

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-207352

(P2016-207352A)

(43) 公開日 平成28年12月8日 (2016. 12. 8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 5 B 33/10 (2006.01)	H O 5 B 33/10	3 K 1 0 7
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14	A
	H O 5 B 33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2015-85305 (P2015-85305)	(71) 出願人	000002897
(22) 出願日	平成27年4月17日 (2015. 4. 17)		大日本印刷株式会社
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(72) 発明者	徳永 圭治
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		F ターム (参考)	3K107 AA01 CC04 CC29 CC45 DD71
			DD80 DD87 FF05 GG06 GG26

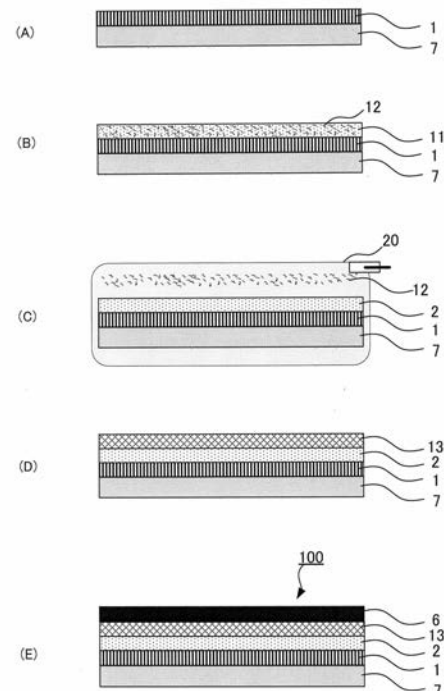
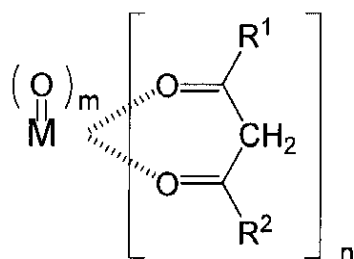
(54) 【発明の名称】 デバイスの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電荷輸送層の濡れ性を改善すると共に、素子特性を向上するデバイスの製造方法を提供する。

【解決手段】沸点が400以下である配位子を含む下記一般式 (I) で表される化合物と、溶媒とを含有するインクを調製し、いずれかの層上に塗布し、加熱して溶媒を除去することにより成膜し、配位子が気化する条件下で加熱減圧することにより電荷輸送層を形成する。

一般式 (I)



【選択図】 図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に対向する 2 つ以上の電極と、そのうちの 2 つの電極間に配置された、沸点が 1013 . 25 h P a において 400 以下である配位子を含む下記一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層を有するデバイスの製造方法であって、

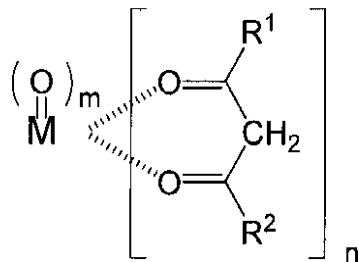
沸点が 1013 . 25 h P a において 400 以下である配位子を含む下記一般式 (I) で表される化合物と、溶媒とを含有する電荷輸送層形成用インクを調製する工程と、

前記電荷輸送層形成用インクを、前記電極上のいずれかの層上に塗布し、加熱して前記溶媒を除去することにより成膜する工程と、

前記成膜された膜上に任意の層が積層される前に、前記成膜された膜を、前記配位子が気化する条件下で加熱減圧することにより電荷輸送層を形成する工程とを有する、デバイスの製造方法。

【化 1】

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、M は、モリブデン、タングステン、及びバナジウムの少なくとも 1 種であり、R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよく、ヘテロ原子を含んでいても良い、脂肪族炭化水素基、芳香環基、又はこれらの組み合わせを表す。n は 1 ~ 3 の正数を示し、m は 0 ~ 2 の正数を示す。)

【請求項 2】

前記電荷輸送層形成用インクが、更に正孔輸送性化合物を含有する、請求項 1 に記載のデバイスの製造方法。

【請求項 3】

前記電荷輸送層が、正孔注入輸送層及び電荷発生層の少なくとも 1 つである、請求項 1 又は 2 に記載のデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の有機金属錯体を用いて正孔注入輸送層や電荷発生層等の電荷輸送層を形成するデバイスの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電荷輸送層を有する有機物を用いたデバイスは、有機エレクトロルミネセンス素子 (以下、有機 E L 素子という。) 、有機トランジスタ、有機太陽電池、有機半導体等、広範な基本素子及び用途への展開が期待されている。また、その他に電荷輸送層を有するデバイスには、量子ドット発光素子、酸化物系化合物太陽電池等がある。

【0003】

有機 E L 素子は、発光層に到達した電子と正孔とが再結合する際に生じる発光を利用した電荷注入型の自発光デバイスである。この有機 E L 素子は、1987 年に T . W . T a n g らにより蛍光性金属キレート錯体とジアミン系分子とからなる薄膜を積層した素子が

低い駆動電圧で高輝度な発光を示すことが実証されて以来、活発に開発されている。

【0004】

有機EL素子の素子構造は、陰極／有機層／陽極から構成される。この有機層は、初期の有機EL素子においては発光層／正孔注入層とからなる2層構造であったが、現在では、高い発光効率と長駆動寿命を得るために、電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層とからなる5層構造など、様々な多層構造が提案されている。

これら電子注入層、電子輸送層、正孔輸送層、正孔注入層などの発光層以外の層には、電荷を発光層へ注入・輸送しやすくする効果、あるいはブロックすることにより電子電流と正孔電流のバランスを保持する効果や、光エネルギー励起子の拡散を抑制するなどの効果があるといわれている。

10

【0005】

電荷輸送能力および電荷注入能力の向上を目的として、酸化性化合物を、正孔輸送性材料に混合して電気伝導度を高くすることが試みられている。

例えば、特許文献1～4においては、酸化性化合物すなわち電子受容性化合物として、化合物半導体である金属酸化物が用いられている。注入特性や電荷移動特性が良い正孔注入層を得ることを目的として、例えば五酸化バナジウムや三酸化モリブデンなどの金属酸化物を用いて蒸着法で薄膜を形成したり、或いはモリブデン酸化物とアミン系の低分子化合物との共蒸着により混合膜を形成している。

特許文献5においては、三酸化モリブデンの塗膜形成の試みとして、三酸化モリブデンを物理的に粉碎して作製した微粒子を溶液に分散させてスラリーを作製し、それを塗工して正孔注入層を形成して長寿命な有機EL素子を作製することが記載されている。

20

【0006】

特許文献6においては、本出願人により、正孔注入輸送層用材料として、モリブデン錯体と特定の構造を有する化合物との反応生成物を用いた正孔注入輸送層を含有するデバイスが開示されている。特許文献6には、正孔注入輸送層に、前記モリブデン錯体と特定の構造を有する化合物との反応生成物を用いることで、溶液塗布法による正孔注入輸送層の形成が可能で、デバイスの寿命の向上が可能であると記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

30

【特許文献1】特開2006-155978号公報

【特許文献2】特開2007-287586号公報

【特許文献3】特許第3748110号公報

【特許文献4】特許第2824411号公報

【特許文献5】特開2008-041894号公報

【特許文献6】国際公開第2013/061720号

【特許文献7】特開2013-232315号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

40

しかしながら、本発明者らは、有機金属錯体を用いた正孔注入輸送層上に塗布法により発光層や正孔輸送層等を形成することを試みたところ、有機金属錯体を用いた正孔注入輸送層は、公知の有機材料を用いた正孔注入輸送層と比較して、表面の濡れ性が劣る傾向があることがわかった。濡れ性が悪いと、ハジキが起こり平滑性の悪い膜しか形成できず、短絡の原因になったり正孔注入効率が低下し、素子特性が低下する。さらに本発明者らは検討を行い、有機金属錯体を用いた正孔注入輸送層の濡れ性不良の要因を突き止めた。すなわち、正孔注入輸送層は、有機金属錯体及びその反応生成物の少なくとも1つを有機溶剤に溶解乃至分散させたインクを塗布して、有機溶剤を乾燥することにより形成されるが、当該乾燥時の加熱により、有機金属錯体の配位子の一部が脱離し、正孔注入輸送層表面に配位子が露出し、この配位子が濡れ性に影響を及ぼし、素子特性を低下する原因となっ

50

ていると考えられた。

【 0 0 0 9 】

特許文献 7 には、本発明者らが、有機金属錯体を用いた正孔注入輸送層表面の濡れ性を改善することが可能な有機 EL 素子の製造方法として、正孔注入輸送層に含まれる有機金属錯体の配位子に対して溶解性を有する溶剤を用いたリンス処理を行うことにより、濡れ性が向上することを開示している。しかしながら、当該方法によれば、正孔注入輸送層上に上記溶剤を塗布して配位子を除去するような表面処理を行うことから、層表面付近に存在する配位子しか除去されない。また、層表面に溶剤を接触させることから、層の一部が溶解したり表面荒れが発生する恐れもあった。層の一部が溶解したり表面荒れが発生すると素子特性が劣化する恐れがある。当該リンス処理を大面積に対して均等に行うことは困難であった。また、層表面に溶剤を接触させることから、溶剤に不純物を含む場合には層表面に不純物が付着する恐れもあり、リンスに用いる溶剤の管理も重要となる。

上記のような問題を解決して、デバイスの素子特性を更に向上することが望まれている。

【 0 0 1 0 】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、特定の有機金属錯体を用いた電荷輸送層の濡れ性を改善すると共に、素子特性を向上するデバイスの製造方法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】

【 0 0 1 1 】

本発明のデバイスの製造方法は、基板上に対向する 2 つ以上の電極と、そのうちの 2 つの電極間に配置された、沸点が 1 0 1 3 . 2 5 h P a において 4 0 0 以下である配位子を含む下記一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層を有するデバイスの製造方法であって、

沸点が 1 0 1 3 . 2 5 h P a において 4 0 0 以下である配位子を含む下記一般式 (I) で表される化合物と、溶媒とを含有する電荷輸送層形成用インクを調製する工程と、

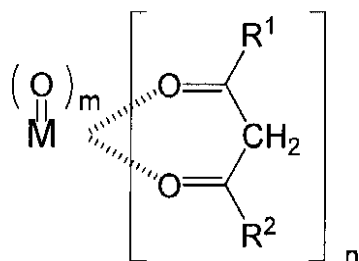
前記電荷輸送層形成用インクを、前記電極上のいずれかの層上に塗布し、加熱して前記溶媒を除去することにより成膜する工程と、

前記成膜された膜上に任意の層が積層される前に、前記成膜された膜を、前記配位子が気化する条件下で加熱減圧することにより電荷輸送層を形成する工程とを有することを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

【化 1】

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、M は、モリブデン、タングステン、及びバナジウムの少なくとも 1 種であり、R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよく、ヘテロ原子を含んでいても良い、脂肪族炭化水素基、芳香環基、又はこれらの組み合わせを表す。n は 1 ~ 3 の正数を示し、m は 0 ~ 2 の正数を示す。)

【 0 0 1 3 】

本発明のデバイスの製造方法によれば、沸点が 1 0 1 3 . 2 5 h P a において 4 0 0

以下である配位子を含む前記一般式(Ⅰ)で表される化合物と、溶媒とを含有する電荷輸送層形成用インクを、前記電極上のいずれかの層上に塗布し、加熱して前記溶媒を除去することにより成膜する工程において、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物から前記配位子が一部脱離する。そして、前記成膜された膜上に任意の層が積層される前に、前記成膜された膜を前記配位子が気化する条件下で加熱減圧することにより、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物から一部脱離された配位子を、膜表面及び膜内部から膜外に除去することが可能になる。当該電荷輸送層表面に存在していた前記脱離された配位子を除去することによって、濡れ性が向上し、密着性良く表面平滑性に優れた層を積層可能となり、更に、形成された電荷輸送層の内部に存在していた前記脱離された配位子を除去することによって、電荷輸送性が向上し、これらのことから素子特性が向上すると推定される。

