(19)日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11)国際公開番号
WO2004/068912

発行日 平成18年5月25日(2006.5.25)

(43)国際公開日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/22	D	3K007
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	690	
		H05B	33/14	A	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 （全 34 頁）

出願番号 特願2004-567527 (P2004-567527)
(21)国際出願番号 PCT/JP2003/000887
(22)国際出願日 平成15年1月30日(2003.1.30)
(81)指定国 JP,KR,US

(71)出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人 100107515
弁理士 廣田 浩一
(74)代理人 100107733
弁理士 流 良広
(72)発明者 板井 雄一郎
日本国 ２１１－８５８８ 神奈川県川崎市中原区上小田中４丁目１番１号 富士通株式会社内
(72)発明者 飯田 平志
日本国 ２１１－８５８８ 神奈川県川崎市中原区上小田中４丁目１番１号 富士通株式会社内

最終頁に続く

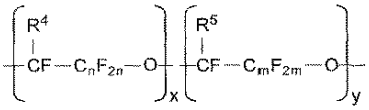
(54)【発明の名称】正孔注入層用材料、有機ＥＬ素子及び有機ＥＬディスプレイ

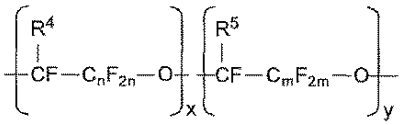
(57)【要約】
より低電圧で同輝度を実現可能であり、負バイアスでのリーク電流が少なく良好なダイオード特性を示し、信頼性の高い有機ＥＬ素子等を提供することを目的とする。正極及び負極の間に正孔注入層を少なくとも含む有機薄膜層を有してなり、該正孔注入層がパーフルオロポリエーテル化合物を含有する有機ＥＬ素子である。パーフルオロポリエーテル化合物が構造式（１）及び（２）のいずれかで表される態様等が好ましい。

$R^1—Rf—R^2$ 構造式（１）

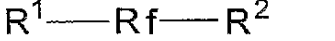
$Rf—R^3$ 構造式（２）

構造式（１）及び（２）中、R^1、R^2 及びR^3 は水素原子、フッ素原子又は置換基を表す。Ｒｆは構造式（３）で表されるパーフルオロポリエーテル骨格を表す。

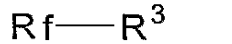

構造式（３）


（３）

【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極及び負極の間に正孔注入層を少なくとも含む有機薄膜層を有してなり、該正孔注入層がパーフルオロポリエーテル化合物を含有することを特徴とする有機ＥＬ素子。
【請求項２】
パーフルオロポリエーテル化合物におけるパーフルオロポリエーテル骨格が部分的に水素化された請求の範囲第１項に記載の有機ＥＬ素子。
【請求項３】
パーフルオロポリエーテル化合物が、パーフルオロポリエーテルのアミン塩化合物である請求の範囲第１項から第２項のいずれかに記載の有機ＥＬ素子。
【請求項４】
パーフルオロポリエーテル化合物が、下記構造式（１）及び構造式（２）の少なくともいずれかで表される請求の範囲第１項から第３項のいずれかに記載の有機ＥＬ素子。

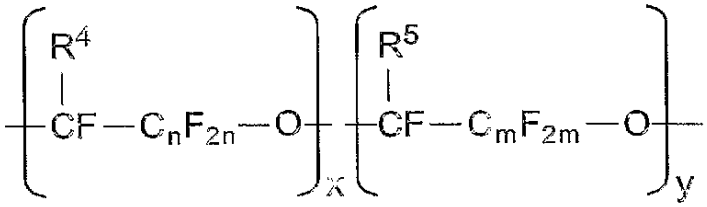


構造式（１）



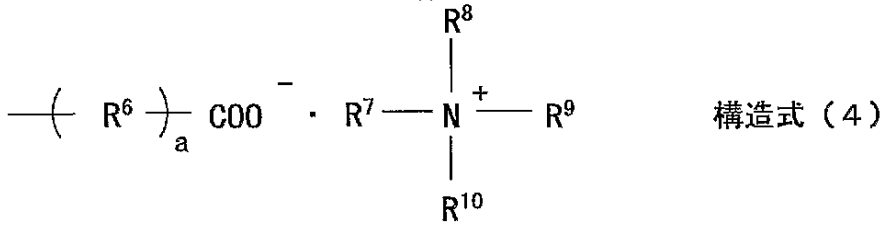
構造式（２）

ただし、前記構造式（１）及び構造式（２）中、R^1、R^2及びR^3は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子又は置換基を表す。Ｒｆは、下記構造式（３）で表されるパーフルオロポリエーテル骨格を表す。



構造式（３）

ただし、前記構造式（３）中、R^4及びR^5は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、一般式：$-C_pF_{2p+1}$（但し、ｐは、０以上の整数を表す。）を表す。ｎ及びｍは、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、０以上の整数を表す。ｘ及びｙは、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、１以上の整数を表す。
【請求項５】
構造式（１）及び構造式（２）中のR^1～R^3が、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、及び下記構造式（４）で表される基から選択される請求の範囲第４項に記載の有機ＥＬ素子。



構造式（４）

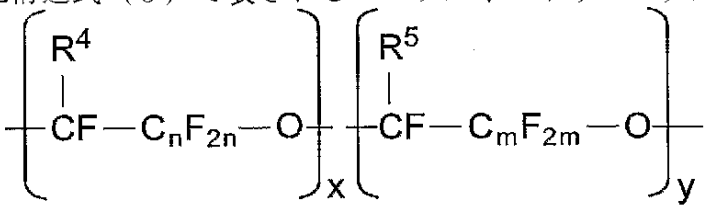
ただし、前記構造式（４）中、R^6は、炭化水素基を表す。ａは、０以上の整数を表す。R^7～R^{10}は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子又は炭化水素基を表す。
【請求項６】
パーフルオロポリエーテル化合物の重量平均分子量が５００～１００００である請求の範囲第１項から第５項のいずれかに記載の有機ＥＬ素子。

【請求項７】
正孔注入層の厚みが１０ｎｍ以下である請求の範囲第１項から第６項のいずれかに記載の有機ＥＬ素子。
【請求項８】
有機薄膜層が、正孔注入層、正孔輸送層及び発光層を正極側からこの順に有してなり、該正孔注入層におけるイオン化ポテンシャルが、前記正極におけるイオン化ポテンシャルよりも小さく、前記正孔輸送層におけるＨＯＭＯ（最高被占分子軌道）のイオン化ポテンシャルよりも大きい請求の範囲第１項から第７項のいずれかに記載の有機ＥＬ素子。
【請求項９】
正孔注入層におけるイオン化ポテンシャルが、４．８～５．６ｅＶである請求の範囲第８項に記載の有機ＥＬ素子。
【請求項１０】
パーフルオロポリエーテル化合物を少なくとも含有することを特徴とする正孔注入層用材料。
【請求項１１】
パーフルオロポリエーテル化合物が、パーフルオロポリエーテルのアミン塩化合物である請求の範囲第１０項に記載の正孔注入層用材料。
【請求項１２】
パーフルオロポリエーテル化合物におけるパーフルオロポリエーテル骨格が部分的に水素化された請求の範囲第１０項から第１１項のいずれかに記載の正孔注入層用材料。
【請求項１３】
パーフルオロポリエーテル化合物が、下記構造式（１）及び構造式（２）の少なくともいずれかで表される請求の範囲第１０項から第１２項のいずれかに記載の正孔注入層用材料。

$$R^1\text{——}Rf\text{——}R^2 \qquad \text{構造式（１）}$$

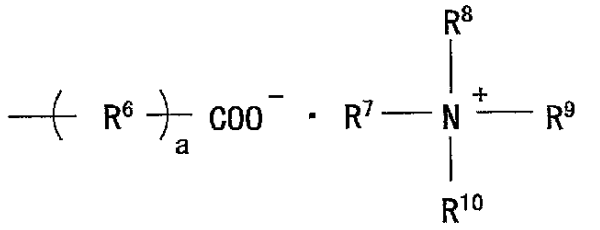
$$Rf\text{——}R^3 \qquad \text{構造式（２）}$$

ただし、前記構造式（１）及び構造式（２）中、R^1、R^2及びR^3は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子又は置換基を表す。Ｒｆは、下記構造式（３）で表されるパーフルオロポリエーテル骨格を表す。



構造式（３）

ただし、前記構造式（３）中、R^4及びR^5は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、一般式：$-C_pF_{2p+1}$（但し、ｐは、０以上の整数を表す。）を表す。ｎ及びｍは、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、０以上の整数を表す。ｘ及びｙは、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、１以上の整数を表す。
【請求項１４】
構造式（１）及び構造式（２）におけるR^1～R^3が、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、及び下記構造式（４）で表される基から選択される請求の範囲第１３項に記載の正孔注入層用材料。



構造式（４）

ただし、前記構造式（４）中、R^6は、炭化水素基を表す。ａは、０以上の整数を表す。R^7～R^{10}は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子又は炭化水素基を表す。

【請求項１５】
パーフルオロポリエーテル化合物の重量平均分子量が５００～１００００である請求の範囲第１０項から第１４項のいずれかに記載の正孔注入層用材料。

【請求項１６】
請求の範囲第１項から第９項のいずれかに記載の有機ＥＬ素子を用いたことを特徴とする有機ＥＬディスプレイ。

【請求項１７】
パッシブマトリクスパネル及びアクティブマトリクスパネルのいずれかである請求の範囲第１６項に記載の有機ＥＬディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、正孔注入量の向上が可能な正孔注入層用材料、より低電圧で同輝度を実現可能であり、負バイアスでのリーク電流が少なく信頼性の高い有機ＥＬ素子、及び該有機ＥＬ素子を用いた高性能な有機ＥＬディスプレイに関する。

【背景技術】

有機ＥＬ素子は、自発光、高速応答などの特徴を持ち、フラットパネルディスプレイへの適用が期待されており、特に、正孔輸送性の有機薄膜（正孔輸送層）と電子輸送性の有機薄膜（電子輸送層）とを積層した２層型（積層型）のものが報告されて以来（例えば、下記非特許文献１参照）、１０Ｖ以下の低電圧で発光する大面積発光素子として関心を集めている。前記積層型の有機ＥＬ素子は、正極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／負極、を基本構成とし、このうち発光層は、前記２層型の場合のように前記正孔輸送層又は前記電子輸送層にその機能を兼ねさせてもよい。

従来より、前記有機ＥＬ素子における正極は、導電性を有する透明な化合物で形成されており、このような化合物としてインジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）が多用されてきた。ところが、ＩＴＯ等で形成した正極上に発光層を直接成膜して得た有機ＥＬ素子においては、正孔注入量が不十分であり、低電圧で動作しないという問題があった。

このため、前記正極の表面を、酸素中でのＵＶ照射や酸素プラズマにより酸化させることにより、正孔注入量を向上させ、前記有機ＥＬ素子を低電圧で動作させる試みがなされている。また、銅フタロシアニン（ＣｕＰｃ）層等で形成した正孔注入層を正孔輸送層と正極との間に設けることにより、正孔注入量を向上させ、前記有機ＥＬ素子を低電圧で動作させる提案もなされている（例えば、下記特許文献１参照）。更に、前記有機ＥＬ素子における正極として、基板上に導電層と正孔注入層としての炭化フッ素層とをこの順に有する多層電極の提案もなされている（例えば、下記特許文献２参照）。

しかしながら、これらの場合、正孔注入量の向上効果が未だ十分ではなく、負電圧を印加するとリーク電流が流れ、ダイオード特性が十分でなく、信頼性が十分でないという問題がある。また、隣接層との濡れ性が十分でない等の問題もある。正孔注入量を更に向上可能で、低電圧で動作可能であり、負電圧を印加した際のリーク電流が少なく、良好なダイオード特性を示し、隣接層との密着性が良好で層間剥離等が生ずることがなく、信頼性の高い有機ＥＬ素子は、未だ提供されていないのが現状である。

