

(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
2010年7月1日(01.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/073864 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) C07F 5/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069868
- (22) 国際出願日: 2009年11月25日(25.11.2009)
- (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 2008-334013 2008年12月26日(26.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パイオニア株式会社(Pioneer Corporation) [JP/JP]; 〒1538654 東京都目黒区目黒1丁目4番1号 Tokyo (JP). 新日鐵化学株式会社(Nippon Steel Chemical Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小山田 崇人(OYAMADA, Takahito) [JP/JP]; 〒3502288 埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番2号 パイオニア株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 辻 大志(TSUJI, Taishi) [JP/JP]; 〒3502288 埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番2号 パイオニア株式会社

総合研究所内 Saitama (JP). 甲斐 孝弘(KAI, Takahiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 小川 淳也(OGAWA, Jun-ya) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 須田 充(SUDA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).

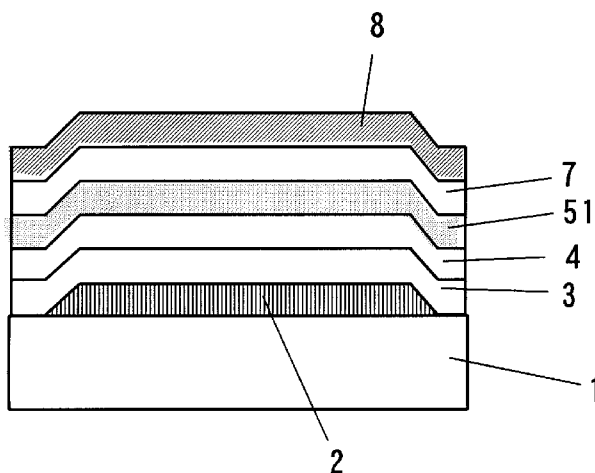
- (74) 代理人: 藤村 元彦(FUJIMURA, Motohiko); 〒1040045 東京都中央区築地4丁目1番1号 東劇ビル 藤村合同特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子

[図5]



(57) Abstract: Disclosed is a highly heat-resistant organic EL element which can be driven at a lower voltage. Specifically disclosed is an organic electroluminescent element which comprises a plurality of organic semiconductor layers that include a light-emitting layer and are arranged in the form of a laminate between a pair of anode and cathode facing each other. At least one of the organic semiconductor layers contains a bulky organic semiconductor compound in which at least three aromatic substituents are in an aromatic multi-membered ring structure and the dihedral angle between the ring plane of the aromatic multi-membered ring structure and the ring plane of the at least three aromatic substituents, as determined by a semiempirical molecular orbital calculation method, is 70-90°.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/073864 A1



(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】低駆動電圧化可能の高耐熱性の有機EL素子を提供する。【解決手段】有機電界発光素子は、対向する1対の陽極及び陰極の間に積層配置されかつ発光層を含む複数の有機半導体層を備えた有機電界発光素子であって、有機半導体層の少なくとも1層は、芳香族性多員環骨格に少なくとも3つの芳香族置換基が配置され、かつ半経験的分子軌道計算法で求めた芳香族性多員環骨格の環平面と、少なくとも3つの芳香族置換基の環平面との二面角が70~90°である嵩高な有機半導体化合物を、含む。

明 細 書

発明の名称：有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機電界発光素子に関し、特に電荷輸送性（正孔又は電子の移動性）を有する有機化合物を利用した複数の有機材料層を備えた有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関する。

背景技術

[0002] 一般に、有機EL素子は、複数の有機材料層を積層した構造を有している。有機材料層には、発光層の他に、正孔注入層、正孔輸送層等の正孔輸送能を持つ材料からなる層や、電子輸送層、電子注入層等の電子輸送能を持つ材料からなる層等が含まれる。

[0003] 発光層並びに電子或いは正孔の輸送層の積層体の有機EL膜に電界が印加されると、陽極からは正孔が、陰極からは電子が注入され、これらが発光層において再結合し励起子が形成され、基底状態に戻るとき発光する。発光効率を向上させるためには、電子等のキャリアを効率よく界面に輸送することが重要で、有機EL素子でも電荷輸送性を有する有機化合物を利用した多層構造を有している。

[0004] 発光層が有機化合物から構成される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、低電圧駆動であることが知られているが、発光ダイオード等と比べると一般的に駆動電圧が高い。特に発光の量子効率が高いといわれる燐光発光有機EL素子においては、蛍光発光有機EL素子に比して駆動電圧が高く、問題となっている。

[0005] 一般に駆動電圧を下げるには、有機EL素子の各層の膜厚を薄くすることで対応が可能となるが、その場合には電極間での通電に伴う不良が増え、歩留まりが低下してしまう。これを解決する技術として、これまで電荷輸送内に高濃度にドーピング材料を添加、混合する技術を使用し、薄膜の導電性を向上させる方法がある（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-270172号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、ドーパント材の高温蒸着による成膜コストや、ドーパント材の分解や、不透明化（電荷移動錯体の形成による）、高電圧駆動、短寿命等の問題点がある。

[0008] そこで、本発明は上記課題に鑑み、駆動電圧を下げる事が可能で有機EL素子の有機半導体層膜厚を厚くすることもできる高耐熱性の有機EL素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明による有機電界発光素子は、対向する1対の陽極及び陰極の間に積層配置されかつ発光層を含む複数の有機半導体層を備えた有機電界発光素子であって、

前記有機半導体層の少なくとも1層は、芳香族性多員環骨格に少なくとも3つの芳香族置換基が配置されかつ半経験的分子軌道計算法で求めた前記芳香族性多員環骨格の環平面と、少なくとも3つの前記芳香族置換基の環平面との二面角が $70 \sim 90^\circ$ である嵩高な有機半導体化合物を、含むことを特徴とする。

[0010] また、本発明による有機電界発光素子は、対向する1対の陽極及び陰極の間に積層配置されかつ発光層を含む複数の有機半導体層を備えた有機電界発光素子であって、

前記有機半導体層の少なくとも1層は、芳香族性多員環骨格に少なくとも3つの芳香族置換基が配置され、かつ半経験的分子軌道計算法で求めた前記芳香族性多員環骨格の環平面と、少なくとも3つの前記芳香族置換基の環平面との二面角が $70 \sim 90^\circ$ である嵩高な有機半導体化合物を含む有機半導

体層又はその隣接する層に無機フッ化物又は無機酸化物を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明の有機電界発光素子は、低電圧において高輝度・高効率で長寿命に発光させることが可能となる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本発明による実施形態の有機EL素子を示す概略部分断面図である。
- [図2]本発明による他の実施形態の有機EL素子を示す概略部分断面図である。
- 。
- [図3]本発明による他の実施形態の有機EL素子を示す概略部分断面図である。
- 。
- [図4]本発明による他の実施形態の有機EL素子を示す概略部分断面図である。
- 。
- [図5]本発明による他の実施形態の有機EL素子を示す概略部分断面図である。
- 。
- [図6]電荷輸送材分子のモーパック（MOPAC）による分子軌道の描画を示す図である。
- [図7]電荷輸送材分子のモーパック（MOPAC）による分子軌道の描画を示す図である。
- [図8]電荷輸送材分子のモーパック（MOPAC）による分子軌道の描画を示す図である。
- [図9]電荷輸送材分子のモーパック（MOPAC）による分子軌道の描画を示す図である。
- [図10]本発明による実施例6の素子2の有機発光素子の正面図である。

[図11]本発明による実施例6の素子3の有機発光素子の正面図である。

[図12]電荷輸送材分子のモーパック (MOPAC) による分子軌道の描画を示す図である。

[図13]電荷輸送材分子のモーパック (MOPAC) による分子軌道の描画を示す図である。

[図14]電荷輸送材分子のモーパック (MOPAC) による分子軌道の描画を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に本発明による実施の形態を図面を参照しつつ説明する。

[0014] 本実施形態の有機EL素子の一例は、図1に示すように、ガラス等の透明基板1上にて、順に、透明な陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6、電子注入層7及び金属からなる陰極8が積層されて得られるものである。正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6及び電子注入層7は有機半導体層である。すなわち、有機EL素子において、対向する1対の陽極及び陰極の間に積層配置された複数の有機半導体層が正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層を包含する。これら有機半導体層などの構成要素について後に詳述する。

[0015] 図1に示す陽極2／正孔注入層3／正孔輸送層4／発光層5／電子輸送層6／電子注入層7／陰極8／の構成の他に、図2に示すように、陽極2／正孔注入層3／発光層5／電子輸送層6／電子注入層7／陰極8／の構成や、図3に示すように、陽極2／正孔輸送層4／発光層5／電子輸送層6／電子注入層7／陰極8／の構成や、図4に示すように、陽極2／発光層5／電子輸送層6／電子注入層7／陰極8／の構成も本発明に含まれる。

[0016] また、図5に示すように、陽極2／正孔注入層3／正孔輸送層4／発光層兼電子輸送層51／電子注入層7／陰極8／の構成も本発明に含まれる。これら積層構成に限定されることなく、正孔ブロック層及び／又はバッファ層（図示せず）などを挿入した構成も本発明に含まれる。

[0017] ー基板並びに陽極及び陰極ー

基板 1 のガラスの他としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリシクロオレフィン、ポリ（メタ）アクリレートなどの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂等の透明又は半透明材料の他に、シリコンや Al などの不透明な材料を用いることができる。

- [0018] 陽極 2 及び陰極 8 の電極材料としては、Ti、Al、Al、Cu、Ni、Ag、Mg、Ag、Au、Pt、Pd、Ir、Cr、Mo、W、Ta などの金属あるいはこれらの合金が挙げられる。あるいは、ポリアニリンや PEDT、PSS などの導電性高分子を用いることができる。あるいは、酸化物透明導電薄膜、例えばインジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、酸化亜鉛、酸化錫などのいずれかを主組成としたものを用いることができる。また、各電極の厚さは 10～500 nm 程度が好ましい。これらの電極材料は真空蒸着法、スパッタ法で作製されたものが好ましい。
- [0019] 陽極 2 には陰極 8 より仕事関数の大きな導電性材料が選択される。さらに、陽極及び陰極は、発光の取り出し側となる場合は、透明又は半透明となるように材料、膜厚を選択する。特に陽極及び陰極のうちどちらか、もしくはその両方が、有機発光材料から得られる発光波長において少なくとも 10% 以上の透過率を持つ材料を選択することが好ましい。
- [0020] 電子注入層 7 には有機 EL 素子の電子注入効率を向上させるため、仕事関数が低いアルカリ金属やアルカリ土類金属、それらの化合物（CsF、Cs₂CO₃、Li₂O、LiF）等が無機電子注入層に用いることもできる。
- [0021] また、電子注入層の主成分の電子輸送性有機化合物へ混合される電子供与性材料は、Li 等のアルカリ金属、Mg 等のアルカリ土類金属又はそれらの化合物であれば特に限定はない。特に、仕事関数が 4.0 eV 以下の金属が好適に使用でき、具体例として Cs、Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Mg、Sm、Gd、Yb、又はそれらの化合物等が挙げられる。
- [0022] ——有機半導体層——
正孔注入層 3、正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6 及び電子注入層 7

の主成分を構成する有機半導体層は、電荷輸送性（正孔及び／又は電子の移動性）を有する有機化合物を利用する。

[0023] 発光層5として用いられる燐光性の有機化合物としては、イリジウム錯体であるBis (3,5-difluoro-2-(2-pyridyl) phenyl- (2-carboxypyridyl) iridium(III)、Tris (2-phenylpyridine) iridium(III)、Bis (2-phenylbenzothiazolato) (acetylacetonate) iridium(III)、オスミウム錯体であるOsmium(II) bis(3-trifluoromethyl -5-(2-pyridyl) -pyrazolate) dimethylphenylphosphine、希土類化合物のTris (dibenzoylmethane) phenanthroline europium(III)、白金錯体である2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H, 23H-porphine, platinum(II)等を挙げることができる。

[0024] また、発光層や電子注入層の主成分の電子輸送性を有する有機化合物としては、p-テルフェニルやクアテルフェニル等の多環化合物およびそれらの誘導体、ナフタレン、テトラセン、ピレン、コロネン、クリセン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセン、フェナントレン等の縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロリン、バソフェナントロリン、フェナントリジン、アクリジン、キノリン、キノキサリン、フェナジン等の縮合複素環化合物およびそれらの誘導体や、フルオロセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体等を挙げることができる。

[0025] さらに、電子輸送性を有する有機化合物として、金属キレート錯体化合物、特に金属キレート化オキサノイド化合物では、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス[ベンゾ(f)-8-キノリノラト]亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(

4-フェニルフェノラト) アルミニウム、トリス(8-キノリノラト) インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト) ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト) カルシウム等の8-キノリノラト或いはその誘導体を配位子として少なくとも一つ有する金属錯体も挙げることができる。

