

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



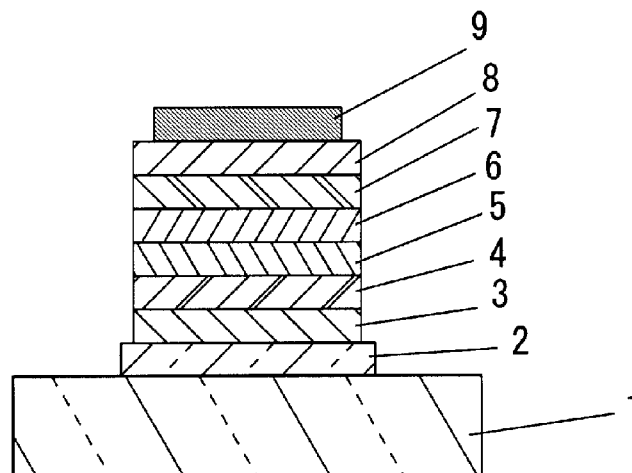
(10) 国際公開番号
WO 2012/147208 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/060475
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 28 日(28.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パイオニア株式会社 (PIONEER CORPORATION) [JP/JP]; 〒2120031 神奈川県川崎市幸区新小倉 1-1 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小山田 崇人 (OYAMADA, Takahito) [JP/JP]; 〒2120031 神奈川県川崎市幸区新小倉 1-1 パイオニア株式会社内 Kanagawa (JP). 辻 大志 (TSUJI, Taishi) [JP/JP]; 〒2120031 神奈川県川崎市幸区新小倉 1-1 パイオニア株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人藤村合同特許事務所 (FUJIMURA PATENT BUREAU, P.C.); 〒1040061 東京都中央区銀座 1 丁目 13 番 1 号 Daiwa 銀座 1 丁目ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METAL COMPLEX COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT ORGANIC

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子用金属錯体組成物

【図1】



(57) Abstract: [Problem] To provide a metal complex composition for an organic electroluminescence element that improves the selectivity of solvents and organic electroluminescence materials and that is resistant to heat. [Solution] The metal complex composition for an organic electroluminescence element includes: a luminescent organic metal complex having a central metal, an organic ligand, and an auxiliary ligand; and an aprotic solvent.

(57) 要約: 【課題】溶媒及び有機EL材料の選択性を向上し、耐熱性のある有機電界発光素子用金属錯体組成物を提供する。【解決手段】有機電界発光素子用金属錯体組成物は、中心金属、有機配位子及び補助配位子を有する発光性有機金属錯体とアプロチック溶媒とを含む。



WO 2012/147208 A1

明 細 書

発明の名称： 有機電界発光素子用金属錯体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、有機材料層に有機金属錯体化合物を利用した有機電界発光素子に関し、特に、有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子に用いる金属錯体組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般に、有機ＥＬ素子は複数の有機材料層を積層した構造を有している。有機材料層には、発光層の他に、正孔注入層、正孔輸送層などの正孔輸送能を持つ材料からなる層や、電子輸送層、電子注入層などの電子輸送能を持つ材料からなる層などが含まれる。

[0003] 発光層並びに電子或いは正孔の輸送層の積層体の有機ＥＬ膜に電界が印加されると、陽極からは正孔が、陰極からは電子が注入され、これらが発光層において再結合し励起子が形成され、基底状態に戻るとき発光する。発光効率を向上させるためには、電子などのキャリアを効率よく界面に輸送することが重要で、有機ＥＬ素子でも電荷輸送性を有する有機化合物を利用した多層構造を有している。有機化合物において励起状態の種類として、一重項励起状態からの発光が蛍光、三重項励起状態からの発光が燐光があり、発光効率の観点から燐光材料が注目されている。発光層に用いられる燐光材料の多くは重原子を含む金属錯体である。

[0004] このような有機発光素子の分野において、有機ＥＬパネルの製造方法では、より低コスト化された生産方法の確立のために、湿式塗布により膜形成を実施する採用が増えてきている。湿式塗布方式としては、たとえばスピン法、ディップ法、ロール法、インクジェット法などの方式がある。微細かつ容易にパターンニングができるインクジェット方式が注目されている。

[0005] インクジェット法を用いて基板上にて有機ＥＬ素子ごとの発光層や有機材料層を塗り分ける際、所望の低分子化合物を混合した塗布液体（インク）の

溶媒は200℃程度の高沸点のものを使用することが提案されている（特許文献1参照）。これは揮発に伴う射出ヘッドの低分子化合物の目詰まり対策のためである。

[0006] この他にインク固形分の溶解性の向上や析出を押さえるため、極性が高い溶媒を使用することも提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-218767号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来の湿式塗布方式の有機電界発光素子の製造方法において、塗布液体に使用できる溶媒及び有機EL材料の選択の種々制限されていた。

[0009] そこで、本発明は、塗布液体（インク）に使用できる溶媒及び有機EL材料の選択性を高め、耐熱性のある有機電界発光素子の製造方法に用いられる金属錯体組成物を提供することを課題の一例としてあげられる。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、湿式塗布方式で有機EL素子を製造した場合、有機金属錯体を含む塗布液の溶媒に起因して当該有機金属錯体の発光層の発光が消光することを知見した。そこで、特定の有機材料及び溶媒の分子構造を特定化することで、使用できる材料の選択性を向上させる効果が得られることが判り、本発明の完成に至った。

[0011] 本発明による有機電界発光素子用金属錯体組成物は、中心金属、有機配位子及び補助配位子を有する発光性有機金属錯体とアプロチック溶媒（aprotic solvent）とを含有することを特徴とする。