本発明は、従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち

、本発明は、正孔注入量の向上が可能な正孔注入層用材料、より低電圧で同輝度を実現可能であり、負バイアスでのリーク電流が少なく良好なダイオード特性を示し、信頼性の高い有機ＥＬ素子、及び該有機ＥＬ素子を用いた高性能な有機ＥＬディスプレイを提供することを目的とする。

【非特許文献１】　Ｃ．Ｗ．Ｔａｎｇ　ａｎｄ　Ｓ．Ａ．ＶａｎＳｌｙｋｅ，Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｐｈｙｓｉｃｓ　Ｌｅｔｔｅｒｓ　ｖｏｌ．５１，９１３（１９８７）

【特許文献１】　特開２０００－３０８６７号公報

【特許文献２】　特開平１１－２１９７９０号公報

【発明の開示】

前記課題を解決するために発明者らが鋭意検討した結果、以下の知見を得た。即ち、パーフルオロポリエーテル（ＰＦＰＥ）化合物を含有する正孔注入層を正極上に形成すると、正孔注入量を更に向上でき、低電圧で動作可能であり、逆方向の電圧に対してもリーク電流が流れ難く良好なダイオード特性を示し、クロストークの発生を効果的に抑制可能な有機ＥＬ素子が得られるという知見である。

本発明は、本発明者らによる前記知見に基づくものである。

本発明の正孔注入層用材料は、パーフルオロポリエーテル化合物を含有する。このため、該正孔注入層用材料を用いて形成した正孔注入層においては、他の材料を用いて形成した従来の正孔注入層に比し、正孔注入量が向上し、負バイアスでのリーク電流が少なく良好なダイオード特性を示す。

本発明の有機ＥＬ素子は、正極及び負極の間に正孔注入層を少なくとも含む有機薄膜層を有してなり、該正孔注入層がパーフルオロポリエーテル化合物を含有する。このため、該有機ＥＬ素子においては、該正孔注入層がその隣接層である正極及び正孔輸送層との濡れ性に富むので接着性が良好であり、層間剥離等が生ずることがなく、また、前記正孔注入層における正孔注入量が従来の有機ＥＬ素子における正孔注入層よりも多いため、より低電圧で同輝度を実現可能である。また、ささくれ立ち凹凸が目立つ前記正極の表面が前記正孔注入層により平滑化されるため、負バイアスでのリーク電流が少なく良好なダイオード特性を示し、正極－陰極間の電気的短絡が効果的に緩和される。その結果、該有機ＥＬ素子を用いて形成した有機ＥＬディスプレイにおいては、クロストークの発生がない。

ここで、前記有機ＥＬディスプレイにおけるクロストークの発生について説明する。前記有機ＥＬディスプレイのパッシブマトリクスにおける回路図である図１Ａにおいて、素子Ａのみを発光させる場合、素子Ｂは発光しない。これは、図１Ｂに示すような、図１Ａに示す回路と等価な回路を見ても明らかな通り、前記素子Ａを発光させる場合には、点線及び一点鎖線の経路で電流が流れる。このとき、前記一点鎖線の経路においては、前記素子Ｂだけが電流を流す方向が逆向きになっている（負方向での電圧に対して電流を流さない）ため、該素子Ｂがダイオードとして機能する結果、電流が流れず、該素子Ｂが発光することがない。ところが、該素子Ｂのダイオード特性が十分でなく（低く）、負電圧でのリーク電流が多いと、前記点線の経路のみならず前記一点鎖線の経路にも電流が流れてしまい、該素子Ｂが発光してしまう。前記素子Ａのみならず前記素子Ｂまでもが発光してしまう現象をクロストークという。このクロストークが生ずると、発光輝度が低下し、鮮明な画像が得られないという問題が生じる。

本発明の有機ＥＬ素子は、前記クロストークの発生が効果的に抑制されるので、より低電圧で同輝度が得られ、発光輝度に優れ、信頼性が高い。

本発明の有機ＥＬディスプレイは、本発明の前記有機ＥＬ素子を用いてなる。このため、該有機ＥＬディスプレイにおいては、前記クロストークの発生が効果的に抑制されるので、より低電圧で同輝度が得られ、発光輝度に優れ、信頼性が高い。

【図面の簡単な説明】

図１Ａは、有機ＥＬパネルにおけるクロストークモデルの回路図を示し、図１Ｂは、その等価回路を示す。

図２は、本発明の有機ＥＬ素子における層構成の一例を説明するための概略説明図である。

図３は、パッシブマトリクス方式の有機ＥＬディスプレイ（パッシブマトリクスパネル）の一構造例を説明するための概略説明図である。
図４は、図３に示すパッシブマトリクス方式の有機ＥＬディスプレイ（パッシブマトリクスパネル）における回路を説明するための概略説明図である。
図５は、アクティブマトリクス方式の有機ＥＬディスプレイ（アクティブマトリクスパネル）の一構造例を説明するための概略説明図である。
図６は、図５に示すアクティブマトリクス方式の有機ＥＬディスプレイ（アクティブマトリクスパネル）における回路を説明するための概略説明図である。
図７は、正孔注入層の膜厚とイオン化ポテンシャルとの関係を示すグラフである。
図８は、本発明の有機ＥＬ素子の各層におけるイオン化ポテンシャルの関係の一例を示す模式図である。
図９は、比較例１の有機ＥＬ素子における層構成の一例を説明するための概略説明図である。
図１０は、実施例１及び比較例１の各有機ＥＬ素子における電圧と発光輝度との関係を示すグラフである。
図１１は、実施例１及び比較例１の各有機ＥＬ素子における正電圧に対する電流量を示すグラフである。
図１２は、実施例１及び比較例１の各有機ＥＬ素子における負電圧に対する電流量を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

（正孔注入層用材料）

本発明の正孔注入層用材料は、パーフルオロポリエーテル化合物を含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してもよい。

－パーフルオロポリエーテル化合物－

前記パーフルオロポリエーテル化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、パーフルオロポリエーテル骨格を有するものが挙げられ、下記構造式（１）及び構造式（２）の少なくともいずれかで表されるものが好適に挙げられる。

$$R^1\text{——}Rf\text{——}R^2 \qquad \text{構造式（１）}$$

$$Rf\text{——}R^3 \qquad \text{構造式（２）}$$

ただし、前記構造式（１）及び構造式（２）中、R^1、R^2及びR^3は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子又は置換基を表す。

Ｒｆは、下記構造式（３）で表されるパーフルオロポリエーテル骨格を表し、部分的に水素化されていることが好ましく、例えば、該Ｒｆにおけるフッ素原子の一部（５０％以下）が水素原子で置換されていてもよい。

$$\left(\begin{array}{l} R^4 \\ | \\ CF-C_nF_{2n}-O \end{array}\right)_x \left(\begin{array}{l} R^5 \\ | \\ CF-C_mF_{2m}-O \end{array}\right)_y \qquad \text{構造式（３）}$$

ただし、前記構造式（３）中、R^4及びR^5は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、一般式：$-C_pF_{2p+1}$（但し、ｐは、０以上の整数を表し、０～１０が好ましい。）を表す。

ｎ及びｍは、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、０以上の整数を表し、０～１０が好ましい。

ｘ及びｙは、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、１以上の整数を表し、

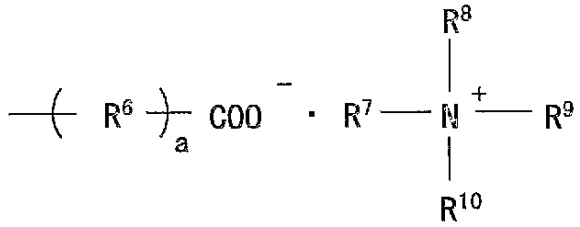
１～２００が好ましい。

前記Ｒｆで表されるパーフルオロポリエーテル骨格の具体例としては、下記表１に記載したものなどが好適に挙げられる。なお、表１中、ｐ、ｑ、ｌ、ｍ及びｎは、１以上の整数を表す。

＜表１＞

No.	パーフルオロポリーテル(Rf) 基の種類
1	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_q OCF_2$
2	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_q OCF_2$
3	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_q OCF_2$
4	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_q OCF_2$
5	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_q OCF_2$
6	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_q OCF_2$
7	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_q OCF_2$
8	$F(CF_2CF_2CF_2O)_n CF_2CF_2$
9	$F(CF_2CF_2CF_2O)_n CF_2CF_2$
10	$F(CF_2CF_2CF_2O)_n CF_2CF_2$
11	$F(CF_2CF_2CF_2O)_n CF_2CF_2$
12	$CF_3(OCFCF_2)_m(OCF_2)_l$ $\quad\quad\quad

ニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基、などが挙げられる。



構造式（４）

前記構造式（４）中、R^6は、炭化水素基を表し、例えば、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、などが挙げられる。なお、これらの基における水素原子の一部又は全部が、フッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子などで置換されていてもよい。

ａは、０以上の整数を表し、例えば、０～１０が好ましく、０～５がより好ましい。

R^7～R^{10}は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子又は炭化水素基を表す。なお、該炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、などが挙げられる。これらの基における水素原子の一部又は全部が、フッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基、アミノアルキル基、ホスホノ基などで置換されていてもよい。

前記構造式（４）で表される置換基の具体例としては、下記表２に示すものが好適に挙げられる。

＜表２＞

No.	R^7	R^8	R^9	R^{10}
1	$C_{18}H_{37}$	H	H	H
2	$C_{16}H_{33}$	H	H	H
3	$C_{14}H_{29}$	H	H	H
4	$C_{12}H_{25}$	H	H	H
5	$C_{18}H_{35}$	H	H	H
6	iso-$C_{18}H_{37}$	H	H	H
7	$C_{18}H_{31}$	H	H	H
8	$C_{18}H_{37}$	CH_3	CH_3	H
9	C_6H_5（PHENYL）	H	H	H
10	$C_{12}H_{25}$	CH_3	CH_3	CH_3
11	$C_{24}H_{49}$	H	H	H
12	$C_{18}H_{37}$	H	H	H
13	$CH_2=CHC_{16}H_{32}$	H	H	H
14	iso-$C_{18}H_{37}$	H	H	H

前記パーフルオロポリエーテル化合物としては、上述したもの以外に、例えば、該パーフルオロポリエーテル化合物とアミンとの反応生成物であるパーフルオロポリエーテルのアミン塩化合物、などが好適に挙げられる。

前記アミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミンのいずれであってもよく、第四級アンモニウム塩であってもよく、これらの中でもアルキル基を有するものが好ましく、炭素数が６以上のアルキル基を有するものがより好ましく、炭素数が１０以上のアルキル基を有するものが更に好ましい。

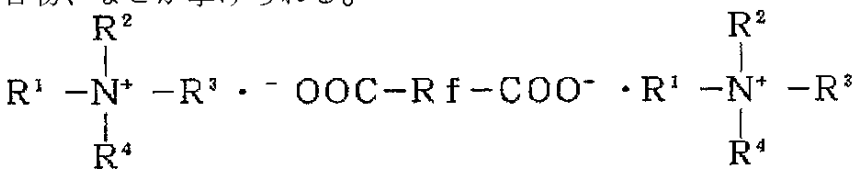
前記第一級アミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メチルアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、イソブチルアミン、ｔ－ブチルアミン、ｎ－ペンチルアミン、シクロペンチルアミン、イソペンチルアミン、ｎ－ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－デシルアミン、１－フェニルエチルアミン、２－フェニルエチルアミン、アリルアミン、２－ジメチルアミノエチルアミン、２－メトキシエチルアミン、などが挙げられる。

