

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年3月15日 (15.03.2007)

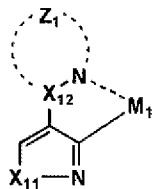
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/029466 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/316209
- (22) 国際出願日: 2006年8月18日 (18.08.2006)
- (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2005-257603 2005年9月6日 (06.09.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安川 則子 (YASUKAWA, Noriko) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 大津 信也 (OTSU, Shinya) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 押山 智寛 (OSHIYAMA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 栄作 (KATOH, Eisaku) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).
- (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE, DISPLAY AND ILLUMINATING DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置



(57) Abstract: Disclosed is an organic EL device having high luminous efficiency and long emission life, wherein emission wavelength is controlled. Also disclosed are an illuminating device and a display. Specifically disclosed is an organic electroluminescent device containing at least a light-emitting layer sandwiched between an anode and a cathode. This organic electroluminescent device is characterized in that the light-emitting layer contains a metal complex having a partial structure represented by the following general formula (1).

(57) 要約: 発光波長が制御され、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供する。陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が、下記一般式(1)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有することを特徴とする。

WO 2007/029466 A1

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(以下、ELDという)がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子という)が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機EL素子は、発光する化合物を含有する発光層を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

[0003] しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子においては、さらに低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

[0004] 特許第3, 093, 796号明細書では、スチルベン誘導体、ジスチルアアリーレン誘導体またはトリススチルアアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している。

[0005] また、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子(例えば、特開昭63-264692号公報)、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子(例えば、特開平3-255190号公報)等が知られている。

[0006] 以上のように、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起

子の生成比が1:3であるため発光性励起種の生成確率が25%であり、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率(η_{ext})の限界は5%とされている。

- [0007] ところが、プリンストン大より励起三重項からの燐光発光を用いる有機EL素子の報告(M. A. Baldo et al., *nature*, 395巻, 151–154ページ(1998年))がされて以来、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきている。
- [0008] 例えばM. A. Baldo et al., *nature*, 403巻, 17号, 750–753ページ(2000年)、また、米国特許第6, 097, 147号明細書等にも開示されている。
- [0009] 励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られる可能性があることから照明用途としても注目されている。
- [0010] 例えば、S. Lamansky et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 123巻, 4304ページ(2001年)等においては、多くの化合物がイリジウム錯体系等重金属錯体を中心に合成検討されている。
- [0011] また、前述のM. A. Baldo et al., *nature*, 403巻, 17号, 750–753ページ(2000年)においては、ドーパントとして、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを用いた検討がされている。
- [0012] その他、M. E. Thompson等は、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)において、ドーパントとして $L_2Ir(acac)$ 、例えば、 $(ppy)_2Ir(acac)$ を、また、Moon-Jae Youn. Og, Tetsuo Tsutsui等は、やはり、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)において、ドーパントとして、トリス(2-(p-トリル)ピリジン)イリジウム($Ir(ppy)_3$)、トリス(ベンゾ[h]キノリン)イリジウム($Ir(bzq)_3$)等を用いた検討を行っている(なおこれらの金属錯体は一般にオルトメタル化イリジウム錯体と呼ばれている。)
- [0013] また、前記、S. Lamansky et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 123巻, 4304ページ(2001年)等においても、各種イリジウム錯体を用いて素子化する試みがされている。

- [0014] また、高い発光効率を得るために、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)では、Ikai等はホール輸送性の化合物を燐光性化合物のホストとして用いている。また、M. E. Thompson等は、各種電子輸送性材料を燐光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯体をドーピングして用いている。
- [0015] 中心金属をイリジウムの代わりに白金としたオルトメタル化錯体も注目されている。この種の錯体に関しては、配位子に特徴を持たせた例が多数知られている(例えば、特許文献1～5及び非特許文献1参照。)
- [0016] 何れの場合も発光素子とした場合の発光輝度や発光効率は、その発光する光が燐光に由来することから、従来の素子に比べ大幅に改良されるものであるが、素子の発光寿命については従来の素子よりも低いという問題点があった。このように、りん光性の高効率の発光材料は、発光波長の短波化と素子の発光寿命の改善が難しく実用に耐えうる性能を十分に達成できていないのが現状である。
- [0017] また、波長の短波長化に関しては、これまでフェニルピリジンにフッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基等の電子吸引基を置換基として導入すること、配位子としてピコリン酸やピラザボール系の配位子を導入することが知られている(例えば、特許文献6～10及び非特許文献1～4参照。)が、これらの配位子では発光材料の発光波長が短波化して青色を達成し、高効率の素子を達成できる一方、素子の発光寿命は大幅に劣化するため、そのトレードオフの改善が求められていた。
- 特許文献1:特開2002-332291号公報
特許文献2:特開2002-332292号公報
特許文献3:特開2002-338588号公報
特許文献4:特開2002-226495号公報
特許文献5:特開2002-234894号公報
特許文献6:国際公開第02/15645号パンフレット
特許文献7:特開2003-123982号公報
特許文献8:特開2002-117978号公報
特許文献9:特開2003-146996号公報

特許文献10:国際公開第04/016711号パンフレット

非特許文献1:Inorganic Chemistry, 第41巻, 第12号, 3055~3066ページ(2002年)

非特許文献2:Applied Physics Letters, 第79巻, 2082ページ(2001年)

非特許文献3:Applied Physics Letters, 第83巻, 3818ページ(2003年)

非特許文献4:New Journal of Chemistry, 第26巻, 1171ページ(2002年)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0018] 本発明の目的は、発光波長が制御され、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明の上記目的は下記の構成(1)~(11)により達成された。

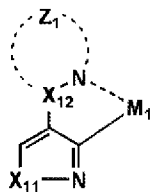
[0020] (1)

陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(1)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有す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。

[0021] [化1]

一般式(1)



[0022] [式中、Z₁は、N原子、X₁₂と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。X₁₁は酸素原子または硫黄原子を表し、X₁₂は炭素原子または窒素原子を表す。M₁は元素周期表における8族~10族の金属元素を表す。]

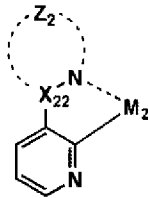
(2)

陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(2)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有す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。

[0023] [化2]

一般式(2)



[0024] [式中、 Z_2 は、N原子、 X_{22} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{22} は炭素原子または窒素原子を表し、 M_2 は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

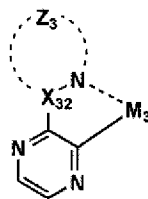
(3)

陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(3)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有す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。

[0025] [化3]

一般式(3)



[0026] [式中、 Z_3 は、N原子、 X_{32} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{32} は炭素原子または窒素原子を表し、 M_3 は元素周期表における8族～10族の金

属元素を表す。]

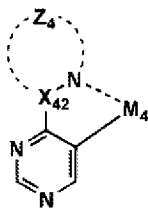
(4)

陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(4)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有す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。

[0027] [化4]

一般式(4)



[0028] [式中、Z₄は、N原子、X₄₂と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。X₄₂は炭素原子または窒素原子を表し、M₄は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

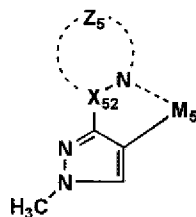
(5)

陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(5)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有す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。

[0029] [化5]

一般式(5)



[0030] [式中、 Z_5 は、N原子、 X_{52} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{52} は炭素原子または窒素原子を表し、 M_5 は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

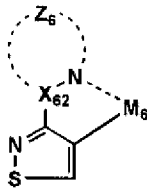
(6)

陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(6)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有す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。

[0031] [化6]

一般式(6)



[0032] [式中、 Z_6 は、N原子、 X_{62} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{62} は炭素原子または窒素原子を表し、 M_6 は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

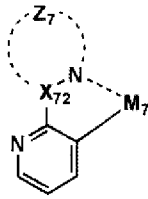
(7)

陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(7)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有す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。

[0033] [化7]

一般式(7)



[0034] [式中、 Z_7 は、N原子、 X_{72} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{72} は炭素原子または窒素原子を表し、 M_7 は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

(8)

前記8族～10族の金属元素が、イリジウムまたは白金であることを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0035] (9)

構成層として、発光層と陰極との間に正孔阻止層を有し、該正孔阻止層が、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくともひとつが窒素原子で置き換えられている環構造を有する誘導体を含むことを特徴とする前記1～8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0036] (10)

前記1～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含有することを特徴とする表示装置。

[0037] (11)

前記1～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする照明装置。

発明の効果

[0038] 本発明により、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供することができた。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

[図2]表示部の模式図である。

[図3]画素の模式図である。

[図4]パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図である。

[図5]照明装置の概略図である。

[図6]照明装置の断面図である。

符号の説明

- [0040]
- 1 ディスプレイ
 - 3 画素
 - 5 走査線
 - 6 データ線
 - 7 電源ライン
 - 10 有機EL素子
 - 11 スイッチングトランジスタ
 - 12 駆動トランジスタ
 - 13 コンデンサ
 - A 表示部
 - B 制御部
 - 107 透明電極付きガラス基板
 - 106 有機EL層
 - 105 陰極
 - 102 ガラスカバー
 - 108 窒素ガス
 - 109 捕水剤

発明を実施するための最良の形態

- [0041] 本発明の有機EL素子においては、請求の範囲第1項～第9項のいずれか1項に記載の構成を有することにより、外部取り出し量子効率が高く、且つ発光寿命が長い有機EL素子が得られることがわかった。また、前記有機EL素子を用いることにより、

高輝度の表示装置、照明装置を得ることに併せて成功した。

[0042] 本発明者等は、上記の問題点について鋭意検討を行った結果、前記一般式(1)～(7)で各々表されるような特定の部分構造を有する金属錯体材料を、有機EL素子材料として含む有機EL素子により、従来の青色用の金属錯体の問題点であった発光寿命が大幅に改善されることを見出し、発光効率と発光寿命を両立できるにいたった。

[0043] また、このような有機EL素子材料を用いることにより、高い発光効率を示し、かつ、発光寿命の長い有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供することができた。

[0044] 以下、本発明に係る各構成要素の詳細について、順次説明する。

[0045] 《金属錯体》

本発明の有機EL素子に係る金属錯体は、前記一般式(1)～(7)で表されるいずれか一つの部分構造を有するが、ここで、前記部分構造について説明する。

[0046] 《一般式(1)～(7)のいずれかひとつで表される部分構造》

一般式(1)～(7)において、 Z_1 は、N原子、 X_{12} と共に、 Z_2 は、N原子、 X_{22} と共に、 Z_3 は、N原子、 X_{32} と共に、 Z_4 は、N原子、 X_{42} と共に、 Z_5 は、N原子、 X_{52} と共に、 Z_6 は、N原子、 X_{62} と共に、 Z_7 は、N原子、 X_{72} と共に、各々芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表し、該芳香族複素環としては、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン等が挙げられる。

[0047] 前記芳香族複素環は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基等)、芳香族炭化水素基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、2,6-ジメチルフェニル基等)、芳香族複素環基(ヘテロアリール基ともいい、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等)、複素環基(ヘテロ環基ともいい、例えば、ピロリジル基、イミダゾリル基、モルホリル基、オキサゾリル基)

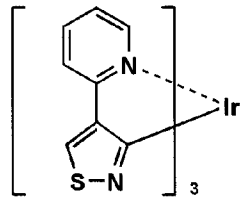
基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基等)等が挙げられる。

[0048] 一般式(1)～(7)において、 $M_1 \sim M_7$ は、各々元素周期表における8族～10族の金属元素を表し、好ましくは、イリジウム、白金、ルテニウム、ロジウム等を表し、更に好ましくは、イリジウム、白金を表す。

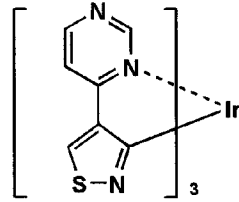
[0049] 以下、本発明に係る、前記一般式(1)～(7)又はそれら各々の互変異性体を部分構造として有する金属錯体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0050] [化8]

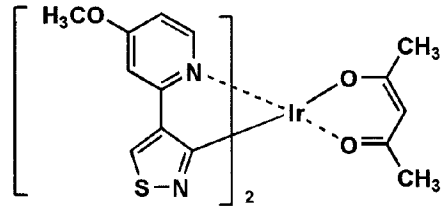
1-1



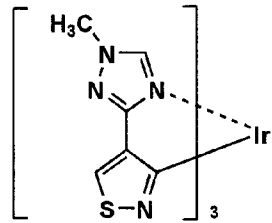
1-2



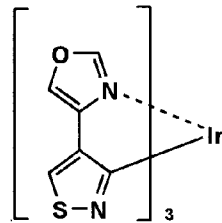
1-3



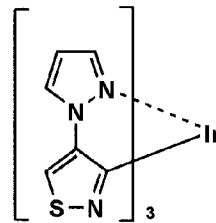
1-4



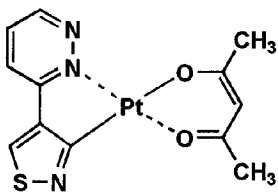
1-5



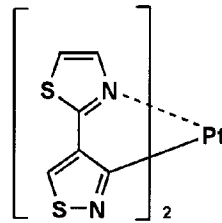
1-6



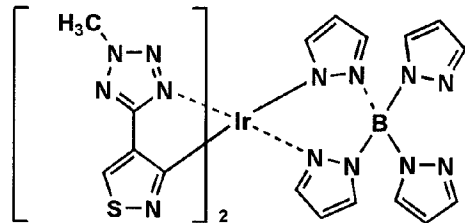
1-7



1-8

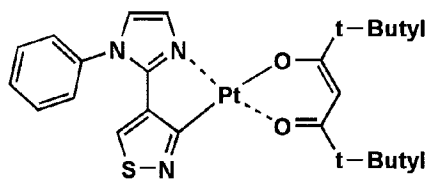


1-9

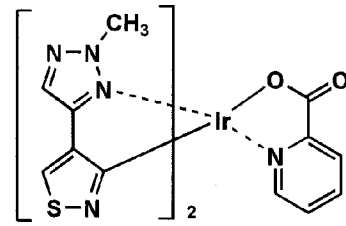


[0051] [化9]

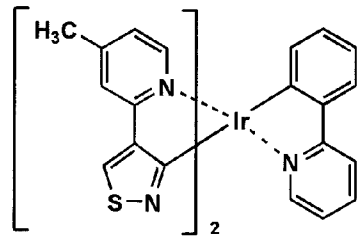
1-10



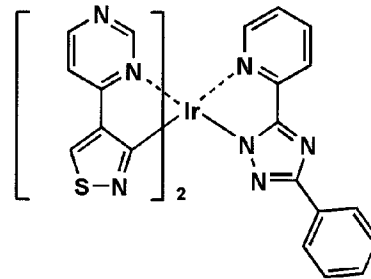
1-11



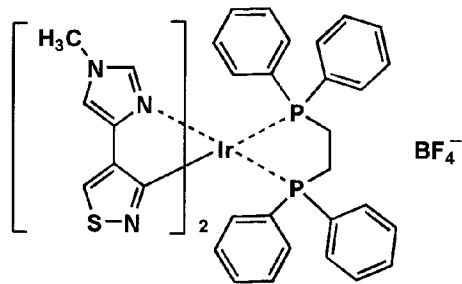
1-12



1-13

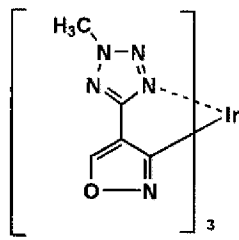


1-14

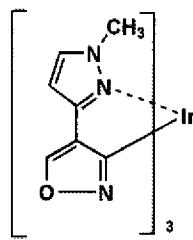


[0052] [化10]

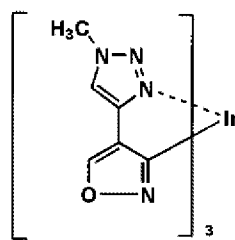
1-15



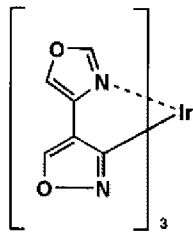
1-16



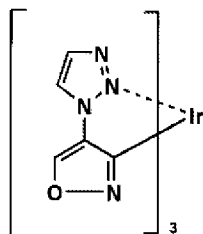
1-17



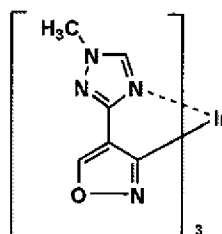
1-18



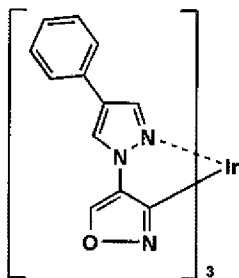
1-19



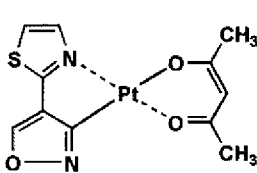
1-20



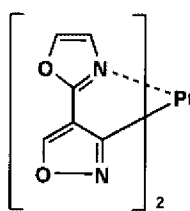
1-21



1-22

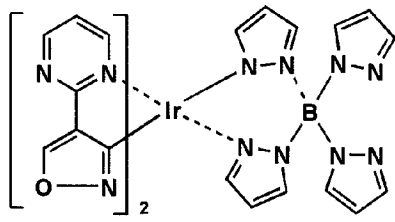


1-23

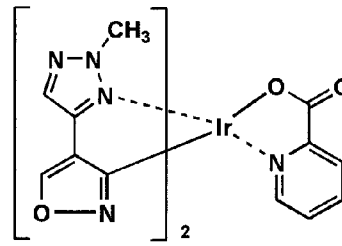


[0053] [化11]

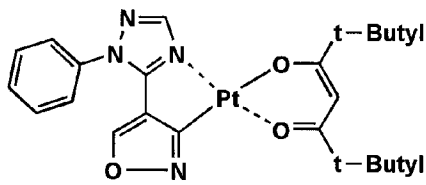
1-24



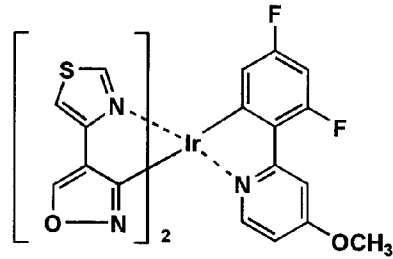
1-25



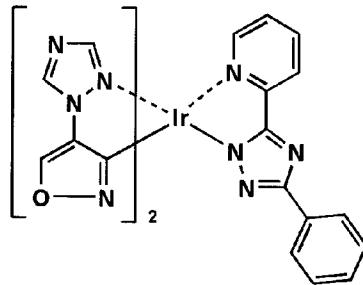
1-26



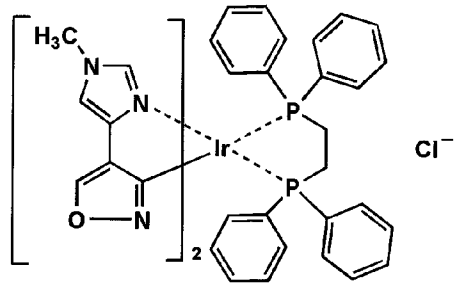
1-27



1-28

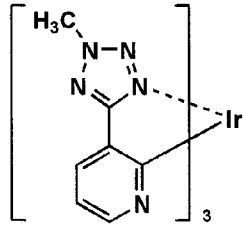


1-29

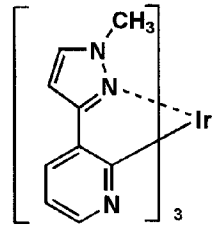


[0054] [化12]

