

(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
2014 年 4 月 17 日(17.04.2014)



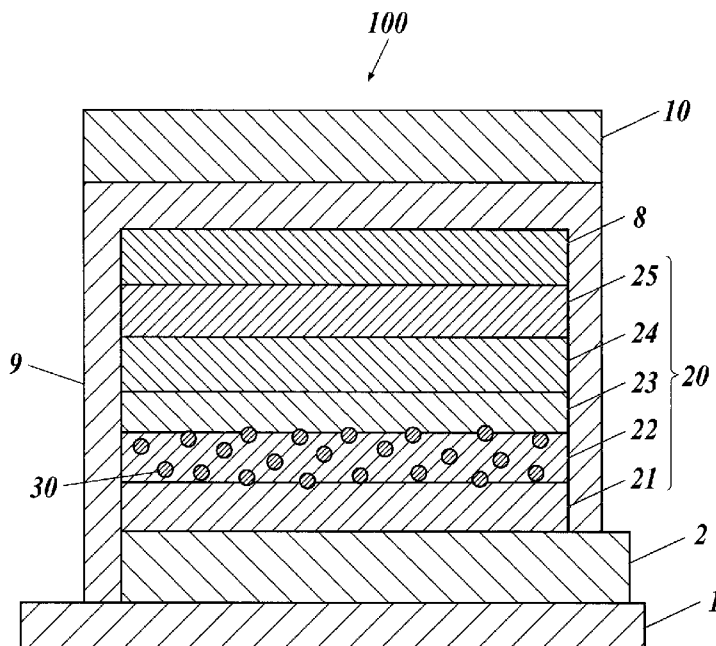
(10) 国際公開番号
WO 2014/057971 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/12 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077463
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 9 日(09.10.2013)
- (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 2012-225288 2012 年 10 月 10 日(10.10.2012) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大久保 康(OKUBO, Yasushi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 池水 大(IKEMIZU, Dai); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼ 秀雄(TAKA, Hideo); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 17 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: Disclosed is an electroluminescence element wherein a first electrode (2) (cathode), a first light-emitting layer (22), a second light-emitting layer (24), and a second electrode (8) (anode) are laminated on a substrate (1) in said order. In said element, the first light-emitting layer (22) contains quantum dots (30), the second light-emitting layer (24) contains a phosphorescence emission dopant, and an electron transport layer (21) is formed between the first electrode (2) and the first light-emitting layer (22).

(57) 要約: 基板 (1) 上に、第 1 の電極 (2) (カソード)、第 1 の発光層 (22)、第 2 の発光層 (24) および第 2 の電極 (8) (アノード) をこの順に積層したエレクトロルミネッセンス素子が開示されている。かかる素子では、第 1 の発光層 (22) には量子ドット (30) が含有され、第 2 の発光層 (24) にはリン光発光ドーパントが含有され、第 1 の電極 (2) と第 1 の発光層 (22) との間には電子輸送層 (21) が形成されている。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明はエレクトロルミネッセンス素子（ＥＬ素子）に関し、詳しくは、発光効率、発光寿命および演色性に優れたエレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下において、適宜、「有機ＥＬ素子」、または「ＯＬＥＤ；Organic light-Emitting Diode」と略称する。）は、固体発光型で軽量・薄型・かつ高効率な安価な大面積フルカラー表示素子や光源アレイとしての用途が有望視されており、研究開発が活発に進められている。

特に移動体（携帯電話、自動車、航空機）においては従来よりも薄く軽量で、割れない照明（フレキシブル基板からなる照明）が期待されている。また、これらの新しい価値を期待されつつも、既存の蛍光灯や白色ＬＥＤに対して性能が低いのが現状であり、さらなる高効率化、長寿命化の技術が求められている。

[0003] 有機ＥＬ素子は、フィルム上に形成された１対の陽極と陰極との間に、有機発光物質を含有する厚さ僅か０．１μm程度の有機機能層（単層部又は多層部）で構成する薄膜型の全固体素子である。このような有機ＥＬ素子に２～２０Ｖ程度の比較的低い電圧を印加すると、有機化合物層に陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。この電子と正孔とが発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出することにより発光が得られることが知られており、次世代の平面ディスプレイや照明として期待されている技術である。

さらに、最近発見されたリン光発光を利用する有機ＥＬ素子では、以前の蛍光発光を利用するそれに比べ、原理的に約４倍の発光効率の実現可能であ

ることから、その材料開発を始めとし、有機機能層の層構成や電極の研究開発が世界中で行われている。特に、地球温暖化防止策の1つとして、人類のエネルギー消費の多くを占める照明器具への応用が検討されはじめ、従来の照明器具に置き換わりうる白色発光パネルの実用化に向けて、性能向上やコストダウンの試みが盛んになっている。

[0004] 他方で有機EL素子（OLED；Organic Light-Emitting Diode）の大きな欠点の1つは、それらのOLEDが放射する光の広いスペクトル幅であり、白色OLEDのスペクトルを測定すると、発光の少ない「谷」となるような波長帯を有するようなスペクトルであるものが多い。このような発光スペクトルでは演色性を高めることができず、また発光効率を上げることに限界を有していた。

[0005] この問題の1つの解決方法としては、（蛍光およびリン光を発する）有機発光層と量子ドットを含むハイブリッド・ダイオードを使用することである。

量子ドットは、励起子を3次元空間内に閉じこめるのを可能にするほど十分に小さい寸法を有する無機半導体材料からなるナノ粒子である。

典型的には、量子ドットは、コアの禁制帯よりも広い禁制帯を有する半導体材料からなるシェルによって取り囲まれたコアによって構成される。量子ドットの化学的特性及び物理化学的特性、例えば量子ドットが溶媒中において懸濁状態のままでいる能力を変化させるために、シェル上に分子が堆積されてもよい。量子ドットは、発光するものであり、そして、有機発光体と比較すると相対的に狭い発光帯を有し、そのために、オプトエレクトロニクス部品内に発光素子として適切に組み込まれると、それらの量子ドットは、きわめて鮮やかな色を得るのを可能にする。すなわち、量子ドットを、OLEDと組み合わせることで、OLED照明の演色性と発光効率を一層高いものとするできると期待される。

[0006] しかしながら、量子ドットの価電子帯及び伝導帯と、隣接する有機半導体の最高占有分子軌道（HOMO）及び最低非占有分子軌道（LUMO）との

間には大きな不整合が存在する。

これまでこのような有機発光材料と量子ドット化合物を同じ層内に含むLEDが提案されてきたものの（特許文献1のように量子ドットとリン光発光材料の波長の関係を規定した発光素子や、特許文献2のような、量子ドットの配位子にリン光発光分子を組み込んだような複合型の発光素子など参照）、この不整合のために効率の高いLEDはこれまで得られていなかった。

そのため、例えば量子ドットを含む層とリン光材料を含む層とを別の層に分けるような試み（特許文献3のようなリン光発光層と量子ドット発光層の間にリン光材料の禁制帯よりも大きい禁制帯を有するバッファ層を有するような発光素子参照）が提案されているが、いまだ良好な効率は得られていない。

[0007] しかし、これらの発光素子はいずれも、透明電極を陽極として用いる、すなわち透明電極上に正孔注入層・正孔輸送層が形成される、いわゆる「順層型」の素子であった。一般に量子ドット層は塗布法によって形成されるため、発光層としては第1の発光層（基板に近い側の発光層）とすることが好ましい。しかし順層型素子として、前記正孔輸送層上に量子ドット層を形成した場合、量子ドット自体のエネルギー準位が非常に深いため、その量子ドット層が正孔阻止層として機能し、結果的に量子ドット層の先に正孔が注入しにくいために効率の高い素子を得にくいと想定された。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第2011／147522号
特許文献2：特開2007－513478号公報
特許文献3：特開2011－238590号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は高

発光効率で長寿命のエレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討したところ、透明電極側を陰極（カソード）として適用する構成（「逆層型」）とした場合には、透明電極の上には電子輸送層、次いで量子ドット層が形成されるという構成となるため、量子ドット層には電子を注入できればよく、実際LUMO準位の深い量子ドット層に良好に電子を流せ、さらに特定の電荷発生層を設けることで良好な白色発光素子を得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明にかかる上記課題は以下の手段により解決される。

1. 基板上に、第1の電極、第1の発光層、第2の発光層および第2の電極をこの順に積層したエレクトロルミネッセンス素子であって、

前記第1の発光層には量子ドットが含有され、

前記第2の発光層にはリン光発光ドーパントが含有され、

前記第1の電極と前記第1の発光層との間には電子輸送層が形成されていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

2. 好ましくは、前記量子ドットが含有された発光層が、450～470 nmの波長領域に発光極大波長を有する。

3. 好ましくは、前記量子ドットがSi、Ge、GaN、GaP、CdS、CdSe、CdTe、InP、InN、ZnS、In₂S₃、ZnO、CdO、CuInS、CuInSe、CuInGaSeまたはこれらの混合物で構成されている。

4. 好ましくは、前記量子ドットが含有された発光層の膜厚が10～30 nmの範囲内である。

[0012] 5. 好ましくは、前記リン光発光ドーパントが含有された発光層が、少なくとも520～560 nm、600～640 nmの波長領域に発光極大波長を有する。

6. 好ましくは、前記リン光発光ドーパントが含有された発光層が、少なくとも470～490 nm、520～560 nm、600～640 nmの波

長領域に発光極大波長を有する。

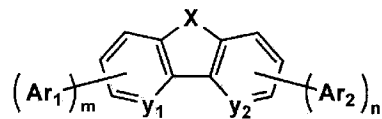
[0013] 7. 好ましくは、前記量子ドットが含有された発光層には、ホスト化合物が含有されている。

8. より好ましくは、前記ホスト化合物のリン光スペクトルにおける 0-0 遷移バンドに帰属される発光極大波長が 414～459 nm の波長領域内にある。

[0014] 9. より好ましくは、前記ホスト化合物が一般式 (1) で表される。

[0015] [化1]

一般式(1)



[0016] [式中、XはNR'、酸素原子、硫黄原子、CR'R''またはSiR'R''を表す。

y₁およびy₂は各々CR'または窒素原子を表す。

R'およびR''は各々水素原子または置換基を表す。

Ar₁およびAr₂は各々芳香環を表し、互いに同一でもよいし異なってもよい。

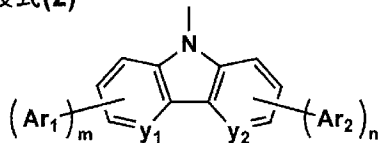
m、nは0～4の整数を表す。]

10. さらに好ましくは、前記一般式 (1) 中、Xが酸素原子である。

11. さらに好ましくは、前記一般式 (1) 中、Ar₁およびAr₂の少なくとも一方が、一般式 (2) で表される。

[0017] [化2]

一般式(2)



[0018] [式中、 y_1 および y_2 は各々 CR' または窒素原子を表す。

R' は各々水素原子または置換基を表す。

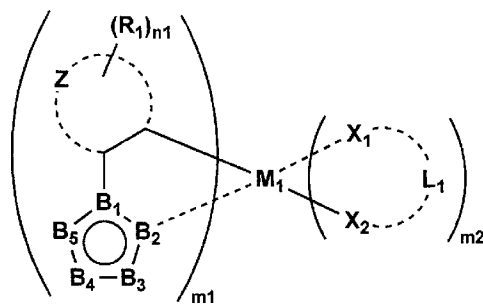
Ar_1 および Ar_2 は各々芳香環を表し、互いに同一でもよいし異なってもよい。

m 、 n は0～4の整数を表す。]

12. 好ましくは、前記リン光発光ドーパントとして一般式(3)で表される。

[0019] [化3]

一般式(3)



[0020] [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、酸素原子または硫黄原子を表し、少なくとも1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 および X_2 は炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。

L_1 は X_1 および X_2 と共に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の整数を表し、 $m_1 + m_2$ は2または3である。]

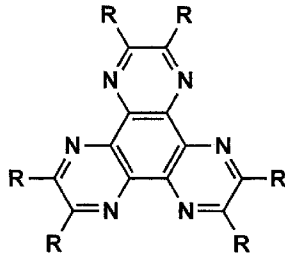
13. 好ましくは、前記第1の発光層と前記第2の発光層との間に電荷発生層が形成されたタンデム構造を有する。

14. より好ましくは、前記電荷発生層には一般式(4)で表される化合

物が含有されている。

[0021] [化4]

一般式(4)



[0022] [式(4)中、Rは、それぞれ独立に、水素、ハロゲン基、炭素数1～12のアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールアミノ基、複素環基、エステル基、アミド基、ニトロ基およびニトリル基からなる群の中から選ばれた置換基である。

隣り合うRは互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。]

発明の効果

[0023] 本発明によれば、高効率な発光を示すOLEDと、シャープな発光スペクトルを有する量子ドットとを併せて、高演色性、高色温度の発光素子を得ることができる。また本発明にかかる逆層型の構成によれば、KFなどの水分・酸素に影響を受けやすい化合物を用いる必要がないためか、長寿命の発光素子を得ることができる。特に、公知の組み合わせでは難しかった色温度が高く、かつ演色性が高い白色発光の発光素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1] EL素子の概略構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本発明において示す「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0026] 《EL素子の構成》

図 1 に示すとおり、本発明の好ましい実施形態にかかる EL 素子 100 は、支持基板 1 を有している。支持基板 1 上には第 1 の電極 2 が形成され、第 1 の電極 2 上には有機機能層 20 が形成され、有機機能層 20 上には第 2 の電極 8 が形成されている。

[0027] 有機機能層 20 とは、第 1 の電極 2 と第 2 の電極 8 との間に設けられている EL 素子 100 を構成する各層をいう。

[0028] 有機機能層 20 には、たとえば、電子輸送層 21、第 1 の発光層 22、電荷発生層 23（中間層）、第 2 の発光層 24、正孔輸送層 25 が含まれ、電子注入層や正孔注入層等が含まれてもよい。

[0029] 支持基板 1 上の第 1 の電極 2、有機機能層 20、第 2 の電極 8 は封止接着剤 9 を介して可撓性封止部材 10 によって封止されている。

[0030] なお、EL 素子 100 のこれらの逆層型の構造（図 1 参照）は単に好ましい具体例を示したものであり、本発明は図 1 に例示した構成に限定されない。EL 素子 100 の代表的な構成として、例えば、下記（i）～（xii）に例示するような層構造を挙げることができる。

[0031] （i）支持基板／第 1 の電極／電子輸送層／第 1 の発光層／第 2 の発光層／第 2 の電極／封止用接着剤／封止部材

（ii）支持基板／第 1 の電極／電子輸送層／第 1 の発光層／中間層／第 2 の発光層／第 2 の電極／封止用接着剤／封止部材

（iii）支持基板／第 1 の電極／電子輸送層／第 1 の発光層／電荷発生層／第 2 の発光層／第 2 の電極／封止用接着剤／封止部材

（iv）支持基板／第 1 の電極／電子注入層／電子輸送層／第 1 の発光層／第 2 の発光層／第 2 の電極／封止用接着剤／封止部材

（v）支持基板／第 1 の電極／電子注入層／電子輸送層／第 1 の発光層／中間層／第 2 の発光層／第 2 の電極／封止用接着剤／封止部材

（vi）支持基板／第 1 の電極／電子注入層／電子輸送層／第 1 の発光層／電荷発生層／第 2 の発光層／第 2 の電極／封止用接着剤／封止部材

[0032] （vii）支持基板／第 1 の電極／電子輸送層／第 1 の発光層／第 2 の発光

層／正孔輸送層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

(viii) 支持基板／第1の電極／電子輸送層／第1の発光層／中間層／第2の発光層／正孔輸送層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

(ix) 支持基板／第1の電極／電子輸送層／第1の発光層／電荷発生層／第2の発光層／正孔輸送層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

(x) 支持基板／第1の電極／電子注入層／電子輸送層／第1の発光層／第2の発光層／正孔輸送層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

(xi) 支持基板／第1の電極／電子注入層／電子輸送層／第1の発光層／中間層／第2の発光層／正孔輸送層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

(xii) 支持基板／第1の電極／電子注入層／電子輸送層／第1の発光層／電荷発生層／第2の発光層／正孔輸送層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

[0033] (xiii) 支持基板／第1の電極／電子輸送層／第1の発光層／第2の発光層／正孔輸送層／正孔注入層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

(xiv) 支持基板／第1の電極／電子輸送層／第1の発光層／中間層／第2の発光層／正孔輸送層／正孔注入層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

(XV) 支持基板／第1の電極／電子輸送層／第1の発光層／電荷発生層／第2の発光層／正孔輸送層／正孔注入層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

(xvi) 支持基板／第1の電極／電子注入層／電子輸送層／第1の発光層／第2の発光層／正孔輸送層／正孔注入層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

(xvii) 支持基板／第1の電極／電子注入層／電子輸送層／第1の発光層／中間層／第2の発光層／正孔輸送層／正孔注入層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

(xviii) 支持基板／第1の電極／電子注入層／電子輸送層／第1の発光層／電荷発生層／第2の発光層／正孔輸送層／正孔注入層／第2の電極／封止用接着剤／封止部材

[0034] 《EL素子の有機機能層》

次いで、EL素子を構成する有機機能層の詳細について説明する。

[0035] 〔1〕注入層：正孔注入層、電子注入層

EL素子においては、注入層は必要に応じて設けることができる。

注入層としては電子注入層と正孔注入層があり、電子注入層は上記の如く第1の電極と第1の発光層または電子輸送層の間、及び正孔注入層は第2の電極と第2の発光層または正孔輸送層との間に存在させてもよい。

[0036] 本発明でいう注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機機能層間に設けられる層で、「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、正孔注入層と電子注入層とがある。

[0037] 正孔注入層は、例えば、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、正孔注入層に適用可能な正孔注入材料としては、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、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、シラザン誘導体等を含むポリマーやアニリン系共重合体、ポリアリールアルカン誘導体、または導電性ポリマーが挙げられ、好ましくはポリチオフェン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体であり、さらに好ましくはポリチオフェン誘導体である。また、Chem. Rev. 107, 1233 (2007)、Phys. Rev. B 79, 245308 (2009)、W02011/131185やW02011/134458等に記載されているように、p型ドーパントと、前記正孔注入材料として好ましい誘導体または後述する正孔輸送材料とを組み合わせることで導電性を高めた組成物で構成されていても良い。

[0038] 電子注入層は、例えば、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層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。また、上記アルカリ金属化合物やアルカリ金属、W02005/86251、W02007/107306等に記載されるようなn型ドーパント等で後述する電子輸送材料等にドーピングすることにより導電性を高めた組成物も好ましく用いることができる（例えばアルカリ金属と電子輸送層を組み合わせた電子注入層はAppl. Phys. Lett. 94, 083303 (2009)等を参考として形成することができる）。

[0039] 但し前述のように、これらの材料は酸素や水分に不安定であることが多く、素子の効率低下の一因となるため、これらの材料、特にアルカリ金属やアルカリ金属化合物は使用しない方が好ましい。しかし用いる必要がある場合には、上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムが好ましい。その膜厚は0.1 nm～5 μm程度、好ましくは0.1～100 nm、さらに好ましくは0.5～10 nm、最も好ましくは0.5～4 nmである。

[0040] [2] 正孔輸送層

本発明において正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する材料からなり、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有していればよい。

本発明の正孔輸送層の総膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmの範囲であり、より好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

正孔輸送層に用いられる材料（以下、正孔輸送材料という）としては、正孔の注入性または輸送性、電子の障壁性のいずれかを有していればよく、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。

例えば、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラ

ゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、トリアリーラルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオレン誘導体、フルオレノン誘導体、及びポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖または側鎖に導入した高分子材料またはオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマーまたはオリゴマー（例えばPEDOT:PSS、アニリン系共重合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等）等が挙げられる。

トリアリーラルアミン誘導体としては、 α NPDに代表されるベンジジン型や、MTDATAに代表されるスターバースト型、Spiro-TPD等のトリアリーラルアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。

[0041] また、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体も同様に正孔輸送材料として用いることができる。

さらに不純物をドーピングしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

また、特開平11-251067号公報、J. Huang et al. 著文献 (Applied Physics Letters 80 (2002), p. 139) に記載されているような、所謂p型正孔輸送材料やp型-Si、p型-SiC等の無機化合物を用いることもできる。さらにIr(ppy)₃に代表されるような中心金属にIrやPtを有するオルトメタル化有機金属錯体も好ましく用いられる。

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、トリアリーラルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、アザトリフェニレン誘導体、有機金属錯体、芳香族アミンを主鎖または側鎖に導入した高分子材料またはオリゴマー等が好ましく用いられる。

[0042] 本発明の有機EL素子に用いられる、公知の好ましい正孔輸送材料の具体例としては、上記で挙げた文献の他、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

例えば、Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)、J. Lumin. 72-74, 985 (1997)、Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)、Synth. Met. 87, 171 (1997)、Synth. Met. 91, 209 (1997)、Synth. Met. 111, 421 (2000)、SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)、J. Mater. Chern. 3, 319 (1993)、Adv. Mater. 6, 677 (1994)、Chern. Mater. 15, 3148 (2003)、米国特許公開第20030162053号、米国特許公開第20020158242号、米国特許公開第20060240279号、米国特許公開第20080220265号、米国特許第5061569号、国際公開第2007002683号、国際公開第2009018009号、EP650955、米国特許公開第20080124572号、米国特許公開第20070278938号、米国特許公開第20080106190号、米国特許公開第20080018221号、国際公開第2012115034号、特表2003-519432号公報、特開2006-135145号、米国特許出願番号13/585981号等である。

正孔輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0043] [3] 電子輸送層

EL素子の有機機能層を構成する電子輸送層とは、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、正孔ブロック層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

[0044] 従来、単層の電子輸送層、及び複数の電子輸送層とする場合、発光層に対して第1の電極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔ブロック材料を兼ねる）としては、第1の電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、例えば、フルオレン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、シロール誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、8-キノリノール誘導体等の金属錯体等が挙げられる。

[0045] 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。

[0046] これらの中でもカルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ピリジン誘導体等が本発明では好ましく、アザカルバゾール誘導体であることがより好ましい。

[0047] 電子輸送層は、上記電子輸送材料を、例えば、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができ、好ましくは上記電子輸送材料、フッ化アルコール溶剤を含有する塗布液を用いたウェットプロセスにより形成することができる。

[0048] 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 nm～5 μm程度、好ましくは5～200 nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよい。

[0049] また、不純物をゲスト材料としてドーピングしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (200

4) 等に記載されたものが挙げられる。

[0050] 本発明に係る電子輸送層には、有機物のアルカリ金属塩を含有することが好ましい。有機物の種類としては、特に制限はないが、例えば、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、イソフタル酸塩、テレフタル酸塩、サリチル酸塩、ピルビン酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、アジピン酸塩、メシル酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩が挙げられ、好ましくはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、安息香酸塩等が挙げられる。より好ましくは、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩等の脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩であり、脂肪族カルボン酸の炭素数が4以下であることが好ましく、最も好ましくは酢酸塩である。

[0051] 有機物のアルカリ金属塩のアルカリ金属の種類としては、特に制限はないが、Na、K、Csが挙げられ、好ましくはK、Cs、さらに好ましくはCsである。有機物のアルカリ金属塩としては、前記有機物とアルカリ金属の組み合わせが挙げられ、好ましくは、ギ酸Li、ギ酸K、ギ酸Na、ギ酸Cs、酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、プロピオン酸Li、プロピオン酸Na、プロピオン酸K、プロピオン酸Cs、シュウ酸Li、シュウ酸Na、シュウ酸K、シュウ酸Cs、マロン酸Li、マロン酸Na、マロン酸K、マロン酸Cs、コハク酸Li、コハク酸Na、コハク酸K、コハク酸Cs、安息香酸Li、安息香酸Na、安息香酸K、安息香酸Cs、より好ましくは酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、最も好ましくは酢酸Csである。

[0052] これら有機物のアルカリ金属塩の含有量は、添加する電子輸送層100質量%に対し、好ましくは1.5～35質量%の範囲内であり、より好ましくは3～25質量%の範囲内であり、最も好ましくは5～15質量%の範囲内である。

[0053] 〔４〕 発光層

ＥＬ素子を構成する発光層は第１の発光層と第２の発光層とに分けられる。

第１の発光層には量子ドットが含有され、第２の発光層にはリン光発光ドーパントが含有される。

[0054] 発光層は、含まれる発光材料が前記要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。

[0055] 同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。

第１の発光層と第２の発光層との間には、非発光性の中間層や電荷発生層を有していることが好ましい。これは、エネルギー準位の異なる２つの発光材料、すなわち量子ドットとリン光ドーパントの接触を避け、キャリアのトラップ等による発光効率の低下を防ぐことができるためである。中でも電荷発生層を設けると、２つの発光層に対する注入キャリア量を半減でき、寿命を向上できるため、電荷発生層であることが好ましい。

[0056] 発光層の膜厚は１～１００ｎｍの範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは、より低い駆動電圧を得ることができることから５０ｎｍ以下である。

なお、発光層の膜厚とは、第１の発光層と第２の発光層との総和の膜厚であって、各発光層間に非発光性のホスト化合物のみからなる中間層が存在する場合には、当該中間層も含む膜厚である。

[0057] 個々の発光層の膜厚としては１～５０ｎｍの範囲に調整することが好ましい。

[0058] 個々の発光層は青、緑、赤の各色発光を示しても良く、各発光層の膜厚の関係については、特に制限はない。

[0059] 発光層の形成には、後述する発光材料やホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、ＬＢ法（ラングミュア・ブロッジエツト（Langmuir Blodgett法）、インクジェット法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。

[0060] 各発光層には複数の発光材料を混合してもよく、またリン光発光材料と蛍光発光材料を同一発光層中に混合して用いてもよい。

[0061] 発光層の構成として、第1の発光層にはホスト化合物および量子ドットが含有され、第2の発光層にはホスト化合物、発光材料（発光ドーパント化合物ともいう）が含有される。

[0062] (4. 1) ホスト化合物

ホスト化合物としては、リン光スペクトルにおける0-0遷移バンドに帰属される発光波長が414~459 nm (2.7~3.0 eV) の範囲という発光波長の短い化合物であり、すなわち三重項エネルギーの高い化合物であるにあることを特徴とするものである。

[0063] このように、三重項のエネルギー準位においても、量子ドット化合物よりも広いバンドギャップのホスト化合物を用いることで、量子ドット化合物へのキャリアの注入や励起子の閉じ込めが効率的なものとなり、高効率の発光、および熱的失活過程の低減による寿命の向上を得ることができる。

[0064] 本発明に係るホスト化合物としては、上記条件を満たす化合物であれば特に制限はない。

[0065] 本発明に係るホスト化合物のリン光スペクトルにおける0-0遷移バンドに帰属される発光波長は、下記の方法により求めることができる。

[0066] はじめに、測定対象であるホスト化合物を、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、励起光を照射した後、100 ms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、100 ms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100 ms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。

[0067] また、上記溶媒系で溶解できないホスト化合物については、そのホスト化

合物を溶解しうる任意の溶媒を使用してもよい。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と考えられる。

[0068] 次に0-0遷移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なかで、最も短波長側に現れる発光極大波長をもって0-0遷移バンドと定義する。

[0069] 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、励起光照射中の発光スペクトル（便宜上これを定常光スペクトルと言う）を拡大し、励起光を照射した後、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いう）と重ねあ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、リン光スペクトルのピーク波長を読みとることで決定することができる。

[0070] 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、S a v i t z k y & G o l a yの平滑化法等を適用することができる。

[0071] 上記測定で用いることのできる測定装置としては、日立ハイテック製の蛍光光度計F4500等を挙げることができる。

[0072] ホスト化合物としては、室温（25℃）におけるリン光発光のリン光量子収率が0.1未満の化合物が好ましい。さらに好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での体積比が50%以上であることが好ましい。

[0073] ホスト化合物としては、本発明で規定する上記条件を持たず化合物であれば特に制限はなく、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、EL素子を高効率化することができる。また、後述する発光材料を複数種用いることで異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

[0074] また、本発明に用いられるホスト化合物としては、本発明で規定する上記

条件を持たず化合物であれば特に制限はなく、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位を持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（重合性発光ホスト）でもよいが、高分子材料を用いた場合、化合物が溶媒を取り込んで膨潤やゲル化等、溶媒が抜けにくいと思われる現象が起こりやすいので、これを防ぐために分子量は高くない方が好ましく、具体的には塗布時での分子量が2,000以下の材料を用いることが好ましく、塗布時の分子量1,000以下の材料を用いることが更に好ましく、特には、分子量が500～1000の範囲にあるホスト化合物が好ましい。

[0075] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、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。ここで、ガラス転移点（T_g）とは、DSC（Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

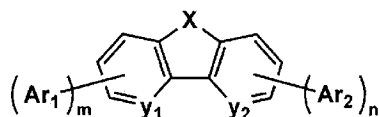
[0076] 公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568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20

02-260861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号公報等が挙げられ、本発明で規定する上記条件を持たず化合物を選択して用いることができる。

[0077] 更には、本発明に係るホスト化合物が、下記一般式(1)で示される化合物が好ましい。これは、下記式(1)で表わされる化合物は、縮環構造を有するためにキャリア輸送性が高く、また前記の広い三重項エネルギー（リン光の0-0バンド）を有するためである。

[0078] [化5]

一般式(1)



[0079] 一般式(1)中、「X」はNR'、酸素原子、硫黄原子、CR'R''またはSiR'R''を表す。

「y₁およびy₂」は各々CR'または窒素原子を表す。

「R'およびR''」は各々水素原子または置換基を表す。

「Ar₁およびAr₂」は各々芳香環を表し、互いに同一でもよいし異なってもよい。

「m、n」は0~4の整数を表す。

[0080] 一般式(1)におけるX、y₁及びy₂において、R'及びR''で各々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、t-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、ビフェニリル基等）、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又はヘテロアリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、フッ化炭化水素基（例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等）等が挙げられる。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0081] 中でも、電子輸送性に優れる構造として、一般式（1）中でXが、NR' または酸素原子である化合物が好ましい。すなわち、（アザ）カルバゾール環または（アザ）ジベンゾフラン環を有する化合物であることが好ましい。ここでR' としては、芳香族炭化水素基（芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、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）、又は芳香族複素環基（例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等）が特に好ましい。

[0082] 上記の芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、各々一般式（1）のXにおいて、R' 及びR'' で各々表される置換基を有してもよい。

- [0083] 一般式(1)において、 y_1 及び y_2 で表される原子としては、CR' または窒素原子が挙げられるが、より好ましくはCR' である。このような化合物は正孔輸送性にも優れ、第1の電極・第2の電極から注入された電子・正孔を効率よく発光層内で再結合・発光させることができる。
- [0084] 一般式(1)において、 Ar_1 及び Ar_2 により表される芳香環としては、芳香族炭化水素環または芳香族複素環が挙げられる。また、該芳香環は単環でもよく、縮合環でもよく、更に未置換でも、一般式(1)のXにおいて、R' 及びR'' で各々表される置換基を有してもよい。
- [0085] 一般式(1)において、 Ar_1 及び Ar_2 により表される芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、*o*-テルフェニル環、*m*-テルフェニル環、*p*-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。
- [0086] 一般式(1)で表される部分構造において、 Ar_1 及び Ar_2 により表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つが更に窒素原子で置換されている環を示す)等が挙げられる。
- [0087] これらの環は、更に一般式(1)において、R' 及びR'' で各々表される置換基を有してもよい。

[0088] 上記の中でも、一般式（１）において、 $A r_1$ 及び $A r_2$ により表される芳香環として、好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ジベンゾフラン環、ベンゼン環であり、更に好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ベンゼン環であり、より好ましくは置換基を有するベンゼン環であり、特に好ましくはカルバゾリル基を有するベンゼン環が挙げられる。

[0089] また、一般式（１）において、 $A r_1$ 及び $A r_2$ により表される芳香環としては、各々３環以上の縮合環が好ましい一態様であり、３環以上が縮合した芳香族炭化水素縮合環としては、具体的には、ナфтаセン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、フェナントレン環、ピレン環、ベンゾピレン環、ベンゾアズレン環、クリセン環、ベンゾクリセン環、アセナフテン環、アセナフチレン環、トリフェニレン環、コロネン環、ベンゾコロネン環、ヘキサベンゾコロネン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ペリレン環、ナフトペリレン環、ペンタベンゾペリレン環、ベンゾペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピラントレン環、コロネン環、ナフトコロネン環、オバレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。なお、これらの環は、更に上記の置換基を有していてもよい。

[0090] また、３環以上が縮合した芳香族複素環としては、具体的には、アクリジン環、ベンゾキノリン環、カルバゾール環、カルボリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、カルボリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キニンドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、アントラジン環、ペリミジン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭素原子の任意の一つが窒素原子で置き換わったものを表す）、フェナントロリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環、ナフトフラン環、ナフトチオフエン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフエン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフエン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフエン環、アントラジチオフエン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、

チオファントレン環（ナフトチオフェン環）等が挙げられる。なお、これらの環は更に置換基を有していてもよい。

[0091] また、一般式（１）において、 m 、 n は０～４の整数を表すが、０～２であることが好ましく、特に、 X が、酸素原子または硫黄原子である場合には、１～２であることが好ましい。

