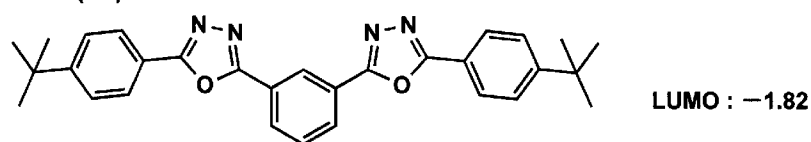
化合物(8)



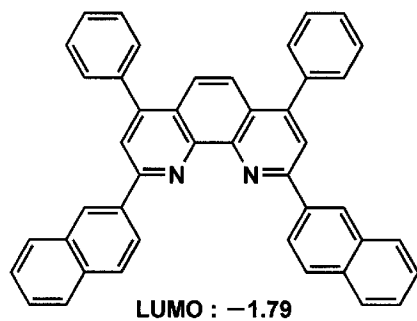
化合物(9)



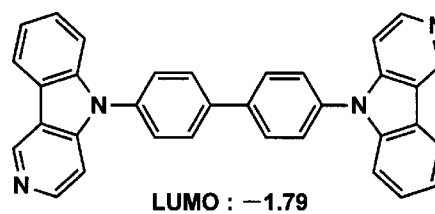
化合物(10)



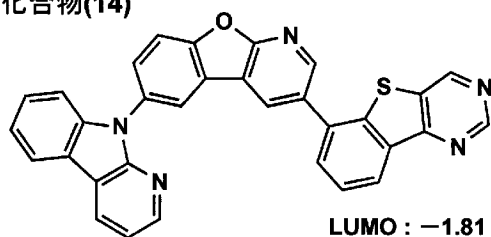
化合物(11)



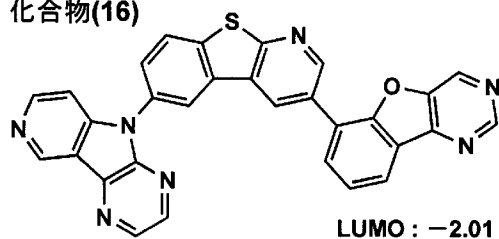
化合物(12)



化合物(14)



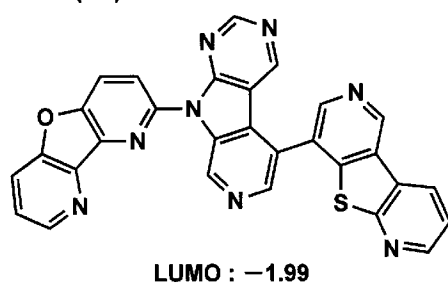
化合物(16)



[0085]

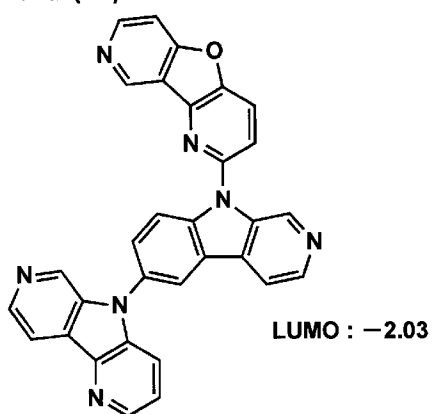
[化11]

化合物(18)

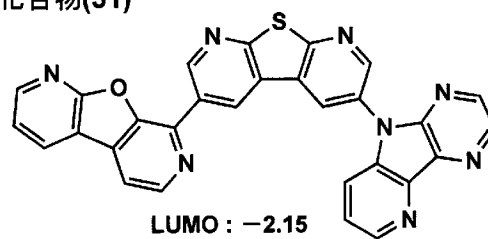


[0086] [化12]

化合物(25)



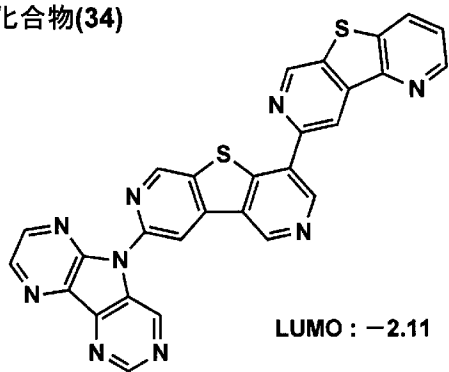
化合物(31)



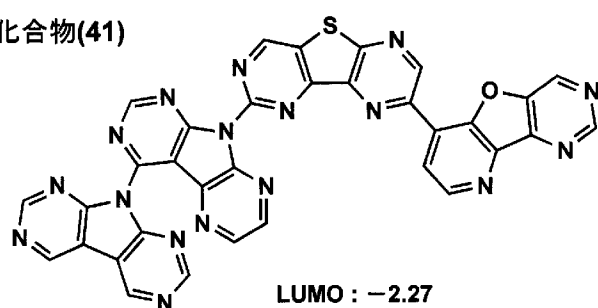
[0087]

[化13]

化合物(34)

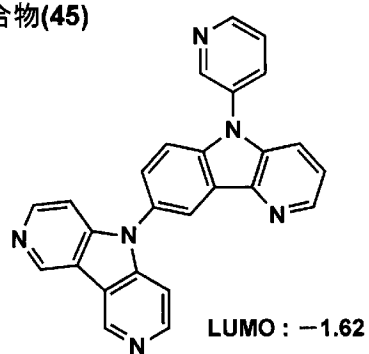


化合物(41)

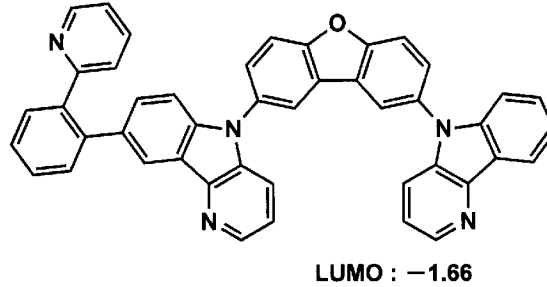


[0088] [化14]

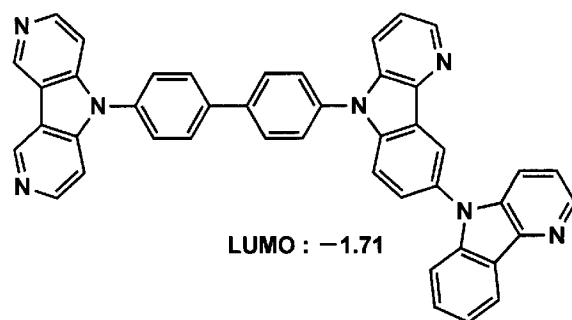
化合物(45)



化合物(46)



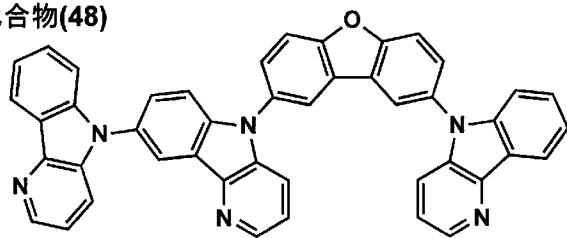
化合物(47)



[0089]

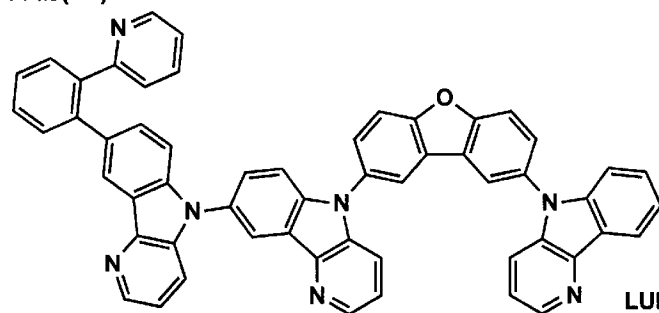
[化15]

化合物(48)



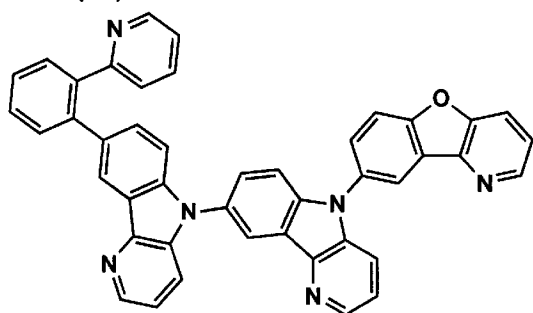
LUMO : -1.76

化合物(49)



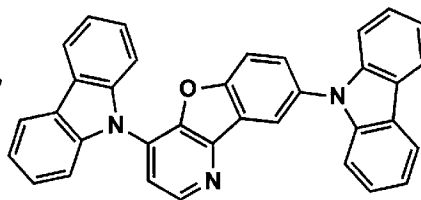
LUMO : -1.76

化合物(50)



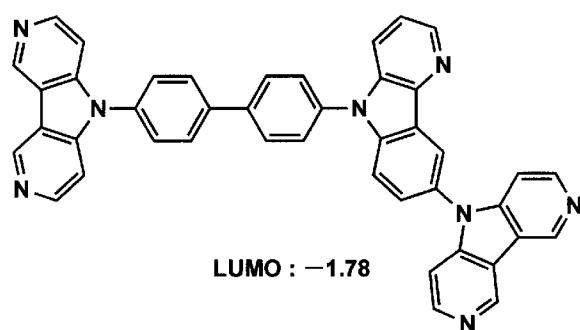
LUMO : -1.78

化合物(51)



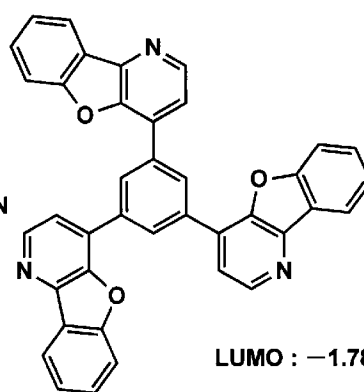
LUMO : -1.70

化合物(52)



LUMO : -1.78

化合物(53)

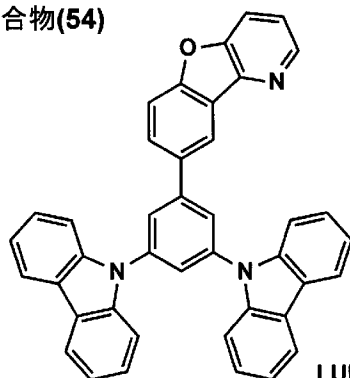


LUMO : -1.78

[0090]

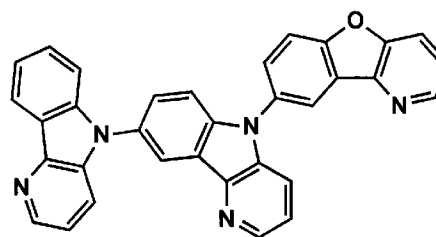
[化16]

化合物(54)



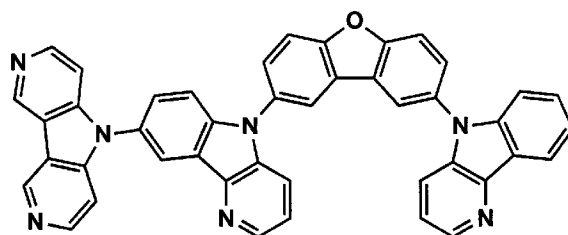
LUMO : -1.84

化合物(55)



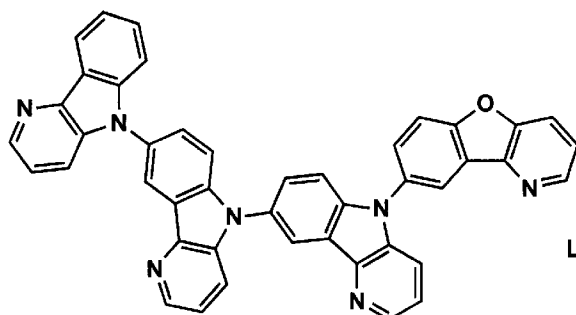
LUMO : -1.79

化合物(56)



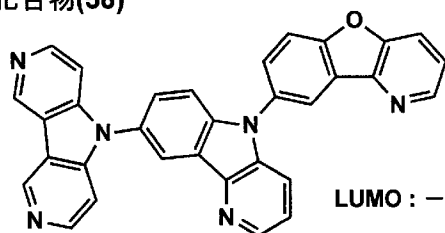
LUMO : -1.83

化合物(57)



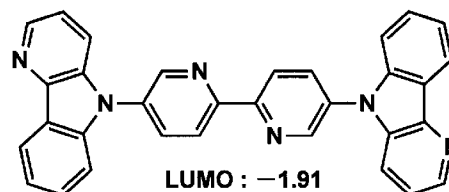
LUMO : -1.86

化合物(58)



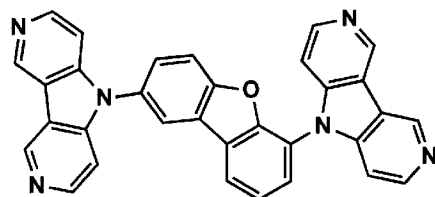
LUMO : -1.86

化合物(59)



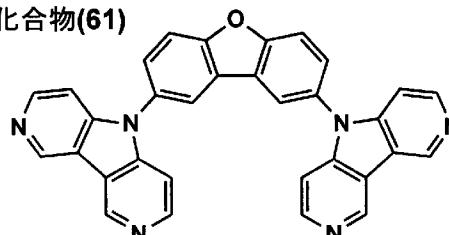
LUMO : -1.91

化合物(60)



LUMO : -1.91

化合物(61)

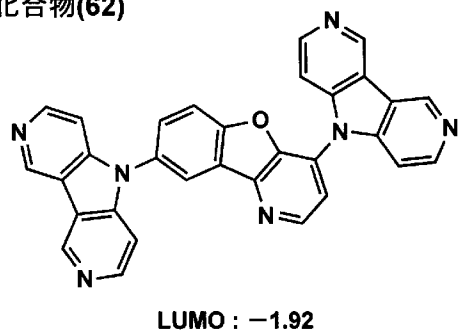


LUMO : -1.92

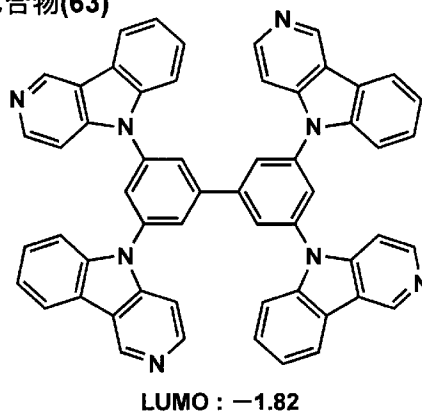
[0091]

[化17]

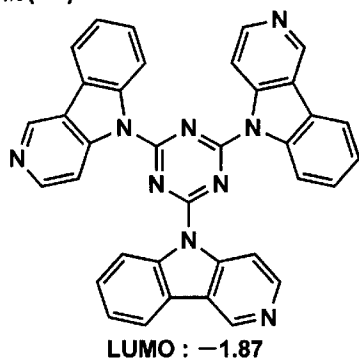
化合物(62)



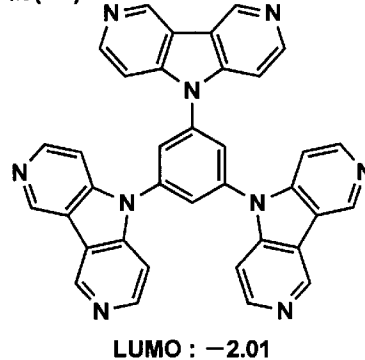
化合物(63)



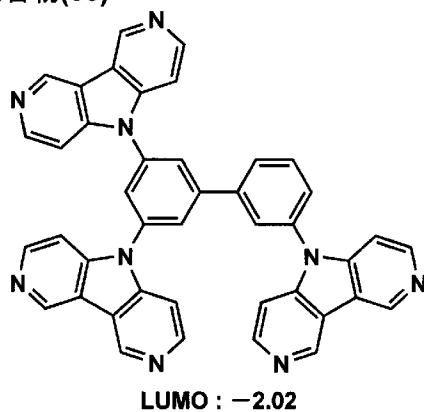
化合物(64)



化合物(65)



化合物(66)



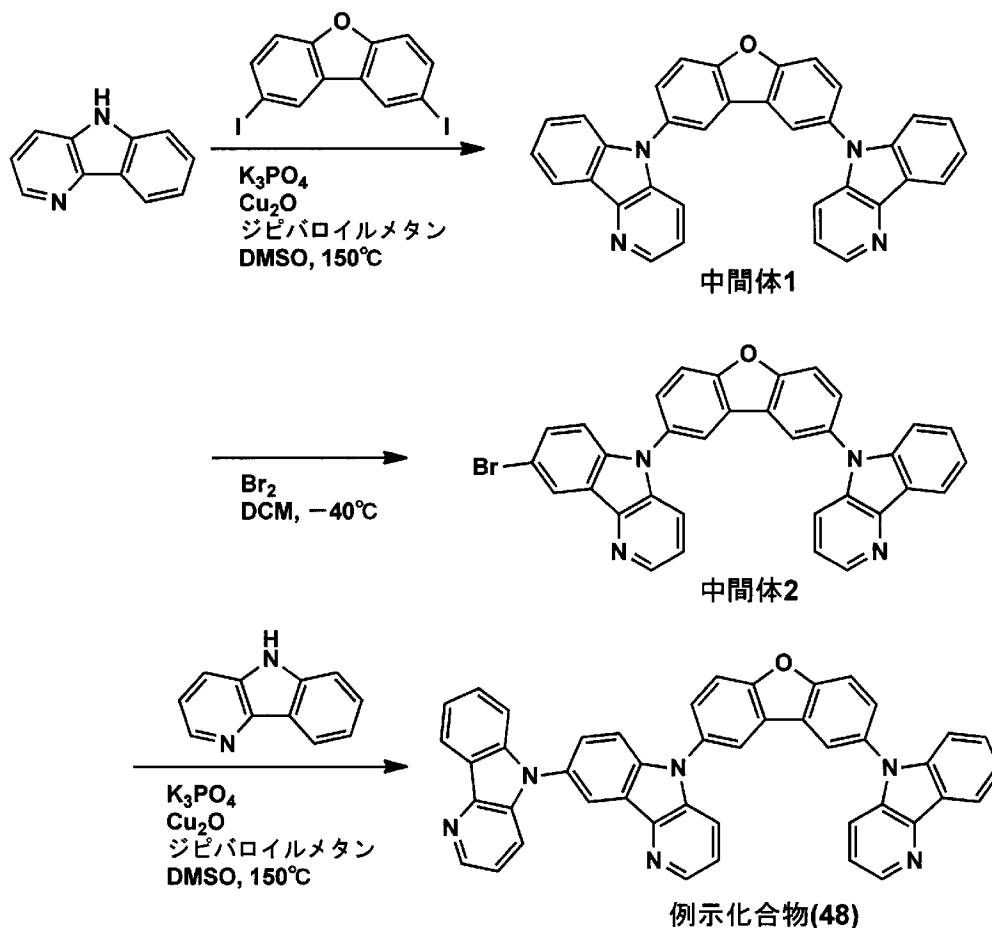
[0092] 本発明にかかる有機化合物は、従来公知の合成方法に準じて、容易に合成することができる。

以下、本発明の中間層 1 a に含有される有機化合物の合成方法の一例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0093] [合成例：例示化合物（48）の合成]

[0094]

[化18]



[0095] (1) 中間体1の合成

300mlナスフラスコに、2,8-ジヨードジベンゾフラン(10g、0.024mol)、 δ -カルボリン(2.2eq.)、 K_3PO_4 (6eq.)、 Cu_2O (0.4eq.)およびジピバロイルメタン(1eq.)を含むDMSO(ジメチルスルホキシド)(50ml)溶液を加えて、窒素雰囲気下、150℃で16時間還流した。

その後、室温(25℃)まで戻し、溶液を分液ロートに移して抽出を行った。酢酸エチルと飽和食塩水を加えて有機相と水相に分離した後、有機相を取り出し、減圧留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、中間体1の白色固体(6.5g、収率55%)を得た。

[0096] (2) 中間体2の合成

300mlナスフラスコに、中間体1(6.5g、0.013mol)の

DCM（ジクロロメタン）（200 ml）溶液を加えて、窒素雰囲気下、 -40°C まで冷却した。このフラスコに Br_2 （1.1 eq.）を滴下しながら加え、徐々に室温（ 25°C ）まで戻しながら16時間攪拌した。

その後、溶液を分液ロートに移して抽出を行った。酢酸エチルと飽和食塩水を加えて有機相と水相に分離した後、有機相を取り出し、減圧留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、中間体2の白色固体（2.0 g、収率27%）を得た。

[0097] （3）例示化合物（48）の合成

100 mlナスフラスコに、中間体2（2.0 g、0.0035 mol）、 δ -カルボリン（1.1 eq.）、 K_3PO_4 （3 eq.）、 Cu_2O （0.2 eq.）およびジピバロイルメタン（0.5 eq.）を含むDMSO（25 ml）溶液を加えて、窒素雰囲気下、 150°C で16時間還流した。

その後、室温（ 25°C ）まで戻し、溶液を分液ロートに移して抽出を行った。酢酸エチルと飽和食塩水を加えて有機相と水相に分離した後、有機相を取り出し、減圧留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、例示化合物（48）の白色固体（3.0 g、収率76%）を得た。

[0098] [導電性層]

導電性層1bは、銀を主成分として構成されている層であって、中間層1a上に成膜された層である。

このような導電性層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、ディップ法等のウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法等）、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも蒸着法が好ましく適用される。

また、導電性層1bは、中間層1a上に成膜されることにより、導電性層成膜後の高温アニール処理（たとえば、 150°C 以上の加熱プロセス）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よい。

[0099] 導電性層 1 b は、銀 (A g) を含有する合金から構成されていてもよく、そのような合金としては、たとえば、銀マグネシウム (A g M g)、銀銅 (A g C u)、銀パラジウム (A g P d)、銀パラジウム銅 (A g P d C u)、銀インジウム (A g I n) 等が挙げられる。

[0100] 以上のような導電性層 1 b は、銀を主成分として構成されている層が、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よい。

[0101] さらに、この導電性層 1 b は、層厚が 5 ~ 2 0 n m の範囲内にあることが好ましく、5 ~ 1 2 n m の範囲内にあることがより好ましい。

層厚が 2 0 n m より薄いと、層の吸収成分または反射成分が少なくなり、透明電極の透過率が向上するためより好ましい。また、層厚が 5 n m より厚いと、層の導電性が十分になるため好ましい。

[0102] なお、以上のような中間層 1 a とこの上部に成膜された導電性層 1 b とからなる積層構造の透明電極 1 は、導電性層 1 b の上部が保護膜で覆われていてもよいし、別の導電性層が積層されていてもよい。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、保護膜および別の導電性層が光透過性を有することが好ましい。また、中間層 1 a の下部、すなわち中間層 1 a と基材 1 1 との間にも、必要に応じた層を設けた構成としてもよい。

[0103] <透明電極の効果>

以上のような構成の透明電極 1 は、L U M O のエネルギー準位が - 2 . 2 ~ - 1 . 6 e V の範囲内である有機化合物を用いて構成されている中間層 1 a 上に、銀を主成分として構成されている導電性層 1 b を設けた構成である。これにより、中間層 1 a の上部に導電性層 1 b を成膜する際には、導電性層 1 b を構成する銀原子が中間層 1 a を構成する有機化合物と相互作用し、銀原子の中間層 1 a 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。

[0104] ここで、一般的に銀を主成分として構成されている導電性層の成膜においては、島状成長型 (V o l u m e r - W e b e r : V W 型) で薄膜成長するため、銀粒子が島状に孤立し易く、層厚が薄いときは導電性を得ることが困

難であり、シート抵抗値が高くなる。

したがって、導電性を確保するには層厚を厚くする必要があるが、層厚を厚くすると光透過率が下がるため、透明電極としては不適であった。

[0105] しかしながら、本発明構成の透明電極 1 によれば、上述したように中間層 1 a 上において銀の凝集が抑えられるため、銀を主成分として構成されている導電性層 1 b の成膜においては、層状成長型 (Frank-van der Merwe : FM 型) で薄膜成長するようになる。

[0106] ここで、本発明の透明電極 1 の透明とは波長 550 nm での光透過率が 50% 以上であることをいうが、中間層 1 a として用いられる上述した各材料は、銀を主成分とした導電性層 1 b と比較して、十分に光透過性の良好な膜を形成する。一方、透明電極 1 の導電性は、主に、導電性層 1 b によって確保される。したがって、上述のように、銀を主成分として構成されている導電性層 1 b が、より薄い層厚で導電性が確保されたものとなることにより、透明電極 1 の導電性の向上と光透過性の向上との両立を図ることが可能になるのである。

[0107] ≪ 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 EL 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。