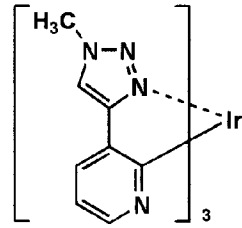
2-1



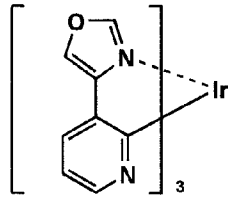
2-2



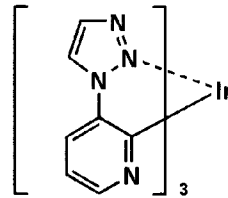
2-3



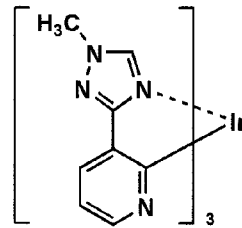
2-4



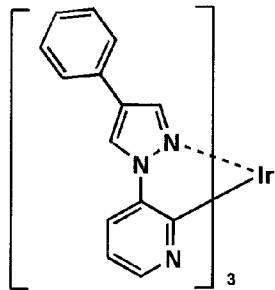
2-5



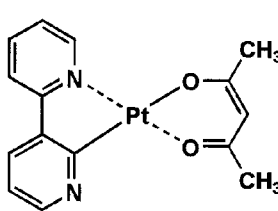
2-6



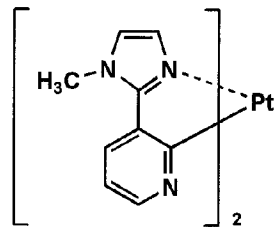
2-7



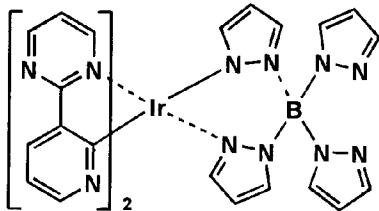
2-8



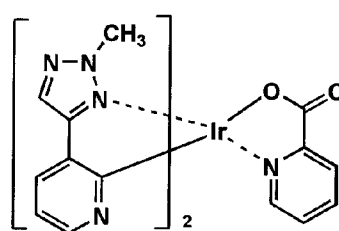
2-9



2-10

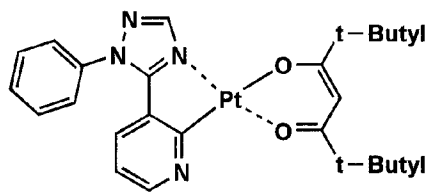


2-11

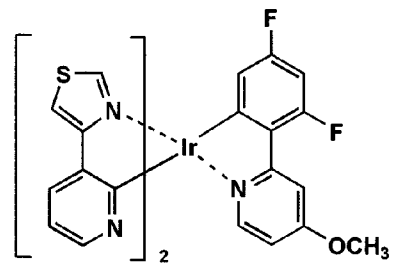


[0055] [化13]

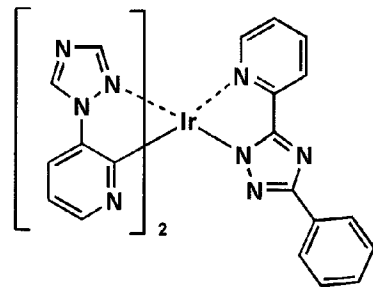
2-12



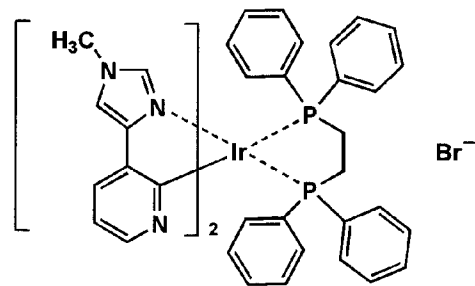
2-13



2-14

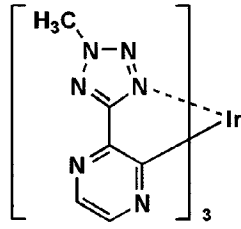


2-15

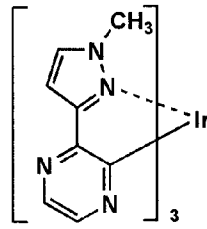


[0056] [化14]

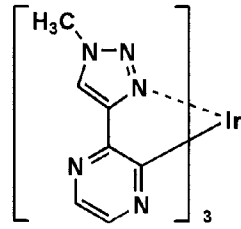
3-1



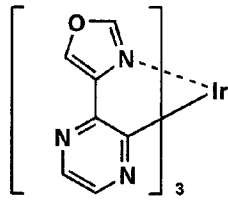
3-2



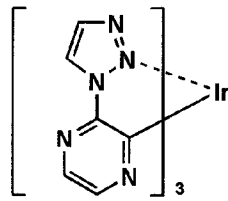
3-3



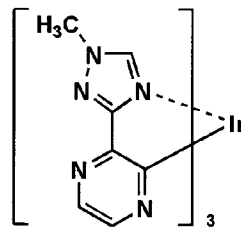
3-4



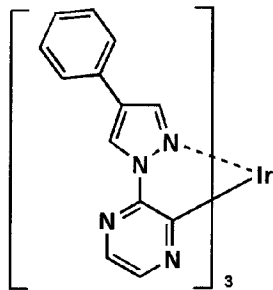
3-5



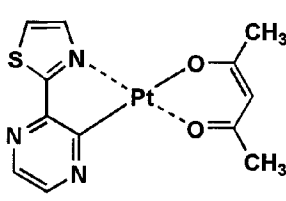
3-6



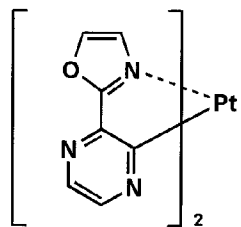
3-7



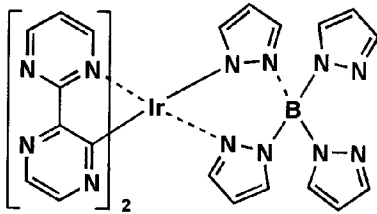
3-8



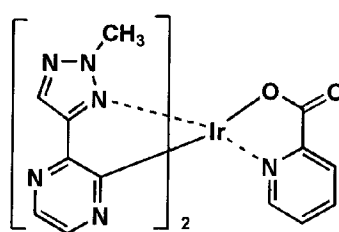
3-9



3-10

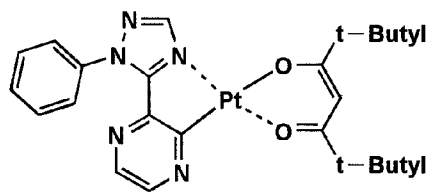


3-11

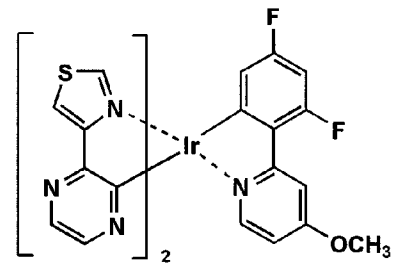


[0057] [化15]

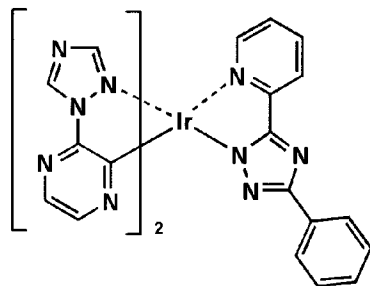
3-12



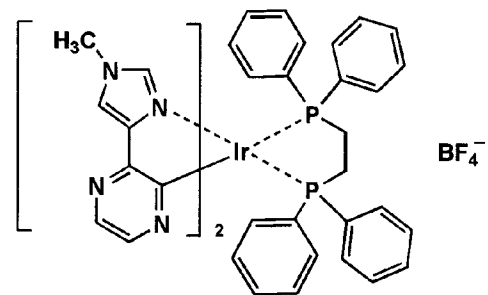
3-13



3-14

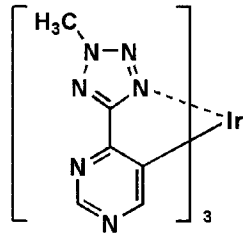


3-15

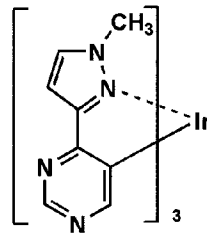


[0058] [化16]

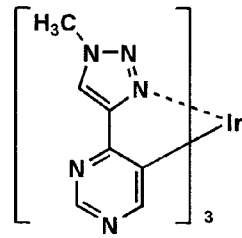
4-1



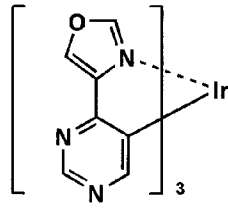
4-2



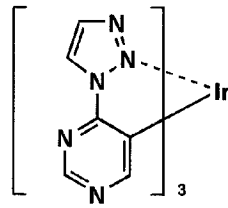
4-3



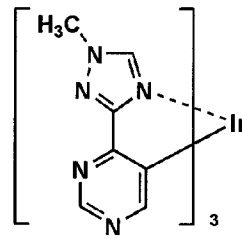
4-4



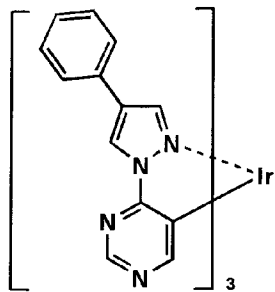
4-5



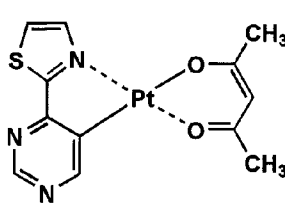
4-6



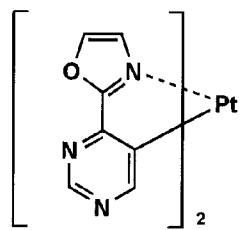
4-7



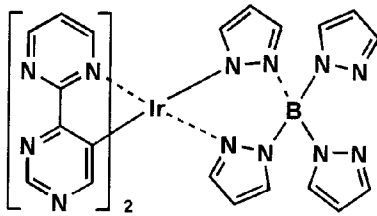
4-8



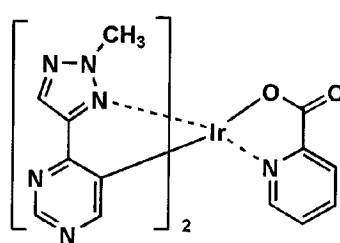
4-9



4-10

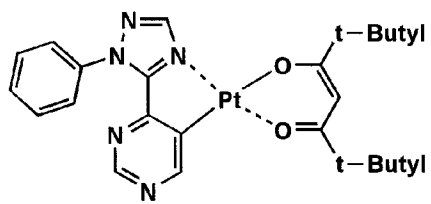


4-11

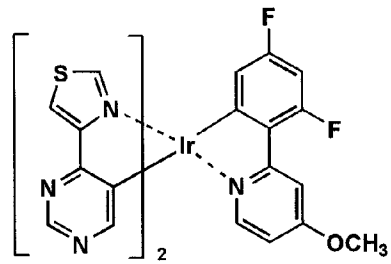


[0059] [化17]

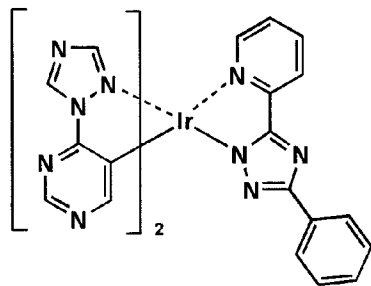
4-12



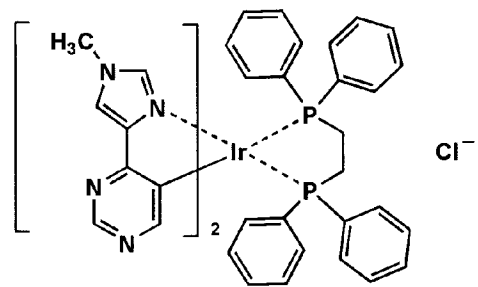
4-13



4-14

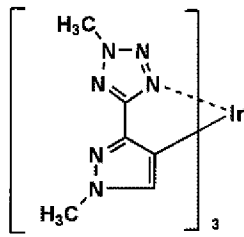


4-15

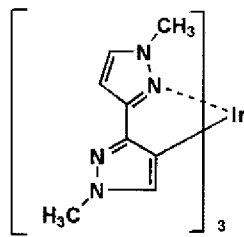


[0060] [化18]

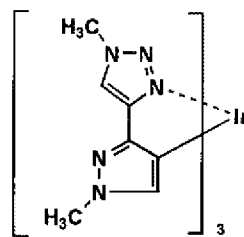
5-1



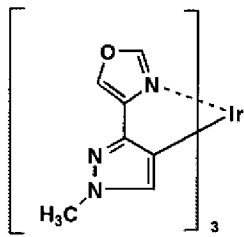
5-2



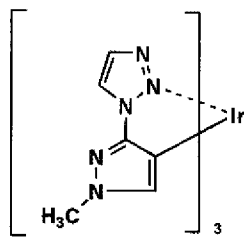
5-3



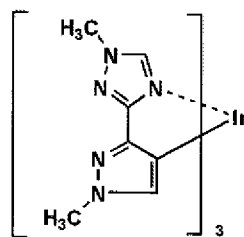
5-4



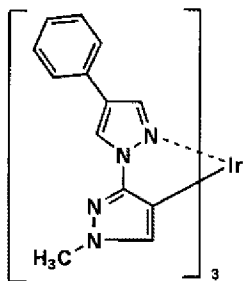
5-5



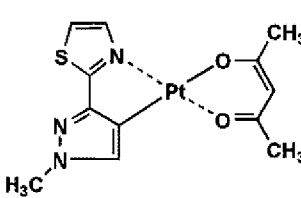
5-6



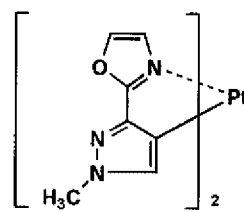
5-7



5-8

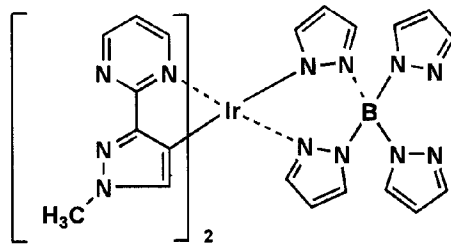


5-9

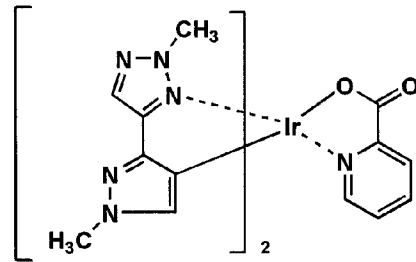


[0061] [化19]

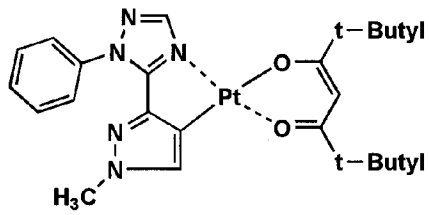
5-10



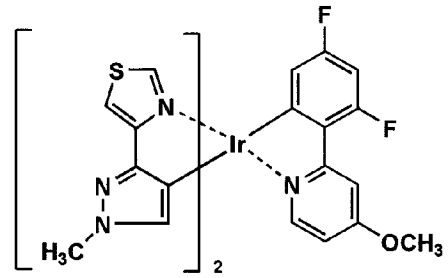
5-11



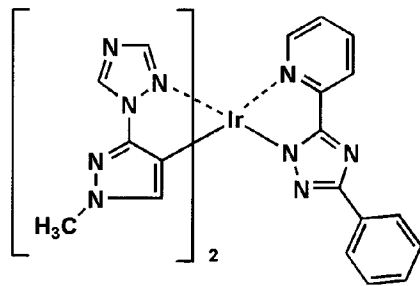
5-12



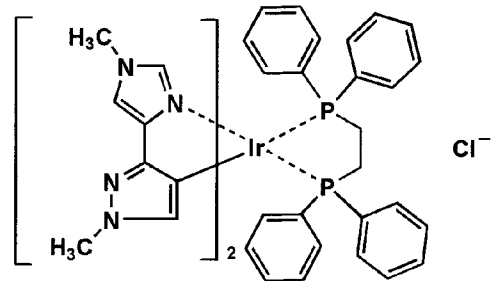
5-13



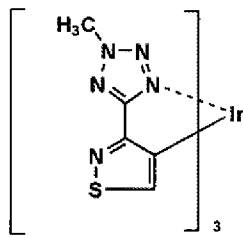
5-14



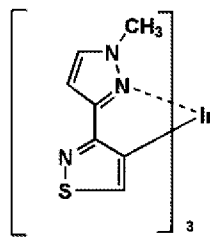
5-15



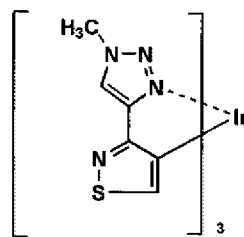
6-1



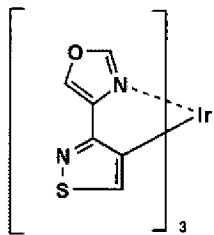
6-2



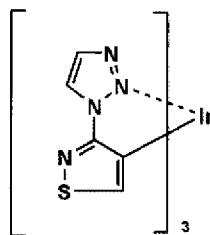
6-3



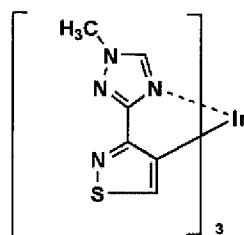
6-4



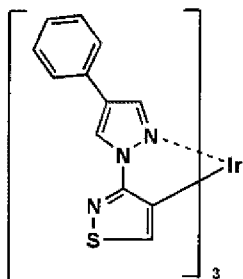
6-5



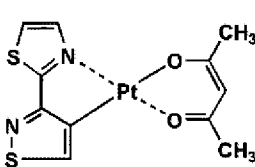
6-6



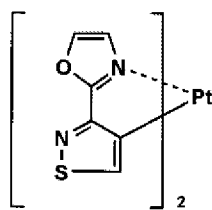
6-7



6-8

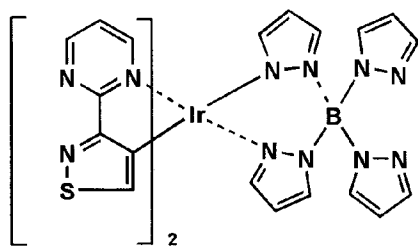


6-9

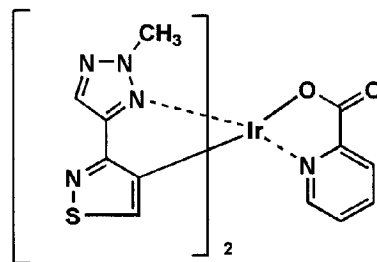


[0063] [化21]

