

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 9 月 27 日 (27.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/108459 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055608
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 20 日 (20.03.2007)
- (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2006-079918 2006 年 3 月 23 日 (23.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大津 信也 (OTSU, Shinya) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 栄作 (KATOH, Eisaku) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 北 弘志 (KITA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さ

くら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

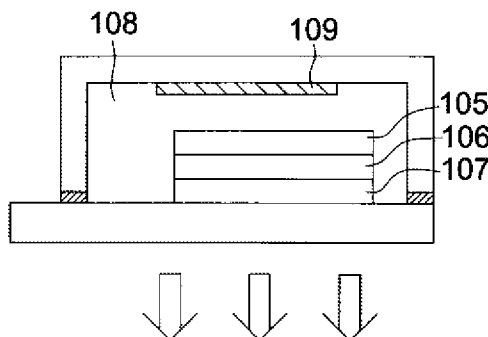
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

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

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

AA 光
AA LIGHT

(57) Abstract: Disclosed is an organic electroluminescent device having high luminous efficiency and long life. Also disclosed are a display and an illuminating device respectively using such an organic electroluminescent device. Specifically disclosed is an organic electroluminescent device comprising an electrode and at least one or more organic layers on a substrate. This organic electroluminescent device is characterized in that at least one of the organic layers is a light-emitting layer containing a phosphorescent compound and a host compound, the phosphorescent compound has an HOMO of from -5.15 to -3.50 eV and an LUMO of from -1.25 to +1.00 eV, and the host compound has a 0-0 band of the phosphorescence spectrum at not more than 460 nm and a glass transition temperature of not less than 60°C.

(57) 要約: 本発明は、高い発光効率を示し、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた照明装置、表示装置を提供する。この有機エレクトロルミネッセ

ス素子は、基板上に電極と少なくとも 1 層以上の有機層を有し、該有機層の少なくとも 1 層は熾光性化合物とホスト化合物を含有する発光層であり、該熾光性化合物の HOMO が -5.15 ~ -3.50 eV、かつ LUMO が -1.25 ~ +1.00 eV であり、該ホスト化合物のリン光の 0-0 バンドが 460 nm 以下、かつガラス転位点が 60°C 以上であることを特徴とする。

WO 2007/108459 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、及び該有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた表示装置、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・リン光)を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

[0004] 今後の実用化に向けた有機EL素子の開発としては、さらに低消費電力で、効率よく高輝度に発光する有機EL素子が望まれているわけであり、例えば、スチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体また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(例えば、特許文献1参照。)、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子(例えば、特許文献2参照。)、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子(例えば、特許文献3参照。)等が知られている。

[0005] 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、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(例えば、非特許文献1参照。)がされて以来、室温でリン光を示す材料の研究が活発になってきている(例えば、非特許文献2参照。)。励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり注目されている。例えば、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(例えば、非特許文献3参照。)

[0007] また、ドーパントとしてトリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを用いた検討がなされている(例えば、非特許文献2参照。)。その他、ドーパントとして $\text{Ir}(\text{acac})_2$ 、例えば、 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (例えば、非特許文献4参照。)を、またドーパントとして、トリス(2-(p-トリル)ピリジン)イリジウム($\text{Ir}(\text{ptpy})_3$)、トリス(ベンゾ[h]キノリン)イリジウム($\text{Ir}(\text{bzq})_3$)、 $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{ClP}(\text{Bu})_3$ を用いた検討(例えば、非特許文献5参照。)、また、フェニルピラゾールを配位子に用いたイリジウム錯体等を用いた検討(例えば、特許文献4参照。)が行われている。

[0008] これら代表的なりん光青色ドーパントであるFIrpicは、主配位子のフェニルピリジンにフッ素置換をすること、及び副配位子としてピコリン酸を用いることにより短波化が実現されている。副配位子としてはその他にも、ピラザボール系の配位子を導入することにより、発光波長が短波化することが知られている(例えば、特許文献4参照。)。これらのドーパントはカルバゾール誘導体やトリアリールシラン類をホスト化合物として組み合わせることによって高効率の素子を達成しているが、素子の発光寿命は大幅に劣化するため、そのトレードオフの改善が求められていた。

[0009] 上記青色ドーパントはいずれも該ドーパント材料の最高占有軌道(以下、HOMOと略す)準位及び該ドーパント材料の最低空軌道(以下、LUMOと略す)準位の低いタイプの化合物である。代表的なりん光緑色ドーパントである $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と比較すると、HOMO、LUMO準位の値は共に約1eV程度低くなっている。青色ドーパントとして

、HOMO、LUMO準位の低いタイプの化合物は知られているが、HOMO、LUMO準位の高いタイプの化合物は報告例が少ない。最近、HOMO、LUMO準位が高いタイプの青色ドーパントが報告されたが(特許文献5、6)、これらは効率と寿命の点で不十分であり、さらなる高効率化と長寿命化が課題である。

特許文献1:特許第3093796号公報

特許文献2:特開昭63-264692号公報

特許文献3:特開平3-255190号公報

特許文献4:国際公開第04/085450号パンフレット

特許文献5:米国公開特許2004/0048101号明細書

特許文献6:国際公開第04/085450号パンフレット

非特許文献1:M. A. Baldo et al., nature、395巻、151-154ページ(1998年)

非特許文献2:M. A. Baldo et al., nature、403巻、17号、750-753ページ(2000年)

非特許文献3:S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304ページ(2001年)

非特許文献4:M. E. Thompson et al., The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)

非特許文献5:Moon-Jae Youn. Og, Tetsuo Tsutsui et al., The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、高い発光効率を示し、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた照明装置、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

[0011] 本発明の上記課題は、以下の構成により達成された。

[0012] 1. 基板上に電極と少なくとも1層以上の有機層を有する有機エレクトロルミネセン

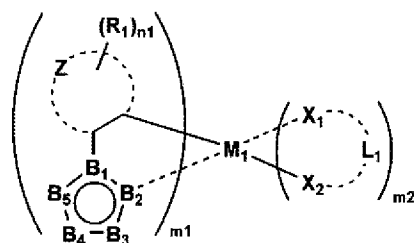
ス素子において、該有機層の少なくとも1層は燐光性化合物とホスト化合物を含有する発光層であり、該燐光性化合物のHOMOが $-5.15 \sim -3.50\text{eV}$ 、かつLUMOが $-1.25 \sim +1.00\text{eV}$ であり、該ホスト化合物のリン光の0-0バンドが460nm以下、かつガラス転位点が 60°C 以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0013] 2. 前記燐光性化合物のHOMOが $-4.80 \sim -3.50\text{eV}$ 、かつLUMOが $-0.80 \sim +1.00\text{eV}$ であることを特徴とする1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0014] 3. 前記燐光性化合物が下記一般式(A)で表されることを特徴とする1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0015] [化1]

一般式(A)



[0016] (式中、 R_1 は置換基を表す。Zは5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0～5の整数を表す。 $B_1 \sim B_5$ は炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の金属を表す。 X_1 及び X_2 は炭素原子、窒素原子もしくは酸素原子を表し、 L_1 は X_1 及び X_2 とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1～3の整数を表し、 m_2 は0～2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。)

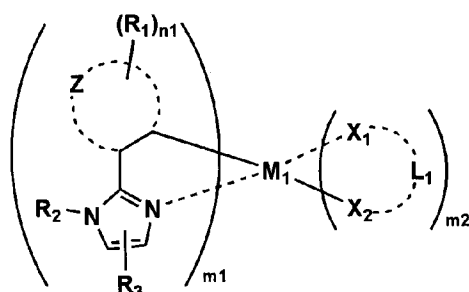
4. 前記一般式(A)で表される燐光性化合物において、 m_2 が0であることを特徴とする1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0017] 5. 前記一般式(A)で表される燐光性化合物において、 $B_1 \sim B_5$ で形成される含窒素複素環がイミダゾール環であることを特徴とする1～4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0018] 6. 前記一般式(A)が、下記一般式(B)で表されることを特徴とする1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0019] [化2]

一般式(B)

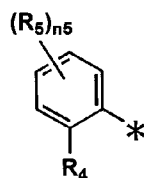


[0020] [式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は置換基を表す。Zは5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0～5の整数を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の金属を表す。 X_1 および X_2 は炭素原子、窒素原子もしくは酸素原子を表し、 L_1 は X_1 および X_2 とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。]

7. 前記一般式(B)において、 R_2 で表される置換基が下記一般式(C)で表されることを特徴とする6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0021] [化3]

一般式(C)

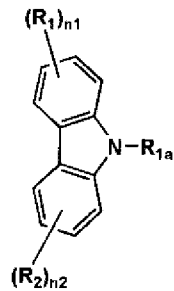


[0022] [式中、 R_4 は立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基を表す。 R_5 は置換基を表し、 n_5 は0～4の整数を表す。尚、式中*は結合位置を示す。]

8. 前記ホスト化合物が下記一般式(1)で表されることを特徴とする1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0023] [化4]

一般式(1)

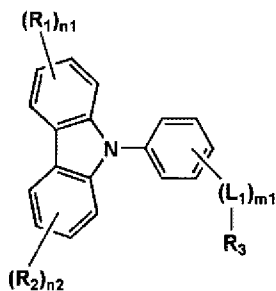


[0024] (R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 は水素原子、置換基を表し、 $n1$ 、 $n2$ は0～4の整数を表す。)

9. 前記ホスト化合物が下記一般式(2)で表されることを特徴とする1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0025] [化5]

一般式(2)

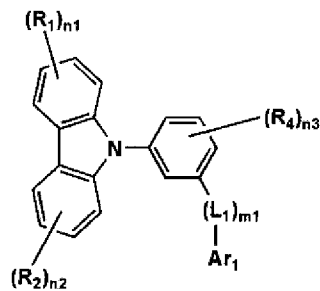


[0026] (R_1 、 R_2 は水素原子、置換基を表し、 R_3 は置換基を表し、 L_1 は2価の連結基を表し、 $n1$ 、 $n2$ は0～4の整数を表し、 $m1$ は0～5の整数を表す。)

10. 前記ホスト化合物が下記一般式(3)で表されることを特徴とする1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0027] [化6]

一般式(3)

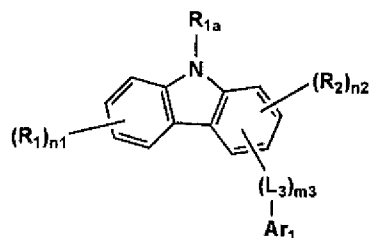


[0028] (R_1 、 R_2 、 R_4 は水素原子、置換基を表し、 L_3 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表し、 $n1 \sim n3$ は0～4の整数を表し、 $m3$ は0または1を表す。)

11. 前記ホスト化合物が下記一般式(4)で表されることを特徴とする1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0029] [化7]

一般式(4)

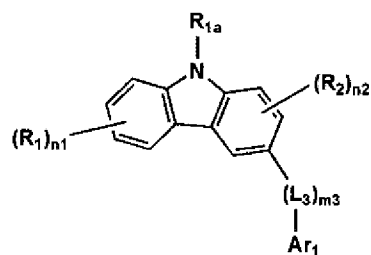


[0030] (R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 は置換基を表し、 L_3 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表し、 $n1$ 、 $n2$ は0～4の整数を表し、 $m3$ は0または1を表す。)

12. 前記ホスト化合物が下記一般式(5)で表されることを特徴とする1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0031] [化8]

一般式(5)

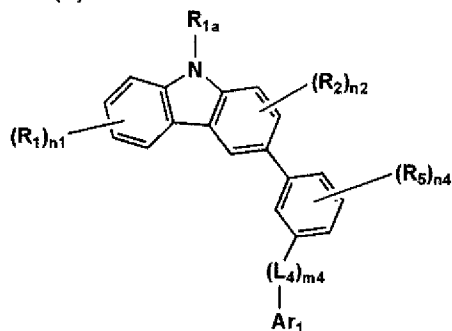


[0032] (R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 は水素原子、置換基を表し、 L_3 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表し、 $n1$ は0～4の整数を表し、 $n2$ は0～3の整数を表し、 $m3$ は0または1を表す。)

13. 前記ホスト化合物が下記一般式(6)で表されることを特徴とする1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0033] [化9]

一般式(6)

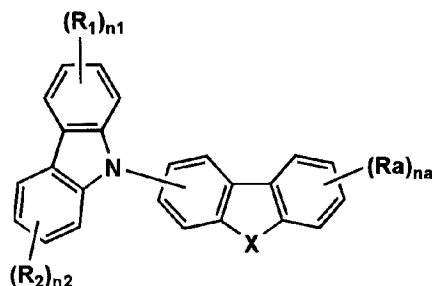


[0034] (R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_5 は水素原子、置換基を表し、 L_4 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表し、 $n1$ 、 $n4$ は0～4の整数を表し、 $n2$ は0～3の整数を表し、 $m4$ は0または1を表す。)

14. 前記ホスト化合物が下記一般式(7)で表されることを特徴とする1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0035] [化10]

一般式(7)



[0036] (R_1 、 R_2 、 R_a は水素原子、置換基を表し、 n_1 、 n_2 、 n_a は0～4の整数を表し、 X はNRb、S、Oを表す。)

15. 一般式(3)～(6)におけるAr1が、カルバゾリル基であることを特徴とする8～13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] 16. 前記ホスト化合物のガラス転移点が90℃以上であることを特徴とする1～15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] 17. 前記ホスト化合物のガラス転移点が130℃以上であることを特徴とする1～15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] 18. 前記ホスト化合物のガラス転移点が160℃以上であることを特徴とする1～15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] 19. 電子阻止層を有することを特徴とする1～18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。

[0041] 20. 白色に発光することを特徴とする1～19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。

[0042] 21. 1～20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表示装置。

[0043] 22. 1～20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。

[0044] 23. 22に記載の照明装置と、表示手段として液晶素子を備えたことを特徴とする表示装置。

発明の効果

[0045] 本発明によれば、高い発光効率を示し、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた照明装置、表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0046] [図1]有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

[図2]表示部の模式図である。

[図3]画素の模式図である。

[図4]パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図である。

[図5]照明装置の概略図である。

[図6]照明装置の断面図である。

符号の説明

- [0047]
- 1 ディスプレイ
 - 3 画素
 - 5 走査線
 - 6 データ線
 - 7 電源ライン
 - 10 有機EL素子
 - 11 スイッチングトランジスタ
 - 12 駆動トランジスタ
 - 13 コンデンサ
 - A 表示部
 - B 制御部
 - 107 透明電極付きガラス基板
 - 106 有機EL層
 - 105 陰極
 - 102 ガラスカバー
 - 108 窒素ガス
 - 109 捕水剤

発明を実施するための最良の形態

[0048] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、請求の範囲第1項～第23項のいずれか1項に規定の構成にすることにより、発光効率が高く、また発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができた。さらに、前記特性を示す有機EL素子を用いて、高輝度、高寿命の表示装置、照明装置を得ることができた。

[0049] 以下、本発明の各構成要件について詳細に説明する。

[0050] [燐光性化合物]

本発明に係る発光層に用いられる燐光性化合物は、HOMOが $-5.15 \sim -3.50$ eV、かつLUMOが $-1.25 \sim +1.00$ eVであることが特徴である。好ましくはHOMOが $-4.80 \sim -3.50$ eV、かつLUMOが $-0.80 \sim +1.00$ eVである。

[0051] 本発明において、HOMO、LUMOの値は、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.)を用いて計算した時の値であり、キーワードとしてB3LYP/LanL2DZ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)と定義する。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。

[0052] (一般式(A)で表される燐光性化合物)

本発明においては、前記燐光性化合物として前記一般式(A)で表される燐光性化合物が好ましい。

[0053] 本発明に係る一般式(A)で表される燐光性化合物において、 R_1 で表される置換基としては、例えばアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等)、

芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例

えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、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またはヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。

[0054] これらの置換基のうち、好ましいものはアルキル基もしくはアリール基である。

- [0055] Zは5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Zにより形成される5～7員環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環及びチアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ベンゼン環である。
- [0056] $B_1 \sim B_5$ は炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。これら5つの原子により形成される芳香族含窒素複素環としては単環が好ましい。例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサジアゾール環及びチアジアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ピラゾール環、イミダゾール環であり、さらに好ましくはイミダゾール環である。これらの環は上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。置換基として好ましいものはアルキル基及びアリール基であり、さらに好ましくは、置換アルキル基及び無置換アリール基である。
- [0057] L_1 は X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子の具体例としては、例えば、置換また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、ピコリン酸及びアセチルアセトン等が挙げられる。
- [0058] これらの基は上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。
- [0059] m_1 は1～3の整数を表し、 m_2 は0～2の整数を表すが、 m_1+m_2 は2または3である。中でも、 m_2 は0である場合が好ましい。
- [0060] M_1 で表される金属としては、元素周期表の8族～10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)が用いられるが、中でも、イリジウム、白金が好ましく、さらに好ましくはイリジウムである。
- [0061] なお、一般式(A)で表される燐光性化合物は、重合性基または反応性基を有していてもいなくてもよい。
- [0062] また、前記一般式(1)において、 $B_1 \sim B_5$ で形成される含窒素複素環はイミダゾール環であることが好ましい。
- [0063] また、 $B_1 \sim B_5$ で形成される含窒素複素環がイミダゾール環の場合、前記一般式(A

)は前記一般式(B)で表されることがより好ましい。

[0064] 一般式(B)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 は置換基を表す。 Z は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0～5の整数を表す。 M_1 は元素周期表における8

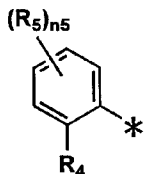
族～10族の金属を表す。 X_1 および X_2 は炭素原子、窒素原子もしくは酸素原子を表し、 L_1 は X_1 および X_2 とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。

[0065] 一般式(B)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 で表される置換基は前記一般式(A)における R_1 で表される置換基と同義である。また、 Z 、 M_1 、 X_1 および X_2 、 L_1 等についても前記一般式(A)におけるものと同義である。また、 m_1 、 m_2 も同義である。

[0066] また、一般式(B)の R_2 で表される基として、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基)が好ましく、なかでも置換アリール基が好ましく、置換アリールとして下記一般式(C)で表される基が好ましい。

[0067] [化11]

一般式(3)

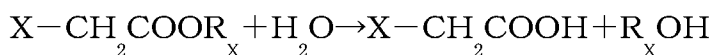


[0068] 一般式(C)において、 R_4 は、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基を表す。 R_5 は R_1 と同じで、 n_5 は0～4の整数を表す。尚、*は結合位置を表す。

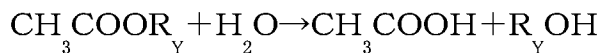
[0069] ここで、Es値とは化学反応性より誘導された立体パラメータであり、この値が小さければ小さいほど立体的に嵩高い置換基ということができる。

[0070] 以下、Es値について説明する。一般に、酸性条件下でのエステル加水分解反応においては、置換基が反応の進行に対して及ぼす影響は立体障害だけと考えてよいことが知られており、この事を利用して置換基の立体障害を数値化したものがEs値である。

[0071] 例えば置換基XのEs値は、次の化学反応式



で表される、酢酸のメチル基の水素原子1つを置換基Xで置換した α 位モノ置換酢酸から誘導される α 位モノ置換酢酸エステルを酸性条件下で加水分解する際の反応速度定数 k_X と、次の化学反応式



(R_X は R_Y と同じである)で表される、上記の α 位モノ置換酢酸エステルに対応する酢酸エステルを酸性条件下で加水分解する際の反応速度定数 k_H から次の式で求められる。

[0072] $Es = \log(k_X/k_H)$

置換基Xの立体障害により反応速度は低下し、その結果 $k_X < k_H$ となるのでEs値は通常負となる。実際にEs値を求める場合には、上記の二つの反応速度定数 k_X と k_H を求め、上記の式により算出する。

[0073] Es値の具体的な例は、Unger, S. H. , Hansch, C. , Prog. Phys. Org. Chem. , 12, 91 (1976)に詳しく記載されている。また、『薬物の構造活性相関』(化学の領域増刊122号、南江堂)、「American Chemical Society Professional Reference Book, 'Exploring QSAR' p. 81 Table 3-3」にも、その具体的な数値の記載がある。次にその一部を表1に示す。

[0074] [表1]

置換基	Es値	置換基	Es値
H	0	CH ₂ OCH ₃	-1.43
F	-0.46	CH ₂ NO ₂	-2.71
Cl	-0.97	CH ₂ COCH ₃	-1.99
Br	-1.16	CHF ₂	-1.91
I	-1.4	CHCl ₂	-2.78
CH ₃	-1.24	CHBr ₂	-3.1
C ₂ H ₅	-1.31	CHOHCH ₃	-1.15
n-C ₃ H ₇	-1.6	CF ₃	-2.4
n-C ₄ H ₉	-1.63	CCl ₃	-3.3
i-C ₄ H ₉	-2.17	CBr ₃	-3.67
s-C ₄ H ₉	-2.37	C(C ₆ H ₅) ₃	-5.92
t-C ₄ H ₉	-2.78	CHCH ₃	-2.84
cyclo-C ₄ H ₇	-1.3	CN	-0.51
n-C ₅ H ₁₁	-1.64	OH	-0.55
i-C ₅ H ₁₁	-1.59	OCH ₃	-0.55
CH(C ₂ H ₅)	-3.22	SH	-1.07
cyclo-C ₆ H ₁₁	-2.03	SCH ₃	-1.07
CH ₂ F	-1.48	SF ₅	-2.91
CH ₂ Cl	-1.48	NH ₂	-0.61
CH ₂ Br	-1.51		
CH ₂ I	-1.61		
CH ₂ OH	-1.21		

