

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 9 月 8 日 (08.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/092964 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)

地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/302806

(22) 国際出願日: 2006 年 2 月 17 日 (17.02.2006)

(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2005-058648 2005 年 3 月 3 日 (03.03.2005) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

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

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 栄作 (KATO, Eisaku) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 北 弘志 (KITA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

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

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

(57) Abstract: Disclosed is an organic electroluminescent display or illuminating device comprising a light-emitting layer containing blue, green and red light-emitting materials. A π -conjugated polymer is used for the blue light-emitting material, and a phosphorescent compound is used for green and red light-emitting materials. Such an organic electroluminescent display (or illuminating device) can be produced easily while being low in power consumption and high in luminance.

(57) 要約: 本発明は、青色、緑色及び赤色の発光材料を発光層に含有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置及び照明装置であって、青色発光材料に π 共役系高分子を用い、緑色及び赤色の発光材料にりん光性化合物を用いる有機エレクトロルミネッセンス表示装置及び照明装置を提供する。この有機エレクトロルミネッセンス表示装置 (照明装置) は、消費電力が低く、発光輝度が高く、製造が容易であることを特徴とする。

WO 2006/092964 A1

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス表示装置及び有機エレクトロルミネッセンス 照明装置

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス表示装置及び有機エレクトロルミネッセンス照明装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(以下、ELDという)がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子ともいう)が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機EL素子は、発光する化合物を含有する発光層を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・りん光)を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

[0003] しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子においては、さらに低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

[0004] 特許第3093796号明細書では、スチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体またはトリススチルルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーピングし、発光輝度の向上、有機EL素子の長寿命化を達成している。

[0005] また、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーピングした有機発光層を有する有機EL素子(例えば、特許文献1参照)、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーピングした有機発光層を有する有機EL素子(例えば、特許文献2参照)等が知られ

ている。

- [0006] 以上のように、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1:3であるため発光性励起種の生成確率が25%であり、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率(η_{ext})の限界は5%とされている。
- [0007] ところが、プリンストン大より励起三重項からのりん光発光を用いる有機EL素子の報告(M. A. Baldo et al., nature, 395巻, 151-154ページ(1998年))がされて以来、室温でりん光を示す材料の研究が活発になってきている。
- [0008] 例えばM. A. Baldo et al., nature, 403巻, 17号, 750-753ページ(2000年)、また米国特許第6,097,147号明細書等にも開示されている。
- [0009] 励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られる可能性があることから照明用途としても注目されている。
- [0010] 例えば、S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻, 4304ページ(2001年)等においては、多くの化合物がイリジウム錯体系等重金属錯体を中心に合成検討されている。
- [0011] また、前述のM. A. Baldo et al., nature, 403巻, 17号, 750-753ページ(2000年)においては、ドーパントとして、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを用いた検討がされている。
- [0012] その他、M. E. Thompson等は、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00, 浜松)において、ドーパントとして $\text{Ir}(\text{acac})_2$ 、例えば、 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ を、また、Moon-Jae Youn. Og、Tetsuo Tsutsui等は、やはり、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00, 浜松)において、ドーパントとして、トリス(2-(p-トリル)ピリジン)イリジウム($\text{Ir}(\text{ptpy})_3$)、トリス(ベンゾ[h]キノリン)イリジウム($\text{Ir}(\text{bzq})_3$)等を用いた検討を行っている(なおこれらの金属錯体は一般にオルトメタル化イリジウム錯体と呼ばれている。)
- [0013] また、前記、S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻, 4304ページ

ジ(2001年)等においても、各種イリジウム錯体を用いて素子化する試みがされている。

- [0014] また、高い発光効率を得るために、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL'00、浜松)では、Ikai等はホール輸送性の化合物をりん光性化合物のホストとして用いている。また、M. E. Thompson等は、各種電子輸送性材料をりん光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯体をドープして用いている。
- [0015] 何れの場合も発光素子とした場合の発光輝度や発光効率は、その発光する光がりん光に由来することから、従来の有機EL素子に比べ大幅に改良されるものであるが、波長の短波化に関しては、これまでフェニルピリジンにフッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基等の電子吸引基を置換基として導入すること、配位子としてピコリン酸やピラザボール系の配位子を導入することが知られている(例えば、非特許文献1～2参照)が、青色発光材料として十分な色味を達成するには至っていない。
- [0016] また、りん光発光材料は蛍光発光材料に比べて、1重項状態ではより広いバンドギャップを有していることと、高い発光効率を得るためには発光層で生成するりん光発光材料(りん光ドーパント)の励起子のエネルギーが発光ホスト及び隣接層に使用される材料に移動しないように発光層内に閉じ込めるために、発光ホストにはりん光発光材料(ドーパント)よりもさらにバンドギャップの大きいものが要求される。そのため、陰極及び陽極の2つの電極から発光層にそれぞれ電子及び正孔を発光層内に注入するためには高い電圧をかける必要が生じるため、消費電力が高くなるという課題があった。
- [0017] π 共役ポリマーとしては、ポリ(パラフェニレンビニレン)(PPV)、ポリ(パラフェニレン)(PPP)等に代表されるものが広く利用されている。このような π 共役ポリマーの中で、青色発光を示すものとして、ポリ(9, 9-ジアルキルフルオレン)(PDAF)が実際に使用されている(非特許文献3参照)。これらの π 共役系ポリマーは量子効率は、りん光発光材料に及ばないが、駆動電圧が比較的低いことが知られている。