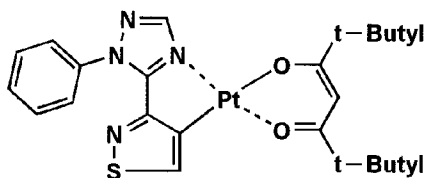
6-10



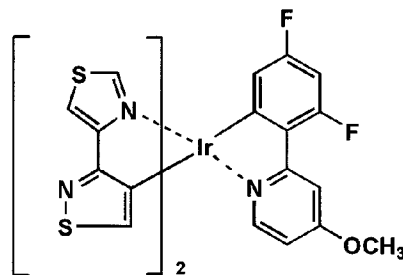
6-11



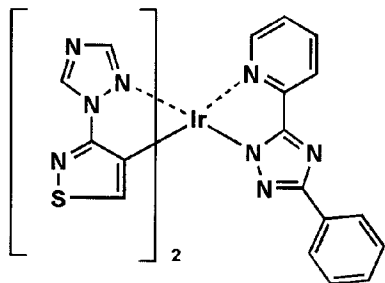
6-12



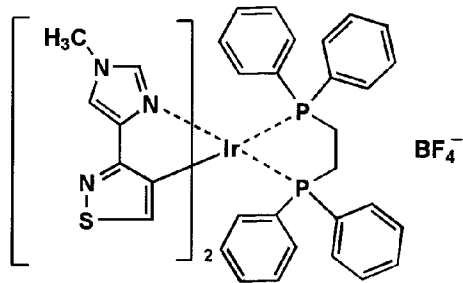
6-13



6-14

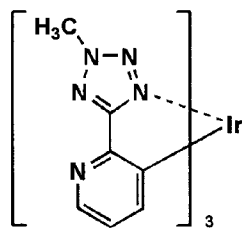


6-15

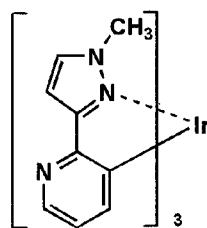


[0064] [化22]

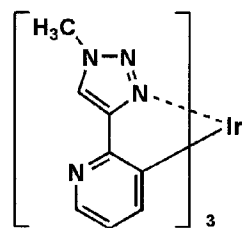
7-1



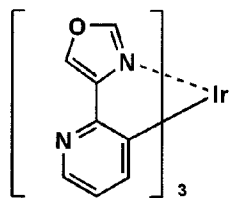
7-2



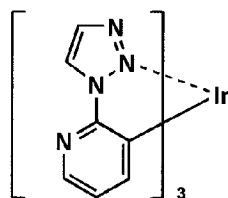
7-3



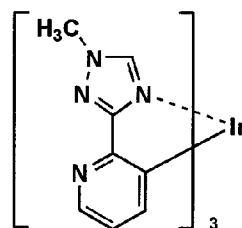
7-4



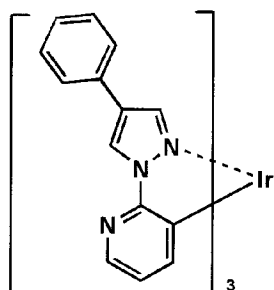
7-5



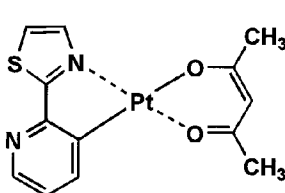
7-6



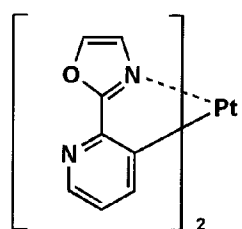
7-7



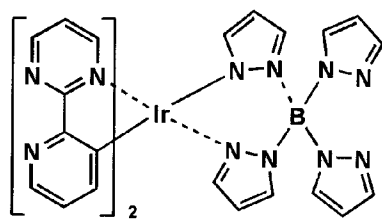
7-8



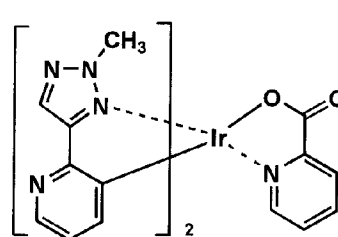
7-9



7-10

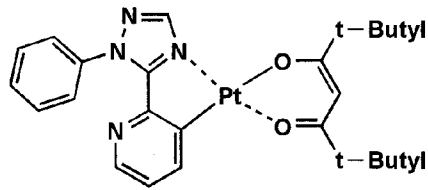


7-11

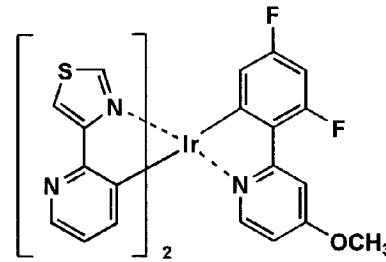


[0065] [化23]

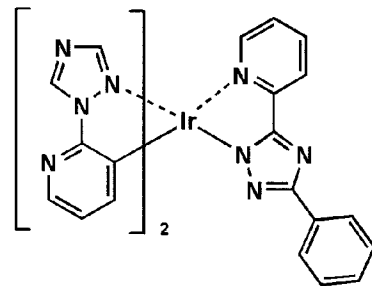
7-12



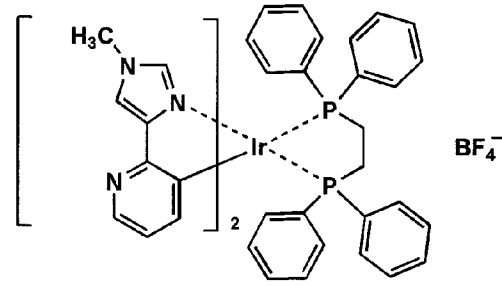
7-13



7-14



7-15



[0066] 本発明の前記一般式(1)～(7)で表される部分構造、または、該部分構造の各々の互変異生体を部分構造として有する、本発明に係る金属錯体は、例えばOrganic Letter誌, vol3, No. 16, p2579～2581(2001)、Inorganic Chemistry, 第30巻, 第8号, 1685～1687ページ(1991年)、J. Am. Chem. Soc., 123巻, 4304ページ(2001年)、Inorganic Chemistry, 第40巻, 第7号, 1704～1711ページ(2001年)、Inorganic Chemistry, 第41巻, 第12号, 3055～3066ページ(2002年)、New Journal of Chemistry., 第26巻, 1171ページ(2002年)、European Journal of Organic Chemistry., 第4巻, 695～709(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参照することにより合成可能である。

[0067] 《金属錯体を含む有機EL素子材料の有機EL素子への適用》

本発明に係る、一般式(1)～(7)または、それら各々の互変異性体を部分構造として有する金属錯体の含有層としては、発光層が好ましく、また、発光層に含有する場合は、発光層中の発光ドーパントとして用いることにより、本発明の有機EL素子の外部取り出し量子効率の効率向上(高輝度化)や発光寿命の長寿命化を達成すること

ができる。

[0068] (発光ホストと発光ドーパント)

発光層には発光ホストと発光ドーパントを含有することが好ましい。発光層中の主成分であるホスト化合物である発光ホストに対する発光ドーパントとの混合比は好ましくは質量で0.1質量%~30質量%未満の範囲に調整することである。

[0069] ただし、発光ドーパントは複数種の化合物を混合して用いても良く、混合する相手は構造を異にする、その他の金属錯体やその他の構造を有するリン光性ドーパントや蛍光性ドーパントでもよい。

[0070] ここで、発光ドーパントとして用いられる金属錯体と併用してもよいドーパント(リン光性ドーパント、蛍光性ドーパント等)について述べる。

[0071] 発光ドーパントは、大きくわけて、蛍光を発光する蛍光性ドーパントとリン光を発光するリン光性ドーパントの2種類がある。

[0072] 前者(蛍光性ドーパント)の代表例としては、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、ポリチオフエン系色素、または希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0073] 後者(リン光性ドーパント)の代表例としては、好ましくは元素の周期表で8属、9属、10属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mium化合物であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

[0074] 本発明に用いられるリン光性ドーパント(リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう)は、励起三重項からの発光が観測されるが、更に、リン光量子収率が、25°Cにおいて0.001以上であることが好ましく、更に好ましくは、リン光量子収率が0.01以上であり、特に好ましくは0.1以上である。

[0075] 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、任意の溶媒の何れかにおいて上記リン光量子収率が達成されれば良い。

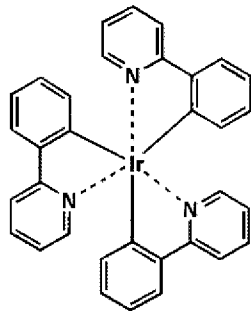
[0076] 具体的には以下の特許公報に記載されている化合物である。

[0077] 国際公開第00/70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、特開2001-181616号公報、特開2002-280179号公報、特開2001-181617号公報、特開2002-280180号公報、特開2001-247859号公報、特開2002-299060号公報、特開2001-313178号公報、特開2002-302671号公報、特開2001-345183号公報、特開2002-324679号公報、国際公開第02/15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、特開2002-50484号公報、特開2002-332292号公報、特開2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、特開2002-338588号公報、特開2002-170684号公報、特開2002-352960号公報、国際公開第01/93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、特開2002-100476号公報、特開2002-173674号公報、特開2002-359082号公報、特開2002-175884号公報、特開2002-363552号公報、特開2002-184582号公報、特開2003-7469号公報、特表2002-525808号公報、特開2003-7471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、特開2002-226495号公報、特開2002-234894号公報、特開2002-235076号公報、特開2002-241751号公報、特開2001-319779号公報、特開2001-319780号公報、特開2002-62824号公報、特開2002-100474号公報、特開2002-203679号公報、特開2002-343572号公報、特開2002-203678号公報等。

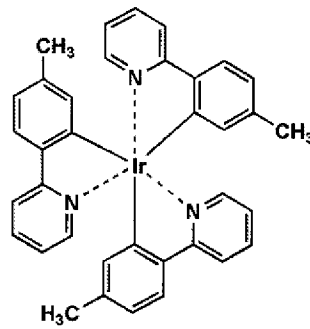
[0078] その具体例の一部を下記に示す。

[0079] [化24]

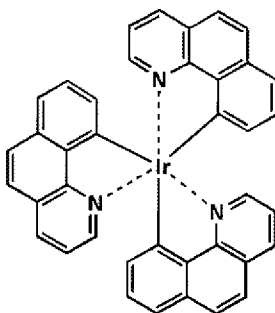
Ir-1



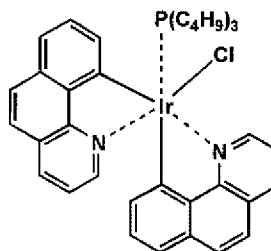
Ir-2



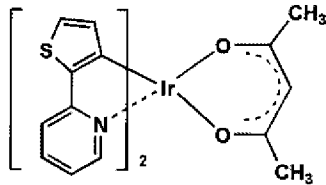
Ir-3



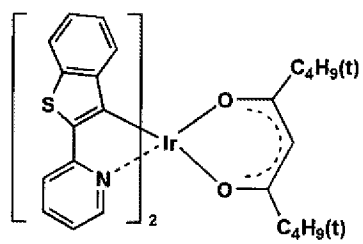
Ir-4



Ir-5

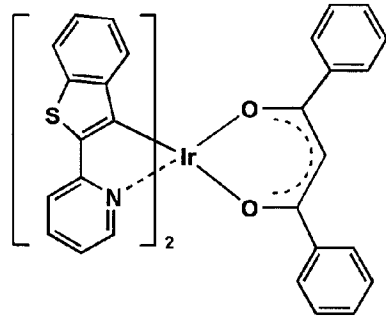


Ir-6

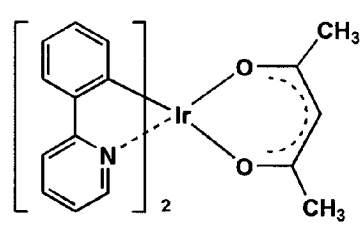


[0080] [化25]

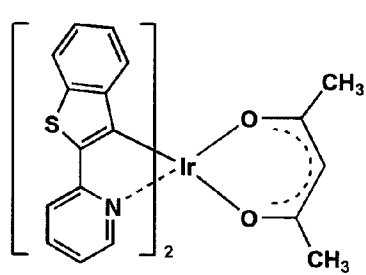
Ir-7



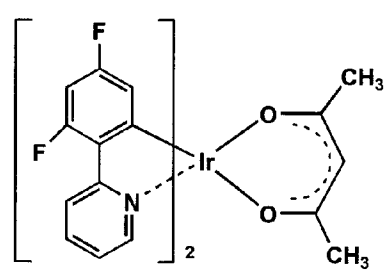
Ir-8



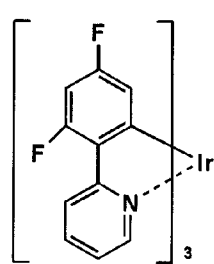
Ir-9



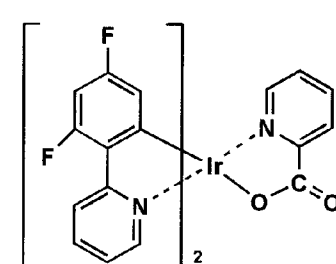
Ir-10



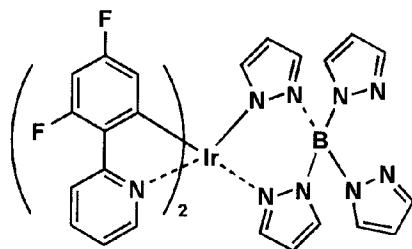
Ir-11



Ir-12

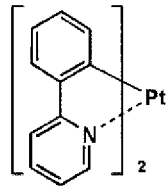


Ir-13

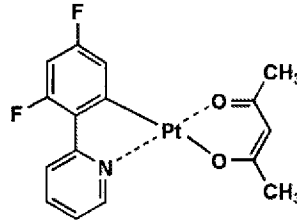


[0081] [化26]

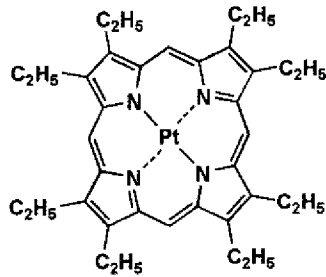
Pt-1



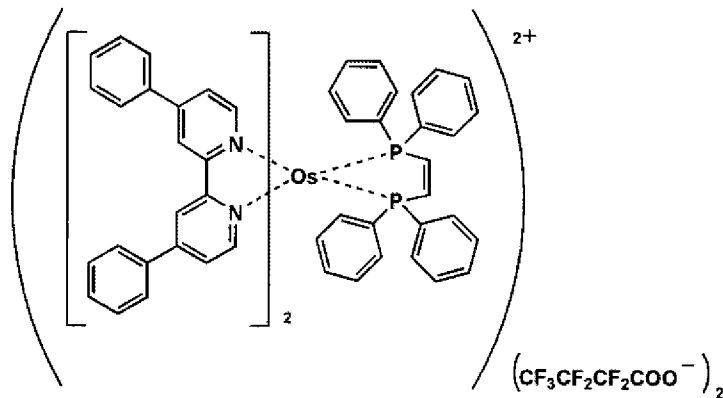
Pt-2



Pt-3



A-1



[0082] (発光ホスト)

本発明に用いられるホスト化合物とは、発光層に含有される化合物のうちで室温(25℃)においてリン光発光のリン光量子収率が、0.01未満の化合物である。

[0083] 本発明に用いられる発光ホストとしては、併用される発光ドーパントのリン光0-0バンドよりも短波長なそれをもつ化合物が好ましく、発光ドーパントにそのリン光0-0バンドが470nm以下である青色の発光成分を含む化合物を用いる場合には、発光ホストとしてはリン光0-0バンドが460nm以下であることが好ましい。

[0084] 本発明に用いられる発光ホストは、構造的には特に制限はなく、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)でもいい。正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g(ガラス転移温度)である化合物が好ましい。

[0085] 本発明における発光ホストは、代表的にはカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、芳香族ボラン誘導体、含窒素複素環化合物、チオフェン誘導体、フラン誘導体、オリゴアリーレン化合物等の基本骨格を有するもの、または、カルボリン誘導体や該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体等が挙げられる。

[0086] 発光ホストの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。例えば、特開2001-257076号公報、特開2002-308855号公報、特開2001-313179号公報、特開2002-319491号公報、特開2001-357977号公報、特開2002-334786号公報、特開2002-8860号公報、特開2002-334787号公報、特開2002-15871号公報、特開2002-334788号公報、特開2002-43056号公報、特開2002-334789号公報、特開2002-75645号公報、特開2002-338579号公報、特開2002-105445号公報、特開2002-343568号公報、特開2002-141173号公報、特開2002-352957号公報、特開2002-203683号公報、特開2002-363227号公報、特開2002-231453号公報、特開2003-3165号公報、特開2002-234888号公報、特開2003-27048号公報、特開2002-255934号公報、特開2002-260861号公報、特開2002-280183号公報、特開2002-299060号公報、特開2002-302516号公報、特開2002-305083号公報、特開2002-305084号公報、特開2002-308837号公報等。

[0087] 次に、代表的な有機EL素子の構成について述べる。

[0088] 《有機EL素子の構成層》

本発明の有機EL素子の構成層について説明する。

[0089] 本発明の有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

(i) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

- (ii) 陽極／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極
 - (iii) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極
 - (iv) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極
 - (v) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極
バッファ層／陰極
 - (vi) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層
／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極
 - (vii) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層
／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極
- 《阻止層(電子阻止層、正孔阻止層)》

