

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年5月14日 (14.05.2009)

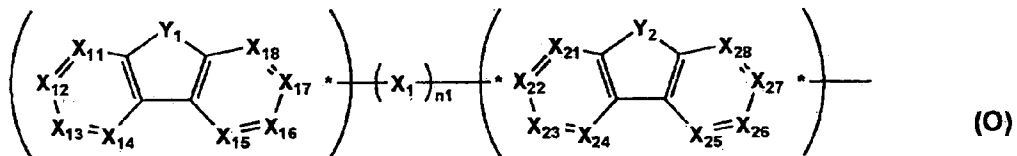
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/060780 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01) Hideo) [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).
C07D 209/86 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/069753 (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2008年10月30日 (30.10.2008)
- (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2007-290603 2007年11月8日 (08.11.2007) 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). (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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片倉 利恵 (KATAKURA, Rie) [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). ▲高▼秀雄 (TAKA, 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT, DISPLAY DEVICE, AND LIGHTING SYSTEM

(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: The object is to provide: an organic electroluminescence (EL) element material having high luminous efficiency and a lowered driving voltage; and an organic EL element, an lighting system and a display device each of which comprises the organic EL element material. Specifically disclosed is an organic EL element which has multiple organic layers including a light-emitting layer and sandwiched between an anode and a cathode. In the organic EL element, at least one layer of the organic layers comprises a compound having a partial structure represented by the general formula (O) and a molecular weight of 700 or more. When a 25-nm-thick thin film of the compound is formed on a substrate and immersed in 1-butanol at 20°C for 3 seconds, the film has a rate of reduction in absorbance of within 10% as measured at a wavelength which lies between 340 to 360 nm and at which the maximum absorbance is observed. At least one layer adjacent to the layer containing the compound is formed by a wet process.

(57) 要約: 本発明は、高い発光効率を示し、且つ低駆動電圧化した有機EL素子材料、それを用いた有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供する。本発明は、陽極と陰極により挟まれた発光層を含む複数の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層の少なくとも1層が、下記一般式(O)で表される部分構造を有し、分子量が700以上である化合物を含有し、且つ、該化合物が、基板上に該化合物の薄膜を膜厚25nmで形成し、20°Cの1-ブタノールに3秒間浸漬したとき、波長340~360nmにおいて最大の吸光度を示す波長において測定したときの吸光度の減少率が10%以内である化合物であり、更に、該化合物を含有する層と隣接する少なくとも1層が湿式法で形成されていることを特徴とする。

WO 2009/060780 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(ELD)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素子ともいう)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。

[0003] 一方、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る。電極と電極の間は厚さわずか $0.1\mu\text{m}$ 程度であり、なおかつその発光が数V～数十V程度の比較的低い電圧で発光が可能であり、更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次世代の平面ディスプレイや照明として注目されている。

[0004] 低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発のため、例えば、特許第3093796号公報には、スチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体又はトリスチルル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する技術が開示され、特開昭63-264692号公報には、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が開示されており、特開平3-255190号公報には、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等が知られている。

[0005] しかしながら、上記特許文献に開示されている技術では、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%であることと、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。

[0006] ところが、M. A. Baldo et al., *nature*, 395巻、151～154ページ(1998年)により、プリンストン大より、励起三重項からのリン光発光を用いる有機EL素子の報告がされて以来、M. A. Baldo et al., *nature*, 403巻、17号、750～753ページ(2000年)、米国特許第6,097,147号明細書により、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきている。

[0007] 更に、最近発見されたリン光発光を利用する有機EL素子では、以前の蛍光発光を利用する素子に比べ原理的に約4倍の発光効率が実現可能であることから、その材料開発を初めとし、発光素子の層構成や電極の研究開発が世界中で行われている。例えば、S. Lamansky et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 123巻、4304ページ(2001年)には、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がなされている。

[0008] 他方、製造コスト、生産性の点では、有機EL素子の構成は、透明電極と対抗電極に有機層が挟まれただけの単純なものであり、平面ディスプレイの代表である液晶ディスプレイに比べ、部品点数が圧倒的に少ないため、製造コストも低く抑えられるはずであるが、現状では必ずしもそうではなく、性能的にもコスト的にも液晶ディスプレイに大きく水をあけられている。特にコストに対しては、生産性の悪さがその要因と考えられる。

[0009] 現在商品化されている有機ELの殆どが、低分子材料を蒸着して成膜する、いわゆる蒸着法で製造されている。この蒸着法は精製が容易な低分子化合物を有機EL材料として用いることができる(高純度材料が得やすい)こと、更に積層構造を作るのが容易なことから、効率、寿命という面で非常に優れているが、反面、 10^{-4} Pa以下という高真空条件下で蒸着を行うため、成膜する装置に制約が加わり、実際には小さい面積の基板にしか適用できず、更に複数層積層するとなると成膜に時間がかかりスループットが低いことが欠点である。特に照明用途や大面積の電子ディスプレイに適用する場合は問題となり、有機EL素子がそのようなアプリケーションに実用されてい

ないひとつの原因となっている。

- [0010] 一方、有機化合物層をスピコート、インクジェット、印刷、スプレーといったプロセスで製造する塗布法は、常圧で薄膜を作製することで更に大面積に均一な膜を作製するのに適している。しかし高い発光効率、長寿命を同時に達成するためには、複数の機能層を積層することが望ましい。塗布法を用いて複数の層を積層するためには下層が上層の塗布液に溶解しないことが条件だが、数十nmオーダーという非常に薄い膜であるがために、難溶性の溶剤を用いて上層を塗布しても下層の膜の溶け出し、又は溶媒によって界面が乱れてしまうという問題が生じる。このような下層材料の上層へのコンタミや界面の乱れは、素子の発光効率の低下や素子寿命の劣化を引き起こすため、改善の必要がある。
- [0011] 上記問題を解決するため、例えば高分子材料を用いることが提案されている。しかし一般的に高分子材料は精製が難しく、特に有機エレクトロルミネッセンス素子のごくわずかな不純物が素子の発光寿命を大きく低下させる原因になるため、適用が難しい。
- [0012] また高分子材料を用いない方法としては、低分子材料を用い有機EL素子の構成層を製膜した後に高分子量化するという技術がある。例えば、分子内にビニル基を2つ有する2官能性のトリフェニルアミン誘導体が記載されており、その化合物を製膜した後に紫外線照射により3次元架橋されたポリマーを形成する(例えば、特許文献1参照。)、2つ以上のビニル基を有する材料を複数の層に添加する技術が開示され、重合反応は、陰極を積層する前の有機層製膜時点で紫外線や熱の照射で行う方法(例えば、特許文献2参照。)、リン光ドーパントの末端にビニル基を有する材料と同様にビニル基を有するモノマーの混合物にラジカル発生剤であるAIBN(アゾイソブチロニトリル)を添加して製膜時に重合反応を進行させる製造方法(例えば、特許文献3参照。)、同一層内の2分子間でディールスアルダー反応を起こさせて架橋させる製造方法(例えば、特許文献4参照。)等が挙げられる。
- [0013] しかしながら、上記のように、低分子材料を高分子量化(樹脂化)するための紫外線照射や高温での加熱処理は、酸化物の生成や材料の劣化などの原因となり、特に発光層においては素子寿命に悪影響を与えるためこれらの処理は好ましくない。

- [0014] そこで塗布適性があり、且つ素子が高発光効率、長寿命を達成する材料を検討するに当たり、上記のような理由からポリマーのように分子量が大きすぎ、精製が困難なものは素子の性能の面から好ましくない。しかし、耐熱性などのプロセス面からは高いTgが求められるため、分子量が小さすぎても望ましい材料は得られない。
- [0015] 本発明者らが検討した結果、分子量が700～5000、好ましくは800～3000の範囲であれば、精製が容易且つ高いTgを有する材料が得られることがわかった。
- [0016] また本発明者らの検討したところ、化合物中にアルキレン基やアルケニレン基、アルキニレン基、エーテル基などの2価連結基があると、素子の寿命が短くなることが判明した。そのため、化合物が有する2価連結基としては芳香環(芳香族炭化水素環+芳香族複素環)が好ましい。しかしながら芳香環だけで連結すると共役長が長くなる場合があり、化合物の三重項エネルギー(T1)が小さくなるため特に青色の発光材料のホストとして使用が困難になる。そこで、芳香環で連結する場合には共役を切断するように、例えばベンゼン環を2価連結基として用いた場合はメタ位での連結を、カルバゾール環のような3環縮合環の場合は3, 6一位で連結するのが好ましい。また、ベンゼン環のオルト位での連結のように、立体的に共役系が切断されているのも好ましい。
- [0017] 更に、湿式法で複数の有機層を積層する場合、下層は上層の塗布液で溶解しないことが重要である。そこで前記化合物を含有する層は自身を成膜する際の塗布液とは異なる溶剤に対して、高い耐溶剤性を有していることが望ましい。
- [0018] また、発光層においては極性の高い溶剤の残存は素子寿命に悪影響を与えるため、発光層を作製する際には極性の低いトルエンなどを主成分とした溶剤を使用することが好ましい。
- [0019] 以上のことを鑑みると、前記化合物を含有する層はトルエン等極性の低い溶剤によって作製されるとき、塗布による積層のためには、極性が異なり、塗布適性の面から沸点が70度以上の溶剤を主成分とする上層塗布液が有していることが望ましい。
- [0020] 上記の問題について本発明者らが鋭意検討したところ、本発明の部分構造を有し、分子量が700以上であって、2価連結基が芳香環(芳香族炭化水素環+芳香族複素環)である化合物は高いTgと、青色リン光材料に対するホストとして適した大きな最

低励起三重項状態のエネルギーを有していることが判明した。加えて、本発明の化合物はトルエン等の非極性溶剤を成分とした適当な溶剤に対しては高い溶解性を有しているため塗布法に適した材料であり、これらの材料を用いて更に上層を塗布法で積層するには、上層塗布液には、前記の如く極性が異なり、塗布適性の面から沸点が70度以上の溶剤を用いればよいのであるが、極薄膜の各層を界面での溶解や、下層からの拡散等、界面の乱れなく、均一な界面を得て、効率のよい素子を得るためには、これらの材料を用いるというのみでは達成されない。

特許文献1:特開平5-271166号公報

特許文献2:特開2001-297882号公報

特許文献3:特開2003-73666号公報

特許文献4:特開2003-86371号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0021] 本発明に係る課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、高い発光効率を示し、且つ低電圧化した有機EL素子材料、それを用いた有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供することである。

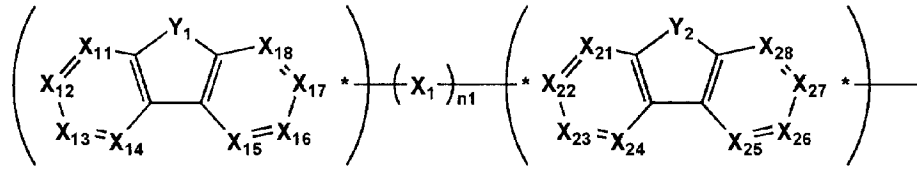
課題を解決するための手段

[0022] 本発明の上記目的は、下記の構成により達成された。

[0023] 1. 陽極と陰極により挟まれた発光層を含む複数の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層の少なくとも1層が、下記一般式(0)で表される部分構造を有し、分子量が700以上である化合物を含有し、
且つ、該化合物が、基板上に該化合物の薄膜を膜厚25nmで形成し、20°Cの1-ブタノールに3秒間浸漬したとき、波長340~360nmにおいて最大の吸光度を示す波長において測定したときの吸光度の減少率が10%以内である化合物であり、
更に、該化合物を含有する層と隣接する少なくとも1層が湿式法で形成されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0024] [化1]

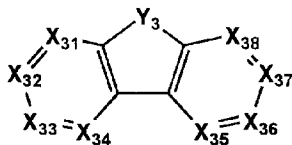
一般式(O)



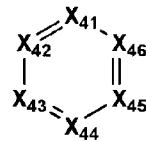
[0025] (式中、 Y_1 及び Y_2 は O、S 又は NR_0 を表し、 $X_{11} \sim X_{18}$ は $-C(R_{011})=$ 又は $-N=$ のいずれかを表し、 $X_{21} \sim X_{28}$ は $-C(R_{021})=$ 又は $-N=$ のいずれかを表すが、 $X_{11} \sim X_{18}$ 及び $X_{21} \sim X_{28}$ が全て $-N=$ であることはない。 R_0 、 R_{011} 及び R_{021} は水素原子又は置換基を表す。 $-C(R_{011})=$ 及び $-C(R_{021})=$ がそれぞれ複数存在する場合には、 R_{011} 及び R_{021} は同じでも異なってもよい。但し、 R_{011} 及び R_0 の少なくとも1つは X_1 との連結に用いられ、 R_{021} 及び R_0 の少なくとも1つは X_1 との連結に用いられる。 X_1 は下記一般式(2')又は(3')で表される2価の連結基を表す。 n_1 は1以上の整数を表し、 n_1 が2以上の場合 X_1 は同じでも異なってもよい)

[0026] [化2]

一般式(2')



一般式(3')



[0027] (式中、 Y_3 は O、S 又は NR_{30} を表し、 $X_{31} \sim X_{38}$ は $-C(R_{031})=$ 又は $-N=$ のいずれかを表し、 $X_{41} \sim X_{46}$ は $-C(R_{041})=$ 又は $-N=$ のいずれかを表すが、 $X_{31} \sim X_{38}$ 及び $X_{41} \sim X_{46}$ が全て $-N=$ であることはない。 R_{30} 、 R_{031} 及び R_{041} は水素原子又は置換基を表す。 $-C(R_{031})=$ 及び $-C(R_{041})=$ がそれぞれ複数存在する場合には、 R_{031} 及び R_{041} は同じでも異なってもよい。但し、 R_{031} 及び R_{30} 、又は R_{041} の各々少なくとも2つは連結に用いられる。

[0028] 2. 前記一般式(O)で表される部分構造を有する化合物の分子量が800~3000で

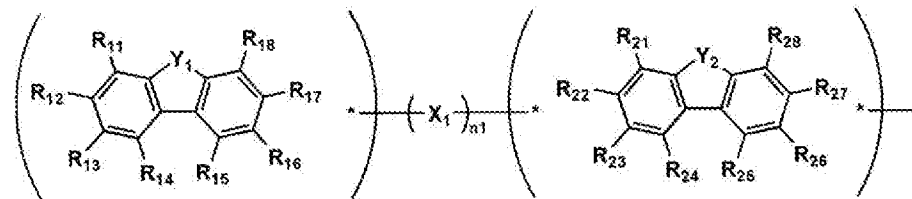
あることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0029] 3. 前記 X_1 で表される2価の連結基において、一般式(2')における X_{33} 及び X_{36} が $-C(R_{031})=$ で表され、又は前記一般式(3')における X_{41} 及び X_{42} 、又は X_{41} 及び X_{44} が $-C(R_{041})=$ で表され、 R_{031} 及び R_{041} が連結に用いられることを特徴とする、前記1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0030] 4. 陽極と陰極により挟まれた発光層を含む複数の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層の少なくとも1層が、下記一般式(1)で表される部分構造を有し、分子量が700以上である化合物を含有し、
且つ、該化合物が、基板上に該化合物の薄膜を膜厚25nmで形成し、20°Cの1-ブタノールに3秒間浸漬したとき、波長340~360nmにおいて最大の吸光度を示す波長において測定したときの吸光度の減少率が10%以内である化合物であり、
更に、該化合物を含有する層と隣接する少なくとも1層が湿式法で形成されてい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3]

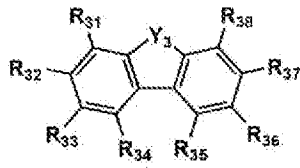
一般式(1)



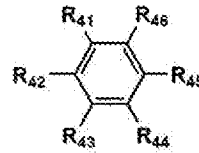
[0032] (式中、 Y_1 及び Y_2 はO、S又はNR₀を表し、 R_0 、 R_{11} ~ R_{18} 及び R_{21} ~ R_{28} は水素原子又は置換基を表す。但し、 R_{11} ~ R_{18} 及び R_0 の少なくとも1つは X_1 との連結に用いられ、 R_{21} ~ R_{28} 及び R_0 の少なくとも1つは X_1 との連結に用いられる。 X_1 は下記一般式(2)又は(3)で表される2価の連結基を表す。 n_1 は1以上の整数を表し、 n_1 が2以上の場合 X_1 は同じでも異なってもよい)

[0033] [化4]

一般式(2)



一般式(3)



[0034] (式中、Y₃はO、S又はNR₃₀を表し、R₃₀～R₃₈及びR₄₁～R₄₆は水素原子又は置換基を表す。但し、R₃₀～R₃₈、又はR₄₁～R₄₆の各々少なくとも2つは連結に用いられ、またR₄₁とR₄₄が連結に用いられる場合はR₄₂、R₄₃、R₄₅、R₄₆の少なくとも1つは水素原子以外の置換基を有する。)

5. 前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物の分子量が800～3000であることを特徴とする前記4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0035] 6. 前記X₁で表される2価の連結基において、前記一般式(2)におけるR₃₃及びR₃₆、又は前記一般式(3)におけるR₄₁及びR₄₂、又はR₄₁及びR₄₃が連結に用いられることを特徴とする前記4又は5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0036] 7. 前記X₁で表される2価の連結基において、前記一般式(2)におけるR₃₃及びR₃₆、又は前記一般式(3)におけるR₄₁及びR₄₃が連結に用いられることを特徴とする前記4～6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。

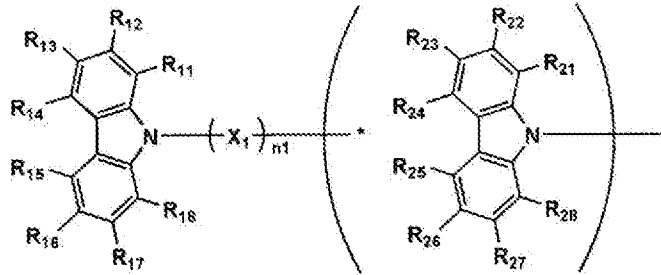
[0037] 8. 前記一般式(1)におけるY₁がNR₀を表し、且つR₀がX₁との連結に用いられることを特徴とする前記4～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0038] 9. 前記一般式(1)におけるY₂がO又はNR₀を表し、且つR₂₁～R₂₄の1つがX₁との連結に用いられることを特徴とする前記4～8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。

[0039] 10. 前記一般式(1)で表される部分構造が、下記一般式(4)で表されることを特徴とする前記4～7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。

[0040] [化5]

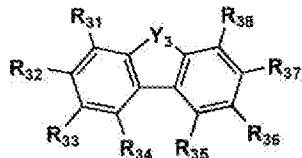
一般式(4)



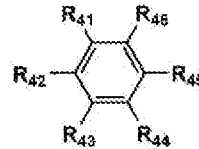
[0041] (式中、 $R_{11} \sim R_{18}$ 及び $R_{21} \sim R_{28}$ は水素原子又は置換基を表す。但し、 $R_{21} \sim R_{24}$ の少なくとも1つは X_1 との連結に用いられる。 X_1 は下記一般式(2)又は(3)で表される2価の連結基を表す。 n_1 は1以上の整数を表し、 n_1 が2以上の場合 X_1 は同じでも異なってもよい)

[0042] [化6]

一般式(2)



一般式(3)



[0043] (式中、 Y_3 はO、S又はNR₃₀を表し、 $R_{30} \sim R_{38}$ 及び $R_{41} \sim R_{46}$ は水素原子又は置換基を表す。但し、 $R_{30} \sim R_{38}$ 、又は $R_{41} \sim R_{46}$ の各々少なくとも2つは連結に用いられ、また R_{41} と R_{44} が連結に用いられる場合は R_{42} 、 R_{43} 、 R_{45} 、 R_{46} の少なくとも1つは水素原子以外の置換基を有する。)

11. 前記化合物を含有する層と隣接する2層が湿式法で形成されることを特徴とする前記1~10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。

[0044] 12. 前記発光層が、前記化合物を含有することを特徴とする前記1~11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。

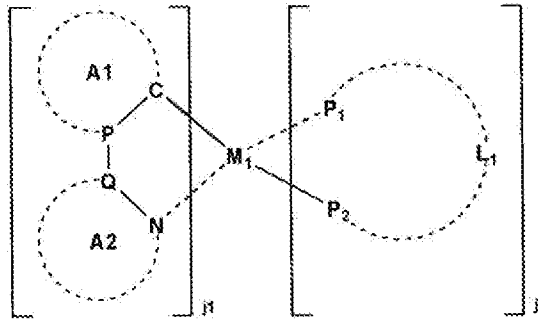
[0045] 13. 前記発光層がリン光発光性の金属錯体を含有することを特徴とする前記1~1

2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。

[0046] 14. 前記リン光発光性の金属錯体が下記一般式(5)で表される金属錯体であることを特徴とする前記13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0047] [化7]

一般式(5)



[0048] (式中、P及びQは炭素原子又は窒素原子を表し、A1はP-Cと共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を表す。A2はQ-Nと共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を表す。P₁-L₁-P₂は2座の配位子を表し、P₁、P₂は各々独立に炭素原子、窒素原子、又は酸素原子を表す。L₁はP₁、P₂と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。j1は1～3の整数を表し、j2は0～2の整数を表すが、j1+j2は2又は3である。中心金属であるM₁は元素周期表における8～10族の金属元素を表す。)

15. 前記一般式(5)で表されるA2が5員の複素環であることを特徴とする前記14に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0049] 16. 前記リン光発光性の金属錯体が下記一般式(6)で表される金属錯体であることを特徴とする前記13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0050] [化8]

て最大の吸光度を示す波長において測定したときの吸光度の減少率が10%以内である化合物を含有する層が、湿式法で形成されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0054] 20. 白色に発光することを特徴とする前記13～19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。

[0055] 21. 前記13～20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備えたことを特徴とする照明装置。

[0056] 22. 前記13～20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表示装置。

発明の効果

[0057] 本発明により、有機EL素子用に有用な有機EL素子材料が得られ、該有機EL素子材料を用いることにより、高い発光効率を示し、且つ低電圧化した有機EL素子、及び該素子を用いた照明装置、表示装置を提供することができた。

図面の簡単な説明

[0058] [図1]浸漬前後の実施例サンプル1の吸収スペクトルを示す。

[図2]照明装置の概略図である。

[図3]照明装置の断面図である。

[図4]有機ELフルカラー表示装置の概略構成図を示す。

符号の説明

- [0059] 101 ガラス基板
102 ITO透明電極
103 隔壁
104 正孔注入層
105B、105G、105R 発光層
207 透明電極付きガラス基板
206 有機EL層
205 陰極
202 ガラスカバー

208 窒素ガス

209 捕水剤

発明を実施するための最良の形態

- [0060] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子ともいう)においては、請求の範囲第1項～第18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素子を得ることができた。
- [0061] また、前記有機EL素子を具備した、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。
- [0062] 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。
- [0063] 本発明は、陽極と陰極により挟まれた発光層を含む複数の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層の少なくとも1層が、後述する一般式(0)又は一般式(1)で表される部分構造を有する化合物であって、分子量が700以上の化合物で構成される層であり、かつ、該化合物を含有する層と隣接する少なくとも1層は湿式法で形成されている、有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記一般式(0)又は一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を、基板上に該化合物の膜厚25nmの薄膜を形成し、該薄膜を20℃の1-ブタノールに3秒間浸漬したときの、浸漬前後の吸光度を測定したとき、波長340～360nmにおいて最大の吸光度を示す波長において測定したときの吸光度の減少率が10%以内である化合物であり、更に、好ましくは5%以内である化合物とすることで、前記の、一般式(0)又は一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を含有する層をトルエン等極性の低い溶剤によって作製したとき、塗布による積層によっても、極性が異なり、塗布適性の面から沸点が70度以上の溶剤を上層塗布液に用いれば、界面の乱れがなく、前記一般式(0)又は一般式(1)で表される部分構造を有する化合物層上に、隣接層を塗布・積層することが出来るのである。
- [0064] 前記試験において、基板としてガラス基板又は石英基板(厚み50 μ m～5mm)を用い、吸光度は、20℃の1-ブタノールに浸漬後、基板と共に乾燥し、恒量となった後、測定するものとする。光度計は、分光光度計U-3300(日立社製)を用いた。
- [0065] また、前記一般式(0)又は一般式(1)で表される部分構造を有する本発明の化合

物について、分子量については、分子量が700～5000、好ましくは800～3000、より好ましくは800～2000の範囲であれば、精製が容易且つ高いTgを有する材料が得られるので好ましい。

[0066] 本発明の化合物はトルエン等の非極性溶剤を成分とした適当な溶剤に対しては高い溶解性を有しているため、その上に積層する上層塗布液に用いるこれと極性が異なる溶剤に対して高い耐溶剤性をもたせることが必須である。そのために、例えば1-ブタノールを試験溶媒として用いてこれに対する耐性をみるのが好ましい。

[0067] 本発明の部分構造を有し、分子量が700以上であって、2価連結基が芳香環(芳香族炭化水素環+芳香族複素環)である化合物は、高いTgと、青色リン光材料に対するホストとして適した大きな最低励起三重項状態のエネルギーを有している。

[0068] 本発明の化合物において、前記の1-ブタノールによる試験をクリアするものを用いることで、トルエン等の非極性溶剤を成分とした適当な溶剤に対しては高い溶解性を有している本発明の化合物を、トルエン等の非極性溶剤を成分とした溶剤を用いて有機層を塗布形成することで、この上に、前記の如く、極性が異なる、例えばアルコールやフッ素系等の溶剤を用い調製した有機材料塗布液を用いて、更に、塗布法で、上層となる有機層を塗布層界面の乱れなく積層することができる。これにより極薄膜間の界面の溶解や、下層からの拡散等に起因する界面の乱れがなく有機層を積層することができるため、素子の効率低下がなく、高い発光効率、且つ低電圧化した有機EL素子を得ることが出来る。

[0069] 因みに、本発明の化合物層は、蒸着等塗布以外の方式により形成される場合においても、その上層に同様にトルエン等の非極性溶媒と極性の異なった例えばアルコールやフッ素系等の溶媒を用いて、層を塗布・形成できる。

[0070] しかしながら、前記一般式(0)又は一般式(1)で表される部分構造を有する化合物(の薄膜からなる)層についても、湿式法で形成されることが好ましい。

[0071] また、本発明の化合物を含有する層に隣接する層として、その下層についても、湿式法で形成されることが好ましい。従って、本発明の化合物を含有する層、更に、2層の隣接層いずれもが、例えば塗布法や印刷、インクジェット法等の湿式法により形成されることが生産性の観点から好ましい。

- [0072] 本発明に係る、一般式(0)又は一般式(1)で表され、かつ、前記のブタノールによる試験をクリアする化合物は、発光層に含有されることが好ましい。
- [0073] 具体的には、本発明に係る、一般式(0)又は一般式(1)で表され、かつ前記のブタノールを用いる試験をクリアする化合物を発光層に、例えばホスト化合物として用いるとき、その隣接層となる、例えば、電子輸送層或いは正孔阻止層、また、正孔輸送層、電子阻止層等を本発明に従って湿式法により形成できる。
- [0074] 本発明に係る前記一般式(0)また一般式(1)で表される部分構造について以下説明する。
- [0075] 前記一般式(0)において、 Y_1 及び Y_2 はO、S又はNR₀を表し、 $X_{11} \sim X_{18}$ は $-C(R_{01})=$ 又は $-N=$ のいずれかを表し、 $X_{21} \sim X_{28}$ は $-C(R_{021})=$ 又は $-N=$ のいずれかを表すが、 $X_{11} \sim X_{18}$ 及び $X_{21} \sim X_{28}$ が全て $-N=$ であることはない。 R_0 、 R_{011} 及び R_{021} は水素原子又は置換基を表す。 $-C(R_{011})=$ 及び $-C(R_{021})=$ がそれぞれ複数存在する場合には、 R_{011} 及び R_{021} は同じでも異なってもよい。但し、 R_{011} 及び R_0 の少なくとも1つは X_1 との連結に用いられ、 R_{021} 及び R_0 の少なくとも1つは X_1 との連結に用いられる。 X_1 は下記一般式(2')又は(3')で表される2価の連結基を表す。 n_1 は1以上の整数を表し、 n_1 が2以上の場合 X_1 は同じでも異なってもよい。
- [0076] また、前記一般式(2')、(3')において、 Y_3 はO、S又はNR₃₀を表し、 $X_{31} \sim X_{38}$ は $-C(R_{031})=$ 又は $-N=$ のいずれかを表し、 $X_{41} \sim X_{46}$ は $-C(R_{041})=$ 又は $-N=$ のいずれかを表すが、 $X_{31} \sim X_{38}$ 及び $X_{41} \sim X_{46}$ が全て $-N=$ であることはない。 R_{30} 、 R_{031} 及び R_{041} は水素原子又は置換基を表す。 $-C(R_{031})=$ 及び $-C(R_{041})=$ がそれぞれ複数存在する場合には、 R_{031} 及び R_{041} は同じでも異なってもよい。但し、 R_{031} 及び R_{30} 、又は R_{041} の各々少なくとも2つは連結に用いられる。
- [0077] これらのうちでも、前記 X_1 で表される2価の連結基において、一般式(2')における X_{33} 及び X_{36} が $-C(R_{031})=$ で表され、又は前記一般式(3')における X_{41} 及び X_{42} 、又は X_{41} 及び X_{43} が $-C(R_{041})=$ で表され、 R_{031} 及び R_{041} が連結に用いられることが好ましい。
- [0078] また、前記一般式(0)で表される部分構造を有する化合物の分子量は、800～3000であることが好ましい。

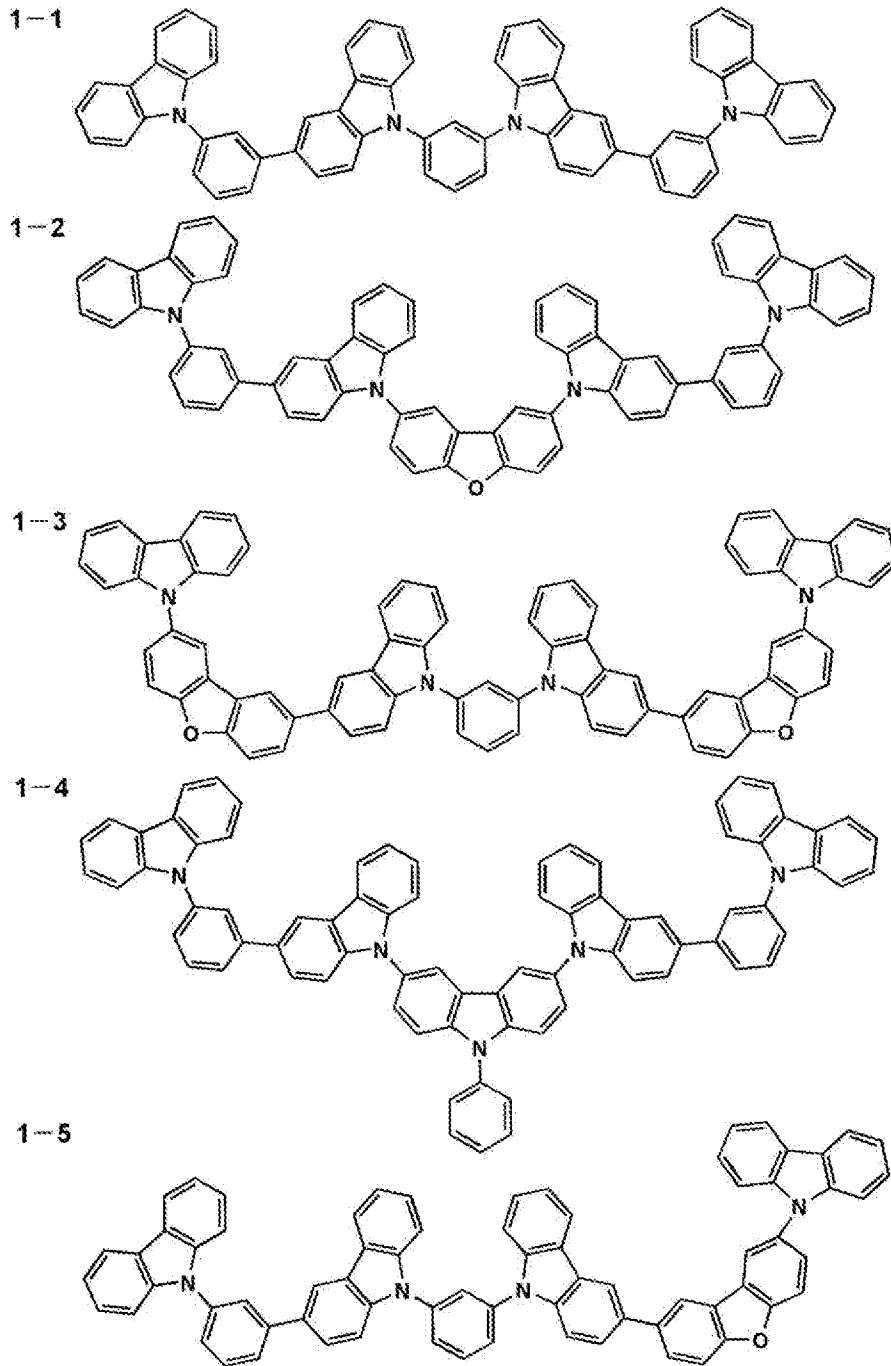
- [0079] 本発明に係る前記一般式(1)で表される部分構造について説明する。
- [0080] 前記一般式(1)において、 Y_1 及び Y_2 はO、S又はNR₀を表し、R₀、R₁₁、 $\sim R_{18}$ 及びR₂₁、 $\sim R_{28}$ は水素原子又は置換基を表す。但し、R₁₁、 $\sim R_{18}$ 及びR₀の少なくとも1つはX₁との連結に用いられ、R₂₁、 $\sim R_{28}$ 及びR₀の少なくとも1つはX₁との連結に用いられる。X₁は前記一般式(2)又は(3)で表される2価の連結基を表す。n₁は1以上の整数を表し、n₁が2以上の場合X₁は同じでも異なってもよい。
- [0081] 前記一般式(2)又は(3)において、 Y_3 はO、S又はNR₃₀を表し、R₃₀、 $\sim R_{38}$ 及びR₄₁、 $\sim R_{46}$ は水素原子又は置換基を表す。但し、R₃₀、 $\sim R_{38}$ 、又はR₄₁、 $\sim R_{46}$ の各々少なくとも2つは連結に用いられ、またR₄₁とR₄が連結に用いられる場合はR₄₂、R₄₃、R₄₅、R₄₆の少なくとも1つは水素原子以外の置換基を有する。
- [0082] 式中、X₁で表される2価連結基は、従って、芳香環(芳香族炭化水素環また芳香族複素環)であり、本発明に係る化合物は分子内にアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、エーテル、チオエーテル等の連結基を含まないことが好ましい。
- [0083] ここにおいて、R₀、R₀₁₁、R₀₂₁、R₀₃₁、R₀₄₁、R₁₁、 $\sim R_{18}$ 及びR₂₁、 $\sim R_{28}$ 、またR₃₀、 $\sim R_{38}$ 及びR₄₁、 $\sim R_{46}$ 等で表される置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基

、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホルル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニル

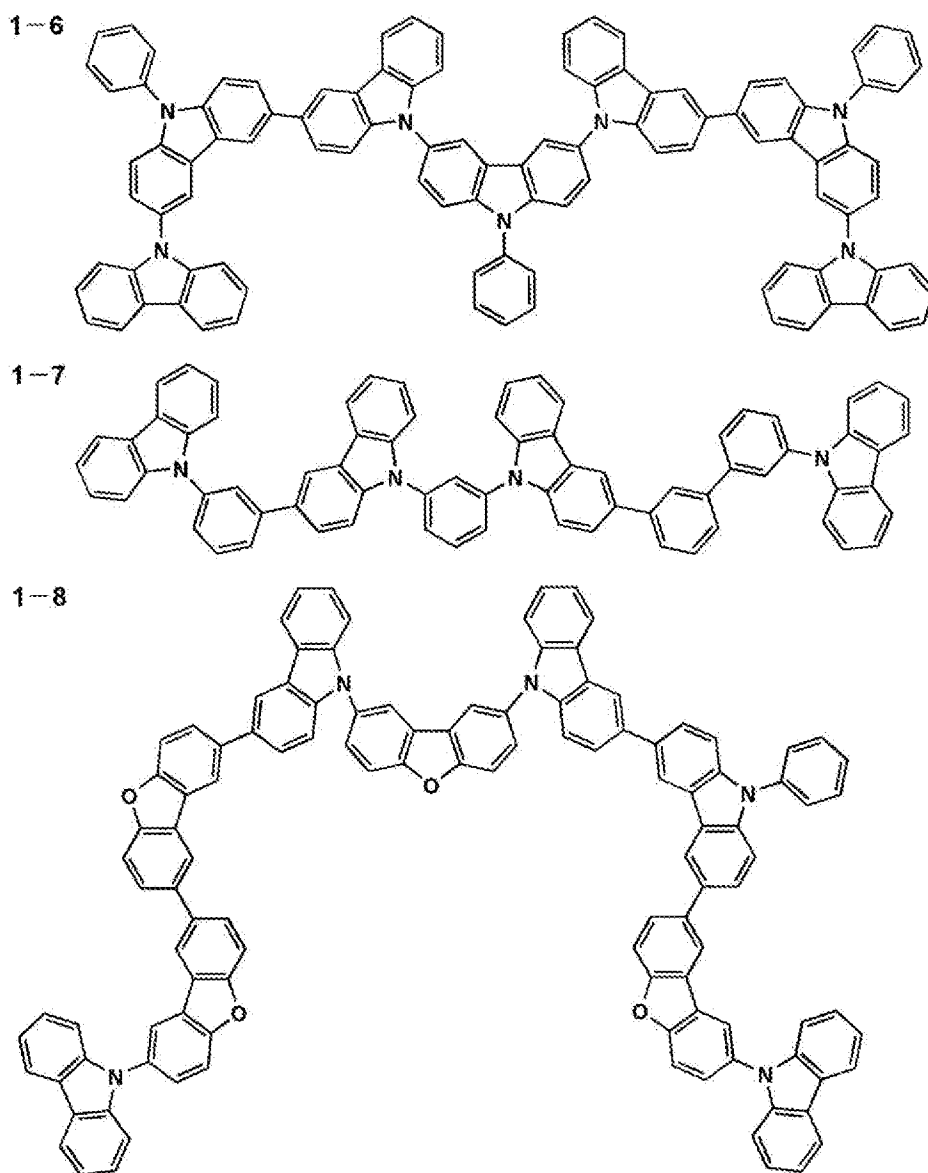
アミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0084] 又、これら、 R_0 、 R_{11} 、 R_{18} 、 R_{21} 、 R_{28} 、 R_{1n1} 等は、後述のように、式中、 $-(X)_1$ で表される2価連結基の R_{30} 、 R_{38} 、 R_{41} 、 R_{46} 等に連結する。連結するという意味は、これらの基の置換位置同士で直接結合するということを意味する。例えば R_0 と R_{32} が連結するというとき、 R_0 の置換位置 R_{32} の置換位置とが直接結合することをいう。

- [0085] X_1 で表される2価の連結基は、前記一般式(2)においては、 R_{33} 及び R_{36} 、又は前記一般式(3)においては、 R_{41} 及び R_{42} 、又は R_{41} 及び R_{43} がそれぞれ連結に用いられることが好ましい。
- [0086] このうちでも、一般式(2)においては、 R_{33} 及び R_{36} で、また、前記一般式(3)においては、 R_{41} 及び R_{43} が連結に用いられることが好ましい。
- [0087] 又、連結される構造側でみたとき、前記一般式(1)における Y_1 が NR_0 であり、且つ R_0 が2価の連結基 X_1 との連結に用いられることが好ましい。
- [0088] また、連結基 X_1 により結合される他方の構造側でみたとき、前記一般式(1)における Y_2 が O 又は NR_0 を表し、且つ $R_{21} \sim R_{24}$ の1つが X_1 との連結に用いられることが好ましい。
- [0089] 特に、前記一般式(1)で表される部分構造は、前記一般式(4)で表されることが好ましい。
- [0090] 前記一般式(4)において、 $R_{11} \sim R_{18}$ 及び $R_{21} \sim R_{28}$ は水素原子又は置換基を表す。但し、 $R_{21} \sim R_{24}$ の少なくとも1つは X_1 との連結に用いられる。 X_1 は下記一般式(2)又は(3)で表される2価の連結基を表す。 n_1 は1以上の整数を表し、 n_1 が2以上の場合 X_1 は同じでも異なってもよい。
- [0091] ここにおいて、 $R_{11} \sim R_{18}$ 及び $R_{21} \sim R_{28}$ は、前記一般式(1)において述べたものと同義である。
- [0092] また、一般式(1)で表される部分構造を有する本発明の化合物の分子量は、700～5000、好ましくは800～3000であることが好ましく、これにより精製が容易且つ高いTgを有する材料が得られる。
- [0093] 以下に、代表的な化合物について具体例を挙げる。
- [0094] [化9]

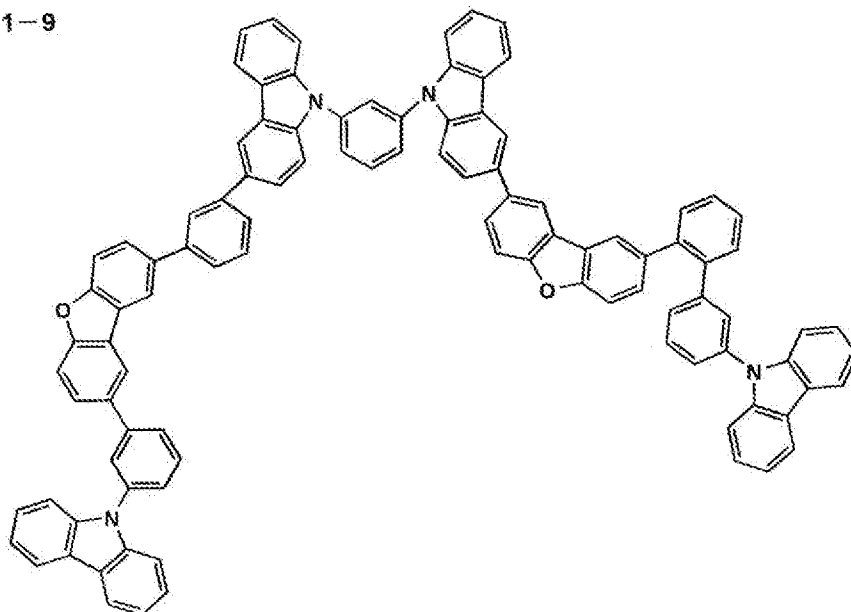


[0095] [化10]

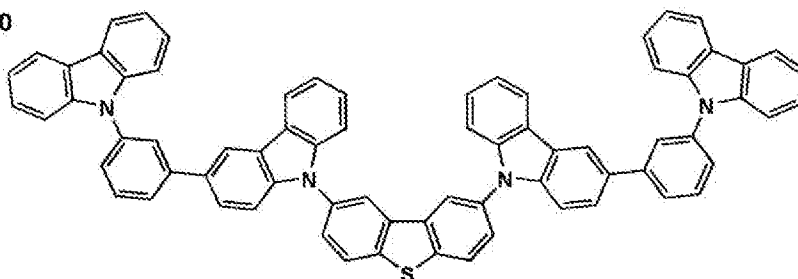


[0096] [化11]

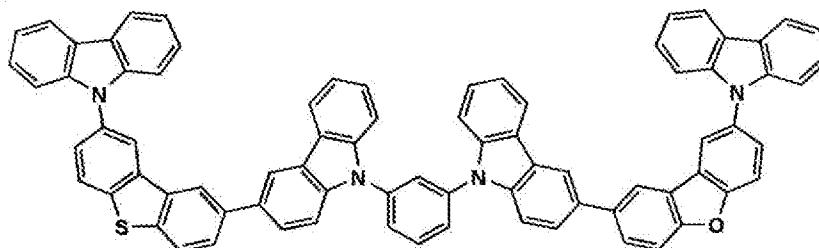
1-9



1-10

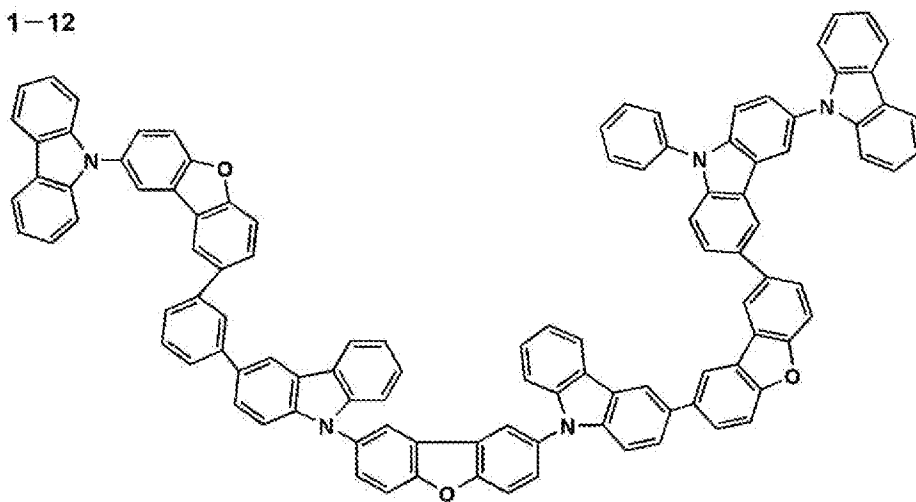


1-11

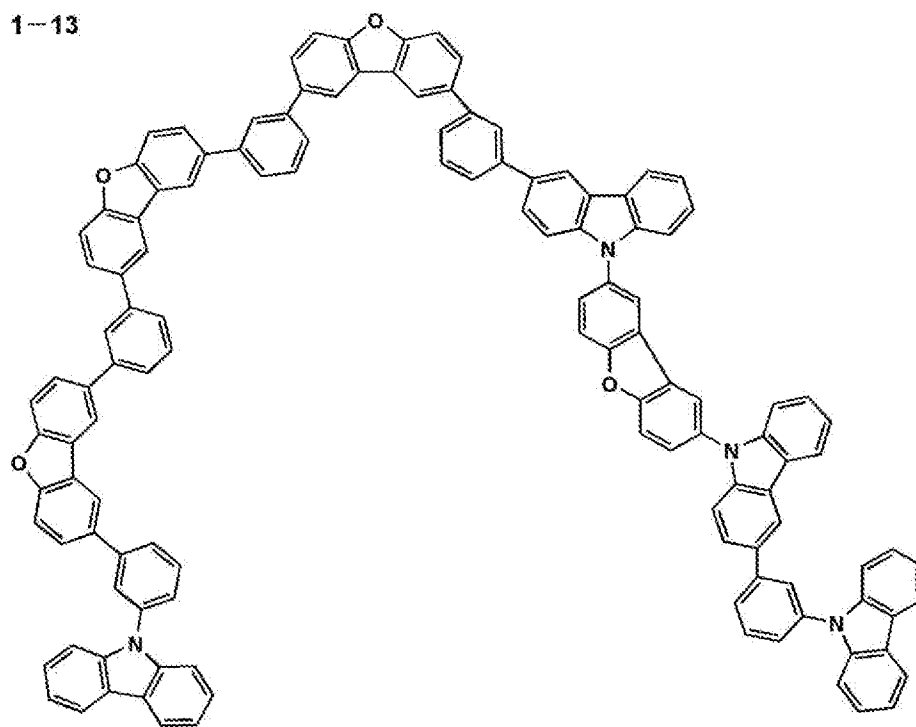


[0097] [化12]