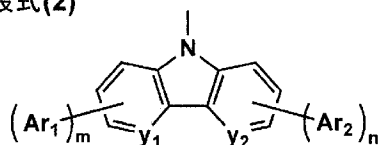
m 、 n は互いに同じでもよいし異なってもよい。

[0092] 本発明においては、特に、ジベンゾフラン環とカルバゾール環をともに有するホスト化合物が好ましい。

[0093] 一般式（１）中、好ましくは Ar_1 および Ar_2 の少なくとも一方が、一般式（２）で表される。

[0094] [化6]

一般式(2)



[0095] 一般式（２）中、「 y_1 および y_2 」は各々 CR' または窒素原子を表す。

「 R' 」は各々水素原子または置換基を表す。

「 Ar_1 および Ar_2 」は各々芳香環を表し、互いに同一でもよいし異なってもよい。

「 m 、 n 」は０～４の整数を表し、互いに同じでもよいし異なってもよい。

[0096] y_1 および y_2 や R' の置換基は、前記一般式（１）において説明したものと同様のものを挙げることができる。

Ar_1 および Ar_2 で表される芳香環は、前記一般式（１）において Ar_1 及び Ar_2 により表される芳香環と同様のものを挙げるができる。

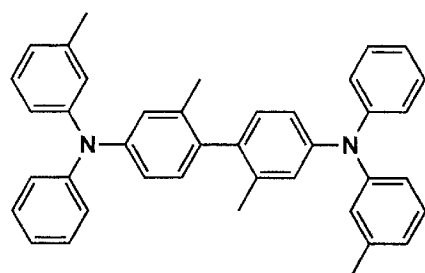
[0097] 以下に、リン光スペクトルにおける０－０遷移バンドに帰属される発光波長が、少なくとも４５９nmよりも短波であることが好ましい。これよりも長波であると、量子ドット化合物へのエネルギー移動の効率が低下する。ま

た、414 nm未満であると、駆動電圧が高くなるため、発光効率の低下が懸念される。すなわち414～459 nm (2.7～3.0 eV) の範囲が好ましい。459 nm (2.7 eV) 未満の範囲にある本発明に係るホスト化合物として、一般式(1)で表される化合物及びその他の構造からなる化合物例を示すが、これらに限定されるものではない。

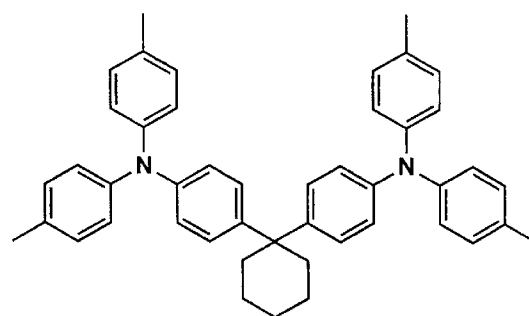
[0098]

[化7]

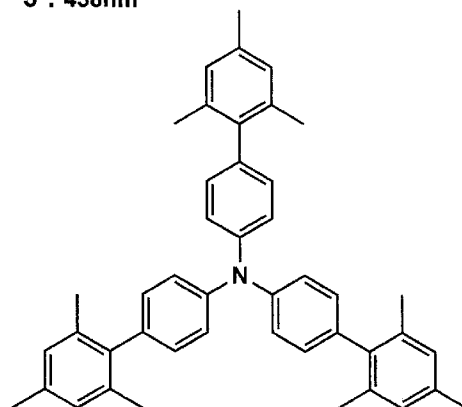
H-1 : 442nm



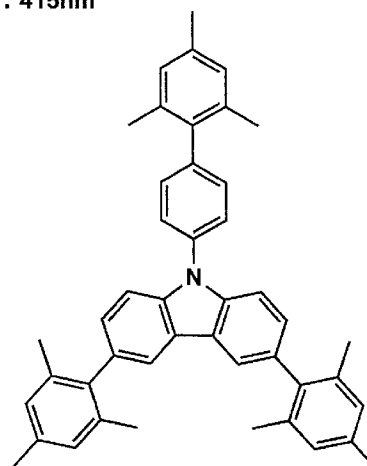
H-2 : 421nm



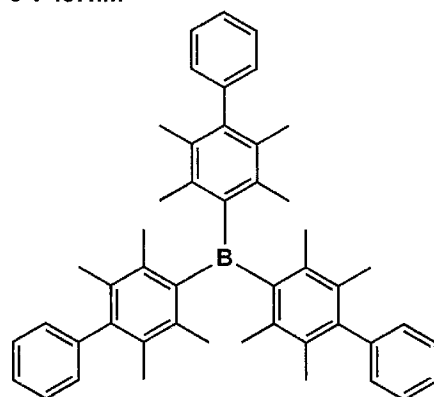
H-3 : 438nm



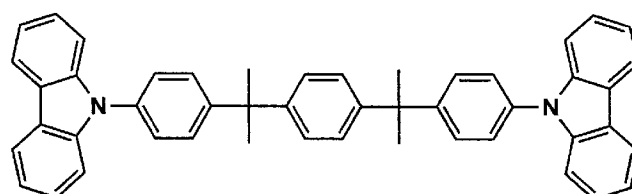
H-4 : 415nm



H-5 : 437nm



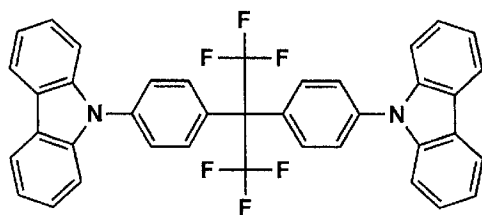
H-6 : 411nm



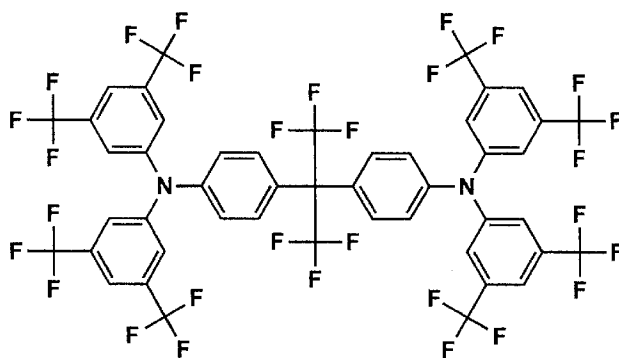
[0099]

[化8]

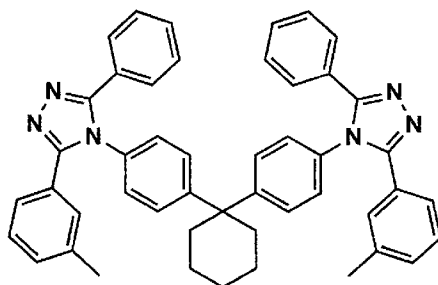
H-7 : 412nm



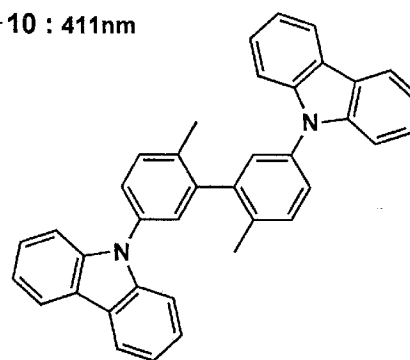
H-8 : 430nm



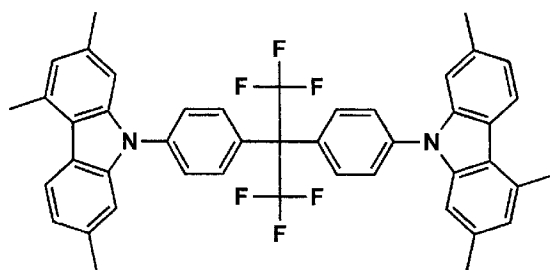
H-9 : 451nm



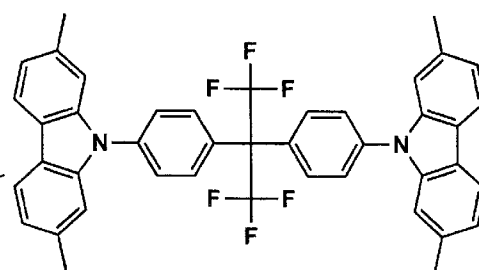
H-10 : 411nm



H-11 : 420nm



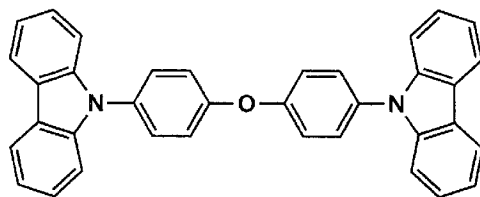
H-12 : 424nm



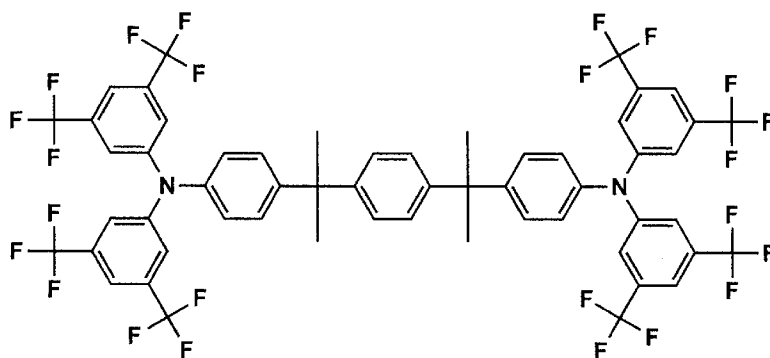
[0100]

[化9]

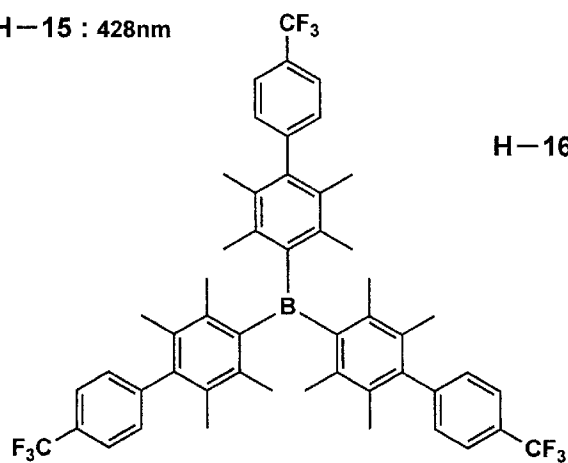
H-13 : 410nm



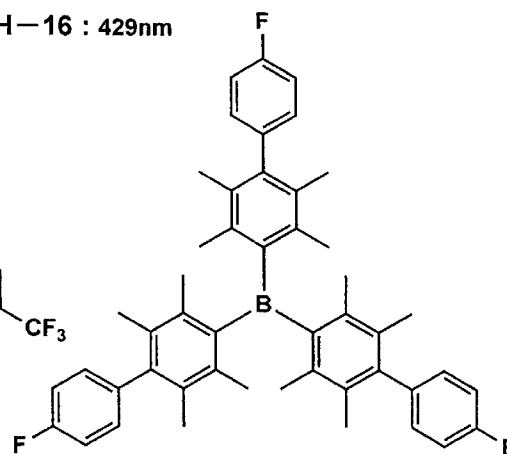
H-14 : 442nm



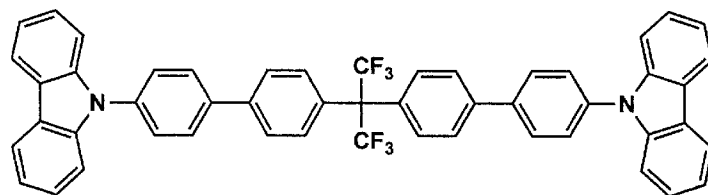
H-15 : 428nm



H-16 : 429nm



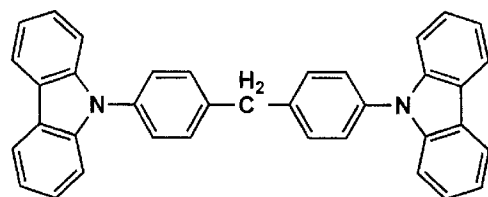
H-17 : 457nm



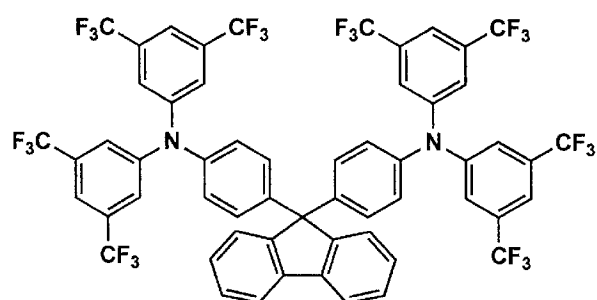
[0101]

[化10]

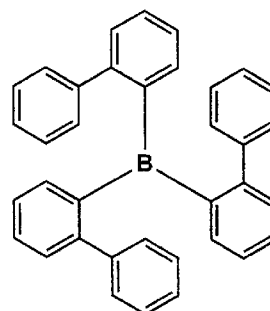
H-18 : 411nm



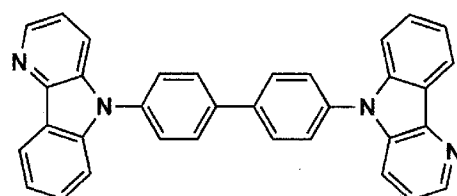
H-19 : 440nm



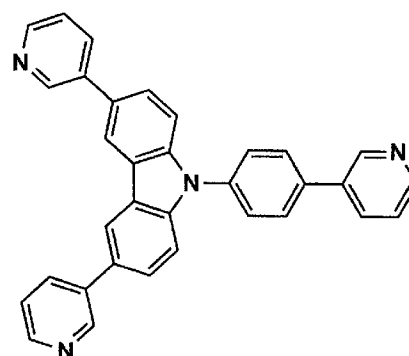
H-20 : 410nm



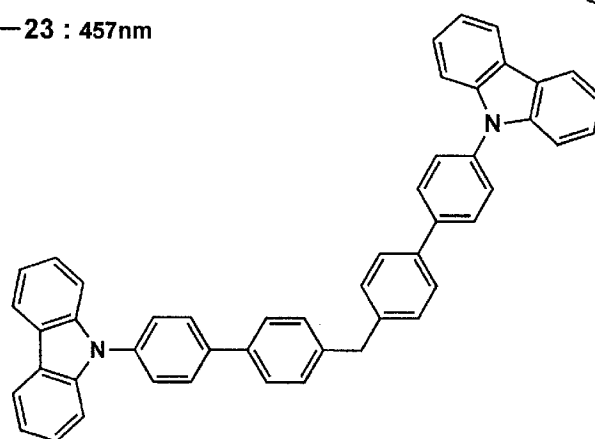
H-21 : 459nm



H-22 : 452nm



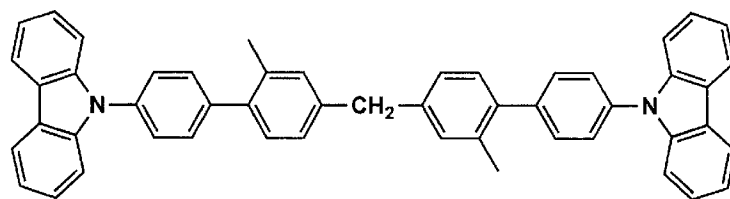
H-23 : 457nm



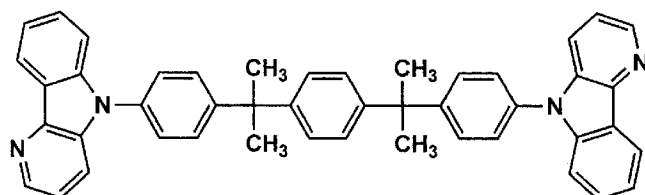
[0102]

[化11]

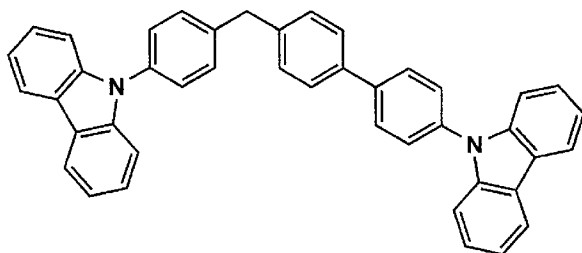
H-24 : 440nm



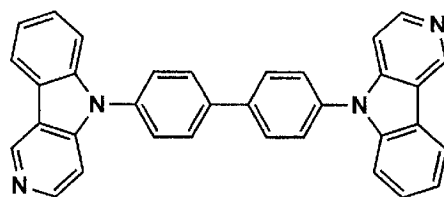
H-25 : 425nm



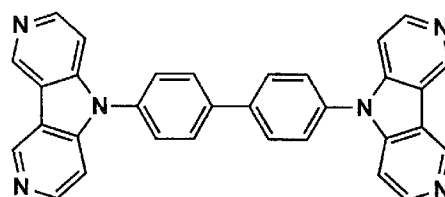
H-26 : 456nm



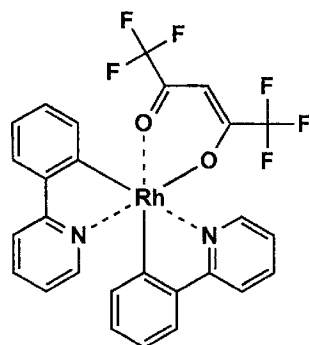
H-27 : 455nm



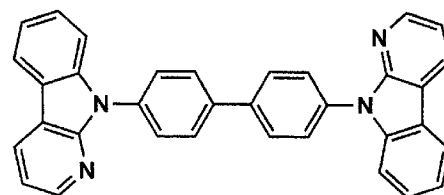
H-28 : 449nm



H-29 : 451nm



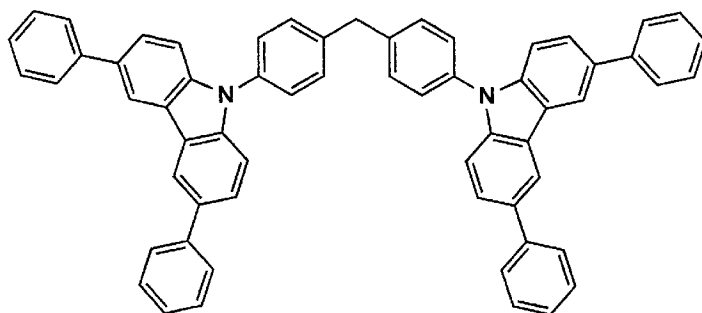
H-30 : 458nm



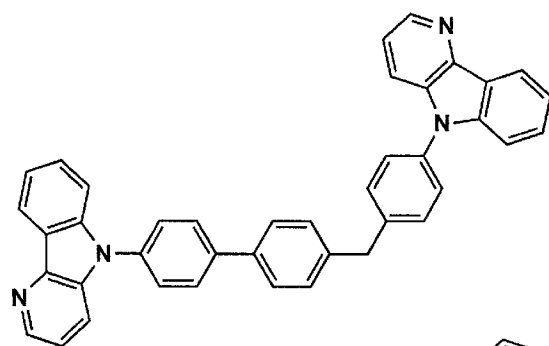
[0103]

[化12]

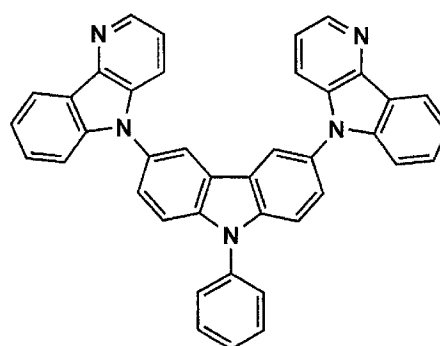
H-31 : 448nm



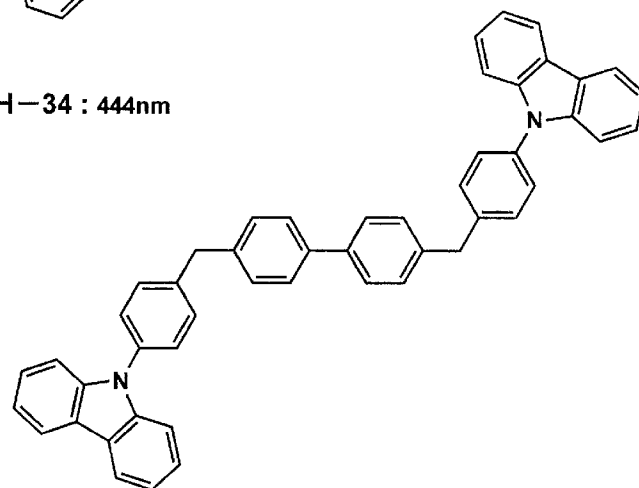
H-32 : 432nm



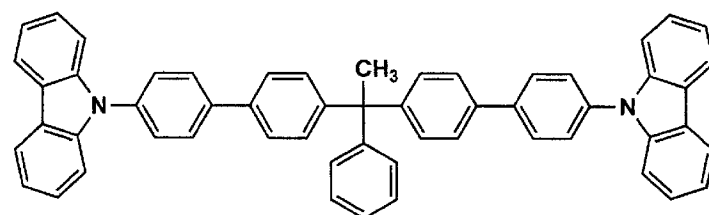
H-33 : 428nm



H-34 : 444nm



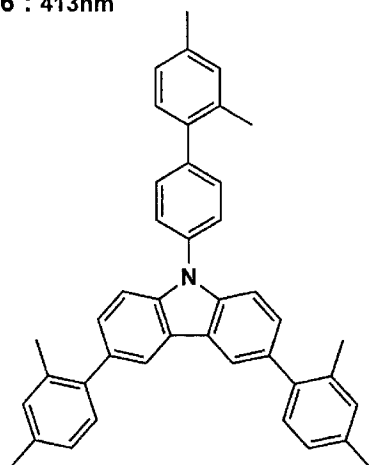
H-35 : 456nm



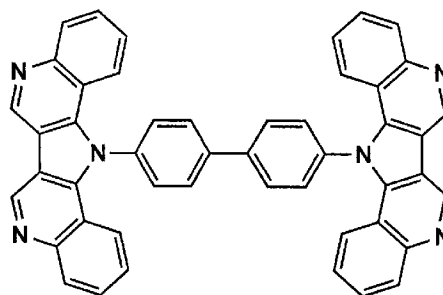
[0104]

[化13]

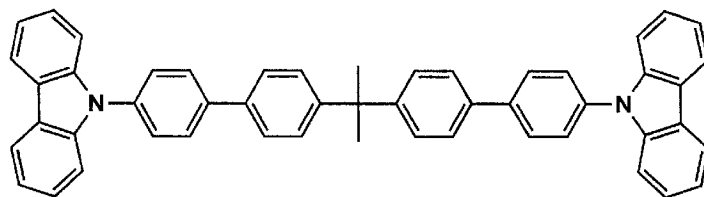
H-36 : 413nm



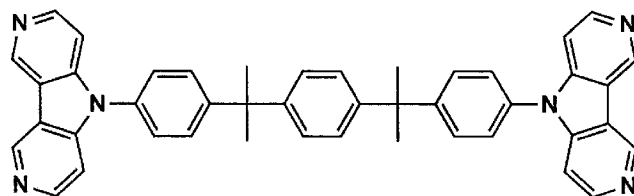
H-37 : 440nm



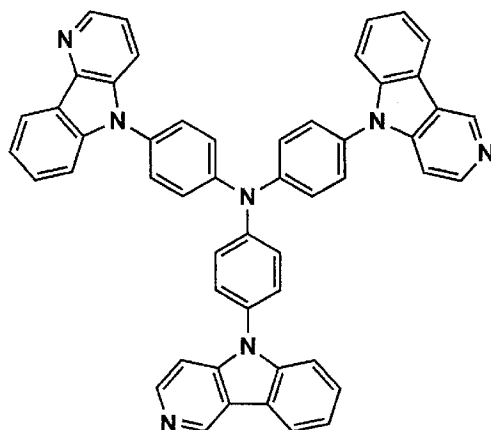
H-38 : 434nm



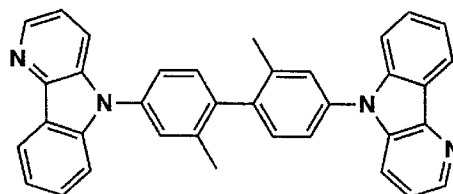
H-39 : 395nm



H-40 : 432nm



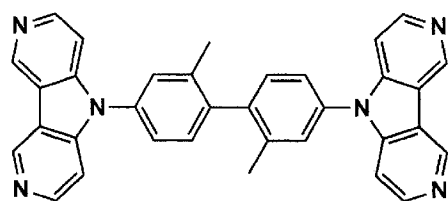
H-41 : 420nm



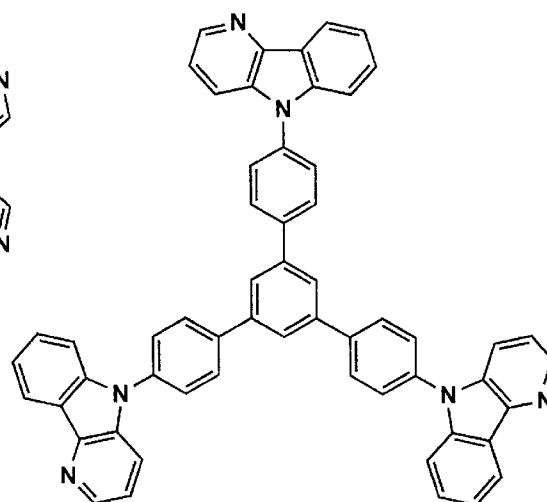
[0105]

[化14]

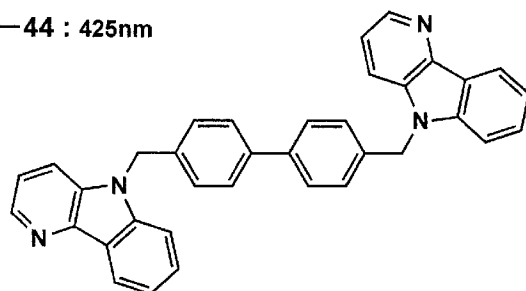
H-42 : 398nm



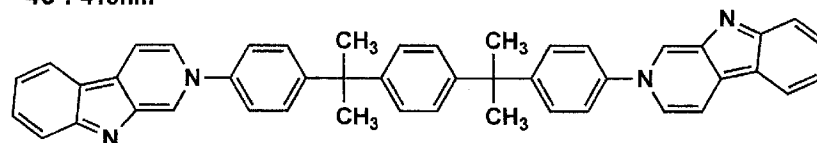
H-43 : 453nm



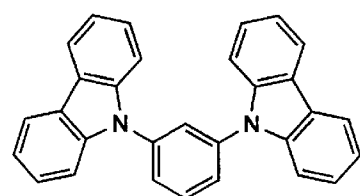
H-44 : 425nm



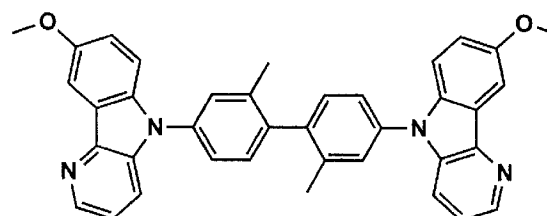
H-45 : 418nm



H-46 : 411nm



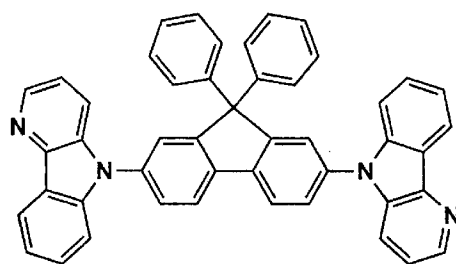
H-47 : 442nm



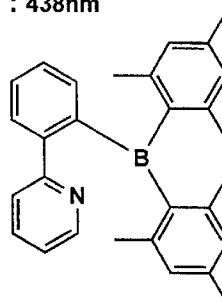
[0106]

[化15]

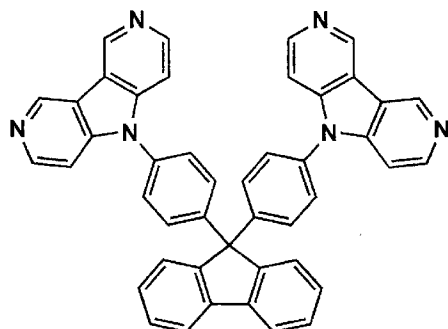
H-48 : 449nm



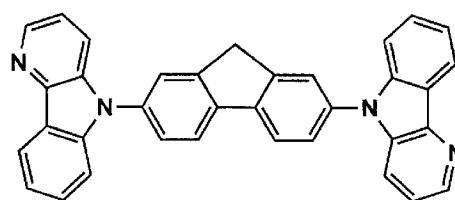
H-49 : 438nm



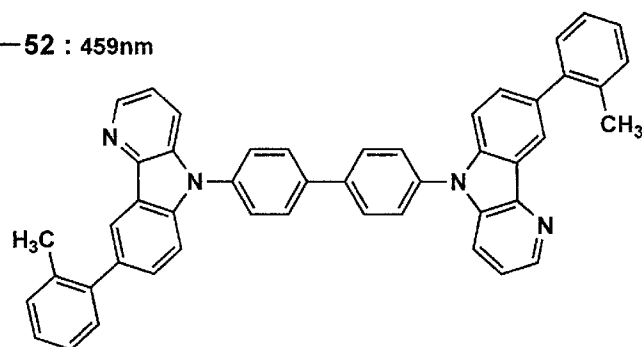
H-50 : 432nm



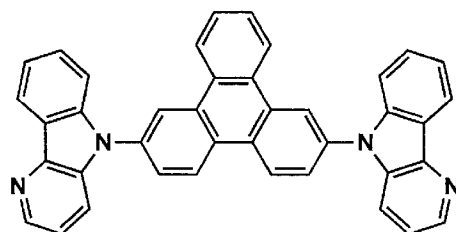
H-51 : 453nm



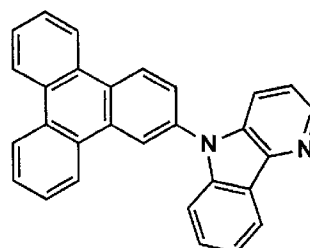
H-52 : 459nm



H-53 : 444nm



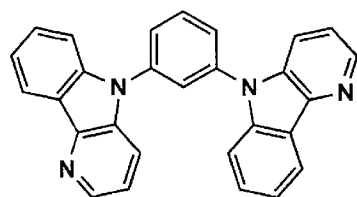
H-54 : 439nm



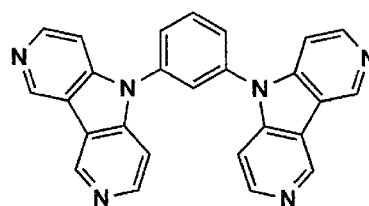
[0107]

[化16]

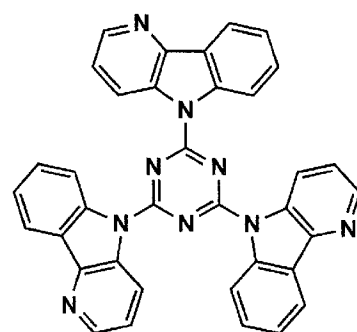
H-55 : 420nm



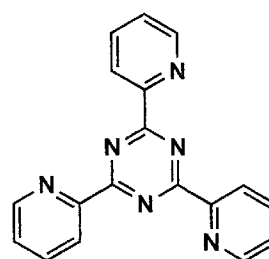
H-56 : 397nm



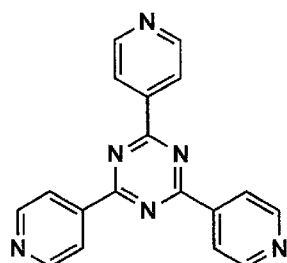
H-57 : 417nm



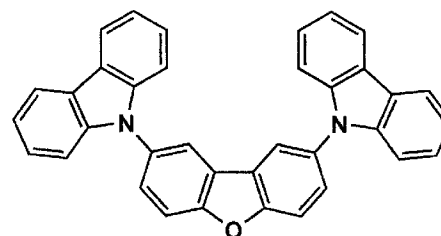
H-58 : 413nm



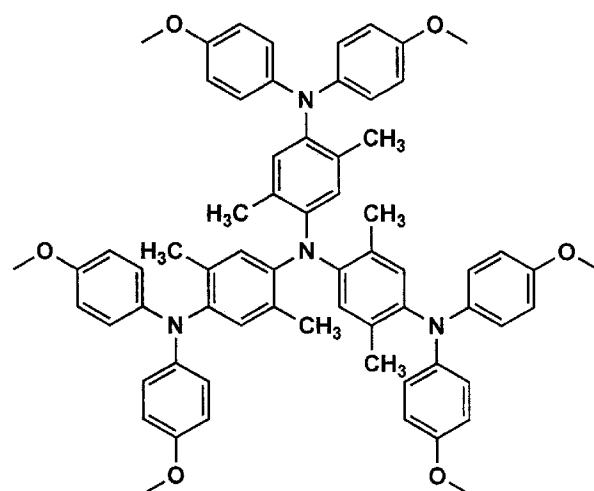
H-59 : 397nm



H-60 : 414nm



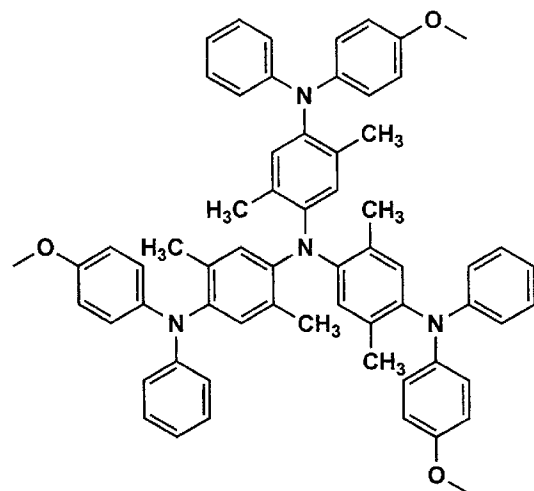
H-61 : 449nm



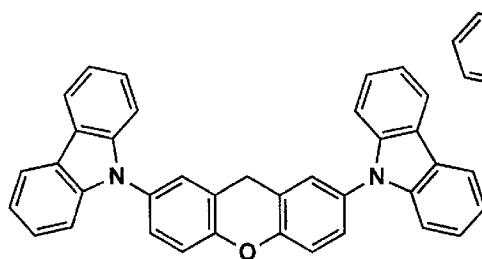
[0108]