本発明に係る阻止層(例えば、電子阻止層、正孔阻止層)について説明する。

[0090] 本発明に係る阻止層の膜厚としては好ましくは3～100nmであり、さらに好ましくは5～30nmである。

[0091] 《正孔阻止層》

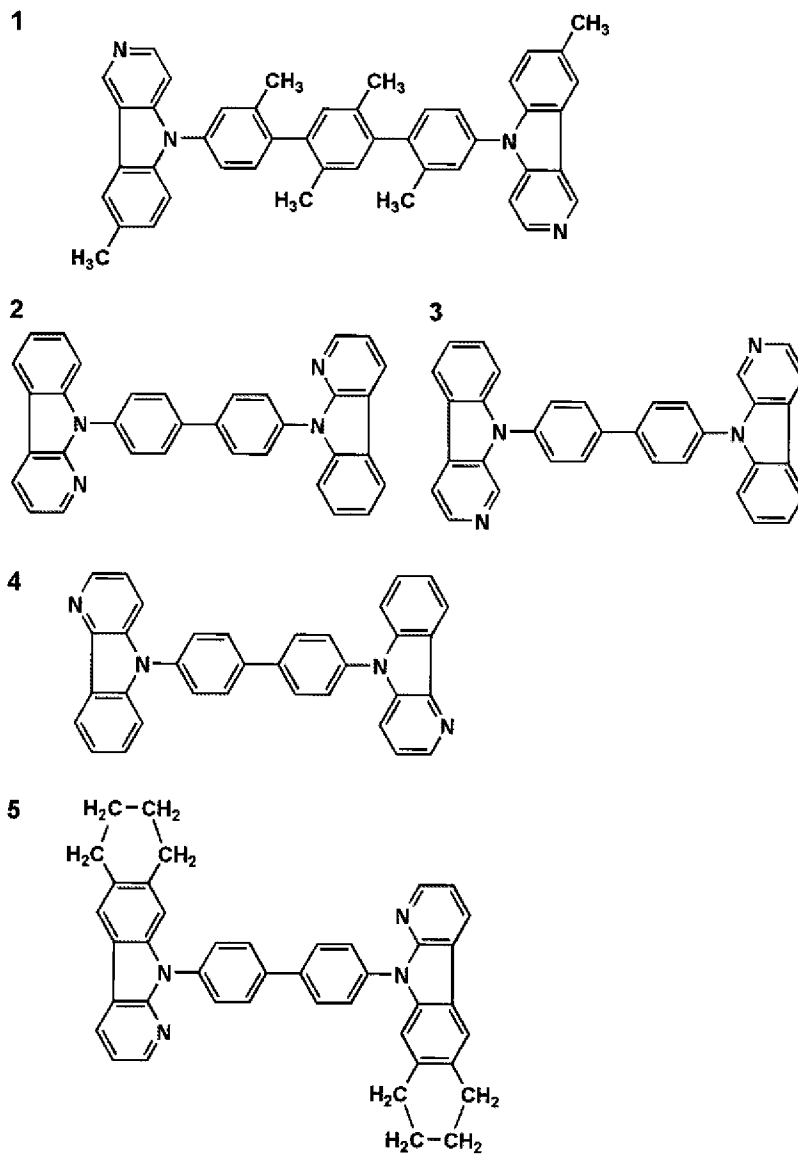
正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0092] 正孔阻止層としては、例えば特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「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237頁等に記載の正孔阻止(ホールブロック)層等を本発明に係る正孔阻止層として適用可能である。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。

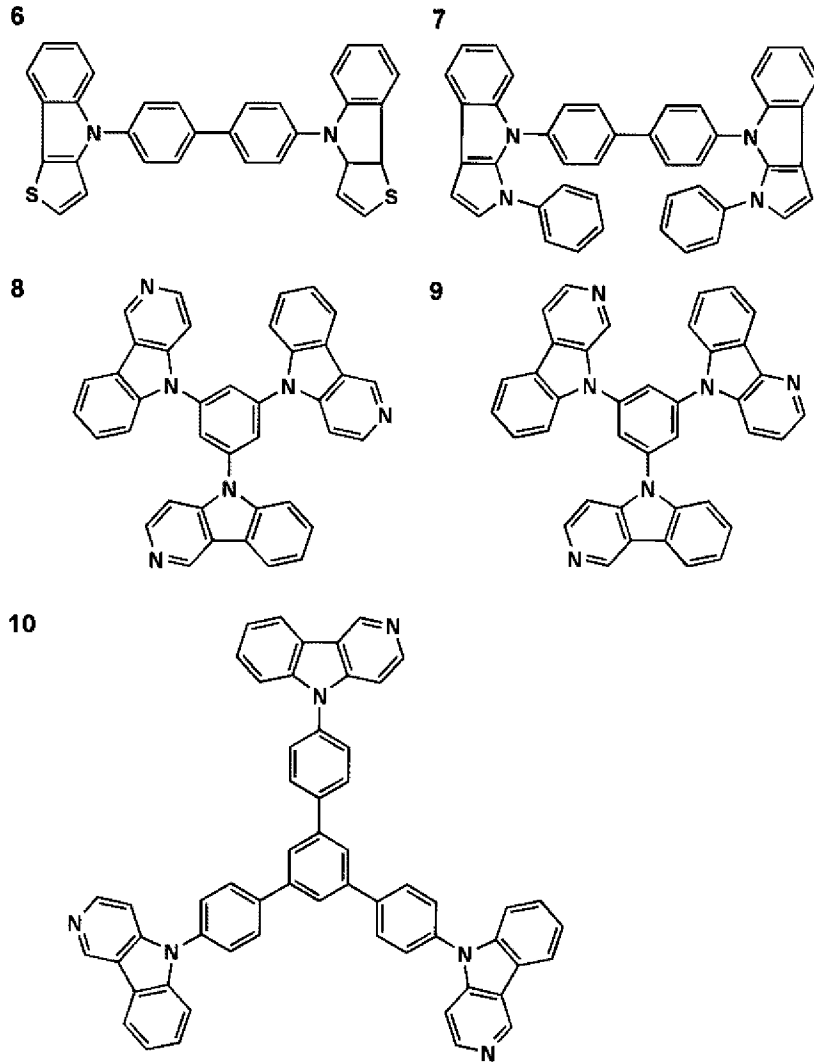
[0093] 本発明の有機EL素子は、構成層として正孔阻止層を有し、該正孔阻止層が、前記、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含有することが好ましい。

[0094] 以下に、好適な具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0095] [化27]

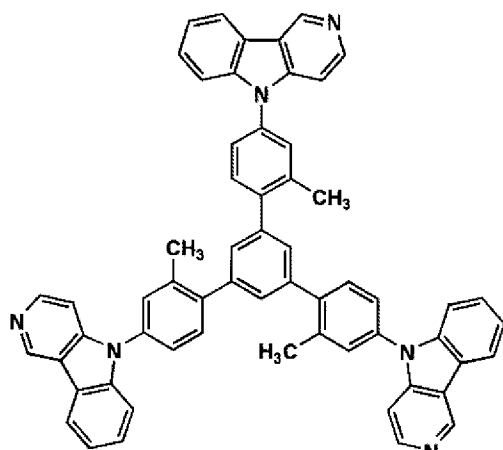


[0096] [化28]

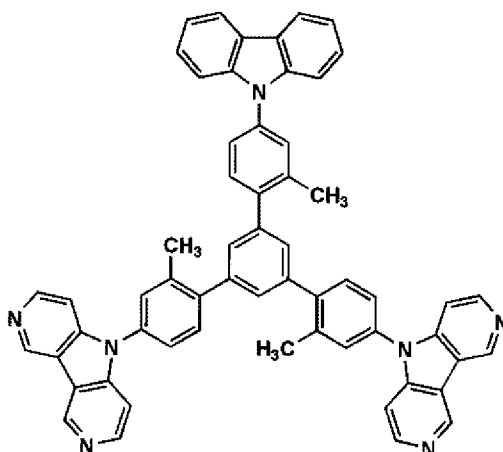


[0097] [化29]

11

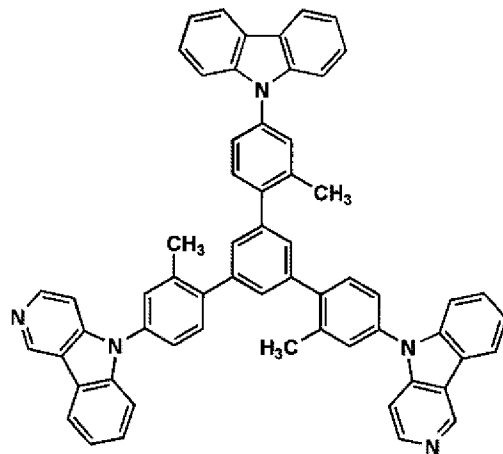


12

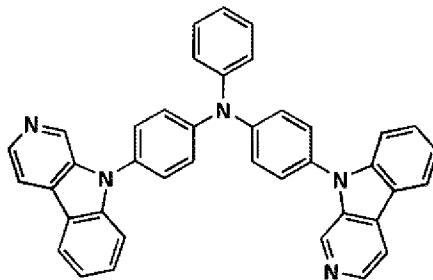


[0098] [化30]

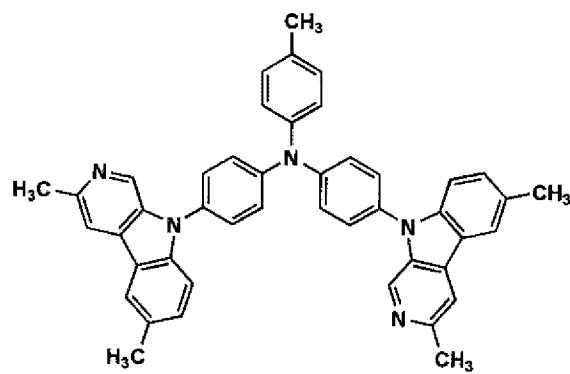
13



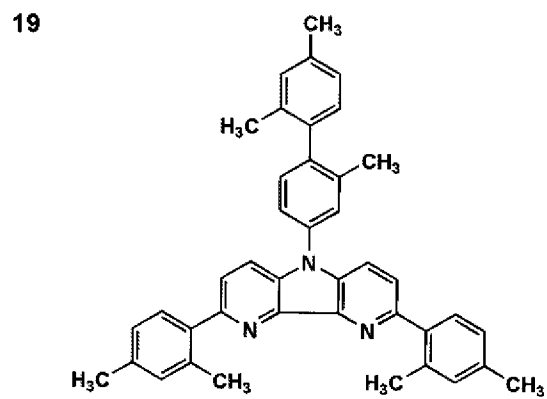
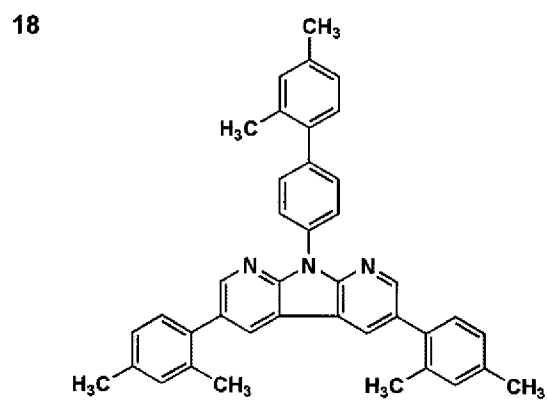
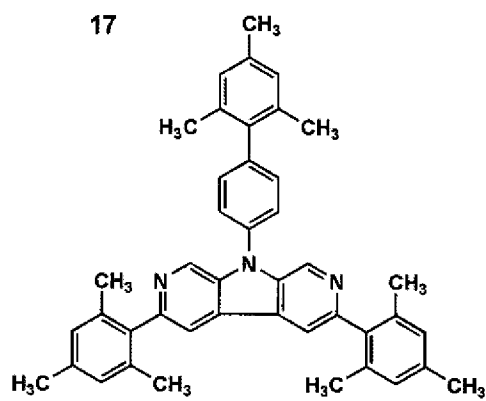
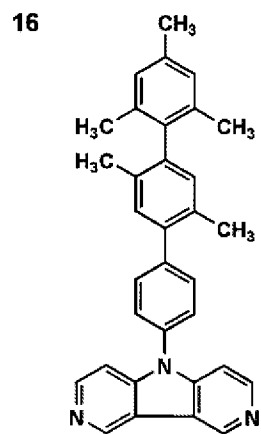
14



15

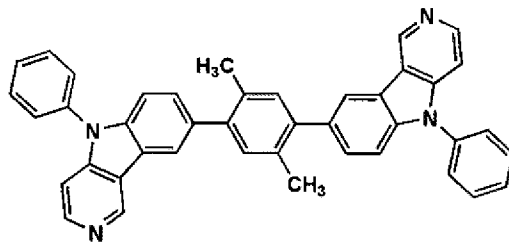


[0099] [化31]

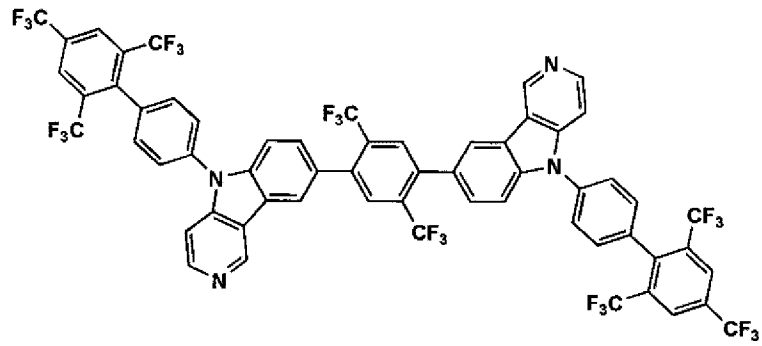


[0100] [化32]

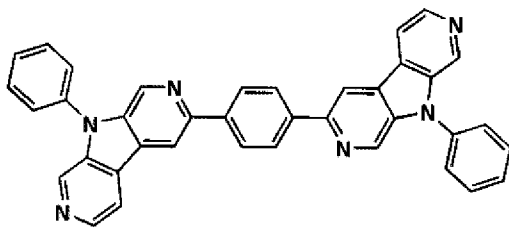
20



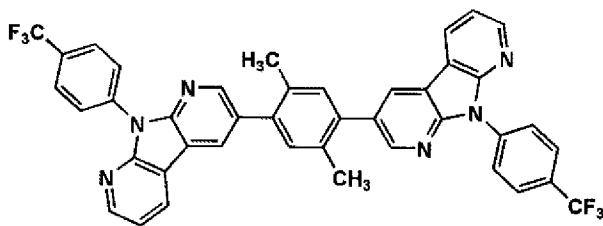
21



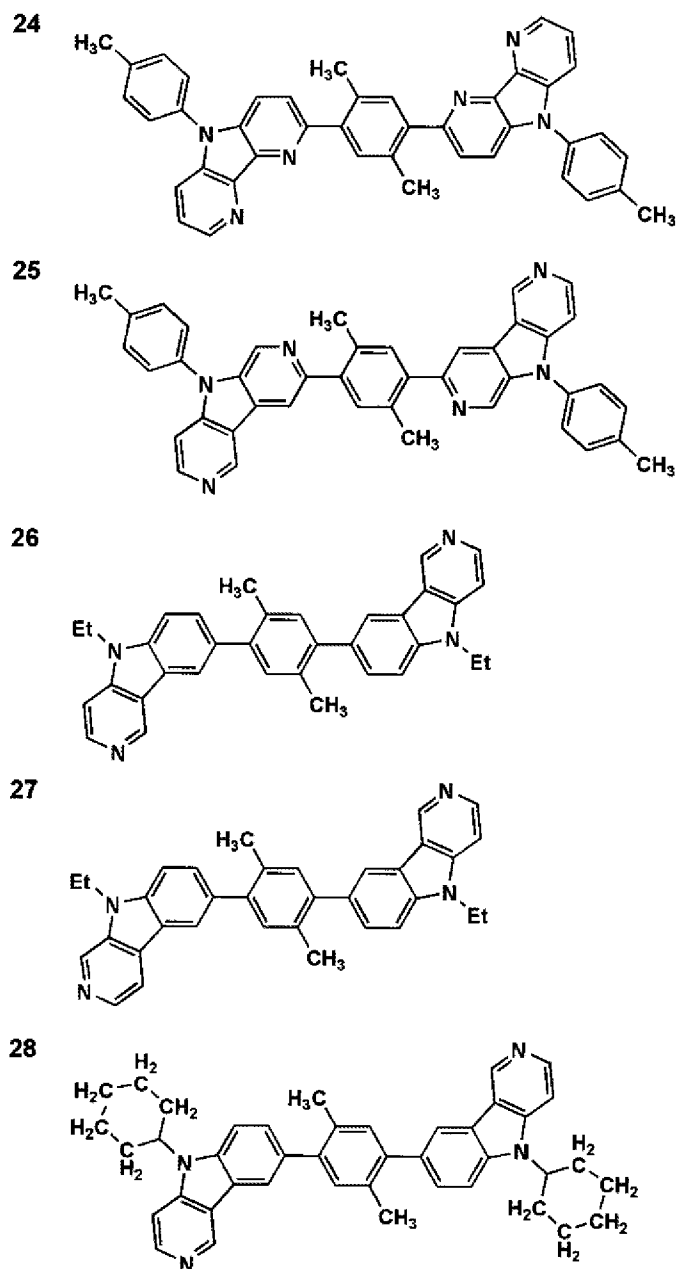
22



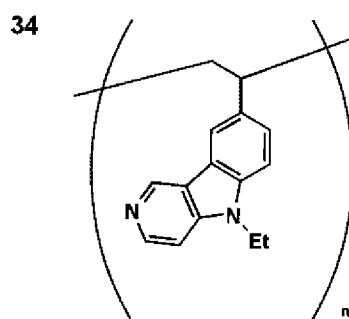
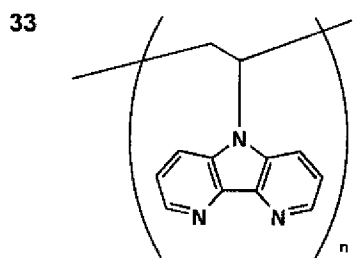
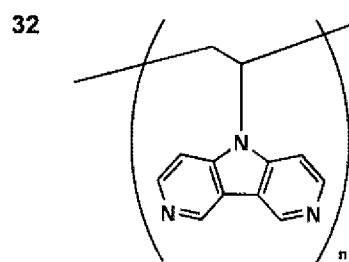
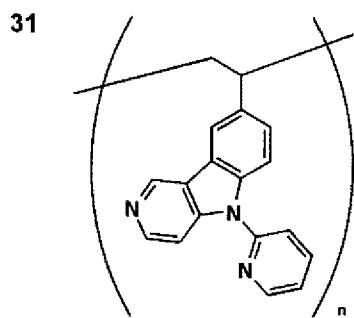
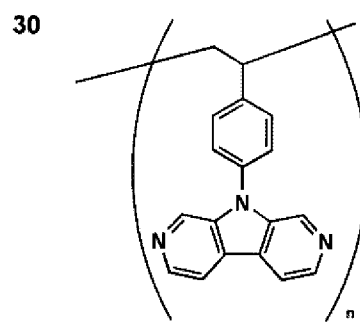
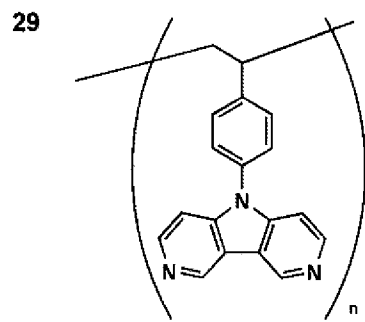
23