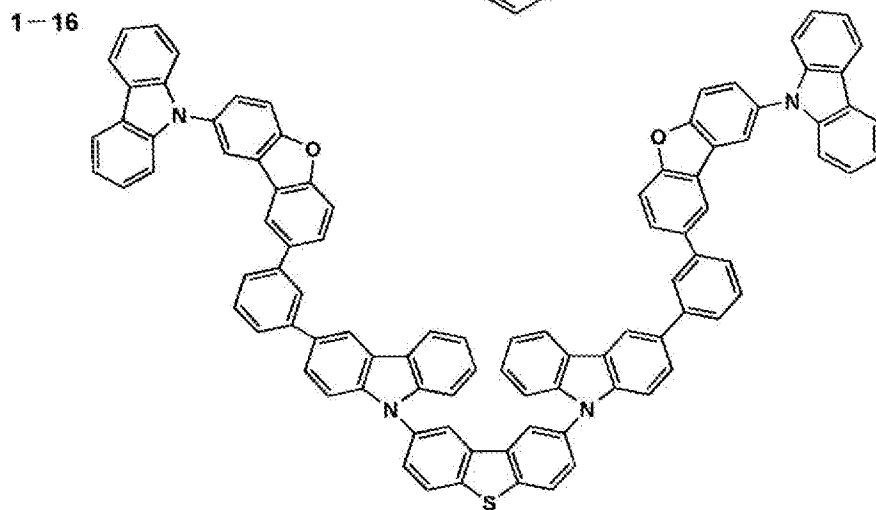
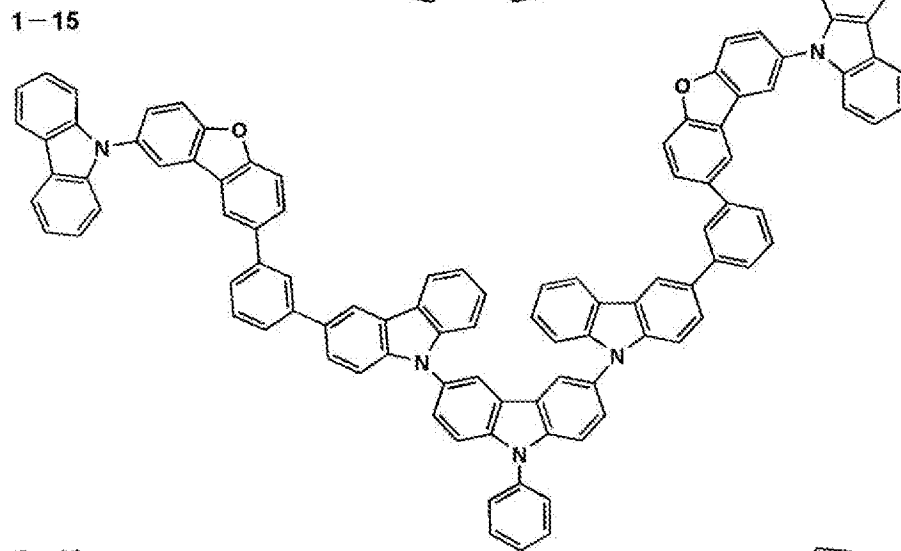
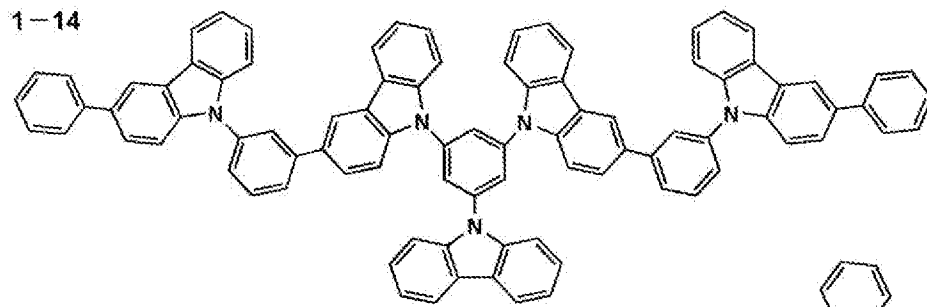
1-12



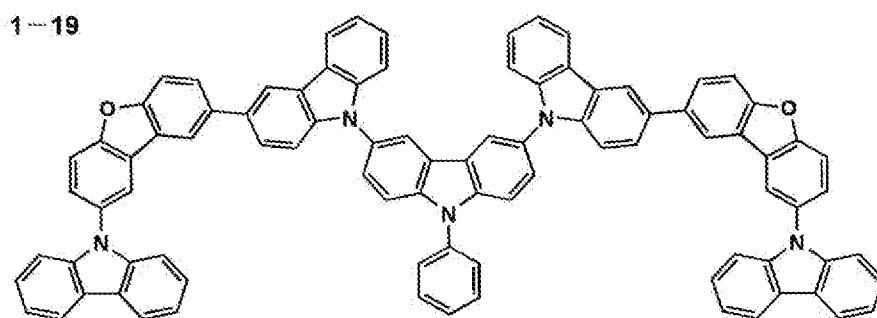
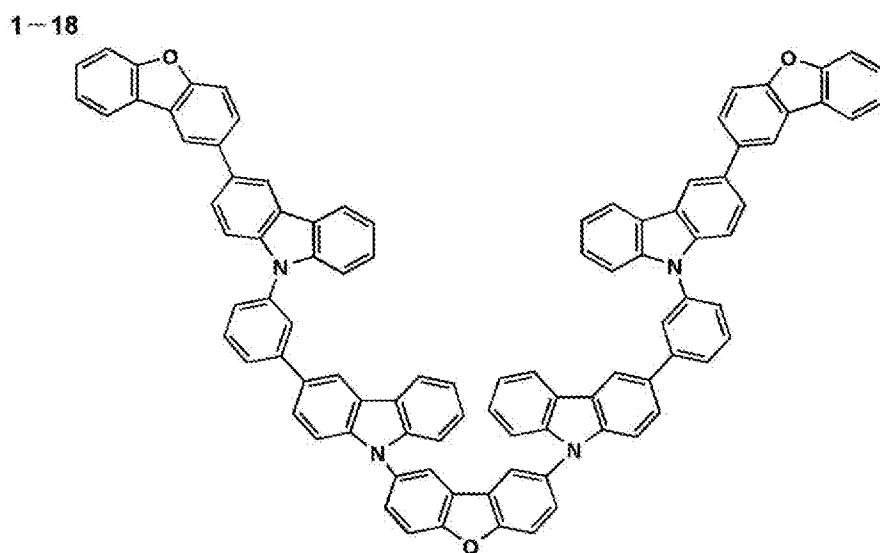
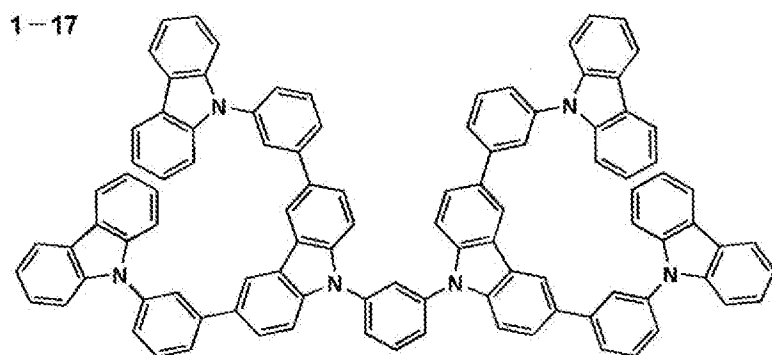
1-13



[0098] [化13]

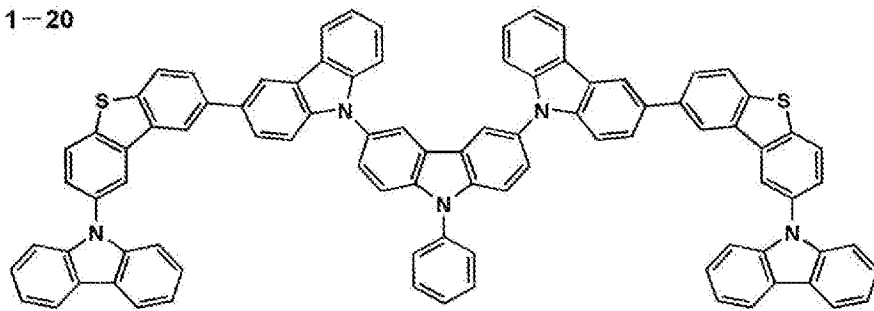


[0099] [化14]

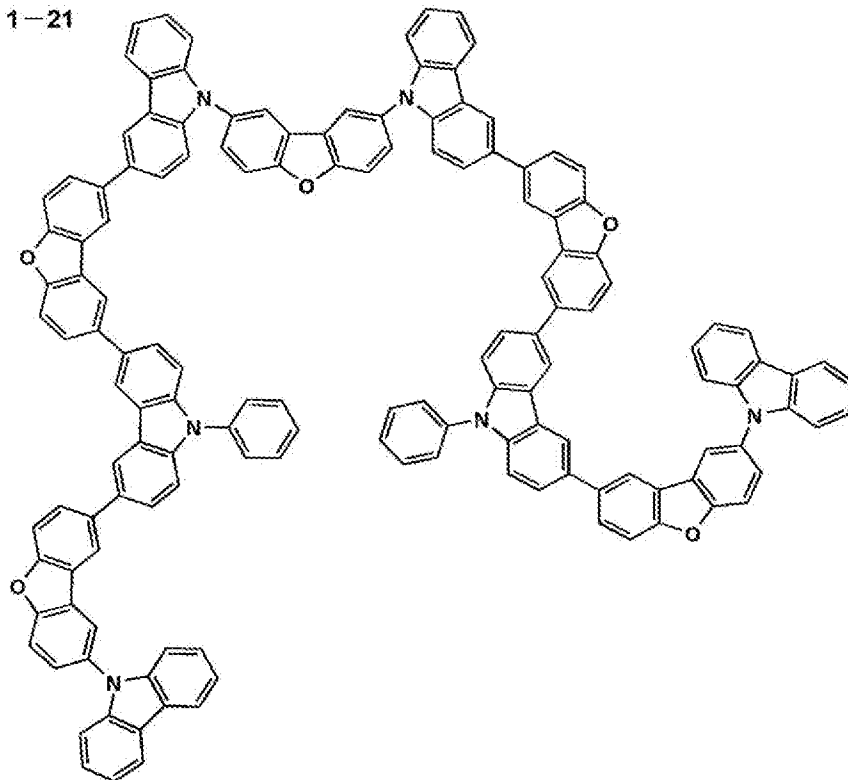


[0100] [化15]

1-20

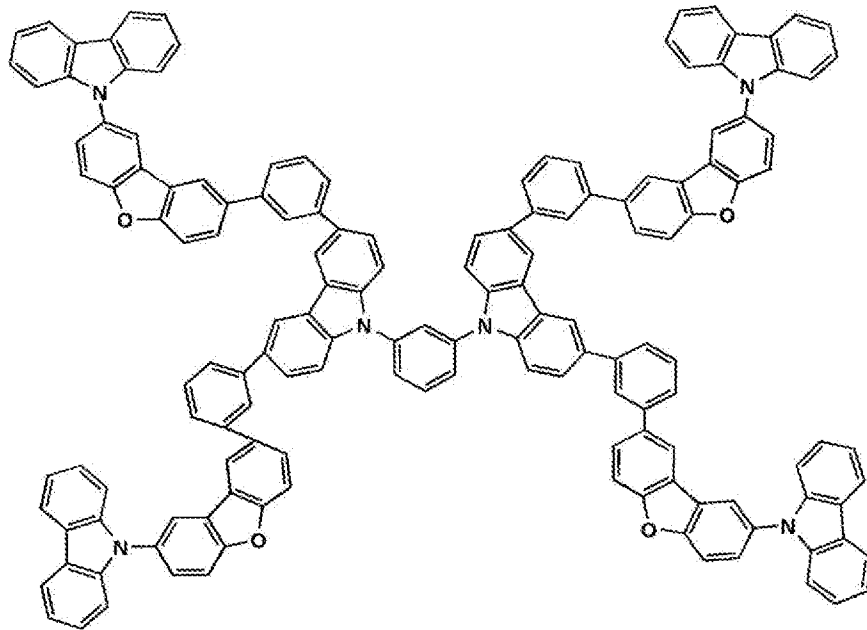


1-21

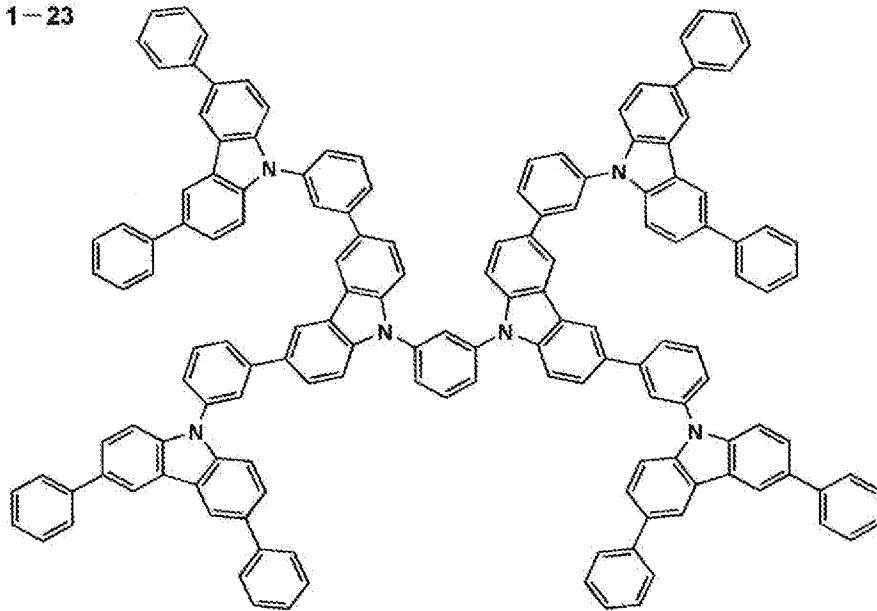


[0101] [化16]

1-22

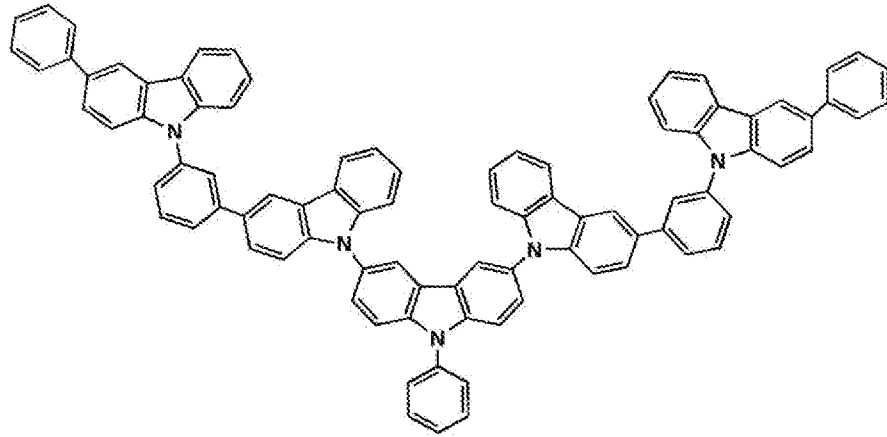


1-23

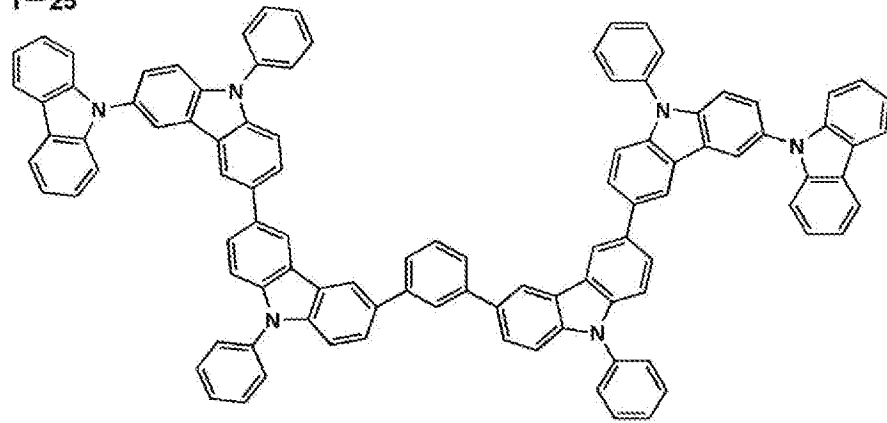


[0102] [化17]

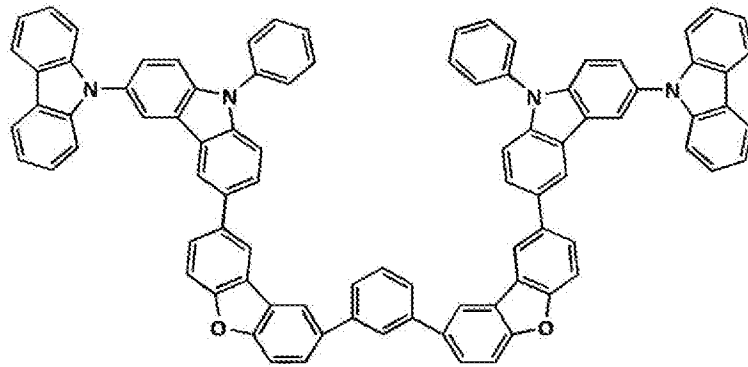
1-24



1-25

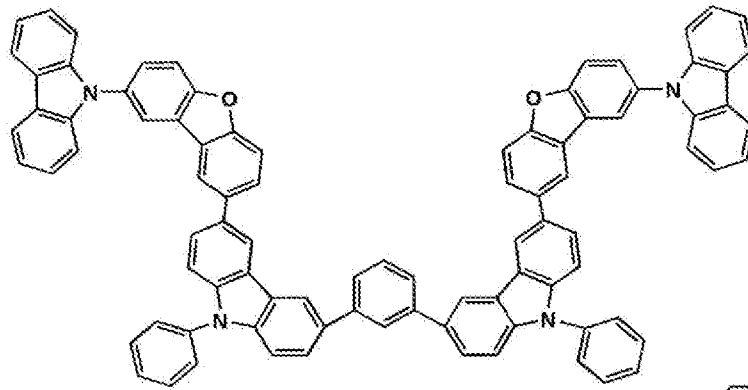


1-26

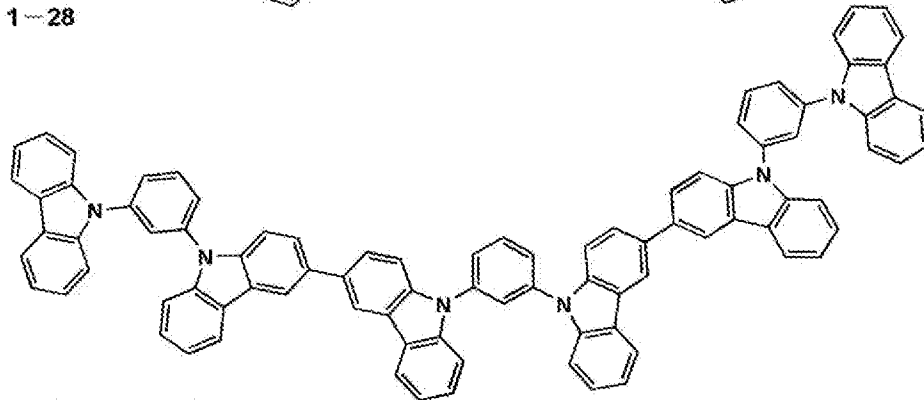


[0103] [化18]

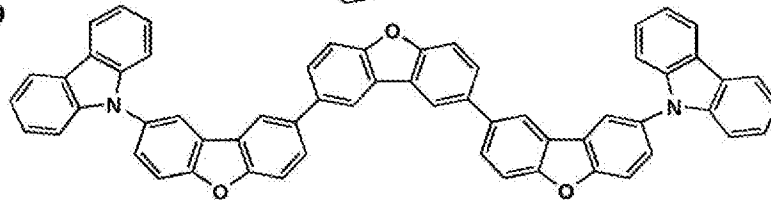
1-27



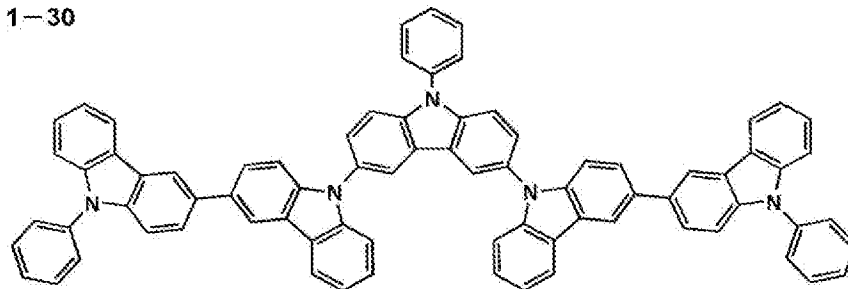
1-28



1-29

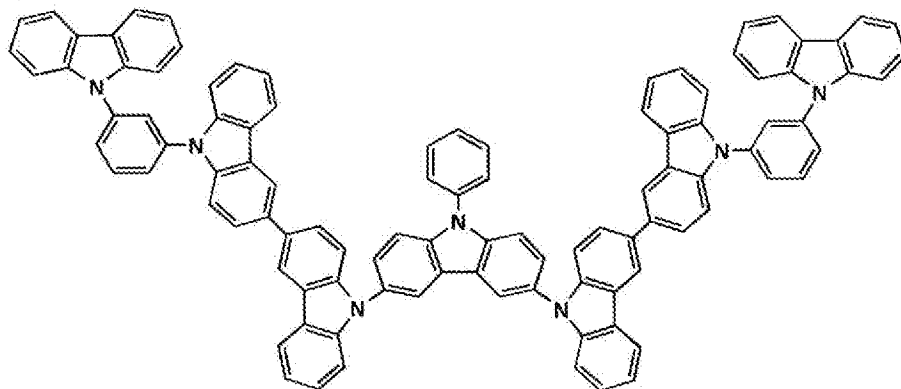


1-30

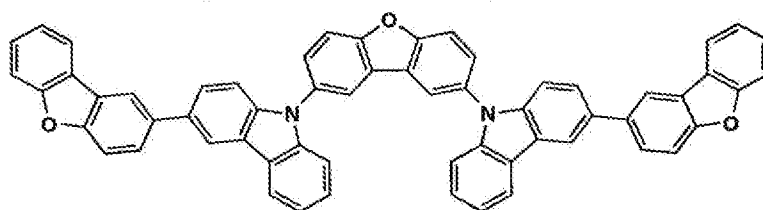


[0104] [化19]

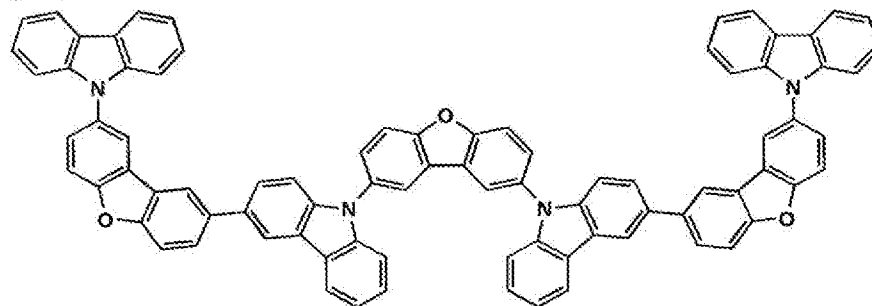
1-31



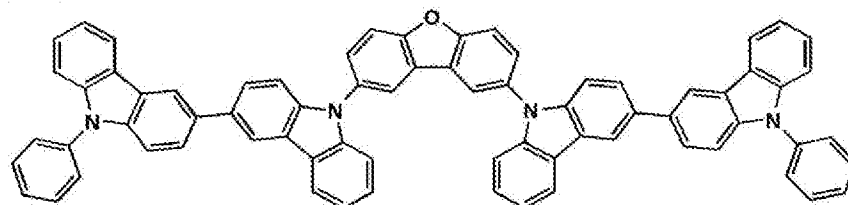
1-32



1-33

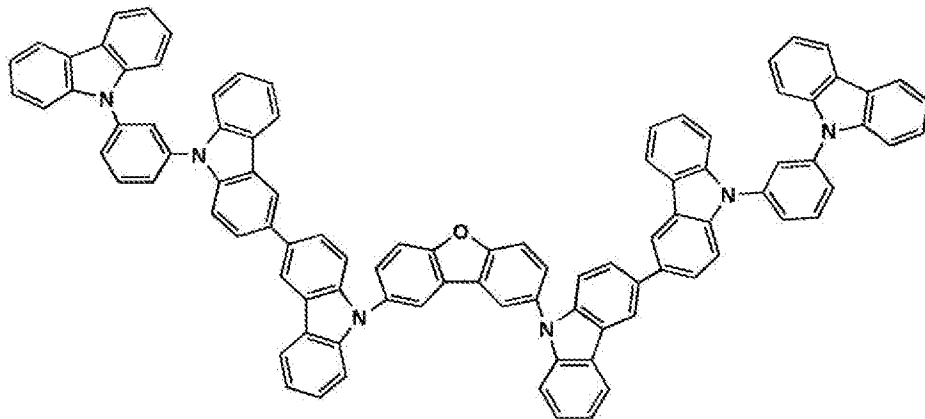


1-34

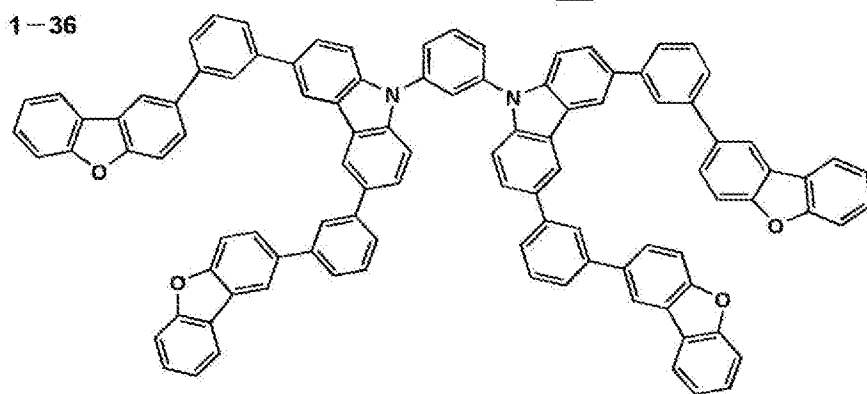


[0105] [化20]

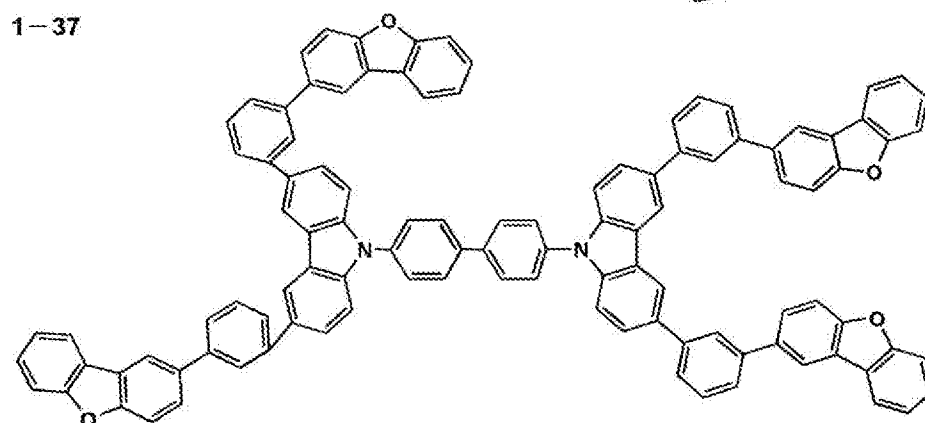
1-35



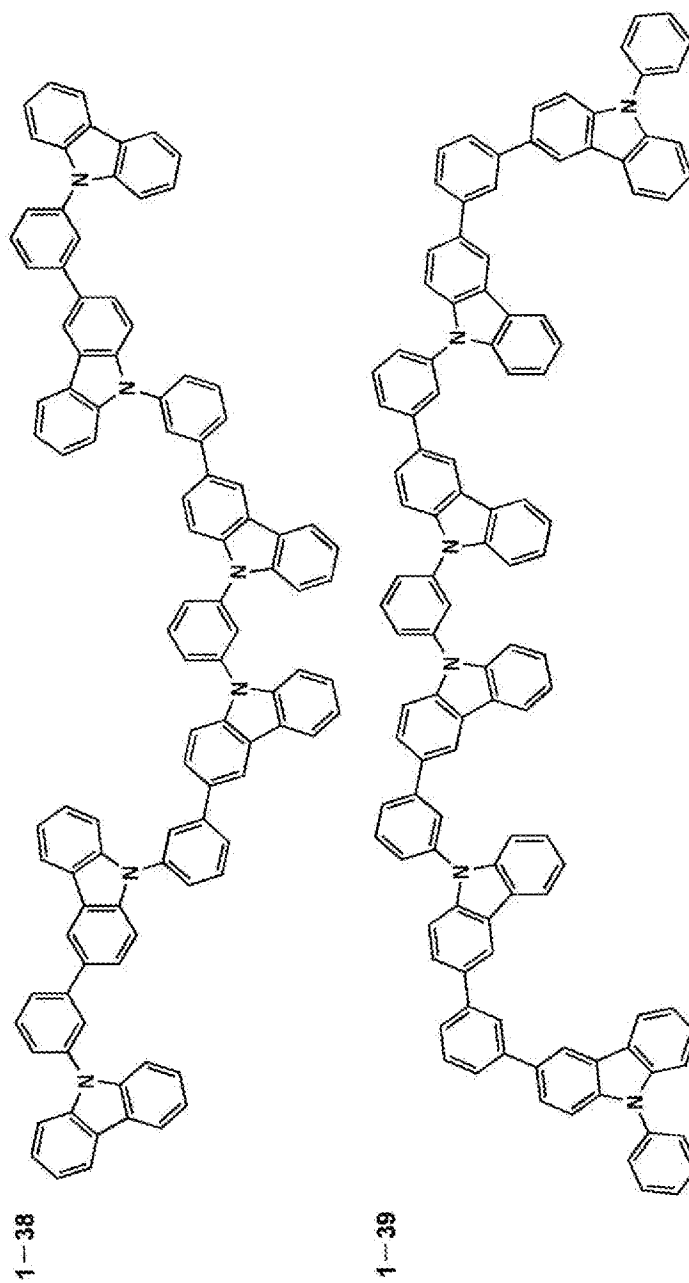
1-36



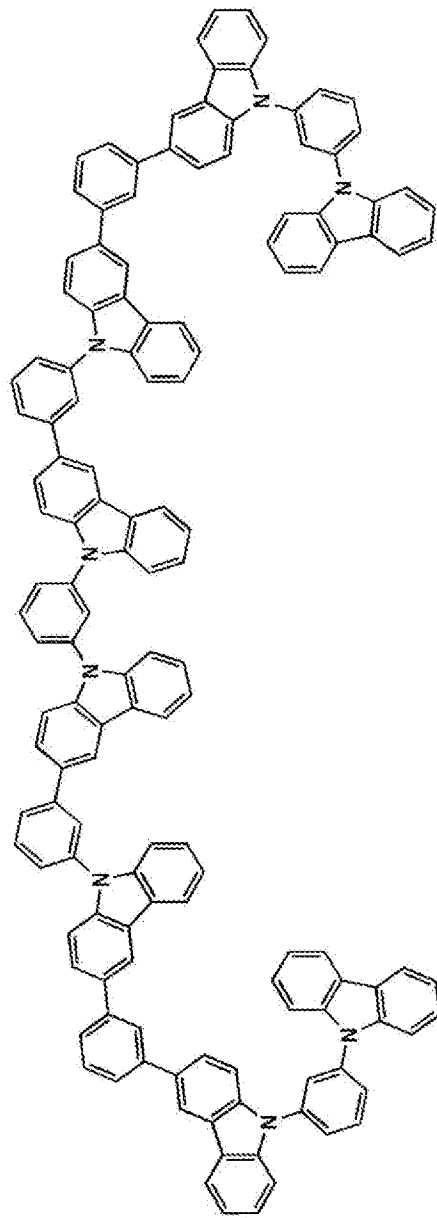
1-37



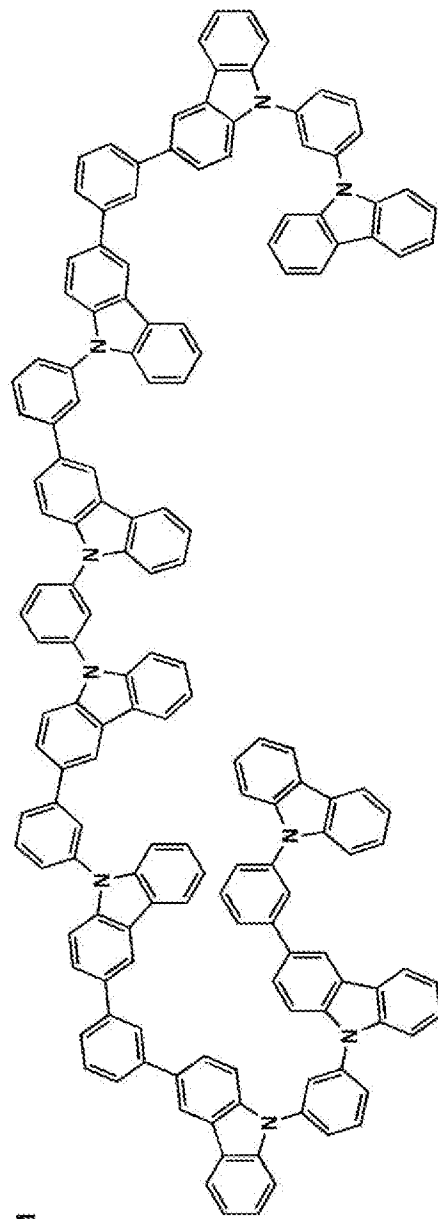
[0106] [化21]



[0107] [化22]

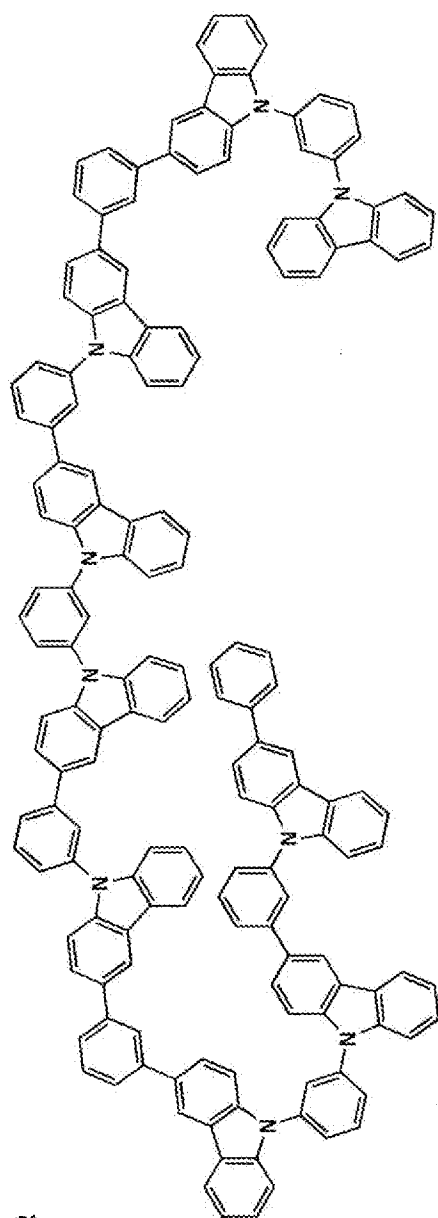


1-40



1-41

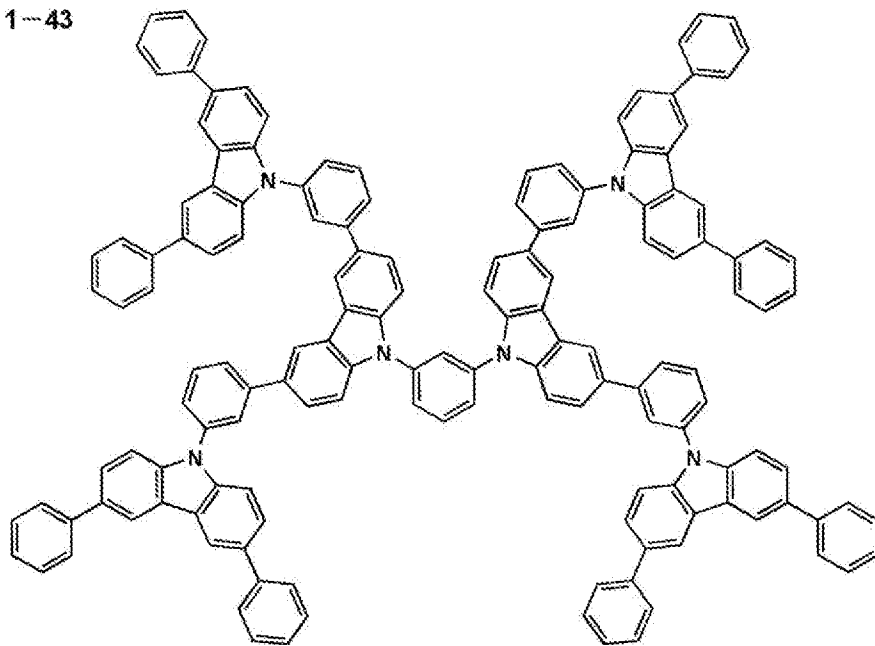
[0108] [化23]



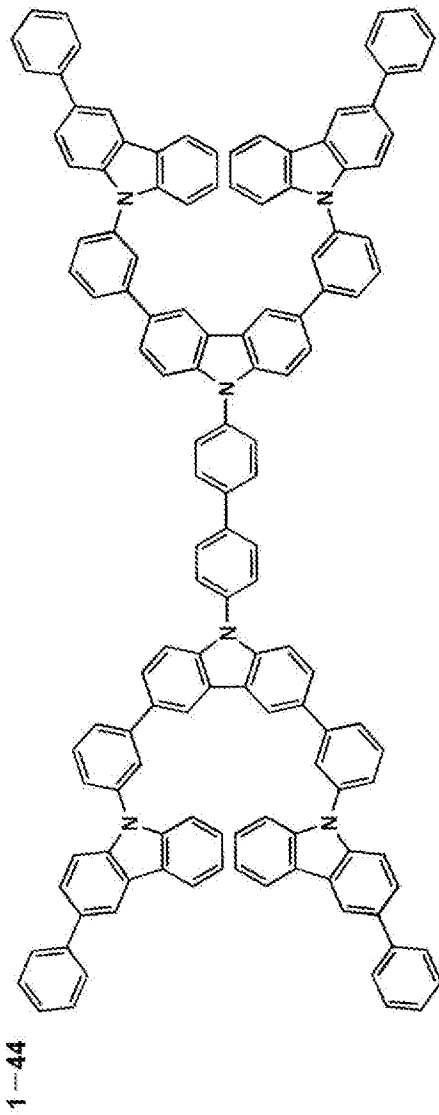
1-42

[0109] [化24]

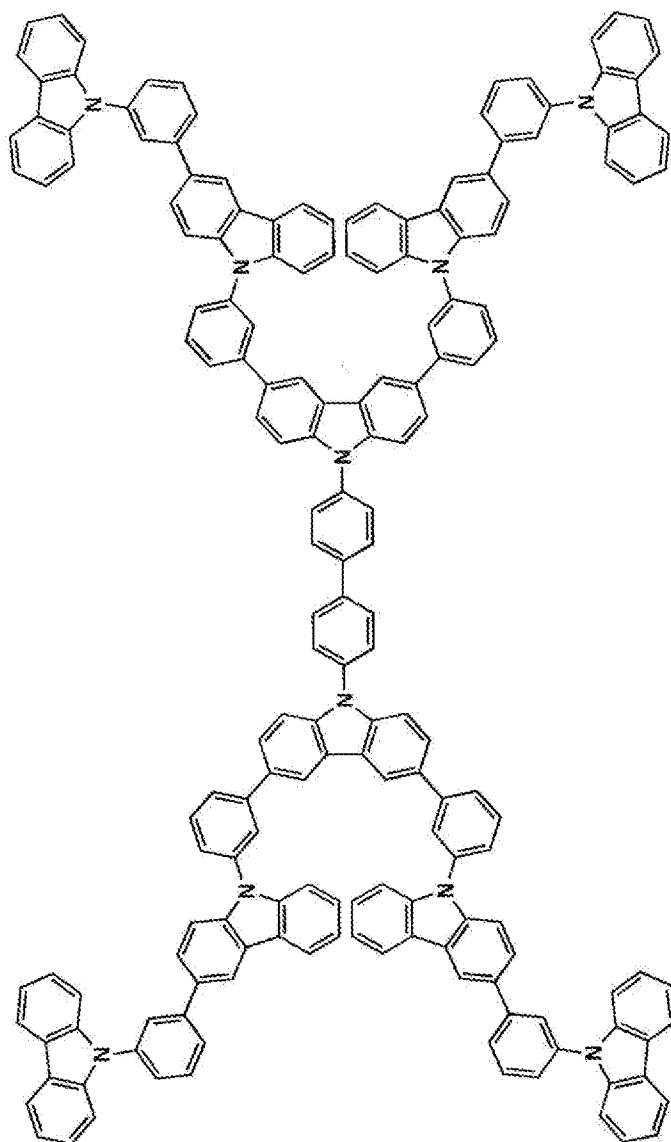
1-43



[0110] [化25]

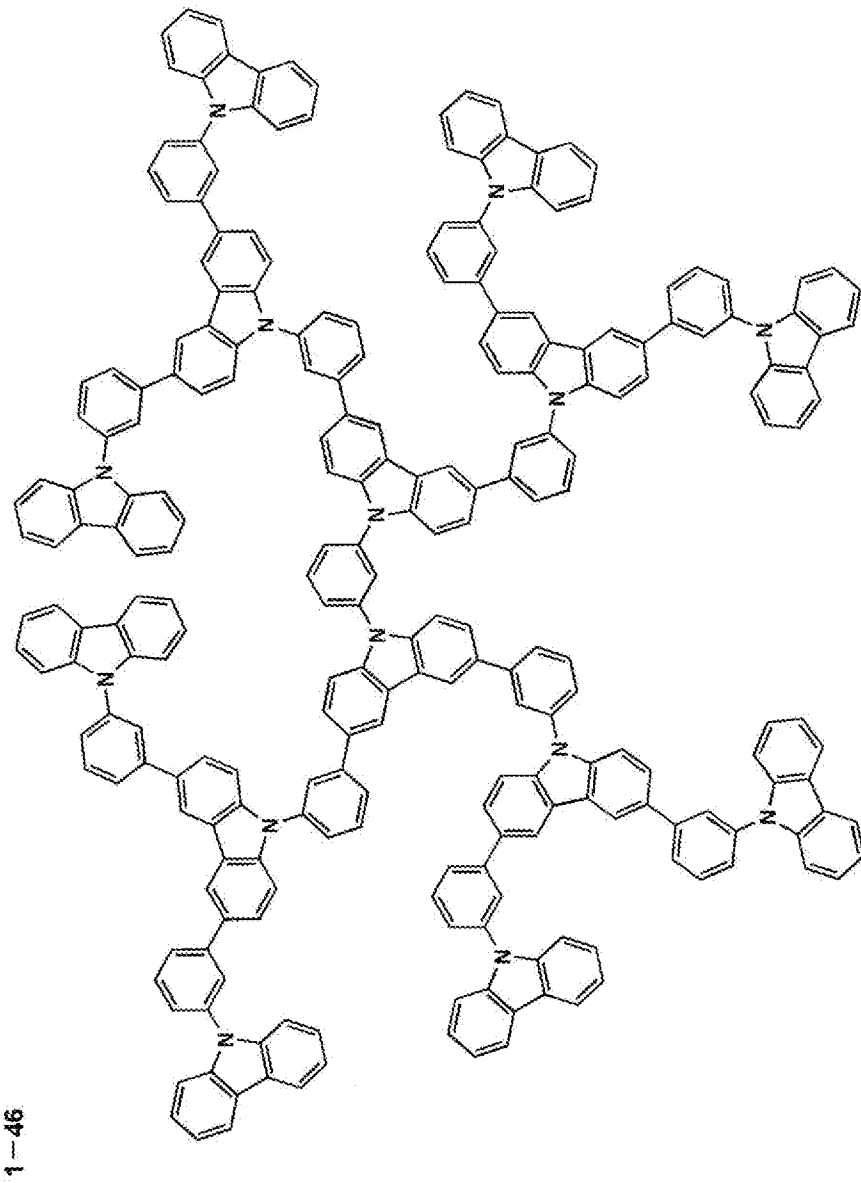


[0111] [化26]