以下では、用途の一例として、本発明の透明電極 1 を用いた有機 EL 素子の実施の形態を説明する。

[0108] ≪ 3. 有機 EL 素子の第 1 例 ≫

< 有機 EL 素子の構成 >

図 8 は、本発明の電子デバイスの一例として、上述した透明電極 1 を用いた有機 EL 素子の第 1 例を示す概略断面図である。

以下に、この図に基づいて有機 EL 素子の構成を説明する。

[0109] 図8に示すとおり、有機EL素子100は、透明基板（基材）13上に設けられており、透明基板13側から順に、透明電極1、有機材料等を用いて構成された発光機能層3、および対向電極5aをこの順に積層して構成されている。この有機EL素子100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。このため、有機EL素子100は、発生させた光（以下、発光光hと記す。）を、少なくとも透明基板13側から取り出すように構成されている。

[0110] また、有機EL素子100の層構造は以下に説明する例に限定されることなく、一般的な層構造であってもよい。ここでは、透明電極1がアノード（すなわち陽極）として機能し、対向電極5aがカソード（すなわち陰極）として機能することとする。この場合、たとえば、発光機能層3は、アノードである透明電極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。正孔注入層3aおよび正孔輸送層3bは、正孔輸送注入層として設けられていてもよい。電子輸送層3dおよび電子注入層3eは、電子輸送注入層として設けられていてもよい。また、これらの発光機能層3のうち、たとえば、電子注入層3eは無機材料で構成されているものとしてもよい。

[0111] また、発光機能層3は、これらの層の他に正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて必要箇所に積層されていてもよい。さらに、発光層3cは、各波長領域の発光光を発生させる各色発光層を有し、これらの各色発光層を、非発光性の補助層を介して積層させた構造としてもよい。補助層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能してもよい。さらに、カソードである対向電極5aも、必要に応じた積層構造であってもよい。このような構成においては、透明電極1と対向電極5aとで発光機能層3が挟持された部分のみが、有機EL素子100における発光領域となる。

[0112] 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の導電性層1bに接して補助電極15が設けられて

いてもよい。

[0113] 以上のような構成の有機EL素子100は、有機材料等を用いて構成された発光機能層3の劣化を防止することを目的として、透明基板13上において後述する封止材17で封止されている。この封止材17は、接着剤19を介して透明基板13側に固定されている。ただし、透明電極1および対向電極5aの端子部分は、透明基板13上において発光機能層3によって互いに絶縁性を保った状態で封止材17から露出させた状態で設けられていることとする。

[0114] 以下、上述した有機EL素子100を構成するための主要各層の詳細を、透明基板13、透明電極1、対向電極5a、発光機能層3の発光層3c、発光機能層3の他の層、補助電極15、および封止材17の順に説明する。

[0115] [透明基板]

透明基板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11であり、先に説明した基材11のうち光透過性を有する透明な基材11が用いられる。

[0116] [透明電極（アノード）]

透明電極1は、先に説明した本発明の透明電極1であり、透明基板13側から順に中間層1aおよび導電性層1bを順に成膜した構成である。ここでは特に、透明電極1はアノードとして機能するものであり、導電性層1bが実質的なアノードとなる。

[0117] [対向電極（カソード）]

対向電極5aは、発光機能層3に電子を供給するカソードとして機能する電極膜であり、金属、合金、有機もしくは無機の導電性化合物、またはこれらの混合物等から構成されている。具体的には、アルミニウム、銀、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、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

[0118] 対向電極 5 a は、これらの導電性材料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、対向電極 5 a としてのシート抵抗値は、数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常 5 nm ~ 5 μm 、好ましくは 5 ~ 200 nm の範囲内で選ばれる。

[0119] なお、この有機 EL 素子 100 が、対向電極 5 a 側からも発光光 h を取り出すものである場合には、上述した導電性材料のうちから選択される光透過性の良好な導電性材料により対向電極 5 a が構成されていればよい。

[0120] [発光層]

本発明に用いられる発光層 3 c は、発光材料が含有されているが、中でも発光材料としてリン光発光性化合物（リン光発光材料、リン光発光化合物、リン光性化合物）が含有されていることが好ましい。

[0121] この発光層 3 c は、電極または電子輸送層 3 d から注入された電子と、正孔輸送層 3 b から注入された正孔とが再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層 3 c の層内であっても発光層 3 c と隣接する層との界面であってもよい。

[0122] このような発光層 3 c としては、含まれる発光材料が発光要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。この場合、各発光層 3 c 間には非発光性の補助層（図示せず）を有していることが好ましい。

[0123] 発光層 3 c の層厚の総和は、好ましくは、1 ~ 100 nm の範囲内であり、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 1 ~ 30 nm の範囲内である。なお、発光層 3 c の層厚の総和とは、発光層 3 c 間に非発光性の補助層が存在する場合には、当該補助層も含む層厚である。

[0124] 複数層を積層した構成の発光層 3 c の場合、個々の発光層の層厚としては、1 ~ 50 nm の範囲内に調整することが好ましく、1 ~ 20 nm の範囲内に調整することがより好ましい。積層された複数の発光層が、青、緑、赤のそれぞれの発光色に対応する場合、青、緑、赤の各発光層の層厚の関係については、特に制限はない。

[0125] 以上のように構成されている発光層 3 c は、後述する発光材料やホスト化合物を、たとえば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法、インクジェット法等の公知の薄膜形成方法により成膜して形成することができる。

[0126] また発光層 3 c は、複数の発光材料が混合されて構成されていてもよく、また、リン光発光性化合物と蛍光性化合物（蛍光発光材料、蛍光ドーパント）とが混合されて構成されていてもよい。

[0127] 発光層 3 c の構成として、ホスト化合物（発光ホスト）、発光材料（発光ドーパント化合物）を含有し、発光材料より発光させることが好ましい。

[0128] （ホスト化合物）

発光層 3 c に含有されるホスト化合物としては、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い。さらに好ましくはリン光量子収率が 0.01 未満である。また、発光層 3 c に含有される化合物の中で、その層中での体積比が 50% 以上であることが好ましい。

[0129] ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種用いてもよい。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。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。

[0130] 用いられるホスト化合物としては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもよい。

[0131] 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、発光の長波長化を防ぎ、かつ高 T_g（ガラス転移温度）の化合物が好ましい。

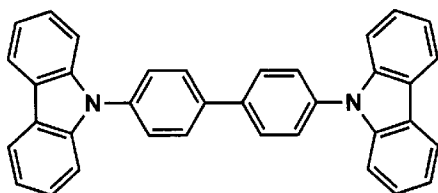
ここでいうガラス転移温度とは、DSC（Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS K 7121 に準拠した方法により求められる値である。

[0132] 以下に、本発明で用いることのできるホスト化合物の具体例（H1～H7

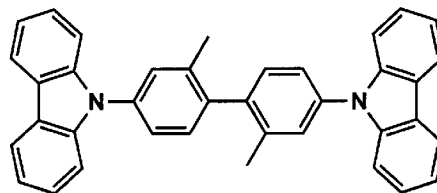
9)を示すが、これらに限定されない。なお、ホスト化合物H68におけるxおよびy、ホスト化合物H69におけるp、qおよびrはランダム共重合体の比率を表す。その比率は、たとえば、 $x : y = 1 : 10$ 等とすることができる。

[0133] [化19]

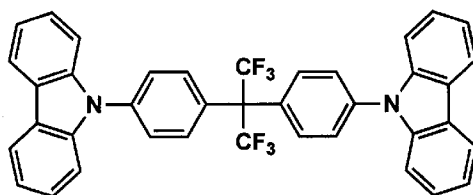
H1



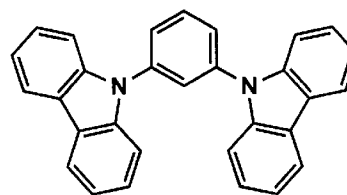
H2



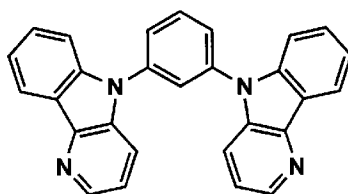
H3



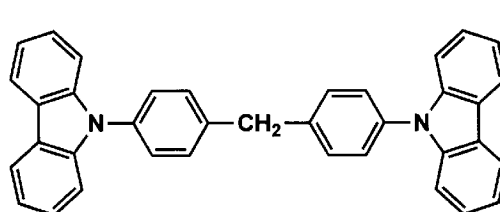
H4



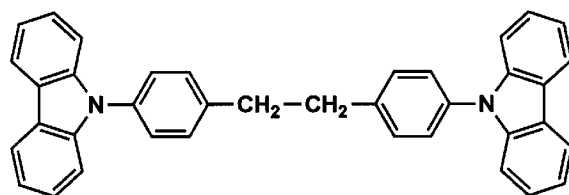
H5



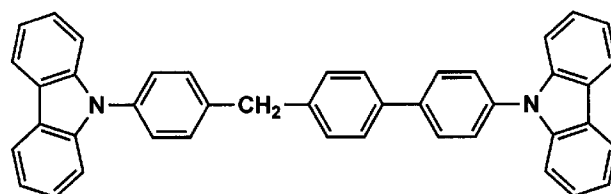
H6



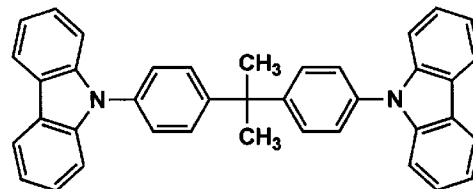
H7



H8

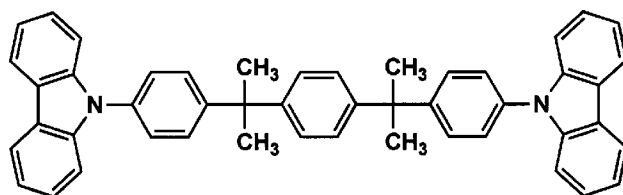


H9

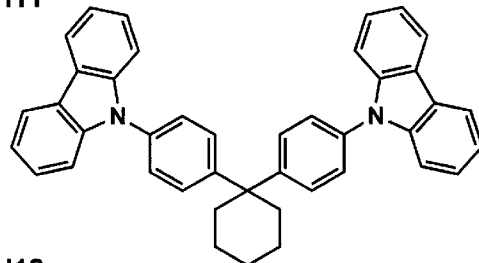


[0134] [化20]

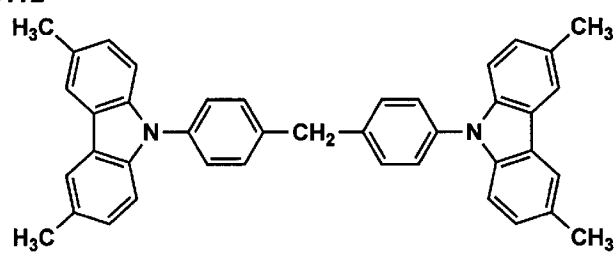
H10



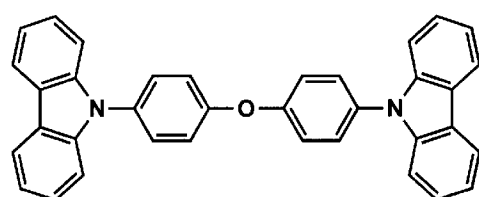
H11



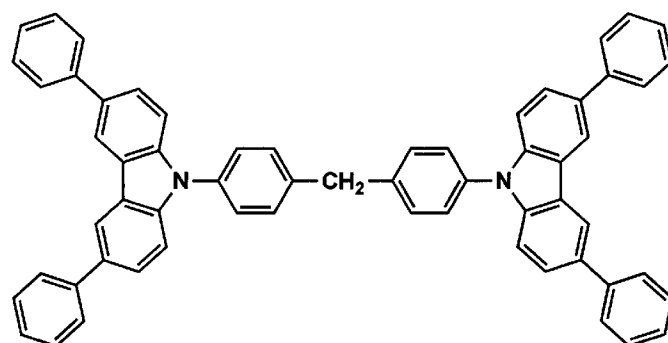
H12



H13

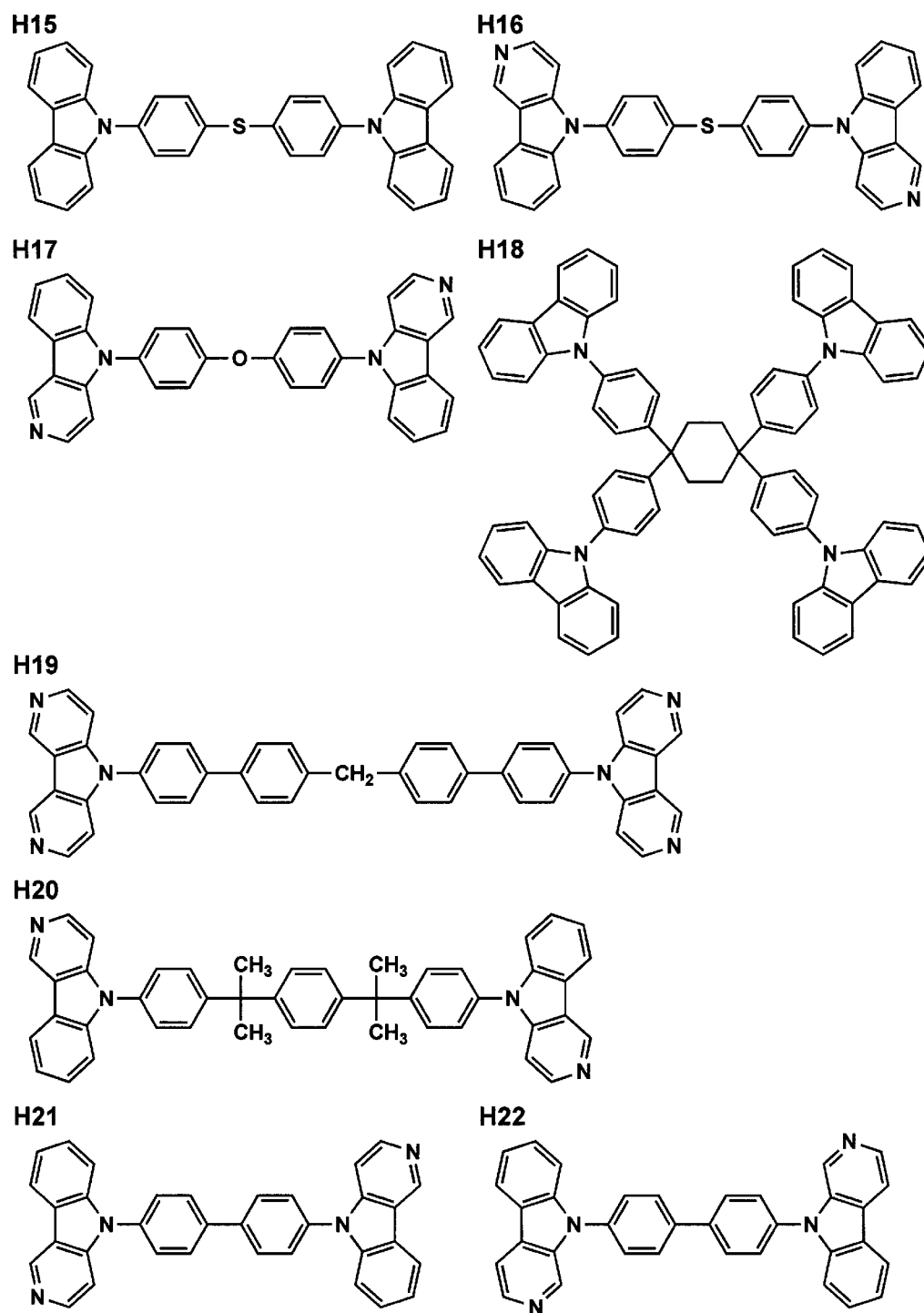


H14



[0135]

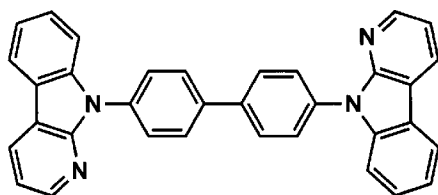
[化21]



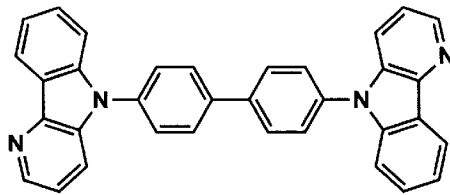
[0136]

[化22]

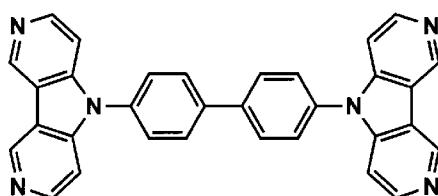
H23



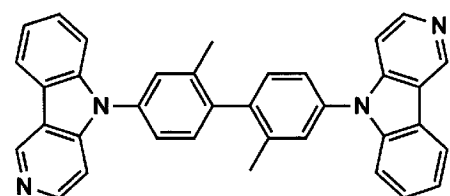
H24



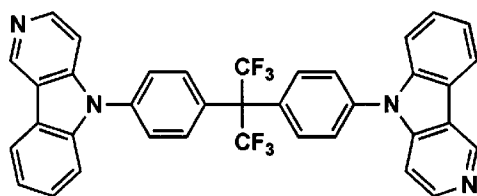
H25



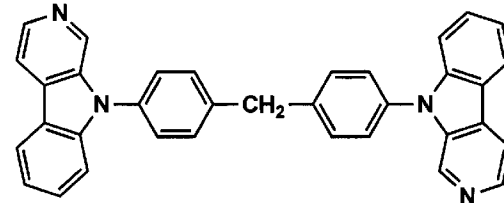
H26



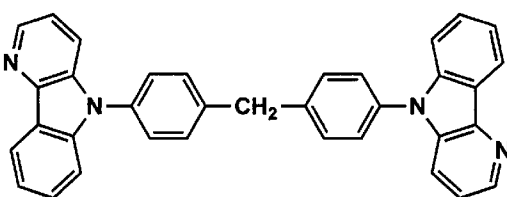
H27



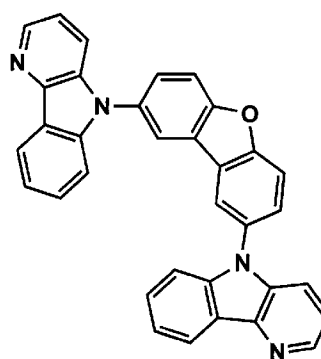
H28



H29

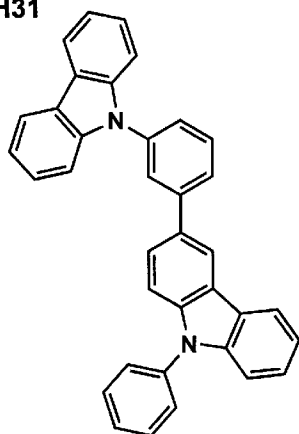
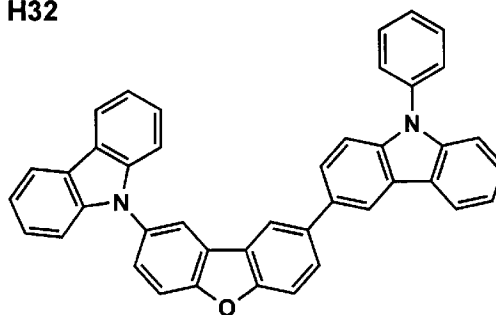
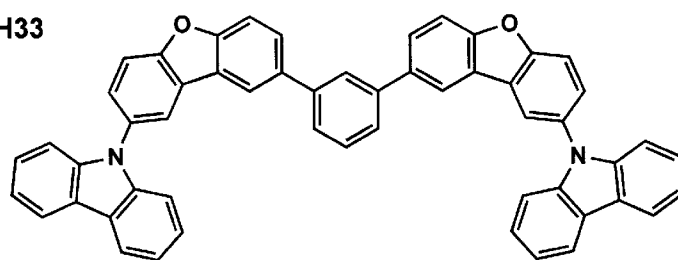


H30



[0137]

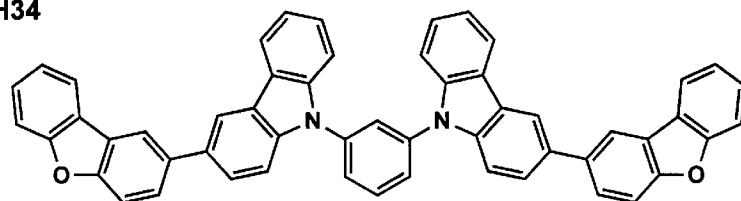
[化23]

H31**H32****H33**

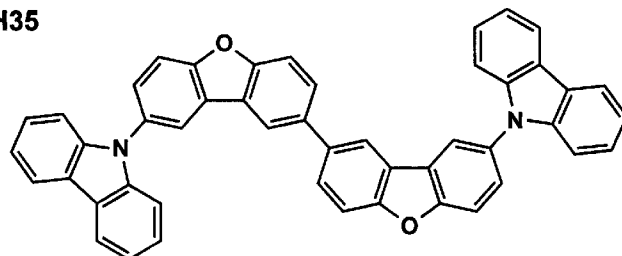
[0138]

[化24]

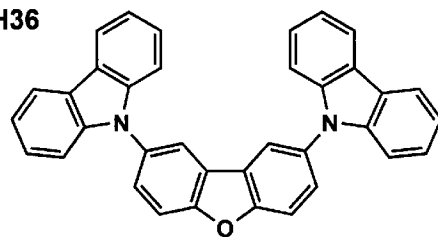
H34



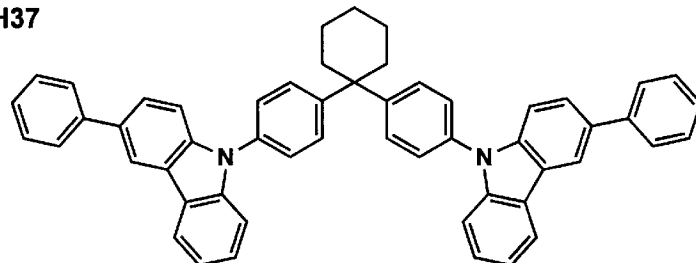
H35



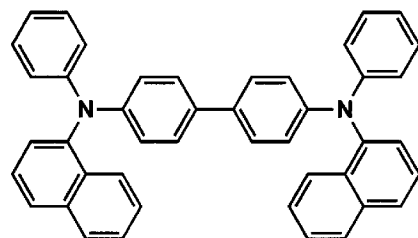
H36



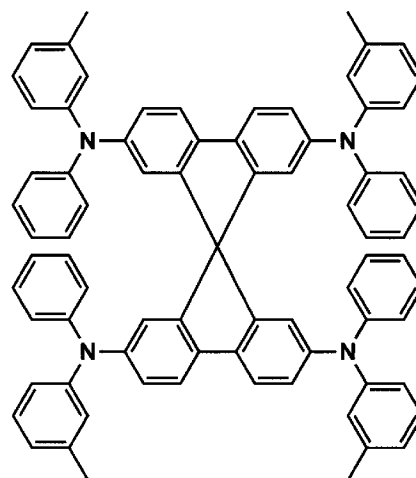
H37



H38



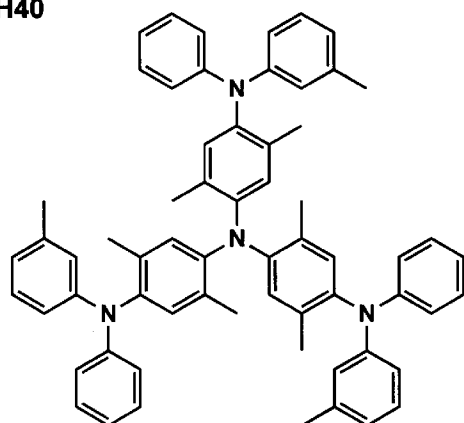
H39



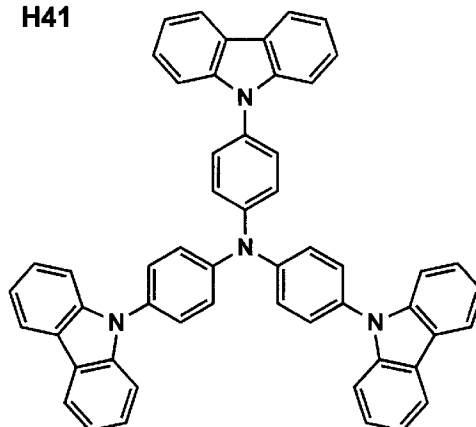
[0139]

[化25]