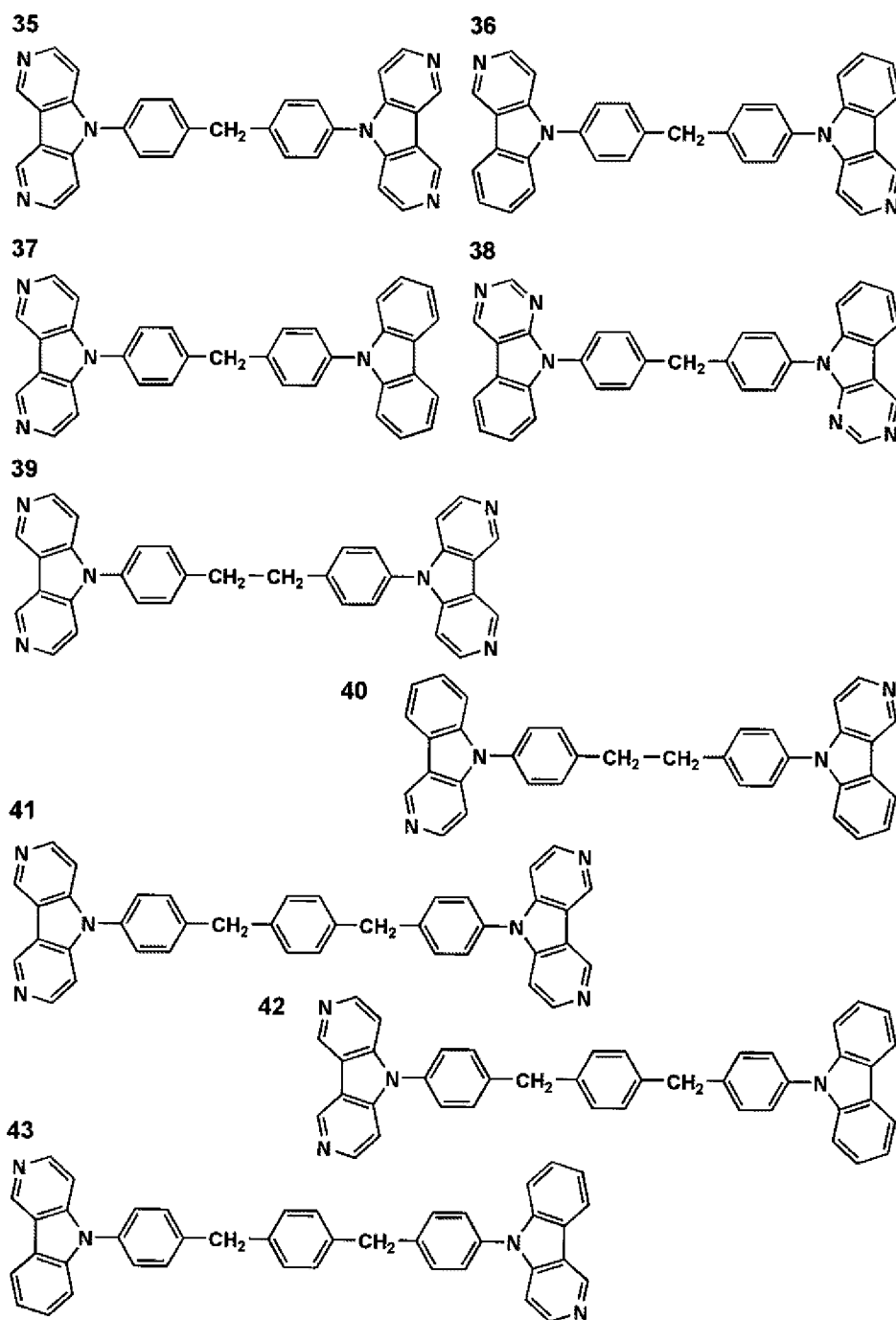
[0101] [化33]



[0102] [化34]

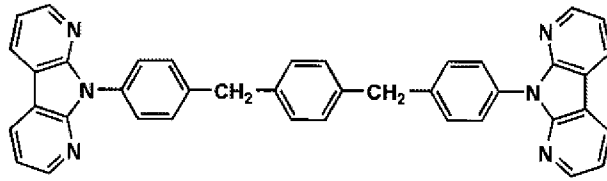


[0103] [化35]

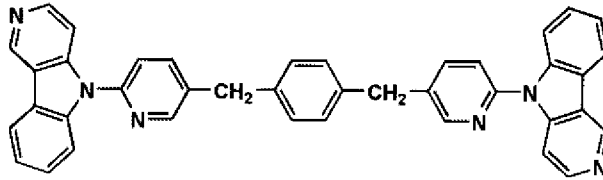


[0104] [化36]

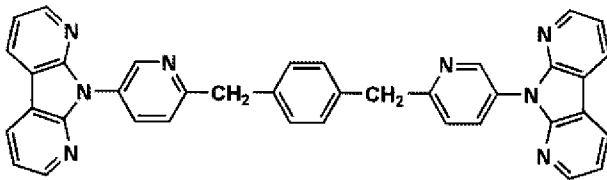
44



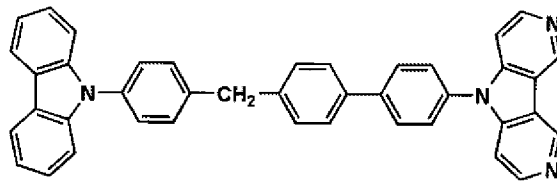
45



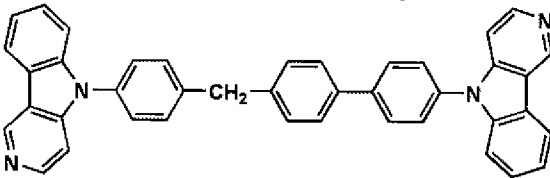
46



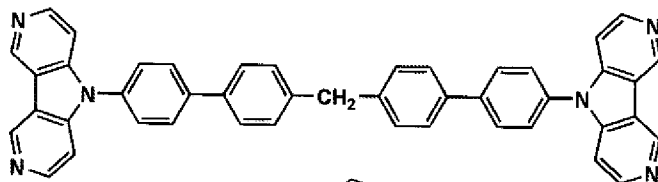
47



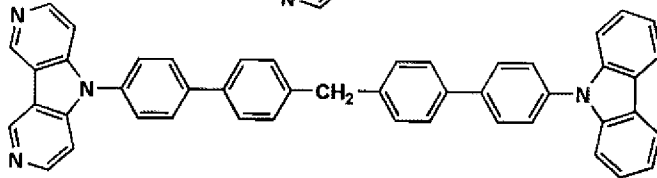
48



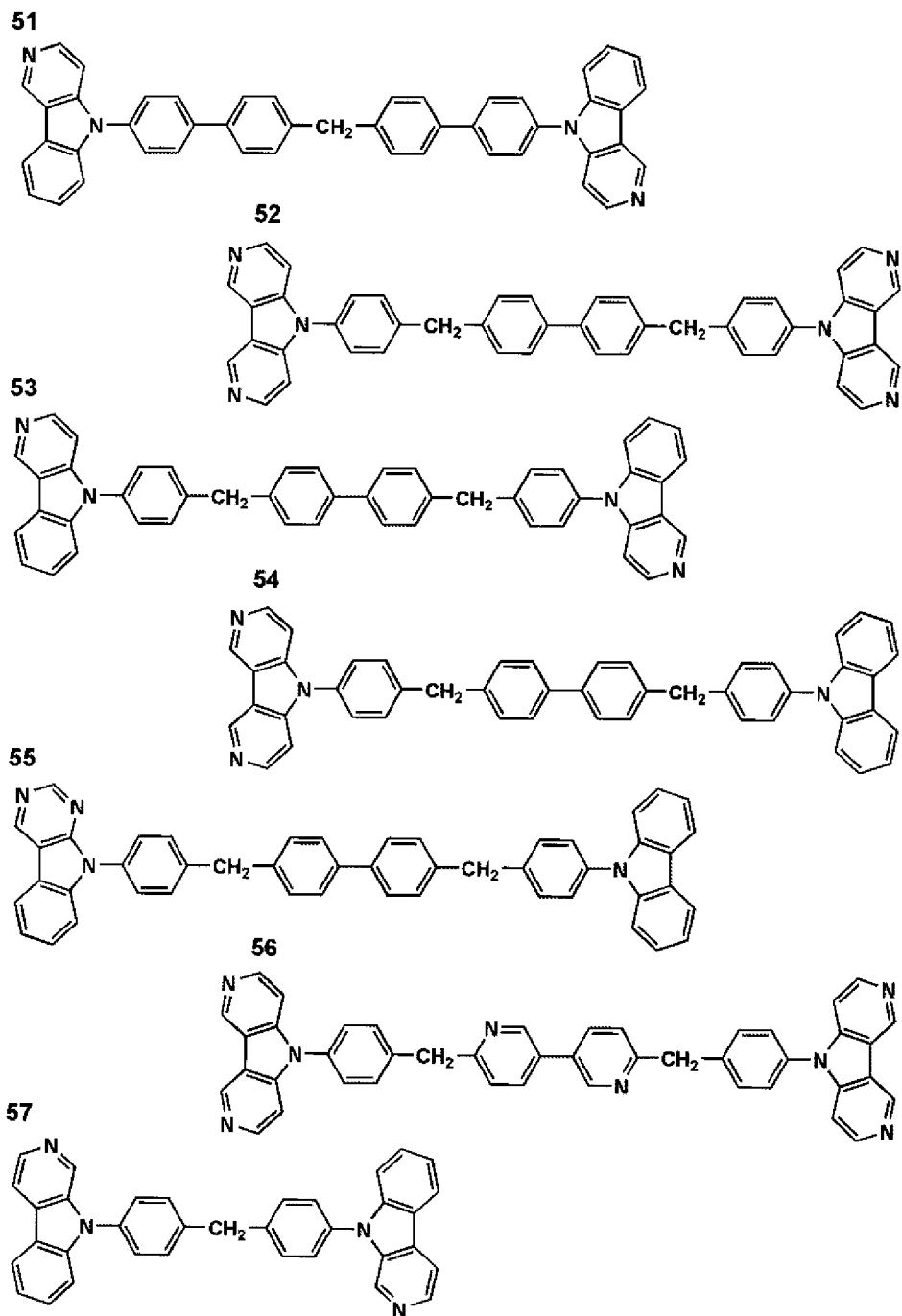
49



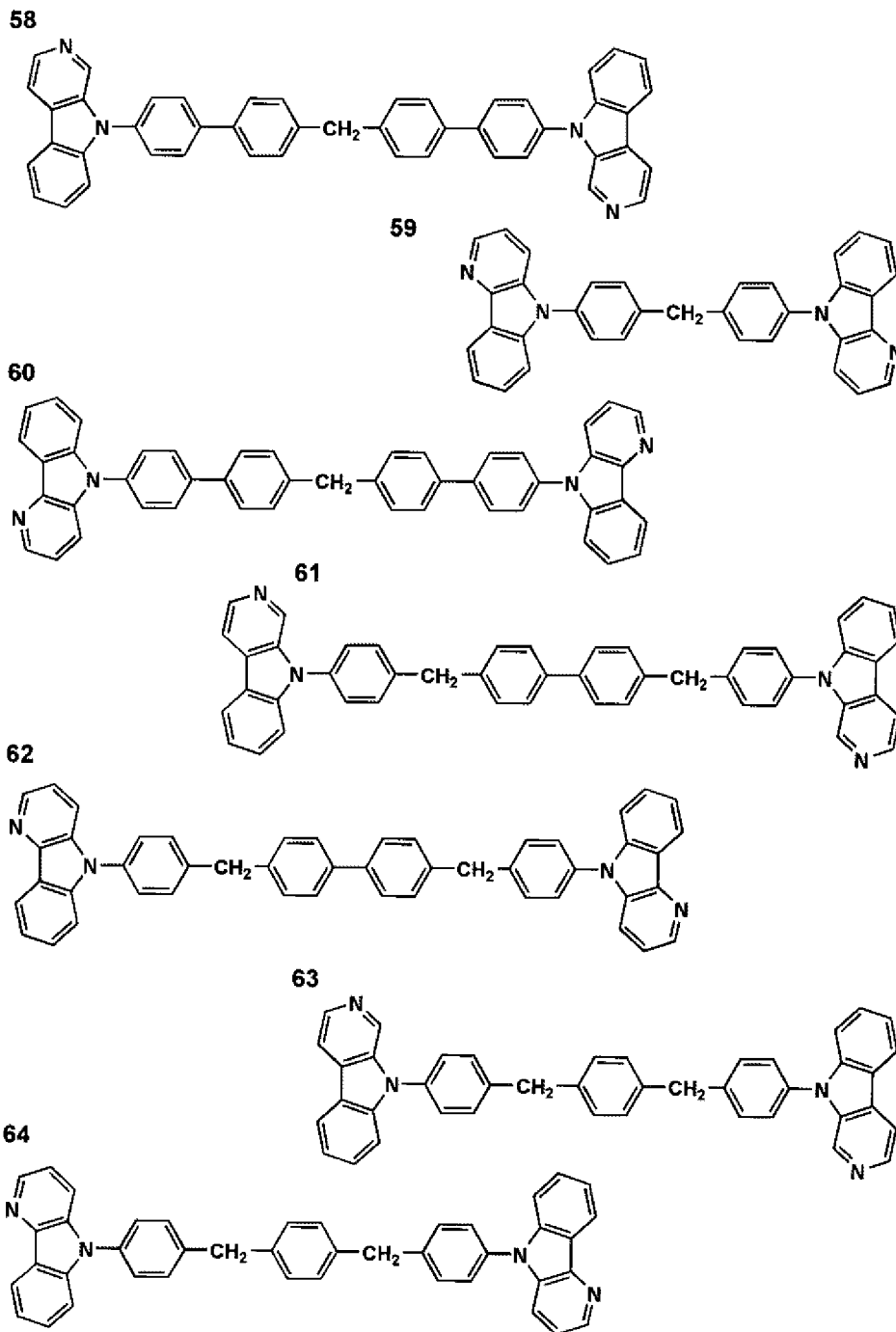
50



[0105] [化37]

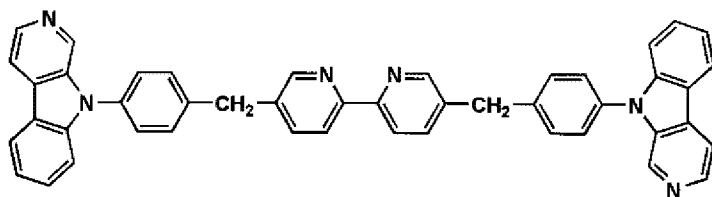


[0106] [化38]

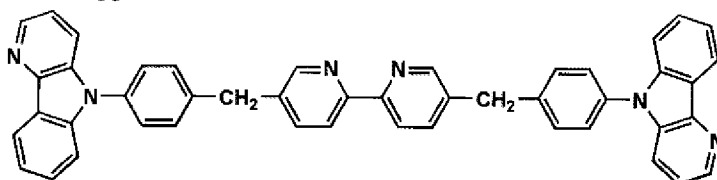


[0107] [化39]

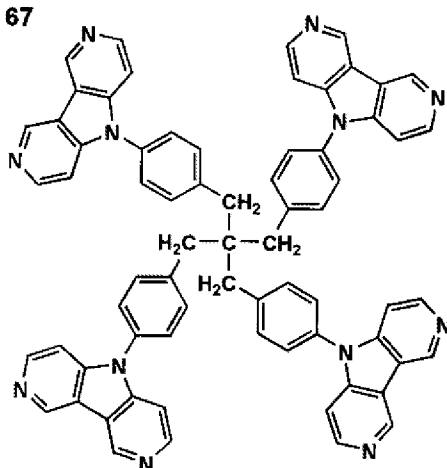
65



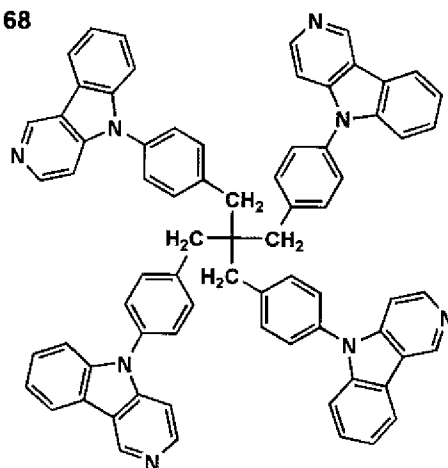
66



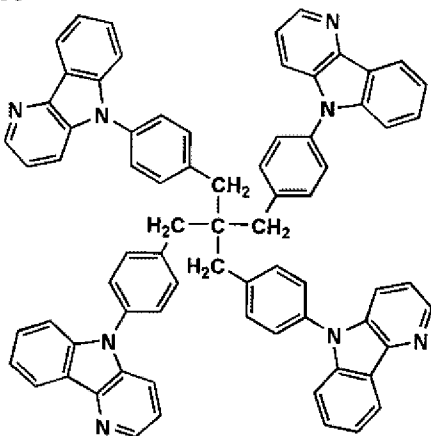
67



68

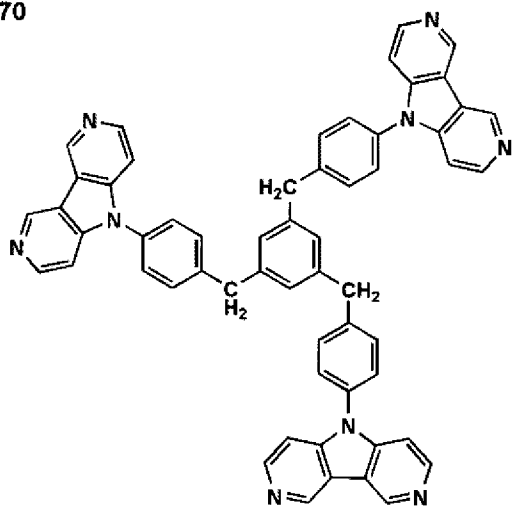


69

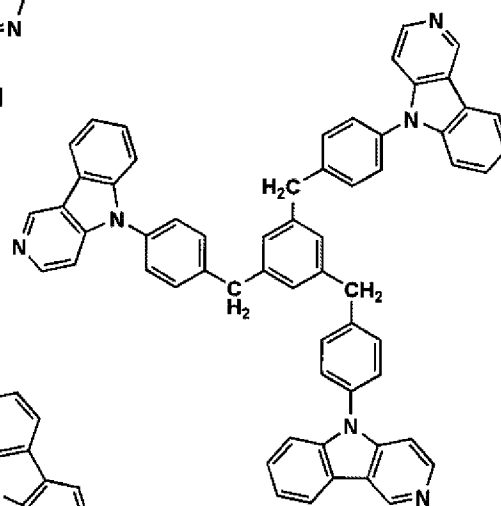


[0108] [化40]

