

(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 7 月 24 日(24.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/112410 A1

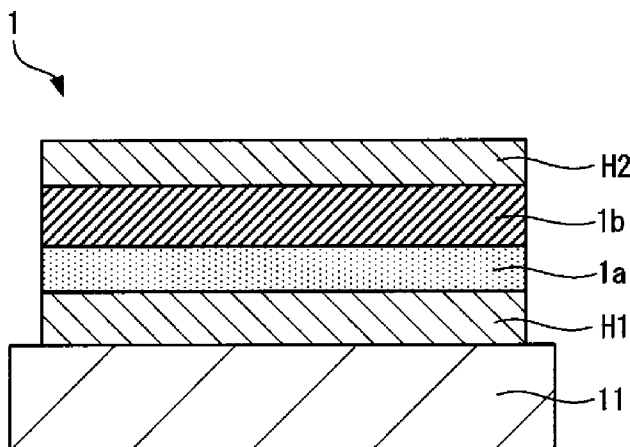
- (51) 国際特許分類:
H05B 33/28 (2006.01) C07D 405/14 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) C07D 409/14 (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01) C07D 471/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050118
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 8 日(08.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-004795 2013 年 1 月 15 日(15.01.2013) 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: 吉田 和央(YOSHIDA Kazuhiro); 〒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). 波木井健(HAKII Takeshi); 〒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). 木下 敏幸(KINOSHITA Toshiyuki); 〒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). 小島茂(KOJIMA Shigeru); 〒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: 特許業務法人信友国際特許事務所(SHIN-YU INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1510073 東京都渋谷区笹塚 2-1-6 笹塚センタービル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT ELECTRODE, ELECTRONIC DEVICE, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: 透明電極、電子デバイス、および有機電界発光素子

FIG. 1



(57) Abstract: A transparent electrode comprising: a nitrogen-containing layer comprising a compound including nitrogen atoms (N); an electrode layer provided adjacent to the nitrogen-containing layer and having silver (Ag) as the main component thereof; and two high-refractive index layers having a higher refractive index than the nitrogen-containing layer and arranged interposing the electrode layer and the nitrogen-containing layer therebetween.

(57) 要約: 窒素原子 (N) を含んだ化合物を用いて構成された窒素含有層と、窒素含有層に隣接して設けられた銀 (Ag) を主成分とする電極層と、窒素含有層よりも高い屈折率を有し、電極層と窒素含有層とを挟持して配置された 2 つの高屈折率層とを備えた透明電極である。



(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).

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：透明電極、電子デバイス、および有機電界発光素子 技術分野

[0001] 本発明は、透明電極、電子デバイス、および有機電界発光素子に関し、特に導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極、さらにはこの透明電極を用いた電子デバイスおよび有機電界発光素子に関する。

背景技術

[0002] 有機材料のエレクトロルミネッセンス (electroluminescence : 以下 E L と記す) を利用した有機電界発光素子 (いわゆる有機 E L 素子) は、数 V ~ 数十 V 程度の低電圧で発光が可能な薄膜型の完全固体素子であり、高輝度、高発光効率、薄型、軽量といった多くの優れた特徴を有する。このため、各種ディスプレイのバックライト、看板や非常灯等の表示板、照明光源等の面発光体として近年注目されている。

[0003] このような有機電界発光素子は、2 枚の電極間に有機材料を用いて構成された発光層を挟持した構成であり、発光層で生じた発光光は電極を透過して外部に取り出される。このため、2 枚の電極のうちの少なくとも一方は透明電極として構成される。

[0004] 透明電極としては、酸化インジウムスズ ($\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$: Indium Tin Oxide : I T O) 等の酸化物半導体系の材料が一般的に用いられているが、I T O と銀とを積層して低抵抗化を狙った検討もなされている (例えば下記特許文献 1, 2 参照)。しかしながら、I T O はレアメタルのインジウムを使用しているため、材料コストが高く、また抵抗を下げるために成膜後に 300℃ 程度でアニール処理する必要がある。そこで、電気伝導率の高い銀等の金属材料を薄膜化した構成や、銀にアルミニウムを混ぜることにより銀単独よりも薄い膜厚で導電性を確保する構成 (例えば下記特許文献 3 参照)、さらには銀以外の金属からなる下地層上に銀薄膜層を設けた積層構造とすることにより光透過性を確保する構成 (例えば下記特許文献 4 参照) が提案さ

れている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 2 － 1 5 6 2 3 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 6 － 1 6 4 9 6 1 号公報

特許文献3：特開 2 0 0 9 － 1 5 1 9 6 3 号公報

特許文献4：特開 2 0 0 8 － 1 7 1 6 3 7 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、電気伝導率の高い銀やアルミニウムを用いて構成された透明電極であっても、十分な導電性と光透過性との両立を図ることは困難であった。

[0007] そこで本発明は、十分な導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極を提供すること、およびこの透明電極を用いることによって性能の向上が図られた電子デバイスおよび有機電界発光素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] このような目的を達成するための本発明の透明電極は、窒素原子（N）を含んだ化合物を用いて構成された窒素含有層と、前記窒素含有層に隣接して設けられた銀（Ag）を主成分とする電極層と、前記窒素含有層よりも高い屈折率を有し、前記電極層と前記窒素含有層とを挟持して配置された2つの高屈折率層とを備える。

[0009] また本発明の電子デバイスは、上記構成の透明電極を有することを特徴としている。電子デバイスは、例えば有機電界発光素子であることとする。

[0010] 以上のように構成された透明電極は、窒素原子を含有する化合物を用いて構成された窒素含有層に対して、銀を主成分とした電極層を隣接させて設けた構成である。これにより銀を主成分とする電極層は、窒素含有層を構成する窒素原子との相互作用により、隣接界面においての銀の拡散距離が減少し

て凝集が抑えられたものとなる。このため、一般的には核成長型（V o l u m e r - W e b e r : V W 型）での膜成長により島状に孤立し易い銀薄膜が、単層成長型（F r a n k - v a n d e r M e r w e : F M 型）の膜成長によって成膜されるようになる。したがって、薄い膜厚でありながらも、均一な膜厚の電極層が得られるようになる。

[0011] また、窒素含有層よりも屈折率の高い高屈折率層によって窒素含有層および電極層を挟持したことにより、透明電極における光反射が防止される。

[0012] したがって、この透明電極においては、薄い膜厚であることで光透過性を確保しつつも、均一な膜厚であることで導電性が確保された電極層を確実に得ることができ、さらに光反射が防止されたことによる光透過性の向上も期待できる。これにより、銀を用いた透明電極における導電性の向上と光透過性の向上との両立を図ることが可能になる。

発明の効果

[0013] 以上説明したように本発明によれば、透明電極における導電性の向上と光透過性の向上との両立を図ることが可能になり、またこの透明電極を用いた電子デバイスおよび有機電界発光素子の性能の向上を図ることが可能になる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の透明電極の構成を示す断面模式図である。

[図2]窒素原子の結合様式を説明するためのT B A CとI r (p p y) ₃の構造式を示す図である。

[図3]ピリジン環の構造式と分子軌道を示す図である。

[図4]ピロール環の構造式と分子軌道を示す図である。

[図5]イミダゾール環の構造式と分子軌道を示す図である。

[図6]δ-カルボリン環の構造式と分子軌道を示す図である。

[図7]本発明の透明電極を用いた有機電界発光素子の一例を示す断面構成図である。

[図8]窒素含有層の有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ と、窒素含有層に積層

された電極層のシート抵抗との関係を示すグラフである。

[図9]実施例2で作製したボトムエミッション型の有機電界発光素子を説明する断面構成図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態を、図面に基づいて次に示す順に説明する。

1. 透明電極
2. 透明電極の用途
3. 有機電界発光素子
4. 照明装置

[0016] ≪1. 透明電極≫

図1は、本発明の実施形態の透明電極の構成を示す断面模式図である。この図に示すように、透明電極1は、窒素含有層1aと、これに隣接して設けられた電極層1bと、これらを挟持する2層の高屈折率層H1、H2とを積層した4層構造であり、例えば基材11の上部に、高屈折率層H1、窒素含有層1a、電極層1b、高屈折率層H2の順に設けられている。このうち、透明電極1における電極部分を構成する電極層1bは、銀(Ag)を主成分として構成された層である。また電極層1bに対する窒素含有層1aは、窒素原子(N)を含有する化合物を用いて構成されており、特に電極層1bを構成する主材料である銀と安定的に結合する窒素原子の非共有電子対を「有効非共有電子対」とし、この「有効非共有電子対」の含有率が所定範囲である化合物を用いていることを特徴としている。また高屈折率層H1、H2は、窒素含有層1aよりも屈折率が高い層である。

[0017] 以下に、このような積層構造の透明電極1が設けられる基材11、透明電極1を構成する窒素含有層1a、電極層1b、および高屈折率層H1、H2の順に、詳細な構成を説明する。尚、本発明の透明電極1の透明とは波長550nmでの光透過率が50%以上であることをいう。

[0018] <基材11>

本発明の透明電極1が形成される基材11は、例えばガラス、プラスチッ

ク等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、基材 11 は透明であっても不透明であってもよい。本発明の透明電極 1 が、基材 11 側から光を取り出す電子デバイスに用いられる場合には、基材 11 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基材 11 としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。

[0019] ガラスとしては、例えば、シリカガラス、ソーダ石灰シリカガラス、鉛ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。これらのガラス材料の表面には、窒素含有層 1a との密着性、耐久性、平滑性の観点から、必要に応じて、研磨等の物理的処理を施したり、無機物または有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたハイブリッド被膜が形成される。特に好ましい基材 11 は、透明電極 1 およびこれを用いて構成される有機電界発光素子などの電子デバイスにフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0020] 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が挙げられる。

[0021] 樹脂フィルムの表面には、無機物または有機物からなる被膜や、これらの

被膜を組み合わせたハイブリッド被膜が形成されていてもよい。このような被膜およびハイブリッド被膜は、J I S - K - 7 1 2 9 - 1 9 9 2 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 $90 \pm 2\%$ RH) が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下のバリア性フィルム（バリア膜等ともいう）であることが好ましい。またさらには、J I S - K - 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0022] 以上のようなバリア性フィルムを形成する材料としては、水分や酸素等の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。さらに当該バリア性フィルム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（有機層）の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0023] バリア性フィルムの形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載の大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0024] 一方、基材11が不透明なものである場合、例えば、アルミニウム、ステンレス等の金属基板、不透明樹脂基板、セラミック製の基板等を用いることができる。これらの基板は、フレキシブルに屈曲するフィルム状であっても良い。

[0025] <窒素含有層1a>

窒素含有層1aは、電極層1bに隣接して設けられた層であり、窒素原子(N)を含有する化合物を用いて構成されている。窒素含有層1aの膜厚は

、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは 100 nm 以下である。そして特にこの化合物は、一例として当該化合物に含有される窒素原子のうち、特に電極層1bを構成する主材料である銀と安定的に結合する窒素原子の非共有電子対を「有効非共有電子対」とし、この「有効非共有電子対」の含有率が所定範囲であることを特徴としている。

[0026] ここで「有効非共有電子対」とは、化合物に含有される窒素原子が有する非共有電子対のうち、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない非共有電子対である。ここでの芳香族性とは、 π 電子を持つ原子が環状に並んだ不飽和環状構造を言い、いわゆる「ヒュッケル則」に従う芳香族性であって、環上の π 電子系に含まれる電子の数が「 $4n+2$ 」($n=0$ 、または自然数)個であることを条件としている。

[0027] 以上のような「有効非共有電子対」は、その非共有電子対を備えた窒素原子自体が、芳香環を構成するヘテロ原子であるか否かにかかわらず、窒素原子が有する非共有電子対が芳香族性に関与しているか否かによって選択される。例えば、ある窒素原子が芳香環を構成するヘテロ原子であっても、その窒素原子の非共有電子対が、芳香族性に必須要素として直接的に関与しない非共有電子対、すなわち共役不飽和環構造（芳香環）上の非局在化した π 電子系に芳香族性発現のために必須のものとして関与していない非共有電子対であれば、その非共有電子対は「有効非共有電子対」の一つとしてカウントされる。これに対して、ある窒素原子が芳香環を構成するヘテロ原子でない場合であっても、その窒素原子の非共有電子対が芳香族性に関与していれば、その窒素原子の非共有電子対は「有効非共有電子対」としてカウントされることはない。尚、各化合物において、上述した「有効非共有電子対」の数 n は、「有効非共有電子対」を有する窒素原子の数と一致する。

[0028] 次に、上述した「有効非共有電子対」について、具体例を挙げて詳細に説明する。

[0029] 窒素原子は、第15族元素であり、最外殻に5個の電子を有する。このうち3個の不対電子は他の原子との共有結合に用いられ、残りの2個は一对の

非共有電子対となる。このため、通常、窒素原子の結合本数は3本である。

[0030] 例えば、窒素原子を有する基として、アミノ基 ($-NR^1R^2$)、アミド基 ($-C(=O)NR^1R^2$)、ニトロ基 ($-NO_2$)、シアノ基 ($-CN$)、ジアゾ基 ($-N_2$)、アジド基 ($-N_3$)、ウレア結合 ($-NR^1C=ONR^2-$)、イソチオシアネート基 ($-N=C=S$)、チオアミド基 ($-C(=S)NR^1R^2$) などが挙げられる。尚、 R^1 , R^2 は、それぞれ水素原子 (H) または置換基である。これらの基を構成する窒素原子の非共有電子対は、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していないため、[有効非共有電子対]に該当する。このうち、ニトロ基 ($-NO_2$) の窒素原子が有する非共有電子対は、酸素原子との共鳴構造に利用されているものの、以降の実施例で示すように良好な効果が得られていることから、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない[有効非共有電子対]として窒素上に存在すると考えられる。

[0031] また、窒素原子は、非共有電子対を利用することで4本目の結合を作り出すこともできる。この場合の一例を図2を用いて説明する。図2は、テトラブチルアンモニウムクロライド (TBAC) の構造式と、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム (III) [$Ir(ppy)_3$] の構造式である。

[0032] このうち、TBACは、四つのブチル基のうちの1つが窒素原子とイオン結合しており、対イオンとして塩化物イオンを有する第四級アンモニウム塩である。この場合、窒素原子の非共有電子対を構成する電子のうちの1つは、ブチル基とのイオン結合に供与される。このため、TBACの窒素原子は、そもそも非共有電子対が存在していないと同等になる。したがって、TBACを構成する窒素原子の非共有電子対は、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない[有効非共有電子対]には該当しない。

[0033] また、 $Ir(ppy)_3$ は、イリジウム原子と窒素原子とが配位結合している中性の金属錯体である。この $Ir(ppy)_3$ を構成する窒素原子の非共有電子対は、イリジウム原子に配位していて、配位結合に利用されている。したがって、 $Ir(ppy)_3$ を構成する窒素原子の非共有電子対も、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない[有効非共有電子対]には該当しない。

。

[0034] また、窒素原子は、芳香環を構成することのできるヘテロ原子として一般的であり、芳香族性の発現に寄与することができる。この「含窒素芳香環」としては、たとえば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

[0035] 図3は、以上に例示した基のうちの一つであるピリジン環の構造式と分子軌道を示す図である。図3に示すとおり、ピリジン環は、6員環状に並んだ共役（共鳴）不飽和環構造において、非局在化した π 電子の数が6個であるため、 $4n+2$ （ $n=0$ または自然数）のヒュッケル則を満たす。6員環内の窒素原子は、 $-CH=$ を置換したものであるため、1個の不対電子を6 π 電子系に動員するのみで、非共有電子対は芳香族性発現のために必須のものとして関与していない。

[0036] したがって、ピリジン環を構成する窒素原子の非共有電子対は、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない〔有効非共有電子対〕に該当する。

[0037] 図4は、ピロール環の構造式と分子軌道を示す図である。図4に示すとおり、ピロール環は、5員環を構成する炭素原子のうちの一つが窒素原子に置換された構造であるが、やはり π 電子の数は6個であり、ヒュッケル則を満たした含窒素芳香環である。ピロール環の窒素原子は、水素原子とも結合しているため、非共有電子対が6 π 電子系に動員される。

[0038] したがって、ピロール環の窒素原子は、非共有電子対を有するものの、この非共有電子対は、芳香族性発現のために必須のものとして利用されているため、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない〔有効非共有電子対〕には該当しない。

[0039] 図5は、イミダゾール環の構造式と分子軌道を示す図である。図5に示すとおり、イミダゾール環は、二つの窒素原子 N^1 、 N^2 が、5員環内の1、3位に置換した構造を有しており、やはり π 電子数が6個の含窒素芳香環である。このうち一つの窒素原子 N^1 は、1個の不対電子のみを6 π 電子系に動員

し、非共有電子対を芳香族性発現のために利用していないピリジン環型の窒素原子であり、この窒素原子 N^1 の非共有電子対は、[有効非共有電子対]に該当する。これに対して、他方の窒素原子 N^2 は、非共有電子対を 6π 電子系に動員しているピロール環型の窒素原子であるため、この窒素原子 N^2 の非共有電子対は、[有効非共有電子対]に該当しない。

[0040] したがって、イミダゾール環においては、これを構成する二つの窒素原子 N^1 、 N^2 のうちの一つの窒素原子 N^1 の非共有電子対のみが、[有効非共有電子対]に該当する。

[0041] 以上のような「含窒素芳香環」の窒素原子における非共有電子対の選別は、含窒素芳香環骨格を有する縮合環化合物の場合も同様に適用される。

[0042] 図6は、 δ -カルボリン環の構造式と分子軌道を示す図である。図6に示すとおり、 δ -カルボリン環は、含窒素芳香環骨格を有する縮合環化合物であり、ベンゼン環骨格、ピロール環骨格、およびピリジン環骨格がこの順に縮合したアザカルバゾール化合物である。このうち、ピリジン環の窒素原子 N^3 は1個の非共有電子のみを π 電子系に動員し、ピロール環の窒素原子 N^4 は非共有電子対を π 電子系に動員しており、環を形成している炭素原子からの11個の π 電子とともに、全体の π 電子数が14個の芳香環となっている。

[0043] したがって、 δ -カルボリン環の二つの窒素原子 N^3 、 N^4 のうち、ピリジン環を構成する窒素原子 N^3 の非共有電子対は[有効非共有電子対]に該当するが、ピロール環を構成する窒素原子 N^4 の非共有電子対は、[有効非共有電子対]に該当しない。

[0044] このように、縮合環化合物を構成する窒素原子の非共有電子対は、縮合環化合物を構成するピリジン環やピロール環等の単環化合物中の結合と同様に、縮合環化合物中の結合に関与する。

[0045] そして以上説明した[有効非共有電子対]は、電極層1bの主成分である銀と強い相互作用を発現するために重要である。そのような[有効非共有電子対]を有する窒素原子は、安定性、耐久性の観点から、含窒素芳香環中の窒素原子であることが好ましい。したがって、窒素含有層1aに含有される

化合物は、〔有効非共有電子対〕を持つ窒素原子をヘテロ原子とした芳香族複素環を有することが好ましい。

[0046] 特に本実施形態においては、このような化合物の分子量Mに対する〔有効非共有電子対〕の数nを、例えば有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ と定義する。そして窒素含有層1aは、この $[n/M]$ が、 $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ となるように選択された化合物を用いて構成されているところが特徴的である。また窒素含有層1aは、以上のように定義される有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が、 $3.9 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ の範囲であれば好ましく、 $6.5 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ の範囲であればさらに好ましい。

[0047] また窒素含有層1aは、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が上述した所定範囲である化合物を用いて構成されていれば良く、このような化合物のみで構成されていても良く、またこのような化合物と他の化合物とを混合して用いて構成されていても良い。他の化合物は、窒素原子が含有されていてもいなくても良く、さらに有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が上述した所定範囲でなくても良い。

[0048] 窒素含有層1aが、複数の化合物を用いて構成されている場合、例えば化合物の混合比に基づき、これらの化合物を混合した混合化合物の分子量Mを求め、この分子量Mに対しての〔有効非共有電子対〕の合計の数nを、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の平均値として求め、この値が上述した所定範囲であることが好ましい。つまり窒素含有層1a自体の有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が所定範囲であることが好ましい。

[0049] 尚、窒素含有層1aが、複数の化合物を用いて構成されている場合であって、膜厚方向に化合物の混合比（含有比）が異なる構成であれば、電極層1bと接する側の窒素含有層1aの界面における有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が所定範囲であれば良い。

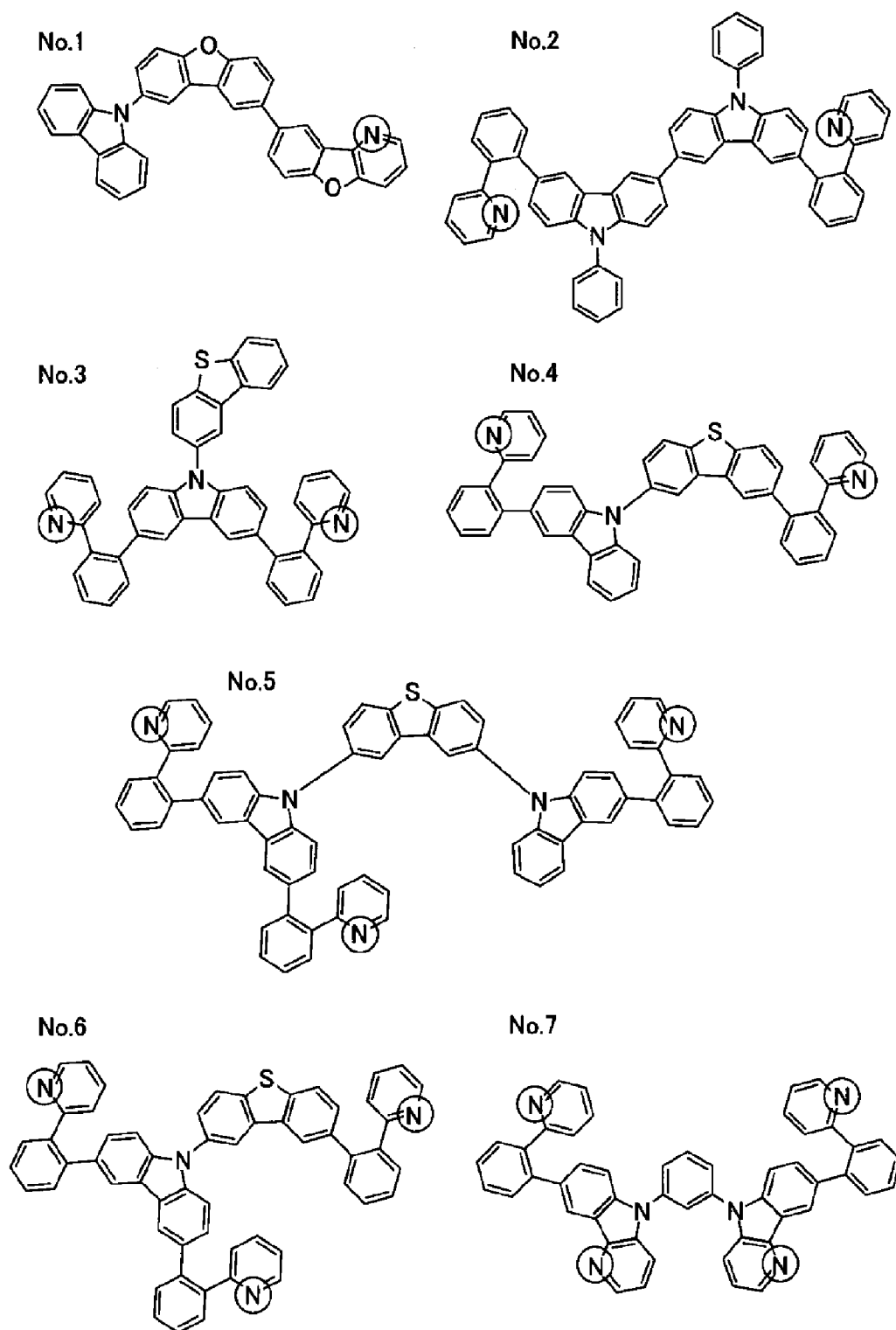
[0050] [化合物I]

以下に、窒素含有層1aを構成する化合物として、上述した有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ を満たす化合物の具体例

(No. 1 ～No. 48) を示す。各化合物No. 1 ～No. 48 には、〔有効非共有電子対〕を有する窒素原子に対して○を付した。また、下記表1 には、これらの化合物No. 1 ～No. 48 の分子量M、〔有効非共有電子対〕の数n、および有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ を示す。下記化合物33 の銅フタロシアニンにおいては、窒素原子が有する非共有電子対のうち銅に配位していない非共有電子対が〔有効非共有電子対〕としてカウントされる。

[0051]

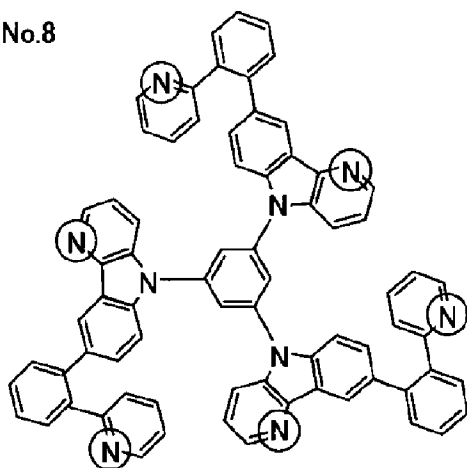
[化14]



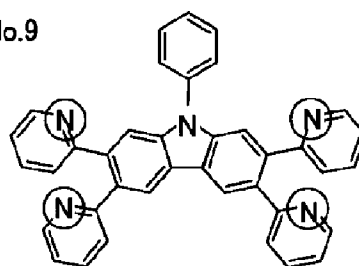
[0052]

[化15]

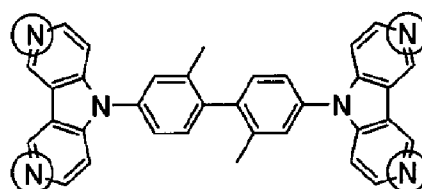
No.8



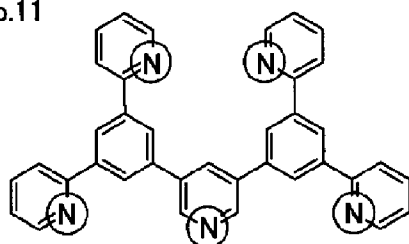
No.9



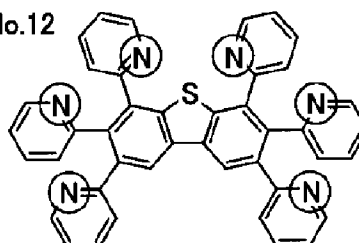
No.10



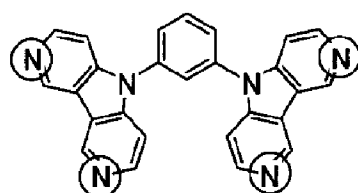
No.11



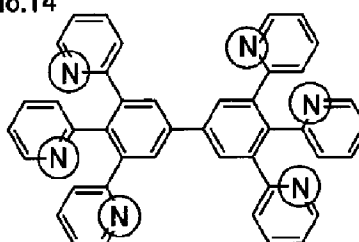
No.12



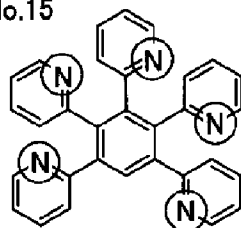
No.13



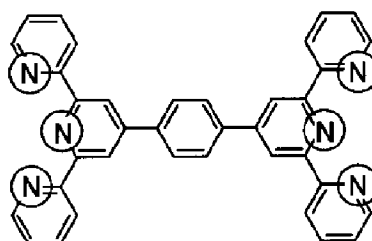
No.14



No.15



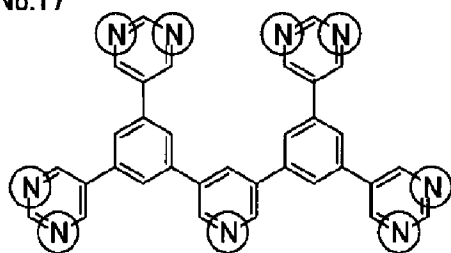
No.16



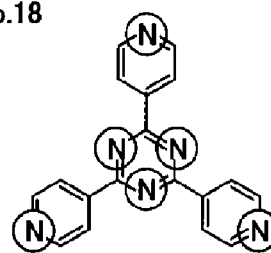
[0053]

[化16]

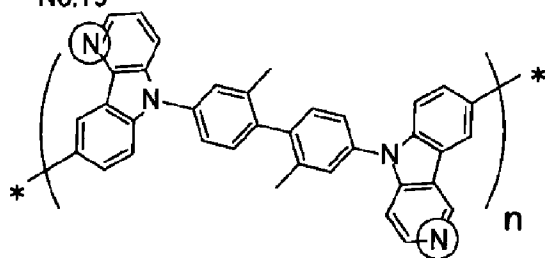
No.17



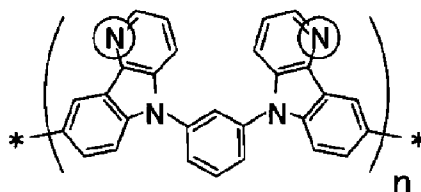
No.18



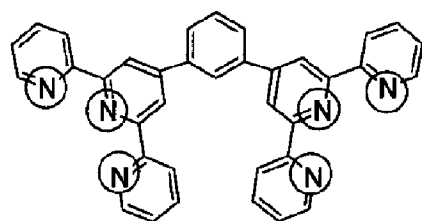
No.19



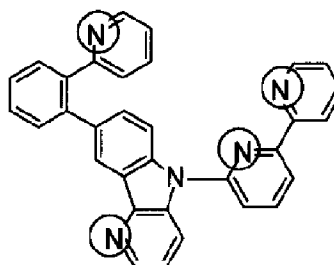
No.20



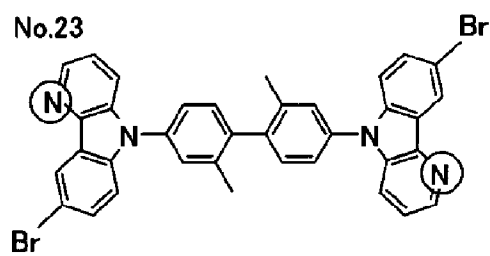
No.21



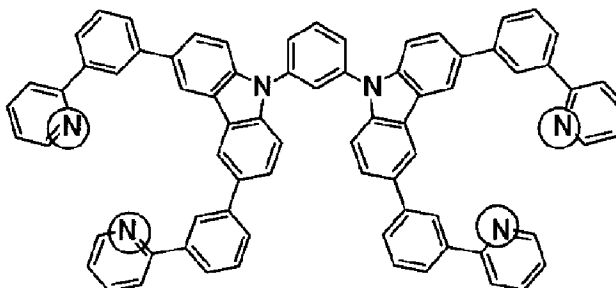
No.22



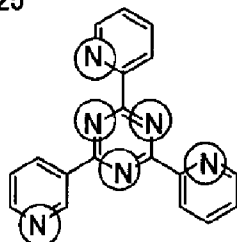
No.23



No.24



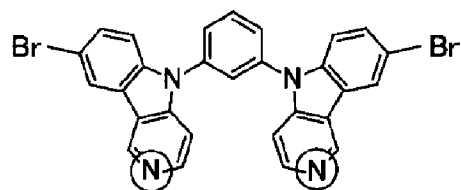
No.25



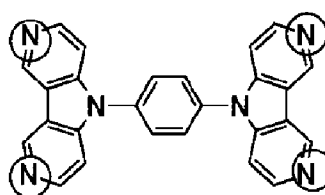
[0054]

[化17]

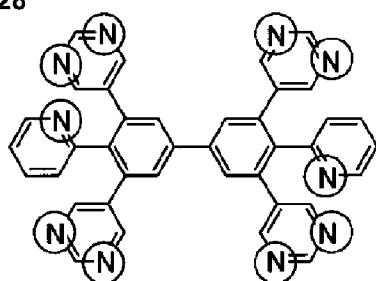
No.26



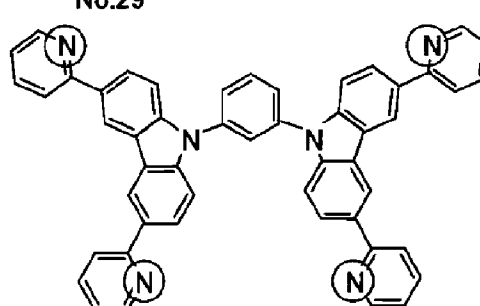
No.27



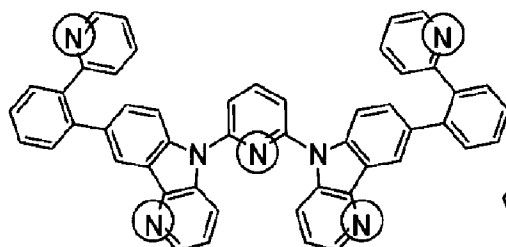
No.28



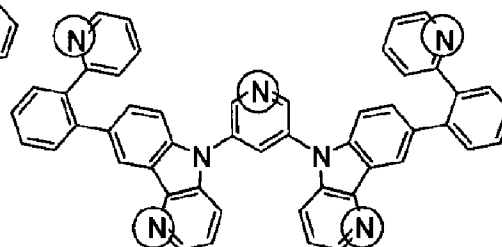
No.29



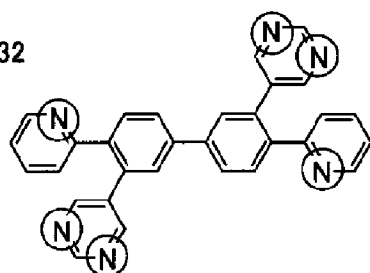
No.30



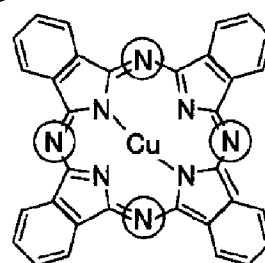
No.31



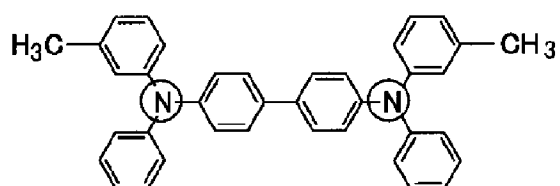
No.32



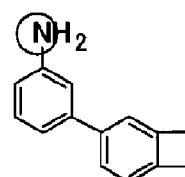
No.33



No.34



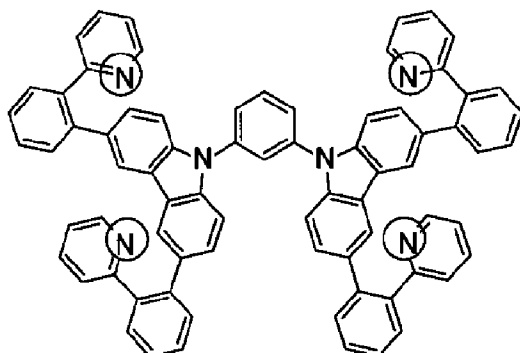
No.35



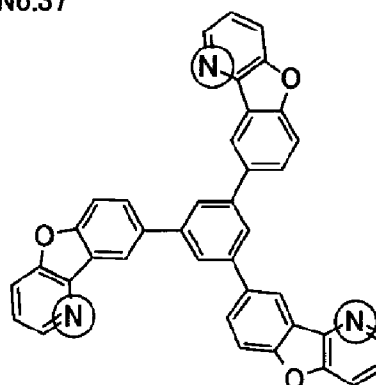
[0055]

[化18]

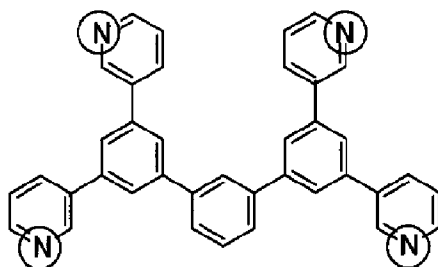
No.36



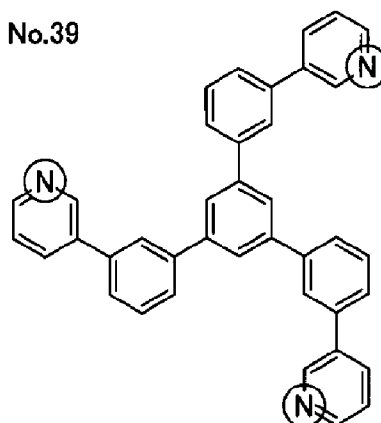
No.37



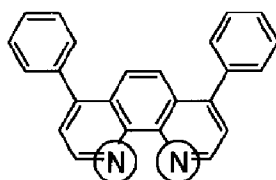
No.38



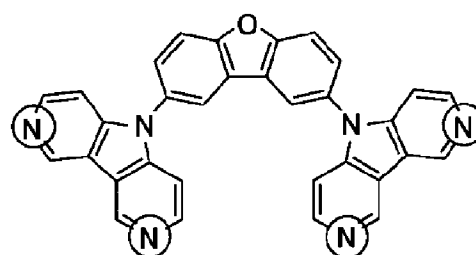
No.39



No.40



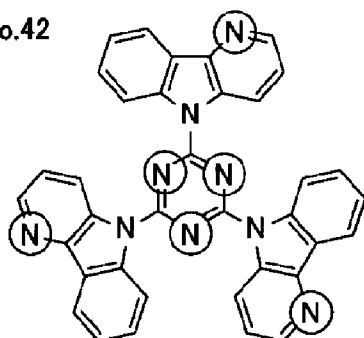
No.41



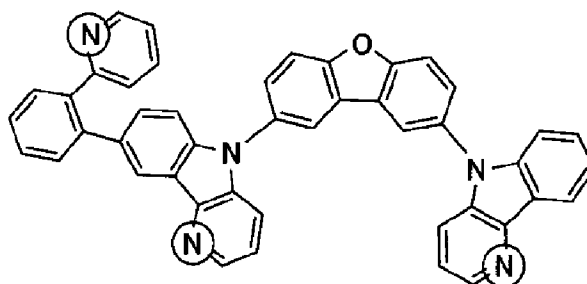
[0056]

[化19]

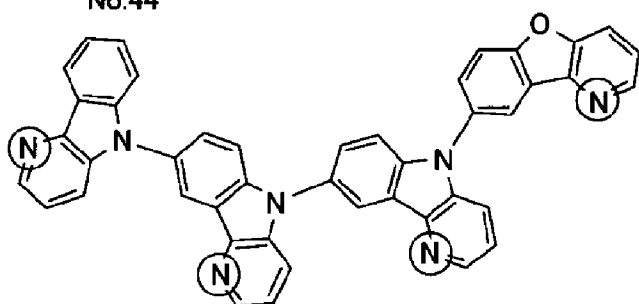
No.42



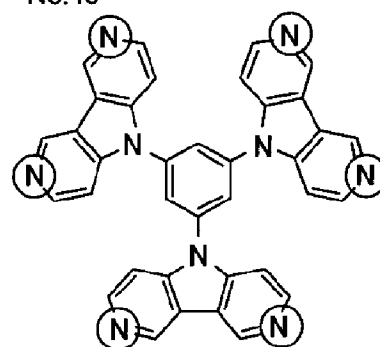
No.43



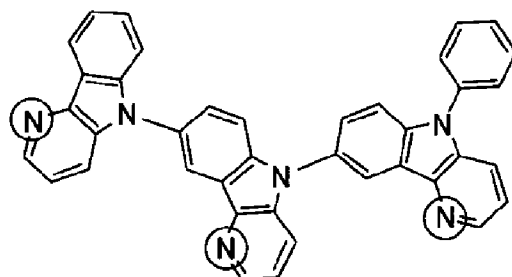
No.44



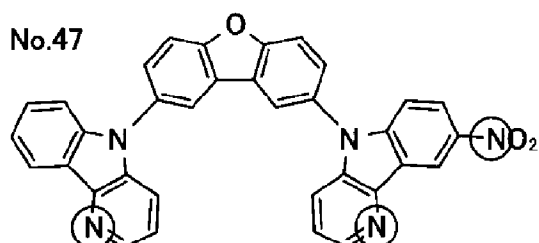
No.45



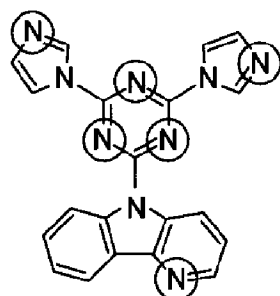
No.46



No.47



No.48



[0057]

[表1]