特許文献1:特開昭63-264692号公報

特許文献2:特開平3-255190号公報

非特許文献1:Inorganic Chemistry, 第41巻, 第12号, 3055～3066ページ(2002年)

非特許文献2:Applied Physics Letters, 第79巻, 2082ページ(2001年)

非特許文献3:Y. Ohmori et al., Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30, 1941

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0018] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、消費電力が低く、発光輝度が高く、製造が容易な有機エレクトロルミネッセンス表示装置及び有機エレクトロルミネッセンス照明装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0019] 本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。
- [0020] (1) 青色、緑色及び赤色の発光材料を発光層に含有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、青色発光材料に π 共役系高分子を用い、緑色及び赤色の発光材料にりん光性化合物を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- [0021] (2) 青色、緑色、赤色の発光材料が同一の発光層に含有されることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- [0022] (3) 青色、緑色、赤色の発光材料が異なる発光層に含有されることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- [0023] (4) 緑色、赤色に発光するりん光性化合物の分子量が1500以下であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- [0024] (5) 発光層が塗布により形成されることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- [0025] (6) 青色、緑色及び赤色の発光材料を発光層に含有する有機エレクトロルミネッセンス照明装置において、青色発光材料に π 共役系高分子を用い、緑色及び赤色の発光材料にりん光性化合物を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス照明装置。
- [0026] (7) 発光層が塗布により形成されることを特徴とする前記6に記載の有機エレクトロ

ルミネッセンス照明装置。

発明の効果

- [0027] 本発明により、消費電力が低く、発光輝度が高く、製造が容易な有機エレクトロルミネッセンス表示装置及び有機エレクトロルミネッセンス照明装置を提供することができた。

図面の簡単な説明

- [0028] [図1]有機EL素子の作製工程を示す模式図である。

符号の説明

- [0029] 101 ガラス基板
102 ITO
103 隔壁
104 正孔注入層
105 発光層
106 陰極

発明を実施するための最良の形態

- [0030] フルカラーの有機エレクトロルミネッセンス表示装置(以下、有機EL表示装置ともいう)や白色照明装置を、有機EL素子を利用して作製するには、発色材料として青、緑、赤の3原色を揃えることが有用である。その中で、低い電圧で駆動させるためには、3原色の発光全てが低い電圧で高輝度に発光する必要がある。りん光発光材料は、外部量子効率が高く、高効率であるが、青色発光素子では駆動電圧が高くなるという課題があった。蛍光発光材料の中でも、 π 共役系高分子を利用した有機EL素子は、外部量子効率はりん光発光材料に及ばないが、比較的低電圧で駆動できるため消費電力を抑えることができる。
- [0031] そのため、白色発光時に消費電力が少なく、高輝度で発光させるためには、青色発光材料に π 共役系高分子、緑色、赤色にりん光発光材料を組み合わせるのが最も効率的である。
- [0032] 本発明者は鋭意研究の結果、青色、緑色及び赤色の発光材料を発光層に含有す

る有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、青色発光材料に π 共役系高分子を用い、緑色及び赤色の発光材料にりん光性化合物を用いることにより、消費電力が低く、発光輝度が高く、製造が容易な有機エレクトロルミネッセンス表示装置が得られることを見出した。

[0033] 青色発光の共役系高分子は、発光材料としての機能のみならず、緑色発光、赤色発光に使用するりん光発光材料のホスト化合物としても利用可能であるため、りん光発光性の緑色発光材料、赤色発光材料を、青色発光する π 共役系高分子に分散して塗布することにより容易に白色発光素子を作製することが可能である。

[0034] また、有機エレクトロルミネッセンス照明装置(以下、有機EL照明装置ともいう)についても同様である。

[0035] 以下、本発明について説明する。

[0036] 本発明の有機EL表示装置、有機EL照明装置に用いられる有機EL素子の構成層について詳細に説明する。

[0037] 本発明の有機EL表示装置、有機EL照明装置は、一対の陽極及び陰極に挟持される少なくとも1種の有機発光層を有する有機EL素子から構成される。それぞれの有機EL素子は単独で白色光を発光する構成であっても、複数種の素子、例えば赤色発光素子、青色発光素子、緑色発光素子を並べることにより白色あるいはフルカラーの表示装置、照明装置を構成するものであってもよい。ここで、本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

(1)陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(2)陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(3)陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(4)陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

(5)陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

本発明においては、発光層において、青色は π 共役系高分子からの発光を利用

するものであり、緑色、赤色はりん光発光性化合物からの発光を利用するものである。

[0038] 《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{IDIXO}(\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO})$ 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。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

[0039] 《陰極》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、また、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質の薄膜を蒸着やスパッタリング等の方法により形成させることにより、作製することができ

る。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5 μm 、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0040] また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0041] 次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層、阻止層、電子輸送層等について説明する。

[0042] 《注入層：電子注入層、正孔注入層》

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

[0043] 注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123～166頁)に詳細に記載されており、正孔注入層(陽極バッファ層)と電子注入層(陰極バッファ層)とがある。

[0044] 陽極バッファ層(正孔注入層)は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

[0045] 陰極バッファ層(電子注入層)は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金

属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層(注入層)はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1nm~5 μ mの範囲が好ましい。

[0046] 《阻止層:正孔阻止層、電子阻止層》

阻止層は、上記のごとく、有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の237頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック)層がある。