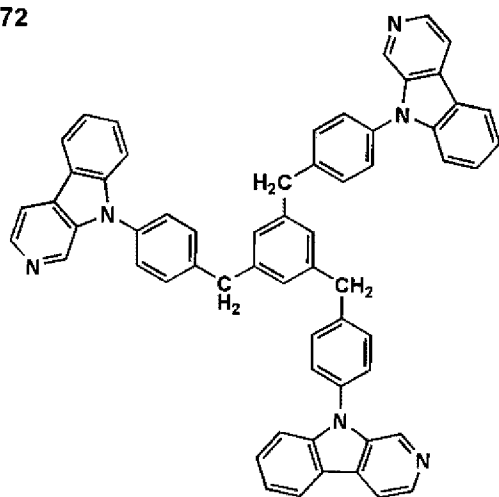
70



71

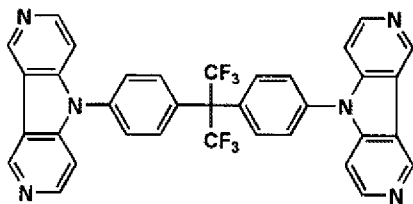


72

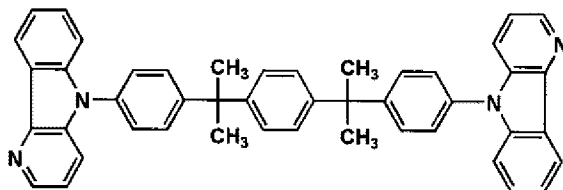


[0109] [化41]

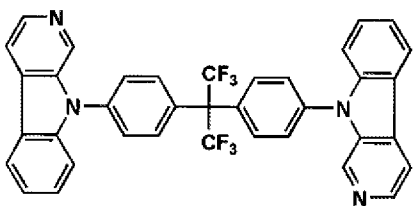
73



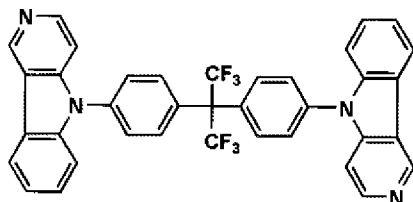
74



75

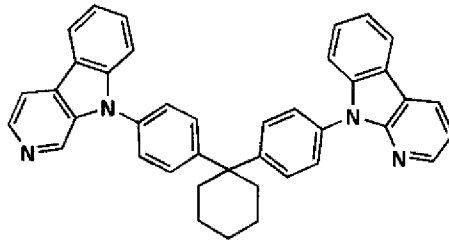


76

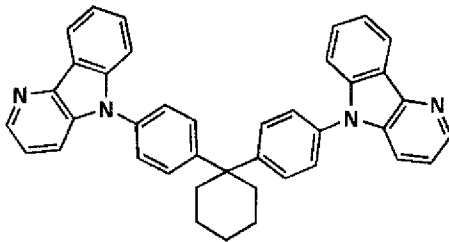


[0110] [化42]

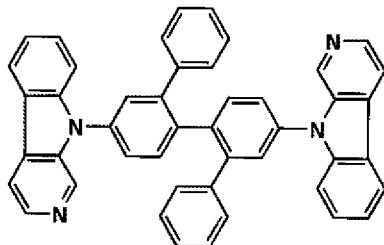
77



78



79



[0111] 《電子阻止層》

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、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、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。

[0112] 《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する材料を含み、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

[0113] 正孔輸送材料としては、特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷

注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

- [0114] 正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、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。
- [0115] 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、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。
- [0116] 芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に

記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MT DATA)等が挙げられる。

- [0117] 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。
- [0118] 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。
- [0119] この正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~500nm程度である。この正孔輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。
- [0120] 《電子輸送層》
- 電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は、単層もしくは複数層を設けることができる。
- [0121] 電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。
- [0122] この電子輸送層に用いられる材料(以下、電子輸送材料という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、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及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、カルボリン誘導体、または、該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する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、電子吸引性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、電子輸送材料として用い

ることができる。

[0123] 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。

[0124] また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリー若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、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

[0125] この電子輸送層は、上記電子輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、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。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5~5000 nm程度である。この電子輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

[0126] 次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層について説明する。

[0127] 《注入層》:電子注入層、正孔注入層

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記のごとく陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び、陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0128] 注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層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(陽極バッファー層)と電子注入層(陰極バッファー層)とがある。

[0129] 陽極バッファー層(正孔注入層)は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、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バッファー層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファー層、アモルファスカーボンバッファー層、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バッファー層等が挙げられる。

[0130] 陰極バッファー層(電子注入層)は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的には、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファー層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファー層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファー層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファー層等が挙げられる。

[0131] 上記バッファー層(注入層)はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1~100nmの範囲が好ましい。

[0132] この注入層は、上記材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、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。注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5~5000nm程度である。この注入層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

[0133] 《陽極》

本発明の有機EL素子に係る陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキサイド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In_2O_3 - ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所

望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百 Ω /□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

[0134] 《陰極》

一方、本発明に係る陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω /□以下が好ましく、膜厚は通常10~1000nm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0135] 《基体(基板、基材、支持体等ともいう)》

本発明の有機EL素子に係る基体としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては例えばガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0136] 樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエ

ーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート(PC)、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなるフィルム等が挙げられる。

[0137] 樹脂フィルムの表面には、無機物もしくは有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、水蒸気透過率が $0.01\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0138] 本発明の有機EL素子の発光の室温における外部取り出し効率は1%以上であることが好ましく、より好ましくは2%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 $\times 100$ である。

[0139] また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用してもよい。

[0140] 照明用途で用いる場合には、発光ムラを低減させるために粗面加工したフィルム(アンチグレアフィルム等)を併用することもできる。

[0141] 多色表示装置として用いる場合は少なくとも2種類の異なる発光極大波長を有する有機EL素子からなるが、有機EL素子を作製する好適な例を説明する。

[0142] 《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

[0143] まず適当な基体上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{nm}\sim 200\text{nm}$ の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層等の有機化合物を含有する薄膜を形成させる。

[0144] この有機化合物を含有する薄膜の薄膜化の方法としては、スピコート法、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コート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度

50°C～450°C、真空度 10^{-6} ～ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01nm/秒～50nm/秒、基板温度-50°C～300°C、膜厚0.1μm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0145] これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわない。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。

[0146] 《表示装置》

本発明の表示装置について説明する。本発明の表示装置は上記有機EL素子を有する。

[0147] 本発明の表示装置は単色でも多色でもよいが、ここでは、多色表示装置について説明する。多色表示装置の場合は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、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、印刷法等で膜を形成できる。

[0148] 発光層のみパターンニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合にはシャドーマスクを用いたパターンニングが好ましい。

[0149] また作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、陽極の順に作製することも可能である。

[0150] このようにして得られた多色表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2～40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0151] 多色表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。

- [0152] 表示デバイス、ディスプレイとしてはテレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス(パッシブマトリクス)方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。
- [0153] 発光光源としては家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではない。
- [0154] 《照明装置》
本発明の照明装置について説明する。本発明の照明装置装置は上記有機EL素子を有する。
- [0155] 本発明の有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよく、このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより、上記用途に使用してもよい。
- [0156] 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。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス(パッシブマトリクス)方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。または、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、フルカラー表示装置を作製することが可能である。
- [0157] 以下、本発明の有機EL素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。
- [0158] 図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

- [0159] ディスプレー1は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。
- [0160] 制御部Bは、表示部Aと電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。
- [0161] 図2は、表示部Aの模式図である。
- [0162] 表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。
- [0163] 図においては、画素3の発光した光が、白矢印方向(下方向)へ取り出される場合を示している。
- [0164] 配線部の走査線5及び複数のデータ線6は、それぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細は図示していない)。
- [0165] 画素3は、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。
- [0166] 次に、画素の発光プロセスを説明する。
- [0167] 図3は、画素の模式図である。
- [0168] 画素は、有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コンデンサ13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色、青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。
- [0169] 図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ11のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジ

スタ12のゲートに伝達される。

- [0170] 画像データ信号の伝達により、コンデンサ13が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12は、ドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。
- [0171] 制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコンデンサ13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。
- [0172] すなわち、有機EL素子10の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子10に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トランジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。
- [0173] ここで、有機EL素子10の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。
- [0174] また、コンデンサ13の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。
- [0175] 本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子が発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。
- [0176] 図4は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

- [0177] 順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。
- [0178] パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。
- [0179] また、本発明の有機EL材料は、また、照明装置として、実質白色の発光を生じる有機EL素子に適用できる。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。複数の発光色の組み合わせとしては、青色、緑色、青色の3原色の3つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した2つの発光極大波長を含有したものでもよい。
- [0180] 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、本発明に係わる白色有機EL素子においては、発光ドーパントを複数組み合わせ混合するだけでよい。発光層もしくは正孔輸送層或いは電子輸送層等の形成時のみマスクを設け、マスクにより塗り分ける等単純に配置するだけでよく、他層は共通であるのでマスク等のパターンニングは不要であり、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、印刷法等で例えば電極膜を形成でき、生産性も向上する。この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機EL装置と異なり、素子自体が発光白色である。
- [0181] 発光層に用いる発光材料としては特に制限はなく、例えば液晶表示素子におけるバックライトであれば、CF(カラーフィルター)特性に対応した波長範囲に適合するように、本発明に係わる金属錯体、また公知の発光材料の中から任意のものを選択して組み合わせればよい。
- [0182] このように、本発明の白色発光有機EL素子は、前記表示デバイス、ディスプレイに加えて、各種発光光源、照明装置として、家庭用照明、車内照明、また、露光光源のような一種のランプとして、また液晶表示装置のバックライト等、表示装置にも有用に用いられる。
- [0183] その他、時計等のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、電子写

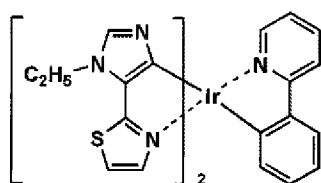
真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられる。

実施例

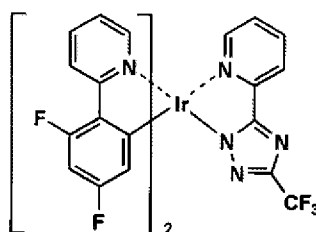
[0184] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。また、実施例に用いる化合物を下記に示す。

[0185] [化43]

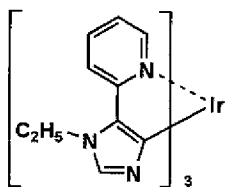
比較1



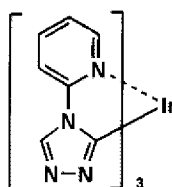
比較2



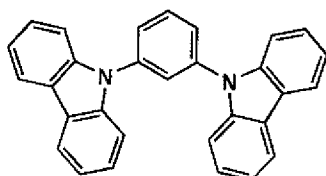
比較3



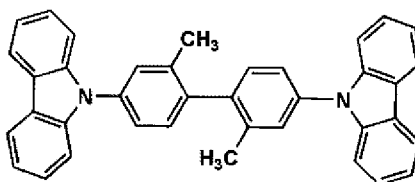
比較4



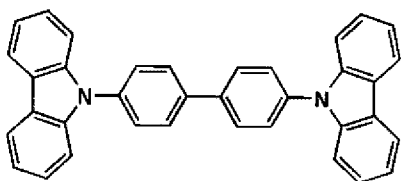
H-1



H-2

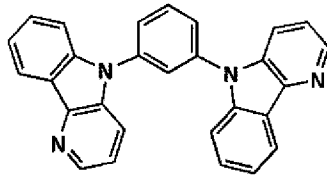


CBP

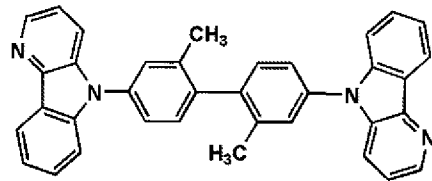


[0186] [化44]

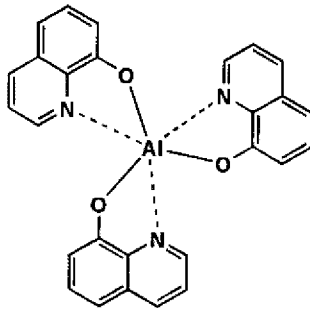
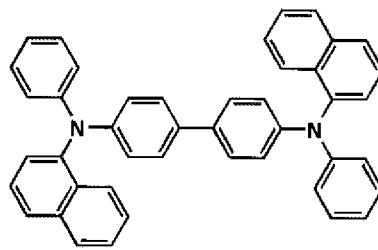
E-1



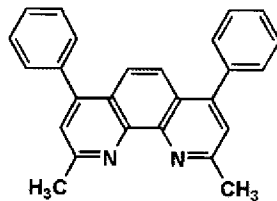
E-2



Alq3

 α -NPD

BC



[0187] 実施例1

《有機EL素子1-1の作製》

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製:NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をiso-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル製抵抗加熱ポートに、 α -NPD、CBP、Ir-12、BC、Alq₃をそれぞれ入れ、真空蒸着装置(第1真空槽)に取り付けた。

[0188] さらに、タンタル製抵抗加熱ポートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ポートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

[0189] まず、第1の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で透明支持基板に膜

厚90nmの厚さになるように蒸着し、正孔注入／輸送層を設けた。

[0190] さらに、CBPの入った前記加熱ボートとIr-12の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストであるCBPと発光ドーパントであるIr-12の蒸着速度が100:6になるように調節し膜厚30nmの厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

[0191] ついで、BCの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒～0.2nm/秒で厚さ10nmの正孔阻止層を設けた。

[0192] 更に、Alq₃の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒～0.2nm/秒で膜厚20nmの電子輸送層を設けた。

[0193] 次に、電子輸送層まで成膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモートコントロールして設置した。

[0194] 第2真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのボートに通電して蒸着速度0.01nm/秒～0.02nm/秒で膜厚0.5nmの陰極バッファー層を設け、次いでアルミニウムの入ったボートに通電して蒸着速度1nm/秒～2nm/秒で膜厚150nmの陰極をつけた。

[0195] 作製後の各有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚み300 μ mのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、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)を適用し、これを上記陰極上に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からUV光を照射して、硬化させて、封止して、図5、図6に示すような照明装置を形成して評価した。

[0196] 図5は、照明装置の概略図を示し、有機EL素子101は、ガラスカバー102で覆われている(尚、ガラスカバーでの封止作業は、有機EL素子101を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下)で行った)。図6は、照明装置の断面図を示し、図6において、105は陰極、106は有機EL層、107は透明電極付きガラス基板を示す。尚、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている。

[0197] 《有機EL素子1-2～1-18の作製》

有機EL素子1-1の作製において、表1に記載のように発光ホスト、発光ドーパント

、正孔阻止層の材料を変更した以外は同様にして、有機EL素子1-2~1-18を製作した。

[0198] 《有機EL素子の評価》

得られた有機EL素子1-1~1-18について下記のような評価を行った。

[0199] (外部取り出し量子効率)

有機EL素子を室温(約23~25°C)、2.5mA/cm²の定電流条件下による点灯を行い、点灯開始直後の発光輝度(L)[cd/m²]を測定することにより、外部取り出し量子効率(η)を算出した。ここで、発光輝度の測定は、CS-1000(ミノルタ製)を用いた。外部取り出し量子効率は、有機EL素子1-1を100とする相対値で表した。

[0200] (発光寿命)

有機EL素子を室温下、2.5mA/cm²の定電流条件下による連続点灯を行い、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。発光寿命は、有機EL素子1-1を100とする相対値で表した。

[0201] 得られた結果を表1に示す。

[0202] [表1]

有機EL素子 No.	発光ホスト	発光ドーパント	正孔阻止層	外部取り出し 量子効率	発光寿命 ($\tau_{1/2}$)	備考
1-1	CBP	Ir-12	BC	100	100	比較例
1-2	CBP	比較1	BC	98	200	比較例
1-3	CBP	比較2	BC	102	250	比較例
1-4	CBP	比較3	BC	110	350	比較例
1-5	CBP	比較4	BC	107	380	比較例
1-6	CBP	1-5	BC	132	810	本発明
1-7	CBP	1-6	BC	131	790	本発明
1-8	CBP	1-9	BC	133	820	本発明
1-9	CBP	1-11	BC	131	850	本発明
1-10	H-1	1-15	BC	127	770	本発明
1-11	CBP	1-17	BC	125	750	本発明
1-12	CBP	1-19	BC	129	640	本発明
1-13	H-2	1-19	E-1	132	840	本発明
1-14	CBP	1-20	BC	130	630	本発明
1-15	CBP	1-20	E-2	129	780	本発明
1-16	CBP	1-25	E-2	126	860	本発明
1-17	CBP	1-27	E-2	135	730	本発明
1-18	CBP	1-28	E-2	122	690	本発明

- [0203] 表1から、本発明に係る金属錯体を用いて作製した有機EL素子は比較例の有機EL素子に比べ、高い発光効率かつ発光寿命の長寿命化が達成できることが明らかである。
- [0204] 実施例2
《有機EL素子2-1の作製》
陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製:NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をiso-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル製抵抗加熱ボートに、 α -NPD、CBP、Ir-12、BC、Alq₃をそれぞれ入れ、真空蒸着装置(第1真空槽)に取付けた。
- [0205] さらに、タンタル製抵抗加熱ボートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ボートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。
- [0206] まず、第1の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で透明支持基板に膜厚40nmの厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。
- [0207] さらに、CBPの入った前記加熱ボートとIr-12の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストであるCBPと発光ドーパントであるIr-12の蒸着速度が100:6になるように調節し膜厚40nmの厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。
- [0208] ついで、BCの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で厚さ10nmの正孔阻止層を設けた。さらに、Alq₃の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で膜厚20nmの電子輸送層を設けた。
- [0209] 次に、電子輸送層まで成膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモートコントロールして設置した。
- [0210] 第2真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのボートに通電して蒸着速度0.01nm/秒~0.02nm/秒で膜厚0.5nmの陰極バッファー層を設け、

