

(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2010-34073

(P2010-34073A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/28 (2006.01)	H05B 33/28	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12	C
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2009-255889 (P2009-255889)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成21年11月9日 (2009.11.9)		出光興産株式会社
(62) 分割の表示	特願2005-511790 (P2005-511790) の分割		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
原出願日	平成16年6月16日 (2004.6.16)	(74) 代理人	100086759
(31) 優先権主張番号	特願2003-190630 (P2003-190630)		弁理士 渡辺 喜平
(32) 優先日	平成15年7月2日 (2003.7.2)	(74) 代理人	100112977
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 田中 有子
		(74) 代理人	100141944
			弁理士 佐藤 猛
		(72) 発明者	福岡 賢一
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	細川 地潮
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC03 CC14 CC21
			DD03 DD27 DD44Y DD46Y DD51
			EE11 EE48 FF06 FF14 FF15

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置

(57) 【要約】

【課題】 高効率で長寿命の有機EL素子及びそれを用いた表示装置を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の発光層を有し、

陰極が、少なくとも一つの金属酸化物を含み、陰極の光透過率が80%以上である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

陽極と陰極との間に少なくとも 1 層以上の発光層を有し、

前記陰極が、少なくとも一つの金属酸化物を含み、前記陰極の光透過率が 80 % 以上である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】

前記陰極上に、透明性物質からなる封止膜を有し、前記封止膜の面積が、前記陰極と陽極とが重なる発光領域の面積よりも大きい請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

前記透明性物質が、Si、Ge、Mg、Ta、Ti、Zn、Sn、In、Pb 及び Bi からなる群から選択される少なくとも一つの元素の酸化物、窒化物又は酸窒化物である請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

前記透明性物質が、Mo、V、Cr、W、Ni、Co、Mn、Ir、Pt、Pd、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er 及び Yb からなる群から選択される少なくとも一つの元素の酸化物、窒化物又は酸窒化物である請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

前記陰極がドナー成分を含有し、陰極中のドナー成分の含有量が 2 ~ 20 wt % である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

陽極と陰極との間に少なくとも 1 層以上の発光層を有し、

前記陰極が、少なくとも一つのドナー成分と、少なくとも一つの金属酸化物からなるアクセプター成分とを含み、前記陰極の光透過率が 80 % 以上である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示画面を有する表示装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、高効率有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）及びそれを用いた表示装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

有機 EL 素子は、高効率な発光デバイスとして近年、急速に進歩を遂げている。この有機 EL 素子は、電流型素子であるため、高輝度発光が得られるという利点がある。しかし、その一方で、電流型素子であるため、高輝度では電流が多くなり、配線の電気抵抗による消費電力の低下が発生するという欠点もある。

そこで、このような欠点を解決するため、電流効率を向上させる様々な改良がなされている。

例えば、有機 EL 素子を複数積層し、個々の有機 EL 素子の発光を重ね合わせて取り出すことにより、電流効率を向上させる技術が開示されている。例えば、RGB の素子を積み重ねる方法が開示されている（特許文献 1 参照）。しかし、この方法は、発光効率を向上させるものではない。また、複数の素子を積層した構成で、効率の点で優れたものも開示されている（特許文献 2 - 4 参照）。しかし、これらは、寿命の点で必ずしも十分ではない。

このように、有機 EL 素子の高効率化には、未だ多くの問題が残されているというのが

10

20

30

40

50

現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国特許第5932895号明細書

【特許文献2】特開平11-312585号公報

【特許文献3】特開平11-312584号公報

【特許文献4】特開2003-45676号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、高効率で長寿命の有機EL素子及びそれを用いた表示装置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】

【0005】

上記目的を達成するため、本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、有機EL素子の発光層の間に、特定の抵抗率を示す半導体性材料からなる中間電極層を設けることが有効であることを見出し、本発明を完成させた。

【0006】

本発明によれば、以下の有機エレクトロルミネッセンス素子等が提供される。

20

1．陽極と陰極との間に少なくとも2層以上の発光層を有し、前記発光層の間には中間電極層が介在し、

前記中間電極層は、単一層、又は複数の層からなる積層体であり、この中間電極層の少なくとも一層が、 $0.001 \sim 10,000 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を示す半導体性材料からなる、有機エレクトロルミネッセンス素子。

2．前記半導体性材料が、カルコゲナイドである1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

3．前記半導体性材料が、カルコゲナイド及びアルカリ金属からなる1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4．前記半導体性材料が、導電性酸化物である1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

5．前記導電性酸化物が、遷移金属を含む4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

6．前記遷移金属を含む導電性酸化物が、 NbO_x 、 LaO_x 、 NdO_x 、 SmO_x 、 EuO_x 、 MoO_x 、 ReO_x 、 WO_x 、 OsO_x 、 IrO_x 、 PtO_x ($x = 0.2 \sim 5$) からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物である5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7．前記半導体性材料が、遷移金属を含む導電性酸化物であるアクセプター成分と、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属であるドナー成分とからなる1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

8．前記アクセプター成分が、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 、 Er_xNbO_3 、 La_xTiO_3 、 Sr_xVO_3 、 Ca_xCrO_3 、 Sr_xCrO_3 、 A_xMoO_3 、 AV_2O_5 ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$) ($x = 0.2 \sim 5$) からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物である7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9．前記半導体性材料が、下記一般式(1)で表される導電性有機ラジカル塩である1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

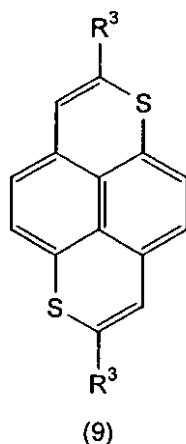
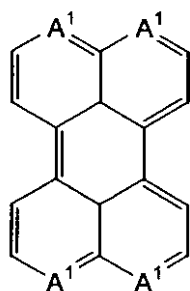
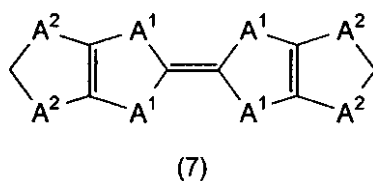
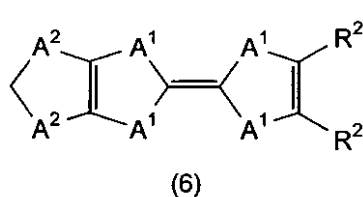
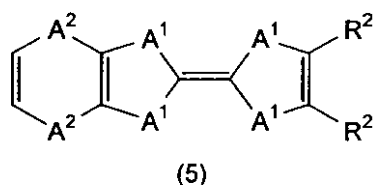
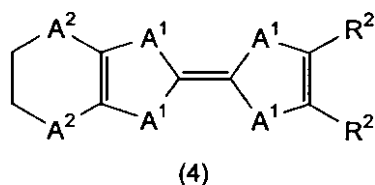
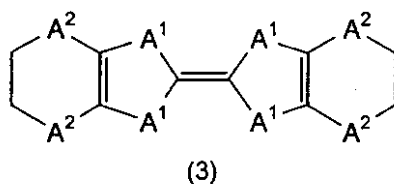
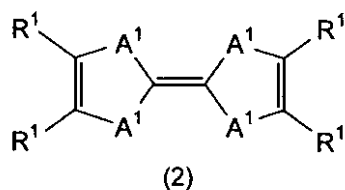


[式中、Dは、ドナー性の分子又は原子であり、Aは、アクセプター性の分子又は原子であり、yは、1～5の整数であり、zは、1～5の整数である。]

50

10. 前記 D が、下記一般式 (2) ~ (9) で表される分子である 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】



10

20

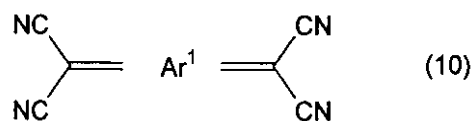
30

40

[式中、 A^1 は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子であり、 A^2 は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は酸素原子であり、 R^1 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 50 のアルキル基であり、 R^2 は、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 50 のチオアルキル基であり、 R^3 は、水素原子、炭素数 1 ~ 50 のチオアルキル基又は炭素数 1 ~ 50 のセノアルキル基であり、これらは相互に独立である。]

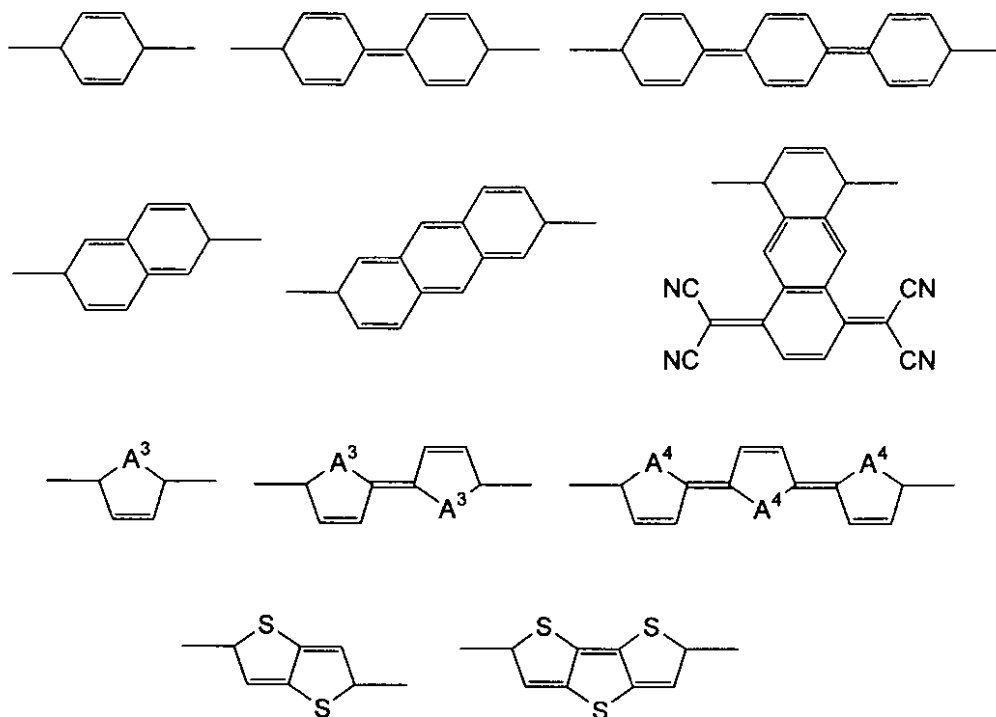
11. 前記 A が、下記一般式 (10) ~ (13) で表される分子である 9 又は 10 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 2】



