

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年4月7日 (07.04.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/030900 A1

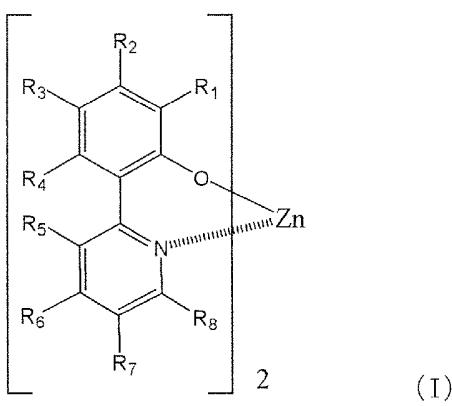
- (51)国際特許分類⁷: C09K 11/06, H05B 33/14
- (21)国際出願番号: PCT/JP2004/013532
- (22)国際出願日: 2004年9月16日 (16.09.2004)
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:
特願2003-333629 2003年9月25日 (25.09.2003) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目21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): 福松 敬之 (FUKU-MATSU, Takayuki) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畠区大字中原先の浜46番地の80新日本鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 宮崎 浩 (MIYAZAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畠区大字中原先の浜46番地の80新日本鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP).
- (74)代理人: 成瀬 勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 TKK 西新橋ビル5階 Tokyo (JP).
- (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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), ヨーラシア (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, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54)発明の名称: 有機電界発光素子



(57) Abstract: An organic electroluminescent device (organic EL device) of simple structure which utilizes phosphorescent emission is disclosed wherein the luminous efficiency is improved and driving stability is sufficiently secured. An organic EL device comprises an anode, a hole-transporting layer, an organic layer including a light-emitting layer and an electron-transporting layer, and a cathode which are formed in layers on a substrate. The hole-transporting layer is arranged between the light-emitting layer and the anode, while the electron-transporting layer is arranged between the light-emitting layer and the cathode. The light-emitting layer contains a pyridyl phenoxy zinc complex compound represented by the general formula (I) below as a host material and an organic metal complex containing at least one metal selected from Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt and Au as a guest material. (I) (In the formula, R₁-R₈ represent an H, alkyl group, alkenyl group, cyano group, amino group, amide group, alkoxy carbonyl group, carboxyl group, alkoxy group, aryl group or the like.)

WO 2005/030900 A1

(57)要約: 素子の発光効率を改善し、駆動安定性を充分に確保し、かつ簡略な構成をもつ発光素子を利用した有機電界発光素子(有機EL素子)を提供する。基板上に、陽極、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を含む有機層並びに陰極が積層されてなり、発光層と陽極の間に正孔輸送層を有し、発光層と陰極の間に電子輸送層を有する有機EL素子であって、発光層が、ホスト材料として下記一般式(I)で表わされるピリジルフェノキシ亜鉛錯体化合物と、ゲスト材料としてRu、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt及びAuから選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体とを含有する有機EL素子。(式中、R₁～R₈はH、アルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、アルコキカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基又はアリール基等を示す)

明細書

有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

背景技術

[0002] 有機材料を用いた電界発光素子の開発は、電極からの電荷注入効率向上を目的として電極の種類の最適化し、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体(以下、Alq3という)からなる発光層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発(*Appl. Phys. Lett.*, vol.51, p913, 1987)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用を目指して進められてきた。

[0003] このような有機EL素子の効率を更に改善するため、上記の陽極／正孔輸送層／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入層、電子注入層や電子輸送層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極や、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／陰極などの構成のものが知られている。この正孔輸送層は、正孔注入層から注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また電子輸送層は、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る。なお、正孔注入層を陽極バッファ層というときもある。

[0004] そして、この正孔輸送層を発光層と正孔注入層間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、更に発光層に陰極又は電子輸送層より注入された電子は、正孔輸送層が電子を極めて流しにくいので、正孔輸送層と発光層との界面に蓄積され、発光効率が上昇することが知られている。