前記第二級アミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンアミン、ピペラジン、モルホリン、などが挙げられる。

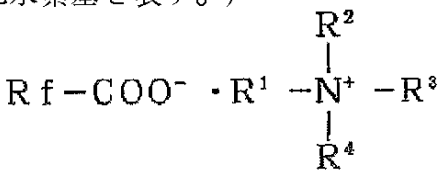
前記第三級アミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリアミルアミンなどのトリアルキルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール等のアルカノールアミン、トリエチレンジアミン等の脂肪族又は非芳香族環状アミン、ジメチルフェニルアミン、ジメチルベンジルアミン、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジメチルアニリン、ピリジン、ピコリン等の芳香族アミン、１，８－ジアザビシクロ（５．４．０）ウンデセン－１等の脂環式アミン、などが挙げられる。

前記第四級アンモニウム塩としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、テトラアルキルアンモニウムハライド（例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド等のテトラＣ１～６（炭素数１～６を表す）アルキルアンモニウムハライド）、トリアルキルアラルキルアンモニウムハライド（例えば、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリプロピルベンジルアンモニウムクロライドなどのトリＣ１～６アルキル－Ｃ７～１０アラルキルアンモニウムハライド）、Ｎ－アルキルピリジニウムハライド（例えば、Ｎ－メチルピリジニウムクロライドなど）、などが挙げられる。

前記パーフルオロポリエーテルのアミン塩化合物の具体例としては、両末端にカルボキシル基を有する下記パーフルオロポリエーテル（以下、多官能パーフルオロポリエーテルと称する。）とアミンとの反応化合物、片側の末端にのみカルボキシル基を有する下記パーフルオロポリエーテル（以下、単官能パーフルオロポリエーテルと称する。）とアミンと反応化合物、などが挙げられる。



（但し、式中Ｒｆはパーフルオロポリエーテル鎖を示す。また、Ｒ^{1}，Ｒ^{2}，Ｒ^{2} Ｒ^{4}はそれぞれ水素或いは炭化水素基を表す。）



（但し、式中Ｒｆはパーフルオロポリエーテル鎖を示す。また、R^1，R^2，R^3，R^4はそれぞれ水素或いは炭化水素基を表す。）

なお、前記パーフルオロポリエーテルのアミン塩化合物においては、前記パーフルオロポリエーテル骨格が部分的に水素化されていてもよく、例えば、該パーフルオロポリエーテル骨格におけるフッ素原子の一部（５０％以下）が水素原子で置換されていてもよい。

前記パーフルオロポリエーテルのアミン塩化合物は、前記パーフルオロポリエーテルと、アミン又はジアミンとを用い、以下の方法により簡単に合成することができる。即ち、単官能パーフルオロポリエーテル又は多官能パーフルオロポリエーテルと、アミン又はジアミンとを混合し、用いた該アミン又はジアミンの融点以上の温度（前記アミンとしてステアリルアミンを用いた場合には６０℃）で加熱することにより、合成することができる。

前記パーフルオロポリエーテル化合物の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、５００～１００００が好ましく、１０００～６０００がより好ましい。

前記重量平均分子量が、５００未満であると、正孔注入量の増加効果が十分に得られないことがあり、１００００を超えると、有機溶媒への溶解性が減少し、成膜性が低下することがある。

前記パーフルオロポリエーテル化合物としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよく、該市販品としては、例えば、アウジモント（株）製　商品名Ｚ－ｄｏｌ　１０００、Ｚ－ｄｏｌ　２０００、Ｚ－ｄｏｌ　４０００、などが好適に挙げられる。

本発明の正孔注入層用材料は、各種分野において好適に使用することができ、ＬＥＤ（発光ダイオード）、有機ＥＬ素子等に好適に使用することができ、以下の本発明の有機ＥＬ素子における正孔注入層に特に好適に使用することができる。

（有機ＥＬ素子）

本発明の有機ＥＬ素子は、正極及び負極の間に正孔注入層を少なくとも含む有機薄膜層を有してなり、該正孔注入層が、前記パーフルオロポリエーテル化合物を含有する。

前記有機薄膜層としては、前記正孔注入層を少なくとも有すること以外は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、正孔輸送層、正孔ブロッキング層、発光層、電子輸送層、電子注入層、などを有していてもよい。

本発明の有機ＥＬ素子における層構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、以下の（１）～（１３）、即ち（１）正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、（２）正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／負極、（３）正極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、（４）正極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／負極、（５）正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／電子注入層／負極、（６）正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／負極、（７）正極／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／電子注入層／負極、（８）正極／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／負極、（９）正極／正孔注入層／正孔輸送層兼発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、（１０）正極／正孔注入層／正孔輸送層兼発光層／電子輸送層／負極、（１１）正極／正孔輸送層兼発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、（１２）正極／正孔輸送層兼発光層／電子輸送層／負極、（１３）正極／正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層／負極、などが好適に挙げられる。なお、前記有機ＥＬ素子が前記正孔ブロッキング層を有する場合には、前記（１）～（１３）において、前記発光層と前記電子輸送層との間に該正孔ブロッキング層が配置される層構成が好適に挙げられる。

これらの層構成の内、前記（６）正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／負極の態様を図示すると、図２に示す通りであり、有機ＥＬ素子１０は、ガラス基板１２上に形成された正極１４（例えばＩＴＯ電極）と、正孔注入層１６と、正孔輸送層１８と、電子輸送層兼発光層２０と、負極２２（例えばＡｌ－Ｌｉ電極）とをこの順に積層してなる層構成である。なお、正極１４（例えばＩＴＯ電極）と負極２２（例えばＡｌ－Ｌ

ｉ電極）とは電源を介して互いに接続されている。正孔注入層１６と正孔輸送層１８と電子輸送層兼発光層２０とで前記有機薄膜層が形成されている。

－正極－

前記正極としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記正孔注入層に、正孔（キャリア）を供給することができるものが好ましい。

前記正極の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、これらの中でも仕事関数が４ｅＶ以上の材料が好ましい。

前記正極の材料の具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、これらとＩＴＯとの積層物、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、導電性金属酸化物が好ましく、生産性、高伝導性、透明性などの観点からはＩＴＯが特に好ましい。

前記正極の厚みとしては、特に制限はなく、材料等により適宜選択可能であるが、１～５０００ｎｍが好ましく、２０～２００ｎｍがより好ましい。

前記正極は、通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等のガラス、透明樹脂等の基板上に形成される。

前記基板として前記ガラスを用いる場合、該ガラスからの溶出イオンを少なくする観点からは、前記無アルカリガラス、シリカなどのバリアコートを施した前記ソーダライムガラスが好ましい。

前記基板の厚みとしては、機械的強度を保つのに充分な厚みであれば特に制限はないが、該基材としてガラスを用いる場合には、通常０．２ｍｍ以上であり、０．７ｍｍ以上が好ましい。

前記正極は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、ＭＢＥ（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、ＬＢ法、印刷法、転写法、化学反応法（ゾルーゲル法など）により該ＩＴＯの分散物を塗布する方法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

前記正極は、洗浄、その他の処理を行うことにより、該有機ＥＬ素子の駆動電圧を低下させたり、発光効率を高めることも可能である。前記その他の処理としては、例えば、前記正極の素材がＩＴＯである場合には、ＵＶ－オゾン処理、プラズマ処理などが好適に挙げられる。

－正孔注入層－

前記正孔注入層は、電界印加時に前記正極から正孔を注入し、前記正孔輸送層へ輸送する機能などを有する。

前記正孔注入層におけるイオン化ポテンシャルとしては、図７に示すように、前記正極におけるイオン化ポテンシャルと、前記正孔輸送層のＨＯＭＯ（最高被占分子軌道）におけるイオン化ポテンシャルとの間に位置すること、即ち、前記正極におけるイオン化ポテンシャルよりも小さく、前記正孔輸送層におけるＨＯＭＯ（最高被占分子軌道）のイオン化ポテンシャルよりも大きいことが好ましい。この場合、前記正孔を前記正孔から前記有機薄膜層に注入する際のエネルギー障壁が小さくなり、正電圧に対する電流が良く流れ、発光効率が向上する点で有利である。なお、前記イオン化ポテンシャルとは、原子又は分子の基底状態から１個の電子を無限遠に引き離すのに要するエネルギー、即ちイオン化エネルギーを電子ボルトの単位で表した数値を意味する。

前記正孔注入層におけるイオン化ポテンシャルの具体的な値としては、前記正孔注入層の厚みに応じて異なり一概に規定することができないが、４．８～５．６ｅＶ程度が好ましい。

なお、前記イオン化ポテンシャルは、公知のイオン化ポテンシャル測定装置を用いて測

定することができる。

前記正孔注入層は、前記パーフルオロポリエーテル化合物を含有してなり、本発明の前記正孔注入層用材料で形成されているのが好ましい。

前記正孔注入層が、本発明の前記正孔注入層用材料で形成されていると、該正孔注入層の前記イオン化ポテンシャルを上述のように好ましい範囲内に容易に制御することができ、また、該正孔注入層との隣接層（前記正極及び前記正孔輸送層）との濡れ性に富み密着性が良好である点で有利である。

前記正孔注入層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、ＭＢＥ（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、ＬＢ法、印刷法、転写法、などの方法により好適に形成することができる。

前記蒸着法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、真空蒸着法、抵抗加熱蒸着、化学蒸着法、物理蒸着法、などが挙げられる。該化学蒸着法としては、例えば、プラズマＣＶＤ法、レーザーＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、ガスソースＣＶＤ法などが挙げられる。

前記湿式製膜法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、インクジェット法、スピンコート法、ニーダーコート法、バーコート法、ブレードコート法、キャスト法、ディップ法、カーテンコート法、などが挙げられる。

前記湿式製膜法の場合、前記正孔注入層の材料を樹脂成分と共に溶解乃至分散させた溶液を用いる（塗布等する）ことができ、該樹脂成分としては、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ＡＢＳ樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、などが挙げられる。

前記湿式製膜法による前記正孔注入層の形成は、例えば、前記正孔注入層用材料及び必要に応じて用いる前記樹脂材料を溶剤に溶解した溶液（塗布液）を用いて塗布、乾燥等することにより、好適に行うことができる。

なお、前記溶剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、また市販品を好適に使用することができ、例えば、ＦＣ７７（３Ｍ社製）、Ｖｅｒｔｒｅｌ　ＸＦ（デュポン社製）などが挙げられる。

前記正孔注入層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、１０ｎｍ以下が好ましく、０．１～１０ｎｍがより好ましい。

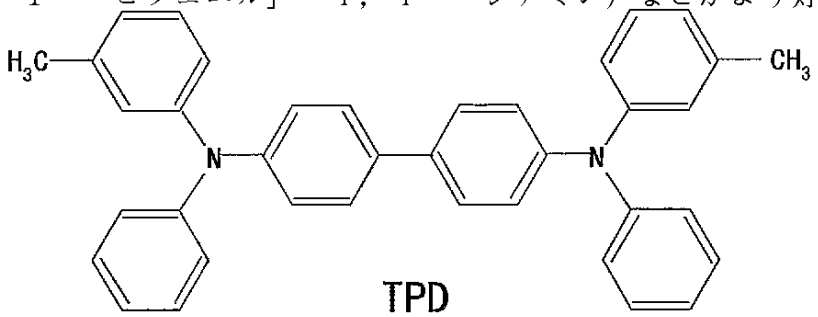
前記正孔注入層の厚みが１０ｎｍを超えると、前記発光層に正孔がスムーズに流れなくなることがある。