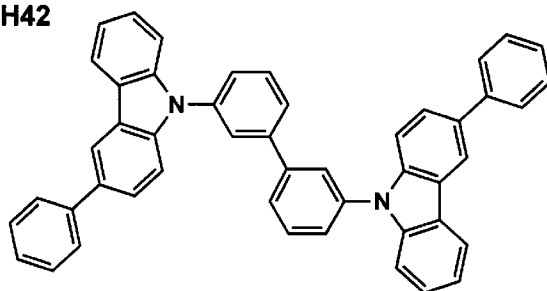
H40



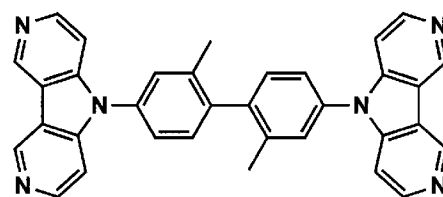
H41



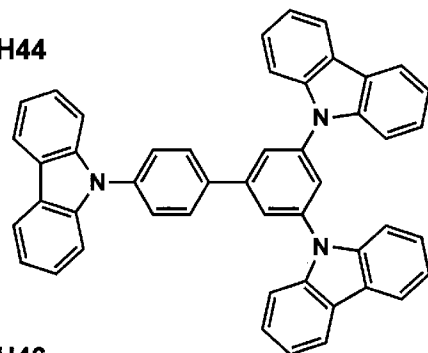
H42



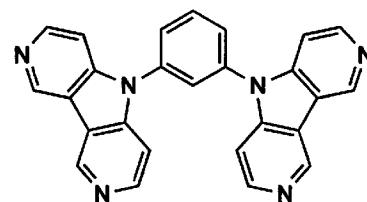
H43



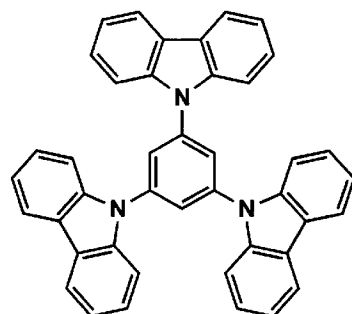
H44



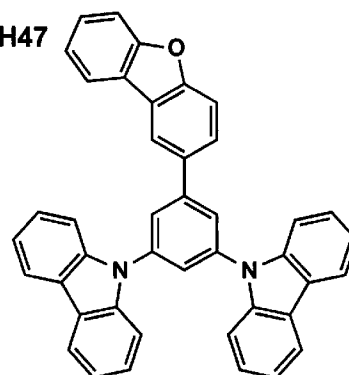
H45



H46



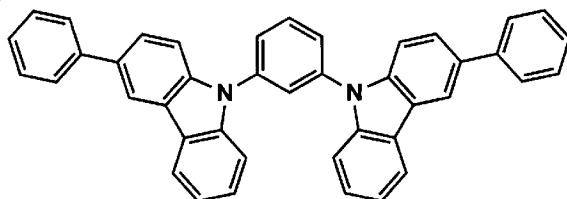
H47



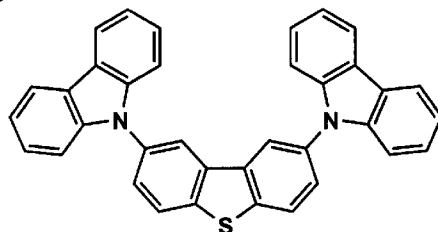
[0140]

[化26]

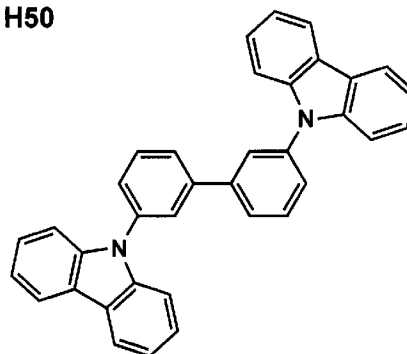
H48



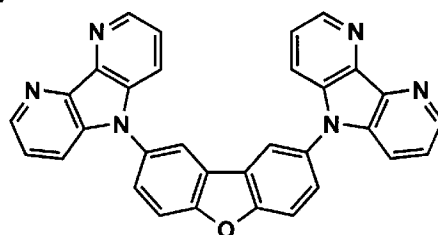
H49



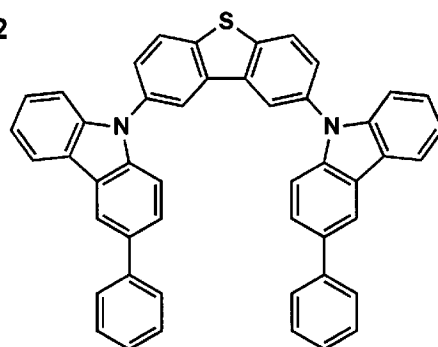
H50



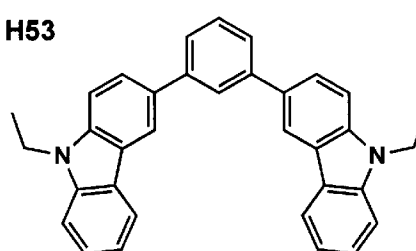
H51



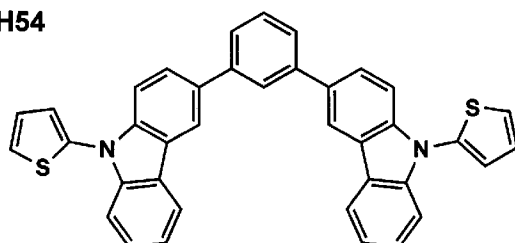
H52



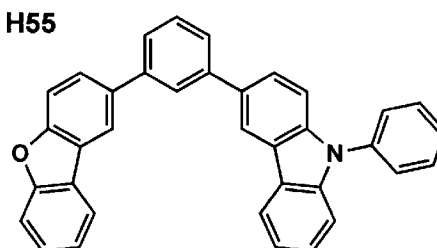
H53



H54



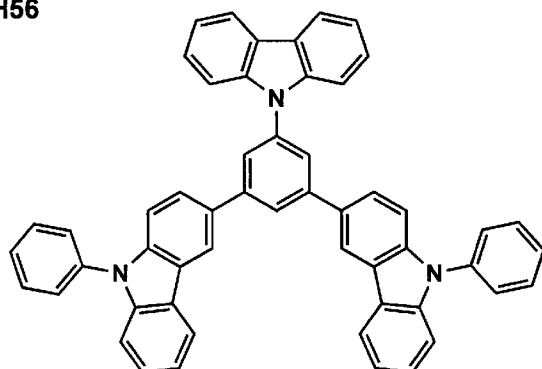
H55



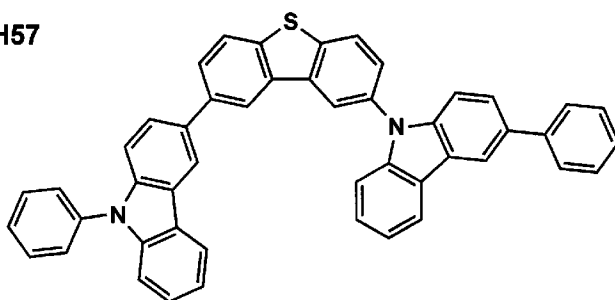
[0141]

[化27]

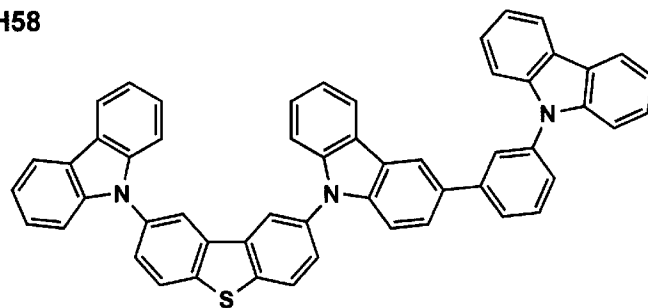
H56



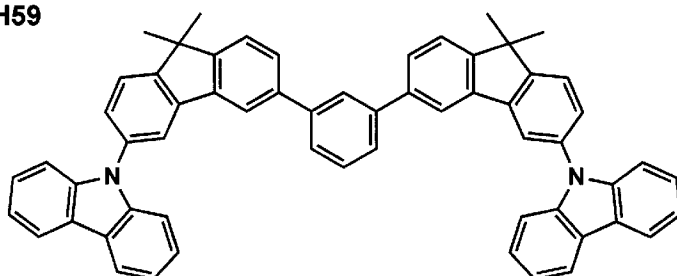
H57



H58



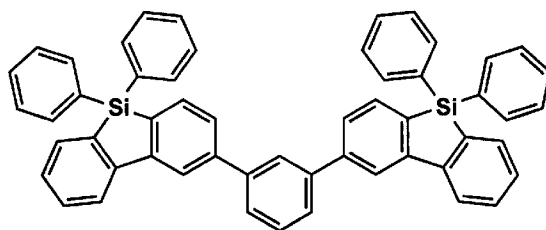
H59



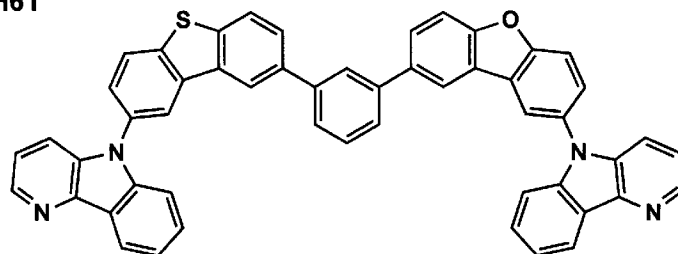
[0142]

[化28]

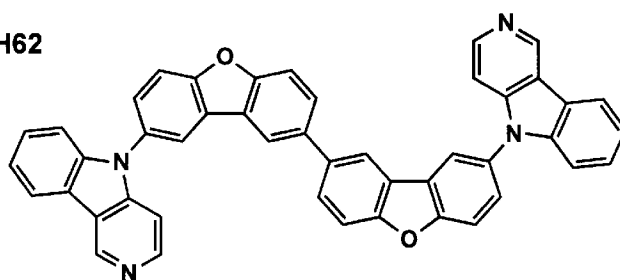
H60



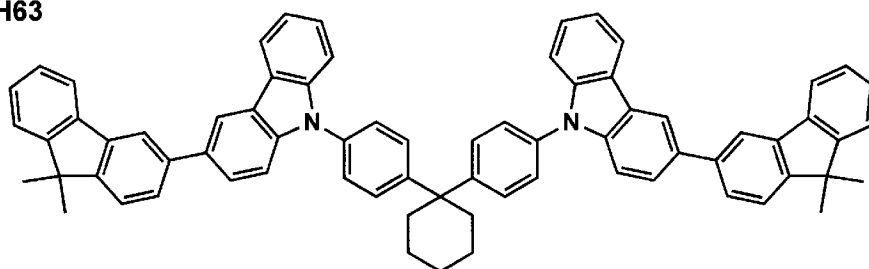
H61



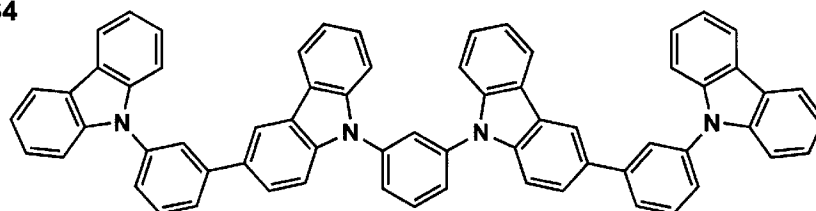
H62



H63

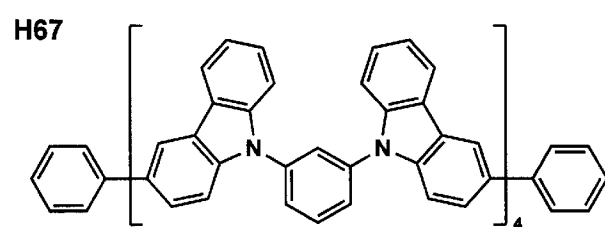
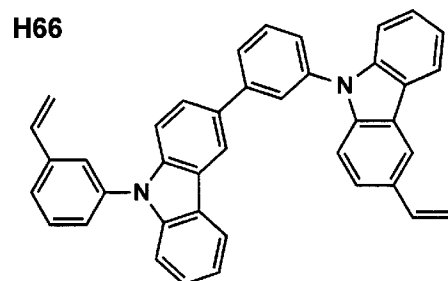
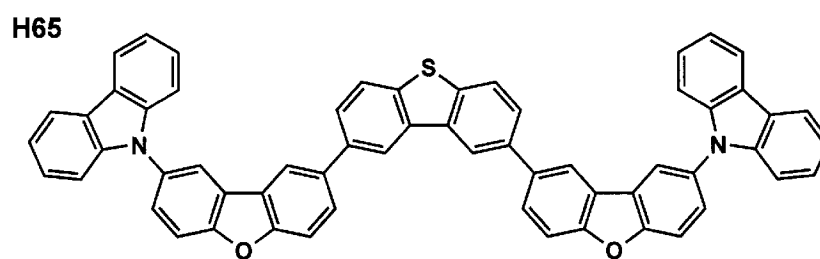


H64



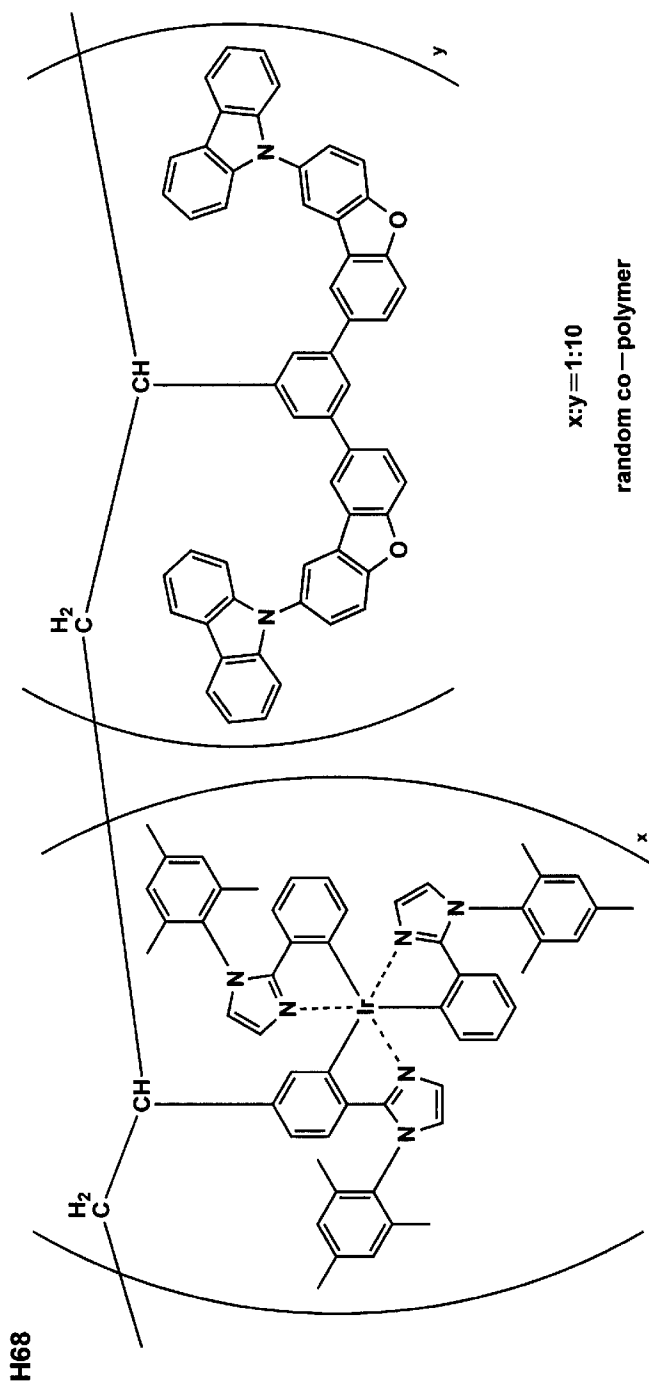
[0143]

[化29]



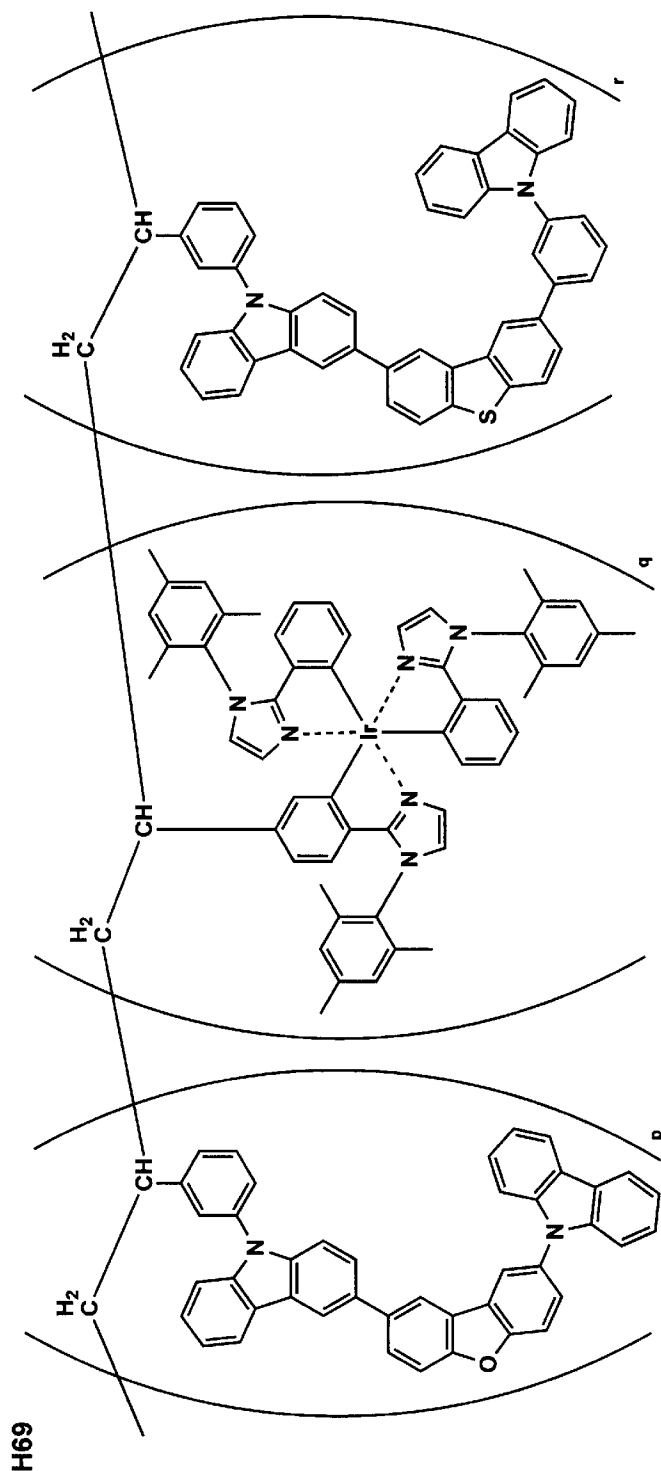
[0144]

[化30]



[0145]

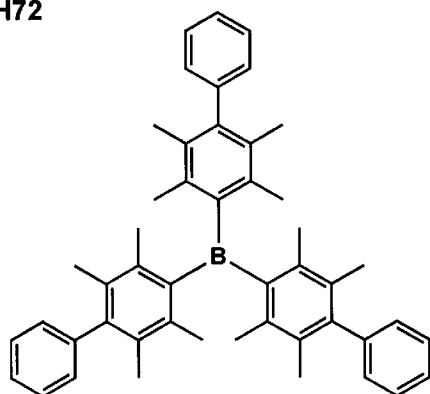
[化31]



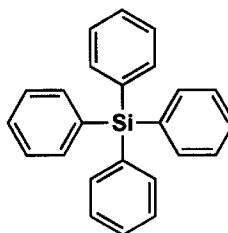
[0146]

[化33]

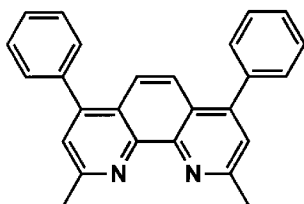
H72



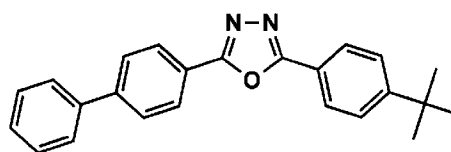
H73



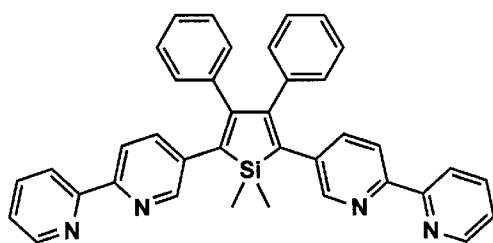
H74



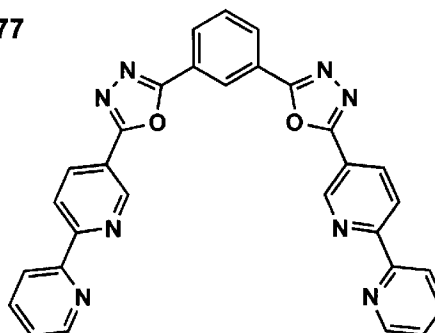
H75



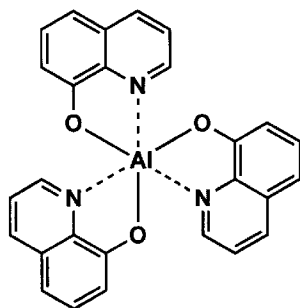
H76



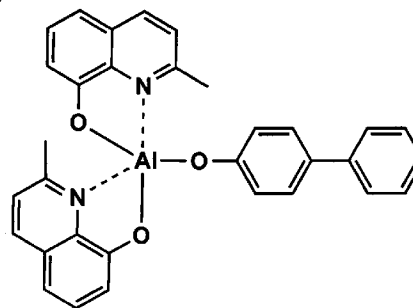
H77



H78



H79



[0148] 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を用いることもできる。たとえば、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200

2-334786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号公報等が挙げられる。

[0149] (発光材料)

(1) リン光発光性化合物

本発明で用いることのできる発光材料としては、リン光発光性化合物が挙げられる。

[0150] リン光発光性化合物とは、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。

[0151] 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性化合物を用いる場合、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)が達成されればよい。

[0152] リン光発光性化合物の発光の原理としては2種挙げられる。

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化合物に移動させることでリン光発光性化合物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、リン光発光性化合物がキャリアトラップとなり、リン光発光性化合物上でキャリアの再結合が起こりリン光発光性化合物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、リン光発光性化合物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となる。

[0153] リン光発光性化合物は、一般的な有機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8～10族の金属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、または白金化合物（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る。

[0154] 本発明においては、少なくとも一つの発光層3cに2種以上のリン光発光性化合物が含有されていてもよく、発光層3cにおけるリン光発光性化合物の濃度比が発光層3cの厚さ方向で変化していてもよい。

[0155] リン光発光性化合物は、好ましくは発光層3cの総量に対し、0.1体積%以上30体積%未満である。

[0156] (1.1) 一般式(A)で表される化合物

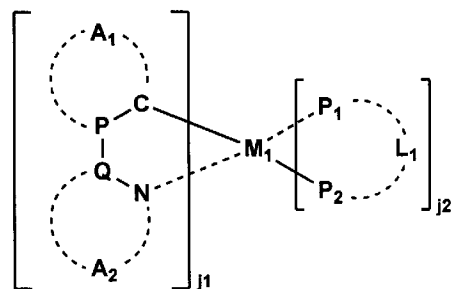
発光層3cに含まれる化合物（リン光発光性化合物）は、下記一般式(A)で表される化合物であることが好ましい。

[0157] なお、一般式(A)で表されるリン光発光性化合物（リン光発光性の金属錯体ともいう。）は、有機EL素子100の発光層3cに発光ドーパントとして含有されることが好ましい態様であるが、発光層3c以外の発光機能層に含有されていてもよい。

[0158]

[化34]

一般式(A)



[0159] 一般式 (A) 中、P および Q は、それぞれ独立に炭素原子または窒素原子を表す。A₁ は、P-C と共に芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成する原子群を表す。A₂ は、Q-N と共に芳香族複素環を形成する原子群を表す。P₁-L₁-P₂ は、2 座の配位子を表し、P₁ および P₂ は、それぞれ独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L₁ は、P₁、P₂ と共に 2 座の配位子を形成する原子群を表す。j₁ は 1～3 の整数を表し、j₂ は 0～2 の整数を表すが、j₁ + j₂ は 2 または 3 である。M₁ は、元素周期表における 8 族～10 族の遷移金属元素を表す。

[0160] 一般式 (A) において、A₁ が P-C と共に形成する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 (I) において R₁ で表される置換基を有していてもよい。

[0161] 一般式 (A) において、A₁ が P-C と共に形成する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、プリミジン環、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。

ここで、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一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 (I) において R_1 で表される置換基を有していてもよい。

[0162] 一般式 (A) において、 A_2 が Q-N と共に形成する芳香族複素環としては、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアゾール環、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、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