化合物	有効非共有電子対 の個数[n]	分子量 [M]	[n/M]	該当一般式
No. 1	1	500.55	2.0E-03	(1b)
No. 2	2	790.95	2.5E-03	
No. 3	2	655.81	3.0E-03	
No. 4	2	655.81	3.0E-03	
No. 5	3	974.18	3.1E-03	(2)
No. 6	3	808.99	3.7E-03	
No. 7	4	716.83	5.6E-03	(1a-1)、(2)
No. 8	6	1036.19	5.8E-03	(1a-1)、(4)
No. 9	4	551.64	7.3E-03	
No. 10	4	516.60	7.7E-03	(1a-2)、(3)
No. 11	5	539.63	9.3E-03	
No. 12	6	646.76	9.3E-03	(5)
No. 13	4	412.45	9.7E-03	(1a-2)、(3)
No. 14	6	616.71	9.7E-03	(5)
No. 15	5	463.53	1.1E-02	(2)
No. 16	6	540.62	1.1E-02	(6)
No. 17	9	543.58	1.7E-02	
No. 18	6	312.33	1.9E-02	
No. 19	2	512.60	3.9E-03	(1a-1)
No. 20	2	408.45	4.9E-03	(1a-1)
No. 21	6	540.62	1.1E-02	(6)
No. 22	4	475.54	8.4E-03	(1a-1)
No. 23	2	672.41	3.0E-03	(1a-1)
No. 24	4	1021.21	3.9E-03	
No. 25	6	312.33	1.9E-02	(6)
No. 26	2	568.26	3.5E-03	(1a)
No. 27	4	412.45	9.7E-03	(1a-2)、(3)
No. 28	10	620.66	1.6E-02	(5)
No. 29	4	716.83	5.6E-03	
No. 30	5	717.82	7.0E-03	(1a-1)、(2)
No. 31	5	717.82	7.0E-03	(1a-1)、(2)
No. 32	6	464.52	1.3E-02	
No. 33	4	576.10	6.9E-03	
No. 34	2	516.67	3.9E-03	
No. 35	1	195.26	5.1E-03	
No. 36	4	1021.21	3.9E-03	(2)
No. 37	3	579.60	5.2E-03	(1b)
No. 38	4	538.64	7.4E-03	
No. 39	3	537.65	5.6E-03	
No. 40	2	332.40	6.0E-03	
No. 41	4	502.15	8.0E-03	(1a-2)、(3)
No. 42	6	579.19	1.0E-02	(1a-1)
No. 43	3	653.22	4.6E-03	(1a-1)
No. 44	4	667.21	6.0E-03	(1a-1)、(1b)
No. 45	6	579.19	1.0E-02	(1a-2)、(3)
No. 46	3	576.65	5.2E-03	(1a-1)
No. 47	3	545.55	5.5E-03	(1a-1)
No. 48	6	379.38	1.6E-02	(1a-1)、(7)、(8a)

[0058] 尚、上記表1には、これらの例示化合物が、以降に説明する他の化合物を

表す一般式（１）～（８ a）にも属する場合の該当一般式を示した。

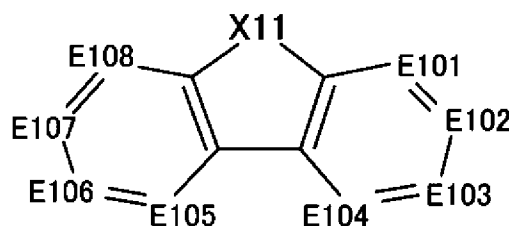
[0059] [化合物II]

また窒素含有層 1 a を構成する化合物としては、以上のような有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が上述した所定範囲である化合物に加え、他の化合物を用いても良い。窒素含有層 1 a に用いられる他の化合物は、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が上述した所定範囲で有る無しにかかわらず、窒素原子を含有する化合物が好ましく用いられる。中でも「有効非共有電子対」を有する窒素原子を含有する化合物が特に好ましく用いられる。また、窒素含有層 1 a に用いられる他の化合物は、この窒素含有層 1 a を備えた透明電極 1 が適用される電子デバイスごとに必要とされる性質を有する化合物が用いられる。例えば、この透明電極 1 が、有機電界発光素子の電極として用いられる場合、その成膜性や、電子輸送性の観点から、窒素含有層 1 a を構成する化合物として、以降に説明する一般式（１）～（８ a）で表される構造を有する化合物が好ましく用いられる。

[0060] これらの一般式（１）～（８ a）で示される構造を有する化合物の中には、上述した有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の範囲に当てはまる化合物も含まれ、このような化合物であれば単独で窒素含有層 1 a を構成する化合物として用いることができる（上記表 1 参照）。一方、下記一般式（１）～（８ a）で示される構造を有する化合物が、上述した有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の範囲に当てはまらない化合物であれば、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が上述した範囲の化合物と混合することで窒素含有層 1 a を構成する化合物として用いることができる。

[0061] [化20]

一般式(1)



[0062] 上記一般式(1)中におけるX11は、 $-N(R11)-$ または $-O-$ を表す。また一般式(1)中におけるE101~E108は、各々 $-C(R12)=$ または $-N=$ を表す。E101~E108のうち少なくとも1つは $-N=$ である。上記R11およびR12は、それぞれが水素原子(H)または置換基を表す。

[0063] この置換基の例としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素基(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)、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、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(上記カルボリニル基のカルボリン環を構成する任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘ

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

ンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基、ピペリジル基(ピペリジニル基ともいう)、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基等)、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)、リン酸エステル基(例えば、ジヘキシルホスホリル基等)、亜リン酸エステル基(例えばジフェニルホスフィニル基等)、ホスホノ基等が挙げられる。

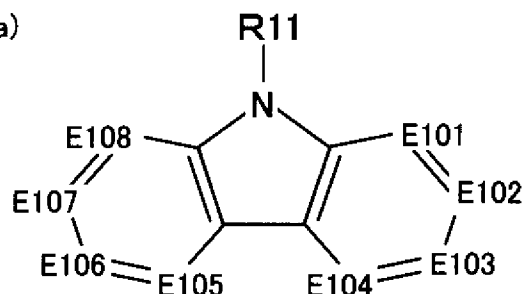
[0064] これらの置換基の一部は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。これらの置換基は、化合物と銀(Ag)との相互作用を阻害することのないものが好ましく用いられ、さらには上述した有効非共有電子対を有する窒素原子を有するものが特に好ましく適用される。尚、以上の置換基に関する記述は、以降に説明する一般式(2)～(8a)の説明において示される

置換基において同様に適用される。

[0065] 以上のような一般式（１）で表される構造を有する化合物は、化合物中の窒素原子と、電極層１ｂを構成する銀との間で強力な相互作用を発現できるため、好ましい。

[0066] [化21]

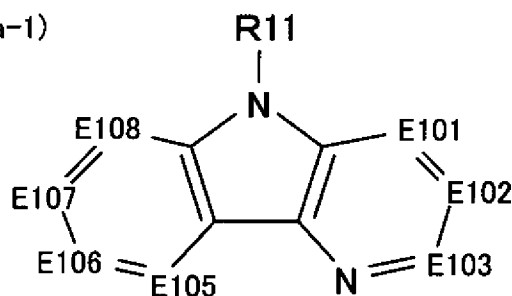
一般式(1a)



[0067] 上記一般式（１ａ）で示される構造を有する化合物は、上記一般式（１）で示される構造を有する化合物の一形態であり、一般式（１）におけるX1を-N（R11）-とした化合物である。このような化合物であれば、上記相互作用をより強力に発現できるため、好ましい。

[0068] [化22]

一般式(1a-1)

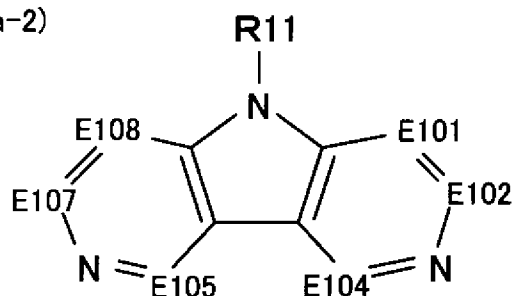


[0069] 上記一般式（１ａ－１）で示される構造を有する化合物は、上記一般式（１ａ）で示される構造を有する化合物の一形態であり、一般式（１ａ）におけるE104を-N=とした化合物である。このような化合物であれば、より効果的に上記相互作用を発現できるため、好ましい。

[0070]

[化23]

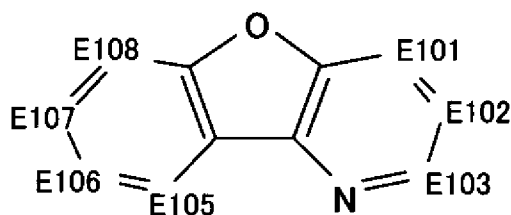
一般式(1a-2)



[0071] 上記一般式(1a-2)で示される構造を有する化合物は、上記一般式(1a)で示される構造を有する化合物の他の一形態であり、一般式(1a)におけるE103およびE106を-N=とした化合物である。このような化合物は、窒素原子の数が多いことから、より強力に上記相互作用を発現できるため、好ましい。

[0072] [化24]

一般式(1b)



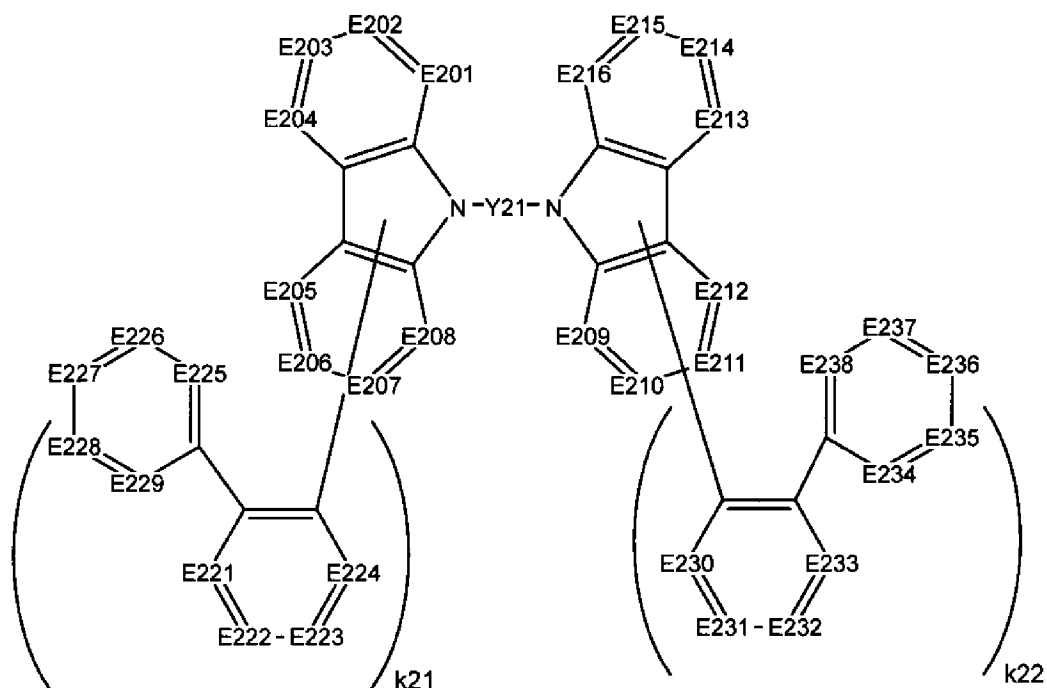
[0073] 上記一般式(1b)で示される構造を有する化合物は、上記一般式(1)で示される構造を有する化合物の他の一形態であり、一般式(1)におけるX11を-O-とし、E104を-N=とした化合物である。このような化合物であれば、より効果的に上記相互作用を発現できるため、好ましい。

[0074] さらに、以下の一般式(2)~(8a)で表される構造を有する化合物であれば、より効果的に上記相互作用を発現できるため、好ましい。

[0075]

[化25]

一般式 (2)



[0076] 上記一般式 (2) は、一般式 (1) の一形態でもある。上記一般式 (2) の式中、Y 2 1 は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる 2 価の連結基を表す。E 2 0 1 ~ E 2 1 6、E 2 2 1 ~ E 2 3 8 は、各々 C (R 2 1) = または -N= を表す。R 2 1 は水素原子 (H) または置換基を表す。ただし、E 2 2 1 ~ E 2 2 9 の少なくとも 1 つ、および E 2 3 0 ~ E 2 3 8 の少なくとも 1 つは -N= を表す。k 2 1 および k 2 2 は 0 ~ 4 の整数を表すが、k 2 1 + k 2 2 は 2 以上の整数である。

[0077] 一般式 (2) において、Y 2 1 で表されるアリーレン基としては、例えば、*o*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ナフタセンジイル基、ピレンンジイル基、ナフチルナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基 (例えば、[1, 1' -ビフェニル] -4, 4' -ジイル基、3, 3' -ビフェニルジイル基、3, 6 -ビフェニルジイル基等)、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、セキシフェニルジイル基、セプチフェニルジイル基、オクチフ

エニルジイル基、ノビフェニルジイル基、デシフェニルジイル基等が例示される。

[0078] また一般式(2)において、Y21で表されるヘテロアリーレン基としては、例えば、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(モノアザカルボリン環ともいい、カルボリン環を構成する炭素原子のひとつが窒素原子で置き換わった構成の環構成を示す)、トリアゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、キノキサリン環、チオフェン環、オキサジアゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、インドール環からなる群から導出される2価の基等が例示される。

[0079] Y21で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる2価の連結基の好ましい態様としては、ヘテロアリーレン基の中でも、3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基を含むことが好ましく、また、当該3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基としては、ジベンゾフラン環から導出される基またはジベンゾチオフェン環から導出される基が好ましい。

[0080] 一般式(2)において、E201～E208のうちの6つ以上、およびE209～E216のうちの6つ以上が、各々-C(R21)=で表されることが好ましい。

[0081] 一般式(2)において、E225～E229の少なくとも1つ、およびE234～E238の少なくとも1つが-N=を表すことが好ましい。

[0082] さらに、一般式(2)において、E225～E229のいずれか1つ、およびE234～E238のいずれか1つが-N=を表すことが好ましい。

[0083] また、一般式(2)において、E221～E224およびE230～E233が、各々-C(R21)=で表されることが好ましい態様として挙げられる。

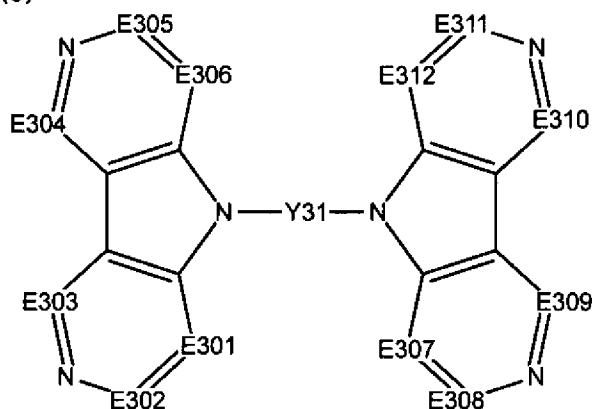
[0084] さらに、一般式(2)で表される構造を有する化合物において、E203が-C(R21)=で表され、かつR21が連結部位を表すことが好ましく、さらに、E211も同時に-C(R21)=で表され、かつR21が連結

部位を表すことが好ましい。

[0085] さらに、E 2 2 5 及び E 2 3 4 が $-N=$ で表されることが好ましく、E 2 2 1 ~ E 2 2 4 および E 2 3 0 ~ E 2 3 3 が、各々 $-C(R 2 1)=$ で表されることが好ましい。

[0086] [化26]

一般式 (3)



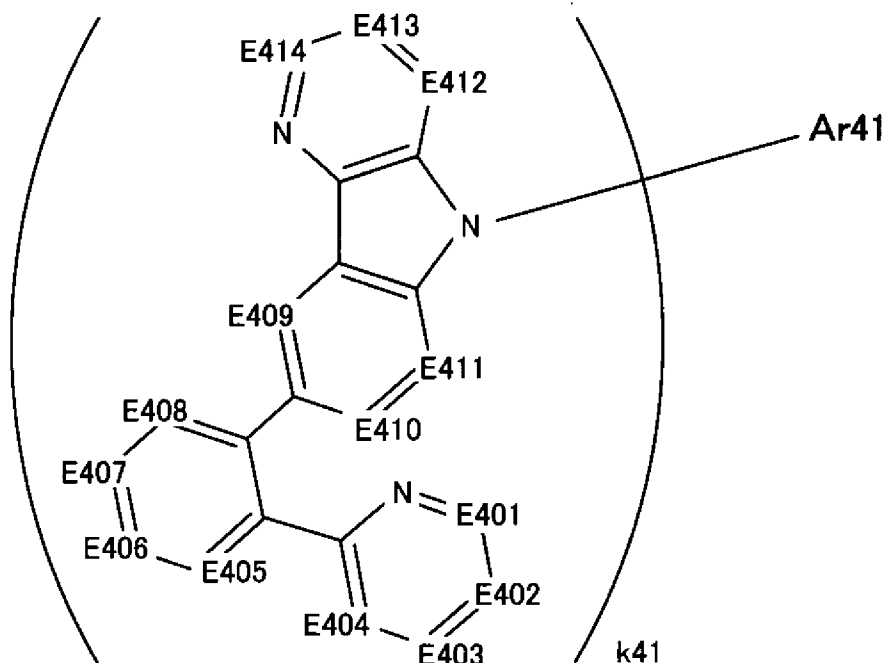
[0087] 上記一般式 (3) は、一般式 (1 a - 2) の一形態でもある。上記一般式 (3) の式中、E 3 0 1 ~ E 3 1 2 は、各々 $-C(R 3 1)=$ を表し、R 3 1 は水素原子 (H) または置換基を表す。また、Y 3 1 は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる 2 価の連結基を表す。

[0088] また一般式 (3) において、Y 3 1 で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる 2 価の連結基の好ましい態様としては、一般式 (2) の Y 2 1 と同様のものが挙げられる。

[0089]

[化27]

一般式(4)



[0090] 上記一般式(4)は、一般式(1a-1)の一形態でもある。上記一般式(4)の式中、E401～E414は、各々-C(R41)=を表し、R41は水素原子(H)または置換基を表す。またAr41は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表す。さらにk41は3以上の整数を表す。

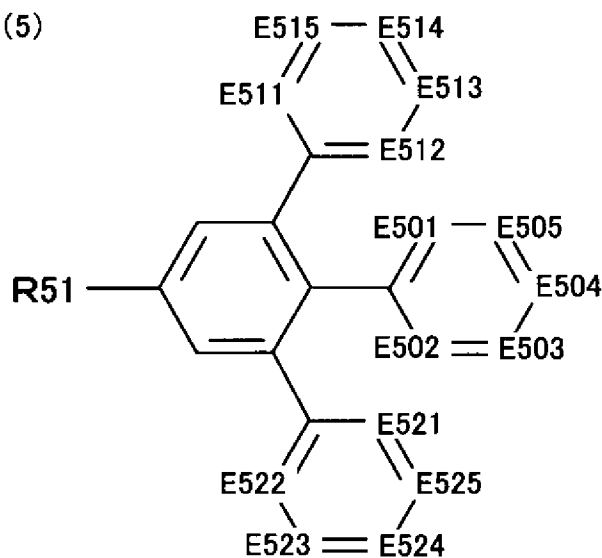
[0091] また一般式(4)において、Ar41が芳香族炭化水素環を表す場合、この芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナфтаセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナфтаセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。これらの環は、さらに一般式(1)のR11, R12として例示した置換基を有しても良い。

[0092] また一般式(4)において、Ar41が芳香族複素環を表す場合、この芳

香族複素環としては、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、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、フタラジン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環等が挙げられる。尚、アザカルバゾール環とは、カルバゾール環を構成するベンゼン環の炭素原子が1つ以上窒素原子で置き換わったものを示す。これらの環は、さらに一般式（1）において、R 1 1， R 1 2として例示した置換基を有しても良い。

[0093] [化28]

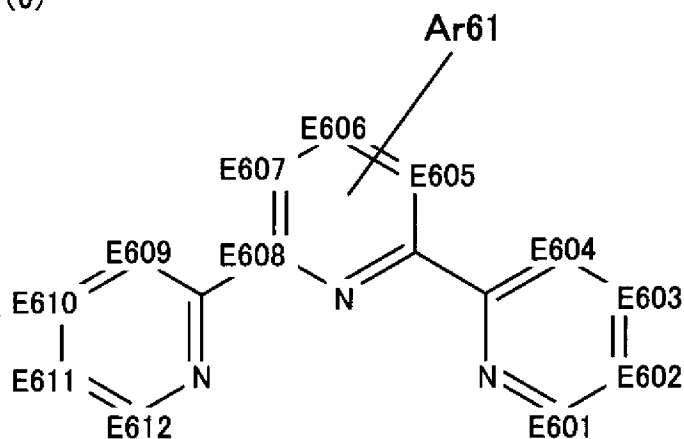
一般式(5)



[0094] 上記一般式（5）の式中、R 5 1は置換基を表す。E 5 0 1，E 5 0 2、E 5 1 1～E 5 1 5、E 5 2 1～E 5 2 5は、各々—C（R 5 2）＝または—N＝を表す。E 5 0 3～E 5 0 5は、各々—C（R 5 2）＝を表す。R 5 2は、水素原子（H）または置換基を表す。E 5 0 1およびE 5 0 2のうちの少なくとも1つは—N＝であり、E 5 1 1～E 5 1 5のうちの少なくとも1つは—N＝であり、E 5 2 1～E 5 2 5のうちの少なくとも1つは—N＝である。

[0095] [化29]

一般式(6)

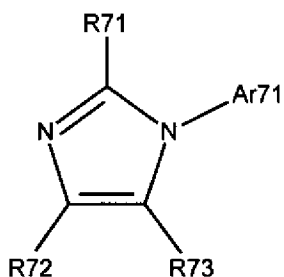


[0096] 上記一般式(6)の式中、E601～E612は、各々-C(R61)=
または-N=を表し、R61は水素原子(H)または置換基を表す。またA
r61は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環
を表す。

[0097] また一般式(6)において、Ar61が表す、置換あるいは無置換の、芳
香族炭化水素環あるいは芳香族複素環は、一般式(4)のAr41と同様の
ものが挙げられる。

[0098] [化30]

一般式(7)

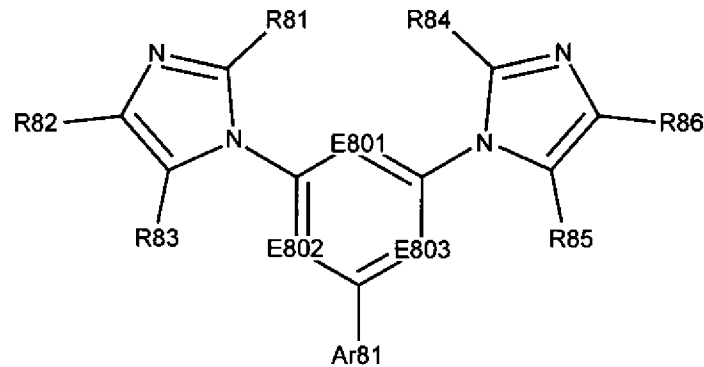


[0099] 上記一般式(7)の式中、R71～R73は、各々水素原子(H)または
置換基を表し、Ar71は、芳香族炭化水素環基あるいは芳香族複素環基を
表す。

[0100] また一般式（７）において、 Ar_{71} が表す、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環は、一般式（４）の Ar_{41} と同様のものが挙げられる。

[0101] [化31]

一般式（８）



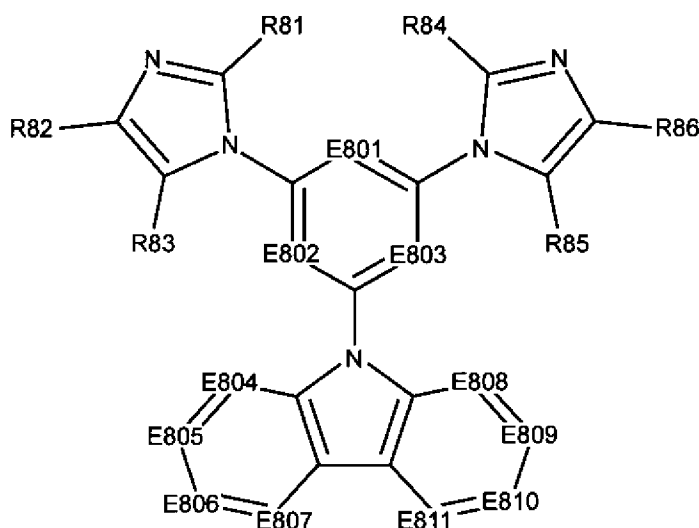
[0102] 上記一般式（８）は、一般式（７）の一形態でもある。上記一般式（８）の式中、 $R_{81} \sim R_{86}$ は、各々水素原子（ H ）又は置換基を表す。 $E_{801} \sim E_{803}$ は、各々 $-C(R_{87})=$ または $-N=$ を表し、 R_{87} は水素原子（ H ）または置換基を表す。 Ar_{81} は、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。

[0103] また一般式（８）において、 Ar_{81} が表す、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環は、一般式（４）の Ar_{41} と同様のものが挙げられる。

[0104]

[化32]

一般式(8a)



[0105] 上記一般式(8a)で示される構造を有する化合物は、上記一般式(8)で示される構造を有する化合物の一形態であり、一般式(8)におけるAr81がカルバゾール誘導体である。上記一般式(8a)の式中、E804～E811は、各々C(R88)=または-N=を表し、R88は水素原子(H)または置換基を表す。E808～E811のうち少なくとも一つは-N=であり、E804～E807、E808～E811は、各々互いに結合して新たな環を形成してもよい。

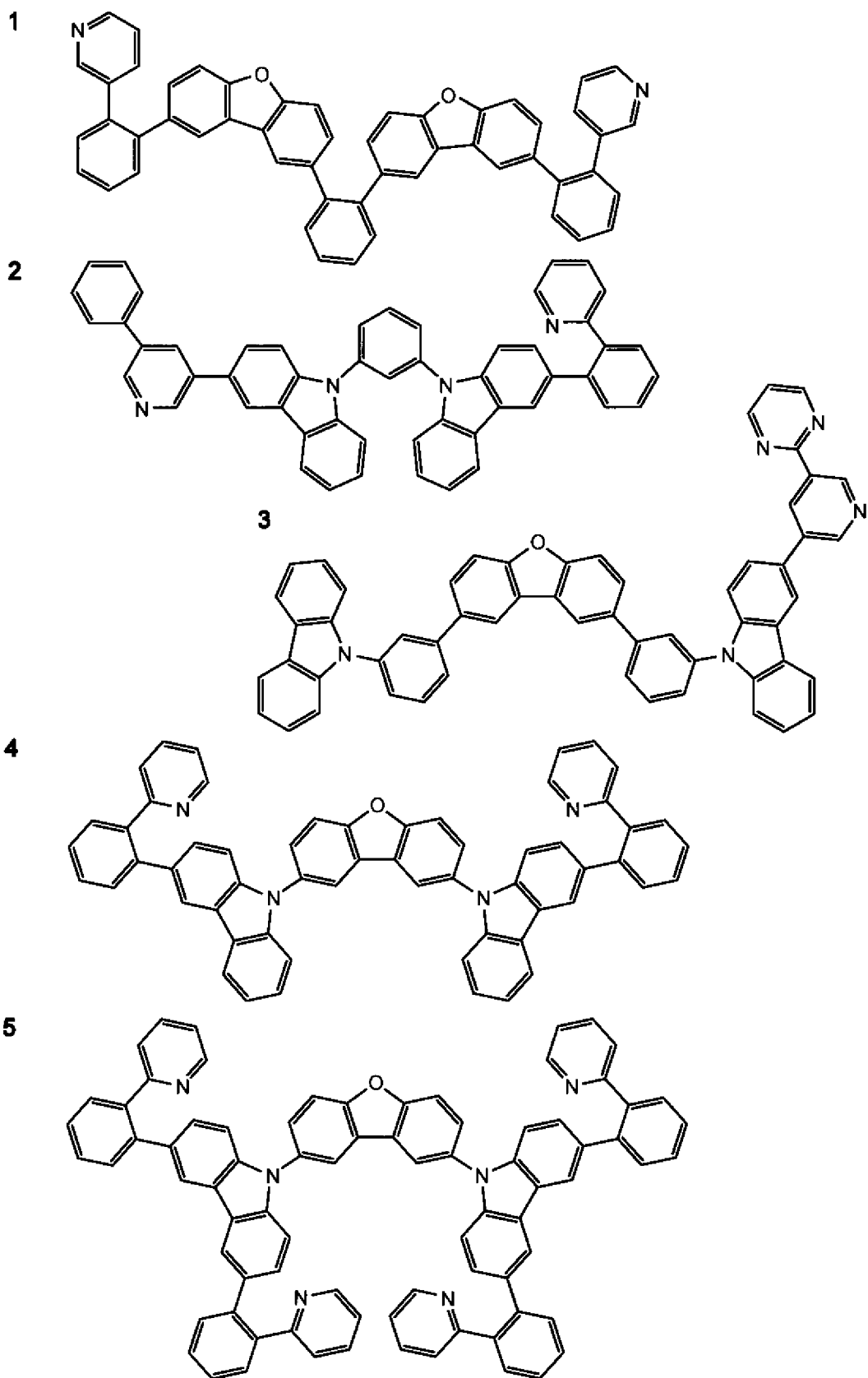
[0106] [化合物III]

また窒素含有層1aを構成するさらに他の化合物として、以上のような一般式(1)～(8a)で表される構造を有する化合物の他、下記に具体例を示す化合物1～166が例示される。これらの化合物は、電極層1bを構成する銀と相互作用する窒素原子を含有する化合物である。また、これらの化合物は、電子輸送性または電子注入性を備えた材料である。したがって、これらの化合物を用いて窒素含有層1aを構成した透明電極1は、有機電界発光素子における透明電極として好適であり、有機電界発光素子における電子輸送層または電子注入層として窒素含有層1aを用いることができるのであ

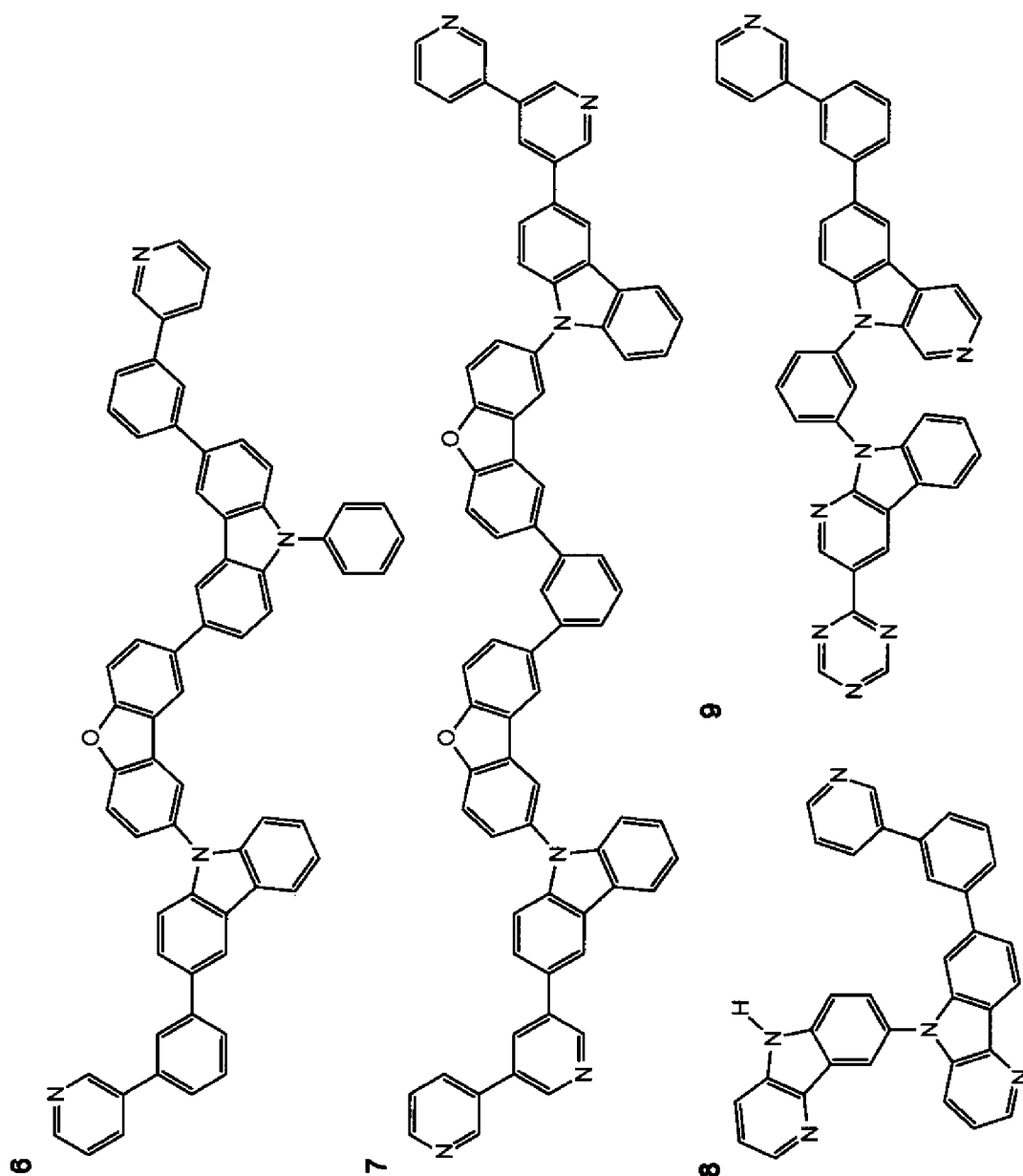
る。尚、これらの化合物 1 ～ 1 6 6 の中には、上述した有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の範囲に当てはまる化合物も含まれ、このような化合物であれば単独で窒素含有層 1 a を構成する化合物として用いることができる。さらに、これらの化合物 1 ～ 1 6 6 の中には、上述した一般式 (1) ～ (8 a) に当てはまる化合物もある。

[0107]

[化33]



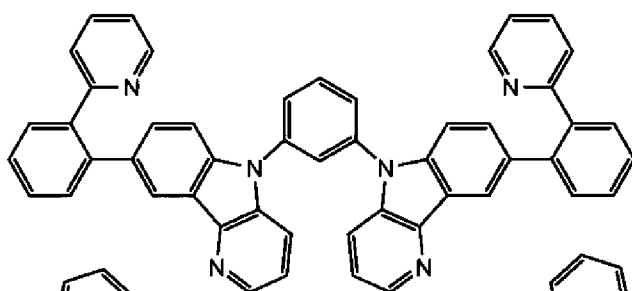
[0108] [化34]



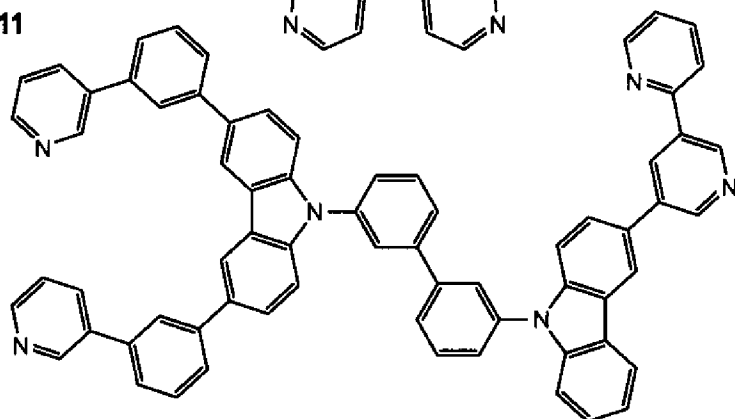
[0109]

[化35]

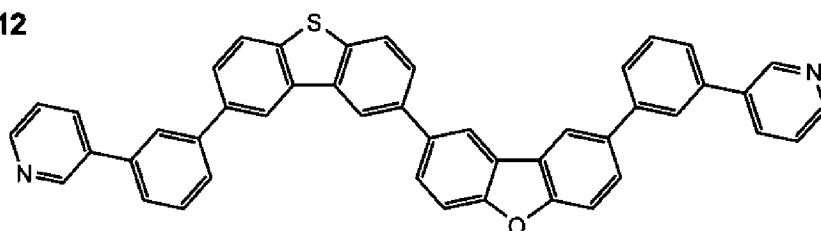
10



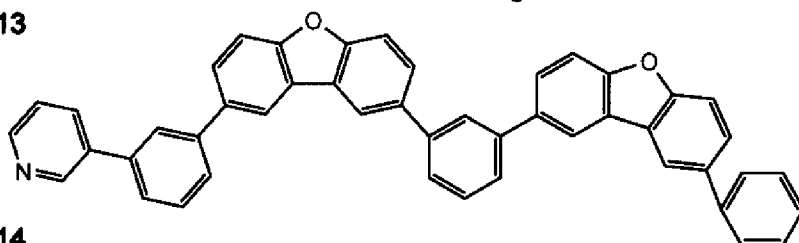
11



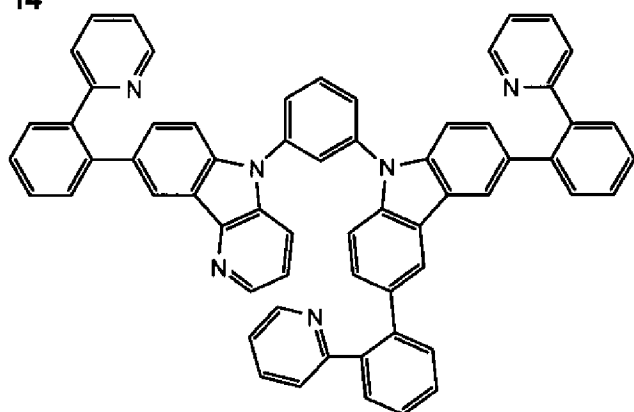
12



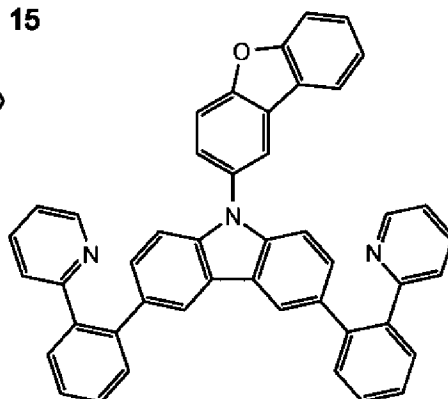
13



14



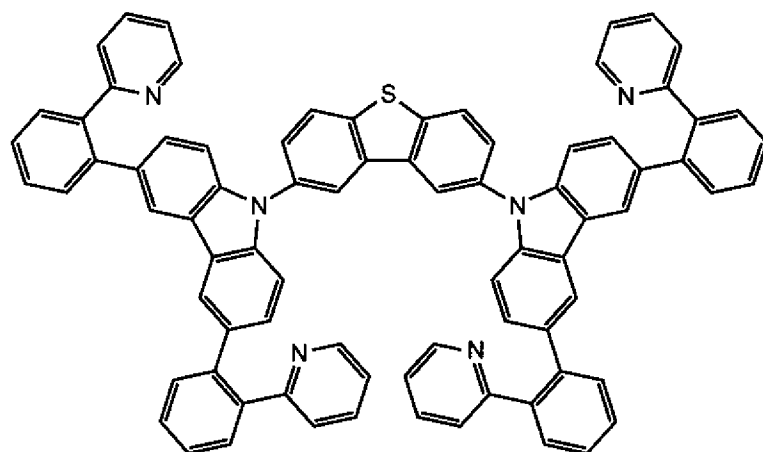
15



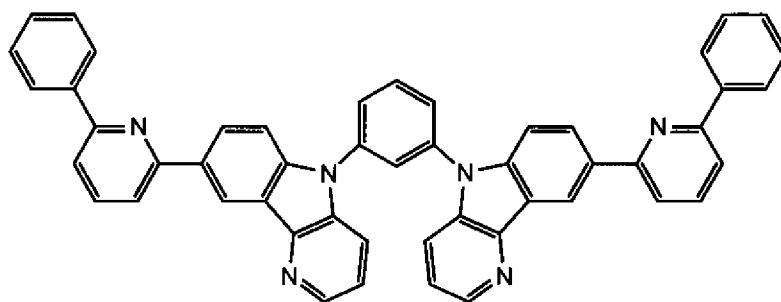
[0110]

[化36]