[化17]

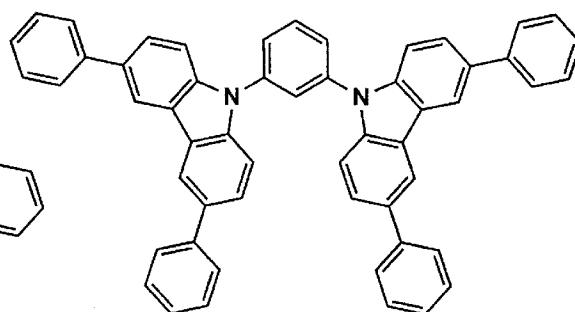
H-62 : 444nm



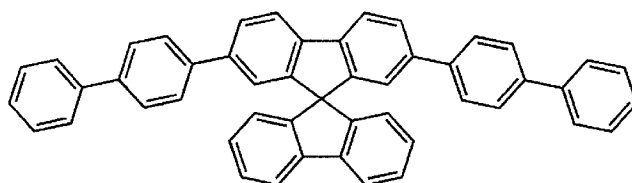
H-63 : 411nm



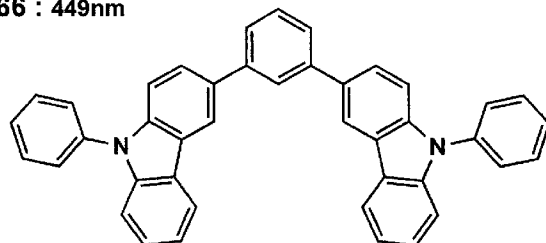
H-64 : 448nm



H-65 : 452nm



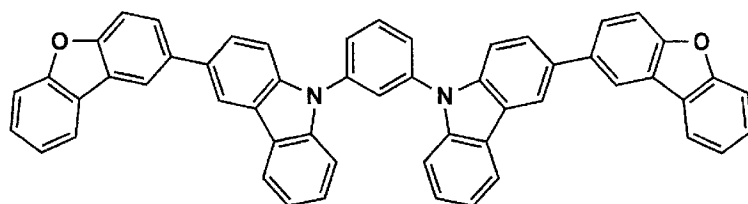
H-66 : 449nm



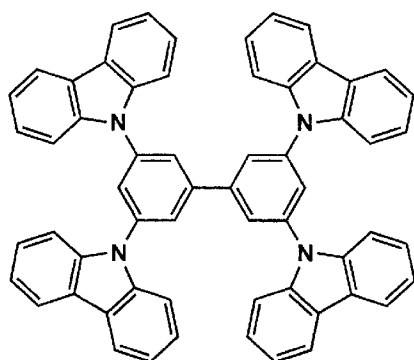
[0109]

[化18]

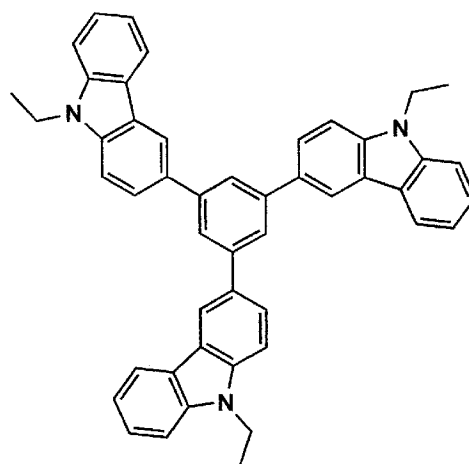
H-67 : 442nm



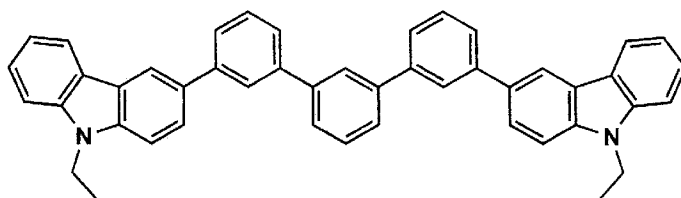
H-68 : 446nm



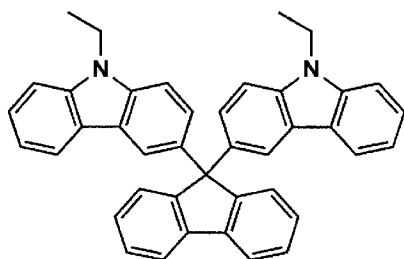
H-69 : 450nm



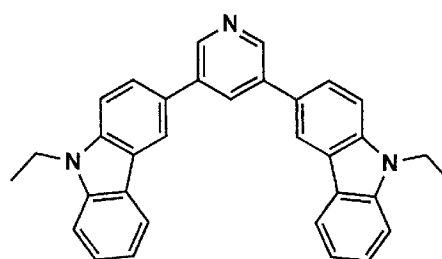
H-70 : 451nm



H-71 : 432nm



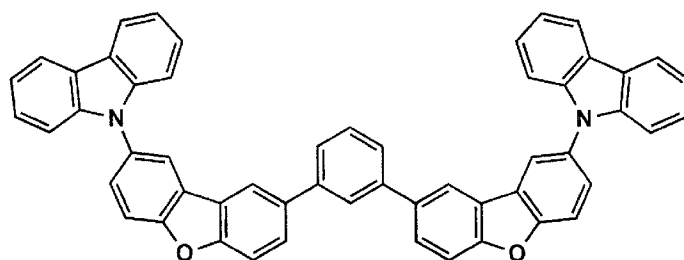
H-72 : 454nm



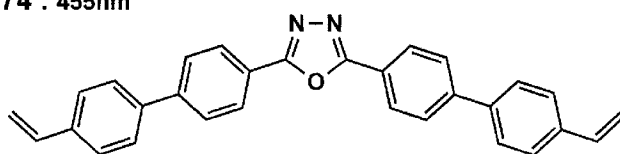
[0110]

[化19]

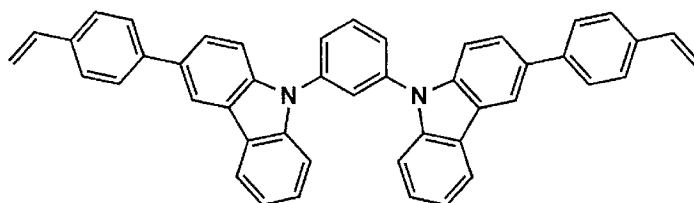
H-73 : 437nm



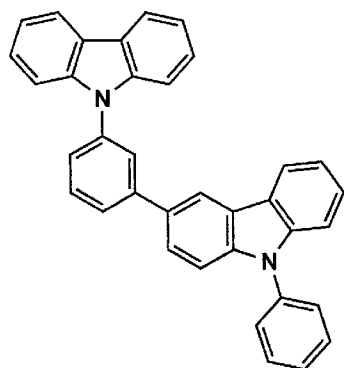
H-74 : 455nm



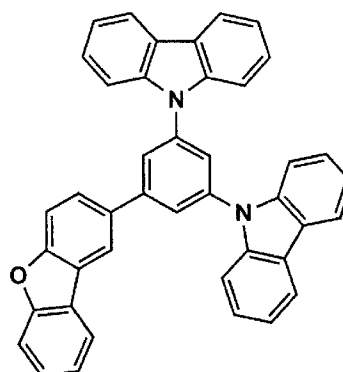
H-75 : 441nm



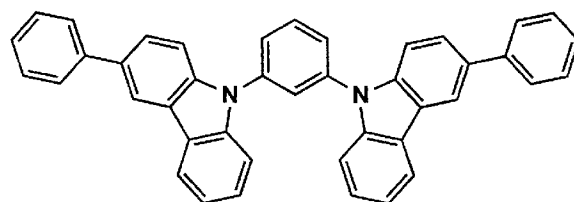
H-76 : 446nm



H-77 : 436nm



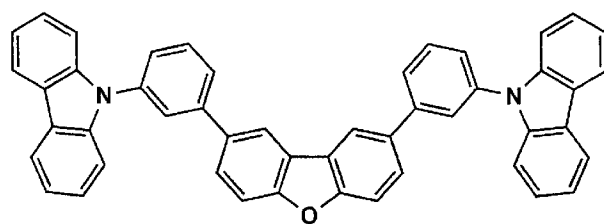
H-78 : 446nm



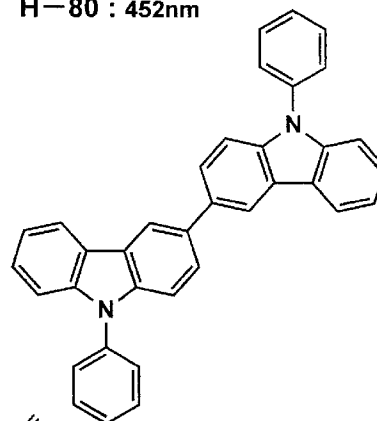
[0111]

[化20]

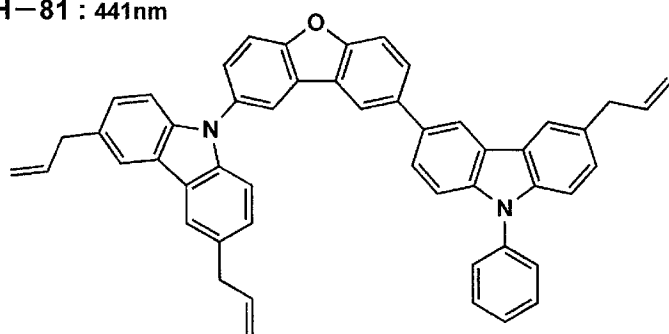
H-79 : 436nm



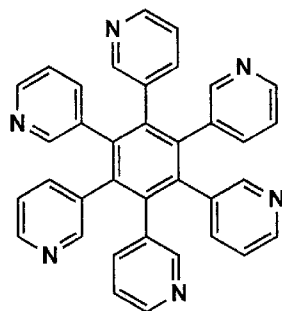
H-80 : 452nm



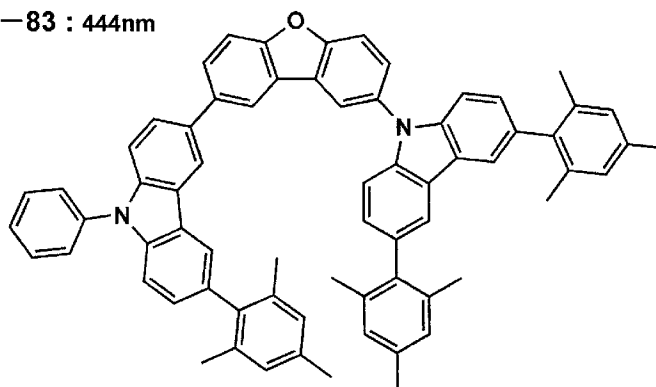
H-81 : 441nm



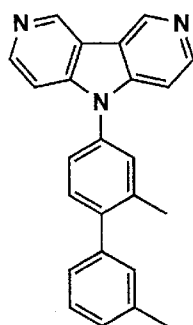
H-82 : 419nm



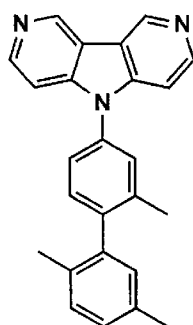
H-83 : 444nm



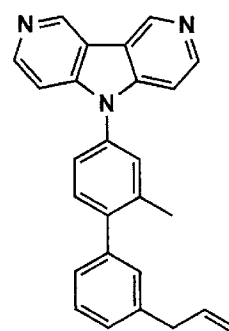
H-84 : 431nm



H-85 : 397nm



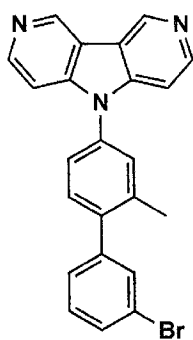
H-86 : 436nm



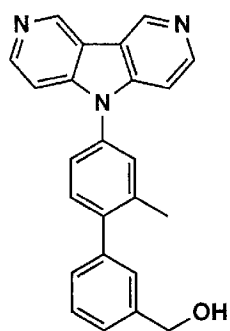
[0112]

[化21]

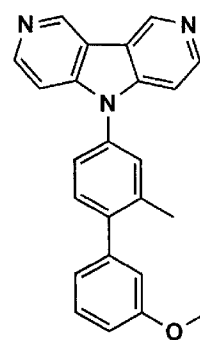
H-87 : 430nm



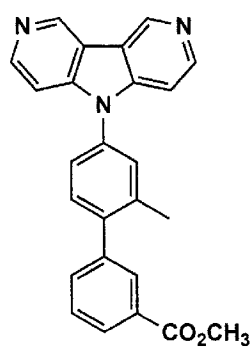
H-88 : 431nm



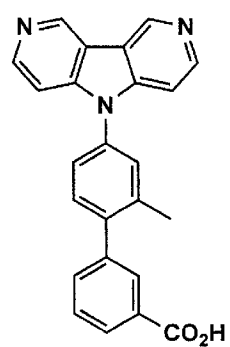
H-89 : 426nm



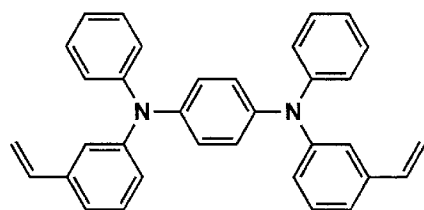
H-90 : 430nm



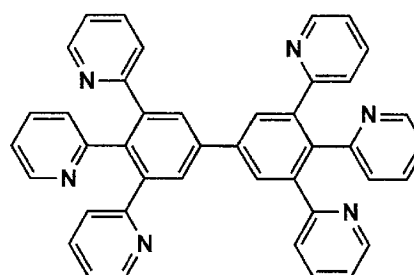
H-91 : 430nm



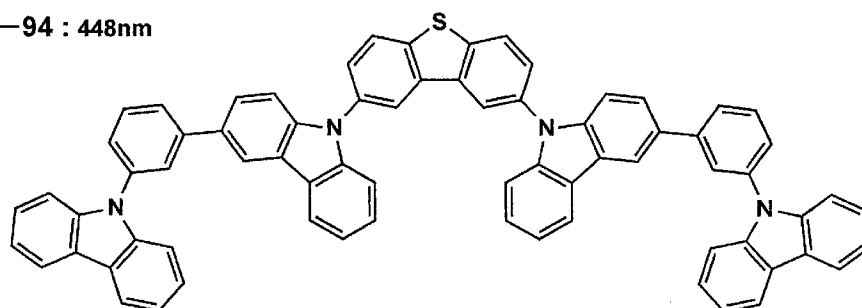
H-92 : 447nm



H-93 : 398nm



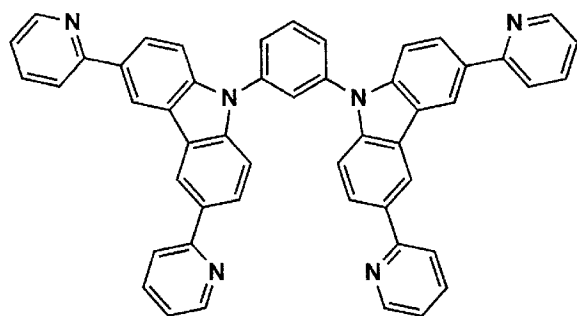
H-94 : 448nm



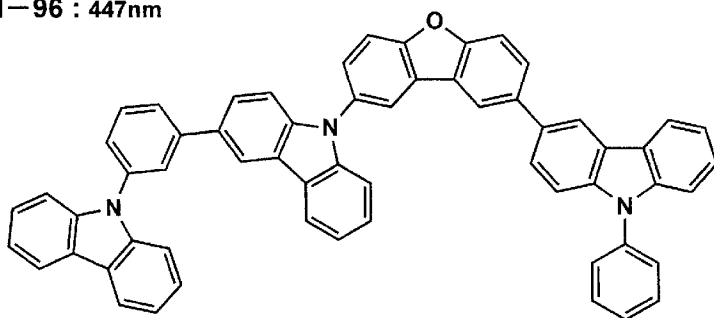
[0113]

[化22]

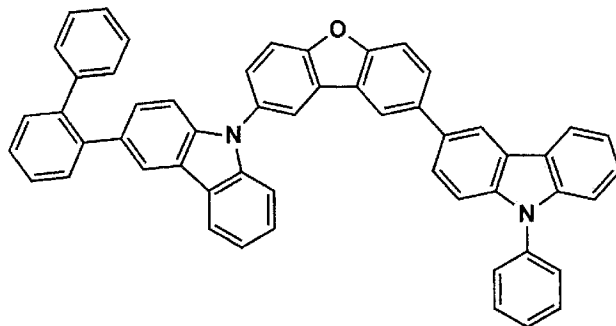
H-95 : 447nm



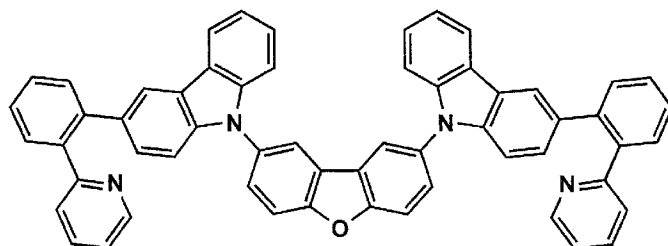
H-96 : 447nm



H-97 : 443nm



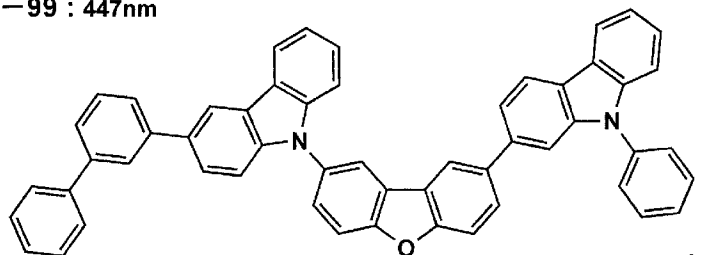
H-98 : 415nm



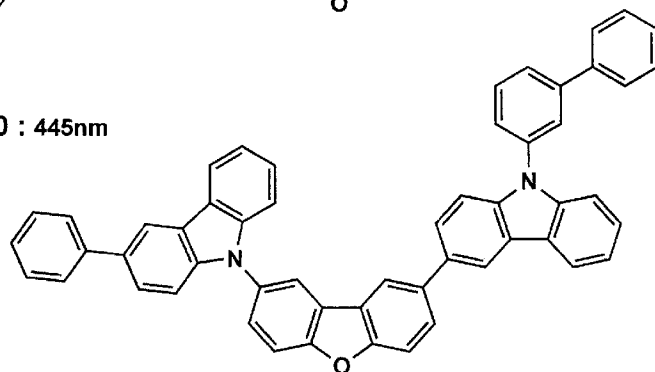
[0114]

[化23]

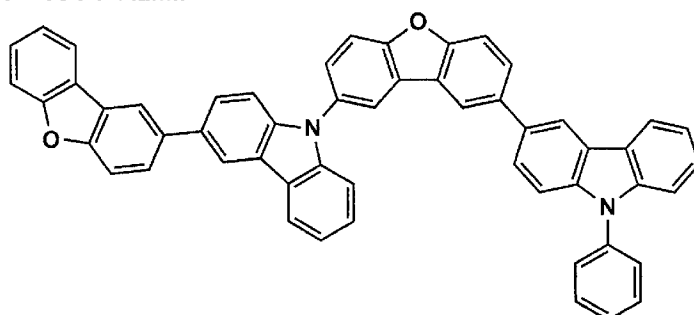
H-99 : 447nm



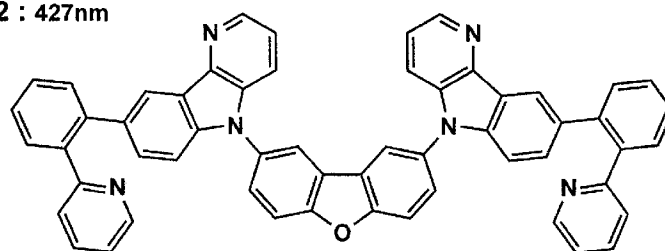
H-100 : 445nm



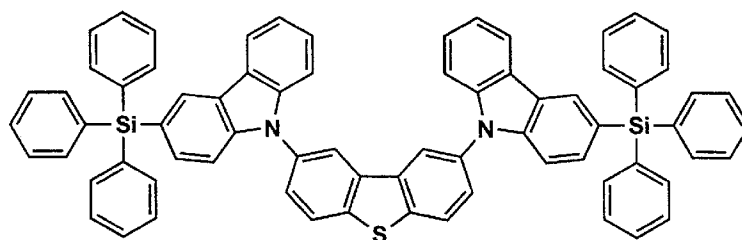
H-101 : 442nm



H-102 : 427nm



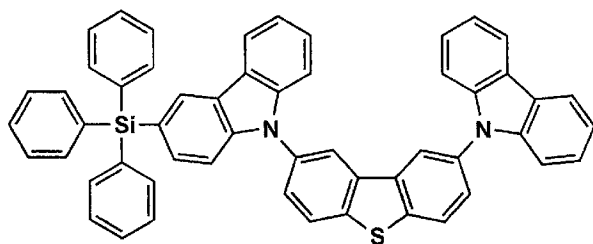
H-103 : 430nm



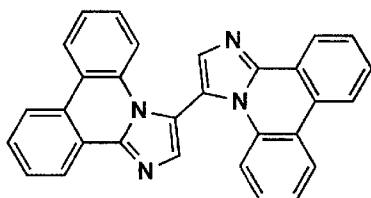
[0115]

[化24]

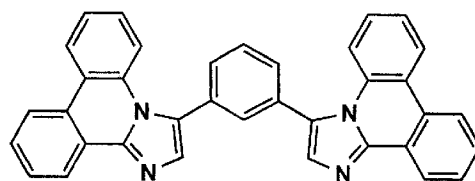
H-104 : 430nm



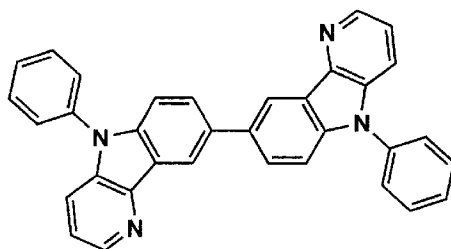
H-105 : 430nm



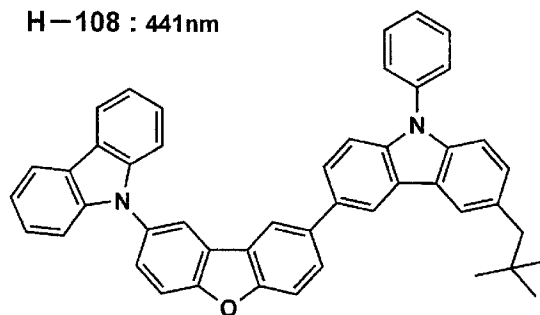
H-106 : 430nm



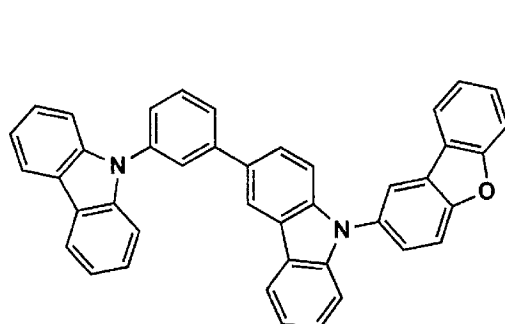
H-107 : 448nm



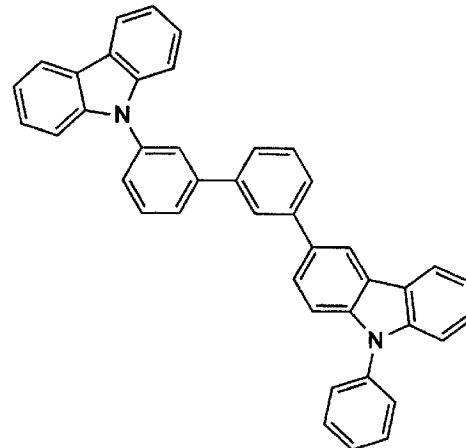
H-108 : 441nm



H-109 : 446nm



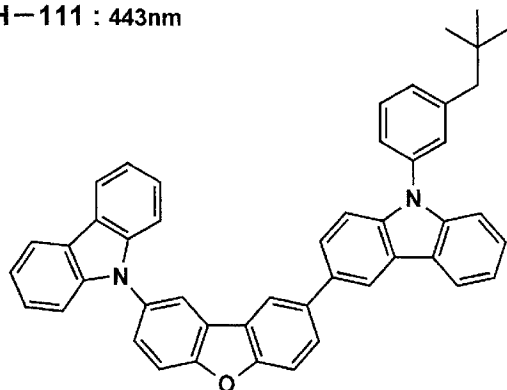
H-110 : 449nm



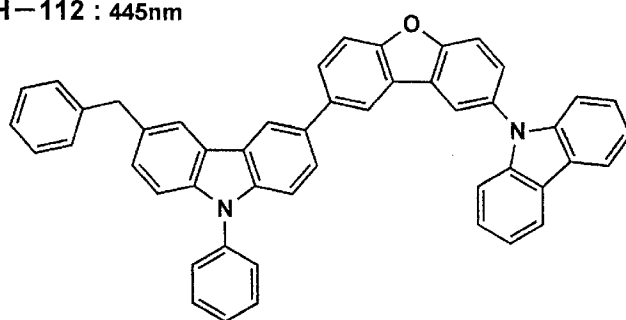
[0116]

[化25]

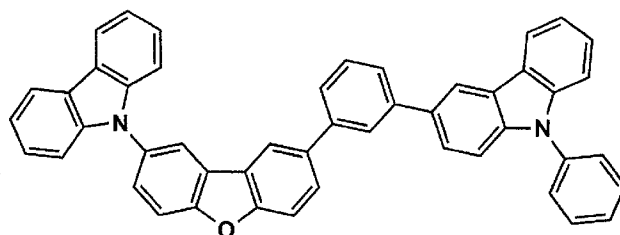
H-111 : 443nm



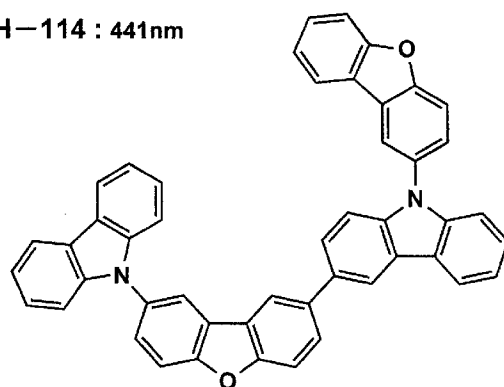
H-112 : 445nm



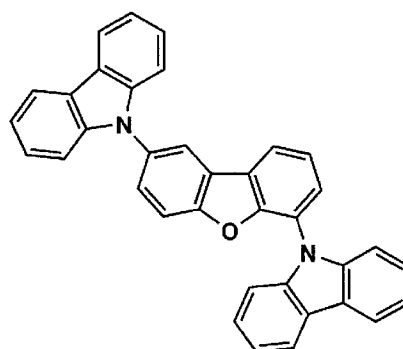
H-113 : 449nm



H-114 : 441nm



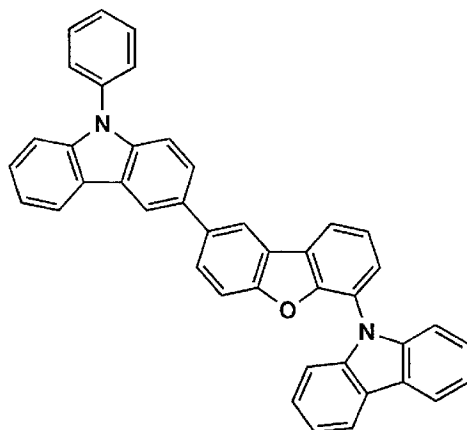
H-115 : 419nm



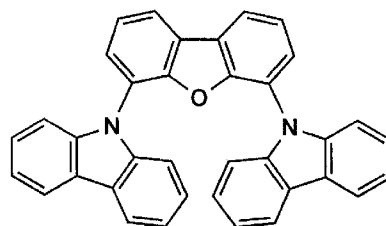
[0117]

[化26]

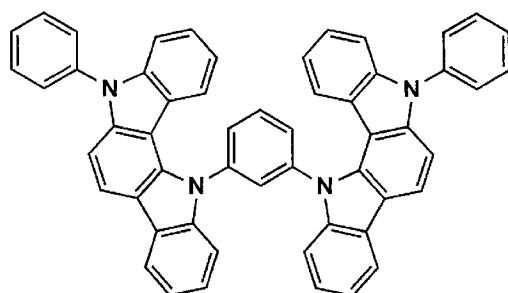
H-116 : 448nm



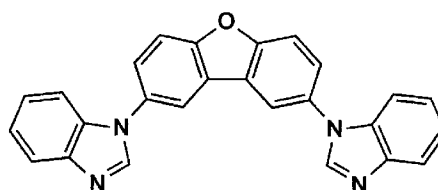
H-117 : 423nm



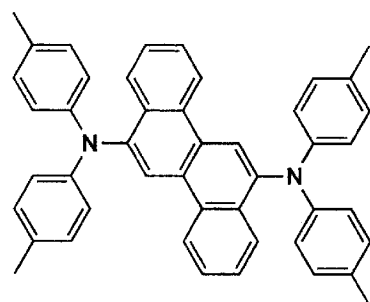
H-118 : 431nm



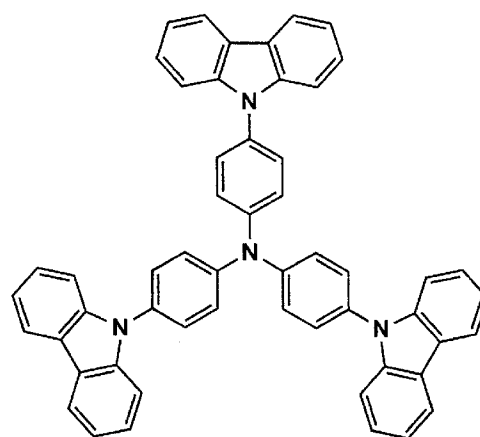
H-119 : 413nm



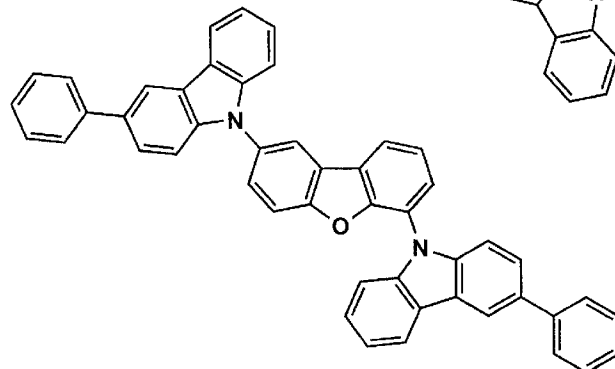
H-120 : 403nm



H-121 : 435nm



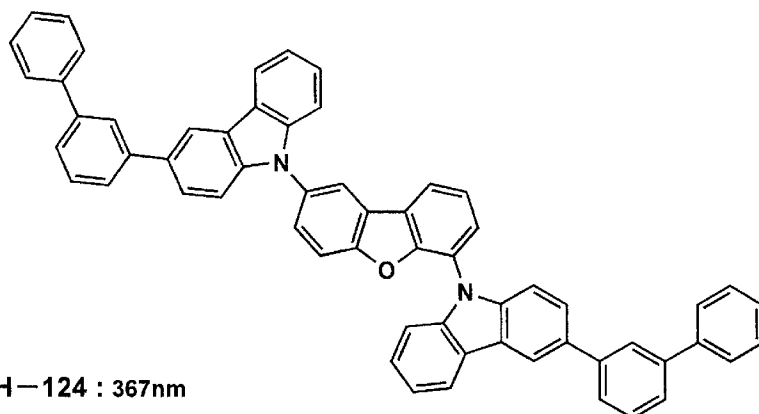
H-122 : 449nm



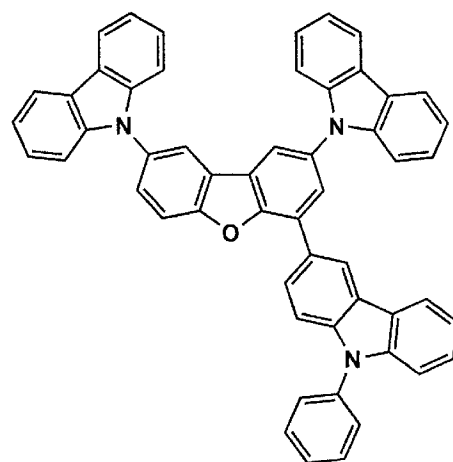
[0118]