これらの環は、さらに、一般式 (I) において R_1 で表される置換基を有していてもよい。

[0163] $P_1-L_1-P_2$ で表される 2 座の配位子としては、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、ピラザボール、アセチルアセトン、ピコリン酸等が挙げられる。

[0164] 一般式 (A) において、 j_2 は 0 ~ 2 の整数を表すが、中でも、 j_2 は 0 である場合が好ましい。

[0165] 一般式 (A) において、 M_1 は元素周期表における 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、イリジウムが好ましい。

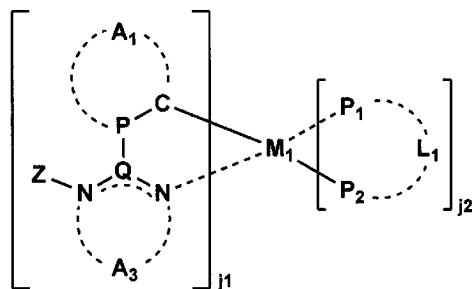
[0166] (1. 2) 一般式 (B) で表される化合物

上記一般式 (A) で表される化合物は、下記一般式 (B) で表される化合物であることが好ましい。

[0167]

[化35]

一般式(B)



[0168] 一般式 (B) 中、Z は、炭化水素環基または複素環基を表す。P および Q は、それぞれ独立に炭素原子または窒素原子を表す。A₁ は、P-C と共に芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成する原子群を表す。A₃ は、-C (R₀₁) = C (R₀₂) -, -N = C (R₀₂) -, -C (R₀₁) = N- または -N = N- を表し、R₀₁ および R₀₂ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。P₁-L₁-P₂ は、2 座の配位子を表し、P₁ および P₂ は、それぞれ独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L₁ は、P₁、P₂ と共に 2 座の配位子を形成する原子群を表す。j₁ は 1~3 の整数を表し、j₂ は 0~2 の整数を表すが、j₁ + j₂ は 2 または 3 である。M₁ は、元素周期表における 8 族~10 族の遷移金属元素を表す。

[0169] 一般式 (B) において、Z で表される炭化水素環基としては、非芳香族炭化水素環基、芳香族炭化水素環基が挙げられ、非芳香族炭化水素環基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

これらの基は、無置換でもよく、一般式 (I) において R₁ で表される置換基を有していてもよい。

[0170] また、芳香族炭化水素環基（芳香族炭化水素基、アリール基等ともいう。）としては、たとえば、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、ビフェニル基等が挙げられる。

これらの基は、無置換でもよく、一般式 (I) において R_1 で表される置換基を有していてもよい。

[0171] 一般式 (B) において、Z で表される複素環基としては、非芳香族複素環基、芳香族複素環基等が挙げられ、非芳香族複素環基としては、たとえば、エポキシ環、アジリジン環、チラン環、オキセタン環、アゼチジン環、チエタン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、ピロリジン環、ピラゾリジン環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、テトラヒドロチオフェン環、スルホラン環、チアゾリジン環、 ε -カプロラクトン環、 ε -カプロラクタム環、ピペリジン環、ヘキサヒドロピリダジン環、ヘキサヒドロピリミジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、1, 3-ジオキサン環、1, 4-ジオキサン環、トリオキサン環、テトラヒドロチオピラン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-1, 1-ジオキシド環、ピラノース環、ジアザビシクロ [2, 2, 2]-オクタン環等から導出される基を挙げられる。

これらの基は、無置換でもよく、一般式 (I) において R_1 で表される置換基を有していてもよい。

[0172] 芳香族複素環基としては、たとえば、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（たとえば、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（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、フトラジニル基等が挙げられる。

これらの基は、無置換でもよく、一般式 (I) において R_1 で表される置換

基を有していてもよい。

[0173] Zで表される基は、好ましくは芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基である。

[0174] 一般式 (B) において、 A_1 が P-C と共に形成する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。

これらの基は、無置換でもよく、一般式 (I) において R_1 で表される置換基を有していてもよい。

[0175] 一般式 (B) において、 A_1 が P-C と共に形成する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、カルボリン環、アザカルバゾール環等が挙げられる。

ここで、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一つ以上窒素原子で置き換わったものを示す。

これらの基は、無置換でもよく、一般式 (I) において R_1 で表される置換基を有していてもよい。

[0176] 一般式 (B) の A_3 で表される、 $-C(R_{01})=C(R_{02})-$ 、 $-N=C(R_{02})-$ 、 $-C(R_{01})=N-$ において、 R_{01} および R_{02} で各々表される置換基は、一般式 (I) において R_1 で表される置換基と同義である。

[0177] 一般式 (B) において、 $P_1-L_1-P_2$ で表される 2 座の配位子としては、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、ピラザボール、アセチルアセトン、ピコリン酸等が挙げられる。

[0178] 一般式 (B) において、 j_2 は 0 ~ 2 の整数を表すが、中でも、 j_2 は 0 である場合が好ましい。

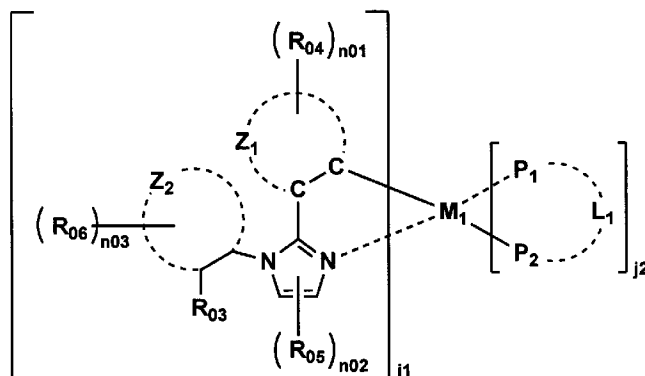
[0179] 一般式 (B) において、 M_1 で表される元素周期表における 8 族 ~ 10 族の遷移金属元素は、一般式 (A) において、 M_1 で表される元素周期表における 8 族 ~ 10 族の遷移金属元素と同義である。

[0180] (1. 3) 一般式 (C) で表される化合物

上記一般式 (B) で表される化合物は、下記一般式 (C) で表される化合物が好ましい。

[0181] [化36]

一般式(C)



[0182] 一般式 (C) 中、 R_{03} は、置換基を表す。 R_{04} は、水素原子または置換基を表し、複数の R_{04} は、互いに結合して環を形成してもよい。 n_{01} は、1 ~ 4 の整数を表す。 R_{05} は、水素原子または置換基を表し、複数の R_{05} は、互いに結合して環を形成してもよい。 n_{02} は、1 または 2 を表す。 R_{06} は、水素原子または置換基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。 n_{03} は、1 ~ 4 の整数を表す。 Z_1 は、 $C-C$ と共に 6 員の芳香族炭化水素環または 5 員もしくは 6 員の芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 Z_2 は、炭化水素環基または複素環基を形成するのに必要な原子群を表す。 $P_1-L_1-P_2$ は、2 座の配位子を表し、 P_1 および P_2 は、それぞれ独立に炭素

原子、窒素原子または酸素原子を表す。 L_1 は、 P_1 、 P_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 j_1 は1～3の整数を表し、 j_2 は0～2の整数を表すが、 $j_1 + j_2$ は2または3である。 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。 R_{03} と R_{06} 、 R_{04} と R_{06} および R_{05} と R_{06} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0183] 一般式(C)において、 R_{03} 、 R_{04} 、 R_{05} および R_{06} で各々表される置換基は、一般式(I)において R_1 で表される置換基と同義である。

[0184] 一般式(C)において、 Z_1 がC-Cと共に形成する6員の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環等が挙げられる。

これらの環は、さらに、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、一般式(I)において R_1 で表される置換基と同様のものが挙げられる。

[0185] 一般式(C)において、 Z_1 がC-Cと共に形成する5員または6員の芳香族複素環としては、たとえば、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアゾール環、チオフェン環、フラン環、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、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

これらの環は、さらに、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、一般式(I)において R_1 で表される置換基と同様のものが挙げられる。

[0186] 一般式(C)において、 Z_2 で表される炭化水素環基としては、非芳香族炭化水素環基、芳香族炭化水素環基が挙げられ、非芳香族炭化水素環基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

これらの基は、無置換でもよいし、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、一般式(I)において R_1 で表される置換基と同様のものが挙げられる。

[0187] また、芳香族炭化水素環基（芳香族炭化水素基、アリール基等ともいう。）としては、たとえば、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、ビフェニル基等が挙げられる。

これらの基は、無置換でもよいし、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、一般式（I）において R_1 で表される置換基と同様のものが挙げられる。

[0188] 一般式（C）において、 Z_2 で表される複素環基としては、非芳香族複素環基、芳香族複素環基等が挙げられ、非芳香族複素環基としては、たとえば、エポキシ環、アジリジン環、チラン環、オキセタン環、アゼチジン環、チエタン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、ピロリジン環、ピラゾリジン環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、テトラヒドロチオフェン環、スルホラン環、チアゾリジン環、 ε -カプロラクトン環、 ε -カプロラクタム環、ピペリジン環、ヘキサヒドロピリダジン環、ヘキサヒドロピリミジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、1, 3-ジオキサン環、1, 4-ジオキサン環、トリオキサン環、テトラヒドロチオピラン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-1, 1-ジオキシド環、ピラノース環、ジアザビシクロ[2, 2, 2]-オクタン環等から導出される基を挙げることができる。

これらの基は無置換でもよいし、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、一般式（I）において R_1 で表される置換基と同様のものが挙げられる。

[0189] 芳香族複素環基としては、たとえば、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（たとえば、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（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、フタラジニル基等が挙げられる。

これらの環は無置換でもよいし、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、一般式（I）において R_1 で表される置換基と同様のものが挙げられる。

[0190] 一般式（C）において、 Z_1 および Z_2 で形成される基としては、ベンゼン環が好ましい。

[0191] 一般式（C）において、 $P_1-L_1-P_2$ で表される2座の配位子は、一般式（A）において、 $P_1-L_1-P_2$ で表される2座の配位子と同義である。

[0192] 一般式（C）において、 M_1 で表される元素周期表における8族～10族の遷移金属元素は、一般式（A）において、 M_1 で表される元素周期表における8族～10族の遷移金属元素と同義である。

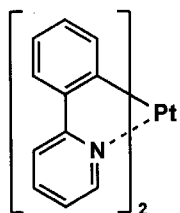
[0193] また、リン光発光性化合物は、有機EL素子100の発光層3cに使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

[0194] 本発明にかかるリン光発光性化合物の具体例（ $P_{t-1} \sim P_{t-3}$ 、 $A-1$ 、 $I_{r-1} \sim I_{r-45}$ ）を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。なお、これらの化合物において、 m および n は繰り返し数を表す。

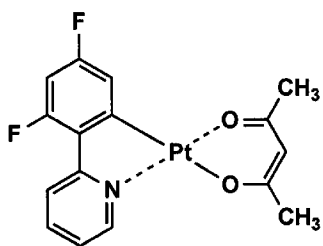
[0195]

[化37]

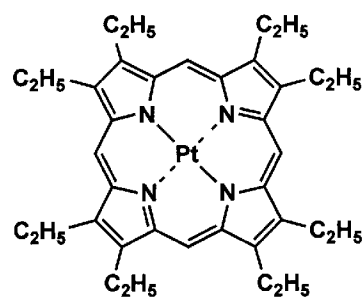
Pt-1



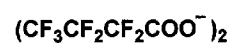
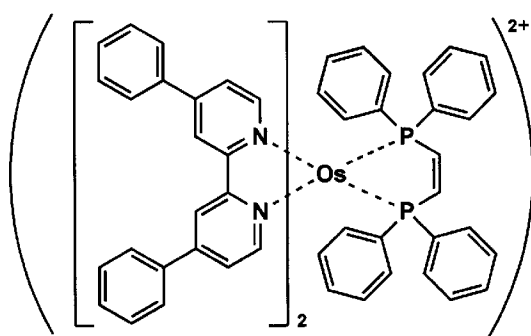
Pt-2



Pt-3



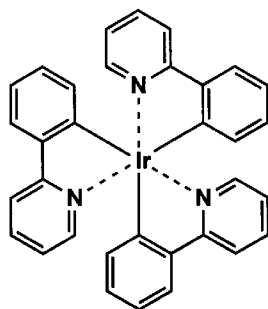
A-1



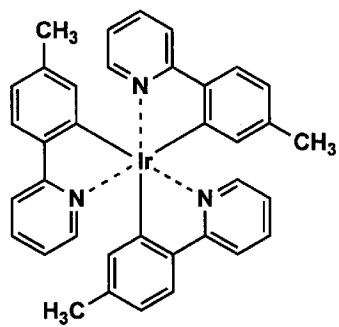
[0196]

[化38]

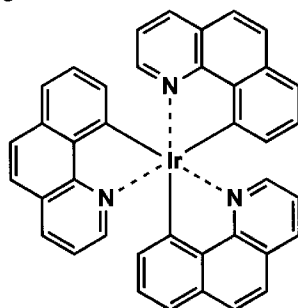
Ir-1



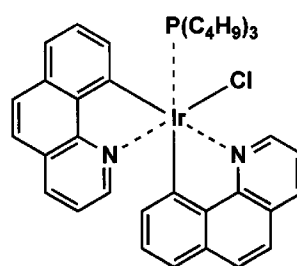
Ir-2



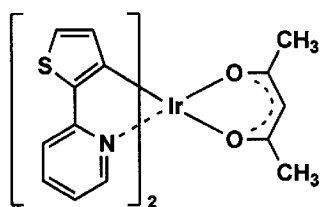
Ir-3



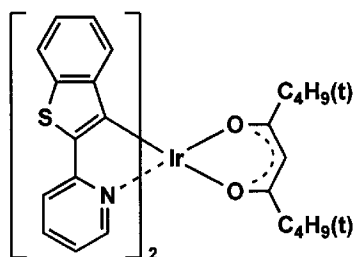
Ir-4



Ir-5



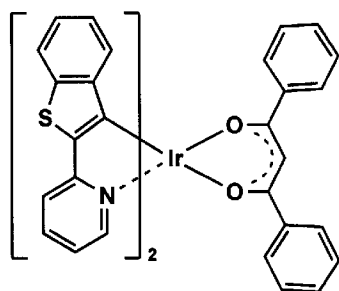
Ir-6



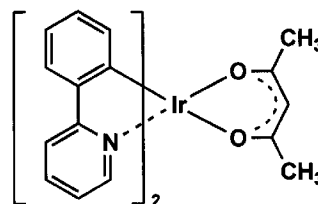
[0197]

[化39]

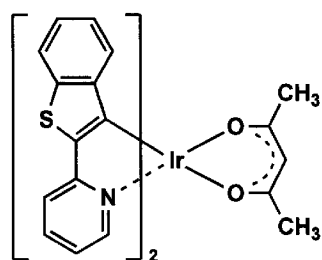
Ir-7



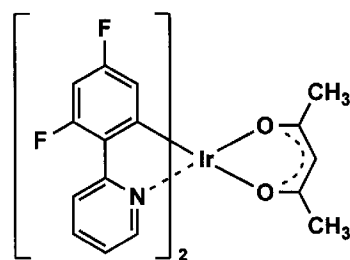
Ir-8



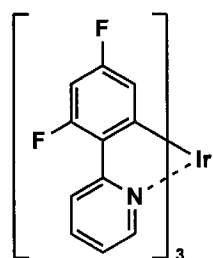
Ir-9



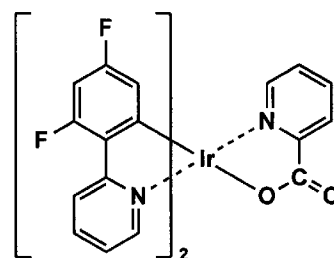
Ir-10



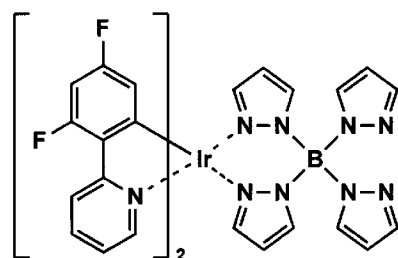
Ir-11



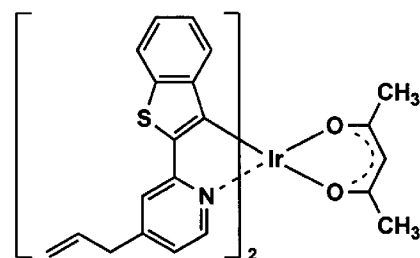
Ir-12



Ir-13



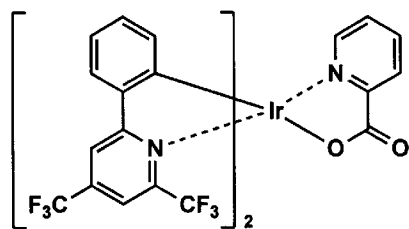
Ir-14



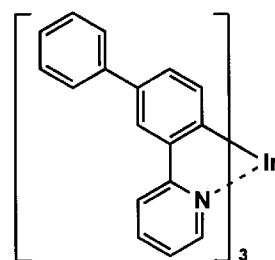
[0198]

[化40]

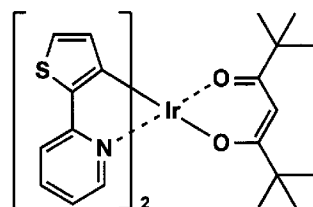
Ir-15



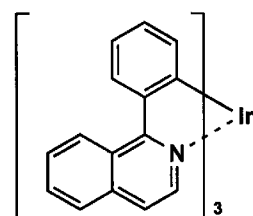
Ir-16



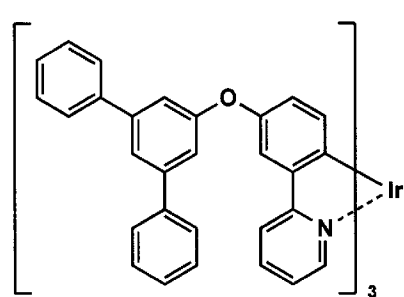
Ir-17



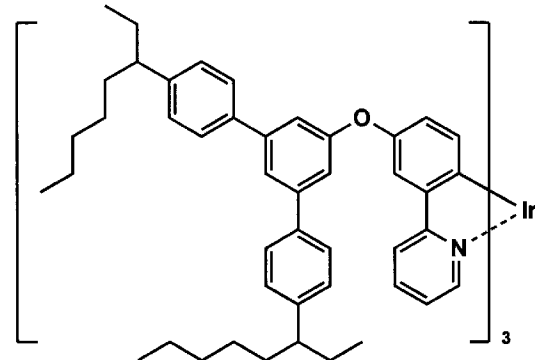
Ir-18



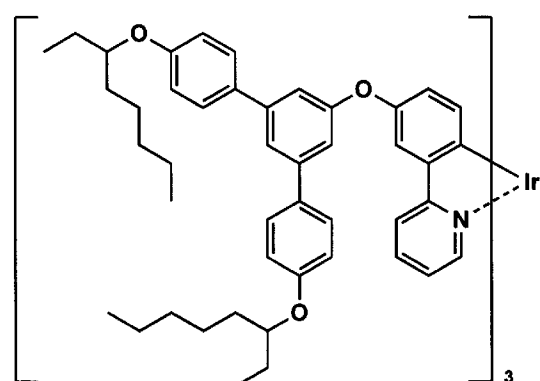
Ir-19



Ir-20



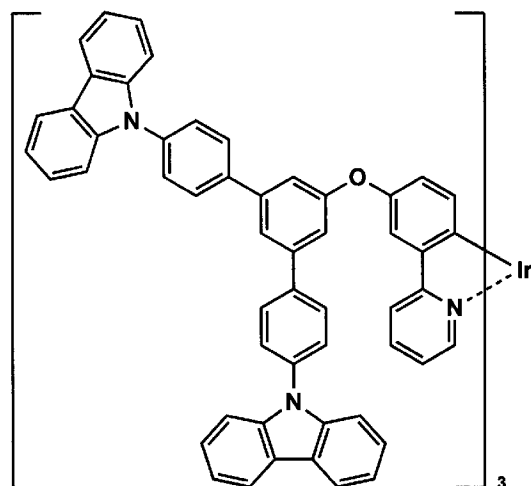
Ir-21



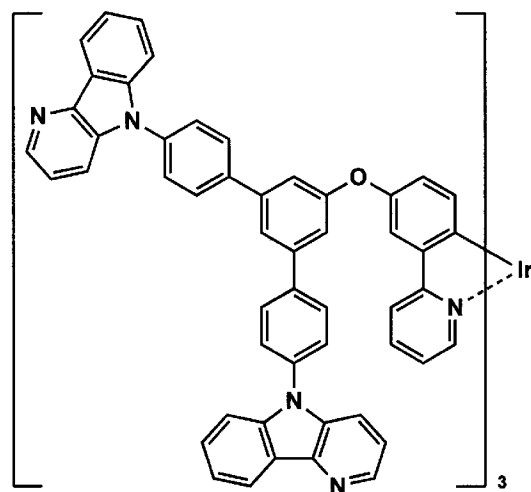
[0199]

[化41]

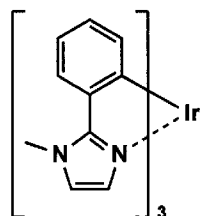
Ir-22



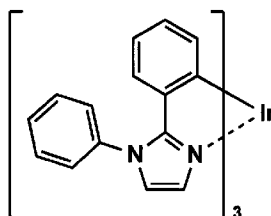
Ir-23



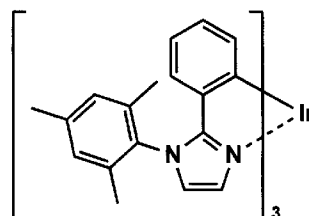
Ir-24



Ir-25



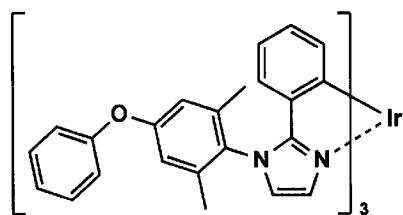
Ir-26



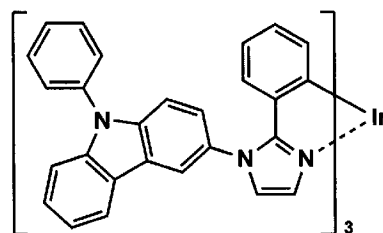
[0200]

[化42]

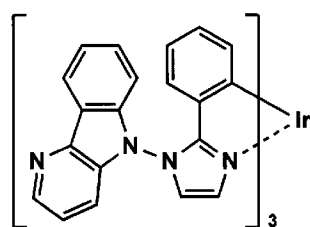
Ir-27



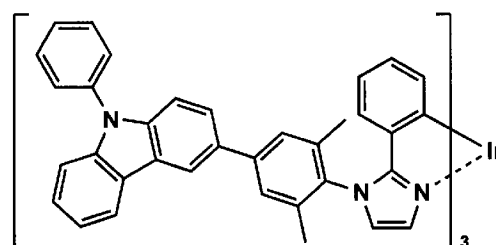
Ir-28



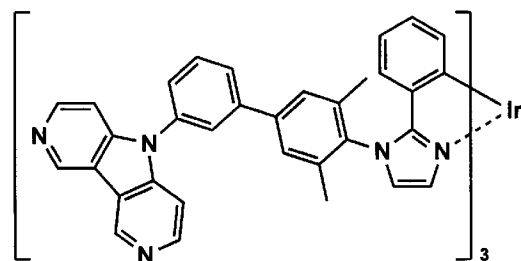
Ir-29



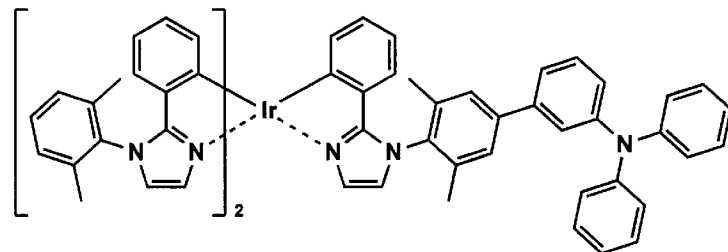
Ir-30



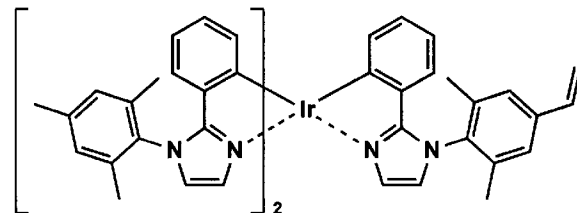
Ir-31



Ir-32



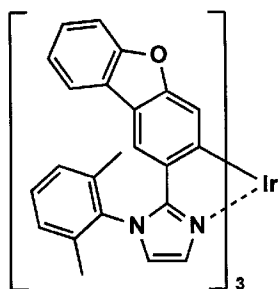
Ir-33



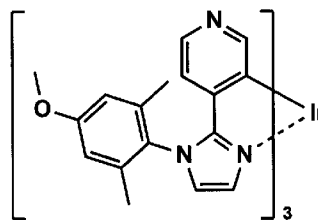
[0201]