- [0005] 同様に、電子輸送層を発光層と電子注入層間に介在させることによって、より低い電界で多くの電子が発光層に注入され、更に発光層に陽極又は正孔輸送層より注入された正孔は、電子輸送層が正孔を流しにくいので、電子輸送層と発光層との界面に蓄積され、発光効率が上昇することが知られている。こうした構成層の機能にあわせて、これまでに多くの有機材料の開発が進められてきた。
- [0006] 一方、上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層とAlq3からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、燐光発光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光(一重項)を用いた素子と比べて、3倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されてきたが、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。
- [0007] 最近、白金錯体(PtOEP)を用いることで、高効率の赤色発光が可能なことが報告された(Nature, 395巻, 151頁, 1998年)。その後、イリジウム錯体(Ir(ppy)3)を発光層にドープすることで、緑色発光で効率が大きく改善されている。更に、これらのイリジウム錯体は発光層を最適化することにより、素子構造をより単純化しても極めて高い発光効率を示すことが報告されている。
- [0008] なお、上記PtOEP及びIr(ppy)3等の化学式は下記文献等に記載されているので、それが参照される。また、ホスト材、ゲスト材や、正孔注入層、電子輸送層等の有機層に一般的に使用される化合物の構造式、略号も下記文献に記載されているので、参照される。以下の説明で断りなく使用する略号は、この技術分野で一般的に使用される略号であって、下記文献等に記された略号を意味すると理解される。
- [0009] 本発明に関連する先行文献を以下に示す。
- 特許文献1:特開2002-305083号公報
- 特許文献2:特開2001-313178号公報
- 特許文献3:特開2002-352957号公報
- 特許文献4:特開2000-357588号公報
- 非特許文献1:C.Adachi, et. al., Appl. Phys. Lett. 77, 904(2000)

- [0010] 燐光有機電界発光素子開発においてホスト材料として提案されているのは、上記特許文献2で紹介されているカルバゾール化合物のCBPである。緑色燐光発光材料のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(以下、Ir(ppy)3という)のホスト材としてCBPを用いると、CBPは正孔を流し易く電子を流しにくい特性上、電荷注入バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送側に流出し、結果としてIr(ppy)3からの発光効率が低下する。
- [0011] 上記の解決手段として、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を設ける手段がある。この正孔阻止層により正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、発光層中の電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。現状一般的に用いられている正孔阻止材料として、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(以下、BCPという)及びp-フェニルフェノラート-ビス(2-メチル-8-キノリノラート-N1,O8)アルミニウム(以下、BAIqという)が挙げられる。
- また、CBP以外でも使用可能なホスト材料として、特許文献1には、発光層に、ホスト材料として含窒素複素環Ar1と芳香族環Ar2とを有する基と金属Mからなる錯体($-Ar_1-Ar_2-O-$)_nMを使用し、ゲスト材料として貴金属系の金属錯体を使用した有機EL素子が開示されている。ここに例示されたホスト材料は膨大な数にのぼるが、Ar₁がピリジン環で、Ar₂がベンゼン環である化合物が多数の中の一つとして例示されている。この中には、MがZnであって、nが2である化合物も例示されているが、それにとどまる。また、ゲスト材料として貴金属系の金属錯体も多数例示されている。
- [0012] 一方、特許文献3で紹介されている3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール(以下、TAZという)も燐光有機電界発光素子のホスト材として提案されているが、電子を流しやすく正孔を流しにくい特性上、発光領域が正孔輸送層側となる。従って、正孔輸送層の材料によってはIr(ppy)3との相性問題により、Ir(ppy)3からの発光効率が低下することも考えられる。例えば、正孔輸送層として高性能、高信頼性、高寿命の点から最も良く使用されている4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(以下、NPBという)は、Ir(ppy)3との相性が悪く、TAZからNPBにエネルギー遷移が起き、Ir(ppy)3へのエネルギー遷移の効率が低下し、発光効率が低下するという問題がある。

- [0013] 上記の解決手段として、4,4'-ビス(N,N'-(3-トルイル)アミノ)-3、3'-ジメチルビフェニル(以下、HMTPDという)のようなIr(ppy)₃からエネルギー遷移が起こらない材料を正孔輸送層として用いる手段がある。

上記非特許文献1では、発光層の主材料にTAZ、1,3-ビス(N,N-t-ブチル-フェニル)-1,3,4-オキサゾール(以下、OXD7という)又はBCPを使用し、ドーピング材にIr(ppy)₃を使用し、電子輸送層にAlq₃を使用し、正孔輸送層にHMTPDを使用することで燐光発光素子において3層構造で高効率発光を得ることが可能であり、特にTAZを用いた系で優れていると報告している。しかし、HMTPDはTgが約50°C程度であるため、結晶化し易く材料としての信頼性に欠ける。したがって、素子寿命が極端に短く、商業的応用は難しい上、駆動電圧が高いという問題点もある。