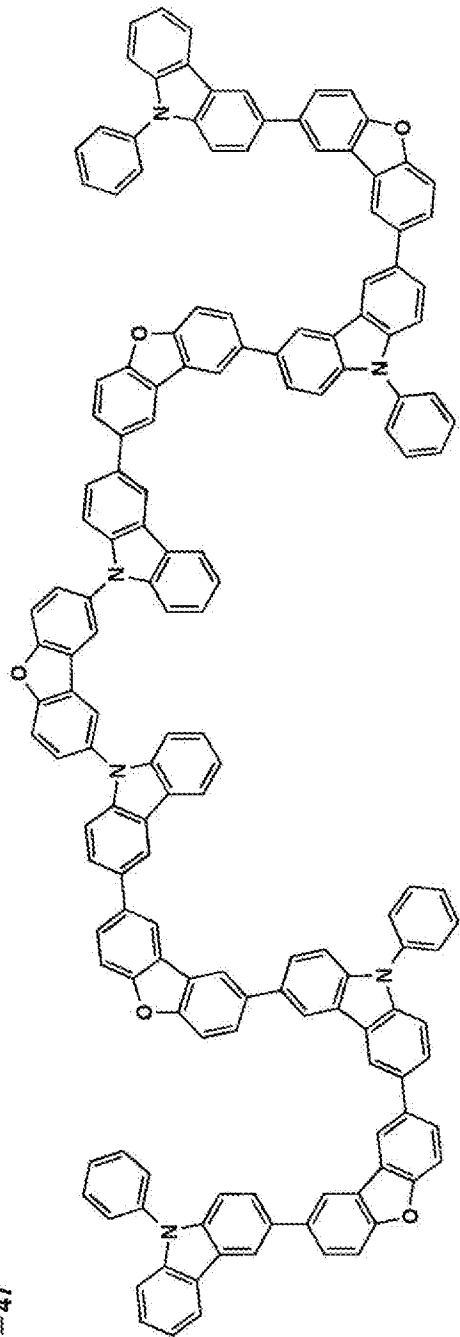


1-45

[0112] [化27]

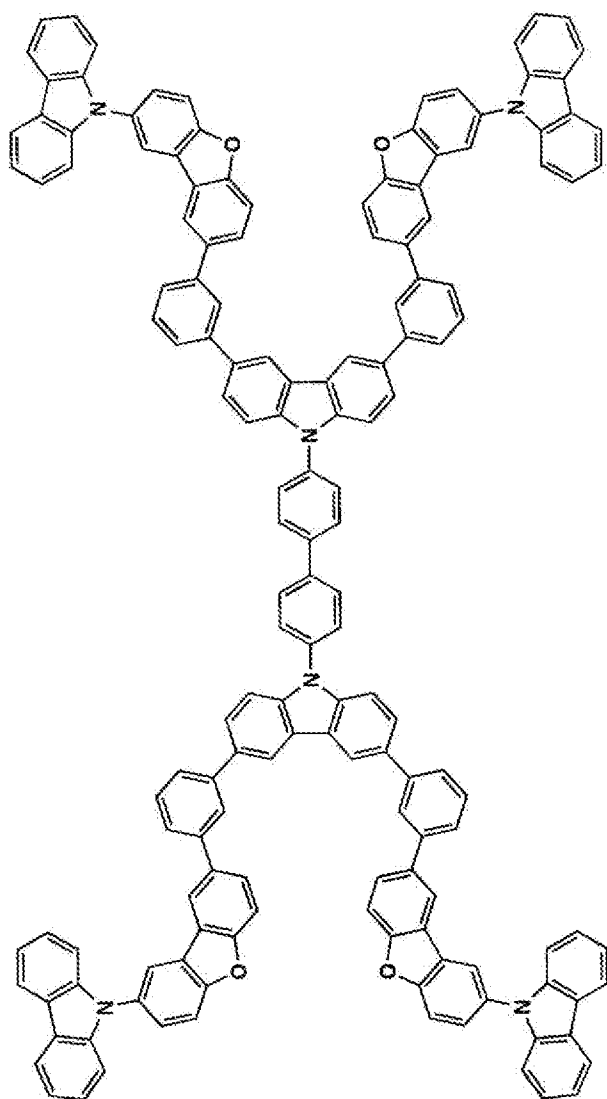


[0113] [化28]



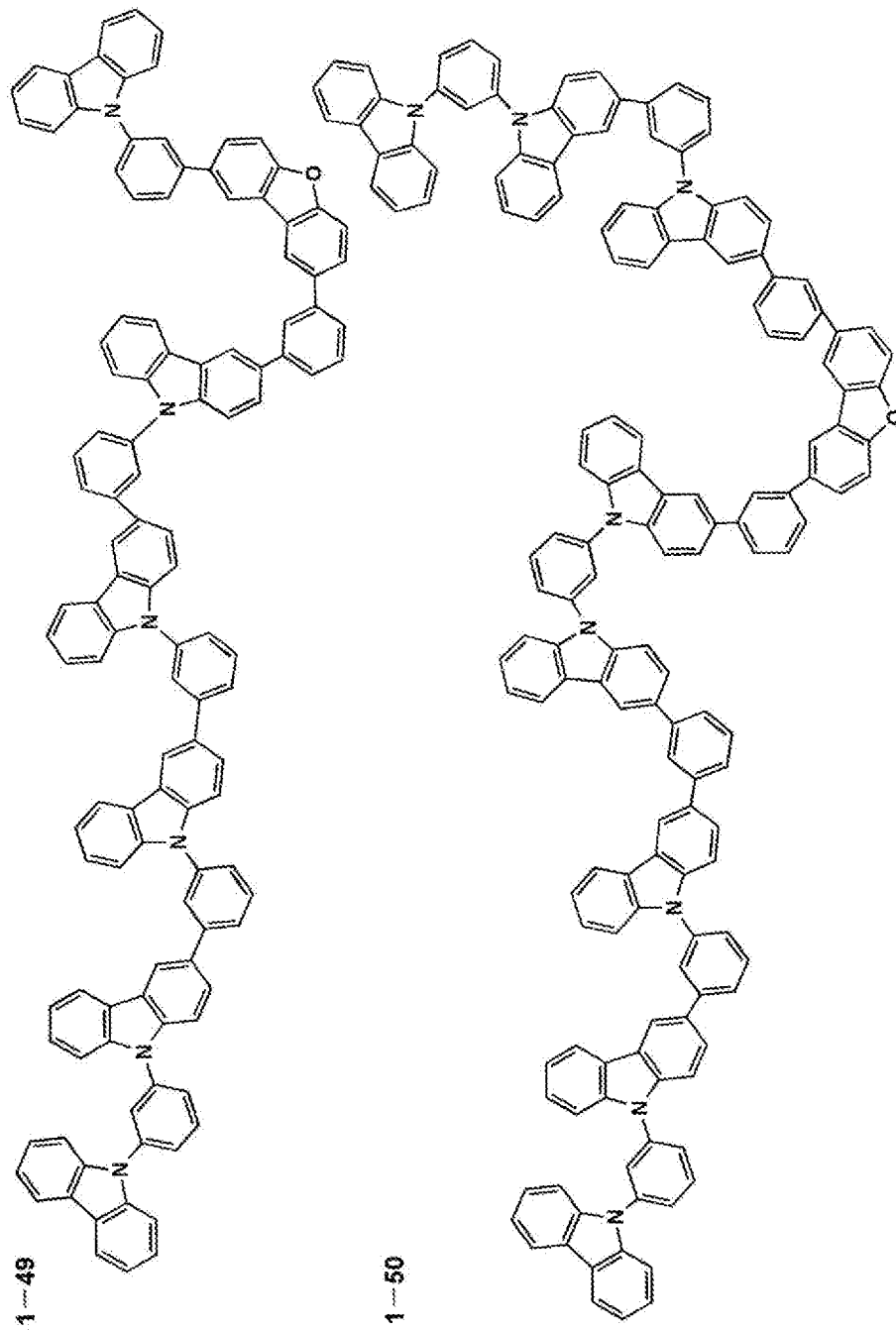
1-47

[0114] [化29]

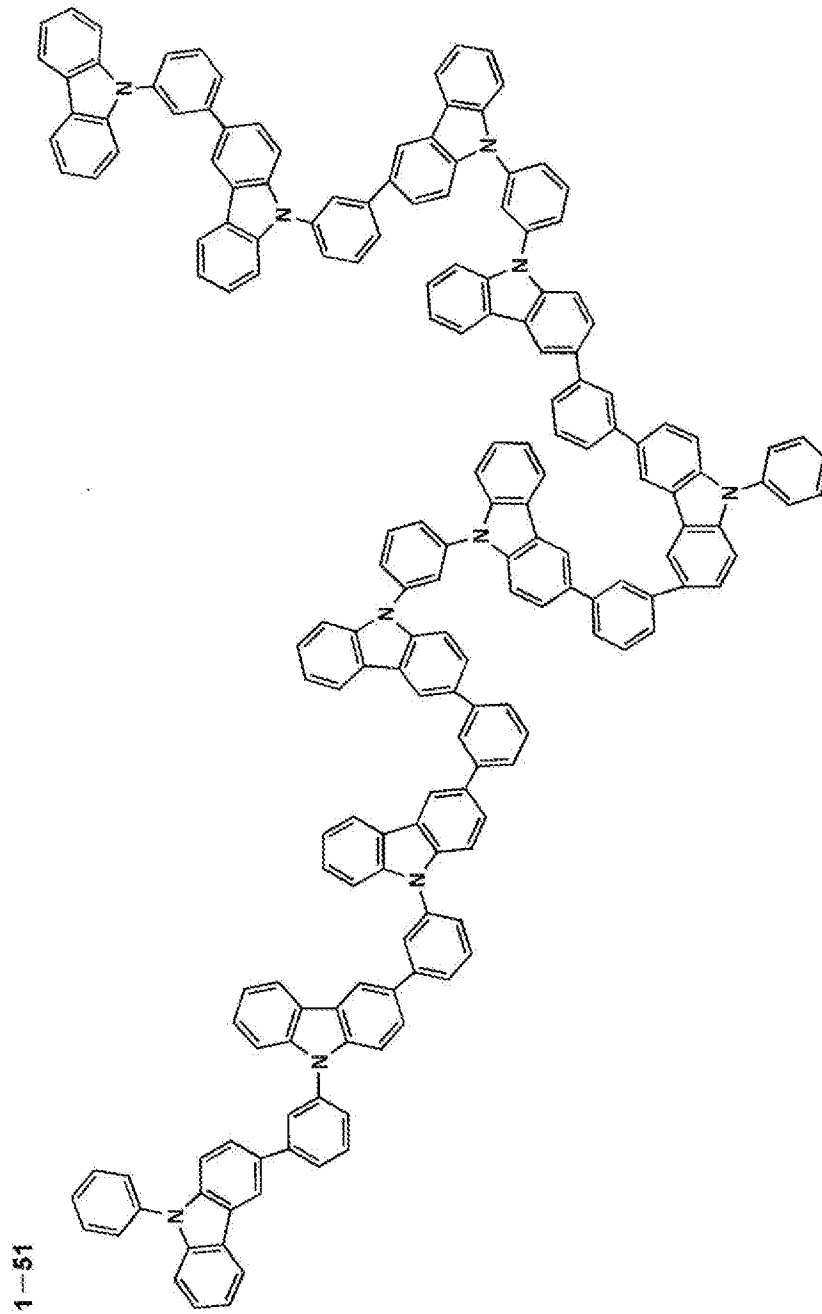


1-48

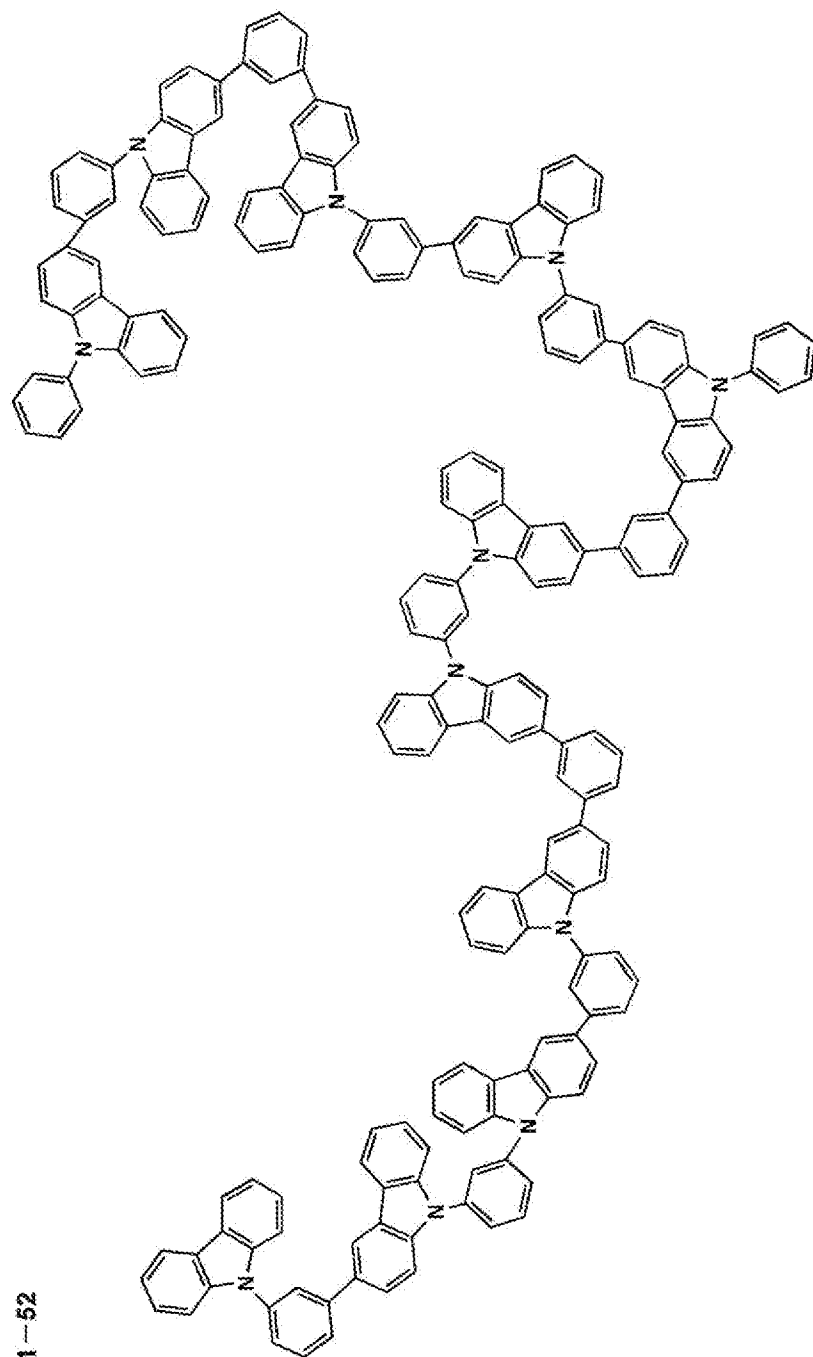
[0115] [化30]



[0116] [化31]

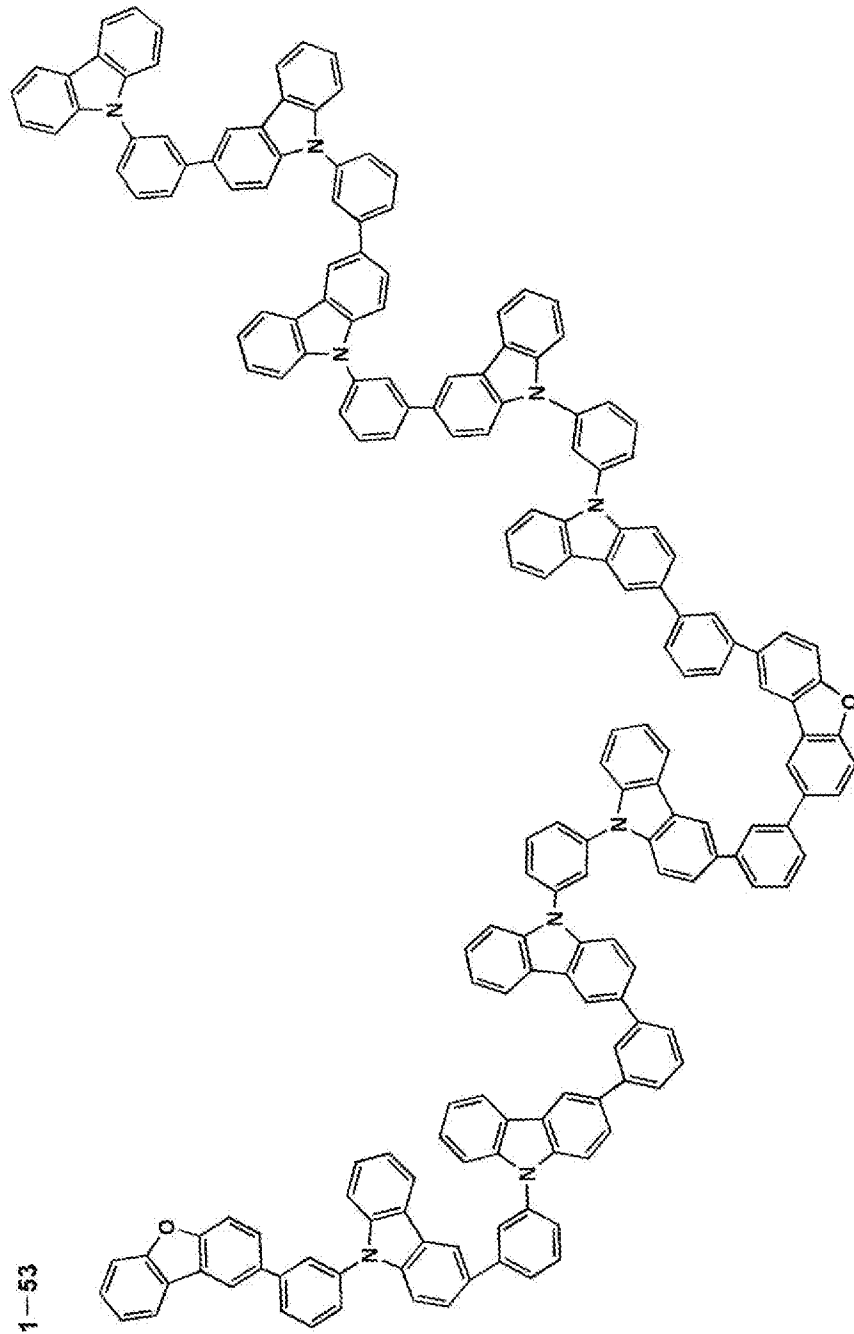


[0117] [化32]

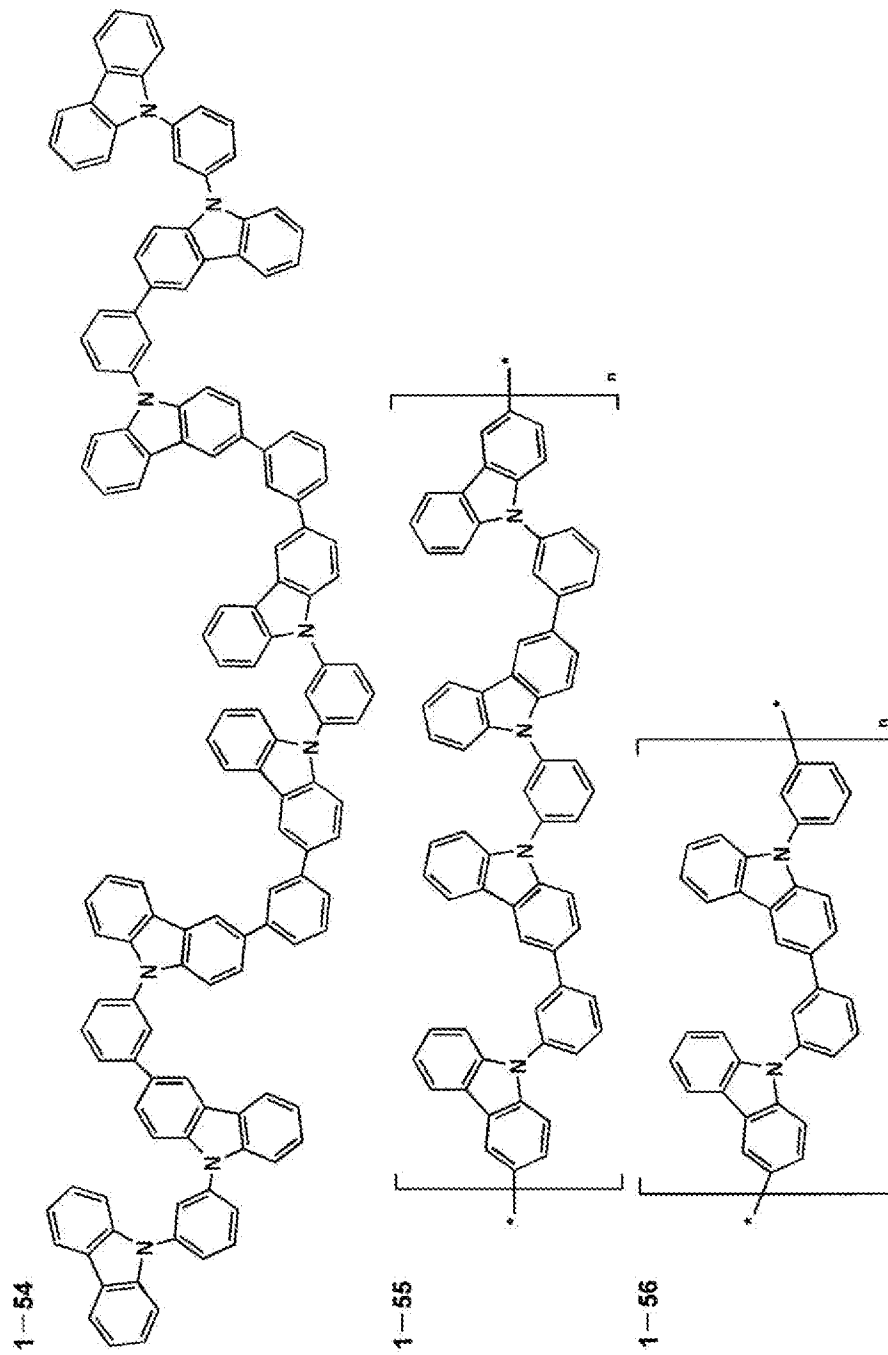


1-52

[0118] [化33]

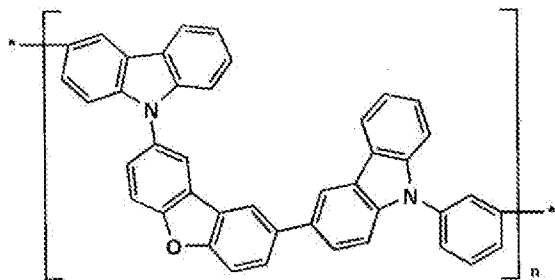


[0119] [化34]

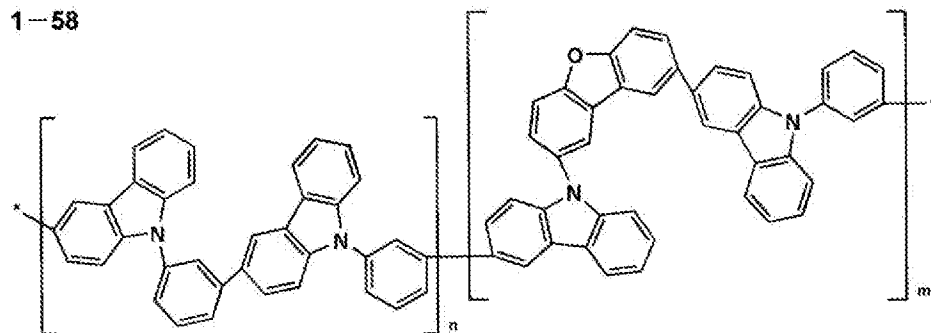


[0120] [化35]

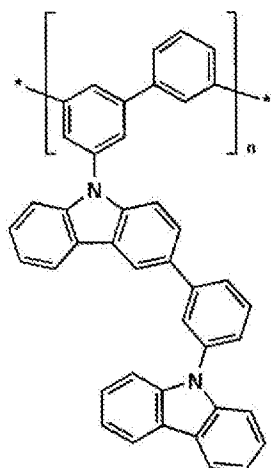
1-57



1-58

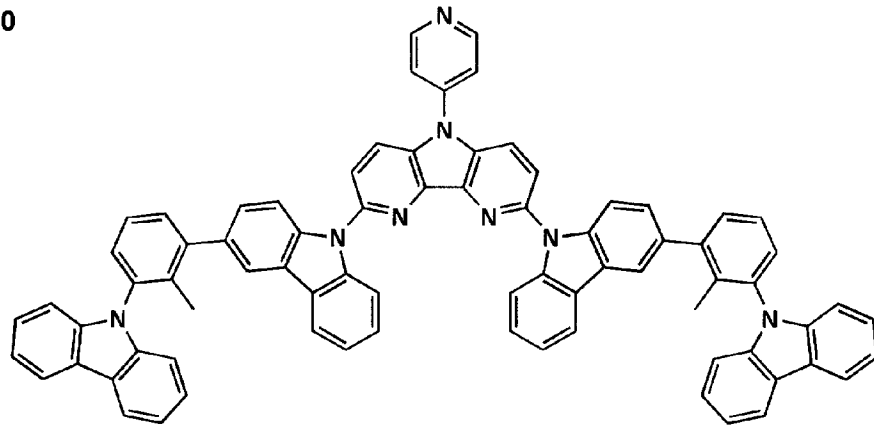


1-59

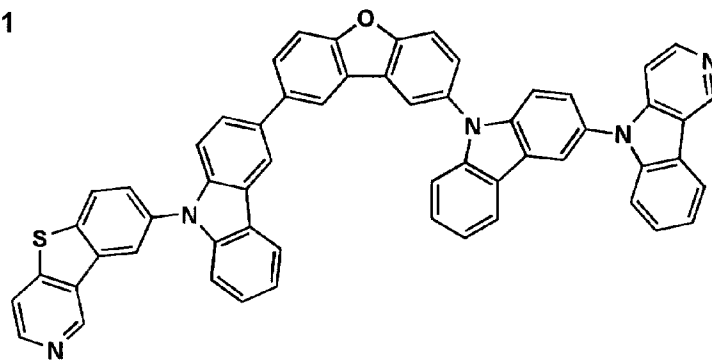


[0121] [化36]

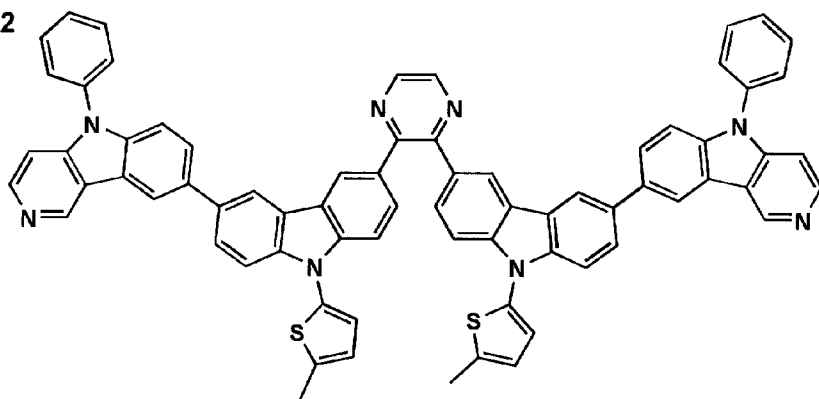
1-60



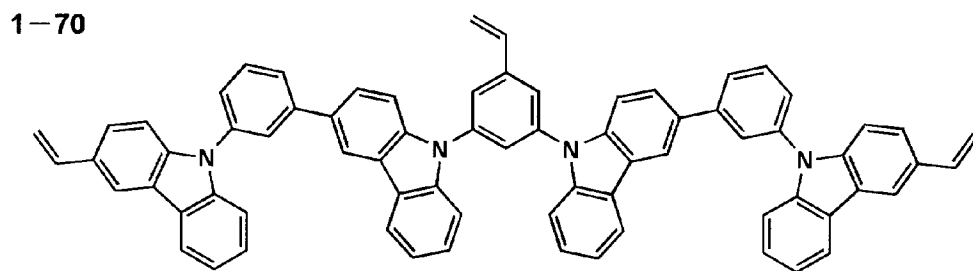
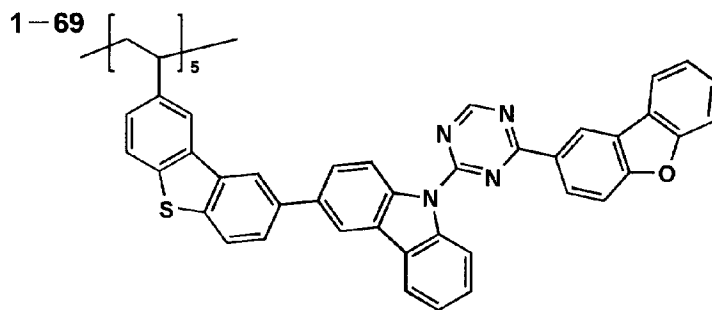
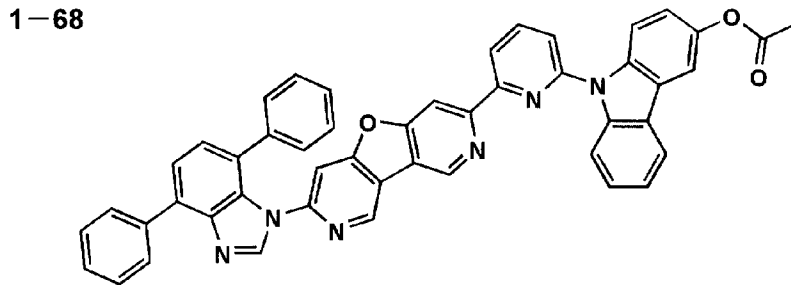
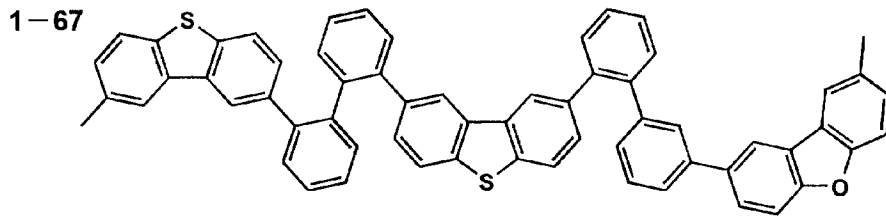
1-61



1-62



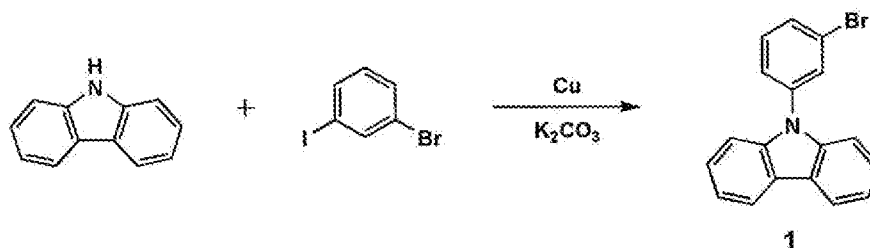
[0122] [化37]



[0124] また、以下に本発明に係る一般式(1)で表される化合物の合成の一例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

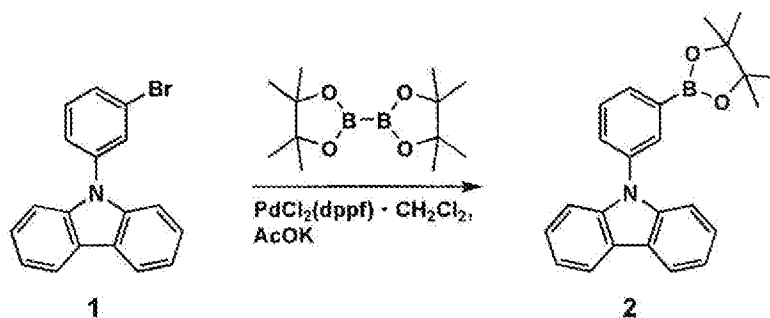
[0125] (合成例)

[0126] [化39]



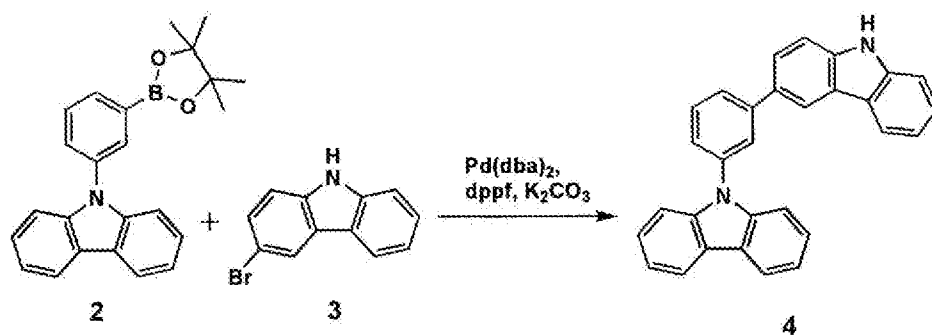
[0127] カルバゾール13.4g、3-ブロモヨードベンゼン25.0g、炭酸カリウム13.4g、銅(粉末)6.2gにN,N-ジメチルアセトアミド(脱水)90mlを加え、窒素気流下で7時間加熱還流を行った。反応液を室温まで冷却した後、不溶物をろ過し、水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層は水洗を繰り返し、減圧下で濃縮した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、中間体1を17g得た。収率は57%であった。得られた中間体1は、核磁気共鳴スペクトル、マスペクトルで構造を確認した。

[0128] [化40]



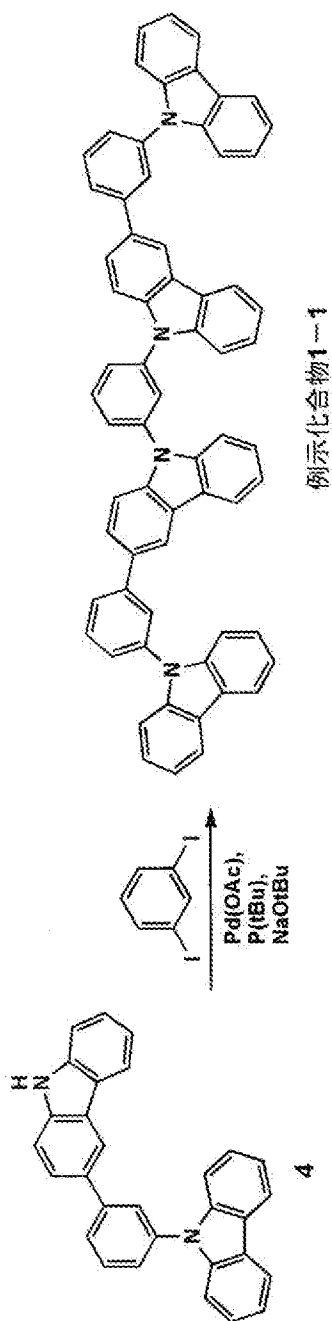
[0129] 中間体1を20g、ビス(ピナコラト)ジボロン18.9g、酢酸カリウム12.2g、PdCl₂(dppf)·CH₂Cl₂ ([1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロロジクロロメタン錯体)を1.0gにジメチルスルホキシド300mlを加え、窒素気流下100°Cで16時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、不溶物をろ過し、水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層は水洗を繰り返し、減圧下で濃縮した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、中間体2を20.6g得た。収率は90%であった。得られた中間体2は、核磁気共鳴スペクトル、マスペクトルで構造を確認した。

[0130] [化41]



[0131] 中間体2を24.6g、中間体3を13.7g、炭酸カリウム23.1g、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム)を0.64g、 dppf (ジフェニルホスフィノフェロセン)を0.62gに、1,2-ジメトキシエタン550mlと水70mlを加え、5時間加熱還流を行った。反応液を室温まで冷却した後、不溶物をろ過し、水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層は水洗を繰り返し、減圧下で濃縮した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、中間体2を16.5g得た。収率は72%であった。得られた中間体4は、核磁気共鳴スペクトル、マススペクトルで構造を確認した。

[0132] [化42]



[0133] 酢酸パラジウム0.29gに、*tert*-ブチルホスフィンの50質量%トルエン溶液を2.1gとキシレン(脱水)を10mlを加え、窒素気流下室温で1時間攪拌した。続いて、中間体4を7.5g、1,3-ジヨードベンゼン2.9g、ナトリウム*t*-ブトキシド2.1g、キシレン(脱水)120mlを加え、窒素気流下にて5時間加熱還流を行った。反応液を室温まで冷却した後、不溶物をろ過し、水を加え、トルエンで抽出した。有機層は水洗を繰り返し、減圧下で濃縮した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精

製し、更にトルエンで再結晶を行い、例示化合物1-1を5.7g得た。収率は73%であった。得られた例示化合物1-1は、核磁気共鳴スペクトル、マススペクトルで構造を確認した。

[0134] 本発明に係る化合物は、後述する本発明の有機EL素子の構成層のいずれの層においても用いることが出来るが、本発明に記載の効果(外部取り出し量子効率の向上、発光寿命の長寿命化)の観点からは、発光層に含有されることが好ましい。

[0135] また、本発明に係る発光ドーパントとしては、前記一般式(5)で表される金属錯体が好ましく、より好ましくは前記一般式(6)で表される金属錯体である。これらについても後述する。

[0136] 尚、本発明に係る化合物は従来公知の文献等を参照して合成することができる。

[0137] 《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。本発明において、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。

[0138] (i)陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(ii)陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(iii)陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(iv)陽極／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

(v)陽極／陽極バッファ層／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

本発明の有機EL素子においては、青色発光層の発光極大波長は430nm～480nmにあるものが好ましく、緑色発光層は発光極大波長が510nm～550nm、赤色発光層は発光極大波長が600nm～640nmの範囲にある単色発光層であることが好ましく、これらを用いた表示装置であることが好ましい。また、これらの少なくとも3層の発光層を積層して白色発光層としたものであってもよい。更に、発光層間には非発光性の中間層を有していてもよい。本発明の有機EL素子としては白色発光層であることが好ましく、これらを用いた照明装置であることが好ましい。

[0139] 本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

[0140] 《発光層》

本発明に係る発光層は、電極又は電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であつても発光層と隣接層との界面であつてもよい。

[0141] 発光層の膜厚の総和は特に制限はないが、膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2nm～5 μ mの範囲に調整することが好ましく、更に好ましくは2nm～200nmの範囲に調整され、特に好ましくは、10nm～80nmの範囲である。

[0142] 発光層の作製には、後述する発光ドーパントやホスト化合物を、例えば、スピコート法、ダイコート法等、塗布法や、また、インクジェット法、スクリーン印刷法、キャスト法、LB法等の湿式法、真空蒸着法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。本発明の化合物を発光層に用いる場合湿式法により形成することが好ましい。

[0143] 本発明の有機EL素子の発光層には、発光ホスト化合物と、発光ドーパント(リン光発光性ドーパント(リン光発光性ドーパントともいう)や蛍光ドーパント等)の少なくとも1種類とを含有することが好ましい。

[0144] (ホスト化合物(発光ホスト等ともいう))

本発明に用いられるホスト化合物について説明する。

[0145] ここで、本発明においてホスト化合物とは、発光層に含有される化合物の中でその層中での質量比が20%以上であり、且つ室温(25°C)においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物と定義される。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。また、複数の発光層を有する場合、これら各層のホスト化合物の質量比20%以上が同一の化合物であることが、有機層全体に渡って均質な膜性状を得やすいことから好ましい。

[0146] 本発明に用いられるホスト化合物として、前記一般式(0)又は一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を含有することが好ましい。また、本発明においては、公知のホスト化合物を併用してもよい。

- [0147] ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、又は複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。
- [0148] また、本発明において用いるホスト化合物はTgが100°C以上のものであることが好ましい。Tgが100°Cより低いと素子の経時での劣化(輝度低下、膜性上の劣化)が大きくなり、また生産プロセス上においても乾燥工程等の面で制約が大きいため、好ましくない。すなわち、輝度と耐久性、生産性を満足するためにはTgが100°C以上であることが好ましい。Tgは更に好ましくは130°C以上である。
- [0149] 併用してもよい公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高Tg(ガラス転移温度)である化合物が好ましい。
- [0150] 公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。
- [0151] 特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等。
- [0152] (発光ドーパント)
本発明に係る発光ドーパントについて説明する。
- [0153] 本発明に係る発光ドーパントとしては、蛍光ドーパント(蛍光性化合物ともいう)、リン光発光性ドーパント(リン光発光体、リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう)

を用いることができるが、より発光効率の高い有機EL素子を得る観点からは、本発明の有機EL素子の発光層や発光ユニットに使用される発光ドーパント(単に、発光材料ということもある)としては、上記のホスト化合物を含有すると同時に、リン光発光性ドーパントを含有することが好ましい。また、リン光発光性ドーパントと蛍光ドーパントを併用して用いてもよい。

[0154] (リン光発光性ドーパント)

本発明に係るリン光発光性ドーパントについて説明する。

[0155] 本発明に係るリン光発光性ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温(25°C)にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25°Cにおいて0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0156] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光発光性ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。

[0157] リン光発光性ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光発光性ドーパントに移動させることでリン光発光性ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光発光性ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光発光性ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光発光性ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型が挙げられる。

[0158] 上記のいずれの場合においても、リン光発光性ドーパントの励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0159] リン光発光性ドーパントは、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

[0160] 本発明に係るリン光発光性ドーパントとしては、好ましくは元素周期表で8族～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくはイリジウム化合物(Ir錯体)、オスミウム化合物、又は白金化合物(白金錯体系化合物)、希土類錯体であり、中

でも最も好ましいのはイリジウム化合物(Ir錯体)である。

[0161] 本発明に係るリン光発光性ドーパントとして用いられる化合物は、例えば、Inorg. Chem. 40巻、1704～1711に記載の方法等を参照して合成できる。

[0162] 本発明においては、リン光発光性ドーパントのリン光発光極大波長としては特に制限されるものではなく、原理的には中心金属、配位子、配位子の置換基等を選択することで得られる発光波長を変化させることができる。

[0163] (一般式(5)で表される金属錯体)

また、本発明において好ましいリン光発光性ドーパントとして、前記一般式(5)で表される金属錯体が好ましい。

[0164] ここで、前記一般式(5)で表される金属錯体について説明する。

[0165] 一般式(5)において、P及びQは炭素原子又は窒素原子を表し、A1はP-Cと共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を表す。A2はQ-Nと共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を表す。 $P_1-L_1-P_2$ は2座の配位子を表し、 P_1 、 P_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子、又は酸素原子を表す。 L_1 は P_1 、 P_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 j_1 は1～3の整数を表し、 j_2 は0～2の整数を表すが、 j_1+j_2 は2又は3である。中心金属である M_1 は元素周期表における8～10族の金属を表す。

[0166] A1で表される芳香族炭化水素環としては、具体的にはベンゼン環、クロロベンゼン環、メシチレン環、トルエン環、キシレン環、フタレン環、アントラセン環、アズレン環、アセナフテン環、フルオレン環、フェナントレン環、インデン環、ピレン環、ビフェニール環、ターフェニル環、ペリレン環等が挙げられる。更に該炭化水素環基は、例えば、後述する R_{01} 及び R_{02} で説明した置換基によって置換されていてもよく、更に縮合環(例えば、ベンゼン環に複素環を縮合させたキノリン環等)を形成してもよい。

[0167] A1、A2で表される芳香族複素環としては、具体的には、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアゾール環、チオフエン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ジアジン環、トリアジン環等が挙げられる。更に該複素環は、例え

ば、 R_{11} で説明した置換基によって置換されていてもよく、更に縮合環を形成してもよい。

[0168] 一般式(5)において、 $P_1-L_1-P_2$ で表される2座の配位子の具体例としては、置換又は無置換のフェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボール、アセチルアセトン、ピコリン酸等が挙げられる。

[0169] j_1 は1、2又は3の整数を表し、 j_2 は0、1又は2の整数を表すが、 j_1+j_2 は2又は3である。中でも、 j_2 は0である場合が好ましい。

[0170] 一般式(5)において、中心金属である M_1 は元素周期表における8~10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)が用いられるが、中でもイリジウム、白金が好ましく、特にイリジウムが好ましい。

[0171] 前記一般式(5)で表されるA2は5員の芳香族複素環であることが好ましい。5員の芳香族複素環としては、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアゾール環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

[0172] 前記一般式(5)で表されるA2は、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、イソキノリン環であることが好ましい。

[0173] (一般式(6)で表される金属錯体)