[化43]

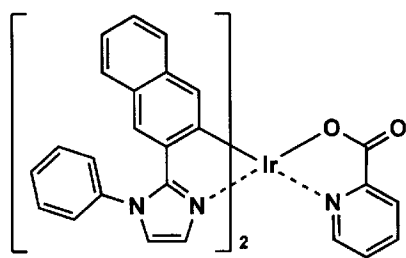
Ir-34



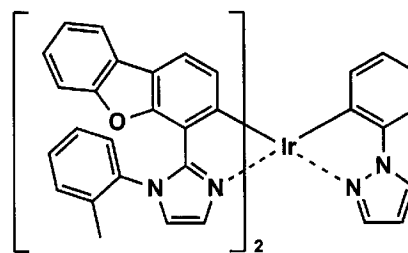
Ir-35



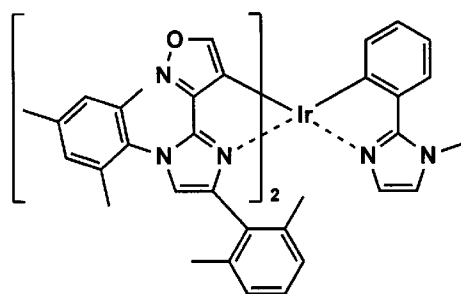
Ir-36



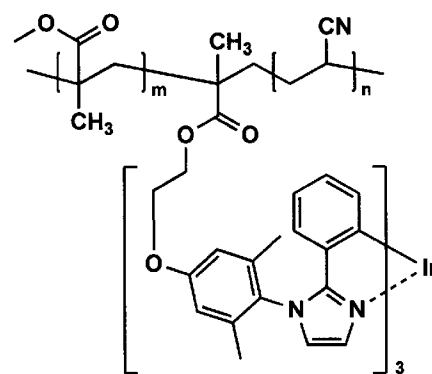
Ir-37



Ir-38



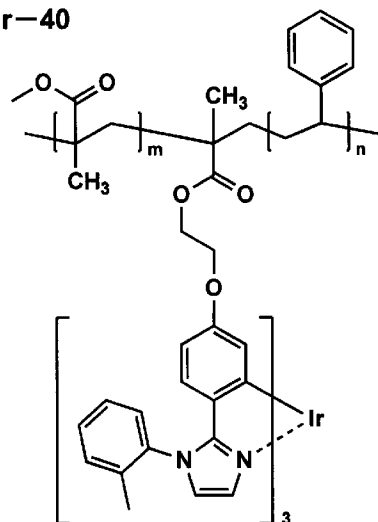
Ir-39



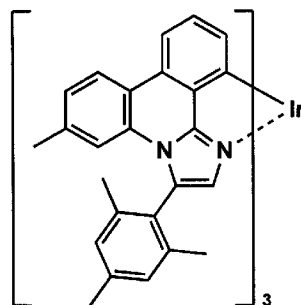
[0202]

[化44]

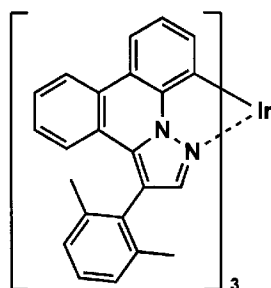
Ir-40



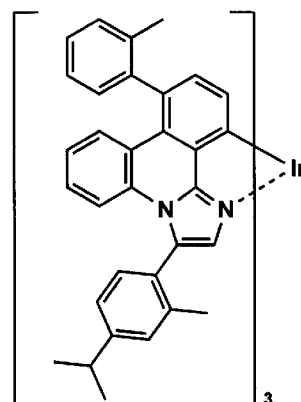
Ir-41



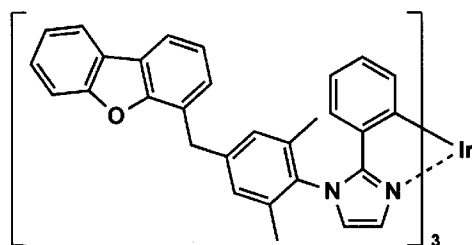
Ir-42



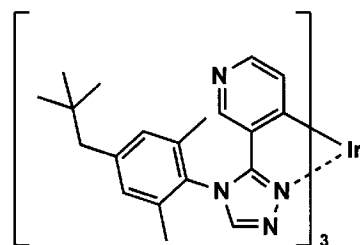
Ir-43



Ir-44



Ir-45



[0203] 上記のリン光発光性化合物（リン光発光性金属錯体等ともいう。）は、たとえば、Organic Letter誌, vol 3, No. 16, 2579～2581頁（2001）、Inorganic Chemistry, 第30巻, 第8号, 1685～1687頁（1991年）、J. Am. Chem. Soc., 123巻, 4304頁（2001年）、Inorganic Chemistry, 第40巻, 第7号, 1704～1711頁（20

01年)、Inorganic Chemistry, 第41巻, 第12号, 3055~3066頁(2002年)、New Journal of Chemistry, 第26巻, 1171頁(2002年)、European Journal of Organic Chemistry, 第4巻, 695~709頁(2004年)、さらに、これらの文献中に記載の参考文献等の方法を適用することにより合成できる。

[0204] (2) 蛍光性化合物

蛍光性化合物としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、または希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0205] [注入層：正孔注入層、電子注入層]

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と発光層3c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おり、正孔注入層3aと電子注入層3eとがある。

[0206] 注入層は、必要に応じて設けることができる。正孔注入層3aであれば、アノードと発光層3cまたは正孔輸送層3bとの間、電子注入層3eであればカソードと発光層3cまたは電子輸送層3dとの間に存在させてもよい。

[0207] 正孔注入層3a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、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン層、酸化バナジウムに代表される酸化物層、アモルファスカーボン層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子層等が挙げられる。

[0208] 電子注入層3e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、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属層、フッ化カリウムに代表されるアルカリ金属ハライド層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物層、酸化モリブデンに代表される酸化物層等が挙げられる。電子注入層 3e は、ごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その層厚は 1 nm ~ 10 μm の範囲内が好ましい。

[0209] [正孔輸送層]

正孔輸送層 3b は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層 3a、電子阻止層も正孔輸送層 3b に含まれる。正孔輸送層 3b は、単層または複数層設けることができる。

[0210] 正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。たとえば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0211] 正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第 3 級アミン化合物およ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。

[0212] 芳香族第 3 級アミン化合物およ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

ルー4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 1-ビス(4-ジー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-ジー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-(ジーp-トリルアミノ)-4'-[4-(ジー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5061569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、たとえば、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三つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

[0213] さらに、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。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。

[0214] また、特開平11-251067号公報、J. Huang et al., Applied Physics Letters, 80(2002), p. 139に記載されているような、いわゆるp型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。

[0215] 正孔輸送層3bは、上記正孔輸送材料を、たとえば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の

方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層 3 b の層厚については特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μ m 程度、好ましくは 5 ~ 200 nm の範囲内である。この正孔輸送層 3 b は、上記材料の 1 種または 2 種以上からなる 1 層構造であってもよい。

[0216] また、正孔輸送層 3 b の材料に不純物をドーピングして p 性を高くすることもできる。その例としては、特開平 4 - 297076 号公報、特開 2000 - 196140 号公報、同 2001 - 102175 号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004) 等に記載されたものが挙げられる。

[0217] このように、正孔輸送層 3 b の p 性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

[0218] [電子輸送層]

電子輸送層 3 d 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 3 e、正孔阻止層も電子輸送層 3 d に含まれる。電子輸送層 3 d は、単層構造または複数層の積層構造として設けることができる。

[0219] 単層構造の電子輸送層 3 d および積層構造の電子輸送層 3 d において、発光層 3 c に隣接する層部分を構成する電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、カソードより注入された電子を発光層 3 c に伝達する機能を有していればよい。このような材料としては、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。たとえば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン、アントロン誘導体およびオキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送層 3 d の材料として用いることができる。さらに、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。

[0220] また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、たとえば、トリス（8-キノ

リノール) アルミニウム (Alq_3)、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、およびこれらの金属錯体の中心金属が In 、 Mg 、 Cu 、 Ca 、 Sn 、 Ga または Pb に置き替わった金属錯体も、電子輸送層 3 d の材料として用いることができる。

[0221] その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、また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、電子輸送層 3 d の材料として好ましく用いることができる。また、発光層 3 c の材料としても用いられるジスチリルピラジン誘導体も電子輸送層 3 d の材料として用いることができるし、正孔注入層 3 a、正孔輸送層 3 b と同様に、 n 型- Si 、 n 型- SiC 等の無機半導体も電子輸送層 3 d の材料として用いることができる。

[0222] 電子輸送層 3 d は、上記材料を、たとえば、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。電子輸送層 3 d の層厚については特に制限はないが、通常は $5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $5 \sim 200\text{ nm}$ の範囲内である。電子輸送層 3 d は、上記材料の 1 種または 2 種以上からなる 1 層構造であってもよい。

[0223] また、電子輸送層 3 d に不純物をドーピングし、 n 性を高くすることもできる。その例としては、特開平 4-297076 号公報、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。さらに、電子輸送層 3 d には、カリウムやカリウム化合物等を含有させることが好ましい。カリウム化合物としては、たとえば、フッ化カリウム等を用いることができる。このように、電子輸送層 3 d の n 性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができる。

[0224] また、電子輸送層 3 d の材料（電子輸送性化合物）として、上述した中間層 1 a を構成する材料と同様のものを用いてもよい。これは、電子注入層 3 e を兼ねた電子輸送層 3 d であっても同様であり、上述した中間層 1 a を構成する材料と同様のものを用いてもよい。

[0225] [阻止層：正孔阻止層、電子阻止層]

阻止層は、上記した発光機能層 3 の基本構成層の他に、必要に応じて設けられるものである。たとえば、特開平 1 1 - 2 0 4 2 5 8 号公報、同 1 1 - 2 0 4 3 5 9 号公報、および「有機 E L 素子とその工業化最前線（1 9 9 8 年 1 1 月 3 0 日エヌ・ティー・エス社発行）」の 2 3 7 頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

[0226] 正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層 3 d の機能を有する。正孔阻止層は、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、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。また、上記の電子輸送層 3 d の構成を必要に応じて、正孔阻止層として用いることができる。正孔阻止層は、発光層 3 c に隣接して設けられていることが好ましい。

[0227] 一方、電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層 3 b の機能を有する。電子阻止層は、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、上記の正孔輸送層 3 b の構成を必要に応じて、電子阻止層として用いることができる。正孔阻止層の層厚としては、好ましくは 3 ~ 1 0 0 n m の範囲内であり、さらに好ましくは 5 ~ 3 0 n m の範囲内である。

[0228] [補助電極]

補助電極 1 5 は、透明電極 1 の抵抗を下げる目的で設けられるものであって、透明電極 1 の導電性層 1 b に接して設けられる。補助電極 1 5 を形成する材料としては、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 1 3 a 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の作製方法としては、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等が挙げられる。補助電極15の線幅は、光を取り出す開口率の観点から、 $50\mu\text{m}$ 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、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0229] [封止材]

封止材17は、有機EL素子100を覆うものであり、板状（フィルム状）の封止部材であって接着剤19によって透明基板13側に固定されるものであってもよく、封止膜であってもよい。このような封止材17は、有機EL素子100における透明電極1および対向電極5a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、封止材17に電極を設け、有機EL素子100の透明電極1および対向電極5a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よい。

[0230] 板状（フィルム状）の封止材17としては、具体的には、ガラス基板、ポリマー基板、金属基板等が挙げられ、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よい。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。金属基板としては、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、ゲルマニウムおよびタンタルからなる群から選ばれる1種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。

[0231] 中でも、素子を薄膜化できるということから、封止材としてポリマー基板や金属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。

[0232] さらに、フィルム状としたポリマー基板は、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、J I S K 7 1 2 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。

[0233] また、以上のような基板材料は、凹板状に加工して封止材 17 として用いてもよい。この場合、上述した基板材料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。

[0234] また、このような板状の封止材 17 を透明基板 13 側に固定するための接着剤 19 は、封止材 17 と透明基板 13 との間に挟持された有機 E L 素子 100 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および熱硬化型接着剤、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、エポキシ系等の熱および化学硬化型（二液混合）、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、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。

[0235] なお、有機 E L 素子 100 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 (25°C) 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 19 中に乾燥剤を分散させておいてもよい。

[0236] 封止材 17 と透明基板 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。

[0237] また、板状の封止材 17 と透明基板 13 と接着剤 19 との間に隙間が形成される場合、この隙間には、気相および液相では、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。

[0238] 吸湿性化合物としては、たとえば、金属酸化物（たとえば、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（たとえば、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（たとえば、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、ヨウ化バリウム、ヨウ化マグネシウム等）、過塩素酸類（たとえば、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、金属ハロゲン化物および過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0239] 一方、封止材 17 として封止膜を用いる場合、有機 EL 素子 100 における発光機能層 3 を完全に覆い、かつ有機 EL 素子 100 における透明電極 1 および対向電極 5a の端子部分を露出させる状態で、透明基板 13 上に封止膜が設けられる。

[0240] 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 EL 素子 100 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、たとえば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ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よい。

[0241] これらの膜の作製方法については、特に限定はなく、たとえば、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。

[0242] [保護膜、保護板]

透明基板 13 とともに、有機 EL 素子 100 および封止材 17 を挟むようにして保護膜もしくは保護板を設けてもよい。この保護膜もしくは保護板は

、有機EL素子100を機械的に保護するためのものであり、特に封止材17が封止膜である場合には、有機EL素子100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。

[0243] 以上のような保護膜もしくは保護板としては、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。

[0244] <有機EL素子の製造方法>

ここでは一例として、図8に示す有機EL素子100の製造方法について説明する。

[0245] まず、透明基板13上に、LUMOのエネルギー準位が $-2.2 \sim -1.6$ eVの範囲内である有機化合物からなる中間層1aを、 $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \sim 100 \text{ nm}$ の層厚になるように蒸着法等の適宜の方法により形成する。次に、銀（または銀を含有する合金）からなる導電性層1bを $5 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲内、好ましくは $5 \sim 12 \text{ nm}$ の範囲内の層厚になるように蒸着法等の適宜の方法により中間層1a上に形成し、アノードとなる透明電極1を作製する。

[0246] 次に、この上に正孔注入層3a、正孔輸送層3b、発光層3c、電子輸送層3d、電子注入層3eの順に成膜し、発光機能層3を形成する。これらの各層の成膜は、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、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、真空蒸着法またはスピンコート法が特に好ましい。さらに、層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。これらの各層の成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 $50 \sim 450^\circ\text{C}$ 、真空度 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、基板温度 $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、層厚 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内で、各条件を適宜選択することが望ましい。

[0247] 以上のようにして発光機能層 3 を形成した後、この上部にカソードとなる対向電極 5 a を、蒸着法やスパッタ法等の適宜の成膜法によって形成する。この際、対向電極 5 a は、発光機能層 3 によって透明電極 1 に対して絶縁状態を保ちつつ、発光機能層 3 の上方から透明基板 1 3 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。これにより、有機 E L 素子 1 0 0 が得られる。その後、有機 E L 素子 1 0 0 における透明電極 1 および対向電極 5 a 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 を覆う封止材 1 7 を設ける。

[0248] 以上により、透明基板 1 3 上に所望の有機 E L 素子が得られる。このような有機 E L 素子 1 0 0 の作製においては、1 回の真空引きで一貫して発光機能層 3 から対向電極 5 a まで作製するのが好ましいが、途中で真空雰囲気から透明基板 1 3 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。

[0249] このようにして得られた有機 E L 素子 1 0 0 に直流電圧を印加する場合には、アノードである透明電極 1 を + の極性とし、カソードである対向電極 5 a を - の極性として、電圧 2 ~ 4 0 V 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。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0250] <有機 E L 素子の効果>

以上説明した有機 E L 素子 1 0 0 は、本発明の導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極 1 をアノードとして用い、この上部に発光機能層 3 とカソードとなる対向電極 5 a とを設けた構成である。このため、透明電極 1 と対向電極 5 a との間に十分な電圧を印加して有機 E L 素子 1 0 0 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。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。

[0251] << 4. 有機 E L 素子の第 2 例 >>

<有機 E L 素子の構成>

図9は、本発明の電子デバイスの一例として、上述した透明電極1を用いた有機EL素子の第2例を示す概略断面図である。図9に示す第2例の有機EL素子200が、図8に示した第1例の有機EL素子100と異なるところは、透明電極1をカソードとして用いるところにある。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EL素子200の特徴的な構成を説明する。

[0252] 図9に示すとおり、有機EL素子200は、透明基板13上に設けられており、第1例と同様に、透明基板13上の透明電極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。このため有機EL素子200は、少なくとも透明基板13側から発光光hを取り出せるように構成されている。ただし、この透明電極1は、カソード（陰極）として用いられる。このため、対向電極5bは、アノードとして用いられることになる。

[0253] このように構成される有機EL素子200の層構造は以下に説明する例に限定されることはなく、一般的な層構造であってもよいことは、第1例と同様である。

[0254] 本第2例の場合の一例としては、カソードとして機能する透明電極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をこの順に積層し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で構成された発光層3cを有することが必須である。

[0255] なお、発光機能層3は、これらの層の他にも、第1例で説明したのと同様に、必要に応じたさまざまな構成が採用される。このような構成において、透明電極1と対向電極5bとで発光機能層3が挟持された部分のみが、有機EL素子200における発光領域となることも第1例と同様である。

[0256] 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て透明電極1の導電性層1bに接して補助電極15が設けられていてもよいことも、第1例と同様である。

[0257] ここで、アノードとして用いられる対向電極5bは、金属、合金、有機もしくは無機の導電性化合物、またはこれらの混合物等から構成されている。

具体的には、金（Au）等の金属、ヨウ化銅（CuI）、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

[0258] 以上のように構成されている対向電極5bは、これらの導電性材料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、対向電極5bとしてのシート抵抗値は、数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常5nm～5μm、好ましくは5～200nmの範囲内で選ばれる。

[0259] なお、この有機EL素子200が、対向電極5b側からも発光光hを取り出せるように構成されている場合、対向電極5b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が選択されて用いられる。

[0260] 以上のような構成の有機EL素子200は、発光機能層3の劣化を防止することを目的として、第1例と同様に封止材17で封止されている。

[0261] 以上説明した有機EL素子200を構成する主要各層のうち、アノードとして用いられる対向電極5b以外の構成要素の詳細な構成、および有機EL素子200の製造方法は、第1例と同様である。このため詳細な説明は省略する。

[0262] <有機EL素子の効果>

以上説明した有機EL素子200は、本発明の導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極1をカソードとして用い、この上部に発光機能層3とアノードとなる対向電極5b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5bとの間に十分な電圧を印加して有機EL素子200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。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。

[0263] <<5. 有機EL素子の第3例>>

<有機EL素子の構成>

図10は、本発明の電子デバイスの一例として、上述した透明電極1を用いた有機EL素子の第3例を示す概略断面図である。図10に示す第3例の有機EL素子300が、図8に示した第1例の有機EL素子100と異なるところは、基板131側に対向電極5cを設け、この上部に発光機能層3と透明電極1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3例の有機EL素子300の特徴的な構成を説明する。

[0264] 図10に示す有機EL素子300は、基板131上に設けられており、基板131側から、アノードとなる対向電極5c、発光機能層3、およびカソードとなる透明電極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。このため有機EL素子300は、少なくとも基板131とは逆の透明電極1側から発光光hを取り出せるように構成されている。

[0265] このように構成される有機EL素子300の層構造は、以下に説明する例に限定されることはなく、一般的な層構造であってもよいことは、第1例と同様である。

[0266] 本第3例の場合の一例としては、アノードとして機能する対向電極5c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をこの順に積層し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ることとする。

[0267] 特に、本第3例の有機EL素子300に特徴的な構成としては、電子注入性を有する電子輸送層3dが、透明電極1における中間層1aとして設けられているところにある。すなわち、本第3例においては、カソードとして用いられる透明電極1が、電子注入性を有する電子輸送層3dを兼ねる中間層1aと、その上部に設けられた導電性層1bとで構成されているものである。

[0268] このような電子輸送層 3 d は、上述した透明電極 1 の中間層 1 a を構成する材料を用いて構成されている。

[0269] なお、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るが、透明電極 1 の中間層 1 a を兼ねる電子輸送層 3 d と、透明電極 1 の導電性層 1 b との間には、電子注入層や正孔阻止層が設けられることはない。以上のような構成において、透明電極 1 と対向電極 5 c とで発光機能層 3 が挟持された部分のみが、有機 E L 素子 3 0 0 における発光領域となることは、第 1 例と同様である。

[0270] 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 の導電性層 1 b に接して補助電極 1 5 が設けられていてもよいことも、第 1 例と同様である。

[0271] さらに、アノードとして用いられる対向電極 5 c は、金属、合金、有機もしくは無機の導電性化合物、またはこれらの混合物等から構成されている。具体的には、金 (A u) 等の金属、ヨウ化銅 (C u I) 、 I T O 、 Z n O 、 T i O₂、S n O₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

[0272] 以上のように構成されている対向電極 5 c は、これらの導電性材料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、対向電極 5 c としてのシート抵抗値は、数百 Ω / $\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常 5 n m ~ 5 μ m 、好ましくは 5 ~ 2 0 0 n m の範囲内で選ばれる。

[0273] なお、この有機 E L 素子 3 0 0 が、対向電極 5 c 側からも発光光 h を取り出せるように構成されている場合、対向電極 5 c 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が選択されて用いられる。また、この場合、基板 1 3 1 としては、第 1 例で説明した透明基板 1 3 と同様のものが用いられ、基板 1 3 1 の外側に向かう面が光取り出し面 1 3 1 a となる。

[0274] <有機 E L 素子の効果>

以上説明した有機 E L 素子 3 0 0 は、発光機能層 3 の最上部を構成する電

子注入性を有する電子輸送層 3 d を中間層 1 a とし、この上部に導電性層 1 b を設けることにより、中間層 1 a とこの上部の導電性層 1 b とからなる透明電極 1 をカソードとして設けた構成である。このため、第 1 例および第 2 例と同様に、透明電極 1 と対向電極 5 c との間に十分な電圧を印加して有機 EL 素子 3 0 0 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。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。また、対向電極 5 c が光透過性を有する場合には、対向電極 5 c から発光光 h を取り出すことができる。

[0275] なお、上述の第 3 例においては、透明電極 1 の中間層 1 a が電子注入性を有する電子輸送層 3 d を兼ねているものとして説明したが、本例はこれに限られるものではなく、中間層 1 a が電子注入性を有していない電子輸送層 3 d を兼ねているものであってもよいし、中間層 1 a が電子輸送層ではなく電子注入層を兼ねているものであってもよい。また、中間層 1 a が有機 EL 素子の発光機能に影響を及ぼさない程度の極薄膜として形成されているものとしてもよく、この場合には、中間層 1 a は電子輸送性および電子注入性を有していない。

[0276] さらに、透明電極 1 の中間層 1 a が有機 EL 素子の発光機能に影響を及ぼさない程度の極薄膜として形成されている場合には、基板 1 3 1 側の対向電極 5 c をカソードとし、発光機能層 3 上の透明電極 1 をアノードとしてもよい。この場合、発光機能層 3 は、基板 1 3 1 上の対向電極（カソード）5 c 側から順に、たとえば、電子注入層 3 e / 電子輸送層 3 d / 発光層 3 c / 正孔輸送層 3 b / 正孔注入層 3 a が積層される。そしてこの上部に極薄い中間層 1 a と導電性層 1 b との積層構造からなる透明電極 1 が、アノードとして設けられる。

[0277] ≪ 6. 有機 EL 素子の用途 ≫

上述した各構成の有機 EL 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。たとえば、家庭用照明や車内照明

等の照明装置、時計や液晶用のバックライト、看板広告用照明、信号機の光源、光記憶媒体の光源、電子写真複写機的光源、光通信処理機的光源、光センサーの光源等が挙げられる。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。

[0278] また、本発明の有機EL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EL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よい。

[0279] 動画再生用の表示装置として使用する場合は、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EL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。

[0280] 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。

[0281] ≪ 7. 照明装置－1 ≫

照明装置は、上記有機EL素子を具備することができる。

[0282] 照明装置に用いる有機EL素子は、上述した構成の各有機EL素子に共振器構造を持たせた設計としてもよい。共振器構造を有するように構成された有機EL素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機的光源、光通信処理機的光源、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。

[0283] なお、本発明の有機EL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EL素子（白色有機EL素子）に適用できる。たとえば、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原色の三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二つの発光極大波長を含有したものでもよい。

[0284] 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ＥＬ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。

[0285] このような白色有機ＥＬ素子は、各色発光の有機ＥＬ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ＥＬ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、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で成膜することができ、生産性も向上する。