[0012] 本発明による上記有機電界発光素子用金属錯体組成物においては、アプロチック溶媒は炭素骨格の第3級炭素原子に水素基が1つのみ結合した構造が

存在しない分子構造を有する非プロトン性極性溶媒の群から選択されることがとすることができる。これにより、当該金属錯体組成物が発光層に利用される場合、当該発光層の消光が防止される。

[0013] 本発明による上記有機電界発光素子用金属錯体組成物においては、アプロチック溶媒は沸点が200℃以上である非プロトン性極性溶媒の群から選択されることがとすることができる。これにより、インクジェット法を用いて有機材料層を塗り分ける際、射出ヘッドの当該金属錯体組成物の目詰まりを防止できる。

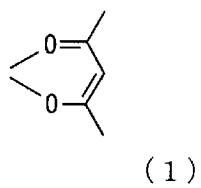
[0014] 本発明による上記有機電界発光素子用金属錯体組成物においては、アプロチック溶媒はハロゲン基が含有されてない分子構造を有する非プロトン性極性溶媒の群から選択されることがとすることができる。これにより、当該金属錯体組成物が発光層に利用される場合、当該発光層の消光が防止される。

[0015] 本発明による上記有機電界発光素子用金属錯体組成物においては、アプロチック溶媒はドデシルベンゼン、テトラリン、1,5-ジメチルテトラリン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸イソプロピル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジル、酢酸2-フェノキシエチル、ジフェニルエーテル、ドデシルベンゼン及びそれらの組合せから成る群から選択されることがとすることができる。これにより、当該金属錯体組成物が発光層に利用される場合、当該発光層の消光が防止される。

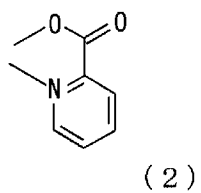
[0016] 本発明による上記有機電界発光素子用金属錯体組成物においては、前記補助配位子は下記(1)式の二座配位子のアセチルアセテート、下記(2)式の二座配位子のカーボキシピリジル、下記(3)式の二座配位子のピラゾール-ボロネート、下記(4)式の二座配位子のピラジン-テトラゾロネート、下記(5)式の二座配位子のピリジンクロメンネート、下記(6)式の二座配位子のテトラメチルヘプタンジネートのいずれか1つの骨格を有することがとすることができる。これにより、当該金属錯体組成物の溶媒への溶解性向上が期待される。

[0017]

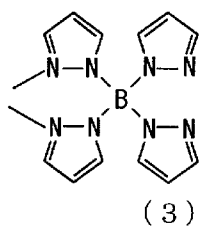
[化1]



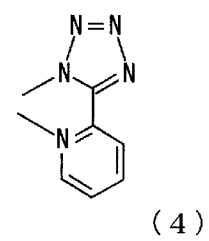
[0018] [化2]



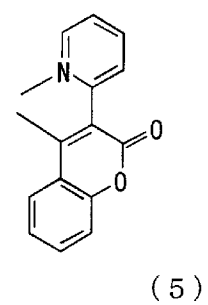
[0019] [化3]



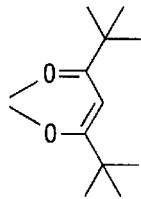
[0020] [化4]



[0021] [化5]



[0022] [化6]



(6)

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明による実施形態の有機EL素子を示す概略部分断面図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下に本発明による実施の形態を図面を参照しつつ説明する。

[0025] [有機EL素子]

本実施形態による有機ELパネルの各有機EL素子の一例としては、図1に示すように、ガラスなどの透明基板1上に、順に、透明な陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、正孔阻止層6、電子輸送層7、電子注入層8及び金属からなる陰極9が積層されて得られるものが挙げられる。正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、正孔阻止層6、及び電子輸送層7は有機材料層である。すなわち、有機EL素子において、対向する1対の陽極及び陰極の間に積層配置された複数の有機材料層が正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層を包含する。これら有機材料層などの構成要素について後述する。

[0026] 図1に示す陽極2／正孔注入層3／正孔輸送層4／発光層5／正孔阻止層6／電子輸送層7／電子注入層8／陰極9／の構成の他に、図示しないが、陽極2／正孔注入層3／発光層5／電子輸送層7／電子注入層8／陰極9／の正孔輸送層4、正孔阻止層6を省いた構成や、図示しないが、陽極2／正孔輸送層4／発光層5／電子輸送層7／電子注入層8／陰極9／の正孔注入層3、正孔阻止層6を省いた構成や、図示しないが、陽極2／発光層5／電子輸送層7／電子注入層8／陰極9／の正孔注入層3、正孔輸送層4、正孔

阻止層 6 を省いた構成も本発明に含まれる。また、以上説明した層構成において、基板以外の構成要素を逆の順に積層することも可能である。いずれにしても、これら積層構成に限定されることなく、少なくとも発光層を含み、或いは兼用できる電荷輸送層を含む構成は本発明に含まれる。

[0027] このように有機 EL パネルの各有機 EL 素子は、対向する 1 対の陽極及び陰極の間に積層配置されかつ発光層を含む複数の有機材料層を備えた有機電界発光素子である。そして、有機材料層の少なくとも 1 層、例えば少なくとも発光層は、後述する有機金属錯体組成物が湿式塗布され乾燥して形成された層である。なお、正孔注入層、正孔輸送層も、インクジェット法など湿式塗布方法にて成膜され不溶化された膜であり得る。なお、湿式塗布方法は他に、スピコート方法、ディップ法、ロール法があり、これらを用いても有機金属錯体組成物により成膜できる。

[0028] [基板]

基板 1 としては、石英やガラスの板、金属板や金属箔、曲げられる樹脂基板、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機 EL 素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜などを設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

[0029] [陽極及び陰極]