[式中、 Ar^1 は、ハロゲンで置換可能な

【化 3】

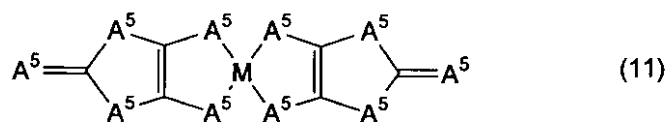


10

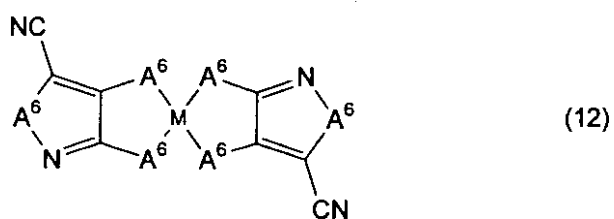
20

で表される有機基（ A^3 は、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であり、 A^4 は、硫黄原子又はセレン原子であり、これらは相互に独立である）である。]

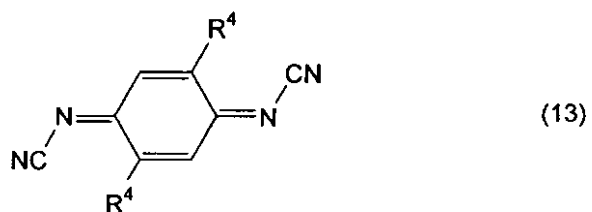
【化 4】



30



40



[式中、 A^5 は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は酸素原子であり、 A^6 は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子であり、 M は、ニッケル原子、パラジウム原子、白金原子又は亜鉛原子であり、 R^4 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 50 のアルコキシ基であり、これらは相互に独立

50

である。]

12. 前記Dが、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

13. 陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の発光層を有し、

前記陰極が、少なくとも一つの金属酸化物を含み、前記陰極の光透過率が80%以上である有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. 前記陰極上に、透明性物質からなる封止膜を有し、前記封止膜の面積が、前記陰極と陽極とが重なる発光領域の面積よりも大きい13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

15. 前記透明性物質が、Si、Ge、Mg、Ta、Ti、Zn、Sn、In、Pb及びBiからなる群から選択される少なくとも一つの元素の酸化物、窒化物又は酸窒化物である14に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

16. 前記透明性物質が、Mo、V、Cr、W、Ni、Co、Mn、Ir、Pt、Pd、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er及びYbからなる群から選択される少なくとも一つの元素の酸化物、窒化物又は酸窒化物である14に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

17. 前記陰極中のドナー成分の含有量が2~20wt%である請求項13~16のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

18. 陽極と陰極との間に1層以上の発光層を有し、前記陽極と、少なくとも一つの発光層の間、及び前記陰極と、少なくとも一つの発光層の間にバイポーラ性電荷注入層が介在する有機エレクトロルミネッセンス素子。

19. 前記バイポーラ性電荷注入層が、少なくとも一つのドナー成分と、少なくとも一つのアクセプター成分とからなる18に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20. 前記アクセプター成分が、遷移金属の酸化物又は窒化物である19に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

21. 前記ドナー成分が、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属である19又は20に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

22. 前記バイポーラ性電荷注入層が、Cs、Li、Na及びKからなる群から選択される少なくとも一つの元素の単体と、 MoO_x 、 VO_x 、 ReO_x 、 RuO_x 、 WO_x 、 ZnO_x 、 TiO_x 、 CuO_x ($x=0.5\sim5$) からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物との混合物からなる18~21のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

23. 前記単体の含有量が2~20wt%である22に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

24. 前記半導体材料の抵抗率が、 $0.001\sim100\Omega\cdot cm$ 以上 $100\sim1000\Omega\cdot cm$ 未満である1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

25. 陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の発光層を有し、

前記陰極が、少なくとも一つのドナー成分と、少なくとも一つの金属酸化物からなるアクセプター成分とを含み、前記陰極の光透過率が80%以上である有機エレクトロルミネッセンス素子。

26. 前記中間電極層が、前記バイポーラ性電荷注入層からなる1~12及び24のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

27. 前記陽極又は前記陰極がバイポーラ性電荷注入層と同じである18~23、25及び26のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

28. 1~27のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示画面を有する表示装置。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は中間電極層の機能を示す図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

以下、本発明の有機 E L 素子 (A) ~ (C) について説明する。

(A) 陽極と陰極との間に少なくとも 2 層以上の発光層を有し、発光層の間には中間電極層が介在し、中間電極層は、単一層、又は複数の層からなる積層体であり、この中間電極層の少なくとも一層が、 $0.001 \sim 10,000 \text{ } \cdot \text{cm}$ の抵抗率を示す半導体性材料からなる、有機 E L 素子

(B) 陽極と陰極との間に少なくとも 1 層以上の発光層を有し、陰極が、少なくとも一つのドナー成分と、少なくとも一つの金属酸化物からなるアクセプター成分を含み、その光透過率が 80 % 以上である有機 E L 素子

(C) 陽極と陰極との間に 1 層以上の発光層を有し、陽極と、少なくとも一つの発光層の間、及び陰極と、少なくとも一つの発光層の間にバイポーラ性電荷注入層が介在する有機 E L 素子

10

【 0 0 0 9 】

まず、本発明の有機 E L 素子 (A) について説明する。

[中間電極層]

本発明の有機 E L 素子 (A) は、陽極と陰極との間に少なくとも 2 層以上の発光層を有し、これら発光層の間に、 $0.001 \sim 10,000 \text{ } \cdot \text{cm}$ の抵抗率を示す半導体性材料からなる中間電極層が介在している。

【 0 0 1 0 】

中間電極層は、上記の抵抗率を示す半導体性材料からなるため、電子と正孔の両方を発生することができる。このため、中間電極層の両側にある 2 つのいずれの発光層へも十分にキャリアを供給することができる。

20

即ち、図 1 に示すように、中間電極層 6 は、陰極 2 側の発光層 4 と接する A 面からは正孔を注入し、陽極 10 側の発光層 8 と接する B 面からは電子を注入する。

このような中間電極層は、発光層その他の有機層との密着性が良好であるため、本発明の有機 E L 素子は、従来の素子よりも、素子寿命をより長くすることができる。

【 0 0 1 1 】

中間電極層の材料としては、抵抗率が小さすぎると、リーク電流が発生しやすく、抵抗率が大きすぎると、駆動時に電圧が上昇するため、 $0.001 \sim 10,000 \text{ } \cdot \text{cm}$ の抵抗率を示す半導体性材料が好ましい。特に好ましくは $0.01 \sim 1000 \text{ } \cdot \text{cm}$ である。また、薄膜として機能し、厚すぎると駆動電圧が上昇するため、膜厚は $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$ が好ましい。

30

【 0 0 1 2 】

中間電極層を構成する材料は、上記の抵抗率を示す半導体性材料であれば、特に制限されるものではないが、導電性酸化物や導電性有機ラジカル塩が好ましい。

導電性酸化物としては、遷移金属を含むものがより好ましく、例えば、 NbO_x 、 LaO_x 、 NdO_x 、 SmO_x 、 EuO_x 、 MoO_x 、 ReO_x 、 WO_x 、 OsO_x 、 IrO_x 、 PtO_x ($x = 0.2 \sim 5$) からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物が挙げられる。

40

【 0 0 1 3 】

また、好ましい導電性有機ラジカル塩としては、下記一般式 (1) で表されるものが挙げられる。

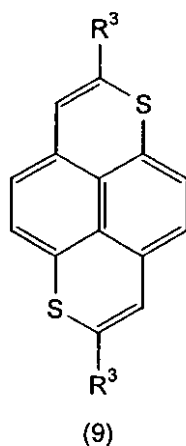
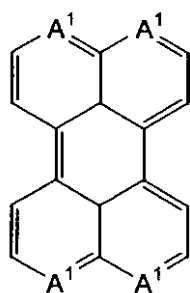
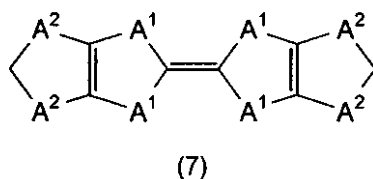
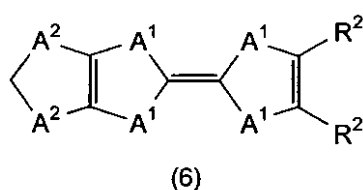
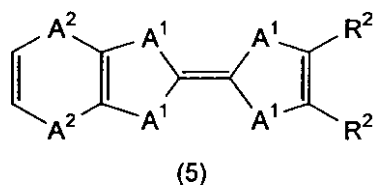
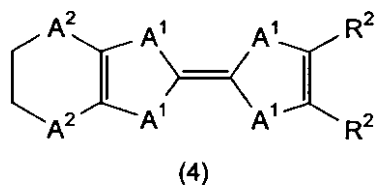
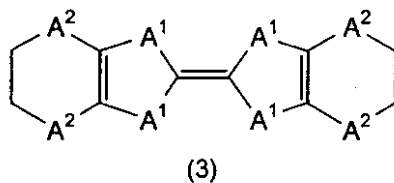
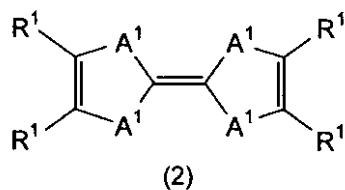


[式中、D は、ドナー性の分子又は原子であり、A は、アクセプター性の分子又は原子であり、y は、1 ~ 5 の整数であり、z は、1 ~ 5 の整数である。]

【 0 0 1 4 】

上記一般式 (1) において、D は、好ましくは、下記一般式 (2) ~ (9) で表される分子である。

【化 5】



10

20

30

40

50

[式中、 A^1 は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子であり、 A^2 は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は酸素原子であり、 R^1 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 50 のアルキル基であり、 R^2 は、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 50 のチオアルキル基であり、 R^3 は、水素原子、炭素数 1 ~ 50 のチオアルキル基又は炭素数 1 ~ 50 のセノアルキル基であり、これらは相互に独立である。]

$R^1 \sim R^3$ において、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、プロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロモイソブチル基、1, 2-ジプロモエチル基、1, 3-ジプロモイソプロピル基、2, 3-ジプロモ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリプロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード- t -ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノ