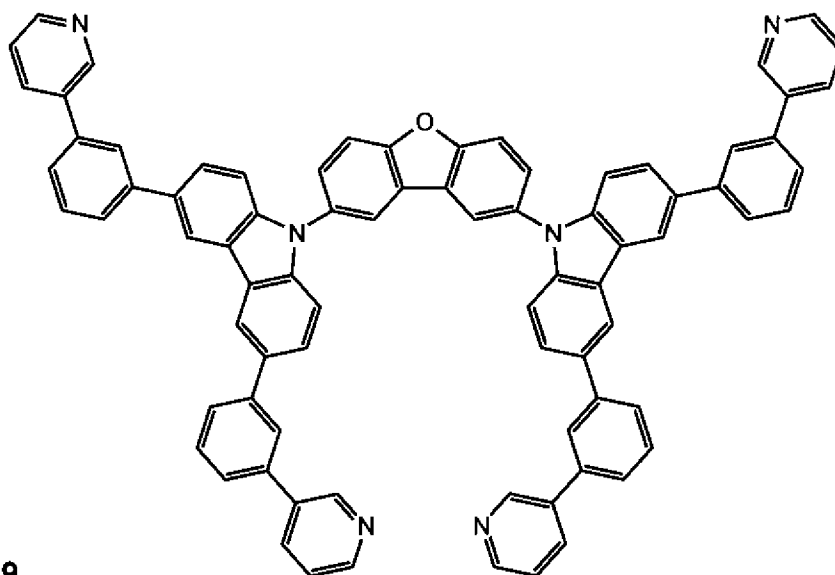
16



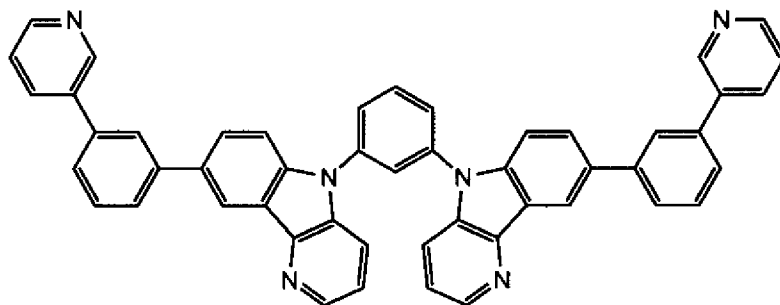
17



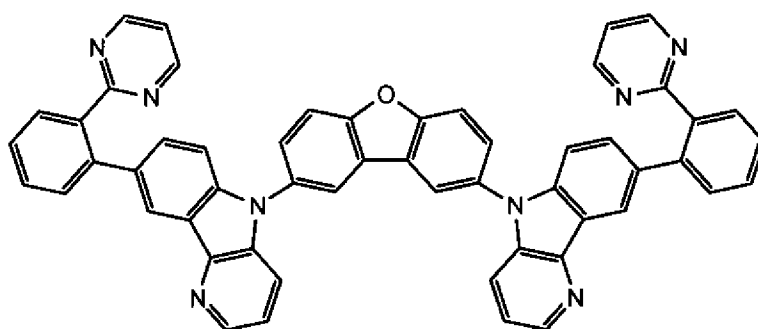
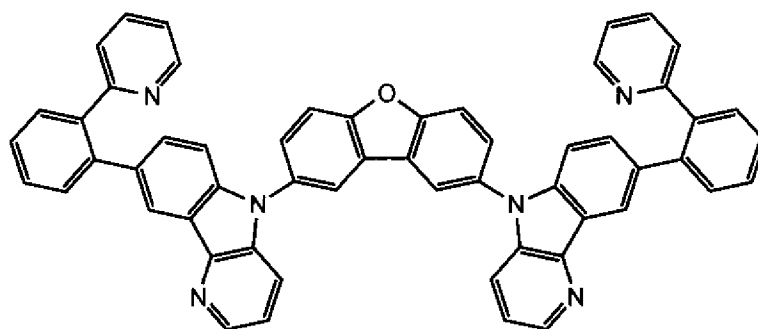
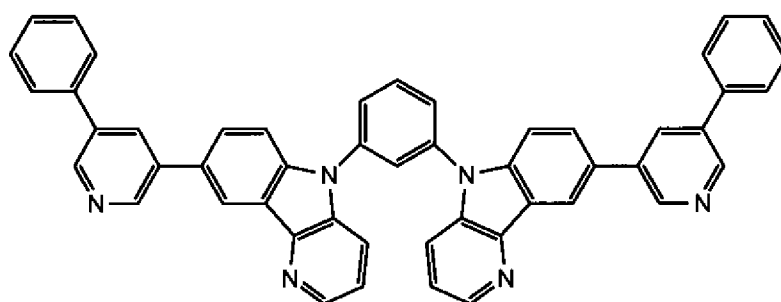
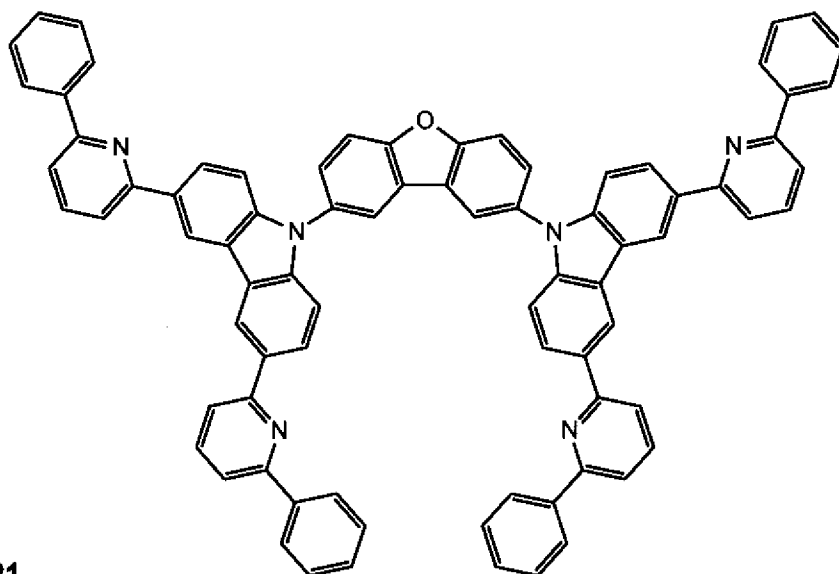
18



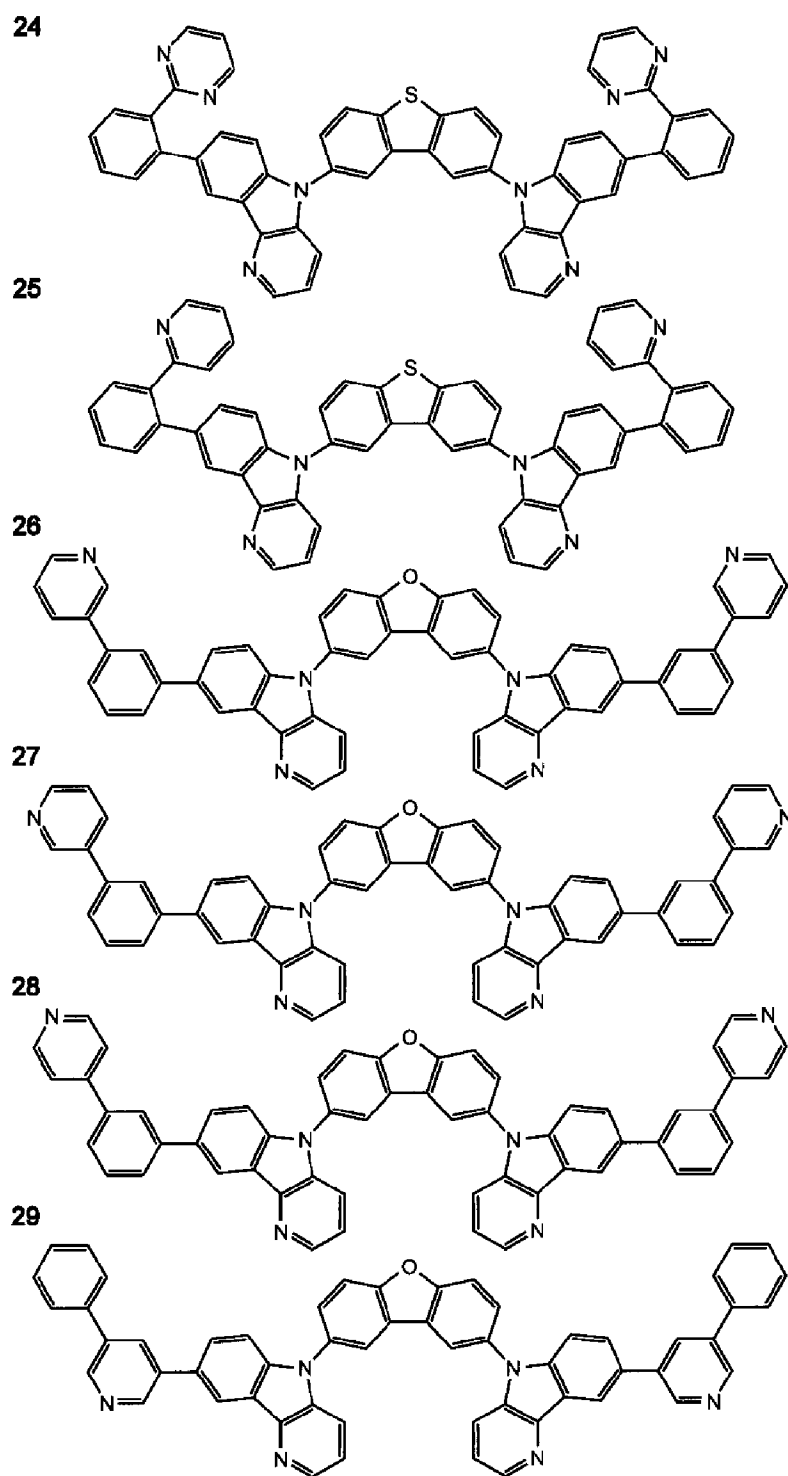
19



[0111] [化37]

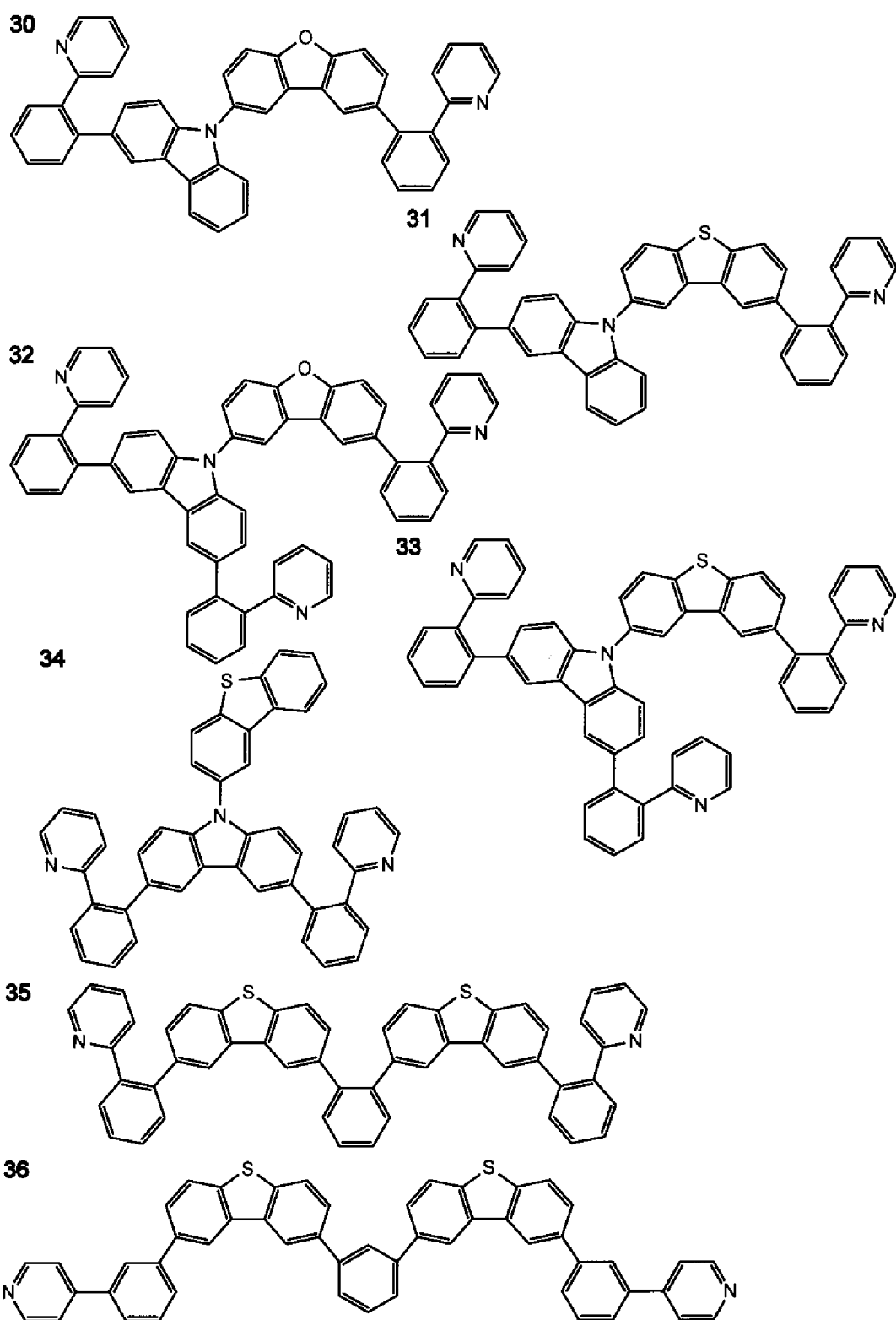


[0112] [化38]



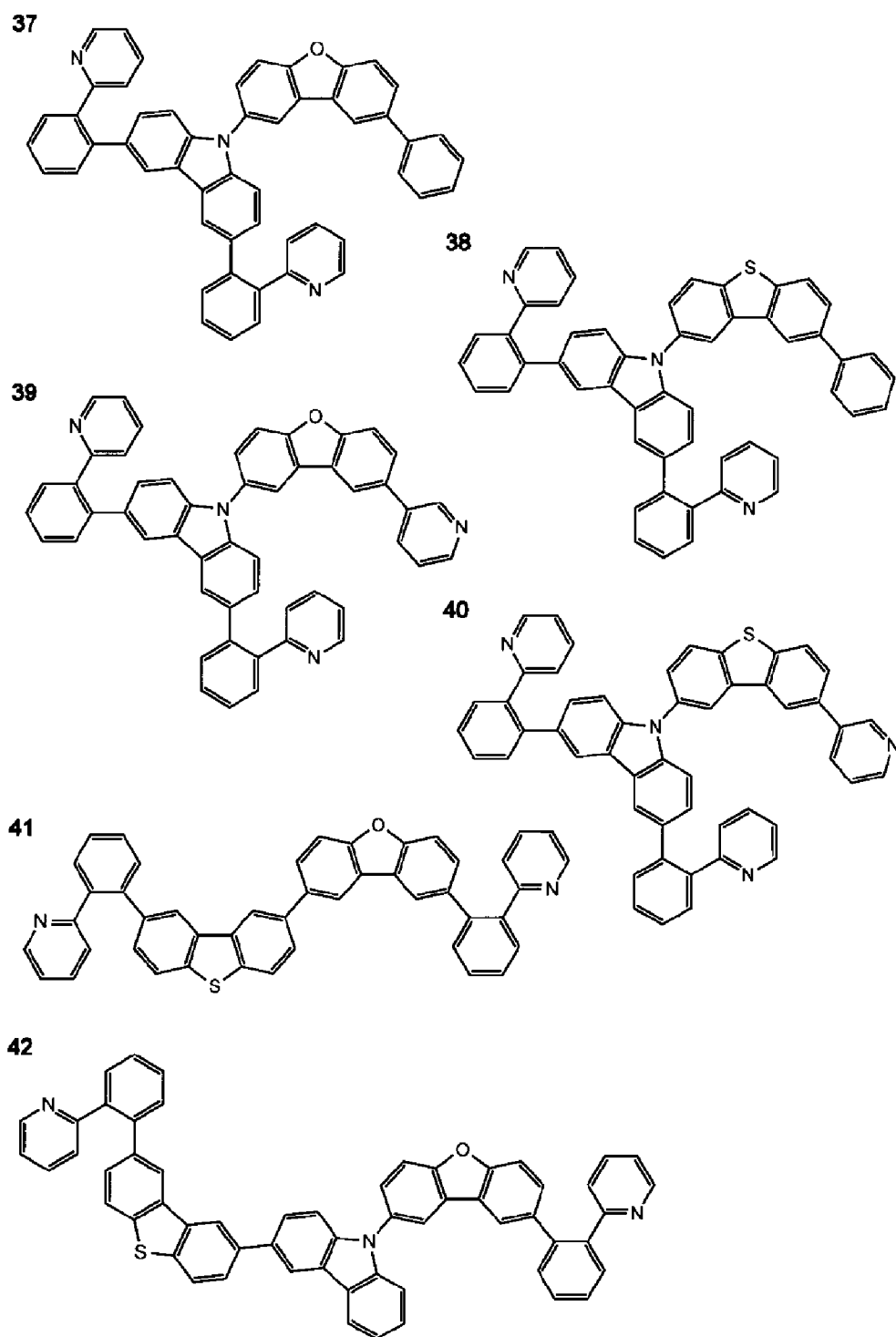
[0113]

[化39]



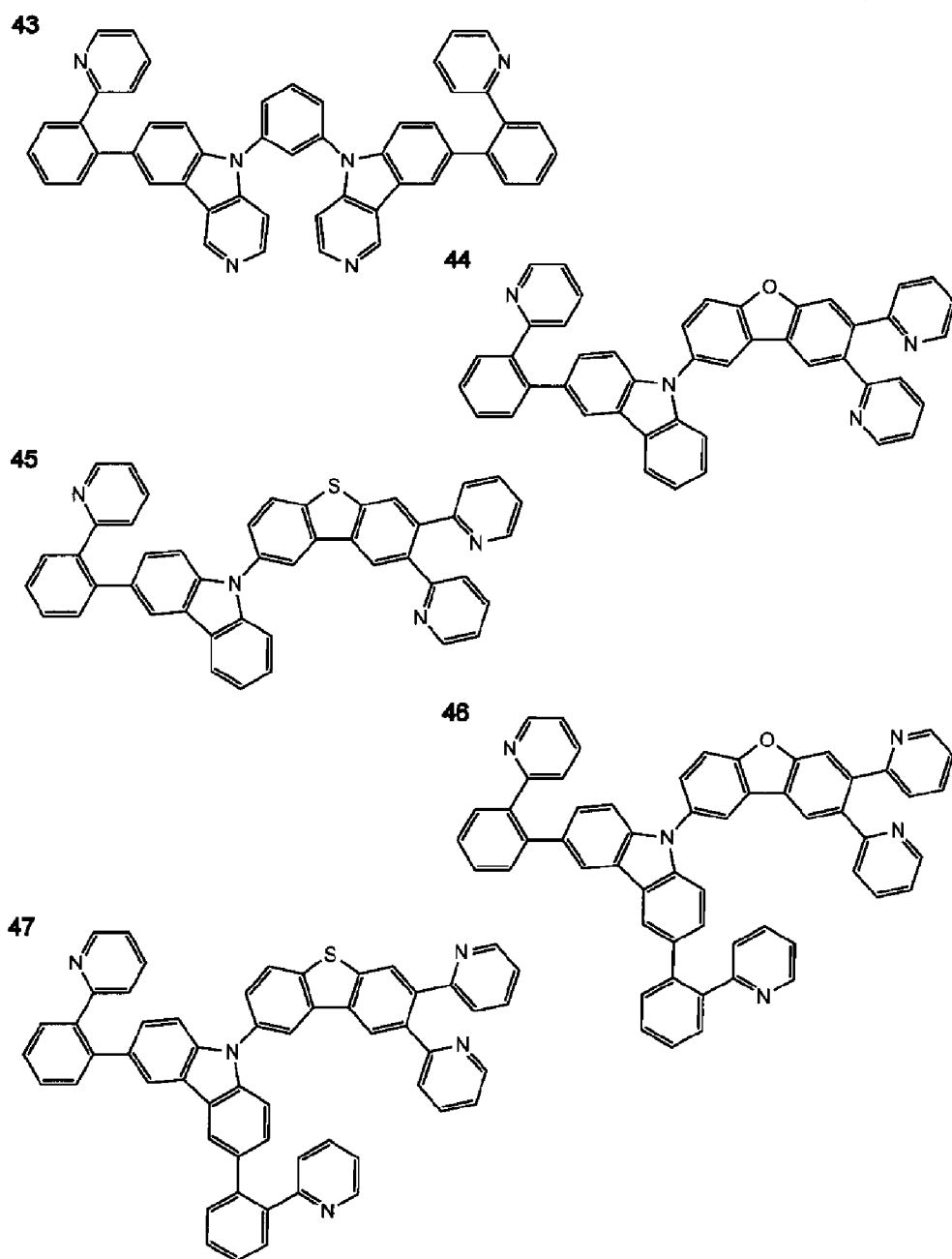
[0114]

[化40]



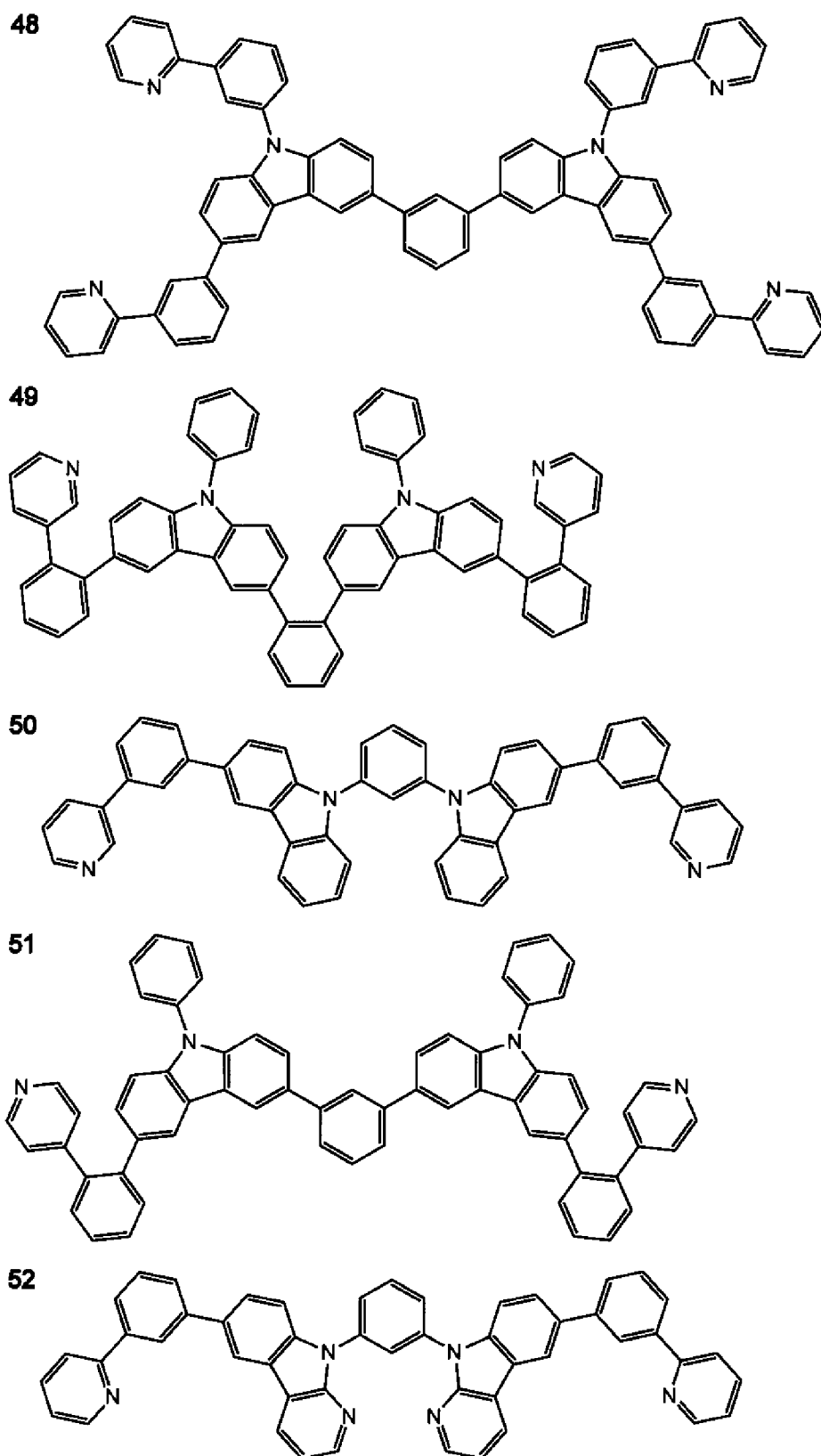
[0115]

[化41]



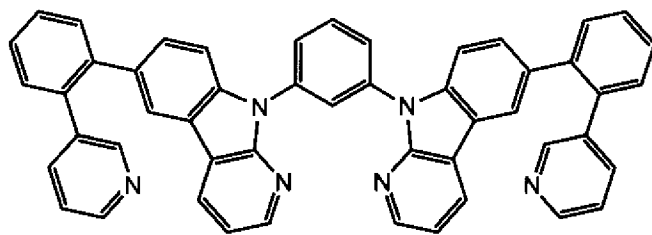
[0116]

[化42]

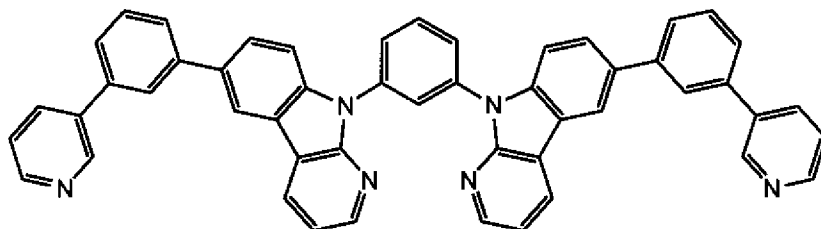


[0117] [化43]

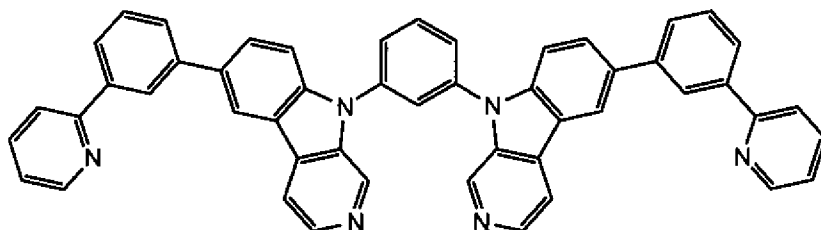
53



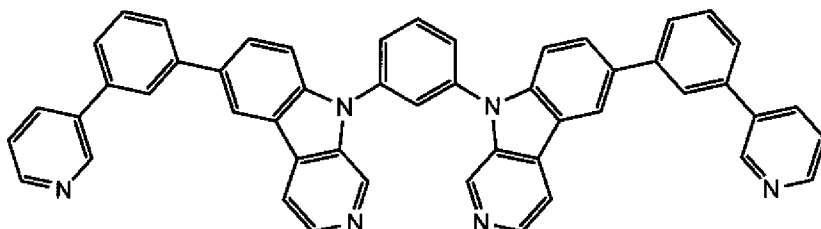
54



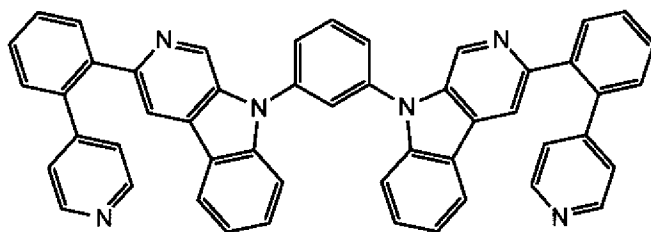
55



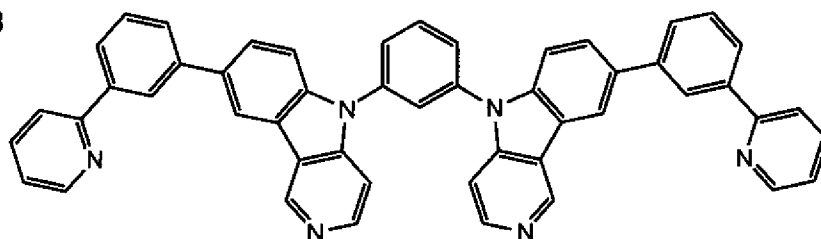
56



57



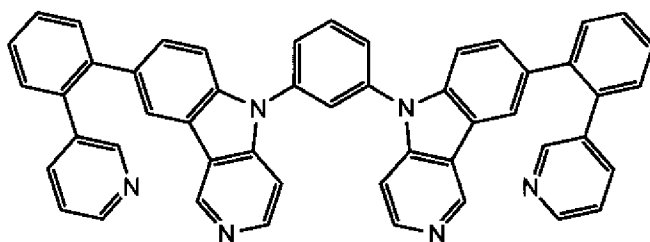
58



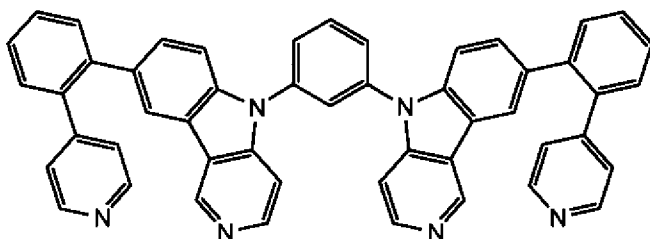
[0118]

[化44]

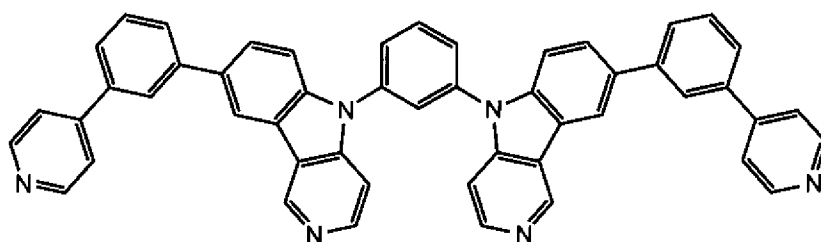
59



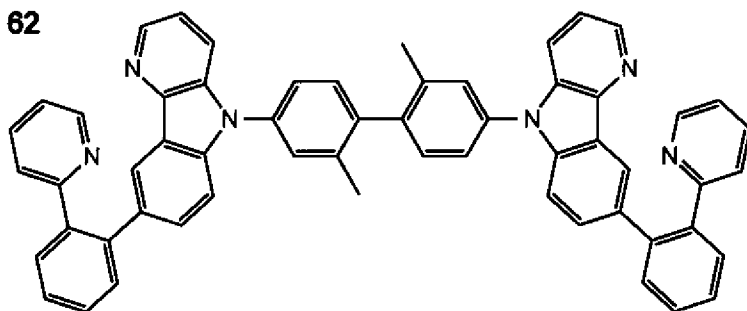
60



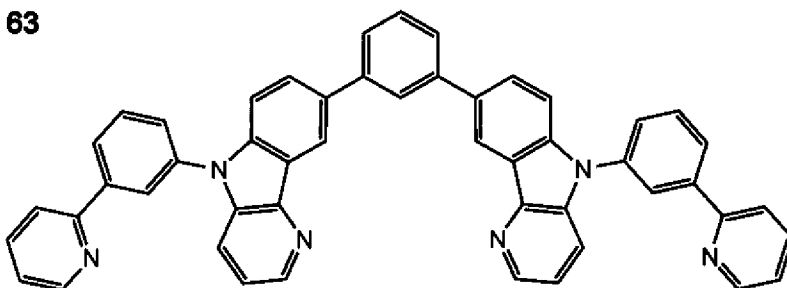
61



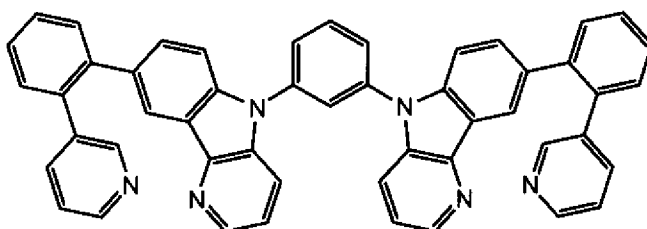
62



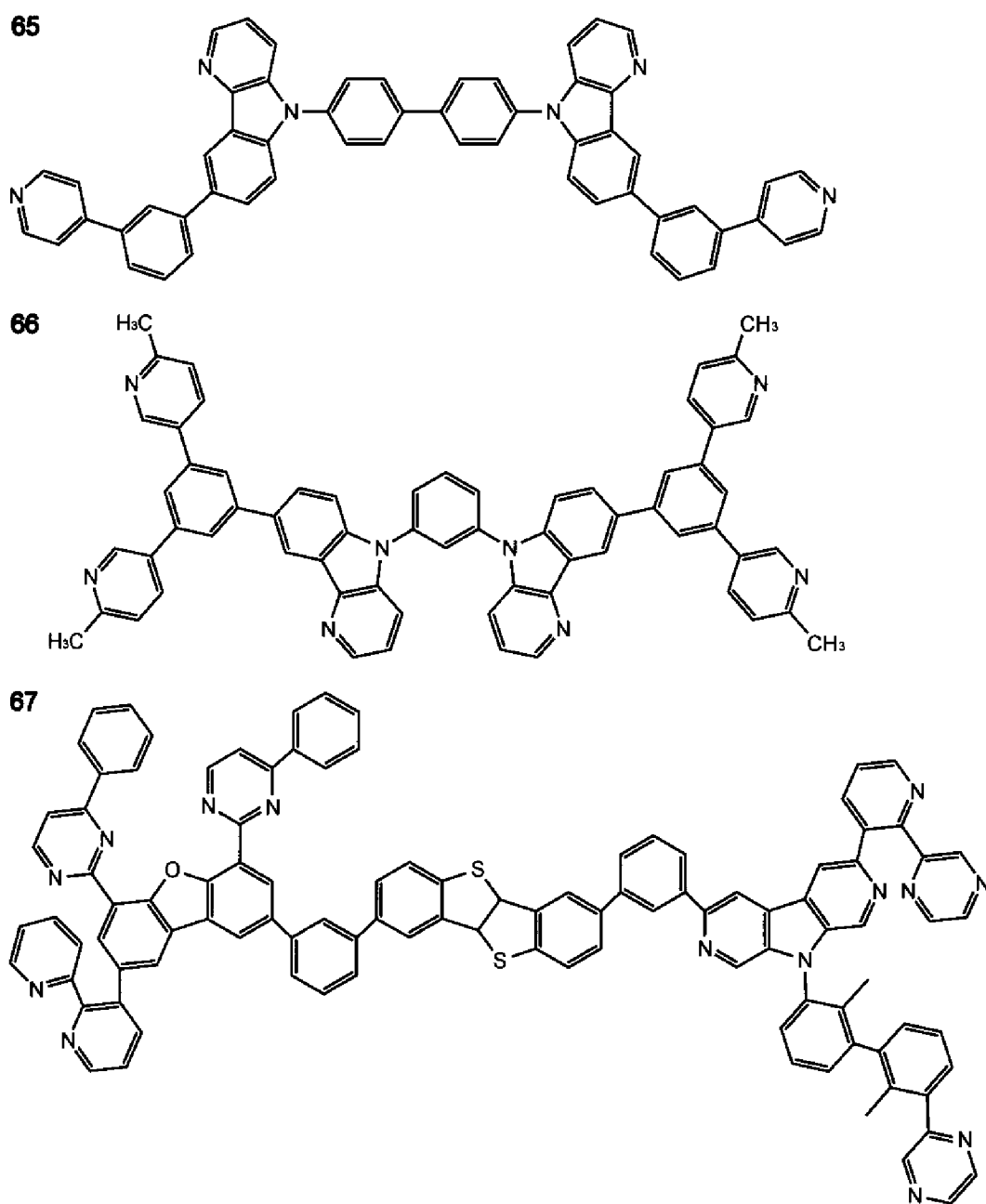
63



64

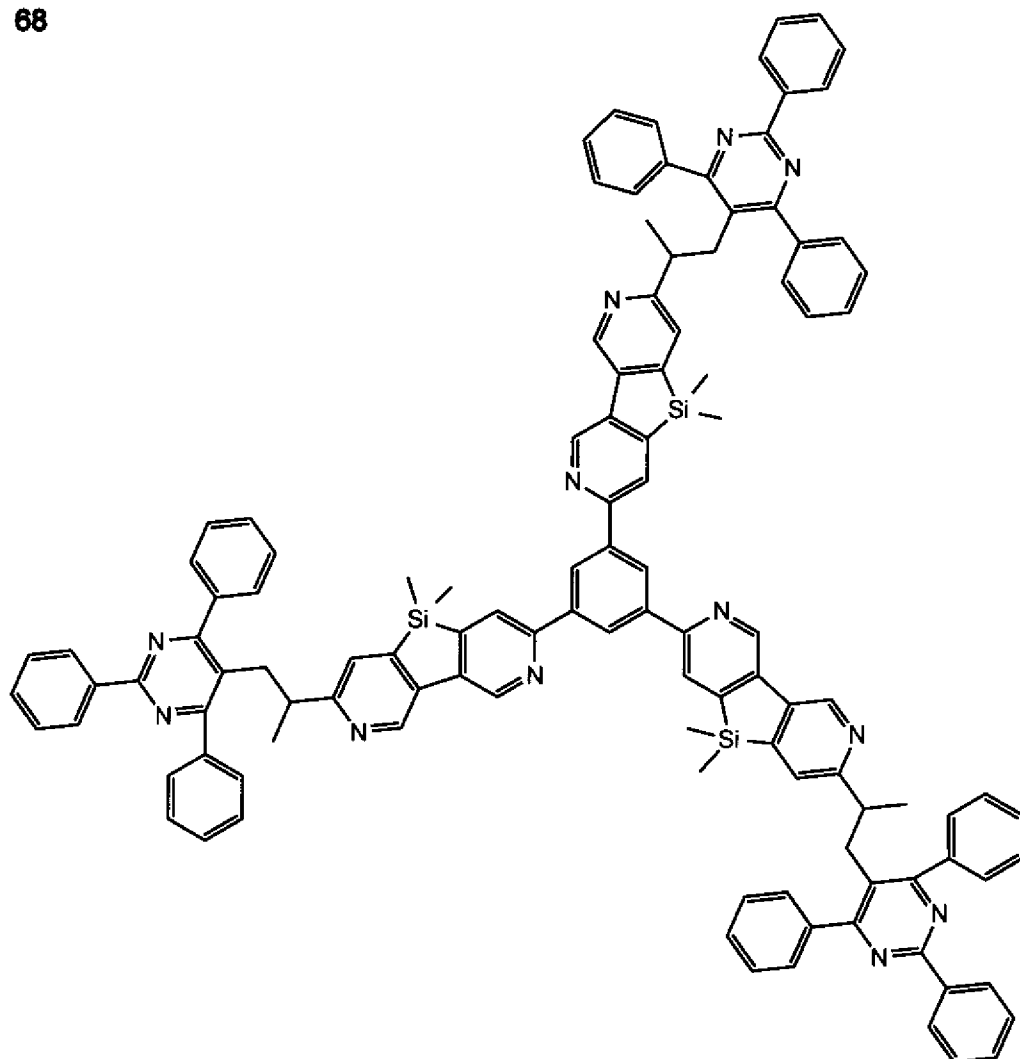
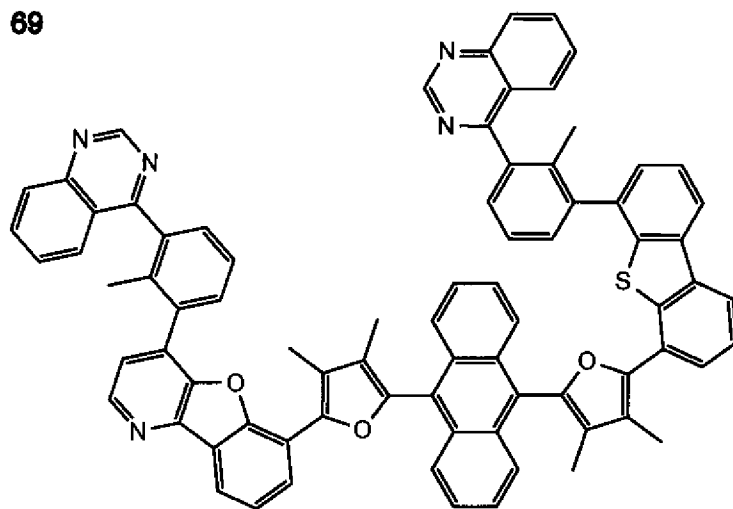


[0119] [化45]



[0120]

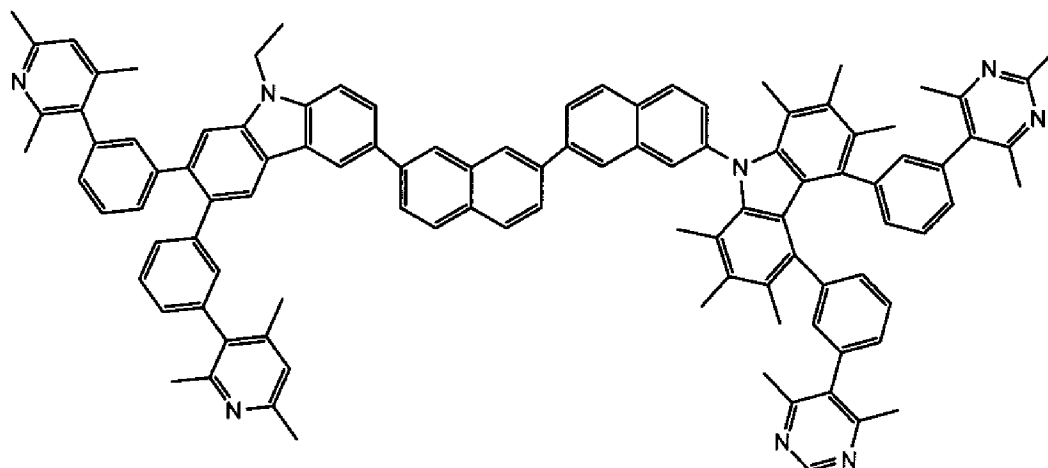
[化46]

68**69**

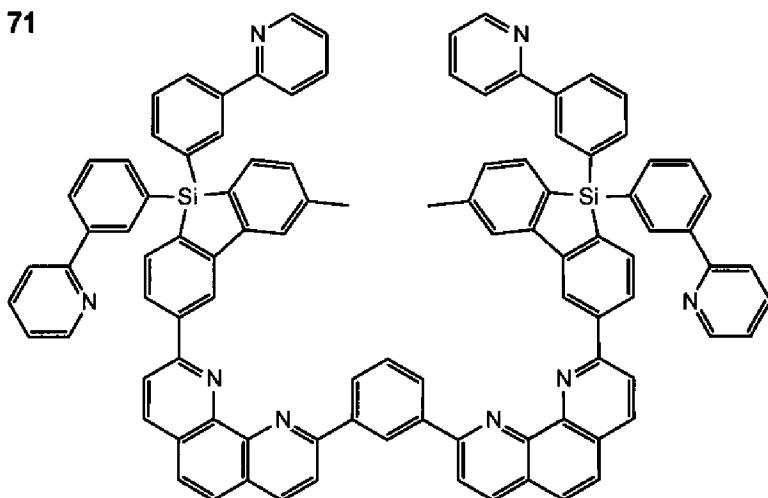
[0121]

[化47]