[化27]

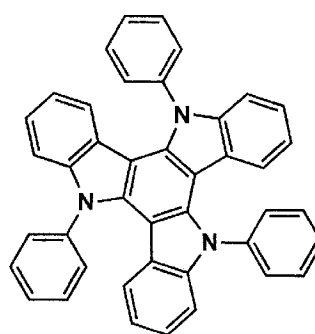
H-123 : 449nm



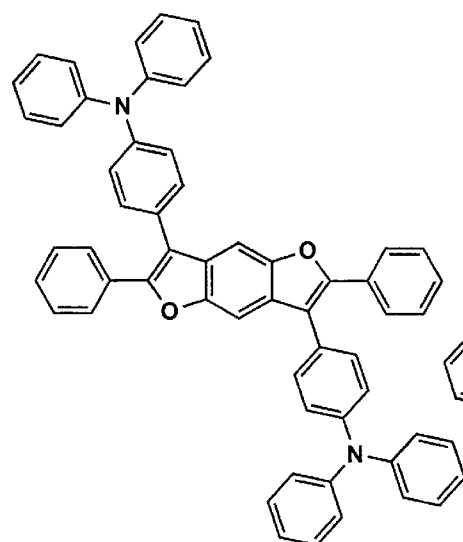
H-124 : 367nm



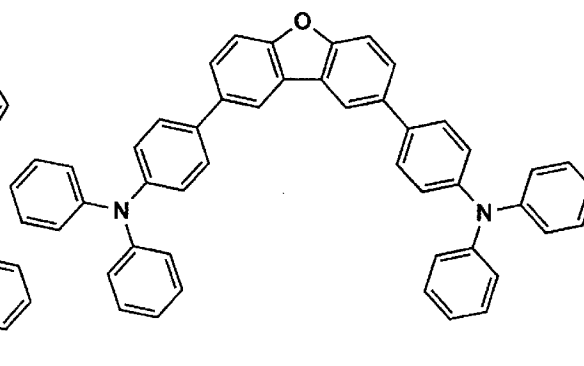
H-125 : 436nm



H-126 : 423nm



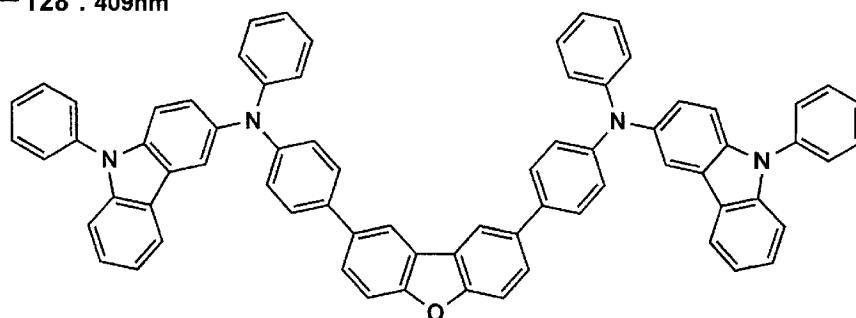
H-127 : 374nm



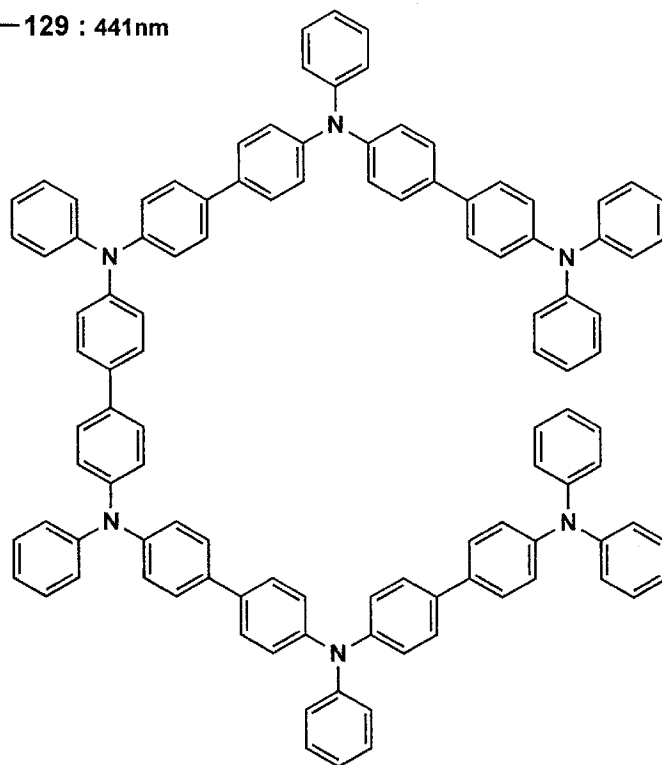
[0119]

[化28]

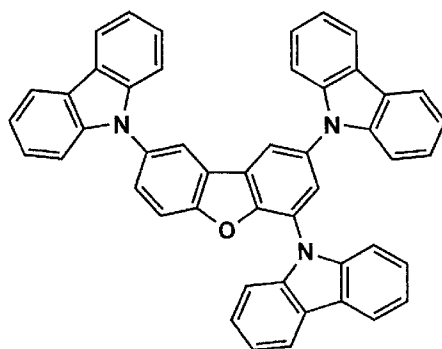
H-128 : 409nm



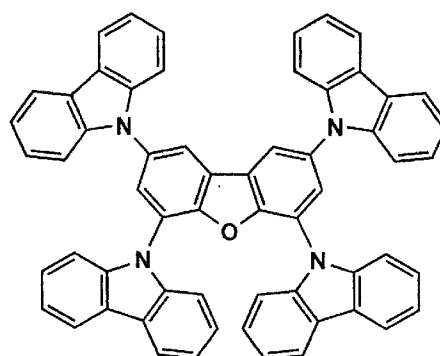
H-129 : 441nm



H-130 : 422nm



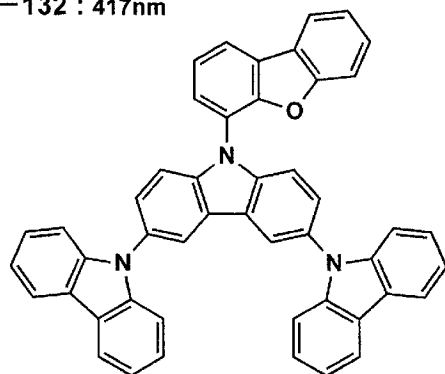
H-131 : 430nm



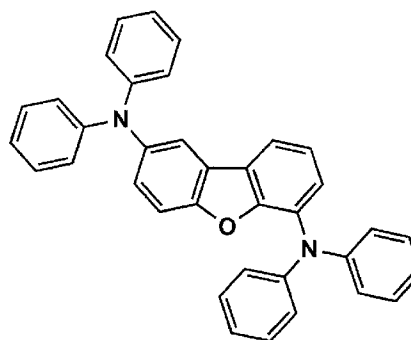
[0120]

[化29]

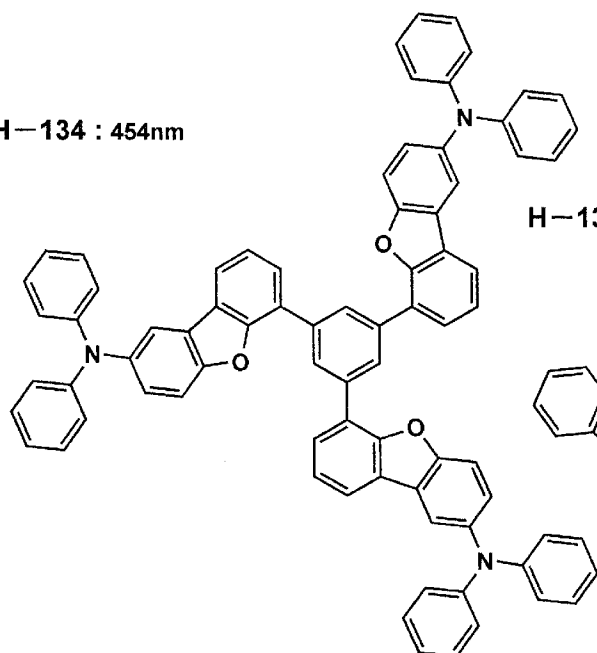
H-132 : 417nm



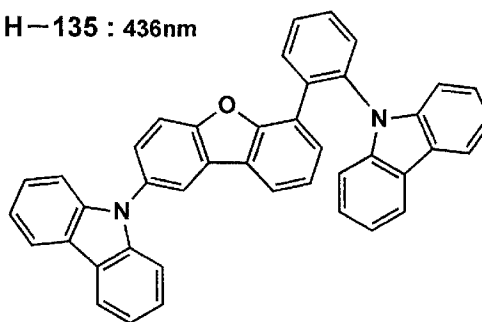
H-133 : 451nm



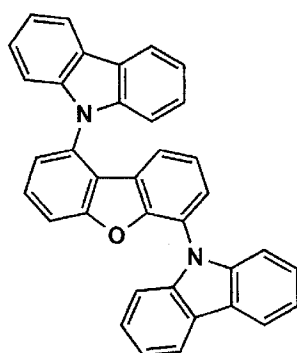
H-134 : 454nm



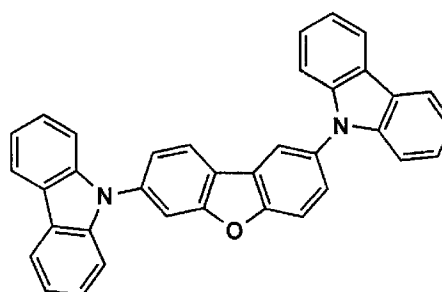
H-135 : 436nm



H-136 : 418nm



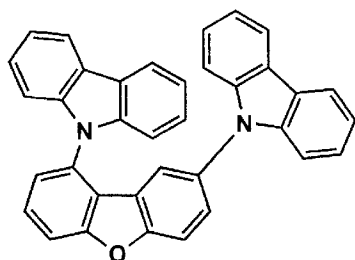
H-137 : 434nm



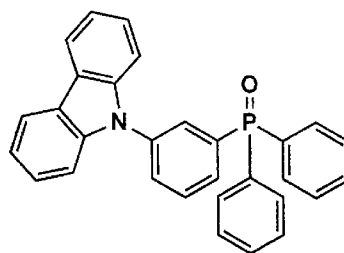
[0121]

[化30]

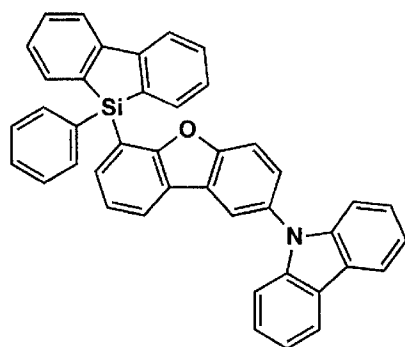
H-138 : 420nm



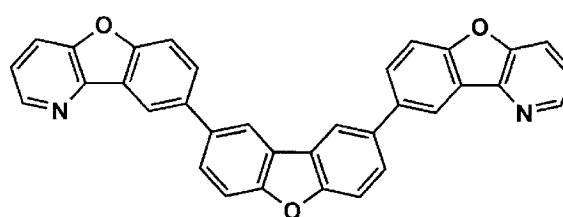
H-139 : 411nm



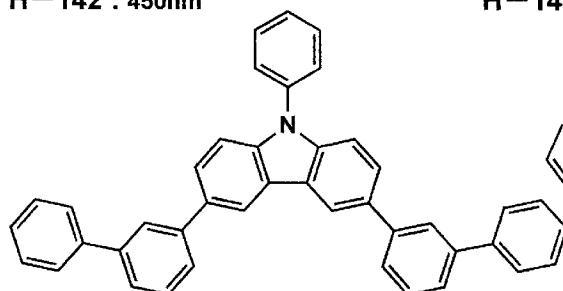
H-140 : 452nm



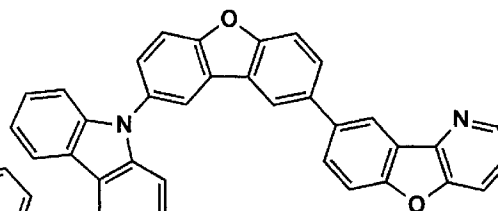
H-141 : 419nm



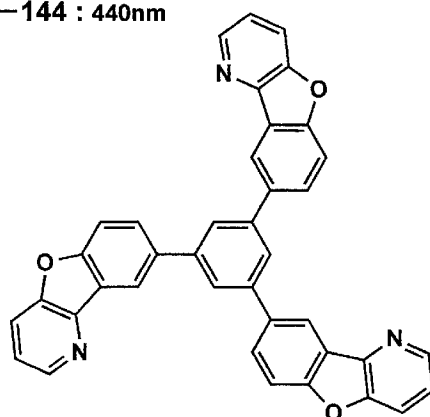
H-142 : 450nm



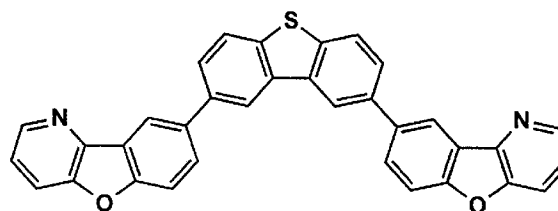
H-143 : 416nm



H-144 : 440nm



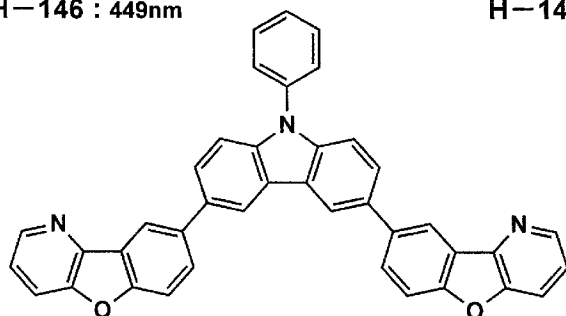
H-145 : 415nm



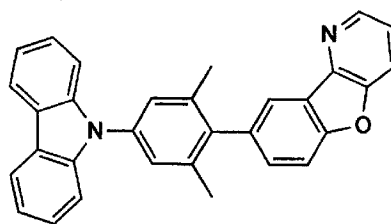
[0122]

[化31]

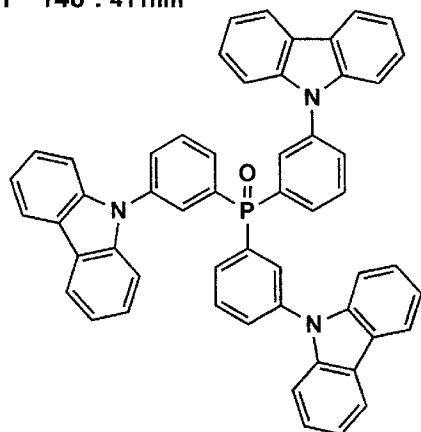
H-146 : 449nm



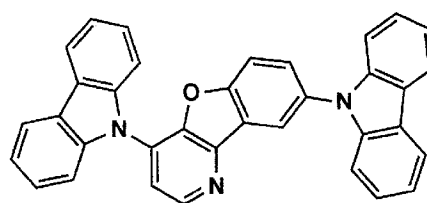
H-147 : 414nm



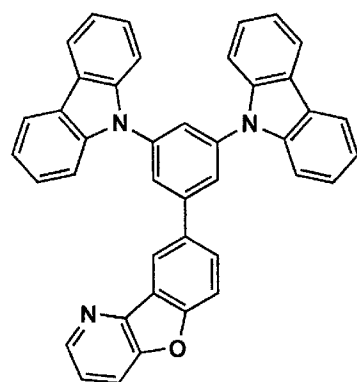
H-148 : 411nm



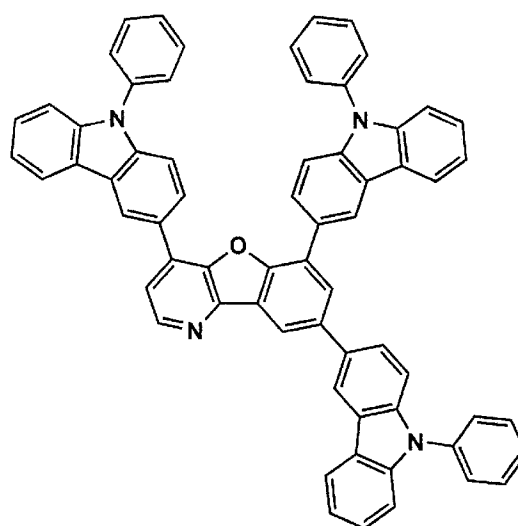
H-149 : 415nm



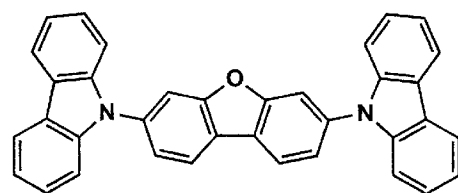
H-150 : 414nm



H-151 : 458nm



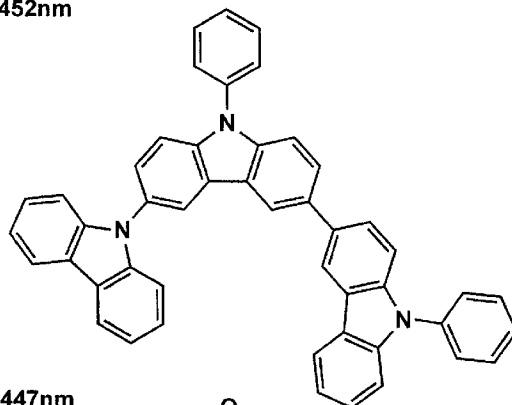
H-152 : 447nm



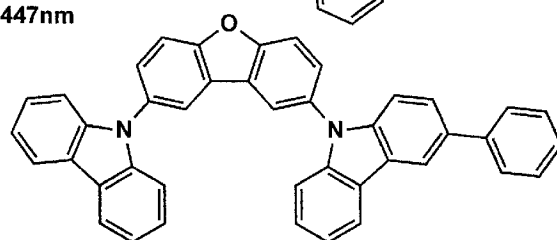
[0123]

[化32]

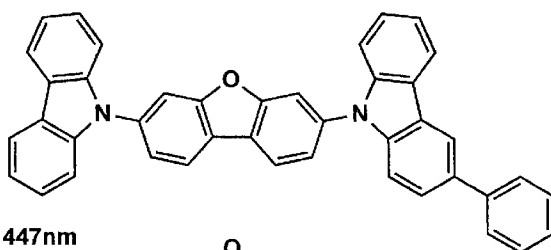
H-153 : 452nm



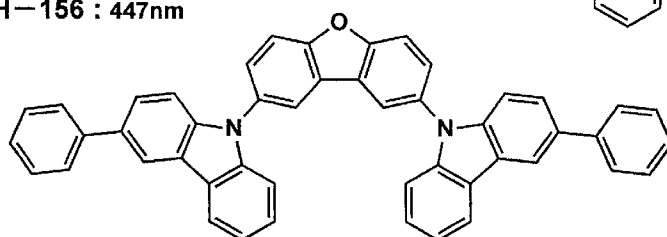
H-154 : 447nm



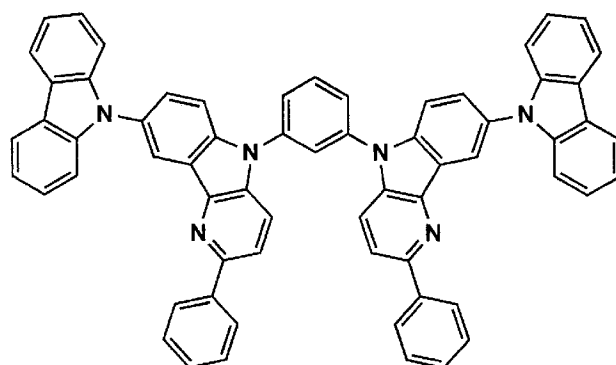
H-155 : 447nm



H-156 : 447nm



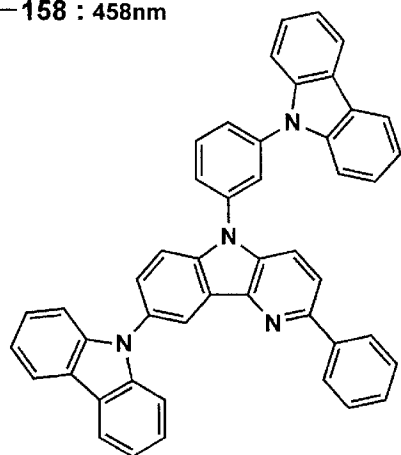
H-157 : 459nm



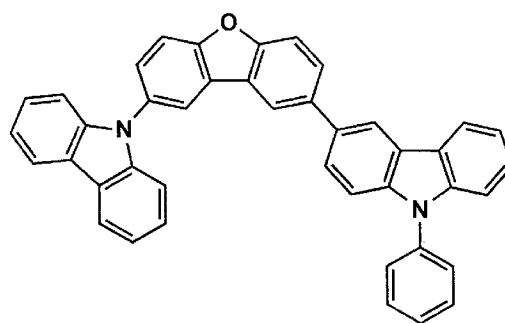
[0124]

[化33]

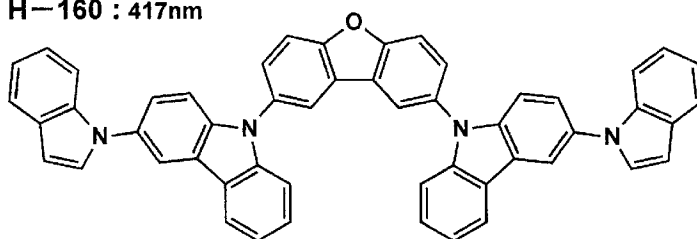
H-158 : 458nm



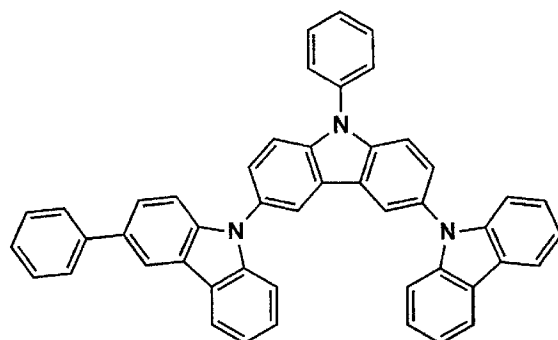
H-159 : 444nm



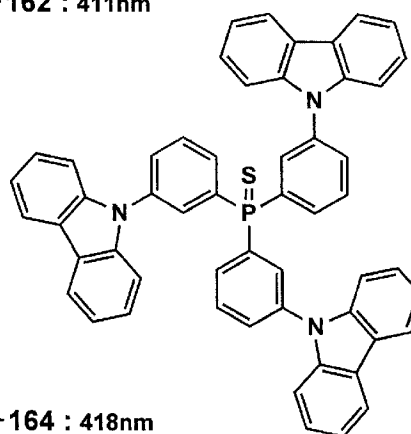
H-160 : 417nm



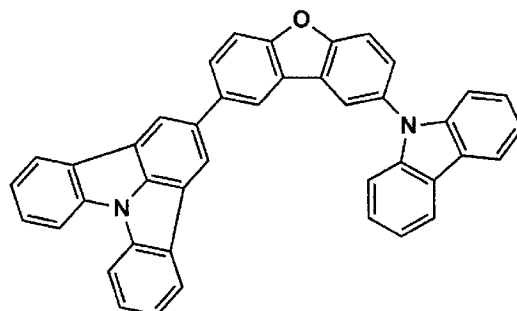
H-161 : 446nm



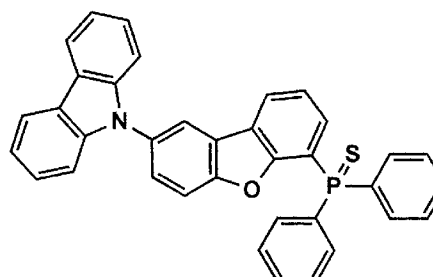
H-162 : 411nm



H-163 : 439nm



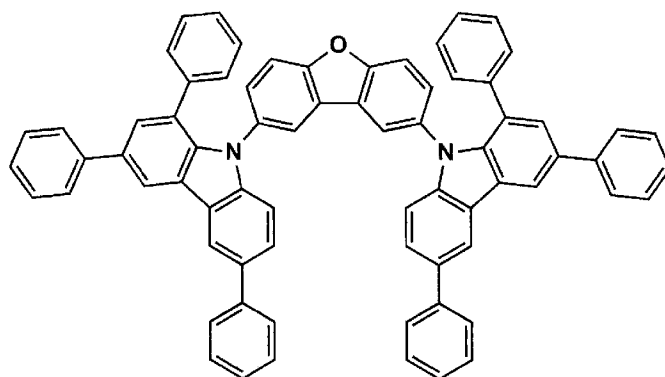
H-164 : 418nm



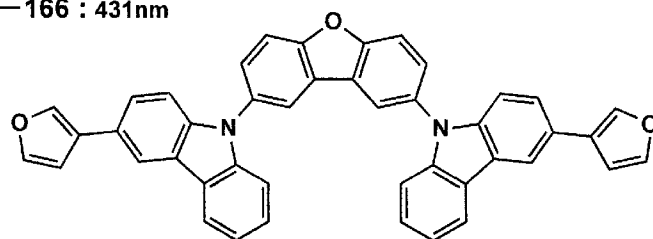
[0125]

[化34]

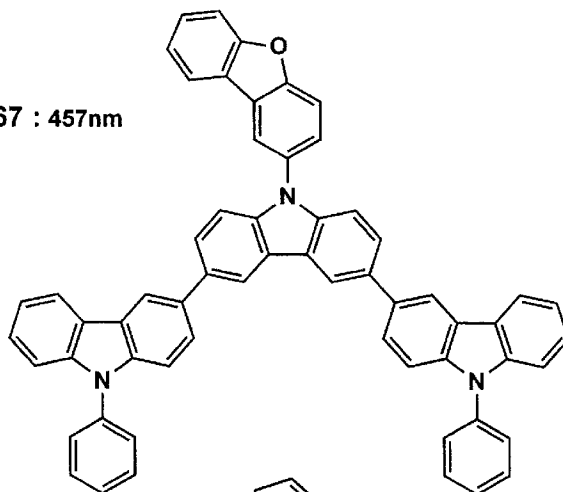
H-165 : 450nm



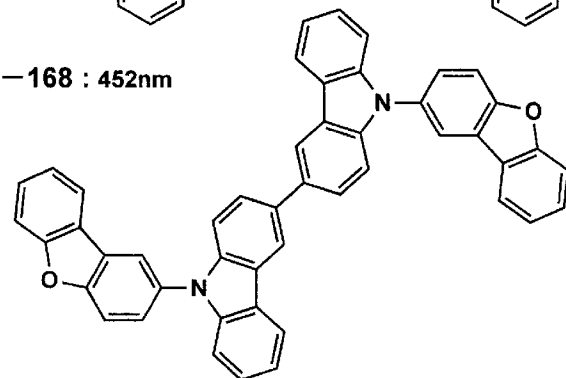
H-166 : 431nm



H-167 : 457nm



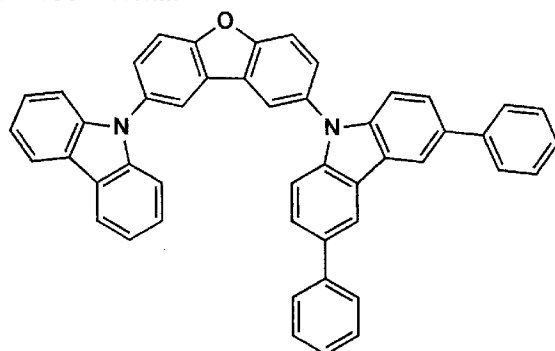
H-168 : 452nm



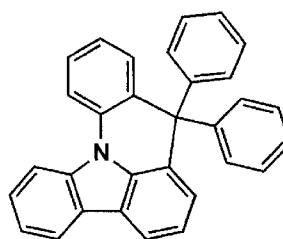
[0126]

[化35]

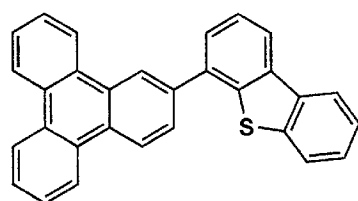
H-169 : 449nm



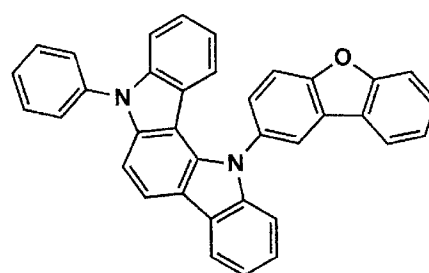
H-170 : 418nm



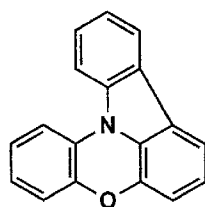
H-171 : 337nm



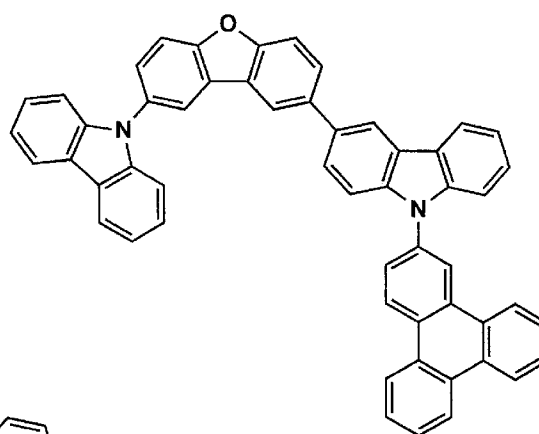
H-172 : 430nm



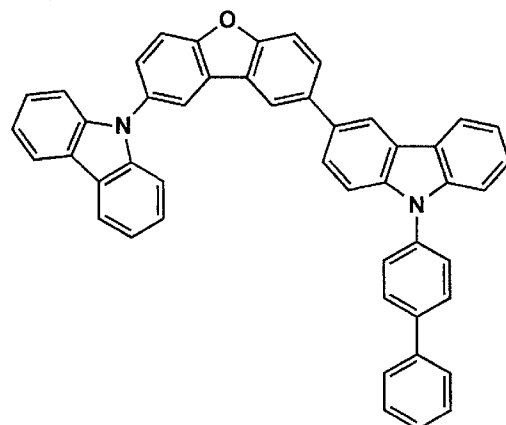
H-173 : 366nm



H-174 : 442nm



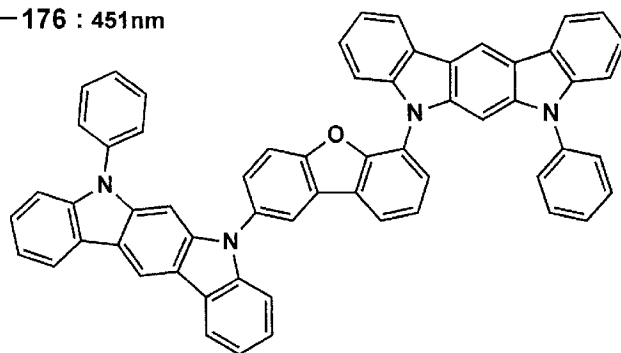
H-175 : 455nm



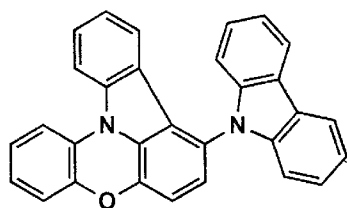
[0127]

[化36]