[0047] 正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層であり、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0048] 本発明の有機EL素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられている。

[0049] 本発明では、正孔阻止層の正孔阻止材料として前述した本発明に係る化合物を含有させることが好ましい。これにより、より一層発光効率の高い有機EL素子とすることができる。さらにより一層長寿命化させることができる。

[0050] 一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層であり、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0051] 《発光層》

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

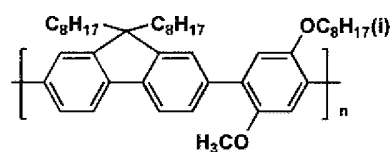
[0052] 本発明において青色発光層には π 共役系高分子が含有され、 π 共役高分子からの青色発光を利用する。また、緑色及び赤色発光はりん光性化合物からの発光を利用する。それぞれの発光材料は、各々個別の発光素子として形成されていてもよく、また一つの発光素子内に3つの色の発光材料が包含されていてもよい。一つの発光素子内に3色の発光材料が包含される形態としては、青色発光層、緑色発光層、赤色発光層が積層されている形態、あるいは一つの発光層内に各々の発光材料を青

色、緑色、赤色の発光強度を適度に調整した形で混在させる形態のいずれでも構わない。

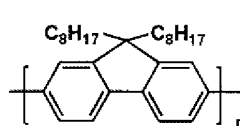
[0053] 本発明において、青色発光材料としては π 共役系高分子を利用するが、 π 共役系高分子の具体例としては以下のものが挙げられる。

[0054] [化1]

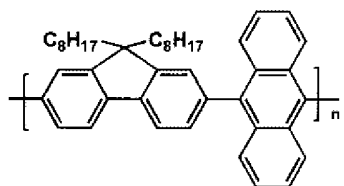
PF-1



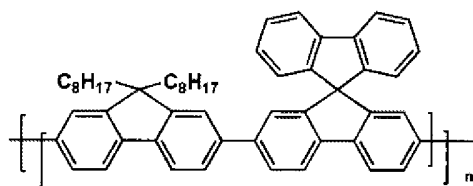
PF-2



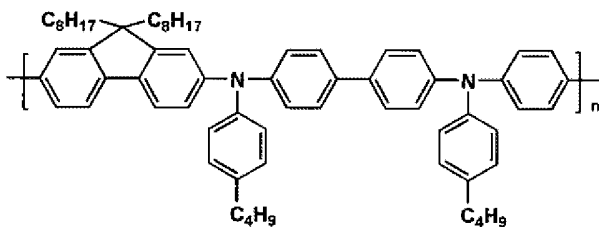
PF-3



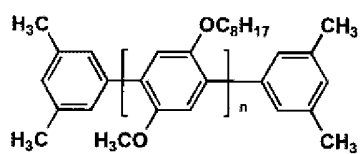
PF-4



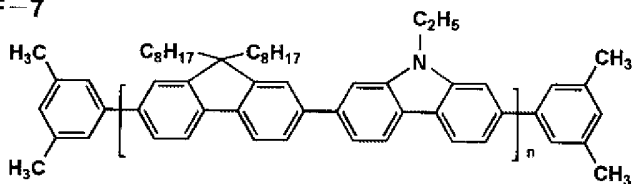
PF-5



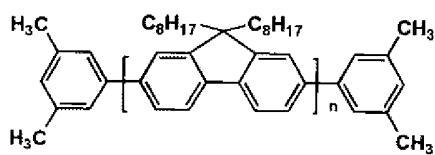
PF-6



PF-7



PF-8



[0055] これらの化合物は市販されており、容易に入手することができる。

[0056] (ホスト化合物)

ここで、本発明においてホスト化合物とは、発光層に含有される化合物のうちで、その層中での質量比が20%以上であり、かつ室温(25℃)においてりん光発光のりん光量子収率が、0.01未満の化合物と定義される。

[0057] さらに公知のホスト化合物を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EL素子を高効率化することができる。また、りん光性化合物を複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。りん光性化合物の種類、ドーパ量を調整することで白色発光が可能であり、照明、バックライトへの応用もできる。

[0058] これらの公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g(ガラス転移温度)である化合物が好ましい。

[0059] 公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。

[0060] 特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等。

[0061] なお、本発明において青色発光材料として π 共役高分子を使用するが、青色 π 共役系高分子をりん光発光材料のホスト化合物としても使用できる。特に単独の有機E

L素子で白色光を出そうとする場合は、 π 共役系高分子が青色の発光材料、緑色及び赤色のりん光発光材料のホストを兼ねて利用することができるため、有機EL素子作製が簡便となり好ましい。

[0062] (りん光性化合物)

発光層に使用される材料(以下、発光材料という)としては、上記のホスト化合物を含有すると同時に、りん光性化合物を含有することが好ましい。これにより、より発光効率の高い有機EL素子とすることができる。

[0063] 本発明に係るりん光性化合物は、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、室温(25℃)にてりん光発光する化合物であり、りん光量子収率が、25℃において0.01以上の化合物である。りん光量子収率は好ましくは0.1以上である。上記りん光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのりん光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に用いられるりん光性化合物は、任意の溶媒のいずれかにおいて上記りん光量子収率が達成されればよい。

[0064] りん光性化合物の発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをりん光性化合物に移動させることでりん光性化合物からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはりん光性化合物がキャリアトラップとなり、りん光性化合物上でキャリアの再結合が起こりりん光性化合物からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、りん光性化合物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。