[0026] また、電子輸送性を有する有機化合物として、オキサジアゾール類、トリアジン類、スチルベン誘導体およびジスチリルアリーレン誘導体、スチリル誘導体、ジオレフィン誘導体も好適に使用され得る。

[0027] さらに、電子輸送性を有する有機化合物として使用できる有機化合物として、2, 5-ビス(5, 7-ジ-t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアゾール、4, 4'-ビス(5, 7-t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル) スチルベン、4, 4'-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル] スチルベン、2, 5-ビス(5, 7-ジ-t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン、2, 5-ビス[5-(α , α -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル] チオフェン、2, 5-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4-ジフェニルチオフェン、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン、4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル) ビフェニル、5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル] ビニル] ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル) ビニル] ナフト(1, 2-d) オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2'-(p-フェニレンジピニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル) フェニル] ビニル] ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル) ビニル] ベンゾイミダゾール等も挙げられる。

[0028] さらに、電子輸送性を有する有機化合物として、1, 4-ビス(2-メチルスチリル) ベンゼン、1, 4-ビス(3-メチルスチリル) ベンゼン、1

、4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼン等も挙げられる。

[0029] また、さらに、電子輸送性を有する有機化合物として、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジン等が挙げられる。

[0030] その他、さらに、電子輸送性を有する有機化合物として、1,4-フェニレンジメチリジン、4,4'-フェニレンジメチリジン、2,5-キシリレンジメチリジン、2,6-ナフチレンジメチリジン、1,4-ビフェニレンジメチリジン、1,4-p-テレフェニレンジメチリジン、9,10-アントラセンジイルジメチリジン、4,4'-(2,2-ジ-tert-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、4,4'-(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル等、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

[0031] 一方、正孔輸送性を有する有機化合物として、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'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、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、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、
 1, 1-ビス (4-ジ-p-トリアミノフェニル) -シクロヘキサン、1,
 1-ビス (4-ジ-p-トリアミノフェニル) -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、
 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、N, N, N'
 , N' -テトラ-p-トリル-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-ビフェニルN-フェニ
 ルカルバゾール、4, 4' -ビス [N- (1-ナフチル) -N-フェニル-
 アミノ] ビフェニル、4, 4' ' -ビス [N- (1-ナフチル) -N-フェ
 ニル-アミノ] p-ターフェニル、4, 4' -ビス [N- (2-ナフチル)
 -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4, 4' -ビス [N- (3-アセナ
 フテニル) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、1, 5-ビス [N- (1
 -ナフチル) -N-フェニル-アミノ] ナフタレン、4, 4' -ビス [N-
 (9-アントリル) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、4, 4' ' -ビ
 ス [N- (1-アントリル) -N-フェニル-アミノ] p-ターフェニル、
 4, 4' -ビス [N- (2-フェナントリル) -N-フェニル-アミノ] ビ
 フェニル、4, 4' -ビス [N- (8-フルオランテニル) -N-フェニル
 -アミノ] ビフェニル、4, 4' -ビス [N- (2-ピレニル) -N-フェ
 ニル-アミノ] ビフェニル、4, 4' -ビス [N- (2-ペリレニル) -N
 -フェニル-アミノ] ビフェニル、4, 4' -ビス [N- (1-コロネニル
) -N-フェニル-アミノ] ビフェニル、2, 6-ビス (ジ-p-トリルア
 ミノ) ナフタレン、2, 6-ビス [ジ- (1-ナフチル) アミノ] ナフタレ
 ン、2, 6-ビス [N- (1-ナフチル) -N- (2-ナフチル) アミノ]
 ナフタレン、4, 4' ' -ビス [N, N-ジ (2-ナフチル) アミノ] ター
 フェニル、4, 4' -ビス [N-フェニル-N- [4- (1-ナフチル) フ
 ェニル] アミノ] ビフェニル、4, 4' -ビス [N-フェニル-N- (2-

ピレニル) -アミノ] ビフェニル、2, 6-ビス [N, N-ジ (2-ナフチル) アミノ] フルオレン、4, 4' -ビス (N, N-ジ-p-トリルアミノ) ターフェニル、ビス (N-1-ナフチル) (N-2-ナフチル) アミン等が挙げられる。

[0032] さらに、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として、上述の有機化合物をポリマ中に分散したものや、ポリマ化したものも使用できる。ポリパラフェニレンビニレンやその誘導体等のいわゆる π 共役ポリマ、ポリ(N-ビニルカルバゾール)に代表される正孔輸送性非共役ポリマ、ポリシラン類のシグマ共役ポリマも用いることができる。

[0033] 正孔注入層としては、特に限定はないが、銅フタロシアニン (CuPc: Copper Phthalocyanine) 等の金属フタロシアニン類および無金属フタロシアニン類、カーボン膜、ポリアニリン等の導電性ポリマが好適に使用できる。

[0034] ー多員環構造の嵩高な有機半導体化合物ー

発明者は、特異的に嵩高い芳香族置換基を有する分子構造 (嵩高な有機半導体化合物) を電荷輸送材料に用いて低駆動電圧化させることに着目して、更に電荷注入又は輸送層内に低濃度で無機化合物を混合することで特性改善 (高温保存、駆動寿命) を行うため、芳香族性多員環骨格に対してほぼ垂直に近い芳香族置換基が配置された嵩高な有機化合物に注目して、高温保存実験などを実行した。多員環構造縮合多環芳香族の材料を探索するため、材料としては、上述の電荷輸送性 (正孔及び/又は電子の移動性) を有する有機化合物の中で、芳香族性多員環骨格に少なくとも3つの芳香族置換基が配置され、半経験的分子軌道計算法で求めた芳香族性多員環骨格の環平面と、少なくとも3つの芳香族置換基の環平面との二面角が70~90°であるものが好ましいことを知見した。

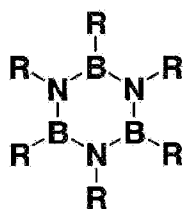
[0035] 構造最適化 (二面角) は、半経験的分子軌道計算法プログラムであるモーパック (MOPAC Ver. 6) を用いて、AM1法や、これより水素結合に重みをおいて計算するPM3法で行った。入力データの初期座標において、例えば、ベンゼン環骨格まわり、C-C結合は1.4 Å、C-H結合は1.1 Å、結

合角は 120° とし、構造最適化を行った。分子軌道計算法は、シュレディンガー方程式を解くことによって、分子全体に広がる電子空間軌道関数である分子軌道によって分子状態を記述する方法である。その近似方法として経験的分子軌道計算法、非経験的分子軌道計算法、半経験的分子軌道計算法は知られている。半経験的分子軌道計算法では、ハートリーフォック方程式を解く際に経験的パラメータを使用して、分子の電子状態を計算するもので、非経験的分子軌道計算法に比べ計算量が大幅に減少するため、大きな分子を取り扱うのに有利である。

[0036] 嵩高な有機半導体化合物としては、芳香族性多員環骨格に少なくとも3つの芳香族置換基が配置され、かつ半経験的分子軌道計算法で求めた芳香族性多員環骨格の環平面と、少なくとも3つの芳香族置換基の環平面との二面角が $70^\circ \sim 90^\circ$ である嵩高な有機半導体化合物であれば特に限定されないが、芳香族性多員環骨格の環平面に対して $70^\circ \sim 90^\circ$ の二面角を有する芳香族置換基の環平面の面積の和が、芳香族性多員環骨格の環平面の面積より大きいことが好ましい。

[0037] 嵩高な有機半導体化合物としては、例えば下記一般式(1)に示す芳香族性多員環骨格がボラジン環骨格であるボラジン化合物がある。

[0038] [化1]



(1)

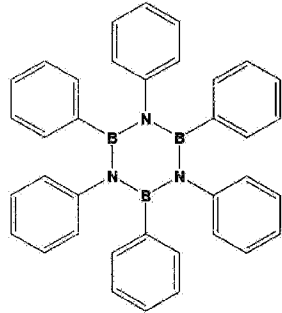
[0039] 式(1)中、Nは窒素、Bはホウ素、Rは水素、アリール基、ヘテロアリール基、オリゴアリール基またはオリゴヘテロアリール基を示し、Rは全てが異なっても同一でもよく、少なくとも3つ以上のRは水素ではない。Rの好ましい例としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリル基、

イソキノリル基であり、より好ましくは、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基である。

[0040] 具体的には、上記嵩高な有機半導体化合物として下記式に示すボラジン化合物がある。

[0041] 下記化合物1のB, B', B''-トリフェニル-N, N', N''-トリフェニルボラジンの分子のモーパック (MOPAC) による分子軌道 (MO) の描画を図6に示す。

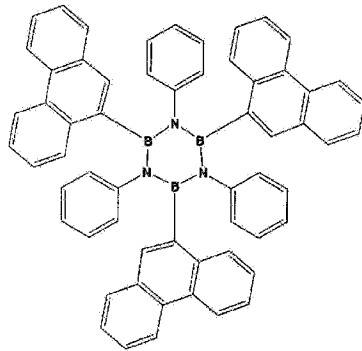
[0042] [化2]



(化合物1)

[0043] 下記化合物2のB, B', B''-トリ(9-フェナントリル)-N, N', N''-トリフェニルボラジンのモーパック (MOPAC) による分子軌道 (MO) の描画を図7に示す。

[0044] [化3]

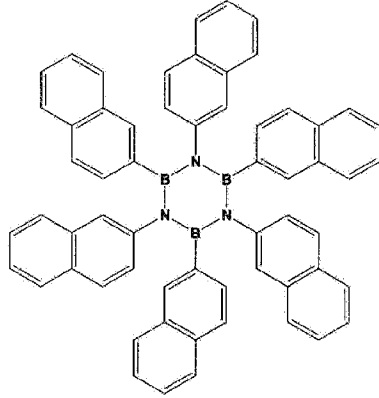


(化合物2)

[0045] 下記化合物3のB, B', B''-トリ(2-ナフチル)-N, N', N''-トリフェニルボラジンのモーパック (MOPAC) による分子軌道 (

MO) の描画を図 8 に示す。

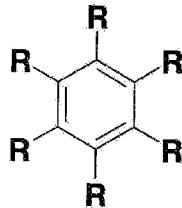
[0046] [化4]



(化合物 3)

[0047] また、上記嵩高な有機半導体化合物としては、例えば下記一般式 (2) に示す芳香族性多員環骨格がベンゼン環骨格であるベンゼン化合物がある。

[0048] [化5]



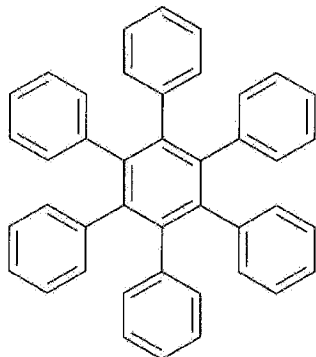
(2)

[0049] 式 (2) 中、R は水素、アリール基、ヘテロアリール基、オリゴアリール基またはオリゴヘテロアリール基を示し、R は全てが異なっても同一でもよく、少なくとも 3 つ以上の R は水素ではない。R の好ましい例としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリル基、イソキノリル基であり、より好ましくは、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基である。

[0050] 具体的には、上記嵩高な有機半導体化合物として下記式に示すベンゼン化合物がある。

[0051] 下記化合物4のヘキサフェニルベンゼンのモーパック (MOPAC) による分子軌道 (MO) の描画を図9に示す。

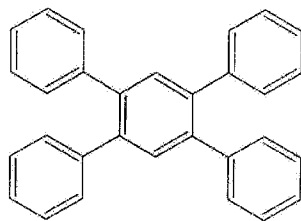
[0052] [化6]



(化合物4)

[0053] この他に下記化合物5、6に示す1, 2, 4, 5-テトラフェニルベンゼン (二面角: 約80度)、1, 3, 5-トリ (9-アントラセニル) ベンゼン (二面角: 約80度) や、下記化合物7~12に示すベンゼン化合物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。

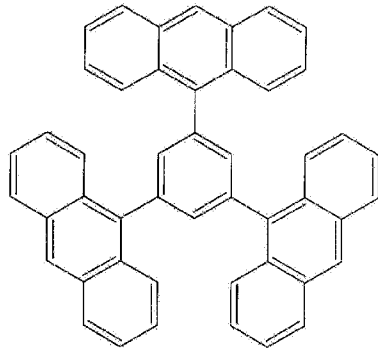
[0054] [化7]



(化合物5)

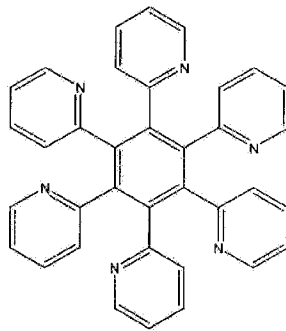
[0055]