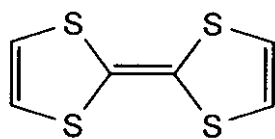
エチル基、2 - アミノイソブチル基、1, 2 - ジアミノエチル基、1, 3 - ジアミノイソプロピル基、2, 3 - ジアミノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1 - シアノエチル基、2 - シアノエチル基、2 - シアノイソブチル基、1, 2 - ジシアノエチル基、1, 3 - ジシアノイソプロピル基、2, 3 - ジシアノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1 - ニトロエチル基、2 - ニトロエチル基、2 - ニトロイソブチル基、1, 2 - ジニトロエチル基、1, 3 - ジニトロイソプロピル基、2, 3 - ジニトロ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4 - メチルシクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、1 - ノルボルニル基、2 - ノルボルニル基等が挙げられる。また、炭素数 1 ~ 50 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 50 のセレンアルキル基としては、それぞれ、上記アルキル基に、硫黄原子、セレン原子が結合した基が挙げられる。

10

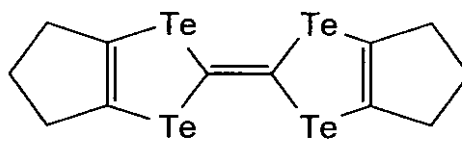
【0015】

上記一般式(2) ~ (9)で表される分子の具体例としては、TTT(tetrathiotetracene)、TPBP(tetraphenylbipyranylidene)、及び下記の化合物が挙げられる。

【化6】

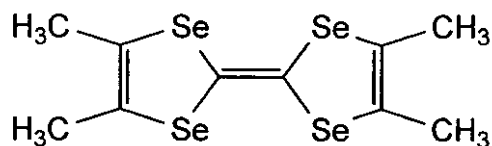


TTF

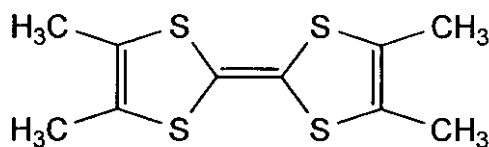


HMTTeF

20

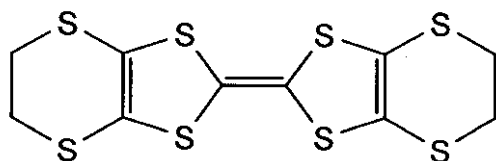


TMTSF

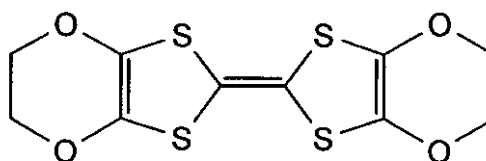


TMTTF

30

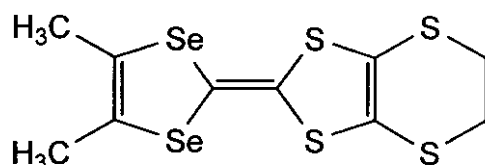


BEDT-TTF



BEDO-TTF

40



DMET

【0016】

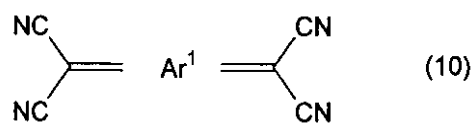
また、Dとしては、Li、K、Na、Rb、Cs等のアルカリ金属、Ca等のアルカリ土類金属、La、NH₄等も好ましい。これらは、Aが有機材料であるときに組み合わせるとより好適である。

50

【 0 0 1 7 】

上記一般式(1)において、Aは、好ましくは、下記一般式(10)～(13)で表される分子である。

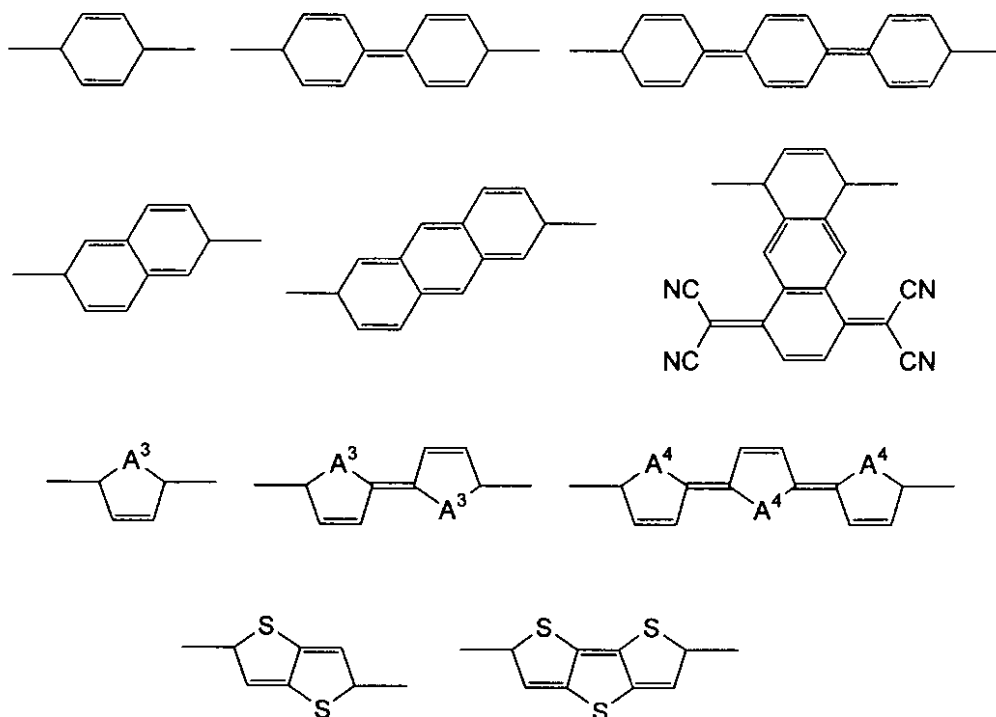
【化7】



10

[式中、 Ar^1 は、ハロゲンで置換可能な

【化8】

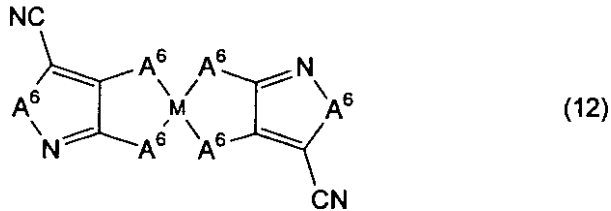
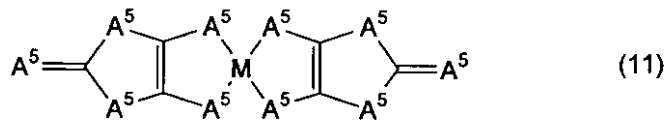


20

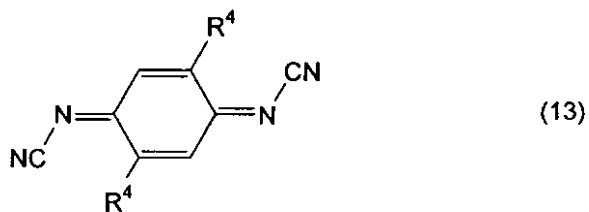
30

で表される有機基(A^3 は、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であり、 A^4 は、硫黄原子又はセレン原子であり、これらは相互に独立である)である。]

【化 9】



10



20

[式中、 A^5 は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は酸素原子であり、 A^6 は、炭素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子であり、 M は、ニッケル原子、パラジウム原子、白金原子又は亜鉛原子であり、 R^4 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 50 のアルコキシ基であり、これらは相互に独立である。]

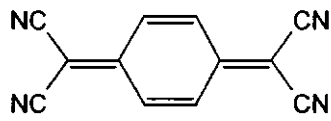
R^4 において、炭素数 1 ～ 50 のアルキル基は、上記と同様である。また、ハロゲンとしては、塩素、臭素等が、炭素数 1 ～ 50 のアルコキシ基としては、上記アルキル基に、酸素原子が結合した基が挙げられる。

30

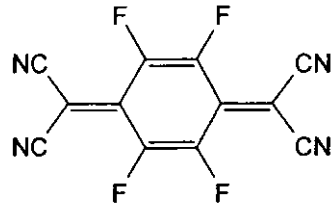
【 0 0 1 8 】

上記一般式 (1 0) ～ (1 3) で表される分子の具体例としては、下記に示す有機材料が挙げられる。

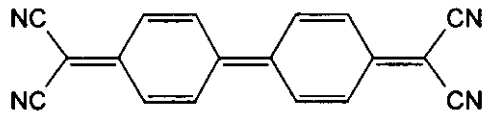
【化 10】



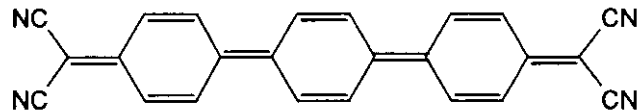
TCNQ



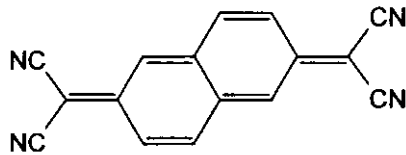
TCNQ-4F



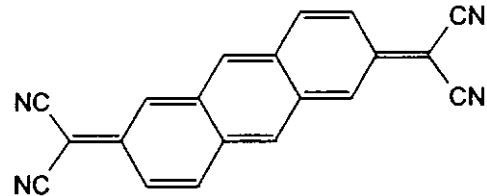
TCNDQ



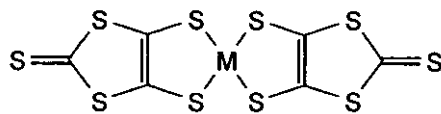
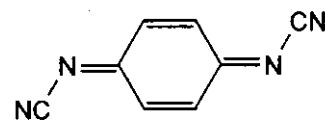
TCNTQ



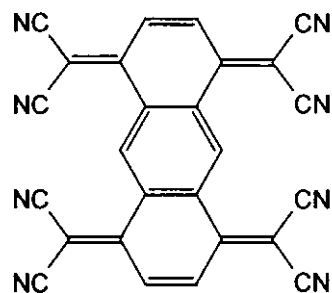
TNAP



TNAT

M(dmit)₂

DCNQI



OCNAQ

【0019】

また、Aとしては、 TaF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 ReO_4 、 ClO_4 、 BF_4 、 $\text{Au}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CN})_4$ 、 CoCl_4 、 CoBr_2 、 I_3 、 I_2Br 、 IBr_2 、 AuI_2 、 AuBr_2 、 Cu_5I_6 、 CuCl_4 、 $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 、 FeCl_4 、 FeBr_4 、 MnCl_4 、 $\text{KHg}(\text{SCN})_4$ 、 $\text{Hg}(\text{SCN})_3$ 、 $\text{NH}_4(\text{SCN})_4$ 等も好ましい。