一般式(6)において、Zは炭化水素環又は複素環を表す。P及びQは炭素原子又は窒素原子を表し、A1はP-Cと共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を表す。A3はN-Q-Nと共に芳香族複素環を形成する原子群であつて、 $-C(R_{01})=C(R_{02})-$ 、 $-N=C(R_{02})-$ 、 $-C(R_{01})=N-$ 又は $-N=N-$ を表し、 R_{01} 及び R_{02} は水素原子又は置換基を表す。 $P_1-L_1-P_2$ は2座の配位子を表し、 P_1 、 P_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子、又は酸素原子を表す。 L_1 は P_1 、 P_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 j_1 は1~3の整数を表し、 j_2 は0~2の整数を表すが、 j_1+j_2 は2又は3である。中心金属である M_1 は元素周期表における8~10族の金属を表す。

- [0174] A1で表される芳香族炭化水素環及び芳香族複素環としては、一般式(5)のA1で表される芳香族炭化水素環又は芳香族複素環と同義である。
- [0175] A3及びN-Q-Nと共に形成される含窒素芳香族複素環としては、一般式(5)のA1で表される芳香族複素環と同義であって、好ましくはイミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。特に好ましくはイミダゾール環である。
- [0176] R_{01} 及び R_{02} は水素原子又は置換基を表す。置換基の例としてはアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホルル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ

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

フィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

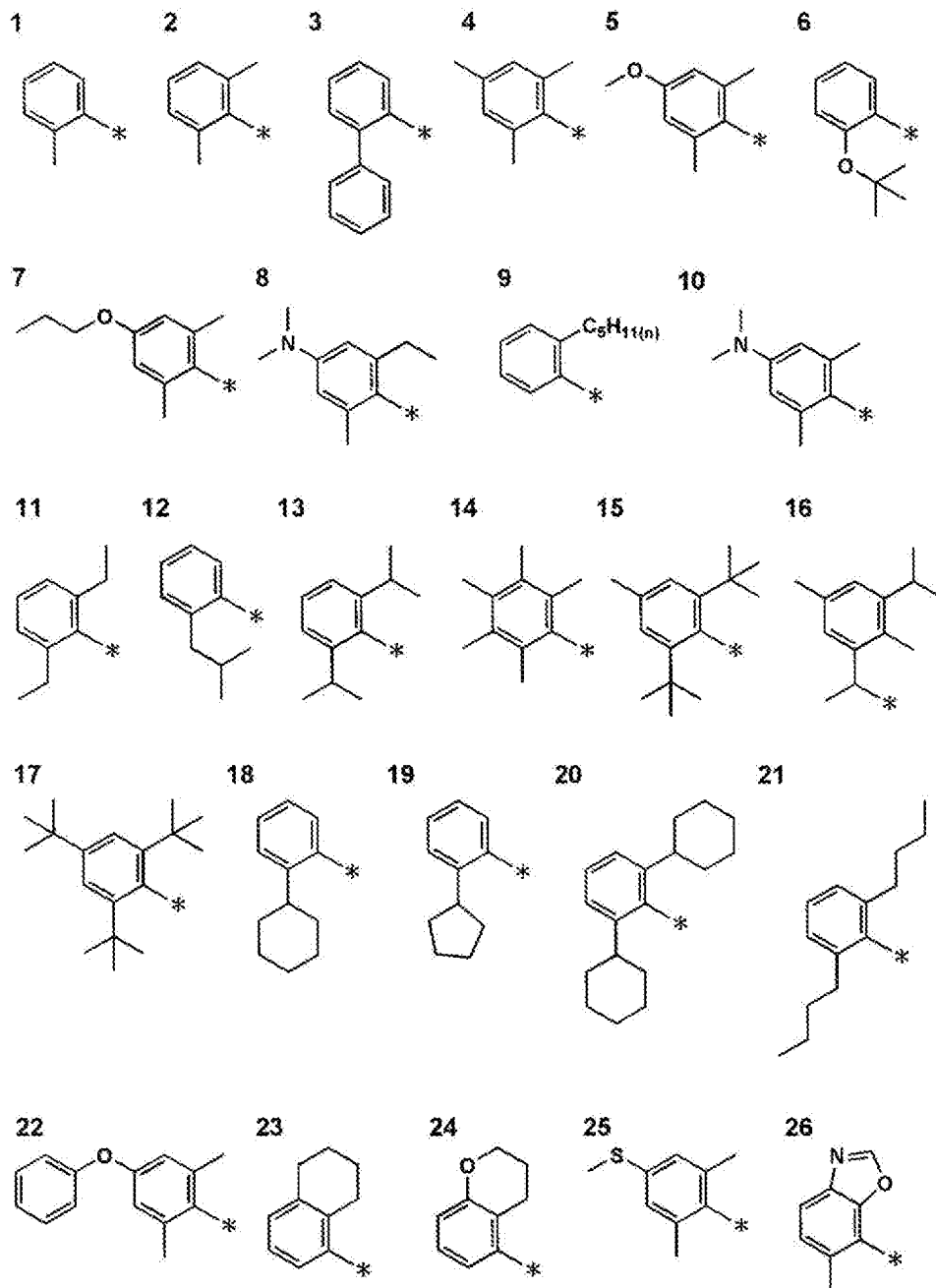
[0177] 一般式(6)において、 $P_1-L_1-P_2$ で表される2座の配位子の具体例としては、一般式(5)の $P_1-L_1-P_2$ で表される2座の配位子と同義である。

[0178] j_1 は1、2又は3の整数を表し、 j_2 は0、1又は2の整数を表すが、 j_1+j_2 は2又は3である。中でも、 j_2 は0である場合が好ましい。

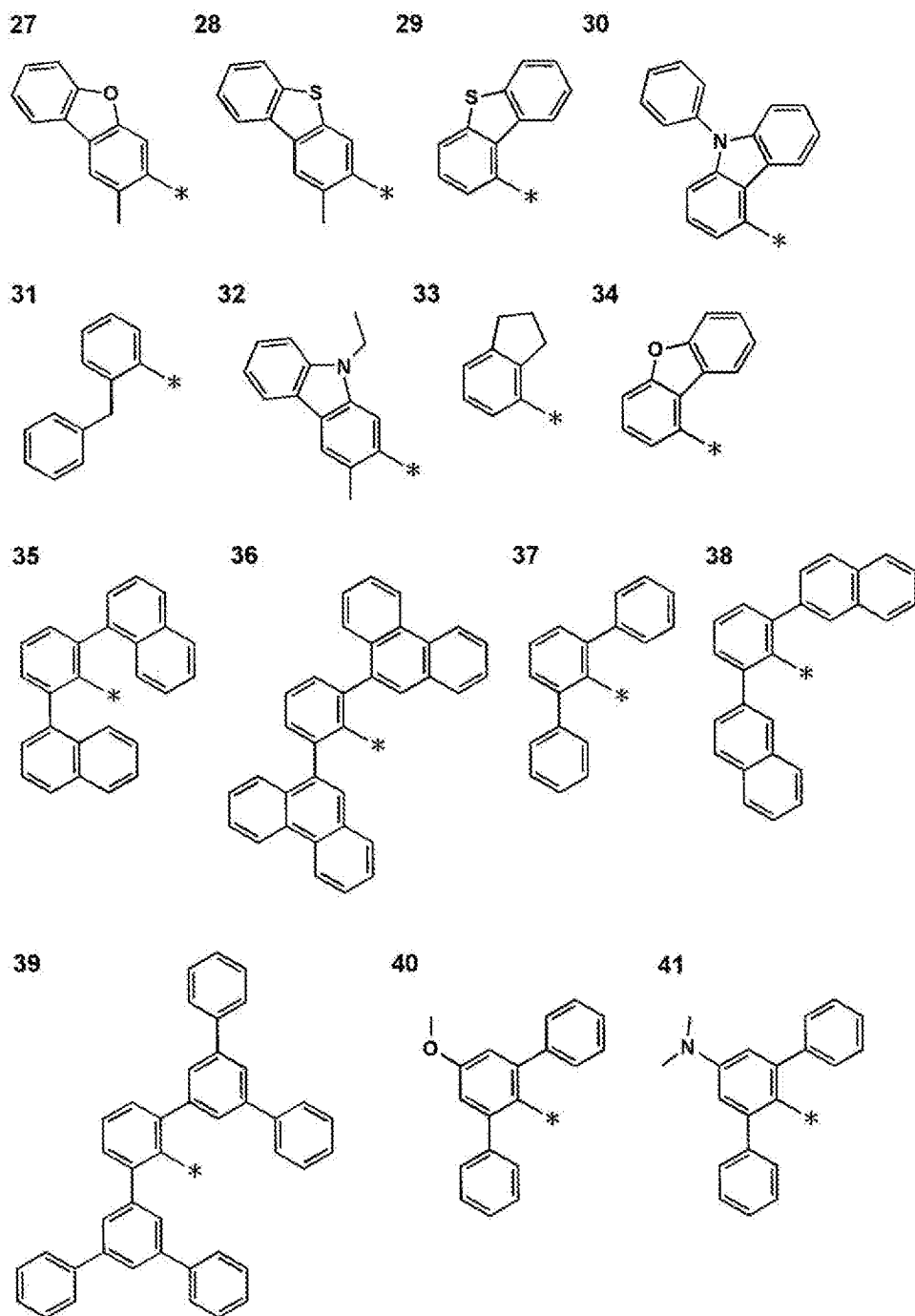
[0179] 一般式(6)において、中心金属である M_1 は元素周期表における8~10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)が用いられるが、中でもイリジウム、白金が好ましく、特にイリジウムが好ましい。

[0180] 一般式(6)において、Zは炭化水素環又は複素環を表す。以下にZの好ましい例を挙げるが、Zは以下の例示以外にも更に置換基を有していてもよいなどこれらの例に限定されない。尚、*は結合位置を表す。

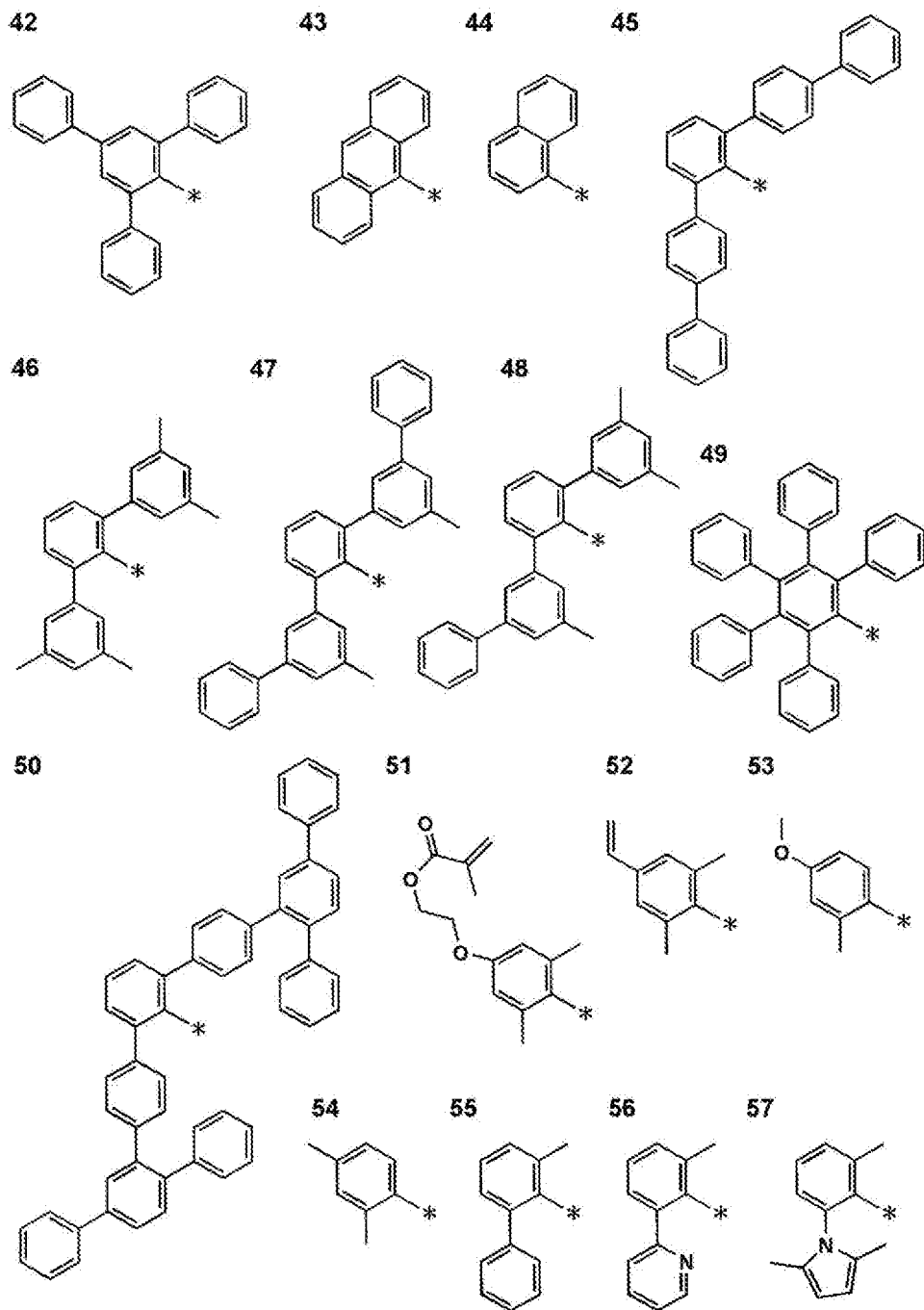
[0181] [化43]



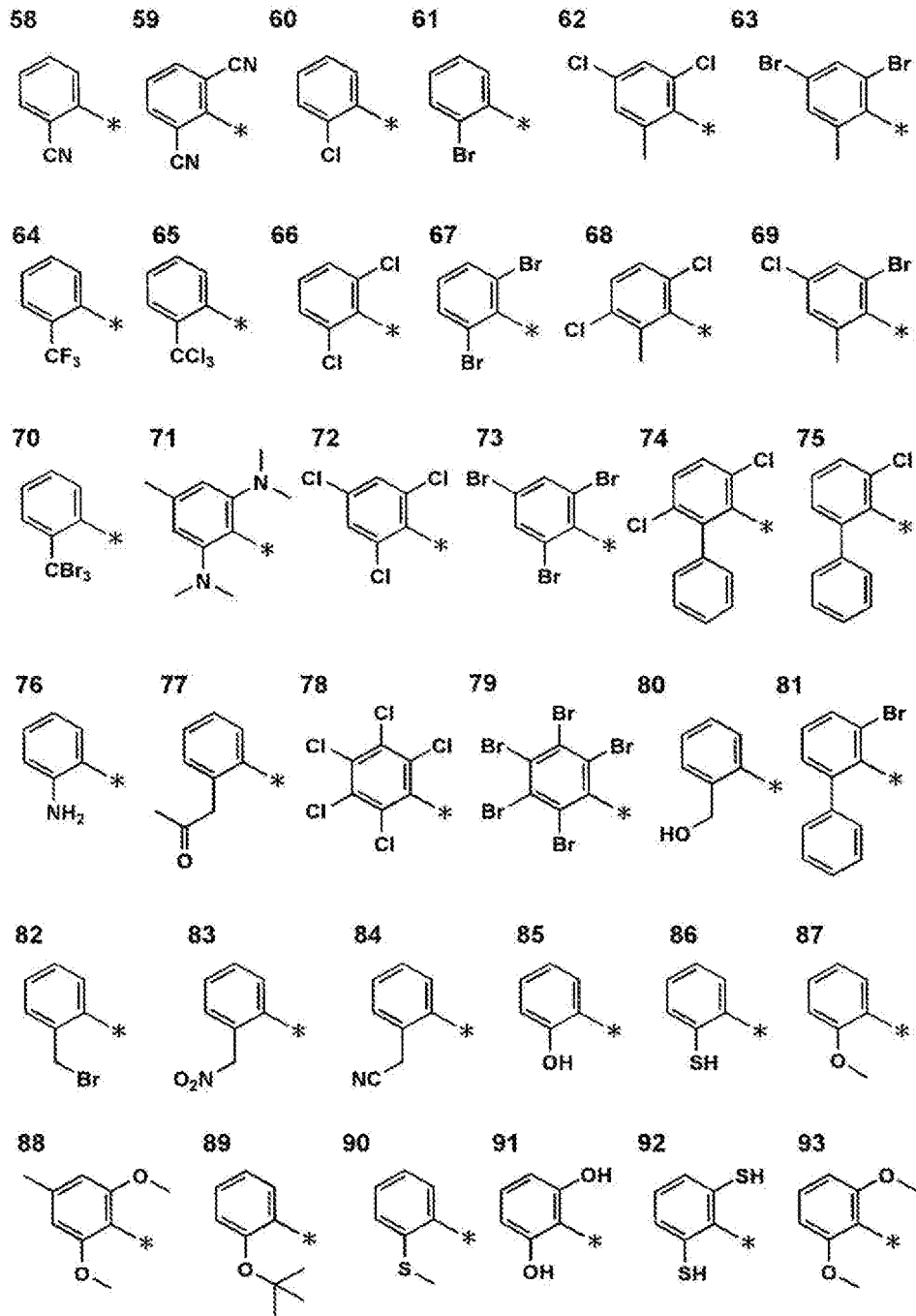
[0182] [化44]



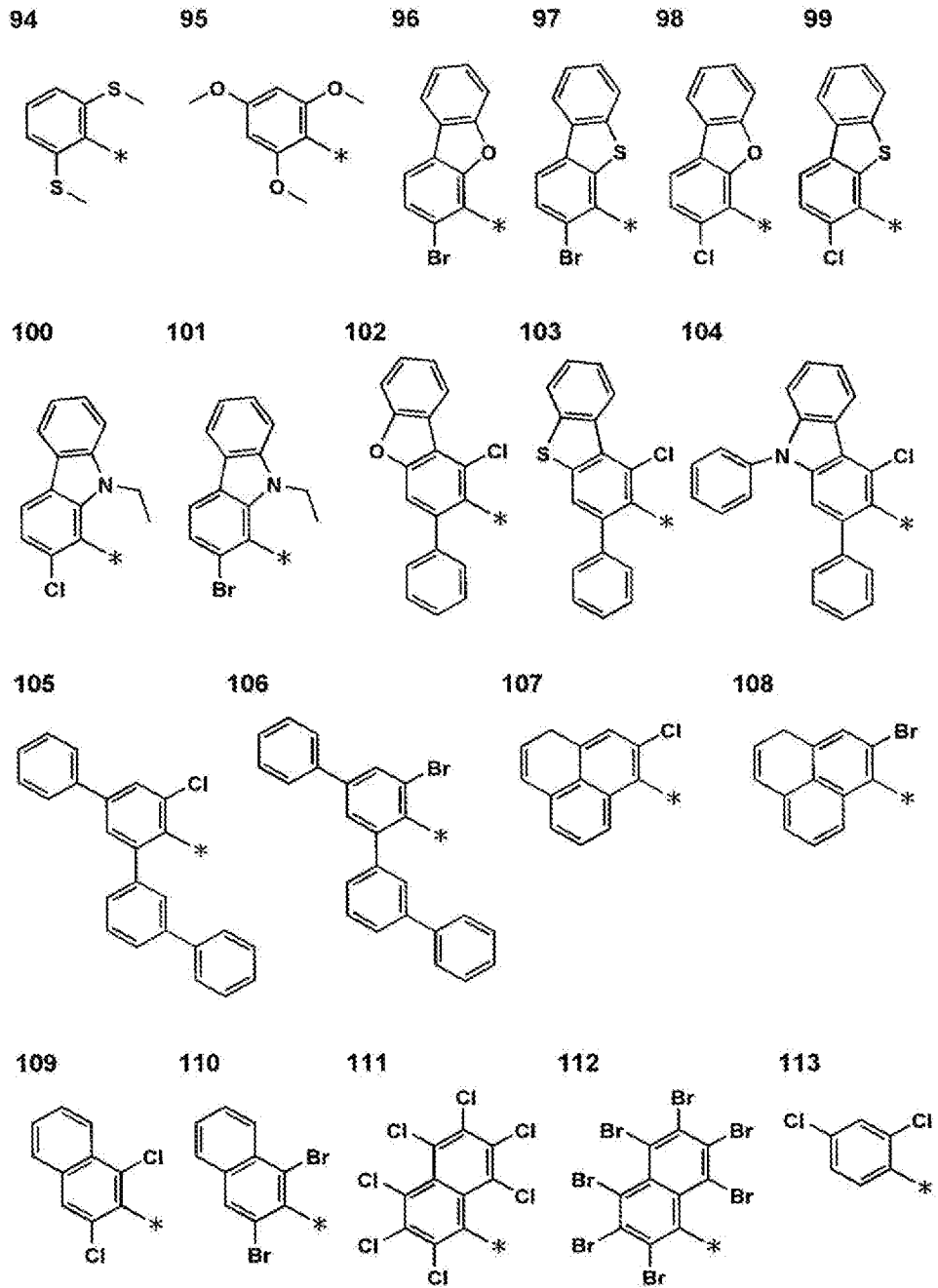
[0183] [化45]



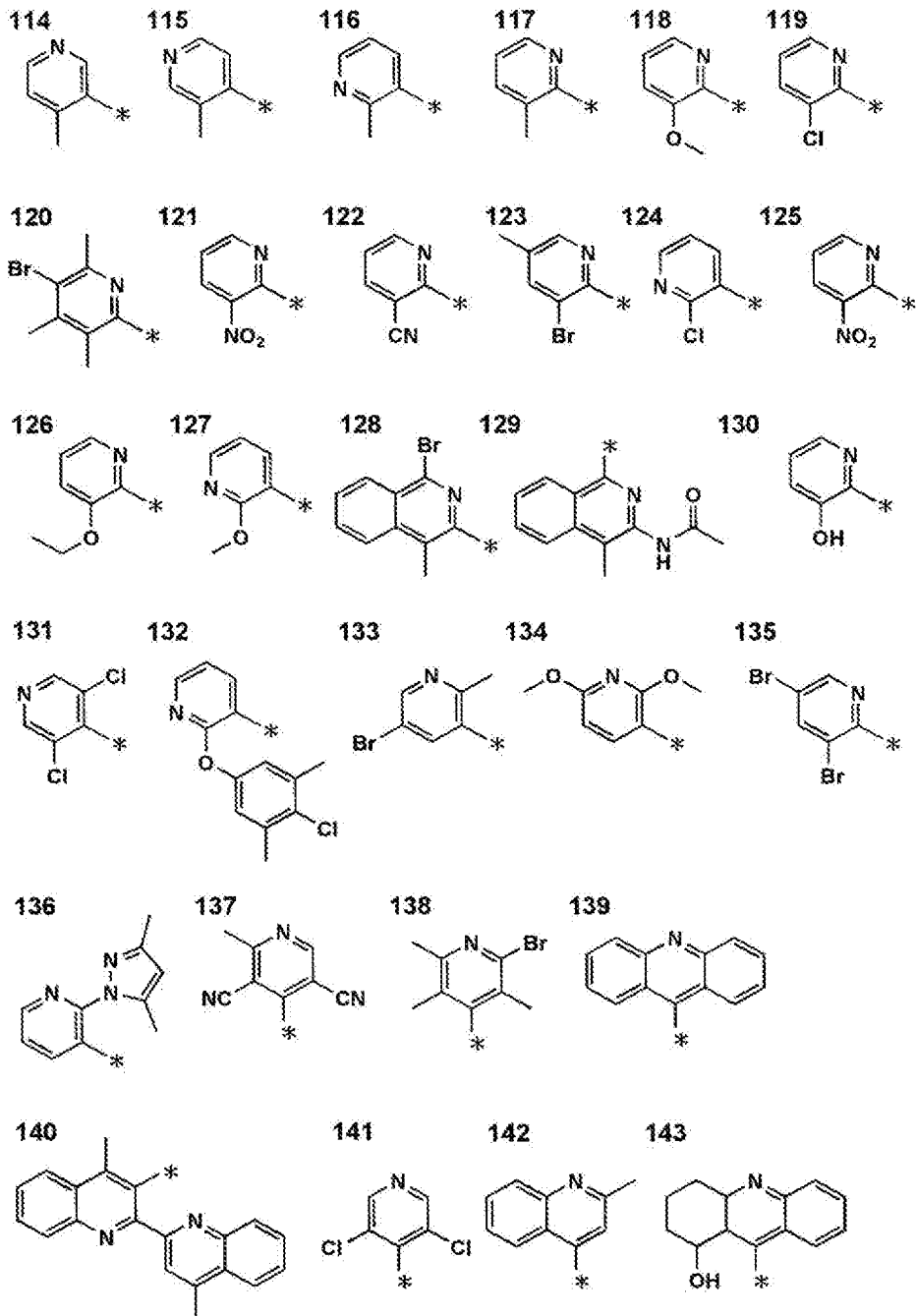
[0184] [化46]



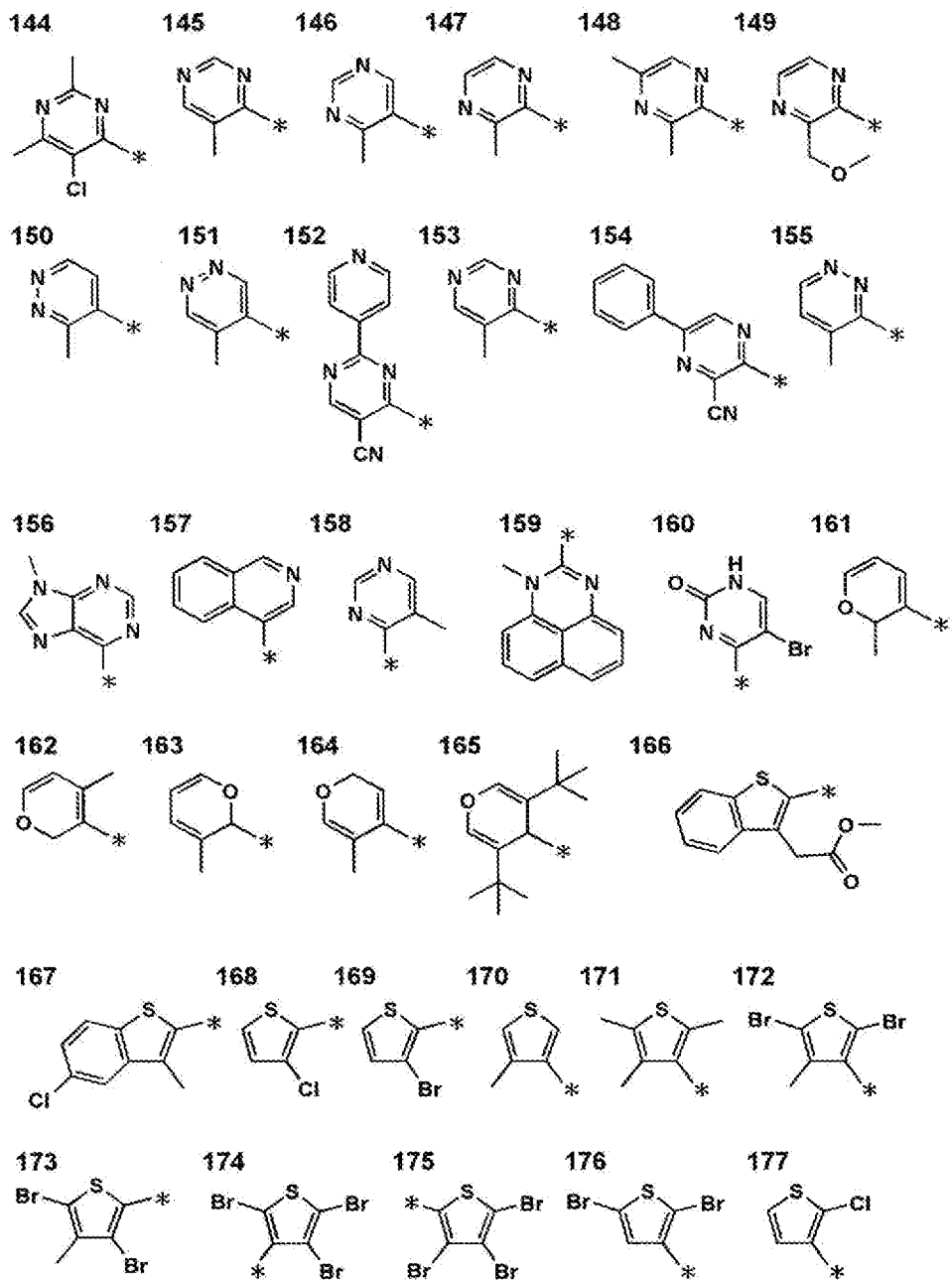
[0185] [化47]



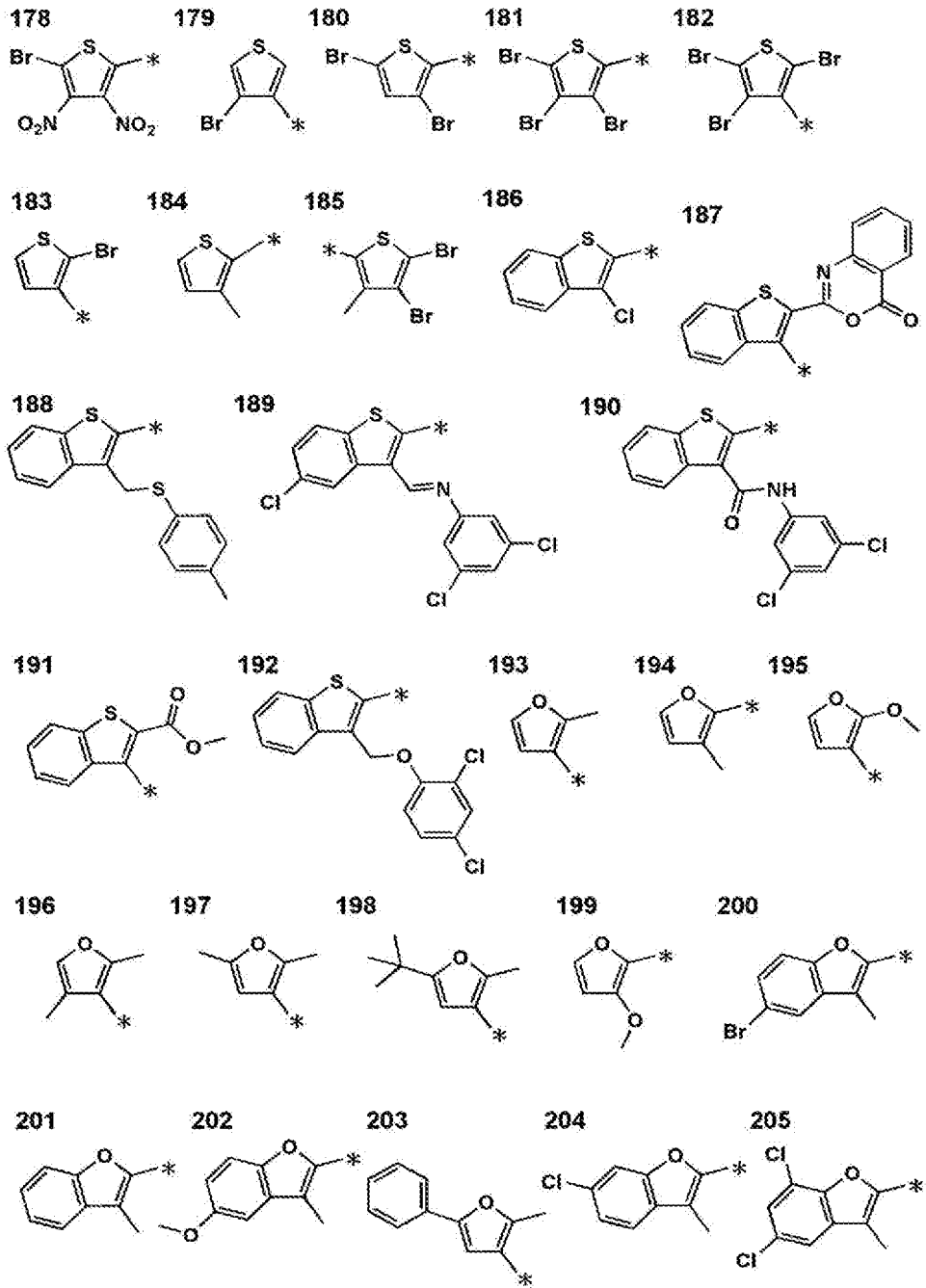
[0186] [化48]



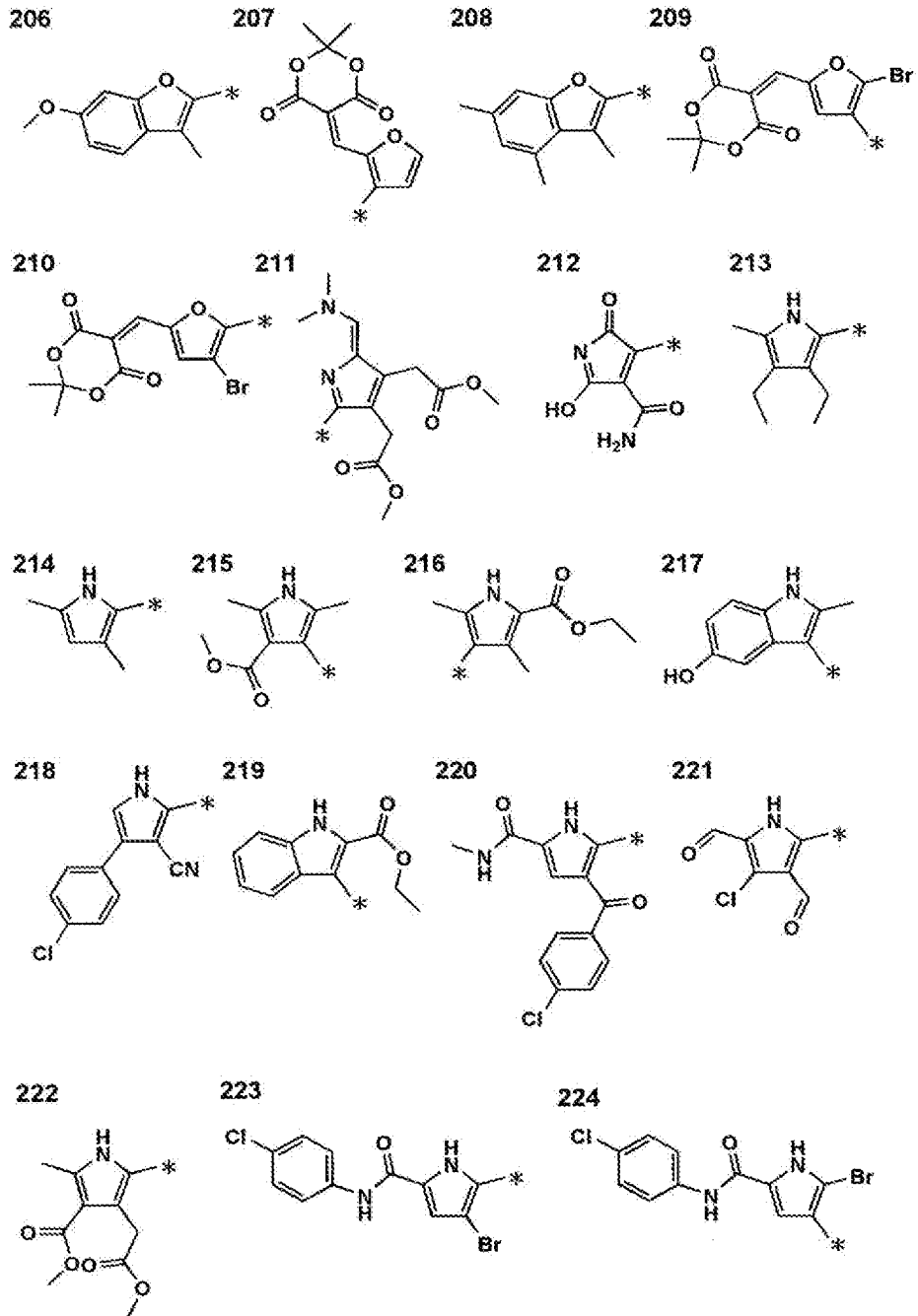
[0187] [化49]



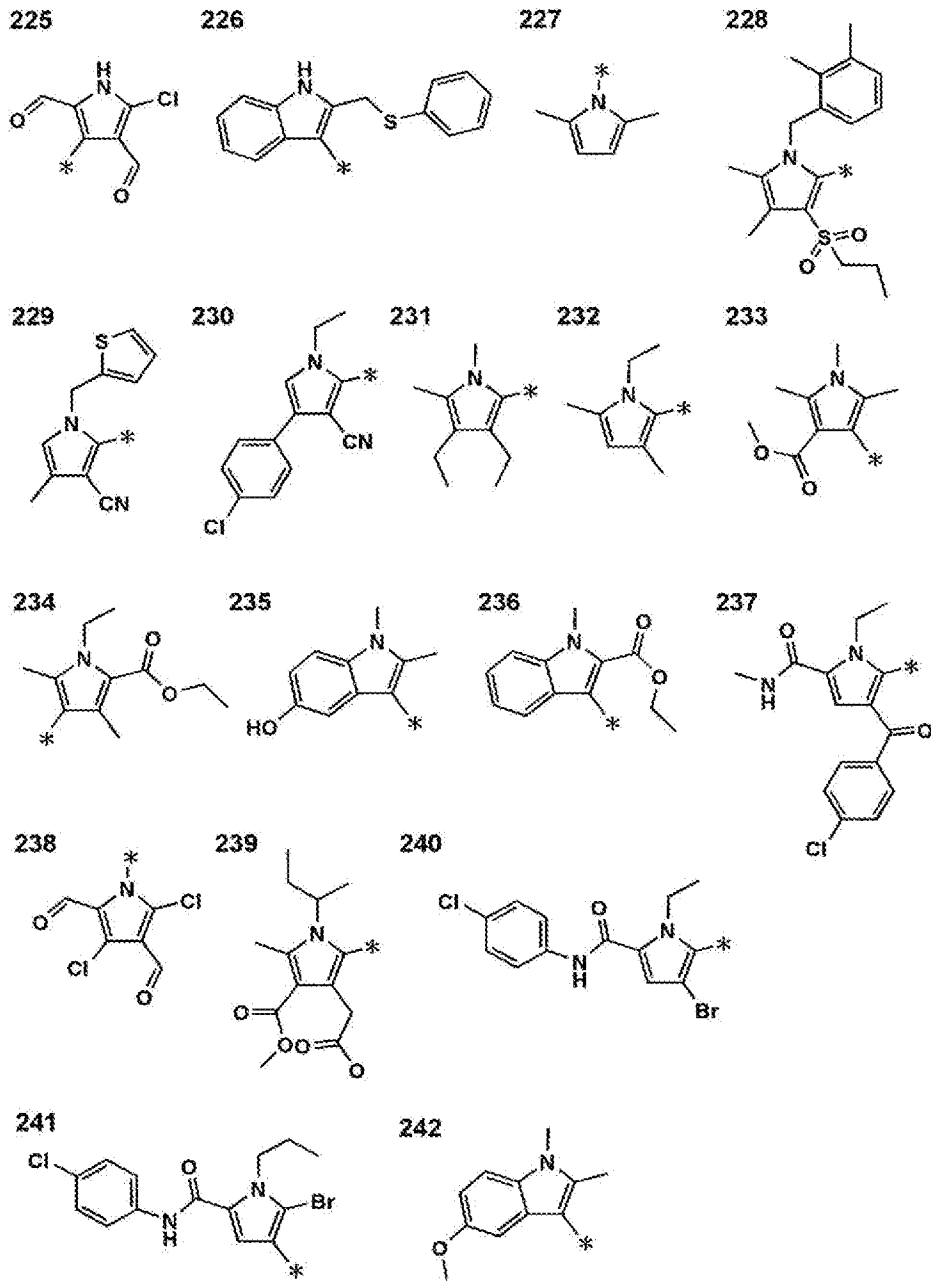
[0188] [化50]



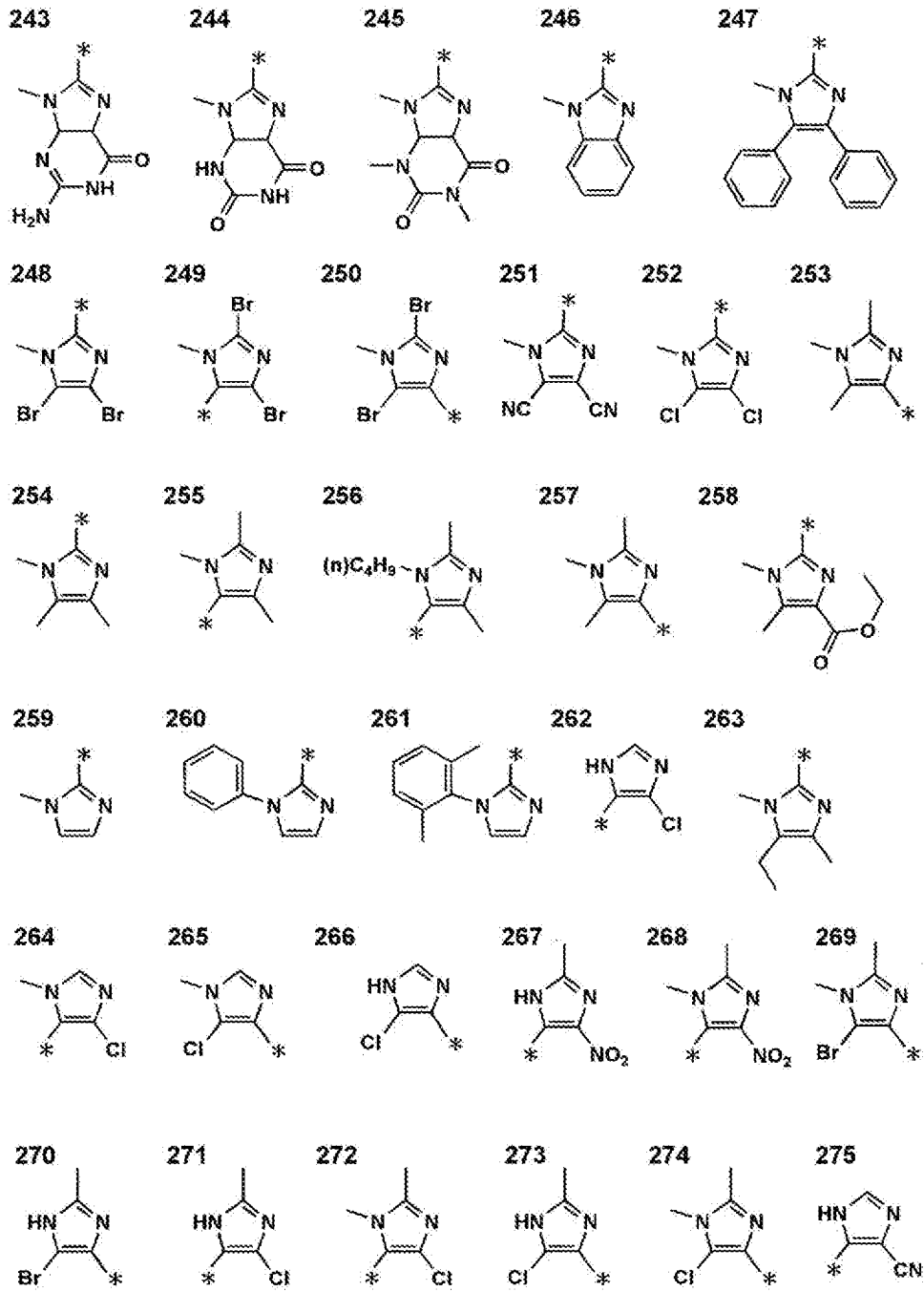
[0189] [化51]



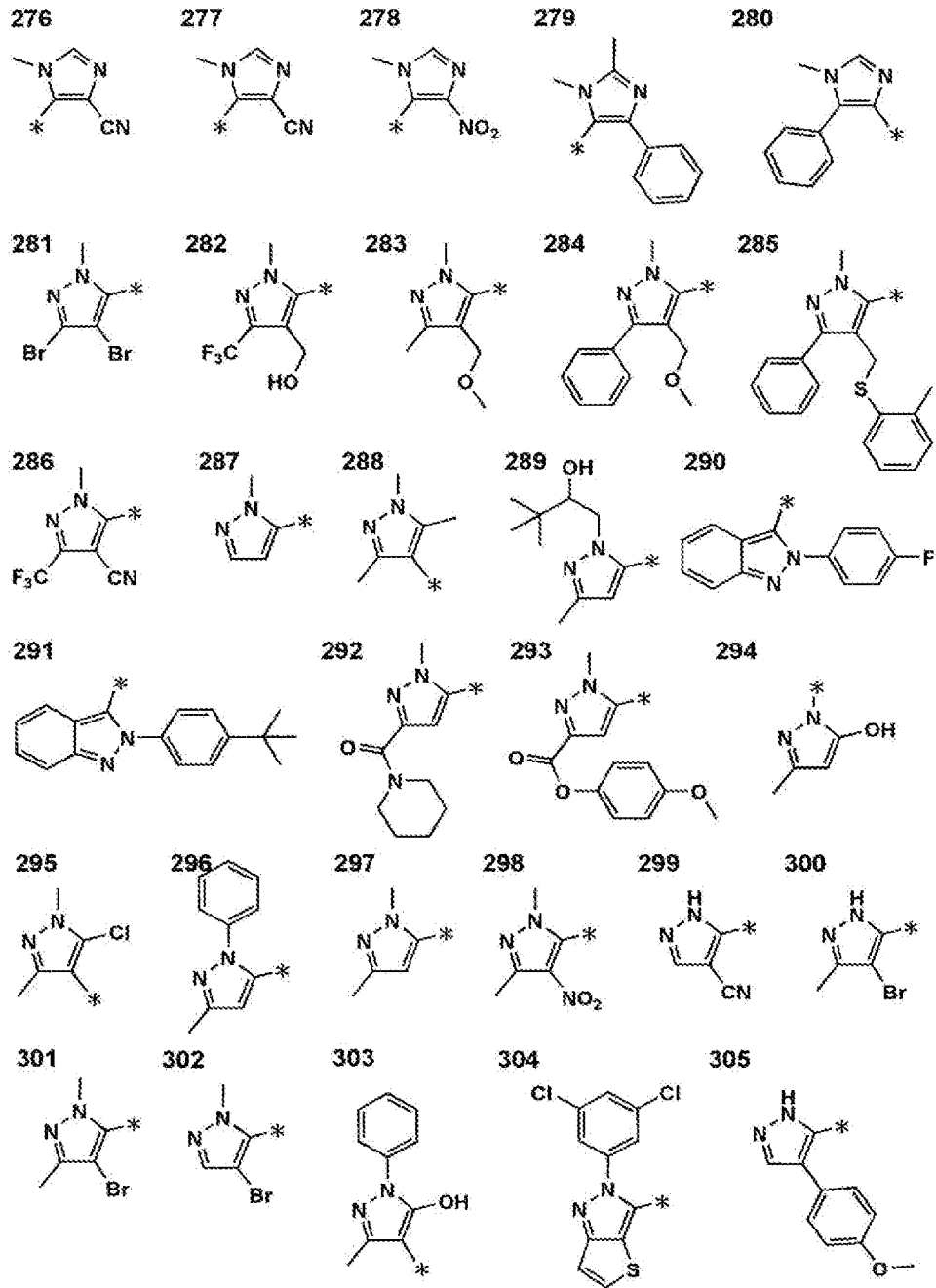
[0190] [化52]