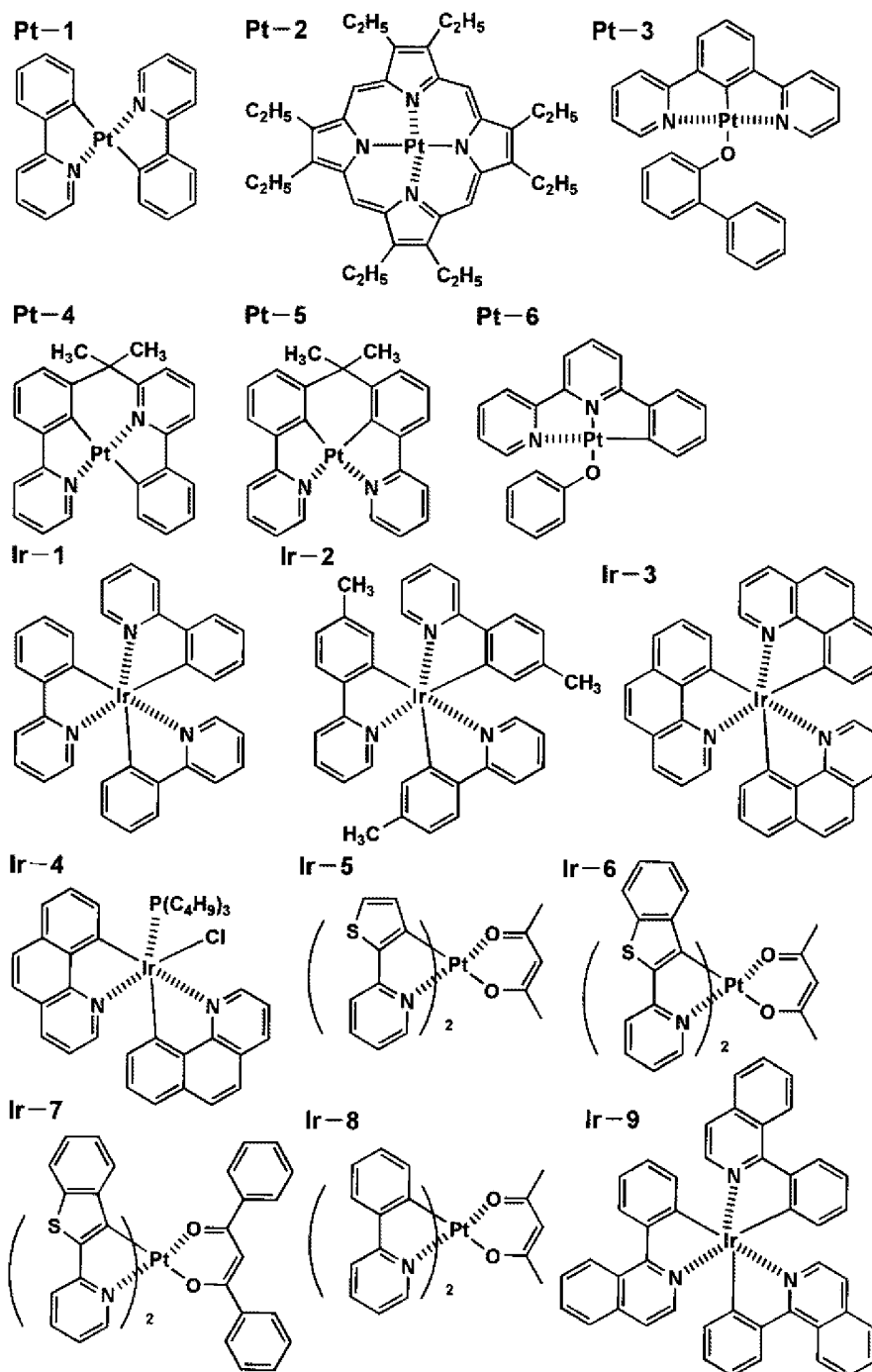
[0065] りん光性化合物は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

[0066] 本発明で用いられるりん光性化合物としては、好ましくは元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物(白金錯体系化合物)、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

[0067] 以下に、緑色、赤色の発光材料として本発明に用いられるりん光性化合物の具体

例を示すが、本発明はこれらに限定されない。これらの化合物は、例えば、Inorg. C hem. 40巻、1704～1711に記載の方法等により合成できる。

[0068] [化2]



[0069] りん光発光を効率よく行うために、ホスト化合物と併用することが好ましい。

[0070] 本発明に使用するりん光性化合物は、発光効率の観点から分子量は大きすぎない

ことが好ましい。分子量は1500以下が好ましく用いられる。

[0071] 本発明の有機EL素子や本発明に係る化合物の発光する色は、「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-1000(コニカミノルタセンシング社製)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。

[0072] 本発明でいうところの白色素子とは、2° 視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、1000Cd/m²でのCIE1931表色系における色度が $X=0.33\pm0.07$ 、 $Y=0.33\pm0.07$ の領域内にあることをいう。

[0073] 発光層は上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により成膜して形成することができる。