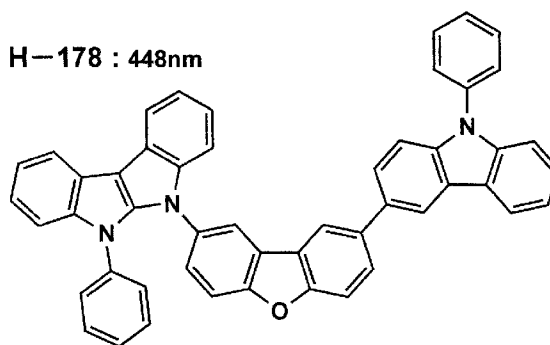
H-176 : 451nm



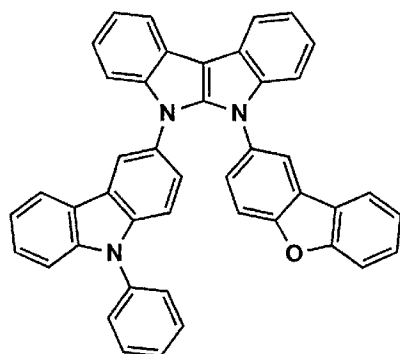
H-177 : 451nm



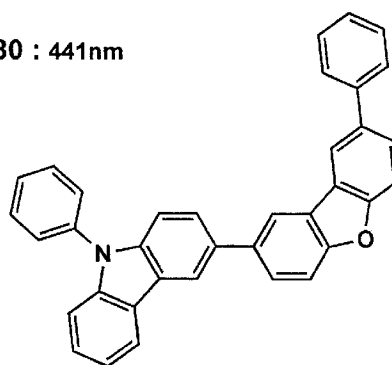
H-178 : 448nm



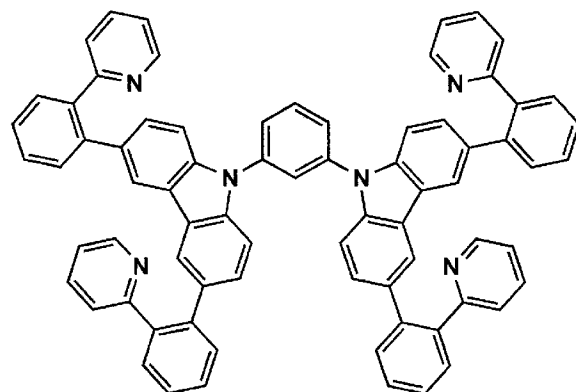
H-179 : 414nm



H-180 : 441nm



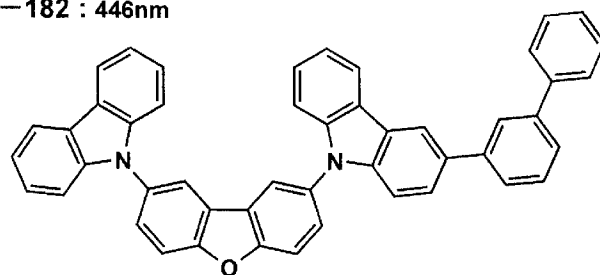
H-181 : 445nm



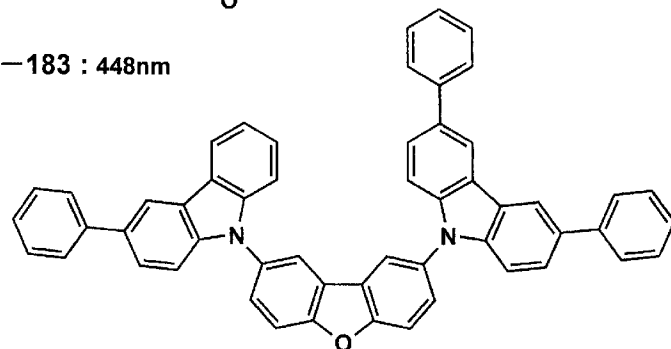
[0128]

[化37]

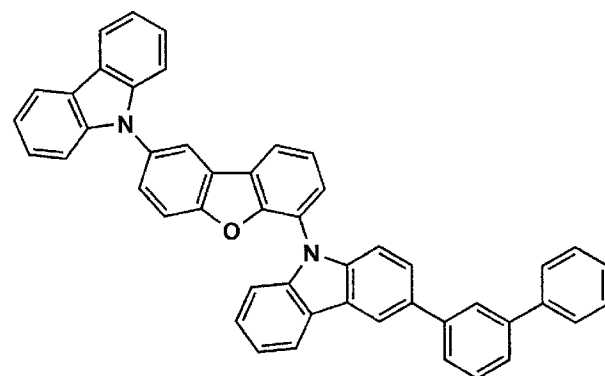
H-182 : 446nm



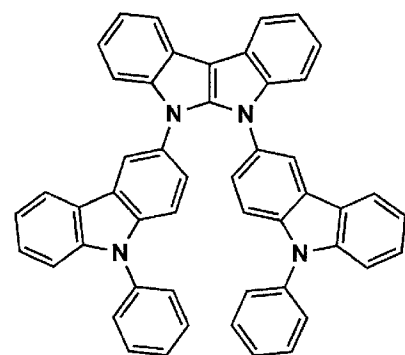
H-183 : 448nm



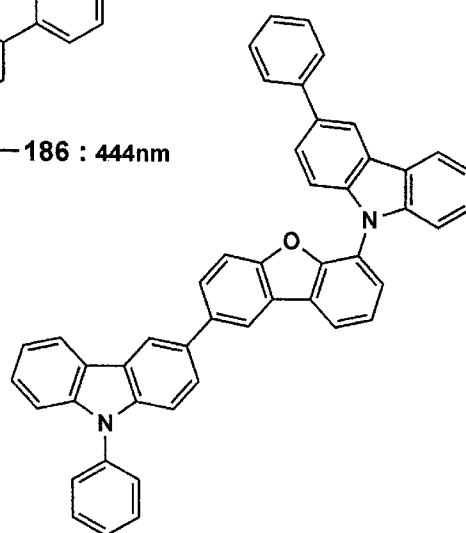
H-184 : 445nm



H-185 : 414nm



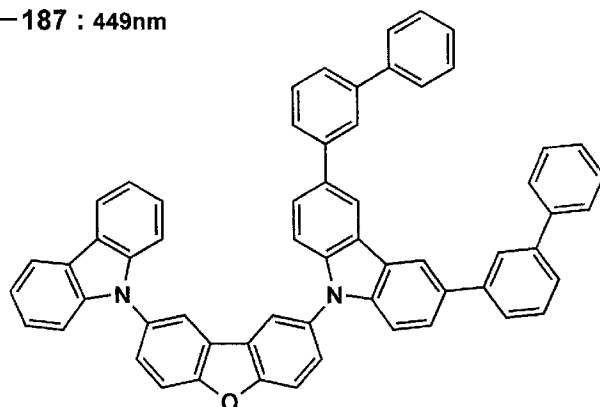
H-186 : 444nm



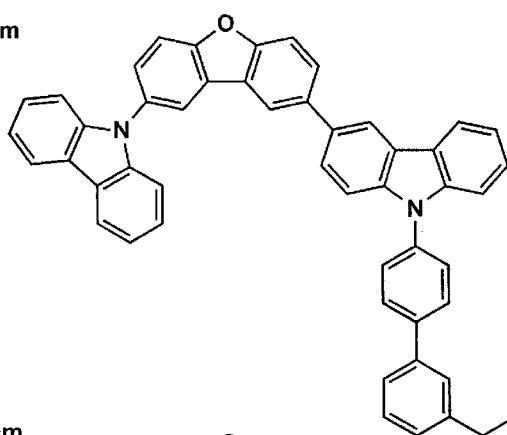
[0129]

[化38]

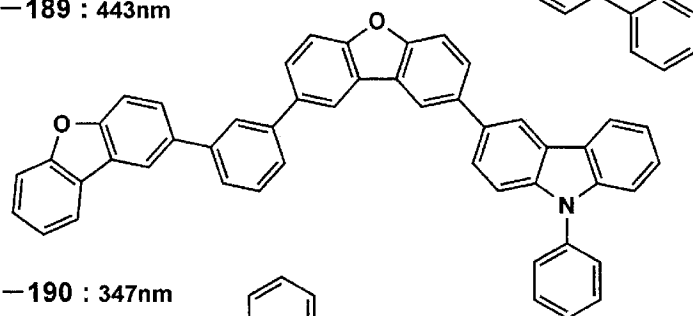
H-187 : 449nm



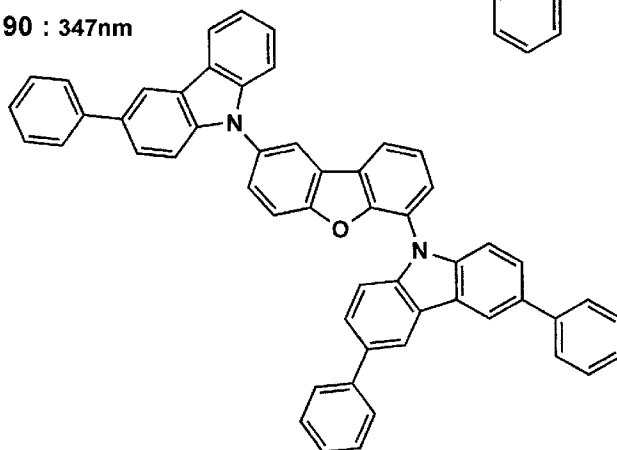
H-188 : 456nm



H-189 : 443nm



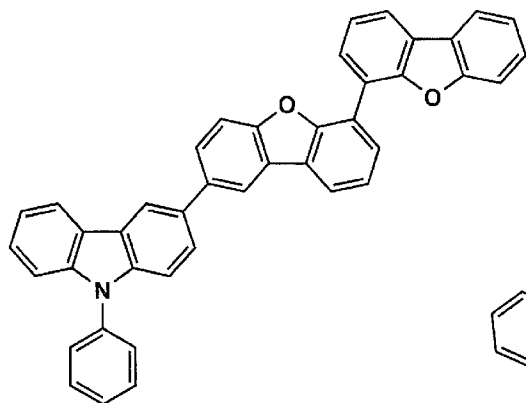
H-190 : 347nm



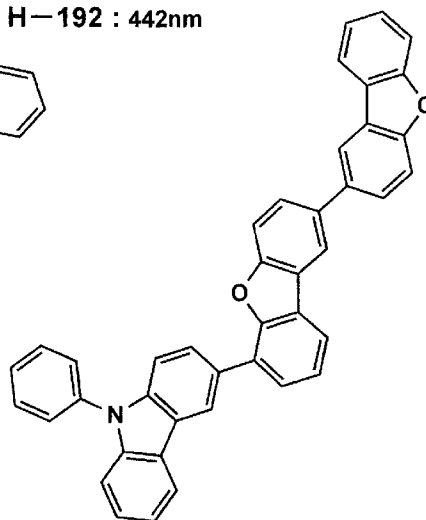
[0130]

[化39]

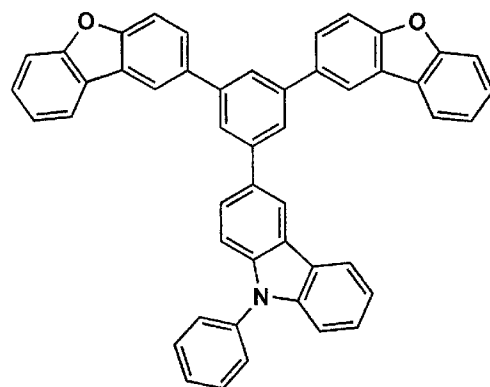
H-191 : 449nm



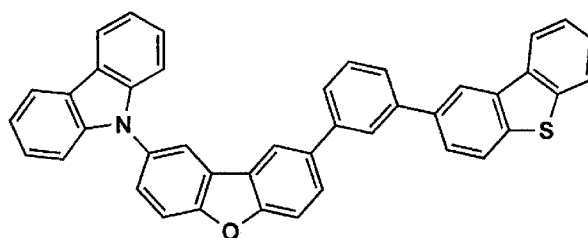
H-192 : 442nm



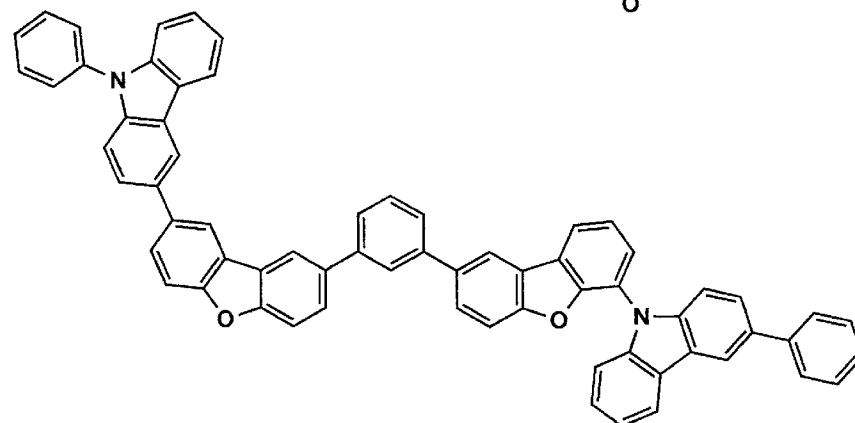
H-193 : 448nm



H-194 : 445nm



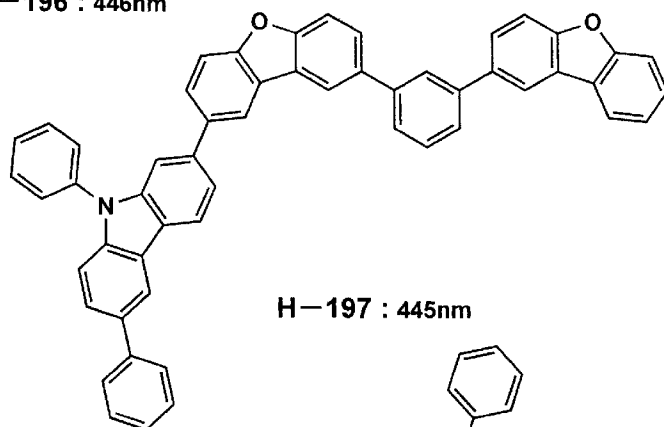
H-195 : 444nm



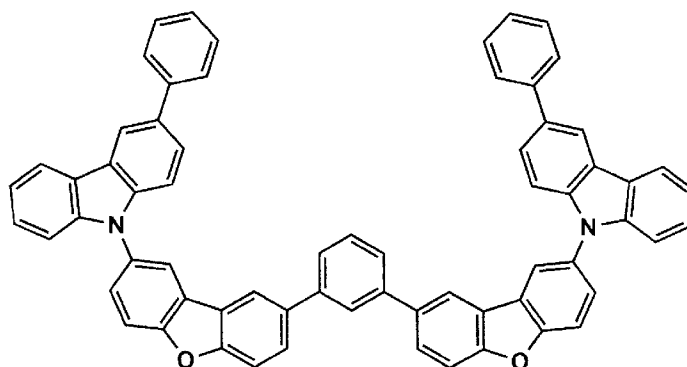
[0131]

[化40]

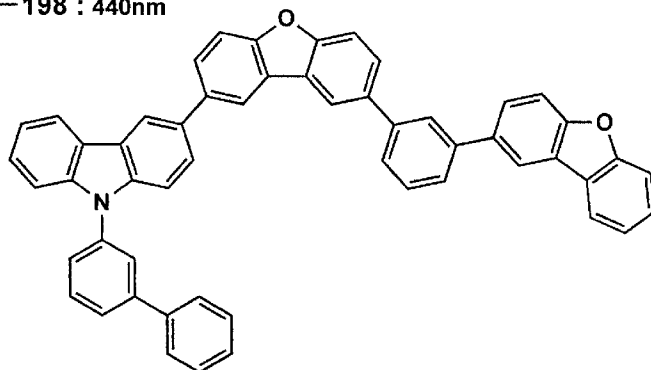
H-196 : 446nm



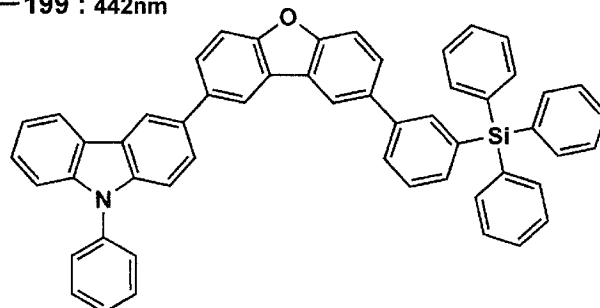
H-197 : 445nm



H-198 : 440nm



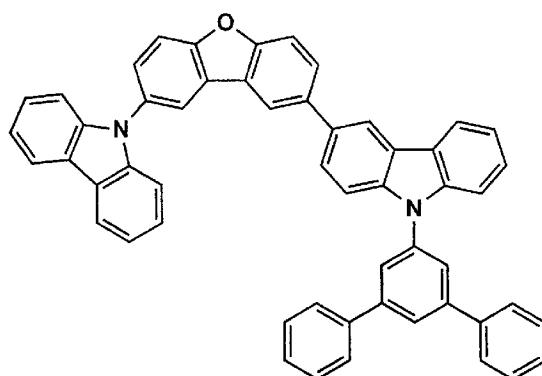
H-199 : 442nm



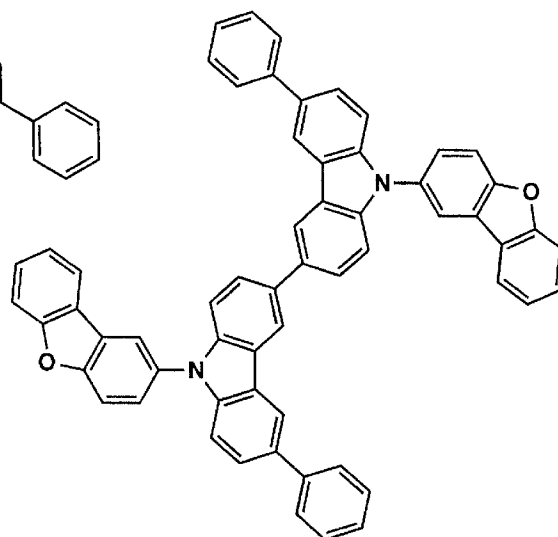
[0132]

[化41]

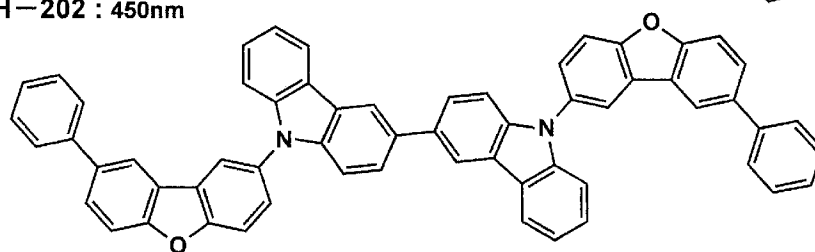
H-200 : 439nm



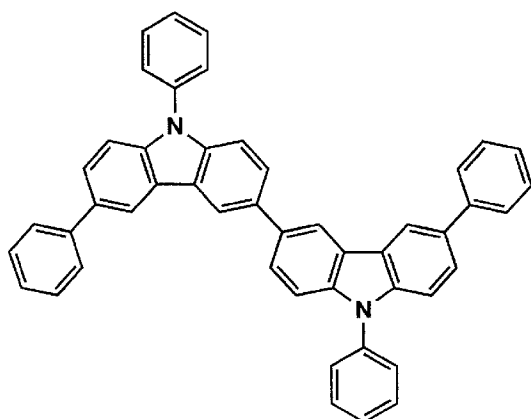
H-201 : 451nm



H-202 : 450nm



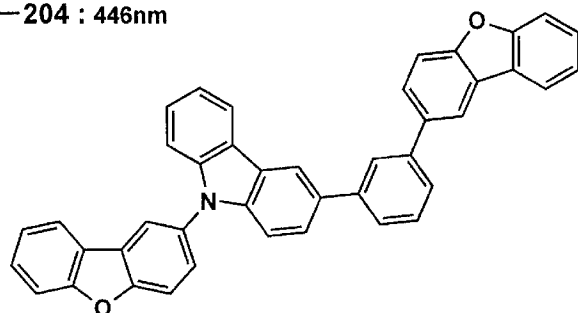
H-203 : 451nm



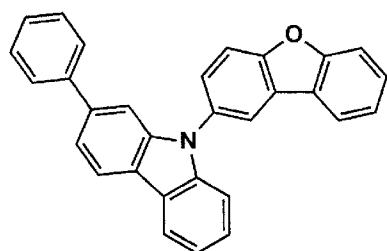
[0133]

[化42]

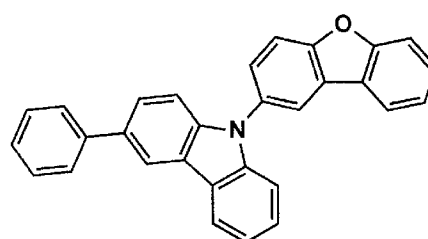
H-204 : 446nm



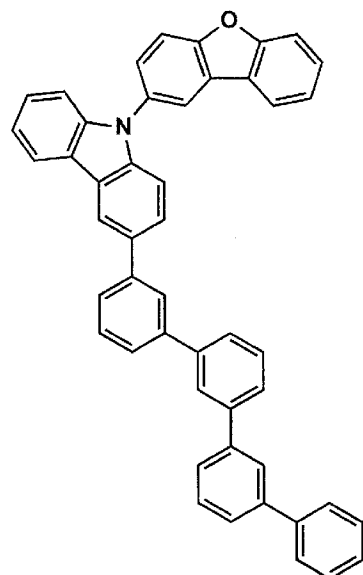
H-205 : 430nm



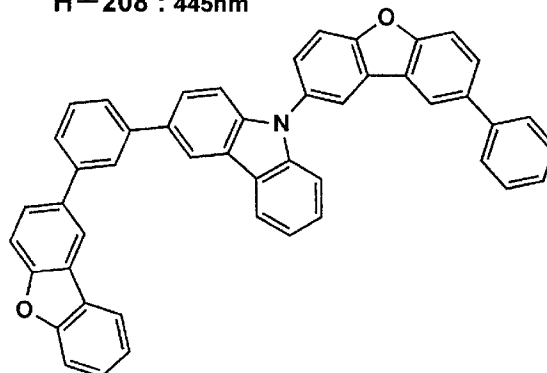
H-206 : 419nm



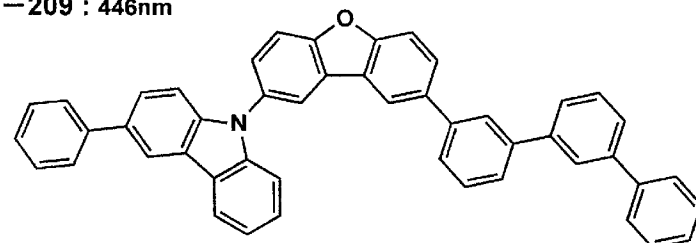
H-207 : 445nm



H-208 : 445nm



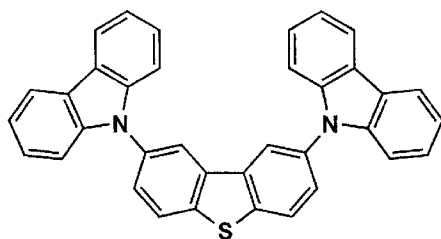
H-209 : 446nm



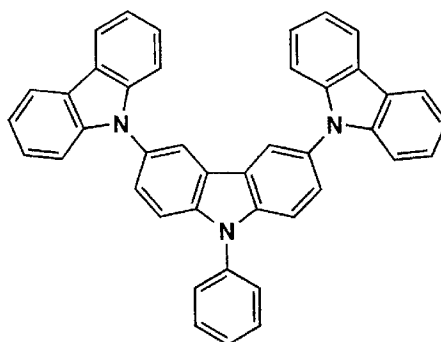
[0134]

[化43]

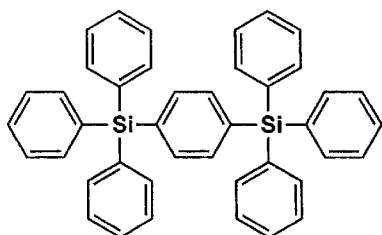
H-210 : 430nm



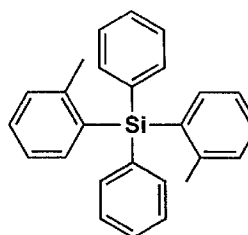
H-211 : 422nm



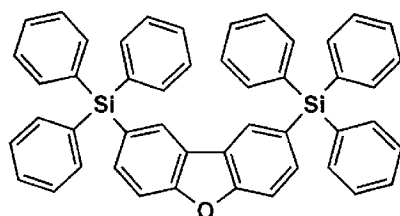
H-212 : 390nm



H-213 : 393nm



H-214 : 404nm



[0135] (4. 2) 発光材料

本発明に係る発光材料としては、一般には、蛍光性化合物、リン光発光材料（リン光発光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう）を用いることができるが、本発明においては、少なくともリン光発光性化合物を用いることを特徴とする。

[0136] 本発明において、リン光発光性化合物とは励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には室温（25℃）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が25℃において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0137] 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（199

2年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明においてリン光発光材料を用いる場合、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（0.01以上）が達成されればよい。

[0138] リン光発光材料の発光原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光発光材料に移動させることでリン光発光材料からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光発光材料がキャリアトラップとなり、リン光発光材料上でキャリアの再結合が起こりリン光発光材料からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光発光材料の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0139] リン光発光材料は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、好ましくは元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

[0140] また、本発明に係るリン光発光ドーパントとしては、リン光スペクトルにおける0-0遷移バンドに帰属する発光波長が、460～827nm（2.7～1.5eV）の範囲内にあるリン光発光ドーパントであることが好ましい。

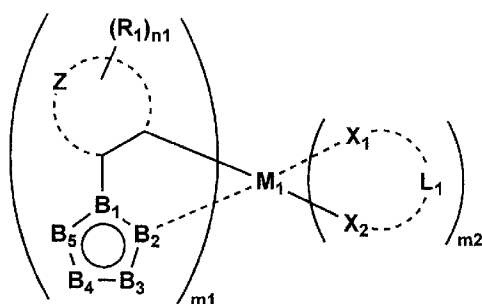
中でも、少なくとも520～560nm、600～640nmの波長領域に発光極大波長を有するリン光発光ドーパントを含むことが好ましく、さらに460～490nmの波長領域に発光極大波長を有するリン光発光ドーパントも含むことが好ましい。

[0141] 本発明に係るリン光発光ドーパントの0-0遷移バンドに帰属する発光波長は、前記ホスト化合物の0-0遷移バンドに帰属する発光波長の測定に用いたのと同様の方法で求めることができる。

[0142] 本発明に係るリン光発光性化合物としては、量子ドットからの発光と合わせて白色光となるような組合せ方が好ましい。たとえば量子ドットからの発光が青、リン光発光性化合物からの発光が緑、赤といった組合せもあるし、量子ドットからの発光が青、リン光発光性化合物からの発光がライトブルーといった組合せもある。発光がライトブルーのリン光発光性化合物としては、下記一般式(3)で表されるリン光発光ドーパントが好ましい。

[0143] [化44]

一般式(3)



[0144] 一般式(3)において、 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、又は硫黄原子を表し、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、窒素原子又は酸素原子を表し、 L_1 は X_1 及び X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2、又は3の整数を表し、 m_2 は0、1、又は2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2又は3である。

[0145] 本発明に係る一般式(3)で表されるリン光発光性化合物は、HOMOが $-5.15 \sim -3.50$ eV、LUMOが $-1.25 \sim +1.00$ eVであり、好ましくはHOMOが $-4.80 \sim -3.50$ eV、LUMOが $-0.80 \sim +1.00$ eVである。

[0146] 一般式(3)で表されるリン光発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、ビフェニリル基等)、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又はヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基のうち、好ましいものはアルキル基もしくはアリール基である。

[0147] 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。

[0148] B₁～B₅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、特に好ましくはB₂、B₅が窒素原子

である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更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、更に好ましくはアリール基である。

[0149] 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、置換又は無置換のフェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボル、ピコリン酸及びアセチルアセトン等が挙げられる。これらの基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。

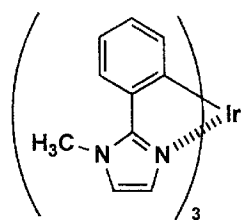
[0150] m_1 は、1、2 又は 3 の整数を表し、 m_2 は 0、1 又は 2 の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は 2 又は 3 である。中でも、 m_2 は 0 である場合が好ましい。 M_1 で表される金属としては、元素周期表の 8～10 族の遷移金属元素（単に遷移金属ともいう）が用いられるが、中でもイリジウム、白金が好ましく、更に好ましくはイリジウムである。

[0151] 以下に、一般式 (3) で表されるリン光発光性化合物の具体的な化合物 ($D-1 \sim D-93$) を例示するが、これら例示する中でも、リン光スペクトルにおける 0-0 遷移バンドに帰属する発光波長が、460～827 nm (2.7～1.5 eV) の範囲内にあるリン光発光性化合物がより好ましい。

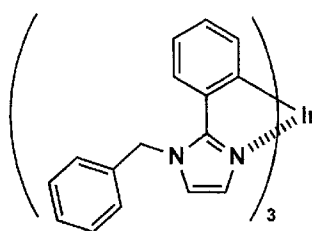
[0152]

[化45]

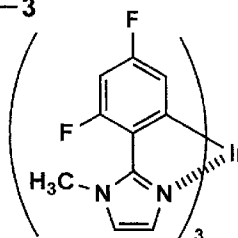
D-1



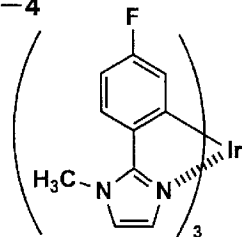
D-2



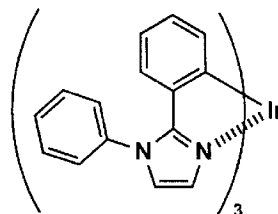
D-3



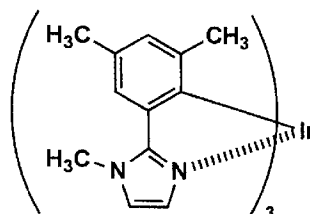
D-4



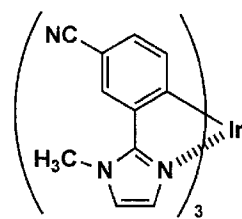
D-5



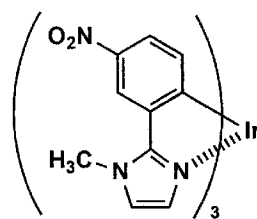
D-6



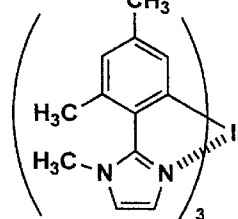
D-7



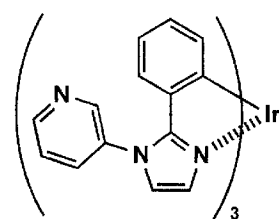
D-8



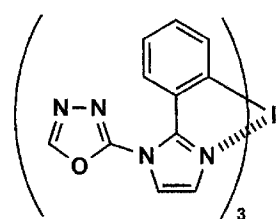
D-9



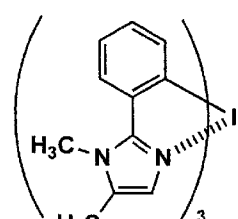
D-10



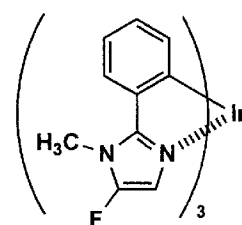
D-11



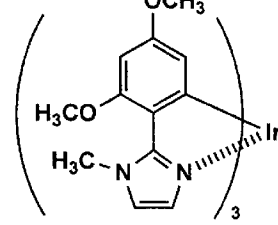
D-12



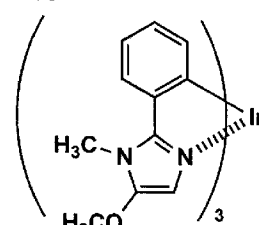
D-13



D-14



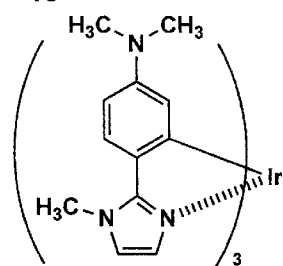
D-15



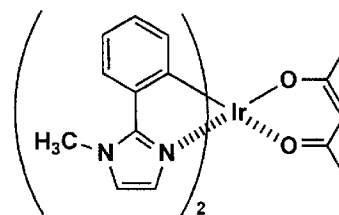
[0153]

[化46]