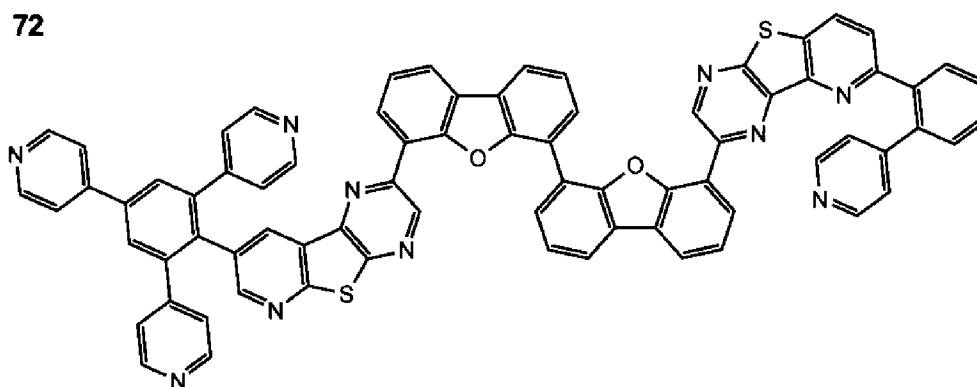
70



71



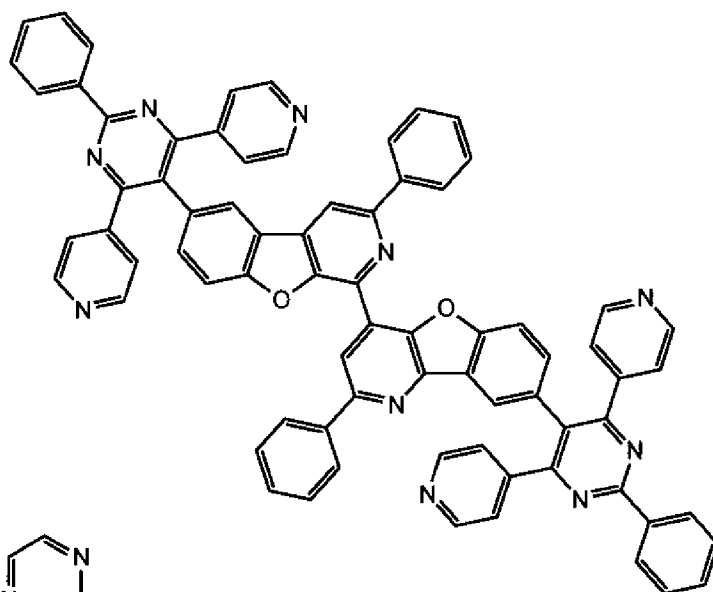
72



[0122]

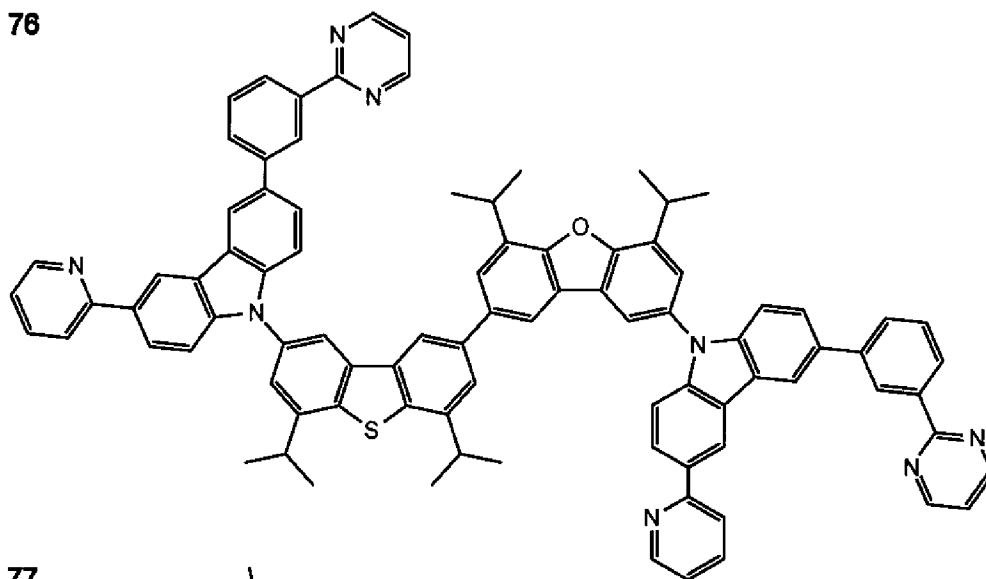
[化48]

73

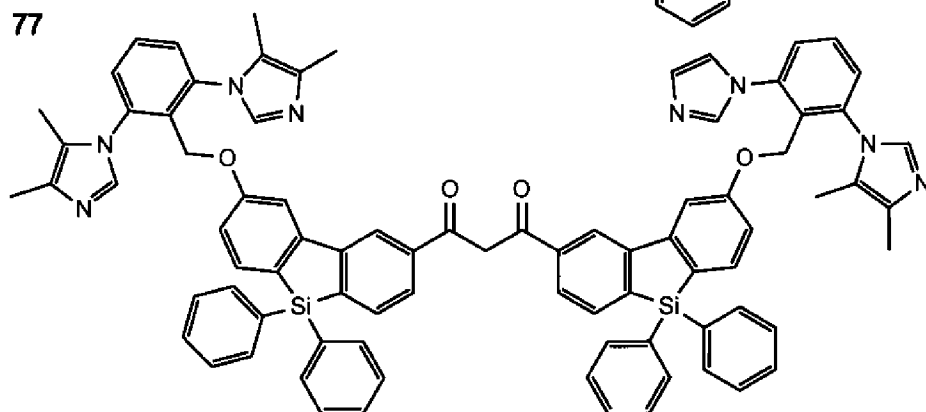


[0123] [化49]

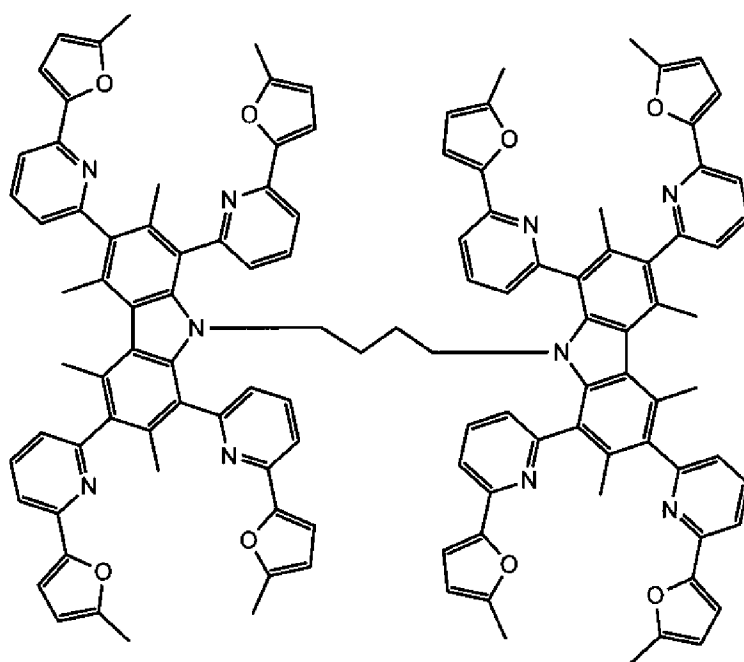
76



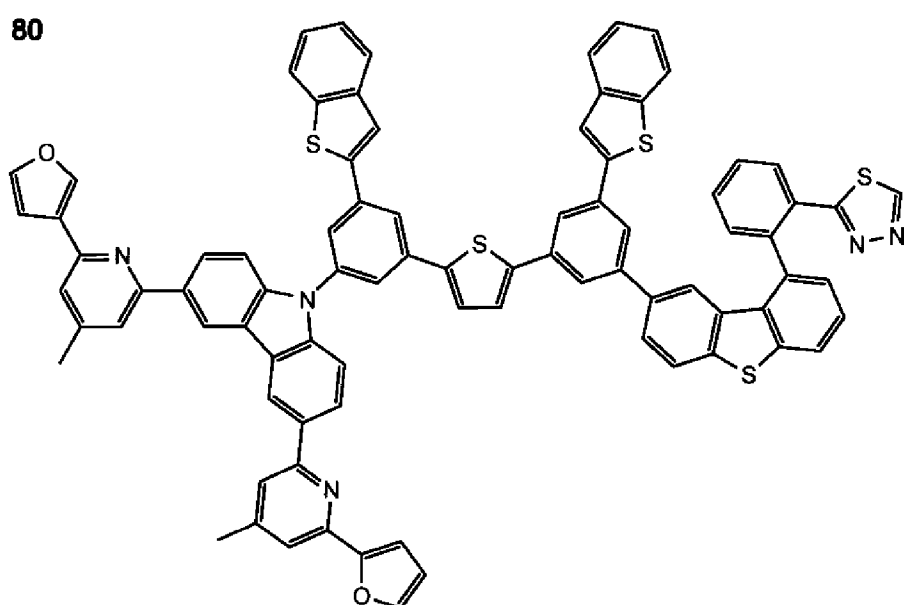
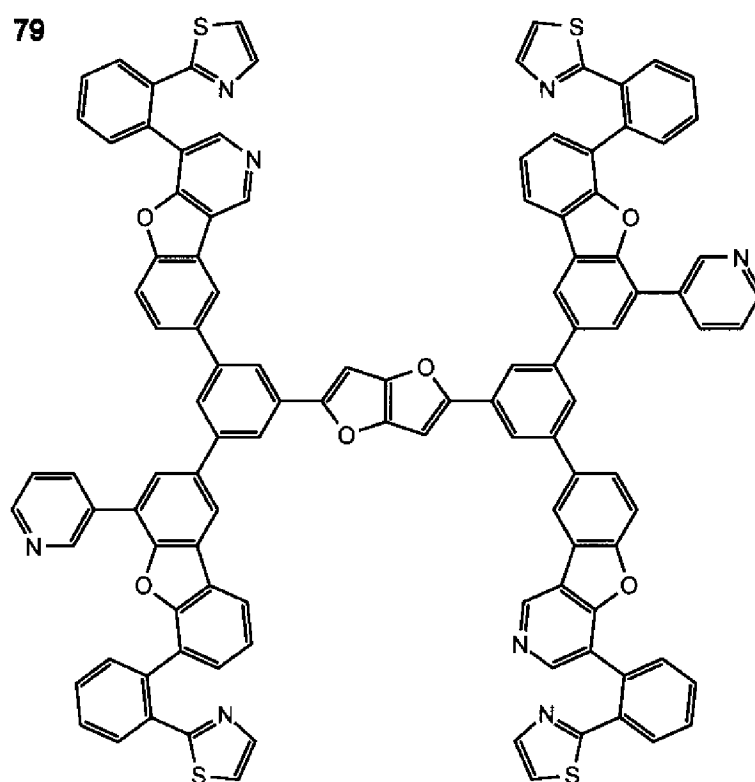
77



78

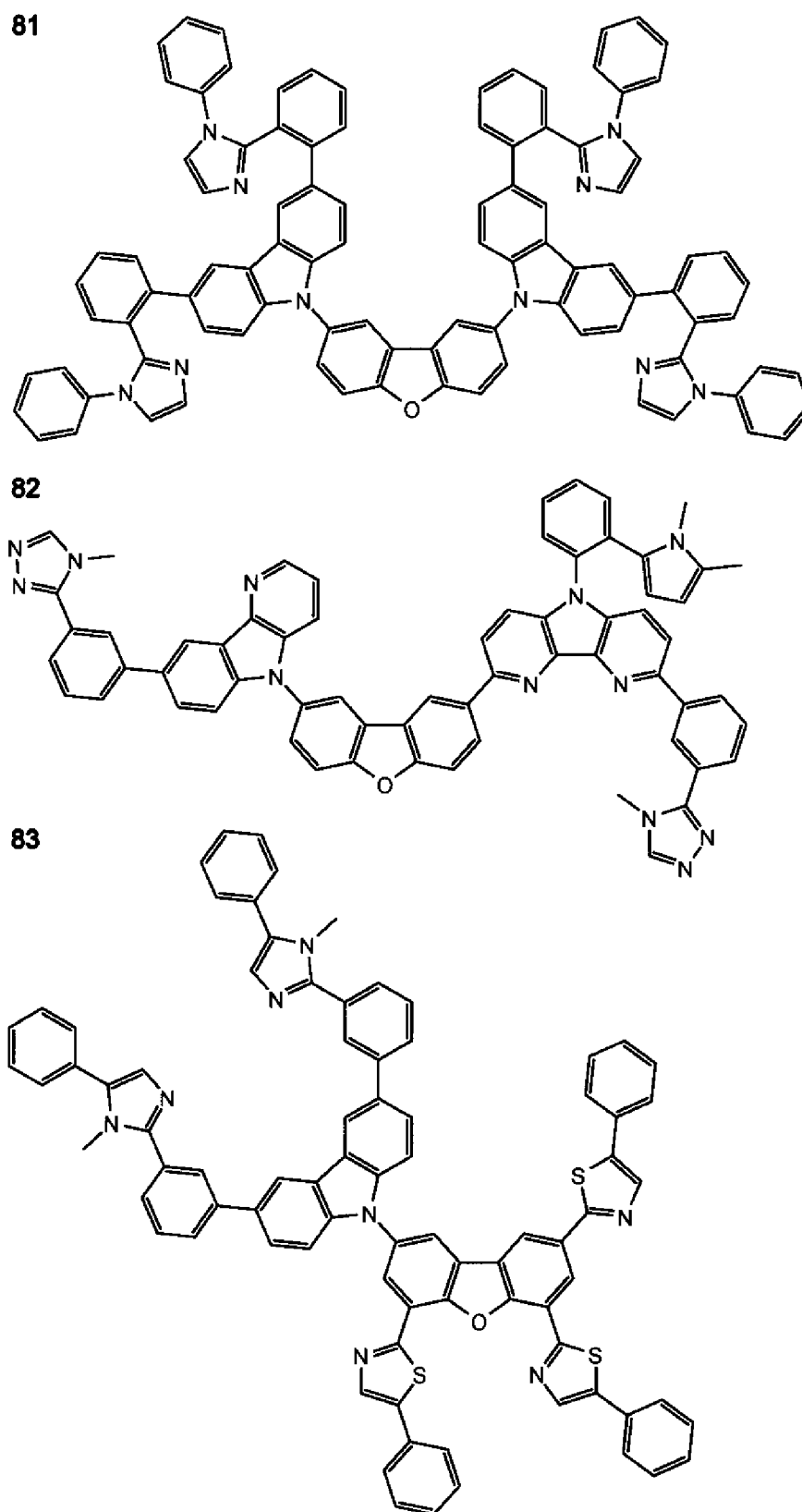


[0124] [化50]



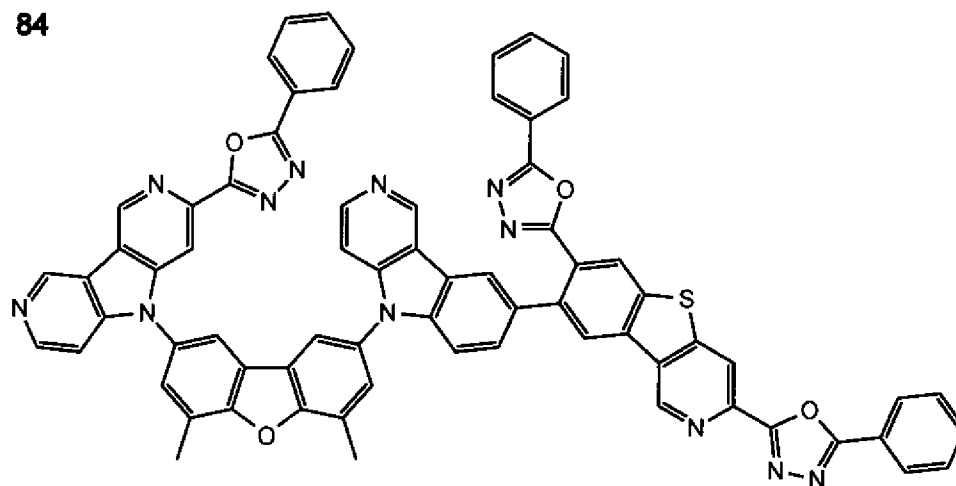
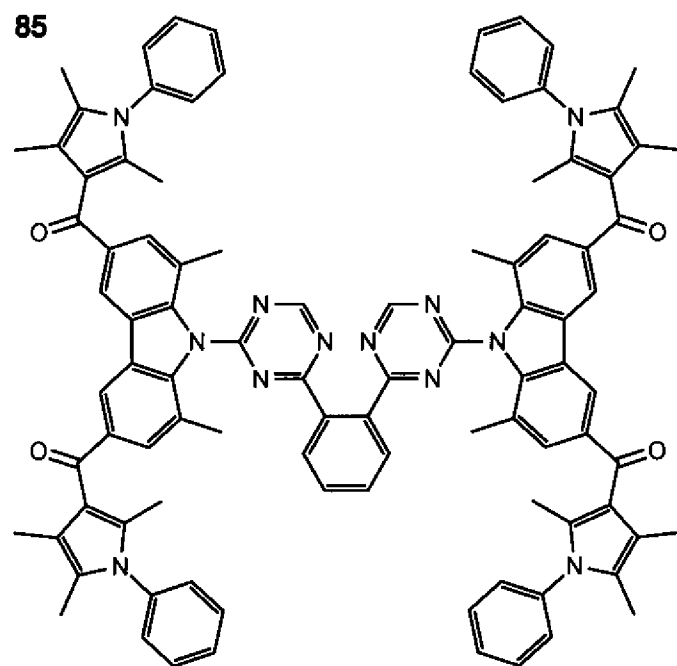
[0125]

[化51]



[0126]

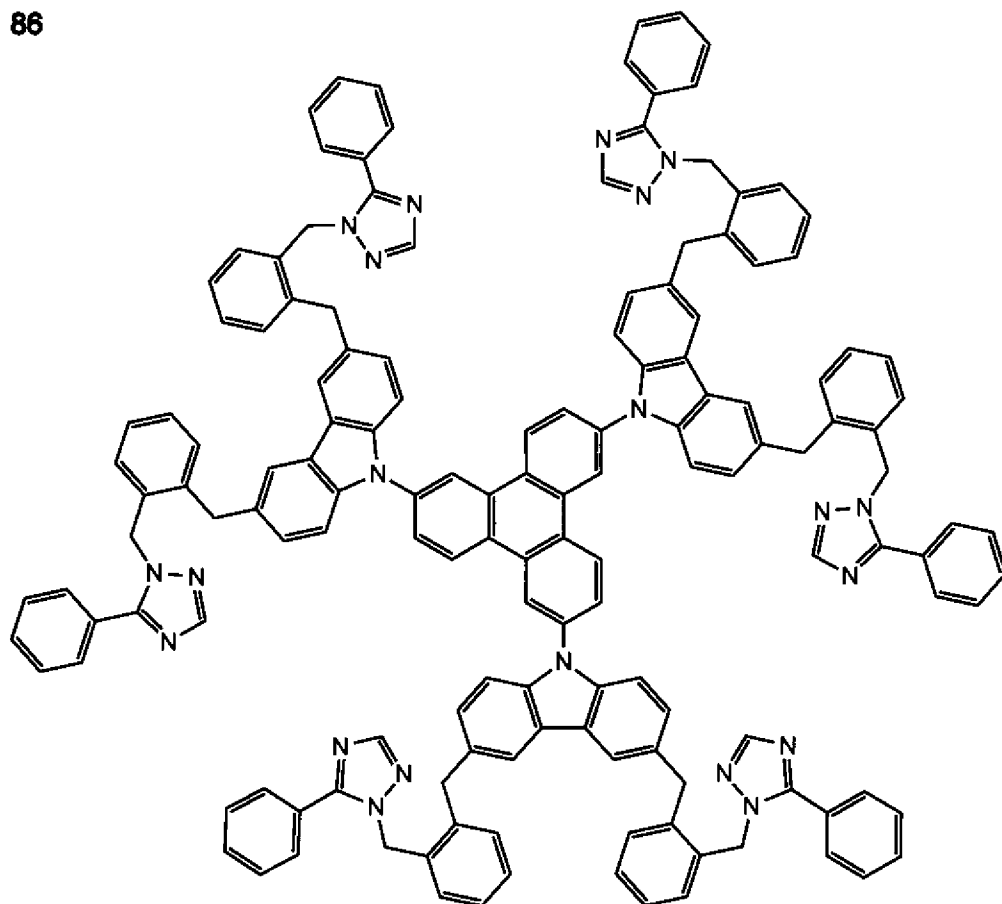
[化52]

84**85**

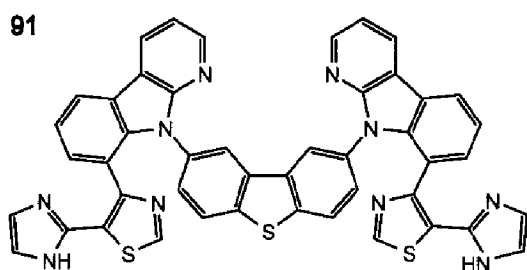
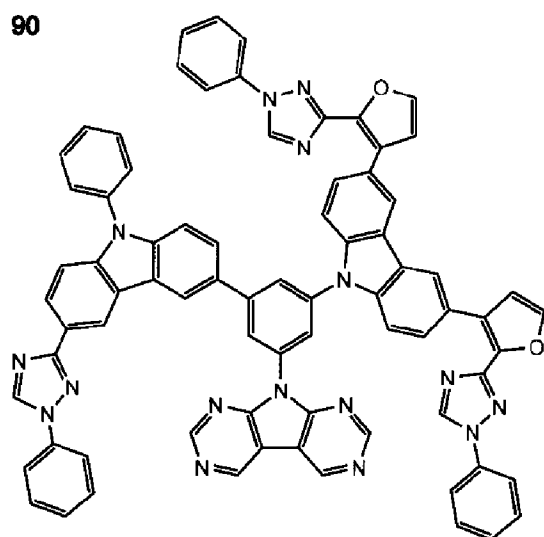
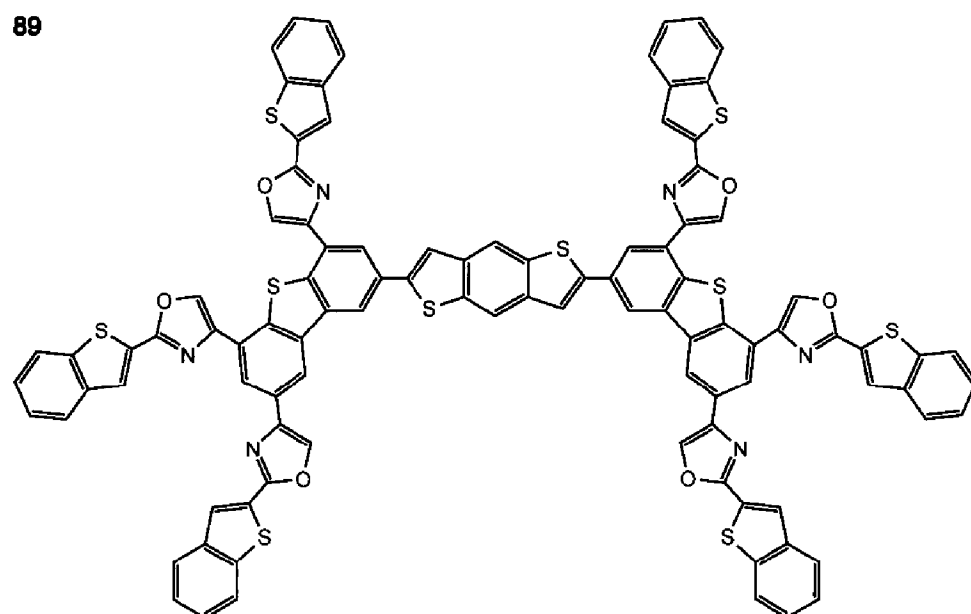
[0127]

[化53]

86

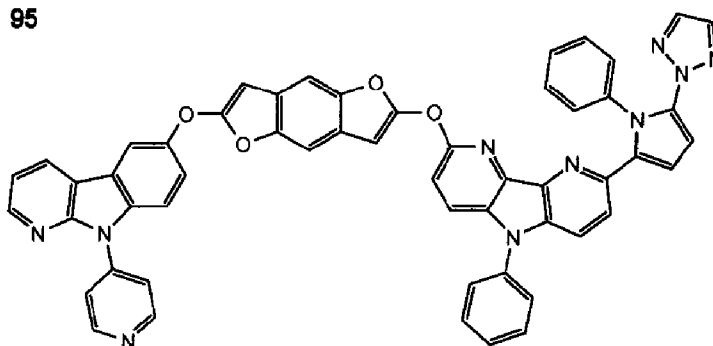
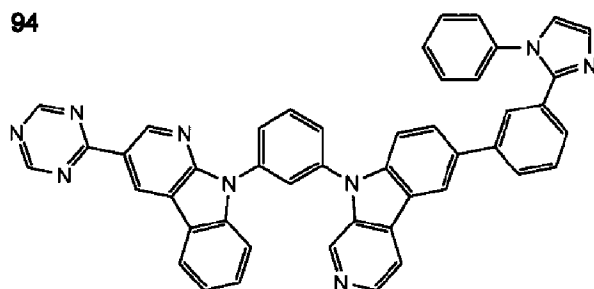
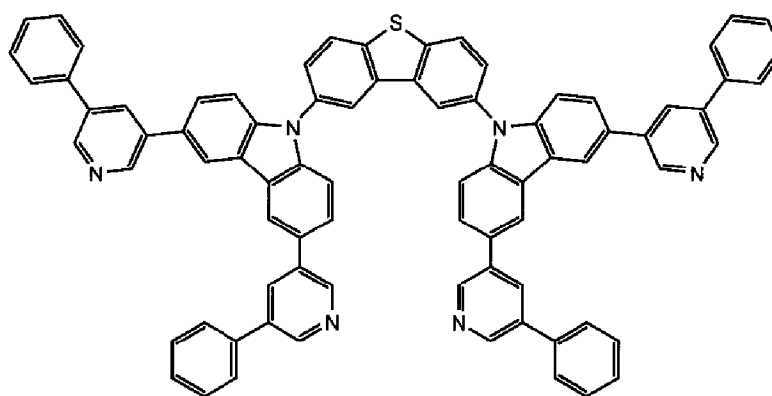
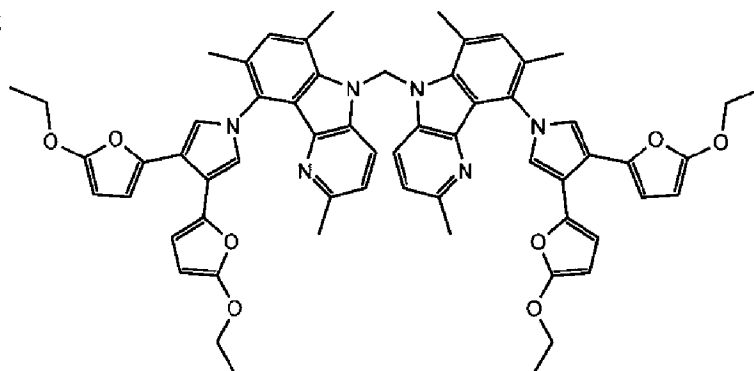


[0128] [化54]



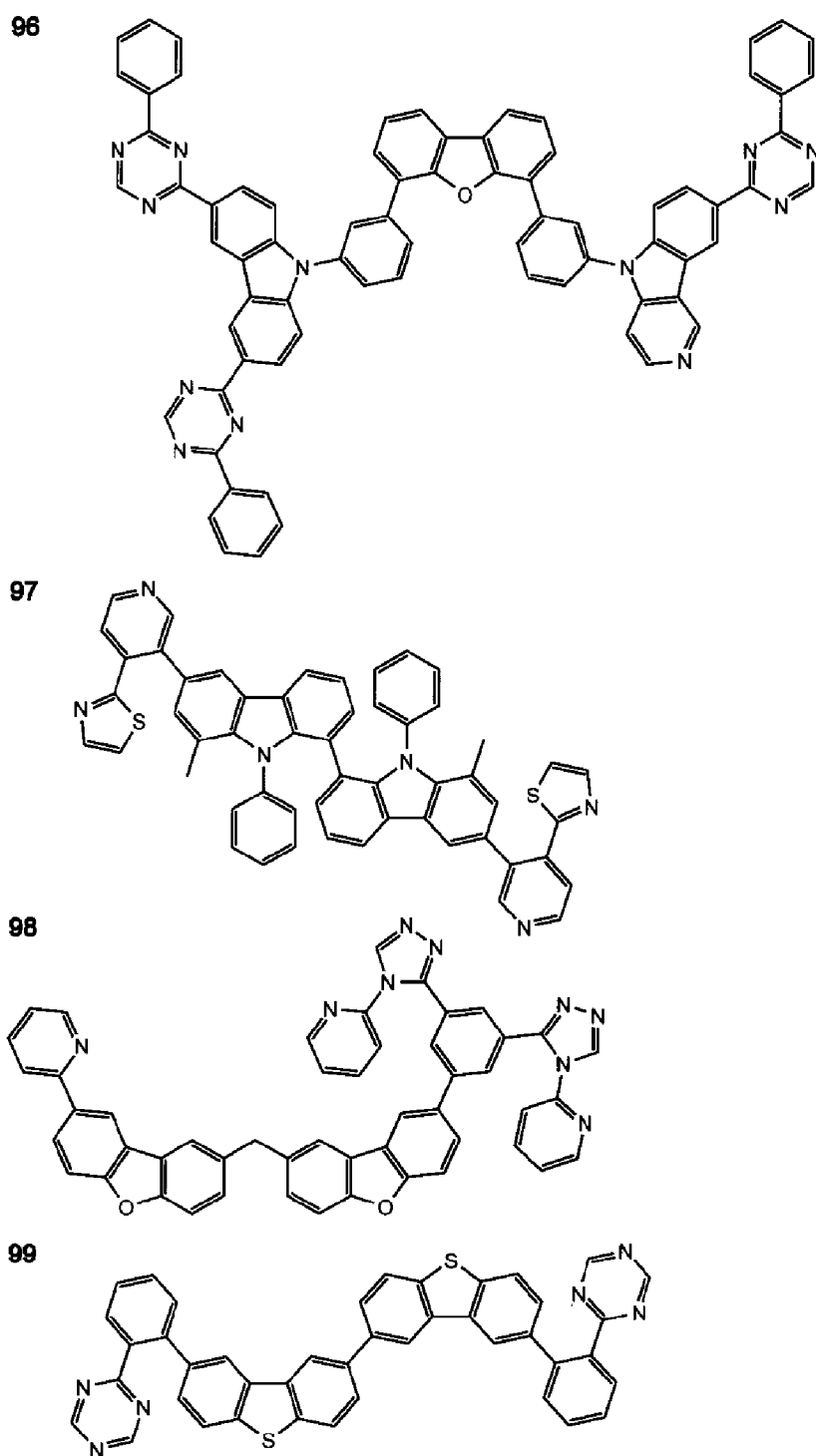
[0129]

[化55]



[0130]

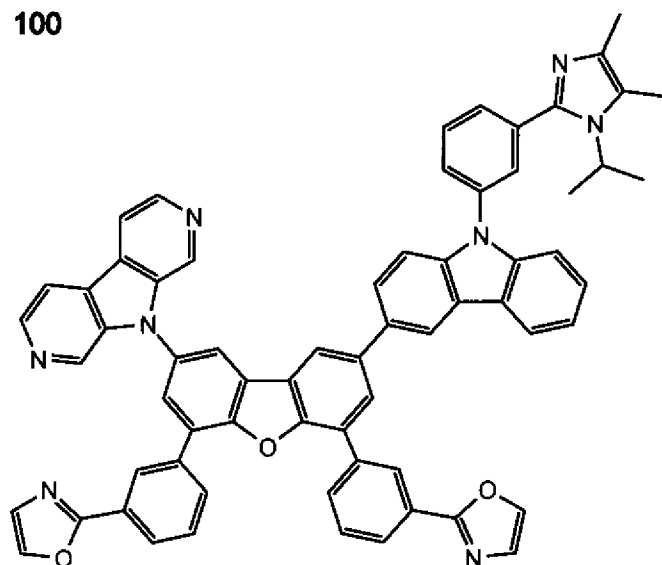
[化56]



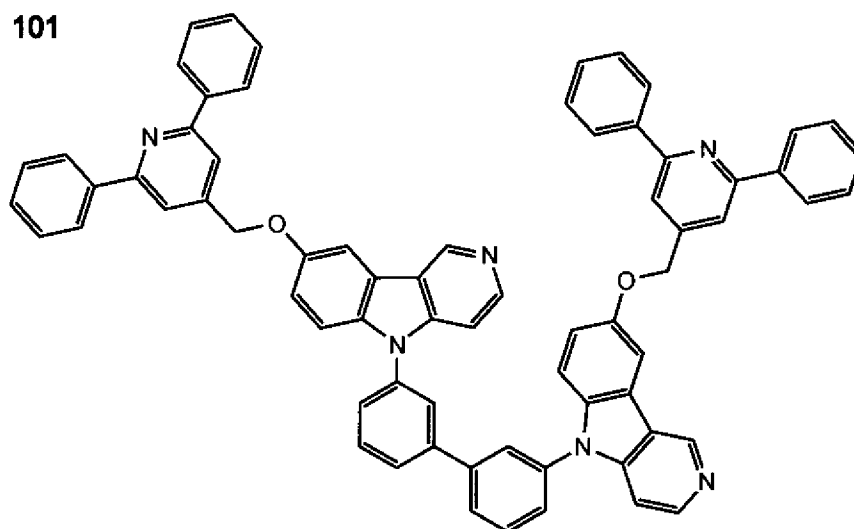
[0131]

[化57]

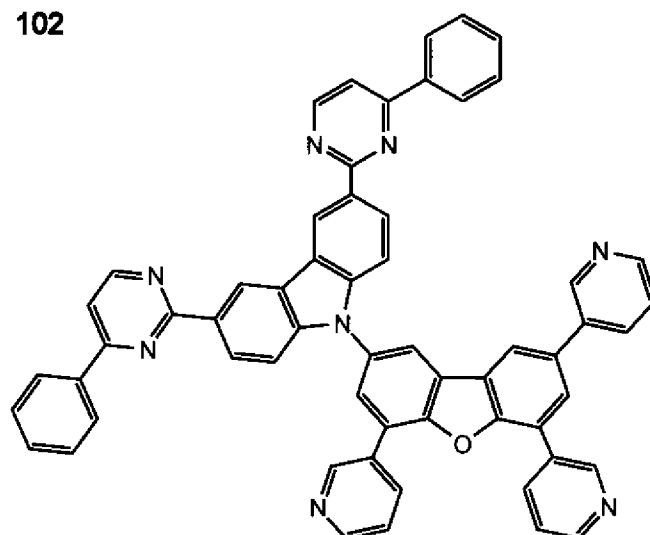
100



101

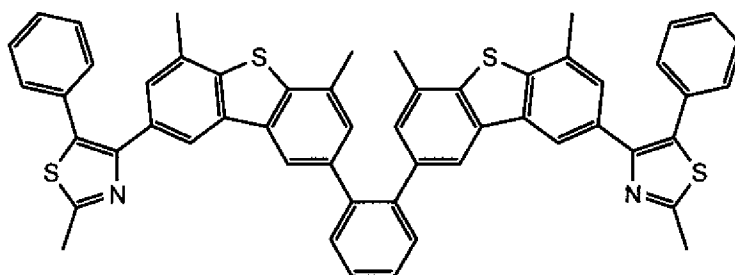


102

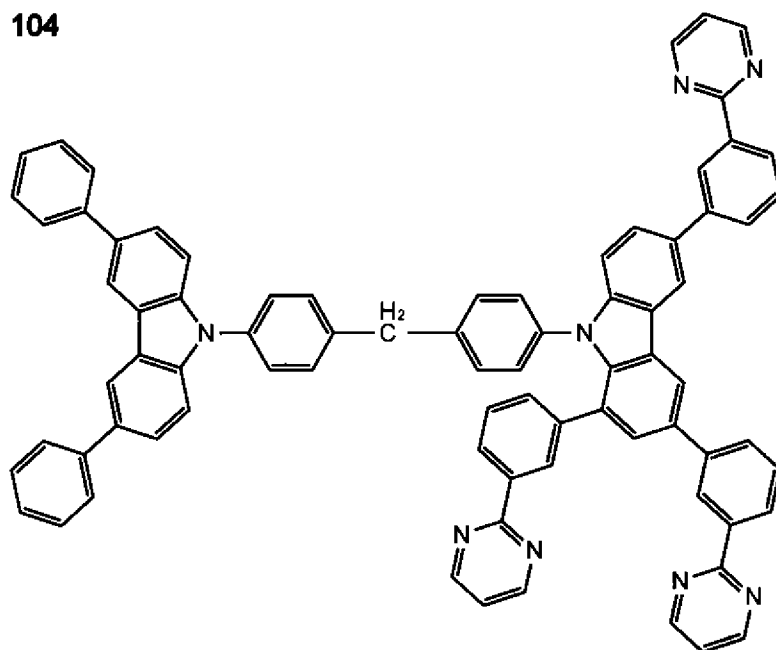


[0132] [化58]

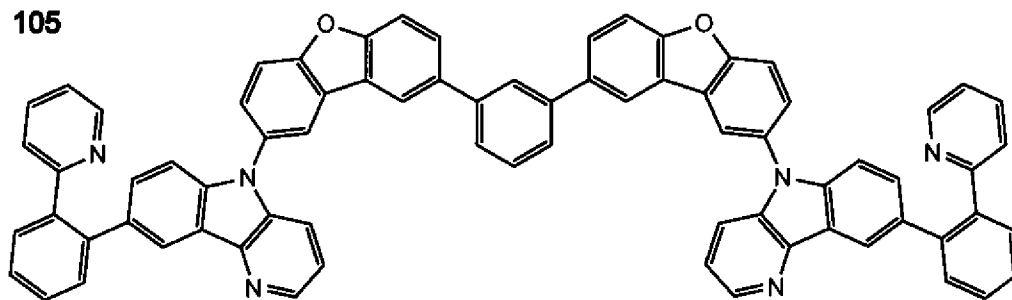
103



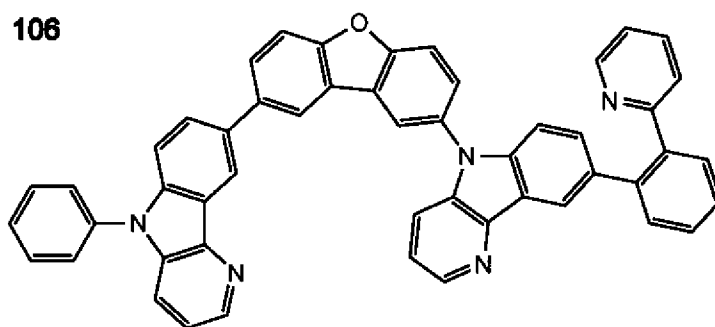
104



105

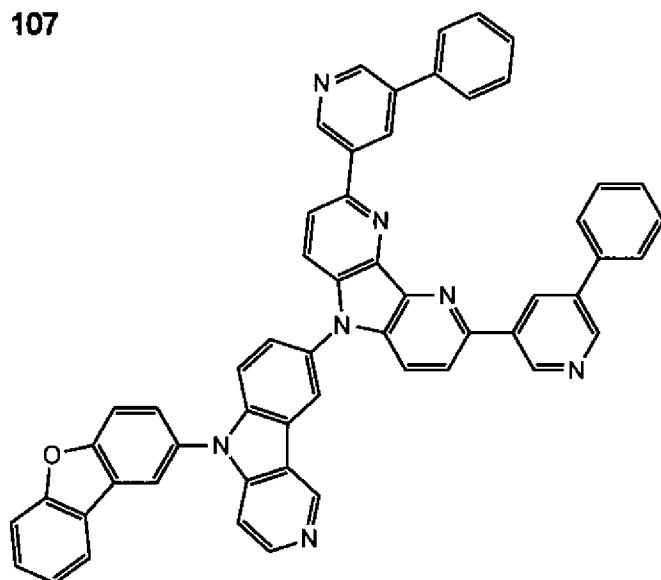


106

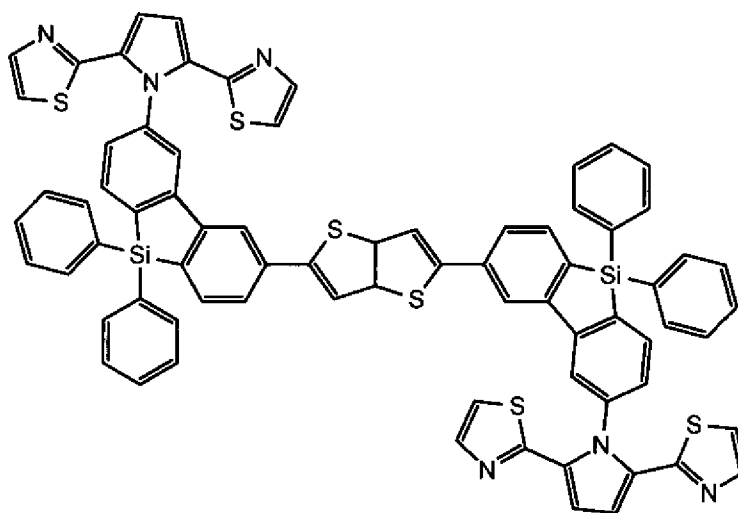


[0133] [化59]

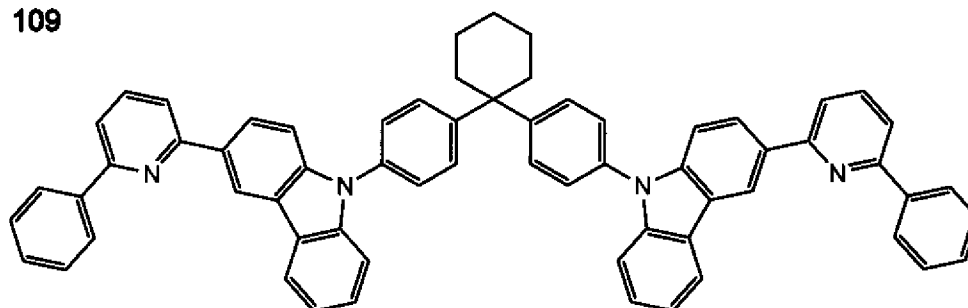
107



108



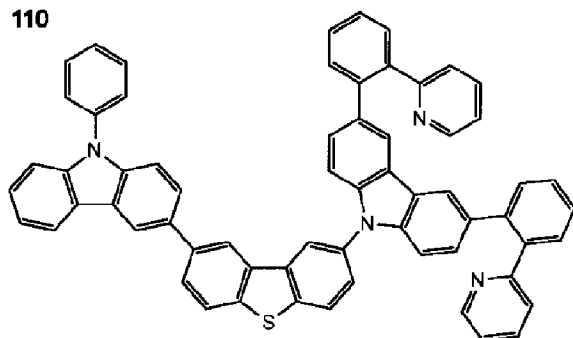
109



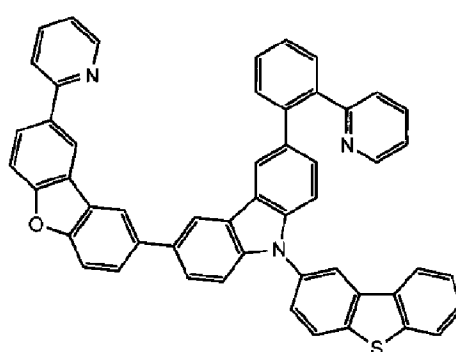
[0134]