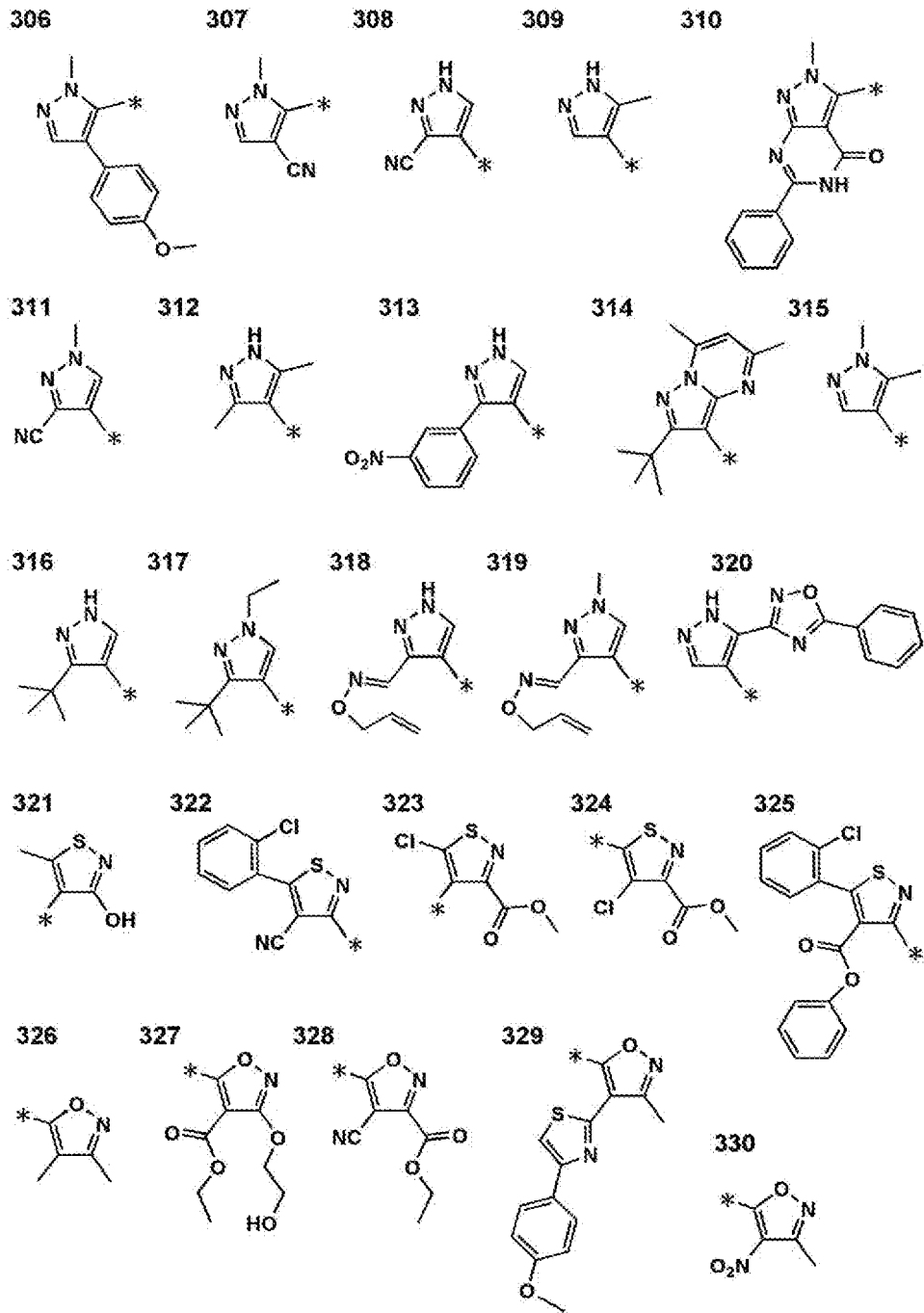
[0191] [化53]



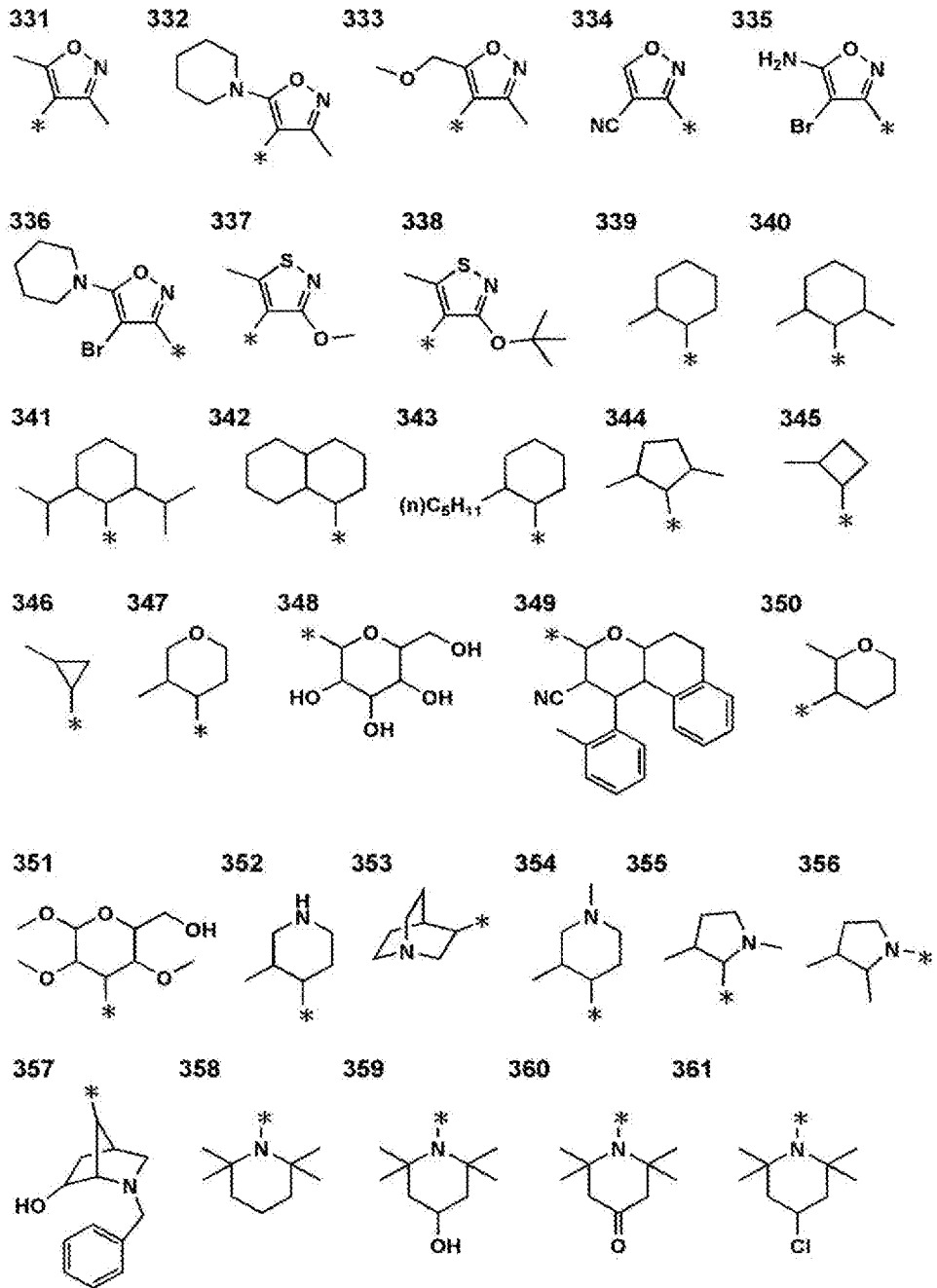
[0192] [化54]



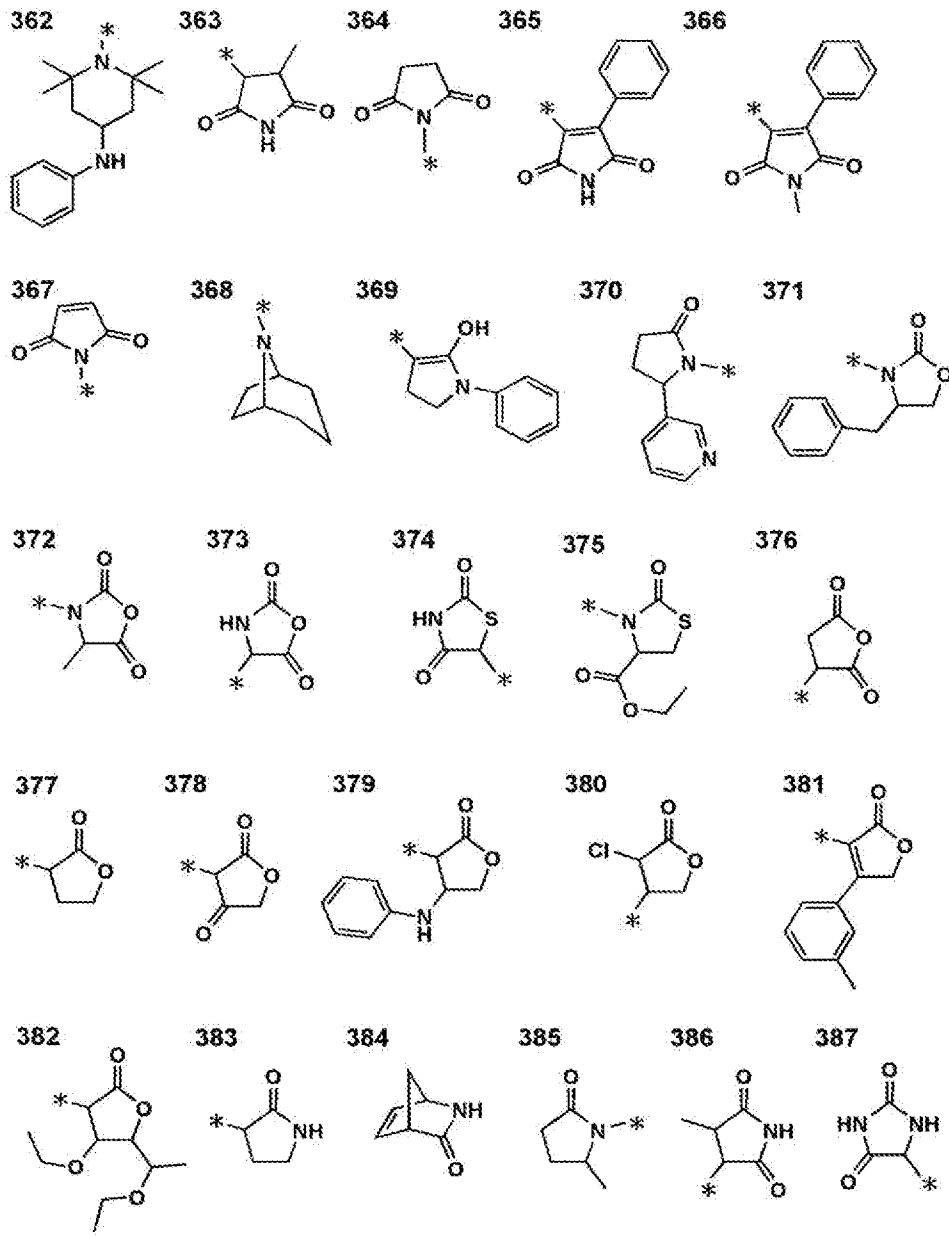
[0193] [化55]



[0194] [化56]

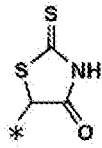


[0195] [化57]

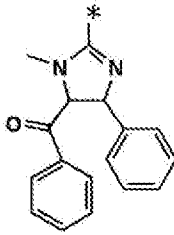


[0196] [化58]

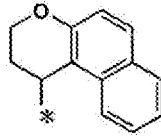
388



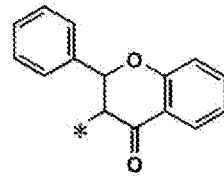
389



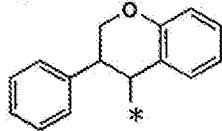
390



391



392



[0197] 前記一般式(6)で表されるZは下記一般式(7)で表されることが好ましい。

[0198] 一般式(7)



一般式(7)で表される、 Ar_1 は芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表し、 H_1 はキャリア輸送ユニットを表し、 n は0~10の整数を表す。

[0199] Ar_1 で表される芳香族炭化水素環及び芳香族複素環としては、一般式(5)のA1で表される芳香族炭化水素環又は芳香族複素環と同義である。

[0200] H_1 で表されるキャリア輸送ユニットとは、芳香族炭化水素環や芳香族複素環からなる化合物で、キャリア輸送をするユニットである。一般的な有機ELの電子輸送材料、正孔輸送材料、ホスト材料のことを指し、好ましくはカルバゾール誘導体である。

[0201] Ar_1 は芳香族環又は芳香族複素環を表し、 H_1 は前記キャリア輸送ユニットを表し、 n は0~10の整数を表す。

[0202] Ar_1 で表される芳香族環としては、ベンゼン環、p-クロロベンゼン環、メチレン環、トルエン環、キシレン環、フタレン環、アントラセン環、アズレン環、アセナフテン環、フルオレン環、フェナントレン環、インデン環、ピレン環、ビフェニール環、ターフェニール環、ペリレン環等が挙げられる。

[0203] Ar_1 で表される芳香族複素環としては、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリ

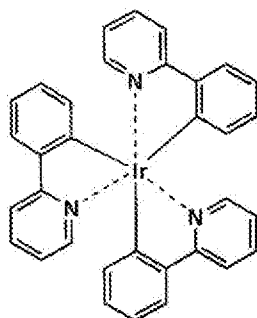
アゾール環、イソチアゾール環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ジアジン環、トリアジン環等が挙げられる。

[0204] Ar_1 で表される芳香族環、芳香族複素環は置換基を有してもよく、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、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)が好ましく、分岐アルキル基(例えば、イソプロピル基、tert-ブチル基等)又は分岐アルコキシ基(例えば、イソプロピルオキシ基、tert-ブチルオキシ基等)が更に好ましい。

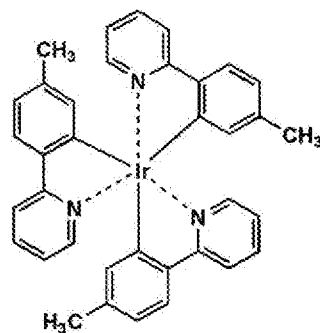
[0205] 以下、本発明に係るリン光発光性の金属錯体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0206] [化59]

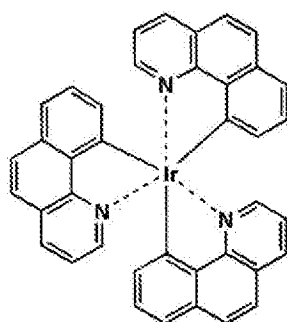
Ir-1



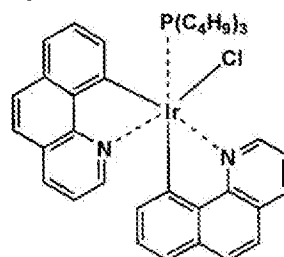
Ir-2



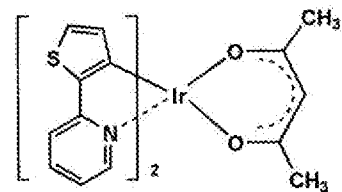
Ir-3



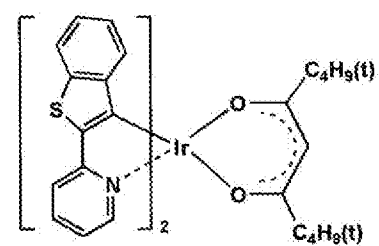
Ir-4



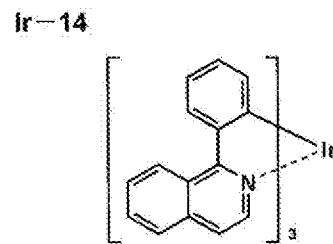
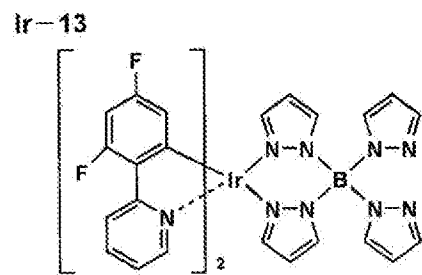
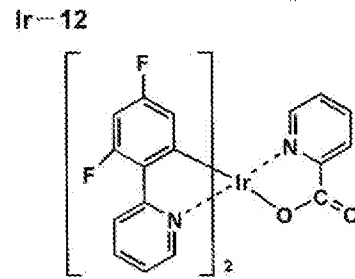
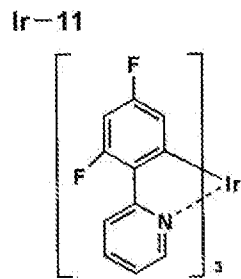
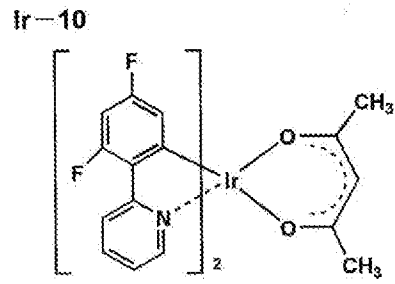
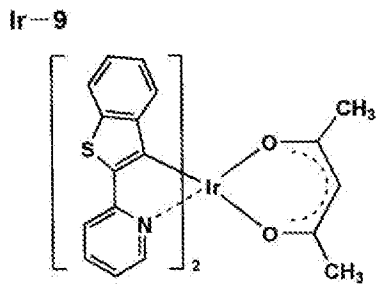
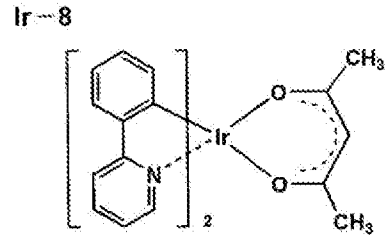
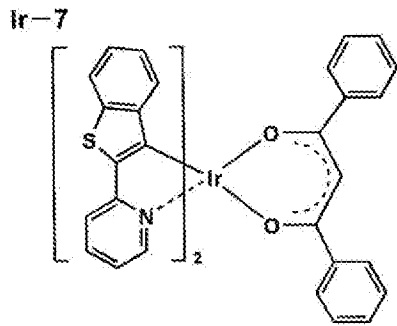
Ir-5



Ir-6

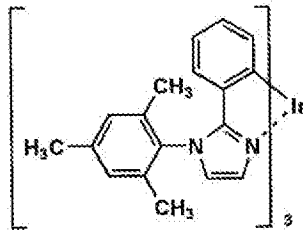


[0207] [化60]

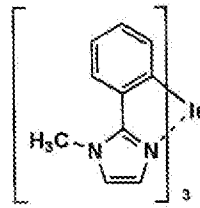


[0208] [化61]

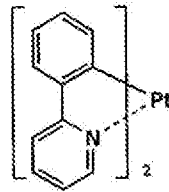
Ir-15



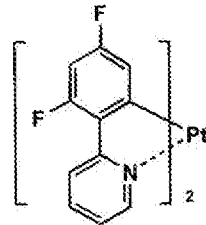
Ir-16



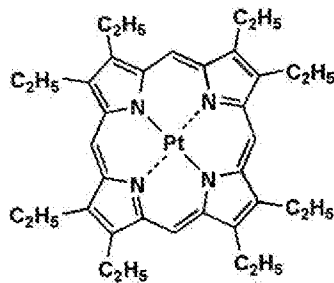
Pt-1



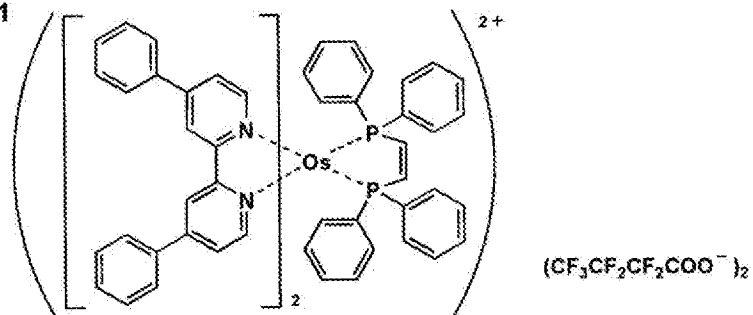
Pt-2



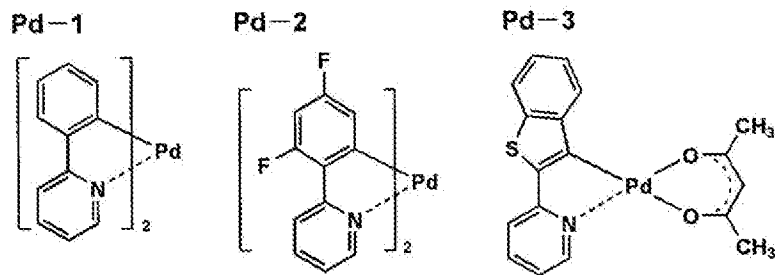
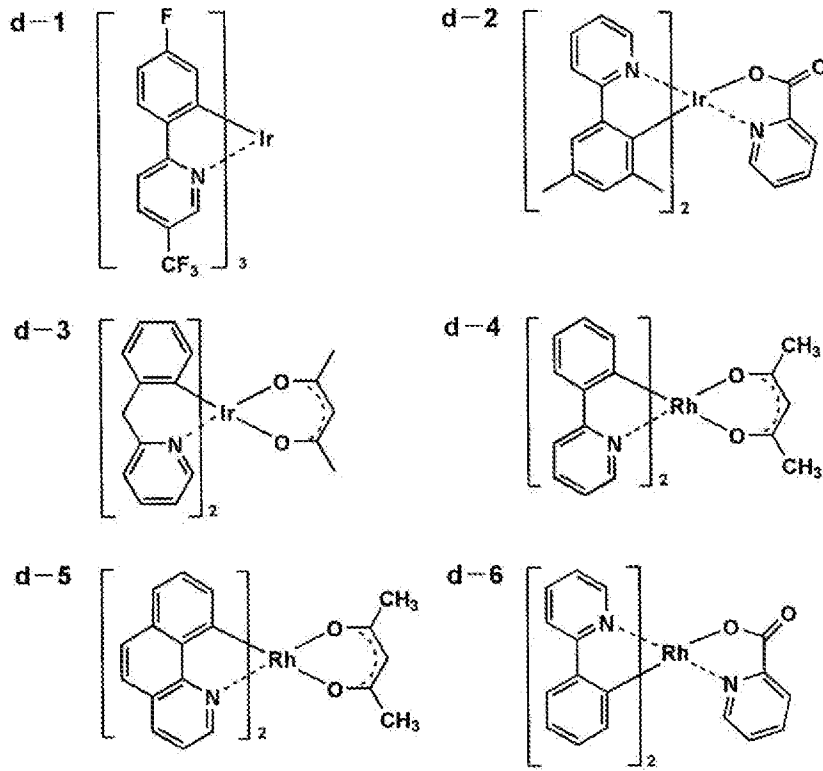
Pt-3



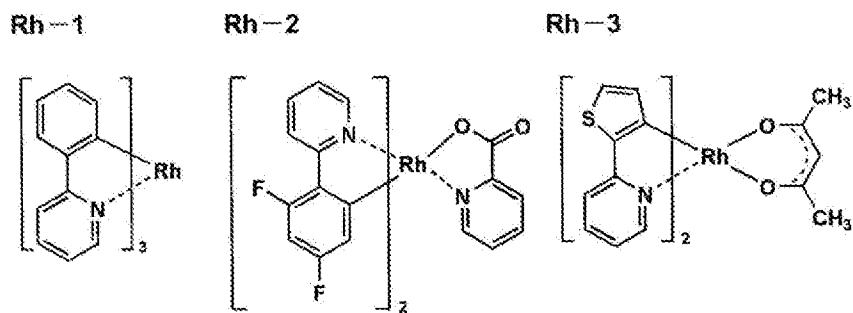
A-1



[0209] [化62]

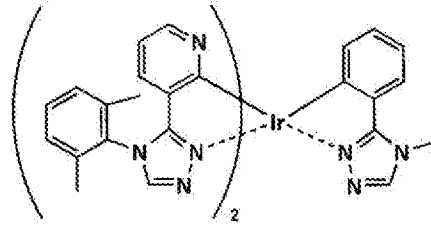


[0210] [化63]

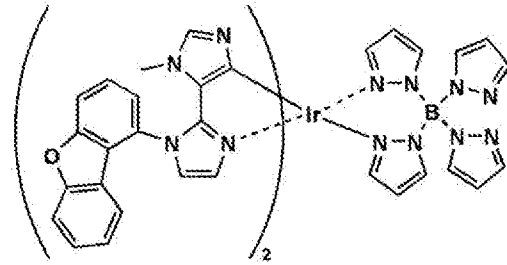


[0211] [化64]

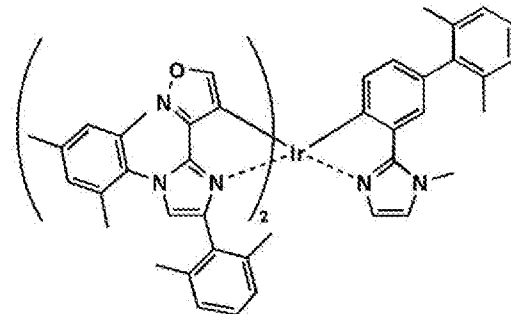
Ir-17



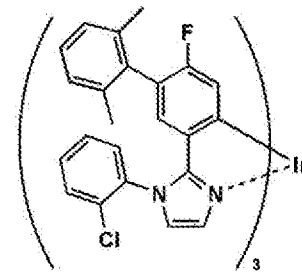
Ir-18



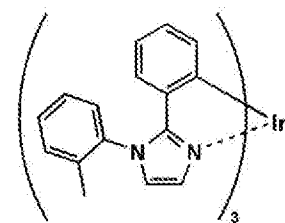
Ir-19



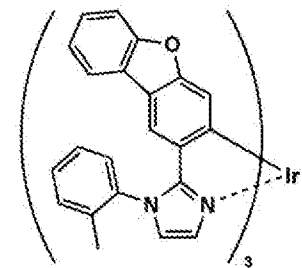
Ir-20



Ir-21

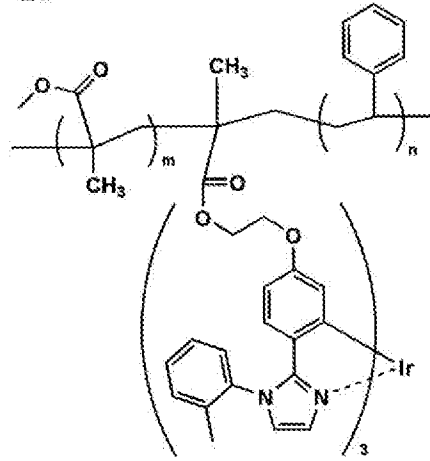


Ir-22

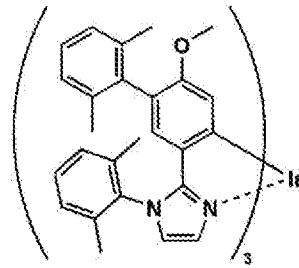


[0212] [化65]

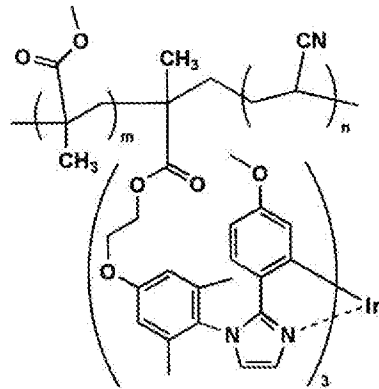
Ir-23



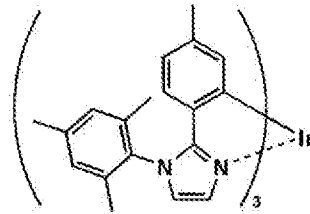
Ir-24



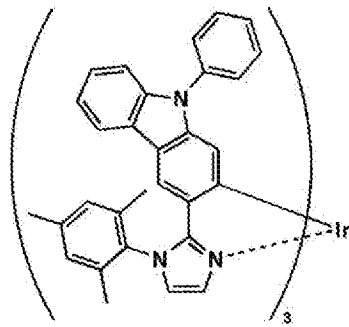
Ir-25



Ir-26

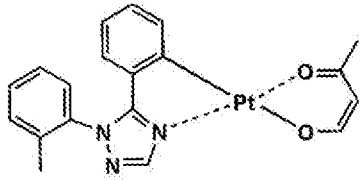


Ir-27

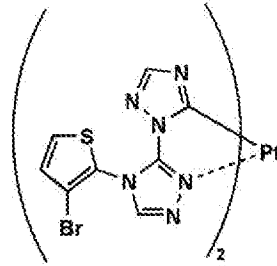


[0213] [化66]

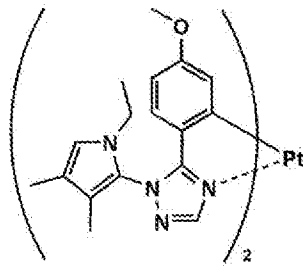
(1)



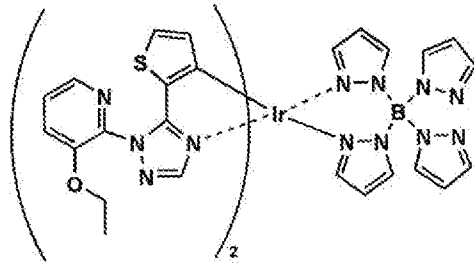
(2)



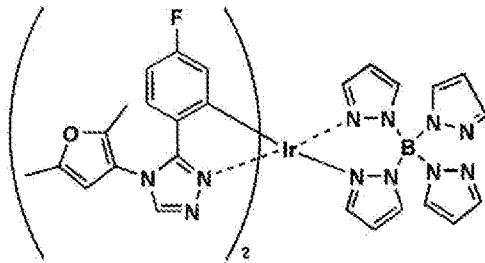
(3)



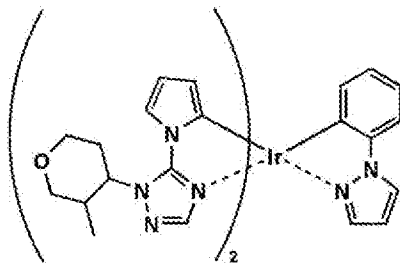
(4)



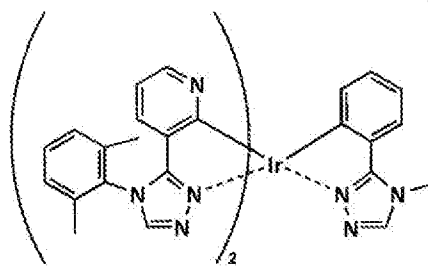
(5)



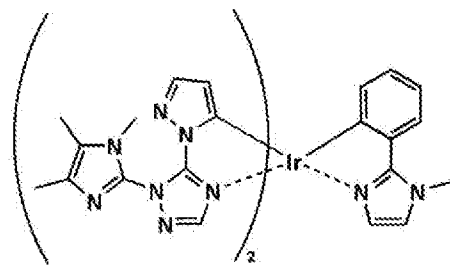
(6)



(7)

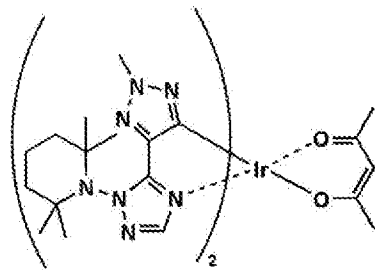


(8)

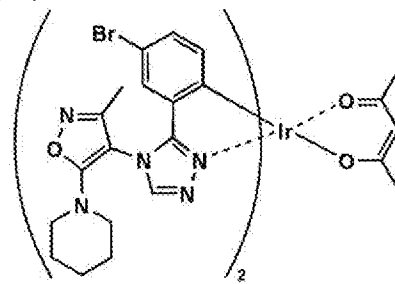


[0214] [化67]

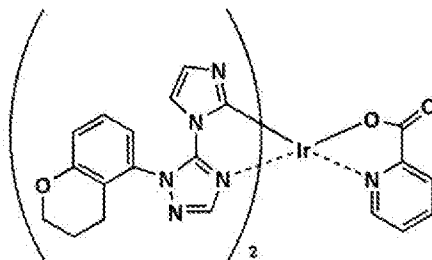
(9)



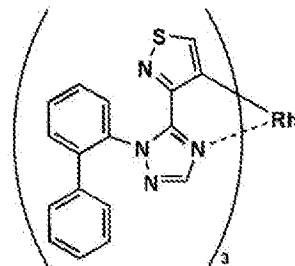
(10)



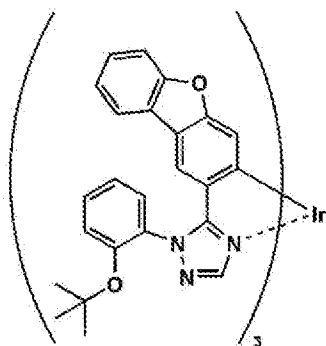
(11)



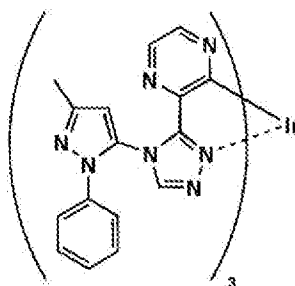
(12)



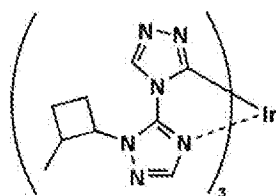
(13)



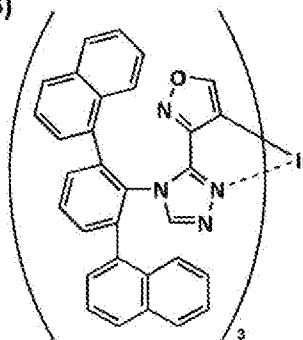
(14)



(15)

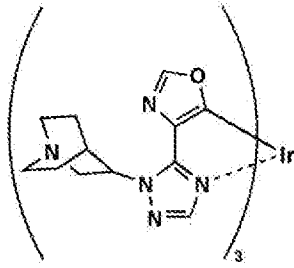


(16)

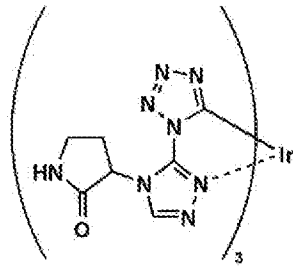


[0215] [化68]

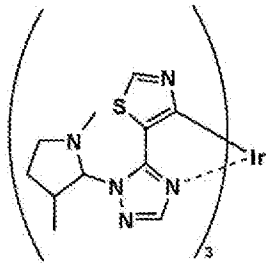
(17)



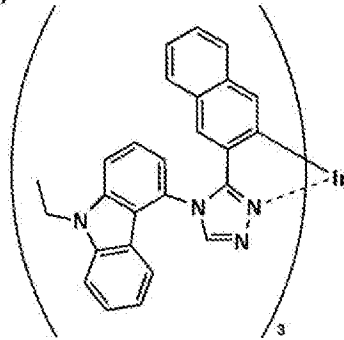
(18)



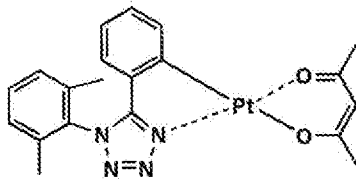
(19)



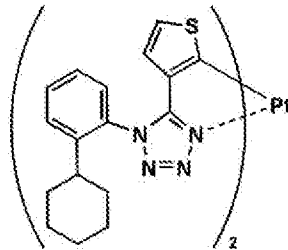
(20)



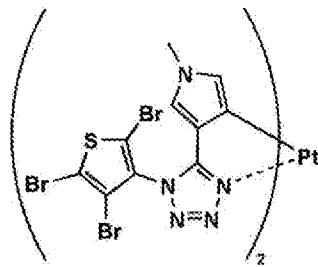
(21)



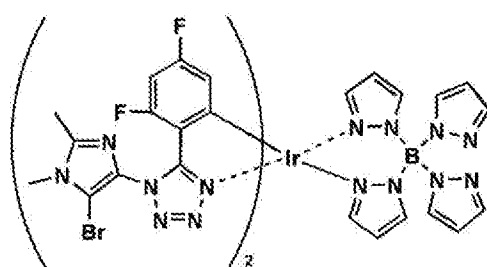
(22)



(23)

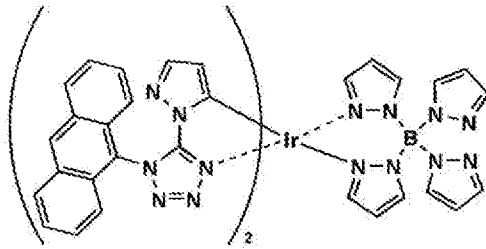


(24)

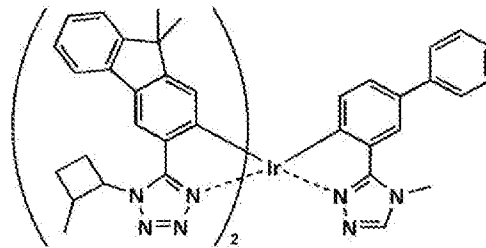


[0216] [化69]

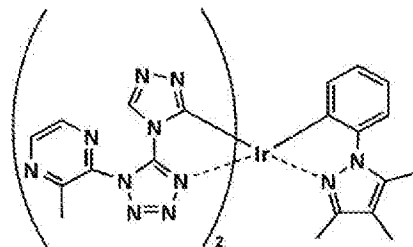
(25)



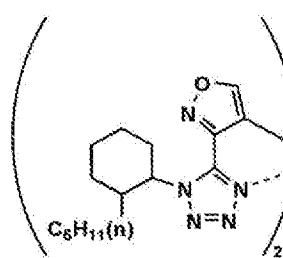
(26)



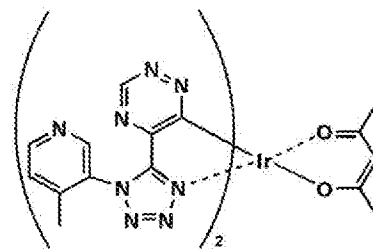
(27)



(28)

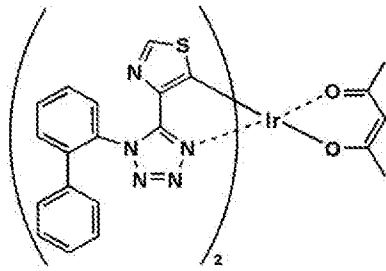


(29)

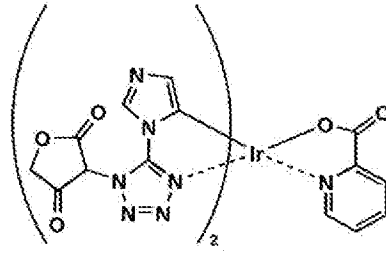


[0217] [化70]

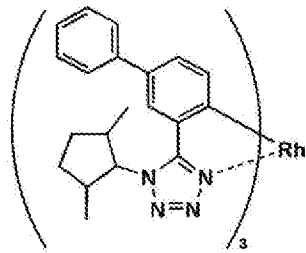
(30)



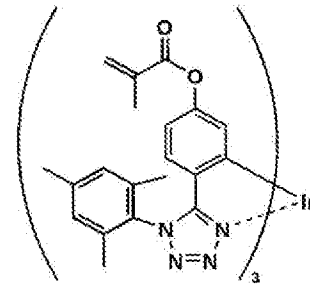
(31)



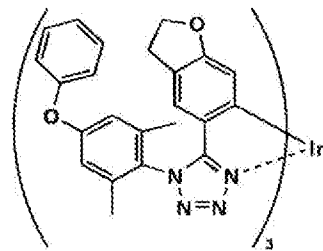
(32)



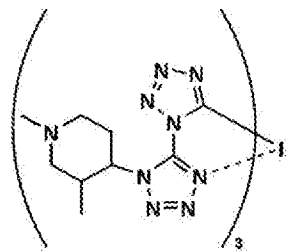
(33)



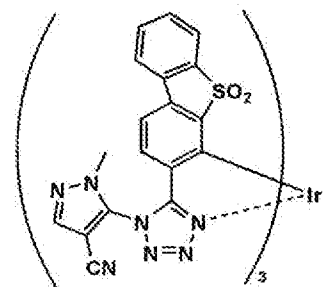
(34)



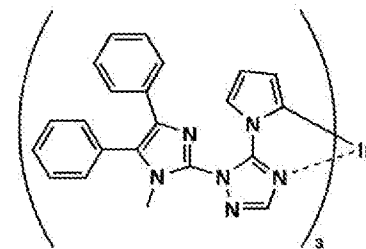
(35)



(36)

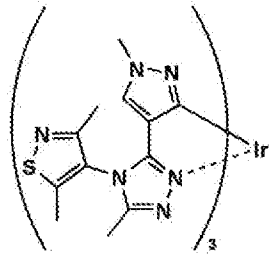


(37)

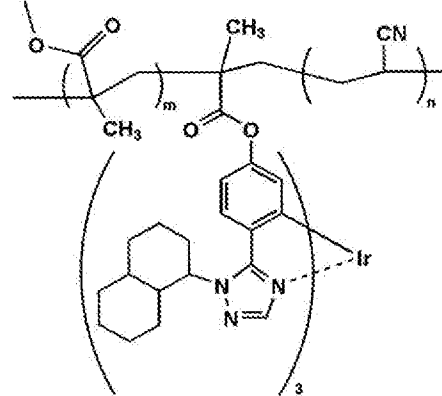


[0218] [化71]

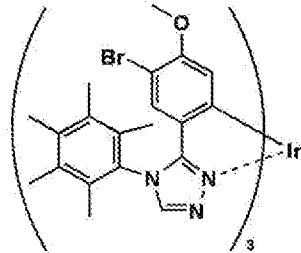
(38)



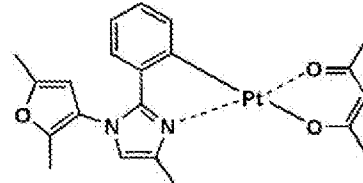
(39)



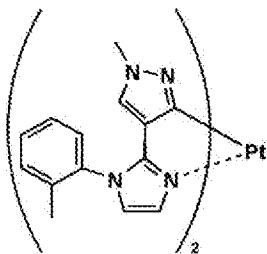
(40)



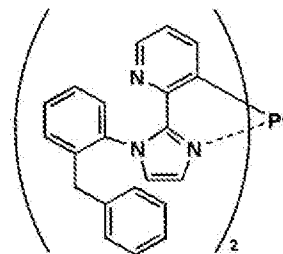
(41)



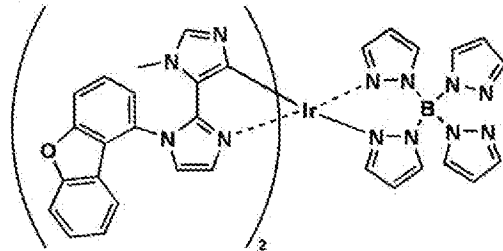
(42)