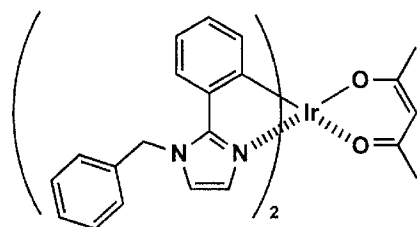
D-16



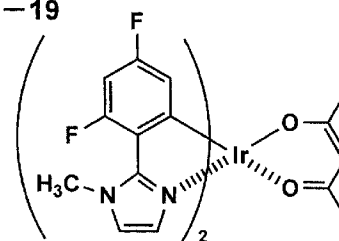
D-17



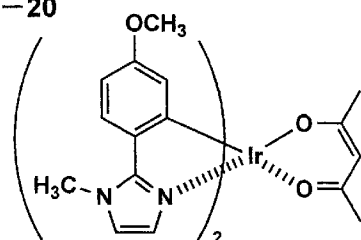
D-18



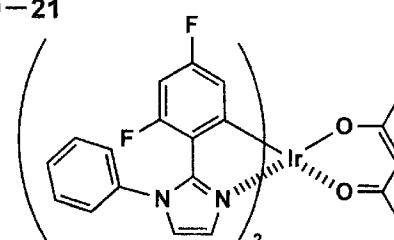
D-19



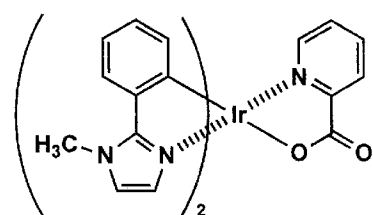
D-20



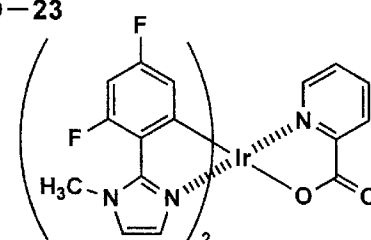
D-21



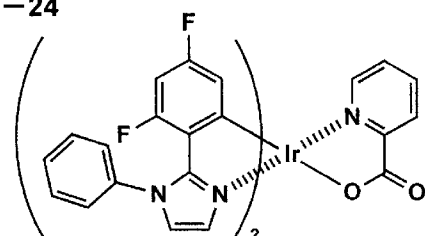
D-22



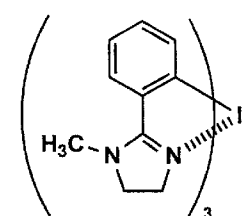
D-23



D-24



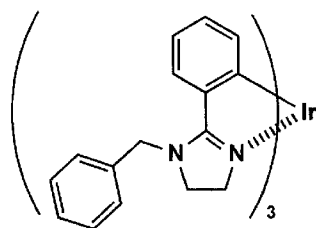
D-25



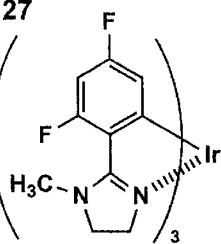
[0154]

[化47]

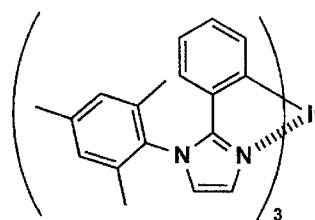
D-26



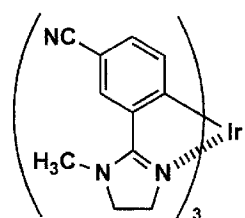
D-27



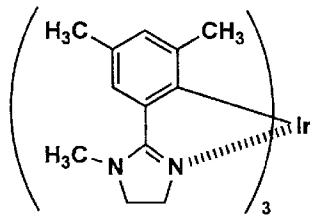
D-28



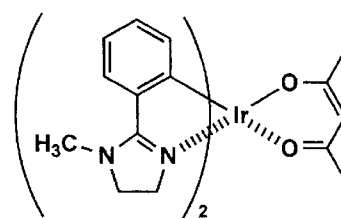
D-29



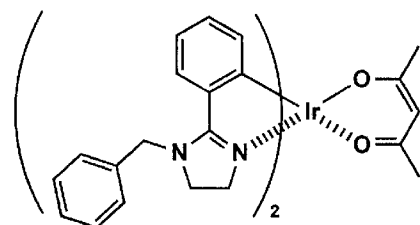
D-30



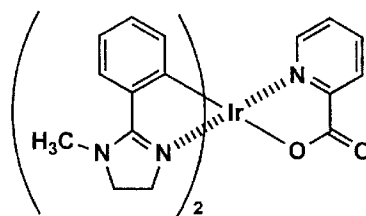
D-31



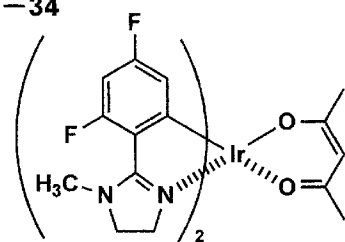
D-32



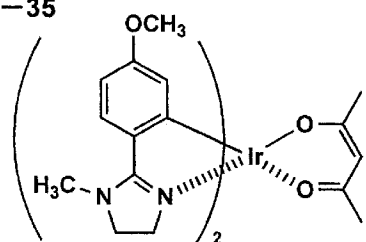
D-33



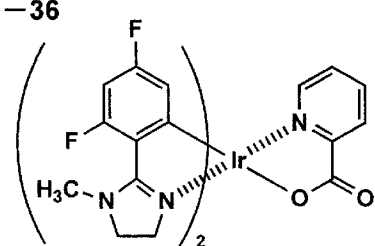
D-34



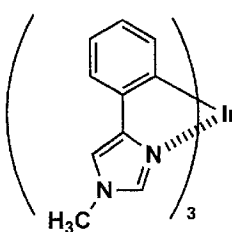
D-35



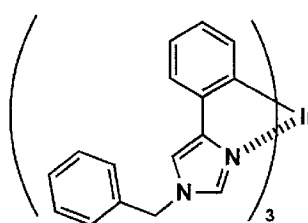
D-36



D-37



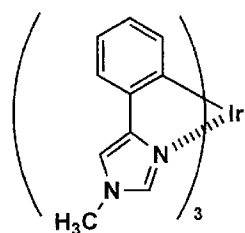
D-38



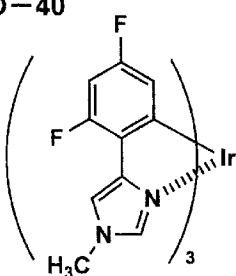
[0155]

[化48]

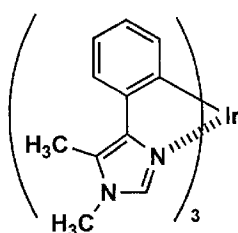
D-39



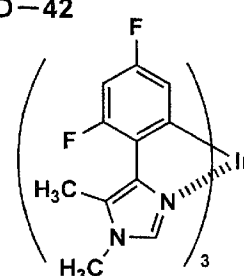
D-40



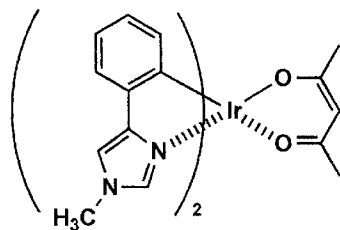
D-41



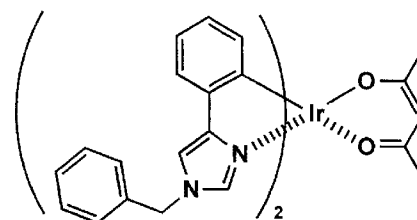
D-42



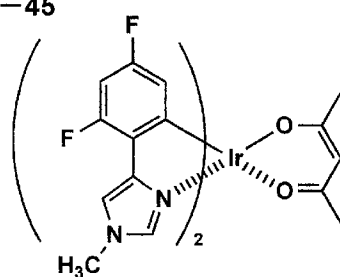
D-43



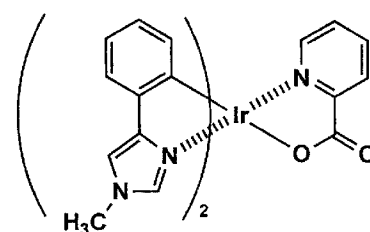
D-44



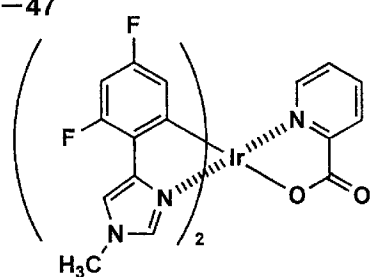
D-45



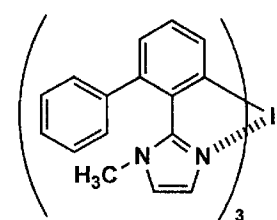
D-46



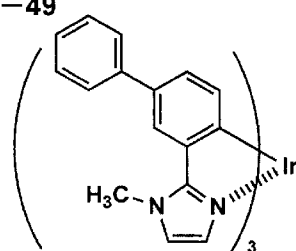
D-47



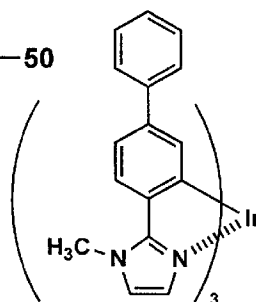
D-48



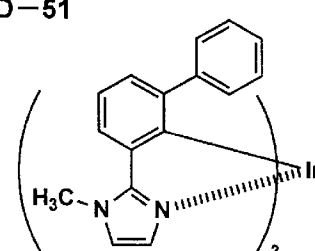
D-49



D-50



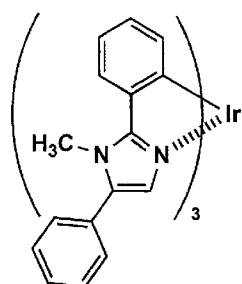
D-51



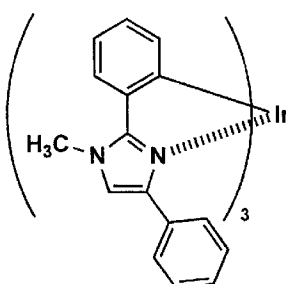
[0156]

[化49]

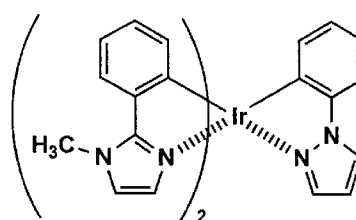
D-52



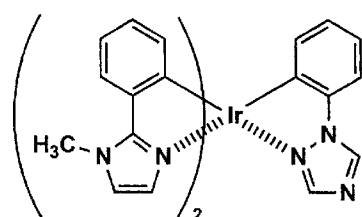
D-53



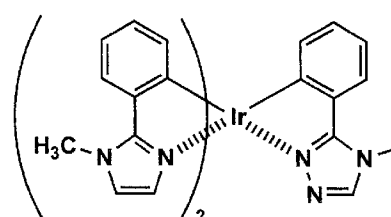
D-54



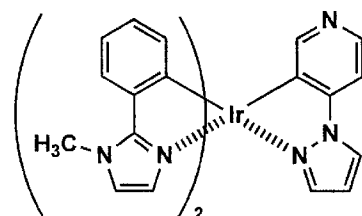
D-55



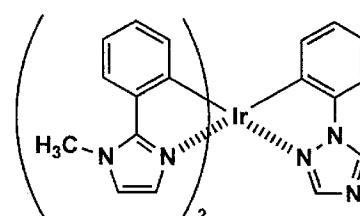
D-56



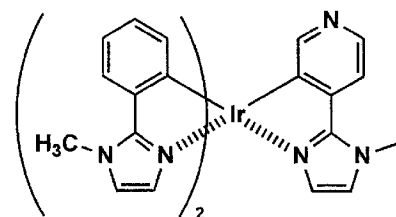
D-57



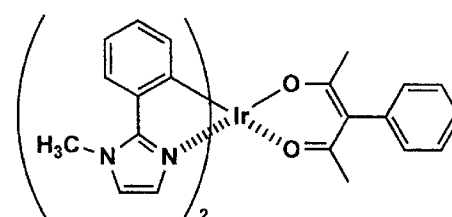
D-58



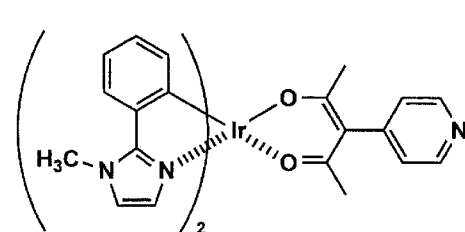
D-59



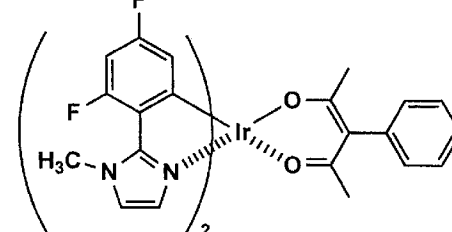
D-60



D-61



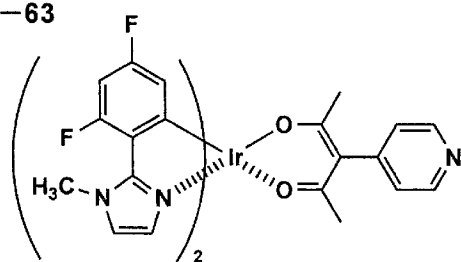
D-62



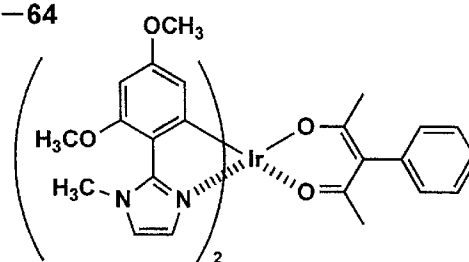
[0157]

[化50]

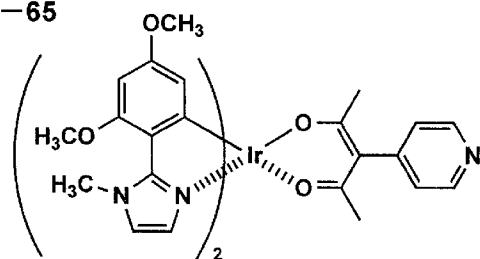
D-63



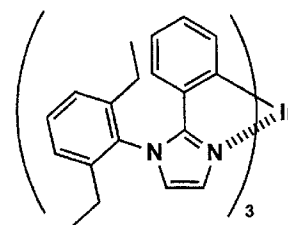
D-64



D-65

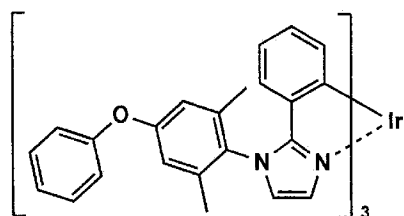


D-66



[0158] [化51]

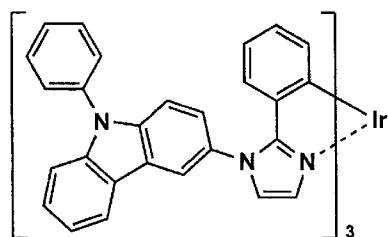
D-67



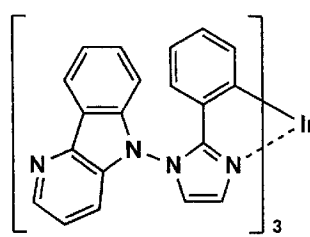
[0159]

[化52]

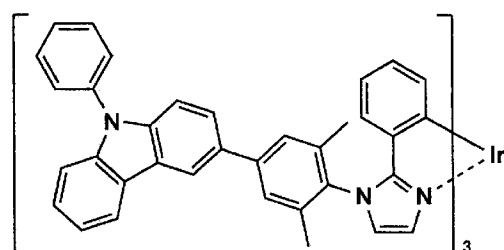
D-68



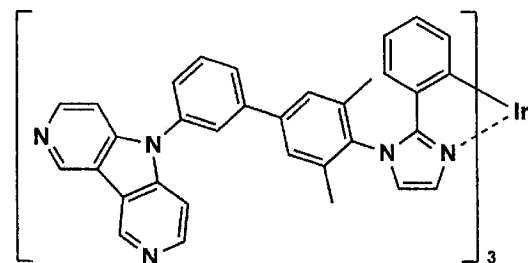
D-69



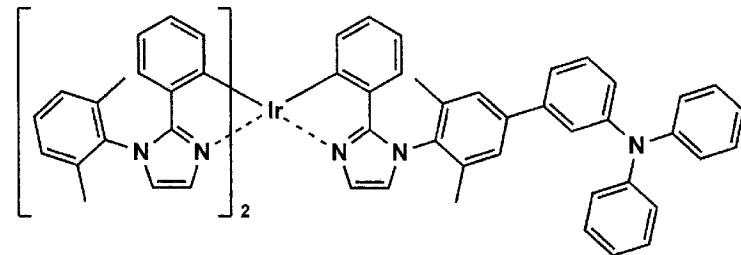
D-70



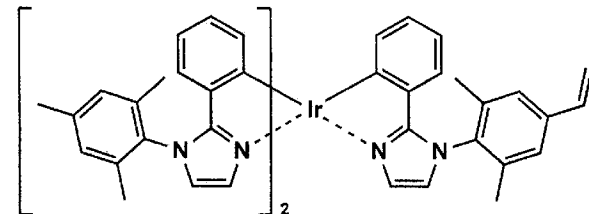
D-71



D-72



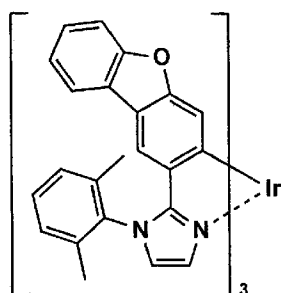
D-73



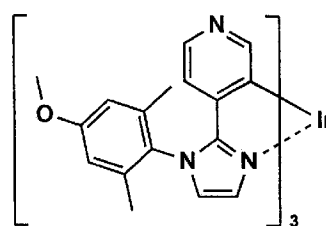
[0160]

[化53]

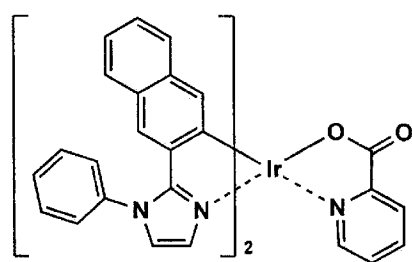
D-74



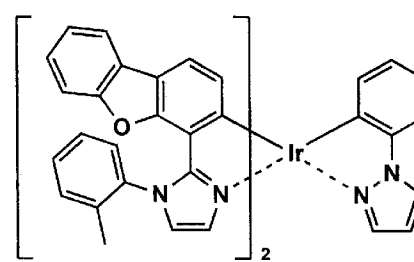
D-75



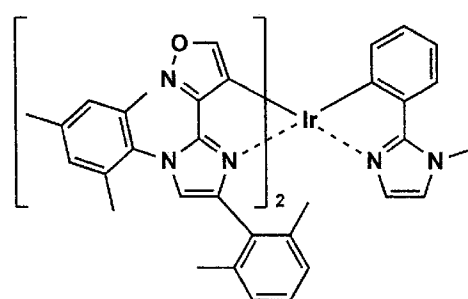
D-76



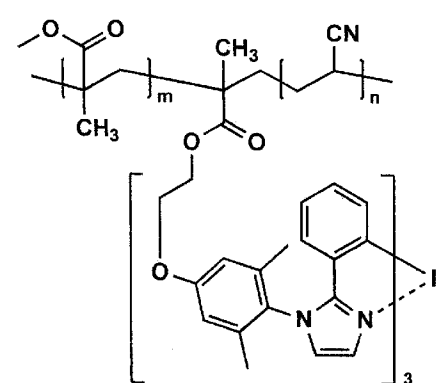
D-77



D-78



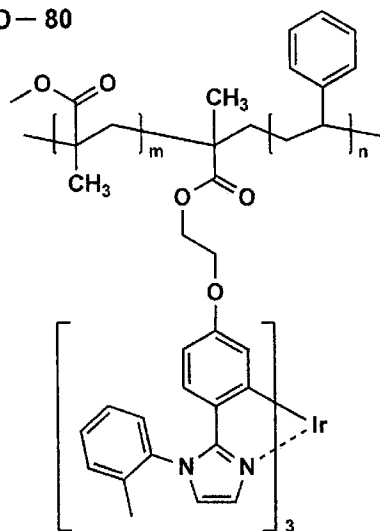
D-79



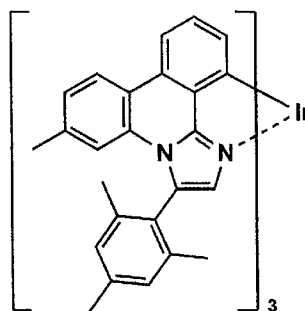
[0161]

[化54]

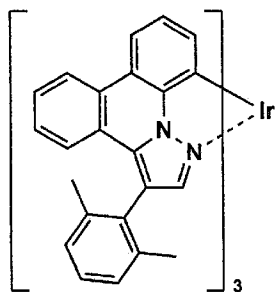
D-80



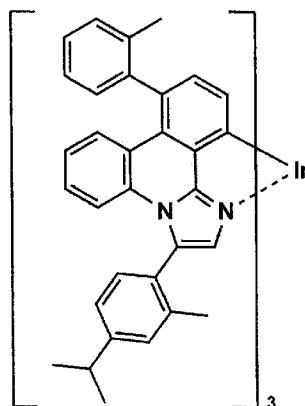
D-81



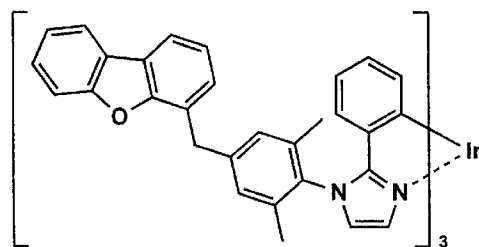
D-82



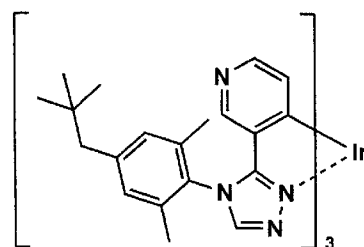
D-83



D-84



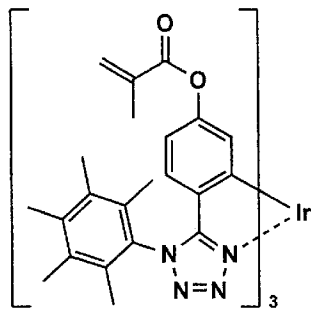
D-85



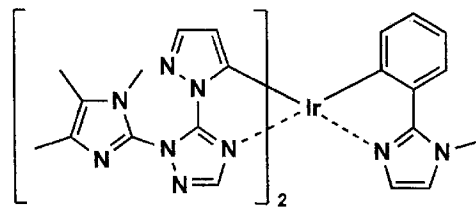
[0162]

[化55]

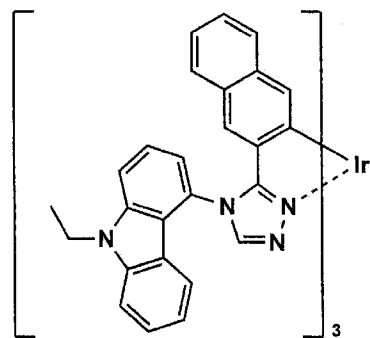
D-86



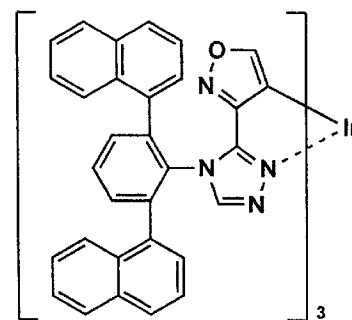
D-87



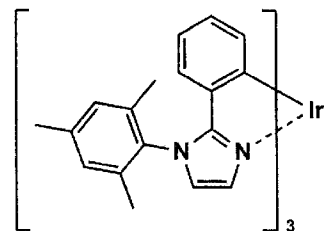
D-88



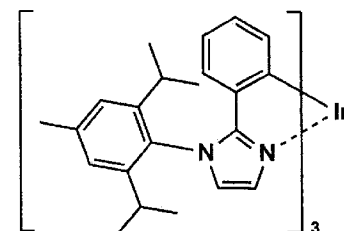
D-89



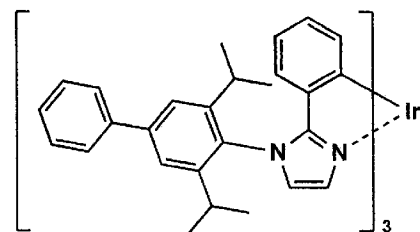
D-90



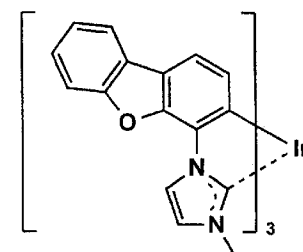
D-91



D-92



D-93



[0163] (4. 3) 量子ドット

本発明においては、発光層が、発光波長が413～477 nmの範囲にある量子ドットを含有することを特徴とする。

[0164] すなわち、図1に示すように、量子ドット30は、第1の発光層22に含有されている。量子ドット30は、第1の発光層22と発光層に隣接する層（たとえば電子輸送層21や電荷発生層23）との界面に存在していても良い。

本発明においては、特には、量子ドットが、少なくとも第1の発光層に含有している態様が好ましい。

[0165] 本発明に係る量子ドットとは、半導体材料の結晶で構成され、量子閉じ込め効果を有する所定の大きさの粒子をいい、その粒子径が数nm～数十nm程度の微粒子であり、下記に示す量子ドット効果が得られるものをいう。

[0166] 本発明に係る量子ドット（微粒子）の粒子径としては、具体的には1～20nmの範囲内であることが好ましく、更に好ましくは1～10nmの範囲内である。

[0167] このような量子ドットのエネルギー準位Eは、一般に、プランク定数を「h」と、電子の有効質量を「m」と、微粒子の半径を「R」としたとき、下式(1)で表される。

[0168] 式(1)

$$E \propto h^2 / m R^2$$

式(1)で示されるように、量子ドットのバンドギャップは、「 R^{-2} 」に比例して大きくなり、いわゆる、量子ドット効果が得られる。このように、量子ドットの粒子径を制御、規定することによって、量子ドットのバンドギャップ値を制御することができる。すなわち、微粒子の粒子径を制御、規定することにより、通常原子には無い多様性を持たせることができる。そのため、光によって励起させたり、量子ドットを含むEL素子に対して電圧をかけることで、量子ドットに電子とホールを閉じ込めて再結合させたりすることで電気エネルギーを所望の波長の光に変換して出射させることができる。本発明では、このような発光性の量子ドット材料を量子ドットと定義する。

[0169] 量子ドットの平均粒子径は、上述したように、数nm～数十nm程度であ

るが、白色発光の発光材料の1つとして用いる場合、目的とする発光色に対応する平均粒子径に設定する。例えば、赤発光を得たい場合には、量子ドットの平均粒子径としては3.0～20nmの範囲内に設定することが好ましく、緑発光を得たい場合には、量子ドットの平均粒子径を1.5～10nmの範囲内に設定することが好ましく、青色発光を得たい場合には、量子ドットの平均粒子径を1.0～3.0nmの範囲内に設定することが好ましい。但し、青色発光の量子ドットの平均粒子径は、それを構成する材料に寄っても変動する。

[0170] 平均粒子径の測定方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）により量子ドットの粒子観察を行い、そこから粒子径分布の数平均粒子径として求める方法や、電子間力顕微鏡（AFM）を用いて平均粒子径を求める方法、動的光散乱法による粒径測定装置、例えば、Malvern社製、「ZETASIZER Nano Series Nano-ZSを用いて測定することができる。その他にも、X線小角散乱法により得られたスペクトルから量子ドットの粒子径分布シミュレーション計算を用いて粒子径分布を導出する方法などが挙げられるが、本発明においては、電子間力顕微鏡（AFM）を用いて平均粒子径を求める方法が好ましい。

[0171] また、本発明に係る量子ドットにおいては、アスペクト比（長軸径／短軸径）の値が、1.0～2.0の範囲内であることが好ましく、より好ましくは1.1～1.7の範囲である。本発明に係る量子ドットに係るアスペクト比（長軸径／短軸径）についても、例えば、電子間力顕微鏡（AFM）を用いて、長軸径及び短軸径を測定して求めることができる。なお測定する個体数としては、300個以上であることが好ましい。

[0172] 量子ドットの添加量は、添加する層の全構成物質を100質量部％としたとき、0.01～50質量％の範囲内であることが好ましく、0.05～25質量％の範囲内であることがより好ましく、0.1～20質量％の範囲内であることが最も好ましい。添加量が0.01質量％以上であれば、十分な

輝度効率、演色性の良い白色発光を得ることができ、50質量%以下であれば、適度な量子ドット粒子間距離を維持でき、量子サイズ効果を十分に発揮させることができる。

[0173] また、前述したリン光発光性化合物は、その励起寿命がミリもしくはマイクロ秒オーダーと比較的長いために、層内での濃度が濃すぎると励起子のエネルギーが振動緩和して消失するいわゆる濃度消光の問題がある。しかし、これらの量子ドットを発光層もしくはその隣接層に添加することにより、量子ドットおよびリン光発光性化合物そのものの発光が得られるだけに留まらず、詳細は不明だが量子ドットによる層全体の形状の変化や量子ドットの表面エネルギーによるリン光発光性化合物の分散性向上によるものと推測されるリン光発光性化合物の発光効率の向上効果が得られる。

[0174] 量子ドットの構成材料としては、例えば、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫等の周期表第14族元素の単体、リン（黒リン）等の周期表第15族元素の単体、セレン、テルル等の周期表第16族元素の単体、炭化ケイ素（SiC）等の複数の周期表第14族元素からなる化合物、酸化錫（IV）（ SnO_2 ）、硫化錫（II, IV）（ Sn(II)Sn(IV)S_3 ）、硫化錫（IV）（ SnS_2 ）、硫化錫（II）（ SnS ）、セレン化錫（II）（ SnSe ）、テルル化錫（II）（ SnTe ）、硫化鉛（II）（ PbS ）、セレン化鉛（II）（ PbSe ）、テルル化鉛（II）（ PbTe ）等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、窒化ホウ素（BN）、リン化ホウ素（BP）、砒化ホウ素（BAs）、窒化アルミニウム（AlN）、リン化アルミニウム（AlP）、砒化アルミニウム（AlAs）、アンチモン化アルミニウム（AlSb）、窒化ガリウム（GaN）、リン化ガリウム（GaP）、砒化ガリウム（GaAs）、アンチモン化ガリウム（GaSb）、窒化インジウム（InN）、リン化インジウム（InP）、砒化インジウム（InAs）、アンチモン化インジウム（InSb）等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物（あるいはIII-V族化合物半導体）、硫化アルミニウム（ Al_2S_3 ）、セレン化アルミニウム（ Al_2Se_3 ）、硫化ガリウム（ Ga_2S_3 ）

、セレン化ガリウム (Ga_2Se_3)、テルル化ガリウム (Ga_2Te_3)、酸化インジウム (In_2O_3)、硫化インジウム (In_2S_3)、セレン化インジウム (In_2Se_3)、テルル化インジウム (In_2Te_3) 等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化タリウム (I) (TlCl)、臭化タリウム (I) (TlBr)、ヨウ化タリウム (I) (TlI) 等の周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物、酸化亜鉛 (ZnO)、硫化亜鉛 (ZnS)、セレン化亜鉛 (ZnSe)、テルル化亜鉛 (ZnTe)、酸化カドミウム (CdO)、硫化カドミウム (CdS)、セレン化カドミウム (CdSe)、テルル化カドミウム (CdTe)、硫化水銀 (HgS)、セレン化水銀 (HgSe)、テルル化水銀 (HgTe) 等の周期表第12族元素と周期表第16族元素との化合物 (あるいはII-VI族化合物半導体)、硫化砒素 (III) (As_2S_3)、セレン化砒素 (III) (As_2Se_3)、テルル化砒素 (III) (As_2Te_3)、硫化アンチモン (III) (Sb_2S_3)、セレン化アンチモン (III) (Sb_2Se_3)、テルル化アンチモン (III) (Sb_2Te_3)、硫化ビスマス (III) (Bi_2S_3)、セレン化ビスマス (III) (Bi_2Se_3)、テルル化ビスマス (III) (Bi_2Te_3) 等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化銅 (I) (Cu_2O)、セレン化銅 (I) (Cu_2Se) 等の周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化銅 (I) (CuCl)、臭化銅 (I) (CuBr)、ヨウ化銅 (I) (CuI)、塩化銀 (AgCl)、臭化銀 (AgBr) 等の周期表第11族元素と周期表第17族元素との化合物、酸化ニッケル (II) (NiO) 等の周期表第10族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化コバルト (II) (CoO)、硫化コバルト (II) (CoS) 等の周期表第9族元素と周期表第16族元素との化合物、四酸化三鉄 (Fe_3O_4)、硫化鉄 (II) (FeS) 等の周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化マンガン (II) (MnO) 等の周期表第7族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化モリブデン (IV) (MoS_2)、酸化タングステン (IV) (WO_2) 等の周期表第6族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化バナジウム