[化8]



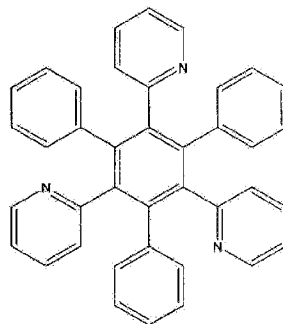
(化合物6)

[0056] [化9]



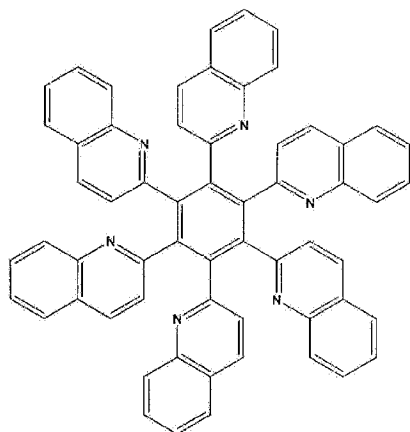
(化合物7)

[0057] [化10]



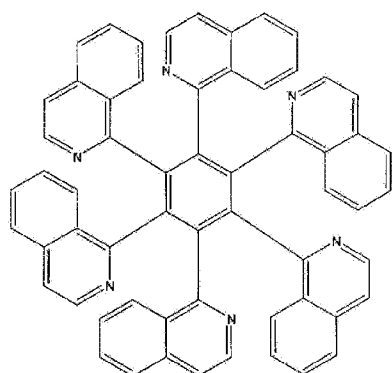
(化合物8)

[0058] [化11]



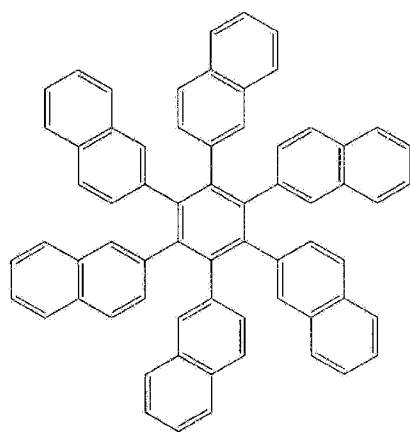
(化合物 9)

[0059] [化12]



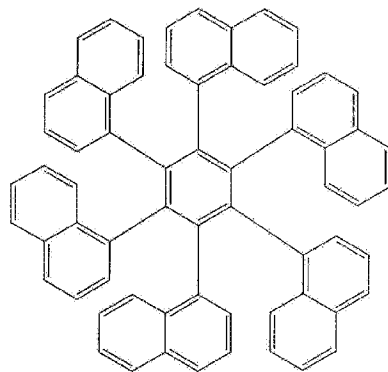
(化合物 10)

[0060] [化13]



(化合物 11)

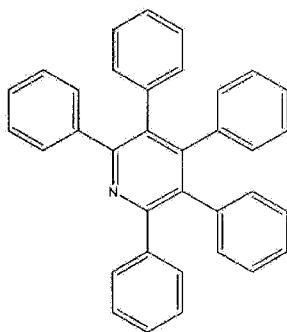
[0061] [化14]



(化合物 1 2)

[0062] また、上記嵩高な有機半導体化合物として、一般式 (2) のベンゼン化合物の中心骨格をピリジン環等の芳香族複素環に置き換えた下記化合物 1 3 ~ 1 5 で示される化合物等も挙げられる。

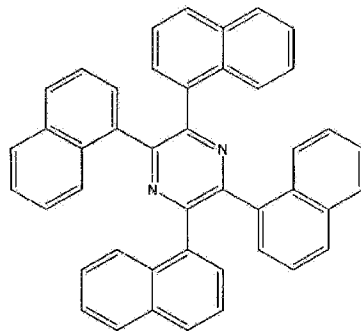
[0063] [化15]



(化合物 1 3)

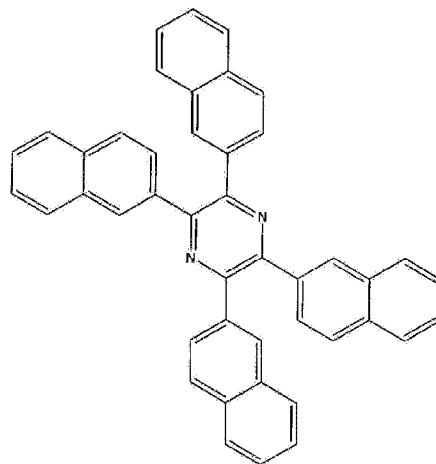
[0064]

[化16]



(化合物 1 4)

[0065] [化17]

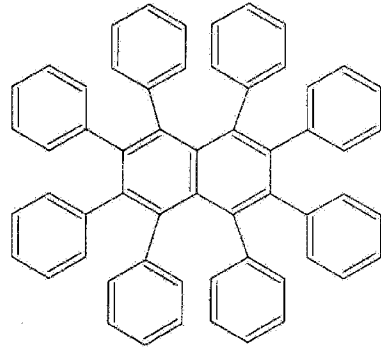


(化合物 1 5)

[0066] その他、上記嵩高な有機半導体化合物として、一般式(2)のベンゼン化合物の中心骨格をナフタレン等の縮合芳香族環に置き換えた下記化合物16、17で示されるオクタフェニルナフタレンや2,3,6,7-テトラフェニルナフタレン(二面角:約80度)等も挙げられる。

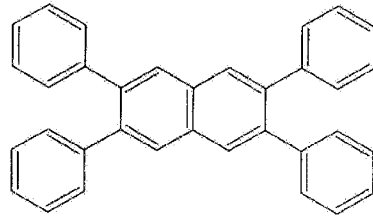
[0067]

[化18]



(化合物 16)

[0068] [化19]



(化合物 17)

[0069] また、嵩高な有機半導体化合物を含む有機半導体層又はその隣接する層に無機フッ化物又は無機酸化物を含むことがより好ましい。

[0070] 好ましい無機フッ化物としては、 AlF_3 、 MgF_2 等が挙げられ、無機酸化物としては、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物等が挙げられる。

[0071] 嵩高な有機半導体化合物を含む有機半導体層に無機フッ化物又は無機酸化物を含む場合は、2.5～40体積%で混合することが好ましく、より好ましくは5～40体積%である。

[0072] また、嵩高な有機半導体化合物を含む有機半導体層の隣接層に無機フッ化物又は無機酸化物を含む層を形成する場合は、用途や目的に応じ素子全体の厚さや他の層の材料との電荷バランス等とも関係するので、特に限定されるものではないが、無機フッ化物又は無機酸化物を含む隣接層の膜厚を1～60nmの範囲とすることが好ましい。

[0073] 無機フッ化物又は無機酸化物を含む層と隣接、又はこれらの無機化合物を

嵩高な有機半導体化合物に含むことで、透明電極との密着力が向上し、駆動下における発熱や高温保存下で発生する界面での剥離や結晶化を抑制することができ、結果として電荷輸送を阻害するトラップ発生を抑制し、駆動電圧の上昇を抑え、高い信頼性の有機電界発光素子を構築することができる。

[0074] 以下、本発明を実施例により、更に詳しく説明するが、これら実施例に限定されるものではない。

[0075] ー実験例 1 : (正孔注入層に嵩高な有機半導体化合物を使用した素子の性能評価) ー

以下に示す複数の有機 EL 素子を作製し、寿命特性を測定、評価した。

[0076] ー素子 1-1 (ref) ー

陽極として透明電極 ITO を形成したガラス基板上に、真空蒸着により順に、正孔注入層として銅フタロシアニン (CuPc) を 32 nm の厚さで形成し、その上に、正孔輸送層として NPB (N,N'-bis-(1-naphenyl)-N,N'-diphenyl-benzidene) を 38 nm の厚さで形成し、その上に、発光層兼電子輸送層として Alq3 (tris(8-hydroxy-quinolino)aluminum) を 60 nm の厚さで形成し、その上に、電子注入層 Li₂O (10 nm 厚) 及び陰極 Al (80 nm 厚) を形成した、これを基準の素子とした。

[0077] ー素子 1-2 (比較例 1) ー

正孔注入層として二面角が 70~90° の芳香族置換基を有さない TPTE-1 (N,N'-bis-(4-diphenylamino-4-biphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine) を 32 nm の厚さで形成し、その上に、正孔輸送層として NPB を 38 nm の厚さで形成した以外、素子 1-1 と同様な素子を形成した。

[0078] ー素子 1-3 (比較例 2) ー

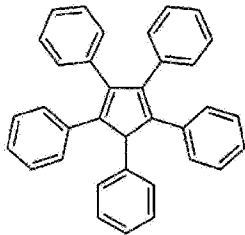
正孔注入層及び正孔輸送層として二面角が 70~90° の芳香族置換基を有さない NPB を 32 nm 及び 38 nm (合計 70 nm) の厚さで形成した以外、素子 1-1 と同様な素子を形成した。

[0079] ー素子 1-4 (比較例 3) ー

正孔注入層として下式の構造の中心骨格に芳香族性多員環骨格を有さない

シクロペンタジエン化合物を32 nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを38 nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。この1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニル-1, 3-シクロペンタジエンのモーパック (MOPAC) による分子軌道 (MO) の描画を図14に示す。

[0080] [化20]



[0081] ---素子1-5 (実施例1) ---

正孔注入層としてベンゼン化合物のヘキサフェニルベンゼン (化合物4) を32 nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを38 nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0082] ---素子1-6 (実施例2) ---

正孔注入層としてボラジン化合物のB, B', B''-トリフェニル-N, N', N''-トリフェニルボラジン (化合物1) を32 nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを38 nmの厚さで形成した以外、素子1と同様な素子を形成した。

[0083] 素子1-1~素子1-6の素子構造は、以下のとおりである。

素子No. : 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層兼電子輸送層/電子注入層/陰極

素子1-1 : ITO/CuPc/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子1-2 : ITO/TPT-1/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子1-3 : ITO/NPB/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子1-4 : ITO/シクロペンタジエン化合物/NPB/AIq3/Li₂O

／A I

素子1-5：ITO／化合物4／NPB／Alq3／Li₂O／A I

素子1-6：ITO／化合物1／NPB／Alq3／Li₂O／A I。

[0084] 素子1-1～素子1-6について、高温保存環境（85℃、100℃、100時間）の下で、所定電流密度条件でそれぞれ駆動し、初期駆動電圧、初期輝度、駆動電圧変化及び輝度変化を測定した。

[0085] 実験結果を下記表1に示す。なお、高温保存判定では+0.5V以下の変化であれば○、他×と示した。駆動寿命は輝度劣化度合いが素子1-1（ref）と同等以上である場合○、他×と示した。HILは正孔注入層をHTLは正孔輸送層を示す。

[0086] [表1]

素子	HIL	HTL	初期駆動電圧 @7.5mA/cm ² (V)	初期輝度 @7.5mA/cm ² L(cd/m ²)	高温保存 (85℃)、100時間		高温保存判定 (85℃)	駆動寿命 @21mA/cm ²	総合判定
					電圧変化 @7.5mA/cm ²	輝度変化 @7.5mA/cm ²			
1-1 (ref)	CuPc (32nm)	NPB (38nm)	5.52	310	+0.1	+3	○	○	ref
1-2 (比較例1)	TPT-1 (32nm)	↑ (38nm)	4.90	290	+1.8	-90	×	×	×
1-3 (比較例2)	NPB (32nm)	↑	4.40	323	+1.7	-73	×	×	×
1-4 (比較例3)	シロペンタジエン化合物 (32nm)	↑	17.1	380	+1.5	+50	×	×	×
1-5 (実施例1)	化合物4 (32nm)	↑	3.73	287	+1.4	-55	×	×	△
1-6 (実施例2)	化合物1 (32nm)	↑	3.57	247	+1.3	+40	×	×	△

[0087] また、各素子の正孔注入層に使用した材料の物性を表2示す。

[0088] [表2]

素子	HIL	HOMO (eV)	正孔移動度 (cm ² /Vs)	ガラス転移温度 (℃)
1-1(ref)	CuPc	5.1	~2X10 ⁻²	>200
1-2(比較例1)	TPT-1	5.3	7X10 ⁻³	144
1-3(比較例2)	NPB	5.4	2X10 ⁻³	98
1-4(比較例3)	シロペンタジエン化合物	6.7	ND	ND
1-5(実施例1)	化合物4	6.6	7X10 ⁻⁶	85
1-6(実施例2)	化合物1	6.8	ND	85