[0075] ここで、注意するのは本明細書で定義するところのEs値は、メチル基のそれを0として定義したのではなく、水素原子を0としたものであり、メチル基を0としたEs値から1.24を差し引いたものである。

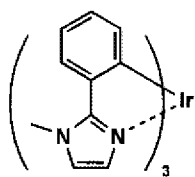
[0076] 本発明においてR₄は、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基を表す。好ましくは-7.0以上-0.6以下であり、最も好ましくは-7.0以上-1.0以下である。

[0077] また、本発明においては、R₄に、例えば、ケト-エノール互変異性体が存在し得る場合、ケト部分はエノールの異性体としてEs値を換算している。他の互変異性が存在する場合も同様の換算方法においてEs値を換算する。

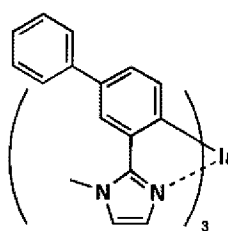
[0078] 以下に一般式(A)、また一般式(B)で表される燐光性化合物の具体的な例を挙げが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0079] [化12]

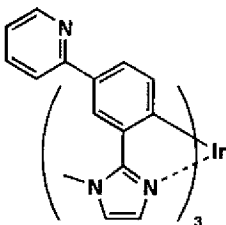
1-1



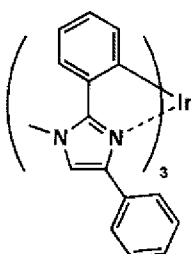
1-2



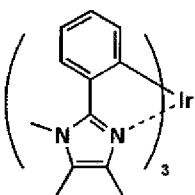
1-3



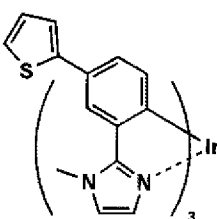
1-4



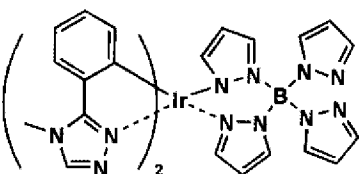
1-5



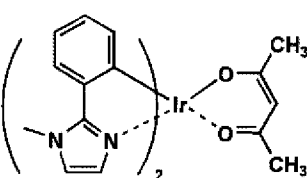
1-6



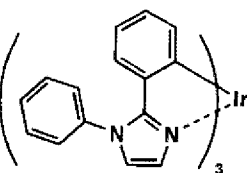
1-7



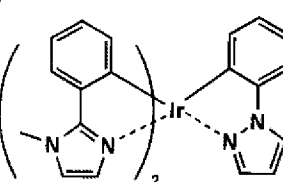
1-8



1-9

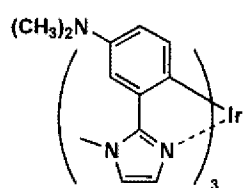


1-10

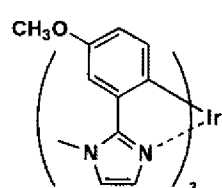


[0080] [化13]

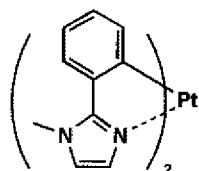
1-11



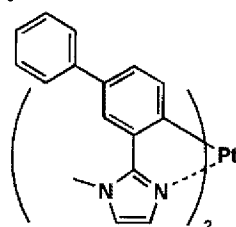
1-12



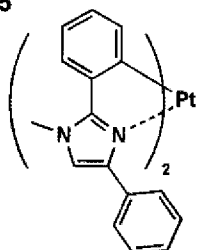
1-13



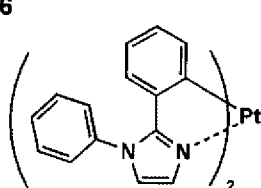
1-14



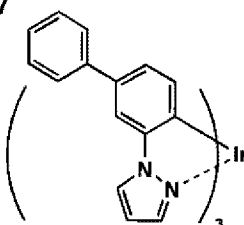
1-15



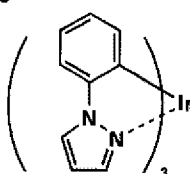
1-16



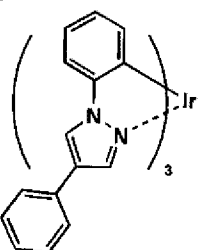
1-17



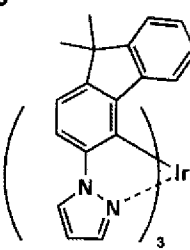
1-18



1-19

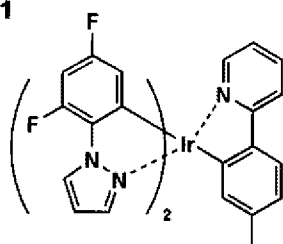


1-20

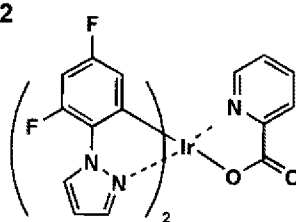


[0081] [化14]

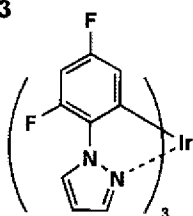
1-21



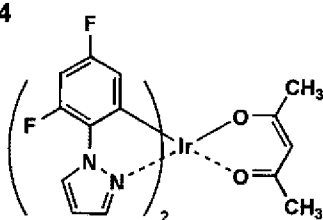
1-22



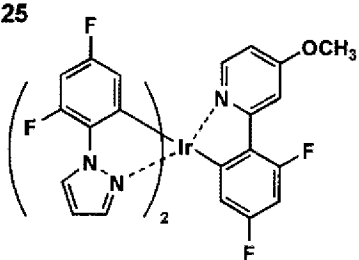
1-23



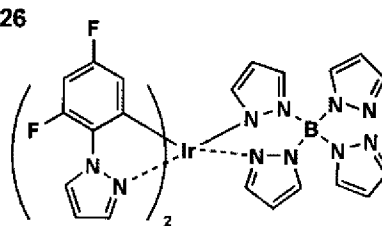
1-24



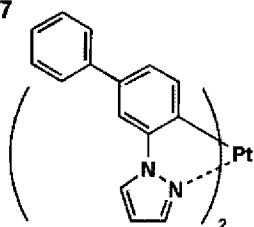
1-25



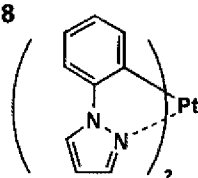
1-26



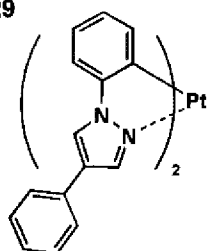
1-27



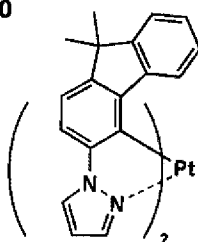
1-28



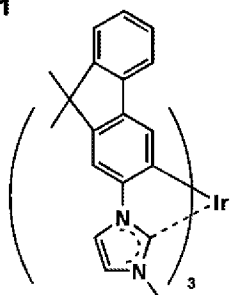
1-29



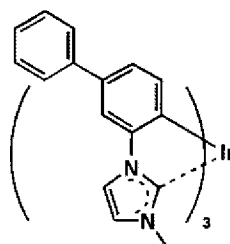
1-30



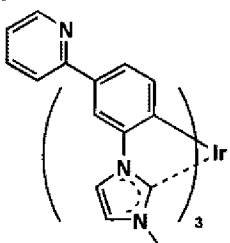
1-31



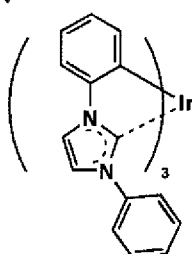
1-32



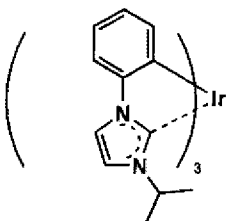
1-33



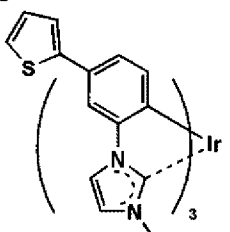
1-34



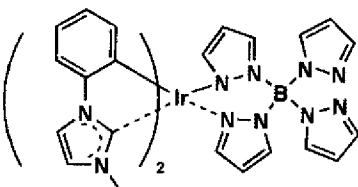
1-35



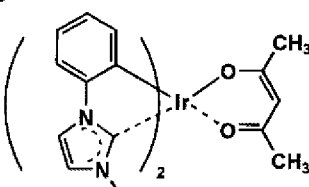
1-36



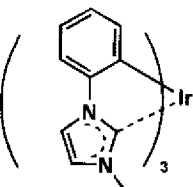
1-37



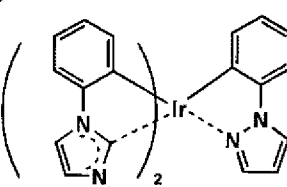
1-38



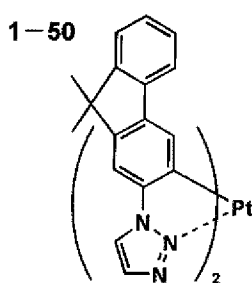
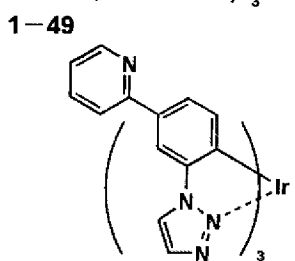
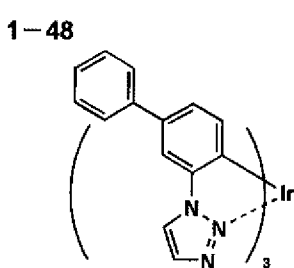
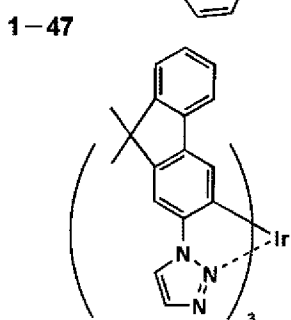
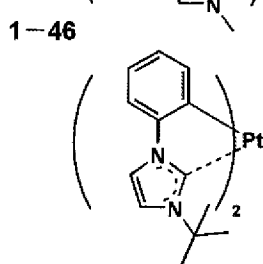
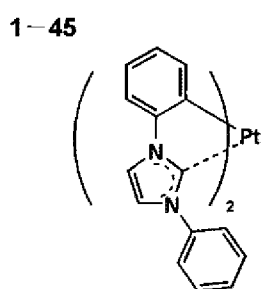
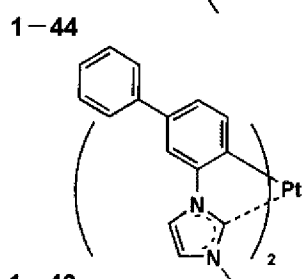
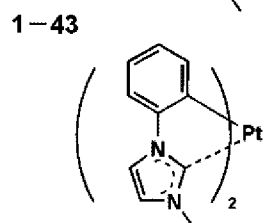
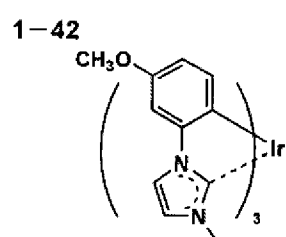
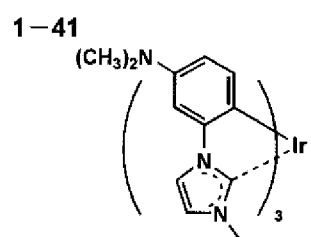
1-39



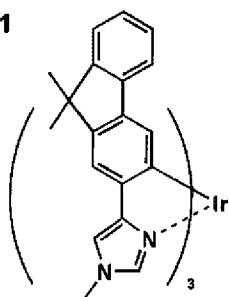
1-40



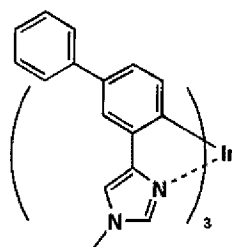
[0083] [化16]



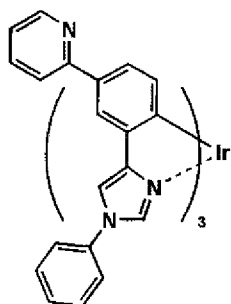
1-51



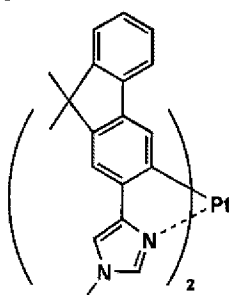
1-52



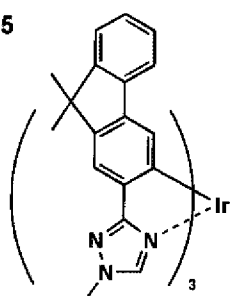
1-53



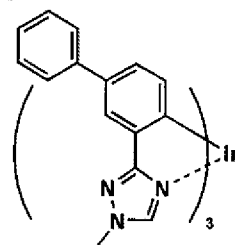
1-54



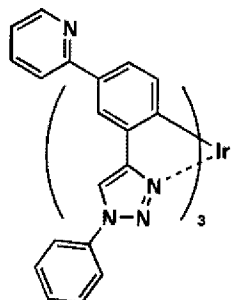
1-55



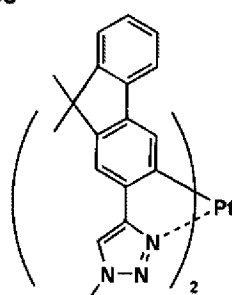
1-56



1-57

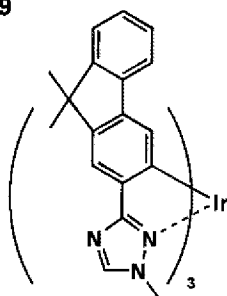


1-58

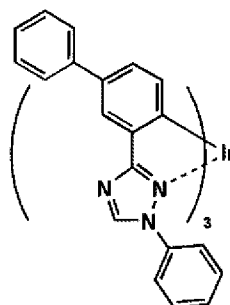


[0085] [化18]

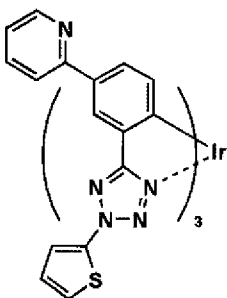
1-59



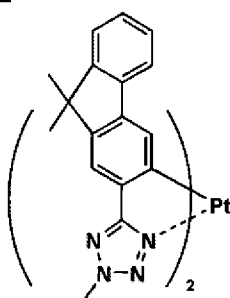
1-60



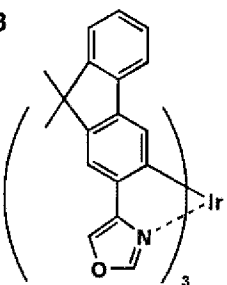
1-61



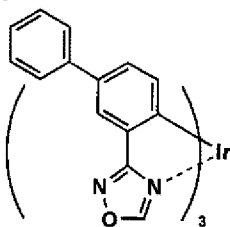
1-62



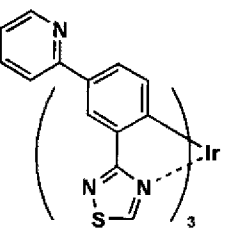
1-63



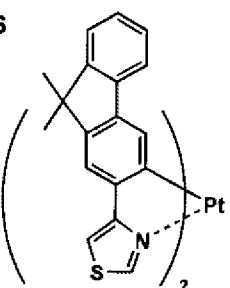
1-64



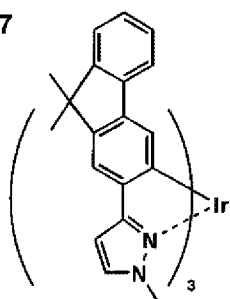
1-65



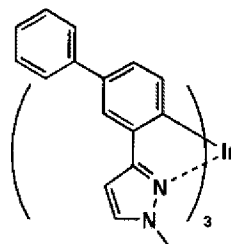
1-66



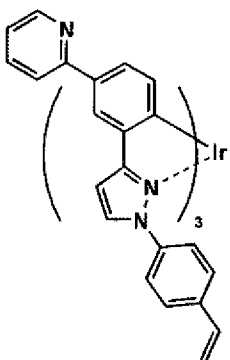
1-67



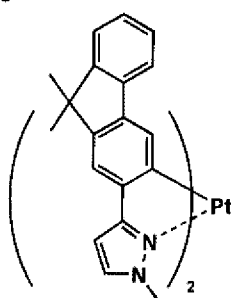
1-68



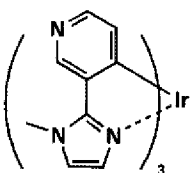
1-69



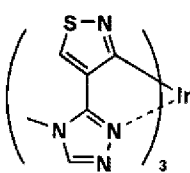
1-70



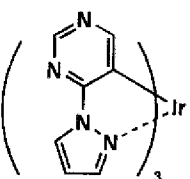
1-71



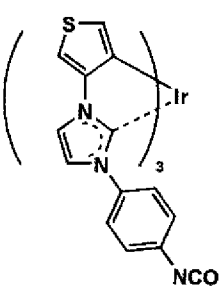
1-72



1-73

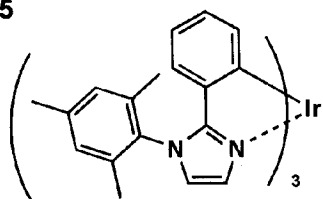


1-74

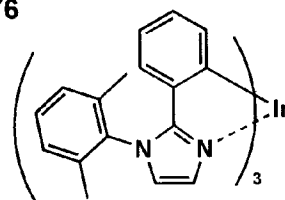


[0087] [化20]

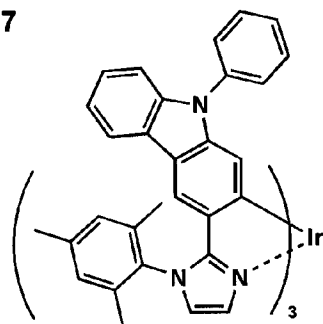
1-75



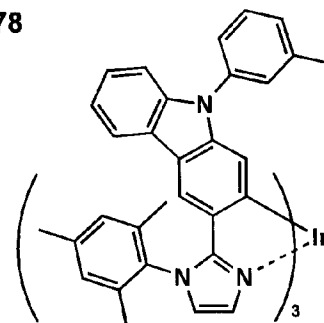
1-76



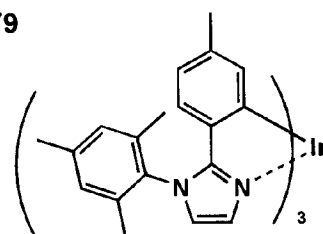
1-77



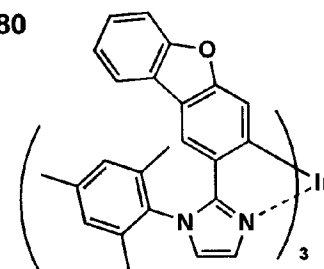
1-78



1-79

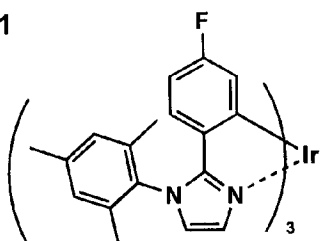


1-80

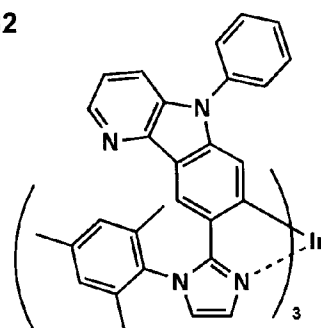


[0088] [化21]

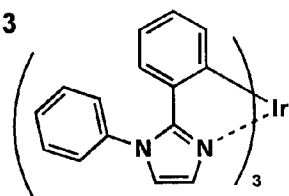
1-81



1-82



1-83



[0089] これらの金属錯体は、例えば、Organic Letter誌, vol3, No. 16, 2579～2581頁(2001)、Inorganic Chemistry, 第30巻, 第8号, 1685～1687頁(1991年)、J. Am. Chem. Soc., 123巻, 4304頁(2001年)、Inorganic Chemistry, 第40巻, 第7号, 1704～1711頁(2001年)、Inorganic Chemistry, 第41巻, 第12号, 3055～3066頁(2002年)、New Journal of Chemistry, 第26巻, 1171頁(2002年)、European Journal of Organic Chemistry, 第4巻, 695～709頁(2004年)、さらにこれらの文献中に記載の参考文献等の方法を適用することにより合成できる。

[0090] [ホスト化合物]

本発明に係る発光層に用いられるホスト化合物は、併用される発光ドーパントのリン光0-0バンドよりも短波長な0-0バンドをもつ化合物が好ましく、リン光の0-0バンドが460nm以下であることが特徴である。リン光の0-0バンドは、450nm以下が好ましく、440nm以下がより好ましく、430nm以下がさらに好ましい。