(II) (VO)、酸化バナジウム(IV) (VO₂)、酸化タンタル(V) (Ta₂O₅)等の周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化チタン(TiO₂、Ti₂O₅、Ti₂O₃、Ti₅O₉等)等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化マグネシウム(MgS)、セレン化マグネシウム(MgSe)等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化カドミウム(II)クロム(III) (CdCr₂O₄)、セレン化カドミウム(II)クロム(III) (CdCr₂Se₄)、硫化銅(II)クロム(III) (CuCr₂S₄)、セレン化水銀(II)クロム(III) (HgCr₂Se₄)等のカルコゲンスピネル類、バリウムチタネート(BaTiO₃)等が挙げられるが、SnS₂、SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb等のIII-V族化合物半導体、Ga₂O₃、Ga₂S₃、Ga₂Se₃、Ga₂Te₃、In₂O₃、In₂S₃、In₂Se₃、In₂Te₃等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、HgO、HgS、HgSe、HgTe等のII-VI族化合物半導体、As₂O₃、As₂S₃、As₂Se₃、As₂Te₃、Sb₂O₃、Sb₂S₃、Sb₂Se₃、Sb₂Te₃、Bi₂O₃、Bi₂S₃、Bi₂Se₃、Bi₂Te₃等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、MgS、MgSe等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物が好ましく、中でも、Si、Ge、GaN、GaP、InN、InP、Ga₂O₃、Ga₂S₃、In₂O₃、In₂S₃、ZnO、ZnS、CdO、CdSがより好ましい。これらの物質は、毒性の高い陰性元素を含まないので耐環境汚染性や生物への安全性に優れており、また、可視光領域で純粋なスペクトルを安定して得ることができるので、発光素子の形成に有利である。これらの材料のうち、CdSe、ZnSe、CdSは、発光の安定性の点で好ましい。発光効率、高屈折率、安全性の経済性の観点から、ZnO、ZnSの量子ドットが好ましい。また量子ドットはCuInS、CuInSe、CuInG

a S eであってもよい。

上記の材料は、1種で用いるものであってもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0175] なお、上述した量子ドットには、必要に応じて微量の各種元素を不純物としてドーピングすることができる。このようなドーピング物質を添加することにより発光特性を大きく向上させることができる。

[0176] 本発明に係る量子ドットにおいては、発光波長が413～477 nm (2.6～3.6 eV) としての範囲にあることが好ましい。これは、赤青緑それぞれの量子ドットに置いて、この発光波長の量子ドット、つまり青色の量子ドットは最もバンドギャップが広いため、最もHOMOが深く、LUMOが浅い量子ドットとなる。その結果、逆層構成のOLEDの第1の発光層として設置する場合には、最も電子輸送性が高く正孔ブロック性の高い量子ドット層とすることができるためである。また、前記リン光発光ドーパントでは非常に出しにくい発光領域でもあるため、この領域に光る第1発光層とすると、高色温度や高演色性などを付与することができる。

[0177] 本発明でいう発光波長（バンドギャップ）とは、無機物である量子ドットの場合は、価電子帯と伝導帯のエネルギー差を量子ドットにおけるバンドギャップ（eV）であり、発光波長（nm）＝1240／バンドギャップ（eV）で表される。

[0178] 量子ドットのバンドギャップ（eV）は、Taucプロットを用いて測定することができる。

[0179] バンドギャップ（eV）の光科学的測定手法の一つであるTaucプロットについて説明する。

[0180] Taucプロットを用いたバンドギャップ（ E_0 ）の測定原理を以下に示す。

[0181] 半導体材料の長波長側の光学吸収端近傍の比較的吸収の大きい領域に於いて光吸収係数 α と光エネルギー $h\nu$ （ただし、 h はプランク常数、 ν は振動数）、及びバンドギャップエネルギー E_0 の間には次式（A）、が成り立つと

考えられている。

[0182] 式 (A)

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_0)^2$$

従って、吸収スペクトルを測定し、そこから $(\alpha h\nu)$ の 0.5 乗に対して $h\nu$ をプロット (いわゆる、Tauc プロット) し、直線区間を外挿した $\alpha = 0$ における $h\nu$ の値が求めようとする量子ドットのバンドギャップエネルギー E_0 となる。

[0183] なお、量子ドットの場合は、吸収と発光のスペクトルの差異 (ストークスシフト) が小さく、また波形もシャープであるため、簡便には発光スペクトルの極大波長をバンドギャップの指標として用いることもできる。

[0184] また、他の方法として、これら有機および無機機能材料のエネルギー準位を見積もる方法としては、走査型トンネル分光法、紫外線光電子分光法、X線光電子分光法、オージェ電子分光法により求められるエネルギー準位から求める方法および光学的にバンドギャップを見積もる方法が挙げられる。

[0185] また、これら量子ドットは、ホールと電子が量子ドット内での直接再結合することによる発光だけでなく、有機電子ブロック正孔輸送層や有機発光層、または正孔ブロック電子輸送層中で生じた励起子のエネルギーを量子ドットに吸収させ量子ドットのコアからの発光を得ても良い。これらの量子ドットは、低濃度ドーピングされているため、その他のリン光発光性化合物にも励起子のエネルギーを吸収させて発光を得ることができる。

[0186] 量子ドットの表面は、不活性な無機物の被覆層または有機配位子で構成された被膜で被覆されたものであるのが好ましい。すなわち、量子ドットの表面は、量子ドット材料で構成されたコア領域と、不活性な無機物の被覆層または有機配位子で構成されたシェル領域とを有するコア/シェル構造を有するものであるのが好ましい。

[0187] このコア/シェル構造は、少なくとも 2 種類の化合物で形成されていることが好ましく、2 種類以上の化合物でグラジエント構造 (傾斜構造) を形成していても良い。これにより、塗布液中における量子ドットの凝集を効果的に

防止することができ、量子ドットの分散性を向上させることができるとともに、輝度効率が向上し、連続駆動させた場合に生じる色ズレを抑制することができる。また、被覆層の存在により、安定的に発光特性が得られる。

[0188] また、量子ドットの表面が被膜（シェル部）で被覆されていると、後述するような表面修飾剤を量子ドットの表面付近に確実に担持させることができる。

[0189] 被膜（シェル部）の厚さは、特に限定されないが、0.1～10 nmの範囲内であることが好ましく、0.1～5 nmの範囲内であることがより好ましい。

[0190] 一般に、量子ドットの平均粒子径により発光色を制御することができ、被膜の厚さが上記範囲内の値であれば、被膜の厚さが原子数個分に相当する厚さから量子ドット1個に満たない厚さであり、量子ドットを高密度で充填することができ、十分な発光量が得られる。また、被膜の存在により、お互いのコア粒子の粒子表面に存在する欠陥、ダングリングボンドへの電子トラップによる非発光の電子エネルギーの転移を抑制でき、量子効率の低下を抑えることができる。

[0191] （4.4）機能性の表面修飾剤

量子ドットを含有している有機機能層を湿式塗布方式で形成する際、それに用いる塗布液中においては、量子ドットの表面近傍に、表面修飾剤が付着していることが好ましい。これにより、塗布液中における量子ドットの分散安定性を特に優れたものとすることができる。また、量子ドットの製造時において、量子ドット表面に表面修飾剤を付着させることにより、形成される量子ドットの形状が真球度の高いものとなり、また、量子ドットの粒子径分布を狭く抑えられるため、特に優れたものとすることができる。

[0192] 本発明で適用可能な機能性の表面修飾剤としては、量子ドットの表面に直接付着したものであってもよいし、シェルを介して付着したもの（表面修飾剤が直接付着するのはシェルで、量子ドットのコア部には接触していないもの）であってもよい。

[0193] 表面修飾剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類；ポリオキシエチレン *n*-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン *n*-ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；トリ（*n*-ヘキシル）アミン、トリ（*n*-オクチル）アミン、トリ（*n*-デシル）アミン等の第3級アミン類；トリプロピルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド、トリデシルホスフィンオキシド等の有機リン化合物；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ピリジン、ルチジン、コリジン、キノリン類の含窒素芳香族化合物等の有機窒素化合物；ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等のアミノアルカン類；ジブチルスルフィド等のジアルキルスルフィド類；ジメチルスルホキシドやジブチルスルホキシド等のジアルキルスルホキシド類；チオフェン等の含硫黄芳香族化合物等の有機硫黄化合物；パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸；アルコール類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類等が挙げられるが、量子ドットが後述するような方法で調製されるものである場合、表面修飾剤としては、高温液相において量子ドットの微粒子に配位して、安定化する物質であるのが好ましく、具体的には、トリアルキルホスフィン類、有機リン化合物、アミノアルカン類、第3級アミン類、有機窒素化合物、ジアルキルスルフィド類、ジアルキルスルホキシド類、有機硫黄化合物、高級脂肪酸、アルコール類が好ましい。このような表面修飾剤を用いることにより、塗布液中における量子ドットの分散性を特に優れたものとすることができる。また、量子ドットの

製造時において形成される量子ドットの形状をより真球度の高いものとし、量子ドットの粒度分布をよりシャープなものとすることができる。

[0194] 本発明において、前述のように、量子ドットのサイズ（平均粒子径）としては、1～20 nmの範囲内であることが好ましい。本発明において、量子ドットのサイズとは、量子ドット材料で構成されたコア領域と、不活性な無機物の被覆層または有機配位子で構成されたシェル領域および表面修飾剤で構成されるトータルのサイズを表す。表面修飾剤やシェルが含まれない場合は、それを含まないサイズを表す。

[0195] (4. 5) 量子ドットの製造方法

量子ドットの製造方法としては、従来行われている下記のような量子ドットの製造方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく公知の任意の方法を用いることができる。また、また、Aldrich社、Cristall Plex社、NNLab社等から市販品として購入することもできる。

[0196] 例えば、高真空下のプロセスとしては、分子ビームエピタキシー法、CVD法等；液相製造方法としては、原料水溶液を、例えば、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン等のアルカン類、またはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等の非極性有機溶媒中の逆ミセルとして存在させ、この逆ミセル相中にて結晶成長させる逆ミセル法、熱分解性原料を高温の液相有機媒体に注入して結晶成長させるホットソープ法、さらに、ホットソープ法と同様に、酸塩基反応を駆動力として比較的低い温度で結晶成長を伴う溶液反応法等が挙げられる。これらの製造方法から任意の方法を使用することができるが、中でも、液相製造方法が好ましい。

[0197] なお、液相製造方法において、量子ドットの合成に際して、表面に存在する有機表面修飾剤を初期表面修飾剤という。例えば、ホットソープ法における初期表面修飾剤の例としては、トリアルキルホスフィン類、トリアルキルホスフィンオキシド類、アルキルアミン類、ジアルキルスルホキシド類、アルカンホスホン酸等が挙げられる。これらの初期表面修飾剤は、交換反応に

より上述の機能性表面修飾剤に交換することが好ましい。

[0198] 具体的には、例えば、前述したホットソープ法により得られるトリオクチルホスフィンオキシド等の初期表面修飾剤は、機能性表面修飾剤を含有する液相中で行う交換反応により、上述の機能性表面修飾剤と交換することが可能である。

[0199] 以下に、量子ドットの製造方法の一例を示す。

[0200] 〈1〉量子ドットの製造例1

まず、CdOパウダー（1.6 mmol、0.206 g；Aldrich、+99.99%）とオレイン酸（6.4 mmol、1.8 g；Aldrich、95%）とを40 mlのトリオクチルアミン（TOA、Aldrich、95%）中で混合する。混合された溶液を高速で攪拌しながら150℃で熱処理し、N₂を流しながら300℃まで温度を上昇させた。次いで、300℃で、トリオクチルホスフィン（TOP、Strem、97%）に添加された2.0 mol/LのSe（Alfa Aesar）0.2 mlを、上記Cd-含有混合物に高速で注入する。

[0201] 90秒後、TOA（210 μl in 6 ml）に添加された1.2 mmolのn-オクタンチオールを、注射器ポンプ（syringe pump）を用いて1 ml/minの速度で注入して40分間反応させる。

[0202] 次に、0.92 gの酢酸亜鉛と2.8 gのオレイン酸とを20 mlのTOAに200℃で、N₂雰囲気下で溶解させて0.25 mol/LのZn前駆体溶液を調製する。

[0203] 次いで、16 mlのアリコート（aliquot）のZn-オレイン酸溶液（100℃で加熱された）を前記Cd-含有反応媒質に2 ml/minの速度で注入する。その後、TOA（1.12 ml in 6 ml）中の6.4 mmolのn-オクタンチオールを、注射器ポンプを用いて1 ml/minの速度で注入する。

[0204] 全体反応は、2時間かけて行う。反応が終わった後、生成物を約50～60℃に冷却し、有機スラッジを遠心分離（5,600 rpm）で除去する。

不透明な塊がなくなるまでエタノール (Fisher、HPLC grade) を添加する。次いで、遠心分離して得られた沈殿物をトルエン (Sigma-Aldrich、Anhydrous 99.8%) 中で溶解させることにより、CdSe/CdS/ZnS コア-シェル量子ドットコロイド溶液をえることができる。

[0205] <2> 量子ドットの製造例 2

CdSe/ZnS のコア/シェル構造を有する量子ドットを得ようとする場合、界面活性剤として TOPO (tri-octyl phosphine oxide) を使用した有機溶媒に $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ (dimethyl cadmium)、TOPSe (tri-octyl phosphine selenide) などのコア (CdSe) に該当する前駆体物質を注入して結晶が生成されるようにし、結晶が一定の大きさに成長するように高温で一定時間維持した後、シェル (ZnS) に該当する前駆体物質を注入して既に生成されたコアの表面にシェルが形成されるようにすることで、TOPO でキャッピング (capping) された CdSe/ZnS の量子ドットを得ることができる。

[0206] <3> 量子ドットの製造例 3

アルゴン気流下、トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド (TOPO) (関東化学社製) 7.5 g に、ステアリン酸 (関東化学社製) 2.9 g、*n*-テトラデシルホスホン酸 (AVOCADO 社製) 620 mg、及び、酸化カドミウム (和光純薬工業社製) 250 mg を加え、370°C に加熱混合した。これを 270°C まで自然冷却させた後、予めトリブチルホスフィン (関東化学社製) 2.5 mL にセレン (STREM CHEMICAL 社製) 200 mg を溶解させた溶液を加え、減圧乾燥し、TOPO で被覆された CdSe 微粒子を得る。

[0207] 次いで、得られた CdSe 微粒子に、TOPO 15 g を加えて加熱し、引き続き 270°C でトリオクチルホスフィン (シグマアルドリッチ社製) 10 mL にジエチルジチオカルバミン酸亜鉛 (東京化成社製) 1.1 g を溶解し

た溶液を加え、表面にTOPOが固定された、CdSeのナノ結晶をコアとし、ZnSをシェルとするナノ粒子（以下、TOPO固定量子ドットともいう）を得た。なお、この状態の量子ドットは、トルエンやテトラヒドロフラン（THF）等の有機溶媒に可溶である。

[0208] その後、作製したTOPO固定量子ドットをTHFに溶解させて85℃に加温し、そこにエタノールに溶解させたN-[(S)-3-メルカプト-2-メチルプロピオニル]-L-プロリン（シグマアルドリッチ社製）100mgを滴下させ、12時間程度還流させた。12時間還流後、NaOH水溶液を加え、2時間、90℃で加熱してTHFを蒸発させた。得られた未精製の量子ドットを、限外濾過（Millipore社製、「Microcon」）及びセファデックスカラム（Amersham Biosciences社製、「MicroSpin G-25 Columns」）を用いて精製と濃縮とを行うことで、量子ドットの表面にN-[(S)-3-メルカプト-2-メチルプロピオニル]-L-プロリンが固定された親水性の量子ドットを製造することができる。

[0209] （4.6）量子ドットの製膜方法

量子ドットの製膜方法は、ウェットプロセスによるものが好ましい。例えば、スピコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュア・プロジェクト（Langmuir Blodgett法）等を挙げることができる。

[0210] 更に、量子ドットの単分子膜を他の媒体上に形成した後に転写するような転写方法（フィルム、スタンプ等）による製膜方法も有用である。

[0211] この際、用いる溶媒としては沸点が100～150℃の溶媒を含むことが好ましい。このような範囲の溶媒を用いることで、適切な乾燥速度となり、塗布膜に含まれる量子ドット化合物が適切に配向させることができ、より高い発光効率と耐久性をえることができるようになる。

[0212] このような溶媒としては、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、n-ブ

タノール等を上げることができる。また、これらの溶媒を含む混合溶媒でもよく、その比率としては9 : 1 ~ 0 : 10の範囲であることが好ましい。

[0213] 〔5〕電荷発生層

電荷発生層とは、電界が形成されるときに、正孔と電子を発生する層であるが、その発生界面は、電荷発生層内でもよく、また電荷発生層と他層の界面もしくはその近傍でも良い。例えば、電荷発生層が1層である場合、電子とホール電荷の発生は電荷発生層内でも良く、もしくは隣接する層と電荷発生層界面でも良い。

[0214] 本発明において、更に好ましくは、電荷発生層は2層以上からなり、p型半導体層、n型半導体層の一方もしくは両方を含む構成であることが好ましい。

[0215] 電荷発生層は、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層として機能しても良く、同一の層として用いることができるが、電荷発生層とは正孔と電子が発生する層、もしくは界面を持つ層であると定義する。

[0216] 本発明（逆層構成）における電荷発生層の構成は下記の通りである。

[0217] 1. 発光ユニット／バイポーラ層（一層）／発光ユニット

2. 発光ユニット／p型層／n型層／発光ユニット

3. 発光ユニット／p型層／中間層／n型層／発光ユニット

上記バイポーラ層とは、外部電界により、層内部で正孔、電子を発生及び輸送することができる層である。また、n型層とは、多数キャリアが電子である電荷輸送層であり、半導体以上の導電性を有していることが好ましい。また、p型層とは、多数キャリアが正孔である電荷輸送層であり、半導体以上の導電性を有していることが好ましい。中間層とは、電荷発生能および、長期安定性を向上する上で、必要であれば設けてよく、例えば、n型層およびp型層の拡散防止層やp-n間の反応抑制層、p型層とn型層の電荷準位を調整する準位調整層などが挙げられる。

[0218] 本発明においては、発光ユニットと電荷発生層の間に、更にバイポーラ層、p型層、n型層を有しても良い。これは発生した電荷を速やかに発光ユニ

ットに注入する場合、必要であれば設けてもよいが、本発明においてこれらの層は発光ユニットに含まれ、電荷発生層とは見なさない。

[0219] 本発明において、電荷発生層が少なくとも二層の層から形成されていることが好ましく、電圧印加時、素子の陰極方向に正孔を、陽極方向に電子を注入する機能を有する層であることが好ましい。

[0220] 二層以上の層から成る電荷発生層間の層界面は、明確な界面（ヘテロ界面、ホモ界面）を有していても良く、またバルクヘテロ構造、島状、相分離等の多次元的な界面を形成していても良い。

[0221] 二つの層それぞれの厚さは、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲内である。

[0222] 本発明に係る電荷発生層の光透過率は、発光層から放出される光に対して高い透過率を有することが好ましい。十分に光を取り出し、十分な輝度を得るためには、波長 550 nm での透過率が 50% 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 80% 以上である。

[0223] 前記二層以上の層から形成される電荷発生層のうち、1層には、仕事関数が 3.0 eV 以下の無機化合物、または有機化合物、且つ他の1層には、仕事関数が 4.0 eV 以上の無機化合物、または有機化合物が好ましく用いることができる。より好ましい構成としては、電荷発生層の一方の層が、仕事関数が 3.0 eV 以下の金属、もしくは無機酸化物、無機塩、有機金属錯体、有機塩であり、かつ他の1層は、仕事関数が 4.0 eV 以上の金属、もしくは無機酸化物、無機塩、有機金属錯体、有機塩である。

[0224] 以下に好ましい電荷発生層の構成例を示す。

[0225] i) 従来から知られているITO/EL-unit/Li/Al/MoO₃/EL-unit/Alのような発光ユニット間の電荷発生層の一部にモリブデン層を用いる構成を使用することもできる。

[0226] ここでいうEL-unitとは、発光ユニットを表し、発光ユニット自体の層構成は、特に限定されるものではないが、少なくとも1層の発光層を含むものであり、それ以外には、正孔輸送層、電子輸送層を含む層構成とする

ことができ、また、正孔注入層、正孔輸送発光層、電子注入層、電子輸送発光層等をも含む公知の層構成とすることもできる。例えば、1個の発光ユニットを、正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層のような層構成とすることができる。

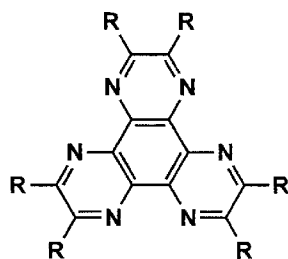
[0227] ii) 更に、特開2010-192719号公報に記載されているような、発光ユニットが2個の場合は、ITO／EL-unit／LiF／Al／HAT／EL-unit／Al、発光ユニットが3個以上の場合は、ITO／EL-unit／LiF／Al／HAT／EL-unit／……／LiF／Al／HAT／EL-unit／Al等の層構成が挙げられる。発光ユニットの各説明は前述の説明と同義である（HATとは、ヘキサアザトリフェニレン化合物を表わす）。

[0228] 更に、本発明の有機EL素子においては、電荷発生層の構成材料として、WO2011-46166号公報の段落0079～0180に記載の有機材料、および段落0181～0203に記載の無機材料等を用いることができるが、本発明はこれらに限定されない。

これらの中でも、下記式(4)で表わされるヘキサアザトリフェニレン構造を有する化合物をp型層として含むことが好ましい。

[0229] [化56]

一般式(4)



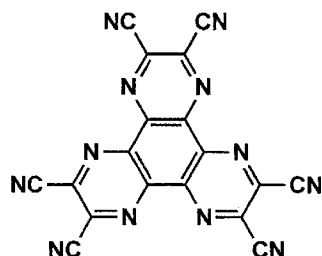
[0230] 一般式(4)中、Rは、それぞれ独立に、水素、ハロゲン基、炭素数1～12のアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールアミノ基、複素環基、エステル基、アミド基、ニトロ基およびニトリル基からなる群の中から選ばれた置換基である。隣り合うR

は互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。

[0231] 一般式(4)で表される構造を有する化合物は、好ましくは、一般式(5)で表される構造を有するp型材料である。

[0232] [化57]

一般式(5)



[0233] このような材料は非常にLUMO準位が深いため、中間層を介して・または介さずにn型材料層と接した際に、効率よく電荷を発生させることができるため、タンデム型素子における電荷発生層に好ましく用いることができる。

他方、n型層としては電子輸送層をアルカリ金属等によってnドーピングしたn型層(米国特許第7719180号明細書等、)、およびNovaled社のn型ドーパント・n型ホストを組み合わせたn型層などが好ましく用いることができる。通常、アルカリ金属等のn型ドーパントは活性が高いため非常に劣化しやすいが、Novaled社のNET18とNDN26、NDN77、NDN87等を組み合わせたn型層などを好ましく用いることができる(参考: ディスプレイ国際学会The Society Information Display(SID) 2012 DIGEST、21-1)。

[0234] 《第1の電極(陰極、カソード)》

第1の電極としては、仕事関数の小さい(5 eV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、酸化等に対する耐久性の点から、第2の電極は、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。

なお、発光した光を透過させるため、EL素子の第1の電極または第2の電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が、一般には基板および第1の電極を透明とすることで発光層で発生した光を外部に取りだせるため、第1の電極は透明電極であることが好ましい。すなわち、ITO、IZO、AZO、FTOなどの金属酸化物からなる電極であっても良い。

第1の電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、第1の電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10nm～5 μm 、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。

[0235] 《第2の電極（陽極、アノード）》

第1の電極としては、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、インジウムスズの複合酸化物（以下、ITOと略記。）、 SnO_2 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ （IDIXO）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。

第1の電極は、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ー法で所望の形状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（100 μm 以上程度）は、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。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。

この第1の電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、また第1の電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、通常は、10~1000nmの範囲であり、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

[0236] また、第2の電極に上記金属を1~20nmの膜厚で形成した後に、第1の電極の説明で挙げた金属酸化物系の導電性透明材料をその上に形成することで、透明または半透明の第2の電極を作製することができ、これを応用することで第1の電極と第2の電極の両方が透過性を有するEL素子を作製することができる。

なお、第1の電極／第2の電極が陽極／陰極（順層）として働くか、陰極／陽極（逆層）として働くか、は第1の電極と第2の電極の仕事関数にもよるが、どちらかといえばこれらの電極と発光層の間に正孔輸送性の層があるか電子輸送性の層があるかで決まることが多い。すなわち、第1電極と発光層の間に正孔輸送層があれば順層構成として機能し、逆に第1電極と発光層の間に電子輸送層があれば逆層構成として機能する。

[0237] 《支持基板》

支持基板（以下、基体、基板、基材、支持体等ともいう。）としては、ガラス、プラスチック等、その材質には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、例えば、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。リジットな基板よりもフレキシブルな基板が、高温保存安定性や色度変動を抑制する効果が大きく発現するため、特に好ましい支持基板は、EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な可撓性を備えた樹脂フィルムである。

[0238] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）

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

[0239] 樹脂フィルムの表面には、無機物、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、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定した酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましく、前記の水蒸気透過度が $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下であることが、更に好ましい。

[0240] バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等のEL素子の劣化を招く因子の浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機機能層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

- [0241] バリア膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法（CVD：Chemical Vapor Deposition）、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。
- [0242] 不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。
- [0243] EL素子において、発光の室温における外部取り出し効率は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。
- [0244] ここで、外部取り出し量子効率（%）＝EL素子外部に発光した光子数／EL素子に流した電子数×100である。
- [0245] 《封止》
- EL素子に適用可能な封止手段としては、例えば、封止部材と電極、支持基板とを封止接着剤で接着する方法を挙げることができる。
- [0246] 封止部材としては、EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも平板状でもよい。また透明性、電気絶縁性は特に問わない。
- [0247] 具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。

- [0248] 本発明においては、封止部材として、EL素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムは、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。
- [0249] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。
- [0250] 封止接着剤としては、具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。
- [0251] なお、EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から 80°C までに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。
- [0252] また、有機機能層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機機能層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパ

ッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

[0253] 封止部材とEL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相を形成することを目的として、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

[0254] 吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0255] 封止にはケーシングタイプの封止（缶封止）と密着タイプの封止（固体封止）があるが、薄型化の観点からは固体封止が好ましい。また、可撓性のEL素子を作製する場合は、封止部材にも可撓性が求められるため、固体封止が好ましい。

[0256] 以下に、固体封止を行う場合の好ましい態様を説明する。

[0257] 本発明に係る封止用接着剤には、熱硬化接着剤や紫外線硬化樹脂などを用いることができるが、好ましくはエポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン樹脂など熱硬化接着剤、より好ましくは耐湿性、耐水性に優れ、硬化時の収縮が少ないエポキシ系熱硬化型接着性樹脂である。

[0258] 本発明に係る封止用接着剤の含水率は、300ppm以下であることが好ましく、0.01～200ppmであることがより好ましく、0.01～1

00 ppmであることが最も好ましい。

[0259] 本発明でいう含水率は、いかなる方法により測定しても構わないが、例えば、容量法水分計（カールフィッシャー）、赤外水分計、マイクロ波透過型水分計、加熱乾燥重量法、GC/MS、IR、DSC（示差走査熱量計）、TDS（昇温脱離分析）が挙げられる。また、精密水分計AVM-3000型（オムニテック社製）等を用い、水分の蒸発によって生じる圧力上昇から水分を測定でき、フィルムまた固形フィルム等の水分率の測定を行うことができる。

[0260] 本発明において、封止用接着剤の含水率は、例えば、露点温度が -80°C 以下、酸素濃度0.8 ppmの窒素雰囲気下に置き時間を変化させることで調整することができる。また、100 Pa以下の真空状態で置き時間を変化させて乾燥させることもできる。また、封止用接着材は接着剤のみで乾燥させることもできるが、封止部材へ予め配置し乾燥させることもできる。

[0261] 密着封止（固体封止）を行う場合、封止部材としては、例えば、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚のPET（ポリエチレンテレフタレート）にアルミ箔（ $30\text{ }\mu\text{m}$ 厚）をラミネートしたものをを用いることができる。これを封止部材として、アルミニウム面にディスペンサを使用して均一に塗布し、封止用接着剤を予め配置しておき、樹脂基板と封止部材を位置合わせ後、両者を圧着して（0.1～3 MPa）、温度 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ で密着・接合（接着）して、密着封止（固体封止）することができる。

[0262] 接着剤の種類や量、そして面積等によって加熱また圧着時間は変わるが0.1～3 MPaの圧力で仮接着、また $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度で、熱硬化時間は5秒～10分間の範囲で選べばよい。

[0263] 加熱した圧着ロールを用いると圧着（仮接着）と加熱が同時にでき、且つ内部の空隙も同時に排除でき好ましい。

[0264] また、接着層の形成方法としては、材料に応じて、ディスペンサを用い、ロールコート、スピンコート、スクリーン印刷法、スプレーコートなどのコーティング法、印刷法を用いることができる。

- [0265] 固体封止は以上のように封止部材とE L素子基板との間に空間がなく硬化した樹脂で覆う形態である。
- [0266] 封止部材としては、ステンレス、アルミニウム、マグネシウム合金等の金属、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル等のプラスチック、およびこれらの複合物、ガラス等が挙げられ、必要に応じて、特に樹脂フィルムの場合には、樹脂基板と同様、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、窒化ケイ素等のガスバリア層を積層したものをを用いることができる。
- [0267] ガスバリア層は、封止部材成形前に封止部材の両面若しくは片面にスパッタリング、蒸着等により形成することもできるし、封止後に封止部材の両面若しくは片面に同様な方法で形成してもよい。これについても、酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度 $(25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $(90 \pm 2)\% \text{RH})$ が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。
- [0268] 封止部材としては、アルミニウム等の金属箔をラミネートしたフィルム等でも良い。金属箔の片面にポリマーフィルムを積層する方法としては、一般に使用されているラミネート機を使用することができる。接着剤としてはポリウレタン系、ポリエステル系、エポキシ系、アクリル系等の接着剤を用いることができる。必要に応じて硬化剤を併用してもよい。ホットメルトラミネーション法やエクストルージョンラミネート法および共押出しラミネーション法も使用できるがドライラミネート方式が好ましい。
- [0269] また、金属箔をスパッタや蒸着等で形成し、導電性ペースト等の流動性電極材料から形成する場合は、逆にポリマーフィルムを基材としてこれに金属箔を成膜する方法で作成してもよい。
- [0270] 《保護膜、保護板》
- 有機機能層を挟み支持基板と対向する側の封止膜、あるいは封止用フィルムの外側に、E L素子の機械的強度を高めるため、保護膜あるいは保護板を設けてもよい。特に、封止が封止膜により行われている場合には、その機械

的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0271] 本発明において、可撓性支持基板から第1の電極との間、あるいは可撓性支持基板から光出射側の何れかの場所に光取出し部材を有することが好ましい。

[0272] 光取出し部材としては、プリズムシートやレンズシートおよび拡散シートが挙げられる。また、全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に導入される回折格子や拡散構造等が挙げられる。

[0273] 通常、基板から光を放射するようなEL素子においては、発光層から放射された光の一部が基板と空気との界面において全反射を起こし、光を損失するという問題が発生する。この問題を解決するために、基板の表面にプリズムやレンズ状の加工を施す、もしくは基板の表面にプリズムシートやレンズシートおよび拡散シートを貼り付けることにより、全反射を抑制して光の取り出し効率を向上させる。

[0274] また、光取り出し効率を高めるためには、全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法や拡散構造を導入する方法が知られている。

[0275] 《EL素子の製造方法》

EL素子の製造方法の一例として、第1の電極／電子輸送層／第1の発光層／電荷発生層／正孔輸送層／正孔注入層／第2の電極からなるEL素子の製造方法を説明する。

[0276] はじめに、適当な基体上に所望の電極物質、例えば、第1の電極用物質からなる薄膜を1 μ m以下、好ましくは10～200nmの膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の薄膜形成方法により形成させて、第1の電極を作製する。

[0277] 次に、この上に電子輸送層、第1の発光層、電荷発生層、第2の発光層、正孔輸送層、正孔注入層の有機機能層（有機化合物薄膜）を形成させる。

[0278] 有機機能層を形成する工程は、主に、（i）その有機機能層を構成する塗布液を、支持基板の第1の電極上に塗布・積層する工程と、（ii）塗布・積層後の塗布液を、乾燥させる工程とで構成される。

[0279] （i）の工程では、各層の形成方法として、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス（例えば、スピコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュア・プロジェクト（Langmuir-Blodgett法）等を挙げることができる。）を用いることができる。

本発明のEL素子の製造方法においては、少なくとも量子ドットを含有する発光層（第1の発光層）を塗布方式で形成し、該発光層の形成用塗布液が、沸点が100～150℃の範囲内にある溶媒を含有する形態が好ましい。

[0280] 第1の発光層以外の有機機能層の形成においても、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、本発明においてはウェットプロセスが好ましく、中でも、スピコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット法等の塗布法による成膜が好ましい。

[0281] EL材料を溶解または分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の有機溶媒を用いることができ、その中でも沸点が100～150℃の範囲内にある溶媒を用いることが好ましい。また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

[0282] また、E L 材料を溶解または分散する調液行程、基材上に塗布されるまでの塗布工程は不活性ガス雰囲気下であることが好ましいが、使用素材により不活性ガス雰囲気下で行わなくともE L 素子性能を落とさずに成膜できるため、必ずしも不活性ガス雰囲気下で行わなくても良い場合がある。この場合、製造コストを抑えることができより好ましい。

[0283] なお、第1の発光層以外の有機機能層の各層（たとえば、電荷発生層や第2の発光層など）を形成する場合には、公知の蒸着法によりその層を形成することもできる。