[0089] 結果から、正孔注入層に化合物4及び化合物1を含む素子は他の正孔注入

層を含む素子に比べ低駆動電圧であることが期待できる。一般的に陽極（ITO）からホール注入するためには、HOMOが5 eV付近のホール注入層を選定し、且つ移動度は高いほうが良いとされており、CuPcが最も駆動電圧が低減されると考えられるが、表1及び表2から化合物4及び化合物1そのような材料に該当しないにもかかわらず、CuPcに比較して低電圧駆動が可能であることが分かる。特に比較例3から、HOMOが深いシクロペンタジエン骨格の化合物は芳香族性に乏しく、低電圧化しないことが分かる。また、ベンゼン化合物及びボラジン化合物の嵩高な有機半導体化合物を含む有機半導体層が正孔輸送層又は正孔注入層として発光層と陽極の間に配置できることが分かる。

[0090] ——実験例2：（正孔注入層として嵩高な有機半導体化合物の層と無機化合物の層を積層した素子の性能評価）——

正孔注入層に、無機化合物（無機フッ化物、無機酸化物）層と嵩高な有機半導体化合物（化合物1又は化合物4）を含む層が積層された以下に示す素子を作製し、寿命特性を測定し、評価した。

[0091] 実験例1と同様に、素子1-1を基準とした。

[0092] ——素子2-2（比較例4）——

正孔注入層として MoO_3 を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0093] ——素子2-3（素子1-5：実施例1と同等）——

正孔注入層として化合物4を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0094] ——素子2-4（素子1-6：実施例2と同等）——

正孔注入層として化合物1を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0095] ——素子2-5（実施例3）——

正孔注入層として MoO_3 を3nmの厚さで、化合物4を32nmの厚さで順に形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0096] ー素子2-6（実施例4）ー

正孔注入層としてAlF₃を1.5nmの厚さで、化合物4を30.5nmの厚さで順に形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0097] ー素子2-7（実施例5）ー

正孔注入層としてMoO₃を3nmの厚さで、化合物1を32nmの厚さで順に形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0098] ー素子2-8（実施例6）ー

正孔注入層としてAlF₃を1.5nmの厚さで、化合物1を30.5nmの厚さで順に形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0099] ー素子2-9（比較例5）ー

正孔注入層としてMoO₃を3nmの厚さで、TPT-1を32nmの厚さで順に形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0100] ー素子2-10（比較例6）ー

正孔注入層としてAlF₃を1.5nmの厚さで、TPT-1を30.5nmの厚さで順に形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0101] 素子1-1、素子2-2～素子2-10の素子構造は、以下のとおりである。

素子No. : 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／電子注入層／陰極

素子1-1 : ITO／CuPc／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子2-2 : ITO／MoO₃／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子2-3 : ITO／化合物4／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子2-4 : ITO／化合物1／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子2-5 : ITO／MoO₃・化合物4／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子2-6 : ITO／AlF₃・化合物4／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子2-7 : ITO／MoO₃・化合物1／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子2-8 : ITO／AlF₃・化合物1／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子2-9 : ITO／MoO₃・TPT-1／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子2-10 : ITO／AlF₃・TPT-1／NPB／Alq3／Li₂O／Al

1。

[0102] 素子1-1、素子2-2~素子2-10について、高温保存環境（85℃、100℃、100時間）の下で、所定電流密度条件でそれぞれ駆動し、初期駆動電圧、初期輝度、駆動電圧変化及び輝度変化を測定した。

[0103] 実験結果を下記表3に示す。なお、高温保存判定では+0.5V以下の変化であれば○、他×と示した。駆動寿命は輝度劣化度合いが素子1と同等以上である場合○、他×と示した。HIL1、HIL2は正孔注入層をHTLは正孔輸送層を示す。

[0104] [表3]

素子	HIL1	HIL2	HTL	初期駆動電圧@ 7.5mA/cm ² (V)	初期輝度@ 7.5mA/cm ² L(ed/m ²)	高温保存 (85℃)、100時間		高温保存判定 (85℃)	駆動寿命@ 21mA/cm ²	総合判定
						電圧変化@ 7.5mA/cm ²	輝度変化@ 7.5mA/cm ²			
1-1 (ref)		CuPc (32nm)	NPB (38nm)	5.52	310	+0.1	+3	○	○	ref
2-2 (比較例 4)		MoO ₃ (32nm)	↑	4.90	290	+1.8	-90	×	×	×
2-3 (実施例 1)		化合物 4 (32nm)	↑	3.73	287	+1.4	-55	×	×	△
2-4 (実施例 2)		化合物 1 (32nm)	↑	3.57	247	+1.3	+40	×	×	△
2-5 (実施例 3)	MoO ₃ (3nm)	化合物 1 (29nm)	↑	4.03	282	+0.1	+14	○	○	○
2-6 (実施例 4)	AlF ₃ (1.5nm)	化合物 1 (30.5nm)	↑	3.81	281	+0.2	+13	○	○	○
2-7 (実施例 5)	MoO ₃ (3nm)	化合物 4 (29nm)	↑	3.81	269	+0.1	+15	○	○	○
2-8 (実施例 6)	AlF ₃ (1.5nm)	化合物 4 (30.5nm)	↑	3.66	273	+0.3	+20	○	○	○
2-9 (比較例 5)	MoO ₃ (3nm)	TPT-1 (29nm)	↑	4.71	268	+0.2	+5	○	○	×
2-10 (比較例 6)	AlF ₃ (1.5nm)	TPT-1 (30.5nm)	↑	4.91	290	+0.6	+32	△	○	×

[0105] 本実験結果から、正孔注入層として極薄膜の無機フッ化物AlF₃層又は無機酸化物MoO₃層とポラジン化合物層又はベンゼン化合物層が積層されている積層系素子は、ポラジン化合物又はベンゼン化合物の正孔注入層単体で使用するよりも若干駆動電圧が上昇するものの、素子1-1のCuPcより低電圧駆動が可能であり、かつ高温保存、駆動寿命で劣化抑制し、素子1-1と同等であることが分かる。この結果は、正孔注入層としての無機化合物の積層により密着力が向上し、高温保存、駆動寿命を確保したと考えられる。

[0106] また、 AlF_3 を用いた素子の場合、 MoO_3 を用いた素子より低電圧化傾向にあることが分かる。

[0107] ー実験例3：（正孔注入層として嵩高な有機半導体化合物と無機化合物の混合した層を使用した素子の性能評価）ー

正孔注入層を、無機化合物（無機フッ化物、無機酸化物）とポラジン化合物（化合物1）又はベンゼン化合物（化合物4）が混合されている層とした以下に示す素子を作製し、寿命特性を測定、評価した。

[0108] 実験例1と同様に、素子1-1を基準とした。

[0109] ー素子3-2（素子1-5：実施例1と同等）ー

正孔注入層として化合物4を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0110] ー素子3-3（素子1-6：実施例2と同等）ー

正孔注入層として化合物1を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0111] ー素子3-4（実施例7）ー

正孔注入層としてTPT-1を50vol%混合した化合物1の混合層を32nmの厚さで形成した以外、素子1と同様な素子を形成した。

[0112] ー素子3-5（実施例8）ー

正孔注入層として MoO_3 を5vol%混合した化合物4の混合層を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0113] ー素子3-6（実施例9）ー

正孔注入層として MoO_3 を10vol%混合した化合物4の混合層を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0114] ー素子3-7（実施例10）ー

正孔注入層として MoO_3 を20vol%混合した化合物4の混合層を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0115] ー素子3-8（実施例11）ー

正孔注入層として MoO_3 を40vol%混合した化合物4の混合層を32n

mの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0116] --素子3-9 (実施例 1 2) --

正孔注入層としてAlF₃を5 vol%混合した化合物4の混合層を32 nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0117] --素子3-10 (実施例 1 3) --

正孔注入層としてAlF₃を10 vol%混合した化合物4の混合層を32 nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0118] --素子3-11 (実施例 1 4) --

正孔注入層としてMoO₃を5 vol%混合した化合物1の混合層を32 nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0119] --素子3-12 (実施例 1 5) --

正孔注入層としてMoO₃を10 vol%混合した化合物1の混合層を32 nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0120] --素子3-13 (実施例 1 6) --

正孔注入層としてMoO₃を25 vol%混合した化合物1の混合層を32 nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0121] --素子3-14 (実施例 1 7) --

正孔注入層としてAlF₃を2.5 vol%混合した化合物1の混合層を32 nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0122] --素子3-15 (実施例 1 8) --

正孔注入層としてAlF₃を5 vol%混合した化合物1の混合層を32 nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0123] --素子3-16 (実施例 1 9) --

正孔注入層としてAlF₃を10 vol%混合した化合物1の混合層を32 nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0124] --素子3-17 (比較例 7) --

正孔注入層としてMoO₃を5 vol%混合したTPT-1の混合層を32 nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0125] ー素子3-18（比較例8）ー

正孔注入層として MgO_3 を10vol%混合したTPT-1の混合層を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0126] ー素子3-19（比較例9）ー

正孔注入層として MgO_3 を20vol%混合したTPT-1の混合層を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0127] ー素子3-20（比較例10）ー

正孔注入層として MgO_3 を40vol%混合したTPT-1の混合層を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0128] ー素子3-21（比較例11）ー

正孔注入層として AlF_3 を5vol%混合したTPT-1の混合層を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0129] ー素子3-22（比較例12）ー

正孔注入層として AlF_3 を10vol%混合したTPT-1の混合層を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0130] ー素子3-23（比較例13）ー

正孔注入層として AlF_3 を20vol%混合したTPT-1の混合層を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0131] ー素子3-24（比較例14）ー

正孔注入層として AlF_3 を40vol%混合したTPT-1の混合層を32nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0132] 素子1-1、素子3-2～素子3-24の素子構造は、以下のとおりである。

素子No. : 陽極／無機化合物混合正孔注入層／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／電子注入層／陰極

素子1-1 : ITO／CuPc／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子3-2 : ITO／化合物4／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子3-3 : ITO／化合物1／NPB／Alq3／Li₂O／Al

素子3-4 : ITO／50vol%TPT-1化合物4／NPB／Alq3／Li₂

O/AI

素子3-5: ITO/5vol%M_oO₃・化合物4/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-6: ITO/10vol%M_oO₃・化合物4/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-7: ITO/20vol%M_oO₃・化合物4/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-8: ITO/40vol%M_oO₃・化合物4/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-9: ITO/5vol%AlF₃・化合物4/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-10: ITO/10vol%AlF₃・化合物4/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-11: ITO/5vol%M_oO₃・化合物1/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-12: ITO/10vol%M_oO₃・化合物1/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-13: ITO/25vol%M_oO₃・化合物1/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-14: ITO/2.5vol%AlF₃・化合物1/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-15: ITO/5vol%AlF₃・化合物1/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-16: ITO/10vol%AlF₃・化合物1/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-17: ITO/5vol%M_oO₃・TPT-1/NPB/AIq3/Li₂O/AI

素子3-18: ITO/10vol%M_oO₃・TPT-1/NPB/AIq3/L

i_2O/AI

素子3-19 : ITO / 20vol%M_oO₃・TPT-1 / NPB / AI q 3 / L

i_2O/AI

素子3-20 : ITO / 40vol%M_oO₃・TPT-1 / NPB / AI q 3 / L

i_2O/AI

素子3-21 : ITO / 5vol%AI F₃・TPT-1 / NPB / AI q 3 / L i_2O/AI

素子3-22 : ITO / 10vol%AI F₃・TPT-1 / NPB / AI q 3 / L

i_2O/AI

素子3-23 : ITO / 20vol%AI F₃・TPT-1 / NPB / AI q 3 / L

i_2O/AI

素子3-24 : ITO / 40vol%AI F₃・TPT-1 / NPB / AI q 3 / L

i_2O/AI 。

[0133] 素子1-1、素子3-2～素子3-24について、高温保存環境（85℃、100℃、100時間）の下で、所定電流密度条件でそれぞれ駆動し、初期駆動電圧、初期輝度、駆動電圧変化及び輝度変化を測定した。

[0134] 実験結果を下記表4に示す。なお、高温保存判定では+0.5V以下の変化であれば○、他×と示した。駆動寿命は輝度劣化度合いが素子1と同等以上である場合○、他×と示した。HILは正孔注入層をHTLは正孔輸送層を示す。

[0135]

[表4]