10

【0014】

本発明のデバイスの製造方法においては、前記電荷輸送層形成用インクが、更に正孔輸送性化合物を含有することが、駆動電圧の低下や素子寿命を向上させる点から好ましい。

【0015】

また、本発明に係るデバイスの製造方法においては、前記電荷輸送層は、正孔注入輸送層及び電荷発生層の少なくとも1つであることが、好ましい態様として挙げられる。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、特定の有機金属錯体を用いた電荷輸送層の濡れ性を改善すると共に、素子特性を向上するデバイスの製造方法を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明に係るデバイスの製造方法の一例を示す工程図である。

【図2】本発明に係るデバイスの製造方法により製造される有機デバイスの基本的な層構成を示す断面概念図である。

【図3】本発明に係るデバイスの製造方法により製造されるデバイスの一実施形態である有機EL素子の層構成の一例を示す断面模式図である。

【図4】本発明に係るデバイスの製造方法により製造されるデバイスの一実施形態である有機EL素子の層構成の他の一例を示す断面模式図である。

【図5】本発明に係るデバイスの製造方法により製造されるデバイスの一実施形態である有機EL素子の層構成の他の一例を示す断面模式図である。

30

【図6】本発明に係るデバイスの製造方法により製造されるデバイスの別の実施形態である有機トランジスタの層構成の一例を示す断面模式図である。

【図7】本発明に係るデバイスの製造方法により製造されるデバイスの別の実施形態である有機トランジスタの層構成の他の一例を示す断面模式図である。

【図8】本発明に係るデバイスの製造方法により製造されるデバイスの一実施形態である有機EL素子の層構成の他の一例を示す断面模式図である。

【図9】合成例1で得られた反応生成物1のTOF-SIMS測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

40

以下、本発明のデバイスの製造方法について、詳細に説明する。

本発明のデバイスの製造方法は、基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された、沸点が1013.25 hPaにおいて400以下である配位子を含む下記一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層を有するデバイスの製造方法であって、

沸点が1013.25 hPaにおいて400以下である配位子を含む下記一般式(Ⅰ)で表される化合物と、溶媒とを含有する電荷輸送層形成用インクを調製する工程と、

前記電荷輸送層形成用インクを、前記電極上のいずれかの層上に塗布し、加熱して前記溶媒を除去することにより成膜する工程と、

前記成膜された膜上に任意の層が積層される前に、前記成膜された膜を、前記配位子が

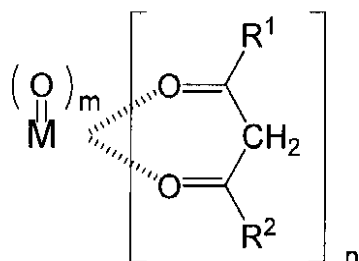
50

気化する条件下で加熱減圧することにより電荷輸送層を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0019】

【化2】

一般式 (I)



10

(一般式 (I) 中、M は、モリブデン、タングステン、及びバナジウムの少なくとも 1 種であり、R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよく、ヘテロ原子を含んでいても良い、脂肪族炭化水素基、芳香環基、又はこれらの組み合わせを表す。n は 1 ~ 3 の正数を示し、m は 0 ~ 2 の正数を示す。)

20

【0020】

なお、本発明において電荷輸送層とは、正孔及び電子の少なくとも 1 つを輸送する機能を有する層であり、電荷注入機能や電荷発生機能を有していても良い。

本発明における一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層は、中でも、正孔注入輸送層、及び電荷発生層の少なくとも 1 つとして好適に用いられる。なお、本発明において電荷発生層とは、電界が形成されるときに、正孔と電子を発生する層であるが、その発生界面は、電荷発生層内でもよく、また電荷発生層と他層の界面もしくはその近傍でも良い。

【0021】

本発明のデバイスの製造方法について図面を参照しながら説明する。

図 1 (A) ~ (E) は、本発明のデバイスの製造方法の一例を示す工程図である。まず、沸点が 1013.25 hPa において 400 以下である配位子を含む前記一般式 (I) で表される化合物と、溶媒とを含有する電荷輸送層形成用インクを調製する (図示せず)。一方で、図 1 (A) に示すように、電極 1 を備えた基板 7 を準備する。次に、図 1 (B) に示すように、電極 1 上に、前記電荷輸送層形成用インクを、塗布し、加熱して前記溶媒を除去することにより成膜し、電荷輸送層前駆層 11 を形成する。当該加熱工程により、前記電荷輸送層前駆層 11 において、前記一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種に含まれていた前記配位子の一部が脱離し、脱離した配位子 12 が存在するようになることと推定される。次いで、図 1 (C) に示すように、前記成膜された電荷輸送層前駆層 11 上に任意の層が積層される前に、前記成膜された電荷輸送層前駆層 11 を、加熱減圧装置内 20 で前記配位子が気化する条件下で加熱減圧することにより、一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層 2 を形成する。当該配位子が気化する条件下で加熱減圧する工程において、前記脱離した配位子 12 が電荷輸送層 2 の外に除去されると推定される。続いて、図 1 (D) に示すように、デバイスの種類によって様々な機能を発揮する任意の層 13 を、前記電荷輸送層 2 上に積層する。次いで図 1 (E) に示すように、任意の層 13 上に電極 6 を形成する。このようにして、デバイス 100 が作製される。

30

40

【0022】

本発明のデバイスに用いられる前記一般式 (I) で表される化合物は、含まれる特定の遷移金属の反応性が高く、例えば正孔輸送性化合物との間で、或いは前記一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種同士で、電荷移動錯体を形成し易いと推

50

定される。また、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物は、無機化合物の遷移金属酸化物と異なり、有機金属錯体中に配位子として有機部分を含むため、隣接する有機層との界面の密着性も良好となると考えられる。

しかしながら、特定の有機金属錯体を用いた電荷輸送層は、公知の有機材料を用いた電荷輸送層と比較して、表面の濡れ性が劣る傾向があることがわかった。濡れ性が悪いと、ハジキが起こり平滑性の悪い膜しか形成できず、短絡の原因になったり例えば正孔注入効率が低下し、素子特性が低下する。

これは、分子の中心に金属が存在し、当該金属に配位子が配位した有機金属錯体と、溶媒とを含有する電荷輸送層形成用インクを、前記電極上のいずれかの層上に塗布し、加熱して前記溶媒を除去することにより成膜する工程において、前記有機金属錯体及びその酸化物の少なくとも1種から前記配位子が一部脱離することや元々余剰の配位子が膜中に存在することが原因と考えられた。当該一部脱離された配位子や余剰の配位子が、電荷輸送層表面に露出して電荷輸送層表面の濡れ性に影響を及ぼすと共に、電荷輸送層内部に存在して素子特性を低下する原因となっていると考えられた。

前記一般式(Ⅰ)で表される化合物の配位子は、融点が200以下、更には180以下等、溶媒の乾燥加熱温度よりも低い場合が多く、溶媒を除去する成膜時に液状になり易く、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物から配位子が一部脱離しやすい状況であると推定される。そして、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物の配位子はβジケトン構造を有するが、当該βジケトン構造は、一部脱離された配位子や余剰の配位子の状態においては、遷移金属と配位していないことから、電荷担体を捕捉し易い傾向があり、素子特性を低下する原因の1つになっていると考えられた。

【0023】

それに対して、本発明のデバイスの製造方法によれば、加熱して前記溶媒を除去することにより成膜する工程において、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種から前記配位子が一部脱離しても、前記成膜された膜上に任意の層が積層される前に、前記成膜された膜を前記配位子が気化する条件下で加熱減圧することにより、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種から一部脱離された配位子や余剰の配位子を、膜表面及び膜内部から、膜外に除去することが可能になる。当該電荷輸送層表面に存在していた前記脱離された又は余剰の配位子を除去することによって、層表面の濡れ性が向上し、表面平滑性に優れた層を密着性良く積層可能となる。更に、形成された電荷輸送層の内部に存在していた前記脱離された又は余剰の配位子やその他配位子由来の不純物、更には、混合される正孔輸送性化合物由来の開始剤や未架橋物等の不純物等が除去されることによって、形成された電荷輸送層の電荷輸送性が向上する。このように、表面平滑性に優れた層を電荷輸送層上に密着性良く積層可能となり、且つ、形成された電荷輸送層の電荷輸送性が向上することから素子特性が向上すると推定される。

なお、このような現象は、沸点が1013.25 hPaにおいて400以下である配位子を含む特定の有機金属錯体である前記一般式(Ⅰ)で表される化合物と溶剤とを含むインクを用いて塗布法により成膜した場合に特有の現象である。本発明はこのような特有の課題を前記成膜された膜上に任意の層が積層される前に、前記成膜された膜を前記配位子が気化する条件下で加熱減圧することにより、解決したものである。

本発明の、成膜された膜を前記配位子が気化する条件下で加熱減圧する方法によれば、特許文献7のリンス処理法に比べて、膜内部に存在する配位子が除去できることにより素子特性が更に向上するほか、プロセスが容易であり生産性が高くなる。

【0024】

なお、電荷移動錯体を形成していることは、例えば、¹H NMR測定により、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を電荷輸送性化合物の溶液へ混合した場合、電荷輸送性化合物の6~10 ppm付近に観測される芳香環に由来するプロトンシグナルの形状やケミカルシフト値が、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を混合する前と比較して変化する現象が観測されることによって示唆される。

以下、本発明に係るデバイスの製造方法の各工程について詳細に説明する。

【0025】

1. 電荷輸送層形成用インク調製工程

本発明における電荷輸送層形成用インク調製工程は、沸点が1013.25 hPaにおいて400以下である配位子を含む下記一般式(I)で表される化合物と、溶媒とを含有する電荷輸送層形成用インクを調製する工程である。

(1) 一般式(I)で表される化合物

本発明に用いられる特定の有機金属錯体は、沸点が1013.25 hPaにおいて400以下である配位子を含む下記一般式(I)で表される化合物である。

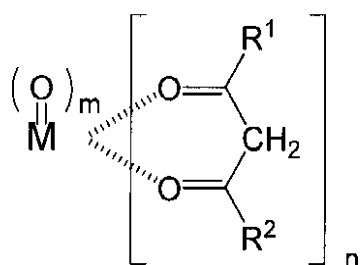
本発明に用いられる下記一般式(I)で表される化合物は、1種単独ではなく、2種以上混合して用いられても良い。

10

【0026】

【化3】

一般式(I)



20

(一般式(I)中、Mは、モリブデン、タングステン、及びバナジウムの少なくとも1種であり、R¹及びR²は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよく、ヘテロ原子を含んでいても良い、脂肪族炭化水素基、芳香環基、又はこれらの組み合わせを表す。nは1～3の正数を示し、mは0～2の正数を示す。)

【0027】

前記Mは、モリブデン、タングステン、及びバナジウムの少なくとも1種であるが、中でも、モリブデンであることが、一般式(I)で表される化合物の反応性が高くなり、電荷輸送機能や電荷発生機能が向上する点から好ましい。

30

【0028】

R¹及びR²は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、直鎖、分岐又は環状の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基、或いは、単環又は多環芳香環基、或いは、これらの組み合わせが挙げられ、ヘテロ原子として、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が含まれていてもよい。