[0284] (ii) の工程では、塗布・積層された有機機能層の乾燥を行う。

[0285] ここでいう乾燥とは、塗布直後の膜の溶媒含有量を100%とした場合に、0.2%以下まで低減されることを指す。

[0286] 乾燥の手段としては一般的に汎用されているものを使用でき、減圧あるいは加圧乾燥、加熱乾燥、送風乾燥、I R 乾燥および電磁波による乾燥などが挙げられる。中でも加熱乾燥が好ましく、有機機能層塗布溶媒の中で最も低沸点の溶媒の沸点以上の温度であり、有機機能層材料のT_gの中で最も低T_gである材料の(T_g+20)℃より低い温度で保持することが最も好ましい。本発明において、より具体的には80℃以上150℃以下で保持し乾燥することが好ましく、100℃以上130℃以下で保持し乾燥することがより好ましい。

[0287] 塗布・積層後の塗布液を乾燥させる際の雰囲気は、不活性ガス以外の気体の体積濃度が200ppm以下の雰囲気とすることが好ましいが、調液塗布工程と同様に必ずしも不活性ガス雰囲気下で行わなくても良い場合がある。この場合、製造コストを抑えることができより好ましい。

[0288] 不活性ガスは好ましくは窒素ガスおよびアルゴンガス等の希ガスであり、製造コスト上最も好ましくは窒素ガスである。

[0289] これらの層の塗布・積層および乾燥工程は枚葉製造であっても、ライン製造であっても良い。更に、乾燥工程はライン上で搬送中に行っても良いが、生産性の観点から堆積あるいはロール状に非接触で巻き取り乾燥しても良い。

。

[0290] これらの層を乾燥後、その上に第2の電極用物質からなる薄膜を、 $1\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\ \text{nm}\sim 200\ \text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、第2の電極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。

[0291] 該加熱処理後に前記密着封止あるいは封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着することでEL素子を製造することができる。

[0292] 《用途》

本発明のEL素子は、表示デバイス、ディスプレイ、照明等の各種発光光源として用いることができる。

[0293] 発光光源として、例えば、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、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が、特にカラーフィルターと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

[0294] 本発明のEL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンニングを施してもよい。パターンニングする場合は、電極のみをパターンニングしてもよいし、電極と発光層をパターンニングしてもよいし、素子全層をパターンニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

[0295] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

実施例 1

[0296] 《サンプル（EL素子）の作製》

（1）比較例サンプル1の作製

特許文献3を参考として作製を行った。

(1. 1) 第1の電極の形成

準備した厚さ0.5mmの白板ガラス基板上に厚さ120nmのITO（インジウムチンオキシド）をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィ法によりパターンニングを行い、第1電極層（陽極）を形成した。なお、パターンは発光面積が50mm平方になるようなパターンとした。

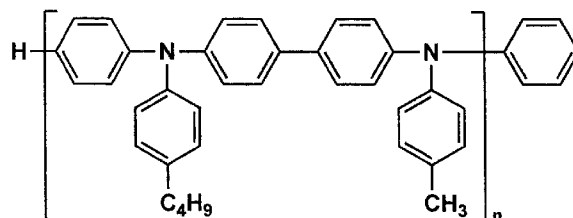
[0297] (1. 2) 正孔注入層の形成

パターンニング後のITO基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この基板を上、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSSと略記、Bayer製、Baytron PA14083）を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmの正孔注入層を設けた。

[0298] (1. 3) 正孔輸送層の形成

この基板を、窒素ガス（グレードG1）を用いた窒素雰囲気下に移し、前記正孔輸送材料である下記化合物（PolyTPD）（Mw=80,000）をクロロベンゼンに0.5%溶解した溶液を、1500rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、160℃で30分間保持し、膜厚30nmの正孔輸送層とした。

[0299] [化58]



[0300] (1. 4) 第1の発光層の形成

次いで、発光層として下記組成の発光層組成物を1500rpm、30秒でスピコート法によりそれぞれ製膜した後、120℃で5分乾燥した後、

A F Mを用いて塗布膜厚を確認した。

〈量子ドット発光層組成物〉

量子ドット（サイトダイアグノスティクス社製Trilite（登録商標）45

0) 20質量部

ヘキサン 1,000質量部

[0301] (1.5) 中間層の形成

続いて、基板を大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。また、モリブデン製抵抗加熱ボートにH-121（TCTA）とTMMO60（メルク社製）をセットし、H-121で25重量%でドーピングされたTMMO60からなる中間層を20nmの厚さで形成した。

[0302] (1.6) 第2の発光層の形成

次いで、リン光発光材料からなる第2の発光層として、下記の蒸着速度比で蒸着し、これらからなる組成物を形成した。

〈発光層組成物〉

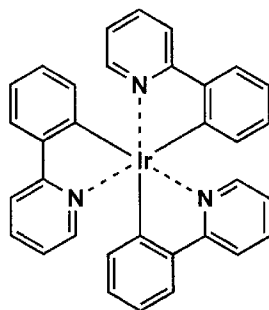
イリジウム錯体G： 4.0質量部

イリジウム錯体R： 1.0質量部

TMMO4（メルク製）： 92質量部

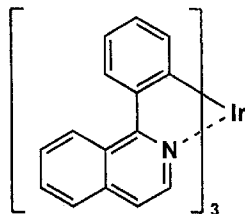
[0303] イリジウム錯体G；

[化59]



[0304] イリジウム錯体R；

[化60]



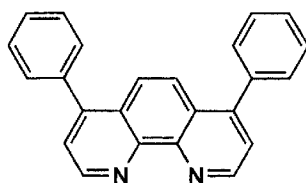
[0305] (1. 7) 電子輸送層・電子注入層と第2の電極との形成

電子輸送層として厚さ20nmのBPhenの層を形成し、さらに電子注入層として厚さ5nmのBPhenにCaをドーピングした層を形成した。

さらに第2の電極（陰極）として厚さ100nmのアルミニウムを蒸着することで順層型のEL素子1を得た。

[0306] [化61]

BPhen



[0307] (1. 8) 封止及び白色電界発光デバイスの作製

続いて、基板を大気に曝露することなく真空蒸着装置から取出し、グローブボックス内でガラスキャップと熱硬化接着材としてエポキシ系接着剤を用いて封止し、比較例サンプル1（白色電界発光デバイス）を製作した。

熱硬化接着剤としては下記の（A）～（C）を混合したエポキシ系接着剤を用いた。

（A）ビスフェノールAジグリシジルエーテル（DGEBA）

（B）ジシアンジアミド（DICY）

（C）エポキシアダクト系硬化促進剤

[0308] (2) 比較例サンプル2の作製

比較例サンプル1の「（1. 5）中間層の形成、および（1. 6）第2の

発光層の形成」において、組成を、以下に変更した以外は同様にして比較例のサンプル2を作製した。

<中間層>

H-121 : 100質量部

<第2の発光層>

イリジウム錯体D-90 (B) : 7.6質量部、

イリジウム錯体R : 0.1質量部

イリジウム錯体G : 0.3質量部

H-121 : 92質量部

[0309] (3) 比較例サンプル3の作製

比較例サンプル1の「(1.5) 中間層の形成、および(1.6) 第2の発光層の形成」において、組成を、以下に変更した以外は同様にして比較例のサンプル3を作製した。

<中間層>

H-121 : 100質量部

<第2の発光層>

イリジウム錯体D-90 (B) : 7.6質量部、

イリジウム錯体R : 0.1質量部

イリジウム錯体G : 0.3質量部

H-73 : 92質量部

[0310] (4) 実施例サンプル4の作製

(4.1) 第1の電極の形成

比較例サンプル1と同様に第1の電極（陰極、カソード）を形成した

[0311] (4.2) 電子輸送層の形成

パターニング後のITO基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この基板上に、下記の方法により調製したゾルゲルZnO形成液を2000rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、300℃で5分焼成することにより、Z

n O から構成される膜厚 3 0 n m の電子輸送層を設けた。

[0312] <ゾルゲル Z n O 形成液の調製>

無水酢酸亜鉛（シグマ・アルドリッチ社製 99.999%グレード） 157質量部
2-メトキシエタノール 960質量部
エタノールアミン 40質量部

[0313] (4.3) 第1の発光層の形成

次いで、下記組成の発光層組成物および同溶媒により倍希釈した組成物を 1500rpm、30秒でスピコート法によりそれぞれ製膜した後、120℃で30分間保持し膜厚40nmの発光層をそれぞれ形成した。

<量子ドット発光層組成物>

量子ドット（サイトダイアグノスティクス社製Trilite（登録商標）450、450nm発光） 20質量部
ヘキサン 1,000質量部

[0314] (4.4) 中間層の形成

続いて、基板を大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。また、モリブデン製抵抗加熱ボートにH-73を入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Paまで減圧した後、前記ボートに通電して加熱し、H-73からなる厚さ20nmの中間層を形成した。

[0315] (4.5) 第2の発光層の形成

引き続き、蒸着速度を調整して下記の比率となるように第2の発光層を30nmの膜厚で形成した。

イリジウム錯体G： 4.0質量部
イリジウム錯体R： 1.0質量部
ホスト化合物H-73： 92質量部

[0316] (4.6) 正孔輸送層・正孔注入層の第2の電極との形成

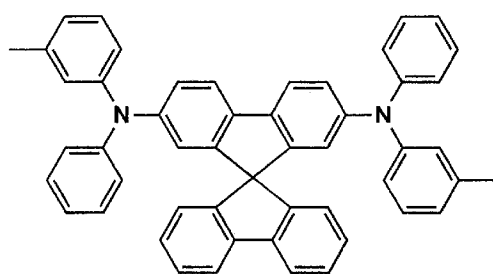
続いて、基板を大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。また、モリブデン製抵抗加熱ボートにSpiro-TPD、H-121およびF

4-TCNQを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Paまで減圧した後、前記ボートに通電して加熱してSpiro-TPDを0.02 nm/秒で前記発光層上に膜厚60 nmの正孔輸送層を形成し、続けて同様H-121とF4-TCNQをそれぞれ0.02 nm/秒、0.005 nm/秒で前記正孔輸送層上に膜厚10 nmの正孔注入層を形成した。

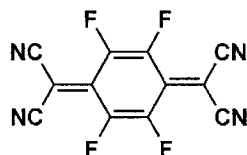
引き続き、アルミニウム100 nmを蒸着して陽極を形成した。

[0317] [化62]

Spiro-TPD



F4-TCNQ



[0318] 以後、封止については比較例サンプル1と同様にして行うことで、逆層型の実施例サンプル4を得た。

[0319] (5) 実施例サンプル5の作製

実施例サンプル4の作製において、第1の発光層を、以下のように変更した以外は、実施例サンプル4と同様にして実施例サンプル5を作製した。

<第1の発光層>

量子ドット（サイトダイアグノスティクス社製Trilite（登録商標）450、450 nm発光） 10質量部

ホスト化合物H-73 10質量部

ヘキサン 500質量部

トルエン 500質量部

[0320] (6) 実施例サンプル6の作製

実施例サンプル4の作製において、第2の発光層を、以下のように変更した以外は、実施例サンプル5と同様にして実施例サンプル6を作製した。

<第2の発光層>

イリジウム錯体D-90 (B) : 7.6質量部、

イリジウム錯体G : 0.3質量部

イリジウム錯体R : 0.1質量部

ホスト化合物H-210 : 92質量部

[0321] (7) 実施例サンプル7の作製

実施例サンプル5の作製において、第2の発光層を、以下のように変更した以外は、実施例サンプル5と同様にして実施例サンプル7を作製した。

<第2の発光層>

イリジウム錯体D-90 (B) : 7.6質量部、

イリジウム錯体G : 0.3質量部、

イリジウム錯体R : 0.1質量部

ホスト化合物H-73 : 92質量部

[0322] (8) 実施例サンプル8～11の作製

実施例サンプル7の作製において、第1の発光層の形成時の条件（スピコート条件）を、以下のように変更した以外は、実施例サンプル7と同様にして実施例サンプル8～11を作製した。

<第1の発光層>

実施例サンプル8 4000rpm

実施例サンプル9 2500rpm

実施例サンプル10 1000rpm

実施例サンプル11 700rpm

[0323] (9) 実施例サンプル12～17の作製

実施例7の作製において、第1の発光層を、以下のように変更した以外は、実施例サンプル7と同様にして実施例サンプル12～17を作製した。

なお、実施例サンプル１５～１７では、中間層を、第１の発光層のホスト化合物と同じ化合物で形成した。

[0324] <実施例１２の第１の発光層>

量子ドット（サイトダイアグノスティクス社製Trilite（登録商標）480、480nm発光） 10質量部

ホスト化合物H-73 10質量部

ヘキサン 500質量部

トルエン 500質量部

<実施例１３の第１の発光層>

量子ドット（サイトダイアグノスティクス社製Trilite（登録商標）490、490nm発光） 10質量部

ホスト化合物CBP 10質量部

ヘキサン 500質量部

トルエン 500質量部

<実施例１４の第１の発光層>

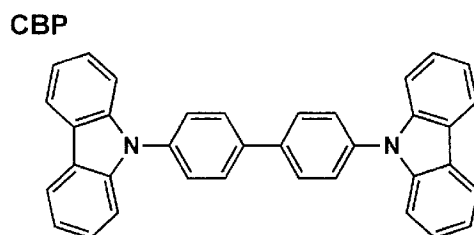
量子ドット（サイトダイアグノスティクス社製Trilite（登録商標）450、450nm発光） 10質量部

ホスト化合物H-212 10質量部

ヘキサン 500質量部

トルエン 500質量部

[0325] [化63]



[0326] <実施例１５の第１の発光層>

量子ドット（サイトダイアグノスティクス社製TRILITE（登録商標）45

0、450nm発光) 10質量部

ホスト化合物H-210 10質量部

ヘキサン 500質量部

トルエン 500質量部

<実施例16の第1の発光層>

量子ドット(サイトダイアグノスティクス社製TRILITE(登録商標)45

0、450nm発光) 10質量部

ホスト化合物H-115 10質量部

ヘキサン 500質量部

トルエン 500質量部

<実施例17の第1の発光層>

量子ドット(サイトダイアグノスティクス社製TRILITE(登録商標)45

0、450nm発光) 10質量部

ホスト化合物H-60 10質量部

ヘキサン 500質量部

トルエン 500質量部

[0327] (10) 実施例サンプル18の作製

実施例サンプル4の作製において、第1の発光層と第2の発光層とを、以下のように変更した以外は、実施例サンプル4と同様にして実施例サンプル18を作製した。

<第1の発光層(量子ドット発光層組成物)>

サイトダイアグノスティクス社製Trilite(登録商標)540 発光波長540nm, 8質量部

サイトダイアグノスティクス社製Trilite(登録商標)630 発光波長630nm, 2質量部

ホスト化合物H-73 10質量部

ヘキサン 1,000質量部

<第2の発光層>

イリジウム錯体 D-93 (Ir(dbfmi)) 8 質量部、
ホスト化合物 H-73 92 質量部

[0328] 《サンプルの評価》

比較例サンプル 1～3 および実施例サンプル 4 から 18 について、下記の各評価を行った。

[0329] (1) 色温度および演色性の測定

各サンプルに対し、室温（約 23～25℃）で、分光放射輝度計 CS-2000（コニカミノルタセンシング社製）を用いて、各サンプルの発光輝度を測定し、発光輝度 1000 cd/m²における色温度および演色性を評価した。評価の基準は下記のとおりである。

<色温度>

- ◎：5000 K 以上
- ：5000 K 未満
- △：4000 K 未満
- ×：3000 K 未満

<演色性>

- ◎：85 以上
- ：85 未満
- △：80 未満
- ×：75 未満

[0330] (2) 発光効率の測定

各サンプルを、室温（約 23℃）で、2.5 mA/cm²の定電流条件下で発光させ、発光開始直後の発光輝度 L を、分光放射輝度計 CS-2000（コニカミノルタオプティクス社製）を用いて測定した。

次いで、比較例サンプル 1 の発光輝度を 1.0 とした相対発光輝度を求め、これを初期の発光効率（外部取り出し量子効率）の尺度とした。数値が大きいほど、発光効率に優れていることを表す。

[0331] (3) 連続駆動安定性（寿命）の評価

各サンプルを連続駆動させ、上記分光放射輝度計CS-2000を用いて輝度を測定し、測定した輝度が70%となる時間(LT70)を求めた。駆動条件は、連続駆動開始時に4000cd/m²となる電流値とした。

比較例サンプル1のLT70を1.00とした相対値を求め、これを連続駆動安定性の尺度とした。数値が大きいほど、連続駆動安定性に優れている(長寿命である)ことを表す。

[0332]

[表1]

サンプル	第1の電極 (アノード)	正孔注入層	正孔輸送層	第1の発光層 (発光波長)		中間層	第2の発光層	電子輸送層	電子注入層	第2の電極 (カソード)	構成
1	ITO	PEDOT : PSS	poly TPD	Trilite 450 (450nm)		TMM060 H-121	TMM04 錯体G, R	Bphen	Bphen:Ca	Al	順層
2	ITO	PEDOT : PSS	poly TPD	Trilite 450 (450nm)		H-121	H-121 錯体G, R D-90	Bphen	Bphen:Ca	Al	
3	ITO	PEDOT : PSS	poly TPD	Trilite 450 (450nm)		H-121	H-73 錯体G, R D-90	Bphen	Bphen:Ca	Al	
サンプル	第1の電極 (カソード)	電子輸送層	第1の発光層		中間層	第2の発光層	正孔輸送層	正孔注入層	第2の電極 (アノード)	構成	
4	ITO	ZnO	Trilite 450 (450nm)	40nm	H-73	H-73 錯体G, R	spiro-TPD	H-121 : F4-TCNQ = 4 : 1	Al	逆層	
5	ITO	ZnO	H-73 Trilite 450 (450nm)	40nm	H-73	H-73 錯体G, R	spiro-TPD	H-121 : F4-TCNQ = 4 : 1	Al		
6	ITO	ZnO	H-73 Trilite 450 (450nm)	40nm	H-73	H-210 錯体G, R D-90	spiro-TPD	H-121 : F4-TCNQ = 4 : 1	Al		
7	ITO	ZnO	H-73 Trilite 450 (450nm)	40nm	H-73	H-73 錯体G, R D-90	spiro-TPD	H-121 : F4-TCNQ = 4 : 1	Al		

[表2]

サンプル	第1の電極 (カソード)	電子 輸送層	第1の発光層		中間層	第2の 発光層	正孔 輸送層	正孔 注入層	第2の 電極 (アノード)	構成
			種類 (発光波長)	層厚						
8	ITO	ZnO	H-73 Trilite 450 (450nm)	7nm	H-73	H-73 錯体G 錯体R D-90	spiro-TPD	H-121 : F4-TCNQ = 4 : 1	Al	逆層
9				10nm						
10				25nm						
11				35nm						
12	ITO	ZnO	H-73 Trilite 480 (480nm)	40nm	H-73	H-73 錯体G 錯体R D-90	spiro-TPD	H-121 : F4-TCNQ = 4 : 1	Al	逆層
13			CBP Trilite 490 (490nm)							
14			H-212 Trilite 450 (450nm)							

[0334]

[表3]

サンプル	第1の電極 (カソード)	電子 輸送層	第1の発光層		中間層	第2の 発光層	正孔 輸送層	正孔 注入層	第2の 電極 (アノード)	構成
			種類 (発光波長)	層厚						
15	ITO	ZnO	H-210 Trilite 450 (450nm)	40nm	H-210	H-73 錯体G 錯体R D-90	spiro-TPD	H-121 : F4-TCNQ = 4 : 1	Al	逆層
16			H-115 Trilite 450 (450nm)		H-115					
17			H-60 Trilite 450 (450nm)		H-60					
18	ITO	ZnO	H-73 Trilite 540 (540nm) Trilite 630 (630nm)	40nm	H-73	H-73 D-93	spiro-TPD	H-121 : F4-TCNQ = 4 : 1	Al	逆層

[表4]

サンプル	色温度	演色性	初期効率	LT70	備考
1	×	×	(基準)	(基準)	比較例
2	△	×	1	1	
3	△	×	1.15	1.4	
4	△	△	1.38	3.2	実施例
5	◎	○	1.48	5.2	
6	○	○	1.45	4.1	
7	◎	◎	1.52	7.8	
8	○	◎	1.43	5	
9	◎	◎	1.49	6.3	
10	○	◎	1.47	4.9	
11	○	◎	1.32	4.2	
12	△	△	1.52	6.25	
13	△	△	1.42	5.75	
14	△	○	1.37	7.1	
15	○	◎	1.55	7.6	
16	◎	◎	1.57	8.5	
17	◎	○	1.39	3.75	
18	○	△	1.33	3.4	

[0336] (4) まとめ

表4に示すとおり、実施例サンプル4～18では、色温度および演色性が高く、また発光効率が高く、さらには寿命も向上している。これは逆層構成によってキャリアの輸送性が改善し、発光のバランスが改善したためと想定される。

特に、リン光スペクトルにおける0-0遷移バンドに帰属される発光波長が414～459 nmの範囲にある特定のホストを、第1の発光層に用いることによって、この効果は顕著に現れることがわかる。

実施例 2

[0337] 実施例2では、電荷発生層を有するタンデム型のEL素子を作製し、実施例1で作製したシングル型の実施例サンプル16との耐久性を比較した。

タンデム型の間層の組成としては、米国特許第7719180号明細書およびディスプレイ国際学会The Society Information Display(SID) 09 DIGEST、p499を参考として作製した。

なお、実技上、前記「(4.4) 中間層の形成」において単にドーパントを含まないホスト化合物だけの層として形成されていた中間層を、下記の電荷発生層(正孔輸送層/p型層/中間層/n型層/電子輸送層)の5層に置換することによってタンデム型素子の効果を確認した。

[0338] (1) 実施例サンプル21

まず、正孔輸送層としてSpiro-TPDを厚さ20nm蒸着した。

次いで、p型層として、Spiro-TPDに対してNovaled社製NDP9を10:1(重量比)の混合比となる量で厚さ5nm蒸着した。

次いで、アルミニウムを厚さ1nm蒸着し、中間電極層とした。

次いで、n型層としてNovaled社製NET18とNDN26を10:1の比率で厚さ5nm蒸着した(当該n型層は電子輸送層の機能を有している。)。

これ以降の第2の発光層の形成等は、前記実施例サンプル16の作製と同様にすることで、逆層タンデム型の実施例サンプル21を作製した。

[0339] (2) 実施例サンプル22

前記p型層として、Spiro-TPDに対してF4-TCNQを10:1でドーピングした層とした以外は実施例サンプル21の作製と同様にして、実施例サンプル22を作製した。

[0340] (3) 実施例サンプル23

前記p型層として、HATCN(1,4,5,8,9,12-ヘキサザトリフェニレンヘキサカルボニトリル、一般式(5)参照)を用いた以外は、前記実施例サンプル21と同様に作製し、実施例サンプル23を作製した。

[0341] [表5]

サンプル	第1の電極 (カソード)	電子 輸送層	第1の 発光層 (発光波長)	電荷発生層				正孔 輸送層	第2の 電極 (アノード)	構成
				正孔 輸送層	p型層	中間 電極層	n型層			
16	ITO	ZnO	H-115 Trilite 450 (450nm)	—	—	(H-115)	—			
21	ITO	ZnO	H-115 Trilite 450 (450nm)	spiro-TPD	spiro-TPD NDP9	Al	NET18 NDN26			
22					spiro-TPD F4-TCNQ					
23					HATCN					
16					H-73 錯体G, R D-90	spiro-TPD	H-121 : F4-TCNQ = 4 : 1	Al	シングル	
21					H-73 錯体G 錯体R D-90	spiro-TPD	H-121 : F4-TCNQ = 4 : 1	Al	タンデム	
22										
23										

[0342]

[表6]

サンプル	初期効率	LT70	備考
16	1.57	8.5	実施例 (基準)
21	1.58	10.3	実施例
22	1.61	11.5	
23	1.77	13.3	

[0343] (4) まとめ

得られた実施例サンプル16、21～23でも、同様に初期効率とLT70の評価を行った。

表6に示すとおり、シングル型の実施例サンプル16に対し、タンデム型の実施例サンプル21～23はLT70の点で有利となることが分かる。これは、印加される電界を2つのユニットで分担すればよくなるためで、単セルあたりに印加される電界が低減されるためと考えられる。

これらの電荷発生層としては、中でもHATCNを用いた実施例サンプル23が、寿命が長く良好であることを確認することができた。

産業上の利用可能性

[0344] 本発明は、高発光効率で長寿命のエレクトロルミネッセンス素子を提供するのに特に好適に利用することができる。

符号の説明

- [0345] 1 支持基板
 2 第1の電極
 8 第2の電極
 9 封止接着剤
 10 可撓性封止部材
 20 有機機能層

- 2 1 電子輸送層
- 2 2 第 1 の発光層
- 2 3 電荷発生層
- 2 4 第 2 の発光層
- 2 5 正孔輸送層
- 3 0 量子ドット
- 1 0 0 エレクトロルミネッセンス素子

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、第1の電極、第1の発光層、第2の発光層および第2の電極をこの順に積層したエレクトロルミネッセンス素子であって、
- 前記第1の発光層には量子ドットが含有され、
- 前記第2の発光層にはリン光発光ドーパントが含有され、
- 前記第1の電極と前記第1の発光層との間には電子輸送層が形成されていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項2] 請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、
- 前記量子ドットが含有された発光層が、450～470nmの波長領域に発光極大波長を有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項3] 請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、
- 前記量子ドットがSi、Ge、GaN、GaP、CdS、CdSe、CdTe、InP、InN、ZnS、In₂S₃、ZnO、CdO、CuInS、CuInSe、CuInGaSeまたはこれらの混合物で構成されていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4] 請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、
- 前記量子ドットが含有された発光層の膜厚が10～30nmの範囲内であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項5] 請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、
- 前記リン光発光ドーパントが含有された発光層が、少なくとも520～560nm、600～640nmの波長領域に発光極大波長を有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項6] 請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、
- 前記リン光発光ドーパントが含有された発光層が、少なくとも460～490nm、520～560nm、600～640nmの波長領域に発光極大波長を有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

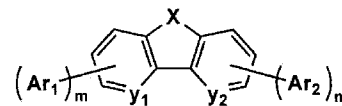
[請求項7] 請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、
前記量子ドットが含有された発光層には、ホスト化合物が含有されていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

[請求項8] 請求項7に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、
前記ホスト化合物のリン光スペクトルにおける0-0遷移バンドに帰属される発光極大波長が414～459nmの波長領域内にあることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

[請求項9] 請求項7に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、
前記ホスト化合物が一般式(1)で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

[化1]

一般式(1)



[式中、XはNR'、酸素原子、硫黄原子、CR'R''またはSiR'R''を表す。]

y₁およびy₂は各々CR'または窒素原子を表す。

R'およびR''は各々水素原子または置換基を表す。

Ar₁およびAr₂は各々芳香環を表し、互いに同一でもよいし異なってもよい。

m、nは0～4の整数を表す。]

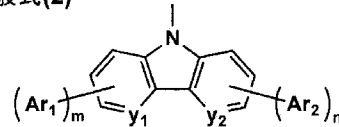
[請求項10] 請求項9に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、
前記一般式(1)中、Xが酸素原子であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

[請求項11] 請求項9に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、
前記一般式(1)中、Ar₁およびAr₂の少なくとも一方が、一般式(2)で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

子。

[化2]

一般式(2)



[式中、 y_1 および y_2 は各々C R' または窒素原子を表す。

R' は各々水素原子または置換基を表す。

A r₁およびA r₂は各々芳香環を表し、互いに同一でもよいし異なっているもよい。

m、nは0～4の整数を表す。]

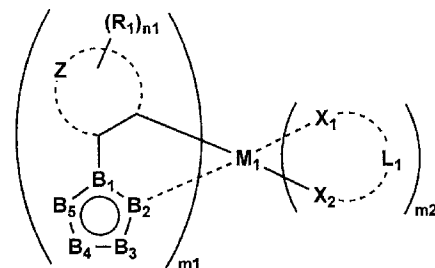
[請求項12]

請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、

前記リン光発光ドーパントが一般式(3)で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

[化3]

一般式(3)



[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～B 5は炭素原子、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表し、少なくとも1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 および X 2 は炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。

L 1 は X 1 および X 2 と共に 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 の整数を表し、m 1 + m 2 は 2 または 3 である。]

[請求項13]

請求項 1 に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、

前記第 1 の発光層と前記第 2 の発光層との間に電荷発生層が形成されたタンデム構造を有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

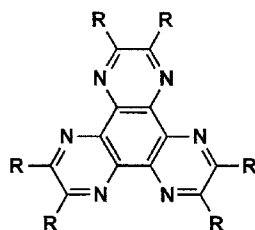
[請求項14]

請求項 1 3 に記載のエレクトロルミネッセンス素子において、

前記電荷発生層には一般式 (4) で表される化合物が含有されていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

[化4]

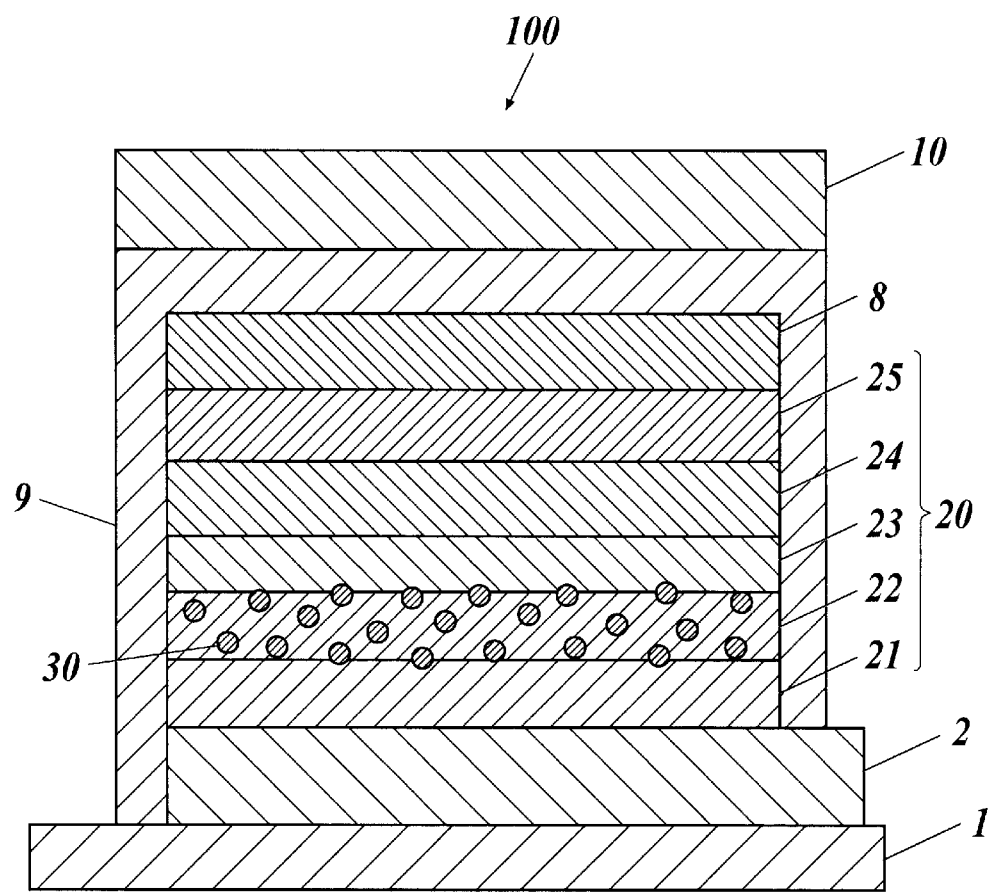
一般式(4)



[式 (4) 中、R は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールアミノ基、複素環基、エステル基、アミド基、ニトロ基およびニトリル基からなる群の中から選ばれた置換基である。

隣り合う R は互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。]

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, C07F15/00, C09K11/06, H05B33/12, H05B33/14

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2012-169460 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 06 September 2012 (06.09.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2009-087784 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), entire text; all drawings & US 2010/0244062 A1 & GB 2465730 A & WO 2009/041690 A1 & CN 101810053 A & KR 10-2010-0081978 A	1-14

☒ 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
16 December, 2013 (16.12.13)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2013 (24.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077463

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-177168 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), entire text; all drawings & US 2008/0238299 A1 & KR 10-2008-0069085 A	1-14
A	WO 2008/120603 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), entire text; all drawings & TW 200850054 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/50, C07F15/00, C09K11/06, H05B33/12, 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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-169460 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2012.09.06, 全文全図（ファミリーなし）	1 - 1 4
A	JP 2009-087784 A（大日本印刷株式会社）2009.04.23, 全文全図 & US 2010/0244062 A1 & GB 2465730 A & WO 2009/041690 A1 & CN 101810053 A & KR 10-2010-0081978 A	1 - 1 4
A	JP 2008-177168 A（三星電子株式会社）2008.07.31, 全文全図 & US 2008/0238299 A1 & KR 10-2008-0069085 A	1 - 1 4

☒ 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

1 6 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 2 . 2 0 1 3

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）

大竹 秀紀

2 0

4 0 7 4

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/120603 A1 (出光興産株式会社) 2008.10.09, 全文全図 & TW 200850054 A	1 - 1 4