[化60]

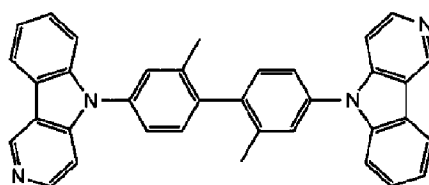
110



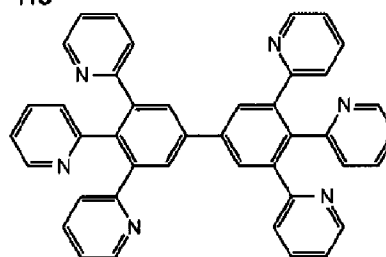
111



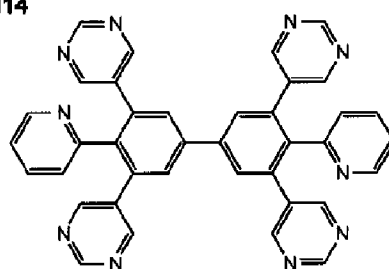
112



113



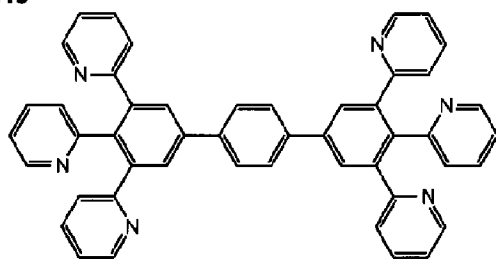
114



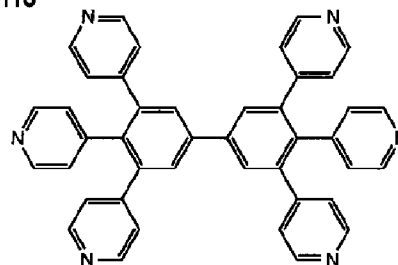
[0135]

[化61]

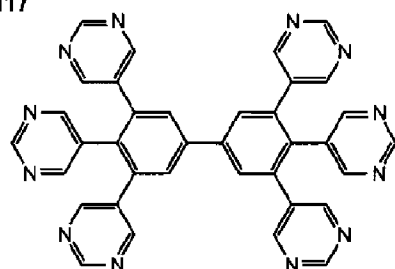
115



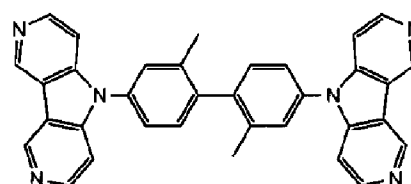
116



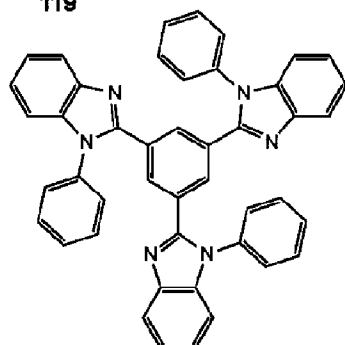
117



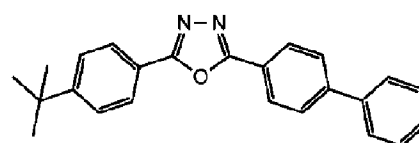
118



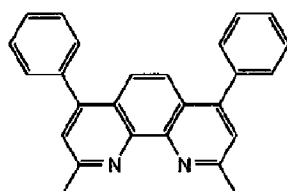
119



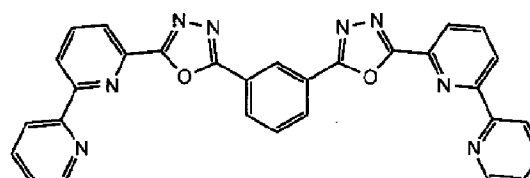
120



121

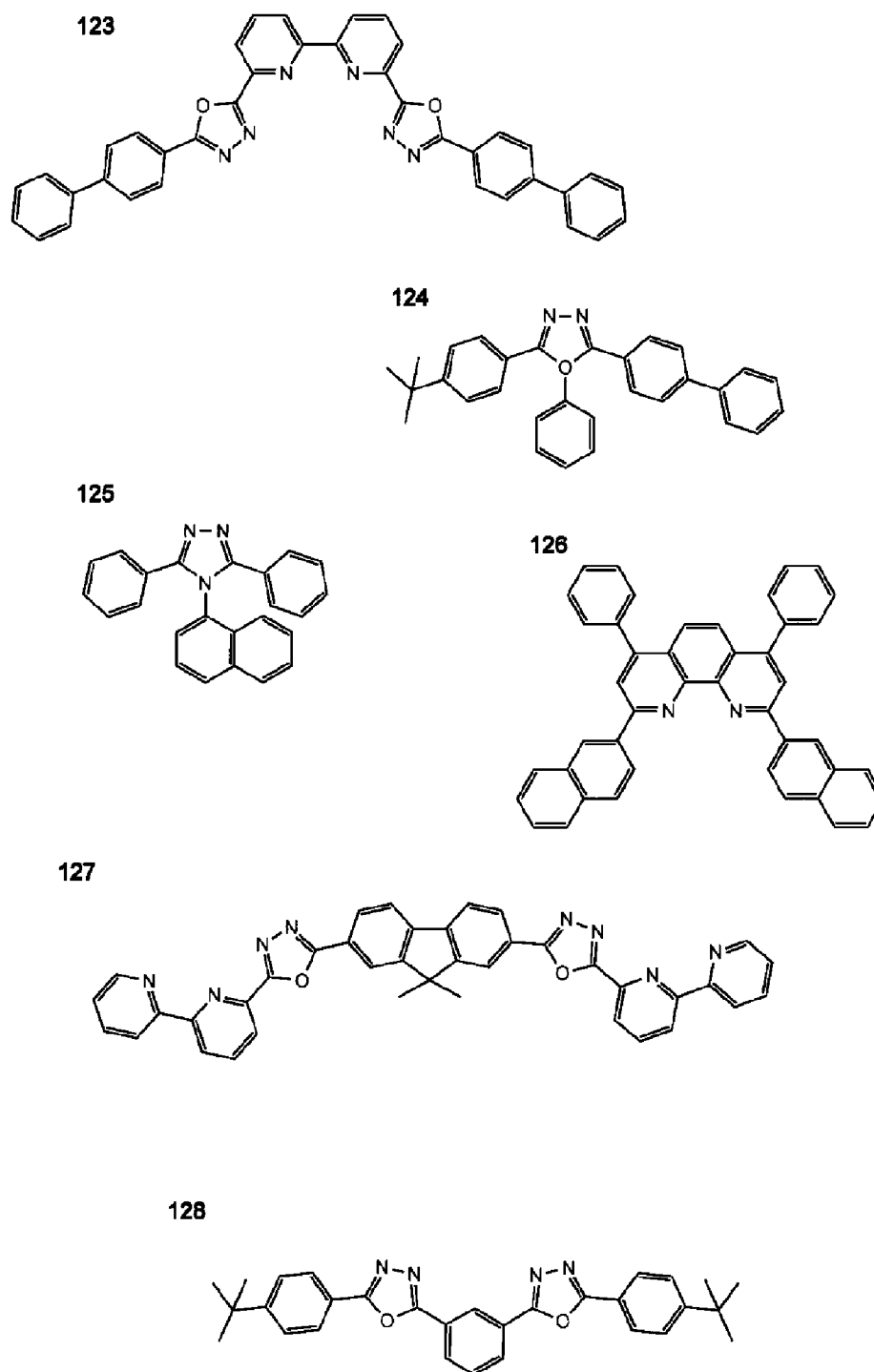


122



[0136]

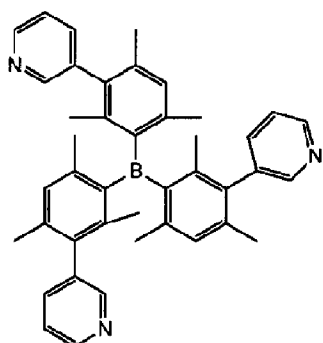
[化62]



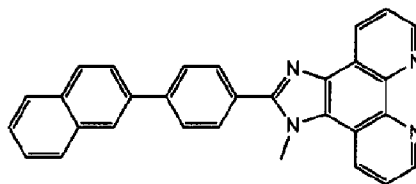
[0137]

[化63]

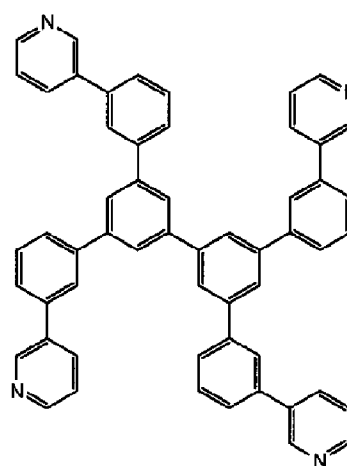
129



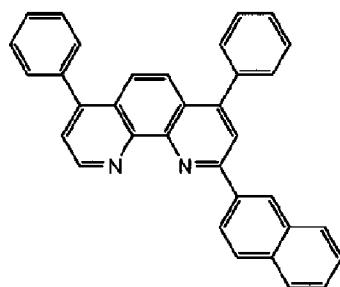
130



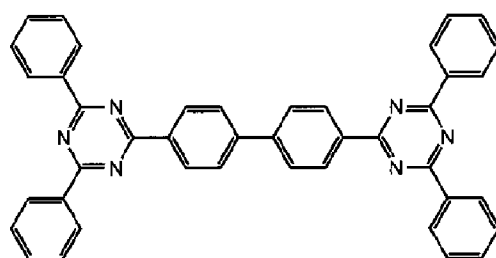
132



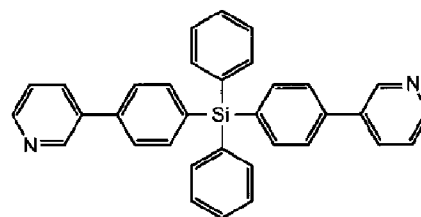
131



133



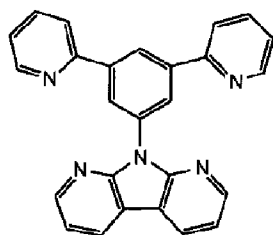
134



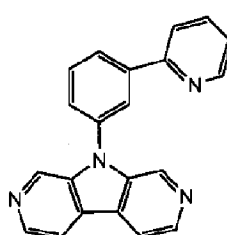
[0138]

[化64]

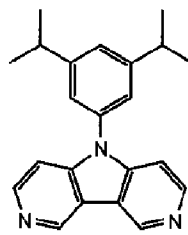
135



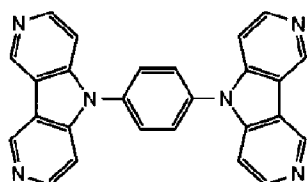
136



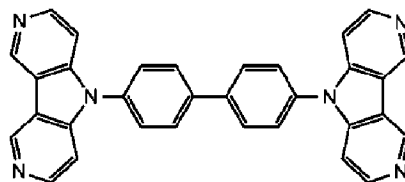
137



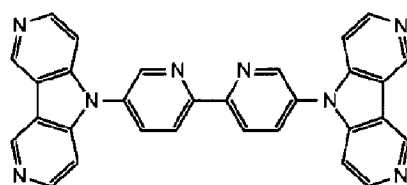
138



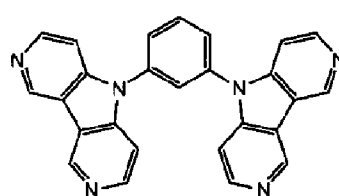
139



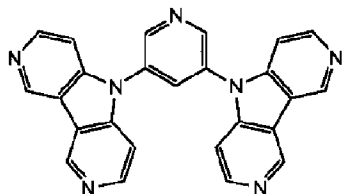
140



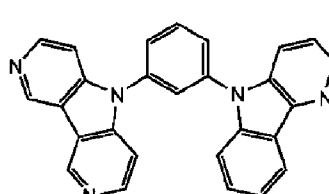
141



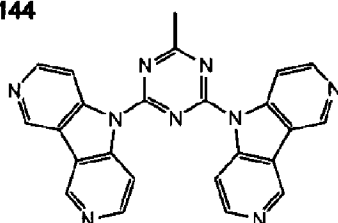
142



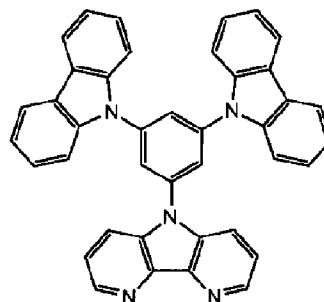
143



144



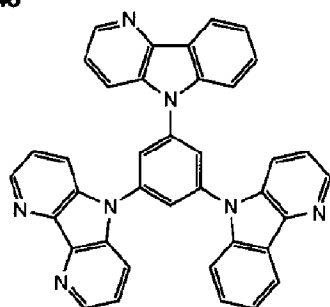
145



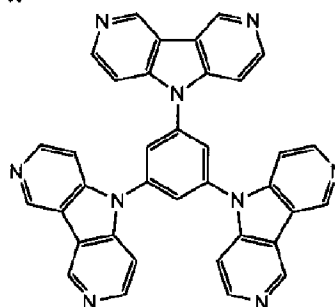
[0139]

[化65]

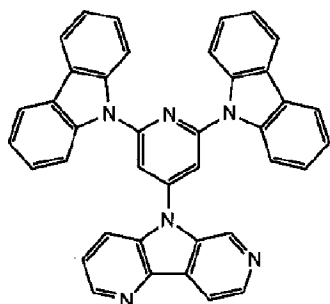
146



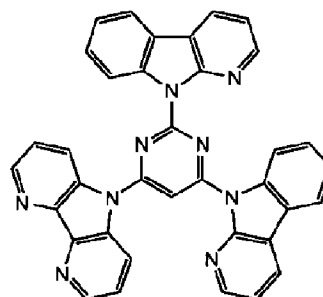
147



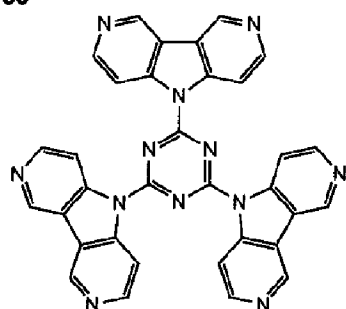
148



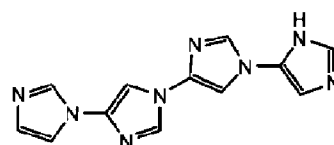
149



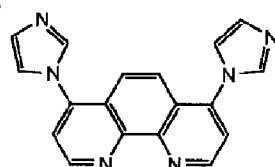
150



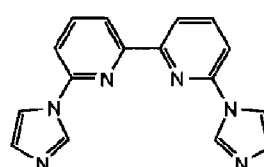
151



152



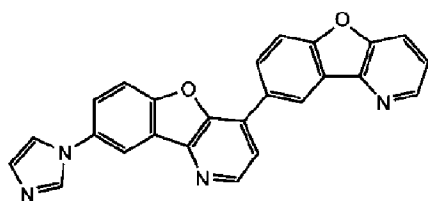
153



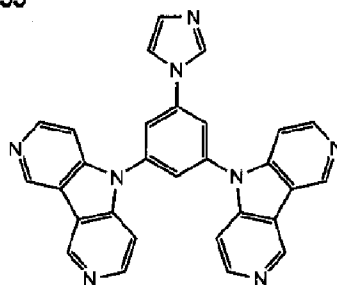
[0140]

[化66]

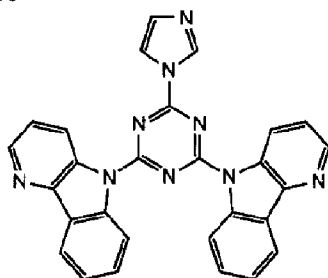
154



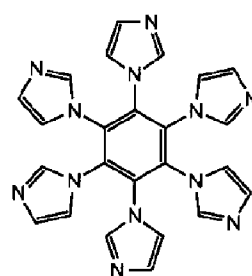
155



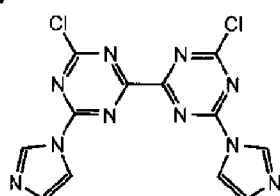
156



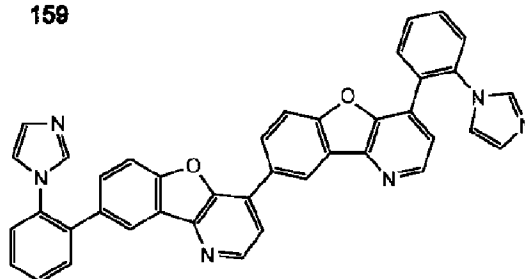
157



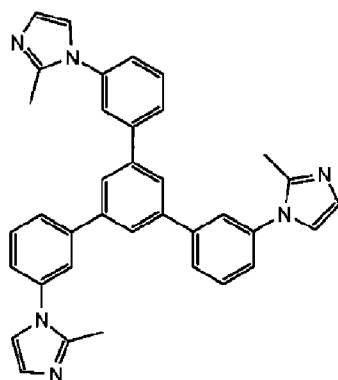
158



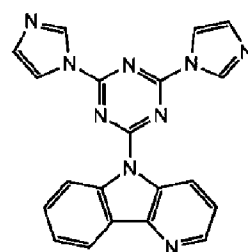
159



160



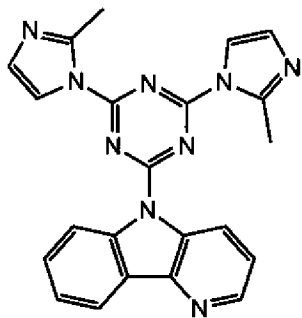
161



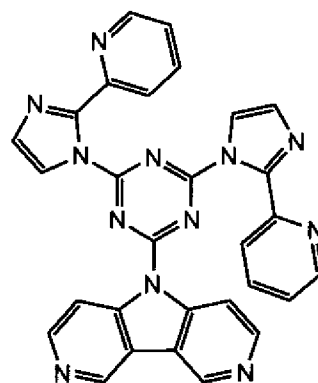
[0141]

[化67]

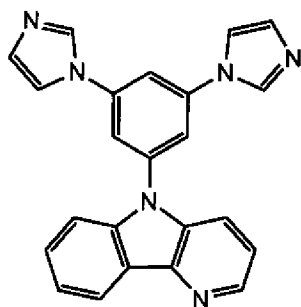
162



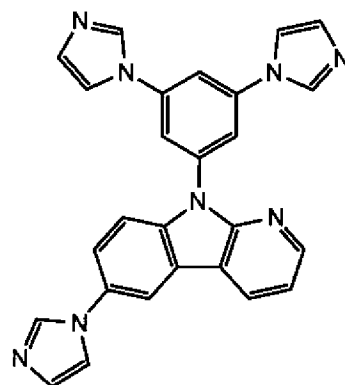
163



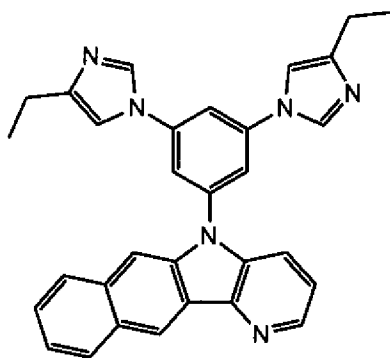
164



165



166



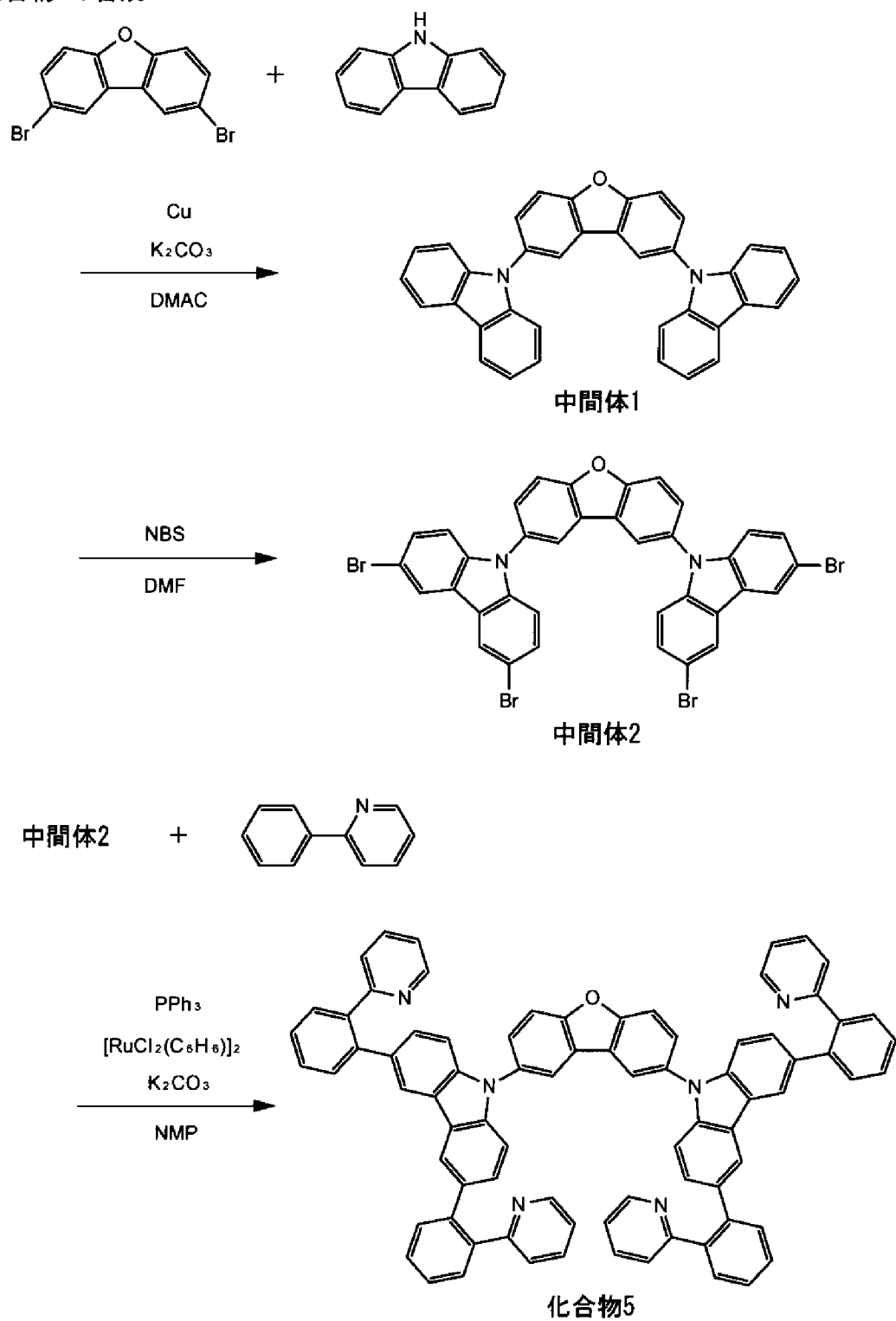
[0142] [化合物の合成例]

以下に代表的な化合物の合成例として、化合物5の具体的な合成例を示すが、これに限定されない。

[0143]

[化68]

化合物5の合成



[0144] 工程1：（中間体1の合成）

窒素雰囲気下、2,8-ジブロモジベンゾフラン（1.0モル）、カルバ

ゾール（2.0モル）、銅粉末（3.0モル）、炭酸カリウム（1.5モル）を、DMAc（ジメチルアセトアミド）300ml中で混合し、130℃で24時間攪拌した。これによって得た反応液を室温まで冷却後、トルエン1Lを加え、蒸留水で3回洗浄し、減圧雰囲気下において洗浄物から溶媒を留去し、その残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラフィー（n-ヘプタン：トルエン=4：1～3：1）にて精製し、中間体1を収率85%で得た。

[0145] 工程2：（中間体2の合成）

室温、大気下で中間体1（0.5モル）をDMF（ジメチルホルムアミド）100mlに溶解し、NBS（N-ブロモコハク酸イミド）（2.0モル）を加え、一晩室温で攪拌した。得られた沈殿を濾過し、メタノールで洗浄し、中間体2を収率92%で得た。

[0146] 工程3：（化合物5の合成）

窒素雰囲気下、中間体2（0.25モル）、2-フェニルピリジン（1.0モル）、ルテニウム錯体 $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2]_2$ （0.05モル）、トリフェニルホスフィン（0.2モル）、炭酸カリウム（12モル）を、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）3L中で混合し、140℃で一晩攪拌した。

[0147] 反応液を室温まで冷却後、ジクロロメタン5Lを加え、反応液を濾過した。次いで減圧雰囲気下（800Pa、80℃）において濾液から溶媒を留去し、その残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラフィー（CH₂Cl₂：Et₃N=20：1～10：1）にて精製した。

[0148] 減圧雰囲気下において、精製物から溶媒を留去した後、その残渣をジクロロメタンに再び溶解し、水で3回洗浄した。洗浄によって得られた物質を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧雰囲気下において乾燥後の物質から溶媒を留去することにより、化合物5を収率68%で得た。

[0149] [窒素含有層1aの成膜方法]

以上のような窒素含有層1aが基材11上に成膜されたものである場合、

その成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法など）、スパッタ法、CVD法などのドライプロセスを用いる方法などが挙げられる。なかでも蒸着法が好ましく適用される。

[0150] 特に、複数の化合物を用いて窒素含有層1aを成膜する場合であれば、複数の蒸着源から複数の化合物を同時に供給する共蒸着が適用される。また化合物として高分子材料を用いる場合であれば、塗布法が好ましく適用される。この場合、化合物を溶媒に溶解させた塗布液を用いる。化合物を溶解させる溶媒が限定されることはない。さらに、複数の化合物を用いて窒素含有層1aを成膜する場合であれば、複数の化合物を溶解させることが可能な溶媒を用いて塗布液を作製すれば良い。

[0151] <電極層1b>

電極層1bは、銀を主成分として構成された層であって、銀または銀を主成分とした合金を用いて構成され、窒素含有層1aに隣接して成膜された層である。

[0152] 電極層1bを構成する銀(Ag)を主成分とする合金は、一例として銀マグネシウム(AgMg)、銀銅(AgCu)、銀パラジウム(AgPd)、銀パラジウム銅(AgPdCu)、銀インジウム(AgIn)、銀アルミニウム(AgAl)などが挙げられる。

[0153] 以上のような電極層1bは、銀または銀を主成分とした合金の層が、必要に応じて複数の層に分けて積層された構成であっても良い。

[0154] さらにこの電極層1bは、膜厚が4～12nmの範囲にあることが好ましい。膜厚が12nm以下であることにより、層の吸収成分または反射成分が低く抑えられ、透明電極の光透過率が維持されるため好ましい。また、膜厚が4nm以上であることにより、層の導電性も確保される。

[0155] [電極層1bの成膜方法]

以上のような電極層1bの成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸

着法（抵抗加熱、E B法など）、スパッタ法、C V D法などのドライプロセスを用いる方法などが挙げられる。

[0156] 例えば、スパッタ法を適用した電極層 1 b の成膜であれば、銀を主成分とした合金のスパッタターゲット用意し、このスパッタゲートを用いたスパッタ成膜を行う。上述した合金の全ての場合において、スパッタ法を適用した電極層 1 b の成膜が行われるが、特に銀銅（A g C u）、銀パラジウム（A g P d）、または銀パラジウム銅（A g P d C u）を成膜する場合には、スパッタ法を適用した電極層 1 b の成膜が行われる。

[0157] また特に、銀アルミニウム（A g A l）、銀マグネシウム（A g M g）、銀インジウム（A g I n）を成膜する場合であれば、蒸着法を適用した電極層 1 b の成膜も行われる。蒸着法の場合、合金成分と銀（A g）とを共蒸着する。この際、合金成分の蒸着速度と銀（A g）の蒸着速度とをそれぞれ調整することにより、主材料である銀（A g）に対する合金成分の添加濃度を調整した蒸着成膜を行う。

[0158] また電極層 1 b は、窒素含有層 1 a 上に成膜されることにより、成膜後の高温アニール処理等がなくても十分に導電性を有することを特徴とするが、必要に応じて、成膜後に高温アニール処理等を行ったものであっても良い。

[0159] <高屈折率層 H 1, H 2>

高屈折率層 H 1, H 2 は、窒素含有層 1 a よりも高い屈折率を有する層である。高屈折率層 H 1, H 2 の屈折率は、波長 5 5 0 n m における屈折率（ n ）が、窒素含有層 1 a の屈折率（ $n = 1.6 \sim 1.8$ ）より 0.1 以上高いと好ましく、0.3 以上高いとさらに好ましい。典型的には、波長 5 5 0 n m における屈折率（ n ）が 2.0 以上の層であることが好ましい。

[0160] このような高屈折率層 H 1, H 2 は、高屈折率材料や、光学フィルムに一般的に用いられる材料が挙げられ、例えば、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、または酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）を主成分とする酸化物で構成されている。このような酸化物の一例としては、酸化チタン（ TiO_2 : $n = 2.3 \sim 2.4$ ）、酸化インジウムスズ（I

TO : $n = 2.1 \sim 2.2$)、酸化インジウム亜鉛 ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$: $n = 2.0 \sim 2.4$ 、例えば IZO)、酸化亜鉛 (ZnO : $n = 1.9 \sim 2.0$)、酸化ニオブ (Nb_2O_5 : $n = 2.2 \sim 2.4$) 等が例示される。このような高屈折率材料は、透明電極の反射を抑制してくれるため好ましい。

[0161] 以上の他にも、酸化ハフニウム (HfO_2 : $n = 1.9 \sim 2.1$)、五酸化タンタル (Ta_2O_5 : $n = 2.16$)、酸化セリウム (CeO_2 : $n = 2.2$)、酸化カドミウム (CdO : $n = 2.49$)、酸化ジルコニウム (ZrO : $n = 2.4$) 等が、高屈折率層 H1, H2 として用いられる。

[0162] また、各高屈折率層 H1, H2 は、導電性を有する材料で構成されている場合であっても、主たる電極として用いられることはない。このため各高屈折率層 H1, H2 は、電極として必要な膜厚を備えている必要はなく、これらの高屈折率層 H1, H2 を備えた透明電極 1 が用いられる電子デバイス中における透明電極 1 の配置状態によって、適切に設定された膜厚を有していれば良い。

[0163] 以上のような 2 つの高屈折率層 H1, H2 は、同じ材料で構成されたものであっても良いし、異なる材料で構成されたものであっても良い。また同じ膜厚であっても良いし異なる膜厚であっても良い。

[0164] [高屈折率層 H1, H2 の成膜方法]

以上のような高屈折率層 H1, H2 が基材 11 上に成膜されたものである場合、その成膜方法としては、蒸着法（抵抗加熱、EB 法など）またはスパッタ法が挙げられる。特に、EB 蒸着であれば、イオンアシストを用いた方法が好適である。このような高屈折率層 H1, H2 の成膜方法は、これを構成する材料によって適切な方法が選択されることとする。例えば、酸化亜鉛 (ZnO) または酸化チタン (TiO_2) を用いた高屈折率層 H1, H2 の成膜であれば蒸着法が適用される。また酸化インジウム (In_2O_3)、酸化インジウムスズ (ITO)、または酸化ニオブ (Nb_2O_5) を用いた高屈折率層 H1, H2 の成膜であればスパッタ法が適用される。

[0165] 尚、ここでの図示は省略したが、透明電極 1 は、光透過性の向上を目的と

して、さらに高屈折率層H1、H2の外側に接して低屈折率層を有するものであっても良い。このような低屈折率層は、高屈折率層H1、H2よりも低い屈折率を有する層である。特に波長550nmにおける屈折率が、高屈折率層H1、H2よりも0.1以上低いことが好ましく、高屈折率層H1、H2よりも0.3以上低いことがさらに好ましい。このような低屈折率層は、低い屈折率と、光透過性とを有する材料で構成される。例えば、フッ化マグネシウム(MgF₂)、フッ化リチウム(LiF)、フッ化カルシウム(CaF₂)、フッ化アルミニウム(AlF₃)等の低屈折率材料や、光学フィルムに一般的に用いられる材料が挙げられる。

[0166] また以上のような透明電極1は、基材11との間に透明電極1が挟持される状態で、保護膜で覆われていたり、別の導電性層が積層されていても良い。この場合、透明電極1の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び導電性層が光透過性を有することが好ましい。また、透明電極1と基材11との間にも、必要に応じた層を設けた構成としても良い。

[0167] <透明電極1の効果>

以上のように構成された透明電極1は、窒素原子を含有する化合物を用いて構成された窒素含有層1aに隣接させて、銀を主成分とした電極層1bを設けた構成である。これにより、窒素含有層1aに隣接させて電極層1bを成膜する際には、電極層1bを構成する銀原子が窒素含有層1aを構成する窒素原子を含んだ化合物と相互作用し、銀原子の窒素含有層1a表面における拡散距離が減少し、銀の凝集が抑えられる。このため、一般的には核成長型(Volumer-Weber: VW型)での膜成長により島状に孤立し易い銀薄膜が、単層成長型(Frank-van der Merwe: FM型)の膜成長によって成膜されるようになる。したがって、薄い膜厚でありながらも、均一な膜厚の電極層1bが得られるようになる。

[0168] また特に、窒素含有層1aに対する電極層1bを構成する銀の結合安定性の指標として、上述した有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ を適用し、この値が $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ となる化合物を用いて窒素含有層1aを構成

することで、上述したような「銀の凝集を抑える」効果が確実に得られる窒素含有層 1 a を設けることが可能になる。これは、後の実施例で詳細に説明するように、このような窒素含有層 1 a 上には、6 nm と言った極薄膜でありながらもシート抵抗の測定が可能な電極層 1 b が形成されることから確認された。

[0169] また、窒素含有層 1 a よりも屈折率の高い高屈折率層 H 1, H 2 によって窒素含有層 1 a および電極層 1 b を挟持した 4 層構造としたことにより、透明電極 1 における光反射が防止され、これによる光透過性の向上も期待できる。また高屈折率層 H 1, H 2 を構成する材料は、一般的に緻密な膜質を有しているため、電極層 1 b に隣接して緻密な膜質の高屈折率層 H 2 が配置されることによっても、電極層 1 b を構成する銀 (Ag) のマイグレーションを防止できる。

[0170] したがって、この透明電極 1 においては、薄い膜厚であることで光透過性を確保しつつも、均一な膜厚であることで導電性が確保された電極層 1 b を確実に得ることができ、さらに光反射が防止されたことによる光透過性の向上も期待できる。これにより、銀を用いた透明電極 1 における導電性の向上と光透過性の向上との両立と共に、電極層 1 b の膜質の維持による信頼性の向上を図ることが可能になる。

[0171] またこのような透明電極 1 は、レアメタルであるインジウム (In) を用いていないため低コストであり、また ZnO のような化学的に不安定な材料を用いていないことから長期信頼性に優れたものとなる。

[0172] ≪ 2. 透明電極の用途 ≫

上述した構成の透明電極 1 は、各種電子デバイスに用いることができる。電子デバイスの例としては、有機電界発光素子、LED (light Emitting Diode)、液晶素子、太陽電池、タッチパネル等が挙げられ、これらの電子デバイスにおいて光透過性を必要とされる電極部材として、上述の透明電極 1 を用いることができる。

[0173] 以下では、用途の一例として、透明電極をアノードおよびカソードとして

用いた有機電界発光素子の実施の形態を説明する。

[0174] ≪ 3. 有機電界発光素子 ≫

＜透明電極を用いた有機電界発光素子の構成＞

図 7 は、本発明の電子デバイスの一例として、上述した透明電極 1 を用いた有機電界発光素子の一構成例を示す断面構成図である。以下にこの図に基づいて有機電界発光素子の構成を説明する。

[0175] 図 7 に示す有機電界発光素子 E L は、透明基板 1 3 上に設けられており、透明基板 1 3 側から順に、透明電極 1、発光機能層 3（正孔注入層 3 a／正孔輸送層 3 b／発光層 3 c／電子輸送層 3 d／電子注入層 3 e）、および対向電極 5 が積層されている。このうち、透明電極 1 として、先に説明した本発明の透明電極 1 を用いているところが特徴的である。このため本実施形態に係る有機電界発光素子 E L は、少なくとも透明基板 1 3 側から発光光 h を取り出すボトムエミッション型として構成されている。

尚、図 7 に示した例では、透明電極 1 がアノード（すなわち陽極）側に配置された構成であるが、カソード（すなわち陰極）として用いられることで逆積み型としてもよい。

[0176] また有機電界発光素子 E L の全体的な層構造が限定されることはなく、一般的な層構造であって良い。例えば、有機電界発光素子 E L において、透明電極 1 を発光機能層 3 上の上部電極として配置してもよく、この場合、発光機能層 3 の下部電極として対向電極 5 を配置させる構成となる。また、発光機能層 3 に対する上部電極及び下部電極として透明電極 1 を配置させてもよい。

[0177] ＜有機電界発光素子の構成層＞

以下、本発明の有機電界発光素子 E L における代表的な構成としては、以下の構成を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- (3) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

- (4) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (5) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- (6) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (7) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／（電子阻止層／）発光層／（正孔阻止層／）電子輸送層／電子注入層／陰極

上記の中で（７）の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。上記の代表的な素子構成において、陽極と陰極を除く層が、発光性を有する発光機能層３である。また、陽極又は陰極は、本願の透明電極１又は対向電極５のいずれかで構成する。

[0178] ＜発光機能層３＞

発光機能層３は、透明電極１と対向電極５との間に挟持された層であって、透明電極１及び対向電極５とともに有機電界発光素子ＥＬを構成している。この発光機能層３は、一般的な有機電界発光素子における発光機能層の層構造であって良く、有機材料で構成された発光層３ｃを有することが必須である。

[0179] 上記構成において発光層３ｃは、単層または複数層で構成される。発光層３ｃが複数の場合は各発光層の間に非発光性の中間層を設けてもよい。また、必要に応じて、発光層３ｃと陰極との間に正孔阻止層（正孔障壁層ともいう）や電子注入層３ｅ（陰極バッファ層ともいう）を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻止層（電子障壁層ともいう）や正孔注入層３ａ（陽極バッファ層ともいう）を設けてもよい。

[0180] 電子輸送層３ｄは、電子を輸送する機能を有する層であり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層３ｄに含まれる。また、正孔輸送層３ｂは、正孔を輸送する機能を有する層であり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層３ｂに含まれる。

また、電子輸送層３ｄ及び正孔輸送層３ｂは、複数層で構成されていてもよい。

[0181] （タンデム構造）

また、有機電界発光素子は、少なくとも1層の発光層を含む発光ユニットを複数積層した、いわゆるタンデム構造の素子であってもよい。

[0182] 発光ユニットとは、例えば、上記の代表的な素子構成で挙げた(1)～(7)の構成から陽極及び陰極を除いた構成である。そして、上記有機電界発光素子ELの構成においては、発光性を有する発光機能層3に該当する。

[0183] タンデム構造の代表的な素子構成としては、例えば以下の構成を挙げることができる。

(1. 1) 陽極／第1発光ユニット／中間層／第2発光ユニット／陰極

(2. 2) 陽極／第1発光ユニット／中間層／第2発光ユニット／中間層／第3発光ユニット／陰極

[0184] ここで、上記第1発光ユニット、第2発光ユニットおよび第3発光ユニットは全て同じであっても、異なってもよい。また2つの発光ユニットが同じであり、残る1つが異なってもよい。

[0185] また、複数の発光ユニットは直接積層されていても、中間層を介して積層されていてもよく、中間層は、一般的に中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料構成を用いることができる。

[0186] 中間層に用いられる材料としては、例えば、ITO（インジウム・錫酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）、 ZnO_2 、TiN、ZrN、HfN、 TiO_x 、 VO_x 、CuI、InN、GaN、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 LaB_6 、 RuO_2 、Al等の導電性無機化合物層や、Au/ Bi_2O_3 等の2層膜や、 $SnO_2/Ag/SnO_2$ 、 $ZnO/Ag/ZnO$ 、 $Bi_2O_3/Au/Bi_2O_3$ 、 $TiO_2/TiN/TiO_2$ 、 $TiO_2/ZrN/TiO_2$ 等の多層膜、またC60等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物層、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物層等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0187] 発光ユニット内の好ましい構成としては、例えば上記の代表的な素子構成で挙げた（１）～（７）の構成が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0188] タンデム型有機電界発光素子の具体例としては、例えば、米国特許第 6, 337, 492 号、米国特許第 7, 420, 203 号、米国特許第 7, 473, 923 号、米国特許第 6, 872, 472 号、米国特許第 6, 107, 734 号、米国特許第 6, 337, 492 号、国際公開第 2005/009087 号、特開 2006-228712 号、特開 2006-24791 号、特開 2006-49393 号、特開 2006-49394 号、特開 2006-49396 号、特開 2011-96679 号、特開 2005-340187 号、特許第 4711424 号、特許第 3496681 号、特許第 3884564 号、特許第 4213169 号、特開 2010-192719 号、特開 2009-076929 号、特開 2008-078414 号、特開 2007-059848 号、特開 2003-272860 号、特開 2003-045676 号、国際公開第 2005/094130 号等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0189] 以下、本発明の有機電界発光素子 EL を構成する各層について説明する。