[0074] 発光層の積層順としては、特に制限はなく、また各発光層間に非発光性の中間層を有していてもよい。本発明において発光層を積層する際、青色発光する π 共役系高分子をホストとして、緑色、赤色のりん光発光材料を青色発光する π 共役系高分子にドーピングする形態では、りん光発光材料がドーピングされていない π 共役系高分子の青色発光層が赤色発光層及び緑色発光層の中間に形成されている形態が、製造上、界面の状態に気遣う必要が少なくなるため好ましい形態である。

[0075] 発光層の膜厚の総和は特に制限はないが、通常2nm～5 μ m、好ましくは2～200nmの範囲で選ばれる。本発明においては、さらに10～20nmの範囲にあるのが好ましい。薄すぎると膜の均質性が得られにくい。またこれより厚いと発光を得るのに高電圧を要するため好ましくない。膜厚を20nm以下にすると電圧の面のみならず、駆動電流に対する発光色の安定性が向上する効果があり好ましい。

[0076] 個々の発光層の膜厚は、好ましくは2～100nmの範囲で選ばれ、2～20nmの範囲にあるのがさらに好ましい。青、緑、赤の各発光層の膜厚の関係については、特に制限はないが、3発光層中、青発光層(複数層ある場合はその総和)が最も厚いことが好ましい。

[0077] 《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層または複数

層設けることができる。

- [0078] 正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。
- [0079] 正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。
- [0080] 芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1' -ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' -テトラ-p-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル; N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4' -[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4' -N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記

載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4' , 4'' -トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTD ATA)等が挙げられる。

- [0081] さらに、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。
- [0082] 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いわゆるp型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。
- [0083] 正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5 μ m程度、好ましくは5~200nmである。この正孔輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。
- [0084] また、不純物をドーピングしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys. , 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。
- [0085] 本発明においては、このようなp性の高い正孔輸送層を用いることが、より低消費電力の有機EL素子を作製することができるため好ましい。
- [0086] 《電子輸送層》
電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。
- [0087] 従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニト

ロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0088] また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

[0089] 電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5 μ m程度、好ましくは5～200nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0090] また、不純物をドーピングしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開平10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys. , 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0091] 本発明においては、このようなn性の高い電子輸送層を用いることがより低消費電

力の素子を作成することができるため好ましい。

[0092] 《基体》

本発明の有機EL素子は、基体上に形成されているのが好ましい。

[0093] 本発明の有機EL素子に用いることのできる基体(以下、基板、基材、支持体等ともいう)としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては、例えば、ガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0094] 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、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(TAC)、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン(商品名JSR社製)あるいはアペル(商品名三井化学社製)といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、水蒸気透過度が $0.01\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには、酸素透過度 $10^{-3}\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過度 $10^{-5}\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0095] 該バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等、素子の劣化をもたらすものの侵入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するためにこれら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機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。

[0096] 該バリア膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0097] 不透明な支持基板としては、例えばアルミ、ステンレス等の金属板フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

[0098] 本発明の有機EL素子の発光の室温における外部取り出し効率は1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 × 100である。

[0099] 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EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の $\lambda_{\max}$ は480nm以下が好ましい。

[0100] 《封止》

本発明に用いられる有機EL素子の封止手段としては、例えば封止部材と、電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。

[0101] 封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に問わない。

[0102] 具体的には、ガラス板、ポリマー板フィルム、金属板フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上

の金属または合金からなるものが挙げられる。本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムは、酸素透過度 $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過度 $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下のものであることが好ましい。

- [0103] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。
- [0104] 接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型(二液混合)を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。
- [0105] なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は、市販のディスペンサ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。
- [0106] また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に、該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するためにこれら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。
- [0107] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体や、フッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注

入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

[0108] 吸湿性化合物としては、例えば金属酸化物(例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等)、硫酸塩(例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等)、金属ハロゲン化物(例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等)、過塩素酸類(例えば過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等)等があげられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0109] 《保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基板と対向する側の前記封止膜あるいは前記封止用フィルムの外側に、有機EL素子の機械的強度を高めるために保護膜、あるいは保護板を設けてもよい。特に、封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板フィルム、金属板フィルム等を用いることができるが、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0110] 《光取出し》

有機EL素子は、空気よりも屈折率の高い(屈折率が1.7~2.1程度)層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15~20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度 θ で界面(透明基板と空気との界面)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できないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

[0111] こ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(米国特許第4,774,435)、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(特開昭63-314795号)、有機EL素子の側面等に反射面を形成する方法(特開平1-220394号)、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（特開昭62-172691号）、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（特開2001-202827号）、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11-283751）等がある。

- [0112] 本発明においては、これらの方法を本発明の有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、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、あるいは基板、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を好適に用いることができる。
- [0113] 本発明は、これらの手段を組み合わせることにより、さらに高輝度あるいは耐久性に優れた有機EL素子を得ることができる。
- [0114] 透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど、外部への取り出し効率が高くなる。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、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5～1.7程度であるので、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。
- [0115] また、低屈折率媒質の厚みは、媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは、低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。
- [0116] 全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、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して、発光層から発生した光のうち、層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。
- [0117] 導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは

、発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、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1次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

[0118] 回折格子を導入する位置としては前述のとおり、いずれかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。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、ハニカムラチス状等、2次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0119] 《集光シートパーツ》

本発明の有機EL表示装置は、基板の光取り出し側に、例えばマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工したり、あるいは、所謂集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

[0120] マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 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、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

[0121] 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ものを用いることが可能である。このようなシートとして例えば、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。プリズムシートの形状としては、例えば基材に頂角90度、ピッチ $50 \mu\text{m}$ の△状のストライプが形成されたものであってもよいし、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、その他の形状であつてもよい。