－正孔輸送層－

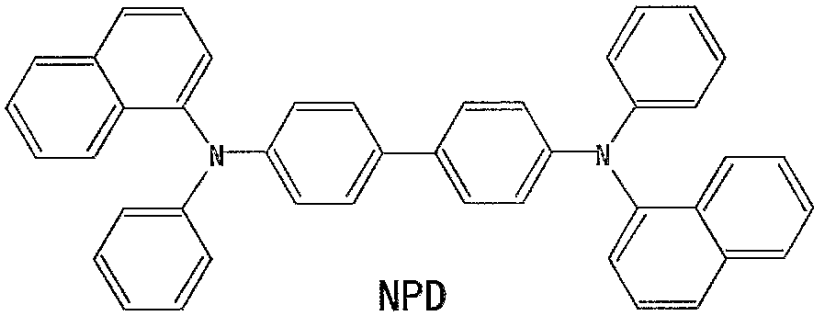
前記正孔輸送層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、電界印加時に前記正孔注入層からの正孔を輸送する機能を有しているものが好ましい。

前記正孔輸送層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、芳香族アミン化合物、カルバゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（Ｎ－ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー及びポリマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー及びポリマー、カーボン膜、などが挙げられる。なお、これらの正孔輸送層の材料を前記発光層の材料と混合して製膜すると正孔輸送層兼発光層を形成することができる。

これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよく、これらの中でも、芳香族アミン化合物が好ましく、具体的には、下記式で表されるＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビス（３－メチルフェニル）－［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジアミン）、下記式で表されるＮＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジナフチル－Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジアミン）などがより好ましい。



TPD



NPD

前記正孔輸送層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、通常１～５００ｎｍであり、１０～１００ｎｍが好ましい。

前記正孔輸送層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、ＭＢＥ（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、ＬＢ法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

－発光層－

前記発光層は、電界印加時に前記正極、前記正孔注入層、前記正孔輸送層等から正孔を注入することができ、前記負極、前記電子注入層、前記電子輸送層等から電子を注入することができ、更に該正孔と該電子との再結合の場を提供し、該再結合の際に生ずる再結合エネルギーにより、所望の発光色に発色する発光材料を含有する。

前記発光材料としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、緑色発光材料、青色発光材料、黄色発光材料、赤色発光材料などが挙げられる。

前記緑色発光材料としては、緑色発光可能なものであれば特に制限はなく、例えば、アルミキノリウム錯体、ベンゾキノリノールＢｅ錯体、などが挙げられる。

前記青色発光材料としては、青色発光可能なものであれば特に制限はなく、例えば、ベンゾオキサゾールＺｎ錯体、キノリノール系錯体、などが挙げられる。

前記黄色発光材料としては、黄色発光可能なものであれば特に制限はなく、例えば、８－キノリノールのＺｎとの４配位錯体、などが挙げられる。

前記赤色発光材料としては、赤色発光可能なものであれば特に制限はなく、例えば、ＤＣＭ色素（Ｃ．Ｗ．Ｔａｎｇ，Ｓ．Ａ．ＶａｎＳｌｙｋｅ，ａｎｄ Ｃ．Ｈ．Ｃｈｅｎ，Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ Ｌｅｔｔｅｒｓ ｖｏｌ．６５，３６１０（１９８９

））、赤色蛍光発光性を有するポルフィン化合物又はポルフィリン化合物（特開平９－１３０２４号公報、特開平９－２９６１６６号公報、特開平１１－２５１０６１号公報、特開平１１－２５１０６２号公報、国際公開番号ＷＯ９８／００４７４号公報）、赤色蛍光発光性を有するビスアンスレン化合物（特開平１１－１４４８６８号公報）、などが挙げられる。

前記発光層は、公知の方法に従って形成することができるが、例えば、蒸着法、湿式製膜法、ＭＢＥ（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、分子積層法、ＬＢ法、印刷法、転写法、などにより好適に形成することができる。

前記発光層の厚みとしては、１～５０ｎｍが好ましく、３～２０ｎｍがより好ましい。

前記発光層の厚みが、前記好ましい数値範囲であると、該有機ＥＬ素子により発光される光の発光効率・発光輝度・色純度が十分であり、前記より好ましい数値範囲であるとそれが顕著である点で有利である。

前記発光層は、前記正孔輸送層、前記電子輸送層などの機能を併有する発光層兼電子輸送層、発光層兼正孔輸送層等として設計されてもよい。

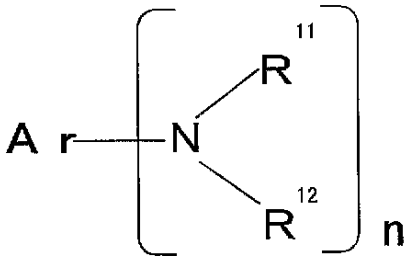
前記発光層、あるいは前記発光層兼電子輸送層、発光層兼正孔輸送層等は、ゲスト材料として前記発光材料を含有し、該ゲスト材料以外に、発光波長が該ゲスト材料の光吸収波長付近にあるホスト材料を更に含有しているのが好ましい。なお、該ホスト材料は、通常、前記発光層に含有されるが、前記正孔輸送層、前記電子輸送層等に含有されていてもよい。

前記ゲスト材料と前記ホスト材料とを併用する場合、有機ＥＬ発光が生ずる際、まず、前記ホスト材料が励起される。そして、該ホスト材料の発光波長と、前記ゲスト材料の吸収波長とが重なり合うので、該ホスト材料から該ゲスト材料へと励起エネルギーが効率的に移動し、該ホスト材料は発光することなく基底状態に戻り、励起状態となった該ゲスト材料のみが励起エネルギーを光として放出するため、発光効率・色純度等に優れる。

また、一般に薄膜中に発光分子が単独又は高濃度で存在する場合には、発光分子同士が接近することにより発光分子間で相互作用が生じ、「濃度消光」と呼ばれる発光効率低下現象が起こるが、前記ゲスト材料と前記ホスト材料とを併用する場合、前記ゲスト化合物が、前記ホスト化合物中に比較的低濃度で分散されているので、前記「濃度消光」が効果的に抑制され、発光効率に優れる点で有利である。更に、前記ゲスト材料と前記ホスト材料とを前記発光層において併用する場合には、前記ホスト材料が一般に成膜性に優れるので、発光特性を維持しつつ成膜性に優れる点で有利である。

前記ホスト材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、発光波長が該ゲスト材料の光吸収波長付近にあるものが好ましく、例えば、低分子系ホスト材料、高分子系ホスト材料などが挙げられる。

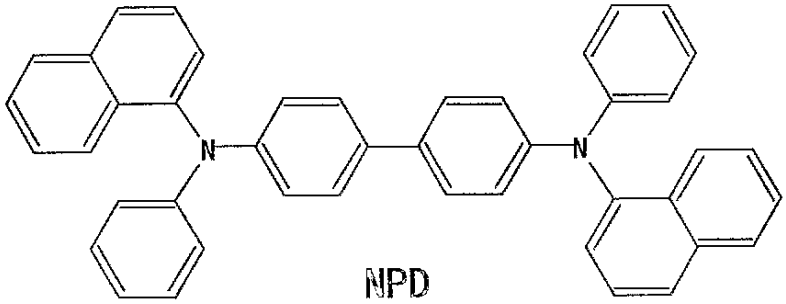
前記低分子系ホスト材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、４，４’－ビス（２，２’－ジフェニルビニル）－１，１’－ビフェニル（ＤＰＶＢｉ）、ｐ－セシキフェニル（ｐ－ＳＰ）、１，３，６，８－テトラフェニルピレン（ｔｐｐｙ）、Ｎ，Ｎ’－ジナフチル－Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジアミン（ＮＰＤ）、オキシン錯体及びカルバゾール誘導体から選択されるのが好ましく、下記構造式（５）で表される芳香族アミン誘導体、下記構造式（７）で表されるカルバゾール誘導体、下記構造式（９）で表されるオキシン錯体、下記構造式（１１）で表される１，３，６，８－テトラフェニルピレン化合物、下記構造式（１３）で表される４，４’－ビス（２，２’－ジフェニルビニル）－１，１’－ビフェニル（ＤＰＶＢｉ）（主発光波長＝４７０ｎｍ）、下記構造式（１４）で表されるｐ－セシキフェニル（主発光波長＝４００ｎｍ）、下記構造式（１５）で表される９，９’－ビアントリル（主発光波長＝４６０ｎｍ）、などが好適に挙げられる。



構造式（5）

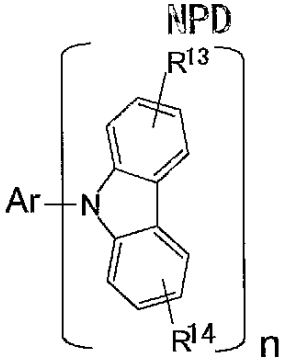
前記構造式（５）中、ｎは、２又は３の整数を表す。Ａｒは、２価若しくは３価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。Ｒ１１及びＲ１２は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、１価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。前記１価の芳香族基又は複素環式芳香族基としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。

前記構造式（５）で表される芳香族アミン誘導体の中でも、下記構造式（６）で表されるＮ，Ｎ’－ジナフチル－Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジアミン（ＮＰＤ）（主発光波長＝４３０ｎｍ）及びその誘導体が好ましい。



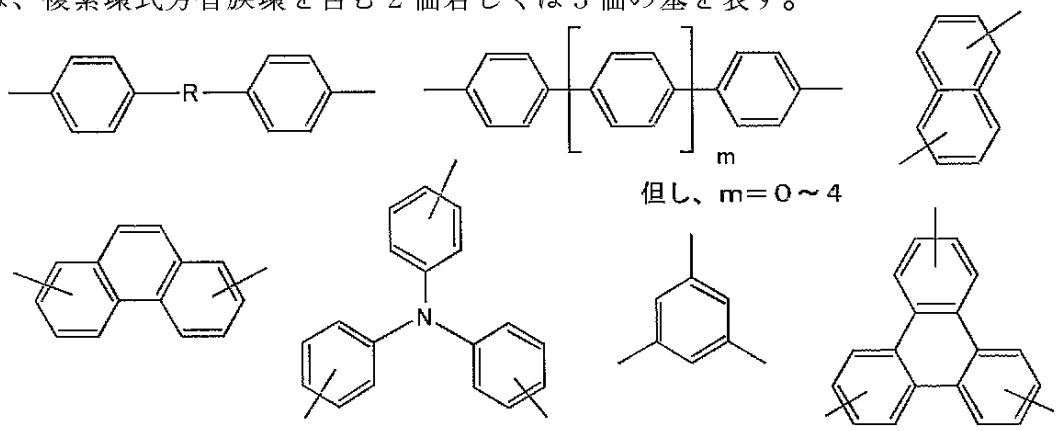
構造式（6）

NPD



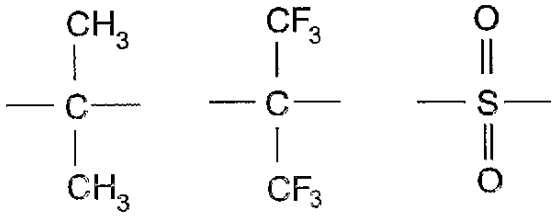
構造式（7）

前記構造式（７）中、Ａｒは、以下に示す、芳香族環を含む２価若しくは３価の基、又は、複素環式芳香族環を含む２価若しくは３価の基を表す。



但し、m＝０～４

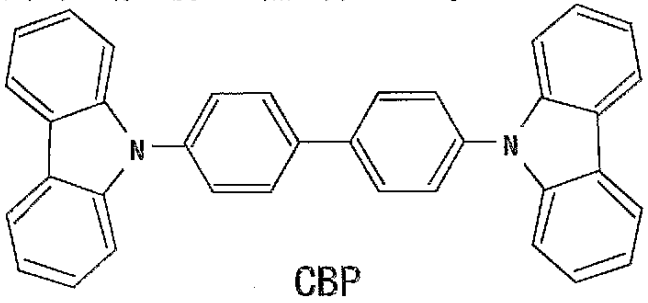
これらは、非共役性の基で置換されていてもよく、また、Ｒは、連結基を表し、例えば以下のものが好適に挙げられる。