素子	HIL1	HTL	初期駆動 電圧 @ 7.5mA/cm ² (V)	初期輝度 @ 7.5mA/cm ² L (cd/m ²)	高温保存 (85℃)、100時間		高温 保存 判定 (85℃)	駆動 寿命 @ 21mA/cm ²	総合 判定
					電圧変化 @ 7.5mA/cm ²	輝度変化 @ 7.5mA/cm ²			
1-1 (ref)	CuPc (32nm)	NPB (38nm)	5.52	310	+0.1	+3	○	○	ref
3-2 (実施例 1)	化合物 4 (32nm)	↑	3.73	287	+1.4	-55	×	×	△
3-3 (実施例 2)	化合物 1 (32nm)	↑	3.57	247	+1.3	+40	×	×	△
3-4 (実施例 7)	50%TPT-1・化合物 1 (32nm)	↑	4.35	286	+4.5	+50	×	×	△
3-5 (実施例 8)	5%MoO ₃ ・化合物 4 (32nm)	↑	3.81	282	+0.15	+14	○	○	○
3-6 (実施例 9)	10%MoO ₃ ・化合物 4 (32nm)	↑	3.82	276	+0.15	+23	○	○	○
3-7 (実施例 10)	20%MoO ₃ ・化合物 4 (32nm)	↑	3.62	315	ND	ND	○ (ND)	○(ND)	○
3-8 (実施例 11)	40%MoO ₃ ・化合物 4 (32nm)	↑	3.98	347	ND	ND	○ (ND)	○(ND)	○
3-9 (実施例 12)	5%AlF ₃ ・化合物 4 (32nm)	↑	3.84	280	+0.2	+15	○	○	○
3-10 (実施例 13)	10%AlF ₃ ・化合物 4 (32nm)	↑	4.36	281	ND	ND	○ (ND)	○	○
3-11 (実施例 14)	5%MoO ₃ ・化合物 1 (32nm)	↑	3.59	257	+0.1	+14	○	○	○
3-12 (実施例 15)	10%MoO ₃ ・化合物 1 (32nm)	↑	3.58	265	ND	ND	○ (ND)	○	○
3-13 (実施例 16)	25%MoO ₃ ・化合物 1 (32nm)	↑	3.73	270	+0.1	+12	○	○(ND)	○
3-14 (実施例 17)	2.5%AlF ₃ ・化合物 1 (32nm)	↑	3.45	282	ND	ND	○ (ND)	○(ND)	○
3-15 (実施例 18)	5%AlF ₃ ・化合物 1 (32nm)	↑	3.41	249	+0.2	+18	○	○	○
3-16 (実施例 19)	10%AlF ₃ ・化合物 1 (32nm)	↑	3.52	260	ND	ND	○ (ND)	○(ND)	○
3-7 (比較例 7)	5%MoO ₃ ・TPT-1 (32nm)	↑	4.86	278	ND	ND	ND	ND	×
3-18 (比較例 8)	10%MoO ₃ ・TPT-1 (32nm)	↑	4.92	274	ND	ND	ND	ND	×
3-19 (比較例 9)	20%MoO ₃ ・TPT-1 (32nm)	↑	4.87	265	+0.23	+6	○	○	×
3-20 (比較例 10)	40%MoO ₃ ・TPT-1 (32nm)	↑	4.66	263	ND	ND	ND	○	×
3-21 (比較例 11)	5%AlF ₃ ・TPT-1 (32nm)	↑	5.33	303	+0.8	+37	×	ND	×
3-22 (比較例 12)	10%AlF ₃ ・TPT-1 (32nm)	↑	5.20	285	+0.9	+38	×	ND	×
3-23 (比較例 13)	20%AlF ₃ ・TPT-1 (32nm)	↑	5.02	290	ND	ND	ND	ND	×
3-24 (比較例 14)	40%AlF ₃ ・TPT-1 (32nm)	↑	4.86	315	ND	ND	ND	○	×

[0136] 本実験結果から、正孔注入層としてMoO₃とボラジン化合物又はベンゼン化合物の混合されている混合系素子は、実験例2の結果と同様に、初期駆動電圧について素子1-1に対し低電圧化可能であり、高温保存、駆動寿命共に劣化抑制し、素子1-1と同等であることが分かる。

[0137] また、AlF₃とボラジン化合物又はベンゼン化合物の混合系素子はMoO

3の混合系素子より若干低駆動電圧化傾向にあることが分かる。

[0138] ー実験例4：（正孔注入層の膜厚依存性評価）ー

ポラジン化合物（化合物1）又は5%— $\text{M}\circ\text{O}_3$ ：ポラジン化合物（化合物1）を正孔注入層とし、膜厚を0～60nmの範囲で変化させた素子を作製し、駆動特性を測定して、駆動特性における正孔注入層膜厚依存性を調べた。

[0139] 実験例1の素子1-3の素子（正孔注入層無しの素子）を比較例とした。

[0140] ー素子4-2（実施例20）ー

正孔注入層として $\text{M}\circ\text{O}_3$ を5vol%混合した化合物1の混合層を10nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを60nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0141] ー素子4-3（素子3-13：実施例14と同等）ー

正孔注入層として $\text{M}\circ\text{O}_3$ を5vol%混合した化合物1の混合層を32nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを38nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0142] ー素子4-4（実施例21）ー

正孔注入層として $\text{M}\circ\text{O}_3$ を5vol%混合した化合物1の混合層を60nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを10nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0143] ー素子4-5（実施例22）ー

正孔注入層として化合物1を10nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを60nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0144] ー素子4-6（素子1-6：実施例2と同等）ー

正孔注入層として化合物1を32nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを38nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0145] ー素子4-7（実施例23）ー

正孔注入層として化合物1を60nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを10nmの厚さで形成した以外、素子1-1と同様な素子を形成した。

[0146] 素子1-3、素子4-2～素子4-7の素子構造は、以下のとおりである。

素子No. : 陽極／正孔注入層（厚0～60nm）／正孔輸送層（厚10～70nm）／発光層兼電子輸送層／電子注入層／陰極

素子1-3 : ITO／－／NPB（厚70nm）／Alq3／Li₂O／Al

素子4-2 : ITO／5vol%M₂O₃・化合物1（厚10nm）／NPB（厚60nm）／Alq3／Li₂O／Al

素子4-3 : ITO／5vol%M₂O₃・化合物1（厚32nm）／NPB（厚38nm）／Alq3／Li₂O／Al

素子4-4 : ITO／5vol%M₂O₃・化合物1（厚60nm）／NPB（厚10nm）／Alq3／Li₂O／Al

素子4-5 : ITO／化合物1（厚10nm）／NPB（厚60nm）／Alq3／Li₂O／Al

素子4-6 : ITO／化合物1（厚32nm）／NPB（厚38nm）／Alq3／Li₂O／Al

素子4-7 : ITO／化合物1（厚60nm）／NPB（厚10nm）／Alq3／Li₂O／Al。

[0147] 素子1-3、素子4-2～素子4-7について、所定電流密度条件でそれぞれ駆動し、初期駆動電圧、初期輝度を測定した。

[0148] 実験結果を下記表5及び表6に示す。HILは正孔注入層をHTLは正孔輸送層を示す。

[0149]

[表5]

素子	HIL	HTL	初期駆動電圧 @ 7.5mA/cm ² (V)	初期輝度 @ 7.5mA/cm ² L(cd/m ²)
	5%-MoO ₃ ・化合物1 (nm)	NPB (nm)		
1-3 (比較例 2)	0	70	4.40	323
4-2 (実施例 20)	10	60	4.02	261
4-3 (実施例 14)	32	38	3.59	257
4-4 (実施例 21)	60	10	4.01	243

[0150] [表6]

素子	HIL	HTL	初期駆動電圧 @ 7.5mA/cm ² (V)	初期輝度 @ 7.5mA/cm ² L(cd/m ²)
	化合物 1 (nm)	NPB (nm)		
1-3 (比較例 2)	0	70	4.40	323
4-5 (実施例 22)	10	60	4.00	272
4-6 (実施例 2)	32	38	3.43	267
4-7 (実施例 23)	60	10	5.08	146

[0151] 本実験結果から、ボラジン化合物を正孔注入層に単独で用いた場合、初期駆動電圧の低電圧化が可能であるが、膜厚増加に伴い駆動電圧が若干上昇する傾向がある。しかしながら、MoO₃を混合することにより膜厚増加に伴う駆動電圧上昇を回避できる傾向にあることが分かる。

[0152] ——実験例 5 : (初期駆動電圧の陽極の種類依存性評価) ——

正孔注入層に接触する陽極について、陽極材料をITOとAgを有する以下に示す素子を作製し、駆動特性を測定、評価した。

[0153] ——素子5-1 (素子1-6 : 実施例 2 と同等) ——

陽極として透明電極ITOを形成したガラス基板上に、真空蒸着により順に、正孔注入層として化合物1を32nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを38nmの厚さで形成し、その上に、発光層兼電子輸送層としてAlq3を60nmの厚さで形成し、その上に、電子注入層Li₂O及び陰極Alを形成した。

[0154] ——素子5-2 (実施例 24) ——

陽極としてAg電極を形成した以外、素子5-1と同様な素子を形成した。

[0155] ——素子5-3（素子3-13：実施例14と同等）——

陽極として透明電極ITOを形成したガラス基板上に、真空蒸着により順に、正孔注入層として MoO_3 を5vol%混合した化合物1の混合層を32nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを38nmの厚さで形成した以外、素子5-1と同様な素子を形成した。

[0156] ——素子5-4（実施例25）——

陽極としてAg電極を形成した以外、素子5-3と同様な素子を形成した。

[0157] ——素子5-5（素子1-3：比較例2と同等）——

陽極として透明電極ITOを形成したガラス基板上に、真空蒸着により順に、正孔注入層としてNPBを32nmの厚さで形成し、その上に、正孔輸送層としてNPBを38nmの厚さで形成した以外、素子5-1と同様な素子を形成した。

[0158] ——素子5-6（比較例15）——

陽極としてAg電極を形成した以外、素子5-5と同様な素子を形成した。

[0159] 素子5-1～素子5-6の素子構造は、以下のとおりである。

素子No. : 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／電子注入層／陰極

素子5-1 : ITO／化合物1／NPB／Alq3／ Li_2O ／Al

素子5-2 : Ag／化合物1／NPB／Alq3／ Li_2O ／Al

素子5-3 : ITO／5vol% MoO_3 ・化合物1／NPB／Alq3／ Li_2O ／Al

素子5-4 : Ag／5vol% MoO_3 ・化合物1／NPB／Alq3／ Li_2O ／Al

素子5-5 : ITO／NPB／NPB／Alq3／ Li_2O ／Al

素子5-6 : Ag／NPB／NPB／Alq3／ Li_2O ／Al。

[0160] 素子5-1～素子5-6について、所定電流密度条件でそれぞれ駆動し、初期駆動電圧を測定した。

[0161] 実験結果を下記表 7 に示す。H I L は正孔注入層を H T L は正孔輸送層を示す。

[0162] [表 7]

素子	陽極	HTL	初期駆動電圧 @ 7.5mA/cm ² (V)
5-1 (実施例 2)	ITO	化合物 1	3.57
5-2 (実施例 24)	Ag	↑	13.1
5-3 (実施例 14)	ITO	5%MoO ₃ -化合物 1	3.59
5-4 (実施例 25)	Ag	↑	4.19
5-5 (比較例 2)	ITO	NPB	4.40
5-6 (比較例 15)	Ag	↑	13.8

[0163] 本実験結果から、ボラジン化合物を正孔注入層に使用した素子の場合、低電圧駆動が可能ではあるが、電極種の影響を受けることが分かる。一方、M o O₃を混合した正孔注入層を有する素子は初期駆動特性が電極種に大きく依存しないことが分かる。

[0164] ——実験例 6 : (嵩高な有機半導体化合物を電子輸送層に使用した素子の性能評価) ——

嵩高な有機半導体化合物のベンゼン化合物を電子輸送層に含有する以下に示す素子を作製し、駆動特性を測定、評価した。

[0165] 実験例 1 の素子 1-1 を基準の素子とした。

[0166] ——素子 6-2 (実施例 26) ——

発光層として A l q 3 を 30 nm の厚さで形成し、その上に、電子輸送層として化合物 4 を 30 nm の厚さで形成した以外、素子 1-1 と同様な素子を形成した。

[0167] ——素子 6-3 (実施例 27) ——

発光層層として A l q 3 を 30 nm の厚さで形成し、その上に、電子輸送層として化合物 4 を 25 nm の厚さで、その上に、A l q 3 を 5 nm の厚さで積層形成した以外、素子 1-1 と同様な素子を形成した。

[0168] 素子1-1、素子6-2～素子6-3の素子構造は、以下のとおりである。

素子No. : 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

素子1-1 : ITO/CuPc/NPB/Alq₃/—/Li₂O/Al

素子6-2 : ITO/CuPc/NPB/Alq₃/化合物4/Li₂O/Al

素子6-3 : ITO/CuPc/NPB/Alq₃/化合物4/Alq₃積層/
Li₂O/Al。

[0169] 素子1-1、素子6-2～素子6-3について、所定電流密度条件でそれぞれ駆動し、初期駆動電圧、初期輝度を測定し、外観観察した。

[0170] 実験結果を下記表8並びに図10（素子6-2）及び図11（素子6-3）に示す。EMLは発光層をETLは電子輸送層を示す。

[0171] [表8]