[0122] また、発光素子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）等を用いることができる。

[0123] 《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

[0124] まず適当な基体上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。

[0125] この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如く蒸着法、塗布法(スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法)等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法、スピコート法、インクジェット法、印刷法が特に好ましい。中でも生産性の観点から塗布法が好ましい。さらに層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\sim 10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $0.1\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 200\text{nm}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0126] これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下好ましくは $50\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる成膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

[0127] また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 $2\sim 40\text{V}$ 程度を印加すると、発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0128] 《用途》

本発明の有機EL表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、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。

[0129] 本発明に係わる有機EL表示装置においては、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ニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもいいし、電極と発光層をパターニングしてもいいし、素子全層をパターニングしてもいい。

実施例

[0130] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、特に断りがない限り、実施例中の「%」は「質量%」を表す。

[0131] 実施例1

《有機EL素子1の作製》

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上に、ITO(インジウムチンオキンド)を100nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥室素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。この透明支持基板上にポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron P Al 4083)を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピコート法により成膜した後、200℃にて1時間乾燥し、30nmの正孔輸送層を設けた。この正孔輸送層上に π 共役高分子PF-8 30mgとりん光発光ドーパントIr-1 1.8mgとを1,2-ジクロロエタン1mlに溶解させ、1500rpm、5秒の条件下、スピコートし(膜厚約50nmに調整)、60度で1時間真空乾燥させて緑色発光層を作製した後、PF-8 30mgのみを1,2-ジクロロエタン1mlに溶解させた液を同条件下でスピコート(膜厚約50nmに調整)、60度で1時間真空乾

燥させて青色発光層を作製した後、PF-8 30mgとIr-9 3mgとを1, 2-ジクロロエタン1mlに溶解させた液を同条件下でスピコート(膜厚約50nmに調整)、60度で1時間真空乾燥させ赤色発光層を作製し、三色積層発光層とした。

[0132] これを真空蒸着装置に取付け、次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧し、電子輸送層としてAlq₃を30nm、陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5nm及び陰極としてアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成した。最後にガラス封止をし、有機EL素子1を作製した。

[0133] 《有機EL素子2の作製》

有機EL素子1の作製において、青色発光層にPF-8 30mgとりん光発光性ドーパントFIrpic 1.2mgとを1, 2-ジクロロエタン1mlに溶解させた液を同様の条件でスピコートした以外は、同様にして有機EL素子2を作製した。

[0134] 《有機EL素子3の作製》

有機EL素子2の作製において、りん光発光性ドーパントを蛍光発光性ドーパントに、即ち、Ir-1をクマリン6 (Aldrich. Chem. Co. 製) に、FIrpicをTPBに、また、Ir-9をDCM-2に代えた以外は同様にして、有機EL素子3を作製した。

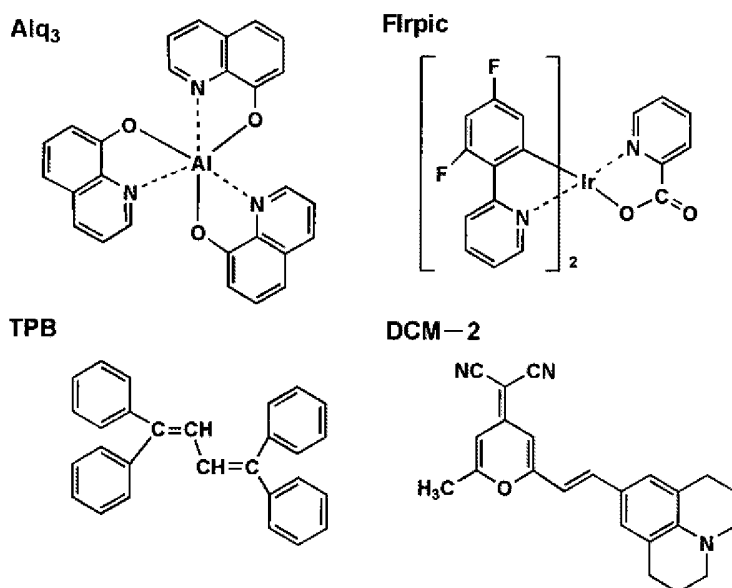
[0135] 《有機EL素子4の作製》

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキシド)を100nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間、行なった。この透明支持基板上にポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron P Al 4083)を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピコート法により成膜した後、200℃にて1時間乾燥し、30nmの正孔輸送層を設けた。この正孔輸送層上に π 共役高分子PF-8 30mgとりん光発光ドーパントIr-1 0.9mg及びIr-9 0.2mgとを1, 2-ジクロロエタン1mlに溶解させ、1000rpm、5秒の条件下、スピコートし(膜厚約100nmに調整)、60度で1時間真空乾燥させて発光層とした。

[0136] これを真空蒸着装置に取付け、次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧し、電子輸

送層として Alq_3 を30nm、陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5nm及び陰極としてアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成した。最後にガラス封止をし、有機EL素子4を作製した。

[0137] [化3]



[0138] 《有機EL素子1～4の評価》

得られた有機EL素子1～4について下記の評価を行った。

[0139] 《外部取りだし量子効率》

作製した有機EL素子について、23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5mA/cm²の一定電流を印加した時の外部取り出し量子効率(%)を測定した。なお、測定には分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタ製)を用いた。