前記構造式（７）中、Ｒ^{13}及びＲ^{14}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素環基、又は芳香族複素環基を表し、これらは置換基で更に置換されていてもよい。

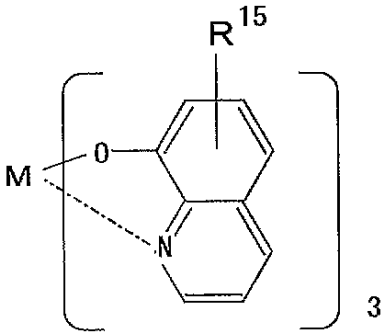
前記構造式（７）中、ｎは、整数を表し、２又は３が好適に挙げられる。

前記構造式（７）で表される芳香族アミン誘導体の中でも、Ａｒが、ベンゼン環が単結合を介して２つ連結された芳香族基であり、Ｒ^{13}及びＲ^{14}が水素原子であり、ｎ＝２であるもの、即ち、下記構造式（８）で表される４，４’－ビス（９－カルバゾリル）－ビフェニル（ＣＢＰ）（主発光波長＝３８０ｎｍ）及びその誘導体から選択されるものが、発光効率等に特に優れる点で好ましい。



CBP

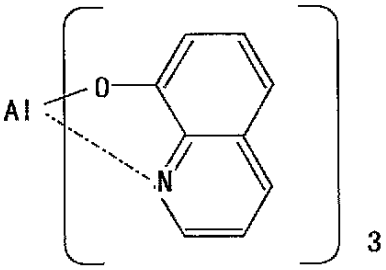
構造式（8）



構造式（9）

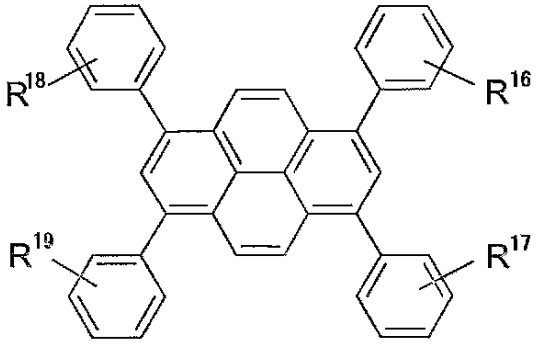
ただし、前記構造式（９）中、Ｒ^{15}は、水素原子又は一価炭化水素基を表す。

前記構造式（９）で表されるオキシン錯体の中でも、下記構造式（１０）で表されるアルミニウムキノリン錯体（Ａｌｑ）（主発光波長＝５３０ｎｍ）が好ましい。



Alq

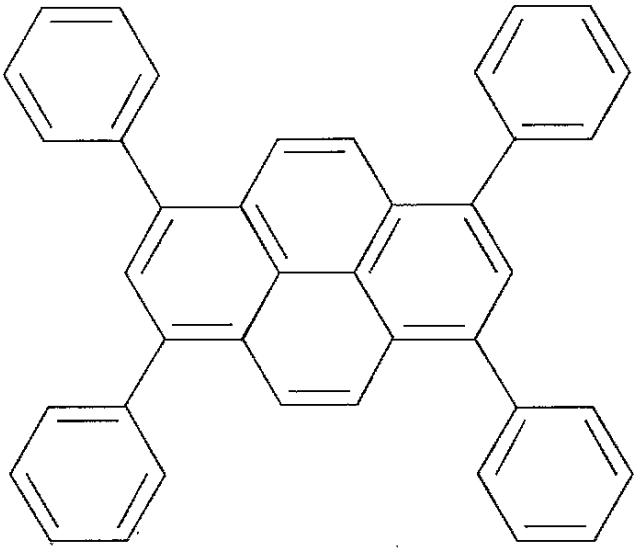
構造式（10）



構造式（11）

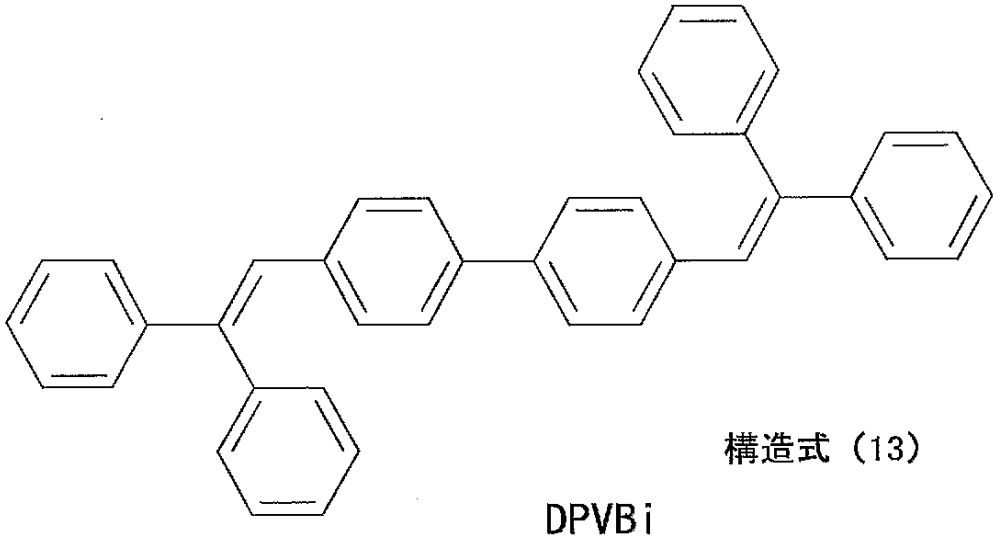
ただし、前記構造式（１１）中、Ｒ^{16}～Ｒ^{19}は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表す。該置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基が好適に挙げられ、これらは更に置換基で置換されていてもよい。

前記構造式（１１）で表される１，３，６，８－テトラフェニルピレンの中でも、Ｒ^{16}～Ｒ^{19}が水素原子である、即ち、下記構造式（１２）で表される１，３，６，８－テトラフェニルピレン（主発光波長＝４４０ｎｍ）が、発光効率等に特に優れる点で好ましい。



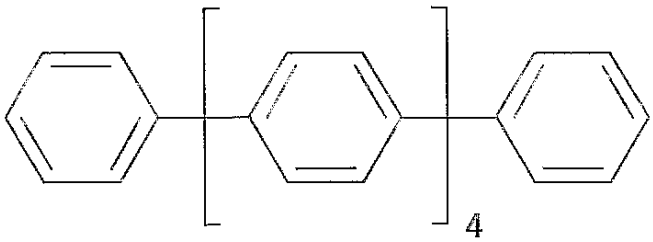
構造式（12）

1，3，6，8－テトラフェニルピレン



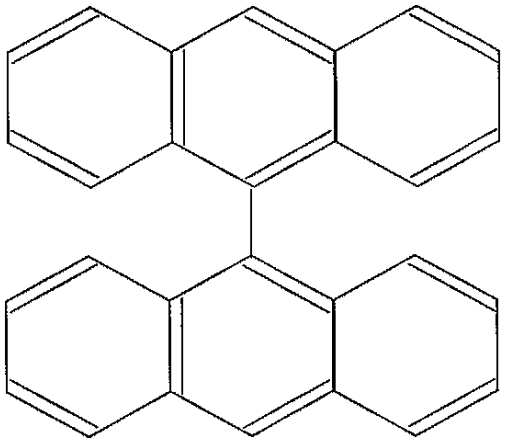
構造式（13）

DPVBi



構造式（14）

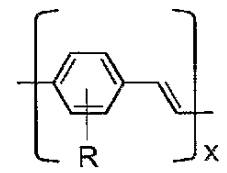
P－セキシフェニル



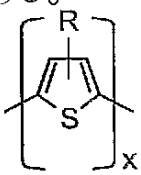
９，９’－ビアントリル

構造式（15）

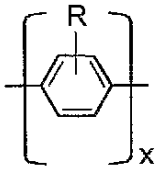
前記高分子系ホスト材料としては、下記構造式で表されるポリパラフェニレンビニレン（ＰＰＶ）、ポリチオフェン（ＰＡＴ）、ポリパラフェニレン（ＰＰＰ）、ポリビニルカルバゾール（ＰＶＣｚ）、ポリフルオレン（ＰＦ）、ポリアセチレン（ＰＡ）、これらの誘導体、などが挙げられ、これらの中でも、下記構造式（１６）で表されるポリビニルカルバゾール（ＰＶＣｚ）が好適である。



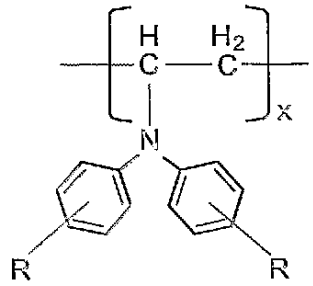
PPV derivatives



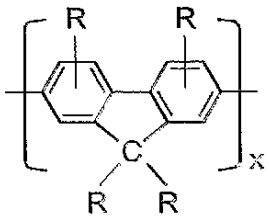
PAT derivatives



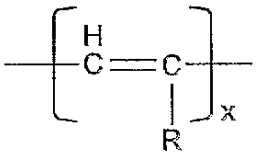
PPP derivatives



PVCz derivatives

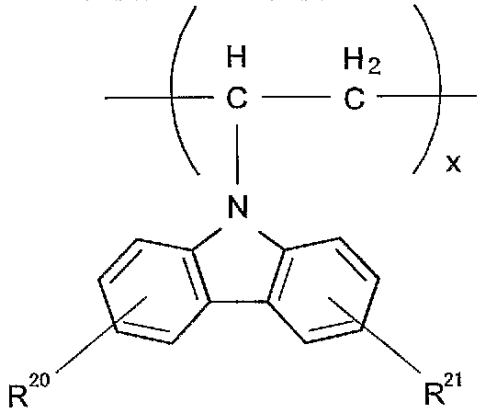


PF derivatives



PA derivatives

ただし、Ｒは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子や硫黄原子を含んでいてもよいアリール基、アリールオキシ基を表し、これらは置換基で更に置換されていてもよい。ｘは、整数を表す。



構造式（16）

ただし、前記構造式（１６）中、Ｒ^{20}及びＲ^{21}は、環状構造の任意の位置に付与さ

れたそれぞれ複数の置換基を表し、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子や硫黄原子を含んでいてもよいアリール基、アリールオキシ基を表し、これらは置換基で更に置換されていてもよい。該R^{20}及びR^{21}は、互いに連結して、窒素原子、硫黄原子、酸素原子を含んでいてもよい芳香族環を形成してもよく、これらは置換基で更に置換されていてもよい。ｘは、整数を表す。

－正孔ブロッキング層－

前記正孔ブロッキング層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記正極から注入された正孔を障壁する機能を有しているものが好ましい。

前記正孔ブロッキング層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記有機ＥＬ素子が前記正孔ブロッキング層を有していると、正極側から輸送されてきた正孔が該正孔ブロッキング層でブロックされ、負極から輸送されてきた電子は該正孔ブロッキング層を通過して前記発光層に到達することにより、該発光層で効率良く電子と正孔との再結合が生じるため、該発光層以外の有機薄膜層での前記正孔と前記電子との再結合を防ぐことができ、目的とする発光材料からの発光が効率的に得られ、色純度等の点で有利である。