発光層までの層に正孔を供給する陽極 2 は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金などの金属、インジウム及び／又はスズ、亜鉛の酸化物（ITO や IZO）などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子などにより構成される。

[0030] 陽極の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われるこ

とが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などを用いて陽極を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散させて、基板上に塗布することにより陽極を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に導電性高分子を塗布して陽極を形成することもできる。

[0031] 陽極は通常は単層構造であるが、所望により複数の材料からなる積層構造とすることも可能である。

[0032] 陽極の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常60%以上、好ましくは80%以上とすることが好ましい。この場合、陽極の厚みは通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下程度である。不透明でよい場合は陽極の厚みは任意であり、陽極は基板1と一体化されたものであってもよい。また、さらには、異なる導電材料が積層されたものであってもよい。

[0033] 陽極に付着した不純物を除去し、イオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させることを目的に、陽極表面を紫外線（UV）処理又はオゾン処理したり、酸素プラズマ又はアルゴンプラズマ表面処理したりすることが好ましい。

[0034] 発光層までの層に電子を供給する陰極9の材料としては、陽極に使用される材料を用いることが可能であるが、効率良く電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、たとえば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀などの適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、アルミニウム－リチウム合金などの低仕事関数合金電極が挙げられる。

[0035] なお、陰極9の材料は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。陰極の膜厚は、通常、陽極と同様である。

[0036] さらに、低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層すると、素子の安定性が増すので好ましい。この目的のために、たとえば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金などの金属が使われる。なお、これらの材料は、1種のみで用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0037] さらに、陽極及び陰極は、発光の取り出し側となる場合は、透明又は半透明となるように材料、膜厚を選択する。特に陽極及び陰極のうちどちらか、もしくはその両方が、有機発光材料から得られる発光波長において少なくとも10%以上の透過率を持つ材料を選択することが好ましい。これら電極は、必要に応じてパターンニングしても良い。

[0038] [有機材料層]

正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6及び電子注入層7の主成分を構成する有機材料層は、電荷輸送性（正孔及び／又は電子の移動性）を有する有機化合物を利用する。

[0039] 発光層5として用いられる燐光性の有機金属錯体化合物としては、イリジウム錯体であるBis (3,5-difluoro-2- (2-pyridyl) phenyl- (2-carboxypyridyl) iridium(III)、Tris (2-phenylpyridine) iridium(III)、Bis (2-phenylbenzothiazolato) (acetylacetonate) iridium(III)、オスミウム錯体であるOsmium(II) bis(3-trifluoromethyl -5-(2-pyridyl) -pyrazolate)dimethylphenylphosphine、希土類化合物のTris (dibenzoylmethane) phenanthroline europium(III)、白金錯体である2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H, 23H-porphine, platinum(II)

などを挙げることができる。特に、有機金属錯体化合物は、イリジウム、白金、金、オスミウムなどの中心金属と、(3,5-difluoro-2- (2-pyridyl) phenyl-や(2-phenylbenzothiazolato)や(3-trifluoromethyl -5-(2-pyridyl) -pyrazolate)などの有機配位子と、(2-carboxypyridyl)や(acetylacetonate)やdimethylphenylphosphineなどの補助配位子を有するものが好ましく用いられ

る。かかる補助配位子へのアルキル基などの導入により、溶媒への溶解性向上が期待できるからである。補助配位子として上記（１）式の二座配位子のアセチルアセテート、上記（２）式の二座配位子のカーボキシピリジル、上記（３）式の二座配位子のピラゾールボロネート、上記（４）式の二座配位子のピラジーンテトラゾロネート、上記（５）式の二座配位子のピリジンクロメンネート、上記（６）式の二座配位子のテトラメチルヘプタンジネートのいずれか１つの骨格を有する有機金属錯体化合物が利用できる。

[0040] また、発光層や電子注入層の主成分の電子輸送性を有する有機化合物としては、*p*-テルフェニルやクアテルフェニルなどの多環化合物及びそれらの誘導体、ナフタレン、テトラセン、ピレン、コロネン、クリセン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロリン、バソフェナントロリン、フェナントリジン、アクリジン、キノリン、キノキサリン、フェナジンなどの縮合複素環化合物及びそれらの誘導体や、フルオロセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、キナクリドン、ルブレンなど及びそれらの誘導体などを挙げることができる。

[0041] さらに、電子輸送性を有する有機化合物として、金属キレート錯体化合物、特に金属キレート化オキサノイド化合物では、トリス（８-キノリノラト）アルミニウム、ビス（８-キノリノラト）マグネシウム、ビス〔ベンゾ（*f*）-８-キノリノラト〕亜鉛、ビス（２-メチル-８-キノリノラト）（４-フェニル-フェノラト）アルミニウム、トリス（８-キノリノラト）インジウム、トリス（５-メチル-８-キノリノラト）アルミニウム、８-キノリノラトリチウム、トリス（５-クロロ-８-キノリノラト）ガリウム、

ビス（５－クロロ－８－キノリノラト）カルシウムなどの８－キノリノラト
或いはその誘導体を配位子として少なくとも一つ有する金属錯体も挙げること
ができる。

[0042] また、電子輸送性を有する有機化合物として、オキサジアゾール類、トリ
アジン類、スチルベン誘導体及びジスチリルアリーレン誘導体、スチリル誘
導体、ジオレフィン誘導体も好適に使用され得る。