[0190] [発光層 3c]

発光層 3c は、電極または隣接層から注入されてくる電子及び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層であり、発光する部分は発光層 3c の層内であっても、発光層 3c と隣接層との界面であってもよい。本発明に係る発光層 3c は、本発明で規定する要件を満たしていれば、その構成に特に制限はない。

[0191] 発光層 3c の膜厚の総和は、特に制限はないが、形成する膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、且つ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2 nm～5 μ m の範囲に調整することが好ましく、より好ましくは 2 nm～500 nm の範囲に調整され、更に好ましくは 5 nm～200 nm の範囲に調整される。

[0192] また、個々の発光層 3 c の膜厚としては、2 nm ~ 1 μ m の範囲に調整することが好ましく、より好ましくは 2 nm ~ 200 nm の範囲に調整され、更に好ましくは 3 nm ~ 150 nm の範囲に調整される。

[0193] 発光層 3 c は、発光ドーパント（発光性ドーパント化合物、ドーパント化合物、単にドーパントともいう）と、ホスト化合物（マトリックス材料、発光ホスト化合物、単にホストともいう）とを含有することが好ましい。

[0194] （1. 発光ドーパント）

発光層 3 c に用いられる発光ドーパントについて説明する。

発光ドーパントとしては、蛍光発光性ドーパント（蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう）と、リン光発光性ドーパント（リン光ドーパント、リン光性化合物ともいう）が好ましく用いられる。本発明においては、少なくとも 1 層の発光層 3 c がリン光発光ドーパントを含有することが好ましい。

[0195] 発光層 3 c 中の発光ドーパントの濃度については、使用される特定のドーパントおよびデバイスの必要条件に基づいて、任意に決定することができ、発光層 3 c の膜厚方向に対し、均一な濃度で含有されていてもよく、また任意の濃度分布を有していてもよい。

[0196] また、発光ドーパントは、複数種を併用して用いてもよく、構造の異なるドーパント同士の組み合わせや、蛍光発光性ドーパントとリン光発光性ドーパントとを組み合わせ用いてもよい。これにより、任意の発光色を得ることができる。

[0197] 有機電界発光素子 EL が発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985）の 108 頁の図 4. 16 において、分光放射輝度計 CS-2000（コニカミノルタセンシング（株）製）で測定した結果を CIE 色度座標に当てはめたときの色で決定される。

[0198] 有機電界発光素子 EL は、1 層または複数層の発光層 3 c が、発光色の異なる複数の発光ドーパントを含有し、白色発光を示すことも好ましい。

白色を示す発光ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば青と橙や、青と緑と赤の組み合わせ等が挙げられる。

本発明の有機電界発光素子ELにおける白色とは、2度視野角正面輝度を前述の方法により測定した際に、 1000 cd/m^2 でのCIE1931表色系における色度が $x = 0.39 \pm 0.09$ 、 $y = 0.38 \pm 0.08$ の領域内にあることが好ましい。

[0199] (1-1. リン光発光性ドーパント)

リン光発光性ドーパント（以下、「リン光ドーパント」という）について説明する。

本発明に係るリン光ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温（25℃）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。

[0200] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光11の398頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（0.01以上）が達成されればよい。

[0201] リン光ドーパントの発光は原理としては二種挙げられ、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ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型である。もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、リン光ドーパントの励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0202] リン光ドーパントは、有機電界発光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。

[0203] 本発明に使用できる公知のリン光ドーパントの具体例としては、以下の文

献に記載されている化合物等が挙げられる。

[0204] Nature 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)、Adv. Mater. 19, 739 (2007)、Chern. Mater. 17, 3532 (2005)、Adv. Mater. 17, 1059 (2005)、国際公開第2009100991号、国際公開第2008101842号、国際公開第2003040257号、米国特許公開第2006835469号、米国特許公開第20060202194号、米国特許公開第20070087321号、米国特許公開第20050244673号。

[0205] Inorg. Chern. 40, 1704 (2001)、Chern. Mater. 16, 2480 (2004)、Adv. Mater. 16, 2003 (2004)、Angew. Chern. Int. Ed. 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)、Chern. Lett. 34, 592 (2005)、Chern. Commun. 2906 (2005)、Inorg. Chern. 42, 1248 (2003)、国際公開第2009050290号、国際公開第2002015645号、国際公開第2009000673号、米国特許公開第20020034656号、米国特許第7332232号、米国特許公開第20090108737号、米国特許公開第20090039776号、米国特許第6921915号、米国特許第6687266号、米国特許公開第20070190359号、米国特許公開第20060008670号、米国特許公開第20090165846号、米国特許公開第20080015355号、米国特許第7250226号、米国特許第7396598号、米国特許公開第20060263635号、米国特許公開第20030138657号、米国特許公開第20030152802号、米国特許第7090928号。

[0206] Angew. Chern. Int. Ed. 47, 1 (2008)、Chern. Mater. 18, 5119 (2006)、Inorg. Chern. 46, 4308 (2007)、Organometallics 23, 3745 (2004)、Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)、国際公開第2002002714号、国際公開第2006009024号、国際公開第2006056418号、国際公開第2005019373号、国際公開第2005123873号、国際公開第2005123873号、国際公開第2007004380号、国際公開第2006082742号、米国特許公開第20060251923

号、米国特許公開第20050260441号、米国特許第7393599号、米国特許第7534505号、米国特許第7445855号、米国特許公開第20070190359号、米国特許公開第20080297033号、米国特許第7338722号、米国特許公開第20020134984号、米国特許第7279704号、米国特許公開第2006098120号、米国特許公開第2006103874号。

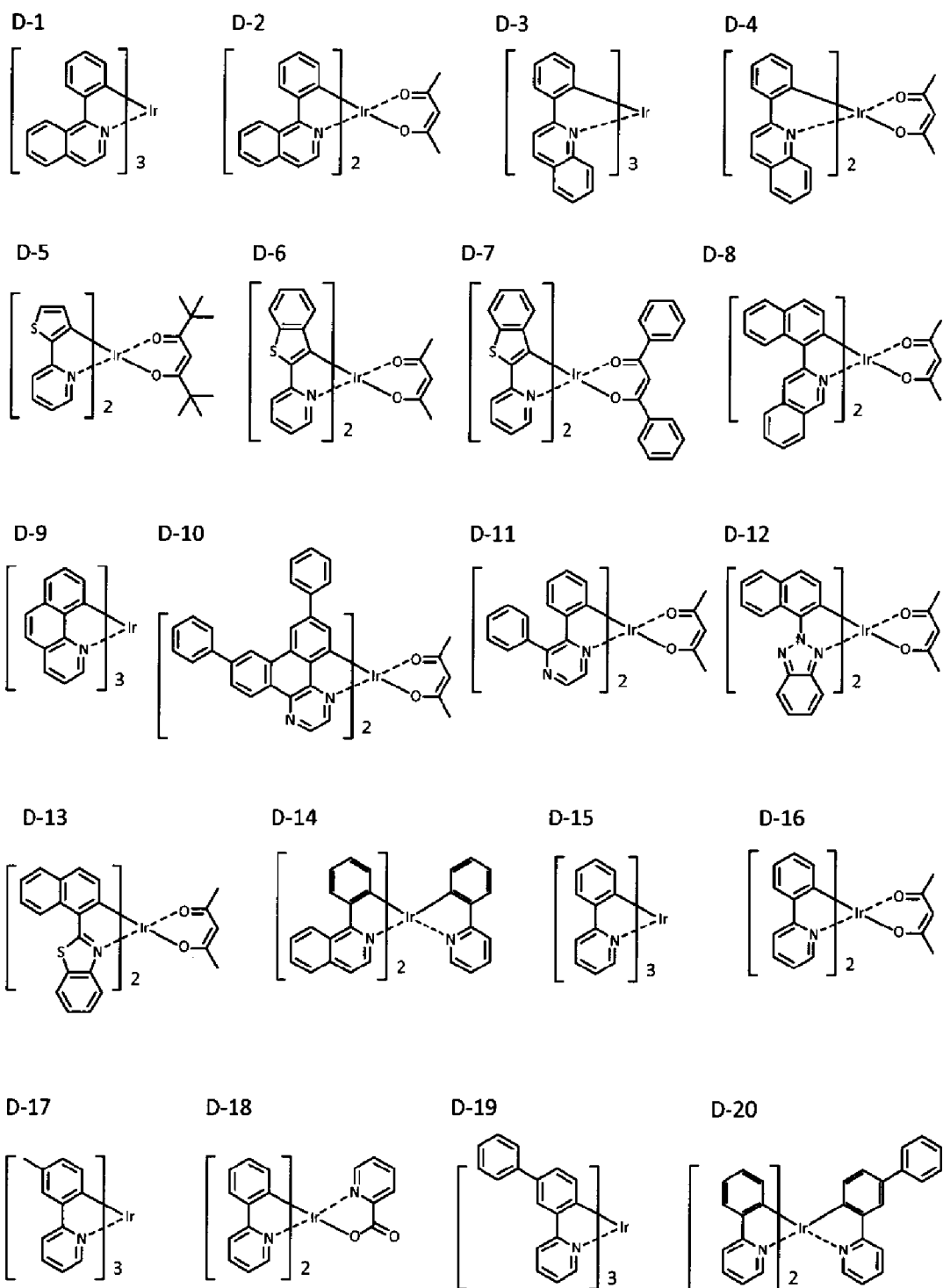
[0207] 国際公開第2005076380号、国際公開第2010032663号、国際公開第2008140115号、国際公開第2007052431号、国際公開第2011134013号、国際公開第2011157339号、国際公開第2010086089号、国際公開第2009113646号、国際公開第2012020327号、国際公開第2011051404号、国際公開第2011004639号、国際公開第2011073149号、米国特許公開第2012228583号、米国特許公開第2012212126号、特開2012-069737号、特開2012-195554号、特開2009-114086号、特開2003-81988号、特開2002-302671号、特開2002-363552号等。

[0208] 中でも、好ましいリン光ドーパントとしてはIrを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも1つの配位様式を含む錯体が好ましい。

[0209] 以下、発光層3cに適用可能な公知のリン光ドーパントの具体例D1～D81を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

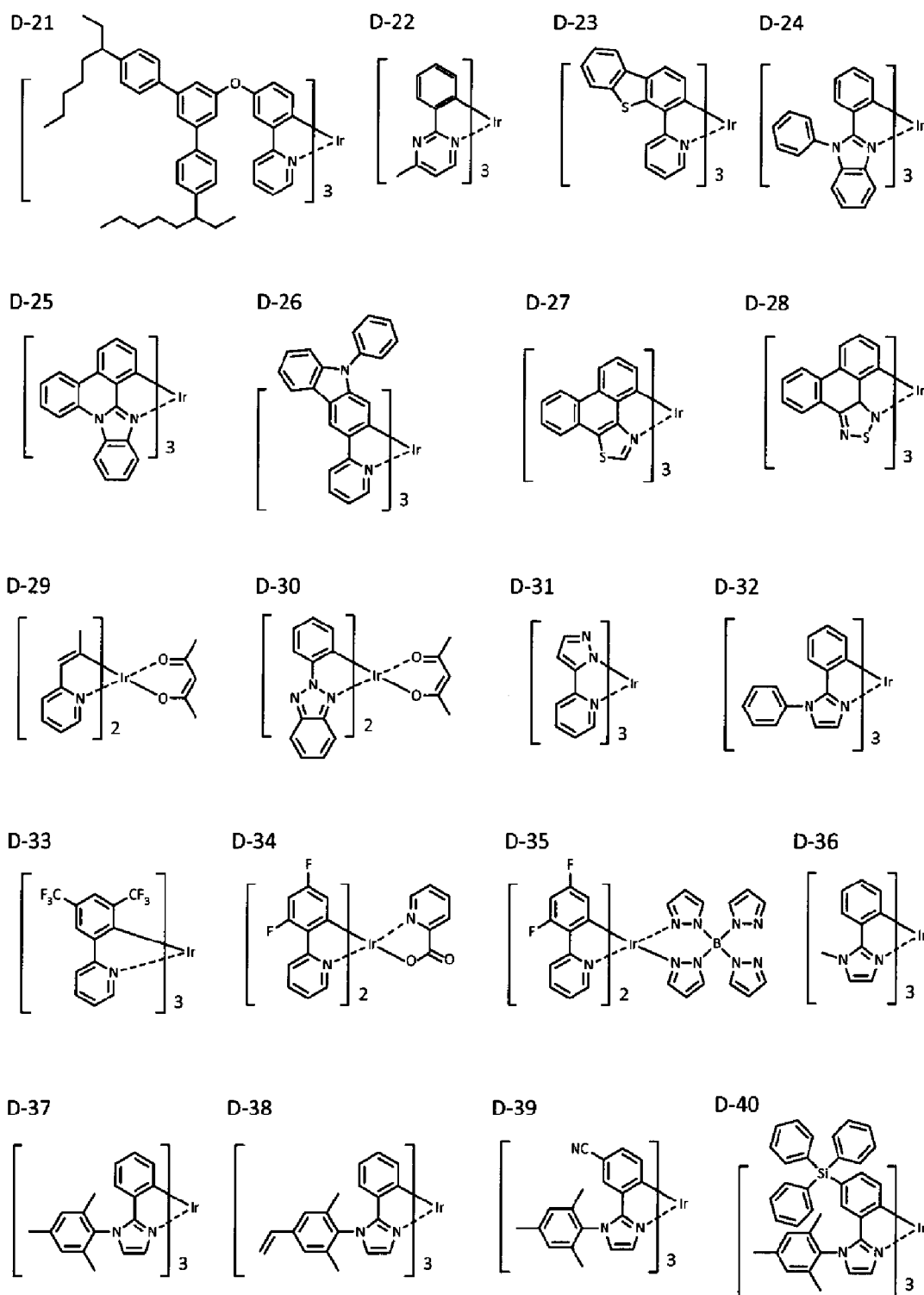
[0210]

[化69]



[0211]

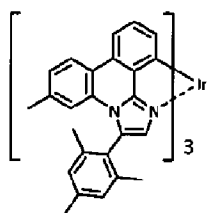
[化70]



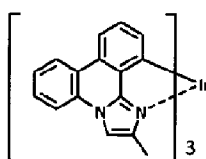
[0212]

[化71]

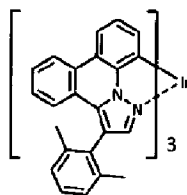
D-41



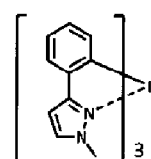
D-42



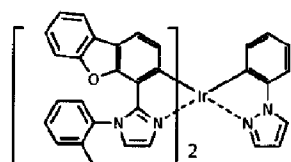
D-43



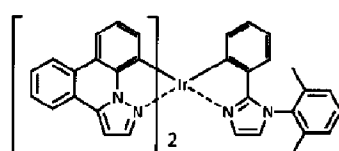
D-44



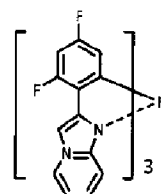
D-45



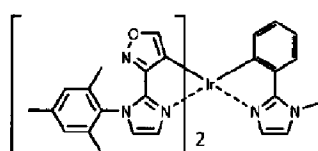
D-46



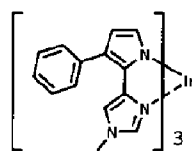
D-47



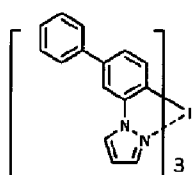
D-48



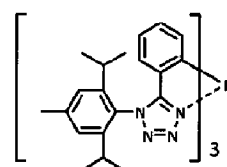
D-49



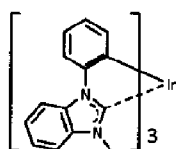
D-50



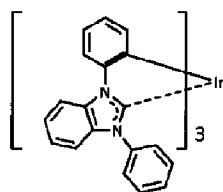
D-51



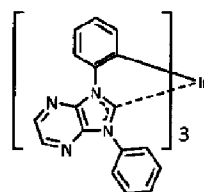
D-52



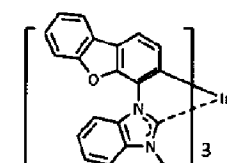
D-53



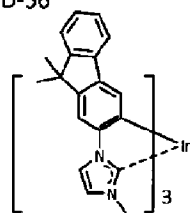
D-54



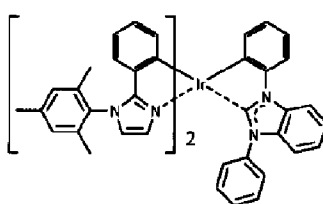
D-55



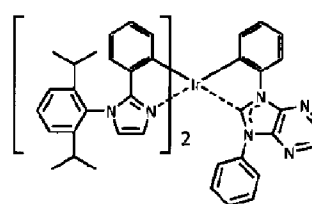
D-56



D-57



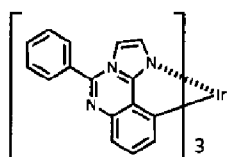
D-58



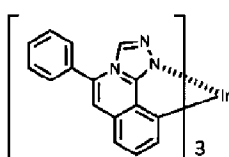
[0213]

[化72]

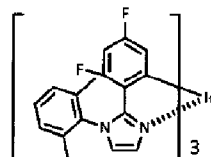
D-59



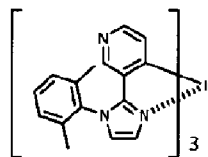
D-60



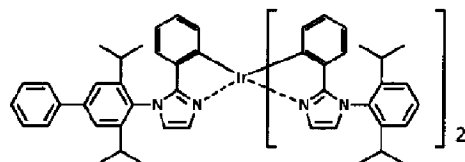
D-61



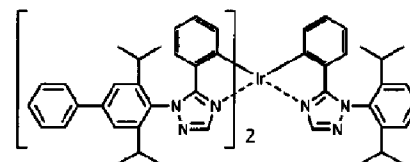
D-62



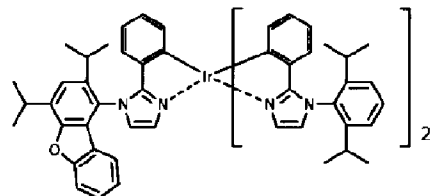
D-63



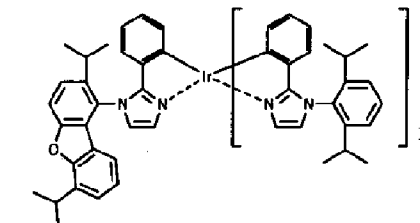
D-64



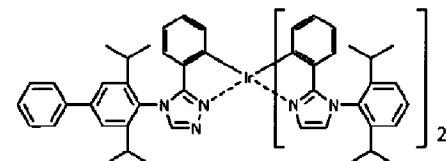
D-65



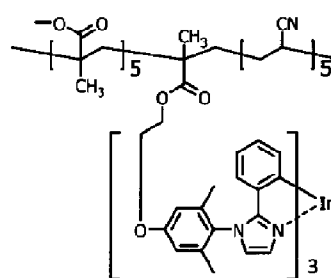
D-66



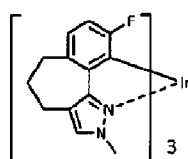
D-67



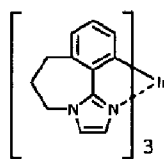
D-68



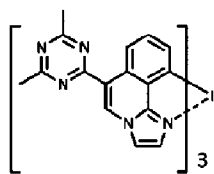
D-69



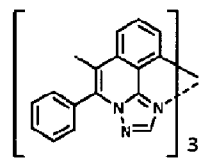
D-70



D-71



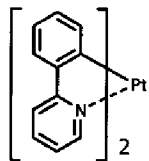
D-72



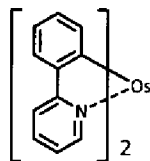
[0214]

[化73]

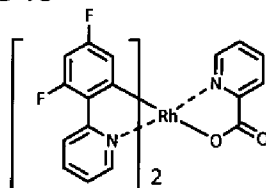
D-73



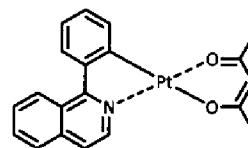
D-74



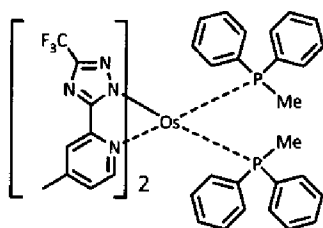
D-75



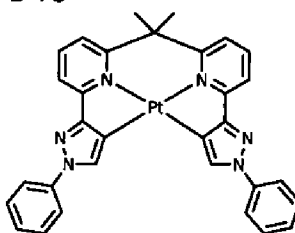
D-76



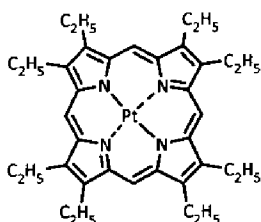
D-77



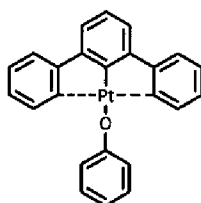
D-78



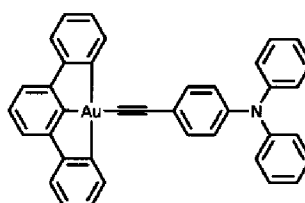
D-79



D-80



D-81



[0215] (1-2. 蛍光発光性ドーパント)

蛍光発光性ドーパント（以下、「蛍光ドーパント」という）について説明する。

[0216] 蛍光ドーパントは、励起一重項からの発光が可能な化合物であり、励起一重項からの発光が観測される限り特に限定されない。

[0217] 蛍光ドーパントとしては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、アリールアセチレン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ホウ素錯体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、シアニン誘導体、クロコニウム誘導体、スクアリウム誘導体、オキシ

ベンツアントラセン誘導体、フルオレセイン誘導体、ローダミン誘導体、ピリリウム誘導体、ペリレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、又は希土類錯体系化合物等が挙げられる。

また、近年では遅延蛍光を利用した発光ドーパントも開発されており、これらを用いてもよい。

[0218] また、蛍光ドーパントとして、遅延蛍光を利用したものの具体例としては、例えば、国際公開第2011/156793号、特開2011-213643号、特開2010-93181号等に記載の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0219] (2. ホスト化合物)

ホスト化合物は、発光層3cにおいて主に電荷の注入および輸送を担う化合物であり、有機電界発光素子ELにおいてそれ自体の発光は実質的に観測されない。

好ましくは室温(25℃)においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物であり、さらに好ましくはリン光量子収率が0.01未満の化合物である。また、発光層3cに含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

[0220] また、ホスト化合物の励起状態エネルギーは、同一層内に含有される発光ドーパントの励起状態エネルギーよりも高いことが好ましい。

[0221] ホスト化合物は、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、有機電界発光素子ELを高効率化することができる。

[0222] 発光層3cに用いるホスト化合物としては、特に制限はなく、従来有機電界発光素子で用いられる化合物を用いることができる。例えば、低分子化合物や、繰り返し単位を有する高分子化合物でもよく、或いは、ビニル基やエポキシ基のような反応性基を有する化合物でもよい。

[0223] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能または電子輸送能を有しつつ、発光の長波長化を防ぎ、さらに、有機電界発光素子ELを高温駆動時や素子

駆動中の発熱に対する安定性の観点から、高いガラス転移温度（ T_g ）を有することが好ましい。ホスト化合物としては、 T_g が 90°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 120°C 以上である。

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。

[0224] 有機電界発光素子ELに用いられる、公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0225] 特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報、米国特許公開第20030175553号、米国特許公開第20060280965号、米国特許公開第20050112407号、米国特許公開第20090017330号、米国特許公開第20090030202号、米国特許公開第20050238919号、国際公開第2001039234号、国際公開第2009021126号、国際公開第2008056746号、国際公

開第2004093207号、国際公開第2005089025号、国際公開第2007063796号、国際公開第2007063754号、国際公開第2004107822号、国際公開第2005030900号、国際公開第2006114966号、国際公開第2009086028号、国際公開第2009003898号、国際公開第2012023947号、特開2008-074939号、特開2007-254297号、EP2034538等である。

[0226] [電子輸送層3d]

有機電界発光素子ELに用いる電子輸送とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、陰極より注入された電子を発光層3cに伝達する機能を有する。

電子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。電子輸送層3dの総厚については特に制限はないが、通常は2nm～5μmの範囲であり、より好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

[0227] また、有機電界発光素子ELにおいては発光層3cで生じた光を電極から取り出す際、発光層3cから直接取り出される光と、光を取り出す電極と対極に位置する電極によって反射されてから取り出される光とが干渉を起こすことが知られている。光が陰極で反射される場合は、電子輸送層3dの総膜厚を数nm～数μmの間で適宜調整することにより、この干渉効果を効率的に利用することが可能である。

[0228] 一方で、電子輸送層3dの膜厚を厚くすると電圧が上昇しやすくなるため、特に膜厚が厚い場合においては、電子輸送層3dの電子移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

[0229] 電子輸送層3dに用いられる材料（以下、電子輸送材料という）としては、電子の注入性または輸送性、正孔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。

[0230] 例えば、含窒素芳香族複素環誘導体、芳香族炭化水素環誘導体、ジベンゾ

フラン誘導体、ジベンゾチオフエン誘導体、シロール誘導体等が挙げられる。

[0231] 上記含窒素芳香族複素環誘導体としては、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体（カルバゾール環を構成する炭素原子の1つ以上が窒素原子に置換）、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリダジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、アザトリフェニレン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体等が挙げられる。

芳香族炭化水素環誘導体としては、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、トリフェニレン等が挙げられる。

[0232] また、配位子にキノリノール骨格やジベンゾキノリノール骨格を有する金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（ Alq_3 ）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（ Znq ）等、及びこれらの金属錯体の中心金属が Ln 、 Mg 、 Cu 、 Ca 、 Sn 、 Ga 又は Pb に置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0233] その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層3cの材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層3a、正孔輸送層3bと同様にn型Si、n型SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

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

- [0234] 有機電界発光素子ELでは、電子輸送層3dにドーパ材をゲスト材料としてドーピングして、n性の高い（電子リッチ）電子輸送層3dを形成してもよい。ドーパ材としては、金属錯体やハロゲン化金属など金属化合物等のn型ドーパントが挙げられる。このような構成の電子輸送層3dの具体例としては、例えば、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等の文献に記載されたものが挙げられる。
- [0235] 有機電界発光素子ELに用いられる、公知の好ましい電子輸送材料の具体例としては、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。
- [0236] 米国特許第6528187号、米国特許第7230107号、米国特許公開第20050025993号、米国特許公開第20040036077号、米国特許公開第20090115316号、米国特許公開第20090101870号、米国特許公開第20090179554号、国際公開第2003060956号、国際公開第2008132085号、Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)、Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)、米国特許第7964293号、米国特許公開第2009030202号、国際公開第2004080975号、国際公開第2004063159号、国際公開第2005085387号、国際公開第2006067931号、国際公開第2007086552号、国際公開第2008114690号、国際公開第2009069442号、国際公開第2009066779号、国際公開第2009054253号、国際公開第2011086935号、国際公開第2010150593号、国際公開第2010047707号、EP2311826号、特開2010-251675号、特開2009-209133号、特開2009-124114号、特開2008-277810号、特開2006-156445号、特開2005-340122号、特開2003-45662号、特開2003-31367号

、特開２００３－２８２２７０号、国際公開第２０１２１１５０３４号等である。

[0237] また、より好ましい電子輸送材料としては、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、トリアジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフエン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体が挙げられる。

[0238] 尚、電子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。

[0239] [正孔阻止層]

正孔阻止層は、広い意味では電子輸送層３ｄの機能を有する層である。好ましくは、電子を輸送する機能を有しつつ、正孔を輸送する能力が小さい材料からなる。電子を輸送しつつ正孔を阻止することで、電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

また、上述の電子輸送層３ｄの構成を、必要に応じて正孔阻止層として用いることができる。

[0240] 有機電界発光素子ＥＬに設ける正孔阻止層は、発光層３ｃの陰極側に隣接して設けられることが好ましい。

[0241] 有機電界発光素子ＥＬにおいて、正孔阻止層の厚さは、好ましくは３～１００ｎｍの範囲であり、さらに好ましくは５～３０ｎｍの範囲である。

正孔阻止層に用いられる材料としては、上述の電子輸送層３ｄに用いられる材料が好ましく用いられ、また、上述のホスト化合物として用いられる材料も正孔阻止層に好ましく用いられる。

[0242] [電子注入層３ｅ]

電子注入層３ｅ（「陰極バッファ層」ともいう）は、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陰極と発光層３ｃとの間に設けられる層である。電子注入層３ｅの一例は、「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）に記載されている。

[0243] 有機電界発光素子ELにおいて、電子注入層3eは必要に応じて設けられ、上述のように陰極と発光層3cとの間、又は、陰極と電子輸送層3dとの間に設けられる。

電子注入層3eはごく薄い膜であることが好ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1nm～5nmの範囲が好ましい。また構成材料が断続的に存在する不均一な膜であってもよい。

[0244] 電子注入層3eは、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されている。電子注入層3eに好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウムに代表される金属酸化物、リチウム8-ヒドロキシキノレート(Liq)等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、上述の電子輸送材料を用いることも可能である。

また、上記の電子注入層3eに用いられる材料は単独で用いてもよく、複数種を併用して用いてもよい。

[0245] [正孔輸送層3b]

正孔輸送層3bは、正孔を輸送する機能を有する材料からなる。正孔輸送層3bは、陽極より注入された正孔を発光層3cに伝達する機能を有する層である。

[0246] 有機電界発光素子ELにおいて、正孔輸送層3bの総膜厚に特に制限はないが、通常は5nm～5μmの範囲であり、より好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

[0247] 正孔輸送層3bに用いられる材料（以下、正孔輸送材料という）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い。正孔輸送材料は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。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。

- [0248] 正孔輸送材料は、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、ピラゾロン誘導体、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、ポリアリールアルカン誘導体、トリアリールアミン誘導体、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、ポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖若しくは側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマー又はオリゴマー（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。
- [0249] トリアリー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、トリアリー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。
- [0250] 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ヘキサアザトリフェニレン誘導体も正孔輸送材料として用いることができる。
- [0251] さらに、不純物をドーピングしたp性の高い正孔輸送層3bを用いることもできる。例えば、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)等に記載された構成を正孔輸送層3bに適用することもできる。
- [0252] 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。
- [0253] 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若しくは側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー等が好ましく用いられる。

[0254] 有機電界発光素子ELに用いられる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、これらに限定されない。

[0255] 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. Chem. 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、EP 650955、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号である。

[0256] 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。

[0257] [電子阻止層]

電子阻止層は、広い意味では正孔輸送層3bの機能を有する層である。好ましくは、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が小さい材料からなる。電子阻止層は、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで、電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0258] また、上述の正孔輸送層 3 b の構成を必要に応じて、有機電界発光素子 EL の電子阻止層として用いることができる。有機電界発光素子 EL に設ける電子阻止層は、発光層 3 c の陽極側に隣接して設けられることが好ましい。

[0259] 電子阻止層の厚さとしては、好ましくは 3 ~ 100 nm の範囲であり、更に好ましくは 5 ~ 30 nm の範囲である。

[0260] 電子阻止層に用いられる材料としては、上述の正孔輸送層 3 b に用いられる材料が好ましく用いることができる。また、上述のホスト化合物として用いられる材料も、電子阻止層として好ましく用いることができる。

[0261] [正孔注入層 3 a]

正孔注入層 3 a (「陽極バッファ層」ともいう) は、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陽極と発光層 3 c との間に設けられる層である。正孔注入層 3 a の一例は、「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) に記載されている。

正孔注入層 3 a は必要に応じて設けられ、上述のように陽極と発光層 3 c との間、又は、陽極と正孔輸送層 3 b との間に設けられる。

[0262] 正孔注入層 3 a は、特開平 9-45479 号公報、同 9-260062 号公報、同 8-288069 号公報等にもその詳細が記載されている。

正孔注入層 3 a に用いられる材料は、例えば上述の正孔輸送層 3 b に用いられる材料等が挙げられる。中でも、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン誘導体、特表 2003-519432 号や特開 2006-135145 号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、酸化バナジウムに代表される金属酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン (エメラルディン) やポリチオフェン等の導電性高分子、トリス (2-フェニルピリジン) イリジウム錯体等に代表されるオルトメタル化錯体、トリアリールアミン誘導体等が好ましい。

上述の正孔注入層 3 a に用いられる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。

[0263] [含有物]

有機電界発光素子ELを構成する発光機能層3は、更に他の含有物を含んでもよい。

含有物としては、例えば臭素、ヨウ素及び塩素等のハロゲン元素やハロゲン化合物、Pd、Ca、Na等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、遷移金属の化合物や錯体、塩等が挙げられる。

[0264] 含有物の含有量は、任意に決定することができるが、含有される層の全質量%に対して1000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは500ppm以下であり、さらに好ましくは50ppm以下である。

ただし、電子や正孔の輸送性を向上させる目的や、励起子のエネルギー移動を有利にするための目的などによってはこの範囲内ではない。

[0265] [発光機能層3の形成方法]

有機電界発光素子ELの発光機能層（正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等）の形成方法について説明する。尚、発光機能層3の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセス）等により形成することができる。

[0266] 湿式法としては、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュアープロジェクト法）等がある。均質な薄膜が得られやすく、且つ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法等のロール・ツー・ロール方式に適性の高い方法が好ましい。

[0267] 湿式法において、発光機能層の材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。

[0268] また、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。

[0269] 発光機能層 3 を構成する各層の形成に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度 50°C ~ 450°C 、真空度 10^{-6}Pa ~ 10^{-2}Pa 、蒸着速度 $0.01\text{nm}/\text{秒}$ ~ $50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 -50°C ~ 300°C 、膜厚 0.1nm ~ $5\mu\text{m}$ 、好ましくは 5nm ~ 200nm の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0270] 有機電界発光素子 EL の形成は、一回の真空引きで一貫して発光機能層 3 から対向電極 5 まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

また、層毎に異なる形成方法を適用してもよい。

[0271] <透明電極 1>

透明電極 1 は、先に説明した図 1 の透明電極 1 であり、有機電界発光素子 EL の陽極又は陰極を構成する。

[0272] 本実施形態の有機電界発光素子 EL においては、発光機能層 3 と、実質的なアノードとして用いられる電極層 1 b との間に、高屈折率層 H 2 が配置された構成となるが、本構成の透明電極 1 においては銀 (Ag) を主成分とする電極層 1 b の導電性が極めて高いため、高屈折率層 H 2 に対して導電性が求められることはない。したがって、高屈折率層 H 1, H 2 は、先の透明電極 1 において例示した高屈折率材料の中から、適切な屈折率を有する材料を用いれば良い。またこれらの高屈折率層 H 1, H 2 は、電極として必要な膜厚を備えている必要はなく、これらの高屈折率層 H 1, H 2 を備えた透明電極 1 が用いられる電子デバイス中における透明電極 1 の配置状態によって、適切に設定された膜厚を有していれば良い。

[0273] 尚、透明電極 1 は、その端子部分を封止材 17 から露出させる形状にパターンニングされていることとしたが、高屈折率層 H 1, H 2 および窒素含有層 1 a のそれぞれは、絶縁性が良好なものであれば、パターンニングされてい

くても良く、電極層 1 b のみがパターンニングされていれば良い。

[0274] <対向電極 5>

対向電極 5 は、有機電界発光素子 E L の陽極又は陰極を構成する電極であって、発光機能層 3 を介して透明電極 1 の一主面上に設けられた電極である。この対向電極 5 は、有機電界発光素子 E L の発光機能層 3 に対して、透明電極 1 が陽極であれば陰極として用いられ、透明電極 1 が陰極であれば陽極として用いられる。このため、少なくとも発光機能層 3 に接する側の界面層が、陰極または陽極として適する材料で構成されていることとする。

[0275] このような対向電極 5 は、例えば発光機能層 3 の発光層 3 c で生じた発光光 h を、透明基板 1 3 の光取り出し面 1 3 a 側に反射させる反射電極として構成されている。また対向電極 5 は、可視光に対して透過性を有していても良く、この場合は、対向電極 5 側からも発光光 h を取り出すことが可能になる。

[0276] ここで上述した対向電極 5 を構成する陽極および陰極は、以下のこととする。

[0277] [陽極]

有機電界発光素子 E L における陽極としては、仕事関数の大きい (4 e V 以上、好ましくは 4.5 V 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物、及び、これらの混合物からなる電極物質が用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au 等の金属、CuI、インジウムチンオキシド (ITO)、 SnO_2 、ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

[0278] 陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成し、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成する。或いは、パターン精度をあまり必要としない ($100\text{ }\mu\text{m}$ 以上程度) 場合は、上記電極物質を蒸着法又はスパッタリング法で形成する際に、所望の形状のマスキを介してパターン形成してもよい。

[0279] 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の湿式成膜法を用いることもできる。また、陽極としてのシート抵抗は数百 Ω/sq 、以下が好ましい。

[0280] 陽極の厚さは、材料にもよるが、通常10nm～1 μm 、好ましくは10nm～200nmの範囲で透過性または反射性を考慮して選ばれる。

[0281] [陰極]

陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物、及び、これらの混合物からなる電極物質が用いられる。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、アルミニウム、希土類金属等が挙げられる。

[0282] これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属と、この電子注入性金属よりも仕事関数の値が大きく安定な第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

[0283] 陰極は、上記電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法を用いて、作製することができる。また、陰極のシート抵抗は、数百 Ω/sq 、以下が好ましい。

[0284] 陰極の厚さは、材料にもよるが、通常10nm～5 μm 、好ましくは50nm～200nmの範囲で透過性または反射性を考慮して選ばれる。

[0285] 下記に有機電界発光素子ELに適用可能な封止手段、保護膜、保護板、光取り出し技術、集光シートをこの順に説明する。

[0286] （外部取り出し効率）

室温における有機電界発光素子ELの発光の外部取り出し効率は、1%以

上であることが好ましく、５％以上であるとより好ましい。

ここで、外部取り出し量子効率（％）＝有機電界発光素子外部に発光した光子数／有機電界発光素子に流した電子数×１００である。

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機電界発光素子ＥＬからの発光色を蛍光体により多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。

[0287] [封止]

有機電界発光素子ＥＬは少ない電力で良好発光するものの、水分に弱く、水分吸水により非発光部ができてしまうため、封止材１７により封止することが好ましい。

[0288] 有機電界発光素子ＥＬの封止に適用される封止手段としては、例えば、封止材１７と、対向電極５及び透明基板１３とを接着剤１９で接着する方法を挙げることができる。封止材１７としては、有機電界発光素子ＥＬの表示領域を覆うように配置されていればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、封止材１７の透明性、電気絶縁性は特に限定されないが、上述したように、例えば有機電界発光素子ＥＬの透明電極１が、発光機能層３上の上部電極として用いられる構成の場合には、透明材料で構成する。

[0289] 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。また、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、ゲルマニウムおよ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。

封止材１７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。

- [0290] 有機電界発光素子ELの薄膜化のためには、ポリマーフィルム、金属フィルムを使用することが好ましい。さらに、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 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 / 24 \text{ h})$ 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) %) が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 / 24 \text{ h})$ 以下であることが好ましい。
- [0291] 接着剤19としては、例えば、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型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。
- [0292] なお、有機電界発光素子ELが熱処理により劣化する場合があるので、室温から 80°C 以下までに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤19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19の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。
- [0293] また、封止材17は、発光機能層3を挟み透明基板13と対向する側の対向電極5上に、この対向電極5と発光機能層3とを被覆し、透明基板13と接する形で無機物、有機物の層を形成することで、封止膜とすることもできる。この場合、封止膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子等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。
- [0294] さらに、封止膜の脆弱性を改良するために、上述のバリア膜と同様に、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。

[0295] 封止材17と有機電界発光素子ELの表示領域との間隙には、窒素、アルゴン等の不活性気体による気相、又は、フッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体による液相を注入することが好ましい。また、封止材17と有機電界発光素子ELの表示領域との間隙を、真空とすることも可能である。

[0296] さらに、封止材17と有機電界発光素子ELの表示領域との間隙の内部に、吸湿性化合物を封入することもできる。

[0297] 吸湿性化合物としては、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の金属酸化物、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等の硫酸塩、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の金属ハロゲン化物、過塩素酸バリウム、及び、過塩素酸マグネシウム等の過塩素酸類等が挙げられる。硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類としては無水塩が好適に用いられる。

[0298] [保護膜、保護板]

有機電界発光素子ELを封止する封止膜又は封止用フィルムの外側には、素子の機械的強度を高めるために、保護膜又は保護板を設けてもよい。特に、封止膜により有機電界発光素子ELの封止が行われている場合には、機械的強度が必ずしも高くないため、保護膜又は保護板を設けることが好ましい。保護膜又は保護板として使用することが可能な材料は、例えば、上述の封止材17と同様に、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。保護膜又は保護板としては、軽量化及び薄膜化が可能なポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0299] [光取り出し向上技術]

有機電界発光素子ELは、空気よりも屈折率の高い層（屈折率1.6～2.1程度の範囲内）の内部で発光し、発光層3cで発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に知られている。この理由として、臨界角以上の角度 θ で界面（例えば透明基板13と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことが難しいことや、透明基板13と透明電極1、又は透明電極1と発光層3cとの間で光が全反射を起こし、光が透明電極1ないし発光層3cを導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

[0300] 有機電界発光素子の光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（例えば、米国特許第4774435号明細書）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（例えば、特開昭63-314795号公報）、素子の側面等に反射面を形成する方法（例えば、特開平1-220394号公報）、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（例えば、特開昭62-172691号公報）、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（例えば、特開2001-202827号公報）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法（特開平1-283751号公報）等が挙げられる。