[0140] 《駆動電圧》

温度23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で発光開始の電圧を測定した。なお、発光開始の電圧は、輝度50cd/m²以上となったときの電圧値を測定した。輝度の測定には、同様に分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタ製)を用いた。

[0141] 有機EL素子1～4の外部取り出し量子効率及び駆動電圧の評価の結果を、有機EL素子1を100とした相対値で表1に示す。なお、有機EL素子1及び有機EL素子4は駆動電圧によらず、ほぼ白色の発光を示した。

[0142] [表1]

有機 EL 素子 No.	外部取り出し量子効率 (相対値)	駆動電圧 (相対値)	備考
1	100	100	本発明
2	95	180	比較例
3	20	140	比較例
4	96	86	本発明

[0143] 表1より、本発明の有機EL素子1及び4は、外部取りだし量子効率が高く、駆動電圧は低いことが分かる。比較の有機EL素子2は外部取りだし量子効率は高いが、駆動電圧が高い。

[0144] 実施例2

《有機ELフルカラー表示装置の作製》

図1に示すように、陽極としてガラス基板101上にITO102を100nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA45)に100 μ mのピッチでパターニングを行った後、このガラス基板上でITO透明電極の間に非感光性ポリイミドの隔壁103(幅20 μ m、厚さ2.0 μ m)をフォトリソグラフィーで形成させた。ITO電極上のポリイミド隔壁の間に下記組成の正孔注入層組成物を、インクジェットヘッド(エプソン社製、MJ800C)を用いて吐出注入し、200℃、10分間の乾燥処理により膜厚40nmの正孔注入層104を作製した。この正孔注入層上にそれぞれ下記の青色発光組成物、緑色発光組成物、赤色発光組成物を同様にインクジェットヘッドを使用して吐出注入し、それぞれの発光層(105B、105G、105R)を形成させた。最後に発光層105を覆うように、陰極106としてAlを真空蒸着して有機EL素子を作製した。

[0145] 作製した有機EL素子は、それぞれの電極に電圧を印加することにより各々青色、緑色、赤色の発光を示し、フルカラー表示装置として利用できることが分かった。

[0146] (正孔注入層組成物)

PEDOT/PSS混合水分散液(1.0%)	20質量部
水	65質量部
エトキシエタノール	10質量部
グリセリン	5質量部

(青色発光層組成物)

PF-1	0.7質量部
シクロヘキシルベンゼン	50質量部
イソプロピルビフェニル	50質量部

(緑色発光層組成物)

PF-1	0.7質量部
Ir-1	0.04質量部
シクロヘキシルベンゼン	50質量部
イソプロピルビフェニル	50質量部

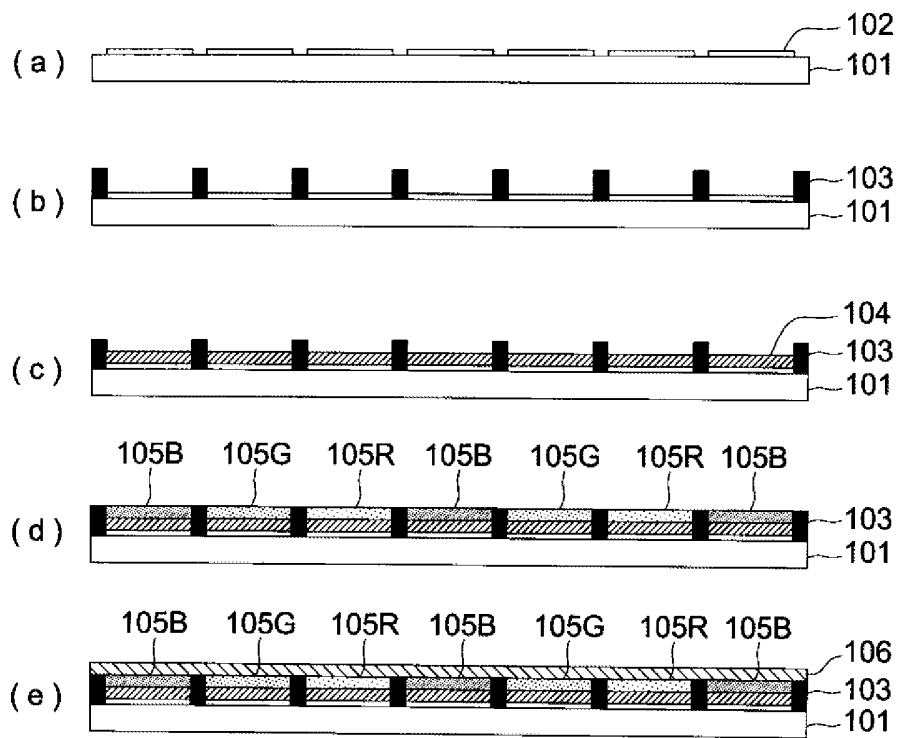
(赤色発光層組成物)