[0043] さらに、電子輸送性を有する有機化合物として使用できる有機化合物とし
て、２，５－ビス（５，７－ジーｔ－ペンチル－２－ベンゾオキサゾリル）
－１，３，４－チアゾール、４，４’－ビス（５，７－ｔ－ペンチル－２－
ベンゾオキサゾリル）スチルベン、４，４’－ビス〔５，７－ジー（２－メ
チル－２－ブチル）－２－ベンゾオキサゾリル〕スチルベン、２，５－ビス
（５，７－ジーｔ－ペンチル－２－ベンゾオキサゾリル）チオフェン、２，
５－ビス〔５－（ α ， α －ジメチルベンジル）－２－ベンゾオキサゾリル〕
チオフェン、２，５－ビス〔５，７－ジー（２－メチル－２－ブチル）－２
－ベンゾオキサゾリル〕－３，４－ジフェニルチオフェン、２，５－ビス（
５－メチル－２－ベンゾオキサゾリル）チオフェン、４，４’－ビス（２－
ベンゾオキサゾリル）ビフェニル、５－メチル－２－〔２－〔４－（５－メ
チル－２－ベンゾオキサゾリル）フェニル〕ビニル〕ベンゾオキサゾール、
２－〔２－（４－クロロフェニル）ビニル〕ナフト（１，２－ｄ）オキサゾ
ールなどのベンゾオキサゾール系、２，２’－（ｐ－フェニレンジピニレン
）－ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、２－〔２－〔４－（
２－ベンゾイミダゾリル）フェニル〕ビニル〕ベンゾイミダゾール、２－〔
２－（４－カルボキシフェニル）ビニル〕ベンゾイミダゾールなども挙げら
れる。

[0044] さらに、電子輸送性を有する有機化合物として、１，４－ビス（２－メ
チルスチリル）ベンゼン、１，４－ビス（３－メチルスチリル）ベンゼン、１
，４－ビス（４－メチルスチリル）ベンゼン、ジスチリルベンゼン、１，４
－ビス（２－エチルスチリル）ベンゼン、１，４－ビス（３－エチルスチリ

ル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなども挙げられる。

[0045] また、さらに、電子輸送性を有する有機化合物として、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジンなどが挙げられる。

[0046] その他、さらに、電子輸送性を有する有機化合物として、1, 4-フェニレンジメチリジン、4, 4'-フェニレンジメチリジン、2, 5-キシリレンジメチリジン、2, 6-ナフチレンジメチリジン、1, 4-ビフェニレンジメチリジン、1, 4-p-テレフェニレンジメチリジン、9, 10-アントラセンジイルジメチリジン、4, 4'-(2, 2-ジ-tert-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、4, 4'-(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニルなど、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

[0047] 一方、正孔輸送性を有する有機化合物として、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'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、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、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、

1, 1-ビス (4-ジー p-トリアミノフェニル) -シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ジー p-トリアミノフェニル) -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、N, N, N-トリ (p-トリル) アミン、4- (ジー p-トリルアミノ) -4' - [4 (ジー p-トリルアミノ) スチリル] スチルベン、N, N, N', N' -テトラ p-トリル-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-ビフェニル N-フェニルカルバゾール、4, 4' -ビス [N- (1-ナフチル) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4, 4' -' -ビス [N- (1-ナフチル) -N-フェニル-アミノ] p-ターフェニル、4, 4' -ビス [N- (2-ナフチル) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4, 4' -ビス [N- (3-アセナフテニル) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、1, 5-ビス [N- (1-ナフチル) -N-フェニル-アミノ] ナフタレン、4, 4' -ビス [N- (9-アントリル) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4, 4' -' -ビス [N- (1-アントリル) -N-フェニル-アミノ] p-ターフェニル、4, 4' -ビス [N- (2-フェナントリル) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4, 4' -ビス [N- (8-フルオランテニル) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4, 4' -ビス [N- (2-ピレニル) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4, 4' -ビス [N- (2-ペリレニル) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4, 4' -ビス [N- (1-コロネニル) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、2, 6-ビス (ジー p-トリルアミノ) ナフタレン、2, 6-ビス [ジー (1-ナフチル) アミノ] ナフタレン、2, 6-ビス [N- (1-ナフチル) -N- (2-ナフチル) アミノ] ナフタレン、4, 4' -' -ビス [N, N-ジ (2-ナフチル) アミノ] ターフェニル、4, 4' -ビス [N-フェニル-N- [4- (1-ナフチル) フェニル] アミノ] ビフェニル、4, 4' -ビス [N-フェニル-N- (2-ピレニル) -アミノ] ビフェニル、2, 6-ビス [N, N-ジ (2-ナフチル) アミノ] フルオレン、4, 4' -' -ビス (N, N-ジー p-トリルアミ

ノ) ターフェニル、ビス (N-1-ナフチル) (N-2-ナフチル) アミンなどが挙げられる。

[0048] さらに、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として、上述の有機化合物をポリマ中に分散したものや、ポリマ化したものも使用できる。ポリパラフェニレンビニレンやその誘導体などのいわゆる π 共役ポリマ、ポリ (N-ビニルカルバゾール) に代表される正孔輸送性非共役ポリマ、ポリシラン類のシグマ共役ポリマも用いることができる。

[0049] 正孔注入層としては、特に限定はないが、銅フタロシアニン (CuPc: Copper Phthalocyanine) などの金属フタロシアニン類及び無金属フタロシアニン類、カーボン膜、ポリアニリンなどの導電性ポリマが好適に使用できる。

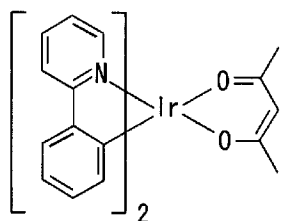
[0050] ー湿式塗布方式に適した金属錯体組成物ー

金属錯体組成物の試験のために以下の溶質 (有機金属錯体) と溶媒 (極性溶媒 (プロトン性溶媒、非プロトン性溶媒)、無極性溶媒) とを用意した。

[溶質] (Luminescence Technology社製)