【0020】

また、半導体性材料は、遷移金属を含む導電性酸化物であるアクセプター成分と、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属であるドナー成分とからなることも好ましい。

ここで、アクセプター成分としては、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 、 Er_xNb

10

20

30

40

50

O_3 、 La_xTiO_3 、 Sr_xVO_3 、 Ca_xCrO_3 、 Sr_xCrO_3 、 A_xMoO_3 、 AV_2O_5 ($A = K, Cs, Rb, Sr, Na, Li, Ca$) ($x = 0.2 \sim 5$) となる群から選択される少なくとも一つの酸化物が好適である。

また、アルカリ金属、アルカリ土類金属としては、上記と同様のものが好適である。

【0021】

また、半導体性材料は、カルコゲナイドであることも好ましい。カルコゲナイドとしては、 $ZnSe$ 、 ZnS 、 TaS 、 $TaSe$ 、 ZnO 等が好ましい。

さらに、半導体性材料は、カルコゲナイド及びアルカリ金属からなることも好ましい。好ましい例としては、 $LiZnSe$ 、 $LiZnSi$ 、 $LiZnO$ 、 $LiInO$ 等が挙げられる。

10

【0022】

本発明では、中間電極層は、単一層であってもよく、また、複数の層（2層又は3層以上）からなる積層体であってもよい。中間電極層が積層体の場合には、その少なくとも一層が、半導体性材料からなる層であればよい。従って、本発明では、中間電極層を、半導体性材料からなる複数の層の積層体としてもよい。

【0023】

[発光層]

有機EL素子の発光層は、以下の機能を併せ持つものである。即ち、

(1) 注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能

20

(2) 輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

(3) 発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能である。

ただし、本発明では、発光層において、正孔の注入され易さと電子の注入され易さに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

【0024】

発光層を形成する方法としては、例えば、蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。

発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。

30

ここで、分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

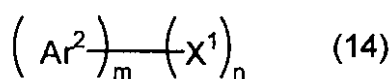
また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

【0025】

発光層に用いられるホスト材料は、長寿命な発光材料として公知のものを用いることが可能であるが、下記一般式(14)で示される材料を発光材料のホスト材料として用いることが望ましい。しかし、必ずしも下記の材料に限定されるものではない。

40

【化11】



[式中、 Ar^2 は、核炭素数6～50の芳香族環であり、 X^1 は、置換若しくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換若しくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換若しくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1～

50

50のアルコキシ基、置換若しくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換若しくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換若しくは無置換の炭素数1～50のカルボキシル基、置換若しくは無置換のスチリル基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシル基であり、mは、1～5の整数であり、nは、0～6の整数である。]

【0026】

Ar²の具体例としては、フェニル環、ナフチル環、アントラセン環、ビフェニレン環、アズレン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、アセフェナンスリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルピセン環、コロネン環、トリナフチレン環等が挙げられる。

このうち、好ましくは、フェニル環、ナフチル環、アントラセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環、トリナフチレン環であり、さらに好ましくは、フェニル環、ナフチル環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環である。

【0027】

置換基X¹において、置換若しくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

このうち、好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基である。

【0028】

置換若しくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサ

10

20

30

40

50

リニル基、5 - キノキサリニル基、6 - キノキサリニル基、1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基、4 - カルバゾリル基、9 - カルバゾリル基、1 - フェナンスリジニル基、2 - フェナンスリジニル基、3 - フェナンスリジニル基、4 - フェナンスリジニル基、6 - フェナンスリジニル基、7 - フェナンスリジニル基、8 - フェナンスリジニル基、9 - フェナンスリジニル基、10 - フェナンスリジニル基、1 - アクリジニル基、2 - アクリジニル基、3 - アクリジニル基、4 - アクリジニル基、9 - アクリジニル基、1, 7 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 5 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 9 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 5 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 9 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 5 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 7 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 3 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 7 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 10 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 3 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 9 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 10 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 9 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1 - フェナジニル基、2 - フェナジニル基、1 - フェノチアジニル基、2 - フェノチアジニル基、3 - フェノチアジニル基、4 - フェノチアジニル基、10 - フェノチアジニル基、1 - フェノキサジニル基、2 - フェノキサジニル基、3 - フェノキサジニル基、4 - フェノキサジニル基、10 - フェノキサジニル基、2 - オキサゾリル基、4 - オキサゾリル基、5 - オキサゾリル基、2 - オキサジアゾリル基、5 - オキサジアゾリル基、3 - フラザニル基、2 - チエニル基、3 - チエニル基、2 - メチルピロール - 1 - イル基、2 - メチルピロール - 3 - イル基、2 - メチルピロール - 4 - イル基、2 - メチルピロール - 5 - イル基、3 - メチルピロール - 1 - イル基、3 - メチルピロール - 2 - イル基、3 - メチルピロール - 4 - イル基、3 - メチルピロール - 5 - イル基、2 - t - ブチルピロール - 4 - イル基、3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、2 - メチル - 1 - インドリル基、4 - メチル - 1 - インドリル基、2 - メチル - 3 - インドリル基、4 - メチル - 3 - インドリル基、2 - t - ブチル - 1 - インドリル基、4 - t - ブチル - 1 - インドリル基、2 - t - ブチル - 3 - インドリル基、4 - t - ブチル - 3 - インドリル基等が挙げられる。

【0029】

置換若しくは無置換の炭素数1～50のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、ヒドロキシメチル基、1 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシイソブチ

ル基、1, 2 - ジヒドロキシエチル基、1, 3 - ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3 - ジヒドロキシ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1 - クロロエチル基、2 - クロロエチル基、2 - クロロイソブチル基、1, 2 - ジクロロエチル基、1, 3 - ジクロロイソプロピル基、2, 3 - ジクロロ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリクロロプロピル基、ブromoメチル基、1 - ブromoエチル基、2 - ブromoエチル基、2 - ブromoイソブチル基、1, 2 - ジブromoエチル基、1, 3 - ジブromoイソプロピル基、2, 3 - ジブromo - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1 - ヨードエチル基、2 - ヨードエチル基、2 - ヨードイソブチル基、1, 2 - ジヨードエチル基、1, 3 - ジヨードイソプロピル基、2, 3 - ジヨード - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1 - アミノエチル基、2 - アミノエチル基、2 - アミノイソブチル基、1, 2 - ジアミノエチル基、1, 3 - ジアミノイソプロピル基、2, 3 - ジアミノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1 - シアノエチル基、2 - シアノエチル基、2 - シアノイソブチル基、1, 2 - ジシアノエチル基、1, 3 - ジシアノイソプロピル基、2, 3 - ジシアノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1 - ニトロエチル基、2 - ニトロエチル基、2 - ニトロイソブチル基、1, 2 - ジニトロエチル基、1, 3 - ジニトロイソプロピル基、2, 3 - ジニトロ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4 - メチルシクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、1 - ノルボルニル基、2 - ノルボルニル基等が挙げられる。

10

20

【0030】

置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルコキシ基は、- OY で表される基である。Y の例としては、上記アルキル基と同様の基が挙げられる。

【0031】

置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1 - フェニルエチル基、2 - フェニルエチル基、1 - フェニルイソプロピル基、2 - フェニルイソプロピル基、フェニル - t - ブチル基、- ナフチルメチル基、1 - - ナフチルエチル基、2 - - ナフチルエチル基、1 - - ナフチルイソプロピル基、2 - - ナフチルイソプロピル基、- ナフチルメチル基、1 - - ナフチルエチル基、2 - - ナフチルエチル基、1 - - ナフチルイソプロピル基、2 - - ナフチルイソプロピル基、1 - ピロリルメチル基、2 - (1 - ピロリル) エチル基、p - メチルベンジル基、m - メチルベンジル基、o - メチルベンジル基、p - クロロベンジル基、m - クロロベンジル基、o - クロロベンジル基、p - ブromoベンジル基、m - ブromoベンジル基、o - ブromoベンジル基、p - ヨードベンジル基、m - ヨードベンジル基、o - ヨードベンジル基、p - ヒドロキシベンジル基、m - ヒドロキシベンジル基、o - ヒドロキシベンジル基、p - アミノベンジル基、m - アミノベンジル基、o - アミノベンジル基、p - ニトロベンジル基、m - ニトロベンジル基、o - ニトロベンジル基、p - シアノベンジル基、m - シアノベンジル基、o - シアノベンジル基、1 - ヒドロキシ - 2 - フェニルイソプロピル基、1 - クロロ - 2 - フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

30

40

【0032】

置換若しくは無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリーロキシ基、置換若しくは無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリールチオ基は、それぞれ、- OY'、- SY'' と表される。Y' 及び Y'' の例としては、上記芳香族基及び芳香族複素環基と同様の基が挙げられる。

【0033】

置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のカルボキシル基は、- COOY' ' ' と表される。Y' ' ' の例としては、上記 Y と同様の基が挙げられる。

【0034】

置換若しくは無置換のスチリル基の例としては、2 - フェニル - 1 - ビニル基、2, 2 - ジフェニル - 1 - ビニル基、1, 2, 2 - トリフェニル - 1 - ビニル基等が挙げられる。

50

ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

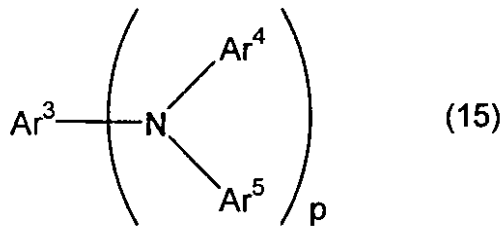
【 0 0 3 5 】

m は、好ましくは 1 ~ 2 の整数であり、n は、好ましくは 0 ~ 4 の整数である。尚、m = 2 の時、複数の Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよい。また、n = 2 の時、複数の X^1 は、それぞれ同じでも異なってもよい。

【 0 0 3 6 】

また、発光層には、ドーパントを添加しても良い。用いられるドーパントは、それぞれ長寿命な発光材料として公知のものを用いることが可能であるが、下記一般式 (1 5) で示される材料を発光材料のドーパント材料として用いることが望ましい。しかし、必ずしも下記の材料に限定されるものではない。

【 化 1 2 】



[式中、 $Ar^3 \sim Ar^5$ は、置換若しくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族基、又は置換若しくは無置換のスチリル基であり、p は、1 ~ 4 の整数である。]

【 0 0 3 7 】

置換基 $Ar^3 \sim Ar^5$ において、置換又は無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族基、置換若しくは無置換のスチリル基の例としては、上記一般式 (1 4) の X^1 と同様の基が挙げられる。