R¹及びR²の脂肪族炭化水素基、芳香環基、又はこれらの組み合わせが有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、メトキシ基などのアルコキシ基、シクロヘキシルオキシ基などのシクロアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基、メチルチオ基などのアルキルチオ基、フェニルチオ基などのアリールチオ基、アセチル基などのアシル基、アセトキシ基などのアシルオキシ基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

40

【0029】

R¹及びR²としては、メチル基などのアルキル基、シクロペンチル基などのシクロアルキル基、ビニル基などのアルケニル基、エチニル基などのアルキニル基、フェニル基などのアリール基、ピリジル基などの芳香族複素環基、ピロリジル基などの脂肪族複素環基、ベンジル基などのアリールアルキル基、1,3,5-トリメチルフェニル基などのアルキルアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

R¹及びR²の各々の炭素数としては、各種溶剤に対する溶解性の点から、適宜選択されれば良いが、電荷輸送機能や電荷発生機能の点から、炭素数が1～20であることが好

50

ましい。

【0030】

また、 R^1 及び R^2 における置換基を有する脂肪族炭化水素基、芳香環基、又はこれらの組み合わせとしては、例えば、ヘプタフルオロプロピル基などのフッ化炭化水素基等のハロゲン化炭化水素基、メトキシメチル基などのアルコキシアルキル基、メトキシフェニル基などのアルコキシアリール基、フェノキシメチル基などのアリールオキシアルキル基、メチルチオメチル基などのアルキルチオアルキル基、メチルチオフェニル基などのアルキルチオアリール基、フェニルチオメチル基などのアリールチオアルキル基、アセチルメチル基などのアシルアルキル基、アセチルフェニル基などのアシルアリール基、アセトキシプロピル基などのアシルオキシアルキル基、アセトキシフェニル基などのアシルオキシアリール基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0031】

本発明においては、前記 R^1 及び R^2 の炭素数の合計が5以上であることが、電荷輸送機能や電荷発生機能が向上する点から好ましい。前記 R^1 及び R^2 の炭素数の合計が5以上であると、溶剤溶解性が向上して溶液塗布法により安定して成膜可能であり、且つ、当該化合物同士が凝集し難く塗膜中での分散性や分散安定性が向上するためと推定される。また、前記 R^1 及び R^2 の炭素数の合計が5以上であると、正孔輸送性化合物との親和性も向上し、電荷移動錯体を効率よく形成するようになり、電荷輸送能力や電荷発生能力が向上すると推定される。

また、前記 R^1 及び R^2 の少なくとも一方は、炭素数が4以上であることが、デバイスの素子特性の向上の点から好ましく、溶液塗布法による電荷輸送層の形成が容易となることから好ましい。ここでの炭素数は、置換基の炭素数も含まれる。

20

なお、前記 R^1 及び R^2 の炭素数の合計は、各種溶剤に対する溶解性の点から、適宜選択されれば良いが、電荷輸送機能や電荷発生機能の点から、40以下であることが好ましく、更に30以下であることが好ましく、より更に20以下であることが好ましい。

【0032】

中でも、前記 R^1 及び R^2 の少なくとも一方は、脂肪族炭化水素基を含み、且つ炭素数が4以上であることが好ましく、具体的には、前記 R^1 及び R^2 の少なくとも一方が、炭素数が4以上であって且つ、直鎖、分岐又は環状の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基、アルコキシアルキル基、アルコキシアリール基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルキルチオアリール基、アリールチオアルキル基、アシルアルキル基、アシルアリール基、アシルオキシアルキル基、及びアシルオキシアリール基よりなる群から選択される1種以上であることが好ましい。 R^1 及び R^2 の少なくとも一方が、これらの、炭素数が4以上であって且つ脂肪族炭化水素基を含む場合には、溶剤溶解性の向上や、正孔輸送性化合物との相溶性が向上し、溶液塗布法による電荷輸送層の形成が容易となり、且つ、電荷輸送機能や電荷発生機能が向上して、デバイスの素子特性が向上する。

30

【0033】

なお、前記一般式(I)で表される化合物の配位子は、ケトン基を2つ有することから親水性溶剤にも溶解し得るというメリットがある。また、 R^1 及び R^2 を適宜選択することにより疎水性溶剤にも溶解し得る。電荷輸送層を塗布法で形成する際に下層を溶解しないような溶剤に溶解性を有するように、 R^1 及び R^2 を適宜選択することが好ましい。

40

例えば1-ブタノール等のアルコールのような、後述する親水性溶剤に溶解性を有するようにするためには、 R^1 及び R^2 の各々の炭素数が1~12の中から適宜選択することが好ましく、更に1~8の中から適宜選択することが好ましい。

【0034】

配位子は、沸点が1013.25 hPaにおいて400 以下である配位子を選択して用いる。沸点が1013.25 hPaにおいて400 以下である配位子であれば、後述する加熱減圧装置により、沸点が1013.25 hPaにおいて400 以下である配位子が気化する条件を容易に設定可能であり、後述する加熱減圧する工程において、層表面及び層内部に存在する、前記脱離した配位子が電荷輸送層の外に除去される。

50

除去され易くなる点から、配位子は、沸点が 1 0 1 3 . 2 5 h P a において 3 4 0 以下であることが好ましく、更に 2 5 0 以下であることが好ましい。

一方で、電荷輸送層形成用インクから溶剤を乾燥することにより電荷輸送層前駆層を成膜する際に、電荷輸送層形成用インクに含まれる溶剤と同時に配位子が完全に除去されることを抑制する点から、配位子の 1 0 1 3 . 2 5 h P a における沸点は、電荷輸送層形成用インクにおいて組み合わせて用いられる溶剤の 1 0 1 3 . 2 5 h P a における沸点よりも 1 5 以上高いことが好ましく、更に 3 0 以上高いことが好ましい。配位子の 1 0 1 3 . 2 5 h P a における沸点は、具体的には 1 3 0 以上であることが好ましい。

溶剤と同時に配位子が完全に除去されるような条件で層を形成すると、溶剤と同時に配位子が除去されるときに、一般式 (I) で表される化合物から配位子がはずれた部位に溶剤が配位子として配位する可能性がある。一般式 (I) で表される化合物に溶剤が配位すると、一般式 (I) で表される化合物とは異なる化合物となって電荷輸送性が低下したり、当該溶剤の配位の影響で分子間距離が広がり一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層が緻密になり難くなることが推定される (有機合成化学 24 巻 5 号 (1966))。そのため、溶剤を除去した後に、配位子を除去するような条件で層を形成するように、配位子と溶剤との組み合わせを選択することが好ましい。

【 0 0 3 5 】

本発明で用いられる前記一般式 (I) で表される化合物としては、m が 1 である化合物、m が 2 である化合物が含まれていることが好ましい。中でも、前記一般式 (I) で表される化合物において、m が 1 である化合物、及び m が 2 である化合物より選択される 1 種以上が 5 0 質量 % 以上であることが好ましく、更に 7 0 質量 % 以上であることが、電荷発生機能が向上する点から好ましい。本発明で用いられる前記一般式 (I) で表される化合物は、m が 1 ~ 2 であることが好ましい。

また、n は、中でも、2 ~ 3 の正数であることが好ましい。前記一般式 (I) で表される化合物中に、n が 2 である化合物が含まれていることが好ましい。

中でも、前記一般式 (I) で表される化合物において、m が 1 及び n が 2 である化合物、及び m が 2 及び n が 2 である化合物より選択される 1 種以上が 5 0 質量 % 以上であることが好ましく、更に 7 0 質量 % 以上であることが、電荷輸送機能や電荷発生機能が向上する点から好ましい。

【 0 0 3 6 】

また、当該電荷輸送層を後述する正孔輸送性化合物との混合層とする場合には、前記一般式 (I) で表される化合物は、トルエン、キシレン、アニソール、o - ジクロロベンゼン、p - ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、及び安息香酸エチルよりなる群から選択される少なくとも 1 種の芳香族炭化水素基を含む溶剤に 2 5 度で 0 . 1 質量 % 以上溶解することが好ましく、中でも、トルエン、キシレン、アニソール、及びメシチレンよりなる群から選択される少なくとも 1 種の芳香族炭化水素系溶剤に 2 5 度で 0 . 1 質量 % 以上溶解することが好ましい。これら芳香族炭化水素系溶剤が正孔輸送性化合物の良溶媒で且つデバイス性能に悪影響を与え難い溶剤であることから、高寿命なデバイスが得られる点からである。

【 0 0 3 7 】

前記一般式 (I) で表される化合物は、市販で入手可能でない場合には、下記のように調製することができる。

モリブデン、タングステン、及びバナジウムの少なくとも 1 種を含む金属錯体と、下記一般式 (I I) で表される化合物との混合物を加熱して調製することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

10

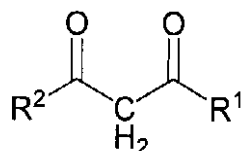
20

30

40

【化 4】

一般式 (I I)



(一般式 (I I) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、一般式 (I) と同様である。)

【0039】

10

モリブデン、タングステン、及びバナジウムの少なくとも1種を含む金属錯体と、下記一般式 (I I) で表される化合物との混合物を加熱して調製する場合には、当該反応生成物の中に、前記一般式 (I) で表される化合物の他に、前記一般式 (I) で表される化合物の二量体や多量体が含まれると推定される。しかしながら、これらの二量体や多量体も溶剤に溶解する限り、前記一般式 (I) で表される化合物と同様に機能すると推定されることから、これらの二量体や多量体も含まれているまま使用しても良い。

【0040】

20

原料として用いられるモリブデン、タングステン、及びバナジウムの少なくとも1種を含む金属錯体は、モリブデン、タングステン、及びバナジウムの少なくとも1種の金属を含む配位化合物であって、モリブデン、タングステン、及びバナジウムの少なくとも1種の金属の他に配位子を含む。但し、原料として用いられる前記モリブデン錯体及びタングステン金属錯体としては、酸化数 - 2 から + 6 までの錯体がある。また、バナジウム錯体としては、酸化数が - 3 から + 5 までの錯体がある。

配位子の種類は適宜選択され、特に限定されないが、前記一般式 (I I) で表される化合物との相溶性の点からは、炭素原子を含むことが好ましく、更に炭素原子と酸素原子を含むことが好ましい。また、配位子は、例えば 200 以下などの比較的低温で錯体から分解するものであることが好ましい。

【0041】

単座配位子としては、例えば、アシル、カルボニル、チオシアネート、イソシアネート、シアネート、イソシアネート、ハロゲン原子等が挙げられる。中でも、比較的低温で分解しやすいカルボニルが好ましい。

30

また、配位子としては、単座配位子又は二座配位子が、モリブデン錯体の反応性が高くなる点から好ましい。錯体自身が安定になりすぎると反応性が劣る場合がある。原料として用いられるモリブデン錯体又はタングステン錯体は、例えば、特開 2010 - 272891 の段落 0048 ~ 0059 に記載の反応生成物の原料となっているモリブデン錯体又はタングステン錯体を適宜選択して用いることができる。また、酸化数 0 以下のバナジウム錯体としては、例えば、金属カルボニル $[\text{V}^{\text{I I I}}(\text{CO})_5]^{-3}$ 、 $[\text{V}^{\text{I}}(\text{CO})_6]^{-}$ 、 $[\text{V}(\text{CO})_6]$ 等が挙げられる。酸化数 2 のバナジウム錯体としては、例えば、 $[\text{V}^{\text{I I}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、シクロペンタジエニル錯体 $[\text{V}(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 等が挙げられる。酸化数 3 のバナジウム錯体としては、例えば、 $[\text{V}^{\text{I I I}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{V}^{\text{I I I}}\text{Cl}_3\{\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_2]$ 等が挙げられる。酸化数 4 のバナジウム錯体としては、例えば、 $[\text{V}^{\text{I V}}\text{Cl}_4]$ 、 $[\text{V}^{\text{I V}}\text{OCl}_2\{\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_2]$ 等が挙げられる。酸化数 5 のバナジウム錯体としては、例えば、 $[\text{V}^{\text{V}}\text{OCl}_3]$ 、 $[\text{V}^{\text{V}}\text{F}_6]^{-}$ 等が挙げられる。