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$: Bis(2-phenylpyridine) (acetylacetonate) iridium(III)

[0051] [化7]

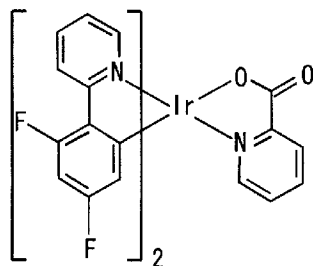


(化合物 1)

[0052] FlrPic : Bis(2,4-difluorophenylpyridinato) (2-carboxypyridyl) iridium (III)

[0053]

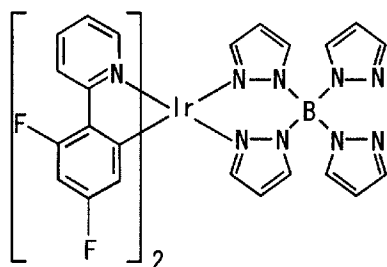
[化8]



(化合物 2)

[0054] Flr6 : Bis(2,4-difluorophenylpyridinato) tetrakis(1-pyrazolyl)borate iridium (III)

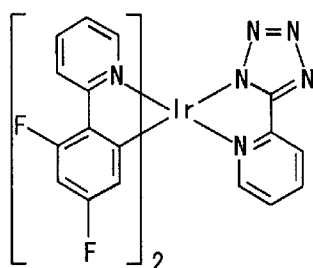
[0055] [化9]



(化合物 3)

[0056] FlrN4 : Bis(4,6-difluorophenylpyridinato) (5-(pyridin-2-yl)-tetrazolate) iridium (III)

[0057] [化10]

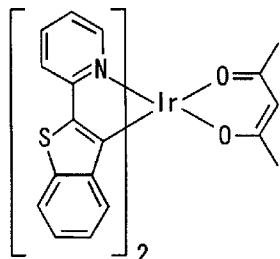


(化合物 4)

[0058] Ir(btp)2(acac) : Bis(2-benzo[b]thiophen-2-yl-pyridine) (acetylacetonat

e) iridium(III)

[0059] [化11]

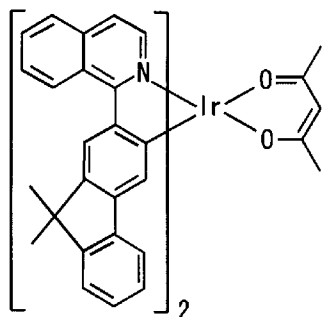


(化合物 5)

[0060] Ir(fliq)₂(acac) :

Bis[1-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-isoquinoline] (acetylacetonate) iridium(III)

[0061] [化12]



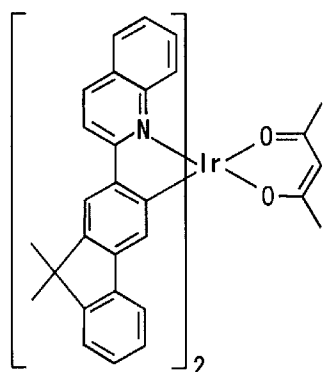
(化合物 6)

[0062] Ir(flq)₂(acac) :

Bis[2-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)quinoline] (acetylacetonate) iridium(III)

[0063]

[化13]

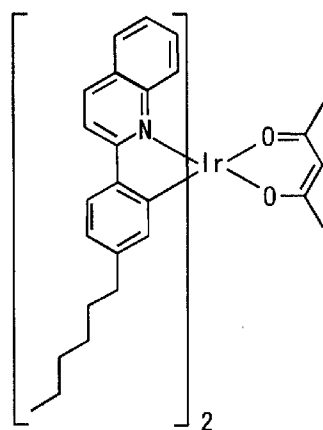


(化合物 7)

[0064] Hex-Ir(phq)2acac :

Bis [2-(4-n-hexylphenyl)quinoline] (acetylacetonate) iridium(III)

[0065] [化14]



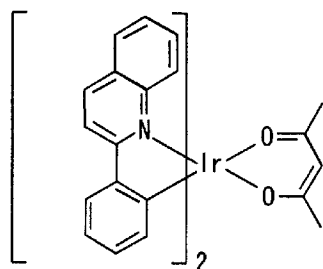
(化合物 8)

[0066] Ir(2-phq)2(acac) :

Bis(2-phenylquinoline) (acetylacetonate) iridium(III)

[0067]

[化15]

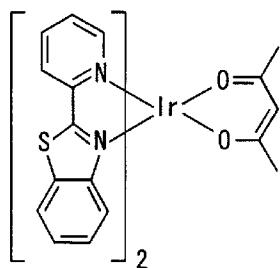


(化合物 9)

[0068] Ir(BT)2acac :

Bis(2-phenylbenzothiazolato)(acetylacetonate)iridium(III)

[0069] [化16]



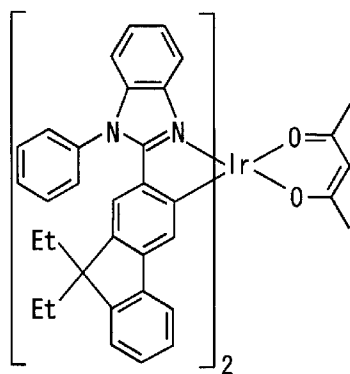
(化合物 10)

[0070] Ir(fbi)2(acac) :

Bis(2-(9,9-diethyl-9H-fluoren-2-yl)-1-phenyl-1H-benzimidazole)(acetylacetonate)iridium(III)

[0071]

[化17]

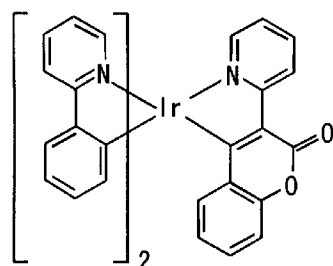


(化合物 1-1)