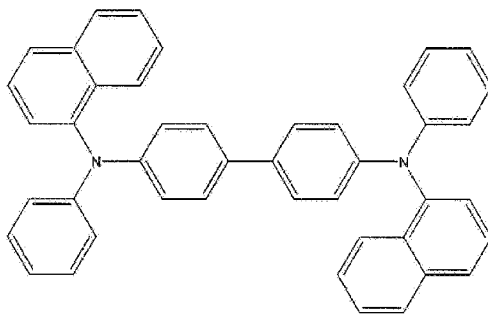
素子	EML/ETL	初期駆動電圧 @7.5mA/cm ² (V)	初期輝度 @7.5mA/cm ² L(cd/m ²)
1-1 (ref)	Alq ₃ 60nm	5.72	309
6-2 (実施例26)	Alq ₃ /化合物4 30nm/30nm	7.98	279
6-3 (実施例27)	Alq ₃ /化合物4/Alq ₃ 積層 30nm/25nm/5nm	5.45	322

[0172] 本実験結果から、Alq₃/ベンゼン化合物/Alq₃の積層を有する素子が良好に発光したことを確認でき、電子輸送層としてはベンゼン化合物を電子輸送性材料で挟むことで使用可能であることが分かる。ベンゼン化合物やボラジン化合物などの嵩高な有機半導体化合物は電子輸送性材料でサンドイッチすることで電子輸送性を発現することが期待できる。嵩高な有機半導体化合物を含む有機半導体層が電子輸送層又は電子注入層として発光層と陽極の間に配置できることが分かる。

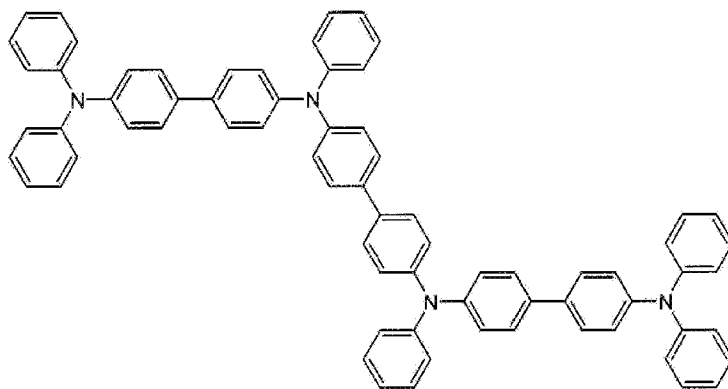
[0173] 以上の実験例から、嵩高な有機半導体化合物のベンゼン化合物、ボラジン化合物について、MOPAC計算に基づく3次元構造（置換基と中心骨格の二面角について）のシミュレーションを基に検討した。

[0174] 下記化学式に示すNPB（比較例2）及びTPP-1（比較例1）の化合物は、多環系の環集合体であって、中心骨格と二面角を有する置換基は、そもそも存在しないが、部分的にも置換基と中心骨格の二面角が 70° を超える場合がほとんどない。これらの分子のモーパック（MOPAC）による分子軌道（MO）の描画を図12及び図13に示す。

[0175] [化21]



[0176] [化22]



[0177] また、シクロペンタジエン誘導体（比較例3）は、そもそも中心骨格が芳香族性を有さないし、図14に示すように、環の平面性も大きく崩れる。

[0178] よって、電荷輸送材としての嵩高な有機半導体化合物における芳香族性多員環骨格が芳香族性を有し、環平面に対する芳香族置換基の環平面の二面角が $70^\circ \sim 90^\circ$ となるように芳香族置換基が配置されていることが好ましい

ことが分かる。さらに、嵩高な有機半導体化合物は、フェニルなど芳香族置換基の面積の和が、ボラジン環骨格やベンゼン環骨格など芳香族性多員環骨格の環平面の面積以上の大きさであることが好ましいことが分かる。

[0179] すなわち、中心骨格の環平面に対して $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ に芳香族置換基が配列しているボラジン化合物やベンゼン化合物を含む素子（少なくとも正孔注入材料として）の駆動電圧は、一般的に議論されるHOMO（最高被占分子軌道）及び移動度に依存せず、電荷移動度が遅く、深いHOMOを有するにもかかわらず、低電圧化可能である。これらの結果は、詳細な原理は不明であるが、接触界面において、ベンゼン化合物及びボラジン化合物の芳香族置換基が界面に対して配向しているため、配向分極による誘電率緩和により、駆動電圧低下を阻害する界面トラップ量減少、又は正孔注入障壁が緩和し正孔注入特性が向上したものと推察される。

符号の説明

- [0180]
- 1 基板
 - 2 陽極
 - 3 正孔注入層
 - 4 正孔輸送層
 - 5 発光層
 - 6 電子輸送層
 - 7 電子注入層
 - 8 陰極
 - 5 1 発光層兼電子輸送層

請求の範囲

- [請求項1] 対向する1対の陽極及び陰極の間に積層配置されかつ発光層を含む複数の有機半導体層を備えた有機電界発光素子であって、
前記有機半導体層の少なくとも1層は、芳香族性多員環骨格に少なくとも3つの芳香族置換基が配置され、かつ半経験的分子軌道計算法で求めた前記芳香族性多員環骨格の環平面と、少なくとも3つの前記芳香族置換基の環平面との二面角が $70 \sim 90^\circ$ である嵩高な有機半導体化合物を、含むことを特徴とする有機電界発光素子。
- [請求項2] 前記嵩高な有機半導体化合物を含む有機半導体層が正孔輸送層又は正孔注入層として前記発光層と前記陽極の間に配置されていることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。
- [請求項3] 前記嵩高な有機半導体化合物を含む有機半導体層が電子輸送層又は電子注入層として前記発光層と前記陰極の間に配置されていることを特徴とする請求項1又は2記載の有機電界発光素子。
- [請求項4] 前記嵩高な有機半導体化合物は、前記芳香族性多員環骨格がポラジン環骨格であるポラジン化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1記載の有機電界発光素子。
- [請求項5] 前記嵩高な有機半導体化合物は、前記芳香族性多員環骨格がベンゼン環骨格であるベンゼン化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1記載の有機電界発光素子。
- [請求項6] 前記嵩高な有機半導体化合物は、前記芳香族置換基の環平面の面積の和が、前記芳香族性多員環骨格の環平面の面積以上の大きさであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1記載の有機電界発光素子。
- [請求項7] 前記嵩高な有機半導体化合物を含む有機半導体層又はその隣接する層に無機フッ化物を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれか1記載の有機電界発光素子。
- [請求項8] 前記無機フッ化物は AlF_3 若しくは MgF_2 であることを特徴と

する請求項 7 記載の有機電界発光素子。

[請求項9] 前記無機フッ化物は 2.5 ~ 40 体積%で混合されていることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載の有機電界発光素子。

[請求項10] 前記無機フッ化物は 5 ~ 40 体積%で混合されていることを特徴とする請求項 9 記載の有機電界発光素子。

[請求項11] 前記嵩高な有機半導体化合物を含む有機半導体層又はその隣接する層に無機酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 記載の有機電界発光素子。

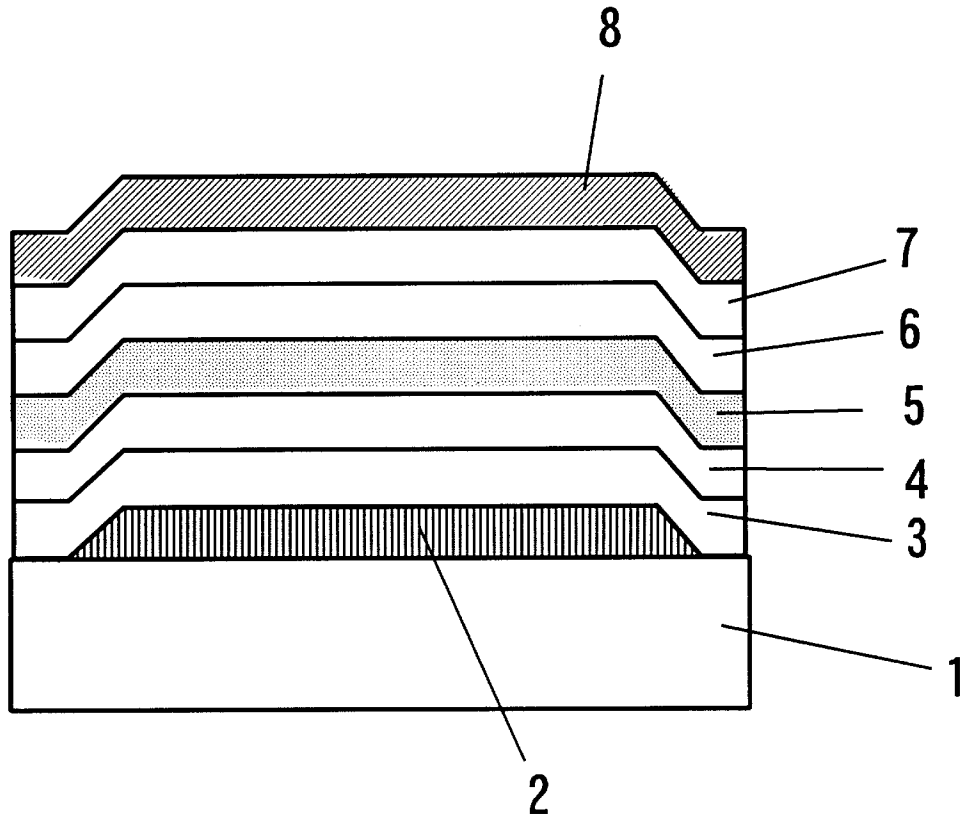
[請求項12] 前記無機酸化物はモリブデン酸化物若しくはバナジウム酸化物であることを特徴とする請求項 11 記載の有機電界発光素子。

[請求項13] 前記無機酸化物は 2.5 ~ 40 体積%で混合されていることを特徴とする請求項 11 又は 12 記載の有機電界発光素子。

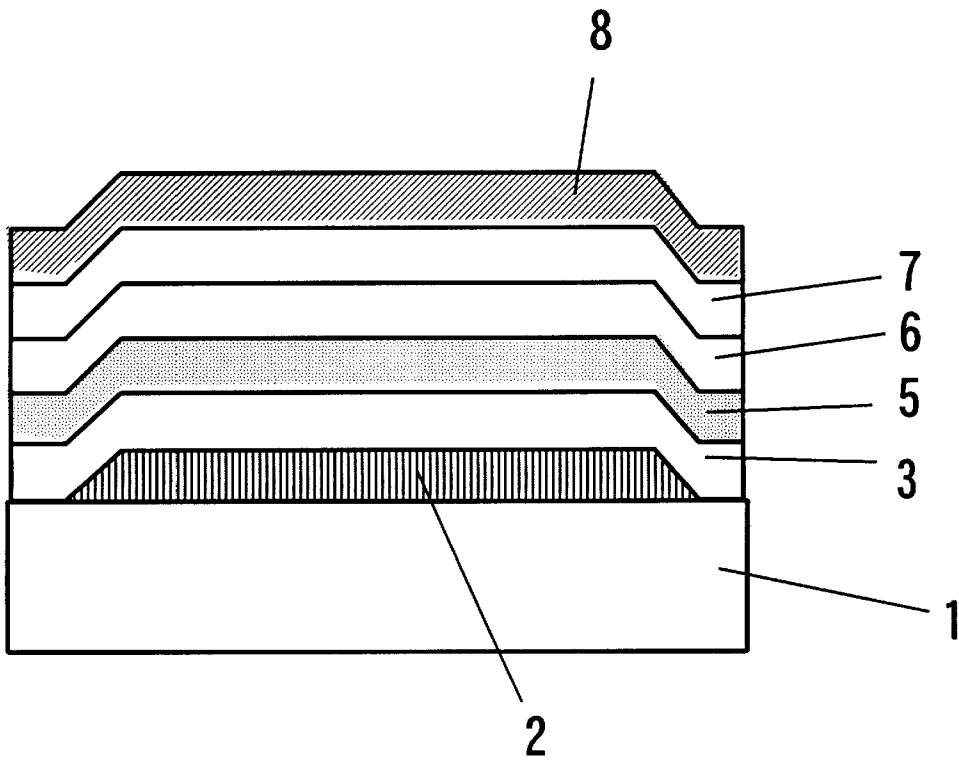
[請求項14] 前記無機酸化物は 5 ~ 40 体積%で混合されていることを特徴とする請求項 13 記載の有機電界発光素子。