前記正孔ブロッキング層は、前記発光層と前記電子輸送層との間に配置されるのが好ましい。

前記正孔ブロッキング層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常１～５００ｎｍ程度であり、１０～５０ｎｍが好ましい。

前記正孔ブロッキング層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

前記正孔ブロッキング層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、ＭＢＥ（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、ＬＢ法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

－電子輸送層－

前記電子輸送層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記負極からの電子を輸送する機能、前記正極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものが好ましい。

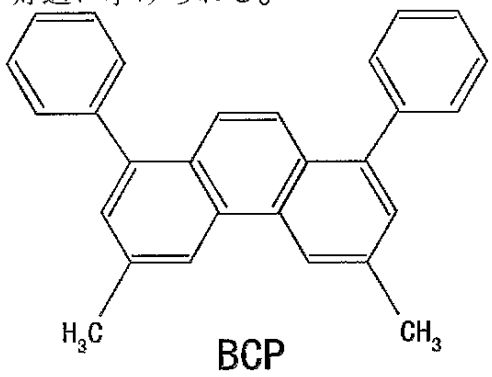
前記電子輸送層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記アルミニウムキノリン錯体（Ａｌｑ）等のキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体など、などが挙げられる。なお、これらの電子輸送層の材料を前記発光層の材料と混合して製膜すると電子輸送層兼発光層を形成することができ、更に前記正孔輸送層の材料も混合させて製膜すると電子輸送層兼正孔輸送層兼発光層を形成することができ、この際、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート等のポリマーを使用することができる。

前記電子輸送層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常１～５００ｎｍ程度であり、１０～５０ｎｍが好ましい。

前記電子輸送層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

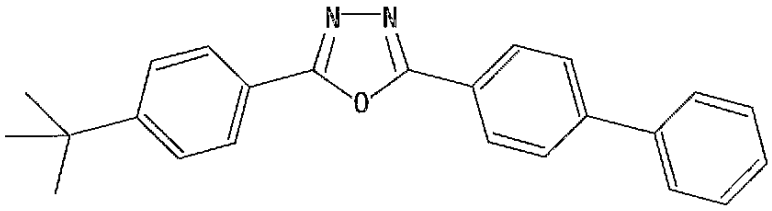
この場合、前記発光層に隣接する該電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、前記有発光材料よりも光吸収端が短波長である電子輸送材料を用いることが、有機ＥＬ素子中の発光領域を前記発光層に限定し、前記電子輸送層からの余計な発光を防ぐ観点からは好ましい。前記電子輸送材料としては、例えば、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などが挙げられ、下記構造式（１７）で表される２，９－ジメチル－４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン（ＢＣＰ）や、以下に示す化

合物などが好適に挙げられる。

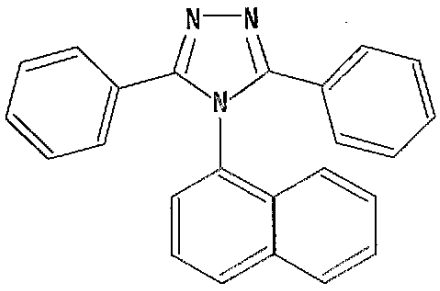


BCP

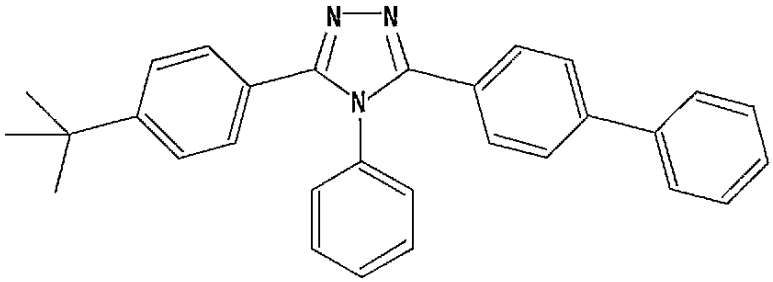
構造式（17）



2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニルイル)
-1,3,4-オキサジアゾール



3-フェニル-4-(1-ナフチル)
-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール



3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル
-5-(4'-ビフェニルイル)-1,2,4-トリアゾール

前記電子輸送層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、

反応性スパッタリング法、ＭＢＥ（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、ＬＢ法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

－電子注入層－

前記電子注入層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記負極からの電子を注入し、電子輸送層へ輸送する機能、を有しているものが好ましい。

前記電子注入層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属フッ化物、フッ化ストロンチウム等のアルカリ土類金属フッ化物、などが挙げられる。

前記電子注入層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常０．１～１０ｎｍ程度であり、０．５～２ｎｍが好ましい。

前記電子注入層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、ＭＢＥ（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、ＬＢ法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

－負極－

前記負極としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記有機薄膜層に、具体的には該有機薄膜層が前記発光層のみを有する場合には該発光層に、該有機薄膜層が更に前記電子輸送層を有する場合には該電子輸送層に、該有機薄膜層及び該負極間に電子注入層を有する場合には該電子注入層に、電子を供給することができるものが好ましい。

前記負極の材料としては、特に制限はなく、前記電子輸送層、前記発光層などの該負極と隣接する層乃至分子との密着性、イオン化ポテンシャル、安定性等に応じて適宜選択することができ、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられる。

前記負極の材料の具体例としては、アルカリ金属（例えばＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓなど）、アルカリ土類金属（例えばＭｇ、Ｃａなど）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウムーカリウム合金又はそれらの混合金属、リチウムーアルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウムー銀合金又はそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、これらの合金、などが挙げられる。

これらは１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、仕事関数が４ｅＶ以下の材料が好ましく、アルミニウム、リチウムーアルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウムー銀合金又はそれらの混合金属、などがより好ましい。

前記負極の厚みとしては、特に制限はなく、該負極の材料等に応じて適宜選択することができるが、１～１００００ｎｍが好ましく、２０～２００ｎｍがより好ましい。

前記負極は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、ＭＢＥ（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、ＬＢ法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

前記負極の材料として２種以上を併用する場合には、該２種以上の材料を同時に蒸着し、合金電極等を形成してもよいし、予め調製した合金を蒸着させて合金電極等を形成してもよい。

前記正極及び前記負極の抵抗値としては、低い方が好ましく、数百Ω／□以下であるのが好ましい。

－その他の層－

本発明の有機ＥＬ素子は、目的に応じて適宜選択したその他の層を有していてもよく、

該その他の層としては、例えば、保護層、などが好適に挙げられる。

前記保護層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、水分や酸素等の有機ＥＬ素子を劣化促進させる分子乃至物質が有機ＥＬ素子内に侵入することを抑止可能であるものが好ましい。

前記保護層の材料としては、例えば、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ａｕ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｎｉ等の金属、ＭｇＯ、ＳｉＯ、SiO_2、Al_2O_3、ＧｅＯ、ＮｉＯ、ＣａＯ、ＢａＯ、Fe_2O_3、Y_2O_3、TiO_2等の金属酸化物、ＳｉＮ、SiN_xO_y等の窒化物、MgF_2、ＬｉＦ、AlF_3、CaF_2等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも１種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率１％以上の吸水性物質、吸水率０．１％以下の防湿性物質などが挙げられる。

前記保護層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、ＭＢＥ（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

本発明の有機ＥＬ素子の発光効率としては、電圧１０Ｖ以下で発光することが望まれ、７Ｖ以下で発光するのが好ましく、５Ｖ以下で発光するのがより好ましい。

本発明の有機ＥＬ素子の発光輝度としては、印加電圧１０Ｖにおいて、１００ｃｄ／m^2以上であるのが好ましく、５００ｃｄ／m^2以上であるのがより好ましく、１０００ｃｄ／m^2以上であるのが特に好ましい。

本発明の有機ＥＬ素子は、例えば、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダ表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができるが、以下の本発明の有機ＥＬディスプレイに特に好適に使用することができる。

（有機ＥＬディスプレイ）

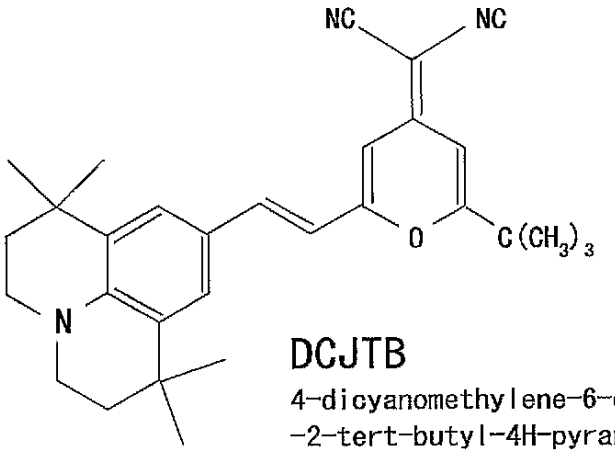
本発明の有機ＥＬディスプレイは、前記本発明の有機ＥＬ素子を用いたこと以外は特に制限はなく、公知の構成を適宜採用することができる。

前記有機ＥＬディスプレイは、単色発光のものであってもよいし、多色発光のものであってもよいし、フルカラータイプのものであってもよい。

前記有機ＥＬディスプレイをフルカラータイプのものとする方法としては、例えば「月刊ディスプレイ」、２０００年９月号、３３～３７ページに記載されているように、色の３原色（青色（Ｂ）、緑色（Ｇ）、赤色（Ｒ））に対応する光をそれぞれ発光する有機ＥＬ素子を基板上に配置する３色発光法、白色発光用の有機ＥＬ素子による白色発光をカラーフィルターを通して３原色に分ける白色法、青色発光用の有機ＥＬ素子による青色発光を蛍光色素層を通して赤色（Ｒ）及び緑色（Ｇ）に変換する色変換法、などが知られている。

前記３色発光法によりフルカラータイプの有機ＥＬディスプレイを製造する場合には、青色発光用の有機ＥＬ素子、赤色発光用の有機ＥＬ素子及び緑色発光用の有機ＥＬ素子が必要になる。

前記赤色発光用の有機ＥＬ素子としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば層構成が、ＩＴＯ（正極）／前記ＮＰＤ／下記式で表されるＤＣＪＴＢ　１％アルミニウムキノリン錯体（Ａｌｑ）／前記Ａｌｑ／Ａｌ－Ｌｉ（負極）、であるものなどが好適に挙げられる。前記ＤＣＪＴＢは、４－ｄｉｃｙａｎｏｍｅｔｈｙｌｅｎｅ－６－ｃｐ－ｊｕｌｏｌｉｄｉｎｏｓｔｙｒｙｌ－２－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌ－４Ｈ－ｐｙｒａｎである。なお、前記Ａｌｑは先に示した通りである。



DCJTB
4-dicyanomethylene-6-cp-julolidinostyryl
-2-tert-butyl-4H-pyran

前記緑色発光用の有機ＥＬ素子としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、層構成が、ＩＴＯ（正極）／前記ＮＰＤ／ジメチルキナクドリン　１％前記Ａｌｑ／前記Ａｌｑ／Ａｌ－Ｌｉ（負極）、であるものなどが好適に挙げられる。

前記青色発光用の有機ＥＬ素子としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば層構成が、ＩＴＯ（正極）／前記ＮＰＤ／前記ＤＰＶＢｉ／前記Ａｌｑ／Ａｌ－Ｌｉ（負極）、であるものなどが好適に挙げられる。

前記有機ＥＬディスプレイの態様としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、「日経エレクトロニクス」、Ｎｏ．７６５，２０００年３月１３日号、５５～６２ページに記載されているような、パッシブマトリクスパネル、アクティブマトリクスパネルなどが好適に挙げられる。