[0072] Ir(ppy)₂Pc :

Bis(2-phenylpyridine) (3-(pyridin-2-yl)-2H-chromen-2-onate) iridium(III)
)

[0073] [化18]



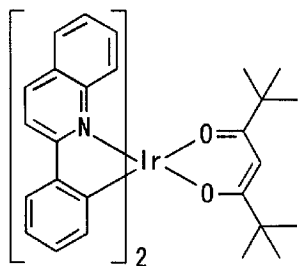
(化合物 1-2)

[0074] PQ2Ir(dpm) :

Bis(2-phenylquinoline) (2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionate) iridium
(III)

[0075]

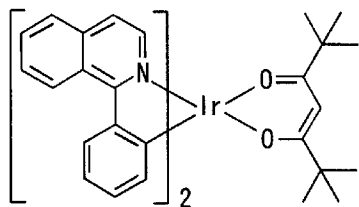
[化19]



(化合物 1 3)

[0076] Bis(phenylisoquinoline) (2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionate) iridium(III)

[0077] [化20]

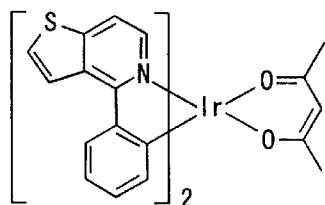


(化合物 1 4)

[0078] P0-01 :

Bis(4-phenylthieno[3,2-c]pyridinato-N, C2') acetylacetonate iridium(III)

[0079] [化21]



(化合物 1 5)

[0080] [溶媒] (国内各社製)

[0081]

[表1]

溶媒	沸点(°C)
トルエン	111
キシレン	139
トリメチルベンゼン	165
ドデシルベンゼン	331
シクロヘキシルベンゼン	240
ビスシクロヘキシル	233
トリメチルシクロヘキサン	190
フェンコン	193
メントン	207
テトラリン	208
1,5-ジメチルテトラリン	245
cis-デカリン	196
安息香酸メチル	200
安息香酸エチル	213
安息香酸イソプロピル	231
安息香酸ブチル	250
安息香酸イソペンチル	262
安息香酸ベンジル	324
4-フルオロ安息香酸エチル	210
アニソール	154
酢酸 2-フェノキシエチル	231

[0082] ――実験――

サンプル管に化合物 1 乃至化合物 15 の粉末をそれぞれ 3 mg ~ 5 mg の入れ、表 1 に記載の溶媒を 1 g 相当を当該サンプル管にそれぞれ入れ、その後、粉末と溶媒が攪拌、混合された塗布液体（インク）を作製した。

[0083] 作製した塗布液体を 200°C ~ 230°C に加熱されたホットプレートにて 10 分 ~ 60 分保持しそれぞれ観察した。その後、365 nm のハンディ UV ランプにて発光の有無をそれぞれ確認した。

[0084] 表 2 は発光実験の結果を溶媒の沸点値及び極性要因とともに示す。発光の有は○で無は×で示す。

[0085]

[表2]

溶媒	沸点 (°C)	H 基が一つで 結合している箇所	ハロゲン基 の数	発光有 無	インク 溶媒判定
トルエン	111	0	0	○	×
キシレン	139	0	0	○	×
トリメチルベンゼン	165	0	0	○	×
ドデシルベンゼン	331	0	0	○	○
シクロヘキシルベンゼン	240	1	0	×	×
ビスシクロヘキシル	233	2	0	×	×
トリメチルシクロヘキサン	190	1	0	×	×
フェンコン	193	1	0	×	×
メントン	207	3	0	×	×
テトラリン	208	0	0	○	○
1,5-ジメチルテトラリン	245	0	0	○	○
cis-デカリン	196	2	0	×	×
安息香酸メチル	200	0	0	○	○
安息香酸エチル	213	0	0	○	○
安息香酸イソプロピル	231	0	0	○	○
安息香酸ブチル	250	0	0	○	○
安息香酸イソペンチル	262	1	0	×	×
安息香酸ベンジル	324	0	0	○	○
4-フルオロ安息香酸エチル	210	0	1	×	×
アニソール	154	0	0	○	×
酢酸 2-フェノキシエチル	231	0	0	○	○

[0086] 以上の判定結果から、主に炭化水素の溶媒の炭素骨格において第3級炭素原子のある溶媒、すなわち第3級炭素原子にH基が一つで結合している溶媒を用いた場合、非プロトン性溶媒であっても発光が消光することが分った。また、非プロトン性溶媒のうちハロゲン基がある溶媒も同様に消光していることが分った。このことは、溶媒骨格にてH基が一つで存在する場合、電荷バランス不安定であるため加熱によりH基が解離し易く、乖離したH⁺が補助配位子に吸着し電荷バランスを崩し、そして金属錯体がラジカル状態、或いは分解するため発光が消光すると推察される。ここで、アプロチック溶媒は炭素骨格の第3級炭素原子に水素基が1つのみ結合した構造が存在しない分子構造を有し、加熱条件下に解離してプロトン（H⁺）を生じない溶媒を意味する。金属錯体組成物の溶媒として、ドデシルベンゼン、テトラリン、

1, 5-ジメチルテトラリン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸イソプロピル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジル、酢酸2-フェノキシエチル、及びジフェニルエーテルのアプロチック溶媒が好適であった。