[請求項15] 前記陰極の少なくとも一方は半透明又は透明であることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 に記載の有機電界発光素子。

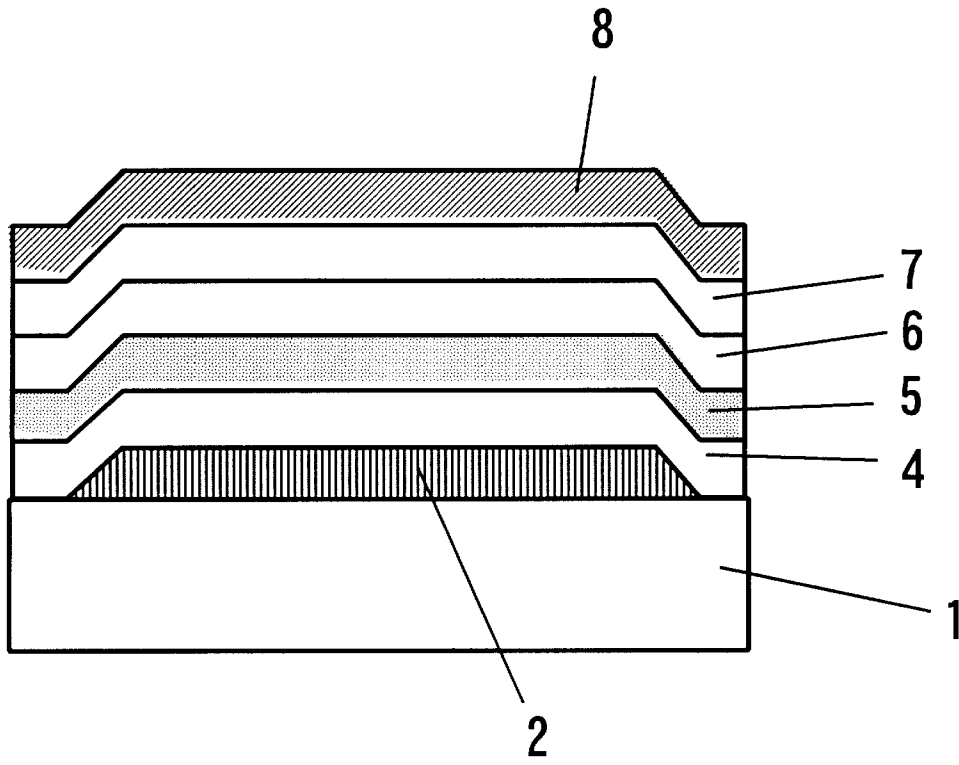
[図1]



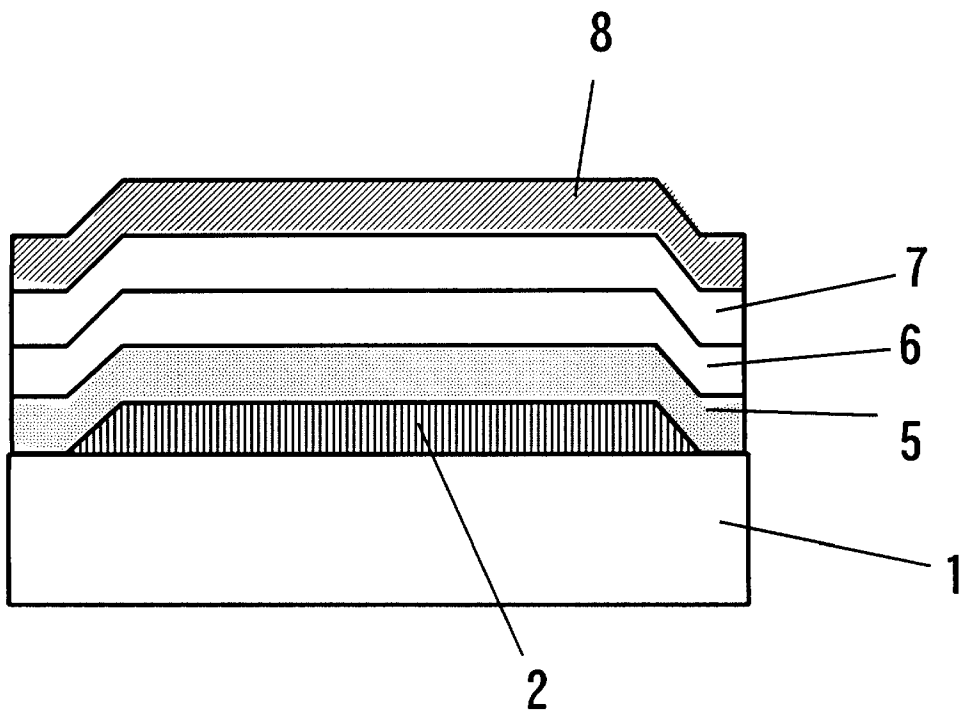
[図2]



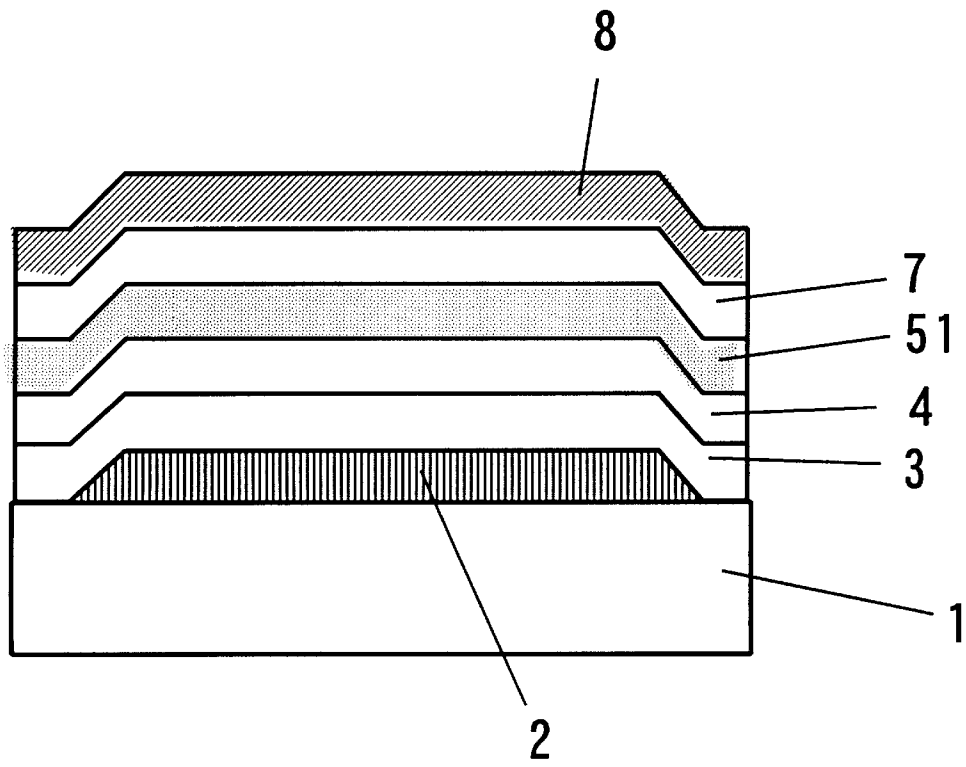
[図3]



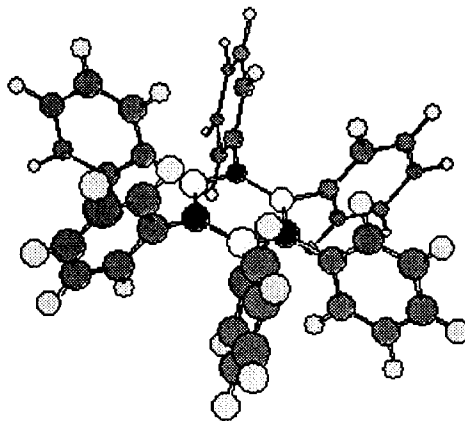
[図4]



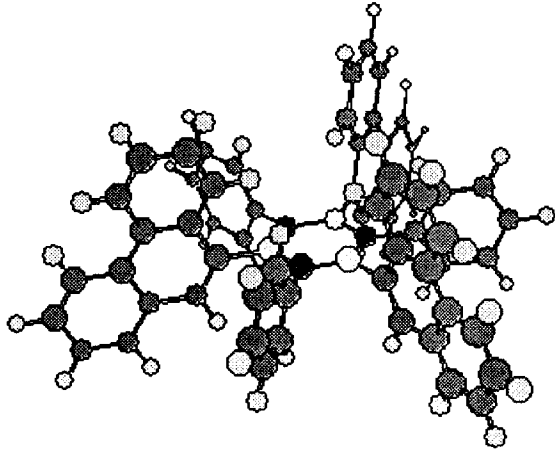
[図5]



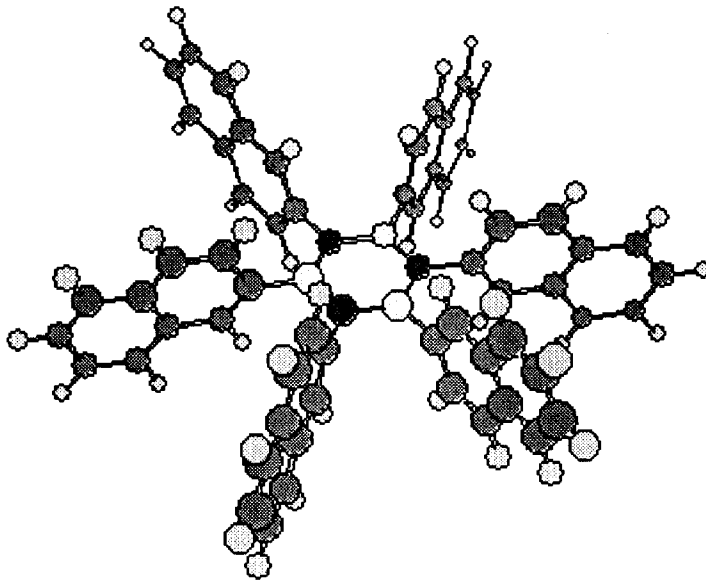
[図6]



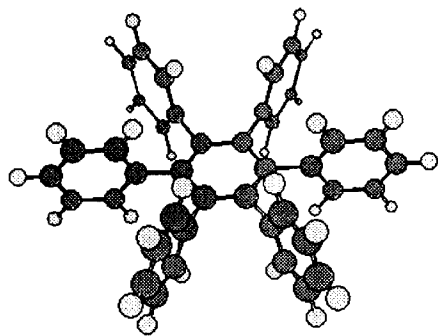
[図7]



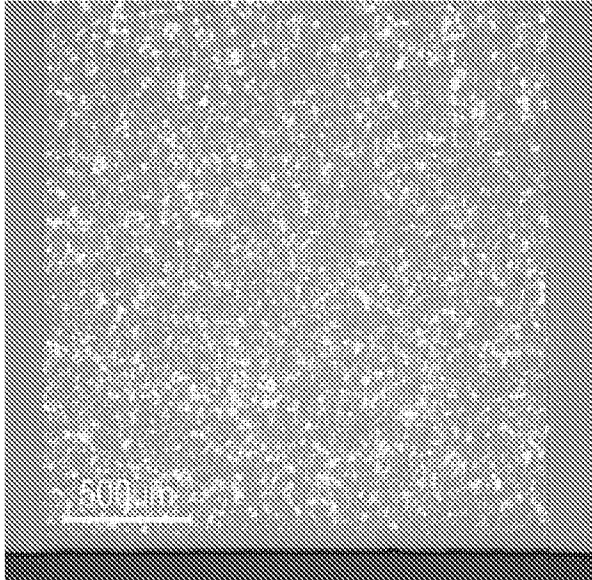
[図8]



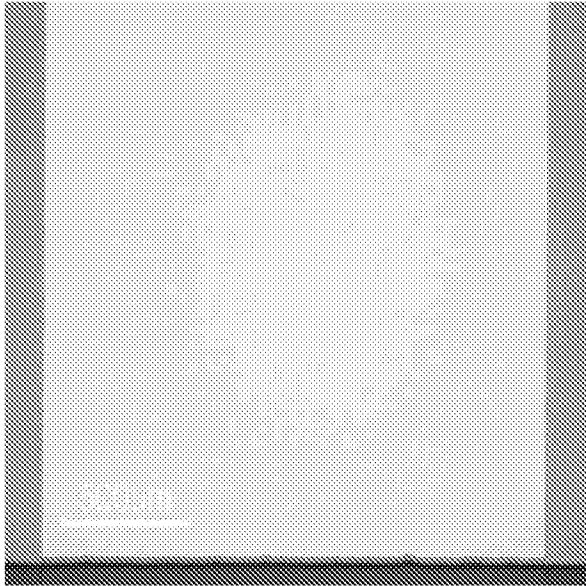
[図9]