[0301] 本実施形態の有機電界発光素子ELにおいては、上述の方法を組み合わせる用いることができる。特に、透明基板13と発光層3aの間に透明基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、或いは、層間に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

有機電界発光素子ELにおいては、これらの手段を組み合わせることにより、更に光の取り出し効率を向上することができる。

[0302] 例えば有機電界発光素子ELにおいて、透明電極1と透明基板13の間に透過する光の波長よりも長い厚さで低屈折率の媒質を形成すると、透明電極

1 から出てくる光は、媒質の屈折率が低いほど素子外部への取り出し効率が高くなる。

[0303] 低屈折率媒質で形成された低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマーなどが挙げられる。透明基板の屈折率は一般に 1.5 ~ 1.7 程度の範囲内であるので、低屈折率層は、屈折率がおよそ 1.5 以下であることが好ましい。またさらに 1.35 以下であることが好ましい。

[0304] また、低屈折率層の厚さは、媒質中を透過する光の波長の 2 倍以上となることが望ましい。これは、低屈折率層の厚さを光の波長程度とした場合、低屈折率層の光取り出し面側に隣接する層内にエバネッセントで染み出した電磁波が入り込む膜厚となるため、低屈折率層の効果が薄れるからである。

[0305] 全反射を起こす界面又は、いずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は、回折格子が 1 次の回折や、2 次の回折といった、いわゆるブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用する。回折格子を層間や媒質中に導入することで、層間での全反射等による光を回折させ、発光層 3c から発生した光を外に取り出すことができる。

[0306] 導入する回折格子としては、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な一次元回折格子、及び、二次元的な周期屈折率を持っている回折格子のいずれも適用できる。

[0307] 特に、発光層 3c で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するため、二次元的な周期屈折率を持っている回折格子を導入することにより、あらゆる方向にランダムに発生する光を回折することができる。このため、二次元的な周期屈折率を持つ回折格子を有機電界発光素子に導入することにより、屈折率分布を二次元的な分布にでき、あらゆる方向に進む光が回折されて、光の取り出し効率が向上する。

[0308] 回折格子を導入する位置は、いずれかの層間、又は、透明基板 13 や透明電極 1 等の媒質中でもよく、光が発生する場所である発光機能層 3 の近傍が

望ましい。このとき、回折格子の周期は、媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度の範囲内が好ましい。回折格子の配列は、正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状など、二次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0309] [集光シート]

有機電界発光素子ELは、光取り出し面側に、例えばマイクロレンズアレイや、所謂集光シート設けることにより、特定方向、例えば素子発光面に対し正面方向に集光して、特定方向上の輝度を高めることができる。

[0310] また、有機電界発光素子ELからの光放射角を制御するために光拡散板・フィルムを、集光シートと併用してもよい。例えば、(株)きもと製拡散フィルム(ライトアップ)などを用いることができる。

[0311] マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し面側に一辺 $30\mu\text{m}$ 、頂角が 90° となるような四角錐を二次元に配列する。一辺は $10 \sim 100\mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚さが厚くなり好ましくない。

[0312] 集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているシートを用いることが可能である。このようなシートとしては、例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム(BEF)等を用いることができる。プリズムシートとしては、例えば基材に頂角 90° 、ピッチ $50\mu\text{m}$ の断面三角形形状のストライプが形成された形状、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、及び、その他の形状を用いることができる。

[0313] [用途]

有機電界発光素子ELは、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源などの電子機器に適用することができる。

[0314] 発光光源としては、例えば、家庭用照明や車内照明等の照明装置、時計や液晶用バックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれ

に限定するものではない。特に、液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

[0315] 有機電界発光素子EL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、透明電極1及び対向電極5のみをパターンニングしてもよく、これらの電極と発光層3cをパターンニングしてもよく、又は、素子全層をパターンニングしてもよい。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。

[0316] ≪4. 照明装置≫

照明装置に用いる有機電界発光素子は、上述した構成の有機電界発光素子ELに共振器構造を持たせた設計としてもよい。共振器構造として構成された有機電界発光素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより上記用途に使用してもよい。

[0317] 尚、有機電界発光素子に用いられる材料は、実質的に白色の発光を生じる有機電界発光素子（白色有機電界発光素子ともいう）に適用できる。例えば、複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得ることもできる。複数の発光色の組み合わせとしては、赤色、緑色、青色の3原色の3つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した2つの発光極大波長を含有したものでもよい。

[0318] また、複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数のリン光または蛍光で発光する材料を複数組み合わせたもの、蛍光またはリン光で発光する発光材料と、発光材料からの光を励起光として発光する色素材料との組み合わせたもののいずれでもよいが、白色有機電界発光素子においては、発光ドーパントを複数組み合わせて混合したものでもよい。

[0319] このような白色有機EL素子は、各色発光の有機EL素子をアレー状に個

別に並列配置して白色発光を得る構成と異なり、有機EL素子自体が白色を発光する。このため、素子を構成するほとんどの層の成膜にマスクを必要とせず、一面に蒸着法、キャスト法、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で例えば電極膜を形成でき、生産性も向上する。

[0320] またこのような白色有機電界発光素子の発光層に用いる発光材料としては、特に制限はなく、例えば液晶表示素子におけるバックライトであれば、CF（カラーフィルター）特性に対応した波長範囲に適合するように、本発明に係る金属錯体、また公知の発光材料の中から任意のものを選択して組み合わせることで白色化すればよい。

[0321] 以上に説明した白色有機電界発光素子を用いれば、実質的に白色の発光を生じる照明装置を作製することが可能である。

[0322] また照明装置は、例えば有機電界発光素子を複数用いることにより、発光面を大面積化した照明装置としても用いることができる。この場合、有機電界発光素子を設けた複数の発光パネルを、支持基板上に複数配列する（すなわちタイリングする）ことによって発光面を大面積化する。支持基板は、封止材を兼ねるものであっても良く、この支持基板と、発光パネルの透明基板との間に有機電界発光素子を挟持する状態で各発光パネルをタイリングする。支持基板と透明基板との間には接着剤を充填し、これによって有機電界発光素子を封止しても良い。尚、発光パネルの周囲には、透明電極および対向電極の端子を露出させておく。

[0323] このような構成の照明装置では、各発光パネルの中央が発光領域となり、発光パネル間には非発光領域が発生する。このため、非発光領域からの光取り出し量を増加させるための光取り出し部材を、光取り出し面の非発光領域に設けても良い。光取り出し部材としては、集光シートや光拡散シートを用いることができる。

[0324] <効果>

以上説明した有機電界発光素子ELは、本発明の導電性と光透過性とを兼ね備えると共に信頼性の向上が図られた透明電極1をアノードとして用い、

この透明電極 1 における高屈折率層 H 2 側に発光機能層 3 とカソードとなる対向電極 5 とをこの順に設けた構成である。このため、透明電極 1 と対向電極 5 との間に十分な電圧を印加して有機電界発光素子 EL での高輝度発光を実現しつつ、透明電極 1 側からの発光光 h の取り出し効率が向上することによる高輝度化を図ることが可能である。しかも、このような性能を長期的に維持することができ、長期信頼性の向上をも図ることが可能である。さらに、所定輝度を得るための駆動電圧の低減によっても、発光寿命の向上が図られる。

実施例 1

[0325] 《透明電極の作製》

以降の表 2 に構成を示すように、試料 101 ～ 137 の各透明電極を、導電性領域の面積が $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ となるように作製した。

[0326] <試料 101, 102 の作製手順>

以下のようにして、ガラス製の基材上に、下記表 2 に示すそれぞれの膜厚で銀 (Ag) からなる電極層を形成した。

[0327] 先ず、透明な無アルカリガラス製の基材を、市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定し、真空蒸着装置の真空槽内に取り付けた。またタングステン製の抵抗加熱ボートに銀 (Ag) を入れ、当該真空槽内に取り付けた。次に、真空槽を $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧した後、抵抗加熱ボートを通電して加熱し、蒸着速度 $0.1\text{ nm/秒} \sim 0.2\text{ nm/秒}$ で、銀からなる電極層をそれぞれの膜厚で形成した。試料 101 では膜厚 6 nm で電極層を形成し、試料 102 では膜厚 15 nm で電極層を形成した。

[0328] <試料 103, 104 の作製手順>

以下のようにして下記表 2 に示すそれぞれの材料で構成された高屈折率層で電極層を挟持した構成の透明電極を作製した。

[0329] 先ず、透明な無アルカリガラス製の基材上に、高屈折率層を形成した。

[0330] 試料 103 では、電子ビーム蒸着装置を用いて酸化チタン (TiO_2) で構成された高屈折率層を形成した。この際、酸化チタン (TiO_2) が収容され

た銅（Cu）製のハースライナーを、電子ビーム蒸着装置の真空槽内にセットし、真空槽内に酸素ガス（O₂）を加えて 2×10^{-2} Paまで減圧し、イオンアシスト蒸着（IAD）を使用して成膜速度0.2 nm/秒で膜厚40 nmの高屈折率層を形成した。

[0331] 一方、試料104では、スパッタ成膜装置を用いて酸化ニオブ（Nb₂O₅）で構成された高屈折率層を形成した。この際、スパッタ成膜装置においてRF（高周波）バイアス300Wとし、成膜速度0.2 nm/秒で膜厚40 nmの高屈折率層を形成した。

[0332] 次に、高屈折率層まで成膜した基材を、各成膜装置内においての真空状態を保ったまま真空蒸着装置の真空槽に移し、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、銀の入った加熱ボートに通電して加熱した。これにより、蒸着速度0.1 nm/秒で膜厚9 nmの銀からなる電極層を形成した。

[0333] その後、各試料103、104において、先と同様の手順にて、電極層の上部に高屈折率層を形成した。すなわち試料103においては、電子ビーム蒸着装置を用いてイオンアシスト蒸着（IAD）により酸化チタン（TiO₂）で構成された高屈折率層を膜厚40 nmで形成した。また試料104においては、スパッタ成膜装置を用いて酸化ニオブ（Nb₂O₅）で構成された高屈折率層を膜厚40 nmで形成した。この際、電極層まで成膜した基材を、真空蒸着装置の真空槽内においての真空状態を保ったまま、各成膜装置に移動させて高屈折率層を形成した。

[0334] 以上により、高屈折率層と、銀を用いた電極層と、高屈折率層とを、この順に積層した試料103、104の透明電極を作製した。

[0335] <試料105の作製手順>

以下のようにして、ガラス製の基材上に、銀（Ag）にアルミニウム（Al）を添加した電極層を形成した。

[0336] 先ず、透明な無アルカリガラス製の基材を、市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定した。また、タングステン製の抵抗加熱ボートに、銀（Ag）とアルミニウム（Al）とをそれぞれ入れ、これらの基板ホルダーと抵抗加

熱ポートとを真空蒸着装置の真空槽に取り付けた。次に、真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、各抵抗加熱ポートへの電流調整によって蒸着速度を調整した共蒸着により、銀 (Ag) にアルミニウム (Al) を 20.0 原子% の濃度で添加して合金化した電極層を膜厚 9 nm で形成した。

[0337] <試料 106 ~ 109 の作製手順>

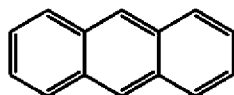
以下のようにして、ガラス製の基材上に、下記表 2 に示すそれぞれの材料を用いた窒素を含有する窒素含有層と、銀からなる電極層との 2 層構造の透明電極を形成した。尚、試料 106 では、窒素含有層に換えて窒素を含有しない下地層を形成した。

[0338] 先ず、透明な無アルカリガラス製の基材を市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定した。また、各透明電極の作製において、下記表 2 に示す各化合物をタンタル製の抵抗加熱ポートに入れた。これらの基板ホルダーと抵抗加熱ポートとを真空蒸着装置の第 1 真空槽内に取り付けた。また、タングステン製の抵抗加熱ポートに銀 (Ag) を入れ、真空蒸着装置の第 2 真空槽内に取り付けた。

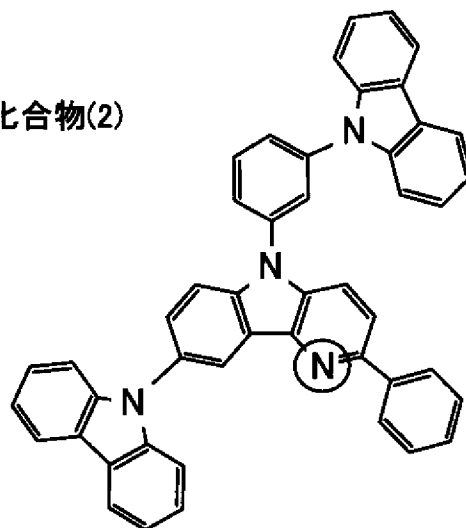
[0339] ここで用いた化合物のうち、化合物 (1) は窒素原子を含有していないアントラセンであり、化合物 (2) は窒素を含有するが有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の値が $[n/M] < 2.0 \times 10^{-3}$ の化合物である。

[0340] [化74]

化合物(1) アントラセン



化合物(2)



[0341] また、化合物No. 1, No. 39は、上記表 1 に示した化合物の中から適宜選択した有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の値が $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ の化合物である。下記表 2 にはここで用いた化合物の有効非共有電子対の数 $[n]$ 、分子量 $[M]$ 、および有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ も示した。

[0342] 次に、第 1 真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、各化合物の入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で基材上に膜厚 3 nm の各化合物で構成された窒素含有層を設けた。

[0343] 次に、窒素含有層まで成膜した基材を真空のまま第 2 真空槽に移し、第 2 真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、銀の入った加熱ボートに通電して加熱した。これにより、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で膜厚 9 nm の銀からなる電極層を形成し、窒素含有層とこの上部の電極層との積層構造からなる試料 106 ~ 109 の各透明電極を得た。

[0344] <試料 110 ~ 135 の透明電極の作製手順>

下記表 2 を参照し、ガラス製の基材上に、高屈折率層、窒素含有層、銀 (Ag) を主成分とする電極層、および高屈折率層をこの順に積層した透明電極を作製した。

[0345] 先ず、透明な無アルカリガラス製の基材上に、膜厚 40 nm の高屈折率層を形成した。この際、高屈折率層を構成する材料によって、異なる成膜装置を用いた成膜を行った。すなわち、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、または酸化インジウムスズ (ITO) で構成された高屈折率層の形成には、スパッタ成膜装置を用いた成膜を行った。一方、酸化チタン (TiO_2) で構成された高屈折率層の形成には、電子ビーム蒸着装置を用いてイオンアシスト蒸着 (IAD) により成膜を行なった。これらの各装置を用いた高屈折率層の形成は、試料 103, 104 において説明した手順と同様に行った。

[0346] また、表 2 に示す各化合物をタンタル製の抵抗加熱ボートに入れて真空蒸着装置の第 1 真空槽内に取り付けた。また、タングステン製の抵抗加熱ボートに、銀 (Ag) を入れ、真空蒸着装置の第 2 真空槽内に取り付けた。尚、

試料 1 1 6 では、タングステン製の各抵抗加熱ボートに、銀 (A g) とアルミニウム (A l) とをそれぞれ入れた。

[0347] 次いで、高屈折率層までを成膜した基材を、各成膜装置内においての真空状態を保ったまま真空蒸着装置の第 1 真空槽に移し、第 1 真空槽を 4×10^{-4} P a まで減圧した後、各化合物の入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で基材上に膜厚 3 nm の各化合物からなる窒素含有層を形成した。

[0348] 次に、窒素含有層まで成膜した基材を真空のまま第 2 真空槽に移し、第 2 真空槽を 4×10^{-4} P a まで減圧した後、抵抗加熱ボートへの電流調整によって蒸着速度を調整した蒸着により、銀 (A g) からなる電極層を膜厚 9 nm で形成した。但し、試料 1 1 6 では、蒸着速度を調整した共蒸着により、銀 (A g) とアルミニウム (A l) を 20.0 原子%の濃度で添加して合金化した電極層を膜厚 9 nm で形成した。

[0349] その後、各試料において、先と同様の手順にて、電極層の上部に膜厚 40 nm の高屈折率層を形成した。すなわち酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、または酸化インジウムスズ (ITO) で構成された高屈折率層の形成には、スパッタ成膜装置を用いた成膜を行った。一方、酸化チタン (TiO_2) で構成された高屈折率層の形成には、電子ビーム蒸着装置を用いてイオンアシスト蒸着 (IAD) により成膜を行なった。これらの各装置を用いた高屈折率層の形成は、試料 1 0 3, 1 0 4 において説明した手順と同様に行った。またこの際、電極層まで成膜した基材を、真空蒸着装置の真空槽内においての真空状態を保ったまま、各成膜装置に移動させて高屈折率層を形成した。以上により、高屈折率層と、窒素含有層と、電極層と、高屈折率層とを、この順に積層した試料 1 1 0 ~ 1 3 5 の各透明電極を作製した。

[0350] <試料 1 3 6, 1 3 7 の透明電極の作製手順>

試料 1 2 2, 1 2 9 の作製で説明した手順において、基材をポリエチレンテレフタレート (PET) 製の基材を用いて形成した以外は、上記試料 1 2

2, 129と同様の手順で、試料136, 137の各透明電極を作製した。

[0351] <実施例1の各試料の評価>

上記で作製した試料101～137の各透明電極について、(1)波長550nmの光に対する光透過率、(2)シート抵抗、および(3)高温・高湿保存性を測定した。

[0352] (1)光透過率の測定は、分光光度計(日立製作所製U-3300)を用い、試料と同じ基材をベースラインとして行った。(2)シート抵抗の測定は、抵抗測定器(ナプソン株式会社製EC-80)を用い、非接触での抵抗測定を行った。(3)高温・高湿保存性の測定においては、高温高湿環境(温度60℃、湿度90%)下に試料101～136の各透明電極を300時間保存した後のシート抵抗を測定した。そして、保存前のシート抵抗に対する保存後のシート抵抗の上昇率を、高温・高湿保存性として算出した。得られた値が小さいほど、好ましい結果であることを表す。この結果を下記表2に合わせて示す。

[0353]

[表2]

試料 番号	基板				高屈折率層				透明電極(アノード下部電極)				電極層				高屈折率層				評価結果		備考
	材料	膜厚 (nm)	材料	膜厚 (nm)	非共有電子対 の個数[n]	分子量 [M]	[n/M]	材料	膜厚 (nm)	材料	膜厚 (nm)	材料	膜厚 (nm)	光透過率% (550nm)	シート抵抗 ($\Omega/\text{sq.}$)	高温・高湿保存性 [抵抗上昇率]							
101	ガラス	-	-	-	-	-	-	Ag	6	-	-	-	45	測定不可	-	-	比較						
102	ガラス	-	-	-	-	-	-	Ag	15	-	-	-	25	5.0	700%	-	比較						
103	ガラス	40	-	-	-	-	-	Ag	9	TiO ₂	40	-	>80	9.0	650%	-	比較						
104	ガラス	-	-	-	-	-	-	Ag	9	Nb ₂ O ₅	-	-	>80	9.0	650%	-	比較						
105	ガラス	-	-	-	-	-	-	AgAl	9	-	-	-	70	10.0	600%	-	比較						
106	ガラス	-	化合物(1)	-	0	178.23	0.0E+00	-	-	-	-	-	40	10.0	400%	-	比較						
107	ガラス	-	化合物(2)	-	1	650.77	1.5E-03	-	-	-	-	-	50	7.0	160%	-	比較						
108	ガラス	-	No.1	3	1	500.55	2.0E-03	Ag	9	-	-	-	59	6.0	155%	-	比較						
109	ガラス	-	No.39	-	3	537.65	5.6E-03	-	-	-	-	-	59	5.0	150%	-	比較						
110	ガラス	-	Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>85	5.0	100%	-	本発明						
111	ガラス	40	ITO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>80	5.0	100%	-	本発明						
112	ガラス	-	ITO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>80	5.0	100%	-	本発明						
113	ガラス	-	TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>85	5.0	100%	-	本発明						
114	ガラス	40	TiO ₂	-	1	650.77	1.5E-03	-	-	-	-	-	>80	7.5	140%	-	本発明						
115	ガラス	-	No.1	3	1	500.55	2.0E-03	Ag	9	Nb ₂ O ₅	40	-	>85	5.0	100%	-	本発明						
116	ガラス	40	Nb ₂ O ₅	-	3	500.55	2.0E-03	AgAl	9	TiO ₂	40	-	>85	9.0	100%	-	本発明						
117	ガラス	-	No.1	-	1	500.55	2.0E-03	-	-	-	-	-	>85	5.0	100%	-	本発明						
118	ガラス	-	No.4	-	2	655.81	3.0E-03	-	-	-	-	-	>85	5.0	100%	-	本発明						
119	ガラス	-	No.39	-	3	537.65	5.6E-03	-	-	-	-	-	>85	4.5	100%	-	本発明						
120	ガラス	-	No.40	-	2	332.40	6.0E-03	-	-	-	-	-	>85	4.0	100%	-	本発明						
121	ガラス	-	No.38	-	4	538.64	7.4E-03	-	-	-	-	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
122	ガラス	-	No.7	-	4	716.83	5.6E-03	-	-	-	-	-	>85	4.0	100%	-	本発明						
123	ガラス	-	No.8	-	6	1036.19	5.8E-03	-	-	-	-	-	>85	4.0	100%	-	本発明						
124	ガラス	-	No.9	-	4	551.64	7.3E-03	-	-	-	-	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
125	ガラス	-	No.10	-	4	516.60	7.7E-03	-	-	-	-	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
126	ガラス	40	No.11	3	5	539.63	9.3E-03	Ag	9	TiO ₂	40	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
127	ガラス	-	No.12	-	6	646.76	9.3E-03	-	-	-	-	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
128	ガラス	-	No.13	-	4	412.45	9.7E-03	-	-	-	-	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
129	ガラス	-	No.14	-	6	616.71	9.7E-03	-	-	-	-	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
130	ガラス	-	No.15	-	5	463.53	1.1E-02	-	-	-	-	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
131	ガラス	-	No.18	-	6	312.33	1.9E-02	-	-	-	-	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
132	ガラス	-	No.42	-	6	579.19	1.0E-02	-	-	-	-	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
133	ガラス	-	No.46	-	3	576.65	5.2E-03	-	-	-	-	-	>85	4.0	100%	-	本発明						
134	ガラス	-	No.47	-	3	545.55	5.5E-03	-	-	-	-	-	>85	4.0	100%	-	本発明						
135	ガラス	-	No.48	-	6	379.38	1.6E-02	-	-	-	-	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
136	PET	40	Nb ₂ O ₅	-	3	716.83	5.6E-03	Ag	9	TiO ₂	40	-	>85	3.0	100%	-	本発明						
137	PET	-	No.14	-	6	616.71	9.7E-03	-	-	-	-	-	>85	3.0	100%	-	本発明						

[0354] <実施例1の評価結果>

表2から明らかなように、試料110~137の各透明電極、すなわち高

屈折率層、窒素含有層、銀（A g）を主成分とする電極層、および高屈折率層がこの順に積層された透明電極は、光透過率が80%以上であるにもかかわらず、シート抵抗値も $10\Omega/\text{sq}$ 、未満であり、高温・高湿保存性も140%以下であり、導電性の向上と光透過性の向上との両立と共に、信頼性の向上を図られた透明電極であることが確認された。

[0355] また試料110～137のうち、高屈折率層の材料のみが異なる試料110～113, 115, 117を比較すると、高屈折率層の屈折率が高いほど（酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）などを用いた試料110, 113, 115, 117）、光透過率の値が高くなる傾向が確認された。また、試料115, 117の結果より、2つの高屈折率層が異なる種類の化合物により構成されている場合であっても同様であった。

[0356] また試料110～115, 117～137のうち、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ の化合物を用いて構成された窒素含有層を備えた透明電極110～113, 115, 117～137は、これを備えていない透明電極（試料114）と比較して、シート抵抗が低く、単層成長型（Frank-van der Merwe: FM型）の膜成長によってほぼ均一な膜厚で形成されていることが確認された。

[0357] また、試料105と試料116の透明電極、すなわち銀（A g）とアルミニウム（A l）で合金化された電極層を備えた透明電極同士を比較すると、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ の化合物を用いて構成された窒素含有層を備えた透明電極116は、これを備えていない透明電極105と比較して、シート抵抗が低く、単層成長型（Frank-van der Merwe: FM型）の膜成長によってほぼ均一な膜厚で形成されていることが確認された。

[0358] また、これら試料110～113, 115～137の透明電極は、高温・高湿保存性が100%であり、高温・高湿耐性に優れていることが確認された。

[0359] さらに試料110～137のうち、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の

値のみが異なる試料 117～135 を比較すると、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が高いほど、シート抵抗が低い傾向にあり、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が FM 型の膜成長に影響を及ぼすことが確認された。

[0360] 以上の結果は、基材がガラスであってもプラスチック材料 (PET) であっても同様であった。

[0361] 一方、窒素含有層など下地層を設けていない試料 101 は、シート抵抗の測定が不可能であり、試料 102 は電極層の膜厚が 15 nm と厚膜であるため、シート抵抗は低いものの光透過率が低く透明電極として用いることはできないものであった。また、銀 (Ag) で構成された電極層のみを高屈折率層で挟持した試料 103, 104、銀 (Ag) を主成分としてアルミニウムを添加しただけの試料 105、下地層や窒素含有層上に銀 (Ag) で構成された電極層を積層させた試料 106～109 の中には、導電性の向上と光透過性の向上との両立と共に、信頼性の向上が図られた透明電極は得られなかった。

[0362] また試料 134 の透明電極は、No. 47 のニトロ基を有する化合物を用いて窒素含有層を形成したものであり、光透過率、シート抵抗、および高温・高温保存性に良好な結果が得られることが確認された。また、試料 134 とほぼ同等の有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ を有する No. 46 を用いて構成される試料 133 と比較しても同様に良好な結果が得られた。したがって、ニトロ基 ($-NO_2$) の窒素原子が有する非共有電子対は、酸素原子との共鳴構造に利用されているものの、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない非共有電子対であって [有効非共有電子対] として、銀 (Ag) との結合に効果を発揮していることが確認された。

[0363] 尚、図 8 には、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が、 $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M] \leq 1.9 \times 10^{-2}$ である化合物 No. 1～No. 20 を用いた窒素含有層の上部に、膜厚 6 nm の銀 (Ag) からなる電極層を設けた透明電極について、窒素含有層を構成する化合物の有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ と、各透明電極について測定されたシート抵抗の値をプロットしたグラフを示す。

- [0364] 図8のグラフから、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M] \leq 1.9 \times 10^{-2}$ の範囲では、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の値が大きいほど、透明電極のシート抵抗が低くなる傾向が見られた。そして有効非共有電子対含有率 $[n/M] = 3.9 \times 10^{-3}$ を境にして、 $3.9 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ の範囲であれば、飛躍的にシート抵抗を低下させる効果が得られることが確認された。さらに、 $6.5 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ の範囲であれば、確実にシート抵抗を低下させる効果が得られることが確認された。
- [0365] また以上の結果は、塗布成膜によって窒素含有層を形成した試料でも同様であった。また、窒素を含有する化合物を他の化合物と混合して窒素含有層を構成した試料でも同様の結果が得られた。
- [0366] 以上より、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ を指標として、電極層に隣接して設けた窒素含有層を構成する化合物を選択して用いることにより、光透過性を得るために薄膜でありながらも低抵抗な電極膜（すなわち透明電極）が得られることが確認された。

実施例 2

- [0367] 《ボトムエミッション型の有機電界発光素子の作製》

以降の表3に構成を示すように、各構成の透明電極をアノードとして発光機能層の下部に設けた試料201～229のボトムエミッション型の各有機電界発光素子を作製した。図9を参照し、作製手順を説明する。尚、下記表3には、試料201～229の有機電界発光素子に用いた透明電極の構成を示した。

- [0368] <試料201～229の有機電界発光素子の作製手順>

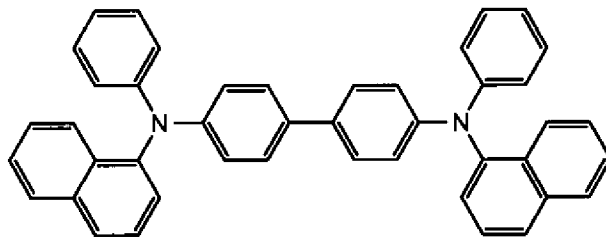
（透明電極1'の形成）

先ず試料201～229において、ポリエチレンテレフタレート（PET）製の透明基板13の上部に、下記表3に示した各構成の透明電極1'を形成した。各構造の透明電極の形成手順は、実施例1で対応する構造の透明電極の作製と同様に行った。各構成の透明電極1'のうち、試料208～229では、本発明構成の透明電極1となる。

[0369] (正孔輸送・注入層 31 の形成)

正孔輸送注入材料として下記構造式に示す α -NPD が入った加熱ポートに通電して加熱し、 α -NPD よりなる正孔注入層と正孔輸送層とを兼ねた正孔輸送・注入層 31 を、透明電極 1' 上に成膜した。この際、蒸着速度 0.1 nm/秒 ~ 0.2 nm/秒、膜厚 20 nm とした。

[0370] [化75]

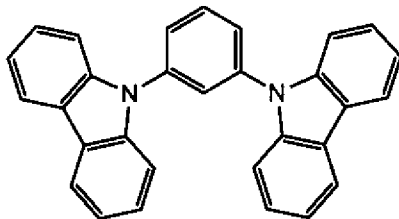
 α -NPD

[0371] (発光層 32 の形成)

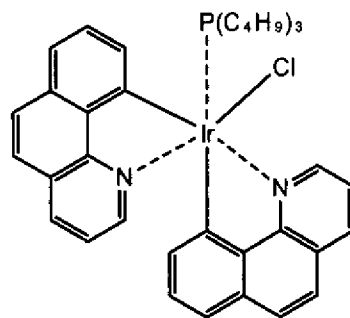
次に、下記構造式に示すホスト材料 H-1 の入った加熱ポートと、下記構造式に示す燐光発光性化合物 Ir1 の入った加熱ポートとを、それぞれ独立に通電し、ホスト材料 H-1 と燐光発光性化合物 Ir1 とからなる発光層 32 を、正孔輸送・注入層 31 上に成膜した。この際、蒸着速度がホスト材料 H-1 : 燐光発光性化合物 Ir1 = 100 : 6 となるように、加熱ポートの通電を調節した。また膜厚 30 nm とした。

[化76]

H-1



Ir1

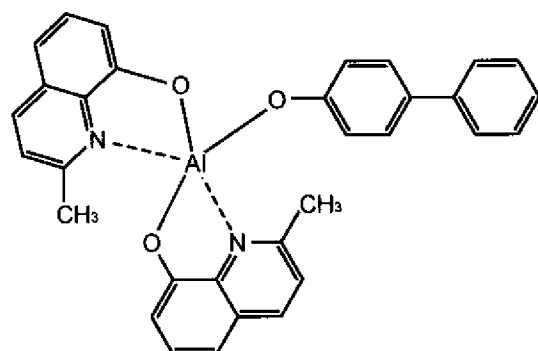


[0372] (正孔阻止層 33 の形成)

次いで、正孔阻止材料として下記構造式に示すBAIqが入った加熱ポートに通電して加熱し、BAIqよりなる正孔阻止層33を、発光層32上に成膜した。この際、蒸着速度0.1nm/秒～0.2nm/秒、膜厚10nmとした。

[0373] [化77]

BAIq



[0374] (電子輸送・注入層34の形成)

その後、電子輸送材料として、先に窒素含有層を構成する化合物として構造式を示した化合物10の入った加熱ポートと、フッ化カリウムの入った加熱ポートとを、それぞれ独立に通電し、化合物10とフッ化カリウムとからなる電子注入層と電子輸送層とを兼ねた電子輸送・注入層34を、正孔阻止層33上に成膜した。この際、蒸着速度が化合物10：フッ化カリウム＝75：25になるように、加熱ポートの通電を調節した。また膜厚30nmとした。

[0375] (対向電極5：カソードの形成)

以上の後には、発光機能層3が形成された透明基板13を、真空蒸着装置の第2真空槽内に移送し、第2真空槽内を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、第2真空槽内に取り付けられたアルミニウムの入った加熱ポートに通電して加熱した。これにより、蒸着速度0.3nm/秒で膜厚100nmのアルミニウムからなる対向電極5を形成した。この対向電極5は、カソードとして用いられる。以上により透明基板13上に、ボトムエミッション型の有機電界

発光素子 E L を形成した。

[0376] (素子の封止)

その後、有機電界発光素子 E L を、厚さ $300\ \mu\text{m}$ のガラス基板からなる封止材 17 で覆い、有機電界発光素子 E L を囲む状態で、封止材 17 と透明基板 13 との間に接着剤 19 (シール材) を充填した。接着剤 19 としては、エポキシ系光硬化型接着剤 (東亜合成社製ラックストラック LC0629B) を用いた。封止材 17 と透明基板 13 との間に充填した接着剤 19 に対して、ガラス基板からなる封止材 17 側から UV 光を照射し、接着剤 19 を硬化させて有機電界発光素子 E L を封止した。

[0377] 尚、有機電界発光素子 E L の形成においては、各層の形成に蒸着マスクを使用し、 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ の透明基板 13 における中央の $4.5\text{ cm} \times 4.5\text{ cm}$ を発光領域 A とし、発光領域 A の全周に幅 0.25 cm の非発光領域 B を設けた。また、アノードである透明電極 1' の電極層 1b と、カソードである対向電極 5 とは、正孔輸送・注入層 31 ~ 電子輸送・注入層 34 によって絶縁された状態で、透明基板 13 の周縁に端子部分を引き出された形状で形成した。

[0378] 以上のようにして、透明基板 13 上に有機電界発光素子 E L を設け、これを封止材 17 と接着剤 19 とで封止した試料 201 ~ 229 の有機電界発光素子の各発光パネルを得た。これらの各発光パネルにおいては、発光層 32 で発生した各色の発光光 h が、透明基板 13 側から取り出される。

[0379] <実施例 2 の各試料の評価>

試料 201 ~ 229 で作製した有機電界発光素子 E L (発光パネル) について、(1) 外部量子効率 (External Quantum Efficiency: EQE)、(2) 高温・高湿保存性の各評価を行った。この結果を下記表 3 に合わせて示す。

[0380] (1) 外部量子効率 (EQE) は、各有機電界発光素子を発光させた際の輝度、および発光スペクトルを、分光放射輝度計 CS-1000 (コニカミノルタセンシング社製) を用いて測定し、これらの測定値に基づいて輝度換

算法により算出した。ここでは、さらに試料 201 の有機電界発光素子の値を 1.0 とした相対値として示した。

[0381] (2) 高温・高湿保存性は、試料 201～229 のように封止された有機電界発光素子 EL のそれぞれを、各 10 個用意し、これらを高温高湿環境下で保存した後の a) 発光個数 ($n/10$ 個) と、b) 保存前後での駆動電圧の変化量 (ΔV)、c) 整流比 [$\log$] とで評価した。高温高湿環境は、温度 60℃、湿度 90% とし、保存時間は 300 時間とした。保存中においては、各有機電界発光素子 EL を、輝度が 1000 cd になる駆動電圧で駆動させた。

a) 発光個数 ($n/10$ 個) は、各 10 個の試料 201～229 のうち、300 時間の保存後にも発光が確認された個数であり、10 に近いほど好ましい。

b) 駆動電圧の変化量 ΔV は、各試料 201～229 において保存後に発光が確認された有機電界発光素子 EL の平均値として算出し、数値が小さいほど好ましい。

c) 整流比 [$\log$] は、保存後の各発光パネルに対して、順方向に +2.5 V の駆動電圧を印加した場合の電流値と、逆方向に -2.5 V 駆動電圧を印加した場合の電流値を測定し、これらの電流値の比 [電流値 (+2.5 V) / 電流値 (-2.5 V)] の対数値を算出して整流比 [$\log$] とした。整流比 [$\log$] が高いほどリーク特性に優れていることを表す。この結果を下記表 3 に合わせて示す。

[0382]

[表3]

試料番号	透明電極(アノード下部電極)										評価結果				備考
	高屈折率層		窒素含有層			電極層		高屈折率層		EQE (試料201比)	高温・高温保存性		比較		
	材料	膜厚 (nm)	材料	膜厚 (nm)	材料	膜厚 (nm)	材料	膜厚 (nm)	発光個数 [1/10個]		駆動電圧差 [ΔV]	整流比 [Log]			
201	TiO ₂	40	-	-	-	-	Ag	9	TiO ₂	40	1.00	3	>10	2.0	比較
202	Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	AgAl	9	Nb ₂ O ₅	-	1.00	3	>10	2.0	
203	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.68	3	>10	2.0	
204	-	-	化合物(1)	0	178.23	0.0E+00	-	-	-	-	0.42	3	>10	2.0	比較
205	-	-	化合物(2)	1	650.77	1.5E-03	-	-	-	-	0.61	4	8.2	2.0	
206	-	-	No.1	1	500.55	2.0E-03	Ag	9	-	-	0.71	6	7.6	2.0	
207	-	-	No.39	3	537.65	5.6E-03	-	-	-	-	0.78	8	5.8	2.0	
208	-	-	化合物(2)	1	650.77	1.5E-03	-	-	-	-	1.01	10	1.5	4.0	本発明
209	-	-	No.1	1	500.55	2.0E-03	Ag	9	Nb ₂ O ₅	40	1.19	10	1.1	4.0	
210	TiO ₂	40	-	-	-	-	AgAl	9	TiO ₂	40	1.21	10	1.0	4.0	本発明
211	Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.21	10	1.2	4.0	
212	-	-	No.1	1	500.55	2.0E-03	-	-	-	-	1.20	10	1.0	4.0	本発明
213	-	-	No.4	2	655.81	3.0E-03	-	-	-	-	1.25	10	1.0	4.0	
214	-	-	No.39	3	537.65	5.6E-03	-	-	-	-	1.27	10	1.0	4.0	
215	-	-	No.40	2	332.40	6.0E-03	-	-	-	-	1.27	10	1.0	4.0	
216	-	-	No.38	4	538.64	7.4E-03	-	-	-	-	1.26	10	1.0	5.0	
217	-	-	No.7	4	716.83	5.6E-03	-	-	-	-	1.26	10	1.0	5.0	
218	-	-	No.8	6	1036.19	5.8E-03	-	-	-	-	1.28	10	1.0	5.0	
219	-	-	No.9	4	551.64	7.3E-03	-	-	-	-	1.27	10	1.0	5.0	
220	-	-	No.10	4	516.60	7.7E-03	-	-	-	-	1.28	10	1.0	5.0	
221	-	-	No.11	5	539.63	9.3E-03	Ag	9	TiO ₂	40	1.26	10	1.0	5.0	
222	-	-	No.12	6	646.76	9.3E-03	-	-	-	-	1.27	10	1.0	5.0	本発明
223	-	-	No.13	4	412.45	9.7E-03	-	-	-	-	1.27	10	1.0	5.0	
224	-	-	No.14	6	616.71	9.7E-03	-	-	-	-	1.28	10	1.0	5.0	
225	-	-	No.15	5	463.53	1.1E-02	-	-	-	-	1.28	10	1.0	5.0	
226	-	-	No.18	6	312.33	1.9E-02	-	-	-	-	1.28	10	1.0	5.0	
227	-	-	No.42	6	579.19	1.0E-02	-	-	-	-	1.26	10	1.0	5.0	
228	-	-	No.46	3	576.65	5.2E-03	-	-	-	-	1.24	10	1.0	5.0	
229	-	-	No.47	3	545.55	5.5E-03	-	-	-	-	1.28	10	1.0	5.0	
230	-	-	No.48	6	379.38	1.6E-02	-	-	-	-	1.28	10	1.0	5.0	

[0383] <実施例2の評価結果>

表3から明らかなように、試料208～229の各有機電界発光素子EL、すなわち高屈折率層、窒素含有層、銀（Ag）を主成分として添加元素を含有する電極層、および高屈折率層がこの順に積層された透明電極を用いた有機電界発光素子ELは、試料201～207と比較して、外部量子効率（EQE）が高く発光特性に優れ、高温高湿環境下での保存後の駆動電圧差が低く、各10個の試料のうちの全てにおいて保存後に発光が確認され、かつ保存後の整流比 $[\log]$ も十分にリークが抑えられており、高温・高湿耐性にも優れていることが確認された。

[0384] なかでも、窒素含有層を構成する化合物として、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ の化合物を用いた試料209～229の各有機電界発光素子ELは、外部量子効率（EQE）も1.19以上と高く、高温・高湿保存後の駆動電圧差も1.2以下に抑えられ、かつ整流比も4.0以上であり高温高湿耐性も良好であった。

[0385] 以上より、本発明構成の透明電極1'を用いた有機電界発光素子ELは、低い駆動電圧での高輝度発光が可能でかつ長期信頼性に優れていることが確認された。さらに、所定輝度を得るための駆動電圧の低減と、これによる発光寿命の向上も見込まれることが確認された。

実施例 3

[0386] 実施例1で作製した本発明構成の試料208～229の透明電極を陽極として用い、この陽極を発光機能層の下部に設けた白色発光のボトムエミッション型の各有機電界発光素子を作製した。作製した各有機電界発光素子について、実施例2と同様の評価を行ったところ、実施例2と同様に、外部量子効率（EQE）が高く発光特性に優れ、高温・高湿保存性に優れていることが確認された。これにより、本発明は、白色発光の有機電界発光素子の構成としても有効であることが確認された。

[0387] 尚、実施例3で作製した白色発光の各有機電界発光素子の作製手順は次のようである。

[0388] 先ず、30mm×30mm、厚さ0.7mmのガラス製の透明基板上に、

実施例 1 で作製した本発明構成の試料 208～229 の透明電極を陽極として形成した。次いで、各陽極が形成された透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