- [0014] 特許文献4には、ビス(2-フェノキシ-2-ピリジル)亜鉛等の金属錯体を使用した有機EL素子が記載されているが、燐光発光を利用するものではない。

発明の開示

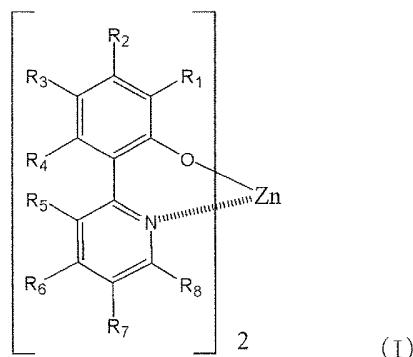
発明が解決しようとする課題

- [0015] 有機EL素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率、長寿命、かつ簡略化された素子構成を可能ならしめる実用上有用な有機EL素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明は、基板上に、陽極、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を含む有機層並びに陰極が積層されてなり、発光層と陽極の間に正孔輸送層を有し、発光層と陰極の間に電子輸送層を有する有機電界発光素子であつて、発光層が、ホスト材料として下記一般式(I)で表わされる化合物を、ゲスト材料としてルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有することを特徴とする有機電界発光素子である。

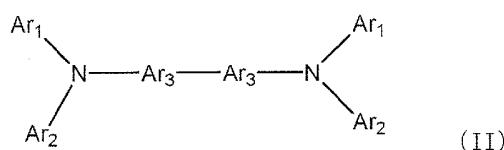
[化1]



式中、R₁～R₈は各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。

[0017] ここで、正孔輸送層が、少なくとも2個の縮合環アリール基を有するトリアリールアミンダイマーを含有し、トリアリールアミンダイマーが、下記一般式(II)で表わされる化合物であると、より良好な有機EL素子を与える。

[化2]



式中、Ar₁及びAr₂は炭素数6～14の1価の芳香族基であるが、少なくとも一方は炭素数10～14の縮合環構造を有する芳香族基であり、Ar₃は炭素数6～14の2価の芳香族基である。

また、ゲスト材料が、緑色発光性のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体であることも好ましい有機EL素子を与える。

[0018] 本発明の有機EL素子は、発光層に、前記一般式(I)で表される化合物と、周期律

表7～11族から選ばれる少なくとも1つの金属を含む燐光性有機金属錯体とを含む、いわゆる燐光を利用した有機EL素子に関する。そして、発光層の主成分として一般式(I)で表される化合物を含有し、副成分としてルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有する。

[0019] ここで、主成分とは該層を形成する材料のうち50重量%以上を占めるものを意味し、副成分とは該層を形成する材料のうち50重量%未満を占めるものを意味する。本発明の有機電界発光素子において、発光層に含まれる一般式(I)で表される化合物は、該層に含まれる燐光性有機金属錯体の、励起三重項準位より高いエネルギー状態の励起三重項準位を有することが基本的に必要である。また、安定な薄膜形状を与え、かつ／又は高いガラス転移温度(T_g)を有し、正孔及び／又は電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。更に、電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

更に、燐光性有機錯体の発光が正孔輸送層の励起3重項準位に影響されにくくするため、発光領域が正孔輸送層界面よりも適度に距離を保てる正孔注入能力を有することも重要である。

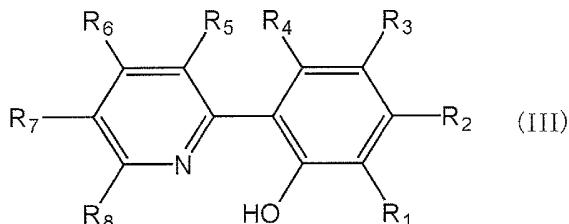
[0020] これらの条件を満たす発光層を形成する材料として、本発明では前記一般式(I)で表わされる化合物をホスト材料として用いる。一般式(I)において、 R_1 ～ R_8 は各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。アルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基(以下、低級アルキル基という)が好ましく例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が好ましく例示され、アルケニル基としては、炭素数1～6の低級アルケニル基が好ましく例示され、アミノ基としては、 $-NR_2$ (Rは水素又は低級アルキル基)で表されるアミノ基が好ましく例示され、アミド基としては、 $-CONH_2$ が例示され、アルコキシカルボニル基及びアルコキシ基のアルコキシとしては、炭素数1～6の低級アルコキシが好ましく例示される。

[0021] また、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アセナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素基が好ましく例示され、芳香族複素環基としては、ピリジル基、キノリル基、チエニル基、カルバゾル基、インドリル基、フリル基等の芳香族複素環基が好ましく例示される。これらが置換基を有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である場合は、置換基としては、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェノキシ基、トリオキシ基、ベンジルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、ジメチルアミノ基等が挙げられる。