[0286] また、このような白色有機ＥＬ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、たと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、上記した金属錯体や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ることで白色化すればよい。

[0287] 以上に説明した白色有機ＥＬ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。

[0288] ≪ ８．照明装置－２ ≫

図１１は、上記各構成の有機ＥＬ素子を複数用いて発光面を大面積化した照明装置の概略断面図である。

図１１に示すとおり、照明装置２１は、透明基板１３上に有機ＥＬ素子１００を備えた複数の発光パネル２２を、支持基板２３上に複数配列する（タイリングする）ことによって発光面を大面積化した構成である。支持基板２

3は、封止材17を兼ねるものであってもよく、この支持基板23と、発光パネル22の透明基板13との間に有機EL素子100を挟持する状態で各発光パネル22をタイリングする。支持基板23と透明基板13との間には接着剤19を充填し、これによって有機EL素子100を封止してもよい。なお、発光パネル22の周囲には、アノードである透明電極1およびカソードである対向電極5aの端部を露出させておく。ただし、図11においては対向電極5aの露出部分のみを図示した。

なお、図11では、有機EL素子100を構成する発光機能層3として、透明電極1上に、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を順次積層した構成を一例として示している。

[0289] このような構成の照明装置21では、各発光パネル22の中央が発光領域Aとなり、発光パネル22間には非発光領域Bが発生する。このため、非発光領域B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13aの非発光領域Bに設けてもよい。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

[0290] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0291] 《透明電極の作製》

以下に説明するように、透明電極1～47を、導電性領域の面積が5cm×5cmとなるように作製した。透明電極1～4は、導電性層のみからなる単層構造の透明電極として作製し、透明電極5～47は、中間層と導電性層との積層構造の透明電極として作製した。

[0292] (1) 透明電極1の作製

まず、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)を充填し、当該真空槽内に取り付けた。次に、真空槽を 4×10^{-4} Pa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 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ の範囲内で、基材上に層厚 5 nm の銀からなる導電性層を成膜し、単層構造の透明電極 1 を作製した。

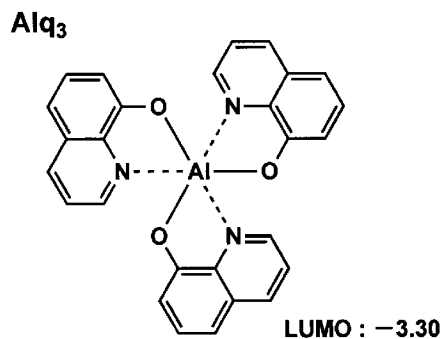
[0293] (2) 透明電極 2～4 の作製

透明電極 1 の作製において、導電性層の層厚をそれぞれ 8 nm 、 10 nm 、 15 nm に変更した以外は同様にして、透明電極 2～4 を作製した。

[0294] (3) 透明電極 5 の作製

透明な無アルカリガラス製の基材に、下記構造式に示す Alq_3 をスパッタ法により層厚 20 nm の中間層として成膜し、この上部に、透明電極 1 と同様の方法にて、層厚 8 nm の銀からなる導電性層を蒸着成膜して透明電極 5 を作製した。

[0295] [化45]

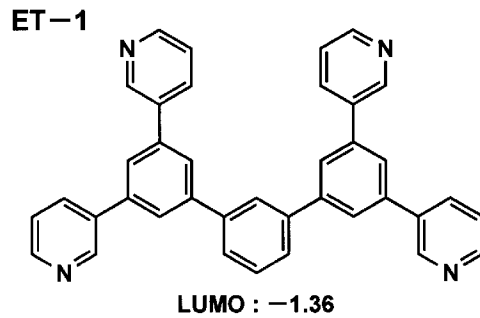


[0296] (4) 透明電極 6 の作製

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、下記構造式に示す E T-1 をタンタル製抵抗加熱ボートに充填し、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を充填し、第 2 真空槽内に取り付けた。

[0297]

[化46]



[0298] この状態で、まず、第1真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、ET-1の入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1～0.2 nm/秒の範囲内で、基材上に層厚20 nmのET-1からなる中間層を設けた。

[0299] 次に、中間層まで成膜した基材を真空のまま第2真空槽に移し、第2真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、銀の入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1～0.2 nm/秒の範囲内で、層厚8 nmの銀からなる導電性層を形成し、中間層と導電性層との積層構造からなる透明電極6を作製した。

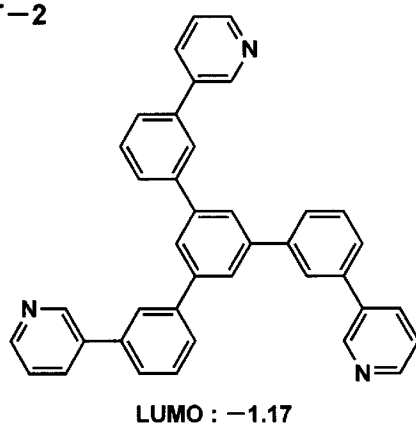
[0300] (5) 透明電極7～10の作製

透明電極6の作製において、中間層の構成材料をそれぞれ下記構造式に示すET-2～ET-5に変更した以外は同様にして、透明電極7～10を作製した。

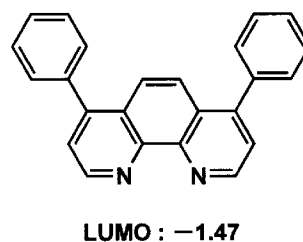
[0301]

[化47]

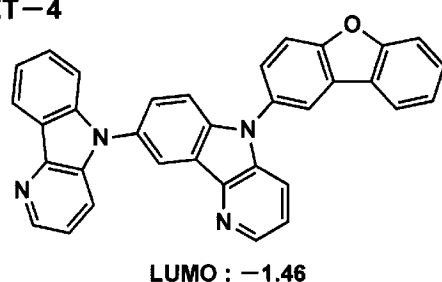
ET-2



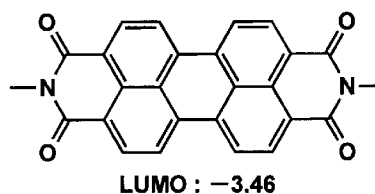
ET-3



ET-4



ET-5



[0302] (6) 透明電極 1 1 の作製

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、本発明の例示化合物(1)をタンタル製抵抗加熱ボートに充填し、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を充填し、第2真空槽内に取り付けた。

[0303] この状態で、まず、第1真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、例示化合物(1)の入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.2$ nm/秒の範囲内で、基材上に層厚20 nmの例示化合物(1)からなる中間層を設けた。

[0304] 次に、中間層まで成膜した基材を真空のまま第2真空槽に移し、第2真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、銀の入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.2$ nm/秒の範囲内で、層厚5 nmの銀からなる導電性層を形成し、中間層と導電性層との積層構造からなる透明電極 1 1 を

作製した。

[0305] (7) 透明電極 12～14 の作製

透明電極 11 の作製において、導電性層の層厚をそれぞれ 8 nm、10 nm、20 nm に変更した以外は同様に、透明電極 12～14 を作製した。

[0306] (8) 透明電極 15～44 の作製

透明電極 12 の作製において、中間層の構成材料を表 1 および 2 に記載の例示化合物に変更した以外は同様に、透明電極 15～44 を作製した。

[0307] (9) 透明電極 45～47 の作製

透明電極 38、41、44 の作製において、基材を無アルカリガラスから PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムに変更した以外は同様に、透明電極 38、41、44 を作製した。

[0308] ≪透明電極の評価≫

作製した透明電極 1～47 について、下記の方法に従い、光透過率、シート抵抗値および耐久性（電極寿命）の測定を行った。

[0309] (1) 光透過率の測定

作製した各透明電極について、分光光度計（日立製作所製 U-3300）を用い、各透明電極の基材をリファレンスとして、波長 550 nm における光透過率（%）を測定した。

測定結果を表 1 および 2 に示す。

[0310] (2) シート抵抗値の測定

作製した各透明電極について、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シート抵抗値（ $\Omega/\square$ ）を測定した。

測定結果を表 1 および 2 に示す。

[0311] (3) 電極寿命の測定

作製した各透明電極に、大気下において 10 A の電流を流し続け、シート抵抗値が初期値の 2 倍のシート抵抗値になるのに要する時間を測定した。

測定結果を表 1 および 2 に示す。

なお、電極寿命は、透明電極 8 の電極寿命を 1 0 0 とする相対値で示している。

[0312]

[表1]

透明電極 No.	基材	透明電極の構成						評価結果			備考
		中間層			導電性層		光透過率 (%)	シート 抵抗値 (Ω/□)	電極寿命		
		材料	LUMOのエネルギー 準位(eV)	層厚 (nm)	層厚						
					材料	層厚 (nm)					
1	無アルカリガラス	—	—	—	Ag	5	30	測定不可	—	比較例	
2	無アルカリガラス	—	—	—	Ag	8	45	512	42	比較例	
3	無アルカリガラス	—	—	—	Ag	10	38	41	50	比較例	
4	無アルカリガラス	—	—	—	Ag	15	22	10	59	比較例	
5	無アルカリガラス	Alq3	−3.30	20	Ag	8	31	212	84	比較例	
6	無アルカリガラス	ET−1	−1.36	20	Ag	8	47	45	88	比較例	
7	無アルカリガラス	ET−2	−1.17	20	Ag	8	49	35	96	比較例	
8	無アルカリガラス	ET−3	−1.47	20	Ag	8	49	25	100	比較例	
9	無アルカリガラス	ET−4	−1.46	20	Ag	8	55	17	99	比較例	
10	無アルカリガラス	ET−5	−3.46	20	Ag	8	52	21	96	比較例	
11	無アルカリガラス	例示化合物(1)	−1.72	20	Ag	5	66	10.2	97	本発明	
12	無アルカリガラス	例示化合物(1)	−1.72	20	Ag	8	68	7.8	103	本発明	
13	無アルカリガラス	例示化合物(1)	−1.72	20	Ag	10	58	8.2	107	本発明	
14	無アルカリガラス	例示化合物(1)	−1.72	20	Ag	20	52	8.0	120	本発明	
15	無アルカリガラス	例示化合物(2)	−1.77	20	Ag	8	72	7.1	111	本発明	
16	無アルカリガラス	例示化合物(3)	−1.60	20	Ag	8	78	7.0	118	本発明	
17	無アルカリガラス	例示化合物(4)	−1.67	20	Ag	8	80	6.2	126	本発明	
18	無アルカリガラス	例示化合物(6)	−1.94	20	Ag	8	80	6.1	126	本発明	
19	無アルカリガラス	例示化合物(7)	−2.07	20	Ag	8	80	6.3	126	本発明	
20	無アルカリガラス	例示化合物(9)	−1.76	20	Ag	8	80	6.3	128	本発明	
21	無アルカリガラス	例示化合物(10)	−1.82	20	Ag	8	79	6.9	119	本発明	
22	無アルカリガラス	例示化合物(11)	−1.79	20	Ag	8	80	6.2	127	本発明	
23	無アルカリガラス	例示化合物(12)	−1.79	20	Ag	8	81	5.4	130	本発明	

[表2]

透明電極 No.	基材	透明電極の構成					評価結果			備考
		中間層		導電性層		光透過率 (%)	シート 抵抗値 ($\Omega/\square$)	電極寿命		
		材料	LUMOのエネルギー 準位 (eV)	層厚 (nm)	層厚 (nm)					
					材料				層厚 (nm)	
24	無アルカリガラス	例示化合物 (14)	-1.81	20	Ag	8	80	5.5	130	本発明
25	無アルカリガラス	例示化合物 (16)	-2.01	20	Ag	8	83	3.8	149	本発明
26	無アルカリガラス	例示化合物 (34)	-2.11	20	Ag	8	83	5.2	145	本発明
27	無アルカリガラス	例示化合物 (41)	-2.27	20	Ag	8	83	5.1	142	本発明
28	無アルカリガラス	例示化合物 (45)	-1.62	20	Ag	8	82	4.9	137	本発明
29	無アルカリガラス	例示化合物 (46)	-1.66	20	Ag	8	81	4.6	139	本発明
30	無アルカリガラス	例示化合物 (47)	-1.71	20	Ag	8	83	5.3	133	本発明
31	無アルカリガラス	例示化合物 (48)	-1.76	20	Ag	8	84	4.3	148	本発明
32	無アルカリガラス	例示化合物 (50)	-1.78	20	Ag	8	82	4.5	144	本発明
33	無アルカリガラス	例示化合物 (52)	-1.78	20	Ag	8	84	4.8	142	本発明
34	無アルカリガラス	例示化合物 (53)	-1.78	20	Ag	8	83	4.0	144	本発明
35	無アルカリガラス	例示化合物 (54)	-1.84	20	Ag	8	84	4.2	146	本発明
36	無アルカリガラス	例示化合物 (56)	-1.83	20	Ag	8	83	4.4	148	本発明
37	無アルカリガラス	例示化合物 (57)	-1.86	20	Ag	8	82	4.0	147	本発明
38	無アルカリガラス	例示化合物 (58)	-1.86	20	Ag	8	82	4.5	148	本発明
39	無アルカリガラス	例示化合物 (59)	-1.91	20	Ag	8	83	4.6	145	本発明
40	無アルカリガラス	例示化合物 (60)	-1.91	20	Ag	8	83	4.8	146	本発明
41	無アルカリガラス	例示化合物 (61)	-1.92	20	Ag	8	82	4.1	145	本発明
42	無アルカリガラス	例示化合物 (62)	-1.92	20	Ag	8	84	3.9	147	本発明
43	無アルカリガラス	例示化合物 (64)	-1.87	20	Ag	8	81	5.4	131	本発明
44	無アルカリガラス	例示化合物 (65)	-2.01	20	Ag	8	83	3.7	151	本発明
45	PET	例示化合物 (58)	-1.86	20	Ag	8	79	5.6	140	本発明
46	PET	例示化合物 (61)	-1.92	20	Ag	8	80	4.6	137	本発明
47	PET	例示化合物 (65)	-2.01	20	Ag	8	81	3.5	143	本発明

[0314] (4) まとめ

表1および2から明らかなように、LUMOのエネルギー準位が-2.2

～ 1.6 eV の範囲内である有機化合物を用いた中間層上に銀 (Ag) を主成分とした導電性層を設けた本発明の透明電極 11～47 は、いずれも光透過率が 52% 以上であり、シート抵抗値が $10.2 \Omega/\square$ 以下に抑えられている。これに対して、比較例の透明電極 1～10 は、光透過率が 52% 未満のものがあつた、しかもシート抵抗値が $10.2 \Omega/\square$ を超えるものがあつた。

また、耐久性 (電極寿命) においても、本発明の透明電極 11～47 が、比較例の透明電極 1～10 と比較して、優れていることがわかる。

[0315] 以上から、本発明の透明電極は、高い光透過率と導電性とを兼ね備え、耐久性に優れていることが確認された。

実施例 2

[0316] 《発光パネルの作製》

実施例 1 で作製した透明電極 1～47 をアノードとして用いた両面発光型の発光パネル 1-1～1-47 を作製した。以下、図 12 を参照して、作製手順を説明する。

[0317] (1) 発光パネル 1-1 の作製

まず、実施例 1 で作製した、導電性層 1b のみを有する透明電極 1 が形成された透明基板 13 を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、透明電極 1 の形成面側に蒸着マスクを対向配置した。また、真空蒸着装置内の加熱ボートの各々に、発光機能層 3 を構成する各材料を、それぞれの層の成膜に最適な量で充填した。なお、加熱ボートはタングステン製抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

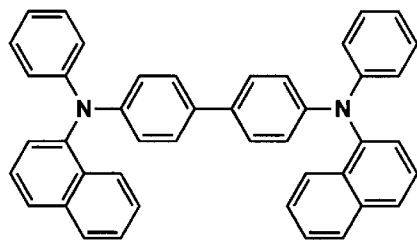
[0318] 次に、真空蒸着装置の蒸着室内を真空度 4×10^{-4} Pa まで減圧し、各材料が入った加熱ボートを順次通電して加熱することにより、以下のように各層を成膜した。

[0319] 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 を構成する導電性層 1b 上に成膜

した。この際、蒸着速度 0.1 ~ 0.2 nm/秒、層厚 20 nm とした。

[0320] [化48]

α -NPD

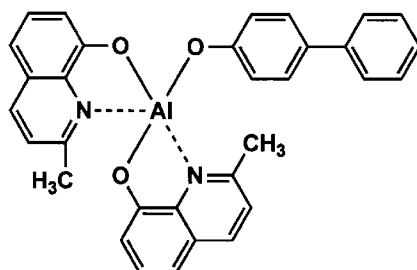


[0321] 次いで、ホスト材料H4の入った加熱ポートと、リン光発光性化合物I r-4の入った加熱ポートとを、それぞれ独立に通電し、ホスト材料H4とリン光発光性化合物I r-4とよりなる発光層3cを、正孔輸送注入層31上に成膜した。この際、蒸着速度がホスト材料H4：リン光発光性化合物I r-4 = 100 : 6となるように、加熱ポートの通電を調節した。また、層厚は30 nmとした。

[0322] 次いで、正孔阻止材料として下記構造式に示すBAIqが入った加熱ポートに通電して加熱し、BAIqよりなる正孔阻止層33を、発光層3c上に成膜した。この際、蒸着速度 0.1 ~ 0.2 nm/秒、層厚 10 nm とした。

[0323] [化49]

BAIq

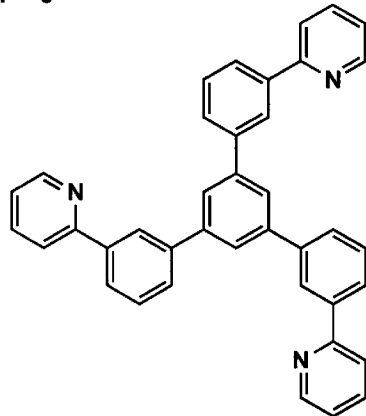


[0324] その後、電子輸送材料として下記構造式に示すET-6の入った加熱ポートと、フッ化カリウムの入った加熱ポートとを、それぞれ独立に通電し、ET-6とフッ化カリウムとよりなる電子輸送層3dを、正孔阻止層33上に

成膜した。この際、蒸着速度がE T-6：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、層厚30nmとした。

[0325] [1750]

ET-6



[0326] 次に、電子注入材料としてフッ化カリウムの入った加熱ボートに通電して加熱し、フッ化カリウムよりなる電子注入層 3 e を、電子輸送層 3 d 上に成膜した。この際、蒸着速度 0.01~0.02 nm/秒、層厚 1 nm とした。

[0327] その後、電子注入層 3 e まで成膜した透明基板 1 3 を、真空蒸着装置の蒸着室から、対向電極材料として I T O のターゲットが取り付けられたスパッタ装置の処理室内に、真空状態を保持したまま移送した。次いで、処理室内において、成膜速度 0. 3 ~ 0. 5 n m / 秒で、膜厚 1 5 0 n m の I T O からなる光透過性の対向電極 5 a をカソードとして成膜した。以上により、透明基板 1 3 上に有機 E L 素子 4 0 0 を形成した。

[0328] その後、有機ＥＬ素子４００を、厚さ３００μｍのガラス基板からなる封止材１７で覆い、有機ＥＬ素子４００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（東亜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（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ＥＬ素子４００を封止した。

[0329] なお、有機EL素子400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、アノードである透明電極1とカソードである対向電極5aとは、正孔輸送注入層31～電子注入層3eまでの発光機能層3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。

[0330] 以上のようにして、透明基板13上に有機EL素子400を設け、これを封止材17と接着剤19とで封止した発光パネル22のサンプルである発光パネル1-1を作製した。

発光パネル1-1においては、発光層3cで発生した各色の発光光hが、透明電極1側すなわち透明基板13側と、対向電極5a側すなわち封止材17側との両方から取り出される。

[0331] (2) 発光パネル1-2～1-47の作製

発光パネル1-1の作製において、透明電極1を透明電極2～47に変更した以外は同様にして、発光パネル1-2～1-47を作製した。

[0332] ≪発光パネルの評価≫

作製した発光パネル1-1～1-47について、下記の方法に従い、光透過率、駆動電圧および耐久性（輝度半減寿命）の測定を行った。

[0333] (1) 光透過率の測定

作製した各発光パネルについて、分光光度計（日立製作所製U-3300）を用い、各発光パネルの透明電極の基材をリファレンスとして、波長550nmにおける光透過率（%）を測定した。

測定結果を表3および4示す。

[0334] (2) 駆動電圧の測定

作製した各発光パネルについて、各発光パネルの透明電極1側（すなわち透明基板13側）と、対向電極5a側（すなわち封止材17側）との両側での正面輝度を測定し、その和が1000cd/m²となるときの電圧を駆動電

圧（V）として測定した。なお、輝度の測定には、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ社製）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す。

測定結果を表3および4に示す。

[0335] （3）輝度半減寿命の測定

作製した各発光パネルを、室温（25℃）下において2.5 mA/cm²の定電流条件下で連続発光させ、初期輝度の半分の輝度になるのに要する時間（ $\tau_{1/2}$ ）を測定した。

測定結果を表3および4に示す。

なお、輝度半減寿命は、発光パネル1-8の輝度半減寿命を100とする相対値で示している。

[0336]

[表3]

発光 パネル No.	基材	透明電極(アノード)の構成					評価結果			備考
		中間層		導電性層		光透過率 (%)	駆動電圧 (V)	輝度半減 寿命		
		材料	LUMOのエネルギー 準位(eV)	層厚 (nm)	材料				層厚 (nm)	
1-1	無アルカリガラス	-	-	-	Ag	5	24	発光せず	-	比較例
1-2	無アルカリガラス	-	-	-	Ag	8	36	発光せず	-	比較例
1-3	無アルカリガラス	-	-	-	Ag	10	30	5.0	48	比較例
1-4	無アルカリガラス	-	-	-	Ag	15	18	3.5	55	比較例
1-5	無アルカリガラス	Alq3	-3.30	20	Ag	8	33	4.4	80	比較例
1-6	無アルカリガラス	ET-1	-1.36	20	Ag	8	45	4.2	88	比較例
1-7	無アルカリガラス	ET-2	-1.17	20	Ag	8	46	4.2	94	比較例
1-8	無アルカリガラス	ET-3	-1.47	20	Ag	8	48	4.1	100	比較例
1-9	無アルカリガラス	ET-4	-1.46	20	Ag	8	56	5.3	102	比較例
1-10	無アルカリガラス	ET-5	-3.46	20	Ag	8	51	5.7	97	比較例
1-11	無アルカリガラス	例示化合物(1)	-1.72	20	Ag	5	66	3.6	97	本発明
1-12	無アルカリガラス	例示化合物(1)	-1.72	20	Ag	8	68	3.5	103	本発明
1-13	無アルカリガラス	例示化合物(1)	-1.72	20	Ag	10	58	3.5	107	本発明
1-14	無アルカリガラス	例示化合物(1)	-1.72	20	Ag	20	52	3.4	120	本発明
1-15	無アルカリガラス	例示化合物(2)	-1.77	20	Ag	8	72	3.3	111	本発明
1-16	無アルカリガラス	例示化合物(3)	-1.60	20	Ag	8	78	3.3	120	本発明
1-17	無アルカリガラス	例示化合物(4)	-1.67	20	Ag	8	79	3.1	127	本発明
1-18	無アルカリガラス	例示化合物(6)	-1.94	20	Ag	8	81	3.0	126	本発明
1-19	無アルカリガラス	例示化合物(7)	-2.07	20	Ag	8	80	3.2	126	本発明
1-20	無アルカリガラス	例示化合物(9)	-1.76	20	Ag	8	81	3.0	126	本発明
1-21	無アルカリガラス	例示化合物(10)	-1.82	20	Ag	8	79	3.2	119	本発明
1-22	無アルカリガラス	例示化合物(11)	-1.79	20	Ag	8	80	3.1	127	本発明
1-23	無アルカリガラス	例示化合物(12)	-1.79	20	Ag	8	81	2.9	130	本発明

[表4]