前記パッシブマトリクスパネルは、例えば、図３に示すように、ガラス基板１２上に、互いに平行に配置された帯状の正極１４（例えばＩＴＯ電極）を有し、正極１４上に、互いに順番に平行にかつ正極１４と略直交方向に配置された帯状の青色発光用の有機薄膜層２４、緑色発光用の有機薄膜層２６及び赤色発光用の有機薄膜層２８を有し、青色発光用の有機薄膜層２４、緑色発光用の有機薄膜層２６及び赤色発光用の有機薄膜層２８上に、これらと同形状の負極２２を有してなる。

前記パッシブマトリクスパネルにおいては、例えば、図４に示すように、複数の正極１４からなる正極ライン３０と、複数の負極２２からなる負極ライン３２とが互いに略直行方向に交差して回路が形成されている。各交差点に位置する、青色発光用、緑色発光用及び赤色発光用の各有機薄膜層２４、２６及び２８が画素として機能し、各画素に対応して有機ＥＬ素子３４が複数存在している。該パッシブマトリクスパネルにおいて、正極ライン３０における正極１４の１つと、負極ライン３２における負極２２の１つとに対し、定電流源３６により電流を印加すると、その際、その交差点に位置する有機薄膜層に電流が印加され、該位置の有機ＥＬ薄膜層が発光する。この画素単位の発光を制御することにより、容易にフルカラーの画像を形成することができる。

前記アクティブマトリクスパネルは、例えば、図５に示すように、ガラス基板１２上に、走査線、データライン及び電流供給ラインが碁盤目状に形成されており、碁盤目状を形成する走査線等に接続され、各碁盤目に配置されたＴＦＴ回路４０と、ＴＦＴ回路４０により駆動可能であり、各碁盤目中に配置された正極１４（例えばＩＴＯ電極）とを有し、正極１４上に、互いに順番に平行に配置された帯状の青色発光用の有機薄膜層２４、緑色発光用の有機薄膜層２６及び赤色発光用の有機薄膜層２８を有し、青色発光用の有機薄膜層２４、緑色発光用の有機薄膜層２６及び赤色発光用の有機薄膜層２８上に、これらを全部覆うようにして配置された負極２２を有してなる。青色発光用の有機薄膜層２４、緑色発光用の有機薄膜層２６及び赤色発光用の有機薄膜層２８は、それぞれ、正孔輸送層１６、発光層１８及び電子輸送層２０を有している。

前記アクティブマトリクスパネルにおいては、例えば、図６に示すように、複数平行に

設けられた走査線４６と、複数平行に設けられたデータライン４２及び電流供給ライン４４とが互いに直交して碁盤目を形成しており、各碁盤目には、スイッチング用ＴＦＴ４８と、駆動用ＴＦＴ５０とが接続されて回路が形成されている。駆動回路３８から電流を印加すると、碁盤目毎にスイッチング用ＴＦＴ４８と駆動用ＴＦＴ５０とが駆動可能となっている。そして、各碁盤目は、青色発光用、緑色発光用及び赤色発光用の各有機薄膜素子２４、２６及び２８が画素として機能し、該アクティブマトリクスパネルにおいて、横方向に配置された走査線４６の１つと、縦方向に配置された電流供給ライン４４とに対し、駆動回路３８から電流を印加すると、その際、その交差点に位置するスイッチング用ＴＦＴ４８が駆動し、それに伴い駆動用ＴＦＴ５０が駆動し、該位置の有機ＥＬ素子５２が発光する。この画素単位の発光を制御することにより、容易にフルカラーの画像を形成することができる。

本発明の有機ＥＬディスプレイは、例えば、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダ表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができる。

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例１】

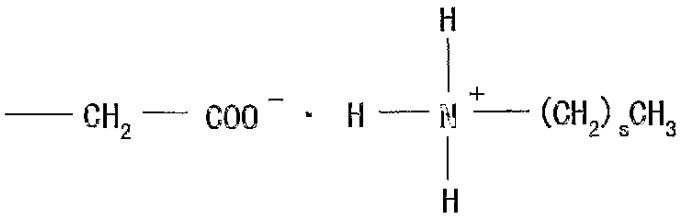
－有機ＥＬ素子の作製－

前記正極として、ＩＴＯ電極付きガラス基板を用い、これを水、アセトン及びイソプロピルアルコールにて超音波洗浄し、ＵＶオゾン処理した。

前記正孔注入層用材料として、下記式で表されるパーフルオロポリエーテル（ＰＦＰＥ）のアミン塩化合物（ＳＯＮＹ製、重量平均分子量：４０００）を用い、これを溶剤（ＦＣ７７（３M社製））に０．０２３質量％濃度に溶解させてなる正孔輸送層用塗布液中に、前記正極を浸漬し、引き上げ速度：１００mm／ｍｉｎにて引き上げることにより、前記ＩＴＯ上にディップ塗布にて厚みが０．８ｎｍの正孔注入層を形成した。

$$R^1-(CF_2-O)_x-(C_2F_4-O)_y-R^2$$

該式中、ｘ＝～２０、ｙ＝～２０、ｙ／ｘ＝１、である。R^1 及びR^2 は下記式で表される。



該式中、ｓ＝５である。

次に、α－ＮＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ｄｉ（１－ｎａｐｈｔｈｙｌ）－Ｎ，Ｎ’－ｄｉｐｈｅｎｙｌ－［１，１’－ｂｉｐｈｅｎｙｌ］－４，４’－ｄｉａｍｉｎｅ）を正孔輸送材料として用い、これを真空蒸着装置（真空度＝１×１０$^{-6}$ ｔｏｒｒ（１．３×１０$^{-4}$ Ｐａ）、基板温度＝室温）を用いて、前記正孔注入層上に蒸着速度が０．１ｎｍ／ｓの条件にて厚みが５０ｎｍとなるように前記正孔注入層上に蒸着して前記正孔輸送層を形成した。

次に、ｔｒｉｓ（８－ｈｙｄｒｏｘｙｑｕｉｎｏｌｉｏ）ａｌｕｍｉｎｕｍ（Alq_3）を蒸着速度０．１ｎｍ／ｓの条件にて厚みが５０ｎｍとなるように前記正孔輸送層上に蒸着して前記発光層兼電子輸送層を形成した。

そして、Ａｌ－Ｌｉ合金（Ｌｉの含有量＝０．５質量％）を蒸着速度０．２ｎｍ／ｓの条件にて厚みが５０ｎｍとなるように前記発光層兼電子輸送層上に蒸着して前記負極を形成した。

以上により、図２に示すような積層型の有機ＥＬ素子を作製した。

ここで、実施例１の有機ＥＬ素子において、パーフルオロポリエーテル（ＰＦＰＥ）の

アミン塩化合物で形成された前記正孔注入層の厚みを変化させ、そのイオン化ポテンシャルをイオン化ポテンシャル測定装置（ＡＣ－１、理研計器社製）を用いて測定した。結果を図７に示した。

図７の結果から、前記正孔注入層の厚みに応じて該正孔注入層のイオン化ポテンシャル値は変動するが、約５．２３ｅＶ～５．４４ｅＶの範囲内にあることが判った。

また、実施例１の有機ＥＬ素子について、イオン化ポテンシャル測定装置（ＡＣ－１、理研計器社製）を用いて、前記正極、前記正孔注入層、前記正孔輸送層、前記発光層兼電子輸送層、及び前記負極における各イオン化ポテンシャルの値を測定した。結果を図８に示した。

図８の結果から、前記正孔注入層（ＰＦＰＥ層）におけるイオン化ポテンシャルは、前記正極におけるイオン化ポテンシャルと、前記正孔輸送層のＨＯＭＯ（最高被占分子軌道）におけるイオン化ポテンシャルとの間に位置することが判った。

（比較例１）

実施例１において、正孔注入層を設けなかった以外は、実施例１と同様にして図９に示すような積層型の有機ＥＬ素子を作製した。

－発光輝度の測定－

実施例１及び比較例１における各有機ＥＬ素子について、前記ＩＴＯ電極（正極）及び前記Ａ１－Ｌｉ合金（負極）間に電圧を印加したところ、図１０に示すように、実施例１及び比較例１における各有機ＥＬ素子は、いずれも電圧４Ｖ以上で緑色発光が観察されたが、実施例１の有機ＥＬ素子の場合、比較例１の有機ＥＬ素子に比し、同じ電圧における発光輝度が高く、特に４～８Ｖの低電圧において良好な発光輝度を有することが判った。これは、実施例１の有機ＥＬ素子においては、前記正孔から前記有機薄膜層に正孔が注入される際のエネルギー障壁が小さいため、正電圧に対する電流が良く流れ、発光効率が向上したためと推測された。

－ダイオード特性の評価－

実施例１及び比較例１における各有機ＥＬ素子について、印加電圧と流れる電流値との関係を調べたところ、以下のような結果となった。即ち、実施例１の有機ＥＬ素子の場合、図１１に示すように、正電圧では比較例１の有機ＥＬ素子に比し、電流が多く流れ、正孔輸送性に優れていることが判った。また、図１２に示すように、負電圧では電流が流れず、良好なダイオード特性を有していることが判った。一方、比較例１の有機ＥＬ素子の場合、図１１に示すように、正電圧では電流が流れるものの実施例１の有機ＥＬ素子に比して少なく、正孔輸送性に劣ることが判った。また、図１２に示すように、負電圧でも電流が流れてしまい、ダイオード特性に劣っていることが判った。

－クロストーク発生の評価－

実施例１の有機ＥＬ素子を用いて有機ＥＬディスプレイを作製したところ、前記クロストークの発生がなく、鮮明な画像が得られた。一方、比較例１の有機ＥＬ素子を用いて有機ＥＬディスプレイ（有機ＥＬパネル）を作製したところ、クロストークが発生し、鮮明な画像が得られなかった。これは、実施例１の有機ＥＬ素子がダイオード特性に優れているためと推測された。

【産業上の利用可能性】

本発明によると、従来における問題を解決し、正孔注入量の向上が可能な正孔注入層用材料、より低電圧で同輝度を実現可能であり、負バイアスでのリーク電流が少なく良好なダイオード特性を示し、信頼性の高い有機ＥＬ素子、及び該有機ＥＬ素子を用いた高性能な有機ＥＬディスプレイを提供することができる。

図１Ａ

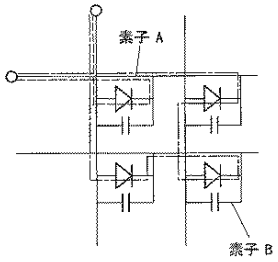
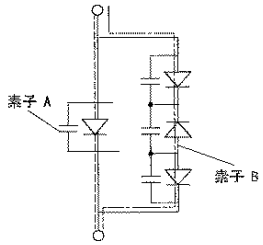
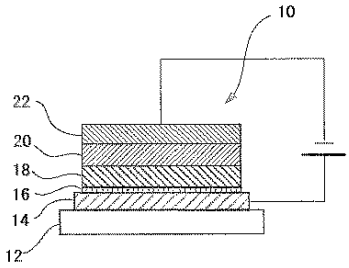