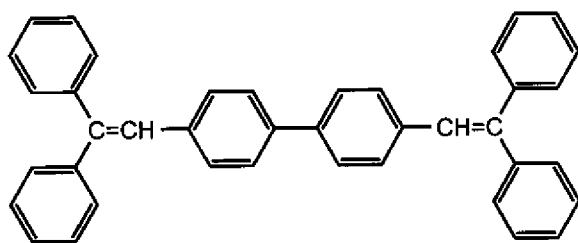
[0389] 一方、真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、次に形成する各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量だけ充填し、真空蒸着装置に固定した。蒸着用るつぼはモリブデン製またはタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0390] その後、真空蒸着装置内を真空度 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、上記 α -NPD の入った蒸着用るつぼに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で透明電極上に蒸着し、膜厚 40 nm の正孔注入輸送層を形成した。

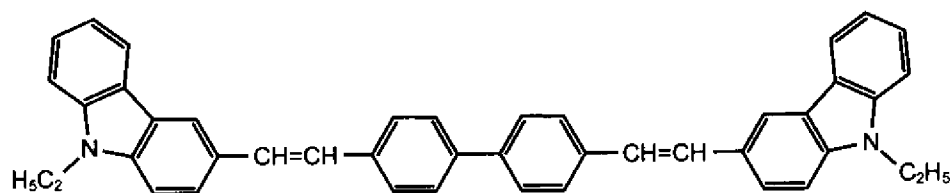
[0391] 次いで、青色の発光ドーパントである下記化合物 BD-1、およびホスト化合物である下記化合物 H-2 を、化合物 BD-1 が 5% の濃度になるように蒸着速度 0.1 nm/秒 で共蒸着し、膜厚 15 nm の青色発光を呈する蛍光発光層を形成した。

[0392] [化78]

BD-1



H-2

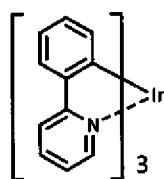


[0393] 次いで、緑色の発光ドーパントである下記化合物 GD-1、赤色の発光ド

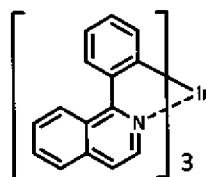
ーパントである下記化合物RD-1、およびホスト化合物である下記化合物H-3を、化合物GD-1が17%、化合物RD-1が0.8%の濃度になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、膜厚15nmの黄色を呈するリン光発光層を形成した。尚、化合物GD-1は先に発光ドーパントとして示した化合物D-15であり、化合物RD-1は先に発光ドーパントとして示した化合物D-1である。

[0394] [化79]

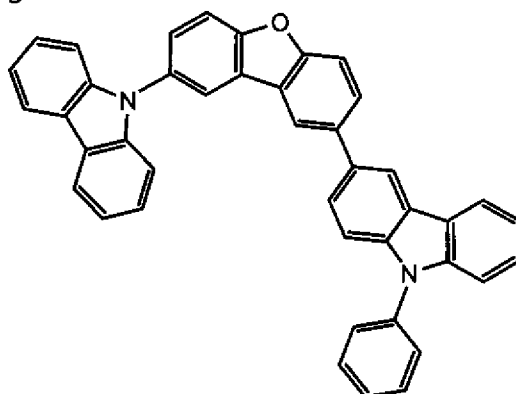
GD-1 (D-15)



RD-1 (D-1)



H-3

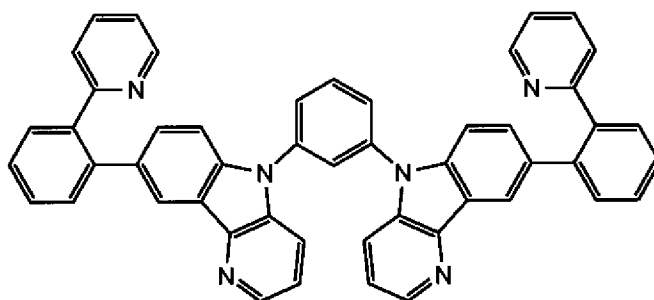


[0395] その後、下記化合物E-1を蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、膜厚30nmの電子輸送層を形成した。尚、化合物E-1は、先に窒素含有層を構成する材料として示した化合物10である。

[0396]

[化80]

E-1 (10)



[0397] さらに、LiFを膜厚1.5nmにて形成した後に、アルミニウム110nmを蒸着して対向電極（陰極）を形成した。

[0398] 次に、上記素子の非発光面をガラスケースで覆い、各有機電界発光素子を作製した。

実施例 4

[0399] 実施例1で作製した本発明構成の試料208～229の透明電極を陽極として用い、この陽極を発光機能層の下部に設けた白色発光のタンデム型の各有機電界発光素子を作製した。作製した各有機電界発光素子について、実施例2と同様の評価を行ったところ、実施例2と同様に、外部量子効率（EQE）が高く発光特性に優れ、高温・高湿保存性に優れていることが確認された。これにより、本発明は、タンデム型の有機電界発光素子の構成としても有効であることが確認された。

[0400] 尚、実施例4で作製したタンデム型の各有機電界発光素子の作製手順は次のようである。

[0401] 先ず、30mm×30mm、厚さ0.7mmのガラス製の透明基板上に、実施例1で作製した本発明構成の試料208～229の透明電極を陽極として形成した。次いで、各陽極が形成された透明基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

[0402] 一方、真空蒸着装置内の蒸着用つぼの各々に、次に形成する各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量だけ充填し、真空蒸着装置に固定した。蒸

着用するつばはモリブデン製またはタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0403] その後、真空蒸着装置内を真空度 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、上記 α -NPD の入った蒸着用つばに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で透明電極上に蒸着し、膜厚 40 nm の正孔注入輸送層を形成した。

[0404] 次いで、青色の発光ドーパントである上記化合物 BD-1、およびホスト化合物である上記化合物 H-2 を、化合物 BD-1 が 5% の濃度になるように蒸着速度 0.1 nm/秒 で共蒸着し、膜厚 30 nm の青色発光を呈する蛍光発光層を形成した。

[0405] 次いで、上記化合物 E-1 を蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、膜厚 30 nm の電子輸送層を形成した。

[0406] 続いて、リチウムを 1 nm の膜厚に蒸着し、中間金属層を形成した。

[0407] 次いで、上記 α -NPD を蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、膜厚 50 nm の正孔注入輸送層を形成した。

[0408] 次いで、緑色の発光ドーパントである上記化合物 GD-1、赤色の発光ドーパントである上記化合物 RD-1、およびホスト化合物である上記化合物 H-3 を、化合物 GD-1 が 17%、化合物 RD-1 が 0.8% の濃度になるように蒸着速度 0.1 nm/秒 で共蒸着し、膜厚 30 nm の黄色を呈するリン光発光層を形成した。

[0409] その後、上記化合物 E-1 を蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、膜厚 30 nm の電子輸送層を形成した。

[0410] さらに、LiF を膜厚 1.5 nm にて形成した後に、アルミニウム 110 nm を蒸着して対向電極（陰極）を形成した。

[0411] 次いで、上記素子の非発光面をガラスケースで覆い、各有機電界発光素子を作製した。

符号の説明

[0412] 1, 1' …透明電極、1a …窒素含有層、1b …電極層、3 …発光機能層、5 …対向電極、H1, H2 …高屈折率層、EL …有機電界発光素子（電子デ

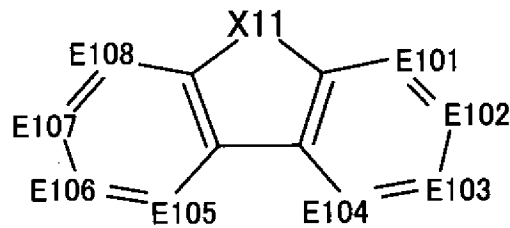
バイス)

請求の範囲

- [請求項1] 窒素原子（N）を含んだ化合物を用いて構成された窒素含有層と、前記窒素含有層に隣接して設けられた銀（Ag）を主成分とする電極層と、
前記窒素含有層よりも高い屈折率を有し、前記電極層と前記窒素含有層とを挟持して配置された2つの高屈折率層とを備えた透明電極。
- [請求項2] 前記化合物は、当該化合物に含まれる窒素原子（N）が有する非共有電子対のうち芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない非共有電子対の数を n 、分子量を M とした場合の有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が、 $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ となる
請求項1に記載の透明電極。
- [請求項3] 前記化合物における前記有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が、 $3.9 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ である
請求項2に記載の透明電極。
- [請求項4] 前記化合物における前記有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が、 $6.5 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ である
請求項2に記載の透明電極。
- [請求項5] 前記窒素含有層は、前記電極層側の界面における前記有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の値が $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ である
請求項2～4の何れかに記載の透明電極。
- [請求項6] 前記高屈折率層は、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化チタン、または酸化ニオブを主成分とする酸化物で構成された
請求項1～5の何れか一項に記載の透明電極。
- [請求項7] 前記窒素含有層は、下記一般式（1）で表される構造を有する化合物を含有する
請求項1～6の何れかに記載の透明電極。

[化1]

一般式(1)



[ただし一般式(1) 中において、

X 1 1 は、 $-N(R 1 1)-$ または $-O-$ を表し、E 1 0 1 ~ E 1 0 8 は、各々 $-C(R 1 2)=$ または $-N=$ を表し、
E 1 0 1 ~ E 1 0 8 のうち少なくとも一つは $-N=$ であり、

前記 R 1 1 および前記 R 1 2 は、それぞれが水素原子 (H) または置換基を表す。]

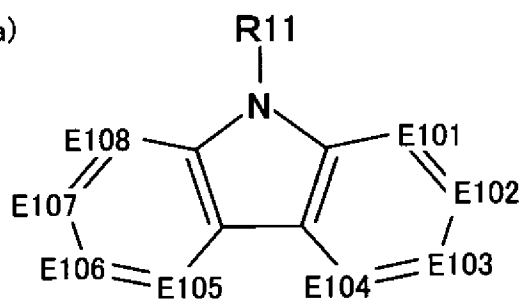
[請求項8]

前記窒素含有層は、前記一般式(1) における X 1 1 を $-N(R 1 1)-$ とした下記一般式(1 a) で表される構造を有する化合物を含有する

請求項 7 に記載の透明電極。

[化2]

一般式(1a)



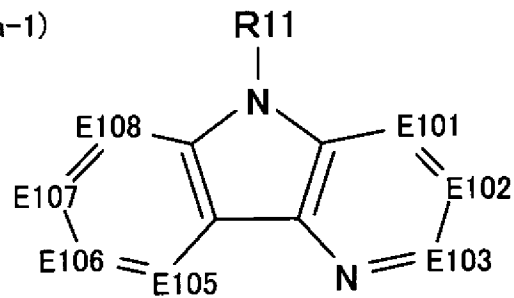
[請求項9]

前記窒素含有層は、前記一般式(1 a) における E 1 0 4 を $-N=$ とした下記一般式(1 a - 1) で表される構造を有する化合物を含有する

請求項 8 に記載の透明電極。

[化3]

一般式(1a-1)

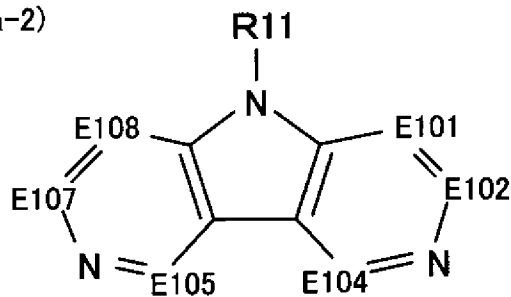


[請求項10] 前記窒素含有層は、前記一般式(1a)におけるE103およびE106を-N=とした下記一般式(1a-2)で表される構造を有する化合物を含有する

請求項8記載の透明電極。

[化4]

一般式(1a-2)

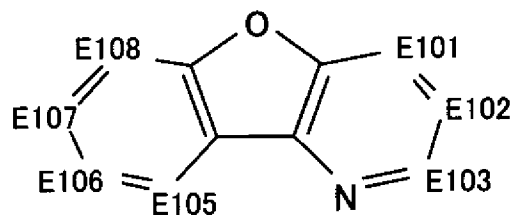


[請求項11] 前記窒素含有層は、前記一般式(1)におけるX11を-O-とし、E104を-N=とした下記一般式(1b)で表される構造を有する化合物を含有する

請求項7に記載の透明電極。

[化5]

一般式(1b)

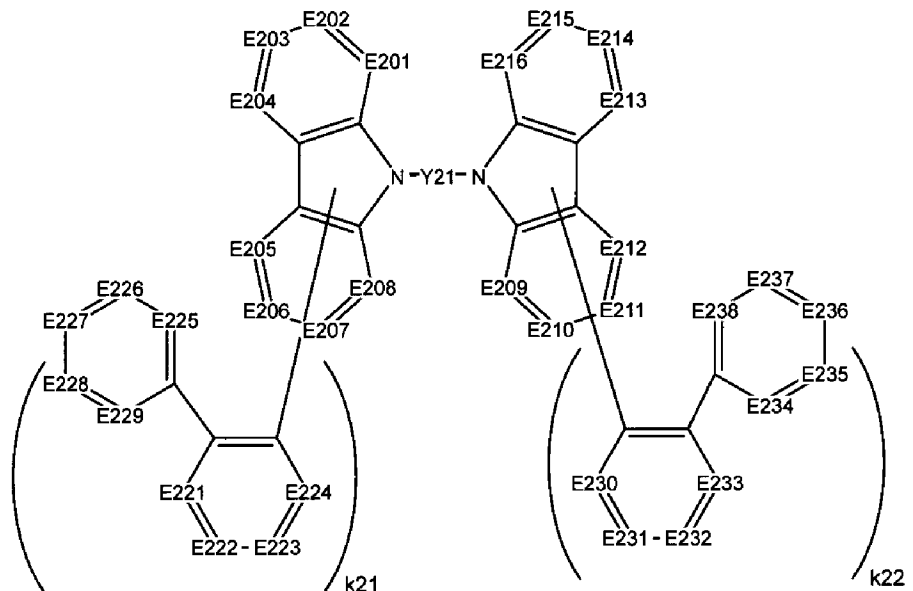


[請求項12] 前記窒素含有層は、下記一般式（2）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項1～6の何れかに記載の透明電極。

[化6]

一般式（2）



[ただし一般式（2）中、

Y21は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる2価の連結基を表し、

E201～E216、E221～E238は、各々-C(R21)=または-N=を表し、

前記R21は、水素原子（H）または置換基を表し、

E221～E229の少なくとも1つおよびE230～E238の少なくとも1つは-N=であり、

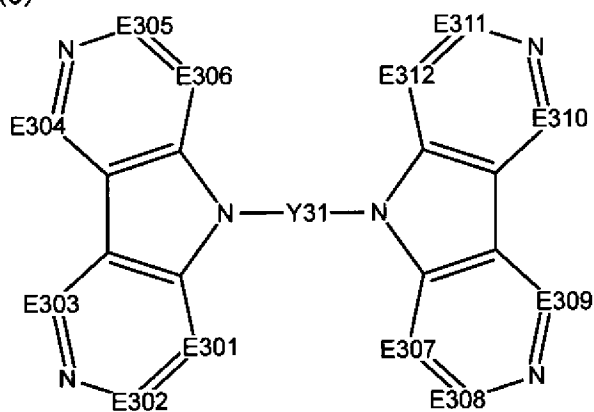
k21およびk22は、0～4の整数を表すが、k21+k22は2以上の整数である。]

[請求項13] 前記窒素含有層は、下記一般式（3）で表される構造を有する化合物を含有する

請求項1～6の何れかに記載の透明電極。

[化7]

一般式 (3)



[ただし一般式 (3) 中、

E 3 0 1 ~ E 3 1 2 は、各々 - C (R 3 1) = を表し、

前記 R 3 1 は水素原子 (H) または置換基を表し、

Y 3 1 は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる 2 価の連結基を表す。]

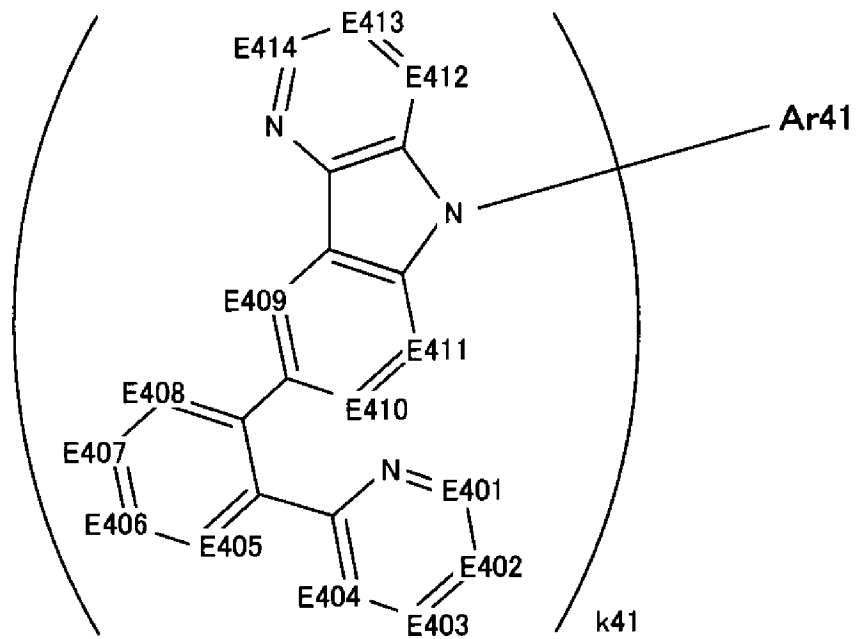
[請求項14]

前記窒素含有層は、下記一般式 (4) で表される構造を有する化合物を含有する

請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の透明電極。

[化8]

一般式(4)



[ただし一般式(4)中、

E401～E414は、各々-C(R41)=を表し、

前記R41は水素原子(H)または置換基を表し、

Ar41は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表し、

k41は3以上の整数を表す。]

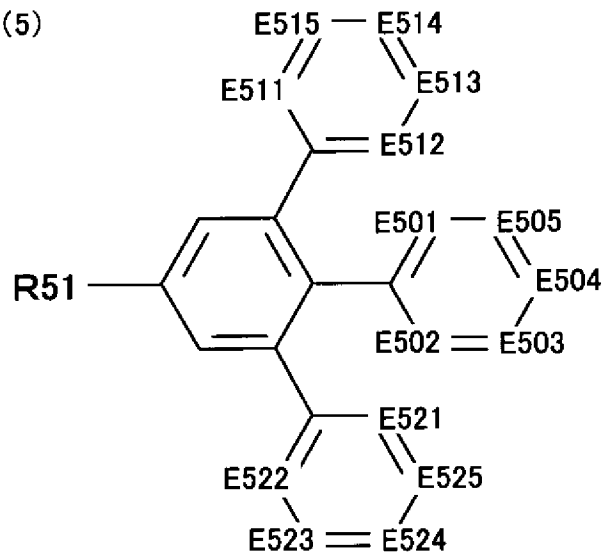
[請求項15]

前記窒素含有層は、下記一般式(5)で表される構造を有する化合物を含有する

請求項1～6の何れかに記載の透明電極。

[化9]

一般式(5)



[ただし一般式(5)中、

R51は置換基を表し、

E501、E502、E511～E515、E521～E525は、
各々—C(R52)=または—N=を表し、

E503～E505は、各々—C(R52)=を表し、

前記R52は、水素原子(H)または置換基を表し、

E501およびE502のうち少なくとも1つは—N=であり、

E511～E515のうち少なくとも1つは—N=であり、

E521～E525のうち少なくとも1つは—N=である。]

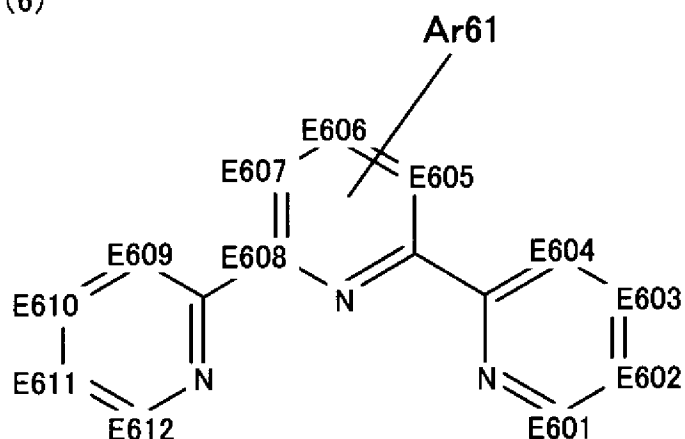
[請求項16]

前記窒素含有層は、下記一般式(6)で表される構造を有する化合物を含有する

請求項1～6の何れかに記載の透明電極。

[化10]

一般式(6)



[ただし一般式(6)中、

E601～E612は、各々-C(R61)-または-N=を表し

、

前記R61は水素原子(H)または置換基を表し、

Ar61は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表す。]

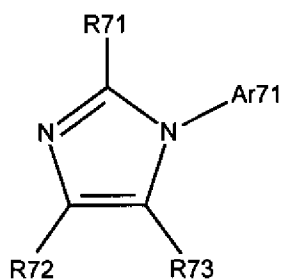
[請求項17]

前記窒素含有層は、下記一般式(7)で表される構造を有する化合物を含有する

請求項1～6のいずれか一項に記載の透明電極。

[化11]

一般式(7)



[ただし一般式(7)中、

R71～R73は、各々水素原子(H)または置換基を表し、

Ar71は、芳香族炭化水素環基あるいは芳香族複素環基を表す。

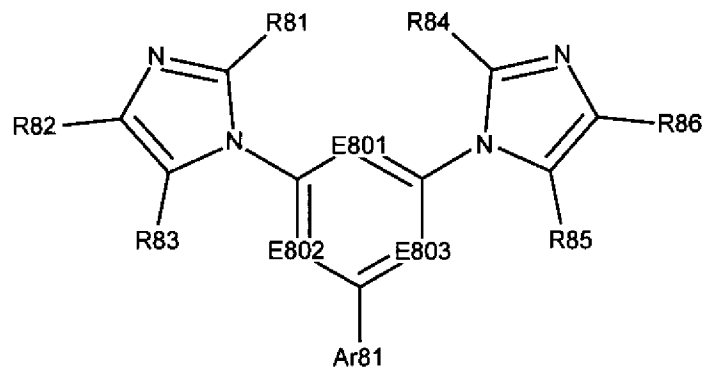
]

[請求項18] 前記窒素含有層は、下記一般式(8)で表される構造を有する化合物を含有する

請求項1～6のいずれか一項に記載の透明電極。

[化12]

一般式(8)



[ただし一般式(8)中、

R81～R86は、各々水素原子(H)または置換基を表し、

E801～E803は、各々-C(R87)=または-N=を表し、

、

前記R87は、水素原子(H)または置換基を表し、

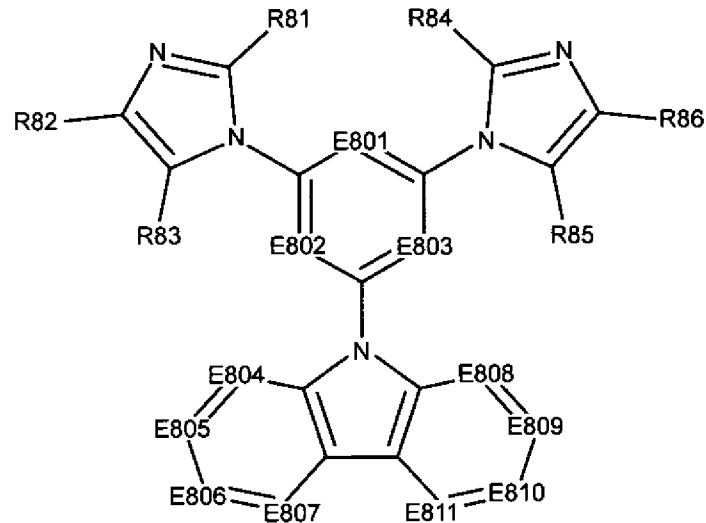
Ar81は、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表す。]

[請求項19] 前記窒素含有層は、下記一般式(8a)で表される構造を有する化合物を含有する

請求項18に記載の透明電極。

[化13]

一般式(8a)



〔ただし一般式(8a)中において、

E804～E811は、各々—C(R88)—または—N=を表し、

、

前記R88は、それぞれが水素原子(H)または置換基を表し、

E808～E811のうち少なくとも一つは—N=であり、

E804～E807、E808～E811は、各々互いに結合して新たな環を形成してもよい。〕

[請求項20] 請求項1～19の何れかに記載の透明電極を有する電子デバイス。

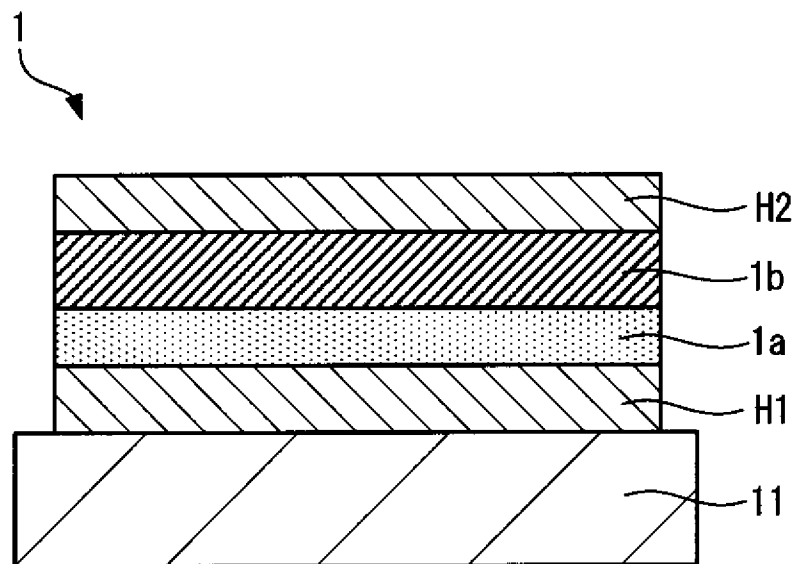
[請求項21] 前記電子デバイスが有機電界発光素子である請求項20に記載の電子デバイス。

[請求項22] 請求項1～19の何れかに記載の透明電極と、前記透明電極に積層して設けられた発光機能層と、前記透明電極との間に前記発光機能層を挟持する状態で設けられた対向電極とを有する有機電界発光素子。

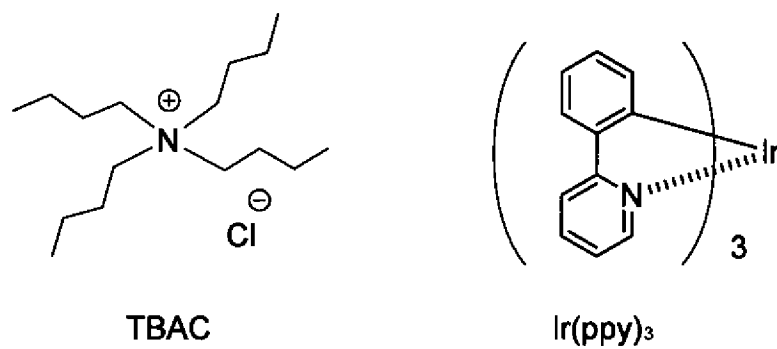
[請求項23] 前記発光機能層は、前記窒素含有層との間に前記電極層を挟持する位置に設けられた

請求項 2 2 記載の有機電界発光素子。

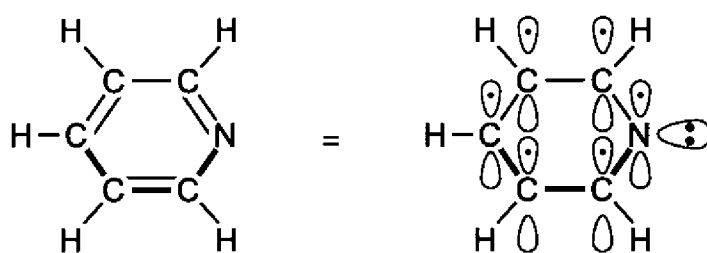
[図1]

FIG. 1

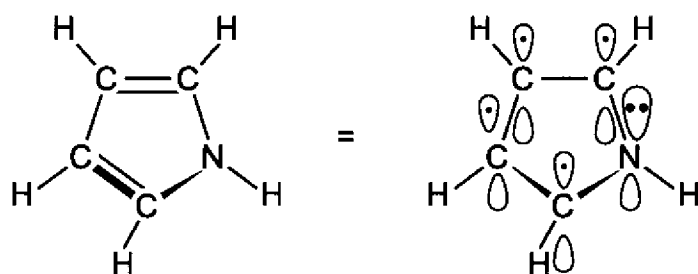
[図2]

FIG. 2

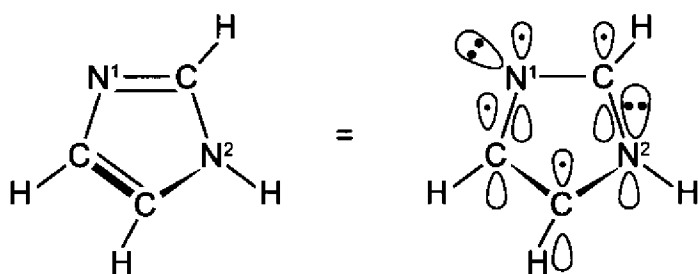
[図3]

FIG. 3

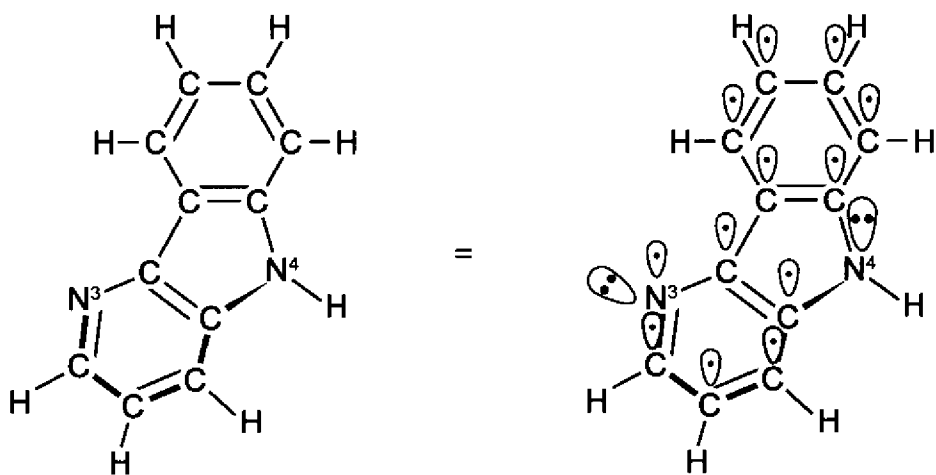
[図4]

FIG. 4

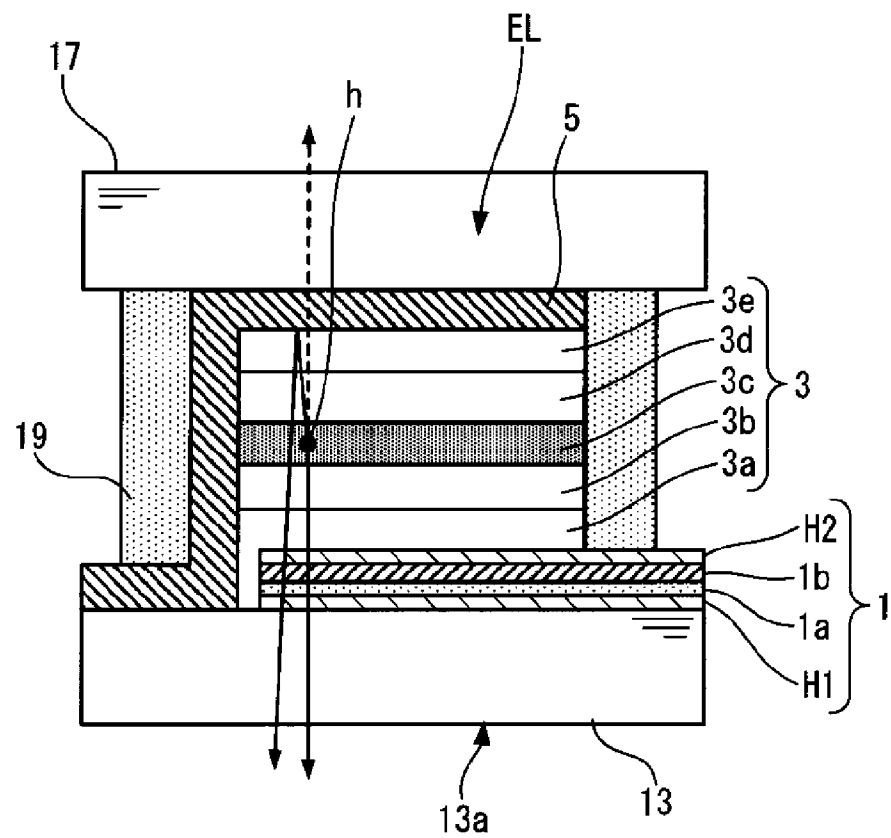
[図5]

FIG. 5

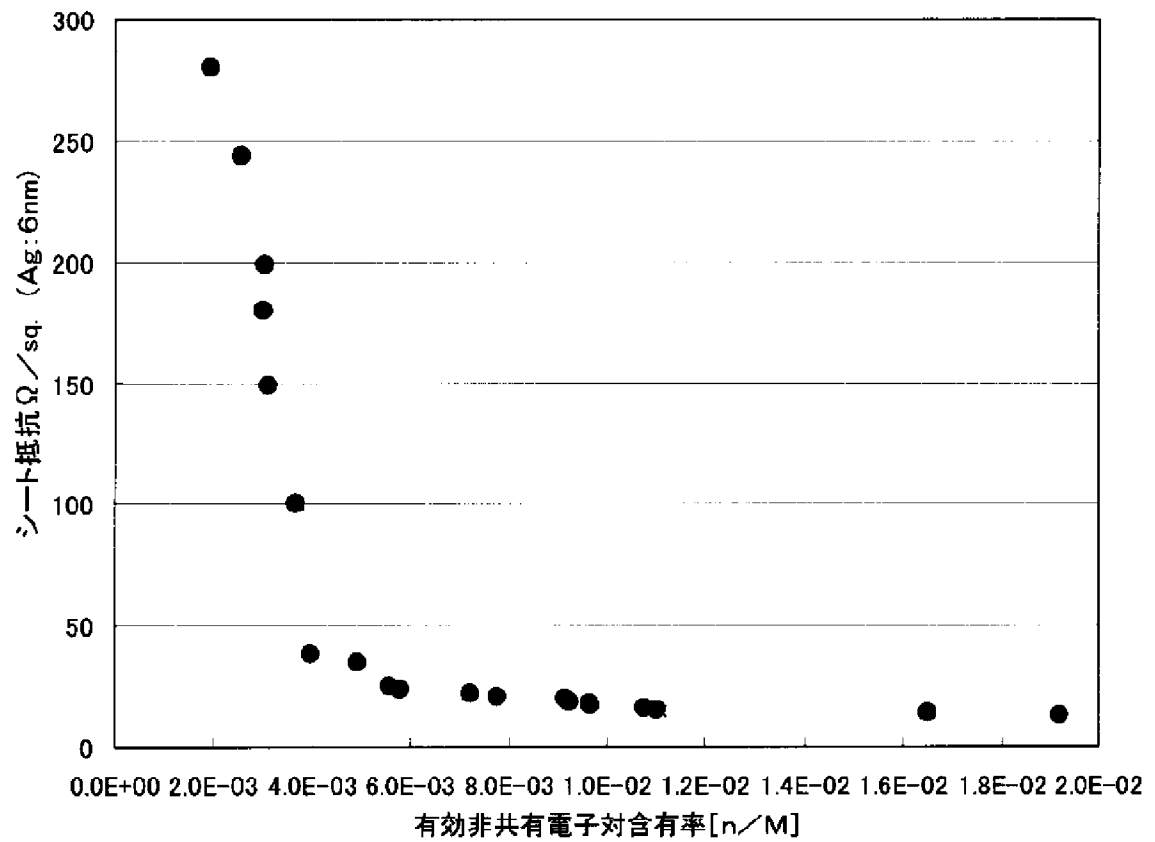
[図6]

FIG. 6

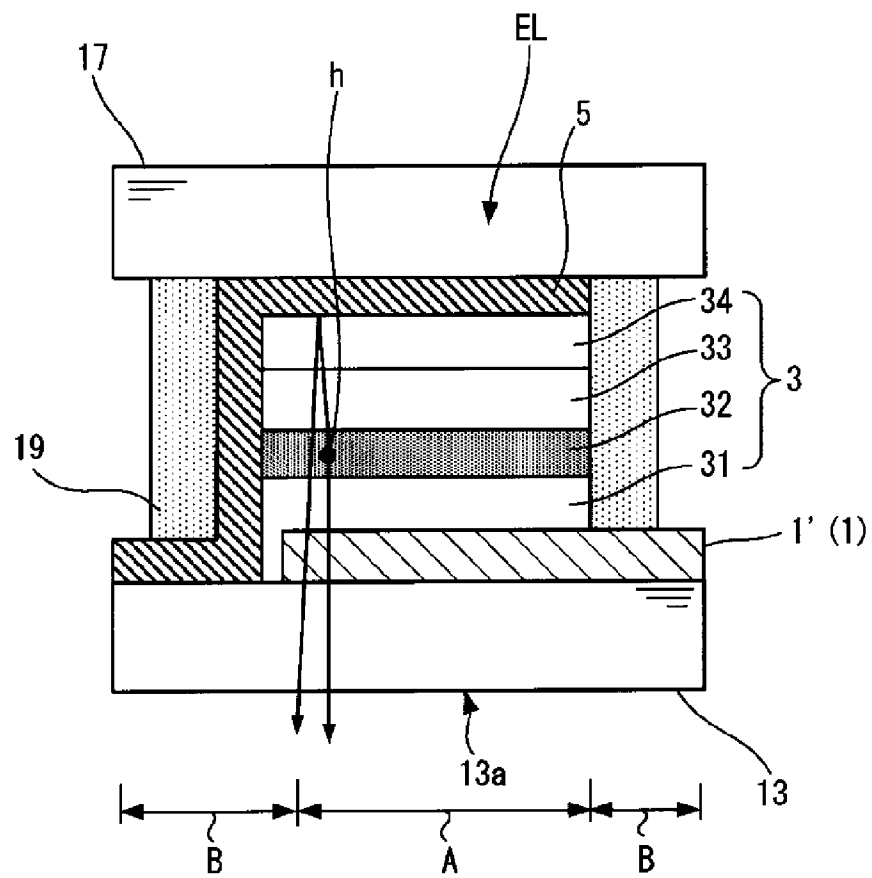
[図7]

FIG. 7

[図8]

FIG. 8

[図9]

FIG. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/28(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)n,
C07D405/14(2006.01)n, C07D409/14(2006.01)n, C07D471/04(2006.01)n

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)

H05B33/28, H01L51/50, C07D403/14, C07D405/14, C07D409/14, C07D471/04

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-313139 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 October 2002 (25.10.2002), paragraphs [0006], [0007], [0033], [0037], [0038], [0067], [0081]; fig. 1 (Family: none)	1-13, 15-18, 20-23
Y	JP 2011-77028 A (Hitachi Displays, Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0033], [0035], [0036], [0080] & US 2011/0057920 A1	1-13, 15-18, 20-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 March, 2014 (13.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050118

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-251675 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 04 November 2010 (04.11.2010), paragraphs [0134], [0147] & US 2012/0261654 A1 & US 2012/0326601 A1 & US 2009/0284138 A1 & EP 2123733 A2 & EP 2460866 A2 & EP 2479234 A1	7-9, 11-12 14
Y	WO 2011/004807 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 13 January 2011 (13.01.2011), paragraph [0076] (Family: none)	10, 13
Y	WO 2009/054253 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 30 April 2009 (30.04.2009), paragraphs [0121], [0127] & JP 2013-128122 A	15-16
Y A	JP 2005-44790 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 17 February 2005 (17.02.2005), paragraph [0050] (Family: none)	17-18 19
A	JP 2002-110365 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 April 2002 (12.04.2002), paragraphs [0071] to [0074] (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H05B33/28(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)n, C07D405/14(2006.01)n, C07D409/14(2006.01)n, C07D471/04(2006.01)n			
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. H05B33/28, H01L51/50, C07D403/14, C07D405/14, C07D409/14, C07D471/04			
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 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y	J P 2 0 0 2 - 3 1 3 1 3 9 A (三井化学株式会社) 2 0 0 2 . 1 0 . 2 5、段落【0 0 0 6】、【0 0 0 7】、【0 0 3 3】、【0 0 3 7】、【0 0 3 8】、【0 0 6 7】、【0 0 8 1】、図1 (ファミリーなし)	1-13、15-18、20-23	
Y	J P 2 0 1 1 - 7 7 0 2 8 A (株式会社 日立ディスプレイズ) 2 0 1 1 . 0 4 . 1 4、段落【0 0 3 3】、【0 0 3 5】、【0 0 3 6】、【0 0 8 0】 & US 2011/0057920 A1	1-13、15-18、20-23	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 1 3 . 0 3 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 2 5 . 0 3 . 2 0 1 4	
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） 中山 佳美 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1	2 0 3 9 1 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*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-251675 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010. 11. 04、段落【0134】、【0147】	7-9、11-12
A	& US 2012/0261654 A1 & US 2012/0326601 A1 & US 2009/0284138 A1 & EP 2123733 A2 & EP 2460866 A2 & EP 2479234 A1	14
Y	WO 2011/004807 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社)、2011. 01. 13、段落【0076】 (ファミリーなし)	10、13
Y	WO 2009/054253 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社)、2009. 04. 30、段落【0121】、【0127】 & JP 2013-128122 A	15-16
Y	JP 2005-44790 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2005. 02. 17、段落【0050】	17-18
A	(ファミリーなし)	19
A	JP 2002-110365 A (出光興産株式会社) 2002. 04. 12、段落【0071】乃至【0074】 (ファミリーなし)	1-23