[0091] 本発明におけるリン光の0-0バンドの測定方法について説明する。まず、リン光スペクトルの測定方法について説明する。

[0092] 測定する発光ホスト化合物を、よく脱酸素されたエタノール/メタノール=4/1 (vol/vol)の混合溶媒に溶かし、リン光測定用セルに入れた後、液体窒素温度77° Kで励起光を照射し、励起光照射後100msでの発光スペクトルを測定する。リン光は蛍光に比べ発光寿命が長いため、100ms後に残存する光はほぼリン光であると考えることができる。なお、リン光寿命が100msより短い化合物に対しては遅延時間を短くして測定しても構わないが、蛍光と区別できなくなるほど遅延時間を短くしてしまうと、リン光と蛍光が分離できないので問題となるため、その分離が可能な遅延時間を選択する必要がある。

[0093] また、上記溶剤系で溶解できない化合物については、その化合物を溶解しうる任意の溶剤を使用してもよい(実質上、上記測定法ではリン光波長の溶媒効果はごくわずかなので問題ない)。

[0094] 次に0-0バンドの求め方であるが、本発明においては、上記測定法で得られたリン光スペクトルチャートの中で最も短波長側に現れる発光極大波長をもって0-0バ

ンドと定義する。

- [0095] リン光スペクトルは通常強度が弱いことが多いため、拡大するとノイズとピークの判別が難しくなるケースがある。このような場合には励起光照射直後の発光スペクトル(便宜上これを定常光スペクトルと言う)を拡大し、励起光照射後100ms後の発光スペクトル(便宜上これをリン光スペクトルと言う)と重ね合わせ、リン光スペクトルに由来する定常光スペクトル部分からピーク波長を読みとることで決定することができる。また、リン光スペクトルをスムージング処理することでノイズとピークを分離し、ピーク波長を読みとることもできる。なお、スムージング処理としては、Savitzky&Golayの平滑化法等を適用することができる。
- [0096] 本発明に係る発光層に用いられるホスト化合物は、ガラス転位点が60℃以上であることが特徴である。ガラス転位点は、90℃以上が好ましく、130℃以上がより好ましく、160℃以上がさらに好ましい。
- [0097] ガラス転位点(Tg)は、DSC(Differential Scanning Colorimetry:示差走査熱量法)を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法で求めることができる。
- [0098] 本発明に係る発光層に用いられる前記ホスト化合物は、前記一般式(1)～(7)で表される化合物であることが好ましい。
- [0099] (一般式(1)で表される化合物)
前記一般式(1)において、 R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 は水素原子、置換基を表し、 n_1 、 n_2 は0～4の整数を表す。
- [0100] 脂肪族基としては、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)が挙げられる。
- [0101] 芳香族基としては、例えば芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等)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)が挙げられる。

[0102] 複素環基としては、例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等が挙げられる。

[0103] 置換基としては、前記一般式(A)で表される燐光性化合物の R_1 で表される置換基と同義である。

[0104] (一般式(2)で表される化合物)

前記一般式(2)において、 R_1 、 R_2 は水素原子、置換基を表し、 R_3 は置換基を表し、 L_1 は2価の連結基を表し、 n_1 、 n_2 は0~4の整数を表し、 m_1 は0~5の整数を表す。

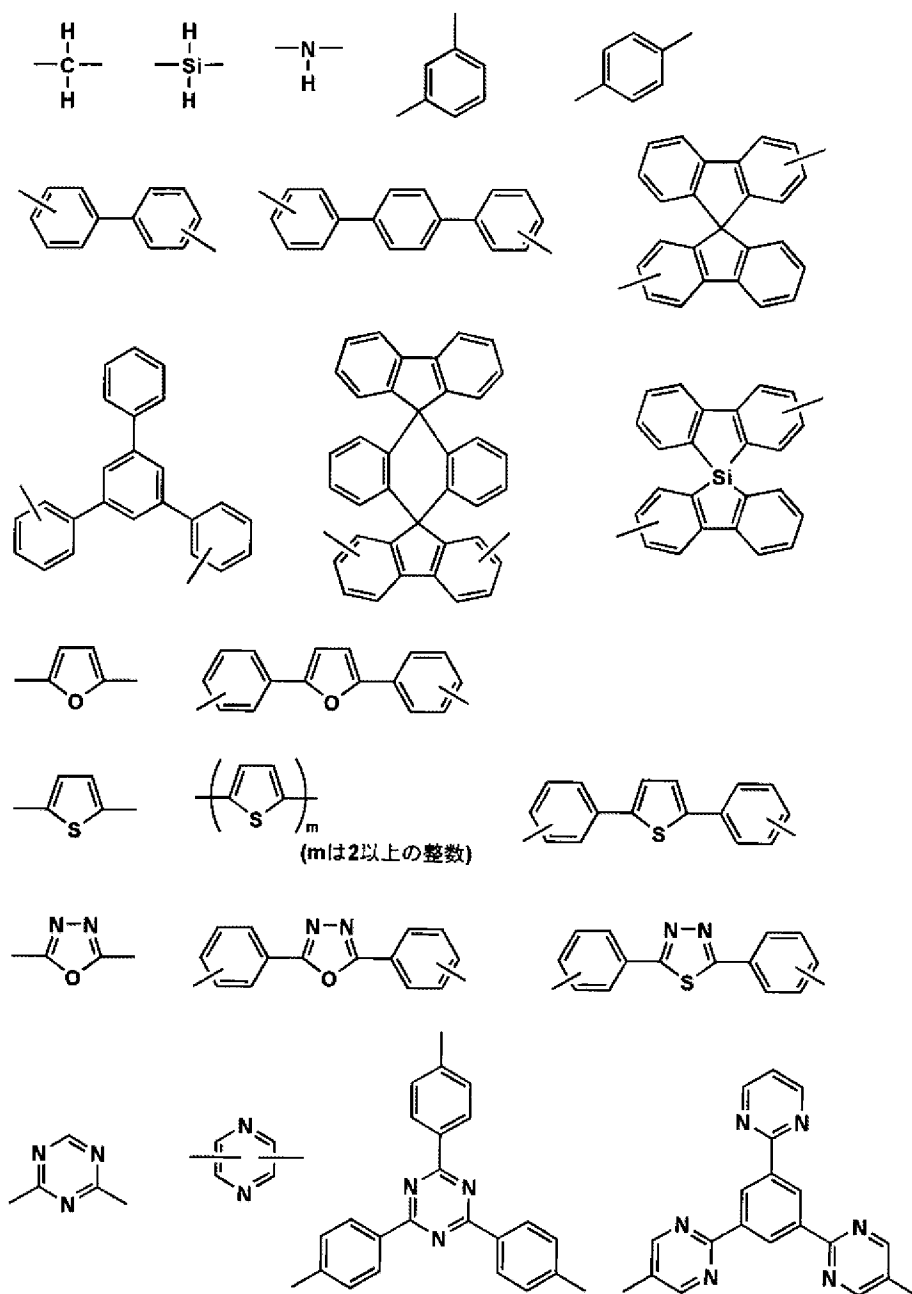
[0105] R_2 、 R_3 で表される置換基としては、前記一般式(A)で表される燐光性化合物の R_1 で表される置換基と同義である。

[0106] 2価の連結基としては、C、N、O、S、Si、Ge等で形成される連結基であり、さらに好ましくは2価の芳香環、2価の芳香族複素環、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子である。

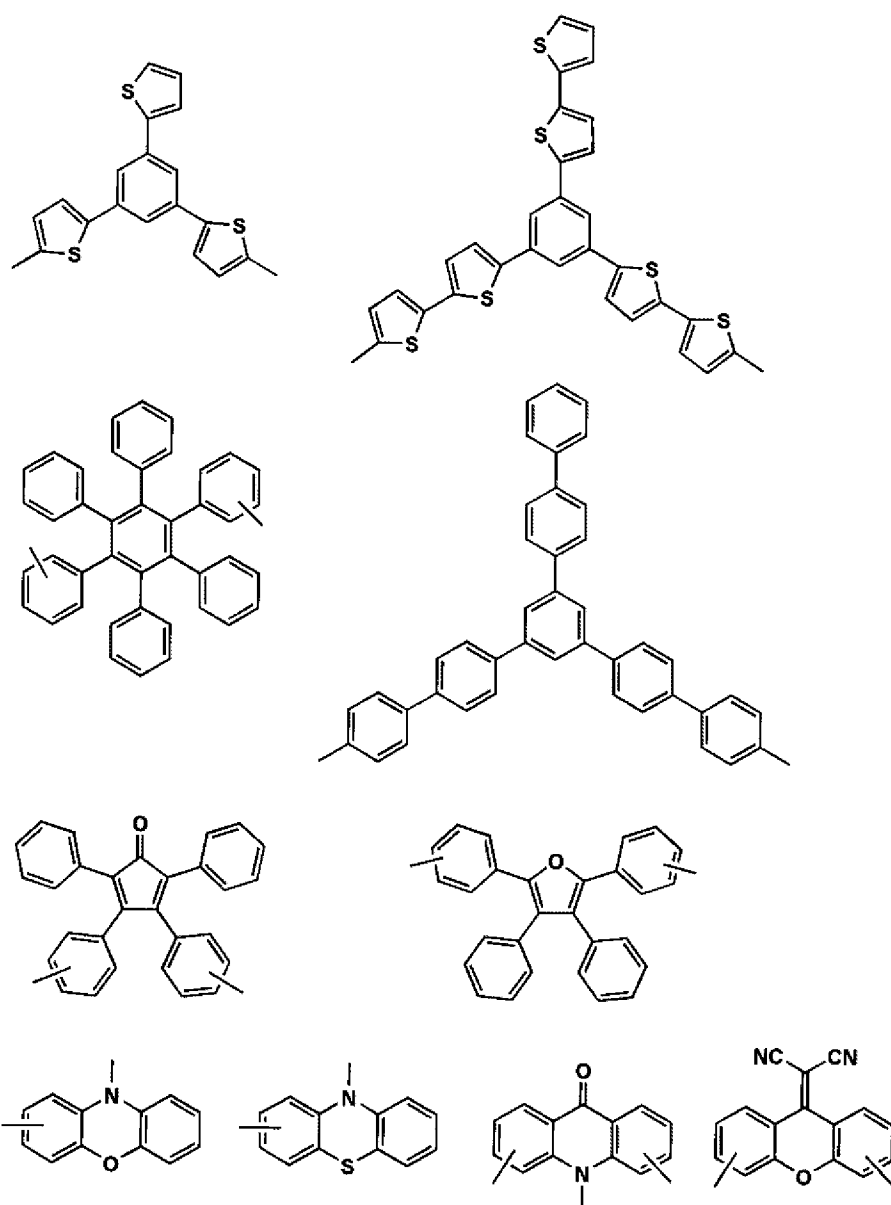
[0107] 2価の連結基は置換基を有してもよく、置換基としては前記一般式(A)の置換基の説明と同義のものが挙げられる。置換基として好ましくはアルキル基、アルコキシル基、アリール基、ヘテロアリール基である。

[0108] L_1 で表される連結基の具体例としては例えば、以下のものが挙げられるが、 L_1 はこれらに限定されない。

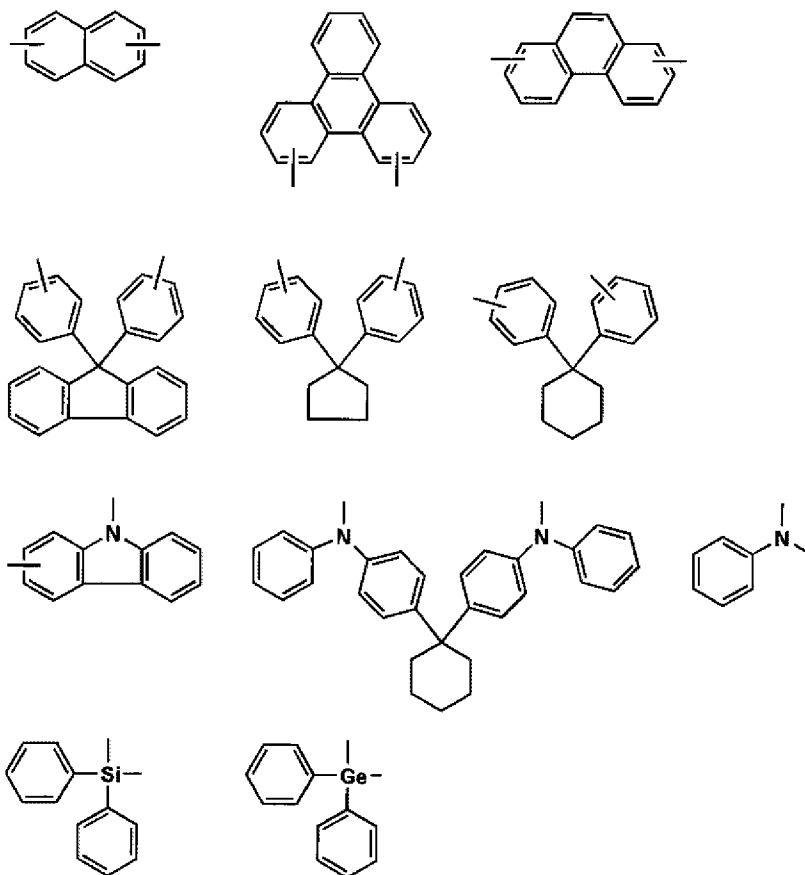
[0109] [化22]



[0110] [化23]



[0111] [化24]



[0112] (一般式(3)で表される化合物)

前記一般式(3)において、 R_1 、 R_2 、 R_4 は水素原子、置換基を表し、 L_3 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表し、 $n1 \sim n3$ は0～4の整数を表し、 $m3$ は0または1を表す。

[0113] 置換基としては、前記一般式(A)で表される燐光性化合物の R_1 で表される置換基と同義である。

[0114] 2価の連結基としては、一般式(2)で表される化合物の L_2 で表される2価の連結基と同義である。

[0115] 芳香族基、複素環基としては、前記一般式(1)で表される化合物の R_{1a} で表される化合物の芳香族基、複素環基と同義である。

[0116] (一般式(4)で表される化合物)

前記一般式(4)において、 R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 は置換基を表し、 L_3 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表

し、 n_1 、 n_2 は0～4の整数を表し、 m_3 は0または1を表す。

[0117] 脂肪族基、芳香族基、複素環基としては、前記一般式(1)において、 R_{1a} で表される脂肪族基、芳香族基、複素環基と同義である。

[0118] 置換基としては、前記一般式(A)で表される燐光性化合物の R_1 で表される置換基と同義である。

[0119] 2価の連結基としては、一般式(2)で表される化合物の L_2 で表される2価の連結基と同義である。

[0120] (一般式(5)で表される化合物)

前記一般式(5)において、 R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 は水素原子、置換基を表し、 L_3 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表し、 n_1 は0～4の整数を表し、 n_2 は0～3の整数を表し、 m_3 は0または1を表す。

[0121] 脂肪族基、芳香族基、複素環基としては、前記一般式(1)において、 R_{1a} で表される脂肪族基、芳香族基、複素環基と同義である。

[0122] 置換基としては、前記一般式(A)で表される燐光性化合物の R_1 で表される置換基と同義である。

[0123] 2価の連結基としては、一般式(2)で表される化合物の L_2 で表される2価の連結基と同義である。

[0124] (一般式(6)で表される化合物)

前記一般式(6)において、 R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_5 は水素原子、置換基を表し、 L_4 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表し、 n_1 、 n_4 は0～4の整数を表し、 n_2 は0～3の整数を表し、 m_4 は0または1を表す。

[0125] 脂肪族基、芳香族基、複素環基としては、前記一般式(1)において、 R_{1a} で表される脂肪族基、芳香族基、複素環基と同義である。

[0126] 置換基としては、前記一般式(A)で表される燐光性化合物の R_1 で表される置換基と同義である。

[0127] 2価の連結基としては、一般式(2)で表される化合物の L_2 で表される2価の連結基

と同義である。

[0128] (一般式(7)で表される化合物)

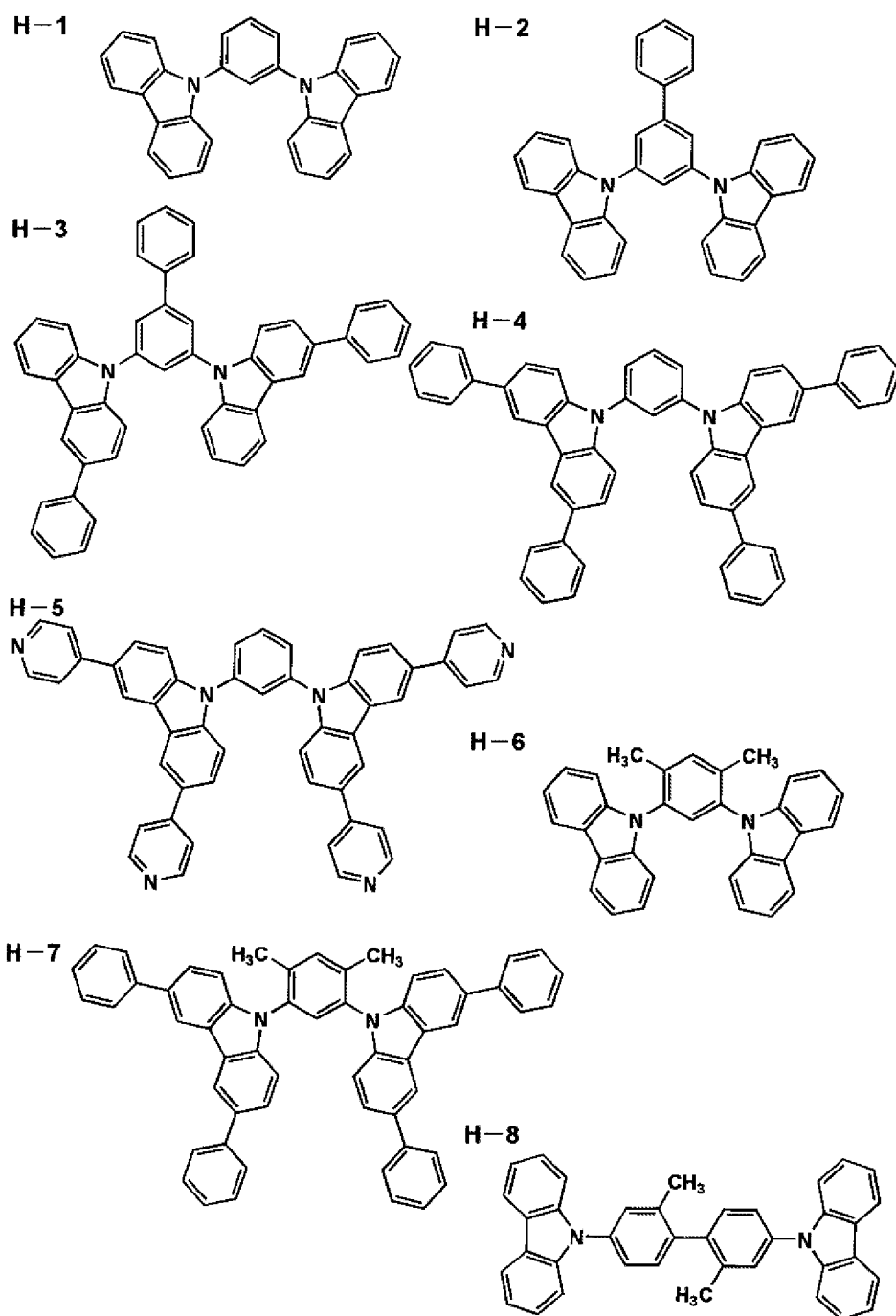
前記一般式(7)において、 R_1 、 R_2 、Raは水素原子、置換基を表し、n1、n2、naは0～4の整数を表し、XはNRb、S、Oを表す。 R_1 、 R_2 、Raで表される置換基としては、前記一般式(A)で表される燐光性化合物の R_1 で表される置換基と同義である。

[0129] また、上記Rbは水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、前記一般式(1)において、 R_{1a} で表される脂肪族基、芳香族基、複素環基と同義である。