[0087] ー実施例：（素子の性能評価）ー

以下に示す複数の有機EL素子を作製し、発光特性を測定、評価した。

[0088] 化合物9のIr(2-phq)₂(acac)を、それぞれ上記試験で好適であったドデシルベンゼン、テトラリン、1, 5-ジメチルテトラリン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸イソプロピル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジル、酢酸2-フェノキシエチル、及びジフェニルエーテルに溶解して、有機電界発光素子用金属錯体組成物（インク）を調製した。固型分の発光ドーパントであるIr(2-phq)₂(acac)とホスト材料である2, 6-ビス（3-9-H-カルバゾール-9-イル-フェニル）ピリジン（2, 6-bis(3-9-H-carbazol-9-yl-phenyl)pyridine：（26DCzPPy））の濃度はそれぞれ6wt%であった。

[0089] 陽極として透明電極ITOを形成したガラス基板上に、真空蒸着により順に、正孔注入・輸送層としてPEDOT:PSS（ポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）：ポリ（スチレンスルホネート）poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))を32nmの厚さで形成した。

[0090] かかる正孔注入・輸送層上に上記インクによるインクジェット塗布を行い、乾燥させて、発光層を38nmの厚さで形成した。発光層の上に、真空蒸着により順に、電子輸送層としてAlq₃（tris(8-hydroxy-quinolino)aluminum）を60nmの厚さで形成し、その上に、電子注入層Li₂O（1nm厚）及び陰極Al（80nm厚）を形成した。200℃以上の下でのインクジェット法を用いて有機材料層を塗り分ける際、射出ヘッドの当該金属錯体組成物の目詰まりの不具合は生じなかった。

[0091] 素子の積層構成は陽極／正孔注入・輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極の順で、ITO／PEDOT:PSS／Ir(2-phq)₂(acac)：26DCzPPy／Alq₃／Li₂O／Alであった。200℃の加熱にもかかわらず何れの素子も赤色の発光を確認できた。

[0092] 以上、本発明の実施例を有機ＥＬ素子により説明したが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

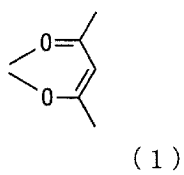
符号の説明

- [0093]
- 1 基板
 - 2 陽極
 - 3 正孔注入層
 - 4 正孔輸送層
 - 5 発光層
 - 6 正孔阻止層
 - 7 電子輸送層
 - 8 電子注入層
 - 9 陰極

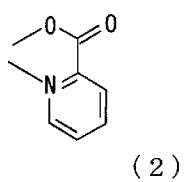
請求の範囲

- [請求項1] 中心金属、有機配位子及び補助配位子を有する発光性有機金属錯体とアプロチック溶媒とを含有することを特徴とする有機電界発光素子用金属錯体組成物。
- [請求項2] 前記アプロチック溶媒は炭素骨格の第3級炭素原子に水素基が1つのみ結合した構造が存在しない分子構造を有する非プロトン性極性溶媒の群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子用金属錯体組成物。
- [請求項3] 前記アプロチック溶媒はハロゲン基が含有されていない分子構造を有する非プロトン性極性溶媒の群から選択されることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子用金属錯体組成物。
- [請求項4] 前記アプロチック溶媒は沸点が200℃以上である非プロトン性極性溶媒の群から選択されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1に記載の有機電界発光素子用金属錯体組成物。
- [請求項5] 前記アプロチック溶媒はドデシルベンゼン、テトラリン、1,5-ジメチルテトラリン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸イソプロピル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジル、酢酸2-フェノキシエチル、ジフェニルエーテル、ドデシルベンゼン及びそれらの組合せから成る群から選択されることを特徴とする請求項4に記載の有機電界発光素子用金属錯体組成物。
- [請求項6] 前記補助配位子は下記(1)式の二座配位子のアセチルアセテート、下記(2)式の二座配位子のカーボキシピリジル、下記(3)式の二座配位子のピラゾール-ボロネート、下記(4)式の二座配位子のピラジーン-テトラゾロネート、下記(5)式の二座配位子のピリジンクロメンネート、下記(6)式の二座配位子のテトラメチルヘプタンジネートのいずれか1つの骨格を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1に記載の有機電界発光素子用金属錯体組成物。

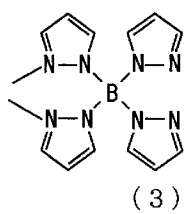
[化1]



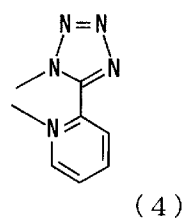
[化2]



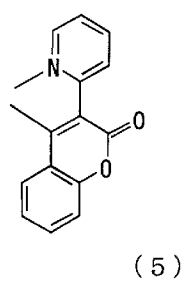
[化3]



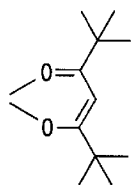
[化4]



[化5]



[化6]



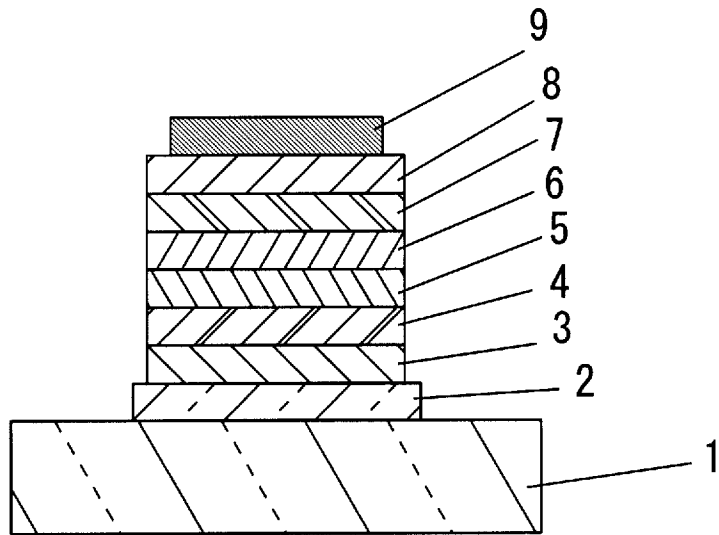
(6)