次いでアルミニウムの入ったボートに通電して蒸着速度1nm/秒～2nm/秒で膜厚150nmの陰極をつけた。さらにこの素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスで置換したグローブボックス)へ移し、有機EL素子1-1と同様の方法で封止し、有機EL素子2-1を作製した。

[0211] 《有機EL素子2-2～2-16の作製》

有機EL素子2-1の作製において、表2に記載のように発光ホスト、発光ドーパント、正孔阻止層の材料を変更した以外は同様にして、有機EL素子2-2～2-16を作製した。

[0212] 作製した有機EL素子2-1～2-16を実施例1と同様に評価し、得られた結果を表3に示す。外部取りだし量子効率、発光寿命は、各々有機EL素子2-1を100とする相対値で表した。

[0213] [表2]

有機EL素子 No.	発光ホスト	発光ドーパント	正孔阻止層	外部取り出し量子効率	発光寿命 ($\tau_{1/2}$)	備考
2-1	CBP	Ir-12	BC	100	100	比較例
2-2	CBP	比較1	BC	95	220	比較例
2-3	CBP	比較2	BC	100	260	比較例
2-4	CBP	比較3	BC	112	310	比較例
2-5	CBP	比較4	BC	104	370	比較例
2-6	CBP	2-1	BC	135	740	本発明
2-7	CBP	2-2	BC	127	720	本発明
2-8	CBP	2-3	BC	124	710	本発明
2-9	CBP	2-4	BC	128	700	本発明
2-10	H-1	2-6	BC	125	700	本発明
2-11	CBP	2-7	BC	126	640	本発明
2-12	CBP	2-11	BC	133	740	本発明
2-13	H-2	2-12	E-1	131	810	本発明
2-14	CBP	2-14	BC	126	650	本発明
2-15	CBP	2-15	BC	128	610	本発明
2-16	CBP	2-15	E-2	131	780	本発明

[0214] 表2から、本発明に係る金属錯体を用いて作製した有機EL素子は比較例の有機EL素子に比べ、高い発光効率かつ発光寿命の長寿命化が達成できることが明らかである。

[0215] 実施例3

《有機EL素子3-1の作製》

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製:NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をiso-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル製抵抗加熱ボートに、 α -NPD、CBP、Ir-12、BC、Alq₃をそれぞれ入れ、真空蒸着装置(第1真空槽)に取付けた。

[0216] さらに、タンタル製抵抗加熱ボートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ボートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

[0217] まず、第1の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で透明支持基板に膜厚20nmの厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。

[0218] さらに、CBPの入った前記加熱ボートとIr-12の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストであるCBPと発光ドーパントであるIr-12の蒸着速度が100:6になるように調節し膜厚40nmの厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

[0219] ついで、BCの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で厚さ10nmの正孔阻止層を設けた。さらに、Alq₃の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で膜厚40nmの電子輸送層を設けた。

[0220] 次に、電子輸送層まで成膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモートコントロールして設置した。

[0221] 第2真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのボートに通電して蒸着速度0.01nm/秒~0.02nm/秒で膜厚0.5nmの陰極バッファー層を設け、次いでアルミニウムの入ったボートに通電して蒸着速度1~2nm/秒で膜厚150nmの陰極をつけた。さらにこの素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスで置換したグローブボックス)へ

移し、有機EL素子1-1と同様の方法で封止し、有機EL素子3-1を作製した。

[0222] 《有機EL素子3-2～3-16の作製》

有機EL素子3-1の作製において、表3に記載のように発光ホスト、発光ドーパント、正孔阻止層の材料を変更した以外は同様にして、有機EL素子3-2～3-16を作製した。

[0223] 作製した有機EL素子3-1～3-16を実施例1と同様に評価し、得られた結果を表3に示す。外部取りだし量子効率、発光寿命は、各々有機EL素子3-1を100とする相対値で表した。得られた結果を表3に示す。

[0224] [表3]

有機EL素子 No.	発光ホスト	発光ドーパント	正孔阻止層	外部取り出し 量子効率	発光寿命 ($\tau_{1/2}$)	備考
3-1	CBP	Ir-12	BC	100	100	比較例
3-2	CBP	比較1	BC	95	210	比較例
3-3	CBP	比較2	BC	105	240	比較例
3-4	CBP	比較3	BC	104	370	比較例
3-5	CBP	比較4	BC	110	350	比較例
3-6	CBP	3-1	BC	127	740	本発明
3-7	CBP	3-2	BC	127	730	本発明
3-8	CBP	3-3	BC	121	710	本発明
3-9	CBP	3-4	BC	125	710	本発明
3-10	H-1	3-6	BC	126	700	本発明
3-11	CBP	3-7	BC	127	650	本発明
3-12	CBP	3-11	BC	125	730	本発明
3-13	H-2	3-11	E-1	130	780	本発明
3-14	CBP	3-12	BC	131	800	本発明
3-15	CBP	3-12	E-2	131	840	本発明
3-16	CBP	3-14	E-2	121	690	本発明

[0225] 表3から、本発明に係る金属錯体を用いて作製した有機EL素子は比較例の有機EL素子に比べ、高い発光効率かつ発光寿命の長寿命化が達成できることが明らかである。

[0226] 実施例4

《有機EL素子4-1の作製》

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製:NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をiso-プロ

ピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル製抵抗加熱ボートに、 α -NPD、CBP、Ir-12、BC、 Alq_3 をそれぞれ入れ、真空蒸着装置(第1真空槽)に取付けた。

[0227] さらに、タンタル製抵抗加熱ボートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ボートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

[0228] まず、第1の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.2$ nm/秒で透明支持基板に膜厚50nmの厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。

[0229] さらに、CBPの入った前記加熱ボートとIr-12の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストであるCBPと発光ドーパントであるIr-12の蒸着速度が100:5になるように調節し膜厚30nmの厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

[0230] ついで、BCの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 \sim 0.2 nm/秒で厚さ10nmの正孔阻止層を設けた。さらに、 Alq_3 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 \sim 0.2 nm/秒で膜厚20nmの電子輸送層を設けた。

[0231] 次に、電子輸送層まで成膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモートコントロールして設置した。

[0232] 第2真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのボートに通電して蒸着速度 0.01 nm/秒 \sim 0.02 nm/秒で膜厚 0.5 nmの陰極バッファー層を設け、次いでアルミニウムの入ったボートに通電して蒸着速度 1 nm/秒 \sim 2 nm/秒で膜厚 150 nmの陰極をつけた。さらにこの素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスで置換したグローブボックス)へ移し、有機EL素子1-1と同様の方法で封止し、有機EL素子4-1を作製した。

[0233] 《有機EL素子4-2 \sim 4-16の作製》

有機EL素子4-1の作製において、表4に記載のように発光ホスト、発光ドーパント

、正孔阻止層の材料を変更した以外は同様にして、有機EL素子4-2~4-16を作製した。

[0234] 作製した有機EL素子4-1~4-16を実施例1と同様に評価し、得られた結果を表3に示す。外部取りだし量子効率、発光寿命は、各々有機EL素子4-1を100とする相対値で表した。得られた結果を表4に示す。

[0235] [表4]

有機EL素子 No.	発光ホスト	発光ドーパント	正孔阻止層	外部取り出し量子効率	発光寿命 ($\tau_{1/2}$)	備考
4-1	CBP	Ir-12	BC	100	100	比較例
4-2	CBP	比較1	BC	94	210	比較例
4-3	CBP	比較2	BC	98	240	比較例
4-4	CBP	比較3	BC	105	340	比較例
4-5	CBP	比較4	BC	105	370	比較例
4-6	CBP	4-1	BC	128	800	本発明
4-7	CBP	4-2	BC	126	780	本発明
4-8	CBP	4-3	BC	120	770	本発明
4-9	CBP	4-4	BC	124	750	本発明
4-10	H-1	4-6	BC	125	610	本発明
4-11	CBP	4-7	BC	126	580	本発明
4-12	CBP	4-11	BC	125	820	本発明
4-13	H-2	4-12	E-1	134	810	本発明
4-14	CBP	4-13	BC	132	690	本発明
4-15	CBP	4-14	BC	122	590	本発明
4-16	CBP	4-14	E-2	135	680	本発明

[0236] 表4から、本発明に係る金属錯体を用いて作製した有機EL素子は比較例の有機EL素子に比べ、高い発光効率かつ発光寿命の長寿命化が達成できることが明らかである。

[0237] 実施例5

《有機EL素子5-1の作製》

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製:NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をiso-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥室素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル製抵抗加熱ボートに、 α -NPD、CBP、Ir-12、BC、Alq₃をそれぞれ

れ入れ、真空蒸着装置(第1真空槽)に取付けた。

[0238] さらに、タンタル製抵抗加熱ボートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ボートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

[0239] まず、第1の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1\text{nm}/\text{秒} \sim 0.2\text{nm}/\text{秒}$ で透明支持基板に膜厚 60nm の厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。

[0240] さらに、CBPの入った前記加熱ボートとIr-12の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストであるCBPと発光ドーパントであるIr-12の蒸着速度が $100:5$ になるように調節し膜厚 25nm の厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

[0241] ついで、BCの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1\text{nm}/\text{秒} \sim 0.2\text{nm}/\text{秒}$ で厚さ 10nm の正孔阻止層を設けた。さらに、 Alq_3 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1\text{nm}/\text{秒} \sim 0.2\text{nm}/\text{秒}$ で膜厚 15nm の電子輸送層を設けた。

[0242] 次に、電子輸送層まで成膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモートコントロールして設置した。

[0243] 第2真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのボートに通電して蒸着速度 $0.01\text{nm}/\text{秒} \sim 0.02\text{nm}/\text{秒}$ で膜厚 0.5nm の陰極バッファー層を設け、次いでアルミニウムの入ったボートに通電して蒸着速度 $1\text{nm}/\text{秒} \sim 2\text{nm}/\text{秒}$ で膜厚 150nm の陰極をつけた。さらにこの素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度 99.999% 以上の高純度窒素ガスで置換したグローブボックス)へ移し、有機EL素子1-1と同様の方法で封止し、有機EL素子5-1を作製した。

[0244] 《有機EL素子5-2~5-15の作製》

有機EL素子5-1の作製において、表5に記載のように発光ホスト、発光ドーパント、正孔阻止層の材料を変更した以外は同様にして、有機EL素子5-2~5-15を作製した。

[0245] 作製した有機EL素子5-1~5-15を実施例1と同様に評価し、得られた結果を表

3に示す。外部取りだし量子効率、発光寿命は、各々有機EL素子5-1を100とする相対値で表した。得られた結果を表5に示す。

[0246] [表5]

有機EL素子 No.	発光ホスト	発光ドーパント	正孔阻止層	外部取り出し 量子効率	発光寿命 ($\tau_{1/2}$)	備考
5-1	CBP	Ir-12	BC	100	100	比較例
5-2	CBP	比較1	BC	96	190	比較例
5-3	CBP	比較2	BC	100	220	比較例
5-4	CBP	比較3	BC	110	360	比較例
5-5	CBP	比較4	BC	105	370	比較例
5-6	CBP	5-1	BC	129	750	本発明
5-7	CBP	5-2	BC	129	720	本発明
5-8	CBP	5-4	BC	127	640	本発明
5-9	CBP	5-5	BC	131	690	本発明
5-10	H-1	5-7	BC	125	610	本発明
5-11	CBP	5-11	BC	122	820	本発明
5-12	CBP	5-11	E-1	130	840	本発明
5-13	CBP	5-14	BC	120	620	本発明
5-14	H-2	5-15	BC	130	550	本発明
5-15	H-2	5-15	E-2	135	650	本発明

[0247] 表5から、本発明に係る金属錯体を用いて作製した有機EL素子は比較例の有機EL素子に比べ、高い発光効率かつ発光寿命の長寿命化が達成できることが明らかである。

[0248] 実施例6

《有機EL素子6-1の作製》

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製:NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をiso-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル製抵抗加熱ボートに、 α -NPD、CBP、Ir-12、BC、Alq₃をそれぞれ入れ、真空蒸着装置(第1真空槽)に取付けた。

[0249] さらに、タンタル製抵抗加熱ボートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ボートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

- [0250] まず、第1の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.2$ nm/秒で透明支持基板に膜厚40nmの厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。
- [0251] さらに、CBPの入った前記加熱ポートとIr-12の入ったポートをそれぞれ独立に通電して発光ホストであるCBPと発光ドーパントであるIr-12の蒸着速度が100:5になるように調節し膜厚30nmの厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。
- [0252] ついで、BCの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 ~ 0.2 nm/秒で厚さ10nmの正孔阻止層を設けた。さらに、Alq₃の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 ~ 0.2 nm/秒で膜厚30nmの電子輸送層を設けた。
- [0253] 次に、電子輸送層まで成膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモートコントロールして設置した。
- [0254] 第2真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのポートに通電して蒸着速度 $0.01 \sim 0.02$ nm/秒で膜厚0.5nmの陰極バッファ層を設け、次いでアルミニウムの入ったポートに通電して蒸着速度 $1 \sim 2$ nm/秒で膜厚150nmの陰極をつけた。さらにこの素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスで置換したグローブボックス)へ移し、有機EL素子1-1と同様の方法で封止し、有機EL素子6-1を作製した。
- [0255] 《有機EL素子6-2 \sim 6-15の作製》
有機EL素子6-1の作製において、表6に記載のように発光ホスト、発光ドーパント、正孔阻止層の材料を変更した以外は同様にして、有機EL素子6-2 \sim 6-15を作製した。
- [0256] 作製した有機EL素子6-1 \sim 6-15を実施例1と同様に評価し、得られた結果を表3に示す。外部取りだし量子効率、発光寿命は、各々有機EL素子6-1を100とする相対値で表した。得られた結果を表6に示す。
- [0257] [表6]

有機EL素子 No.	発光ホスト	発光ドーパント	正孔阻止層	外部取り出し 量子効率	発光寿命 ($\tau_{1/2}$)	備考
6-1	CBP	Ir-12	BC	100	100	比較例
6-2	CBP	比較1	BC	92	240	比較例
6-3	CBP	比較2	BC	105	310	比較例
6-4	CBP	比較3	BC	104	340	比較例
6-5	CBP	比較4	BC	107	380	比較例
6-6	CBP	6-1	BC	130	760	本発明
6-7	CBP	6-2	BC	126	740	本発明
6-8	CBP	6-3	BC	124	650	本発明
6-9	CBP	6-4	BC	124	620	本発明
6-10	H-1	6-6	BC	127	580	本発明
6-11	CBP	6-7	BC	124	550	本発明
6-12	CBP	6-7	E-1	128	650	本発明
6-13	CBP	6-11	BC	124	860	本発明
6-14	H-2	6-14	BC	122	590	本発明
6-15	H-2	6-14	E-2	129	620	本発明

[0258] 表6から、本発明に係る金属錯体を用いて作製した有機EL素子は比較例の有機EL素子に比べ、高い発光効率かつ発光寿命の長寿命化が達成できることが明らかである。

[0259] 実施例7

《有機EL素子7-1の作製》

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製:NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をiso-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル製抵抗加熱ボートに、 α -NPD、CBP、Ir-12、BC、Alq₃をそれぞれ入れ、真空蒸着装置(第1真空槽)に取付けた。

[0260] さらに、タンタル製抵抗加熱ボートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ボートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

[0261] まず、第1の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.2nm/秒で透明支持基板に膜厚30nmの厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。

- [0262] さらに、CBPの入った前記加熱ボートとIr-12の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストであるCBPと発光ドーパントであるIr-12の蒸着速度が100:6になるように調節し膜厚30nmの厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。
- [0263] ついで、BCの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.2nm/秒で厚さ10nmの正孔阻止層を設けた。さらに、Alq₃の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.2nm/秒で膜厚40nmの電子輸送層を設けた。
- [0264] 次に、電子輸送層まで成膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモートコントロールして設置した。
- [0265] 第2真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのボートに通電して蒸着速度0.01~0.02nm/秒で膜厚0.5nmの陰極バッファ層を設け、次いでアルミニウムの入ったボートに通電して蒸着速度1~2nm/秒で膜厚150nmの陰極をつけた。さらにこの素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスで置換したグローブボックス)へ移し、有機EL素子1-1と同様の方法で封止し、有機EL素子7-1を作製した。
- [0266] 《有機EL素子7-2~7-19の作製》
有機EL素子7-1の作製において、表7に記載のように発光ホスト、発光ドーパント、正孔阻止層の材料を変更した以外は同様にして、有機EL素子7-2~7-19を作製した。
- [0267] 作製した有機EL素子7-1~7-19を実施例1と同様に評価し、得られた結果を表3に示す。外部取りだし量子効率、発光寿命は、各々有機EL素子7-1を100とする相対値で表した。得られた結果を表7に示す。
- [0268] [表7]

有機EL素子 No.	発光ホスト	発光ドーパント	正孔阻止層	外部取り出し 量子効率	発光寿命 ($\tau_{1/2}$)	備考
7-1	CBP	Ir-12	BC	100	100	比較例
7-2	CBP	比較1	BC	95	187	比較例
7-3	CBP	比較2	BC	101	220	比較例
7-4	CBP	比較3	BC	107	320	比較例
7-5	CBP	比較4	BC	105	350	比較例
7-6	CBP	7-1	BC	120	820	本発明
7-7	CBP	7-2	BC	124	810	本発明
7-8	CBP	7-3	BC	120	810	本発明
7-9	CBP	7-4	BC	123	800	本発明
7-10	H-1	7-5	BC	121	760	本発明
7-11	CBP	7-6	BC	124	720	本発明
7-12	CBP	7-7	BC	124	640	本発明
7-13	CBP	7-7	E-1	130	670	本発明
7-14	H-2	7-11	E-1	122	850	本発明
7-15	CBP	7-12	BC	121	590	本発明
7-16	CBP	7-13	BC	130	780	本発明
7-17	CBP	7-13	E-2	135	810	本発明
7-18	CBP	7-14	E-2	127	750	本発明
7-19	CBP	7-15	E-2	130	700	本発明

[0269] 表7から、本発明に係る金属錯体を用いて作製した有機EL素子は比較例の有機EL素子に比べ、高い発光効率かつ発光寿命の長寿命化が達成できることが明らかである。