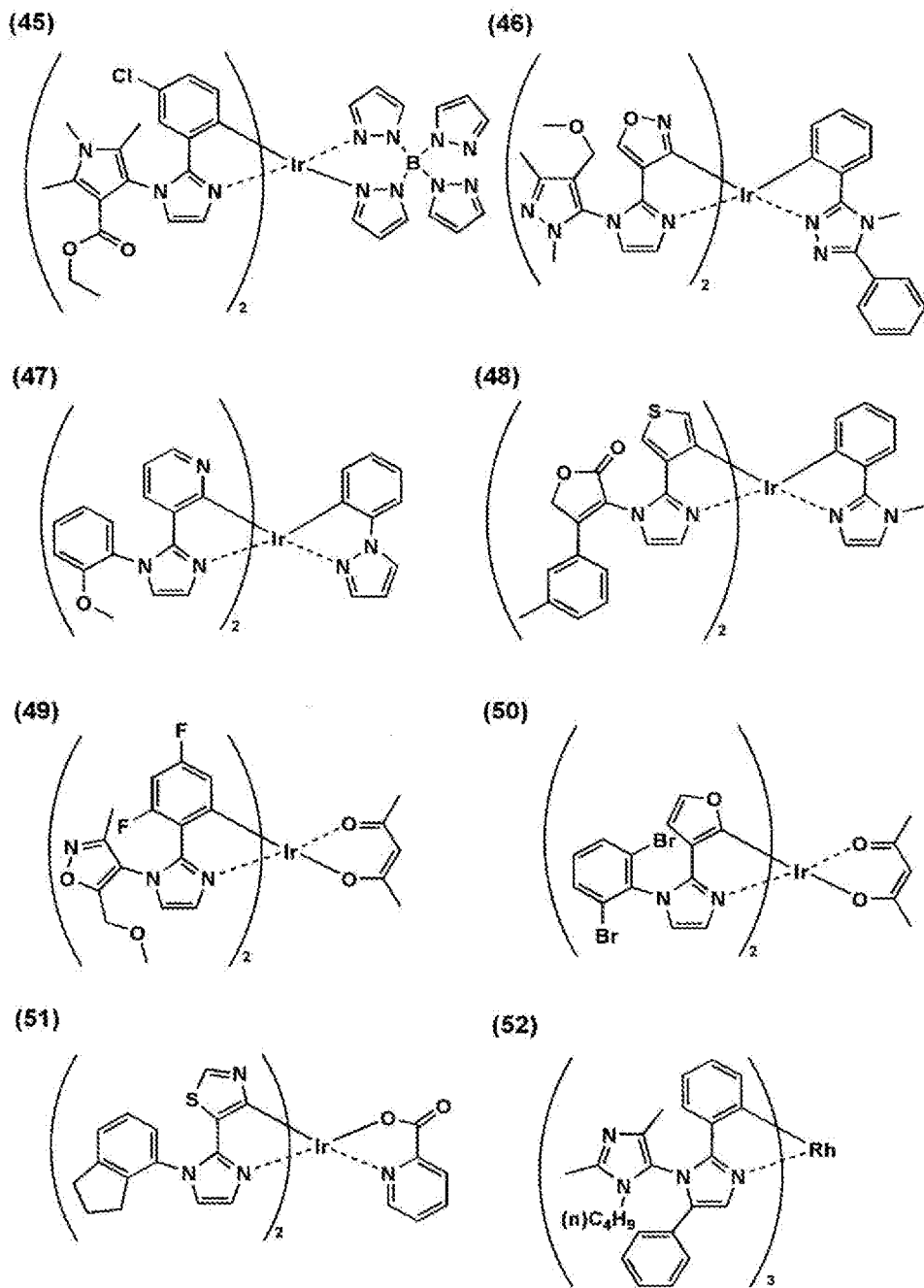
(43)



(44)

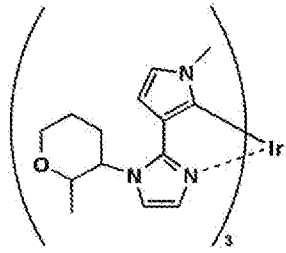


[0219] [化72]

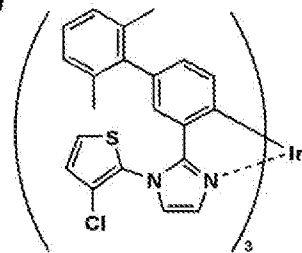


[0220] [化73]

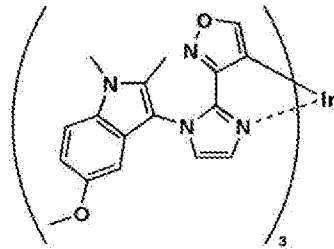
(53)



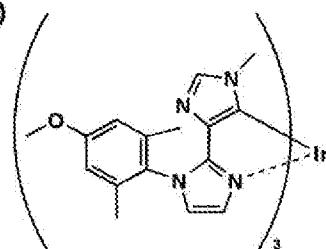
(54)



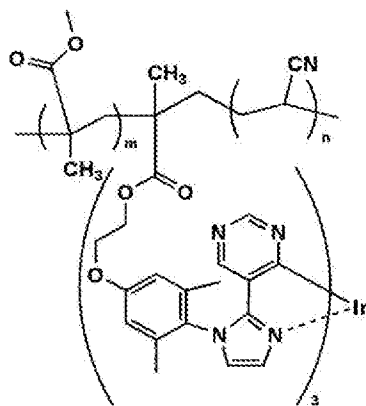
(55)



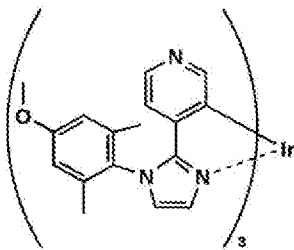
(56)



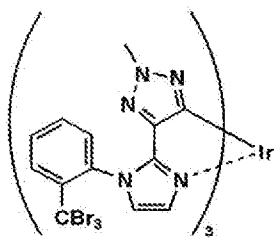
(57)



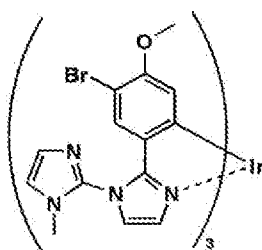
(58)



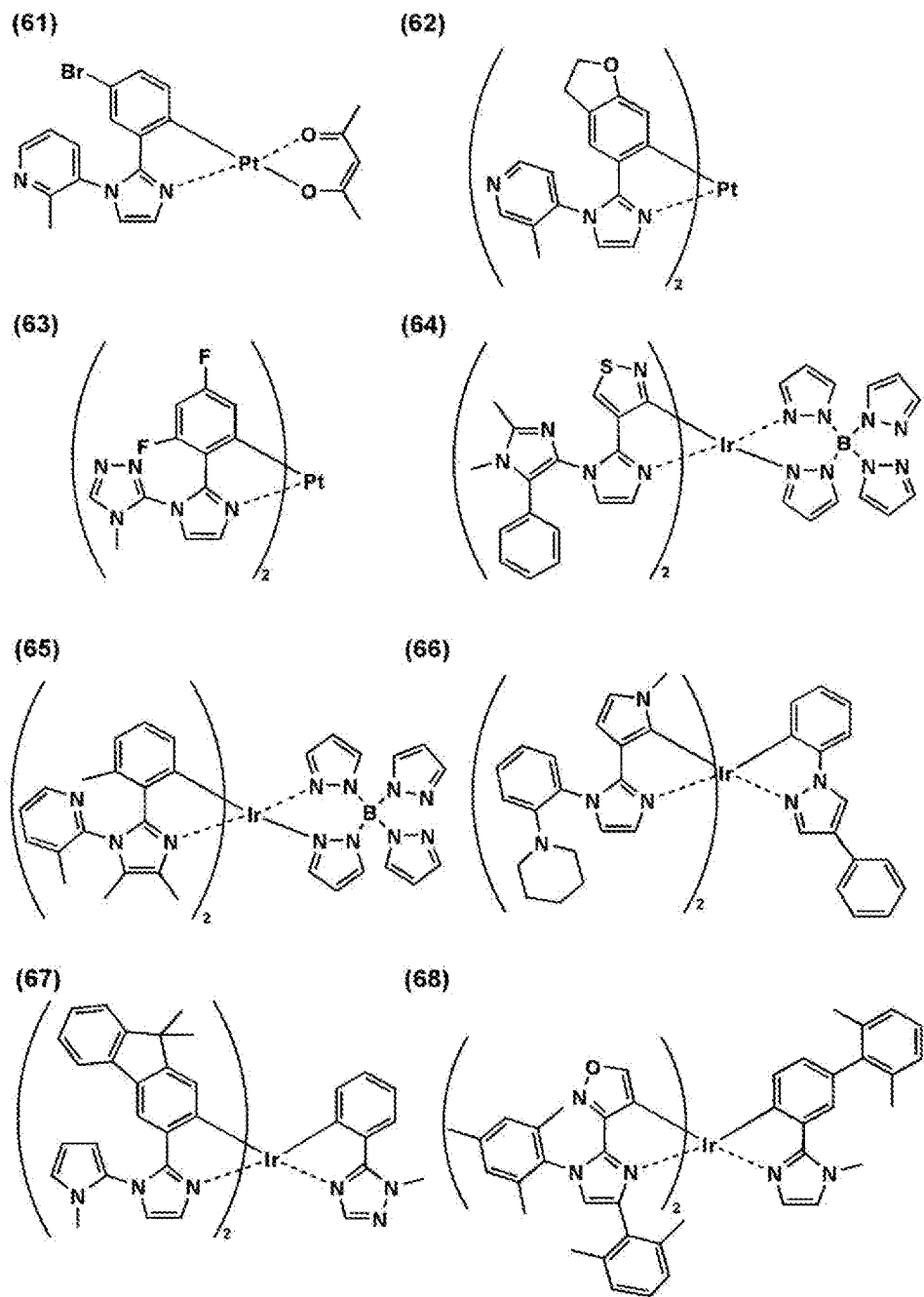
(59)



(60)

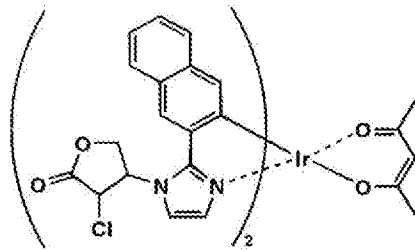


[0221] [化74]

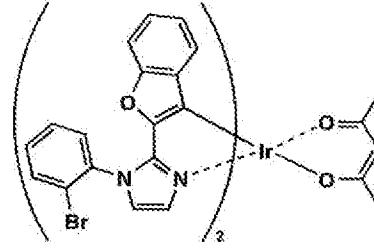


[0222] [化75]

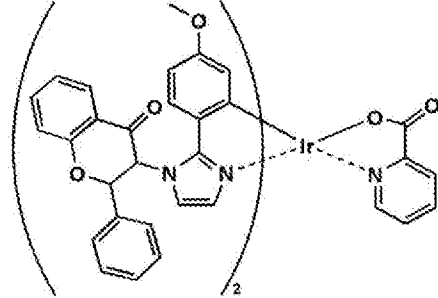
(69)



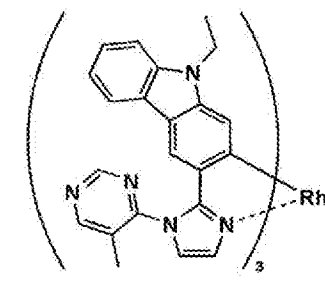
(70)



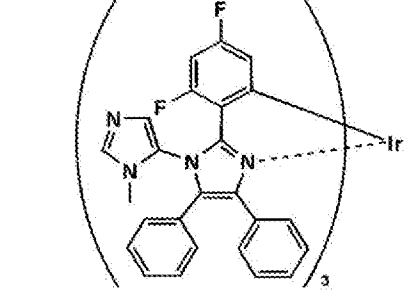
(71)



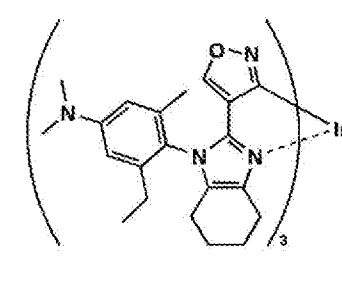
(72)



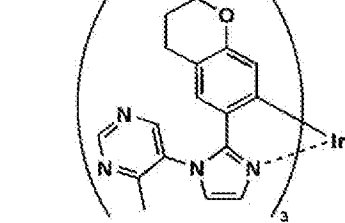
(73)



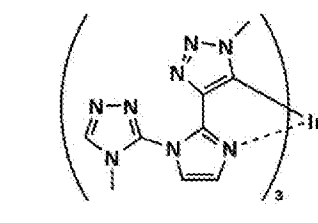
(74)



(75)

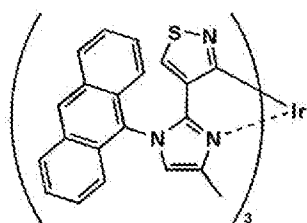


(76)

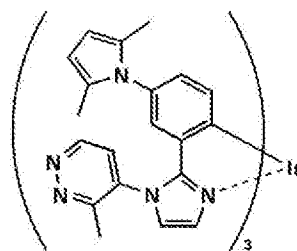


[0223] [化76]

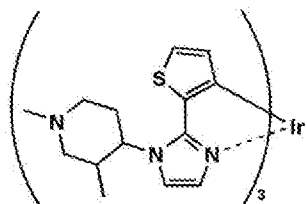
(77)



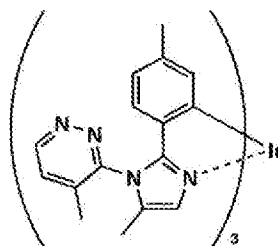
(78)



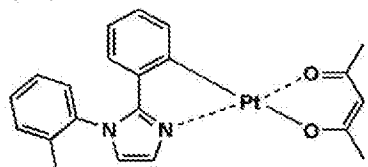
(79)



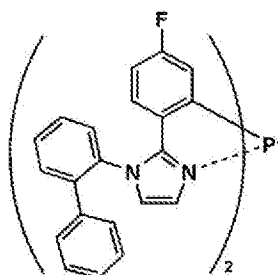
(80)



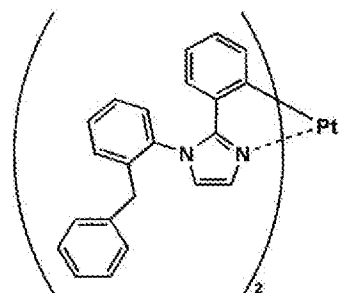
(81)



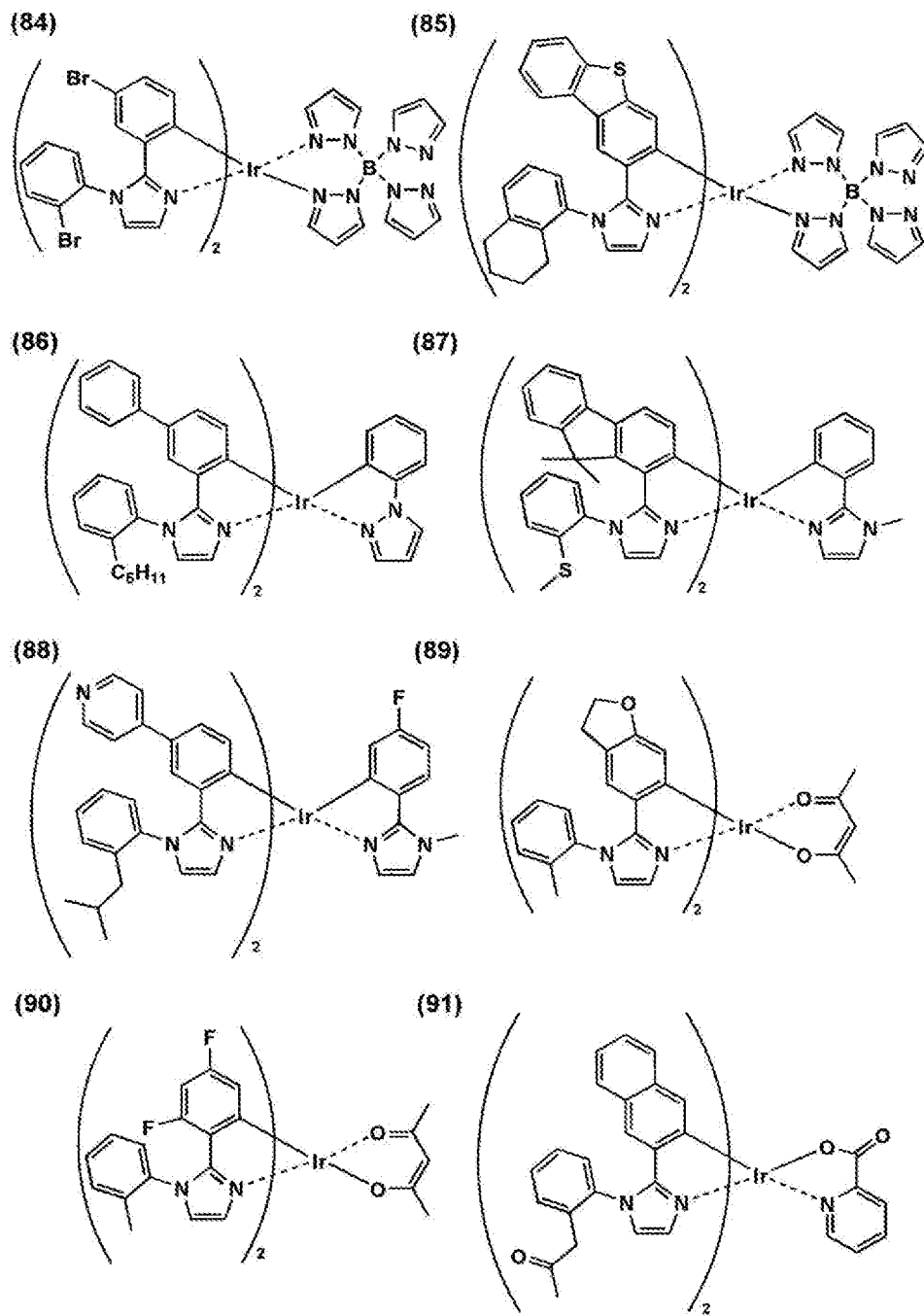
(82)



(83)

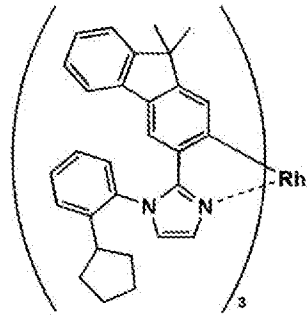


[0224] [化77]

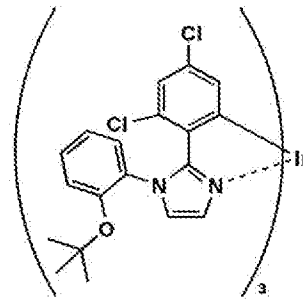


[0225] [化78]

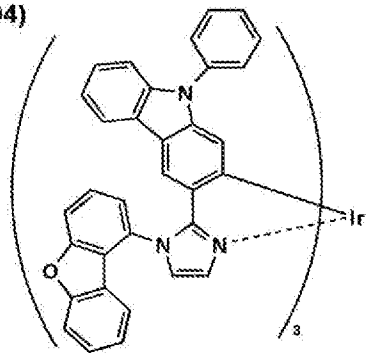
(92)



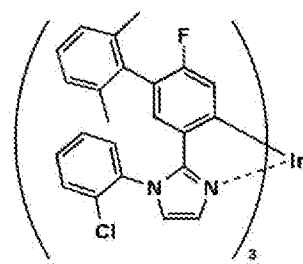
(93)



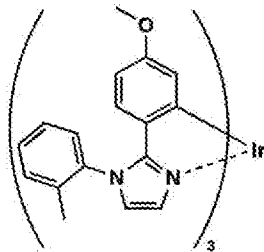
(94)



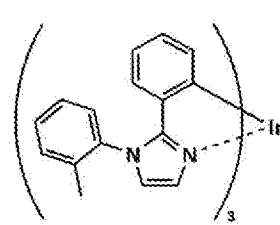
(95)



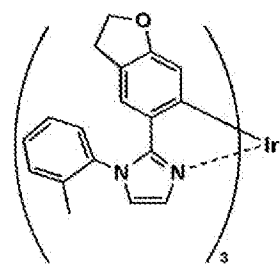
(96)



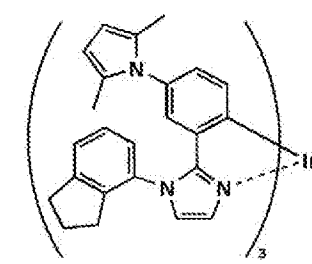
(97)



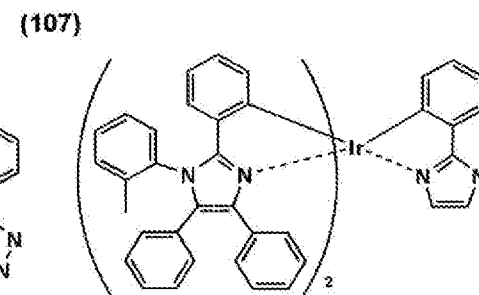
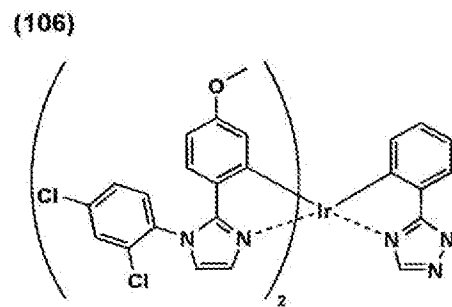
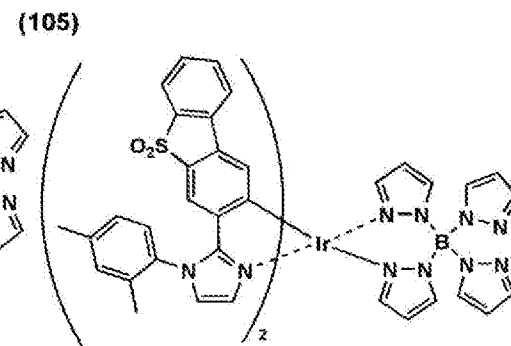
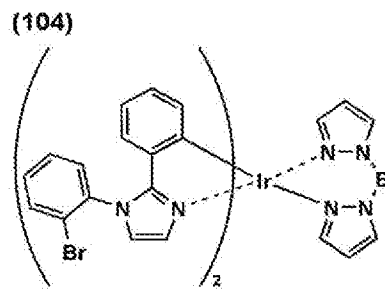
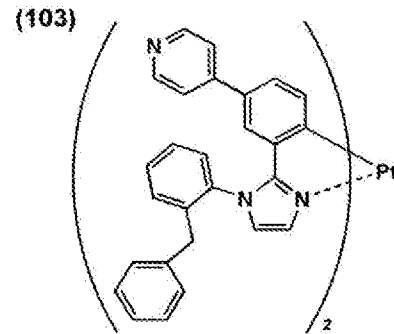
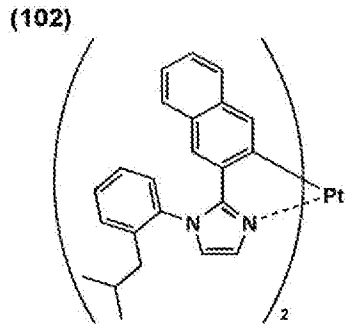
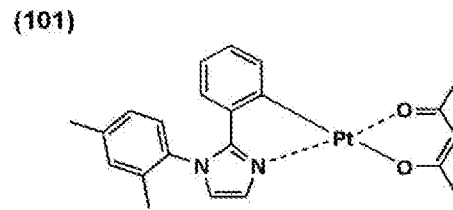
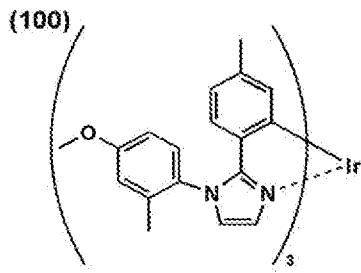
(98)



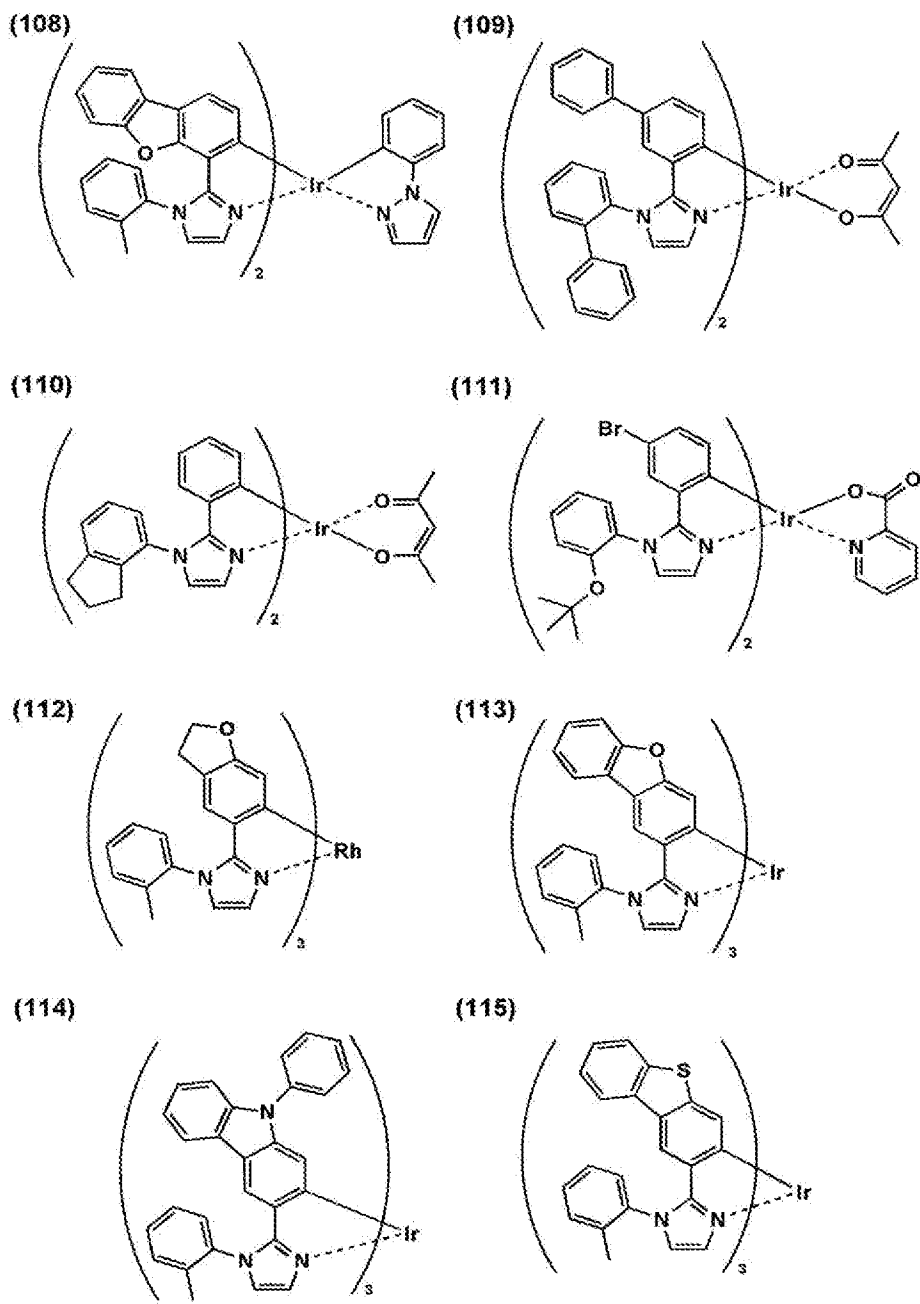
(99)



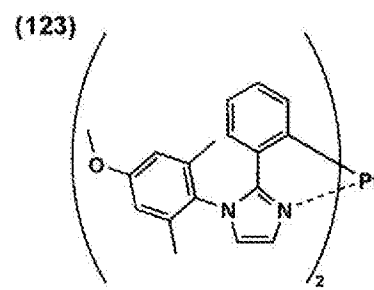
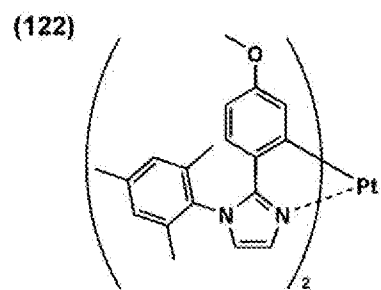
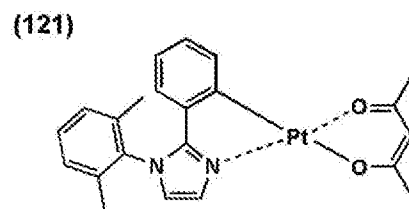
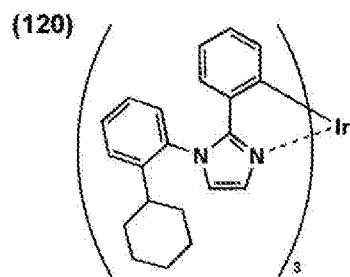
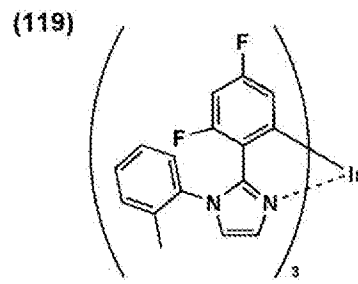
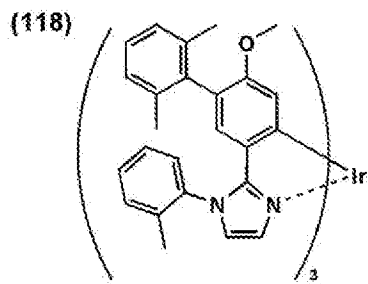
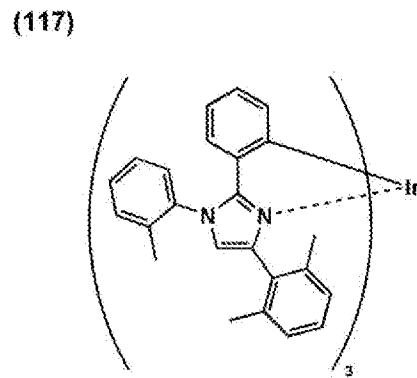
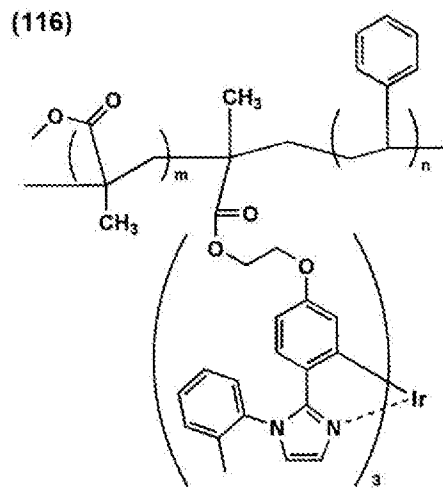
[0226] [化79]



[0227] [化80]

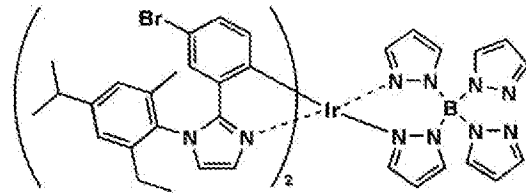


[0228] [化81]

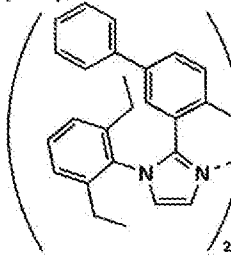


[0229] [化82]

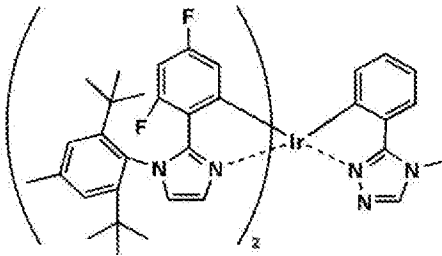
(124)



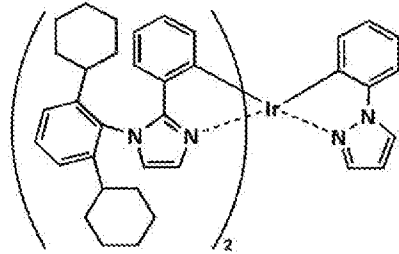
(125)



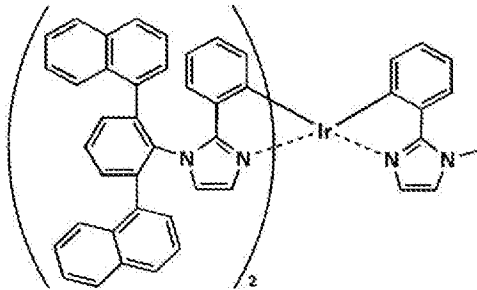
(126)



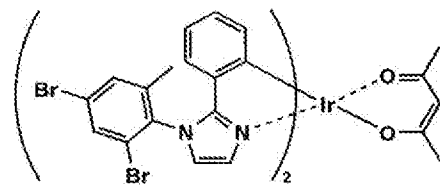
(127)



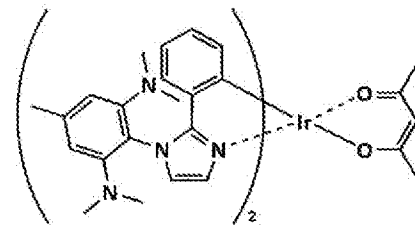
(128)



(129)

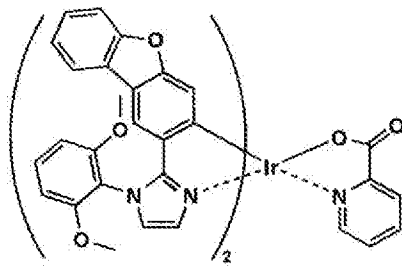


(130)

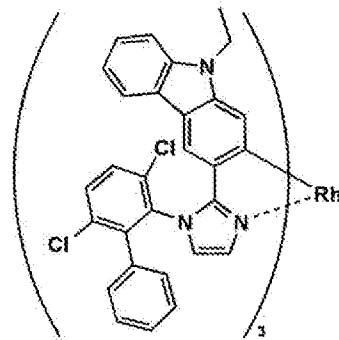


[0230] [化83]

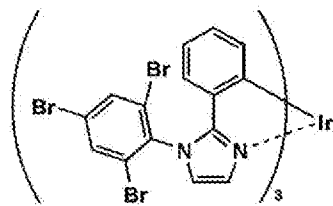
(131)



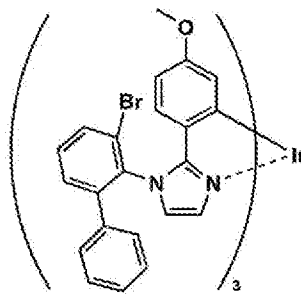
(132)



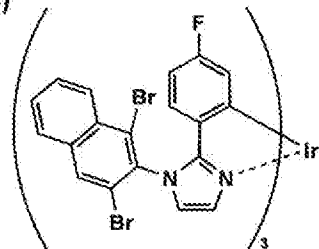
(133)



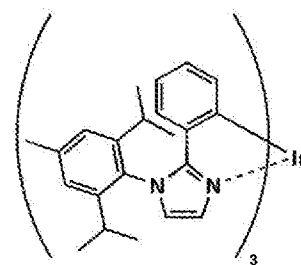
(134)



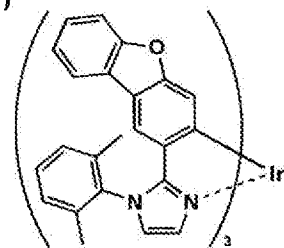
(135)



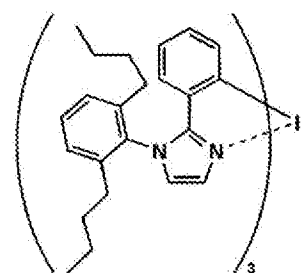
(136)



(137)

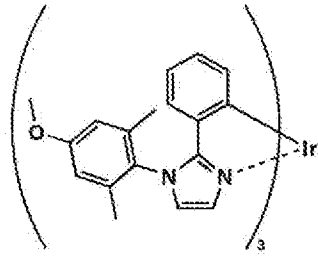


(138)

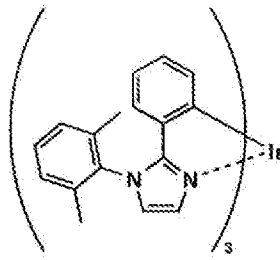


[0231] [化84]

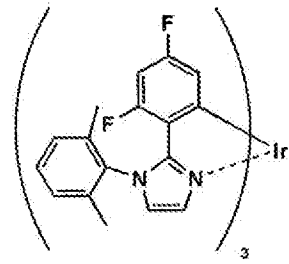
(139)



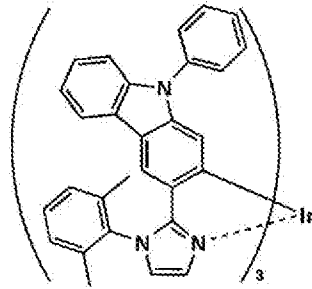
(140)



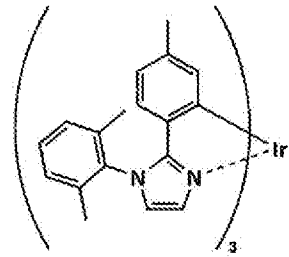
(141)



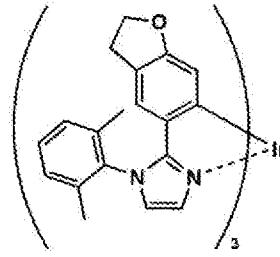
(142)



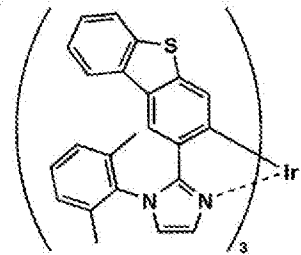
(143)



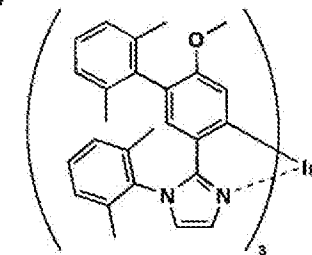
(144)



(145)

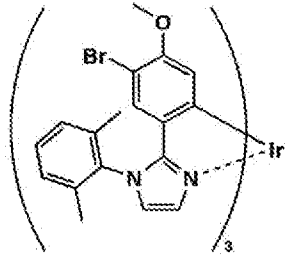


(146)

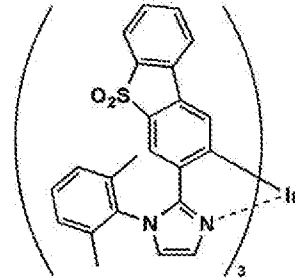


[0232] [化85]

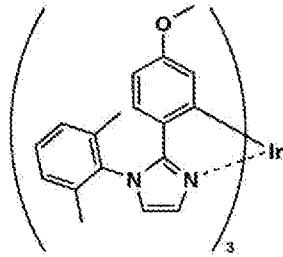
(147)



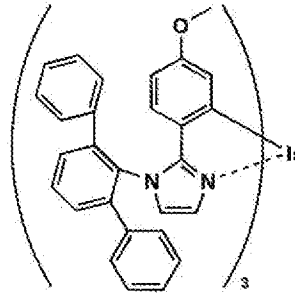
(148)



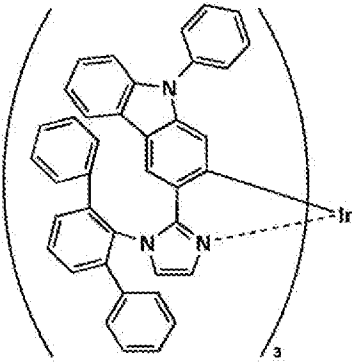
(149)



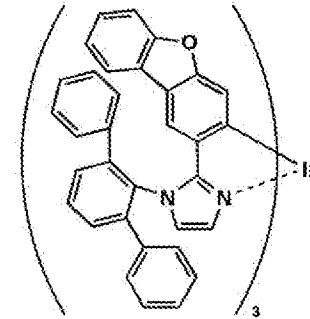
(150)



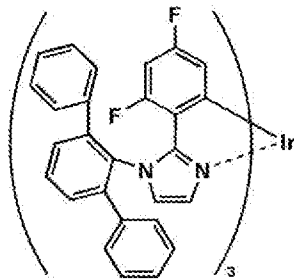
(151)



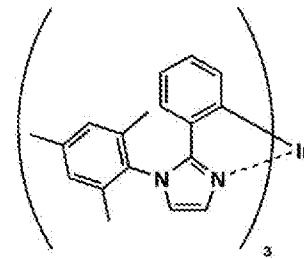
(152)



(153)

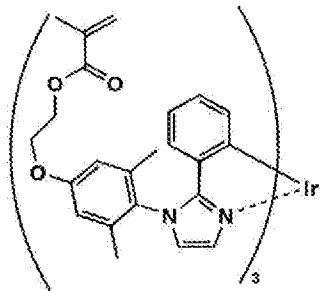


(154)

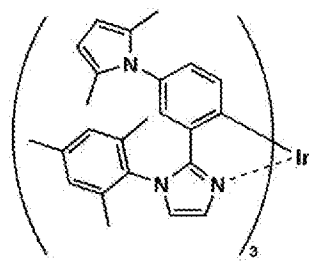


[0233] [化86]

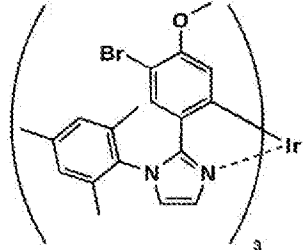
(155)



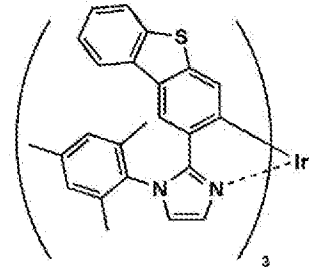
(156)



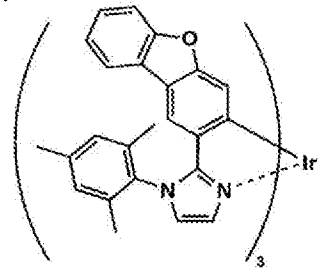
(157)



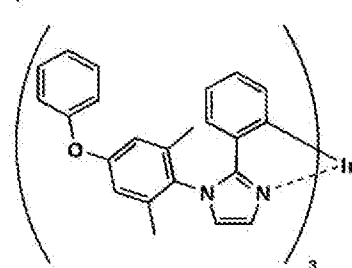
(158)



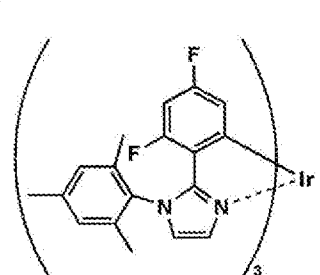
(159)



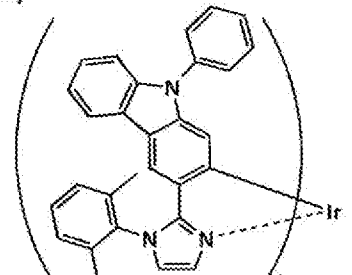
(160)



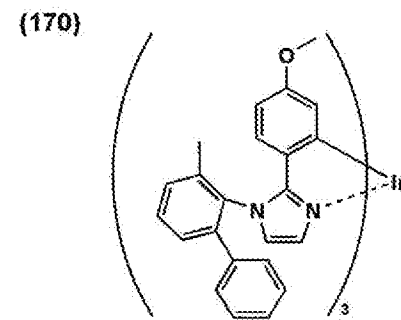
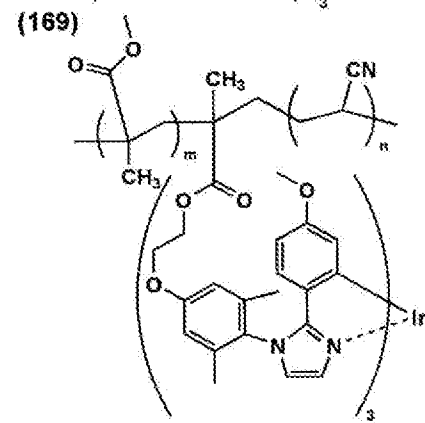
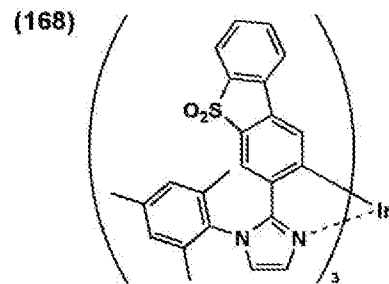
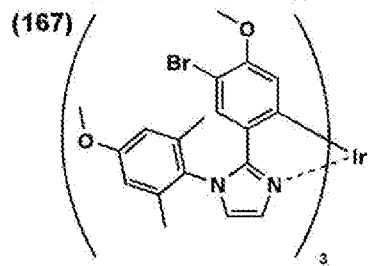
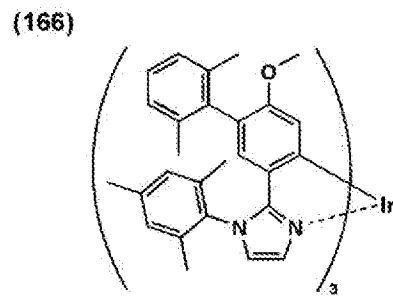
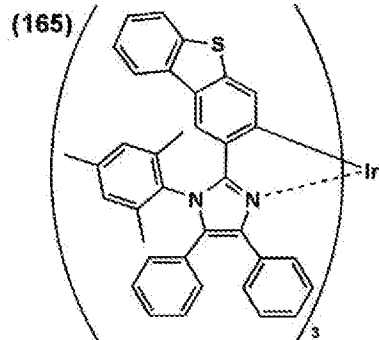
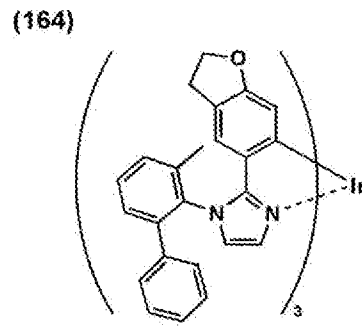
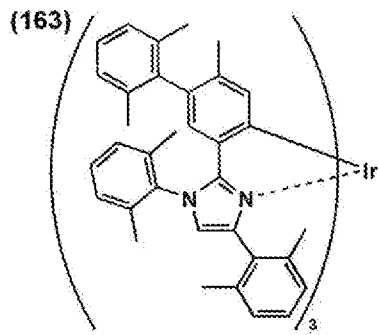
(161)