[0022] 一般式(I)で表わされる化合物は、より好ましくはR₁～R₈が水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基又は炭素数1～10芳香族炭化水素基である化合物から選ばれる。更に、好ましくはR₁～R₈の内、6個以上が水素原子で、他が低級アルキル基である化合物であり、最も好ましくは全部が水素原子である化合物である。

[0023] この一般式(I)で表される化合物は、亜鉛塩と式(III)で表される化合物との間の錯体形成反応により合成される。なお、式(III)において、R₁～R₈は一般式(I)のR₁～R₈と対応する。

[化3]



[0024] 前記一般式(I)で表される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

[0025] [表1]

化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
1	H	H	H	H	H	H	H	H
2	Me	H	H	H	H	H	H	H
3	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H	H	H
4	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H	CF ₃	H
5	Ph	H	H	H	H	H	H	H
6	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H
7	NO ₂	H	NO ₂	H	H	H	H	H
8	NO ₂	H	NO ₂	H	H	H	OMe	H
9	NO ₂	H	NO ₂	H	H	H	OPh	H
10	N(Me) ₂	H	H	H	H	H	H	H
11	N(Me) ₂	H	N(Me) ₂	H	H	H	H	H
12	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
13	H	Me	H	H	H	H	H	H
14	H	t-Bu	H	t-Bu	H	H	H	H
15	H	t-Bu	H	t-Bu	Me	H	H	H
16	H	Ph	H	H	H	H	H	H
17	H	OMe	H	H	H	H	H	H
18	H	OPh	H	H	H	H	H	H
19	H	NO ₂	H	H	H	H	H	H
20	H	N(Me) ₂	H	H	H	H	H	H
21	H	H	OMe	H	H	H	H	H
22	H	H	OPh	H	H	H	H	H
23	H	H	NO ₂	H	H	H	H	H
24	H	H	NO ₂	H	Me	H	H	H
25	H	H	NO ₂	H	Ph	H	H	H

[0026] [表2]

化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
26	H	H	NO ₂	H	H	OMe	H	H
27	H	H	NO ₂	H	H	OPh	H	H
28	H	H	NO ₂	H	H	Me	H	H
29	H	H	NO ₂	H	H	Ph	H	H
30	H	H	N(Me) ₂	H	H	H	H	H
31	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
32	H	H	CN	H	H	H	H	H
33	H	H	CN	H	Me	H	H	H
34	H	H	CN	H	Ph	H	H	H
35	H	H	F	H	H	H	H	H
36	H	H	NHCOMe	H	H	H	H	H
37	H	H	NHCOPh	H	H	H	H	H
38	H	H	OCOEt	H	H	H	H	H
39	H	H	OCOPh	H	H	H	H	H
40	H	H	H	n-Bu	H	H	H	H
41	H	H	H	Ph	H	H	H	H
42	H	H	H	OMe	H	H	H	H
43	H	H	H	OPh	H	H	H	H
44	H	H	H	H	Me	H	H	H
45	H	H	H	H	Et	H	Me	H
46	H	H	H	H	Ph	H	H	H
47	H	H	H	H	OMe	H	H	H
48	H	H	H	H	OPh	H	H	H
49	H	H	H	H	H	Me	H	H
50	H	H	H	H	H	t-Bu	H	H
51	H	H	H	H	H	Ph	H	H
52	H	H	H	H	H	OMe	H	H
53	H	H	H	H	H	OPh	H	H

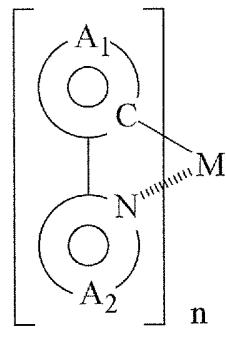
[0027] [表3]

化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
54	H	H	H	H	H	CN	H	H
55	H	H	H	H	H	H	H	Me
56	H	H	H	H	H	H	H	Ph
57	H	H	H	H	H	H	H	CN
58	H	H	H	H	H	H	H	COOMe
59	H	H	H	H	H	H	H	CH ₂ N(Et) ₂

[0028] 発光層におけるゲスト材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有する。かかる有機金属錯体は、前記特許文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

[0029] 好ましい有機金属錯体としては、下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。

[化4]



(IV)