40

原料として用いられるモリブデン、タングステン、及びバナジウムの少なくとも1種を含む金属錯体としては、ヘキサカルボニルモリブデン、ヘキサカルボニルタングステン、ヘキサカルボニルバナジウム等が、反応性の点から好適に用いられる。

【0042】

前記一般式 (I I) で表される化合物としては、前記 R^1 、 R^2 の任意の組み合わせが挙げられる。

50

前記一般式 (I I) で表される化合物は、市販で入手可能な他、例えば、金属触媒存在下、酸塩化物とハロゲン化合物を用いたクロスカップリング反応等により合成で入手可能である。

前記一般式 (I I) で表される化合物は、前記一般式 (I) で表される化合物の原料であるが、前記特定の金属錯体の溶剤として機能することが好ましい。中でも、前記一般式 (I I) で表される化合物が前記特定の金属錯体を 25 で 1 質量% 以上溶解することが好ましく、5 質量% 以上溶解することが更に好ましく、10 質量% 以上溶解することがより更に好ましい。この場合、前記一般式 (I) で表される化合物を得る工程において、他の溶剤が不要又は少量添加で反応可能となり、反応効率が高くなり、且つ、デバイスの寿命が向上する。

10

前記一般式 (I I) で表される化合物は、25 で液体であることが好ましいが、25 で液体であるものに限定されるものではない。

前記一般式 (I I) で表される化合物は、合成反応時に前記モリブデン錯体の溶剤として機能することが容易になる点から、融点が 150 以下であることが好ましく、更に 80 以下であることが好ましい。また、粘度が 20 mPa・s 以下であることが好ましい。

【0043】

前述のように、前記一般式 (I I) で表される化合物が反応温度で液体であって、十分に無溶剤反応が可能であれば、有機溶剤を加えなくても良い。前記特定の金属錯体として昇華し易い錯体を用いる場合には、有機溶剤を添加して還流させながら反応した方が、収率が向上する点から好ましい。前記一般式 (I I) で表される化合物が粉末である場合で前記特定の金属錯体と混合溶液にできない場合や、前記一般式 (I I) で表される化合物が液体であっても反応効率を上げるために必要に応じて有機溶剤を加えても良い。

20

反応効率を向上する点から、混合物を加熱する際に有機溶剤を添加する場合、一般式 (I I) で表される化合物 100 質量部に対して、有機溶剤を 1 ~ 5000 質量部添加することが好ましく、更に 10 ~ 3000 質量部添加することが好ましい。

【0044】

前記一般式 (I I) で表される化合物の含有量は、前記特定の金属錯体 100 質量部に対して、200 質量部 ~ 1000 質量部であることが反応収率を向上させる点から好ましい。

30

中でも、調製後の前記一般式 (I) で表される化合物含有溶液をそのまま電荷発生層形成用インクとする場合には、前記特定の金属錯体 1 モルに対して、前記一般式 (I I) で表される化合物の含有量が 3 モル ~ 6 モルであることが、反応収率を向上させ、且つ、デバイスの寿命が向上する点から好ましい。

【0045】

前記一般式 (I) で表される化合物を調製する際に用いられる前記一般式 (I I) で表される化合物以外の有機溶剤としては、素子性能に悪影響を与え難い溶剤である点から、芳香族炭化水素系溶剤を用いることが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン等が挙げられる。

【0046】

40

加熱温度は、特に制限はないが、通常 100 ~ 200 程度であり、副反応を抑制する点から 120 ~ 160 であることが好ましい。加熱温度により、原料として用いる前記特定の金属錯体の反応性や、前記特定の金属錯体同士の相互作用に違いが生じるため、適宜調節することが好ましい。また、加熱時の圧力に特に制限はないが、常圧 ~ 0.1 MPa が望ましく、常圧がさらに望ましい。また上記加熱時間は、合成量や反応温度等により変動する場合があるので一概には言えないが、通常 0.1 時間 ~ 24 時間、好ましくは 1 時間 ~ 10 時間の範囲に設定される。

また、上記加熱は、副反応を抑制する点から不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。不活性ガス雰囲気は、例えば、 10^{-1} Pa 程度に排気した後、アルゴン又は窒素等の不活性ガスを導入することにより調整することができる。上記加熱手段としては、反

50

応スケールに合わせて適宜選択すればよく、特に限定されるものではない。

【0047】

(2) 溶媒

インクに用いられる溶媒としては、前記一般式(I)で表される化合物と、必要に応じて添加される正孔輸送性化合物などのその他成分とが良好に溶解乃至分散すれば特に限定されない。

前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層の機能と、上下に隣接する層との関係から、配位子が、疎水性を有する場合と親水性が有する場合を適宜選択するのに合わせて、疎水性溶剤か、親水性溶剤を適宜選択すればよい。例えば、電荷輸送層の下層が、電荷輸送層形成時に疎水性溶剤を用いても溶解しなければ、電荷輸送層は疎水性溶剤を用いて形成しても良い。

10

【0048】

溶媒としては、当該インクを用いて層を積層する際の下地となる下層が溶解しない溶剤を適宜選択して用いることが好ましい。ここでいう、下層が溶解しないとは、下層の各層がそれぞれ全溶解(残膜率が0%)しないことを意味する。下層が全溶解しなければ、電荷輸送層を2層積層する場合に、2層は一方が親水性、もう一方が疎水性、両方とも疎水性、両方とも親水性の態様のいずれでも良い。

中でも下層の残膜率が10%以上、より好ましくは30%以上、より更に好ましくは50%以上となるような溶剤を選択することが望ましい。

ここで下層の残膜率は下記のように評価することができる。

20

まず、石英基板(例えば25mm×25mm)に、下層となる層の材料及び厚みにより、下層となる層を形成し、試験膜を作成する。より詳細な残膜率を得る点からは、当該試験膜は、例えば電子注入輸送層、発光層等、下層となる各層1層ずつの試験膜を作成することが好ましい。例えば、上層をスピンコーターで塗布する場合には、当該試験膜に、上層を塗布する際に用いられる溶剤を、25mm×25mmに対して1mL、スピンコーターで所望の膜厚を得る回転数で、塗布する。上層を乾燥させる条件で乾燥させて、溶液塗布後の試験膜を作成する。

残膜率は、紫外可視分光光度計を用いた紫外線可視吸収スペクトルでの各層の有機EL材料の吸収極大(λ_{max})の吸光度(Abs)の比から、測定することができる。

そして、

30

([溶液塗布後の試験膜の吸収極大の吸光度]/[溶液塗布前の試験膜の吸収極大の吸光度])×100(%)=残膜率(%)として、残膜率を算出する。

なお、通常有機デバイス材料には、紫外線可視吸収スペクトルにおける吸収を有することから上記方法で残膜率を算出可能であるが、紫外線可視吸収スペクトルにおける吸収を有しない場合には、原子間力顕微鏡(AFM)、又は触針式表面形状測定器(例えば、DEKTA Kシリーズ、SLOANA製)を用いて、溶液塗布前後の試験膜の膜厚を直接測定することにより、残膜率を求めることができる。

【0049】

疎水性溶剤や低極性溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、ドデシルベンゼン、シクロヘキサノン、テトラリン、メシチレン、アニソール、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン、クロロホルム、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、アセトニトリル等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。

40

一方、親水性溶剤としては、具体例として、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、12-アミノ-1-ドデカノール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等を挙げることができるが、これらに

50

限定されるものではない。

また、互いに相溶する溶剤同士であれば、上記疎水性溶剤と親水性溶剤との混合溶剤を適宜選択しても良い。

【0050】

当該電荷輸送層形成用インクに、更に後述する正孔輸送性化合物を混合する場合には、トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、及び安息香酸エチルよりなる群から選択される少なくとも1種の芳香族炭化水素基を含む溶剤を用いることが好ましく、中でも、トルエン、キシレン、アニソール、及びメシチレンよりなる群から選択される少なくとも1種の芳香族炭化水素系溶剤を用いることが更に好ましい。これら芳香族炭化水素基を含む溶剤、中でも、芳香族炭化水素系溶剤が正孔輸送性化合物の良溶媒で且つデバイス性能に悪影響を与え難い溶剤であることから、高寿命なデバイスが得られる点からである。

10

【0051】

本発明の電荷輸送層形成用インクにおいて、前記一般式(I)で表される化合物は、後述する正孔輸送性化合物を含有しない場合、インク中の全固形分に対して90質量%以上であることが好ましく、更に95質量%以上であることが好ましく、より更に99質量%以上であることが好ましい。ここで、固形分とは溶剤以外の成分をいい、液状の低分子化合物も含まれる。

また、本発明の電荷輸送層形成用インクにおいて、溶剤を含めたインク全量中に前記前記一般式(I)で表される化合物を0.1質量%以上含有することが好ましく、更に、厚膜化する場合には、0.6質量%以上20質量%以下含有することが好ましい。

20

【0052】

(3)その他の成分

本発明に用いられる電荷輸送層形成用インクは、前記一般式(I)で表される化合物と溶媒のみからなるものであっても良いが、更に他の成分を含有していても良い。

例えば、更に正孔輸送性化合物を含有することが、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種と電荷移動錯体を形成して、駆動電圧の低下や素子寿命を更に向上させる点から、好ましい。

正孔輸送性化合物としては、従来公知の正孔輸送性化合物を適宜選択して用いればよい。例えばアミン系化合物、アントラセン系化合物、カルバゾール系化合物、チオフェン系化合物、フルオレン系化合物、ジスチリルベンゼン系化合物、スピロ化合物等を挙げることができる。

30

正孔輸送性化合物としては、低分子化合物の他、高分子化合物も好適に用いられる。本発明の電荷輸送層においては、溶液塗布法により安定な膜を形成することを目的として、正孔輸送性化合物としては有機溶剤に溶解しやすく且つ化合物が凝集し難い安定な塗膜を形成可能な正孔輸送性高分子化合物を用いることが好ましい。重量平均分子量が2000以上の正孔輸送性高分子化合物を適宜選択して用いることが好ましい。

【0053】

正孔輸送性化合物としては、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種と電荷移動錯体を形成し易く、電荷輸送層としての機能を良好にしやすい点から、アミン系化合物が好適に用いられる。

40

当該アミン系化合物としては、正孔輸送性材料や電荷輸送性材料として用いられている公知のアミン系化合物を適宜選択して用いることができる。

【0054】

本発明で用いられるアミン系化合物としては、芳香族アミン化合物であることが好ましく、各種芳香族アミン誘導体を用いることが好ましい。芳香族アミン化合物としては、中でもトリフェニルアミン構造を部分構造として含むトリアリールアミン誘導体であることが好ましい。

芳香族アミン化合物の具体例としては、N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス-(フェニル)-ベンジジン(TPD)、ビス(N-(1-ナフチル)-N-

50

フェニル)ベンジジン)(α -NPD)、4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)、4, 4', 4''-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、アントラセン誘導体、カルバゾール誘導体、チオフェン誘導体、フルオレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、スピロ化合物等の電子供与性化合物を更に分子内に含んでいても良い。

また、アミン系高分子化合物としては、例えば芳香族アミン誘導体を繰り返し単位に含む重合体を挙げることができる。当該重合体は、更にアントラセン誘導体、カルバゾール誘導体、チオフェン誘導体、フルオレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、スピロ化合物等の電子供与性化合物を繰り返し単位に含む共重合体であっても良い。