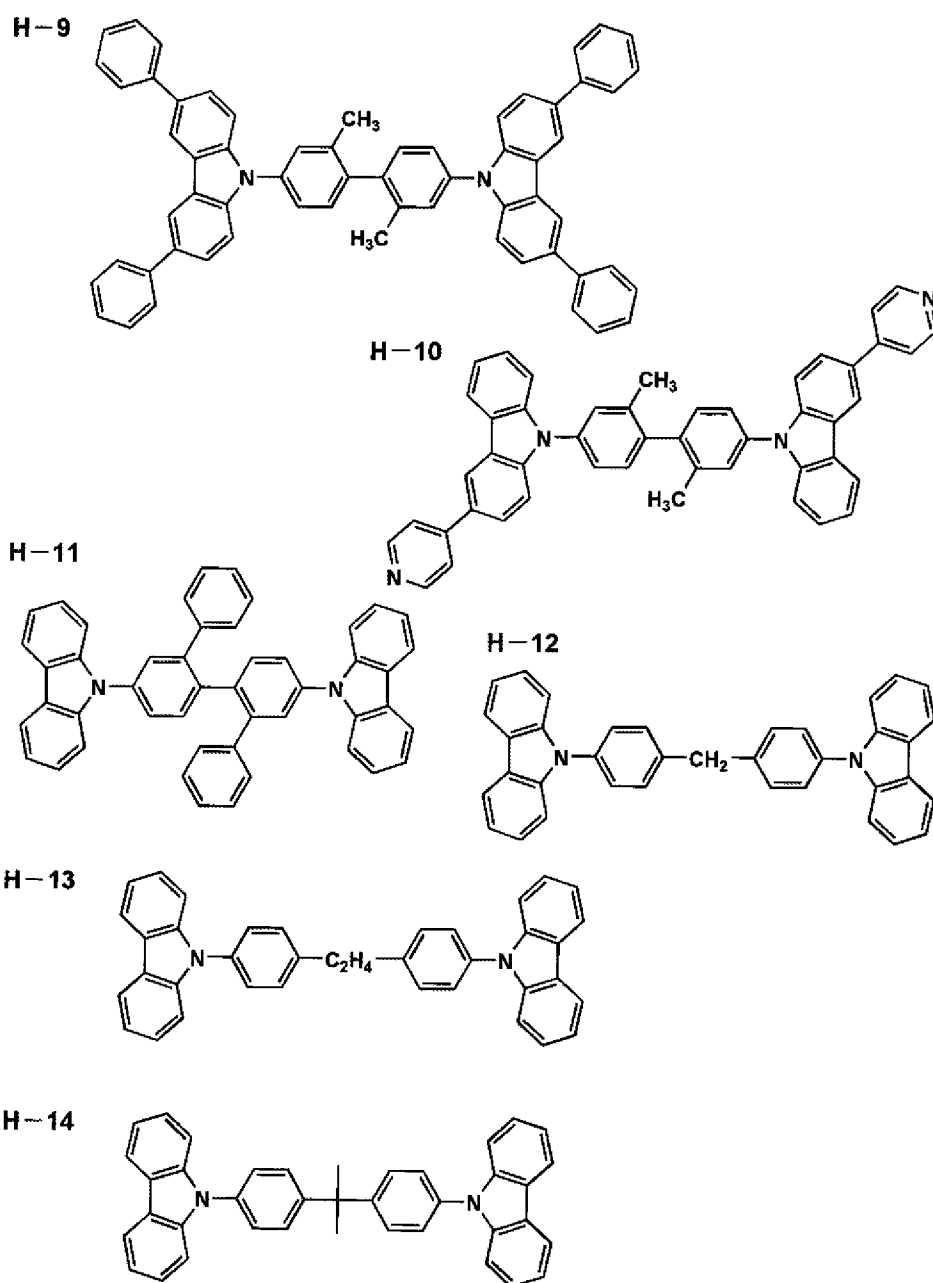
[0130] 一般式(3)～(6)における Ar_1 は、カルバゾリル基であることが好ましい。

[0131] 以下に一般式(1)～(6)で表されるホスト化合物の具体的な例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0132] [化25]

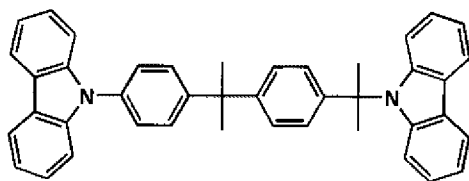


[0133] [化26]

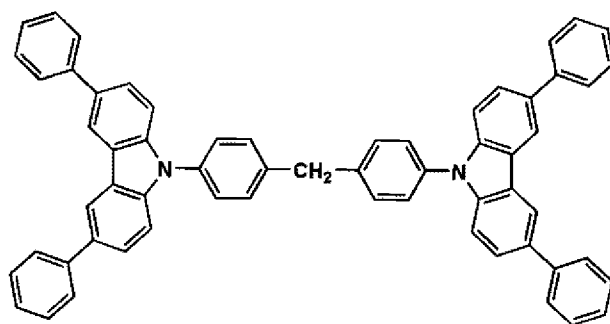


[0134] [化27]

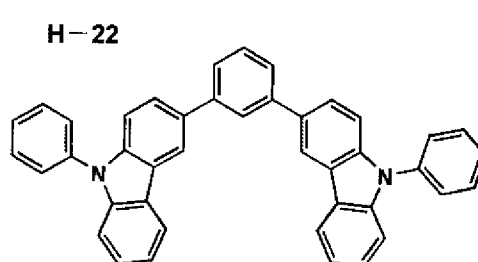
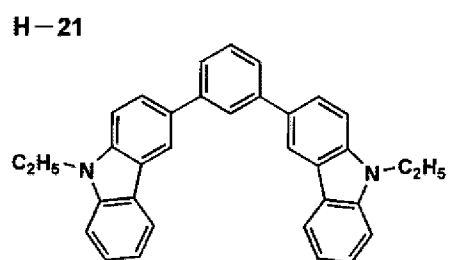
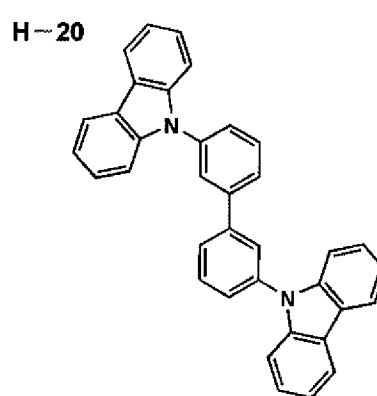
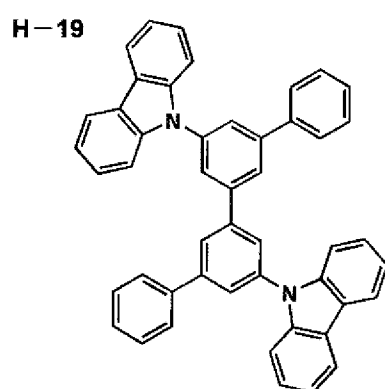
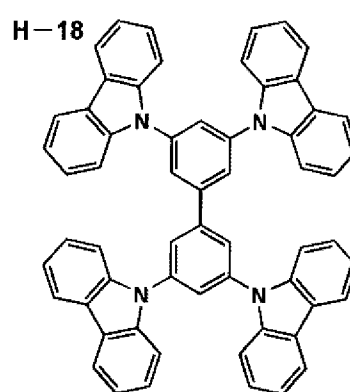
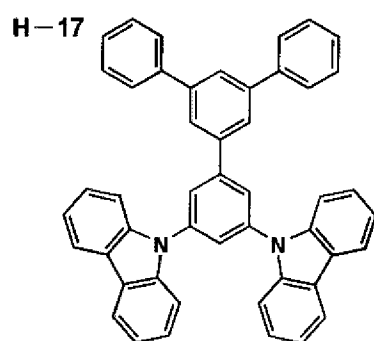
H-15



H-16

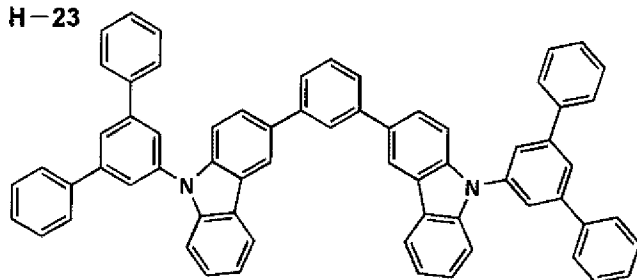


[0135] [化28]

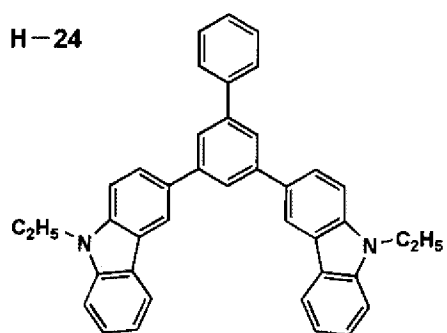


[0136] [化29]

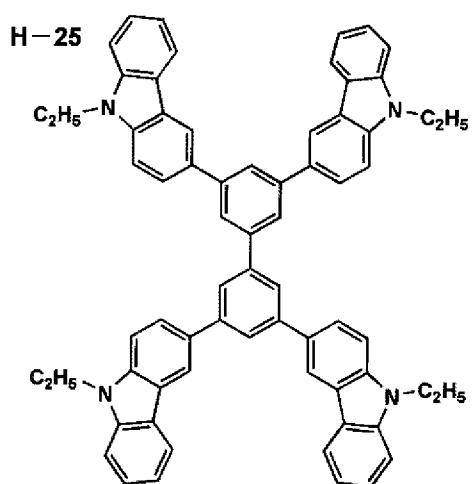
H-23



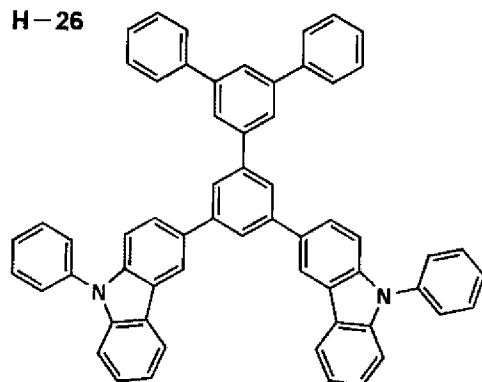
H-24



H-25

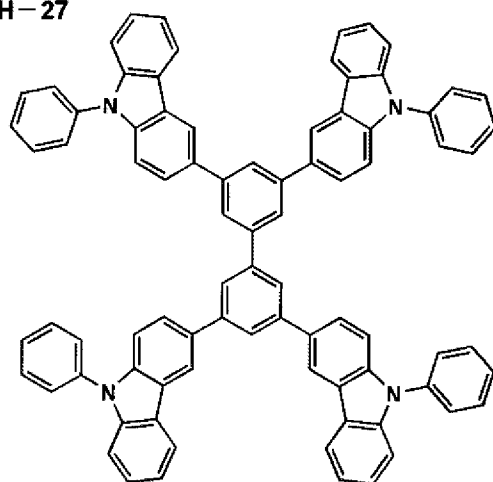


H-26

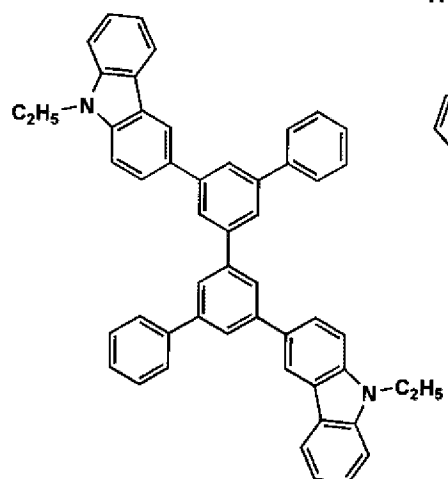


[0137] [化30]

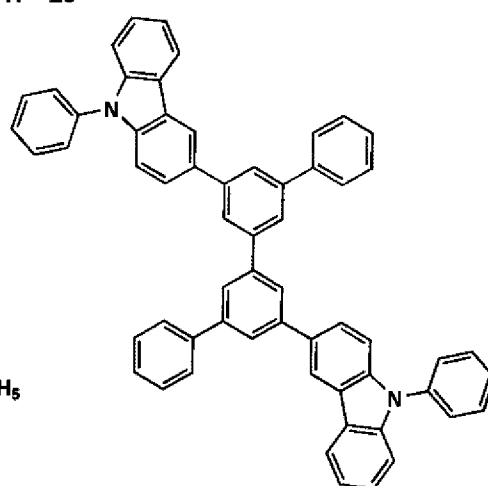
H-27



H-28

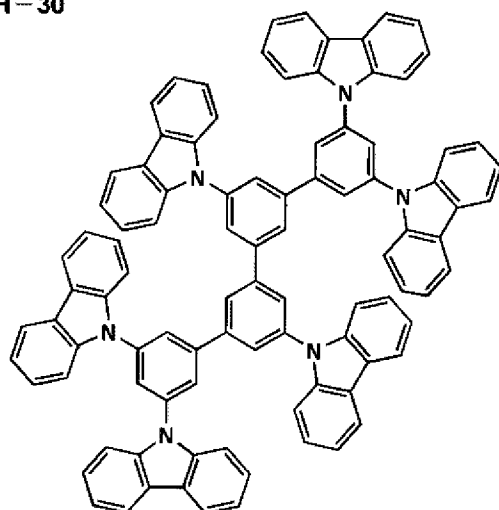


H-29

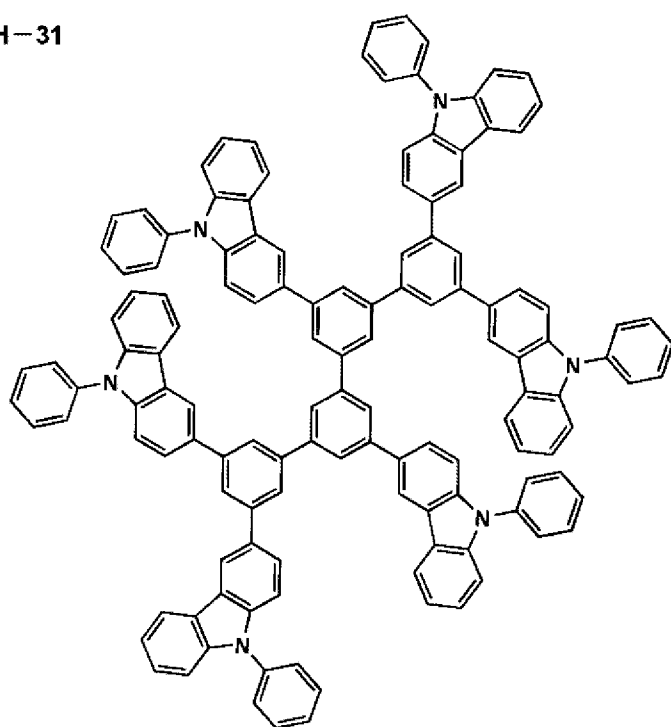


[0138] [化31]

H-30

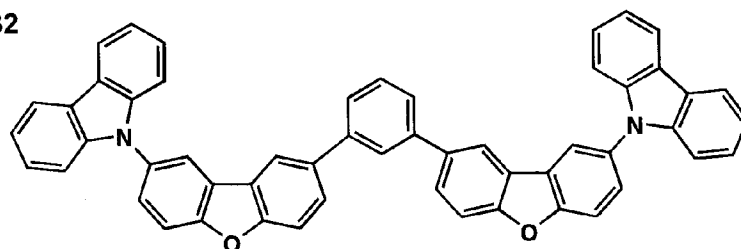


H-31

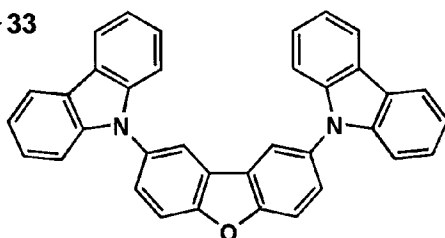


[0139] [化32]

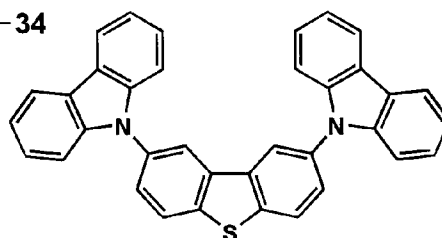
H-32



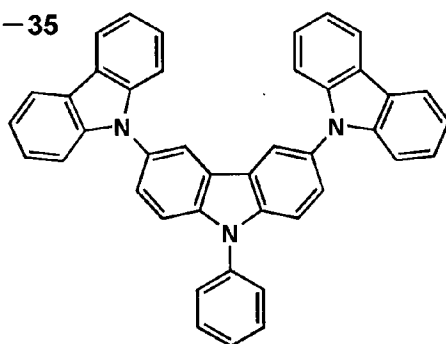
H-33



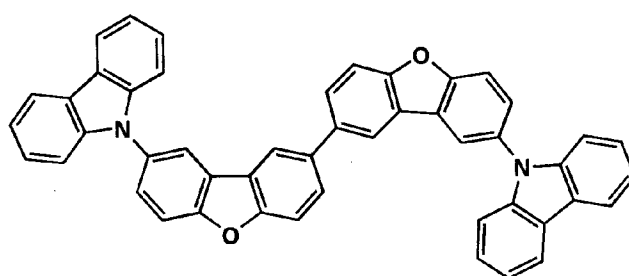
H-34



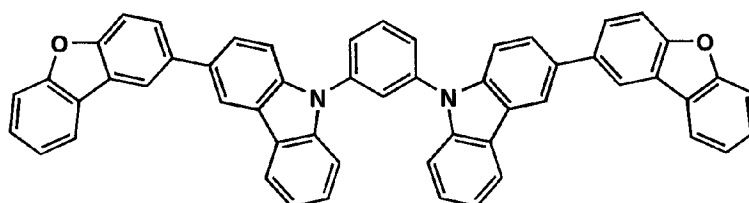
H-35



H-36



H-37



[0140] これらの化合物は、当業界でよく知られた方法で合成できる。

[0141] [発光ホストと発光ドーパント]

本発明の有機EL素子において、発光層には発光ホストと発光ドーパントを含有する。発光層中の主成分である発光ホストに対する発光ドーパントとの混合比は、好ま

しくは0.1～30質量%未満の範囲に調整することである。

[0142] ただし、発光ドーパントは複数種の化合物を混合して用いてもよく、混合する相手は構造を異にする、その他の金属錯体やその他の構造を有するリン光性ドーパントや蛍光性ドーパントでもよい。

[0143] ここで、発光ドーパントとして用いられる金属錯体と併用してもよいドーパント(リン光性ドーパント、蛍光性ドーパント等)について述べる。

[0144] (発光ドーパント)

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

[0145] 前者(蛍光性ドーパント)の代表例としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフエン系色素または希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0146] 後者(リン光性ドーパント)の代表例としては、好ましくは元素の周期表で8属、9属、10属の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム、白金化合物、ルテニウム化合物、ロジウム化合物であり、中でもより好ましいのはイリジウム化合物、プラチナ化合物である。

[0147] 本発明に用いられるリン光性ドーパント(りん光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう)は、励起三重項からの発光が観測されるが、さらにリン光量子収率が25℃において0.001以上であることが好ましく、さらに好ましくはリン光量子収率が0.01以上であり、特に好ましくは0.1以上である。

[0148] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率が達成されればよい。

[0149] 本発明に係る一般式(A)で表される化合物は、リン光性ドーパントとして用いられる。

[0150] 一般式(A)で表される化合物以外のリン光性ドーパントとして、以下の特許公報に

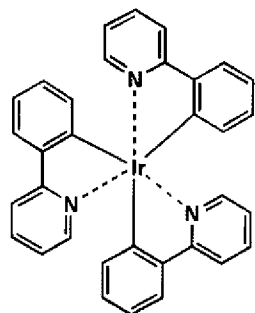
記載されている化合物も用いられる。

[0151] 国際公開第00/70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、同2001-181616号公報、同2002-280179号公報、同2001-181617号公報、同2002-280180号公報、同2001-247859号公報、同2002-299060号公報、同2001-313178号公報、同2002-302671号公報、同2001-345183号公報、同2002-324679号公報、国際公開第02/15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、同2002-50484号公報、同2002-332292号公報、同2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、同2002-338588号公報、同2002-170684号公報、同2002-352960号公報、国際公開第01/93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、同2002-100476号公報、同2002-173674号公報、同2002-359082号公報、同2002-175884号公報、同2002-363552号公報、同2002-184582号公報、同2003-7469号公報、特表2002-525808号公報、特開2003-7471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、同2002-226495号公報、同2002-234894号公報、同2002-235076号公報、同2002-241751号公報、同2001-319779号公報、同2001-319780号公報、同2002-62824号公報、同2002-100474号公報、同2002-203679号公報、同2002-343572号公報、同2002-203678号公報等。

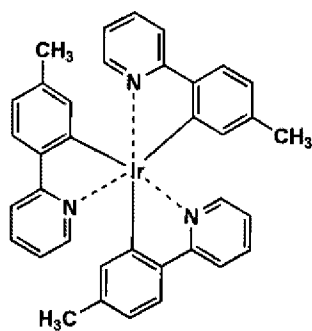
[0152] その具体例の一部を下記に示す。

[0153] [化33]

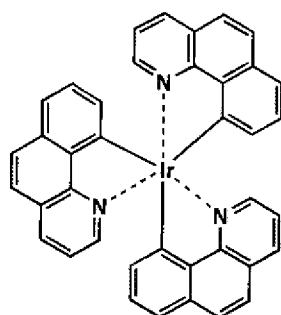
Ir-1



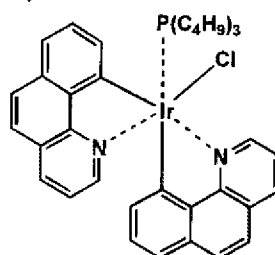
Ir-2



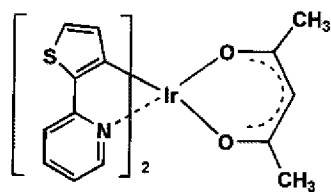
Ir-3



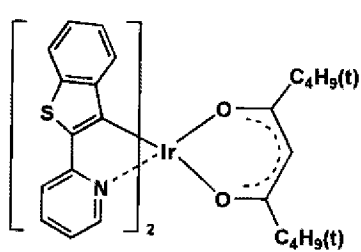
Ir-4



Ir-5

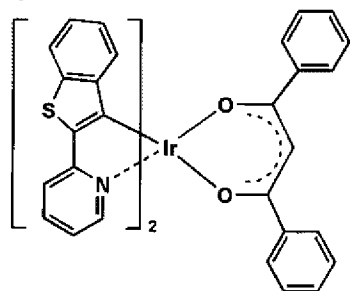


Ir-6

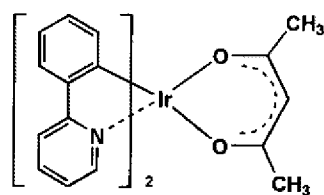


[0154] [化34]