図１Ｂ



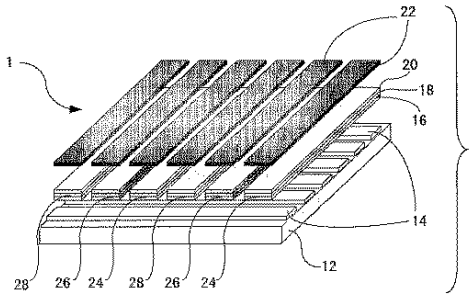
【図２】

図２



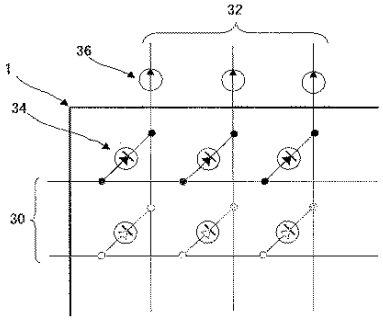
【図３】

図３



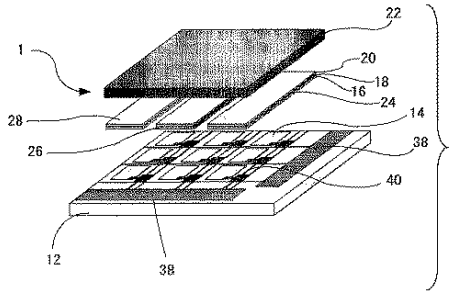
【図４】

図４



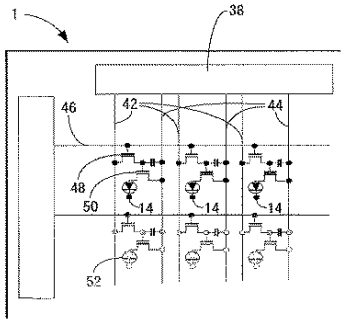
【図５】

図５



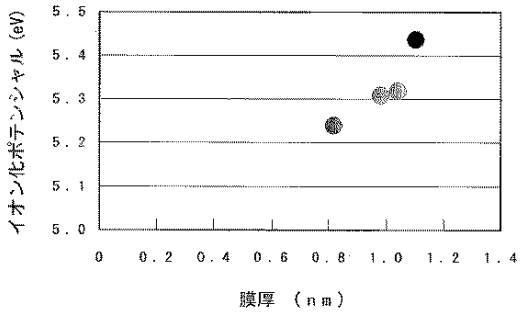
【図６】

図６



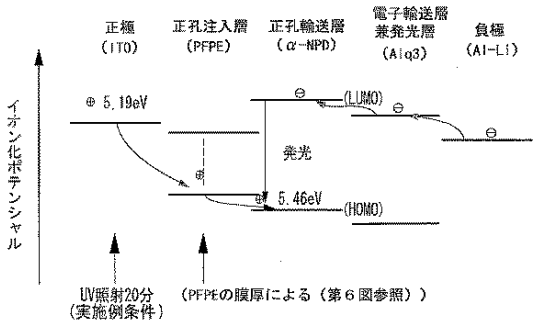
【図７】

図７



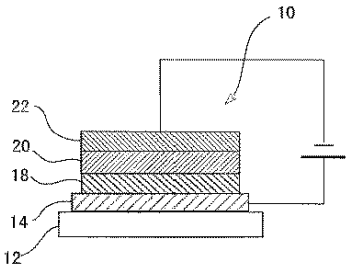
【図８】

図８



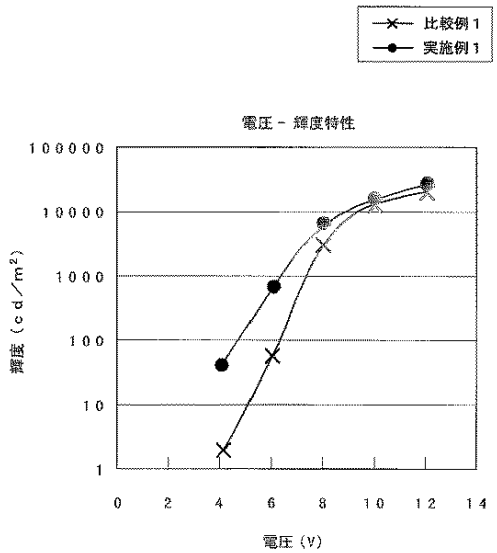
【図９】

図９



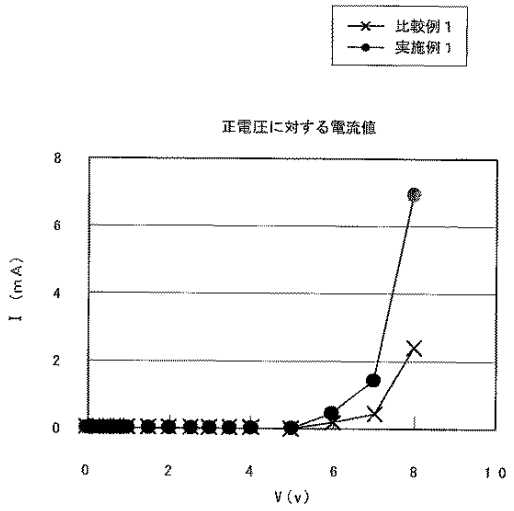
【図１０】

図１０



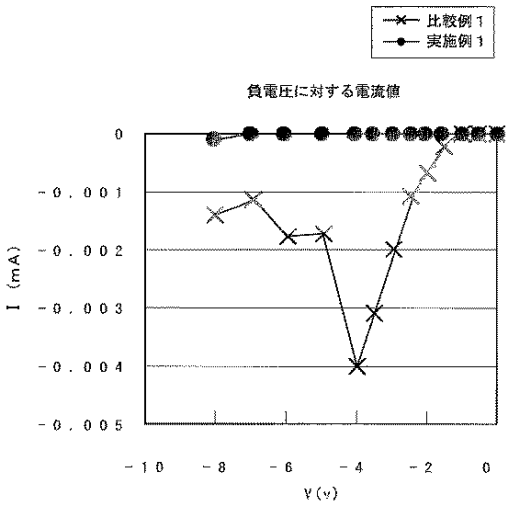
【図１１】

図１１



【図１２】

図１２



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/00887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H05B33/22, H05B33/14

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)
Int.Cl[7] H05B33/22, H05B33/14

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 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-56980 A (Sharp Corp.), 22 February, 2002 (22.02.02), Page 2, column 1, line 1 to column 2, line 31; page 3, column 3, line 50 to column 4, line 18; page 4, column 5, line 13 to column 6, line 10; page 5, column 7, line 36 to column 8, line 2 (Family: none)	1,6-7,10, 15-17 8-9 2-5,11-14
Y	JP 5-326146 A (Toshiba Corp.), 10 December, 1993 (10.12.93), Claims; Figs. 30 to 33 & EP 553950 A & US 5343050 A	8-9
A	JP 2002-216956 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 August, 2002 (02.08.02), Claims 1 to 3 (Family: none)	1,10

[×] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
04 March, 2003 (04.03.03)	18 March, 2003 (18.03.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/00887

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-150171 A (Eastman Kodak Co.), 30 May, 2000 (30.05.00), Claims & US 6208077 B & EP 1026757 A	1,10
A	JP 2002-313565 A (Sharp Corp.), 25 October, 2002 (25.10.02), Claim 2 (Family: none)	3-5,13-14
A	JP 9-90640 A (Sony Corp.), 04 April, 1997 (04.04.97), Claim 1 (Family: none)	5

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

国際調査報告	国際出願番号 PCT/JP03/00887

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[7] H05B 33/22、 H05B33/14

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[7] H05B 33/22、 H05B33/14

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	1971－2003年
日本国実用新案登録公報	1996－2003年
日本国登録実用新案公報	1994－2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002－56980 A（シャープ株式会社） 2002．02．22，第2頁第1欄1行－第2欄31行， 第3頁第3欄50行－第4欄18行，第4頁第5欄13行－第6欄10行， 第5頁第第7欄36行－第8欄2行（ファミリーなし）	1, 6-7, 10, 15-17 8-9 2-5, 11-14
Y	JP 5－326146 A（株式会社東芝） 1993．12．10，特許請求の範囲，第30－33図 &EP 553950 A &US 5343050 A	8-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
04．03．03	18.03.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	3X	9529
日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	今関 雅子 電話番号 03－3581－1101 内線 3371		

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1998年7月）

国際調査報告	国際出願番号 PCT／JP03／00887

C（続き） 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2002－216956 A（富士写真フィルム株式会社） 2002．08．02，請求項1－3 （ファミリーなし）	1,10
A	JP 2000－150171 A（ｲｰｽﾄﾏﾝ ｺﾀﾞｯｸ ｶﾝﾊﾟﾆｰ） 2000．05．30，特許請求の範囲 &US 6208077 B &EP 1026757 A	1,10
A	JP 2002－313565 A（シャープ株式会社） 2002．10．25，請求項2 （ファミリーなし）	3-5,13-14
A	JP 9－90640 A（ソニー株式会社） 1997．04．04，請求項1 （ファミリーなし）	5

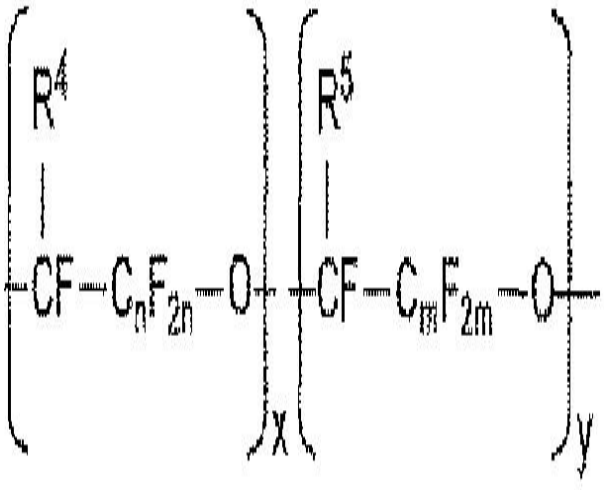
フロントページの続き

(72)発明者　児玉　淳
日本国　２１１－８５８８　神奈川県川崎市中原区上小田中４丁目１番１号　富士通株式会社内
Ｆターム(参考) 3K007 AB02 AB06 AB11 CB04 DB03

【要約の続き】
構造式（３）中、R^4 及びR^5 は－C_pF_{2p+1}（ｐは０以上の整数を表す）を表す。ｎ及びｍは０以上の整数を表す。ｘ及びｙは１以上の整数を表す。

（注）この公表は、国際事務局（ＷＩＰＯ）により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第１８４条の１０第１項(実用新案法第４８条の１３第２項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	用于空穴注入层，有机EL元件和有机EL显示器的材料		
公开(公告)号	JPWO2004068912A1	公开(公告)日	2006-05-25
申请号	JP2004567527	申请日	2003-01-30
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	板井雄一郎 飯田平志 児玉淳		
发明人	板井 雄一郎 飯田 平志 児玉 淳		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L21/312 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5088 H01L21/3127 H01L51/0034 H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/004 H01L51/0041 H01L51/0042 H01L51/005 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/007 H01L51/0081 H05B33/22 Y10S428/917 Y10T428/31515		
FI分类号	H05B33/22.D C09K11/06.690 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/CB04 3K007/DB03		
代理人(译)	广田幸一		
其他公开文献	JP4274374B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种高可靠性的有机EL器件等，其可以在较低的电压下实现相同的亮度，在负偏压下具有小的泄漏电流，具有优异的二极管特性，并且具有高可靠性。 一种有机EL器件，其包括有机薄膜层，该有机薄膜层在正极和负极之间至少包括空穴注入层，该空穴注入层包含全氟聚醚化合物。 优选全氟聚醚化合物由结构式（1）或（2）表示的实施方式。 在结构式（1）和（2）中，R1，R2和R3表示氢原子，氟原子或取代基。 Rf表示由结构式（3）表示的全氟聚醚骨架。 在结构式（3）中，R4和R5表示-CpF 2p + 1 （p表示0以上的整数）。 n和m表示0以上的整数。 x和y表示1以上的整数。