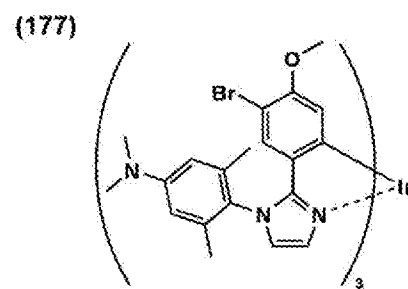
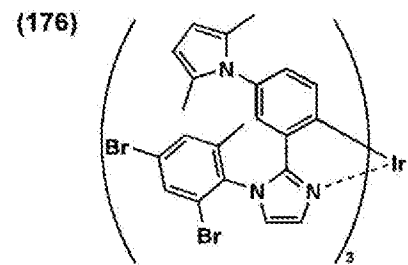
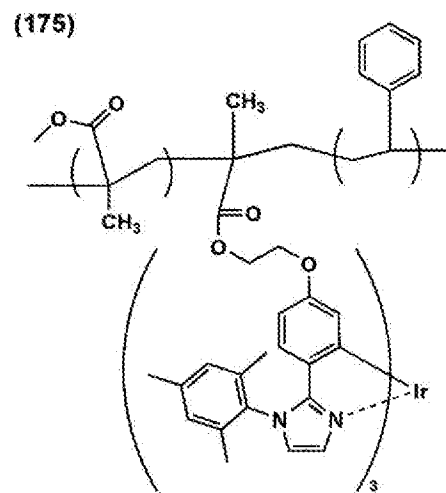
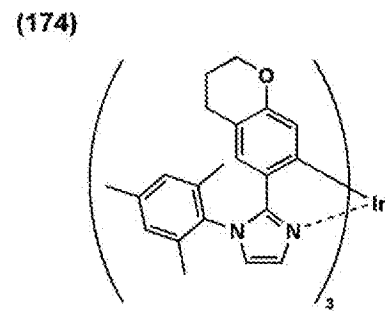
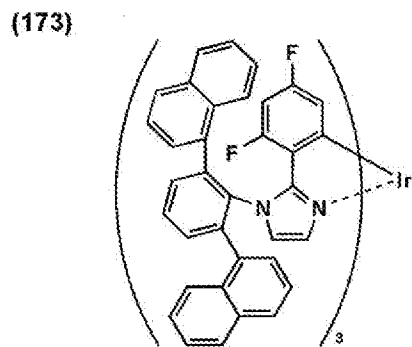
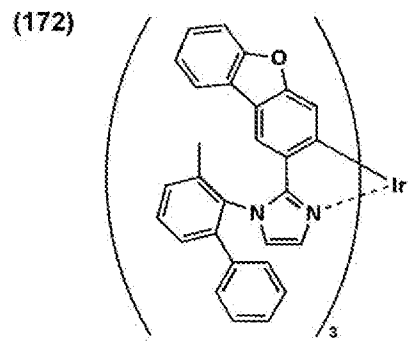
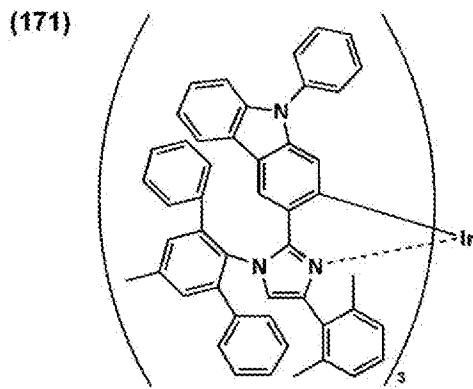
(162)



[0234] [化87]

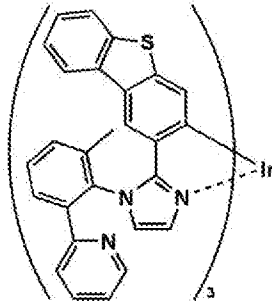


[0235] [化88]

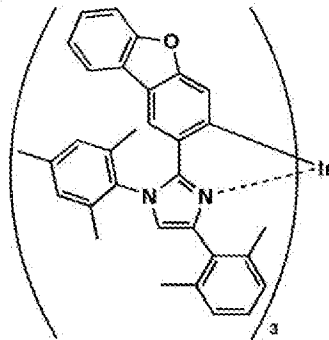


[0236] [化89]

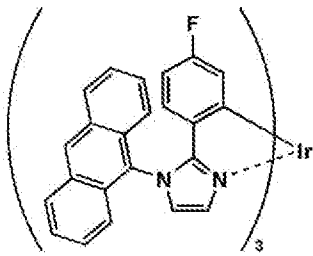
(178)



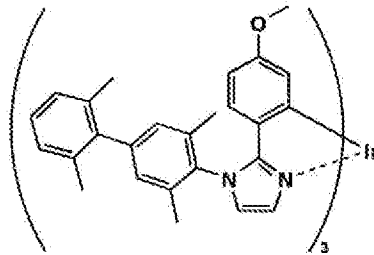
(179)



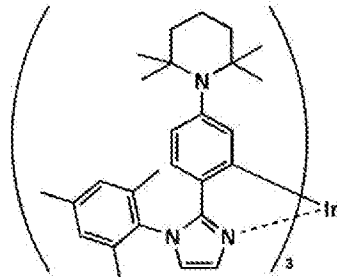
(180)



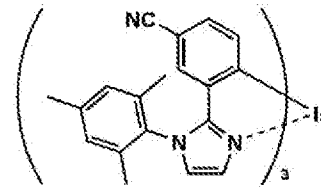
(181)



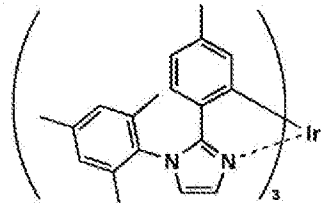
(182)



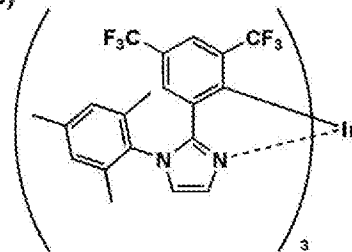
(183)



(184)

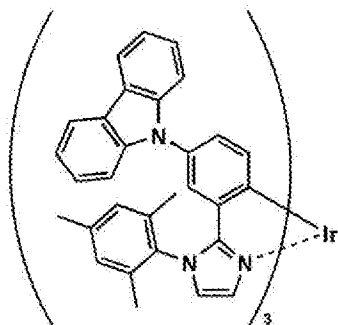


(185)

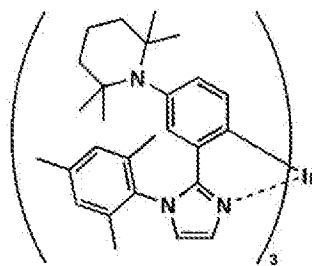


[0237] [化90]

(186)

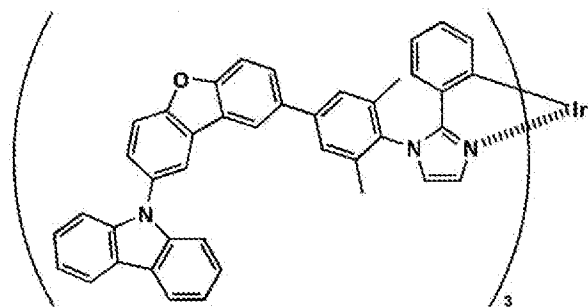


(187)

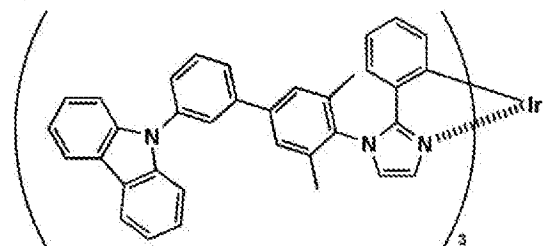


[0238] [化91]

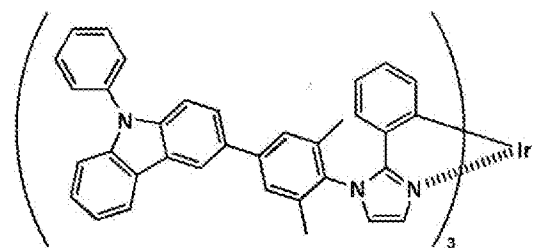
D-1



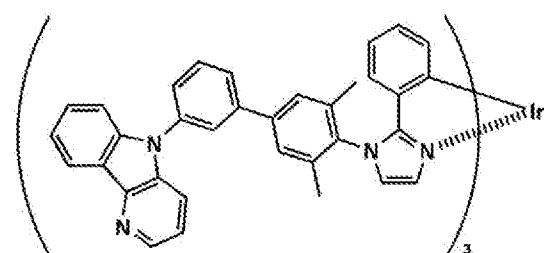
D-2



D-3

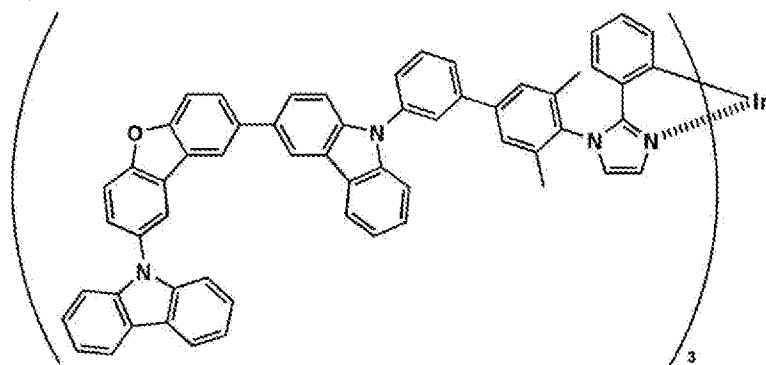


D-4

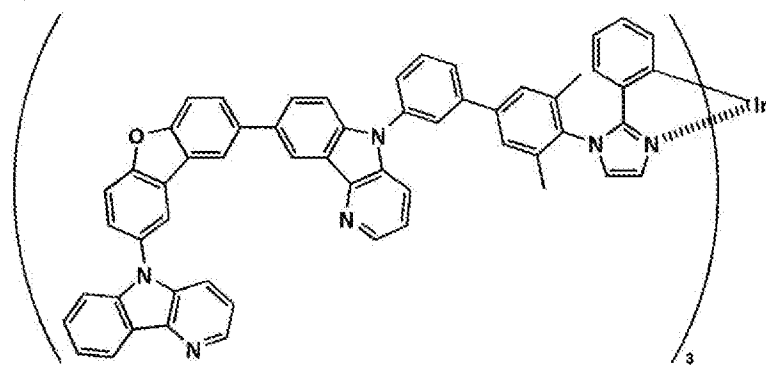


[0239] [化92]

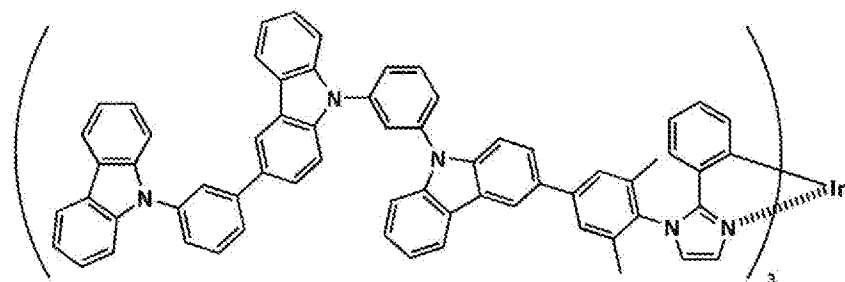
D-5



D-6

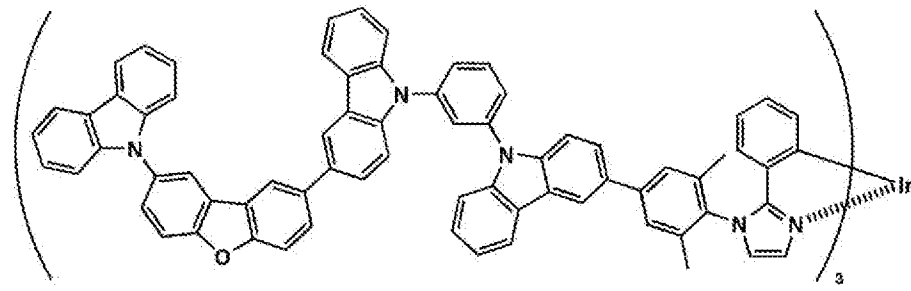


D-7

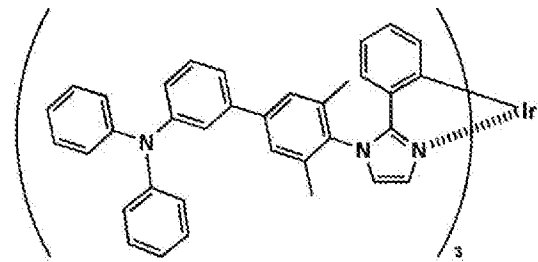


[0240] [化93]

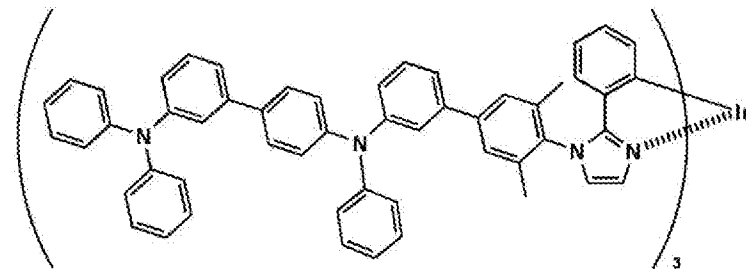
D-8



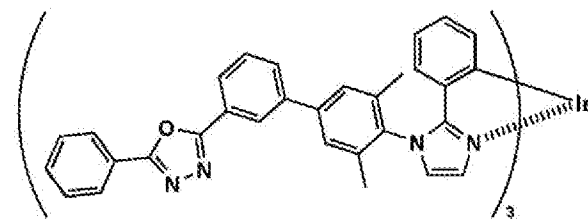
D-9



D-10

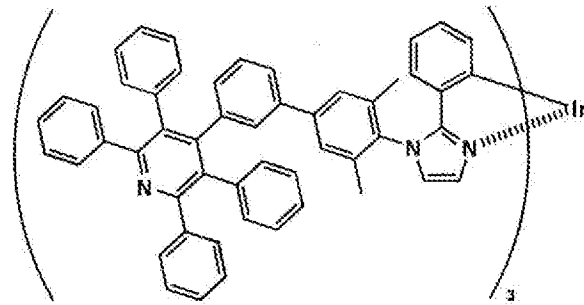


D-11

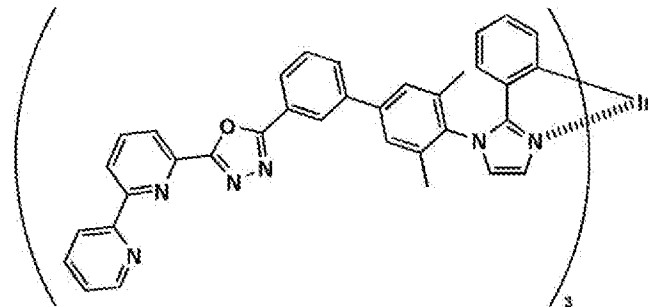


[0241] [化94]

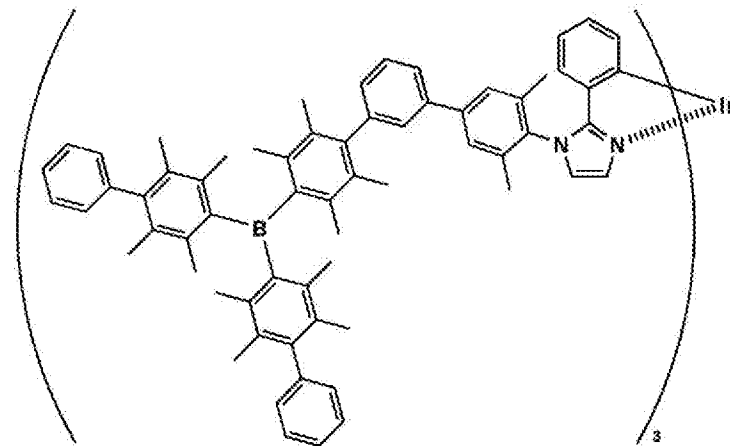
D-12



D-13

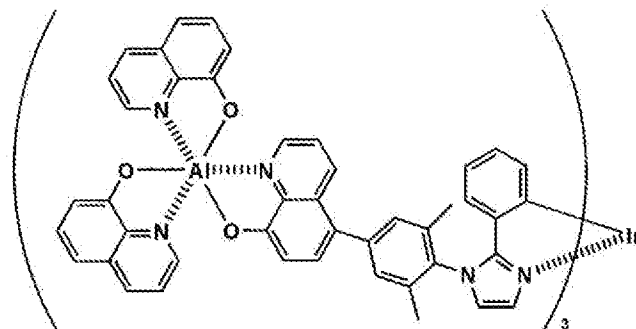


D-14

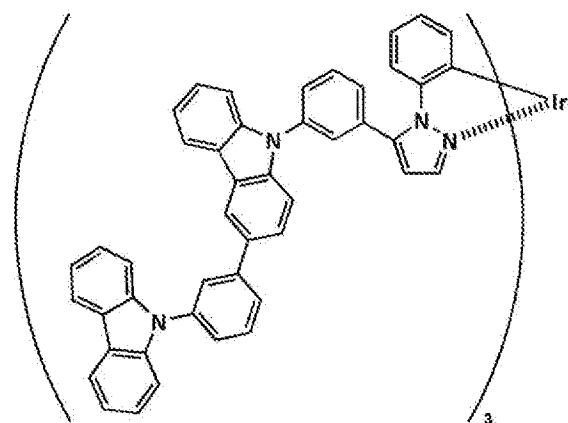


[0242] [化95]

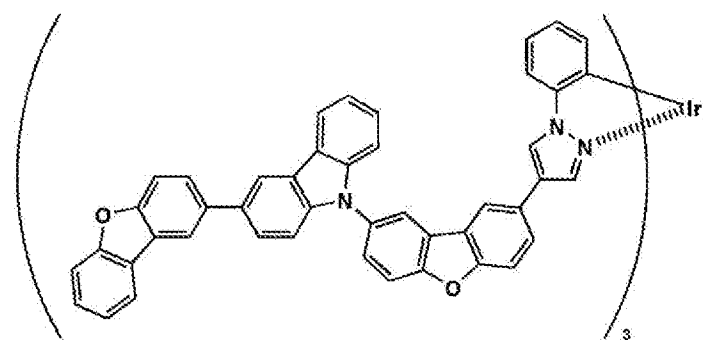
D-15



D-16

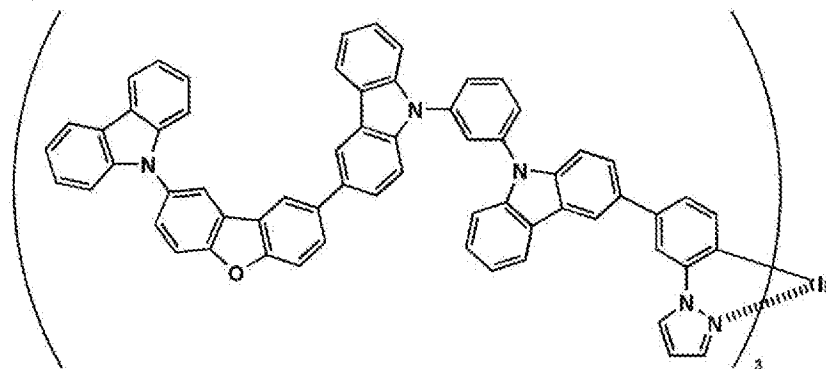


D-17

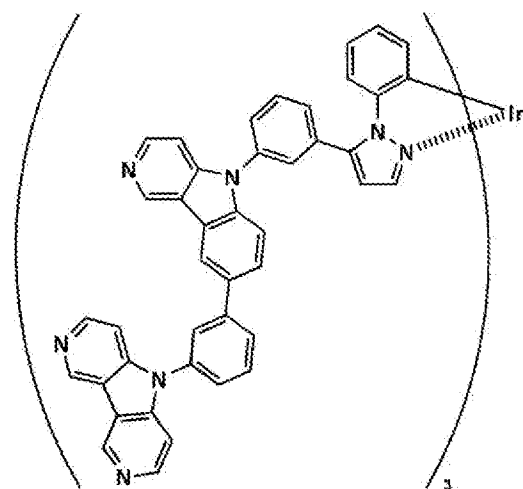


[0243] [化96]

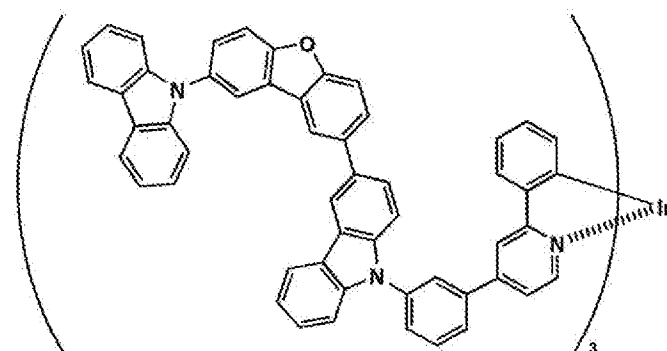
D-18



D-19

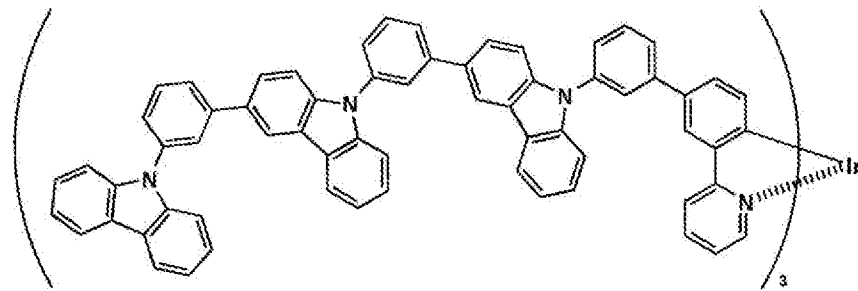


D-20

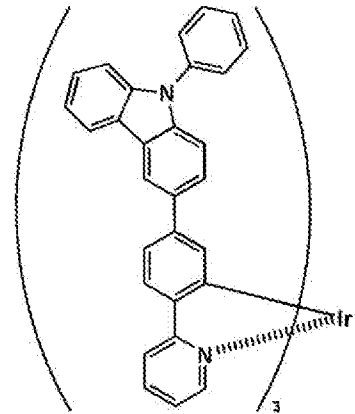


[0244] [化97]

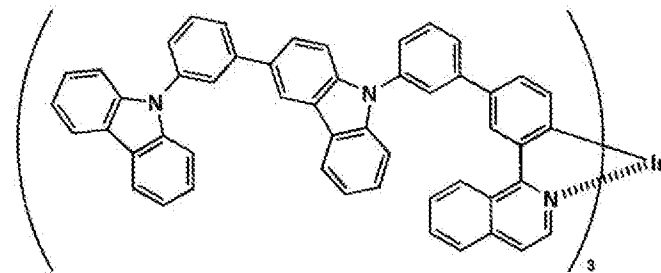
D-21



D-22

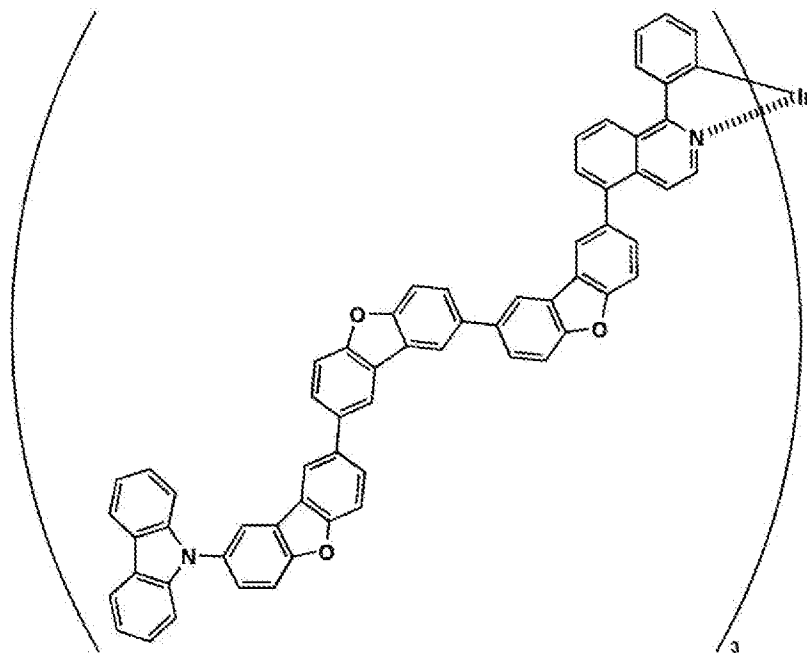


D-23



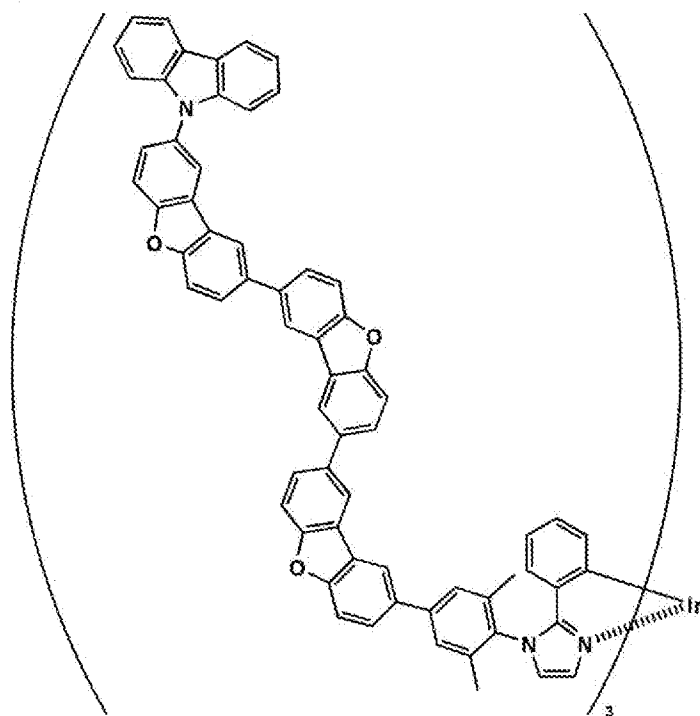
[0245] [化98]

D-24



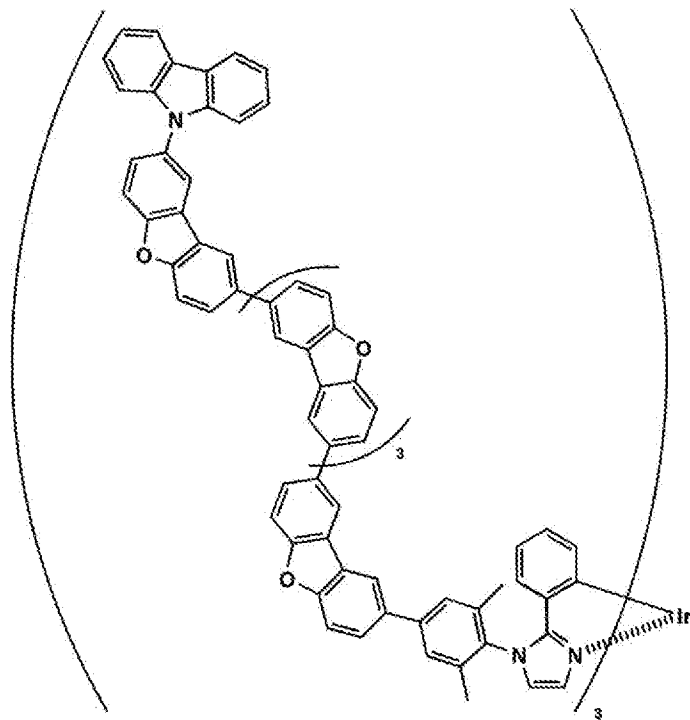
[0246] [化99]

D-25

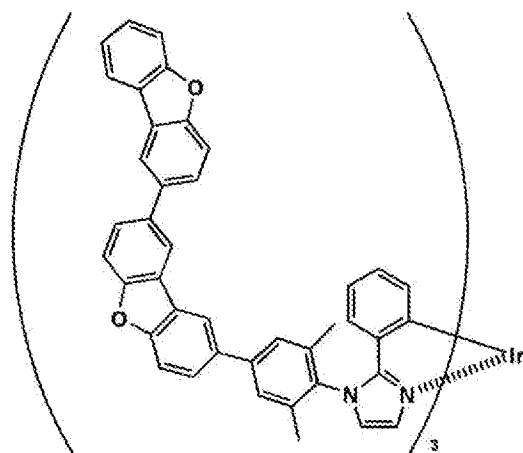


[0247] [化100]

D-26

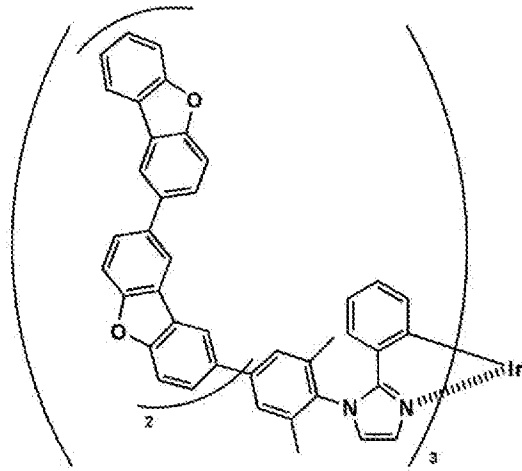


D-27



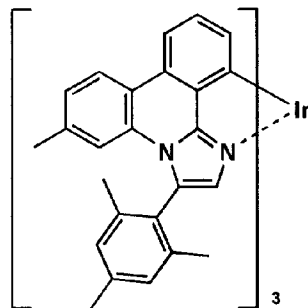
[0248] [化101]

D-28

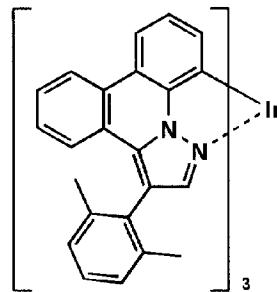


[0249] [化102]

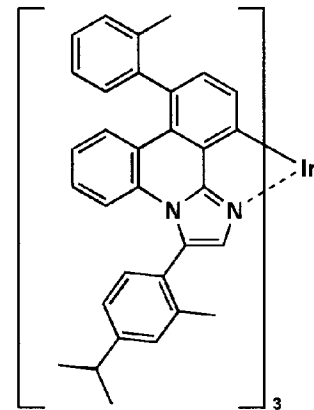
D-29



D-30



D-31



[0250] (蛍光ドーパント(蛍光性化合物ともいう))

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

[0251] 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、阻止層、電子輸送層等について説明する。

[0252] 《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、上記の如く陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0253] 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。

[0254] 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。

[0255] 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いる。

[0256] 用いられる陰極バッファー材料としては、アルカリ金属化合物(アルカリ金属やその塩、酸化物、錯体など)や、アルカリ土類金属化合物(アルカリ土類金属やその塩、酸化物、錯体など。マグネシウムも含む)、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属やその塩、酸化物、錯体等が挙げられる。これらは複数種併用して用いてもよい。

[0257] 上記バッファー層(注入層)は極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0.1nm～5 μ mの範囲が好ましい。

[0258] また、上記陰極バッファー層に用いられる材料は、陰極バッファー層として単独で用いられるだけでなく、電子輸送層中に混合されていてもよい。

[0259] 《阻止層:正孔阻止層、電子阻止層》

阻止層は、上記の如く有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。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頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック)層がある。

- [0260] 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正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる正孔阻止層として用いることができる。
- [0261] 本発明の有機EL素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。
- [0262] 正孔阻止層には、前述のホスト化合物として挙げたアザカルバゾール誘導体を含有することが好ましい。
- [0263] また、本発明においては、複数の発光色の異なる複数の発光層を有する場合、その発光極大波長が最も短波にある発光層が、全発光層中、最も陽極に近いことが好ましいが、このような場合、該最短波層と該層の次に陽極に近い発光層との間に正孔阻止層を追加して設けることが好ましい。更には、該位置に設けられる正孔阻止層に含有される化合物の50質量%以上が、前記最短波発光層のホスト化合物に対しそのイオン化ポテンシャルが0.3eV以上大きいことが好ましい。
- [0264] イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO(最高被占分子軌道)レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、例えば下記に示すような方法により求めることができる。
- [0265] (1) 米国Gaussian社製の分子軌道計算用ソフトウェアであるGaussian98(Gaussian98、Revision A. 11. 4, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc. , Pittsburgh PA, 2002.)を用い、キーワードとしてB3LYP/6-31G*を用いて構造最適化を行うことにより算出した値(eV単位換算値)の小数点第2位を四捨五入した値としてイオン化ポテンシャルを求めることができる。この計算値が有効な背景には、この手法で求めた計算値と実験値の相関が高いためである。
- [0266] (2) イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定する方法により求めることもできる。例えば、理研計器社製の低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」を用いて、或いは紫外光電子分光として知られている方法を好適に用いることができる

。 [0267] 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。本発明に係る正孔阻止層、電子輸送層の膜厚としては、好ましくは3nm～100nmであり、更に好ましくは5nm～30nmである。

[0268] 《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正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0269] 正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、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ゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、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。

[0270] 正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0271] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシク

ロヘキサン;ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン;ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン;N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル;N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル;4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル;N, N, N-トリ(p-トリル)アミン;4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン;4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン;3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン;N-フェニルカルバゾール、更には米国特許第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(MTD ATA)等が挙げられる。

[0272] 更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[0273] また、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al. 著文献(Applied Physics Letters 80(2002), p. 139)に記載されているような、所謂p型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることからこれらの材料を用いることが好ましい。

[0274] 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、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜として形成することができる。しかしながら、例えば、陽極から正孔輸送層、発光層と積層・形成してゆく場合、正孔輸送層もまた、湿式法である、塗布、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等により形成されその上に、本発明の化合物を含む発光層が、同じく湿式法により形成されることが好ましい。

[0275] 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~5 μ m程度、好ましくは5nm~200nmである。この正孔輸送層は上記材料の一種又は二種以上から

なる一層構造であってもよい。

- [0276] また、不純物をドーブしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys. , 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。
- [0277] 本発明においては、このようなp性の高い正孔輸送層を用いることが、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。
- [0278] 《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。電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。
- [0279] 従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。
- [0280] 例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。
- [0281] 更に上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。
- [0282] 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又はPbに置

き換わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0283] その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。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。

[0284] 例えば、陽極から正孔輸送層、発光層と積層形成する場合、電子輸送層は上記電子輸送材料を、湿式法である、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等により、例えば、本発明の化合物を含む発光層上に積層・形成できる。勿論、発光層の隣接層の一方については、湿式法以外の方法、例えば蒸着等の方法で形成されていても構わない。

[0285] 電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5 μ m程度、好ましくは5nm～200nmである。電子輸送層は上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよい。

[0286] また、不純物をドープしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys. , 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0287] 本発明においては、このようなn性の高い電子輸送層を用いることがより低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

[0288] 《陽極》

有機EL素子における陽極としては、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。

[0289] 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)、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。

[0290] また、IDIXO(In₂O₃-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、或いはパターン

精度をあまり必要としない場合は(100 μ m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。

[0291] 或いは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式製膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 Ω /□以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1000nm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選ばれる。

[0292] 《陰極》

一方、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。

[0293] 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。

[0294] 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10nm~5 μ m、好ましくは50nm~200nmの範囲で選ばれる。尚、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0295] また、陰極に上記金属を1nm~20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製する

ことができる。

[0296] 《支持基板》

本発明の有機EL素子に用いることのできる支持基板(以下、基体、基板、基材、支持体等とも言う)としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基板は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0297] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)、セルロースアセテートフタレート(TAC)、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル或いはポリアリレート類、アートン(商品名JSR社製)或いはアペル(商品名三井化学社製)といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0298] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度(25±0.5°C、相対湿度(90±2)%RH)が0.01g/(m²・24h)以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、10⁻³cm³/(m²・24h・MPa)以下、水蒸気透過度が、10⁻⁵g/(m²・24h)以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0299] バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と

有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

- [0300] バリア膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。
- [0301] 不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。
- [0302] 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5%以上である。
- [0303] ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 × 100である。
- [0304] 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、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の λ_{\max} は480nm以下が好ましい。
- [0305] 《封止》
本発明に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。
- [0306] 封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも平板状でもよい。また透明性、電気絶縁性は特に問わない。
- [0307] 具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレ

フタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

- [0308] 本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。更には、ポリマーフィルムは、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa})$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度(25 ± 0.5 °C、相対湿度(90 ± 2)%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下のものが好ましい。
- [0309] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。
- [0310] 接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型(二液混合)を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。
- [0311] 尚、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80°Cまでに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。
- [0312] また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の

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

[0313] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

[0314] 吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物(例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等)、硫酸塩(例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等)、金属ハロゲン化物(例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等)、過塩素酸類(例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等)等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0315] 《保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基板と対向する側の前記封止膜、或いは前記封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために保護膜、或いは保護板を設けてもよい。特に封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量且つ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0316] 《光取り出し》

有機EL素子は空気よりも屈折率の高い(屈折率が1.7~2.1程度)層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度 θ で界面(透明基板と空気との界面)に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明

電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として光が素子側面方向に逃げるためである。

- [0317] この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法(米国特許第4,774,435号明細書)、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法(特開昭63-314795号公報)、素子の側面等に反射面を形成する方法(特開平1-220394号公報)、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法(特開昭62-172691号公報)、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法(特開2001-202827号公報)、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法(特開平11-283751号公報)等がある。
- [0318] 本発明においては、これらの方法を本発明の有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、或いは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。
- [0319] 本発明はこれらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度或いは耐久性に優れた素子を得ることができる。
- [0320] 透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど外部への取り出し効率が高くなる。
- [0321] 低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5~1.7程度であるので、低屈折率層は屈折率がおおよそ1.5以下であることが好ましい。また、更に1.35以下であることが好ましい。
- [0322] また、低屈折率媒質の厚みは媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。
- [0323] 全反射を起こす界面若しくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光

取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は回折格子が1次の回折や2次の回折といった所謂ブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間若しくは、媒質中(透明基板内や透明電極内)に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

[0324] 導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な1次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

[0325] 回折格子を導入する位置としては前述の通り、いずれかの層間若しくは媒質中(透明基板内や透明電極内)でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。

[0326] このとき、回折格子の周期は媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度が好ましい。

[0327] 回折格子の配列は正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状等、2次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0328] 《集光シート》

本発明の有機EL素子は基板の光取り出し側に、例えば、マイクロレンズアレイ状の構造を設けるように加工したり、或いは所謂集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば、素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

[0329] マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が 90 度となるような四角錐を二次元に配列する。一辺は $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

[0330] 集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されている

ものを用いることが可能である。このようなシートとして、例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム(BEF)等を用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば、基材に頂角90度、ピッチ50 μ mの Δ 状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であつてもよい。

[0331] また、発光素子からの光放射角を制御するために、光拡散板・フィルムを集光シートと併用してもよい。例えば、(株)きもと製拡散フィルム(ライトアップ)等を用いることができる。

[0332] 《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／電子輸送層／電子注入層／陰極からなる有機EL素子の作製法を説明する。

[0333] 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 μ m以下、好ましくは10nm～200nm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。

[0334] 次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。

[0335] これら各層の形成方法としては、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス(スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法)等があるが、均質な膜が得られやすく、且つ、ピンホールが生成しにくい等の点から、本発明においてはスピコート法、インクジェット法、印刷法等の塗布法による製膜が好ましい。

[0336] 本発明に係る有機EL材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。また分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

- [0337] これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $50\text{nm}\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。
- [0338] また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色の表示装置に、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 $2\sim 40\text{V}$ 程度を印加すると発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。尚、印加する交流の波形は任意でよい。
- [0339] 《用途》
- 本発明の有機EL素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。発光光源として、例えば、照明装置(家庭用照明、車内照明)、時計や液晶用バックライト、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が、特に液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。
- [0340] 本発明の有機EL素子においては、必要に応じ製膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、素子全層をパターニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。
- [0341] 本発明の有機EL素子や本発明に係る化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング社製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。
- [0342] また、本発明の有機EL素子が白色素子の場合には、白色とは、2度視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、 $1000\text{Cd}/\text{m}^2$ でのCIE1931表色系における色度が $X=0.33\pm 0.07$ 、 $Y=0.33\pm 0.1$ の領域内にあることをいう。

実施例

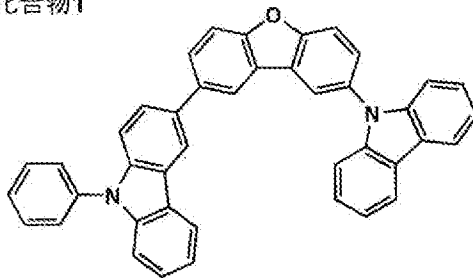
[0343] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

[0344] 実施例1

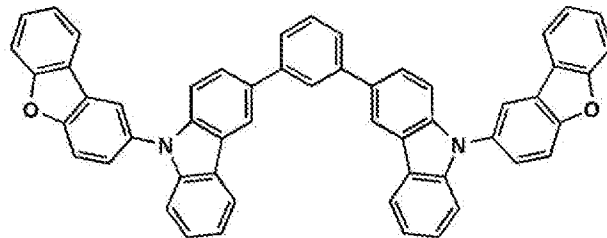
《耐溶剤性》

[0345] [化103]

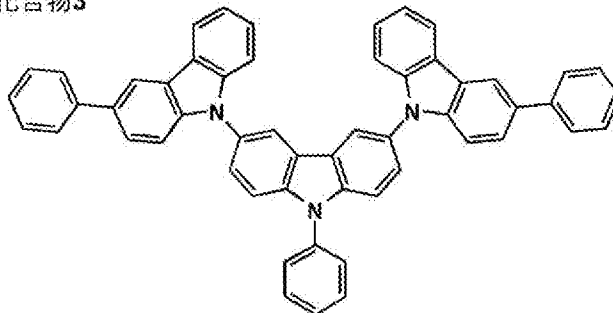
比較化合物1



比較化合物2

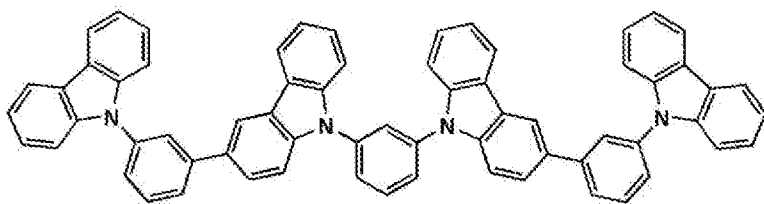


比較化合物3



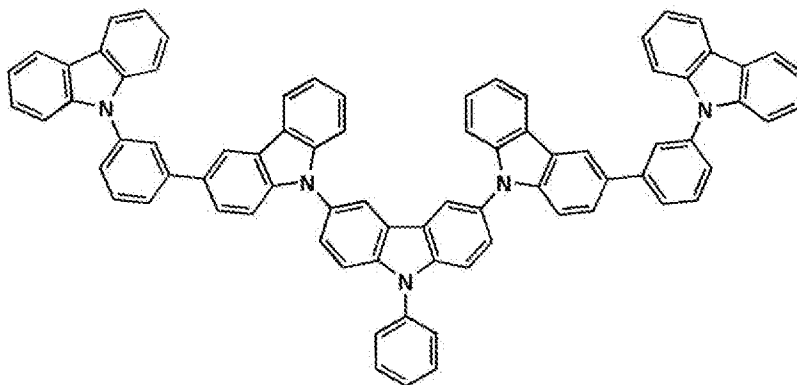
[0346] [化104]