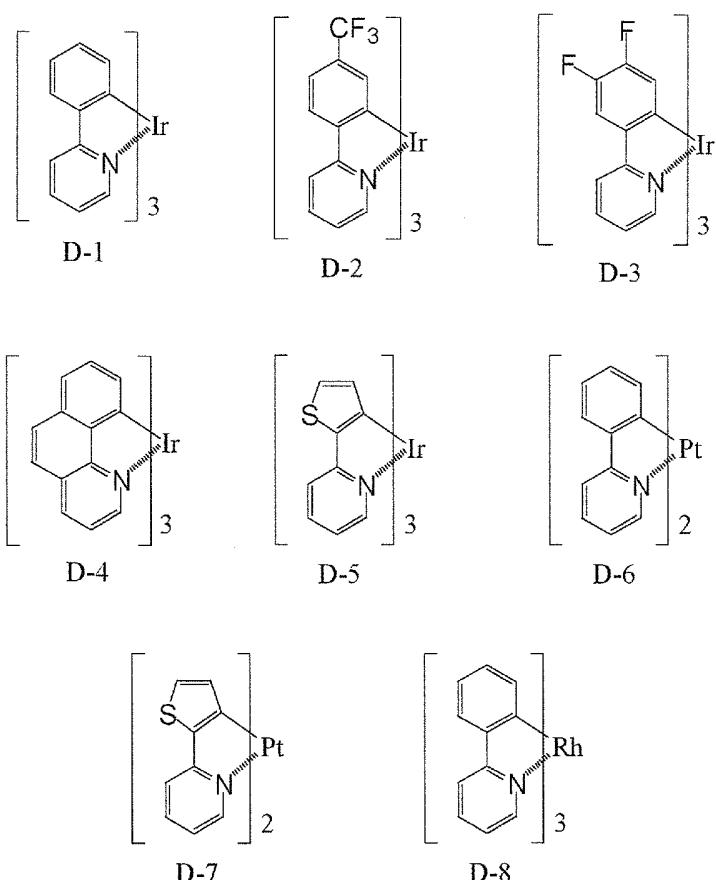
ここで、Mは上記金属を示し、nは該金属の価数を示す。

[0030] また、環A₁は置換基を有していてよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表わし、好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、又はイソキノリル基を表す。これらが有していてよい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基

、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基;メキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルキル基;ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基;メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基;メキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基;フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基;ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基;アセチル基等のアシル基;トリフルオロメチル基等のハロアルキル基;シアノ基等が挙げられる。

- [0031] 環A₂は置換基を有していてもよい、窒素を複素環形成原子として含有する芳香族複素環基を表わし、好ましくは、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジン基、トリアジン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリン基、又はフェナントリジン基を表す。
- [0032] これらが有していてもよい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子;メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基;ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基;メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基;メキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基;フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基;ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基;アセチル基等のアシル基;トリフルオロメチル基等のハロアルキル基;シアノ基等が挙げられる。
- [0033] なお、環A₁が有する置換基と環A₂が有する置換基が結合して、一つの縮合環を形成してもよく、7,8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。環A₁及び環A₂の置換基として、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素環基又はシアノ基が挙げられる。式(IV)におけるMとして好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金又は金が挙げられる。前記一般式(IV)で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。
- 中でも、好ましいのは下記D-1で表される緑色発光性のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体である。

[0034] [化5]



[0035] 本発明の有機EL素子は、発光層と陽極の間に正孔輸送層を有する。正孔輸送層に含有される正孔輸送材料として、少なくとも2個の縮合環アリール基を有するトリアリールアミンダイマーを含有することがよい。なお、トリアリールアミンダイマーは、(Ar₁-Ar₂-NAr₂)₂で表わされる化合物を意味し、ここでArはアリール又はアリーレン基を示す。

[0036] かかるトリアリールアミンダイマーとしては、上記一般式(II)で表わされる化合物が好ましく挙げられる。一般式(II)において、Ar₁及びAr₂は炭素数6～14の1価の芳香族基であるが、少なくとも一方は炭素数10～14の縮合環構造を有する芳香族基である。縮合環構造を有する芳香族基としては、ナフチル基、低級アルキル置換ナフチル基等の2～3環の縮合環構造を有する芳香族基が好ましく挙げられる。縮合環構造を有する芳香族基以外の芳香族基としては、フェニル基、低級アルキル置換フェ

ニル基、ビフェニリル基等のベンゼン環を有する芳香族基が好ましく挙げられる。 Ar_3 は炭素数6～14の2価の芳香族基であるが、フェニレン基、低級アルキル置換フェニレン基等が好ましく挙げられる。