発光 パネル No.	基材	透明電極(アノード)の構成					評価結果		備考	
		材料	中間層		導電性層		光透過率 (%)	駆動電圧 (V)		
			LUMOのエネルギー 準位(eV)	層厚 (nm)	材料	層厚 (nm)				
1-24	無アルカリガラス	例示化合物(14)	-1.81	20	Ag	8	81	2.9	131	本発明
1-25	無アルカリガラス	例示化合物(16)	-2.01	20	Ag	8	78	2.9	138	本発明
1-26	無アルカリガラス	例示化合物(34)	-2.11	20	Ag	8	81	3.0	141	本発明
1-27	無アルカリガラス	例示化合物(41)	-2.27	20	Ag	8	80	3.0	133	本発明
1-28	無アルカリガラス	例示化合物(45)	-1.62	20	Ag	8	81	2.9	141	本発明
1-29	無アルカリガラス	例示化合物(46)	-1.66	20	Ag	8	81	2.9	134	本発明
1-30	無アルカリガラス	例示化合物(47)	-1.71	20	Ag	8	81	2.9	139	本発明
1-31	無アルカリガラス	例示化合物(48)	-1.76	20	Ag	8	81	2.9	143	本発明
1-32	無アルカリガラス	例示化合物(50)	-1.78	20	Ag	8	80	2.9	138	本発明
1-33	無アルカリガラス	例示化合物(52)	-1.78	20	Ag	8	83	3.0	138	本発明
1-34	無アルカリガラス	例示化合物(53)	-1.78	20	Ag	8	80	2.9	146	本発明
1-35	無アルカリガラス	例示化合物(54)	-1.84	20	Ag	8	82	2.9	144	本発明
1-36	無アルカリガラス	例示化合物(56)	-1.83	20	Ag	8	81	3.0	144	本発明
1-37	無アルカリガラス	例示化合物(57)	-1.86	20	Ag	8	78	2.9	145	本発明
1-38	無アルカリガラス	例示化合物(58)	-1.86	20	Ag	8	80	2.9	140	本発明
1-39	無アルカリガラス	例示化合物(59)	-1.91	20	Ag	8	81	2.9	145	本発明
1-40	無アルカリガラス	例示化合物(60)	-1.91	20	Ag	8	82	2.9	145	本発明
1-41	無アルカリガラス	例示化合物(61)	-1.92	20	Ag	8	79	2.8	145	本発明
1-42	無アルカリガラス	例示化合物(62)	-1.92	20	Ag	8	79	2.9	141	本発明
1-43	無アルカリガラス	例示化合物(64)	-1.87	20	Ag	8	82	3.0	130	本発明
1-44	無アルカリガラス	例示化合物(65)	-2.01	20	Ag	8	83	2.9	149	本発明
1-45	PET	例示化合物(58)	-1.86	20	Ag	8	75	3.0	140	本発明
1-46	PET	例示化合物(61)	-1.92	20	Ag	8	76	3.1	145	本発明
1-47	PET	例示化合物(65)	-2.01	20	Ag	8	77	3.1	150	本発明

[0338] (4) まとめ

表3および4から明らかなように、本発明の透明電極を有機EL素子のア

ノードに用いた本発明の発光パネル 1-11~1-47 は、いずれも光透過率が 52% 以上であり、かつ駆動電圧が 3.6 V 以下に抑えられている。これに対して、比較例の透明電極を有機 EL 素子のアノードに用いた発光パネル 1-1~1-10 は、光透過率が 52% 未満のものがあり、しかも、電圧を印加しても発光しないか、または発光しても駆動電圧が 3.6 V を超えるものがあった。

また、耐久性（輝度半減寿命）においても、本発明の発光パネル 1-11~1-47 が、比較例の発光パネル 1-1~1-10 と比較して、優れていることがわかる。

[0339] これにより、本発明の透明電極を用いた発光パネルは、低い駆動電圧で高輝度発光が可能であることが確認された。また、所定輝度を得るための駆動電圧の低減と、発光寿命の向上が見込まれることが確認された。

実施例 3

[0340] 《発光パネルの作製》

本発明の化合物で作製した透明電極をカソードとして用いた両面発光型の発光パネル 2-1~2-47 を作製した。以下、図 13 を参照して、作製手順を説明する。

[0341] (1) 発光パネル 2-1 の作製

100 mm×100 mm×1.1 mm のガラス基板 131 上に、陽極として ITO（インジウムチンオキシド）を 100 nm 成膜した基板（Avantec 株式会社製、NA-45）にパターニングを行った。その後、この ITO 透明電極（対向電極 5c）を設けた透明支持基板 131 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て、UV オゾン洗浄を 5 分間行った。

[0342] この透明基板 131 を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、対向電極 5c の形成面側に蒸着マスクを対向配置した。また、真空蒸着装置内の加熱ボートの各々に、発光機能層 3 を構成する各材料を、それぞれの層の成膜に最適な量で充填した。なお、加熱ボートは、タングステン製抵抗加熱

用材料で作製されたものを用いた。

[0343] 次いで、真空蒸着装置の蒸着室内を真空度 4×10^{-4} Pa まで減圧し、各材料が入った加熱ボートを順次通電して加熱することにより、以下のように各層を成膜した。

[0344] まず、正孔輸送注入材料として 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、対向電極 5c 上に成膜した。この際、蒸着速度 0.1~0.2 nm/秒、層厚 20 nm とした。

[0345] 次いで、ホスト材料 H4 の入った加熱ボートと、リン光発光性化合物 Ir-4 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 H4 とリン光発光性化合物 Ir-4 とよりなる発光層 3c 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 H4 : リン光発光性化合物 Ir-4 = 100 : 6 となるように、加熱ボートの通電を調節した。また、層厚は 30 nm とした。

[0346] 次いで、正孔阻止材料として BA1q が入った加熱ボートに通電して加熱し、BA1q よりなる正孔阻止層 33 を、発光層 3c 上に成膜した。この際、蒸着速度 0.1~0.2 nm/秒、層厚 10 nm とした。

[0347] その後、電子輸送層の材料として ET-6 の入った加熱ボートに通電し、ET-6 よりなる電子輸送層 3d を、正孔阻止層 33 上に成膜した。この際、蒸着速度 0.1~0.2 nm/秒、層厚 30 nm とした。

[0348] その後、電子注入材料としてフッ化リチウム (LiF) の入った加熱ボートに通電して加熱し、フッ化カリウムよりなる電子注入層 3e を、電子輸送層 3d 上に成膜した。この際、蒸着速度 0.01~0.02 nm/秒、層厚 5 nm とした。

[0349] その後、電子注入層 3e まで成膜した透明基板 131 を、真空蒸着装置の蒸着室から、透明電極（導電性層）材料としてタングステン製の抵抗加熱ボートに銀 (Ag) が充填された、当該真空槽内に、真空状態を保持したまま移送した。次に、真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、抵抗加熱ボート

を通电して加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ の範囲内で、電子注入層 3 e 上に層厚 5 nm の銀からなる導電性層 1 b をカソードとして成膜した。以上により、透明基板 1 3 1 上に有機 EL 素子 5 0 0 を形成した。

[0350] その後、有機 EL 素子 5 0 0 を、厚さ $300 \mu\text{m}$ のガラス基板からなる封止材 1 7 で覆い、有機 EL 素子 5 0 0 を囲む状態で、封止材 1 7 と透明基板 1 3 1 との間に接着剤 1 9 (シール材) を充填した。接着剤 1 9 としては、エポキシ系光硬化型接着剤 (東亜合成社製ラックストラック LC0629B) を用いた。封止材 1 7 と透明基板 1 3 との間に充填した接着剤 1 9 に対して、ガラス基板 (封止材 1 7) 側から UV 光を照射し、接着剤 1 9 を硬化させて有機 EL 素子 5 0 0 を封止した。

[0351] なお、有機 EL 素子 5 0 0 の形成においては、各層の形成に蒸着マスクを使用し、 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の透明基板 1 3 1 における中央の $4.5 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$ を発光領域 A とし、発光領域 A の全周に幅 0.25 cm の非発光領域 B を設けた。また、アノードである対向電極 5 c とカソードである透明電極 1 とは、正孔輸送注入層 3 1 ~ 電子注入層 3 e までの発光機能層 3 によって絶縁された状態で、透明基板 1 3 1 の周縁に端子部分を引き出された形状で形成した。

[0352] 以上のようにして、透明基板 1 3 1 上に有機 EL 素子 5 0 0 を設け、これを封止材 1 7 と接着剤 1 9 とで封止した発光パネル 2 - 1 を作製した。

発光パネル 2 - 1 においては、発光層 3 c で発生した各色の発光光 h が、対向電極 5 c 側すなわち透明基板 1 3 1 側と、透明電極 1 側すなわち封止材 1 7 側との両方から取り出される。

[0353] (2) 発光パネル 2 - 2 ~ 2 - 4 の作製

発光パネル 2 - 1 の作製において、導電性層の層厚をそれぞれ 8.5 nm 、 10 nm 、 15 nm に変更した以外は同様にして、発光パネル 2 - 2 ~ 2 - 4 を作製した。

[0354] (3) 発光パネル 2 - 5 の作製

発光パネル 2 - 2 の作製において、電子注入層 3 e を以下のようにして形

成した以外は同様にして、発光パネル 2-5 を作製した。なお、以下では電子注入層 3 e を中間層 1 a として説明する。

[0355] 中間層材料として Alq_3 の入った加熱ボートと、フッ化リチウムが入った加熱ボートとを、それぞれ独立に通電し、 Alq_3 とフッ化リチウムよりなる中間層 1 a を、電子輸送層 3 d 上に成膜した。この際、蒸着速度が Alq_3 : フッ化リチウム = 75 : 25 になるように、加熱ボートの通電を調節した。また、層厚 5 nm とした。

[0356] (4) 発光パネル 2-6 ~ 2-10 の作製

発光パネル 2-5 の作製において、中間層の構成材料である Alq_3 を ET-1 ~ ET-5 に変更した以外は同様にして、発光パネル 2-6 ~ 2-10 を作製した。

[0357] (5) 発光パネル 2-11 の作製

100 mm × 100 mm × 1.1 mm のガラス基板 131 上に、陽極として ITO (インジウムチンオキシド) を 100 nm 成膜した基板 (Avan Strat e 株式会社製、NA-45) にパターニングを行った。その後、この ITO 透明電極 (対向電極 5 c) を設けた透明支持基板 131 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て、UV オゾン洗浄を 5 分間行った。

[0358] この透明基板 131 を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、対向電極 5 c の形成面側に蒸着マスクを対向配置した。また、真空蒸着装置内の加熱ボートの各々に、発光機能層 3 を構成する各材料を、それぞれの層の成膜に最適な量で充填した。なお、加熱ボートはタングステン製抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0359] 次いで、真空蒸着装置の蒸着室内を真空度 4×10^{-4} Pa まで減圧し、各材料が入った加熱ボートを順次通電して加熱することにより、以下のように各層を成膜した。

[0360] まず、正孔輸送注入材料として 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 3 1 を、対向電極 5 c 上に成膜した。この際、蒸着速度 0.1 ~ 0.2 nm/秒、層厚 20 nm とした。

[0361] 次いで、ホスト材料 H 4 の入った加熱ボートと、リン光発光性化合物 I r - 4 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 4 とリン光発光性化合物 I r - 4 とよりなる発光層 3 c を、正孔輸送注入層 3 1 上に成膜した。この際、蒸着速度がホスト材料 H 4 : リン光発光性化合物 I r - 4 = 100 : 6 となるように、加熱ボートの通電を調節した。また、層厚は 30 nm とした。

[0362] 次いで、正孔阻止材料として B A l q が入った加熱ボートに通電して加熱し、B A l q よりなる正孔阻止層 3 3 を、発光層 3 c 上に成膜した。この際、蒸着速度 0.1 ~ 0.2 nm/秒、層厚 10 nm とした。

[0363] その後、電子輸送層の材料として E T - 6 の入った加熱ボートに通電し、E T - 6 よりなる電子輸送層 3 d を、正孔阻止層 3 3 上に成膜した。この際、蒸着速度 0.1 ~ 0.2 nm/秒、層厚 30 nm とした。

[0364] その後、電子注入層を兼ねた中間層 1 a の材料として例示化合物 (1) の入った加熱ボートと、フッ化リチウムの入った加熱ボートとを、それぞれ独立に通電し、例示化合物 (1) とフッ化リチウムよりなる中間層 1 a を、電子輸送層 3 d 上に成膜した。この際、蒸着速度が例示化合物 (1) : フッ化リチウム = 75 : 25 になるように、加熱ボートの通電を調節した。また、層厚 5 nm とした。

[0365] その後、中間層 1 a まで成膜した透明基板 1 3 1 を、真空蒸着装置の蒸着室から、透明電極（導電性層）材料としてタングステン製の抵抗加熱ボートに銀 (A g) が充填された、当該真空槽内に、真空状態を保持したまま移送した。次に、真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、抵抗加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 ~ 0.2 nm/秒の範囲内で、中間層 1 a 上に層厚 5 nm の銀からなる導電性層 1 b をカソードとして成膜した。以上により、透明基板 1 3 1 上に有機 E L 素子 5 0 0 を形成した。

[0366] その後、有機 E L 素子 5 0 0 を、厚さ 300 μ m のガラス基板からなる封

止材 17 で覆い、有機 EL 素子 500 を囲む状態で、封止材 17 と透明基板 131 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（東亜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（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 EL 素子 500 を封止した。

[0367] なお、有機 EL 素子 500 の形成においては、各層の形成に蒸着マスクを使用し、5 cm×5 cm の透明基板 131 における中央の 4.5 cm×4.5 cm を発光領域 A とし、発光領域 A の全周に幅 0.25 cm の非発光領域 B を設けた。また、アノードである対向電極 5c とカソードである透明電極 1 とは、正孔輸送注入層 31～電子注入層 3e までの発光機能層 3 によって絶縁された状態で、透明基板 131 の周縁に端子部分を引き出された形状で形成した。

[0368] 以上のようにして、透明基板 131 上に有機 EL 素子 500 を設け、これを封止材 17 と接着剤 19 とで封止した発光パネル 2-11 を作製した。

発光パネル 2-11 においては、発光層 3c で発生した各色の発光光 h が、対向電極 5c 側すなわち透明基板 131 側と、透明電極 1 側すなわち封止材 17 側との両方から取り出される。

[0369] (6) 発光パネル 2-12～2-14 の作製

発光パネル 2-11 の作製において、導電性層の層厚をそれぞれ 8.5 nm、10 nm、20 nm に変更した以外は同様にして、発光パネル 2-12～2-14 を作製した。

[0370] (7) 発光パネル 2-15～2-44 の作製

発光パネル 2-12 の作製において、中間層の構成材料を表 5 および 6 に記載の例示化合物に変更した以外は同様にして、発光パネル 2-15～2-47 を作製した。

[0371] (8) 発光パネル 2-45～2-47 の作製

発光パネル 2-38、2-41、2-44 の作製において、基材を無アル

カリガラスからPETフィルムに変更した以外は同様にして、発光パネル2-38、2-41、2-44を作製した。

[0372] 《発光パネルの評価》

(1) 光透過率、駆動電圧および輝度半減寿命の測定

作製した各発光パネルについて、実施例2と同様にして、光透過率、駆動電圧および輝度半減寿命の測定を行った。

測定結果を表5および6に示す。

なお、輝度半減寿命は、発光パネル2-8の輝度半減寿命を100とする相対値で示している。

[0373]

[表5]

発光 パネル No.	基材	透明電極(カソード)の構成					評価結果			備考	
		中間層		導電性層		光透過率 (%)	駆動電圧 (V)	輝度半減 寿命			
		材料	LUMOのエネルギー 準位(eV)	層厚 (nm)	層厚 (nm)						
					材料				層厚 (nm)		
2-1	無アルカリガラス	—	—	—	—	Ag	5	24	発光せず	—	比較例
2-2	無アルカリガラス	—	—	—	—	Ag	8.5	36	発光せず	—	比較例
2-3	無アルカリガラス	—	—	—	—	Ag	10	30	5.0	48	比較例
2-4	無アルカリガラス	—	—	—	—	Ag	15	18	3.5	55	比較例
2-5	無アルカリガラス	Alq3	—3.30	5	5	Ag	8.5	33	4.4	80	比較例
2-6	無アルカリガラス	ET-1	—1.36	5	5	Ag	8.5	45	4.2	88	比較例
2-7	無アルカリガラス	ET-2	—1.17	5	5	Ag	8.5	46	4.2	94	比較例
2-8	無アルカリガラス	ET-3	—1.47	5	5	Ag	8.5	48	4.1	100	比較例
2-9	無アルカリガラス	ET-4	—1.46	5	5	Ag	8.5	56	5.3	102	比較例
2-10	無アルカリガラス	ET-5	—3.46	5	5	Ag	8.5	51	5.7	97	比較例
2-11	無アルカリガラス	例示化合物(1)	—1.72	5	5	Ag	5	60	3.6	96	本発明
2-12	無アルカリガラス	例示化合物(1)	—1.72	5	5	Ag	8.5	63	3.5	103	本発明
2-13	無アルカリガラス	例示化合物(1)	—1.72	5	5	Ag	10	54	3.3	108	本発明
2-14	無アルカリガラス	例示化合物(1)	—1.72	5	5	Ag	20	53	3.3	114	本発明
2-15	無アルカリガラス	例示化合物(2)	—1.77	5	5	Ag	8.5	68	3.1	117	本発明
2-16	無アルカリガラス	例示化合物(3)	—1.60	5	5	Ag	8.5	71	3.1	120	本発明
2-17	無アルカリガラス	例示化合物(4)	—1.67	5	5	Ag	8.5	74	2.9	120	本発明
2-18	無アルカリガラス	例示化合物(6)	—1.94	5	5	Ag	8.5	74	3.0	119	本発明
2-19	無アルカリガラス	例示化合物(7)	—2.07	5	5	Ag	8.5	75	2.9	119	本発明
2-20	無アルカリガラス	例示化合物(9)	—1.76	5	5	Ag	8.5	75	2.9	119	本発明
2-21	無アルカリガラス	例示化合物(10)	—1.82	5	5	Ag	8.5	70	3.0	119	本発明
2-22	無アルカリガラス	例示化合物(11)	—1.79	5	5	Ag	8.5	75	2.9	120	本発明
2-23	無アルカリガラス	例示化合物(12)	—1.79	5	5	Ag	8.5	76	2.9	130	本発明

[表6]

発光 パネル No.	基材	透明電極(カソード)の構成					評価結果			備考
		中間層		導電性層		光透過率 (%)	駆動電圧 (V)	輝度半減 寿命		
		材料	LUMOのエネルギー 準位(eV)	層厚 (nm)	層厚					
					材料				(nm)	
2-24	無アルカリガラス	例示化合物(14)	-1.81	5	Ag	8.5	76	3.0	129	本発明
2-25	無アルカリガラス	例示化合物(16)	-2.01	5	Ag	8.5	80	2.6	139	本発明
2-26	無アルカリガラス	例示化合物(34)	-2.11	5	Ag	8.5	79	2.9	136	本発明
2-27	無アルカリガラス	例示化合物(41)	-2.27	5	Ag	8.5	78	2.9	135	本発明
2-28	無アルカリガラス	例示化合物(45)	-1.62	5	Ag	8.5	77	2.8	138	本発明
2-29	無アルカリガラス	例示化合物(46)	-1.66	5	Ag	8.5	76	2.9	138	本発明
2-30	無アルカリガラス	例示化合物(47)	-1.71	5	Ag	8.5	79	2.9	134	本発明
2-31	無アルカリガラス	例示化合物(48)	-1.76	5	Ag	8.5	80	2.6	140	本発明
2-32	無アルカリガラス	例示化合物(50)	-1.78	5	Ag	8.5	80	2.7	155	本発明
2-33	無アルカリガラス	例示化合物(52)	-1.78	5	Ag	8.5	80	2.8	138	本発明
2-34	無アルカリガラス	例示化合物(53)	-1.78	5	Ag	8.5	79	2.8	148	本発明
2-35	無アルカリガラス	例示化合物(54)	-1.84	5	Ag	8.5	80	2.7	144	本発明
2-36	無アルカリガラス	例示化合物(56)	-1.83	5	Ag	8.5	81	2.7	153	本発明
2-37	無アルカリガラス	例示化合物(57)	-1.86	5	Ag	8.5	81	2.8	151	本発明
2-38	無アルカリガラス	例示化合物(58)	-1.86	5	Ag	8.5	79	2.8	145	本発明
2-39	無アルカリガラス	例示化合物(59)	-1.91	5	Ag	8.5	79	2.6	140	本発明
2-40	無アルカリガラス	例示化合物(60)	-1.91	5	Ag	8.5	80	2.6	138	本発明
2-41	無アルカリガラス	例示化合物(61)	-1.92	5	Ag	8.5	80	2.8	147	本発明
2-42	無アルカリガラス	例示化合物(62)	-1.92	5	Ag	8.5	79	2.7	146	本発明
2-43	無アルカリガラス	例示化合物(64)	-1.87	5	Ag	8.5	77	2.8	129	本発明
2-44	無アルカリガラス	例示化合物(65)	-2.01	5	Ag	8.5	81	2.7	156	本発明
2-45	PET	例示化合物(58)	-1.86	5	Ag	8.5	75	3.1	148	本発明
2-46	PET	例示化合物(61)	-1.92	5	Ag	8.5	76	3.0	149	本発明
2-47	PET	例示化合物(65)	-2.01	5	Ag	8.5	77	2.9	152	本発明

[0375] (2) まとめ

表5および6から明らかなように、本発明の透明電極を有機EL素子のカ

ソードに用いた本発明の発光パネル 2-11~2-47 は、いずれも光透過率が 53% 以上であり、かつ駆動電圧が 3.6 V 以下に抑えられている。これに対して、比較例の透明電極を有機 EL 素子のカソードに用いた発光パネル 2-1~2-10 は、光透過率が 53% 未満となるものがあり、しかも、電圧を印加しても発光しないか、または発光しても駆動電圧が 3.6 V を超えるものがあった。

また、耐久性（輝度半減寿命）においても、本発明の発光パネル 2-11~2-47 が、比較例の発光パネル 2-1~2-10 と比較して、優れていることがわかる。

[0376] これにより、本発明の透明電極を用いた発光パネルは、低い駆動電圧で高輝度発光が可能であることが確認された。また、所定輝度を得るための駆動電圧の低減と、発光寿命の向上が見込まれることが確認された。

産業上の利用可能性

[0377] 本発明は、十分な導電性と光透過性とを兼ね備え、かつ耐久性に優れた透明電極、当該透明電極を備えた電子デバイスおよび有機 EL 素子を提供することに、特に好適に利用することができる。

符号の説明

- [0378] 1 透明電極
- 1 a 中間層
 - 1 b 導電性層
- 3 発光機能層
- 3 a 正孔注入層
 - 3 b 正孔輸送層
 - 3 c 発光層
 - 3 d 電子輸送層
 - 3 e 電子注入層
- 5 a, 5 b, 5 c 対向電極
- 11 基材

1 3, 1 3 1 透明基板（基材）

1 3 a, 1 3 1 a 光取り出し面

1 5 補助電極

1 7 封止材

1 9 接着剤

2 1 照明装置

2 2 発光パネル

2 3 支持基板

3 1 正孔輸送注入層

3 3 正孔阻止層

1 0 0, 2 0 0, 3 0 0, 4 0 0, 5 0 0 有機 E L 素子

A 発光領域

B 非発光領域

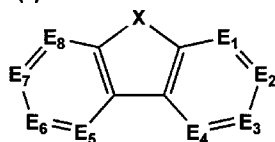
h 発光光

請求の範囲

- [請求項1] 導電性層と、前記導電性層に隣接して設けられる中間層と、を備える透明電極において、
前記導電性層が、銀を主成分として構成され、
前記中間層には、LUMOのエネルギー準位が $-2.2 \sim -1.6$ eVの範囲内である有機化合物が含有されていることを特徴とする透明電極。
- [請求項2] 前記有機化合物のLUMOのエネルギー準位が、 $-2.05 \sim -1.75$ eVの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の透明電極。
- [請求項3] 前記有機化合物が、芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子を有する芳香族複素環化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の透明電極。
- [請求項4] 前記芳香族複素環化合物が、芳香族六員環骨格を有する化合物であることを特徴とする請求項3に記載の透明電極。
- [請求項5] 前記芳香族六員環骨格を有する化合物が、一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする請求項4に記載の透明電極。

[化1]

一般式(I)

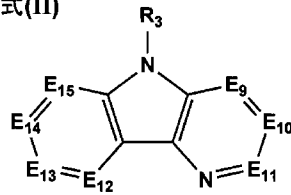


〔一般式(I)中、Xは、 NR_1 、酸素原子または硫黄原子を表す。
 $\text{E}_1 \sim \text{E}_8$ は、それぞれ独立に、 CR_2 または窒素原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。〕

- [請求項6] 前記一般式(I)で表される化合物が、一般式(II)で表される化合物であることを特徴とする請求項5に記載の透明電極。

[化2]

一般式(II)



[一般式 (II) 中、 $E_9 \sim E_{15}$ は、それぞれ独立に、 CR_4 を表す。

R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

]

[請求項7]

前記一般式 (I) で表される化合物が、一般式 (III) で表される化合物であることを特徴とする請求項5に記載の透明電極。

[化3]

一般式(III)



[一般式 (III) 中、 $E_{16} \sim E_{22}$ は、それぞれ独立に、 CR_5 を表す。

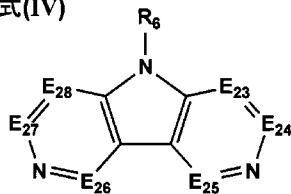
R_5 は、水素原子または置換基を表す。]

[請求項8]

前記一般式 (I) で表される化合物が、一般式 (IV) で表される化合物であることを特徴とする請求項5に記載の透明電極。

[化4]