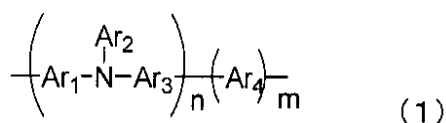
10

【0055】

アミン系高分子化合物としては、中でも、下記一般式(1)で示される化合物であることが、隣接する有機層との密着安定性が良好になりやすい点から好ましい。

【0056】

【化5】



20

(式(1)において、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ は、相互に同一であっても異なってもよく、共役結合に関する炭素原子数が6個以上60個以下からなる未置換もしくは置換の芳香族炭化水素基、または共役結合に関する炭素原子数が4個以上60個以下からなる未置換もしくは置換の複素環基を示す。 n は1~10000、 m は0~10000であり、 $n+m=10 \sim 20000$ である。また、2つの繰り返し単位の配列は任意である。)

【0057】

また、2つの繰り返し単位の配列は任意であり、例えば、ランダム共重合体、交互共重合体、周期的共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。

n の平均は、5~5000であることが好ましく、更に10~3000であることが好ましい。また、 m の平均は、5~5000であることが好ましく、更に10~3000であることが好ましい。また、 $n+m$ の平均は、10~10000であることが好ましく、更に20~6000であることが好ましい。

30

【0058】

上記一般式(1)の $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ において、芳香族炭化水素基における芳香族炭化水素としては、具体的には例えば、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、及びこれらの組み合わせ、並びにそれらの誘導体、更に、フェニレンビニレン誘導体、スチリル誘導体等が挙げられる。また、複素環基における複素環としては、具体的には例えば、チオフェン、ピリジン、ピロール、カルバゾール、及びこれらの組み合わせ、並びにそれらの誘導体等が挙げられる。

40

上記一般式(1)の $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ が置換基を有する場合、当該置換基は、炭素数1~12の直鎖または分岐のアルキル基やアルケニル基であることが好ましい。

【0059】

上記一般式(1)で示される化合物として、具体的には例えば、ポリ[(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)-co-(4,4'-(N-(4-sec-ブチルフェニル))ジフェニルアミン)](TFB)、ポリ[(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)-alt-co-(N,N'-ビス{4-ブチルフェニル}-ベンジジンN,N'-{1,4-ジフェニレン})]が好適な化合物として挙げられる。

【0060】

本発明の電荷輸送層形成用インクが、更に正孔輸送性化合物を含む場合、当該正孔輸送

50

性化合物は、正孔輸送性の向上の点から、前記一般式 (I) で表される化合物 100 重量部に対して、100 重量部以上であることが好ましく、更に 150 重量部以上であることが好ましく、一方、高電圧化抑制、正孔輸送性の点から、前記一般式 (I) で表される化合物 100 重量部に対して、1000 重量部以下であることが好ましく、更に 500 重量部以下であることが好ましい。

本発明の電荷輸送層形成用インクにおいて、前記一般式 (I) で表される化合物と、前記正孔輸送性化合物との合計量が、インク中の全固形分に対して 90 質量%以上であることが好ましく、更に 95 質量%以上であることが好ましく、より更に 99 質量%以上であることが好ましい。

なお、本発明の電荷輸送層形成用インクにおいて、前記一般式 (I) で表される化合物と、正孔輸送性化合物とは、それぞれ、1 種単独で用いられても良いし、2 種以上混合して用いられても良い。

【0061】

本発明の電荷輸送層形成用インクには、本発明の効果を損なわない限り、その他の成分を含んでいても良い。例えば、各種バインダー樹脂や硬化性樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を含んでいても良い。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。また、熱または光等により硬化するバインダー樹脂を含有していてもよい。熱または光等により硬化する材料としては、電荷輸送性化合物において分子内に硬化性の官能基が導入されたもの、あるいは、硬化性樹脂等を使用することができる。具体的に、硬化性の官能基としては、アクリロイル基やメタクリロイル基などのアクリル系の官能基、またはビニレン基、エポキシ基、イソシアネート基等を挙げることができる。硬化性樹脂としては、熱硬化性樹脂であっても光硬化性樹脂であってもよく、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、シランカップリング剤等を挙げることができる。

【0062】

2. 成膜工程

本発明における成膜工程は、前記電荷輸送層形成用インクを、前記電極上のいずれかの層上に塗布し、加熱して前記溶媒を除去することにより成膜し、電荷輸送層前駆層を形成する。当該加熱工程により、前記電荷輸送層前駆層において、前記一般式 (I) で表される化合物の配位子の一部が脱離し、脱離した配位子が存在するようになると推定される。

【0063】

前記電極上のいずれかの層上とは、デバイスの層構成により適宜選択されれば良い。デバイスの層構成は、後でより詳細に説明するが、例えば、本発明で製造されるデバイスの一実施形態である有機 EL 素子の層構成の一例として、図 3 のように、電極 1 の表面に正孔注入輸送層として一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層 2 が積層される場合、前記電極上になり、例えば、図 4 のように、電極 1 の表面に補助層として正孔注入層 4b が形成され、当該正孔注入層 4b の表面に一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層 2 が積層される場合、前記電極上の正孔注入層上となる。また、例えば本発明で製造されるデバイスの一実施形態である有機 EL 素子の層構成の別の一例として、図 8 のように、基板 7 上に第一電極 1 と、第二電極 6 と、前記第一電極 1 及び第二電極 6 の間に配置された、発光層 (5-1、5-2、・・・5-n) を含む発光ユニット (3-1、3-2、・・・3-n) を 2 つ以上と、隣接する発光ユニット間に配置される電荷発生層 (2-1、2-2、・・・2-n) として一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層を有する構成の場合、前記電極上のいずれかの層上とは、発光ユニット上となり、より具体的には、発光層上や、発光層に積層された電子輸送層上が挙げられる。

【0064】

塗布法としては、前記電荷輸送層形成用インクを所定の膜厚で塗布することができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、スプレーコート法、スピンコート法、

10

20

30

40

50

ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、ノズルコーティング法等が挙げられる。薄膜で平滑な電荷輸送層を得たい場合には、スピンコート法が好適に用いられる。また、電荷輸送層のパターンを得る場合には、基板上に位置選択的に電荷輸送層を形成可能なインクジェット法が好適に用いられる。また、大面積にて電荷輸送層を形成するような場合には、ディップコート法が好適に用いられる。

【0065】

前記電荷輸送層形成用インクを所定の膜厚で塗布後、加熱して前記電荷輸送層形成用インク中に含まれる前記溶媒を除去することにより、成膜する。ここでの加熱は、インク中に含まれる前記溶媒を除去することを目的とし、減圧下ではなく、常圧、すなわち、ほぼ1気圧(1013.25 hPa)で行う。もしも当該成膜工程時に減圧加熱乾燥を行うと、溶媒を除去する際に膜表面が荒れ易く、或いは膜荒れを起こし難いように温度を低くすると膜強度が不十分になり、素子特性が低下し易い傾向があるからである。

10

加熱温度としては、十分に溶媒を除去して残留溶媒を抑制する点から、電荷輸送層形成用インクにおいて組み合わせて用いられる溶剤の1013.25 hPaにおける沸点よりも10以上高いことが好ましく、更に30以上高いことが好ましい。膜強度を十分に作る点から、加熱温度は130以上であることが好ましく、150以上であることが好ましく、より更に180以上であることが好ましい。

一方、電荷輸送層形成用材料が分解することを抑制する点からは、加熱温度は250以下であることが好ましく、更に230以下であることが好ましい。

20

【0066】

また、加熱時間は、前記電荷輸送層形成用インク中に含まれる前記溶媒を除去することができるように適宜設定されれば良いが、例えば、1~120分であることが好ましく、更に3~60分であることが好ましい。

【0067】

溶媒を除去するための加熱の他に、次の電荷輸送層形成工程前に、更に酸化物化処理を施しても良い。

電荷輸送機能や電荷発生機能が向上する点から、電荷輸送層に前記一般式(I)で表される化合物の酸化物が含まれることも好ましい態様である。前記一般式(I)で表される化合物の酸化物は、酸化物化する手段により得ることができる。例えば、前記一般式(I)で表される化合物を用いて成膜時又は成膜後に酸素存在下で加熱を行っても、前記一般式(I)で表される化合物の酸化物を得ることができる。

30

前記一般式(I)で表される化合物の酸化物としては、モリブデン、酸素原子、及び炭素原子を含む、有機-無機複合体であることが好ましい。当該有機-無機複合体においては、酸化数が+4のモリブデンと酸価数が+6のモリブデンと、異なる酸価数の遷移金属を含有することが電荷輸送機能や電荷発生機能の点から好ましい。

【0068】

酸化物化する手段としては、例えば、加熱、光照射、活性酸素を作用させる工程などが挙げられ、これらを適宜併用しても良い。酸化物化は、効率的に酸化を行うため、酸素存在下で実施されることが好ましい。

40

光照射工程を用いる場合には、光照射手段としては、紫外線を露光する方法等が挙げられる。

活性酸素を作用させる工程を用いる場合には、活性酸素を作用させる手段としては、紫外線によって活性酸素を発生させて作用させる方法や、酸化チタンなどの光触媒に紫外線を照射することによって活性酸素を発生させて作用させる方法が挙げられる。

加熱量、光照射量、活性酸素量により、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の正孔輸送性化合物に対する相互作用や前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物同士の相互作用に違いが生じるため、適宜調節することが好ましい。

【0069】

3. 電荷輸送層形成工程

50

本発明における電荷輸送層形成工程は、前記成膜された膜上に任意の層が積層される前に、前記成膜された膜を、前記配位子が気化する条件下で加熱減圧することにより、一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層を形成する工程である。

前記成膜された膜上に任意の層が積層される前に、前記成膜された膜を前記配位子が気化する条件下で減圧しながら加熱することにより、前記成膜工程時に一部脱離した配位子を、膜表面及び膜内部から、膜外に除去することができ、任意の層を密着性良く表面平滑性に優れた状態で積層できる。

【0070】

前記配位子が気化する条件になるように、減圧の程度と温度を適宜設定するようにする。

10

減圧の程度は、特に制限されるものではないが、好ましくは、10000Pa以下、より好ましくは5000Pa以下である。減圧が不十分であると、配位子を膜内部から膜外に除去し難くなる場合がある。なお、減圧の下限は、特に制限されるものではないが、工業的に汎用されている装置では、 $1 \times 10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa程度が下限である。

なお、本発明の減圧効果による沸点の下げ幅や真空引きの時間の長さの点からは、減圧は1Pa以上とすることが好ましい。

【0071】

加熱温度は、特に制限されるものではないが、好ましくは50℃以上、より好ましくは70℃以上である。加熱温度が低すぎると、配位子を膜内部から膜外に除去し難くなる場合がある。また、配位子は沸点が常圧の1013.25hPaにおいて400℃以下であるので、減圧すれば400℃未満で気化し得る。加熱温度が高すぎると、電荷輸送層形成用材料が分解する恐れがあることから、加熱温度は、好ましくは250℃以下であり、より好ましくは230℃以下である。

20

【0072】

減圧しながら加熱する時間は、電荷輸送層の大きさや、膜厚などによって適宜選定されれば良いが、通常、好ましくは1～120分間、より好ましくは3～60分間である。処理時間が短すぎると、配位子を膜内部から膜外に除去し難くなる場合があり、長すぎると、工程作業時間が無駄となる場合がある。