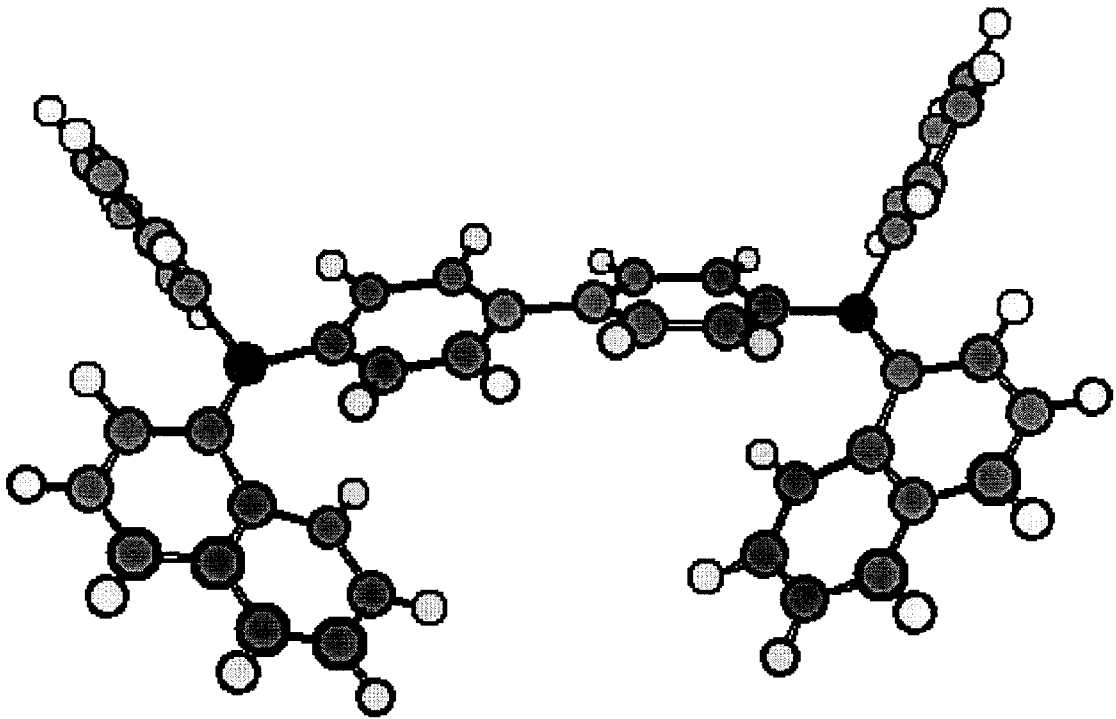
[図10]



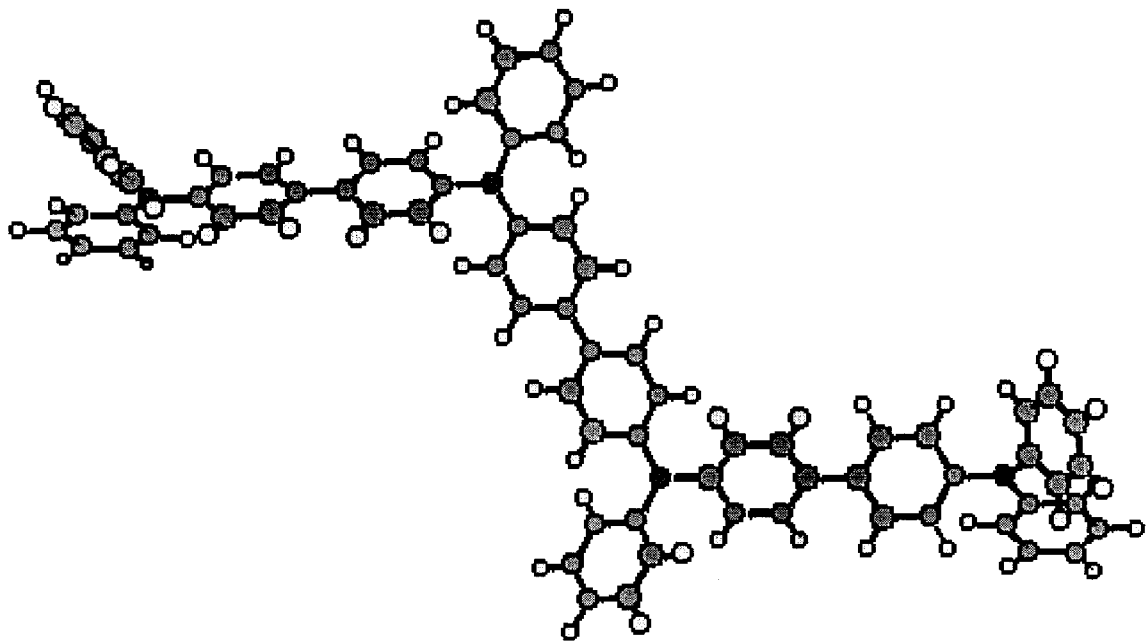
[図11]



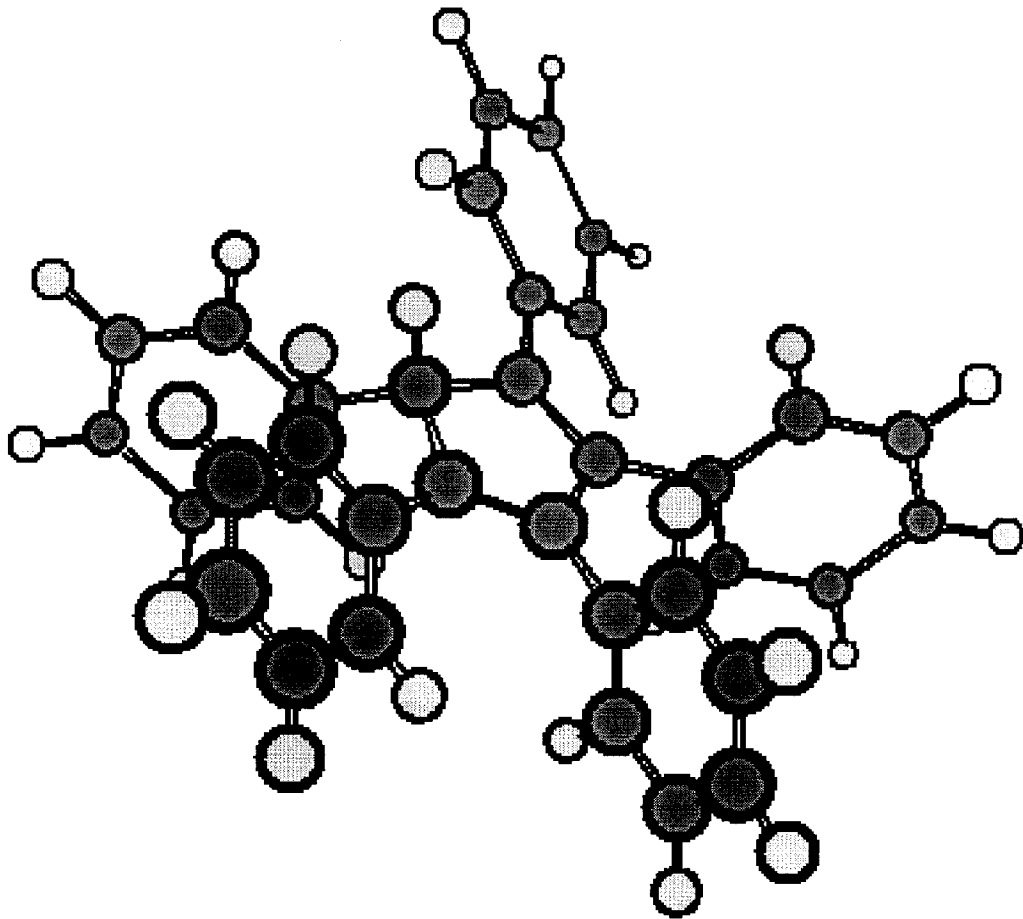
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01) i, C07F5/05(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50-51/56, H01L27/32, C07F5/05, C01B21/064, C09K11/06

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-182777 A (Eastman Kodak Co.), 30 June 2000 (30.06.2000), paragraph [0014]; paragraphs [0023] to [0026] (compound 5); fig. 2 & US 2001/0021478 A1 & US 2001/0023029 A1 & EP 1009043 A2 & KR 10-2000-0048007 A	1, 2, 5, 6, 15 7-14
X Y	JP 2005-170857 A (Central Glass Co., Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), paragraphs [0005], [0012], chemical formula 24 (Family: none)	1, 4, 6, 15 2
A	A.Wakamiya et al., 'Toward π -conjugated Molecule Bundles: Synthesis of a Series of B,B',B"-Trianthryl-N,N',N"-triarylborazines and the Bundle Effects on Their Properties', J.AM.CHEM.SOC., 2005, Vol.127, p.14859-14866.	1, 4

 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
19 January, 2010 (19.01.10)Date of mailing of the international search report
02 February, 2010 (02.02.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069868

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-50481 A (Toray Industries, Inc.), 15 February 2002 (15.02.2002), paragraphs [0024], [0029] (Family: none)	3, 5, 6
X	JP 2005-268022 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), paragraphs [0017], [0081] (Family: none)	3, 5, 6
Y	JP 2007-242733 A (Fujifilm Corp.), 20 September 2007 (20.09.2007), paragraphs [0024], [0027] & US 2007/0205411 A1	7-10
Y	JP 2005-120224 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), paragraph [0013] (Family: none)	7-10
Y	JP 2007-119457 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraph [0373] & US 2007/0215867 A1 & WO 2007/043354 A1 & CN 101273008 A	11-14
X	JP 2007-42619 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), paragraphs [0078], [0242] & US 2007/0000487 A1 & CN 1893145 A	1, 2, 5, 6, 11, 12, 15 13, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069868

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the invention of claim 4 and the invention of claim 5 is an organic electroluminescent element containing an organic semiconductor compound in which the dihedral angle between the ring plane of an aromatic multi-membered ring structure and the ring plane of an aromatic substituent is 70-90°. The element, however, has been publicly known. (See JP 2000-182777 A)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07F5/05(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/50-51/56, H01L27/32, C07F5/05, C01B21/064, C09K11/06

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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(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
X	J P 2 0 0 0 - 1 8 2 7 7 7 A (イーストマン コダック カンパニー) 2000.06.30、段落【0014】、【0023】乃至【0026】(化合物5)、図2	1、2、5、6、15
Y	& U S 2 0 0 1 / 0 0 2 1 4 7 8 A 1 & U S 2 0 0 1 / 0 0 2 3 0 2 9 A 1 & E P 1 0 0 9 0 4 3 A 2 & K R 1 0 - 2 0 0 0 - 0 0 4 8 0 0 7 A	7-14

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 19.01.2010

国際調査報告の発送日
 02.02.2010

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 中山 佳美
 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	J P 2005-170857 A (セントラル硝子株式会社) 2005.06.30、段落【0005】、【0012】の【化24】 (ファミリーなし)	1、4、6、 15
Y		2
A	A.Wakamiya et al., "Toward π -conjugated Molecule Bundles: Synthesis of a Series of B,B',B''-Trianthryl-N,N',N''-triarylborazines and the Bundle Effects on Their Properties', J.AM.CHEM.SOC., 2005, Vol.127, p.14859-14866.	1、4
X	J P 2002-50481 A (東レ株式会社) 2002.02.15、段落【0024】、【0029】 (ファミリーなし)	3、5、6
X	J P 2005-268022 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.09.29、段落【0017】、【0081】 (ファミリーなし)	3、5、6
Y	J P 2007-242733 A (富士フイルム株式会社) 2007.09.20、段落【0024】、【0027】 & US 2007/0205411 A1	7-10
Y	J P 2005-120224 A (信越ポリマー株式会社) 2005.05.12、段落【0013】 (ファミリーなし)	7-10
Y	J P 2007-119457 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2007.05.17、段落【0373】 & US 2007/0215867 A1 & WO 2007/043354 A1 & CN 101273008 A	11-14
X	J P 2007-42619 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2007.02.15、段落【0078】、【0242】 & US 2007/0000487 A1 & CN 1893145 A	1、2、5、6、 11、12、 15
Y		13、14

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項4に係る発明と請求項5に係る発明とは、芳香族性多員環骨格の環平面と芳香族置換基の環平面との二面角が $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ である有機半導体化合物を含む有機電界発光素子という点で共通する。しかしながら、上記素子は、公知である。（JP 2000-182777 Aを参照。）

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。