1-1



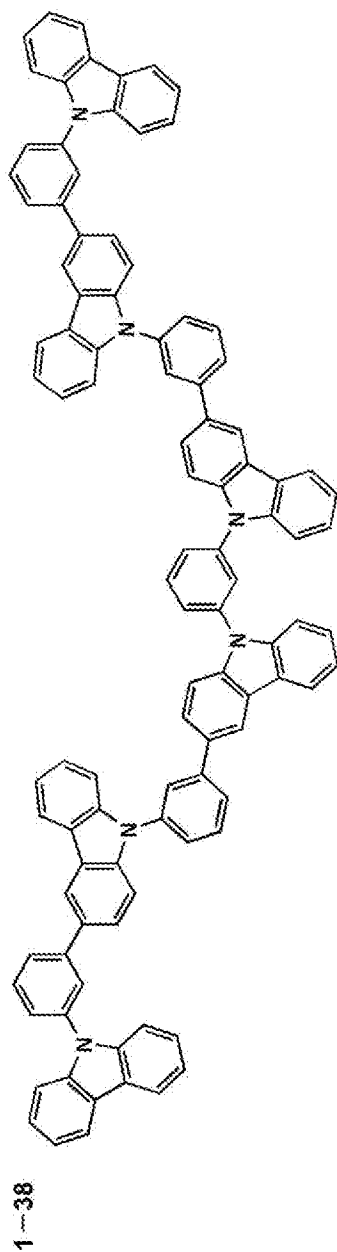
Molecular Weight : 891.07

1-4

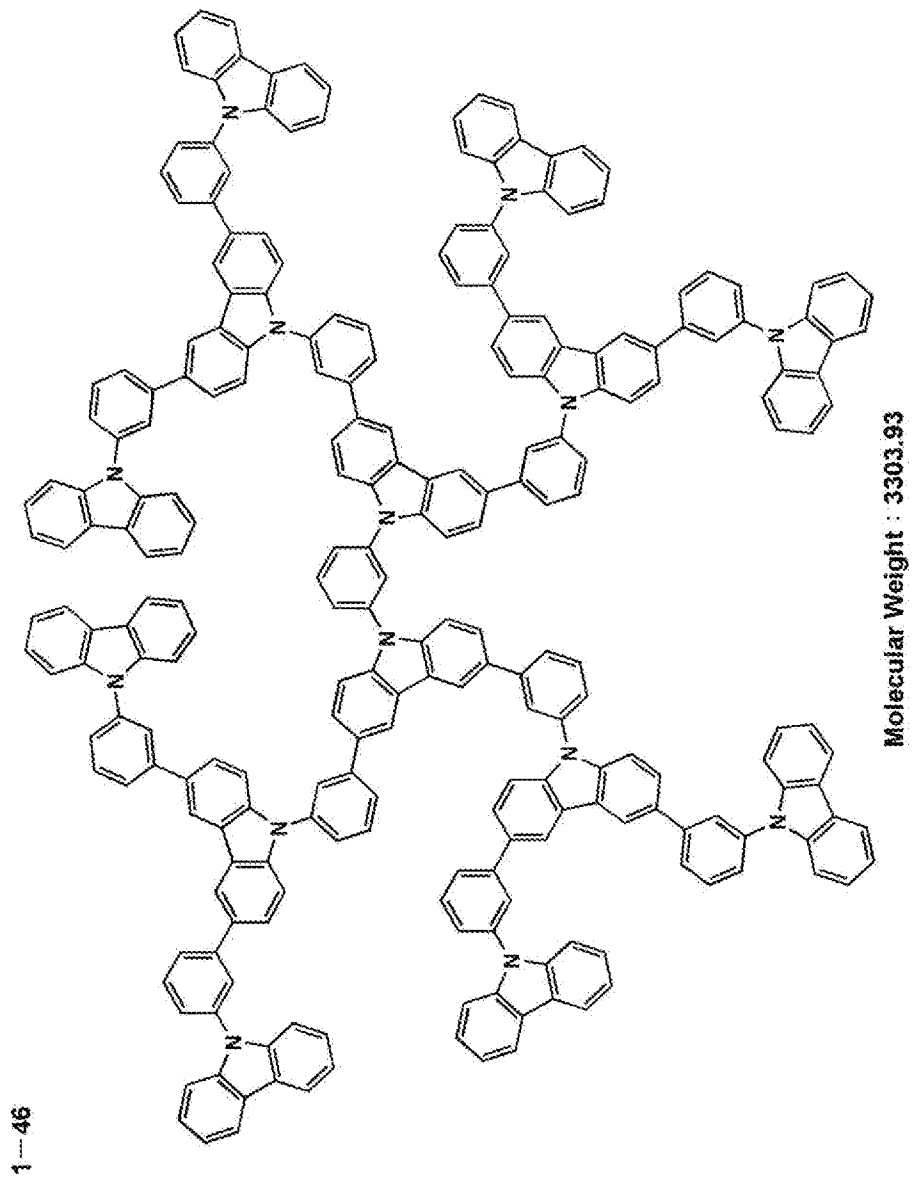


Molecular Weight : 1056.26

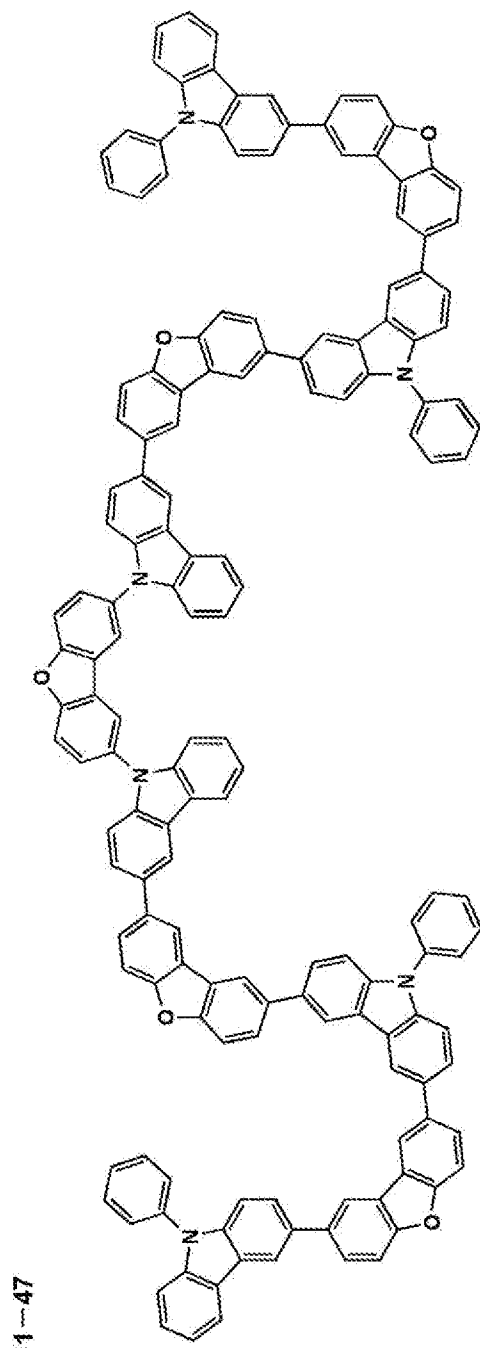
[0347] [化105]



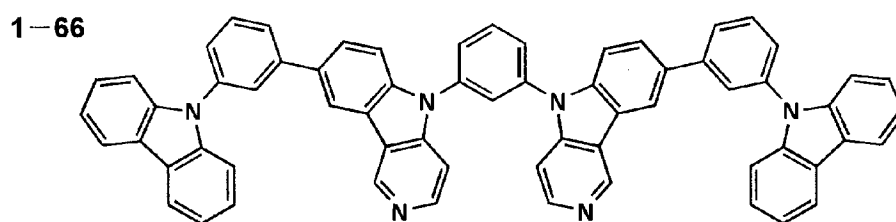
[0348] [化106]



[0349] [化107]



[0350] [化108]

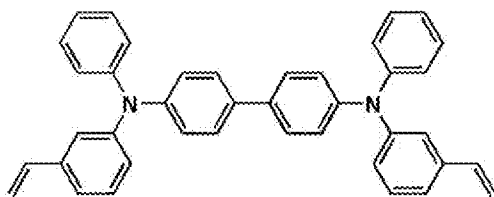


- [0351] 30mm×30mm×1.1mmの石英基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った後、市販のスピンコートに取り付け、化合物例1-1(50mg)を10mlのトルエンに溶解した溶液を1500rpm、30秒の条件下、スピンコート法により成膜し、更に25°Cで1時間真空乾燥して、膜厚25nmの実施例サンプル1を作製した。得られた実施例サンプル1について、分光光度計U-3300(日立社製)にて吸収スペクトルを測定した。
- [0352] 次に、実施例サンプル1を、20°Cの1-ブタノール(和光純薬工業(株)製、分光分析用)中に垂直に浸し、基板全体が浸かった状態で3秒間静止した後引き上げ、25°Cで1時間真空乾燥した。浸漬後の実施例サンプル1について、浸漬前と同様に吸収スペクトルを測定した。図1に浸漬前後の実施例サンプル1の吸収スペクトルを示す。
- [0353] 浸漬前後の341nm(波長340~360nmにおいて最大の吸光度を示す)における吸光度を比較したところ、浸漬前は0.158、浸漬後は0.152であり、吸光度の減少率は4%であり、本発明の化合物を含有する薄膜が1-ブタノールに対して高い耐溶剤性を有していることが分かった。
- [0354] 化合物例1-1の代わりに比較化合物1~3、化合物例1-4、1-38、1-46、1-47、1-66を用いた以外は同様にして上記の測定を行い、比較サンプル1~3、実施例サンプル2~6を作製し、1-ブタノール浸漬前後での吸光度の減少率(%)を測定した。浸漬前後の吸光度の減少率(差)を表1に示す。
- [0355] [表1]

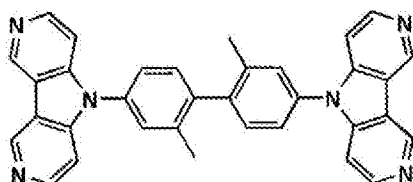
	1-ブタノール浸漬前後での吸光度の差 (%)
比較例サンプル1	89
比較例サンプル2	59
比較例サンプル3	92
実施例サンプル2	7
実施例サンプル3	3
実施例サンプル4	6
実施例サンプル5	4
実施例サンプル6	9

- [0356] 以上の結果より、本発明の化合物は塗布適性が高く、且つ1-ブタノールに対し不溶の薄膜を作製することができた。
- [0357] 実施例2
《有機EL素子の1-1の作製》
陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキシド)を100nm製膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターンニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。
- [0358] この透明支持基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron P Al 4083)を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、200°Cにて1時間乾燥し、膜厚20nmの正孔輸送層を設けた。
- [0359] この基板を窒素雰囲気下に移し、正孔輸送層上に、50mgの正孔輸送材料1を10mlのトルエンに溶解した溶液を1500rpm、30秒の条件下、スピコート法により製膜した。窒素雰囲気下、180秒間紫外光を照射し、光重合・架橋を行い、膜厚約20nmの第2正孔輸送層とした。
- [0360] この第2正孔輸送層上に、100mgの比較化合物2と10mgのIr-15を10mlのトルエンに溶解した溶液を1000rpm、30秒の条件下、スピコート法により製膜した。120°Cで1時間真空乾燥し、膜厚約50nmの発光層とした。
- [0361] 次にこの発光層上に、50mgの電子輸送材料1を10mlの1-ブタノールに溶解した溶液を5000rpm、30秒の条件下、スピコート法により製膜した。60°Cで1時間真空乾燥し、膜厚約15nmの電子輸送層とした。
- [0362] [化109]

正孔輸送材料1



電子輸送材料1



[0363] 続いて、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧し、陰極バッファー層としてフッ化リチウム1.0nm及び陰極としてアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子1-1を作製した。

[0364] 《有機EL素子1-2～1-7の作製》

有機EL素子1-1の作製において、比較化合物1を表2に示す化合物に置き換えた以外は有機EL素子1-1と同様にして有機EL素子1-2～1-7を各々作製した。

[0365] 《有機EL素子1-1～1-7の評価》

得られた有機EL素子1-1～1-7を評価するに際しては、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 $300 \mu\text{m}$ 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2、図3に示すような照明装置を形成して評価した。

[0366] 図2は、照明装置の概略図を示し、有機EL素子201は、ガラスカバー202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201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)。

[0367] 図3は、本発明の照明装置の一態様を示す断面図であり、図3において、205は陰極、206は有機EL層、207は透明電極付きガラス基板を示す。尚、ガラスカバー202内には窒素ガス208が充填され、捕水剤209が設けられている。

[0368] 次いで、下記のようにして外部取り出し量子効率及び発光寿命を測定した。

[0369] (外部取りだし量子効率)

作製した有機EL素子について、23°C、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5mA/cm²一定電流を印加した時の外部取り出し量子効率(%)を測定した。

[0370] 尚、測定には同様に分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング社製)を用いた。

[0371] 表1の外部取りだし量子効率の測定結果は、有機EL素子1-1の測定値を100とした時の相対値で表した。

[0372] (寿命)

2.5mA/cm²の一定電流で駆動したときに、輝度が発光開始直後の輝度(初期輝度)の半分に低下するのに要した時間を測定し、これを半減寿命時間($\tau_{0.5}$)として寿命の指標とした。

[0373] 尚、測定には分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング社製)を用いた。

[0374] 表1の寿命の測定結果は、有機EL素子1-1を100としたときの相対値で表した。

[0375] 得られた結果を表2に示す。

[0376] [表2]

有機EL素子	化合物	外部取り出し量子効率	寿命	備考
1-1	比較化合物2	100	100	比較例
1-2	比較化合物1	電子輸送層を製膜できず		比較例
1-3	化合物例1-1	330	310	実施例
1-4	化合物例1-4	290	270	実施例
1-5	化合物例1-38	350	300	実施例
1-6	化合物例1-46	200	180	実施例
1-7	化合物例1-47	250	230	実施例

[0377] 表2から、比較に比べて、本発明の有機EL素子は、高い外部取り出し量子効率を示し、低駆動電圧であり、且つ、発光寿命が長いことが明らかである。

[0378] 実施例3

《有機ELフルカラー表示装置の作製》

図4は有機ELフルカラー表示装置の概略構成図を示す。陽極としてガラス基板101上にITO透明電極(102)を100nm製膜した基板(NHテクノグラス社製NA45)に100 μ mのピッチでパターンニングを行った後、このガラス基板上でITO透明電極の間に非感光性ポリイミドの隔壁103(幅20 μ m、厚さ2.0 μ m)をフォトリソグラフィで形成させた。

[0379] ITO電極上ポリイミド隔壁の間に下記組成の正孔注入層組成物を、インクジェットヘッド(エプソン社製;MJ800C)を用いて吐出注入し、紫外光を2分間照射し、60°C、10分間の乾燥処理により膜厚40nmの正孔注入層104を作製した。

[0380] この正孔注入層上に、各々下記の青色発光層組成物、緑色発光層組成物、赤色発光層組成物を同様にインクジェットヘッドを使用して吐出注入し、60°C、10分間乾燥処理し、それぞれの発光層(105B, 105G, 105R)を形成させた。最後に発光層105を覆うように、陰極としてAl(106)を真空蒸着して有機EL素子を作製した。

[0381] 作製した有機EL素子はそれぞれの電極に電圧を印加することにより各々青色、緑色、赤色の発光を示し、フルカラー表示装置として利用できることがわかった。

[0382] (正孔注入層組成物)

正孔輸送材料1	20質量部
シクロヘキシルベンゼン	50質量部
イソプロピルビフェニル	50質量部
(青色発光層組成物)	
化合物例1-2	0.7質量部
D-3	0.04質量部
シクロヘキシルベンゼン	50質量部
イソプロピルビフェニル	50質量部
(緑色発光層組成物)	
化合物例1-2	0.7質量部
Ir-1	0.04質量部

シクロヘキシルベンゼン	50質量部
イソプロピルビフェニル	50質量部
(赤色発光層組成物)	
化合物例1-2	0.7質量部
Ir-14	0.04質量部
シクロヘキシルベンゼン	50質量部
イソプロピルビフェニル	50質量部
(電子輸送層組成物)	
電子輸送材料1	20質量部
1-ブタノール	50質量部
イソプロピルビフェニル	50質量部

また、D-3、Ir-1、Ir-14の代りに化合物Ir-2~Ir-27、Pt-1~Pt-3、A-1、d-1~6、Pd-1~3、Rh-1~3、(1)~(187)、D-1~27を、化合物1-2の代りに化合物1-1~59を用いて作製した有機EL素子でも、同様にフルカラー表示装置として利用できることがわかった。

[0383] 実施例4

《白色の有機EL素子3-1の作製》

実施例2の透明電極基板上に、実施例2と同様に正孔輸送層/第2の正孔輸送層をスピコート法により形成し、更に発光層として、100mgの化合物例1-1、10mgのIr-15及び0.1mgのIr-9を10mlのトルエンに溶解した溶液を1000rpm、30秒の条件下、スピコート法により製膜した。120°Cで1時間真空乾燥し、膜厚約50nmの発光層とした。

[0384] 次いで、実施例2と同様に、電子輸送層及びフッ化リチウム層、アルミニウム陰極を形成し、白色発光有機EL素子3-1を作製した。得られた有機EL素子3-1を実施例2と同様にして封止した。

[0385] この有機EL素子3-1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わかった。なお、ホスト化合物を本発明に係る他の化合物に置き換えても同様に白色の発光が得られることが分かった。

[0386] 実施例5

《有機EL素子5-1の作製》: 本発明

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキシド)を100nm製膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターンニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0387] この透明支持基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron P Al 4083)を純水で70%に希釈した溶液を用い、3000rpm、30秒の条件でスピコート法により薄膜を形成した後、200°Cにて1時間乾燥し、膜厚20nmの正孔輸送層を設けた。

[0388] この基板を窒素雰囲気下に移し、正孔輸送層上に正孔輸送材料2を5mgと正孔輸送材料3を45mgとを10mlのトルエンに溶解した混合溶液を用い、1000rpm、30秒の条件で正孔輸送層上にスピコーティングし、薄膜を形成した。更に180秒間紫外光を照射し、光重合・架橋を行い、膜厚約25nmの第2正孔輸送層とした。

[0389] この第2正孔輸送層上に、100mgのホスト化合物1と10mgのD-23を10mlのトルエンに溶解した溶液を用い、1500rpm、30秒の条件でスピコート法により製膜した。更に180秒間紫外光を照射し、光重合・架橋を行い、膜厚約50nmの発光層とした。

[0390] 次に、この発光層上に、50mgの比較化合物4を10mlのトルエンに溶解した溶液を用いて、2500rpm、30秒の条件でスピコート法により薄膜を形成した。更に、60°Cで1時間真空乾燥し、第1の電子輸送層とした。

[0391] 第1の電子輸送層上に、50mgの電子輸送材料2を10mlのヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に溶解した溶液を用いて、1000rpm、30秒の条件でスピコート法により薄膜を形成した。更に、60°Cで1時間真空乾燥し、膜厚約30nmの第2の電子輸送層とした。

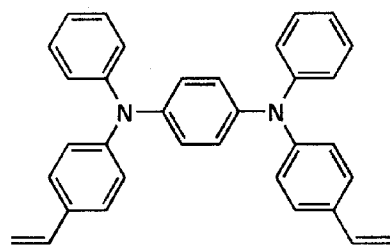
[0392] 続いて、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、陰極バッファー層としてフッ化リチウムを0.4nm、更に陰極としてアルミニウムを110nm蒸着して陰極を形成し、有機EL素子5-1を作製した。

[0393] 《有機EL素子5-2の作製》

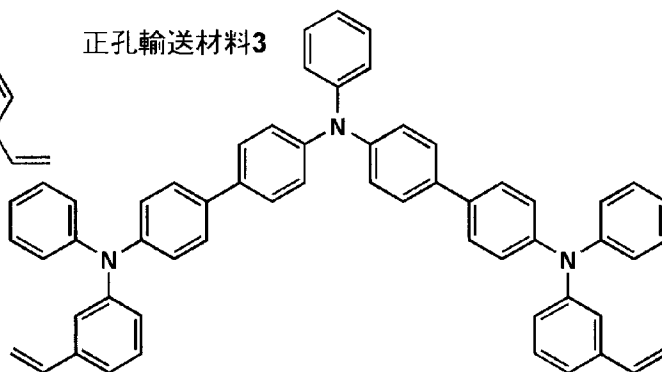
有機EL素子5-1の作製において、比較化合物4を1-66に置き換えた以外は有機EL素子5-1と同様にして有機EL素子5-2を作製した。

[0394] [化110]

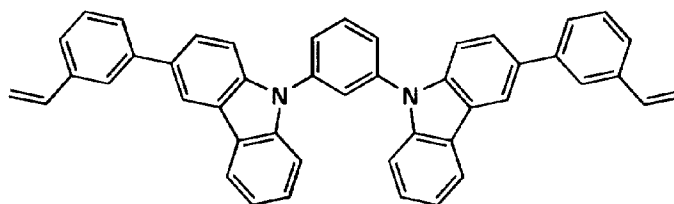
正孔輸送材料2



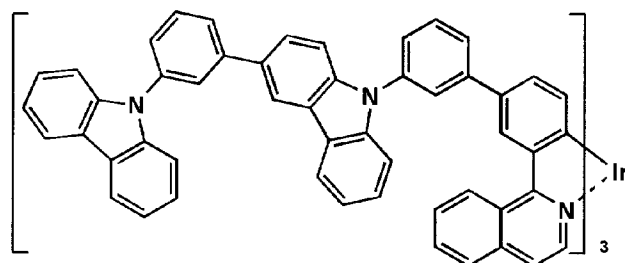
正孔輸送材料3



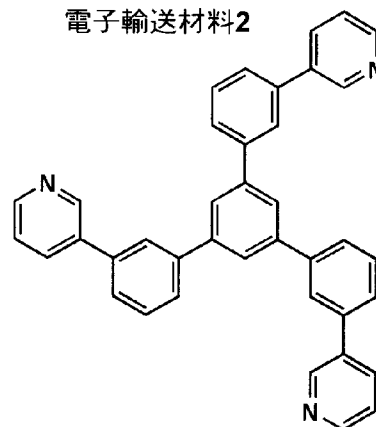
ホスト化合物1



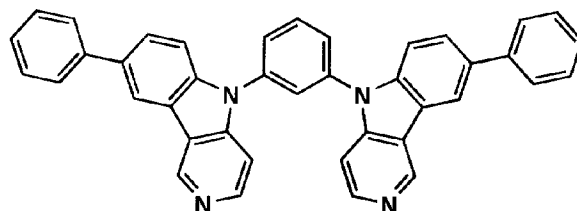
D-23



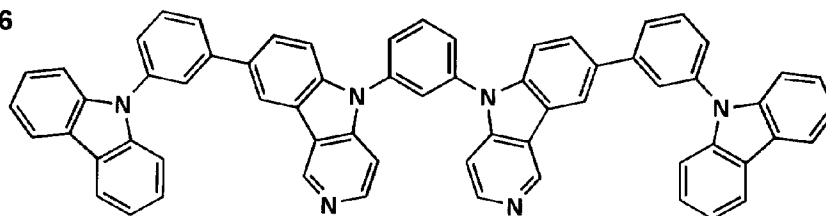
電子輸送材料2



比較化合物4



1-66



[0395] 《有機EL素子5-1、5-2の評価》

得られた有機EL素子5-1、5-2を評価するに際しては、有機EL素子2-1と同様に外部取り出し量子効率、寿命について評価した。

[0396] [表3]

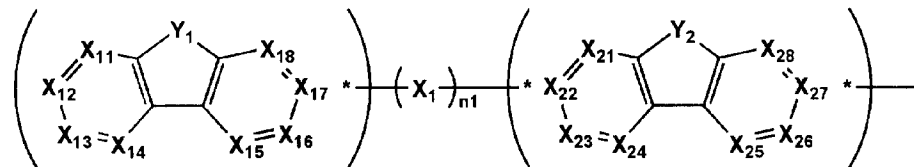
有機EL素子	化合物	外部取り出し量子効率	寿命	備考
5-1	比較化合物4	100	100	比較例
5-2	1-66	170	260	実施例

請求の範囲

- [1] 陽極と陰極により挟まれた発光層を含む複数の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層の少なくとも1層が、下記一般式(0)で表される部分構造を有し、分子量が700以上である化合物を含有し、
 且つ、該化合物が、基板上に該化合物の薄膜を膜厚25nmで形成し、20°Cの1-ブタノールに3秒間浸漬したとき、波長340~360nmにおいて最大の吸光度を示す波長において測定したときの吸光度の減少率が10%以内である化合物であり、
 更に、該化合物を含有する層と隣接する少なくとも1層が湿式法で形成されてい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]

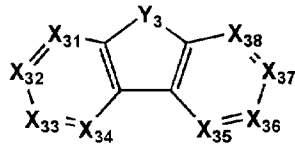
一般式(0)



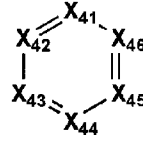
(式中、 Y_1 及び Y_2 はO、S又はNR₀を表し、 $X_{11} \sim X_{18}$ は-C(R₀₁₁)=又は-N=のいずれかを表し、 $X_{21} \sim X_{28}$ は-C(R₀₂₁)=又は-N=のいずれかを表すが、 $X_{11} \sim X_{18}$ 及び $X_{21} \sim X_{28}$ が全て-N=であることはない。R₀、R₀₁₁ 及びR₀₂₁ は水素原子又は置換基を表す。-C(R₀₁₁)=及びC(R₀₂₁)=がそれぞれ複数存在する場合には、R₀₁₁ 及びR₀₂₁ は同じでも異なってもよい。但し、R₀₁₁ 及びR₀の少なくとも1つはX₁との連結に用いられ、R₀₂₁ 及びR₀の少なくとも1つはX₁との連結に用いられる。X₁は下記一般式(2')又は(3')で表される2価の連結基を表す。n1は1以上の整数を表し、n1が2以上の場合X₁は同じでも異なってもよい)

[化2]

一般式(2')



一般式(3')

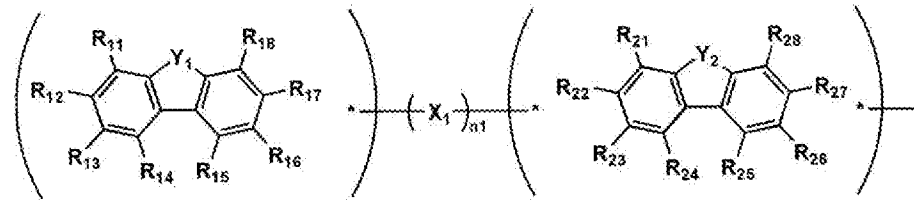


(式中、 Y_3 はO、S又は NR_{30} を表し、 $X_{31} \sim X_{38}$ は $-C(R_{031})=$ 又は $-N=$ のいずれかを表し、 $X_{41} \sim X_{46}$ は $-C(R_{041})=$ 又は $-N=$ のいずれかを表すが、 $X_{31} \sim X_{38}$ 及び $X_{41} \sim X_{46}$ が全て $-N=$ であることはない。 R_{30} 、 R_{031} 及び R_{041} は水素原子又は置換基を表す。 $-C(R_{031})=$ 及び $C(R_{041})=$ がそれぞれ複数存在する場合には、 R_{031} 及び R_{041} は同じでも異なってもよい。但し、 R_{031} 及び R_{30} 、又は R_{041} の各々少なくとも2つは連結に用いられる。

- [2] 前記一般式(0)で表される部分構造を有する化合物の分子量が800~3000であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [3] 前記 X_1 で表される2価の連結基において、一般式(2')における X_{33} 及び X_{36} が $-C(R_{031})=$ で表され、又は前記一般式(3')における X_{41} 及び X_{42} 、又は X_{41} 及び X_{43} が $-C(R_{041})=$ で表され、 R_{031} 及び R_{041} が連結に用いられることを特徴とする、請求の範囲第1項または第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [4] 陽極と陰極により挟まれた発光層を含む複数の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層の少なくとも1層が、下記一般式(1)で表される部分構造を有し、分子量が700以上である化合物を含有し、
且つ、該化合物が、基板上に該化合物の薄膜を膜厚25nmで形成し、20℃の1-ブタノールに3秒間浸漬したとき、波長340~360nmにおいて最大の吸光度を示す波長において測定したときの吸光度の減少率が10%以内である化合物であり、
更に、該化合物を含有する層と隣接する少なくとも1層が湿式法で形成されてい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]

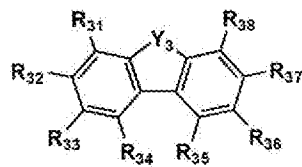
一般式(1)



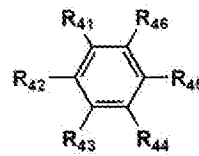
(式中、Y₁及びY₂はO、S又はNR₀を表し、R₁₁、R₁₂～R₁₈及びR₂₁～R₂₈は水素原子又は置換基を表す。但し、R₁₁～R₁₈及びR₂₁～R₂₈の少なくとも1つはX₁との連結に用いられ、R₂₁～R₂₈及びR₁₁～R₁₈の少なくとも1つはX₁との連結に用いられる。X₁は下記一般式(2)又は(3)で表される2価の連結基を表す。n₁は1以上の整数を表し、n₁が2以上の場合X₁は同じでも異なってもよい)

[化4]

一般式(2)



一般式(3)



(式中、Y₃はO、S又はNR₃₀を表し、R₃₀～R₃₈及びR₄₁～R₄₆は水素原子又は置換基を表す。但し、R₃₀～R₃₈、又はR₄₁～R₄₆の各々少なくとも2つは連結に用いられ、またR₄₁とR₄₄が連結に用いられる場合はR₄₂、R₄₃、R₄₅、R₄₆の少なくとも1つは水素原子以外の置換基を有する。)

- [5] 前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物の分子量が800～3000であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [6] 前記X₁で表される2価の連結基において、前記一般式(2)におけるR₃₃及びR₃₆、又は前記一般式(3)におけるR₄₁及びR₄₂、又はR₄₁及びR₄₃が連結に用いられることを特徴とする請求の範囲第4項又は第5項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [7] 前記X₁で表される2価の連結基において、前記一般式(2)におけるR₃₃及びR₃₆、又

は前記一般式(3)における R_{41} 及び R_{43} が連結に用いられることを特徴とする請求の範囲第4項～第6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。

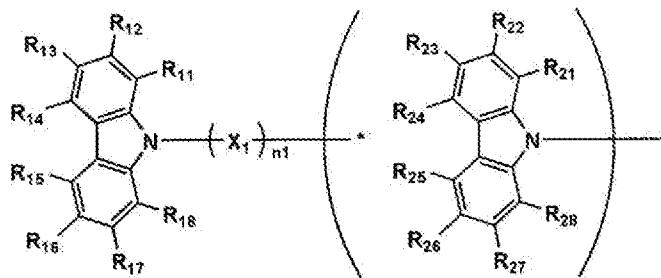
[8] 前記一般式(1)における Y_1 が NR_0 を表し、且つ R_0 が X_1 との連結に用いられることを特徴とする請求の範囲第4項～第7項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[9] 前記一般式(1)における Y_2 がO又は NR_0 を表し、且つ $R_{21} \sim R_{24}$ の1つが X_1 との連結に用いられることを特徴とする請求の範囲第4項～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] 前記一般式(1)で表される部分構造が、下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求の範囲第4項～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。

[化5]

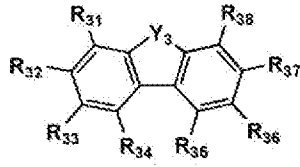
一般式(4)



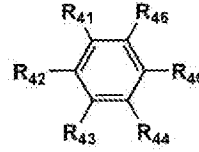
(式中、 $R_{11} \sim R_{18}$ 及び $R_{21} \sim R_{28}$ は水素原子又は置換基を表す。但し、 $R_{21} \sim R_{24}$ の少なくとも1つは X_1 との連結に用いられる。 X_1 は下記一般式(2)又は(3)で表される2価の連結基を表す。 $n1$ は1以上の整数を表し、 $n1$ が2以上の場合 X_1 は同じでも異なってもよい)

[化6]

一般式(2)



一般式(3)

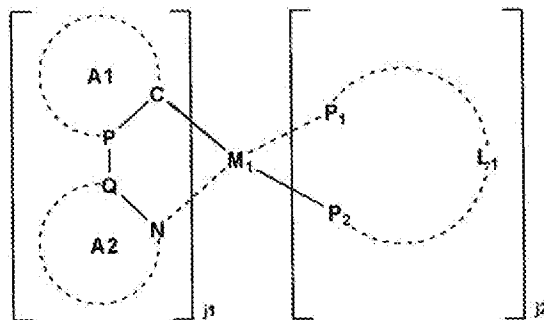


(式中、Y₃はO、S又はNR₃₀を表し、R₃₀～R₃₈及びR₄₁～R₄₆は水素原子又は置換基を表す。但し、R₃₀～R₃₈、又はR₄₁～R₄₆の各々少なくとも2つは連結に用いられ、またR₄₁とR₄₄が連結に用いられる場合はR₄₂、R₄₃、R₄₅、R₄₆の少なくとも1つは水素原子以外の置換基を有する。)

- [11] 前記化合物を含有する層と隣接する2層が湿式法で形成されることを特徴とする請求の範囲第1項～第10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。
- [12] 前記発光層が、前記化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第11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。
- [13] 前記発光層がリン光発光性の金属錯体を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第12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。
- [14] 前記リン光発光性の金属錯体が下記一般式(5)で表される金属錯体であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化7]

一般式(5)



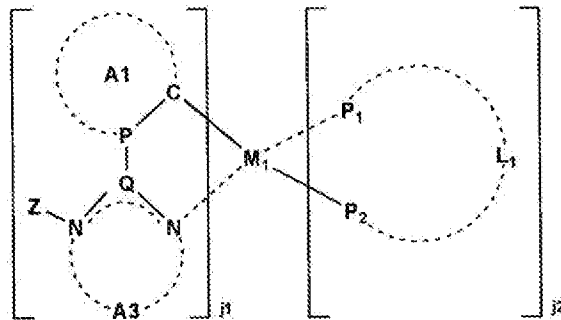
(式中、P及びQは炭素原子又は窒素原子を表し、A1はP-Cと共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を表す。A2はQ-Nと共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を表す。P₁-L₁-P₂は2座の配位子を表し、P₁、P₂は各々独立に炭素原子、窒素原子、又は酸素原子を表す。L₁はP₁、P₂と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。j1は1～3の整数を表し、j2は0～2の整数を表すが、j1+j2は2又は3である。中心金属であるM₁は元素周期表における8～10族の金属元素を表す。)

[15] 前記一般式(5)で表されるA2が5員の複素環であることを特徴とする請求の範囲第14項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[16] 前記リン光発光性の金属錯体が下記一般式(6)で表される金属錯体であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化8]

一般式(6)



(式中、Zは炭化水素環又は複素環を表す。P及びQは炭素原子又は窒素原子を表し、A1はP-Cと共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を表す。A3は-C(R₀₁)=C(R₀₂)-、-N=C(R₀₂)-、-C(R₀₁)=N-又は-N=N-を表し、R₀₁及びR₀₂は水素原子又は置換基を表す。P₁-L₁-P₂は2座の配位子を表し、P₁、P₂は各々独立に炭素原子、窒素原子、又は酸素原子を表す。L₁はP₁、P₂と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。j1は1～3の整数を表し、j2は0～2の整数を表すが、j1+j2は2又は3である。中心金属であるM₁は元素周期表における8～10族の金属元素を表す。)

- [17] 前記一般式(6)におけるZが、下記一般式(7)で表される置換基を有することを特徴とする請求の範囲第16項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

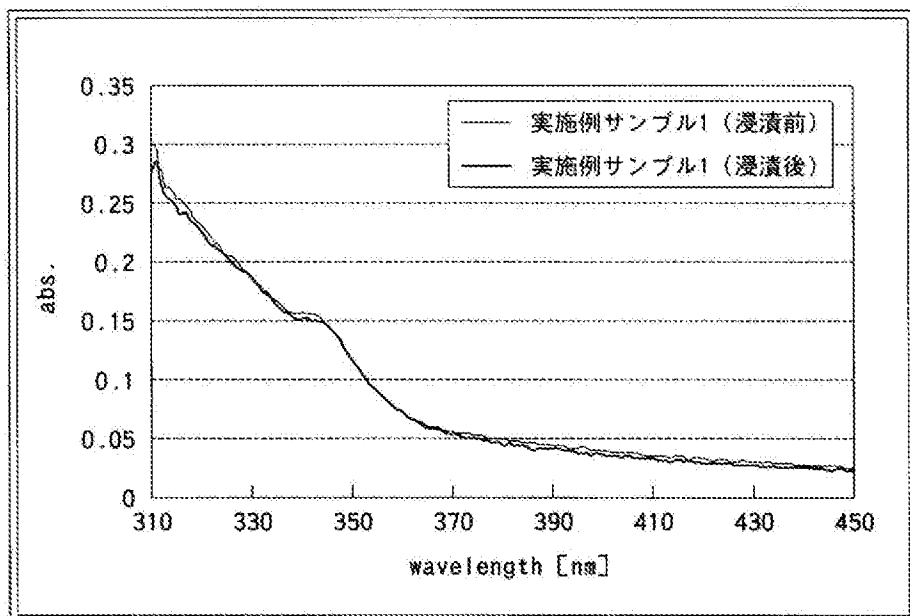
一般式(7)



(式中、 Ar_1 は芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表し、 H_1 はキャリア輸送ユニットを表し、 n は0～10の整数を表す。)

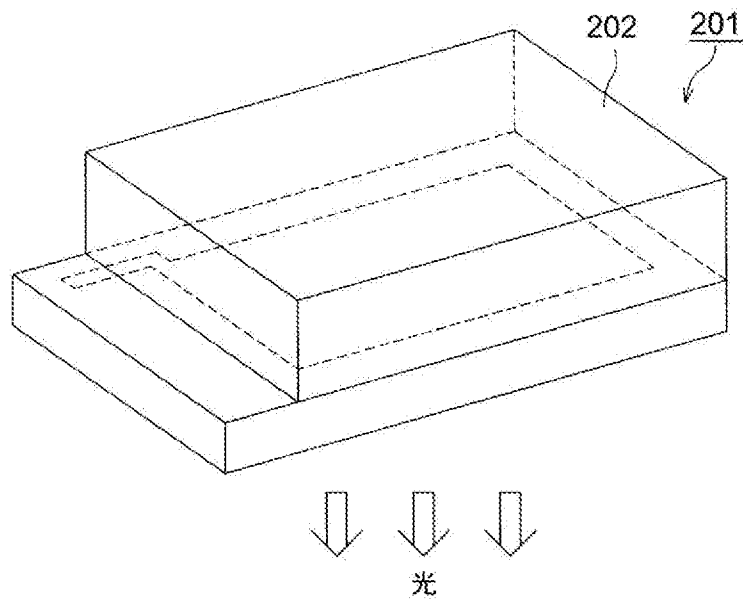
- [18] 前記リン光発光性の金属錯体がIr錯体であることを特徴とする請求の範囲第13項～第17項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [19] 請求の範囲第1項～第18項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記一般式(0)又は一般式(1)で表される部分構造を有し、分子量が700以上である化合物であって、且つ、該化合物が、基板上に該化合物の薄膜を膜厚25nmで形成し、20°Cの1-ブタノールに3秒間浸漬したとき、波長340～360nmにおいて最大の吸光度を示す波長において測定したときの吸光度の減少率が10%以内である化合物を含有する層が、湿式法で形成されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [20] 白色に発光することを特徴とする請求の範囲第13項～第19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。
- [21] 請求の範囲第13項～第20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備えたことを特徴とする照明装置。
- [22] 請求の範囲第13項～第20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表示装置。

[図1]

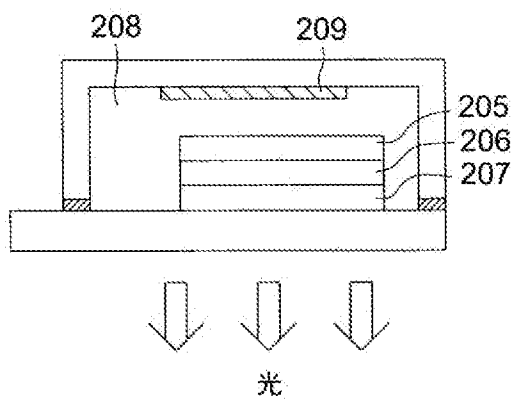


波長	吸光度	
	リンス前	リンス後
360	0.07646	0.07154
359	0.08006	0.07481
358	0.08375	0.07867
357	0.08815	0.08251
356	0.09147	0.08708
355	0.09653	0.09077
354	0.09982	0.09407
353	0.10492	0.09965
352	0.11204	0.10653
351	0.11825	0.11189
350	0.12462	0.11844
349	0.13187	0.1249
348	0.13986	0.1327
347	0.14538	0.13868
346	0.14897	0.14308
345	0.15477	0.14686
344	0.15606	0.14931
343	0.15795	0.15085
342	0.1581	0.15138
341	0.1584	0.15164
340	0.15824	0.15104

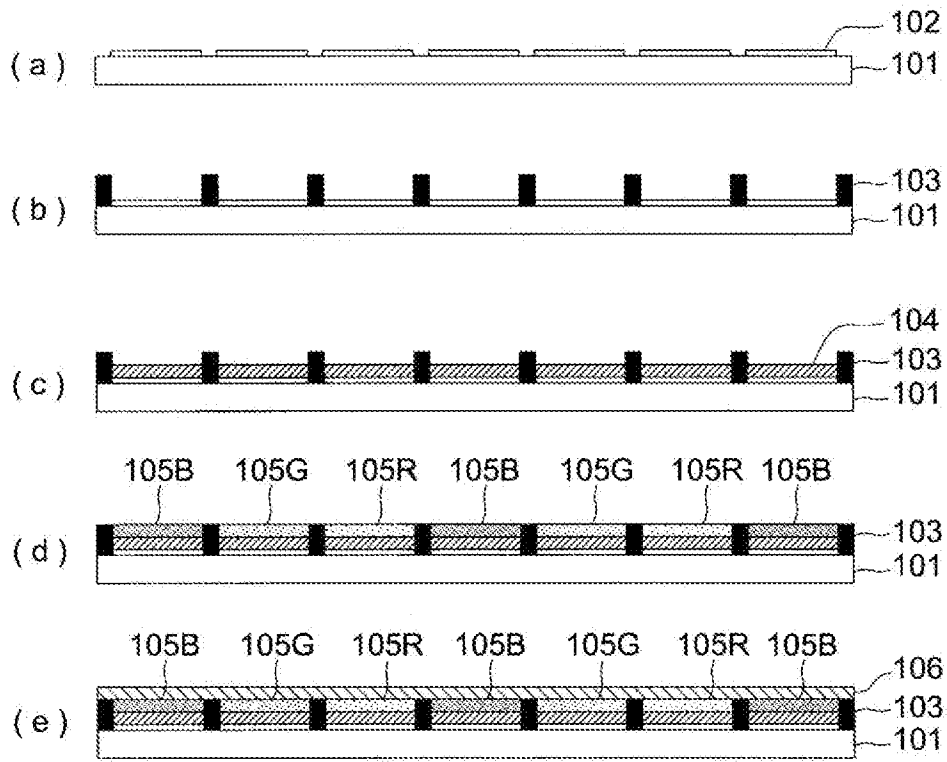
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/069753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/50(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/10(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, C07D209/86, C09K11/06, H05B33/10

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2007/119816 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 25 October, 2007 (25.10.07), Claims; Par. Nos. [0069] to [0079], [0118] to [0138]; examples & JP 2007-288035 A	1-16, 18-22 17
X Y	JP 2007-180147 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 12 July, 2007 (12.07.07), Claims; Par. Nos. [0098] to [0109], [0156] to [0165]; examples (Family: none)	1-8, 10-16, 18-22 17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 January, 2009 (09.01.09)	Date of mailing of the international search report 20 January, 2009 (20.01.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069753

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-171808 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims; Par. Nos. [0045] to [0050], [0078] to [0087]; examples (Family: none)	1-8, 10-16, 18-22 17
X Y	JP 2005-093159 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 07 April, 2005 (07.04.05), Claims; Par. Nos. [0040] to [0046], [0053] to [0064]; examples (Family: none)	1, 2, 11-16, 18-22 17
Y	JP 2007-504272 A (Isis Innovation Ltd.), 01 March, 2007 (01.03.07), Claims; Par. Nos. [0002], [0058] to [0088], [0116] to [0118], [0137]; examples & US 2007/0009759 A1 & KR 10-2006-0018218 A & CN 1791655 A & WO 2004/101707 A1	17
P, X	WO 2008/072596 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 19 June, 2008 (19.06.08), Claims; Par. Nos. [0068] to [0079], [0088] to [0121]; examples (Family: none)	1-16, 18-22
P, X	WO 2007/132886 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 22 November, 2007 (22.11.07), Claims; Par. Nos. [0050] to [0058], [0076] to [0095]; examples & JP 2007-311460 A	1-8, 10-16, 18-22
E, X	WO 2008/146838 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 04 December, 2008 (04.12.08), Claims; Par. Nos. [0085] to [0096], [0111] to [0128]; examples (Family: none)	1-16, 18-22
A	JP 2005-68110 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 March, 2005 (17.03.05), Claims; Par. Nos. [0062] to [0068]; examples (Family: none)	16
A	JP 2005-002053 A (Sony Corp.), 06 January, 2005 (06.01.05), Claims; examples & US 2005/0008895 A1 & EP 1486552 A1 & KR 10-2004-0106236 A & CN 1618926 A	16

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, C07D209/86(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/10(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, C07D209/86, C09K11/06, H05B33/10

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 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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
X	WO 2007/119816 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.10.25,	1-16, 18-22
Y	特許請求の範囲、【0069】～【0079】、【0118】～【0138】、実施例 & JP 2007-288035 A	17
X	JP 2007-180147 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.07.12,	1-8, 10-16, 18-22
Y	特許請求の範囲、【0098】～【0109】、【0156】～【0165】、実施例 (ファミリーなし)	17

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 09.01.2009
 国際調査報告の発送日 20.01.2009

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JIP)
 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) 4V 3969
 木村 伸也
 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
X	JP 2004-171808 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 06. 17, 特許請求の範囲、【0045】～【0050】、【0078】～【0087】、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 10-16, 18-22
Y		17
X	JP 2005-093159 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2005. 04. 07, 特許請求の範囲、【0040】～【0046】、【0053】～【0064】、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 11-16, 18-22
Y		17
Y	JP 2007-504272 A (イシス イノベーション リミテッド) 2007. 03. 01, 特許請求の範囲、【0002】、【0058】～【0088】、【0116】～【0118】、【0137】、 実施例 & US 2007/0009759 A1 & KR 10-2006-0018218 A & CN 1791655 A & WO 2004/101707 A1	17
P, X	WO 2008/072596 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008. 06. 19, 特許請求の範囲、【0068】～【0079】、【0088】～【0121】、実施例 (ファミリーなし)	1-16, 18-22
P, X	WO 2007/132886 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 11. 22, 特許請求の範囲、【0050】～【0058】、【0076】～【0095】、実施例 & JP 2007-311460 A	1-8, 10-16, 18-22
E, X	WO 2008/146838 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008. 12. 04, 特許請求の範囲、【0085】～【0096】、【0111】～【0128】、実施例 (ファミリーなし)	1-16, 18-22
A	JP 2005-68110 A (三菱化学株式会社) 2005. 03. 17, 特許請求の範囲、【0062】～【0068】、実施例 (ファミリーなし)	16
A	JP 2005-002053 A (ソニー株式会社) 2005. 01. 06, 特許請求の範囲、実施例 & US 2005/0008895 A1 & EP 1486552 A1 & KR 10-2004-0106236 A & CN 1618926 A	16