【0073】

上記加熱減圧工程に使用する装置は、特に制限されるものではなく、例えば装置内を減圧すると共に、気化した配位子を回収するトラップを備えた真空ポンプと、装置内を所定の温度に加熱する加熱装置とを備えた加熱減圧装置などを使用すればよい。常圧で加熱処理して成膜後、前記成膜された膜上に任意の層が積層される前に、前記成膜された膜を、上記加熱減圧装置内に搬入し、装置内を減圧すると共に、所定の温度に加熱することによって、膜表面及び膜内部に存在する一部脱離した配位子を気化すると共に、当該配位子を膜表面及び膜内部から除去することができる。

30

【0074】

上記加熱手段としては、ホットプレート、電熱線、ランプ、オーブン、マイクロ波、乾燥炉、赤外線放射装置等を挙げることができる。本工程においては、なかでも、ホットプレート、オーブン、乾燥炉であることが好ましい。前記成膜された膜を平面視上均一に加熱することが容易であるからである。このため、本工程を経て形成される電荷輸送層を平坦性に優れたものとすることができるからである。

40

【0075】

また、上記加熱手段の上記成膜された膜に対する配置としては、上記成膜された膜を下方から加熱するように、上記加熱手段が上記成膜された膜の下方に配置されるものであっても良く、上記成膜された膜を上方から加熱するように、上記加熱手段が上記成膜された膜の上方に配置されるものであっても良い。また、上記成膜された膜を上下の両面から加熱するように、上記成膜された膜の下方と上方とに配置されるものであってもよい。

【0076】

50

加熱減圧することにより形成された、一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層の膜厚は、目的や隣接する層により適宜決定することができるが、通常0.1~1000nm、好ましくは1~500nmである。

一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含み、前記正孔輸送性化合物を含有しない場合、電荷輸送層の膜厚は、より好ましくは1~100nmである。一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種、並びに、前記正孔輸送性化合物を含有する場合、電荷輸送層の膜厚は、より好ましくは1~100nmであり、更に好ましくは1~50nmである。

【0077】

加熱減圧を経て形成された一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層は、表面における液体の接触角が、前記溶媒を除去する加熱処理後加熱減圧処理前と比較して表面の接触角が小さくなることが好ましい。すなわち、一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層は、表面における液体の接触角が前記溶媒を除去する加熱処理後加熱減圧処理前と比較して、表面の接触角が小さくなるように加熱減圧することが好ましい。

前記接触角が小さくなることが好ましい液体としては、一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層の上に積層される層の層形成用材料の良溶媒であることが、当該電荷輸送層の上に積層される層の濡れ性が良好になる点から好ましい。当該電荷輸送層表面の濡れ性が悪化すると、当該表面に蒸着膜を積層しても密着性が悪くなる傾向があり、当該電荷輸送層表面の濡れ性が良好になると、当該表面に蒸着膜を積層しても密着性が良くなる傾向がある。なお、当該層形成用材料が、25で0.1質量%以上溶解する溶媒であれば、当該層形成用材料の良溶媒と判断することができる。例えば、当該電荷輸送層の上に、正孔輸送層又は発光層が積層される場合には、前記溶剤としては、正孔輸送層形成用材料や発光層形成用材料の良溶媒である芳香族炭化水素基を含む溶剤であることが好ましい。芳香族炭化水素基を含む溶剤としては、トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、及び安息香酸エチルよりなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。

なお、本発明において液体の接触角は、接触角測定器(例えば、協和界面科学社、DM700)を用いて測定した。所望の溶剤をマイクロシリンジから2マイクロリットルを滴下して、 $\theta/2$ 法に従って接触角を測定した。

【0078】

デバイスの製造方法における、その他の工程については、従来公知の工程を適宜用いることができる。

【0079】

4. デバイスの構成

以下、本発明に係るデバイスの製造方法により製造されるデバイスの層構成について説明する。

本発明で製造されるデバイスは、基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された、一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層を有するデバイスである。

本発明に係るデバイスには、有機EL素子、有機トランジスタ、色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池、有機半導体を包含する有機デバイスのほか、正孔注入輸送層等の電荷輸送層を有する量子ドット発光素子、酸化物系化合物太陽電池等も含まれる。

図2は本発明で製造される有機デバイスの基本的な層構成を示す断面概念図である。本発明のデバイスの基本的な層構成は、基板7上に対向する2つの電極(1及び6)と、その2つの電極(1及び6)間に配置され、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層2を含む有機層3を有する。

基板7は、デバイスを構成する各層を形成するための支持体であり、必ずしも電極1の表面に設けられる必要はなく、デバイスの最も外側の面に設けられていればよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

電荷輸送層 2 は、少なくとも前記一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有し、電極 1 から有機層 3 への少なくとも電荷の輸送を担う層である。

有機層 3 は、電荷輸送されることにより、デバイスの種類によって様々な機能を発揮する層であり、単層からなる場合と多層からなる場合がある。有機層が多層からなる場合は、有機層は、電荷輸送層の他に更に、デバイスの機能の中心となる層 (以下、機能層と称呼する。) や、当該機能層の補助的な層 (以下、補助層と称呼する。) を含んでいる。例えば、有機 E L 素子の場合、前記一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する正孔注入輸送層の表面に更に積層される正孔輸送層が補助層に該当し、当該正孔輸送層の表面に積層される発光層が機能層に該当する。

10

電極 6 は、対向する電極 1 との間に電荷輸送層 2 を含む有機層 3 が存在する場所に設けられる。また、必要に応じて、図示しない第三の電極を有していてもよい。これらの電極間に電場を印加することにより、デバイスの機能を発現させることができる。

【 0 0 8 1 】

図 3 は、本発明で製造されるデバイスの一実施形態である有機 E L 素子の層構成の一例を示す断面模式図である。本発明の有機 E L 素子は、電極 1 の表面に、正孔注入輸送層として一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層 2 が積層され、当該電荷輸送層 2 の表面に補助層として正孔輸送層 4 a、機能層として発光層 5 が積層された形態を有する。

20

図 4 は、本発明で製造されるデバイスの一実施形態である有機 E L 素子の層構成の別の一例を示す断面模式図である。本発明の有機 E L 素子は、電極 1 の表面に補助層として正孔注入層 4 b が形成され、当該正孔注入層 4 b の表面に一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層 2、機能層として発光層 5 が積層された形態を有する。

図 5 は、本発明で製造されるデバイスの一実施形態である有機 E L 素子の層構成の別の一例を示す断面模式図である。本発明の有機 E L 素子は、電極 1 の表面に正孔注入輸送層として一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層 2、機能層として発光層 5 が順次積層された形態を有する。

なお、上記図 3 ~ 図 5 においては、一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層 2、正孔輸送層 4 a、正孔注入層 4 b のそれぞれが、単層ではなく複数層から構成されているものであっても良い。

30

【 0 0 8 2 】

上記図 3 ~ 図 5 においては、電極 1 は陽極、電極 6 は陰極として機能する。上記有機 E L 素子は、陽極と陰極の間に電場を印加されると、正孔が陽極から正孔注入輸送層である一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層 2 及び正孔輸送層 4 を経て発光層 5 に注入され、且つ電子が陰極から発光層に注入されることにより、発光層 5 の内部で注入された正孔と電子が再結合し、素子の外部に発光する機能を有する。

素子の外部に光を放射するため、発光層の少なくとも一方の面に存在する全ての層は、可視波長域のうち少なくとも一部の波長の光に対する透過性を有することを必要とする。また、発光層と電極 6 (陰極) の間には、必要に応じて電子輸送層及び / 又は電子注入層が設けられていてもよい (図示せず) 。

40

【 0 0 8 3 】

図 6 は、本発明で製造されるデバイスの別の実施形態である有機トランジスタの層構成の一例を示す断面模式図である。この有機トランジスタは、基板 7 上に、電極 9 (ゲート電極) と、対向する電極 1 (ソース電極) 及び電極 6 (ドレイン電極) と、電極 9、電極 1、及び電極 6 間に配置された前記有機層としての有機半導体層 8 と、電極 9 と電極 1 の間、及び電極 9 と電極 6 の間に介在する絶縁層 10 を有し、電極 1 と電極 6 の表面に、正孔注入輸送層として一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層 2 が形成されている。

50

上記、有機トランジスタは、ゲート電極における電荷の蓄積を制御することにより、ソース電極 - ドレイン電極間の電流を制御する機能を有する。

【0084】

図7は、本発明で製造されるデバイスの実施形態である有機トランジスタの別の層構成の一例を示す断面模式図である。この有機トランジスタは、基板7上に、電極9（ゲート電極）と、対向する電極1（ソース電極）及び電極6（ドレイン電極）と、電極9、電極1、及び電極6間に配置された前記有機層として一般式（I）で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層2を形成して有機半導体層8とし、電極9と電極1の間、及び電極9と電極6の間に介在する絶縁層10を有している。この例においては、一般式（I）で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層2が有機半導体層8となっている。

10

【0085】

また、図8は、本発明で製造されるデバイスの一実施形態である有機EL素子の層構成の別の一例を示す断面模式図である。当該別の一例の有機EL素子の基本的な層構成は、基板7上に電極1と、電極6と、前記電極1及び電極6の間に配置された、発光層を含む発光ユニットn個（発光層5-1を含む発光ユニット3-1、発光層5-2を含む発光ユニット3-2、発光層5-3を含む発光ユニット3-3・・・発光層5-nを含む発光ユニット3-n）と発光ユニットを2つ以上と、隣接する発光ユニット3-1及び発光ユニット3-2の間に配置される電荷発生層として一般式（I）で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層2-1、隣接する発光ユニット3-2及び発光ユニット3-3の間に配置される電荷発生層として一般式（I）で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層2-2、・・・電荷発生層として一般式（I）で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層2-（n-1）とを有する。この例では、発光ユニットがn個積層され、電荷発生層として一般式（I）で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層は、各隣接する発光ユニット間に配置されてn-1個積層されている。

20

本発明において発光ユニット数nは、1～6が好ましいが、中でも1～4が好ましく、更に1～3が好ましい。

基板7は、有機EL素子を構成する各層を形成するための支持体であり、必ずしも電極1の表面に設けられる必要はなく、有機EL素子の最も外側の面に設けられていればよい。

30

前記発光ユニットは、少なくとも発光層を含み、有機EL素子の種類によって様々な機能を発揮する層であり、単層からなる場合と多層からなる場合がある。発光ユニットは、発光層の他に、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、更に、EL素子に用いられる公知の機能層を適宜含んでも良い。

【0086】

尚、本発明のデバイスの層構成は、上記例示に限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0087】

40

（1）一般式（I）で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層

本発明における前記一般式（I）で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層は、正孔及び電子の少なくとも1つを輸送する機能を有する層であり、電荷注入機能や電荷発生機能を有していても良いものである。上述のようなデバイスにおいて、少なくとも電荷輸送機能を有する層として種々応用可能である。本発明における一般式（I）で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層は、中でも、正孔注入輸送層、及び電荷発生層として好適に用いられる。

従来、溶液塗布法では安定して形成できなかった電荷発生層を、溶液塗布法によって安定して形成することができるので、発光層ユニット、及び電荷発生層と、順次塗布プロセ

50

スのみで形成することが可能である。そのため、蒸着プロセスを含むプロセスと比較して、単純であり、低コストで有機EL素子を作製できる利点がある。

【0088】

正孔注入輸送層、及び電荷発生層として用いられる場合、本発明に用いられる前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種が電荷移動錯体を形成しやすいように、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種と正孔輸送性化合物とが接触する態様であることが好ましい。

本発明における前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層は、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種と正孔輸送性化合物を含有する混合層であっても良いし、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を主成分として含有する層と、正孔輸送性化合物を含有する層とが隣接して積層された複数層からなるものであっても良い。更に、本発明における前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層は、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を主成分として含有する層と、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種と正孔輸送性化合物を含有する層とが隣接して積層された層からなるものであっても良い。