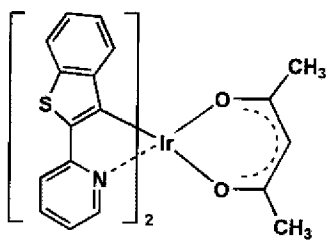
Ir-7



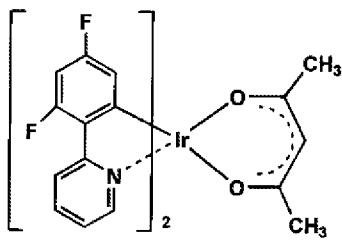
Ir-8



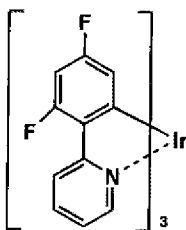
Ir-9



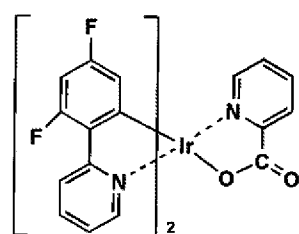
Ir-10



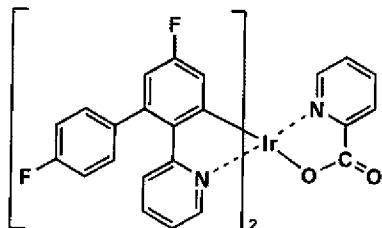
Ir-11



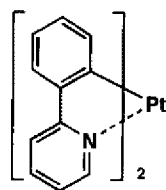
Ir-12



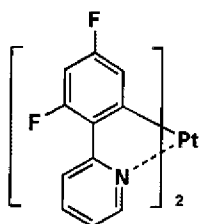
Ir-13



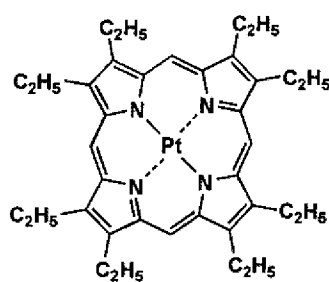
Pt-1



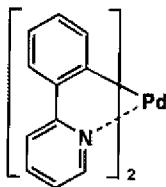
Pt-2



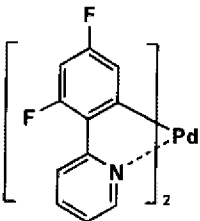
Pt-3



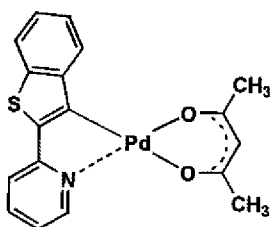
Pd-1



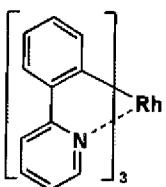
Pd-2



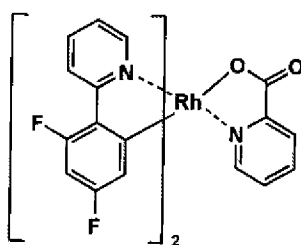
Pd-3



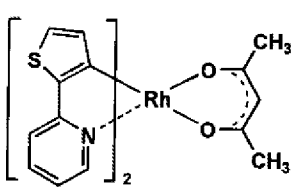
Rh-1



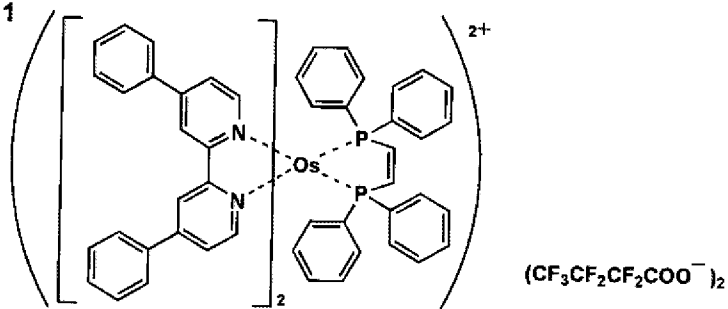
Rh-2



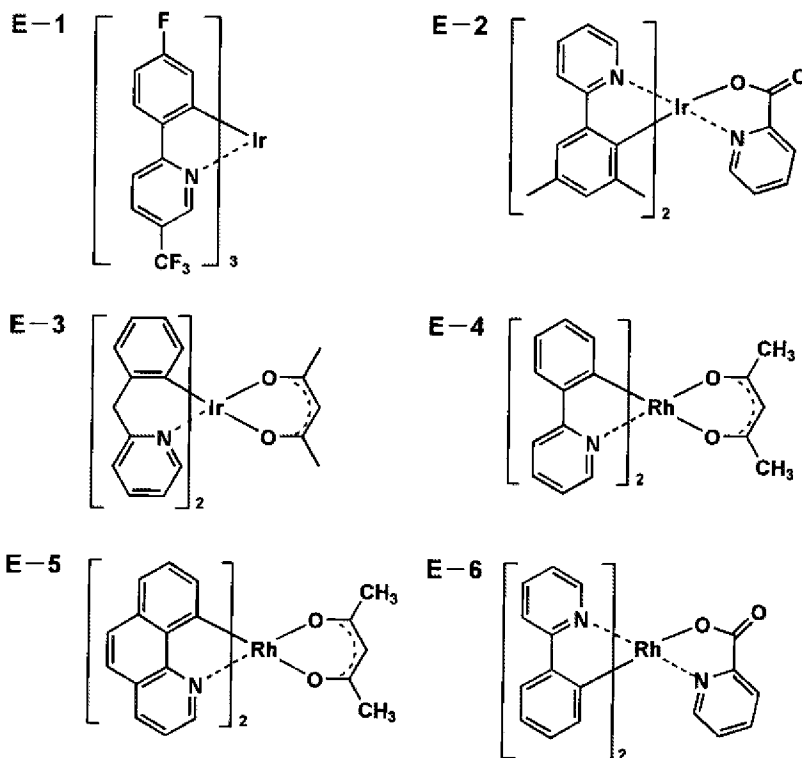
Rh-3



A-1



[0156] [化36]



[0157] (発光ホスト)

本発明に係る発光層に用いられるホスト化合物は、前述のようにリン光の0-0バンドが460nm以下で、かつガラス転位点が60℃以上であることが特徴である。

[0158] 本発明に用いられるホスト化合物は、発光層に含有される化合物のうちで室温(25℃)においてリン光発光のリン光量子収率が、0.01未満の化合物である。

[0159] 本発明に用いられる発光ホストとしては、併用される発光ドーパントのリン光0-0バンドよりも短波長なそれをもつ化合物が好ましく、発光ドーパントにそのリン光0-0バンドが470nm以下である青色の発光成分を含む化合物を用いる場合には、発光ホストとしてはリン光0-0バンドが460nm以下であることが好ましい。

[0160] 本発明に係る発光層に用いられる前記ホスト化合物は、前記一般式(1)～(6)で表される化合物であることが好ましい。

[0161] また、本発明に用いられる発光ホストは、前述のようにリン光の0-0バンドが460nm以下で、かつガラス転位点が60℃以上であれば、構造的には特に制限はなく、低分子化合物でも繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基の

ような重合性基を有する低分子化合物(蒸着重合性発光ホスト)でもいい。正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g(ガラス転移温度)である

化合物が好ましい。

[0162] 本発明における発光ホストは、代表的にはカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、芳香族ボラン誘導体、含窒素複素環化合物、チオフェン誘導体、フラン誘導体、オリゴアリーレン化合物等の基本骨格を有するもの、またはカルボリン誘導体や該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体等が挙げられる。

[0163] 発光ホストの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。例えば、特開2001-257076号公報、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。

[0164] 次に、代表的な有機EL素子の構成について述べる。

[0165] 《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。本発明の有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0166] (i) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(ii) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

極

(iii) 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

(iv) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／中間層／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／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極。

[0167] 《阻止層(電子阻止層、正孔阻止層)》

本発明に係る阻止層(例えば、電子阻止層、正孔阻止層)について説明する。

[0168] 本発明に係る阻止層の膜厚としては好ましくは3～100nmであり、さらに好ましくは5～30nmである。

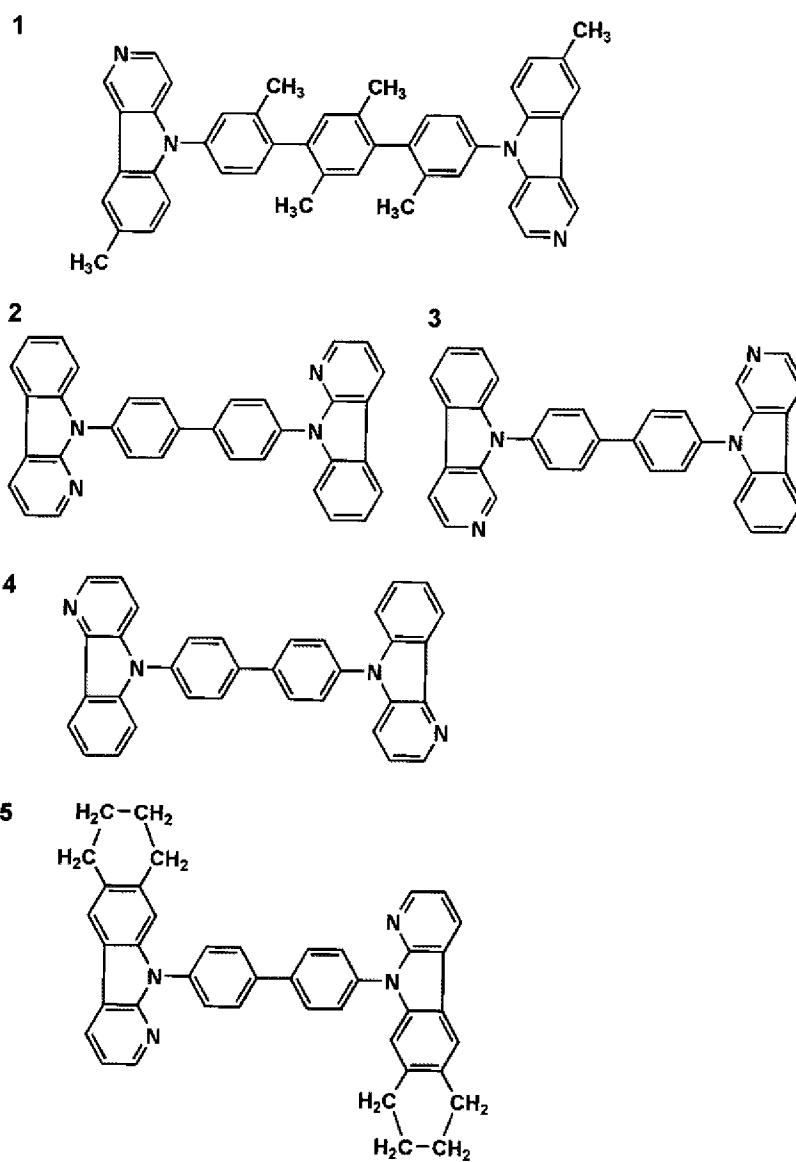
[0169] 《正孔阻止層》

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

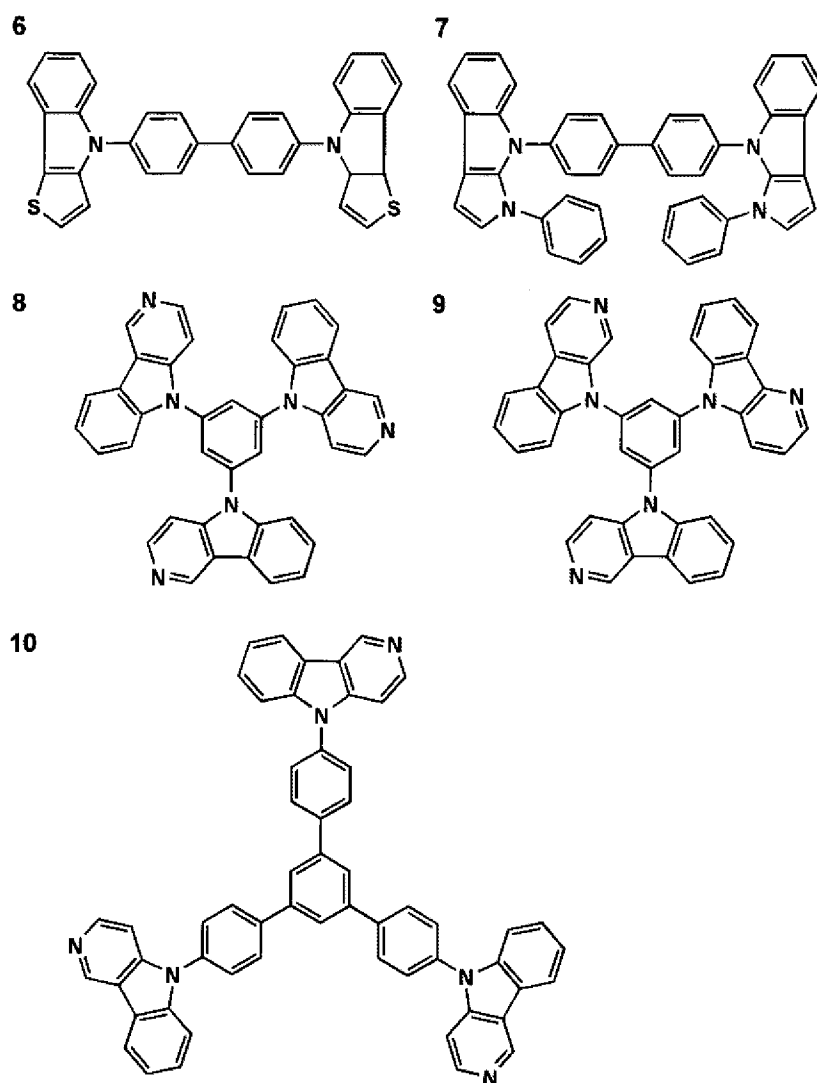
[0170] 正孔阻止層としては、例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行)」の237頁等に記載の正孔阻止(ホールブロック)層等を本発明に係る正孔阻止層として適用可能である。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。

[0171] 以下に具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0172] [化37]

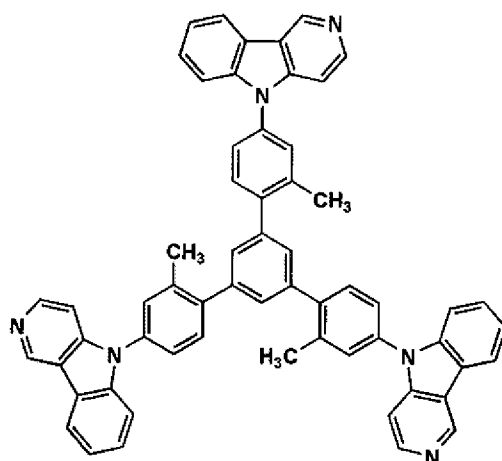


[0173] [化38]

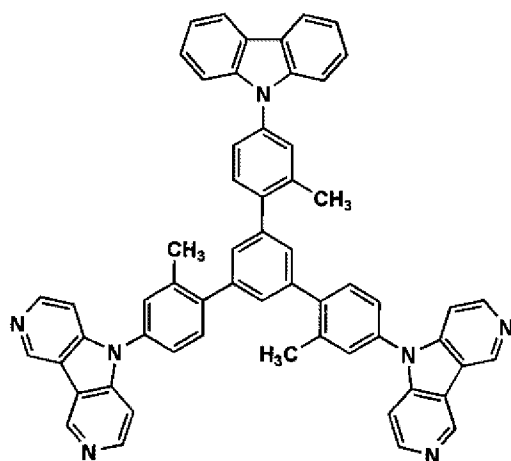


[0174] [化39]

11

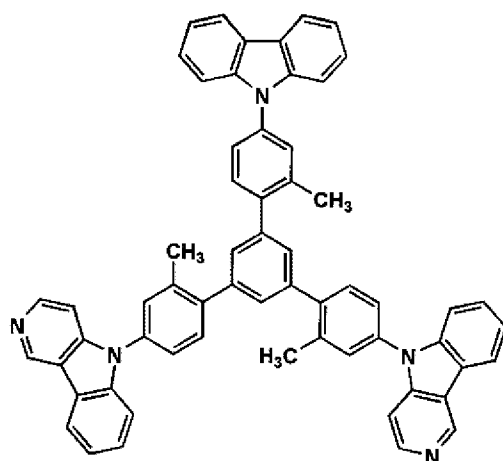


12

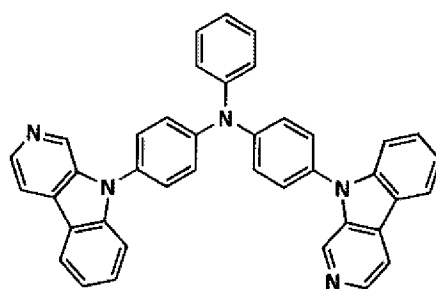


[0175] [化40]

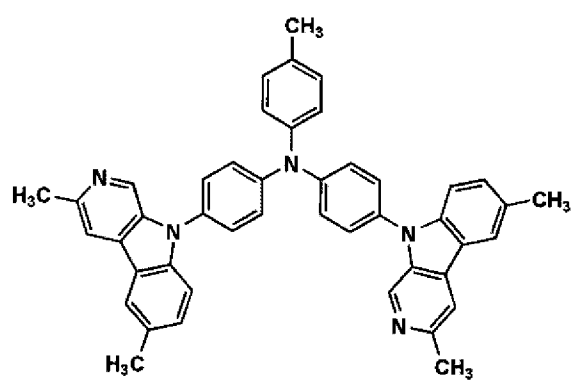
13



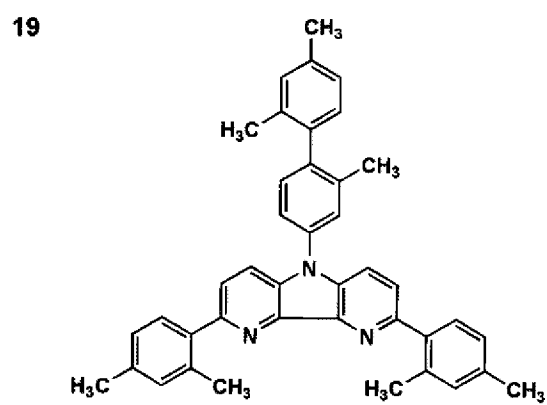
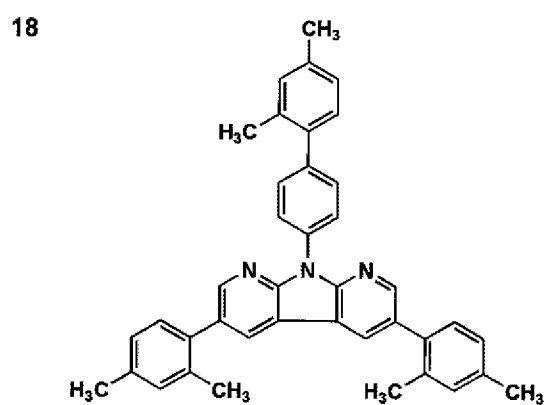
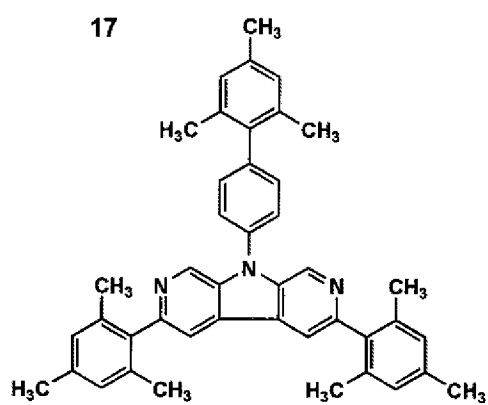
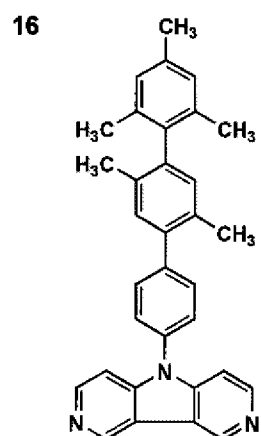
14



15

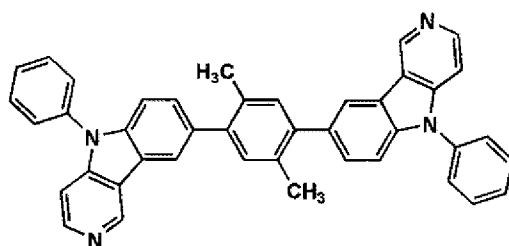


[0176] [化41]

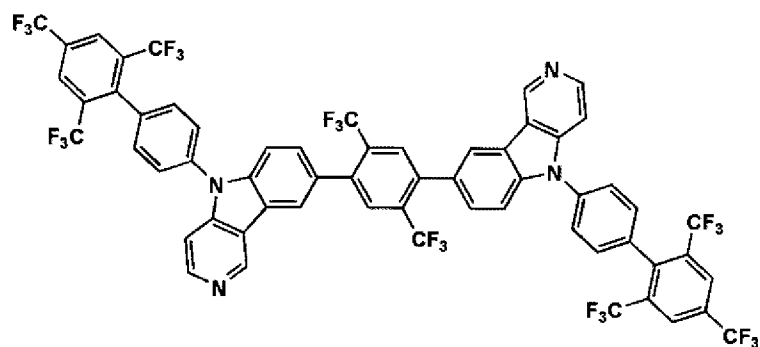


[0177] [化42]