PF-1	0.7質量部
Ir-9	0.1質量部
シクロヘキシルベンゼン	50質量部
イソプロピルビフェニル	50質量部

請求の範囲

- [1] 青色、緑色及び赤色の発光材料を発光層に含有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、青色発光材料に π 共役系高分子を用い、緑色及び赤色の発光材料にりん光性化合物を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- [2] 青色、緑色、赤色の発光材料が同一の発光層に含有されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- [3] 青色、緑色、赤色の発光材料が異なる発光層に含有されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- [4] 緑色、赤色に発光するりん光性化合物の分子量が1500以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～3項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- [5] 発光層が塗布により形成されることを特徴とする請求の範囲第1項～4項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- [6] 青色、緑色及び赤色の発光材料を発光層に含有する有機エレクトロルミネッセンス照明装置において、青色発光材料に π 共役系高分子を用い、緑色及び赤色の発光材料にりん光性化合物を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス照明装置。
- [7] 発光層が塗布により形成されることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の有機エレクトロルミネッセンス照明装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/302806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/50(2006.01), G09F9/30(2006.01), H01L27/32(2006.01)				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50(2006.01), G09F9/30(2006.01), H01L27/32(2006.01)				
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X A	WO 2004/023574 A1 (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 18 March, 2004 (18.03.04), Page 6, line 4 to page 7, line 19; page 11, lines 3 to 29; page 16, line 22 to page 17, line 6 & US 2004/0094768 A1 & EP 001535352 A & CA 002497691 A & CN 001682387 A	1, 3-5 2, 6-7		
X A	JP 2003-133071 A (Victor Company Of Japan, Ltd.), 09 May, 2003 (09.05.03), Par. Nos. [0024] to [0030] & US 2003/0030370 A1	1-5 6-7		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 17 April, 2006 (17.04.06)		Date of mailing of the international search report 16 May, 2006 (16.05.06)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/302806

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 2002-260859 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 September, 2002 (13.09.02), Fig. 1; Par. No. [0035] (Family: none)	1,3-7 2
Y A	X. GONG, W. MA, J.C. OSTROWSKI, G.C. BAZAN, D. MOSES, A.J. HEEGER, White Electrophosphorescence from Semiconducting Polymer Blend, Advanced Materials, 20 April 2004 (20.04.04), Vol.16, issue 7, pages 615 to 619	1-2,4-7 3
P,X P,A	US 2005/0073245 A1 (GONG, Xiong et al.), 07 April, 2005 (07.04.05), Full text & WO 2005/038944 A1	1-2,4-7 3
Y A	JP 2003-077673 A (Honda Motor Co., Ltd.), 14 March, 2003 (14.03.03), Full text (Family: none)	1-2,4-7 3
A	JP 2005-23154 A (Hirose Engineering Co., Ltd.), 27 January, 2005 (27.01.05), Par. Nos. [0146], [0152] & WO 2005/000942 A1	1-7
A	JP 2001-326074 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 22 November, 2001 (22.11.01), Par. Nos. [0021] to [0022] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L51/50(2006. 01), G09F9/30(2006. 01), H01L27/32(2006. 01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L51/50(2006. 01), G09F9/30(2006. 01), H01L27/32(2006. 01)			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 0 6年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 0 6年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 0 6年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	WO 2 0 0 4 / 0 2 3 5 7 4 A 1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2 0 0 4. 0 3. 1 8, 第6頁第4行－第7頁1 9行, 第1 1頁第3行－第2 9行, 第1 6頁第2 2行－第1 7頁第6行 & US 2 0 0 4 / 0 0 9 4 7 6 8 A 1 & EP 0 0 1 5 3 5 3 5 2 A & CA 0 0 2 4 9 7 6 9 1 A & CN 0 0 1 6 8 2 3 8 7 A	1, 3－5 2, 6－7	
X	J P 2 0 0 3－1 3 3 0 7 1 A (日本ビクター株式会社) 2	1－5	
☒ 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 7. 0 4. 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 1 6. 0 5. 2 0 0 6	
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） 越河 勉 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 2 7 1	2 0 3 6 1 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	0 0 3 . 0 5 . 0 9 , 段落【0 0 2 4】－【0 0 3 0】 & U S 2 0 0 3 / 0 0 3 0 3 7 0 A 1	6－7
Y	J P 2 0 0 2－2 6 0 8 5 9 A (松下電器産業株式会社) 2	1, 3－7
A	0 0 2 . 0 9 . 1 3 , 第1図, 段落【0 0 3 5】 (ファミリーなし)	2
Y	X. GONG, W. MA, J. C. OSTROWSKI, G. C. BAZAN, D. MOSES, A. J. HEEGER, White	1－2, 4－7
A	Electrophosphorescence from Se miconducting Polymer Blend, Adv anced Materials, 20 April 2004, vol. 16 issue 7 pages 615－619	3
P, X	US 2 0 0 5 / 0 0 7 3 2 4 5 A 1 (GONG, Xiong et al.) 2005. 04. 07, 全文 & WO 2 0 0 5	1－2, 4－7
P, A	/ 0 3 8 9 4 4 A 1	3
Y	J P 2 0 0 3－0 7 7 6 7 3 A (本田技研工業株式会社) 2	1－2, 4－7
A	0 0 3 . 0 3 . 1 4 , 全文 (ファミリーなし)	3
A	J P 2 0 0 5－2 3 1 5 4 A (ヒロセエンジニアリング株式 会社) 2005. 01. 27, 段落【0 1 4 6】, 段落【0 1 5 2】 & WO 2 0 0 5 / 0 0 0 9 4 2 A 1	1－7
A	J P 2 0 0 1－3 2 6 0 7 4 A (スタンレー電気株式会社) 2001. 11. 22, 段落【0 0 2 1】－【0 0 2 2】 (ファ ミリーなし)	1－7