隣接して積層される層に含まれる正孔輸送性化合物としては、上述の電荷輸送層形成用インクで述べたものと同様のものを用いることができる。

また、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を主成分として含有する層において、「主成分として」は前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の合計を固形分中50質量%以上含有することを表し、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上、特に好ましくは99質量%以上である。

【0089】

本発明における前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層が、正孔注入輸送層として用いられる場合、中でも、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種と正孔輸送性化合物を含有する混合層であることが、正孔注入輸送層としての機能が向上し、発光効率、輝度、寿命を向上する点から好ましい。前記混合層の方がこのような機能が向上するのは、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種と正孔輸送性化合物とがより電荷移動錯体を形成しやすいためと推定される。

【0090】

電荷発生層として用いられる場合、中でも、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を主成分として含有する層と、正孔輸送性化合物を含有する層とが隣接して積層された層であることが、電荷発生層としての機能が向上し、発光効率、輝度、寿命を向上する点から好ましい。

前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を主成分として含有する層と、正孔輸送性化合物を含有する層とが隣接して積層された層の方がこのような機能が向上するのは、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種に含まれる前記特定の遷移金属の膜密度が高くなるためと推定される。

一方で、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種と、前記正孔輸送性化合物とを含有する混合層1層からなるものを電荷発生層とする場合には、省プロセスとなり、生産性が向上する。

【0091】

本発明の電荷輸送層において、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種と正孔輸送性化合物とを含有する混合層である場合、当該正孔輸送性化合物は、素子特性を向上する点から、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の合計100重量部に対して、100重量部以上であることが好ましく、更に150重量部以上であることが好ましく、一方、高電圧化抑制の点から、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の合計100重量部に対して、1000重量部以下であることが好ま

しく、更に500重量部以下であることが好ましい。

【0092】

本発明の電荷輸送層において、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を主成分として含有する層と、正孔輸送性化合物を含有する層とが隣接して積層された層である場合には、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を主成分として含有する層と、前記正孔輸送性化合物を含有する層との膜厚の比は、1:0.1~1:50であることが電荷輸送機能の点から好ましい。

【0093】

なお、本発明の電荷輸送層が、電荷発生層として形成され、当該電荷発生層が、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を主成分として含有する層と、正孔輸送性化合物を含有する層とが隣接して積層された層の場合、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を主成分として含有する層は陽極側に配置し、アミン系化合物等の正孔輸送性化合物を含有する層は陰極側に配置することが電荷発生機能の点から好ましい。一般的に、アミン系化合物等の正孔輸送性化合物は、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種よりも真空準位側、すなわちLUMOが高く、電子ブロック層や正孔輸送層として機能し得るため、前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を主成分として含有する層を陽極側に配置した方が電荷発生層から発生した電子を陽極側の発光層へ移動させることが容易になり、且つ、アミン系化合物等の正孔輸送性化合物を含有する層を陰極側に配置した方が電荷発生層から発生した正孔を陰極側の発光層へ移動させることが容易になるからである。

10

20

【0094】

(2) 基板

基板は、本発明のデバイスの支持体になるものであり、例えばフレキシブルな材質であっても、硬質な材質であってもよい。具体的に用いることができる材料としては、例えば、ガラス、石英、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエステル、ポリカーボネート等を挙げることができる。

これらのうち、合成樹脂製の基板を使用する場合には、ガスバリア性を有することが望ましい。基板の厚さは特に限定されないが、通常、0.5~2.0mm程度である。

30

【0095】

(3) 電極

本発明のデバイスは、基板上に対向する2つ以上の電極を有する。

本発明のデバイスにおいて、電極は、金属又は金属酸化物で形成されることが好ましく、公知の材料を適宜採用することができる。通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの金属酸化物により形成することができる。

【0096】

電極は、通常、基板上にスパッタリング法、真空蒸着法などの方法により形成されることが多いが、塗布法やディップ法等の湿式法により形成することもできる。電極の厚さは、各々の電極に要求される透明性等により異なる。透明性が必要な場合には、電極の可視光波長領域の光透過率が、通常、60%以上、好ましくは80%以上となることが望ましく、この場合の厚さは、通常10~1000nm、好ましくは20~500nm程度である。

40

本発明においては、電極上に、電荷注入材料との密着安定性を向上させるために、更に金属層を有していても良い。金属層は金属が含まれる層をいい、上述のような通常電極に用いられる金属や金属酸化物から形成される。

その他にも、国際公開公報2012-132126号の段落0062~0097に記載の材料や方法を適宜選択して用いることができる。

【0097】

50

(4) その他の層

本発明のデバイスは、必要に応じて、更に従来公知のデバイスの機能の中心となる層や、当該機能層の補助的な層を有していてもよい。以下、具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

【0098】

< 発光層 >

発光層は、発光材料により形成される。本発明の発光層に用いられる発光材料としては、有機EL素子に用いられる一般的な発光材料であれば特に限定されるものではなく、蛍光材料および燐光材料のいずれも用いることができる。具体的には、色素系発光材料、金属錯体系発光材料等の材料を挙げることができる。また、発光材料は、低分子化合物および高分子化合物のいずれも用いることができる。例えば、特開2010-272891号公報の段落0094~0100や、国際公開公報2012-132126号の段落0053~0060に記載の材料や方法により形成することができる。

また、有機発光層中には、発光効率の向上や発光波長を変化させる等の目的でドーパントを添加してもよい。このようなドーパントとしては、有機発光層に用いられる一般的なものを挙げることができる。

発光層の膜厚は、通常、1nm~500nm、好ましくは20nm~1000nm程度である。

【0099】

< 正孔注入輸送層、正孔輸送層、及び正孔注入層 >

正孔注入輸送層、正孔輸送層、及び正孔注入層は、発光層と陽極である電極の間に適宜形成される。正孔注入輸送層の上に更に正孔輸送層を積層し、その上に発光層を積層してもよいし、正孔注入層の上に更に正孔注入輸送層を積層し、その上に発光層を積層してもよいし、電極の上に、正孔注入輸送層を積層しその上に発光層を積層してもよい。

正孔注入輸送層、正孔輸送層、及び正孔注入層に用いられる材料としては、公知の材料を適宜選択して用いればよい。

【0100】

正孔注入層、正孔注入輸送層、正孔輸送層の膜厚はそれぞれ、目的や隣接する層により適宜決定することができるが、通常0.1nm~1μm、好ましくは1nm~500nm、さらに好ましくは5nm~200nmである。

さらに、正孔注入特性を考慮すると、陽極側から発光層に向かって各層の仕事関数の値が階段状に大きくなるような正孔注入材料及び正孔輸送材料を選択して、各界面での正孔注入のエネルギー障壁をできるだけ小さくし、電極と発光層の間の大きな正孔注入のエネルギー障壁を補完することが好ましい。

【0101】

< 電子注入輸送層、電子輸送層、及び電子注入層 >

電子注入輸送層、電子輸送層、及び電子注入層は、発光層と陰極である電極の間に適宜形成される。発光層の上に電子輸送層を積層し、当該電子輸送層の上に更に電子注入層を積層してもよい。

電子注入輸送層、電子輸送層、及び電子注入層に用いられる材料としても、公知の材料を適宜選択して用いればよい。例えば、バソキュプロイン、バソフェナントロリン、フェナントロリン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピリジン誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)等の金属錯体、及びこれらの高分子誘導体を挙げることができる。例えば、8-キノリノラトリチウム(Liq)等の8-キノリノール誘導体のアルカリ金属塩の層を形成し、当該層上に代表的熱還元性金属であるアルミニウムを適量真空蒸着してなる層を有するのが好適な構成の一つである。この時、アルミニウム金属はアルカリ金属イオン(LiqではLi+)をin-situ還元反応するので自らは酸化状態に変化して、アルミニウムイオン含有化合物となる。さらに還元されて生成したLi金属は近傍に存在する電子輸送性有機物(例えばAlq)と電子の授受による酸化還元反応によって($(Li + Alq \rightarrow) Li^+ + Alq^-$ (ラジカルアニ

10

20

30

40

50

オン)) の電荷移動錯体を形成する。

その他にも、国際公開公報 2012-132126 号の段落 0031~0052、及び 0098~0104 に記載の材料や方法を適宜選択して用いることができる。

【0102】

本発明のデバイスとして、有機 EL 素子に 2 つ以上の発光ユニットが含まれる場合に、各発光ユニットは同じであっても、異なっても良い。各発光ユニットに含まれる層構成が異なっても良いし、各層に含まれる材料が異なっても良い。

発光ユニット 1 つの厚みは、適宜調整されれば良いが、30~200nm であることが好ましい。

【0103】

本発明に係るデバイスの別の実施形態として、有機トランジスタを形成する場合に、有機半導体層を形成する材料としては、ドナー性 (p 型) の、従来公知の低分子あるいは高分子の有機半導体材料が使用できる。

上記有機半導体材料としては、例えば、特開 2009-290204 号公報の段落 0126 に記載の材料により形成することができる。

【0104】

本発明の一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層を含有する有機トランジスタを形成する場合であっても、前記有機半導体層 8 を構成する化合物としては、正孔輸送性化合物、中でも正孔輸送性高分子化合物を用いることが、本発明の一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層と有機半導体層の界面の密着安定性を向上させ、長駆動寿命化に寄与する点から好ましい。

【0105】

ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極と、絶縁層については、特に限定されず、例えば特開 2009-290204 号公報の段落 0129~0131 に記載の材料を用いて形成することができる。

【0106】

なお、色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池、有機半導体等のその他の有機デバイス、正孔注入輸送層を有する量子ドット発光素子、酸化物系化合物太陽電池等についても、正孔注入輸送層を上記本発明に係る正孔注入輸送層とすれば、その他の構成は特に限定されず、適宜公知の構成と同じであっても良い。

【実施例】

【0107】

以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。これらの記載により本発明を制限するものではない。尚、実施例中、部は特に特定しない限り重量部を表す。また、層又は膜の厚みは平均膜厚で表わされている。

【0108】

[合成例 1]

(1) 前記一般式 (I) で表される化合物の調製

モリブデンヘキサカルボニル (関東化学製) 0.99g 及びジピバロイルメタン (東京化成製、以下「acac-tBu」と表すことがある) 6.9g を三口フラスコに入れ、アルゴンガス雰囲気下、140℃で攪拌しながら、5 時間加熱還流し、赤褐色の反応液を得た。得られた反応液をガラスチューブオープンに入れ、真空ポンプにより減圧し、80℃で 3 時間加熱し、未反応のジピバロイルメタンを除去し、黒色固体の反応生成物 1 を 0.16g 得た。

【0109】

< 反応生成物 1 の分析 >

合成例 1 で得られた黒色固体の反応生成物 1 について、TOF-SIMS (ION-TOF 社製 TOFSIMS5) により、下記条件により測定を行った。測定結果を図 9 に示す。

10

20

30

40

50

測定により検出された二次イオンは、メインピークが分子量 481 であり、これは、 $\text{MoO}_2(\text{acac-tBu})_2$ (前記一般式 (I) で表される化合物において、 R^1 及び R^2 が *t*-ブチル基、 $m=2$ 、 $n=2$; 分子量 497) から酸素原子が 1 つはずれた質量数 (分子量 481) に相当していると考えられた。

(TOF-SIMS 測定条件)