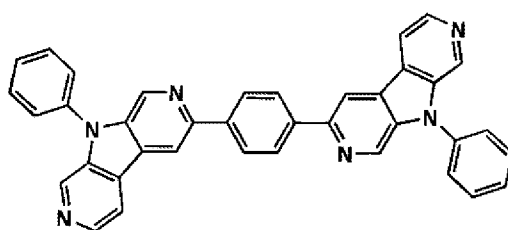
20



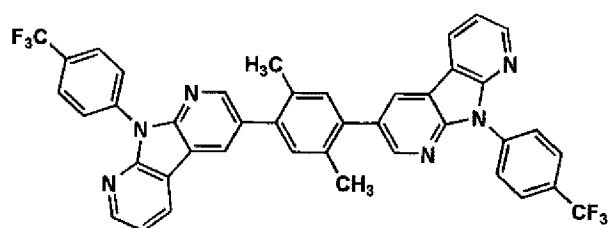
21



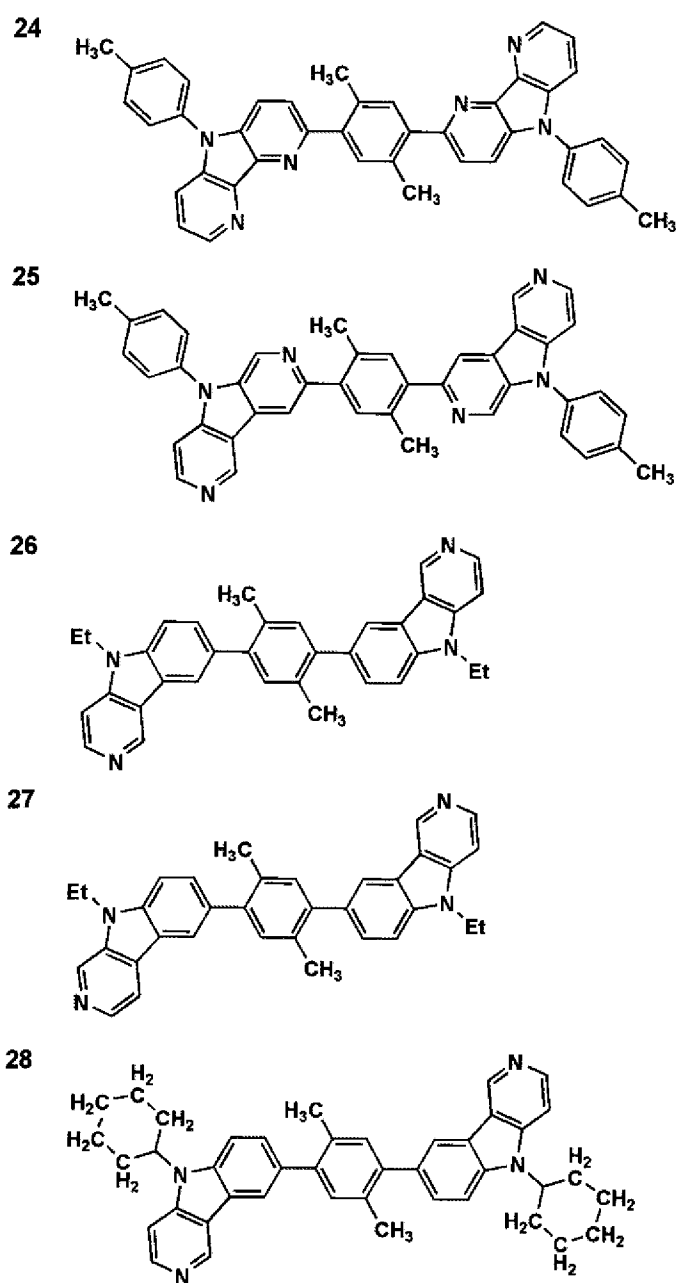
22



23

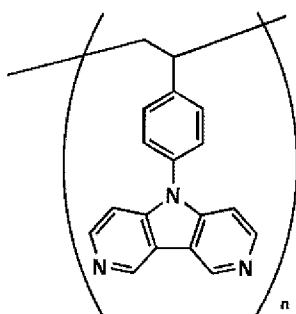


[0178] [化43]

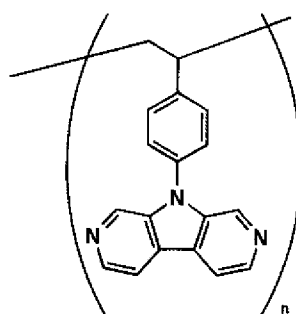


[0179] [化44]

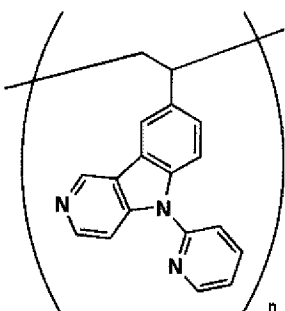
29



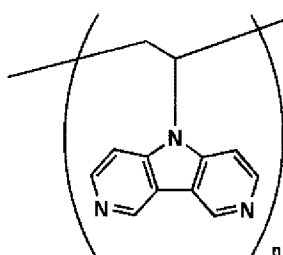
30



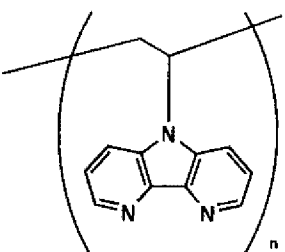
31



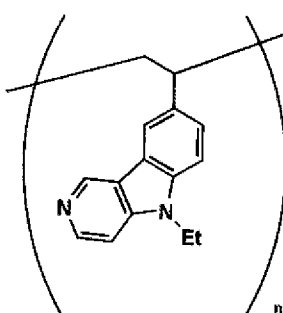
32



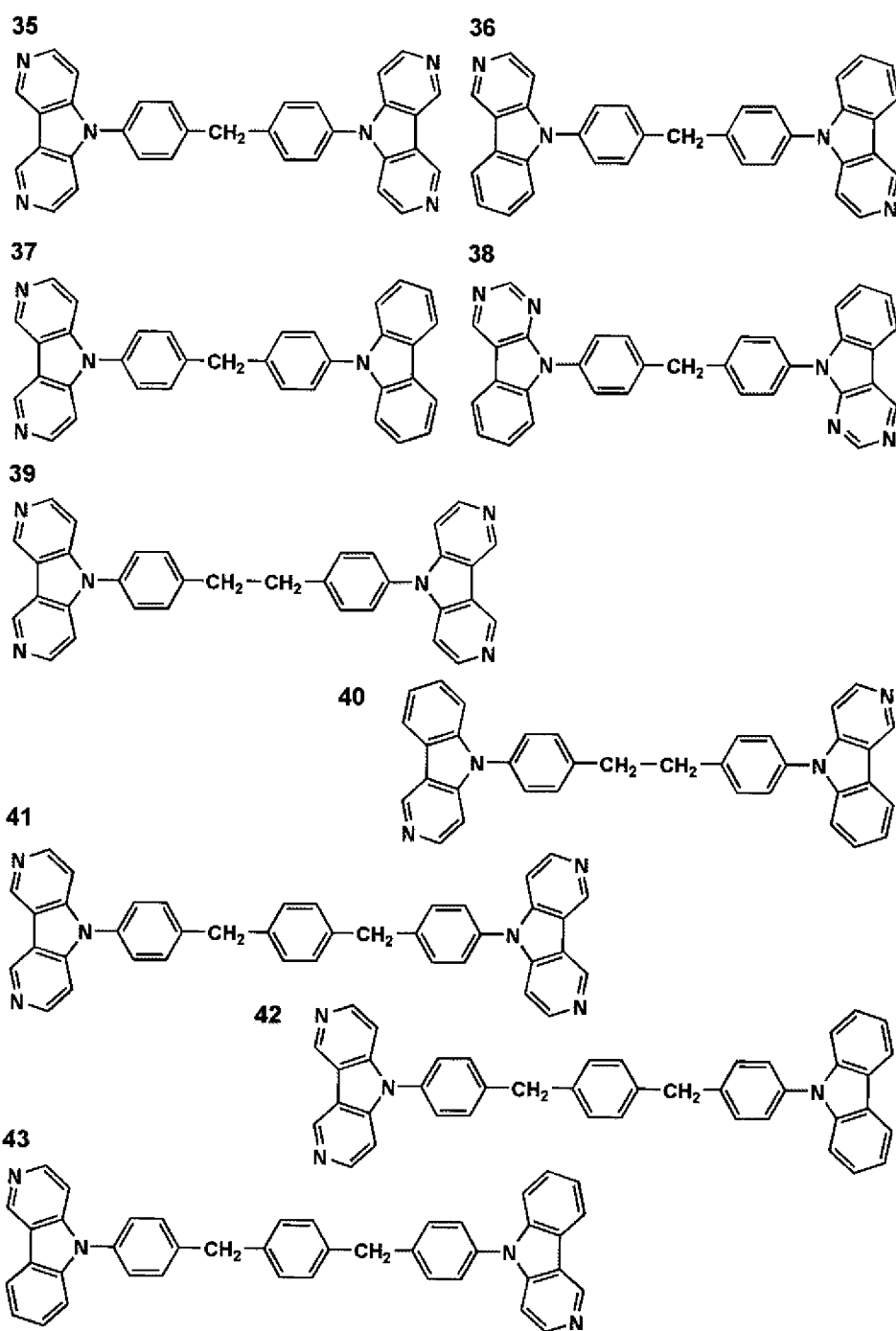
33



34

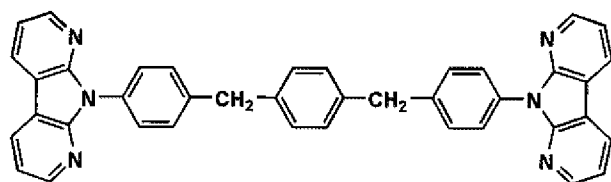


[0180] [化45]

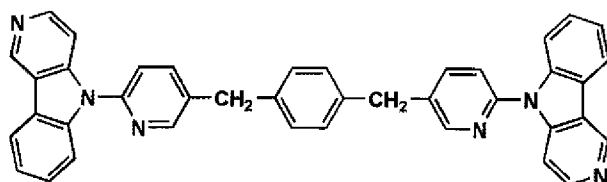


[0181] [化46]

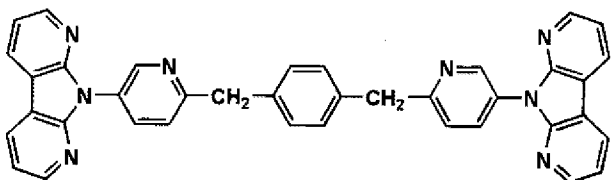
44



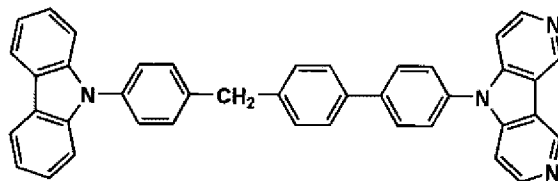
45



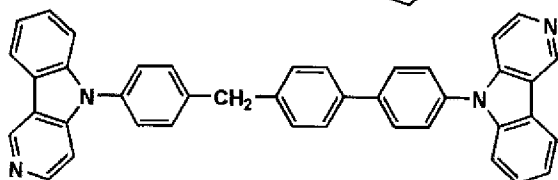
46



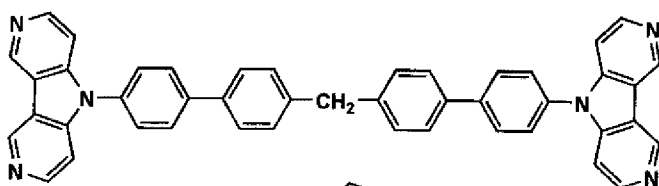
47



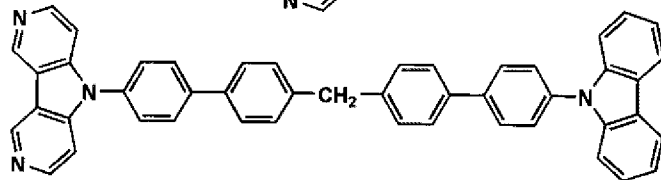
48



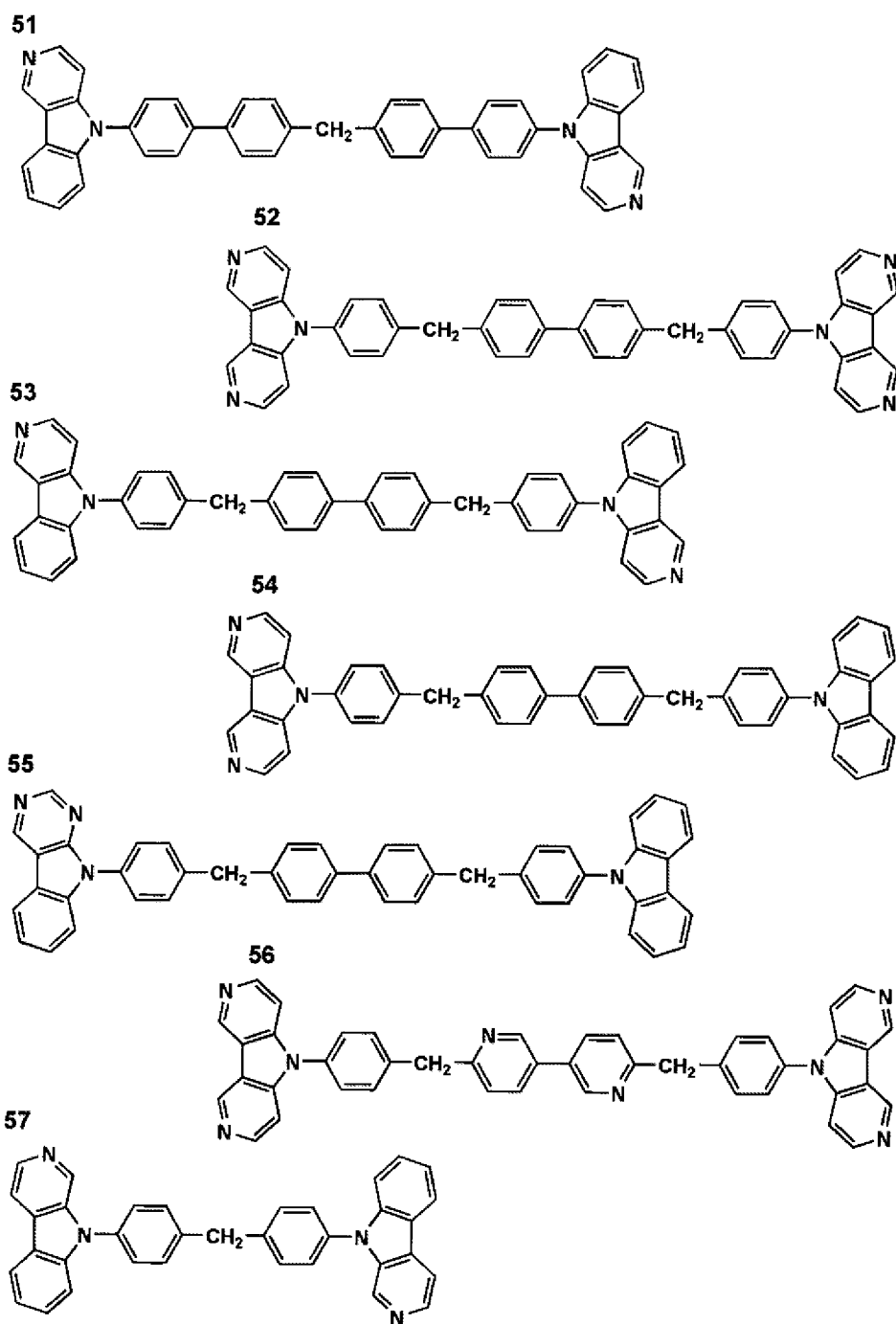
49



50

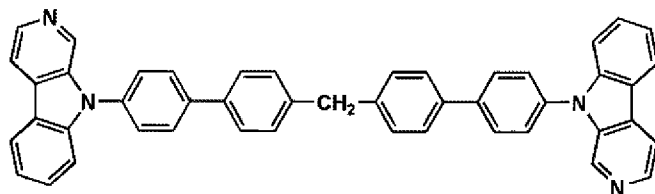


[0182] [化47]

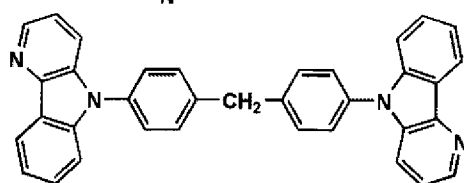


[0183] [化48]

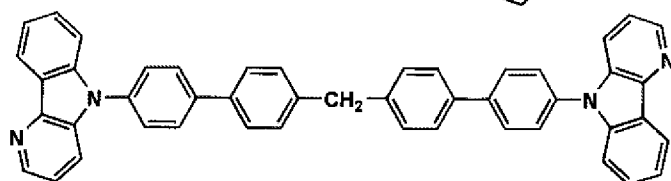
58



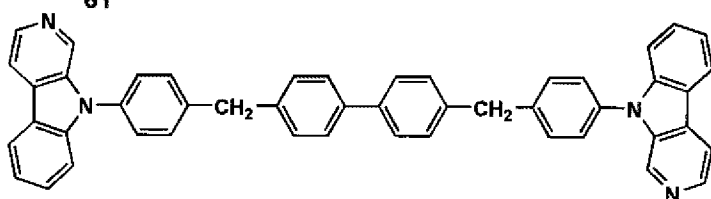
59



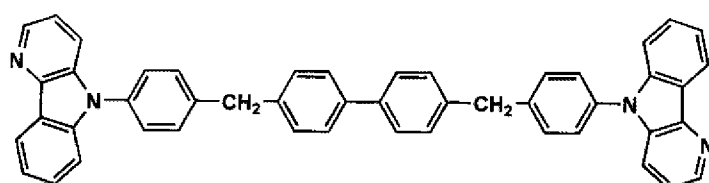
60



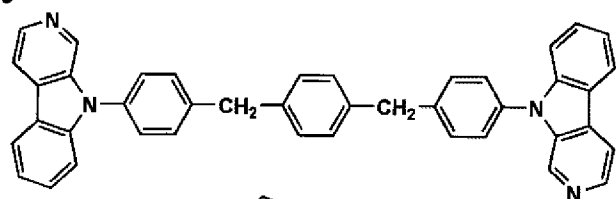
61



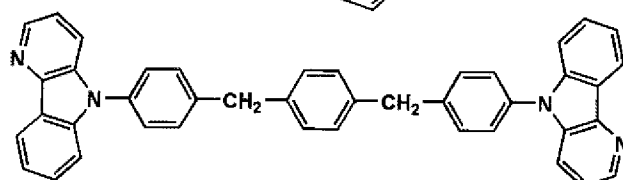
62



63

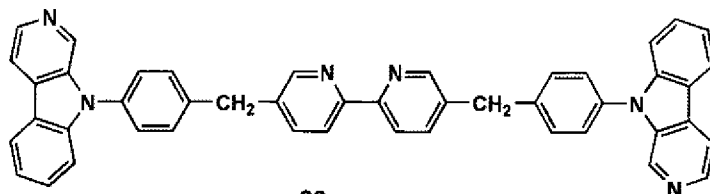


64

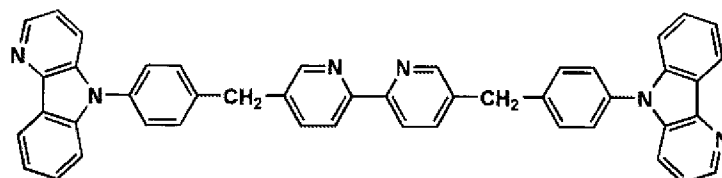


[0184] [化49]