好ましいトリアリールアミンダイマーとしては、具体的には、NPB、4,4'-ビス(N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(以下、PPBという)等が挙げられる。

[0037] 本発明で発光層に使用するホスト材料は、電子と正孔をほぼ均等に流すことができるので、発光層の中央で発光させることができる。従って、TAZの様に正孔輸送側で発光し、正孔輸送層にエネルギー遷移が発生し効率低下を招くことはないし、CPBの様に電子輸送層側で発光し、電子輸送層にエネルギー遷移して効率を落とすこともなく、正孔輸送層としてNPB、電子輸送層としてAlq₃の様な信頼性が高い材料を使用できる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

符号の説明

[0039] 1 基板、2 陽極、3 正孔注入層、4 正孔輸送層、5 発光層、6 電子輸送層、7 陰極

発明を実施するための最良の形態

[0040] 以下、本発明の有機EL素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層、例えば、正孔注入層は省略可能であり、また必要により他の層を設けてもよい。本発明の有機EL素子は、正孔阻止層は設けてもよいが、正孔阻止層を設けないことにより、層構造が簡素化され、製造上、性能上の利点をもたらす。

[0041] 基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエスチル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板

が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化があるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

- [0042] 基板1上には陽極2が設けられるが、陽極は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる。陽極は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5～1000nm、好ましくは10～500nm程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。また、更には上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

- [0043] 陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。両者の間には、正孔注入層3を設けることもできる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層5に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低

下させないことが求められる。上記の一般的な要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、Tgとして85?以上の値を有する材料が望ましい。

本発明の有機EL素子では、正孔輸送材料として、前記のNPB、PPBのようなトリアリールアミンダイマーを使用することがよい。

[0044] なお、必要によりその他の正孔輸送材料として公知の化合物をトリアリールアミンダイマーと併用することもできる。例えば、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物、トリフェニルアミンの四量体からなる芳香族アミン化合物、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

また、上記の化合物以外に、正孔輸送層の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン等の高分子材料が挙げられる。

[0045] 正孔輸送層を塗布法で形成する場合は、正孔輸送材料を1種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピントロート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

[0046] 真空蒸着法で形成する場合は、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、陽極が形成された基板上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、5~300nm、好ましくは10~100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

[0047] 正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、前記一般式(I)で表さ

れる化合物と、前述した周期律表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体を含有し、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて電子輸送層6を移動する電子との再結合により励起されて、強い発光を示す。なお発光層5は、本発明の性能を損わない範囲で、他のホスト材料(一般式(I)と同様の働きを行う)や蛍光色素など、他成分を含んでいてもよい。

[0048] 前記有機金属錯体が発光層中に含有される量は、0.1～30重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%以下では素子の発光効率向上に寄与できず、30重量%を越えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の濃度消光が起き、発光効率の低下に至る。従来の蛍光(1重項)を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素(ドーパント)の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。有機金属錯体が発光層中に膜厚方向に対して部分的に含まれたり、不均一に分布してもよい。

発光層5の膜厚は、通常10～200nm、好ましくは20～100nmである。正孔輸送層4と同様の方法にて薄膜形成される。

[0049] 素子の発光効率を更に向上させることを目的として、発光層5と陰極7の間に電子輸送層6が設けられる。電子輸送層6は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層6に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極7からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

[0050] このような条件を満たす電子輸送材料としては、Alq3などの金属錯体、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン、キノキサン化合物、フェナントロリン誘導体、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。電子輸送層6の膜厚は、通常、5～200nm、好ましくは10～100 nmである。

電子輸送層6は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により発光

層5上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

- [0051] 電子輸送層6は、発光層5の上に積層されるが、この間には正孔阻止層を存在させてもよい。
- [0052] 正孔注入の効率を更に向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層4と陽極2との間に正孔注入層3を挿入することも行われている。正孔注入層3を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300°C以上、ガラス転移温度としては100°C以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。
- [0053] この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のタロシアニン化合物、ポリアニリン、ポリチオフェン等の有機化合物や、スペッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物が報告されている。正孔注入層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、更に、スペッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3～100nm、好ましくは5～50nmである。
- [0054] 陰極7は、発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム—銀合金、マグネシウム—インジウム合金、アルミニウム—リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。
- 陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属からなる陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

更に、陰極と電子輸送層の間にLiF₂、MgF₂、Li₂O等の極薄絶縁膜(0.1～5nm)を、電子注入層として挿入することも素子の効率を向上させる有効な方法である。