尚、p = 2 の時、複数の Ar^4 、 Ar^5 は、それぞれ同じでも異なってもよい。

【 0 0 3 8 】

[陽 極]

有機薄膜 EL 素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4 . 5 e V 以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金 (I T O)、酸化亜鉛錫合金 (I Z O)、酸化錫 (N E S A)、金、銀、白金、銅等が適用できる。陽極は、これらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

本発明では、発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率を 10 % より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 Ω / \square 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常 10 nm ~ 1 μ m、好ましくは 10 ~ 200 nm の範囲で選択される。

【 0 0 3 9 】

[陰 極]

陰極としては、仕事関数の小さい (4 e V 以下) 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・銀合金、アルミニウム / 酸化アルミニウム、セシウム、カルシウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属、アルカリカルコゲナイド、アルカリ土類カルコゲナイドなどが挙げられる。

この陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

本発明では、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率を 10 % より大きくすることが好ましい。

10

20

30

40

50

また、陰極としてのシート抵抗は、数百 / 以下が好ましく、膜厚は、通常 10 nm ~ 1 μm、好ましくは 50 ~ 200 nm である。

【0040】

次に、本発明の有機 EL 素子 (B) について説明する。尚、陽極及び発光層については、有機 EL 素子 (A) と同様であるため説明を省略する。

[上取り出し構成]

有機 EL 素子 (B) は、陰極から発光を取出す構成である。TFT (THIN FILM TRANSISTOR) で有機 EL 素子を起動する場合、通常の素子で用いられている基板取出しでは、基板上の TFT 等により、開口率が小さく、ディスプレイとして十分な輝度を得られないという問題点があった。そのため、光の取出し方法を、通常の基板側

10

からではなく、基板の反対側、即ち、陰極側から取出す技術が非常に有用であった。しかし、このように光取出しの方向を変えるには、取出し方向に透明な電極を配置する必要がある。有機 EL 素子では、透明電極として ITO が通常用いられるが、良好な ITO 膜を得るには、基板温度を 200 以上にしなければならない。しかし、有機 EL 素子は、有機物で構成されており、200 では、層構造の変化等により、素子劣化が発生する。そのため、光取出し側の電極として ITO を用いることができない。

そこで、本発明者らは、陰極を以下のように構成した。

【0041】

[陰極]

有機 EL 素子 (B) の陰極は、少なくとも一つのドナー成分と、少なくとも一つの金属

20

酸化物からなるアクセプター成分を含む。ここで、ドナー成分としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等が挙げられ、アクセプター成分としては、例えば、遷移金属酸化物等が挙げられる。

ドナー成分と、金属酸化物のアクセプター成分からなる材料は、陰極として効率よく電子を注入でき、なおかつ、透過率が高いため、陰極から光を取出す構成においては優れている。例えば、ドナー成分のみでは、陰極として電子の注入には優れていても、透明性が悪い場合がある。また、金属酸化物は、透明であるが、陰極としての機能がない。従って、両者を最適な濃度で混合することで、透明性と電子注入性の両方が可能になる。透明性を確保するため、金属酸化物は多い方が好ましく、50 wt % 以上が好ましい。また、ドナー成分は、少なすぎると電子を注入できないため、2 ~ 20 wt % が好ましい。また、

30

膜厚は、0.1 nm ~ 10 μm の範囲が好ましいが、薄膜として機能し、電流を流すためには、膜厚は 0.5 nm ~ 1 μm が特に好ましい。

【0042】

一方、陰極として LiF / Al を積層する方法が知られており、同業者では広く用いられている。しかし、LiF と ITO とを積層しても、陰極として機能しないため効率が低い。また、LiF / Al / ITO とすることで陰極として機能するが、金属の Al を用いるため、Al の膜厚を薄くしても、Al での反射による干渉効果の影響が少なからず発生する。そのため、より透明性の高い陰極が必要であった。

金属酸化物を陰極とした場合、電気抵抗を小さくするために、膜厚を厚くすると、透過率が低下する可能性がある。その場合、補助配線と組み合わせることで、画素へ電流を供給

40

する経路に発生する電気抵抗を低下させることができる。また、本発明の陰極は、金属酸化物を用いているため、安定性に優れており、連続駆動の半減寿命も長くなる。

【0043】

[透過率]

有機 EL 素子 (B) は、陰極における光透過率が 80 % 以上、好ましくは 90 % 以上である。ここで、透過率とは、少なくとも有機 EL 素子の発光成分の波長領域での光に関するもので、入射光と透過光の強度の比を表すものである。透過率は高く、透明であるほど発光効率を低減させないため好ましい。

また、光取出し効率を高めるためには、各層の屈折率と膜厚の設計が非常に重要である

50

。単層では透明な材料でも、積層することで、界面での反射が発生すること等も有る。

【0044】

[封止膜]

有機EL素子(B)は、陰極上に、透明性物質からなる封止膜を有し、その封止膜の面積が、陰極と陽極とが重なる発光領域の面積よりも大きいことが好ましい。

封止膜は、主に大気中に含まれる水分や酸素を、有機EL素子まで到達させないことを目的とするものである。従って、酸素や水分を透過させないものほど好ましい。酸素透過率は、少ないほど好ましいが、 $0.01 \text{ ml/m}^2/\text{day}$ 以下が特に好ましい。水分透過率は、少ないほど好ましいが、 $0.01 \text{ ml/m}^2/\text{day}$ 以下が特に好ましい。

封止膜を構成する透明性物質としては、具体的には、Si、Ge、Mg、Ta、Ti、Zn、Sn、In、Pb、Biの酸化物、窒化物又は酸窒化物が特に好ましい。また、Mo、V、Cr、W、Ni、Co、Mn、Ir、Pt、Pd、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Ybの酸化物、窒化物又は酸窒化物も好ましい。

封止膜の膜厚は、薄すぎると十分な封止効果が得られず、素子の膜厚に比べて厚すぎると、封止膜の応力により、素子にリークが発生することがある。従って、 $10 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは $100 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ である。成膜方法は、真空蒸着、スパッタ法、EB法、CVD法、塗布法等があるが、真空蒸着法やスパッタ法が特に好ましい。

また、封止方法は、必ずしも封止膜のみで行う必要はなく、他の手段と組合わせてもよい。具体的には、透明性の封止缶や封止板は、ガラス、石英等の無機の透明材料や、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニル、ポリエチレン等の透明なプラスチックを用いることができる。

【0045】

次に、本発明の有機EL素子(C)について説明する。尚、陰極、陽極及び発光層については、有機EL素子(A)と同様であるため説明を省略する。

[バイポーラ性電荷注入層]

バイポーラ性電荷注入層は、正孔と電子の両方を発光層へ注入可能な材料である。通常、電子と正孔を注入する特性は、全く異なるものであり、単一の物質を積層せず、単層で用いた場合には、電子と正孔を両方発生できるのは、金属である。金属は、電子のエネルギー準位からなるバンドの中に、フェルミエネルギーがあるため、電子は非常に小さいエネルギーで励起され、室温では熱で励起された電子が多数発生している。従って、金属は、電子と正孔を多数発生することができる。しかし、通常の有機物は、電子と正孔の準位には数eVのエネルギー差があり、金属のフェルミ準位を電子が正孔のどちらかの準位に合わせると、もう一方の準位とのエネルギー差が大きくなる。従って、金属は、通常の有機物に対しては、バイポーラ性電荷注入層として好適ではない。

しかし、バイポーラ性電荷注入層を用いれば、発光層の両側に同じ材料で挟むことでも、十分な発光効率を得ることができる。バイポーラ性電荷注入層の具体的な電子構造はまだ解明されていないが、本発明者らは、全くの同一の材料を用いていながら、正孔も電子も効率よく注入することを発見した。もし、バイポーラ性がなければ、正孔注入と電子注入に同一の材料を用いると、電子が正孔のどちらかが過剰であり、電流効率が低いはずである。

このような材料としては、ドナー成分とアクセプター成分を含むものが好ましい。より具体的には、アクセプター成分としては、遷移金属の酸化物又は窒化物であることが好ましく、ドナー成分としては、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属が好ましい。より好ましくは、Cs、Li、Na及びKからなる群から選択される少なくとも一つの元素の単体と、 MoO_x 、 VO_x 、 ReO_x 、 RuO_x 、 WO_x 、 ZnO_x 、 TiO_x 、 CuO_x ($x = 0.5 \sim 5$) からなる群から選択される少なくとも一つの酸化物との混合物である。ドナー成分とアクセプター成分の混合比は、バイポーラ性があれば特に制限されるものではないが、ドナー成分が $2 \sim 20 \text{ wt}\%$ であるものが好ましい。

また、バイポーラ性電荷注入層は、光学的に透明であることが好ましい。膜厚は、 $0.$

1 nm ~ 10 μm が好ましいが、薄膜として機能し、電流を流すためには、膜厚は 0.5 nm ~ 1 μm が特に好ましい。

本発明では、このバイポーラ性電荷注入層を、有機 EL 素子 (A) の中間電極層として用いることができる。また、有機 EL 素子 (C) の陰極又は陽極として用いることもできる。

【0046】

次に、本発明の有機 EL 素子 (A) ~ (C) におけるその他の構成について説明する。

[正孔注入・輸送層]

正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常 5.5 eV 以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$ V/cm の電界印加時に、少なくとも 10^{-4} cm²/V・秒であれば好ましい。

10

【0047】

正孔注入・輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL 素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