[0270] 実施例8

《有機EL素子8-1の作製》

25mm×25mm×0.5mmのガラス支持基板上に直流電源を用い、スパッタ法にてインジウム錫酸化物(ITO、インジウム/錫=95/5モル比)の陽極を形成した(厚み200nm)。この陽極の表面抵抗は10Ω/□であった。これにポリビニルカルバゾール/Ir-13/2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール=200/2/50質量比を溶解したジクロロエタン溶液をスピコーターで塗布し、100nmの発光層を得た。この有機化合物層の上にパターンニングしたマスク(発光面積が5mm×5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内で陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5nm及び陰極としてアルミニウム150nmを蒸着して陰極を設けた。

[0271] 更に、この素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスで置換したグローブボックス)へ移し、実施例1の有機EL素子1-1と同様に封止し、有機EL素子8-1を作製した。

[0272] 《有機EL素子8-2~8-9の作製》

有機EL素子8-1の作製において、表8に記載のように発光ドーパントを変更した以外は同様にして、有機EL素子8-2~8-9を作製した。

[0273] 《有機EL素子の評価》

得られた有機EL素子8-1~8-9について、下記のようにして発光輝度及び発光効率を測定した。

[0274] (発光輝度、発光効率)

東洋テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加して発光させ、10Vの直流電圧を印加した時の発光輝度(Cd/m^2)と2.5mA/ cm^2 の電流を通じた時の発光効率(lm/W)を測定した。

[0275] 得られた結果を表8に示す。

[0276] [表8]

有機EL素子 No.	発光ドーパント	発光輝度 (Cd/m^2)	発光効率 (lm/W)	備考
8-1	Ir-13	100	100	比較例
8-2	比較1	105	110	本発明
8-3	1-11	130	128	本発明
8-4	2-12	132	127	本発明
8-5	3-1	128	130	本発明
8-6	4-4	131	129	本発明
8-7	5-5	132	131	本発明
8-8	6-7	128	129	本発明
8-9	7-3	130	129	本発明

[0277] 表8から、本発明に係る金属錯体を用いて作製した有機EL素子は比較例の有機EL素子に比べ、高い発光効率と高い輝度が達成できることが明らかである。

[0278] 実施例9

《フルカラー表示装置の作製》

(青色発光素子の作製)

実施例1の有機EL素子1-10を青色発光素子として用いた。

[0279] (緑色発光素子の作製)

実施例1の有機EL素子1-1において、Ir-12をIr-1に変更した以外は同様にして、緑色発光素子を作製し、これを緑色発光素子として用いた。

[0280] (赤色発光素子の作製)

実施例1の有機EL素子1-1において、Ir-12をIr-9に変更した以外は同様にして、赤色発光素子を作製し、これを赤色発光素子として用いた。

[0281] 上記で作製した、赤色、緑色、青色発光有機EL素子を同一基板上に並置し、図1に記載のような形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。図2には、作製した前記表示装置の表示部Aの模式図のみを示した。即ち、同一基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、並置した複数の画素3(発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等)とを有し、配線部の走査線5及び複数のデータ線6はそれぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細は図示せず)。前記複数画素3は、それぞれの発光色に対応した有機EL素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。このように赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示装置を作製した。

[0282] このフルカラー表示装置は、駆動することにより、輝度が高く、高耐久性を有し、かつ、鮮明なフルカラー動画表示が得られることが分かった。

[0283] 実施例10

《白色発光素子及び白色照明装置の作製》

実施例1の透明電極基板の電極を20mm×20mmにパターンニングし、その上に実施例1と同様に正孔注入/輸送層として α -NPDを25nmの厚さで成膜し、さらに、CBPの入った前記加熱ボートと本発明に係る化合物2-1の入ったボート及びIr-9の入ったボートをそれぞれ独立に通電して、発光ホストであるCBPと発光ドーパントである本発明に係る化合物2-1及びIr-9の蒸着速度が100:5:0.6になるように

調節し膜厚30nmの厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

[0284] 次に、BCを10nm成膜して正孔阻止層を設けた。さらに、 Alq_3 を40nmで成膜し電子輸送層を設けた。

[0285] 次に、実施例1と同様に、電子注入層の上にステンレス鋼製の透明電極とほぼ同じ形状の正方形穴あきマスクを設置し、陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5nm及び陰極としてアルミニウム150nmを蒸着成膜した。

[0286] この素子を実施例1と同様な方法及び同様な構造の封止構造を有する平面ランプを作製した。この平面ランプに通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できることが分かった。

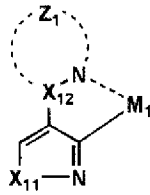
請求の範囲

- [1] 陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(1)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]

一般式(1)



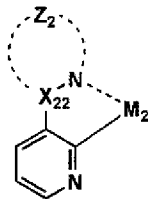
[式中、 Z_1 は、N原子、 X_{12} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{11} は酸素原子または硫黄原子を表し、 X_{12} は炭素原子または窒素原子を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

- [2] 陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(2)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]

一般式(2)



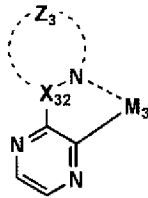
[式中、 Z_2 は、N原子、 X_{22} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{22} は炭素原子または窒素原子を表し、 M_2 は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

- [3] 陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(3)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化3]

一般式(3)



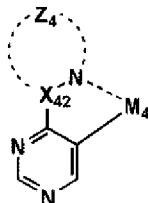
[式中、 Z_3 は、N原子、 X_{32} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{32} は炭素原子または窒素原子を表し、 M_3 は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

- [4] 陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(4)で表される部分構造をもつ金属錯体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化4]

一般式(4)



[式中、 Z_4 は、N原子、 X_{42} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{42} は炭素原子または窒素原子を表し、 M_4 は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

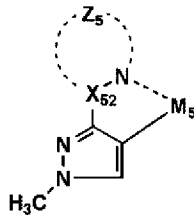
- [5] 陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス

素子において、

該発光層が、下記一般式(5)で表される部分構造をもつ金属錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化5]

一般式(5)



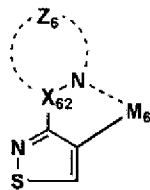
[式中、 Z_5 は、N原子、 X_{52} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{52} は炭素原子または窒素原子を表し、 M_5 は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

[6] 陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該発光層が、下記一般式(6)で表される部分構造をもつ金属錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化6]

一般式(6)



[式中、 Z_6 は、N原子、 X_{62} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{62} は炭素原子または窒素原子を表し、 M_6 は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

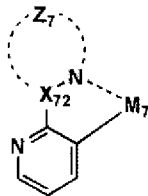
[7] 陽極と陰極により挟まれた、少なくとも発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス

素子において、

該発光層が、下記一般式(7)で表される部分構造をもつ金属錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化7]

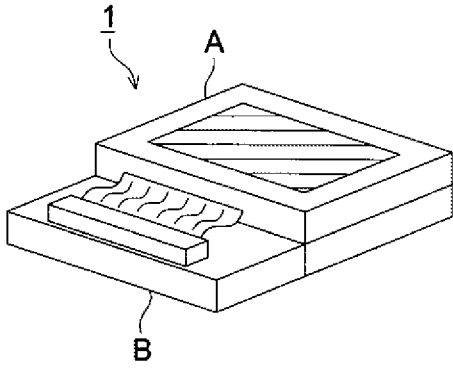
一般式(7)



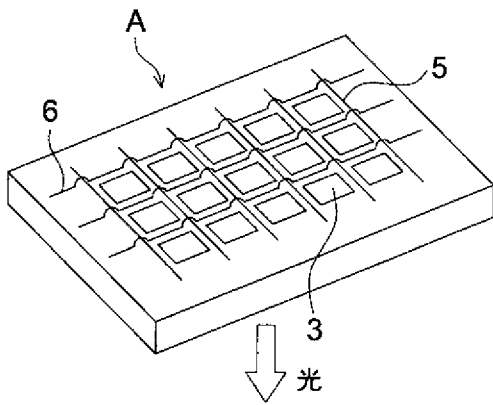
[式中、 Z_7 は、N原子、 X_{72} と共に芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 X_{72} は炭素原子または窒素原子を表し、 M_7 は元素周期表における8族～10族の金属元素を表す。]

- [8] 前記8族～10族の金属元素が、イリジウムまたは白金であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第7項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [9] 構成層として、発光層と陰極との間に正孔阻止層を有し、該正孔阻止層が、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくともひとつが窒素原子で置き換えられている環構造を有する誘導体を含むことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第8項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [10] 請求の範囲第1項乃至第9項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含むことを特徴とする表示装置。
- [11] 請求の範囲第1項乃至第9項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする照明装置。

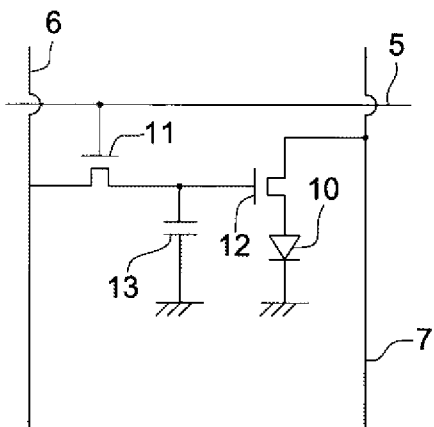
[図1]



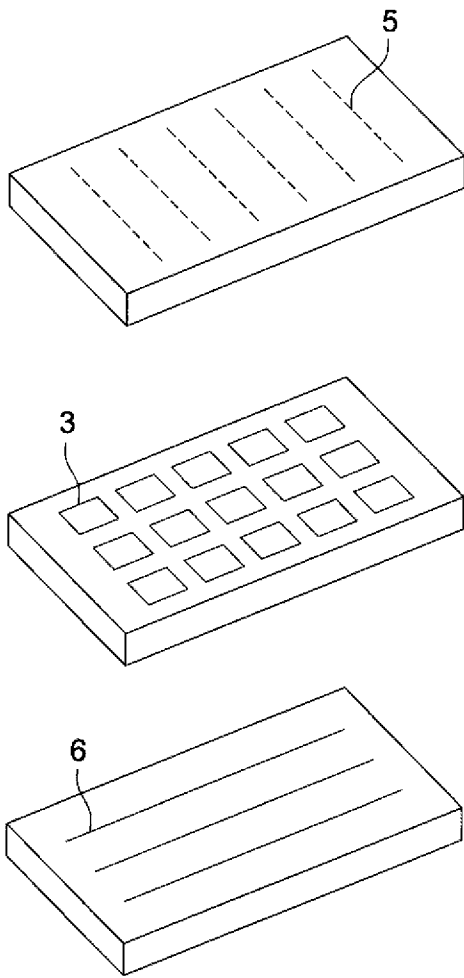
[図2]



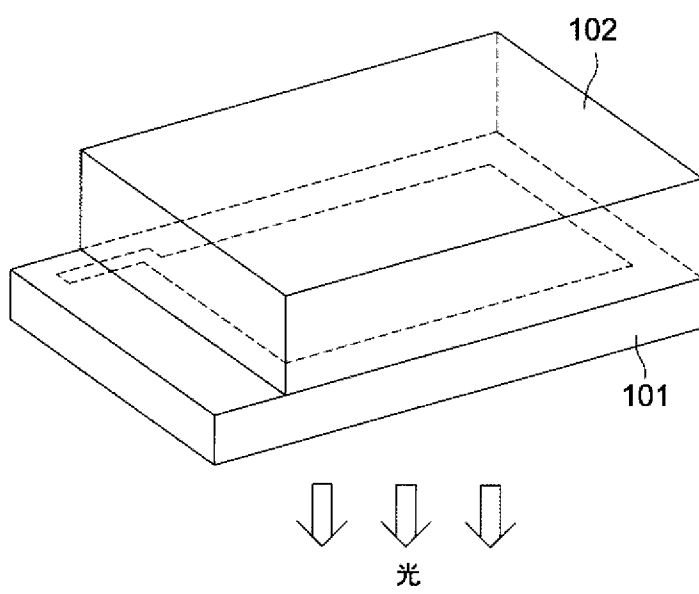
[図3]



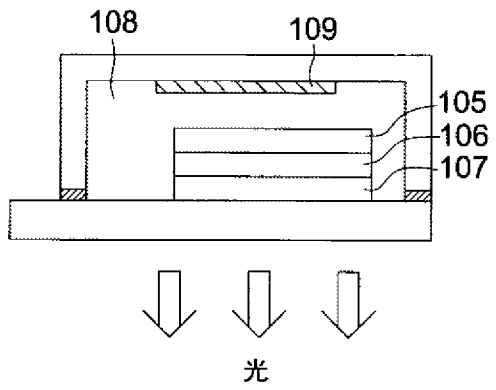
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01) i, C09K11/06(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)

H01L51/50, C09K11/06

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

Caplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2006-306807 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 09 November, 2006 (09.11.06), Full text (Family: none)	1-11
E, A	WO 2006/103874 A1 (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 05 October, 2006 (05.10.06), Full text (Family: none)	1-11
E, A	WO 2006/098209 A1 (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 21 September, 2006 (21.09.06), Full text (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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
13 November, 2006 (13.11.06)

Date of mailing of the international search report
21 November, 2006 (21.11.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316209

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	JP 2006-120905 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 11 May, 2006 (11.05.06), Claims; Par. No. [0102], compounds 1-9, 1-10 (Family: none)	2, 8-11 1, 3-7
P,A	JP 2006-193546 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 27 July, 2006 (27.07.06), Full text (Family: none)	1-11
P,A	JP 2006-182921 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 13 July, 2006 (13.07.06), Full text (Family: none)	1-11
P,A	JP 2006-120762 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 11 May, 2006 (11.05.06), Full text (Family: none)	1-11
P,A	WO 2005/123873 A1 (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 29 December, 2005 (29.12.05), Full text (Family: none)	1-11
P,A	JP 2005-276799 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 October, 2005 (06.10.05), Full text (Family: none)	1-11
P,A	JP 2005-220136 A (Hoechst Trevira GmbH & Co. KG), 18 August, 2005 (18.08.05), Full text & US 2005-170209 A1	1-11
X Y	JP 2005-68110 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 March, 2005 (17.03.05), Claims; Par. Nos. [0048] to [0053], [0067] (Family: none)	2, 3, 4, 7, 8, 10, 11 9
X Y	JP 2005-60374 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 10 March, 2005 (10.03.05), Claims; Par. No. [0048] (Family: none)	7, 8, 10, 11 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316209

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-129478 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 19 May, 2005 (19.05.05), Claims & US 2005-69729 A1 & WO 2005/039246 A1 & EP 1679940 A1	9
A	JP 2005-100881 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 14 April, 2005 (14.04.05), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2005-97549 A (Kibi Denshi Kofun Yugen Koshi), 14 April, 2005 (14.04.05), Full text & US 2005-025995 A1	1-11
A	WO 2004/004610 A1 (BASF AG.), 18 November, 2004 (18.11.04), Full text & US 2006-89572 A1 & JP 2005-532107 A	1-11
A	JP 2004-221065 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), Full text & US 2004-137267 A1	1-11
A	WO 2003/99959 A1 (Covion Organic Semiconductors GmbH), 04 December, 2003 (04.12.03), Full text & EP 1516033 A1 & US 2005-131232 A1 & JP 2005-531590 A	1-11
A	WO 2003/84972 A1 (Covion Organic Semiconductors GmbH), 16 October, 2003 (16.10.03), Full text & EP 1504015 A1 & US 2005-234240 A1 & JP 2006-501144 A	1-11
A	JP 2003-272861 A (Konica Corp.), 26 September, 2003 (26.09.03), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-192691 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 July, 2003 (09.07.03), Full text (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316209

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-81988 A (Canon Inc.), 19 March, 2003 (19.03.03), Full text & EP 1191612 A2 & US 2002-63516 A1 & US 2005-25996 A1	1-11
A	JP 2003-73388 A (Canon Inc.), 12 March, 2003 (12.03.03), Full text & US 2003-152802 A1	1-11
A	JP 2001-247859 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Full text & US 2001-19782 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C09K11/06			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus(STN), REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
E, A	JP 2006-306807 A (出光興産株式会社) 2006. 11. 09 全文 (ファミリーなし)	1-11	
E, A	WO 2006/103874 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006. 10. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-11	
E, A	WO 2006/098209 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006. 09. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 13. 11. 2006		国際調査報告の発送日 21. 11. 2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 滝口 尚良	4V 8927
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

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 請求の範囲の番号
P, X P, A	JP 2006-120905 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.05.11, 特許請求の範囲、段落【0102】の化合物 1-9, 1-10 (ファミリーなし)	2, 8-11 1, 3-7
P, A	JP 2006-193546 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.07.27, 全文 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2006-182921 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.07.13, 全文 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2006-120762 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.05.11, 全文 (ファミリーなし)	1-11
P, A	WO 2005/123873 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2005.12.29, 全文 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2005-276799 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.10.06 全文 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2005-220136 A (三星エスディアイ株式会社) 2005.08.18 全文 & US 2005-170209 A1	1-11
X Y	JP 2005-68110 A (三菱化学株式会社) 2005.03.17 特許請求の範囲、段落【0048】～【0053】、【0067】(ファミリーなし)	2, 3, 4, 7, 8, 10 , 11 9
X Y	JP 2005-60374 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2005.03.10 特許請求の範囲、段落【0048】(ファミリーなし)	7, 8, 10, 11 9
Y	JP 2005-129478 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2005.05.19, 特許請求の範囲 & US 2005-69729 A1 & WO 2005/039246 A1 & EP 1679940 A1	9
A	JP 2005-100881 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2005.04.14, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-97549 A (奇美電子股ふん有限公司) 2005.04.14 全文 & US 2005-025995 A1	1-11
A	WO 2004/004610 A1 (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2004.11.18, 全文 & US 2006-89572 A1 & JP 2005-532107 A	1-11

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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-221065 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 08. 05 全文 & US 2004-137267 A1	1-11
A	WO 2003/99959 A1 (コヴィオン・オーガニック・セミコンダクターズ・ゲーエムベーハー) 2003. 12. 04, 全文 & EP 1516033 A1 & US 2005-131232 A1 & JP 2005-531590 A	1-11
A	WO 2003/84972 A1 (コヴィオン, オルガニック, ゼミコンドゥック トルス, ゲゼルシャフト, ミット, ベシユレンクテル, ハフツング.) 2003. 10. 16, 全文 & EP 1504015 A1 & US 2005-234240 A1 & JP 2006-501144 A	1-11
A	JP 2003-272861 A (コニカ株式会社) 2003. 09. 26 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-192691 A (三菱化学株式会社) 2003. 07. 09 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-81988 A (キヤノン株式会社) 2003. 03. 19 全文 & EP 1191612 A2 & US 2002-63516 A1 & US 2005-25996 A1	1-11
A	JP 2003-73388 A (キヤノン株式会社) 2003. 03. 12 全文 & US 2003-152802 A1	1-11
A	JP 2001-247859 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 09. 14 全文 & US 2001-19782 A1	1-11