一次イオン種 : Bi^{3+}

一次イオン加速電圧 : 25 kV

一次イオン電流値 : 0.2 pA

周波数 : 10 kHz

測定面積 : $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$

Scan : $128 \text{ pixel} \times 128 \text{ pixel} \times 64 \text{ scan}$

帯電補正 : 電子照射

10

【0110】

(2) 電荷輸送層形成用インク 1

電荷輸送層形成用インク 1 として、前記合成例 1 で調製した前記一般式 (I) で表される化合物：アミン系化合物であるポリ[(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)-co-(4,4'-(N-4-sec-ブチルフェニル)ジフェニルアミン)](TFB)=1:2(質量比)で、トルエン溶媒を用いて固形分濃度 1 質量%となるように調製した。前記一般式 (I) で表される化合物の配位子はジピバロイルメタンであり、1013.25 hPa において沸点が 200 であり、融点(凝固点)が 19 である。

20

【0111】

[実施例 1]

ガラス基板の上に透明陽極、正孔注入輸送層として前記一般式 (I) で表される化合物と正孔輸送性化合物とを含有する電荷輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、陰極の順番に、下記の手順に従って成膜して積層し、最後に封止して有機 EL 素子を作製した。透明陽極以外は水分濃度 0.1 ppm 以下、酸素濃度 0.1 ppm 以下の窒素置換グローブボックス内で作業を行った。

【0112】

まず、陽極として酸化インジウム錫(ITO)の薄膜(厚み:150 nm)付きのガラス基板(三容真空社製)を用いた。当該ガラス基板(25 mm×25 mm サイズ)の ITO 膜をストリップ状にパターン形成し、得られた基板を、中性洗剤、超純水の順に超音波洗浄し、UV オゾン処理を施した。

30

【0113】

次に、前記電荷輸送層形成用インク 1 を、洗浄された ITO ガラス基板の上にスピンコート法により塗布することにより薄膜を形成し、常圧、窒素雰囲気中でホットプレートを用いて 200、30 分加熱して前記溶媒を除去し、成膜した。

続いて、前記成膜された膜について、1.6 kPa (12 mmHg) の減圧下、100 で、60 分加熱処理を行うことによって、正孔注入輸送層として、前記一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層を形成した。減圧加熱後の当該正孔注入輸送層の厚みは 20 nm であった。

40

次に、上記正孔注入輸送層の上に、発光層として、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(ppy)₃)を発光性ドーパントとして含有し、4,4'-ビス(2,2-カルバゾール-9-イル)ピフェニル(CBP)をホストとして含有する混合薄膜を蒸着形成した。混合薄膜は、真空中(圧力: 1×10^{-4} Pa)で抵抗加熱法によりホストとドーパントの体積比 20:1、合計膜厚が 30 nm になるように共蒸着で形成した。

上記発光層の上に、正孔ブロック層として、ビス(2-メチル-8-キノリラト)(p-フェニルフェノラト)アルミニウム錯体(BAlq)薄膜を蒸着形成した。BAlq 薄膜は、真空中(圧力: 1×10^{-4} Pa)で抵抗加熱法により膜厚が 10 nm になるように形成した。

50

上記正孔ブロック層の上に、電子輸送層として、トリス(8-キノリト)アルミニウム錯体(Alq_3)薄膜を蒸着形成した。 Alq_3 薄膜は、真空中(圧力: 1×10^{-4} Pa)で、抵抗加熱蒸着法により膜厚が40 nmになるように成膜した。

上記電子輸送層の上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)(厚み:0.5 nm)、陰極としてAl(厚み:100 nm)を順次、真空中(圧力: 1×10^{-4} Pa)で、抵抗加熱蒸着法により成膜した。

陰極形成後、グローブボックス内で、無アルカリガラスとUV硬化型エポキシ接着剤を用いて封止し、実施例1の有機EL素子を得た。

【0114】

[比較例1]

実施例1において、一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層を形成する際に、前記成膜された膜について1.6 kPaの減圧下、100 で、60分加熱処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にして、比較例1の有機EL素子を作製した。

【0115】

[比較例2]

実施例1において、一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層を形成する際に、窒素雰囲気中で200 、30分加熱を行わずに、1.6 kPaの減圧下、100 で、60分加熱処理を行い、溶剤を除去した以外は、実施例1と同様にして、比較例2の有機EL素子を作製した。

【0116】

[比較例3]

実施例1において、一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層を形成する際に、窒素雰囲気中で200 、30分加熱を行わずに、1.6 kPaの減圧下で200 、30分加熱処理を行い、溶剤を除去した以外は、実施例1と同様にして、比較例3の有機EL素子を作製した。

【0117】

上記実施例及び比較例において作製した有機EL素子は、いずれも Alq_3 由来の緑色に発光した。これらについて、10 mA/cm²での駆動時の印加電圧、及び寿命特性の評価を下記方法により行った。結果を表1に示す。

有機EL素子の寿命特性は、定電流駆動で輝度が経時的に徐々に低下する様子を観察して評価した。ここでは初期輝度5000 cd/m²に対して保持率が50%の輝度に劣化するまでの時間(hr.)を寿命(LT50)とした。

【0118】

[評価]

<表面の濡れ性評価>

上記実施例及び比較例において、加熱減圧を経て形成された前記一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含む電荷輸送層形成後に、当該電荷輸送層表面の濡れ性を評価した。濡れ性の評価は炭化水素系溶剤の1つであるキシレンの接触角により行った。

接触角は、接触角測定器(協和界面科学社、DM700)を用いて測定した。キシレンをマイクロシリンジから2マイクロリットルを滴下して、 $\theta/2$ 法に従って接触角を測定した。

結果を表1に示す。なお、表中、接触角は、比較例1の有機EL素子における電荷輸送層表面のキシレンの接触角を1.0としたときの比を表す。

【0119】

10

20

30

40

【表 1】

表 1.

	得られた電荷輸送層 表面の接触角(比)
実施例 1	0.89
比較例 1	1.0
比較例 2	0.92
比較例 3	0.90

10

【0120】

比較例1と比較して、実施例1の接触角は低くなっている。これは電荷輸送層中の一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種から脱離した配位子であるジピバロイルメタンが取り除かれたことに起因すると考えられる。

また比較例2及び3でも接触角の低下が見られ、加熱減圧乾燥の効果が見られることが分かった。

【0121】

<素子特性評価>

上記実施例及び比較例において作製した有機EL素子は、いずれもIr(pppy)₃由来の緑色に発光した。上記実施例及び比較例において作製した有機EL素子について、10mA/cm²での駆動時の印加電圧、及び寿命特性の評価を下記方法により行った。結果を表2に示す。なお、電流効率は駆動電流と輝度から算出して求めた。

有機EL素子の寿命特性は、定電流駆動で輝度が経時的に徐々に低下する様子を観察して評価した。ここでは初期輝度5000cd/m²に対して保持率が50%の輝度に劣化するまでの時間(hr.)を寿命(LT50)として評価した。

また、ここでは、比較例1の電流効率、電圧、輝度半減寿命を1として比較した。

【0122】

【表 2】

表 2.

	電流効率	電圧	輝度半減寿命
実施例 1	1.03	0.94	1.12
比較例 1	1.0	1.0	1.0
比較例 2	0.65	1.4	0.68
比較例 3	0.94	1.2	0.90

30

【0123】

比較例1と比較して、実施例1は電圧の低下と、電流効率の向上と寿命向上が見られた。これは電荷輸送層中の一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種から脱離した配位子であるジピバロイルメタンが取り除かれたことに起因すると考えられる。

比較例2では、電流効率や素子寿命が悪くなる結果が得られた。これは一般式(I)で表される化合物及びその酸化物の少なくとも1種を含有する電荷輸送層の膜に十分な熱が加えられず、十分な膜強度が得られなかったためと考えられる。

また、比較例3でも、電流効率や素子寿命が悪くなる結果が得られた。これは、電荷輸送層表面が荒れてしまい、界面の乱れが電荷輸送を阻害し高電圧化や寿命低下の原因となっているためと考えられる。

【符号の説明】

50

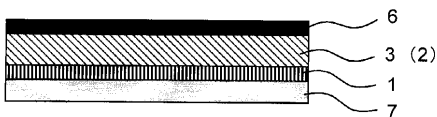
【 0 1 2 4 】

- 1 電極
- 2 一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層
- 2 - 1 . . . 2 - (n - 1) 電荷発生層としての一般式 (I) で表される化合物及びその酸化物の少なくとも 1 種を含有する電荷輸送層
- 3 有機層
- 3 - 1 . . . 3 - n 発光ユニット
- 4 a 正孔輸送層
- 4 b 正孔注入層
- 5 発光層
- 5 - 1 . . . 5 - n 発光層
- 6 電極
- 7 基板
- 8 有機半導体層
- 9 電極
- 10 絶縁層
- 11 電荷輸送層前駆層
- 12 脱離した配位子
- 13 任意の層
- 20 加熱減圧装置
- 100 デバイス

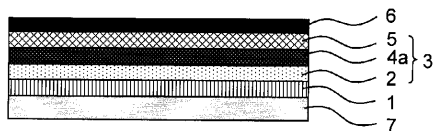
10

20

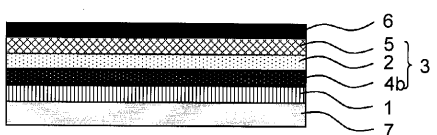
【 図 2 】



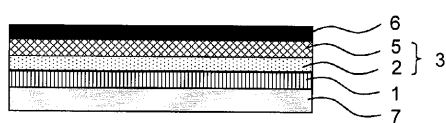
【 図 3 】



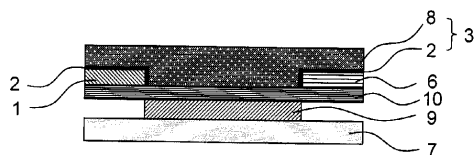
【 図 4 】



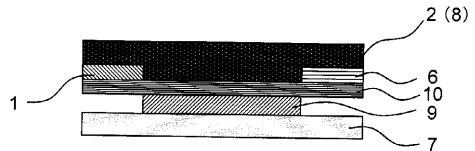
【 図 5 】



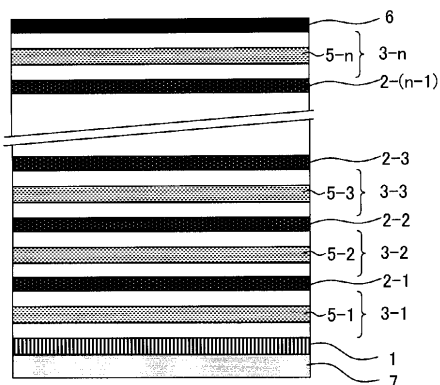
【 図 6 】



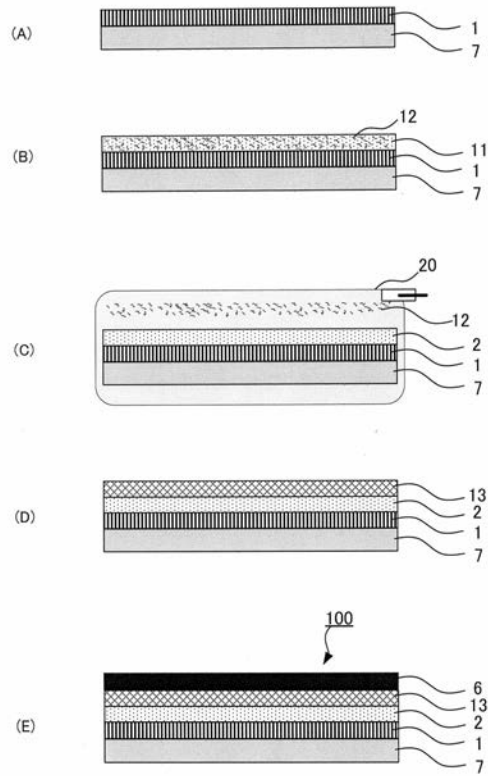
【 図 7 】



【 図 8 】



【図 1】



【図 9】