具体例として、例えば、トリアゾール誘導体 (米国特許 3, 112, 197 号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体 (米国特許 3, 189, 447 号明細書等参照)、イミダゾール誘導体 (特公昭 37-16096 号公報等参照)、ポリアリーラルカン誘導体 (米国特許 3, 615, 402 号明細書、同第 3, 820, 989 号明細書、同第 3, 542, 544 号明細書、特公昭 45-555 号公報、同 51-10983 号公報、特開昭 51-93224 号公報、同 55-17105 号公報、同 56-4148 号公報、同 55-108667 号公報、同 55-156953 号公報、同 56-36656 号公報等参照)、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体 (米国特許第 3, 180, 729 号明細書、同第 4, 278, 746 号明細書、特開昭 55-88064 号公報、同 55-88065 号公報、同 49-105537 号公報、同 55-51086 号公報、同 56-80051 号公報、同 56-88141 号公報、同 57-45545 号公報、同 54-112637 号公報、同 55-74546 号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体 (米国特許第 3, 615, 404 号明細書、特公昭 51-10105 号公報、同 46-3712 号公報、同 47-25336 号公報、特開昭 54-53435 号公報、同 54-110536 号公報、同 54-119925 号公報等参照)、アリーラルアミン誘導体 (米国特許第 3, 567, 450 号明細書、同第 3, 180, 703 号明細書、同第 3, 240, 597 号明細書、同第 3, 658, 520 号明細書、同第 4, 232, 103 号明細書、同第 4, 175, 961 号明細書、同第 4, 012, 376 号明細書、特公昭 49-35702 号公報、同 39-27577 号公報、特開昭 55-144250 号公報、同 56-119132 号公報、同 56-22437 号公報、西独特許第 1, 110, 518 号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体 (米国特許第 3, 526, 501 号明細書等参照)、オキサゾール誘導体 (米国特許第 3, 257, 203 号明細書等参照)、スチリルアントラセン誘導体 (特開昭 56-46234 号公報等参照)、フルオレノン誘導体 (特開昭 54-110837 号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体 (米国特許第 3, 717, 462 号明細書、特開昭 54-59143 号公報、同 55-52063 号公報、同 55-52064 号公報、同 55-46760 号公報、同 55-85495 号公報、同 57-11350 号公報、同 57-148749 号公報、特開平 2-311591 号公報等参照)、スチルベン誘導体 (特開昭 61-210363 号公報、同第 61-228451 号公報、同 61-14642 号公報、同 61-72255 号公報、同 62-47646 号公報、同 62-36674 号公報、同 62-10652 号公報、同 62-30255 号公報、同 60-93455 号公報、同 60-94462 号公報、同 60-174749 号公報、同 60-175052 号公報等参照)、シラザン誘導体 (米国特許第 4, 950, 950 号明細書)

20

30

40

50

、ポリシラン系（特開平 2 - 2 0 4 9 9 6 号公報）、アニリン系共重合体（特開平 2 - 2 8 2 2 6 3 号公報）、特開平 1 - 2 1 1 3 9 9 号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【 0 0 4 8 】

正孔注入層の材料としては、上記以外に、ポルフィリン化合物（特開昭 6 3 - 2 9 5 6 9 6 5 号公報等）に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第 4 , 1 2 7 , 4 1 2 号明細書、特開昭 5 3 - 2 7 0 3 3 号公報、同 5 4 - 5 8 4 4 5 号公報、同 5 4 - 1 4 9 6 3 4 号公報、同 5 4 - 6 4 2 9 9 号公報、同 5 5 - 7 9 4 5 0 号公報、同 5 5 - 1 4 4 2 5 0 号公報、同 5 6 - 1 1 9 1 3 2 号公報、同 6 1 - 2 9 5 5 5 8 号公報、同 6 1 - 9 8 3 5 3 号公報、同 6 3 - 2 9 5 6 9 5 号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることができる。

10

また、米国特許第 5 , 0 6 1 , 5 6 9 号に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有する、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）、また、特開平 4 - 3 0 8 6 8 8 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（MTDATA）等を用いることができる。

また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリジン系化合物の他、p 型 Si、p 型 SiC 等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

20

【 0 0 4 9 】

正孔注入・輸送層は、上述した化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、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。正孔注入・輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μm である。この正孔注入・輸送層は、上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、又は、前記正孔注入・輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入・輸送層を積層したものであってもよい。

【 0 0 5 0 】

[有機半導体層]

有機半導体層は、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 10^{-10} S/cm 以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平 8 - 1 9 3 1 9 1 号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

30

【 0 0 5 1 】

[電子注入層及び電子輸送層]

電子注入層及び電子輸送層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また、付着改善層は、この電子注入層の中で、特に陰極との付着が良い材料からなる層である。

これらの層の材料としては、例えば、8 - ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体が好適であり、その具体例としては、オキシシン（一般に、8 - キノリノール又は 8 - ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

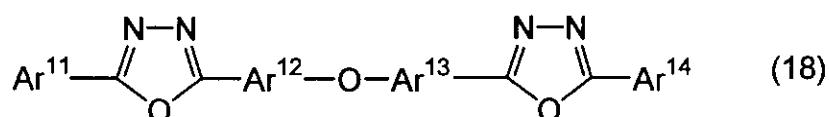
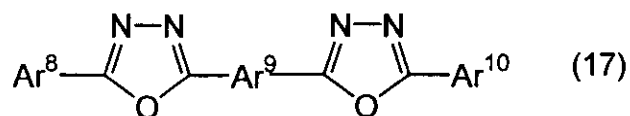
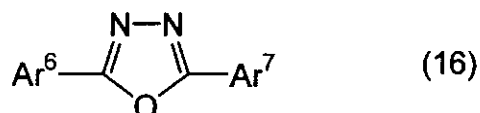
40

【 0 0 5 2 】

以下に、本発明で使用可能な電子注入層及び電子輸送層の材料を挙げる。

(i) 下記一般式 (1 6) ~ (1 8) で表されるオキサジアゾール誘導体

【化 1 3】



10

[式中、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} 、 Ar^{14} は、それぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また、 Ar^9 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} は、置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。]

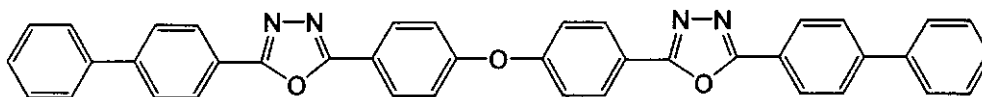
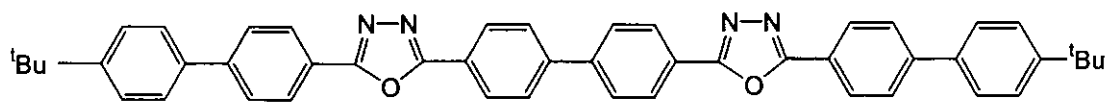
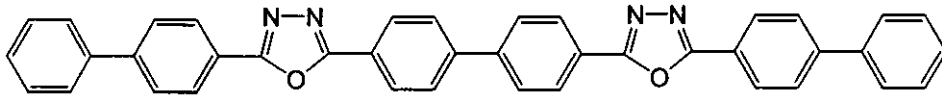
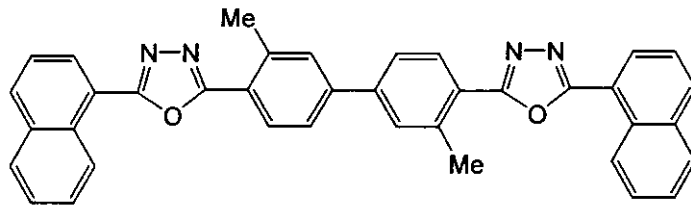
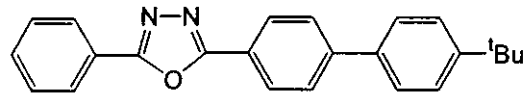
20

ここで、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。また、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。

【 0 0 5 3】

上記電子伝達性化合物の具体例としては、下記のことを挙げるができる。

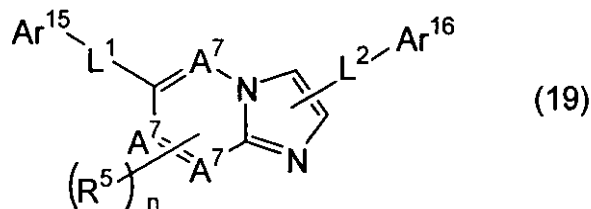
【化 1 4】



【 0 0 5 4】

(ii) 下記一般式 (1 9) で表される含窒素複素環誘導体

【化 1 5】



[式中、 A^7 は、窒素原子又は炭素原子であり、 R^5 は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリール基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基であり、 n は、0 ~ 4 の整数であり、 n が 2 以上の整数であるとき、複数の R^5 は、互いに同一又は異なってもよい。

また、隣接する複数の R^5 同士で互いに結合して、置換又は無置換の炭素環式脂肪族環、又は、置換又は無置換の炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

Ar^{15} は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリール基であり、 Ar^{16} は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリール基であり、(ただし、 Ar^{15} 、 Ar^{16} のいずれか一方は、置換基を有していてもよい炭素数 10 ~ 60 の縮合環基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 60 のヘテロ縮合環基である)、 L^1 、 L^2 は、それぞれ単結合、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 60 の縮合環、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 60 のヘ

10

20

30

40

50

テロ縮合環又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。]

【0055】

(iii) 下記一般式(20)で表される含窒素複素環誘導体



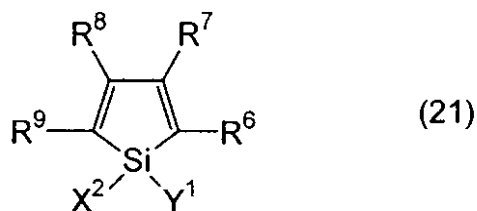
[式中、 HAr^{17} は、置換基を有していてもよい炭素数3～40の含窒素複素環であり、 L^3 は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 Ar^{18} は、置換基を有していてもよい炭素数6～60の2価の芳香族炭化水素基であり、 Ar^{19} は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基である。]

10

【0056】

(iv) 下記一般式(21)で表されるシラシクロペンタジエン誘導体

【化16】



20

[式中、 X^2 及び Y^1 は、それぞれ独立に炭素数1～6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又は X^2 と Y^1 が結合して飽和若しくは不飽和の環を形成した構造であり、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換若しくは無置換の炭素数1～6までのアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、若しくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である(ただし、 R^6 及び R^9 がフェニル基の場合、 X^2 及び Y^1 は、アルキル基及びフェニル基ではなく、 R^6 及び R^9 がチエニル基の場合、 X^2 及び Y^1 は、一価炭化水素基を、 R^7 及び R^8 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は R^7 と R^8 が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造であり、 R^6 及び R^9 がシリル基の場合、 R^7 、 R^8 、 X^2 及び Y^1 は、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子でなく、 R^6 及び R^7 でベンゼン環が縮合した構造の場合、 X^2 及び Y^1 は、アルキル基及びフェニル基ではない)。