[請求項7] 対向する1対の陽極及び陰極の間に積層配置されかつ発光層を含む複数の有機材料層を備えた有機電界発光素子であって、

前記有機材料層の少なくとも1層は、前記請求項1乃至6のいずれか1に記載の前記有機金属錯体組成物が湿式塗布され乾燥して形成された層であることを特徴とする有機電界発光素子。

[請求項8] 前記有機金属錯体組成物を用いて形成された層が、発光層であることを特徴とする請求項7に記載の有機電界発光素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C07F15/00(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, C07F15/00, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-59846 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 March 2009 (19.03.2009), claim 5; paragraphs [0015], [0017], [0083], [0084], [0107], [0118], [0131] (Family: none)	1-8
X Y	WO 2009/110360 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 September 2009 (11.09.2009), paragraphs [0088], [0120], [0159] (Family: none)	1-5, 7, 8 6

☒ 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
23 May, 2011 (23.05.11)

Date of mailing of the international search report
07 June, 2011 (07.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060475

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 2009-140922 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), claim 9; paragraphs [0016], [0020] to [0022] & US 2010/0243960 A & EP 2216380 A1 & WO 2009/064026 A1 & CN 101855308 A & KR 10-2010-0097149 A	1-8
Y	JP 2007-522126 A (Universal Display Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims; paragraph [0109] & US 2005/0164030 A1 & EP 1711579 A & WO 2005/073339 A2 & KR 10-2006-0127160 A & CN 1922284 A	1-8
Y	WO 2006/100888 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims; paragraph [0080] (Family: none)	1-8
Y	JP 2007-208217 A (Fujifilm Corp.), 16 August 2007 (16.08.2007), paragraph [0047] & US 2007/0181876 A1	1-8
A	JP 2003-238286 A (Seiko Epson Corp.), 27 August 2003 (27.08.2003), claims; paragraph [0029] & US 2003/0099774 A1	1-8
A	JP 2003-84697 A (Brother Industries, Ltd.), 19 March 2003 (19.03.2003), claims; paragraph [0022] (Family: none)	1-8
A	JP 2008-19443 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 31 January 2008 (31.01.2008), claims; paragraphs [0026] to [0038] & JP 2003-171659 A & JP 2007-182458 A & JP 2007-277558 A & US 2002/0193532 A1 & EP 1245659 A1 & EP 2258805 A & EP 2258806 A & EP 2258807 A & EP 2258808 A & EP 2258809 A & KR 10-2002-0076182 A & SG 92833 A	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-500360 A (Merck Patent GmbH), 08 January 2009 (08.01.2009), claims; paragraph [0044] & US 2008/0200677 A1 & EP 1904507 A & WO 2007/006380 A1 & DE 102005032332 A & DE 502006007786 D & DE 102005032332 A1 & KR 10-2008-0037013 A & CN 101218243 A & AT 479694 T	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07F15/00(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（I P C））

Int.Cl. H01L51/50, C07F15/00, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-59846 A（三菱化学株式会社）2009.03.19, 【請求項 5】、段落【0015】、【0017】、【0083】、【0084】、【0107】、【0118】、 【0131】 （ファミリーなし）	1-8
X Y	WO 2009/110360 A1（出光興産株式会社）2009.09.11, 段落【0088】、【0120】、【0159】 （ファミリーなし）	1-5, 7, 8 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

川村 大輔

2 0

3 1 5 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-140922 A (住友化学株式会社) 2009. 06. 25, 【請求項 9】 , 【0016】 , 【0020】 - 【0022】 & US 2010/0243960 A & EP 2216380 A1 & WO 2009/064026 A1 & CN 101855308 A & KR 10-2010-0097149 A	1-8
Y	JP 2007-522126 A (ユニバーサル ディスプレイ コーポレーショ ン) 2007. 08. 09, 【特許請求の範囲】 , 段落 【0109】 & US 2005/0164030 A1 & EP 1711579 A & WO 2005/073339 A2 & KR 10-2006-0127160 A & CN 1922284 A	1-8
Y	WO 2006/100888 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006. 09. 28, 【特許請求の範囲】 , 段落 【0080】 , (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2007-208217 A (富士フイルム株式会社) 2007. 08. 16, 段落 【0047】 & US 2007/0181876 A1	1-8
A	JP 2003-238286 A (セイコーエプソン株式会社) 2003. 08. 27, 【特許請求の範囲】 , 【0029】 & US 2003/0099774 A1	1-8
A	JP 2003-84697 A (ブラザー工業株式会社) 2003. 03. 19, 【特許請求の範囲】 , 【0022】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-19443 A (住友化学工業株式会社) 2008. 01. 31, 【特許請求の範囲】 , 段落 【0026】 - 【0038】 & JP 2003-171659 A & JP 2007-182458 A & JP 2007-277558 A & US 2002/0193532 A1 & EP 1245659 A1 & EP 2258805 A & EP 2258806 A & EP 2258807 A & EP 2258808 A & EP 2258809 A & KR 10-2002-0076182 A & SG 92833 A	1-8
A	JP 2009-500360 A (メルク パテント ゲーエムベーハー) 2009. 01. 08, 【特許請求の範囲】 , 段落 【0044】 & US 2008/0200677 A1 & EP 1904507 A & WO 2007/006380 A1 & DE 102005032332 A & DE 502006007786 D & DE 102005032332 A1 & KR 10-2008-0037013 A & CN 101218243 A & AT 479694 T	1-8