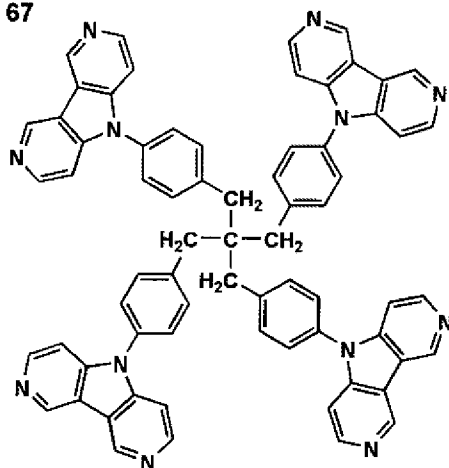
65



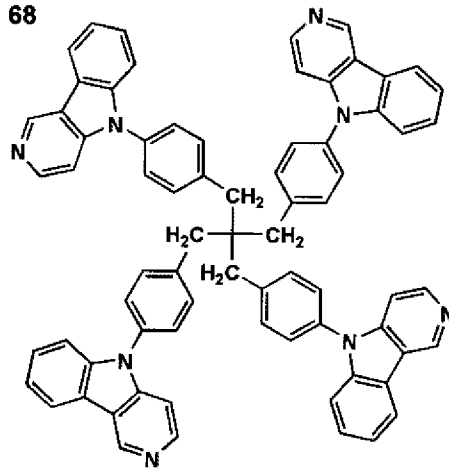
66



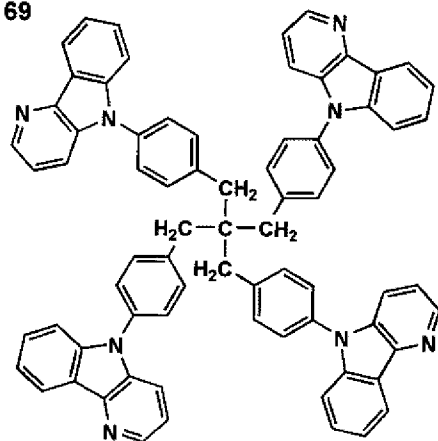
67



68

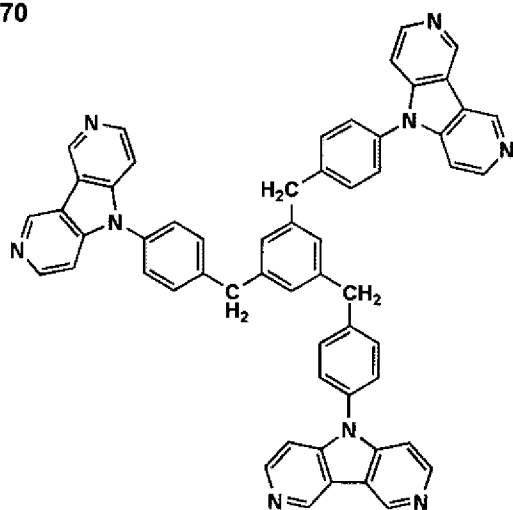


69

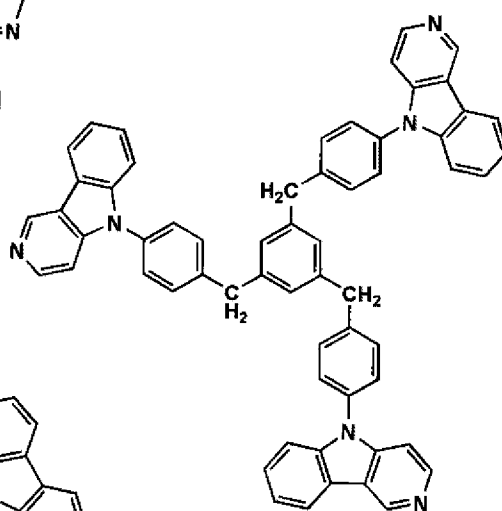


[0185] [化50]

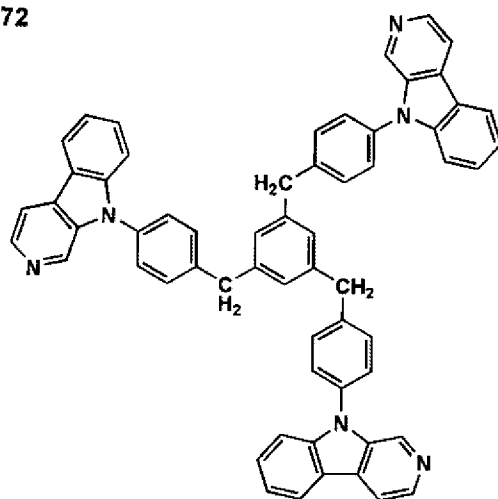
70



71

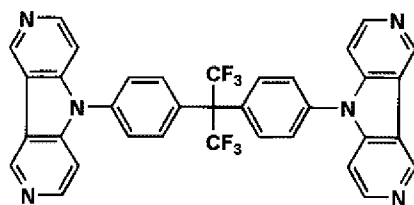


72

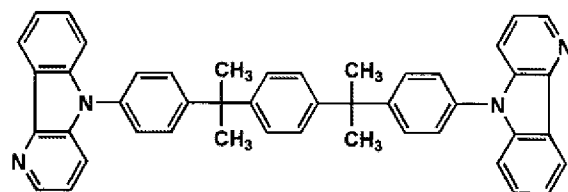


[0186] [化51]

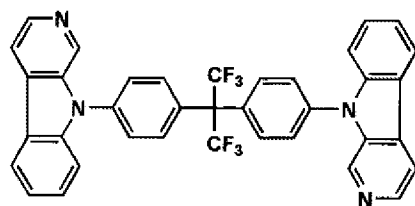
73



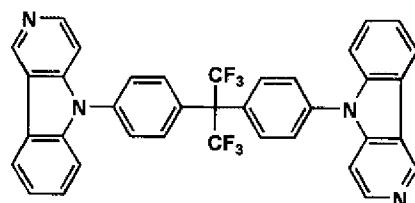
74



75

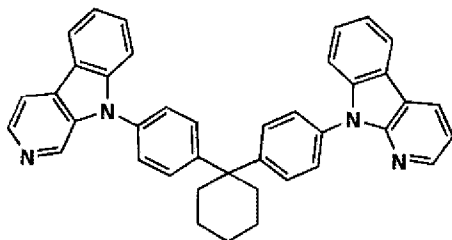


76

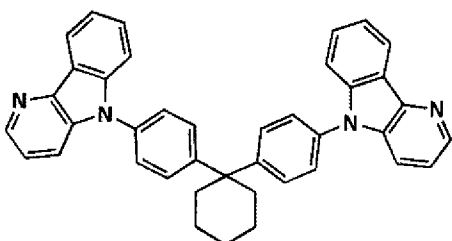


[0187] [化52]

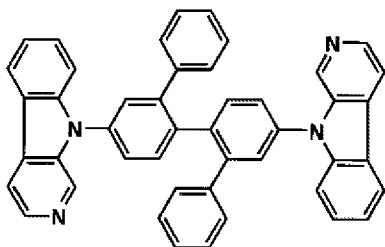
77



78



79



[0188] 《電子阻止層》

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に係る一般式(A)で表される化合物は、電子阻止層に用いるのも好ましい。

[0189] 《正孔輸送層》

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

- [0190] 正孔輸送材料としては特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。
- [0191] 正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、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。
- [0192] 正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。
- [0193] 芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1' -ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' -テトラ-p-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル; N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4' -[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4' -N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されて

いる2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4'' -トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTD ATA)等が挙げられる。

[0194] さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[0195] この正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5~5000 nm程度である。この正孔輸送層は上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

[0196] 《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は、単層もしくは複数層を設けることができる。電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

[0197] この電子輸送層に用いられる材料(以下、電子輸送材料という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、カルボリン誘導体、または、該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引性基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用い

ることができる。

[0198] さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0199] また8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0200] その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送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。

[0201] この電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5～5000 nm程度である。この電子輸送層は上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

[0202] 次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層について説明する。

[0203] 《注入層》:電子注入層、正孔注入層

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

[0204] 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。

[0205] 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。

[0206] 陰極バッファー層(電子注入層)は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファー層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファー層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファー層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファー層等が挙げられる。

[0207] 上記バッファー層(注入層)はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1~100nmの範囲が好ましい。

[0208] この注入層は上記材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5~5000nm程度である。この注入層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

[0209] 《陽極》

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

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

[0210] 《陰極》

一方、本発明に係る陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

[0211] 陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10～1000nm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば、発光輝度が向上し好都合である。

[0212] 《基体(基板、基材、支持体等ともいう)》

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

[0213] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナ

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

- [0214] 樹脂フィルムの表面には、無機物もしくは有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、水蒸気透過率が $0.01\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。
- [0215] 本発明の有機EL素子の発光の室温における外部取り出し効率は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは2%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 $\times 100$ である。
- [0216] また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用してもよい。照明用途で用いる場合には、発光ムラを低減させるために粗面加工したフィルム(アンチグレアフィルム等)を併用することもできる。
- [0217] 多色表示装置として用いる場合は少なくとも2種類の異なる発光極大波長を有する有機EL素子からなるが、有機EL素子を作製する好適な例を説明する。
- [0218] 《有機EL素子の作製方法》
- 本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。
- [0219] まず適当な基体上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層等の有機化合物を含有する薄膜を形成させる。
- [0220] この有機化合物を含有する薄膜の薄膜化の方法としては、スピncコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法またはスピncコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、

その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 10^{-6} ～ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度－50～300℃、膜厚0.1～5 μ mの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0221] これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を1 μ m以下、好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

[0222] 《表示装置》

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

[0223] 本発明の表示装置は単色でも多色でもよいが、ここでは、多色表示装置について説明する。多色表示装置の場合は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、一面に蒸着法、キャスト法、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

[0224] 発光層のみパターンニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合においては、シャドーマスクを用いたパターンニングが好ましい。また作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、陽極の順に作製することも可能である。

[0225] このようにして得られた多色表示装置に、直流電圧を印加する場合には陽極を＋、陰極を－の極性として、電圧2～40V程度を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0226] 多色表示装置は表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。表示デバイス、ディスプレイとしては

テレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は、単純マトリクス(パッシブマトリクス)方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。

[0227] 発光光源としては家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではない。

[0228] 《照明装置》

本発明の照明装置について説明する。本発明の照明装置は上記有機EL素子を有する。

[0229] 本発明の有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよく、このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより上記用途に使用してもよい。

[0230] また、本発明の有機EL素子は照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置(ディスプレイ)として使用してもよい。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス(パッシブマトリクス)方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

[0231] 以下、本発明の有機EL素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

[0232] 図1は有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。ディスプレイ1は複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。

- [0233] 制御部Bは表示部Aと電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。
- [0234] 図2は表示部Aの模式図である。
- [0235] 表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。
- [0236] 図においては、画素3の発光した光が白矢印方向(下方向)へ取り出される場合を示している。
- [0237] 配線部の走査線5及び複数のデータ線6はそれぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細は図示していない)。
- [0238] 画素3は走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。
- [0239] 次に、画素の発光プロセスを説明する。
- [0240] 図3は画素の模式図である。
- [0241] 画素は有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コンデンサ13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色、青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。
- [0242] 図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ11のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。
- [0243] 画像データ信号の伝達により、コンデンサ13が画像データ信号の電位に応じて充

電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12はドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。

[0244] 制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコンデンサ13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。

[0245] 即ち、有機EL素子10の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子10に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トランジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

[0246] ここで、有機EL素子10の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。また、コンデンサ13の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

[0247] 本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子が発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

[0248] 図4はパッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

[0249] 順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。

[0250] パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れ

る。

[0251] また本発明に係る有機EL材料は、照明装置として実質白色の発光を生じる有機EL素子に適用できる。複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得る。複数の発光色の組み合わせとしては、青色、緑色、青色の3原色の3つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した2つの発光極大波長を含有したものでもよい。

[0252] また、複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数のリン光または蛍光で発光する材料を複数組み合わせたもの、蛍光またはリン光で発光する発光材料と、発光材料からの光を励起光として発光する色素材料との組み合わせたもののいずれでもよいが、本発明に係る白色有機EL素子においては、発光ドーパントを複数組み合わせ混合するだけでよい。発光層もしくは正孔輸送層あるいは電子輸送層等の形成時のみマスクを設け、マスクにより塗り分ける等単純に配置するだけでよく、他層は共通であるのでマスク等のパターニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で、例えば、電極膜を形成でき、生産性も向上する。この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機EL装置と異なり、素子自体が発光白色である。

[0253] 発光層に用いる発光材料としては特に制限はなく、例えば、液晶表示素子におけるバックライトであれば、CF(カラーフィルター)特性に対応した波長範囲に適合するように、本発明に係わる金属錯体、また公知の発光材料の中から任意のものを選択して組み合わせで白色化すればよい。

[0254] このように、本発明に係る白色発光有機EL素子は、前記表示デバイス、ディスプレイに加えて、各種発光光源、照明装置として、家庭用照明、車内照明、また露光光源のような一種のランプとして、また液晶表示装置のバックライト等、表示装置にも有用に用いられる。

[0255] その他、時計等のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられる。

実施例

[0256] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

[0257] 実施例1

《有機EL素子1-1～1-41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NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板を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分間行なった。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに α -NPDを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにホスト化合物としてCBP200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにBCPを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに例示化合物1-1を100mg入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ボートにAlq₃を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。

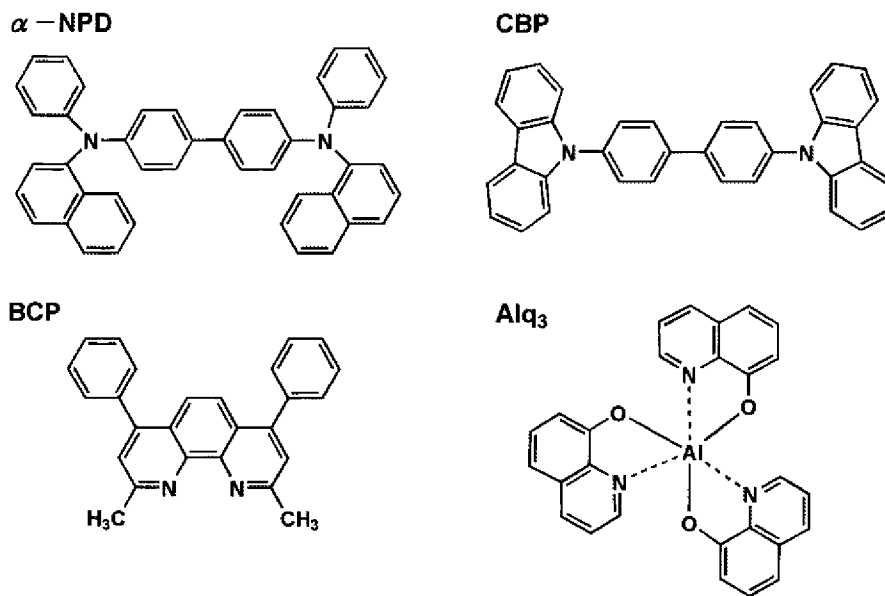
[0258] 次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで透明支持基板に蒸着し、膜厚40nmの正孔輸送層を設けた。さらに、CBPと例示化合物1-1の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.2nm/sec、0.012nm/secで前記正孔輸送層上に共蒸着して、膜厚40nmの発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。さらに、BCPの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記発光層の上に蒸着して膜厚10nmの正孔阻止の役割も兼ねた電子輸送層を設けた。その上に、さらに、Alq₃の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記電子輸送層の上に蒸着してさらに膜厚40nmの電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

[0259] 引き続きフッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子1-1を作製した。

[0260] 有機EL素子1-1の作製において、発光層のホスト化合物として用いているCBPを表2また表3に示す化合物に置き換えてホスト化合物とし、発光層のドーパント化合物として用いている例示化合物1-1を表2また表3に示す化合物に置き換えてドー

パント化合物とした以外は同じ方法で有機EL素子1-2~1-41を作製した。上記で
使用した化合物の構造を以下に示す。

[0261] [化53]



[0262] 《有機EL素子1-1~1-41の評価》

以下のようにして、作製した有機EL素子1-1~1-41の評価を行い、その結果を
表2及び表3に示す。

[0263] (外部取り出し量子効率)

作製した有機EL素子について、23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$
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。なお測定には分光放
射輝度計CS-1000(コニカミノルタ製)を用いた。

[0264] 表2及び表3の外部取り出し量子効率は、有機EL素子1-1の外部取り出し量子効
率を100とした時の相対値で表した。

[0265] (寿命)

$2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 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。なお測定には分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタ製
)を用いた。

[0266] 表2又表3において、寿命は、有機EL素子1-1の寿命を100とした時の相対値で表した。

[0267] [表2]

有機EL 素子 No.	ドープメント化合物			ホスト化合物			外部 取り出し 量子効率	寿命	備 考
	化合物	HOMO(eV)	LUMO(eV)	化合物	T1(nm)	Tg(°C)			
1-1	1-1	-4.37	-0.57	CBP	465	109	100	100	比較例
1-2	1-2	-4.53	-0.76	CBP	465	109	98	115	比較例
1-3	1-5	-4.18	-0.42	CBP	465	109	105	90	比較例
1-4	1-1	-4.37	-0.57	H-1	411	64	163	120	本発明
1-5	1-2	-4.53	-0.76	H-1	411	64	155	131	本発明
1-6	1-5	-4.18	-0.42	H-1	411	64	164	115	本発明
1-7	1-1	-4.37	-0.57	H-20	437	92	144	150	本発明
1-8	1-2	-4.53	-0.76	H-20	437	92	150	155	本発明
1-9	1-1	-4.37	-0.57	H-19	445	130	148	173	本発明
1-10	1-2	-4.53	-0.76	H-19	445	130	155	180	本発明
1-11	1-1	-4.37	-0.57	H-18	446	180	156	177	本発明
1-12	1-2	-4.53	-0.76	H-18	446	180	171	179	本発明
1-13	1-1	-4.37	-0.57	H-21	449	80	159	130	本発明
1-14	1-2	-4.53	-0.76	H-21	449	80	155	132	本発明
1-15	1-1	-4.37	-0.57	H-29	449	142	160	155	本発明
1-16	1-2	-4.53	-0.76	H-29	449	142	149	163	本発明
1-17	Firpic	-5.99	-2.36	H-1	411	64	153	50	比較例
1-18	Firpic	-5.99	-2.36	CBP	465	109	96	70	比較例
1-19	1-20	-5.02	-1.2	CBP	465	109	93	90	比較例
1-20	1-20	-5.02	-1.2	H-1	411	64	141	120	本発明
1-21	1-20	-5.02	-1.2	H-20	437	92	139	139	本発明
1-22	1-20	-5.02	-1.2	H-19	445	130	137	145	本発明
1-23	1-20	-5.02	-1.2	H-18	446	180	135	150	本発明
1-24	1-20	-5.02	-1.2	H-21	449	80	145	127	本発明
1-25	1-20	-5.02	-1.2	H-29	449	142	141	136	本発明
1-26	1-31	-4.7	-0.67	CBP	465	109	89	101	比較例
1-27	1-31	-4.7	-0.67	H-1	411	64	130	129	本発明
1-28	1-31	-4.7	-0.67	H-20	437	92	125	134	本発明
1-29	1-31	-4.7	-0.67	H-19	445	130	123	152	本発明
1-30	1-31	-4.7	-0.67	H-18	446	180	120	155	本発明
1-31	1-31	-4.7	-0.67	H-21	449	80	139	130	本発明
1-32	1-31	-4.7	-0.67	H-29	449	142	135	132	本発明

T1：蛍光の0-0バンド

[0268] [表3]

有機EL素子No.	ドープアント化合物			ホスト化合物			外部取り出し 量子効率	寿命	備 考
	化合物	HOMO (eV)	LUMO (eV)	化合物	T ₁ (nm)	T _g (°C)			
1-33	1-75	-4.34	-0.55	H-32	437	166	158	190	本発明
1-34	1-77	-4.36	-0.66	H-32	437	166	155	185	本発明
1-35	1-79	-4.26	-0.47	H-32	437	166	148	169	本発明
1-36	1-75	-4.34	-0.55	H-36	416	169	166	195	本発明
1-37	1-75	-4.34	-0.55	H-37	443	143	160	188	本発明
1-38	1-77	-4.36	-0.66	H-36	416	169	157	191	本発明
1-39	1-77	-4.36	-0.66	H-37	443	143	152	182	本発明
1-40	1-79	-4.26	-0.47	H-36	416	169	147	172	本発明
1-41	1-79	-4.26	-0.47	H-37	443	143	144	166	本発明

T₁ : 蛍光の0-0バンド

[0269] 表2及び表3から、本発明の有機EL素子は、高効率、長寿命化が達成されていることが分かった。

[0270] 実施例2

《有機EL素子2-1～45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NA45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板を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分間行なった。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに α -NPDを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに電子阻止化合物として例示化合物H-21を100mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにホスト化合物としてCBP200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにBCPを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに例示化合物1-1を100mg入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ボートにAlq₃を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。

[0271] 次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで透明支持基板に蒸着し、膜厚40nmの正孔輸送層を設けた。さらに、例示化合物H-21の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで正孔輸送層上に蒸着し、膜厚10nmの電子

阻止層を設けた。さらに、CBPと例示化合物1-1の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.2nm/sec、0.012nm/secで前記正孔輸送層上に共蒸着して、膜厚40nmの発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。さらに、BCPの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記発光層の上に蒸着して膜厚10nmの正孔阻止の役割も兼ねた電子輸送層を設けた。その上に、さらに、Alq₃の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記電子輸送層の上に蒸着してさらに膜厚40nmの電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

[0272] 引き続きフッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子2-1を作製した。

[0273] 有機EL素子2-1の作製において、発光層のホスト化合物として用いているCBPを表4また表5に示す化合物に置き換えてホスト化合物とし、発光層のドーパント化合物として用いている例示化合物1-1を表4また表5に示す化合物に置き換えてドーパント化合物とし、電子阻止層に用いた例示化合物H-21を表4また表5に示す化合物に置き換えた以外は有機EL素子2-1と同じ方法で有機EL素子2-2~2-45を作製した。

[0274] 《有機EL素子2-1~2-45の評価》

実施例1と同様にして、作製した有機EL素子2-1~2-45の評価を行い、その結果を表4また表5に示す。

[0275] なお、表4また表5の外部取り出し量子効率、寿命は、有機EL素子2-2の外部取り出し量子、寿命を100としたときの相対値で表した。

[0276] [表4]