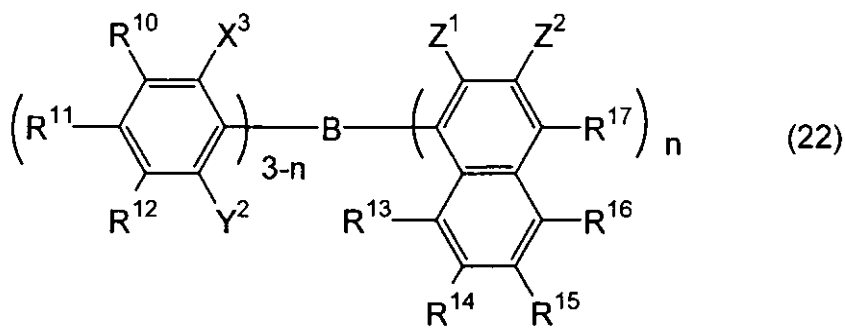
30

40

【0057】

(v) 下記一般式(22)で表されるボラン誘導体

【化 17】



10

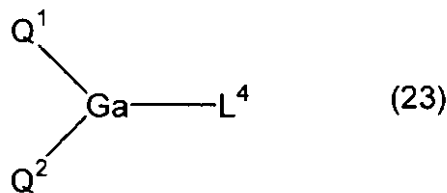
[式中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{17}$ 及び Z^2 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和若しくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 X^3 、 Y^2 及び Z^1 は、それぞれ独立に、飽和若しくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 Z^1 と Z^2 の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 n は 1 ~ 3 の整数を示し、 n が 2 以上の場合、 Z^1 は異なってもよい。ただし、 n が 1、 X^3 、 Y^2 及び R^{11} がメチル基であって、 R^{17} が水素原子又は置換ボリル基の場合、及び n が 3 で Z^1 がメチル基の場合を含まない。]

20

【0058】

(vi) 下記一般式(23)で表されるガリウム(Ga)化合物

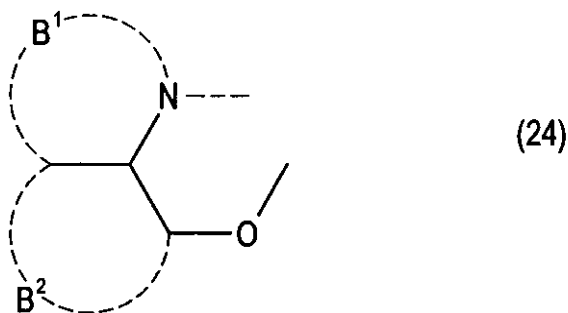
【化 18】



30

[式中、 $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^2$ は、下記一般式(24)の構造を有する配位子であり、8 - ヒドロキシキノリン、2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリン等のキノリン残基があるが、これらに限られるものではない。 L^4 は、ハロゲン原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の複素環基、 $-\text{OR}$ (R は、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の複素環基、又は $-\text{O}-\text{Ga}-\text{Q}^3$ (Q^4) (Q^3 及び Q^4 は、 Q^1 及び Q^2 と同様である)) で表される基である。]

【化 19】



40

[式中、環 B^1 及び B^2 は、互いに結合した置換若しくは無置換のアリール環若しくは複素環構造である。]

50

【 0 0 5 9 】

環 B¹ 及び B² の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等の置換若しくは無置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換若しくは無置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換若しくは無置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換若しくは無置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換若しくは無置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換若しくは無置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環若しくは複素環を形成しても良い。

【 0 0 6 0 】

このような金属錯体は、n型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

【 0 0 6 1 】

本発明では、陰極と有機層の間に、絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けても良い。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、Li₂O、LiO、Na₂S、Na₂Se及びNaOが挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、CaO、BaO、SrO、BeO、BaS、及びCaSeが挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては

、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

また、電子輸送層を構成する半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0062】

本発明では、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有してもよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元できる物質と定義される。従って、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、 Na （仕事関数：2.36 eV）、 K （仕事関数：2.28 eV）、 Rb （仕事関数：2.16 eV）及び Cs （仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、 Ca （仕事関数：2.9 eV）、 Sr （仕事関数：2.0～2.5 eV）、及び Ba （仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、 K 、 Rb 及び Cs からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、 Rb 又は Cs であり、最も好ましいのは、 Cs である。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、 Cs を含んだ組み合わせ、例えば、 Cs と Na 、 Cs と K 、 Cs と Rb あるいは Cs と Na と K との組み合わせであることが好ましい。 Cs を組み合わせることで、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

【0063】

[絶縁層]

有機EL素子は、超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じ易い。これを防止するために、一対の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。本発明では、これらの混合物や積層物を用いてもよい。

【0064】

[透光性基板]

本発明の有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板とは、有

機 E L 素子を支持する基板であり、400 ~ 700 nm の可視光における透過率が 50 % 以上で、平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。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、石英等が挙げられる。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ができる。

【0065】

[有機 E L 素子の構成]

以下に、本発明の有機 E L 素子 (A) の代表的な構成例を示す。

- (a) 陽極 / 発光層 / 中間電極層 / 発光層 / 陰極
- (b) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 中間電極層 / 発光層 / 陰極
- (c) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 中間電極層 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極
- (d) 陽極 / 発光層 / 電子注入層 / 中間電極層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- (e) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 中間電極層 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- (f) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 中間電極層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- (g) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 中間電極層 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- (h) 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 / 中間電極層 / 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
- (i) 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 / 中間電極層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 付着改善層 / 陰極
- (j) 陽極 / 絶縁層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 中間電極層 / 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
- (k) 陽極 / 無機半導体層 / 絶縁層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 中間電極層 / 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

【0066】

[有機 E L 素子の作製例]

以上、例示した材料及び方法により、陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、中間電極層、及び必要に応じて電子注入層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機 E L 素子を作製することができる。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機 E L 素子を作製することもできる。

【0067】

以下、透光性基板上に、陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 中間電極層 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極が順次設けられた、上記構成 (e) の有機 E L 素子の作製例を説明する。

まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を 1 μ m 以下、好ましくは 10 ~ 200 nm の範囲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して陽極を作製する。次に、この陽極上に、正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られ易く、かつ、ピンホールが発生し難いなどの点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物 (正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に、蒸着源温度 50 ~ 450、真空度 10^{-7} ~ 10^{-3} torr、蒸着速度 0.01 ~ 50 nm / 秒、基板温度 -50 ~ 300、膜厚 5 nm ~ 5 μ m の範囲で適宜選択することが好ましい。

次に、正孔注入層上に発光層を設ける。発光層も、上述した有機発光材料を、真空蒸着

法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により有機薄膜化することにより形成できる。これらの方法の中でも、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

次に、電子注入層を設ける。電子注入層も、上述した有機発光材料を、真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により有機薄膜化することにより形成できる。これらの方法の中でも、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

10

次に、この電子注入層の上に中間電極層を設け、さらに、中間電極層上に正孔注入層を設ける。これらの層は、正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は、正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

次に、発光層及び電子注入層を上記と同様にして成膜する。

最後に、陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は、金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

本発明では、一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

20

【0068】

本発明の有機EL素子における各層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着法、スピンコーティング法等による形成方法を用いることができる。本発明の有機EL素子における有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解した溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

本発明の有機EL素子における各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じ易く、逆に厚過ぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1μmの範囲が好ましい。

【0069】

30

尚、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5~40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

【0070】

本発明の有機EL素子は、民生用TV、大型表示ディスプレイ、携帯電話用表示画面等の各種表示装置の表示画面や、照明等の用途に好適である。

【実施例】

【0071】

以下、本発明を実施例にてさらに具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

40

実施例 1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO(膜厚130nm)透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)を、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間、次に、電気抵抗20MΩの蒸留水で超音波洗浄を5分間、さらに、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行った後、ITO基板を取り出し乾燥を行った。その後、直ぐにサムコインターナショナル研究所製UVオゾン装置にて、UVオゾン洗浄を30分間行った。

【0072】

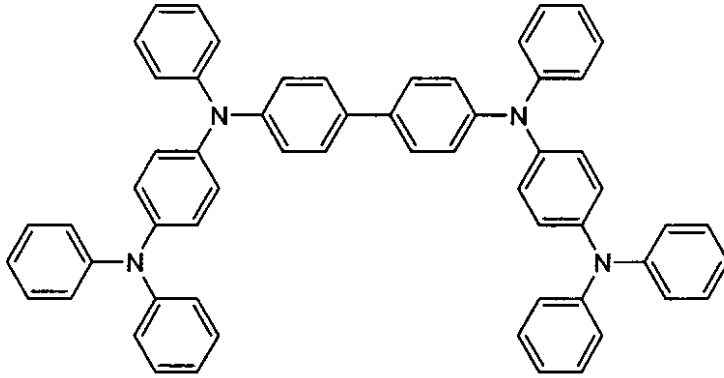
洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、真

50

空引きを行い 1×10^{-5} Pa に到達させた。

まず、透明電極ラインが形成されている側の面上に、透明電極を覆うようにして、蒸着速度 0.1 nm/sec で、膜厚 60 nm の N, N' -ビス(N, N' -ジフェニル-4-アミノフェニル)- N, N' -ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル(以下、TPD232)膜を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。

【化20】



10

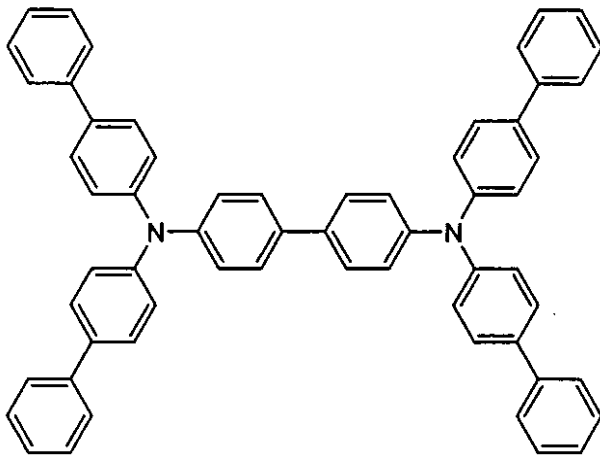
TPD232

20

【0073】

TPD232膜の成膜に続けて、このTPD232膜上に、蒸着速度 0.1 nm/sec で、膜厚 20 nm の N, N, N', N' -テトラ(4-ビフェニル)-ジアミノビフェニレン(以下、TBDB)層を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。