- [0055] なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機EL素子を設けることも可能である。この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。
- [0056] 本発明は、有機EL素子が、单一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明の有機EL素子によれば、発光層に特定の骨格を有する化合物と、熒光性の金属錯体を含有させることにより、従来の一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

実施例

- [0057] 次に、本発明を、合成例及び実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

[0058] 合成例1

酢酸亜鉛二水和物1.6g及びトリエチルアミン1.4gをメタノール60mlに溶解させた。これに2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジン2.4gの溶けたメタノール溶液20mlをゆっくり滴下し、室温にて4時間攪拌した。生じた沈殿物を濾取し、メタノールにて洗浄を行った。これを、減圧乾燥して淡黄色粉末1.6gを得た。この化合物は一般式(I)において、R₁～R₈の全てがHである2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジン亜鉛錯体(以下、Zn(PhPy)2という)であり、この一部を昇華精製し、素子作成に用いた。

なお、2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジンは特開2000-357588号公報にしたがって合成したものを使用した。

[0059] 参考例1

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度4.0×10⁻⁴Paで蒸着を行い、Zn(PhPy)2、TAZ、ビス(8-ヒドロキシキノリラート)亜鉛(以下、Znq2という)又はAlq3を蒸着速度1.0

ナ／sにて1000ナの厚さに形成した。これを大気中、室温で放置し、結晶化する時間 を測定することにより、薄膜安定性に関する検討を行った。結果を表4に示す。

[0060] [表4]

	結晶化までの日数
TAZ	2～3日以下
Zn(PhPy)2	30日以上
Znq2	30日以上
Alq3	30日以上

[0061] 参考例2

ガラス基板上に発光層のみを蒸着し、Ir(ppy)3のHost材料として適応できるかの検 討を行った。

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-4} Pa の条件にてZn(PhPy)2と Ir(ppy)3とを異なる蒸着源から蒸着し、Ir(ppy)3の濃度が7.0 %であるような薄膜を500 ナの厚さで形成した。また、同様にして、薄膜主成分をTAZ、Znq2及びAlq3に変えて 薄膜を作成した。

作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。励起波長はZn(PhPy)2、TAZ、Znq2 又はAlq3の極大吸収波長であり、そのときに出でくる光を観察した。結果を表5に示 す。

[0062] [表5]

	Ir(ppy)3からの発光	Hostからの発光
TAZ	○	×
Zn(PhPy)2	○	×
Znq2	×	○
Alq3	×	○

[0063] 発光層の主たる材料にTAZやZn(PhPy)2を用いた場合、Ir(ppy)3にエネルギーが遷 移し、燐光が発生するが、Znq2やAlq3を用いた場合は、Ir(ppy)3にエネルギーが遷

移せず、Znq2やAlq3自身が蛍光を発することがうかがえる。

[0064] 実施例1

図1において、正孔注入層を省略し、電子注入層を追加した構成の有機EL素子を作成した。膜厚150 nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空中度 4.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO上に正孔輸送層としてNPBを蒸着速度1.0 Å/sにて600 Åの厚さに形成した。

次に、正孔輸送層上に、発光層としてZn(PhPy)2とIr(ppy)₃とを異なる蒸着源から、共に蒸着速度1.0 Å/sにて共蒸着し、250 Åの厚さに形成した。この時、Ir(ppy)₃の濃度は7.0 %であった。次に、電子輸送層としてAlq3を蒸着速度1.0 Å/sにて500 Åの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を蒸着速度0.5 Å/sにて5 Åの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を蒸着速度15 Å/sにて1700 Åの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

[0065] 得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表6のような発光特性を有することが確認された。表6において、輝度、電圧及び発光効率は、10mA/cm²での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は517nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていることがわかった。

[0066] 実施例2

正孔輸送層として、HMTPDを用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。

[0067] 比較例1

発光層の主成分として、TAZを用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。

[0068] 比較例2

図1において、膜厚150 nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空中度 4.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO上に正孔注入層として銅フタロシアニン(CuPc)を1.0 Å/sにて250 Åの厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてNPBを蒸着速度1.0 Å/sにて450 Åの厚さに形成した。

次に、正孔輸送層上に、発光層兼電子輸送層としてAlq3を蒸着速度1.0Å／sにて600Åの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を蒸着速度0.5Å／sにて5Åの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を蒸着速度15Å／sにて1700Åの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。測定結果を表6に示す。

[0069] [表6]