有機EL 素子 No.	電子 阻止層	ゲスト化合物			ホスト化合物			外部 取り出し 量子効率	寿命	備考
		化合物	HOMO(eV)	LUMO(eV)	化合物	T1(nm)	Tg(°C)			
2-1	H-21	1-1	-4.37	-0.57	CBP	465	109	111	99	比較例
2-2	なし	1-1	-4.37	-0.57	CBP	465	109	100	100	比較例
2-3	H-21	1-2	-4.53	-0.76	CBP	465	109	105	105	比較例
2-4	H-21	1-5	-4.18	-0.42	CBP	465	109	103	89	比較例
2-5	なし	1-2	-4.53	-0.76	CBP	465	109	98	115	比較例
2-6	H-21	1-1	-4.37	-0.57	H-1	411	64	170	120	本発明
2-7	H-21	1-1	-4.37	-0.57	H-20	437	92	165	146	本発明
2-8	H-21	1-1	-4.37	-0.57	H-19	445	130	163	168	本発明
2-9	H-21	1-1	-4.37	-0.57	H-18	446	180	169	174	本発明
2-10	H-21	1-1	-4.37	-0.57	H-21	449	80	171	122	本発明
2-11	H-21	1-1	-4.37	-0.57	H-29	449	142	172	146	本発明
2-12	H-21	1-2	-4.53	-0.76	H-1	411	64	170	130	本発明
2-13	H-21	1-2	-4.53	-0.76	H-20	437	92	168	155	本発明
2-14	H-21	1-2	-4.53	-0.76	H-19	445	130	169	175	本発明
2-15	H-21	1-2	-4.53	-0.76	H-18	446	180	179	171	本発明
2-16	H-21	1-2	-4.53	-0.76	H-21	449	80	169	128	本発明
2-17	H-21	1-2	-4.53	-0.76	H-29	449	142	167	160	本発明
2-18	H-21	1-5	-4.18	-0.42	H-19	445	130	167	110	本発明
2-19	H-21	1-5	-4.18	-0.42	H-20	437	92	170	113	本発明
2-20	H-22	1-1	-4.37	-0.57	H-20	437	92	169	146	本発明
2-21	H-22	1-1	-4.37	-0.57	H-19	445	130	171	167	本発明
2-22	H-22	1-1	-4.37	-0.57	H-18	446	180	167	175	本発明
2-23	H-22	1-2	-4.53	-0.76	H-20	437	92	165	155	本発明
2-24	H-22	1-2	-4.53	-0.76	H-19	445	130	160	175	本発明
2-25	H-22	1-2	-4.53	-0.76	H-18	446	180	173	171	本発明
2-26	H-28	1-2	-4.53	-0.76	CBP	465	109	105	111	比較例
2-27	なし	Firpic	-5.99	-2.36	H-21	449	80	153	50	比較例
2-28	H-21	Firpic	-5.99	-2.36	H-1	411	64	150	52	比較例

T1: 蛍光の0-0バンド

[0277] [表5]

有機EL素子 No.	電子 阻止層	ゲスト化合物			ホスト化合物			外部取り出し 量子効率	寿命	備考
		化合物	HOMO (eV)	LUMO (eV)	化合物	T ₁ (nm)	T _g (°C)			
2-29	H-21	1-75	-4.34	-0.55	H-32	437	166	170	188	本発明
2-30	H-21	1-77	-4.36	-0.66	H-32	437	166	170	180	本発明
2-31	H-21	1-79	-4.26	-0.47	H-32	437	166	165	169	本発明
2-32	H-21	1-75	-4.34	-0.55	H-36	416	169	168	194	本発明
2-33	H-21	1-75	-4.34	-0.55	H-37	443	143	164	184	本発明
2-34	H-21	1-77	-4.36	-0.66	H-36	416	169	164	185	本発明
2-35	H-21	1-77	-4.36	-0.66	H-37	443	143	162	181	本発明
2-36	H-21	1-79	-4.26	-0.47	H-36	416	169	169	190	本発明
2-37	H-21	1-79	-4.26	-0.47	H-37	443	143	166	182	本発明
2-38	H-21	1-79	-4.26	-0.47	H-37	443	143	168	159	本発明
2-39	H-22	1-75	-4.34	-0.55	H-32	437	166	165	186	本発明
2-40	H-22	1-75	-4.34	-0.55	H-36	416	169	164	192	本発明
2-41	H-22	1-75	-4.34	-0.55	H-37	443	143	166	177	本発明
2-42	H-22	1-77	-4.36	-0.66	H-36	416	169	155	186	本発明
2-43	H-22	1-77	-4.36	-0.66	H-37	443	143	151	180	本発明
2-44	H-22	1-79	-4.26	-0.47	H-36	416	169	161	187	本発明
2-45	H-22	1-79	-4.26	-0.47	H-37	443	143	162	174	本発明

T₁ : 燐光の0-0バンド

[0278] 表4また表5から、本発明の有機EL素子は、高効率、長寿命化が達成されていることが分かった。

[0279] 実施例3

《フルカラー表示装置の作製》

(青色発光素子の作製)

実施例1の有機EL素子1-14を青色発光素子として用いた。

[0280] (緑色発光素子の作製)

実施例1の有機EL素子1-14において、ホスト化合物をCBP、ドーパントをIr-1に変更した以外は同様にして、緑色発光素子を作製し、これを緑色発光素子として用いた。

[0281] (赤色発光素子の作製)

実施例1の有機EL素子1-14において、ホスト化合物をCBP、ドーパントをIr-9に変更した以外は同様にして、赤色発光素子を作製し、これを赤色発光素子として

用いた。

[0282] 上記作製した、赤色、緑色、青色発光有機EL素子を同一基板上に並置し、図1に記載のような形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。図2には、作製した前記表示装置の表示部Aの模式図のみを示した。即ち、同一基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、並置した複数の画素3(発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等)とを有し、配線部の走査線5及び複数のデータ線6はそれぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細は図示せず)。前記複数画素3は、それぞれの発光色に対応した有機EL素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。このように赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示装置を作製した。

[0283] このフルカラー表示装置は、駆動することにより、輝度が高く、高耐久性を有し、かつ、鮮明なフルカラー動画表示が得られることが分かった。

[0284] 実施例4

《白色発光素子及び白色照明装置の作製》

実施例1の透明電極基板の電極を20mm×20mmにパターンニングし、その上に実施例1と同様に正孔注入／輸送層として α -NPDを40nmの厚さで成膜し、さらに例示化合物H-19の入った前記加熱ボートと例示化合物1-2の入ったボート及びIr-9の入ったボートをそれぞれ独立に通電して、発光ホストである例示化合物H-19と発光ドーパントである例示化合物1-2及びIr-9の蒸着速度が100:5:0.6になるように調節し膜厚30nmの厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

[0285] 次に、BCPを10nm成膜して正孔阻止層を設けた。さらに、Alq₃を40nmで成膜し電子輸送層を設けた。

[0286] 次に、実施例1と同様に、電子注入層の上にステンレス鋼製の透明電極とほぼ同じ形状の正方形穴あきマスクを設置し、陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5nm及び陰極としてアルミニウム150nmを蒸着成膜した。

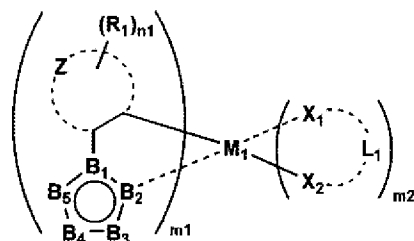
[0287] この素子を実施例1と同様な方法及び同様な構造の封止構造を有する平面ランプを作製した。この平面ランプに通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できることが分かった。

請求の範囲

- [1] 基板上に電極と少なくとも1層以上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層は燐光性化合物とホスト化合物を含有する発光層であり、該燐光性化合物のHOMOが $-5.15 \sim -3.50\text{eV}$ 、かつLUMOが $-1.25 \sim +1.00\text{eV}$ であり、該ホスト化合物のリン光の0-0バンドが460nm以下、かつガラス転位点が 60°C 以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [2] 前記燐光性化合物のHOMOが $-4.80 \sim -3.50\text{eV}$ 、かつLUMOが $-0.80 \sim +1.00\text{eV}$ 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] 前記燐光性化合物が下記一般式(A)で表さ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。

[化1]

一般式(A)



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

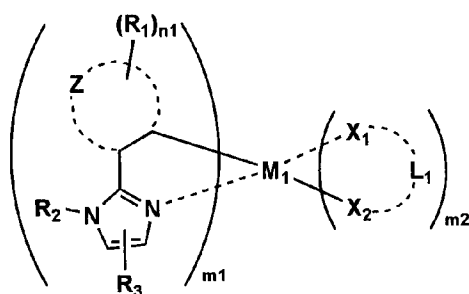
- [4] 前記一般式(A)で表される燐光性化合物において、 m_2 が0であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

子。

- [5] 前記一般式(A)で表される発光性化合物において、 $B_1 \sim B_5$ で形成される含窒素複素環がイミダゾール環であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4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。
- [6] 前記一般式(A)が、下記一般式(B)で表されることを特徴とする請求の範囲第1項～第5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2]

一般式(B)



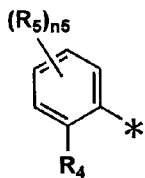
〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は置換基を表す。Zは5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0～5の整数を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の金属を表す。 X_1 および X_2 は炭素原子、窒素原子もしくは酸素原子を表し、 L_1 は X_1 および X_2 とともに2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、

m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。〕

- [7] 前記一般式(B)において、 R_2 で表される置換基が下記一般式(C)で表されることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化3]

一般式(C)

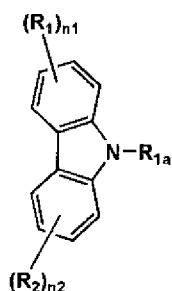


[式中、 R_4 は立体パラメータ値(Es値)が -0.5 以下の置換基を表す。 R_5 は置換基を表し、 n_5 は $0\sim4$ の整数を表す。尚、式中*は結合位置を示す。]

- [8] 前記ホスト化合物が下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求の範囲第1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4]

一般式(1)

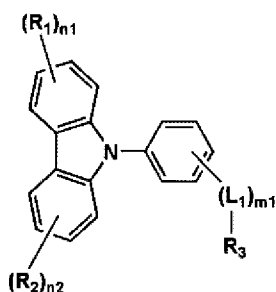


(R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 は水素原子、置換基を表し、 n_1 、 n_2 は $0\sim4$ の整数を表す。)

- [9] 前記ホスト化合物が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求の範囲第1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(2)

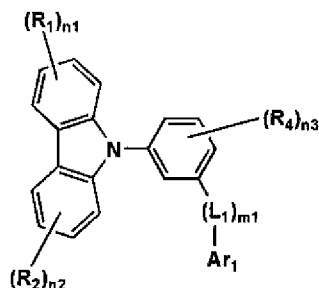


(R_1 、 R_2 は水素原子、置換基を表し、 R_3 は置換基を表し、 L_1 は2価の連結基を表し、 n_1 、 n_2 は $0\sim4$ の整数を表し、 m_1 は $0\sim5$ の整数を表す。)

- [10] 前記ホスト化合物が下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求の範囲第1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6]

一般式(3)

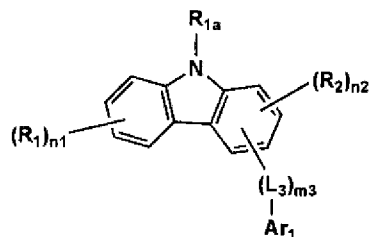


(R_1 、 R_2 、 R_4 は水素原子、置換基を表し、 L_1 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表し、 $n_1 \sim n_3$ は0～4の整数を表し、 m_1 は0または1を表す。)

- [11] 前記ホスト化合物が下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求の範囲第1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7]

一般式(4)

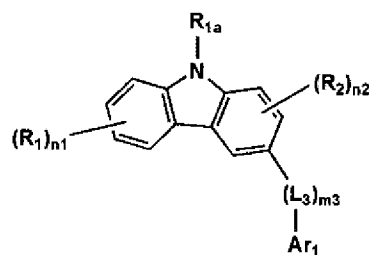


(R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 は置換基を表し、 L_3 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表し、 n_1 、 n_2 は0～4の整数を表し、 m_3 は0または1を表す。)

- [12] 前記ホスト化合物が下記一般式(5)で表されることを特徴とする請求の範囲第1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8]

一般式(5)

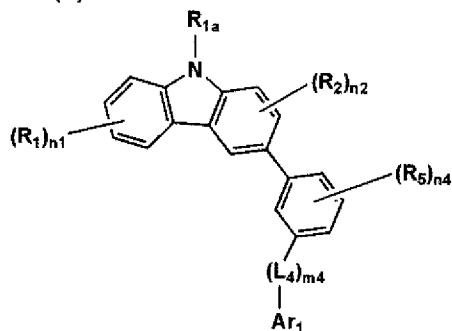


(R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 は水素原子、置換基を表し、 L_3 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表し、 $n1$ は0～4の整数を表し、 $n2$ は0～3の整数を表し、 $m3$ は0または1を表す。)

- [13] 前記ホスト化合物が下記一般式(6)で表されることを特徴とする請求の範囲第1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9]

一般式(6)

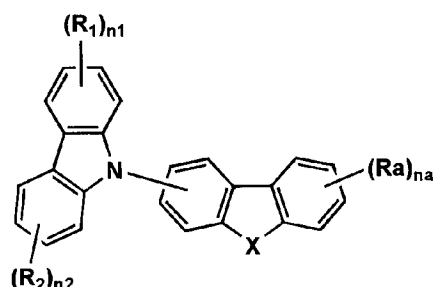


(R_{1a} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_5 は水素原子、置換基を表し、 L_4 は2価の連結基を表し、 Ar_1 は芳香族基、複素環基を表し、 $n1$ 、 $n4$ は0～4の整数を表し、 $n2$ は0～3の整数を表し、 $m4$ は0または1を表す。)

- [14] 前記ホスト化合物が下記一般式(7)で表されることを特徴とする請求の範囲第1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10]

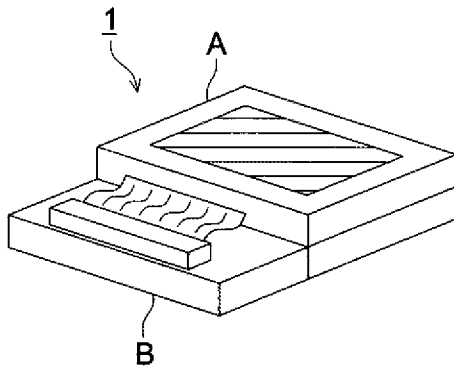
一般式(7)



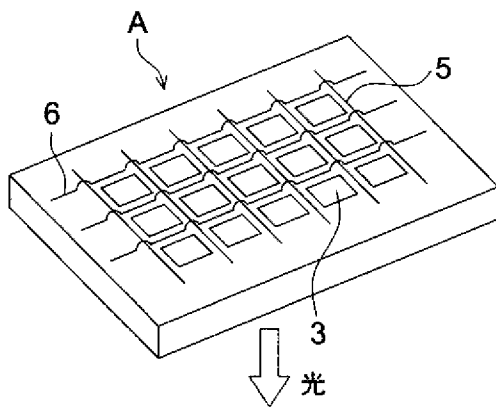
(R_1 、 R_2 、 R_a は水素原子、置換基を表し、 n_1 、 n_2 、 n_a は0～4の整数を表し、 X はNR_b、S、Oを表す。)

- [15] 一般式(3)～(6)における Ar_1 が、カルbazolリル基であることを特徴とする請求の範囲第10項～第13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。
- [16] 前記ホスト化合物のガラス転移点が90℃以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第15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。
- [17] 前記ホスト化合物のガラス転移点が130℃以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第15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。
- [18] 前記ホスト化合物のガラス転移点が160℃以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第15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] 電子阻止層を有することを特徴とする請求の範囲第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。
- [20] 白色に発光することを特徴とする請求の範囲第1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1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表示装置。
- [22] 請求の範囲第1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。
- [23] 請求の範囲第22項に記載の照明装置と、表示手段として液晶素子を備えたことを特徴とする表示装置。

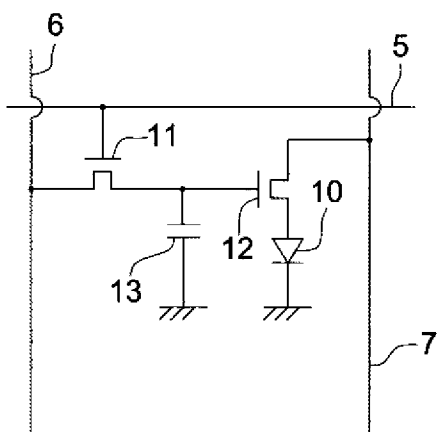
[図1]



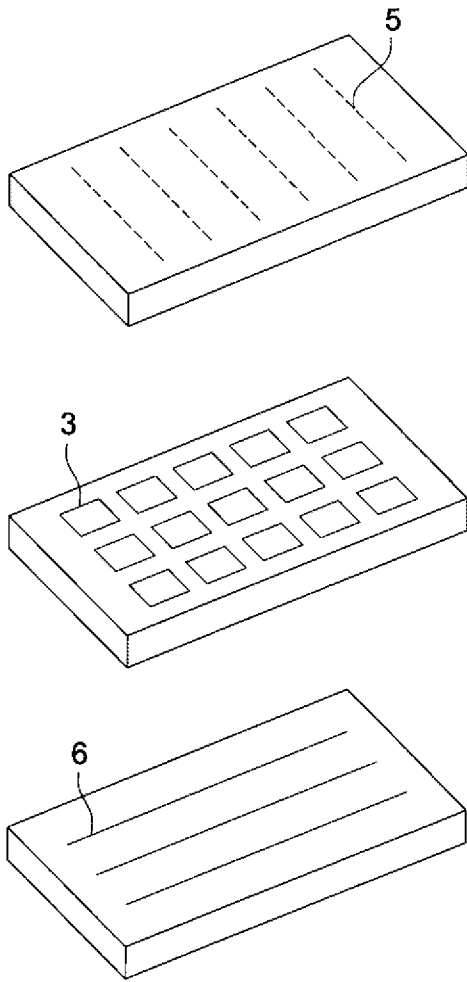
[図2]



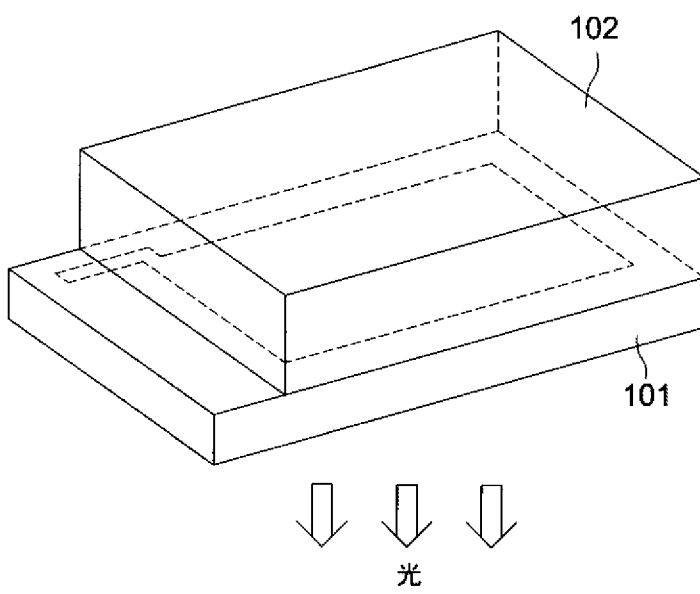
[図3]



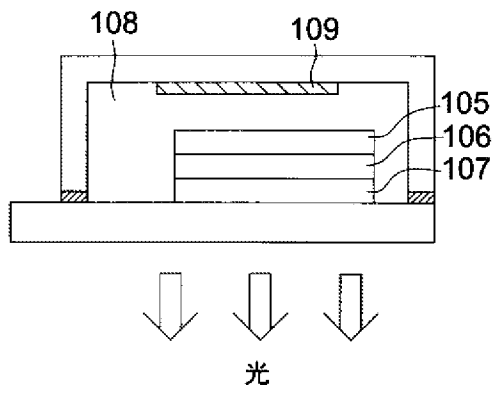
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, C09K11/06, H05B33/00-33/28

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2007/029461 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 15 March, 2007 (15.03.07), Par. Nos. [0046] to [0089], [0118] to [0120] (Family: none)	1-23
P, X	JP 2007-5211 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 11 January, 2007 (11.01.07), Par. Nos. [0038] to [0039], [0047] to [0055], [0092] to [0095] (Family: none)	1-23
P, A	JP 2007-42726 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 15 February, 2007 (15.02.07), Claims (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 May, 2007 (24.05.07)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2007 (05.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055608

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2007-42728 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 15 February, 2007 (15.02.07), Claims (Family: none)	1-23
P, A	JP 2006-352069 A (JSR Corp.), 28 December, 2006 (28.12.06), Claims (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50, C09K11/06, H05B33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	WO 2007/029461 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.03.15, [0046] - [0089], [0118] - [0120] (ファミリーなし)	1-23
P, X	JP 2007-5211 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.01.11, 【0038】 - 【0039】, 【0047】 - 【0055】, 【0092】 - 【0095】 (ファミリーなし)	1-23
P, A	JP 2007-42726 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.02.15, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-23

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 5 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

濱野 隆

2 0

9 1 0 8

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2007-42728 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.02.15, 【特許請求の範囲】(ファミリーなし)	1-23
P, A	JP 2006-352069 A (J S R株式会社) 2006.12.28, 【特許請求の範囲】(ファミリーなし)	1-23