一般式(IV)



[一般式 (IV) 中、 $E_{23} \sim E_{29}$ は、それぞれ独立に、 CR_7 を表す。

R_6 および R_7 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

]

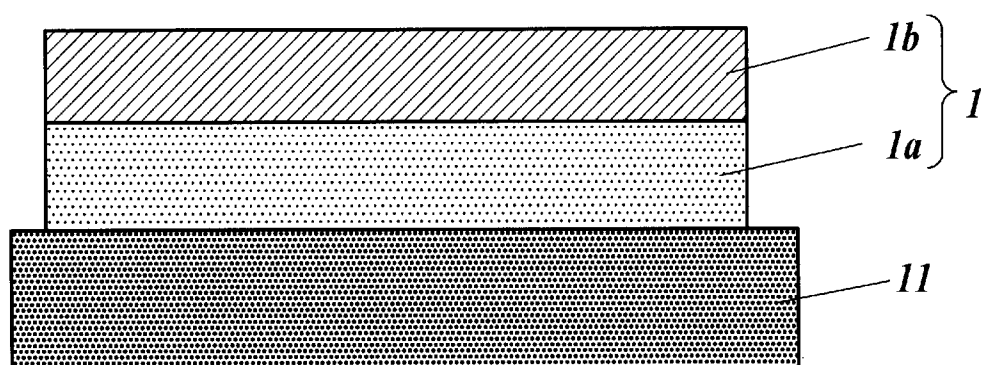
[請求項9]

請求項1～8のいずれか一項に記載の透明電極を備えることを特徴

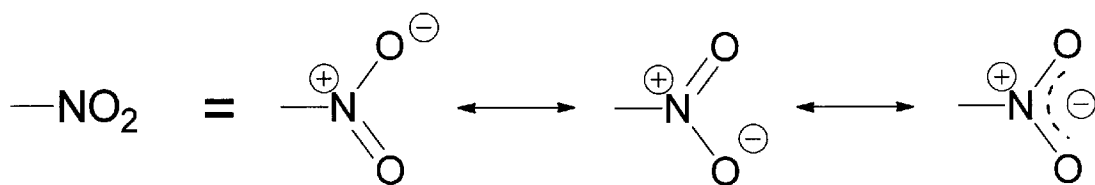
とする電子デバイス。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか一項に記載の透明電極を備え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。

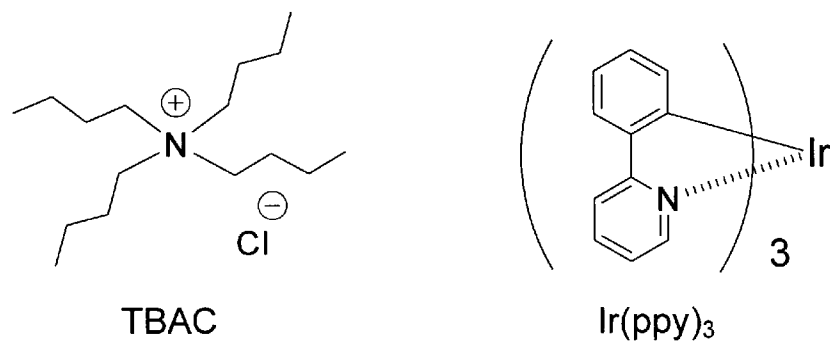
[図1]

FIG.1

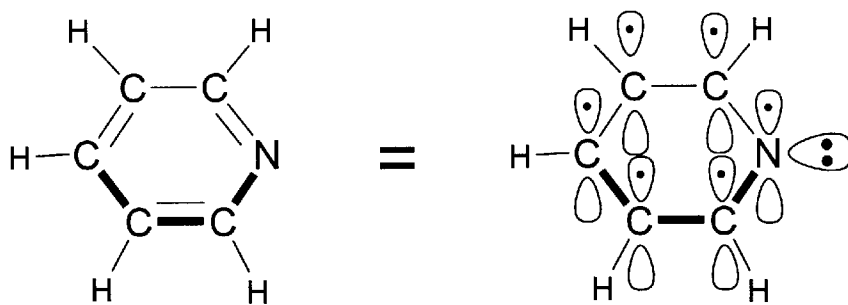
[図2]

FIG.2

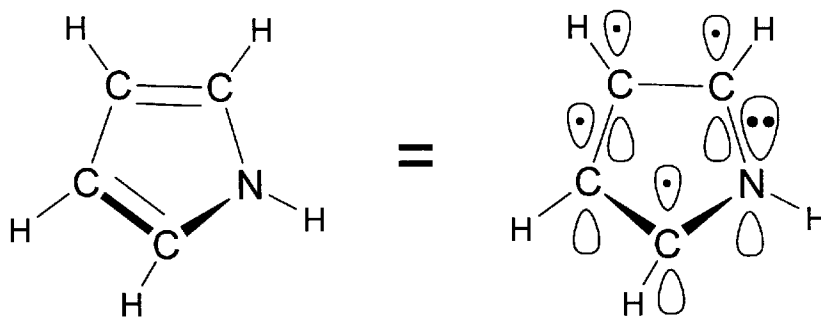
[図3]

FIG.3

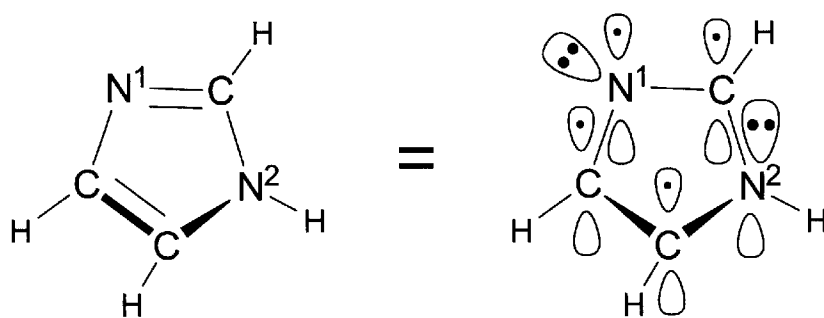
[図4]

FIG.4

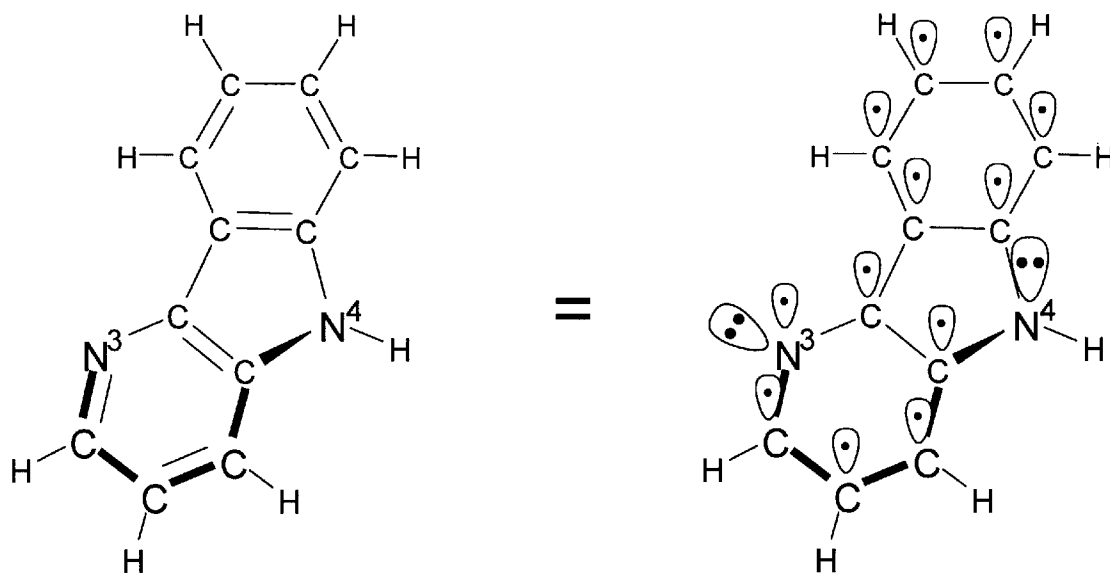
[図5]

FIG.5

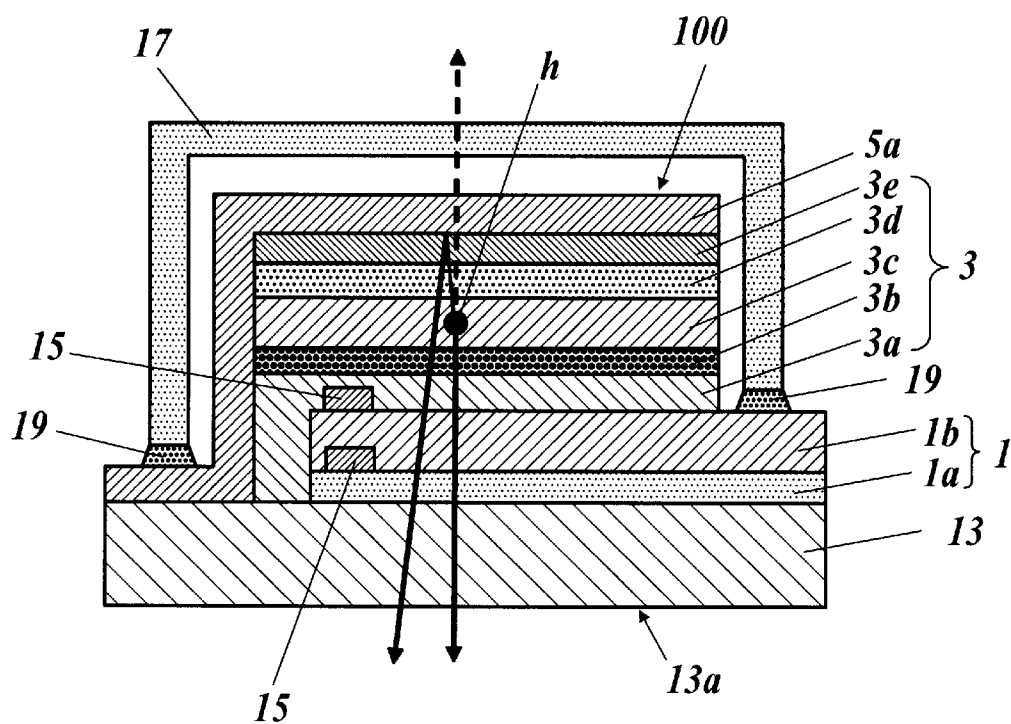
[図6]

FIG.6

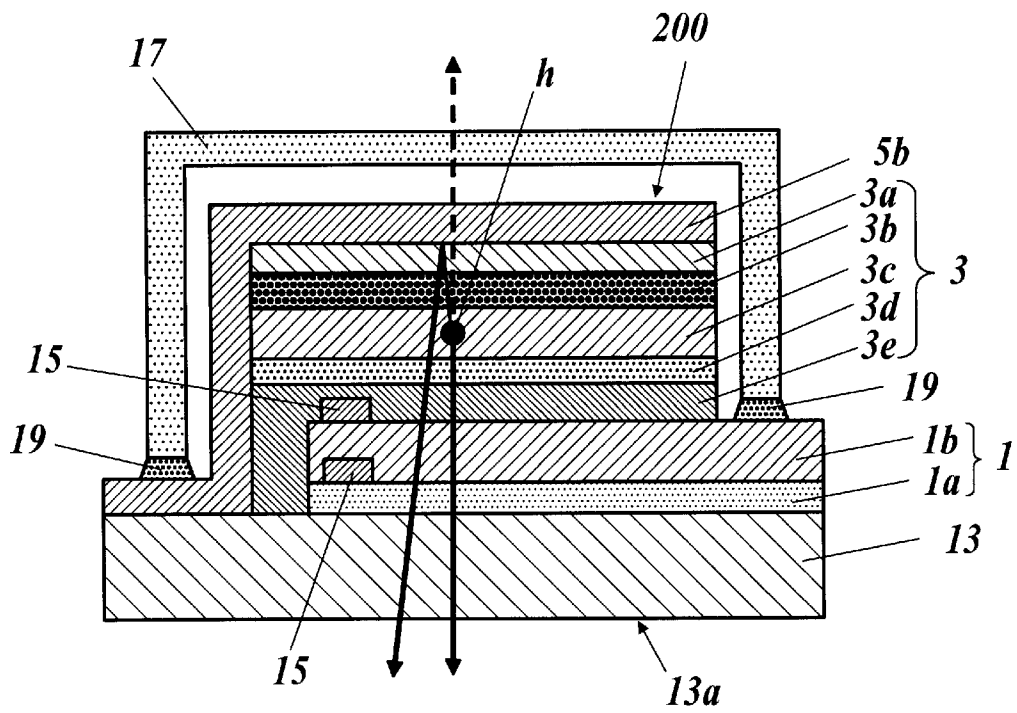
[図7]

FIG.7

[図8]

FIG.8

[図9]

FIG.9

[図10]

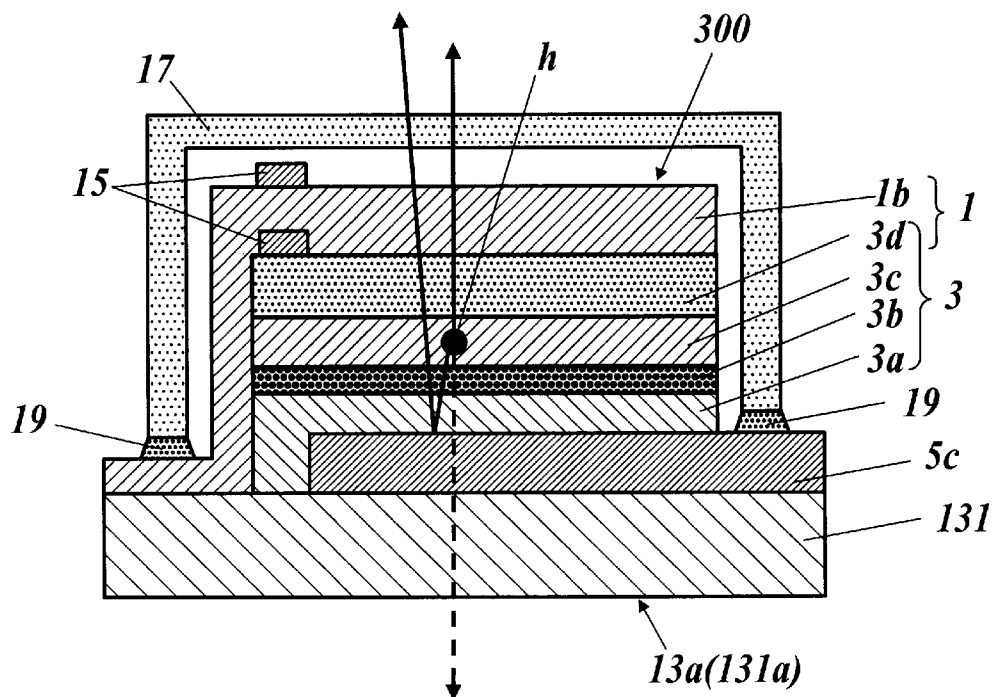
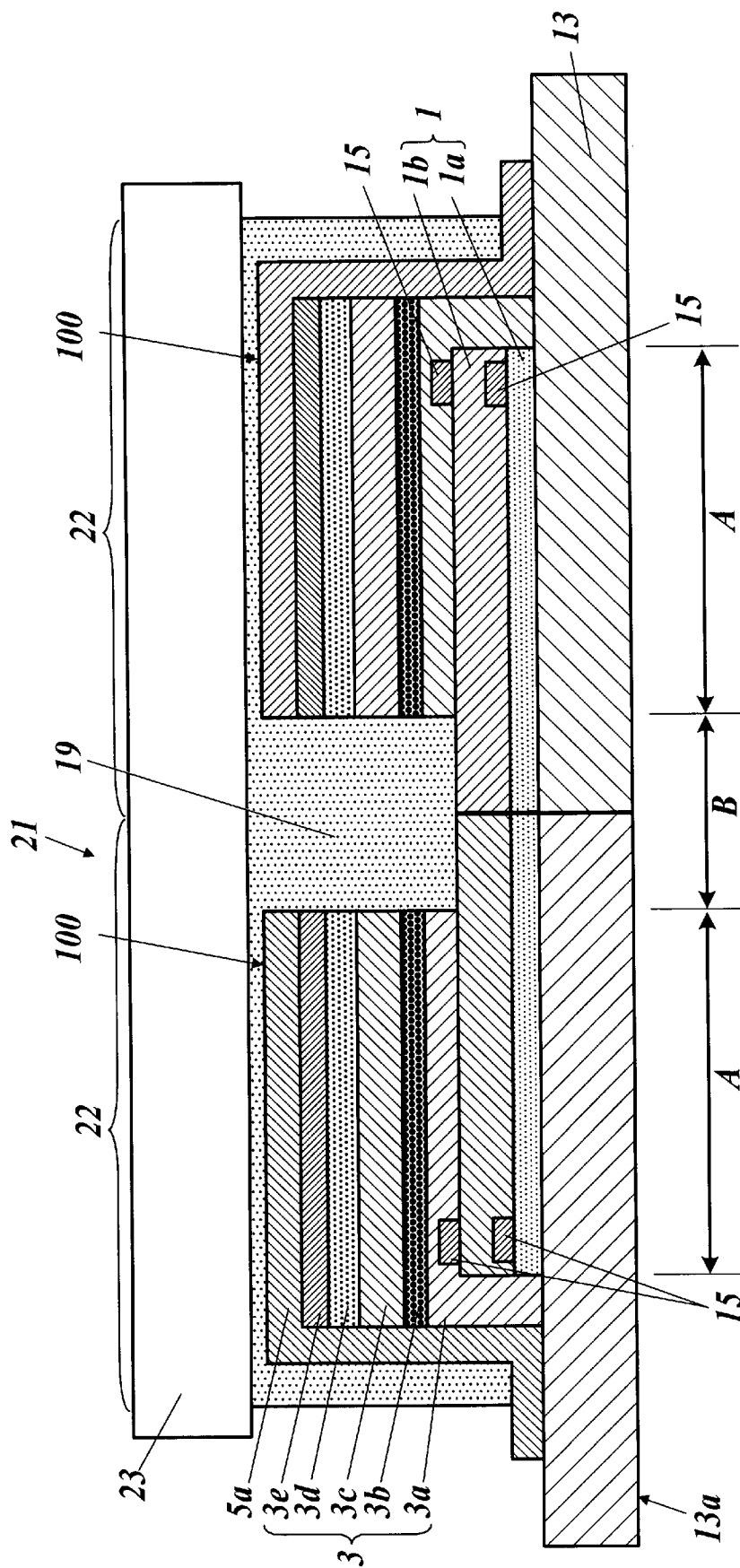
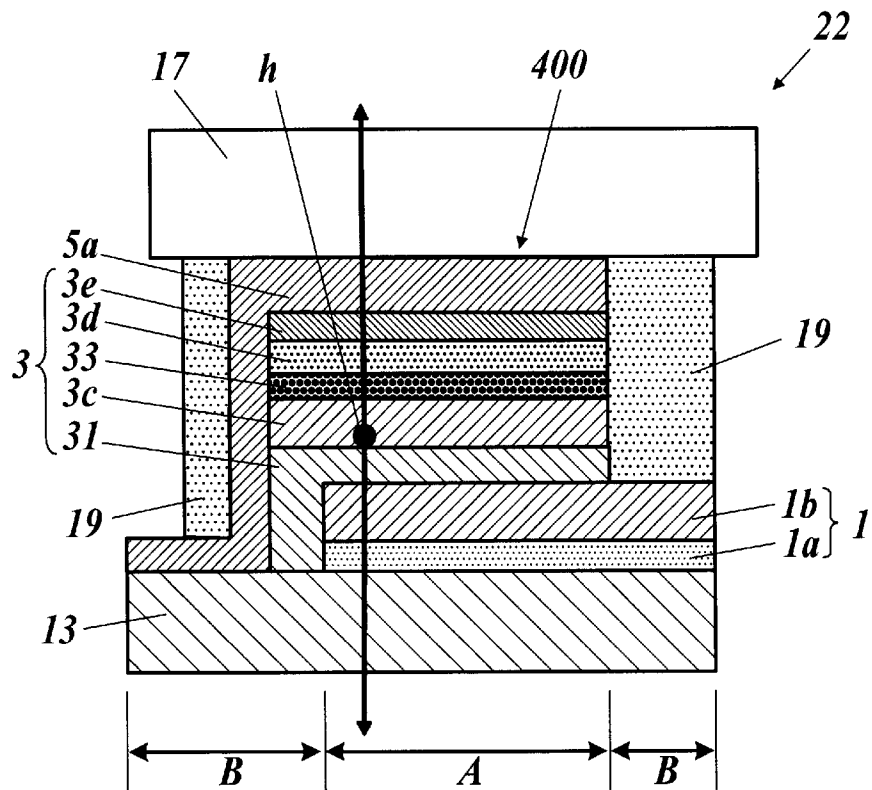
FIG.10

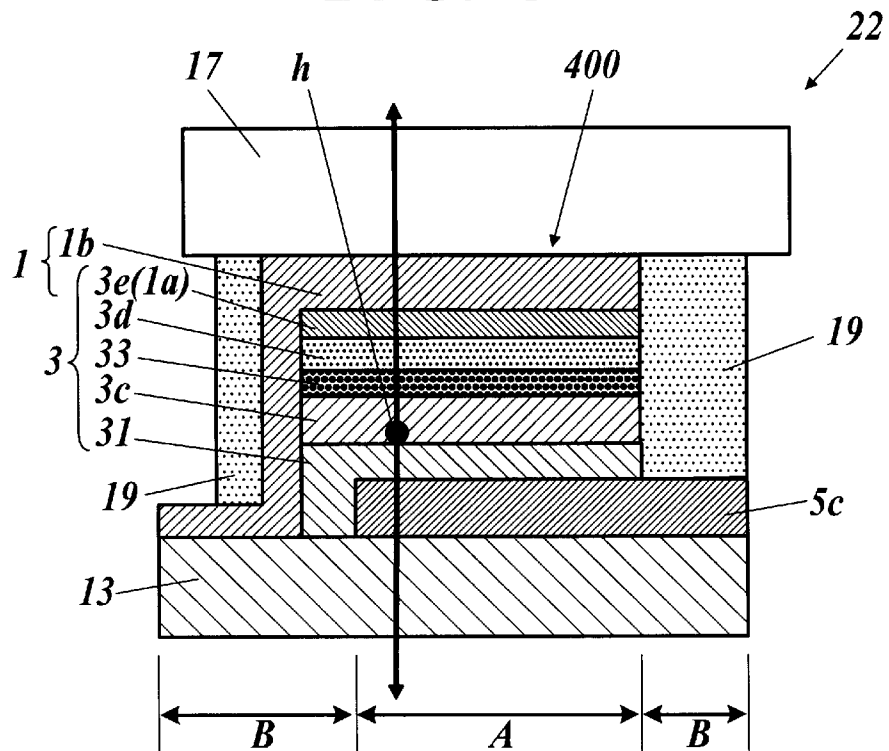
FIG. 11



[図12]

FIG.12

[図13]

FIG.13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/28(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/26(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, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/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 A	JP 2007-059687 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraphs [0042], [0056] to [0085], [0126], [0155] to [0156], [0205] to [0209] (Family: none)	1-6, 8-10 7
X A	JP 2007-042726 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 15 February 2007 (15.02.2007), paragraphs [0023], [0033] to [0060], [0080], [0104] to [0105] (Family: none)	1-6, 8-10 7

☒ 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
02 December, 2013 (02.12.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075983

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/115034 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 30 August 2012 (30.08.2012), paragraphs [0039] to [0079], [0113], [0211] to [0214] (Family: none)	1-5, 7, 9-10 6, 8
A	JP 2011-077028 A (Hitachi Displays, Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), entire text; all drawings & US 2011/0057920 A1	1-10
A	JP 2011-054419 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 17 March 2011 (17.03.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/28(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（I P C））

Int.Cl. H05B33/28, 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	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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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/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 — A	JP 2007-059687 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2007.03.08, 段落【0042】、【0056】—【0085】、【0126】、【0155】—【0156】、【0205】—【0209】（ファミリーなし）	1-6, 8-10 — 7
X — A	JP 2007-042726 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2007.02.15, 段落【0023】、【0033】—【0060】、【0080】、【0104】—【0105】（ファミリーなし）	1-6, 8-10 — 7

☒ 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

0 2 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

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）

大竹 秀紀

2 0

4 0 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 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
X — A	WO 2012/115034 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.08.30, 段落[0039]—[0079], [0113], [0211] —[0214] (ファミリーなし)	1-5, 7, 9-10 — 6, 8
A	JP 2011-077028 A (株式会社 日立ディスプレイズ) 2011.04.14, 全 文全図 & US 2011/0057920 A1	1-10
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, 全文全図 (ファミリーなし)	1-10