	輝度(cd/m ²)	電圧(V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 1	1320	8.2	5.1
実施例 2	1710	12.6	4.3
比較例 1	1270	9.5	4.2
比較例 2	347	9.7	1.1

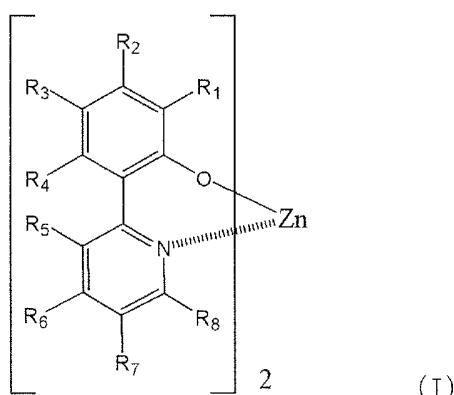
産業上の利用可能性

[0070] 本発明の有機電界発光素子は、低電圧において高輝度・高効率で発光させることができが可能となり、更には高温保存時の劣化の少ない素子を得ることができる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ(例えば、OAコンピュータ用や壁掛けテレビ)、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

請求の範囲

[1] 基板上に、陽極、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を含む有機層並びに陰極が積層されてなり、発光層と陽極の間に正孔輸送層を有し、発光層と陰極の間に電子輸送層を有する有機電界発光素子であつて、発光層が、ホスト材料として下記一般式(I)で表わされる化合物を、ゲスト材料としてルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

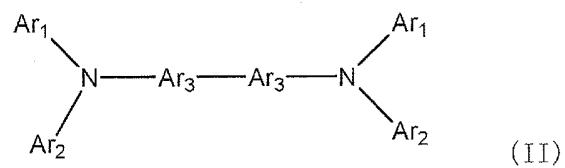
[化1]



(式中、R₁～R₈は各々独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、カルボキシリ基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す)

[2] 正孔輸送層が、少なくとも2個の縮合環アリール基を有するトリアリールアミンダイマーを含有し、トリアリールアミンダイマーが、下記一般式(II)で表わされる化合物である請求項1記載の有機電界発光素子。

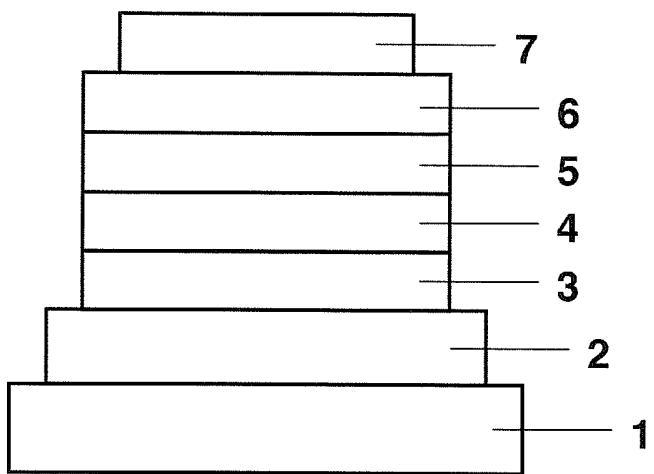
[化2]



(式中、Ar₁ 及び Ar₂ は炭素数6～14の1価の芳香族基であるが、少なくとも一方は炭素数10～14の縮合環構造を有する芳香族基であり、Ar₃ は炭素数6～14の2価の芳香族基である)

- [3] ゲスト材料が、緑色燐光発光性のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体である請求項1又は2記載の有機電界発光素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/JP2004/013532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14

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)
 Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-357588 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 26 December, 2000 (26.12.00), Claims; Par. No. [0026] (Family: none)	1-3
A	JP 9-176629 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Par. Nos. [0017] to [0020] (Family: none)	1-3
A	JP 2003-77674 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 March, 2003 (14.03.03), & US 2002/0125818 A1	1-3

 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
 06 December, 2004 (06.12.04)

 Date of mailing of the international search report
 28 December, 2004 (28.12.04)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14

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

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)

CA(STN)、REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-357588 A(株式会社豊田中央研究所)2000.12.26, 特許請求の範囲、【0026】(ファミリーなし)	1-3
A	JP 9-176629 A(東洋インキ製造株式会社)1997.07.08, 特許請求の範囲、【0017】-【0020】(ファミリーなし)	1-3
A	JP 2003-77674 A(三菱化学株式会社)2003.03.14 & US 2002/0125818 A1	1-3

 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

06.12.2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

渡辺 陽子

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483