【化21】



30

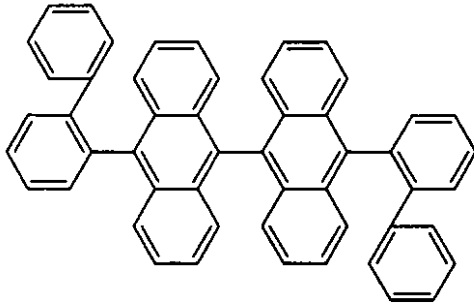
TBDB

40

【0074】

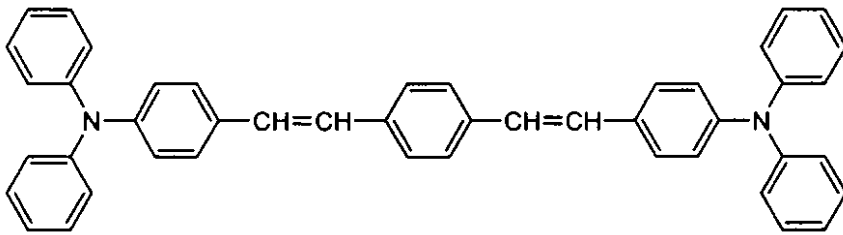
さらに、このTBDB層上に、蒸着速度 0.2 nm/sec で、膜厚 40 nm のホスト(以下、H1)を蒸着し成膜した。このとき、同時に発光分子として、蒸着速度 0.01 nm/sec で、ドーパント(以下、D1)の蒸着を行った。この膜は発光層として機能する。

【化 2 2】



H1

10



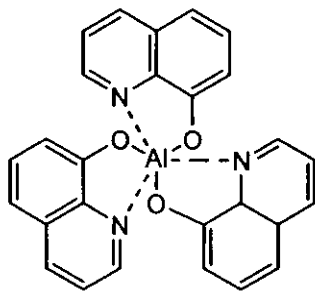
D1

20

【0075】

この膜上に、電子注入層として、AlqとLiを、それぞれ蒸着速度 0.1 nm/sec 、 0.01 nm/sec にて、膜厚 20 nm に成膜した。その上に、中間電極層として、Cs及び MoO_x ($x = 2 \sim 3$)を、それぞれ蒸着速度 0.01 nm/sec 、 0.1 nm/sec で共蒸着し、膜厚 1 nm に成膜した。

【化 2 3】



Alq

30

【0076】

次に、上記と同様に、TPD232、TBDB、H1及びD1、Alq及びLi、Cs及び MoO_x 、TPD232、TBDB、H1及びD1、Alq及びLiの順に成膜した。

40

さらに、金属Alを蒸着速度 0.8 nm/sec にて蒸着させ、金属陰極を形成し、有機EL発光素子を作製した。この素子は、発光層を合計3層含む素子となった。

【0077】

次に、この有機EL素子の初期性能を測定した。その結果、電流密度 1 mA/cm^2 で、駆動電圧 15.0 V 、 30 cd/A 、 $\text{CIE } x, y = (0.14, 0.25)$ であった。

寿命測定は、室温下で行い、定電流直流駆動で、最初に初期輝度が 3000 nit のときの電流値に合わせ、連続通電を行って評価した。半減寿命は、初期輝度が半分になった

50

時の経過時間である。また、半減時の電圧上昇は、駆動を開始した時の電圧と半減時の電圧の差である。

【0078】

実施例 2

中間電極層として、CsとTCNQを、それぞれ蒸着速度 0.01 nm/sec 、 0.1 nm/sec で共蒸着し、膜厚 1 nm に成膜した以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、性能を評価した。結果を表1に示す。

【0079】

比較例 1

中間電極層として、ITOをスパッタで蒸着速度 0.4 nm/s にて、膜厚 10 nm に成膜した以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、性能を評価した。結果を表1に示す。

10

【0080】

比較例 2

TPD232、TBDB、H1及びD1、Alq及びLiの次にAlを成膜し、積層回数を1回とした以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、性能を評価した。結果を表1に示す。

【0081】

実施例 3

実施例1において、中間電極層として、Cs及び MoO_x の代わりに、Li、Zn及びSeを、それぞれ蒸着速度 0.01 nm/sec で共蒸着し、膜厚 1 nm に成膜した以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、性能を評価した。結果を表1に示す。

20

【0082】

実施例 4

実施例1において、電子注入層として、Alqのみを膜厚 20 nm に成膜し、中間電極層として、Cs及び MoO_x の代わりに、CsTeを、蒸着速度 0.1 nm/sec で、膜厚 1 nm に成膜し、その上に MoO_x ($x=2\sim3$)を蒸着速度 0.1 nm/sec で、膜厚 5 nm に成膜した積層膜を用いた以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、性能を評価した。結果を表1に示す。

【0083】

30

比較例 3

実施例1において、中間電極層として、Cs及び MoO_x の代わりに、 V_2O_5 を、蒸着速度 0.01 nm/sec で、膜厚 1 nm に成膜した以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、性能を評価した。結果を表1に示す。

本比較例では、寿命測定の結果、実施例1に比べ、半減時の電圧上昇が大きかった。

【0084】

実施例 5

比較例2と同様に有機EL素子を作製した。ただし、基板は、AgとITOを積層したもので、Agの膜厚は 20 nm であり、ITOの上にTPD232、TBDB、H1及びD1の順に、比較例2と同様に成膜するが、その上に、電子輸送層として、Alqを膜厚 20 nm に成膜し、その上に、陰極として、Cs及び MoO_3 を蒸着速度 0.01 nm/sec 、 0.02 nm/sec にて、膜厚が 1.0 nm ($\text{Cs}:\text{MoO}_3=0.3:0.7$ 、体積比)となるように共蒸着した。その上に、 MoO_3 を蒸着速度 0.02 nm/sec で膜厚 100 nm で蒸着した。

40

得られた素子の初期性能は、電圧 4.5 V で、電流密度 1 mA/cm^2 、輝度 110 nit 、色度($0.16, 0.26$)、電流効率 11 cd/A であった。その時の輝度半減寿命は、初期輝度 $3,000\text{ nit}$ で $2,500\text{ hr}$ であった。

【0085】

比較例 4

陰極として、MgとAgを、蒸着速度 1.5 nm/sec 、 0.1 nm/sec で、膜

50

厚が 1.6 nm ($\text{Mg} : \text{Ag} = 1.5 : 0.1$ 、体積比) となるように共蒸着し、その上にITOを蒸着速度 0.4 nm/sec で、膜厚 100 nm に成膜した以外は、実施例5と同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子の初期性能は、電圧 6.0 V で、電流密度 1 mA/cm^2 、輝度 80 nit 、色度 ($0.16, 0.26$)、電流効率 8 cd/A であった。その時の輝度半減寿命は、初期輝度 $3,000 \text{ nit}$ で $1,200 \text{ hr}$ であった。

【0086】

実施例 6

比較例2と同様にして有機EL素子を作製した。ただし、ITOとTPD232の間に、バイポーラ性電荷注入層として、Cs及び MoO_3 を、蒸着速度 0.01 nm/sec 、 0.09 nm/sec にて、膜厚が 1.0 nm ($\text{Cs} : \text{MoO}_3 = 1 : 9$ 、体積比) となるように共蒸着し、AlqとLiを共蒸着した層の代わりに、Alqの単層膜を 20 nm 成膜し、前記AlqとAlの間に、Cs及び MoO_3 を、蒸着速度 0.01 nm/sec 、 0.09 nm/sec にて、膜厚をそれぞれ 0.1 nm 、 0.9 nm に共蒸着した。

得られた素子の初期性能は、電圧 4.5 V で、電流密度 1 mA/cm^2 、輝度 110 nit 、色度 ($0.16, 0.26$)、電流効率 11 cd/A であった。その時の輝度半減寿命は、初期輝度 $3,000 \text{ nit}$ で $2,500 \text{ hr}$ であった。

【0087】

【表 1】

	1 mA/cm ² での駆動			初期輝度 3,000 nit での寿命測定		逆バイアス -5 Vでの リーク電流 (A/cm ²)	中間電極層	中間電極層の 抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
	電圧 (V)	L/J (cd/A)	CIE x, y	半減寿命 (h)	半減時の 電圧上昇 (V)			
実施例 1	15.0	30	0.14, 0.25	10000	2.5	1×10^{-9}	CsMoO _x	0.1
実施例 2	15.5	28	0.14, 0.24	9000	2.5	1×10^{-9}	CsTCNQ	5.0
比較例 1	15.0	29	0.14, 0.26	3000	5.0	2×10^{-7}	ITO	3×10^{-4}
比較例 2	5.0	10	0.16, 0.26	2000	1.0	5×10^{-9}	なし	—
比較例 3	16.0	28	0.16, 0.26	7000	8.0	5×10^{-9}	VO _x	10^5
実施例 3	15.0	30	0.14, 0.25	9000	2.5	2×10^{-9}	LiZnSe	1
実施例 4	13.0	30	0.14, 0.25	9000	2.5	1×10^{-9}	CsTe・MoO _x	0.2
実施例 5	4.5	11	0.16, 0.26	2500	0.8	3×10^{-9}	なし	—
比較例 4	6.0	8.0	0.16, 0.26	1200	2.0	1×10^{-6}	なし	—
実施例 6	4.5	11	0.16, 0.26	2500	0.9	3×10^{-9}	なし	—

【産業上の利用可能性】

【0088】

10

20

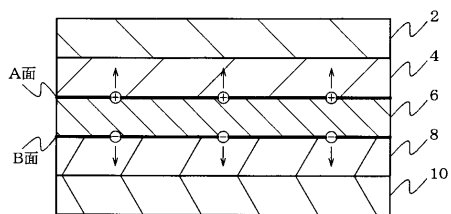
30

40

50

本発明によれば、高効率で長寿命の有機ＥＬ素子及びそれを用いた表示装置を提供することができる。

【図１】



专利名称(译)	有机电致发光装置和使用该装置的显示装置		
公开(公告)号	JP2010034073A	公开(公告)日	2010-02-12
申请号	JP2009255889	申请日	2009-11-09
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	福岡賢一 細川地潮		
发明人	福岡 賢一 細川 地潮		
IPC分类号	H05B33/28 H01L51/50 H05B33/12 H05B33/04 H01L51/00 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/0051 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/0068 H01L51/007 H01L51/0071 H01L51/0081 H01L51/5278 Y10T428/24818		
FI分类号	H05B33/28 H05B33/14.A H05B33/12.C H05B33/04 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC03 3K107/CC14 3K107/CC21 3K107/DD03 3K107/DD27 3K107/DD44Y 3K107/DD46Y 3K107/DD51 3K107/EE11 3K107/EE48 3K107/FF06 3K107/FF14 3K107/FF15		
代理人(译)	渡边 喜平 佐藤 猛		
优先权	2003190630 2003-07-02 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高效率 and 长寿命的有机电致发光元件，并提供使用该有机电致发光元件的显示器。解决方案：在阳极和阴极之间具有至少两个或更多个发光层的有机电致发光元件中，阴极含有至少一种金属氧化物，并且阴极的透光率为80%或更高。Z

